OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fundamental Insights into Nearsightedness of Finite Systems and Structure of Free Energy Landscapes
Author(s)	満田, 祐樹
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72657
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式
3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　満田　祐樹　）	
論文題名	Fundamental Insights into Nearsightedness of Finite Systems and Structure of Free Energy Landscapes （有限系のnearsightednessおよび自由エネルギー地形の解明）

論文内容の要旨

21世紀の計算化学において重要な概念に「電子的物質のnearsightedness (nearsightedness of electronic matter; NEM)」がある。これは、巨大分子系において、ある場所での摂動が、そこから遠くはなれた場所の電子構造に影響を与えない、というものであり、2013年にその開発がノーベル化学賞の対象となった量子古典ハイブリッド法の理論的基盤となっている。この概念はW. Kohnらによって提唱され、バルク系において遮蔽効果やアンダーソン局在のような電子間の相互作用による電子の局在化を含めなくても、無限系では応答の局所化が起こるという事実を示している。化学の観点から重要なことは、彼らがNEMをバルク系において起こる現象として導入し、少数電子系では起こらないとしている点である。量子もつれを考えるとどこまでも応答の伝搬が起こり、小数電子系ではNEMが成立せず、一方で蛋白質などの巨大分子系で成立する。ならば、そのサイズ依存性はどのようになっているのか？　または、NEMとして振る舞う範囲と、振る舞わない範囲は、どのように境界線が引かれるのか？　我々はこの問題に解答を与えるために、有限なモデル系におけるNEMの検証を行った。

理論的アプローチとして線形応答関数を一次の摂動論に基づきを計算した。対象系として無限井戸型ポテンシャルの電子数依存性を調べ、電子数の増加とともに徐々にNEMが成立して行く過程を明らかにした。

一方で、近年の計算機能力の向上はめざましく、その中で全粒子分子動力学(MD)計算は大きな発展を遂げてきた。特に、生物学では標的とするタンパク質や分子の熱的な揺らぎに加えて、水分子による溶媒効果までを含めた、熱統計力学的な振る舞いが解き明かされるようになった。しかしながら、その適応範囲は未だに限定的でしかない。その一方で、仮想的な系からの情報によって、短時間で有効な物理量を計算する拡張アンサンブル法が提案されている。

拡張アンサンブル法として様々な手法が開発されているが、その中でもアンブレラサンプリング手法はアルゴリズムの簡易性、並列効率などから様々な系で適用されてきた。アンブレラサンプリングはMD計算をする際に反応座標に沿ったバイアスポテンシャルをかける方法である。バイアスを変えていくつもMD計算し、各分布を統計処理することによって特定の範囲の自由エネルギー変化を計算する方法である。しかしながらこの方法では、どの方向へどのようにバイアスポテンシャルをかけるのかによって、目的の反応経路を見つけ出せるのかが決まっていた。そこで私は、アンブレラ積分法と超球面探索法を組み合わせることによって、自動で自由エネルギー上の反応経路探索を行う方法を開発した。

本研究で，我々は水中のアラニンヘキサペプチドの8次元PMFについて、私の開発した方法を適用して計算した。結果、安定点を476カ所、鞍点を1515カ所発見した。私の開発した方法は、反応経路ネットワーク、自由エネルギー、安定点及び鞍点の構造が得られるため、反応経路を調べるために有効である。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　満田　祐樹　）		
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	奥村　光隆
	副 査	教授	水谷　泰久
	副 査	教授	岡田　美智雄

論文審査の結果の要旨

本論文では、有限系の nearsightedness に関する電子数との相関関係を詳細に検討した成果と自由エネルギー反応経路探索法を新規に構築した点に関して理学研究において大変価値のあるものだとみなすことができる。

まず有限系の nearsightedness については、電子的物質の nearsightedness について、これまで研究が行われていなかった有限系に対して研究を行い、その解明を行った。

つぎに自由エネルギー反応経路探索法の研究は、反応物や生成物の構造、そしてその反応過程に現れる遷移状態の構造やそれらのエネルギー差などから構成される化学反応の全体像を理論的に探索するという計算手法の開発である。それは、化学における１つの最終目標となる課題であると思われ、その量子力学的な解析手法は、いくつかのグループで研究が行われている。しかしながら、いまだ自由エネルギー反応経路を自動的に探索する手法は確立されておらず、この分野での研究を推し進めることは大変重要である。この論文で開発されたアンブレラ積分を利用した自由エネルギー反応経路探索法によって、水中のアラニンヘキサペプチド分子を用いた MD シミュレーションでの自由エネルギー地形の自動探索を行い、すべての安定構造からの相対自由エネルギー反応経路を探索することに成功している。新しいアプローチで自由エネルギー地形上の反応経路ネットワークを解明する計算手法であり、こちらの成果もまた理学的に価値がある。

以上のように本論文は、有限系の nearsightedness および自由エネルギー地形の基礎研究に大きく貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。