

機関番号：13901

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550011

研究課題名 (和文)

分子熱浴に接した多原子分子系のクラマース-フォッカー-プランク方程式の新展開

研究課題名 (英文)

New Development of Kramers-Fokker-Planck Equation of Polyatomic Molecules

研究代表者

長岡 正隆 (NAGAOKA MASATAKA)

名古屋大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：50201679

研究成果の概要 (和文)：

凝集反応系のダイナミクスをどのように理解すればよいか。我々は振動励起した HF 分子から周囲の水溶媒系へのエネルギー緩和を通して、そのダイナミクスの特徴を理解しようと試みた。

凝集系のダイナミクスは確率的に理解されるべき対象であるため、物理量を確率密度分布の観点で評価する必要がある。これを実現するために、超多並行分子動力学計算システムを開発した。

このシステムを用いて、エネルギー緩和系の調査をしたところ、HF 分子に伸縮振動モードに与えたエネルギーの多くが水分子の内部振動モードを利用して伝搬することが分かった。伝搬モードは HF 分子の励起方法により異なり、分子間共鳴がエネルギー移動を支配しているという結論に到達した。

凝集反応系をモデル化した Kramers-Fokker-Planck 方程式との対応を調査するためには、扱われる変数がどのような空間座標系に対応するのかを考察する必要があった。凝集系では分子は熱的に揺らいでいるため、座標系は観測したい時間スケールに応じて定義を改変する必要があると考えた。実際、分子動力学計算により時間スケールの違いを評価したところ、分子運動の時間スケールに応じてダイナミクスの特徴が変化することが分かった。

研究成果の概要 (英文)：

How is the dynamics in condensed system recognized? We tried to understand its characteristics from the viewpoint of energy relaxation processes from an HF molecule to its surrounding water solvent system.

Since the dynamics in condensed system should be considered on the basis of stochastic theory, observables must be statistically calculated. Therefore, the super-multi concurrent molecular dynamics simulation system was developed.

From those simulations of energy relaxation process using the system involved, it is found that solvated water molecules around the vibrationally excited HF molecule requires their internal vibrational modes for energy transfer. Such energy transfer pathway depends on vibrational vector of excitation mode of the HF molecule. It is concluded that intra-molecular vibrational couplings are dominant on the energy relaxation process.

In relation to the Kramers-Fokker-Planck equation modeled condensed systems, furthermore, it was investigated to select which coordinates systems could represent molecular dynamics. We considered that time scales of observables should be introduced in correspondence with molecular fluctuation. It was found that the characteristics depend properly on the time window size.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学反応、計算科学、化学物理、原子・分子物理、シミュレーション工学、自己組織化、非平衡

1. 研究開始当初の背景

凝集反応系の粗視化運動方程式として一般化 Langevin 方程式や Kramers-Fokker-Planck 方程式の形が有名である。ダイナミクスを理解する方法の一つは、粗視化方程式を提案することであるが、多自由度系から取り出した必要な成分が Langevin 方程式の形のダイナミクスに従うと初めから仮定してしまうのでは、提案した方程式がダイナミクスの特徴を十分に表現できているのかどうかを正しく評価できるとは考えられない。しばしば着目している部分にばかり目を向けがちであるが、粗視化法の開発においては粗視化したい部分の普遍的な特徴をつかむことにあると考えるべきである。

2. 研究の目的

平衡状態にある系において、着目分子にエネルギーを与え、非平衡状態としたとき、溶媒が、どのようにして着目分子や自分自身を平衡状態へ導くのかを調査するのが本研究の目的である。対象系は、着目分子として HF 分子を含んだ水溶液系とする。個々の分子の支配方程式はニュートン方程式とする。分子動力学シミュレーションによって正確に得られるトラジェクトリをアンサンブル平均して得られた分布がもつ特徴を調査したい。

