

## 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) 近年の実験技術の進歩により、超高速非線形分光も3次から5次、7次とより高次の非線形性を追求するようになってきた。我々は、この可能性を、2次元分光として理論的に示したが、本年は実験的に特に大きな進歩があり、ラマンと赤外を組み合わせた周波数領域の実験や、2次元赤外エコーの実験等が実現された。また、そのアプリケーションも溶液分子から、混合系やたんぱく質等、大きく広がりを見せている。我々は、2次元ラマン分光の元祖として、これら大きな広がりを見せている実験の、インフラを築く事を使命に、さまざまなモデル系に対し理論を展開した。本年度は、特に溶液分子の振動モードの不均一広がりを考慮するモデルとして、振動揺動を引き起こす非線形結合型のブラウン運動モデルを提唱し、不均一広がりが、5次や7次の2次元分光信号にどのように現れるかを考察した。また、化学反応系についても、量子フォッカー・プランク方程式を用いて、トンネル過程や非調和振動子性がある系についての2次元スペクトルを計算した。
- 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、その過程は、溶媒や蛋白質等の中では、熱励起や摩擦のため、シュレディンガー方程式で記述される孤立系とは、非常に異なったものになる。この研究のため、低温補正項を入れた新しい形のガウス・マルコフ型量子フォッカー・プランク方程式を導出した。そのプログラムを用いて、化学反応率がトンネル過程や熱励起、摩擦等の効果により、どのように変化するか計算した。また、電子移動反応を解析するため、反応座標よ溶媒座標の2自由度系での量子フォッカー・プランク方程式を導出し、そのプログラムを作成した。
- 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変数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、放物面になる事が知られている。しかしこれは、中心極限定理等がよく効く、高温での事だけであり、極性溶媒のようなフラストレートした系は、低温ではガラス転移してしまい、そのエネルギー面は極小をたくさん持った全く異なったものになる。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。本研究では、極性溶媒にとり囲まれた荷電分子を、荷電分子に対する極性溶媒分子の配向を、内側、外側の2つしかとらないと仮定する事により、スピングラス系を用いてモデル化し、そのモンテカルロシミュレーションを行い研究した。荷電分子がある系を冷却していくと、極性分子の凍りつき方が一様でない事を発見した。
- d) DCNQI塩やBEDT-TTF塩結晶は、配位する金属原子や分子の置換基を変化させる事により様々な電子状態を取る。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れる。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アプローチを試みた。まず、DCNQI 分子や BEDT-TTF 分子の中性、アニオン両方のモノマーを ab initio HF/DZP レベル計算を行った。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 分子や BEDT-TTF 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、実験と一致する結果を得た。

#### B-1) 学術論文

**Y. IMAMURA, S. TEN-NO and Y. TANIMURA**, “Ab initio MO studies on electronic states of DCNQI molecules,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 266-270 (1999).

**Y. SUZUKI and Y. TANIMURA**, “Optimized perturbation approach with Legendre transformation to a dissipative system: correlation functions of a Morse oscillator,” *Phys. Rev. E* **59**, 1475-1488 (1999).

**G. GANGOPADHYAY, S. GHOSHAL and Y. TANIMURA**, “A thermal bath induced new resonance in linear and nonlinear spectra of two-level systems,” *Chem. Phys.* **242**, 367-385 (1999).

**K. OKUMURA, A. TOKMAKOFF and Y. TANIMURA**, “Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **111**, 492-503 (1999).

**A. AETHIA, F. HIRATA, Y. TANIMURA and Y. SINGH**, “Polaron density matrix and effective mass at finite temperature,” *Phys. Rev. B* **60**, 7245-7251 (1999).

**Y. IMAMURA, K. YONEMITSU, S. TEN-NO and Y. TANIMURA**, “Ab initio MO studies on electronic states of BEDT-TTF molecules,” *J. Chem. Phys.* **111**, 5986-5994 (1999)

**K. OKUMURA, A. TOKMAKOFF and Y. TANIMURA**, “Two-dimensional line shape analysis of photon echo signal,” *Chem. Phys. Lett.* **314**, 488-495 (1999).

#### B-3) 総説, 著書

**Y. TANIMURA, K. YAMASHITA and P. A. ANFINRUD**, “Femtochemistry,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **96**, 8823-8824 (1999).

#### B-4) 招待講演

**Y. TANIMURA**, “Two-dimensional spectroscopy of intramolecular vibrational modes,” 日韓セミナー, Taejon, 1999年2月.

**Y. TANIMURA**, “2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, Osaka (Japan), 1999年8月.

**Y. TANIMURA**, “The 5th- and 7th-order 2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” アメリカ分光学会, サンノゼ, 1999年9月.

**Y. TANIMURA**, “The 5th- and 7th-order 2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” International conference on the condensed phase dynamics of chemical system, 京都, 1999年11月.

#### B-6) 学会および社会的活動

文部省、学術振興会等の役員等

通産省工業技術院研究人材マネジメント研究会諮問委員(1999-).

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

コロラド大学化学科, “Ultrafast nonlinear spectroscopy of molecules in the condensed phase,” 1999年10月2日.

九州大学理学部, 「よい子の経路積分」, 1999年11月29日

大阪大学理学部, 「散逸系の量子ダイナミクスと超高速分光」, 1999年11月10 - 12日.

金沢大学理学部, 「散逸系の量子ダイナミクスと超高速分光」, 1999年11月15 - 17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

分子科学は化学と物理の境界領域の学問であり, 理論的研究を行うにあたっては, 個々の分子の持つ特殊性と, 一般性という化学的, 物理的な両方の視野を要求される。化学現象を捕らえる上で, どこまで特殊性を求め, どこから一般性を引き出すかは, 結局センスの問題であろう。センスを養うには, よい実験家の話を聞くのが一番である。実験事実は理論家のインスピレーションをはるかに超えており, ネタはその中に無限にころがっている。(アインシュタインが実験事実を説明するために, 相対性原理を発見したのは有名な話だ)。その中でも, 複雑怪奇な生体分子系内の化学反応は, 散逸, フラストレーション, フラクタル, 量子ダイナミクス, 溶媒効果, 電子状態, 光応答等々, 百鬼夜行なんでもありで, センスを磨くにはよい問題だ。何が本当の問題かという事もよくわかっていない, 大変手ごわい対象だが, これまでの研究を発展させながらも, 断熱的に, それらに手を出していこう。