

分子研 レターズ

43

Issue of February 2001



巻頭言

山の向うの化合物……中村 晃

研究紹介

水中の集団励起とイオンの

ダイナミクス……平田文男

時間分解分光による凝縮相分子

ダイナミクスの研究……田原太平

レターズ

分子構造総合討論会運営委員会の

発足の経緯について……濱口宏夫

ISSN 0385-0560

水中の集団励起とイオンのダイナミックス： 液体の相互作用点モデルに基づく研究

理論研究系分子基礎理論第四研究部門 平 田 文 男

1. はじめに

「化学反応」は分子科学の中心的な命題であるが、中でも溶液中におけるそれは大部分の有機化学反応や生体内反応がそれに該当するように、最も身近な化学反応である。また、例えば、蛋白質のフォールディングも広義の異性化反応であり、この場合も溶媒環境が本質的役割を演じている。一方、その重要性に比べて、溶液内化学反応の理論的記述は極めて遅れた段階にある。化学反応の理論的記述にはふたつの側面がある。ひとつは化学平衡であり、溶液内においては反応始原系と反応生成物の自由エネルギーの差で決まるプロセスである。われわれのグループではこの問題に関して、分子性液体の統計力学と非経験的分子軌道法を組み合わせた新しい方法（RISM-SCF法）を提案し、有機化学反応を含む様々な化学反応の理論的な解析を行ってきた。化学反応のもうひとつの側面は反応速度あるいはダイナミックスであり、これは反応経路全体が関わる極めて複雑な問題である。とりわけ溶液内では反応に関与する分子種（反応始原系、遷移状態、生成系）の変化だけではなく、それに対する溶媒の動的な応答を含む極めて複雑なプロセスであり、当グループはこの問題の解明を究極の目標に掲げて研究を続けている。本稿ではこのような方向への第一歩として、最も典型的な溶媒である水そのものと水中のイオンのダイナミックスについて行った最近の研究について概説する。

本節では当グループの研究を紹介する前に、水のダイナミックスに関わる最近の興味深い実験状況について簡単にレビューしておこう。水の集団励起に

関して比較的最近二つの興味深い報告がなされた。^{1,2)}

一般に、液体中の密度揺らぎの周波数 (ω) を波数ベクトル (k) に対してプロット（分散関係）すると、小さな k の極限で直線関係が得られ、その傾きが音速に対応する。すなわち $\lim_{k \rightarrow 0} \omega = ck$ (c は音速) である。水の場合、良く知られているように音速は約 1500 m/sec である。ところが、最近、中性子非弾性散乱実験に基づいて、少し大きな波数ベクトルの領域に通常の音速の約 2 倍の速度をもつ“新しい音響モード”が存在がすることがフランスのグループによって報告された。¹⁾ この音速は通常の水の音速と非常に近い値をもっている。実は、以前に Stillinger らが分子動力学の方法を使って同様なモードを水中に見い出しており、その研究との関係からその“新しいモード”が水のネットワークの水様構造のダイナミックスに関係したものであろうと考えられた。^{1,3,4)} 一方、波数ベクトルの増大に伴うこのような音速の増加は通常の液体（アルゴンや窒素など）でもいわゆる「正の粘弾性効果」として普通に見られる現象であり、別にことさら水だけに特徴的な新しい音響モードと呼ぶ必要はないという反論も出されている。⁵⁾ 問題はそのような二つのモードがどのようにクロスオーバーするかであり、最近、イタリアのグループが X 線散乱実験によりこのクロスオーバーが連続的に起きるという報告を行った。⁶⁾ これは「正の粘弾性効果」という描像に近いように思える。この問題の分子動力学による研究はそれほど容易ではない。何故なら、計算時間上、分子動力学はシミュレートする分子数に制約があり、波数ベクトルをあまり小さくすることはできないからで



ある。この問題に最終的な理論的解決を与えるためには非平衡統計力学に基づく解析的な定式化が必要となる。

水のダイナミックスに関するもうひとつの話題はいわゆる「光学モード」に対応する集団励起である。上に述べた音響モード以外の諸々の集団励起の分散関係は $k = 0$ の極限で ω は有限の値をもち、「光学モード」と呼ばれている。イタリアのValauriらは水の分子動力学シミュレーションから得られる動的構造因子 $S(k, \omega)$ の解析通じて分散関係を求めることに成功し、ひとつの光学モードを取り出した。この集団励起は使用された水分子モデルが剛体モデルであることからして水の回転運動に関わるモードであることは明らかである。²⁾

2. 分子性液体のダイナミックス理論と水中の集団励起^{7,8)}

ここで使う理論的な方法は非平衡統計力学の中で重要な位置を占める一般化ランジェヴァン方程式にその基礎をおいている。一般化ランジェヴァン方程式としてよく使われているのはその遅延摩擦項や揺動力項を現象論的な形式で置き換えたものであるが、そのような理論は少なくとも分子レベルでの化学現象の記述には適さない。液体の統計力学の分野では古くから射影演算子の方法によってこの摩擦項や揺動力項を液体の構造（密度相関関数）と関連づける理論が発展しており、いわゆる単純液体（球形の分子からなる液体）に対しては少なくとも定性的には液体のダイナミックスを分子レベルで記述することが可能となっていた。⁹⁾ しかしながら、分子が形をもっている場合、すなわち分子性液体の場合、問題

はそう単純ではない。分子の並進運動だけではなく分子の回転運動が問題になるからである。このような問題に対する直接的な解決は分子座標を位置と配向を含む6次元の座標系で表わすことであり、実際、そのような記述が最も伝統的な方法として発達してきた。^{10,11)} その最も単純な例が位置と配向のそれぞれをFick型の拡散方程式で表現する方法であり、例えば、NMR緩和理論では現在でもそのような記述が使われている。¹²⁾ このような方法は二つの点で化学現象の記述には適さない。ひとつは重心廻りの回転を3つの角度座標で表わすことはその関数形を極めて複雑なものにするため多原子分子ではすぐに破綻してしまうからである。（多重極展開を考えると一目瞭然）第2の問題はこのように並進と回転を分割するとどうしてもその間のカップリングを陽に記述する必要が出てくることである。これはもちろんnon trivialな問題である。さらに、化学反応のように分子がその形すらも変えてしまうようなダイナミックスに至っては記述がほとんど不可能になってしまう。筆者は液体ダイナミックス理論のこのような状況进行分析するうちに、分子座標を「位置」と「配向」で表現するという発想そのものを転換する必要があると考えようになった。すなわち、分子のダイナミックスを互いに相関をもって移動する「原子」の「並進運動」と看做してはどうか考えたのである。このような発想から生まれた理論が1992年に*J. Chem. Phys.*に発表した“Site-Site Smolchowski-Vlasov (SSSV)”理論であった。¹³⁾ 実はこの理論の背景には筆者らがこれまで発展させてきた相互作用点モデルに基づく分子性液体の統計力学（RISM理論）

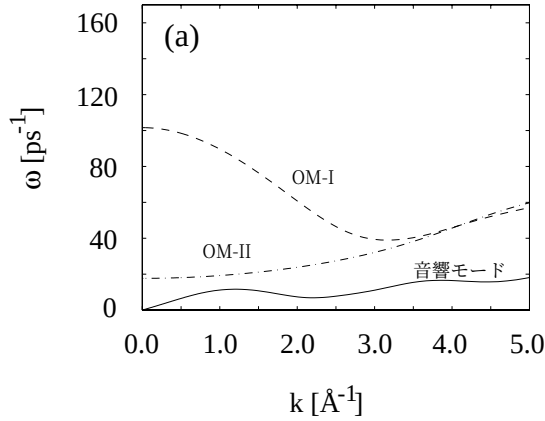
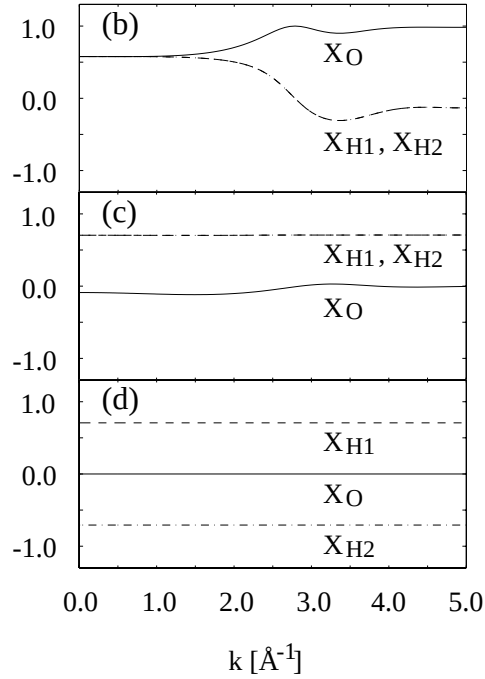


図1 (a) $\langle \omega_k^2 \rangle$ の対角化による基準振動モード。
(b) 音響モードと(c) OM-Iモードへの寄与は、
いずれも全 k 領域について $X_{H1} = X_{H2}$ である。
(d) OM-IIモードへの寄与は、全 k 領域につ
いて $X_{H1} = -X_{H2}$ である。(b)~(d)では、 X_O 、 X_{H1} 、
 X_{H2} は $X_O^2 + X_{H1}^2 + X_{H2}^2 = 1$ で規格化してあ
る。



があり、この理論を一般化ランジェヴァン方程式と結合することにより実現したのである。¹⁴⁻¹⁶⁾

上に述べた液体のダイナミクスに関するモデルと理論を定式化する上で位相空間における運動変数 (Dynamic variables) をどのように選ぶかが本質的な問題になる。この点で特に留意すべきことは、液体の構造理論をどのようにダイナミクスに取り込むかであるが、分子性液体の統計力学において最も定式化が進んでいるのは原子間の密度相関関数に基づく理論 (RISM理論) であり、したがって、運動変数のひとつとして原子密度場を採用するのが最も合理的な選択である。すなわち、

$$\rho_\alpha(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^\alpha(t)] \quad (2.1)$$

原子密度相関関数は以下の式によって定義される。

$$F_{\alpha\beta}(k, t) \equiv \frac{1}{N} \langle \rho_\alpha(\mathbf{k}, 0) * \rho_\beta(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (2.2)$$

$$F_{\alpha\beta}(k, 0) \equiv \chi_{\alpha\beta}(k) = \omega_{\alpha\beta}(k) + \rho h_{\alpha\beta}(k) \quad (2.3)$$

このように運動変数を選び、これらの変数に他の自

由度を射影する演算子を P を $PX = C \langle C^* C \rangle^{-1} \langle C^* X \rangle$ のように定義すると、スタンダードな射影演算子法のレシピに従って、密度相関関数に対する以下のような一般化ランジェヴァン方程式が得られる。

$$\ddot{\mathbf{F}}(k, t) + \langle \omega_k^2 \rangle \mathbf{F}(k, t) + \int_0^t d\tau \mathbf{K}(k, t - \tau) \dot{\mathbf{F}}(k, \tau) = 0 \quad (2.4)$$

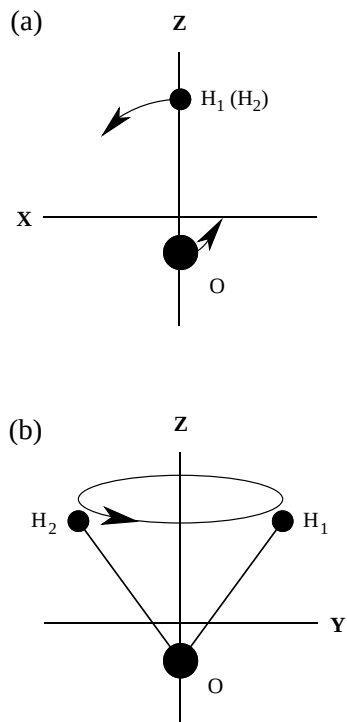
ここで、 $\mathbf{K}(k, t)$ は記憶項であり、太字で記した記号は行列を表わし、その要素は例えば $F_{\alpha\beta}(k, t)$ のような原子を添字にもつ関数である。 $\langle \omega_k^n \rangle$ は $\mathbf{S}(k, \omega)$ の規格化された n 次の振動数モーメント行列であり、以下の式で定義される。

$$\mathbf{S}(k, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \mathbf{F}(k, t) \quad (2.5)$$

$$\langle \omega_k^n \rangle \equiv \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^n \mathbf{S}(k, \omega) \right] \chi^{-1}(k) \quad (2.6)$$

