

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂 (教授)*)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子の設計と反応
- b) 分子の立体的な形と大きさを利用した分子設計と反応
- c) ナノスケールでの分子設計理論と計算システム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 周期表には利用できる元素は80種類以上もあり、これらの組み合わせは多種多様な機能電子系の宝庫で無限の可能性を秘めている。炭素に代表されるように、安定な多重結合を容易に形成できることは第2周期元素の特性であるが、高周期の元素は多重結合(特に三重結合)を形成しないと考えられていた。(i) $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ ($\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)_2$)のX線構造解析によると、Ga-Ga結合距離は記録的に短い値を示すので、ガリウム原子の初めての三重結合例として世界中で大きな話題となったが、系統的な理論研究により結合の本性を解明することに成功した。(ii) かさ高い置換基を導入することにより、典型元素化学で最近の大きな関心であるケイ素-ケイ素三重結合をもつ安定な分子設計の理論予測をした。同様な予測をゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合やスズ-スズ三重結合でもおこない合成実験への重要な指針を与えた。(iii) 小員環に取りこめられたケイ素-ケイ素二重結合とゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合の特異な構造と反応を実験と共同して明らかにした。(iv) ポリフィリン骨格に閉じ込められた超原子価結合を明らかにした。
- b) 中空の球状構造をもつフラレンは、炭素ナノ素材としてばかりでなく内部に原子や分子を取り込むホスト分子としても有用である。特に、金属原子を内包したフラレンは新しい機能分子として注目されている。(i) フラレンの光誘導によりビスシリル化およびビスゲルミル化の高選択的反応を明らかにした。(ii) フラレン化学において長年の課題であった $\text{La}@C_{82}$ 異性体および $\text{Pr}@C_{82}$ 異性体の構造を初めて解明して電子特性を明らかにした。同様な研究を $\text{Ca}@C_{82}$ や $\text{La}_2@C_{80}$ でも行なった。(iii) 4原子クラスター $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N}$ ($n = 0-3$)を内包する $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N}@C_{80}$ の構造と電子状態を系統的に明らかにして、内部回転の動的挙動と生成機構を解明した。(iv) これまでに確立されてきた孤立五員環則を破る $\text{Mg}@C_{72}$ の構造探索を行なった。(v) 金属内包フラレンは、空フラレンと同様に安定な誘導体に化学変換できることを実験と共同して明らかにした。(vi) フラレンに類似した多環状の球状構造をもつ新しい分子の空孔への銅、銀、金イオンの取り込みを明らかにした。
- c) 望む構造、物性、機能をもつナノ分子を自由にデザインして組み立てるために有用な分子理論と計算システムの開発をめざしている。

B-1) 学術論文

- Y. SASAKI, M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO and Y. NAKADAIRA**, "Photoinduced Electron-Transfer Reactions between C₆₀ and Cyclic Disiliranes (c-R₂Si-X-SiR₂; X = SiR₂, CH₂, O, NPh, S)," *Heterocycles* **54**, 777 (2001).
- K. KOBAYASHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, "Do Bulky Aryl Groups Make Stable Silicon-Silicon Triple Bonds Synthetically Accessible?" *Organometallics* **20**, 234 (2001).
- K. KUBOZONO, Y. TAKABAYSHI, S. KASHINO, M. KONDO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, S. EMURA and K. YAMAMOTO**, "Structure of La₂@C₈₀ Studied by La K-edge XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **335**, 163 (2001).
- T. YOSHIDA, Y. KUWATANI, K. HARA, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, M. IYODA and S. NAGASE**, "Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Complexes of All-Z-Tribenzo[12]annulene," *Tetrahedron Lett.* **42**, 53 (2001).
- T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, "Structural Determination of the La@C₈₂ Isomer," *J. Phys. Chem. B* **105**, 2971 (2001).
- N. TAKAGI, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, "Ga-Ga Multiple Bond in Na₂[Ar*GaGaAr*] (Ar* = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-*i*-Pr₃)₂)," *Organometallics* **20**, 1646 (2001).
- S. HINO, K. UMISHIMA, K. IWASAKI, M. AOKI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. J. S. DENNIS, T. NAKANE and H. SHINOHARA**, "Ultraviolet Photoelectron Spectra of Metallofullerenes: Two Ca@C₈₂ Isomers," *Chem. Phys. Lett.* **337**, 65 (2001).
- H. INOUE, H. YAMAGUCHI, S. IWAMATSU, T. UOZAKI, T. SUZUKI, T. AKASAKA, S. NAGASE and S. MURATA**, "Photooxygenative Partial Ring Cleavage of Bis(fulleroid): Synthesis of a Novel Fullerene Derivative with a 1,2-membered Ring," *Tetrahedron Lett.* **42**, 895 (2001).
- Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Metal-Free Bis-Silylation and Bis-Germylation: C₆₀-Sensitized Reaction of Unsaturated Compounds with Disilirane and Digermirane," *Recent Res. Dev. Organic Chem.* **5**, 151 (2001).
- Z. SLANINA, X. ZHAO, X. GRABULEDA, M. OZAWA, F. UHLIK, P. IVANOV, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Mg@C₇₂ MNDO/d Evaluation of the Isomeric Composition," *J. Mol. Graphics Mod.* (a special issue for Prof. Osawa) **19**, 252 (2001).
- K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE**, "Theoretical Study of Endohedral Metallofullerenes: Sc_{3-n}La_nN@C₈₀ (n = 0-3)," *J. Comput. Chem.* (a special issue for Prof. Schleyer) **22**, 1353 (2001).
- K. -Y. AKIBA, R. NADANO, W. SATOH, Y. YAMAMOTO, S. NAGASE, Z. OU, X. TAN and K. M. KADISH**, "Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of Hypervalent Phosphorus (V) Octaethylporphyrins and Theoretical Analysis of the Nature of the PO Bond in P(OEP)(CH₂CH₃)(O)," *Inorg. Chem.* **40**, 5553 (2001).
- M. ICHINOHE, Y. ARAI, A. SEKIGUCHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, "A New Approach to the Synthesis of Unsymmetrical Disilenes and Germasilene: Unusual ²⁹Si NMR Chemical Shifts and Regiospecific Methanol Addition," *Organometallics* **20**, 4141 (2001).

