

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子の設計と反応
- b) 分子の立体的な形と大きさを利用した分子設計と反応
- c) ナノスケールでの分子設計理論と計算システム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 周期表には利用できる元素は80種類以上もあり、これらの組み合わせから生まれる新しい結合と相互作用は機能発現に無限の可能性を秘めている。高周期元素を骨格にもつ新規な多重結合分子、芳香族分子、クラスター等の開拓と構築を行い、特異な構造と電子状態および機能を実験と密に連携して理論的に明らかにした。
- b) 分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形状とサイズおよび柔軟さにも大きく支配される。サイズの大きな分子が作る外部空間および内部空間は新しい機能発現のための相互作用場として利用できる。このために、フラレン、ナノチューブ、カーボンピーポッド、ホストゲスト超分子、酵素反応などの系統的な理論研究をおこなった。また分子デバイスへの応用のために、球状分子に内部にとりこめられた原子や分子の動的挙動の制御を化学修飾により行った。
- c) 実験で興味ある系を広く対象とするには、分子理論と計算の適用範囲を大きく拡張する必要がある。このとき一番の問題は、取り扱う系の大きさが大きくなると計算時間が急激に増加することである。この問題を解決するために有用な分子理論と計算法および高速並列システムの開発を行っている。

B-1) 学術論文

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Theoretical Calculations of Vibrational Modes in Endohedral Metallofullerenes: La@C₈₂ and Sc₂@C₈₄," *Mol. Phys.* (a special issue for Prof. Yoshimine) **101**, 249–254 (2003).

G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Photochemical Bissilylation of C₇₀ with Disilane," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 60–66 (2003).

T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Redox Properties of Carbosilylated and Hydrosilylated Fullerene Derivatives," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 67–73 (2003).

T. WAKAHARA, M. KAKO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Cyclic Silicon Compounds of Fullerenes," *Cur. Org. Chem.* **7**, 927–943 (2003).

- K. NAGAYOSHI, K. KITaura, S. KOSEKI, S. RE, K. KOBAYASHI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Calculation of Packing Structure of Methanol Solid Using Ab Initio Lattice Energy at the MP2 Level,” *Chem. Phys. Lett.* **369**, 597–604 (2003).
- J. LU, S. RE, Y. -K. CHOE, S. NAGASE, Y. ZHOU, R. HAN, L. PENG, X. ZHANG and X. ZHAO**, “Theoretical Identification of Carbon Clusters C_{20} : Prevalence of the Monocyclic Isomer and Existences of the Smallest Fullerene and Bowl Isomer,” *Phys. Rev. B* **67**, 125415 (7 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Structural and Electronic Properties of Metal-Encapsulated Silicon Clusters in a Large Size Range,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (4 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Metal-Doped Germanium Clusters MGe_n at the Sizes of $n = 12$ and 10 : Divergence of Growth Patterns from the MSi_n Clusters,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 394–398 (2003).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “ $Ca@C_{72}$ IPR and Non-IPR Structures; Computed Temperature Development of their Relative Concentrations,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 810–814 (2003).
- N. TAKAGI, K. YAMAZAKI and S. NAGASE**, “Theoretical Investigation of Triple Bonding between Transition Metal and Main Group Elements in $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M\equiv ER$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = Si, Ge, Sn, Pb$; $R =$ Terphenyl Groups),” *Bull. Korean Chem. Soc.* (a special issue) **24**, 832–836 (2003).
- K. NAGAYOSHI, T. IKEDA, K. KITaura and S. NAGASE**, “Computational Procedure of Lattice Energy Using the Ab Initio MO Method,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 233–244 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA and T. AKASAKA**, “ $La_2@C_{80}$: Is the Circular Motion of Two La Atoms Controllable by Exohedral Addition?” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 562–566 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. -P. DINSE**, “A Theoretical Study of Spin Density Distributions and Isotropic Hyperfine Couplings of N and P atoms in $N@C_{60}$, $P@C_{60}$, $N@C_{70}$, $N@C_{60}(CH_2)_6$, and $N@C_{60}(SiH_2)_6$,” *Chem. Phys. Lett.* **377**, 93–98 (2003).
- Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. WAKAHARA, M. KAKO, M. OKAMURA, S. SATO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Tetrakis-silylated C_{60} Isomers,” *J. Org. Chem.* **68**, 6791–6794 (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Fullerenes with Active Species in Photolysis of Polysilane,” *J. Organomet. Chem.* **685**, 177–188 (2003).
- T. TAJIMA, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TOKITOH, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Silicon Analogues of Cyclopropabenzene,” *J. Organomet. Chem.* **686**, 118–126 (2003).
- M. T. H. LIU, Y. -K. CHOE, M. KIMURA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. WAKAHARA, Y. NIINO, M. ISHITUKA and T. AKASAKA**, “The Effect of Substituents on the Thermal Decomposition of Diazirines: Experimental and Computational Studies,” *J. Org. Chem.* **68**, 7471–7478 (2003).
- J. LU, S. NAGASE, L. PENG and S. ZHANG**, “Strongly Size-Dependent Electronic Properties in C_{60} -Encapsulated Zigzag Nanotubes and Lower Size Limit of Carbon Nanopeapods,” *Phys. Rev. B* **68**, 121402 (4 pages) (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MATSUNAGA, A. KATAYAMA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, M. OKAMURA, T. KATO, Y. -K. CHOE, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, H. HUANG and M. ATA**, “A Comparison of the Photochemical Reactivity between $N@C_{60}$ and C_{60} : Photolysis with Disilirane,” *Chem. Commun.* 2940–2941 (2003).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Temperature Development in a Set of C₆₀H₃₆ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **382**, 211–215 (2003).

Z. CHEN, A. HIRSCH, S. NAGASE, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER, “Spherical Sila- and Germa-Homoaromaticity,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15507–15511 (2003).

B-3) 総説、著書

T. WAKAHARA, Y. MAEDA, S. OKUBO, J. KOBAYASHI, M. KONDO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH, “Endohedral Fullerene Ions: Synthesis, Structure and Reaction,” in *Structure and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., 43–46 (2002).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computing Temperature Development of Five Isomers of Ca@C₇₂,” in *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices*, D. M. Guldi, P. V. Kamat, and F. D’Souza, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **13**, 582–590 (2003).

永瀬 茂, 「典型元素化学の特徴」, 有機金属反応剤ハンドブック, 化学同人, 4–10 (2003).

永瀬 茂, 「理論と計算による分子設計」, 先端化学シリーズIV, 丸善, 16–20 (2003).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Endohedral Metallofullerenes: Cage Structures and Metal Motion,” 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, Pohang (Korea), January 2003.

K. KOBAYASHI, “Theoretical Prediction for Endohedral Metallofullerenes,” Technische Universität Darmstadt, Germany, May 2003.

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Is the Motion of La Atoms inside C₈₀ Controllable by Exohedral Addition?” The 203th International Meeting of Electrochemical Society, Parris (France), April 2003.

永瀬 茂, 「ナノサイズ分子の計算化学」, 第2回筑波大学スーパーコンピュータワークショップ, 筑波, 2003年5月.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の進展」, 秋田地区講演会(日本化学会東北支部), 秋田, 2003年11月.

永瀬 茂, 「高周期元素の多重結合の進展」, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月.

