

3-8 計算分子科学研究系

計算分子科学第一研究部門

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力学の計算機シミュレーション
- b) 溶液中におけるプロトン移動の量子力学
- c) 量子液体とその中での溶媒和に関する理論的研究
- d) 水溶液中における両親媒性溶質分子の自己集合体生成
- e) 超臨界流体の構造と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動ポピュレーション緩和や振動状態間デコヒーレンスなど、溶液中における溶質の量子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。さらには、コヒーレント状態の動力学に関し、密度行列の非対角項の時間発展を追跡することにより量子ビートを観察し、位相緩和についても詳細な解析を行ってきた。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、これに基づいて、気相に特徴的な衝突過程による緩和が無極性溶質のような短距離相互作用系に対しては液体においても支配的であること、そしてその一方で、水中における極性溶質などクーロン相互作用系においては衝突とは全く異なり、見かけ上ランダムノイズ的な緩和機構を取ることを示してきた。
- b) 量子-古典混合系近似に基づいて、水溶液中における分子内プロトン移動の量子力学シミュレーションを開始した。今年度はシミュレーションスキームの検討から始めてプログラムを完成し、これにより、プロトンの移動と溶媒分子の運動との相関など、移動機構について分子レベルでの動的解析を開始した。
- c) 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、不純物を含む溶液系へと展開してきている。

- d) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における両親媒性溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として、自由エネルギー計算を含めた大規模MD計算を行っている。今年度は、特に大規模なMD計算を効率よく実行することを可能とするため、原子数にして百万個オーダーの計算が可能な高並列汎用MD計算プログラムの開発を行った。そしてこれに基づいて、イオン性・非イオン性の両親媒性分子が水溶液中に生成する球状ミセル・棒状ミセルなどに対して熱力学的積分法に基づいたシミュレーションを開始し、得られた自由エネルギーより安定性のミセルサイズ依存性の検討を進めている。また、これらミセルの構造と動力学そのものについても、集団運動にも注目しながら詳細な解析を進めている。
- e) 超臨界水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、分子論的な立場から詳細な検討を行っている。今年度は、水の分極を取り入れた分子モデルに基づいて、特に水の集団運動に注目して解析を進めた。

B-1) 学術論文

T. MIKAMI and S. OKAZAKI, “Path Integral Influence Functional Theory of Dynamics of Coherence between Vibrational States of Solute in Condensed Phase,” *J. Chem. Phys.* **121**, 10052–10064 (2004).

T. KOMATSU, N. YOSHII, S. MIUR and S. OKAZAKI, “A Large-Scale Molecular Dynamics Study of Dynamic Structure Factor and Dispersion Relation of Acoustic Mode in Liquid and Supercritical Water,” *Fluid Phase Equilib.* **226**, 345–350 (2004).

M. SATO and S. OKAZAKI, “Vibrational Relaxation Time of CN^- Ion in Water Studied by Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics: Comparison with Fermi’s Golden Rule and Influence Functional Theory,” *Mol. Sim.* **30**, 835–839 (2004).

B-3) 総説、著書

長岡正隆、岡崎 進, 第5版実験化学講座12「計算化学」, 日本化学会編, 丸善, 315–365 (2004).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「グリッドコンピューティングに基づいたナノ分子集合体の研究」, 電気化学会第71回大会, 横浜, 2004年3月.

岡崎 進, 「溶液中の分子振動エネルギー緩和過程の計算機シミュレーション」, 第20回化学反応討論会, 東京, 2004年6月.

岡崎 進, 「溶液中における溶質分子の振動量子動力学の計算機シミュレーション」, プラズマ科学のフロンティア2004, 土岐, 2004年8月.

S. OKAZAKI, “Quantum dynamics study of vibrational relaxation of solute in liquid and supercritical fluid,” Joint Meeting of ICMS and CSW 2004, Tsukuba, January 2004.

B-7) 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-).

日本学術振興会第139委員会委員 (2000-).

理論化学研究会世話人会委員 (2002-).

分子シミュレーション研究会編集委員長 (2004-).

溶液化学研究会運営委員 (2004-).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学B」, 1998年4月- .

大阪大学大学院理学研究科, 特別講義A 「分子動力学法の基礎と展開」, 2004年7月13日-15日 .

