

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運動と位置の制御および選択的反応，グラフェン酸化物の反応，カーボンナノチューブのアルキル化と機能化，グラフェンの monovalency defects から導かれるナノ構造，新規な電氣的性質をもつ金属内包フラーレン，金属内包フラーレンと 拡張系とのドナー/アクセプター共役，金属性カーボンナノチューブの機能化とトランジスターへの応用，ジグソーパズル法によるとナノスケールの 拡張系の構築と安定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。
- 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，5 配位ケイ素と 5 配位ケイ素の間に結合をもつ化合物，最高周期元素の鉛を骨格にもつ芳香族化合物，高いアリアル置換基で保護されたケイ素 - ケイ素三重結合化合物の構造と反応，ピシクロ [2.2.2] ヘキサンのゲルマニウム類似体，シリカ表面へのカテコールの吸着，Fe, Mn, Cr などの遷移金属間に異常に短い結合をもつ化合物の構造と電子状態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) 周期構造を持つポリマー，ナノチューブ，固体表面，分子結晶における物理吸着などでは，非共有結合相互作用が本質的な役割をする。しかし，汎用的に広く用いられている密度汎関数法の多くは，非共有結合相互作用を上手く取り扱うことができない。このために，2 次の Møller-Plesset 摂動 (MP2) 法による周期境界条件 (Periodic Boundary Condition, PBC) 計算が望まれている。しかし，周期系の MP2 計算 (PBC-MP2) は計算コスト大きくなるばかりでなく，必要となるメモリとディスクの容量が大きくなるので，比較的小さなユニットセルを用いた計算に限定される。このために，RI (Resolution-of-identity) 法とポワソン・ガウス混合補助基底を用いる高速アルゴリズムを開発した。この方法では必要となるメモリとディスクの容量は格段に少なくなる。6-31G** 基底関数を用いたトランスポリアセチレンのテスト計算が示すように，PBC-RI-MP2 法では PBC-MP2 法より約 100 倍も高速化される。これらの結果が示すように，今回開発した PBC-RI-MP2 法は大規模周期系への応用が期待される。これからの計算化学では，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。このために，電子配置をウォーカーとしてサンプルするプロジェクトモンテカルロ (PMC) 法を開発してきているが，この方法を励起状態の計算に拡張した。幾つかの励起状態のテスト計算で示されるように，ウォーカー数が増大すると系統的に精度が向上して，与えられた基底関

数に対する full-CI 解が得られる。この PMC 法の利点は、分子のサイズが大きくなるにつれて顕著になり、full-CI 法より計算コストおよび計算資源において優位性が格段に大きくなる。

B-1) 学術論文

X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Nitrated Benzyne Derivatives of La@C₈₂: Addition of NO₂ and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzyne,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 594–597 (2010).

H. NIKAWA, Y. ARAKI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. WADA, O. ITO, K. -P. DINSE, M. ATA, T. KATO and S. NAGASE, “The Effect of Atomic Nitrogen on the C₆₀ Cage,” *Chem. Commun.* **46**, 631–633 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Synthesis and Structures of Heterasumanenes Having Different Heteroatom Functionalities,” *Tetrahedron Lett.* **51**, 672–675 (2010).

X. GAO, J. JANG and S. NAGASE, “Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 832–842 (2010).

M. YAMADA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages,” *Acc. Chem. Res.* **43**, 92–102 (2010).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, “Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants. Test Application to Singlet Excited States of H₂O and LiF,” *Chem. Phys. Lett.* **485**, 367–370 (2010).

N. KANO, H. MIYAKE, K. SASAKI, T. KAWASHIMA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Dianionic Species with a Bond Consisting of Two Pentacoordinated Silicon Atoms,” *Nat. Chem.* **2**, 112–116 (2010).

Y. MAEDA, S. SATO, K. INADA, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA and S. NAGASE, “Regioselective Exohedral Functionalization of La@C₈₂ and its 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene and Adamantylidene Adducts,” *Chem. –Eur. J.* **16**, 2193–2197 (2010).

Y. MAEDA, T. KATO, T. HASEGAWA, M. KAKO, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE, “Two-Step Alkylation of Single-Walled Carbon Nanotubes: Substituent Effect on Sidewall Functionalization,” *Org. Lett.* **12**, 996–999 (2010).

T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “New Vistas in Fullerene Endohedrals: Functionalization with Compounds from Main Group Elements,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 505–521 (2010).

T. SASAMORI, J. S. HAN, K. HIRONAKA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, “Synthesis and Structure of Stable 1,2-Diaryldisilyne,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 603–612 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Archiving a Bay Area of Triphenylene[1,12-*bcd*]thiophene with Group 14 Functionalities: Synthesis of the First Triphenylene Derivatives Having Thiophene and Metallafluorene Moieties,” *J. Organomet. Chem.* **695**, 1035–1041 (2010).

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 Bis(silylcyanide) Forming a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analog,” *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 390–394 (2010).

X. GAO, L. LIU, S. IRLE and S. NAGASE, “Carbon Spiral Helix: A Nanoarchitecture Derived from Monovalency Defects in Graphene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 3200–3202 (2010).

M. YAMADA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “In-Depth Understanding of π-Electron Systems: New Vistas in Fullerene Endohedrals,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 757–767 (2010).

- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA, S. NAGASE and M. HADA**, “Dilithioplumbole: A Lead-Bearing Aromatic Cyclopentadienyl Analog,” *Science* **328**, 339–342 (2010).
- J. ZHOU, H. LI, J. LU, G. LUO, L. LAI, R. QIN, L. WANG, S. NAGASE, Z. GAO, W. MEI, G. LI, D. YU and S. SANVITO**, “Selection of Single-Walled Carbon Nanotubes According to Both Their Diameter and Chirality via Nanotweezers,” *Nano Res.* **3**, 296–306 (2010).
- X. LU, Z. SLANINA, T. AKASAKA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Yb@C_{2n} (n = 40, 41, 42): New Fullerene Allotropes with Unexpected Electrochemical Properties,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5896–5905 (2010).
- Y. TAKANO, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, S. G. RADHAKRISHNAN, D. M. GULDI, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Donor-Acceptor Conjugates of Lanthanum Endohedral Metallofullerene and π -Extended Tetrathiafulvalene,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8048–8055 (2010).
- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis, Structures, and Properties of Plumboles,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1068–1076 (2010).
- M. O. ISHITUKA, H. ENOKI, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, S. NAGASE, M. T. H. LIU and T. AKASAKA**, “Chemical Modification of Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ with 3-Chloro-3-phenyldiazirine,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1124–1130 (2010).
- X. WANG, Y. PENG, Z. XHU, J. C. FETTINGER, P. P. POWER, J. GUO and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Two of the Three Isomers of a Germanium-Substituted Bicyclo[2.2.0]hexane Diradicaloid: Stretching the Ge–Ge Bond,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 4593–4597 (2010).
- D. M. GULDI, L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, M. A. HERRANZ and N. MARTIN**, “A Molecular Ce₂@I_h-C₈₀ Switch—Unprecedented Oxidative Pathway in Photoinduced Charge Transfer Reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9078–9086 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, C. KAMBAYASHI, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure, and Reaction of Tetraethyldilithiostannole,” *Chem. Lett.* **39**, 700–701 (2010).
- A. P. RAHALKAR, M. KATOUDA, S. R. GADRE and S. NAGASE**, “Molecular Tailoring Approach in Conjugation with MP2 and RI-MP2 Codes: A Comparison with Fragment Molecular Orbital Method,” *J. Comput. Chem.* **31**, 2405–2418 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis and Structures of Lithium Salts of Stannole Anions,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 825–827 (2010).
- J. NAGATSUKA, S. SUGITANI, M. KAKO, T. NAKAHODO, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE**, “Photochemical Addition of C₆₀ with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C₆₀ Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12106–12120 (2010).
- S. YOO, J. WON, S. W. KANG, Y. S. KANG and S. NAGASE**, “CO₂ Separation Membranes Using Ionic Liquids in a Nafion Matrix,” *J. Membr. Sci.* **363**, 72–79 (2010).
- X. GAO, S. B. ZHANG, Y. ZHAO and S. NAGASE**, “A Nanoscale Jigsaw-Puzzle Approach to Large π -Conjugated Systems,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 6764–6767 (2010).
- H. LI, X. YAN, G. LUO, R. QIN, Q. LIU, L. YU, C. XU, J. ZHENG, J. ZHOU, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE and W. N. MEI**, “Functionalized Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes as a High Performance Single-Molecule Organic Field Effect Transistor: An Ab Initio Study,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 15816–15822 (2010).

- Y. TAKANO, M. O. ISHITSUKS, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE**, “Retro-Reaction of Singly Bonded La@C₈₂ Derivatives,” *Chem. Commun.* **46**, 8035–8036 (2010).
- M. KATOUDA and S. NAGASE**, “Application of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation to Periodic Systems,” *J. Chem. Phys.* **133**, 184103 (9 pages) (2010).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODE, M. KANDA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE**, “Separation of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Using Various Amines,” *Phys. Status Solidi B* **247**, 2641–2644 (2010).
- S. A. MIAN, L. C. SAHA, J. JANG, L. WANG, X. GAO and S. NAGASE**, “Density Functional Theory Study of Catechol Adhesion on Silica Surfaces,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 20793–20800 (2010).
- T. AKASAKA, X. LU, H. KUGA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, K. YOZA and S. NAGASE**, “Dichlorophenyl Derivatives of La@C_{3v}(7)-C₈₂: Endohedral Metal Induced Localization of Pyramidalization and Spin on a Triple-Hexagon Junction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 9715–9719 (2010).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER**, “Two-Coordinate First Row Transition Metal Complexes with Short Unsupported Metal–Metal Bonds,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17399–17401 (2010).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, M. KAKO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene La₂@I_h-C₈₀ with Silirane,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17953–17960 (2010).
- L. WANG, X. GAO, X. YAN, J. ZHOU, Z. GAO, S. NAGASE, S. SANVITO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, W. N. MEI and J. LU**, “Half-Metallic Sandwich Molecular Wires with Negative Differential Resistance and Sign-Reversible High Spin-Filter Efficiency,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 21893–21899 (2010).

B-3) 総説 , 著書

- T. TSUCHIYA, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 10, pp. 261–286 (2010).
- Y. MAEDA, T. AKASAK, J. LU and S. NAGASE**, “Dispersion and Separation of Single-Walled Nanotubes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 14, pp. 365–383 (2010).
- D. JIANG, X. GAO, S. NAGASE and Z. CHEN**, “Properties of π -Electrons in Graphene Nanoribbons and Nanographenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 18, pp. 433–461 (2010).
- L. FENG, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Endohedrals,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 15, pp. 455–490 (2010).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Carbon Nanostructures: Calculations of Their Energetics, Thermodynamics, and Stability,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 16, pp. 491–523 (2010).
- X. LU, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Rare Earth Metals Trapped Inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs),” in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–307 (2010).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Interesting Bonds and Structures in Larger Molecules," International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto (Japan), January 2010.

S. NAGASE, "Interesting Bonding and Reactions Provided by Heavier Group 14 Elements," 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

S. NAGASE, "Interplay between Computation and Experiment," 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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–).

ICCS (The International Conference on Computational Science) International Advisory Member (2010–).

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラレン・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「構造分子基礎理論」2010年7月21日–23日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2010年7月26日–27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

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).

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).

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 (1998年-2001年).

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).

科研費特定領域研究(A)(公募研究)「高周期元素とナノ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).

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,自己集散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用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，開発した理論に基づく数値計算によってナノ構造体及びその表面・界面で起こる新しいダイナミクス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。これまで開発してきた時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法計算プログラムを用いて，最近，我々は近接場光局所電子励起によって，銀ナノクラスターに力を発生することができ，また光源のレーザー周波数を変えることによって，与える力の大きさを変化し得ることを明らかにした。これらの知見は，原子・分子レベルでの力学的物質操作に応用することが期待できる。
- 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。本年度は実験グループと協力して CS/Cu(111) を対象として，吸着種のコヒーレント核振動メカニズムの詳細を明らかにした。局所的吸着種電子励起，または表面電子励起状態が介在する電子励起の異なる二つの励起に対応して，核振動ダイナミクスが大きく変化することが分かった。実験結果とも定性的に良く一致し，表面吸着種ダイナミクスの詳細に迫る研究を行うことができた。
- 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。昨年度までの研究を継続して，理論的定式化及びその定式化に基づくプログラム開発を更に進めた。本年度は特に，量子ドット列における励起子ポラリトンの伝播メカニズムを明らかにした。また，温度によって励起子ポラリトンの伝播経路をコントロールすることができることも明らかにした。これは，次世代量子デバイス開発に資する重要な基礎的知見になると考えられる。

B-1) 学術論文

T. IWASA and K. NOBUSADA, “Near-Field-Induced Optical Force on a Metal Particle and C_{60} : Real-Time and Real-Space Electron Dynamics Simulation,” *Phys. Rev. A* **82**, 043411 (6 pages) (2010).