- M. IYODA, K. NAKAO, T. KONDO, Y. KUWATANI, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, K. FUKAMI and S. NAGASE**, “[6.6](1,8)Naphthalenophane Containing 2,2'-bithienyl-5,5'-ylene Bridges,” *Tetrahedron Lett.* **42**, 6869 (2001).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “A Silicon-Silicon Triple Bond Surrounded by Bulky Terphenyl Groups,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 966 (2001).
- A. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. NIINO, T. AKASAKA, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Photochemical Cycloaddition of C₇₈ with Disilirane,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 974 (2001).
- M. KIMURA and S. NAGASE**, “The Quest of Stable Silanones. Substituent Effects,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1098 (2001).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Substituent Effects on Germanium-Germanium and Tin-Tin Triple Bonds,” *Organometallics* **20**, 5498 (2001).
- M. IYODA, M. HASEGAWA, Y. KUWATANI, H. NISHIKAWA, K. FUKAMI, S. NAGASE and G. YAMAMOTO**, “Effects of Molecular Association in the Radical-Cations of 1,8-Bis(ethylenedithiotetrafulvalenyl)naphthalene,” *Chem. Lett.* 1146 (2001).
- K. GOTO, Y. HINO, Y. TAKAHASHI, T. KAWASHIMA, G. YAMAMOTO, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure, and Reactions of the First Stable Aromatic S-Nitrosothiol Bearing a Novel Dendrimer-type Steric Protection Group,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1204 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE**, “Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of Sc_{3-n}Ln_nN@C₈₀ (n = 0–3),” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 313-322 (2001).
- T. AKASAKA, T. WAKAHARA, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Chemistry of Endohedral Metallofullerene Ions: Structural Determination of the La@C₈₂ Isomer,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 323-331 (2001).
- Z. SLANINA, X. ZHAO, F. UHLIK, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and L. ADAMOWICZ**, “Mg@C₇₂ Endohedrals: MNDO/d Computations of the Isomeric Composition,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 332-340 (2001).

B-3) 総説、著書

- 若原孝次、赤坂 健、小林 郁、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン化学の最前線 常磁性から反磁性へ」, *化学* **56**, 60-61 (2001).

B-4) 招待講演

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Structures and Electronic Properties of $\text{Sc}_n\text{La}_{3-n}\text{N}@C_{80}$. A Theoretical Study," The 199th Electrochemical Society, Washington DC (U. S. A.), March 2001.

S. NAGASE, "Triple Bonds between Heavier Group 14 Elements. A Theoretical Approach," The 10th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Tsukuba (Japan), June 2001.

永瀬 茂, 「分子の設計と反応の理論と計算 実験とのインタープレイ」, 第33回構造有機化学若手の会夏の学校, 京都, 2001年7月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOQ (世界理論化学学会) 委員.

化学技術戦略推進機構計算化学分科委員.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

第12回有機ケイ素化学国際会議組織委員.

第15回リン化学国際会議組織委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editors.

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究実施グループ, 研究計画代表者.

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科, 「応用化学特論第3」, 2001年7月.

千葉大学理学部化学科, 「計算機有機化学」, 2001年9月.

C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において、分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために、炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用することが重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので、形状の違いにより電子、光、磁気特性ばかりでなく、空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論とコンピューターシミュレーション法を確立し、高い分子認識能をもつナノ分子カプセル、機能性超分子、疑似タンパク質、デンドリマーおよび伝導性共役高分子を開発する。現在の量子化学的手法は、小さな分子の設計や構造、電子状態、反応を精度よく取り扱えるが、ナノスケールでの取り扱いには進展が望まれている。

* 2001年4月1日着任

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の方法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では、非ボルツマン的な重み因子に基づいて、ポテンシャルエネルギー空間上の酔歩を実現することによって、エネルギー極小状態に留まるのを避ける。この手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。拡張アンサンブル法の代表的な例がマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)と焼き戻し法(simulated tempering)であるが、これらの二手法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。

昨年度には、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ようになった(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、レベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた(TIP3Pの水分子を陽に取り入れた)拡張アンサンブルシミュレーションをアミノ酸数十個の小ペプチド系にこれらの新手法を適用することによって、新手法の有効性を確かめたところ、確かに、従来の拡張アンサンブル法より、有効であることが示された。

- 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。

本年度は、昨年度のLi₆クラスターの計算に続いて、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、Li₈クラスターのエネルギー最適化を行った。また、強い一次相転移を示すスピン系である、二次元10状態Potts模型のシミュレーションも行った。一次相転移系ではレプリカ交換法はうまく働かないことが知られているが、我々の新手法はこのような系でも有効なことが示せた。

B-1) 学術論文

Y. ISHIKAWA, Y. SUGITA, T. NISHIKAWA and Y. OKAMOTO, “Ab Initio Replica-Exchange Monte Carlo Method for Cluster Studies,” *Chem. Phys. Lett.* **333**, 199 (2001).

T. OKABE, M. KAWATA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “Replica-Exchange Monte Carlo Method for the Isobaric-Isothermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **335**, 435 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Solvent Effects on Conformational Stability of Peptides: RISM Analyses,” *J. Mol. Liq.* **90**, 195-204 (2001).

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations and Structure Predictions,” *Comput. Phys. Commun.* **142**, 55-63 (2001).

B-3) 総説、著書

S. ABE and Y. OKAMOTO, Eds., *Lecture Notes in Physics: Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*, Springer-Verlag, pp. 1-277 (2001).

岡本祐幸, 「計算機シミュレーションによるポストゲノム解析」, 特集「ゲノム・生命・コンピュータ:ゲノム情報理学の創成」内, *Computer Today* **101**, 66-73 (2001).

なお、本原稿は以下に再録。

「生命情報科学の拡がり:ヒトゲノム計画後の分子・情報・生命」別冊・数理科学 pp. 54-59 (2001).

岡本祐幸, 「生命現象に計算化学がどこまで迫れるか」, 先端ウォッチング調査「21世紀の化学の潮流を探る」内, *理論化学・計算化学の挑戦*, 日本化学会, 65-70 (2001).

木下正弘, 岡本祐幸, 平田文男, 「水中およびアルコール中におけるペプチドの立体構造解析」, *蛋白質 核酸 酵素* **46**, 713-718 (2001).

Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulated Annealing in Protein Folding,” in *Encyclopedia of Optimization Vol. III*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 425-439 (2001).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Protein Folding: Generalized-Ensemble Algorithms in Protein Folding,” in *Encyclopedia of Optimization Vol. IV*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 392-401(2001).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Algorithms for Molecular Simulations of Biopolymers,” *Biopolymers (Pept. Sci.)* **60**, 96-123 (2001).

杉田有治, 光武垂代理, 岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション」, *日本物理学会誌* **56**, 591-599 (2001).

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」, 特集「ゲノムサイエンスの新地平:30億文字の生命設計図を探る」内, *数理科学* **458**, 36-43 (2001).

B-4) 招待講演

岡本祐幸, 「生体分子系の大規模シミュレーション」, 第4回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム, 土岐, 2001年2月.

岡本祐幸, 「バイオ分野での計算科学シミュレーションへの期待」, 次世代型計算科学ソフトウェアに関するシンポジウム「ナノサイエンス&テクノロジーにおける新しい計算科学シミュレーションを考える」, 東京, 2001年2月.

岡本祐幸, 「計算化学としての生体分子シミュレーション」, 日本化学会春季年会イブニングセッション先端ウォッチング「理論化学・計算化学の挑戦」, 神戸, 2001年3月.

Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Simulations of Spin Systems and Protein Systems,” STATPHYS21 Satellite Conference: Challenges in Computational Statistical Physics in the 21st Century, Athens (U.S.A.), July 2001.

岡本祐幸, 「スピン系と生体分子系の拡張アンサンブルシミュレーション」, 慶應義塾大学理工学部セミナー, 横浜, 2001年10月.

