

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 ~ 2012 年 3 月 31 日)*)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子設計と反応
- b) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。
- b) 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，ナノグラフェン等のナノカーボン系を取り上げて，化学修飾あるいはドーピングによる機能化と伝導性を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "X-Ray Structures of $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): In-Depth Understanding of the Core-Shell Interplay in Carbide Cluster Metallofullerenes," *Inorg. Chem.* **51**, 746–750 (2012).

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, " $\text{Sc}_2@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$: Drastic Effect of C_2 Capture on the Redox Properties of Scandium Metallofullerenes," *Chem. Commun.* **48**, 1290–1292 (2012).

S. SATO, H. NIKAWA, S. SEKI, L. WANG, G. LUO, J. LU, M. HARANAKA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@\text{C}_{82}$ and a Nickel Porphyrin with High Electronic Mobility," *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 1589–1591 (2012).

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Chemical Understanding of Carbide Cluster Metallofullerenes: A Case Study on $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2v}(5)\text{-C}_{80}$ with Complete X-Ray Crystallographic Characterizations," *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3139–3144 (2012).

X. ZHAO, W. -Y. GAO, T. YANG, J. -J. ZHENG, L. -S. LI, L. HE, R. -J. GAO and S. NAGASE, "Violating the Isolated Pentagon Rule (IPR): Endohedral Non-IPR C_{98} Cages of $\text{Gd}_2@\text{C}_{98}$," *Inorg. Chem.* **51**, 2039–2045 (2012).

H. -X. YEONG, S. -H. ZHANG, H. -W. XI, J. -D. GUO, K. H. LIM, S. NAGASE and C. -W. SO, "An Amidinate-Stabilized Germatrisilacyclobutadiene Ylide," *Chem. -Eur. J.* **18**, 2685–2691 (2012).

- S. KARTHIKEYAN and S. NAGASE**, “Origins of the Stability of Imidazole–Imidazole, Benzene–Imidazole, and Benzene–Indole Dimers: CCSDS(T)/CBS and SAPT Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 1694–1700 (2012).
- M. SAITO, Y. HASHIMOTO, T. TAJIMA, K. ISHIMURA, S. NAGASE and M. MINOURA**, “Molecular Structure of Dibenzo[*a,e*]pentalenen Anion Radical and its Electronic State,” *Chem. –Asian. J.* **7**, 480–483 (2012).
- Y. MAEDA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, J. LUO and S. NAGASE**, “Interaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with Amine,” *NANO* **7**, 1130001 (10 pages) (2012).
- H. KURIHARA, Y. IIDUKA, Y. RUBIN, M. WAELECHLI, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Unexpected Formation of a $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ Bisfulleroid Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4092–4095 (2012).
- T. AGOU, Y. SUGIYAMA, T. SASAMORI, H. SAKAI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, J. -D. GUO, S. NAGASE, D. HASHIZUME and N. TOKITOH**, “Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydorodisilenes,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4120–4123 (2012).
- X. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Soluble and Tubular Higher Fullerenes that Encapsulate Metals,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 2812–2814 (2012).
- R. QUHE, J. ZHENG, G. LUO, Q. LIU, R. QIN, J. ZHOU, D. YU, S. NAGASE, W. -N. MEI, Z. GAO and J. LU**, “Tunable and Sizable Band Gap of Single Layer Graphene Sandwiched between Hexagonal Boron Nitride,” *NPG Asia Materials* **4**, e6 (10 pages) (2012).
- N. KANO, A. FURUTA, T. KANBE, J. YOSHINO, Y. SHIBATA, T. KAWASHIMA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “2,2’-Diborylazobenzenes with Double N–B Coordination: Control of Fluorescent Properties by Substituents and Redox Reactions,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 1584–1587 (2012).
- C. A. CAPUTO, J. -D. GUO, S. NAGASE, J. C. FETTINGER and P. P. POWER**, “Reversible and Irreversible Higher-Order Cycloaddition Reactions of Polyolefins with a Multiple-Bonded Heavier Group 13 Alkene Analogue: Contrasting the Behavior of Systems with π – π , π – π^* and π – π^+ Frontier Molecular Orbital Symmetry,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7155–7164 (2012).
- M. SUZUKI, X. LU, S. SATO, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Where Does the Metal Cation Stay in $\text{Gd}@C_{2v}(9)\text{-C}_{82}$? A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study,” *Inorg. Chem.* **51**, 5270–5273 (2012).
- C. XU, G. LUO, Q. LIU, J. ZHENG, Z. ZHANG, S. NAGASE, Z. GAO and J. LU**, “Giant Magnetoresistance in Silicene Nanoribbons,” *Nanoscale* **4**, 3111–3117 (2012).
- Z. D. BROWN, J. -D. GUO, S. NAGASE and P. P. POWER**, “Experimental and Computational Study of Auxiliary Molecular Effects on the Mechanism of the Addition of Hydrazines to a Low-Valent Germanium Complex,” *Organometallics* **31**, 3768–3772 (2012).
- X. LU, K. NAKAJIMA, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “The Long-Believed $\text{Sc}_2@\text{C}_{2v}(17)\text{-C}_{84}$ is Actually $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$: Unambiguous Structure Assignment and Chemical Functionalization,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 5889–5892 (2012).
- Q. ZHENG, G. LUO, Q. LIU, R. QUHE, J. ZHENG, K. TANG, Z. GAO, S. NAGASE and J. LU**, “Structural and Electronic Properties of Bilayer and Trilayer Graphdiyne,” *Nanoscale* **4**, 3990–3996 (2012).

B-3) 総説, 著書

永瀬 茂, 「大きい分子の量子化学計算——多重結合分子と金属内包フラーレンを例として」『CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」日本化学会篇, 化学同人, 100–105 (2012).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, T. AKASAKA and S. NAGASE, “Stability Computation for Fullerenes and Metallofullenes,” in *Handbook of Carbon Nano Materials*, F. D’Souza and K. M. Kadish, Eds., World Scientific, **Vol. 4**, pp. 381–429 (2012).

Y. MAEDA, T. AKASAK and S. NAGASE, “Endohedral Metallofullerene Functionalization,” in *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications*, N. Tagmatarchis Ed., Pan Stanford Publishing, pp. 269–298 (2012).

B-4) 招待講演

永瀬 茂, 「実験とのインタープレイ」第22回神奈川大学シンポジウム(計算化学最前線) 平塚, 2012 年 3 月.

