

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、カルベンの C_{60} への付加反応機構，セレンニフラーレンの電子特性，穴構造をもつ C_{60} フラーレンへのメタン分子の内包，金属内包フラーレンを基礎とした超分子の構築，金属内包フラーレンの異方的磁気特性，有機溶媒に不溶な金属内包フラーレンの化学修飾による可溶化，フラーレンの内部空間での金属の二次元回転運動，金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の位置制御，電子供与分子の吸着によるカーボンナノチューブの選択的還元へのサイズ効果と電子効果，ナノグラフェンの特異なスピン効果等を理論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、ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の特異な反応，カルベンの炭素 - 炭素二重結合とケイ素 - ケイ素二重結合への付加反応機構と動的電子相関効果，かさ高い置換基をもつ有機ガリウム化合物 ($R-Ga$) の二量化による新規なガリウム - ガリウム結合の生成，ゲルマニウムおよびスズの二価活性種による H_2 分子と NH_3 分子の活性化，チオフェンで縮環されたスタンノールアニオンの構造と芳香族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精度高く計算できるように，RI (resolution-of-identity) 法による MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 計算の並列高速化を昨年に引き続いて行った。また，汎用的に用いられている 6-31G* 基底関数を RI 法で高精度に取り扱える補助基底関数を開発した。次世代の計算化学では，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が，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。このために，電子配置をウォーカーと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を行って幾つかの基底状態の分子に応用した。PMC-CSF 法では，伝統的な CI 法とは異なり，行列の対角化が不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。現在，分子の励起状態の計算ができる理論とアルゴリズムの開発に着手している。

B-1) 学術論文

- J. ZHOU, Y. MAEDA, J. LU, A. TASHIRO, T. HASEGAWA, G. LUO, L. WANG, L. LAI, T. AKASAKA, S. NAGASE, Z. GAO, R. QIN, W. N. MEI, G. LI and D. YU**, “Electronic-Type- and Diameter-Dependent Reduction of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Adsorption of Electron-Donor Molecules,” *Small* **5**, 244–255 (2009).
- T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Construction of Supramolecular Systems Based on Endohedral Metallofullerenes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)* **82**, 171–181 (2009).
- A. H. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. YAMAMOTO, M. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A New Method for Separating the D₃ and C_{2v} Isomers of C₇₈,” *New J. Chem.* **33**, 497–500 (2009).
- Y. MAEDA, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, Y. HIRASHIMA, K. SODE, T. HASEGAWA, M. KANDA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. OKAZAKI, H. KATAURA, J. LU, S. NAGASE and S. TAKEUCHI**, “Tuning of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes under Homogenous Conditions,” *ChemPhysChem* **10**, 926–930 (2009).
- X. GAO, K. ISHIMURA, S. NAGASE and Z. CHEN**, “Dichlorocarbene Addition onto C₆₀ from the Trichloromethyl Anion: Carbene Mechanism or Bingel Mechanism?” *J. Phys. Chem. A* **113**, 3673–3676 (2009).
- M. KATOUDA and S. NAGASE**, “Efficient Parallel Algorithm of Second-Order Møller Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation (RI-MP2),” *Int. J. Quantum. Chem.* **109**, 2121–2130 (2009).
- K. TAKEUCHI, M. ICHINOHE, A. SEKIGUCHI, J. -D. GUO and S. NAGASE**, “Reactivity of the Disilyne RSi≡SiR (R = SiⁱPr[CH(SiMe₃)₂]₂) toward Nitriles: Unexpected Formation of Triazo-1,4-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene Derivatives,” *Organometallics* **28**, 2658–2660 (2009).
- T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI**, “Simulation Study of Interactions and Reactivities between NADH Cytochrome b5 Reductase and Cytochrome b5,” *J. Mol. Liq.* **147**, 139–144 (2009).
- K. E. WHITENER, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, S. -I. IWAMATSU, S. MURATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Methane in an Open-Cage [60]Fullerene,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6338–6339 (2009).
- Z. ZHU, R. C. FISCHER, B. D. ELLIS, E. RIVARD, W. A. MERRILL, M. M. OLMSTEAD, P. P. POWER, J. -D. GUO, S. NAGASE and L. PU**, “Synthesis, Characterization and Real Molecule DFT Calculations for Neutral Organogallium (I) Aryl Dimers and Monomers: Weakness of Gallium–Gallium Bonds in Digallenes and Digallynes,” *Chem. Eur. J.* **15**, 5263–5272 (2009).
- L. CHEN, L. WANG, X. GAO, S. NAGASE, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI and D. JIANG**, “The Non-Covalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy,” *Chem. Commun.* 3119–3121 (2009).
- T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Selenylfullerenes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184**, 1523–1540 (2009).
- Y. TAKANO, M. AOYAGI, M. YAMADA, H. NIKAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE**, “Anisotropic Magnetic Behavior of Anionic Ce@C₈₂ Carbene Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9340–9346 (2009).

- X. GAO, L. WANG, Y. OHTSUKA, D. -E. JIANG, Y. ZHAO, S. NAGASE and Z. CHEN, "Oxidation Unzipping of Stable Nanographenes into Joint Spin-Rich Fragments," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9663–9669 (2009).
- H. NIKAWA, T. YAMADA, B. GAO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, K. YOZA and S. NAGASE, "Missing Metallofullerene with C₈₀ Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10950–10954 (2009).
- X. LU, H. NIKAWA, L. FENG, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Location of the Y atoms in Y@C₈₂ and Its Influence on the Reactivity of Cage Carbons," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12066–12607 (2009).
- X. GAO, Y. OHTSUKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Mechanism and Dynamic Correlation Effects in Cycloaddition Reactions of Singlet Difluorocarbene to Alkenes and Disilene," *J. Phys. Chem. A* **113**, 9582–9860 (2009).
- M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of the D_{5h} Isomer of the Endohedral Dimetallofullerene Ce₂@C₈₀: Two-Dimensional Circulation of Encapsulated Metal Atoms inside a Fullerene Cage," *Chem. Eur. J.* **15**, 9486–9493 (2009).
- M. YAMADA, M. OKAMURA, S. SATO, C. I. SOMEYA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE, "Two Regioisomers of Endohedral Pyrrolidinodimetallofullerene M₂@I_h-C₈₀(CH₂)₂NTrt (M = La, Ce; Trt = trityl): Control of Metal Atom Positions by Addition Positions," *Chem. Eur. J.* **15**, 10533–10542 (2009).
- M. SAITO, M. SHIRATAKE, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, "Synthesis and Structure of the Dithienostannole Anion," *J. Organomet. Chem.* **694**, 4056–4061 (2009).
- Y. PENG, J. -D. GUO, B. D. ELLIS, Z. ZHU, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Reaction of Hydrogen or Ammonia with Unsaturated Germanium or Tin Molecules under Ambient Conditions: Oxidative Addition versus Arene Elimination," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16272–16282 (2009).

