

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750002

研究課題名(和文)時系列情報から再構成する多原子分子ダイナミクスと本質的部分の抽出

研究課題名(英文)Time series analysis to extract the essence of the polyatomic dynamics

研究代表者

河合 信之輔(KAWAI, Shinnosuke)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90624065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：生物・化学における様々な現象は、多数の原子・分子から成る集団の複雑な“動き”である。しかし、実際の現象においてはこれらの多数の原子の詳細な動きが全て同じくらい重要というわけではなく、系を代表する少数個の変数が存在し、それらによって規則的な形で現象が決定付けられていると予想される。本研究では、多数の原子から成る集団から一部の自由度を取り出して観測した場合の、その観測量の時間変化の原理、また現象にとって重要な部分を記述するための変数について、その概念の構築、データからの抽出手法、および性質について解明する理論的考察を行った。

研究成果の概要(英文)：Many phenomena in chemistry and biology consists of various interactions among a huge number of atoms. In the time evolution of such systems, often not all of the atomic coordinates are equally important, but it is expected that there are a relatively small number of quantities that represent the system and describe its essential part. The present study has developed the fundamental concept of such representative variables, the method to extract them from a given data series, and the basic principles that determine their time evolution.

研究分野：物理化学

キーワード：動力学 凝縮相 データ解析 熱的環境 エネルギー地形 相互作用

1. 研究開始当初の背景

生物・化学における様々な現象は、多数の原子・分子から成る集団の複雑な“動き”である。これらの多数の原子は全てが同じくらい重要なのだろうか？例えば液相や固相の反応において、アヴォガドロ数オーダーの原子の動きを全て詳細に把握していないと我々は系を「理解」できないのだろうか？分子の初めの状態(主に核の振動励起)をうまく選択することにより反応生成物を選択的に制御することができるという実験結果が多く得られているが、そのような高度に選択的な反応においては、系を代表する少数個の変数が存在し、それらによって規則的な形で現象が決定付けられていると予想できる。

近年、実験技術の発達により、化学反応のフェムト～アト秒領域でのリアルタイム観測、生体分子の運動の1分子レベルでの観測など、分子の現象に関する詳細な情報が得られるようになってきている。また、計算機の性能向上やアルゴリズムの開発により、第一原理 MD シミュレーションも多数の原子が関わる現象に対して可能になっている。一方で、これらによって得られた結果を解析し、何故その結果になるのかという基礎的理解を得るためには、現象の本質を担っているものが何かという問いに答える理論的枠組みが望まれる。そのためには、膨大な数の原子全ての情報をそのまま扱うのではなく、「系の本質的な部分」を抽出することが鍵となる

2. 研究の目的

多数の原子・分子から成る系において、系を代表する少数個の変数を抽出し、その時間発展を記述する運動方程式を得るための手法の開発を目的とした。分子動力学シミュレーションから全原子の座標が時間変化する様子がデータとして得られたことを想定し、そこから必要最小限の「大事な座標」を抽出すること、それらの座標の間の相互作用の様子を解析できることを目指した。開発する手法の特徴として、一切の現象論的・その場的な仮定を設けず、一般的に成立が保証される手法であること、抽象的なモデルにとどまらず、得られた本質的な変数が元の原子の座標とどういう関数関係にあるのかまで含めて、現象の本質を理解することを目指した。

3. 研究の方法

本研究ではまず全原子を明示的に扱った分子動力学シミュレーションを行い、そのデータを解析して系の本質を記述する少数の変数を抽出するという手法をとった。全原子レベルのデータを得ておくことにより、後に得られた少数の変数と元の原子座標との関係を解析する際に使うことができる。得られたシミュレーションデータの中から、ある原子の位置座標や高分子の末端間距離などの特定の物理量に着目し、その時系列を解析した。

時系列解析には、一般化ランジュバン方程式

という記述を用いた手法をとった。これは、平衡系であればどのような系であっても成立が保証される式である。

対象としては、水溶液中のイオンの拡散運動、イオン対の会合過程、高分子の構造変化に対するシミュレーションデータを用いた。

4. 研究成果

(1) 生体分子の構造転移における本質的な自由度

生体内の情報伝達物質の一つである Met-enkephalin という分子は、常温水中で三つの構造の間を移り変わっていることが知られている。この構造転移の運動について全原子レベルの分子動力学シミュレーションを行って調べた。解析のために、分子の末端間距離の伸び縮みに着目した。シミュレーションで得られた末端間距離の時系列から、その従う運動方程式を一般化ランジュバン方程式の形で抽出し、その方程式の性質を解析したところ、13個の実効的な環境モードを抽出できた。このことは、溶媒(水)を含めて2000個以上の原子から成る系が、本質的には14個の力学変数で記述可能であることを示している。得られた「本質的なモード」の一つと、分子内の結合距離や結合角との関係を調べた結果を、図1に示す。

