

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

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) 水クラスターとその錯体
- c) 大気環境下の原子・分子過程の計算化学
- d) 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) 状態普遍結合クラスター展開の形式を用いて、多参照線形応答理論を開発した。2電子物理量である静的構造因子を結合クラスター法によって計算し、電子相関の影響を見積もった。2変数2準位に現れる円錐交差付近でおきる非断熱遷移を古典論、半古典論、量子論を用いて解析した。固有値スペクトル分布を繰り返し法で求める方法により離散および連続スペクトルが混在する多準位へのフランク・コンドン因子を計算し、 CO^+ の ${}^2\Pi$ 準位へのZEKEスペクトルを解析した。
- b) 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と1族金属 M (Li , Na) と水クラスターの錯体 $M(\text{H}_2\text{O})_n$ に共通して見いだされる $(\text{OH})\{e\}(\text{HO})$ 結合とも呼べる電子雲と複数の (OH) 結合の相互作用を理論的に調べた。OHの伸縮振動の低波数シフトとOH結合距離の伸張の相関は、通常の水素結合と同様であることが分かり、OHと電子雲 $\{e\}$ の相互作用は電子-水素結合と呼べるものであることを明らかにした。また、電子雲 $\{e\}$ の中心と水素原子間の距離もまたOHの伸縮振動の低波数シフトと強く相関していることも明らかになった。振動スペクトルのパターンから $\{e\}$ 周辺の構造を同定できることも判明し、振動スペクトルの観測実験の重要性を提唱した。電子スペクトルも構造特異であることを光励起・光電子脱離断面積の計算によって示した。 $X^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) の分子内振動と分子間振動の相互作用を計算し、実験で観測されているスペクトルの中には内部エネルギーが高いクラスターからの寄与があることを示した。
- c) 大気環境で進行する様々な原子・分子過程を理論化学・計算化学の立場から研究する研究プロジェクトを新たに開始した(科学技術振興事業団・計算科学技術活用型研究開発推進事業)。もっとも基本的分子である N_2 , O_2 , CO とそのイオン N_2^+ , O_2^+ , CO^+ の基底状態・励起状態のポテンシャルエネルギー、双極子モーメント、電子遷移モーメントを精密に計算し、電子・振動・回転スペクトルの絶対強度、放射寿命を見積もった。実験データがある場合は実験誤差範囲内で一致していることが分かり、計算で得られたこれらの量は、定量的計測・シミュレーションに用いることができることを示した。たとえば、人工衛星に搭載された分光器で測定された太陽のCO分子の赤外スペクトルの強度分布を、理論計算で得られた吸収強度を用いて解析することによって、太陽大気の温度分布を推定することができた。OHラジカルは、対流圏においても成層圏においても大気の化学反応で重要な役割を

果たしている。その生成機構と反応,特にVOCと呼ばれる植物起源の揮発性有機化合物との反応の機構と反応速度を量子化学的に研究した。

B-1) 学術論文

P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA, “Ab initio Monte Carlo simulation using multicanonical algorithm: temperature dependence of the average structure of water dimer,” *Mol. Phys.* **96**, 349-358 (1998).

T. SUZUKI, T. IKEGAMI, M. FUJII and S. IWATA, “Theoretical studies of internal methyl rotations in *m*-xylene: Comparison of Franck-Condon factors with the experimental spectra,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 79-90 (1999).

S. TEN-NO, S. IWATA, S. PAL and D. MUKHERJEE, “Generalization of the coupled-cluster response theory to multi-reference expansion spaces: an application of the coupled-cluster singles and doubles effective Hamiltonian,” *Theor. Chem. Acc.* **102**, 252 (1999).

T. IKEGAMI and S. IWATA, “Photodissociation dynamics of argon cluster ions,” *J. Chem. Phys.* **110**, 8492-8500 (1999).

P. NACHTIGALL, J. HRUSAK, O. BLUDSKY and S. IWATA, “Investigation of the potential energy surfaces for the ground X^1A_1 and excited C^1B_2 electronic states of SO_2 ,” *Chem. Phys. Lett.* **303**, 441-446 (1999).

K. K. BAECK, H. CHOI and S. IWATA, “Theoretical study on spectroscopic properties of positive, neutral and negative species of BCl_2 and $AlCl_2$: The stability of the negative species,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6772-6777 (1999).

J. HRUSAK, Z. HERMAN and S. IWATA, “The heat of formation of the SiF^{2++} dication: A theoretical prediction,” *Int. J. Mass Spectrom.* **192**, 165-171 (1999).

N. WATANABE, S. TEN-NO, S. PAL, S. IWATA and Y. UDAGAWA, “Size-extensive calculations of static structure factors from the coupled cluster singles and doubles model,” *J. Chem. Phys.* **111**, 827-832 (1999).

P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA, “Structures and photoelectron spectroscopies of $Si_2C_2^-$ studied with ab initio multicanonical Monte Carlo simulation,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6442-6447 (1999).

S. TEN-NO and S. IWATA, “On connection between the reference interaction site model integral equation theory and the partial wave expansion of molecular Ornstein-Zernike equation,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4865-4868 (1999).

W.-N. WANG, H.-R. TANG, K.-N. FAN and S. IWATA, “Theoretical studies of $[Si_4NO]^-$ with ab initio MO and DFT methods,” *Chem. Phys. Lett.* **310**, 313-322 (1999).

T. TSURUSAWA and S. IWATA, “Theoretical studies of structures and ionization threshold energies of water cluster complexes with a group 1 metal, $M(H_2O)_n$ ($M = Li$ and Na),” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6134-6141 (1999).

M. SAEKI, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA, “Electronic Isomers in $[(CO_2)_nROH]^-$ cluster anions. II. Ab initio calculations,” *J. Chem. Phys.* **111**, 6333-6343 (1999).

K. SATOH and S. IWATA, “Theoretical study of vibrational spectra for $Cl^-(H_2O)$: Temperature dependence and the influence of Ar_n ($n = 1-3$),” *Chem. Phys. Lett.* **312**, 522-529 (1999).

B-3) 総説、著書

T. IKEGAMI and S. IWATA, “Intracluster Reaction Dynamics of Ar_4^+ ,” *The Transition State, Theoretical Approach*, Fueno, Ed., Kodansha; Tokyo, pp. 115-128 (1999).

岩田末廣, 「定量的量子化学計算理論の開拓と確立 ポール教授とコーン教授の業績」, *現代化学* **20** (1998).

岩田末廣, 「化学結合論・量子化学・計算化学」, 学術月報 52, 570-576 (1999).

K. FUKE, K. HASHIMOTO and S. IWATA, “Structures, spectroscopies and reactions of atomic ions with water clusters,” *Adv. Chem. Phys.* **110**, 431 (1999).

B-4) 招待講演

岩田末廣、鶴澤武士, 「電子雲と相互作用している HO 結合の理論振動スペクトル: 電子 - 水素結合」, 高エネ機構研究会「水素結合誘電体 - 水素結合プロトンの振動スペクトルと同位体効果」, つくば, 1999 年 12 月.

S. IWATA, “The electron-hydrogen bond: structural and spectroscopic properties,” IMS COE Conference “Interplay of theories and experiments in structural analyses of molecular clusters,” Okazaki (Japan), December 1999.

岩田末廣, 「計算機で化学する」, 分子科学フォーラム, 岡崎, 1999 年 10 月.

岩田末廣, 「水クラスターとその錯体の量子化学」, 分子構造討論会, 大阪, 1999 年 9 月.

岩田末廣, 「大気環境における分子過程の理論化学」, 日本化学会第 77 秋季年会, 札幌, 1999 年 9 月.

岩田末廣, 「水クラスターの作る錯体の量子化学」, 超水分子の化学に関するワークショップ, つくば, 1999 年 9 月.

S. IWATA, T. TSURUSAWA and F. CHEN, “Theoretical studies of water cluster anions and water cluster complexes with a group 1 metal atom $M(H_2O)_n$ ($M = Li, Na$): The unique size dependence of ionization energy and spectroscopic properties,” Beijing International Conference on photoelectron spectroscopy: Molecules, ions and clusters, Beijing (China), September 1999.

