

3-2 理論分子科学研究系

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) 分子の形と大きさおよび元素と特性を利用した分子設計と反応
- b) ナノスケールでの分子設計理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の特性は、立体的な形状とサイズおよび柔軟さに大きく支配される。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、フラーレンやカーボンナノチューブの外部化学修飾効果と遷移金属原子や有機分子の内部ドーピング効果を理論計算によって明らかにした。また、分子カプセルの自己形成機構とゲスト分子の取り込み機構、分子認識におけるCH/ π 相互作用と溶媒の効果、カテキン類の生理活性、ナノ構造による活性結合の立体保護等の計算を実行して、柔軟な形状と空孔を利用した新規な機能性分子の構築準備を行った。分子の特性は、サイズや立体的な形状ばかりでなく、構成元素の組み合わせにも大きく支配される。高周期元素の複合的な組み合わせは多種多様な機能電子系発現の宝庫である。このために、高周期元素の特性を統一的に理解して予測する分子理論の展開を行っている。
- b) これまでの量子化学的手法は、サイズの小さい分子を精度高く取り扱えるが分子サイズが大きくなると計算負荷が加速的に増大してしまうので、飛躍的な進展が望まれている。たとえば、分子軌道計算や密度汎関数計算では、分子が巨大になると莫大な数になる2電子積分計算や高次元行列の対角化が大きな計算律速になる。この問題を解決するために、新しい高速2電子積分計算法、高並列対角化法、SCF計算の高収束化法、Semi-In-Core法等を開発して、計算速度がCPU数を増していくと飛躍的に加速されることを分子軌道計算のベンチマークテストで実証した。たとえば、CPU数を1から16にすると計算速度は33倍にもなる超並列化が実現されるので、これまで1か月も必要とする計算が1日足らずで終わることができる。これは、現在の多くの分子軌道計算プログラムではCPU数が5から8で並列計算効率が頭打ちになるのときわめて対照的な結果である。現在、電子相関を含めた巨大分子の高並列化計算の新しい方法論とアルゴリズムおよび計算システムの準備を進めている。

B-1) 学術論文

B. CAO, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, A. HAN, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization," *Chem. Eur. J.* **10**, 716–720 (2004).
Z. CHEN, S. NAGASE, A. HIRSCH, R. C. HADDON, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER, "Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1552–1554 (2004).

- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C₈₂ Isomers: Computed Temperature Dependence of Relative Concentrations,” *J. Chem. Phys.* **120**, 3397–3400 (2004).
- Z. SLANINA, K. ISHIMURA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “C₇₂ Isomers: The IPR-Satisfying Cage is Disfavored by Both Energy and Entropy,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 114–118 (2004).
- S. RE and S. NAGASE**, “How is the CH/ π Interaction Important for Molecular Recognition?” *Chem. Commun.* 658–659 (2004).
- S. IWAMATU, T. UOZAKI, K. KOBAYASHI, S. RE, S. NAGASE and S. MURATA**, “A Bowl-Shaped Fullerene Encapsulates a Water into the Cage,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2668–2669 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C₇₄ Isomers: Relative Concentrations at Higher Temperatures,” *Chem. Phys.* **301**, 153–157 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Computed Temperature Development of the Relative Stabilities of La@C₈₂ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 74–78 (2004).
- T. WAKAHARA, J. KOBAYASHI, M. YAMADA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, M. OKAMURA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Characterization of Ce@C₈₂ and Its Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4883–4887 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Energetic, Geometric, and Electronic Evolutions of K-Doped Single-Wall Carbon Nanotube Ropes with K intercalation Concentration,” *Phys. Rev. B* **69**, 205304 (4 pages) (2004).
- Y. MAEDA, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, S. TAKAHASHI, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOKURA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, S. OKUBO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C₈₂,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).
- Y. ONO, Y. FUJII, S. NAGASE and T. ISHIDA**, “A Density Functional Theory Study Applied for Carbon Isotope Effects in the Non-Aqueous [Cu(CO)]⁺/CO System,” *Chem. Phys. Lett.* **390**, 71–78 (2004).
- B. CAO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. KONDO, Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation, Characterization, and Theoretical Study of La₂@C₇₈,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9164–9165 (2004).
- M. O. ISHITSUKA, Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Verification of the Photolytic Decomposition Pathways of 3-*Tert*-Butyl-3-Chlorodiazirine Based on the Application of the C₆₀ Probe Technique,” *Tetrahedron Lett.* **45**, 6321–6322 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Counterion-Driven Spontaneous Polymerization of the Linear C₆₀ⁿ⁻ Chains in the *fcc* Fullerides and Its Magic Number Behavior,” *Chem. Phys. Lett.* **395**, 199–204 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, D. YU, H. YE, R. HAN, Z. GAO, S. ZHANG and L. PENG**, “Amphoteric and Controllable Doping of Carbon Nanotubes by Encapsulation of Organic and Organometallic Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116804 (4 pages) (2004).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Electronic Excited States and Stabilities of Fullerenes: Isomers of C₇₈ and Mg@C₇₂,” *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 610–616 (2004).
- Z. SLANINA, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “B3LYP/6-31G* Computations of C₆₀F₃₆ (g) Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **12**, 691–695 (2004).

Y. ISHIDA, A. SEKIGUCHI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “1,6,7-Trigermabicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-yl: The Isolable Bicyclic Germyl Radical,” *Organometallics* **23**, 4891–4896 (2004).

K. SHIMADA, K. GOTO, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE, “Isolation of a Se-Nitrososelenol: A New Class of Reactive Nitrogen Species Relevant to Protein Se-Nitrosation,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13238–13239 (2004).

J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG, “A New Approach to Simulate the Depolymerization Process of a Two-Dimensional Hexagonal C₆₀ Polymer,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 486–488 (2004).

T. WAKAHARA, A. SAKURABA, Y. IIDUKA, M. OKAMURA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, S. OKUBO, T. KATO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, “Chemical Reactivity and Redox Property of Sc₃@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553–556 (2004).

T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO and K. M. KADISH, “Reduction of Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Method for Isolation,” *Chem. Mater.* **16**, 4343–4346 (2004).

S. IWAMATSU, T. KUWAYAMA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and S. MURATA, “Regioselective Carbon–Carbon Bond Cleavage of an Open-Cage Diketone Derivative of [60]Fullerene by Reaction with Aromatic Hydrazones,” *Synthesis* 2962–2964 (2004).

Y. MAEDA, S. KIMURA, Y. HIRASHIMA, M. KANDA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, H. TOKUMOTO, T. SHIMIZU, H. KATAURA, Y. MIYAUCHI, S. MARUYAMA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Nonaqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 18395–18397 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Production Optimizations for Promising Nano-Agents,” *NANOTECH 2003, Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **3**, 504–507 (2003).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Gibbs Energy Treatment of Ca@C₇₄, C@C₈₂, and La@C₈₂,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **14**, 71–83 (2004).

Z. SLANINA, F. UHLIK, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computations of New Observations for C₆₀F₃₆,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 94–102 (2004).

Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C₈₀ Isomers,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 168–177 (2004).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computing Metallofullerenes as Agents of Nanoscience: Gibbs Energy Treatment of Ca@C₇₂, Ca@C₈₂, and La@C₈₂,” *NANOTECH 2004, Technical Proceedings of the 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **4**, 202–205 (2004).

