

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から生まれる新しい結合と相互作用は機能発現に無限の可能性を秘めている。分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形状とサイズおよび柔軟さにも大きく支配される。サイズの大きな分子が作る空間は新しい反応場としても利用できる。本研究では、第2周期元素ばかりでなく、高周期元素の特異な結合と相互作用およびナノ構造の特性を最大限に活用して、望む構造、電子状態、機能をもつ分子の開拓と構築を行なう。また、これらの合理的な設計と解析を可能にする分子理論と高速並列計算システムの開発と確立を行なう。本年度の主な成果を以下に要約する。(i)長年の課題である、安定なケイ素-ケイ素三重結合をもつ分子の例として、電子供与性の巨大なシリル基に取り囲まれた $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}=\text{SiSiMe}-(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ は単離可能であり、非常に短い三重結合距離をもつことを明らかにした。(ii)ゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合を骨格に含むハロゲン置換シクロゲルメンのシス-ベント構造の電子効果を明らかにした。(iii)最も重いビスマス-ビスマス二重結合分子の構造に及ぼすかさ高い置換基の効果を明らかにした。同様な理論研究をかさ高い置換基に保護されたリン-ビスマス二重結合分子でも行なった。(iv)新規なリンの超原子価分子(spirophosphoranesや5-carbaphosphatranes)の結合の本性、構造、反応性を明らかにした。(v) $\text{La}@C_{82}$ や $\text{Sc}_2@C_{84}$ などの金属内包フラレーンの炭素ケージと捕獲された金属の振動モードを理論計算して、動的挙動を明らかにした。また $\text{Pr}@C_{82}$ のイオン化と構造決定を行なった。(vi)フラレーン科学で確立されてきた孤立5員環則を満足しない $\text{Sc}_2@C_{66}$ の安定な構造を理論予測した。この理論予測した構造は、粉末X線解析とMEM法によって提案された構造より100 kcal/mol近くも安定であるばかりでなく、実測された ^{13}C -NMRスペクトルともよく一致する。(vii)ケイ素やゲルマニウムのクラスターは炭素クラスターとは異なり球状構造をとらないが、どのような金属で内部ドーピングすると球状構造が安定になるかを研究した。(viii)ナノスケールの空孔をもつポウル型分子を設計して、生体反応の活性中間体であるS-ニトロソチオール等を安定化して、構造と反応性を明らかにした。また、チトクロムP450の活性部位の触媒機構におよぼす配位子と中心金属の効果を明らかにした。(ix)電子相関を含めた計算に有力なab initio分子軌道のMP2(second-order Møller-Plesset perturbation)法および密度汎関数法の高速並列計算アルゴリズムの開発をPCクラスターを用いて行なった。

B-1) 学術論文

- A. SEKIGUCHI, Y. ISHIDA, N. FUKAYA, M. ICHINOHE, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “The First Halogen-Substituted Cyclotrimerenes: A Unique Halogen Walk over the Three-Membered Ring Skeleton and Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reaction,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1158 (2002).
- T. SASAMORI, N. TAKEDA, M. FUJIO, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Structure of the First Stable Phosphabismuthene,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 139 (2002).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure, and Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes: A New Class of Main Group Atrane,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3703 (2002).
- T. SASAMORI, Y. ARAI, N. TAKEDA, R. OKAZAKI, Y. FURUKAWA, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Syntheses, Structures and Properties of Kinetically Stabilized Distibenes and Dibismuthenes, Novel Doubly Bonded Systems between Heavier Group 15 Elements,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (headline article) **75**, 661 (2002).
- T. WAKAHARA, A. HAN, Y. NIINO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. SUZUKI, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Higher Fullerenes,” *J. Mater. Chem.* **12**, 2061 (2002).
- T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, M. KAKO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Ionization and Structural Determination of the Major Isomer of Pr@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235 (2002).
- K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Stable Unconventional Structure of Sc₂@C₆₆ Found by Density Functional Calculations,” *Chem. Phys. Lett.* **362**, 373 (2002).
- T. WAKAHARA, Y. NIINO, T. KATO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Non-Spectroscopic Method to Determine the Photolytic Decomposition Pathways of 3-Chloro-3-alkyldiazirine; Carbene, Diiazo and Rearrangement in Excited State,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9465 (2002).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Theoretical Study of an Isolable Compound with a Short Silicon-Silicon Triple Bond, (tBu₃Si)₂MeSi≡SiSiMe(Si^tBu₃)₂,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 2775 (2002).
- N. TOKITOH, T. SASAMORI, N. TAKEDA and S. NAGASE**, “Systematic Studies on Homo- and Heteronuclear Doubly Bonded Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1473 (2002).
- K. -Y. AKIBA, S. MATSUKAWA, T. ADACHI, Y. YAMAMOTO, S. Y. RE and S. NAGASE**, “Effect of σ*_{P-O} Orbital on Structure, Stereomutation, and Reactivity of C-Apical O-Equatorial Spirophosphoranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1671 (2002).
- K. GOTO, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 2037 (2002).
- N. TOKITOH, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Isolation of the First Germacyclopropabenzene: A Study to Elucidate the Intrinsic Factor for the Ring Deformation of Cyclopropabenzene Skeletons,” *Organometallics* **21**, 4309 (2002).
- S. MATSUKAWA, S. KOJIMA, K. KAJIYAMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RU and S. NAGASE**, “Characteristic Reactions and Properties of C-Apical O-Equatorial (O-cis) Spirophosphoranes: Effect of the σ*_{P-O} Orbital in the Equatorial Plane and Isolation of a Hexacoordinate Oxaphosphetane as an Intermediate of the Wittig Type Reaction of 10-P-5 Phosphoranes,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13154 (2002).

Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Photochemical Decomposition of Pyrazoline Produced in the Reaction of C₆₀ with Diazoadamantane," *ITE Letters on Batteries, New Tecnology & Medicine* **3**, 60 (2002).

B-3) 総説、著書

永瀬 茂、平尾公彦, 岩波講座現代化学への入門17「分子理論の展開」, 岩波書店 (2002).

小林 郁, 「金属内包フラーレン 新規な構造の予測から設計へ」, *月刊化学工業* **53**, 617–622 (2002).

T. AKASAKA and S. NAGASE, Eds., "Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters," Kluwer Academic Publishers; Dordrecht (2002).

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Structures and Electronic Properties of Endohedral Metallofullerenes," in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 4, 99–120 (2002).

T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Chemical Properties of Endohedral Metallofullerene and Its Ions," in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 11, 231–251 (2002).

Z. SLANINA, F. UHLIK, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Excited Electronic States and Stabilities of Isomeric Fullerenes," in *The Exciting World of Nanocages and Nanotubes*, P. Kamat, D. Guldi and K. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **12**, 739–747 (2002).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Recent Advances in Multiple Bonding between Heavier Main Group Elements," 6th World Congress of Theoretical Oriented Chemists, Lugano (Switzerland), August 2002.

永瀬 茂, 「ナノサイエンスと計算化学」, NEC C&Cシステム研究会, 東京, 2002年12月.

永瀬 茂, 「高周期元素間の多重結合の最近の進展」セミナー, 2002年12月.

