

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) (2001年4月1日着任)

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。サイズの大きい分子が与え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、フラーレンの骨格に空孔を作ることによる分子の内包、金属内包フラーレンを化学修飾することによる内包金属の動的挙動の制御と機能化、内包金属を変えることによる反応制御と位置選択性、金属内包フラーレンのアニオンとカチオンの反応性、最も多数の原子を内包したフラーレンの構造と特性、化学修飾による新規金属内包フラーレンの単離、化学修飾によるカーボンナノチューブの分散化、化学修飾による金属性カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブの分離、金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブやボロンと窒素を骨格にもつチューブの電子特性、カーボンナノチューブの内径を変えることによる反応性、チトクロムP450の活性部位のヘム配位子の触媒効果、等を実験と共同して理論計算により明らかにした。また、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、新しい超原子価化合物や高周期元素間に多重結合をもつユニークな化合物の構造と電子状態を明らかにして、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計算法は、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。現在、密度汎関数計算法は相当に大きな分子の大規模計算を可能にしているが、ナノ分子系で主題となる超分子、ゲスト-ホスト相互作用、分子認識、自己集合、生理活性などで本質的な役割をするファンデルワールス力などの弱い非共有結合相互作用を取り扱うことができないという致命的な欠点がある。このために、簡便に電子相関を取り込める分子軌道法の代表であるMP2(second-order Møller Plesset perturbation)法の新しい並列計算アルゴリズムとプログラムを作成して、2,000基底関数を超える計算をルーチンワーク化した。現在、ナノ分子の構造決定および反応経路や遷移構造が計算できるように、MP2法のエネルギー微分計算の高速並列化を実現できるアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行っている。

B-1) 学術論文

Z. SLANINA, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Gibbs Energy-Based Treatment of Metallofullerenes: Ca@C₇₂, Ca@C₇₄, Ca@C₈₂, and La@C₈₂," *Mol. Sim.* **31**, 71-77 (2005).

- Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, L. FENG, Y. LIAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Chemical Reactivities of the Cation and Anion of $M@C_{82}$ ($M = Y, La, \text{ and } Ce$),” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2143–2146 (2005).
- T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, N. TAKEDA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Systematic Studies on Redox Behavior of Homonuclear Double-Bond Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Chem. Lett.* 166–167 (2005).
- M. YAMASHITA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton—Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-Ray Analysis and DFT Calculation,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4354–4371 (2005).
- J. LU, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE**, “Adsorption Configuration of NH_3 on Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 90–92 (2005).
- L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Structural Characterization of $Y@C_{82}$,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 274–277 (2005).
- M. YAMADA, L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, M. KAKO, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Exohedrally Silylated $M@C_{82}$ ($M = Y \text{ and } La$),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 6049–6051 (2005).
- K. -Y. AKIBA, Y. MORIYAMA, M. MIZOZOE, H. INOHARA, T. NISHII, Y. YAMAMOTO, M. MINOURA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(*p*-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5893–5901 (2005).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE**, “Practical Performance Assessment of Accompanying Coordinate Expansion Recurrence Relation Algorithm for Computation of Electron Repulsion Integrals,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 139–149 (2005).
- T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “2D NMR Characterization of the $La@C_{82}$ Anion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 3282–3285 (2005).
- S. IWAMATSU, S. MURATA, Y. ANDOH, M. MINOURA, K. KOBAYASHI, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Open-Cage Fullerene Derivatives Suitable for the Encapsulation of a Hydrogen Molecule,” *J. Org. Chem.* **70**, 4820–4825 (2005).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, F. UHLIK and S. NAGASE**, “Computed Structure and Energetics of $La@C_{60}$,” *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 272–277 (2005).
- Y. RIKIISHI, Y. KASHINO, H. KUSAI, Y. TAKABAYASHI, E. KUWAHARA, Y. KUBOZONO, T. KAMBE, T. TAKENOBU, Y. IWASA, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. OKADA**, “Metallic Phase in the Metal-Intercalated Higher Fullerene $Rb_{8.8(7)}C_{84}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 224118 (6 pages) (2005).
- J. LU, S. NAGASE, S. RE, X. ZHANG, D. YU, J. ZHANG, R. HAN, Z. GAO, H. YE, S. ZHANG and L. PENG**, “Interplay of Single-Wall Carbon Nanotubes and Encapsulated $La@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, and $Sc_3N@C_{80}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 235417 (5 pages) (2005).

- J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE**, “Structural Evolution of [2+1] Cycloaddition Derivatives of Single-Wall Carbon Nanotubes: From Open Structure to Closed Three-Membered Ring Structure with Increasing Tube Diameter,” *THEOCHEM* **725**, 255–257 (2005).
- H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, G. M. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Missing Metallofullerene La@C₇₄,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9684–9685 (2005).
- Y. IIDUKA, O. IKENAGA, A. SAKURABA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, M. KAKO, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Chemical Reactivity of Sc₃N@C₈₀ and La₂@C₈₀,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9956–9957 (2005).
- Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Effect of the Axial Cysteine Ligand on the Electronic Structure and Reactivity of High-Valent Iron (IV) Oxo-Porphyrins (Compound I): A Theoretical Study,” *J. Comput. Chem.* **26**, 1600–1611 (2005).
- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Sc₃N@C₈₀: Computations on the Two-Isomer Equilibrium at High Temperatures,” *ChemPhysChem* **6**, 2060–2063 (2005).
- Y. MAEDA, S. KIMURA, M. KANDA, Y. HIRASHIMA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, J. LU, X. ZHANG, Z. GAO, Y. YU, S. NAGASE, S. KAZAOU, N. MINAMI, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO and R. SAITO**, “Large-Scale Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10287–10290 (2005).
- M. SAITO, R. HAGA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “The Aromaticity of the Stannole Dianion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6553–6556 (2005).
- Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, N. BAN, H. NAKAJIMA and Y. WATANABE**, “Reversible and Regioselective Reaction of La@C₈₂ with Cyclopentadiene,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12190–12191 (2005).
- Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, A. SAKURABA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Structural Determination of Metallofullerene Sc₃C₈₂ Revisited: A Surprising Finding,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12500–12501 (2005).
- W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG**, “Encapsulations of La@C₈₂ and La₂@C₈₀ inside Single-Walled Boron Nitride Nanotubes,” *THEOCHEM* **730**, 121–124 (2005).
- M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Photophysical and Photochemical Properties of the La@C₈₂ Anion,” *Chem. Lett.* 1600–1601 (2005).
- W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG**, “Electronic Structures of Semiconducting Double-Walled Carbon Nanotubes: Important Effect of Interlay Interaction,” *Chem. Phys. Lett.* **414**, 429–433 (2005).
- M. YAMADA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. KAKO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Positional Control of Encapsulated Atoms inside a Fullerene Cage by Exohedral Addition,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14570–14571 (2005).

L. FANG, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, E. HORN, K. YOZA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "A Singly Bonded Derivative of Endohedral Metallofullerene: La@C₈₂CBr(COOC₂H₅)₂," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17136–17137 (2005).

H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, A. MEGURO, S. KYUSHIN, H. MATSUMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "S-Heterocyclic Carbene with a Disilane Backbone," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 7567–7570 (2005).