*) 2012 年 3 月 31 日退職

2012 年 4 月 1 日京都大学福井謙一記念研究センターシニアリサーチフェロー

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) 金属クラスターにおけるプラズモン励起の解明
- 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) 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，その一方で依然として個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には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を解明するためのナノ光応答理論の開発とその理論に基づく第一原理計算手法の開発を行い，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。本年度は，実在系ナノ構造体の電子・電磁場ダイナミクスを扱うための超並列計算プログラムの開発を中心に進め，京コンピュータ（神戸理研）において約 20 万コアの計算にも成功した。引き続き，ナトリウムクラスターや C_{60} 分子から構成されるナノ構造体の電子・電磁場ダイナミクスの計算を行った。
- 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）理論を開発してきた。本年度は，OCM 理論と有限温度密度汎関数理論を融合し，電極反応の解明を行った。
- c) プラズモンと呼ばれる電子の集団運動に対応する電子励起を持つプラズモニック物質が注目を浴びている。電子運動の集団性に起因してプラズモニック物質は極めて鋭敏な光応答特性を持ち，様々な光学過程の増感剤として働くことが期待されている。本研究課題では，ナトリウムクラスターにおける電子の集団ダイナミクスを時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法によって追跡し，遷移密度に基づく集団性指標を用いて集団性の発現機構を定量的に明らかにした。また，ピラジン分子をナトリウムクラスターに吸着させると，クラスターのプラズモン励起によってピラジン分子のラマン散乱が著しく増強されることを見出した。従来のナノ粒子に対するプラズモン増強機構の議論では，増強度の振動モード依存性を説明できなかったが，分子振動とプラズモンに対応する電子ダイナミクスの相関の観点から明快な説明を与えることにも成功した。
- d) 金ナノクラスターや金・銅複合ナノクラスターの電子物性の研究を，国内外の実験グループと共同で行った。より具体的には，金クラスターへの銅原子ドーピングやリガンドの変化に対するクラスターの安定性に関する詳細な研究を行った。

B-1) 学術論文

A. DAS, T. LI, K. NOBUSADA, Q. ZENG, N. L. ROSI and R. JIN, “Total Structure and Optical Properties of a Phosphine/Thiolate-Protected Au₂₄ Nanocluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20286–20289 (2012).

W. KURASHIGE, M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI, “Ligand-Induced Stability of Gold Nanoclusters: Thiolate versus Selenolate,” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2649–2652 (2012).

M. NODA, T. YASUIKE, K. NOBUSADA and M. HAYASHI, “Enhanced Raman Spectrum of Pyrazine with the Aid of Resonant Electron Dynamics in a Nearby Cluster,” *Chem. Phys. Lett.* **550**, 52–57 (2012).

Y. NEGISHI, K. MUNAKATA, W. OHGAKE and K. NOBUSADA, “Effect of Copper Doping on Electronic Structure, Geometric Structure, and Stability of Thiolate-Protected Au₂₅ Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2209–2214 (2012).

Y. NEGISHI, K. IGARASHI, K. MUNAKATA, W. OHGAKE and K. NOBUSADA, “Palladium Doping of Magic Gold Cluster Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄: Formation of Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ with Higher Stability than Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄,” *Chem. Commun.* **48**, 660–662 (2012).

B-3) 総説，著書

安池智一，「開放系電子状態理論の開発と応用：界面分子の光励起過程研究に向けて」分子シミュレーション研究会誌アンサンブル **14**, 6 (2012).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field Excitation in Nanostructure Arrays: Electron and Electromagnetic Field Fully-Coupled Dynamics,” The 2nd Sweden-Japan Workshop on Nanophotonics and Related Technologies, Kista (Sweden), June 2012.

K. NOBUSADA, “Near-Field Excitation Dynamics in Nanostructures: Nonuniform and Self-Consistent Light Matter Interaction,” Material Simulation in Petaflops era 2012, ISSP, Kashiwa (Japan), July 2012.

信定克幸，野田真史，「超並列計算に向けた電子・電磁場ダイナミクス法のプログラム開発」先駆的計算科学に関するフォーラム2012（京コンピュータ利用に向けた分子科学分野での取り組み）九州大学情報基盤研究開発センター，2012年2月。
信定克幸，「近接場光ナノ空間反応場形成と光エネルギー変換」TCCI 第2回実験化学との交流シンポジウム，京都大学福井謙一記念研究センター，2012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）.

理論化学討論会第3期世話人（2009–）.

次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム 運営委員会委員，戦略課題小委員会（第2部会）委員，人材育成・教育小委員会委員（2011–）.

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).

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–.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「構造分子基礎理論」2012年7月23日–25日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット，拠点准教授，2012年9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–).

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–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

半導体シリコンに代表される電子デバイスではなく，光と電子のダイナミクスに起因する光・電子機能性を持ったデバイスは，次世代量子デバイス候補の一つになると期待できる。我々のグループでは，ナノ分子構造体を持つ合成柔軟性と高機能多様性発現の可能性に注目し，理論的・計算科学的な観点から光・電子機能性量子デバイスの開発を行うことを目標としている。そのためには，双極子近似に基づく従前の光応答理論を超えたナノ光応答理論の構築と，実在系ナノ分子構造体を扱う為の大規模計算プログラムの開発が必須である。これらの理論と計算科学的手法を用いて，ナノ分子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，広帯域・高効率太陽光エネルギー変換，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す。また，より実在系に近い物質系を対象とするためには，スーパーコンピュータを積極的に利用した超並列数値計算的研究への展開も極めて重要な研究課題である。一方，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きている。実在系ナノ構造体の量子散逸の理論は，現状ではほとんど開発されていない。この現状を踏まえ，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・電磁場・核ダイナミクスの研究も進めている。

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 光合成系 II 酸素発生中心への応用

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、金属化合物の凝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、原子間スケールで凝縮した電子状態に由来する強い電子相関効果であり、この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し、既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。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) 光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクルと呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「S₀ → S₁ → S₂ → S₃ → S₄ (→ S₀)」に沿って起こるとされており、反応中心の Mn₄Ca クラスターは各ステップで Mn 酸化数を変化させ、最終的に水を分解するのに必要な電位を蓄えると予測される。ゆえに各ステップにおける Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり、XANES、XES や EPR、ENDOR などの分光実験と他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきたが、複数の同種金属が存在する事によりスペクトルが複雑になりその同定には曖昧さが残る。よって多配置理論を用いた量子化学計算により任意の構造における Mn イオンの個々の酸化状態の決定を行う。また、2011 年に光合成系 II の X 線結晶解析が 1.9 Å の高分解能で達成されたことにより、酸素発生中心における水分解反応機構の解明は急速な進展を見せている。しかし、X 線回折により得られた構造（XRD 構造）は EXAFS から予測された構造とは結合長など大きく異なる部分があり、密度汎関数理論から予測された構造（QM/MM 構造）が後者を支持した事や、以前から Mn₄Ca クラスターの X 線回折測定では X 線照射ダメージにより Mn が 2 価へと還元され構造歪みを伴う可能性が指摘されていたことから、その構造の妥当性は未だ議論となっている。以上の背景から、本研究ではマンガンの 3d 軌道と架橋酸素の 2p 軌道の計 35 軌道からなる活性軌道空間内の多配置効果を考慮した DMRG-CASSCF 法により Mn₄Ca クラスターの高精度な波動関数を計算し個々の Mn の酸化状態の解析を

行った。また分光実験により同定され、現時点で正しいとされる S1 中間状態の酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現するか否かを指標とした構造の妥当性の検討を行った。解析の結果、QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現したのに対し、XRD 構造においては O9,10 から Mn_{4,5} への電荷移動状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4III} Mn^{5II}) が基底状態となった。励起状態計算をあわせて行った結果、この電荷移動状態は QM/MM 構造において基底状態より約 30 kcal/mol 高いエネルギーを持つ励起状態として存在することが確認され、参照となる (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) とは明らかに異なる電子状態である事が示された。

B-1) 学術論文

T. YANAI and T. SHIOZAKI, “Canonical Transcorrelated Theory with Projected Slater-Type Geminals,” *J. Chem. Phys.* **136**, 084107 (9 pages) (2012).

