

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) 非経験的分子軌道法に基づくモンテカルロシミュレーション
- c) 原子クラスターと分子クラスターの構造と反応
- d) 無限鎖系に対する密度汎関数法プログラムの開発と高分子の構造と振動数計算
- e) 簡単な分子の励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の計算とその曲面を用いた分光学および反応動力学の研究
- f) 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子相関を高精度に取り込みかつ概念的にもわかりやすい波動関数を求める方法として、非直交スレーター行列式の線形結合を用いる方法を開発した。変分的な解法とともに、非変分的な解法も見いだした。
2乗可積分関数を用いた光電子脱離断面積の計算方の基底関数として、箱型ポテンシャルの固有関数を用いることとし、必要な分子積分プログラムを開発した。
X線非弾性散乱実験によって測定される静的構造因子を理論的に計算するプログラムを開発し、基底関数と電子相関の効果を系統的に調べた。高次の電子相関の必要性が明らかになった。
- b) モンテカルロMC法と非経験的分子軌道MO法と結合させて、 M^+ ($M = B$)と $(H_2O)_n$ のクラスターの反応を追跡した。300Kのモンテカルロでクラスター内反応や水素脱離反応が進行することを予言することができた。さらに $X \cdot (H_2O)_n$ ($X = F, Cl, Br, I$)系にもこの方法を応用し、クラスター構造と振動スペクトルの内部エネルギー依存性を明らかにした。また、多次元系に開発されたマルチカノニカル法を水2量体の熱力学量の計算に導入し、この方法の適用力を検討し、熱力学量や構造因子の温度依存性を調べるのに強力な研究方法であることを実証した。これら一連の研究によって、MCとMOを結合する方法は適用限界を適切に判断するならば、様々な化学の問題に実用段階になったことが明らかになった。
- c) 水クラスター負イオン $(H_2O)_n^-$ の構造を分子軌道法によって研究した。いわゆる双極子場束縛型に加えて、余剰電子が二つの水分子のOHに包まれる内部包含型ともいえる異性体が $n=2, 3$ から安定に存在し、垂直電子離脱エネルギー(VDE)も測定値に近い値となることを初めて示した。実験グループとの共同研究によって、 Si_nC_m 、 Si_nNa 、 Si_nF_m のクラスターや $(CO_2)_n^-$ と CH_3I との反応とその生成物を分子軌道法により研究した。また、窒素分子の2量体 $(N_2)_2$ の分子間ポテンシャルを高精度計算によって求めた。
- d) 一次元結晶密度汎関数プログラムを新たに開発した。解析的1次エネルギー勾配法に必要な公式を導出し、実用的プログラムを完成した。ポリアセチレンとポリメチルイミンについて調和振動数に対する基底関数依存性と汎関数依存性を調べ、前者については実験との良好な一致を見た。ポリメチルイミンでは、測定された系が、従来考えられていたanti-transoidではなくsyn-transoidの可能性が強いことが示唆された。全トランスポリエチレンについては、調和振動数のみならずフォノン分

散曲線や中性子非弾性散乱因子の計算も行い、実験とよい一致を見た。

- e) 2原子分子FeNの基底・励起状態を詳細に検討した。基底状態 $^2\Delta$ に近接して $^4\Pi$, $^4\Phi$, $^6\Sigma^+$ が存在しており、この分子を生成物とする反応に寄与する可能性の強いことを示した。CuFとCuHの基底状態のポテンシャルエネルギー曲線と双極子モーメント曲線をcoupled cluster 展開法CCSD(T)とその近似法といわれるquadratic configuration interaction法とで計算し、後者が異常な振る舞いをする場合があることを示し、その原因も解析した。SiB分子の22個の状態のポテンシャルエネルギーと双極子モーメント曲線を高精度で計算し実験的観測の指針を与えた。
- f) ケイ素Siを含むイオン分子を特に質量分析で観測されるイオンとの関連で、各種異性体の構造を分子軌道法によって調べた。Si₄NO⁺ではSi₃N⁺とSiOへ解離する中間体の構造を見いだすことができた。フェニル陽イオンC₆H₅⁺の最低エネルギー状態は一重項 1A_1 であるが三重項 3B_1 が近接しており、フェニルラジカルC₆H₅の光電子スペクトルで観測されているのは三重項の可能性が強いことをフランクコンドン因子の計算から明らかにした。キシレンの二つのメチル基の内部回転ポテンシャルを分子軌道法により求め、そのポテンシャル上のメチル基の量子力学的準位を求め、第1励起状態とイオン状態間のフランクコンドン因子を計算し実験と比較し、スペクトル線の帰属を明確にすることができた。

B-1) 学術論文

S. HIRATA and S. IWATA, "Density Functional Crystal Orbital Study on the Normal Vibrations of Polyacetylenes and Polymethylineimine," *J. Chem. Phys.* **107**, 10075-10084 (1997).

M. GOMEL, R. KISHI, A. NAKAJIMA, S. IWATA and K. KAYA, "Ab Initio MO Studies of Neutral and Anionic SiC_n Clusters (n=2 - 5)," *J. Chem. Phys.* **107**, 10051-10061 (1997).

R. KISHI, H. KAWAMATA, Y. NEGISHI, S. IWATA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. II. Photoelectron Spectroscopy of Si_nNa_m⁻ Cluster Anions," *J. Chem. Phys.* **107**, 10029-10043 (1997).

H. WATANABE, T. ASADA and S. IWATA, "Theoretical Prediction of Intracuster Reactions of B⁺(H₂O)₂ and B⁺(H₂O)₃: Hybrid Procedure of Ab Initio MO Calculations and Monte Carlo Samplings," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2619-2629 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies and Stabilities of C_nP⁻," *J. Chem. Phys.* **107**, 7323-7330 (1997).

F. ORNELLAS and S. IWATA, "A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of the Low-Lying Electronic States of the Molecule SiB," *J. Chem. Phys.* **107**, 6782-6794 (1997).

S. KRISHNMURTY, R. K. ROY, R. VERTRIVEL, S. IWATA and S. PAL, "Local Hard - Soft Acid Base Principle: a Critical Study," *J. Phys. Chem.* **101**, 7253-7257 (1997).

T. TSUKUDA, M. SAEKI, S. IWATA and T. NAGATA, "Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with CH₃I: Formation of Novel Molecular Anion CH₃CO₂I⁻," *J. Phys. Chem.* **A101**, 5103-5110 (1997).

F. ORNELLAS and S. IWATA, "Ab Initio Study of the Isomers: HNNSi, HSiNN, and HNSiN," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2057-2062 (1997).

R. KISHI, S. IWATA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. I. Ionization Energy of SinNam," *J. Chem. Phys.* **107**, 3056-3070 (1997).

W. N. WANG, K. N. FAN and S. IWATA, "Ab Initio MO Studies of Si₄NO⁺ Cluster," *Chem. Phys. Letters* **273**, 337-344 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Potential Energy Surfaces of the Ground and Low-Lying States of HCCS and NCS: CASSCF, MRCI and CCSD(T) studies," *Chem. Phys. Letters* **273**, 91-97 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Theoretical Study of Cyclic Radicals NO_x ($x=2-6$)," *Chem. Phys.* **219**, 209-219 (1997).

