

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。金属内包フラーレン，カーボンナノチューブ，グラフェンナノリボン等を取り上げて，化学修飾あるいはドーピングによる機能化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，高周期元素を骨格にもつ新規な化合物の構造，結合特性，電子特性，反応等を理論と計算および実験と共同して明らかにした。
- c) 密度汎関数理論は，計算コストが低いので相当に大きい分子の大規模計算を可能にしている。しかしこれまでに開発された代表的な汎関数の多くは，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等で本質的な働きをする非共有結合相互作用をうまく取り扱えない。このために，2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法の高並列化アルゴリズムを開発した。巨大な分子を効率的に計算するためには，全系を部分系に分割して取り扱うフラグメント分子軌道(FMO)法や分割統治(DC)法の高速化と高並列化を行い，ナノ分子や生体分子のMP2計算を実行できるようにした。これからの計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が重要になる。すなわち，Schrödinger方程式の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)法を考案して，基底状態および励起状態の高精度計算を可能にした。この計算方法を高速化するのに有効な新しいサンプリング法を開発した。

B-1) 学術論文

M. OKADA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. FUJIE, T. YOSHIMURA, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Highly Regioselective Synthesis of Bis-Aziridino[60]fullerene with Sulfilimine," *Chem. -Asian J.* **6**, 416-423 (2011).

X. DING, J. GUO, X. FENG, Y. HONSHO, J.-D. GUO, S. SEKI, P. MAITARAD, A. SAEKI, S. NAGASE and D. JIANG, "Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks that Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1289-1293 (2011).

- H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Sc₂C₂@C₈₀ Rather than Sc₂@C₈₂: Templated Formation of Unexpected C_{2v(5)}-C₈₀ and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc₂C₂ Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2382–2385 (2011).
- S. SATO, S. SEKI, Y. HONSHO, L. WANG, H. NIKAWA, G. LUO, J. LU, M. HARANAKA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Semi-Metallic Single-Component Crystal of Soluble La@C₈₂ Derivative with High Electron Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2766–2771 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO and S. NAGASE**, “Di-Lanthanide Encapsulated into Large Fullerene C₁₀₀: A DFT Survey,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5034–5037 (2011).
- T. TANIKAWA, M. SAITO, J. -D. GUO and S. NAGASE**, “Synthesis, Structures and Optical Properties of Trisilasumanenes and Its Related Compounds,” *Org. Biomol. Chem.* **9**, 1731–1735 (2011).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Regioselective Cycloaddition of La₂@I_h-C₈₀ with Tetracyanoethylene Oxide: Formation of an Endohedral Dimetallofullerene Adduct Featuring Enhanced Electron-Accepting Character,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3796–3799 (2011).
- J. MIN, J. WON, Y. S. KANG and S. NAGASE**, “Benzimidazole Derivatives in the Electrolyte of New-Generation Organic Dye-Sensitized Solar Cells with an Iodine-Free Redox Mediator,” *J. Photochem. Photobiol., A* **219**, 148–153 (2011).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODA, J. HIGA, T. NAKAMURA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, T. SAITO, J. LU and S. NAGASE**, “Preparation and Characterization of Transparent and Conductive Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nanoscale* **3**, 1904–1909 (2011).
- M. MARUYAMA, J. -D. GUO, S. NAGASE, E. NAKAMURA and Y. MATSUO**, “Isolation of Planar Four-Membered Aromatic Systems by Using Confined Spaces of Cobalt Pentaary[60]fullerene Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6890–6893 (2011).
- M. O. ISHITSUKA, S. SANO, H. ENOKI, S. SATO, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. T. H. LIU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Regioselective Bis-Functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, La₂C₈₀: Extremal La–La Distance,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7128–7134 (2011).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Computed Stabilities in Metallofullerene Series: Al@C₈₂, Sc@C₈₂, Y@C₈₂, and La@C₈₂,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 2712–2718 (2011).
- L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Synthesis and Charge-Transfer Chemistry of La₂@I_h-C₈₀/Sc₃N@I_h-C₈₀-Zinc Porphyrin Conjugates: Impact of Endohedral Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7608–7618 (2011).
- X. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Chemistry of Endohedral Metallofullerenes: The Role of Metals,” *Chem. Commun.* (Feature Article) **47**, 5942–5957 (2011).
- L. FENG, Z. SLANINA, S. SATO, K. YOZA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Covalently Linked Porphyrin-La@C₈₂ Hybrids: Structural Elucidation and Investigation of Intramolecular Interactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, X. LU, Y. TAKANO, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Current Progress on the Chemical Functionalization and Supramolecular Chemistry of M@C₈₂,” *Nanoscale* **3**, 2421–2429 (2011).

- F. HAJJAJ, K. TASHIRO, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, K. FURUKAWA, T. KATO and T. AIDA, "Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9290–9292 (2011).
- X. GAO, J. L. HODGSON, D. E. JIANG, S. B. ZHANG, S. NAGASE, G. P. MILLER and Z. CHEN, "Open-Shell Singlet Character of Stable Derivatives of Nonacene, Hexacene and Teranthene," *Org. Lett.* **13**, 3316–3319 (2011).
- X. LU, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Radical Derivatives of Insoluble La@C₇₄: X-Ray Structures, Metal Positions, and Isomerization," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE, "Two-Level Hierarchical Parallelization of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Calculations in Divide-and-Conquer Method," *J. Comput. Chem.* **32**, 2756–2764 (2011).
- X. LU, Y. LIAN, C. M. BEAVERS, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Crystallographic X-Ray Analyses of Yb@C_{2v}(3)-C₈₀ Reveal a Feasible Rule That Governs the Location of a Rare Metal inside a Medium-Sized Fullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10772–10775 (2011).
- G. LUO, X. QIAN, H. LIU, R. QIN, J. XHOU, L. LI, Z. GAO, E. WANG, W. -N. MEI, J. LU, Y. LI and S. NAGASE, "Quasiparticle Energies and Excitonic Effects of the Two-Dimensional Carbon Allotrope Graphdiyne: Theory and Experiment," *Phys. Rev. B* **84**, 075439 (5 pages) (2011).
- T. NAKAHODO, M. O. ISHITUKA, Y. TAKANO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Organosulfur-Based Fullerene Materials," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **186**, 1308–1311 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO, Q. XU, C. ZHOU, L. HE and S. NAGASE, "Non-IPR Endohedral Fullerene Yb@C₇₆: Density Functional Theory Characterization," *J. Mater. Chem.* **21**, 12206–12209 (2011).
- T. TSUCHIYA, M. WIELOPOLSKI, N. SAKUMA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, T. KATO, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Stable Radical Anions inside Fullerene Cages: Formation of Reversible Electron Transfer Systems," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13280–13283 (2011).
- X. DING, L. CHEN, Y. HONSHO, X. FENG, O. SAENGSAWANG, J. -D. GUO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, S. NAGASE, V. PARASUK and D. JIANG, "An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14510–14513 (2011).
- K. SAWAI, Y. TAKANO, M. IZQUIERDO, S. FILIPPONE, N. MARTIN, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. WAELCHLI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Enantioselective Synthesis of Endohedral Metallofullerenes," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17746–17752 (2011).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of a Novel Lithocene that has Aromatic-Like Nature without Nonaromatic Rings," *Chem. –Asian J.* **6**, 2907–2910 (2011).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Synthesis, Characterization, and CO Elimination of Ferrio-Substituted Two-Coordinate Germylenes and Stannylenes," *Organometallics* **30**, 6316–6322 (2010).
- S. A. MIAN, X. GAO, S. NAGASE and J. JANG, "Adsorption of Catechol on a Wet Silica Surface: Density Functional Theory Study," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 333–339 (2011).

