

電子計算機室

岡 崎 進（教授）*）

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子動力学の計算機シミュレーション
- b) 量子液体とその中での溶媒和に関する理論的研究
- c) 超臨界流体の構造と動力学
- d) 生体膜とそれを横切る物質透過の分子動力学シミュレーション
- e) タンパク質の機械的一分子操作の計算機シミュレーション

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動緩和など、溶液中における溶質の状態間遷移を含む量子動力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまですでに、調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対しては古典的なニュートンの運動方程式を仮定する量子-古典混合系近似に従った方法論を展開してきているが、これらにより、溶液中における量子系の非断熱な時間発展を一定の近似の下で解析することが可能となった。特に前者の方法では個々の多フォノン過程を分割して定量的に表すことができ、これに基づいてエネルギーの溶媒自由度への散逸経路や溶媒の量子効果などを明らかにしてきた。また後者の方法では個々の溶媒分子の運動と溶質量子系とのカップリングを時間に沿って観察することができ、液体に特徴的な緩和機構について解析してきている。
- b) 常流動ヘリウムや超流動ヘリウムなど量子液体の構造と動力学、そしてこれら量子液体中に溶質を導入した際の溶媒和構造や動力学について、方法論の開発を含めて研究を進めてきている。前者については交換を考慮しない経路積分モンテカルロ法や積分方程式論、そして経路積分セントロイド分子動力学法などを用いて解析を進め、ヘリウムの動的性質や溶媒和構造などを明らかにしてきている。一方、後者に対しては粒子の交換をあらわに考慮した上で、溶液系の静的な性質の研究に適した形での経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を提案しこれまでにすでに超流動を実現した。また、動的な性質についても交換を精度よく取り入れた方法論について手法の実用性も考慮しながら検討を進めてきている。
- c) 超臨界流体は温度や圧力を制御することによって溶質の溶解度を可変とすることができ、物質の分離抽出のための溶媒として注目される一方で、超臨界水など安全で効率のよい化学反応溶媒としても興味を集めている。この超臨界流体の示す構造と動力学について大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。そこでは、流体系においても液滴モデルがよく成り立つことやクラスターのフラクタル性、パーコレーション等について実証的に検証してきた。特にクラスターの生成消滅の動力学については、従来のイジングモデル等ではほとんど議論することのできなかったところであるが、本研究における一連のシミュレーションによりその特徴を明らかにすることができた。一方で、溶解度に大きな関係を持つ水の誘電率に

についても、常温常圧から亜臨界、超臨界状態にわたって水の分極を取り入れた分子モデルに基づいて分子論的な立場から検討した。

- d) 水中において異方性を示し、かつ不均一系を構成する脂質二重層膜に対し、自然で安定な液晶層を良好に再現できる分子動力学シミュレーション手法について検討し、これに基づいて膜の構造や動力学の分子論的解析を行ってきた。その中で特に、水中の膜の大きな面積ゆらぎや水-膜界面に生成される電気二重層、そして界面での異方性を持った水の誘電率などについて明らかにし、その微視的な描像を解明してきた。一方で、生理活性物質の透過や吸収などに関しても計算を展開し、膜を横切る低分子の透過に際しての自由エネルギープロファイルによる解析等を進めてきた。さらには、単純なイオンチャンネルを埋め込んだ系に対しても予備的な分子動力学シミュレーションを試みている。
- e) 非接触型原子間力顕微鏡のカンチレバーの機構を利用して試みられつつあるタンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロファイルの分子論的な意味を明らかにするとともに、水中でのタンパク質のコンホメーション変化に際しての自由エネルギープロファイルを得る。現時点ではポリペプチドの α -ヘリックスと β -ストランド間の転移について解析を進めているが、今後 β -シートと β -ストランド間の転移、さらにはより複雑なタンパク質の高次構造の破壊などについても解析する。そして、これらをさらに展開し、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進める。

B-1) 学術論文

T. TERASHIMA, M. SHIGA and S. OKAZAKI, "A mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of molecule in solution," *J. Chem. Phys.* **114**, 5663 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A molecular approach to quantum fluids based on a generalized Ornstein-Zernike integral equation," *J. Chem. Phys.* **114**, 7497 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, "Path integral molecular dynamics for bosonic oscillators," *J. Mol. Liq.* **90**, 21 (2001).

W. SHINODA and S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of the dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer in the liquid crystal phase. An effect of the potential force field on the membrane structure," *J. Mol. Liq.* **90**, 95 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "Isotope effect on the structure of quantum fluids : A generalized Ornstein-Zernike analysis," *Chem. Phys. Lett.* **337**, 306 (2001).

