

大自由度分子系の揺らぎとフラストレーション

名古屋大学人間情報学研究科 笹井理生

大自由度分子系の統計力学

分子の構造、動力学、機能の理論的な研究をめぐって、理論化学と呼ばれる分野が創られてきた。理論化学の主な興味の一つは分子の電子状態を精密に調べ、その知識を基に分子の動力学を調べることである。そこには電子相関の問題や量子カオスの問題、多次元空間でのトンネリングの問題、などが顔をのぞかせていて、分子の反応性、機能をこれら基礎物理の問題として捉えることは魅力的な課題である。しかし、このような視点から分子を考えることが可能なのは、せいぜい10個程度の原子を含んだ小さな系に限られてきた。

生体高分子、構造をつくる液体などの凝縮分子系を扱うには別の手法や視点が必要となる。凝縮分子系に対しては、モデルポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションによる研究が数百から千個程度の原子の系について行われている。しかし、シミュレーションによって得られる大量のデータの意味するものは何であろうか。数値として得られた結果を理解する理論的枠組が必要である。また、数千個以上の原子を持つ大きな系、 10^9 sec 以上の長時間の振るまいを理解するには、どうしたら良いのだろうか。

理論物理学者は分子系の詳細を粗視化して無視することにより、熱力学量や応答係数など巨視的な量を計算する手法を開発してきた。分子系の巨視的振るまいを見ることによって、新しいユニバーサルクラスを探す試みである。例えば、"Complex Fluids"の研究ではこのような見方が取られている。しかし、巨視的なスケールとシミュレーションで扱われているスケールの間には、大きなギャップがあり、粗視化して無視する訳に行かない問題が残されている。重要な生化学反応や溶液反応は、むしろ、このギャップの領域で起こる。

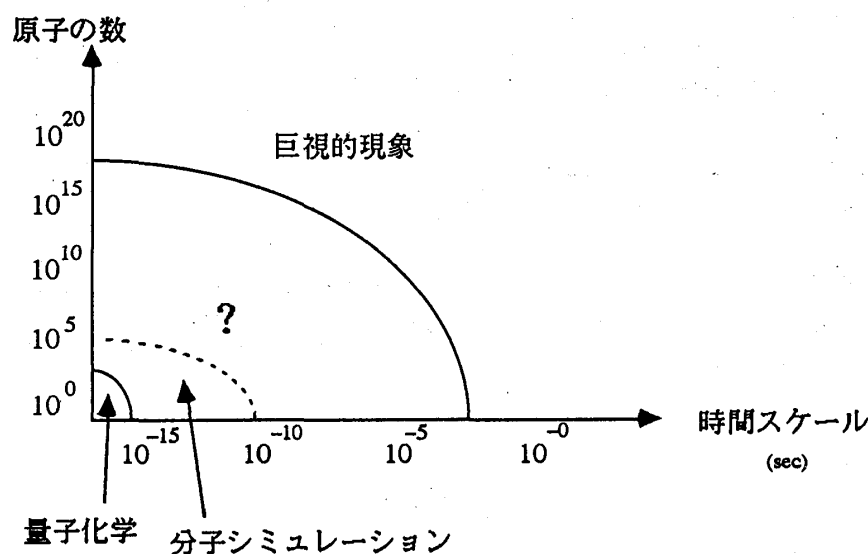


図 1

この広大な領域を理解するには新しい考え方、方法論が必要となるであろう。この考え方を大自由度分子系の統計力学と呼ぶことにしてみる。これは分子の多様さや複雑さを切り捨てることなくモデル化することをめざす、分子の個性に関する理論である。

フラストレーション、でこぼこのエネルギー面、大自由度カオス

凝縮分子系では様々なタイプの引力、斥力が混ざって、コンパクトな空間に閉じ込められている。これはランダムスピン系の事情と良く似ていると言えるであろう。その意味で、凝縮分子系はフラストレートした系である。多数の準安定構造を持ち、準安定構造の統計分布、その間のとび移りの動力学の記述が問題になる。近年、スピングラスのアナロジーが使われるようになり、エネルギー面のでこぼこの様子が分析されるようになってきた。(文献1)