小林 郁, 「化学修飾によるフラーレン内部の金属原子の状態変換」, 日本物理学会(シンポジウム), 岡山, 2003年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC(世界理論化学学会)委員.

学会の組織委員

「10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry」共催.

分子研研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」主催.

APACTC実行委員.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

フラーレン若手の会世話人代表(小林 郁)

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor.

B-8) 他大学での講義、客員

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2003年8月.

筑波大学先端学際領域研究センター併任教授 2002年11月 - .

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1月 - .

C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において, 分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために, 炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用する分子の設計と反応が重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので, 形状の違いにより電子, 光, 磁気特性ばかりでなく, 空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると, 変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論とコンピューターシミュレーション法を確立し, 高い分子認識能をもつナノ分子カプセル, 機能性超分子, 疑似タンパク質, デンドリマーおよび伝導性共役高分子を開発する。これらの分子を効率的に合成実現するためには, 従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく, 自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また, 現在の量子化学的手法は, 小さな分子の設計や構造, 電子状態, 反応を精度よく取り扱えるが, ナノスケールでの取り扱いには飛躍的な進展が望まれている。

岡 本 祐 幸 (助 教 授)

A-1) 専門領域：生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題

- a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折り畳み問題
- b) 生体分子以外の系への拡張アンサンブル法の適用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは(その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず)至難の業である。特に、理論的に第一原理から(自由エネルギーを最小化することにより)立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果を取り入れるのが困難であるばかりでなく、系にエネルギー関数の極小状態が無数に存在するために、シミュレーションがそれらに留まってしまって、世界最速のスーパーコンピューターをもってしても、最小エネルギー状態に到達するのが絶望的であるからである。我々はシミュレーションがエネルギー極小状態に留まらない強力な計算手法を、蛋白質の立体構造予測問題に適用することを提唱してきた。具体的には、徐冷法(simulated annealing)及び拡張アンサンブル法(generalized-ensemble algorithm)を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。拡張アンサンブル法では、非ボルツマン的な重み因子に基づいて、ポテンシャルエネルギー空間上の酔歩を実現することによって、エネルギー極小状態に留まるのを避ける。この手法の最大の特徴は唯一回のシミュレーションの結果から、最小エネルギー状態ばかりでなく、物理量の任意の温度におけるアンサンブル平均を求めることができることである。拡張アンサンブル法の代表的な例がマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)と焼き戻し法(simulated tempering)であるが、これらの二手法ではその重み因子を決定することが自明ではない。この問題を克服するため、我々は新たにTsallis統計に基づく拡張アンサンブル法やレプリカ交換法(replica-exchange method)の分子動力学法版を開発したりしてきた。特に、レプリカ交換分子動力学法はその適用が簡便であるために、我々の発表とともにすぐに受け入れられ、現在では国内外のタンパク質の折りたたみシミュレーションにおける有力グループが相次いで採用している。更には、正確な溶媒の効果をエネルギー関数に取り入れていくことも大切であるが、距離に依存した誘電率で表すもの(レベル1)や溶質の溶媒への露出表面積に比例する項(レベル2)を試すとともに、厳密な溶媒効果(レベル3)として、RISMやSPTなどの液体の統計力学に基づくものや水分子をあらわにシミュレーションに取り入れること等を検討してきた。

本年度は、2000年に我々が開発したレプリカ交換マルチカノニカル法(REMUCA)とマルチカノニカルレプリカ交換法(MUCAREM)の有効性を、小ペプチド系のモンテカルロシミュレーションで確固としたものであることを示した。そして、この2手法がタンパク質の折り畳みシミュレーションに特に適していることを示した(Mitsutake, Sugita and Okamoto, *J. Chem. Phys.* (2003))。これらの新しい拡張アンサンブル法をレベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた(TIP3Pの水分子をあらわに取り入れた)アミノ酸数が十数個の小ペプチド系に適用することによって、広く使われているAMBER、CHARMM、OPLS、GROMOSなどの標準的なエネルギー関数(力場)が蛋白質の立体構造予測が可能なる精度を持つか否かを調べてきたが、この判定に今年度やっと一つの区切りをつけることができた(Yoda, Sugita and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。この判定には、エネルギー極小状態に留まらず、広く構造空間

をサンプルすることができる。拡張アンサンブル法の使用が必須であり、我々の新手法の開発によって、初めて現実的な問題になったと言える。我々の結論は既存のどの力場も完璧なものはないというものであった。そこで、我々は独自の力場パラメータの提案を我が国から初めておこなった (Sakae and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2003))。我々は更にタンパク質の折り畳みの遷移状態を詳しく調べることができる新しい拡張アンサンブル法を開発した (Berg, Noguchi and Okamoto, *Phys. Rev. E* (2003))。拡張アンサンブル法では、平均値は求められるが、分子動力学の情報は失われる。よって、我々は、モードカプリング理論と拡張アンサンブル法を組み合わせ、新しい分子動力学の研究手法も提案した (La Penna, Mitsutake, Masuya and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2003))。また、我々は独自に開発した拡張アンサンブル法である、レプリカ交換アンブレラサンプリング法をDNAの塩基スタッキングの自由エネルギー計算に適用し、実験と一致する結果を得た (Murata, Sugita and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。最後に、拡張アンサンブル法による膜タンパク質の立体構造予測法の提案も行った (Kokubo and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。

b) 生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。本年度は、これまで我々が扱ってきた拡張アンサンブル法がカノニカルアンサンブル (定積定温アンサンブル) を元にした手法であるのに対し、マルチカノニカル法を定圧定温アンサンブルに拡張し、唯一回のシミュレーションの結果から、任意の圧力及び温度における定圧定温アンサンブル平均が得られる、新しい拡張アンサンブル法 (マルチパーリック・マルチサーマル法) を開発した (Okumura and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。この手法はタンパク質の高圧変性の研究に応用できる。

B-1) 学術論文

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte Carlo Simulations of Peptides. I. Formulation and Benchmark Test,” *J. Chem. Phys.* **118**, 6664–6675 (2003).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte Carlo Simulations of Peptides. II. Application to a More Complex System,” *J. Chem. Phys.* **118**, 6676–6688 (2003).

G. LA PENNA, A. MITSUTAKE, M. MASUYA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics of C-Peptide of Ribonuclease A Studied by Replica-Exchange Monte Carlo Method and Diffusion Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **380**, 609–619 (2003).

B. A. BERG, H. NOGUCHI and Y. OKAMOTO, “Multi-Overlap Simulations for Transitions between Reference Configurations,” *Phys. Rev. E* **68**, 036126 (11 pages) (2003).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Optimization of Protein Force-Field Parameters with the Protein Data Bank,” *Chem. Phys. Lett.* **382**, 626–636 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OKAMOTO, “Metropolis algorithms in generalized ensemble,” in *The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm*, J. E. Gubernatis, Ed., American Institute of Physics, Melville, pp. 248–260 (2003).

T. HIROYASU, M. MIKI, S. OGURA, K. AOI, T. YOSHIDA and Y. OKAMOTO, “Atom-level simulations of protein folding,” *Proceedings of the 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003)*, **XIV**, 117–122 (2003).