B-3) 総説、著書

小林 郁、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの特性と化学修飾」, ナノ学会会報 **2**, 23–28 (2004).

小林 郁、永瀬 茂,「ナノサイズ分子」, 第5版実験化学講座12「計算化学」, 日本化学会編, 丸善, 217–224 (2004).

若原孝次、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの科学」, 超分子科学——ナノ材料創製に向けて, 化学同人, 407–416 (2004).

若原孝次、前田 優、加岡昌寛、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂,「ケイ素フラーレン」, 21世紀の有機ケイ素化学——機能性物質科学の宝庫, シーエムシー出版, 215–221 (2004).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Theoretical Study of New Bonds and Functional Structures,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2004), Gyeongju (Korea), February 2004.

永瀬 茂,「ナノ分子と計算化学の進展」, 分子・物質に視点をのいたナノテクノロジー・ナノサイエンス, 九州, 2004年3月.

永瀬 茂,「計算化学の進展——ナノサイズ分子へ」, 第39回有機反応若手の会, 東京, 2004年7月.

永瀬 茂,「分子機能とナノ構造」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開」, 岡崎, 2004年7月.

永瀬 茂,「ナノ分子と計算化学」, 第2回21COE「実践的ナノ化学」国際シンポジウム, 東京, 2004年12月.

李 秀栄、永瀬 茂,「分子認識におけるCH/ π 相互作用の役割」, 立教大学反応解析講演会「カルボカチオンの安定性と反応性およびCH/ π 相互作用」, 東京, 2004年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board .

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board.

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).

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員.

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員.

独立行政法人科学技術振興機構領域アドバイザー.

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor.

J. Comput. Chem., Editorial Advisory Board.

B-7) 他大学での講義、客員

筑波大学第一学群自然科学類, 講義「ナノサイエンスと計算化学」, 2004年6月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2004年8月.

城西大学非常勤講師, 2004年4月-9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-.

B-10) 外部資金獲得

重点領域研究, 「金属内包フラーレンの構造、電子状態、反応性の理論的研究」, 永瀬 茂 (1993年-1995年).

重点領域研究, 「高周期典型元素化合物の反応制御」, 永瀬 茂 (1992年-1995年).

基盤研究(B), 「ケイ素クラスターと遷移金属・炭素混合クラスターの構造解明と成長機構の理論研究」, 永瀬 茂 (1995年-1997年).

基盤研究(B), 「金属内包フラーレンの構造、物性、生成過程」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「インターエレメント多重結合の理論研究」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「高周期元素の特性と分子の形を利用した分子設計」, 永瀬茂 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「ナノスケールでの分子設計と反応の理論と計算システムの構築」, 永瀬 茂 (2002年-2003年).

特定領域研究(A), 「高周期元素とナノ柔構造の特性を利用した分子構築の理論と計算」, 永瀬 茂 (2003年-2004年).

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実用的な量子化学計算コンピューターシミュレーション法を確立し、新規な機能性分子を開発する。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焼き戻し法(REST)の更なる改良版として、焼き戻しレプリカ交換法(STREM)を新たに開発した。また、RISM理論とレプリカ交換法を合体させた新手法も開発した。更に、昨年開発された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(マルチオーバーラップ法)の分子動力学法版を開発した。これらの新拡張アンサンブル法はタンパク質の折り畳み問題に適用するのに有効な手法として期待される。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程度の精度を持つか否かを調べてきたが、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る。特に、ねじ

れエネルギー項を少し変化させると、 α ヘリックスや β シートなどの2次構造の形成傾向が大幅に変化することを示した。そして、Protein Data Bankに登録されている実験で決定されたタンパク質の立体構造のデータベースを利用する、新しい力場パラメーターの修正法を提案した。昨年、我々はレプリカ交換法に基づく膜タンパク質の立体構造予測法を提案したが、本年、この手法を7本の膜貫通ヘリックスからなるバクテリオロドプシンに適用し、自然の立体構造と似た構造が得られることを示した。

- 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。昨年、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1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(マルチバリーク・マルチサーマル法)のモンテカルロ法版を開発したが、本年度はこの手法の分子動力学法版を開発した。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

廣安知之、三木光範、小椋信弥、青井桂子、吉田武史、岡本祐幸, 「遺伝的交叉を用いた並列SAによるタンパク質立体構造のエネルギー最小化」, 情報処理学会論文誌:コンピューティングシステム **44**, 277–285 (2003).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulations in Multibaric-Multithermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 391–396 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Prediction of Transmembrane Helix Configurations by Replica-Exchange Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 397–402 (2004).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free Energy Calculations for DNA Base Stacking by Replica-Exchange Umbrella Sampling,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 1–7 (2004).

T. YODA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Comparisons of Force Fields for Proteins by Generalized-Ensemble Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **386**, 460–467 (2004).

C. MUGURUMA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “New Approach to the First-Order Phase Transition of Lennard-Jones Fluids,” *J. Chem. Phys.* **120**, 7557–7563 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Prediction of Membrane Protein Structures by Replica-Exchange Monte Carlo Simulations: Case of Two Helices,” *J. Chem. Phys.* **120**, 10837–10847 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations in the Multibaric-Multithermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **391**, 248–253 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Self-Assembly of Transmembrane Helices of Bacteriorhodopsin by a Replica-Exchange Simulation,” *Chem. Phys. Lett.* **392**, 168–175 (2004).

A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Extensions of Simulated Tempering Method,” *J. Chem. Phys.* **121**, 2491–2504 (2004).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Protein Force-Field Parameters Optimized with the Protein Data Bank. I. Force-Field Optimizations,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 339–358 (2004).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Protein Force-Field Parameters Optimized with the Protein Data Bank. II. Comparisons of Force Fields by Folding Simulations of Short Peptides,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 359–378 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulations in Generalized Isobaric-Isothermal Ensembles,” *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (14 pages) (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Classification and Prediction of Low-Energy Membrane Protein Helix Configurations by Replica-Exchange Monte Carlo Method,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2571–2585 (2004).

A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Combination of the Replica-Exchange Monte Carlo Method and the Reference Interaction Site Model Theory for Simulating a Peptide Molecule in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 19002–19012 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Liquid-Gas Phase Transitions Studied by Multibaric-Multithermal Monte Carlo Simulations,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3304–3311 (2004).

S. G. ITOH and Y. OKAMOTO, “Multi-Overlap Molecular Dynamics Methods for Biomolecular Systems,” *Chem. Phys. Lett.* **400**, 308–313 (2004).

H. OKUMURA and D. M. HEYES, “Comparisons between a Molecular Dynamics and Hydrodynamics Treatment of Non-Stationary Thermal Processes in a Liquid,” *Phys. Rev. E* **70**, 061206 (11 pages) (2004).

T. YODA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Secondary-Structure Preferences of Force Fields for Proteins Evaluated by Generalized-Ensemble Simulations,” *Chem. Phys.* **307**, 269–283 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. HIROYASU, M. MIKI, T. IWAHASHI and Y. OKAMOTO, “Dual individual distributed genetic algorithm for minimizing the energy of protein,” *SICE Proceedings of Annual Conference 2003* 1088–1093 (2003).