岡本祐幸, 「タンパク質折り畳みの拡張アンサンブルシミュレーション」, 早稲田大学タンパク質立体構造の理論的研究討論会, 東京, 2001年11月.

杉田有治, 「レプリカ交換法の拡張と溶液中の蛋白質折れ畳み問題への応用」, JBIRCセミナー, 東京, 2001年11月.

杉田有治, 「拡張アンサンブル法の開発と蛋白質折れ畳み問題への応用」, 第5回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム, 土岐, 2001年12月.

Y. SUGITA, “Generalized-Ensemble Algorithms for Protein Folding in Solution,” Asian Joint Workshop for Protein Informatics, Osaka (Japan), December 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員・委員

岡本祐幸, 日本生物物理学会 会誌編集委員会委員 (2001-).

学術雑誌編集委員

Journal of Molecular Graphics and Modelling, International Editorial Board (1998-2000).

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

京都大学化学研究所, 「拡張アンサンブル法による分子シミュレーション」, 2001年2月8-9日.

C) 研究活動の課題と展望

昨年開発した新しい拡張アンサンブル法(特に、レプリカ交換マルチカノニカル法とマルチカノニカルレプリカ交換法)を小ペプチド系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を調べているが、この判定は後少しで終了するところまで来ている。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り、我々の新手法の開発によって、初めて現実的な問題になったと言

えるであろう。もし、この判定の結果が可ならば、後は計算時間をどんどんつぎ込むことによって、いろいろな蛋白質の立体構造予測が可能になるであろう。もし、この判定の結果が非ならば、より精度の高いエネルギー関数を独自に開発する必要がある出てくることになる。

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:我々独自の理論的手法を用いて、実際の化学現象にとって重要な電子状態の変化するいわゆる電子的非断熱反応の量子動力学機構解明の研究を始めた。手法としては、超球楕円座標とR-行列伝播法を用いている。今までに行ってきた電子的に断熱な反応の研究に用いていた手法やプログラムを拡張・改善している。後述するが、将来、大きな反応系にも適用出来る様に半古典力学的な理論の開発をも進めているが、量子力学的厳密計算はその有効性を調べる為の基準とすることをも目的としている。そこで、先ず、 DH_2^+ 系の研究から始めた。(全角運動量がゼロの場合の計算を既に終え、一般の場合への拡張を進めている。ポテンシャルエネルギー曲面は2枚が関与しており、基底状態には深い井戸が存在する。この井戸の為に断熱的な反応はほぼ統計的に進行するが、非断熱反応は統計性から大きくずれ非断熱遷移の動力学への影響が顕著に現れる。現在、 $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$ 系の研究も始めている。熱反応速度定数などを評価する時には、反応物や生成物の内部状態には頓着せずに反応が起こったかどうかを表す全反応確率(初期及び終内部状態に関する和をとったもの)が重要な物理量になる。この場合には、散乱行列からではなく直接これを評価する理論が重要になる。我々は、Millerらの理論に存在する不定性などの問題を含まない確実な理論を構築した。さらに、グリーン関数の安定した新しい評価法やR-行列伝播の新しい方法などをも開発して、計算の効率を上げる努力をしている。
- b) Zhu-Nakamura理論に基づく半古典動力学理論の開発:電子状態変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学はまともに量子力学的に扱うことは出来ない。そこで、有効な半古典力学的な理論を開発する必要がある。ポテンシャルエネルギー曲面上の動力学を古典軌道で記述し、非断熱遷移をZhu-Nakamura理論で扱う方法が最も有効であると考えられる。最も簡単な手法は、いわゆるTSH(Trajectory Surface Hopping)法に我々の理論を組み込むものである。3次元の DH_2^+ 系でこの計算を行い、我々の理論が大変よく働くことを証明した。Landau-Zener公式を用いたのでは、驚くべきことに、初期の振動状態が高い時や全エネルギーが大きい時でも、正しい結果を再現出来ないことが分かった。つまり、3次元以上の現実的な高次元系では、Landau-Zener公式では扱うことの出来ない古典的に許されない遷移が極めて重要な役割を演じることが分かった。しかも、Zhu-Nakamura理論を使うことによってこれが見事に解決される。ただし、以上の取り扱いでは位相の効果が無視されている。これをさらに改良するには、IVR(Initial Value

Representation)半古典理論に位相をも含めたZhu-Nakamura理論を組み込めば良い。また、化学動力学で広く現れる円錐交差型の問題にも理論の適用を進めて行くことが必要である。これによって、大きな化学・生物系の取り扱いも可能になると考えている。

- c) 分子過程制御の理論:我々は、いわゆる光の衣を着た状態の間の非断熱遷移がレーザーによる分子過程制御にとって極めて基本的で重要であるという観点から、新しい理論を提唱してきた(Teranishi-Nakamura理論)。しかし、この理論で要求されるレーザーパラメーターの周期的掃引が実験的に実現しにくいことから、我々は新たに、線形チャープパルス列によって等価なことが出来ることを示し定式化をも行った。この理論に基づく色々な過程の研究を、実験家との協力をも目指して進めている。近接準位内の特定準位を選択的に効率良く励起する方法や、分子の電子励起状態を高効率で励起する方法などの研究を行った。将来は、多次元系への応用をも視野に入れた研究を行う。また、非断熱トンネル型遷移における完全反射現象を利用した制御の研究も進めている。
- d) 多次元トンネルの理論:最も典型的な量子効果であるトンネル現象の多次元理論は依然として完全ではない。我々は最近、インスタントン理論に基づいて任意の多次元二重井戸系において容易にエネルギー分裂を計算することの出来る手法を開発した。それは、周期軌道を効率良く見出す方法とそのまわりの量子効果を取り入れる手法とからなっている。3次元のHO₂分子と21次元のマロンアルデヒド分子のプロトン移動に適用しその威力を示した。現在、量子化学者との協力により、マロンアルデヒドの正確なポテンシャルを用いた計算を実行している。さらに、理論をトンネルによる崩壊過程へと拡張する予定である。
- e) 非断熱遷移基礎理論の拡充:具体的過程にとって最も重要なポテンシャル交差による非断熱遷移に対しては、既に述べた通り、完全解としてのZhu-Nakamura理論を完成しているが、その他の型の遷移に対する解析的理論の構築をも目指している。最近の成果は、漸近領域で縮重しているポテンシャルの間の遷移に対する理論である。

B-1) 学術論文

G. MIL'NIKOV, H. NAKAMURA and J. HORACEK, "Stable and Efficient Evaluation of Green's Function in Scattering," *Comp. Phys. Commun.* **135**, 278 (2001).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Cumulative reaction Probability and Reaction Eigenprobabilities from Time-Independent Quantum Scattering Theory," *Phys. Rev. A* **63**, 0402707 (2001).

V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA, "Nonadiabatic dynamics: Transitions between asymptotically degenerate states," *Phys. Rev. A* **63**, 052710 (2001).