L. WANG, J. ZHENG, J. ZHOU, R. QIN, H. LI, W. -N. MEI, S. NAGASE and J. LU, "Tuning Graphene Nanoribbon Field Effect Transistors via Controlling Doping Level," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 483–489 (2011).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants: A New Sampling Method for Singlet State Calculations," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 501–505 (2011).

G. LUO, L. WANG, H. LI, R. QUI, J. ZHOU, L. LI, Z. GAO, W. -N. MEI, J. LU and S. NAGASE, "Polarized Nonresonant Raman Spectra of Graphene Nanoribbons," *J. Phys. Chem. C* **115**, 24463–24468 (2011).

J. ZHOU, L. WANG, R. QIN, J. ZHENG, W. N. MEI, P. A. DOWBEN, S. NAGASE, Z. GAO and J. LU, "Structure and Electronic and Transport Properties of Transition Metal Intercalated Graphene and Graphene-Hexagonal-Boron-Nitride Bilayer," *J. Phys. Chem. C* **115**, 25273–25280 (2011).

B-3) 総説, 著書

T. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Rare Earth Metals inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs)," in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–308 (2010).

山田道夫, 佐藤悟, 赤阪健, 永瀬 茂, 「金属内包フラーレン——その構造と電子的特性を制御する」*化学* **66**, 68–69 (2011).

永瀬 茂, 「ケイ素・ゲルマニウム・スズ・鉛の特徴と炭素との比較」*炭素学——基礎物性から応用展開まで*, 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編, 39–46 (2011).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Interesting Bonds and Structures Provided by Heavier Main Group Elements and Transition Metals," 2011 Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC-2011), Santiago de Compostela (Spain), July 2011.

S. NAGASE, "Interesting Bonds Formed by Heavier Main Group Elements," 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Tokyo (Japan), September 2011.

永瀬 茂, 「理論計算と実験のインタープレイ」第22回基礎有機化学討論会, つくば, 2011年9月.

永瀬 茂, 「高周期典型元素化学の特徴——基礎的な理解」第8回有機元素化学セミナー, 京都, 2011年11月.

B-6) 受賞, 表彰

永瀬 茂, 科学技術分野の文部科学大臣表彰・科学技術賞(研究部門)(2011).

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 (2006–2009).

Theochem, Editorial Board (2007–2010).

Comput. Theor. Chem., Editorial Board (2011–).

Chem. Rec., Editorial Board (2011–).

B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学大学院, 集中講義「化学特別講義」2011年1月17日–18日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2011年7月28日–29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).

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。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。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とそのデバイス科学への展開
- 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
- d) 金属クラスターの電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 理論や計算手法の開発と計算機能力の飛躍的な向上のおかげで、次世代量子デバイス候補となり得るナノ構造体の個々の物性の理解は格段に進んでいる。しかしその一方で、大容量，超高速，超極小，高効率，新規化学反応性等，次世代量子デバイスに課せられた要求レベルは非常に高く，個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔たりがあることも事実である。この溝を埋めるためには，機能性発現のメカニズムの解明を行い，任意の機能性を物質に付加する方法を見出す必要がある。我々は，ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考える。本研究課題では，ナノ構造体における実時間・実空間電子・電磁場ダイナミクスの第一原理計算を行い，ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解することを目標として研究を進めた。本年はナトリウムクラスターにおけるプラズモン励起の詳細を明らかにした。また，電子ダイナミクス法の超並列化計算に向けたプログラム開発を集中的に行った。
- 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，吸着系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。昨年に引き続き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。更に，OCM法を第一原理計算と組み合わせ，より実在系に近い表面吸着系の励起状態を含む電子状態を記述することに成功した。
- 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。本年は特に理論計算プログラムの開発を進め，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の詳細を明らかにした。我々の理論では熱緩和の効果を取り込む事ができるが，温度によって励起子ポラリトンの伝播経路が変わるだけでなく，経路そのものをコントロールすることにも成功した。
- d) 金ナノクラスターの超高速電子的緩和過程の詳細を実験グループと共同で明らかにした。対象とする金ナノクラスターの幾何学的構造の影響を受けた特異な緩和過程が起こることを見出した。

B-1) 学術論文

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Open-Boundary Cluster Model Implemented in First-Principles Calculations for Electronic Excited States of an Adsorbate-Surface System,” *Phys. Rev. B* **84**, 245408 (8 pages) (2011).

T. YASUIKE, K. NOBUSADA and M. HAYASHI, “Collectivity of Plasmonic Excitations in Small Sodium Clusters with Ring and Linear Structures,” *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (7 pages) (2011).

Y. KUBOTA and K. NOBUSADA, “Exciton–Polariton Transmission in Quantum Dot Waveguides and a New Transmission Path due to Thermal Relaxation,” *J. Chem. Phys.* **134**, 044108 (8 pages) (2011).

K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Adsorbate-Localized versus Substrate-Mediated Excitation Mechanisms for Generation of Coherent Cs–Cu Stretching Vibration at Cu(111),” *J. Phys. Chem. A* **115**, 9528–9535 (2011).

M. Y. SFEIR, H. QIAN, K. NOBUSADA and R. JIN, “Ultrafast Relaxation Dynamics of Rod-Shaped 25-Atom Gold Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 6200–6207 (2011).

H. HIMENO, K. MIYAJIMA, T. YASUIKE and F. MAFUNE, “Gas Phase Synthesis of Au Clusters Deposited on Titanium Oxide Clusters and Their Reactivity with CO Molecules,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 11479–11485 (2011).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Photoinduced Electron Dynamics in Nanostructures: Nonuniform and Self-Consistent Light-Matter Interactions,” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Waseda University, Tokyo (Japan), September 2011.