フラストレートした系にたいしてはルービックキューブのアナロジーが可能かもしれない。分子系の構造を変えて、部分的に低エネルギーの領域を作ると、他の部分のエネルギーが上昇してしまう。キューブの正解のように、唯一の最低エネルギー状態(水の場合なら氷)が存在するが、位相空間の大部分はランダムな状態で占められている。

あるいは、言葉を変えて、フラストレートした系は自己言及的な性格を持っていると言ってもよい。例えば、XYイジング系でフラストレートしたループをぐるっと一周すれば渦励起があるのだが、これはEscherのだまし絵みたいなもので、一周する間にスピンは 2π 回転して元に戻る。分子系はポテンシャルという形で表現された自己言及的な力学系と見ることもできるかもしれない。分子系の構造や運動が非自明になる原因がここにある。間欠的で、時空間のいろいろなスケールの変動を伴った運動が起こりうる。

大自由度分子系の運動を記述する理論に、詳細さの程度に応じて3つのレベルを考えよう。

レベル1はエネルギー面による運動の制御の理論。これは多谷エネルギー面の一つの谷を軌跡が埋めつくしてから、次の谷に移る、という仮定があるときには有効であろう。

レベル2は幾何学的拘束による運動の制御の理論。実際の分子系は3次元、ないし低次元空間の中にあるので、幾何学的拘束は重要な条件である。水の運動は3次元に埋めこまれたランダムな網目がいかにトポロジーを変え得るか?という問題であるし、蛋白質の運動は3次元空間のひもの問題である。

レベル3は位相空間中での記述。これは運動量も含めた力学の問題として見た時の運動の制御の理解。大自由度の位相空間をいかに理解するか、という問題である。

おそらく、大自由度分子系の運動を理解するためにはすべてのレベルが必要となり、多くの角度からの知識を総合するしか道がないのではないだろうか?ここではレベル1からレベル2へ移ろうとする理論をひとつ紹介したい。

水素結合網のランダムネットワークモデル

図2は分子動力学計算で得られた水分子のつくる水素結合網のグラフである。水素結合の方向が矢印で表されている。以下ではランダムなグラフという特徴だけを捉えたモデルを考えて見よう。簡単のために、図3のようなbcc格子の格子点のみに分子が存在しうる、格子ガス模型を考える。(文献2)

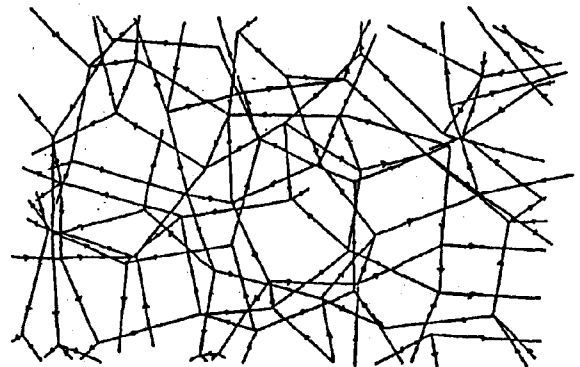


図2

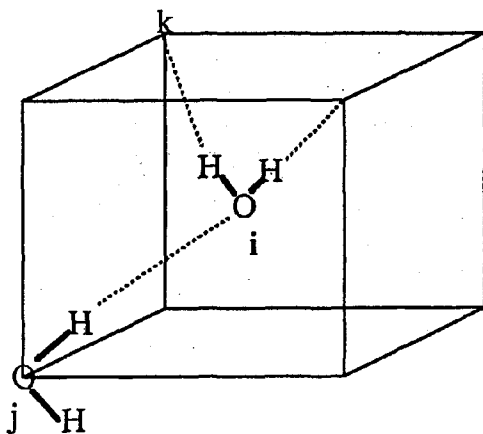


図3
ランダムな水素結合のグラフをbcc格子上で考える。この図では
 $\sigma_i = 1, \alpha_j = 1, s_{ji} = 1, s_i = 0, s_{ik} = 1,$
そして $s_k = 0$

