

3-2 理論研究系

岩 田 末 廣 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- b) 水クラスターおよびその原子イオン錯体
- c) 無限鎖系に対する密度汎関数法プログラムの開発と高分子の構造と振動数計算
- d) 原子および分子クラスターの構造と反応
- e) 簡単な分子の励起状態ポテンシャルエネルギー曲面の計算とその曲面を用いた分光学および反応動力学的研究
- f) 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と成果

- a) 結合クラスター応答理論を多参照配置展開に一般化する理論により有効ハミルトニアンを導出し、簡単な系の励起状態に適応した。また、2乗可積分関数を用いた光電子脱離断面積の計算方の基底関数として、箱型ポテンシャルの固有関数を用いることとし、必要な分子積分プログラムを開発した。固有値スペクトル分布を繰り返し法で求める方法を開発し、離散および連続スペクトル系に応用した。
- b) 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の構造を分子軌道法によって研究した。いわゆる双極子場束縛型に加えて、余剰電子が二つの水分子のOHに包まれる内部包含型ともいえる異性体が $n=2, 3, 4$ から安定に存在する事を見いだした。内部包含型では $(\text{OH})\{e\}(\text{HO})$ 結合とも呼べる電子雲と複数の(OH)結合の相互作用で安定になっている。1族金属 M (Li, Na)と水クラスターの錯体 $M(\text{H}_2\text{O})_n$ にもこの形の結合は見いだされ、金属から放出された電子の安定化に寄与して、 $M(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化しきい値が $n>3$ で M にも n にもあまり依存しない原因となっている可能性が強いことが明らかになった。また、 $X(\text{H}_2\text{O})_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)の分子内振動と分子間振動の相互作用も調べている。 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の理論電子スペクトルと光解離励起スペクトルを比較し、異性体が実験スペクトルに寄与していることを明らかにした。
- c) 解析的微分を含む一次元結晶軌道・密度汎関数プログラムを開発し、基本的な高分子に適用した。HF方程式の解析的2次エネルギー勾配法に必要な公式を導出し、実用的プログラムを完成した。さらに2次メラー・プレセット摂動法のエネルギー期待値に対する解析的1次微分計算を導出し、実用的なアルゴリズムを見いだしてプログラムを開発した。新たに開発したプログラム群を利用して、水素結合ポリマー $(\text{HF})_n$ ($n = \quad$)の構造・振動スペクトルを計算し、有限鎖の結果と比較し、水素結合鎖において非加成性が強いことを明らかにした。
- d) アルゴンクラスター陽イオンが光吸収後、非断熱遷移を繰り返しながら電子の基底状態に無輻射的に遷移していく様子を、TullyのMDQT(量子遷移を伴う分子動力学)とDIM(分子中2原子分子)ハミルトニアンを組み合わせ追跡した。減衰過程を簡単なモデルで解析することができた。各モンテカルロステップごとにab initio MO CI計算を実行し、 Si_2C_2^+ の光電子スペクトルをシミュレートした。直線型と環状型の二つの異性体が混在しかつ有限の内部エネルギーを持っていると仮定するならば実験結果を説明できる。窒素分子の2量体の分子間ポテン

シャルを高精度に計算し、分光学的にこの2量体が観測できる条件を検討した。

- e) AlSiの21個断熱ポテンシャルを高精度で計算し、可視部の吸収スペクトルで観測される位置を正確に予測した。この分子の基底状態は4重項 $^4\Sigma^-$ であり、その1.2 eV以内に5個の2重項がある特異な電子構造をしている。[Fe, N, O]から構成される4重項と2重項の多くの異性体の構造を密度汎関数法で調べ尽くした。シンクロトロン光を使った超高分解能 ZEKE によって観測された N_2^+ の解離極限に近い振動準位を高精度の配置間相互作用法によって解析した。さらに、HCCS, HCCN, HCCP など4原子分子のヤーンテラー効果のポテンシャルエネルギー曲面も系統的に調べた。
- f) $(CO_2)_n^-$ クラスタと CH_3I との反応で形成される $CH_3CO_2I^-$ の構造を同定し、さらにこの負イオンの光解離励起スペクトルと解離分岐比を理論的に解析した。キシレンの二つのメチル基内部回転ポテンシャルエネルギー曲面を計算し、内部回転準位を求め、電子遷移に伴う内部回転準位間のフランク・コンドン因子を計算し、実験と比較し、観測されている状態を群論的に分類した。

B-1) 学術論文

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab initio MO and density functional studies on the vibrational spectra of 1,4-benzoquinone, and its anion and dianion," *Chem. Phys.* **230**, 45-56 (1998).

N. WATANABE, H. HAYASHI, Y. UDAGAWA, S. TEN-NO and S. IWATA, "Static structure factor and electron correlation effects studied by inelastic x-ray scattering spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **108**, 4545-4553 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Density functional crystal orbital study on the normal vibrations and phonon dispersion curves of all-trans polyethylene," *J. Chem. Phys.* **108**, 7901-7908 (1998).

A. FIEDLER and S. IWATA, "The variety of [Fe, N, O] isomers. A theoretical study," *J. Phys. Chem.* **102**, 3618-3624 (1998).

H. WATANABE and S. IWATA, "Theoretical assignment of the photodissociation excitation spectra of the Mg^+ ion complexes with water clusters," *J. Chem. Phys.* **108**, 10078-10083 (1998).

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "Dipole-bound and interior electrons in water dimer and trimer anions: ab initio studies," *Chem. Phys. Letters* **287**, 553-562 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Analytical second derivatives in ab initio Hartree-Fock crystal orbital theory of polymers," *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **451**, 121-134 (1998).

F. R. ORNELLAS and S. IWATA, "A theoretical study of the electronic structure and spectroscopic properties of the low-lying electronic states of the molecule AlSi," *Chem. Phys.* **232**, 95-110 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Analytical energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory for extended systems," *J. Chem. Phys.* **109**, 4147-4155 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Ab initio Hartree-Fock and density functional studies on the structures and vibrations of an infinite hydrogen fluoride polymer," *J. Phys. Chem.* **102**, 8426-8436 (1998).

M. V. VENER and S. IWATA, "Model study of H-bonded $ROH \cdots (NH_3)_5$ clusters: a search for possible ground state proton transfer species," *Chem. Phys. Letters* **292**, 87-91 (1998).

A. WADA, H. KANAMORI and S. IWATA, "Ab initio MO studies of Van der Waals molecule $(N_2)_2$: Potential energy surface and internal motion," *J. Chem. Phys.* **109**, 9434-9438 (1998).

B-4) 招待講演

岩田末廣, 「分子クラスターの量子化学」, 筑波大学大学院化学研究科高度化推進経費に係わる公開シンポジウム, つくば, 1998年12月.

S. IWATA, "Quantum chemistry of solvated metal atom in water clusters," The international conference on chemistry of small manybody system, Tokyo (Japan), December 1998.

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Photodissociation Processes in Ar cluster cations," Mini-symposium on surface reaction, Okazaki (Japan), December 1998.

S. IWATA, "Structures of water cluster anions and metal-water clusters and photoionization dynamics of Ar_n^+ ," 13th Canadian Conference on Theoretical Chemistry, Vancouver (Canada), August 1998.

