

3. 研究系および研究施設の現状

3-1 論文の発表状況

分子研では毎年 Annual Review（英文）を発刊し、これに発表した全ての学術論文のリストを記載している。

論文発表状況

編集対象期間	ANNUAL REVIEW	原著論文の数	総説等の数
～1978.8.	1978	25	13
1978.9.～1979.8.	1979	55	7
1979.9.～1980.8.	1980	85	21
1980.9.～1981.8.	1981	114	24
1981.9.～1982.8.	1982	149	14
1982.9.～1983.8.	1983	177	29
1983.9.～1984.8.	1984	153	26
1984.9.～1985.8.	1985	196	31
1985.9.～1986.8.	1986	207	45
1986.9.～1987.8.	1987	287	42
1987.9.～1988.8.	1988	247	39
1988.9.～1989.8.	1989	281	60
1989.9.～1990.8.	1990	320	60
1990.9.～1991.8.	1991	260	23
1991.9.～1992.8.	1992	303	41
1992.9.～1993.8.	1993	298	41
1993.9.～1994.8.	1994	211	26
1994.9.～1995.8.	1995	293	23
1995.9.～1996.8.	1996	332	40
1996.9.～1997.8.	1997	403	41
1997.9.～1998.8.	1998	402	44
1998.9.～1999.8.	1999	401	47

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

岩 田 末 廣 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- b) 水クラスターとその錯体
- c) 大気環境下の原子・分子過程の計算化学
- d) 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と成果

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

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

B-1) 学術論文

- P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA**, “Ab initio Monte Carlo simulation using multicanonical algorithm: temperature dependence of the average structure of water dimer,” *Mol. Phys.* **96**, 349-358 (1998).
- T. SUZUKI, T. IKEGAMI, M. FUJII and S. IWATA**, “Theoretical studies of internal methyl rotations in *m*-xylene: Comparison of Franck-Condon factors with the experimental spectra,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 79-90 (1999).
- S. TEN-NO, S. IWATA, S. PAL and D. MUKHERJEE**, “Generalization of the coupled-cluster response theory to multi-reference expansion spaces: an application of the coupled-cluster singles and doubles effective Hamiltonian,” *Theor. Chem. Acc.* **102**, 252 (1999).
- T. IKEGAMI and S. IWATA**, “Photodissociation dynamics of argon cluster ions,” *J. Chem. Phys.* **110**, 8492-8500 (1999).
- P. NACHTIGALL, J. HRUSAK, O. BLUDSKY and S. IWATA**, “Investigation of the potential energy surfaces for the ground X^1A_1 and excited C^1B_2 electronic states of SO_2 ,” *Chem. Phys. Lett.* **303**, 441-446 (1999).
- K. K. BAECK, H. CHOI and S. IWATA**, “Theoretical study on spectroscopic properties of positive, neutral and negative species of BCl_2 and $AlCl_2$: The stability of the neutral species,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6772-6777 (1999).
- J. HRUSAK, Z. HERMAN and S. IWATA**, “The heat of formation of the SiF^{2++} dication: A theoretical prediction,” *Int. J. Mass Spectrom.* **192**, 165-171 (1999).
- N. WATANABE, S. TEN-NO, S. PAL, S. IWATA and Y. UDAGAWA**, “Size-extensive calculations of static structure factors from the coupled cluster singles and doubles model,” *J. Chem. Phys.* **111**, 827-832 (1999).
- P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA**, “Structures and photoelectron spectroscopies of $Si_2C_2^-$ studied with ab initio multicanonical Monte Carlo simulation,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6442-6447 (1999).
- S. TEN-NO and S. IWATA**, “On connection between the reference interaction site model integral equation theory and the partial wave expansion of molecular Ornstein-Zernike equation,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4865-4868 (1999).
- W.-N. WANG, H.-R. TANG, K.-N. FAN and S. IWATA**, “Theoretical studies of $[Si_4NO]^-$ with ab initio MO and DFT methods,” *Chem. Phys. Lett.* **310**, 313-322 (1999).
- T. TSURUSAWA and S. IWATA**, “Theoretical studies of structures and ionization threshold energies of water cluster complexes with a group 1 metal, $M(H_2O)_n$ ($M = Li$ and Na),” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6134-6141 (1999).
- M. SAEKI, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA**, “Electronic Isomers in $[(CO_2)_nROH]^-$ cluster anions. II. Ab initio calculations,” *J. Chem. Phys.* **111**, 6333-6343 (1999).
- K. SATOH and S. IWATA**, “Theoretical study of vibrational spectra for $Cl^-(H_2O)$: Temperature dependence and the influence of Ar_n ($n = 1-3$),” *Chem. Phys. Lett.* **312**, 522-529 (1999).

B-3) 総説、著書

- T. IKEGAMI and S. IWATA**, “Intracluster Reaction Dynamics of Ar_4^+ ,” *The Transition State, Theoretical Approach*, Fueno, Ed., Kodansha; Tokyo, pp. 115-128 (1999).
- 岩田末廣**, 「定量的量子化学計算理論の開拓と確立—ポープル教授とコーン教授の業績—」, *現代化学* **20** (1998).

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

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

B-4) 招待講演

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第三回世界理論有機化学会議 (豊橋) プログラム委員会委員長 (1993.7).

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

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

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

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

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

文部省、学術振興会等の役員等

日本化学会関東支部委員(1976-1978).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1994-1995).

通産省産業技術部会・原子分子極限操作技術分科会委員(1992-1998).

慶応義塾大学大型研究助成審査委員(1994-).

東京工業大学総合情報処理センター外部評価委員(1995).

日本化学会学術賞等選考委員(1996-1997).

東京大学物性研究所運営協議会委員(1996-1998).

北海道大学理学研究科化学専攻外部評価委員(1998).

学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員(1976-1978).

「化学と工業」編集委員(1979-1981).

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

日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).

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

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

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

Theoretica Chimica Acta (1994-1997).

Theoretical Chemistry Accounts (1997-).

Molecular Physics (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究「化学反応理論」領域代表者(1993-1996).

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

科学技術振興偉業団・計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 研究代表者(1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学理学系大学院化学専攻, 客員教授, 1997年5月1日－1999年3月31日.

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

C) 研究活動の課題と展望

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

岡 本 祐 幸 (助教授)

A-1) 専門領域：生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題

a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折れ畳み問題

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは（その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず）至難の業である。特に、理論的に第一原理から（エネルギー関数を最小化することにより）立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果をとり入れるのが困難であるばかりでなく、系にエネルギー関数の極小状態が無数に存在するため、シミュレーションがそれらに留まってしまって、世界最速のスーパーコンピュータをもってしても、最小エネルギー状態に到達するのが絶望的であるからである。我々はシミュレーションがエネルギー極小状態に留まらない強力な計算手法を、蛋白質の立体構造予測問題に適用することを提唱してきた。具体的には、徐冷モンテカルロ法及び拡張アンサンブル法（代表的なものがマルチカノニカル法）を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。特に、拡張アンサンブル法では一回のシミュレーションの結果から、最小エネルギー状態ばかりでなく任意温度における熱力学量を求めることができるので強力であるが、マルチカノニカル法などではその重み因子を決定することが自明ではない。この問題を克服するため、我々は新たに Tsallis 統計に基づく拡張アンサンブル法を開発したり、レプリカ交換法の分子動力学法版を導入したりしてきた。特に、レプリカ交換法はその簡潔さゆえに幅広い問題に適用される可能性がある。これらの手法を使うことにより、小ペプチド系の最小エネルギー構造として、 α ヘリックスや β シート構造が実験と一致する場所に得られること示した。また、ヘリックス・コイル転移の熱力学的解析を行うとともに、ペプチドの折れ畳みの自由エネルギーランドスケープを温度の関数として求めた。最近では、拡張アンサンブルシミュレーションを小蛋白質系に適用し始めている。更には、正確な溶媒の効果をエネルギー関数に取り入れていくことも大切であるが、距離に依存した誘電率で表すものや溶質の溶媒への露出表面積に比例する項を試してきた。また、厳密な溶媒効果としては、RISM や SPT などの液体の統計力学に基づくものや水分子を陽にシミュレーションに取り入れること等を検討してきた。特に最近では RISM 理論によるアルコール溶媒の蛋白質の立体構造に及ぼす影響を調べ、面白い結果を得ている。

B-1) 学術論文

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B-2) 国際会議のプロシーディングス

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

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

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

B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法による蛋白質の折れ畳みシミュレーション」, *物性研究* **71**, 335-347 (1998).

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

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

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

B-4) 招待講演

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本生物物理学会分野別専門委員「分子動力学」(1999-).

学会の組織委員

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

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

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

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

学術雑誌編集委員

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

Molecular Simulation, Editorial Board (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」プロジェクトリーダー(1998-).

C) 研究活動の課題と展望

蛋白質の立体構造予測問題において、我々が第一原理からの構造予測に成功した最大の系は37個のアミノ酸からなる副甲状腺ホルモンのフラグメントである。本研究で我々が提唱している手法の有効性をより確定的に示すには、更に大きな系の構造予測に挑戦する必要がある、現在アミノ酸数56の蛋白質Protein Gの構造予測に挑戦している。そして最近になってやっと、単純な溶媒効果を取り入れた拡張アンサンブルシミュレーションに成功したばかりである。よって、エネルギー極小状態に留まらないシミュレーション法が確立されてきた今、いよいよ、現在存在する標準的な力場と溶媒理論を使う時、どこまで正確に蛋白質の折れ畳みに関する情報が得られるかを判断できる段階に入ってきたと言える。

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹（教授）

A-1) 専門領域：化学物理理論、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用
- c) 化学動力学の制御
- d) 分子スイッチ機構の提唱
- e) 超励起分子の特性と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超球楕円座標系とSVD (Slow/Smooth Variable Discretization) 法に基づき重-軽-重反応系における水素原子移行の動力学をポテンシャル曲線間の非断熱遷移として理解する事に成功した。例として、 $O(^3P)HCl$, $ClHCl$, $BrHCl$ 系を取り上げ化学反応動力学を振動非断熱遷移として概念化出来ることを示した。全角運動量 J が一般の場合も容易に取り扱える様に理論を拡張するとともに、電子的に非断熱な化学反応の量子動力学への挑戦をも開始した。後者に対するプログラムを完成し、 DH_2^+ 系の計算を行った。
- b) Landau-Zener-Stueckelberg型非断熱遷移の理論を完成したが、共線系反応に現われる鋭い共鳴の解析に成功する等理論の有用性を実証した。3次元化学反応への応用も進め、全反応確率を良く再現しうる事を示した。3次元反応さえ完全に解析的に取扱いそのメカニズムを明確にしうる事を示した。更に、Rosen-Zener-Demkov型をも包含した非断熱遷移の統一理論の構築を目指した研究も進めている。
- c) 我々が開発した時間依存非断熱遷移理論を旨く用いて外場による非断熱遷移の制御を有効に行う新しいアイデアを提唱した。レーザー場によって誘起されるエネルギー準位交差の所で場の強さあるいは周波数を掃引することによって、振動準位間遷移やトンネル遷移を制御しうる事を示した。光分解などの動的過程の制御の研究をも進めている。また、非断熱トンネル型遷移に現われる完全反射現象を利用し、レーザー場の周波数と分子の振動状態を旨く選ぶ事によって光分解を選択的に起しうる事をモデル計算で示した。
- d) 非断熱トンネルにおける特異な現象である完全反射を用いて周期系で分子スイッチが原理的に可能である事を以前示したが、これを2次元狭窄のモデルに拡張しやはりスイッチングが原理的に可能である事を確かめた。
- e) 超励起状態の関与する動力学を扱う時に必要となるLippmann-Schwinger型の特異積分方程式を解析的に有効に処理する手法を開発し応用した。解離性再結合過程における有効性を示した。

B-1) 学術論文

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

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

G. V. MIL'NIKOV, O. I. TOLSTIKHIN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "Quantum Reaction Dynamics of Asymmetric Exoergic Heavy-Light-Heavy Systems: $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1159-1163 (1999).

H. NAKAMURA, "Molecular Switching in a Two-Dimensional Constriction," *J. Chem. Phys.* **110**, 10253-10261 (1999).

Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "New way of Controlling Molecular Processes by Time-Dependent External Fields," *J. Chem. Phys.* **111**, 1415-1426 (1999).

K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "On the *J*-Shift Approximation in Quantum Reaction Dynamics," *J. Phys. Chem. A* **103**, 6715-6720 (1999).

B-4) 招待講演

中村宏樹, 「超球座標系と化学反応動力学機構」, 物理学会年会, 原子核理論・原子核実験合同シンポジウム「少数粒子系の物理」, 広島, 1999年3月.

H. NAKAMURA, "Control of Nonadiabatic Processes by Time-Dependent External Fields," 日中理論化学シンポジウム, 合肥(中国), May 1999.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Reaction Dynamics," The Frontiers of Quantum Chemistry and Chemical Reactions Dedicated to the 65-th Birthday of Prof. Keiji Morokuma, Emory Univ., Atlanta (U. S. A.), May 1999.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions in Chemical Reactions," Workshop on "Quantum Reactive Scattering," Perugia (Italy), June 1999.

H. NAKAMURA, "Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems and Their Generalizations and Applications," XXI-ICPEAC (Int. Conf. on Physics of Elect. and Atomic Collisions) Review Talk, Sendai (Japan), July 1999.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transition and Tunneling as an Origin of Mutability of this World," ICLTC(Intern. Conf. on Low Temperature Chemistry), Nagoya (Japan), July, 1999.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions: Basic Theory and Its Applications," ACS Symposium "Electronically Nonadiabatic Processes in Gaseous, Cluster, and Condensed Media," New Orleans (U. S. A.), August 1999.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions and Hydrogen Transfer Chemical Reactions," 8-th Asian Chemical Congress, Taipei (Taiwan), November 1999.

H. NAKAMURA, "New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers," 日米セミナー, Hawaii (U. S. A.), December 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAC (原子衝突物理学国際会議) 第9回組織委員長担当(1979).

ICPEAC (第17回及第18回) 全体会議委員(1991, 1993).

ICPEAC (第21回) 準備委員会委員, 運営委員会委員.

文部省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-1995, 1998-).

学術雑誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

科学研究費の研究代表者等

重点領域研究班長(1992-1995).

特定領域研究計画班代表者(1999-).

基盤研究代表者(1998-).

B-7) 他大学での講義，客員

ウォータールー大学応用数学科，客員教授，1994年7月－．

東京大学工学部，「化学動力学の基礎」，1999年11月．

京都大学理学部，「化学動力学の基礎」，1999年11月．

北海道大学理学部，「化学動力学の基礎」，1999年12月．

C) 研究活動の課題と展望

「研究活動の概略と主な成果」の所で述べた研究を更に進めていく。化学反応の量子動力学特に電子的非断熱反応に対する新手法の開発と機構解明の促進，一次元非断熱遷移の統一理論の構築と応用，時間依存外場による分子過程の制御，超励起状態の統一的理解，及び新しい分子スイッチ機構に基づく分子素子の可能性追求等を一層推進していく。特に，我々の開発したポテンシャル曲線交差による非断熱遷移の完全解が大変良く働く事が判ったので，様々な化学動力学過程への応用を広範に進め多次元の具体的系に有効に応用出来る半古典力学的理論を完成していきたい。また，我々の新しい制御理論をも色々な動的過程に適用し，実験家との協力によって新しい分野を切り開いていきたい。

谷 村 吉 隆 (助教授)

A-1) 専門領域：化学物理理論、非平衡統計力学

A-2) 研究課題：

- a) 非線形高次光学過程による溶液の振動モード解析
- b) 凝縮相中分子の化学反応過程と電子移動反応過程の研究
- c) フラストレーションのある極性溶媒系での電子移動反応と分子分光
- d) 有機物導体の電子状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年の実験技術の進歩により、超高速非線形分光も3次から5次、7次とより高次の非線形性を追求するようになってきた。我々は、この可能性を、2次元分光として理論的に示したが、本年は実験的に特に大きな進歩があり、ラマンと赤外を組み合わせた周波数領域の実験や、2次元赤外エコーの実験等が実現された。また、そのアプリケーションも溶液分子から、混合系やたんぱく質等、大きく広がりを見せている。我々は、2次元ラマン分光の元祖として、これら大きな広がりを見せている実験の、インフラを築く事を使命に、さまざまなモデル系に対し理論を展開した。本年度は、特に溶液分子の振動モードの不均一広がりを考慮するモデルとして、振動揺動を引き起こす非線形結合型のブラウン運動モデルを提唱し、不均一広がりが、5次や7次の2次元分光信号にどのように現れるかを考察した。また、化学反応系についても、量子フォッカー・プランク方程式を用いて、トンネル過程や非調和振動子性がある系についての2次元スペクトルを計算した。
- b) 水素移動反応等のトンネル過程や、光合成中心等における電子移動反応は量子過程であるが、その過程は、溶媒や蛋白質等の中では、熱励起や摩擦のため、シュレディンガー方程式で記述される孤立系とは、非常に異なったものになる。この研究のため、低温補正項を入れた新しい形のガウス・マルコフ型量子フォッカー・プランク方程式を導出した。そのプログラムを用いて、化学反応率がトンネル過程や熱励起、摩擦等の効果により、どのように変化するか計算した。また、電子移動反応を解析するため、反応座標と溶媒座標の2自由度系での量子フォッカー・プランク方程式を導出し、そのプログラムを作成した。
- c) 極性溶媒中の分極分子のエネルギーポテンシャル面は、溶媒の分極等のマクロな変数を軸としてプロットすると、マーカスによって示された様に、放物面になる事が知られている。しかしこれは、中心極限定理等がよく効く、高温での事だけであり、極性溶媒のようなフラストレートした系は、低温ではガラス転移してしまい、そのエネルギー面は極小をたくさん持った全く異なったものになる。このような状態での溶媒ダイナミクスとそれが溶質分子に及ぼす効果は、高温の場合と非常に異なっているはずである。本研究では、極性溶媒にとり囲まれた荷電分子を、荷電分子に対する極性溶媒分子の配向を、内側、外側の2つしかとらないと仮定する事により、スピングラス系を用いてモデル化し、そのモンテカルロシミュレーションを行い研究した。荷電分子がある系を冷却していくと、極性分子の凍りつき方が一様でない事を発見した。
- d) DCNQI塩やBEDT-TTF塩結晶は、配位する金属原子や分子の置換基を変化させる事により様々な電子状態を取る。このような多様性は、分子の僅かな違いを反映していると考えられる。理論的な研究としてはモデルを仮定し、そのパラメータを実験から決め、物性を探るというトップダウン的なアプローチを取る場合が多い。これに対し、

我々は、最近ハード的にもソフト的にも非常に強力になった、量子化学計算を用いて、それをベースにモデルを構築し、その物性研究を行い実験と比較するというボトムアップ的アプローチを試みた。まず、DCNQI 分子や BEDT-TTF 分子の中性、アニオン両方のモノマーを *ab initio* HF/DZP レベル計算を行った。さらにダイマーの電子状態を計算し、トランスファー積分を評価した。サイト間のトランスファー積分を計算するため、テトラマーの *ab initio* HF 計算で得られた電子軌道を DCNQI 分子や BEDT-TTF 分子に局在化させ、LUMO 軌道のみを考慮した、テトラマー、オクタマーモデルの有効ハミルトニアンを構築し、それを厳密対角化して基底状態を求めたところ、実験と一致する結果を得た。

B-1) 学術論文

Y. IMAMURA, S. TEN-NO and Y. TANIMURA, “*Ab initio* MO studies on electronic states of DCNQI molecules,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 266-270 (1999).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Optimized perturbation approach with Legendre transformation to a dissipative system: correlation functions of a Morse oscillator,” *Phys. Rev. E* **59**, 1475-1488 (1999).

G. GANGOPADHYAY, S. GHOSHAL and Y. TANIMURA, “A thermal bath induced new resonance in linear and nonlinear spectra of two-level systems,” *Chem. Phys.* **242**, 367-385 (1999).

K. OKUMURA, A. TOKMAKOFF and Y. TANIMURA, “Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **111**, 492-503 (1999).

A. AETHIA, F. HIRATA, Y. TANIMURA and Y. SINGH, “Polaron density matrix and effective mass at finite temperature,” *Phys. Rev. B* **60**, 7245-7251 (1999).

Y. IMAMURA, K. YONEMITSU, S. TEN-NO and Y. TANIMURA, “*Ab initio* MO studies on electronic states of BEDT-TTF molecules,” *J. Chem. Phys.* **111**, 5986-5994 (1999)

K. OKUMURA, A. TOKMAKOFF and Y. TANIMURA, “Two-dimensional line shape analysis of photon echo signal,” *Chem. Phys. Lett.* **314**, 488-495 (1999).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMURA, K. YAMASHITA and P. A. ANFINRUD, “Femtochemistry,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **96**, 8823-8824 (1999).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy of intramolecular vibrational modes,” 日韓セミナー, Taejon, 1999 年 2 月 .

Y. TANIMURA, “2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, Osaka (Japan), 1999 年 8 月 .

Y. TANIMURA, “The 5th- and 7th-order 2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” アメリカ分光学会, サンノゼ, 1999 年 9 月 .

Y. TANIMURA, “The 5th- and 7th-order 2D Raman spectroscopy for intramolecular vibrational modes,” International conference on the condensed phase dynamics of chemical system, 京都, 1999 年 11 月 .

B-6) 学会および社会的活動

文部省、学術振興会等の役員等

通産省工業技術院研究人材マネジメント研究会諮問委員(1999-).

学術雑誌編集委員

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

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

B-7) 他大学での講義、客員

コロラド大学化学科, “Ultrafast nonlinear spectroscopy of molecules in the condensed phase,” 1999 年 10 月 2 日 .

九州大学理学部, 「よい子の経路積分」, 1999 年 11 月 29 日

大阪大学理学部, 「散逸系の量子ダイナミクスと超高速分光」, 1999 年 11 月 10 – 12 日 .

金沢大学理学部, 「散逸系の量子ダイナミクスと超高速分光」, 1999 年 11 月 15 – 17 日 .

京都大学大学院理学研究科化学科, 併任助教授, 1998 年 4 月 – .

C) 研究活動の課題と展望

分子科学は化学と物理の境界領域の学問であり, 理論的研究を行うにあたって, 個々の分子の持つ特殊性と, 一般性という化学的, 物理的な両方の視野を要求される。化学現象を捕らえる上で, どこまで特殊性を求め, どこから一般性を引き出すかは, 結局センスの問題であろう。センスを養うには, よい実験家の話を聞くのが一番である。実験事実は理論家のインスピレーションをはるかに超えており, ネタはその中に無限にころがっている。(アインシュタインが実験事実を説明するために, 相対性原理を発見したのは有名な話だ)。その中でも, 複雑怪奇な生体分子系内の化学反応は, 散逸, フラストレーション, フラクタル, 量子ダイナミクス, 溶媒効果, 電子状態, 光応答等々, 百鬼夜行なんでもありで, センスを磨くにはよい問題だ。何が本当の問題かという事もよくわかっていない, 大変手ごわい対象だが, これまでの研究を発展させながらも, 断熱的に, それらに手を出していこう。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論

溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違って来る。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法(RISM-SCF法)を提案している。この理論を使って1999年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) 水溶液中のハロゲン水素の酸-塩基平衡

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

(ii) 超臨界状態を含む広い温度、密度範囲における水とその自己解離

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

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

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

(iii) 水および超臨界水中での Diels-Alder 反応

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

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

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

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

b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程

われわれは昨年までの研究において、液体の非平衡過程を記述する上で相互作用点モデルが有効であることを示し、そのモデルによって液体中の集団的密度揺らぎ（集団励起）を取り出す方法を提案してきた。さらに、その理論に基づき溶液内の化学種のダイナミックス（位置の移動、電子状態、構造変化）をそれらの変化に対する溶媒の集団的密度揺らぎの応答として記述する理論を展開しつつある。この分野の研究成果は以下の諸点にまとめられる。

(i) 液体の相互作用点モデルに基づく水のダイナミックス理論

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

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

(ii) 水中のイオンのダイナミックス

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

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

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

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

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

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

c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究

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

(i) ペプチド構造の安定性に対する溶媒の影響

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

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

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

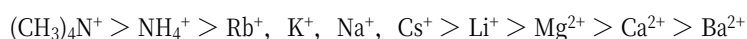
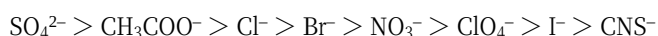
(i-b) このような水とアルコールの違いはアルコールが水に比べてはるかに数密度が小さいためにいわゆる空孔形成に要する自由エネルギーが小さくて済むこと、およびアルコールが両親媒性の分子であるためペプチドの疎水部位や親水部位の双方にうまく溶媒和できることから出てくる。

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

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

(ii) ペプチドの安定性に対する塩効果

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



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

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

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

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

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

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

(iii) 生体分子の安定性に対する圧力効果 (アミノ酸の部分モル容積)

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

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

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

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

(iii-a) アミノ酸の C-末端、N-末端基の解離による部分モル容積への寄与は -3.2 cm³/mol から -9.7 cm³/mol の範囲でアミノ酸の種類により異なる。

(iii-b) アミノ酸残基の解離の寄与は -3.0 cm³/mol から -6.0 cm³/mol の範囲で、やはり負の寄与をする。

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

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

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

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

(iv) 疎水水和自由エネルギーの評価

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

d) 電極の電子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学

電極表面での電子移動などいわゆる電極反応においては金属表面の構造(原子配列や電子状態)と溶液相の構造(水の構造やイオンの分布など)が重要な役割を演じる。われわれは昨年度までの研究において、金属表面と溶液相の両方を原子レベルで取り扱う統計力学理論を提案し、その理論に基づき金属表面の電荷や原子配列を変化させて表面の水の分布および配向を求めた結果、赤外反射分光法で得られた結果と基本的に一致する描像を得た。さらに、3次元に拡張したRISM理論をKohn-Sham密度汎関数法と組み合わせることによって電極表面の電子状態を考慮する理論の開発を行った。[**A. KOVALENKO and F. HIRATA, J. Chem. Phys.** **110**, 10095-10112 (1999) に既報]

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

B-1) 学術論文

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

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

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

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

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

B-3) 総説、著書

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

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

B-4) 招待講演

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B-6) 学会及び社会活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会等組織委員

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

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

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

第 23 回溶液化学シンポジウム組織委員長 .

学術雑誌編集委員

「物性研究」各地編集委員(1996-).