S. OGURA, K. AOI, T. HIROYASU, M. MIKI and Y. OKAMOTO, “Energy minimization of protein tertiary structures by local search algorithm based on the characteristic of α -helix and parallel simulated annealing using genetic crossover,” *Proceedings of 2003 Congress on Evolutionary Computation* 1933–1940 (2003).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo simulations in new generalized isobaric-isothermal ensemble,” *Trans. MRS-J.* **29**, 3783–3786 (2004).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free energy calculations of the stacked and unstacked states for DNA dimers by replica-exchange umbrella sampling,” *AIP Conf. Proc. Volume 708: SLOW DYNAMICS IN COMPLEX SYSTEMS* M. Tokuyama and I. Oppenheim, Eds., American Institute of Physics; Melville, pp. 332–333 (2004).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble Monte Carlo algorithms for simulations of proteins,” *AIP Conf. Proc. Volume 708: SLOW DYNAMICS IN COMPLEX SYSTEMS* M. Tokuyama and I. Oppenheim, Eds., American Institute of Physics; Melville, pp. 350–351 (2004).

Y. TANIMURA, K. AOI, T. HIROYASU, M. MIKI, Y. OKAMOTO and J. DONGARRA, “Implementation of protein tertiary structure prediction system with NetSolve,” *Proceedings of the 7th International Conference on High Performance Computing and Grid in Asia Pacific Region* 320–327 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Multibaric-multithermal ensemble simulation for simple liquids,” *Mol. Sim.* **30**, 847–852 (2004).

B-3) 総説、著書

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms: enhanced sampling techniques for Monte Carlo and molecular dynamics simulations,” *J. Mol. Graphics Modell.* **22**, 425–439 (2004).

P. R. BERGETHON 著, 谷村吉隆、佐藤啓文、依田隆夫、秋山 良、藤原 進、奥村久士共訳, 「ベルゲソン 生化学の物理的基礎」(原題 The Physical Basis of Biochemistry: The Foundations of Molecular Biophysics), シュプリンガー・フェアラーク東京 (2004).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “All-atom protein folding simulations in generalized ensemble,” Keihanna Symposium: Physical Aspects of Protein Folding and Function, Keihanna, January 2004.

岡本祐幸, 「拡張アンサンブルシミュレーションによる溶液化学研究」, 電気化学会年会シンポジウム「膜と溶液の化学」, 横浜, 2004年3月.

奥村久士, 「拡張定温定圧アンサンブルシミュレーション法——マルチバーリック・マルチサーマル法——による液体のシミュレーション」, 液体のひろば14, 京都大学大学院理学研究科化学専攻, 京都, 2004年5月.

岡本祐幸, 「Computer simulations of protein folding」, 筑波大学計算物理学研究センターセミナー, つくば, 2004年5月.

岡本祐幸, 「Protein foldingと大規模計算」, 情報計算法学生物学会(CBI学会)セミナー, 東京, 2004年6月.

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal ensemble simulations for fluid systems,” The 7th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), June 2004.

Y. OKAMOTO, “Comparisons of protein force fields by generalized-ensemble simulations,” National Institutes of Health (NIH) Seminar, Bethesda (U. S. A.), July 2004.

Y. OKAMOTO, “Prediction of membrane protein structures by replica-exchange Monte Carlo simulations,” National Institute of Standards and Technology (NIST) Seminar, Gaithersburg (U. S. A.), July 2004.

Y. OKAMOTO, “Protein force fields: comparisons and improvements,” Gordon Research Conference: Computational Chemistry, Plymouth (U. S. A.), July 2004.

奥村久士, 「液体のマルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルシミュレーション」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開」, 岡崎, 2004年7月.

Y. OKAMOTO, “Prediction of transmembrane helix configurations of membrane proteins by replica-exchange simulations,” The 4th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), September 2004.

Y. OKAMOTO, “Comparisons of all-atom protein force fields,” Seminar at Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul (Korea), September 2004.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble simulations of soft matter systems,” International Workshop on Physics of Soft Matter Complexes, Tokyo, November 2004.

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 (2002-2004).

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年度-2002年度).

その他

SOKENDAI Okazaki Lectures: Asian Winter School, Okazaki, December 6-9, 2004, 組織.

高校生対象の講義

「生体分子の計算機シミュレーション」, 平成16年度サイエンス・パートナーシップ・プログラム事業, 南山高等学校女子部, 名古屋, 2004年7月.

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院情報科学研究科,「複雑系科学特別講義1」, 2004年7月26日-27日.

B-9) 学位授与

小久保裕功, “Structure Predictions of Membrane Proteins by Molecular Simulations,” 2004年9月, 博士(理学).

榮慶丈, “Optimizations of Protein Force-Field Parameters with the Protein Data Bank,” 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C),「徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法によるタンパク質の立体構造予測」, 岡本祐幸 (1995年-1996年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみ機構の研究」, 岡本祐幸 (1995年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみの研究」, 岡本祐幸 (1996年).

重点領域研究(公募),「拡張アンサンブル法による蛋白質の立体構造予測」, 岡本祐幸 (1997年).

基盤研究(B),「マルチカノニカル法によるX線及びNMR実験データに基づく生体高分子の立体構造解析」, 岡本祐幸 (1997年-1998年).

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」, 岡本祐幸 (1998年-2002年).

特定領域研究(計画),「拡張アンサンブル法による蛋白質折り畳み機構の研究」, 岡本祐幸 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

拡張アンサンブル法を駆使して, 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
是否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。特にねじれエネルギー項の改善が急務である。我々は昨年, 拡張アンサンブル法に基づいた
膜タンパク質の立体構造予測法を提案したが, 本年度はそれを7本の膜貫通ヘリックスの系である, バクテリオロドプシンに
適用し, その有効性を示すことができた。特に, いろいろなゲノムプロジェクト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 (兼))

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) 化学動力学のレーザー制御
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用
- d) 分子機能の開発を目指して
- e) ボーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移

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。近似理論の良さを調べるためには、小さな系で量子力学的に厳密な計算を実行できるようにしておかななくてはならない。3原子系に適用可能な透熱表現を用いた計算コードを既に開発している。一方、大次元系にも適用できる理論として、TSH (Trajectory Surface Hopping) 法と凍結波束を用いた半古典論の開発を行った。いずれにおいても我々のZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。正確なポテンシャルエネルギー曲面を我々独自に求めてあるO(¹D)HCl系を取り上げて、これらの手法による計算を進めている。更に、非断熱反応の熱反応速度定数を直接評価する理論を開発している。まずは、遷移状態の障壁が非断熱トンネル型のポテンシャル交差によって出来ている場合について、理論を構築し2次元系で具体的な計算を行った。交差シームの形を考慮し、しかもZhu-Nakamura理論を用いることによって正しい評価が得られることを実証した。現在、大次元系への応用を進めている。
- b) 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、①光の衣を着た表現(着衣状態表現)を用い、②その表現での非断熱遷移を制御することである。着衣状態表現は、レーザー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り立つ。また、非断熱遷移に対しては、我々は基本的解析理論(Zhu-Nakamura理論)を持っている。化学動力学過程制御で最も重要なのは、ポテンシャルエネルギー曲面上の波束の運動の制御と波束の電子遷移の制御である。前者については、多次元系では最適制御理論を用いる必要があるが、その効率を上げるために我々は半古典力学的理論を構築している。古典軌道を有効に用い、次元数に対してほぼ1次でスケールされる定式化を行うことに成功した。後者については、2次チャープを用いるのが良く、その際のレーザーパラメーターは我々の基礎理論を用いて設計され得る。1次元及び2次元系での計算は既に行い、現実的多次元系への応用を進めている。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用: トンネル現象には、①二重井戸におけるエネルギー分裂、②トンネルを介しての崩壊、及び、③反応におけるトンネル、の3種類がある。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。我々は、最初の二つの問題に対して、インスタント理論を実用性のあるものに定式化し直すことによって、高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。マロンアルデヒドやビニルラジカル等の基底