Y. NEGISHI, W. KURASHIGE, Y. NIIHORI, T. IWASA and K. NOBUSADA, “Isolation, Structure, and Stability of a Dodecanethiolate-Protected Pd_1Au_{24} Cluster,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6219–6225 (2010).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field and Matter Interaction Theory for Electron Dynamics in Nanostructures,” 2010 Annual Meeting of Asian Core Program “Frontiers of Material, Photo-, and Theoretical Molecular Science,” Taipei (Taiwan), March 2010.

信定克幸, 「ナノ構造体における局所電子励起と機能性発現の分子論」分子研研究会「プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開」岡崎市, 2010年6月.

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Photoinduced coherent dynamics of adsorbates on metal surfaces: Nuclear wave packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves obtained by open-boundary cluster model,” Okazaki Conference “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics,” Okazaki, February 2010.

安池智一, 「表面吸着分子の電子状態計算のための開放系クラスターモデル: モデルの原理と吸着分子の光誘起コヒーレントダイナミクスへの応用」東京理科大学物性理論セミナー, 2010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).

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, 「構造分子基礎理論」2010年7月21日–23日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「量子分子科学」2010年11月24日–26日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「分子科学セミナー」2010年(通年)

B-10) 競争的資金

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).

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).

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–2010年).

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

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

科研費特別研究員奨励費,「複素座標法による超励起状態の研究」安池智一 (2000年–2003年).

科研費若手研究(B),「表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用」安池智一 (2007年–2009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。

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：DMRG-CT
- 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) 共役有機磁性分子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「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」を根源とす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，ナノグラフェン，有機磁性体，生体反応中心などの共役分子の光化学・スピン物性，金属化合物の擬縮重電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その解明は大変興味が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）」の基礎理論の開発を進めている。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。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 計算を実現した。
- 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摂動的な電子相関理論で扱うことが困難な擬縮重電子系（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) 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, E. NEUSCAMMAN and G. K-L. CHAN, “Multireference Quantum Chemistry through a Joint Density Matrix Renormalisation Group and Canonical Transformation Theory,” *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (9 pages) (2010).

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “Strongly Contracted Canonical Transformation Theory,” *J. Chem. Phys.* **132**, 024106 (13 pages) (2010).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “Novel Quantum States of Electron Spins in Polycarbenes from Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Calculations,” *J. Chem. Phys.* **133**, 091101 (4 pages) (2010).

B-3) 総説, 著書

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “A Review of Canonical Transformation Theory,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 231–271 (2010).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「局所表現ハミルトニアンを用いた電子状態理論の開発」科学研究費補助金特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会, 東京大学, 2010年3月.

T. YANAI, “Density matrix renormalization group study of molecular electronic structures: π -conjugate organic spin systems and transition metal complexes,” CECAM-ETHZ, CECAM conference: Tensor network methods for quantum chemistry, Zurich (Switzerland), March 2010.

柳井 毅, 「DMRG およびその動的相関法の話を中心に」研究所内セミナー, 量子化学研究協会研究所, 京都大学, 2010年3月.

T. YANAI, “Canonical transformation theory for large-scale multireference calculations,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

T. YANAI, “Efficient multireference method for quantum chemistry with large active space,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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, 「量子分子科学」2010年11月24日-26日.

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(C), 「高精度多参照理論による大規模 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, 多参照な電子状態(電子が強く相関する状態)であり, 理論的な取り扱いにはチャレンジな問題(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) ウイルス内 M2 チャンネルのプロトン透過機構：M2 チャンネルはインフルエンザ A の細胞膜に存在するプロトンチャンネルであり，細胞膜内外の pH を調整する機能を持つ。よく知られたインフルエンザ薬であるアマンタジンはこのチャンネルの阻害剤である。

M2 チャンネルは pH に応じてゲートを開閉することで細胞内の pH を調整している。M2 チャンネルは 4 量体からなり，ゲート部には 4 つのヒスチジン残基が存在する。これまでの，実験およびシミュレーションなどから，細胞外の pH に応じてヒスチジンのプロトン化状態が変わることでゲートが開閉していることが知られている。そこで，0H（全てのヒスチジンがプロトン化していない状態）から 4H（全てのヒスチジンがプロトン化している状態）の 5 つの状態について，MD シミュレーションから抽出した構造を用いて，3D-RISM でチャンネル内のプロトン（ヒドロニウムイオン）および水分子の分布および平均力ポテンシャルを計算した。0H~2H では平均力ポテンシャルに大きな障壁が存在しており，水もプロトンも透過の可能性は無いことが分かる。3H では 5 kJ/mol 程度の障壁が見られるが，これは熱運動で越えることができる程度の障壁である。4H ではゲートは 3H よりも開いているものの，障壁が高くなり，プロトン透過性はむしろ下がっていることが分かる。ゲートの開閉はプロトン化したヒスチジン間の静電反発により起こるため 0H，1H，2H，3H 4H とプロトン化状態が進むほどゲートは大きく開くが，一方でプロトン化したヒスチジンにより，正の静電ポテンシャルが作られるため，ヒドロニウムイオンには反発力が働くことになる。したがって，M2 チャンネルのプロトン透過性はゲート開閉による立体障害とプロトン化による静電反発のトレードオフによって決まることになる。[*J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9782-9788 (2010) に既報]

- b) DNA B-Z 転移に対する塩効果：3D-RISM 理論による解析：DNA は通常生体内で右巻き二重螺旋の B 構造を取るが，

癌細胞中などでは左巻きの Z 構造を取ることが知られている。また、溶媒の塩濃度が高くなると B から Z 構造に転移することが実験的に確認されている。

この DNA の構造相転移について 2 つのモデルが提唱されている。一つは Saenger らの“経済的な水和”モデルである。このモデルは二重螺旋構造安定化の主要因を水和とみなす。塩濃度が上がるにつれて、水和に寄与する水分子の実効的な濃度が減少するため、リン酸基間の架橋によって水分子を効率的に利用することができる Z 構造の方が有利になるという説である。もう一つはリン酸同士のクーロン反発がイオン水溶液によって遮蔽されるというモデルである。この 2 つのモデルのどちらが正しいかを調べるためには水分子とイオンを正しく取り扱う必要がある。