B-3) 総説、著書

- 岡本祐幸,「第一原理からのタンパク質立体構造予測の発展」,特集「物理科学この1年」内, *パリティ* **18**, 54-56 (2003).
- 岡本祐幸,「蛋白質折り畳みの計算機シミュレーション」,特集「数学者のための分子生物学入門 新しい数学を造ろう」内, *物性研究* **81**, 93-119 (2003).
- 奥村久土,米沢富美子,「液体水銀の金属 - 非金属転移領域における体積粘性率異常の理論」, *固体物理* **38**, 57-64 (2003).

B-4) 招待講演

- 岡本祐幸,「タンパク質折りたたみの計算機シミュレーション」,数学者のための分子生物学入門セミナー,京阪奈,2003年1月.
- 岡本祐幸,「拡張アンサンブル法による蛋白質の立体構造予測」,日本原子力研究所生体分子シミュレーションワークショップ,京都,2003年1月.
- 岡本祐幸,「タンパク質フォールディングの計算物理学:1次構造から3次構造へ」,日本物理学会領域12シンポジウム「生物と物理学の架け橋 田中豊一が見たもの」,仙台,2003年3月.
- 奥村久土,「2体分布関数と粒子間ポテンシャルを用いて書き表した体積粘性率の新しい表式」,名工大物理工学セミナー,名古屋,2003年4月.
- Y. OKAMOTO**, “Free energy landscape of protein folding studied by generalized-ensemble algorithms,” CECAM Workshop: Metastability and Landscapes in Complex Systems, Lyon (France), May 2003.
- 岡本祐幸,「拡張アンサンブルシミュレーションによる膜タンパク質の立体構造予測」,分子研研究会「ロドプシンの分子科学」,岡崎,2003年5月.
- Y. OKAMOTO**, “Metropolis algorithms in generalized ensemble,” The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm, Los Alamos, New Mexico (U. S. A.), June 2003.
- Y. OKAMOTO**, “Protein folding dynamics studied by generalized-ensemble simulations,” Telluride Workshop: Protein Dynamics, Telluride, Colorado (U. S. A.), July 2003.
- Y. OKAMOTO**, “Atom-level simulations of protein folding,” The 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003) “Atom-Level Informatics, Simulations and Experiments in Materials Designing,” Orlando, Florida (U. S. A.), July 2003.
- 奥村久土,「体積粘性率の新しい表式 液体水銀の金属 - 非金属転移領域における異常の解釈」,第15回液体の化学夏の学校,京都,2003年8月.
- 岡本祐幸,「拡張アンサンブル法によるタンパク質の立体構造予測」,電子情報技術産業協会バイオインフォマティクス専門委員会,東京,2003年9月.
- 岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの統計力学」,第8回久保記念シンポジウム,東京,2003年9月.
- 奥村久土,「新しい拡張アンサンブルシミュレーション マルチパーリクマルチサーマルモンテカルロ法」,東大工学部 宮下・伊藤・藤堂研合同セミナー,東京,2003年10月.
- 岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの計算機シミュレーション」,第7回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム,土岐,2003年10月.
- 岡本祐幸,「分子シミュレーションによる生体系の理論的研究」,電力中央研究所セミナー,我孫子,2003年10月.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション」,早稲田大学理工学部セミナー,東京,2003年10月.

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

生物物理 会誌編集委員会委員 (2001-2002).

物性研究 各地編集委員 (2002-).

Journal of Molecular Graphics and Modelling, International Editorial Board (1998-2000).

Molecular Simulation, Editorial Board (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」,プロジェクトリーダー (1998-2003).

高校生対象の講演

「生体分子の計算機シミュレーション」,愛知県立一宮高校スーパーサイエンスプログラム,岡崎,2003年11月.

B-8) 他大学での講義、客員

SOKENDAI Lectures, “Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms,” Singapore National University, Singapore, January 11, 2003.

C) 研究活動の課題と展望

我々が開発した新しい拡張アンサンブル法(特にレプリカ交換マルチカノニカル法とマルチカノニカルレプリカ交換法)が特に有効であることを示すことができた。そして、これらを駆使して AMBERやCHARMMなどの生体高分子系における標準的なエネルギー関数(力場)の是非の判定をすることができた。また、我々は、より精度の高いエネルギー関数を独自に開発することにも成功したが、この研究は更に進める必要がある。特にベストと思われるものができ次第、ホームページで公開し、世界の研究者に使ってもらう予定である。また、これまで水溶性タンパク質の立体構造予測に重点を置いてきたが、本年度、膜タンパク質の立体構造予測に拡張アンサンブル法の適用が有効なことを示すことができた。特に、2003年4月にヒトゲノム計画による塩基配列解読完了宣言がなされたが、これらのゲノム計画によって分かったことは、いろいろな生物体において、遺伝子の約4分の1が膜タンパク質であるということである。現在、実験で決定されたタンパク質の立体構造が2万個以上 Protein Data Bank (PDB) に登録されているが、そのうち、膜タンパク質の立体構造は数十個に過ぎない。膜タンパク質は結晶化が難しく実験によって、立体構造を決めるのが極めて困難であるからである。よって、拡張アンサンブルシミュレーションによる膜タンパク質の立体構造予測はこれから重要性を増して行くであろう。

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授)

A-1) 専門領域：化学物理理論、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の動力学
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用
- c) 化学動力学のレーザー制御
- d) 多次元トンネル理論の構築と応用
- e) 超励起分子の特性と動力学
- f) 分子機能の開発を目指して

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の動力学:実際の化学反応において電子状態の変化する電子的に非断熱な化学反応が重要であることに鑑み、かかる反応を取り扱う為の理論的手法の開発と具体的応用を進めている。正確な量子力学的な計算については、3原子系でポテンシャルエネルギー曲面の交差領域で透熱表現を仮定する範囲内で(計算の規模が大きくなりすぎるが)、原理的には計算可能なコードを既に開発している。一方、大次元系にも適用出来る様にする為に古典および半古典力学的な手法の開発を進めている。古典的手法では、TSH(Trajectory Surface Hopping)法を用い、ホップの確率計算には我々独自のZhu-Nakamura理論での確率表式を用いる。古典的に許されない遷移をも正しく取り扱えるので、例えばLandau-Zener公式を用いた場合よりも遥かに良いことが既に判っている。Landau-Zener型交差を持つ DH_2^+ でそれを既に示し、現在は非断熱トンネル(Nonadiabatic Tunnel)型遷移を有する系についての計算を実行している。以下に述べるトンネル理論をも取り入れて大きな系にも適用出来る手法を開発している。更に、位相の効果をも含めた半古典力学的手法の開発も進めている。これには、凍結波束の伝播を用いるHerman-Kluk理論に位相まで含めたZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。1 - 2次元系でのテストを終えよく働くことを確認している。量子力学的計算では、 $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 系の計算を進めている。
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用:Zhu-Nakamura理論の応用については、上記の反応を含めて以下で述べるc) f)等でも進めている。基礎理論の開発では、先ず、空間座標と時間の両方に依存する(偏微分方程式の)問題に対する高エネルギー近似での公式を求めることに成功した。ポテンシャルが空間座標の一次関数で周波数が時間の一次関数で変化するレーザー場が存在する場合の解である。周波数が二次関数の場合にも解が得られることが判っている。第二の課題は、レーザー場中での各種原子衝突過程の問題を高及び低周波数近似の下で取り扱うものである。第三の課題はボーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合過程(時間依存の非線形非断熱遷移問題になる)の問題である。非線形結合微分方程式の問題で、レーザー周波数を旨く制御することによって分子生成の効率を制御する基礎理論が構築される。
- c) 化学動力学のレーザー制御:レーザーによる分子過程の制御に関する我々独自のアイディアは「フロケ表示、つまり光子の衣を着た状態の表現を用いること、及び、この表現での非断熱遷移を制御することである。」着衣状態表