A. FIEDLER and S. IWATA, "Portrait of Diatomic FeN. A Theoretical Study," *Chem. Phys. Letters* **271**, 143-151 (1997).

J. K. PARK and S. IWATA, "Ab Initio Study of Photochemical Reactions of Ammonia Dimer Systems," *J. Phys. Chem. A* **101**, 3613-3618 (1997).

J. HRUSAK, D. SCHRODER and S. IWATA, "The Ground State (1A_1) and the Lowest (3B_2) of the Phenyl C_6H_5^+ ," *J. Chem. Phys.* **106**, 7541-7549 (1997).

J. HRUSAK, D. SCHRODER, H. SCHWARZ and S. IWATA, "Comparative Ab Initio and Hybrid DFT Studies Relevant to an Experimental Investigation of Neutral and Cationic $[\text{Si}, \text{P}, \text{H}_2]$ Isomers," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** 777-787 (1997).

J. HRUSAK, S. TEN-NO and S. IWATA, "Quadratic Configuration Interaction versus Coupled Cluster Theory: Importance of Orbital Relaxation Phenomena in CuH and CuF," *J. Chem. Phys.* **106**, 7185-7192 (1997).

J. HRUSAK and S. IWATA, "The Vibrational Spectrum of H_2O_2^+ Radical Cation: An Illustration of Symmetry Breaking," *J. Chem. Phys.* **106**, 4877-4888 (1997).

F. R. ORNLLAS, L. T. UENO and S. IWATA, "Diazasilene (SiNN): Is there a Conflict between Experiment and Theory?" *J. Chem. Phys.* **106**, 151-157 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Theoretical Studies of Cyclic Isomers of HNO_x ($x=2-6$)," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 79-88 (1997).

X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. SAKATA, S. IWATA and T. KITAGAWA, "Resonance Raman and FTIR Spectra of Isotope-Labeled Reduced 1,4-Benzoquinone and its Protonated Forms in Solution," *J. Phys. Chem. A* **101**, 622 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies and Fragmentation Energies of C_nB^- Clusters," *J. Phys. Chem. A* **101**, 591-596 (1997).

H. WATANABE and S. IWATA, "Molecular Orbital studies of the Structures and Reactions of a Singly Charged Calcium Ion with Water Clusters, $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$," *J. Phys. Chem. A* **101**, 487-496 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Theoretical Prediction of the ^{31}P NMR Chemical Shift of the Hexa-Coordinate Phosphorus Intermediate for the Phosphoryl Ester Exchange and $\text{N} \rightarrow \text{O}$ Migration Reactions of Dimethyloxyphosphoryl-Threonin," *Chem. Letters* 3-4 (1997).

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Size Dependence of the Photoabsorption Spectra of Ar_n^+ , $n = 4 - 25$: a Solvation Effect on the Ar_3^+ Chromophore," *J. Chem. Phys.* **105**, 10734-10740 (1996).

B-4) 招待講演

S. IWATA, "The Interplay of Theoretical and Experimental Studies on Molecular Cluster Ions," IX Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, Caxambu (Brazil), November 1997.

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "Structures, Reactions, and Spectroscopies of Molecular Cluster Ions," Fukuoka Conference on Theoretical Chemistry, Fukuoka, November 1997.

S. IWATA, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and their Complexes with Atomic and Molecular Ions," NATO Advanced Study Institute on "Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen Bonded Clusters," Creta (Greece), June 1997.

S. IWATA, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and Atomic Ion-Water Clusters," 9th International Congress of Quantum Chemistry, Atlanta (USA), June 1997.

S. IWATA, "Theoretical Study of Molecular Clusters," NAIR Workshop on Cluster Science, Tsukuba, March 1997.

S. IWATA, H. WATANABE, T. TSURUSAWA, P. BANDYOPADHUAY and S. TEN-NO, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and Atomic Ion-Water Clusters," IMS COE International Conference on "Electronic Structure and Reaction Dynamics," Okazaki, March 17-20, 1997.

S. IWATA, "Spectroscopies, and Reactions of Molecular Clusters," The 7th Japan-Korea Joint Symposium, Okazaki, January 1997.

岩田末廣,「理論化学・計算化学からみたクラスター化学の面白さ」, 理研シンポジウム「クラスター科学の展望 '96」, 和光, 1997年1月.

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年7月.

Symposium "Computational Quantum Chemistry" in PacfiChem'95, Hawaii, December 1995.

文部省、学術振興会等の役員等

学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1994-1995).

通産省産業技術部会・原子分子極限操作技術分科会委員 (1992-).

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).

東京大学物性研究所運営協議会委員 (1996-).

学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員 (1976-1978).

「化学と工業」編集委員 (1979-1981).

Bulletin of Chemical Society of Japan編集委員 (1981-1983).

日本化学会学会賞等選考委員 (1991-1992).

Bulletin of Chemical Society of Japan編集委員 (1991-1993).

Bulletin of Chemical Society of Japan副編集委員長 (1994-1997).

Computer Physics Communication (Specialist editor) (1986-1993).

Theoretica Chimica Acta (1994-1997).

Theoretical Chemistry Accounts (1997-).

日本化学会学術賞選考委員 (1996-1997).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究「化学反応理論」領域代表者 (1993-1996).

学術振興会産学協同研究支援事業「化学反応・分子設計の計算化学ネットワークの構築」世話役 (1995-1995).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学理学系大学院化学専攻, 客員教授, 1997年5月1日 - .

東京大学工学系大学院, 1997年12月1日 - 2日.

C) 研究活動の課題と展望

様々なクラスターの構造・反応・分光学の理論的研究を進めていくために、既存の方法を駆使すると同時に、新しい方法も開発する。実験的に研究が進められている広い範囲の大きさのクラスターを理論的にも取り扱っていく。小さい側から溶液化学の研究を進めていくという見方もできる。

簡単な分子の基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を解離極限まで精度高く描き、それらをよい近似で解析的に表し、動力学計算などの研究に利用していく。

化学的に、特に各種の分子分光学的に興味のある実験に関与する研究をスーパーコンピュータやワークステーションクラスターを駆使して進めていく。そのために、これらの計算機環境を十分利用する方法の開発を進める。

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) 第一原理からの蛋白質の立体構造予測問題および折り畳み問題

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは、その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず、至難の業である。特に、理論的に第一原理から(エネルギー関数を最小化することにより)立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果を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、徐冷モンテカルロ法及び拡張アンサンブル法(代表的なものがマルチカノニカル法)を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。最近では、新たに独自の拡張アンサンブル法の開発に成功した。また、最小エネルギー構造ばかりでなく、折り畳み過程の熱力学的性質を明らかにする糸口を見つけた。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、RISMなどの強力な手法と徐冷モンテカルロ法との合体にも成功した。

B-1) 学術論文

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Monte Carlo Simulations in Generalized Ensemble: Multicanonical Algorithm Versus Simulated Tempering," *Phys. Rev. E* **54**, 5863-5865 (1996).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Numerical Comparisons of Three Recently Proposed Algorithms in the Protein Folding Problem," *J. Comput. Chem.* **18**, 920-933 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of Hydration Free Energy for a Solute with Many Atomic Sites Using the RISM Theory: Robust and Efficient Algorithm," *J. Comput. Chem.* **18**, 1320-1326 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Solvation Structure and Stability of Peptides in Aqueous Solutions Analyzed by the Reference Interaction Site Model TheoryC," *J. Chem. Phys.* **107**, 1586-1599 (1997).