小林 郁, 「金属内包フラーレンの理論予測」, 分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」, 岡崎, 2002年11月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC(世界理論化学学会)委員.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」主催.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

フラーレン若手の会世話人代表(小林 郁)

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

九州大学大学院理学研究科, 集中講義「分子の理論と計算 基礎から応用」, 2002年11月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2002年12月.

筑波大学先端学際領域研究センター, 併任教授, 2002年11月-.

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1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分子の設計と反応が重要である。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。これらの分子を効率的に合成実現するためには、従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく、自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また、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飛躍的な進展が望まれている。

岡本 祐 幸 (助教授)

A-1) 専門領域：生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題：

- a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折り畳み問題
- 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。

本年度は、一昨年度に我々が開発したレプリカ交換マルチカノニカル法(REMUCA)とマルチカノニカルレプリカ交換法(MUCAREM)の有効性を小ペプチド系のモンテカルロシミュレーションで明らかに示すことに成功した。また、これらの新しい拡張アンサンブル法をレベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた、TIP3Pの水分子をあらわに取り入れた、アミノ酸数十数個の小ペプチド系に適用することによって、広く使われているAMBER、CHARMM、OPLS、GROMOS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度の精度を持つか否かを調べてきたが、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。

- 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、64個の水分子(TIP4P)の系にマルチカノニカルモンテカルロ法を適用して、水とアモルファス氷との相転移を詳しく調べることに成功した。

B-1) 学術論文

T. NAKAZAWA, S. BAN, Y. OKUDA, M. MASUYA, A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “A pH-Dependent Variation in α -Helix Structure of the S-Peptide of Ribonuclease A Studied by Monte Carlo Simulated Annealing,” *Biopolymers* **63**, 273–279 (2002).

廣安知之、三木光範、小掠真貴、岡本祐幸、「遺伝的交叉を用いた並列シミュレーテッドアニーリングの検討」, *情報処理学会論文誌: 数理モデル化とその応用* **43**, 70–79 (2002).

C. MUGURUMA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “An Application of the Multicanonical Monte Carlo Method to the Bulk Water System,” *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1**, 583–592 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAGASIMA, Y. SUGITA, A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Simulations of Spin Systems and Protein Systems,” *Comput. Phys. Commun.* **146**, 69–76 (2002).

T. YOSHIDA, T. HIROYASU, M. MIKI, M. OGURA and Y. OKAMOTO, “Energy Minimization of Protein Tertiary Structure by Parallel Simulated Annealing Using Genetic Crossover,” *Proceedings of 2002 Genetic and Evolutionary Computation Conference (GECCO 2002)* 49–51 (2002).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸、「蛋白質折り畳みの計算機シミュレーション」特集「計算科学」内, *学術月報* **55**, 28–32 (2002).

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free-Energy Calculations in Protein Folding by Generalized-Ensemble Algorithms,” in *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, Computational Methods for Macromolecules: Challenges and Applications, T. SCHLICK and H. H. GAN, Eds. Springer-Verlag; Berlin, 304–332 (2002).

岡崎 進、岡本祐幸, (編著), *化学フロンティア* No. 8 「生体系のコンピュータ・シミュレーション」, 化学同人 (2002).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “All-atom simulations of protein folding by generalized-ensemble algorithms,” U.S.-Japan Cooperative Science Program Workshop on Folding, Function and Funnels, Hawaii (U. S. A.), January 2002.

Y. OKAMOTO, “Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms,” Okazaki Lectures (Asian Winter School): New Trends of Biochemical Physics, Okazaki (Japan), March 2002.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms: enhanced sampling techniques for molecular simulations,” The 223rd American Chemical Society National Meeting Symposium under the Computers in Chemistry (COMP) Division: “Enhanced Sampling Techniques in Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations,” Orlando (U. S. A.), April 2002.

岡本祐幸, 「タンパク質の立体構造予測シミュレーション」, IBMライフサイエンス天城セミナー, 中伊豆, 2002年5月.

Y. OKAMOTO, “Computer simulations of spin systems and protein systems in generalized ensemble,” StatPhys-Taiwan-2002, Taipei (Taiwan), May 2002.

Y. OKAMOTO, “Hydrogen bonds in biopolymers studied by generalized-ensemble simulations,” Japanese-Polish Seminar “Advances in Hydrogen Bond Research,” Tsukuba (Japan), June 2002.

Y. OKAMOTO, "Protein folding simulations and structure predictions by generalized-ensemble algorithms," Second KIAS Conference on Protein Structure and Function: Structure and Mechanism in Protein Science, Seoul (Korea), September 2002.

Y. OKAMOTO, "Free energy calculations in protein folding by generalized-ensemble simulations," [Plenary Talk] The 11th Current Trends in Computational Chemistry, Jackson (U. S. A.), November 2002.

岡本祐幸, 「タンパク質折り畳みの計算物理学」, 物性研短期研究会「物性研究における計算物理」, 柏, 2002年11月.

Y. OKAMOTO, "Computer simulations of protein folding by generalized-ensemble algorithms," Trilateral Symposium on Structural Biology: Japan, UK and USA, Yokohama (Japan), November 2002.

Y. OKAMOTO, "Molecular simulations of protein folding," The 2002 COE Conference of IMS, "Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins," Okazaki (Japan), November 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

生物物理 会誌編集委員会委員 (2001-2002).

物性研究 各地編集委員 (2002-).

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(1998-2003).

高等学校での講演

「自然科学の研究者を志して」, 静岡県立浜松北高「先輩による課外授業」, 2002年2月.

B-7) 他大学での講義、客員

放送大学基幹科目, 「計算科学」第9回, 「たんぱく質の立体構造の探求」, 2002年8月30日収録 (2003年4月から放送予定)

KAIST Lectures, Daejeon (Korea), "Protein folding simulations and structure predictions," October 24, 2002.

Special Lecture at Department of Chemistry, University of Puerto Rico, San Juan (Puerto Rico), "Protein folding simulations in generalized ensemble," November 4, 2002.

日本大学理工学部, 「量子科学フロンティア」, 「生体分子系の計算機シミュレーション」, 2002年11月28日.

C) 研究活動の課題と展望

我々が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)を水中の小ペプチド系に適用することによって、AMBERやCHARMMなどの生体高分子系における標準的なエネルギー関数(力場)の是否の判定がほぼ終わろうとしている。我々はこれと平行して、現在より精度の高いエネルギー関数を独自に開発することにも努めている。また、これまで水溶性タンパク質の立体構造予測に重点を置いてきたが、膜タンパク質の立体構造予測に拡張アンサンブル法の適用を始めている。更には、これまで主にカノニカル分布における拡張アンサンブル法を開発してきたが、他の統計集団における拡張アンサンブル法の開発も重要と考え、研究をすすめている。