M. KARNI, Y. APELOIG, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Ab Initio and DFT Study of the ²⁹Si NMR Chemical Shifts in RSi≡SiR," *Organometallics* **24**, 6319–6330 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Enhancement of Fullerene Stabilities from Excited Electronic States," *Comput. Lett.* **1**, 313–321 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computing Fullerene Encapsulation of Non-Metallic Molecules: N₂@C₆₀ and NH₃@C₆₀," *Mol. Sim.* **31**, 801–806 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computing Encapsulation of Non-metallic Molecules," Nanotech 2005—Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, Vol. 2, pp. 222–225 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Relative Stability Evaluations for Metallofullerenes through Gibbs Energy Treatments," European Nano Systems 2005—Proceedings of the ENS 2005 Conference, Paris, pp. 148–153 (2005).

B-3) 総説、著書

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造解析 最近の話題と進展」, *化学* **60**, 68–69 (2005).

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン Sc₃C₈₂の構造」, *固体物理* **40**, 962–963 (2005).

永瀬 茂、岡本祐幸, 「コンピュータで巨大分子の形や性質を予測する」, *分子科学者がいどむ12の謎*, 化学同人, 169–186 (2005).

永瀬 茂, 「韓国の重点領域・分子科学」, *総研大ジャーナル* **7**, 10–11 (2005).

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computational Chemistry of Isomeric Fullerenes and Endofullerenes," in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria, Eds., Elsevier; Amsterdam, pp. 891–917 (2005).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Large Space and Flexible Structures Provided by Nanomolecular Systems," 7th Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC2005), Cape Town (South Africa), January 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Cage-Like Molecules," 2nd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Bangkok (Thailand), May 2005.

S. NAGASE, "Functional Nanomolecules," 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara (Japan), June 2005.

S. NAGASE, "Nanomolecules and Computational Chemistry," NanoForum 2005, Xi'an (China), October 2005.

S. NAGASE, "Interesting Properties of Endohedral Metallofullerenes and Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

永瀬 茂,「ナノ分子と計算化学」, 第2回QuLi(量子生命科学プロジェクト研究センター)シンポジウム「ナノサイエンスの広がり」, 広島, 2005年3月.

永瀬 茂,「金属内包フラーレンの構造と電子状態」, 分子研研究会「金属内包フラーレン研究の新展開 基礎と応用」, 岡崎, 2005年11月.

B-7) 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.

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員長 (2001, 2005).

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長 (2004).

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.

Mol. Phys., Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」, 2005年8月29-31日.

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 - .

Xi'an Jiaotong University (China), 客員教授, 2005年10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-2005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) (1995 年 4 月 1 日 ~ 2005 年 3 月 31 日) *)

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(自由エネルギーの最小状態を求めることにより)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とともに、AMBERなどの主要な分子シミュレーションのソフトウェアパッケージに組み込まれている。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、レプリカ交換分子動力学法(REMD)を様々な系に適用した。まず、水中とエタノール中の小ペプチドの2次構造形成傾向性を比較し、アルコールがペプチド内の静電相互作用を強め、2次構造形成を促進することを示した。また、アミロイド病を引き起こす β_2 ミクログロブリンのペプチドフラグメントのREMDシミュレーションでは、 β ヘアピンの形成がアミロイド形成と深く関わっていることを示唆する結果を得た。更には、X線1分子測定の実験の系を鑑み、末端を固定することがタンパク質の立体構造の安定性に与える影響を調べた。次に、REMD以外では、マルチオーバーラップ法とマルチカノニカル法を合体させた新しい拡張アンサンブル法を開発した(S. G. Itoh and Y. Okamoto, in preparation)。これによって、2つの状態間の遷移状態の情報を温度の関数として調べることができ

るようになった。また、一昨年に開発したマルチバーリック・マルチサーマル法をアラニンジペプチドの高圧実験の系に適用し、部分モルエンタルピーと部分モル体積が実験とよく一致することを示した(H. Okumura and Y. Okamoto, in preparation)。最後に、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った。特に、主鎖の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昨年示した。よって、本年度は新しい主鎖のねじれエネルギー項を提唱した(Y. Sakae and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), in press)。

- 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。特に、レナード・ジョーンズ系において、マルチバーリック・マルチサーマル法を適用して、相転移を調べている。

B-1) 学術論文

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Mechanism for Stabilizing a Short Helical Peptide Studied by Generalized-Ensemble Simulations with Explicit Solvent,” *Biophys. J.* **88**, 3180–3190 (2005).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling. I. Test of Sampling Efficiency,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 411–432 (2005).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling. II. Free Energy Analysis,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 433–448 (2005).

K. YOSHIDA, T. YAMAGUCHI and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulation of Small Peptide in Water and in Ethanol,” *Chem. Phys. Lett.* **412**, 280–284 (2005).

M. NISHINO, Y. SUGITA, T. YODA and Y. OKAMOTO, “Structures of a Peptide Fragment of β_2 -Microglobulin Studied by Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations—towards the Understanding of the Mechanism of Amyloid Formation,” *FEBS Lett.* **579**, 5425–5429 (2005).

Y. KAWASHIMA, Y. SUGITA, T. YODA and Y. OKAMOTO, “Effects of the Fixed End in Single-Molecule Imaging Techniques: A Replica-Exchange Molecular Dynamics Study,” *Chem. Phys. Lett.* **414**, 449–455 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Multibaric-multithermal ensemble simulations for fluid systems,” *Physica A* **350**, 150–158 (2005).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Molecular simulations in the multibaric-multithermal ensembles,” *Comput. Phys. Commun.* **169**, 317–321 (2005).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸、高田彰二、「タンパク質のフォールディングシミュレーションから立体構造予測問題に迫る」, 特集「水と生体分子が織り成す生命現象」内, *現代化学* **408**, 47–53 (2005).

永瀬茂、岡本祐幸、「コンピュータで巨大分子の形や性質を予測する」, 分子科学者が挑む12の謎, 分子科学研究所30周年記念委員会編, 化学同人, 第11章, pp. 169–186 (2005).

榮慶丈、岡本祐幸、「PDBデータベースを用いたタンパク質力場パラメータの最適化」, *生物物理* **45**, 145–148 (2005).

奥村久土、岡本祐幸、「マルチパーリック・マルチサーマルアンサンブルにおけるレナード・ジョーンズ流体のシミュレーション」, 物性研究 **85**, 341–346 (2005).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “Protein folding simulations by enhanced sampling techniques,” The 1st Symposium: Japanese Germany Frontiers of Science (JGFoS), Mainz (Germany), January 2005.

Y. OKAMOTO, “Transmembrane helix configurations of membrane proteins predicted by generalized-ensemble simulations,” Molecule-Based Information Transmission and Reception—Application of Membrane Protein Biofunction—(MB-ITR2005), Okazaki (Japan), March 2005.

岡本祐幸, 「自然に折りたたまる紐: タンパク質立体構造形成の計算機シミュレーション」, 名古屋大学理学部物理学科21世紀COEプログラム公開講演会, 名古屋, 2005年3月.