F. EISENMENGER and U. H. E. HANSMANN, "Global Minimum Configuration of a Small Peptide for the ECEPP/2 and ECEPP/3 Force Field," *Chem. Phys. Lett.* **286**, 86-92 (1997).

F. EISENMENGER and U. H. E. HANSMANN, "Variation of the Energy Landscape of a Small Peptide under a Change from the ECEPP/2 Force Field to ECEPP/3," *J. Phys. Chem. B* **101**, 3304-3310 (1997).

U. H. E. HANSMANN, "Simulated Annealing with Tsallis Weights - a Numerical Comparison," *Physica A* **242**, 250-257 (1997).

U. H. E. HANSMANN, "An Effective Way for Determination of Multicanonical Weights," *Phys. Rev. E* **56**, 6200-6203 (1997).

N. ALVES, J. R. D. DE FELICIO and U. H. E. HANSMANN, “A New Look at the 2d Ising Model from Exact Partition Function Zeros for Large Lattice Sizes,” *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1063-1072 (1997).

U. H. E. HANSMANN and P. DE FORCRAND, “A Simple Ansatz to Describe Thermodynamic Quantities of Peptides and Proteins at Low Temperatures,” *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1085-1094 (1997).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Monte Carlo Method for Systems with Rough Energy Landscape,” *Phys. Rev. E* **56**, 2228-2233 (1997).

U. H. E. HANSMANN, M. MASUYA and Y. OKAMOTO, “Characteristic Temperatures of Folding of a Small Peptide,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 10652-10656 (1997).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「第一原理からの蛋白質立体構造予測へ向けて」, *日本物理学会誌* **51**, 4月号, 279-287 (1996).

岡本祐幸, 「最適化と蛋白質の立体構造予測シミュレーション」, *数理科学* **401**, 11月号, 66-73 (1996).

岡本祐幸, 「最適化アルゴリズムと蛋白質の立体構造決定」, *JCPE Newsletter* Vol. **9**, No. 3, 3-18 (1997).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “Optimization and Protein Structure Prediction,” Workshop on Supercomputing at RIKEN, Wako-shi, June 18, 1996.

岡本祐幸, 「第一原理に基づく蛋白質立体構造予測の展望と戦略II」, 第36回生物物理若手の会夏の学校, 八王子市, 1996年7月21日 - 24日.

岡本祐幸, 「蛋白質折れ畳みのモンテカルロ・シミュレーション」, 第8回理論化学シンポジウム, 瀬戸市, 1996年7月29日 - 8月1日.

岡本祐幸, 「最適化とタンパク質の立体構造予測シミュレーション」, INSAMシンポジウム '96, 東広島市, 1996年12月21日.

Y. OKAMOTO, “Towards the Prediction of Protein Tertiary Structures from the First Principles,” StatPhys-Taipei-1997, Taipei, August 3-11, 1997.

U. H. E. HANSMANN, “Generalized-Ensemble Techniques for Protein Folding Simulations,” StatPhys-Taipei-1997, Taipei, August 3-11, 1997.

U. H. E. HANSMANN, International Workshop on Monte Carlo Approach to Biopolymers and Protein Folding, Julich (Germany), December 3-5, 1997.

B-7) 他大学での講義

名古屋大学大学院人間情報学研究科, 「拡張アンサンブル上のモンテカルロシミュレーション」, 1997年11月10日 - 12日.

C) 研究活動の課題と展望

蛋白質の立体構造予測問題において、我々が第一原理からの構造予測に成功した最大の系は37個のアミノ酸からなる副甲状腺ホルモンのフラグメントである。本研究で我々が提唱している手法の有効性をより確定的に示すには、更に大きな系の構造予測に挑戦する必要がある。現在アミノ酸数56の蛋白質 Protein G の構造予測に挑戦しているが、気相中のシミュレーションでは正しい構造が得られず、溶媒の効果の厳密な寄与の取り入れを更に進める必要があることが分かってきた。

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

A-2) 研究課題

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の理論
- c) 超励起分子の特性と動力学
- d) 分子スイッチ機構の提唱

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 3原子系の量子動力学を精確に取扱う超球座標法を用いて反応機構の解明を進めている。新たに、超球座標系とSVD (Slow/Smooth Variable Discretization)法を導入して計算の効率を飛躍的に高める事に成功した。特に、 $O+HCl \rightarrow OH+Cl$ 等の重い原子の間の水素原子移行反応については振動断熱性を旨く利用する事によって、反応機構を解明する事に成功した。 $O(^3P)+HCl$, $Cl+HCl$, $Br+HCl$ 等の反応系に適用し、その威力を示した。
また、熱反応速度定数の直接評価に役立つ全反応確率の新しい公式を導出する事に成功した。これはMiller等の提唱している吸収型虚数ポテンシャル法とは異なり理論に何の不確定要素も含まれていない。
- b) Landau-Zener-Stueckelberg型の一次元非断熱遷移理論を完成した成果に基づき、一次元多準位系の問題に我々の理論が見事に適用される事を示し、多くの実際的问题に我々の理論が有効にしかも精度良く適用可能である事を示した。3次元化学反応への応用を試みている。
また、時間依存非断熱遷移の問題にも我々の理論が有効に適用できる事を示すとともに、外場を時間的にうまく変動させる事によって、いろいろな動的過程を制御する事を示した。
更に、Landau-Zener-Stueckelberg型とRosen-Zener-Demkov型を包含した一次元非断熱遷移の統一理論を目指して、指数関数モデルの半古典力学的解析を進めている。昨年度、指数関数モデルの特別な場合について量子力学的厳密解析解を求めたが、このモデルを若干一般化してその半古典解析解を得る事に成功した。更なる一般化を試みている。

B-1) 学術論文

- K. STEFANSKI, K. SOMEDA and H. NAKAMURA**, "Divergences of the Semiclassical S-matrix Formula in Irregular Scattering," *Reports on Mathematical Physics* **38**, No.3, 398-418 (1996).
- C. ZHU and H. NAKAMURA**, "Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems: Landau-Zener Case," *J. Chem. Phys.* **106**, 2599-2611 (1997).
- K. NOBUSADA, K. MORIBAYASHI and H. NAKAMURA**, "Quantum Dynamics of $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$: Effects of Reagent Rotational Excitation," *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **93**, 721-726 (1997).
- Y. TERANISHI and H. NAKAMURA**, "Semiclassical Theory of Time-Dependent Curve Crossing Problems," *J. Chem. Phys.* **107**, 1904-1914 (1997).