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) 多次元トンネル理論の構築と応用
- f) 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) 化学反応の量子動力学: 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の解明を我々独自の計算手法で進めている。後述するが、大きな系にも適用出来る半古典力学的な手法の開発を別途進めているが、この計算はその有効性を調べる為の基準ともなる。昨年度は、 DH_2^+ 系の計算を行った。今年度は計算科学研究センターの方々との協力により $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$ 系への挑戦を開始した。反応にとって重要な寄与をすると考えられる3枚の断熱ポテンシャルエネルギー曲面を現状で最も高い精度の量子化学計算で評価し、その上での量子動力学の計算を3枚のポテンシャル別々に我々独自の計算手法を用いて実行した。非断熱結合の効果はまだ取り入れていないが、励起状態の効果調べたのは世界で始めてであり、反応の確率や分岐比等へのその重要性を指摘した。2枚の励起状態はいずれも、深い井戸を持つ基底状態とは違って反発型であり、その故にこれらのポテンシャル上の反応はポテンシャルリッジ近傍における振動非断熱に基づく高い選択性を示すことも分かった。詳細は省略するが、今後は全角運動量がゼロ以外の場合の計算、及び電子的非断熱遷移の効果等をも調べていく予定である。また、 R -行列伝播法を一般化し計算効率を上げると共に、散乱行列だけでなく色々な物理量を同時に計算出来る手法の開発も行った。この手法を用いて、共鳴状態の解析を精度良く行えることを実証した。
- b) Zhu-Nakamura理論を利用した半古典力学理論の開発と応用: 電子状態の変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学を有効に扱うことの出来る理論の開発を目指している。昨年度は、古典軌道ホップ (Trajectory Surface Hopping) 法にZhu-Nakamuraの解析理論を組み込みポテンシャルエネルギー曲面の交差シームを有する DH_2^+ の反応系を解析し、我々の理論の有効性を示すことに成功した。多次元系において、古典的に許されない非断熱遷移が重要な役割をすることが明確になり、Zhu-Nakamura理論の大次元系への応用の意義が明らかになった。今年度は、円錐交差型の場合及び非断熱トンネル型の場合の3次元反応について同様な検証を行っている。この結果を踏まえて、より大きな系への挑戦を始める。また、位相の効果を調べることも大事であり、IVR (Initial Value Representation) 表現での半古典力学に、やはりZhu-Nakamura理論を組み込み、どのような場合に位相の効果が無視できないのか、その基準を定式化する努力を行う。それによって、要求される精度と系の大きさに応じて最適な手法が何であるのかの指針を確立したい。更には、後述する様な我々独自の多次元トンネル理論をもこれらの枠組みの中に組み込み、トンネル現象が介在する系にも適用出来る一般的な理論を開発していく。

c) 分子過程制御の理論: レーザーによって誘起される光の衣を着た状態の間の交差で、レーザーパラメーターを周期的に掃引することによって分子過程を効率良く制御するという我々のオリジナルなアイデア(Teranishi-Nakamura理論)が、実験が行い易い線形チャープパルス列を用いて同様に実現出来る事を理論的に示すことに成功し、モデルに基づく数値計算でも実証することが出来た。現在、実験家との協力により、原子における近接準位の選択的励起の例で具体的実験が計画されている。

我々は更に、多次元系に適用出来る理論の開発を目指して、半古典力学的理論、我々の制御理論、及びZhu-Nakamura理論を合体することを計画している。通常最適制御理論は2次元系には上手く適用出来ているが、3次元以上になると本質的な困難がある。我々は、これを克服したいと思っている。

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。HI分子の光解離における分岐比の制御がレーザー周波数と初期振動状態を旨く選ぶことによって行えることを、数値計算を実行して示した。三つの解離型励起状態の中、二つが基底状態のI原子に相関し、一つが励起状態I*に相関しているが、I*/Iの比率を高い効率で制御することが出来る筈である。これについても、実験家との協力により、具体的実験の計画が進行している。

最後に、強いレーザー (10^{13} – 10^{14} W/cm²) によるH₂⁺とHD⁺の解離過程を、実験を再現する形で評価することに成功した。時間依存のSchrödinger方程式を、解離の連続状態を含めて扱うには微積分方程式を解かねばならないが、積分核を旨く取り扱う手法を開発し、効率良く解くことが出来た。欧米で行われた実験を再現し、連続状態を経由するRaman型の過程が重要な役割をしていることを示した。

d) 多次元トンネルの理論: 昨年、事実上任意多次元の対称二重井戸におけるエネルギー分裂を、精度良く評価することの出来る理論 (Mil'nikov-Nakamura理論)を開発した。21次元のマロンアルデヒド分子に適用し、Thompson等が用いたの全く同じポテンシャルを用いて、彼等の結果及びポテンシャルが正しくないことを示した。量子化学グループとの協力により、精度の高いポテンシャルを計算し、我々の理論を用いてエネルギー分裂を再評価し、実験値との良い一致を得た。我々の理論が大次元系にも有効に適用出来る事を示すことが出来た。この理論は、更に、準安定状態のトンネルによる崩壊過程に拡張され、エネルギー分裂の場合と同様に、任意多次元系に適用することが可能である。今後は、トンネル反応の理論を構築すること及び前二者(エネルギー分裂と崩壊)で振動状態が励起している場合への理論の拡張が必要である。

e) 非断熱遷移理論の拡充: 我々は、ポテンシャル交差問題の最も重要な場合に対する完全解であるZhu-Nakamura理論を確立する一方、その他の場合に対する研究をも行ってきている。例えば、指数関数モデルの特別な場合の厳密解や漸近縮重状態間の非断熱遷移の解などをロシアの科学者との協力によって求めて来ている。現在は、時間と座標変数の両者が関与する非定常な問題に対する解析解への挑戦を行っている。これは、時間依存レーザー場中における分子過程の解釈などにとって重要な筈である。最低2変数の問題で容易ではないが、物理的に意味のある近似の下での解を得る努力をしている。例えば、空間座標に関して線形のポテンシャルが1次チャープされたレーザー場の中にある時の非断熱遷移確率の表式などが求まっている。

B-1) 学術論文

H. KAMISAKA, W. BIAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "Accurate Quantum Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions in the DH₂⁺ System," *J. Chem. Phys.* **116**, 654–665 (2002).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Regularization of Scattering Calculations at R-Matrix Poles," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L791–794 (2001).

C. ZHU, H. KAMISAKA and H. NAKAMURA, “New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory. II. Application to the Charge Transfer Processes in the 3D DH_2^+ System,” *J. Chem. Phys.* **116**, 3234–3247 (2002).

P. KOLORENC, M. CIZEK, J. HORACEK, G. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, “Study of Dissociative Electron Attachment to HI Molecule by Using R-matrix Representation for Green's Function,” *Physica Scripta* **65**, 328–335 (2002).

H. FUJISAKI, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Photodissociation Branching Using the Complete Reflection Phenomenon : Application to HI Molecule,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 245–253 (2002).

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Molecular Processes by a Sequence of Linearly Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **117**, 9588–9604 (2002).

S. NANBU, H. KAMISAKA, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System I. Ab Initio Global Potential Energy Surfaces for the $1^1A'$, $2^1A'$, and 1^1A States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 263–273 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System II. Dynamics on the Ground $1^1A'$ State and Contributions of the Excited ($1^1A'$ and $2^1A'$) States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 275–284 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System III. Quantum Dynamics on the Excited ($1^1A'$ and $2^1A'$) Potential Energy Surfaces,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 285–293 (2002).