もし、減衰項がなければ(2.4)式は形式的に調和振動の式 ($d^2q/dt^2 + \omega^2 q = 0$) と同じである。集団密度揺らぎの“基準振動モード”は、したがって、行列 $\langle \omega^2 \rangle$ (“Hessian”) を対角化することによって得られる。図1(a)にこの固有振動数を波数 k に対してプロットしてある。得られた三つの固有振動数のう

図2 OM-Iモード(a)とOM-IIモード(b)についての、分子運動の模式図。
それぞれ“pitch”“roll”の回転運動に対応している。



ち、ひとつは $k = 0$ の極限でゼロとなり、定義により音響モードに帰属される。非減衰運動の場合この固有振動数の $k \rightarrow 0$ の極限における漸近形は、

$$\omega_{\text{acou}}^2(k \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{M \chi(k=0)} k^2 \quad (2.7)$$

となる。ここで、 M は 1 分子当たりの質量である。この $\omega_{\text{acou}}^2(k \rightarrow 0)$ に対する表式は通常の音波のそれ ($\omega = vk$) に一致していることがわかる。つまり、 $\chi(k=0)$ は等温圧縮率に比例しており、したがって、音速の自乗に逆比例している。また、この式の分母に分子の質量が含まれていることから、このモードは分子全体の並進運動に関係していることがわかる。

他のふたつの固有振動数は $k \rightarrow 0$ の極限で消えない。このことから、これらのモードは「光学モード」に帰属される。これらふたつのモードの $k \rightarrow 0$ の極限におけるふるまいは以下の式によって示される。

$$\omega_{\text{OM-I}}^2(k \rightarrow 0) = \frac{2k_B T}{3\chi''(k=0)} (z_H - z_O)^2 \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \quad (2.8)$$

$$\omega_{\text{OM-II}}^2(k \rightarrow 0) = k_B T \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \quad (2.9)$$

ここで I_x 、 I_y および I_z はそれぞれ x 、 y 、 z 軸まわりの慣性能率、 z_O および z_H は分子に固定した座標系における酸素原子および水素原子の z -座標である。(図2) これらの光学モードは上の表現中に慣性能率を含んでいることから分子の回転運動に関係していることがわかる。OM-I はその表現の中に密度相関関数の二次モーメント、 $\chi''(k=0)$ 、を含んでいる。よく知られているように $\chi''(k=0)$ は系の誘電率に密接に関係している量であるが、集団的な性格をもっている。一方、OM-II はそのような集団モードの特

徴づける量を含んでいないので、単一分子運動であると考えられる。

各原子からそれらのモードへの寄与は次のようにして評価することができる。行列 $\langle \omega^2 \rangle$ の対角化は系を記述する基底 (運動変数) を各原子の密度場 ($\rho_\alpha(k)$) からその線形結合 ($x_O(k)\rho_O(k) + x_{H1}(k)\rho_{H1}(k) + x_{H2}(k)\rho_{H2}(k)$) へ変換することに対応している。ここで、 $x_O(k)$ 、 $x_{H1}(k)$ 、 $x_{H2}(k)$ はそれぞれそのモードに対応する固有ベクトルの要素である。したがって、 $x_\alpha(k)$ ($\alpha = O, H1, H2$) の符号と大きさを解析することによって問題のモードにどの原子がどの程度寄与しているかを調べることができる。

音響モードと光学モードへの各原子からの寄与を図1(b)、(c)、(d) に示してある。音響モードに関する寄与を見ると小さい k の領域では $x_O(k) \sim x_{H1}(k) = x_{H2}(k)$ であり、このことは音響モードが分子重心の並進運動に関わりをもっていることと符合している。つまり、各原子は同じ重みでこのモードに寄与しているのである。一方、図1(c) から明らかなよ

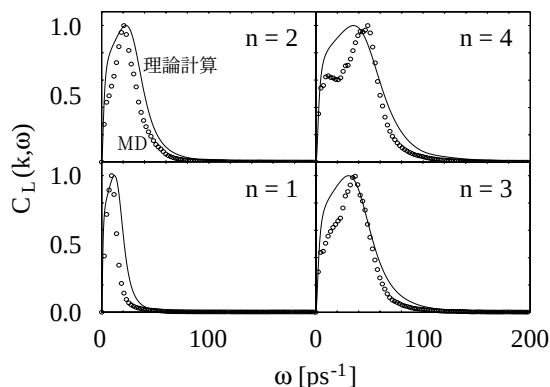


図3 音響モード $C_{L,MM}(k, \omega)$ の流速密度スペクトルの計算結果。 $k_{\min} = 0.3185 \text{ \AA}^{-1}$ および $n = 1 \sim 4$ について、周波数を $\omega = nk_{\min}$ の関数としてプロットした。 $k_{\min}$ refers to the minimum accessible wave vector from MD simulation.

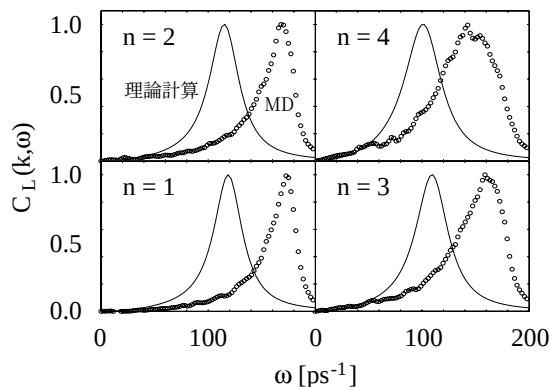


図4 光学モード $C_{L,ZZ}(k, \omega)$ の流速密度スペクトルの計算結果。

うに、OM-Iモードに関しては全波数ベクトルの領域で重心から遠いところにある水素原子からの寄与が支配的である。また、OM-IIに関する図1(d)を見るとこのモードは酸素原子を固定して二つの水素原子が逆位相で動く回転運動に関係していることが分る。さらに詳細な解析を行った結果、OM-IとOM-IIはそれぞれ“pitch”と“rolling”の回転運動に対応していることが明らかになった。(図2)

これまでは減衰項を無視してダイナミックスの基本的な性格に関して議論をしてきたが、ここで減衰項も含む実際のダイナミックスに話題を転じよう。 $\langle \omega^2 \rangle$ によって規定されるこれらのモードは記憶項 $\mathbf{K}_{\alpha\beta}(k, t)$ によってその共鳴の位置がシフトし、また、減衰する。本研究では $\mathbf{K}_{\alpha\beta}(k, t)$ に関して次ぎのような近似を用いることにより $\mathbf{F}_{\alpha\beta}(k, t)$ およびそのスペクトル関数を計算する。この近似は記憶項を指数関数で表現し、その関数に含まれる緩和時間を Lovesey らが原子性液体で行ったやり方を拡張した方法で求めるもので、一切のパラメタは実験結果を使わず密度相関関数の微分量のみから決定される。¹⁷⁾ このよ

うにして得られた結果を計算機実験(MD)との比較において図3および図4に示す。この図に示したのは以下の式で定義する量で、集団励起のスペクトルを与える。

$$C_{L,XX}(k, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} C_{L,\alpha\beta}(k, \omega) \quad (2.10)$$

ここで $C_{L,MM}(k, \omega)$ および $C_{L,ZZ}(k, \omega)$ はそれぞれ質量および電荷に関する縦方向の流速密度のスペクトル(longitudinal-current spectra)であり、 $c_{\alpha} = m_{\alpha}$ (α 原子の質量) および $c_{\alpha} = q_{\alpha}$ (α 原子の電荷) として得られる。 $C_{L,\alpha\beta}(k, \omega)$ は原子に関する対応するスペクトルであり、以下の式で定義される。

$$C_{L,\alpha\beta}(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F_{\alpha\beta}(k, t) \quad (2.11)$$

図3に示されているように、音響モード($C_{L,MM}(k, \omega)$)に関して上記の理論から得られた結果(実線)は“実験結果”(○)の特徴を定性的によく再現している。特に、 $n = 4$ の実験結果に観測される低周波数領域のピークは理論ではショルダーとして再現されている。このピークは集団モードではなく、Miuraによって指摘されたように、単一分子のダイナミッ



クスに帰せられる。⁵⁾ 図4には光学モードのスペクトル関数 ($C_{L,ZZ}(k, \omega)$) に関する結果を“実験結果”と比較してある。図から明らかなように、理論から得られたスペクトルのピーク周波数は約 50 ps^{-1} ほど低周波数側にシフトしている。しかしながら、全体的なスペクトルの形状は理論によってよく再現されており、ピーク位置をシフトさせることによって、理論と実験はほぼ完全に一致する。これまでの考察からピーク位置に関する理論と実験の不一致は主に4次モーメント、 $\langle \omega^4 \rangle$ 、に起因することが明らかになっている。

3. 水中の溶媒和イオンのダイナミクス^{18,19)}

極性溶媒中のイオンのダイナミクスは長年に亘って物理、化学の分野の基本的な問題として研究者の注目を集めてきた問題であるが、最近、生物（生理）の分野でもその重要性が認識されつつある。例えば、生体系中のイオン伝導は神経伝達において重要な役割を演じているが、その伝達経路にはイオンが溶液相からチャネルに移行する過程（あるいはその逆）が必ず含まれており、その全過程を解明するためにはチャネル内だけのイオンのダイナミクスをシミュレートするだけでは不十分で、溶液相におけるイオンの静的、動的溶媒和構造を分子レベルで知る必要があるからである。

極性溶媒中のイオン伝導における主な興味の中心はイオンが移動する際に溶媒から受ける摩擦抵抗（その逆数はイオンの移動度）のイオンサイズ依存性における奇妙な振るまいにある。もし、イオンの運動が流体力学的なストークスアインシュタイン

則に従うとすると、その摩擦抵抗 (ζ) はイオン半径に比例して増加しなければならない。 $(\zeta \sim \eta R$: η 、粘性係数 ; R 、イオン半径) しかしながら、アルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオンの場合、摩擦抵抗は逆にイオン半径とともに減少するのである。^{19,20)} イオンダイナミクスのこのような振るまいを説明するために、これまで二つの代表的なモデルが提案されている。そのひとつは歴史的に実験化学者が発展させてきた直感的なモデルで、いわゆる「溶媒和イオン」(solventberg) モデルである。^{20,21)} このモデルはイオンが溶媒を結合して一種のクラスターを形成していて、この溶媒和クラスターが溶液中を移動していると考ええる。そして、溶媒和クラスターに働くストークス抵抗はそのクラスターの半径（「実効的」イオン半径）によって決定されるとする。このクラスターの半径はイオンがどのくらい強く溶媒分子を結合しているかによって決まり、さらに、それはイオンと溶媒との間の静電相互作用の強さで決まる。このイオンー溶媒間の相互作用の強さはイオン半径が小さいほど大きいので、イオンの実効半径（したがって、摩擦抵抗）はアルカリ金属イオンの場合 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ のようにイオン半径の増加とともに減少するのである。イオンに働く摩擦抵抗のふるまいを説明するもうひとつのモデルは、最初、ノーベル物理学者の M. Born によって提案され、その後、Boid, Zwanzich らの改良を経て、最終的にはやはりノーベル物理学者である L. Onsager とその弟子の J. Hubbard が電磁流体力学によって定式化したモデルで誘電摩擦理論に基づいている。²²⁻²⁶⁾ 今、1 個のイオンが極性溶媒中で平衡状