S. IWATA and T. TSURUSAWA, “A new type of chemical interaction found in computational chemistry: Water cluster anions and the ion-pair state of $M(H_2O)_n$ ($M = Li, Na$),” 5th International Conference COMPUTERS IN CHEMISTRY '99, Szklarska Poreba (Poland), July 1999.

岩田末廣, 「水クラスターとその錯体: 量子化学計算で何が出来るか」, 分子研研究会「大気イオンクラスターの化学とその応用」, 岡崎, 1999 年 6 月.

S. HIRATA and S. IWATA, “Development and application of analytical derivative methods in ab initio 1D crystal orbital theory,” 39 Sanibel Symposium, Florida (USA), March 1999.

S. HIRATA and S. IWATA, “Analytical derivative methods in ab initio 1D crystal orbital theory,” The 8th Korean-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Taejon (Korea), January 1999.

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 (豊橋) プログラム委員会委員長(1993.7).

Symposium “Computational Quantum Chemistry” in PacifiChem '95: (Hawaii) (1995.12).

Symposium “In the Frontier of Quantum Chemistry and Chemical Reactions,” Atlanta (1999.5).

Japan-US Information Exchange Seminar “Photoconversion and Photosynthesis: Past, Present and Perspective,” Okazaki (1999.11).

IMS COE International Conference “Interplay of Theories and Experiments in Structural Analysis of Molecular Clusters,” Okazaki (1999.12).

Symposium “Solvated Molecules and Ions: From Clusters to Condensed Phases” in PacifiChem 2000, Hawaii (2000.12).

文部省、学術振興会等の役員等

- 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(1992-1998).
- 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).
- 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(1996-1998).
- 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-).
- Molecular Physics* (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

- 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).
- 科学技術振興偉業団・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、客員

- 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.
- 慶応義塾大学理工学研究科化学専攻, 非常勤講師, 1999年4月1日 - 1999年9月30日.

C) 研究活動の課題と展望

大気環境中では原子・分子過程に加えて, 中性クラスターおよび正・負イオンクラスターが関与する過程も重要である。基礎的分子については特別に高精度の理論計算を行い, 実験精度と同程度で分光学的諸量などの物理量を, 大気科学者に提供する。そのためには, 電子状態理論の高精度化と同時に核の運動の量子論的取り扱いの改良にも努める。分子クラスターの成長・崩壊にも研究の対象を広げ, そのための理論的手法の開発にも取り組む。

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、溶媒の効果をと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。特に、拡張アンサンブル法では一回のシミュレーションの結果から、最小エネルギー状態ばかりでなく任意温度における熱力学量を求めることができるので強力であるが、マルチカノニカル法などではその重み因子を決定することが自明ではない。この問題を克服するため、我々は新たに Tsallis統計に基づく拡張アンサンブル法を開発したり、レプリカ交換法の分子動力学法版を導入したりしてきた。特に、レプリカ交換法はその簡潔さゆえに幅広い問題に適用される可能性がある。これらの手法を使うことにより、小ペプチド系の最小エネルギー構造として、ヘリックスやシート構造が実験と一致する場所に得られること示した。また、ヘリックス・コイル転移の熱力学的解析を行うとともに、ペプチド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。最近では、拡張アンサンブルシミュレーションを小蛋白質系に適用し始めている。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、距離に依存した誘電率で表すものや溶質の溶媒への露出表面積に比例する項を試してきた。また、厳密な溶媒効果としては、RISM や SPT などの液体の統計力学に基づくものや水分子を陽にシミュレーションに取り入れること等を検討してきた。特に最近では RISM 理論によるアルコール溶媒の蛋白質の立体構造に及ぼす影響を調べ、面白い結果を得ている。

B-1) 学術論文

T. NAKAZAWA and Y. OKAMOTO, "Electrostatic Effects on the α -Helix and β -Strand Folding of BPTI(16-36) as Predicted by Monte Carlo Simulated Annealing," *J. Peptide Res.* **54**, 230-236 (1999).

U. H. E. HANSMANN, Y. OKAMOTO and J. N. ONUCHIC, "The Folding Funnel Landscape for the Peptide Met-Enkephalin," *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **34**, 472-483 (1999).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Finite-Size Scaling of Helix-Coil Transitions in Poly-Alanine Studied by Multicanonical Simulations," *J. Chem. Phys.* **110**, 1267-1276 (1999).

Y. OKAMOTO, M. MASUYA, M. NABESHIMA and T. NAKAZAWA, “ β -Sheet Formation in BPTI (16-36) by Monte Carlo Simulated Annealing,” *Chem. Phys. Lett.* **299**, 17-24 (1999).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Analysis on Conformational Stability of C-Peptide of Ribonuclease A in Water Using the Reference Interaction Site Model Theory and Monte Carlo Simulated Annealing,” *J. Chem. Phys.* **110**, 4090-4100 (1999).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Effects of Side-Chain Charges on α -Helix Stability in C-Peptide of Ribonuclease A Studied by Multicanonical Algorithm,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 1595-1604 (1999).

A. MITSUTAKE, M. IRISA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Classification of Low-Energy Conformations of Met-Enkephalin in the Gas Phase and in a Model Solvent Based on the Extended Scaled Particle Theory,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1717-1729 (1999).

A. MITSUTAKE, U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Temperature Dependence of Distributions of Conformations of a Small Peptide,” *J. Mol. Graphics Modell.* **16**, 226-238; 262-263 (1998).

A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “ α -Helix Propensities of Homo-Oligomers in Aqueous Solution Studied by Multicanonical Algorithm,” *Chem. Phys. Lett.* **309**, 95-100 (1999).

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Molecular Dynamics Method for Protein Folding,” *Chem. Phys. Lett.* **314**, 141-151 (1999).

T. NISHIKAWA, T. KINOSHITA, S. NANBU and M. AOYAGI, “A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C₈₄ Fullerene Isomers,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 453 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations by Generalized-Ensemble Algorithms,” *the Proceedings of The 24th Taniguchi International Symposium “Old and New Views of Protein Folding,”* K. Kuwajima and M. Arai, Eds., Elsevier Science, pp. 227-236 (1999).

Y. SUGITA, “Computational Analysis of Protein Thermal Stability and the Denatured State,” *the Proceedings of The 24th Taniguchi International Symposium “Old and New Views of Protein Folding,”* K. Kuwajima and M. Arai, Eds., Elsevier Science, pp. 185-194 (1999).

Y. OKAMOTO, “Ab Initio Predictions of Three-Dimensional Structures of Proteins by Monte Carlo Simulations,” *the Electronic Proceedings of SCRI International Workshop on Monte Carlo and Structure Optimization Methods for Biology, Chemistry and Physics*, B.A. Berg, H. Meirovitch, M.A. Novotny and P.A. Rikvold, Eds., <http://www.scri.fsu.edu/MCatSCRI/proceedings/> (1999).

B-3) 総説、著書

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」, *物性研究* **71**, 335-347 (1998).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “The Generalized-Ensemble Approach for Protein Folding Simulations,” *Annual Reviews of Computational Physics VI*, D. Stauffer, Ed., World Scientific; Singapore, pp. 129-157 (1999).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Tackling the Protein Folding Problem by a Generalized-Ensemble Approach with Tsallis Statistics,” in special issue, “Nonextensive Statistical Mechanics and Thermodynamics,” *Braz. J. Phys.* **29**, 187-198 (1999).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “New Monte Carlo Algorithms for Protein Folding,” *Current Opinion in Structural Biology* **9**, 177-183 (1999).

B-4) 招待講演

岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法で探る蛋白質の折り畳み機構」, 京都大学基礎物理学研究所研究会「モンテカルロ法の新展開」, 京都, 1999年2月24 - 25日.

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations by Generalized-Ensemble Algorithms,” The 24th Taniguchi International Symposium “Old and New Views of Protein Folding,” Kisarazu (Japan), March 3-7, 1999.

Y. SUGITA, “Computational Analysis of Protein Thermal Stability and the Denatured State,” The 24th Taniguchi International Symposium “Old and New Views of Protein Folding,” Kisarazu (Japan), March 3-7, 1999.

西川武志, 「並列版プログラムをどう開発するか」, 分子研スーパーコンピュータワークショップ「新汎用コンピュータの利用と次期スーパーコンピュータへの展望」, 岡崎, 1999年3月11 - 12日.