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

C) 研究活動の課題と展望

今後の研究活動の課題としては引き続き先に A-2) 項に述べた四つの課題を追求する。同時に、溶液内化学反応の速度に関する理論への取り組みを開始する。この理論は上記の四つの課題を結合して始めて達成し得るものである。その課題設定および展望を以下に述べる。

反応速度に対する溶媒効果として、大別すると二つが考えられる。ひとつは反応のエネルギープロファイルに及ぼす影響であり、これはRISM-SCF法で反応系の溶媒和自由エネルギーおよび電子エネルギーを含む自由エネルギー曲面を計算することにより求めることができる。もうひとつの効果は溶媒の動的揺らぎに関係しており、反応の駆動力としての溶媒のランダムな力と反応の進行を抑える「力」としての抵抗力がその主要要素である。反応速度の問題はこれらの要素を含む確率微分方程式を反応経路に沿って解くことに他ならない。溶液内化学反応のこのような観点はクラマースによって確立されたものであるが、次の 2 点において古典的クラマース理論やその単純な拡張と異なる。(i) クラマース理論では反応経路およびそれに沿ったポテンシャルプロファイルを単純化し 2 次曲線の重ね合わせで表現するのに対して、われわれは反応の自由エネルギー曲面をRISM-SCF法により求め、その反応系から生成系に至る経路の中で自由エネルギーを極小とする経路を反応経路として選ぶ。(ii) クラマース理論では本質的に現象論的なSmoluchowski 方程式に基づいて解析するのに対して、われわれは反応座標を変数としてもつ一般化ランジェヴァン方程式を用いる。さらに、一般化ランジェヴァン方程式における抵抗力と揺動力およびその関係（揺動散逸定理）は現象論的ではなく液体の統計力学に基づく分子論的表現を導入する。

われわれは平成11年度の課題研究において、溶液内化学反応に関する問題に取り組みいくつかの重要な成果を発表した。そのひとつは溶液内の化学種の安定性および反応経路に関わるものである。その中には溶液内メンスクトキン反応 (SN2) の反応自由エネルギー曲面の決定、ケト-エノール互変異性化反応への溶媒効果の研究などが含まれる。平成10年度の課題研究のもうひとつの成果は極性溶媒のダイナミクスおよびその中のイオンの運動に対する溶媒の摩擦抵抗に関わるものである。その中でわれわれは溶質の化学変化に対する溶媒の動的な影響を溶媒の集団的な揺らぎの応答としてとらえる新しい概念を提案した。この概念は溶液内化学反応を「反応経路に沿った溶質のブラウン運動とみなす理論」を発展させる上で鍵となるものである。

米 満 賢 治 (助教授)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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

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

- d) 擬2次元分子性導体の電子相を多様にするおもな原因は、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の場合は二量化による電子相関で、 $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の場合はトランスファー積分の異方性による次元性あるいはフラストレーションの効果であることを明らかにしてきた。一般に、低次元の分子性導体の絶縁機構としては、ウムクラップ散乱によるもので、しばしばオンサイト斥力が強調されるモットの機構と、長距離相互作用が強調され、ウィグナー結晶との類似性が指摘される電荷秩序の機構がある。 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X や $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ など、二量化の強い系では有効的にハーフフィリングになっているので、前者がおもな機構と考えられている。しかし二量化の弱い系でもしばしば絶縁化し、実際に電荷秩序が観測される。これらを励起スペクトルの形状の違いから区別する為に、乱雑位相近似で光吸収スペクトルを計算し、それぞれのモードの起原を考察している。出発点として扱った1次元のモデルでは、スピン密度波と電荷密度波が共存するか否かに依存したスペクトルが得られた。
- e) 擬1次元ハロゲン架橋複核金属錯体 (MMX 鎖) には、金属イオン、ハロゲンイオン、配位子、対イオン、溶媒に依存して、多様な混合原子価状態が現れる。配位子として dta を使った中性の白金ヨウ素系は室温以上で金属相、低温でスピンパイエルス的な格子変位をともなう交互電荷分極相が観測されている。一方、対イオンが存在する、配位子として pop を使った系は、白金塩素系や白金臭素系で電荷密度波型の格子変位が観測され、白金ヨウ素系で対イオンに依存して、さらに平均原子価相、電荷分極相の存在が示唆されている。これらの相の発現に何が効いているかを調べる為、1次元強相関電子格子系のモデルに平均場、厳密対角化、密度行列繰り込み群などを使って電子状態のパラメタ依存性を計算した。配位子による違いは、対イオンの有無による複核間弾性定数の違いとして理解できる。中性で対イオンのない dta の系は複核間の距離が不均一になりやすく、非対角電子格子相互作用により容易に交互電荷分極相が現れる。ハロゲンイオンによる違いは p 軌道をとおして d 軌道間のトランスファーが大きく変化することで理解される。ヨウ素の系は p 軌道が d 軌道に近いので複核間の電子移動が容易になっている。配位子とハロゲンイオンが同じ場合は対イオンにより複核間の距離が異なり、その為に対角電子格子相互作用の強さが変わることが要因である。
- f) 擬1次元電子系は対称性の異なる電子状態が多重安定になっている場合に光、圧力、温度などによって異なる電子状態間を転移することがある。特に光照射によって誘起される相転移は、中間状態として高励起状態を経ることで他にない相転移がありえる点と、ソリトンやドメイン壁の動力学が電子間、電子格子間の相互作用の競合を反映する点で興味が持たれている。特に励起波長依存性や照射エネルギーに対する非線型な振舞がまだよくわかっていない。この問題に対する為に、今まではあまり取り入れられなかった非断熱効果をフルにとりいれた多電子の時間発展を調べようとしている。その前段階として、まず静的な電子状態が電子間、電子格子間の相互作用にどう依存しているかを、平均場近似でみている。
- g) 電界発光する伝導性ポリマーは非線型励起と光物性、LED などへの応用の観点で興味が持たれている。電界発光に効く非線型励起状態として励起子とポーラロンが考えられるが、これらは一般にそれぞれに特徴的な局在モードの違いによって実験的に区別することが可能である。それぞれの非線型励起状態での局在モードの波数を計算すると、赤外活性モードでは違いが大きく出ないが、ラマン活性モードで大きな差があることがわかった。電界発光するポリマー m-LPPP では電場が強くと発光が抑制されることが知られている。計算すると、これは本来中性の励起子が弱い電場のもとで分極し、強い電場のもとでは正負の荷電ポーラロンに分離する為と結論される。ポリマーの配向の乱雑さを考慮すると実験で観測されるような発光の電場依存性が再現された。

B-1) 学術論文

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

B-2) 国際会議のプロシーディングス

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

B-4) 招待講演

- 岸根順一郎**, 「擬1次元電子系におけるインコヒーレント金属状態からの相転移～TM系のスピン密度波転移を中心にして～」, 東大駒場物性セミナー, 東京大学, 1999年2月.
- 岸根順一郎**, 「擬1次元伝導体～量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー～」, 東大物工鹿野田研セミナー, 東京大学, 1999年4月.
- 岸根順一郎、米満賢治**, 「擬1次元電子系の量子揺らぎと次元性が引き起こす相転移とクロスオーバー」, 物性研

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

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

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

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

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

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

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

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

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員(1996-1997, 1998-).

学術雑誌編集委員

「日本物理学会誌」編集委員(1998-1999).

B-7) 他大学での講義, 客員

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

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

C) 研究活動の課題と展望

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

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

齋 藤 修 二 (教授) *)

A-1) 専門領域：高分解能分子分光、宇宙電波分光

A-2) 研究課題：

- a) 星間関連短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光と分子構造
- b) サブミリ波・遠赤外高感度分光法の開拓
- c) 分子雲の星間化学
- d) サブミリ波望遠鏡の開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光法と分子構造

a-1) FO ラジカルのサブミリ波スペクトルの検出

FOラジカルは酸化ハロゲンラジカルの中でも最も基本的なラジカルであり、フッ素の酸化反応や含フッ素有機化合物の酸化反応において要となるラジカルである。70年代後半、その赤外スペクトルが主にレーザー分光法により明らかにされて以来、FOラジカルのマイクロ波スペクトルの検出が多くの研究者により試みられてきた。しかし、その双極子モーメントが非常に小さい ($\mu_0 = 0.0043D$) ため長い間未検出であった。今回、電子基底状態にあるFOラジカルの磁気双極子許容純回転遷移を 220–410 GHz のミリ波サブミリ波領域でマイクロ波分光としては初めて検出、測定することができた。FOラジカルの生成には効率の良いオゾンとフッ素原子の反応を用いた。スペクトルを解析の結果、回転定数、遠心力歪定数、 Λ 型結合定数、フッ素核の超微細結合定数などを非常に精密に決定することができた。FOラジカルの分光学的な特性の解明がこれにより最終的に終了した。

a-2) 新しい遷移金属水酸化化合物、CuOH、AgOH および同位体種のマイクロ波スペクトル：分子構造と分子力場の決定

前年度のレポートで、遷移金属水酸化化合物である CuOH のマイクロ波スペクトルを初めて検出したことを報告した。これに続いて、AgOH のマイクロ波スペクトルも初めて明らかにした。両水酸化物は、これまで知られている多くの金属水酸化物と異なり、直線ではなく曲がった構造を示す。初めての遷移金属水酸化物の精密な構造と結合状態を明らかにする目的で、今回、両種の重水素置換体のマイクロ波スペクトルを測定した。それぞれの分子種について得られた分子定数から分子力場を決定し、これを用いて、調和振動の効果を除いた零点平均構造を精密に決定した。この結果、これらの分子の金属–酸素結合が典型的なイオン結合と共有結合の間にあることが明らかになり、両結合の力の釣り合いとして金属–OH 結合が三角形になることが明瞭に示された。

- b) 重水素化合物の星間化学—重水素濃縮と分子雲コアの進化年齢：前年度のレポートで、星間重水素化合物の重水素濃縮度を利用すれば、分子雲コアの進化年齢を見積もることができることを、牡牛座暗黒星雲 TMC-1 のリッジについて、c-C₃H₂D の濃縮度を用いて示した。その後、この方法の適用範囲や信頼性を調べる目的で、分子雲の水

素密度、金属原子の存在度、C及びO原子の存在度、さらには宇宙線によるイオン化率に対する濃縮度の依存性を調べた。その結果、TMC-1のような一つの分子雲については、金属存在度、C/O存在度、イオン化率はある程度一定と仮定できるが、水素密度の変動は考慮する必要があることが分かった。さらに、c-C₃HDの生成の要の反応である $C_3H_3^+ + HD \rightarrow C_3H_2D^+ + H_2$ が反応の出口に4 eV程度のポテンシャルバリアーを持つことが分かり、高濃度のc-C₃HDの生成には別の経路を考慮する必要があることが分かった。

しかし、表題の考え方は初めての提案なので、これを裏付ける実際例として、TMC-1について他に唯一報告されているDCO⁺にも適用し、TMC-1リッジのコアの進化年齢を同様に見積もることができることを示した。

- c) サブミリ波望遠鏡の開拓：我が国最初のサブミリ波望遠鏡である口径1.2 mの電波望遠鏡を東京大学、国立天文台、分子科学研究所が共同で開発し、富士山頂に昨年度設置した。望遠鏡には346 GHzおよび492 GHzの受信機を備え、衛星通信を利用して遠隔制御する。昨年11月より今年2月まで、中性炭素および¹³COのサブミリ波スペクトルを代表的な巨大分子雲、暗黒星雲、超新星分子雲についてサーベイ観測を行った。特に中性炭素のスペクトル線輝度の分布から分子雲形成過程についての新しい情報が得られつつある。また、今年度は中性炭素のもう一つのスペクトル線(³P₂-³P₁)を観測する目的で809 GHzの受信機を開発し、今年夏望遠鏡に設置し、今年冬から実際の観測に用いはじめた。この結果、中性炭素の正確な柱密度の見積もりが可能となり、分子雲形成初期過程の定量的な検討が容易になる。

B-1) 学術論文

H. S. P. MUELLER, H. KLEIN, S. P. BELOV, G. WINNEWISSER, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and S. SAITO, “Terahertz Spectroscopy of the Amidogen Radical, NH₂,” *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 177-184 (1999).

C. J. WITHAM, H. OZEKI and S. SAITO, “Microwave Spectroscopic Detection of Transition Metal Hydroxides: CuOH and AgOH,” *J. Chem. Phys.* **110**, 11109-11112 (1999).

M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO, “Microwave Spectrum of the Inversion-Rotation Transitions of the D₃O⁺ Ion: $\Delta k = \pm 3n$ Interaction and Equilibrium Structure,” *Mol. Phys.* **97**, 177-183 (1999).

H. MAEZAWA, M. IKEDA, T. IYO, G. SAITO, Y. SEKIMOTO, S. YAMAMOTO, K. TATEMATSU, Y. ARIKAWA, Y. ASO, T. NOGUCHI, S. SHI, K. MIYAZAWA, S. SAITO, H. OZEKI, H. FUJIWARA, M. OHISHI and J. INATANI, “Large-Scale Mapping Observations of the C_I ³P₁-³P₀ Line toward Heiles Cloud 2 in the Taurus Dark Cloud,” *Astrophys. J.* **524**, L129-L132 (1999).

S. SAITO and S. YAMAMOTO, “The Microwave Spectrum of a New-Phosphorus Bearing Radical CH₂P(²B₂),” *J. Chem. Phys.* **111**, 7916-7920 (1999).

M. TANIMOTO and S. SAITO, “Microwave Spectroscopic Study of the SiF₃ Radical: Spin-Rotation Interaction and Molecular Structure,” *J. Chem. Phys.* **111**, 9242-9247 (1999).

C. J. WHITHAM, H. OZEKI and S. SAITO, “Microwave Spectra of CuOD and AgOD: Molecular Structure and Harmonic Force Field of CuOH and AgOH,” *J. Chem. Phys.* **112**, 641-646 (1999).

B-3) 招待講演

S. SAITO, “High-Sensitivity Submillimeter-Wave Spectroscopy of Transient Molecules,” 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus (Ohio), June 1999.

S. SAITO, “Laboratory Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectroscopy,” Panel Discussion for Molecular Data Needs, IAU (International Astronomical Union) Symposium 197, Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems, Sogwipo (Cheju), August 1999.

B-4) 受賞, 表彰

齋藤修二, 分子科学研究奨励森野基金(1985).

齋藤修二, 仁科記念賞(1991).

齋藤修二, 東レ科学技術賞(1993).

B-5) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事(1995-1999).

学会の組織委員

第 14 回フリーラジカル国際会議組織委員(1979).

環太平洋国際化学会議組織委員(1989).

第 20 回フリーラジカル国際会議組織委員(1989).

第 19 回赤外・ミリ波国際会議組織委員(1994).

第 24 回国際天文連合 (IAU) 総会 JD1 科学組織委員(2000).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会専門委員(1990-1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1991, 1992).

科学研究費の研究代表者, 班長等

重点領域研究「星間物質」班長(1991-1994).

社会的活動

岡崎市民大学講師(1997).

＊) 1999 年 3 月停年, 8 月福井大学・遠赤外領域開発研究センター教授

森 田 紀 夫 (助教授)

A-1) 専門領域：レーザー分光学、量子エレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究：レーザートラップ可能な最も軽い原子であるヘリウム原子を対象として、レーザー冷却・トラップの研究を行なっている。レーザー冷却により超低速となった原子同士の衝突現象は、極めて微弱な摂動にも敏感であることや限られた低次の部分波のみによる衝突であることなどの著しい特徴を持つため、常温の衝突とは全く異なった振る舞いが予想されて興味深い。本年は、前年に行った理論解析をさらに進め、ヘリウム原子の極低温衝突に見られる同位体差とクリプトン原子やキセノン原子の極低温衝突に見られる同位体差との違いの原因を明らかにすることができた。
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光：液体ヘリウム中に置かれた原子やイオンは泡や氷球を作っている中に納まっていると考えられるが、それらの原子やイオンのスペクトルを測定することによって泡や氷球の状態さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年は、前年に観測された液体ヘリウム中のイッテルビウム原子イオンの蛍光スペクトルおよびレーザー誘起蛍光スペクトルの詳しい理論的解析を行い、液体ヘリウムの泡の四重極振動による動的ヤン・テラー効果がそれらのスペクトルに大きな影響を与えていることを明らかにした。また、液体ヘリウム-3中のマグネシウム原子およびカルシウム原子のスペクトルを実験的に観測し、液体ヘリウム-4中のそれらの原子のスペクトルとは大きな違いがあることを見出すとともに、その違いの原因をそれぞれの液体ヘリウムの量子統計性の違いや密度の違いなどから理論的に説明することが出来た。

B-1) 学術論文

A. TORII, R. S. HAYANO, M. HORI, H. T. ISHIKAWA, N. MORITA, M. KUMAKURA, I. SUGAI, T. YAMAZAKI, B. KETZER, F. J. HARTMANN, T. von EGIDY, R. POHL, C. MAIERL, D. HORVATH, J. EADES and E. WIDMANN, “Laser measurements of the density shifts of resonance lines in antiprotonic helium atoms and stringent constraint on the antiproton charge and mass,” *Phys. Rev. A* **59**, 223-229 (1999).

Y. MORIWAKI and N. MORITA, “Ultraviolet spectra of Mg in liquid helium,” *Eur. Phys. J. D* **5**, 53-57 (1999).

M. KUMAKURA and N. MORITA, “Laser trapping of metastable ^3He atoms: Isotopic difference in cold Penning collisions,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2848-2851 (1999).

B-5) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会量子エレクトロニクス研究会幹事(1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、トラップ原子数の増加に対して大きな妨げとなるペニングイオン化および会合イオン化についての重要な知見が得られたので、それを基にして新たな装置を製作してトラップ原子数の飛躍的な増加を図り、準安定ヘリウム原子気体におけるボーズ凝縮の実現を目指したい。液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光については、実験装置や測定系の改良によってさらに多くの種類の原子やイオンに対する観測を進めて行きたい。特にイオンに関しては、超流動液体ヘリウム中のRFイオントラップを実現し、イオン種の選択的観測を行うとともに、イオンの寿命を延ばすことを考えている。

分子動力学研究部門

北 川 禎 三 (教授)

A-1) 専門領域：振動分光学、生物物理化学

A-2) 研究課題

- a) 生体系における酸素活性化機構
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光
- c) タンパク質高次構造及びそのダイナミックス
- d) ポルフィリン励起状態の構造及びそのダイナミックス
- e) 振動分光学の新テクニックの開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動／プロトン輸送のカップリング機構
- g) NO レセプター蛋白の構造と機能
- h) タンパク質のフォルディング／アンフォルディングの初期過程

A-3) 研究活動の概略と主な成果

時間分解共鳴ラマン分光法を主たる実験手法とし、反応中間体や励起状態のように寿命の短い分子種の振動スペクトルを観測することにより、反応する分子の動的構造や振動緩和を解明して、反応あるいは機能との関係を明らかにする方向で研究を進めている。扱う物質としては金属タンパク質とそのモデル化合物が主で、次のように分類される。

- a) 生体系における酸素活性化機構。 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ を触媒するチトクロム酸化酵素、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}$ を触媒するチトクロム P-450、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手のチトクロム酸化酵素による O_2 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の榮譽に輝いた。また総研大生でこの仕事をしていた廣田君（現名大助手）は井上賞を受賞した。
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光。ヘモグロビンの4次構造を反映するラマン線を見つけ帰属した。また200 nm 付近のレーザー光でラマン散乱を測定できる実験系を製作し、タンパク質の高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功し、それが4次構造変化の際にどのように変化しているかを明らかにした。
- c) 時間分解法によるタンパク質動的構造の解明。ミオグロビン CO 付加体の光解離・再結合過程をナノ秒可視ラマン分光で追跡した。多数の人工変異体を用いた研究を進めつつある。時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。フィトクロムの研究では水谷助手が井上賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。1997年には、水谷助手のミオグロビンのピコ秒時間分解ラマンの研究結果が雑誌 *Science* に掲載された。
- d) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミックスのピコ秒時間分解ラマンが現在の仕事の中心、振動緩和の測定で振動エネルギー再分配に新しい発見をして1999年に *J. Chem. Phys.* に印刷された。ポルフィリンの三重項励起状態をナノ秒ラマンで調べる一方、金属ポルフィリンダイマーの励起状態 π - π 相互作用をピコ秒ラマンで見つけた。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分布にモード選択性もみつけている。

- e) 新しい原理を用いたフーリエ変換ラマン分光計の試作, 及び CCD を用いたスキャンニング・マルチチャンネルラマン分光器の試作, 紫外共鳴ラマン用回転セル, 酵素反応中間体測定用フローラマン装置の製作, ナノ秒温度ジャンプ装置の製作, ダイオードレーザーを光源とする高感度赤外分光法の開発。
- f) 有機溶媒中のキノン, 及びその還元体の紫外共鳴ラマン分光とバクテリア光合成反応中心タンパク中のキノン A, B の共鳴ラマンスペクトルの観測。キノンの中性形, 電気還元したアニオン形のラマンスペクトルの溶媒依存性の解明, 同位体ラベルユビキノンの解析に向かっている。キノンを電子供与体とする呼吸系末端酸化酵素であるチトクロム bo についても研究を進めている。
- g) ウシ肺から可溶性グアニレートシクラーゼを単離・精製し, その共鳴ラマンスペクトルを観測した。反応生成物のサイクリック GMP が NO の親和性を制御することを初めて指摘した。この研究を行った院生の富田氏は1997年度の総研大長倉賞, 及び1998年度井上賞を受賞した。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボヌクレアーゼAの熱アンフォルディングのナノ秒時間分解ラマンの測定に成功。タンパク質のナノ秒温度ジャンプでは世界で初めてのデータである。

B-1) 学術論文

T. KOHZUMA, T. INOUE, F. YOSHIKAWA, Y. SASAKAWA, K. ONODERA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. UZAWA, Y. ISOBE, Y. SUGIMURA, M. GOTOWDA and Y. KAI, "The structure and unusual pH-dependence of plastocyanin from the fern *Dryopteris crassirhizoma*: The protonation of an active-site histidine is hindered by π - π interactions," *J. Biol. Chem.* **274**, 11817 (1999).

S. NAKASHIMA, S. TANIGUCHI, T. OKADA, A. OSUKA, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, "Evidence for π - π interactions in the S_1 state of Zn porphyrin dimers revealed by picosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **46**, 9184 (1999).

S. KAMINAKA, Y. IMAMURA, M. SHINGU, T. KITAGAWA and T. TOYODA, "Studies of bovine enterovirus structure by ultraviolet resonance Raman spectroscopy," *J. Virol. Methods* **77**, 117 (1999).

A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Synthesis and characterization of novel alkylperoxo mononuclear iron(III) complexes with a tripodal pyridylamine ligand: A model for peroxo intermediates in reactions catalyzed by non-heme iron enzymes," *Inorg. Chem.* **38**, 3592 (1999).

T. IWASE, C. VAROTSIS, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA, "Infrared evidence for CuB ligation of photodissociated CO of cytochrome c oxidase at ambient temperatures and accompanied deprotonation of a carboxyl side chain of protein," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1415 (1999).

T. TOMITA, S. HIROTA, T. OGURA, J. S. OLSON and T. KITAGAWA, "Resonance Raman investigation of Fe-N-O structure of nitrosylheme in myoglobin and its mutants," *J. Phys. Chem. B* **103**, 7044 (1999).

S. NAGATOMO, M. NAGAI, A. TSUNESHIGE, T. YONETANI and T. KITAGAWA, "UV resonance Raman studies of α -nitrosyl hemoglobin derivatives: Relation between the $\alpha 1$ - $\beta 2$ subunit interface interactions and the Fe-histidine bonding of α heme," *Biochemistry* **38**, 9659 (1999).

N. SUZUKI, T. HIGUCHI, Y. URANO, K. KIKUCHI, H. UEKUSA, Y. OHASHI, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and T. NAGANO, "Novel Iron Porphyrin-alkanethiolate complex with intramolecular $NH \cdots S$ hydrogen bond: Synthesis, spectroscopy and reactivity," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11571 (1999).

S. ITOH, H. BANDO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and S. FUKUZUMI, "Aliphatic hydroxylation by a bis(μ -oxo)dinickel(III) complex," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8945 (1999).

M. NAGAI, H. WAJCMAN, A. LAHARY, T. NAKATSUKASA, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA, "Quaternary structure sensitive tyrosine residues in human hemoglobin: UV resonance Raman studies of mutants at α 140, β 35, and β 145 tyrosine," *Biochemistry* **38**, 1243 (1999).

Y. MIZUTANI, Y. UESUGI and T. KITAGAWA, "Intramolecular vibrational energy redistribution and intermolecular energy transfer in the (d,d) excited state of nickel octaethylporphyrin," *J. Chem. Phys.* **111**, 8950 (1999).

Y. MIZUTANI, Y. UESUGI and T. KITAGAWA, "Vibrational energy relaxation in the (d,d) excited state of nickel octaethylporphyrin," *Laser Chem.* **19**, 275 (1999).

S. ITOH, M. TAKI, S. TAKAYAMA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, N. SAKURADA, R. ARAKAWA and S. FUKUZUMI, "Oxidation of benzyl alcohol with Cu^{II} and Zn^{II} complexes of the phenoxyl radical as a model of the reaction of galactose oxidase," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 2774 (1999).

B-4) 招待講演

T. KITAGAWA, "Cooling Behavior of the Fe-histidine Bond of Heme Heated by Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin," Intrl. Conf. Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Tucson (Arizona), May 1999.

T. KITAGAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Investigation of Fast Responses of the Heme Moiety upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin," Intrl. Workshop on Efficient Energy Localization and Transduction in Life, Soft Matter and New Artificial Materials, Los Alamos (New Mexico), June 1999.

T. KITAGAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study on Terminal Oxidases," Bioenergetic Mechanisms in Multi-center Redox Enzymes, Heraklion (Crete), June 1999.

T. KITAGAWA, "Cooling Dynamics of CO-photodissociated Myoglobin," Telluride Workshop on Protein Dynamics Telluride, Colorado, July 1999.

T. KITAGAWA, "Vibrational Relaxation of Electronically Excited Metalloporphyrin in Protein Matrix and Organic Solvents Probed by Pico-second Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," 19th Intl. Conf. Photochemistry, Duke Univ., Durham (North Carolina), August 1999.

T. KITAGAWA, "Structures of Heme-Oxygen Intermediates of Terminal Oxidases: Comparison between Bovine Cytochrome c Oxidase and *E. Coli* Cytochrome bo," 4th Workshop on Molecular Biometallics, November 1999.

Y. MIZUTANI, "Fast Protein Dynamics Probed by Vibrational Spectroscopy," The 24th Taniguchi International Symposium on "Old and New Views of Protein Folding," Chiba (Japan), March 1999.

Y. MIZUTANI, "A Role of Solvent in Vibrational Energy Relaxation of Metalloporphyrins," 26th International Conference on Solution Chemistry, Fukuoka (Japan), July 1999.

Y. MIZUTANI, "Fast Protein Dynamics Probed by Time-resolved Raman Spectroscopy: Ultrafast Dynamics of Myoglobin Triggered by CO Photolysis," Symposium on "Protein Dynamics Studied by Advanced Spectroscopic Methods," Kobe (Japan), November 1999.

北川 禎三, 「時間分解共鳴ラマン分光法によるヘム蛋白及び金属ポルフィリンの振動緩和の研究」, 分子構造総合討論会, 大阪.

北川禎三，「立体構造ダイナミックスを測定する」，第 14 回「大学と科学」公開シンポジウム，生物の働きを生み出すタンパク質のかたち，神戸．

北川禎三，「呼吸酵素の構造と機能」，第 17 回物性物理化学研究会「物性物理化学の基礎と創薬の道のり」，京都．

北川禎三，「時間分解共鳴ラマン分光法によるチトクロム c 酸化酵素の反応機構の解明」，構造生物学国際シンポジウム，大阪．

水谷泰久，「ヘム蛋白質における高速現象」，分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速動力学」，岡崎．

水谷泰久，「液相の時間分解振動分光－光化学反応とそれに伴う緩和過程を中心に－」，第 39 回分子科学夏の学校（講師），山梨．

B-5) 受賞、表彰

北川禎三，日本化学会学術賞(1988)．

小倉尚志，日本化学会進歩賞(1993)．

水谷泰久，井上研究奨励賞(1995)．

廣田 俊，井上研究奨励賞(1996)．

富田 毅，総研大長倉賞(1997)．

富田 毅，井上研究奨励賞(1998)．

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

IUPAC Associate Members of Commission on Biophysical Chemistry (1996.1-).

日本分光学会東海支部幹事(1986.4-1991.3)．

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-1988)．

日本化学会東海支部幹事(1988-1990)．

日本化学会化学展 92 企画委員会副委員長(1991)．

日本化学会賞推薦委員(1994)．

日本化学会学会賞選考委員(1998)，委員長(1999)．

日本生化学会評議員．

日本化学会東海支部副支部長(1999)．

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994)．

International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).

11th International Conferens on Photobiology, Symposium organizer (1992)．

Vth Intr1. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy(Tokyo), Loca1 Organizing Committee (1991)．

Symposium on Recent Developments in Vibrational Spectroscopy, International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (one of organizers)．

Co-organization: US-Japan Symposium on "Ligand Binding to Myoglobin and Hemoglobin" Rice University, Houston, March, 1-5 (1997).

Co-organization: US-Japan Symposium on "Proton Coupled Electron Transfer" Kona, Hawaii, Nov. 11-15 (1998).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会科研費分科会理工系小委員会委員(1997-1998).

日本学術会議化学研究連絡委員会委員(1997-).

文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員(1991-1993, 1995-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1992-1993, 1994-1995, 1996-1997, 1998-1999).

日本学術振興会国際科学協力委員会委員(1998-).

日本学術振興会未来開拓事業委員会複合領域専門委員(1998-).

科学技術庁研究開発局評価委員(1994).

学術雑誌編集委員

Journal of Physical Chemistry, Advisory Board (1993-1997).

Chemical Physics, Advisory Board (1993-).

Journal of Molecular Liquids, Editorial Board (1993-).

Asian Journal of Physics, Advisory Board (1991-).

Biospectroscopy, Editorial Board (1993-).

Journal of Raman Spectroscopy, Advisory Board (1995-).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Advisory Board (1995-1997).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Editorial Board (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点研究「生物無機」班長(1991-1993).

総合研究(B)班長(1994, 1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者(1996-1999).

B-7) 他大学での講義

大阪大学工学研究科, 応用化学, 精密化学専攻集中講義, 1999 年 4 月.

大阪大学工学研究科応用物理学専攻特別講義, 1999 年 9 月.

総合研究大学院大学光科学専攻講義, 1999 年 5 月.

総合研究大学院大学機能分子, 構造分子科学専攻集中講義, 1999 年 12 月.

C) 研究活動の課題と展望

- チトクロム酸化酵素における電子移動とプロトン輸送とのカップリング機構の解明
- 生体 NO の合成及び反応機構: 時間分解赤外分光
- 鉄ポルフィリン及びヘムタンパク質の光還元機構: ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光
- 光合成反応中心タンパク質のキノン B における電子移動/プロトン輸送のカップリング: 紫外共鳴ラマン分光
- タンパク質の速いダイナミクスとそれに対するアミノ酸置換の効果: 時間分解共鳴ラマン分光

- f) 生体における酸素活性化機構
- g) 金属ポルフィリン電子励起状態における振動緩和：ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光
- h) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング／アンフォールディングの追跡
以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めて行きたい。
- i) タンパク質の高感度赤外分光

加 藤 立 久 (助教授)

A-1) 専門領域：凝集系の分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光
- b) 液晶系の振動ラマン分光
- c) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光：現在進行中の研究計画であり、レーザー光を用いた磁気共鳴分光を行う。光を用いることにより、高スピン分子や金属錯体などの、状態や種を選択した磁気共鳴が可能になる。今年度は1,4-dibromonaphthalene単結晶の励起三重項エキシトンに関する光ラマンビート検出磁気共鳴測定に成功した。
- b) 液晶系の振動ラマン分光：液晶系について、入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し、液晶分子の配向状態を調べた。今年度は反強誘電性を示すMHPOBC液晶について、一連の相転移にともなう配向オーダーパラメータを調べた。
- c) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光：金属内包フルラーレンについて、ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。特に、La@C₈₂の分子の¹³Cと¹³⁹Laの超微細構造に由来するパルスESR信号の電子スピンエコーエンベロップ変調信号を発見した。

B-1) 学術論文

M. MATSUSHITA and T. KATO, "NQR by Coherent Raman Scattering of a Triplet Exciton in a Molecular Crystal," *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2018-2021 (1999).