B-3) 総説、著書

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Selective Excitation Among Closely Lying Multi-Levels,” in “Laser Control and Manipulation of Molecules,” A. Bandrauk, R. J. Gordon and Y. Fufimura, Eds., Am. Chem. Soc., *ACS Symposium Series* **821**, 98–117 (2001).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Laser Control of Molecular Processes,” in “Science of Superstrong Field Interactions,” K. Nakajima and M. Deguchi, Eds., Am. Phys. Soc., 355–361 (2002).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Dressed States and Laser Control of Molecular Processes,” Shonan Lecture (The Graduate University of Advanced Studies), Hayama, March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” International Conference on Current Developments in Atomic, Molecular and Chemical Physics with Applications, Delhi(India), March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” Sweden-Taiwan -Japan Workshop on Chemical Dynamics, Stockholm, June 2002.

H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition and Tunneling,” “Quantum Dynamics of Chemical Reactions,” “Laser Control of Molecular Processes,” Invited Lectures at Nanjing University, Nanjing, August 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Resonances in Chemical Reaction Dynamics,” US-Japan Joint Seminar, Hayama, December 2002.

中村宏樹,「化学反応動力学」,CAMMフォーラム「コンピューターによる材料開発・物質設計を考える会」,東京,2002年1月.

B-5) 受賞、表彰

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 (1999).

AISAMR(アジア原子分子物理国際シンポジウム)Advisory committeeメンバー (1997, 2002).

Pacificchem 2000 シンポジウム組織者 (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, 1998-2002).

学会誌編集委員

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、班長等

特定領域研究計画班代表者 (1999-2001).

基盤研究代表者 (1998-2000, 2001-2003).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-)

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦 未来をになう皆さんへ」.

B-7) 他大学での講義、客員

南京大学理論及計算化学研究所, 2002年8月.

総研大サマースクール, 2002年8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) 冷却液体やガラスの自由エネルギー面の分光学的研究

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 次元分光法は近年研究者人口が増加し、競争の激しい分野となってきた。本年度は特に理論における進歩が著しく、MD や分子液体論を用いての研究に大幅な進展があった。かかる状況で、2 次元分光における回転系や熱浴との非線形結合の効果を調べるなどの先駆的かつ基礎的な研究を行い論文にまとめた。また化学反応系についても計算を始めており、トロポロンのプロトン移動反応の 2 次元赤外分光スペクトルを現在計算中である。
- b) ラストレートした系の一般的なモデルとして、乱雑に配置した双極子を持つ分子系のモデルを提案し、その相転移現象や自由エネルギー面をレプリカ交換モンテカルロ法を用いて研究した。自由エネルギー面とダイナミックスの関係を調べるために、ハミルトン力学系に従うモンテカルロ法を考案した。スピンボゾン系についてそのモンテカルロ法を適用しその精度の検討を行った。

B-1) 学術論文

Y. TANIMURA, V. B. P. LEITE and J. N. ONUCHIC, “The Energy Landscape for Solvent Dynamics in Electron Transfer Reactions: a Minimalist Model,” *J. Chem. Phys.* **117**, 2172–2179 (2002).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Probing a Colored-Noise Induced Peak of a Strongly Damped Brownian System by One- and Two-Dimensional Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 51–56 (2002).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Two-Time Correlation Function of a Two-Dimensional Quantal Rotator in a Colored Noise,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2414–2426 (2002).

T. KATO and Y. TANIMURA, “Vibrational Spectroscopy of a Harmonic Oscillator System Nonlinearly Coupled to a Heat Bath,” *J. Chem. Phys.* **117**, 6221–6234 (2002).

S. -D. DU and Y. TANIMURA, “On Single-Mode Λ - and V-Type Micromasers: Quantum Interference *versus* Photon Statistics,” *J. Opt. B* **4**, 402–410 (2002).

O. HINO, Y. TANIMURA and S. TEN-NO, “Application of the Transcorrelated Hamiltonian to the Linearized Coupled Cluster Singles and Doubles Model,” *Chem. Phys. Lett.* **353**, 317–323 (2002).

B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「化学物理入門」, 数理科学別冊, サイエンス社 (2002).

カール・ヘス著, 松田和典、石橋晃、関俊司、谷村吉隆共訳, 「半導体デバイス理論」, 丸善 (2002).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Femtosecond two-dimensional vibrational spectroscopy of liquids molecules,” ブラジル物理学会年会, Caxambu (ブラジル), May 2002.

Y. TANIMURA, “Femtosecond two-dimensional vibrational spectroscopy of liquids molecules,” Physics colloquio, University of Campina, ブラジル, May 2002.

Y. TANIMURA, “Dynamics of molecules in condensed phase; possible probe by 2D spectroscopy,” Physical chemistry Colloquium, State university of New York at Stony brook, 米国, June 2002.

Y. TANIMURA, “Quantum random walk generated from the quantum Fokker-Planck and master equation with Langevin force,” MIT, Boston (米国), July 2002.

Y. TANIMURA, “The Energy landscape for solvent dynamics in electron transfer reaction: A Minimalist Model,” The 3rd International Workshop on Diffusion-Assisted Reactions, Seoul, August 2002.

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy of glassy system,” The 1st Symposium on Multidimensional vibrational spectroscopy, Seoul, October 2002.

谷村吉隆, 「凝縮系の2次元分光: 実験と理論」, 複雑凝縮系の分子科学, 岡崎, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

分子科学研究奨励森野基金 (2002).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会代議員 (2001-).

日本物理学会庶務理事 (2002-).

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).

学会等の組織委員

第1回岡崎レクチャーズ(アジア冬の学校) Okazaki lectures (Asian winter school on “the new trends of biochemical physics”)

組織委員長 (2002年3月).

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

Mahidol University(タイ), “Path Integral approach to chemical Physics,” 2002年1月4-5日.

Universidade Estadual Paulista, Campus Sao Jose do Rio Preto(ブラジル), “Path integrals for good children,” 2002年5月14-15日.

Gordon Summer School, “Path Integrals, Fokker Planck Equations and Stochastic Dynamics,” 2002年6月16-28日.

九州大学理学部, 「経路積分法の基礎とその分光への応用」, 2002年10月8-10日.

C) 研究活動の課題と展望

研究は一般にそうだが、理論は特に着想の時点でその良し悪しが決まると言っても過言ではなからう。しかしながら、人と違うことをしようとすると、それだけ失敗する可能性も高い。多くの資金を必要とする研究分野はそれだけ評価も厳しく、野心的な事を行い難い環境にある。幸いモデル化や解析的計算を多用する純理論ではほとんどお金がかからない。そのフットワークの軽さを用いて、パイオニア的な仕事をするのが純理論の使命と考える。定性的であれ十分興味深い現象を示せば、実験も大規模なシミュレーションも安心して実行することが出来よう。本年度は昨年引き続き、過冷却液体やガラス、たんぱくといったフラストレートした系の熱力学的性質とそのダイナミックスの関係を調べ、それを実験的に検証するすべについて探る。戦術はヒット・エンド・ランで戦略的要衝を落とし、正規軍がたどりつく前に次の目標に向かう。