S. IWATA and T. TSURUSAWA, "Structure and Spectroscopy of water cluster anions," International Conference on Water in Gases, Paris (France), June 1998.

岩田末廣, 「分子クラスターの量子化学」, 日本化学会第74春季年会, 大阪, 1998年3月.

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Photodissociation dynamics of argon cluster ions," The Okazaki COE Conference on Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions, Okazaki (Japan), March 1998.

S. IWATA, "Hybrid procedure of ab initio MO and Monte Carlo samplings: application to water clusters," XII International Conference on Computers in Chemical Research and Education, Pune (India), January 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第三回世界理論有機化学会議プログラム委員会委員長 (豊橋) (1993.7).

Symposium "Computational Quantum Chemistry" in PacfiChem '95, Hawaii (1995.12).

文部省、学審等の委員

日本化学会関東支部委員(1976-1978).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1994-1995).

通産省産業技術部会・原子分子極限操作技術分科会委員(1992-).

慶応義塾大学大型研究助成審査委員(1994-).

東京工業大学総合情報処理センター外部評価委員(1995-1995).

日本化学会学術賞等選考委員(1996-1997).

東京大学物性研究所運営協議会委員(1996-).

北海道大学理学研究科化学専攻 外部評価委員(1998).

学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員(1976-1978).

「化学と工業」編集委員(1979-1981).

Bulltin of Chemical Society of Japan 編集委員(1981-1983).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).

Bulltin of Chemical Society of Japan 編集委員(1991-1993).

Bulltin of Chemical Society of Japan 副編集委員長(1994-1997).

Computer Physics Communication (Specialist editor) (1986-1993).

Theoretica Chimica Acta (1994-1997).

Theoretical Chemistry Accounts (1997-).

科研費の班長・研究代表者

重点領域研究「化学反応理論」領域代表者(1993-1996).

学術振興会産学協同研究支援事業「化学反応・分子設計の計算化学ネットワークの構築」世話役(1995-1995).

計算科学技術活用型特定研究開発推進事業研究代表者(1998-).

B-7) 他大学での講義

東京大学理学系大学院化学専攻，客員教授，1997年5月1日 - 1999年3月31日．

C) 研究活動の課題と展望

様々なクラスターの構造・反応・分光学の理論的研究を進めていくために，既存の方法を駆使すると同時に，新しい方法も開発する。実験的に研究が進められている広い範囲の大きさのクラスターを理論的にも取り扱っていく。小さい側から溶液化学の研究を進めていくという見方もできる。

簡単な分子の基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を解離極限まで精度高く描き，それらをよい近似で解析的に表し，動力学計算などの研究に利用していく。特に，大気環境における原子・分子過程にかかわる分子の分光学的・化学反応データの正確な第一原理計算を進める。

化学的に，特に各種の分子分光学的に興味のある実験に関与する研究をスーパーコンピュータやワークステーションクラスターを駆使して進めていく。そのために，これらの計算機環境を十分利用する方法の開発を進める。

岡 本 祐 幸 (助 教 授)

A-1) 専門領域：生物化学物理，計算科学

A-2) 研究課題

a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折れ畳み問題

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは（その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず）至難の業である。特に、理論的に第一原理から（エネルギー関数を最小化することにより）立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果を取り入れるのが困難であるばかりでなく、系にエネルギー関数の極小状態が無数に存在するため、シミュレーションがそれらに留まってしまって、世界最速のスーパーコンピューターをもってしても、最小エネルギー状態に到達するのが絶望的であるからである。我々はシミュレーションがエネルギー極小状態に留まらない強力な計算手法を、蛋白質の立体構造予測問題に適用することを提唱してきた。具体的には、徐冷モンテカルロ法及び拡張アンサンブル法（代表的なものがマルチカノニカル法）を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。最近では、新たに独自の拡張アンサンブル法の開発に成功した。また、最小エネルギー構造ばかりでなく、小ペプチド系の折れ畳みの自由エネルギーランドスケープを温度の関数として求めた。更には、正確な溶媒の効果をエネルギー関数に取り入れていくことも大切であるが、RISMやSPTなどの強力な手法と徐冷モンテカルロ法との合体にも成功した。

B-1) 学術論文

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Tertiary Structure Prediction of C-Peptide of Ribonuclease A by Multicanonical Algorithm," *J. Phys. Chem. B* **102**, 653-656 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "First-Principle Determination of Peptide Conformations in Solvents: Combination of Monte Carlo Simulated Annealing and RISM Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855-1863 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of Solvation Free Energy for a Peptide in Salt Solution Using the RISM Theory," *J. Comput. Chem.* **19**, 1724-1735 (1998).

U. H. E. HANSMANN, F. EISENMENGER and Y. OKAMOTO, "Stochastic Dynamics Simulations in a New Generalized Ensemble," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 374-382 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Singular Behavior of the Reference Interaction Site Model Theory Observed for Peptide in Salt Solution," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433-438 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Generalized Ensemble Simulation of Peptides and Proteins," in *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics X*, D. P. Landau, K. K. Mon, and H.-B. Schüttler, Eds., Springer Verlag, 180-185 (1998).

Y. OKAMOTO, "Towards the Prediction of Protein Tertiary Structures from First Principles," *Physica A* **254**, 7-14 (1998).

U. H. E. HANSMANN, "Generalized Ensembles: A New Way of Simulating Proteins," *Physica A* **254**, 15-23 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Problem as Studied by New Simulation Algorithms," *Recent Res. Devel. in Pure & Applied Chem.* **2**, 1-23 (1998).

岡本祐幸, 「モンテカルロシミュレーションで探るタンパク質の折り畳み機構」, *物性研究* **70**, 9月号, 719-742 (1998).

岡本祐幸, 「複雑な系を解く新しいサンプル法 - マルチカノニカル分子動力学法」, *化学* **53**, 9月号, 66-67 (1998).

岡本祐幸, 「モンテカルロシミュレーションによるタンパク質の立体構造予測」, *生物物理* **38**, 10月号, 203-207 (1998).

B-4) 招待講演

岡本祐幸, 「蛋白質の立体構造予測シミュレーション」, 第11期CAMMフォーラム1月例会, 港区, 1998年1月9日.

岡本祐幸, 「蛋白質の folding simulation」, 第10回情報化学講習会, 千代田区, 1998年1月22日.

岡本祐幸, 「蛋白質の折り畳みのモンテカルロシミュレーション」, 筑波大学計算物理学研究センター研究会, つくば, 1998年3月23 - 24日.

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Simulations by New Algorithms," International Symposium Protein Structure, Stability and Folding, Moscow (Russia), June 22-26, 1998.

岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法による蛋白質の折れ畳みシミュレーション」, 第43回物性若手夏の学校, 下高井郡山ノ内町, 1998年8月22日 - 8月24日.

Y. OKAMOTO, "Protein Tertiary Structure Predictions by Monte Carlo Simulations," Keihanna International Workshop, Keihanna (Japan), August 29-31, 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学術雑誌編集委員

Journal of Molecular Graphics and Modelling (International Editorial Board) (1998-).

科学研究費の研究代表者、班長等

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」プロジェクトリーダー(1998-).

B-7) 他大学での講義

立命館大学理工学部, 「蛋白質の折れ畳みのモンテカルロシミュレーション」, 1998年2月14日.