N. YOSHII, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using fluctuating-charge potential model," *Chem. Phys. Lett.* **345**, 195 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A generalized Ornstein-Zernike integral equation study of atomic impurities in quantum fluids," *J. Chem. Phys.* **115**, 4161 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, "Path integral molecular dynamics based on pair density matrix approximation : An algorithm for distinguishable and identical particle systems," *J. Chem. Phys.* **115**, 5353 (2001).

T. MIKAMI, M. SHIGA and S. OKAZAKI, "Quantum effect of solvent on molecular vibrational energy relaxation of solute based upon path integral influence functional theory," *J. Chem. Phys.* **115**, 9797 (2001).

B-3) 総説、著書

S. OKAZAKI, "Dynamical approach to vibrational relaxation," *Adv. Chem. Phys.* **118**, 191-270 (2001).

岡崎 進, 「分子動力学法——動く分子模型」, *化学と教育* **49**, 714-717 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子シミュレーション研究会幹事(1998-).

電気化学会普及委員会委員(1998-).

学会の組織委員会

第15回分子シミュレーション討論会実行委員(2001).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学」, 1998年4月-.

東京工芸大学工学部, 特別講義「計算機シミュレーションと化学」, 2001年11月14日.

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 併任教授, 2001年12月-2002年3月.

C) 研究活動の課題と展望

溶液のような多自由度系において、量子化された系の動力学を計算機シミュレーションの手法に基づいて解析していくためには、少なくとも現時点においては何らかの形で新たな方法論の開発が要求される。これまでに振動緩和や量子液体についての研究を進めてきたが、これらに対しては、方法論の確立へ向けて一層の努力を続けるとともに、すでに確立してきた手法の精度レベルで解析可能な現象や物質系に対して具体的に計算を広げていくことも重要であると考えている。また、電子状態緩和や電子移動反応への展開も興味深い。

一方で、超臨界流体や生体系のように、古典系ではあるが複雑であり、また巨大で時定数の長い系に対しては計算の高速化が重要となる。これには、方法論そのものの提案として実現していく美しい方向に加えて、計算アルゴリズムの改良やさらには現実の計算機資源に対する利用効率の高度化にいたるまで様々なレベルでのステップアップが求められる。このため、複雑な系に対する計算の実現へ向けた現実的で幅広い努力が必要であるとも考えている。

* 2001年10月1日着任

青 柳 睦（助教授）

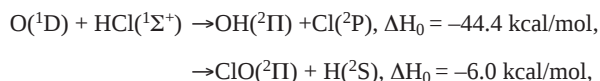
A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究
- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発
- c) 大気環境化学に関連する化学反応の理論的研究
- d) 分子軌道並列計算手法の開発研究
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究
- f) 準安定励起 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究: 励起酸素原子と塩酸の反応は長い間、実験と理論の研究における一つの興味の中心であった。



この反応は、大気化学のモデリングにおける一つの重要な反応であり、また、基礎的な反応ダイナミクスの視点からも次の様な点で興味深い系である。(i) 電子基底状態において HOCl と HClO 分子に対応する二つの深い井戸が存在することにより $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ 反応のように単純な挿入反応を想起させられるが、引き抜き反応の可能性も実験から示唆される。(ii) 二つの生成経路が存在する(上の反応式)。(iii) スピン対称性を保持した場合、5つの電子状態がこの反応には関与するが、今まで電子基底状態のみ理論研究が行われてきており、電子励起状態の役割については不明な点が多い。本研究では第一に、今まで基底状態の特徴のみで議論されてきた問題について新たに2つの電子励起状態を含めた3つの電子状態を考慮することにより、この反応の全体像をつかむための考察を行った。そこでまず、現在考えられる最高レベルの計算を行い、精密なポテンシャルエネルギー曲面を得た。電子構造計算の方法は、状態平均を行った多配置SCF (MCSCF) 計算を行い分子軌道(MO)を求め、得られたMOを基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、最後にDavidsonの補正を行った。基底関数は、Dunningらの4重基底関数aug-cc-pVQZを用いた。これらの方法を用い、約5000核配置について $1^1\text{A}'$, $1^1\text{A}''$, $2^1\text{A}'$ 状態のポテンシャルエネルギーを求めた。行った計算の規模は例えば、ある一つの核配置において A' 状態に関するCl行列の大きさは、約450万次元程度であり、合計の計算時間がSGI Origin2800(64CPU)を用いて約1ヶ月半を要した。得られた計算精度は、実測のポテンシャルパラメーターに対して全域において0.1 kcal/mol以内で一致していることが確認された。相互作用ポテンシャルは、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ と同様に、挿入型の基底状態ポテンシャルと引き抜き型の励起状態ポテンシャルからなり、引き抜き型のエネルギー障壁は0.09 eV(約2 kcal/mol)と極めて類似した結果となっている。そこで、得られたポテンシャルエネルギー曲面を用い量子波束計算を行い、反応の生成物の分岐比を衝突エネルギーの関数として評価した結果、ほぼ衝突エネルギーと無関係にOH + Clの収率がClO + Hの2倍であることが判明した。また、実験結果をほぼ再現する結果を得ている。さらにこの研究は、分子研基礎理論第二中村宏樹グループとの共同研究として実施している。

- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発: 非断熱遷移が化学反応において重要であることは多くの例で明らかであるが、その基礎部分での理論的研究を、非可積分量子系の半古典論の立場から進めている。多レベルの時間依存非断熱遷

移系でSuperadiabatic基底を導入し、それによって多レベル非断熱遷移を半古典的に解析した。今後は同様の解析方法を時間非依存系へ拡張し、非断熱遷移過程を位相空間解析することを通じて化学反応系へ応用することを目指している。

- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究: 非経験的MCSCF計算と分子動力学手法を組み合わせ、多原子分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態計算から直接取得するための新たな手法を開発し、モデル計算として、イオン分子反応 $C + H_3^+$ および CH_2^+ の放射再結合反応に応用した。MCSCF エネルギー勾配を古典軌道計算の時間ステップ毎に求める機能に加え今年度は、ポテンシャル擬交差領域で直接透熱変換を実行することにより励起電子状態との非断熱結合を扱うことが可能となり、共有結合の生成・解離、電子励起状態を含む多くの気相素反応過程の動力学研究に応用が可能となった。今後、並列計算手法を導入することにより、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、従来の理論では計算が困難な大規模系に応用する。
- d) 分子クラスターの分子間ポテンシャルとダイナミクス: 分子クラスターは分子間振動と呼ばれる大振幅振動を持つ。この大振幅振動を観測することは、分子間のポテンシャルエネルギー面の特徴を知ることが、分子間の相互作用運動を学ぶ上で基礎となる。我々は、九州大学理学部の田中助教授、原田助手らと共同研究を行い、実験と理論の両面から解析した。実験ではサブミリ波領域での超音速分子分光法を用い、HeHCN、NeHCN、ArHCNらの分子クラスターについて変角振動遷移を観測した。また、重水素置換による変化も観測した。一方、理論ではすでに様々なモデルポテンシャルが提案されていることから、それらの中で最新のものを選び、そのポテンシャルを歪めるパラメータを導入し、実験結果を再現するようにパラメータの最適化を行った。その結果、分子間の振動の特徴を示す波動関数の期待値 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ がかなり実験値を再現し、HeHCNにおいては、HCN分子が自由回転に近い運動をしているのに対し、ArHCNでは、変角振動に近いものとなっていた。現在、得られたポテンシャルを基に実験では観測されていない伸縮振動の予測と観測を行い、これら分子クラスターの特徴を総合的に理解したいと考えている。また、今年度からは H_2HCl 等の原子分子系における解析を進める予定である。
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究: 超分子カリックスアレンは、分子内に極性・非極性を示すサイトがあり、有機アンモニウム種と錯体を構成するときユニークな結合特性を示す。このことは、生化学において重要な役割を果たす。我々は、誘導体の一つである *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether を取り上げ、アルキルアンモニウムカチオンとの錯体形成における特徴を非経験的分子軌道法により解明した。また、理論結果は実験結果を再現するものとなった。引き続き、他の超分子誘導体の研究を行う。
- f) 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究: 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化により $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ が主に生成されるが、生成される $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の内部状態において回転励起を起こしている兆候が観測されている。我々は、新潟大学理学部の徳江教授とともに非経験的分子軌道計算によりポテンシャルエネルギー曲面を決定し、その上での波束動力学計算を行うことにより理論による原因解明を行っている。予備的な計算結果によると、準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子との錯合体を形成するときは T の字の分子形で安定化するが、ペニングイオン化の後、 $He + HCl^+(A^2\Sigma^+)$ のポテンシャル面においては、直線分子形付近に安定な井戸があることから回転起力 (トルク) を得て、 $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の回転励起分布へつながっているものと思われる。

B-1) 学術論文

J. I. CHOE, S. K. CHANG, S. W. HAM, S. NANBU and M. AOYAGI, "Ab Initio Study of *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations," *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 1248 (2001).

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJORNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the $X^2\Pi$ electronic ground state of N_2O^+ ," *J. Chem. Phys.* **115**, 864 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、4原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミクスの解析を行う。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に実現的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。