

## 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

A-3) 研究活動の概略と成果

- a) 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、 $\text{CO}^+$ の ${}^2\Pi$ 準位へのZEKEスペクトルに観測される振動回転遷移の幅の異常な量子数依存性を解析し、新しい実験を提唱した。
- b) 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と1族金属 $\text{M}(\text{Li}, \text{Na})$ と水クラスターの錯体 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ 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 $(\text{OH})$ 結合の相互作用を理論的に調べた。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。これらのクラスターの電子スペクトルを理論的に計算し、構造と水の配位数に敏感な吸収帯の存在を预言した。
- 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(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)を推進した。遠隔計測の基礎データとなる $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ とそのイオン $\text{N}_2^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{CO}^+$ の各種分光学データを精密に計算し、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。実際、人工衛星で測定された太陽の $\text{CO}$ 分子の赤外スペクトルの強度分布から太陽大気の温度分布を推定することを実証し、さらにオーロラの発光中に観測される $\text{N}_2^+$ の発光スペクトルを解析し回転温度と振動温度が著しく食い違っていることを示した。OHラジカルと飽和炭化水素および植物起源のイソプレンやテルペンとの反応寄港も解明した。

B-1) 学術論文

**K. OKADA and S. IWATA**, "Accurate Potential Energy and Transition Dipole Moment Curves of Several Electronic States of  $\text{CO}^+$ ," *J. Chem. Phys.* **112**, 1804 (2000).

**T. TSURUSAWA and S. IWATA**, "Theoretical Studies of the Water Cluster Anions Containing the  $(\text{OH})\{e\}\text{HO}$  Structure: Energies and Harmonic Frequencies," *Chem. Phys. Lett.* **315**, 433 (2000).

**T. TSURUSAWA and S. IWATA**, "The Electron-Hydrogen Bonds and the OH Harmonic Frequency Shifts in Water Cluster Complexes with a Group 1 Metal Atom,  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M} = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ )," *J. Chem. Phys.* **315**, 433 (2000).

**M. J. WOJCIK, H. NAKAMURA, S. IWATA and W. TATARA**, “Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of Tropolone,” *J. Phys. Chem.* **112**, 6322 (2000).

#### B-4) 招待講演

**S. IWATA**, “How can we measure temperature of molecules in aurora and on the sun by accurate quantum chemical calculations?”

The annual meeting of Alexander von Humboldt Foundation, Smolenice (Slovakia), September 2000.

岩田末廣, 「分子軌道理論の開拓と分子科学への応用」, 日本化学会春季年会, 千葉, 2000年3月.

**S. IWATA**, “A few topics on one- and two-electron physical properties in the molecular orbital theories” Okazaki Conference “Molecular Orbital Theory for the New Millennium: Exploring New Dimensions and Directions of the Molecular Orbital Theory,” Okazaki, January 2000.

**S. IWATA, T. TSURUSAWA and F. CHEN**, “The electron-hydrogen bond: structural and spectroscopic properties,” IMS COE Conference ‘Interplay of theories and experiments in structural analyses of molecular clusters,’ Okazaki, December 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).

Symposium in PacfiChem2000 (Hawaii) (2000.12).

##### 文部省 学審等の委員

日本化学会関東支部委員(1976-78).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-92).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1994-95).

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(1995-95).

日本化学会学術賞等選考委員(1996-97).

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).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-01).

##### 学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員(1976-78).

「化学と工業」編集委員(1979-81).

*Bulltin of Chemical Society of Japan* 編集委員(1981-83).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-92).

*Bulltin of Chemical Society of Japan* 編集委員(1991-93).

*Bulltin of Chemical Society of Japan* 副編集委員長(1994-97).

*Computer Physics Communication*, Specialist editor (1986-93).

*Theoretica Chimica Acta* (1994-97).

*Theoretical Chemistry Accounts* (1997-).

*Molecular Physics* (1999-).

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(1993-96).

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(1998-2001).

\* 2000年4月1日広島大学大学院理学研究科教授

## 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り畳み問題
- b) 生体分子以外の系への拡張アンサンブル法の適用

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、徐冷法(simulated annealing)及び拡張アンサンブル法(generalized-ensemble algorithm)を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来よりはるかに有効であることを示してきた。拡張アンサンブル法の代表的なものがマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)や焼き戻し法(simulated tempering)等であるが、拡張アンサンブル法の最大の特徴は唯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、物理量の任意の温度におけるアンサンブル平均を求めることができることである。しかし、マルチカノニカル法や焼き戻し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(replica-exchange method)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適用が簡便であるため、幅広い問題に適用される可能性がある。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(レベル1)や溶質の溶媒への露出表面積に比例する項(レベル2)を試すとともに、厳密な溶媒効果(レベル3)として、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。

本年度の主な成果は以下のとおりである。まず、レプリカ交換法を多次元(多変数)に拡張した新しい拡張アンサンブル法を開発した。特に、温度とともに、アンブレラポテンシャルのパラメーターを交換することにより、自由エネルギー計算が効率良く正確に計算できることになった(この手法をレプリカ交換アンブレラサンプリング法と名付けた)。更には、レプリカ交換法とマルチカノニカル法の利点を合わせた2つの拡張アンサンブル法(レプリカ交換マルチカノニカル法及びマルチカノニカルレプリカ交換法)の開発に成功した。また、レプリカ交換法と焼き戻し法の利点を合わせたレプリカ交換焼き戻し法の開発も行った。本年度は更に、以前からの懸案であった、レベル3の厳密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の実行にも成功した。一つは、RISM理論による溶媒効果を取り入れた、マルチカノニカルモンテカルロシミュレーションであり、もう一つは、TIP3Pの水分子を陽に取り入れた、レプリカ交換分子動力学シミュレーションである。両方とも、5残基のペプチドである、Met-enkephalinの系を扱ったが、結果の良い一致が得られた(気相中では、コンパクトなヘアピン構造をしているが、水中では伸びた構

造をしている)。

- b) 生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。本年我々は、プエルトリコ大学化学科からCOEの招聘教授として分子研を3ヶ月訪問したIshikawa氏との共同研究で、Gaussianによる電子状態計算を取り入れたレプリカ交換モンテカルロシミュレーションを実行することによって、Li6クラスターのエネルギー最適化を行い、徐冷法などよりも有効な手法であることを示した。

#### B-1) 学術論文

**M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, "Peptide Conformations in Alcohol and Water: Analyses by the Reference Interaction Site Model Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2773 (2000).

**A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO**, "Helix-Coil Transitions of Amino-Acid Homo-Oligomers in Aqueous Solution Studied by Multicanonical Simulations," *J. Chem. Phys.* **112**, 10638 (2000).

**Y. SUGITA, A. KITAO and Y. OKAMOTO**, "Multidimensional Replica-Exchange Method for Free-Energy Calculations," *J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000).

**Y. SUGITA and Y. OKAMOTO**, "Replica-Exchange Multicanonical Algorithm and Multicanonical Replica-Exchange Method for Simulating Systems with Rough Energy Landscape," *Chem. Phys. Lett.* **329**, 261 (2000).

