



中山 哲

(北海道大学 触媒化学研究センター 触媒理論化学研究部門)

<研究タイトル>

「量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス」

量子シミュレーションとは、電子または原子核（あるいは両方）の運動を量子力学の基礎方程式を基に解く数値シミュレーションのことを広く指す。我々はこれまでに「原子核の量子多体系ダイナミクス」と「電子状態計算に基づく第一原理シミュレーション」に関しての方法論の開発ならびにその応用研究を行ってきた。以下に代表的な研究の概要を示す。

「量子多体系ダイナミクスの方法論開発」

半古典力学法とクラスター展開法を基にして、量子力学的な時間相関関数を数値的に安定に求めることで、多自由度系への適用を目指した新しい計算手法の開発を行った。

半古典力学法では、位相空間密度に対しての近似手法を開発し、同手法の適用範囲を大幅に広げ、量子液体等の大自由度系の時間相関関数の計算を可能とした。また、同一粒子（ボーズ、フェルミ粒子）系への拡張も行い、量子統計が時間相関関数に及ぼす影響の定量的理解を深めた。具体的応用として、超流動ヘリウムの計算を行い、超流動状態における時間相関関数の特徴をとらえることに成功した。

クラスター展開法を基にした手法では、定式化を行い、単純量子流体の時間相関関数の数値的厳密解を系統的に得る手法を提案した。第一近似となる二体までの相関を取り入れた計算を行い、精度を検証し、密度による展開が非常に有効であることを示した。さらに、三体の効果を取り入れることにより精度が著しく向上し、短時間領域では数値的厳密解に非常に近い値が得られることを示した。

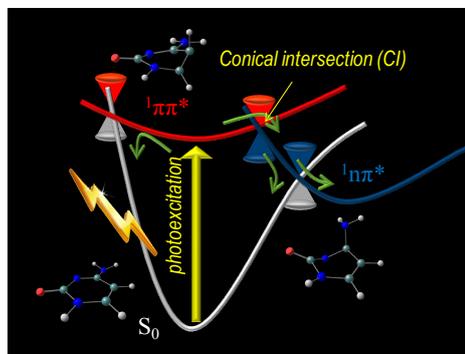
「第一原理シミュレーションによる励起状態ダイナミクス」

高精度電子状態計算を基にした励起状態分子動力学（MD）法の手法開発と様々な分子系への応用計算を行った。QM/MM法によるプログラム開発も行い、溶液内光化学反応へと展開した。

具体的には、トリフェニルメタン色素の無輻射失活過程、スクアリリウム色素の光分

解過程などの計算を行い、実験結果に理論的解釈を与えた。また、溶液内反応として7-アミノクマリンの光励起緩和過程の研究を行い、光化学反応における溶媒分子の影響を詳細に議論した。

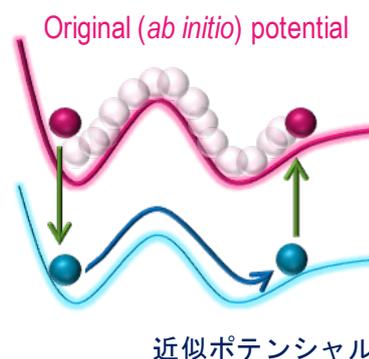
また、DNA/RNA 塩基の超高速無輻射失活過程に関する研究も行い、紫外線に対する光安定性について理論的根拠を与えた。励起状態のポテンシャル計算ではMS-CASPT2等の高精度計算が失活過程の記述に定性的にも必須であることを示し、動力学計算を併用することで失活の時定数を算出し、時間分解スペクトルの緩和成分の帰属を行った。また、ウラシル置換体のQM/MM-MD計算により、溶液中でのみ起こる失活経路の存在を初めて示した。



DNA塩基の超高速無輻射失活過程

「第一原理シミュレーションの効率的なサンプリング手法の開発」

近似ポテンシャルを用いた第一原理シミュレーションの効率的なサンプリング手法を開発した。具体的には、最小二乗法による補間ポテンシャルを利用する手法と、計算コストの低い電子状態計算を利用する Hybrid Monte Carlo 法を開発し、精度を落とすことなく、格段に計算コストを下げることに成功した。原子核の量子効果を考慮する経路積分計算にも上記の手法を拡張し、原子核と電子、ともに量子力学的に第一原理から求める計算手法の汎用性を著しく高めた。さらに、同様のアイデアを溶液内において溶質の振動シュレディンガー方程式を解く手法に拡張し、希ガスマトリックス中での振動スペクトルシミュレーションに適用した。



この度は日本化学会北海道支部奨励賞を頂くことができ、大変光栄に存じます。本研究は主に北海道大学大学院理学研究院化学部門量子化学研究室で得られた成果です。量子化学研究室の武次徹也教授をはじめとするスタッフの方々や一緒に研究を頑張ってくれた学生の皆さんに深く感謝いたします。また、現所属の北海道大学触媒化学研究センターの長谷川淳也教授には有益な議論をさせていただきました。昨年に触媒化学研究センターに異動したところであり、この受賞を励みに、今後は触媒の原理解明に向けて一層の努力をしていく所存です。