

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) (2001 年 10 月 1 日着任)

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) 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力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動波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を示してきた。今年度は特に、溶質の状態間のデコヒーレンスが溶媒の運動により生じる過程を直接解析し得る方法論を確立すべく、様々な定式化を行った。
- 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による検討を進めている。今年度は、状態間デコヒーレンスの速い系を有効に記述し得るサーフィスホッピングの枠組みの中で、透熱表示によるシミュレーションに用いられる運動方程式の書き下し等、方法論の確立に努めた。モデル系に対する予備的な計算では、振動励起に端を発する熱的な活性化過程を経るプロセスと、トンネリングによるプロセスとが系の条件に応じて自然に生じるシミュレーションを実現している。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、移動機構についての動的解析が可能となる。
- 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。これまでに、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てきた。今年度は特に、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行い、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行った。また、これらミセルの形成過程そのもののダイナミックスの検討も開始した。
- 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きた。今年度は、超臨界水中における親水性溶質分子の振動エネルギー移動過程について、平均場近似による量子古典混合系近似に基づいたシミュレーションを実施し、緩和時間の密度依存性は見かけ上衝突過程を示唆するものであることを再現した上で、シミュレーションによる直接観察から分子論的には実際はこれが非衝突的な過程に基づいていることを明らかにした。

B-1) 学術論文

M. SATO and S. OKAZAKI, “A Study of Molecular Vibrational Relaxation Mechanism in Condensed Phase Based upon Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics. I. A Test of IBC Model for the Relaxation of a Nonpolar Solute in Nonpolar Solvent at High Density,” *J. Chem. Phys.* **123**, 124508 (10 pages) (2005).

M. SATO and S. OKAZAKI, “A Study of Molecular Vibrational Relaxation Mechanism in Condensed Phase Based upon Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics. II. Noncollisional Mechanism for the Relaxation of a Polar Solute in Supercritical Water,” *J. Chem. Phys.* **123**, 124509 (9 pages) (2005).

M. SATO and S. OKAZAKI, “Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics Study of Vibrational Relaxation of CN^- Ion in Water: An Analysis of Coupling as a Function of Time,” *J. Mol. Liq.* **119**, 15–22 (2005).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「ナノ分子集合体構造形成の分子動力学シミュレーション」, ナノスケール秩序構造形成への計算機科学の活用, 厚木, 2005年1月.

岡崎 進, 「化学・高分子科学と計算科学」, J-PARCの中性子科学と計算科学, つくば, 2005年3月.

S. OKAZAKI, “Molecular dynamics study of vibrational energy relaxation and dynamics of coherence of solute molecule in solution,” EMLG/JMLG 2005, Prague (Czech), September 2005.

S. OKAZAKI, “Path integral influence functional theory for vibrational energy transfer and dynamics of coherence between the states for a solute in solution,” Pacifichem2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

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-).

理論化学研究会世話人会委員 (2002-).

溶液化学研究会運営委員 (2004-).

学会の組織委員

第19回分子シミュレーション討論会実行委員長 (2005).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第139委員会委員 (2000-).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004-2005).

総合科学技術会議分野別推進戦略(情報通信分野)WG委員 (2005-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会「アンサンブル」, 編集委員長 (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 - .

金沢大学, 総合科目「コンピュータにより拓かれた新しい科学」, 2005年12月21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)(2004 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