我々は分子性液体を取り扱うことのできる 3D-RISM 理論と構造最適化プログラムと組み合わせて DNA の B-Z 転移のメカニズムを調べた。

NaCl 2M 水溶液中での B- 及び Z-DNA の最安定構造と周りの溶媒和構造を見ると、B-DNA では Na イオン（黄）はリン酸基の周りに局在化している。Z-DNA では Na イオンの分布はリン酸と塩基対を含む広い領域に非局在化している。リン酸基周りの動径分布関数で確認すると Z-DNA の方が Na イオンをより強く結合している事がわかった。また 2M NaCl 水溶液中の水の分布は 0M 時よりも減少して、リン酸基間に架橋が見られず、Saenger らのモデルと一致しなかった。

二つの構造の自由エネルギー比較すると NaCl の濃度が高くなるにつれて B 構造よりも Z 構造が安定になり実験結果と定性的に一致した。純水中では Z 構造は B 構造に比べて構造エネルギー（リン酸基間のクーロン反発）が高く不安定であるが、NaCl の濃度が高くなると溶媒和自由エネルギーおけるイオンの寄与が大きくなり安定化する。これはイオンによる遮蔽効果が B-Z 転移の主要因であることを示している。[*J. Phys. Chem. B* **114**, 6464–6471 (2010) に既報]

B-1) 学術論文

T. YUI, H. SHIIBA, Y. TSUTSUMI, S. HAYASHI, T. MIYATA and F. HIRATA, “Systematic Docking Study of Carbohydrate Binding Module Protein of Cel7A with Cellulose I α Crystal Model,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 49–58 (2009).

R. ISHIZUKA and F. HIRATA, “The Dynamics of Solvent around a Solute: Generalized Langevin Theory,” *Phys. Rev. E* **81**, 011202 (7 pages) (2010).

Y. MARUYAMA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Revisiting the Salt-Induced Conformational Change of DNA with 3D-RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 6464–6471 (2010).

S. PHONGPHONPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Molecular Selectivity in Aquaporin Channels Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 7967–7973 (2010).

S. PHONGPHONPHANEE, T. RUNGROMONGKOL, N. YOSHIDA, S. HANNONGBUA and F. HIRATA, “Proton Transport through the Influenza A M2 Channel: 3D-RISM Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9782–9788 (2010).

T. MIYATA, Y. IKUTA and F. HIRATA, “Free Energy Calculation Using Molecular Dynamics Simulation Combined with Three Dimensional Reference Interaction Site Model (3D-RISM) Theory. I. Free Energy Perturbation and Thermodynamic Integration along Coupling Parameter,” *J. Chem. Phys.* **133**, 044114 (15 pages) (2010).

B-3) 総説，著書

生田靖弘，平田文男，「3D-RISM 理論による環境・エネルギー問題への挑戦——バイオマスエタノールの有効活用を目指して——」*計算工学*, vol. 15, 18 (2010).

平田文男, 吉田紀生, S. PHONGPHANPHANEE, 「分子認識とイオンチャネルの統計力学理論」, *Medical Bio* 10月別冊「揺らぎと生体機能」, 寺嶋正秀監修 (2010).

N. YOSHIDA, Y. KIYOTA, S. PHONGPHANPHANEE, T. IMAI and F. HIRATA, “Statistical-Mechanics Theory of Molecular Recognition: Water and Other Molecules Recognized by Protein,” in *Water, the forgotten biological molecule*, Bihan and Fukuyama, Eds., Pan Stanford Publishing; Singapore (2010).

平田文男, 「化学のブレークスルー『理論化学編』」, 月刊「化学」別冊, 化学同人 (2010).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Molecular Recognition Probed with the Statistical Mechanics of Molecular Liquids,” RIKEN Basic Science Interdisciplinary Research Project Mid Term evaluation symposium 2009, Wako, March 2010.

平田文男, 「ナノ分野における『グランドチャレンジ』課題への挑戦と計算科学」, 第一回「学際計算科学による新たな知の発見・統合・創出」シンポジウム, 筑波大学計算科学研究センター, つくば市, 2010年5月.

平田文男, 「RISM-SCF 理論の開発と発展 ~ RISM-SCF 理論誕生秘話 ~」, 加藤重樹教授記念シンポジウム「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス」, 京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都市, 2010年6月.

F. HIRATA, “On the origin of energy produced by the hydrolysis reaction of ATP:3D-RISM-SCF study,” ICPOC-20: 20th International Conference on Physical Organic Chemistry, Busan (Korea), August 2010.

F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” EMLG-JMLG joint meeting 2010, Lviv (Ukraine), September 2010.

F. HIRATA, “Statistical mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” The Overseas Sokendai Lecture in Bangkok: The Inaugural CU-IMS Joint Symposium, Bangkok (Thailand), October 2010.

F. HIRATA, “Molecular Recognition in Biological Functions Revealed by Statistical Mechanics of Molecular Liquids,” 4th International symposium on “Molecular Science of Fluctuations toward Biological Functions,” Otsu, November–December 2010.

F. HIRATA, “Ligand binding and escaping pathway in myoglobin studied by the 3D-RISM theory,” Dynamics and Mechanisms of Photochemical Reactions of Biological Proteins, Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

吉田紀生, 「“計算科学”と“計算機科学”の連携による統計力学理論の超高並列化への挑戦」, SS 研 HPC フォーラム e-science のフロンティア, 汐留シティセンター, 東京, 2010年8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).

鄭 誠虎, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).

清田泰臣, 溶液化学シンポジウムポスター賞 (2010).

B-7) 学会及び社会的活動

学協会役員等

溶液化学研究会会長 (2010–).

溶液化学研究会運営委員長 (2004–2010).

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).

第 101 回「国研セミナー」(岡崎市教育委員会主催)で講演「生命の営みと『水』」(2010).

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

Harvard University Department of Molecular and Cellular Biology, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” March 20, 2010.

国立情報学研究所, 客員教授, 2010年4月1日–2011年3月31日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

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).

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).