C. ZHU, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory," *J. Chem. Phys.* **115**, 3031 (2001).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Practical Implementation of the Instanton Theory for the Ground State Tunneling Splitting," *J. Chem. Phys.* **115**, 6881 (2001).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Use of Diabatic Basis in the Adiabatic by Sector R-Matrix Propagation Method in Time-Independent Reactive Scattering Calculations," *Comp. Phys. Commun.* **140**, 381 (2001).

B-3) 総説、著書

C. ZHU, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions due to Curve Crossings: Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems and Their Applications," *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127-233 (2001).

Y. TERANISHI, K. NAGAYA and H. NAKAMURA, "New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers," in *Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics*, R. J. Gordon and Y. Fujimura, Eds., World Scientific, pp. 215-227 (2001).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, "Quantum and Semiclassical Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions," Workshop on Quantum Reaction Dynamics, Pasadena (U. S. A.), January 2001.

H. NAKAMURA, "Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation," American Chemical Society Symposium, Chicago (U. S. A.), August 2001.

中村宏樹, 「化学反応動力学 その根本性と発展性」, 立体反応ダイナミクス研究会, 2001年5月.

中村宏樹, 「反応動力学理論の現状 反応速度との関わりにおいて」, 新化学発展協会, 2001年8月.

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(1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAQ (原子衝突物理学国際会議)第9回組織委経理担当(1979).

ICPEAQ (第17回及第18回)全体会議委員(1991, 1993).

ICPEAQ (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).

文部科学省、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-).

Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Executive Editor (2001-).

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

ウォルター大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月-.

名古屋大学大学院理学系, 2001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) 多次元分光法による溶液分子の振動モード解析の研究
- b) 熱浴の非線形相互作用が光学過程や電子移動反応過程に及ぼす影響の研究
- c) フラストレーションのある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) 溶液の分子間振動を対象とした2次元ラマン、溶液内分子の分子内振動を対象とした2次元赤外の2種類2次元分光法が近年確立し、2次元分光のスペクトル解析理論の必要性がますます高まってきた。2次元分光の発展は、MDや分子液体論の理論的研究も喚起し始めている。2次元分光法は系の微細な違いを鋭敏に捕らえる分光技術であるが、理論の構築は困難であり未知な問題も多い。我々はこれまで系の不均一性、非調和性、モード結合等、構造的なものを中心に研究を行ってきたが、本年度は波束の運動等、動力学的性質を2次元分光で観測する事を中心に研究を行った。具体的には化学結合の切断や、光励起により非平衡状態となった波束の緩和の観測や、トンネル化学反応系、回転運動系の研究を行った。
- b) 化学反応や電子移動反応等の解析には、通常、熱浴と系の相互作用が線形に結合したブラウン運動モデルがよく用いられる。しかし熱浴と系の相互作用は一般には非線形であり、この寄与が電子移動反応率や、分光スペクトル等にどう影響するかは、重要な問題であるのに研究例が少ない。本研究では、熱浴の非線形相互作用を、有色なノイズに対して取り扱える新しいタイプの量子フォッカー・プランク方程式を導出し、それを用いて電子移動反応や赤外吸収スペクトルに及ぼす非線形相互作用の影響を調べた。分光学的な分類では、通常の線形結合はエネルギー緩和、非線形結合は位相緩和に対応しており、非線形相互作用モデルはノイズ揺動が遅い場合に不均一広がり描像を持つ。このような場合について、電子移動反応率におけるマーカス・パラボラからのずれ等、興味深い多くの現象が見い出された。
- c) 極性溶媒中の分極分子のようなフラストレートのある系のエネルギー・ランドスケープを、モンテカルロ・シミュレーションを行う事により研究した。モデルとしては荷電粒子と、それを取り囲む配向が内側と外側の2つしかとらない溶媒分子(スピン)を考えた。温度により周りの溶媒分子がどのように相転移するかを、エネルギー分布等を通して調べ、オンサガーによって予想された逆スノー・ボールと呼ばれる現象が、溶媒と荷電粒子の相互作用が小さい場合のみ起こる等、いくつかの新しい知見を得た。平衡的なエネルギー・ランドスケープに加え、動的な振る舞いについても考察した。

B-1) 学術論文

K. OKUMURA, D. M. JONAS and Y. TANIMURA, "Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **266**, 237 (2001).

T. KATO and Y. TANIMURA, "Multi-dimensional vibrational spectroscopy measured from different phase-matching conditions," *Chem. Phys. Lett.* **341**, 329 (2001).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Biorthogonal approach for explicitly correlated calculations using the transcorrelated Hamiltonian,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1167 (2001).

O. HINO, Y. TANIMURA and S. TEN-NO, “Nonequilibrium initial conditions of a Brownian oscillator system observed by two-dimensional spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **115**, 7865 (2001).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Nonequilibrium initial conditions of a Brownian oscillator system observed by two-dimensional spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **115**, 2267 (2001).

B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「多時間相関関数と2次元分光」, *物性研究* **77**, 25-76 (2001).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy for various systems, initial conditions and phase-matching conditions,” International Conference on “Reaction Dynamics of Manybody Chemical Systems,” 京都, 2001年2月.

Y. TANIMURA, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” Physics seminar, TRVS, 岡崎, 2001年5月.

B-6) 学会および社会的活動

文部科学省、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).

学会誌編集委員

Association of Asia Pacific Physical Bulletin, 編集委員(1994-2000).

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

B-7) 他大学での講義、客員

ベルリン自由大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年3月2日.

グロニンゲン大学, “Path integral for good children,” 2001年3月5日.

マサチューセッツ工科大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年3月9日.

ホロン大学, “Fokker-Planck approach to nonlinear spectroscopy,” 2001年6月6日.

トロント大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年6月13日.

名古屋大学人間情報学部, 「散逸系の経路積分」, 2001年7月3-6日.

ロチェスター大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年12月3日.

マサチューセッツ工科大学, “Two-dimensional spectroscopy of two-dimensional rotator in a dissipative environment,” 2001年12月7日.

ホロン大学, 客員教授, 2001年6月.

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

分子系の面白さは、その複雑性にあるといえよう。統計力学的のテーマとしてよく研究されるフラストレーション系は、複雑性の示す新奇な現象のよい例である。水やガラスはフラストレーションを持つ代表的な系であるが、これまでの研究は古典的なものが多い。フラストレーションを持つ系が量子的にどのように振舞うかを調べる事は、量子力学の本質に迫る興味深い問題と思われる。予想であるが、フラストレーションの大きな系では、量子位相がこわれ、振る舞いが古典的になるのではなからうか。量子から古典への変化を、単純性から複雑性の指標として捕らえる事は出来ないであろうか？ もしそのような傾向があるとするなら、これを実験的に特徴づける事は出来ないだろうか？ 今年はそのような研究を手がけようと思っている。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教 授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