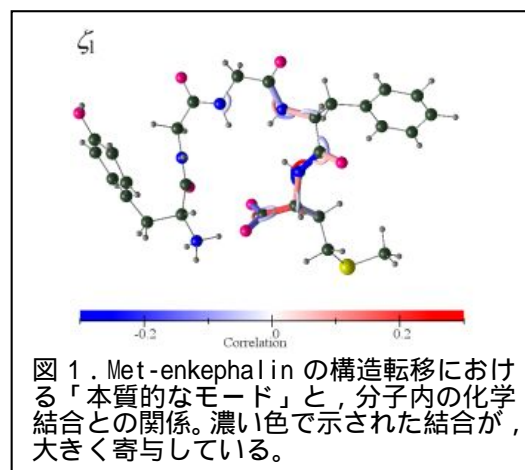


図1. Met-enkephalin の構造転移における「本質的なモード」と、分子内の化学結合との関係。濃い色で示された結合が、大きく寄与している。

(2) 「エネルギー地形概念」再考と時間スケールの影響

「エネルギー地形」とは、物理量の時間変化を、その地形上での玉ころがしのようにイメージすることを可能にする、物理学上の概念である。本研究では、物理量を観測する時間スケールとエネルギー地形との関係に着目して、エネルギー地形概念の再考を行った。系が受ける力の期待値を反映する「平均力ポテンシャル」と、平衡分布を与える「自由エネルギー地形」とは、通常座標では一致するが、遅い運動のみを観測するために局所時間平均を取った場合にはその差異が顕著になることを示した。

(3) イオン対の会合過程における溶媒自由度の影響

食塩(塩化ナトリウム NaCl)は水に溶けると大部分が Na^+ イオンと Cl^- イオンとに分かれて溶解し、ごく一部が再結合して NaCl という形で水中に存在している。このイオンの会合過程の仕組みを理解することは、水溶液の性質のみならず再結晶の過程を理解する上でも基礎的知見となる。本研究では、この Na^+ と Cl^- の会合過程において、上記の「エネルギー地形」と「環境モード」の観点から解析し、イオン対が会合する際に周囲の水分子の集団運動が強く影響していることを示し、その集団運動モードの性質を明らかにした。

イオン周囲のどのような場所にある水分子が環境モードとして強く影響しているかを、影響の強さの等高線の形で表した図を図2に示す。

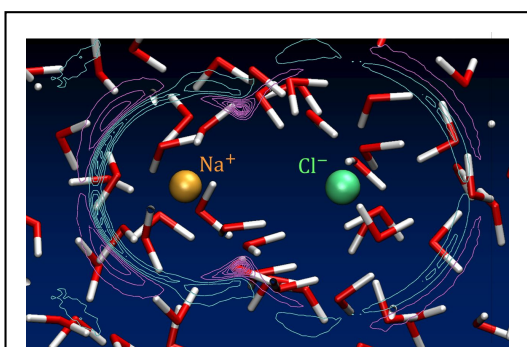


図2. Na^+ と Cl^- の会合過程において「環境モード」として働く水分子の分布。

(4) イオンの拡散運動における溶媒モード

溶液中のイオンの運動について、より詳細な知見を得るために、単一のイオンの拡散運動とその周囲の水分子の集団運動に着目して解析を行った。水中のイオンの動きに影響を与えているのは、水分子の集団としての3種類の運動モードであることが分かった。さらに、イオン周りのどの水分子がこの集団運動モードに寄与しているかを、相関を求めることによって調べた。最も寄与が大きいのはイオンから1番近くにいる水分子で、その次が2番目に近い水分子であったが、直感に反して3番目と4番目の水分子からの寄与は小さく、5番目と6番目の水分子はそれより大きな寄与をしていることが見出された。

(5) 環境からのランダムな力に着目した環境自由度の定式化

これまでの研究では、「環境モード」を抽出する際に、一般化ランジュバン方程式の中の摩擦と呼ばれる部分にのみ着目して解析していたが、他に環境からの揺動を表すランダム力というものもある。後者も含めて環境モード概念を構築したほうが、系全体の性質を正しく反映できるのではないかと考え、新たに定式化を行った。

得られた手法がうまく行くかどうか確かめるために、簡単なモデル系を用いてテストした。図3に示すように2個の井戸をもつ2自由度系(q_1, q_2)において、井戸間の遷移に対