**A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, "Multicanonical Algorithm Combined with the RISM Theory for Simulating Peptides in Aqueous Solution," *Chem. Phys. Lett.* **329**, 295 (2000).

**A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO**, "Replica-Exchange Simulated Tempering Method for Simulations of Frustrated Systems," *Chem. Phys. Lett.* **332**, 131 (2000).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. OKAMOTO**, "First-Principles Protein Folding Simulations," *Mol. Sim.* **24**, 351 (2000).

**Y. OKAMOTO**, "Protein Folding Simulations by Monte Carlo Simulated Annealing and Multicanonical Algorithm," *Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology: Local and Global Approaches*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 73-90 (2000).

**T. NISHIKAWA, H. OHTSUKA, Y. SUGITA, M. MIKAMI and Y. OKAMOTO**, "Replica-Exchange Monte Carlo Method for Ar Fluid," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 270 (2000).

**Y. OKAMOTO**, "Protein Folding Simulations by Monte Carlo Simulated Annealing and Generalized-Ensemble Algorithms," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 301 (2000).

**Y. SUGITA and Y. OKAMOTO**, "An Analysis on Protein Folding Problem by Replica-Exchange Method," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 402 (2000).

#### B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「立体構造予測シミュレーション」, 特集「ゲノム情報科学の新展開 生物物理の立場から」, *生物物理* **40**, 308-309 (2000).

杉田有治, 北尾彰朗, 「理論計算からタンパク質の変性構造を探る」, *生物物理* **40**, 368-373 (2000).

木下正弘, 岡本祐幸, 平田文男, 「タンパク質立体構造形成における溶媒効果」, *生物物理* **40**, 374-378 (2000).

#### B-4) 招待講演

西川武志,「次期スーパーコンピュータに望むこと:運用面の改革を!」,スーパーコンピュータワークショップ2000,岡崎,2000年3月.

杉田有治,「分子シミュレーションによる蛋白質折れ畳み機構」,スーパーコンピュータワークショップ2000,岡崎,2000年3月.

岡本祐幸,「Protein Folding Simulations on a Supercomputer」,工技院融合研・物質研合同セミナー,つくば,2000年7月.

岡本祐幸,「タンパク質折れ畳みの統計物理学」,科研費基盤研究(企画調査)研究会「統計物理学の展望」,東京,2000年9月.

**Y. OKAMOTO**, “Protein Folding Mechanism as Studied by Generalized-Ensemble Algorithm,” SIMU Workshop “Multiscale Modeling of Macromolecular Systems,” Mainz (Germany), September 2000.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法による蛋白質のシミュレーション」,ミニ談話会「分子動力学の新展開」,山中温泉,2000年11月.

岡本祐幸,「ポストゲノム時代の生体分子シミュレーション」,IPABシンポジウム2000「21世紀のバイオインフォマティクスに向けて」,東京,2000年12月.

**Y. OKAMOTO**, “Protein Folding Simulations and Structure Predictions,” (Plenary Talk) The Conference on Computational Physics 2000 (CCP2000), Gold Coast (Australia), December 2000.

西川武志,「若手研究者が熱く語る21世紀の計算科学」,CAMMフォーラム冬合宿パネルディスカッション,蕨山,2000年12月.

光武亜代理,「新拡張アンサンブル法による小ペプチド系のフォールディングシミュレーション」,大阪大学蛋白質研究所セミナー,吹田,2000年12月.

杉田有治,「拡張アンサンブル法による蛋白質構造揺らぎの解析」,分子研研究会,岡崎,2000年12月.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員・委員

杉田有治,日本生物物理学会編集中部地区委員(2000).

##### 学会の組織委員

第12回名古屋コンファレンス「タンパク質フォールディングの諸問題」,(日本化学会東海支部主催),10月16日-18日.組織委員(2000).

##### 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-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院理学研究科「生体高分子の分子シミュレーション」,2000年5月8-10日.

生体機能関連化学若手の会サマースクール「タンパク質折り畳みの計算機シミュレーション」, 2000年8月9 - 11日.

東京大学教養学部「蛋白質折り畳みの計算機シミュレーション」, 工学部総合科目「人工生命 生命とシステムのシミュレーション」, 2000年12月15日.

C) 研究活動の課題と展望

本年開発した新しい拡張アンサンブル法(多変数レプリカ交換法、レプリカ交換マルチカノニカル法、レプリカ交換焼き戻し法、マルチカノニカルレプリカ交換法)は、これまでのマルチカノニカル法、焼き戻し法、レプリカ交換法の難点を克服し、長所を合わせたものであり、より複雑な系への拡張アンサンブルシミュレーションを可能にすると期待される。その意味で、蛋白質分子の立体構造予測問題・折り畳み問題における、「究極の拡張アンサンブル法」の開発に一歩近づいたと言えるであろう。これからは、これらの新拡張アンサンブル法をレベル3の厳密な溶媒を取り入れたシミュレーションに適用していくことによって、広く使われているAMBERやCHARMMなどの標準的なエネルギー関数(力場)が蛋白質の立体構造予測が可能な程の精度を持つか否かの判定を下すべきである。この判定には、エネルギー極小状態に留まらず、広く構造空間をサンプルすることができる、拡張アンサンブル法の使用が必須であるからである。

## 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
- f) 多次元トンネルの理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の量子動力学: 我々独自の超球楕円座標系とSVD( Slow/Smooth Variable Discretization )法を用いて3原子系の化学反応の量子力学的に正確な動力学を解明する手法を開発し、様々な反応系に応用して反応機構の概念化に成功している。現在は、実際の化学反応において最も重要な電子状態の変化するいわゆる電子的に非断熱な反応の量子動力学の解明に理論的手法を拡張して研究を行っている。基本的なプログラムを完成し、ポテンシャルエネルギー曲面が2枚関与する最も基本的な反応系である $\text{DH}_2^+$ 系の量子動力学を調べている。さらに、 $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 等の反応系への挑戦をも始める予定である。以上の計算は最も詳細な情報を与えてくれる散乱行列の計算に基づくものであるが、場合によっては内部状態には感知せず反応の全確率だけに興味がある場合がある。その為だけに散乱行列を計算するのは労力が掛かり過ぎる。全反応確率を直接計算する為の理論も開発している。
- b) Zhu-Nakamura理論の化学反応研究への応用: ポテンシャル曲線の交差による非断熱遷移に対して我々は完全解析解を求めたが、この理論は一般の多次元系化学反応に有効に活用出来る。ポテンシャル交差での遷移確率だけでなく遷移に伴って生じる位相に対する簡便な公式も得られており、しかも全て断熱ポテンシャルの情報から計算する事が出来るので大変便利である。この理論の応用には次の二通りが考えられる。第一は、多次元系の問題を一次元多準位の問題に変換して、多チャンネルのポテンシャル交差問題に本理論を利用する方法である。我々は3原子系の具体的反応を例にとり、超球座標を用いて一次元化して理論を応用した。全反応確率などが大変良く再現される事を確認した。3次元反応の解析的取り扱いである。しかし、このやり方では一次元化する事が容易でなく一般多次元系への応用には問題がある。第二の方法は、より近似的ではあるが古典軌道を用いる半古典力学的な手法にZhu-Nakamura理論を組み込むことである。その中でも最も簡単な方法はTSH( Trajectory Surface Hopping )法に組み込むものである。さらに、位相の効果も取り入れるものとしては初期値表示( Initial Value Representation )での半古典力学理論を用いるものである。こういう理論の開発によって大きな電子的非断熱反応系をも精度良く取り扱うことが出来るようになる筈である。 $\text{H}_3^+$ の共線系反応でTSHにZhu-Nakamura理論を組み込んだ計算を既に行い良い結果を得ている。
- c) 分子過程の制御: レーザー技術の進歩によって化学反応の制御が現実味のある事として議論される様になってきた。我々は二つの新しいアイデアと独自の理論を用いて様々な分子過程を制御する可能性の研究を行っている。どち