T. YANAI, Y. KURASHIGE, E. NEUSCAMMAN and G. K.-L. CHAN, “Extended Implementation of Canonical Transformation Theory: Parallelization and a New Level-Shifted Condition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7809–7820 (2012).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “More π Electrons Make a Difference: Emergence of Many Radicals on Graphene Nanoribbons Studied by Ab Initio DMRG Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 401–407 (2012).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Density Matrix Renormalization Group and Associated Dynamic Correlation Methods: Theory and Applications,” The XIVth International Congress of Quantum Chemistry, Boulder (U.S.A.), June 2012.

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群法を用いた量子化学計算」研究室セミナー, 日本原子力研究開発機構町田研究室, 2012 年 1 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」2012 年 7 月 23 日–25 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 π 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は,多参照な電子状態(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(DMRG)」「DMRG-正準変換理論」「DMRG-CASPT2」は,いまだ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 ~ 2012 年 3 月 31 日)^{*}

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および揺らぎに関する研究
- 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きた。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) ATP 加水分解反応から出てくるエネルギーの物理的起源：ATP 加水分解反応によって作り出されるエネルギーが生命体の活動の源泉になっていることは良く知られているが，ATP がどのようにしてエネルギーを作り出すかということについては，40 年以上にもわたって生物物理あるいは生化学の分野で大きな論争が繰り広げられてきた。その論争の一方の側の主張は「ATP は自分自身の化学結合の中に大きなエネルギーを蓄えている」という考え，すなわち「ATP 高エネルギー」説である。この主張の主役は量子化学者達であった。一方，多くの実験科学者達は，その物理的起源として，水和自由エネルギーが大きく関わっていることを主張してきた。そのうちの一人，P. George 教授は ATP のモデル物質として量子化学計算でも使われるピロリン酸（二リン酸）を対象にその加水分解反応前後の水和自由エネルギーを実験的に決定し，その4つの解離状態（リン酸からプロトンがとれて負の電荷を持った状態）のどの状態についても，反応前の物質の方が反応後の物質よりも 7~8 キロカロリー高い自由エネルギー状態にあることを証明した。そして，その結果から，ATP が作り出すエネルギーは「反応前後の分子の水和自由エネルギーの差」に起因するという主張を行ったのである。不幸なことに，George 教授の主張は量子化学の「権威」の前に否定され，現在にいたるまで，「ATP 高エネルギー」物質説が定説として生物や生化学の教科書で紹介されてきた。

我々は本研究において，これまで平田グループで開発してきた 3D-RISM/SCF 理論を用いて，この問題に挑戦した。すなわち，ピロリン酸の加水分解反応前後の結合エネルギー（電子状態変化に伴うエネルギー変化）および水和自由エネルギー変化を 3D-RISM/SCF 理論を用いて計算し，下記の結果および結論を得た。

3D-RISM/SCF による計算結果は，ピロリン酸の4つの解離状態に関して，ほぼ，定量的に George 教授の実験結果と一致し，ATP が作り出すエネルギーは「反応前後の分子の水和自由エネルギーの差に起因する」という George 教授の

結論を支持している。

真空中での量子化学計算の結果は、4つの解離状態で全く異なっており、中には、エネルギーを作り出すどころか、反応が起きるためには大量のエネルギーを必要（吸熱反応）とする場合もある。この結果は「ATP 高エネルギー物質」説を完全に否定している。[*J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2239 (2012) に既報]

- b) GPU を使った 3D-RISM/RISM プログラムの高速化：我々が開発した 3D-RISM/RISM 理論は、現在、AMBER や GAMESS などのスタンダードな分子科学計算パッケージに組み込まれ、分子科学分野に大きな影響を与えているだけでなく、MOE という医療、創薬関係のパッケージに組み込まれ、実際の創薬の現場における応用の期待が高まりつつある。しかし、現在の 3D-RISM/RISM の計算速度は大量（10 万規模）の薬剤候補化合物を短時間にスクリーニングするほど高くない。（K-computer を全ノード使えば、1 万の化合物のスクリーニングをおそらく 1 時間以内に終了することができると思われる。）従来のワークステーションのように誰でもアクセスできる高性能マシンで性能を発揮する 3D-RISM/RISM プログラムを開発する必要がある。「誰でもアクセスできる高性能マシン」として、現在、最も大きな期待を集めているのが、GPU（Graphics Processing Unit）というマシン（正確には、ワークステーションなどに組み込んで使う「加速演算素子」のようなもの）であり、我々は本研究において、3D-RISM/RISM プログラムの GPU 版を開発した。[*J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3015 (2012) に既報]

B-1) 学術論文

D. SINDHIARA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Placevent: An Algorithm for Predicting of Explicit Solvent Atom Distribution—Application to HIV-1 Protease and F-ATP Synthase,” *J. Comput. Chem.* **33**, 1536–1543 (2012).

Y. MARUYAMA and F. HIRATA, “Modified Anderson Method for Accelerating 3D-RISM Calculations Using Graphics Processing Unit,” *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3015–3021 (2012).

J. HONG, N. YOSHIDA, S.-H. CHONG, C. LEE, S. HAM and F. HIRATA, “Elucidating the Molecular Origin of Hydrolysis Energy of Pyrophosphate in Water,” *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2239–2246 (2012).

B-3) 総説，著書

平田文男, 「新しい分子統計力学・統計的動力学記述法」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」第 7 章, 化学同人 (2012).

吉田紀生, 丸山 豊, 清田泰臣, 今井隆志, 平田文男, 「水と生体分子のハーモニー」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」第 15 章, 化学同人 (2012).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “From Statistical Mechanics of Liquids to Biomolecular Science,” Lecture in “Sokendai Asian Winter-School,” Okazaki Conference Center, January 2012.

F. HIRATA, “From Statistical Mechanics of Liquids to Biomolecular Science,” Lecture in “Protein Folding Winterschool,” High1 Resort, Jeongseon-gun (Korea), February 2012.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a statistical mechanics of molecular liquids,” The International Conference on Statistical Mechanics of Molecular Liquids: From Water to Biomolecules, Okazaki Conference Center, February 2012.

平田文男, 「溶液化学で解き明かす生命現象の不思議」電気化学会第 79 回大会シンポジウム「溶液化学の新しい展開」アクトシティ浜松, 2012 年 3 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).
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).

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).
Journal of Molecular Liquids, Editor-in-Chief (2012–).

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 (2006–2012).

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–2012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–2013年).