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) 分子軌道法に基づく電子分極の分子モデリング
- c) 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) 可視 - 赤外の和周波発生分光法は、界面構造を光学的にプローブする実験手法として広く用いられるようになってきた。しかし得られたスペクトルを解釈する上では、しばしば経験的なフィッティングなどに伴う曖昧さがつきまとい、界面構造を分子レベルで同定する上で實際上大きな障害となっている。そこで近年我々は分子シミュレーションによって得られる界面構造から和周波発生スペクトルを直接に計算する方法論を提案し、その開発を進めている。本年は水および水溶性電解質界面を例にして計算手法やモデリングの改良およびチューニングを行い、かつ計算科学研究センターの資源を活用して従来以上の大規模並列計算を行った。その結果計算精度を明らかに向上させ、実用的な解析に向けて実験との定量的な比較を行うことができるレベルに達しつつある。電解質水溶液の場合、イオンの分子モデルを精密化する必要性も明らかになってきた。
- b) 電子分極の効果は、凝縮相中での分子間相互作用を記述する上で非常に重要であるのみならず、上記(a)の課題とも関連して物質の光学的性質を分子レベルでモデル化する上でも中心的な物性となる。電子分極に関して以前に我々は、相互作用サイト表示に基づく charge response kernel (CRK) 理論を提唱し、分子軌道法によって電子分極を非経験的に計算し取り扱う方法論を与えた。本年はそれを拡張し改良することによって、分子内振動および電子分極を一般的かつ精確に表現できる分子モデリングの手法の開発を行った。まず電子相関を実用レベルで取り込めるように、CRK理論を密度汎関数をベースに定式化した。また部分電荷の定義における不安定性は従来モデルの問題として残されていたが、それを取り除くようにCRK理論に改良をほどこした。これらの成果をプログラム化し、電子状態プログラムパッケージ GAMESS-UK に組み込んだ。
- c) 気液界面の物質移動は大気環境化学などで基礎に重要な問題であるのみならず、界面自体の性質やミクロなダイナミックスとバルク相中のマクロな拡散や溶解度などの熱力学とが絡み合った典型的なマルチスケールの問題である。現象論的な速度論を理解するには、界面とバルク相の両方の効果を正しく接続する必要があり、そこで分子シミュレーションと流体拡散方程式の数値計算を併用して、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。とくに従来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、全系の定量的な解析を行うことによって微視的には~1であることを見出した。これは界面物質移動の実験と分子動力学計算によるミクロな界面ダイナミックスとの不一致を解決することができた例である。

B-1) 学術論文

S. IUCHI, A. MORITA and S. KATO, "Electronic Relaxation Dynamics of Ni²⁺ Ion Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulation," *J. Chem. Phys.* **123**, 024505 (2005).

A. MORITA, M. SUGIYAMA, S. KODA and D. R. HANSON, “Reply to “Comment on ‘Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment,’”” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14747–14749 (2005).

T. ISHIDA, “Polarizable Solute in Polarizable and Flexible Solvents: Simulation Study of Electron Transfer Reaction Systems,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 18558–18564 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. MORITA and T. ISHIDA, “Charge Response Kernel Theory based on Ab Initio and Density Functional Calculations,” *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* Brill Academic Publishers; Leiden, **4**, 663–666 (2005).

B-3) 総説、著書

岡崎 進、森田明弘, 「分子科学者が挑む12の謎」第10章, 分子科学研究所編, 化学同人, 151–167 (2005).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「気液界面における物質移動の理論」, 分子研究会「大気科学における不均質系の分子科学」, 岡崎, 2005年1月.

森田明弘, 「可視 - 赤外SFG表面分光の理論計算の開発」, NAREGIナノサイエンス実証研究第3回公開シンポジウム, 岡崎, 2005年2月.

A. MORITA, “Theory and Simulation of Interfacial Sum Frequency Generation Spectroscopy,” 11th Japan-Korea Joint Symposium—Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

森田明弘, 「界面和周波分光の理論計算法の発展」, 名大物質国際研第2回SFG研究会, 名古屋, 2005年3月.

A. MORITA, “Theoretical Calculation of Sum Frequency Generation Spectroscopy,” University of California, Berkeley (U.S.A.), November 2005.

森田明弘, 「NAREGI分子研拠点における産学連携の取り組み」, 第19回分子シミュレーション討論会, 岡崎, 2005年11月.

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).

第19回分子シミュレーション討論会実行委員 (2005).