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

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2001年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i)蓋然的溶媒和構造の構築:「溶媒和構造」は無限の自由度を持つ空間内で定義されるが、多次元空間内の分布構造は一般に非常に複雑であり、溶媒和の化学的理解に結びつかない。そこで通常は、分子シミュレーションで得られるスナップショットを通して「化学的に納得」するか、特定の少数自由度の関数へ射影した分布を基に構造を推定する。しかし前者はその選択に任意性があり、一方で後者は必ずしも化学的直感には結びつかない。我々がこれまで用いているRISMやRISM-SCF法でも、溶媒和構造は一次元動径上の分布関数の組として表現されており、化学的理解が容易であるとは言い難かった。そこでRISMなどの計算で得られた動径分布関数の組のピークに関する情報を総合することで、溶媒和として実現する確率の高い、いわば「もっともらしい」構造を再構築する手法を提案した。同法を用いることで、溶媒和構造をクラスター様構造として表現することが可能となり、RISMの計算結果を、簡便にかつ自動的に、化学的直感に照らして解析することが可能になった。[*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1831 (2001) に既報]

(ii)溶液中分子のNMR化学シフトの非経験的予測理論の開発:NMR(核磁気共鳴法)は、分子の微視的状态に鋭敏な測定法であるために、生体内分子を含む数多くの分子系で用いられている極めて一般的な実験手法である。その重要性ゆえにスペクトルの理論的解析・予測方法の開発は、前世紀前半からの研究課題であり、特に非経験的理論は実際の予測の上で欠くことができないものとして永くその確立が待ち望まれていた。近年の分子軌道法の確立によって、孤立状態にある分子のNMR化学シフトの非経験的予測は可能となっていたが、実際の多くの実験で測定対象となっている分子は溶液内にある。上に述べたようにNMRは微視的状态に敏感であり、溶媒効果を見逃した理論だけでは不十分であることは明らかであった。我々はRISM-SCF/MCSCF法の変分的性質を利用して、溶液内分子のNMR化学シフトを計算する新理論の開発に成功した。同法を用いて、様々な溶媒中の水分子の化学シフトについて計算した結果、溶媒の種類による溶媒和効果の強弱や温度依存性について、実験結果と良好な一致が得られた。また、それぞれの溶媒中における分子レベルの溶媒和構造

と化学シフトを直接関連づけて議論・理解することに成功し、同法が極めて強力であることを示した。[*J. Chem. Phys.* **115**, 8949 (2001) 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) 密度汎関数理論に基づくRISM理論の改良: RISM理論で最もよく使われる近似はHNC近似であるが、この近似は相関関数に対して密度ゼロの極限で過った漸近形を与えることが知られている。その結果、低密度領域では熱力学量も不正確な値となり、超臨界状態などの研究に支障を来たしていた。本研究ではPercusが単純液体で提案した考えを分子性液体に適用し、低密度領域での理論の改良を試みた。新しい理論は低密度の極限で物理的に健全な漸近形を与えるとともに、2原子分子液体に適用した結果、計算機実験との比較において従来の理論を大幅に改良することができた。[*J. Chem. Phys.* **115**, 6653 (2001) に既報]

(ii) 分子性液体のvan der Waals-Maxwell 状態方程式理論の提案: 1870年代に提案されたvan der Waals 状態方程式は気体と液体の相転移を取り扱うことができる理論として100年以上の間、化学、物理、工業化学の分野に君臨してきた。しかしながら、この理論は分子サイズと分子間引力に関する現象論的パラメータを含む経験的理論であり、その分子論すなわち統計力学的な基礎づけは、長年、理論物理における中心的課題のひとつであった。これまで、提案された多くの理論は相転移のuniversalityに着目しており、分子の化学的個性はむしろ排除されてきたと言ってよい。われわれは、今回、RISM理論に基づき分子性液体の化学的個性に着目した気液相転移の理論を提案した。この理論は従来のRISM理論がもっていた低密度領域における弱点を克服する新しい近似理論の提案によって初めて可能になったものである。この結果、相転移の物理的普遍性を保持しながら、水やアルコールなどの化学的個性を表現する新しい気-液転移の取り扱いが可能となった。

[*Chem. Phys. Lett.* **349**, 496 (2001) に既報]

(iii) 分子性液体中の粘性理論: 液体の粘性係数は、運動量の散逸をつかさどる、液体の代表的な輸送係数の一つである。溶液化学の分野においては、純液体、溶液、混合液体の粘性係数の温度、圧力、濃度依存性は、液体の微視的な構造を推測するための手がかりとして長年用いられている。また、粘性が高い液体中では物体が動きにくいという、巨視的スケールでの直感の延長、あるいは、連続流体力学理論の連続体近似の範囲を超えた適用から、純溶媒の粘性係数は、溶液中での溶質分子の並進拡散、回転緩和、異性化速度を整理するためのパラメータとしても用いられている。しかし、液体の粘性係数がこのように多岐にわたって用いられている量であるにもかかわらず、その粘性係数自体を分子間相互作用から説明しようとする理論的試みは、これまでほとんど行われていなかった。本研究において我々は、単純液体の粘性係数に対するモード結合理論を拡張し、相互作用点モデルで記述された分子性液体の粘性係数の微視的表式を与えることに成功した。[*J. Chem. Phys.* **115**, 9340 (2001) 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行う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。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、圧力に対する蛋白質の構造応答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。これまで、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。昨年度は、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した。この理論を20個のアミノ酸に適用した結果は、非極性残基、極性残基、荷電残基などアミノ酸の個性を含めてその水中への部分モル容積を定量的に再現している。[*J. Chem. Phys.* **114**, 9506 (2001)] さらに、この理論をポリペプチドのHelix-Coil転位に適用し、この転位に対応する部分モル容積変化を評価した結果、ヘリックスの方がランダムコイル構造に比べて約5 cc/mol 大きいことを明らかにした。この結果は実験結果と定性的に一致している。さらに、この結果をChalikianによって提案された部分モル体積の分割法を使って解析したところ、この系の場合、ヘリックスの骨格やアミノ酸残基の間隙がランダムコイルに比べてヘリックスの部分モル容積を大きくしている要因であることが明らかになった。[*Biopolymers* **59**, 512 (2001)] に既報]

e) 多孔質物質 - 溶液界面の構造と物性: 多孔性物質 - 溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが、最近では、大気環境におけるエアロジェル中での光化学反応や燃料電池などの工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。一方、その理論化学的研究は十分になされていない。特に、細孔がランダムに分布した多孔質物質は分子シミュレーションの方法ではほとんど取り扱い不可能で、統計力学の助けを借りる必要がある。われわれはスピングラスの分野において開発されたレプリカ法とRISM理論を組み合わせることにより、この問題を解明する新しい理論を提案した。この理論は液相の水やアルコールなどの化学的個性のみならず多孔質内の官能基のそれも考慮できる点で、ナノサイエンスを含む化学における広範な応用が期待できる。[*J. Chem. Phys.* **115**, 8620 (2001)] に既報]

B-1) 学術論文

T. NAKABAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and N. NISHI, "Theoretical Study on the Structures and Energies of Acetic Acid Dimers in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. A* **105**, 245 (2001).

A. SETHIA and F. HIRATA, "Quantum dynamics: Path integral approach to time correlation functions in finite temperature," *J. Chem. Phys.* **114**, 5097 (2001).