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 Encapsulations of Lanthanides into C₇₄," NANOTECH 2009—Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, **3**, 312–315 (2008).
- F. UHLIK, Z. SLANINA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Relative Production Yields in Homologous Metallofullerene Series: Computations for X@X₇₄ and Z@X₈₂ Endohedrals," ICCMSE 2009, Proceedings of the Seventh International Conference of Computational Methods in Science and Engineering, Am. Inst. Phys., Melville, NY, 2009.

B-3) 総説，著書

- 土屋敬広，前田 優，赤阪 健，永瀬 茂，「新規フラレン，系機能性材料の基礎研究」*触媒* **51**, 20–25 (2009).
- 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と精製」*コンバーテック* **37**, 127–131 (2009).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Carbon Nanostructures: Calculations of their Energetics, Thermodynamics and Stability," in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. M. Guldi, N. Martin, Eds., J. Wiley; NY, pp. 491–523 (2009).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Calculations of Large Molecules: Communication with Experiment," The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, Tokyo (Japan), March 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems, Kyoto (Japan), July 2009.

S. NAGASE, "Structural Study of Endohedral Metallofullerenes," Theoretical Organic Chemistry Workshop, Lanzhou (China), July 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

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 and Computational Chemists) Scientific Board (1999–).

APATCC (Asian Pacific Association of 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 Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長.

第3回分子科学討論会実行委員長.

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.

独立行政法人大学評価・学位授与機構の国立大学教育研究評価委員会専門委員.

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員.

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「計算化学」2009年7月13-15日．

城西大学大学院，集中講義「有機物質設計特論」2009年7月23-24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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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。

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) ナノ構造体における電子・電磁場ダイナミクス
- b) 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
- c) 量子ドット列における励起子ダイナミクスの理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 nm ~ 数十 nm 程度のナノ構造体では，量子性を反映した特異な光誘起電子・核ダイナミクスが見られるが，その基礎理学的理解は十分ではない。ナノ構造体ダイナミクスでは，局所的な空間領域で物質と電磁場が再帰的に相互作用し，更にその相互作用を介したエネルギー移動がナノ粒子間で連鎖的に起こることが重要であり，双極子近似を使った通常の光学応答理論では理解することができないからである。物質系を記述するためのシュレディンガー方程式と電磁場を記述するためのマクスウェル方程式を自己無撞着に解くための理論開発とその理論に基づく実的な数値計算手法の開発が必須となる。我々は実在系ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクスを記述するための光学応答理論の開発を第一の目標とし，その理論に基づく数値計算によってナノ構造体表面・界面で起こる新しい反応場形成の機構解明とその機構に基づく新規量子デバイス設計へ向けた基礎的知見の獲得を最終的な目標として研究を進めている。最近，我々は近接場光を使った局所電子励起によるナノクラスターの電子ダイナミクスを取り扱うための理論の開発に成功した。特に電場の空間的非一様性が電子ダイナミクスに多大な影響を与え，通常の光学応答では見られない非線形光学応答や分子の対称性を破った光学励起が容易に起こることが分かった。
- b) 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しばしば使われるクラスターモデル (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，非物理的なクラスターの境界面が存在してしまう。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，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進めてきた。これまでの理論的研究の結果，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ている。前年までの研究に引き続き，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，貴金属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。
- c) 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う必要があり，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ものである。我々はこのサイト基底表現の適用限界を詳細に調べた。

B-1) 学術論文

T. IWASA and K. NOBUSADA, “Nonuniform Light-Matter Interaction Theory for Near-Field-Induced Electron Dynamics,” *Phys. Rev. A* **80**, 043409 (11 pages) (2009).

Y. KUBOTA and K. NOBUSADA, “Applicability of Site-Basis Time-Evolution Equation for Thermalization of Exciton States in a Quantum Dot Array,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 114603 (7 pages) (2009).

D. -E. JIANG, K. NOBUSADA, W. LUO and R. L. WHETTEN, “Thiolated Gold Nanowires: Metallic versus Semiconducting,” *ACS Nano* **3**, 2351–2357 (2009).

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Photoinduced Coherent Adsorbate Dynamics on a Metal Surface: Nuclear Wave-Packet Simulation with Quasi-Adiabatic Potential Energy Curves Using an Open-Boundary Cluster Model Approach,” *Phys. Rev. B* **80**, 035430 (8 pages) (2009).

Y. KAWASHITA, K. YABANA, N. NODA, K. NOBUSADA and T. NAKATSUKASA, “Oscillator Strength Distribution of C_{60} in the Time-Dependent Density Functional Theory,” *THEOCHEM* **914**, 130–135 (2009).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field-Induced Electron Dynamics in Nanostructures,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009, Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences, Awaji (Japan), July 2009.

信定克幸, 「ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクス」第10回エクストリーム・フォトニクス研究会「凝縮系における量子の世界」愛知, 2009年11月.

安池智一, 「界面の分子科学への理論的アプローチ: 開放系電子状態理論の開発」特定領域研究「実在系の分子理論」研究交流会, 金沢, 2009年9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).

理論化学討論会第3期世話人 (2009–).

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–.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「計算化学」2009年7月.

B-9) 学位授与

岩佐 豪,「Theoretical Investigations of Cluster Compounds on the 1 nm Scale: Geometric, Electronic, and Optical Properties」
2009年3月,博士(理学)

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費奨励研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「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–).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「近接場光励起による金属表面の局所電子ダイナミクスの理論」信定克幸(2009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・電磁場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。我々は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の新しい光学応答理論の開発に興味を持っており,具体的には分子の近接場光励起による電子・核・電磁場ダイナミクスの理論的解明を進める予定である。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。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考えている。