応しないほうの自由度(横軸 q_1)をあえて着目する変数を選んで解析した結果を図2に示す。一見、 $R = q_1$ の時系列からは状態遷移が明らかではないが、 q_1 の時系列から構成される環境モード X_1, X_2 の挙動を見ると、系がどちらの井戸に存在するかによって X_1, X_2 の振動の様子が異なることが分かる

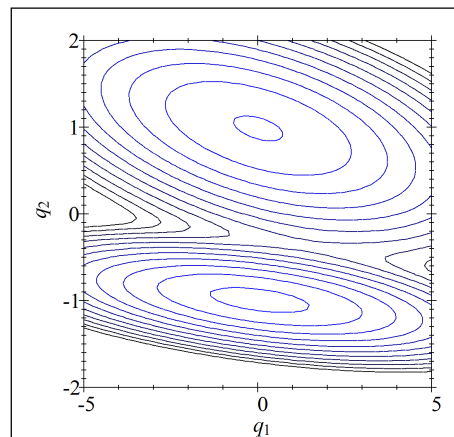


図3. 数値実験に用いたモデル系のポテンシャル等高線。
横軸: q_1 縦軸: q_2

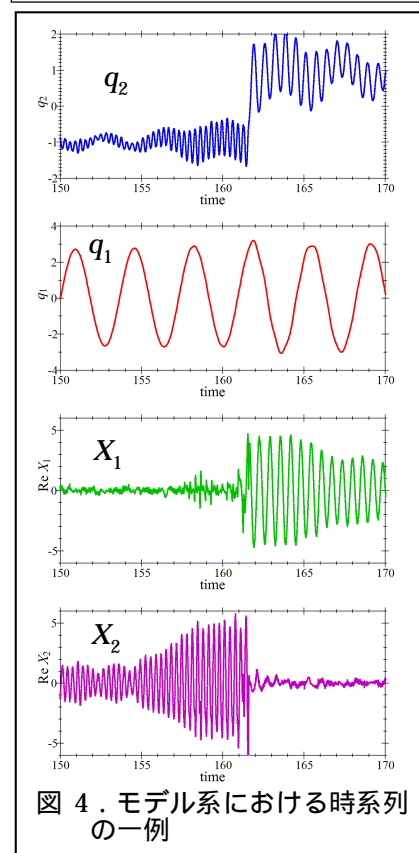


図4. モデル系における時系列の一例

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

S. Kawai, "Reaction Coordinates for Elucidating Reaction Dynamics with

Anharmonic Couplings”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **115**, 247–252 (2015) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.87.030803

河合信之輔, 「多自由度系におけるエネルギー地形概念」, *分子シミュレーション研究会会誌“アンサンプル”*, **16**, 16-21 (2014) 査読無

Y. Nagahata, H. Teramoto, C.-B. Li, S. Kawai, and T. Komatsuzaki, “Reactivity boundaries for chemical reactions associated with higher-index and multiple saddles”, *Physical Review E*, **88**, 042923 - 11 pages (2013) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.88.042923

S. Kawai, D. Cooper, C. Landes, H. D. Mootz, H. Yang, and T. Komatsuzaki, “Numerical Construction of Estimators for Single-Molecule Fluorescence Measurements”, *Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 8061–8074 (2013) 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevE.87.030803

Y. Nagahata, H. Teramoto, C.-B. Li, S. Kawai, and T. Komatsuzaki, “Reactivity boundaries to separate the fate of a chemical reaction associated with an index-two saddle”, *Physical Review E*, **87**, 062817- 4 pages (2013) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.87.030803

S. Kawai and T. Komatsuzaki, “Effect of timescale on energy landscape: Distinction between free-energy landscape and potential of mean force”, *Physical Review E*, **87**, 030803(R)-4 pages (2013) 査読有

DOI:10.1103/PhysRevE.87.030803

S. Kawai and T. Komatsuzaki, “Laser Control of Chemical Reactions by Phase Space Structures”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **85**, 854-861 (2012)

査読有 DOI:10.1246/bcsj.20120085

[学会発表](計 19 件)

河合信之輔, 田中明德, 久邇実加子, 関根理香, 「水溶液中のイオンの拡散挙動における環境ダイナミクス」, 日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、千葉県船橋市、2015 年 3 月 26 日 ~ 29 日 (発表日 26 日)

河合信之輔, 「多自由度系ダイナミクスにおける隠された自由度の抽出」, 日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス、東京都、2015 年 3 月 21 日 ~ 24 日 (発表日 24 日)