態にあるとしよう。このイオンは周囲の溶媒を分極して安定となっている。このイオンが瞬間的に少し位置を変えたと想像しよう。周りの溶媒の分極はこの新しいイオンの位置に対して平衡になっていないため、溶媒の位置と配向の緩和過程が誘起される。この溶媒の緩和過程は運動量とエネルギーの散逸過程を伴い、それが摩擦抵抗の原因になるのである。この摩擦に主な寄与をするのは溶媒の電気分極の緩和であるからこの摩擦抵抗を「誘電摩擦」と呼んでいる。イオンによる溶媒の分極はイオンの電場が大きくなる程、したがって、イオンサイズが小さくなるほど強くなる。このため、誘電摩擦はイオン半径が小さくなる程大きくなり、アルカリ金属イオンでは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順序となる。イオン半径がさらに大きくなるとイオンの電場の寄与は無視できるほど小さくなり、ストークスーアインシュタイン則に従って、摩擦抵抗はイオン半径に比例して増加する。したがって、摩擦抵抗のイオン半径依存性は下に凸の曲線に載ることが予想され、事実、定性的には実験値はそのような振る舞いをする。

さて、以上のようにイオンに働く摩擦の問題は流体力学あるいは電磁流体力学の範囲で一応の定性的な定式化が行われている。しかし、分子レベルでは多くの問題が残されている。まず、第一に、上に述べた二つのモデルのどちらが実際の物理過程に近いのか、明らかではない。第二に、もし、どちらのプロセスも同時に起きているとすれば、それらの間の関係は一体どうなっているのか？ 実は、この二つのモデルはイオン半径の増加に関して矛盾する関係にある。例えば、(裸の) イオン半径を大きくした

場合、誘電摩擦の考えに従えば摩擦抵抗は減少しなければならないが、一方、ストークス抵抗は増加するはずである。また、逆に、「溶媒和イオン」モデルに従って実効イオン半径を大きくすれば、ストークス抵抗は大きくなるが、誘電摩擦は減少する。

以上の疑問はイオンのダイナミクスに関する分子論を構築することによってのみ解決することができる。本研究では一般化ランジェヴィアン方程式、モードカップリング理論、および RISM 理論に基づき、イオンに働く摩擦抵抗をイオンの変位（摂動）に対する水の集団励起（第 1 節）の応答として捉える視点から問題を定式化する。

3.1 イオンダイナミクスの「記憶関数理論」による定式化

摩擦係数 ζ はアインシュタインの揺動散逸定理によって拡散係数 D と以下の関係によって結ばれている。

$$\zeta = k_B T / D \quad (3.1)$$

拡散係数はさらにグリーンー久保式によって速度自己相関関数 $Z(t)$ と次の式によって関係づけられる。

$$D = \int_0^\infty dt Z(t) \quad (3.2)$$

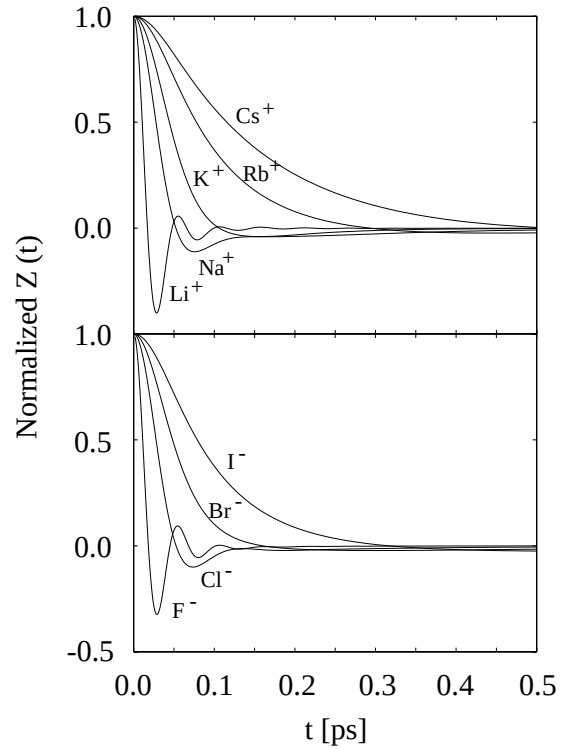
$$Z(t) = \langle v_{u,z}(0) v_{u,z}(t) \rangle \quad (3.3)$$

ここで、 $v_{u,z}(t)$ は時刻 t におけるイオンの速度の z -成分を表わす。（下付き添字 u は溶質のイオンを意味する。）教科書的な射影演算子法に基づけば、 $Z(t)$ に関する以下のような式が得られる。

$$\dot{Z}(t) = - \int_0^t d\tau K(t-\tau) Z(\tau) \quad (3.4)$$

上式において、 $K(t)$ は記憶関数であり、この関数に

図5 水中のカチオンとアニオンの速度相関関数。



様々な現象論的仮定を行うやりかたが通常よくなされているが、その分子論的表現を求めることは理論物理学における重要問題である。特に、分子性液体中のそれを求めた報告はこれまでにない。我々はSjogrenによる原子性液体に関するモードカップリング理論の定式化を下敷きにしてこの問題にアプローチした。まず、Sjogrenに従って、記憶関数を二つの寄与の和で表現する。^{27,28)}

$$K(t) \approx K_{\text{fast}} + K_{\text{slow}} \quad (3.5)$$

ここで、 K_{fast} は2体衝突に起因する記憶の速い減衰を記述し、一方、 K_{slow} は相関をもった衝突から生じる記憶項を代表しており、ゆっくりと減衰する。

速く減衰する記憶は第1節で述べたのと同様の指数関数近似 (Gaussian ansatz) でよく表わすことができる。

$$K_{\text{fast}} \approx K(0) \exp(-t^2/r^2) \quad (3.6)$$

$$1/\tau^2 = -\frac{1}{2} \frac{\ddot{K}(0)}{K(0)} \quad (3.7)$$

上式において $K(0)$ はアインシュタイン周波数と呼ばれる量であり、溶媒とクラスターの中でのイオンの振動の平均周波数のようなものである。重要なことはこの関数が原子間相互作用ポテンシャルと2体密度相関関数の情報だけを含んでおり、したがって、RISM理論から完全に計算できることである。 $\ddot{K}(0)$ も平衡量であるが、3体の密度相関関数を含むため評価が難しい。しかし、近似的にはあるがやはりRISM理論から求めることができる。遅い記憶項 K_{slow} をはモードカップリングの方法に基づいて以下の式により評価する。^{9,29)}

$$K_{\text{slow}} = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2 m} \int_0^\infty dk \sum_{\lambda, \mu} c_{u\lambda}(k) (1 - f_u(k, t)) F_u(k, t) F_{\lambda, \mu}(k, t) \quad (3.8)$$

ここで、 m はイオンの質量、 $c_{u\lambda}(k)$ はイオンと溶媒原子間の直接相関関数、また、 $F_u(k, t)$ はイオンの自己中間散乱因子（動的構造因子）を表わす。 $F_u(k, t)$ に対しては以下のガウス近似を採用する。

$$F_u(k, t) = \exp\left[-k^2 \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau)\right] \quad (3.9)$$

上の表現は短時間と長時間の両極限において正確である。 $F_{\lambda, \mu}(k, t)$ は前節で定義された溶媒の原子-原子中間散乱因子である。 $f_u(k, t)$ は $F_u^{\text{id}}(k, t)/F_u(k, t)$ で定義される補助関数であり、また、 $F_u^{\text{id}}(k, t) = \exp[-(k_B T/m)k^2 t^2]$ は理想気体の中間散乱因子を表わす。速度相関関数 $Z(t)$ および記憶関数 $K(t)$ は以上の方程式を自己無撞着的に解くことにより求めることができる。

3.2 速度自己相関関数

上で述べた理論に基づいて計算した水中のアルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオンの速度相関関数 (VACF) を図5に示してある。この結果の際

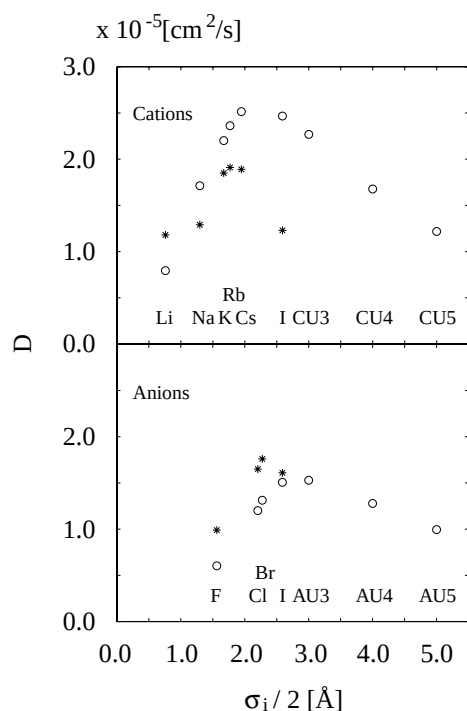


図6 水中のカチオンとアニオンの拡散係数とイオンサイズの関係。CU*i*とAU*i*は $\sigma_i/2 = i$ オングストロームとした仮想イオンを示す。○が本稿の理論計算、*がRasaiahらによるMDシミュレーション。

立った特徴は小さいイオン (Li^+ 、 F^-) の速度相関関数に見られる強い振動である。イオンサイズの増加に伴ってこの振動は消滅し、しだいに長い時定数によって特徴付けられる単調な減衰に変わっていく。小さいイオンの場合の強い振動は明らかにイオンの振動運動を反映しており、この振動を維持する何らかの「構造」の存在を強く示唆している。実はこのようなイオンは主として静電相互作用に起因する強い力によって周囲の水分子を引き付け、比較的寿命の長い「水和イオン」を形成していることが知られている。VACFに見られる振動構造はいわばこの水和イオン内でのイオンの振動を表しており、この振動の持続時間が水和イオンの寿命を表していると考えることができる。このVACFの振動はイオンサイズの増加に伴い消滅する。その理由はイオン-溶媒間静電相互作用が弱くなることによって水和イオンが形成されなくなるためである。また、イオン質量の増加とともにいわゆる並進的な慣性運動が支配的となることによって、VACFの減衰に関する時定数

がしだいに長くなる。図5に示されたイオンのVACFの振るまいは計算機実験に得られた結果と定性的によく一致している。³⁰⁾

3.3 自己拡散係数

上に述べたVACFと式(3.2)から求めたイオンの拡散計数をイオンサイズに対してプロットしたものを図6に示す。(イオン半径としてLennard-Jonesの σ パラメタの半分をとってある。) 通常のStokes-Einstein則に基づく拡散係数の予測はイオンサイズとともに単調に減少することを考えると、ここで得られた結果がいかに奇妙なものであるかは明らかである。(実はここには示していないが、イオンの電荷を取り除いた中性の分子に関する結果はまさにStokes-Einstein則が予測するものに一致している。) イオンサイズが小さい時の拡散係数の振るまいはStokes-Einstein則が予言するところと全く逆のイオンサイズ依存性を示し、サイズがさらに増加するとStokes-Einstein則と同様の依存性に転じる。このような振るまいの物理的起源に関しては、後程、摩擦抵抗係数を論ずる際に述べることにして、ここでは次ぎの2点についてコメントをしておこう。まず、カチオンに関するプロット(上のパネル)とアニオンに関するそれ(下のパネル)を比較していただきたい。その比較から明らかなようにこれらの曲線は一致しない。これはイオンの電荷の符号に関して拡散係数が非対称であることを意味しているが、何故、そのような非対称性がうまれるのか? 実は、この非対称性は水分子内の電荷分布の非対称性から来ていることを以前にわれわれはイオンの水和自由エネ

図7 水中でのイオンの摩擦係数 ζ 。

○、全摩擦 ζ ；△、ストークス抵抗 ζ_{NN} ；□、誘電摩擦 ζ_{ZZ} ；◇、交叉項 ζ_{NZ} の2倍

ルギーに関する研究の中で明らかにしている。すなわち、水分子の電荷分布はいわゆるSPC（あるいはSPCE）モデルでよく表すことができるが、この種のモデルは球形の中心から約1オングストローム離れた位置に水素原子を模した二つの正の部分電荷を置き、中心に1個の負電荷を配置する。水分子に関する他の古典的モデルもほぼ同様の電荷分布を持っており、それらに特徴的なことは電荷分布が反転対称性を持っていないことである。この水分子内の電荷分布の非対称性によって、正イオンおよび負イオンと水分子との相互作用に違いが生じ、イオンの場に対する溶媒の静的、動的応答に非対称性が生まれたのである。このような非対称性は連続誘電体モデルでは絶対に説明できないことであり、統計力学的取り扱いの重要な帰結である。

