

観測系の時間解像度に依存した 反応ネットワークの階層的变化とその予測手法の開発

(¹北大 生命科学院, ²北大 理, ³北大 電子研)

○永幡 裕¹, 前田 理², 寺本 央^{1,3}, Chun-Biu Li³, 武次 徹也² 小松崎 民樹^{1,3}

化学反応は 10^{-13} s程度から、長いものでは常温で何時間もかかる、多様な時間スケールを持っている。そのなかでも、構造異性化や励起後の緩和過程については実験的に詳細な情報を得ることが難しく、電子状態計算を活用した、多様な分子系の体系的な理解が望まれる。反応経路自動探索法 (Global Reaction Route Mapping 法) に代表されるポテンシャルエネルギー面上の地形学的解明手法の飛躍的向上により、ポテンシャルエネルギーバイン間のホッピングを基礎とした反応ネットワークの構築が可能となった。こうして得られた反応ネットワークは、高々数原子分子であっても百数十の分子構造、数百の素反応によって構成されている事例が多数報告されている。この人間の認知能力を超えたネットワークの存在は実用上の問題として避けられず、その系統だった解決が望まれる。

複雑な反応ネットワークの階層的な可視化手法として、Becker & Karplus による disconnectivity graph(DG)[1,2] 並びに kinetic connectivity graph[1] (KCG, canonical DG[1], free energy DG[3])、Krivov & Karplus による Transition DG(TRDG)[4]、永幡らによる反応時間階層木が提案されている[投稿準備中]。DG と TRDG はいずれもサドルでの(自由)エネルギーを用いる手法である。前者は最も低いサドル、後者は境界となるサドルでの平衡反応速度の総和が最小になるよう定める手法で、いずれも複数のバインが1つの状態とみなした場合の広さが考慮されていない。KCG は活性化エネルギーに着目した方法ではあるが、1つの素反応の情報しか用いていない。それに対して、反応時間階層木は複数のバインを1つの状態とみなした場合の活性化エネルギーに着目して、バインの広さ(エントロピー効果)とサドルの高さ(活性化エネルギー)の両方を取り込んだ手法であった。しかし、化学反応は非平衡現象であるにもかかわらず、永幡らの反応時間階層木は平衡であることを仮定した解析となっており、かつその最悪計算量がバインの数に対して指数増大し、最大でも100ノード程度までしか扱えないという理論・実用両面での問題を抱えていた。

これら理論・実用両面での問題を解決する手法として我々は、観測の解像度に応じた見え方の階層に基づく、反応ネットワーク上でのダイナミクスの可視化アルゴリズムを提案する。この手法は、あるバインを初期条件とする確率過程が、適当な観測時間窓において、異なるバインを初期条件とする過程と振る舞いが「一致する」(=区別がつかなくなる)性質を利用した。このアルゴリズムの最悪計算量はノード数 N に対して N^3 で、行列の対角化が理論上のボトルネックとなっており、さらにその係数として「一致」の程度に依存した値がかかる。同手法は、この「一致」にもとづき、反応ネットワークの保証可能な観測時間解像度(図の横軸)を提示する手法である。

紙面の都合上、技術的な詳細は割愛した。詳細は講演中に述べる。

- [1] Becker, O. M.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* 1997, 106 (4), 1495.
- [2] Wales, D. J. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2010, 20 (1), 3-10.
- [3] Evans, D. A.; Wales, D. J. *J. Chem. Phys.* 2004, 121 (2), 1080.
- [4] Krivov, S. V.; Karplus, M. *PNAS* 2004, 101 (41), 14766-14770.

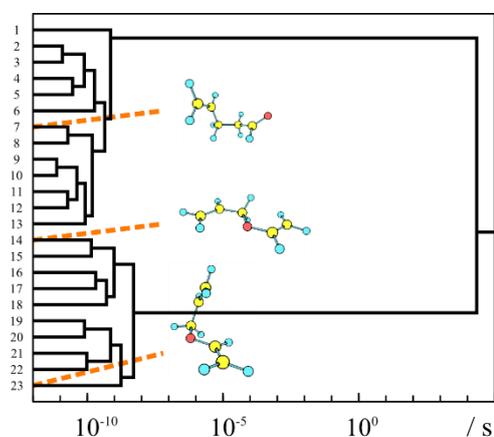


図 アリルビニルエーテルの
クライゼン転位反応への応用結果