Y. OKAMOTO, “Ab Initio Predictions of Three-Dimensional Structures of Proteins by Monte Carlo simulations,” SCRI International Workshop on Monte Carlo and Structure Optimization Methods for Biology, Chemistry and Physics, Tallahassee, Florida (USA), March 28-30, 1999.

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations by Monte Carlo Simulated Annealing and Multicanonical Algorithm,” International Conference, Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology: Local and Global Approaches, Princeton, New Jersey (USA), May 7-9, 1999.

Y. OKAMOTO, “Tackling the Multiple-Minima Problem in Protein Folding by Monte Carlo Simulated Annealing and Generalized-Ensemble Algorithms,” U. S.-Japan Bilateral Seminar “Understanding and Conquering Long Time Scales in Computer Simulations,” Maui, Hawaii (USA), July 27-30, 1999.

Y. OKAMOTO, “Protein Tertiary Structure Predictions by Generalized-Ensemble Simulations,” CECAM Workshop: Overcoming Broken Ergodicity in Simulations of Condensed Matter Systems, Lyon (France), September 27-29, 1999.

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations by Simulated Annealing and Generalized-Ensemble Algorithms,” The 5th International Conference on Computational Physics (ICCP5), Kanazawa (Japan), October 11-13, 1999.

杉田有治, 「レプリカ交換法による蛋白質折れ畳み機構の解析」, 大阪大学蛋白質研究所セミナー, 吹田, 1999年11月25 - 26日.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本生物物理学会分野別専門委員「分子動力学」(1999-).

学会の組織委員

IMS International Workshop on Protein Stability and Folding, Okazaki, January 13-15 組織委員 (1999).

IMS Winter School on Statistical Mechanics "Nonextensive Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistical Mechanics and Its Applications," February 15-18 組織委員 (1999).

SCRI International Workshop on Monte Carlo and Structure Optimization Methods for Biology, Chemistry and Physics, Tallahassee, Florida, U.S.A. March 28-30 国際 Advisory Board (1999).

IMS Mini International Workshop on Protein Folding Simulations, Okazaki, October 14-15 組織委員 (1999).

学術雑誌編集委員

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

Molecular Simulation, Editorial Board (1999-).

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-).

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。そして最近になってやっと、単純な溶媒効果を取り入れた拡張アンサンブルシミュレーションに成功したばかりである。よって、エネルギー極小状態に留まらないシミュレーション法が確立されてきた今、いよいよ、現在存在する標準的な力場と溶媒理論を使う時、どこまで正確に蛋白質の折れ畳みに関する情報が得られるかを判断できる段階に入ってきたと言える。

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) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用
- c) 化学動力学の制御
- 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。例として、 $O(^3P)HCl$, $ClHCl$, $BrHCl$ 系を取り上げ化学反応動力学を振動非断熱遷移として概念化出来ることを示した。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。後者に対するプログラムを完成し、 DH_2^+ 系の計算を行った。
- 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、全反応確率を良く再現しうる事を示した。3次元反応さえ完全に解析的に取扱いそのメカニズムを明確にしうる事を示した。更に、Rosen-Zener-Demkov型をも包含した非断熱遷移の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。レーザー場によって誘起されるエネルギー準位交差の所で場の強さあるいは周波数を掃引することによって、振動準位間遷移やトンネル遷移を制御しうる事を示した。光分解などの動的過程の制御の研究をも進めている。また、非断熱トンネル型遷移に現われる完全反射現象を利用し、レーザー場の周波数と分子の振動状態を旨く選ぶ事によって光分解を選択的に起しうる事をモデル計算で示した。
- 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次元狭窄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事を確かめた。
- 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

K. NOBUSADA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Quantum Reaction Dynamics of $Cl + HCl \rightarrow HCl + Cl$: Vibrationally Nonadiabatic Reactions," *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 137-144 (1999).

V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA, "Analytic Solution of Two-State Time-Independent Coupled Schrödinger Equations in an Exponential Model," *Phys. Rev. A* **59**, 2486-2489 (1999).

- G. V. MIL'NIKOV, O. I. TOLSTIKHIN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA**, "Quantum Reaction Dynamics of Asymmetric Exoergic Heavy-Light-Heavy Systems: $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1159-1163 (1999).
- H. NAKAMURA**, "Molecular Switching in a Two-Dimensional Constriction," *J. Chem. Phys.* **110**, 10253-10261 (1999).
- Y. TERANISHI and H. NAKAMURA**, "New way of Controlling Molecular Processes by Time-Dependent External Fields," *J. Chem. Phys.* **111**, 1415-1426 (1999).
- K. NOBUSADA and H. NAKAMURA**, "On the *J*-Shift Approximation in Quantum Reaction Dynamics," *J. Phys. Chem. A* **103**, 6715-6720 (1999).

B-4) 招待講演

- 中村宏樹, 「超球座標系と化学反応動力学機構」, 物理学会年会, 原子核理論・原子核実験合同シンポジウム「少数粒子系の物理」, 広島, 1999年3月.
- H. NAKAMURA**, "Control of Nonadiabatic Processes by Time-Dependent External Fields," 日中理論化学シンポジウム, 合肥(中国), May 1999.
- H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Reaction Dynamics," The Frontiers of Quantum Chemistry and Chemical Reactions Dedicated to the 65-th Birthday of Prof. Keiji Morokuma, Emory Univ., Atlanta (U. S. A.), May 1999.
- H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions in Chemical Reactions," Workshop on "Quantum Reactive Scattering," Perugia (Italy), June 1999.
- H. NAKAMURA**, "Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems and Their Generalizations and Applications," XXI-ICPEAC (Int. Conf. on Physics of Elect. and Atomic Collisions) Review Talk, Sendai (Japan), July 1999.
- H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transition and Tunneling as an Origin of Mutability of this World," ICLTC(Intern. Conf. on Low Temperature Chemistry), Nagoya (Japan), July, 1999.
- H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions: Basic Theory and Its Applications," ACS Symposium "Electronically Nonadiabatic Processes in Gaseous, Cluster, and Condensed Media," New Orleans (U. S. A.), August 1999.
- H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions and Hydrogen Transfer Chemical Reactions," 8-th Asian Chemical Congress, Taipei (Taiwan), November 1999.
- H. NAKAMURA**, "New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers," 日米セミナー, Hawaii (U. S. A.), December 1999.

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回組織委員長担当(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, 1998-).

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等

重点領域研究班長(1992-1995).

特定領域研究計画班代表者(1999-).

基盤研究代表者(1998-).

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 - .

東京大学工学部，「化学動力学の基礎」，1999年11月 .

京都大学理学部，「化学動力学の基礎」，1999年11月 .

北海道大学理学部，「化学動力学の基礎」，1999年12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。特に，我々の開発したポテンシャル曲線交差による非断熱遷移の完全解が大変良く働く事が判ったので，様々な化学力学過程への応用を広範に進め多次元の具体的系に有効に応用出来る半古典力学的理論を完成していきたい。また，我々の新しい制御理論をも色々な動的過程に適用し，実験家との協力によって新しい分野を切り開いていきたい。

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。

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) 電極の原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) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論

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。この理論を使って1999年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

- (i) 水溶液中のハロゲン水素の酸 - 塩基平衡

水溶液中のハロゲン化水素のうち HCl, HBr, HI はいずれも強い酸性を示すのに対して, HF は弱酸性を示す。これらのハロゲンのうちでフッ素の電気陰性度が最大であることを考慮するとこのふるまいは直感と非常に食い違っており, 量子化学のチャレンジングな問題として早くから理論家の注目を集めた問題である。(L. Pauling もその名著「*Nature of Chemical Bond*」の appendix の中で議論している。)この問題を解くカギは「溶媒効果」を考慮することであり, Pauling は溶液中では HF の非解離状態が解離状態よりも低い自由エネルギーをもつことを溶媒和と自由エネルギーの実験データを使って示した。しかしながら, Pauling の解析は現象論であるため, HF の非解離状態が何故解離状態より安定であるかという問題に関する分子レベルでの解答は与えない。われわれはRISM-SCF理論に基づく解析により実際に HF が弱酸性であることを定性的に示すとともに, HF の非解離状態が安定である理由として, 他のハロゲン化水素がひとつのタイプの水素結合 ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-X}$) しか形成しないのに対して, フッ化水素は水分子と ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-F}$) および ($\text{HF}\cdots\text{H-O-H}$) のふたつのタイプの水素結合を形成するからであることを明らかにした。[*J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2460 (1999) に既報]