C. ZHU and H. NAKAMURA, “Usefulness of the Newly Completed Semiclassical Theory of Curve Crossing: Multi-Channel Resonant Scattering,” *Chem. Phys. Lett.* **274**, 205-212 (1997).

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Gaussian Expansions of the Two-Center Coulomb Functions,” *Comp. Phys. Comm.* **103**, 197-208 (1997).

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Two-Center Coulomb Functions,” *Comp. Phys. Comm.* **103**, 209-216 (1997).

H. SZICHMAN, M. BAER and H. NAKAMURA, “Four Mathematical Dimensional Quantum Mechanical Studies of Tetra-Atom Systems: State-to-State $J=0$ Probabilities for the $H_2+OH \rightarrow H_2O+H$ Reaction,” *J. Chem. Phys.* **107**, 3521-3527 (1997).

A. K. KAZANSKY, H. NAKAMURA and V. N. OSTROVSKY, “Rydberg Atom in Time-Periodic Fields: Intrashell Dressed States and Quasienergy Spectrum,” *Laser Physics* **7**, 1-8 (1997).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, “Siegert Pseudo-States as a Universal Tool: Resonances, S-matrix, Green Function,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2026-2029 (1997).

V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, “Exact Analytical Solution of the N-level Landau-Zener Type Bow-Tie Model,” *J. Phys. A* **30**, 6939-6950 (1997).

S. NANBU, H. NAKAMURA and F. O. GOODMAN, “Molecular Switching in One-Dimensional Finite Periodic Nonadiabatic Tunneling Potential Systems,” *J. Chem. Phys.* **107**, 5445-5459 (1997).

C. ZHU and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems: Nonadiabatic Tunneling Case,” *J. Chem. Phys.* **107**, 7839-7848 (1997).

M. HIYAMA, N. KOSUGI and H. NAKAMURA, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules: General Theoretical Procedure,” *J. Chem. Phys.* **107**, 9370-9381 (1997).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, “New Developments of the Theory of Nonadiabatic Transitions,” *Butsuri* [in Japanese] **51**, 829-834 (1996).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and New Mechanism of Molecular Switching,” *J. Korean Phys. Soc.* in press (1997).

H. NAKAMURA, “Theoretical Studies of Chemical Dynamics — Overview of Some Fundamental Mechanisms,” *Ann. Rev. of Phys. Chem.* **48**, 299-328 (1997).

H. NAKAMURA, “Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge — Beyond the Transition State” in *The Transition State — A Theoretical Approach*, T. Fueno, Ed., Kohdansha and John Wiley & Sons, 1997.

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules” in *Structure and Dynamics of Electronic Excited States*, J. Laane, H. Takahashi and A. Bandrauk, Eds., Springer-Verlag, 1997, in press.

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Theory of chemical reaction dynamics,” RIKEN Symposium on Theory of Atomic and Molecular Processes, Wako (Saitama) (1996).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic transitions at potential curve crossings,” Second International Congress on Theoretical Chemical Physics, New Orleans (U.S.A.), April 1996.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and a New Mechanism of Molecular Switching," Third Asian International Symposium on Atomic and Molecular Physics, Pohan (Korea), October 1996.

H. NAKAMURA, "Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge," International workshop on Quantum Reactive Scattering, Telluride (U.S.A.), July 1997.

H. NAKAMURA, "Theory of Nonadiabatic Transition and Reaction Dynamics," 7-th Asia Pacific Physics Conference, Beijing (China), August 1997.

中村宏樹,「非断熱過程」, 京都大学基礎物理学研究所研究会「ハミルトン力学系とカオス」, 京都, 1997年11月.

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回組織委員長担当 (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

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995).

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、班長等

重点領域研究班長 (1992-1995).

B-7) 他大学での講義、客員

大阪大学理学部,「化学動力学の基礎」, 1997年6月.

ウオーターラー大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月 - .

C) 研究活動の課題と展望

「研究活動の概略と主な成果」の所で述べた研究を更に進めていく。化学反応の量子力学に対する新手法の開発と機構解明の促進, 一次元非断熱遷移の統一的理論の完成, 多次元トンネル理論の開発, 超励起状態の統一的理解への挑戦, 及び新しい分子スイッチ機構に基づく分子素子の可能性追求等を一層推進していく。

谷 村 吉 隆 (助 教 授)

A-1) 専門領域:理論化学物理、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) 多準位量子フォッカー・プランク方程式による凝縮相中分子の超高速分光
- c) 凝縮相中分子の化学反応に及ぼすトンネル効果と散逸の研究
- d) 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
- e) 有機物導体の電子状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 遠赤外線レーザーパルスや、非共鳴高次光学過程を用いれば、溶液の分子の振動準位について詳細な知識を得る事が可能である。最近、世界各地で実験やシミュレーションが行われる様になった。非共鳴5次光学過程の実験は、溶液の均一・不均一広がりを研究するために提唱したのであるが、この実験スキームは振動モードのポテンシャル形や、散逸系と振動モードの結合の形等に敏感で、これらの形を直接実験的に調べる事を可能である。今回、経路積分法や新たな運動方程式を導出する事により、モース・ポテンシャル系や、熱浴と分子系が座標の二次関数として結合している様な系の5次光学過程の信号を計算し、系の様々な特徴が5次光学過程のシグナルに非常に敏感に反映する様子を示し、新たな実験の指針を与える事に成功した。
- b) 分子系の多くは、分子の配位座標を横軸とした電子準位エネルギー面のポテンシャルにより特徴づけられる。分子の動的な状態を調べるためには、分子をレーザー励起し、ポテンシャル面上運動する波束をプローブする手法が有用である。このような問題はレーザーで化学反応を制御する可能性を念頭に、理論的にも実験的にも非常に高い関心を集めているが、重要な化学過程が殆ど溶液中で生じている事を考えると、溶媒の効果を含めて研究する事が非常に重要である。1993年に提唱した多準位量子フォッカー・プランク方程式は、溶媒効果をガウス・マルコフ型熱浴という形で考慮する事により、任意のポテンシャル面や、任意のレーザー相互作用を取り扱える等、このような研究には最適な方法である。この運動方程式に基づくプログラムを作成し、モースポテンシャル系分子の、フェムト秒領域でのパンプ・プローブスペクトル等を計算し、分子の光解離や前期解離現象における波束の運動やスペクトルが、溶媒や温度の効果でどの様に变化するかを調べた。
- c) 溶媒は分子を熱的に励起して反応を助ける側面と、摩擦として反応物分子を緩和し、妨げる働きがある。これらの描像は、古典的視点に基づいているが、水素の様に軽い分子が介在する反応(トロポンの異性化反応や、水分子中のプロトン移動等)等では、トンネル効果や非断熱遷移過程のといった量子効果が重要であり、古典的描像を当てはめる事は出来ない。本研究は、経路積分法の変分法を一般化した最適化摂動理論と、フォッカー・プランク等の運動方程式理論の二つを用いてこの問題を研究し、まだ初期的な段階であるが、幾つかの新たな知見を得る事が出来た。
- d) 散逸現象は、主にこれまで、中心極限定理に基づくガウスノイズを生成する、調和振動子熱浴をモデルとして研究されてきた。しかしながら、ノイズの統計平均がガウスのであっても、系(分子系)個々が感じるノイズがガウスのである保証は何もない。凝縮相中の分子のスペクトルは、個々の分子のスペクトルの統計平均として観測されるがパンプ・プローブスペクトルの様な非線形分光は、ノイズの振る舞いに対し、非線形に応答するので、個々の分子がそれぞれガウスノイズを感じる場合と、個々の分子は非ガウスのなノイズを感じず、その総和がガウスのになっている場合とは、本質的に異なる結果になると考