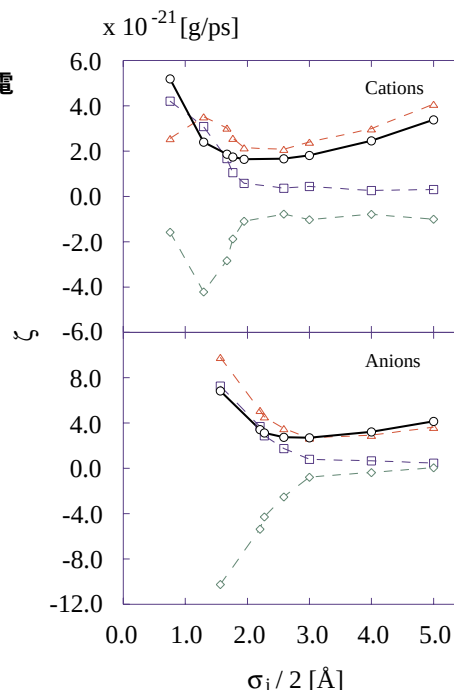
ここで強調しておきたいもうひとつのことは「実験」との一致についてである。図中、*印で示したのはRasiahらが計算機実験が得た結果であるが、少なくとも定性的には「実験」結果を良く再現しているといえよう。³⁰⁾

3.4 摩擦係数

摩擦係数に関する表現は式(3.1)、(3.2)および(3.3)より得ることができる。

$$\zeta = m \int_0^\infty dt K(t) \quad (3.10)$$

この摩擦をイオンの摂動に対する溶媒の集団励起の応答とみなし、イオンの摂動を静電相互作用（ $\sim 1/r$ ）に起因するものとそれ以外（短距離力）に分け、溶媒の音響モードと光学モードとの間の結合を



考えると、摩擦係数は以下の三つの項の和で表すことができる。すなわち、

$$\zeta = \zeta_{NN} + 2\zeta_{NZ} + \zeta_{ZZ} \quad (3.11)$$

上式において ζ_{NN} は短距離力に対する溶媒の音響モードの応答であり、その物理的意味において現象論的流体力学モデルのストークス抵抗に対応している。 ζ_{ZZ} は静電相互作用に対する光学モードの応答であり、いわゆる誘電摩擦に対応する物理的意味をもっている。また、 ζ_{NZ} はそれらの交叉項であるが、分子レベルの理論でこの項をあらわに評価した例はこれまでにほとんどない。

図7にカチオンとアニオンの摩擦係数 ζ を式(3.11)で定義したその成分 ζ_{NN} 、 ζ_{ZZ} 、 ζ_{NZ} とともにイオンサイズに対してプロットしてある。イオンサイズが大きくなるとともに全摩擦係 ζ は最初まず減少し極小を通過して増加に転じる。イオンサイズが小さいところでの ζ の振るまいは流体力学モデル（ストークス則）が予言するところと全く逆になっている。アルカリ金属イオンやハロゲン化物イオンのサイズは ζ が減少するイオン半径の領域内に含まれて

おり、このためこれらのイオンの摩擦係数の実験値はイオンサイズとともに減少するのである。

上に述べた ζ の三つの成分に話を転じよう。 ζ_{ZZ} は比較的単純な振るまいを示す。すなわち、イオン半径の増加とともに単調に減少している。この項はイオンの変位に対する溶媒の誘電的応答に関係しており、イオンサイズの増加にともなってイオン-溶媒間静電相互作用が単調に減少するためにこのような振るまいをするのである。一方、 ζ_{NN} はかなり複雑な振るまいを示している。イオン半径が大きい領域では Li^+ を除いてイオンサイズとともに増加しており、ストークス則が予想するところと一致している。しかしながらイオン半径が小さい領域では ζ_{NN} はイオンサイズの増加とともに減少している。先に速度相関関数を議論した際に、このような小さなイオンが比較的寿命の長い「水和イオン」を形成する可能性についてふれたが、 ζ_{NN} のふるまいはこの「水和イオン」の形成に起因していると考えられる。 ζ の分割に際して直接のクーロン相互作用 ($\sim 1/r$) からの寄与は ζ_{NN} から除かれているが、再規格化されたイオン-水間の短距離相互作用には静電的キャラクターを帯びた強い相互作用が含まれており、この相互作用によってイオンは水との間でクラスターを形成しているのである。水和イオンのサイズは、(裸の) イオン半径が小さくなりイオン-水間の短距離相互作用が大きくなるにしたがって増大する。このようにして小さなイオンに関する ζ_{NN} の一般的振るまいを説明することができる。ここで、一つの例外は Li^+ の場合であるが、Rasaiahらの分子動力学的結果も同様の振るまいを示していることから、

我々の計算のアーティファクトとは考えにくい。³⁰⁾ 現時点でのわれわれの解釈は、水との大きなクラスターを安定化するには Li^+ イオンが小さすぎるのではないかということである。

図7における最も興味深い結果は ζ_{NZ} からの寄与である。この寄与は多くの理論研究において無視されている項であるが、われわれの研究結果はこの項が単に無視できないばかりか他の二つの項と同程度の寄与を示している。もうひとつ指摘すべき重要なポイントはこの項が負の寄与をしていることである。この節の始めに述べたが、水和イオン形成に伴う有効イオン半径の増加が摩擦係数に及ぼす影響は誘電摩擦からの寄与と逆方向に作用するはずであり、従って、その交叉項の符号は負となると考えられる。

文献

- 1) J. Texeira, M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen and B. Dorner, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2681 (1985).
- 2) M. A. Ricci, D. Rocca, G. Ruocco and R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **40**, 7226 (1989).
- 3) A. Rahman and F. Stillinger, *Phys. Rev. A* **10**, 368 (1974).
- 4) S. Saito and I. Omine, *J. Chem. Phys.* **102**, 3566 (1995).
- 5) S. Miura, *Mol. Phys.* **87**, 1405 (1996).
- 6) F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, R. Verbeni and U. Bergman, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 83 (1996).



- 7) S-H Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3083 (1999).
- 8) S-H Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3095 (1999).
- 9) Balcani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Oxford University Press; New York (1994).
- 10) D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **78**, 4145 (1983).
- 11) Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 115 (1989).
- 12) A. Abragam, *The principle of Nuclear Magnetism*, Oxford (1961).
- 13) F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **96**, 4619 (1992).
- 14) F. Hirata and P. J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 329 (1981).
- 15) F. Hirata, B. M. Pettitt and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **77**, 509 (1982).
- 16) F. Hirata, P. J. Rossky and B. M. Pettitt, *J. Chem. Phys.* **78**, 4133 (1983).
- 17) S. W. Lavesey, *J. Phys. C* **4**, 3057 (1971).
- 18) S-H. Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998).
- 19) S-H. Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3654 (1999).
- 20) R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth; London, (1965).
- 21) H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold; New York, (1958).
- 22) M. Born, *Z. Phys.* **1**, 221 (1920).
- 23) R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **35**, 1281 (1961).
- 24) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **38**, 1603 (1963); **52**, 3625 (1970).
- 25) J. B. Hubbard and L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **67**, 4850 (1977).
- 26) J. B. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **68**, 1649 (1978).
- 27) L. Sjogren and A. Sjolander, *J. Phys. C* **12**, 4369 (1979).
- 28) L. Sjogren, *Phys. C* **13**, 705 (1980).
- 29) R. Biswas, S. Roy and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1098 (1995).
- 30) S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell and S. H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).

時間分解分光による凝縮相分子ダイナミクスの研究

極端紫外光科学研究系基礎光化学研究部門 田 原 太 平

つらつら思うに私自身の原初的な興味は大学学部時代に有機化学と量子化学の講義を聴講した時に抱いた問題意識にその源があると思う。それは、「(有機化学でいうところの) 反応は(量子化学で言う見方において) どの様に進んでいるのか理解したい」という言葉で端的に言い表すことができる。この問いはきわめて簡単に聞こえるが実は奥が深く、自分の理解のレベルの深化に応じて異なるレベルの答えを要求してくるように思える。このような「根っこ」を持つ自分にとって、系の変化を実時間で分光学的に追跡する時間分解分光法は(少なくとも今までは)性に合った方法論で、これまでそれを使って凝縮相の研究をしてきた。分子研では、特にフェムト秒からピコ秒の時間領域に注目して研究を行っている。この時間領域は凝縮相において、いわゆる“高速な”反応だけでなく、エネルギーの散逸や揺動、電子緩和、振動緩和、核波束運動などの諸問題を直接的に実時間で調べられる時間領域である。このダイナミックな時間領域において典型的な問題をとりあげて研究を行い、それを通して背景にある一般的な問題を理解し、できるだけ凝縮相ダイナミクスの全体像を把握しようと心がけて研究を進めている。その意味で、同じ時間領域でも分光手段を変えると分子の異なる側面が見えてくるので、電子状態に対する分光、振動状態に対する分光、核波束運動(振動コヒーレンス)を時間領域で観測する分光、などを多角的に用いて研究を進めている。今回、分子研レターズに研究紹介を書く機会を与えていただいたので、これまでに分子研で行った研究をその経緯とともに紹介したいと思う。

1. フェムト秒蛍光分光による光化学ダイナミクスの研究

分子研で研究を始める際に、とにかくこれまでの単なる継続ではない研究をやろう、と思った。それまでラマン分光を用いた研究をよくしていたが、ラマン散乱測定では蛍光が大変大きな障害となる。蛍光にはいつも嫌な思いをさせられていたので、逆にこの機会にこれをとりあげてやることにした。そこで助手として赴任してきた竹内君と蛍光アップコンバージョン装置(時間分解能 ~ 200 fs)を製作してフェムト秒時間分解蛍光分光による研究を始めた。以前コヒーレントラマン分光を用いてレチナル(後でもでてくる)を研究した際、その蛍光の時間挙動がなにやら奇妙であることに気がついていた。そこで、まずこの問題をとりあげ、レチナルからの蛍光を高い分解能で時間分解測定してみたところ、その蛍光が実は3成分からなっていることがわかった。それぞれの寿命、スペクトル、振動子強度の見積もりから、この分子では最初に光励起で作られるのは S_3 状態(寿命 ~ 30 fs)で、それが S_2 (370 fs)、 S_1 (33 ps) 状態へと順々に電子緩和しつつそれぞれの状態から蛍光が発していることが判明した。これには最初驚いた。なぜなら通常蛍光測定では、高い電子励起(S_n)状態に光励起しても、最低励起(S_1)状態からの蛍光しか観測されないのが常識だからである(Kasha則)。そのことからするとこのレチナルの蛍光挙動はきわめて特殊な例であると最初思えたが、その後、7-アザインドール二量体のプロトン移動を研究した際にも高い励起状態からの蛍光がフェムト秒領域で観測されたため(後述)、しだいに S_n 蛍光の検出はフェムト秒領域においては実は

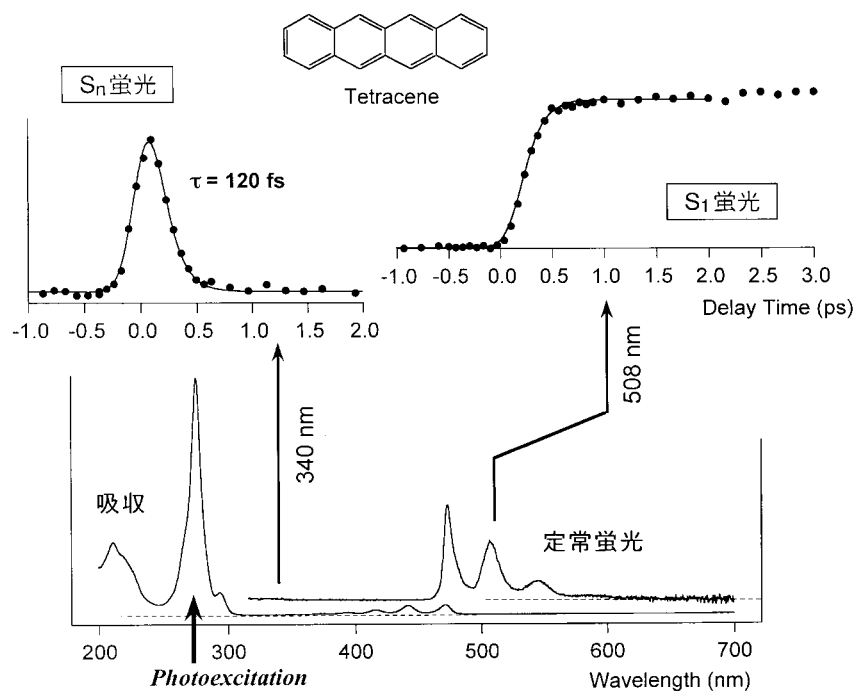


図1．テトラセンの吸収スペクトル・定常蛍光スペクトル（下段）と時間分解蛍光信号。定常蛍光では一見にもないような紫外領域（340 nm）に寿命の短いS_n蛍光が観測されている。