- (ii) 超臨界状態を含む広い温度, 密度範囲における水とその自己解離

水溶液が中性であることを示す $\text{pH}=7$ は, 水の自己解離反応に於けるイオン積 (pKw) が 14 であることに由来する。この pKw は温度・圧力に依存して変化することが知られているが, その機構を説明するためには, 自己解離反応と熱力学状態の関係を明らかにする必要がある。ところが, これは化学反応と溶媒効果が複雑に絡まり合った問題であり, これまで現象論的でさえも説明することが出来なかった。我々はRISM-SCF理論に基づく解析により広い温度・密度領域に於ける pKw 変化を再現することに成功し, その分子論的描像を明らかにした。すなわち, 密度変化については溶媒和効果が, 温度変化については分子の電子分極と溶媒和の効果がそれぞれ大きな役割を果たしていることを見いだした。[*J. Phys. Chem. B* **103**, 6596 (1999) に既報]

一方, 水の特徴付けるもう一つの重要な側面として, 水素結合によるネットワーク構造を挙げる事が出来る。

しかし広い温度・密度領域に於ては、上記の例からも明らかな様に水分子の電子分極が重要となり、既存の理論では信頼に足る解析が不可能である。我々は非経験的電子状態理論とRISMを組み合わせた理論を用いて、温度・密度変化に対する液体構造の変化を分子論的に明らかにした。水は常圧付近ではよく発達した水素結合性の構造を有しているが、低密度になるとこれは徐々に崩壊してくる。一方で高密度側ではパッキング構造が支配的になっていることが分かった。温度の上昇も水素結合を弱めることが分かり、常温・常圧の水は、これらのバランスの上に水素結合性の構造を保っていることが分かった。[*J. Chem. Phys.* **111**, 8545 (1999) に既報]

(iii) 水および超臨界水中での Diels-Alder 反応

超臨界水を溶媒に用いた有機反応は反応物以外の有機物質を必要としないため環境への影響も最小限に抑えられ、環境調和型の工業化学として期待されている。なかでも Diels-Alder 反応は、水溶媒中で反応速度が劇的に増加することが知られている付加環化反応であるが、溶媒である水を超臨界条件にすることによって反応率が極めて高くなり、反応速度も水中に比べてさらに増加するという実験結果が最近報告された。本研究ではこの問題を取り上げ RISM-SCF に基づく解析を行った結果以下の結論を得た。

(iii-a) 水中の反応速度は気相中に比べて劇的に増加する。その増加の主な要因は疎水相互作用によって活性化エネルギーが減少するからである。

(iii-b) 超臨界水中の反応速度も水中に比べてさらに増加するが、その主な要因は温度上昇に伴う熱運動の増加によるものであり、水中のそれとは物理的本質において異なっている。

(iii-c) 超臨界水中では水中に比べて反応率が大きく増加するが、その理由は溶媒の極性が下がったために反応物質の溶解度が増加したことによる。[*Y. HARANO, H. SATO and F. HIRATA, J. Am. Chem. Soc.* に印刷中]

b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程

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) 液体の相互作用点モデルに基づく水のダイナミクス理論

水のダイナミクスに関して注目を集めている重要な問題のひとつはいわゆる「速い音響モード」の帰属に関わるものである。これは Teixeira らが中性子散乱スペクトルのレーリーピークに現れたショルダーの解釈論として、毎秒1500 m程度の音速をもつ通常の音波の他にその2倍程度の位相速度をもつ音響モードが存在すると示唆したことに端を発する。このショルダーの帰属をめぐる物理的解釈がふたつに分れている。ひとつはこれを水中に存在する水素結合ネットワークを伝わる音波に起因するとみなす解釈、他は波数ベクトルの増加に伴う粘弾性的な正の速度分散が原因であるとみなす解釈である。

われわれは昨年度までに発展させてきた理論により水中の集団的密度揺らぎ（集団励起）を音響モードとふたつの光学モードに分解し、それらのモードの分散関係（周波数と波数ベクトルの間の関係）を解析することにより、このモードの物理的本質を解明することを試みた。[詳細は *S. CHONG and F. HIRATA, J. Chem. Phys.* **111**, 3083; 3095 (1999) に既報]

(ii) 水中のイオンのダイナミクス

水中のイオンに働く摩擦抵抗はいわゆる古典的なストークス - アインシュタイン則がブレークダウンする典型

的なケースとして20世紀初頭以来 M. Born や L. Onsager など著名な物理学者が挑戦を繰り返してきた問題である。ストークス - アインシュタイン則によればイオンに働く摩擦抵抗は $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ のようにイオン半径とともに増加しなければならないが、実験結果は全く逆に $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ の順序になる。イオンの抵抗係数に関するストークス - アインシュタイン則のブレークダウンを説明するモデルのひとつはいわゆる「溶媒和イオン」モデルであり、溶媒和したイオンの実効的ストークス半径が(裸の)イオンサイズの増加とともに減少することにより上に述べた抵抗係数のイオンサイズ依存性を説明する。もうひとつのモデルはいわゆる「誘電摩擦」の概念に基礎をおくものであり、イオンサイズの増加とともに「誘電摩擦」が減少することを物理的根拠とする。過去におけるこれらのモデルは流体力学や誘電体論などの現象論に基づいておりその分子レベルでの物理的意味やお互いの関係が不明確であった。我々は本研究で一般化ランジェヴァン方程式、RISM理論およびモードカップリング理論を組み合わせ、水中のイオンに作用する摩擦抵抗およびイオンの速度相関関数を解析した。その結果、以下の諸点を明らかにした。

(ii-a) 水中のイオンに作用する摩擦抵抗はイオン半径 R の増加とともに一端減少し、極小を通過して増加に転じる。この一般的振る舞いに関しては単純な極性溶媒中のそれと定性的に一致している。

(ii-b) 水が溶媒であることに起因する重要な特徴のひとつはカチオンとアニオンの (τ vs. R) プロットが異なる曲線を描くことである。これは水分子の電荷分布の非対称性がその物理的原因である。

(ii-c) イオンに働く溶媒の摩擦抵抗をイオン - 溶媒間相互作用に対する溶媒の集団励起の応答として記述した。その結果、現象論の「ストークス抵抗」はイオン - 溶媒間の短距離相互作用に対する溶媒の音響モードの応答に、また誘電摩擦はクーロン相互作用に対する光学モードの応答に、それぞれ対応することを明らかにした。さらに興味深いことはこの「ストークス抵抗」に対応する寄与自身イオンサイズの増加とともに一端減少し、極小を通過して増加に転じる一般的特徴を示した。この結果は小さなイオンでは実効的イオン半径を増加させるような「溶媒和クラスター」が存在することを示唆している。

(ii-d) 小さなイオン (Li^+ , F^-) の速度相関関数はサブピコ秒持続する顕著な振動構造を示し、その振動はイオンサイズ増加とともに消失する。このことは小さなイオンでは振動を支持する「溶媒和クラスター」が形成されていることを強く示唆しており、「ストークス抵抗」に関して上に述べた結果と符合している。[S. CHONG and F. HIRATA, *J. Chem. Phys.* **111**, 3654-3667 (1999) に既報]

c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究

本研究の最終目的は第一原理すなわち分子間相互作用に関する情報のみから出発して蛋白質の立体構造を予測することである。蛋白質の立体構造予測(すなわちフォールディング)には二つの要素がある。そのひとつは広い構造空間をサンプルするための効果的なアルゴリズムであり、他は蛋白質の構造安定性を評価する問題である。蛋白質の安定性はそれが置かれている環境すなわち熱力学的条件によって完全に規定される。この熱力学的条件には溶媒の化学組成(溶媒の種類および共存溶質の濃度)、温度、圧力などが含まれる。本プロジェクト「溶媒班」は蛋白質の構造安定性に対して熱力学的条件が与える影響を分子レベルで明らかにする目的で、その素過程として、アミノ酸やペプチドおよび疎水分子の水和現象を分子性液体の統計力学(RISM理論)に基づき解析している。これらの解析は蛋白質の安定性に関わる物理的要因を分子レベルで解明するだけでなく、今後、蛋白質のフォールディングを実際に実行するうえで重要となる溶媒和自由エネルギーを計算するための方法論的基礎を与えるものである。

