

## 大自由度分子系のダイナミクスを記述する低次元力学系の抽出

(北大電子研) ○河合 信之輔, 寺本 央, 小松崎 民樹

**【序】**生体を含め多くの重要な化学反応が凝縮相で起こっている。通常ひとつの分子は多数の原子から構成され、それをさらにアヴォガドロ数オーダーの溶媒分子が取り囲んでいる。計算技術の発展に伴い、多数の原子をあらわに扱ったシミュレーションが可能になってきているが、その結果を解釈し理解を得たい時にこれら大多数の原子の動きを全て詳細に把握する必要のあるのだろうか？直観的には、系を「代表」する少数個の変数があり、それらによって現象の本質的な所が大部分記述できると想像できるが、そのような「本質的な変数」を客観的に抽出する手法があれば様々な現象の理解に大きく貢献するものと期待できる。

**【手法】**大規模系の運動方程式を興味ある少数の変数に射影し、低次元の見通し良い解析を可能にするのが一般化ランジュバン方程式(GLE)という記述方法である。

$$\frac{d^2}{dt^2} q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t K(t-t'; q(t'), \dot{q}(t')) dt' + \xi(t)$$

あるいはその摩擦項を線形近似した以下の方程式がよく使われる。

$$\frac{d^2}{dt^2} q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t \gamma(t-t') \dot{q}(t') dt' + \xi(t)$$

ここで、 $q(t)$ は系を記述するために選ばれた変数、 $V$ は平均力ポテンシャル、 $K$ は系の履歴に依存する摩擦力、 $\xi$ は環境から受けるランダム力である。摩擦項が線形な場合の係数 $\gamma(t-t')$ は摩擦核と呼ばれる。任意の系がこの形に書けることは60年代の研究で既に証明されているが[1]、具体的な系で平均力ポテンシャルや摩擦核の関数形を第一原理から計算するのは実際上困難である。本研究ではまず全原子を明示的に扱ったシミュレーションを行い、その結果得られる時系列を用いてGLEを求める。得られた摩擦核は系として選んだ変数 $q(t)$ の周囲の環境自由度と系との相互作用の情報を含んでおり、その関数形を用いて実効的な環境自由度を抽出する事が可能である。全原子レベルのシミュレーションを出発点とすることで、モデル化による恣意性を最大限排除するとともに、GLEとその摩擦核から得られる環境自由度による少自由度の見通し良い記述を得ることができる。さらに、取り出した自由度と元の原子座標との関係をも含めて現象を理解することを目指す。

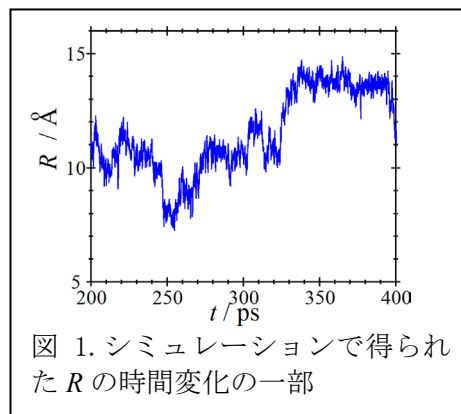


図 1. シミュレーションで得られた  $R$  の時間変化の一部

**【結果】**例として、生体分子 Met-enkephalin の水中での構造転移を解析した。系を記述する変数  $q$  としては末端間距離  $R$  を取った。図 1 に  $R$  の時間変化の一例を示す。このような  $R$  の時系列から、これの従う GLE を得た。得られた GLE に含まれる平均力ポテンシャルの  $R$  依存性と摩擦核の時間依存性とを図 2 に示す。シミュレーションの先行研究[2]により、この分子は常温で 3 つの構造異性体の間を転移する事が分かっているが、それに対応してポテンシャル上に複数の極小領域が存在する。また、摩擦核の時間依存性は 12 個の振動成分に分解できる事が分かった。このことは、今選んだ変数  $R$  の周囲に 12 個の振動的自由度が存在し、構造異性化反応のダイナミクスは本質的に  $R$  と 12 個の環境自由度との相互作用によって記述できる事を示している。結果として溶質 75 原子と溶媒 2517 原子から成る系(自由度約 8000)が、末端間距離  $R$  と 12 個の実効的環境自由度から成る系に落とせたことになる。

以下、ここで見出された環境自由度を振動数の高い順に $\zeta_1$ から $\zeta_{12}$ と書く。 $\zeta_n$ の時間発展は減衰振動であり、振動数は $30\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 、時定数は $20\text{ fs-}2\text{ ps}$ の範囲で広く分布していた。これらの環境自由度が実際の原子のどのような動きに対応しているのかを調べるため、得られている軌道データを用いて $\zeta_n$ と結合距離・結合角との相関を調べた。例として $\zeta_3$ と $\zeta_8$ についての結果を図3に示す。結合が赤で示されている所は、該当する結合長と $\zeta_n$ との相関が正、すなわち核間距離が長いほど $\zeta_n$ も大きいことを表わしており、青はその逆、色が示されていないのは相関が小さい(0.05以下)ことを示す。結合角についても同様に示した。この表示から、 $\zeta_8$ は複数の核間距離・結合角が協同的に増減する動きに対応しており、一方 $\zeta_3$ は特定の結合に比較的局在していることが分かる。また、GLEの変数として選んだ末端間距離 $R$ に対応する場所を緑色の矢印で示すが、 $\zeta_n$ は $R$ と実質的に相互作用している自由度として抽出してきたため、 $R$ と近い位置にある結合への射影が大きい事も分かる。このように $\zeta_n$ は一様ではなくモードによって異なる場所の原子の運動に対応している。

