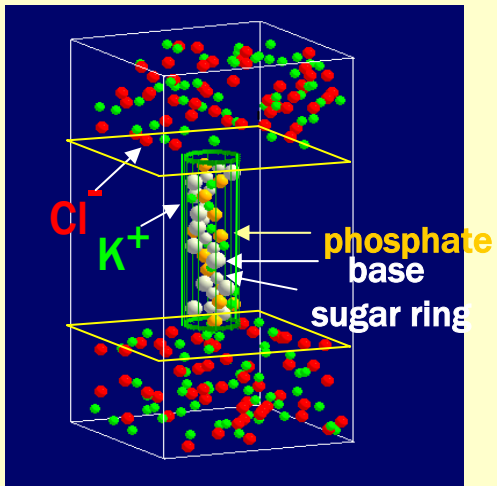


# 「強レーザー場による溶液中での分子構造形成の分子動力学研究」

田中基彦（核融合科学研究所）

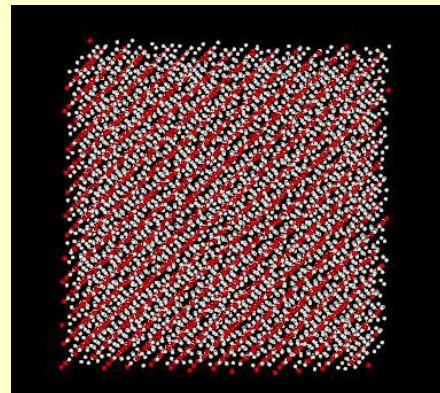
- 強い電場が、溶液中での分子構造の形成にどのように関係するか
- 古典的、Ab initio 分子動力学法による研究

(1) 膜孔を通過するDNA: 生体系における静電力の重要性



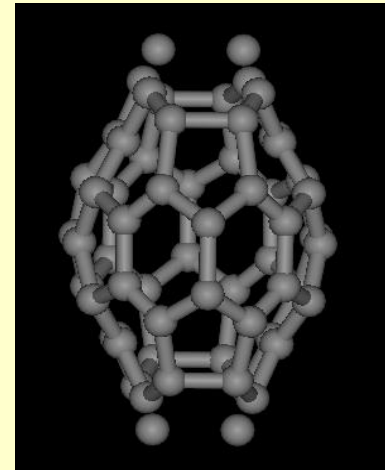
Phys.Rev.Lett. (2005)

(2) マイクロ波による水溶液の加熱



Soft Matter 2005

(3) 強レーザー光で励起するフラレンの振動と崩壊



Ab initio  
MD

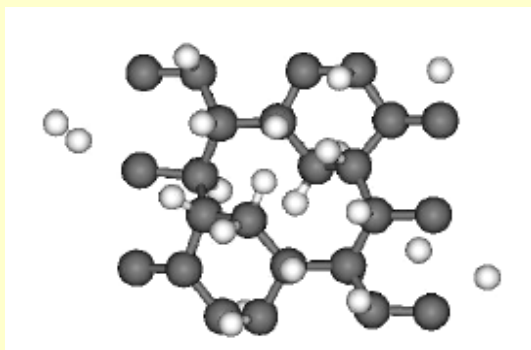
河野先生(東北大化学)  
との共同研究

# 「強レーザー場による溶液中での分子構造形成の分子動力学研究」

田中基彦（核融合科学研究所）

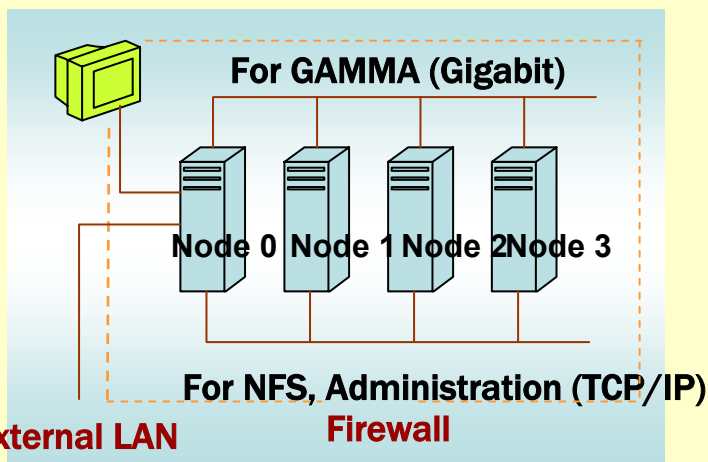
## (4) 水素吸着とグラファイト破壊

Ab initio MD



Korean J. Phys (2006)