状態の分裂に適用し実験と極めてよい一致を得ている。また、振動を励起するとトンネル確率が減ると言う、極めて興味ある多次元性の効果を以前見出しているが、これを説明し得る理論の構築にも、最近、成功した。当然ながら多次元空間のインスタント軌道に垂直な方向の次元の効果によってこれが説明される。

- d) 分子機能の開発を目指して：分子が発現する機能の多くは非断熱遷移に由来していると考えられる。機構を解明しそれを制御することによって、発現効率を高めることが出来るであろうし、新たな機能を発現させることも出来るかもしれない。この際また、我々の基礎理論が重要な役割をする筈である。以前から提唱してる完全反射現象を用いた分子スイッチもその例であるが、それ以外にもフォトクロミズムや分子メモリー等々も考えられる。現在は、シクロヘキサジエンとヘキサトリエンの光による変換(フォトクロミズムの例)に関する研究を進めている。また、ナノチューブによる水素収蔵の可能性をも調べている。コラヌレン分子をそのモデル系として採用し、電子励起状態が重要な役割をしており、非断熱遷移を利用することによって、水素を取り込む可能性があることが分かって来た。
- e) ボーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移：ボーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合分子生成過程は時間依存の非線形非断熱遷移の問題となる。我々は、これらに係わる解析理論の構築を進めている。時間依存の非線形連立微分方程式の問題となり、非断熱遷移の各種モデルに対応した解析解を求める努力をしている。これによって、効率の良い分子生成のやり方を探っていくつもりである。

B-1) 学術論文

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States,” *Russ. Chem. Phys.* **22**, 87–102 (2003).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Analytical Treatment of S-P Type Collisional Resonant Excitation Transfer,” *Russ. Chem. Phys.* **22**, 103–108 (2003).

P. OLOYEDE, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “On the Determination of Caustics,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 91–102 (2004).

G. V. MIL’NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO, “Simple and Accurate Method to Evaluate Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules,” *J. Chem. Phys.* **120**, 5036–45 (2004).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory into the Frozen Gaussian Propagation Method,” *J. Chem. Phys.* **120**, 8937–8954 (2004).

H. KAMISAKA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, “Full Quantum Dynamics of Atom-Diatom Chemical Reactions in Hyperspherical Elliptic Coordinates,” *J. Phys. Chem. A* **108**(Billing Special Issue), 8827–8839 (2004).

K. YAGI, G. V. MIL’NIKOV, T. TAKETSUGU, K. HIRAO and H. NAKAMURA, “Effect of Out-Of-Plane Vibration on the Hydrogen Atom Transfer Reaction in Malonaldehyde,” *Chem. Phys. Lett.* **397**, 435–440 (2004).

Y. ZHAO, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Evaluation of Canonical and Microcanonical Nonadiabatic Reaction Rate Constants by Using the Zhu-Nakamura Formulas,” *J. Chem. Phys.* **121**, 8854–8860 (2004).

A. ISHKHANYAN, G. P. CHERNIKOV and H. NAKAMURA, “Rabi Dynamics of Coupled Atomic and Molecular Bose-Einstein Condensates,” *Phys. Rev. A* **70**, 053611 (9 pages) (2004).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition—An Origin of Mutability of This World,” in *Nonadiabatic Transition in Quantum Systems*, V. I. Osherov and L. I. Ponomarev, Eds., Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences; Chernogolovka, p. 12–36 (2004).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States,” in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, A. Lagana and G. Lendvay, Eds., Kluwer Academic Publisher, p. 105–127 (2004).

中村宏樹, 「化学反応動力学」, 朝倉書店 (2004).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics,” 1st Asian Pacific Conference on Theor. & Comp. Chemistry Plenary Lecture, Okazaki, May 2004.

G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Tunneling Splitting and Decay Rate in Polyatomic Molecules,” XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy Plenary Lecture, Krakow (Poland), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Molecular Dynamic Processes,” 6th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Beijing (China), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics,” International Symposium on Stereodynamics of Chemical Reactions 2004, Osaka, November 2004.

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

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

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

ICPEAC(第21回)準備委員会委員, 運営委員会委員 (1999).

AISAMP(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-).

学会誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

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

J. Chem. Phys., Member of Editorial Board (2003-).

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-).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦——未来をにう皆さんへ」.

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-).

理研基礎科学特別研究員制度推進委員会委員及び審査委員会委員 (2003-).

理研ジュニア・リサーチ・アソシエイト制度推進委員会委員 (2003-).

理研独立主幹研究員制度推進委員会委員 (2004-).

財団法人東海産業技術振興財団顧問 (2004-).

愛知県科学技術会議委員 (2004-).

東京大学物性研究所協議会委員 (2004-).

B-10) 外部獲得資金

特別推進研究, 「Zhu-Nakamura理論に基づく非断熱化学動力学の総合的研究」, 中村宏樹 (2003年-2005年).

基盤研究(B), 「非断熱遷移と化学動力学諸問題の統合的理論研究」, 中村宏樹 (1998年-2000年).

特定研究(A), 「物質設計と反応制御の分子物理化学」, 中村宏樹 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「電子遷移を伴う多次元化学動力学理論の開発と応用」, 中村宏樹 (2001年-2003年).

信 定 克 幸 (助教授) *)