普通のことなのだ、と考えるようになった。すなわち、S_n状態は寿命がきわめて短いためにS_n蛍光は「観測しにくい」のだが、その寿命より高い時間分解能で測定すれば失活前のS_n状態からの蛍光は一般的に観測されるのだと思うようになった。S_n状態の寿命は大体数10 fsから数100 fsであると見積もられるから、これは蛍光分光がフェムト秒領域ではS_n状態やその緩和ダイナミクスを研究する重要な手段になりうることを意味している。この理解を確かめるための実験を、学振の博士研究員としてインドから来たSarkar君がテトラセンに対して行った。テトラセンは図1に示すように紫外部にS_n吸収、可視部にS₁吸収を示すが、紫外光でS_n状態に分子を光励起しても通常の定常蛍光測定ではS_n蛍光は“見えず”、S₁蛍光のみが観測される。しかしフェムト秒時間分解測定すると、ちゃんと紫外部に寿命

約120 fsのS_n状態からの蛍光が観測され、上に述べた理解が正しいことが検証された。このテトラセンの研究ではさらに偏光測定と組み合わせることで①約120 fsでおこるS_n→S₁電子緩和、に加えて、それに続く②電子緩和直後の分子内振動再分配（IVR）過程、③振動冷却、④回転緩和など、溶液中で多原子分子をS_n状態に励起したあとに一般的に起こると考えられる一連の緩和過程に対応する蛍光ダイナミクスを観測し、それぞれの過程の時間スケールを明らかにすることができた。

電子緩和ダイナミクスの研究と並行して、時間分解蛍光分光では光プロトン移動反応の研究を行っている。光プロトン移動は最も基本的な反応でありながら、きわめて高速（フェムト～ピコ秒）で進むためにそのダイナミクスは未だ明らかでない。そこでまず、分子間光プロトン移動反応の代表的な系であ

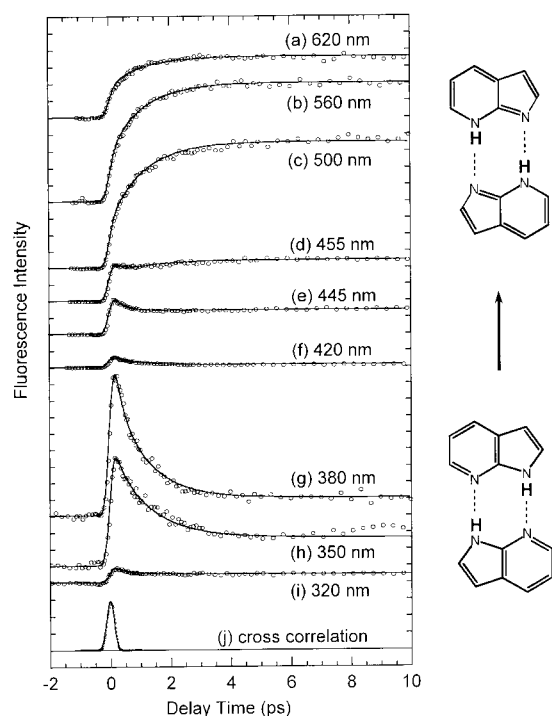


図2. 7-アザインドール2量体からのフェムト秒時間分解蛍光信号。短波長側の減衰する蛍光は前駆体励起状態のもの、長波長側の立ちあがる蛍光は生成物の互変異性体励起状態のもの。

り、塩基対のモデルとしても重要な7-アザインドール二量体の研究を竹内君が行った。図2に測定された時間分解蛍光信号を示す。ここに見られるように、プロトン移動の前駆体である二量体励起状態からの減衰する蛍光が短波長側に、また生成物である立ちあがってくる互変異性体からの蛍光が長波長側に観測され、その時間挙動からプロトン移動が約1ピコ秒で進行することが明らかになった。さらにこの蛍光の時間挙動の定量的な解析から、前駆体の二量体励起状態からの蛍光は実は2成分からなることを初めて見出した。遷移エネルギーの評価・振動子強度の見積り・蛍光偏光異方性の測定をもとにこの2成分を S_2 蛍光と S_1 蛍光であると帰属した。すなわち、この光プロトン移動反応では、光励起後まず2量体の S_2 (L_b) 状態から S_1 (L_a) 状態への電子緩和が約200 fsで起こり、その後 S_1 状態において（少なくとも実験的に見る限りは）協奏的にプロトン移動が進むのが見えていと結論した。奇しくもこの研究は米国のZewail教授のグループに追われる形になり、

現在、反応が協奏的（2つのプロトンが同時に移動する）か、段階的（2つのプロトンが一つずつに移動する）か、という問題に関して論争がおきている。（これに関してはきわめて最近自分たちの結論をサポートする新しいデータがでて喜んでいる。）7-アザインドールに関する分子間プロトン移動反応の研究の後、さらに速い分子内のプロトン移動反応の研究へ進み、学振の博士研究員としてロシアから来たArzhantsev君がアントラキノンのジヒドロ誘導体に対する系統的な研究を行った。彼の研究ではいくつかの分子（例えば1,8-ジヒドロアントラキノン）ではプロトン移動が光励起後なんと50 fs以下で起こることが見出されている。この異常なほどの速さは、この種の分子内プロトン移動が通常の意味での $A \rightarrow B$ という反応というよりは、励起状態での波動関数の非局在化を反映した変化だとして理解する方が適当であることを意味していると考えている。

2. ピコ秒時間分解自発ラマン分光による光化学反応の研究

分子研で研究を始めてしばらくして、凝縮相の研究には分子構造に対する情報が得られる分光法がやはり必要であるということを強く感じるようになった。そこで、IMSフェローの下島君とピコ秒時間分解自発ラマン分光システム（時間分解能2～3ピコ秒）を製作した。これには新しいレーザーであるチタンサファイアレーザーをベースにして時間分解ラマン分光の装置を作りたいと強く思ったことも動機となった。下島君は製作した装置を用いてレチナールの光異性化反応の研究をした。レチナール

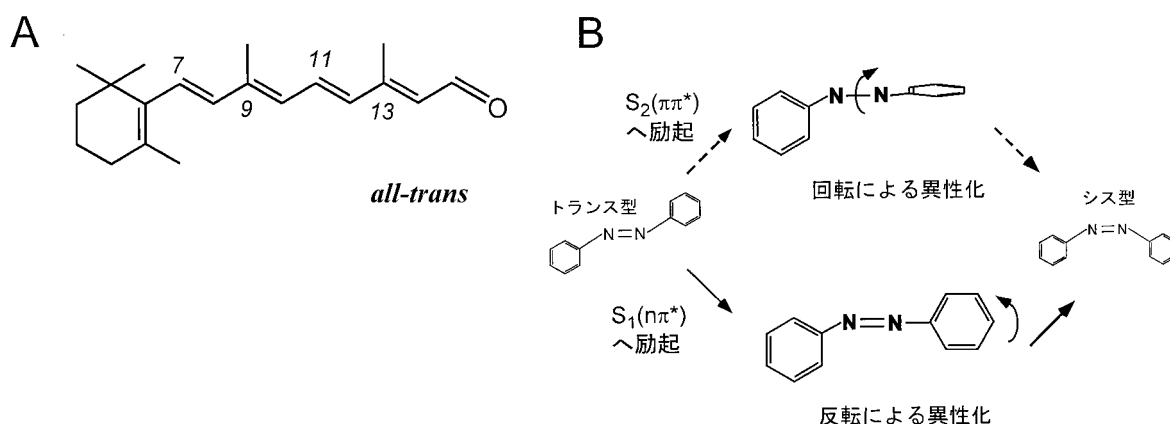


図3．(A)レチナル。7-8、9-10、11-12、13-14位の4つの二重結合に関するシストランス異性がある。
(B)アゾベンゼンのこれまでいわれてきた二種類の異性化機構。

は、視覚の初期過程に関与するタンパクであるロドプシン、および高度好塩菌に含まれ光駆動プロトンポンプとして働くバクテリオロドプシンにおける発色団で、そのシストランス異性は生化学的にも重要である。この分子には図3 Aに示すように4ヶ所シストランス異性を起こしうる二重結合があり、この位置の違いで反応機構が違うのか否かという点に光化学的観点から興味を持たれていた。これを調べるには異性体の違いに敏感な分光手法を用いる必要があるが、吸収分光や蛍光分光では異性体の区別が付きにくく、振動分光で研究する必要がある。効率良く異性化する9-シス体、13-シス体についてピコ秒領域でラマン測定を行ったところ、9-シス体→全トランス体の構造変化は最低三重項(T_1)状態で行われるのに対し、13-シス体→全トランス体の異性化は系間交差の前に一重項状態で進んでいることがわかった。これにより、確かに二重結合の位置で異性化機構が違うことが初めて明らかになった。

時間分解ラマン分光は特定の問題に関しては、時間分解吸収分光や時間分解蛍光分光ではわからないことを極めて明確にすることができる。学振博士研究員の藤野君は、アゾベンゼンの異性化に関してラ

マン分光法の長所を最大限に生かした研究をした。アゾベンゼンの異性化反応は基本反応として重要であるだけでなく応用の観点からも注目されている。これまで、この異性化反応の機構は励起エネルギーで大きく異なり、エネルギーの高い $\pi\pi^*$ 型の S_2 状態ではN=N二重結合の周りの回転(回転機構)によって、またエネルギーの低い $n\pi^*$ 型の S_1 状態ではN原子に関する反転(反転機構)で異性化が起るとされていた(図3 B)。この反応の研究は、この反応がきわめて高速(数ピコ秒内)に進行してしまうため遅れていたが、ようやく数年前にフェムト秒吸収分光による研究が初めて報告された。その研究で、 S_2 励起後、寿命約1ピコ秒と16ピコ秒の2成分の吸光度変化が400 nm付近に観測され、これまで言われている反応機構にしたがって、これらの寿命成分は回転異性化の途中に現れる「ねじれた励起状態」に対応するものである、という解釈がされた。ところが、われわれがこの400 nmの過渡吸収に共鳴させてラマンスペクトルを測定し、この過渡種のNN伸縮振動数を ^{15}N 同位体シフトを使って決定してみると、その振動数は S_0 状態と過渡種でほとんど変わっていなかった(図4)。つまりNN結合は二重

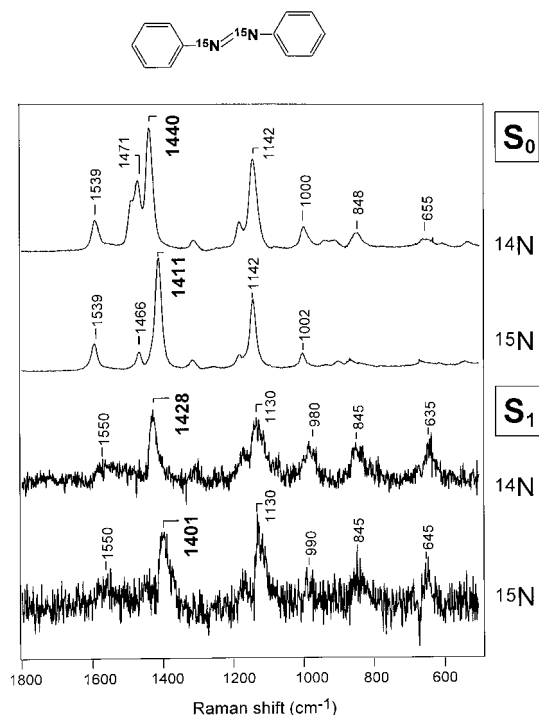


図4. アゾベンゼンの電子基底 (S_0) 状態と電子励起 (S_1) 状態のラマンスペクトル。 ^{15}N 置換で振動数が変化するラマンバンド ($1440\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1411\text{ cm}^{-1}$ in S_0 ; $1428\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1401\text{ cm}^{-1}$ in S_1) が $\text{N}=\text{N}$ 伸縮振動に帰属できる。この二つの状態で振動数はあまり変わっていない。