## (5) Linux PCと高速通信ソフトウェアによる 高速並列計算機の構築



日本物理学会誌 (Dec. 2004)

特定領域「強光子場による分子制御」 A02班公募研究 成果報告書  
 「強レーザー場による溶液中での分子構造形成の分子動力学研究」

研究代表者： 田中基彦（核融合科学研究所）  
<http://dphysique.nifs.ac.jp/> 3/01/2006

この研究課題では、強い静電相互作用と分子間力による分子構造形成をテーマに、分子動力学法により以下に記す3つの研究を行なった。また研究手段として、研究室単位で手軽かつ安価に設置できる高速PCクラスター計算機を構築し研究に利用した。フラーレン破壊に関する理論共同研究は河野裕彦先生（東北大学）の報告書を参照のこと。

[1] 膜孔を通過するDNA：生体系における強い静電力の効果

生体の遺伝情報を運ぶDNAは螺旋に沿って約3オングストロームごとに素電荷をもつ荷電高分子である。このDNAが高誘電率 $\epsilon_w = 80$ の細胞液のあいだを膜孔を抜けて移動するとき、低誘電率膜の孔は幾何学的、静電的にDNAの運動を制御する。これは生体膜が油性で低誘電率 $\epsilon_m = 2-3$ をもち、その付近で静電場が約 $\epsilon_w / \epsilon_m (>> 1)$ 倍に強められるためである [1]。

ナノメートル径の膜孔のイオン分布とDNAの通過を理論的に研究するため、我々は分子動力学を用いた。細胞を直方体であらわし、中間に膜をおいて室を2つに分離する。膜は低い誘電率2をもち、垂直方向に円筒状の孔をあける。膜孔と細胞室は水と同じ大きな誘電率 $\epsilon_w = 80$ の液体および塩イオンで満たす。

すでに述べたように、静電相互作用は重要である。このため誘電率 $\epsilon(r)$ が空間的に大きく変化する系について、分子動力学から求まるイオンの電荷 $\rho(r)$ に対してポアソン方程式

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) = -4\pi\rho$$

を実空間で共役剰余法により解く（全計算時間の約90%がここで使われる）。DNAは3種類の荷電ビーズ（燐酸基）および中性ビーズ（糖リングと側鎖基）を1単位とするユニットをつなげてモデル化する。すべてのビーズ、イオン、溶媒粒子は分子動力学により運動させる [1]。

図1は対イオン、共イオン、膜孔の荷電状態の時間変化を、(a) 空の膜孔、(b) DNAが存在する膜孔について示したものである。(a)の場合、膜孔には単体のイオンは存在せず

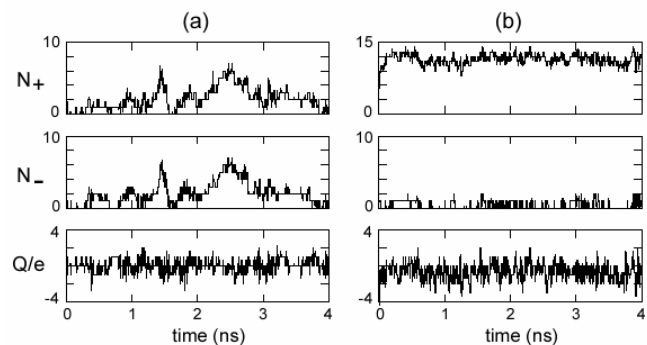


Fig.1 Time histories of the number of counterions and coions and net charge in the pore for (a) the empty pore and (b) DNA-stuffed pore.

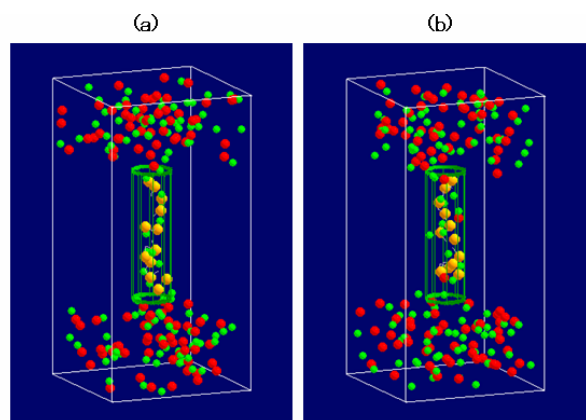


Fig.2 Snapshots of DNA (only charged phosphate groups are plotted), counterions [green spheres] and coions [red spheres] for (a)  $\epsilon_m=2$  and (b)  $\epsilon_m=80$  cases.