*) 2012 年 3 月 31 日退職

2012 年 4 月 1 日立命館大学生命科学部客員教授

米 満 賢 治 (准教授) (1996 年 2 月 1 日 ~ 2012 年 3 月 31 日)^{*}

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 集積型金属錯体の電荷分離相と電荷均一相の振動状態に対する分子内電子励起効果

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光誘起相転移の前駆となる過渡状態は平衡状態から大きく離れている。したがって、過渡的な分子の価数を予測するときに、分子の価数に敏感な電子励起を観測するのと、分子振動の振動数を測定するのでは、平衡状態で得られた経験則を使う限り、異なる結果を導いてしまう。超高速変化の初期過程では断熱ポテンシャルに沿って運動は起こらず、電子状態と振動状態の個別の情報と相関の解析が重要である。この観点から $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の電荷分離相とモット・ハバード相における、振動状態とその光誘起時間変化を調べた。電子相を説明するには、二量体を単位とすれば十分である。しかし、電子相によって異なる分子振動の振動数を説明するには、分子内の軌道自由度に由来した電子励起による分子振動のソフト化を考える必要がある。二量体内の様々な分子振動がそれぞれ異なる電子励起と結合することが示された。また、光励起後における分子振動の振動数の時間変化から、非断熱的挙動が明らかになった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Molecular Conductors: Interplay between Correlated Electrons, Lattice Phonons and Molecular Vibrations,” *Crystals* **2**, 56–77 (2012).

H. UEMURA, N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and H. OKAMOTO, “Dimerization-Induced Spin-Charge Coupling in One-Dimensional Mott Insulators Revealed by Femtosecond Reflection Spectroscopy of Rb-Tetracyanoquinodimethane Salts,” *Phys. Rev. B* **85**, 125112 (7 pages) (2012).

K. YONEMITSU, “Roles of Molecular Vibrations in Photoinduced Insulator-to-Metal and Neutral-to-Ionic Transitions,” *Phys. Status Solidi B* **249**, 975–978 (2012).

K. NISHIOKA, K. NASU and K. YONEMITSU, “Two-Pulse Excitation for Efficient Formation of an sp^3 Nanodomain with Frozen Shear in a Graphite Crystal,” *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 205402 (6 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, N. MAESHIMA and Y. TANAKA, “Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Charge-Ordered and Mott-Insulating Organic Compounds,” *Acta Physica Polonica A* **121**, 372–374 (2012).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Theory of Nonlinear Conduction for Charge-Ordered States in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Phys. Status Solidi C* **9**, 1186–1188 (2012).

K. NISHIOKA and K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Melting of Charge Order in $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Phys. Status Solidi C* **9**, 1213–1215 (2012).

M. MIYAZAKI, K. YAMAJI, T. YANAGISAWA and K. YONEMITSU, “Renormalization of Hopping Integrals in Coexistence Phase of Stripe and *d*-Wave Superconductivity in Two-Dimensional Hubbard Model,” *Physics Procedia* **27**, 64–67 (2012).

N. HIRAYAMA, A. ENDO, K. FUJITA, Y. HASEGAWA, N. HATANO, H. NAKAMURA, R. SHIRASAKI and K. YONEMITSU, “Transport-Coefficient Dependence of Current-Induced Cooling Effect in a Two-Dimensional Electron Gas,” *J. Electron. Mater.* **41**, 1535–1539 (2012).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, “Out-of-Equilibrium Electron–Phonon Correlations during Photoinduced Melting of Charge Order in Molecular Conductors,” International Conference on Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts, Orsay (France), September 2012.

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

日本学術振興会研究開発専門委員会「ナノ物質量子相の科学」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, 2011–2012).

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), 「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

電荷・スピン・フォノン・軌道の自由度，分子内・分子間の自由度などが絡み合っ多様な電子相を生み出す強相関電子系では，フェルミ準位から遠い軌道の電子群を励起することで，新たな物質状態を発現する可能性がある。これらを時間軸極限パルスにより限界光駆動したときの物質変換ダイナミクスを理論的に研究する。限界的状況では既存模型に含まれない自由度が主な役割を演じるので，その挙動を説明できる多電子模型がまだ存在しない。既存の理論によらないものを新たに構築する必要がある。平衡状態でのみ意味をもつ既存模型を使った計算の枠組みを越え，繰り込まれる前の複雑多電子系からの解析を提案するとともに，そこで期待される新奇な現象を予測しようと思う。

*) 2012 年 4 月 1 日中央大学理工学部教授

計算分子科学研究部門

斉 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) 溶液中の振動エネルギー緩和，生体分子における励起状態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) 光合成系では，発色団で吸収された光エネルギーが励起エネルギー移動により効率よく活性中心へと伝達される。しかし，高効率エネルギー移動はどのように達成されているのか，すなわち，各色素のエネルギーレベルがどのように決まり，それらは振動・構造揺らぎの影響をどの程度受けているのかは明らかにされていない。その解明に向けて，Fenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質に含まれるバクテリオクロフィルの溶液中の電子励起状態の解析を行った。
- 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，エネルギー緩和機構などの新たな知見を明らかにした。
- 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た解析を進め，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。また，高次非線形分光法のアイディアを展開し，多時間相関関数を利用した動的不均一性の解析を進めている。その結果，Fragile 液体では，中性子散乱で決定される α -緩和時間よりも遅い時間スケールの不均一ダイナミックスを見出した。さらに，Fragile 液体から Strong 液体まで数種類の過冷却液体の不均一ダイナミックスを系統的に解析し，Fragile の性質の強い液体では α -緩和時間と不均一ダイナミックスの寿命の分離がより大きいことを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. YAMAMOTO, O. KAMBARA, K. YAMAMOTO, A. TAMURA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Temperature and Hydration Dependence of Low-Frequency Spectra of Poly-L-Glutamic Acid with Different Secondary Structures Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy,” *Soft Matter* **8**, 1997–2006 (2012).

K. OHTA, J. TAYAMA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Vibrational Frequency Fluctuation of Ions in Aqueous Solutions Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method,” *Acc. Chem. Res.* **45**, 1982–1991 (2012).

B-3) 総説, 著書

斉藤真司, 「凝縮系の揺らぎ, 緩和と分光法」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」76–81 (2012).

斉藤真司, 「二次元赤外分光法の理論および水の分子間ダイナミクスの解析」日本赤外線学会誌 **80**, 22–30 (2012).

K. OHTA, J. TAYAMA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Solvation Dynamics of Vibrational State in Hydrogen-Bonding Solvents Vibrational Frequency Fluctuation Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method,” in *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*, M. D. Fayer, Ed., CRC Press (2012).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Dynamics of liquid water: Energy relaxation and fluctuation,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations,” Nara, January 2012.

S. SAITO, “Chemical Reaction, Fluctuation, and Relaxation in Liquids,” Marie Curie IRSES meeting on 1st International Workshop on Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles, Nagoya, March 2012.

斉藤真司, 「凝縮系ダイナミクス」日本化学会春季年会, 慶應義塾大学, 横浜, 2012年3月.

S. SAITO, “Dynamics of liquid water: Energy relaxations and fluctuations,” Recent advances in studies of molecular processes at liquid interfaces, 244th ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia (U.S.A.), August 2012.

S. SAITO, “Dynamics of Liquid and Supercooled Water,” Indo-Japan Bilateral Collaborative Seminar on Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology, Hyderabad (India), November 2012.

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, 「生体分子シミュレーション入門」2012年10月31日.

