

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) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応
- b) 元素の特性を利用した分子設計と反応
- c) ナノサイズ分子の分子理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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として有用である。このために、フラレーンの内部空間に捕獲された金属原子やクラスターの位置と回転運動の制御と機能化、外部修飾による金属内包フラレーンの反応性、フラレーン骨格に空孔を作ることによる分子の貯蔵、IPR 則 (Isolated pentagon rule) を満足しない新しい金属内包フラレーン、金属内包フラレーンとクラウンエーテル類とのホスト-ゲスト錯体と応用、金属内包フラレーンと電子供与体の相互作用によるスピン位置交換システム、外部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、有機芳香族化合物とカーボンナノチューブの選択的相互作用に及ぼす分子サイズと配向、化学修飾の度合いによるカーボンナノチューブの電子制御、有機ケイ素化合物とのハイブリッドによるカーボンナノチューブの発光、カーボンナノチューブの内径とサイズ変化による電子特性、ボロンと窒素を骨格にもつナノチューブのフッ素ドーピング、等を理論と計算で明らかにして実験と共同して解明した。
- b) 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の宝庫である。このために、リンやゲルマニウムの超原子価化合物、高高い置換基に保護されたゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合化合物のユニークな構造と反応、スズを骨格に含む新しい化合物の芳香族性等を明らかにして、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。
- c) ナノサイズの分子の精度の高い量子化学計算の高速化と汎用化には大きな進展が望まれている。現在、密度汎関数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、非共有結合相互作用を簡便に取り込める分子軌道法の代表である MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法のエネルギー計算の高速並列アルゴリズムを昨年度開発したが、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の新しいアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行った。また、大きい分子のエネルギー計算に有用なラプラス変換 MP2 法の並列プログラムの作成および極めて高精度なエネルギー計算を可能にする新しい量子モンテカルロ法の開発を開始している。

B-1) 学術論文

- K. ISHIMURA, P. PULAY and S. NAGASE**, “A New Parallel Algorithm of MP2 Energy Calculations,” *J. Comput. Chem.* **27**, 407–413 (2006).
- Y. SUGIYAMA, T. SASAMORI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermyne: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1023–1031 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE**, “Computational Modelling for the Clustering Degree in the Saturated Steam and the Water-Containing Complexes in the Atmosphere,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **97**, 415–423 (2006).
- 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 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. WAELECHLI, N. MIZOROGI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Analysis of Lanthanide-Induced NMR Chemical Shifts of the $\text{Ce}@C_{82}$ Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1400–1401 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Structural Characterization of Endohedral Pyrrolidinodimetallfullene: $\text{La}_2@C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NTrt}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1402–1403 (2006).
- Z. SLANINA, Z. CHEN, P. V. R. SCHLEYER, F. UHLIK, X. LU and S. NAGASE**, “ $\text{La}_2@C_{72}$ and $\text{Sc}_2@C_{72}$: Computational Characterizations,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 2231–2234 (2006).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Reactivity of 1-Hydro-5-Carbaphosphatane Based on Tautomerization between Pentavalent Phosphorane and Trivalent Cyclic Phosphonite,” *Chem. Eur. J.* **12**, 3811–3820 (2006).
- J. LU, D. WANG, S. NAGASE, M. NI, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, Y. ZHOU and W. N. MEI**, “Evolution of the Electronic Properties of Metallic Single-Walled Nanotubes with the Degree of CCl_2 Covalent Functionalization,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 5655–5658 (2006).
- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Stability Computations for $\text{Ba}@C_{74}$ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **422**, 133–136 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Computations of the Energetics of $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **14**, 57–65 (2006).
- G. FRENKING, A. KRAPP, S. NAGASE, N. TAKAGI and A. SEKIGUCHI**, “Comment on Disproving a Silicon Analog of an Alkyne with the Aid of Topological Analyses of the Electronic Structure and Ab Initio Molecular Dynamics Calculations,” *ChemPhysChem* **7**, 799–800 (2006).
- J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, D. WANG, M. NI, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, W. N. MEI and Y. ZHOU**, “Selective Interaction of Larger or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5114–5118 (2006).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C_{80} Isomers,” *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2222–2228 (2006).