K. NOBUSADA, “Nonuniform and Self-Consistent Light-Matter Interaction Theory for Electron Dynamics in Nanostructures,” The 2nd France-Japan Workshop on Nanophotonics, Toba, November 2011.

信定克幸, 「表面吸着系のコヒーレント核振動ダイナミクスの理論」自然科学における階層と全体シンポジウム, 名古屋市, 2011年1月.

信定克幸, 「ナノ構造体における電子・電磁場ダイナミクスの大規模並列化計算」スーパーコンピューターワークショップ 2011, 岡崎市, 2011年1月.

安池智一, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の誘起メカニズム」第2回表面科学若手研究会, 理化学研究所, 2011年11月.

安池智一, 「複素対称行列の固有値問題に帰着する分子の諸現象について」日本応用数理学会2011年若手の会単独研究会, 早稲田大学, 2011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–).

The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2010–2011).

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–.

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 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).

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–2010年).

科研費若手研究(B),「開放系電子状態理論による界面光分子科学の基礎研究」安池智一 (2011年–).

C) 研究活動の課題と展望

理論や計算手法の開発と計算能力の飛躍的な向上のおかげで、次世代量子デバイス候補となり得るナノ構造体の個々の物性の理解は格段に進んでいるが、その一方で、次世代量子デバイスに課せられた要求レベルは非常に高く、個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔たりがあることも事実である。この溝を埋めるためには、機能性発現のメカニズムの解明を行い、任意の機能性を物質に付加する方法を見出す必要がある。我々は、ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考え、ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解するとともに、光エネルギー伝播、超高速スイッチング、量子データ転送、光触媒作用等の光・電子機能を持つ量子デバイスを計算により提案し設計することを目指している。また、より実在系に近い物質系を対象とするためにも、スーパーコンピュータを駆使した数値計算的研究も極めて重要な研究課題と考える。超並列計算に向けた数値計算プログラムの開発も同時に進めている。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、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進めている。

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) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論の開発

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。これまで、当研究室では、このような距離スケールな強い複雑な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てきた。また、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) を行い、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。本研究では、密度行列繰り込み群を出発して動的電子相関を二次の摂動論から効率よく見積もる DMRG-CASPT2 (Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory) 法を開発した。CASPT2 法は、オリジナルには Roos らによって開発されてきたが、従来法では適用可能な活性化軌道のサイズに限界があったが、本手法はその適用サイズを飛躍的に広げた。DMRG-CASPT2 法を用いて、Cr₂ の解離ポテンシャルの計算に応用し、高精度に実験から見積もられたポテンシャル曲線を再現した。
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論を導出し分子系に応用した。量子化学の電子相関計算において、価電子の動的相関は定量的な記述において重要である。一般的には、摂動論、配置間相互作用法、結合クラスター法が用いられるが、これらの計算法の精度は、共通して、計算の基盤となる基底関数のクオリティに高く依存し、また、基底関数の数に対する基底関数誤差の収束は遅いことが知られている。(解析的には L^{-3} で収束。Lは基底関数の最高次角運動量の量子数。) F12 相関理論は、動的相関の電子カスプを対関数をもちいて解析的にレギュレートする手法として成功しており、近年盛んに研究が進められている。本研究は、この F12 理論の相関因子をハミルトニアンに事前に繰り込み、相関したハミルトニアンを構築する理論を開発した。

B-1) 学術論文

W. MIZUKAMI, T. NAKAJIMA, K. HIRAO and T. YANAI, "A Dual-Level Approach to Four-Component Relativistic Density-Functional Theory," *Chem. Phys. Lett.* **508**, 177–181 (2011).

Y. KURASHIGE and T. YANAI, "Second-Order Perturbation Theory with a DMRG Self-Consistent Field Reference Function: Theory and Application to the Study of Chromium Dimer," *J. Chem. Phys.* **135**, 094104 (9 pages) (2011).

B-3) 総説, 著書

柳井 毅, 天能精一郎, 平田聡, 中野晴之, 安田耕二と共著, 「第1章 電子状態の計算科学」, 「分子システムの計算科学——電子と原子の織り成す多体系のシミュレーション——[計算科学講座6]」, 共立出版 (2010). ISBN978-4-320-12271-0

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Advanced Multireference Method for Molecular Quantum Electronic States,” The 4th Czech-Slovak-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Prague (Czech), May 2011.

T. YANAI, “Advanced multireference methods for molecular strongly-correlated electronic states,” European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry 2011, Drøbak (Norway), June 2011.

T. YANAI, “Advanced Multireference Quantum Chemistry with Large Active Space,” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Tokyo (Japan), September 2011.

T. YANAI, “Efficient multireference methods based on large active space density matrix renormalization group,” Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II 2011, Puri (India), December 2011.

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群を用いた多参照電子状態計算」, 量子化学ウインタースクール~基礎理論を中心として~(講師) 岡崎コンファレンスセンター, 2011年12月.

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 (2007-2012).

HPCI 戦略プログラム 分野2 「新物質・エネルギー創成」コミュニティメンバー (2010-).

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」 2011年12月13日-15日.

B-9) 学位授与

水上 涉, 「Quantum chemistry of π conjugated systems through multireference theory」 2011年3月, 博士(理学)

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(DMRG)」「DMRG-正準変換理論」「DMRG-CASPT2」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であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。

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) 電解質水溶液中におけるテロメア DNA の最安定構造：テロメアは特徴的な繰り返し配列を持つ DNA の末端部分で，染色体の末端部分を保護している。そのため癌の増殖や老化などの生命現象に密接に関係している。テロメアは一般的な二重螺旋構造ではなく，陽イオンを中心に配置したグアニン四重構造（G-quadruplex）を形成する。この G-quadruplex 形成において多様なループの可能性があり，いくつかのモデル構造（basket 型，chair 型，hybrid 型，propeller 型）が提案されている。また，中心に配置される陽イオンによって構造が変化することも知られている。Na⁺イオン存在下の溶媒中では basket 型と呼ばれる構造を取るが，KCl 溶液中の構造は，まだ，決定されていない。本研究では 3D-RISM 理論に基づき，KCl 溶液中でのテロメアの安定構造を予測することを目的とした。

まず，3D-RISM 理論がイオン溶液中でのテロメア構造の実験結果を正しく再現できるかどうかを確認するため，NaCl 溶液中でのテロメアの自由エネルギーを計算した。その結果，実験結果と一致して basket 型が最も安定であるという結果が得られた。この結果により我々の手法がテロメアの構造安定性を調べるのに有効である事が確認できた。

そこで，KCl 0.1M 水溶液中での自由エネルギーを求めたところ，chair 型が最も安定であることが分かった。この結果は，その後，崇城大学のグループによる FRET の実験によって確認された。