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) 界面における液体の統計力学

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2002年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i)水溶液中のルテニウム錯体の電子移動反応: 水溶液中のルテニウム錯体は金属蛋白質内の酸化・還元反応のモデル系としてしばしば文献に登場する。しかしながら、錯体の電子状態と分子レベルでの溶媒の揺らぎを同時に考慮した理論的解析はほとんど行われていない。われわれは以前にRISM理論に基づき、酸化・還元ペアの周りの溶媒の揺らぎ(or マーカスのパラボラ)を求める理論[S. -H. Chong, S. Miura, G. Basu and F. Hirata, *J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)]を提案しているが、今回、この理論とRISM-SCF理論を組み合わせ、水溶液中におけるルテニウムのアミン6配位錯体の電子移動反応に関する電子状態変化および溶媒の揺らぎを調べた。その結果、酸化還元反応のプロセスでルテニウム上の電荷(電子状態)はほとんど変化せず、電子は概ねアミン配位子から抜けることがわかった。また、溶媒座標に沿った反応自由エネルギープロファイルは、ほぼ、完全にパラボラであり、溶媒の揺らぎが線形的であることが分かった。[*J. Phys. Chem.* **106**, 2300 (2002) に既報]

(ii)溶質 - 溶媒間の電子交換をあらわに考慮した溶液内電子状態理論の提案: 溶液中における種々の化学過程において、電子に起因する現象は枚挙に暇がない。例えば、溶液中の化学反応はその好例であり、科学の根幹をなす非常に重要な現象である。近年、このような現象を理論的に取り扱うために、連続誘電体モデル、QM/MM法、RISM-SCF法といった溶液中分子の電子状態理論の開発、応用が盛んに行われている。既存の溶液中分子の電子状態理論のほとんどは、分子間相互作用を、古典的な静電相互作用と古典的な近距離力の和で近似している。このため、交換反発等の量子論的な近距離力を考慮しておらず、また、古典的な近距離力(例えばLJ相互作用)を用いるという意味で経験的な理論的枠組みとなっている。そこで本研究では、分子間相互作用を量子論的に取り扱うことにより量子論的な近距離力を考慮し、気相中の電子状態理論と同等の意味での非経験的な溶液中分子の電子状態理論の構築に取り組んでいる。本研究において構築された理論は既に、単純液体の電子状態、並びに単純液体中の溶媒和電子について成果を上げており、現在投稿準備中である。

- 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)ブタノール-水系の溶液構造:アルコール-水系は典型的な水素結合性液体からなる溶液として、古くから実験的、理論的研究が行われて来た。中でもブタノール-水系はその特異な熱力学的挙動のため、多くの研究者の興味の対象となってきた。例えば、この系の圧縮率はある濃度において臨界現象にも似た極めて大きな値をとることが知られている。一方、この系の理論的研究は、まさに、その特異なふるまいの故に極めて難しい問題とされてきた。最近、われわれは物理的に不安定な領域でも数値解を求めることができる新しい理論を提案している。今回、この理論を使って、水-ブタノール系の溶液構造を解析した。その結果、ブタノール-水系の溶液構造に関して以下のような描像を得た。まず、水の中に無限希釈のブタノールが混合している系では、水の水素結合ネットワーク構造が基本となり、そのネットワーク構造の中にブタノールが水と水素結合をつくりながら組み込まれている。さらにブタノールの濃度が高くなると、水の水素結合ネットワークに組み込まれたブタノール同志がそのブチル基を接触するように溶け込んでいる。すなわち、一種の小さなミセルが出来たような状態である。逆に、ブタノール中に水分子が一個だけ存在する濃度(無限希釈)では、ブタノールの水素結合によるジグザグ鎖構造の中に、水分子が水素結合によって組み込まれたような構造をとっている。これまで、ブタノール-水系の溶液構造については様々な実験からいくつかのモデルが予想されているが、今回、分子レベルでの予断のない構造が明らかになったわけである。

(ii)密度汎関数理論に基づく高分子液体の理論:高分子液体は分子間の自由度と分子内自由度とのインタープレイの結果、高密度の領域でいわゆる「高分子溶融体 (polymer melt) 状態に転移する。これまで、この問題に対して、RISM理論を適用した報告がなされているが、分子内のいわゆる「排除体積効果」については考慮がなされていない。本研究においてわれわれは昨年開発した密度汎関数理論(DFT) [J. Chem. Phys. **115**, 6653 (2001)]を高分子液体に適用し、排除体積効果を取り入れた理論を提案した。この理論ではDFTに対する参照系として理想高分子鎖からなる系を採用した。この系では多体効果は理想鎖に作用する平均場として記述される。「排除体積効果」を取り入れるために、孤立した単一高分子鎖の分子内相関関数に対する近似的な表現を提案した。この分子内および分子間の相関関数は同様のモデルに対して行われたシミュレーションの結果と略一致した。[J. Chem. Phys.に印刷中]

(iii)水の誘電緩和は、何故、Debye緩和になるか? :水の誘電緩和が非常によいDebye緩和のふるまいを示すことはよく知られている。しかしながら、水が非常に発達した水素結合ネットワークを形成していることを考慮すると、このDebye的な誘電緩和のふるまいは極めて不思議な現象であり、古くから研究者の大きな疑問となってきた。本研究においてわれわれは相互作用点モデルで記述した一般化ランジェヴィアン方程式をモード結合理論と組み合わせた新しい液体ダイナミクス理論を提案し、この理論に基づき、水の誘電緩和の振る舞いを解析した。誘電緩和スペクトルに関する計算結果は概ねDebye型の緩和を示し、高周波数においてDebye緩和からの小さいずれが見られた。これらの結果は定性的に実験と一致している。詳細な解析の結果、水がDebye型の緩和を示す理由として以下の結論を得た。誘電緩和時間(t_D)と縦方向の分極緩和時間(t_L)の間に大きな差があり、 t_L は t_D よりかなり小さい。この結果、分極緩和は誘電緩和プロセスに対して白色のノイズとみなすことができる程速く変化し、誘電緩和曲線はDebye型となる。さらに、上に述べた二つの緩和速度における差は水の大きな誘電率に起因する局所場補正によって説明できる。[Mol. Phys.に印刷中]

(iv)水の粘性の圧力依存性:粘性をはじめとする水の輸送係数は常温においてその圧力依存性がある圧力で逆転する。例えば、粘性の場合、定圧から50 MPa付近までは減少し、その後、増加に転じる。この後者のふるまいは単純液体にも見られる一般的なふるまいであり、これまでも多くの理論が提案されている。しかしながら、前者の挙動についてはこれまで分子レベルからの有効な理論は無く、「圧力を加えると水の水素結合ネットワークが壊れ、水分子が動きやすくなる」式の情緒的

な説明が行われているに過ぎない。我々は相互作用点モデルに基づく一般化ランジェヴァン方程式とモード結合理論を組み合わせた理論によりこの問題の解明に取り組んだ結果、以下の結論を得た。水のずれ粘性係数、誘電緩和時間、並行拡散係数、第一ランクの回転緩和時間の圧力依存性を計算し、いずれの場合もその依存性が逆転することを初めて統計力学的に見出した。圧力とともに「運動が速くなる」現象(負の圧力効果)は並進運動に比べて回転運動の方が大きく、この点も実験の傾向と一致している。水が負の圧力効果を示す主な理由は小さな波数での集団的分極に対する誘電摩擦が圧力増加とともに減少することにある。誘電摩擦の減少は圧縮によって構造因子の第一ピークの低波数端周辺の数密度が減少することに起因する。アセトニトリルおよび仮想的な水素結合性二原子分子液体との比較から、水の有する二つの特徴が負の圧力依存性にとって本質的であることが分かった:(a)水分子が球形であることにより、その再配向に対する衝突摩擦が小さいこと、(b)水素結合による短距離の強いクーロン相互作用をもっていること。[*J. Chem. Phys.* 投稿中]