Y. OKAMOTO, “Protein folding problem and generalized-ensemble simulations,” The 11-th Japan-Korea Symposium: Frontier of Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

Y. OKAMOTO, “Comparisons and improvements of all-atom protein force fields,” The 2nd Open Workshop for the Scientific Research in Priority Areas: Water and Biomolecules, Tokyo (Japan), March 2005.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble simulations of protein folding,” US-Japan Symposium on Folding and Design, Philadelphia (U.S.A.), May 2005.

Y. OKAMOTO, “Molecular dynamics simulations of protein folding,” 2005 International Conference on Scientific Computation and Differential Equations, Nagoya (Japan), May 2005.

岡本祐幸, 「計算機シミュレーションでみるタンパク質の4次元構造」, 日本物理学会名古屋支部公開講演会「物理学とはなんだろう」, 名古屋, 2005年5月.

Y. OKAMOTO, “Rugged free energy landscapes of protein systems studied by generalized-ensemble simulations,” CECAM Workshop: Rugged Free Energy Landscapes: Common Computational Approaches in Spin Glasses, Structural Glasses and Biological Macromolecules, Lyon (France), June 2005.

Y. OKAMOTO, “Nanosimulation of protein folding,” 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara (Japan), June 2005.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms and protein folding simulations,” The 1st CRIS International Symposium on Computational Science and Neuroscience, Sapporo (Japan), June 2005.

岡本祐幸, 「短いタンパク質の折り畳みシミュレーション」, 第1回バイオナノ研究会, 松島, 2005年9月.

岡本祐幸, 「スパコンによるタンパク質折り畳みのシミュレーション」, 名古屋大学情報連携基盤センター連続講演会第一回, 名古屋, 2005年9月.

H. OKUMURA, “Hydrodynamics in a nanoscale liquid: Comparisons of thermal relaxation processes with molecular dynamics,” CCP5 Workshop: Challenges in Mesoscale Models for Liquids: Simulation and Theory, Guildford (U.K.), October 2005.

岡本祐幸, 「短いタンパク質の折り畳みシミュレーション」, 第8回横幹技術フォーラム, 東京, 2005年11月.

奥村久土, 「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 による液体の分子シミュレーション」, 第28回溶液化学シンポジウムプレシンポジウム, 京田辺, 2005年11月.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの分子シミュレーション」,第19回分子シミュレーション討論会,岡崎,2005年11月.
奥村久士,「定温定圧アンサンブルを生成する拡張アンサンブルシミュレーション」,防衛大セミナー,防衛大学校,2005年12月.

Y. OKAMOTO,“All-atom protein force fields for folding simulations,” International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005, Nagoya (Japan), December 2005.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省計算科学技術推進ワーキンググループ委員 (2004-).

JST戦略的創造研究推進事業CREST研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」領域アドバイザー (2005-).

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

アジア冬の学校の組織

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

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

自然科学研究機構核融合科学研究所, 客員教授, 2005年4月-.

東京大学大学院工学系研究科,「生体系の分子シミュレーション (集中講義) 物理工学特別講義 (第一) 2005年8月1日-3日.

奥村久士,「分子動力学シミュレーション 基礎から拡張アンサンブル法まで (集中講義) 第17回液体の化学夏の学校, 神戸, 2005年8月.

B-9) 学位授与

村田克美,“Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling,” 2005年3月, 博士(理学)

伊藤 暁,“Development and Application of the Multi-Overlap Molecular Dynamics Methods,” 2005年3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).

若手研究(B),「ナノスケールの非定常流を記述する流体力学の統計力学的検証」,奥村久士(2005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 様々な具体的な実験結果との比較ができるようになってきた。これからは 実験結果の検証ばかりでなく 新たな予測結果を提示して 新しい実験を提案できることを目指したい。また 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)のねじれエネルギー項の改善を目指してきたが、いよいよそのパラメータの精密化の段階にはいりつつある。このような標準的な力場の枠組みの中で最善のものを得ることを模索したい。

* 2005年4月1日名古屋大学大学院理学研究科教授

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授 (兼)) (1981 年 8 月 16 日 着 任)

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

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は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ための理論的手法の開発と具体的応用を進めてきた。量子力学的に正しい取り扱いが出来る緊密結合法は既に完成しており、3原子系に適用出来る。これは、近似的手法の良さを調べるのに有効に利用出来る。一方、大次元系を扱うようにするために、一般化したTSH (Trajectory Surface Hopping) 法の開発を進めていたが、最終的にZhu-Nakamura (ZN) 理論を有効に利用した汎用性のあるコードを開発した。古典軌道を走らせながら、非断熱遷移を起こす場所と方向を見出し、ZN公式で遷移を取り扱う。遷移の方向については、非断熱結合ベクトルが分からない場合でも、ヘシアンから見積もる手法を開発した。更に、軌道の転回点を見出し、トンネル効果をも取り入れることの出来るようになってきた。この手法を使えば通常のMDシミュレーションを、量子効果を入れた形に改良出来るはずである。また、位相効果をも取り入れた波束を用いた半古典力学的な手法の開発も行った。
- b) 化学動力学のレーザー制御: レーザーによって化学動力学過程を制御するための理論の開発を行った。化学動力学過程には、2つの重要な要素がある：波束の電子的励起及び、波束の断熱ポテンシャル上の動きである。この二つを自在に制御出来れば、様々な過程の制御が可能になる筈である。前者は、レーザー周波数の2次チャープを旨く行うことによって可能となる。エネルギー準位のときほど完璧ではないが、それでも90%以上の効率で制御することが出来る。現実の3原子分子などで実証した。後者を多次元系で効率良く行うために半古典力学的最適制御理論を構築した。凍結波束伝播法を用い極めて簡単な定式化を行うことに成功した。これについても、現実の3原子分子の異性化反応(6次元問題)を取り扱っている。厳密な量子力学的取り扱いでは3次元系も成功していない。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用: 現実の多原子分子に対して、対称二重井戸におけるエネルギー分裂及び、トンネルを介しての崩壊現象に対する有効な理論を開発し、各種分子への応用を試み、実験との良い一致を得るなど成果を挙げている。計算時間のかかる高精度の量子化学計算を効率良く実行する方法をも考案した。HO₂、マロンアルデヒド、ビニルラジカル、蟻酸二量体などに適用し実験との良い一致を得ている。一方、高いレベルの量子化学計算を行わないと正しい結果が得られないことが示された。更に、振動励起状態のエネルギー分裂の理論をも構築し、振動励起による分裂の促進及び抑制の現象を解明した。
- 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。これを解明し制御することを目指して研究を進めている。一つはフォトクロミズムの例としてのシクロヘキサジエンとヘキサト

リエンの光による変換の研究である。 S_0 , S_1 , S_2 のポテンシャルエネルギー曲面の評価と共に、二つの重要な円錐交差での動力学を計算し、基本メカニズムを明確にした。励起過程及び初期波束の運動量分布を制御することによって変換効率を制御出来ることも判ってきた。もう一つの例は、水素原子の環状分子透過の現象である。コラニユレンを例に取り、二層目の炭素原子をボロンで置換すると水素を透過させることが出来ることが判った。これは以前我々が見つけた非断熱トンネルにおける完全反射現象の応用でもある。ナノチューブなどへの水素取り込みの可能性を示すものである。

B-1) 学術論文

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Frozen Gaussian Propagation Method for Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Møller Operator Formulation and Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 89–102 (2005).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Formulation of Optimal Control Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 75–87 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, H. NAKAMURA and E. A. SOLOVEV, “Hidden Crossing Mechanism of Rotational Excitation of H_2O by Electric Pulse,” *J. Phys. B* **37**, 3419–3426 (2004).