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) 金属含有化合物の高精度電子状態計算に向けた DMRG-SCF 法の開発
- c) 共役有機化合物（ジフェニルポリエン，ポリカルベン）の電子状態，多重スピン状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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，理論的な取り扱いに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，原子間スケールで凝縮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よい。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，CT 法に対して相補的な手法として，長距離スケールな強い電子相関を記述するための厳密対角化法，ab initio 密度行列繰り込み群（DMRG）法の新しい実装を開発した。この手法を利用した，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発（DMRG-SCF）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。
- b) 金属化合物の高精度計算に向けて DMRG-SCF 法の開発を行った。DMRG（密度行列繰り込み群）法は，大規模な Hilbert 空間（full CI 空間）をコンパクトな多体基底により取り扱う変分法である。DMRG 法は，空間的局所性から一次元的多体相関をもつ電子系に対して従来の方法では計算不可能な大きさの full CI 計算が可能となることが示され，近年では分子系への拡張が盛んに試みられている。量子化学において DMRG 法がターゲットとする系は，平均場理論（Hartree-Fock Density Functional Theory）やそれをゼロ次近似とする電子相関理論で扱うことが困難な凝縮重電子系（例えば，励起状態，金属化合物，開殻スピン状態など）があり，当グループでは，DMRG 法の応用範囲を一次元分子から一般分子へと拡張することで量子化学における大規模多配置問題の解決を目指した。我々は，DMRG 法に化学的洞察に基づく軌道列順序や射影密度行列に対する摂動補正を導入し，DMRG 法が非一次元分子に対しても効率よく full CI 会へと漸近であることを明らかにした。一方で，多数の基底関数を用いるような多参照計算への拡張として，予め設定した活性軌道に限り軌道緩和と静的電子相関を計算する DMRG-SCF 法を開発した。また残された仮想軌道との動的相関については，DMRG-SCF 波動関数を参照関数とする CT 法により計算することとして，DMRG-SCF-CT 法を用いた，二核錯体金属化合物の応用計算を行い，高精度な多参照計算を実現することができた。
- c) 直線状に伸びたポリエン分子はそのシンプルな構造に反して π 電子が非局在しているため複雑な電子状態を持ち，大

きな非線形光学特性や光異性化反応, 分子内電子移動といった様々な性質を持つ。また, 直鎖ポリエン分子の一重項最低励起状態は対称禁制な 2^1A_g 状態であり, 光合成のエネルギー移動にはポリエン類似分子の 2^1A_g 状態が大きく関与することが示唆されている。こうした直鎖ポリエン分子の励起状態を理解するためのモデル分子として, 実験が比較的容易に行えるという理由から, ポリエンをフェニル基で終端するジフェニルポリエンの実験研究が数多くなされているが, 理論研究は少ない。そのような背景で, 本研究では, ポリエン鎖の二重結合数が 1 から 7 までのジフェニルポリエンに関して, 高精度電子状態計算法を用いて, 一重項最低励起状態を求めると共にその蛍光スペクトルの理論的な解析を行った。

有機磁性体は, 単分子磁石をはじめとする分子デバイスの材料として注目されており多くの研究がなされている。分子デバイスとしての有機磁性体には, より大きな磁気モーメントを持ち, かつ寿命が長い区, 異なるスピン状態間のエネルギー差が大きく高温でもスピン配列を崩さないものが望まれる。スピン配列の秩序を保つにはスピンサイト間の相互作用が強いほうが有利であることから, π 共役でスピンサイト間をつなぐ through-bond アプローチに基づく設計などが行われている。また, 有機化合物に大きな磁気モーメントを持たせるためには一つのサイトに 2 つのラジカルを持つカルベンがスピン源として効果的である。この二つを利用して大きな磁気モーメントをもつポリカルベン分子が設計されている。一方, 高スピンを持つカルベンの各スピン状態に対する電子状態の研究は, これまで密度汎関数法などの単参照理論を用いた研究に限られてきた。ポリカルベンの低スピン状態を計算する上で静的相関の考慮は欠かせないと考えられるが, 全 π 軌道とカルベンの面外の p_z 軌道, 非結合性 sp^2 軌道を活性空間として扱う CASSCF 計算はコストが高く, 小さなモデル分子に対してしか適応されていない。我々は, この問題に対して, ab initio DMRG に基づく高性能計算法を用いて, m-phenylene 型ポリカルベンの大規模な電子状態計算を実現した。

B-1) 学術論文

T. YANAI, Y. KURASHIGE, D. GHOSH and G. K-L. CHAN, “Accelerating Convergence in Iterative Solution for Large-Scale Complete Active Space Self-Consistent-Field Calculations,” *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2178–2190 (2009).

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “Quadratic Canonical Transformation Theory and Higher Order Density Matrices,” *J. Chem. Phys.* **130**, 124102 (12 pages) (2009).

Y. KURASHIGE and T. YANAI, “High-Performance Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method: Applicability to Large-Scale Multireference Problems for Metal Compounds,” *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (21 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck–Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「大規模多参照電子状態計算のためのアルゴリズムとプログラム開発」計算科学研究センター・ワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」岡崎, 2009 年 1 月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 49th Sanibel Symposium, St. Simons Island (U.S.A.), March 2009.

T. YANAI, “Canonical Transformation Theory for Large-Scale Multireference Electronic Structure Study,” The 13th International Conference of Quantum Chemistry (IJQC) 2009 satellite symposium “Molecular Properties—Bridging the Gap between Theory and Experiment,” Vetre (Norway), June 2009.

柳井 毅,「高精度電子相関理論と有機・金属分子の大規模量子化学計算」第5分科会「多参照電子相関理論の基礎と繰り込み群の手法」,分子科学若手の会夏の学校,広島県廿日市市,2009年8月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 3rd Japan-Czech-Slovak (JCS) Joint Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群と多重度分解能を用いた量子化学計算」特異値・固有値合同ワークショップ,筑波,2009年11月.

T. YANAI, “Large-Scale Multireference Electronic Structure Calculations with Canonical Transformation and Renormalization Group Methods,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

B-6) 受賞,表彰

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

T. YANAI, The Wiley-International Journal of Quantum Chemistry Young Investigator Award (The 49th Sanibel Symposium) (2009).

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」2009年12月.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2010年度).

科学技術振興機構CREST研究,「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 π 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011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。本年度の成果はそれ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) ミオグロビンからの CO 解離過程と熱力学に関する統計力学的研究：ミオグロビンは多くの生体において酸素の貯蔵に深く関わる球状タンパク質である。ミオグロビン内における分子の吸脱着過程は，酸素供給系の複雑な生理作用を解明する上で重要であり，一酸化炭素やキセノン等，多くのリガンド分子を用いて研究されてきた。分光学的実験により，リガンド分子はタンパク質内の空孔を経由し，溶媒からタンパク質内部の色素ヘムに吸脱着を行うことが予測されている。しかしながら，どのような経路で吸脱着が行われるか等に関する統一的な見解は未だ存在していない。

本研究では，3D-RISM 理論を用いてリガンド分子 (キセノン (Xe)，一酸化炭素 (CO)) の分布を分布関数として直接求めることで，ミオグロビンの分子吸脱着過程の再現，予測を行うことを目的とした。まず Xe 溶液中で構造最適化を行い，得られた 3 次元分布関数より配位数を計算することで，各 Xe サイトにおけるリガンド分子の分布の相違を検証した。次に CO 脱離過程を解析するため，中間体と考えられる構造を用意し，部分モル容積の変化を検証した。[*J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **131**, 3852–3853 (2009) に既報]