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、グリッドコンピューティングなど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。

森 田 明 弘 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 界面和周波発生分光の理論とシミュレーション
- b) 気液界面の物質移動と不均質大気化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年界面に敏感な振動分光法として、和周波発生分光法が注目され急速に発達を遂げている。しかし、その実験的なスペクトルを分子レベルで解析、同定する方法論については多分に未開拓であり、理論計算による貢献が強く望まれている。近年我々は、電子状態理論および分子動力学シミュレーションを用いて、和周波発生スペクトルを非経験的に計算し解釈する理論を世界に先駆けて提案した。以上の成果をふまえ、本研究には具体的に次の二つの方向がある。界面和周波発生の基礎理論を整備し、必要な分子モデルを開発すること。様々な興味ある界面への応用に向けて大規模計算を実行し、界面構造の解析を行うこと。本年度は、のテーマに対しては、誘起四重極子の効果を計算できるように基礎理論を拡張した。観測されるシグナルには界面だけでなくバルクからの成分が含まれていることが従来から指摘されているが、その大きさを定量的に計算することを可能とした。また、に対しては初めのステップとして、我々が以前に報告した水表面のスペクトルの計算手法に多くの改良をほどこしたうえで大規模計算を行い、実験と比較しうる精度の計算結果を得ることができた。
- b) 気液界面の物質移動は大気化学や化学工学の基礎をなす問題の一つであるが、観測される速度論は界面自体の性質やダイナミクスだけでなくバルク相中の拡散や溶解度など多くの要因に左右され、実験の解釈にはしばしば甚だしい曖昧さや不一致が残されている。解析上の最大の問題は、現象論的な速度を気相、界面、液相それぞれの成分に正しく分割することであるが、実験上独立に測定することが困難である。そこで分子シミュレーションや流体計算などの理論計算を併用して、実験的な境界条件に即して現象論の速度を定量的に分割して評価する方法を開発した。とくに連続液滴法の実験から水の凝結係数が0.23と報告されていた値は、精確な解析によれば ~ 1 であることを突き止め、従来の分子動力学計算との不一致を解決した。また、実験条件に器壁効果がある場合の解析法や、得られた結果の大気化学へのインパクトについても示された。

B-1) 学術論文

D. R. HANSON, M. SUGIYAMA and A. MORITA, "Revised Kinetics in the Droplet Train Apparatus Due to a Wall Loss," *J. Phys. Chem. A* **108**, 3739–3744 (2004).

A. MORITA, Y. KANAYA and J. S. FRANCISCO, "Uptake of the HO₂ Radical by Water: Molecular Dynamics Calculations and Their Implications to Atmospheric Modeling," *J. Geophys. Res.* **109**, D09201, doi:10.1029/2003JD004240 (2004).

A. MORITA, M. SUGIYAMA, H. KAMEDA, S. KODA and D. R. HANSON, "Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment," *J. Phys. Chem. B* **108**, 9111–9120 (2004).

A. MORITA, M. SUGIYAMA and S. KODA, “Reply to “Comment on ‘Gas-Phase Flow and Diffusion Analysis of the Droplet Train/Flow Reactor Technique for the Mass Accommodation Processes’”,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 8544–8545 (2004).
S. IUCHI, A. MORITA and S. KATO, “Potential Energy Surfaces and Dynamics of Ni²⁺ Ion Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulation of the Electronic Absorption Spectrum,” *J. Chem. Phys.* **121**, 8446–8457 (2004).
A. MORITA, “Toward Computation of Bulk Quadrupolar Signals in Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 361–366 (2004).

B-3) 総説、著書

森田明弘, 「気液界面でのmass accommodation——MD計算と不均質取り込み実験の接点」, *分子シミュレーション学会アンサンブル* **25**, 7–9 (2004).
森田明弘, 「表面和周波発生(SFG)スペクトルの非経験的シミュレーションと理論解析」, *真空* **47**, 503–508 (2004).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「エアロゾル界面での物質移動の理論」, 特定領域研究「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」成果報告会, 京都, 2004年1月.
森田明弘, 「界面和周波発生分光の理論とシミュレーション」, 学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究」全体会議, 伊東, 2004年7月.
森田明弘, 「Heterogeneous Atmospheric Chemistry and Interfacial Phenomena」, 総研大岡崎レクチャーズ: アジア冬の学校, 岡崎, 2004年12月.
A. MORITA and J. T. HYNES, “Time Dependent Theory of Sum Frequency Generation Spectra,” 227th ACS National Meeting, Symposium on Vibrational Analyses of Dry and Wet Surfaces, Anaheim (U. S. A.), March–April 2004.
A. MORITA, M. SUGIYAMA, S. KODA and D. R. HANSON, “Molecular Dynamics and Fluid Dynamics Analyses of Mass Accommodation Kinetics,” 228th ACS National Meeting, Symposium on Liquids and Liquid Surfaces, Philadelphia (U. S. A.), August 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

科学研究費の研究代表者、班長等

奨励研究(A)-若手研究(B) 代表者 (2001-2002).