北海道大学大学院理学研究科, 「マルチカノニカル法による蛋白質の折れ畳みシミュレーション」, 1998年12月16日 - 18日.

C) 研究活動の課題と展望

蛋白質の立体構造予測問題において、我々が第一原理からの構造予測に成功した最大の系は37個のアミノ酸からなる副甲状腺ホルモンのフラグメントである。本研究で我々が提唱している手法の有効性をより確定的に示すには、更に大きな系の構造予測に挑戦する必要がある。現在アミノ酸数56の蛋白質Protein Gの構造予測に挑戦しているが、単純な溶媒効果を取り入れたシミュレーションでは正しい構造が得られず、溶媒の効果の厳密な寄与の取り入れを更に進める必要があることが分かってきた。

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授)

A-1) 専門領域：化学物理理論、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の理論と応用
- c) 分子過程の外場による制御
- d) 分子スイッチ機構の提唱
- e) 超励起分子の特性と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超球楕円座標系とSVD (Slow/Smooth Variable Discretization)法に基づき重 - 軽 - 重反応系における水素原子移行の動力学をポテンシャル曲線間の非断熱遷移として理解する事に成功した。化学反応動力学を振動非断熱遷移として概念化出来る。全角運動量Jが一般の場合も容易に取り扱える様に理論を拡張するとともに、電子的に非断熱な化学反応の量子動力学への挑戦をも開始した。
- b) Landau-Zener-Stueckelberg型非断熱遷移の理論を完成したが、共線系反応に現われる鋭い共鳴の解析に成功する等理論の有用性を実証した。3次元化学反応への応用も進めている。更に、Rosen-Zener-Demkov型をも包含した統一理論の構築を目指した研究も進めている。
- c) 我々が開発した時間依存非断熱遷移理論を旨く用いて外場による非断熱遷移の制御を有効に行う新しいアイデアを提唱した。レーザー場による分子過程の制御にも旨く適用出来ることを示した。
- d) 非断熱トンネルにおける特異な現象である完全反射を用いて周期系で分子スイッチが原理的に可能である事を以前示したが、これを2次元狭帯のモデルに拡張しやはりスイッチングが原理的に可能であることを確かめた。
- e) 超励起状態の関与する動力学を扱う時に必要となるLippmann-Schwinger型の特異積分方程式を解析的に有効に処理する手法を開発し応用した。解離性再結合過程における有効性を示した。

B-1) 学術論文

J. HORACEK, W. DOMCKE and H. NAKAMURA, "Electron Attachment and Vibrational Excitation in Hydrogen Iodide: Calculations Based on the Nonlocal Resonance Model," *Z. Phys. D* **42**, 181-185 (1997).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Cumulative Reaction Probability without Absorbing Potentials," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 41-44 (1998).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Model," *Phys. Rev A* **57**, 2672-2682 (1998).

O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Hyperspherical Elliptic Coordinates for the Theory of Light Atom Transfer Reactions in Atom-Diatom Collisions," *J. Chem. Phys.* **108**, 8899-8921 (1998).

K. NOBUSADA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Quantum Mechanical Elucidation of Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge," *J. Chem. Phys.* **108**, 8922-8930 (1998).

G. V. MIL'NIKOV, C. ZHU, H. NAKAMURA and V. I. OSHEROV, "Semiclassical Treatment of Resonances in the Collinear O + HO Exchange Reaction," *Chem. Phys. Lett.* **293**, 448-454 (1998).

C. ZHU and H. NAKAMURA, "Improvement of the Adiabatic Phase Integral for the Landau-Zener Type Curve Crossing," *J. Chem. Phys.* **109**, 4689 (1998).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Siegert Pseudo-State Formulation of Scattering Theory: One-Channel Case," *Phys. Rev. A* **58**, 2077-2096 (1998).

Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Control of Time-Dependent Nonadiabatic Processes by an External Field," *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032-2035 (1998).

V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Patterns of Time-Propagation on the Grid of Potential Curves," *Phys. Rev. A* **58**, 4293-4299 (1998).

K. NOBUSADA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Quantum Reaction Dynamics of Heavy-Light-Heavy Systems: Reduction of the Number of Potential Curves and Transitions at Avoided Crossings," *J. Phys. Chem.* **102**, 9445-9453 (1998).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, "Complete solutions of Landau-Zener-Stueckelberg curve crossing problems and their generalizations and applications," The Okazaki COE Conference on Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions, Okazaki (Japan) (1998).

H. NAKAMURA, "Quantum mechanical elucidation of reaction mechanisms of heavy-light-heavy systems," International Symposium on Elementary Chemical Processes, Perugia (Italy) (1998).

中村宏樹, 「非断熱遷移と化学反応」, 第4回低温化学セミナー, 東海(茨城) (1998).

中村宏樹, 「非断熱遷移と化学動力学」, 分子構造総合討論会, 松山(愛媛) (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAC (原子衝突物理学国際会議) 第9回組織委経理担当(1979).

ICPEAC (第17回及第18回) 全体会議委員(1991, 1993).

ICPEAC (第21回) 準備委員会委員, 運営委員会委員

文部省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-1995).

学術雑誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究班長(1992-1995).

B-7) 他大学での講義、客員

ウォータールー大学応用数学科，客員教授，1994年7月 - .

東京大学教養学部，「化学動力学の基礎」，1998年1月 .

C) 研究活動の課題と展望

「研究活動の概略と主な成果」の所で述べた研究を更に進めていく。化学反応の量子力学特に電子的非断熱反応に対する新手法の開発と機構解明の促進，一次元非断熱遷移の統一理論の構築と応用，時間依存外場による分子過程の制御，超励起状態の統一的理解，及び新しい分子スイッチ機構に基づく分子素子の可能性追求等を一層推進していく。

谷村吉隆(助教授)