Y. MATSUNAGA, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, "NMR Study of La@C₈₂ (Ad) Anion," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **7**, 43–49 (2006).

L. FENG, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Q. PIAO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of a Bisadduct of La@C₈₂," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5990–5991 (2006).

Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, K. NAKAJIMA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "¹³C NMR Spectroscopic Study of Scandium Dimetallofullerene, Sc₂@C₈₄ vs. Sc₂C₂@C₈₂," *Chem. Commun.* 2057–2059 (2006).

Z. SLANINA, P. PULAY and S. NAGASE, "H₂, Ne, and N₂ Energies of Encapsulation into C₆₀ Evaluated with the MPWB1K Functional," *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 782–785 (2006).

T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Host-Guest Complexation of Endohedral Metallofullerene with Azacrown Ether and Its Application," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6699–6703 (2006).

M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of Stannaindenyl Anions and a Dianion," *Organometallics* **25**, 2967–2971 (2006).

L. FENG, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Q. PIAO, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "The Bingel Monoadducts of La@C₈₂: Synthesis, Characterization, and Electrochemistry," *Chem. Eur. J.* **12**, 5578–5586 (2006).

K. IWANAGA, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Syntheses, Structures, and Reactions of Heptacoordinate Trihalogermanes Bearing a Triarylmethyl-Type Tetradentate Ligand," *Organometallics* **25**, 3388–3393 (2006).

L. LAI, W. SONG, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, M. NI, W. N. MEI, J. LIU, D. YU and H. YE, "Structural and Electronic Properties of Fluorinated Boron Nitride Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **110**, 14092–14097 (2006).

T. WAKAHARA, Y. IIDUKA, O. IKENAGA, T. NAKAHODO, A. SAKURABA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Characterization of the Bis-Silylated Endofullerene Sc₃N@C₈₀," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9919–9925 (2006).

M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Dimetallostannafluorenes," *Chem. Lett.* 940–941 (2006).

S. -I. IWAMATSU, C. M. STANISKY, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. MURATA, "Carbon Monoxide inside an Open-Cage Fullerene," *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 5337–5340 (2006).

T. TSUCHIYA, H. KURIHARA, K. SATO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. SHIMIZU, N. KAMIGATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Supramolecular Complexes of La@C₈₂ with Unsaturated Thiocrown Ethers," *Chem. Commun.* 3585–3587 (2006).

T. ADACHI, S. MATSUKAWA, M. NAKAMOTO, K. KAJIYAMA, S. KOJIMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RE and S. NAGASE, "Experimental Determination of the n_N → σ*_{P-O} Interaction Energy of O-Equatorial C-Apical Phosphoranes Bearing a Primary Amino Group," *Inorg. Chem.* **45**, 7269–7277 (2006).

Y. MAEDA, Y. SATO, M. KAKO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, J. LU, S. NAGASE, Y. KOBORI, T. HASEGAWA, K. MOTOMIYA, K. TOHJI, A. KASUYA, D. WANG, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE, "Preparation of Single-Walled Carbon Nanotubes—Organosilicon Hybrids and Their Enhanced Field Emission Properties," *Chem. Mater.* **18**, 4205–4208 (2006).

Y. MAEDA, M. KANDA, M. HASHIMOTO, T. HASEGAWA, S. KIMURA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. OKAZAKI, Y. HAYAMIZU, K. HATA, J. LU and S. NAGASE, "Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12239–12242 (2006).

T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, "One-Electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12582–12588 (2006).

N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Do $\text{Eu}@C_{82}$ and $\text{Gd}@C_{82}$ Have an Anomalous Endohedral Structure?" *Chem. Phys. Lett.* **431**, 110–112 (2006).

T. WAKAHARA, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. NAKAHODO, G. M. A. RAHMAN, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, " $\text{La}@C_{72}$ Having a Non-IPR Carbon Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14228–14229 (2006).

T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO and S. NAGASE, "Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerenes and Organic Donors," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14418–14419 (2006).

T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Selective Extraction and Purification of Endohedral Metallofullerene from Carbon Soot," *J. Phys. Chem. B* **110**, 22517–22520 (2006).

Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, "Computed Structures of Two Known $\text{Yb}@C_{74}$ Isomers," *J. Phys. Chem. A* **110**, 12860–12863 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, "Computations on $\text{Ba}@_{74}$ and $\text{Yb}@C_{74}$," *NANOTECH 2006—Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA*, pp. 657–660 (2006).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Fullerenic Systems for Nanoscience: Computational Screening Illustrated on $\text{X}@C_{74}$ Metallofullerenes," *EUROPEAN NANO SYSTEMS 2006—Proceedings of the ENS 2006 Conference, Paris*, pp. 450–455 (2006).

B-3) 総説、著書

若原考次、赤阪 健、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの化学修飾」*現代化学* **5**, 51–56 (2006).

赤阪 健、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの構造」*日本結晶学会誌* **48**, 230–235 (2006).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Interesting Bonding and Structures in Large Molecules,” XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), Kyoto (Japan), May 2006.

S. NAGASE and N. TAKAGI, “Effects of Bulky Groups on the Triple Bonding in RE≡ER (E = Si, Ge, Sn) and the Short Ga–Ga Distance in Na₂[RGaGaR],” Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, Tokyo (Japan), August 2006.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の展開」次世代スーパーコンピューティングシンポジウム2006, 東京, 2006年9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.

フラレン・ナ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.

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

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.

Theochem, Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院, 講義「ナノ分子系の量子化学計算」2006年6月16日.

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」2006年7月18-20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

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).

特定領域研究(A),「ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能」永瀬 茂 (2006年-2009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、変化のパ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。

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 ~ 2006 年 3 月 31 日)^{*}

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：非断熱遷移状態理論を構築し，Zhu-Nakamura (ZN) 公式を組み込んだ。これを電子移動に応用し，Marcus の公式を改良する新公式を作ることに成功した。また，ZN 公式を活用して，古典的に許されない遷移をも取り扱え，しかも，現実の大次元系に適用出来るように古典軌道ホップ法を一般化した。
- b) 化学動力学のレーザー制御：半古典的最適制御理論を構築し，多次元系の制御を可能ならしめた。また，フォトリミズム系の解析を行い，2 次チャープによる励起過程の高効率化と円錐交差での遷移の高効率化を行うレーザー制御法を提唱した。
- c) 多次元トンネルの理論の構築と応用：我々が構築した理論をピニルラディカルに適用し，実験との良い一致を得て，理論の正しさを確認した。
- d) 分子機能の開発を目指して：上述のフォトリミズム機能の制御に加えて，非断熱トンネル現象を利用して，炭素 5 員環に水素を透過させる可能性を解明した。

B-1) 学術論文

H. YAMADA, K. YOKOYAMA, Y. TERANISHI, A. SUGITA, T. SHIRAI, M. AOYAMA, Y. AKAHANE, N. INOUE, H. UEDA, K. YAMAKAWA, A. YOKOYAMA, M. KAWASAKI and H. NAKAMURA, "Selective Transition to the Closely-Lying States Cs ($7D_{3/2}$) and Cs ($7D_{5/2}$) by Femtosecond Laser Pulses," *Phys.Rev. A* **72**, 063404 (5 pages) (2005).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Ab Initio Nonadiabatic Quantum Dynamics of Cyclohexadiene/Hexatriene Ultrafast Photoisomerization," *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (13 pages) (2006).

P. OLOYEDE, G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Generalized Trajectory Surface Hopping (TSH) Method Based on the Zhu-Nakamura Theory," *J. Chem. Phys.* **124**, 144110 (2006).

G. V. MIL'NIKOV, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Tunneling Splitting of Energy Level and Rotational Constants in the Vinyl Radical C_2H_3 ," *J. Phys. Chem. A* **110**, 5430–5435 (2006).

S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Atomic Hydrogen Transmission through Five-Membered Carbon Ring by the Mechanism of Nonadiabatic Tunneling," *Chem. Phys.* **324**, 721–732 (2006).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Laser Control of Reactions of Photo-Switching Functional Molecules," *J. Chem. Phys.* **125**, 034307 (10 pages) (2006).

Y. ZHAO, W. LIANG and H. NAKAMURA, “Semiclassical Treatment of Thermally Activated Electron Transfer in the Intermediate to Strong Electronic Coupling Regime Under the Fast Dielectric Relaxation,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 8204–8212 (2006).

Y. ZHAO and H. NAKAMURA, “Electron Transfer Rate Uniformly Valid from Nonadiabatic to Adiabatic Regime Based on the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **5**, 1 (2006).

H. ZHANG, S. C. SMITH, S. NANBU and H. NAKAMURA, “HOCl Ro-Vibrational Bound-State Calculations for Nonzero Total Angular Momentum,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 5468–5474 (2006).

A. ISHKHANYAN and H. NAKAMURA, “Strong-Coupling Limit in Cold-Molecule Formation *via* Photoassociation or Feshbach Resonance through Nikitin Exponential Resonance Crossing,” *Phys. Rev. A* **74**, 063414 (9 pages) (2006).

A. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA, “Landau-Zener Transition in Photoassociation of Cold Atoms: Strong Interaction Limit,” *J. Phys. A* **39**, 14887 (2006).

H. NAKAMURA, “Dynamics of Nonadiabatic Chemical Reactions,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 10929–10946 (2006).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Molecular Dynamics and Molecular Functions,” 2nd Int. Conf. on Current Developments in Atomic, Molecular and Optical Physics with Applications, Delhi (India), March 2006.

H. NAKAMURA, 「非断熱遷移とトンネルの理論——古典的分子動力学の改善へ」NAREGI ナノサイエンス実証研究 第4回公開シンポジウム(基調講演)岡崎, 2006年4月.

H. NAKAMURA, 「化学動力学の理論的研究——反応の制御と機能の開発」原子衝突研究協会 第31回研究会(特別講演)岡崎, 2006年8月.

H. NAKAMURA, “Comprehension and Control of Chemical Dynamics,” Inter. Conf. Quantum Chemistry, Kyoto, May 2006.

H. NAKAMURA, “WKB Theory of Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules,” Int. Conf. Low Temp. Chem., Chernogolovka, August-September 2006.

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).

Organizing Committee Member of 12-th ICPEAC (2006).

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 (1986.10-).

J. Chem. Phys., Member of Editorial Board (2003-2005).

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

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

Journal of Physical Chemistry, Member of Advisory Board (2007-).

Chemical Physics Letters, Member of Advisory Editorial Board (2007-).

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 分子研総括責任者 (2002-2003).

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-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).

*) 2004 年 4 月 1 日分子科学研究所長

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、反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 非平衡・非定常状態下における分子の量子多体系ダイナミクス
- 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) 実在する分子系は通常、有限温度において周りの環境と相互作用していることが多く、必然的に分子系と周りの環境の間では熱的エネルギーの出入り（熱的揺らぎ）や電子のやり取り（電子数の揺らぎ）が起こり得る。我々のグループでは特に電子数の揺らぎを持つ分子、すなわち電子溜めと相互作用している分子系において引き起こされる量子多体系ダイナミクスの理論的解明を目標として研究を進めている。振動エネルギーや回転エネルギーの緩和過程に関しては多くの優れた研究例があるが、電子エネルギーの散逸に関する研究は、理論的にも実験的にもあまり行われていないのが現状である。例えば多電子系の場合、電子相関や可干渉性等の量子多体系特有の問題が露骨に現れること、また一般的に電子が関わる現象は非常に短い時間スケールで起こることが、散逸を含む多電子系ダイナミクスの研究を難しくしている大きな要因である。この研究課題には電子的揺らぎを取り込む問題と量子多体系ダイナミクスを記述する問題の2つが存在する。そこで我々は、各々の問題点に焦点を絞った課題を設定し研究を進めている。電子的揺らぎの研究においては、表面吸着分子系や電極反応を電子レベルで記述するための非平衡定常状態理論の開発とその方法論の適用を行っている。最近、表面吸着原子系を記述するための新しい方法論を開発した。この方法論では表面吸着原子系を有限サイズのクラスターで近似しているが、クラスターの端において適切な境界条件を課すことで半無限系であるはずの表面を正しく記述することに成功した。一方、量子多体系ダイナミクスの研究においては、レーザーパルス光により引き起こされる電子ダイナミクスの詳細な解明を時間依存密度汎関数理論に基づいて行った。最近の成果としては、リング状分子に円偏光レーザーパルスを照射することにより、効率的にリング内に電流を誘起し、同時に磁気モーメントを発生できることを示した。
- 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、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、磁性、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様々な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。特筆すべき成果としては、従来チオラート分子は金クラスターの表面を覆うような形で結合すると思われてきたが、我々の研究によると金原子と硫黄原子が1対1で結合した強固な Au-S ネットワークを形成し、このネットワーク構造が金チオラートクラスターの安定化の大きな要因であることを明らかにしたことである。

B-4) 招待講演

信定克幸,「分子科学における量子多体系ダイナミクス」第13回理論化学シンポジウム, 神奈川, 2006年9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 (2005-2006).

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 (2005-2006).

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-2005年3月.

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月-2006年3月.

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2006年6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-).

特定領域研究, 「エネルギー散逸を伴う電子ダイナミクスの理論と材料物性」 信定克幸 (2006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について明確な答えを出すことは現状では難しい。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、理論解析・数値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、最近、周りの環境と相互作用している分子系、特に電子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にも着手した。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、スピンダ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) 蛋白質が選択的に結合したイオンを 3 次元 RISM 理論で検出：蛋白質によるリガンドの認識はその機能発現機構の中で極めて本質的のプロセスである。本研究では人リゾチームの野生型と各種変異型による Na^+ , K^+ , Ca^{++} の選択的結合を 3 次元 RISM 理論によって「検出」した結果を報告した。

人リゾチームの野生型および Q86D 置換体はどのような正イオンも結合しないことが Kuroki-Yutani の X 線回折実験からすでに知られている。彼らは、同時に、A92D 置換体は Na^+ を結合するが Ca^{++} は結合せず、Q86D/A92D 置換体は Ca^{++} を結合するという報告を行っている。本研究では 3 次元 RISM 理論により電解質中の人リゾチームの野生型及び数種類の置換体の水和構造、イオン分布を計算した。その結果、野生型及び Q86D 置換体はイオンを結合せず、A92D と Q86D/A92D はイオンを結合することを再現した。これらイオン結合性のある置換体のもつ Na^+ 及び Ca^{++} の選択性についても定性的に実験結果を再現した。

本研究で報告した方法は水溶液中の溶質の分子種を変えるだけで、イオンチャネル、酵素反応、ドラッグデザインなど、分子認識に関わる多くの生理過程に容易に拡張することができる。本研究はその突破口を切開くものである。

[*J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12042 (2006) に既報]

- b) 不均一分子性液体の統計力学における新理論の提案：液体統計力学の確立された理論は密度相関関数に関する Ornstein-Zernike (OZ) 積分方程式の形式で与えられる。1960 年代初頭に一応の完成を見たこの理論は液体の物理的側面に主眼を置いたものであり、分子の個性やその変化を問題とする「化学現象」に対してはほとんど無力と言っても過言ではない。OZ 方程式を化学現象をも含む形式に定式化するにはふたつの拡張が必要であった。ひとつは分子の構造や電荷分布をあらわに取り入れること、他は液液や固液さらには蛋白質表面などの界面を考慮することである。この前者に関しては、1972 年に D. Chandler と H. Andersen が提案した RISM 理論によって、分子の幾何形状が考慮できるようになり、さらに 1981 年に F. Hirata と P. Rossky によって分子内の電荷分布が取り入れられたことによりほとんどすべての溶液内化学過程に適用できるようになった。しかしながら、この理論は本質的には液体の密度や濃度が均一であることを前提としており、例えば、液液界面のように密度や濃度の勾配があるような不均一系に適用することはできない。