基盤研究(C) 代表者 (2003-2005).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A)-若手研究(B), 「成層圏エアロゾル表面での不均質大気化学の理論的研究」, 森田明弘 (2001年-2002年).
基盤研究(C), 「大気中エアロゾル表面構造と物質移動に関する理論的研究」, 森田明弘 (2003年-2005年).
山田科学振興財団派遣援助, 「大気中エアロゾル表面構造の理論的研究」, 森田明弘 (2001年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度分子研に着任して、界面和周波発生の理論計算の開発を本格的にスタートできる環境をもつことができた。従来から行ってきた溶液系の分子ダイナミクスで培った理論的な方法論とも密接に関わりがあり、分子の電子分極の理論や分子シミュレーションなどを生かした発展を目指す。実際の理論計算は現在の計算機水準では相当に大型の計算となるが、並列計算に適した問題であるため、今後実行が容易になっていくと予想される。研究の立ち上げにあたっては、まず基礎理論の整備と分子モデリングの開発に注力する必要がある。当面は水溶性界面の問題を主な研究対象とするが、将来的には液体や固体の界面やそのダイナミクスなどの方向へ研究を展開したいと考えている。

* 2004年1月1日着任

南 部 伸 孝 (助 手)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 単分子反応の代表である光解離過程の解明
- b) 二分子反応における反応の特異性に関する理論研究
- c) 機能分子の理論探索——非断熱遷移を利用した分子設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最も基礎的な反応過程である単分子反応の研究として光解離過程を取り上げ、理論研究を行ってきた。特にこのような系は、実験との厳密な比較が可能であり、理論の問題点が明確になる。その中で、硫化カルボニル(OCS)と一酸化二窒素(N_2O)の反応では理論研究によって電子状態間の非断熱遷移が分子の変角振動方向に沿って起こるといいう新しい現象を世界ではじめて見出した。この反応は現在、非断熱遷移を起こすプロトタイプな系として世界的に注目されている。またつい最近ではあるが、地球温暖化現象と直接関係のある成層圏における N_2O 分子の同位体濃縮現象を世界で初めて理論計算により説明することに成功した。さらに、地球上の大気循環に関するシミュレーションを行う三次元化学輸送問題を定量的に評価することも可能となり、大気化学のみならず大気科学においても大きな進展をもたらすことができた。
- b) 二分子反応の研究では特に最近、大気化学反応のモデリングにおいて重要であり、化学反応動力学の研究にとってもいくつかある代表的な反応の中の一つである $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ 反応において、素晴らしい成果を得た。この反応が特に注目される理由は、電子基底状態のポテンシャル面上に安定な分子 HOCl と HClO に対応する二つの深い井戸があるため、この井戸が反応のメカニズムにどのような影響を及ぼすのか過去40年間にわたり論争されている。ところが、現在まで報告されている幾つかの理論研究には互いに矛盾があり、未解決な部分がかなり残されていた。また、実験結果も曖昧なようである。そこで我々は理論研究を行い、電子励起状態の寄与が大変重要であることと、新たな反応過程を見出した。そしてその結果は、今までの研究報告を一新するものとなった。
- c) フォトクロミズムや視覚の初期過程におけるレチナールの光異性化過程には、非断熱遷移過程が現れる。そこで、この過程を利用して分子スイッチ・ゲートを作ろうという目論みを行っている。まず、非断熱遷移を起こす一次元系を取り上げる。そのような系には量子現象に特有な完全反射現象と完全透過現象が現れる。この完全反射現象は、まさに今まである入射エネルギーでは物質が透過していたのに、この量子現象が現れることにより、見事にすべて反射されることとなる。一方、完全透過現象は、完全反射現象とは全く異なり、すべてを透過する現象である。そこで、この二つの現象をうまく利用して分子スイッチ・ゲートを実現しようという理論的提案を最近行っている。特に、カーボンナノチューブによる水素吸蔵への応用を行っている。

B-1) 学術論文

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, "He (2^3S) Penning Ionization of H_2S I. Theoretical Franck-Condon Factors for the H_2S ($X^1\text{A}_1$, $v' = 0$) $\rightarrow$ H_2S^+ ($X^2\text{B}_1$, $A^2\text{A}_1$) Ionization and the H_2S^+ (A-X) Transition," *J. Chem. Phys.* **119**, 5874–5881 (2003).