現での解析」はレーザーの周波数が遠赤外の様な低周波数の場合を除いて大変良い近似で成立する。また、状態遷移は非断熱遷移を介して最も有効に起こる訳で、それに対する解析的基本理論を我々は有しており、しかも、周期チャプによる完全制御法の理論を構築している。これらの理論は、当然ながら、エネルギー準位に対するものなので、波束の運動を扱う時には、これら解析理論に基づいて得られる制御パラメーターを第一近似として更に改良を加える努力を行う。この基本姿勢に基づき、波束の運動、即ち、断熱ポテンシャル上の動きと非断熱遷移によるポテンシャルエネルギー曲面間の乗り移りを制御することを考える。先ず、2原子分子でそのポテンシャルエネルギー曲線の形や質量の違いによって色々な制御方法を提唱しようとしている。さらに、多次元系への拡張を可能にする為に最適制御理論を古典軌道に基礎を置く半古典力学で再構成し直すことを考えている。量子力学的な最適制御理論では、数値計算がどうしてもグリッド法に基づくこととなり、実際の計算が2次元系までに限られている。我々は、半古典理論を用いてこの壁を破りたいと思っている。既に基本的定式化は終えている。

- d) 多次元トンネル理論の構築と応用: トンネルには、二重井戸におけるエネルギー分裂、トンネルを介しての崩壊、反応におけるトンネルの三種類の現象がある。いずれについても、3次元以上の多次元系に適用出来る正確な理論はなかったが、我々は、最初の二つの問題に対してインスタントン理論を実用性のあるものに定式化し直す事によって高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。インスタントンと称する周期軌道を効率良く見出す手法の開発と座標変換に対して不変な定式が基本である。9原子系のマロンアルデヒド分子の水素結合を介しての水素移動に適用し実験との極めて良い一致を得ている。高次元系で高精度の量子化学計算を限られた空間配置で行うだけで精度良くエネルギー分裂等を評価する手法をも開発した。振動励起状態に対する理論も構築した。一方、古典あるいは半古典論的な反応動力学にとって重要な問題の一つはトンネル効果を如何に取り入れるかである。それには先ず、古典軌道上で火線(1次元系での転回点に相当)を効率良く見出す方法の開発が必要である。我々は、軌道がカオス的に振舞う場合であっても火線を効率良く見出す手法を開発した。この火線からインスタントンのトンネル軌道を走らせることによってトンネル効果を反応に取り入れることが出来る。
- e) 超励起分子の動力学: 二種類の超励起状態(多電子或いは内殻電子が励起した状態(第一種)、及び振動回転励起したリユードベリー状態(第二種))が関与する動力学を律する重要なパラメータとして、夫々のポテンシャルエネルギー曲線以外に電子結合(第一種の状態と連続状態の結合)と量子欠損がある。我々は最近、2原子分子の核間距離に依存した量子欠損を電荷分布から解析的に評価する理論を構築することに成功した。核間距離依存性を実験から求めることは容易ではないので、有効な理論となり得る。
- f) 分子機能の開発を目指して: 我々は非断熱トンネル型の遷移で完全反射現象が起こることを見出しているが、これを積極的に利用することによって分子に機能を持たせることが出来るはずであると考えている。また、フォトクロミズム等の機能においても非断熱遷移が重要な役割をしている筈であり、非断熱遷移を積極的に制御することによって、分子の新しい機能を開発できる筈であると考えている。具体的分子を例にとって電子状態の量子化学計算をも行いつつ各種可能性を追求している。

B-1) 学術論文

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, "Photodissociation of H_2^+ and HD^+ in an Intense Laser Field," *Phys. Rev. A* **66**, 053412 (8 pages) (2002).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Calculation of Resonances in the $dt\mu$ Molecule by the R-Matrix Method," *Phys. Rev. A* **67**, 034501 (4 pages) (2003).

G. V. MIL'NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO, "Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Application to Malonaldehyde," *J. Chem. Phys.* **119**, 10–13 (2003).

H. NAKAMURA and E. A. SOLOVJEV, "Semiclassical Theory for the Quantum Defect Function of Diatomic Molecules," *J. Phys. B* **36**, 3697–3705 (2003).

H. NAKAMURA, "Analytic Solution to Wave Packet Dynamics in a Laser Field: the Case of Linear Chirp," *Chem. Phys.* **295**, 269–273 (2003).

B-3) 総説、著書

L. PICHL, M. HIYAMA and H. NAKAMURA, "Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation in the Dynamics of Superexcited Molecules," in *Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons*, S. L. Guberman, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publ., p.167–176 (2003).

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," in *Current Developments in Atomic, Molecular, and Chemical Physics with Applications*, Man Mohan, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York, p.71–77 (2002).

B-4) 招待講演

中村宏樹,「レーザーで反応を制御する」, 日本学会議講演会「原子分子光科学の最前線」, 東大理化学, 2003年6月.
中村宏樹,「レーザーによる反応制御の可能性を操る」, 特定領域「強光子場分子制御」領域セミナーにて招待講演, 東大理化, 2003年5月.

H. NAKAMURA, "Quantum and Semiclassical Dynamics of Chemical Reactions, Multi-Dimensional Tunneling, and Laser Control of Molecular Processes," Workshop on "Quantum Reactive Scattering," San Lorenzo de El Escorial (Spain), June 2003.

H. NAKAMURA, "Theory of Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Full Dimensional Treatment of Hydrogen Transfer in Malonaldehyde," Multidimensional Quantum Reaction Dynamics 2003, Berlin, July 2003.

H. NAKAMURA, "New Developments in the Theory of Nonadiabatic Transitions: Zhu-Nakamura Theory and Some Others," Moscow–Chernogolovka Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics, Moscow, Chernogolovka, August 2003.

H. NAKAMURA, "Applications of the Zhu-Nakamura Theory to Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics," G. Billing Memorial Symp., Copenhagen, August 2003.

H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Laser Control of Molecular Processes: Importance of Nonadiabatic Transition," Intern. Symp. on Ultrafast Intense Laser Science 2: Propagation and Interaction, Lac Delage, Quebec (Canada), September 2003.

B-6) 受賞、表彰

中村宏樹, 中日文化賞 (2000).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員 (1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAQ(原子衝突物理国際会議)第9回組織委員会, 経理担当 (1979).

ICPEAQ(第17回及び第18回)全体会議委員 (1991, 1993).

ICPEAQ(第21回)準備委員会委員, 運営委員会委員 (1999).

AISAMR(アジア原子分子物理国際シンポジウム)Advisory committeeメンバー (1997, 2002).

Pacificchem 2000 シンポジウム組織者 (2000).

Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics. Internat. Advisory Committee Member (Moscow-Chernogolovka, August 2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995, 1998-2002, 2002-).

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-).

学会誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Executive editor (2001-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究計画班代表者 (1999-2001).

基盤研究代表者 (1998-2000, 2001-2003).

