

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。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い、数値計算を実施した。
- 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。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シミュレーションに用いられる運動方程式に関して、前年の透熱表示に引き続き、今年度は断熱表示による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、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、両親媒性分子が水溶液中に生成す

る球状ミセル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構造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実行も開始した。

B-1) 学術論文

T. NAKASHIMA, K. IWAHASHI and S. OKAZAKI, “A Molecular Dynamics Study of Sodium Chenodeoxycholate in an Aqueous Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **420**, 489–492 (2006).

A. YAMADA and S. OKAZAKI, “A Surface Hopping Method for Chemical Reaction Dynamics in Solution Described by Diabatic Representation: An Analysis of Tunneling and Thermal Activation,” *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (11 pages) (2006).

N. YOSHII, K. IWAHASHI and S. OKAZAKI, “A Molecular Dynamics Study of Free Energy of Micelle Formation for SDS in Water and Its Size Distribution,” *J. Chem. Phys.* **124**, 184901 (6 pages) (2006).

N. YOSHII and S. OKAZAKI, “A Molecular Dynamics Study of Structural Stability of Spherical SDS Micelle as a Function of Its Size,” *Chem. Phys. Lett.* **425**, 58–61 (2006).

N. YOSHII and S. OKAZAKI, “A Molecular Dynamics Study of Surface Structure of Spherical SDS Micelles,” *Chem. Phys. Lett.* **426**, 66–70 (2006).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「熱力学的積分法によるミセル生成の自由エネルギー計算とサイズ分布」日本物理学会61回年次大会, シンポジウム「分子シミュレーションと熱力学量」松山, 2006年3月.

岡崎 進, 「溶液中の分子振動量子力学の計算機シミュレーション」分子構造総合討論会, 静岡, 2006年9月.

N. YOSHII and S. OKAZAKI, “Molecular dynamics study of free energy of micelle formation in water,” 4th International Symposium of Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, Chiba, May 2006.

S. OKAZAKI, “A quantum molecular dynamics study of energy relaxation and decoherence of solute vibration in solution,” 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama, August 2006.

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

FOMMS2006, organizing committee, Blaine (2006).

THERMO INTERNATIONAL 2006, organizing committee, Boulder (2006).

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-).

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

国立情報学研究所, 客員教授.

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、界面構造を分子レベルでプローブする実験手法として、固体表面科学はもとより、触媒化学、高分子化学、電気化学、大気化学など多くの関連分野への展開が図られている。実験データから分子レベルの界面構造を同定するためには、スペクトルの解釈が必要であるが、定性的・経験的な解釈にはしばしば限界が明らかで、信頼できる理論計算によるサポートが求められている。そこで本グループでは分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し、理論的に解析する手法を開発してきた。本年の成果として、近年注目されている電解質水溶液界面の構造解析を行った。電解質水溶液界面において、表面張力の濃度依存性の実験事実や誘電体モデルによる鏡像電荷の理論によって、イオンは水溶液界面から遠ざかる傾向があると長年信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションでは、Br⁻ や I⁻ などのように大きくて分極率の大きいアニオンは界面から露出する状態が安定であると予想されており、大きな議論を呼んでいる。実験的に液体表面を観測する手段が乏しいことが検証を困難にしているが、その問題を解決する上で界面和周波発生分光は非常に有力な手段である。近年その実験結果が報告されたが、同様の実験結果に対して相異なる解釈と結論が両立しており、十分な解決に至っていない。そこで理論計算との比較に基づいて曖昧さのない解釈を与えることを試みた。その結果、分子シミュレーションと界面和周波分光実験との間に矛盾のない解決を得ることができた。
- 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。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。本年はそのモデルを上記 (a) の課題に応用し、任意の分子系の分極および分極率を時々刻々に計算するための分子モデルを開発した。これは、上の和周波分光の理論を一般的な界面系に拡張するために必要とされる成果である。
- 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、界面自体の性質やマイクロなダイナミックスとバルク相中で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。そのため不均質取り込みの実験から分子レベルの速度論を導出する際に非常に大きな曖昧さが残されていた。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。

B-1) 学術論文

A. MORITA, "Improved Computation of Sum Frequency Generation Spectrum of Water Surface," *J. Phys. Chem. B* **110**, 3158–3163 (2006).