A-1) 専門領域：分子物理学、反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 分子系における多電子ダイナミクスの実時間解析
- b) 有機分子で保護された金属クラスターの電子物性
- c) 量子化学計算に基づく内殻励起分子の分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素粒子などの原子核の内部構成粒子を考慮に入れなければ、分子は多数の原子核と多数の電子から構成される複合粒子系とみなすことができ、更に分子に関わる問題を現象として分類すれば、定常状態の問題とダイナミクスの問題に区別できる。過去の分子科学におけるダイナミクスの研究では、主として多数の原子核を対象として、そのダイナミクスの問題に焦点が絞られていた。(正確に言えば、断熱近似の範囲内で電子系の自由度を消去してしまい、多数の原子系の問題を取り扱うこと、すなわち多原子ダイナミクスの問題に帰着する。)当然ながら電子ダイナミクスも研究の対象に成り得るが、通常その変化は多原子ダイナミクスと比べると圧倒的に速く、実験的にも理論的にもその実時間観測・解析が難しく、十分に研究が行われていない。そこで、多電子系の実時間ダイナミクスの本質を理解すべく研究を行った。今回は、強レーザー場中における銀クラスターの高次高調波発生と多重イオン化の理論的・数値計算的解析を行った。多電子ダイナミクスを理論的に取り扱うためには、電子相関を出来る限り正しく取り込みながら、電子の時間発展を記述しなければならないが、ここでは時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく数値的解析方法を採用した。その結果、銀クラスターのように価電子(s電子)と内殻電子(d電子)から構成されるような系では、s電子の動的変化を遮蔽するようにd電子が集团的に動き、この遮蔽効果のために高次高調波の発生効率や多重イオン化率が抑制されることが分かった。高次高調波発生の成果は既に発表しており[*Phys. Rev. A* **70**, 043411 (2004)], 多重イオン化に関しては現在投稿準備中である。現在、数十原子程度までの貴金属クラスターを対象として、電荷移行の実時間解析を行っている。
- b) 複数の有機分子で保護(又は修飾)された金属クラスターは、しばしばMonolayer-Protected Metal Cluster (MPC)と呼ばれている。一般的にMPCは、裸の金属クラスターとは異なる化学的・物理的性質(例えば、線形・非線形光学応答、伝導性、磁化率、触媒作用、化学反応性など)を示すことから基礎理学・応用科学両方の観点から盛んに研究されている。本研究では、チオラート分子によって保護された金クラスター $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{3+}$ を対象として、その電子構造と光学的性質の解明を行った。その結果、チオラート分子中の硫黄原子が複数の金原子を架橋配位し、裸の金クラスターを非常に安定化させることが分かった。また、吸収スペクトルの詳細な同定を行った[*J. Phys. Chem. B* **108**, 11904 (2004)]。更に、様々な大きさの金チオラートクラスターの吸収スペクトルを計算し、吸収スペクトルパターンを系統的に分類・解析することに成功した。およそ4 eVを境にして、低エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の6s, 6p電子が関与する軌道間での遷移(固体物理の言葉では、spバンド内遷移)に分類でき、一方、高エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の5d軌道もしくは金-硫黄結合性軌道から金原子の6s, 6p電子が関与する空軌道への遷移(同じく固体物理の言葉では、バンド間遷移)に分類できることが分かった。これらの遷移に対する吸収スペクトルのパターンは、クラスターのサイズが大きくなるに従って、全体として低エネルギー側にシフトし、かつ幅広くなることが分

かった。これは、金属クラスターのサイズが大きくなるに従い電子状態が稠密になり、バルクの性質が次第に現れてくることを反映している。この成果については現在投稿中である。また、パラジウム-チオラート錯体の電子物性の研究も行った[J. Phys. Chem. A **108**, 1813 (2004)]。

- c) 理論化学の分野では分子の高精度電子状態計算が盛んに行われているが、本研究では特に、内殻励起分子の電子状態計算を行い、その分光学的性質を明らかにすることを目標とした。通常、高精度量子化学計算の対象とする系は基底状態もしくは低い価電子励起状態の分子であるが、これは一般的な量子化学計算の理論が変分原理に基づいて構築されているためである。従って、内殻励起状態のように非常に高いエネルギー状態に励起された分子の高精度計算を実行することは容易ではない。これまでに、内殻励起分子の電子状態を計算するための方法を開発し、小さな孤立分子(水分子や二酸化炭素分子)を対象として内殻励起分子の振動分光スペクトルの解析を行ってきた。通常、内殻励起分子の寿命は非常に短く(数フェムト秒から十数フェムト秒)、速やかにオーグメント崩壊等の電子的緩和を起こすことが多いが、本研究ではそのような非常に短い寿命の間でも、内殻励起分子が振動運動を起こしていることを明らかにした。さらに、内殻励起状態での振動運動は、オーグメント崩壊生成物の生成比にも大きな影響を与えていることを明らかにし、内殻励起分子の動的挙動が重要であることを示した。

B-1) 学術論文

K. NOBUSADA and K. YABANA, “High-Order Harmonic Generation from Silver Clusters: Laser-Frequency Dependence and the Screening Effect of *d* Electrons,” *Phys. Rev. A* **70**, 043411 (7 pages) (2004).

K. NOBUSADA, “Electronic Structure and Photochemical Properties of a Monolayer-Protected Gold Cluster,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 11904–11908 (2004).

K. NOBUSADA and T. YAMAKI, “Electronic Properties of Palladium-Thiolate Complexes with Tiara-like Structures,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 1813–1817 (2004).

K. TANAKA and K. NOBUSADA, “Theoretical Study of Bending and Symmetric Stretching Vibrational Levels of the Lowest Five Quintet and Two Triplet States of FeH₂,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 389–394 (2004).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Real-time electron dynamics in nanometer-sized metal clusters,” NAREGI Workshop on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nanoscience, Sapporo, October 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域1(原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

B-8) 他大学での講義、客員

産業技術総合研究所客員研究員, 2003年8月 - .

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月 - .

B-10)外部獲得資金

奨励研究(A),「ヘムタンパク質に結合した一酸化炭素分子の振動エネルギー緩和の動力学」, 信定克幸 (2000年-2002年).
岩崎ファンド海外研究助成,「DYNAM 2000 REACTIVE AND NON REACTIVE QUANTUM DYNAMICS」, 信定克幸 (2000年).

第1回理学未来潮流グラント,「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」, 信定克幸 (2001年-2002年).

松尾学術研究助成金,「貴金属クラスターの電子・イオンダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの分子科学におけるダイナミクスの研究では,多原子系のダイナミクスが主たる研究テーマであったが,最近の実験の目覚ましい進歩により,数フェムト秒からアト秒に至る超高速の多電子ダイナミクスの実時間観測が可能になってきた。しかしながら,多電子ダイナミクスの基礎理学的理解は全く十分ではなく,ましてや多電子ダイナミクスが今後,分子科学一般や応用科学へどのように展開していくのかは,ほとんど分かっていない。そこで我々の研究グループでは,基礎理学的理解を目標として,理論的・数値的解析両方の観点から,多電子ダイナミクスの研究を行っている。これまでのところ,孤立系分子を対象として多電子ダイナミクスの研究を行ってきたが,今後は周りの環境と相互作用している分子系,特に電子的エネルギーの量子散逸を含む系の多電子ダイナミクスの理論的研究を行うことを計画している。例えば,表面吸着分子や溶媒と相互作用している分子,ヘテロな分子を多数含む大きな金属クラスターなどの系において,多電子がどのような振る舞いをするのか,特に超高速の多電子ダイナミクス(非線形光学応答や電荷移行反応)の過程に注目して研究を進めたいと考えている。また,MPCの電子物性の研究では,発光メカニズムの解明が非常に重要になると考えられる。現在のところ,定常電子状態の情報を基に発光スペクトルを解析しているレベルであるが,今後は多電子・多原子の動的変化に力点を置いた方向から,発光メカニズムの解明が必要になると考えられる。