必ず対イオンと共イオンがペアを組んでいる。

DNA が膜孔中に存在する場合、図 1(b)に示すように対イオンは DNA に凝集して静電エネルギーを下げる。一方、共イオンは DNA からの斥力を受けて膜孔から完全に排除される。膜の存在により静電エネルギーが強められるため、DNA は長く伸びた状態を保つ。

静電相互作用の効果は図 2 の 2 つのパネルによく示されている、すなわち、通常どおり(a) 膜の誘電率 $\epsilon_m=2$ 、(b) 人為的に膜の誘電率  $\epsilon_m=80$  を比較すると、(a)では共イオン(赤球)は斥力のため完全に膜孔から追い出されているが、人為的な(b)の場合は共イオンも少数は存在する(図では見やすくするため DNA の中性ビーズは描いていない)。これは生体過程においても静電相互作用が大切であることをよく物語っている。

## 参考文献

[1] Y.Rabin and M.Tanaka, Phys.Rev.Lett., 94, 148103 (2005)

## [2] マイクロ波による水溶液の加熱

マイクロ波は食品の加熱、金属粉体の焼結、化学反応の促進など広く応用されている。また携帯電話の安全性を確認する見地からも生体への電磁波の影響は重要な研究課題である。この研究では、分子動力学シミュレーションを用いて、マイクロ波による水の加熱が水分子の回転励起と緩和により起きること、他方氷は硬い水素結合のため回転励起がおきず加熱されないことを示した。

水分子の回転緩和時間は8psで、共鳴周波数は100GHzあたりであるが、通常のマイクロ波応用では非共鳴の2.45GHz帯を利用している。そこで今回のシミュレーションでは10GHz(波長3cm)のマイクロ波を用いる。シミュレーション系は1辺が約40オングストロームの水分子の集合体で、かつ運動速度はゆっくり( $v/c \ll 1$ )なので、マイクロ波は時間変動する空間一様場 $E(t) = E_0 \cos(\cdot t)$ で近似できる。水分子は回転剛体SPCモデルで表す[1]。初期状態として、O-H 結合の方向を十分乱雑においた所定の密度の氷を用いる[2]。各分子はクーロン力と Lennard-Jones力を受けて運動し、シミュレーションはNV一定で行なう[3]。

印加するマイクロ波の振幅、系のエネルギーの時間変化から、(液体の)水の加熱は水分子の回転励起と衝突緩和による熱化により発生することがわかる。各時刻における水分子の電気双極子モーメントの方向の角度分布を図3に示す。マイクロ波がない場合(a)、室温で双極子モーメントdの方向はランダムである。マイクロ波を印加すると、双極子モーメント

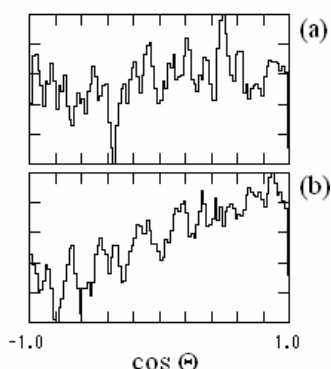


Fig.3. The distribution of water dipoles (logarithmic scale) in terms of the angles  $\Theta$  with the x-axis for water of 300K. The microwave electric field is null in (a) and points to the x direction in (b).

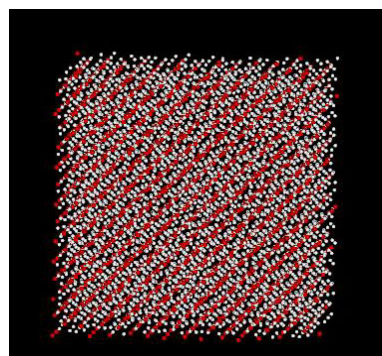


Fig.4 Bird's-eye view of 2700 H<sub>2</sub>O molecules in ice state.