科研費基盤研究(A)「イオンチャネルの統計力学理論」平田文男 (2010年–2012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ァン理論と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) 電荷秩序の光誘起融解の初期過程における電荷移動と分子振動の量子干渉
- b) 1次元絶縁体のサイズに依存して連続変化する絶縁破壊機構と伝導特性
- c) 光誘起ダイナミクスが示す中性イオン性相転移に対する分子振動の役割

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電荷秩序を有し、光誘起融解ダイナミクスがよく調べられている α -(BEDT-TTF)₂I₃ の初期過程に注目した。電荷秩序を安定化するのに最も重要なのはクーロン相互作用である。光照射後数百フェムト秒の時間スケールでは分子配置の変化に対応する格子振動との結合が見えていた。光照射直後数十フェムト秒では、相関をもつ多電子の運動と分子変形に対応する分子振動が見えることがわかった。これは分子間の電子移動と分子振動の励起が同程度のエネルギーで起こるためであり、これらが量子的に干渉してファノ反共鳴を起こす。従来の異方的三角格子上の拡張パイエルス・ハバード模型に分子振動とのホルシュタイン結合を加えて計算を行った。多電子・フォノン系の厳密な波動関数の時間発展から、この干渉挙動を求めて実験結果とよい一致をみた。光照射は分子間の電子移動を駆動し、分子振動を励起する。これらの位相が逆になって弱め合った後に分子振動に相当する周期で電子が分子間で揺さぶられる。これらの位相がずれた後に金属への相転移が起きる。光照射前の電荷秩序を主に安定化しているのはクーロン相互作用だが、分子振動との結合もかなり安定化に寄与していることがわかった。
- b) 絶縁破壊による非線形伝導機構として、ランダウ・ツェナーの議論したものと、一方の金属電極から物質の準位を通して他方の金属電極に電子が移動するものがある。これらは文献でしばしば混同されているが本来は違う現象である。これらの関係を見るため非平衡グリーン関数法を用い、絶縁体と金属電極の結合を顕わに取り入れて電流電圧特性を計算した。トランスファー積分交替によるバンド絶縁体とオンサイト斥力によるモット絶縁体のそれぞれの模型に、界面付近のポテンシャル変調を生む長距離クーロン相互作用を加え、ハートリー近似で非平衡定常状態を求めた。系が小さいとき左右の金属の化学ポテンシャルが伝導帯と価電子帯に位置して電子が流れ始めるのに対し、系が大きいときはランダウ・ツェナーの絶縁破壊が起きる。前者は閾値電圧を、後者は閾値電場を持つ。つまり後者では電場下で電子正孔対が絶縁体の相関長だけ離れて得るエネルギーが電荷ギャップを超えたときに電子が流れる。これらの間の移り変わりは連続的で、それを再現するにはポテンシャル変調および電極付近の電子状態変調を考慮する必要があることを示した。
- c) 擬1次元 1/2 フィリングの交互積層型電荷移動錯体の TTF-CA はその光誘起中性イオン性相転移のダイナミクスが以前から実験と理論で研究されている。最近格段に上がった時間分解能により、その初期ダイナミクスに分子振動が観測されている。1次元拡張パイエルス・ハバード模型に準位交替を考慮した模型では、中性相とイオン性相での電荷移動量と光学伝導度を矛盾なく説明することができなかった。分子振動とのホルシュタイン結合を考慮して初めて、イオン性相がモット絶縁相であることを再現でき、光学伝導度の平衡状態でのスペクトルとその光誘起時間変化を矛盾なく説明できることがわかった。

B-1) 学術論文

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Growth Dynamics of Photoinduced Domains in Two-Dimensional Charge-Ordered Conductors Depending on Stabilization Mechanisms,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 024712 (8 pages) (2010).

S. MIYASHITA, Y. TANAKA, S. IWAI and K. YONEMITSU, “Charge, Lattice, and Spin Dynamics in Photoinduced Phase Transitions from Charge-Ordered Insulator to Metal in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 034708 (9 pages) (2010).

N. MAESHIMA, K. HINO and K. YONEMITSU, “Photoinduced Coherent Oscillations in the One-Dimensional Two-Orbital Hubbard Model,” *Phys. Rev. B* **82**, 161105 (4 pages) (2010).

Y. KAWAKAMI, T. FUKATSU, Y. SAKURAI, H. UNNO, H. ITOH, S. IWAI, T. SASAKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and K. YONEMITSU, “Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge-Ordered Organic Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (4 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and K. HINO, “Photoinduced Dynamics in the One-Dimensional Two-Orbital Degenerate Hubbard Model,” *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 012109 (4 pages) (2010).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Theory of I–V Characteristics for Two-Dimensional Charge-Ordered Electron Systems at Quarter Filling,” *Physica B* **405**, S211–S213 (2010).

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and Y. TANAKA, “Frustration and Lattice Effects on Photoinduced Melting of Charge Orders in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Physica B* **405**, S369–S372 (2010).

B-3) 総説, 著書

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” in *Molecular Electronic and Related Materials—Control and Probe with Light*, T. Naito, Ed., Research Signpost/Transworld Research Network; Trivandrum, 305–320 (2010).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「光誘起相転移ダイナミクスの理論: 低次元の電気伝導性をもつ化合物を光で物性変化するための相互作用と構造の模型解析」第23期CAMMフォーラム本例会, 東京, 2010年4月.

米満賢治, 「有機導体の光誘起絶縁体金属転移における量子フォノンと干渉効果」物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」東京大学, 2010年6月.

田中康寛, 「二次元有機導体における電荷秩序の光誘起融解ダイナミクスの理論」物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」東京大学, 2010年6月.

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoinduced Modulation of Effective Interactions and Carrier Densities in Organic Mott Insulators,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto (Japan), July 2010.

K. YONEMITSU, Y. TANAKA, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Models for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano-Materials, Brisbane (Australia), July 2010.

K. YONEMITSU, Y. TANAKA and N. MAESHIMA, "Quantum Phonon Effects on Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Organic BEDT-TTF Salts," The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Kyoto (Japan), October 2010.

米満賢治, 「BEDT-TTF 塩の電荷秩序の光誘起融解過程からみえる分子振動と格子変位の役割」研究会「関連電子系における電荷秩序と誘電異常——遷移金属酸化物と分子性化合物の最近の展開」青山学院大学, 2010年11月.

米満賢治, 田中康寛, 「有限バイアス下における電荷秩序の挙動と非線形伝導」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目指して」東北大学, 2010年12月.

田中康寛, 「光と電流による物質の相変化: 非平衡状態の理論的研究」有機固体若手の会・冬の学校 2010: 有機物質科学博覧会, 諏訪, 2010年12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-).

学会の組織委員等

第4回光誘起相転移と協力現象国際会議「国際科学委員会」委員 (2010-).

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-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2008-2010).