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「溶媒和」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)電解質水溶液の部分モル容積および部分モル圧縮率:水溶液内のイオンの部分モル容積および部分モル圧縮率は古くから多くの実験研究が行われ、イオンの周りの水と構造との関係が議論されてきた。しかしながら、これらの物理量は系全体の密度やその揺らぎを問題にしているため、イオン近傍の水と構造を分子レベルで解析するには適さないとされてきた。例えば、イオン近傍の水の構造に関するFrank-Wenのモデルを適用しようとするといわゆるA-領域(イオンの電場に水分子が強く引き付けられている領域)とB-領域(イオンの電場と水分子間の水素結合が拮抗して、水分子が却って動きやすくなっている領域)と部分モル容積に対して負の寄与をすることが物理的考察から予想される。本研究では以前に開発した理論(RISM-Kirkwood-Buff理論)とMatsubayashiらのシェルモデルに基づき、水溶液中のアルカリ金属イオン(Li, Na, K, Cs)およびハロゲン化物イオン(F, Cl, Br, I)の部分モル容積および部分モル圧縮率を求め、イオンの周りの水の構造に関する微視的構造を抽出することを試みた。その結果、イオンに最近接の水は部分モル容積に対してイオンの種類に関わらず常に負の寄与をするが、部分モル圧縮率に対してはイオンの種類によって異なる寄与をすることが明らかになった。すなわち、上記のA-領域の水は部分モル圧縮率に対して負の寄与をし、B-領域の水は逆に正の寄与をする、すなわち、B-領域の水はより圧縮しやすくなる。このことはランダウの揺らぎの理論によって説明することができる。すなわち、B-領域では水分子が動き易くなって、密度揺らぎが大きくなっているのである。[*J. Phys. Chem. B* **106**, 7308 (2002)に既報]

B-1) 学術論文

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, "Nonlinear Response of Solvent Molecules Induced by Instantaneous Change of Solute Electronic Structure: Studied by RISM Theory," *J. Mol. Struct.* **31**, 565-567 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Description of a Polar Molecular Liquid in a Disordered Microporous Material with Activating Chemical Groups by a Replica RISM Theory,” *Cond. Matter Phys.* **4**, 643–678 (2001).

T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Translational Diffusion and Reorientational Relaxation of Water Analyzed by Site-Site Generalized Langevin Theory,” *J. Chem. Phys.* **116**, 2502–2507 (2002).

H. SATO and F. HIRATA, “Equilibrium and Nonequilibrium Solvation Structure of Hexaamineruthenium (II,III) in Aqueous Solution: Ab Initio RISM-SCF Study,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 2300–2304 (2002).

K. YOSHIDA, A. KOVALENKO, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Structure of *tert*-Butyl Alcohol-Water Mixtures Studied by the RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 5042 (2002).

T. IMAI, H. NOMURA, M. KINOSHITA and F. HIRATA, “Partial Molar Volumes and Compressibilities of Alkali-Halide Ions in Aqueous Solution: Hydration Shell Analysis with an Integral Equation Theory of Molecular Liquids,” *J. Phys. Chem.* **106**, 7308 (2002).

T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Interaction-Site Model Description of the Reorientational Relaxation of Molecular Liquids: Incorporation of the Interaxial Coupling into the Site-Site Generalized Langevin/Mode-Coupling Theory,” *J. Chem. Phys.* **117**, 2216 (2002).

T. KIMURA, N. MATSUBAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and M. NAKAHARA, “Enthalpy and Entropy Decomposition of Free-Energy Changes for Side-Chain Conformations of Aspartic Acid and Asparagine in Acidic, Neutral, and Basic Aqueous Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 12336–12343 (2002).

B-3) 総説、著書

平田文男、佐藤啓文, 「反応の理論解析」, 荒井康彦監修「超臨界流体のすべて」第4章2-2, テクノシステム (2002).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Towards a Molecular Theory for the Van Der Waals-Maxwell Description of Fluid Phase Transition,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 381–406 (2002).

B-4) 招待講演

平田文男, 「ナノ科学における液体論の諸問題」, 分子研研究会「液体と分子科学 液相分子の微視的構造と化学反応」, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年2月.

平田文男, 「水溶液中におけるナノ集合体の自己組織化」, 「分子スケールナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.

平田文男, 「ナノ科学における液体論の諸問題」, 「計算ナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.

平田文男, 「生体分子の自己組織化と水」, 分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」, 岡崎, 2002年5月.

F. HIRATA, “Combined Quantum and Statistical Mechanics Approach for Hydrogen-Bonding in Solution,” Japanese-Polish Seminar “Advances in Hydrogen-bond Research,” KEK, Tsukuba, June 2002.

F. HIRATA, T. IMAI, Y. HARANO, A. KOVALENKO and M. KINOSHITA, “Theoretical Study of Partial Molar Volume and Compressibility based on the Kirkwood-Buff theory combined with the RISM/3D-RISM Equation,” The 85th CSC Symposium “Aqueous Solutions: Experiment and Theory,” Vancouver, B. C.(Canada), June 2002.

平田文男, 「生体分子の構造揺らぎと部分モル容積」, 日本化学会秋期年会シンポジウム「生体分子科学と溶媒分子」, 豊中, 2002年9月.

A. KOVALENKO and F. HIRATA, 「ナノ細孔中の水およびアルコールの気液相転移」, 「液液界面ナノ領域の化学」第2回公開シンポジウム, 仙台, 2002年7月.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, "Phase Behavior of Solutions Confined in Nanoporous Media," Yangtze Conference of Fluids and Interfaces, Nanjing-Chongqing(China), October 2002.

平田文男, 「液体の密度揺らぎと溶媒和ダイナミクス 物理の液体論から化学の液体論へ」, 分子研研究会「複雑凝集系の分子科学」 藤山常毅先生没後の歩みと将来への展望, 岡崎, 2002年11月.

平田文男, 「溶媒の密度揺らぎと電子移動過程: RISM-SCF理論による解析」, 多元研シンポジウム「再配向エネルギーと光エネルギー変換」, 仙台, 2002年11月.

平田文男, 「化学反応制御因子としての溶媒とその揺らぎ」, 25回情報化学会討論会, 豊橋, 2002年12月.

平田文男, 「量子化学における溶媒和の取り扱い: RISM-SCF法とその新展開」, 2002 高分子計算機科学研究会「量子化学の最前線と高分子への応用の可能性」, 東工大, 2002年12月.

平田文男, 「RISM理論の最近の発展」, 第16回分子シミュレーション討論会, 新潟, 2002年12月.

B-5) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞(2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞(2002).

B-6) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会の組織委員

「計算ナノサイエンス」研究会組織委員(2002年3月).

分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」組織委員長(2002年5月).