A. SETHIA, S. MIURA and F. HIRATA, "Density Matrix and Eigenstates for an Excess Electron in Water," *J. Mol. Liq.* **90**, 225 (2001).

F. HIRATA and S. -H. CHONG, "Collective density fluctuations and dynamics of ions in water studied by the interaction-site model of liquids," *Condens. Matter. Phys.* **4**, 261 (2001).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Solvent Effects on Conformational Stability of Peptides: RISM Analyses," *J. Mol. Liq.* **90**, 195 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Self-consistent, Kohn-Sham DFT and Three-dimensional RISM Description of a Metal-Molecular Liquid Interface," *J. Mol. Liq.* **90**, 215 (2001).

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, "Average Energy Relaxation and Rearrangement of Solute-Solvent Radial Distribution Function in Solvation Dynamics: A Connection between spectroscopic Results and RISM Theory," *J. Mol. Liq.* **90**, 251 (2001).

Y. HARANO, T. IMAI, A. KOVALENKO, M. KINOSHITA and F. HIRATA, "Theoretical study for partial molar volume of amino acids and poly-peptides by the three-dimensional reference interaction site model," *J. Chem. Phys.* **114**, 9506 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "A Replica Reference Interaction Site Model Theory for a Polar Molecular Liquid Sorbed in a Disordered Microporous Material with Polar Chemical Groups," *J. Chem. Phys.* **115**, 8620 (2001).

H. SATO and F. HIRATA, "Realization of Three-dimensional Solvation-structure from Site-site Radial Distribution Functions in Liquids," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1831 (2001).

T. IMAI, Y. HARANO, A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Theoretical Study for Volume Changes Associated with the Helix-Coil Transition for Polypeptides," *Biopolymers* **59**, 512 (2001).

T. SUMI, T. IMAI and F. HIRATA, "Integral Equations for Molecular Fluids Based on Interaction Site Model: Density-functional Formulation," *J. Chem. Phys.* **115**, 6653 (2001).

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, "Solvent Effect on the Nuclear Magnetic Shielding: Ab initio Study by the Combined Reference Interaction Site Model and Electronic Structure Theories," *J. Chem. Phys.* **115**, 8949 (2001).

M. KINOSHITA, T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Improvement of the Reference Interaction Site Model Theory for Calculating the Partial Molar Volume of Amino Acids and Polypeptides," *Chem. Phys. Lett.* **348**, 337 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "First Principle Realization of a van der Waals-Maxwell Theory for Water," *Chem. Phys. Lett.* **349**, 496 (2001).

T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, "Site-site Mode Coupling Theory for the Shear Viscosity of Molecular Liquids," *J. Chem. Phys.* **115**, 9340 (2001).

B-3) 総説、著書

木下正弘、岡本祐幸、平田文男、「水中およびアルコール中におけるペプチドの立体構造解析」, *蛋白質 核酸 酵素* **46**, 713-718 (2001).

F. HIRATA, H. SATO, S. TENNO and S. KATO, "The RISM-SCF/MCSCF Approach for Chemical Processes in Solutions," in *Computational Biochemistry and Biophysics*, O. M. Becker, A. D. Mackerell, B. Roux and M. Watanabe, Eds., Marcel Dekker Inc.; New York (2001).

F. HIRATA and H. SATO, "Ab Initio Theoretical Study of Water: Extension to Extreme Conditions," in *Biological Systems Under Extreme Conditions: Structure and Functions*, Y. Taniguchi, H. E. Stanley and H. Ludwig, Eds., Springer-Verlag (2001).

佐藤啓文、「溶媒和効果の理論: 電子状態理論と液体論の結合 量子力学と統計力学と酸・塩基」, *化学のフロンティア* 2001, *化学と工業* **54**, 47-51 (2001).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Molecular Theory of Partial Molar Volume: Thermodynamic Response of Protein Conformation to Pressure,” International Symposium on “Structure, Dynamics, and Folding of Protein as Viewed from Pressure Axis,” Otsu (Japan), January 2001.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Statistical-mechanics Description for Stability of Molecules and Phases,” Japan-Czech Joint Seminar, Okazaki Conference Center, March 2001.

平田文男, 「積分方程式理論による蛋白質の安定性の評価」, 未来開拓ワークショップ「計算科学におけるアルゴリズム」多階層性の視点から, 名古屋大学, 2001年6月.

平田文男, 「溶液の構造、ダイナミクス、相転移の分子論」, 特定領域研究(A) A403「物質設計と反応制御の分子物理化学」第5回公開シンポジウム, 京都大学(宇治), 2001年6月.

F. HIRATA, “A Molecular van der Waals Theory for Gas-Liquid Equilibrium of Water,” IUPAC “International Congress on Analytical Sciences 2001,” Waseda Univ. (Tokyo), August 2001.

平田文男, 「有機化学反応における溶媒効果: 統計力学的アプローチ」, 新科学発展協会, 東京, 2001年8月.

平田文男, 「液体の積分方程式理論はイオン液体の取り扱いに有効か?」, 分子研研究会「イオン液体の分子科学」, 岡崎コンファレンスセンター, 2001年9月.

平田文男, 「液体の統計力学で綴る溶液内化学過程」, 日本化学会「学術賞」受賞講演, 千葉大学, 2001年9月.

平田文男, 「蛋白質フォールディング反応の素過程に関する統計力学的アプローチ」, 日本生物物理学会39回年会シンポジウム「タンパク質フォールディング反応の原理的理解」, 大阪大学吹田キャンパス, 2001年10月.

F. HIRATA, “Molecular Theory for Solvent Effect on Organic Reactions in Aqueous Environment,” Okazaki COE Symposium “Reactions in Aqueous Media,” Okazaki Conference Center, October 2001.

F. HIRATA, “Non-linearity in atomic interactions in protein,” “Protein Folding Studies: Current Status and Future Perspective,” Tokyo (Japan), December 2001.

F. HIRATA, “Structure of Super-critical Water and Chemical Reactions Studied by RISM-SCF Theory,” Informal Meeting on the “Fundamental Aspects of Supercritical Fluids,” Kyoto, December 2001.

A. KOVALENKO, “Application of integral equation theory of molecular liquids to description of solutions and solid-liquid interfaces,” 企業研究会「コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会」, 東京, 2001年8月.

佐藤啓文, 「溶液内化学過程の電子構造と液体構造」, 第24回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム, 岡山大学理学部, 2001年9月.

佐藤啓文, 「溶液内分子の電子状態」, 第88回物理化学セミナー, 京都大学化学研究所, 2001年4月.

佐藤啓文, 「溶液における化学現象: 非経験的理論によるアプローチ」, 九州大学大学院総合理工学部, 2001年7月.

佐藤啓文, 「溶液内化学過程と分子の電子状態」, 東北大学多元物質科学研究所, 2001年5月.

B-5) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞(2001).

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

平田文男, 分子研研究会「イオン液体の分子科学」(2001年9月)組織委員 .

平田文男, Okazaki COE Symposium “Reactions in Aqueous Media” (October 2001)組織委員 .