らも、レーザーの衣を着た状態とそれらの間に誘起される非断熱遷移を利用するものである。第一の考えは、誘起されたポテンシャル交差のところでレーザーのパラメーター(周波数や強度)を掃引して非断熱遷移を望みの方向へ起させるものである。Zhu-Nakamura理論を基礎にした時間依存非断熱遷移の理論を用いて最適条件を探すことが出来る。第二の考えは、非断熱トンネル型の遷移で起こる完全反射現象(これも我々が見出し定式化した)を利用するものである。2次元系のモデルで光解離を選択的に出来ることを示した。

- d) 非断熱遷移理論のさらなる研究:透熱状態と結合の両者共に指数関数で表現される指数関数モデルの解析解を求める努力をしている。これは、適当な極限を取るとLandau-Zener公式とRosen-Zener公式に導くので、交差型と非交差型を統合する統一理論構築の候補として研究している。もう一つの研究は無限遠方で縮重した二つの準位の間の遷移である。これは、今迄に知られているものとは異なる種類のもので、新しいタイプの非断熱遷移である。
- e) 多次元トンネルの理論:最近、インスタントン理論を実際に使い易い形に書き直すことに成功した。現在、多次元系の二重井戸におけるエネルギー分裂を評価する有効な理論を構築している。まずは、周期軌道を効率良く探す手法を開発し、その周りの作用の効果を取り入れてトンネル分裂を評価するものである。マロンアルデヒドの水素結合におけるトンネル(2次元問題)を例として研究している。

#### B-1) 学術論文

**L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK**, "Analytical Treatment of Singular Equations in Dissociative Recombination," *Comput. Phys. Commun.* **124**, 1 (2000).

**C. ZHU, H. NAKAMURA and K. NOBUSADA**, "Electronically Adiabatic Chemical Reactions Analyzed by the Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 557 (2000).

**M. WOJCIK, H. NAKAMURA, S. IWATA and W. TATARA**, "Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of Tropolone," *J. Chem. Phys.* **112**, 6322 (2000).

**L. PICHL, V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Potential Model," *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 3361 (2000).

**L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK**, "Complete Reflection in Two-State Crossing and Non-Crossing Potential Models," *J. Chem. Phys.* **113**, 906 (2000).

**K. NOBUSADA, H. NAKAMURA, Y. LIN and B. RAMACHANDRAN**, "Quantum Reaction Dynamics of  $O(^3P) + HCl$  on a New ab initio Potential Energy Surface," *J. Chem. Phys.* **113**, 1018 (2000).

**K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA**, "Laser Control of Molecular Photodissociation with Use of the Complete Reflection Phenomenon," *J. Chem. Phys.* **113**, 6197 (2000).

**Y. LIN, B. RAMACHANDRAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA**, "Quantum-Classical Correspondence in the  $O(^3P) + HCl$  and  $Cl(^2P) + OH$  Reactions for Total Angular Momentum  $J = 0$ ," *J. Chem. Phys.* **114**, (2001).

#### B-3) 総説、著書

**H. NAKAMURA**, "Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge —Beyond the Transition State, The Transition State— A Theoretical Approach," T. Fueno, Ed., Kohdansha and John Wiley & Sons, pp. 193–215 (1999).

**M. HIYAMA and H. NAKAMURA**, "Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules, Structure and Dynamics of Electronic Excited States," J. Laane, H. Takahashi and A. Bandrauk, Eds., Springer-Verlag, pp. 296–315 (1999).

**H. NAKAMURA**, "Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems, and Their Generalizations and Applications," XXI-ICPEAC Invited Papers, Y. Itikawa *et al.*, Eds. American Institute of Physics, pp. 495–509 (2000).

**K. MITSUKE AND H. NAKAMURA**, "Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules (Satellite of ICPEAC XXI)," *Comm. Atom. & Molec. Phys., Comm. Modern Phys.* **2**, part D, 75 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. NAKAMURA**, "Semiclassical Theories of Nonadiabatic transitions and Their Applications," Workshop on Nonadiabatic Dynamics, Colorado (U. S. A.), July and August 2000.

**H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," MOLEC2000, Jerusalem (Israel), September 2000.

**H. NAKAMURA**, "Theoretical Studies on Dynamics of Electronically Nonadiabatic Reactions," IV-AISAMP(原子分子物理アジアセミナー) Taipei (Taiwan), October 2000.

**H. NAKAMURA**, "Control of Molecular Processes by Periodic Sweeping of Lasers," PACIFICHEM2000 (Symposium No.103 "Laser Control and Manipulation of Molecules"), Hawaii (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞

中村宏樹、中日文化賞(2000).

#### 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(1981-94).

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, 93).

ICPEAC(第21回)準備委員会委員、運営委員会委員.

AISAMP (Advisory Committee) (1997-).

Pacificchem 2000 (Symposium organizer) (2000).

文部省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-95, 98-).

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(1992-95).

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

ウオータールー大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月 - .

## 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高次光学過程の物理的観測量である分極率や双極子の高次相関関数は、観測する系の微妙な違いや初期条件等に敏感な物理量である。2次元分光は実験的に大きな進歩を遂げているが、最近ではこの系の微妙な違いに着目して、理論家が多く参入し、新たなシミュレーション手法や解析的手法の開発等、理論的な側面から活発に研究が行われるようになった。我々は、本年度はDarling-Dennison結合による高次のモード・カップリングの影響の効果や、回転系の高次相関関数等を解析的に研究を行った。また、これまでの高次分光の研究は、レーザーの位相一致条件を考慮していないものばかりであったが、これらを考慮可能な理論を展開し、その数値計算的デモンストレーションも行っている。
- 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、それを用いてトンネル過程が寄与するプロトン移動化学反応過程と、非断熱遷移過程が寄与する電子移動反応過程についてシミュレーションを行い解析した。熱励起、摩擦等の効果を取り入れた精密な計算はこれまで皆無であり、限定的な状況について求められている幾つかの解析的と比較を行っている。
- c) 極性溶媒中の分極分子をモンテカルロシミュレーションにより研究を行った。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ているはずである。通常このような問題は自由エネルギー面がマーカスパラボラで記述されるような場合で議論されているが、我々は低温領域でのこれからのずれを調べた。シミュレーションから、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、これを相転移現象記述するモデルの一つであるRandom Energy Modelを用いて解析を行った。

B-1) 学術論文

**K. OKUMURA, B. BAGCHI and Y. TANIMURA**, "Cage Dynamics in the Third-Order Off-Resonant Response of Liquid Molecules: A Theoretical Realization," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 873 (2000).