3. 研究の方法

(1) 超多並行分子動力学シミュレーションの実現

分子のダイナミクスを正確に取り扱い、さらに十分な統計をとることにより、定量的な議論のできる高精度の物理量を計算する。この目的で、多並行分子動力学計算を実現するためのアルゴリズムを作成する。これまでに開発された非平衡状態解析システムは高々 10^3 本程度のトラジェクトリしか扱えない。分子の空間密度分布の形状が確認できる最低

限の精度で空間解像度を定義すると、水の密度から少なくとも 10^6 本程度のトラジェクトリが必要なことが分かる。非平衡状態解析システムで扱うためには、計算速度だけでなく、計算機リソースも不足するため、独自にアルゴリズムを実装し、問題を解決する。

(2) エネルギー緩和経路の同定

HF 分子の周囲には溶媒和構造が形成されている。エネルギー散逸の仕方には溶媒和構造の特徴が表れるはずである。そこで、溶媒に関して運動エネルギーの空間分布を計算する。運動エネルギーを内部振動成分と回転成分、並進成分に分離することにより、水分子のどの運動がエネルギー散逸に関係するのかを明らかにする。また、HF 分子のエネルギー励起の仕方について伸縮振動励起、回転励起、並進励起の3種類を変更することによる、溶媒のエネルギー伝搬の仕方との関係を調査する。

(3) 座標系の定義法

一般化 Langevin 方程式や Kramers-Fokker-Planck 方程式は汎用的な式であるため、任意の座標系をとることができる。実際に、座標系を分子の瞬間構造に対して定義したときの運動方程式を導出することができる。しかしながら、凝集系では分子は熱的に揺らいでいるため、瞬間構造に対して定義された運動方程式が、ダイナミクスの特徴をとらえているとは考えられない。分子は何を基準に揺らいでいるのか、ということに着目して、時間スケール τ を導入し、時間スケール τ 内の平均構造を座標系の定義として考える。分子動力学シミュレーションを利用して、この座標系における分子のダイナミクスを数値的に評価する。

4. 研究成果

(1) 超多並行分子動力学シミュレーションの

実現

対象系は原子数 1154、時間刻み 0.1fs、データ出力間隔 10 ステップである。このとき数値計算のボトルネックとなるのはディスクアクセスである。ディスクアクセスの頻度が採用になるようにアルゴリズムを変更する必要がある。これを実現するには、メモリアccessを最大限活用する他ない。しかし計算機に実装されているメモリはそれほど大きくない。このため、トラジェクトリ 1 本から得られる統計前データを全時刻保持しながら、順次 10^3 本のトラジェクトリを計算する方法をとった。このプログラムを 10^3 本並行して計算することにより、合計 10^6 本の計算を実現した。計算内容にもよるが、高々 10 台の計算機を用いて 0.1ps の処理がわずか 2 日で計算が完了する。

(2) エネルギー緩和経路の同定

ここで採用しているポテンシャルは調和型と言ってよく、このため、振動数カップリングの効果が如実に現れた。HF 分子の伸縮振動をエネルギー励起したとき、そのエネルギーの多くを周囲の水分子の振動モードが受け取る (図 1)。HF 分子の伸縮振動の振動数に水分子の OH 伸縮振動の振動数が近いのである。分子群は平衡に向かって緩和しなければならない。しかし、HF 分子と強く相互作用しているのは、水素結合している 2 個の水分子であるため、エネルギーの大部分はこの水和水分子を介して周囲へ伝搬することになる。緩和経路が細いため、水和水分子はエネルギーの高い状態を長時間保つことになる。したがって、HF 分子が直に接している熱浴は平衡から大きく外れた熱い水和水分子であり、HF 分子のエネルギー緩和速度に大きな影響を与えていることが予想される。