※)2004年6月1日着任

分子基礎理論第三研究部門

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エネルギー：静電的応答と非静電的応答への分割：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)] 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N,N-dimethylaniline (DMA)および1,4-dimethoxybenzene(DMB)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、溶媒再配置エネルギーを静電的応答と非静電的応答に分割する新しい方法を提案した。[*J. Phys. Chem. B* **108**, 11709 (2004)に既報]
- b) 水中および極性溶媒中で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りつぶ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。我々は昨年度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結果、メタノールの回転緩和速度の圧力依存性は低温で顕著な極小値を示すのに対して、アセトニトリルのそれはそれほど顕著な異常性を示さないことがわかった。本研究ではさらにアセトニトリル中におけるメタノールの回転緩和速度に関する結果を加え、水と通常の極性溶媒中での回転緩和の違いについて物理的な考察を行った。定圧領域で水中の回転緩和が速くなる原因は概ね次ぎのとおりである。水は水素結合を介した液体構造を反映して、非常に大きな電荷密度の揺らぎをもっており、それが極性溶質の回転運動に対する大きな誘電摩擦の原因となる。その溶液に圧力をかけると電荷密度の揺らぎが減少し、その結果、誘電摩擦が減少し、回転運動が速くなる。[*J. Mol. Liq.* 印刷中, および *J. Chem. Phys.* 投稿中]

- c) 蛋白質の部分モル容積の理論的研究:これまで我々のグループではRISM理論とKirkwood-Buff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。本研究では文献によくあらわれる5個の蛋白質,BPTI(58残基),RNase A(124残基),Lysozyme(129残基), β -Lactoglobulin A(162残基), α -Chymotrypsinogen A(245残基)の部分モル容積を3次元RISMの方法により求め,実験と比較した。その結果,3次元RISM理論が蛋白質の部分モル容積を定量的に再現することがわかった。これは蛋白質の熱力学量を第一原理的に求め,実験結果との定量的な一致を得た最初の論文である。この論文の中で,同時に,自由エネルギーの計算も行っているが,対応する実験結果がないため,単なる予測に止まっている。しかしながら,本研究の結果は今後3次元RISMの方法を蛋白質の折り畳み問題に適用して行く上で,非常に大きな自身を与えるものである。[Chem. Phys. Lett. **395**, 1 (2004)に既報]
- d) 無秩序に分布した細孔内に限定された電解質溶液の構造と物性:界面近傍に吸着した分子やイオンはバルクと異なる構造や物性を示すことから非常に興味深い系である。多孔質物質-溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが,最近では,大気環境におけるエアロゲル中での光化学反応や燃料電池など工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。特に,炭素細孔内に電解質溶液を充填したいわゆるスーパーキャパシタは電気自動車や携帯電話への応用が有望視されている。一方,この問題は溶液化学や統計力学にとっても極めて挑戦的な課題を提供しており,例えば,活性炭のようにランダムに分布した細孔をどのようにモデル化するか,それと平衡にある系をどのように取り扱うかなど,従来の統計力学の方法論をはるかに越えた理論的枠組みを要求する。

本研究ではこれまで平田グループで開発してきた方法論であるReplica-RISM理論を使って,無秩序に分布した細孔内に限定された電解質溶液の構造と物性を研究した。その成果の概要は次ぎのとおり。まず,ランダムに分布した細孔をもつ多孔質物質の新しいモデルを2成分液体混合系の統計力学に基づいて構築した。すなわち,多孔質物質を2種類の球状ナノ粒子(仮に黒球,白球と呼ぶ)の液体混合系とみなし,その液体構造をOrnstein-Zernike積分方程式により求める。電解質溶液の溶媒および溶質分子は2種類のナノ粒子の一方(黒球)とだけ相互作用をすると考えるのである。そうすると,溶液分子は相互作用をしない球(白球)が占める領域には存在することができることになり,この領域が「細孔」となるわけである。細孔径分布は二つの球のサイズや混合比を変えることによって調節することができる。

次に炭化ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の細孔内に制限された電解質溶液を対象にこの体系のReplica-RISM方程式を解き,電解質溶液の密度(濃度)および液体構造を求め,それらが細孔内に制限されたことの効果を評価した。まず,細孔内とバルク中における分子の化学ポテンシャルのバランスおよび電荷の中性条件から各成分の密度を求めた結果,細孔内の水の密度はバルク中に比べて3分の1程度に減少し,また,イオンのそれは約100分の1に減少することがわかった。これらの結果から細孔内の溶液は液体というよりむしろ超臨界状態に近いことが示された。さらに動径分布関数の解析から,PVDC細孔内に限定された溶液の構造について次ぎのような描像を得た。水分子は水素結合クラスターを形成し,主に細孔表面に分布している。イオンは細孔内にはほとんど存在せず(平均して細孔内に1対程度),小さなカチオンは周りにいる水分子を強く引き付け水和イオンを形成している。一方,アニオンは裸で細孔表面に存在している。[学術雑誌に投稿準備中]

B-1) 学術論文

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Molecular Description of Electrolyte Solution in a Carbon Aerogel Electrode,” *Cond. Matt. Phys.* **6**, 583–609 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “A Mode-Coupling Analysis of the Translational and Rotational Diffusion of Polar Liquids; Acetonitrile and Water,” *J. Mol. Liq.* **112/3**, 117–124 (2004).

Y. KOBORI, T. YAGO, K. AKIYAMA, S. TERO-KUBOTA, H. SATO, F. HIRATA and J. R. NORRIS, Jr., “Superexchange Electron Tunneling Mediated by Solvent Molecules: Pulsed Electron paramagnetic Resonance Study on Electronic Coupling in Solvent-Separated Radical Ion,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 10226–10240 (2004).

H. SATO, F. HIRATA and S. SAKAKI, “Distortion of Electronic Structure in Solvated Molecules: Tautomeric Equilibrium of 2-Pyridone and 2-Hydroxypyridine in Water Studied by the RISM-SCF/MCSCF Method,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 2097–2102 (2004).

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: 2. A New Decomposition Procedure into Electrostatic and Non-Electrostatic Responses,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 11709–11715 (2004).

T. IAMI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Solvation Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **395**, 1–6 (2004).

A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Combination of the Replica-Exchange Monte Carlo Method and the Reference Interaction Site Model Theory for Simulating a Peptide Molecule in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 19002–19012 (2004).

I. OMELIAN, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Microscopic Description of a Liquid-Vapor Interface by an Inhomogeneous Integral Equation Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **397**, 368–373 (2004).

B-3) 総説、著書

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

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Role of Water to Stabilize and Destabilize Biomolecules Conformation: 3D-RISM Study,” 特定領域「水と生体分子」第一回公開ワークショップ, 千里ライフサイエンスセンター, 2004年1月.

平田文男, 「生体分子の構造安定性と水」, 立命館プロジェクト研究シンポジウム「蛋白質を主とする生体系の化学——生物科学と溶液化学の融合」, 立命館, 草津, 2004年1月.

F. HIRATA, “Theoretical Study of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces,” Theory and Application of Computational Chemistry (TACC), Gyeongju (Korea), February 2004.

平田文男, 「計算科学的手法を駆使したナノサイエンスでの新しい方法論の構築」, NAREGIシンポジウム2004, 東京, 2004年2月.

F. HIRATA, “Vapor-liquid phase transition and electric double-layer in nanoporous media,” The 1st International FU-AMI symposium on Structure and properties of Interfacial fluids on the nanometer scale,” Fukuoka, March 2004.