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-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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

光誘起相転移の動的挙動の実験および理論研究が進むにつれて, 電子間や電子と格子振動および電子と分子振動の相互作用や分子配置の幾何学的性質がどのように相転移に関わっているかがわかってきた。現時点で, 光誘起電子状態が平衡状態で実現される電子相のどれとも異なることや, 供給されたエネルギーが異なる自由度の間で遷移する状況がわかってきている。これまでの実験では, 異なる時間スケールやプローブによる情報を解釈する時点で, 平衡状態で成立する関係がし

ばしば暗黙に仮定された。しかし今や変遷する非平衡状態をそのまま観測し理論的に記述することが必要である。平衡状態では表に出なかった、分子内の軌道および振動の自由度が、光誘起相転移に限らず平衡状態の記述をも変えつつある。これらを含めて広い時空スケールで相転移挙動を説明できて初めて非平衡の動的制御を論じられる。相関電子系の電圧や電場に誘起される非平衡過程においても、相互作用の競合・協力が生む現象の理解を深める。

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) 光励起反応ダイナミックスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミックスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミックスの理論研究
- d) 生体高分子における構造揺らぎ・構造多様性と構造変化の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 励起状態のポテンシャル面の精度を維持し効率よく計算する方法論を 10-Hydroxybenzo[h]quinoline に適用し、光励起にともなうプロトン移動ダイナミックスの解析を進めている。電子励起後の色素分子の振動コヒーレンス、さらに色素分子の振動から周囲の溶媒分子への緩和ダイナミックス等の起源を明らかにした。
- b) 線形および非線形分光法による凝縮系のダイナミックス、とくに水の分子内および分子間ダイナミックスの解析を進め、分子間運動の揺らぎ(スペクトル拡散)の起源、エネルギー緩和ダイナミックスを明らかにした。さらに、エネルギー緩和ダイナミックスに対する新しい解析手法を提案し、その手法による詳細な解析を行った。また、分子内振動・変角運動における揺らぎの影響の解析を行った。変角運動に関する二次元赤外分光法等の解析から、変角運動における変調への伸縮振動の影響など新たな知見を明らかにした。変角運動については、実験的にも未知の問題が多いが、今後の実験の展開に期待がもたれる。
- c) 多時間相関のアイデアを過冷却液体の不均一ダイナミックスの解析へと展開した。その結果、3時間相関関数は不均一ダイナミックスに非常に敏感であり、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。さらに、温度低下とともに増大する協調的な不均一運動が Stokes-Einstein 関係の破綻に関わることも明らかにした。また、ここ数年、過冷却水の定圧比熱の特異的温度依存性について解析を進めてきたが、このような熱力学的異常性の起源となるダイナミックスの時間・空間スケールを明らかにしたとともに、分光学的にプローブできる可能性を示した。
- d) 分子シミュレーションを利用し、細胞増殖に関わるタンパク質に関する構造揺らぎ・構造変化を解析した。さらに、複数の状態に対する主成分解析および実験で得られている構造情報をも利用し、大域的な構造変化過程を提案した。さらに、イヌミルクライソザイムの unfolding 過程を解明するため、様々な温度における揺らぎや出現する構造を明らかにし、構造変化がどのような状態を経て進行するかを解析した。

B-1) 学術論文

J. TAYAMA, A. ISHIHARA, M. BANNO, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA, "Temperature Dependence of Vibrational Frequency Fluctuation of N_3^- in D_2O ," *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (11 pages) (2010).

K. KIM and S. SAITO, "Multi-Time Density Correlation Functions in Glass-Forming Liquids: Probing Dynamical Heterogeneity and its Lifetime," *J. Chem. Phys.* **133**, 044511 (10 pages) (2010).

K. KIM and S. SAITO, “Role of the Lifetime of Dynamic Heterogeneity in the Frequency Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093601 (4 pages) (2010).

K. KIM, K. MIYAZAKI and S. SAITO, “Molecular Dynamics Studies of Slow Dynamics in Random Media: Type A-B and Reentrant Transitions,” *Eur. Phys. J. Special Topics* **189**, 135–139 (2010).

C. KOBAYASHI and S. SAITO, “Relation between Conformational Heterogeneity and Reaction Cycle of Ras: Molecular Simulation of Ras,” *Biophys. J.* **99**, 3726–3734 (2010).

T. YAGASAKI, S. SAITO and I. OHMINE, “Effects of Nonadditive Interactions on Ion Solvation at the Water/Vapor Interface: A Molecular Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. A* **114**, 12573–12584 (2010).

B-3) 総説，著書

金 鋼, 斉藤真司, 「ガラス転移の動的不均一性とその時間スケール：多時間相関関数による解析」*アンサンブル* **12**, 16–21 (2010).

B-4) 招待講演

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Intermolecular Dynamics in Water: From Normal Liquid State to Supercooled Liquid State,” Flemingfest: Frontiers in Condensed Phase Physical Chemistry, Berkeley (U.S.A.), July 2010.

T. YAGASAKI, K. KIM and S. SAITO, “Ultrafast Water Dynamics and Low Heterogeneous Dynamics Probed by Multi-Time Correlation Functions,” 5th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, Minneapolis (U.S.A.), August 2010.

K. KIM and S. SAITO, “Lifetime of Dynamical Heterogeneity in Supercooled Liquids and its Role in Stokes-Einstein Violation,” Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, Novotel Ambassador, Busan (Korea), September 2010.

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Dynamics in Water and Ice Revealed by Theoretical Nonlinear IR Spectroscopy,” Pacificchem, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

B-6) 受賞，表彰

金 鋼, 日本物理学会若手奨励賞 (2010).

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).

日本化学会東海支部幹事 (2007–2008).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007–2011).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

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, 「量子分子科学」2010年11月22日–24日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2),「線形・非線形分光シミュレーションによる緩和および反応ダイナミクスの解明」 斉藤真司 (2010年度-2012年度).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

C) 研究活動の課題と展望

光励起反応ダイナミクスの理論研究に関しては、細胞のイメージングに広く用いられているにも関わらず、そのダイナミクスについては未だによく分かっていない緑色蛍光タンパク質(GFP)の励起状態プロトン移動反応の解析を行う。さらに、光合成反応で重要な光捕集アンテナ系タンパク質の中の1つであるFenna-Matthews-Olson タンパク質(FMO)の高効率な励起エネルギー移動反応の解析を行う。

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に関しては、水の分子内・分子間ダイナミクスの解析を進め、各運動の揺らぎ、伸縮と変角運動、変角運動と分子間運動のカップリングの様相、水中のエネルギー散逸機構を明らかにし、水溶液内の化学反応機構の基礎をなす水の分子内・分子間振動ダイナミクスの包括的な解明を目指す。