**T. STEFFEN and Y. TANIMURA**, "The Fifth and Seventh Order 2D Raman Spectroscopy for Harmonic System with Nonlinear System-Bath Interactions: Gaussian-White Case," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3115 (2000).

**Y. TANIMURA and T. STEFFEN**, "The Fifth and Seventh Order 2D Raman Spectroscopy for Harmonic System with Nonlinear System-Bath Interactions: Gaussian-Markovian Case," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4095 (2000).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. SUZUKI and Y. TANIMURA**, “Dynamical Stokes Shift Observed by Two-Dimensional Raman Spectroscopy,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 329–332 (2000).

**Y. TANIMURA**, “The 5th- and 7th-Order 2D Raman Spectroscopy for Intramolecular Vibrational Modes,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 144–153 (2000).

**K. OKUMURA, Y. TANIMURA and A. TOKMAKOFF**, “Information from Two-Dimensional Fifth-Order Raman Spectroscopy: Anharmonicity, Nonlinearity, Mode Coupling, and Molecular Structure,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 321–324 (2000).

## B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「2次元ラマン分光による溶液系の解析」, *電気化学および工業物理化学* **68**, pp. 125-129 (2000).

谷村吉隆, 「溶液内化学反応ダイナミクスと超高速分光」, 季刊化学総説「超高速化学ダイナミクス」**44**, pp. 103–112 (2000).

## B-4) 招待講演

**Y. TANIMURA**, “Two-dimensional spectroscopy for intramolecular vibrational modes”, 1<sup>st</sup> Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Taejon, February 2000.

**Y. TANIMURA**, “Two-dimensional spectroscopy for inter- and intra-molecular vibrational modes,” アメリカ物理学会年会, Special Symposium on two-dimensional spectroscopy, Minneapolis, March 2000.

**Y. TANIMURA**, “The Fifth and Seventh Order 2D Raman spectroscopy for harmonic system with Nonlinear system-bath interactions,” University of Illinois, Biophysical chemistry seminar, March 2000.

**Y. TANIMURA**, “The Fifth and Seventh Order 2D Raman spectroscopy for harmonic system with Nonlinear system-bath interactions,” University of Wisconsin, March 2000.

**Y. TANIMURA**, “Random walks and line broadening of impurity molecules in an Ising spin glass environment,” KAIST, October 2000.

## B-6) 学会および社会的活動

総合研究大学, 2000年度湘南レクチャー「生物と化学系における非平衡統計力学」, 企画者.  
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

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

多くの実験において鍵を握るのは「測定」であろう。試料やレーザー等の性能がよくても、測定する物理量が悪いと物の本質

には迫れない。理論においては通常、手法が重要視されるが、いくら手法がよくても、計算する物理量が測定にかからないものであれば、やはり役立つ理論とは言えない。複雑怪奇な化学現象を相手にする場合、「何を計算するか」は理論的研究を行う上で、特に重要な事と思われる。もちろん、解析的手法や、的を射たモデル化等も理論研究を行う上で重要であるが、それだけで終わってはいけない。実験家が、興味ある現象を調べるために、「何を測定するか」が重視するのと同様、理論家も、興味ある現象を調べるために、「何を計算するか」を重視する必要がある。しばらくは、現象を際立たせるような「測定」を重視した理論構築を行う。

## 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くる。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2000年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) Diels-Alder反応の立体異性選択性に対する溶媒効果: Diels-Alder反応ではendo体が選択的に生成されるが、水中ではendo/exoの生成比およびその反応速度比が、熱力学状態(温度と圧力)によって大きく変化することが実験的に知られている。我々はRISM-SCF法に基づいて、典型的な反応系であるシクロペンタジエンとメチルビニルケトンの反応について、これらの比を非経験的に予測することに成功し、その物理化学的な背景について考察した。その結果、endo/exo選択比は、常温・常密度の水中では疎水相互作用によって大きくなるが、臨界状態に近づくにつれてその効果が小さくなることが分かった。[ *Chem. Phys.* **258**, 151 (2000) に既報 ]

(ii) COとCO<sub>2</sub>の水に対する溶解度がどちらが大きい? : 一酸化炭素や二酸化炭素の水に対する溶解度は電気化学や環境化学を始め、多くの化学現象に関わりをもつ重要な問題である。ところで、これらの物質の溶解度は直感とは非常に異なったふるまいを示す。一般に、極性溶媒中への分子の溶解過程に伴う自由エネルギー変化はおおざっぱに二つの段階に分けて考えることができる。ひとつは溶媒中にその溶質分子を収容するための空孔を作るために必要な可逆仕事 ( $G_c > 0$ )、もうひとつはその空孔に収容した溶質と溶媒との引力的相互作用 ( $G_i < 0$ ) である。従って、溶質の排除体積が大きければ大きいほど、また、溶質-溶媒間(引力)相互作用が小さければ小さいほど、溶質は解けにくくなる。一酸化炭素と二酸化炭素の排除体積をくらべると二酸化炭素が大きいので  $G_c$  は大きくなる。また、それらの双極子能率を比較すると二酸化炭素の方が小さいので相互作用が小さいように見える。すなわち、いずれの指標でも二酸化炭素の方が水に解けにくいように思われる。ところが、実際の実験結果は圧倒的に二酸化炭素が解けやすいのである。われわれはこの現象をRISM-SCF法により解析し、そのパラドックスを解明することに成功した。それによると、二酸化炭素は水の電場によって分極されやすく、炭素原子と酸素原子に電荷の片寄りが生じ、水分子との間に水素結合をつくる。この水素結合による安定化によって溶解度が増大するのである。[ *Chem. Phys. Lett.* **323**, 257 (2000) および *J. Chem. Phys.* **112**, 9463 (2000) に既報 ]

(iii) NMR遮蔽定数に対する溶媒効果の分子論: NMR化学シフトは溶液内分子の局所的な相互作用に敏感であり、微視的な情報を得る上で最も有効な実験手法の一つである。このため、孤立分子の化学シフトの理論は古くから量子