A-1) 専門領域：化学物理理論、非平衡統計力学

A-2) 研究課題：

- a) 非線形高次光学過程による溶液の振動モード解析
- b) 凝縮相中分子の化学反応過程と電子移動反応過程の研究
- c) フラストレーションのある極性溶媒系での電子移動反応と分子分光
- d) 有機物導体の電子状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2次元ラマン等の高次光学過程による実験がポピュラーになるにつれ、様々な系を理論的に解析してほしいという声が強くなってきた。高次光学過程のスペクトルは、3次や4次の分極率や双極子の時間相関関数を求める事により計算されるが、溶媒等散逸のある系でこれらを計算する事は、量子力学の観測理論にも通じる厄介な問題である。本年度は、経路積分等、解析的な手法を用いて分子の振動モード間の結合が2次元ラマン分光で解析可能である事、周波数領域の実験スキームやTHz分光を用いても、2次元ラマンと同様な研究が可能な事、フォッカー・プランク方程式を用いた数値計算を行う事により、任意のポテンシャル系に対する2次元ラマンを計算する事が可能である事を示した。
- b) 水素移動反応等のトンネル過程や、光合成中心等における電子移動反応は量子過程であるが、その量子過程は、溶媒や蛋白質等の環境により孤立系とは非常に異なったものになっており、場合によっては制御さえされていると考えられる。その研究のために、経路積分法の新しい計算方法である最適化摂動理論という、ファインマンの変分法を一般化した理論を用い、まずモースポテンシャル系の2時間相関関数がこの手法により計算可能である事を示した。現在、その手法を2重井戸ポテンシャル系に対して拡張を行っている。また、ガウス・マルコフ型量子フォッカー・プランク方程式に低温補正項を入れて、任意のポテンシャルに対する極低温でのトンネル効果の数値計算も行っている。常温の場合については、自由度が2つある配位振動子系での電子移動反応の化学反応率を、白色ノイズ型量子フォッカー・プランク方程式を用いて計算する事を目論んでおり、既にプログラムの作成は終わっている。
- c) 極性溶媒中の分極分子のエネルギーポテンシャル面は、溶媒の分極等のマクロなパラメーターを軸としてプロットすると、マーカスによって示された様に、パラボラになる事が知られている。しかし、一般的には、これは中心極限定理等がよく効く、高温での事だけであり、極性溶媒のように、フラストレートした系においては、低温ではガラス転移してしまい、そのポテンシャル面は沢山の極小を持った非常に異なったものとなる。このような状態での溶媒ダイナミクスとそれが溶質分子に及ぼす効果は、高温の場合と非常に異なっているはずであるのだが、そのような効果はまだあまり調べられていない。本研究では、二準位系と相互作用するスピングラス熱浴系のモデルを考え、それが誘起するノイズやその不均一性について調べた。その結果、ノイズが1/f的である事を示した。また、フラクタルノイズで揺動される二準位系の吸収スペクトルについても、確率過程的理論を一般化する事により解析的な研究を行い、自然緩和との相互作用により、吸収ピークが分裂する等、特異な現象を発見した。

d) DCNQI-M 塩 (M : 金属) は, 金属や置換基を変化させる事により様々な状態を取る。このような多様性は, 分子の僅かな違いを反映していると考えらるが, 理論的な研究としてはモデルを仮定し, そのパラメータを実験から決め, 物性を探るといったトップダウン的なアプローチを取る場合が多い。これに対し, 我々は, 最近ハード的にもソフト的にも非常に強力になった, 量子化学計算を用いて, それをベースにモデルを構築し, その物性研究を行い実験と比較するというボトムアップ的なアプローチをこころみた。DCNQI 分子の中性, アニオン両方のモノマーを ab initio HF/DZP レベルで行い実験データと比較して, よい一致を見た。さらにダイマーの電子状態を計算し, トランスファー積分を評価した。サイト間のトランスファー積分を計算するため, テトラマーの ab initio HF 計算で得られた電子軌道を DCNQI 分子に局在化させ, LUMO 軌道のみを考慮した, テトラマー, オクタマーモデルの有効ハミルトニアンを構築し, それを厳密対角化して基底状態を求めたところ, サイト一つごとに電子が反強磁性にならぶ signlet 状態である事がわかり, 実験と一致する結果を得た。同様な計算を BEDT - TTF 塩についても行っている。

B-1) 学術論文

Y. TANIMURA, "Fifth-order two-dimensional vibrational spectroscopy of a Morse potential system in condensed phases," *Chem. Phys.* **233**, 217-229 (1998).

M. CHO, K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Coherent two-dimensional Raman scattering: Frequency-domain Measurement of the intra- and intermolecular vibrational interactions," *J. Chem. Phys.* **108**, 1326-1334 (1998).

Y. TANIMURA, H. TAKANO and J. KLAFTER, "Spectral random walks and line broadening of impurity molecules in an Ising spin glass environment," *J. Chem. Phys.* **108**, 1851-1858 (1998).

G. GANGOPADHYAY and Y. TANIMURA, "Absorption line shape of impurity molecule driven by a fractal noise," *Chem. Phys. Lett.* **289**, 97-104 (1998).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Two-dimensional THz spectroscopy of liquids: nonlinear vibrational response to a series of THz laser pulses," *Chem. Phys. Lett.* **295**, 298-304 (1998).

Y. MARUYAMA and Y. TANIMURA, "Pump-probe spectra and nuclear dynamics for a dissipative molecular system in a strong laser field: predissociation dynamics," *Chem. Phys. Lett.* **292**, 28-34 (1998).

Y. IMAMURA, S. TEN-NO, K. YONEMITSU and Y. TANIMURA, "Theoretical Study on correlation of 1-D(DCNQI)₂M(M=Li,Ag) salts," *Chem. Phys. Lett.* **298**, 15-20 (1998).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, "Femtochemistry", Symposium on Japanese-American Frontiers of Science, Irvine (USA), August 1998.

Y. TANIMURA, "Fifth-order two-dimensional vibrational spectroscopy of a Morse potential system in condensed phases", 凝縮相中の超高速分光, 台北, September 1998.

Y. TANIMURA, "Gaussian-Markovian quantum Fokker-Planck approach to nonlinear spectroscopy of a displaced Morse potentials system", 韓国化学会年会, 天安市 (韓国), October 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The Okazaki COE conference on "Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions," March 25-28, 実行委員 (1998).

学術雑誌編集委員

Association of Asia Pacific Physical Bulletin 編集委員 (1994-).

Journal of Physical Society of Japan 編集委員 (1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

物質科学研究所, 1997年6月1日 - 5日.

京都大学大学院理学研究科化学科, 併任助教授, 1998年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

2次元ラマン分光は、分極率の3次相関関数を直接観測する実験スキームであり、非調和振動子性等、系の微細な違いを検出する事が出来る。しかしながら、このスペクトルの解析は、2次元マップされたシグナルをパターンマッチ的に行う点、通常分光とは大きく異なっており、また、微細な違いが反映される分、理論的にも精度の高いものが要求される。今後の研究として、トロポロンの異性化反応のような、トンネル過程が重要となる系での3次、5次光学過程のスペクトルを計算する事を試みる。この目的のために、以前に導出したガウス・マルコフ型のフォッカー・プランク方程式に、さらに低温補正を加えた式を用いる。最近の計算機はメモリー容量が飛躍的に増加したが、これを用いて、電子移動反応や、プロトン誘起電子移動等、2次元ポテンシャル面で特徴化できる計算も行う予定である。以上は数値的な計算であるが、解析的な研究として、ファインマンの変分法の一般化である最適化摂動法による経路積分の計算を行って、トンネル現象の解析を行ったり、確率過程的理論を用いて、回転緩和系に対する3次や5次スペクトルの計算を行う予定である。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 電極の電子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違って来る。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法 (RISM-SCF 法) を提案している。1998 年度におけるこの分野の主な成果は以下の諸点にまとめられる。
 - (i) 非プロトン性溶媒中におけるフォルムアミドのケト - エノール互変異性化反応の研究。この研究においてわれわれは異性化反応に対する溶媒効果が連続体モデルに基づく反作用場の式には従わず、むしろ、経験的な水素結合パラメタを含む Taft の式に従うことを明らかにした。[*J. Phys. Chem. B* **102**, 2045 (1998) に既報]
 - (ii) 水の自己解離定数 (pK_w) の温度依存性。水のイオン積は温度とともに減少することが知られているが、われわれは RISM-SCF 法に基づきこの実験結果を再現するとともに、それが主とし水酸イオンの電子状態が「柔らかい」ことに起因することを明らかにした。[*J. Phys. Chem. A* **102**, 2603 (1998) に既報]
 - (iii) 水溶液中の酢酸のシン / アンチ構造平衡。水溶液中では酢酸のアンチ異性体がシン異性体に比較してはるかに強く安定化されるため、その自由エネルギー差が 6.9 kcal/mol から 1.7 kcal/mol に減少することを理論的に示した。[*J. Mol. Struct. (Theochem)* in press]
 - (iv) メンシュトキン反応の自由エネルギー曲面の決定。水溶液中の反応 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3 + \text{Cl}^-$ の反応座標に沿った自由エネルギー曲面を決定した。得られた曲面の活性化障壁の高さや反応物、生成物間の自由エネルギー差は実験結果および分子シミュレーションの結果と良好な一致を示した。また、活性化障壁の位置は反応物側にシフトしており、ハモンド則を満たしている。[*Intl. J. Quant. Chem.* in press]
 - (v) アセチルアセトンのケト - エノール互変異性化反応に対する溶媒効果。この研究においてわれわれは水素結合性、極性、および非極性溶媒の代表である水、DMSO、 CCl_4 が異性化反応に対してどのような異なる溶媒効果を示すかに着目して、電子状態および熱力学量の計算を行った。その結果、溶媒の極性が大きくなるに従って、ケト型の幾何形状がその双極子能率を増加させるように変化することを見い出した。また、その形状変化が水中では溶媒和エンタルピーによって決定されているのに対して、DMSO 中ではエントロピーによって支配されていることを明らかにした。[*J. Phys. Chem.* in press]
- b) われわれは昨年までの研究において、液体の非平衡過程を記述する上で相互作用点モデルが有効であることを示し、そのモデルによって液体中の集団的密度揺らぎ (集団励起) を取り出す方法を提案してきた。さらに、その理論に基づき溶液内の化学種のダイナミクス (位置の移動、電子状態、構造変化) をそれらの変化に対する溶