3. フェムト秒時間領域分光による振動コヒーレンスの研究

数10フェムト秒級の極短パルスを用いて分子を光励起すると、そのエネルギー不確定性幅内で多数の振動準位をコヒーレントに励起することができる。このコヒーレントな状態は固有状態でないので時間発展をするが、これがいわゆる核波束運動と呼ばれるもので、この観測は分子の核の運動を実時間で観測することに対応している（時間領域分光）。この振動コヒーレンスが観測されることはフェムト秒領域の分光実験の重要な特徴の一つである。分子研で研究をスタートする際に、フェムト秒蛍光分光とともにこの時間領域分光の研究を始めた。まず、電子基底状態の振動コヒーレンス（核波束運動）を観測するための何か手法的に新しいことをやろう、ということで、IMSフェローの松尾君と話してインパルス誘導ラマン散乱測定へのヘテロダイン検出にトライすることにした。基底状態にある分子の振動コヒーレンスを観測する方法はいくつかあるが、そのうち最も自由度が高いのがインパルス誘導ラマン散乱測定である。この方法では交差する2つのレーザー光を試料に照射してカー効果によって屈折率のグレーティングを作り、それが振動コヒーレンスを反映して時間変化するのをプローブ光の回折光強度変化として検出する。この方法は偏光条件を自由に変えて測定ができ強力であるが、その反面、新たな方向に発する信号の光強度（電場の自乗）を検出するので、系の応答（これは電場に比例する）の位相（符号）情報が失われてしまう。この問題を解決するた

結合性を保っていて分子は全然ねじれてなどいない。さらに、振動励起状態からのラマン散乱が現れるアンチストークス側の測定を行ってみると、この平面型の過渡種（最終的に S_1 状態に帰属された）が約1 psで消失するとともに、 S_0 状態の振動励起状態が現れ、それが16 psで消失していくことがわかった。すなわち、分光学的に見ているのは、分子が平面を保ったままの電子緩和と振動緩和であることがわかった。 S_2 励起後に平面型の $n\pi^*$ 型 S_1 状態が生成しているということは、 $\pi\pi^*$ 励起の場合も異性化は一度 S_1 状態に緩和してから反転機構で起きていることを強く示唆していて、これまで信じられていた S_2 から直接おこる回転機構による異性化経路は重要でないことを意味している。（これはその後の研究によりさらに裏付けつつある。）分光はときにその最も得意とする問題に適用すると、議論を必要としない明確なデータを与えることがあるが、これはその一つの例になっているのではないと思う。

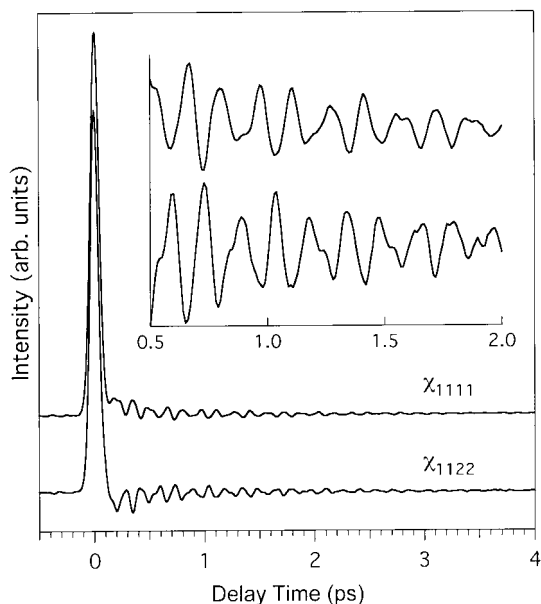


図5．四塩化炭素からの光ヘテロダイン検出インパルス誘導ラマン散乱。基底状態のラマン活性な振動コヒーレンスが観測されている。偏光条件の違い (χ_{1111} 、 χ_{1122}) で振動ビートの位相が逆転して見えていることに注意されたい。

めには、別なところからもう一つフェムト秒光をもってきて、光の位相を制御しながら信号光と重ね合わせ、その干渉成分を検出すれば良い（これを光ヘテロダイン検出という）。この実験では光の位相を制御する必要があるため、きわめて高い精度で光学系の光路長を制御しなければならない。そこで、これをアクティブに安定化させるトリックを考えて、図5に示すような液体試料の振動コヒーレンスによるビート信号を観測することができた。最近、世界的にフェムト秒分光のヘテロダイン化が多くされるようになったが、われわれの研究はその引きがねの一つになったと思う。

インパルスラマンの研究は自分にとって振動コヒーレンスの研究の初めてのものであって思い入れもあったが、落ち着いて考えてみるとこれで観測できるのはあくまで基底状態の振動コヒーレンスであって、（光）化学反応とコヒーレンスの関係を論じ

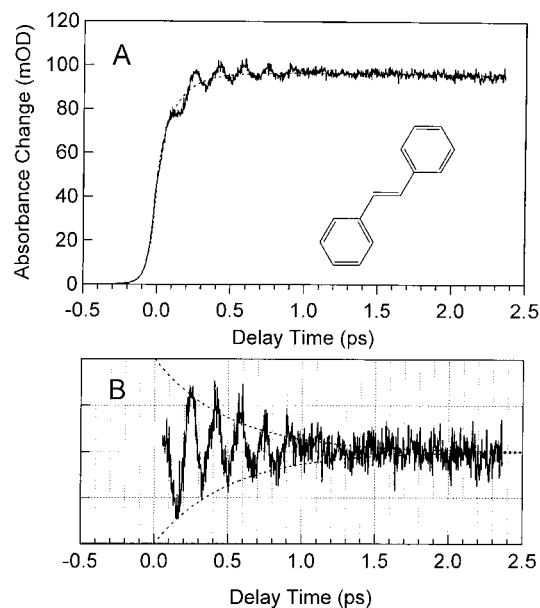


図6．トランススチルベンの過渡吸収に現れる S_1 状態の振動コヒーレンスに由来するビート信号(A)。ビート成分だけを取り出したもの(B)。

るという観点ではそこにとどまらず電子励起状態の振動コヒーレンスの研究へむかわなければならない。そこで、ちょうど時間分解蛍光の研究を一段落させて次を模索していた竹内君と相談し、励起状態の振動コヒーレンスに向けて研究を進めた。凝縮相で励起状態の振動コヒーレンスを観測するためには測定の時間分解能を極限的に上げる必要がある。いろいろ試した結果、光パラメトリック増幅 (OPA) を用いて 500 nm – 750 nm の範囲で波長可変なサブ 10 fs の光パルスを発生させることができ、それをベースとして 2 波長ポンプ・プローブ時間分解吸収測定システム（時間分解能数 10 fs）を製作できた。これを用いて図6に示すようなスチルベン分子の光励起直後の電子励起状態の振動コヒーレンスの観測をした。多原子分子の場合には、振動モードは多数あるので、このような実験でどのような核運動が見えるのか（そもそも本当に重要な振動モードのコヒーレ

ンスが見えるのか!?)、という点が問題になる。このスチルベンの研究を通して、 S_0 、 S_1 、 S_n 状態のポテンシャルがある特定の振動座標に関してずれているときに対応する振動モードのコヒーレンスが強く現れるのだ、ということを実験的に明らかにすることができた。

4. 現在行いつつある研究

以上述べた研究はある意味すでに終了した研究であるので、現在進行しつつある研究についても 2～3 簡単に述べる。まず、竹内君は電子励起状態の振動コヒーレンスの研究をすすめて、超高速光解離反応をおこす分子の核波束運動の観測を行っている。反応における核運動の効果を議論したり、さらに成形した光パルス（列）を用いて反応を制御する試みへとつながたいと考えている。また、技官の水野さんは最近、溶媒和電子の電子吸収に共鳴させてピコ秒時間分解ラマン測定をして、電子に溶媒和した局所的な水分子のラマン強度が選択的に著しく増大することを見いだした。これはある意味で新しい現象とも言えると思う。この効果をうまく利用すれば、これまで全くわかっていないバルクの中での溶媒和電子周りの溶媒局所構造の知見が得られる可能性がある。さらに、電子励起状態分子のテラヘルツ領域のスペクトルを得るために時間領域分光とポンププローブ法を組み合わせた「時間分解時間領域分光」の開発を総研大生の藤芳君が行っている。これは新しいコンセプトに基づく分光手法の開発でずいぶん試行錯誤したが、1 年以上の模索ののち先日意味の有るデータが初めてとれた。励起状態分子の大振幅

運動を研究する分光手法に発展させられるかもしれない。

本稿でこれまでわれわれが行った研究を説明してきたが、時間分解能とエネルギー分解能を選んで実験を行うことで、反応はもちろん、エネルギーの散逸、電子緩和、振動緩和、振動コヒーレンス（核波束運動）など、いろいろな分子のダイナミクスが観えるようになってきたことがわかっていただけたかと思う。私自身はこれまでの研究で凝縮相の分子を総合的に研究する準備がようやく整ったと思っている、（いつもそうだけれど）これからが問題だと思っている。新しい方法論を考え、新しい問題を模索し、できるならばそれらによって新しい現象を観てみたいと思っている。

分子研に来る前までは助手時代の 1 年間のをぞいで実験等をずっと基本的に一人でやっていたので、少なくともある時期、傲慢にも「研究は一人でやる方が速いし、クオリティも高くなる」と半ば本気で思っていた。分子研で研究をしてきて、それはたぶん間違いである、と思うようになった。ここに書いたように分子研での研究は仲間との合作であって、明らかに自分一人ではできなかった。皆と「お!? これはいけるんじゃないの?」と思いつきで言い合って始めた事の方がむしろ後から考えて本質的であったりしている。この気持ちの変化を研究者の成長とみるべきか、あるいは老化とみるべきかは自分ではよくわからないのだけれど（おそらくその両方なのだと思う）、少なくとも共同研究者への感謝の意をこめてここに明記しておきたいと思う。



有機薄膜デバイスと単一分子デバイス

分子集団研究系分子集団動力学研究部門 弓 田 博 一

2000年4月に分子集団動力学研究部門に着任いたしました。紙面をお借りしまして、研究室（および研究テーマ）の紹介をさせていただきます。とはいいいましても、まだ「室」を構成するに至っておりません。10月にブレーメン大学よりHarald GraafがIMS Fellowとして着任し、ようやく研究の方向を議論できるようになりました。来年4月からは総研大を受験予定の学生さんが2名居りますので、今よりは賑やかになるのではと期待しています。

研究テーマを「有機分子を用いたナノデバイスと単一分子デバイスの構築に関する基礎研究」に据えたいと思っています。ここではこの分野の現状と将来性について紹介したいと思います。

【1】有機薄膜デバイスの歴史と現状

1950年の有機半導体の発見、¹⁾ 1954年の有機伝導体の発見²⁾および1977年の導電性ポリマーの発見³⁾以降、有機材料を電子デバイスの能動素子として利用する気運が高まり、1980年代に入って有機電界発光ダイオード（OLED）^{4,5)}や有機電界効果トランジスター（OFET）⁶⁻⁸⁾に関する研究が盛んとなりました。OLEDは、1987年のTangらによる正孔輸送層／電子輸送層の積層型OLEDの開発が大きなブレークスルーをもたらされました。⁴⁾ それでも、この時点では、実用化は難しいであろうとの予測が大半を占めていました。しかし、1999年パイオニアがカーステレオにOLEDを実装し、⁹⁾ 一旦は開発から撤退していたいくつかのメーカーも巨額の設備投資を開始しています。現在は高輝度化・フルカラー化・フレキシブル化に関する開発競