えられる。例えば、ガラス中にドーブされた色素分子や、水溶媒中の溶質分子は、系のフラストレーションで生じたドメイン構造のため、このような状況にあると考えられる。本研究では熱浴として、スピングラス系を用い、1/fノイズ等の最新のノイズ理論と熱浴に基づく理論を結びつけ、スペクトルの不均一広がりを、スピングラス系の持つフラストレーションという形で研究を行った。

- e) DCNQI-Cu化合物は、 $p\pi-d$ 相互作用により特異磁性と伝導性を示す物質である。この物質のバンド構造は知られているが、量子化学計算はまだなされていない。本研究では、これらの分子の電子状態、構造を、ハートリーフォック (HF)法により計算を行った。得られた最適化構造、transfer integralsは、実験値、理論値とよい一致をみせた。そして、DCNQIのハロゲン置換基による電子状態、構造、モデルパラメーターに対する影響を明らかにした。現在、HF法で得られた軌道を用いてモデルハミルトニアンを構築、厳密対角化を行い、DCNQI特有のリエントラント(金属-絶縁体-金属)転移、CDWなどの物性に関して考察をおこなっている。

B-1) 学術論文

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “The $(2n+1)$ th-Order Off-Resonant Spectroscopy from the $(n+1)$ th-Order Anharmonicities for Molecular Vibrational Modes in the Condensed Phase,” *J. Chem. Phys.* **106**, 1687-1698 (1997).

Y. TANIMURA and K. OKUMURA, “First-, Third-, and Fifth-Order Resonant Spectroscopy of Anharmonic Displaced Oscillators System in the Condensed Phase,” *J. Chem. Phys.* **106**, 2078-2095 (1997).

Y. TANIMURA and Y. MARUYAMA, “Gaussian-Markovian Quantum Fokker-Planck Approach to Nonlinear Spectroscopy of a Displaced Morse Potentials System: Dissociation, Predissociation and Optical Stark Effects,” *J. Chem. Phys.* **107**, 1779-1793 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “Femtosecond Two-Dimensional Spectroscopy from Anharmonic Vibrational Modes of Molecules in the Condensed Phase,” *J. Chem. Phys.* **107**, 2267-2283 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “Two-Time Correlation Functions of a Harmonic System Non-bilinearly Coupled to a Heat Bath: the Spontaneous Raman Spectroscopy,” *Phys. Rev. E* **56**, 2747-2750 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “Interplay of Inhomogeneity and Anharmonicity in 2D Raman Spectroscopy of Liquids,” *Chem. Phys. Lett.* **277**, 159-166 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “Sensitivity of Two-Dimensional Fifth-Order Raman Response to the Mechanism of Vibrational Mode-Mode Coupling in Liquid Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **278**, 175-183 (1997).

M. CHO, K. OKUMURA and Y. TANIMURA, “Coherent Two-Dimensional Raman Scattering: Frequency-Domain Measurement of the Intra- and Intermolecular Vibrational Interactions,” *J. Chem. Phys.* **108**, 1326-1334 (1998).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, 「化学反応の量子制御」, 第60回岡崎コンファレンス, 1997年9月23日.

Y. TANIMURA, “Condensed Phase Quantum Dynamics: Applications to Chemical and Biological Systems,” Lausanne (Switzerland), August 29, 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第8回理論化学シンポジウム (1996).

第56回岡崎コンファレンス (1996).

学術雑誌編集委員

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

B-7) 他大学での講義

北海道大学理学部, 1997年10月20日 - 23日.

C) 研究活動の課題と展望

分子を対象とする系の面白さは、その多様性にあるといっても過言ではなからう。この多様な現象の中に秘められた、共通原理を探る事が研究の主題である。実験と理論がよく協調している分子科学において、理論家は独善的であってはいいし、また実験家の便利屋であってはいけない。そのためには、成果を単に式や数値を羅列するのではなく、実験の観測量として提示する事、また細かい結果より、概念を提示する事を重視するべきであろう。これまで、量子性と散逸効果に焦点を置いて研究してきたが、この問題に関して言えば、その基礎づけはほぼ終了し、今後は応用的展開になる。そこで基礎的研究として、これからは分子の持つ多様性に焦点を当て、分子分光における溶液の不均一性とゆらぎ効果の問題を取り扱う。具体的には、水等、溶液中の色素分子の不均一広がりの問題を、スピングラス系等を用いて研究する事により、スピン系等の磁性に知識に、ノイズ理論、分子分光等の知識を結びつけ、新たな分野として展開させる。そして、そこで見出された新奇な現象が、どのような実験を行えばどのように観測されるかまで踏み込んで研究して行く予定である。

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の理論
- b) 溶媒和ダイナミックスの分子論
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する理論
- d) 溶液内電子移動反応における非平衡自由エネルギー曲面の分子論
- e) 電極の原子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。1997年度はこの理論をケト-エノール互変異性化反応 (J. Phys. Chem.に投稿中) 水の自己解離 (イオン積) の温度依存性 (Chem. Phys. Letter 276, 20 (1997))、溶液内分子 (I_3^-) のラマンスペクトルおよび光解離反応への溶媒効果 など各種化学過程に適用し、その理論的解明を行った。例えば、 I_3^- のラマン禁制バンドが水やアルコール中では活性化することが実験的に知られているが、RISM-SCFに基づく自由エネルギー曲面の解析の結果、それが基本的には基底状態の I_3^- に対する不均一的な溶媒効果によるものであることを明らかにした (J. Phys. Chem.に印刷中)。(京都大学・加藤グループと当グループとの共同研究)
- b) われわれは以前に相互作用点モデルに基づく液体のダイナミックス理論を提案している。このモデルは液体中の分子の運動を「重心の並進運動と回転運動」というように分けて考える従来のモデルと異なり、「互いに相関をもって動く原子の並進運動」と観る点に大きな特徴がある。われわれはこの理論を溶媒和ダイナミックスに適用し、過減衰の極限でも、溶媒の種類によってエネルギー緩和に質的な違い (2段階緩和、3段階緩和) が現われることを明らかにした。分子研においてはこのモデルと理論をさらに発展させるべく、京都大学の鄭誠虎君との共同研究を通じて、一般化ランジェヴァン方程式中の「集団振動数」(collective frequency) 項と摩擦項の相互作用点モデルに基づく精密化を行っている。現在、まだ、その途上にあるが、この過程で相互作用点モデルに基づくダイナミックスの物理的意味に関わる非常に重要な結果が得られたので以下に少し詳しく報告する。

