

# ダイナミクスを適切に記述する自由エネルギーと反応座標の探索

(阪大基礎工) 金 鋼

## 【はじめに】

多くの化学反応系において、自由エネルギーを正確に描画することでダイナミクスを正しく理解できることが期待される。一方で、溶媒分子を含む凝縮系では、膨大な数の変数の中から1, 2個を反応座標として描いた分布関数を自由エネルギー曲面とみなすことが多い。このときの反応座標は物理的直観に基づいて事前に選択されているが、そもそも選択された反応座標による自由エネルギー曲面が安定状態間の遷移経路を適切に記述できているかは非自明である。このような自由エネルギー曲面の反応座標選択に関する諸問題は、遷移状態理論に立脚した分子動力学シミュレーションのサンプリング手法の様々な開発によって解決されつつある。我々は、これらをソフトマターへ展開することを目的として研究をおこなっている。講演では、(a)ダメな自由エネルギー曲面の具体例として過冷却水における水素結合破断プロセス、(b)コミッターとよばれる指標とその最適化による反応座標探索について、我々の最近の研究を紹介したい。

## 【結果と考察】

(a) 分子動力学シミュレーションにより、過冷却された水における水素結合組み換えダイナミクスを解析した。そこで水分子間の水素結合に対して水分子 2 量体の分子間距離  $R$  と分子間角度  $\beta$  の 2 変数を用いた。得られた自由エネルギーの鞍点は回転運動に伴う角度  $\beta$  の増加によって水素結合が破断することを予測していた。ところが、実際の破断経路が自由エネルギー曲面上をどのように移動していくのかを解析したところ、過冷却された状態になると、自由エネルギー曲面の鞍点を通過しない遷移経路成分が増大することがわかった。この遷移経路は角度  $\beta$  の増大ではなく主に距離  $R$  を増大させる分子の並進運動によって起こるものであった。すなわち、遷移状態を通過せずより高い自由エネルギー障壁を通過する遷移経路成分が増大することを意味する (1)。

(b) タンパク質の二次構造の理解に、主鎖二面角  $\phi$ ,  $\psi$  を反応座標としたラマチャンドランプロットが理論的・実験的によく用いられている。本研究ではアラニンジペプチドの異性化反応をターゲットとして反応座標探索をおこなった。任意の構造に対して生成物 B へ遷移する確率をコミッターという。遷移経路サンプリングと分子動力学シミュレーションを組み合わせることによりコミッターを事前に定量化し、また構造に関する説明変数として分子内の全ての二面角のデータセットとして用いる。コミッターを最適化する最尤推定により、遷移状態を正しく表現する反応座標の探索をおこなった。その結果、主鎖二面角  $\phi$ ,  $\psi$  以外の自由度が正しい反応座標に寄与していることがわかった。

## 【参考文献】

(1) Kikutsuji, T., Kim, K., & Matubayasi, N. J. Chem. Phys., 148, 244501 (2018).