

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-6. 凝集反応系マルチスケールシミュレーション

概要（200字以内）

原子レベルで実行する凝集反応系マルチシミュレーションとそれに調和した統計理論の開発が活発化している。実際、短時間スケールや微小空間の凝集反応系ではミクロな非平衡性が顕在化するが、一回の化学反応は希少事象であり、これまで直接的な取り扱いは不可能であった。このように、ニュートン方程式をただ解く事からも、ボルツマン方程式や流体力学方程式を直接当て嵌める事からも理解できない化学統計現象が注目されている。

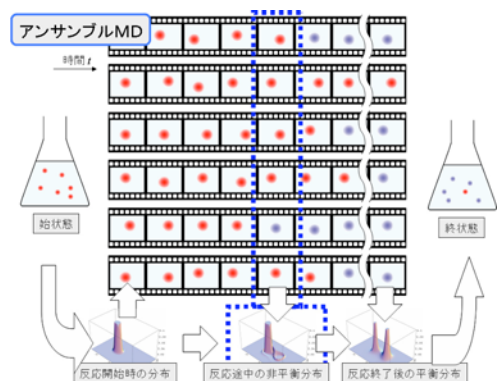


図1 アンサンブルMD法のイメージ図。フラスコで象徴された“一つの分布”から選ばれた“一組の初期条件”に対応して“一本のMDトラジェクトリ”を“一本のフィルム”で表わしている。

現状と最前線

化学実験の測定値の多くが、通常、統計的な平均量であることは良く知られている(図2)。今日、溶液、表面、生体高分子などの非経験的分子動力学(MD)シミュレーションを実行して、得られた原子運動情報を使った凝集反応系マルチスケールシミュレーションが実現されつつある。その際、量子力学(QM)法と分子力学(MM)法を繋いで実行するMD法(すなわち、QM/MM-MD法)を用いた凝集系における化学反応の研究も非常に活発化している。

こうした状況の中で、第一に、凝集反応系を特徴付ける自由エネルギー面上のエルゴードグラフィ(溶液反応エルゴードグラフィ)が展開されている。これは、従来、孤立分子の断熱ポテンシャルエネルギー面で議論されてきた、反応エルゴードグラフィに相当しており、今日の膨大なコンピューティング能力が可能にした研究分野である。

例えば、アミノ酸グリシンは、気相では中性型のみが安定だが、水溶液中では、双性イオン型がより安定となり両者の中間には遷移状態が存在することが、実験値との比較から良い一致

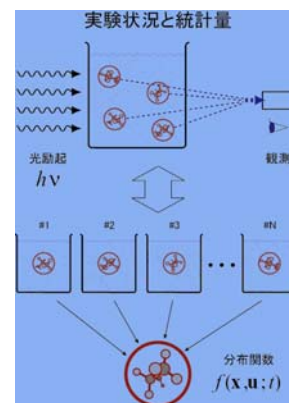


図2 実験家が測定する凝集系の観測量とは、反応系とその周辺分子群が示す、非平衡非定常分布関数による、過渡的なアンサンブル平均である。超大規模原子運動情報(時系列データ $\{r_i(t), p_i(t)\}$)に基づく凝集反応系マルチスケールシミュレーションが実現しつつある。

で理論的に例証されている [1]。この際に利用された自由エネルギー勾配法は、連続体溶媒モデルでも応用されて成功を収めている [2]。

第二に、多数のMD計算を実行して統計的精度を高めるアンサンブルMD法 (EMD法) (図1) が成果を挙げている。例えば、水溶液中の一酸化炭素結合型ミオグロビン (MbCO) のCO光解離後の

振動緩和過程に対してアンサンブル摂動 (EP) MD法が適用され、その有用性が実証された [3]。単一計算から得た図3 Aでは赤と青が乱雑な重なり合いを示しているのに比べて、図3 Bでは大きな変位を示す部位が顕著に区別されて表示されている。こうした精度からMbの異方的膨張を高分解能で示すことに成功した [3]。最近、本手法と類似の精神で、膜融合のサブミリ秒の運動学が研究されている (図4)。

<参考文献> [1] J. Norberg and L. Nilsson, “Advances in Biomolecular Simulations: Methodology and Recent Applications”, Q. Rev. Biophys. **36**, 257-306 (2003). [2] J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, Chem. Rev. **105**, 2999-3093 (2005). [3] M. Takayanagi,

H. Okumura and M. Nagaoka, “Anisotropic Structural Relaxation and Its Correlation with the Excess Energy Diffusion in the Incipient Process of Analysis via Ensemble Perturbation Method”, J. Phys. Chem. B **111**, 864-869 (2007).

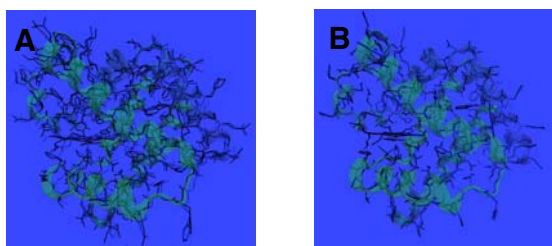


図3 Mbのスーパーインポーズ構造 (励起MD (赤) と非励起MD (青)) (A) 光励起後 100ps における単一の励起と非励起トラジェクトリの構造、(B) 光励起後 100ps における 600 本のトラジェクトリで平均した後の励起と非励起構造

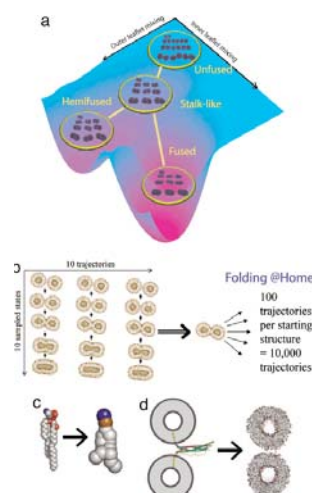


図4 ベヒクル融合シミュレーションの方法論の進展 (P. M. Kasson, et al., PNAS, **103**, 11916 (2006)).

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. 自由エネルギー勾配法による凝集反応系の構造最適化アルゴリズムの完成と汎用化
2. 原子運動情報に基づいた平衡溶媒効果描像の確立と非平衡溶媒効果への展開

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 凝集反応系マルチシミュレーションに基づいた線形応答理論を越えた取り扱いの開発
2. 原子運動情報に基づいたマイクロ化学反応理論からメソ・マクロ化学反応理論への接続

キーワード

・ アンサンブル分子動力学法 ・ アンサンブル摂動法 ・ 疎視化パラメータ発展方程式
 ・ 並行コンピューティング ・ 自由エネルギー勾配法

(執筆者: 長岡 正隆)