H. TAMURA, S. NANBU, H. NAKAMURA and T. ISHIDA, “A Theoretical Study of Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion: Multireference Configuration Interaction Potential Energy Surfaces and Transition Probabilities for the Radiationless Decays,” *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487 (2005).

S. ZOU, A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Laser Control of Electronic Transitions of Wave Packet by Using Quadratically Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **122**, 084112 (2005).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics: Multi-Dimensional Tunneling Theory and Applications of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 127–137 (2005).

A. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA, “A Basic Two-State Model for Bosonic Field Theories with a Cubic Nonlinearity,” *J. Phys. A* **38**, 3505–3516 (2005).

G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Instanton Theory for the Tunneling Splitting of Low Vibrationally Excited States,” *J. Chem. Phys.* **122**, 124311 (11 pages) (2005).

G. V. MIL’NIKOV, O. KÜHN and H. NAKAMURA, “Ground-State and Vibrationally Assisted Tunneling in the Formic Acid Dimer,” *J. Chem. Phys.* **123**, 074308 (2005).

A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Semiclassical Guided Optimal Control of Molecular Dynamics,” *Phys. Rev. A* **72**, 041401 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, S. ZOU and H. NAKAMURA, “Incorporation of Nonadiabatic Transition into Wave-Packet Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **123**, 141101 (2005).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Chemical Dynamics and Molecular Functions,” 11th Japan-Korea Joint Symp. on Frontiers in Molec. Sci., Okazaki (Japan), March 2005.

H. NAKAMURA “Semiclassical Methods for Nonadiabatic Processes and Multi-Dimensional Tunneling,” CCP6 Workshop, Belfast (Ireland), April 2005.

H. NAKAMURA, “Chemical Dynamics and Molecular Functions,” Chinese National Conf. on Chemical Dynamics, Hangzhou (China), September 2005.

H. NAKAMURA, “Laser Control of Chemical Dynamics,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

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-).

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 (2003-2005).

Int. Rev. Phys. Chem., Member of Editorial Board (2005-).

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 (2003-2005).

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 未来をになう皆さんへ」.

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-2005).
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 (2003-2005).
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 (2003-2005).
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-8) 他大学での講義、客員

九州大学総合理工学, 「非断熱過程入門」, 2005年2月7日-9日.

B-9) 学位授与

Oluwaponmile Oloyede, “Quasiclassical Studies of Chemical Reaction Dynamics with Inclusion of Tunneling and Nonadiabatic Transition,” 2005年9月, 博士(理学)

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) (2004 年 6 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子物理学、電子動力学

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

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、更に分子が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原子核の自由度に取り込んでしまい、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、強レーザー場中における銀クラスターの多重イオン化の理論的・数値計算的研究を行った。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電子の動的变化を遮蔽するようにd電子が集団的に動き、この遮蔽効果のために多重イオン化率が抑制されることが分かった[*Chem. Phys. Lett.* **404**, 365–369 (2005)]。現在、ナノメートルサイズのリング状分子を対象として、円偏光レーザーパルス照射により誘起される電流の実時間ダイナミクスの研究を行っている。
- 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、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。更に、王冠型をした非常に特徴的な構造を持つ金チオラート錯体の存在可能性を理論的に示し、その電子構造と光学的性質の解析を行った。これらの研究成果については、学術論文投稿準備中である。

B-1) 学術論文

K. SHIRATORI, K. NOBUSADA and K. YABANA, “Multiple Ionization of a Silver Diatomic Molecule in an Intense Laser Field,” *Chem. Phys. Lett.* **404**, 365–369 (2005).

Y. NEGISHI, K. NOBUSADA and T. TSUKUDA, “Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261–5270 (2005).

T. YASUIKE and K. SOMEDA, “Reply to Comment on ‘Origin of Light- Induced States in Intense Laser Fields and Their Observability in Photoelectron Spectra’,” *Phys. Rev. A* **71**, 017402 (3 pages) (2005).

Y. KUBOTA and T. ODAGAKI, “Resonant Transmission of a Soliton Across an Interface between Two Toda Lattices,” *Phys. Rev. E* **71**, 016605 (4 pages) (2005).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Optical Response of Monolayer-Protected Gold Clusters,” Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

信定克幸, 「Gold-Thiolate Clusters and Complexes: Electronic and Photochemical Properties」, 科研費特定研究 分子スピ
ン 金ナノ粒子勉強会, 岡崎, 2005年8月.

信定克幸, 「Photoinduced electron dynamics in Nanorings」, 電子励起と電子相関に関する研究会, 札幌, 2005年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域1(原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005-).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

日韓共同シンポジウム実行委員 (2005).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2005-).

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).

基盤研究(C), 「ナノメートルサイズの分子における多電子ダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2005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 Grant, 「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、現在進めている研究を電子ダイナミクスだけに限定せず、スピンドイナミクスや励起子ダイナミクスも含め、分子系における量子多体系ダイナミクスの実時間解析へと展開する予定である。

分子基礎理論第三研究部門

平 田 文 男 (教授) (1995 年 10 月 16 日 着 任)

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
- a1) 巨大分子の静電ポテンシャル計算の高速化: 巨大分子の静電ポテンシャル計算の高速化: 近年、計算機及び計算手法の発展とともに生体分子などの巨大分子の計算が脚光を浴びている。我々のグループでは3D-RISMを用いてタンパク質の計算を行い、すでに幾つかの成功をあげている。この3D-RISMと*ab initio*を組み合わせた3D-RISM-SCFを本グループですでに提案しているが小さい分子に対して適用されたのみであった。これは3D-RISMでは溶質分子の作る静電ポテンシャルの計算コストが高いため、溶質分子が大きくなると計算が困難になるからである。そこで、新たに静電ポテンシャルの算出法を提案した。本方法では空間を溶質分子からの距離に応じて3つの領域に分割する。溶質原子の内部にあたる領域では、ポテンシャル無限大と近似することで容易に計算コストを省くことが出来る。また、溶質から十分遠い領域では部分電荷を用い計算コストを節約し、近距離では溶質の波動関数から静電ポテンシャルを直に評価することで精度を保った。実際に本方法を用い、生体分子の例としてMet-Enkephalinの計算を行い計算時間を激減させながら、精度を保てることを示した。[*J. Comput. Chem.* 27, 453 (2006) に既報]
- a2) 流体相(気、液)全領域における水の自己解離定数の決定: 近年、平田グループで提案したKovalenko-Hirata(KH) closureによりこれまで難しかった密度溶媒系の計算が可能になった。そこで、RISM-SCF/KHにより水の自己イオン化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)について超臨界領域を含む幅広い温度(300 ~ 800 K)及び密度(0.025 ~ 1.0 g/cm³)範囲での計算を網羅的に行った。自己解離定数、各分子種の大電極子モーメント、分子構造等の温度・密度依存性において、実験値及びシミュレーションの結果と定性的な一致を得た。このように理論的に定性的な予測が出来るということは、産業分野における研究開発に大きな寄与を与えることが出来る。これはRISM-SCFは実験と比較して圧倒的に時間的・人的コストが低いからである。現在は超高速計算機網形成プロジェクト(NAREGI)の一環として多数の企業とRISM-SCFを用い共同研究を行っている。[*J. Phys. Chem. B*に印刷中]
- a3) 内部自由度をもつ分子からなる液体系の統計力学: ブタンやジクロロエタンなどのようにいくつかの構造異性体を持つ系でそのエネルギー差がそれほど大きくない場合、気相における平均構造と液体系におけるそれとは必ずしも同じではない。また、液体系においては温度や圧力によってその構造の比率が変化するため、分光学をはじめとする実験の重要な研究対象のひとつとされて来た。(わが国でもMizushimaらによる先駆的な研究がある。)このような液体系に対する理論的な取り扱いはいくらでもなされてきたが、それは多くの場合、液体系を構造異性体の混合系