特別推進研究代表者 (2003-).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-)

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦 未来をになう皆さんへ」.

B-8) 他大学での講義、客員

ウォータールー大学応用数学科, ウォータールー(カナダ), -2003年6月.

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 界面における液体の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論: 溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違って来る。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法 (RISM-SCF法) を提案している。この理論を使って2003年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) 溶液内有機化合物のイオン過程に伴う電子構造と溶媒の再配置: 溶液内電子移動反応においてはいわゆる溶媒の再配置 (向) エネルギー (あるいは非平衡自由エネルギー) が本質的役割を演じることはよく知られている。われわれは以前にいわゆるマーカスの自由エネルギー曲面を分子レベルで記述する方法をRISM理論と熱力学サイクル (RISM-TC法) を使って提案している。[*J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)] 一方、Koboriらは電子スピン共鳴の結合定数 (J) を解析することによって溶媒の再配置エネルギーを決定する実験的方法を提案し、*N,N*-dimethylaniline (DMA) を始めとするいくつかの溶質の電子移動反応に伴う溶媒の再配置エネルギーを様々な溶媒中で決定している [*J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9722 (2001)]。本研究ではRISM-SCF理論とRISM-TC法を組み合わせた新しい方法によりアセトニトリル中のDMAのイオン化過程に伴う溶媒の再配置エネルギーおよび電子構造の変化を求め、それらの間の相関について考察を行った。[*J. Chem. Phys.* **119**, 2753 (2003) に既報]

(ii) 溶質 - 溶媒間の相互作用を量子論的に記述した溶液内電子状態理論の提案: 溶液中における種々の化学過程において、電子に起因する現象は枚挙に暇がない。例えば、溶液中の化学反応はその好例であり、科学の根幹をなす非常に重要な現象である。近年、このような現象を理論的に取り扱うために、連続誘電体モデル、QM/MM法、RISM-SCF法といった溶液中分子の電子状態理論が提案されているが、既存の方法の多くは、分子間相互作用に古典的相互作用を用いるという理論的な弱点を持っている。そこで我々は、気相中の電子状態理論と同等の意味での非経験的な溶液中分子の電子状態理論の構築の第一歩として、単純液体を対象に新規な電子状態理論を提案した [T. Yamazaki, H. Sato and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **119**, 6663 (2003)]。本理論では、上述の理論とは異なり、溶質 - 溶媒間相互作用は量子論的に記述される。今回、その理論を拡張し、水分子等の分子性溶媒を扱うことのできる理論を構築した。量子論的な近距離力に基づく反発が強く出過ぎるという問題はあるものの、水溶液中の単原子分子の電子状態に関して一定の成果を挙げており、現在投稿準備中である。

b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程: われわれは昨年までの研究において、液体の非平衡過程を記述する

上で相互作用点モデルが有効であることを示し、そのモデルによって液体中の集団的密度揺らぎ(集団励起)を取り出す方法を提案してきた。さらに、その理論に基づき溶液内の化学種のダイナミクス(位置の移動、電子状態、構造変化)をそれらの変化に対する溶媒の集団的密度揺らぎの応答として記述する理論を展開しつつある。この分野の研究の主な成果は以下のとおりである。

(i)溶媒とダイナミクスの溶質構造依存性:SSSV理論による研究:われわれは以前にRISM理論と一般化ランジェヴァン方程式を結合し、過減衰領域で溶媒のダイナミクスを記述する理論、Site-site Smoluchowski-Vlasov(SSSV)理論を提案し、水の構造ダイナミクス[J. Chem. Phys. **96**, 4619 (1992)]、イオンの荷電状態の変化に誘起された溶媒のダイナミクス[J. Mol. Liq. **65/66**, 15 (1995)]、アセトニトリル中ベンゾニトリルの垂直励起状態から平衡励起状態への緩和に伴う溶媒および電子構造の緩和ダイナミクス[J. Chem. Phys. **110**, 11423 (1999)]などの問題を取り扱った。本研究では溶質の幾何形状および電荷分布が異なる様々なモデル系にSSSV理論を適用し、溶質の幾何形状や電荷分布が溶媒とダイナミクスに及ぼす影響を考察した。[J. Chem. Phys. **118**, 2279 (2003)に既報]

(ii)水中の溶質の回転緩和に対する圧力効果:溶液内の一つの溶質分子のダイナミクスは溶液内化学反応ダイナミクスを定式化する上で重要なステップとなる。溶液内化学反応ダイナミクスの問題ではこれまで伝統的に溶媒を連続媒体で塗るつばす乱暴なモデルが使われている。例えば、電子移動反応のマーカス理論やいわゆるクラマース理論がその典型例である。このような理論では溶質は量子力学を使ってまさに原子レベルで表現するのに対して、溶媒はマクロな誘電率や粘性で特徴づけるため、その記述は空間的にも時間的にもその分解能に著しい違いがある。一方、現在の実験は溶媒の構造やダイナミクスを原子レベルの解像度で測定することができる段階に到達しており、実験的分解能に対応可能な理論の構築はまさに焦眉の課題である。本研究ではそのような定式化への第一ステップとして、RISM理論とモード結合理論を組み合わせた方法により、溶液内の一つの溶質の回転ダイナミクスを記述する理論を定式化し、その理論により水中におけるアセトニトリルおよびメタノールの回転緩和速度に対する圧力効果を解析した。[J. Mol. Liq.に投稿中]

c) 生体高分子の溶媒と構造の安定性に関する研究:本研究課題の最終目的は第一原理すなわち分子間相互作用に関する情報のみから出発して蛋白質の立体構造を予測することである。蛋白質の立体構造予測(すなわちフォールディング)には二つの要素がある。そのひとつは広い構造空間をサンプルするための効果的なアルゴリズムであり、他は蛋白質の構造安定性を評価する問題である。蛋白質の安定性はそれが置かれている環境すなわち熱力学的条件によって完全に規定される。この熱力学的条件には溶媒の化学組成(溶媒の種類および共存溶質の濃度)、温度、圧力などが含まれる。本研究では蛋白質の構造安定性に対して熱力学的条件が与える影響を分子レベルで明らかにする目的で、その素過程として、アミノ酸やペプチドおよび疎水分子の水和現象を分子性液体の統計力学(RISM理論)に基づき解析している。これらの解析は蛋白質の安定性に関わる物理的要因を分子レベルで解明するだけでなく、今後、蛋白質のフォールディングを実際に行ううえで重要となる溶媒和自由エネルギーを計算するための方法的基礎を与えるものである。

(i)分子内自由度をもつ溶質の部分モル容積および部分モル圧縮率の理論:これまで我々のグループではRISM理論に基づき、溶液の部分モル容積(PMV)や部分モル圧縮率(PMC)を求める理論を開発し、水溶液中の20個のアミノ酸の部分モル容積をほぼ完璧に再現すると同時に、ペプチドのヘリックス-コイル転移に基づく部分モル容積変化を定性的に求めること成功している。しかしながら、これらの計算では溶質分子の幾何構造が固定していることを仮定しており、溶質の構造揺らぎの影響は考慮に入れていない。実際には自由度の大きな分子の場合、その構造自身も熱運動によってある程度揺らいでいることが予想されるため、この揺らぎが部分モル容積や部分モル圧縮率にどのような影響を及ぼすかという問題はこれらの実験結果から溶媒和に関する情報を得る上で本質的な問題のひとつである。本研究では分子内自由度をもつ溶質