(i) ペプチド構造の安定性に対する溶媒の影響

Goto らの実験によると水-アルコール混合溶媒中の C-ペプチド(10個のアミノ酸からなるペプチド)はアルコールの濃度を増加させるとランダムな構造から α -ヘリックス に転移する。アルコール濃度による蛋白質やペプチドの構造転移は狂牛病の原因として注目されているプリオンの構造転移と類似しており、蛋白質の構造安定性に対する溶媒環境の重要性を示す顕著な例である。

われわれは本研究において水、メタノール、およびエタノール中の二つのペプチド(エンケファリン, C-ペプチド)の溶媒和自由エネルギーをRISM理論を使って解析した結果、以下の諸点が明らかになった。

(i-a) アルコール中では水中にくらべて、溶媒和自由エネルギーが低く(より安定)、ペプチドの構造変化に伴うその変化が小さい。そして、その傾向はアルキル鎖の長さとともに顕著になる。

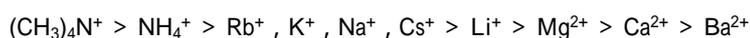
(i-b) このような水とアルコールの違いはアルコールが水に比べてはるかに数密度が小さいためにいわゆる空孔形成に要する自由エネルギーが小さくて済むこと、およびアルコールが両親媒性の分子であるためペプチドの疎水部位や親水部位の双方にうまく溶媒和できることから出てくる。

(i-c) 以上の結果から、水中では溶媒和自由エネルギーの変化がペプチド内の原子間相互作用エネルギー(主として分子内水素結合)のそれに比べて大きく、ペプチドの構造安定性は溶媒和エネルギーによって支配される。一方、アルコール中では溶媒和自由エネルギーの寄与が小さくなり、分子内水素結合を含む構造エネルギーによってペプチドの安定性が支配されるようになり、その傾向はアルコールのアルキル鎖が長くなるほど顕著になる。

以上のことから、上記の後藤らの実験におけるC-ペプチドの構造変化はアルコール濃度の増加に伴いペプチド内水素結合に比して溶媒効果の寄与が減少したことによって説明することができる。[M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, *J. Am. Chem. Soc.* に投稿中]

(ii) ペプチドの安定性に対する塩効果

蛋白質を溶液中から析出させるために最も古くから使われている方法に塩の添加があげられる。これはイオンが蛋白質の水に対する溶解度を下げる(塩析)効果を利用したもので、その効果の大きさは Hofmeister 順列として知られる次ぎの規則に従っている。



上の不等号は塩効果の大きさを示し、左に行くほど蛋白質の溶解度が減少し、その天然構造を安定化する。重要なことはこの順列が蛋白質に限らず、非常に多くの物質の水への溶解度を規定する一般性の高い規則であることである。それ故、小さなペプチドに対する塩効果を分子レベルで解析すれば、蛋白質に関するその効果の物理的本質を明らかにできる可能性がある。蛋白質は、通常の実験条件下では、緩衝溶液などイオン溶液中に存在しているので、蛋白質の構造変化(フォールディング)を調べる上でも、その基本的熱力学条件のひとつとして、塩効果を明らかにしておく必要がある。蛋白質の構造安定性に対する塩効果に関して、後藤らによって次ぎのような疑問が提出されている。通常、蛋白質やペプチドは正、負の解離基や部分電荷をもっていて、これらの電荷とイオンとの静電相互作用は蛋白質などの自由エネルギーに大きな寄与をする。後藤らの実験結果によると、そのような塩効果は必ずしも Hofmeister 順列に従わない。それでは、一体、どのような塩効果が Hofmeister 順列に関係しているのだろうか?

本研究では水溶液中のペプチド(acetyl glycine ethyl ester)の安定性に対するアルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+)

および塩化物イオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻) の効果をRISM理論に基づき解析した結果, 以下の結論が得られた。

(ii-a) 水溶液中の溶質に対する塩効果は, 主として溶質 - イオン間の直接的な相互作用に起因する項とイオンによる溶媒の再配置を通して効いてくる項の二つ効果のバランスによって決定される。

(ii-b) アニオンの場合, 溶媒の再配置からの寄与が支配的であり, それが Hofmeister 順列を決定している。

(ii-c) カチオンでは, 両者の寄与が拮抗しているため, 両者のバランスによって Hofmeister 順列が決定されている。[T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* に投稿中]

(iii) 生体分子の安定性に対する圧力効果 (アミノ酸の部分モル容積)

生体分子の安定性に影響を及ぼす変数のひとつに圧力があげられる。以下の熱力学関係式により, 溶媒中の溶質の圧力に対する応答を反映するのは部分モル容積であるから, 生体分子の部分モル容積を解析することにより, その構造安定性に対する圧力の影響を調べることができる。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Edsal による古典的な研究以来, 生体分子の部分モル容積に関する数多くの実験研究が行われてきたが, 理論的研究, 特に, 統計力学に基づく分子レベルでの研究は極めて限定されている。とりわけ, 複雑な幾何形状と電荷分布をもつアミノ酸, ペプチド, 蛋白質などのリアルな生体分子に関する理論は皆無といっても過言ではない。

本研究では, Kirkwood-Buff の溶液論とRISM理論を結合することにより, 生体分子に適用可能な部分モル容積の理論式を導出し, その理論に基づき天然に存在する20個のアミノ酸の部分モル容積の解析を行った。この解析の結果は以下のとおりである。

(iii-a) アミノ酸の C- 末端, N- 末端基の解離による部分モル容積への寄与は $-3.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ から $-9.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の範囲でアミノ酸の種類により異なる。

(iii-b) アミノ酸残基の解離の寄与は $-3.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ から $-6.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の範囲で, やはり負の寄与をする。

(iii-c) これらに対して, 極性残基の体積に対する寄与は小さく, 多くの場合, 正の寄与をする。

(iii-d) 同じ原子団 (例えば, メチレン基やアミド基) からの体積に対する寄与はアミノ酸の種類やその原子団が置かれているアミノ酸内の位置によって大きく異なる。従来, 実験家はペプチドや蛋白質の部分モル容積を見積もるために, 原子団からの寄与の重ね合わせによる経験的な方法を用いてきたが, 本研究の結果はそのような方法に全く理論的根拠がないことを示している。

(iii-e) アミノ酸の部分モル容積をその分子量に対してプロットすると実験データとの間で系統的な偏差を生じ, その偏差はアミノ酸中の原子数 (N) および温度に比例するという結果が得られた。この偏差に関してわれわれは次ぎの仮説を提唱した。溶媒中に 1 モルの理想気体を導入すると, 溶媒の体積は (圧縮率 $\times RT : R$, 気体定数) だけ増加する。理想気体と溶媒は相互作用しないので, この体積増加は溶質 - 溶媒間の相互作用によるものではなく, 理想気体はその自由度を増やそうとすることに起因するエントロピー的な効果であり, いわゆる, 浸透圧と同じ物理的要因に基づく。ところで, 溶媒中にアミノ酸のような多原子分子を導入するとき, この理想体積項がどのような寄与をするかは必ずしも自明ではない。何故なら, 1 モルの分子はもしその中の原子が独立に運動すると仮定すれば, 理想体積に対して N (原子数) モルだけの寄与をするからである。実際分子は大きくなればなるほど分子内自由度が大きくなり, その揺らぎによって理想体積に相当の寄与をすることが予想される。また, 同様の理由で揺らぎは温度に比例して増大する。一方, われわれの理論では分子は剛体 (分

子内の自由度はデルタ関数的に束縛されている)であるから,その重心の自由度からの理想体積への寄与しか許容されていない。このため,原子数と温度に比例する理想体積項だけの偏差が理論と実験との間で生じたものと考えられる。[T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA, *J. Chem. Phys.* に投稿中]