M. KATO, C. KOSUGE, K. MORII, T. S. AHN, H. KITAGAWA, T. MITANI, M. MATSUSHITA, T. KATO, S. YANO and M. KIMURA, "Luminescence Properties and Crystal Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes Controlled by Pt-Pt and p-p Interactions," *Inorg. Chem.* **38**(7), 1638-1641 (1999).

T. AKASAKA, S. OKUBO, T. WAKAHARA, K. YAMAMOTO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, Y. KITAYAMA and K. MATSUURA, "Endohedrally Metal-Doped Heterofullerenes: La@C₈₁N and La₂@C₇₉N," *Chem. Lett.* 945-946 (1999).

M. KUMAGAI, H. KANAMORI, M. MATSUSHITA and T. KATO, "Development of Phase-lock System between Two Single-Mode Lasers for Optical-Optical Double Resonance Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 466-470 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KATO, K. YAMAMOTO, S. OKUBO and T. AKASAKA, "Spin Chemistry of Metallofullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* 7, K. M. Kadish, Ed., The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1999).

N. HAYASHI and T. KATO, “State Correlated Raman Spectroscopy,” *Proceedings of the International Conference of the Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki and I. Noda, Eds., American Institute of Physics, New York (1999).

B-3) 総説、著書

T. KATO, “Spectroscopic Studies on Radicals of Fullerenes,” *Recent Research and Development in Physical Chemistry 2*, Transworld Research Network, pp. 981-1010 (1998).

加藤立久, 「講座：液晶の実験分光学『第2回：Raman 分光（その1）』」, *液晶* **2**, 214-221 (1998); 「講座：液晶の実験分光学『第2回：Raman 分光（その2）』」, *液晶* **2**, 317-323 (1998).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Spin Chemistry of Metallofullerenes,” The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Seattle, Washington (U. S. A.), May 1999.

T. KATO, “State Correlated Raman Spectroscopy,” the International Conference of the Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, Kobe-Sanda (Japan), September 1999.

C) 研究活動の課題と展望

今年度補正予算で研究所に導入された、W-バンド（95GHz）パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらし得る。また、光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光との関連で、光と磁気共鳴測定の間接点としても新しい方向を示すことができる。液晶系の振動ラマン分光研究では、反強誘電液晶系に関する測定結果の蓄積ができはじめ、この特殊な液晶系の相状態に分子科学的な検討を加えていける。

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

西 信 之 (教授)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と「Micro Phase」の生成
- b) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動ダイナミクス
- c) 光によるスーパークラスターの生成と構造・反応・物性
- d) 溶液中の有機分子およびクラスターのイオン化過程と構造・イオン分子反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 水は、大きな極性を持ち、それ故の高いクラスター構造発生能力を有するが、アルコールやカルボン酸などの会合性分子を1分子単位ではなく、クラスター単位で溶解することが明らかになってきた。これは、室温の水自身が、クラスターとなっており、相互作用する相手が(運動の力学的要請から)同等の質量あるいは体積をもつクラスター或いは高分子であるとき、はじめて安定となることによると考えられる。低振動数ラマンスペクトルやAb Initio 振動数計算、平田グループとのRISM計算による水溶液中の酢酸分子の会合状態の研究から、水の中では酢酸が大きな双極子を持つサイドオン型ダイマーを単位としてクラスターを形成する「Micro Phase」として存在していることを明らかにしてきた。これは、1) 溶質分子が水の中にばらまかれる時に生じる水構造の破壊を最小限に押さえるには、溶質が集合して、出来るだけ水の構造発生に有利な広い空間を生じること、2) 溶質同士の相互作用エネルギーが最大になるような最密構造が実現していること、3) 溶質、溶媒の両「Micro Phase」の幅広いサイズ分布、構造分布の出現によりエントロピー的にも有利になるという条件が満たされるためであると考えられる。このことは、物理学の分野で超音波吸収や誘電緩和の実験から、度々示唆されていたことであるが、直接の証明は行なわれなかった。我々は、低振動数ラマン散乱の実験からこれをアルコール類や酢酸などの幾つかの基本的な系で証明した。

b) タンパク質や生体の膜の中で、様々な官能基がどのような相互作用をするかは、極めて重要な問題である。我々は、ベンゼン環とカルボキシル基との相互作用様式を、気相から調べ始めている。カルボン酸がベンゼン陽イオンに付加する時は、これが水素原子受容体として作用し、ベンゼン環の水素原子に平面内で2個ないし1個の酸素原子が水素結合することが解った。特に、2個の酸素原子がベンゼン環の2個のC-Hと結合する時は、カルボン酸のOHの水素原子はアルキル基側に向く anti- 構造をとることが、赤外光解離分光によって明らかになった。カルボン酸が2個以上ベンゼン環と相互作用するクラスターでは、カルボン酸が環状2量体となってベンゼン環にスタックすることが解った。

一方、電荷共鳴相互作用により安定化しているベンゼン2量体にアルゴン原子を付着させたクラスターのC-H伸縮振動を励起し、その解離過程を調べたところ、結合が強いベンゼン環同士が解離し、弱くしか結合していないアルゴン原子はフラグメントのモノマーカチオンに付着したまま飛んでいった。これは、振動エネルギーの分

子内移動の後、ベンゼン環同士の分子間伸縮振動は励起されるが、アルゴン原子とベンゼン環との分子・原子間モードは励起されず、アルゴンがスペクテイターとして振る舞っていることになる。このような大きなクラスター系でもエネルギー移動は完全には熱的に平衡になっておらず、エネルギー移動のコヒーレンスが存在している可能性が高い。

- c) 12個以上の金属原子サイトを持つ、酸化バナジウムクラスターの長球状のシェルの中に、コアとなる分子やクラスターを閉じ込め、バナジウム原子間の超交換相互作用が最適となる構造を持つために、大きなスピンを有する磁性分子の合成反応の開発を行っている。また、その反応機構の分光学的追跡を行うと同時に、溶液中でのクラスター成長過程を時間的に追跡する、新しい液体質量分析計の開発を行っている。
- d) 波長可変フェムト秒紫外励起ピコ秒共鳴ラマン分光法を用いて、溶液中の有機分子のイオン化に伴う構造変化や反応過程を追跡する装置を立ち上げ、溶液中クラスター内イオン-分子反応の動的過程の研究を始めている。

B-1) 学術論文

K. OHASHI, Y. NAKANE, Y. INOKUCHI, Y. NAKAI and N. NISHI, “Photodissociation Spectroscopy of (Benzene-Toluene)⁺. Charge Delocalization in the Hetero-dimer Ion.” *Chem. Phys.* **238**, 429-436 (1998).

N. NISHI, “Water and Alcohols: Searching the Nature of Mixture States at Molecular Levels,” *Bull. Cluster Sci. Tech.* **2**, 3-7 (1999).

T. NAKABAYASHI, K. KOSUGI and N. NISHI, “Liquid Structure of Acetic Acid Studied by Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 8595-8603 (1999).

T. TAKAMUKU, A. YAMAGUCHI, M. TABATA, N. NISHI, K. YOSHIDA, H. WAKITA and T. YAMAGUCHI, “Structure and Dynamics of 1,4-Dioxane-Water Binary Solutions Studied by X-ray Diffraction, Mass Spectrometry, and NMR Relaxation,” *J. Mol. Liq.* **83**, 163-177 (1999).

N. NISHI, T. NAKABAYASHI and K. KOSUGI, “Raman Spectroscopic Study on Acetic Acid Clusters in Aqueous Solutions: Dominance of Acid-Acid Association Producing Microphases,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 10851-10858 (1999).

B-4) 招待講演

N. NISHI, “Charge Delocalization and charge Hopping in Benzene Cation Clusters and in the Liquid,” International Symposium on Molecular Clusters, Niderpöking (Germany), May 1999.

西 信之, 「水の中のクラスター」, 福岡市民フォーラム, アクロス福岡, 福岡, 1999年8月29日.

B-5) 受賞、表彰

西 信之, 井上学術賞(1991).

西 信之, 日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会学術活性化委員会委員.

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員.

B-7) 他大学での講義, 客員

三重大大学, 「クラスター化学」, 平成 11 年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

溶液中のクラスターの局所構造の問題は奥が深く, 特に機能発生との関係に重点を置く必要がある。生体系で重要な分子が何故カルボキシル基やフェニル基或いはイミダゾール基等を持つ必要があるのかは, これら官能基間の相互作用あるいは官能基と金属酵素部位との相互作用という観点から検討しなければならない。

遷移金属酸化物スーパークラスターの研究は, 電子状態の観点から大変興味深い。単分子として磁性を示し, 結晶化できる化合物としては, $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ が知られているが, これを超える特性を出すには更に大きなネットワークを持つスーパークラスターの合成が必要である。このための学問的基礎はまだ弱く, これから新しい手法を次々と導入し, クラスター研究の新たな道を開拓しなければならない。

電子状態動力学研究部門

藤 井 正 明 (教授)

A-1) 専門領域：物理化学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 赤外-紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動
- b) イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究
- c) パルス電場イオン化光電子分光法による分子カチオンの振動分光
- d) 2波長分光法を用いる超解像レーザー蛍光顕微鏡の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナフトールの溶媒とクラスターは電子励起状態でプロトン移動活性となる事が知られているがクラスターの構造は S_0 , S_1 共に確定しておらず、構造と反応性の関係は明瞭ではない。従来、赤外-紫外二重共鳴分光法の一つである IR Dip 分光法を 1-ナフトール・水及び 1-ナフトール・アンモニアクラスターに適用して基底状態 S_0 及び電子励起状態 S_1 での赤外スペクトルの観測を行い、振動スペクトル解析、及び ab initio MO 計算（東京都立大学・橋本健朗助教授との共同研究）との比較からクラスターの構造を明らかにしてきた。しかし、現有の超音速ジェット発生装置で観測できるクラスターは小さなものに限定されており、反応活性になる大きなクラスターの測定には試料源を分子線にし、かつ大きなマスまで測定できる TOF 型質量分析器が不可欠であった。そこで本年度は分子線源と TOF 質量分析器を有するクラスター分光装置を設計・製作し、現在装置の立ち上げ中である（科研費）。同時にプロトン移動反応に対する溶媒効果の系統的理解をめざし、ナフトール・アルコールクラスターへの展開も試みている。さらに、溶媒の極性により光励起反応が大きく異なる系としてカルバゾール溶媒とクラスターにも着目し、同様の手段により構造決定を試みている。
- b) イオン化検出赤外分光法は独自に開発した高感度赤外分光法であり波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化して検出する二重共鳴分光法である。赤外遷移をイオン検出すること及びバックグラウンドフリーであることから極めて高い検出感度を有し、試料濃度が希薄な超音速ジェット中で吸収係数が極めて小さな高次倍音を明瞭に観測できる。この方法により孤立極低温状態のフェノール分子の OH 高次倍音を測定し、線巾の変化からベンゼン環を有する大きな分子であっても分子内振動緩和は段階的に進む（doorway）事を示してきた。さらにこの方法を 2 個の OH を有するベンゼン誘導体・カテコールに応用し、意図的に振動数が近接した振動準位を導入することに依る分子内振動緩和の変化を調べた。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法 (PFI-ZEKE 法) は高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法であり、カチオンの振動分光を行う優れた手段である。我々は中性リユードベリ状態を検出する特性に着目して装置の大幅な簡易化・汎用化を実現し、従来の光電子分光では困難な大きな分子カチオンの振動分光を行ってきた。本年は COE 客員教授 Klaus Müller-Dethlefs ヨーク大教授（英国）と共に大振幅振動間の相互作用解明を意図し、o-cresol とその水素結合クラスターに本分光法を適用することに着手した。単量体に対する実験は既に得られており、クラスターについては ab initio MO 計算による中性及びカチオンでのクラスター構造の推定を含めて実施予定である。

- d) 2 台のレーザーを用いる分光法は回折限界を凌駕する空間分解能（超解像）に展開できる。即ち、1 色のレーザーを集光した際に出来る像は回折限界で制限されているが、2 つのレーザー光の重なり部分を取り出せば回折限界以下の空間分解能が得られるはずである。このアイデアを元に原理確認実験を行なっている。

B-1) 学術論文

S. ISHIUCHI and M. FUJII, “Overtone Spectrum of Jet-cooled Phenol Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy,” *Resonant Ionization Spectroscopy*, 9th International, American Institute of Physics, NY, pp. 137-142 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. ENDO and M. FUJII, “Double Resonance (MODR, OODR) Spectroscopy,” *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*, R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier and S. Tsuchiya, Eds., Blackwell Science, Chapter 2, pp.29-54 (1998).

藤井正明, 「レーザーによる高振動励起分子の観測と反応制御の可能性」, *レーザー研究* **27**, 404-410 (1999).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「PFI-ZEKE 疑似光電子分光法」、フォトンファクトリー研究会「21世紀に向けての放射光原子分子科学研究」, 高エネルギー加速器研究機構 1999 年 1 月 .

M. FUJII, “Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations,” 63rd Okazaki Conference on Laser Spectroscopy of Molecular Clusters —Structure and Dynamics, Institute for Molecular Science, March 1999.

M. FUJII, “Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy,” Symposium on Molecular Clusters, Niederpöcking (Germany), March 1999.

藤井正明, 「分子振動の観測と分子切断」, 平成 11 年度分光学会シンポジウム, 東京医科大臨床講堂, 1999 年 6 月 .

B-5) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞受賞(1992).

山下太郎学術奨励賞受賞(1992).

分子科学奨励森野基金(1996).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会事務局 .

B-7) 他大学での講義、客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員 .

C) 研究活動の課題と展望

反応活性クラスターの研究で問題であった多量体クラスターの生成に関して、科研費により分子線源と高マスまで測定可能なリフレクトロン質量選別器を備えた真空装置を製作できることになった。現在真空装置のチェック、信号確認などを行っており、バルブ、スキマーなどを工夫することで反応活性クラスターが自在に生成できることを期待している。1998年11月より助手の酒井誠君、1999年4月より IMS fellow として佐伯盛久君が研究室に加わった。酒井君は時間分解振動分光、佐伯君はイオンクラスターと量子化学計算のバックボーンを有しており、時間分解や多量体クラスターなど従来の課題解決への強力な戦力になると期待している。

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域：化学反応動力学、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 反応性散乱の交差分子線実験
- b) 化学反応の立体動力学，ベクトル相関
- c) 超高速光電子，光イオン画像観測法による化学反応の実時間観測
- d) 超強レーザー場中の分子動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) NO-Arの回転非弾性散乱の観測により交差分子線法画像観測装置の性能を試験した。 $O(^1D)$ の反応性散乱を研究するための酸素原子線源の開発を行った。
- b) 光解離反応のベクトル相関について，フラグメント間の角運動量相関を取り入れ，Balint-Kurti and Shapiro の理論を拡張した。
- c) 光電子散乱分布の画像化法とフェムト秒pump-probe法を組み合わせた新しい光電子分光法を開発した。同手法により，ピラジンの超高速電子位相緩和を検出した。
- d) 超強レーザー場中での分子解離によって生成する多価イオンの散乱分布を画像化し，各種の2原子分子，3原子分子の分子構造や解離過程を明らかにした。

B-1) 学術論文

N. YONEKURA, C. GEBAUER, H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, “A crossed molecular beam apparatus using high-resolution ion imaging,” *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3265 (1999).

Y. MO, H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, “Probing the alignment of $NO(X^2\Pi)$ by [2+1] resonance-enhanced multiphoton ionization via $C^2\Pi$ state: A test of semiclassical theory in 355 nm photodissociation of NO_2 ,” *J. Chem. Phys.* **110**, 2029 (1999).

T. SUZUKI and N. HASHIMOTO, “Predissociation of acetylene from the $A(^1A_u)$ state studied by absorption, LIF, and H-atom action spectroscopies,” *J. Chem. Phys.* **110**, 2042 (1999).

T. SUZUKI, L. WANG and H. KOHGUCHI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast electronic dephasing in an isolated molecule,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4859 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

L. WANG, H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **113**, 37 (1999).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Kyoto (Japan), March 17-19, 1999.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” XVI International Conference on Molecular Energy Transfer, Assisi (Italy), June 20-25, 1999.

鈴木俊法, 「時間分解光電子画像分光」, 分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」, 岡崎, 1999 年 6 月 7, 8 日.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” Service des Photons Atomes et Molecules, Saclay (France), June 30, 1999.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” Faraday Discussion of Royal Society of Chemistry, Leeds (U. K.), July 2-5, 1999.

T. SUZUKI, “Studies on molecular structure and dynamics by two-dimensional photoion/electron imaging with femtosecond lasers,” Workshop on Dynamical Stereochemistry, Sendai (Japan), July 21, 1999.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging spectroscopy on ultrafast molecular dynamics,” The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki (Japan), July 31-August 2, 1999.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” ACS meeting, Symposium on Imaging Chemical Dynamics, New Orleans (U. S. A.), August 23-26, 1999.

鈴木俊法, 「反応動力学は分光学になった」, 分子研ミニ研究会「クラスター反応動力学若手放談会」, 岡崎, 1999 年 10 月 12, 13 日.

T. SUZUKI, “Time-resolved photoelectron imaging on ultrafast intramolecular dephasing,” 8th Asian Chemical Congress, Taipei (Taiwan), Nov. 22-24, 1999.

B-5) 受賞、表彰

鈴木俊法, 分子科学奨励森野基金 (1993).

鈴木俊法, 日本化学会進歩賞 (1994).

鈴木俊法, 日本分光学会論文賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第 1 回日本台湾分子動力学学会議主催者(1997).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

分子研ミニ研究会「化学反応動力学若手放談会」主催者(1998).

第 1 回東アジア分子動力学学会議主催者(1998).

第 1 5 回化学反応討論会組織委員(1999).

分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」主催者(1999).

国際シンポジウム The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules プログラム委員(1999).

分子研ミニ研究会「クラスター反応動力学若手放談会」主催者(1999).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、交差分子線、超高速レーザー分光、および画像観測法を用いて、化学反応途中の分子における電子状態や核配置の変化を可視化する研究を進めている。このような研究は、化学の最も基礎であると同時に、非平衡条件下で進行する成層圏オゾン層あるいは星間空間での化学の解明に資するものである。今後は、溶液反応などの複雑多体系の動力学を新しい切り口で捉える実験研究にも挑戦していきたいと考えている。

電子構造研究部門（客員研究部門）

松 本 吉 泰（教授）

A-1) 専門領域：表面科学

A-2) 研究課題：

- a) 固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス
- b) メタンの活性化
- c) 銀酸素表面における光化学
- d) 多光子光電子分光による表面電子状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属および半導体表面上に単分子層吸着した分子種に紫外レーザー光を照射することにより多様な非熱的過程を誘起することができる。本研究グループは、これらの表面上の物理吸着種の光反応に注目して研究を行なっている。本年度は昨年度に引き続き、Si(100)表面に吸着した稀ガス（Xe, Kr）の光刺激脱離について研究を行なった。特に、この表面を N_2O で表面第一層のみを酸化させた表面に注目して研究を行った。この表面でも稀ガスは物理吸着するが、清浄表面にくらべてより高い効率でこれらの吸着種が近赤外から紫外に至る広い波長範囲の光の照射によって脱離した。光反応断面積の波長依存性や脱離種の並進速度分布を測定した。特に興味深い点は最も早い速度成分をもつ脱離チャンネルが光子エネルギー 3.5 eV 以上で開くことである。また、その並進速度分布は極めて非熱的であり、励起状態の失活速度が吸着種の表面からの距離に大きく依存していることがわかった。
- b) メタンは豊富に存在する天然資源であるが極めて反応性に乏しい。従って、これを活性化し、より有用な物質に変換することが望まれている。本研究では昨年度に引き続き、遷移金属表面上での表面光化学によりメタンを活性化し、励起メカニズムをより明らかにすることを試みた。Pt(111)表面ではメタンの光化学反応が共吸着した Cs によって大きく失活されることがわかった。励起メカニズムと仕事関数との関連について考察を行った。また、今まで研究を行ってきた Pt(111)や Pd(111)ではすべてメタンは解離か脱離をするのみであったが、Cu(111)面では C-C 結合反応が光化学的に起こり、エチレンが生成されることを見出した。
- c) Ag(110)表面を酸化すると表面には $(n \times 1)$ の銀酸素鎖からなる超構造が形成される。この表面に紫外光を照射すると酸素が消失することが報告されていた。しかし、そのメカニズムはまったく不明である。そこで、本研究では XPS, TPD を用いてこの点を明らかにすることを目的として研究を行った。まだ、測定は初期的なものであるが、光照射によって酸素被覆率が減少すること、波長依存性があることなどを確認した。しかし、反応効率は低く、また、表面の準備方法によっても変化するため、これらの原因について検討を加えている。
- d) 表面光化学における励起メカニズムを明らかにする目的で、多光子光電子分光による吸着種の電子励起状態の研究を行なっている。本年度は、フェムト秒チタンサファイアレーザーの 2 倍波と、これを Xe セルに集光することによって得られた真空紫外光を用いたポンプ・プローブ 2 光子光電子分光の装置を製作した。従来の可視光のみを用いる 2 光子光電子分光ではフェルミ準位に近い非占有状態の観測が困難であるが、この方法では真空紫外光をプローブ光に用いることによりこの欠点を補うことができる。Pt(111)表面およびそれへの吸着種系について検討を進め、まず清浄 Pt(111)表面において、これらの 2 光子の相関スペクトルをとることに成功した。また、Pt(111)

表面における sp バンド由来の表面状態や鏡像準位が Xe を吸着させることによりどのような影響を受けるかについて測定を行った。

B-1) 学術論文

K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, M. KAMPLING, K. AL-SHAMERY and H-J FREUND, “Photochemistry of methane on Pd/Al₂O₃ model catalysts: Control of photochemistry on transition metal surfaces,” *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 2192 (1999).

B-4) 招待講演

Y. MATSUMOTO, “Photochemistry of Physisorbed Molecules: From Single Crystal Surfaces to Clusters,” NEDO Symposium on “Frontiers in Electronically Induced Surface Processes,” Hayama (Japan), February 1999.

Y. MATSUMOTO, “Excitation Mechanisms and Dynamics of Surface Photochemistry,” The 6th International Workshop on Femtosecond Technology, FST’99, Chiba (Japan), July 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員(1993-1994).

日本学術振興会学術参与(1999-).

学会の組織委員

第 1 回日米分子科学若手ワークショップ組織代表者(1991).

第 8 回化学反応討議会プログラム委員(1992).

第 51 回岡崎コンファレンス組織委員(1994).

分子研研究会「分子－表面ダイナミクス」組織委員(1995).

大阪大学 50 周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」組織委員(1995).

IMS International COE Conference 組織委員(1997).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員(1997).

NEDO Symposium on “Frontiers in Electronically Induced Surface Processes” 組織代表者(1999).

科学研究費の研究代表者、班長等

グループ研究「光科学の新展開」研究代表(1997-1999).

C) 研究活動の課題と展望

現在は主に「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。今後もさらに、吸着種の幾何学的・電子的構造を明らかにすることにより、光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。更に、固体表面上に超薄膜やクラスターを形成し、このようなナノ構造物質上での反応、光誘起過程、電子状態についての研究に発展させていく。

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬 師 久 彌 (教授)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題

- a) フタロシアニン導体における π 電子・d 電子相互作用の研究
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フタロシアニン導体における π 電子・d 電子相互作用の研究：フタロシアニン導体 $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ に高圧力をかける事によりフタロシアニン中心金属の d 電子が配位子の π 軌道へ電荷移動を起こす。これに伴い、常圧 40 K に観測される金属・絶縁体転移温度が加圧に伴い上昇する事を加圧下の電気抵抗の実験により証明し、この現象を圧力誘起電荷移動により発生するニッケル鎖上の乱雑ポテンシャルによって説明した。また $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の均一な混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ができる事を X 線回折、反射分光法、ラマン分光法、ESR により明らかにし、 $\text{Co}_{0.009}\text{Ni}_{0.991}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の ESR 信号に、コバルトの超微細構造を見出した。この実験によってコバルト上のスピンの $3d_{z^2}$ 軌道上の不對電子であること、またこの不對電子が金属絶縁体転移以上の温度で π 伝導電子と交換相互作用を起こしていることを直接捕らえることができた。また混晶にのみにおいて観測されるラマンバンドを見出し、これが共鳴効果によって強度が増大していることを証明した。
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究：負のオンサイトクーロンエネルギーをもつ物質を求めて様々な π 電子系導体の物性を反射分光法とラマン分光法を用いて調べている。(1) 1:1 の組成をもつ金属的な電荷移動塩 DMTSA-BF_4 の起源を探るべく、多バンド電子系と 3 次元電子系の可能性を分光法によって調べたが、いずれも否定的で、単一バンドをもつ擬一次元電子系であることが分かった。見かけのオンサイトクーロンエネルギーは極めて小さく、このことが金属性の起源と思われる。また DMTSA を電子供与体とする物質探索の過程で、 DMTSA-FeCl_4 が反強磁性状態へ転移 (12 K) することを見出した。(2) 非平面分子 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{BF}_4$; $\text{solvent} = \text{THF}, \text{DHF}, \text{DO}$) はほとんど同形の構造をとりながら、金属絶縁体転移を起したり、金属状態を低温まで保ったりと、微妙な構造の違いが基底状態を規定している。この物質の絶縁相の構造解析を行ない、一部の塩で溶媒分子が秩序化している事を明らかにした。(3) 擬二次元的な金属を多数作る BDT-TTP の電荷移動塩のバンド構造を反射分光法によって調べている。昨年までの $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6$) に加えて、 $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{ReO}_4$, さらに $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$, $(\text{BST-TTP})_2\text{AsF}_6$ にも拡張して、移動積分に対して同様の結果を得た。また外側の硫黄をセレンに置換してもバンド構造に大きな変化が無いこともこの実験で明らかになった。また数多くの金属的な電荷移動塩を作る BDT-TTP 塩の中で例外的に絶縁化する $\theta\text{-(BDT-TTP)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の電気抵抗が相転移を示す事、そして相転移に伴って反射率とラマンスペクトルが劇的な変化を起こす事を見出した。また 1:1 の $(\text{BDT-TTP})\text{Br}$ の電荷移動吸収遷移は 2000 cm^{-1} という極めて低い位置に現れ、この分子のオンサイトクーロンエネルギーが小さいこ

とを実験的に証明した。(4) 上記の現象を解明するために、諸性質が良く分かっており、かつ同様な構造を持つ θ -(BEDT-TTF)₂X (X = CsCo(SCN)₄, RbCo(SCN)₄)について反射分光法とラマン分光法の実験を開始した。相転移に際して θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂と同様な変化を起こす事を明らかにしたので、現在現象の解明に取り組んでいる。(5) BEDO-TTFのバンド構造を反射分光法で調べている過程で、水分子の脱着現象を発見すると共に、プラズモンの観測に成功した。プラズモンを正反射法で観測したのは極めて稀であり、勿論有機導体では初めてである。(6) Et₄N(DMTCNQ)₂におけるサイトエネルギー差を反射分光法とラマン分光法を組み合わせることによって実験的に決定し、それをマードルングエネルギーの数値計算によって説明することに成功した。

B-1) 学術論文

- K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA**, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Metal (BEDT-ATD)₂PF₆(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Low-Energy Electronic Transition in Organic metal, DMTSA-BF₄," *Solid State Commun.* **110**, 63-68 (1999).
- K. GOTO, T. KUBO, K. YAMAMOTO, K. NAKASUJI, K. SATOB, D. SHIOMI, T. TAKUI, M. KUBOTA, T. KOBAYASHI, K. YAKUSHI and J. OUYANG**, "A Stable Neutral Hydrocarbon Radical: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 2,5,8-Tri-tert-butyl-phenalenyl," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1619-1620 (1999).
- L. MARTIN, S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, "Synthesis, crystal structure and properties of the semiconducting molecular charge-transfer salt (bedt-ttf)₂Ge(C₂O₄)₃·PhCN [bedt-ttf = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]," *J. Mater. Chem.* **9**, 2731-2736 (1999).
- J. OUYANG, J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, "Spectroscopic Study of Isostructural Charge-Transfer Salts: Non-metallic DMTTA-BF₄ and Metallic DMTSA-BF₄," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3708-3716 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- K. YAKUSHI, J. DONG, J. OUYANG, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Metallic properties of 1:1 Charge-Transfer Salt DMTSA-BF₄," *Synth. Met.* **103**, 2208-2209 (1999).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TAKIMIYA**, "Band Structure of (BDT-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆, ClO₄) Studied by Reflection Spectroscopy," *Synth. Met.* **103**, 2207-2207 (1999).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA**, "Temperature-dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)₂-X(THF) (X = PF₆, AsF₆)," *Synth. Met.* **103**, 2206-2206 (1999).
- Y. YONEHARA and K. YAKUSHI**, "Optical Spectra of Phthalocyanine Salts," *Synth. Met.* **103**, 2214-2215 (1999).
- M. INOKUCHI, K. YAKUSHI, M. KONOSHITA and G. SAITO**, "Optical Properties of α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂," *Synth. Met.* **103**, 2101-2102 (1999).
- C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, "BEDT-TTF being inserted into a layered MnPS₃," *Synth. Met.* **102**, 1482-1482 (1999).