争が行われており、¹⁰⁾ 欧米では、このOLEDを用いた新しい技術や商品に関する情報がベンチャー会社のホームページを華やかに彩っています。

一方、OFETに関しては、チオフェンオリゴマーが大きなキャリア移動度($10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を持つことで期待が寄せられましたが、アモルファスシリコンの持つ移動度 ($1\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) にはおよぶ物質が得られなかったことから、多くの企業がその開発から離れていきました。しかしながら、ここ2～3年の間に大きなブレークスルーがいくつかもたらされ、アメリカやドイツで実用化に向けた研究が再燃しています。ひとつは、ペンタセンが蒸着膜の形で $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の正孔移動度を示したことと、¹¹⁾ もうひとつは、大気中でも安定なn型半導体特性を示す有機材料が発見されたことです。¹²⁾ これにより、OFETを組み合わせた論理回路や有機材料の特性を活かしたフレキシブルトランジスターが発表されています。¹³⁾

【2】OFETのしくみ

図1にOFETの概略図を示します。基本的には絶縁膜の片側にゲート電極、反対側にソースおよびドレインの電極を持ち、有機半導体をその上にコートした構造となっています。通常はゲート電極として高濃度にドーピングされたシリコンを用い、その上に均一な熱酸化膜を作製し絶縁層として利用します。ゲート電極に正（または負）のバイアスを加えることにより、有機薄膜と絶縁層界面に電子（または正孔）キャリアが蓄積され、ソースドレイン間の電流が制御されます。例として、フタロシアニン蒸着膜を用いて作製したOFETの特性を図2に示しま

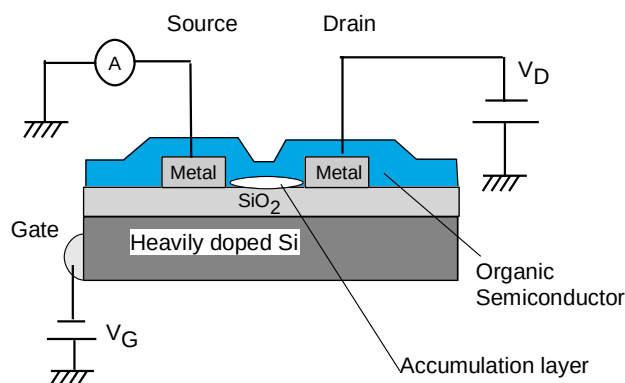


図1. OFETの概略図。

す。¹⁴⁾ 大気中では正孔が多数キャリアとなっており、ゲート電極に負バイアスを印加するにつれ、ソースドレイン電流が増加しているのがわかります。

P型半導体のキャリアの起源は、酸素の吸着の影響と考えられていますが、N型半導体における不純物の起源はよくわかっていません。FETとしての素子特性は、有機薄膜の構造によるキャリア移動度の大きさだけでなく、電極材料や有機薄膜との界面電子状態が影響を与えることがわかっており、技術的工夫による特性改善の余地が残されています。¹³⁾

【3】単結晶FET

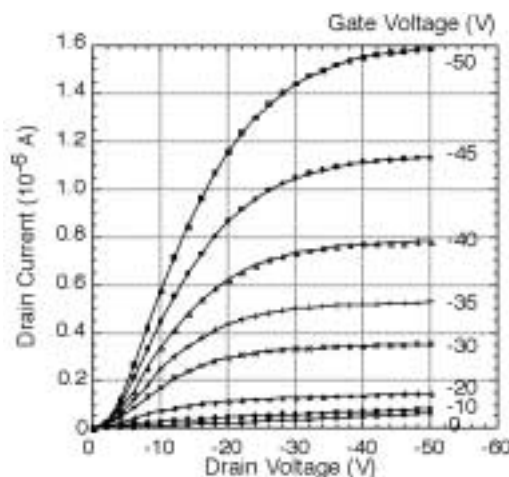
ごく最近、Bell Labから有機単結晶を用いたFETに関し、注目すべき論文がたてつづけに発表されました。¹⁵⁻¹⁸⁾ ひとつはC₆₀やペンタセンの単結晶が、電界によるキャリア集積により極低温で超伝導状態になるという報告です。^{15,16)} 単結晶に間隔25 μmの電極を取り付けその上に絶縁層としてアルミナを蒸着しています。100 V以上の電圧の印加が必要ですが、1 cm²あたり10¹⁴個のキャリアが集積され、超伝導が観測されています。もうひとつはテトラセン単結晶FETを用いて数Vの電圧印加でレーザー発振を実現したことです。¹⁸⁾ 単結晶の電界発光は通常数百Vの電圧印加が必要ですが、FETによるキャリア注入により低電圧での駆動を実現しています。

これらの研究成果は、今後のFET研究において下記のような展開を期待させます。まず、基板材料や有機材料に大きな広がりをもたらされます。これまで、有機材料の上にアルミナを蒸着することは有機物を分解・昇華させるおそれがあるため試みられた例はありませんでした。今回のようにゲート絶縁膜を後から作製することが可能であれば、薄膜を支持する基板材料はシリコン酸化膜である必要はなくなり、さまざまな単結晶基板を用いることが可能となります。次に、ナノメートルサイズの有機グレインの電気特性に興味を持たれます。報告によると超伝導のコヒーレント長は数nmであり、このサイズの有機グレインは比較的容易に作製でき、そのFET特性の測定は興味深いと思われます。

【4】分子を用いたFETの作製と今後の展望

図1の構造において、ドレインソース電極の間隔を分子スケールにまで小さくすることにより、分子のFET特性を測定することが可能となります。すでに1本のカーボンナノチューブ¹⁹⁾や1個のC₆₀²⁰⁾を用いたFETが製作されその動作について議論されています。電極間隔は前者が200 nm、後者が1 nmです。すでに我々は分子1個のスイッチング特性を調べることができるようになりつつあります。

図2．チタニルフタロシアニン薄膜のFET特性。



純粋な有機分子は本来「真性」状態となるべきですが、ほとんどの有機物は合成時の不純物または雰囲気ガスの影響を受けてp型、n型のどちらかを示す外因性半導体となります。カーボンナノチューブでさえ電気伝導度はガスの影響を強く受けます。すなわち雰囲気によりフェルミ準位が移動してしまいます。不純物を制御しない限り、薄膜デバイス、単一分子デバイスの開発と動作原理の解明は難しいと思っています。また不純物制御により、有機材料では両極性（ambipolar）トランジスタの実現が可能です。有機材料のキャリア移動度は正孔・電子ともほぼ同じ値を示すものが多く、ambipolar状態の利用は無機半導体では真似のできない素子を実現させると期待されます。

分子研では薄膜および単一分子系において、ambipolarなトランジスタ動作の実現を試みます。さらにシリコン-炭素結合を起点とする分子組織体を構築し、局所的な電子状態を調べ、分子スケール電子デバイスの設計指針を与えたいと考えています。次回 投稿の機会が与えられた時には、新しい成果を紹介できるようにがんばりたいと思います。

【文献】

- 1) H. Akamatu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.* **18**, 810 (1950).
- 2) H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- 3) C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lowis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 1098 (1977).
- 4) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- 5) 総説として、筒井哲夫, 光学 **29**, 225 (2000).
- 6) A. Tsumura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986).
- 7) A. Assadi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 195 (1988).
- 8) M. Madru *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 103 (1987).
- 9) <http://www.pioneerelectronics.com/features/9904-OELPreview1.asp>
- 10) <http://www.ee.princeton.edu/~ocmweb/>
- 11) S. F. Nelson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).
- 12) Z. Bao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 207 (1998).
- 13) <http://jerg.ee.psu.edu/>
- 14) H. Tada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 873 (2000).
- 15) J. H. Schön *et al.*, *Science* **288**, 656 (2000).
- 16) J. H. Schön *et al.*, *Nature* **406**, 702 (2000).
- 17) J. H. Schön *et al.*, *Science* **288**, 2338 (2000).
- 18) J. H. Schön *et al.*, *Science* **289**, 599 (2000).
- 19) S. J. Tans *et al.*, *Nature* **197**, 49 (1998).
- 20) H. Park *et al.*, *Nature* **407**, 57 (2000).

分子研に着任して

錯体化学実験施設錯体物性研究部門 川 口 博 之

平成12年5月に名古屋大学大学院理学研究科から分子科学研究所・錯体化学実験施設・錯体物性研究部門の助教授として着任しました。赴任にあたり、分子科学研究所ならびに名古屋大学の諸先生方、事務の皆様大変お世話になりました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

赴任した当初は、学生が20名以上いる研究室から分子研に来ましたので、かなり寂しい気がしました。今ではこの研究所の雰囲気にもなれ、たまに大学の研究室を訪ねるとその人の多さに、逆に疲れる様になりました。私のはじめて分子研を訪れたのは、助手として名古屋大学理学部の巽和行教授の研究室に赴任した時です（今から6年程前）。当初、研究室には単結晶X線回折装置がなく、分子研の施設利用で構造解析を行い月に1回程度、お世話になっていました。1週間の使用期間内にできるだけ多くの構造を決定するために、南実験棟の地下室にあった測定室で夜を明かしたことを良く覚えています。それから、岡崎コンファレンスや研究会などで分子研を訪ねる機会が多くなりましたし、平成10年から錯体実験施設の流動部門の助手として1年半お世話になりました。そして今回、この分子研で独立して研究する機会を与えられました。赴任が決定した当初は、正直なところ喜びよりも、自分の研究能力や研究室の運営に対しての不安が大きかったのですが、この岡崎から新しい錯体化学を発信できるよう努力していきます。

我々のグループでは合成実験を中心に研究を進めていきますが、南実験棟の合成実験用に整備された部屋を研究室として使用できましたので、ガラス器

具をセットするだけで実験をスタートすることが出来ました。しかし、我々が合成する化合物の構造決定にはNMRなどは補足的なデータを得るのに使えるだけで、最終的にはX線構造解析を行う必要があります。茅所長と錯体化学実験施設の先生方の尽力により、施設のX線回折装置をCCD検出器を搭載した装置に更新することができました。従来の測定装置だと数日（1週間以上の時もあります）かかる測定が、新しい装置だと1日で終了します。この装置の導入で研究のスピードアップが期待できますし、従来では反射の測定ができなかった微少結晶の構造決定も可能になります。

研究内容についてですが、我々のグループでは、新しい有機金属化合物や配位化合物の合成、構造、反応性、および結合や電子状態に興味をもち、研究を行っています。これまで金属錯体および有機金属化合物の合成に関する研究、特に硫黄やセレンを配位子とするカルコゲニド化合物の研究を中心に行ってきました。現在、これまで行ってきた研究を踏まえて、カルコゲンを配位子にもつ錯体化学を中心に以下の研究を進めています。

①金属硫化物は水添反応や脱硫反応等の触媒としてはたらくが、これに第二の金属を添加すると触媒活性が向上することが知られています。一方、金属酵素の活性中心には様々な異核金属クラスター（ニトロゲナーゼ、ヒドロゲナーゼ等）が存在することが知られています。我々は、興味深い反応性を示すこれら異核金属硫黄化合物を手本として、



異核金属カルコゲニドクラスターを設計・構築し、工業触媒や金属酵素よりも優れた機能をもつ異核金属カルコゲニドクラスターの創製を行っています。

- ②生体内では金属硫黄クラスターが多く存在し、これらが高度に集積化することにより電子伝達反応や触媒反応を円滑に行っています。そこで、金属硫黄クラスターを段階的に連結することにより、各段階において新しく発現する物性や反応性と構造の関係を明らかにし、金属硫黄クラスターの潜在的な機能の開拓を目指します。
- ③金属酵素の活性中心に存在する金属-硫黄化合物や脱硫触媒のモデル化合物として、錯体化学者により様々な金属-硫黄クラスターが合成されています。しかし、金属-硫黄クラスターの合成で反応式から生成物を予測することは難しく、目的とした構造をもつ化合物を構築する有用な合成法はありません。このことが金属-硫黄クラスターの研究において大きな問題点のひとつになっています。そこで金属-硫黄クラスターの合理的な合成法の開発を行っていきたいと考えています。
- ④窒素分子は不活性な分子ですが、様々な金属錯体に結合できることが現在、知られています。しかし、硫黄配位子をもつ窒素錯体の例は非常に限られています。これは生体内で活性中心に金属硫黄クラスターをもつ窒素固定化酵素が窒素分子のアムونياへの変換反応を温和な条件で行っていることと対照的です。我々はチオラートやスルフィド配位子をもつ金属錯体上での窒素分子の活性化を目指し研究を行っています。