以上の結果よりテロメアの構造は陽イオンの種類によって変化し，K イオン存在下の溶媒中では chair 型が安定である事が明らかになった。[*J. Phys. Chem. B* **115**, 2408 (2011) に既報]

- b) 理論は薬づくりにどう役立つか——uu-3D-RISM に基づく創薬研究に向けた新たなアプローチ——：本研究では，従来の 3D-RISM 理論を改良して，直接，創薬に応用できる新しい理論を uu-3D-RISM 理論を提案し，その応用例として，Phospholipase A2 に対するアスピリンの結合モードを解析した。このタンパク質は，発熱や痛みのもとになるアラキドン

酸を合成することで知られている。また近年、非ステロイド性の薬として有名なアセチルサリチル酸（アスピリン）も結合することが実験によって明らかにされた。新たな薬の開発にもつながるため、創薬分野でモデルタンパク質の一つとされている。uu-3D-RISM 理論を用いてこのようなタンパク質 - リガンド分子系を解くと、タンパク質の内外におけるリガンド分子の分布関数を求めることができる。分布関数は、その位置にどのくらいの確率でリガンド分子が存在するかを指標を表す関数である。従って、分布関数が大きい値を取る箇所は、そこにリガンドが結合しやすいことを意味する。この分布関数を解析すれば、自動的にリガンド分子がどこにどのように結合するのかが分るのである。

今回は、そのような解析のためのスコア関数を定義し、それに基づいてリガンド分子であるアスピリンの位置および配向を決定した。解析結果、3D-RISM 理論から予測した構造が X 線結晶解析で得られた構造とほぼ一致していることが分かった。[*J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3803 (2011) に既報]

スコア関数を用いた解析は、企業などの創薬研究でも同じように行われているが、その多くは物理化学的な根拠を持っていない。言い換えると、多くの場合、鍵と鍵穴のように幾何学的な議論しかしていない。我々の研究の強みは、分布関数という物理化学的に重要な意味を持つ量を基にしていることである。今回のような解析が確立すれば、より確かな創薬研究が可能になると考えている。

B-1) 学術論文

H. TANAKA, N. YOSHIDA, Y. IKUTA, Y. KIYOTA and F. HIRATA, “RISM-SCF Study of the Solvation Effect on a Nucleophilic Aromatic Substitution between 4-Fluoronitrobenzen and Azide Anion,” *Int. J. Liq. State Sci.* **2**, 15–24 (2010).

N. YOSHIDA, Y. KIYOTA and F. HIRATA, “The Electronic-Structure Theory of a Large-Molecular System in Solution: Application to the Intercalation of Proflavine with Solvated DNA,” *J. Mol. Liq.* **159**, 83–92 (2011).

Y. KIYOTA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Affinity of Small Ligands to Myoglobin Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Mol. Liq.* **159**, 93–98 (2011).

Y. MARUYAMA, T. MATSUSHITA, R. UEOKA and F. HIRATA, “Solvent and Salt Effects on Structural Stability of Human Telomere,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 2408–2416 (2011).

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. II. Thermodynamic Integration along Reaction Coordinates,” *J. Chem. Phys.* **134**, 44127–44144 (2011).

T. IMAI, N. MIYASHITA, Y. SUGITA, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA, “Functionality Mapping on Internal Surfaces of Multidrug Transporter AcrB Based on Molecular Theory of Solvation: Implications for Drug Efflux Pathway,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 8288–8295 (2011).

D. J. SINDHIKARA, “Modular Reweighting Software for Statistical Mechanical Analysis of Biased Equilibrium Data,” *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2227–2231 (2011).

D. J. SINDHIKARA, N. YOSHIDA and M. KATAOKA, “Solvent Penetration in Photoactive Yellow Protein R52Q Mutant: A Theoretical Study,” *J. Mol. Liq.* **164**, 120–122 (2011).

Y. KIYOTA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “A New Approach for Investigating the Molecular Recognition of Protein: Toward Structure-Based Drug Design Based on the 3D-RISM Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3803–3815 (2011).

B-3) 総説, 著書

平田文男, 『『次世代スパコン』で何ができるか?——蓮舫議員の疑問に答えて』*日本の科学者* vol. 45(No. 12), 16–21 (2010).

Y. MARUYAMA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Electrolytes in Biomolecular Systems Studied with the 3D-RISM/RISM Theory,” *Interdiscip. Sci. Comput. Life Sci.* **3**, 1–18 (2011).

S. PHONGPHANPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Molecular Recognition Explored by a Statistical-Mechanics Theory of Liquids,” *Curr. Pharm. Des.* **17**, 1740–1757 (2011).

吉田紀生, 丸山 豊, **S. PHONGPHANPHANEE**, 清田泰臣, 平田文男, 『分子認識の統計力学と生体機能』*生物物理* **51**(5), 222–225 (2011).

B-4) 招待講演

平田文男, 『分子認識の統計力学と生体機能』自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンター「10周年記念シンポジウム」岡崎コンファレンスセンター, 2011年2月.

F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations,” Jeju (Korea), February–March 2011.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Elemental Processes of Life Phenomena, revealed by the RISM/3D-RISM Theory, Okazaki, March 2011.

F. HIRATA, “Theory of Molecular Recognition and its Application to Drug Design,” ICCS2011, Singapore (Singapore), June 2011.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Statistical Mechanics Approaches to Biomolecular Applications, Seoul (Korea), June 2011.

F. HIRATA, “Collaboration between computer and computational scientists make high performance computing on the K-computer a reality,” ISC’11 HPC in Asia Workshop, Hamburg (Germany), June 2011.

F. HIRATA, “Statistical Mechanics Theory of Molecular Recognition and its Application to Pharmaceutical Design,” Telluride Workshop on Free Energy Simulation, Telluride (U.S.A.), July 2011.

平田文男, 『高速 3D-RISM の開発について』CMSI・計算分子科学研究拠点第2回研究会, 神戸, 2011年8月.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” 32th International Conference on Solution Chemistry, La Grande Motte (France), August–September 2011.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Israel-Japan Joint Symposium on Biophysics: Protein Dynamics “From single molecules to whole cell,” Biophysics Society meeting in Japan, Himeji, September 2011.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” The 71st Okazaki International Conference “New perspectives on molecular science of glycoconjugate,” Okazaki, October 2011.

平田文男, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” 液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～, 愛媛大学, 松山市, 2011年11月.

吉田紀生, 『液体の積分方程式理論に基づく溶液内生体分子の電子状態理論』液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～, 愛媛大学, 松山市, 2011年11月.

吉田紀生,「液体の積分方程式理論を用いた溶液内化学過程に関する研究」第34回溶液化学シンポジウム,名古屋大学,名古屋市,2011年11月.