神戸大学大学院理学研究科, 「量子化学特論」2012年10月11日–12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ックスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

科研費若手研究(A),「ガラス形成液体における動的不均一性とその時空間構造の理論解析」 金 鋼 (2011年度–2014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ックスの解明」 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ックスの解析」 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ックスの解析」 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ックス理論の構築」 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ッ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ッ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ックスの理論研究に関しては,水の分子内・分子間ダイナミックスの解析を行い,水の中でどのようにエネルギー緩和ダイナミッ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ックス,とくにFragile-Strong 遷移の起源を解析する。さらに,これまで我々が高速および不均一ダイナミックスを解析するために展開してきた方法論を生体分子系等に発展させ,それらの系における構造変化・遍歴ダイナミックスと生体分子の機能の関係を明らかにしていきたい。

江 原 正 博 (教 授) (2008 年 6 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光，理論触媒化学

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) 電子束縛状態の電子状態理論は様々な方法が開発されているが，共鳴状態を記述する方法は未だ発展段階にあり，有用な理論の開発が期待される。我々は，その一つの可能性である複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential , CAP) を用いた SAC-CI 法—CAP/SAC-CI 法を開発した。CAP を用いた方法はこれまで大規模系には適用が困難であったが，project スキームによって大規模系への応用を可能とし，生体分子など様々な π 共役系の共鳴状態に適用した。この理論ではハミルトニアンに複素部を導入し，その強さを変化させることにより共鳴状態を求める。まず方法論の詳細と，ホルムアルデヒドの電子付加状態の π 共鳴状態に応用し，電子透過スペクトルに観測された振動構造を解析した結果を報告した。
- b) フラーレン C_{60} の励起状態はこれまで半経験的方法や基礎的な汎関数に基づく TDDFT 法などによる研究が行われているが，十分に電子相関を考慮した研究はなされていない。我々は，Coupled Cluster 法に基づく励起状態の高精度理論によって，フルラーレン C_{60} の励起状態の精密な理論計算を行い，新しい帰属を提案した。また，光異性化や水の四電子酸化の触媒活性を示すルテニウム化合物の電子スペクトルについて研究し，ルテニウムの酸化状態に応じて吸収スペクトルが変化するメカニズムを明らかにした。その他，アルカンの遠紫外領域の光吸収，青色発光を示す有機 EL 分子の光物性，シンナメート分子の水素結合による励起緩和の変化などについて研究を行った。
- c) X線自由電子レーザーや同時計測法の進展により，これまで観測ができなかった 2 サイトの内殻二電子イオン化状態 (tsDCH) や内殻二電子イオン化サテライトの観測が可能となった。実験との協力研究によって，これらの状態の解析を行った。さらに，tsDCH 状態に付随する原子間緩和エネルギー (Interatomic Relaxation Energy) の意味について検討し，2 つのコアホール間の相互作用について鎖状の分子や分極するユニットを有する分子について緩和エネルギーの性質を明らかにした。また，窒素分子やアセチレンにおける tsDCH 状態からのオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた一次元および二次元のオージェスペクトルの結果の解析を行った。
- d) 微粒子触媒は特異的な反応性を示し，新しい有用な化成品合成反応として期待される。しかし，その反応場は電子的にも複雑であり，理論モデルが鍵となる。本年度は，金・パラジウム合金クラスターにおける Ullmann カップリング反応について研究した。反応性を制御する酸化的付加のステップを検討し，金やパラジウムのみのクラスターでは反応が進行しないのに対し，合金クラスターでは反応性が進行するメカニズムを理論的に明らかにした。

B-1) 学術論文

- M. EHARA, P. PIECUCH, J. J. LUTZ and J. R. GOUR**, “Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Studies of Electronically Excited States of Copper Tetrachloride and Copper Tetrabromide Dianions,” *Chem. Phys.* **399**, 94–110 (2012).
- S. SURAMITR, S. PHALINYOT, P. WOLSCHANN, S. HANNONGBUA, R. FUKUDA and M. EHARA**, “Photophysical Properties and Photochemistry of *EE*-, *ZE*-, and *ZZ*-1,4-diethoxy-2,5-bis [2-(thien-2-yl)ethenyl] benzene in Solution: Theory and Experiment,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 924–937 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₂₀[−] Cluster: Theoretical Study on Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- M. TASHIRO, K. UEDA and M. EHARA**, “Double Core-Hole Shake-up Satellite Spectra of N₂ and CO Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **521**, 45–51 (2012).
- Y. MAKITA, K. IKEDA, K. SUGIMOTO, T. FUJITA, T. DANNO, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. FUJIWARA and A. OGAWA**, “Enhancement of Catalytic Reactivity of Zinc(II) Complex by a Cyclotrimeratrylene-Capped Structure,” *J. Organomet. Chem.* **706-707**, 26–29 (2012).
- S. YAMANAKA, K. KANDA, T. SAITO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, M. EHARA, M. OKUMURA, H. NAKAMURA and K. YAMAGUCHI**, “Does B3LYP Correctly Describe Magnetism of Manganese Complexes with Various Oxidation Numbers and Various Structural Motifs?” *Chem. Phys. Lett.* **519-520**, 134–140 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Excited States and Electronic Spectra of Annulated Dinuclear Free-Base Phthalocyanines,” *J. Chem. Phys.* **136**, 114304 (15 pages) (2012).
- D. SHIMADA, R. KUSAKA, Y. INOKUCHI, M. EHARA and T. EBATA**, “Nonradiative Decay Dynamics of Methyl 4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump–Probe Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8999–9005 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “Photo-Isomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts,” *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “A Comparative Study of C[^]N and N[^]C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD⁺/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **51**, 8091–8102 (2012).
- M. EHARA and T. SOMMERFELD**, “CAP/SAC-CI Method for Calculating Resonance States of Metastable Anions,” *Chem. Phys. Lett.* **537**, 107–112 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Electronic Excitations of C₆₀ Fullerene Calculated Using the Ab Initio Cluster Expansion Method,” *J. Chem. Phys.* **137**, 134304 (7 pages) (2012).
- R. FUKUDA, R. CHIDTHONG, R. CAMMI and M. EHARA**, “Optical Absorption and Fluorescence of PRODAN in Solution: Quantum Chemical Study Based on the SAC-CI Method,” *Chem. Phys. Lett.* **552**, 53–57 (2012).
- N. V. KRYZHEVOI, M. TASHIRO, M. EHARA and L. S. CEDERBAUM**, “Interatomic Relaxation Effects in Double Core Ionization of Chain Molecules,” *J. Chem. Phys.* **137**, 154316 (10 pages) (2012).
- Y. MORISAWA, S. TACHIBANA, M. EHARA and Y. OZAKI**, “Elucidating Electronic Transitions from σ Orbitals of Liquid *n*- and Branched Alkanes by Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 11957–11964 (2012).

M. TASHIRO, M. NAKANO, M. EHARA, F. PENENT, L. ANDIC, J. PALAUDOUX, K. ITO, Y. HIKOSAKA, N. KOUCHI and P. LABLANQUIE, “Auger Decay of Molecular Double-Core Hole and Its Satellite States—Comparison of Experiment and Calculation,” *J. Chem. Phys.* **137**, 224306 (8 pages) (2012).