媒の集団的密度揺らぎの応答として記述する理論を展開しつつある。この分野の研究成果は以下の諸点にまとめられる。

(i)モードカップリング理論による記憶項の精密化。昨年までの理論では、一般化ランジェヴァン方程式の記憶項を「速く減衰する項」だけで近似していたが、本年度はモードカップリング理論により「遅く減衰する」項を付け加え、遅いダイナミクスにも適用可能とした。[*Phys. Rev. E* **58**, 6188 (1998)]

(ii)上記理論による時間相関関数の計算。(i)の理論に基づき、異核二原子分子よりなる極性液体中の動的構造因子、速度相関関数、拡散係数など各種速度相関関数を求めた。これらの相関関数は集団的密度揺らぎの二つのモード(音響モードと光学モード)に対応して並進と回転の運動に分解された。特に、回転の速度相関関数と拡散係数を統計力学の方法により求めたのは、これが、最初の仕事である。[*Phys. Rev. E* **58**, 7296 (1998)]

(iii)極性溶媒中のイオンのダイナミクス。極性溶媒中のイオンのダイナミクスはストークス - アインシュタイン則に従わず、その摩擦抵抗はイオン半径の増加とともに、一旦、減少し、極小を通過して増加に転じることが知られている。摩擦抵抗のこの振るまいは電磁流体力学の範囲ではいわゆる誘電摩擦とストークス抵抗の拮抗関係によって説明されてきた。われわれはモードカップリングの取り扱いにより、これら二つの摩擦抵抗がイオンの運動に対する溶媒の二つのモード(音響モードと光学モード)の応答として説明できることを示した。この理論は一切の経験的パラメタを含んでおらず、その意味で、極性溶媒中のイオンのダイナミクスに対する第一原理に基づく最初の統計力学理論である。[*J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998)]

- c) 当グループは岡本グループおよび京都大学の木下氏と共同して、液体のRISM理論とシミュレーションアルゴリズムを結合し、溶液中の蛋白質の巻き込みの第一原理理論を発展させつつある。この問題では昨年度の研究で、エンケファリンの溶液構造の決定に成功し、また、その研究において溶媒である水が単に蛋白質の安定性に本質的役割を果たすだけでなく、巻き込みの経路の決定にも関わりを持っている可能性を示唆した。[*J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855 (1998)]

本年度はこの解析をリボ核酸分解酵素から抜きだしたC-ペプチド(10残基)に拡張した。C-ペプチドは適当な条件下で約50パーセントの割合でアルファヘリックス構造を作ることがBaldwinらの実験によって明らかになっている。しかしながら、われわれの計算ではアルファヘリックス構造が必ずしも最安定構造ではないという結果が得られた。[*J. Chem. Phys.* in press]この実験との不一致にはいくつかの理由が考えられるが、その主要なものはおそらくシミュレーションで使用したポテンシャルパラメタの問題および実験とシミュレーションとの間の熱力学条件の違いである。ポテンシャルパラメタに関して、これまで、Scheragaらによって開発されたECEPP系のパラメタを使用したきたが、もうひとつの代表的パラメタであるAMBER系のパラメタに変えるとアルファヘリックス構造をより安定化させるという予備的な結果が得られている。もうひとつの問題である熱力学条件はより本質的な意味をもっている。われわれが主として行ってきたのは純水中のシミュレーションであるが実際の実験条件にはpHや溶解度のコントロールなどのため必ずイオンが含まれており、これらは蛋白質(ペプチド)の構造に大きな影響を及ぼすことが知られている。蛋白質の構造は温度や圧力など他の条件も含めたすべての熱力学条件によってかなりシャープに定義されている。したがって、蛋白質の安定性を理解するためにはこれらの条件を変えたときの蛋白質の構造応答を調べる必要がある。この問題に関してわれわれは(i)ペプチドの構造安定性に及ぼす塩効果、および(ii)圧力効果、を調べる理論的、技術的方法論の開発に着手した。[*J. Comp. Chem.* **19**, 1724-1735 (1998); *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433 (1998); *高圧の科学と技術* **8**(2), 96 (1998)]

d) 電極表面での電子移動などいわゆる電極反応においては金属表面の構造(原子配列や電子状態)と溶液相の構造(水の構造やイオンの分布など)が重要な役割を演じる。われわれは昨年度の研究において、金属表面と溶液相の両方を原子レベルで取り扱う統計力学理論を提案し、その理論に基づき金属表面の電荷や原子配列を変化させて表面の水の分布および配向を求めた結果、赤外反射分光法で得られた結果と基本的に一致する描像を得た。[*J. Chem. Phys.* **108**, 4904 (1998)]この理論は電極表面の原子配列の周期性を利用したもので、本質的には溶媒分子の分布を表面原子からの動径距離に一次的に投影した描像を与える。本年度はRISM理論を密度汎関数法と組み合わせることによって電極表面の電子状態を考慮する理論の開発に取り組んだ。このために、まず、電極表面における溶媒分子の三次元的分布を記述できるようRISM理論そのものを書き換える必要があった。さらに積分方程式解法の収束を速めるために数値解析上のアルゴリズムの改良に取り組んだ。これらの成果は[*Chem. Phys. Lett.* **290**, 237 (1998)] [*J. Comp. Chem.* 投稿中]に発表した。次ぎにこれらの成果をもとに電極表面の原子配列および電子状態を考慮した理論を提案した。[*J. Chem. Phys.* in press]この理論に基づき表面電子の仕事関数に対する溶媒効果を計算した結果、真空中と比べて0.5 eVの減少が見られた。この結果はParrinelloらによって第一原理分子動力学シミュレーションから得られた結果(0.6 eV)と良く一致している。また、表面における水分子の最安定位置は金属原子の'on-top-site'ではなく'hollow-site'であること、および、水分子はその双極子の軸が表面と平行に近いような配向をとることがなど明らかになった。これらの結論は大沢らの実験結果と一致するものであり、次元RISMに基づく先の研究の結果とも整合的なものであった。

B-1) 学術論文

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Solvation Structure and Stability of Peptides in Aqueous Solutions Analyzed by the Reference Interaction Site Model Theory," *J. Chem. Phys.* **107**, 1586 (1997).