B. C. GARRETT, G. K. SCHENTER and A. MORITA, “Molecular Simulation of the Transport of Molecules across the Liquid/Vapor Interface of Water,” *Chem. Rev.* **106**, 1355–1374 (2006).

T. ISHIDA and A. MORITA, “Extended Treatment of Charge Response Kernel Comprising the Density Functional Theory and Charge Regulation Procedures,” *J. Chem. Phys.* **125**, 074112 (2006).

T. ISHIYAMA and A. MORITA, “Intermolecular Correlation Effect in Sum Frequency Generation Spectroscopy of Electrolyte Aqueous Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **431**, 78–82 (2006).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「和周波発生分光の理論計算による水溶液界面の解析」平成17年度新プログラム全体会議, 犬山, 2006年1月.

森田明弘, 「界面の構造解析手法としての可視赤外和周波分光法」第2回分子・物質シミュレーション中核拠点連携研究会, 岡崎, 2006年3月.

A. MORITA, “Recent Progress in Molecular Dynamics Simulation of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” APS March Meeting, Symposium “Chemical and Spectroscopic Applications of Nonlinear Optics,” Baltimore (U.S.A.), March 2006.

A. MORITA, “Molecular Dynamics Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), September 2006.

森田明弘, 「Charge Response Kernel モデルの密度汎関数への展開と和周波分光計算への応用」学術創成研究「量子的化学原理」総括シンポジウム, 京都, 2006年11月.

A. MORITA, “Computational SFG analysis of aqueous interfaces,” 分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」岡崎, 2006年12月.

森田明弘, 「溶液界面解析のための和周波分光の理論」分子研研究会「生体機能理解の基礎としての複雑分子系の階層構造的分子間相互作用」岡崎, 2006年12月.

B-6) 受賞、表彰

森田明弘, 平成18年度分子科学奨励森野基金 (2006).

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).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第13回理論化学シンポジウム代表世話人 (2006).

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-8) 他大学での講義、客員

京都大学化学研究所,「界面和周波発生分光の理論」,2006年1月26日-27日.

京都大学化学研究所,客員助教授,2005年4月-2006年3月.

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3年目となり,分子研での研究の進展を成果として発表できるようになってきた。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関心したい。計算で予想した非線形感受率が実験で確認された事例や,従来の実験の解釈を理論計算で精密化して塗り替える成果も得られるようになって,実験との連携もこれまで以上に密になってきたことは,理論化学者としても喜ばしいことと思っている。これからも,理論自体の深化および大規模計算を活用した幅広い応用の両面において,研究を進展させていきたい。

計算分子科学第二研究部門

齊藤真司(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) 過冷却液体のダイナミクス、相転移ダイナミクスの理論研究
- b) 生体高分子の構造変化ダイナミクスの理論研究
- c) 多次元分光法による凝縮系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) 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、通常の液体状態に比べ揺らぎの影響が顕著となる。また、水においては、一般的な液体とは異なり、2種類以上のアモルファス状態が存在し、その密度揺らぎは非常に興味深く、過冷却水の運動、揺らぎの分子動力学計算による解析を行った。ラマン分光や周波数依存熱容量を解析し、過冷却水における運動のスローイングダウンと水素結合ネットワークの組み替え運動との関連を明らかにした。また、等積・等圧熱容量の温度依存性および複素熱容量の解析から、過冷却水における密度揺らぎが非常に大きく、局所的密度揺らぎのダイナミクスへの影響を明らかにした。
- b) GTP 結合タンパク質 Ras は癌原遺伝子産物として知られたシグナル伝達タンパク質である。GTP と結合した活性型の Ras は Raf などの標的タンパク質に結合し、シグナルを下流に送ることにより細胞増殖が進み、GTP が加水分解され GDP となると Ras は不活性型となる。GTP の加水分解が抑制されると、Ras が活性型に固定され細胞増殖が続き、癌の原因の一つとなる。これまでの実験研究から加水分解の前後で、Ras が構造変化することが知られている。我々は、分子動力学計算を用いて、Ras の各状態における Mg イオン近傍の水素結合ネットワーク構造と揺らぎ、周囲のアミノ酸との相互作用を明らかにした。
- c) 液体や生体系の複雑な凝縮系のダイナミクスを解析する1つの方法として、多次元計測の理論解析を進めている。多次元計測とは、2つ以上の異なる時刻で系に摂動を与え、その後の系の応答の測定であり、多時間相関関数で表され系の詳細なダイナミクスを得ることが可能となる。我々は、2次元ラマン分光法が、系の局所構造やダイナミクスに非常に敏感で、和周波、差周波スペクトルから運動のカップリングの様相を解析できることを示した。現在、2次元ラマン分光法、3次元赤外分光法、多次元散乱を液体や過冷却液体などに適用し、遅い揺らぎの起源、分子間運動カップリングの時間変化、詳細な構造変化ダイナミクスの解析を進めている。