B-3) 総説、著書

- 薬師久彌**, 「電子スピながもたらす新しい伝導物性」, *化学* **54**, 68 (1999).

B-4) 招待講演

薬師久彌，「フタロシアニン導体混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の物性」，物性研短期研究会「強相関電子系としての分子性導体」，東大物性研，東京，1999 年 5 月．

K. YAKUSHI，“Spectroscopic Studies of Molecular Metals,” Czech-Japan Joint Seminar, Prague (Czech), June 1999.

K. YAKUSHI，“Phase Transition in Narrow-band Organic Metals $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{BF}_4$; solvent = THF, DHF, DO),” Electrical and Related Properties of Organic Solids, ERPOS-8, Szklarska Poreba (Poland), June 1999.

薬師久彌，「フタロシアニン導体における π - d 相互作用」，日本化学会秋季年会シンポジウム「電子機能分子性物質」，北大，札幌，1999 年 9 月．

薬師久彌，「分光法による分子性導体の電子構造の研究」，高分子学会シンポジウム「電子・磁気機能材料」，新潟大学，新潟，1999 年 10 月．

K. YAKUSHI，“Spectroscopic study of the metallic and non-metallic BDT-TTP charge-transfer salts,” Quasi-two-dimensional metal and superconducting system, Chernogolovka (Russia), December 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事(1984-1985).

日本化学会東海支部常任幹事(1993-1994).

日本化学会職域代表(1995-).

日本分光学会東海支部幹事(1997-1998).

日本分光学会東海支部支部長(1999-).

学術雑誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

学会の組織委員

第 3，4，5，6 回日中共同セミナー組織委員（第 5 回，6 回は日本側代表）(1989, 1992, 1995, 1998).

第 5，6，7 回日韓共同シンポジウム組織委員（第 6 回，7 回は日本側代表）(1993, 1995, 1997).

その他の委員

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）国際共同研究評価委員(1990).

チバ・ガイギー科学振興財団選考委員(1993-1996).

東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-1998).

東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-1999).

B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学系研究科，1999 年 2 月．

熊本大学理学部，1999 年 5 月．

C) 研究活動の課題と展望

課題としては「分子性導体」に新しい切り口を開き、この分野に新しい視点を導入することであるが、①従来の π 電子系の中に遷移金属を導入した分子と②負の電子間反発力つまり電子間引力を持つ分子性物質に新しい方向を見出せると考えて研究を推進している。

① 今や π -d電子系という言葉が定着し、磁性との関連を念頭において多くの人が π -d電子系物質の開発を行っている。金属フタロシアニン導体は π バンドのフェルミ準位近傍に局在性の強いdバンドが存在するという2バンド電子系という特徴と、磁性金属を含むフタロシアニン導体が重い電子系に類似の電子構造を持つという特徴をもっている。特に後者で最も重要な役割を果たす π 電子とd電子の相互作用を非磁性分子のニッケルフタロシアニンと磁性分子のコバルトフタロシアニンの電荷移動塩の混晶の物性を系統的に調べてゆく事によって解明できると考えている。

② 細長い形状を持つ分子を中心にして様々な分子導体の物性を分光法を中心にして調べている。DMTSA-BF₄や(BDT-TTP)₂Xでは600 cm⁻¹より高波数側ではクーロン力が表に出てこない電子系になっているが、 θ -(BDT-TTP)₂-Cu(NCS)₂や(BEDT-ATD)₂X(solvent)においては正のクーロン反発力が重要な役割を演じている。現在のところ、これらの物質全体を通して負の電子間反発力らしい現象は見つかっていない。しかし最近他の研究グループが(TTM-TTP)I₃において電荷が0と2+に分離する絶縁状態をNMRで見つけている。今後(BDT-TTP)Brの結晶構造を含めてより詳しい研究が必要である。いずれにしても長距離型クーロン力が強相関電子系における絶縁性基底状態を特定する重要な要素であり、電荷分離状態のような新しい電子相を出現させている。

分子導体の分野全体の成果として、現在では極めて安定な金属物質を合成できるようになっている。今後の方向の一つとして、対イオンの励起状態を低くして伝導電子と強く結合できる物質の設計が重要であろうと考えている。

中 村 敏 和 (助教授)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 一次元 1/4-filled 系 EDT-TTF のSDW相の理解
- b) 遍歴一局在スピン競合系の新規電子相の研究
- c) 二次元電子系における電荷局在状態の解明
- d) 導電性金属錯体 Pd(dmit)_2 の反強磁性磁気構造と磁気揺らぎ
- e) 分子性導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬一次元電子系の競合電子相は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、その電子状態の理解すべく、世界の数多くの研究者が実験的、理論的に研究を行っている。なかでも、整合反強磁性相と高温からみられる電荷局在状態との関連は、電荷局在のメカニズムや基底状態の起源に迫る上で重要な意味を持っている。1/4-filled 系 EDT-TTF の ^1H -NMR スピン-格子緩和時間を調べた結果、この系がSDW転移を起こすことがわかった。また、反強磁性相中にいわゆる sub-phase 転移に伴う明瞭なピークが観測され、このことは系が不整合SDWになっていることを強く示唆している。今後、 ^1H -NMR吸収曲線の解析から反強磁性の磁気構造を調べるとともに、同位体置換試料による ^{13}C -NMR測定を行い、常磁性相における電荷局在状態について言及する。
- b) 電荷移動錯体や金属錯体などでは、対称性を異にした複数のスピン自由度を持つものが存在し、複合物性、電子相の競合が期待される。これらの磁気的性質ならびに電子状態を調べている。一例として、電荷移動錯体(CPDT-STF)-(TCNQ)の磁性研究がある(京大工学部:御崎助教授との共同研究)。この系は二次元的な相互作用をもつドナー層と、一次元的なカラム構造を為すアクセプター層が交互に積層した構造をとっている。これまでのEPRならびに ^1H -NMR測定の結果、CPDT-STF に起因する電子が伝導を担い、TCNQ 上の電子が局在し Curie 的な磁性を示していることがわかった。Curie 定数から見積もったスピン濃度は、電荷移動量から期待される量に比較して極端に少なく、新しい電荷局在状態をとっている可能性がある。より電子密度の大きいサイトに対する ^{13}C -NMR測定を行うことにより、その電子構造を明らかにする。
- c) θ 型と称される二次元電子系の電荷局在状態を、磁気的な手法(磁化率, EPR, NMR)により調べている。二次元的な Fermi 面をもち安定な金属状態をもつと期待されているにもかかわらず、低温で絶縁体転移を起こす物質群がある。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ 塩の低温絶縁相で顕著な磁化率, NMR緩和率の増大が観測され、新規な電荷秩序相が形成されていると考えられる。現在、これらの電子相の電荷状態に関してNMR吸収線形を調べている(この塩に関しては、学習院大学:高橋教授との共同研究)。現在、この異常磁性相の起源を系統的に理解するために、一連の物質群に対し引き続き研究を行っている。
- d) 導電性金属錯体 Pd(dmit)_2 は強い二量化によるバンド交差のために、圧力印加により多彩な電子状態を取ることが知られている。電子の波動関数の対称性により反強磁性磁気構造が異なることが、米満らにより理論的考察により示唆されている。我々はESRおよびNMRによる反強磁性相の研究を行っている(理研:加藤博士との共同研究)。これまでに、系統的な反強磁性状態の現象論的理解は進み、現在単結晶試料による極端条件下におけるNMR

測定の準備を行っている。

- e) 分子性導体における新電子相を探索するために、興味深い新規な系に対して微視的な観点から測定を行っている。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, W. MINAGAWA, R. KINAMI, Y. KONISHI and T. TAKAHASHI, “Low-Temperature Electronic States in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄: Competition of Different Ground States,” *Synth. Met.* **103**, 1898-1899 (1999).

T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Magnetic Properties of a New Two-Chain Organic Conductor: (CPDT-STF)-TCNQ,” *Synth. Met.* **103**, 1900-1900 (1999).

K. KODAMA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, E. OJIMA and H. KOBAYASHI, “Metal-insulator transition in α -(BEDT-TSeF)₂I₃ and α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Synth. Met.* **103**, 1963-1964 (1999).

T. NAKAMURA, H. YAMANE, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, “ESR and NMR Investigation of β' -R₄Z[Pd(dmit)₂]₂,” *Synth. Met.* **103**, 2142-2142 (1999).

M. HISANO, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, “SDW wave number and charge localization in (TMTTF)₂-Br: ¹H-NMR investigation,” *Synth. Met.* **103**, 2195-2195 (1999).

M. YAMANE, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA, R. KATO and H. SAWA, “Impurity effect on the spin-Peierls state of (DMe-DCNQI)₂Cu_xLi_{1-x},” *Synth. Met.* **103**, 2196-2196 (1999).

Y. NISHIO, Y. NIHEI, M. TAMURA, K. KAJITA, T. NAKAMURA and T. TAKAHASHI, “Specific heat and metal-insulator transition of (BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M = Cs, Rb),” *Synth. Met.* **103**, 1907-1908 (1999).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Metal-Insulator Transition in Highly-Correlated Organic Compounds: θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” 4th International Symposium on Advanced Physical Fields: Quantum Phenomena in Advanced Materials at High Magnetic Fields, Tsukuba (Japan), March 1999.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「物性化学 I」, 1999 年 10 月 – 2000 年 3 月.

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、分子性導体の電子構造（磁性、電荷）を主に微視的な手法（NMR, ESR）により明らかにしている。着任から 1 年が経ち 1 台目の NMR 分光器も立ち上がった。現在二台目の分光器を立ち上げ中である。分子性導体における未解決な問題を理解するとともに、一連の分子性導体の磁氣的、電氣的性質を調べ、分子性導体における新しい電子相、新機能を持った物質群を探索する。

分子集団動力学研究部門

小 林 速 男 (教授)

A-1) 専門領域：固体化学

A-2) 研究課題

- a) 反強磁性有機超伝導体の開発とその物性，超伝導－絶縁体転移，超伝導－金属転移を示す有機超伝導体の物性解明
- b) 新規分子性金属，純有機磁性金属の開発
- c) 有機分子性結晶の超高压下の電気伝導測定
- d) 低温，高压下のX線結晶構造研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年， π 金属電子－磁性イオン間相互作用が注目されるようになったが，局在磁気モーメントと金属電子が低温まで共存する有機伝導体の実例は極めて少なく，従来話題となった殆どの系は実際には低温で導電性を失い単純な磁性絶縁体となる。しかし最近の π ドナー分子 BETS と四面体アニオンからなる一連の有機伝導体についての私達の研究によって，磁性有機伝導体の研究は大きな発展期を迎えつつある様に思われる。今年度，(1)初めての反強磁性有機超伝導体を発見した。即ち， κ -BETS₂FeBr₄は常圧下で有機伝導体として初めて反強磁性金属状態を示すだけでなく，更に低温で超伝導転移をも示す。比熱の測定より超伝導状態は，反強磁性秩序と共存している事が強く示唆され，磁性的有機伝導体の開発研究の究極目標の一つであった磁性超伝導体が実現した。磁気秩序を媒介する電子と，超伝導転移する π 金属電子系との関係は今後の重要課題である。又，この系では2Tでメタ磁性転移を示し，強磁性金属状態に転移することも明らかにされた。(2)また， λ -BETS₂FeCl₄では π -d電子系がカップルした特異な反強磁性絶縁相が実現している事を以前報告したが，加圧と共に π -d電子系の結合が弱まり π 金属電子とFeのdスピンの反強磁性秩序が共存するようになる。また，更に低温で超伝導転移を示すことが判明した。これらは勿論，皆有機伝導体として初めての現象である。(3)更に， κ -BETS₂FeBr₄と同型の κ -BETS₂GaBr₄が常圧超伝導体となることを発見した。これらの塩は，全て1993年に *Chem. Lett.* 誌に報告したものであったが，当時は大きな展開をさせることが出来なかった。これらの物性研究の進展には分子研分子物質開発研究センターの共通設備の活用が不可欠であった事を付記しておきたい。
- b) 純有機磁性金属の開発や新しい構造形態を持つと予想される分子性伝導体の合成的研究を継続している。
- c) ダイヤモンドアンビルを用いた有機伝導体の4端子伝導度測定法の改良を継続している。既に当面の目標であった5万気圧を遥かに越え，15万気圧程度までの実験が可能である。この様な高压で，精度が高い伝導度測定がなされたことは恐らく例が無く，今後，高压固体科学への寄与が期待される。またこの過程で，1980年に発見された初めての有機超伝導体，(TMTSF)₂PF₆の硫黄類似体である(TMTTF)₂PF₆の超伝導を約5万気圧で発見した(TMTTFはTMTSFの4つのSe原子をSに置換した分子)。但し，(TMTSF)₂PF₆の超伝導の発見者のJeromeのグループでも極く最近，(TMTTF)₂PF₆の超伝導転移を観測したとの情報もある。
- d) ダイヤモンドアンビル単結晶X線結晶構造解析を進めている。最近，1992年に報告した特異なP-T相図をもつ超伝導体[(CH₃)₂(C₂H₅)₂N][Pd(dmit)₂]₂の10 kbarまでの結晶構造解析を完成させた。更に高压での実験，イメージン

グプレート低温X線構造解析システムとを組み合わせた低温、高圧のX線構造解析の検討を開始している。

B-1) 学術論文

- N. D. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, P. CASSOUX, C. FAULMANN, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Two New Cation Radical Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) Salts, α -(BETS)₆Bi₃Cl₁₂·PhCl and (BETS)₂Bi₂Cl₈: Synthesis, Structure and Conducting Properties. First Characterization of the New Trinuclear Anion [Bi₃Cl₁₂]₃⁻,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 683-688 (1998).
- T. ADACHI, I. SHIROTANI and J. HAYASHI and O. SHIMOMURA**, “Phase Transitions of Lanthanide Monophosphides with NaCl-type Structure at High Pressures,” *Phys. Lett. A* **250**, 389-393 (1998).
- H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Electrical and Magnetic Properties of BETS Conductor with Modified λ -type Structure, λ' -(BETS)₂GaBr₄,” *Chem. Lett.* 133-134 (1999).
- E. OJIMA, B. Z. NARYMBETOV, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA**, “New Stable Metallic Salt Based on a Donor Molecule Containing *peri*-Ditellurium Bridges, TMTTeN-(SCN)_{0.88},” *Chem. Lett.* 845-846 (1999).
- H. TANAKA, A. KOBAYASHI, A. SATO, H. AKUTSU and H. KOBAYASHI**, “Chemical Control of Electrical Properties and Phase Diagram of a Series of λ -Type BETS Superconductors, λ -(BETS)₂GaBr_xCl_{4-x},” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 760-768 (1999).
- M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Anisotropy of Upper Critical Field of the Organic Superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄,” *J. Supercond.* **12**, 511-514 (1999).
- N. D. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, L. I. BURAVOV, V. A. TKAHCEVA, E. B. YAGUBSKII, M. G. KAPLUNOV, E. N. GOLUBRV, T. G. TOGONIDE, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Novel Organic Metal of α -(BETS)₂Cu₅I₆ with a Two-Dimensional Polymeric Anion Network; Synthesis, Structure and Properties,” *J. Mater. Chem.* **9**, 687-691 (1999).
- B. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, A. OMERZU and G. MIHAILOVIC**, “Low Temperature Structure Analysis of Unannealed TDAE·C₆₀ Single Crystal,” *Chem. Commun.* 1511-1512 (1999).
- A. KOBAYASHI, A. SATO and H. KOBAYASHI**, “Stable Two-Dimensional Metallic State with Stacking Motif of ‘Spanning Overlap’ in γ -[(CH₃)₂(C₂H₅)₂N][Ni(dmit)₂]₂,” *J. Solid State Chem.* **145**, 564-572 (1999).
- S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOSKII, N. D. KUSHCH, M. V. KARTSOVNIK, W. BIBERACHER, K. ANDRES, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “de Haars-van Alphen Oscillations and Angular Magnetoresistance Oscillations in the Organic Metal κ -(BETS)₂GaCl₄,” *J. Exp. Theor. Phys.* **88**, 114-117 (1999).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA, K. KATO, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Antiferromagnetic Organic Metal Exhibiting Superconducting Transition, κ -(BETS)₂FeBr₄ [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5581-5582 (1999).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Properties of an Unsymmetrical Tetraselenafulvalene Donor Fused with a Pyrazino-Ring (PEDTTSeF) and its Cation Radical Salts,” *Adv. Mater.* **11**, 459-462 (1999).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Physical Properties of 4,5-Ethylenedithio-4,5-Pentathiotetrathiafulvalene and Its Perchlorate Salt,” *Adv. Mater.* **11**, 758-761 (1999).

- A. SATO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Structural Electrical and Magnetic Properties of low Dimensional Conductors Based on Unsymmetrical π Donor EDT-TTF and Analogous Selenium-Substituted Molecules,” *J. Mater. Chem.* **9**, 2365-2371 (1999).
- H. KOBAYASHI, A. SATO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “A Novel Superconductor with Insulating Magnetic Ground State,” *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 921-932 (1999).
- A. SATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “Coexistence of Antiferromagnetically Ordered Fe^{3+} Spins and Metal π -Electrons in λ -BETS₂FeCl₄,” *Adv. Mater.* **11**, 1192-1194 (1999).
- H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “New π -Extended Organic Donor Containing a Stable TEMPO Radical as a Candidate for Conducting-Magnetic Multifunctional Materials,” *Chem. Commun.* 2417-2418 (1999).
- A. KOBAYASHI, H. TANAKA, M. KUMASAKI, H. TORII, B. NARYMBETOV and T. ADACHI**, “Origin of the High Electrical Conductivity of Neutral [Ni(pdt)₂] (pdt²⁻ = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate): A Route to Neutral Molecular Metal,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10763-10771 (1999).
- H. TANAKA, T. ADACHI, E. OJIMA, H. FUJIWARA, K. KATO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “Pressure-Induced Superconducting Transition of λ -(BETS)₂FeCl₄ with π -d Coupled Antiferromagnetic Insulating Ground State at Ambient Pressure,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11243-11244 (1999).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structure, and Properties of New Organic Conductors Based on Tellurocycle-Fused TTF Donor Molecules,” *Adv. Mater.* **11**, 1527-1530 (1999).
- Y. MISAKI, H. FUJIWARA, T. MARUYAMA, M. TANIGUCHI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, “Novel Oxygen-Containing π -Electron Donors for Organic Metals: 2-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-5-(pyran-4-ylidene)-1,3,4,6-tetra-thiapentalenes,” *Chem. Mater.* **11**, 2360-2368 (1999).
- M. KANADA, H. HARASAHIMA, H. SASAKI, K. KODAMA, M. SATO, K. KAKURAI, M. NISHI, E. NISHIBORI, M. SAKATA, M. TAKADA and T. ADACHI**, High Pressure Neutron and X-ray Studies on the Mott Transition of BaCoS₂,” *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1181-1183 (1999).
- I. TAMURA, Y. NODA and Y. MORII**, “Reinvestigation of the Structure of (ND₄)₃D(SO₄)₂ and (NH₄)₃H(SO₄)₂ at Room Temperature,” *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1411-1414 (1999).
- L.V. ZORINA, B. Z. NARYMBETOV, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Crystal Structures of the New BETS-Based Organic Metal: α -(BETS)₂TlHg(SeCN)₄ and κ -(BETS)₂C(CN),” *Synth. Met.* **102**, 1735-1736 (1999).
- T. COURCET, I. Malfant, H. GORNITZKA, P. CASSOUX, and H. KOBAYASHI**, “Preparation, X-ray Crystal Structure, Electrical and Optical Properties of a New BETS Charge Transfer Salt: θ -(BETS)₄Cu₂Cl₆,” *Synth. Met.* **102**, 1761-1762 (1999).
- H. KOBAYASHI, H. AKUTSU, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, L. BROSSARD and P. CASSOUX**, “On the Low-temperature State of Highly Correlated BETS Conductors,” *Synth. Met.* **102**, 1654-1657 (1999).
- H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis and Properties of New Organic Donor Containing Organic Radical Part,” *Synth. Met.* **102**, 1740 (1999).
- H. FUJIWARA, E. OJIMA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structure and Properties of Novel TTF Dimers Bridged by Two Trisulfide Chains,” *Synth. Met.* **102**, 1739-1740 (1999).

H. FUJIWARA, T. NISHIKAWA, Y. MISAKI and T. YAMABE, “Synthesis and Properties of Tris-fused Donor Containing Thiopyran Ring,” *Synth. Met.* **102**, 1737 (1999).

K. KODAMA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, E. OJIMA and H. KOBAYASHI, “Metal-Insulator Transition in α -(BEDT-TSeF)₂I₃ and α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Synth. Met.* **103**, 1963-1964 (1999).

H. KOBAYASHI, H. AKUTSU, E. OJIMA, A. SATO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, “Superconductor-to-Insulator Transition of λ -(BETS)₂GaBr_xCl_{4-x},” *Synth. Met.* **103**, 1837-1838 (1999).

A. KOBAYASHI, M. NAKATA, E. ARAI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA, “Three Dimensional Metals Based on a Tellurium-containing Donors, TMTTeN and related conductors,” *Synth. Met.* **103**, 1865-1868 (1999).

B-3) 総説、著書

P. CASSOUX and H. KOBAYASHI, “Interplay of Conductivity and Magnetism in BETS-Derived Compounds,” *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*, Veciana, Ed., Academic Publishers; Netherlands, pp. 313-327 (1999).

安達隆文、城谷一民、下村理, 「NaCl 型構造を持つ希土類リン化物の圧力誘起相転移」, *日本結晶学会誌* **41**, 146-151 (1999).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Magnetic Order and Superconductivity of BETS Conductors,” International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM’99), Oxford (U. K.), September 1999.

H. KOBAYASHI, “New Organic Superconductors Based on BETS and TMTTF,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors, Tokyo, November 1999.

H. KOBAYASHI, “Magnetic and Superconducting Properties of BETS Conductors with Tetrahedral Magnetic and/or Non-Magnetic Anions,” International Seminar —Quasi-Two-Dimensional Metal and Superconducting Systems, Chernogolovka (Russia), December 1999.

小林速男, 「磁性有機超伝導体」, 東大物性研短期研究会, 東京, 1999 年 5 月.

小林速男, 「磁性イオンを含む BETS 伝導体」, 高分子討論会, 新潟, 1999 年 10 月.

B-5) 受賞、表彰

小林速男, 日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会および社会的活動

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス委員(1970-1972).

日本化学雑誌編集委員(1981-83).

日本結晶学会誌編集委員(1984-86).

日本化学会欧文誌編集委員(1997-).

J. Mater. Chem., Advisory Editorial Board (1998-).

その他委員

日本化学会学術賞選考委員(1995).

東大物性研究所物質評価施設運営委員(1996-1997).

東大物性研究所協議会委員(1998-).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-).

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(1999-).

特別研究員等審査会専門委員(1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域（B）「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」領域代表者(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻，「化学結晶学」，1999 年前期．

C) 研究活動の課題と展望

(1)最近 π ドナー分子と磁性アニオンよりなる有機伝導体で、旧来の単一 π 伝導系とは全く異なる新たな磁性有機分子性金属、磁性有機超伝導体を見出した。特に反強磁性有機超伝導体の発見は近年急速に注目を集めてきた有機磁性伝導体の開発研究の究極目標の一つを達成したことを意味する。又、一昨年には無機伝導体にも前例のない金属-超伝導-反強磁性絶縁相転移を示す有機超伝導体を見出している。又、これらの系では磁場誘起金属状態、メタ磁性、強磁性金属等、従来の有機伝導体には例のない様々な新しい状態が次々に発見されている。今後、理論的研究を含め磁性有機伝導体の研究が展開されて行く契機となると思われる。一方、このような磁性有機伝導体研究の発展を受けて、新規伝導体の開発研究としては有機安定ラジカルをスピン源とする純有機強磁性金属の合成が次の目標としていよいよ浮かび上がってきている。(2)数年前までは困難な実験技術であった低温 X 線結晶構造解析は現在では我々の試みを契機に非常に簡便な装置がほぼ完成し、非常に容易になった。次の目標は超高压単結晶 X 線構造解析および低温・高压単結晶 X 線構造解析である。既に先駆的な仕事がなされているが、5 万気圧を越える領域での実験を普及させるためには高压セル等の改良が必要であろう。(3) 10 万気圧以上の圧力領域での精密な電気伝導度測定技術の開発は、超高压単結晶 X 線構造解析と共に、高压固体化学の今後の発展を期する上で不可欠である。現在実験法の改良を重ね、150 kbar での有機単結晶の伝導度測定を実現させている。この過程で最初の有機超伝導体、(TMTSF)₂PF₆ 系の硫黄類似体である (TMTTF)₂PF₆ の超伝導転移を約 5 万気圧で発見した。広い範囲の対象への適応は今後の課題である。

宮 島 清 一 (助教授) *)

A-1) 専門領域：凝縮系の磁気共鳴分光学

A-2) 研究課題

- a) パルス磁場勾配NMR法の開発
- b) 液晶の相転移とダイナミクス
- c) アルカリ-水素-炭素系化合物の構造と電子状態
- d) 単層カーボンナノチューブの電子状態
- e) 疎水性二次元細孔中に閉じ込められた水分子の構造とダイナミクス
- f) フラーレン化合物の構造相転移と低温電子状態
- g) 水素結合性固体の誘電物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系における分子の並進運動を、振動や回転の自由度から切り離して選択的に測定する手法としてパルス磁場勾配NMR法がある。この手法をスピン間が強く双極子結合した系の、しかも異方的な拡散係数 (D) テンソルの測定へと拡張するための方法を開発し、分光器を製作した。回転4極コイルによって生じる 12 Tm^{-1} の2次元磁場勾配によって液晶の異方的な D テンソルを決定した。
- b) 液晶における反強誘電秩序の微視的起源を明らかにするために ^{13}C NMRによる実験研究を行った。その結果、極性分子間の双極子相互作用による安定化を実現するうえで有利に作用する分子構造 (いわゆる屈曲鎖モデル) が液晶状態で実現していることを立証した。また、回転系二重共鳴における過渡的磁化振動構造から、キラル中心近傍の分子内運動が誘電秩序形成と密接に関係していることを示した。等方及び配向スペクトルの完全帰属を行った。
- c) 最外殻に1個の s 電子を持つアルカリ金属原子と水素は、 π 電子系を持つ宿主格子中に取り込まれた時、多彩な電子構造をとることが期待される。種々のアルカリ- C_{60} 及びアルカリ- C_{70} 化合物について、主に *in-situ* NMR法を用いて、水素の吸蔵、反応過程をその場観測することにより反応の制御を行い、種々のアルカリ-水素-フラーレン化合物を合成し、格子中における水素の状態及びその安定性について検討した。さらに、どのような原子配列および電子物性が実現しうるかを明らかにすることを目的として、アルカリ-単層カーボンナノチューブ化合物の合成及び *in-situ* NMR法による水素吸蔵過程の研究を行い、アルカリ-水素-単層カーボンナノチューブ集合体中において、一次元的な水素配列が実現している可能性を明らかにした。
- d) 単層カーボンナノチューブは、合成時に強磁性金属を触媒として用いることが多い為、これまで単層カーボンナノチューブの固体NMRに関するきちんとした報告がなかったが、非強磁性金属を触媒として合成し、注意深く精製を行った単層カーボンナノチューブ試料を用いて ^{13}C -NMRの測定に初めて成功し、その電子状態の特異性を明らかにした。
- e) 二次元疎水性細孔をもつ活性炭素繊維中に吸着された水分子のダイナミクスおよびその凍結挙動を ^1H -NMRにより明らかにし、二次元氷形成の可能性について検討した。
- f) $\text{Na}(\text{THF})_x\text{C}_{60}$ 化合物の構造相転移に伴う分子運動の詳細な変化および低温電子状態を ^{23}Na , ^1H , ^{13}C -NMRスペ

クトルおよびスピン格子緩和時間を測定することにより明らかにした。

- g) 分子内水素結合による互変異性がもたらす固体誘電物性を研究した。特に9-ヒドロキシフェナレノン誘導体における重水素誘起不整合と相転移の起源を極低温重水素 NMR によって解明した。水素体ではトンネル運動が系の基底状態を形成するのに対して、重水素体ではトンネリングが抑制される結果、水素体では隠れていた分子間双極子相互作用が顕在化し、重水素の反強誘電的秩序化を引き起こすこと、また、不整合構造の起源はこれとは別の自由度に基づくものであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. NAKAI, S. MIYAJIMA, Y. TAKANISHI, S. YOSHIDA and A. FUKUDA, “High Resolution ^{13}C NMR Study of an Antiferroelectric Liquid Crystal: Verification of the Bent Chain Structure,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 406-416 (1999).