T. ISHIDA, F. HIRATA, H. SATO and S. KATO, "Molecular Theory of Solvent Effect on keto-enol Tautomers of Formamide in Aprotic Solvents: RISM-SCF Approach," *J. Phys. Chem. B* **102**, 2045 (1998).

H. SATO, F. HIRATA and A. B. MYERS, "Theoretical Study of the Solvent Effect on Triiodide Ion in Solutions," *J. Phys. Chem. A* **102**, 2065 (1998).

H. SATO and F. HIRATA, "Theoretical Study for Autoionization of Liquid Water: Temperature Dependence of the Ionic Product (pK_w)," *J. Phys. Chem. A* **102**, 2603 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "First-Principle Determination of Peptide Conformations in Solvents: Combination of Monte Carlo Simulated Annealing and RISM Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Interaction-site-model description of collective excitations in classical molecular fluids," *Phys. Rev. E* **57**, 1691 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Dynamics of solvated ion in polar liquids: an interaction-site-model description," *J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Interaction-site representation for collective excitations in diatomic dipolar liquid," *J. Mol. Liq.* **77**, 105 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Effect of molecular symmetry on electrical potential fluctuations of solvent around solute in polar liquid," *Chem. Phys. Lett.* **293**, 119 (1998).

R. AKIYAMA and F. HIRATA, "Theoretical Study for Water Structure at Highly Ordered Surface: Effect of Surface Structure,"

J. Chem. Phys. **108**, 4904 (1998).

A. F. KOVALENKO and F. HIRATA, "Three-dimensional density profiles of water in contact with a solute of arbitrary shape: a RISM approach," *Chem. Phys. Lett.* **290**, 237 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Mode-coupling theory for molecular liquids based on the interaction-site model," *Phys. Rev. E* **58**, 6188 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Time-correlation functions in molecular liquids studied by the mode-coupling theory based on the interaction-site model," *Phys. Rev. E* **58**, 7296 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of solvation free energy for a peptide in salt solution using the RISM theory," *J. Comp. Chem.* **19**, 1724 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Singular behavior of the reference interaction site model theory observed for peptide in salt solution," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433 (1998).

T. KAKITANI, R. AKIYAMA, Y. HATANO, Y. IMAMOTO, Y. SHICHIDA, P. VERDEGEM and J. LUGTENBURG, "Deuterium Substitution Effect on the Excited-State Dynamics of Rhodopsin," *J. Phys. Chem. B* **102**, 1334 (1998).

A. F. KOVALENKO and O. PIZIO, "The Structure and Adsorption of the Four Bonding Sites Model for Associating Fluids in Disordered Porous Media From Replica Ornstein-Zernike Integral Equation Theory," *J. Chem. Phys.* **108**, 8651 (1998).

A. KOVALENKO, "Extended States of a Shallow Donor Located Near a Semiconductor-Insulator Interface," *Internat. J. Quant. Chem.* **66**, 435 (1998).

B-3) 総説、著書

F. HIRATA, "Chemical Processes in Solution Studied by an Integral Equation Theory of Molecular Liquids," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1483 (1998).

F. HIRATA, T. IMAI and M. IRISA, "Molecular Theory of Partial Molar Volume," *高圧の科学と技術* **8**(2), 96 (1998).

B-4) 招待講演

平田文男, 「溶媒和の平衡, 非平衡過程に関する液体論的研究」, 日本分光学会装置部・理化学研究所合同シンポジウム, 理化学研究所, 1998年1月.

F. HIRATA, "Theoretical Study for Partial Molar Volume of Biomolecules in Aqueous Solutions: Amino Acids and Peptides," Kobe Workshop on Pressure and Protein Dynamics, Kobe (Japan), March 1998.

F. HIRATA, "Dynamical response of collective excitations in solvents to solute perturbation," The Okazaki COE conference on 'Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions,' Okazaki (Japan), March 1998.

平田文男, 「溶媒和の平衡・非平衡過程: 電子状態から蛋白質まで」, 日本化学会第74春季年会, 同志社大学, 1998年3月.

平田文男、鄭 誠虎, 「溶液中の集団的密度揺らぎと溶媒和イオンのダイナミックス」, 電気化学会春期年会, 東京工業大学, 1998年4月.

F. HIRATA and T. IMAI, "Structure-Volume-Pressure Relationship of Aqueous Solutions," Kaihanna International Workshop 'Pressure effect on protein dynamics and folding,' Kyoto (Japan), August 1998.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, "Three dimensional distribution of water near an ordered electrode-surface: A RISM approach," International Symposium on Electrochemistry of Ordered Interface, Sapporo (Japan), September 1998.

平田文男, 「蛋白質立体構造の熱力学的安定性」, 日本物理学会秋期年会シンポジウム「水と生体高分子が織り成す生命の物理」, 琉球大学, 1998年9月.

平田文男, 「溶液内化学反応の分子論」, 合同研究会「分子物理化学の新展開」「化学動力学理論の新展開」, 岡崎, 1998年10月.

F. HIRATA, "Collective fluctuations in molecular liquids and their response to ion dynamics," International Conference on 'Chemistry of Small Manybody System,' Keio University, Tokyo (Japan), December 1998.

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Self-consistent, DFT and 3D-RISM description of an Interface between metal and molecular liquids," Symposium on Theory of Surface Reaction, Okazaki (Japan), December 1998.

佐藤啓文, 「溶媒効果理論: 連続誘電体モデルの理論と実践における利点と限界」, 第8回有機素反応研究会, 箕面, 1998年7月.

佐藤啓文, 「溶液内分子の電子状態理論 -RISM-SCF/MCSCF 法によるアプローチ-」, 第9回理論化学シンポジウム, 瀬戸, 1998年8月.

佐藤啓文, 「溶媒効果とMO計算」, 第38回分子科学若手の会夏の学校(講師), 京都, 1998年8月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会の組織委員

第26回溶液化学国際会議組織委員(1999.7).

Keihanna International Workshop "Pressure Effect on Protein Dynamics and Folding" 組織委員(1998.8).

The 8th Korea-Japan Symposium on Molecular Science: Molecular Spectroscopy and Theoretical Chemistry 組織委員(1998-).

学会誌編集委員

物性研究各地編集委員(1996-).