さらに、高次非線形分光法および状態変化の両面から解析を行い、過冷却水やイオン液体等の不均一ダイナミクスの起源について解析を進める。

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) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- c) 内殻電子過程の理論精密分光
- 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・発光スペクトルは多くの場合，溶液中などの環境場で観測される。分子に極性があり，励起状態において電荷分布が変化する場合，溶媒和の効果は小さくない。励起状態の溶媒効果を評価する PCM-SAC-CI 理論の開発を行い，プログラムの実装を行った。この方法では，溶媒和の効果を分極する連続体で近似し，電子励起による速い溶媒の分極による効果は非平衡過程 (Non-equilibrium) で記述し，溶媒が再配向する遅い溶媒和の効果は平衡過程 (Equilibrium) で記述する。この方法をアクロレインやメチレンシクロプロペンの $\pi\pi^*$ 励起状態や $n\pi^*$ 励起状態に適用し，励起状態におけるソルバトクロミズムについて研究した。さらに PCM-SAC-CI 理論の解析的エネルギー微分法をプログラム実装し，溶媒中における励起状態の構造論を研究する方法を開発した。
- b) テトラアザポルフィリン ($C_{16}H_{10}N_8$) とその π 電子系を拡張した化合物，フタロシアニン ($C_{32}H_{18}N_8$)，ナフトロシアニン ($C_{48}H_{26}N_8$)，アントラコシアニン ($C_{64}H_{34}N_8$) の吸収スペクトルの SAC-CI による精密な理論研究を行った。これらの化合物は近赤外領域の色素分子設計で重要である。Fe(CO)₅ 分子と Co(C₅H₄)(CO)₂ 分子のペニングイオン化スペクトルについて研究し，SAC-CI 法による精密な帰属を行った。さらに励起 He 原子との相互作用を検討し，ポテンシャル曲面を計算することによって，ペニングイオン化スペクトルで観測される CEDPICS と相互作用ポテンシャルの異方性の相関を明らかにした。
- c) 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，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閉殻分子と開殻分子について理論的に示した。また，NH₃ や CH₄ の 2 電子内殻イオン化エネルギーや 2 電子内殻イオン化状態からのオージェ過程の終状態の CVV 状態や VVVV 状態について理論計算を行い，実験スペクトルの帰属を行った。
- 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。新規な燃料電池として注目されるエタノールを用いた DEFC で重要である金属表面触媒上における酸化反応について研究した。エタノールから CO に酸化されるまでの反応について研究を行い，反応の電子的メカニズムを明らかにした。

B-1) 学術論文

J. H. D. ELAND, M. TASHIRO, P. LINUSSON, M. EHARA, K. UEDA and R. FEIFEL, “Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH₃ and CH₄ Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 213005 (4 pages) (2010).

R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Excited States and Electronic Spectra of Extended Tetraazaporphyrins,” *J. Chem. Phys.* **133**, 144316 (16 pages) (2010).

M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA, “Double Core-Hole Electron Spectroscopy for Open-Shell Molecules: Theoretical Perspective,” *Chem. Phys. Lett.* **496**, 217–222 (2010).

R. CAMMI, R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Symmetry-Adapted Cluster and Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in the Polarizable Continuum Model-Theory for Solvent Effect on Electronic Excitation of Molecules in Solution,” *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (24 pages) (2010).

M. TASHIRO, M. EHARA, H. FUKUZAWA, K. UEDA, C. BUTH, N. V. KRYZHEVOI and L. S. CEDERBAUM, “Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis,” *J. Chem. Phys.* **132**, 184302 (11 pages) (2010).

R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI, N. KISHIMOTO and K. OHNO, “Valence Ionized States of Iron Pentacarbonyl and Ita5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the SAC-CI Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **132**, 084302 (12 pages) (2010).

M. EHARA and K. UEDA, “Vibrational Spectra and Geometry Relaxation in Core-Electronic Processes of N₂O and CO₂,” *J. Phys.: Conf. Series* **235**, 012020 (9 pages) (2010).

R. R. LUCCHESI, R. MONTUORO, K. KOTSIS, M. TASHIRO, M. EHARA, J. D. BOZEK, A. DAS and E. D. POLIAKOFF, “The Effect of Vibrational Motion on the Dynamics of Shape Resonant Photoionization of BF₃ Leading to the E²A₁’ State of BF₃⁺,” *Mol. Phys.* **108**, 1055–1067 (2010).

B-3) 総説, 著書

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Development of SAC-CI General-R Method for Theoretical Fine Spectroscopy,” in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus, Eds., Springer, pp. 79–112 (2010).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy and Photophysical Chemistry with the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Computational Quantum Chemistry: Theory and Interactions with Experiment,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.

M. EHARA, “Photochemistry of Functional Molecules Studied by the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Molecular Theory for Real Systems and Chemical Reactions,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.

M. EHARA, “Photophysical Chemistry based on the SAC-CI Method,” The 1st Chlalongkorn–Institute for Molecular Science Joint Symposium, Bangkok (Thailand), October 2010.

M. EHARA, “Theoretical Spectroscopy of Core-Electron Processes and Solvent Effect in Excited States,” The 15th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XV), Cambridge (U.K.), August–September 2010.

M. EHARA, "Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method," Kolkata Univ., Kolkata (India), April 2010.

M. EHARA, "Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method," Pure and Applied Chemistry International Conference 2010, Ubon Ratchathani (Thailand), January 2010.

M. EHARA, "Theoretical Fine Spectroscopy and Photo-physical Chemistry," International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems," Kyoto (Japan), January 2010.

M. EHARA, "Theoretical Spectroscopy for Single and Double Core-Hole Ionization," Recent Advances in Many-Electron Theories, Shankarpur (India), January 2010.

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).

その他

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」企画室 (2009-).

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 ナノ統合ソフト担当 (2008-).

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, 「構造分子基礎理論」2010年7月21日-23日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」2010年4月22日-23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).

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).