- b) 3D-RISM 理論に基づく新しいドラッグデザイン手法の提案：現在，計算科学に対して最も大きな期待が寄せられている問題のひとつに「ドラッグデザイン」がある。これまで，分子シミュレーションを始め，多くの計算科学的方法論がこの問題に応用されてきたが，まだ，成功していない。その理由は分子シミュレーションでは蛋白質による薬剤分子の結合 (分子認識) に伴う自由エネルギー変化を正しく記述できないからである。一方，3D-RISM 理論にとっても，この問題は簡単ではない。その理由のひとつは薬剤分子自身が多くの構造的自由度をもつ有機化合物であり，分子認識の際にその構造を変化 (異性化) させる可能性があるからである。

我々は経験的なドラッグデザイン分野で使われている “ fragment-based drug design ” の方法を 3D-RISM 法と組み合わ

せることにより、ドラッグデザインに関する新しい手法を提案した。この方法では、まず、薬剤分子の候補をその内部の構造的自由度を無視できないいくつかのフラグメントに分割する。次に、そのフラグメントの分子を含む水溶液を RISM 理論により準備し、その中に蛋白質を浸す。最後に、3D-RISM 理論に基づき、蛋白質内の活性部位におけるフラグメント分子の分布を求める。活性部位に分布が見出されたフラグメント分子を繋ぎ合わせたものが薬剤分子の候補となる。[*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12430–12440 (2009) に既報]

B-1) 学術論文

K. NISHIYAMA, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Solvation Dynamics in Polar Solvents Studied by Means of RISM/ Mode-Coupling Theory,” *J. Phys. Chem. B* **113**, 2800–2804 (2009).

Y. KIYOTA, R. HIRAOKA, N. YOSHIDA, Y. MARUYAMA, T. IMAI and F. HIRATA, “Theoretical Study of CO Escaping Pathway in Myoglobin with the 3D-RISM Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **131**, 3852–3853 (2009).

S. PHONGPHONPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “The Potential of Mean Force of Water and Ions in Aquaporin Channels Investigated by the 3D-RISM Method,” *J. Mol. Liq.* **147**, 107–111 (2009).

T. IMAI, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA, “Molecular Thermodynamics of Trifluoroethanol-Induced Helix Formation: Analysis of the Solvation Structure and Free Energy by the 3D-RISM Theory,” *Interdiscip. Sci. Comput. Life Sci.* **1**, 156–160 (2009).

T. IMAI, K. ODA, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA, “Ligand Mapping on Protein Surfaces by the 3D-RISM Theory; Toward Computational Fragment-Based Drug Design,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12430–12440 (2009).

S. -H. CHONG, S. -H. CHEN and F. MALLAMACE, “A Possible Scenario for the Fragile-to-Strong Dynamic Crossover Predicted by the Extended Mode-Coupling Theory for Glass Transition,” *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 504101 (2009).

S. -H. CHEN, Y. ZHANG, M. LAGI, S. -H. CHONG, P. BAGLIONI and F. MALLAMACE, “Evidence of Dynamic Crossover Phenomena in Water and Other Glass-Forming Liquids: Experiments, MD Simulations and Theory,” *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 504102 (2009).

B-3) 総説，著書

T. IMAI, N. YOSHIDA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Theory of Molecular Recognition,” in *Water and Biomolecules*, K. Kuwajima, Y. Goto, F. Hirata, M. Kataoka, M. Terazima, Eds., Springer (2009).

N. YOSHIDA, Y. KIYOTA, Y. IKUTA, T. IMAI and F. HIRATA, “Model-Free “Solvent Modeling” in Chemistry and Biochemistry Based on the Statistical Mechanics of Liquids,” in *Modeling Solvent Environment*, M. Feig, Ed., Wiley-VCH (2009).

鄭誠虎, 「並進運動と回転運動の間の相関はどれくらいあるのか?」分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル vol. 11, no. 3, page 31 (2009).

B-4) 招待講演

平田文男, 「分子認識とイオンチャネル: 3次元RISM 理論による取り扱い」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「イオンチャネル」岡崎コンファレンスセンター, 2009年2月.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” Asian Core symposium “First Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations,” Seoul (Korea), February–March 2009.

吉田紀生, 次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」札幌, 2009年3月.

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?」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「セルロース」岡崎コンファレンスセンター, 2009年3月.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” The 6th Open Workshop on “Water and Biomolecules,” and The 2nd Open Workshop on “Fluctuation and Function,” Okazaki, March 2009.

平田文男, 「蛋白質 - 溶液界面と分子認識: 統計力学的研究」特定領域研究「高次系分子科学」およびSFG研究会主催シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」理研, 和光市, 2009年3月.

F. HIRATA, “Possibility of Parallelization of the 3D-RISM Program on the Next-generation Supercomputer,” 3rd French-Japanese Workshop on “Petascale Applications, Algorithms and Programing (PAAP),” Kyoto, April 2009.

平田文男, 「蛋白質の構造揺らぎと共役した分子認識: 統計力学理論」蛋白質科学会ワークショップ「生体分子の揺らぎと機能」熊本, 2009年5月.

平田文男, 「3D-RISM 理論と電極反応」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」甲府, 2009年6月.

F. HIRATA, “Dynamics of Molecules in Water and Aqueous Solutions: Statistical Mechanics Study,” “中原勝退職記念公開国際シンポジウム「溶液の将来を考える」京都, 2009年6月.

F. HIRATA, “Statistical mechanics reached at the point where it can explain elementary processes in life phenomena,” Statistical Physics: Modern Trends and Applications dedicated to the 100-th anniversary of Prof. M. M. Bogolyubov, Lviv (Ukraine), June 2009.

F. HIRATA, “An attempt toward the generalized Langevin dynamics simulation,” KIAS meeting on “Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences,” Seoul (Korea), June 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein,” Japan-Korean Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Science,” Awajishima Island, July 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Roma (Italy), August–September 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” EMLG/JMLG Annual Meeting “Intermolecular Interactions and Liquid Structure,” Salzburg (Germany), September 2009.

F. HIRATA, “Model Free “Solvent Modeling,” in Chemistry and Biochemistry Based on the Statistical Mechanics of Liquids,” International Workshop on “Continuum Modeling of Biomolecules,” Beijin (China), September 2009.

F. HIRATA, “Biomolecules in water and water in biomolecules,” the Fourth Annual Conference on the Physics, Chemistry, and Biology of Water 2009, West Dover (U.S.A.), October 2009.

F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Study of Molecular Recognition and Anesthesia,” 第47回生物物理学会シンポジウム「麻醉作用の分子機構: 生物物理から明らかにされる生体分子と麻醉薬の相互作用」徳島, 2009年10月.