以上の研究を通してこれまでにない結合様式、構造および反応性をもつ化合物を合成していきたいと考えています。現在、研究室の立ち上げの最中であり、先に述べた課題以外に何かオリジナルなテーマを見つけようと奮闘中です。

現在、研究室のメンバーは私と名古屋大学大学院からの受託院生の2人の合計3人です。この研究室紹介が掲載されるころには新しく助手がグループに参加している予定です。まだ小さなグループですが、広い視野に立って、楽しみながら研究を進め、化合物を見ただけで我々が行った研究であることが皆さんに理解していただけるような独自の錯体化学・無機化学を展開していきたいと考えています。

分子クラスター、遷移状態の構造選別と立体反応ダイナミクスの解明： 新しい化学反応論の構築をめざして

関連領域研究系分子クラスター研究部門 笠 井 俊 夫

分子配向は化学反応において制御すべき、最後に残された重要なパラメータです。このパラメータは、反応速度や分岐をゼロにも百パーセントにもする大きな反応制御の潜在力を持っています。また別の課題としてクラスターの構造と、クラスター化による化学反応性に及ぼす影響の系統的解明が必要となってきました。とりわけクラスター反応を分子レベルで詳細に理解するにはクラスターのサイズと構造異性体を何らかの方法で選別して反応を観察しなければなりません。

流動期間で予定している研究計画は次のような内容です。

分子線を用いたレーザー蒸発法により有機分子と金属原子とを人工的に組み合わせて有機金属錯体など新規な中性クラスターを合成し、六極電場法を用いてそのサイズと構造を非破壊的に選別し、引き続きクラスターの配向制御を行います。一方、直線偏光レーザー励起法によりラジカル・分子のアライメントを行い完全配向状態で反応を実現します。さらにAB+CD二分子反応の遷移状態化学種[AB $\cdots$ CD]は広い意味での分子クラスターとみなせますので、その幾何構造は反応分岐を決定する要因です。従って、その構造選別を行い反応のActive Controlを試みます。これらの研究から新しい化学反応論の展開と近い将来の反応制御の新しい方法論の確立を目指します。

以上のようなレーザー蒸発法で合成した新規な分子クラスターの構造選別と立体反応ダイナミクスの解明に加えて、水素結合型のハロゲン化水素クラスターに関しても同様の構造と反応性の解明を行いま

す。例えばHClなどのハロゲン化水素二量体クラスターはトンネル反転運動を伴うL型分子構造を持っていますがホモとヘテロダイマーではトンネル運動速度は極端に異なることを私たちは明らかにしました。このトンネル反転運動速度の違いが化学反応にどのような影響するのかについて調べることで、クラスター化における量子効果を解読できます。

このように、分子配向をコントロールして原子・分子レベルの基礎解明の研究過程において見出された法則に基づいて近い将来、反応を制御する新しい方法論を確立することができるのではないかと期待されます。このような一見遠回りに思える基礎研究が、将来の新しい生産と技術の発展を促すことができ、これがいわゆる自然現象を「理解 (post-dict)」し次にそれを「予測 (pre-dict)」するサイエンスの不可欠な両輪で、両者がそろって初めてサイエンスとして成りたつのではないかと考えています。

これらの研究成果に基づいて、従来のエネルギーを主とする反応論から、分子構造と結合状態の変化のありさまを時間・空間的にトータルに解読するベクトル的な「立体反応ダイナミクス」の新しい反応論へと進化することができます。大気反応や燃焼反応、そして物質を合成する多くの表面反応が原子・分子レベルで議論されようとしている今日、立体反応ダイナミクスあらゆる分野では益々その重要性が認識されるでしょう。

平成12年4月、蔡徳七助手と修士2年生の橋之口道宏君と共に「夢とロマン」を求めて岡崎に寄せていただいてからすでに半年以上過ぎ去り、歳月の



矢のような速さを改めて実感する次第です。幸いその間、新しい配向分子ビーム反応装置の立ち上げも順調に進み、また10月からは分子研フェローの清水雄一郎さんも私たちのグループに加わっていただきお陰様で順風の船出と言えます。分子研の研究環境と研究サポート体制のすばらしさは、確かにその恩恵を受けてみないとわからないもので、このようなよき伝統はこれからも末永く続けていただければと願っています。

現在、全国の大学・研究所等に独立法人化の嵐が吹き荒れています。そんな時期に私たちは、たまたま流動で大学の理学部から分子研に転任したものですから、否応なしに「研究所における研究とはなにか?」とか「分子科学とは何か?」という基本的な問題についても考えざるを得ない状況となっています。私たちの研究分野は物理化学ですので、分子科学が現在、節目であるならば即ち物理化学も節目であるのと同義です。分子研が日本の分子科学の象徴的存在であるだけに、ひとたび分子研が分子科学の将来方向に関して判断を間違うと、大学の理学的な分子科学の研究も風前の灯火となるのは予測できます。「研究の評価」という名において、研究の収支決算をするのは結構ですが、問題は研究が基礎的で、応用的なものでなければならないほど「貨幣の交換率」が誰にもわからないところでしょう。言い換えれば今日の問題は、ギリシャ神話にあるプルートンや冥界の諸神だと自認する人達が余りにも世間に多くおり、我こそは「研究の評価」ができると信じていることでしょう。歴史を振り返れば、偉大な発見や発明は、多くの場合地道で絶え間ない好奇心の追求

の途上に来る偶然の産物であり、またそれらの真の評価は時として百年のオーダーを必要とするという、この簡単な事実を認める謙虚さの欠落かも知れません。

また別の話になりますが、研究の進め方には「探偵型」と「アマゾン型」の二つの方法があると言った人がいます。「探偵型」研究は論理と推理を駆使して犯人を見つけ出すタイプの研究です。「アマゾン型」研究は理論を必要としますがどちらかといえば直観と信念をたよりに、末踏のジャングルをさまよう探検的なものです。この夢とロマンの探検こそが「分子科学の理想」であり、かつてはそれが実行されていたと思うのですが、この意味において現在の分子科学が一体どれだけそうであるのかわかりません。いずれにしても「分子科学の理想」は理想で終わらせてはならない理想であると思います。

分子研に赴任して

関連領域研究系分子クラスター研究部門 高 須 昌 子

平成12年4月に、金沢大学理学部計算科学科より、
関連領域研究系分子クラスター部門の赴任しました。

研究グループの現在の構成員は、高須昌子（助教授）、橋本昌人（IMS Fellow）、野口博司（学振PD）、野坂誠（D2）の4名です。

流動部門に赴任するに当たっては、伊藤機構長、茅所長、平田教授、西教授を始め、皆様に大変お世話になりました。

また、快く送り出して下さった、金沢大学理学部の樋渡学部長を始め、計算科学科の皆様に感謝いたします。

分子研には、数年前から、いろいろな研究会に来る機会があり、なじみのある場所です。平田先生から、分子研の流動のお話をいただいた時も、即座に行く気になりました。2000年3月まで流動で来られていた三好先生（九大）から、宿舎内部の家具を譲っていただき、おかげさまで、スムーズな移動となりました。

私は、高校までは京都で育ち、大学以降は、東京、金沢、カルフォルニアのバークレーなどにおりました。友達には、「全国観光地周り」などと言われていました。今回の岡崎は、今までいた場所とは、また違ったよさがあり、楽しんでおります。

大学から研究所に移って、まず嬉しかったことは、時間がたっぷりあることです。大学にいた時は、入試問題の作成や会議、授業の準備や試験の採点、大勢のマスターの院生や4年生の指導など、とても忙しかったです。分子研に来ると、朝から研究ができて、嬉しいです。

また、研究費の点でも、恵まれているようです。おかげさまで、コンピュータを購入して、さっそく計算をしています。

図書館に夜でも電気がついていて、コピーできる所は、バークレーに似てます。1990年から1992年まで、バークレーの化学科でポスドクをやっておりました。当時の生活に戻ったようです。

毎週水曜夜のジョギングにも参加させていただいてます。この2年間で、体力もつけよう、と思っ

てます。研究室では、ほぼ週1度セミナーをしております。愛知工業大の村中氏も常連メンバーです。グループのメンバーの他、理論のポスドクの方々や外部の方にセミナーをお願いしています。

他には、月1度、分子クラスターでゼミをやっています。分子クラスターは、流動講座で、実験と理論の混成です。いいチャンスと思って、実験の話も聞かせていただいています。12名の小人数なので、厳しい質問も出ます。院生やポスドクの若い人にとって、違う分野の人の前で話することは、就職の面接にも役立つと考えてます。午前中にゼミをやって、皆で焼肉ランチを食べに行くのも楽しみです。笠井先生が阪大、久保先生が京大、私が金沢大からの流動なため、関西系の人が多く、ランチでは関西弁が飛び交ってます。

また、関連の渡辺先生やグループの皆さん、太田さん、谷澤さんにも、大変お世話になってます。

私の研究室では、物性のシミュレーションをやっています。私がシミュレーションを初めて知ったの



は、大学院生の頃です。統計力学の研究室にいました。東大理学部物理学科で鈴木増雄先生にご指導いただきました。その頃助手をされていた宮下精二先生にも、大変お世話になりました。当時は、2次元量子スピン系のモンテカルロシミュレーションをやっていました。

その頃、研究発表をすると、必ず聞かれたことは、「そういう量子スピン系は現実にあるのですか？」でした。「ある場合もあるが、大部分は今後の実験で出てくるだろう」などと、苦しい答をしていました。

最近、分子研のコロキウムなどを聞いていると、10年前になかった物質も、化学の方々の努力により合成されているようで、嬉しいです。

さて、ドクター修了後、私は金沢に移り、樋渡先生の影響もあり、ポリマーなどのソフトマターにも興味が出てきました。1990年から1992年にパークレーに行った時は、チャンドラー教授の研究室で、電子移動のモデル計算をしました。少しは化学の世界を知ることができました。1994年に金沢大学の物理学科の助教授になり、研究室を持つようになっては、他のテーマにも広がってきました。その後、1996年に計算科学科が新設され、講座ごと、新学科に移動しました。

最近の主要なターゲットは、ポリマーやゲルなどの高分子系と、ヘリウムなどの量子系の2つです。

ゲルに関しては、大学院生の野坂君が精力的に計算しています。化学ゲルのモデルを作成し、リンカー数などのパラメータを変えた時の、パーコレーショ

ンの有無を判定します。実験の研究者の方々とともに議論して、研究を進行中です。

量子系については、大学院生の時に、いわゆる符号問題で、さんざん苦労しました。符号問題というのは、量子系を次元が1つ上がった古典系に変換してから、コンピュータで計算すると、位相のせいで、計算の精度が悪くなる問題です。量子平衡系では、三角格子上の反強磁性ハイゼンベルグモデルなど、フラストレーション系で符号問題が発生します。フェルミオン系でも発生します。量子非平衡系では、時間発展が複素数になるので、たいいてい発生します。多くの人が、近似や改良を試みてますが、完全解決はまだなされてません。

その後、「符号問題がなくて、おもしろい系」を探して、エアロゲルなど、ランダム媒質中のヘリウム4の系に取り組むことになりました。この系のシミュレーションを、ポスドクの橋本君がやってます。最近、クラスターアルゴリズムをこの系に適用しています。

また、DNAの電気泳動のモデル計算をポスドクの野口君がやっております。実験と定性的によく合う、いい結果を得てます。

個人的な興味としては、雪崩や経済現象のシミュレーションもやりたいと思っています。現在は分子研所属なので、大学の計算科学科に戻って、学生が大勢来た時のテーマとして、考えている所です。

以上、簡単ですが、現在の研究の様子などを紹介させていただきました。

今後もしよろしく願いいたします。