

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-2. 化学反応速度と統計理論

概要（200字以内）

高分解能レーザー分光技術の発展により RRKM 理論および位相空間理論の厳密な検証が可能になった。RRKM 理論の適用限界の明確化が求められる。遷移状態理論を拡張し、蛋白折畳み過程のような巨大な数の障壁がネットワークをなすような反応過程へも適用可能な理論を構築することが望まれる。生体分子の機能に関連するダイナミクス分野に対して、反応速度理論・ダイナミクス理論からの寄与が期待される。

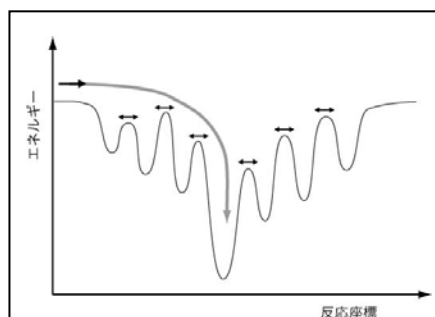


現状と最前線

近年、高分解能レーザー分光技術の発展により、単分子解離の速度に関する RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) 理論、および解離生成物の状態分布に関する位相空間理論の厳密な検証が可能になった。RRKM 理論ならびに位相空間理論は 1970 年代には一旦確立されたと考えられた。しかしそれらの実験的検証は、現在の視点で見れば、次の 2 点に関して未完成であった。(1) 完全には量子状態を指定しない実験における反応速度・生成物分布と比較された。(2) 理論予測値の算出に必要な状態密度の値に推定が含まれていた。近年の状態選択的実験技術の発展により、量子状態の完全指定ならびに状態密度の直接測定が可能になり、統計理論の厳密な検証が初めて可能になった。

また、RRKM 理論の適用範囲について明確な議論はされていなかった。RRKM 理論が確立された当時は、バルク気相の大きな多原子分子の解離反応速度が想定されていた。近年の状態選択的実験の究極的な発展により、マイクロな量子状態レベルでの RRKM 理論の適用限界の明確化が求められる状況になった。更に、クラスタ科学の発展により、マイクロとマクロの中間領域に相当する分子が自由に作られるようになり、分子のサイズという観点からも RRKM 理論の適用範囲の明確化が求められる。

酵素蛋白あるいは分子モーター等の生体分子の機能に関連するダイナミクスの実験的研究が現在隆盛を極めつつあるが、それらの研究分野に対して、反応速度理論・ダイナミクス理論が如何に寄与するかが喫緊の重要性を持つ。生体機能分子のダイナミクスは、大きな運動自由度を有するという観点からは、RRKM 理論並びに遷移状態理論を代表とする統計理論の好適な対象である。分子動力学シミュレーションのような莫大な計算量を費やすことなく簡便に反応速度を予測するという実用的寄与もさることながら、蛋白のような大きな分子が如何にして熱的緩和に抗して機能を



多谷ポテンシャル上の蛋白折畳み過程

発揮するか、という物理化学の根源的な疑問に答える役割を果たすことが期待される。そのためには、現状の遷移状態理論では単一の反応障壁を持つ反応過程が想定されているが、これを拡張し、蛋白折畳み過程のような巨大な数の障壁がネットワークをなすような反応過程へも適用可能な理論を構築すること等が望まれる。

参考文献

R.D.Levine “Molecular Reaction Dynamics” (Cambridge,2005) 第6章

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 完全に量子状態を選別した実験による RRKM 理論および位相空間理論の実験的検証
 2. RRKM 理論の適用限界の明確化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 多谷ポテンシャル(複数障壁反応過程)に対する遷移状態理論の拡張
 2. 蛋白折畳み過程に対するダイナミクス理論の構築

キーワード

レーザー分光、クラスター科学、生体分子、蛋白折畳み、分子モーター

(執筆者： 染田 清彦)