平田文男, “Protein Folding Studies:Current Status and Future Perspective” (December 2001)組織委員 .

佐藤啓文, 分子研研究会「分子科学から見た21世紀の溶液化学」(2001年5月)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 .

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員 .

B-7) 他大学での講義

鳥取大学工学部, 2001年1月 .

大阪大学基礎工学部, 2001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。次ぎに、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) 光誘起イオン性中性相転移における電荷格子複合ダイナミクスと閾値挙動
- b) 中性イオン性相転移における電荷移動揺らぎと格子不安定性
- c) 励起スペクトルに現れる次元クロスオーバー：ドーピング効果と鎖間重なり効果
- d) πd 複合電子系の整合性による電荷移動ブロックと整合非整合転移
- e) ハロゲン架橋複核金属錯体の電子相変化機構と光学的励起状態
- f) θ 型擬 2 次元有機導体の電荷整列に対する格子効果
- g) 銅酸化物高温超伝導体低エネルギー励起のゲージ構造と渦糸
- h) パイロクロア型伝導体における重い電子挙動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光誘起相転移を示す代表的な遍歴電子系として、TTF-CAなどの交互積層型電荷移動錯体がある。近年、平衡熱力学的な相転移では現れない特徴として、光励起強度の閾値挙動や光励起後ある時間たってから変化がおきる孵化時間挙動などが注目を集めている。光誘起相転移におけるドミノ倒し効果など動力学的な研究はこれまで局在電子系に限られており、多電子系の協効効果が不明であった。一方、遍歴電子系におけるこれまでの光誘起相転移理論は断熱ポテンシャルに基づいており、近年明らかになった電荷格子複合ダイナミクスを記述することができなかった。そこで、伝導性や磁性など平衡状態の多電子系を記述するのと同じ遍歴電子モデルを使って、光励起直後のダイナミクスを断熱近似に頼らずに時間依存量子発展方程式を解いて調べた。光励起直後は準安定領域の複雑な競合が起きていて、閾値以下で安定相に戻ることや閾値以上で孵化時間に寄与することがわかり、単純なドミノ倒し描像とは違う結果が得られた。さらに中性イオン性相境界の巨視的かつ集団的な運動が再現された。
- b) 中性イオン性相転移は基本的にドナー準位とアクセプター準位の差と電子間斥力の競合により起こることが知られている。相境界近傍ではスピン揺らぎのためにイオン性相が安定化することや、スピンパイルス不安定性のために格子が二量化することがわかっていた。多くの系では降温や加圧で準位差が実質的に小さくなりイオン性相が相対的に安定化する。これとは逆に中性相が安定化する可能性を調べた。降温や加圧ではドナーとアクセプターの軌道重なりが増え、電荷移動揺らぎが大きくなる。摂動論的に考えると中性相がより安定化することが示される。そこで、量子臨界点近傍の 1 次元電子状態を正確に求められる、有限温度密度行列繰り込み群を準位交替拡張 Hubbard モデルに適用した。確かに軌道重なりを増大による電荷移動揺らぎが、中性相をより安定化することがわかった。さらに、スピン揺らぎによるイオン性相安定化と電荷移動揺らぎによる中性相安定化は、量子的に起こるだけではなく熱的にも起こることが示された。さらに相境界近傍では中性相においても二量化することがわかった。
- c) 擬 1 次元有機導体では、転移温度以上で電子運動の次元が 1 から 3 まで連続的に変化することが知られている。光学伝導度のスペクトルにおいても次元クロスオーバーが観測されていて、理論的には摂動論的繰り込み群で説明することができなくなった。そこで、有限温度密度行列繰り込み群で得られる虚数時間依存局所相関関数を実エネルギーに解析接続することにより、2 本足梯子上のスピンレスフェルミオン系の電荷移動励起スペクトルを求めた。

ハーフフィリングでは整合性効果でウムクラップ散乱が起こり、斥力が強ければ電荷整列によるギャップが生じる。低エネルギーでフェルミオンの移動はソリトンの併進運動として現れ、鎖に沿って集団的に生じる。しかし鎖に垂直なフェルミオンの移動は個別的にしか起こらない。鎖内相関が強くなると、フェルミオンの運動は鎖内に制限されるために鎖間スペクトルが大きく変化する。鎖間軌道重なりが強くなると電荷整列相関が弱くなって鎖に沿った運動が促進され、鎖内スペクトルが大きく変化する。ドーピングはウムクラップ散乱を弱めて鎖間のフェルミオン移動を容易にするので、軌道重なり効果と類似することがわかった。

- d) πd 複合電子系の(DCNQI)₂Cuでは、電子格子相互作用によるバンド折りたたみのパイエルス効果と電子間斥力による局在のモット効果が協力して起こることがわかっている。3倍周期の格子歪みにより、非結合 π バンドはパイエルスギャップを持ち、 πd 混成バンドが実質的にハーフフィリングになって、モット絶縁相と同等になるというのが単純な説明である。しかしこの説明では、圧力をかけると d 軌道の準位が上がり、正孔が d 軌道に流入し、非結合 π バンドも πd 混成バンドもフィリングが変化して絶縁相が不安定になる。実験ではこの相が広い圧力域で観測されており、特殊なフィリングでのみ起こる整合性効果がフィリングを強く固定するためであることが予想されていた。これまでの厳密対角化による数値計算は少数電子系に限られて安定性を議論できなかったので、密度行列繰り込み群で多電子系の基底状態を求めた。確かに整合性効果により π 軌道と d 軌道間の電子移動が実質的にブロックされて上記絶縁相が安定なことで、さらに圧力をかけると非整合相が現れることが再現できた。
- e) ハロゲン架橋複核金属錯体の配位子がpop、金属がPt、ハロゲンがIのときに現れる多様な格子変位を伴う電荷整列状態を、これまで1次元拡張パイエルスハバードモデルを使って、強結合極限からの摂動論と厳密対角化により示してきた。複核間の距離が短いときに現れる電荷密度波相と長いときに現れる電荷分極相は、電子格子と電子間の相互作用の競合でも長距離相互作用と短距離相互作用の競合でも説明された。光学的な励起エネルギーの大小関係と電子相変化を矛盾なく説明できた。最新の実験では対イオン置換による電子相変化だけでなく、圧力誘起相転移と温度誘起相転移も観測されて、この描像と矛盾しないことがわかった。さらに光誘起で電荷密度波相から電荷分極相へは転移するが、逆へは熱的にしか起こらないことが実験でわかり、理論的に説明された光学励起状態と矛盾しないことが新たにわかった。
- f) 擬2次元有機導体の θ -(BEDT-TTF)₂Xでは、長距離斥力により常磁性的な電荷整列相が現れることが知られている。しかし光学伝導度には、長距離斥力が強いときに特徴的な励起子効果がみえておらず、電子格子相互作用などの付加的な相互作用が効いていることが示唆されていた。長距離斥力と電子格子相互作用の協力による常磁性的な電荷整列を理論的に調べるために、電荷整列に必要な長距離斥力の強さを格子変形が起きたときと起きないときとで求めた。強結合極限からの摂動論により、実験で観測されている格子変形の場合には、格子変形が電荷整列を起きやすくしていることが示された。さらに数値的厳密対角化でも、長距離斥力による電荷整列が格子変形に助けられることが再現された。
- g) 高温超伝導体アンダードーピング域を「ドーピングされたスピン液体」と見なす場合、局所SU(2)ゲージ対称性を持つゼロドーピングの系では、スピノンの d 波ペアリング状態とフラックス状態がゲージ等価な平均場基底状態となる。微小ドーピング(ホロンの導入)によってSU(2)ゲージ対称性が破れると、 d 波超伝導状態が基底状態として選ばれ、フラックス状態は励起スペクトル中へ押しやられる。この場合、励起スペクトルがSU(2)ゲージ構造を持つことになる。そこで、このアイデアを実験的に検証する方法を追求した。その結果、超伝導状態に渦糸を導入してコア内部でフラックス相を安定化させると、その影響が励起スペクトルのゲージ構造を通してコア外縁の電子状態に伝わることを明らかにした。この効果は、局所状態密度を通して実験的に検出し得る。