T. NAKAI, H. FUJIMORI, D. KUWAHARA and S. MIYAJIMA, “Complete Assignment of ^{13}C NMR Spectra and Determination of Orientational Order Parameter for Antiferroelectric Liquid-Crystalline MHPOBC,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 417-425 (1999).

S. YOSHIDA, B. JIN, Y. TAKANISHI, K. TOKUMARU, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. KUSUMOTO, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, “A Bent and Asymmetrically Hindered Chiral Alkyl Chain of an Antiferroelectric Liquid Crystal as Observed by ^2H NMR,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 46-48 (1999).

K. TOKUMARU, B. JIN, S. YOSHIDA, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, “Molecular Rotation in an Antiferroelectric Liquid Crystal by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spin-Lattice Relaxation Time Measurement,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 255-259 (1999).

H. OGATA and S. MIYAJIMA, “Structural and electronic properties of hydrogen-absorbed alkali- C_{60} compounds,” *Synth. Met.* **103**, 2378-2379 (1999).

K. SUGIURA, K. IWASAKI, K. UMISHITA, S. HINO, H. OGATA, S. MIYAJIMA and Y. SAKATA, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Metallo Porphyrins Having Bulky Substituents: Standard Values of Core Ionization Potentials,” *Chem. Lett.* 841-842 (1999).

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Novel Satellites in a Two-Dimensional Spin-Echo NMR Experiment for Homonuclear Dipole-Coupled Spins in Rotating Solids,” *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

B-3) 総説、著書

宮島清一、中井利仁, 「講座 液晶の実験分光学 第4回：NMR分光法（その1）」, *液晶* **3**, 43-51 (1999).

宮島清一、中井利仁, 「講座 液晶の実験分光学 第5回：NMR分光法（その2）」, *液晶* **3**, 124-132 (1999).

宮島清一、中井利仁, 「講座 液晶の実験分光学 第6回：NMR分光法（その3）」, *液晶* **3**, 205-212 (1999).

宮島清一, 「エッセンシャル化学辞典」, 分担執筆, 東京化学同人 (1999).

B-4) 招待講演

緒方啓典, 「フラーレン化合物のNMR」, 日本大学自然科学研究所主催「磁気共鳴分光学の物性科学への応用」, 1999年8月20日－22日.

緒方啓典，「カーボンナノチューブの NMR」，特定領域研究（A）「フラーレン・ナノチューブネットワーク」主催 平成 11 年度第二回公開ワークショップ，1999 年 11 月 10 日－12 日．

B-6) 学会及び社会的活動

宮島清一，日本化学会東海支部常任幹事(1995-1997).

宮島清一，日本物理学会分子性結晶、液晶、有機半導体分科世話人(1987-88).

宮島清一，日本液晶学会誌編集委員(1997-1999).

緒方啓典，フラーレン研究会幹事．

C) 研究活動の課題と展望

凝縮系におけるNMR分光学の新手法を開拓し、それをもとに物性研究の新展開を図ることを課題としている。

＊) 1999 年 3 月 31 日辞職

長谷川 真 史 (助手)

A-1) 専門領域：光電子分光、固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 角度分解紫外光電子スペクトル (ARUPS) による有機薄膜表面構造の定量的測定
- b) 水素化したフラーレンからの水素脱離機構の研究
- c) 非晶質氷包埋による変性のない生体関連分子の電子状態測定手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機薄膜のARUPS測定は、その電子状態のみでなく表面分子配向の決定にも有効である。我々は、精度の良い始状態と single-scattering 近似による終状態、固体中での非弾性散乱による脱出深さを考慮したスペクトル強度計算プログラム (IAC31) を独自に開発して、ARUPSの測定スペクトルと計算スペクトルの定量的な比較を可能にした。これによって、測定プローブによるダメージ等の問題が大きい有機薄膜に対して、非破壊的かつ定量的な表面分子配向の決定が行えるようになった。
今年度は、分子末端にピロール環を有するアルカンチオール自己組織化単分子膜 (SAMs) や、高分子 (poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)), オリゴマー (tetratetracontane) について、ARUPSのスペクトル強度計算による研究成果を得た。特にピロリル SAMs では、分子動力学計算 (アニーリングシミュレート) によって予測された表面構造 (ピロールの face-stacked 配列と herringbone 配列) に対して光電子強度の角度分布計算を行い、本測定手法が官能基を有する SAMs においても有効であることを示した。
- b) 水素化フラーレンからの水素脱離がCs等のアルカリ金属の共存によって促進される現象は、有機水素吸蔵材料を探索する上で興味深い。その脱離機構を明らかにするために、脱離反応の遷移状態計算や、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) を用いた研究計画を進めている。
- c) 昨年に引き続いて、液体エタンによる急速凍結を用いた生体関連分子の非晶質氷包埋と、これを冷却したまま超高真空の測定チャンバー内に移送する機能を有する試料調製チャンバーの製作を行っている。

B-1) 学術論文

D. YOSHIMURA, H. Ishii, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, and K. SEKI, "Angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) of well-ordered ultra-thin films of tetratetracontane ($n\text{-C}_{44}\text{H}_{98}$) on Cu(100) with the aid of theoretical simulation: molecular orientation and intramolecular energy-band dispersion," *Phys. Rev. B* **60**, 9046-9060 (1999).

T. MIYAMAE, N. UENO, S. HASEGAWA, Y. SAITO, T. YAMAMOTO and K. SEKI, "Electronic structure of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and its K-doped state studied by photoelectron spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **110**, 2552-2557 (1999).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, H. ISHII, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Structure of copper- and H_2 -phthalocyanine thin films on MoS_2 studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy and low energy electron diffraction," *J. Appl. Phys.* **85**, 6453-6461 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

角度分解光電子スペクトルの強度計算は、ARUPSによる表面構造解析を行う上で不可欠なツールである。現在、共同研究者のみに配布しているプログラムをより高度化して、一般の研究者への公開をめざす。具体的には、現在の single-scattering 近似による計算から一步前進し、光電子の多重散乱（2回散乱以上）をプログラムに取り込む。また、始状態の二重ゼータ基底関数への対応、計算対象元素の拡充、原子因子パラメーター（phase shift と radial matrix）の最適化、使いやすいユーザーインターフェースの改良等を行いたい。

水素化フラーレンからの水素の脱離機構は、次世代の有機水素吸蔵材料を考える上で重要である。質量分析器を備えた昇温脱離測定装置を立ち上げ、炭化水素ラダーポリマー等を用いた新しい水素吸蔵物質の探索を進める。生体関連分子の電子状態を光電子スペクトルによって直接測定する研究は、多くの測定上の困難さのために、これまでほとんど行われていない。それらの問題に対処した新しい試料調製技術の確立は、生体関連分子の光電子スペクトル測定のみならず、一般的な超高真空チャンバーで行う様々なスペクトルスコピーにも有用であろう。

3-6 相関領域研究系

相関分子科学第一研究部門

渡 辺 芳 人 (教授)

A-1) 専門領域：生物有機化学、生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 高原子価状態にあるヘム酵素および鉄ポルフィリン錯体による基質酸化の分子機構
- b) 人工ペルオキシゲナーゼの分子設計
- c) 非ヘム酸化酵素のモデル系構築および不安定酸化活性種のキャラクタリゼーション
- d) 水溶液中での金属-ハイドライド錯体の合成と基質還元反応の開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ペルオキシダーゼやシトクローム P-450 などの酸化反応を行うヘム酵素は、スルフィドやオレフィン類の酸化反応を高効率で触媒する。本研究では、低温ストップフロー法を用いることで反応素過程の直接観測を行い、上記反応過程が鉄に配位したオキソ酸素の基質への直接添加反応であることを明らかにした。現在、その詳細を検討中である。
- b) ヘムタンパク質は、補欠分子属としてヘム（鉄ポルフィリン錯体）を有する蛋白の総称であるが、実に多様な機能を分担しあっている。本研究では、ペルオキシダーゼの活性中心の構造と機能に着目し、ミオグロビンをヘムタンパク質全般のビルディングブロックとして利用して、ペルオキシダーゼ活性の発現に必須と考えられるヒスチジンを適切な位置に導入することで、高原子価状態($O=Fe(IV)$)ポルフィリン π カチオンラジカル、通常compound Iと呼ばれる)の観測に成功した。さらに、外来軸配位子の導入が可能なミオグロビンミュータントを作成し、高原子価生成過程に対する軸配位子効果の詳細を検討している。
- c) ヘム酵素と同じ機能をヘム以外の鉄や銅錯体を利用して行う酵素を非ヘム酵素と呼ぶ。本研究では、非ヘム酵素の活性中心モデルの構築を行い、酸素分子活性化機構解明を目的とした研究を行っている。現在、Fe, Cu, Ni（単核および複核）のパーオキサイド付加体の合成とキャラクタリゼーションに成功し、その反応性の検討を行っている。特に、「パーオキサイド付加体が基質酸化能をどの程度有しているのか」、さらに、「酸素-酸素結合の解裂によって高原子価状態を作り出すことが可能か」など酵素系では詳しい検討ができない点を明らかにしたい。
- d) 水溶液中で種々の化学反応を触媒的に進行させることは、環境調和型のプロセスとして重要と考えられる。本研究では、水溶液中で安定な金属-ハイドライド錯体の合成と、有機化合物のハイドライド還元への展開を目指した研究を行っている。現在、種々のカルボニル化合物の還元反応に成功している。

B-1) 学術論文

Y. GOTO, T. MATSUI, S. OZAKI, Y. WATANABE and S. FUKUZUMI, "Mechanisms of Sulfoxidation Catalyzed by High-Valent Intermediates of Heme Enzymes: Electron Transfer vs Oxygen Transfer Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9497-9502 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI, E. LIONG, G.N. PHILLIPS and Y. WATANABE, "Effects of the Location of Distal Histidine in the Reaction of Myoglobin with Hydrogen Peroxide," *J. Biol. Chem.* **273**, 2838-2844 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Formation and Catalytic Roles of Compound I in the Hydrogen Peroxide-Dependent Oxidations by His64 Myoglobin Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9952-9957 (1999).

T. MURAKAMI, I. MORISHIMA, T. MATSUI, S. OZAKI, I. HARA, H.-J. YANG and Y. WATANABE, "Effects of the Arrangement of Distal Catalytic Residue on Regioselectivity and Reactivity in the Coupled oxidation of Sperm Whale Myoglobin Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2007-2011 (1999).

S. OZAKI, H.-J. YANG, T. MATSUI, Y. GOTO and Y. WATANABE, "Asymmetric Oxidation Catalyzed by Myoglobin Mutants," *Tetrahedron: Asymmetry* **10**, 183-192 (1999).

S. TAKARA, S. OGO, Y. WATANABE, K. NISHIKAWA, I. KINOSHITA and K. ISOBE, "Direct Observation by Electrospray Ionization Mass Spectrometry of $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$, a Key Intermediate in the Formation of the Double-Bookshelf-Type Oxide Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]^{2-}$," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 3051-3053 (1999).

A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Synthesis and Characterization of Novel Alkylperoxo Mononuclear Iron(III) Complexes with a Tripodal Pyridylamine Ligands: A Model for Peroxo Intermediates in Reactions Catalyzed by Non-Heme iron Enzymes," *Inorg. Chem.* **38**, 3592-3593 (1999).

S. OGO, N. MAKIHARA and Y. WATANABE, "A Unique pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds with $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) as a Catalyst Precursor and HCOONa as a Hydrogen Donor in Water," *Organometallics* **18**, 5470-5474 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. WATANABE, "Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 56 (1999).

Y. GOTO, T. MATSUI, S. OZAKI, Y. WATANABE, S. FUKUZUMI, J.P. DINNOCENZO and J.P. JONES, "Reaction Mechanisms of N-Demethylation and Sulfoxidation Catalyzed by Heme Enzymes," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 146 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Formation and Reaction of Compound I in Myoglobin," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 225 (1999).

M. P. ROACH, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Quantitation of the Proximal Heme Iron Ligand Push Effect: Use of Myoglobin Cavity Mutant H93G and Substituted Imidazoles to Investigate Heme-Enzyme Catalyzed Peroxide O-O Bond Cleavage," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 277 (1999).

H. HAYASHI, S. FUJINAMI, M. SUZUKI, S. NAGATOMO, S. OGO, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, "Synthesis and Reactivity of a Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 308 (1999).

A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Novel Non-Heme Iron Complexes as Oxidation Catalysts in Alkene Functionalization," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 331 (1999).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE, "High-Valent Intermediates," in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Eds., Academic Press; San Diego, Vol. 4, pp. 97-118 (1999).

B-4) 招待講演

Y. WATANABE, “Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework,” The 9th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, Minneapolis (U. S. A.), July 1999.

Y. WATANABE, “Myoglobin Compound I as a Protein Model for the Active Species of P450,” 11th International Conference on Cytochrome P450, Sendai, August 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

触媒学会生体関連触媒研究会幹事(1988-).

基礎生物工学会幹事(1994-).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事(1997-).

日本化学会東海支部常任幹事(1999-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1999-).

学術雑誌編集委員

Journal of Inorganic Biochemistry, Editorial Board (1997-).

B-7) 他大学での講義

富山大学工学部, 1999 年 1 月, 12 月.

C) 研究活動の課題と展望

酸化反応を触媒するヘム酵素の反応機構に関する基礎研究から、活性中心を構成するアミノ酸の役割を分子レベルで明らかとしてきた。こうした研究成果に基づいて、人工的なヘム酵素の構築を現在目指している。具体的には、ミオグロビンを人工酵素構築のためのビルディングブロックとして利用し、酵素活性発現に必要なアミノ酸を適切に配置することによって、目的とするヘム酵素を合成する試みを行っている。現時点では、高い光学選択性を有するペルオキシゲナーゼの構築に成功しているが、反応の多様性、非天然型補欠分子族導入による生体系にはない化学反応を触媒する人工酵素への展開を現在の目標としている。一方、非ヘム酸化酵素の分子レベルでの機構解明のためのモデル系による研究では、ヘムと非ヘム酵素の本質的な差異と生体における酸素活性化戦略の総合的な解明を行いたい。水溶液中での新たな反応の開拓は、今後ますます重要な化学反応系として展開したい分野であり、現在は、還元反応を中心に研究を行っている。

井 上 克 也 (助教授)

A-1) 専門領域：固体物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 高スピンπ-共役ポリニトロキシドラジカルを配位子とする遷移金属錯体の合成と物性に関する研究
- b) 新規高スピン有機ラジカルの合成研究
- c) 有機ラジカル結晶の磁気構造解明研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高スピンπ-共役ポリニトロキシドラジカルを配位子とする遷移金属錯体の合成と物性に関する研究：高次元の磁気構造を持つ分子磁石の新しい構築手法として、高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという方法を提案した。この手法に従い一次元、二次元、さらには三次元の磁気構造を持つ分子磁石の構築および構造解析に成功した。また不斉なラジカルを配位子として用いた場合、不斉な分子磁石の構築することができる。不斉分子磁性体の磁気光学効果についても研究を進める。
- b) 新規高スピン有機ラジカルの合成研究：安定ラジカル置換基としてよく知られているニトロキシド基、およびニトロニルニトロキシド基を持つポリラジカルを合成し、構造および分子内強磁性的相互作用についても詳細に調べた。またフェニル骨格に置換基を導入することによりラジカル置換基との角度を変化させ、スピン間相互作用の大きさとスピンの非局在化との関係解明を進めている。
- c) 有機ラジカル結晶の磁気構造解明研究：低次元ハイゼンベルグ反強磁性体、いわゆる量子スピン系のエキゾチックな磁性解明を目指し、理想的なハイゼンベルグスピンである有機ラジカルを構成単位とし、強磁性および反強磁性相互作用を一次元あるいは二次元的に配置した種々のスピン系の構築および磁性測定を行っている。S=1を形成するピラジカルのラジカル対の一方のみを反強磁性的に結合させた半梯子格子など新しい格子系を作成している。

B-1) 学術論文

H. KUMAGAI and K. INOUE, "A Chiral Molecular based Metamagnet Prepared from Manganese Ions and a Chiral Triplet Organic Radical as a Bridging Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 1601-1603 (1999).

F. IWAHORI, K. INOUE and H. IWAMURA, "Mn(II)-Induced Formation and Structural Elucidation of a [3+3] Benzene-Dimer Derivative from *m*-Phenylenebis(*N*-tert-butylaminoxyl)," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7264-7265 (1999).

S. HAYAMI and K. INOUE, "Structure and Magnetic Property of the Organic Triradical with Triazine Skeleton; 2,4,6-Tris{*p*-(*N*-oxy-*N*-tert-butylamino)phenyl}triazine," *Chem. Lett.* 545-546 (1999).

Y. HOSOKOSHI, Y. NAKAZAWA, K. INOUE, K. TAKIZAWA, H. NAKANO, M. TAKAHASHI and T. GOTO, "Magnetic properties of low dimensional quantum spin systems made of stable organic biradicals PNNNO, F₂PNNNO and PIMNO," *Phys. Rev. B* **60**, 12924-12932 (1999).

- A. S. MARKOSYAN, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, "Influence of the thermal excitations of the ferrimagnetic $(-1/2, 5/2, -1/2)$ linear trimer on the paramagnetic behavior of the layered metal-radical complex $\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3(\text{RD})_2 \cdot n\text{-C}_7\text{H}_{16}$," *Phys. Lett. A* **261**, 212-216 (1999).
- Y. HOSOKOSHI, K. KATOH, K. INOUE and T. GOTO**, "Construction of a Quantum-Spin System of $S = 1/2$ Antiferromagnetic Chain with the Next-Nearest-Neighbor Interactions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2910-2913 (1999).
- A. S. MARKOSYAN, H. IWAMURA and K. INOUE**, "Magnetic Behavior of the Ferrimagnetic $(1/2, 5/2, 1/2)$ Linear Trimer in Complex of $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ with Bis- and Trisnitroxide Radicals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 549-568 (1999).
- H. KUMAGAI and K. INOUE**, "Synthesis and Characterization of a Chiral Molecule-based Metamagnet Made by a Chiral Triplet Organic Radical and Transition Metal Ion," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 487-496 (1999).
- S. HAYAMI, K. INOUE and Y. MAEDA**, "Structures and Magnetic Properties of Binuclear Iron(III) Spin-Crossover Complexes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **335**, 1285-1294 (1999).
- F. IWAHORI, K. INOUE and H. IWAMURA**, "Synthesis and Magnetic Properties of Bis(hexafluoroacetylacetonato)-copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(*N*-*tert*-butylaminoxyl) as a Bridging Ligand," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 533-538 (1999).
- Y. HOSOKOSHI, K. SUZUKI, K. INOUE and H. IWAMURA**, "Pressure effect on Mn complexes of bisaminoxyl radicals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 511-520 (1999).
- Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, "Pressure effects on organic radicals with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions," *Synth. Met.* **103**, 2323-2324 (1999).
- I. S. DUBENKO, I. YU. GAIDUKOVA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and A. S. MARKOSYAN**, "Concentration and Pressure Dependence of Magnetic Ordering in $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x)_2$ Compounds with $\text{Me} = \text{Al, Fe and Ni}$," *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 687-691 (1999).
- I. S. DUBENKO, I. YU. GAIDUKOVA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and A. S. MARKOSYAN**, "The magnetic phase diagram and the effect of pressure on the magnetic properties of the $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2$ intermetallic compounds," *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2937-2953 (1999).
- M. MANAGO, S. HAYAMI, Y. YANO, K. INOUE, R. NAKATA, A. ISHIDA and Y. MAEDA**, "Valence Delocalization and Crystal Structure of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{pazo})_6(\text{py})_3]\text{apy}$: An Example of the Mixed Valence Delocalization between Two Iron Atoms," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2229-2234 (1999).
- M. MITO, T. KAWAE, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, M. KINOSHITA and K. TAKEDA**, "Pressure-induced crossover from alternating to uniform interaction in a $S = 1/2$ one-dimensional Heisenberg antiferromagnet," *Solid State Commun.* **111**, 607-611 (1999).
- N. V. BARANOV, A. A. YERMAKOV, A. N. PIROGOV, A. E. TEPLYKH, K. INOUE and Y. HOSOKOSHI**, "The Magnetic State of the Co-sublattice in $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$," *Physica B* **269**, 284-289 (1999).
- K. MUKAI, M. YANAGIMOTO, Y. SHIMIBE, K. INOUE and Y. HOSOKOSHI**, "Doping effect of magnetic impurities on the spin-Peierls compound *p*-CyDOV," *Chem. Phys. Lett.* **311**, 446-452 (1999).
- A. SATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and P. CASSOUX**, "Coexistence of antiferromagnetically ordered Fe^{3+} spins and metal π -electrons in λ - $\text{BETS}_2\text{FeCl}_4$ [$\text{BETS} = \text{bis}(\text{ethylenedithio})\text{tetraselenafulvalene}$]," *Adv. Mater.* **11**, 1192-1194 (1999).

B-4) 招待講演

熊谷 等、井上克也，「不斉分子磁石の合成と物性」，モレキュラーキラリティシンポジウム，仙台，1999年5月．

B-5) 受賞、表彰

井上克也，井上研究奨励賞(1995)．

井上克也，分子科学研究奨励森野基金(1997)．

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議委員(1997-1998)．

C) 研究活動の課題と展望

高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという新しい方法は高温分子磁石の構築に極めて有効であることがわかったので，今後はさらに高温で磁気相転移を起こす分子磁石の構築と共に分子磁石で初めて可能となる付加機能（光応答性，光透過性）を持つ高温分子磁石の構築を行う。同時に，配位子となる高スピン有機ラジカル単体についても詳細な検討を行う。量子スピン系としての性質を明らかにする基礎物性研究は，遷移金属錯体におけるラジカルを介したスピン間磁気相互作用伝達機構の解明にもつながり，磁気転移温度の高温化に一つの指針を与えるだろう。また，外場応答性分子として加圧下の磁性測定も進行中である。

分子クラスター研究部門（流動研究部門）

三 好 永 作（教授）

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 高精度のモデル内殻ポテンシャルの開発
- b) ファンデルワールス分子のポテンシャル曲面
- c) 芳香族分子の2量体カチオンの電子状態
- d) 液体水銀に対する分子動力学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 全電子を対象とする *ab initio* 分子軌道法 (MO) 計算では内殻電子をもあらわに考慮して計算を行なうが、しかし、これらの電子は化学的に不活性で普通の化学反応中にはほとんど変化しない。これらの内殻電子の取り扱いを簡単化するために有効内殻ポテンシャル法があるが、われわれのモデル内殻ポテンシャル法もその1つである。すべての元素に対して高精度のモデル内殻ポテンシャルを酒井グループ（九州大学）とともに開発している。多くの有効内殻ポテンシャル法では、取り扱う原子価軌道は本来持つべき節 (node) を持たず、このことが電子反発積分を大きめに見積るなどの欠点の原因となる。しかし、われわれの方法では、内殻軌道空間に対するシフト演算子を用いることで原子価軌道は節を持つことができる。そのため高次の電子相関エネルギーまでを必要とするファンデルワールス分子のポテンシャル曲面の計算などで高精度の結果を得るものと期待される。現在、すべての元素に対してこれまで発表したものより高精度の非相対論的モデル内殻ポテンシャルと相対論的モデル内殻ポテンシャルを開発中である。
- b) ArI_2 , HgN_2 , ArHCN , ArHF などの基底状態や励起状態のポテンシャル曲面を精度良く求めることは、現在でも難しいことのひとつである。一つには重原子を含む系では相対論効果を取り入れなければならないし、また、電子相関を十分に取り込むために一電子軌道空間や全電子関数空間の取り方に気を配る必要があるからである。相対論的なモデル内殻ポテンシャルを使い、電子相関を記述するために適した軌道を用いて多参照配置からの多電子励起の効果を含めたレベルで、これらのファンデルワールス分子のポテンシャル曲面を計算している。 ArHF の基底および励起状態 $^1\Sigma^+$ についてポテンシャル曲面を計算し、 HF 分子の励起状態に Ar を衝突させることで F^- イオンが生成する可能性を示した。
- c) われわれは、ベンゼン2量体カチオンの様々な構造に対して CASSCF/MRSDCI のレベルで *ab initio* 計算を行ない、サンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であることを示した。また、ベンゼン3量体カチオンにたいして同様の計算を行い、3量体カチオンにおいてもサンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であること、さらに、そのずれ構造における励起スペクトルが実測のスペクトルをよく説明することを示した。また、フェノール2量体カチオンのいくつかの安定構造の電子状態に対する *ab initio* 計算を行ない計算で得られた OH 伸縮振動の基準振動を実験で得られたデータと比較しながら研究を行なっている。
- d) ここ数年来、第一原理からのアプローチに基づき、液体水銀の動的性質や熱力学的性質に対する研究を行なっ

きている。まず、二体ポテンシャルを高精度の分子軌道法から求め、二体加法近似のもとで分子動力学 (MD) 計算を行なった。粘性率の実験データから決められたレナードジョーンズ型ポテンシャルを使った分子動力学計算では再現出来ない液体金属特有の集団減衰運動を、この計算で再現することを示した。また、同様の計算で、金属-非金属転移を含む密度領域でX線散乱実験から得られている構造因子や二体分布関数をよく説明する結果を得、さらに、実測の熱力学的物理量 (熱圧力定数や内部圧力) の体積依存性を定性的に説明することが出来た。現在、希ガス流体のそれと大きく異なる水銀の気-液共存曲線を説明するため MD 計算を行ない、超臨界領域における長距離構造に関係する密度揺らぎの極大と微細構造との関連性について調べている。

B-1) 学術論文

E. MIYOSHI, J. MAKI, T. NORO and K. TANAKA, “Multi-Reference Coupled Pair Approximation (MRCPA) Calculations for the Ground State of the ArI_2 Complex,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 547-552 (1999).

T. SUMI, E. MIYOSHI and K. TANAKA, “Molecular-Dynamics Study of Liquid Mercury in the Density Region between Metal and Nonmetal,” *Phys. Rev. B* **59**, 6153-6158 (1999).

E. MIYOSHI and N. SHIDA, “Ab initio Study on the Structure of the Ground State of the C_3O_2 Molecule,” *Chem. Phys. Lett.* **303**, 50-56 (1999).

Y. SAKAI, K. MOGI and E. MIYOSHI, “Theoretical study of low-lying electronic states of TiCl and ZrCl ,” *J. Chem. Phys.* **111**, 3989-3994 (1999).

B-4) 招待講演

E. MIYOSHI, “Recent Devepolment of Model Core Potentials (MCPs) and Their Applications,” The 8th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Taejon (Korea), January 1999.

E. MIYOSHI, “Coupled Pair Approximation Calculations of van der Waals Complexes,” The 5th Sino-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Hefei (China), May 1999.

B-7) 他大学での講義、客員

九州大学, 「総合科目核を考える」, 1999 年 12 月.

C) 研究活動の課題と展望

基本的な課題は、モデル内殻ポテンシャルの開発とその応用であるが、A-3 (研究活動の概略と主な成果) で示したように各研究テーマ a)~d) に対する今後の研究計画を精力的に進める。a) については、すべての元素に対して非相対論的モデル内殻ポテンシャルと相対論的モデル内殻ポテンシャルをスピン軌道相互作用の取り扱いを含めていくつかのレベルで作成し、それらの有用性を示していく。これら以外の応用研究として、表面電子状態や固体中の不純物準位に対する理論研究にも取り組んでいく予定である。

田 中 桂 一 (助教授)

A-1) 専門領域：分子分光学、クラスター化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子クラスターの構造と物性の分光学的研究
- b) 短寿命不安定分子の生成と電子、幾何構造の分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) サブミリ波 ($3\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) 超音速分子線分光装置を製作し、アルゴンシアン化水素 ($\text{Ar}\cdot\text{HCN}$) クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。 $\text{Ar}\cdot\text{HCN}$ および $\text{Ar}\cdot\text{DCN}$ クラスターの vdW 変角振動遷移の基本音 ($j=1\text{--}0$) および倍音 ($j=2\text{--}1$) の多数の振動回転遷移を観測した。この解析により、 $\text{Ar}\cdot\text{HCN}$ クラスターは基底状態 ($j=0$) で直線型、変角振動の第一励起状態 ($j=1$) では T 型、第二励起状態 ($j=2$) では HCN が自由回転に近い構造を持ち、変角振動の励起にともない会合状態を劇的に変化する事、また極めて大きなクラスター内大振幅振動を持つことが分かった。高精度の量子化学計算によりポテンシャル曲面を求めた。変角振動回転準位をこのポテンシャル曲面により計算し実験と比較した。 $\text{Ar}\cdot\text{HBr}$, $\text{OCO}\cdot\text{HF}$, $\text{OCO}\cdot\text{DF}$ および $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$ クラスターの分子間 変角振動遷移を超音速分子線分光法により観測した。実験より得られたエネルギー準位を分子間ポテンシャル曲面より計算した結果と比較し、量子化学計算の妥当性を議論した。

検出感度の飛躍的な向上を図るためにサブミリ波領域のホワイト型多重反射セルを開発した。また後進行波管 (BWO) を用いたテラヘルツ分光装置を開発し分子クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。

- b) 超音速ジェット噴流中に放電や紫外光解離によりラジカルや分子イオンの不安定分子を生成し、電荷や不対電子を持つ分子クラスター、すなわちイオンクラスターやラジカルクラスターの構造と物性を解明する。このための分子線紫外光解離装置、および低速電子線衝撃装置を開発した。
- c) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法との二重共鳴分光法により特にラジカルクラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を高感度でかつサブミリ波分光法の高精度で観測する事が出来る。このためのレーザー誘起蛍光サブミリ波二重共鳴分光装置をエキシマーレーザー励起パルス色素レーザーおよびサブミリ波超音速分子線分光装置とを組み合わせて開発した。
- d) 鉄カルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の紫外光解離により超音速ジェット中に生成する鉄カルボニルラジカル $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n=1\text{--}3$) をサブミリ波分光法および赤外ダイオードレーザー分光法により検出し、それらの電子状態および分子構造を解明した。たとえば、 $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ラジカルは $^3\Sigma_g^-$ 電子基底状態を持つ直線分子であり、 FeCO ラジカルと同様に非常に大きな電子スピン-スピン相互作用定数を持つ事を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Color-center Laser Infrared Absorption Spectroscopy of the ν_{12} Band of Benzene Cooled in a Pulsed Jet," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 235-236 (1998).