C) 研究活動の課題と展望

今後の研究活動の課題としては引き続き先にA-2)項に述べた四つの課題を追求する。同時に, 溶液内化学反応の速度に関する理論への取り組みを開始する。この理論は上記の四つの課題を結合して始めて達成し得るものである。その課題設定および展望を以下に述べる。反応速度に対する溶媒効果として, 大別すると二つが考えられる。ひとつは反応のエネルギープロファイルに及ぼす影響であり, これはRISM-SCF法で反応系の溶媒和自由エネルギーおよび電子エネルギーを含む自由エネルギー曲面を計算することにより求めることができる。もうひとつの効果は溶媒の動的揺らぎに関係しており, 反応の駆動力としての溶媒のランダムな力と反応の進行を抑える「力」としての抵抗力がその主要素である。反応速度の問題はこれらの要素を含む確率微分方程式を反応経路に沿って解くことに他ならない。溶液内化学反応のこのような観点はクラマースによって確立されたものであるが, 次の2点において古典的クラマース理論やその単純な拡張と異なる。(i)クラマース理論では反応経路およびそれに

沿ったポテンシャルプロファイルを単純化し2次曲線の重ね合わせで表現するのに対して、われわれは反応の自由エネルギー曲面をRISM-SCF法により求め、その反応系から生成系に至る経路の中で自由エネルギーを極小とする経路を反応経路として選ぶ。(ii)クラマース理論では本質的に現象論的なSmoluchowski方程式に基づいて解析するのに対して、われわれは反応座標を変数としてもつ一般化ランジェヴァン方程式を用いる。さらに、一般化ランジェヴァン方程式における抵抗力と揺動力およびその関係(揺動散逸定理)は現象論的ではなく液体の統計力学に基づく分子論的表現を導入する。われわれは平成10年度の課題研究において、溶液内化学反応に関する問題に取り組みいくつかの重要な成果を発表した。そのひとつは溶液内の化学種の安定性および反応経路に関わるものである。その中には溶液内メンスユトキン反応(SN2)の反応自由エネルギー曲面の決定、ケト-エノール互変異性化反応への溶媒効果の研究などが含まれる。平成10年度の課題研究のもうひとつの成果は極性溶媒のダイナミクスおよびその中のイオンの運動に対する溶媒の摩擦抵抗に関わるものである。その中でわれわれは溶質の化学変化に対する溶媒の動的な影響を溶媒の集団的な揺らぎの応答としてとらえる新しい概念を提案した。この概念は溶液内化学反応を「反応経路に沿った溶質のブラウン運動とみなす理論」を発展させる上で鍵となるものである。

米 満 賢 治 (助教授)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 擬 1 次元有機導体における次元クロスオーバー
- b) フェルミ面に平坦な部分をもつ 2 次元電子系の異方的スケーリング
- c) 二量化が強い 2 次元電子系に 2 バンドがある場合の伝導性、磁性と次元性の効果
- d) 1 次元 π -d 電子系の絶縁相での d 電子間反強磁性結合と 電子間斥力の協力効果
- e) 非縮退の基底状態をもつポリマーにおけるポーラロンとバイポーロンの競合
- f) ハロゲン架橋複核白金錯体の電子状態
- g) 銅酸化物超伝導体の同位体効果と局所的反強磁性相関を伴うポーラロンの動力学
- h) ポリマーにおける光誘起分極反転

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬 1 次元有機導体 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{TMTSF})_2\text{X}$ は温度と圧力によって様々な電子状態を示し、分子性導体の中で最も詳しく研究された系である。銅酸化物を契機として、異常な金属相の可能性が追求されて、金属相にも低圧側と高圧側とで性質が異なることがわかってきた。これを次元クロスオーバーという観点から見直してみる。低圧側は鎖間の重なり積分が小さく、高温では熱浴と接する 1 次元系とみなせる。温度を下げると、まず電荷が局在し、さらに低温で磁気的な長距離秩序が生成する。つまり、1 電子が横方向にコヒーレントに動けないまま、磁気秩序が生まれる。高圧側は鎖間の重なり積分が大きく、異方的な 3 次元系として記述できる。温度を下げると、1 電子の横方向コヒーレンスが回復して、フェルミ面のネスティングにより磁気秩序が決まる。3 次元性がある とすぐ壊れてしまう理想的な 1 次元金属、朝永ラティンジャー液体と比較すると、この有機導体は 1/4 というバンド充填率と二量化のために電荷ギャップがあき、低圧側でなかなか 1 電子コヒーレンスが回復しないことが重要である。
- b) 超伝導転移温度より高温で波数に依存した擬ギャップが角度依存光電子スペクトルによってみえている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{-CaCu}_2\text{O}_8$ はフェルミ面に平坦な部分をもっている。平坦な部分では、1 次元電子系と同様に粒子・粒子チャンネルと粒子・正孔チャンネルの効果の打ち消し合いが起こり、波数に依存したスケーリングが成り立つ。つまり、波数に依存した準粒子ウェイトの繰り込みフローが現れる。実験では平坦な部分の中央から擬ギャップがあくが、繰り込み群の計算でもそこで最も準粒子重みが小さくなり、実験結果と矛盾しないことがわかった。この計算は今までと違い、繰り込み群方程式で次数を最低次に限らなかったために可能になった。
- c) 擬 2 次元金属錯体化合物 $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、擬 2 次元有機導体である κ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ と同様に伝導面内の分子が強く二量化していて、反強磁性、超伝導を含む複雑な相図を示す。後者の磁性と伝導性は圧力が高くなると二量化が小さくなり有効相互作用も弱くなることで説明できた。ところが前者の場合、カチオンを小さくすれば（化学的圧力が高くなると）逆に伝導性は悪くなり、反強磁性転移温度は高くなる。この違いは前者が 1 次元的なバンドと 2 次元的なバンドをもち、カチオンが小さいほど 1 次元的なバンドが効いてくるためであることが拡張ヒュッケル計算で示唆されていた。絶縁相での磁気モーメントは大きいので電子相関が強いことが予想され