平田文男,「膜の安定性と揺らぎを解明するための理論的戦略」,電気化学会71回大会シンポジウム「膜と溶液の化学」,慶応大学(日吉キャンパス),2004年4月.

平田文男,「生体分子の機能を司る溶媒としての水」,生物物理「夏の学校」,大学セミナーハウス,八王子,2004年8月.

F. HIRATA,“Solvation of Biomolecules Studied by the RISM Theory,” Ionic Softmatter: Novel trends in theory and applications, Lviv (Ukraine), April 2004.

F. HIRATA, A. KOVALENKO and I. OMELIAN, “A molecular theory of fluids phase equilibria and interfaces,” 18th International Chemical Thermodynamics Conference, Beijing (China), August 2004.

F. HIRATA, H. SATO and N. YOSHIDA, “Auto-Ionization of Water in Ambient and Supercritical Conditions,” 14th International Conference on the Properties of Water and Steam (ICPWS), Kyoto, August 2004.

平田文男,「3次元RISM理論に基づく第一原理蛋白質フォールディングの可能性」,特定領域「水と生体分子」・「タンパク質の一生」共同主催シンポジウム「蛋白質のフォールディングとミスフォールディング」,日本科学未来館,東京,2004年9月.

平田文男,「グリッドコンピューティングが拓くナノサイエンス」,崇城大学「生命科学」特別講演会「総合科学へ進化する21世紀の生命科学——がん治療からコンピュータ科学まで——」,ウエルシテイ熊本,2004年10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長(2004-).

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バーサリ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の中心はその「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) 有機電荷移動錯体の中性イオン性および強誘電相転移近傍の異方的緩和過程
- b) 有機電荷移動錯体の光誘起相転移におけるフォノンコヒーレンス
- c) 2 段転移スピントロニクス錯体の平衡と非平衡での中間相安定性の違い
- d) 1 次元ハロゲン架橋金属錯体の光照射後における光学伝導度の低エネルギー構造
- e) 量子臨界点近傍の巨大応答と光誘起電子物性
- f) 1 次元有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの両極性発現機構

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TTF-CAの圧力温度相図にはドナー・アクセプター間の電荷移動量と二量化に伴う電気双極子の秩序度に応じて強誘電イオン性相, 常誘電イオン性相, 中性相が現れる。光照射により強誘電イオン性相と中性相の間を両方向とも3次元的に転移させられることが最近確立された。イオン性相から中性相への光誘起ダイナミクスは特に光照射後の短時間領域で詳しく調べられているが, 長時間領域および中性相からイオン性相への光誘起ダイナミクスはそうでない。短時間では相互作用によるダイナミクスが支配的なのに対し, 長時間では散逸が効いて時間発展に確率的要素は入る。そこで電荷移動量と電気双極子の向きに対応した3状態間の古典相互作用モデルのマスター方程式による確率的時間変化を調べた。平均場の範囲で安定相から準安定相への転移が逆向きと異なり遷移確率に非対称性が必要なことがわかった。現実の系では強い異方性があり, 双極子間相互作用と電荷移動量間相互作用の比が方向によって極端に違っている。これを取り入れるために局所相関を扱う方法を用い, 方向に依存した局所相関の時間変化を追った。相互作用の弱い方向の緩和が強い方向と比べてずっと遅くなることを半解析的に示した。
- b) 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAではイオン性相から中性相へと, 中性相からイオン性相への光誘起相転移が知られているが, そのダイナミクスに定性的な違いがあることが実験で示唆され, これまで理論的な考察を行ってきた。特に前者のダイナミクスでドメイン壁の運動に由来する遅い振動と光学的な格子振動に由来する振動が直接見えていて, それを計算で解析してきた。ここではコヒーレンスの相転移の向きによる違いを調べるために, 1 次元拡張パイエルス・ハバードモデルを用い, ダブルパルスを受けた後の平均場中電子の波動関数と古典的な格子変位の結合した時間変化を追った。イオン性相から中性相への転移ではコヒーレンスが強く, 二つのパルス誘起ダイナミクスの干渉がはっきりみえた。つまり, ダブルパルスの間隔が光学振動数の整数倍で相転移が起きやすく, 半整数倍で起きにくい。逆に中性相からイオン性相への転移ではコヒーレンスが弱いものの干渉効果がみえた。これは最近のダブルパルスの実験結果と対応する可能性がある。他の有機導体の光誘起相転移でもフォノン由来のコヒーレンスが観測されつつあり更なる検証が必要だ。
- c) 温度降下とともに高スピン相から中間相そして低スピン相へ2 段転移するスピントロニクス錯体はいくつか知られている。中には低スピン相で光照射すると中間相がはっきり現れるものもある。ところで $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は光照射中の高スピン率変化に協調性が見られるとして注目を浴びた錯体である。そこでは平衡状態の中間相が狭

い温度領域で現れるが、高スピンと低スピンの秩序的に配列した相であることが最近確かめられた。一方、低スピン相を光照射した詳しい実験では、中間相を経由せずに高スピン相に転移するのが謎であった。結晶構造に基づく古典スピンモデルとして、二量体の内外および副格子の内外で相互作用の競合するモデルを我々は提案していた。異なる副格子上のスピン間相互作用は、平均場近似の範囲内では二量体の内外によらず和としてしか物理量に効いてこない。しかしモンテカルロ計算で相関関数を正しく扱うと、二量体の内外の相互作用が異なる効果をもつことがわかった。現実的なパラメータではたしかに中間相が熱平衡で安定して現れるが、光照射中の非平衡状態では不安定で現れにくく、実験と矛盾しないことがわかった。