O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA, "Infrared Spectrum of the $\text{Ar}\cdot\text{NH}_2^+$ Inionic Complex," *J. Phys. Chem. A* **102**, 10017-10024 (1998).

K. TANAKA, H. HONJO, T. TANAKA, H. KOUGUCHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, "Determination of the Proton

Tunneling Splitting of Tropolone in the Ground State by Microwave Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **110**, 1969-1978 (1999).

T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA, “Detection of the Tunneling-rotation transitions of Malonaldehyde in the Submillimeter-wave Region,” *J. Chem. Phys.* **110**, 4131-4133 (1999).

T. OKABAYASHI, K. TANAKA and T. TANAKA, “Analysis of Rotational Resonances Observed in the Microwave Spectrum of FCCCN,” *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22-42 (1999).

K. TANAKA, Y. TACHIKAWA, K. SAKAGUCHI, T. HIKIDA and T. TANAKA, “Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of the Jet-cooled $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Radical Produced by Ultraviolet Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *J. Chem. Phys.* **110**, 3970-3977 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. IMAJO, D. WANG, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the 410 nm Band of the TiCl Radical,” *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG10**, 98 (1998).

K. TANAKA, N. NAKAMURA, M. SHIRASAKA and T. TANAKA, “Millimeter-wave Spectroscopy of the Iron Carbonyl Radical (FeCO) in the ν_2 Bending Vibrational State,” *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG16**, 100 (1998).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Band of the PN^+ ION,” *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RD11**, 220 (1998).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Color-center Laser Spectroscopy of the ν_{12} Band of Benzene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion,” *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF04**, 229 (1998).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Color-center Laser Spectroscopy of Fluorene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion,” *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF05**, 229 (1998).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Band of the PN^+ ION,” *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH5**, (1999).

K. TANAKA and T. TANAKA, “Time-resolved Diode Laser Spectroscopy of Jet-cooled $\text{Fe}(\text{CO})_x$ ($x = 1-3$) Radicals Produced by UV Laser Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH30**, (1999).

T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA, “Determination of the Proton Tunneling Splitting of Malonaldehyde in the Ground State by Submillimeter-wave Spectroscopy,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MH05**, 95 (1999).

O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA, “Infrared Spectrum of the Ar-NH_2^+ Ionic Complex,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **TH06**, 148 (1999).

K. TANAKA, T. HIKITA and T. TANAKA, “Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ Hot Band of the FeCO Radical Produced by the Ultraviolet Laser Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WI15**, 189 (1999).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Direct Observation of the vdW Bending Band of the OCO-HF Cluster in the Millimeter-wave Region,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG12**, 223 (1999).

S. BAILLEUX, K. HARADA, A. MIZOGUCHI and K. TANAKA, “Observation of the van der Waals Bending Bands of the Ar-DCN Cluster by Millimeter-wave Spectroscopy in Supersonic Expansion,” *The 54th International Symposium on*

Molecular Spectroscopy **RG14**, 224 (1999).

K. HARADA, A. MIZOGUCHI, S. BAILLEUX and K. TANAKA, “Submillimeter-wave Spectroscopy of the van der Waals Bending Band of Ar-HBr,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG15**, 225 (1999).

A. OKUMURA, M. ISHIGURO, K. TANAKA and T. TANAKA, “Color-center Laser Spectroscopy of Thiophene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion,” *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RJ01**, 236 (1999).

B-3) 総説, 著書

田中桂一、原田賢介, 「イオンクラスターの直接吸収赤外レーザー分光法」, *分光研究* **47**, 228-229 (1998).

B-4) 招待講演

田中桂一, 「分子クラスターの van der Waals 振動遷移の測定と分子間ポテンシャル」, 分子研セミナー「分子クラスターの研究における分光学の役割: その現状と将来」, 岡崎, 1999 年 7 月.

田中桂一, 「水和分子クラスターの van der Waals 振動遷移の観測」, The First Workshop on the Chemistry of Supramolecular Water, 筑波, 1999 年 9 月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

国際分子分光学会評議員(International Symposium on Molecular Spectroscopy, International Advisory Committee).

学術雑誌編集委員

日本分光学会会誌「分光研究」編集委員(-1999).

B-7) 他大学での講義, 客員

九州大学, 理学部化学科助教授(併任), 1999 年 4 月 - 2000 年 3 月.

九州大学, 「分子構造論」, 1999 年 4 月 - 10 月.

九州大学, 「量子化学特論」, 1999 年 4 月 - 2000 年 3 月.

九州大学, 「量子化学講究」, 1999 年 4 月 - 2000 年 3 月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 測定領域を後進行波管(BWO)を用いてテラヘルツ領域(50 cm^{-1})まで拡大する。これにより、水素結合を含む分子クラスターの分子間振動遷移へと測定対象を拡大して、水ベンゼン等の興味あるクラスターを測定しその会合状態を解明する。また紫外光解離および低速電子線衝撃法と超音速ジェットノズルを組み合わせた装置を開発して、不対電子や電荷を持ったラジカルやイオンクラスターを生成し、不対電子や電荷がクラスター内にどのように再配置されるかを解明する。
- b) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法を組み合わせた二重共鳴分光法を開発して、ラジカルクラスターやイオンクラスターの分子間振動遷移を蛍光のデップとして観測する。この方法により検出感度の向上を図る。
- c) サブミリ波領域には巨大有機分子、超分子の超低周波振動や内包フラーレンの殻内大振幅振動等の興味深い振動遷移の観測が期待される。これらの固体試料の観測のための低温セルおよび、高速掃引型サブミリ波分光装置を開発し、興味有る対象の振動スペクトルを観測する。

長 門 研 吉 (助教授)

A-1) 専門領域：大気化学、大気電気学

A-2) 研究課題：

- a) イオン移動度／質量分析システムの開発
- b) 対流圏大気中におけるイオン－分子反応
- c) イオン－分子反応を利用した大気微量成分測定法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大気中のイオンクラスターの性質を明らかにするためには、イオンクラスターの大きさ、質量および化学組成に関する情報が重要である。これらの情報を同時に得るためにドリフトチューブ型イオン移動度計と四重極型質量分析計を組み合わせたイオン移動度／質量分析システムの開発を行った。本システムでは大気圧中で生成し一定時間ドリフトチューブ内で大気中の微量成分とイオン－分子反応させた正・負イオンの、全イオン移動度スペクトル、質量選択移動度スペクトル、および質量スペクトルの測定が可能である。
- b) 新たに開発したイオン移動度／質量分析システムを用いて、生成後 10 – 数 100 ms の正・負イオン種のサーベイを行った。正イオンでは始めに $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が主要なイオンとして現れるが、時間と共に陽子親和力のより大きなピリジンやアミン類のイオンが生成していく過程が明らかになった。生成が確認されたイオン種は、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、イソブチルアミン、アミノヘキサン、キノリン、メチルキノリン、などである。また組成が未同定のイオン（質量数 135, 149, 152, 279 amu など）も検出された。負イオンでは亜硝酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、硝酸のイオンが検出された。これまで対流圏の負イオン反応モデルにおいてはギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸は考慮されておらず、有機酸が重要な役割を果たしていることを初めて明らかにした。
- c) イオン移動度／質量分析システムを用いた正・負イオン種のサーベイによって検出されたイオン種の親成分の多くは対流圏大気化学において重要な役割を果たしているものの濃度が極めて低く (ppb 以下)、これまで十分な測定が行われずにいるものである。これらの成分の質量スペクトルによる測定法を検討すると同時に、より簡便な移動度スペクトルを用いた測定法の開発を行っている。負イオンの場合、移動度スペクトル中のそれぞれのイオンピークが比較的分離されているためそれらを用いて測定できる可能性がある。また正イオンでは多くのイオンが同時に存在し移動度スペクトルが複雑であるが、ドリフトチューブ内でのイオンの移動、拡散、および反応によるスペクトルの変化をシミュレーションすることにより測定する方法を開発中である。

B-1) 学術論文

K. NAGATO, D. TANNER, H. FRIEDLI and F. EISELE, “Field Measurement of Positive Ion Mobility and Mass Spectra at a Colorado Site in Winter,” *J Geophys. Res.* **104**, 3471-3482 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. NAGATO, “New Insight into the Role of Tropospheric Ions in Aerosol Formation,” *First Asia Aerosol Conference*, 342-343 (1999).

K. NAGATO, “Possible Role of Ions in the Tropospheric Aerosol Formation,” *Proceedings of Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC)* 95 (1999).

B-3) 総説、著書

長門研吉, 「大気イオンの化学組成」, *静電気学会誌* **23**, 37-43 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

地上付近の下部対流圏におけるイオン化学はすべての地球大気層の中で最も複雑である。新たに開発したイオン移動度／質量分析システムは下部対流圏におけるイオン種の同定およびイオン反応経路の決定に威力を発揮することが確認された。引き続き対流圏イオン化学過程のより詳しい観測・解析を行うと同時に、得られたイオン－分子反応の情報を利用した対流圏微量成分測定法の実用化を目指す。具体的には大気圧化学イオン化質量分析法によるこれまでに測定されていない成分も含む多成分同時測定法の開発、および真空装置を使わずに大気圧で測定できるコンパクトで可搬性の高いドリフトチューブ型移動度計の開発を進める。また、近年対流圏エアロゾルの生成に対するイオンの役割が指摘されており、イオン誘発核生成、およびイオン再結合による微粒子の生成機構についても取り組む予定である。

3-7 極端紫外光科学研究系

基礎光化学研究部門

小 杉 信 博（教授）

A-1) 専門領域：軟X線光物性、光化学

A-2) 研究課題

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (1) 偏光吸収
- b) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (2) 共鳴光電子
- c) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (3) 共鳴発光
- d) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (1) 偏光吸収：他の放射光施設では分光器や光電子測定装置の制約で質の高い測定がほとんど行われていないエネルギー領域の光（ニッケルや銅などの2p内殻を励起できる光）を使って固体物性の研究を展開している。中心金属としてニッケルを含む一連の分子錯体の単結晶試料に対して、放射光の直線偏光性を利用した偏光吸収スペクトルを測定し、金属2p内殻から配位子 π^* 空軌道への一電子遷移（MLCT）がサテライト帯として異常に強く観測されることを見いだした。固体光物性の研究者は多体効果ではないかとして我々の解釈を疑っていたが、その後、理論解析によっても一電子性の強いMLCT帯であることがはっきりした。配位分子と金属の共有結合が強く、擬縮重による多体効果は押さえられているものと考えられる。さらに π -MLCT帯の強度解析から、 π 逆供与の大きさが半定量的に評価できること、また、偏光依存性から異なる対称性の π 逆供与を分離して議論できることを理論計算結果との比較から示した。
- b) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (2) 共鳴光電子：内殻吸収が起きる光エネルギーでの共鳴光電子放出過程（無放射遷移の2次光学過程）を詳細に研究している。内殻電子領域では非共鳴条件では観測されない禁制の電子励起状態が共鳴吸収状態に依存して離散的に次々と観測された。放出電子のエネルギーは、励起光エネルギーを増加させると減少するという奇妙な挙動を示す。金属、強相関係、分子性錯体の違いと類似性を整理し議論している。
- c) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究 (3) 共鳴発光：光電子放出のような無放射遷移の2次光学過程に加えて、放射遷移の2次光学過程であるX線共鳴ラマン遷移の研究を同じ試料に対して調べ、分子性の遷移金属錯体では一電子性が強いことを明らかにしている。
- d) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究：振動準位まで分解できる高分解能な直線偏光軟X線を利用して、炭素、窒素、酸素の1s内殻や硫黄などの1s内殻、2p内殻の励起状態を研究している。これまでRydberg－原子価混合による振動準位異常、脱励起過程におけるRenner-Teller効果やJahn-Teller効果の影響、振電相互作用により初めて許容になる振電状態、大きな交換相互作用（LS）によってスピン軌道相互作用の分裂が観測できない励起状態などを発見してきた。また、脱励起後にクーロン爆発的に放出される解離イオンの角度の偏光方向に

対する異方性・等方性，イオン間の角度相関，運動エネルギー依存性などから内殻励起状態において変角振動の途中で解離性のポテンシャルにオージェ過程で脱励起することを解明した。

B-1) 学術論文

L. G. M. PETTERSSON, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Ni 2p-3d photoabsorption and strong charge transfer satellites in divalent Ni complexes with molecular ligands. Evaluation of π -back donation based on the DFT approach,” *Chem. Phys. Lett.* **311**, 299 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Metal-to-ligand charge transfer bands observed in polarized Ni 2p photoabsorption spectra of $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 827 (1999).

Y. TAKATA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “A unified view of resonant photoemission of metallic, molecular, and correlated solid systems,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 443 (1999).

H. OJI, R. MITSUMOTO, E. ITO, H. ISHII, Y. OUCHI, K. SEKI, T. YOKOYAMA, T. OHTA and N. KOSUGI, “Core hole effect in NEXAFS spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons: Benzene, chrysene, perylene, and coronene,” *J. Chem. Phys.* **109**, 10409 (1998).

J. J. NEVILLE, A. JORGENSEN, R. G. CAVELL, N. KOSUGI and A. P. HITCHCOCK, “Inner-shell excitation of PF_3 , PCl_3 , PCl_2CF_3 , OPF_3 and SPF_3 ,” *Chem. Phys.* **238**, 201 (1998).

A. JORGENSEN, N. KOSUGI and R. G. CAVELL, “The sulphur 2p photoabsorption spectrum of NSF_3 ,” *Chem. Phys.* **247**, 445 (1999).

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Vibronic coupling and valence mixing in the 1s-Rydberg excited states of C_2H_2 in comparison with N_2 and CO ,” *Chem. Phys. Lett.* **309**, 427 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

E. ITO, H. OJI, T. ARAKI, K. OICHI, H. ISHII, Y. OUCHI, N. KOSUGI, T. OHTA, Y. MARUYAMA, T. NAITO, T. INABE and K. SEKI, “Tautomeric structure of N-salicylideneaniline derivatives studied by soft X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 781 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Strong metal-to-ligand charge transfer bands observed in Ni K- and L-edge XANES of planar Ni complexes,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 376 (1999).

T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Polarized Ni K- and L-edge and S K-edge XANES study of $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{1-}$,” *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 781 (1999).

B-3) 総説、著書

高田恭孝、小杉信博，「内殻領域の共鳴光電子スペクトルの統一の見方．酸化ニッケル，金属ニッケル，ニッケル錯体の Ni 2p 吸収端での比較」，*日本放射光学会誌* **12**, 117 (1999)

B-5) 受賞、表彰

小杉信博，分子科学研究奨励森野基金研究助成，(1987)。

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会庶務幹事(1994).

日本放射光学会評議員(1994-1995, 1998-1999).

日本分光学会東海支部幹事(1993-1997).

学会の組織委員

X線吸収微細構造国際会議第7回プログラム委員及び実行委員(1992).

X線吸収微細構造国際会議第11回組織委員及びプログラム委員(2000).

原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員(1995).

アジア交流放射光国際フォーラム実行委員(1994, 1995).

第4回放射光光源国際会議実行委員(1995).

シンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員(1994, 1997, 2000).

光イオン化国際ワークショップ国際プログラム委員(1997).

光イオン化国際ワークショップ国際諮問委員(2000).

第12回真空紫外光物理国際会議プログラム委員(1998).

第2回シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員(1998).

第8回電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員(2000).

文部省、学術振興会等の役員等

新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員(1985-1990).

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員(1994-).

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会委員(1995-).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会委員(1997-).

広島大学放射光科学研究センター顧問(1996-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1997-1999).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科, 「物性化学特論 III」, 1999年11月24, 25日.

C) 研究活動の課題と展望

内殻励起分子では寿命幅が大きい, 小さな孤立分子に限れば分解能を上げることで分子振動の分離は可能である。それによって内殻励起の電子状態が分子振動と結合する様子や解離過程と脱励起過程の競争など内殻励起状態動力学を学ぶことができる。また, 固体ではバンドを形成しているので, 分解能を上げてでも内殻励起状態の微細構造はあまり観測できないと考えられてきたが, 分子錯体など孤立分子が相互作用して固体状態になっている系などでは孤立分子の性格の強い微細構造が観測でき, 微細構造の挙動から分子間相互作用による摂動を解明することができる。

内殻電子が絡む研究は放射光の利用でますます広がりを見せているが, 内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。

我々は分子系（気体と固体）を対象に内殻励起とその脱励起過程の基礎を着実に固めていく目的で研究を続けており、価電子励起とは違った内殻励起ならではの現象を追っている。これまで測定装置上の制約を解決することで、幸いにしていくつか新しい現象を見つけ、理論的にもその現象の本質を理解してきた。現在、測定装置の制約についてはほとんどなくなってきており、次に新しい展開を図るには光源の制約を解決しなければならない段階になっている。すなわち、励起光の強度を落とさずに分解能をさらに向上させることが必要であり、現状としてはUVSORに拘らず国内外の高輝度光源施設を利用しなければならない。このように国内外の施設との協力体制を築きながら、UVSORの将来計画に備えることが肝要である。

田 原 太 平 (助教授)

A-1) 専門領域：光化学、分子分光

A-2) 研究課題：

- a) フェムト秒時間分解分光による分子ダイナミクスの研究
- b) ピコ秒時間分解分光による光化学反応の研究
- c) 時間分解分光法における実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a1) われわれはこれまでの一連の研究によって、高い電子励起 (S_n) 状態から最低電子励起一重項 (S_1) 状態への電子緩和は一般にフェムト秒領域で起こるため、フェムト秒領域では S_1 蛍光のみならず S_n 状態からの蛍光も観測されるということを実験的に明らかにしてきた。このことはすなわち、フェムト秒時間分解蛍光分光が S_1 状態のみならず、 S_n 状態やその緩和ダイナミクスを研究する重要な手段となることを意味している。そこで、溶液中で多原子分子を S_n 状態へと光励起した後に起こる緩和過程について、ポリアセンの一種であるテトラセンを例にとり、フェムト秒時間分解蛍光分光法によって研究した。 S_n 蛍光と S_1 蛍光の両方を時間分解観測することに成功し、その強度変化および偏光異方性の測定から、①約 120 fs でおこる $S_n \rightarrow S_1$ 電子緩和、②電子緩和直後の IVR 過程、それに引き続く③振動冷却、および④回転緩和、など一連の緩和ダイナミクスを明らかにした。また東京工業大学のグループとの共同で、ポルフィリンの S_2 蛍光および S_1 蛍光を時間分解測定し、ポルフィリンの $S_2 \rightarrow S_1$ 電子緩和ダイナミクスを研究した。
- a2) 7-アザインドール二量体の光プロトン移動反応の研究を進め、蛍光偏光異方性の測定とその定量的な解析により光励起直後にあらわれる 2 つの電子状態の遷移モーメントの方向を実験的に決定した。また、分子間プロトン移動よりさらに速くすすむ分子内プロトン移動反応の研究へとすすみ、アントラリン分子の蛍光のフェムト秒時間分解測定を行い、プロトン移動反応に対応すると考えられる時定数約 100 fs の蛍光ダイナミクスを観測した。
- b) ピコ秒時間分解ラマン分光により、最も基本的な反応でありながらその詳細がわかっていないアゾベンゼンの光異性化反応を研究した。光励起直後に現れる過渡吸収に共鳴させて寿命 1 ~ 10 ps (溶媒に依存) の S_1 状態のラマンスペクトルを測定した。 ^{15}N 同位体シフトに基づいて S_1 状態の NN 伸縮振動数を決定し、 S_1 状態で NN 結合が二重結合性を保っていること、したがって分子は NN 結合まわりで平面構造を保っていること、を明らかにした。さらにピコ秒アンチストークスラマンスペクトルの測定によって、 S_1 状態および S_0 状態における振動緩和過程を明らかにした。これらにより、アゾベンゼンの $\pi\pi^*$ (S_2) 励起に伴う光異性化はこれまで言われていたのとは異なって、反転 (inversion) 機構による異性化である可能性が高いことを示した。また、ピコ秒時間分解測定に用いられる増幅したピコ秒パルスを使ってレチナール分子の共鳴ハイパーラマン散乱測定を行い、増幅したピコ秒パルスが高次ラマン過程であるハイパーラマン散乱の測定に有効であることを示した。
- c) 光学領域の時間分解測定の分解能を極限まで高めるため、光パラメトリック増幅 (OPA) を用いて 500 nm ~ 750 nm の範囲で波長可変なサブ 10 fs の光パルスを発生する装置を製作した。さらにこの極短パルスをプローブ光に、またその 2 倍波をポンプ光に用いる時間分解吸収測定システムを製作した。製作した装置を使って、光励起直後の分子の振動コヒーレンス (核波束運動) の観測を行った。また他に、チタンサファイアレーザーの再生増幅光

を短パルス化するため、希ガスの自己位相変調とプリズム対を用いたパルス圧縮を行い、30 fs以下の光パルスを得た。

B-1) 学術論文

N. SARKAR, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Vibronic Relaxation of Polyatomic Molecule in Non-polar Solvent: Femtosecond Anisotropy/Intensity Measurements of the S_0 and S_1 Fluorescence of Tetracene,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 4808-4814 (1999).

S. C. JEOUNG, S. TAKEUCHI, T. TAHARA and D. KIM, “Ultrafast Decay Dynamics of Photoexcited Cu(II)(TMpy-P4) in Water Solvent,” *Chem. Phys. Lett.* **309**, 369-376 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAHARA and S. MATSUO, “Femtosecond Material Response Probed by Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detected Impulsive Stimulated Raman Scattering,” *Laser Chemistry (Proceedings of TRVS VIII)* **19**, 149-152 (1999).

B-4) 招待講演

田原太平, 「超高速分光で観る分子のコヒーレンス, 緩和, 光化学」, 総研大グループ研究「光科学の新展開」研究会, 総研大, 葉山, 1999年2月.

田原太平, 「ピコ秒・フェムト秒分光で観る分子ダイナミクス」, 弥生研究会「極短量子ビームポンプ&プローブ分析」, 東京大学, 東京, 1999年3月.

T. TAHARA, “Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules Studied by Femtosecond Spectroscopy: Coherence, Relaxation and Reaction,” Pohang Institute of Science and Technology, Pohang (Korea), April 1999.

T. TAHARA, “Vibrational Spectroscopy in Picosecond and Femtosecond Time Region: Time-resolved Frequency Domain Raman and Time-domain Raman Spectroscopy,” Korea Research Institute for Standards and Science, Tajeon, (Korea), April 1999.

T. TAHARA, “Photochemical Reaction and Relaxation Studied by Femtosecond Time-resolved Fluorescence,” The 83rd Annual Meeting of Korean Chemical Society, Suwan (Korea), April 1999.

田原太平, 「僕らが最近見たこと, 知ったこと」, 分子研研究会, 分子科学研究所, 岡崎, 1999年6月.

T. TAHARA, “Femtosecond Fluorescence and Raman Study on Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules: Coherence, Relaxation and Photochemistry,” ETH, Zurich (Switzerland), July 1999.

田原太平, 「フェムト秒分光の化学への応用」, 近畿大学極限光技術・物理研究会, 近畿大学, 大阪, 1999年10月.

B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰(1995).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事(1999-).

学会の組織委員

第9回放射光学会年会プログラム委員(1995).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

B-7) 他大学での講義、客員

科学技術庁金属材料研究所客員研究官(1995-1997).

C) 研究活動の課題と展望

本研究グループでは超高速時間分解分光を駆使し、主として凝縮相の光化学反応を研究する。特にフェムト秒からピコ秒時間領域における分子ダイナミクスの解明に力点をおく。フェムト秒時間領域においては分子の核運動のコヒーレンス（波束）を実時間観測することができるが、化学反応におけるコヒーレンスの意義については未だ明らかでない点が多い。これを念頭におき、電子に対する分光と核運動（振動）に対する分光の両面から先端的研究を行うため、すでに始めている測定時間分解能の極限化と分光エネルギー領域の拡張をさらにすすめる。これら研究を行う過程で、新しい分光手法の開発をめざす。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄（教授）

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応

A-2) 研究課題：

- a) 放射光励起反応によるナノ構造形成技術と分子科学新領域－Molecular nanoscience－の開拓
- b) SR光反应用分光技術の開発
- c) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法－BMLIRRAS－の開拓と反応機構の解明
- d) STMによる放射光光反応のその場観察

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光励起反応の高い空間分解能，低損傷性，を利用した新しい（任意の形状で，任意の位置に大量につくれる）ナノ構造形成技術を開拓する。これによって得られる新しいナノ反応場での化学反応を調べる。1999年度は，放射光励起 Si 表面清浄化（酸化膜除去）において，熱反応では得られない，結晶性の良い熱平衡状態の Si 表面が得られることを発見した。
- b) 1998年度に完成した多層膜ミラー分光器や薄膜フィルターを用いて，放射光励起反応のエネルギー依存性を調べる。今後この分野でのアンジュレータの重要性を考慮し，その利用実験の準備に着手した。
- c) 半導体表面反応のその場観察手法として，埋め込み金属層（BML）基板による赤外反射吸収分光法－BML-IRRAS－の開発を進めている。1999年は，Si(100), Si(111) 表面の水素吸着脱離において指紋領域の良好な S/N での測定に成功し，BML-IRRAS の有用性を確実なものとした。
- d) 表面反応が不均一系であること，また，ナノ構造形成においては，一原子レベルで反応を評価することの必要性から，STMによる放射光励起反応表面のその場観察を1997年より開始した。1999年は，放射光励起により，Si 原子の表面拡散がエンハンスされることを発見した。また，酸化膜の下層にも 7×7 構造が形成されることを発見し， 7×7 構造の形成に関する D. Vanderbilt の理論を実験的に証明することができた。

B-1) 学術論文

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU, E. IKENAGA, T. SEKITANI and K. TANAKA, “Auger electron photoion coincidence technique combined with synchrotron radiation for the study of the ion desorption mechanism in the region of resonant transitions of condensed H_2O ,” *J. Chem. Phys.* **108**, 6550-6553 (1998).

S. HIRANO, H. NODA, A. YOSHIGOE, S. I. GHEYAS and T. URISU, “Annealing and Synchrotron Radiation Irradiation Effects on Hydrogen Terminated Si(100) Surfaces Investigated by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 6991-6995 (1998).

Y. IMAIZUMI, H. MEKARU and T. URISU, “Quantum Yield and Carbon Contamination in Thin Film Deposition Reaction by Core Electron Excitations,” *Appl. Organometallic Chem.* **13**, 195-200 (1999).

S. HIRANO, T. YOSHIGOE, M. NAGASONO, J. OOHARA, Y. NONOGAKI, Y. TAKEDA and T. URISU, “Ultra High Vacuum Reaction Apparatus for Synchrotron Radiation Stimulated Process,” *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 1363-1368 (1998).

M. NAGASONO, K. MASE, S. TANAKA and T. URISU, “State-selected ion desorption from condensed H₂O at 80 K studied by Auger electron-photoion coincidence spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **298**, 141-145 (1998).

T. MIYAMAE, H. UCHIDA, I. H. MUNRO and T. URISU, “Direct observation of synchrotron radiation stimulated desorption of thin SiO₂ films on Si(111) by scanning tunneling microscopy,” *Surf. Sci. Lett.* **437** L755-760 (1999).

T. MIYAMAE, H. UCHIDA, I. H. MUNRO and T. URISU, “Synchrotron-radiation stimulated desorption of SiO₂ thin films on Si(111) surfaces observed by scanning tunneling microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **17**, 1733-1736 (1999).

H. MEKARU, Y. TSUSAKA, T. MIYAMAE, T. KINOSHITA, T. URISU, S. MASUI, E. TOYOTA and H. TAKENAKA, “Construction of the multilayered-mirror monochromator beam line for the study of synchrotron radiation stimulated process,” *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2601-2605 (1999).