学会誌編集委員

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

当グループではこれまで多原子分子液体の統計力学であるRISM理論を他の理論化学・物理の手法と組み合わせ、溶液内の様々な化学過程を解明してきた。しかしながら、これまでである意味では意識的に避けてきた問題がある。それは相転移および相平衡の問題である。気液相転移、液液相分離、ミセル形成などはその例である。相の変化は常にある種の熱力学的不安定性と隣り合わせであり、そのような領域の近傍ではわれわれが依拠する積分方程式の数値解も不安定となり、しばしば発散する。これは物理的発散である。一方、液体の積分方程式は非線形の方程式であり、その特性として、本来、物理的に安定な領域でもしばしば発散する。これまで、液体の積分方程式理論が相変化の問題に対してあまり有効ではなかった理由はまさにこの点にある。すなわち、相が変化する領域では「物理的発散」と「数値的発散」の区別がつかず、相転移を明確に特徴づけることができなかったのである。ふたつの相の境界ではもうひとつ難しい問題がある。それは平均の密度（濃度）が位置に依存することである。これまで、われわれが発展させてきた液体論は平均の密度や濃度が場所によらない、す

なわち、一様な液体を前提にしてきた。したがって、二つの相の境界の化学を解明するためにはこのような制限を取り払う必要がある。

最近、当グループでは新しい積分方程式理論 (RISM+KH理論) を開発した。この理論はちょうど van der Waals 理論と同様に物理的に不安定な領域でも数値解を与えるため、Maxwell の等面積仮説のような理論構成を行えば、気液および液液共存線を決定することができる。また、密度汎関数理論との結合により、二つの流体の界面の問題を解明することができる。今後、この理論により気液相転移、液液相分離を含む流体間の様々な相転移現象に取り組む予定である。それらには、気液相転移、液液相分離、ミセル形成、膜融合などを含む。

これまで、相分離や相平衡に対する興味はもっぱら物理的それであった。スケーリング則やユニヴァーサルティークラスなどはその典型的な例であり、いわば、相転移現象の物理的普遍性に焦点が当てられていた感がある。当研究グループで追求する相転移、相分離現象における興味を中心はその「化学」にある。例えば、ある溶液は温度を上げていくと二つの液液相に分離し、また、別の溶液は逆に温度を下げていくと二相に分離する。上下に臨界点をもつ溶液も存在する。そのような相の挙動は分子間相互作用の異なる組み合わせから生じるものであり、極めて「化学的」な性格をもっている。

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のダイナミクス
- b) 光誘起密度波分極相転移におけるコヒーレンス
- c) 相互作用する電子系の非線型光学応答の新しい計算法
- d) 中性イオン性相転移と強誘電転移
- e) スピנקロスオーバー錯体の光誘起状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電荷移動錯体TTF-CAはドナー分子とアクセプター分子が交互に積層し、低温または高圧下で常誘電中性相から二量化を伴う強誘電イオン性相へ転移することが知られている。さらに光照射によっても両方向へ相転移し、その時間発展が実験で明らかになりつつある。1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを平均場近似し、時間依存シュレディンガー方程式を解くことにより、イオン性相からの電荷密度と格子変位のダイナミクスを追った。このモデルは熱平衡における電子物性を説明する標準的なものである。光励起を強くすると中性ドメインがより多く生成され、閾値強度以上で中性相へ転移した。電荷移動量が時間とともに振動する様子をフーリエ解析した。電子のバンド間遷移に由来する速い振動、格子振動に由来する遅い振動、中性イオン性相境界の集団運動に由来するさらに遅い振動に分類された。光励起を強くすると励起子効果が強くなることがわかった。光照射により初期のイオン性相とは反対方向に分極するイオン性ドメインが生まれる。これにより格子秩序が電荷移動量に比べてずっと速く減衰する。これは反射率変化よりも第二次高調波変化が速く起こる実験結果と矛盾しない。こうしたイオン性ドメイン間のソリトンが多いと、中性イオン性相境界と干渉することにより相転移に長い時間を要することがわかった。
- b) ハロゲン架橋複核白金錯体は多様な電荷格子整列相が知られている。その中で配位子がpopのときは電荷密度波(CDW)相と電荷分極(CP)相が複核間距離で整理されていて、電子間と電子格子間の相互作用の競合で説明できることを理論的に示してきた。高圧下で不連続転移するものをヒステリシスループ内で光照射すると、CDW相からCP相へは光誘起相転移するが逆は起こりにくい。この機構を1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを使って理論的に説明した。CDW相では複核間で電荷不均化しているため、複核間電荷移動が低エネルギーで起こる。CP相では複核内で電荷不均化しているため、複核内電荷移動がより低エネルギーで起こる。後者を低エネルギーで光照射しても複核間の電荷移動を伴わないし、高エネルギーで複核間の電荷移動を強制してもそれが核となって自己増殖することができない。さらに重要なのはコヒーレンスの回復力がCDW秩序とCP秩序で大きく異なることである。コヒーレンスを回復するためには電荷整列パターンの異なった縮退したドメインの間の境界が動かなければならない。前者では複核間の2個の電子移動が最低限必要なので、後者に比べて境界がはるかに動きにくい。この現象は対称性の低い秩序相の間の転移でのみ起こることであり、コヒーレンスが光誘起相転移に関わる例である。
- c) 非線型光学応答では光学的に許容される状態と禁止されている状態が同時に見える。これらがほぼ縮退することと非線型感受率が大いことは通常相容れないが、1次元モット絶縁体では両者を同時に達成できることが知られている。この系ではスピンと電荷の分離など強い電子相関が特徴的なので、これまでの理論は少数電子系の厳密対角

化などに限られ、サイズ効果が議論できなかった。一方、平均場理論やそれに基づく量子揺らぎの理論は定量的には信頼できないものの、多電子系に容易に拡張でき、光学応答に関しては定性的な議論に有効であることが知られている。ここでは複数の電場を古典的ゲージ場で導入し、平均場近似の範囲で時間依存シュレディンガー方程式を解くことが有効なことを示した。全エネルギーの変化を吸収と読み直すと、光学的に許容される状態と禁止される状態がほぼ縮退して現れること、シュタルク効果、励起子効果など、実験結果を定性的によく再現することがわかった。