(iv) 疎水水和自由エネルギーの評価

疎水性は蛋白質の天然構造を安定化する要因のひとつであると考えられている。この疎水性を理論的に研究するためのモデル物質として従来より希ガスや小さなアルカンのような非極性の低分子が使われてきたが,これらの分子の水に対する溶解度は直感と反する異常な振るまいを示すことが実験的に知られている。すなわち,直感的には疎水性分子の水に対する溶解度はそのサイズとともに減少すると予想されるが,希ガスの場合それは $He < Ne < Ar < Kr < Xe$ のように逆に増加し,また,アルカンの系列の場合,メタン < エタン > プロパン > ブタン > ペンタンのようにエタンで極大となる。非極性分子の溶解度のこのような振るまいは溶質の導入に伴う溶媒の再配置エネルギーおよび溶質 - 溶媒間相互作用の詳細な関係によって決定されており,実験結果を理論的に再現することは極めて難しく,分子シミュレーションの結果も必ずしもコンシステントにはなっていない。我々がこれまで発展させてきたRISM理論もこの振るまいを説明することはできず,RISM理論の最も大きな困難のひとつと看做されてきた。本研究ではこのようなRISM理論の困難を解決するひとつの方法を提案し,低分子の水に対する溶解度の実験結果を定性的に再現する結果を得た。[A. KOVALENKO and F. HIRATA, *J. Chem. Phys.* に投稿中]

d) 電極の電子配列を考慮した電極 - 溶液界面の統計力学

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。われわれは昨年度までの研究において,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。さらに,3次元に拡張したRISM理論をKohn-Sham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を行った。[A. KOVALENKO and F. HIRATA, *J. Chem. Phys.* **110**, 10095-10112 (1999) に既報]

本年度はこれらの成果を基礎に電極 - 溶液界面における電子移動反応の問題への取組を始めた。溶液中の電子移動反応は溶媒の電气的分極の熱揺らぎによって駆動される。この電气的分極の揺らぎを規定するのはいわゆるMacusの自由エネルギー曲面であり,われわれは以前にRISM理論に基づきこの自由エネルギー曲面を求める一般的な方法を提案している。[S. CHONG, S. MIURA, G. BASU and F. HIRATA, *J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)]この理論によれば電气的分極の揺らぎは仮想電荷に対する溶媒の電气的応答によって模擬することができ,その応答関数のふるまいから揺らぎの性質に関する知見を得ることができる。本研究では溶液中のイオンから電極に移動した電子が移動後に一個の金属原子上に局在する場合,および全原子上に均一に非局在化する場合のふたつの場合に関して解析を行った。その結果,電子が非局在化した場合は電子分布の非対称性に起因する分極の非線形揺らぎが強く現れるが,局在化した場合はその非線形性が消失することが明らかになった。さらに,この研究においてイオンの電場に対する溶媒の分極応答をイオンの水和に関する1957年モデルに基づき理解する新しい解釈論を確立した。[R. AKIYAMA, M. KINOSHITA and F. HIRATA, *Chem. Phys. Lett.* **305**, 251-257 (1999) に既報]

B-1) 学術論文

- T. ISHIDA, F. HIRATA and S. KATO**, “Thermodynamics analysis of the solvent effect on tautomerization of acetylacetone: An ab initio approach,” *J. Chem. Phys.* **110**, 3938-3945 (1999).
- K. NAKA, H. SATO, A. MORITA, F. HIRATA and S. KATO**, “RISM-SCF study for the free energy profile of Menshutkin type reaction $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$ in aqueous solution,” *Theor. Chem. Acc. (Fukui issue)* **102**, 1-6; 165-169, (1999).
- H. SATO and F. HIRATA**, “The syn-/anti- conformational equilibrium of acetic acid in water studied by the RISM-SCF/MCSCF method,” *THEOCHEM (Morokuma issue)* **461-462**, 113-120 (1999).
- A. KOVALENKO, S. TEN-NO and F. HIRATA**, “Acceleration of liquid structure calculations by modified direct inversion in the iterative subspace,” *J. Comput. Chem.* **20**, 928-936 (1999).
- M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Analysis on conformational stability of C-peptide of ribonuclease A in water using the reference interaction site model theory and Monte Carlo simulated annealing,” *J. Chem. Phys.* **110**, 4090-4100 (1999).
- H. SATO and F. HIRATA**, “Revisiting the acid-base equilibrium in aqueous solutions of hydrogen halides: study by the ab initio electronic structure theory combined with the statistical mechanics of molecular liquids,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2460-3467 (1999).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Self-consistent description of a metal-water interface by the Khon-Sham density functional theory and three-dimensional reference interaction site model,” *J. Chem. Phys.* **110**, 10095-10112 (1999).
- A. SETHIA, F. HIRATA and Y. SINGH**, “Density matrix for an excess electron in a classical fluid. Results for a one dimensional system,” *J. Chem. Phys.* **110**, 10086-10094 (1999).
- F. HIRATA and S. CHONG**, “Response to Comment on ‘Dynamics of Solvated ion in polar liquids: An interaction-site-model description’ [*J. Chem. Phys.* **110**, 1833 (1999)],” *J. Chem. Phys.* **110**, 1835-1836 (1999).
- S. CHONG and F. HIRATA**, “Dynamics of Ions in Liquid Water: An Interaction-Site-Model Description,” *J. Chem. Phys.* **111**, 3654-3667 (1999).
- S. CHONG and F. HIRATA**, “Interaction-Site-Model Description of Collective Excitations in Liquid Water I: Theoretical Study,” *J. Chem. Phys.* **111**, 3083-3094 (1999).
- S. CHONG and F. HIRATA**, “Interaction-Site-Model Description of Collective Excitations in Liquid Water II: Comparison with Simulation Results,” *J. Chem. Phys.* **111**, 3095-3104 (1999).
- H. SATO and F. HIRATA**, “Ab initio Study on Molecular Properties and Thermodynamics of Water: A Theoretical Prediction of pK_w over a Wide Range of Temperature and Density,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 6596-6604 (1999).
- T. ISHIDA, F. HIRATA and S. KATO**, “Solvation dynamics of benzonitrile excited state in polar solvents: A time-dependent reference interaction site model self-consistent field approach,” *J. Chem. Phys.* **110**, 11423-11432 (1999).
- R. AKIYAMA, M. KINOSHITA and F. HIRATA**, “Free energy profiles of electron transfer at water-electrode interface studied by the reference interaction site model(RISM) theory,” *Chem. Phys. Lett.* **305**, 251-257 (1999).
- A. MITSUTAKE, M. IRISA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Classification of Low-Energy Conformation of Met-Enkephalin in the Gas Phase and in a Model Solvent Based on the Extended Scaled Particle Theory,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1717-1729 (1999).

H. SATO and F. HIRATA, “ab initio study of water (II): liquid structure, electronic and thermodynamic properties over a wide range of temperature and density,” *J. Chem. Phys.* **111**, 8545 (1999).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Potential of mean force between two molecular ions in a polar molecular solvent: a study by the three-dimensional reference interaction site model,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 7942 (1999).

A. SETHIA, F. HIRATA, Y. TANIMURA and Y. SINGH, “Polaron Density Matrix and Effective Mass at Finite Temperature,” *Phys. Rev. B* **60**, 7245-7251 (1999).

A. SETHIA, S. SANYAL and F. HIRATA, “Eigenstates from the Discretized Path Integrals,” *Chem. Phys. Lett.* **315**, 299-303 (1999).

B-3) 総説、著書

佐藤啓文、平田文男, 「水の物性に見る量子化学のおよび古典統計的自由度の結合」, 日本物理学会誌 **54**, 696 (1999).

F. HIRATA, H. SATO, S. TEN-NO and S. KATO, “RISM-SCF Study of Solvent Effect on Electronic Structure and Chemical Reaction in Solution: Temperature Dependence of pK_w,” *ACS symposium series “Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods,”* J. Gao and M. A. Thompson, Eds. (1998).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Collective density fluctuations in polar liquids and their response to ion dynamics,” The 8th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science: on Molecular Spectroscopy & Theoretical Chemistry, Taejon (Korea), January 1999.

F. HIRATA, “Equilibrium and non-equilibrium processes in solution studied by the RISM theory,” IMS International Workshop on Protein Stability and Folding, Okazaki (Japan), January 1999.

