



河合 信之輔

(北海道大学 電子科学研究所 分子生命数理研究分野)

大自由度分子系のダイナミクスを支配する少数の本質的自由度の抽出

化学研究の対象となる分子系は、単純な気相孤立分子でも通常数個～数十個、凝縮相では 10^{23} 個オーダーの多数の原子から成っており、それら多数の原子の間の相互作用から複雑な動きが生まれる。実験研究の発展によりその対象の範囲と得られる情報の詳細さが絶えず向上しており、また計算研究の発展によってより大きな系での高精度のシミュレーションが可能になってきている。それら実験・計算の結果を受けて「なぜそんな現象が起こるのか？」を我々が理解するためには、系に含まれる多数の原子1つ1つの動きを全て我々の頭の中に把握していないといけないのだろうか？できれば1つか2つぐらいの変数で系を「代表」させて現象を記述したいところだが、それはどうやって選んで来れば良いのだろうか？研究者の化学的直観によってモデルを構築する手法もしばしば有効ではあるが、本研究では基礎方程式から出発して直観に頼らない数理的・解析的手法で、与えられた系の支配方程式を単純化する変数変換を導入する手法を取る。

【比較的小自由度の化学反応系における、単一の反応座標の抽出】

化学反応は、電子状態によって決まるエネルギー面の上を運動する核の動きとしてとらえることができる。通常、反応物および生成物は、エネルギーの低い領域(谷)に対応し、多くの場合両者の間に鞍点と呼ばれる点が存在し、反応の障壁を与えている。鞍点近傍でどのような運動が起こるかが、系が障壁を越えて反応生成物側に行けるかどうかを決定する上で第一義的な役割を果たす。系のエネルギーが鞍点よりも少しだけ高い場合、系の(古典力学的な)運動は図1のように与えられることが知られている。ここで、 q_1

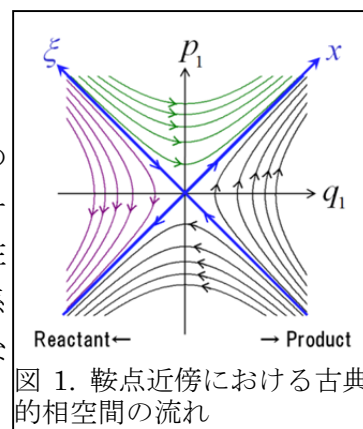


図 1. 鞍点近傍における古典的相空間の流れ

は反応方向の位置座標で、図の左側($q_1 < 0$)が反応物に相当する原子配置、右側($q_1 > 0$)が生成物に相当する原子配置に対応している。 p_1 は q_1 方向の運動量である。 $q_1 = 0$ にある反応障壁を越えて左側から右側に行く軌道(図の上側)と、障壁に跳ね返されて反応物側に戻る軌道(図の左側)とが存在するが、これらは図の斜め方向に走る境界線によってはっきりと分けられていることが分かる。図のように斜め方向の座標 x と ξ を導入すると、集合 $\{x = 0\}$ および $\{\xi = 0\}$ が反応の成否を分けている。以下これらを「反応性境界」と呼ぶ。系のエネルギーが高くなると、自由度間の相互作用が無視できなくなり、反応系は (q_1, p_1) だけでは記述できなくなる。すなわち、 (q_1, p_1) の運動は、系の他の自由度がどのような値を取っているかに依

存し、もはや独立には扱えない。ところが、相互作用が存在するがそれほど強くないエネルギー領域においては、特別な座標変換 $(q, p) \mapsto (\bar{q}, \bar{p})$ を導入すると、 (\bar{q}_1, \bar{p}_1) が他と独立に運動するようになって、図1の座標軸を (\bar{q}_1, \bar{p}_1) に変えることで同様の描像を得られることが分かってきた。この新しい座標は、元の位置座標 (q_1, q_2, \dots) および運動量 (p_1, p_2, \dots) の関数であり、自由度間の動的な相互作用の効果を取り込んだ上で化学反応の本質的な部分を1自由度で簡潔に記述するものである。この手法を用いて、化学反応過程の基礎的理解および反応制御へと応用する研究を展開している。

【凝縮相など大自由度系における少数変数の運動方程式の抽出】

上で述べた解析的な座標変換の手法は、運動方程式が書き下せる比較的少自由度の系で強力な手法であったが、液相のように溶媒を含めて膨大な数の原子から成る系への適用は現実的ではない。そこで、より大規模な系での次元縮約を可能にするための手法を開発した。概念図を図2に示す。

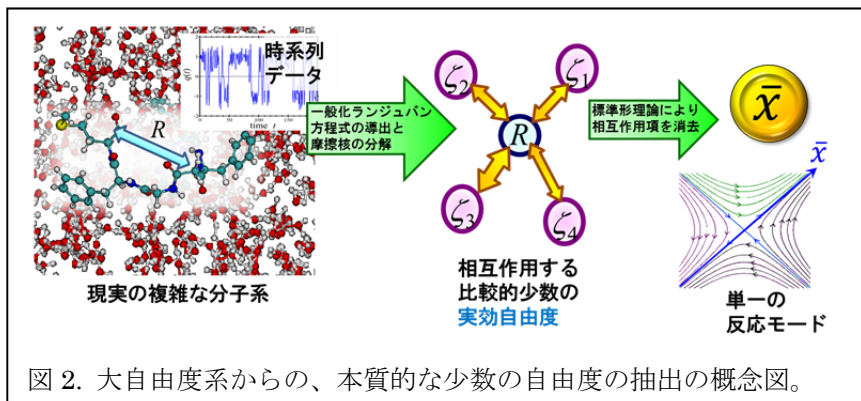


図 2. 大自由度系からの、本質的な少数の自由度の抽出の概念図。

概念図を図2に示す。ここでは、解析的な手法に加えて、実験やMDシミュレーションを援用する。後者の結果として得られた時系列(特定の物理量の時間変化)から、その時系列が従う運動方程式を抽出し、その方程式の中に現れる環境(注目した特定の物理量以外の自由度)の影響の情報を用いて、系の運動を実質的に記述する少数の変数を抽出した。運動方程式としては、仮定を設けず平衡系一般に成り立つ事が保証されている一般化ランジュバン方程式という記述方法を用いるため、モデル化による恣意性のない、一般性の高い手法である。例として生体分子Met-enkephalinの構造転移に適用した結果、溶媒を含めて2000個以上の原子から成る系が、溶質の末端間距離と13個の環境モードの相互作用に落とせる事が分かった。今後、前半で述べた解析的な手法との組み合わせによって、複雑な系の本質的な理解、また実験データの時系列解析などへの応用も目指して、研究を展開していきたい。

この度は日本化学会北海道支部奨励賞をいただき、大変光栄に思います。自然を理解する事を目指して今後とも地道な研究を続けるとともに、多様な研究への応用を考えて行きたいと思えます。本研究は、北海道大学電子科学研究所・分子生命数理研究分野にて小松崎民樹教授の下で行われたもので、そのご指導に深く感謝申し上げます。また、後半の研究の共同研究者である同研究室の寺本央助教、学生の永幡裕君、ならびに有益な議論をさせていただいている全ての方々に御礼申し上げます。