平田文男, 「電極触媒の理論計算: 現状と展望」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」東京, 2009年11月.

F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Study of Molecular Recognition and Drug Design,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Science—Experiments and Simulations, Nagoya, December 2009.

平田文男, 「科学と『競争原理』」第6回総研大・国際高等研フォーラム「進歩主義の後継ぎはなにか」岡崎, 2009年7月.

平田文男, 「次世代エネルギー」第6回(平成21年度第3回)産学官ユーザーネットワーク研究会, 大阪, 2009年9月.

S. -H. CHONG, “Extended mode-coupling theory and dynamical heterogeneities,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rome (Italy), August 2009.

S. -H. CHONG, “Liquid-theory approach to driven dense granular systems,” YITP Long-term Workshop: Frontiers in Nonequilibrium Physics, Kyoto, July 2009.

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).

鄭 誠虎, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).

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–).

岡崎市民講座「生命活動における「水」の働き」(2009).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援

講演「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?」(2009).

B-8) 大学での講義, 客員

九州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」2009年10月13日–16日.

B-10) 競争的資金

文部省科研費重点領域研究(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).

文部省科研費特定領域研究(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).

科研費奨励研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「生体内化学過程の統計力学理論」平田文男 (2003年–2007年).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究(計画研究)「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) 電荷秩序を持つ 2 次元有機導体のフラストレーション，分子変位と光誘起ダイナミクス
- b) モット絶縁相にある 2 次元有機導体の励起エネルギーに依存する光誘起ダイナミクス
- c) 金属電極に接合された 2 次元電荷秩序系の電位差に依存した電荷分布と電流密度

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2 次元 $1/4$ フィリングの有機導体で互いにとても似た水平型電荷秩序をもつ α 型および θ 型の $(BEDT-TTF)_2X$ では，光誘起ダイナミクスが大きく異なることが実験で観測され，昨年まで平衡状態近くを中心に 2 次元拡張パイエルス・ハバード模型に基づき理論研究を進めてきた。ここでは時間依存シュレディンガー方程式を平均場近似の波動関数や電子相関をフルに取り入れた厳密な波動関数に対して解いて，光誘起ダイナミクスを系統的に調べた。金属化しやすい α 型塩は，高温金属相ですでに電荷不均化が起きているが，それは低対称な結晶構造がもつトランスファー積分配置によるもので，運動エネルギー由来であり，相互作用由来でない。低温における格子歪みはさらなる電荷不均化を生むが，局所的な現象なので，たとえば光を局所的に照射するだけで解消し全体に波及する。金属化しにくい θ 型塩は，高温金属相でみられる高対称な結晶構造では，異なる秩序がせめぎ合うフラストレートした状態に近い。低温で分子面の回転に伴って電荷ストライプ全体が強く安定化するため，光励起されたストライプだけが融けて全体に広がらない。全体的に光照射しても，ダイナミクスに顕著な違いが現れる。それは格子歪みが弱まった瞬間に θ 型塩でのみフラストレーション由来の擬縮退した励起状態が関与するため， α 型塩に比べて電荷振動はインコヒーレントになる。
- b) 2 次元 $1/4$ フィリングの κ 型 $(BEDT-TTF)_2X$ では，低温でモット絶縁体になっているが，光照射により金属に転移することが実験で観測されている。伝導性に直接関連する低エネルギーでの反射をみると，励起光のエネルギーに依存して応答時間が大きく異なることが報告されており，金属へ転移する際の経路が異なることが示唆された。2 次元パイエルス・ハバード模型の時間依存シュレディンガー方程式を電子相関はフルに取り入れて解き，実験結果と矛盾しない電子状態の時間変化を得た。通常は正孔を平均的に 1 個もつ二量体を一つのサイトとみなしているが，二量体の中の分子軌道を明示的に扱うことで，二量体間の電荷移動励起と二量体内の電荷移動励起を区別することが重要である。前者では絶縁相に電荷担体を直接的に超高速に導入することができるが，後者では絶縁相における正孔間の有効相互作用を格子変位により変調するために遅い応答を示すことが分かった。
- c) 静電バイアス下での 2 次元有機導体は多様な非線形伝導や振動を示し，それらの電子的機構を理解することが求められている。そのため，これまで金属絶縁体界面を通した 1 次元電子系の輸送に発展させてきた非平衡グリーン関数法を，相互作用する 2 次元電子系に応用した。準備段階として 2 倍周期の電荷秩序を持つ 2 次元正方格子や 2 または 3 倍周期の電荷秩序をもつ 2 次元異方的三角格子の上で，クーロン相互作用と電子格子相互作用をもつ電子系を考えた。定常な非平衡電子状態を，格子変位とともに自己無撞着に計算した。熱平衡状態において温度や相互作用パラメタなどを変えて起こる通常の相転移が連続であっても，バイアスを変えて起こる相転移は一般に非連続であることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Coupling-Dependent Rates of Energy Transfers from Photoexcited Mott Insulators to Lattice Vibrations,” *Phys. Rev. B* **79**, 125118 (6 pages) (2009).

K. YONEMITSU, “Nonequilibrium Green’s-Function Approach to the Suppression of Rectification at Metal–Mott-Insulator Interfaces,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 054705 (8 pages) (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Energy Transfer to Phonons after Photoexcitation in One-Dimensional Correlated Electron-Phonon Systems,” *Phys. Status Solidi C* **6**, 240–243 (2009).

N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and K. HINO, “Photogenerated Polaronic State in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012005 (4 pages) (2009).

S. MIYASHITA and K. YONEMITSU, “Effects of Spin Fluctuations, Charge Fluctuations and Lattice Distortions on Charge Orders in θ - and α -Type BEDT-TTF Salts,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012006 (3 pages) (2009).

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,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012054 (5 pages) (2009).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Photoinduced Melting of Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012063 (3 pages) (2009).

S. MIYASHITA, Y. YAMASHITA, K. YONEMITSU, A. KOGA and N. KAWAKAMI, “Mott Insulating State in a Quarter-Filled Two-Orbital Hubbard Chain with Different Bandwidths,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042128 (4 pages) (2009).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Role of Electron–Lattice Couplings on Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042204 (4 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

米満賢治, 「理論が解き明かす光誘起相転移」*化学と工業 (Chemistry & Chemical Industry)* **62**, No. 8, 892–894 (2009).

B-4) 招待講演

米満賢治, 宮下 哲, 田中康寛, 「擬2次元有機導体の電荷秩序の光誘起融解：フラストレーションと格子安定性の違いが生むダイナミクス」強相関フォトエレクトロニクスセミナー，産業技術総合研究所，2009年5月.