の方向はほぼ各時刻の電場の向きにそろい、ボルツマン分布 $\exp(-E_{\text{dcos}\theta}/kT)$  に従う(図3(b))。しかし、固体の氷では、水素結合のため双極子モーメントは凍結したままで、マイクロ波のもとでも方向を変えない。この状況は図4の鳥瞰図ではっきりとみてとれる。

ここでは詳しく述べないが、食品加熱に相当する塩イオンを含む水の加熱は、水分子の回転励起よりも荷電イオンのジュール加熱が主であることが研究で明らかになった。

## References

- [1] H.Berendsen, J.Grignani, T.Straatsma, J.Phys. Chem. 91, 6269 (1987)
- [2] Courtesy of Dr. M.Matsumoto
- [3] M.Tanaka, Soft Matter 2005 (Yukawa Institute, Kyoto University, Aug.1-3, 2005)

### [3] Ab Initio 分子動力学法によるグラファイトの水素吸着による破壊と炭化水素分子生成

これまで核融合実験炉の壁材としては炭素をベースにする材料が主に使われてきた。従って、炭素素材と水素との物理・化学スパッタリングなどの相互作用の理解は重要である [1]。ここでは、グラファイトに低エネルギーで生じる水素吸着と表面破壊(化学スパッタリング過程)を、第一原理分子動力学法を用いて原子レベルで研究した[2]。我々が利用した方法は、原子基底の密度汎関数法、Troullier and Martins のノルム保存擬ポテンシャル[3]であり、基底状態の電子密度をKohn-Sham 方程式で求める。これから原子核に働く力を計算し分子動力学を行う。

水素吸着により、炭素の結合状態はグラファイト特有の平面的な  $sp^2$  から立体的な  $sp^3$  へと変化する[4]。こうしてC-C結合が切れると予想されるが、同じ炭素原子が複数の水素を吸着する場合、水素数が2個のときに系のエネルギーが高い障壁状態が現れ、実際に観測される  $CH_3$  や  $CH_4$  の生成はおきない。

この問題点を解決するため、我々は5層のグラファイトを用い、第2層と第3層のあいだに複数個の水素原子を次々におきグラファイトに吸着させるシミュレーションを行なった。グラファイトの各層は24個の炭素原子で構成され、系のサイズは  $7.41 \times 8.56 \times 31.19 \text{ \AA}^3$  で周期的である。ランは、配置(エネルギー)最適化とVerlet力学を行なった。

図5は、複数個の水素を異なる炭素原子が吸着しておきるグラファイトの破壊の様子を示している。水素の吸着は原子数比にして、 $[H]/[C] \sim 40\%$  あたりで飽和することが実験で知られているが[5]、我々の分子動力学シミュレーションでもこれに近い50%程度の水素吸着が生じている。吸着の結果、平面構造が上下に大きく変形し、C-C結合距離が切れて6員環が開き、そこに水素原子が1ないし2個結合している。すなわち、炭化水素分子がグラファイト表面で発生することが確認された[6]。

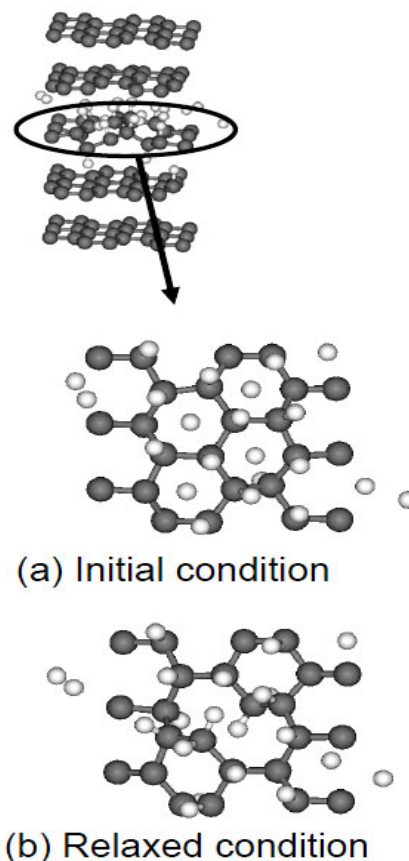


Fig.5 Collapse of graphite: (a) initial condition and (b) relaxed state (white and black balls denote hydrogen and carbon atoms, respectively).

## References

- [1] A.A.Haasz *et al.*, J.Appl.Phys. **77**, 66(1995)
- [2] J.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev.**B23**, 5048(1981)
- [3] L.Kleinman and D.M.Bylander, Phys.Rev.Lett. **48**, 1425(1982)
- [4] Y.Zempo and M.Tanaka, Newsletter of National Institute for Fusion Science (February, 2004).
- [5] J.Roth and J.Bohdansky, Appl.Phys.Lett. **51**, 964(1987)
- [6] T.Koga and M.Tanaka, Korean J.Phys., in press (2006).