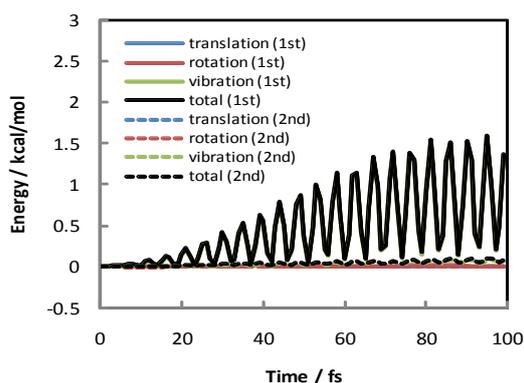


図 1. HF 分子を振動励起した場合の第一水和層、第二水和層に位置する水分子の運動エネルギーとその成分の時間変化。時刻 0fs での値を 0 とし、エネルギー差をプロットした。

一方、HF 分子を回転励起した場合、周囲の

水分子は HF 分子の回転の反動で、平衡位置のまわりで、回転稜動運動を始める (図 3)。この現象には、HF 分子と水分子とで回転の振動数が近いことから共鳴振動の寄与も含まれる。回転-回転エネルギー移動の特徴は、エネルギーが空間的に伝わりやすいことである。これは回転振動が局所空間で行われることと回転振動バンドが広いことに関係している。

HF 分子を並進励起した場合も同様に、水溶媒の励起される部分は並進モードとなる (図 3)。エネルギーは回転-回転エネルギー移動ほど速くは移動できず、一部が回転エネルギーに変換されている様子が分かる。

これらのことから、エネルギー緩和経路を決定する要素として、着目分子周囲の溶媒和構造と溶媒分子のもつ振動ベクトルが重要な因子であることが分かる。

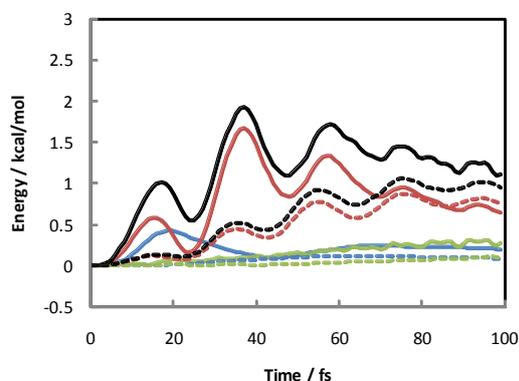


図 2. HF 分子を回転励起した場合の第一水和層、第二水和層に位置する水分子の運動エネルギーとその成分の時間変化 (線の意味は図 1 と同じ)

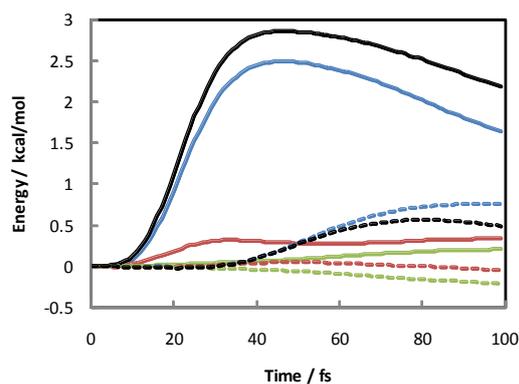


図 3. HF 分子を並進励起した場合の第一水和層、第二水和層に位置する水分子の運動エネルギーとその成分の時間変化 (線の意味は図 1 と同じ)