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のフーリエ k -空間における表現は摩擦項を除くとちょうど基準振動方程式と形式的に同等の形となっており、そのHessianにあたる行列の要素は相互作用点 (原子) を添え字にもつ動的構造因子の振動数に関するモーメント (2次および4次) になっている。このモーメント行列の対角化によって得られるモードは本質的に音響モード (分子重心の集団励起) と光学モード (分子の回転運動に対応) と看做せることが明らかになった。しかも、これらのモードの区別は空間の分解能 (k -ベクトルの大きさ) に依存することも分かり、相互作用点モデルに基づく記述が明確な物理的描像を得たことになる。(Phys. Rev. E.に印刷中) さらに、この理論を極性溶媒中のイオンの移動度の問題に適用し、従来、この問題で提案されている二つの古典的モデルの物理的本質とその関連を解明した。これはこれまで Born, Zwanzig, Onsager, Wolynes, Bagchi ら多くの物理学者、化学物理学者が取り組んできた問題であり、それにほぼ最終的な

決着を与えたものと考えている。(J. Chem. Phys.に印刷中) 京都大学・鄭誠虎氏との共同研究)

- c) この課題は生命現象を担う物質である生体高分子(特に、蛋白質)の構造とその安定性を支配する要因を溶液論の視点から明らかにしようというものである。この問題は蛋白質の立体構造がアミノ酸の一次配列によって決定されることを示したアンフィンセンの実験以来、この30年間、生物化学(物理)において基本命題のひとつとされているが、溶液化学の観点からは非常に大きな自由度をもつ分子の極めて複雑な「構造異性化反応」とみなすことができ、本質的にはそのような分子の溶液中における構造安定性(自由エネルギー)を評価する問題に帰着する。その意味では問題はこれまでわれわれが行ってきたRISM理論による取り扱いをそのまま多自由度の溶質に拡張すればよいことになるが、自由度がそれほど大きくなると技術的にも原理的にも質的に新たな困難が生じる。そのひとつはRISM理論そのものの数値解析上の技術的な問題であり、数値解に莫大な時間を要するだけでなく、数値解そのものが容易に得られないという問題も出てくる。また、自由度が大きくなると分子が取り得る構造空間の範囲が莫大になり、しかも、あるエネルギーの極小構造に補足されて広い構造空間のサンプリングが不可能になってしまうことも。われわれは、現在、京都大学の木下正弘氏および当研究所の岡本グループとの共同研究を通じてこれらの問題を克服し、RISM理論と分子シミュレーションを結合した蛋白質の立体構造予測の新しい方法論を構築しつつある。これまでの研究の成果はまず(i)エンケファリン(5残基のペプチド)の溶液中での立体構造の実験結果を予測することができ、さらに(ii)蛋白質の立体構造予測の分野で研究者を悩ませきたいわゆる「レヴィンタルのパラドックス」を解決する見通しを得ることができた。(J. Am. Chem. Soc.に印刷中) 二の第二は水中では他の環境中(真空やLennard-Jones液体)に比べて、はるかに少ないMonte-Carloステップで最終構造に収束することから得たもので、未だ仮説の域を出ないが、蛋白質のフォールディングにおいて溶媒(水)はただ単にその安定性に影響をおよぼすだけではなくその反応の速度にも甚大な影響をおよぼすことを示唆するものと考えている。
- d) 溶液内電子移動反応の速度を決定する要因のひとつは溶媒の熱的揺らぎであり、この溶媒の揺らぎを規程する非平衡自由エネルギー曲面を求める問題は、Marcusの論文以来、理論化学物理の重要課題のひとつである。この非平衡自由エネルギー曲面を求める新しい方法を提案した。この方法は液体の積分方程式理論(RISM)に基づくもので、Marcusの方法と異なり液体の微視的構造を取り扱うことができる。昨年度、この理論に基づき溶質の摂動に対する溶媒の電場揺らぎの非線形的応答を評価する方法を確立した。(J. Chem. Phys. 106, 5225 (1997)) 本年度はこの方法を蛋白質内の電子移動反応に対する圧力効果の問題に適用すべく、その準備としてルテニウム錯体に関する計算を開始した。これに関しては現在進行中である。(京都大学・鄭誠虎氏との共同研究)
- e) 電極表面での電子移動などいわゆる電極反応においては金属表面の構造(原子配列や電子状態)と溶液相の構造(水の構造やイオンの分布など)が重要な役割を演じる。実験の面では我が国を中心にトンネル走査顕微鏡や赤外反射分光法などの手法によって、金属-溶液境界面の構造が原子レベルで明らかにされつつある。しかしながら、これらの実験研究の分解能に比べて理論は国際的にも非常に遅れた状態にある。金属表面の構造の考慮という点ではL. Blumがすぐれた統計力学理論を提案しているが、その理論の溶液相はいわゆる連続体モデルの域を脱していない。また、溶媒(水)を分子レベルで取り扱う理論としては唯一G. Pateyの提案があるが、その理論においては金属表面は巨大球の表面で置き換えられ、その原子レベルの構造は無視されている。このような状況を考慮してわれわれは金属表面と溶液相の両方を原子レベルで取り扱う理論の構築に着手した。(この研究は重点領域研究「構造規制電極反応」によってサポートされている。)金属表面が周期構造をもっていることを利用して単純化したRISM理論によって、金属表面の電荷や原子配列が水の分布および配向にどのような影響を及ぼすかを解析し、大沢氏(北大、触媒研究センター)らが赤外反射分光法で実験的に抽出したモデルと基本的に一致する描像を得た。(J. Chem. Phys.に印刷中) この理論は当グループにおいて四つの方向に発展している。(1)溶液相が水とイオンの両方を含む場合(2)イオンと電極表面との電子移動反応(3)金属の電子状態を考慮すること、外