とみなして、液体混合系の取り扱いを適用するか、または2面角などの構造パラメタ(オーダーパラメタ)を連続的に変化させながら自由エネルギー計算を行う手法に限られていた。以前に、Yoshida-Hirata-Munakataは分子内と分子間の分布関数を同時に決定するRISM理論の定式化を提案しているが、本研究ではこの理論をブタンおよびジクロルエタンの系に適用し、シミュレーションおよび実験と比較した。その結果、ゴーシュとトランスの存在比に関して、それらの実験結果と良好な一致を得た。[*Chem. Phys. Lett.* **420**, 135 (2006) に既報]

b) 生体高分子の溶媒と構造の安定性に関する研究

b1) 蛋白質の部分モル容積と圧力変性:部分モル容積は化学平衡や反応速度の圧力に対する応答を決定する重要な熱力学量である。特に、蛋白質の部分モル容積はその力学的構造安定性を反映する重要な物理量としてEdsallやKauzmannなどの先駆的な研究以来、生物物理の中心課題のひとつとなってきた。しかしながら、それを第一原理から理論的に求める試みは皆無であった。われわれは、自ら開発した二つの方法論、すなわち、3次元RISM理論とsite-site Kirkwood-Buff(SSKB)理論、に基づき蛋白質の部分モル容積を統計力学的に求めることに初めて成功し、昨年度の「レポート」で報告した。本年度はこの計算をより多くの蛋白質に敷衍するとともに、蛋白質構造の力学的安定性に関する新しい解析を行ったので以下に報告する。

圧力をかけた場合、蛋白質の構造は部分モル容積を小さくする方向に変化する(ル・シャテリエ則)。したがって、もし、二つの異なる圧力下での蛋白質の立体構造が知られていれば、高圧での構造に対応する部分モル容積は定圧でのそれに比べて小さくしなければならない。このこと自身はル・シャテリエ則のひとつであり単純な熱力学法則であるが、これまでこの法則を生体分子で理論的に確認した例はない。その理由のひとつは上に述べたように蛋白質の構造から部分モル容積を求める理論的方法が存在しなかったことによる。次に、高圧下での蛋白質の構造も決定されていなかった。最近、Akasakaと彼の共同研究者によって、二つの圧力下でのリゾチームのX線構造が決定された。もし、その二つの構造に対する部分モル容積を同じ圧力下で決定することができれば、ル・シャテリエ則は分子レベルで証明される。我々はAkasakaらによって決定されたリゾチームの構造に対する部分モル容積を3次元RISM理論によって求めた。その結果、高圧条件に対応する構造が低圧下のそれに比べて約120 cc/molだけ小さな部分モル容積をもつことを明らかにし、ル・シャテリエ則を分子レベルで証明した。また、さらに詳細な解析の結果、高圧構造の部分モル容積の減少に最も大きく寄与するのは蛋白質内の空隙(水分子が入り込むことができない隙間)であることが明らかになった。このような解析を実験的に行うことは不可能である。何故なら、高圧下で決定された蛋白質の構造は低圧条件下では不安定な構造であり、そのような構造の部分モル容積を実験的に求めることはできないからである。[*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) に既報]

b2) 蛋白質内部の空孔に閉じ込められた水分子を理論で「検出」:水はいわゆる溶媒として生体分子の構造安定性を決定する本質的因子であるばかりでなく、蛋白質内部の空孔や反応ポケット中にも存在し、その機能をコントロールする上で重要な役割を演じている。これまで実験的にはX線、中性子、NMRをはじめとして蛋白質内部の水分子を検出する様々な試みが行われてきた。しかし、理論的に蛋白質内部の水分子を「検出」した報告はない。本年度、われわれは蛋白質の水和に関して3次元RISM理論による興味深い計算結果を得た。蛋白質内に閉じ込められた水分子の分布関数が求まったのである。鶏卵の自身から取り出したリゾチームの天然構造(X線構造)を水に浸し、その系の3次元RISM方程式を解いて水分子の分布関数を求めたところ、蛋白質内部の空隙に4個の水分子が存在することを示す顕著なピークを見出した。蛋白質内部の空隙は極めてヘテロな環境にあり、統計力学が最も不得意とする問題である。このような問題に対する解が得られたこと自身、液体の統計力学の新しい一歩を意味する。しかしながら、この結果の意味するところはそれだけではない。酵素反応をはじめとする生体系の様々な機能は生体分子による基

質やリガンドの「認識」(分子認識)を本質的プロセスとして必ず含んでいるが、今回の結果はこの分子認識プロセスを解明する上での理論的な橋頭堡を築いたことを意味する。例えば、蛋白質による薬剤分子の認識を考えよう。薬剤分子を溶質として溶かし込んだ水溶液中の蛋白質の溶媒和構造を3次元RISMより求める問題は純水中のその単なる一般化であり、本質的困難はない。この計算によって得られた蛋白質内部の活性「認識」部位における水と薬剤分子の分布関数を解析すれば、それらの分子のどちらが蛋白質と強く結合しているかが解明できるはずである。[*J. Am. Chem. Soc. (Commun.)* **127**, 15334 (2005) に既報]

c) 界面における液体の統計力学

c1) 気液界面の構造と臨界性に関する統計力学研究: 気液界面における密度はちょうど臨界点におけるそれと同様に巨視的なスケールの揺らぎを示す。この揺らぎはcapillary-waveとして知られており、中性子散乱やレーザー分光の標的となっている。一方、理論的に気液界面の構造を分子レベルで特徴づける研究はこれまでほとんど行われていない。その理由のひとつは気液界面では平均密度が場所によって大きく変わる(気体密度から液体密度まで)ことにある。もうひとつの理由はそれが巨視的なスケールで揺らぐからである。後者は密度の相関距離が発散することを意味する。これらはいずれも従来の液体統計力学において未解決になっている問題である。

われわれは昨年度の「レポート」において、これらの問題を一挙に解決する理論的枠組みを提案した。それはIOZ方程式(不均一液体のOrnstein-Zernike積分方程式)、LMBW方程式(一体密度関数を2体相関関数と関連づける方程式)およびKH-closureと連立させて解法するというもので、これにより気液界面の密度プロファイルとそこでの2体相関関数を求めることに初めて成功した。そして、気液界面の2体相関関数がちょうど臨界点におけるそれと同様の振る舞いを示すことを報告した。[*Chem. Phys. Lett.* **395**, 1 (2004)]