田中康寛, 米満賢治, 「有機導体 α -(ET)₂I₃, θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ の電荷秩序，格子歪みと光誘起融解」基研研究会「分子性導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」京都大学，2009年7月.

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and Y. TANAKA, “Frustration and Lattice Effects on Photoinduced Melting of Charge Orders in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” The 64th Yamada Conference, “The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets,” Niseko (Japan), September 2009.

K. YONEMITSU and Y. TANAKA, “Photoinduced Charge-Ordered Insulator-to-Metal Transitions Governed by Frustration and Lattice Effects,” 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, Rennes (France), October 2009.

米満賢治,「電荷秩序絶縁体から金属への光誘起相転移: フラストレーションや格子ひずみに敏感なダイナミクス」知能物理工学科談話会, 横浜国立大学, 2009年11月.

田中康寛, 米満賢治,「二次元有機導体における電荷秩序の光誘起融解の理論」基礎物理学研究所研究会「相関電子系における光誘起現象」京都大学, 2009年12月.

米満賢治,「光に誘起された電子状態変化に対する異なる理論的アプローチ」基礎物理学研究所研究会「相関電子系における光誘起現象」京都大学, 2009年12月.

米満賢治,「電荷秩序絶縁体から金属への光誘起相転移: フラストレーションや格子歪みに敏感なダイナミクス」G-COE 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と生物物性の連携新領域創成をめざして——」東北大学, 2009年12月.

B-6) 受賞, 表彰

山下靖文, 第3回日本物理学会若手奨励賞 (2009).

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66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,「分子集合体論」2009年5月19日–6月9日.

横浜国立大学大学院工学府,「固体物性理工学」2009年11月25日–27日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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

分子性物質の持つ電子的な可能性を開拓するため、熱平衡状態から遠く離れた非平衡かつ協同的な現象として、光誘起相転移とそのダイナミクスを理論的に研究してきた。いまでは分子性物質に限っても既実現されている、絶縁体と金属、電荷秩序と融解、イオン性と中性、強誘電性と常誘電性、非磁性と常磁性などの間の転移を理論的にかなり記述できるようになった。その動的制御可能性を特に超高速で追及するためには、電子の動きも分子の動きも量子的に振る舞う光励起直後の短時間挙動から、それらが古典的あるいは統計的に振る舞う長時間挙動までをつなぐ必要がある。絶縁体を金属にするには異なる経路があり、光励起のしかたによって経路を変えられることが実験で示唆されており、その具体的な挙動を追求する予定である。さらに、異種物質間の界面を通した輸送と光励起を組み合わせた現象は、将来の可能性を秘めているテーマであるが、競合する相互作用を持つ電子系の電子状態の多様性の視点から研究を始めたい。

計算分子科学研究部門

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) 過冷却液体のダイナミクスの理論研究
- b) 生体高分子における構造揺らぎと反応の理論研究
- c) 線形・非線形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、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を進めてきた。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。さらに、多時間相関のアイデアを過冷却液体のダイナミクスへと展開し、密度揺らぎの3時間相関関数の解析を通して、不均一ダイナミクスの解析を行った。その結果、3時間相関関数は不均一ダイナミクスに非常に敏感であり、これまで動的不均一性の寿命と考えられてきた α 緩和時間とは異なる動的不均一性の寿命を明らかにした。
- 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、GDP 結合型など Ras の様々な状態における揺らぎを解析し、Ras の構造の多様性を明らかにした。また、それらの状態に加え、実験で観測されている構造の分布についても解析し、GDP 結合型から GTP 結合型への構造変化過程を推定した。これら構造の多様性の解析に加え、Ras における GTP 加水分解に関する研究を進めている。Ras は単体でも GTP 加水分解能を有するが、GAP というタンパク質が結合することにより、GTP の加水分解速度が 10^5 倍も大きくなる。我々は QM/MM 法を用いて、GAP に結合した Ras の GTP 加水分解の反応経路の解析を進めている。その結果、解離性遷移状態を経て、GTP の近傍に捕捉されている水分子から、グルタミン、さらに γ リン酸へと二重プロトン移動を起こし、GTP の加水分解が起こっていることを明らかにした。
- c) 線形および非線形分光法による凝縮系のダイナミクス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、平衡振運動の相関が約 110 fs で喪失すること、また、約 100 fs で平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、さらに非平衡分子動力学シミュレーションを用い、水中の平衡振運動のエネルギー緩和機構を明らかにした。また、水が凍ると、水の変角運動の強度が減少することが古くから知られているが、その機構は全く分かっていなかった。我々は、近年開発された分子パラメータを用いた分子シミュレーションを利用して、水の変角運動の強度変化の物理的機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

A. FURUKAWA, K. KIM, S. SAITO and H. TANAKA, “Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016001 (4 pages) (2009).

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopies of Intermolecular Motions in Liquid Water,” *Acc. Chem. Res.* **42**, 1250–1258 (2009).

K. KIM and S. SAITO, “Multiple Time Scales Hidden in Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming Liquids,” *Phys. Rev. E* **79**, 060501 (R) (4 pages) (2009).

K. KIM, K. MIYAZAKI and S. SAITO, “Slow Dynamics in Random Media: Crossover from Glass to Localization Transition,” *Europhys. Lett.* **88**, 36002 (5 pages) (2009).

T. YAGASAKI, J. ONO and S. SAITO, “Ultrafast Energy Relaxation and Anisotropy Decay of the Librational Motion in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study,” *J. Chem. Phys.* **131**, 164511 (11 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

西 信之，佃 達哉，斉藤真司，矢ヶ崎琢磨，「クラスターの科学—機能性ナノ構造体の創成—」米田出版 (2009).

B-4) 招待講演

C. KOBAYASHI and S. SAITO, “Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Fluctuations,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy,” India-Japan Workshop on Frontiers in Molecular Spectroscopy and Theory, Kolkata (India), March 2009.

S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy,” 2nd KIAS International Symposium on Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences, Seoul (Korea), June 2009.

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Study of Nonlinear Infrared Spectroscopy,” International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto, June 2009.

C. KOBAYASHI, M. HIGASHI and S. SAITO, “Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction,” 2nd Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nagoya, December 2009.

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 (2002–2009).

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 (2007–2008).

分子科学会運営委員 (2008–).