の部分モル容積および部分モル圧縮率を取り扱う一般的な統計力学理論を提案すると同時に、これをRISM理論と結合して、水中のブタンの異性化反応に関するモデル計算を行った。その結果、下記の諸点を明らかにした。平衡系のPMVは個々の異性体のPMVの統計平均で表現される。平衡系のPMCは個々の異性体のPMCの統計平均と構造変化(反応)座標に沿ったPMCの平均自乗揺らぎの和で表現できる。[*J. Chem. Phys.* **119**, 5623 (2003)に既報]

d) 界面における液体の統計力学:

(i) Replica-RISM 理論による電気二重層キャパシタの研究: 電気二重層キャパシタは、多孔質炭素電極の細孔に形成される電気二重層に電荷を蓄えるデバイスであり、通常のコンデンサーの100万倍から1000万倍の電気容量を示す。安価で無害なことから、多孔質炭素電極を使った高容量な蓄電デバイスの発展が期待されている。最近、通常の活性炭(AC)と炭化したポリ塩化ビニルデン(PVDC)の電気二重層容量についての比較実験が行われ、PVDCの方がより高容量であることが示された。そこで、本研究では、以前に、当研究室で開発したReplica-RISM理論を用いて、電極の細孔構造と電気二重層容量の関係について調べ、二重層容量の決定因子について考察した。[*Chem. Phys. Lett.* **378**, 638 (2003)に既報]

(ii) 気液界面および気液相転移の統計力学理論: 気体と液体あるいは液体と液体など流体間の界面は平均の密度(あるいは濃度)が空間的に変化することから、一様な流体を対象とする通常の液体統計力学を適用することができない。このような問題ではいわゆる二体相関関数が一体の相関関数(平均密度)に依存するだけでなく、逆に、一体相関関数が二体相関関数に依存するからである。したがって、流体界面の構造を明らかにするためにはこれら二つの相関関数に関する連立積分方程式を自己無撞着的に解法することが必要となる。このような理論の基本的枠組みはすでに密度汎関数理論として提案されているが、この理論を実際に気液界面や液液界面の問題に適用した例はない。われわれは本研究において、Lovett, Mou, Buff およびWertheimによって提案された密度汎関数理論(LMBW理論)を気液界面および気液相転移の問題に適用し、気液共存曲線を求めると同時に、界面における液体構造を明らかにした。この研究における最も重要な結論は気液界面における二体相関関数が臨界点におけるそれに酷似した非常に長い相関長を示すことであり、このことは気液界面においてマクロなスケールの密度揺らぎが存在することを意味している。これまで、実験的にはそのような密度揺らぎが知られており、「リブロン」とか「キャピラリーウェーブ」という言葉で表現されていたが、このようなマクロな密度揺らぎを第一原理的に再現したのはこの理論が最初である。[*J. Chem. Phys.*に投稿中]

(iii) ブタノール - 水系の圧縮率: アルコール - 水混合系は人類にとってもっとも身近な溶液である。しかしながら、その構造や物性に関する理解は21世紀に至っても未だ「渾沌」と言っても過言ではない。例えば、アルコールと3級ブタノールはあらゆる濃度で混合し、見掛上、水相とアルコール相への相分離は観測できない。しかしながら、ある温度、圧力では相分離にも近い大きな濃度揺らぎを示すことが知られている。このような事実から、多くの研究者が水 - アルコール中にはミクロスケールではあるがかなり大きな濃度の揺らぎが存在すると考え、これを「ミクロクラスター」とか「疑似相分離」という言葉で表現してきた。最近では水 - プロパノール系にイオンを添加した場合に水相とアルコール相への相分離が観測された。(新潟大、三沢)これは水 - アルコール系が熱力学的な「準安定」状態に近いような混合相を作っていることを示唆している。それでは、その「ミクロクラスター」や「疑似相分離」なるものの構造的実態は一体何か? われわれは、最近、RISM理論に基づき水 - エタノール系および水 - ブタノール系の溶液構造に関する解析を行った。さらに、水 - ブタノール系に関してはその熱力学的安定性(圧縮率および濃度揺らぎ)を解析した結果、下記のような結論を得ている。

純水ではこの温度領域において圧縮率が温度上昇とともに減少する。この挙動は水中のバルキーな(圧縮され易い)氷様構造が温度とともに減少するという描像で大雑把に説明できる。純ブタノール系では圧縮率が温度とともに単調に増加するが、これは通常の液体に共通の挙動であり、熱膨張によって圧縮できる空間が増大するという物理で説明することができる。圧縮率の濃度依存性はこの温度領域において極小値を示す。この極小値の出現は圧縮率の濃度依存性に二つの

相反する傾向が存在し、それらがある濃度で拮抗することを示している。それらの傾向のうちのひとつはブタノールの高濃度領域における濃度増加に伴う圧縮率の増大であり、これは理想混合モデルで説明できる。すなわち、混合系の圧縮率を ($\chi_T = (x-1)\chi_{\text{water}} + x\chi_{\text{Butanol}}$) のように水の圧縮率とブタノールのその成分比の重みをつけた単純な重ね合わせとみなせば、水に比べて大きな圧縮率をもつブタノールの寄与が濃度の増加とともに支配的となり、高濃度領域では系全体の圧縮率は濃度とともに増加する。一方、低濃度領域で濃度とともに圧縮率が減少する傾向は、そのような単純な描像では説明できない。この傾向を説明する上で、水-ブタノール系の液体構造に関する上述の結果が有効である。すなわち、上述のように、低濃度領域においてブタノールはその水酸基を介して水の水素結合ネットワークの中に組み込まれ、そのアルキル基は水の氷様構造の隙間の中に入り込んでいる。すなわち、アルキル基が水の圧縮可能な空間を充たすことにより圧縮率を上げているのである。[*J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003)に既報]

B-1) 学術論文

T. SUMI and F. HIRATA, “A Density-Functional Theory for Polymer Liquids Based on Interaction Site Model,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2431–2442 (2003).

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, “Solute-Structure Dependence of Solvation Dynamics Studied by Reference Interaction-Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2279 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Dielectric Relaxation Spectrum of Water Studied by the Site-Site Generalized Langevin/modified Mode-Coupling Theory,” *Mol. Phys.* **101**, 1211–1220 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Theoretical Study on the Molecular Motion of Liquid Water under High Pressure,” *J. Chem. Phys.* **119**, 1021 (2003).

T. IMAI and F. HIRATA, “Partial Molar Volume and Compressibility of a Molecule with Internal Degrees of Freedom,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5623–5631 (2003).

H. SATO, Y. KOBORI, S. TERO-KUBOTA and F. HIRATA, “Theoretical Study on Electronic and Solvent Reorganization Associated with a Charging Process of Organic Compounds: I. Molecular and Atomic Level Description of Solvent Reorganization,” *J. Chem. Phys.* **119**, 2753–2760 (2003).

I. OMELIAN, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Compressibility of *tert*-Butyl Alcohol–Water Mixture: the RISM Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003).

A. SETHIA, E. R. BITTNER and F. HIRATA, “Interplay between the Repulsive and Attractive Interaction and the Spatial Dimensionality of an Excess Electron in a Simple Fluid,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 129–138 (2003).