(3) 座標系の定義法

揺らいでいる着目分子について、時間スケール τ で定義される平均構造に対して、慣性主軸を計算し、これによって定義される座標系

に各時刻の実際の分子構造を、確率密度分布としてプロットした(図4)。HF分子は直線分子であるため、内部自由度は1次元となり、確率密度分布の描く空間はHF分子軸方向(x_1)の軸上となる。一方、時間スケールを与えた場合には、第二主成分(x_2)の寄与が現れる。これは、HF分子が周囲の水分子との相互作用の結果現れる、振動-回転カップリングの影響である。多原子分子は内部自由度を持つ以上その分子の形状に関連した溶媒との相互作用の効果がダイナミクスに現れる。図4(a)では、HF分子に固定した座標系をとっているため、その座標系を維持するための拘束因子を運動方程式内に表現する必要がある。未知のダイナミクスであるならば、それを前もって定義しておくことは不可能である。反対に、実験室系に固定した座標系で分子ダイナミクスを表現しようとする、もはや分子の拡散しか表現できず、内部構造変化の特徴を評価することができない。したがって、システムを持つ特徴的な時間スケールを活用した座標系の取り方を考えていく必要があることが分かる。

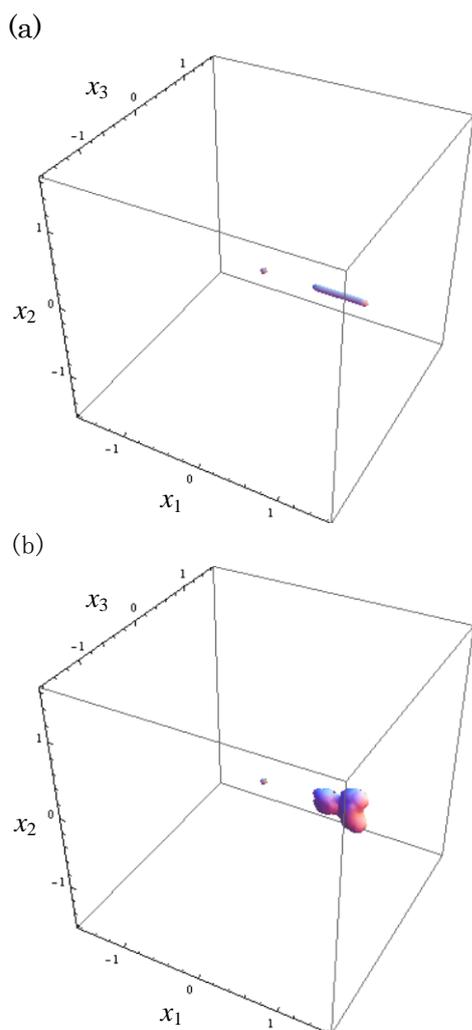


図4. HF分子の確率密度分布。(a)瞬間構造に対して定義した座標系、(b)20fsの時間窓を用いて定義した座標系。

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10件)

1. T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga, M. Nagaoka "A Minimal Implementation of the AMBER-GAUSSIAN Interface for Ab Initio QM/MM-MD Simulation", *Journal of Computational Chemistry*, 査読有, 32, 2010, 932-942.
2. I. Yu, T. Tasaki, K. Nakada, M. Nagaoka, "Influence of Hydrostatic Pressure on Dynamics and Spatial Distribution of Protein Partial Molar Volume: Time-Resolved Surficial Kirkwood-Buff Approach", *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 114, 2010, 12392-12397.
3. M. Takayanagi, C. Iwahashi, M. Nagaoka, "Structural Dynamics of Clamshell Rotation during the Incipient Relaxation Process of Photodissociated Carbonmonoxymyoglobin: Statistical Analysis by Perturbation Ensemble Method", *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 114, 2010, 12340-12348.
4. I. Yu, M. Takayanagi, M. Nagaoka, "Intrinsic Alteration in the Partial Molar Volume on the Protein Denaturation: Surficial Kirkwood-Buff Approach", *Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 113, 2009, 3543-3547.
5. I. Yu, M. Nagaoka, "Surficial Kirkwood-Buff Approach on the Preferential Interaction of Urea and Ectoine with Protein" *Proceedings of International Symposium Frontiers of Computational Science 2008*, 査読有, 2008, 9-14.