平田文男, 「溶液化学の理論と応用」, 新化学発展協会・コンピュータケミストリー分科会講演会, 東京, 1999年3月.

平田文男, 「電子状態と化学反応に対する溶媒効果」, 分子研研究会, 岡崎, 1999年5月.

F. HIRATA, “Molecular Processes in Solvation Dynamics,” 26th International Conference on Solution Chemistry, Fukuoka (Japan), July 1999.

F. HIRATA, “Equilibrium and Non-equilibrium Processes in Solution Described by Interaction-site Model of Molecular Liquids,” European Research Conference “Molecular Liquids: New Trends in the Study of Dynamical Properties,” San Feliu de Guixol (Spain), September 1999.

平田文男, 「溶媒和の分子論：電子状態から蛋白質まで」, 分子構造総合討論会, 大阪, 1999年9月.

F. HIRATA, A. KOVALENKO and R. AKIYAMA, “Molecular Theory of Electrode-Solution Interface,” The 1999 Joint International Meeting of Electrochemical Societies of USA and Japan, Honolulu (USA), October 1999.

F. HIRATA, “Role of Solvent Induced Force on Protein Folding,” IMS Mini International Workshop on Protein Folding Simulation, October 1999.

佐藤啓文, 「液体内分子の電子状態理論」, 大阪大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー若手研究会「凝縮系の超高速ダイナミクスと光学過程」, 大阪, 1999年11月.

B-6) 学会及び社会活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会等組織委員

第 26 回溶液化学国際会議 (1999 年 7 月, 福岡) 組織委員 .

同プレシンポジウム「Equilibrium and non-equilibrium theories in molecular liquids」, 組織委員長 .

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

第 23 回溶液化学シンポジウム組織委員長 .

学術雑誌編集委員

「物性研究」各地編集委員(1996-).

Phys. Chem. Commun. Advisory Board メンバー .

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ィー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ィールを単純化し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11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 次元有機導体の鎖間電子遷移から鎖内散乱過程へのフィードバック効果
- b) 擬 1 次元電子系の次元クロスオーバーに伴う一体及び二体相関関数の変化
- c) 乱れた擬 1 次元電子系におけるモット絶縁体, アンダーソン局在, 金属間の競合
- d) 低次元電子系の電荷秩序に依存した電荷励起及びスピン励起スペクトル
- e) ハロゲン架橋複核金属錯体の電荷 / 格子秩序の配位子, ハロゲン, 対イオン依存性
- f) 多重安定な 1 次元電子系の秩序状態と時間発展
- g) 電界発光する伝導性ポリマーの発光の起原と電場依存性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬 1 次元有機導体 $(TMTTF)_2X$ ($TMTSF)_2X$ は圧力を加えたり, アニオンを変えたりすることによって, 電子的な次元性が変化し, 1 次元的なモット絶縁相から, 1 次元, 2 次元, 3 次元的な金属相へクロスオーバーすることが, 近年の実験から明らかになっている。これまで我々のグループは摂動論的繰り込み群を使って, 低次元の側から次元クロスオーバー, つまり 1 粒子及び 2 粒子のコヒーレンスの回復を調べてきた。本年は乱雑位相近似を使って, 高次元の側からフェルミ面のネスティングによる磁気秩序の形成を調べた。実験で見られるように転移温度がクロスオーバーの起こる付近で最大になることが再現された。これまでの摂動論的方法では鎖内プロセスが鎖間プロセスからフィードバックを受ける効果が入っていない為に, 電荷局在の起こる温度が次元性によらない結果を出していた。これを改良する為, $1 + \epsilon$ 次元という連続次元で基本的なダイアグラムを計算しなおし, 次元性があがると電荷局在が起こりにくくなるのを再現した。
- b) 擬 1 次元有機導体の次元クロスオーバーの問題は, 上に述べたように摂動論的方法で詳細を再現することに限界がみえてきた。そこで, 数値的な方法の中で最も信頼性が高い密度行列繰り込み群を使って, 有限系に対して一体及び二体の相関関数が横方向のトランスファー積分や二量化とともにどう変化するかを計算した。電荷ギャップの振舞は実験で観測されているのと同様なものが得られた。横方向のホッピング相関 (一体相関) は二量化による電荷ギャップがトランスファー積分と同程度以上になると急激に抑制されることがわかった。それと同時にスピン相関 (二体相関) の横方向コヒーレンスも弱くなる。スピン密度波から反強磁性体への変化に対応すると考えられる。一方, 電荷相関 (二体相関) はこれらの変化に鈍感で, むしろ次近接相互作用により敏感に変化する。即ち, 次近接斥力により $4k_F$ の成分が成長する。
- c) 擬 1 次元 πd 電子系 $(DMe-DCNQI)_2Li_{1-x}Cu_x$ や $(DI-DCNQI)_2Ag_{1-x}Cu_x$ は, $x = 0$ のときに外的な要因では二量化を持たない $1/4$ フィルドの 1 バンド電子系, $x = 1$ のときに $1/3$ フィルドと $1/6$ フィルドの 2 バンド電子系, x が増えるときとフィリングが変わり, Cu の d 軌道を介して 3 次元性が増し, $x = 0.5$ 付近で乱雑ポテンシャルの効果が最大となる複雑な系である。電子相関に起因するモットの局在と乱雑さに起因するアンダーソン局在の競合問題はかつて扱われたことがあった。ここでは, これらとフェルミ液体との競合問題を始めて調べた。摂動論的繰り込み群の範囲で行い, 電子格子相互作用は簡単の為に無視し, フィリングの変化はウムクラップ散乱の強さをパラメータで振っている。 x が小さいときにはウムクラップ散乱が強く, x とともに乱雑さが増し, 反強磁性秩序をともなうモット

トの電荷局在相から、アンダーソン局在相へクロスオーバーする。一方、 x が大きいときはウムクラップ散乱が弱く、 x とともに鎖間の重なり積分が増し、アンダーソン局在相から金属相へクロスオーバーする。

- d) 擬2次元分子性導体の電子相を多様にするおもな原因は、 κ -(BEDT-TTF)₂Xの場合は二量化による電子相関で、(Et_nMe_{4-n}Z)[Pd(dmit)₂]₂の場合はトランスファー積分の異方性による次元性あるいはフラストレーションの効果であることを明らかにしてきた。一般に、低次元の分子性導体の絶縁機構としては、ウムクラップ散乱によるもので、しばしばオンサイト斥力が強調されるモットの機構と、長距離相互作用が強調され、ウィグナー結晶との類似性が指摘される電荷秩序の機構がある。 κ -(BEDT-TTF)₂Xや(Et_nMe_{4-n}Z)[Pd(dmit)₂]₂など、二量化の強い系では有効的にハーフフィリングになっているので、前者がおもな機構と考えられている。しかし二量化の弱い系でもしばしば絶縁化し、実際に電荷秩序が観測される。これらを励起スペクトルの形状の違いから区別する為に、乱雑位相近似で光吸収スペクトルを計算し、それぞれのモードの起原を考察している。出発点として扱った1次元のモデルでは、スピン密度波と電荷密度波が共存するか否かに依存したスペクトルが得られた。
- e) 擬1次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX鎖)には、金属イオン、ハロゲンイオン、配位子、対イオン、溶媒に依存して、多様な混合原子価状態が現れる。配位子としてdtaを使った中性の白金ヨウ素系は室温以上で金属相、低温でスピンパイエルス的な格子変位をともなう交互電荷分極相が観測されている。一方、対イオンが存在する、配位子としてpopを使った系は、白金塩素系や白金臭素系で電荷密度波型の格子変位が観測され、白金ヨウ素系で対イオンに依存して、さらに平均原子価相、電荷分極相の存在が示唆されている。これらの相の発現に何が効いているかを調べる為、1次元強相関電子格子系のモデルに平均場、厳密対角化、密度行列繰り込み群などを使って電子状態のパラメタ依存性を計算した。配位子による違いは、対イオンの有無による複核間弾性定数の違いとして理解できる。中性で対イオンのないdtaの系は複核間の距離が不均一になりやすく、非対角電子格子相互作用により容易に交互電荷分極相が現れる。ハロゲンイオンによる違いはp軌道をとおしてd軌道間のトランスファーが大きく変化することで理解される。ヨウ素の系はp軌道がd軌道に近いので複核間の電子移動が容易になっている。配位子とハロゲンイオンが同じ場合は対イオンにより複核間の距離が異なり、その為に対角電子格子相互作用の強さが変わることが要因である。
- f) 擬1次元電子系は対称性の異なる電子状態が多重安定になっている場合に光、圧力、温度などによって異なる電子状態間を転移することがある。特に光照射によって誘起される相転移は、中間状態として高励起状態を経ることで他にない相転移がありえる点と、ソリトンやドメイン壁の動力学が電子間、電子格子間の相互作用の競合を反映する点で興味が持たれている。特に励起波長依存性や照射エネルギーに対する非線型な振舞がまだよくわかっていない。この問題に対する為に、今まではあまり取り入れられなかった非断熱効果をフルにとりいれた多電子の時間発展を調べようとしている。その前段階として、まず静的な電子状態が電子間、電子格子間の相互作用にどう依存しているかを、平均場近似でみている。
- g) 電界発光する伝導性ポリマーは非線型励起と光物性、LEDなどへの応用の観点で興味が持たれている。電界発光に効く非線型励起状態として励起子とポーラロンが考えられるが、これらは一般にそれぞれに特徴的な局在モードの違いによって実験的に区別することが可能である。それぞれの非線型励起状態での局在モードの波数を計算すると、赤外活性モードでは違いが大きく出ないが、ラマン活性モードで大きな差があることがわかった。電界発光するポリマー m-LPPP では電場が強くと発光が抑制されることが知られている。計算すると、これは本来中性の励起子が弱い電場のもとで分極し、強い電場のもとでは正負の荷電ポーラロンに分離する為と結論される。ポリマーの配向の乱雑さを考慮すると実験で観測されるような発光の電場依存性が再現された。