本研究ではDue-Henderson-Verletによって提案されたclosureを使い、気液界面における臨界性を調べた。その結果、気液相の密度差、揺らぎの相関距離および表面張力に関する臨界指数に対して、それぞれ $\beta = 0.4$ 、 $\nu = 0.65$ 、 $\mu = 1.28$ の値を得た。これらの値は平均場近似から得られる値と異なっており、実験や分子シミュレーションによって決定された値に近くなっている。これらの結果はIOZ方程式を使うことによって初めて得られたものであり、系の不均一性をあらわに考慮することが本質的であることを示している。[*Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 4132 (2005) に既報]

c2) 液液界面の分子論: 水と油の境界のようにふたつの液体が接触する領域(液液界面)は新しい化学反応の場として多くの注目を集めている。しかしながら、分子レベルでの液液界面の構造については実験的にも理論的にも未知の部分が多い。例えば、界面における各成分の平均濃度(密度)プロファイルは階段状の滑らかなカーブを描いて変化していくのか、あるいは揺らぎを伴っているのだろうか? もし、揺らぎを伴っているとしたら、一体、どのようなスケールで揺らいでいるのだろうか? これらに対する理論的な検討は皆無といっても過言ではない。その理由はこの問題が従来の液体統計力学の枠組みを大きく超える難しい問題だからである。この種の問題の難しさは系が不均一(平均濃度が一定ではない)だということにある。このため、通常の液体論ではいわば「入力」として与える平均濃度(密度)は位置の関数として求めるべき「未知数」となる。

本研究においてわれわれはヘキサンとメタノールの系にたいして不均一RISMとSSLMBW(site-site Lovett-Mou-Buff-Wertheim)理論の連立方程式をある近似のもとに解法し、その液液界面の構造を初めて理論的に明らかにした。その結果で特筆すべきことは、液液界面の濃度プロファイルが通常の教科書にあるような単調な階段状の関数ではなく、ナノメートルスケールの周期をもつ振動型の構造をもっていることである。このような振動型の濃度プロファイルは実験的には未だ検出されていない。[*Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785 (2005) に既報]

B-1) 学術論文

- T. IMAI and F. HIRATA**, “Hydrophobic Effects on Partial Molar Volume,” *J. Chem. Phys.* **122**, 94509 (2005).
- A. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Pressure Dependence of Diffusion and Orientational Relaxation Time for Acetonitrile and Methanol in Water: RISM/Mode-Coupling Study,” *J. Mol. Liq.* **119**, 7–13 (2005).
- K. NISHIYAMA, T. YAMAGUCHI, F. HIRATA and T. OKADA**, “Solvation Dynamics in Water Investigated by RISM/Mode-Coupling Theory,” *J. Mol. Liq.* **119**, 63–66 (2005).
- T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Partial Molar Volume of Proteins Studied by the Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 6658–6665 (2005).
- A. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Site-Site Memory Equation Approach in Study of Density/Pressure Dependence of Translational Diffusion Coefficient and Rotational Relaxation Time of Polar Molecular Solutions: Acetonitrile in Water, Methanol in Water, and Methanol in Acetonitrile,” *J. Chem. Phys.* **122**, 184511–184524 (2005).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “A Molecular Theory of Liquid Interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785–1793 (2005).
- T. IMAI, T. TAKEKIYO, A. KOVALENKO, F. HIRATA, M. KATO and Y. TANIGUCHI**, “Theoretical Study of Volume Changes Associated with the Helix-Coil Transition of an Alanine-rich Peptide in Aqueous Solutions,” *Biopolymers* **79**, 97–105 (2005).
- T. IMAI, R. HIRAOKA, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Water Molecules in a Protein Cavity Detected by a Statistical-Mechanical Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **127**, 15334–15335 (2005).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “A Molecular Theory of Liquid Interfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785–1793 (2005).
- I. OMELIAN, F. HIRATA and A. KOVALENKO**, “Criticality of a Liquid-Vapor Interface from an Inhomogeneous Integral Equation Theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 4132–4137 (2005).
- S. -H. CHONG, A. J. MORENO, F. SCIORTINO and W. KOB**, “Evidence for the Weak Steric Hindrance Scenario in the Supercooled-State Reorientational Dynamics,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 215701 (2005).
- A. J. MORENO, S. -H. CHONG, W. KOB and F. SCIORTINO**, “Dynamic Arrest in a Liquid of Symmetric Dumbbells: Reorientational Hopping for Small Molecular Elongations,” *J. Chem. Phys.* **123**, 204505 (2005).

B-3) 総説、著書

- F. HIRATA**, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Interfacial Nanochemistry,” H. Watarai, N. Teramae, and T. Sawada, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, Chapter 5 (2005).
- 平田文男、今井隆志, 「水と生体分子の理論」, 現代化学 10月号 (2005).
- 平田文男, 「ごまめの歯ざしり」シリーズ, 化学, 化学同人, 1月号–12月号 (2005).

B-4) 招待講演

- 平田文男, 「グリッド環境を使ったナノ分野におけるリアルタイムコラボレーション」, NAREGIシンポジウム2005, 東京ファッションタウン, 2005年2月.

T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Partial Molar Volume of Protein Studied by Site-Site Kirkwood-Buff and RISM/3D-RISM Theories,” Hydration and Thermodynamics of Molecular Recognition, Tsakhadzor (Armenia), March 2005.
平田文男,「水 - アルコール混合系の構造、相分離、ダイナミクス」, 赤外放射光が拓く新しい物質・生命科学, 立命館大学 (草津), 2005年3月.

F. HIRATA, “New methodologies in computational nano-science facilitated by the GRID computing environment,” Ist NAREGI International Nanoscience Conference, Nara, June 2005.

平田文男,「理論化学の現状と課題:蛋白質 - 水相互作用を中心として」, 九重分光関連夏季セミナー2005「理論化学の現状と未来」, 九重共同研修所, 2005年7月.

F. HIRATA, “New methodologies in computational nano-science facilitated by the GRID computing environment,” The International Conference on MENS, NANO, and Smart System, Baff (Canada), July 2005.

F. HIRATA, “Molecular Theory of Fluid-Fluid Interfaces,” Chemistry Department, Rutgers University (U.S.A.), August 2005.

F. HIRATA, “Water Molecules in a Protein Cavity Detected by a Statistical Mechanics Theory,” Mathematics Department, Rutgers University (U.S.A.), August 2005.

平田文男、今井隆志,「界面における溶液構造の分子論」, 第96回触媒討論会, 熊本大学, 2005年9月.

平田文男,「ナノ科学の発展と先進シミュレーション」, 次世代スーパーコンピュータとシミュレーションの革新(国立情報学研究所主催), ホテルラフォーレ東京, 2005年9月.

平田文男、**A. KOVALENKO, I. OMELIAN, 今井隆志**,「界面における溶液の統計力学」, 第7回近赤研セミナー「液体の構造スケールと分子間相互作用」, 関西学院大学, 三田, 2005年12月.