吉田紀生,「QM/MM/3D-RISM理論の開発とプログラムの高速化」第3回HPCI戦略プログラム合同研究交流会,計算科学研究機構,神戸市,2011年10月.

Y. MARUYAMA, “Accelerating 3D-RISM calculation: Graphics Processing Unit and Massive Parallel Machine,” Elemental Processes of Life Phenomena, Revealed by the RISM/3D-RISM Theory, Okazaki (Japan), 2011年3月.

丸山 豊,「液体の積分方程式理論(3D-RISM理論)の解法とGPUによる高速化」応用数学会年会,京都(日本)2011年9月.

丸山 豊,「GPUによる3D-RISMの高速化とMD-3DRISMへの応用」液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで~最近の研究結果から見えてくるもの~,愛媛大学,松山市,2011年11月.

N. YOSHIDA, “Development of the QM/MM/RISM theory: Application to the intercalation of proflavine with solvated DNA,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

Y. MARUYAMA, “Solvent and Salt Effects on Structural Stability of Human Telomere”, Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Seoul (Korea), June 2011.

S. PHONGPHANPHANEE, “Binding of small alkali ions and TEA⁺ to KcsA potassium channel study by 3D-RISM,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

D. J. SINDHIKARA, N. YOSHIDA, M. KATAOKA and F. HIRATA, “Solvent penetration in photoactive yellow protein: A theoretical study,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

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).

吉田紀生,溶液化学研究会奨励賞(2011).

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(2010–2011).

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

国立情報学研究所, 客員教授, 2010 年 4 月 1 日-2012 年 3 月 31 日.

B-10) 競争的資金

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).

科研費新学術領域研究(公募研究)「DNA の電気伝導性と構造揺らぎに関する理論的研究」吉田紀生 (2009 年-2010 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).

科研費若手研究(B)「DNA の電荷移動における溶媒の役割に関する研究」吉田紀生 (2010 年-2013 年).

科研費新学術領域研究(公募研究)「液体の統計力学と量子力学に基づく ATP 加水分解の自由エネルギー解析」吉田紀生 (2011 年-2012 年).

革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラの構築次世代スーパーコンピュータ戦略分野 2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ「バイオマス利用に向けた酵素反応解析」吉田紀生 (2011 年-2015 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) ダイマー・モット絶縁相から金属相への光励起エネルギーに依存した相転移経路
- b) 三角格子を持つ有機導体におけるストライプ型電荷秩序の融解と非線形伝導
- c) 強く二量化した集積型金属錯体の電荷分離相における分子内軌道と結合した振動状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) モット絶縁相をもつ擬 2 次元有機導体にはバンド充填率が本来の 3/4 ではなく、二量体をひとつの単位としてバンド充填率が実質的に 1/2 になるものが多い。したがって模型計算では二量体を単位とすることがしばしば行われる。このモット絶縁体を光照射により金属にする場合、キャリア導入による方法と相互作用を弱める方法がある。これらの異なる相転移経路を記述するには、二量体内の分子自由度が重要であり、バンド充填率が 3/4 の系として扱う必要がある。絶縁相に導く相互作用は二量体に対するオンサイト斥力であるが、それは二量体内の分子間軌道重なりによって変化する。この重なりを決める格子は電子状態によって安定な変位が異なり、光照射により変えられる。格子変位に働く力は光励起エネルギーにほとんど依存しないことを解析的に示した。時間依存シュレディンガー方程式を異なる光励起エネルギーに対して解く。相互作用の弱まり方は吸収光子密度に比例するが、その比例係数は励起エネルギーにほとんど依存しない。しかしキャリアはダイマー間電荷移動励起でのみ高効率で導入されることが、スペクトル重みの変化量からわかった。相転移経路を選ぶことができるのは、励起エネルギーに敏感なキャリア導入が瞬時に起きることと、相互作用は遅く変調することのためである。
- b) 三角格子を持つ擬 2 次元有機導体では、フェルミ準位付近の状態密度を大きく減らして安定化に寄与する二倍周期の電荷秩序と、三角格子に由来する三倍周期の電荷秩序が共存することがある。これらの秩序の起源は異なり、外場に対して一般に異なる応答をする。型有機塩でサイリスタ現象が発見されてから、非線形伝導に対する電荷秩序の効果が興味を持たれていた。有限バイアスのもとでの電子格子状態を、非平衡グリーン関数を使って求めた。型塩は高温金属相では対称性の高い結晶構造をもつために、電荷がフラストレートした状態にある。低温でストライプ型の 2 倍周期の電荷秩序を安定化するために、正孔密度の増減に対応してそれぞれ逆向きに分子面が回転する。この格子変位が維持される限り、2 倍周期の電荷秩序が残り、電流が流れにくい。十分に大きなバイアスのもとで 2 倍周期由来の構造因子が消えると、この格子変位も消える。しかし三倍周期由来の構造因子は電流が大きく流れても生き残り、実験で観測された状況を再現することが分かった。
- c) 光誘起相転移は本質的に非平衡環境で進むので、過渡的な電子状態と振動状態の関係は平衡におけるものと異なっている。平衡状態において、たとえば分子内の C=C 伸縮振動の周波数は、分子の価数によって変化する。その関係と過渡的な周波数から期待される価数と、実際の分子の価数は一般にずれている。このずれ具合を解析すれば、光照射により吸収されたエネルギーの伝達経路について知見を得られる。このような解析をするため、分子内の軌道自由度と分子間の電荷移動自由度と、それぞれと結合する分子振動と格子振動を取り入れた遍歴電子模型を採用する。電子格子相互作用が効いて電荷分離相になる $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を考える。ハートリー・フォック近似の範囲内で、電荷秩序および分子振動と格子振動の周波数を再現できた。分子および二量体をもつ対称性のために、それぞれの振動は分子内電子励起と選択的に結合する。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, Y. TANAKA, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Models for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Phys. Status Solidi B* **248**, 486–490 (2011).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Crossover from Bias-Induced to Field-Induced Breakdown in One-Dimensional Band and Mott Insulators Attached to Electrodes,” *Phys. Rev. B* **83**, 085113 (11 pages) (2011).

K. YONEMITSU, “Effects of Lattice and Molecular Phonons on Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition Dynamics in Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084707 (7 pages) (2011).

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoexcitation-Energy-Dependent Transition Pathways from a Dimer Mott Insulator to a Metal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084710 (5 pages) (2011).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Nonlinear Conduction by Melting of Stripe-Type Charge Order in Organic Conductors with Triangular Lattices,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 103702 (4 pages) (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. MAESHIMA, K. HINO and K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics of the Multi-Orbital Hubbard Model,” *Phys. Status Solidi C* **8**, 213–216 (2011).