i 番目の格子点に分子が存在すれば $\sigma_i = 1$, 存在しなければ $\sigma_i = 0$ となるようなサイト変数 σ_i 、および i 番目の格子点から j 番目の格子点に OH ボンドが伸びていれば $s_{ij} = 1$, そうでなければ $s_{ij} = 0$, となるようなボンド変数 s_{ij} を考える。各分子から 2 本の OH ボンドが伸びている、という条件は $\sigma_i = 1$ なら
$$\sum_{j \in (\text{nearest neighbor of } i)} s_{ij} = 2$$

となるが、この条件が満たされているかどうかを判断する評価関数 H_{CB} を

$$H_{CB} = A \sum_i \left(\sum_{j \in (\text{n.n. of } i)} s_{ij} - 2\sigma_i \right)^2$$

と書くことにする。水素結合が形成されるエネルギー利得と 2 つの水素が接近しすぎて反発するエネルギー上昇を合わせて、

$$H_{HB} = - \sum_i \sum_{j \in (\text{n.n. of } i)} (Bs_{ij} - Cs_{ij}s_{ji})\sigma_i\sigma_j$$

と書く。水素結合以外の酸素間の分散力や反発などを合わせて、

$$H_{\text{non-HB}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

とする。3 つのエネルギーを足して、

$$H = H_{CB} + H_{HB} + H_{\text{non-HB}}$$

をハミルトニアンと考える。パラメータの大きさの関係は $A \gg B \approx C \gg |J_{ij}|$ であるが、 H に平均場近似を適用した結果が水の熱力学的性質を再現するように値を調節しておく。この模型は巡回セールスマン問題や Weighted Matching 問題などグラフの問題を統計力学的に扱ったのと似た発想にもとづいている。

σ_i は分子の並進の自由度であり、 s_{ij} は分子の回転の自由度を表現している。 σ_i と s_{ij} の変化を数値的に追跡することにより、ネットワークの構造変化を調べたい。ここでは、水分子の回転は並進よりも数倍以上早い運動であること、分子の移動は回転と並進が協調することによって可能になるものであり、回転と並進は独立ではないこと、という特徴に即した新しい計算手法を開発する。 s_{ij} は Oono-Puri の結合マップ法 (文献 3) により、並列的に update し、保存量である σ_i は Kawasaki Dynamics によって変化させる。得られたネットワーク構造の snapshot を図 4 に、エネルギー変化の様子を図 5 に示す。