A. TANIMURA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Molecular Theory of an Electrochemical Double Layer in a Nanoporous Carbon Supercapacitor,” *Chem. Phys. Lett.* **378**, 638–646 (2003).

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, “A Quantum Solute-Solvent Interaction Using Spectral Representation Technique Applied to the Electronic Structure Theory in Solution,” *J. Chem. Phys.* **119**, 6663–6670 (2003).

B-3) 総説、著書

F. HIRATA, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).

B-4) 招待講演

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Gas-Liquid Equilibrium and Electric Double Layer in Carbonsaerogel,” 第24回フレンジン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎, 2003年1月.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Phase Behavior of Solutions Confined in Nanoporous Media,” 10th Japan-Korea Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry, Pohang, January 2003.

F. HIRATA, “Biomolecule solvation described by the RISM Theory,” 225th ACS meeting “Biological Application of Implicit Solvent Models,” New Orleans, March 2003.

F. HIRATA, “Stability of gas-liquid and liquid-liquid interface,” International Bunsen-Discussion “Dynamics of Molecular Phenomena in Supercritical Fluids,” Tutzing (Germany), September 2003.

A. KOVALENKO, I. OMELIAN and F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Gas-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces,” 日本電気化学会秋期年会シンポジウム, 札幌, 2003年9月.

平田文男, 「水中イオンの溶媒和構造とダイナミクスの理解」, 第52回日本分析化学会年回付設シンポジウム「溶液化学の新展開」, 仙台, 2003年9月.

平田文男, 「ナノサイエンス実証研究とライフサイエンスの融合」, 第3回崇城大学ノーベル賞フォーラム「21世紀のライフサイエンス」, 熊本, 2003年11月.

B-6) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞 (2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞 (2002).

B-7) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員 (1994-).

学会誌編集委員

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

当グループではこれまで多原子分子液体の統計力学であるRISM理論を他の理論化学・物理の手法と組み合わせ、溶液内の様々な化学過程を解明してきた。しかしながら、これまでである意味では意識的に避けてきた問題がある。それは相転移および相平衡の問題である。気液相転移、液液相分離、ミセル形成などはその例である。相の変化は常にある種の熱力学的不安定性と隣り合わせであり、そのような領域の近傍ではわれわれが依拠する積分方程式の数値解も不安定となり、しばしば発散する。これは物理的発散である。一方、液体の積分方程式は非線形の方程式であり、その特性として、本来、物理的に安定な領域でもしばしば発散する。これまで、液体の積分方程式理論が相変化の問題に対してあまり有効ではなかった理由はまさにこの点にある。すなわち、相が変化する領域では「物理的発散」と「数値的発散」の区別がつかず、相転移を明確に特徴づけることができなかったのである。ふたつの相の境界ではもうひとつ難しい問題がある。それは平均の密度(濃度)が位置に依存することである。これまで、われわれが発展させてきた液体論は平均の密度や濃度が場所によらない、す

なわち、一様な液体を前提にしてきた。したがって、二つの相の境界の化学を解明するためにはこのような制限を取り払う必要がある。

最近、当グループでは新しい積分方程式理論 (RISM+KH理論) を開発した。この理論はちょうど van der Waals 理論と同様に物理的に不安定な領域でも数値解を与えるため、Maxwell の等面積仮説のような理論構成を行えば、気液および液液共存線を決定することができる。また、密度汎関数理論との結合により、二つの流体の界面の問題を解明することができる。今後、この理論により気液相転移、液液相分離を含む流体間の様々な相転移現象に取り組む予定である。それらには、気液相転移、液液相分離、ミセル形成、膜融合などを含む。

これまで、相分離や相平衡に対する興味はもっぱら物理的それであった。スケーリング則やユニヴァーサルティークラスなどはその典型的な例であり、いわば、相転移現象の物理的普遍性に焦点が当てられていた感がある。当研究グループで追求する相転移、相分離現象における興味を中心はその「化学」にある。例えば、ある溶液は温度を上げていくと二つの液液相に分離し、また、別の溶液は逆に温度を下げていくと二相に分離する。上下に臨界点をもつ溶液も存在する。そのような相の挙動は分子間相互作用の異なる組み合わせから生じるものであり、極めて「化学的」な性格をもっている。

米 満 賢 治 (助教授)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 交互積層型電荷移動錯体の多重臨界挙動の起源
- b) 光誘起イオン性中性相転移における閾値挙動と協調性
- c) 光誘起中性イオン性相転移における線型挙動と秩序形成への指針
- d) スピנקロスオーバー錯体における光誘起無秩序化
- e) スピנקロスオーバー錯体の2段転移と光誘起中間相

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 交互積層型電荷移動錯体では中性イオン性相転移に付随して二量化転移や強誘電転移が起こる。TTF-CAでは常圧でこれらが同時に起こるが、高圧下では異なる温度で起こるために常誘電イオン性相が生じ、三重臨界点の存在が指摘されている。電荷移動量と二量化歪みが必ずしも同時に変化しないことを考慮した最も簡単な古典的モデルである、擬1次元ブルーム・エメリー・グリフィスモデルによると、中性相から常誘電イオン性相に転移する温度の圧力依存性が正しく再現されない。このモデルでは厳密に解ける極限的な場合について、エントロピーの効果あるいはモデルに内在する擬対称性により、ほぼ普遍的にこの転移温度の圧力依存性が決まる。ゆえにこのモデルでは表せない弱い相互作用が効いていることが示唆される。そこで量子化学計算から既に示唆されている電歪効果、つまり鎖に垂直な方向の格子変位と電荷移動量の相互作用を取り入れた。自由エネルギーに電荷移動量の4乗項が加わり、TTF-CAの相図と鎖に垂直な方向の格子定数を同時に再現することができた。分極率の温度・圧力依存性について大雑把にしか再現しないのは、電子の遍歴性による効果だと思われる。
- b) 電荷移動錯体TTF-CAは光照射によりイオン性相から中性相に、またその逆に転移させることができることが知られており、前者では閾値挙動や巨視的振動が観測されている。1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを平均場近似し、電子の波動関数について時間依存シュレディンガー方程式、格子変位について古典的運動方程式を解いて、電荷と格子の結合したダイナミクスを調べてきた。ここではパルスをより現実的に扱うために、振動電場をトランスファー積分のパイエルス位相として取り入れ、パルス電場の振動数、振幅、時間幅を独立に変えて計算を行った。二量化したイオン性相を光照射した場合、吸収される光子数に比例すると考えられるエネルギー増加の関数として電荷移動量をプロットすると、閾値挙動が現れ、パルス電場の振幅や時間幅などにあまり依存しないことがわかった。相転移は中性ドメインの核形成とドミノ倒し的な広がりによって起こる。励起子吸収ピークより低振動数側の格子揺らぎにより局在化した励起子生成に対応する振動数で、より効率的に相転移する。パルス電場を強く短くすると二量化の消失と電荷移動が同じ時間スケールで起こるが、弱く長くすると電荷移動する前にイオン性相の分極が乱れてしまい、平均的に反転対称性が回復し常誘電イオン性相ができた後で中性相に転移することがわかった。
- c) 電荷移動錯体TTF-CAでは中性相からイオン性相への転移も観測されている。そこで上記と同じモデルと方法で、分子がほぼ等間隔に並んだ中性相を光照射した場合のダイナミクスを調べ、イオン性相を光照射した場合と定性的に異なる挙動を明らかにした。吸収された光子数の関数として電荷移動量をプロットすると広い範囲で線型である。