## [4] Linux PC と高速通信ソフトウェアによる高速並列計算機の構築

Linux と MPI 通信 (Message Passing Interface) 、ギガビットイーサネットをベースとした、安価で高速な計算サーバである PC クラスタ計算機を構築した[1]。この計算機は分子動力学計算において Itanium 2 マシンと並び、ベクトル型スパコンとも比べられる演算性能を示したが、その鍵は低レイテンシ (通信待ち時間) を実現する通信ソフトウェア GAMMA (Genoa Active Message Machine [3]) を通常の TCP/IP 通信に置き換えたことにある。通常は高価なハードウェアを導入して実現するため[2]、今回の試みはコストパフォーマンスにおいて極めて優れている。高速性を実現するためには商用の高速 C/ Fortran コンパイラを GAMMA ライブラリと併用すると効果大きい。

図 6 は典型的な PC クラスタ計算機の構成を示す。計算データが GAMMA 経由で、通常の管理情報は TCP/IP でやり取りする Dual Network 構成をとっている。GAMMA 通信のデータ転送速度は最高で 1Gbps に達し、この非常に効率の高い通信はネットワーク層 (LAN カード) とアプリケーション層 (実行中ユーザプログラム) が直接データを交換する機構のためである。

表 1 は、GAMMA 通信を用いた PC クラスタ計算機が、RISC マシンとほぼ同じ性能を出すことを、広く物質科学の研究で利用されている第一原理分子動力学法 (原子基底密度汎関数法 Siesta) について実証したものである。

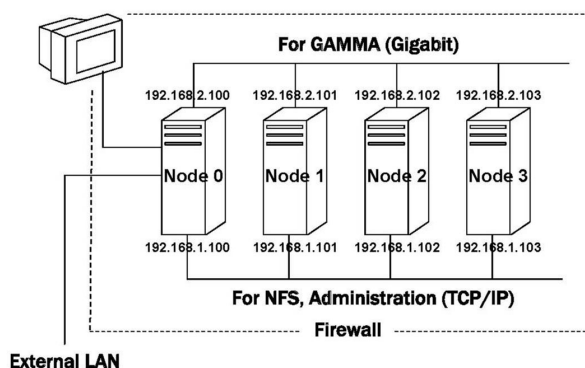


Fig.6 Typical network configuration of a PC cluster computer.

Table I. Comparison of TCP/IP and GAMMA communication methods for the PC cluster, and that for the same size RISC cluster [1].

	Wallclock	Overhead	Ratio
PC TCP/IP	93 sec	26sec	1.39
PC GAMMA	<u>66 sec</u>	<u>0.1sec</u>	1.00
RISC cluster	64 sec	0.1 sec	1.00

## References

- [1] M.Tanaka, 日本物理学会誌 **59**, 898-902 (2005); Los Alamos Archive (eprint), physics /0407152 (2004).
- [2] Myrinet as add-on network devices, and high-speed network for Itanium2 clusters.
- [3] G.Chiola and G.Ciaccio, <http://www.disi.unige.it/project/gamma/>

## 科研費業績リスト (2003-5)

田中基彦

### [1] 学術論文

1. M.Tanaka, The effects of asymmetric salt and a cylindrical macroion on charge inversion: Electrophoresis by molecular dynamics simulations, Phys.Review, E68, 061501, 8 pages (2003).
2. M.Tanaka, Electrophoresis of a rod macroion under polyelectrolyte salt: Is DNA charge inverted? J. Physics: Condensed Matter, 16, S2127-2134 (2004).
3. M.Tanaka, Charge inversion of a macroion in electrolyte solvent: A rotating rod with polyelectrolyte counterions, Slow Dynamics in Complex Systems, 285-290 (AIP Conference Series 708, American Institute of Physics, 2004).
4. Y.Rabin and M.Tanaka, DNA in nanopores – Counterion condensation and coion depletion, Physical Review Letters, vol.94, 148103 (2005).
5. T.Koga and M.Tanaka, First-principles molecular dynamics studies of plasma- surface interaction, Korean Journal of Physics, Suppl., in press (2006).
6. M.Tanaka and Y.Rabin, Nanopores in DNA: Strong electrostatic interactions in cellular dynamics processes, Slow Dynamics in Complex Systems, in press (AIP Conference Series, American Institute of Physics, 2006).