田中 明德, 関根 理香, 河合 信之輔, 「分子動力学による水溶液中の金属イオンの挙動解析」, 第 4 回 CSJ フェスタ、タワーホール船堀、東京都、2014 年 10 月 14 日 ~ 16 日 (発表日 15 日)

田中 明德, 関根 理香, 河合 信之輔, 「金属イオンの水和における動的挙動と環境モード」, 第 8 回分子科学討論会、広島大学東広島キャンパス、広島県東広島市、2014 年 9 月 21 日 ~ 24 日 (発表日 21 日)

河合信之輔, 「多自由度系におけるエネルギー地形概念と隠された動的自由度の抽出」, 第 8 回分子科学討論会、広島大学東広島キャンパス、広島県東広島市、2014 年 9 月 21 日 ~ 24 日 (発表日 21 日)

宮川尚紀, 寺本央, 河合信之輔, 李振風, 小松崎民樹, 「パターン形成における本質的な高次相関情報量の抽出」, 日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日 (発表日 28 日)

河合 信之輔, 寺本 央, 小松崎 民樹, 「時間スケールに依存して変化する実効自由度とエネルギー地形」、第 7 回分子科学討論会、京都テルサ、京都市、2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日 (発表日 25 日)

永幡 裕、河合 信之輔、寺本 央、Chun-Biu Li、小松崎 民樹、「反応の運命を分ける反応性境界: 定義の一般化と H_3^+ プロトン移動反応における反応性境界の抽出」、第 7 回分子科学討論会、京都テルサ、京都市、2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日 (発表日 25 日)

河合 信之輔、David Cooper、Christy Landes、Henning D. Mootz、Haw Yang、小松崎民樹、「実験データからノイズを取り除き背後の物理量を評価する方法」、日本化学会北海道支部 2014 年 夏季研究発表会、北見工業大学、北海道北見市、2013 年 7 月 20 日

河合 信之輔、寺本 央、小松崎 民樹、「生体分子の長時間ダイナミクスと実効自由度」、第 16 回理論化学討論会、福岡市健康づくりサポートセンター(あいれふ)(福岡市)、2013 年 5 月 15-17 日 (発表日 15 日)

河合 信之輔、David Cooper、Christy Landes、Henning D. Mootz、Haw Yang、小松崎民樹、「任意の確率分布に対する推定量の数値的構成」、日本物理学会 第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス (東広島市)、2013 年 3 月 26 日 - 29 日 (発表日 29 日)

永幡 裕、河合 信之輔、寺本 央、李 振風、小松崎 民樹、「反応の「始状態・終状態」を一義的に分ける相空間構造」、日本

物理学会第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス (東広島市)、2013 年 3 月 26 日 - 29 日 (発表日 26 日)

河合信之輔、「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」、平成 24 年度日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演、北海道大学札幌キャンパス(札幌市)、2013 年 1 月 30 日

千葉勇太、河合信之輔、馬場昭典、寺本央、李振風、小松崎民樹、「一分子時系列から掘り起こす多次元自由エネルギー地形の情報理論的構成法の開発」、化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会、北海道大学札幌キャンパス(札幌市)、2013 年 1 月 29-30 日、(発表日 30 日)

永幡裕、寺本央、李振風、河合信之輔、小松崎民樹、「2 つの反応方向をもつサドルにおける化学反応: 反応の運命を分ける反応性境界の抽出」、化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会、北海道大学札幌キャンパス(札幌市)、2013 年 1 月 29-30 日、(発表日 30 日)

河合信之輔、寺本央、小松崎民樹、「多自由度化学反応系の本質部分を記述する少数自由度の抽出」、化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会、北海道大学札幌キャンパス(札幌市)、2013 年 1 月 29-30 日、(発表日 30 日)

河合信之輔、小松崎民樹、「遷移状態とは何か 鞍点の周囲で起こる運動とその制御」、化学反応経路探索のニューフロンティア 2012、東京大学 本郷キャンパス(東京)、2012 年 9 月 21-22 日、(発表日 22 日)

河合信之輔、小松崎民樹、「凝縮相ダイナミクスにおける時間スケールのエネルギー地形への影響」、第6回分子科学討論会、東京大学 本郷キャンパス(東京)、2012年9月18-21日(発表日18日)

Y. Nagahata, S. Kawai, H. Teramoto, C. Li and T. Komatsuzaki、「Extracting Boundary of Reaction Associated with an Index-two-saddle from a Two Degree-of-Freedoms System」、第28回化学反応討論会、九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市)2012年6月6-8日(発表日6日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 信之輔 (KAWAI, Shinnosuke)
静岡大学・理学部化学科・准教授
研究者番号：90624065