[学会発表] (計49件)

1. M. Nagaoka, "Ammonia dissolution process into water: An approach by the free energy gradient method.", *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(Pacificchem 2010)*, Dec. 16, 2010, Honolulu,

- Hawaii / USA.
2. M. Takayanagi, M. Nagaoka, "Anisotropic Relaxation Pathway of Excess Energy of Photolyzed MbCO by Perturbation Ensemble Method", The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Dec. 22, 2010, Port Dickson/ Malaysia.
 3. I. Yu, M. Nagaoka, "Molecular Picture of Protein Volume Paradox: A Study by Surficial Kirkwood-Buff Integral Method", The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Dec. 22, 2010, Port Dickson/ Malaysia.
 4. 優 乙石, 長岡 正隆, "タンパク質体積パラドックスの分子描像: 表面カークウッド-バッフ積分法による考察", 第47回生物物理学会年会, 2009年10月31日-11月1日, 徳島.
 5. M. Nagaoka, "Toward Absolute Reaction Rate Theory in Solution via Free Energy Gradient Method with Extensive QM/MM Molecular Dynamics Simulations", The 3rd Japan-Czech-Slovak symposium on Theoretical and Computational Chemistry, Oct. 10, 2009, Bratislava/ Slovak Republic.
 6. 岡本 拓也, 長岡 正隆, "溶質分子エネルギー緩和過程における溶媒熱障壁について", 第3回分子科学討論会名古屋2009, 2009年9月24日, 名古屋大学.
 7. 高柳 昌芳, 大槻 進, 長岡 正隆, "光解離 MbCO へム近傍領域への非等方的余剰エネルギー緩和過程の理論的研究", 第3回分子科学討論会名古屋2009, 2009年9月24日, 名古屋大学.
 8. 優 乙石, 長岡 正隆, "部分モル体積の空間分布から見たタンパク質変性: カークウッド-バッフ積分法による考察", 第3回分子科学討論会名古屋2009, 2009年9月24日, 名古屋大学.
 9. 高柳 昌芳, 長岡 正隆, "MbCO 光解離直後に生じる非等方的緩和過程の高分解能解析", 第12回理論化学討論会, 2009年5月30日, 東京大学.
 10. 優 乙石, 長岡 正隆, "表面 Kirkwood-Buff 積分法によるタンパク質部分モル体積不変性の微視的理解", 第12回理論化学討論会, 2009年5月30日, 東京大学.
 11. M. Nagaoka, "Toward Absolute Reaction Rate Theory In Solution Via Free Energy Gradient Method

With Extensive Molecular Dynamics Simulations", ANSCSE13 (Annual Symposium on Computational Science and Engineering), Mar.27, 2009, Bangkok/Thailand.

12. 長岡 正隆, "化学反応と分子シミュレーション", 第2回分子シミュレーションスクール, 2008年12月24日, 岡崎コンファレンスセンター.
13. M. Nagaoka, "Absolute Reaction Rates in Solution via Free Energy Gradient Method with Molecular Dynamics Simulations", Sep. 18, 2008, Sydney/Australia.
14. T. Okamoto, M. Nagaoka, "On the Intermolecular Energy Transfer around Vibrationally Excited Hydrogen Fluoride in Aqueous Solution: A Molecular Dynamics Simulation Study", World Association of Theoretical and Computational Chemists Sep.15, 2008, Sydney/Australia.

[図書] (計2件)

1. 長岡 正隆, 共立出版株式会社, "計算科学講座 第2部 計算科学の展開 第6巻 「分子システムの計算科学」第3章「化学反応の計算科学」", 2010, 265-360.
2. M. Nagaoka, I. Yu, M. Takayanagi, CRC Press, "Proteins: Energy, Heat and Signal Flow. Chapter8. Energy Flow Analysis in Proteins via Ensemble Molecular Dynamics Simulations: Time-Resolved Vibrational Analysis and Surficial Kirkwood-Buff Theory", 2009, 169-196.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 正隆 (NAGAOKA MASATAKA)
名古屋大学・情報科学研究科・教授
研究者番号: 50201679

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: