

## 6-2 理論・計算分子科学研究領域

### 理論分子科学第一研究部門

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) 量子化学計算の高速化と高精度化

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，金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の位置と運動の制御と機能化，常磁性金属内包フラーレンのラジカルカップリング反応，フラーレン化学で確立された孤立5員環則を満足しない金属内包フラーレンの電子特性と特異な反応，化学修飾による金属性カーボンナノチューブの選択的分離，カーボンナノチューブへのカチオンやドナー分子の選択的吸着とサイズ効果，ナノグラフェンの端構造に由来する電子特性とバンドギャップ制御等を理論計算で明らかにして実験と共同して解明した。金属内包フラーレンの化学修飾とナノグラフェンのバンドギャップ制御は *Chem. Commun.* (2008年2月号) と *J. Phys. Chem. C* (2008年8月号) の表紙としてもそれぞれ紹介された。
- b) 高周期元素は新しい結合と多種多様な機能電子系の宝庫である。このために，極めてかさ高い二つの置換基で立体保護されたケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造，ベンゼンの骨格炭素をケイ素で置換したシラベンゼンの電子特性と反応性，スズとリチウム間に新規な結合をもつトリリチオスタナンンの構造， $(\text{ZnO})_n$  クラスターのかご構造とチューブ構造，BN ナノグラフェンの電子特性，金属内包フラーレンのシリル化，NADH チトクロム B5 還元酵素の安定性と反応性等を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。
- c) 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，タンパク質の立体構造などでは非共有結合相互作用が本質的な役割をする。この非共有結合相互作用を上手く取り扱って大きな分子にも適用できる MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法の並列高速化を昨年に引き続いて行って最高速のプログラムを作成した。分子のサイズが大きくなると，計算に必要となるメモリ量とディスク量が急激に増大する。このために，RI (resolution-of-identity)-MP2 法の高速化と超並列化を行い，基底関数の数が4千からなる分子の計算を汎用的な PC クラスターでも可能にした。次世代の計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が求められる。すなわち，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。量子拡散モンテカルロ法は，精度の高い計算法として知られているばかりでなく，その高い並列化効率から注目されている。しかし，この方法では電子を古典的な粒子として扱うために，計算の精度は試行関数のノードが如何に正確かに大きく依存する。また，試行関数の精度を上げてても，計算結果が必ずしも改善されない。このために，電子配置をウォーカーとするとするプロジェクトモンテカルロ (PMC-CSF) 法を考案して，full CI 解 (与えられた基底関数に関する正確な解) を得るための高速並

列アルゴリズムの開発と汎用的プログラムの作成に着手している。PMC-CSF 法では、伝統的な CI 法とは異なり、行列の対角化が不必要なばかりでなく重要な電子配置も自動的に選択できるので大きな分子でも高精度な計算が実行できる。

#### B-1) 学術論文

**T. TSUCHIYA, R. KUMASHIRO, K. TANIGAKI, Y. MATSUNAGA, M. O. ISHITUKA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. TAKANO, M. AOYAGI, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, T. KATO, K. SUENAGA, J. S. JEONG, S. IIJIMA, F. KIMURA, T. KIMURA and S. NAGASE**, “Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 450–451 (2008).

**B. GAO, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Addition of Adamantylidene to  $\text{La}_2@C_{78}$ : Isolation and Single-Crystal X-Ray Structural Determination of the Monoadducts,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 983–989 (2008).

**M. YAMADA, C. SOMEYA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts,  $\text{M}_2@C_{80}$  (Ad) (M = La and Ce, Ad = Adamantylidene),” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1171–1176 (2008).

**M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Location of the Metal Atoms in  $\text{Ce}_2@C_{78}$  and Its Bis-Silylated Derivative,” *Chem. Commun.* 558–560 (2008).

**T. NAKAHODO, M. OKADA, H. MORITA, T. YOSHIMURA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE**, “[2+1] Cycloaddition of Nitrene onto  $C_{60}$  Revisited: Interconversion between an Aziridinofullerene and an Azafulleroid,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 1298–1300 (2008).

**T. AKASAKA, T. KONO, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of  $\text{La}@C_{82}(C_3)$ ,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 1294–1297 (2008).

**A. D. KULKARNI, S. R. GADRE and S. NAGASE**, “Quantum Chemical and Electrostatic Studies of Anionic Water Clusters,  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ,” *THEOCHEM* **851**, 213–219 (2008).

**T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Synthesis of Selenyfullerene with Selenium-Containing Dibenzo[*b,g*]cyclooctane Moiety,” *Tetrahedron Lett.* **49**, 2302–2305 (2008).

**B. WANG, X. WANG, G. CHEN, S. NAGASE and J. ZHAO**, “Cage and Tube Structures of Medium-Sized Zinc Oxide Clusters  $(\text{ZnO})_n$  ( $n = 24, 28, 36, \text{ and } 48$ ),” *J. Chem. Phys.* **128**, 144710 (6 pages) (2008).

**K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “A New Algorithm of Two-Electron Repulsion Integral Calculations: A Combination of Pople-Hehre and McMurchie-Davidson Methods,” *Theor. Chem. Acc.* **120**, 185–189 (2008).

**T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI**, “Molecular Dynamics Simulation Study on Stabilities and Reactivities of NADH Cytochrome B5 Reductase,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5718–5727 (2008).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, S.-L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Computational Screening of Metallofullerenes for Nanoscience:  $\text{Sr}@C_{74}$ ,” *Mol. Sim.* **34**, 17–21 (2008).

N. TOKITOH, K. WAKITA, T. MATSUMOTO, T. SASAMORI, R. OKAZAKI, N. TAKAGI, M. KIMURA and S. NAGASE, "The Chemistry of Stable Silabenzenes," *J. Chin. Chem. Soc.* **55**, 487–507 (2008).

X. LU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-Pentagon Bonds in  $\text{La}_2\text{@C}_{72}$ ," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9129–9136 (2008).

X. GAO, Z. ZHOU, Y. ZHAO, S. NAGASE, S. B. ZHANG and Z. CHEN, "Comparative Study of Carbon and BN Nanographenes: Ground Electronic States and Energy Gap Engineering," *J. Phys. Chem. C* **112**, 12677–12682 (2008).

M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Metallofullerene having Non-IPR Fullerene Cage:  $\text{Ce}_2\text{@C}_{72}$ ," *J. Phys. Chem. A* **112**, 7627–7631 (2008).

Y. MAEDA, Y. TAKANO, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, M. KANDA, S. -I. KIMURA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, J. LU and S. NAGASE, "Simple Purification and Selective Enrichment of Metallic SWCNTs Produced Using the Arc-Discharge Method," *Carbon* **46**, 1563–1569 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computations on Three Isomers of  $\text{La@C}_{74}$ ," *Int. J. Quantum. Chem.* **106**, 2636–2640 (2008).

Y. MAEDA, M. HASHIMOTO, S. KANEKO, M. KANDA, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Y. NAITOH, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO, J. LU and S. NAGASE, "Preparation of Transparent and Conductive Thin Films of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Mater. Chem.* **18**, 4189–4192 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "MPWB1K Calculations of Stepwise Encapsulations:  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$ ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 121–123 (2008).

Y. YAMAZAKI, K. NAKAJIMA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Observation of  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes:  $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{84}$  and  $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$ ," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 7905–7908 (2008).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Configuration State Functions. Test Applications to the  $\text{H}_4$  System and Dissociation to  $\text{LiH}$ ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 431–434 (2008).

T. AKASAKA, T. KONO, Y. TAKEMATSU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, K. YOZA, T. KATO, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Does  $\text{Gd@C}_{82}$  have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-Ray Structure of the Carbene Adduct," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12840–12841 (2008).

D. WANG, J. LU, J. ZHOU, L. LAI, L. WANG, G. LUO, Z. GAO, G. LI, W. N. MEI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. AKASAKA and Y. ZHOU, "Selective Adsorption of Cations on Single-Walled Carbon Nanotubes: A Density Functional Theory Study," *Comput. Mater. Sci.* **43**, 886–891 (2008).

T. SASAMORI, K. HIRONAKA, Y. SUGIYAMA, N. TAKAGI, S. NAGASE, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA and N. TOKITOH, "Synthesis and Reactions of a Stable 1,2-Diaryl-1,2-Dibromodisilene: A Precursor for Substituted Disilenes and a 1,2-Diaryldisilyne," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13856–13857 (2008).

**F. UHLIK, Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Computational Treatment of Alkaline Earth Encapsulations in  $C_{74}$ : Relative Thermodynamic Production Abundances,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **16**, 507–516 (2008).

**X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Bis-Carbene Adducts of Non-IPR  $La_2@C_{72}$ : Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8642–8645 (2008).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “ $Li_xC_{60}$ : Calculations of the Encapsulation Energetics and Thermodynamics,” *Int. J. Mol. Sci.* **9**, 1841–1850 (2008).

**Y. TAKANO, A. YOMOGIDA, H. NIKAWA, M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene  $La@C_{82}$ ,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16224–16230 (2008).

**N. TAJIMA, M. IKEDA, M. SAITO, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure and Reactions of a Trianion Equivalent, Trilithiostannane,” *Chem. Commun.* 6495–6497 (2008).

#### 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  $Li_x@C_{60}$ ,” 2008 NSTI Nanotech Conference and Trade Show- NSTI Nanotech 2008, Technical Proceedings, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, pp. 689–692 (2008).

#### B-3) 総説, 著書

前田 優, 長谷川正, 赤阪 健, 永瀬 茂, 「金属性単層カーボンナノチューブの分離法の開拓」*ケミカルエンジニアリング 化学工業社*, Vol. 53, 35–41 (2008).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE**, “Fullerenic Structures: Computational Concepts of Their Stability,” in *DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes*, V. A. Basiuk and S. Irle, Eds., Research Signpost, Trivandrum; India, pp. 1–29 (2008).

#### B-4) 招待講演

**S. NAGASE**, “The Important Interplay between Theoretical Calculations and Experiment,” The 8<sup>th</sup> International Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.

永瀬 茂, 「分子の設計と合成: 理論計算と実験」近畿化学協会コンピュータ化学部会発足20周年記念公開セミナー(第73回例会)大阪, 2008年10月.

永瀬 茂, 「計算と実験のインタープレイ」岐阜大学工学部セミナー, 岐阜, 2008年12月.

**Y. OHTSUKA**, “Projector Monte Carlo Method Using Configuration State Functions,” アジア国際シンポジウム(日本化学会第88春季年会)東京, 2008年3月.

**Y. OHTSUKA**, “Projector Monte Carlo Method based on Slater Determinants,” International Symposium on Frontiers of Computational Science 2008, 名古屋, 2008年11月.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

国際分子量子科学アカデミー会員 (2008–).

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board (1999–).

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board (2004–).

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.

### 学会の組織委員等

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.

第3回分子科学討論実行委員長.

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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.

戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究中間評価委員.

### 学会誌編集委員

*Silicon Chemistry*, Subject Editor (2001–).

*J. Comput. Chem.*, Editorial Advisory Board (2004–).

*Mol. Phys.*, Editorial Board (2006–).

*Theochem*, Editorial Board (2007–).

## B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「構造分子基礎理論」2008年7月22–24日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2008年7月28–29日.

岐阜大学大学院, 集中講義「応用化学特論IV」2008年12月2–3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–.

Xi'an Jiaotong University (China), 客員教授, 2005年10月–.

## B-10) 競争的資金

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。

## 信 定 克 幸 ( 准 教 授 ) ( 2004 年 6 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子エネルギーの散逸を考慮に入れた電子状態理論の開発
- b) 半導体ナノ構造における励起子ダイナミクスの理論
- c) 電気化学反応の理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 表面吸着系の電子物性や電子・核ダイナミクスを分子レベルで理解するためには、吸着種と表面の間で起こる電子エネルギーの散逸を正しく記述することが必須である。従来の表面吸着系に対する一般的な計算方法としては、表面を有限個の原子から構成されるクラスターで近似するクラスターモデル計算が良く知られている。しかしこのクラスターモデル (CCM) では、本来半無限系である表面を有限個の孤立クラスターで近似してしまうため、実際の表面には存在し得ないクラスターの端 (もしくは境界) が存在してしまう。この人工的な端の存在が波動関数に非物理的な境界条件を課してしまい、間違った結果を導き出す可能性を含むという致命的な問題を抱えている。そこで我々は、吸着原子と金属表面との間で起こる電子エネルギーの散逸を考慮に入れた新しいクラスターモデル (OCM) 理論を開発し、貴金属表面吸着種の光誘起振動励起過程の核波束ダイナミクスの計算を行った。OCM 理論に基づいて表面吸着モデル系に対する断熱ポテンシャル曲線を描くと、吸着種由来の電子状態と表面電子状態が透熱的に分離しており、少数の透熱ポテンシャル曲線が系のダイナミクスを支配していることが分かった。実際に少数の透熱ポテンシャルを抜き出し、そのポテンシャル曲線上で核波束ダイナミクスの計算を行い、表面吸着種の光誘起振動励起メカニズムの解明を行った。特に光励起後に引き起こされる吸着種のコヒーレントな振動運動の詳細な解析を行った。
- b) 量子ドット列におけるエネルギー散逸を伴う励起子移動の理論的研究を行った。量子ドット列の各サイト間のエネルギー移動を議論する場合、しばしば個々のサイトの固有状態を基にしたサイト基底表現が用いられる。しかし、厳密には量子ドット列全系のハミルトニアンを対角化した固有値基底表現を使わなければならない。過去の学術論文等で頻繁に使われているサイト基底表現は、固有値基底表現を基に低次の摂動展開の結果導き出されることを解析的に示すことができた。また、サイト基底表現では熱平衡状態が実現しない等の物理的に奇異な結果を導き出す恐れがあることも分かった。
- c) 電気化学反応を分子レベルで理解するためには、電気化学的環境下に存在する分子の電子状態を明らかにすることが必須である。しかしながらその目的のためには、反応分子と電極や溶媒との相互作用の微視的記述、電極と溶液の間に形成される電気二重層の分子レベルでの取り扱い、更には化学ポテンシャルを与えた時の電子状態を計算するための方法論の開発等、分子科学における主要かつ困難な問題を解決しなければならない。我々は、これらの問題の中でも化学ポテンシャルを与えた時の電子状態を計算するための方法論の開発が特に遅れていることに注目し、その計算手法の開発を行い、実際の電気化学反応に適用した。

#### B-1) 学術論文

**K. SHIRATORI and K. NOBUSADA**, “Development of a Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reactions,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 10681–10688 (2008).

**Y. KUBOTA and K. NOBUSADA**, “Exciton Transfer in Quantum Dot Arrays: Comparison of Eigenbasis and Site Basis Representations,” *J. Chem. Phys.* **129**, 094704 (7 pages) (2008).

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Properties of Adsorbates as Open Quantum Systems,” *Surf. Sci.* **602**, 3144–3147 (2008).

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Quasi-Adiabatic Decoupling of Born-Oppenheimer Potential Energy Curves for Adsorbate-Metal Surface Systems,” *Chem. Phys. Lett.* **457**, 241–245 (2008).

**K. SHIRATORI and K. NOBUSADA**, “Finite-Temperature Density Functional Calculation with Polarizable Continuum Model in Electrochemical Environment,” *Chem. Phys. Lett.* **451**, 158–162 (2008).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, “Vertex-Sharing Oligomeric Gold Clusters,” International Symposium on Monolayer-Protected Clusters, Jyväskylä (Finland), September 2008.

**K. NOBUSADA**, “Photoinduced Vibrational Coherent Excitation in Adsorbate-Metal Surface Systems: An Open-Boundary Cluster Model Approach,” The 2nd International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems,” Okazaki (Japan), August 2008.

**K. NOBUSADA**, “Electronic structure and electron–nuclear dynamics of molecules in contact with an electron reservoir: Adsorbate-surface system and electrochemical system,” The 2008 Asian-core Symposium and Annual Meeting, Daejeon (Korea), March 2008.

信定克幸, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の核波束ダイナミクス」第4回励起ナノプロセス研究会, 和歌山, 2008年11月.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2006–2008).

##### 学会の組織委員等

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).

理論化学シンポジウム運営委員会代表 (2006–2008).



B-8) 大学での講義，客員

筑波大学計算科学研究センター，共同研究員，2006年6月－.

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” “Time-dependent density functional theory in real time and real space: Application to electron dynamics in laser fields,” 2008年12月9日－12日.

B-9) 学位授与

白鳥和矢，「Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reaction」2008年3月，博士(理学)

B-10) 競争的資金

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－2007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 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

最近の実験的手法の著しい進歩により，化学組成や構造を特定した1ナノメートル程度のナノ構造体を生成・単離更には大量合成することも可能になってきたが，未だそれらナノ構造体の電子物性や電子・核ダイナミクスの詳細は十分に理解されていない。ましてやナノ構造体を利用した量子デバイスや機能性材料開発等の応用科学的研究への展開には大きな障壁が存在する。物質自体がナノメートルサイズになってしまうことから生じる数値計算上の問題だけではなく，そもそもナノメートルサイズの実在系ナノ構造体の量子ダイナミクス(特に光学応答)を取り扱うための理論がほとんど開発されていないためである。また，ナノ構造体が周りの環境と一切相互作用せずに孤立物質として存在することは通常有り得ず，常に環境との間でエネルギーの散逸が起こっている。実在系ナノ構造体の量子散逸の理論も同様にほとんど開発されていない。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，理論解析・数値解析両方の観点から，量子散逸を含むナノ構造体の電子・核ダイナミクスの研究を行っている。ここ最近の我々の研究に基づくと，表面と吸着種の間で起こるエネルギー散逸は厄介者ではなく，多彩な表面ダイナミクスを引き起こす重要な現象であると言える。また，ナノ構造体特有の局所的な構造と光との相互作用を理解するために，特に近接場光励起による電子・核ダイナミクスの理論的解明を予定している。

柳 井 毅 (准教授) (2007年1月1日着任)

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 量子化学的手法に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) 高スケーラブル電子相関理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子やエネルギーの移動が化学の基本であるなら，我々はそれらの化学プロセスをどのような記述できるだろうか？  
当研究グループでは，化学現象の本質が「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」である化学現象や化学反応をターゲットに，その高精度な分子モデリングを可能とするような量子化学的な手法開発を目指している。特に着目するのは，多重化学結合と解離，ポリマー，ナノチューブ，生体反応中心などの共役分子の光化学，金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その説明は大変興味を持たれている一方で，理論的な取り扱いはチャレンジングな問題(多参照問題)である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は，原子間スケールで擬縮退した電子状態に由来する強い電子相関効果であり，この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し，既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。当研究では，この複雑な電子状態を扱う強力な新規手法として「正準変換理論 (CT法)」の基礎理論を確立した。CT法は，Hamiltonianを指数型の多体演算子でユニタリー変換を行い，強い相関と弱い相関との相互作用の構造を有効ハミルトニアン  $H = e^{-A} H e^A$  として構築する。特徴的な点として，複雑な強い相関の構造は，対応する密度行列を通して取り扱われるため，飛躍的に計算効率が良い。有効ハミルトニアンに現れる高次の電子相関に関して，三体演算子を低次の多体演算子へと分解する手法を用いて近似的に記述する。発表論文では，従来型の多参照 CI法の計算精度を，実行速度で1,2桁高速に再現できることを示した。また，共役軌道の非局在的な電子相関を，ab initio 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法の厳密対角化により，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発を行った。これまで絶対取扱不可能だと思われたサイズの大規模な CASSCF 計算を実現できた。配置数では  $10^{20-30}$  の (天文学的) 電子配置数を扱い，同時に軌道最適化を行える。C24 までのポリアセチレンの全価電子軌道の CASSCF 計算を行い，その電子励起状態を記述した。
- b) 大規模の分子系を含むリアル系の量子化学計算をターゲットとして，分子サイズに対して適応範囲の広い，高スケーラブルな新規電子相関計算法を開発した。本研究の着想は，従来の電子相関計算の計算負荷的なボトルネックは，原子基底 (AO) 関数から分子軌道 (MO) 基底への「積分変換」にあるという着眼点に基づく。本手法では，この変換計算に対して，局在化分子軌道を変換基底として利用し，基底空間を区分けし，各区分けで小さな積分変換を行う。そして区分け同士の相互作用も低次まで考慮する積分変換を行う。分割ハミルトニアン期待値をとることで，エネルギー分割表現に射影できる。この分割スキームを，「局所ハミルトニアン法」と呼ぶ。局所ハミルトニアンは，局在化軌道の描像に基づいた分割ハミルトニアンの和であり，全系のハミルトニアンの近似描像としては物理的に理にかなっており，良好な近似表現であると期待される。また局在化軌道表現の相互作用は低い次数で打ち切りやすく，高いスケーラビリティが望める。局所ハミルトニアン法の基礎理論を計算機上に実装し，その性能を評価した。(LiH)<sub>n</sub>鎖をテスト分子として，局所ハミルトニアン法による積分変換計算の計算コスト (総 flop 数) を見積もった。長鎖の

(LiH)<sub>n</sub> に対して、総 flops 数は、鎖長に対して良好な低次スケーリングを示し、ほぼ linear scaling な計算コストであった。従来の  $O(N^6)$  の計算コストである計算法と比較して、局所ハミルトニアン法の計算は、 $n = 15\sim 20$  程度ですでに効率よい計算であることを示した。開発で得られた、局在化分子軌道ベースの打ち切り近似ハミルトニアンを利用することで、Pulay, Werner らの局所電子相関法 LMP2 法を実装し、DNA Base-Pair をテスト分子として、Base-Pair の相互作用エネルギーを LMP2 により求め、分割の様式に依存せず MP2 エネルギーを算出できることを示した。

#### B-1) 学術論文

**D. GHOSH, J. HACHMANN, T. YANAIU and G. K-L. CHAN**, “Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with Applications to Polyenes and  $\beta$ -Carotene,” *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (14 pages) (2008).

**H. SEKINO, Y. MAEDA, T. YANAI and R. J. HARRISON**, “Basis Set Limit Hartree-Fock and Density Functional Theory Response Property Evaluation by Multiresolution Multiwavelet Basis,” *J. Chem. Phys.* **129**, 034111 (6 pages) (2008).

#### B-3) 総説, 著書

**G. K-L. CHAN, J. J. DORANDO, D. GHOSH, J. HACHMANN, E. NEUSCAMMAN, H. WANG and T. YANAI**, “An Introduction to the Density Matrix Renormalization Group Ansatz in Quantum Chemistry,” in *Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol. 18*, S. Wilson *et al.*, Eds., Springer, pp. 49–64 (2008).

#### B-4) 招待講演

**T. YANAI**, “Renormalization Group and Canonical Transformation for Multireference Electronic Structure Problems,” The 1st Center for Space-Time Molecular Dynamics (CMD) International Conference—Chemical Computations, Seoul National Univ., Seoul (Korea), May 2008.

柳井 毅, 「量子化学サブプレクチャー」第14回理論化学シンポジウム「次世代理論・実験化学者からの提言」沼津, 2008年7月.

**T. YANAI**, “Canonical Transformation for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” (Oral Communication), Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.

柳井 毅, 「高精度電子相関理論の開発による金属・有機分子の大規模電子状態計算」特定領域研究「実在系の分子理論」平成20年度成果報告会, 北海道大学, 札幌, 2008年12月.

#### B-6) 受賞, 表彰

**T. YANAI**, *Chemical Physics Letters* Most Cited Paper 2003-2007 Award.

#### B-7) 学会および社会的活動

その他

「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」理論・計算分子科学コミュニティWGメンバー (2007-).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「機能分子基礎理論」2008年前期.

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program “Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences,”

“Computational and molecular modeling with quantum chemistry,” 2008年1月24日-26日.

B-10) 競争的資金

戦略的創造研究推進事業・CREST, 「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」柳井 毅, 研究分担 (2008年度-2009年度).

特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2009年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は，多重化学結合と解離，ポリマー，ナノチューブ，生体反応中心などの共役分子の光化学，金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題(多参照問題)である。問題の複雑さは，問題のサイズ(分子サイズ)に対して指数関数的に複雑化するので，この問題を解くのはなかなか容易ではない。当研究グループが開発を進める「密度行列繰り込み群」および「正準変換理論」は，いままでにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算を実現する可能性を秘めている。本年度の成果はその可能性を実証することができたが，一方で理論の実装はまだ実験段階にあり，よりリアルな系の定量的な大規模多参照計算を実践するに至っていない。これまで開発した基礎理論をベースに，ペタスケール大型計算機が間近に利用可能になることを念頭に置きつつ，手法の洗練された実装，アルゴリズム開発を行う予定である。

## 理論分子科学第二研究部門

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

当研究グループでは統計力学理論（3D-RISM/RISM 理論）に基づき液体・溶液の構造，ダイナミクス，相転移を含む熱力学挙動，およびその中の化学反応を解明する理論の構築を目指して研究を進めている。特に，過去数年の研究において「分子認識の理論」とも呼ぶべき新しい統計力学理論を構築しつつある。分子認識過程には二つの物理化学的要素が伴う。ひとつは蛋白質とリガンドの複合体の熱力学的安定性であり，この過程を律するのは複合体形成前後の自由エネルギー変化である。もうひとつの要素は蛋白質の「構造揺らぎ」である。蛋白質内に基質分子を取り込む過程（分子認識）は単に「鍵と鍵孔」のような機械的な適合過程ではなく，多くの場合，蛋白質の構造揺らぎを伴う。このような蛋白質の構造揺らぎと共役した化学過程を取り扱うために，溶液のダイナミクスと共役した蛋白質の構造揺らぎを記述する理論の発展は今後の重要な課題である。

- a) アクアポリン（水チャンネル）のプロトン排除機構の解明：アクアポリンは4個の分子チャンネルからなる複合蛋白質であるが，水分子を透過することにより細胞内の水の濃度を調節する重要な蛋白質である。このチャンネル蛋白質は水を非常に良く透過する一方，それよりも小さなプロトンは全く透さないことが知られている。我々は内径が異なる二つのアクアポリンファミリー（AQP1 と GlpF）を例とし，そのチャンネル内部における水およびヒドロニウムイオン（ $\text{H}_3\text{O}^+$ ）の分布を3次元 RISM 理論により求め，これらのチャンネルがプロトンを透過しない物理的理由を考察した。この解析の結果，AQP1 ではチャンネル内部のアミノ酸残基がつくる正の静電ポテンシャルによってプロトン（正の電荷をもつ）が静電的な反撥力を受け，チャンネル内部の広い領域から排除されることが分かった。一方，GlpF では静電的な反発力が AQP1 ほど大きくないため，チャンネル内部のいわゆる選択フィルター領域を除く大部分の領域にヒドロニウムイオンの分布が認められた。このことはいわゆるプロトンジャンプ機構（Grotthuss mechanism）によるプロトン透過の余地を残すことを意味する。しかしながら，チャンネル内部の水分子の配向に関する詳細な解析から，チャンネル内部の水分子が二つのアミノ酸残基との間でいわゆる「二極配位」を行い，その結果，プロトンジャンプ機構に不可欠な水分子間の水素結合配置を阻害することが示された。[ *J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **130**, 1540–1541 (2008) に既報 ]
- b) 自由エネルギー曲面上での生体分子のダイナミクスを記述する理論：生体分子のダイナミクスを記述する理論には構造揺らぎのスケールに応じて二つの方向が考えられる。ひとつは蛋白質のフォールディングのようにグローバルな構造揺らぎを追跡する場合で，この場合は構造変化の時間的分解能よりはその自由エネルギー曲面上での安定構造を探索することが重要である。我々は3D-RISM 理論と分子動力学法を組み合わせ自由エネルギー曲面上での疑似ダイナミクス（Ginzberg-Landau ダイナミクス）を行う方法を提案した。溶液分子の配置の緩和が生体分子の瞬間的構造に完全に

追随する極限では、蛋白質原子に働く溶媒からの駆動力はその自由エネルギー曲面の原子座標に関する微分によって得られ、3次元 RISM 理論から次の表現が得られる。[*J. Comput. Chem.* **27**, 453–462 (2006)]

$$\frac{\partial \Delta \mu_s}{\partial \mathbf{R}_a} = \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int d\mathbf{r} \frac{\partial u_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_a} g_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$$

上式中、 $\Delta \mu_s$  は溶媒和自由エネルギー、 $\mathbf{R}_a$  は蛋白原子の座標、 $u_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$  は蛋白質 - 溶媒原子間相互作用、 $g_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$  は蛋白質の周りの溶媒の分布関数（統計的重み）である。この理論の応用例として、水中でのアセチルアセトンの構造異性化ダイナミクスを検討した。[*J. Comput. Chem.* **29**, 872–882 (2007) に既報]

#### B-1) 学術論文

**R. ISHIZUKA, S. -H. CHONG and F. HIRATA**, “An Intergral Equation Theory for Inhomogeneous Molecular Fluids: The Reference Interaction Site Model Approach,” *J. Chem. Phys.* **128**, 34504–34513 (2008).

**S. PHONPHANPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “On the Proton Exclusion of Aquaporins: A Statistical Mechanics Study,” *J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **130**, 1540–1541 (2008).

**N. YOSHIDA, T. ISHIDA and F. HIRATA**, “Theoretical Study of Temperature and Solvent Dependence of the Free Energy Surface of the Intramolecular Electron Transfer Based on the RISM-SCF Theory; Application to 1,3-Dinitrobenzene Radical Anion in Acetonitrile and Methanol,” *J. Phys. Chem. (Hynes issue)* **112**, 433–440 (2008).

**B. KIM, S. -H. CHONG, R. ISHIZUKA and F. HIRATA**, “An Attempt toward the Generalized Langevin Dynamics Simulation,” *Cond. Matt. Phys.* **11**, 179–190 (2008).

**Y. IKUTA, S. KARITA, Y. KITAGO, N. WATANABE and F. HIRATA**, “Detecting Reaction Intermediate in Enzymatic Reaction of Cel44A, GH Family 44 Endoglucanase with 3D-RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **465**, 279–284 (2008).

**Y. YONETANI, Y. MARUYAMA, F. HIRATA and H. KONO**, “Comparison of DNA Hydration Patterns Obtained Using Two Distinct Computational Methods, Molecular Dynamics Simulation and Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **128**, 185102 (9 pages) (2008).

**S. -H. CHONG**, “Connections of Activated Hopping Processes with the Breakdown of the Stokes-Einstein Relation and with Aspects of Dynamical Heterogeneities,” *Phys. Rev. E* **78**, 041501 (2008).

#### B-4) 招待講演

**F. HIRATA**, “Statistical theory of molecular recognition, and its application to aquaporin,” The 5<sup>th</sup> Open Workshop on “Chemistry of Biological Processes Created by Water and Biomolecules,” Nara (Japan), January 2008.

平田文男, 「分子認識の統計力学と生命現象への応用」, 金沢大学, 2008年5月.

**F. HIRATA**, “A grand challenge application for the next-generation supercomputer in the nano-science (Plenary),” The grand challenge to Next Generation Integrated Nano-science, Tokyo (Japan), June 2008.

**F. HIRATA**, “Theory of molecular recognition and its application to the enzymatic reaction,” The grand challenge to Next Generation Integrated Nano-science, Tokyo (Japan), June 2008.

**F. HIRATA**, “Why ions are not permeated through aquaporins?” International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, Kanazawa (Japan), September 2008.

平田文男, 「炭素細孔内の溶液構造と相転移」, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 九州大学, 2008年9月.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition Realized by the Statistical Mechanics Theory of Liquids,” Theory and Applications of Computational Chemistry(TACC), Shanghai (China), September 2008.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition in Life Phenomena Probed with the Statistical Mechanics of Liquids,” The 8<sup>th</sup> KIAS-Yonsei Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), October 2008.

**F. HIRATA**, “Statistical-mechanics theory of molecular recognition: water and other molecules recognized by protein,” Water in Biological System, A French-Japanese Workshop, Kyoto November 2008.

平田文男, 「化学(分子科学)は地球環境・エネルギー危機の『救世主』となり得るか?」第一回総研大合同フォーラム「未来ある人類社会の構築」葉山, 2008年12月.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition in Life Phenomena Probed with the Statistical Mechanics of Liquids,” IMA Annual Program Tear Workshop “Solvation,” Minneapolis (U.S.A.), December 2008.

平田文男, 「生命階層と物質階層の境界: 分子認識」自然科学研究機構「自然科学における階層と全体」シンポジウム, 蒲郡, 2008年12月.

平田文男, 「生体分子および溶媒の構造揺らぎと共役した機能発現過程の理論的解明」新学術領域「揺らぎと生体機能」第一回公開シンポジウム, 京都, 2009年1月.

**Y. MARUYAMA and N. YOSHIDA**, “A Grand Challenge Application for the Next-generation Super-computer: Soft-Nano Phenomena Explored by the 3D-RISM Theory,” Second French-Japanese Workshop Petascale Applications, Algorithms and Programing, Toulouse (France), June 2008.

**Y. MARUYAMA**, “Selective ion-binding by human lysozyme studied by the statistical mechanical integral equation theory,” Scientific Impacts and Opportunities in High Performance Computing, Young Investigators Symposium, Oak Ridge (U.S.A.), October 2008.

宮田竜彦, 「液体論を取り入れた分子動力学シミュレーション: ミセルのモデル化へ向けて」広域物性研究会広島シンポジウム2008, 広島大学, 2008年10月.

宮田竜彦, 「3次元RISM理論に基づく溶媒効果を取り入れた分子動力学シミュレーション: ミセルのモデル化へ向けて」IBM 天城HPCセミナー2008, IBM 天城ホームステッド, 2008年12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

学協会役員等

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.

*Condensed Matter Physics*, Editorial Board.

*J. Chem. Phys.*, Editorial Board (2007-2010).

## その他

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」拠点長 (2003-2007).

最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」拠点長 (2006-).

## B-8) 大学での講義, 客員

金沢大学大学院理学研究科, 集中講義「液体の統計力学: 構造とダイナミクス」7月23日-25日.

## B-10) 競争的資金

重点領域研究(公募研究)「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(公募研究)「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).

特定領域研究(計画)「生体内化学過程の統計力学理論」平田文男 (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).

新学術領域(計画)「生体分子および溶媒の構造揺らぎと共役した機能発現過程の理論的解明」平田文男 (2008年-2013年).

## C) 研究活動の課題と展望

我々は過去数年の研究において「分子認識の理論」とも呼ぶべき新しい統計力学理論を構築しつつある。それは溶液内の超分子や蛋白質などによる分子認識(複合体形成)過程を第一原理的に実現する方法論である。しかしながら、現在までの理論では十分に取り扱うことができない問題がある。それは蛋白質の構造揺らぎと共役した機能発現過程(化学過程)である。酵素反応やイオンチャネルなど蛋白質の機能発現においては基質分子を蛋白内に取り込む過程(分子認識)が重要であるが、このプロセスは単に「鍵と鍵孔」のような機械的なフィッティング過程ではない。例えば、酵素反応の場合、酵素の反応ポケット周辺の構造が変化して、基質を取り込む現象は実験的にも良く知られている。また、イオンチャネルにイオンを取り込む際の「ゲーティング」という機構も同様の構造揺らぎによって実現される。このような蛋白質の構造揺らぎと共役した化学過程を取り扱うために、溶液のダイナミクスと共役した蛋白質の構造揺らぎを記述する理論の発展は今後の重要な課題である。

このような理論を発展させる上で、構造揺らぎのスケールに応じて二つの方向が考えられる。ひとつは蛋白質のフォールディングのようにグローバルな構造揺らぎを追跡する場合で、この場合は構造変化の時間的分解能よりはそのグローバルな安定構造を探索することが重要である。この問題に対して我々はすでに3D-RISM理論と拡張アンサンブル法を組み合わせた方法論を提案しており、最近、分子動力学法と組み合わせた新しい方法論を開発した。一方、酵素反応の反応速度を追跡する場合のように、蛋白質の比較的速い構造揺らぎが関与する場合には、溶液のダイナミクスと蛋白質の構造揺らぎとの動的相関を記述する理論が必要である。我々は一般化ランジェヴィアン理論と3D-RISM/RISM理論を結合した新たな理論の開発に着手した。



## 米 満 賢 治 ( 准教授 ) ( 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) 量子常誘電 - 強誘電相転移の臨界点近傍のコヒーレントな光誘起ダイナミクス
- b) 型および 型有機塩 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の電荷秩序の異なる光誘起融解ダイナミクス
- c) 光励起された強相関電子系から格子系への速いエネルギー移動を可能にする相互作用
- d) 金属モット絶縁体界面を通じた集団的電荷輸送の非平衡グリーン関数による解析

### 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の DM-TTF-QBr<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub> では常誘電中性相 - 反強誘電イオン性相の転移温度が  $n$  の増大とともに下がり,  $n = 2$  で絶対零度付近となる。中性相では量子常誘電相に特有な誘電率の温度変化を示すことが知られている。この量子相転移付近の中性相で光照射すると, 電荷移動量に敏感な反射率成分が大振幅でコヒーレント振動することが最近報告された。そのメカニズムを, サイトあたり 3 状態をとる統計模型に量子トンネル項を加えて解析した。多体波動関数に対して時間依存シュレディンガー方程式を解いたところ, 量子臨界点近傍で振動の振幅が増大することがわかった。しかしダイナミクスに非線型性は現れず, 相転移を誘起しない実験事実と矛盾しない。
- b) 2次元 1/4 フィリング系の有機導体で全く同様な水平型電荷秩序をもつ 型および 型の (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は, 全く異なる光誘起融解挙動を示すことが知られている。これらの塩の電荷秩序に対して, これまで格子歪みによる安定化の度合いが大きく異なることを, 厳密対角化, 強結合摂動論, 平均場近似で示してきた。これを基に光誘起融解挙動を時間依存シュレディンガー方程式により求めると, 大きな相違が再現できた。格子の安定化度合いが大きい 型塩では, 分子の回転に由来する格子歪みが弱励起で生き残るが, これは一価に近い分子列と中性に近い分子列を交互に生むものの, 光励起による電荷移動では容易に消失しないからである。
- c) 光誘起相転移では分子密度に比べてずっと低い密度の光子で, 電子状態が巨視的に変わるので, 光スイッチなどへの応用が期待されている。そのためには絶縁体を光照射して生成した金属状態が高速に緩和することが期待され, 強相関電子系では実現している。そこで格子振動の重要性を考えて, 異なる型の電子格子相互作用を持つ強相関電子系で, 光励起された電子系から格子系へのエネルギー移動率を厳密な多電子波動関数により調べた。通常の電子格子相互作用は電子状態の対称性に関わる点では重要だが, エネルギー移動率は対称性によって大きく異なる。電子間斥力を変調する型の相互作用は平衡状態の性質には効かないが, 対称性によらずエネルギー移動に大きく関与する。
- d) 一般に異種物質は異なる仕事関数をもつため, 金属絶縁体界面にはショットキー障壁ができる。電位差の向きによって障壁の高さが変わるために, 電流の大きさも変わり, 通常の金属バンド絶縁体界面では整流作用が現れる。しかし金属モット絶縁体界面では電子相関のために整流作用が抑制されることを, 時間依存シュレディンガー方程式の数値解や有機結晶を用いたデバイスの実験から示してきた。定常状態を理論的に扱うために, 新たに非平衡グリーン関数を用いて輸送特性を計算し, 整流作用の抑制を再現するとともに, 電荷分布の計算からそのメカニズムを解明した。モット絶縁体に流入する電子や正孔は, 絶縁体内に非局在化し, 電子の集団運動を可能にしていた。

B-1) 学術論文

**Y. TANAKA and K. YONEMITSU**, “Charge Order with Structural Distortion in Organic Conductors: Comparison between  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> and  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034708 (9 pages) (2008).

**N. MAESHIMA and K. YONEMITSU**, “Polaronic States with Spin-Charge-Coupled Excitation in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074713 (6 pages) (2008).

**K. YONEMITSU and K. NASU**, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Itinerant Electron Systems,” *Phys. Rep.* **465**, 1–60 (2008).

**K. ONDA, S. OGIHARA, K. YONEMITSU, N. MAESHIMA, T. ISHIKAWA, Y. OKIMOTO, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO and S. KOSHIHARA**, “Photoinduced Change in the Charge Ordering Pattern in the Quarter-Filled Organic Conductor (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> with a Strong Electron-Phonon Interaction,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (4 pages) (2008).

**S. MIYASHITA and K. YONEMITSU**, “Spin and Charge Fluctuations and Lattice Effects on Charge Ordering in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 094712 (6 pages) (2008).

**K. YONEMITSU**, “Enhanced Coherent Dynamics near a Transition between Neutral Quantum-Paraelectric and Ionic Ferroelectric Phases in the Quantum Blume-Emery-Griffiths Model,” *Phys. Rev. B* **78**, 205102 (5 pages) (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU**, “Modified Barrett Formula near the Neutral-Ionic Quantum Phase Transition,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **132**, 012019 (5 pages) (2008).

B-3) 総説, 著書

米満賢治, 「光誘起相転移の理論——コヒーレント振動と過渡状態——」*レーザー研究 (The Review of Laser Engineering)* **36**, No. 6, pp. 343–348 (2008).

B-4) 招待講演

米満賢治, 前島展也, 「擬1次元電荷格子秩序系の光誘起相転移と緩和過程」学術創成研究会「金属錯体の固体物性科学最前線——錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして——」*東北大学*, 2008年3月.

**K. YONEMITSU, N. MAESHIMA and Y. YAMASHITA**, “Photoinduced Charge Dynamics in Organic Conductors and Coherent Neutral-Ionic/Polarization Dynamics in Quantum Paraelectrics,” International Symposium on Molecular Conductors 2008 “Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions,” Okazaki (Japan), July 2008.

**K. YONEMITSU, N. MAESHIMA, Y. TANAKA and S. MIYASHITA**, “Photoinduced Melting and Charge Order in Quarter-Filled Organic Conductors: Itinerant Electron Systems with Competing Interactions,” Yamada Conference LXIII, 3rd International Conference on “Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena,” Osaka (Japan), November 2008.

米満賢治, 「金属絶縁体界面を通じた輸送の特性：電子相関と界面障壁」第2回研究会「金属錯体の固体物性科学最前線——錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして——」*東北大学*, 2008年12月.

**K. YONEMITSU**, “Photoinduced Phase Transitions and Dynamics: Nonlinear Cooperative Phenomena Caused by Competing Interactions in Correlated Electron Systems,” NIMS Seminar, Tsukuba (Japan), December 2008.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

日本物理学会名古屋支部委員 (1996–1997, 1998–2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000–2001).

日本物理学会領域7 (分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003–2004).

日本物理学会第63期～第64期代議員 (2007–).

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子系の複合電子機能第181委員会」委員 (2008–).

### 学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998–1999).

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

## B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「分子集団動力学」2008年1月15日–2月19日.

横浜国立大学大学院工学府, 「固体物性理工学」2008年11月20日–22日.

## B-10) 競争的資金

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).

基盤研究(C), 「分子性低次元導体の光誘起相転移動力学の理論」米満賢治 (2007年–2010年).

## C) 研究活動の課題と展望

強相関電子系としての分子性導体における光誘起相転移のダイナミクスを実験研究との協力の下で進めてきた。多数の電子がかかわる超高速な時間変化について, 実験と理論の発展によって, より時間分解能での観測および計算による解釈が可能になってきた。これまで計算の制約上あまり扱えなかったが, これから必要になるものとして, 平衡状態の電子格子物性には関与しない分子軌道にいる電子や分子内振動に対応するフォノンの, 光励起直後の運動である。これらを通じて理解が深まれば, 近い将来に可能になるであろう, 電子励起の直接観測やコヒーレンスを再現でき, 光による電子物性制御に道が開けるだろう。これらと並行し 絶縁体金属界面を通した電荷輸送における 界面障壁と電子相関に由来するデバイス特性を, 実験研究との協力の下で進めてきた。量子的時間変化の直接計算のほかに, 非平衡グリーン関数による定常状態の計算も可能になり, 現象の解釈が容易になった。電位差以外の外場や電流以外の流れにも拡張でき, これまでと異なる視点での共同研究を計画している。

## 計算分子科学研究部門

岡 崎 進 (教授) (2001年10月1日 ~ 2008年3月31日)\*)

A-1) 専門領域：計算化学，理論化学，計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子力学の計算機シミュレーション
- b) 溶液中におけるプロトン移動の量子力学
- c) 水溶液中における両親媒性溶質分子の自己集合体生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動ポピュレーション緩和や振動状態間デコヒーレンスなど，溶液中における溶質の量子力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまですでに，調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や，注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対しては古典的なニュートンの運動方程式を仮定する量子 - 古典混合系近似に従った方法論を展開してきているが，これらにより，溶液中における量子系の非断熱な時間発展を一定の近似の下で解析することが可能となった。今年度は特に，溶質の状態間のエンタングルメントを解析し得る方法論を確立すべく定式化を行い，数値計算プログラムの開発を行った。
- b) 量子 - 古典混合系近似に基づいて，水溶液中における分子内プロトン移動の量子力学シミュレーションによる検討を進めている。状態間デコヒーレンスの速い系を有効に記述し得るサーフィスホッピングの枠組みの中で，シミュレーションに用いられる運動方程式に関して，前年の透熱表示に引き続き，今年度は断熱表示による書き下し等方法論の確立に努めた。モデル系に対する予備的な計算では 振動励起に端を発する熱的な活性化過程を経るプロセスと，トンネリングによるプロセスとが系の条件に応じて自然に生じるシミュレーションを実現している。これにより，プロトンの移動と溶媒分子の運動との相関など，移動機構についての動的解析が可能となる。今年度は，分子内プロトン移動と分子間プロトン移動の2つの代表的な実在系について検討を開始した。
- c) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における両親媒性溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として，自由エネルギー計算を含めた大規模 MD 計算を行っている。これまでに，特に大規模な MD 計算を効率よく実行することを可能とするため，原子数にして百万個オーダーの計算が可能な高並列汎用 MD 計算プログラムの開発を行ってきた。今年度は特に，両親媒性分子が水溶液中に生成する球状ミセルに対して熱力学的積分法に基づいたシミュレーションを行い，ミセルの疎水核中への分子の取り込みについて検討を継続して行った。また，コレステロールを含む脂質二重層膜に対する MD 計算を行い，NMR 実験との関係においてプロトンの関わる結合の回転の相関関数を求めるとともに，実際の細胞膜組成における計算を開始した。

B-1) 学術論文

**A. YAMADA and S. OKAZAKI**, "A Quantum Equation of Motion for Chemical Reaction Systems on an Adiabatic Double-Well Potential Surface in Solution Based on the Framework of Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics," *J. Chem. Phys.* **128**, 044507 (8 pages) (2008).

I. NAKAI, Y. MATSUMOTO, N. TAKAGI and S. OKAZAKI, "Structure and Thermal Fluctuation of One-Dimensional AgO Chains on Ag(110) Surface Studied with Density Functional Theory and Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Phys.* **129**, 154709 (8 pages) (2008).

B-4) 招待講演

S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of micelle formation in water and solubilization of solute molecules by it," International Symposium on Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials, Tokyo, June 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子シミュレーション研究会幹事 (1998-).

理論化学研究会世話人会委員 (2002-).

溶液化学研究会運営委員 (2004-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第 139 委員会委員 (2000-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会「アンサンブル」編集委員長 (2004-).

B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 「特別講義」

C) 研究活動の課題と展望

溶液のような多自由度系において, 量子化された系の動力学を計算機シミュレーションの手法に基づいて解析していくためには, 少なくとも現時点においては何らかの形で新たな方法論の開発が要求される。これまでに振動緩和や量子液体についての研究を進めてきたが, これらに対しては, 方法論の確立へ向けて一層の努力を続けるとともに, すでに確立してきた手法の精度レベルで解析可能な現象や物質系に対して具体的に計算を広げていくことも重要であると考えている。また, 電子状態緩和や電子移動反応への展開も興味深い。

一方で, 超臨界流体や生体系のように, 古典系ではあるが複雑であり, また巨大で時定数の長い系に対しては計算の高速化が重要となる。これには, 方法論そのものの提案として実現していく美しい方向に加えて, グリッドコンピューティングなど計算アルゴリズムの改良やさらには現実の計算機資源に対する利用効率の高度化にいたるまで様々なレベルでのステップアップが求められる。このため, 複雑な系に対する計算の実現へ向けた現実的で幅広い努力が必要であるとも考えている。

\* ) 2008 年 4 月 1 日名古屋大学大学院工学研究科教授, 分子科学研究所教授兼任

## 齊藤真司(教授)(2005年10月1日着任)

### A-1) 専門領域：理論化学

### A-2) 研究課題：

- a) 過冷却水のダイナミクス，多孔質媒体中の粒子のガラス転移の理論研究
- b) 生体高分子における構造揺らぎと反応の理論研究
- c) 多次元分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 液体を急冷すると，融点で結晶化せずに過冷却液体さらにはガラスとなる。過冷却液体は，様々な興味深い性質を示す。我々は，分子動力学計算を用い過冷却水の構造・密度・エネルギー揺らぎの解析を進め，等圧比熱の特異的温度依存性を与える時空ダイナミクスを明らかにした。また，薄膜や多孔質媒体などの制限空間におけるガラス転移に関する研究も進めている。パーコレーション閾値に近い非常に高い固定粒子密度において，流動粒子密度を増やすと自由体積が減少するにも関わらずガラス相から液体相に転移し，再びガラス相に転移するリエントラント現象があることを明らかにした。
- b) GTP 結合タンパク質 Ras は，細胞増殖に関わるタンパク質である。我々は，GTP 加水分解反応前後の揺らぎや構造変化が，どのように反応（機能発現）に影響しているか分子動力学法，電子状態計算を用い調べている。GTP 結合型 Ras において，標的タンパク質との結合が抑制される状態 1 と活性状態である状態 2 が混在している事が最近の実験研究で明らかとなった。我々は，これらの状態においてスイッチ領域での構造や揺らぎの違いについて分子動力学法を用いて解析を行い，状態 1 ではスイッチ領域の配位が変化し，標的タンパク質の結合部位が構造変化を起こす事，そのため構造揺らぎも大きくなっていることを明らかとした。
- c) 凝縮系のダイナミクスを解析法として，多次元分光法の理論解析を進めている。我々は，2次元赤外分光法により水の分子間運動の理論研究を行っている。その結果，衡振運動の相関が約 110 fs で喪失すること，また，約 100 fs で衡振運動から分子間並進運動へ緩和することを明らかにした。さらに，非調和性の強い水の分子間並進運動が，これら運動の相関の喪失および緩和に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。また，パンププローブ分光法，異方性減衰の理論解析から，水中の衡振運動のエネルギー緩和機構を明らかにした。

### B-1) 学術論文

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Liquid Water: A Theoretical Study on Two-Dimensional Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (2008).

**R. YAMAMOTO, K. KIM, Y. NAKAYAMA, K. MIYAZAKI and D. R. REICHMAN**, "On the Role of Hydrodynamic Interactions in Colloidal Gelation," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 084804 (2008).

**Y. NAKAYAMA, K. KIM and R. YAMAMOTO**, "Simulating (Electro) Hydrodynamic Effects in Colloidal Dispersions: Smoothed Profile Method," *Eur. Phys. J. E* **26**, 361–368 (2008).

**Y. NAKAYAMA, K. KIM and R. YAMAMOTO**, "Smoothed Profile Method for Direct Simulation of Flowing (Charged) Colloids in Solvents," *AES Tech. Rev. Int. J. Nano Adv. Eng. Mat.* **1**, 21–28 (2008).

B-4) 招待講演

S. SAITO, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water," 4th conference on Coherent Multi-Dimensional Spectroscopy, Kyoto, August 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

理論化学討論会世話人会委員 (2002-).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007-).

日本化学会東海支部幹事 (2007-).

分子科学会幹事 (2008-).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学理学部, 「物理化学基礎」2008年前期.

東京大学大学院総合文化研究科, 相関基礎科学特別講義I「溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析」2008年11月5日-7日.

東京大学大学院総合文化研究科, 客員教授, 2005年4月-.

B-10) 競争的資金

特定領域研究(計画研究)「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」斉藤真司(2006年度-2009年度).

若手研究(B)「密度揺らぎの多体相関関数による過冷却液体ダイナミクスの解析」, 金 鋼(2007年度-2008年度).

基盤研究(B)(2)「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」斉藤真司(2004年度-2006年度).

基盤研究(C)(2)「凝縮系の揺らぎおよび非線形分光に関する理論研究」斉藤真司(2001年度-2002年度).

基盤研究(C)(2)「溶液内化学反応と高次非線形分光の理論研究」斉藤真司(1999年度-2000年度).

奨励研究(A)「溶液の高次非線形分光と化学反応ダイナミクスの理論研究」斉藤真司(1997年度-1998年度).

B-11) 産学連携

日本電信電話(株)マイクロシステムインテグレーション研究所, 「テラヘルツ分光スペクトル解析に関する研究」, 斉藤真司(2008年度-2009年度).

C) 研究活動の課題と展望

液体や過冷却液体のダイナミクスの解析として, 過冷却水の解析を行っている。密度揺らぎによるポテンシャルエネルギーの変化を明らかにし, この結果をもとに, 液体構造変化に由来する遅い揺らぎの解析へと展開させていく。また, 空間的異方性をもつ系の構造・ダイナミクスへの展開していきたい。

生体高分子における構造揺らぎと反応の解析として, 細胞増殖に関わるRasにおけるGTPの加水分解反応の解析をさらに進める。とくに, GTPの加水分解反応がどのような機構で, どのように引き起こされるのかを明らかにしていきたい。

多次元分光による凝縮系ダイナミクスの解析として, 2次元赤外分光法に基づく理論研究を過冷却水や氷へ, また分子内振動の解析へと展開し, 温度, 構造により緩和過程がどのように変化するかを明らかにする。さらに, 溶質の存在により水の

運動がどのような影響を受けるのかなど溶液のダイナミクスの詳細を解析する。

イオン水溶液の結晶化過程を明らかにし、どのような構造乱れ・揺らぎがイオンをトラップした氷のテラヘルツ分光に寄与しているかを明らかにする。



## 江 原 正 博 ( 教 授 ) ( 2008 年 6 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 内殻電子過程の理論精密分光
- c) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- d) 表面光化学と表面触媒化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の励起状態には複雑な電子構造をもつ状態が存在し，励起状態の理論研究ではこれらを正確に記述することが重要である。我々は高精度電子状態理論の開発を行ってきたが，その中で Active space 法は開殻系の励起状態を効率的かつ高精度に記述する理論である。SAC-CI 法に基づく Active space 法を開発し，多電子過程で表現される三原子分子の励起状態に応用した。ラジカル分子の励起状態では多電子過程で表される状態が多く存在するが，Active space 法はこれらの状態に対して高精度であることを示した。また，最低励起状態は CR-CC ( Complete Renormalized Coupled Cluster ) 法によっても精度よく記述できることを示した。
- b) 分子分光法の発展により，内殻電子過程では様々な新しい現象が観測されており，それらの解明には理論の正確な情報は極めて重要となる。N<sub>2</sub>O 分子の O1s 内殻励起スペクトルの温度効果を，精密な理論によるポテンシャル曲線と電子雲の広がり  $\langle r^2 \rangle$  に基づいて明らかにした。また，内殻励起状態における構造変化を解析し，構造変化のメカニズムと励起状態の振動構造を解明した。また価電子励起では，環境科学で重要である八口エチレンの励起状態の精密な解析や励起状態と分子構造の相関を明らかにした。
- c) 発光材料では分子の励起状態が鍵であり，励起状態の精密な理論研究によってその光物性の詳細を明らかにすることができる。有機 EL 分子である Ir 錯体の発光に関わる励起状態における構造変化を研究し，発光過程を明らかにした。また，バイオセンサーの光誘起電子移動過程の電子的メカニズムを明らかにし，溶媒効果と構造変化が重要であることを示した。
- d) 表面反応は無限系と有限系の接点の現象であり，理論的にも興味深い研究対象である。表面 - 分子系では固体表面と吸着分子の相互作用が本質であり，その理論モデルが鍵となる。直接メタノール燃料電池の反応として重要であるメタノール酸化反応について研究し，O-H 解離に引き続きメチル基の H が解離するメカニズムを提案した。また，銀表面についても検討を行い，アルデヒドの生成に有効である事を示した。

B-1) 学術論文

**S. ARULMOZHIRAJA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, "Electronic Transitions in *cis*- and *trans*- Dichloroethylenes and in Tetrachloroethylene," *J. Chem. Phys.* **129**, 174506 (8 pages) (2008).

**M. EHARA and H. NAKATSUJI**, "Geometry Relaxation after Inner-Shell Electronic Excitations and Ionizations," *Collect. Czech. Chem. Commun.* **73**, 771-785 (2008).

**Y. ABE, K. KURAMOTO, M. EHARA, H. NAKATSUJI, M. SUGINOME, M. MURAKAMI and Y. ITO**, “Mechanism of the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene: Theoretical Study,” *Organometallics* **27**, 1736–1742 (2008).

**T. TANAKA, M. HOSHINO, H. KATO, M. EHARA, N. YAMADA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, Y. TAMENORI, J.R. HARRIES, G. PRUEMPER, H. TANAKA and K. UEDA**, “Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the O 1s → nσ Rydberg Series in N<sub>2</sub>O,” *Phys. Rev. A* **77**, 012709 (4 pages) (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Photochemistry of Biological Chemosensors, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” *AIP Conf. Proc.* **995**, Proceedings of the Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics (WNMP 2007), 145–151 (2008).

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用」*化学と工業* Vol. **61** (6), pp. 576–578 (2008).

B-4) 招待講演

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用——理論精密分光と光物性科学への展開」, 第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 京都, 2008年12月.

**M. EHARA**, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” The 13th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), Michigan (U.S.A.), July 2008.

**M. EHARA**, “Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study,” The International Workshop on Photoionization (IWP) 2008, Uppsala (Sweden), June 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–).

学会の組織委員等

XII<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

B-8) 大学での講義, 客員

京都大学工学研究科, 「物理化学II」, 2008年前期.

京都大学工学研究科, 「化学数学I」, 2008年後期.

金沢大学理学研究科, 「理論化学特論(理論精密分光: 光機能分子から内殻電子過程まで)」, 2008年1月29日–30日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」, 2008年4月17日–18日.

## B-10) 競争的資金

基盤研究(C),「生物と機能性材料におけるMCDスペクトル」, 江原正博 (2001年-2002年).

特定領域研究,「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」, 江原正博 (2006年-2009年).

JST シーズ発掘試験研究,「光機能分子における励起ダイナミクスの精密解析と理論テクノロジー」, 江原正博 (2007年).

## C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として光の関わる化学現象を研究し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態に対して信頼性のある情報を提供できる理論は限定されており、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。現在、そのレベルに到達するために、電子状態理論の開発を進め、実験で興味をもたれる化学現象を研究している。当面の課題は、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させ、化学現象に応用することである。理論精密分光では、内殻励起状態の研究を進めると共に、多電子イオン化状態を研究するための方法を開発する。オージェ過程など電子と核の運動が同じ時間スケールの現象について量子ダイナミクスを導入した方法に基づいて研究する。また、光機能性分子の電子過程の研究では、主に励起状態における構造緩和について検討する。表面-分子系の励起状態を適切に表現できる方法を確立し、光電子スペクトルの解析を行い、電子状態や吸着構造を理論的に解析する。

森田明弘(准教授)(2004年1月1日~2007年3月31日)\*)

A-1) 専門領域：計算化学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 界面和周波発生分光の理論とシミュレーション
- b) 分子軌道法に基づく電子分極の分子モデリング
- c) 界面での物質移動の理論
- d) 溶液内光励起反応過程の理論研究
- e) 分子動力学法に基づくイオン液体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 可視 - 赤外の和周波発生分光法は，界界面の振動分光として近年幅広い分野で用いられるようになった。とくに液体界面を詳細に観測する手法として他に類例がなく有力である。本グループでは，分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し，理論的に解析する手法を世界に先駆けて開発してきた。これまでの計算では主に電解質水溶液界面での構造を研究対象としてきたが，本年はさらに実験グループとの共同研究によって，硫酸水溶液表面における局所的なイオンの解離平衡を明らかにする成果を得た。硫酸水溶液界面は，硫酸エアロゾル表面で起こる種々の不均質反応の場として大気化学で重要な系であるが，界面での硫酸の酸解離の状況が不明であるため構造を同定することが困難であった。本研究では和周波実験と理論計算を直接比較することによって，界面での局所的な酸解離平衡がバルク中と殆ど変わらないことを実証した。これに基づく分子シミュレーションによって，硫酸水溶液表面でのイオンの分布を明らかにした。
- b) 電子分極の効果は，分子シミュレーションにおける分子力場において重要であるが，上記の和周波発生のような物質の光学的な性質を表現するうえでも必要である。分子間相互作用と分子の光学的性質を同時に表現する分子モデリング手法の開発は，上記の研究においても鍵となる課題であり，本研究グループが開発した charge response kernel (CRK) 理論に基づいて，一般的な電子分極を表す分子モデリング手法を開発した。
- c) 界面における物質移動は，複数の相を含む不均質系での化学反応において一般的な重要性をもっている。そのなかにはバルク相での輸送現象と真の界面現象が同時に含まれており，時間・空間スケールの異なる現象が混在している。本研究では流体拡散シミュレーションを援用してバルク相での拡散輸送を分離し，界面での分子のダイナミクスを分子シミュレーションで取り扱う計算手法を開発した。
- d) 短パルスレーザーによる分光実験データ等により指摘されてきているような，励起後特に約 100 フェムト秒前後で起こっているとされている光励起反応プロセスや溶媒和過程の解析を可能にするため，溶媒分子の並進及び回転運動の効果をも取り入れた形での溶質分子周辺の溶媒分子の分布関数を時間依存形式として定式化することを可能にした。これらの拡張された方法論と，時間依存 RISM-SCF 法を用いることにより，溶質分子の電子状態に関する時間依存変化を記述する方法とを組み合わせ，溶質分子としての色素分子の光励起反応プロセスの研究に応用した。その結果より，提案した方法論は溶液内光励起後の分子内電子移動反応過程の詳細な記述に有用であることがわかった。
- e) イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成される通常の溶融塩とは異なる液体で，イオンのペアを変えて違う種類のイオン液体を合成することが容易にできるため，イオン分子間の相互作用の特性を分子レベルで理解すること

が最重要課題の一つであると考えられる。特に、イオン液体中でのダイナミクスなどを実験観測する際には異なるイオン種間の相互作用や分子内自由度の効果が顕著に表れることが期待されるが、実験データからこのような効果について直接分子レベルでの解釈を試みることは困難であり、コンピュータ・シミュレーションによる研究が有用である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いてイオン液体中における陽イオン、および陰イオンの挙動に関して解析を行い、さらに実験観測との共同研究をととしてイオン間相互作用の特性についての研究を行った。研究結果より、イオン間相互作用の違いが超高速ダイナミクスの測定実験による観測スペクトルの強度の違いに大きく表れていることを見出した。またこれらの結果はイオン液体中の陽・陰イオンの大きさの違いがイオン間相互作用ポテンシャルの違いに表れていることを暗に示していることも明らかになった。

#### B-1) 学術論文

**A. MORITA and T. ISHIYAMA**, “Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801–5816 (2008).

**A. MORITA and B. C. GARRETT**, “Molecular Theory of Mass Transfer Kinetics and Dynamics at Gas/Water Interface,” *Fluid. Dyn. Res.* **40**, 459–473 (2008).

**T. MIYAMAE, A. MORITA and Y. OUCHI**, “First Acid Dissociation at an Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Interface with Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010–2013 (2008).

**N. YOSHIDA, T. ISHIDA and F. HIRATA**, “Theoretical Study of Temperature and Solvent Dependence of the Free-Energy Surface of the Intramolecular Electron-Transfer Based on the RISM-SCF Theory: Application to the 1,3-Dinitrobenzene Radical Anion in Acetonitrile and Methanol,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 433–440 (2008).

**T. ISHIDA**, “Optimal Charge and Charge Response Determination through Conformational Space: Global Fitting Scheme for Representative Charge and Charge Response Kernel,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 7035–7046 (2008).

**T. ISHIDA and P. J. ROSSKY**, “Consequences of Strong Coupling between Solvation and Electronic Structure in the Excited State of a Betaine Dye,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 11353–11360 (2008).

#### B-3) 総説，著書

森田明弘, 「界面和周波分光の分子シミュレーション」 *アンサンブル* **10/4**, 21–24 (2008).

#### B-4) 招待講演

**A. MORITA**, “Molecular Dynamics Analysis of Vibrational SFG Spectroscopy,” Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, Telluride (U.S.A.), June 2008.

**A. MORITA**, “Interface Structure of Electrolyte Aqueous Solutions Studied by a Combination of Sum Frequency Generation Spectroscopy and Molecular Simulation,” Telluride Science Research Conference on Liquid and Solid Aqueous Surfaces and Interfaces, Telluride (U.S.A.), August 2008.

森田明弘, 「分子シミュレーションに基づく和周波分光の理論の深化」 特定研究高次分子系第2回公開シンポジウム, 吹田, 2008年11月.

**T. ISHIDA**, “Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena and Polarization Effects in Solution Systems,” Asian International Symposium, The 88th Spring Meeting of The Chemical Society of Japan, Tokyo (Japan), March 2008.

T. ISHIDA, "Theoretical Study of Ionic Liquids : How can Many-Body Interactions Play a Role in it ?" International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, Kanazawa (Japan), September 2008.

石田干城, 「Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena in Solution Systems」スーパーコンピュータワークショップ2008, 計算科学研究センター, 岡崎, 2008年2月.

石田干城, 「溶液内光励起反応過程における溶媒効果の時間依存解析」特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会, 岡山大学, 2008年3月.

B-6) 受賞, 表彰

森田明弘, 平成18年度分子科学奨励森野基金 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

第19回分子シミュレーション討論会実行委員 (2005).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第13回理論化学シンポジウム代表世話人 (2006).

第1回分子科学討論会実行委員 (2007).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術審議会学術分科会専門委員 (2007-2008).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」編集委員 (2007-).

競争的資金等の領域長等

奨励研究(A)-若手研究(B) 代表者 (2001-2002).

基盤研究(C) 代表者 (2003-2005).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007).

特定領域研究「高次分子系」(公募研究) 代表者 (2008-).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007-). (石田干城)

特定領域研究「イオン液体の科学」(公募研究) 代表者 (2008-). (石田干城)

B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 「分子の電子分極の理論とモデリング」2008年11月25日-26日.

B-10) 競争的資金

奨励研究(A)-若手研究(B), 「成層圏エアロゾル表面での不均質大気化学の理論的研究」森田明弘 (2001年-2002年).

基盤研究(C), 「大気中エアロゾル表面構造と物質移動に関する理論的研究」森田明弘 (2003年-2005年).

特定領域研究, 「実験と理論の連携による界面和周波発生分光の解析」森田明弘 (2007年).

特定領域研究, 「実験と理論計算の連携による溶液界面構造の微視的解明」森田明弘 (2008年-2009年).

特定領域研究,「分子シミュレーションに基づく和周波発生の理論の深化」森田明弘(2008年-2009年).

山田科学振興財団派遣援助,「大気中エアロゾル表面構造の理論的研究」森田明弘(2001年).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城(2007年).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒和ダイナミクス」石田干城(2008年-2009年).

特定領域研究,「分子動力学法によるイオン液体の理論的研究」石田干城(2008年-2009年).

### C) 研究活動の課題と展望

昨年度に東北大学に転任となり,本年度は分子研の兼任として研究活動を行った。界面と周波分光の理論計算は,分子研在職中に大きく具体化することができた。分子研での数年間は,私にとって界面の研究を展開する上での基盤をつくる機会となったことを感謝している。今後はその理論をもとに実験との共同研究を広げ,界面の詳細な構造を明らかにするとともに,その構造の知見をもとに界面での化学反応や物質移動など,従来分子レベルの理解が遅れていた不均質系の化学の解明に向けて研究の領域を広げてゆきたい。(森田)

本年度は溶液内光励起反応の解析に必要な方法論に関する研究と,イオン液体中におけるイオン間ダイナミクスの分子動力学法による解析の2つを中心にして研究活動を計画し,行った。溶液内光励起反応の研究においては理論的方法についての改良の結果,計算効率が悪化され,色素分子のような比較的大きな分子を対象とした研究に応用することが可能となり,多くの知見と進展を得られた。今後はさらに生体分子系へと展開していきたい。また,イオン液体の研究についてはこれまでではおぼろげであったその対象となる系の本質を探究するための方法と理論研究としての着眼点が次第に明らかになってきたように思われる。実験研究との共同研究をも通してさらに発展させ,研究を進めていきたい。(石田)

\* ) 2007年4月1日東北大学大学院理学研究科教授,2007年4月1日-2008年3月31日分子科学研究所教授兼任