### [2] 和文

1. 田中基彦、手軽に作れる研究室専用スーパーコンピュータ：高速通信ソフトウェアを利用した PC クラスタ計算機、日本物理学会誌、「話題」, vol.59, No.12 898--902 (2004); Los Alamos Arxiv, Physics/0407152 (2004).

### [3] 国際会議、招待講演、集中講義

1. M.Tanaka, Electrophoresis study of charge inversion by molecular dynamics, Invited Talk, The 2nd International Conference of Applied Statistical Physics (Peurto Vallarta, Mexico, August 24-29, 2003)
2. M.Tanaka, Molecular dynamics of charge inversion in electrolyte solution, Invited Talk, MRS International Conference on Advanced Materials (Pacifco Yokohama, Yokohama, Japan, October 8-13, 2003)
3. M.Tanaka, Charge inversion of a rod macroion in electrolyte solvent with polyelectrolyte counterions, The 3rd International Symposium on Slow Dynamics in Complex Fluids (Sendai, Japan, November 3-8, 2003)
4. M.Tanaka, Ionic Soft Condensed Matters: From Polymers to DNA (in English), 学際的新領域プラズマの基礎と応用 (H15 年度東北大学学内共同プロジェクト、

Sendai, Japan, November 6, 2003 )

5. M.Tanaka, Molecular dynamics study of charge inversion of a rod-shaped macroion by polyelectrolyte counterions, 5th Gel Symposium (Kashiwa, Japan, November 18-21, 2003)

6. 田中基彦、電解質溶液中における電荷逆転現象、講師、ソフトマテリアル研究会 (豊田理化学研/名古屋大学土井研究室共催、Dec.15, 2004.)

7. 集中講義：「電磁多体系の物理：高温プラズマとイオン性ソフトマター」 (新潟大学大学院理学系研究科、Jan.20-22, 2004)

8. 田中基彦、第一原理分子動力学法による物質科学およびイオン性ソフトマター、講演、「プラズマ科学における萌芽的研究の発掘会」(プラズマ核融合学会、March 19, 2004)

9. 招待講演、田中基彦、電荷逆転現象と荷電高分子：溶液中クーロン強相関係としてのイオン性ソフトマター、物理学会領域 2,8,12 合同シンポジウム「クーロン系の構造形成：電子から高分子まで」(九州大学、March 28, 2004)

10. 特別(集中)講義：イオン性ソフトマターの物理化学と計算機シミュレーションの方法、九州大学大学院理学研究科物理 (Nov.24-26, 2004)

11. シンポジウム講演：生体高分子の強い静電気力による構造形成 (Structure Formation by Electrostatic Forces in Biological Systems)、Plasma Science Symposium 2005 (名古屋、Jan.26-28, 2005)

12. 特別講演：生体における強い静電相互作用、微粒子プラズマ研究会 (東北大学、March 4, 2005)

13. 依頼発表：イオン性ソフトマターにおける強いクーロン静電現象、日本物理学会第 60 回年次大会 (東京理科大学、March 25, 2005)

14. Molecular dynamics study of microwave heating of water and aqueous solutions, *Soft Matter 2005*, Yukawa Institute, Kyoto University (Aug.1-3, 2005)

15. **Oral Session:** First principles molecular dynamics study of plasma-wall interactions, T.Koga (Graduate University, D2) and M.Tanaka, 5<sup>th</sup> Assembly of Asia Plasma and Fusion Association, Jeju Island, Korea (Aug.29-31, 2005)

16. 講演会：グラフィット破壊および膜孔を通過する DNA の物質科学、日本原子力研究所 第 975 回金曜セミナー (高崎研究所、平成 17 年 9 月 16 日)

17. **Oral Session:** DNA in nanopores: Strong electrostatic interactions in cellular dynamics processes, 4<sup>th</sup> International Conference of Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai Kokusai Center (Nov.16-18, 2005)

18. Molecular dynamics simulations of microwave heating of ice and water, Seminar at Materials Research Institute, Penn State University (State College, USA, Nov.29, 2005).



19. **基調講演** : Materials Science of Molecular and Ionic Condensed Matters, 日本 MRS 学術講演会 ( 日本大学理工学部、Dec.11, 2005 )
20. **依頼講演** : 強結合系イオン性ソフトマター、地球電磁気・天文・物理 3 学会合同シンポジウム ( 幕張、May 14-17, 2006 )