B-8) 大学での講義，客員

神戸大学大学院理学研究科，「量子化学特論B」2009年11月10日-12日。

東京大学大学院総合文化研究科，「関連基礎科学特別講義I」溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析」2009年11月25日-27日。

総合研究大学院大学物理科学研究科，「機能分子基礎理論」2009年12月14日-16日。

東京大学大学院総合文化研究科，客員教授，2005年4月-2010年3月。

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(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)。

文部科学省科研費若手研究(B)，「多時間相関関数を用いたガラス転移の不均一ダイナミクスの解析」金 鋼(2009年度-2010年度)。

文部科学省科研費若手研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

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

液液体や過冷却液体のダイナミクスの解析として過冷却液体の不均一ダイナミクスの解析を行い，密度揺らぎの多時間関数により動的不均一性の特徴的時間スケールが α 緩和時間ではなく，我々が多時間相関関数から引き出した時間スケールであることを明らかにした。これまでの成果を分子性液体に応用し，並進・回転運動における動的不均一性の解析等へと発展させる。

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する。また，新しい展開として，生体分子の励起状態ダイナミクスの解析を進める。

多次元分光による凝縮系ダイナミクスの解析に関して，これまでの成果を踏まえた新たな理論研究として，半古典理論計算を併用した分子内振動の解析へ展開し，分子内振動エネルギーがどのように緩和するかを明らかにする。さらに，溶液内反応ダイナミクスの解明にも発展させていきたい。

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，これらの状態は励起緩和においてしばしば重要な役割を果たす。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 法の解析的エネルギー微分法を開発し，多電子過程で表現される開殻系三原子分子の励起状態における分子構造の研究に応用した。Active space 法により，複雑な電子状態や励起状態の構造を効率的かつ高精度に求められることを示した。
- 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いる。観測された現象を理解するためには，理論の正確な情報は極めて重要となる。本年度は， N_2O 分子の $\text{N}1s$ 内殻励起スペクトルに観測される振動構造や温度効果について研究を行った。また，2 電子イオン化状態の研究を行い，実験で得られる情報から，緩和エネルギーなどの情報を引き出せる可能性を理論的に示した。
- c) 紫外線は皮膚癌などの原因となることから，様々な日焼け止め剤が開発され，実用化されている。分子設計には化合物の光物性，特に紫外線 B 領域の光吸収と基底状態への励起緩和が重要である。本研究では Methoxy Cinnamate の誘導体の光物性について研究を行った。様々な置換体について実験の吸収スペクトルを精度よく再現することに成功し，その電子構造からパラ置換体が有用であることを理論的に示した。さらに励起状態の局所安定構造からの発光や励起緩和の反応経路を検討することによって，パラ置換体が励起緩和においても有効であることを示した。また，有機 EL 分子である Ir 錯体の様々なキレート分子の光物性を研究し，光吸収・発光エネルギー，励起状態の構造緩和に関する詳細な研究を行い，これらのキレート分子を用いる分子設計に有用な情報を提供した。
- 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。これまでに，直接メタノール燃料電池で重要となるメタノール脱水素化反応を研究してきたが，本年度は，エタノール脱水素化反応について研究した。Pt/Sn 合金を用いることにより，アルデヒドに至る反応のエネルギーバリアーが低下する可能性があることを理論的に示した。

B-1) 学術論文

M. PROMKATKEAW, S. SURAMITR, T. K. KARPKIRD, S. NAMUANGRUK, M. EHARA and S. HANNONGBUA,
“Absorption and Emission Spectra of Ultraviolet B Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 224306 (10 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -Diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck-Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

Y. LU and M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Chelating Hetero-Atomic Conjugated Molecules: A SAC-CI Study,” *Theor. Chem. Acc.* **124**, 395–408 (2009).

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Theoretical Spectroscopy of Inner-Shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules,” *Prog. Theor. Chem. Phys.* **20**, 103–124 (2009).

M. EHARA, J. R. GOUR and P. PIECUCH, “Low-Lying Valence Excited States of Open-Shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-Attached and Ionized Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Methodologies,” *Mol. Phys.* **107**, 871–880 (2009).

K. UEDA, R. PUTTNER, N. A. CHEREPKOV, F. GEL’MUKHANOV and M. EHARA, “High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Nitrogen Molecules,” *Eur. Phys. J.* **169**, 95–107 (2009).

T. WATANABE, M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Possible Reaction Pathway in Methanol Dehydrogenation on Pt and Ag Surfaces/Clusters Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study,” *Surf. Sci.* **603**, 641–646 (2009).

M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Relativistic Effect in the K-Shell Ionizations: SAC-CI General-R Study Based on DK2 Hamiltonian,” *Chem. Phys.* **356**, 195–198 (2009).

R. FUKUDA, S. HAYAKI and H. NAKATSUJI, “Valence Ionization Spectra of Group Six Metal Hexacarbonyls Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174303 (10 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

江原正博, 「理論化学は化学現象の本質を明らかにし，化学概念を構築する」*化学* **64**, p. 20 (2009).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-Electron Chemistry and Dynamics,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Port Dickson (Malaysia), December 2009.

江原正博, 「理論精密分光と光物性化学」*広島大学特別講義*, 広島, 2009年12月.

M. EHARA, “Core-Excitation Induced Isomerization: Theoretical Consideration,” Mini-symposium on Ultrafast Electron Dynamics, Sendai (Japan), October 2009.

M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Conjugated Molecules: SAC-CI Study,” International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, Rhodes (Greece), October 2009.

M. EHARA, “High-Precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid (Spain), September 2009.

M. EHARA, “Core-Level Theoretical Fine Spectroscopy,” The 3-rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

M. EHARA, “High-Precision Ab Initio Core-Level Spectroscopy,” XXVI ICPEAC International Conference, Kalamazoo (U.S.A.), July 2009.

M. EHARA, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” 13th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, (ANSCSE13), Bangkok (Thailand), March 2009.

江原正博,「次世代の理論分子分光を目指して」シンポジウム——分子科学の未来に向けて——, 仙台, 2009年3月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

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

XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

B-8) 大学での講義, 客員

広島大学理学研究科,「励起状態理論の基礎と応用」2009年12月14日–15日.

総合研究大学院大学物理科学研究科,「計算化学」2009年7月13日–15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

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究,「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).