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。

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) ポリアラニン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法の最適化
- c) ファンデルワールスレプリカ交換法の提案
- d) 生体分子の分子動力学シミュレーションプログラム GEMB の高速化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近提案したマルチバーリック・マルチサーマル法は加熱，加圧による物性の変化を正しく調べることができる。温度・圧力の変化によるペプチドの構造変化を議論するため，この方法をポリアラニンに適用した。その結果，ヘリックスや 3_{10} ヘリックスのヘリックス構造やポリアラニンの主鎖の間で水素結合のできていないアンフォールド状態が得られた。また温度を上げててもまた圧力をかけても，アンフォールド状態に対するヘリックス構造の存在確率は減ることがわかった。さらにヘリックス構造とアンフォールド状態の間の部分モルエンタルピー差と部分モル体積差を求めることができた。
- b) マルチカノニカル法は有力な方法であるが，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。この問題を解決するために提案した部分的マルチカノニカル法では，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カバーする。生体分子系においてどのポテンシャルエネルギー項を広くカバーするのが最も効率的が明らかにするため，アラニンジペプチドを例にポテンシャルエネルギー項の多くの選び方について調べた。その結果，レナード・ジョーンズポテンシャル，静電ポテンシャル，二面角ポテンシャルの和を広くカバーするのが最も効率良く多くの構造を探索できることがわかった。
- c) 生体分子のシミュレーションではレプリカ交換法もよく使われる。この方法では系のコピー(レプリカ)を複数用意し，これらのレプリカ間で温度交換がおこなうことで，効率的な構造空間のサンプリングが実現される。しかし，自由度が大きい系を扱う場合，多数のレプリカを用意する必要がある。この問題点を解決するため，最近ファンデルワールスレプリカ交換法を提案した。この方法ではレプリカ間で温度を交換する代わりに，原子半径(ファンデルワールス半径)を記述するパラメータの交換をおこなう。これにより原子間の立体障壁を取り除き，構造空間の効率的サンプリングを実現する。また，タンパク質内の相互作用に関わるパラメータのみ交換することで，水中のタンパク質系に対するレプリカの増大を抑えることが可能である。
- d) 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。
 - (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。このプログラムをより高速化するため，OPEN MP と MPI の両方を用いて2重並列化した。

B-1) 学術論文

S. G. IOTH, H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Method in Parameter Space: Overcoming Steric Restrictions for Biomolecules,” *J. Chem. Phys.* **132**, 134105 (8 pages) (2010).

H. OKUMURA, E. GALLICCHIO and R. M. LEVY, “Conformational Populations of Ligand-Sized Molecules by Replica Exchange Molecular Dynamics and Temperature Reweighting,” *J. Comput. Chem.* **31**, 1357–1367 (2010).

S. G. ITOH, A. TAMURA and Y. OKAMOTO, “Helix-Hairpin Transitions of a Designed Peptide Studied by a Generalized-Ensemble Simulation,” *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 979–983 (2010).

B-3) 総説, 著書

H. OKUMURA, “Generalized-Ensemble Molecular Dynamics and Monte Carlo Algorithms beyond the Limit of the Multicanonical Algorithm,” *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 033002 (2010).

奥村久士, 「マルチパーリック・マルチサーマル法と部分的マルチカノニカル法」*アンサンブル* **12**, No. 2, 23 (2010).

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6回: マルチカノニカル法とマルチパーリック・マルチサーマル法」*アンサンブル* **12**, No. 1, 64 (2010).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Some molecular dynamics simulations of Lennard-Jones fluid,” Seminar at Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), November 2010.

H. OKUMURA, “New generalized-ensemble algorithms for alanine dipeptide and polyalanine simulations,” 2010 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of alanine dipeptide and polyalanine,” The ACP 17th workshop on Recent Development in Computational Statistical Physics, Tokyo (Japan), October 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of a peptide,” Indo–Japan Joint Workshop on New Frontiers in Molecular Spectroscopy; from Gas Phase to Proteins, Kobe (Japan), September 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics with limited degrees of freedom for biomolecules,” The 10th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, Taipei (Taiwan), July 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of alanine dipeptide,” The First International Workshop on Computational Biophysics, Ho Chi Minh City (Vietnam), February 2010.

S. G. ITOH, “Dimerization of amyloid beta-peptides studied by the multicanonical-multioverlap algorithm,” 2010 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2010.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御手法」第4回分子シミュレーションスクール——基礎から応用まで——, 分子科学研究所, 岡崎, 2010年12月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーション手法の開発と核融合科学との連携」第1回「自然科学における階層と全体に関する新たな学術分野の開拓」ワークショップ, 分子科学研究所, 岡崎, 2010年10月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーション手法の最近の進展——プラズマ科学との連携に向け——」第4回シミュレーション科学シンポジウム, 核融合科学研究所, 2010年9月.

伊藤 暁,「レプリカ交換法の生体分子への応用と改良」理論生物化学物理研究室セミナー, 名古屋大学, 名古屋, 2010年10月.

伊藤 暁,「Improvement of TIGER (Temperature Intervals with Global Energy Reassignment) method」理論生物化学物理研究室セミナー, 名古屋大学, 名古屋, 2010年4月.

B-8) 競争的資金

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

これまでにマルチパーリク・マルチサーマル法, 部分的マルチカノニカル法, ファンデルワールスレプリカ交換法などの新しいシミュレーション手法を開発してきた。これらの手法はサンプリング効率が高く注目されているが, それでも50残基以上のタンパク質を折りたたむのには成功していない。それはどの手法も特定の構造に近づくようにシミュレーションするわけではなく, ただ多くの構造をサンプルするだけだからである。そこで狙った構造に近づくように力かける新しい手法「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」を提案し, ペプチドおよびタンパク質に応用する。この手法を用いれば50残基を超えるタンパク質を世界で初めて折りたたみ, 立体構造の形成過程を原子レベルで明らかにできると考えている。

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) 分子動力学法によるイオン液体の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光励起後の励起状態におけるフェムト秒オーダーでの超高速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，時間依存形式のRISM-SCF法と組み合わせることで，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を提案し，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励起状態で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を用いた分光実験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く一致が見られることが示された。加えて，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。また，提案・拡張された方法論をエネルギー移動の問題へと適用すべく，さらなる方法論の拡張への取り組みを行っている。
- b) 陽イオンと陰イオンのペアで構成されるイオン液体中において，イオン分子間の相互作用の特性がその物理的，化学的な性質を左右している。このような相互作用を分子レベルで理解することがイオン液体の研究における最重要課題の一つである。特に，イオン液体中でのダイナミクスなどで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，これらについてのデータは静的な挙動のデータに加えて必要不可欠である。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を伴い，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・検討が有効である。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，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多体効果による分極の効果によって大きく影響されることが始めて示された。また，陽・陰イオンの相互相関を調べることで，イオン液体中ではいわゆる「かご効果」は分極の効果により小さくなることを見出され，イオン液体の挙動を制御する原因の一つとなっていることも明らかになった。

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, "Theoretical Investigation of Polarization Effects in Solution: Importance of Solvent Collective Motions," 8th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE) 2010, Kos (Greece), October 2010.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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

本年度は溶液内での光励起後の分子内電子移動反応の解析に必要な方法論の拡張に関する研究と、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つを中心と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は理論的方法の拡張により計算効率を改善し、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。今後はさらにエネルギー移動の問題や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における相互相関を解析するための方法を確立することができ、理論研究をさらに推し進めることが可能となった。今後もさらにイオン液体のもつ特性を制御するための物理的因子について研究を進めていきたい。