T. MIYAMAE, T. URISU, H. UCHIDA and I. H. MUNRO, “Scanning tunnelling microscopy for the study of the synchrotron-radiation stimulated process; synchrotron-radiation stimulated desorption of SiO₂ films on Si(111) surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 249-252 (1999).

T. URISU, “Infrared reflection absorption spectroscopy of selective etching and decomposition stimulated by synchrotron radiation,” *MRS Bulletin* **24**, 46-48 (1999).

M. NAGASONO, K. MASE, S. TANAKA and T. URISU, “Study of ion desorption induced by resonant core-electron excitation of isolated NH₃ monolayer adsorbed on a Xe film using Auger electron photoion coincidence spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 325-327 (1999).

Y. HOMMA, P. FINNIE, T. OGINO, H. NODA and T. URISU, “Aligned island formation using step-band networks on Si(111),” *J. Appl. Phys.* **86**, 3083-3088 (1999).

S. NAGAOKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU, J. OHSHITA and U. NAGASHIMA, “Site-specific phenomena in Si:2p core-level photoionization of X₃Si(CH₂)_nSi(CH₃)₃ (X = F or Cl, n = 0–2) condensed on a Si(111) surface,” *Chem. Phys.* **249**, 15-27 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. URISU, H. MEKARU, T. MIYAMAE, S. HIRANO and H. NODA, “Energy and polarization control in synchrotron radiation stimulated nano-process,” *SPIE Proceedings* **373**, 340-350 (1999).

B-3) 総説、著書

平野真也、野田英之、吉越章隆、宇理須恒雄, 「埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光法と放射光励起表面反応」, *表面科学* **20**, 875-881 (1999).

B-4) 招待講演

T. URISU, T. MIYAMAE, Y. GAO and H. UCHIDA, “Synchrotron radiation stimulated nanoprocess and atom level characterization,” The 1st UK-JAPAN Internal Seminar of Application of Synchrotron Radiation to Studies of Nano-Structured Materials, Okazaki, March 26-27, 1999.

T. URISU, H. MEKARU, T. MIYAMAE, S. HIRANO and H. NODA, “Energy and polarization control in synchrotron radiation stimulated nano-process,” SPIE Conference on X-ray Optics Design, Performance, and Applications, Denver (Colorado), July20-21, 1999.

T. URISU, “Synchrotron radiation stimulated surface photochemical reaction and application to nano structure fabrication,” Seminar at Yonsei University ASSRC, Seoul, November 25, 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

レーザー学会評議員(1983-1985).

日本放射光学会評議員(1993-1994).

電気学会 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事(1992-1994).

電気学会 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長(1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員(1993-).

東北大学電気通信研究所研究評価委員(1995).

日本工業技術振興協会 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員(1995-).

新機能素子研究開発協会 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会／ハードフォトン技術研究部会委員(1995).

姫路工業大学ニュースバル利用検討委員会委員(1996-1998).

姫路工業大学ニュースバル新素材開発利用専門委員会委員(1999-).

日本放射光学会評議員(1997-1998).

近畿通産局 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員(1997-1998).

電気学会 放射光(自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員(1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員(1997).

日本原子力研究所研究嘱託(1998-).

科学技術庁「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」調査推進委員会委員(1998-1998).

科学技術庁「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」研究推進委員会委員(1999-).

東北大学電気通信研究所外部評価委員(1998).

日本原子力研究所博士研究員研究業績評価委員(1998-1999).

学会の組織委員

第 5-12 回マイクロプロセス国際会議論文委員(1992-).

第 1 回光励起プロセスと応用国際会議論文委員(1993).

VUV-11 組織委員会, プログラム委員会委員(1993-1995).

X 線リソグラフィ及び極端紫外光リソグラフィ国際ワークショップ顧問委員(1995, 1997, 1998).

1999 International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography 顧問委員

SRI97 組織委員会プログラム委員会委員(1995-1997).

SPIE's Annual International Symposium on Microlithography 論文委員(1997-1999).

レーザ学会第 19 回年次大会プログラム委員(1998-1999).

The 1st UK-JAPAN International Seminar 組織委員長(1999).

学会誌編集委員

JJAP 特集論文特別編集委員(1992-1993, 1998).

電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員(1995-1996).

B-7) 他大学での講義、客員

豊橋技術科学大学非常勤講師, 1999 年 4 月 1 日 - 12 年 3 月 31 日.

C) 研究活動の課題と展望

放射光励起表面反応による半導体や絶縁物表面へのナノ構造形成を積極的に進める。物質をナノレベルで微細に加工することにより, 新しい物性の発現が期待されるほか, 多くの生体物質と同程度の寸法となるため, 生命科学分野への応用も期待される。実用性の高い加工技術とするためには, 表面反応の原子レベルでの評価と制御が重要である。この問題については表面反射吸収赤外分光法とSTMとを組み合わせ、single molecule での内殻励起反応の観察を行い, 特に反応の材料選択性やサイト選択性の機構を解明する。

見 附 孝一郎（助教授）

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題

- a) 真空紫外超励起状態の分光学と動力学
- b) 原子・分子・クラスターの光イオン化過程の研究を目指した粒子同時計測法の開発
- c) レーザーと軌道放射のポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- d) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス
- e) 高分解能斜入射分光器の研究開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、2酸化炭素、2酸化硫黄、ハロゲン化メチル、フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設した。得られた負イオン解離効率曲線や2次元光電子スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価した。これらに基づいて自動イオン化や前期解離のダイナミクス、分子の2電子励起状態の特質などについて考察した。
- b) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- c) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500 psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。また、レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用することによって、超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて可能とした。将来的には、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を誘起するような光励起過程を実現するための方法論の開発を目標としている。
- d) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子（＝始状態）を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる（＝終状態）。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差をすべて決定し、光電子のスピン偏極やイオンの整列度を予測した。希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。
- e) 軌道放射光施設に、気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。主に、分子の2電子励起状態の崩壊過程並びに第3周期元素のL殻電子の励起およびイオン化に関する研究を行っていく予定である。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, H. HATTORI and K. MITSUKE, “Spectator- and participant-like behavior of a Rydberg electron on predissociation of superexcited states of OCS,” *J. Chem. Phys.* **110**, 335-344 (1999).

G. K. JARVIS, M. EVANS, C. Y. NG and K. MITSUKE, “Rotational-resolved pulsed field ionization photoelectron study of $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+, v^+ = 0-32)$ in the energy range of 9.24–16.80 eV,” *J. Chem. Phys.* **111**, 3058-3069 (1999).

T. MATSUO, T. KOHNO, S. MAKINO, M. MIZUTANI, T. TONUMA, A. KITAGAWA, T. MURAKAMI and H. TAWARA, “Gross Ionization Cross Sections for Rare-Gas Atoms and Simple Molecules in 6-MeV/amu Fully-Stripped Ion Impact,” *Phys. Rev. A* **60**, 3000 (1999).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「放射光解離生成物の紫外レーザー分光」, PF 研究会「21 世紀へ向けての放射光原子分子科学研究」, 物質構造科学研究所, つくば, 1999 年 1 月 23 日.

見附孝一郎, 「放射光励起反応生成種のレーザーによる検出」, レーザー学会第 19 回年次大会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 1999 年 1 月 28 日.

見附孝一郎, 「気相・表面, 放射光・レーザー 2 光子分光」, 第 6 回高輝度光源ビームライン分光光学系検討会, 東京大学物性研究所, 東京, 1999 年 2 月 22 日.

K. MITSUKE, “SR-pump and laser-probe experiments for the photofragmentation dynamics of atoms and molecules,” The 21st International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXI), Sendai, July 26 (1999).

見附孝一郎, 「SR とレーザーを併用した原子・分子分光研究」, 物理学会秋の分科会, 岩手大学, 盛岡, 1999 年 9 月 24 日.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会役員(1987).

原子衝突研究協会企画委員(1996-).

原子衝突研究協会委員会補充委員(1998-1999).

学会の組織委員

質量分析連合討論会実行委員(1993).

第 9 回日本放射光学会年会実行委員(1995-1996).

第 12 回日本放射光学会年会組織委員およびプログラム委員(1998-1999).

第 15 回化学反応討論会プログラム委員および実行委員長(1998-1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Cochair (1998-1999).

その他の委員

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会測定系小委員会委員

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光, 蛍光分光, 質量分析, 同時計測法などを用い, 気相分子の光イオン化過程の詳細を研究する。また, 真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明らかにしたい。近い将来の目標としては,

軌道放射と各種レーザーを組み合わせ、(1) 励起分子や解離フラグメントの内部状態を観測し、発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象をポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡すること、(2) 偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し、放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること、の2つが挙げられる。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

上 野 信 雄（教授）＊）

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光法による有機超薄膜の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機固体の位置選択的光化学反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性有機超薄膜の物性／電子状態は分子の配列・配向に大きく依存するが、この分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。本研究の結果、シンクロトロン放射光励起による光電子角度分布の定量的解析から、清浄結晶表面の有機エピタキシャル超薄膜中の分子の3次元配向を実験的に決定できるようになった。この方法利用することによって、有機／無機界面における新しい電子状態の原因、秩序性の乏しい高分子薄膜表面での側鎖の配向決定することが可能になった。H-Si(111)表面電子状態の研究にも適用できることが分かった。
- b) 内殻電子を励起することにより位置を選択して化学結合切断が生じることが期待されている。本研究では、放射光の波長連続性を利用して、有機固体の特定の励起状態を選択的に励起し、励起位置と結合切断位置の相関、結合切断の素過程を研究することを目的としている。配向テフロン薄膜表面のイオン脱離の偏光依存性において、イオン脱離効率が巨視的な表面モルフォロジーにも影響されるという現象が見出された。

B-1) 学術論文

A. ABDUREYIM, S. KERA, H. SETOYAMA, R. SUZUKI, M. AOKI, S. MASUDA, K.K. OKUDAIRA, M. YAMAMOTO, N. UENO and Y. HARADA, “Penning Ionization Electron Spectroscopy on Self-Assembled Monolayers of 1-Mercapt-8-Bromooctane on Au(111),” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **322**, 203-208 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, H. ISHII, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, “Structure of Copper- and H₂-Phthalocyanine Thin Films on MoS₂ by Means of Angle-Resolved UPS and LEED,” *J. Appl. Phys.* **85**, 6453-6461 (1999).

A. ABDUREYIM, S. KERA, H. SETOYAMA, K. K. OKUDAIRA, R. SUZUKI, S. MASUDA, N. UENO and Y. HARADA, “Observation of Outermost Surface Layer of 4-Mercaptohydrocinnamic Acid Self-Assembled Film on Au(100) by Penning Ionization Electron Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **144-155**, 430-434 (1999).

T. MIYAMAE, N. UENO, S. HASEGAWA, Y. SAITO, T. YAMAMOTO and K. SEKI, “Electronic Structure of Poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and Its K-Doped State Studied by Photoelectron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **110**, 2552-2557 (1999).

Y. YAMAMOTO, H. OHARA, K. KAJIWARA, H. ISHII, N. UENO, K. SEKI and Y. OUCHI, “A Differential Thermal Analysis and Ultraviolet Photoemission Study on Surface Freezing of *n*-Alkanes,” *Chem. Phys. Lett.* **304**, 231-235 (1999).

N. UENO, “Angle-Resolved UPS Studies of Organic Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 226-232 (1999).

D. YOSHIMURA, H. ISHII, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, N. UENO and K. SEKI, “Angle-Resolved UPS Study of Oriented Thin Film of Tetratetracontane ($n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$) on Cu(100) and Theoretical Simulation by IAC Approximation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 340-343 (1999).

T. SEKITANI, E. IKENAGA, K. FUJII, K. MASE, N. UENO and K. TANAKA, “Control of Chemical Bond Scission by Using Site-Specific Photochemical Surface Reactions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 135-140 (1999).

B-4) 招待講演

上野信雄, 「放射光を利用した有機薄膜の角度分解紫外光電子分光：有機エピタキシャル超薄膜から高分子薄膜まで」, 第12回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, つくば, 1999年1月.

B-6) 学会および社会的活動

科学研究費の研究代表者、班長等

国際学術研究「放射光の特徴を利用した有機薄膜の定量的紫外光電子分光」研究代表者(-1999).

基盤研究(B)「角度分解光電子分光法による機能性有機薄膜の分子配向・配列の定量的決定」研究代表者(-1999).

B-7) 他大学での講義、客員

千葉大学工学部, - 1999年3月.

同自然科学研究科, - 1999年3月.

C) 研究活動の課題と展望

機能性有機超薄膜の物性や表面の化学的性質は分子の配列・配向に大きく依存するがこの分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。有機薄膜の物性を解明し、制御するためにはこれらに関する正確な情報と電子構造を知ることが不可欠である。我々のグループでは、シンクロトン放射光の直線偏光特性と、波長可変性を積極的に利用した放射光励起角度分解紫外光電子分光法を中心として、有機超薄膜中の分子配向・配列に関する定量的知見を得ると同時に、超薄膜や有機／無機界面に特徴的な電子状態を研究している。本実験法を用いて、高分子表面での側鎖の配向決定やヘテロ界面で生じる新物質創製など、準不規則系表面における化学種の同定、配向・電子状態研究も行えることが分かりつつあるので、このような従来の研究法では研究することが困難な系についても研究する道を開拓したい。

＊) 1999年4月1日千葉大学工学部教授

黒澤 宏（教授）＊）

A-1) 専門領域：レーザー工学、真空紫外光源の開発とその応用、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) 真空紫外光を用いた光CVDによる薄膜作成
- b) 新しい真空紫外光源の開発
- c) シンクロトロン放射光励起による半導体表面の構造変化
- d) ナノ領域非線形分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 誘電体バリヤ放電励起によるエキシマランプは、126 nm から 308 nm のUVからVUVの波長領域における新しい光源である。このランプを用いたCVD法で、Tetraethoxyorthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: TEOS) から酸化珪素 (SiO_2) 薄膜を室温で成長させることができる。UVSORを利用した吸収係数の測定、成膜速度の基板温度依存性及び波長依存性などを詳しく調べ、TEOSの光分解は気相中で起こっており、 SiO_2 分子の基板への衝突確率で成膜速度が制限されていることを明らかにした。さらに、 N_2O や O_2 ガスをTEOSに混ぜることで成膜速度が大幅に上昇し、さらに微細構造物上でも平坦な表面を作ることができることを明らかにした。
- b) 希ガスエキシマは真空紫外光源媒質として有望であり、電子ビーム励起によってレーザー発振が実現されている。一方、応用の立場から見れば、できるだけ希ガスハライド系と同じように放電励起で発振するものが望ましい。高気圧放電、希ガスクラスターの放電励起、誘電体バリヤ放電、キャピラリー放電などを利用して、希ガスエキシマの発光を観測し、レーザー発振の可能性を追求している。これらの中では、高気圧放電が最も有望である見通しが立っており、高効率予備放電、放電回路の最適化及び高反射率ミラーの開発などが必要であることを明らかにした。
- c) 半導体表面構造を原子レベルで観測し、放射光照射による構造変化を観測するべく、BL-4A2ビームラインの立ち上げ、およびその場観察を可能にする走査型トンネル顕微鏡を設置、整備した。InP や GaAs などの化合物半導体における表面反応を観測対象に研究を継続していく予定である。
- d) 短パルスレーザーを励起源として高次高調波発生を行い、近接場光学顕微鏡を用いてナノ領域における非線形光学特性を調べるべく、近接場光学顕微鏡の設計を行った。さらに、光源として利用するファイバーレーザーの整備も実施した。短パルスレーザーだけでなく、シンクロトロン放射光励起の蛍光観測なども実施する予定である。

B-1) 学術論文

K. KUROSAWA, P. R. HERMAN and W. SASAKI, "Radiation Effects of Vacuum Ultraviolet Lasers on Silica Glasses," *J. Photopolymer Sci. Tech.* **11**, 367-372 (1998).

N. TAKEZOE, A. YOKOTANI, K. KUROSAWA, W. SASAKI, T. IGARASHI and H. MATSUNO, "SiO₂ Thin Film Preparation Using Dielectric Barrier Discharge-Driven Excimer Lamps," *Appl. Surf. Sci.* **138-139**, 340-343 (1999).

- K. KUROSAWA, P. R. HERMAN, E. Z. KURMAEV, S. N. SHAMIN, V. R. GALAKHOV, Y. TAKIGAWA, A. YOKOTANI, A. KAMEYAMA and W. SASAKI**, “X-Ray Emission Spectroscopic Studies of Silicon Precipitation in Surface Layer of SiO₂ Induced by Argon Excimer Laser Irradiation,” *Appl. Surf. Sci.* **126**, 83-91 (1998).
- M. OHMUKAI, Y. TAKIGAWA and K. KUROSAWA**, “Polycrystalline Silicon Precipitates on SiO₂ Using an Argon Excimer Laser,” *Appl. Surf. Sci.* **137**, 78-82 (1999).
- H. YAMASHITA, M. KATTO, S. OHNISHI, Y. KURIOKA, Y. TAKIGAWA, K. KUROSAWA, T. YAMANAKA and J. MIYAHARA**, “Response Characteristics of Imaging Plate in UV Region,” *Rev. Laser Engin.* **26**, 812-815 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Y. TAKIGAWA, T. IMOTO, T. SAKAKIBARA and K. KUROSAWA**, “Thermoelectric Properties of AgBiTe₂-Ag₂Te Composite,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **545**, 105-109 (1999).
- K. KUROSAWA, N. TAKEZOE, H. NAYAGIDA, R. NOMURA and A. YOKOTANI**, “SiO₂ Film Coatings With VUV Excimer Lamp CVD,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **555**, 167-172 (1999).
- A. KAMEYAMA, A. YOKOTANI and K. KUROSAWA**, “Large second-order optical nonlinearity in thermally poled high purity silica glass,” *Conf. Lasers and Electro-Optics* (May, 1999).
- S. KUBODERA, J. KAWANAKA, A. YOKOTANI, K. KUROSAWA and W. SASAKI**, “Ar excimer emission excited from clusters,” *1999 Opt. Soc. of America Annual Meeting* (Sep. 1999).
- A. KAMEYAMA, A. YOKOTANI and K. KUROSAWA**, “Large second-order optical nonlinearity in thermally poled high purity silica glass,” *1999 Opt. Soc. of America Annual Meeting* (Sep. 1999).
- A. YOKOTANI, N. TAKEZOE, K. KUROSAWA and W. SASAKI**, “A new scheme for silica-film coating using a dielectric barrier discharge driven excimer lamp,” *1999 Opt. Soc. of America Annual Meeting* (Sep. 1999).

B-3) 総説, 著書

- W. SASAKI, K. KUROSAWA, S. KUBODERA and J. KAWANAKA**, “The State of the Art of Rare Gas Excimer Lasers and Lamps as a Light Source For Giga-Bit Lithography,” *J. Photopolymer Sci. Tech.* **11**, 361-366 (1998).
- N. TAKEZOE, A. YOKOTANI and K. KUROSAWA**, “Thin Film Preparation Using Vacuum Ultraviolet Rare Gas Excimer Lamps,” *Hyomen Kagaku* **20**, 402-406 (1999) (in Japanese).
- 黒澤 宏**, 「レーザー基礎の基礎」, オプトロニクス社 (1999).
- 黒澤 宏、竹添法隆、柳田英明、横谷篤至**, 「真空紫外光CVDによる薄膜作成」, レーザー学会研究会報告 No.RTM-99-32, 1-6 (1999).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

- 第 13 回日本放射光学会年会実行委員長, 組織委員およびプログラム委員(1999-).
- 第 20 回レーザー学会年会プログラム副委員長および実行委員(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

宮崎大学工学研究科, 「光量子工学」, 1999 年 6 月 27 日－30 日.

C) 研究活動の課題と展望

光の応用・実用から見れば真空紫外領域は未開拓の分野であり, 光源の開発とそれを使った応用の両面からの研究が必要である。最近, エキシマランプが開発されるにいたって, ますます応用分野の広がりを見せている中, 半導体用絶縁膜や光学素子の反射防止・損傷防止膜を室温でやさしく形成する技術の開発を行っており, 産業界に浸透していくことは時間の問題であろう。このような状況にあって, 光反応の基礎過程を明らかにすることが研究者に課せられていると考えている。さらに, エレクトロニクスデバイスやフォトリソグラフィデバイスに新しい現象を付加するナノ構造の作成と評価の技術確立を目指した研究の必要性が叫ばれている現在, シンクロトロン放射光やフェムト秒レーザーと自由電子レーザーなどの新しい光源を利用した新しい技術の開発を目標に研究活動を実施するつもりである。また, 近接場光学顕微鏡の出現で, ナノ領域を研究対象にすることが可能となり, 今までに培ってきた非線形光学の研究対象をナノ空間領域に適用した研究を実施したい。

＊) 1999 年 4 月 1 日着任

長岡伸一（助教授）＊）

A-1) 専門領域：光物理化学

A-2) 研究課題：

a) 光のナイフの創成—内殻準位励起後のサイト選択的解離の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 分子全体に非局在化している価電子と異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在化している。一つの分子中の同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の結合などの環境によって内殻電子の励起エネルギーは変化する（例えば、 CF_3CH_3 ）。そこで、照射光のエネルギーを厳密に選ぶと、分子を構成する原子のうち特定のもののみを選択的に励起することが可能であると考えられる。その結果、その原子との結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離反応を起こすことができる。このような発想に基づいて、放射光と同時計数法を用いて、内殻電子励起後の励起サイトに選択的な解離反応を検討し、分子中の原子の位置によって反応がどのように変化するかを研究した。

B-1) 学術論文

澤田公平、小野寺祥、榎本裕之、長岡伸一、向井和男，「スピンプローブ法を用いたポリ塩化ビニル内部における低分子添加剤の動的挙動」，*日本化学会誌* 166-176 (1999).

S. NAGAOKA, J. KUSUNOKI, T. FUJIBUCHI, S. HATAKENAKA, K. MUKAI and U. NAGASHIMA, “Nodal-Plane Model of the Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(o-Hydroxyaryl)benzazoles,” *J. Photochem. Photobiol., A* **122**, 151-160 (1999).

澤田公平、小野寺祥、榎本裕之、長岡伸一、向井和男，「スピンラベル法を用いたポリ塩化ビニル樹脂中におけるステアリン酸添加剤の動的挙動」，*高分子論文集* **56**, 298-306 (1999).

友田英幸、北嶋弘一、仲井正徳、山本修太郎、長岡伸一，「ラッピングテープによるチタン合金研磨用加工液の開発（第2報）—研磨特性に及ぼす硫黄の影響—」，*精密工学会誌* **65**, 851-856 (1999).

S. NAGAOKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU, J. OHSHITA and U. NAGASHIMA, “Site-Specific Phenomena in Si:2p Core-Level Photoionization of $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (X = F or Cl, $n = 0-2$) Condensed on a Si(111) Surface,” *Chem. Phys.* **249**, 15-27 (1999).

B-4) 招待講演

S. NAGAOKA, M. INOUE, C. NISHIOKA, Y. NISHIOKU, K. MUKAI and U. NAGASHIMA, “Tunneling Effect in Antioxidant, Prooxidant, and Regeneration Reactions of Vitamin E,” 3rd International Conference on Low Temperature Chemistry, Nagoya (Japan), July 1999.

長岡伸一，「内殻励起を用いた表面脱離の研究；分子メスへの応用をめざして」，日本物理学会秋の分科会，盛岡，1999年9月．

S. NAGAOKA, “Molecular Knife—Control of Chemical Reactions by Core Excitation,” Interesting World of Physical Chemistry, Kyoto (Japan), November 1999.

S. NAGAOKA, "Investigation of Photoinduced Electron Transfer of the Model Vitamin E-Quinone System," Photoconversion and Photosynthesis: Past, Present and Future Prospects, Okazaki (Japan), November 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第 13 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム実行委員(1999).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「電子励起を用いた原子分子操作」班長(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 「磁気化学」, 1999 年 8 月 2 日－4 日.

愛媛大学理学部, 「分子構造論」, 1999 年 8 月 5 日－7 日.

広島大学放射光科学研究センター, 客員研究員, 1999 年 7 月－.

C) 研究活動の課題と展望

今後は, UVSOR の BL2B1, BL3A2, BL8B1 ビームラインを用いて, 放射光励起による表面および気相におけるサイト選択的解離反応を研究する。また, 電子線励起の実験装置を実験室で製作している。本装置は, 内殻電子励起状態, あるいはオーজে終状態を選別して, エネルギー選別したイオンの収量を定量的の測定でき, 本研究に最も適しているとともに世界的に前例が無い装置である。

＊) 1999 年 4 月 1 日着任

福 井 一 俊 (助教授) *)

A-1) 専門領域：真空紫外分光光学、固体物性

A-2) 研究課題：

- a) 化合物半導体の電子構造に関する研究
- b) 放射光分光技術に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) K 内殻吸収の吸収端近傍のスペクトル形状が価電子帯の p 状態の部分状態密度をほぼ反映することを用い、窒化物半導体の価電子帯 p-部分状態密度を実験的に示し、かつスペクトルの入射角依存性から p-部分状態密度の異方性成分を分解する手法を提示した。また、内殻吸収の特徴であるサイト選択性を利用し、陰イオン直上と陽イオン直上での価電子帯 p-部分状態密度の相違を明らかにした。
- b) 放射光の発光点が長く、大きい被写界深度を必要とする場合の集光光学系として古くから提唱されている通称 magic mirror を初めて実用することを試み、ほぼ達成した。また、放射光用光学ミラーの性能を決めるミラーの曲率やスロープエラーを評価するための装置の開発を行っている。

B-1) 学術論文

K. FUKUI, H. NAKAGAWA, I. SHIMOYAMA, K. NAKAGAWA, H. OKAMURA, T. NANBA, M. HASUMOTO and T. KINOSHITA, "Reconstruction of BL7B for UV, VIS and IR spectroscopy with a 3 m normal incidence monochromator," *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 836 (1998).

K. FUKUI, K. ASAKURA, K. NIIMI, I. ISHIZUE and H. NAKAGAWA, "Absorption and luminescence spectra of amorphous CdI₂ thin films," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 299 (1999).

H. OKAMURA, J. NAITOH, T. NANBA, M. MATOBA, M. NISHIOKA, S. ANZAI, I. SHIMOYAMA, K. FUKUI, H. MIURA, H. NAKAGAWA, K. NAKAGAWA and T. KINOSHITA, "Optical study of the metal-nonmetal transition in Ni_{1-δ}S," *Solid State Commun.* **112**, 91 (1999).

K. FUKUI, R. HIRAI, A. YAMAMOTO, S. NAOE and S. TANAKA, "Soft X-ray Absorption Study of III-V Nitrides," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 538 (1999).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所嘱託研究員, 1999 年 4 月－9 月.

高輝度光科学研究センター外来研究員, 1999 年 4 月－2000 年 3 月.