N. HIRAYAMA, A. ENDO, K. FUJITA, Y. HASEGAWA, N. HATANO, H. NAKAMURA, R. SHIRASAKI and K. YONEMITSU, “Temperature Distribution in Two-Dimensional Electron Gases under a Strong Magnetic Field,” *J. Electron. Mater.* **40**, 529–532 (2011).

H. NAKAMURA, N. HATANO, R. SHIRASAKI, N. HIRAYAMA and K. YONEMITSU, “Quantum Oscillations of Thermoelectric Effects in a Pseudo-one-dimensional Electron Gas with a Spin-orbit Interaction,” *J. Electron. Mater.* **40**, 601–605 (2011).

B-4) 招待講演

米満賢治, 田中康寛, 「絶縁体に電気を流す: ナノとマクロで異なる伝導機構および電気が流れるときの電荷秩序の挙動」, 自然科学研究機構「自然科学における階層と全体」シンポジウム, 名古屋, 2011年1月.

米満賢治, 「光誘起ダイナミクス: 分子内自由度と広域状態の動的相関」, 研究会「固体光誘起状態の非平衡ダイナミクス理論とその今後の展望」, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 2011年2月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Phase Transition Dynamics: Interplay between Correlated Electrons and Molecular Vibrations,” International School and Symposium on Multifunctional Molecule-Based Materials, Argonne (U.S.A.), March 2011.

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Electron-Phonon-Coupled Dynamics in 2D Organic Systems,” Workshop on Ultrafast Dynamics in Strongly Correlated Systems, Zurich (Switzerland), April 2011.

西岡圭太, 「 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における電荷分離相の光誘起融解の理論」, 理研シンポジウム「金属dmit 錯体による磁性・伝導性研究の最前線」, 理化学研究所和光キャンパス, 2011年5月.

K. YONEMITSU, “Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Organic Compounds,” 4th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, Wroclaw (Poland), June 2011.

K. YONEMITSU, "Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Photoinduced Insulator-to-Metal Transitions," 14th Korea-Japan Molecular Science Symposium on New Visions for Spectroscopy and Computation: Temporal and Spatial Adventures of Molecular Sciences, Busan (Korea), July 2011.

K. YONEMITSU, "Roles of Molecular Vibrations in Photoinduced Insulator-to-Metal and Neutral-to-Ionic Transitions," 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Gniezno (Poland), September 2011.

米満賢治, 「三角格子上的有機導体の非線形伝導と選択的秩序融解」, 材料科学国際週間: Material Science Week 2011 研究会「電子自由度による強誘電体最前線」, 東北大学金属材料研究所, 2011年11月.

田中康寛, 「有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂X の電圧下での秩序の融解と非線形伝導」, 研究会「強相関電子系理論の最前線——若手によるオープン・イノベーション——」, 那智勝浦, 2011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–).

日本物理学会領域5 (光物性分野)領域運営委員 (2011–2012).

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 (2010–2011).

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 (2008–2011).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員及び国際事業委員会書面審査員 (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-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, 「物性科学概論」, 2011年7月20日–22日.

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).

科研費基盤研究(C), 「分子性導体の外場誘起非線形現象における階層間結合効果の理論」, 米満賢治 (2011年–2015年).

C) 研究活動の課題と展望

光誘起相転移では非平衡環境下で多電子とフォノンの相関した状態を扱う難しさに加えて、吸収されたエネルギーが分子内外の電荷移動や振動状態に異なる時間スケールで配分されるという意味で、異なる階層をつなぐ難しさがある。実験や理論でカバーできる時間スケールが広がったことで、後者に焦点をあてた研究が可能になってきた。測定された振動状態から期待される電子状態と実際の電子状態とのずれが、今では広く一般に認識されている。つまり従来の断熱ポテンシャル上を“点”が動く描像ではなく、電子状態や振動状態などみる視点によって位置が違えば“広がった雲”が時間とともに変化し移動する描像に変わってきている。これを理論で記述することは困難であるが、実験のプロープが限られているため、理論研究からの支援が大きな役割を果たしている。分子内の電子および振動状態と、分子間の電子および振動状態の相関をつけるということは、いわば分子科学と物性科学の連携をはかるくらいのテーマである。まだまだ時間をかけて、この相関を明らかにしていこうと思う。

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) 励起状態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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子遷移にともなう励起状態におけるプロトン移動ダイナミックスの解析を行った。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 に対して適用した。この系に関しては実験研究も行われているが、これまで明らかにされていなかった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ている。とくに、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) 水は、他の液体には見られない多くの熱力学的異常性を示す。また、水の異常性は温度低下とともに増すことも知られている。このような熱力学的異常性の一つに、過冷却状態における、等積比熱には見られない等圧比熱の急激な増加がある。この定圧比熱の特異的温度依存性の分子論的起源について、分子シミュレーションを用いて解析を進め、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。

B-1) 学術論文

T. YAGASAKI and S. SAITO, "Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Supercooled Water and Ice: A Molecular Dynamics Study," *J. Chem. Phys.* **135**, 244511 (9 pages) (2011).

J. LIU, W. H. MILLER, G. S. FANOUREGAKIS, S. S. XANTHEAS, S. IMOTO and S. SAITO, "Insights in Quantum Dynamical Effects in the Infrared Spectroscopy of Liquid Water from a Semiclassical Study with an Ab Initio-Based Flexible and Polarizable Force Field," *J. Chem. Phys.* **135**, 244503 (14 pages) (2011).

M. HIGASHI and S. SAITO, "Direct Simulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Vibrational Coherence of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline in Solution," *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2366–2371 (2011).

S. YAMAGUCHI, K. TOMINAGA and S. SAITO, "Intermolecular Vibrational Mode of the Benzoic Acid Dimer in Solution Observed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14742–14749 (2011).

T. YAGASAKI and S. SAITO, "A Novel Method for Analyzing Energy Relaxation in Condensed Phases Using Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations: Application to the Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Liquid Water," *J. Chem. Phys.* **134**, 184503 (9 pages) (2011).

B-3) 総説, 著書

大峯 巖, 斉藤真司, 「水の揺らぎと反応」*化学と工業* **64**, 532–533 (2011).

大峯 巖, 斉藤真司, 松本正和, 「ミクロな水の性質: 揺らぎ, 相転移, 反応」*応用物理* **80**, 0853–0861 (2011).

B-4) 招待講演

斉藤真司, 「水の多次元分光法の理論計算—揺らぎ, 緩和, 物性—」日本分光学会テラヘルツ分光部会, パシフィコ横浜, 横浜, September 2011.

斉藤真司, 「凝縮系ダイナミクス—超高速ダイナミクスから熱力学的性質の起源まで—」分子研研究会, 岡崎, November 2011.

