

進歩賞 [物理化学系分野 (基礎及び応用)]

重田育照 兵庫県立大学特任准教授 (大学院生命理学専攻) 理学博士

量子ゆらぎと熱ゆらぎの動的分子論

Dynamic Molecular Theory of Quantum and Thermal Fluctuations

小さな孤立分子からナノマテリアルへと対象の広がりを見せる現代の物理化学に求められている事は、分子の動的な側面をより詳細に明らかにする事にある。つまり、従来の静的な分子構造・物性・反応の独立した概念から脱却し、それら3つを複合した時空間の分子機能制御へと問題が複雑化している。その複雑な系の動的特性から基本原理を抽出する事が理論化学に与えられた大きな使命であり、その解析手段が量子化学的分子動力学シミュレーションである。ナノスケールの領域での変化を記述する際には、小分子で重要であった、決定論的な「反応経路」だけが指標になるばかりなく、(非)平衡過程としての「ゆらぎ」もまた重要な役割を果たすものと重田育照氏は考えた。実験で観測されるゆらぎには2つの異なる過程がある。つまり、量子論的な零点振動によるゆらぎと熱運動によるゆらぎである。この2つのゆらぎと分子の持つ固有の機能との間の関係を見いだすため、基礎理論の開発から応用計算に至るまで、様々な研究を行ってきた。以下に同氏の代表的な業績の概要を述べる。

(1) 分子内包フラレンの動的閉じ込め効果

近年の合成技術の進展により、籠状分子、メソポーラス、Naドーピングゼオライト等、ナノ空間を利用する様々な系が生み出されている。このようナノ空間に閉じ込められた分子には内部空間に於ける運動の自由度が存在する。その特徴

は非常に多くの準安定構造を実現し、それらをつなぐ反応経路は無数に存在する。重田氏は分子とその複合体の示す動的ゆらぎを計算科学によって解明し、ダイナミクス＝機能という新しい概念の構築を目指した。

そのような動的な閉じ込め効果が重要な系として、フラーレン内に水素分子とBe原子が内包されている系の理論計算を行った。特に、C₆₀内でのBe原子の動的な振る舞いを調べるため、有効電荷の時間変化をQM/MM分子動力学法により解析し、分子の内包数・温度と有効電荷の関係を明らかにした。同氏は、ゆらぎが内包分子数や系の形状に特徴的な運動と密接に関係すると言う、閉じ込め系に普遍的な現象を見いだした。この事は、環境場と相互作用する分子が気相よりも大きな幅で反応を活性化出来る事、また、生体系に見られる様に機能が内包分子数と温度で精密に制御されている事と非常に良く対応している。

（２）Non-Born-Oppenheimer理論、準量子キュムラント動力学理論の構築

分子はゼロ温度においても静止しておらず、零点振動をしている。これは最も基本的な量子力学的効果である。しかし、動的な現象を解析するために現在広く行われている分子動力学計算では、核の運動は古典力学を用いて記述しているため、核の量子効果については範疇外であり、IRやラマン等の振動分光で捉えられる分子内振動すら近似的にしか取り扱う事は出来なかった。

そこで、重田氏は核の量子効果をあらわに取り扱うNon-Born-Oppenheimer分子理論や、準量子キュムラント動力学法を提唱した。特に後者は、波動関数に基づく方法とも、経路積分に基づくそれとも異なる、全く新しい概念の量子論であり、当該分野において特に注目を浴びている。この理論は、座標・運動量

に加え、新たに量子ゆらぎの変数を取り入れた、古典力学の自然な拡張になっており、従って、今までの古典力学の概念を包含している。静的な理論として、上記の量子論的な拡張変数を導入した、ポテンシャル超曲面解析による量子トンネル経路の探索法や基準振動解析、また動的な理論としては、水素結合における軽水素と重水素置換体の動力的安定性（量子動的同位体効果）を解析する方法論など、量子ゆらぎの効果を効率的に取り込む新規的手法を確立した。

（3）電子ダイナミクスによるMg-ポルフィンの誘起環電流の解析

近年、アト秒スケールで変化するパルスが開発されつつあり、その光源が原子分子との相互作用することで新たな現象の発見が期待されている。この時間領域のレーザーでは核の運動の精密測定ばかりでなく、電子の量子力学的運動の観測が視野に入ってくる。特に、環状の分子では、分子内電子集団運動として環電流が誘起される。

重田氏は、光合成活性中心の補因子の一つであるMg-ポルフィリンの電子ダイナミクスから、分子内誘起環電流の特性を明らかにした。モデル系であるMg-ポルフィリンにサブフェムト秒単位で変化する円偏光レーザーパルスを印可した所、数フェムト秒のパルスの持続期間内において、分子内の単一方向の環電流を理論的に制御する事に成功した。この誘起された環電流は、条件を変える事によりその振幅や周期等を調節する事が可能であり、環電流の測定による電子の運動の観測可能性を示した先駆的な成果である。

以上の様に重田氏は、量子ゆらぎと熱ゆらぎによって紡ぎ出される様々な化学現象の特徴を捉えるため、分子の動力的側面を様々な角度から捉える理論を開発し、数値計算によって実証する事で、物理化学における新たなパラダイ

ムをもたらした。これらの研究成果は国内外で高い評価を受け、注目を浴びている。よって重田氏の業績は、日本化学会進歩賞に値するものと認められた。