化学的手法に基づいて議論されてきた。一方、近年、京都大学の中原教授のグループは水の<sup>1</sup>H NMR化学シフトの熱力学状態に対する変化を報告している。これは溶媒和構造の変化の直接観測であり、従来の理論ではこのシフト変化を説明することは不可能である。我々は、溶媒和された分子の遮蔽定数を、RISM-SCF法のハミルトニアンについての磁場および核磁気モーメントの微分値で定義し、その計算プログラムを開発した。計算の結果得られた<sup>1</sup>Hの化学シフトは、温度の上昇に伴ってシフト値が小さくなり、実験結果を非常によく再現している。溶媒和分子の化学シフトを非経験的に予測した手法は他に類がなく、今後、他の溶液系のみならず生体内分子への応用などが期待されている。[*Chem. Phys. Lett.* **325**, 668 (2000)に既報]

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。この分野の研究の主な成果は以下のとおりである。

(i) 水中のイオンの間に働く相互作用(平均力ポテンシャル): 溶液内に存在する二個の分子の間には直接の相互作用だけではなく溶媒によって誘起される相互作用が働き、化学反応や蛋白質の構造決定に本質的な役割を果たしている。このような溶液内分子間に働く相互作用を平均力ポテンシャルという。例えば、分子間の電子移動反応の速度を決定する重要な要因のひとつはドナーとアクセプターの間の安定な距離であるが、この距離を決定するのは平均力ポテンシャルである。(例: コンタクトイオン対 vs. 溶媒を挟んだイオン対) この平均力ポテンシャルの最も簡単なものが水中のアルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオン間のそれであり、これまで分子シミュレーションを含む多くの理論的研究が行われてきたが、未だに、完全なコンセンサスは得られていない。われわれは3D-RISM理論に基づきこれらのイオン間の平均力ポテンシャルを評価すると同時に、イオン間の距離によって近傍の溶媒和構造が変化する様子を詳細に解明した。[*J. Chem. Phys.* **112**, 10391 (2000)および*J. Chem. Phys.* **112**, 10403 (2000)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: 本研究課題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。本研究テーマにおいて我々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) 生体分子の部分モル容積: 溶液中の蛋白質はその安定構造の周りで揺らいでおり、それぞれの構造揺らぎが出現する確率はもちろんその自由エネルギーによって規定される。最近、神戸大学の赤坂教授は蛋白質の構造揺らぎを調べる上で圧力をパラメタにした実験が本質的であるという主張を展開している。赤坂氏らは圧力を連続的に変えた一連のNMR化学シフトの実験を行い、圧力の大きさに応じて、天然構造から完全な変性状態にいたる一連の異なる構造を検出した。これらの構造はその圧力における平衡構造であるが通常の圧力(1気圧)においては不安定(非平衡)な構造(揺らぎ)であり、赤坂氏らはいわば圧力をオーダーパラメタにして蛋白質の非平衡自由エネルギー

ロファイル(ランダム自由エネルギー曲面)をサンプルしていることになる。このような非平衡構造の出現確率は非常に小さいのでそれをスペクトルやX線回折など通常の方法によって検出することは困難であり、赤坂氏の方法は蛋白質の非平衡構造(揺らぎ)を検出するユニークな方法であると思われる。ところで、圧力に対する蛋白質の熱力学的応答はル・シャテリエの法則によって部分モル容積に反映される。したがって、蛋白質の構造揺らぎを調べる上で部分モル容積は本質的な意義をもつ。また、寿命の短い非平衡構造の部分モル容積を測定する実験的技術は未だ無いので、理論的に部分モル容積を求める方法を確立することは極めて重要である。昨年度、われわれはRISM理論とKirkwood-Buff理論を結合して、生体高分子に適用できる部分モル容積の理論を提案した[ *J. Chem. Phys.* **112**, 9469 (2000)に既報 ]、本年度はRISM理論を3D-RISM理論に置き換えることにより、定量的な解析に適用できる理論に大幅に改良すると同時に、この理論を使って、ポリペプチドのHelix-Coil転位に対応する部分モル容積変化を評価し、実験結果を再現することに成功した。[ *J. Chem. Phys.* に投稿中 ]

#### B-1) 学術論文

**Y. HARANO, H. SATO and F. HIRATA**, "Solvent Effects on a Diels-Alder Reaction in Supercritical Water: RISM-SCF study," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2289 (2000).

**M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, "Peptide Conformations in Alcohol and Water: Analysis by the Reference Interaction Site Model Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2773 (2000).

**T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA**, "Salt Effect on Stability and Solvation Structure of Peptide: An Integral Equation Study," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1113 (2000).

**A. KOVALENKO and F. HIRATA**, "Potential of Mean Force of Sodium Chloride in Ambient Water, I: Three-Dimensional Reference Interaction-Site Model," *J. Chem. Phys.* **112**, 10391 (2000).

**A. KOVALENKO and F. HIRATA**, "Potential of Mean Force of Sodium Chloride in Ambient Water, II: Solvation Structure from the 3D-RISM Approach, and Comparison with Simulations," *J. Chem. Phys.* **112**, 10403 (2000).

**A. KOVALENKO and F. HIRATA**, "Hydration Free Energy of Hydrophobic Solutes Studied by a RISM with a Repulsive Bridge Correction and a Thermodynamic Perturbation Method," *J. Chem. Phys.* **113**, 2793 (2000).

**Y. HARANO, H. SATO and F. HIRATA**, "Theoretical Study on Diels-Alder Reaction in Ambient and Supercritical Water: Viewing Solvent Effect through the Frontier Orbitals," *Chem. Phys.* **258**, 151 (2000).

**H. SATO, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, "Self-Consistent Field, Ab Initio Molecular Orbital and Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Study for Solvation Effect on Carbon Mono-Oxide in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.* **112**, 9463 (2000).

**T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA**, "Theoretical Study for Partial Molar Volume of Amino Acids in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.* **112**, 9469 (2000).

**V. SHAPOVALOV, T. N. TRUONG, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, "Liquid Structure at Metal Oxide-Water Interface: Accuracy of a Three-Dimensional RISM Methodology," *Chem. Phys. Lett.* **320**, 186 (2000).

**H. SATO, N. MATSUBAYASHI, M. NAKAHARA and F. HIRATA**, "Which Carbon Oxide is More Soluble? Ab initio Study on Carbon Monoxide and Dioxide in Aqueous Solution," *Chem. Phys. Lett.* **323**, 257 (2000).



- A. SETHIA AND F. HIRATA**, “Electron Self-Trapping in Two-Dimensional Fluid,” *Chem. Phys. Lett.* **326**, 199 (2000).
- T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA**, “NMR Chemical Shifts in Solution: A RISM-SCF Approach,” *Chem. Phys. Lett.* **325**, 668 (2000).
- A. KOVALENKO, F. HIRATA AND M. KINOSHITA**, “Hydration Structure and Stability of Met-Enkephalin Studied by a Three-Dimensional RISM with a Repulsive Bridge and Thermodynamic Perturbation Method,” *J. Chem. Phys.* **113**, 9830 (2000).
- K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA**, “Importance of Acoustic Solvent Mode and Solute-Solvent Radial Distribution Function in Solvation Dynamics: Studied by RISM Theory,” *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 837 (2000).
- A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Multicanonical Algorithm Combined with the RISM Theory for Simulating Peptide in Aqueous Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **329**, 295 (2000).
- K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA**, “Relaxation of Average Energy and Rearrangement of Solvent Shells in Various Polar Solvents in Connection with Solvation Dynamics: Studied by RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **330**, 125 (2000).
- A. KOVALENKO and T. N. TRUONG**, “Thermochemistry of Solvation: A Self-Consistent Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Approach,” *J. Chem. Phys.* 7458 (2000).
- J. P. SNYDER, N. S. CHANDRAKUMAR, H. SATO and D. C. LANKIN**, “The Unexpected Diaxial Orientation of cis-3,5-Difluoropiperidine in Water: A Potent CF-NH Charge Dipole Effect,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **122**, 544 (2000).