本研究の目的は分子性液体の統計力学理論である RISM 理論を不均一系に一般化し、様々な界面での分子性液体に適用できる理論を構築することである。本研究では、まず、不均一系に一般化した RISM 方程式 (不均一 RISM 方程式) の定式化を行った。次に「イオンの水和」を例にとり、不均一 RISM 理論の有効性を検証した。イオンの

水和に関しては、1957年にロシアのSamoilovが「正・負水和」モデルを、同時に米国のFrankおよびWenが「構造形成・破壊」モデルを提案しているが、これらは物理的にはほぼ同一のモデルである。本研究ではその構造的実態について検討を行った。

B-1) 学術論文

R. ISHIZUKA and F. HIRATA, “Conformational Equilibria in Liquids Consisting of Small Chain Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **420**, 135–139 (2006).

N. YOSHIDA and F. HIRATA, “A New Method to Determine Electrostatic Potential Around a Macromolecule in Solution from Molecular Wave Function,” *J. Comput. Chem.* **27**, 453–462 (2006).

N. YOSHIDA, R. ISHIZUKA, H. SATO and F. HIRATA, “Ab Initio Theoretical Study of Temperature and Density Dependence of Molecular and Thermodynamic Properties of Water in the Entire Fluid Region: Autoionization Processes,” *J. Phys. Chem.* **110**, 8451–8458 (2006).

A. E. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Study of Anomalous Mobility of Polar Molecular Solutions by Means of the Site-Site Memory Equation Formalism,” *J. Mol. Liq.* **125**, 14–21 (2006).

T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Hydration Structure and Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Mol. Simulation* **32**, 817–824 (2006).

T. IMAI, H. ISOGAI, T. SETO, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Theoretical Study of Volume Changes Accompanying Xenon-Lysozyme Binding: Implication for Molecular Mechanism of Pressure Reversal of Anesthesia,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 12149–12154 (2006).

T. IMAI, Y. HARANO, M. KINOSHITA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “A Theoretical Analysis on Hydration Thermodynamics of Proteins,” *J. Chem. Phys.* **125**, 024911 (7 pages) (2006).

J. Y. LEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Conformational Equilibrium of 1,2-Dichloroethane in Water: Comparison of PCM and RISM-MP2 Methods,” *J. Phys. Chem.* **110**, 16018–16025 (2006).

N. YOSHIDA, S. PHONGPHANPHANEE, Y. MARUYAMA, T. IMAI and F. HIRATA, “Selective Ion-Binding by Protein Probed with the 3D-RISM Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (communication)* **128**, 12042–12043 (2006).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Water Molecules Confined in a Cavity of Protein Detected by the 3D-RISM Theory,” JSPS Core-to-Core Program Seminar, “Pressure, hydration, and dynamics toward a new dynamic view of protein,” Okinawa, January 2006.

F. HIRATA, “Relaxation and Dynamics in Liquids,” Sokendai Asian Winter School, Okazaki, February 2006.

平田文男, 「生体内化学過程を追求するための新しい理論的方法論の構築」, 「巨大計算手法の開発と分子・物質シミュレーション中核拠点の形成」第2回連携研究会, 岡崎, 2006年3月.

平田文男, 「分子性液体の統計力学が切り拓く『水と生体分子が織りなす生命現象の化学』」生物物理若手の会近畿支部セミナー「水と生命」姫路, 2006年3月.

平田文男, 「3D-RISM 理論が蛋白質研究にもたらした最近のブレイクスルー」第4回ナノ学会シンポジウム「液体研究はナノテクノロジーのbreakthroughになり得るか」京都, 2006年5月.

F. HIRATA, “Recognition of Substrates by Protein in Solution: The First Step toward Enzymatic Reactions,” ICQC2006 Satellite Symposium “Reactions in Solution and Biological Systems,” Kyoto, May 2006.