つまり協調性が見られず、注入されたエネルギーに比例して電荷移動が起こっただけであった。これは最新の実験結果と矛盾しない。その比例定数はパルス電場の振幅や時間幅にほぼ独立で、単純な平均場計算では入らないスピン揺らぎを考慮しても変わらない。相転移はゆるやかに起こり、ドミノ倒しとは異なって相境界がはっきりせず、急に広がることもない。光照射をとめると電荷移動量は変化しないので相転移の途中で電場を切ると中間的な相が現れ持続する。これは孤立系で全エネルギー保存の計算をしているため、散逸を取り入れると中性相に戻ることを予想される。励起子吸収ピークの振動数で最も効率的に相転移する。パルス電場の性質を変えても、イオン性相での分極はそろわず無秩序のままであった。これは3次元性を考慮していないためと考えられる。相転移の向きにより定性的に異なるこれらの挙動の起源が、格子のコヒーレンスなのか対称性なのかそれとも電子状態そのものの違いなのかを明らかにするために、古典モデルにマップし確率的な時間発展を計算している。

- d) 光を照射することで低スピン相から高スピン相へ転移するスピנקロスオーバー錯体が多く知られている。そのなかで、熱平衡条件で2段転移する物質に興味をもっている。相互作用の競合により新たなダイナミクスが期待されるからである。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ は本年、熱平衡の下で中間相で高スピンと低スピンの規則的に並んでいることが実験的に明らかになったが、光照射してもそのような中間状態は現れないことが示唆されている。そこで競合する相互作用をもつ二副格子の格子変位モデルを考え、各状態間のポテンシャル障壁を計算した。全体的には高スピン密度が増えるほど高スピンが安定になる。しかし過渡的には高スピン低スピン乱雑状態が有利になる。これは高低スピン背景に埋め込まれた高低スピン状態が低高スピン状態に比べて不安定なことによる。
- e) 2段転移するスピנקロスオーバー錯体の一般的な性質をみるために、二量体の内外、副格子の内外で競合する相互作用をもつ二副格子の古典スピンモデルを考え、平均場計算とモンテカルロ計算を行った。二量体内の結合が強いほど中間相の温度域が広いことを確認した。連続光照射中の時間発展をモンテカルロ法で計算し、光照射強度に対する閾値挙動、過渡的に現れる高低および低高スピン状態の相分離、光照射強度によって現れる高スピン割合のステップ的增加などを見出した。二量体内の結合が強ければ高低・低高スピン状態は長時間にわたって存在できる。これは最近観測されている新たな2段転移スピנקロスオーバー錯体の光誘起状態と矛盾しない。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and N. MIYASHITA, "Coherence Recovery and Photoinduced Phase Transitions in One-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Platinum Complexes," *Phys. Rev. B* **68**, 075113 (9 pages) (2003).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, "Electronic and Lattice Dynamics in the Photoinduced Ionic-to-Neutral Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model," *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2282–2290 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, "Correlation-Induced Dimensional Crossovers of Charge-Transfer Excitations in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *Synth. Met.* **133-134**, 7–9 (2003).

M. KUWABARA, K. YONEMITSU and H. OHTA, "Self-Doping Effect on the Mott Transition Accompanied with Three-Fold Charge Ordering in $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$," *Synth. Met.* **133-134**, 295–297 (2003).

K. YONEMITSU, "Dynamic Spin Correlations near Neutral-Ionic Phase Transitions," *Physica B* **329-333**, 1219–1220 (2003).

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, "Photoexcited States and Photoinduced Dynamics in Electronic Phases of MMX-Chain Systems," *Synth. Met.* **135-136**, 521–522 (2003).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics of Ionicity near the Neutral-Ionic Phase Boundary in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model,” *Synth. Met.* **135-136**, 645-646 (2003).

B-3) 総説、著書

米満賢治, 「低次元金属錯体の多様な電子物性の起源」, 大川尚士, 伊藤翼編「集積型金属錯体の科学」, II部12章, 化学同人 (2003).

B-4) 招待講演

岸根順一郎, 「電荷移動錯体 TTF-CA 系の圧力下臨界挙動・イオン性常誘電相とイオン性強誘電相」, 分子研研究会「分子を構成要素とする新しい電子機能物質」, 岡崎コンファレンスセンター, 2003年3月.

岸根順一郎, 「低次元強相関電子系の多体問題」, 大阪市立大学大学院集中講義, 大阪, 2003年6月.

岸根順一郎, 「電荷移動錯体 TTF-CA の多重臨界挙動」, 大阪市立大学物性談話会, 大阪, 2003年6月.

J. KISHINE, “Dimensionality, Electronic Correlation, and Low-Temperature Phases in Condensed Molecular Materials: Selected Topics from Recent Progress,” International Summer School for Young Researchers on “Quantum Transport in Mesoscopic Scale and Low Dimensions,” Kashiwa (Japan), August 2003.

米満賢治, 「MMX錯体と電荷移動錯体の光誘起相転移におけるコヒーレンス」, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光セミナー, つくば, 2003年11月.

K. YONEMITSU, “How Photoinduced Ionic-to-Neutral and Neutral-to-Ionic Transitions Can Be Different in TTF-CA,” AIST Correlated Electron Research Center Seminar, Tsukuba (Japan), November 2003.

K. YONEMITSU, “Coherence and Order Construction/Deconstruction in Photoinduced Phase Transitions of Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Complexes,” Institute of Physics, Wroclaw University of Technology, Wroclaw (Poland), November 2003.

K. YONEMITSU, “Coherence Recovery and Photoinduced Phase Transitions in Halogen-Bridged Binuclear Platinum Complexes,” Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw (Poland), November 2003.

米満賢治, 「光誘起相転移におけるコヒーレンスと電子格子ダイナミクス」, 京都大学物理学第一教室談話会, 京都, 2003年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

日本物理学会領域7(分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003-04).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998-99).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学理学部,「物理学第一特別講義7:低次元物質系の相転移ダイナミクス」,2003年12月.

C) 研究活動の課題と展望

分子性物質のもつ多様な電子物性を利用した新たな機能の可能性を探るために、動的かつ集団的な変化をもたらす現象を研究している。熱平衡状態における空間的にも時間的にもほぼ一様な構造や電子状態については、低次元特有の量子揺らぎや電子相関があるにせよほぼ統一的理解がされているように思う。一方でこれらが何らかの非平衡条件にさらされたときの物性は、それほどわかっておらず開拓の余地が大きく残っている。外部からの制御可能な短時間の強制的摂動により大きな時空間変化を伴う現象として、光誘起相転移の機構を理論的に調べてきた。構造の異方的により変化の起こりやすい方向があり、特有のダイナミクスをもっているのは分子性物質特有のことである。さらに構造変化を伴う電荷分極とそれを必ずしも伴わない電荷移動を異なる時間スケールで起こすように摂動を工夫できることについても分かってきた。実験を再現し、より現実的に制御する方法を提言するには、3次元の構造や散逸構造を取り入れる必要がある。今後は界面など作為的に境界条件を課された物質の空間変化を伴う現象、その非平衡条件での電子物性にも研究を広げていきたい。