#### B-3) 総説等

木下正弘、岡本祐幸、平田文男、「蛋白質立体構造形成における溶媒効果」, *生物物理* **40**, 374–378 (2000).

#### B-4) 招待講演

平田文男、「構造規制電極 - 溶液界面の統計力学理論」, 電気化学会67回大会「シンポジウム: 構造規制機能界面の構築と電極反応」, 名古屋, 2000年4月.

平田文男、佐藤啓文、原野雄一、「超臨界水の構造および化学反応のRISM-SCF理論による取り扱い」, 科学技術振興事業団(JST) 戦略的基礎研究推進事業(CREST) 超臨界流体反応研究会」, 京都, 2000年5月.

平田文男、「化学における溶液内非平衡過程の統計力学的研究」, 分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年5月.

**F. HIRATA**, “Collective excitations and ion dynamics in water studied by the RiSM theory coupled with a generalized Langevin equation.” International workshop on “Modern Problems of Soft Matter Theory,” Lviv (Ukraine), August 2000.

**F. HIRATA**, “Interaction-site description of collective excitations and ion dynamics in water,” 2000 Gordon Research Conference on “Water and Aqueous Solution,” Plymouth (U. S. A.), August 2000.

**F. HIRATA and A. KOVALENKO**, “Coupled DFT and integral equation study for a metal-water interface,” 2000 ACS symposium on “Computer Simulation in Electrochemistry,” Washington DC (U. S. A.), August 2000.

**T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA**, “NMR chemical shift due to solvation: RISM-SCF study,” 2000 ACS symposium on “Frontiers in Biophysical Theory,” Washington DC (U. S. A.), August 2000.

**F. HIRATA**, "Collective excitations and ion dynamics in water described by interaction-site model of molecular liquids," TC2K: Discussion Meeting on Theoretical Chemistry, Kanpur (India), December 2000.

平田文男,「蛋白質の部分モル容積と構造揺らぎ」, 分子研研究会「動的側面からみたタンパク質の分子科学 - 揺らぎの理解に向けて」, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年12月.

**A. KOVALENKO**, "Description of a metal-electrolyte solution interface by a self-consistent combination of the Kohn-Sham density functional theory and the three-dimensional reference interaction site model," 第23回溶液化学シンポジウム・プレシ  
ンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年11月.

佐藤啓文,「量子論と統計理論に立脚した溶液内化学過程の研究」, 日本化学会第78春季年会, 日本大学理工学部船橋  
キャンパス, 2000年3月.

**H. SATO**, "Solvent Effect on Electronic Structure in Solution: A combined method of ab initio MO and integral equation  
theory for liquids," Symposium on Solvated Molecules and Ions: from Clusters to Condensed Phases, PacificChem 2000,  
Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### 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

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-).

#### B-7) 他大学での講義

九州大学理学部, 2000年6月.

#### C) 研究活動の課題と展望

化学反応は電子状態の変化にドライブされる原子の組み変えないしは構造の変化(異性化)を伴う化学過程であり溶液中のそれには溶媒効果が極めて重要な役割を演じる。溶媒効果は反応系の溶解度、化学平衡(安定性)と反応速度など化学反応のすべての過程に関わりをもっている。われわれはこれまで分子性液体の統計力学理論と電子状態理論を結合した新しい溶媒効果の理論(RISM-SCF)を提案し、系の安定性(溶解度と化学平衡)に関わる問題に関してはほぼ完成した理論を構築している。これらの問題は反応系の始状態と終状態の自由エネルギーおよびその微分量の評価によって特徴づけることができる。一方、反応速度の問題は単純な遷移状態理論においてさえも、これらの2状態以外に遷移状態が関与してくるため問題は非常に複雑になる。溶媒の動的な揺らぎとの結合を考慮すると、事情はさらに複雑になり、現在、少なくとも解析的な方法を使って溶液内化学反応の問題を分子レベルで記述する理論は存在しない。今後、当グループでは、特に、溶質と溶媒の自由度の動的な結合という視点から化学反応速度の理論構築を開始しようとしている。

溶質と溶媒の自由度の動的結合を最も端的に表わす化学反応は異性化反応であろう。本研究では二面角の周りの回転が

関与する異性化反応をターゲットとする。このような反応の簡単な例はブタンやジクロルエタンなどのシス(ゴーシュ)-トランス異性化であるが、その最も複雑な例としては蛋白質の構造変化もその中に含まれる。蛋白質のような複雑な分子の場合にはたくさんの分子内モードが含まれ、特に、多くの二面角が協同的に変化する低振動モードが重要な役割を演じているところが、低分子の異性化反応と大きく異なる点である。いずれにしてもこれらの分子内モードと溶媒の動的揺らぎとの結合の強さが異性化反応にとって重要であることは疑いない。溶媒の動的揺らぎを化学反応速度と関係づける視点はクラマースによって確立されたものであるが、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」としての抵抗力をその主な要素とする。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。

当グループではこれまでの研究において水中のイオンのダイナミクスに関する分子論の定式化を行った。まず、水のダイナミクスを集団的密度揺らぎ(集団励起)としてとらえ、この揺らぎが「音響モード」と二つの「光学モード」に分割できることを示した。次に、水中のイオンに働く摩擦抵抗をイオンの変位に対するこれらの集団励起の応答として表現し、それらがそれぞれストークス抵抗および誘電摩擦抵抗に対応することを明らかにした。異性化反応のダイナミクスに関わる本質的問題はイオンダイナミクスの理論を「形をもった分子」に拡張ないしは一般化するという問題である。異性化反応の場合は溶媒からの摩擦抵抗を分子の構造変化に対する溶媒の集団励起の応答として定式化することになる。溶質の異性化反応に多くのモードが関わる場合はそれらのモードと溶媒の集団励起のモードとの結合を調べるのが主要な課題である。

## 米 満 賢 治 (助教授)

### A-1) 専門領域：物性理論

### A-2) 研究課題：

- a) ハロゲン架橋複核金属錯体の電子相と光物性
- b)  $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$  の絶縁相における格子との整合性の効果
- c)  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  の絶縁相の電荷整列と光学伝導度
- d)  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩の光学伝導度と電子相関の強さ
- e) 擬1次元導体の量子相転移近傍の励起スペクトル変化
- f) 中性イオン性転移におけるポテンシャル面と非断熱効果
- g) メソスコピック系の電気伝導における多チャンネル散乱効果
- h)  $\text{SU}(2)$  格子ゲージ理論に基づく磁場中高温超伝導体の渦糸状態