平田文男, 『『生命』と『物質』の謎を解く鍵、『分子認識』』自然科学研究機構連携プロジェクト「自然科学における階層と全体」第3回シンポジウム, 箱根, 2006年7月.

平田文男, 「理論とシミュレーションで探る複雑・多体クーロン系」未来エネルギー研究会主催「若手のためのサマースクール」琵琶湖, 2006年8月.

平田文男, 「水溶液中のダイナミクス理論」日本物理学会シンポジウム「THz 関連領域のダイナミクスと光散乱」千葉大学, 2006年9月.

N. YOSHIDA, S. PHONPHANPNANEE and F. HIRATA, “Selective ion binding by human lysozyme studied by the statistical mechanical integral equation theory,” International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE) 2006, Chania (Greece), October-November 2006.

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ら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) 1 次元 $1/4$ フィルド有機塩の光誘起電荷秩序融解ダイナミクス
- b) 二量化した 1 次元モット絶縁体の光誘起逆スピン・パイエルズ転移過程
- c) 2 次元 $1/4$ フィルド α 型および θ 型有機塩の電荷秩序に対する格子効果の違い
- d) 中性イオン性転移近傍の量子フォノンと結合した 1 次元電子状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 次元 $1/4$ フィリング系の有機塩 (EDO-TTF) $_2$ PF $_6$ は低温で (0110) 型の電荷秩序をもつことが知られ、サイト・エネルギー変調型とトランスファー変調型の電子フォノン相互作用が効いている。光学伝導度の主な 2 つのピークは (0200) および (1010) への電荷移動励起によるもので、対応する励起状態の断熱ポテンシャルの形状は大きく異なり、光誘起融解ダイナミクスも異なる。古典的なフォノンと結合した厳密な多電子波動関数の発展を、時間依存シュレディンガー方程式を解くことで求めた。(0200) 励起ではトランスファーを変調する変位をまず小さくし、融解効率は 2 種類のフォノンの周波数比に大きく依存する。一方、(1010) 励起では両変位を同時に小さくし、融解効率はむしろ励起エネルギーに依存する。電荷秩序の光誘起融解にどちらの励起が効率的かはこれらの条件による。
- b) 1 次元 $1/2$ フィリング系の有機錯体 K-TCNQ は室温でスピン・パイエルズ相にあって、非磁性で二量化している。ダイマー内とダイマー間の電荷移動励起について、二量化ハバード模型を使って厳密対角化による数値計算と二量化の強い極限からの摂動計算を行った。ダイマー間励起で電子と正孔が離れるときにスピン交替が著しく減少し、断熱ポテンシャルは二量化を解くほうに下がり、光誘起融解を引き起こす。光照射でダイマー間電荷移動励起をした直後の光学伝導度に、荷電ダイマー内の励起によるギャップ内準位が存在する。これは格子緩和を必要としないので光照射後瞬時に現れ、実験結果と矛盾しない。
- c) 2 次元 $1/4$ フィリング系の α 型および θ 型の BEDT-TTF 塩は低温で水平ストライプ型の電荷秩序をもつことが知られ、長距離クーロン斥力が主な起源とされている。しかしクーロン斥力だけでは異なる型の電荷秩序をもつこと、実際には電荷秩序転移に結晶構造の変化が伴うことなどから、電子格子相互作用の重要性を指摘してきた。しかし α 型と θ 型では格子との結合が同程度でも格子変位は大きく異なり、後者のほうがずっと大きい。異方的三角格子上の拡張ハバード模型にトランスファー変調型の相互作用を取り入れ、厳密対角化による少数系の数値計算、強結合極限からの摂動計算、無限系の有限温度を含めた平均場計算でこれを説明した。 α 型の結晶構造は高温でも対称性が低いために既に電荷不均化があるので、低温の電荷秩序に対する格子変位の寄与は小さい。
- d) 中性イオン性転移を示す交互積層型電荷移動錯体の中で、化学圧力効果などで相転移を零度付近に抑えたものでは、量子相転移が起こることと近傍で量子常誘電相が現れることを、量子スピン 1 の模型で説明してきた。しかし電子系としての誘電応答を議論するため、量子スピンで表現した量子フォノンと結合した 1 次元イオン性拡張ハバード模型の多体波動関数を数値的に厳密に求めた。フォノンの量子性を大きくすると、相転移が不連続から連続に変わり、イオン性相が抑制されることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and K. NASU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 011008 (8 pages) (2006).