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

分子研に赴任後2年目となって研究グループが整備できてきた。界面和周波分光の理論計算は世界的にも新しい試みであり、フロンティアを広げることに貢献したい。単に理論の方法論を提案するだけでなく実用的な解析手法に育てるには、解決すべき点も多く、確かにchallengingな問題である。まず既存の分子力場だけでは和周波分光の計算に対応できないため、新たな分子モデリング手法の開発から取り組む必要がある。また系が大きくなるにつれて大規模計算も実際上不可欠であり、巨大な計算資源を効率良く使うノウハウも大いに求められる。幸いスーパーコンピュータが身近にある環境にあり、分子科学者の立場で計算機を先端的に使いこなすことも研究活動の課題である。その一方、従来の理論の枠内でパラメータとしてempiricalに扱われていた部分を分子レベルで理解していくことで、理論そのものを深めていく方向性も重要である。今後は水溶性の界面のみならず、炭化水素鎖のC-H領域や過渡的な界面構造など、計算で取り扱うことのできる系を広げていく予定である。

南部伸孝(助手)(1992年7月1日～2005年3月31日)^{*}

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学、分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 機能分子の理論探索——非断熱遷移を利用した分子設計
- c) 連成シミュレーションの構築と応用——ナノスケール分子の構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子励起状態が関与する化学反応を主な研究対象に理論研究を行ってきた。特に、このような系においては、非断熱遷移が重要であり、量子論に基づく核の運動の取り扱いが重要となる。そこで、比較的計算資源を必要としない、時間依存シュレディンガー方程式を解く方法を用い、反応微分断面積の決定が可能となるコードの開発を行っている。一方、三原子分子の光解離過程の研究で特によく現れる非断熱遷移の現象の一つである Renner-Teller効果があるが、その効果を取り入れることが可能なコードの開発を行った。具体的には、 H_2O^+ および SiH_2 分子の振動回転準位を求め、実験的にも未知である電子励起状態に関する分光定数の決定を行い、未帰属な吸収スペクトルの帰属に成功した。
- b) フォトクロミズムや視覚の初期過程におけるレチナ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目的に、シクロペンタジエン及びホウ素置換したコランニユレニルラジカルと水素原子の系を用いたモデルを基に、可能性を探った。その結果は、約25%程度の透過確率を得ることを見出した。
- c) 現在の理学、工学、社会学の現象は一つのモデルで表すことができるほど単純明快なものではなく、これまでのように単一の手法でシミュレーションを行うには、限界がある。より現実に近い時間経過を追う実験や、複合した現象の解析をシミュレーションしたいという要望に応えるのが、連成シミュレーションである。連成シミュレーションは、シミュレーション対象の全体を複数の部分系に分割し、部分系の計算途中でお互いのデータを変換しながら全体を説く手法である。それは、現象を理解するために全体のシステムを部分に分割して考えてみる手法があり、また全体が複雑に絡み合っているように見える現象の中にも、部分要素間の相互作用が本質的であるとみなせる場合があるためである。現在、連成シミュレーションを分子から構成されるナノスケール構造物に対して行うため、分子軌道法と分子動力学法および構造力学計算と分子動力学計算に関するプログラムの開発を行っている。

B-1) 学術論文

Z. -H. WANG, T. URISU, H. WATANABE, K. OOI, G. R. RAO, S. NANBU, J. MAKI and M. AOYAGI, “Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions : $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$,” *Surf. Sci.* **575**, 330–342 (2005).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, “Ab Initio Potential Energy Surfaces for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion,” *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487–491 (2005).

I. TOKUE, K. YAMASAKI, S. MINAMINO and S. NANBU, “Theoretical Transition Probabilities for the $\text{A}^2\text{A}_1\text{-X}^2\text{B}_1$ System of H_2O^+ and D_2O^+ and Related Franck-Condon Factors Based on Global Potential Energy Surfaces,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 225–245 (2005).