F. HIRATA, T. IMAI and A. KOVALENKO, “Solvation Structure and Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” Pacificchem’05 Symposium “Interfacial Phenomena at Different Length and Time Scales,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

F. HIRATA, N. YOSHIDA and H. SATO, “Chemical Reactivity and Phase Behavior in Water Studied by the RISM-SCF Theory,” Pacificchem’05 Symposium “The Role of Water in Electron—Driven Processes,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. -H. CHONG, “Translational and rotational dynamics in supercooled molecular liquids,” 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Lille (France), July 2005.

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.

B-10)外部獲得資金(分子研着任後)

重点領域研究(公募)、「電極の原子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学理論」,平田文男(1997年-1999年).
特定領域研究(公募)、「理論的アプローチによる繊維金属を含む生体内化学反応の解明」,佐藤啓文(1999年-2001年).
奨励研究(A)、「溶液内分子の核磁気共鳴スペクトルに対する非経験的手法に基づく理論の開発」,佐藤啓文(1999年-2001年).
基盤研究(B)、「化学反応に対する溶媒効果の分子論」,平田文男(2000年-2003年).
特定領域研究(計画)、「統計力学密度汎関数理論に基づく液液界面構造の解明」,Andriy Kovalenko(2001年-2004年).
特定領域(計画)、「生体内化学過程の統計力学理論」,平田文男(2003年-2007年).
超高速コンピュータ網形成プロジェクト「ナノサイエンス実証研究」,平田文男(拠点長)(2003年-2007年).
若手研究(B)、「過冷却状態における分子性液体の動的不均一性に関する理論的及び計算機を用いた研究」,鄭誠虎(2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

当研究グループでは,数年前から様々な界面における液体の構造と相転移を含む熱力学的挙動を解析する統計力学理論を構築している。昨年度までに電極-溶液界面,気液界面,液液界面,および炭素細孔界面の問題について理論構築を行い,界面における溶液の構造を分子レベルで解明して来た。とりわけ,昨年度行った気液・液液界面の研究は不均一な密度(濃度)分布をもつ流体系の構造を分子レベルで取り扱うことを初めて可能にしたものであり,歴史的な意義を有する。ところで,液体との界面でもうひとつ重要なものがある。それは生体分子との界面である。この問題に関して,昨年度,極めて興味深い結果が得られた。すなわち,蛋白質を水に浸して3次元RISM計算を行ったところ,蛋白質周辺だけではなく,蛋白質内部の空隙内に閉じ込められた水分子の分布が「観測」されたのである。しかも,その位置はX線で決定されたものとほぼ完全に一致していた。この結果は統計力学理論が蛋白質の内部水の位置を決定できたという歴史的な意義を有するだけではない。それは生体分子が営む様々な機能において本質的なプロセスである「分子認識」に対して,液体の統計力学が極めて有効であることを意味する。例えば,酵素反応を考えてみよう。酵素反応において基質分子同士やそれと酵素との電子のやりとりが重要であることは論をまたない。しかしながら,「電子のやりとり」ができるためには基質分子は酵素の反応ポケットに取り込まれなければならない。また,反応後には反応生成物が反応ポケットから吐き出されなければならない。しかしながら,これらのプロセスは反応ポケット内に存在する水分子の酵素に対する親和力(自由エネルギー)との競争関係で行われるのである。すなわち,酵素反応においては酵素(反応ポケット)の基質分子に関する「分子認識」が反応性や反応速度にとって本質的意味をもつ。今回,水に対して得られた結果は生体分子による基質やリガンドの「分子認識」過程に容易に一般化することができる。すなわち,溶媒を「水」だけではなく水と基質分子を含む「溶液」に拡張するのである。この溶液系に対して3次元RISMの解析を行う。もし,基質の酵素に対する親和力が水のそれに勝っていれば反応ポケット内に基質分子の分布を観測するだろう。これは「分子認識」以外の何者でもない。

本研究グループでは,今後,この方法を酵素反応,生体分子によるリガンドの結合,イオンチャネル,など広範な問題に応用していく計画である。

米 満 賢 治 (助 教 授) (1996 年 2 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 光誘起イオン性中性相転移における鎖間相互作用とコヒーレンス
- b) 1次元強相関電子系における光誘起ダイナミクス
- c) 有機導体の電荷秩序転移におけるクーロン相互作用と電子格子相互作用の協力効果
- d) 中性イオン性量子相転移近傍の量子常誘電性と電荷移動揺らぎ
- e) 有機電荷移動錯体と金属の界面を通じた電荷輸送における電子相関効果

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の光誘起相転移についてこれまで1次元モデルでダイナミクスを示したが、現実の物質には鎖間相互作用がある。イオン性相での鎖間引力が相関や格子定数の挙動に本質的な役割を果たしている。そこで鎖間相互作用を取り入れた拡張パイエルス・ハバードモデルの時間依存シュレディンガー方程式を解き、相転移ダイナミクスを調べた。イオン性相を照射すると電荷移動が光密度に対して閾値を示すのに対し、中性相を照射すると線型挙動を示すことは、孤立鎖と同様だった。前者ではモット絶縁体における電子相関のためになかなか動き出せない電子が閾値を越えて一斉に動く。後者ではバンド絶縁体における電子の運動が個別的で協調性を持たない。鎖間相互作用の大きさによって、光誘起イオン性中性相転移の動的挙動が大きく異なることもわかった。弱結合の場合、それぞれの鎖が初期格子揺らぎに依存して異なる光密度で相転移を開始するために、中途半端な光密度ではイオン性鎖と中性鎖が混在した終状態になる。TTF-CAにおけるような強結合の場合、最初の中性ドメイン形成は周囲のイオン性背景により抑制される。しかし一度中性ドメインが形成されると周囲にも中性ドメインを作ってこれらが位相をそろえて成長し、全体が中性になって終わる。実験で観測される巨視的相境界のコヒーレント運動には十分に強い鎖間相互作用が必要なことがわかった。
- b) 遷移金属(M)とハロゲン(X)が交互に並んだ1次元ハロゲン架橋金属錯体(MX鎖)は、M=Niの場合、電子相関に由来するモット絶縁体である。光照射直後の光学伝導度に金属的なドルーデ成分が観測されている。1次元ハバードモデルを厳密対角化してこの光誘起金属相を調べた。モット絶縁体を光照射するとホロンとダブロンとよばれる2種類のキャリアが生成され、それらが系を自由に動きまわることによって金属的な性質が現われた。このホロン・ダブロンは化学ドーピングによるキャリア注入と極めて類似していることを明らかにした。電子相関が弱いM=Pdの場合、CDW転移により並進対称性が破れてバンド絶縁体になるが、光を照射しても絶縁体のままである。Ni錯体とPd錯体の違いを説明するために電子間クーロン相互作用を最近接Mサイト間まで取り入れた1次元拡張ハバードモデルを用いて理論的解析を行った。M=Pdの場合は最近接サイト間クーロン相互作用が光生成キャリア間引力として強く作用するために励起子を形成して電流の流れにくい状態を作る。M=Niの場合は光生成キャリア間引力効果が相対的に弱くなるために金属状態を維持できる。この効果の違いはPd錯体とNi錯体における電子相関の強さの違いに起因した。
- c) バンド充填率が1/4の2次元有機導体で電荷秩序転移の研究が進んでいる。電荷整列状態が常磁性を示すため電子間相互作用が主役であることが明らかだが、転移は不連続で結晶構造に敏感である。そこで拡張ハバードモデルの