るので、強結合極限から摂動計算を行い、磁性と伝導性が矛盾なく説明できることを示した。

- d) 1次元 π - d 電子系, $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ は似た結晶構造をもつ $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と違って 3/4 フィールドバンドの π 電子が局在 d 電子と強磁性的に結合するためにモット絶縁体になっている。局在スピンの反強磁性相関が静的とみなせる場合、伝導電子間の次近接相互作用がどんなに弱くても絶縁体に導くことがわかった。現実には局在スピンの量子的に揺らいでいるので、局在スピン間に異方的な交換相互作用を考慮して、密度行列繰り込み群というもっとも数値的に信頼できる方法で電荷ギャップを計算した。量子揺らぎがあると電荷ギャップはとても小さく、付加的な相互作用が不純物効果が実際には効いているかもしれない。
- e) 非縮退の基底状態をもつポリマーに電子または正孔をドーブするとポーラロンかバイポーロンが形成される。どちらが形成されているかは光伝導度を理解するために重要であるが、実験からはまだわからない。電子相関と電子格子相互作用のもたらす強い非線型性のために、理論的にも困難な問題であったが、密度行列繰り込み群が決着をつけた。相互作用が短距離であれば、バイポーロンは従来考えられていたのよりずっと安定である。これは、オンサイト斥力が強いとスピンパイルス状態中のスピン欠陥とみなせるために、正孔がペアを組むことから、梯子系で超伝導が起こる機構と似ている。
- f) MMX鎖として知られるハロゲン架橋複核白金錯体は単核錯体とことなって伝導性がとてもよく、磁性や格子歪みのパターンが配位に強く依存するので興味を集めている。これも二量化した 1/4 フィールドの 1 次元電子系として理解できる。研究を始めるにあたって摂動論的な計算をしたところ、絶縁体の格子歪みは従来考えられたのとは異なるパターンがありえることがわかった。
- g) 反強磁性相関が強いと電子格子相互作用が弱くても準粒子が容易に自己局在してポーロンを形成し、ポーロンが d 波のペアを組むことが、数値的厳密対角化と半古典的経路積分の組みあわせで明らかになっていた。多電子問題を少数ポーロン問題に置き換えたときのハミルトニアンのパラメタを厳密に計算して、ポーロンの有効質量やペア束縛エネルギーを求めた。実験では正孔密度を変化させたときの同位体効果が詳しく調べられている。正孔密度が高くなるとポーロンの有効質量が軽くなるとして、同位体効果を予測すると実験結果と無撞着であることがわかった。また、正孔密度が低いときの擬ギャップ形成を説明する機構の一つの候補となっている。
- h) 磁性には強磁性と反強磁性があるのに、電荷の分極には反強磁性に相当するものがない。これは熱力学的安定性から説明される。しかし、分子をレーザーで励起した準安定状態であれば分極が反転することもありえる。ポリマーが非縮退の基底状態をもつと、励起子が束縛した状態が可能になり、非占有状態が占有状態のすぐ下に来るために実際に分極が反転しうることが理論的に示された。最近のフェムト秒スケールの時間分解分光で充分に観測できるほど寿命は長い。安定性は分子動力学計算で確認された。

B-1) 学術論文

N. KOBAYASHI, M. OGATA and K. YONEMITSU, "Coexistence of SDW and Purely Electronic CDW in Quarter-Filled Organic Conductors," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1098-1101 (1998).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Dimensional Crossovers in the Doped Ladder System: Spin Gap, Superconductivity and Interladder Coherent Band Motion," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1714-1731 (1998).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Antiferromagnetic Phase Transition and Crossover to Fermi Liquid Phase in a Weakly Coupled Half-Filled Chain System," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2590-2593 (1998).

X. SUN, X. H. XU, K. HU and K. YONEMITSU, "Effect of Electron Correlation on Competition between BOW and SDW in Polymer," *Phys. Lett. A* **239**, 191-195 (1998).

X. H. XU, R. T. HU, K. HU, X. SUN and K. YONEMITSU, "Off-Diagonal Interactions and Spin-Density Waves in Polymers," *Phys. Rev. B* **58**, 9039-9046 (1998).

Y. IMAMURA, S. TEN-NO, K. YONEMITSU and Y. TANIMURA, "Theoretical Study on Electron Correlation of 1-D (DCNQI)₂M (M=Li, Ag) Salts," *Chem. Phys. Lett.* **298**, 15-20 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "One-Particle vs Two-Particle Crossover in Weakly Coupled Hubbard Chains and Ladders: Perturbative Renormalization Group Approach," *Proceedings of the 9th International Conference on Recent Progress in Many-Body Theories* **1**, 408-412 (1998).

K. YONEMITSU, J. KISHINE and T. OGAWA, "Superconductivity and Magnetism in Quasi-One-Dimensional Two-Band Systems," *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 490-492 (1998).

H. KINO, T. MIYAZAKI, M. MORI and K. YONEMITSU, "On the Effects of On-Site Coulomb Interaction in Strongly Dimerized Two Band Systems," *Proceedings of the JRCAT Conference* (1998).

B-4) 招待講演

小川卓広, 「1次元 π -d 電子系の磁性と伝導の理論」, 擬一次元鎖ハロゲン架橋白金系混合原子価錯体の化学と物理, 名古屋, 1998年1月.

岸根順一郎, 「低次元強相関系における次元クロスオーバー」, 第2回物性物理の最前線若手研究会, 岡崎, 1998年1月.

米満賢治, 「擬1次元導体における電子相関と次元クロスオーバー」, 筑波大学物質工学系セミナー, 筑波大学, 1998年2月.

J. KISHINE, "Crossover from Antiferromagnetic Phase to Fermiology Regime in a Weakly Coupled Half-Filled Chain System," Mini-Workshop on Theories of Molecular Conductors, University of Tokyo (Japan), March 1998.

米満賢治, 「分子性導体の多様な物性: 次元性と電子相関」, 第9回理論化学シンポジウム, 定光寺, 1998年8月.

K. YONEMITSU, "Competition among Different Charge or Magnetic Orderings in Quarter-Filled Molecular Conductors," 6th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki (Japan), October 1998.

岸根順一郎, 「低次元電子系における有限エネルギースケールでのクロスオーバー現象: 摂動論的繰り込み群による1次元の側からのアプローチ」, 物性研上田研究室セミナー, 東京大学, 1998年10月.

岸根順一郎, 「フェルミ面の平坦さによる特異性と準粒子ウェイトの異方的流れ」, 「2次元電子系の非フェルミ液体的挙動と有限エネルギースケールでのクロスオーバー」ワークショップ, 東京大学, 1998年10月.

米満賢治, 「分子性導体における伝導性と磁性の複合物性」, 理工総研シンポジウム「複合的機能を有するナノ構造材料の創製と物性 有機・無機の壁をこえて」, 名古屋大学, 1998年12月.

J. KISHINE, "Phase Transitions from Incoherent Metal Phases in Weakly Coupled One-Dimensional Conductors: Perturbative

Renormalization Group Analysis," International Workshop on Theory of Strongly Correlated Electrons, Hamamatsu (Japan), December 1998.

M. MORI and K. YONEMITSU, "Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transitions with Varying Dimensionality in Strongly Dimerized Two-Band Metal-Assembled Complexes, $(\text{Me}_{4-n}\text{Et}_n\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$," International Workshop on Theory of Strongly Correlated Electrons, Hamamatsu (Japan), December 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員(1996-1997, 1998-).

学会誌編集委員

日本物理学会誌編集委員(1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

筑波大学大学院理工学研究科, 「低次元分子性固体の物性理論」, 1998年2月23日 - 25日.

C) 研究活動の課題と展望

電子輸送の次元性をかなり制御できる分子性導体は,次元性と電子相関が電子状態にどう関わるかを研究する上で理想的な系である。1次元系と3次元系は理論的には全く異なる枠組みで理解されているが,それらの間を,温度,圧力,元素置換などで移り変わる様子が系の幾何学的特性とどう関係するかを,高温側からの摂動論的方法でかなり理解することができた。今後はバンド充填率と整合性や乱雑ポテンシャルの大きさによって次元クロスオーバーがどう変わるかを調べ,DCNQI塩の金属原子置換効果の理解を深める。現実はずっと複雑である。多様な物質の多様な電子状態を理解するには上記とは反対のアプローチ,即ち低温側からの強結合展開や数値的手段が必要で,個々の物質ごとに少しずつ明らかにする必要がある。これらの方法論をもっと充実させて,各種の実験や第一原理計算の局所的なデータと比較できるようにしたい。この視点でMMX鎖の研究を始めたばかりである。強結合展開で得られた局所的な電子相関が系の長距離にわたる性質にどう関わっていくかは,最も挑戦的なテーマであるが,Pd(dmit)₂塩の研究はいまその段階にある。