S. NAMUANGRUK, R. FUKUDA, M. EHARA, J. MEEPRASERT, T. KHANASA, S. MORADA, T. KAEWIN, S. JUNGSTTIWONG, T. SUDYODSUK and V. PROMARAK, “D–D– π –A-Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with a Potential of Direct Electron Injection and High Extinction Coefficient: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 25653–25663 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. KARANJIT and H. SAKURAI, “Low Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

B-3) 総説，著書

江原正博 福田 良一, 「高精度電子状態理論による光機能分子の物性化学」*未来材料*, エヌ・ティー・エス, 2月号, 15–22 (2012).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI”, The 1st International Workshop on “Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles,” Nagoya (Japan), March 2012.

M. EHARA, “Recent Developments of SAC-CI and Its Applications to Molecular Spectroscopy,” The 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Cluj-Napoca (Romania), August 2012. (Plenary Talk)

江原正博, 「理論・計算科学による元素戦略」*分子科学シンポジウム*, 東京, 2012年6月.

江原正博, 「Au および Au/Pd クラスターによる多彩な触媒反応の反応経路」*シンポジウム化学反応経路探索のニューフロンティア2012*, 東京, 2012年9月.

M. TASHIRO, “Theoretical Study on Auger Decay of Molecular Double Core-Hole State,” The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12), Saint-Malo (France), September 2012.

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–).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012).

学会の組織委員等

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

The VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008–2011).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Organization Committee (2012–2013).

学会誌編集委員

J. Comput. Chem., Editor (2012–).

その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–).

HPCI 戦略プログラム分野2「新物質・エネルギー創成」CMSI 計算物質科学イニシアティブ 企画室委員 (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 (2008–2011).

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」2012年5月10日–11日.

総合研究大学院大学物理学研究科，「構造分子基礎理論」2012年7月23日–25日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット，拠点教授，2012年10月15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(計画研究)，「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」江原正博，研究分担 (2008年–2012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).

科研費基盤研究(B)，「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」江原正博 (2012年–2014年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」江原正博 (2012年–).

科研費若手研究(B)，「内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究」田代基慶 (2011年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

高精度電子状態理論を基盤とし，光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を研究し，新しい化学概念を構築することを目的としている。近年，電子状態理論の大規模化が進展し，ナノ材料やバイオ系への応用研究が展開している。しかし，複雑な電子状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は必ずしも確立しておらず，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。理論的には，高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに，固体表面の反応を高精度に記述する理論を開発する。理論分光では，内殻励起状態の研究を進め，多電子イオン化状態を研究する方法を開発し，新しい分子分光の解釈や提案を行う。また，光機能性分子の電子過程の研究では，励起状態における構造緩和や電子移動過程について検討する。表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し，微粒子触媒，バルク触媒，表面光化学を理論的に解析する。元素戦略プロジェクトで重要課題である自動車触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。

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) レプリカ置換法の提案
- b) 新しい自由エネルギー計算手法の開発
- c) 能勢・ポアンカレ熱浴，能勢・フーバー熱浴におけるポテンシャルカットオフの効果
- 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) 新しい拡張アンサンブル分子シミュレーション手法であるレプリカ置換法を提案した。この手法では2つのレプリカ間だけで温度を交換するのではなく，2つ以上のレプリカ間で温度を置換する。さらに効率よくレプリカの置換を行うために従来のメトロポリス判定法ではなく最近提案された諏訪・藤堂法を用いる。この手法を2重井戸型ポテンシャル中の粒子，メチオニンエンケファリン，Cペプチドに応用した。その結果，レプリカ置換法はレプリカ交換法よりも温度をより効率よく入れ替えるだけでなく，構造空間もより効率よくサンプルできることが分かった。
- b) 自由エネルギーは系の熱力学的安定性の評価に重要な量である。熱力学的積分法は自由エネルギーの計算によく用いられているが，シミュレーションの後に数値積分が必要であり，またエルゴード性の破れが問題になることもある。そこで最近，反応座標を自由エネルギー面上の力学変数として扱う手法 [mean force dynamics (MFD)] が導入され，より効率の高い自由エネルギー計算が試みられている。最近，我々は自由エネルギープロファイルの対数をとることにより，より効率の良い新しい MFD 法を提案した。この手法を真空中のグリシンジペプチド分子に適用したところ，熱力学的積分法と同精度の結果が約 13% の計算量で得られた。
- c) 能勢・ポアンカレ熱浴を用いるとカノニカルアンサンブルにおけるシンプレクティック分子動力学シミュレーションを実行できる。シンプレクティック解法においてはポテンシャルエネルギーの連続性が必要なので能勢・ポアンカレ熱浴におけるカットオフの影響を調べた。カットオフ2階微分可能なスイッチング関数を用いた場合ではハミルトニアンはよく保存するのに対し，1階微分可能かそれ以下ではハミルトニアンは保存しなく，瞬間温度が時間とともに増大してしまうことを示した。これはハミルトニアンが増えると実質的に設定温度の値を大きく設定したことに相当してしまうからである。一方，能勢・フーバー熱浴ではハミルトニアンが保存しなくても温度は正しく制御できることを示した。
- 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。
 - (4) OPEN MP と MPI の両方を用いたハイブリッド並列化により高速に計算できる。今年はパーティクルメッシュエバルト法を導入してこのプログラムをさらに高速化した。

B-1) 学術論文

H. NOMURA, T. KODA and H. OKUMURA, “Probing a Non-Biaxial Behavior of Infinitely Thin Hard Platelets,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114003 (6 pages) (2012).

H. OKUMURA, “Temperature and Pressure Denaturation of Chignolin: Folding and Unfolding Simulation by Multibaric-Multithermal Molecular Dynamics Method,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **80**, 2397–2416 (2012).

T. MORISHITA, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. MIKAMI, “Free-Energy Calculation via Mean-Force Dynamics Using a Logarithmic Energy Landscape,” *Phys. Rev. E* **85**, 066702 (5 pages) (2012).

B-3) 総説，著書

H. OKUMURA, S. G. ITOH and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Algorithms for Simulations of Complex Molecular Systems,” in *Practical Aspects of Computational Chemistry II An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, J. Leszczynski and M. K. Shukla, Eds. Springer; Dordrecht, pp. 69–101 (2012).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Helix-strand replica-exchange molecular dynamics method and its application,” 2012 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2012.

S. G. ITOH, “Coulomb replica-exchange method and its applications,” 2012 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2012.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble Molecular Dynamics Simulations for Temperature and Pressure Denaturation of a Protein,” Indo-Japan Workshop on Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology, Hyderabad (India), November 2012.

H. OKUMURA, “All-Atom Generalized-Ensemble Molecular Dynamics Simulations of Proteins,” 5th Japan-Russia International Workshop: Molecular Simulation Studies in Material and Biological Research, Moscow (Russia), September 2012.

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations for temperature and pressure denaturation of a protein,” The 17th Biophysics Conference of Biophysical Society of Republic of China, Taipei (Taiwan), May 2012.

H. OKUMURA, “New type of the Hamiltonian replica-exchange molecular dynamics method,” 2012 NCTS Spring Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), April 2012.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations with generalized-ensemble algorithms,” Winter School of Asian Core Program, Beijing (China), February 2012.

H. OKUMURA, “New generalized-ensemble molecular dynamics simulations for proteins and peptides,” Seminar at Computer Chemistry Unit Cell of Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), January 2012.