基底状態を厳密対角化により求めつつ、電子格子相互作用の効果を調べた。型で強い電荷不均化が知られている結晶の低対称構造に基づいた分子軌道重なりを用いると、高対称構造に基づいたものよりも弱いクーロン相互作用で電荷整列が起こる。また、適当な電子格子相互作用を用いれば、低温構造を仮定しなくともその構造がほぼ再現できることがわかった。このような電子間と電子格子間の相互作用の協力効果は、電荷秩序に有利な電荷揺らぎとスピン揺らぎを増強することにより起こる。さて、型で電荷秩序転移における構造変化が小さいものについては、電子格子相互作用の効果も実際に小さい。これら格子効果の強さの傾向は最近の実験で観測された電荷融解の起こりにくさの傾向と一致している。

- d) 交互積層型電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n}では組成や圧力により絶対零度で中性イオン性相転移が起きる。転移温度の圧力依存性とバレット公式的常誘電挙動から量子相転移とみなされている。一般に量子常誘電性は局所的な分極が量子揺らぎにより秩序化されないときに現れる。当該物質ではイオン性相において分極が現れるが、中性相においてのみ量子常誘電性が観測されている。この起源を考察するためにイオン性相の分極の向きを $S^z = +1$ と $S^z = -1$ で中性相を $S^z = 0$ で表し、量子ブルーム - エメリー - グリフィスモデルの平均場解を求めた。この擬1次元古典版はTTF-CAの強誘電および常誘電のイオン性相と中性相を再現する際の基礎となる。量子項のため電荷移動揺らぎが発生して電荷移動量は0でも1でもない中間の値をとる。その結果として、量子相転移点近傍の中性相でバレット公式的常誘電挙動が現れることがわかった。
- e) 有機電荷移動錯体結晶上に電界効果トランジスタを作成すると、その電流 - ゲート電圧特性は結晶の電子状態による。モット絶縁体であれば両極的特性が、バンド絶縁体であれば単極的特性が観測されている。この起源をチャンネルとソース / ドレイン電極を含め1次元化して考えた。界面での障壁形成に必要な静電ポテンシャルはポワソン方程式により求める。物質間の仕事関数差を考慮したハバードモデルの電流を計算し、この特性を再現した。しかしゲート電極は絶縁膜をとおしてチャンネルに効果を及ぼすので、ポワソン方程式の境界条件として扱うには限界がある。もしチャンネルとソース / ドレイン電極の界面が本質的であればゲートははずし、2つの電極にそれぞれ仕事関数の大きく異なる別の金属を使えばよい。この電流 - 電圧特性を調べれば、電子相関と界面障壁の絡み合いをみることができる。実際に結晶がバンド絶縁体のときのみ整流作用が得られることが実験で観測され、理論計算でも再現してこれを実証できた。モット絶縁体の場合、界面での障壁が高くて後方散乱が強くなるに応じて、結晶中のバンド充填率が半分からずれてウムクラップ散乱が弱くなる。その結果、電圧の符号でなく絶対値に応じた電流が流れることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, "Mechanism of Ambipolar Field-Effect Carrier Injections in One-Dimensional Mott Insulators," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2544–2553 (2005).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, "Photoinduced Metallic Properties of One-Dimensional Strongly Correlated Electron Systems," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2671–2674 (2005).

M. INDERGAND, Y. YAMASHITA, H. KUSUNOSE and M. SIGRIST, "Effective Interaction between the Interpenetrating Kagome Lattices in Na₄CoO₂," *Phys. Rev. B* **71**, 214414 (19 pages) (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Dynamics in Organic Charge-Transfer Complexes,” *J. Lumin.* **112**, 279–282 (2005).

J. KISHINE, T. OHARA, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Interchain Coulomb-Lattice Relaxation and Multicriticality in Charge-Transfer Organic Complexes,” *Synth. Met.* **154**, 257–260 (2005).

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics and Nonequilibrium Characteristics in Quasi-One-Dimensional Electron Systems: Mott Insulators vs. Band Insulators,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 30–37 (2005).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, “Optical Responses of Photoexcited States in the One-Dimensional Ionic Hubbard Model,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 183–188 (2005).

Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU, “Quantum Ising Model Coupled with Conducting Electrons,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 232–236 (2005).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO, T. SAKAI and K. YONEMITSU, “Field-Induced Phase Transitions and Long-Range Orders in the $S = 1/2$ Spin Bond-Alternating Chain with Frustrating Interaction,” *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **74**, 63–66 (2005).

A. MATSUO, K. HOSOKAWA, Y. NARUMI, K. OKUNISHI, N. MAESHIMA, T. ASANO, Y. AJIRO, N. ISHIDA, T. NOGAMI and K. KINDO, “Effect of Staggered Field on the Magnetization Process of $S = 1/2$ Antiferromagnetic Chains,” *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 158–162 (2005).

K. UEDA and Y. YAMASHITA, “Magnetism in Strongly Correlated and Frustrated Systems,” *Physica B* **359**, 626–632 (2005).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「分子集合体の協調的電荷移動と非平衡物性」, 平成16年度第2期菅野シンポジウム, 東京大学駒場キャンパス, 2005年3月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics and Nonequilibrium Characteristics in Quasi-One-Dimensional Electron Systems: Mott Insulators vs. Band Insulators,” Second International Conference on Photo-induced Phase Transitions; Cooperative, Nonlinear and Functional Properties, Rennes (France), May 2005.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Neutral-Ionic Transition Dynamics in Quasi-One-Dimensional Electron-Lattice Systems: Effects of Interchain Interactions,” International Symposium on Molecular Conductors—Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions—, Hayama (Japan), July 2005.

前島展也, 「フラストレートした擬一次元系の磁場誘起非整合秩序」, 日本物理学会 2005年秋季大会 シンポジウム「低次元量子スピン系の新しい非整合秩序 スピンのスーパーソリッド」, 同志社大学京田辺キャンパス, 2005年9月.

K. YONEMITSU, “Mechanism of Ambipolar Field-Effect Transistors on One-Dimensional Organic Mott Insulators,” The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

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(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), 「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

分子性物質を平衡状態から遠くにもっていったときの現象を理論的に研究している。そのうち光誘起相転移については、時間分解能の飛躍を伴った実験技術の進歩とともに、古典統計モデルによる確率論的時間発展から遍歴電子モデルによる決定論的時間発展へと理論的にも進展してきた。さらに物質及び電子状態に応じてかなり定量的に解析できるようになった。この中で今後飛躍的な進展が望める課題として、電子相関効果が特徴的に現れる1次元電子系における励起子効果や格子効果と光照射後超高速応答・緩和現象、広い時間スケールでの電荷揺らぎと電荷秩序化が観測されている2次元電子系における長距離クーロン相互作用と電子格子相互作用の協力効果と低温結晶構造及び光誘起電荷融解・臨界緩和現象、量子相転移近傍の光誘起巨大応答と量子臨界性の関連性などを挙げている。非線型感受率を通して初めて低次元有機導体とペロブスカイト酸化物における量子臨界性を統一的に理解できると考えている。これらとは別に、分子性物質と金属界面を通じた電荷輸送における電子相関と集団運動の問題を、緩和過程から明らかにする。