科学技術振興機構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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「内殻電子過程の超精密理論分光」江原正博 (2009年–2011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。オーグメント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。

奥村 久 士 (准教授) (2009 年 5 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論生物物理学，理論化学物理学

A-2) 研究課題：

- a) ペプチドのマルチバーリック・マルチサーマル分子動力学シミュレーション
- b) ペプチドの部分的マルチカノニカル分子動力学シミュレーション
- c) 高速分子動力学プログラム GEMB の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) マルチカノニカル法は生体分子の多くの構造を強力に探索する方法であるが，体積を一定に保つので圧力を指定できないし体積変化をともし現象を扱うこともできない。この問題を解決するためにマルチバーリック・マルチサーマル法を提案した。従来の方法では正しく計算できないような多くの自由エネルギー極小状態を持つ系でもこの方法では加熱，加圧による物性の変化を正しく調べることができる。この方法を用いて水中のアラニンジペプチドにおける各構造間の部分モルエンタルピー差 ΔH と部分モル体積差 ΔV を計算したところ，ラマン散乱の結果と良く一致した。 ΔH と ΔV は各構造の存在確率がそれぞれ温度，圧力とともにどのように変化するかを示す重要な物理量である。これらの物理量を分子シミュレーションで求めたのは本研究が初めてである。
- b) マルチカノニカル法のもう 1 つの問題点として，大きな系ではポテンシャルエネルギーの分布が $1/\sqrt{N}$ (N は粒子数) に比例して鋭くなるので事前に重み因子を決めるのが難しくなる。そこで部分的マルチカノニカル法を提案した。この方法では多くの構造をサンプルするのに重要なポテンシャルエネルギー項についてだけ広くサンプルする。このため重み因子を決定するための労力を節約できるので，より効率的に構造サンプリングができる。実際この方法を水中のアラニンジペプチドに適用したところ，マルチカノニカル法よりも部分的マルチカノニカル法の方がより多くの構造を効率的に探索できることがわかった。
- c) これまで独自の高速分子動力学シミュレーションプログラム Generalized-Ensemble Molecular Biophysics (GEMB) プログラムを開発してきた。このプログラムには以下のような特徴がある。これらの特徴を全て備えたプログラムは他にはない。
 - (1) 拡張アンサンブル分子動力学法により多くの構造を効率よく探索できる。
 - (2) シンプレクティック解法を用いているのでシミュレーションを安定に実行できる。
 - (3) 多時間ステップ法を使って高速にシミュレーションを行う。

B-3) 総説，著書

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第2回：シンプレクティック解法と能勢・ポアンカレ熱浴」アンサンブル 11, No. 1, 35 (2009).

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第3回：速度スケールリング法，ガウス束縛法，ベレンゼン熱浴」アンサンブル 11, No. 2, 43 (2009).

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第4回：アンダーセンの方法と能勢・アンダーセンの方法」アンサンブル 11, No. 3, 22 (2009).

奥村久士,「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第5回: パリネロ・ラーマンの方法, 圧力一定のガウス束縛法, 圧力一定のベレンゼンの方法」アンサンブル **11**, No. 4, 26 (2009).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal and partial multicanonical molecular dynamics simulations of alanine dipeptide,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Nagoya (Japan), December 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules,” The 4th Winter School of JSPS Asian CORE Program for Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences, Seoul (Korea), December 2009.

H. OKUMURA, “Recent progress in generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules I,” International Workshop on Biophysics and Complex Systems 2009, Taipei (Taiwan), December 2009.

H. OKUMURA, “Recent progress in generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules II,” International Workshop on Biophysics and Complex Systems 2009, Taipei (Taiwan), December 2009.

H. OKUMURA, “Comparisons between molecular dynamics simulation and hydrodynamics calculation: Nonequilibrium thermal processes and a bubble creation,” Seminar at Department of Mechanical Engineering, Imperial College London, London (U.K.), September 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulation of a peptide by GEMB program I,” 2009 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulation of a peptide by GEMB program II,” 2009 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2009.

奥村久士,「新しい拡張アンサンブル分子動力学法の生体系への応用: マルチバーリック・マルチサーマル法と部分的マルチカノニカル法」九州大学大学院理学府化学専攻, 2009年11月.

B-8) 競争的資金

文部科学省科研費若手研究(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

私がこれまでに開発した部分的マルチカノニカル法や剛体分子のシンプレクティック解法を用いれば全原子モデルでのタンパク質の折りたたみシミュレーションが実現できるのではないかと考えている。そこでプロテインGの折りたたみシミュレーションに挑戦したい。これは56残基からなるタンパク質で α ヘリックス構造と β シート構造の両方を持っている。このシミュレーションをおこない、全原子モデルによるタンパク質の折りたたみを世界で初めて成功させたい。また、フォールディング病の原因タンパク質の研究もおこないたい。フォールディング病の1つである透析アミロイドーシスの原因は β_2 ミクログロブリンである。最近の実験的によるとアミロイド形成時には29番目のグリシン残基が反転している。この実験に対応するシミュレーションをおこない、何が原因なのか解明したい。またマルチバーリック・マルチサーマルシミュレーションをおこない高圧下での構造変化も議論したい。

石 田 干 城 (助教) (2004 年 11 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) 溶液内光励起反応過程の理論研究
- b) 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) 励起後特に約数十から数百フェムト秒前後で起こっているとされている励起状態における電子移動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電子移動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色素分子における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。さらに短パルスレーザーによる分光実験データ等による報告例と比較したところ、分子内電子移動反応に必要とされる時間の見積もりと非常によい一致が見られることが示された。また、励起状態での電子移動反応過程について従来から提唱されてきた分子内構造変化が起点となる反応過程とは異なり、分子内での電子移動反応が構造変化に先だって起こる過程が存在することも初めて示された。
- b) イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成され、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。しかしながら、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、さらなる理解のためにはコンピュータ・シミュレーションによる研究との比較・検討が有用である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いることで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お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が始めて示された。またこれらの実験との共同研究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顕著に表れ、イオン液体の挙動を制御する際の指針となっ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

T. ISHIDA, "Solvent Motions and Solvation Processes in a Short-Time Regime: Effects on Excited State Intramolecular Processes in Solution," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9255–9264 (2009).

T. ISHIDA, K. NISHIKAWA and H. SHIROTA, "Atom Substitution Effects of $[\text{XF}_6]^-$ in Ionic Liquids. 2. Theoretical Study," *J. Phys. Chem. B* **113**, 9840–9851 (2009).

H. SHIROTA, K. NISHIKAWA and T. ISHIDA, "Atom Substitution Effects of $[\text{XF}_6]^-$ in Ionic Liquids. 1. Experimental Study," *J. Phys. Chem. B* **113**, 9831–9839 (2009).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Theoretical Investigation of Ionic Liquids: The Dynamical Behavior of Ions through Interionic Interactions,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rome (Italy), August–September 2009.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城(2007年).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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

本年度は溶液内における光励起後の分子内電子移動反応の解析に必要な方法論に関する研究と、イオン液体中での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。溶液内色素分子における励起状態での分子内電子移動反応の研究においては理論的方法の拡張により計算効率の改善が可能となり、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も応用することが可能となり、多くの知見と進展を得ることができた。今後はさらに金属錯体や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明らかになり、実験研究との共同研究を通して発展させることができた。今後もさらにイオン液体のもつ特性を制御するための鍵となる物理的因子の研究を進めていきたい。