B-1) 学術論文

- K. YONEMITSU, J. ZHONG and H.-B. SCHÜTTLER**, “Berry Phases and Pairing Symmetry in Holstein-Hubbard Polaron Systems,” *Phys. Rev. B* **59**, 1444-1467 (1999).
- L. LI, R. L. FU, X. SUN and K. YONEMITSU**, “Electric-Field Response of Exciton in Electroluminescent Polymer,” *Phys. Status Solidi B* **214**, 337-342 (1999).
- J. KISHINE and K. YONEMITSU**, “Anisotropic Renormalization-Group Flow of Quasiparticle Weight in a Two-Dimensional Electron System with a Partially Flat Fermi Surface,” *Phys. Rev. B* **59**, 14823-14826 (1999).
- J. KISHINE and K. YONEMITSU**, “Spin-Density-Wave Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Dimerized Quarter-Filled Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2790-2801 (1999).
- Y. IMAMURA, S. TEN-NO, K. YONEMITSU and Y. TANIMURA**, “Structures and Electronic Phases of the Bis(ethylene-dithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) Clusters and κ -(BEDT-TTF) Salts: A Theoretical Study Based on Ab initio Molecular Orbital Methods,” *J. Chem. Phys.* **111**, 5986-5994 (1999).
- H. JIANG, X. H. XU, X. SUN and K. YONEMITSU**, “Localized Vibrational Modes of Excitation in Electroluminescent Polymers,” *Chin. Phys. Lett.* **16**, 836-837 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. KISHINE and K. YONEMITSU**, “Effects of Dimerization and Interchain One-Particle Hopping in a Weakly Coupled Dimerized Chain System at Quarter Filling,” *Synth. Met.* **103**, 1833-1834 (1999).
- M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO**, “Possible Magnetic Phases in Two-Band Systems with Different Dimensionality,” *Synth. Met.* **103**, 1883-1884 (1999).
- T. OGAWA and K. YONEMITSU**, “Conductivity and Magnetic Properties of One-Dimensional Heisenberg-Kondo Lattice,” *Synth. Met.* **103**, 2149-2150 (1999).
- K. YONEMITSU**, “Renormalization-Group Study of Competition between Density Waves and Pairing in Quasi-One-Dimensional Electron Systems,” *Synth. Met.* **103**, 2216-2217 (1999).
- M. OGATA, N. KOBAYASHI and K. YONEMITSU**, “Coexistence of SDW and Purely-Electronic CDW in Quarter-Filled Organic Conductors,” *Synth. Met.* **103**, 2242-2243 (1999).
- X. H. XU, R. T. FU, X. SUN and K. YONEMITSU**, “A Correlated-Basis-Function Study of SDW in Polymers,” *Synth. Met.* **103**, 2337-2338 (1999).
- J. KISHINE and K. YONEMITSU**, “Geometry, Universality and Dimensional Crossovers in Weakly-Coupled One-Dimensional Conductors,” *Synth. Met.* **103**, 2650 (1999).

B-4) 招待講演

岸根順一郎, 「擬 1 次元電子系におけるインコヒーレント金属状態からの相転移 ~ TM 系のスピン密度波転移を中心にして ~」, 東大駒場物性セミナー, 東京大学, 1999 年 2 月.

岸根順一郎, 「擬 1 次元伝導体 ~ 量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー ~」, 東大物工鹿野田研セミナー, 東京大学, 1999 年 4 月.

岸根順一郎, 米満賢治, 「擬 1 次元電子系の量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー」, 物性研

短期研究会「強相関電子系としての分子性導体」, 東京大学, 1999年5月.

岸根順一郎, 「低次元電子系における相関と乱れと次元性のインタープレイ」, 超伝導若手の学校, 浜松市, 1999年7月.

岸根順一郎, 「スピンギャップと電荷ギャップ」, 有機固体若手の学校, 淡路島, 1999年7月.

米満賢治, 「二量化した低次元導体の電子相関 Pd(dmit)₂ 塩と MMX 鎖を中心として」, 日本物理学会 1999年秋の分科会特別講演, 岩手大学, 1999年9月.

米満賢治, 「擬1次元電子系における電子相関と乱れの効果 DCNQI 塩を中心に」, 物理学科コロキウム, 東邦大学, 1999年11月.

K. YONEMITSU, “Electronic Phases in Strongly-Dimerized Low-Dimensional Conductors —Pd(dmit)₂ Salts and MMX Chains—,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors (ConCOM'99), Hachioji (Japan), November 1999.

米満賢治, 「擬1次元電子系における次元性と電子相関による次元クロスオーバー」, 応用物理学科コロキウム, 大阪市立大学, 1999年12月.

米満賢治, 「擬1次元電子系における次元性, ギャップ, 局在と電子状態」, 応用物理学教室談話会, 名古屋大学, 1999年12月.

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-).

学術雑誌編集委員

「日本物理学会誌」編集委員(1998-1999).

B-7) 他大学での講義, 客員

大阪市立大学工学部, 「特別講義 III: 低次元有機導体の物性理論」, 1999年12月7日 - 8日.

名古屋大学大学院工学研究科, 「低次元分子性導体の物性理論」, 1999年12月13日 - 15日.

C) 研究活動の課題と展望

電子的に低次元な物質は多様な電子状態を示し, 個々を記述することは比較的容易であっても, その全体像を整理することは容易でない。有機導体の場合は π 電子が物性の主な担い手なので, バンド描像から出発して概要を押さえ易い。しかし, d 電子が活躍する金属錯体では必ずしもそうでない。物性を左右するパラメタがあまりにも多いことがよくあるからである。最近 π 電子系でも様々な電荷秩序が報告され, 一筋縄でいけなくなってきた。低温で電子状態の対称性が高温と比べてどう低下するかといった, 静的な情報からはあまり多くのことが導けない。今後は動的な情報, つまりスピン, 電荷, 格子それぞれのチャンネルの励起スペクトルにみられる次元性や電子相関の効果を的確に記述することが必要である。さらに, 光照射など外場を加えたあとの時間変化, つまり非線型励起状態の動力学と多電子の協力現象の絡み合いといった非平衡系での物性が面白いテーマとなると考えている。そういった意味で, 絶縁体間転移により自発的に電荷が分極する系として, 交互積層型の電荷移動錯体や八口ゲン架橋複核金属錯体の最近の実験に大きな興味を持っている。