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, 「機能分子基礎理論」2011年11月13日–15日.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的萌芽研究, 「生体分子の構造変化に伴う状態遷移ダイナミクスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

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).

C) 研究活動の課題と展望

励起状態反応ダイナミクスの理論研究に関しては,生体分子系における励起エネルギー移動の解明に向けて,電子状態計算を行い,ポテンシャルエネルギー面,相互作用の解析を進める。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行い,水の中でどのようにエネルギー緩和ダイナミクスが進んでいるかを明らかにする。また,過冷却液体の不均一ダイナミクス,とくにFragile-Strong 遷移の起源,生体分子系における状態遷移ダイナミクス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 理論の開発を行った。本年度は，非平衡過程 (Non-equilibrium) の理論の定式化とプログラムの実装を行った。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。また，三原子分子の分子分光に SAC-CI 法を系統的に応用し，分光定数の精密計算や振動励起状態からの発光スペクトルの詳細な解析を行った。
- b) 有機 EL の発光層の分子として高分子系分子がある。その中で，高度に共役した梯子型分子は電界発光や導電性を示す分子として興味深い。本年度は，梯子型ペンタフェニレン，ビスインデノカルバゾール，ジインドロカルバゾールの光物性について研究した。比較的大きな分子の振動構造を解析するために，重要な振動モードを抽出する方法を試み，実験スペクトルの振動構造の詳細を帰属した。また，窒素置換によって振動子強度の小さな励起状態が安定化し，第一励起状態は強度の小さな状態となっていることが分かった。さらに，発光スペクトルについても同様に，振動構造の解析を行い，その帰属を行った。
- 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， CH_4 ， NH_3 ， H_2CO の 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，1D 2D のオージェスペクトルの理論的考察を行った。
- 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。本年度は，金クラスターにおけるメタノールの酸化反応について研究した。メタノールからギ酸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

O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA, "Molecular Double Core Hole Electron Spectroscopy of Nucleobases," *J. Phys. Chem. A* **115**, 12070–12082 (2011).

M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA, "Auger Decay of Molecular Double Core Hole States," *J. Chem. Phys.* **135**, 022139 (14 pages) (2011).

- N. BERRAH, K. UEDA, K. C. PRINCE, M. TASHIRO and M. EHARA *et al.***, “Double Core-Hole Spectroscopy for Chemical Analysis with an Intense X-Ray Femtosecond Laser,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 16912–16915 (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Electronic Excited States of Macrocyclic Compounds: Direct SAC-CI Study,” *Procedia Computer Science: Proceedings of the International Conference on Computational Science, ICCS 2011* **4**, 1129–1134 (2011).
- M. EHARA, F. OYAGI, Y. ABE, R. FUKUDA and H. NAKATSUJI**, “Excited-State Geometry and Vibrational Frequency Studied by the Analytical Energy Gradients of the Direct SAC-CI Method I, Application to HAX Type Molecules,” *J. Chem. Phys.* **135**, 044316 (14 pages) (2011).
- Y. MAKITA, K. FURUYOSHI, K. IKEDA, T. FUJITA, S. FUJIWARA, M. EHARA and A. OGAWA**, “Synthesis and Characterization of a CTV-capped Azaphosphatane,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 4129–4131 (2011).
- P. POOLMEE, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Photophysical Properties and Vibrational Structure of Ladder-Type Penta p-Phenylene and Carbazole Derivatives Based on SAC-CI Calculations,” *Theor. Chem. Acc.* **130**, 161–173 (2011).
- O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy on K^{-2} , $K^{-1}L^{-1}$, and L^{-2} Double Core Hole States of SiX_4 ($X = \text{H, F, Cl, and CH}_3$) Molecules,” *Chem. Phys.* **384**, 28–35 (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, H. KATO, M. HOSHINO, H. TANAKA, R. FEIFEL and K. UEDA**, “Symmetry and Vibrationally Resolved Absorption Spectra Near the N K Edge of N_2O : Experiment and Theory,” *Phys. Rev. A* **83**, 062506 (12 pages) (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI and R. CAMMI**, “Nonequilibrium Solvation for Vertical Photoemission and Photoabsorption Processes by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in Polarizable Continuum Model,” *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (11 pages) (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, M. HOSHINO, H. TANAKA and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N_2O ,” *J. Phys.: Conf. Series* **288**, 012024 (1 page) (2011).

B-4) 招待講演

- M. EHARA**, “Photophysical Chemistry and Theoretical Spectroscopy: Recent Progress in SAC-CI Approach,” Southeastern Louisiana Univ., Hammond (U.S.A.), March 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy on Photo-Functional Molecules with SAC-CI,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.
- M. EHARA**, “The SAC-CI Method: Theory and Applications,” The 8th Thai Summer School of Computational Chemistry, Chiang Mai (Thailand), September 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry Based on Electronic Structure Theory,” ENSCP-IMS joint symposium, Paris (France), November 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry by SAC-CI,” Recent Advances in Many-Electron Theory II—2011, Puri (India), December 2011.
- M. EHARA**, “Recent Progress and Applications of SAC-C,” The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Rotorua (New Zealand), December 2011.

R. FUKUDA, “Development and Applications of Direct SAC-CI Method,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.

R. FUKUDA, “Electronic excited states of macrocyclic compounds: Direct SAC-CI study,” The International Conference on Computational Science 2011; workshop “Large Scale Computational Molecular Science,” Singapore (Singapore), June 2011.

M. TASHIRO, “Theoretical Study on Molecular Double Core-Hole States and Their Auger Decay,” International Workshops on Photoionization and Resonant Inelastic X-ray Scattering, Las Vegas (U.S.A.), May 2011.

M. TASHIRO, “Theoretical study on molecular double core-hole states and their Auger decay,” International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization & Related Topics: Satellite symposium of XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Dublin (Ireland), August 2011.

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

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」 2011年 4月 21日-22日.

九州大学大学院工学研究科, 「応用化学特別講義第五」 2011年 10月 24日-25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) シニョリンのマルチパーリク・マルチサーマル分子動力学シミュレーション
- b) クーロンレプリカ交換法の提案
- c) 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，高機能化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近提案したマルチパーリク・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，この方法をアミノ酸 10 残基からなるタンパク質，シニョリンに適用した。これは常温常圧でシート構造をとる。シミュレーションの結果，温度を上げるか圧力をかけることにより，シニョリンがほどけることがわかった。折りたたんでいる割合の温度・圧力依存性からフォールド状態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。これらは実験結果とよく一致した。さらにシニョリンが折りたたむ（あるいはほどける）経路を初めて提唱した。
- b) 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。しかし，この方法では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，新しいレプリカ交換法であるクーロンレプリカ交換法を提案した。この方法では，原子の静電荷パラメータに対しスケールリング因子を設けて，レプリカ間で温度を交換する代わりにこのスケールリング因子の交換をおこなう。これにより原子間の静電相互作用に由来する自由エネルギー障壁を取り除き，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できる。
- 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。
 - (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。1つのレプリカについては OPEN MP を用いて並列化し，複数のレプリカ間の並列化には MPI を用いることにより，このプログラムをより高速に並列化した。さらにこのプログラムに「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」を組み込んだ。この手法を用いれば，ヘリックス構造やストランド構造を取りやすくするようにバイアスポテンシャルをかけることにより，従来の手法よりも高いサンプリング効率を実現できると考えている。

B-1) 学術論文

S. G. ITOH and H. OKUMURA, "Length Dependence of Polyglycine Conformations in Vacuum," *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094801 (8 pages) (2011).