H. OKUMURA, “Temperature and pressure denaturation of a protein and peptide by multibaric-multithermal molecular dynamics simulations,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nara (Japan), January 2012.

奥村久士,「各種統計アンサンブルの生成法,拡張アンサンブル法」第6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,2012年12月.

奥村久士,「マルチパーティック・マルチサーマル分子動力学シミュレーションによるタンパク質の温度・圧力変性」アジア連携分子研研究会「溶液・ソフトマターの新局面:実験及び理論研究手法の開拓と新規物性探索への展開」分子科学研究所,2012年6月.

伊藤 暁,「クーロンレプリカ交換法のA β (29-42)への応用」アジア連携分子研研究会「溶液・ソフトマターの新局面:実験及び理論研究手法の開拓と新規物性探索への展開」分子科学研究所,2012年6月.

奥村久士,「タンパク質シミュレーションのための新しい拡張アンサンブル分子動力学法」自然科学研究機構・若手研究者による分野間連携プロジェクト(非平衡を制御する科学)第二回研究会,鳥取大学,2012年3月.

奥村久士,「拡張アンサンブル分子動力学法によるタンパク質の温度・圧力変性」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,2012年2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誌「アンサンブル」編集委員(2004-2006).

B-10) 競争的資金

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,「天文学と連携した分子動力学シミュレーションのための新しい数値積分法の開発」奥村久士(2012年度).

科研費若手研究(B),「計算機シミュレーションで探るアミロイドベータペプチドの多量体形成過程」伊藤 暁(2012年度-2014年度).

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年度-2014年度).

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年度-2007年度).

C) 研究活動の課題と展望

生体分子のシミュレーションではレプリカ交換法とともにハミルトニアンレプリカ交換法もよく使われる。通常のレプリカ交換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,ハミルトニアンレプリカ交換法ではタンパク質内の相互作用に関わるパラメータだけを交換することで,レプリカの増大を抑えることができる。今年度レプリカ交換法に代わりうるレプリカ置換法を提案したので,現在ハミルトニアンレプリカ交換法のレプリカ置換版,すなわちハミルトニアンレプリカ置換法の開発に取り組んでいる。

アルツハイマー病はアミロイドベータペプチド(A β)と呼ばれるペプチドが凝集して不溶性のアミロイド線維を形成することで引き起こされると考えられている。このアミロイド線維はA β の多量体が多数あつまって構成されており,アミロイド線維形成の初期段階としてA β の多量体形成がおこる。我々が開発したレプリカ置換法あるいはハミルトニアンレプリカ置換法を用いて,A β の多量体形成過程を今後原子レベルで明らかにしたい。

石 田 干 城 (助教) (2004 年 11 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内光励起反応過程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) これまでに提案，改良・発展をさせてきた時間依存形式の RISM-SCF 法と組み合わせて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などの研究に応用し，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てきた。その結果から，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生体分子や遷移金属錯体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理論化学的，及び物理化学的側面より研究を進めてきている。分子レベルでのイオン間相互作用の理解に重点を置き，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ている。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を始めて示し，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した。さらに，イオン液体が示す特有の挙動の一つである室温付近でのガラス性挙動に関連して，動的不均一性などの研究を長時間シミュレーションの結果をもとにした解析により進めているところである。これらの研究成果と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ックスの詳細についてさらに研究を進めているところである。

B-3) 総説，著書

T. ISHIDA, "The Unique Physical and Chemical Properties of Ionic Liquids through Interionic Interactions: Theoretical Investigation with Molecular Dynamics Simulations," in *Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards*, Mun, J. and Sim, H., Eds., Nova Science Publishers Inc.; Hauppauge, NY, pp. 395–417 (2012).

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とダイナミクス」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とイオン液体中でのイオン間エネルギー相関に関する研究への応用,及び,ダイナミクスの分子動力学法による解析など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,生体分子や遷移金属錯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を可能にし,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・精密化とイオン液体中でのイオン間エネルギー相関を含めて,さらに展開をしていきたい。またイオン液体の動的挙動の研究に関しては,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て,イオン液体の本質的な理解に向けて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統一した視点から物性などを理解できることを目指し研究を進めていきたい。

理論・計算分子科学研究部門

鹿 野 豊 (若手独立フェロー (特任准教授)) (2012 年 2 月 16 日着任)

A-1) 専門領域: 光物性物理学, 量子光学

A-2) 研究課題:

- a) 非平衡凝縮体の生成および検出
- b) ハイブリッド量子系における制御理論
- c) 光信号増幅の技術開発
- d) 平衡状態の情報科学的見地からの再定義

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 半導体中のマイクロ共振器系における共振器ポラリトンはそのフォトルミネッセンスを検出することから凝縮体を形成することが知られている。これが平衡状態に近い系で知られているボーズ・アインシュタイン凝縮体として捉えられるかどうか問題であった。低密度励起領域では、近似的にボーズ・アインシュタイン凝縮体として解釈しても問題でないということを明らかにし、高密度励起領域では、従来のレーザー発振とは違う領域が存在することを理論的に予言し、実験でもその理論予言がサポートされる結果を得た。
- b) 近年、量子情報処理を中心に注目されている異なる物理系に実現された有限次元の量子力学系をハイブリッド量子系と呼ぶ。近年、実験に成功されたダイヤモンド中の窒素・格子欠陥中心と超伝導量子ビットとの結合系において、そのマグノン制御のための条件を明らかにした。
- c) 1 分子光検出などで必須の技術である微弱信号の増幅技術を量子力学の干渉効果をうまく用いることにより明らかにすることが出来た。具体的には、ビームプロファイルをガウスモードではなく非ガウスモードを用いることにより、より大きな効果の信号増幅が出来ることを示した。
- d) 熱力学と統計力学はどちらもマクロな物理を取り扱う理論であるがその対応関係は明確になっていなかった。そこで、平衡状態において情報科学的見地を用いて操作論的に統計力学を定義し直し、もともと操作論的に定義されてきた熱力学との対応関係を情報理論的エントロピーを用いて明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. SUSA, Y. SHIKANO and A. HOSOYA, “Optimal Probe Wavefunction of Weak-Value Amplification,” *Phy. Rev. A* **85**, 052110 (7 pages) (2012).

H. KOBAYASHI, G. PUENTES and Y. SHIKANO, “Extracting Joint Weak Values from Two-Dimensional Spatial Displacements,” *Phys. Rev. A* **86**, 053805 (4 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SHIKANO, “The counterfactual process in weak values,” *Phys. Scr.* **T151**, 014015 (2012).

Y. SHIKANO, J. HORIKAWA and T. WADA, “The discrete-time quantum walk as a stochastic process in quantum mechanics,” *Phys. Scr.* **T151**, 014016 (2012).

B-3) 総説，著書

Y. SHIKANO, *Time in Weak Value and Discrete Time Quantum Walk*, LAP Lambert Academic Publishing, Germany (2012).

Y. SHIKANO, “Theory of “Weak Value” and Quantum Mechanical Measurements,” in *Measurements in Quantum Mechanics*, M. R. Pahlavani, Ed., InTech, Croatia, pp. 75–100 (2012).