- d) 交互積層型電荷移動錯体では中性イオン性相転移に伴って二量転移や強誘電転移などが起こることが多い。TTF-CAでは常圧でこれらが同時に起こるが、高圧下で新たに常誘電イオン性相が現れ、三重臨界点が存在する可能性が指摘されている。これらの実験事実から、この擬1次元電子系の鎖間相互作用を議論するときに、電荷密度間のもものと分極間のもものを区別するべきだということが明らかになってきた。鎖内ではイオン性度が上がると同時に二量転移して分極ベクトルをそろえようとする力が働く(分極間相互作用が強い)ところが鎖間では分極ベクトルの方向にかかわらず、イオン性度を上げようとする力が優勢である(密度間相互作用が強い)ために、常誘電イオン性相が現れると考えられる。強誘電イオン性相を光照射すると第二次高調波がすぐに減衰することとも矛盾しない。有限鎖の三重極小ポテンシャル結合系を転送行列で解析し、密度の感受率と分極の感受率の異なる振る舞いを示した。さらに擬1次元ブルーム・エメリー・グリフィスモデルの三重臨界点近傍の感受率を転送行列、平均場、繰り込み群などの理論で解析している。
- e) 光を照射することで低スピン相から高スピン相へ転移するスピントスオーバー錯体が多く知られている。そのなかで $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は光誘起構造変化に協調性が現れ注目を集めている。しかし、その挙動の理論的説明は完全でない。低温での光誘起高スピン相の実験から、ラマン活性の振動モードが光学活性になっていることが最近わかった。高温での熱平衡高スピン相とは異なる性質だが、その解釈が確立されていない。熱平衡では二段転移することと結晶に副格子があることを考慮して、二量体の内外、副格子の内外で相互作用が異なるモデルを提唱した。これによると光誘起状態は一時的な高スピン低スピン共存相と考えられる。異なる状態間のポテンシャル障壁を計算すると、全体的には高スピン密度が増えるほど高スピンが安定になること、しかし局所的には高スピン低スピン共存状態が有利になることが示された。このモデルの連続光照射中の時間発展をモンテカルロ法により計算した。低スピン状態から高スピン低スピン共存状態までは速く転移するが、そこから高スピン状態までの変化はゆるやかなことがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, "Quantum and Thermal Charge-Transfer Fluctuations for Neutral-Ionic Phase Transitions in the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials," *Phys. Rev. B* **65**, 085105 (2002).

K. YONEMITSU, "Lattice and Magnetic Instabilities near the Neutral-Ionic Phase Transition of the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials in the Thermodynamic Limit," *Phys. Rev. B* **65**, 205105 (2002).

K. YONEMITSU, "Collective Excitations and Confinement in the Excitation Spectra of the Spinless Fermion Model on a Ladder," *Phys. Rev. B* **66**, 035121 (2002).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Dimensional Crossovers and Phase Transitions in Strongly Correlated Low-Dimensional Electron Systems: Renormalization-Group Study," *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 711 (2002).

K. YONEMITSU, "Variation of Excitation Spectra in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes," *Phase Transitions* **75**, 759 (2002).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Domain-Wall Dynamics after Photoexcitations near Neutral-Ionic Phase Transitions,” *Phase Transit.* **75**, 887 (2002).

J. KISHINE, P. A. LEE, and X. -G. WEN, “Signature of the Staggered Flux State around a Superconducting Vortex in Underdoped Cuprates,” *Phys. Rev. B* **65**, 064526 (2002).

Y. OTSUKA and Y. HATSUGAI, “Mott Transition in the Two-Dimensional Flux Phase,” *Phys. Rev. B* **65**, 073101 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, “Intra- and Inter-Chain Excitations near a Quantum Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Conductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 53 (2002).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Optical Conductivity for Possible Ground States of Dimerized Two-Band Pd(dmit)₂ Salts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 141 (2002).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Optical Excitations in XMMX Monomers and MMX Chains,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 251 (2002).

K. YONEMITSU, M. KUWABARA and N. MIYASHITA, “Variation Mechanisms of Ground-State and Optical Excitation Properties in Quasi-One-Dimensional Two-Band Electron Systems,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 467 (2002).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Charge Ordering Patterns and Their Excitation Spectra in Two-Dimensional Charge-Transfer Compounds,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 209 (2002).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Strong Commensurability Effect on Metal-Insulator Transition in (DCNQI)₂Cu,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 257 (2002).

K. YONEMITSU, “Finite-Temperature Phase Diagram of Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1495 (2002).

M. KUWABARA, K. YONEMITSU and H. OHTA, “Spin Solitons in the Alternate Charge Polarization Background of MMX Chains,” *EPR in the 21st Century*, A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta, Eds., Elsevier Science; Amsterdam, 59 (2002).

J. KISHINE, “Underlying SU(2) Gauge Structure and Hidden Staggered Flux State in the Lightly Doped Spin Liquid,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1559 (2002).

Y. OTSUKA, Y. MORITA and Y. HATSUGAI, “Correlation Effects on the Fermi Surface of the 2D Hubbard Model,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1389 (2002).

B-3) 総説、著書

岸根順一郎, 「低次元強相関電子系における次元クロスオーバーと相転移 電子系繰り込み群ミニマム」, *物性研究* **79**, 502 (2002).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, “Thermodynamics and Photoinduced Dynamics in Neutral-Ionic Phase Transitions,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors (ConCOM2002), Hayama (Japan), January 2002.

米満賢治,「有機導体の次元性、電子相関、非線型励起とダイナミクス」, 東大物性研研究会 “ISSP Theory Forum for the 21st Century,” 柏, 2002年3月.

米満賢治,「古典系と結合した多電子系の非線型励起と相転移ダイナミクス」, 分子研シンポジウム「計算ナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.

米満賢治,「古典系と結合した多電子系の非線型励起と相転移ダイナミクス」, 産総研セミナー, つくば, 2002年3月.

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, “Photoexcited States and Photoinduced Dynamics in Electronic Phases of MMX-Chain Systems,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002), Shanghai (China), July 2002.

岸根順一郎,「低次元強相関電子系における次元クロスオーバーと相転移」, 第47回物性若手夏の学校, 東京, 2002年8月.

K. YONEMITSU, “Dynamic Spin Correlations near Neutral-Ionic Phase Transitions,” 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), Hiroshima (Japan), August 2002.

米満賢治,「擬一次元電子格子系の強誘電性と光誘起相転移の理論 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAとハロゲン架橋複核白金錯体」, 東北大学金研研究会「新しい機構による巨大誘電性の探索」, 仙台, 2002年10月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics of Coupled Charge-Lattice Systems in One Dimension,” NEDO Europe-Japan Meeting “Intelligent Charge-Transfer Materials,” Rennes (France), October 2002.

米満賢治,「1次元電子格子系の光誘起相転移におけるコヒーレンスの回復と喪失」, 東大物性研短期研究会「分子性導体の物質探索と新機能開拓」, 柏, 2002年11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

温度や圧力などの熱力学的変数でなく、光照射などによって動的な相転移が起こることが多くの物質群で明らかになっている。このうち電子物性の変化を伴い、協調性が顕著に現れるものに興味を持っている。分子性物質は電子伝導や結晶構造が異方的なために、変化の起こりやすい方向があり、非平衡相転移に寄与しているようである。電荷密度の変化と格子秩序の変化が違う時間スケールで起こるなどの時間的階層構造や、物性の異なる微小領域が競合してそのひとつが大きく発展するなどの空間的階層構造が明らかになりつつある。分子の内部自由度を利用して、磁性と誘電性などの複合した物性変化も可能になってきた。今後は1次元的な変化が3次元的な変化に結びつくための相互作用の条件を明らかにする。レーザーの照射のしかたで様々なコヒーレンス回復・喪失現象や干渉効果が見えてきた。これらの機構を解明する。電荷移動錯体は電荷密度の変化と格子秩序の変化が熱平衡においても異なる条件で起こり、多重臨界点を示すことがある。その付近での動的挙動には分子性物質特有の物理現象があると思う。これまでの非平衡の物性理論では、統計的側面が強調されすぎて、熱平衡での電子物性を説明するときとは異なるモデルが使われることが多かった。熱平衡と非平衡時間発展を統一的に説明することで、協調性をもつ多電子系の相互作用の様子がより明らかになるだろう。