h) d 電子系である LiV_2O_4 において、重い準粒子発現を特徴付けるエネルギースケールの起源は現在のところ明らかでない。この問題に関して、低温まで残留するスピン自由度の顕著な幾何学的フラストレーションが、電荷自由度に及ぼし得る影響を検討している。

B-1) 学術論文

J. KISHINE, “Quantum Phase Transitions and Collapse of the Mott Gap in the $d=1+\epsilon$ Dimensional Hubbard Model with $2k_F$ Umklapp Scattering,” *Phys. Rev. B* **62**, 2377 (2000).

J. KISHINE, P. A. LEE and X. -G. WEN, “Staggered Local Density of States around the Vortex in Underdoped Cuprates,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5365 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Ground State Phases and Optical Properties in Extended Peierls-Hubbard Models for Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes,” *J. Mater. Chem.* **11**, 2163 (2001).

X. SUN, R. L. FU, K. YONEMITSU and K. NASU, “Photoinduced Phenomenon in Polymers,” *Phys. Rev. A* **64**, 032504 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KISHINE, N. FURUKAWA and K. YONEMITSU, “Two-Loop Renormalization of the Quasiparticle Weight in Two-Dimensional Electron Systems,” *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 1381 (2001).

K. YONEMITSU and J. KISHINE, “Charge Gap and Dimensional Crossovers in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 99 (2001).

J. KISHINE, “One-Band and Two-Band Hubbard Model in $d=1+\epsilon$ Dimensions: Dimensionality Effects on the Charge Gap and Spin Gap Phases,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 369 (2001).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Anisotropic Collective Excitations around Various Charge Ordering States,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 409 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Ordering and Lattice Modulation in MMX Chains,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 435 (2001).

Y. SHIMOI, M. KUWABARA and S. ABE, “Highly Doped Nondegenerate Conjugated Polymers—a Theory using the DMRG Method,” *Synth. Met.* **119**, 213 (2001).

K. YONEMITSU, “Intra- and Inter-Chain Dynamic Response Functions in Quasi-One-Dimensional Conductors,” *Synth. Met.* **120**, 845 (2001).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Stability and Cation Dependence of Magnetic Orders in $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Synth. Met.* **120**, 945 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Excitations in an Alternate Charge Polarization Phase of a One-Dimensional Two-Band Extended Peierls-Hubbard Model for MMX Chains,” *Synth. Met.* **120**, 947 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Ordering and Optical Conductivity of MMX Chains,” *Physics in Local Lattice Distortions*, H. Oyanagi and A. Bianconi, Eds., American Institute of Physics; 465 (2001).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, “Mechanisms and Optical Properties of Various Charge Ordered Phases in Linear $\pi(p)$ - d Electron Systems,” NEDO Workshop on Intelligent Charge Transfer Materials, Ishikawa (Japan), March 2001.

米満賢治, 「ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX)における電荷整列と光応答」, 日本物理学会第56回年次大会領域5, 領域7合同シンポジウム「低次元金属錯体の多彩な電子相と光物性」, 中央大学多摩キャンパス, 2001年3月.

岸根順一郎, 「銅酸化物高温超伝導体低ドーブ域ボルテックス周りでSU(2)ゲージ構造を探る」, 東京大学工学部物理工学科力学教室セミナー, 東京, 2001年6月.

岸根順一郎, 「銅酸化物高温超伝導体低ドーブ域ボルテックス周りでSU(2)ゲージ構造を探る」, 東京大学物性研究所理論セミナー, 柏, 2001年6月.

J. KISHINE, “Signature of the Staggered Flux State around a Superconducting Vortex,” Workshop on Defects in Correlated Electron Systems, Dresden (Germany), July 2001.

K. YONEMITSU, “Correlation-Induced Dimensional Crossovers of Charge-Transfer Excitations in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” 56th Yamada Conference “The Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets,” Hokkaido (Japan), September 2001.

K. YONEMITSU, M. KUWABARA and N. MIYASHITA, “Variation Mechanisms of Ground-State and Optical Excitation Properties in Quasi-One-Dimensional Two-Band Electron Systems,” International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Osaka (Japan), November 2001.

K. YONEMITSU, “Correlation and Lattice Effects on Charge Ordering and Dynamics in Quasi-One-Dimensional π and p - d Electron Systems,” 7th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

米満賢治, 「低次元金属錯体で競合する相互作用、有限温度相図、励起ダイナミクス」, 集積型金属錯体平成13年度公開シンポジウム, 仙台, 2001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 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

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

有機導体や金属錯体には異なる軌道の電子や格子振動モードがあり、プレーヤーが多く、舞台も様々で、現れる電子状態も多様性に富んでいる。理論的には電子相関の扱いが特に低次元電子系で注意を要するが、基底状態に関して言えば、かなりの現象が整理できたように思う。しかし量子多体系の励起状態は未開拓の分野である。ひとつは量子臨界点近傍の励起スペクトルで、研究が盛んなところでもある。ほかに分子性物質においてよく観測されるにもかかわらず、研究が進んでいないことも多い。例えば非平衡の現象でもある光誘起相転移では、現象の理解がある時間領域あるいはエネルギー領域に偏っている。短時間スケールでは量子化学的な詳細がみえていたが、長時間スケールでは相転移の統計力学的性質が支

配的で量子性も熱浴に乱されてしまう。その中間には量子多体問題特有の競合問題や非線形問題が様々なスケールで現れている。ダイナミクスを理論的に記述するのにこれまでは古典変数と確率論に基づくことが多かった。しかし電子物性理論は新たな視点を与え、複雑な現象がより少ないパラメタで記述されることもある。これは多体問題が本質的な非線形問題であるからである。さらにこれは量子統計力学的な研究が、微視的な詳細を追う少数電子系の量子化学と、巨視的な現象を普遍的に扱う古典統計力学を、橋渡しする上でも有用なことを意味する。ダイナミックな現象は応用との関連もありよく話題にされる。しかし学術的なことがまだまだたくさん埋もれており、今後も研究を進める。