K. YONEMITSU, “Interchain Coupling Effects on Photoinduced Phase Transitions between Neutral and Ionic Phases in an Extended Hubbard Model with Alternating Potentials and an Electron-Lattice Coupling,” *Phys. Rev. B* **73**, 155120 (7 pages) (2006).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO, T. SAKAI and K. YONEMITSU, “Possibility of Field-Induced Incommensurate Order in a Quasi-One-Dimensional Frustrated Spin System,” *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4819–4826 (2006).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, “Dynamics of Photoexcited States in One-Dimensional Dimerized Mott Insulators,” *Phys. Rev. B* **74**, 155105 (11 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

B. HÜLSEN, F. X. BRONOLD, H. FEHSKE and K. YONEMITSU, “Phase Diagram of the Excitonic Insulator,” *Physica B* **378-380**, 267–268 (2006).

K. YONEMITSU, “Interchain-Coupling Effects on Photoinduced Neutral-Ionic Transition Dynamics in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 499–502 (2006).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「分子性半導体 / 金属界面のキャリア輸送(理論)」日本物理学会第61回年次大会領域7シンポジウム「分子性半導体素子の新展開」松山大学, 2006年3月.

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Correlated Charge Transport through Mott-Insulator-Metal Interfaces,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006), Dublin (Ireland), July 2006.

米満賢治, 「有機半導体における電子相関に依存した光誘起相転移ダイナミクス」日本物理学会2006年秋季大会領域5領域7合同シンポジウム「強相関電子系における光誘起相転移の超高速ダイナミクス」千葉大学, 2006年9月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Phase Transition Dynamics Depending on Correlations in Quasi-One-Dimensional Organic Systems,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU, “Quantum Paraelectricity near the Neutral-Ionic Critical Point,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

S. MIYASHITA and K. YONEMITSU, “Cooperative Effects of Electron Correlations and Lattice Distortions on Charge Ordering in 1/4-Filled-Band Organic Salt, θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

米満賢治, 「光による秩序融解の理論: 電荷移動 / 振動過程に依存するダイナミクス」ナノ光制御による巨視的秩序形成と物性発現に関する研究会, 名古屋大学, 2006年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

日本物理学会領域7 (分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003-04).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998-99).

Journal of the Physical Society of Japan, 編集委員 (2006-).

B-10) 外部獲得資金

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-2005年).

産学連携等研究費(ナノ統合拠点ナノ電子系)「光誘起集団電荷移動と伝導の制御」米満賢治 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子性物質を意図的に非平衡の環境下においたときの電子物性の変化や機能を理論的に研究している。そのなかで光誘起相転移とダイナミクスについて調べてきたが, 光励起のしかたによって異なるダイナミクスがかなり明らかになってきた。特に, 励起された荷電体の振舞いや, 関わっている振動モードの周波数比に依存して, 光誘起状態変化が巨視的なものになるかどうか, 最終状態が大きく異なってくることが計算でみえてきた。また, 電子間相互作用が優勢であっても格子との弱い結合が状況によっては電子状態に大きな影響を及ぼすこと, それは非平衡ダイナミクスで顕著になることもわかってきた。これはかつて平衡状態の電子物性で理解が進んできた, 競合する相互作用のもたらす現象の非平衡への展開のなかで初めてみえてきたことである。相互作用の直接的な帰結である多電子と互いに結合したフォノンの協働性が量子統計力学の中でどう発現するかが問題となる。この協調的な運動が顕著になるコヒーレンスが量子の世界でどう振舞うかを追求する。