H. OKUMURA, "Optimization of Partial Multicanonical Molecular Dynamics Simulations Applied to an Alanine Dipeptide in Explicit Water," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 114–126 (2011).

S. G. ITOH, A. DAMJANOVIC and B. R. BROOKS, "pH Replica-Exchange Method Based on Discrete Protonation States," *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **79**, 3420–3436 (2011).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, "Temperature and pressure denaturation of a protein by all-atom generalized-ensemble molecular dynamics simulations," 2011 Taiwan International Workshop on Biological Physics and Complex Systems, Taipei (Taiwan), July 2011.

S. G. ITOH, " α/β transitions of a designed peptide studied by the multicanonical-multioverlap molecular dynamics simulations," 2011 Taiwan International Workshop on Biological Physics and Complex Systems, Taipei (Taiwan), July 2011.

H. OKUMURA, "Protein simulations by new generalized-ensemble molecular dynamics algorithms," The 5th Mini-Symposium on Liquids (MSL2011) Fundamental Problems on Liquids and Related Topics, Okayama (Japan), June 2011.

H. OKUMURA, "Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations of alanine dipeptide and chignolin," 2011 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2011.

S. G. ITOH, "Replica-exchange methods and comparison of their sampling efficiency," 2011 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2011.

H. OKUMURA, "van der Waals and Coulomb replica-exchange molecular dynamics simulations," The ACP 20th workshop on Recent Development in Simulation Physics, Tokyo (Japan), March 2011.

H. OKUMURA, "Partial multicanonical and multibaric-multithermal molecular dynamics simulations of a peptide," Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February 2011.

S. G. ITOH and H. OKUMURA, "Applications of the van der Waals replica-exchange method to an alanine dipeptide," Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February 2011.

奥村久土, 「各種統計アンサンブルの生成法, 拡張アンサンブル法」第5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, 2011年12月.

奥村久土, 「拡張アンサンブル法を用いたタンパク質の高圧変性の分子動力学シミュレーション」研究会「液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～」愛媛大学, 2011年11月.

伊藤 暁, 「溶媒中のタンパク質のための新しいレプリカ交換法」研究会「液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～」愛媛大学, 2011年11月.

奥村久土, 「拡張アンサンブル分子動力学法の開発とタンパク質への応用」自然科学研究機構・若手研究者による分野間連携研究プロジェクト(非平衡を制御する科学)研究会, 核融合科学研究所, 2011年9月.

奥村久土, 「拡張アンサンブルシミュレーション手法のペプチドへの応用」Theoretical Molecular Science Meeting between IMS and Kyoto University, 分子科学研究所, 2011年3月.

伊藤 暁, 「Applications of the van der Waals Replica-Exchange Method」Theoretical Molecular Science Meeting between IMS and Kyoto University, 分子科学研究所, 2011年3月.

奥村久土, 「生体系における分子動力学シミュレーション手法の開発——機構内連携を目指して——」自然科学における階層と全体シンポジウム, 名古屋安保ホール, 2011年1月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子シミュレーション研究会幹事 (2011-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」編集委員 (2004-2006).

B-8) 競争的資金

科研費若手研究(B),「新しい分子動力学シミュレーション手法の開発とタンパク質折りたたみ問題への応用」奥村久士 (2011年-2014年).

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ック・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,クーロン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」を考案した。現在この方法を独自の高速シミュレーションプログラムに組み込んだので,今後大きいタンパク質に応用したい。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およびエネルギー移動過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体の動的挙動に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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し，時間依存形式のRISM-SCF法と組み合わせる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てきた。この方法論は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され，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した。その結果より，短パルスレーザーを用いた分光実験による報告例との比較からも，分子内電子移動反応に必要な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。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ている分子内構造変化が起点となる反応過程とは異なる，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。これらの提案された方法論をさらに，光励起によって引き起こされる溶液内での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に取り組み，時間依存形式での定式化へと進展しているところである。
- b) イオン液体中の構成分子である陽・陰両イオン分子間の相互作用とそれが引き起こす動的挙動の関係について物理化学的側面より研究を進めてきている。イオン間相互作用を分子レベルで理解することに重点を置き，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てきた。研究結果から，イオン間相互作用は多体効果によって生じる分極効果によって大きく影響されることが始めて示された。さらに陽・陰イオンの相互相関を調べることにより，イオン液体中ではいわゆる「かご効果」は分極効果によりその影響の度合いは小さくなることが見出され，イオン液体中でのイオン分子の挙動を制御している原因の一つとなっていることも明らかになった。実験データとの比較・検討も通じて，イオン液体中でのダイナミクスの詳細についてさらにシミュレーションによる研究を遂行しているところである。

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, "Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions," *J. Non-Crys. Solids* **357**, 454–462 (2011).

H. FUKAZAWA, T. ISHIDA and H. SHIROTA, "Ultrafast Dynamics in 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids: A Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. B* **115**, 4621–4631 (2011).

H. SHIROTA and T. ISHIDA, "Microscopic Aspects in Dicationic Ionic Liquids through the Low-Frequency Spectra by Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B* **115**, 10860–10870 (2011).

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).

科研費基盤研究(C),「分子内及び分子間エネルギー移動を起源とする光機能発現の理論的解明」石田干城(2011年-2013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のために提案してきた方法論の精密化と、エネルギー移動過程の解析のために必要な方法論への拡張、また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3つを中心として研究活動を計画し、行った。溶液内励起状態での分子内電子移動反応の研究では理論的方法の拡張により計算効率を改善し、色素分子や生体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。本年度から新たに取り組んでいるエネルギー移動の問題への方法論の拡張・精密化を含めて、金属錯体や生体分子系へとさらに展開していきたい。またイオン液体の研究に関しては、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し、さらにイオン分子のダイナミクスを解析する方法も発展させることができ、理論研究をさらに推し進めることが可能となった。今後、より広範な種類のイオン液体についても物性なども含めて研究を進めていきたい。