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “He (2^3S) Penning Ionization of H_2S II. Formation of the $SH^+(A^3\Pi)$ and $H_2S^+(A^2A_1)$ Ions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5882–5888 (2003).

H. WATANABE, S. NANBU, J. MAKI, Z. -H. WANG, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Reaction of H_2O with H-Terminated Si(100) Surface,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).

Z. -H. WANG, T. URISU, S. NANBU, J. MAKI, M. AOYAGI, H. WATANABE and K. OOI, “Three Pairs of Doublet Bands Assigned to Scissors Modes of SiH_2 on Si(100) Surfaces Observed in Several H_2O -Induced Oxidation Systems,” *Phys. Rev. B* **69**, 045309 (5 pages) (2004).

J. -I. CHOE, S. H. LEE, D. -S. OH, S. -K. CHANG and S. NANBU, “Ab Initio Study of Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations,” *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 190–194 (2004).

S. NANBU and M. S. JOHNSON, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers Using 3D Wavepacket Propagation,” *Memorial Festschrift for Professor Gert Billing in J. Phys. Chem. A* **108**, 8905–8913 (2004).

H. HOSOYA, S. YAMABE, K. HASHIMOTO, N. KOGA, T. MATSUSHITA, H. MATSUZAWA, S. MINAMINO, U. NAGASHIMA, S. NANBU, T. NISHIKAWA, K. TAKANO, H. WASADA, S. YABUSHITA, S. YAMAMOTO, K. MOROKUMA, K. OHNO, M. HADA, K. HONDA, S. IWATA, H. KASHIWAGI, S. NAGASE, H. NAKATSUJI, T. NORO, S. OBARA, S. OKAZAKI, Y. OSAMURA, K. TANAKA and K. YAMASHITA, “Special Issue: Quantum Chemistry Literature Database,” *J. Mole. Struc. THEOCHEM* **669**: Feb 2004.

B-4) 招待講演

南部伸孝, 「化学反応動力学——基礎と応用——」, 分子分光学夏季セミナー, 九重(大分), 2003年8月.

南部伸孝, 「非断熱現象を利用した分子設計」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開——」, 分子科学研究所, 岡崎, 2004年7月.

S. NANBU, “Isotopic Fractionation of Stratospheric Nitrous Oxide,” The 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

S. NANBU, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation,” Fifth Conference on Reaction Kinetics and Atmospheric Chemistry, Helsingor (Denmark), June 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions 2005年3月, ソウル(韓国), プログラム委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

量子化学文献データベース(QCLDB) 編集委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(b)と(c)を中心に研究を進める。研究課題(b)については、四原子反応への拡張を中心に研究を進める。六自由度系でもあることから、今まで使われてきた超球座標を用いた緊密結合微分方程式を数値的に解くのではなく、量子波束の時

間発展方法を用いる。また、Trotter公式に基づく時間発展の方法ではなく、チェビシェフ次数発展法を用い、数値計算におけるまるめ誤差の皆無や計算コストの削減を行い、六自由度系の化学反応動力学を行う。その一方で同じ系を使い、半古典論である凍結ガウス関数波束発展法の可能性を探る。扱う系は、研究課題(c)とも関係する電子励起状態が反応に関与するものを選び、その反応に関するポテンシャルエネルギー面も自ら決定する。このような系を取り上げることにより、反応の特異性がどのようにして起こるのか？ また、レーザー制御などによってその特異性を変化させ、化学反応が制御できるかを探り、実験への指針を与える。

研究課題(c)を特に推進する。非断熱トンネル現象を利用した分子機能の制御と開発を目的とする。その中で特に最近、環状分子にその機能をうまく発現させる可能性を見出している。つまり、まさに分子スイッチ・ゲートとして提案したモデルに対する現実系としての可能性を持つ結果を得はじめている。そこで、この分子とその類似系について同様な理論計算を行い、分子スイッチ・ゲートの実現を目指す。一方、モデル計算ではあるが、中空のフラーレンに金属を内包させるには、この分子スイッチ・ゲートがとてもよいモデルとなるのでなかろうかと考えている。従って、どこまで可能か分からないが、フラーレンやカーボンナノチューブ等の中空分子にものを入れるという化学を、化学反応動力学の基礎理論を使って挑みたい。具体的には水素吸蔵方法を理論計算により最近見出し、提案している。今後が楽しみである。