国人客員教授 (Kovalenko氏との共同研究) (4) 電極表面の水のダイナミクス。

B-1) 学術論文

- T. MUNAKATA, S. YOSHIDA and F. HIRATA**, “Statistical Mechanics of Deformable Liquids: Thermal Expansion and Isomerization of Diatomic Molecules,” *Phys. Rev. E* **54**, 3687 (1996).
- S. CHONG and F. HIRATA**, “Nonlinear Electrical Potential Fluctuations of Solvent Around Solutes: an Integral Equation Study,” *J. Chem. Phys.* **106**, 5225-5238 (1997).
- S. CHONG and F. HIRATA**, “Ion Hydration: Thermodynamics and Structural Analysis with an Integral Equation Theory of Liquids,” *J. Phys. Chem.* **101**, 3209-3220 (1997).
- M. KINOSHITA and F. HIRATA**, “Analysis of Salt Effects on Solubility of Noble Gases in Water Using the Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **106**, 5202-5215 (1997).
- S. MAW, H. SATO, S. TEN-NO and F. HIRATA**, “Ab initio Study of Water: Self-consistent Determination of Electronic Structure and Liquid State Properties,” *Chem. Phys. Lett.* **276**, 20-25 (1997).
- M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Calculation of Hydration Free Energy for a Solute with Many Atomic Sites Using the RISM Theory: Robust and Efficient Algorithm,” *J. Comp. Chem.* **18**, 1320-1326 (1997).
- M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Analysis of Water Structure Near a Peptide Using the Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **107**, 1586-1599 (1997).
- M. TAKEZAKI, N. HIROTA, M. TERAZIMA, H. SATO, T. NAKAJIMA and S. KATO**, “Geometries and Energies of Nitrobenzene Studied by CAS-SCF Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 5190-5195, (1997)
- T. KAKITANI, R. AKIYAMA, Y. HATANO, Y. IMAMOTO, Y. SHICHIDA, P. VERDEGEM and J. LUGTENBURG**, “Deuterium Substitution Effect on the Excited State Dynamics of Rhodopsin,” *J. Phys. Chem.* in press.
- R. AKIYAMA and F. HIRATA**, “Theoretical Study for Water Structure at Highly Ordered Surface: Effect of Surface Structure,” *J. Chem. Phys.* in press.
- R. AKIYAMA, A. YOSHIMORI, T. KAKITANI, Y. IMAMOTO, Y. SHICHIDA and Y. HATANO**, “Analysis of Excited State Dynamics of 13-trans-Locked-Bacteriorhodopsin,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 412-417 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Y. HAYAKAWA, R. AKIYAMA, A. KOMARU and H. MUNEHARA**, “The functions of aberrant germ cells of non-copulating sculpin *Hemilepidotus gilberti* (Teleostei) referred sperm competition,” *Ethology* (supplement 32 to “Ethology” contributions to the International Ethological Conference '97 in Vienna), in press.

B-3) 総説、著書

- 平田文男, 「化学における液体論の新展開」, *物性研究*, **68**, 367-377 (1997).
- 佐藤啓文, 「溶液内化学過程の電子状態理論」, *物性研究*, **68**, 434-455 (1997).

B-4) 招待講演

平田文男,「蛋白質フォールディングの素過程としての生体内分子間相互作用」, 柳田生体運動プロジェクト・ワークショップ, 大阪市, 1996年11月.

平田文男,「溶媒和の平衡・非平衡統計力学」, 筑波大学大学院化学研究科高度化推進に係る公開シンポジウム, つくば市, 1996年12月.

F. HIRATA, “Solvation Dynamics and Thermodynamics: from Ions to Protein,” 7th Asian Chemical Congress (Structural, Dynamical, and Chemical Processes in Solutions), Hiroshima, May 1997.

平田文男,「溶媒和の分子論:溶液化学、分子構造、生物物理の接点」, 物理化学セミナー, 大阪大学, 1997年6月.

平田文男,「蛋白質の立体構造形成における水の役割」, 第15回麻酔メカニズム研究会, 大阪市, 1997年7月.

F. HIRATA, “Solvent Effect on Chemical Reactions in Solution,” International Workshop on Keihanna Molecular Biophysics, Kyoto, August 1997.

F. HIRATA, “RISM-SCF Study of Solvent Effect on Electronic Structure and Chemical Reaction in Solution,” ACS National Meeting (Methods and Applications of Hybrid Quantum and Molecular Mechanical Potential), Las Vegas (U.S.A.), September 1997.

F. HIRATA, “Microscopic Solvent Effects on Organic Reactions: A RISM-SCF Study,” The 7th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC), Fukuoka, December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

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

第26回溶液国際会議 (1999年7月, 九州), 組織委員.

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

京都大学大学院工学研究科,「蛋白質の安定性の分子論的考察と第一原理に基づく立体構造予測」, 1996年12月.

C) 研究活動の課題と展望

溶液中の化学過程では溶媒が重要な役割を演じる。中でも、化学反応と生体高分子の安定性に対する溶媒の影響は本質的な意義をもっており、これを微視的レベルから解明することが基本的な課題である。まず、生体高分子の問題に関しては蛋白質のフォールディングに関する本年度の研究の結果、溶媒が蛋白質の安定性だけでなくフォールディングの速度に関しても深刻な影響をおよぼすことを示唆する結果を得ている。しかしながら、この結果は天然構造がたまたまランダムな構造の場合に得られたものであり、最終的な結論とは言い難い。したがって、今後、この結論を固めていくために、天然構造がヘリックスや β -シートを持っているペプチドや蛋白質に計算を拡張する。化学反応の問題では、これまで、主として平衡の問題を扱ってきた。しかしながら、溶媒和ダイナミックスの理論に関する本年度の成果によって、反応速度の問題に挑戦するすべての理論的要素が整ったと考えている。問題は反応自由エネルギー曲面内の反応座標に沿ったブラウン運動の統計力学理論を構築することである。RISM-SCF法と上に述べた溶媒和ダイナミックスの理論の結合によりこのことが可能となろう。

米 満 賢 治 (助教授)

A-1) 専門領域: 物性理論

A-2) 研究課題:

- a) 擬1次元有機系の相図
- b) 梯子系の超伝導と次元クロスオーバー
- c) π -d電子系の磁性と伝導
- d) “2バンド”分子性固体の金属絶縁体転移
- e) 伝導性ポリマーにおける電子相関
- f) 電荷密度波とスピン密度波の共存