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “Vibrational Energies for the X^1A_1 , A^1B_1 , and B^1A_1 States of $\text{SiH}_2/\text{SiD}_2$ and Related Transition Probabilities Based on Global Potential Energy Surfaces,” *J. Chem. Phys.* **122**, 144307–144316 (2005).

J. -I. CHOE, S. -K. CHANG, S. LEE and S. NANBU, “Ab Initio Calculated Structures of Conformers for 1,3-Dimethoxy-*p*-tert-Butylcalix [4] crown-5-Ether Complexed with Potassium Cation,” *THEOCHEM* **722**, 117–123 (2005).

R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NAMBU, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid Bilayer Membranes,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 237–243 (2005).

H. WATANABE, S. NANBU, Z. -H. WANG, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “Theoretical Study of the Oxidation Reaction for the H Atom-Induced Water-Terminated Si Surface $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$,” *Chem. Phys. Lett.* **412**, 347–352 (2005).

B-3) 総説、著書

南部伸孝, 「 N_2O の光分解と同位体効果」, 「大気化学——分子科学によるアプローチ——」, 第一章 (2005) (特定領域研究「大気化学・燃焼における新規ラジカル連鎖反応」平成13年度～15年度, 代表 豊橋技術科学大学(元京大理学部) 驚田伸明 (2005年) における研究成果の一つとして総説を執筆した)

B-4) 招待講演

S. NANBU, “A new proposal of the molecular design with the aggressive use of the non-adiabatic phenomena,” The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Seoul (Korea), March 2005.

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(a)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、数値計算における丸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(b)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(b)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。

研究課題(c)については、開発を始めたばかりであり、未知数である。

* 2005年4月1日九州大学情報基盤センター助教授

計算分子科学第二研究部門

斉 藤 真 司 (教授) (2005 年 10 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 凝縮系の多次元分光法の理論研究
- b) 溶液、生体高分子の構造変化ダイナミクスの理論研究
- c) 過冷却状態、相転移ダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水の複雑なダイナミクス・運動の様相を解析するために、多次元分光法、とくに 2 次元ラマン分光法の理論・数値解析を進めてきた。平衡分子動力学法および非平衡分子動力学法を用いて 2 次元ラマン分光法の解析を行った結果、おもに並進運動に由来する非調和ダイナミクスにより、負の応答を示すシグナルが t_2 軸近傍に現れることが明らかにした。また、分極率を通して平衡振動と並進運動が結合していることも明らかとし、これら並進運動間、並進 - 平衡振動間の結合は 2 次元スペクトルにおいては、和周波・差周波ピークとして観測・解析できることも示した。氷やアモルファス氷の 2 次元ラマン分光法についても解析を行った結果、2 次元ラマン分光法は光カー効果などの 1 次元ラマン分光法に比べ、氷 Ih 構造の非等方性、氷とアモルファス氷の構造の違い、アモルファス氷 (LDA、HDA、VHDA) 間の構造の違いにも敏感であることを明らかにした。
- b) イオンチャネルのイオンの透過機構の解析を行った。とくに、 K^+ チャネルをモデル化し、チャネル部分を同程度の径と長さを持つカーボンナノチューブで置き換え、イオン透過のダイナミクスについて解析をおこなった。その結果、ナノチューブへの進入、内部での移動、ナノチューブからの通過にともない、ナノチューブ内部の水の平衡運動の明確なスペクトル拡散が明らかになった。実際の系では、アミノ酸残基のスペクトルの変化を観測することで、チャネル部分のイオンの移動のダイナミクスを観測できると予想される。また、チャネル部分とイオンの相互作用によりバルク部分のイオンの移動は単純な拡散よりも速く、この結果を反映し、チャネル内の安定サイト間のイオンの移動のダイナミクスは指数関数よりも速くなっていることを明らかにした。
- c) 液体を急冷すると、融点で結晶化せずに過冷却液体、さらにはガラスとなる。とくに、過冷却液体では、温度低下により相対的に相互作用が増すために、通常の液体状態に比べ揺らぎの影響が顕著となる。過冷却水の分子動力学計算を行い、分子の運動を調べた。また、ラマン分光や周波数依存熱容量を解析した結果、約 60、200、500 cm^{-1} に見られる分子振動のピーク位置の温度依存性はほとんど見られないが、過冷却水における著しい運動の遅延は水素結合ネットワークの組み替え運動によることを明らかにした。さらに、等積・等圧熱容量の温度依存性の解析から、過冷却水においては密度揺らぎが非常に大きく、低密度液体と高密度液体の間での揺らぎの大きさを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. YAGASAKI, K. IWAHASHI, S. SAITO and I. OHMINE, "A Theoretical Study on Anomalous Temperature Dependence of pK_w of Water," *J. Chem. Phys.* **122**, 144504 (9 pages) (2005).