B-1) 学術論文

S. SAITO and I. OHMINE, "Fifth-Order Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid Water, Crystalline Ice Ih and Amorphous Ices: Sensitivity to Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure," *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (12pages) (2006).

T. SUMIKAMA, S. SAITO and I. OHMINE, "Mechanism of Ion Permeation in Model Channel; Free Energy Surface and Dynamics of K⁺ Ion Transport in Anion-Doped Carbon Nanotube," *J. Phys. Chem. B* **110**, 20671–20677 (2006).

A. SHUDO, K. ICHIKI and S. SAITO, "Origin of Slow Relaxation in Liquid Water Dynamics: A Possible Scenario for the Presence of Bottleneck in Phase Space," *Europhys. Lett.* **73**, 826–832 (2006).

B-4) 招待講演

S. SAITO, "Dynamics and Hydrogen Bond Structure in Water Analyzed by Using Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Ion Permeation Dynamics in Model Channel," Indo-Japan Joint Workshop on "New Frontiers of Molecular Spectroscopy," Kobe (Japan), September 2006.

S. SAITO, "Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid and Solid water," 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

S. SAITO, "Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy: Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure in Liquid and Solid Water," 66th Okazaki Conference "Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena," Okazaki (Japan), August 2006.

S. SAITO, "Theoretical Studies of Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Ion Permeation Dynamics," Mini Workshop on Computational Aspects of Material Science, Ishikawa (Japan), June 2006.

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

名古屋大学理学部, 「物理化学基礎」2006年4月-9月.

神戸大学大学院自然科学研究科, 特別講義「液体動力学」2006年11月15日-11月17日.

東京大学大学院総合文化研究科, 相関基礎科学特別講義I「溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析」2006年11月27日-11月29日.

東京大学大学院総合文化研究科, 客員教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(計画研究)「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」斉藤真司(2006年度-2009年度).

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、液体や過冷却液体、相転移過程のダイナミクス、生体高分子系の構造変化、多次元計測に基づく揺らぎの理論解析を進めている。

液体や過冷却液体のダイナミクスの解析として、過冷却水の解析を行っている。低密度、高密度領域の揺らぎ、ポテンシャルエネルギーの変化、密度揺らぎによるエネルギー地形の変化を明らかにし、この結果をもとに、室温状態の水において $1/f$ スペクトルとして見られる遅い揺らぎの解析へと展開させていきたい。

生体高分子の解析として、細胞増殖に関わるRasの加水分解反応の解析を行っている。GTPの加水分解におけるMgイオンやGTP、GDP近傍の水素結合ネットワーク構造の揺らぎや変化、反応中間状態、GAPの影響の解析、リン酸がどのように抜けていくのかなど分子動力学計算と電子状態計算を併用し反応機構の解明を進める。

以上の凝縮系ダイナミクスの詳細を解析する一つの方法として、多次元分光などの解析を行っている。多次元分光法の展開として、運動間のカップリングの時間変化の解析、振動分光法以外への展開、遅いダイナミクスに対する解析手法の確立を目指す。