Y. SHIKANO, “Special issue on quantum walks,” *Quant. Inf. Proc.* **11**, 1013–1014 (2012).

B-4) 招待講演

鹿野 豊, “On the usefulness of Weak-Value amplification,” AMO 討論会, 和光, 2012年6月.

B-8) 大学での講義，客員

チャップマン大学, 客員助教, 2011年11月–.

C) 研究活動の課題と展望

これまではそれぞれの物理スケールを固定した解析を行ってきた。しかし，今後の課題としては，これらを有機的に組み合わせるような手法を構築しなければならない。例えば，平衡熱力学は理想気体の分子運動論にもととは立脚していたはずであるが，そのミクロスケールの物理現象を捨象することにより，抽象的理論が展開されてきた。マクロな機能の発現を狙う理論の構築やミクロの素過程の理解のためには，これらの物理スケールを超えた解析が必須になるであろう。そのための現象論的結果を半導体レーザーと共振器パラリトン凝縮体との対応関係を調べることにより手がかりを得たと思われる。

石 崎 章 仁 (若手独立フェロー (特任准教授))(2012年3月1日着任)

A-1) 専門領域: 理論物理化学

A-2) 研究課題:

- a) 凝縮相化学反応過程の量子動力学理論
- b) 分子システムの環境適応性に関する理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成色素タンパク質複合体のような凝縮系における電子移動/電子励起移動ダイナミクスの実験研究は、巨視的な分子アンサンブルにレーザーを照射することでなされ、その理論解析には統計力学に基づく古典および量子マスター方程式が用いられ一定の成功を収めてきた。そこでは電子励起を取り巻く環境としてのタンパク質は揺動・散逸を引き起こすだけの化学的には無個性な熱浴として扱われ、その分子個性や機能的側面が議論されることは皆無であった。本プロジェクトでは「光合成光捕獲系における電子/電子励起を好ましい方向に効率よく移動させるには電子/電子励起とそのダイナミクスそしてそれを取り巻く局所的なタンパク質環境・アミノ酸残基はどうあるべきか?」という物理化学原理の模索に取り組むべく新規量子動力学理論開発の取り組みを開始した。
- b) 光合成光捕獲系における色素の電子励起エネルギー移動を議論する上で、色素分子とタンパク質環境との相互作用によって形成される色素分子の励起エネルギー「地形」は重要な枠割を果たし、電子励起がエネルギー地形の勾配に従って拡散するという描像で議論されてきた。このエネルギー地形は *in vitro* のサンプルを用いた分光実験とX線結晶構造の情報により決定され、また色素の電子状態の揺らぎとタンパク質の局所的な歪みの間には線形応答論が成り立つことが前提とされてきた。しかし、そのような議論では環境変動に応じた「高い効率で起こるエネルギー移動」と「過剰摂取したエネルギーを熱放出させる制御機構」という一見相反する2つの機構の自律的スイッチング・環境適応性を説明できない。本プロジェクトでは、光合成エネルギー移動過程の環境適応性を生み出す因果関係のループを明らかにすべく、色素タンパク質複合体の局所的な歪みが誘起するコンフォメーション変化、それに伴う色素の再配置・エネルギー地形変化の可能性の検討を統計力学的モデルに基づいて開始した。

B-1) 学術論文

G. S. SCHLAU-COHEN, A. ISHIZAKI, T. R. CALHOUN, N. S. GINSBERG, M. BALLOTTARI, R. BASSI and G. R. FLEMING, "Elucidations of Timescales and Origins of Quantum Electronic Coherence in LHCI," *Nat. Chem.* **4**, 389–395 (2012).

S. HOYER, A. ISHIZAKI and K. B. WHALEY, "Spatial Propagation of Excitonic Coherence Enables a Quantum Ratchet for Electronic Energy Transfer," *Phys. Rev. E* **86**, 041911 (14 pages) (2012).

K. MARUYAMA, D. BURGARTH, A. ISHIZAKI, K. B. WHALEY and T. TAKUI, "Application of Indirect Hamiltonian Tomography to Complex Systems with Short Coherence Times," *Quantum Infor. Comput.* **12**, 0763–0774 (2012).

J. M. DAWLATY, A. ISHIZAKI, A. D. KUMAR and G. R. FLEMING, "Microscopic Quantum Coherence in Photosynthetic Light Harvesting Antenna," *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 3672–3691 (2012).

B-3) 総説, 著書

A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING, “Quantum coherence in photosynthetic light harvesting,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 333–361 (2012).

B-4) 招待講演

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence in photosynthetic light harvesting,” Workshop on Coherent Energy Transport and Optimization in Photosynthesis, Nanyang Technological University, Singapore (Singapore), December 2012. (スケジュール不具合のため取消)

石崎章仁, 「What do we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived electronic coherence?」第 841 回分子研コロキウム, 分子科学研究所, 岡崎, 2012 年 9 月.

A. ISHIZAKI, “On the generalized/multichromophoric Förster theories,” Institute for Scientific Interchange, Turin (Italy) July 2012.

石崎章仁, 「What can we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived quantum coherence in electronic energy transfer?」第 9 回 AMO 討論会, 理化学研究所, 和光, 2012 年 6 月.

A. ISHIZAKI, “What do we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived electronic quantum coherence?” School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore (Singapore), May 2012.

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthetic electronic energy transfer,” Special Seminar of a candidate for Assistant Professor, Department of Chemistry, University of California Berkeley, Berkeley (U.S.A.), January 2012. (分子研着任のため辞退)

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthesis,” Department of Chemistry, Stanford University, Stanford (U.S.A.), January 2012.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ベルギー王国 the 22th Solvay Conference on Chemistry, Scientific Secretary (2010).

B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援, 「光合成エネルギー移動ダイナミクスを制御するタンパク質構造の揺らぎと変化について」石崎章仁 (2012 年–2014 年).

ドイツ連邦共和国 Short-term Fellowship at Wissenschaftskolleg zu Berlin, “Bridging Quanta, Molecules, and Life: Theoretical investigation of responsive and autonomous behaviors of molecular systems,” Akihito Ishizaki (2012 年–2013 年).

日本学術振興会海外特別研究員事業, 「光合成複合体における超高速エネルギー移動の量子力学的機構の解明」石崎章仁 (2008 年–2010 年).

科研費特別研究員奨励費, 「超高速非線形分光による凝縮相中分子および分子集合体の量子動力学的理論的解析」石崎章仁 (2006 年–2008 年).

C) 研究活動の課題と展望

帰国し1年が経過しようとしている。当面の大きな課題は、光合成光捕獲系の色素電子状態・電子励起エネルギー移動だけに注視してきた従来の理論物理化学を越えて、その環境適応性というダイナミックで自律的な分子機構を理解することである。多重の階層を跨ぐかもしれない問題の複雑さと現在の研究グループの規模を鑑みて、この数年は将来の定量的で詳細な大規模研究への展開に備えた理論の枠組み構築に重心を置くことになる。また、研究の広がりを実現させるためにはグループの拡充も重要な課題となる。高性能コンピュータに基づく種々の計算技術が発達した現在においても、理論研究を新しい方向に向かわせる原動力はやはり何気ない談話や遠慮ない議論、人であろう。