以上の解析により、大多数の原子から成る系が少数(今回扱った系の場合は13個)の変数によって実質的に記述できることと、その実効的な変数と元の原子座標との関係を明らかにする事が出来た。このように系の実効的な次元を減らしたことにより、これまで少自由度の力学系理論から開発されてきた手法を凝縮相化学反応の解析に今後用いていく事が可能になると期待される。例として、我々がこれまで行ってきた標準形理論の手法[3]により、反応が起こるか起こらないかを分ける相空間内の分割面を抽出し、その位置を決めている種々の物理的効果を議論する事が可能である。

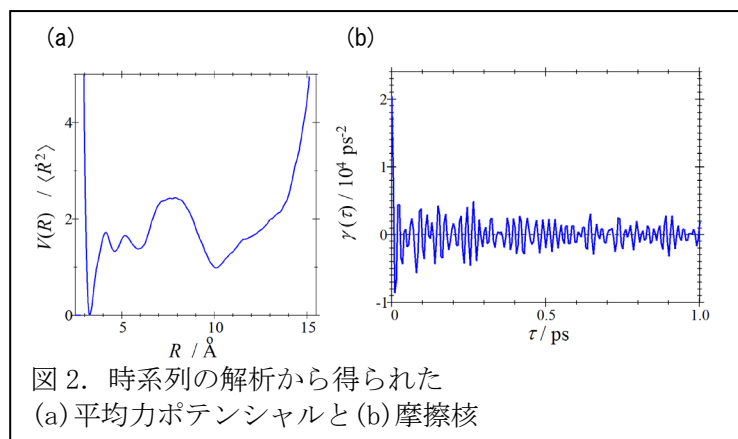


図2. 時系列の解析から得られた  
(a)平均力ポテンシャルと(b)摩擦核

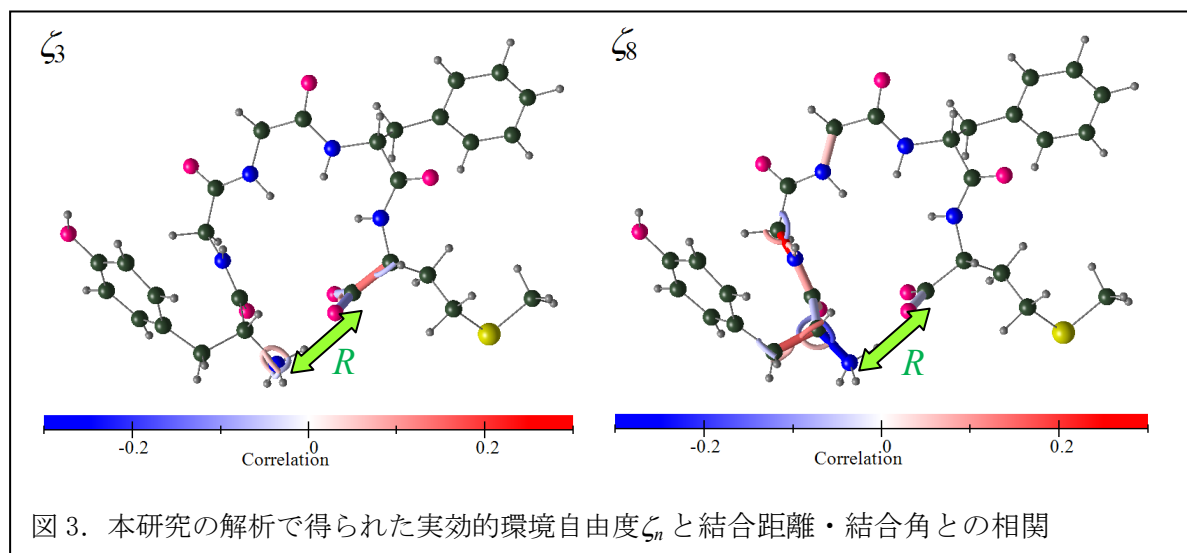


図3. 本研究の解析で得られた実効的環境自由度 $\zeta_n$ と結合距離・結合角との相関

- [1]Mori, Progr. Theor. Phys., 33, 423 (1965); Kubo, Rep. Progr. Phys., 29, 255 (1966); Zwanzig, "Nonequilibrium Statistical Mechanics"
- [2]Sanbonmatsu and García, PROTEINS 46,225–234 (2002); Zaman, Shen, Berry, and Freed, J. Phys. Chem. B, 107, 1685 (2003)
- [3]Kawai and Komatsuzaki, J. Chem. Phys., 131, 224505 (2009); J. Chem. Phys., 131, 224506 (2009); Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 7626 (2010); Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 7636 (2010); Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 15382 (2010)