T. UEMURA, S. SAITO, Y. MIZUTANI and K. TOMINAGA, “Isotope Dilution Effects on the Hydroxyl Stretch Bands of Alcohols,” *Mol. Phys.* **103**, 37–44 (2005).

A. SHUDO and S. SAITO, “Slow Relaxation in Hamiltonian Systems with Internal Degrees of Freedom,” *Adv. Chem. Phys.* **130**, 375–421 (2005).

B-3) 総説、著書

斉藤真司, 「吸収・反射分光 5.1 概要」, 第5版実験化学講座9「物質の構造I 分光 上」, 日本化学会編, 丸善 (2005).

B-4) 招待講演

S. SAITO and I. OHMINE, “Theoretical study of two-dimensional Raman spectroscopy of liquids,” Pacifichem2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. SAITO, “Two-dimensional Raman spectroscopy of liquid and solid water,” Czech-Japan Theoretical Chemistry Symposium, Prague (Czech), September 2005.

S. SAITO, “Two-dimensional Raman spectroscopy of liquids,” Telluride Scientific Research Conference on “Nonlinear ultrafast spectroscopy in fluids,” Telluride (U.S.A.), June 2005.

S. SAITO, “Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Molecular Dynamics of Liquids,” Japan-Korea Symposium, Okazaki (Japan), March 2005.

斉藤真司, 「液体の運動と多次元振動分光法」, スーパーコンピュータワークショップ2005, 岡崎, 2005年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

理論化学討論会世話人会委員 (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院総合文化研究科, 「関連基礎科学特別講義Ⅰ(溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析)」, 2005年11月30日-12月2日.

東京大学大学院総合文化研究科, 客員助教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(2), 「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」, 斉藤真司 (2004年度-2006年度).

基盤研究(C)(2), 「凝縮系の揺らぎおよび非線形分光に関する理論研究」, 斉藤真司 (2001年度-2002年度).

基盤研究(C)(2), 「溶液内化学反応と高次非線形分光の理論研究」, 斉藤真司 (1999年度-2000年度).

奨励研究(A), 「溶液の高次非線形分光と化学反応ダイナミクスの理論研究」, 斉藤真司 (1997年度-1998年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、凝縮系の2次元ラマン分光法の解析を進めてきた。これまでに、液体二硫化炭素や水、氷、アモルファス氷の解析を行い、2次元ラマン分光法が非調和ダイナミクスや構造の違いに敏感であることを明らかにした。実験研究は行われていないが、現在、水の2次元遠赤外分光法についても解析を進めている。また、多次元中性子散乱への理論展開を進めている。また、生体系ダイナミクスの解析としてイオンチャネルの解析を行い、チャネル部分へのイオン拡散のダイナミクスが単純な拡散過程より速いことを明らかにした。今後、生体系における構造変化ダイナミクス、機能性への関連についても解析を進めていきたい。さらに、過冷却水のダイナミクスについて解析を行っている。この解析を進め、液体の性質(strong ,fragile)がどのように変わりうるのか、Kauzmannパラドックス回避の分子論的機構などについて明らかにしていきたい。