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬1次元ハロゲン架橋複核金属錯体 ( $\text{MMX}$  鎖) には金属的伝導を示す平均原子価相や様々な電荷整列や格子変形を伴う絶縁相が主に配位子、ハロゲンイオン、対イオンに依存して現れる。それぞれの電子相が現れる機構を、金属  $d$  軌道とハロゲン  $p$  軌道に対する拡張ハバード・パイエルス型のモデルを使って調べてきた。基本的に、電子間相互作用と電子格子相互作用が競合していて、ハロゲンイオンと金属イオンの距離や軌道のレベル差によりバランスが変わるとする考え方と、電子間相互作用の長距離成分が競合していて、金属イオン間や複核間の距離とともにバランスが変わるとする考え方があった。しかしながら、モデルに対するパラメタが多すぎて、どちらが主に効いているのかよく分かっていなかった。本年は  $\text{XMMX}$  単位がほぼ孤立した系の光学伝導度のデータが得られたので、パラメタを定量的に絞ることができた。最近接でないハロゲンイオンと金属イオン間のトランスファー積分や電子間斥力がかなり大きいことがわかった。そのために電子間と電子格子間の相互作用の競合を議論した、強結合からの摂動論に長距離相互作用による修正が必要なことがわかった。
- b)  $\text{DCNQI}$  分子が金属イオンに配位する物質には多様な電子相が知られているが、銅イオンに配位する場合は  $d$  軌道と  $d$  軌道の混成により伝導性と磁性の複合した状態が現れる。圧力下で現れる絶縁相は3倍周期の格子歪みと常磁性が共存し、パイエルスとモットの絶縁機構が協力的に働いていることが、以前の研究でわかっていた。しかし、 $d$  軌道と  $d$  軌道のレベル差が中途半端であっても自己ドーピングが起こり、3倍周期に強く引き込まれる様子はまだ理論研究されていなかった。ごく最近の実験では3倍周期からずれる圧力領域があることが観測されているが、それとは独立に自己ドーピングによる3倍周期の機構と整合非整合転移の可能性を調べるために、2バンドのパイエルス・ハバード型のモデルを厳密対角化して電子状態を調べていた。電子格子相互作用に比べ、 $d$  電子間の斥力がとても強いときにはやはり格子歪みが適当な大きさになって自己ドーピングが起こり、自己無撞着な3倍周期構造が常磁性と共存する様子が  $d$  レベル差の広い範囲で再現できた。この範囲の周辺領域では非整合な格子変形が予想され、より大きなサイズでの研究を進めている。
- c) 擬2次元有機導体  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  のうち 相と呼ばれるものは、相と違って二量化がないかあっても小さくハーフフィリングとみなしにくいことと、常磁性のまま電荷整列が起こることが知られていて、電子間斥力の長距離成

分が主な原因と考えられている。核磁気共鳴や振動分光から、電荷不均化がとても大きいことが観測され、長距離斥力が大きいことが示唆されている。さらに光学伝導度のスペクトル形状から電荷整列の様子がある程度わかることが議論されていた。しかし、長距離斥力が大きいときに特有の励起子効果が光学伝導度のスペクトルに見られない。長距離斥力の大きさを定量的に調べるため、電荷不均化を含めた静的性質をハートレー・フォック近似で、光学伝導度を含めた動的な性質を乱雑位相近似で計算した。電荷不均化に必要な長距離斥力を使うと、光学伝導度の励起子効果はかなり強く現れることがわかった。静的な性質を計算するときに無視された量子揺らぎの効果を考慮しても、長距離斥力だけで定量的に電荷整列を説明することが難しいことがわかったので、弱い電子格子相互作用との協力効果を調べている。

- d) 擬 2 次元金属錯体であるPd(dmit)<sub>2</sub>化合物はカチオンと圧力に依存して、超伝導相、金属相、絶縁相が現れることや、常圧でカチオンに依存して反強磁性転移するものとそうでないものがあることが知られている。以前、二量化が強いためにHOMOとLUMOが反転していることが光学伝導度から示唆されていて、密度汎関数理論と矛盾しないことが知られていた。分子間の各軌道間トランスファー積分を反強磁性秩序の安定性や伝導に対する相関効果の計算に用いたときも、HOMOとLUMOの反転を仮定しないと矛盾なく説明できないことがわかってきた。以前の光学伝導度の議論では電子間斥力が考慮されていなかったが、電子相関を考慮して光学伝導度を解析し、同一分子内の電子間相互作用パラメタを求めることができた。これまでの解釈を変更する必要はないが、絶縁相におけるスピン間有効相互作用の大きさの評価が若干変わった。これまで反強磁性秩序の安定性が局在スピンに対する 2 次元スピン波理論の範囲で説明できたと思われたが、電子の遍歴性とスピン間相互作用の 3 次元性も考慮する必要があることがわかった。
- e) 擬 1 次元有機導体(TMTTF)<sub>2</sub>X及び(TMTSF)<sub>2</sub>Xは、相転移温度以上の対称性が高い状態においても、圧力あるいは二量化の強さに依存して電気伝導度や光学伝導度などの次元性が変わることが知られている。これについてはこれまで摂動論的方法で調べてきた。3 次元的な基底状態をもつ系の光学伝導度では、励起スペクトルの高エネルギー側で 1 次元系特有の形状が観測されている。しかし、励起スペクトルの変化についてはこれまでの方法で議論することはできなかった。そこで、無限に長い 1 次元系の有限温度の物理量や局所励起スペクトルを正確に求められる、有限温度密度行列繰り込み群を使い、局所励起スペクトルの異方性を計算した。数値計算の制約のために現時点で適用可能な系は 2 本足梯子上のスピンレス・フェルミオン系に限られる。鎖内最近接斥力がある臨界点を越えるまでは金属状態で、臨界点を越えると電荷整列を伴う絶縁状態になるが、臨界点直前まで鎖内励起スペクトルの変化は小さいにもかかわらず、鎖間励起スペクトルは鎖内電子相関に敏感に変化する。これは電子の集団運動が鎖方向に限られるためであることがわかった。
- f) 光誘起相転移を起こす物質のなかで中性イオン性転移を示すものは以前からよく調べられてきた。最近実験技術の発達により、時間分解の分光スペクトルが得られ、光照射直後の電荷や格子の運動が詳細にわかりつつある。理論では断熱描像に基づくものや電子の遍歴性をなくしたモデルの非断熱から断熱描像が知られている。しかし、中性イオン性転移は多電子特有の協力効果であるので、さらに光照射直後のダイナミクスには非断熱効果が現れると考えられるので、遍歴電子系の断熱近似によらないダイナミクスを調べようとしている。その第一段階として、電荷移動度に制約をつけた電子状態に対する断熱ポテンシャルをドナー・アクセプター 2 サイトモデルを使って計算したところ、光照射直後の電子状態が基底状態の断熱ポテンシャル面からも励起状態の断熱ポテンシャル面のどれからも離れていることがわかった。電子相関と非断熱性を適当に考慮する必要性が改めて認識された。
- g) GaAs-GaAs/AlAsヘテロ接合境界面の 2 次元電子系にゲート電極をつけると、ナノスケールの量子細線構造ができ、