- d) 1次元ハロゲン架橋金属錯体(MX鎖)は、遷移金属(M)とハロゲン(X)が交互に並んだ1次元鎖物質であり、Mに依存して系の状態を大きく変えることでよく知られている。例えばM = Niの場合は1つのM原子に1つの電子が存在し系はモット絶縁相となるのに対し、M = Pdの場合は電荷密度波相と呼ばれる相に属し、電子を2つ有するM原子と1つも持たないM原子が交互に並んだ構造をとる。近年これらのMX鎖に光照射を行った際の電子状態変化を観測する実験が行われ、その結果Ni錯体では光学伝導度に金属的低エネルギーピークが現われるのに対し、Pd錯体ではそのようなピークは現れないことが示された。我々はこの光学応答の違いを説明することを目的として研究を行った。その結果、モット相においては金属的ピークに対応する明白な低エネルギーピークを観測したのに対し、電荷密度波相では極めて弱いピーク構造のみを観測し、実験と一致することを確かめた。この違いは、両相における第一光学励起と第二光学励起との行列要素の大きさの違いに帰着させられ、またこの結果は非線形光学応答の結果とも矛盾しないことが分かった。
- e) 量子常誘電体SrTiO₃では同位体置換や紫外光照射などで誘電率が増大することが発見された。光照射によって注入された電子の易動度は比較的高いこともごく最近になり観測された。格子変位と結合した電子はフォノンを引きずって動くため、通常は有効質量がとても重くなる。従って、電子が巨大な誘電率増大を引き起こすこととその易動度が高いことが同一起源の物性かどうかは問題である。この全く新しい現象は、量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと結合した電子の挙動が本質的である。電子がなくても同位体置換で量子誘電転移するので、量子イジングモデルに結合した少数電子問題を考えた。擬スピン変数で表された格子変位による電子ホッピングの変調を電子-擬スピン相互作用として導入した結果、量子臨界点近傍の無秩序側に位置していた系が電子注入により秩序相側へシフトすることが分かった。電子がまとう擬スピンの雲が広がっているために、その有効質量があまり重くならないこともわかった。
- f) 最近、擬1次元有機モット絶縁体の(BEDT-TTF)(F₂TCNQ)単結晶を用いた電界効果トランジスタ(FET)で両極的な電流-ゲート電圧(IV)特性が報告された。バンド構造に由来する真性半導体である電荷移動錯体やカーボンナノチューブを用いたFETでは、ショットキー障壁がIV特性に大きく影響することが知られている。後者ではソース/ドレイン電極との仕事関数差が有限である限り、ゲート電圧の正負に関して非対称で一般に単極になる。モット絶縁体の実験結果は結晶と電極の界面で形成されるショットキー障壁が電子相関と絡むことで電子注入と正孔注入に対して同様の影響を及ぼすことを意味する。この両極的なIV特性の起源を調べるために1次元ハバードモデルなどに基づいて計算を行った。結晶と電極の仕事関数の差を埋めるためにスカラー・ポテンシャルが現れ、ポワソン方程式に従う。その境界値がゲート電圧とドレイン電圧に依存する。そこで得られるショットキー障壁は電子間相互作用のもたらすポテンシャルと同様に電荷密度分布と自己無撞着に数値的に求まる。モット絶縁体のときにだけIV特性が両極的になるのは、ショットキー障壁が高いほうのゲート電圧極性で電子相関の効果が弱まるためであった。

B-1) 学術論文

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Ferroelectric Phase Transition, Ionicity Condensation, and Multicriticality in Charge-Transfer Organic Complexes,” *Phys. Rev. B* **69**, 075115 (5 pages) (2004).

T. LUTY and K. YONEMITSU, “On Thermo- and Photo-Induced Symmetry-Broken Transformation in Spin-Crossover Complex; Cooperative Activation,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1237–1243 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: I. Threshold Behavior in Ionic-to-Neutral Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868–2878 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: II. Linear Behavior in Neutral-to-Ionic Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2879–2886 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: III. Interference Caused by a Double Pulse,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2887–2893 (2004).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO and T. SAKAI, “Frustration-Induced η Inversion in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127203 (4 pages) (2004).

Y. MORITA, Y. HATSUGAI and Y. OTSUKA, “Quasiparticle Structure in the Vicinity of the Heisenberg Model in One and Higher Dimensions,” *Phys. Rev. B* **70**, 245101 (5 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OTSUKA and Y. HATSUGAI, “Fermi Surface of the Periodic Anderson Model Detected by Momentum-Resolved Charge Compressibility,” *Physica B* **329**, 580–581 (2003).

Y. OTSUKA and K. YONEMITSU, “Two-Step Photo-Induced Phase Transitions in a Two-Sublattice Model,” *J. Phys. IV France* **114**, 637–639 (2004).

K. YONEMITSU, “Theory of Optical Phase Control in Charge-Transfer Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Inter-Chain Electrostriction and Pressure-Induced Multicriticality in Charge Transfer Organic Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「有機電荷移動錯体における光誘起相転移のダイナミクスとコヒーレンス」, ナノサイエンス第2回公開シンポジウム, 岡崎, 2004年2月.

前島展也, 「フラストレートした $S = 1/2$ ボンド交替鎖の磁場誘起整合-非整合転移」, 特定領域研究「磁場が誘起する磁性体の新量子現象」平成16年度研究会, 箱根, 2004年5月.

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Dynamics in Organic Charge-Transfer Complexes,” 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’04), Krakow (Poland), July 2004.

K. YONEMITSU, “Coherence in Photoinduced Phase Transitions,” International Seminars on Challenges and Perspectives of Photoinduced Cooperative Phenomena, Wrocław (Poland), July 2004.

N. MAESHIMA, “Frustration-Induced Enhancement of the Incommensurate Fluctuation in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” International Conference on Statistical Physics of Quantum Systems—Novel Orders and Dynamics—, Sendai, July 2004.

米満賢治, 「光誘起相転移のダイナミクスの理論と実験の歴史と展望——確率論的な発展から決定論的な発展へ——」, 有機固体若手・夏の学校2004, 岡崎, 2004年8月.

K. YONEMITSU, “Theory of Field Effects on One-Dimensional Organic Mott Insulators,” 8th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki, November 2004.

N. MAESHIMA, “Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Chain,” International Symposium on Quantum Spin Systems (QSS04), Hayama, December 2004.

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-10) 外部獲得資金

重点領域研究(公募研究), 「モット転移近傍の準粒子の運動とホール伝導, 非BCS超伝導及び幾何学的位相」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「低次元分子性導体の磁場誘起相と量子効果における幾何学的位相と電子相関」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「半充填近傍のスピンギャップと束縛対生成に対するフォノンの効果」, 米満賢治 (1996年).

重点領域研究(公募研究), 「微小磁性体中の束縛された電子の運動と伝導性, トンネル現象の研究」, 米満賢治 (1997年).

奨励研究(A), 「二バンド系における強相関電子相と次元クロスオーバー」, 米満賢治 (1998年-1999年).

基盤研究(C), 「低次元分子性導体の電荷秩序と絶縁機構, 光誘起非線型ダイナミクス」, 米満賢治 (2000年-2002年).

基盤研究(C), 「分子性物質の光誘起相転移と非平衡秩序形成」, 米満賢治 (2003年-2006年).

特定領域研究(計画研究), 「極限環境下の分子性導体における集団的な電荷ダイナミクスの理論」, 米満賢治 (2003年-2007年).

産学連携等研究費(NAREGIナノ磁性班), 「分子性物質におけるナノ構造からの非平衡相転移と電子物性」, 米満賢治 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子集合体の非平衡で集団的な変化をもたらす現象として光誘起相転移を中心に研究してきた。光誘起相転移については対象物質や関連する電子物性が急速に拡がりつつある。とりわけ電子的1次元性の強い有機電荷移動錯体では電荷と格子の結合した異なる時間スケールに及ぶ光誘起ダイナミクスが明らかになった。そこではフォノン由来のコヒーレンスが

巨視的振動や干渉効果として現れる。また非線型性の強い閾値挙動や線型挙動が相転移の向きによって現れる。これらをいかに3次元的に長時間にわたって制御できるかは今後の課題である。擬1次元金属錯体や酸化物など電子間相互作用が強く電子格子結合が弱いものは、光誘起変化が線型的かつ超高速に起こる。電子相関を正確に取り入れてスピン揺らぎと電荷揺らぎの関係が明らかになるだろう。さらに量子常誘電ペロブスカイトでも巨大な光誘起物性変化が観測されている。量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと電子物性の関連を明らかにしていく予定である。さて、非平衡性と非線型性の強い現象として有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの特性がある。バンド絶縁体と違ってモット絶縁体でだけ両極的な電流電圧特性が安定して現れることが理論的にわかった。この新規物性の可能性について追求する。