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬1次元2バンド電子系における3次元性の効果と電子格子相互作用の効果を摂動論的繰り込み群を使って調べた。3次元性について2粒子クロスオーバーのみを考え、フェルミ面の形に依存するネスティングの効果を現象論的に粒子-粒子または粒子-正孔チャンネルの対数的発散のカットオフで置き換えると、擬1次元1バンド電子系である(TMTCF)₂X塩の温度-圧力相図と似た相図を得た。 $2k_F$ の密度波相も超伝導相もカットオフに敏感だが、 $4k_F$ の電荷密度波は鈍感である。
- b) 擬1次元系の3次元系へのクロスオーバーとしては1粒子のプロセスによるものと2粒子のプロセスによるものがある。前者はフェルミ液体またはフェルミ面に依存した密度波相へのクロスオーバーを与え、朝永Luttinger液体に対する3次元性の効果を考える上で重要であった。一方、後者により長距離秩序が生じ、2本足梯子系Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁での超伝導相の出現に本質的であることがわかった。これは、繰り込み群の言葉で言うと、2本足梯子系が朝永Luttinger液体と違ってスピギャップをもつ強結合固定点に属し、垂直方向への1粒子伝導のコヒーレンスが抑制されるからである。
- c) 1次元 π -d電子系CoPc(AsF₆)_{0.5}は、1/4フィルドバンドの π 電子がほとんど局在しているスピン1/2のd電子と強磁性的にフント結合することにより絶縁体になっていることが、局在スピンのないNiPc(AsF₆)_{0.5}との比較により実験的に示唆されている。理論的には、純粋な1次元1バンド電子系の低エネルギー極限ではスピンと電荷の自由度が分離するが2バンドでは分離しないことを示す、2本足梯子系に次ぐ系であることが予想される。ハイゼンベルグ近藤格子モデルでまず磁性を調べた結果、強磁性相がd電子間の反強磁性的超交換相互作用で簡単に壊され、実験で観測されるような常磁性相に置き換わることがわかった。
- d) 擬2次元分子性超伝導体のPd(dmit)₂系では κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様に二量体化が電子相関の強さを決めていることが予想される。バンドが2つあるために外部圧力及び化学的圧力の効果が複雑で、バンドの次元性と重なりが効いていることが示唆されていた。多数の重なり積分のうち一つずつを変えてフェルミ面及び最低次の応答関数の計算し、ネスティングだけでなく、バンホーフ特異点近くの状態密度が重要な因子であることがわかった。後者にはバンドが2つあることが本質的に効いている。
- e) 電子相関の効果を調べるのに、固体物理の広い分野でハバード型のオンサイト斥力が扱われている。この相互作用だけで十分なのかを伝導性ポリマーで調べてみると、遷移金属化合物などに比べてバンドが広いために、非対角型の相互作用が効いていることが、バンド電荷密度交替と格子変位の振幅や相関長の計算を通してわかった。
- f) これまで密度波の共存としては $2k_F$ のスピン密度波と $4k_F$ の電荷密度波によるものが知られていた。ところが最近のX線の詳

しい解析から 擬1次元電子系である(TMTSF)₂PF₆で2k_Fのスピン密度波と格子変位を伴わない12k_Fの電荷密度波が共存していることが示唆された。通常は無視される次近接の電子間斥力が1/4フィルドバンドでは重要であることを変分計算で示した。さらに平均場近似の範囲内で、次近接の電子間斥力によりそのような共存相が現れることを示した。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, “Renormalization-Group Approach to the Metal-Insulator Transitions in (DCNQI)₂M (DCNQI is N,N'-dicyanoquinonediimine and M=Ag, Cu),” *Phys. Rev. B* **56**, 7262-7276 (1997).

J. KISHINE and H. FUKUYAMA, “Spin Gap of S=1/2 Heisenberg Ladder: Field Theoretical Study of Magnetic Susceptibility and NMR Relaxation Rate,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 26-29 (1997).

T. NISHIO, K. YONEMITSU and H. EBISAWA, “Quasi-Particle Band Structure and Gapless Superconductivity in the Vortex-Lattice State,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 953-956 (1997).

J. KISHINE, “Nuclear Gaussian Spin Echo Decay in S=1/2 Heisenberg Ladder,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1229-1230 (1997).

M. MORI, M. OGATA and H. FUKUYAMA, “Quantized Conductance of One-Dimensional Doped Mott Insulator,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3363-3366 (1997).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, “Spin Gap and Superconductivity in Weakly Coupled Ladders: Interladder One-Particle vs. Two-Particle Crossover,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3725-3728 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU and M. IMADA, “Electron-Phonon Interaction and Spin Gap in Nearly-Half-Filled Correlated Electron Systems,” *Proceedings of the International Symposium on Frontiers of High Tc Superconductivity, Physica C* **263**, 82-85 (1996).

J. KISHINE, “Spin Fluctuations in an Itinerant Heisenberg System: Naive RPA and Vertex Correction,” *Proceedings of the International Symposium on Frontiers of High Tc Superconductivity, Physica C* **263**, 99-103 (1996).

K. YONEMITSU and M. IMADA, “Spin Gap in One-Dimensional Electron-Phonon Systems,” *Proceedings of the Nagoya Conference on Perspectives in Organic Inorganic Hybrid Solids: Molecular Design and Functionality, Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **285**, 223-228 (1996).

K. YONEMITSU, “Mott Transition in Quasi One Dimensional Electron Systems at Quarter Filling,” *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Synth. Met.* **85**, 1635-1636 (1997).

K. YONEMITSU, “Phonon Effects on Superconducting Phase in Two-Chain Electron Systems,” *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V, Physica C* **282-287**, 1109-1110 (1997).

J. KISHINE, “Spin Fluctuations in Magnetically Coupled Bilayer Cuprates,” *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V, Physica C* **282-287**, 1771-1772 (1997).

K. YONEMITSU, J. KISHINE and T. OGAWA, “Various Transitions in Quasi-One-Dimensional Systems under High Pressure,” *Abstracts of the International Conference on High Pressure Science and Technology, Special Issue of Rev. High Pressure Sci. Tech.* **6**, 360 (1997).

B-4) 招待講演

岸根順一郎, 「 $S=1/2$ ハイゼンベルグ梯子: 励起の構造と核磁気緩和」, モット転移近傍の異常金属相 公開講演会, 東京, 1997年1月.

K. YONEMITSU, “Metal-Insulator Transitions in Quasi-One-Dimensional Charge Transfer Salts,” Department Seminar, Fudan University, Shanghai (China), February 1997.

K. YONEMITSU, “Mott Transitions in Quasi-One-Dimensional Electron-Phonon Systems,” Department Seminar, Beijing Normal University, Beijing (China), February 1997.

米満賢治, 「擬1次元電子系のモット転移 超伝導への繰り込み群からのアプローチ」, 名古屋大学 S研コロキウム, 名古屋, 1997年5月.

J. KISHINE, “Dimensional Crossovers in Weakly Coupled Hubbard Ladders: Spin Gap, Superconductivity and Interladder Coherent Band Motion,” IMS Workshop on Strongly Correlated Electronic Phases and Dimensional Crossovers in Organic to Inorganic Materials, Okazaki, December 1997.

C) 研究活動の課題と展望

擬1次元有機化合物の様々な絶縁相 金属相 超伝導相は 基本的には分子軌道をもとにしたタイトバインディング計算のフェルミ面とハバード型のオンサイト斥力を考え(超伝導の機構は別とすると)平均場近似の範囲内で大体の理解は得られてきた。ところが近年 整合で反強磁性的な相と不整合でスピン密度波的な相の間の転移, それらが超伝導相に隣接すること, 金属相における抵抗率や核磁気緩和率の温度変化と光電子分光に見られる非整数冪的な振る舞いなどから 電子相関の本質的な効果を理解する必要があるが高まっている。梯子系なら脚の数の偶奇というような対称性とか次元性が変わると量子揺らぎの効果に大きな差が出てくるため 鎖 梯子 面などの単位の構成を人工的に変えられる有機系は 新しい電子相を生み出す有望な物質群である。次元クロスオーバーと電子相関 2バンド電子系の低エネルギー極限での磁性と伝導の関係や超伝導の機構, 長距離相互作用による新しい秩序相などを 平均場近似や摂動論的繰り込み群などの解析的方法と厳密対角化や密度行列繰り込み群などの数値的方法を組み合わせ多角的に調べていく予定である。