電子の量子力学的コヒーレンスがあらわになる。低次元性に由来する顕著な電子相関効果が系の電気伝導にいかにか発現するかは興味深い問題である。いたるところに量子力学的コヒーレンスが現れるので、現実の系をモデル化するのに注意を要する。従来、量子細線の問題は細線部を一様かつ単一チャンネルの朝永・ラティンジャー液体とみなして議論されてきた。しかし現実の量子細線では中心部の1次元領域と電子溜めが連続的に繋がっており、これは適当でない。そこで、細線部と電子溜めの間断熱的接続部で起こりうる多チャンネル散乱がコンダクタンスに与える影響を調べた。従来の線型応答理論が使えないので、1次元電子系の低エネルギー励起構造を特徴づけるカット・ムーディ代数を用いて、局所化学ポテンシャルに対する多体効果を考えた。電子間の前方散乱のみを考える限り一様単一チャンネルの場合と同じく、コンダクタンスに相互作用効果が現れないことを示した。

- h) 高温超伝導体の低ドーピング域金属相の非可換格子ゲージ理論に基づく記述は、超伝導発現の母体であるモット絶縁体に潜在する局所SU(2)ゲージ対称性を指導原理に据えた新たな理論構築の試みとして、1996年にWenとLeeによって提唱された。現在、ゲージ構造の非可換性に基づく新たな物理現象の可能性を追求し、その実験的検出法を探っている。

#### B-1) 学術論文

**X. SUN, R. L. FU, K. YONEMITSU and K. NASU**, "Photoinduced Polarization Inversion in a Polymeric Molecule," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2830 (2000).

**K. YONEMITSU and J. KISHINE**, "Dimensionality Effects on the Charge Gap in the Dimerized Hubbard Model at Quarter Filling: the Density-Matrix and Perturbative Renormalization-Group Approaches," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2107 (2000).

**J. KISHINE and K. YONEMITSU**, "Interplay of Randomness, Electron Correlation, and Dimensionality Effects in Quasi-One-Dimensional Conductors," *Phys. Rev. B* **62**, 13323 (2000).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO**, "Quasi-One-Dimensional Natures in  $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1723 (1999).

**J. KISHINE and K. YONEMITSU**, "Phase Transitions from Incoherent and from Coherent Metal Phases in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1741 (1999).

**K. YONEMITSU**, "Magnetic and Pairing Correlation Functions and Interchain Coherence in Quasi-One-Dimensional Dimerized Organic Conductors," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1765 (1999).

**M. KUWABARA and K. YONEMITSU**, "Numerical Studies of Ground State Phase Diagrams for the MMX Chains," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 533 (2000).

**K. YONEMITSU**, "Charge Gap and Interchain Correlation in Quasi-One-Dimensional Dimerized Organic Conductors," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 543 (2000).

**M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO**, "Role of Dimensionality in Dimerized Two-Band Systems," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 549 (2000).

**J. KISHINE and K. YONEMITSU**, "Interplay of Correlation, Randomness and Dimensionality Effects in Weakly-Coupled Half-Filled Random Hubbard Models," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 555 (2000).

**K. YONEMITSU**, "Effects of Dimerization on Spin, Charge and Hopping Correlation Functions in Quasi-One-Dimensional

Organic Conductors,” *Physica B* **284-288**, 515 (2000).

**M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO**, “Possible Ground State Phases of Pd(dmit)<sub>2</sub> Salts,” *Physica B* **284-288**, 1495 (2000).

**M. KUWABARA and K. YONEMITSU**, “Magnetic Property of MMX Chains as Dimerized Quarter-Filled Systems,” *Physica B* **284-288**, 1545 (2000).

**J. KISHINE and K. YONEMITSU**, “Dimensionality Effects in Half-Filled Random Hubbard Chains,” *Physica B* **284-288**, 1946 (2000).

**M. KUWABARA and K. YONEMITSU**, “Charge Ordering and Lattice Modulation in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 47 (2000).

**M. MORI and K. YONEMITSU**, “Collective Excitations around Charge Ordered States and Coexistent States with Different Orders,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 221 (2000).

#### B-4) 招待講演

桑原真人, 「MMX鎖における多様な電荷秩序とpd混成効果」, 光誘起相転移とその動力学サブ研究会「強相関電子系および強結合電子格子系における基底・励起状態と光誘起相転移への展望」, つくば, 2000年1月.

**K. YONEMITSU and J. KISHINE**, “Charge Gap and Dimensional Crossovers in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” CREST International Workshop on Pseudo Gap, Spin Gap and Anomalous Metals, Nagoya (Japan), January 2000.

**J. KISHINE**, “Phase Transitions from Incoherent Metallic Phases,” Condensed Matter Theory Seminar, Massachusetts Institute of Technology (U. S. A.), April 2000.

**J. KISHINE**, “DC Conductance in Quantum Wires Revisited: What’s Happening between Wire and Reservoir?” Condensed Matter Physics Seminar for Graduate Students, Massachusetts Institute of Technology (U. S. A.), December 2000.

#### 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(1996-97, 98-2000).

学会誌編集委員

日本物理学会誌編集委員(1998-99).

#### C) 研究活動の課題と展望

多電子系においては次元性によって電子相関の発現の仕方が変わる。分子性物質は次元性や電子相関の強さが容易に制御され、不純物効果がほとんどない純粋な系として確立されている。平衡状態の静的な性質だけでなく、動的なスペクトルや、時間分解分光などによる非平衡状態のダイナミクスが観測されてくると、分子性物質に特有の「柔らかさ」と「自由度の多さ」が顕著になってくる。もともと低次元系特有の電子相関と柔らかい系に重要な電子格子相互作用は、平衡状態の全体的で静的な性質を論ずる限り競合することが多い。しかし、局所的、動的、あるいは非平衡状態の性質にはこれらが協力することがしばしば見受けられる。電子間と電子格子間の相互作用が協力し合って初めて出現する電子状態もあり、機構が解明されつつある。全体的 - 局所的、あるいは静的 - 動的といった時空間上の異なる領域の物性を繋げることが物理と化学

の橋渡しに重要である。本年は、動的、局所的な応答からMMX系やPd(dmit)<sub>2</sub>系の相互作用パラメタを定量的に決めることができた。外場や元素置換によるこれらのパラメタのわずかな変化が全体に及ぼす影響や、異なる時間スケールで運動する電子格子系の非平衡ダイナミクスが今後のテーマである。