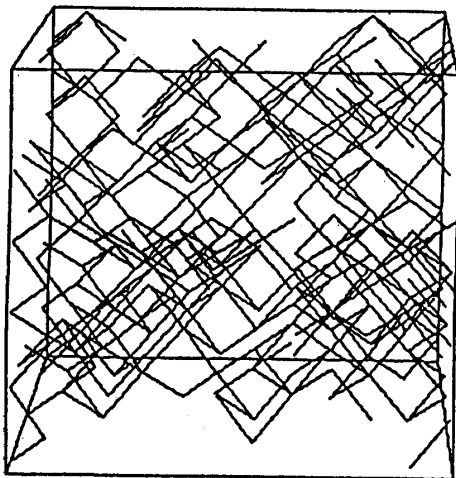


図 4

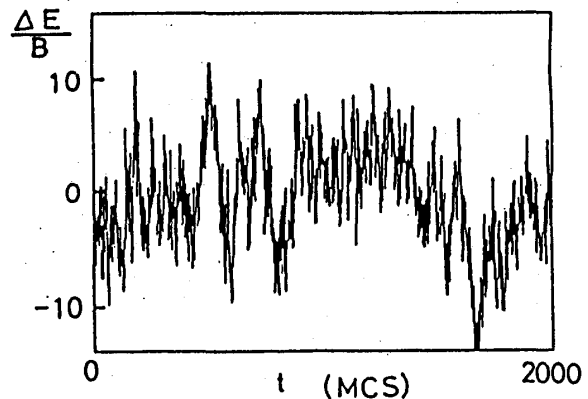


図 5

図5のエネルギー変動は、早い小さな変動と大きな変動の重ね合わせのように見える。図5のパワースペクトルを図6に示す。

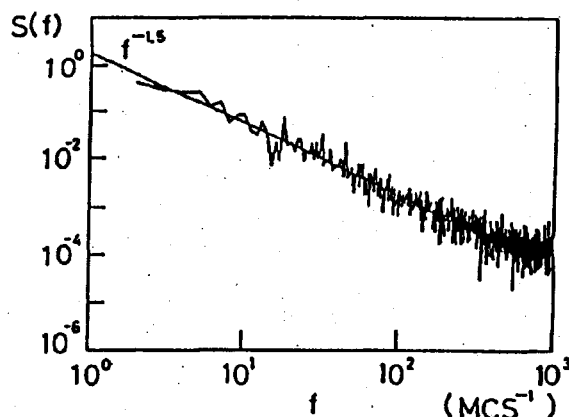


図6

スペクトルは $1/f^{1.5}$ で良くフィットできるように見える。従来、誘電緩和の実験データから、水の揺らぎは単純なデバイ緩和に従うと考えられてきた。しかし、この模型のエネルギー揺らぎのデータはそうした考えを否定する。ネットワークの組み換えは、単一の緩和時間定数で記述することができない様々なスケールの混じった運動であることを示す。このスケール不変性の原因は何であろうか。さらに、ネットワークの空間ゆらぎの様子に立ち入った分析が行われている。ネットワークの構造揺らぎは空間的なさまざまなスケールで生じ、あるときは1次元、あるいは2次元的な領域で集団的な動きを示す。また、時間 t, t' を横軸、縦軸として $\sum_i a_i(t)a_i(t')$

をプロットしてみると、運動のスケール（一度に動く分子の数）に様々な階層性が存在することを示すことができる。

現在、研究の方向は2つの別の方向を向いている。一つはどこまで単純化されたグラフの模型が同様な性質を持ち得るか？ここに挙げた模型は現実の水のネットワークに似せるための工夫がされているが、果たして、ネットワーク組み換え運動の minimal モデルは何か？もう一つは水溶液反応に上記のゆらぎはどのような影響を与えるか？水和電子を水溶液内電子移動反応のモデルとして、シミュレーションの準備を進めている。

生物への架け橋としての化学

分子科学が面白い理由の一つは、分子が丁度、生物と無生物をつなぐ架け橋としての存在だからである。分子科学には、複雑系の方法論を発展させるのに有効な対象が豊富に残されているのではないだろうか？分子は1個でも非線形挙動をしめす存在だが、その要素どうしが多様で複雑な相互作用（形、あるいはポテンシャルの特殊性を通じて）を行う。化学反応によって、分子の種類、つまり反応系の要素の性格そのものが変わる。反応系のマクロな性質は分子のミクロな性質に規定されるが、マクロな条件が逆に要素としての分子の反応の様子をコントロールすることも起こる。生物は分子の反応ネットワークが自己、ないし自己言及という性格を獲得したものだ、という想定をすれば、相互作用する分子系がいかにしてそのような性格を獲得するのか、尽きない興味が残されているように思う。

参考文献

1. "Unified Theory of Collapse, Folding, and Glass Transitions in Associative-Memory Hamiltonian Models of Proteins"
M. Sasai and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A46, p.7979 (1992).
2. "The Random Graph Model of Hydrogen Bond Network"
M. Sasai, Bull. Chem. Soc. Jpn, 66, No.11 (1993).
3. "Study of Phase-Separation Dynamics by Use of Cell Dynamical Systems"
Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. A38, 434 (1988).