C) 研究活動の課題と展望

化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する知見は、基礎物性として物質系の物性を理解するためだけでなく、応用するための重要な情報である。この様な研究に対し、光学定数の決定に必要な基礎吸収端を含む広い波長範囲をカバーでき、かつまた電子構造に関し構成元素別に切り分けることを可能にする内殻電子励起を行うことが

できる放射光は極めて有用な光源である。対象とする物質系に合わせた測定系・測定法・解析法の開発も含め、放射光を利用した化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する研究を進めていきたい。

＊) 1999 年 4 月 1 日着任

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門（錯体合成）より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、専任部門の錯体触媒研究部門では、生物に見られる高次の機能を目指した機能性分子（触媒、医薬品、多段階反応）の構築を行っていた塩谷教授の転出にともない、後任の魚住教授は錯体触媒による水系での有機合成を行う予定である。錯体物性研究部門では、金属錯体による二酸化炭素の活性化とプロトン濃度勾配を駆動力とするエネルギー変換反応の開発を調べている。また、複数個の金属イオンと架橋配位子を配位結合により一義的に集合させて（自己集合性分子システム）、環状、連結環状、かご状等の高次の構造や機能を持った精密分子構造体を作ることを計画している。

流動部門の錯体合成研究部門では、金属錯体による酸素分子の活性化の機構をこれまでにない新しい思想のもとで解明し、その結果を生体中での自由鉄イオンによる病気、特に脳における神経性疾患との関連性を明らかにする目的で研究を行った。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子化学と金属クラスターの化学を研究している。

これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

錯体合成研究部門

西 田 雄 三（教授）

A-1) 専門領域：生体無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体／過酸化水素存在下でのアルカン類の酸素化反応とその機構
- b) 金属錯体触媒によるDNA、RNAの切断反応とその機構解明
- c) 神経性疾患と関連する蛋白質の金属錯体による変形反応とその機構

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) アルコキソ架橋二核鉄(III)錯体が過酸化水素の存在下、アルカン類、長鎖アルカンと反応して、特異的にペルオキシド誘導体を与えること、およびこの二核鉄(III)－パーオキサイド付加体がいくつかの基質と直接的に相互作用している証拠を見出した。これらは金属錯体－パーオキサイド付加体の反応性を考える上で貴重な結果である。
- b) 鉄(III)－ブレオマイシンによるDNA切断は、抗癌剤の作用としても重要であるが、その機構はこれまでも多くの研究にもかかわらず、解明されていなかった。われわれは酸素分子の活性化に関する新しい説を提案しているが、それによって初めてDNA切断挙動が化学的に解明されることが明らかになった。この結果は、今後新しい抗癌剤を開発する上で、非常に重要であり、我われはこの新しい考えに基づいてDNA切断に活性な金属錯体を合成し、これまでとは違った観点からの制がん剤の開発を可能にした。

- c) 現在、アルツハイマー病、パーキンソン氏病は神経性の疾患で注目されているが、その原因となると非常に難しく、また特定の因子だけにしぼることも難しいようにも見える。われわれは、因子として蛋白質の異常切断の可能性を求めて、実験室系での金属錯体、特に銅(II)錯体と過酸化水素による蛋白質の切断反応を検討し、実際にアミロイド蛋白で起こりうることを示した。

B-1) 学術論文

- Y. NISHIDA, S. NISHINO, M. KUNITA, L. L. GUO, H. MATSUSHIMA and T. TOKII**, "DNA promotes activation of oxygen molecule by binuclear cobalt(II) complex," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 609-611 (1999).
- S. NISHINO, Y. ISHIKAWA and Y. NISHIDA**, "Interaction between copper(II) compound and protein investigated in terms of capillary electrophoresis method," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 438-441 (1999).
- S. NISHINO, M. KUNITA, T. KOBAYASHI, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA**, "Interaction between the peroxide adduct of binuclear iron(III) complex with (HPTP) anion and the sugar moiety of nucleosides," *Z. Naturforsch., B* **54**, 1272-1276 (1999).
- S. ITO, Y. SASAKI, Y. TAKAHASHI, S. OHBA and Y. NISHIDA**, "Oxygenation of nucleosides by peroxide adduct of binuclear iron(III) complex with a μ -oxo bridge," *Z. Naturforsch., C* **54**, 554-562 (1999).
- T. KOBAYASHI, Y. SASAKI, T. AKAMATSU, T. ISHII, Y. ODA, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA**, "High activity of binuclear cobalt(II) complex for ethylene evolution from 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid in the presence of hydrogen peroxide," *Z. Naturforsch., C* **54**, 534-542 (1999).
- W. OKUTSU, S. ITO and Y. NISHIDA**, "Electrospray mass spectrometry of the peroxide adduct of a monomeric Fe(III) complex containing a phenol group," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 308-310 (1999).
- Y. SASAKI, T. KOBAYASHI, S. OHBA, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA**, "Interaction between the peroxide ion and acetate moiety of the ligand system in a cobalt complex with a binucleating ligand," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 244-246 (1999).
- Y. NISHIDA, M. KUNITA and S. NISHINO**, "Mechanism of DNA cleavage due to green cobalt(II)-bleomycin hydroperoxide irradiated by visible light," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 156-157 (1999).
- S. NISHINO, S. OHBA, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA**, "Selective dioxygenation of cyclohexane catalyzed by hydrogen peroxide and binuclear iron(III) complexes with μ -alkoxo bridge," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1509-1514 (1999).
- S. NISHINO, M. KUNITA, T. KOBAYASHI, S. ITO and Y. NISHIDA**, "Structural variety of copper(II)-peroxide adducts and its relevance to DNA cleavage," *Z. Naturforsch., C* **54**, 94-99 (1999).

B-3) 総説、著書

- Y. NISHIDA**, "Important role of substrate in activation of dioxygen in biological oxygenase," *Trends Inorg. Chem.* **5**, 89-103 (1998).
- Y. NISHIDA**, "New insight into oxidative DNA cleavage reaction catalyzed by metal compounds," *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.* **3**, 123 (1999).
- Y. NISHIDA**, "Structure and function of free iron ion in biological system and their model compounds," *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.* **3**, 103 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

金属錯体による酸素分子の活性化の機構の解明に全力を入れ、努力してきた。わたくしの新しい機構は従来のものとは全く違った観点から考察されており、これまでの酸化反応の機構を一変させるものである。その新しい機構の実験的な証明や、計算による証拠固めを行っているが、最近までの結果ではほぼ満足のいく結果であると思っている。いくつかの系では推定された中間体がなかなか ESI-Mass 法で掴まらないが、これもそれが活性種と考えれば、仕方のないことかもしれない。将来、何か別の手段で検出を試みたいと思っている。

海老原 昌 弘 (助教授) *)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 新奇イリジウム複核錯体の合成に関する研究
- b) 第9族三核クラスター錯体の電子状態と反応性に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 報告例の非常に少ないランタン型イリジウム複核錯体の合成法を開発し、その物性を明らかにすべく研究を行ってきた。市販の塩化イリジウム酸から1段階反応でイリジウム原子間に単結合を持つイリジウム(II)複核錯体を合成する方法を見だし、さらにこれにより合成した複核錯体の軸位の配位子を様々に変化させることにより電子状態が変化することを明らかにした。
- b) 金属クラスター骨格の1つの基本形である三角型の第9族三核クラスター錯体の電子状態に関して研究を行い、酸化による構造変化、¹H NMR常磁性シフト、DFT計算などによりそのHOMOの軌道を明らかにした。また、これらの錯体の反応性に関しての研究も行い、銀(I)塩やハロゲンとの反応によりこれらがコバルト-コバルト間を架橋した構造が生成することを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. KANEMATSU, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "Preparation, structure and electrochemical behavior of dinuclear cyclooctadiene-chelated Ir(I) complexes with 2-aminopyridinato bridges," *Inorg. Chim. Acta* **292**, 244-248 (1999).

N. KANEMATSU, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "A one-step synthesis of an Ir(II) dinuclear complex. Preparation, structures and properties of bis(μ -acetato)dichlorodicarbonyldiiridium(II) complexes," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4413-4417 (1999)

S. KATO, N. KITAOKA, O. NIYOMURA, Y. KITOH, T. KANDA and M. EBIHARA, "Heavy Alkali Metal Arenedithiocarboxylates: Dimeric Structure and Nonbonding Interaction Between The Metals and Aromatic Carbons," *Inorg. Chem.* **38**, 496-506 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

近年、金属クラスター骨格を用いた新たな3次元ネットワーク系の構築が盛んに行われている。ランタン型イリジウム複核錯体は同族のロジウム複核錯体と比べて合成例が極めて少ない。一般的に、金属原子間、金属原子-配位子間の結合は周期表下位の原子同士で強くなることが期待でき、報告されているロジウム錯体の性質から考えてイリジウム錯体ではより強い相互作用による新たな性質が期待される。以上の点から、まず現在はまだ確立されていない合成法を開発することが必要である。第1段階としての複核錯体ユニットの合成に成功しているので、これをさらに発展させ多くのイリジウム複核錯体を合成し、新たなイリジウム錯体の化学を展開させて行きたい。

*) 1999年4月1日着任

錯体触媒研究部門

塩谷光彦(教授)*)

A-1) 専門領域：生体分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAの合成と機能化
- b) 環状ペプチド金属錯体の合成法の開発
- c) DNA上に集積する自発的集合型金属錯体：金属アンチセンス法による遺伝子発現制御，DNAを環状に取り囲む自発的集合型金属錯体，鋳型DNAの情報転写・複製システム
- d) 集積型金属錯体の合成・構造・機能
- e) 金属錯体を用いた抗HIV活性化合物の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAの合成と機能化：本研究では，DNAのアルファベットを拡張することによる遺伝子コントロールを目指し，金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAを設計，合成した。この人工DNAでは，天然の核酸塩基に代わり，金属イオンと錯体を形成する *o*-phenylenediamine, catechol, *o*-aminophenolなどを導入することにより，水素結合ではなく金属錯生成により塩基対を形成する。よって，金属イオンの種類，酸化数，濃度などによって，DNA二重らせん構造の安定性や高次構造が大きく変化すると考えられ，遺伝子発現制御への応用が期待される。今年度は，上記3種の金属配位子型ヌクレオシドの合成ルートを確立し，アミダイト法によるオリゴヌクレオチドへの導入を行った。現在，これらの金属イオン存在下の性質を検討中である。
- b) 環状ペプチド金属錯体の合成法の開発：環状ペプチドは，一般的に環化反応の収率が低いため，環状ペプチドを用いる生体機能の制御あるいは機能性分子の創製は立ち遅れていた。本研究では，金属キレート能を有するL-システインと，グリシンの繰り返し配列を含む様々なサイズを持った直鎖状および環状ペプチドを，高い収率で合成することに成功した。金属錯体の種類やアミノ酸の種類に関わらず本手法が適用できれば，様々な環状ペプチド金属錯体の合成が可能となると考えられる。本研究で合成された環状ペプチド金属錯体は，環状ペプチド部分の立体構造に加え，正電荷を帯びた金属錯体部分をもつため，様々なアニオン種（無機イオン，有機アニオン，DNA）との相互作用が観察された。
- c) DNA上に集積する自発的集合型金属錯体：プログラムされた情報をもとに，分子を可逆的に集積化することができれば，分子素子，分子メモリー，テイラーメイドの触媒などの新しい構築原理が創出されると期待される。DNAは，生体中で塩基配列をもとにプログラムを担う分子として働いている。本研究は，DNAの塩基配列を鋳型として可逆的に集積する分子システムを構築することを目的としている。二つの金属配位部位と核酸塩基を有するモノマーが，鋳型となるDNA上に金属錯体を形成しながら集積化することにより，塩基配列に相補的なモノマーの配列化が起こることを明らかにしつつある。DNAの主鎖を形成するリン酸ジエステル結合の代わりに金属錯形成によりモノマー核酸がテンプレートDNA上に自発的に集合し，二重らせん構造を形成する人工核酸の創製にも着手し，合成方法を確立した。これらの集積型人工DNAと天然型DNAの相互作用が，融解実験や円二色性スペク

トル測定などから明らかになった。

- d) 集積型金属錯体の合成・構造・機能：(1) 亜鉛イオンと、二つの bidentate な金属配位部位をもつ含窒素芳香族配位子から、四角型の亜鉛四核錯体が定量的に生成した。この錯体は、自然分晶しており、一つの結晶内には一方の光学活性体のみが含まれていた。これは、亜鉛複核錯体として亜鉛上のキラリティーと亜鉛間の相対的立体配置が完全にコントロールされた最初の例である。キラリティーを有する金属イオンとアキラルな配位子から直接光学活性な化合物を創出することは困難と考えられていたが、今回の結果により、合成法に関する非常に重要な知見が得られた。不斉場を提供する化合物として、今後その機能化を図る予定である。(2) 銀イオンと、三つの bidentate な金属配位部位をもつ含窒素芳香族配位子から、10個の銀イオンと10個の配位子から成る 20-gon を単位ユニットとするヘキサゴナルな 3 次元ポリマー錯体を得られた。しかもこのネットワーク二つがお互いに interpenetrating している珍しい構造をとっていることが X 線結晶解析から明らかになった。それぞれのネットワークにはらせん構造も含まれており、お互いに鏡像体の関係（全体ではラセミ体）になっている。これは、編み目状のポリマーが interpenetrating している非常に稀な例であり、どのような性質をもっているか興味を持たれる。
- e) 金属錯体を用いた抗HIV活性化合物の開発：これまでに、種々の大環状ポリアミン亜鉛錯体が抗エイズ活性をもつことを見出し、活性構造相関を検討してきた。その結果、単核の亜鉛錯体の Selectivity Index は 10 程度であるが、これを芳香族化合物をスペーサーとする二量体にすることにより、数万のオーダーまで上昇することがわかった。メカニズムについては、CXCR4 のアンタゴニストであることが生化学的な実験より明らかになった。

B-1) 学術論文

H. KUROSAKI, K. HAYASHI, Y. ICHIKAWA, M. GOTO, K. INADA, I. TANIGUCHI, M. SHIONOYA and E. KIMURA, “New Robust Bleomycin Analogues: Synthesis, Spectroscopy, and Crystal Structures of the Copper(II) Complexes,” *Inorg. Chem.* **38**, 2824-2832 (1999).

H. KUROSAKI, Y. ICHIKAWA, K. HAYASHI, M. SUMI, Y. TANAKA, M. GOTO, E. KIMURA and M. SHIONOYA, “Synthesis and Spectroscopic and Redox Properties, and DNA Cleavage Activity of Low-spin Iron(III) Complexes of Bleomycin Models,” *Inorg. Chim. Acta* **294**, 56-61 (1999).

K. TANAKA and M. SHIONOYA, “Synthesis of a Novel Nucleoside for Alternative DNA Base Pairing through Metal Complexation,” *J. Org. Chem.* **64**, 5002-5003 (1999).

K. TANAKA, K. SHIGEMORI and M. SHIONOYA, “Cyclic Metallopeptides, cyclo[-Gly-L-Cys(terpyPt^{II})-]_nCl_n,” *Chem. Commun.* 2475-2476 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, H. CAO, M. TASAKA and M. SHIONOYA, “Artificial DNAs with Metal Assisted Base Pairs,” *Nucleic Acids, Symp. Ser.* **42**, 111-112 (1999).

B-4) 招待講演

塩谷光彦, 「人工DNAの合成と機能化」, 第 29 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋技術科学大学, 1998 年 10 月.

M. SHIONOYA, “Molecular Design of Artificial DNAs,” The 62nd Okazaki Conference, Okazaki, January 1999.

塩谷光彦, 「生体分子の再構築：人工DNA・人工ペプチド」, 第15回機能性ホスト・ゲスト研究会, 理研, 1999年3月.

塩谷光彦, 「人工DNAの設計と合成」, 日本薬学会1999年春季年会, 徳島大学, 1999年3月.

塩谷光彦, 「DNAを標的とする機能性分子の設計と合成」, 第3回がん分子標的治療研究会総会, 福岡, 1999年6月.

塩谷光彦, 「生命からの発想を原点とする新しい機能分子構築：人工DNA, 人工ペプチド」, 生物無機化学研究会・生体機能関連化学若手の会サマーセミナー, 福岡, 1999年8月.

塩谷光彦, 「金属イオンが誘起する非天然型二重鎖DNA」, 日本化学会秋季年会, 北海道大学, 1999年9月.

塩谷光彦, 「金属イオンを用いたDNA・ペプチドの機能化」, 北里大学理学部セミナー, 北里大学理学部, 1999年11月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会生体機能関連化学部会若手の会中国四国支部幹事(1993-1995).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事(1995-).

錯体化学研究会運営委員(1997-1999).

日本化学会生命化学研究会理事(1998-).

錯体化学研究会将来計画委員(1999-).

日本化学会常任理事(1999-).

学会の組織委員

日本化学会生体機能関連化学講習会実行委員長(1996).

The 8th Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織委員(1997).

Asian Academy Seminar 組織委員会事務局(1997).

第1回日本化学会生命化学研究会シンポジウム実行委員長(1998-1999).

Pacificchem 2000 Session Organizer (2 sessions) (1999-2000).

学術雑誌編集委員

日本薬学会ファルマシアトピックス専門委員(1993～1995).

European Journal of Pharmaceutical Science, Guest Editor (1998).

Coordination Chemistry Reviews, Guest Editor (1998-).

B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学部, 「生命と金属イオン」, 1999年7月.

C) 研究活動の課題と展望

生物は最も高次の機能をもつ分子の集合体であり, 原子・分子のレベルからマクロな組織に至る構造の階層性と機能の階層性が極めて密接に対応している。当研究室では, 生物に見られる高次の構造・機能を発想の原点と

する、あらゆる元素の特性を生かした機能分子（生体酵素様触媒、医薬品、バイオマテリアル）、およびそれらが有機的に連携した機能分子システム（情報転写、自己複製、多段階反応）の創製を目指している。新しい機能分子システムの世界を切り拓くには、複数の原子や分子を結びつけたり電子やエネルギーを受け渡す機能をもつ金属イオンを含めた、あらゆる元素を組み合わせた自由度の大きい分子設計を行い、それに「情報」を生産したり制御したりする機能を与えることが必要であろう。

＊）1999 年 4 月 1 日東京大学大学院理学系研究科教授

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 二酸化炭素由来の金属-CO結合の還元的活性化を利用した反応系の開発
- b) プロトン濃度勾配からの自由エネルギー変換反応の開発
- c) 金属錯体の酸化還元反応を利用した物質変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2分子の二酸化炭素から金属-カルボニル錯体と炭酸イオンへの二酸化炭素の還元的不均化反応の高速化に成功した。さらに二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合を切断（一酸化炭素発生）させることなく、その結合を還元的に活性化させる方法論を確立させた。その結果、化学的には不活性と考えられていた4級アルキルアンモニウム塩を極めて効率の良いアルキル化試薬として反応させることが可能となり、二酸化炭素を1段の反応で選択的かつ触媒的にケトン、 α -ケト酸および α -ジケトンに還元する反応を確立させた。
- b) 細胞膜内外のプロトン濃度勾配を利用したATP合成は生体系が持つ最も基本的なエネルギー変換反応である。我々はプロトン濃度変化に依存して金属錯体上でアコ、ヒドロキソ、オキソ基の平衡反応を起こさせ、その平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、金属錯体の酸化還元反応を溶液のプロトン濃度変化のみで制御しうる反応系を構築させた。その結果、中和反応で放出される自由エネルギー（中和熱）の90%以上を電流として反応系外に取り出すことに成功した。この研究は酸塩基の中和反応で発生する自由エネルギーを熱を経由させることなく電気エネルギーに変換した初めて反応である。
- c) プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

B-1) 学術論文

M. ALI, K. TANAKA and M. HAGA, "Two-electron reduction of $[(bpy)_2Ru(dmbbbpy)]_3Ru^{8+}$ from $(BNA)_2$ via photo-induced electron transfer [dmbbbpy = 2,2'-Bis(N-methylbenzimidazole-2-yl)-4,4'-bipyridine]," *Inorg. Chem.* **37**, 6176 (1998).

T. MIZUKAWA, K. TSUGE, H. NAKAJIMA and K. TANAKA, "Selective Production of Acetone in Electrochemical Reduction of CO_2 Catalyzed by Ru-naphthyridine Complex," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 362-363 (1999).

H. SUGIMOTO, K. TSUGE and K. TANAKA, "Double Addition of CO_2 and CH_3OH to Ruthenium Carbonyl Complex with Novel Mono-dentate Dithiolene," *Chem. Lett.* 1007-1008 (1999).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Activation of CO_2 Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," Conference of Inorganic Chemistry,

University of Strasbourg (France), September, 1999.

K. TANAKA, “Chemical Utilization of Carbon Dioxide as a C1 resource,” Conference of European school for higher studies in chemistry, polymers and material sciences, Strasbourg (France), September, 1999.

B-5) 受賞、表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞(1999).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員(1990-93).

錯体化学研究会事務局長(1990-).

学会の組織委員

第 30 回錯体化学国際会議事務局長(1990-94).

第 8 回生物無機化学国際会議組織委員(1995-97).

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (科学研究費分科会)(1992-94).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長(1992-94).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1996-97).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科, 「二酸化炭素還元とエネルギー変換」, 1999 年 11 月 .

金沢大学理学部, 「錯体触媒による二酸化炭素還元反応」, 1999 年 11 月 .

京都大学大学院理学研究科併任教授, 1999 年－ .

理化学研究所客員主任研究員, 1999 年－ .

University of Strasbourg, France, Visiting Professor (1999).

C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に, 金属- η^1 -CO₂ 錯体は容易に金属-CO 錯体に変換可能であることから, 二酸化炭素の化学的利用は金属-CO 錯体の還元的活性化の方法論の開発である。金属-CO 錯体の金属中心を還元してカルボニル基の活性化を行うと金属-CO 結合の還元的開裂(CO 発生)が起こるが, 還元型の配位子を直接 CO 基に結合させてカルボニル基の還元的活性化を行うと中心金属に過剰な電子の蓄積が起らず金属-CO 結合が開裂されないことが明らかとなった。このような反応系では金属-CO のカルボニル炭素に求電子試薬が付加し, 1 段の CO₂ 還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能であり CO₂ が C1 資源として活用しうる新たな反応系の開発が期待される。また, アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度で金属錯体の電子状態の制御が可能となる。その結果, プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換素子の開発, ならびにオキソ金属錯体を触媒とする各種の物質変換反応への応用が期待される。

藤 田 誠 (助教授) *)

A-1) 専門領域：錯体化学、有機化学

A-2) 研究課題

- a) 遷移金属を活用した自己集合性分子システム：孤立空間の構築
- b) 遷移金属を活用した自己集合性分子システム：孤立空間における新現象
- c) 配位結合性高分子の構築と機能発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子が自発的に集合することによって、もともと個々の分子が持っていなかった性質や機能を発現する系は、ミセル、二分子膜、液晶物質等々数多くの例が報告されてきた。このような分子集合を実現するための駆動力としては多くの場合、弱い分子間力や水素結合が利用されてきた。これに対し、我々は、より強い結合性を有し、かつ結合形成に明確な方向性を持つ配位結合に着目し、境界の定まった分子集合体がこれまでにない安定性と精密さをもって自発的かつ定量的に自己集合することを明らかにしてきた。今年度はこのような概念に基づき、主に以下に示す成果を得た。

- a) (1) 三次元レセプターのゲスト誘起自己集合：熱力学平衡にあるかご型分子混合物（レセプターライブラリー）から各々の構造を最適ゲストの添加により選択的に自己集合させることができた。(2) ボウル型錯体三環構造の定量的自己集合：ナノメートルスケールに到達する M_6L_4 ボウル型錯体 2 分子がカプセル状に会合して、*o*-もしくは *m*-テルフェニル 4 分子を取り込むことを結晶構造解析で明らかにした。(3) ポルフィリン化合物のプリズム型集合体：ポルフィリン化合物を遷移金属で集合化させ、プリズム状構造を定量的に構築した。(4) 二重ロックカテナンの自己集合：自己集合法とテンプレート法を組み合わせることで二重にロックした [2] カテナン化合物を定量的に合成した [J.-P. Sauvage 教授（ルイパスツール大、仏）との共同研究]。(5) 配位結合ナノチューブの自己集合：3,5-オリゴピリジン配位子とパラジウム錯体からチューブ構造を合成することに成功した。(6) 24成分からの分子カプセルの自己集合：正三角形分子 6 枚を金属イオン 18 個で張合せた六面体のカプセル構造を定量的に自己集合させた。
- b) (1) ナノサイズかご型錯体の特異な包接挙動：Pd(II) 錯体と平面的な三座配位子から M_6L_4 の組成で自己集合するかご型錯体の包接挙動を検討した。アゾベンゼン誘導体のシス-トランス混合物からはシス体のみが 2 分子選択的に包接され、一旦取り込まれたシス体は室温で一週間以上放置してもトランス体へ異性化されなかった。(2) 分子フラスコ（反応場）としての利用：上記錯体の空孔内では Diels-Alder 反応が促進されること、ジエンの不均化が触媒的に進行すること、この系では錯体 3 が逆相間移動触媒として作用している等を明らかにした。さらにこの系に小過剰量の Pd(II) 成分を共存させると、Wacher 酸化が容存酸素を再酸化剤として触媒的に進行することや、オレフィン異性化も触媒的に起こることを明らかにした。
- c) (1) 20 Å 格子を有する無限骨格錯体の自己集積：一辺の長さが、20 オングストロームに到達する大きな格子骨格錯体を自己集積自己集積させることに成功した。格子内にはベンゼン 5 分子が包接され、結晶全体を貫いてベンゼンカラムがつくられている。(2) 「ソフト」な配位結合ゼオライト：柔軟な架橋配位子を用いて錯形成により、ゲストの大きさに対応して自在に伸縮する柔軟な二次元網目状包接錯体が自己集積する。ゲストの種類に応じて一次元鎖状、二次元網目状、3次元格子状に骨格の構造が変化することを明らかにした。

B-1) 学術論文

- T. KUSUKAWA and M. FUJITA**, “‘Ship-in-a-Bottle’ Formation of Stable Hydrophobic Dimers of *cis*-Azobenzene and - Stilbene Derivatives in a Self-Assembled Coordination Nanocage,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1397-1398 (1998).
- N. TAKEDA, K. UMEMOTO, K. YAMAGUCHI and M. FUJITA**, “A Nanometre-sized Hexahedral Coordination Capsule Assembled from 24 Components,” *Nature* **398**, 794-796 (1999).
- M. FUJITA, N. FUJITA, K. OGURA and K. YAMAGUCHI**, “Spontaneous Assembling of Ten Small Components into a Three-dimensionally Interlocked Compound Consisting of the Same Two Cage Frameworks,” *Nature* **400**, 52-55 (1999).
- M. AOYAGI, K. BIRDHA and M. FUJITA**, “Quantitative Formation of Coordination Nanotubes Templated by Rod-like Guests,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7457-7458 (1999).
- S. HIRAOKA and M. FUJITA**, “Guest-Selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10239-10240 (1999).
- M. AOYAGI, K. BIRADHA and M. FUJITA**, “Pd(II)- and Pt(II)-linked Tetranuclear Square Complex as Assembling Units into Higher Ordered Frameworks,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2603 (1999).
- F. IBUKURO, M. FUJITA, K. YAMAGUCHI and J.-P. SAUVAGE**, “Quantitative and Spontaneous Formation of a Doubly Interlocking [2]Catenane Using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11014-11015 (1999).

B-3) 総説、著書

- M. FUJITA**, “Metal-directed Self-assembly of Two- and Three-dimensional Synthetic Receptors,” *Chem. Soc. Rev.* **27**, 417-425 (1998).
- M. FUJITA**, “Self-assembly of [2]Catenanes Containing metals in their Backbones,” *Acc. Chem. Soc.* **32**, 53-61 (1999).

B-4) 招待講演

- 藤田 誠**, 「自己集合性分子システム」, 東京大学工学部化学系講演会, 東京, 1998 年 11 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合孤立空間の構築と機能発現」, 東京工業大学資源化学研究所講演会, 神奈川, 1998 年 11 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合性分子システム」, 東海高分子セミナー, 名古屋, 1999 年 6 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合性三次元錯体の分子内空間を活用した反応制御と機能設計」, 第 15 回田丸コンファレンス「反応制御と機能設計への挑戦」, 静岡, 1999 年 7 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合孤立空間の構築と機能発現」, 構造有機化学若手の会, 神戸, 1999 年 8 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合性分子システム」サイエンス・フロンティア 21, 山梨, 1999 年 9 月.
- 藤田 誠**, 「細孔構造を有する含フッ素網目構造錯体の合成と機能」日本化学会第 77 秋季年会, 札幌, 1999 年 9 月.
- 藤田 誠**, 「自己集合性分子システム」, 第 15 回基礎化学研究所講演会, 京都, 1999 年 10 月.
- 藤田 誠**, 「分子の環をつなぐ」第 3 回先端材料研究部門講演会, 千葉, 1999 年 12 月.
- 藤田 誠**, 「ひとりでに組み上がる分子を求めて」, 三重大学有機化学セミナー, 三重, 1999 年 12 月.
- M. FUJITA**, “Construction of Nanostructures by Coordination,” The 62nd Okazaki Conference, Okazaki (Japan), January 1999.
- M. FUJITA**, “Construction of Cages, Tubes, and Capsules by Metal-directed Self-assembly,” 第 2 回大阪大学産業科学研究

究所国際シンポジウム—分子デバイスへ向けての化学的および物理的将来展望, Osaka (Japan), January 1999.

M. FUJITA, “Transition-metal directed assembly of discrete nanostructures,” International symposium on Synthesis of Novel Polymeric Materials in ACS meeting, Anaheim, March 1999.

M. FUJITA, “Metal-directed Assembly of Discrete Nanostructures: Macrocycles, Catenanes, Tubes, Cages, and Capsules,” 34th Euchem Conference on Stereochemistry, Burgenstock (Switzerland), April 1999.

M. FUJITA, “Transition metal-directed assembling of macrocycles, catenanes and cages,” XXIV International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Barcelona (Spain), July 1999.

M. FUJITA, “Palladium(II)- and Platinum(II)- Directed Assembly of Discrete Nanostructures,” 7th International Conference on The Chemistry of The Platinum Group Metals, Nottingham (U. K.), July 1999.

M. FUJITA, “Metal-directed Assembly of Three-Dimensional Nanostructures,” Third Workshop on Frontier Applied Chemistry Research 21st Century Molecular Synthesis and Catalysis, Hong Kong (China), September 1999.

M. FUJITA, “Guest-selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library,” the Ninth Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Seoul (Korea), November 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第 62 回岡崎コンファレンス実行委員(1999).

学術雑誌編集委員

Crystal Engineering (Elsevier)編集委員.

科学研究費の研究代表者、班長等

科学技術振興事業団「単一分子・原子レベルの反応制御」領域研究代表者(1997-).

B-7) 他大学での講義、客員

レイパスツール大学化学科, 客員教授, 1999 年 5 月.

C) 研究活動の課題と展望

ナノスケールやメゾスケールからミクロスケールにいたるまでの構造を精密制御し、特異な機能や物性をもった物質群を創製することは、次世代物質科学における重要な課題の一つである。既存の合成化学的手法では、このような構造の精密制御は困難で、ブレイクスルー的な物質構築原理の創出が必要である。一方、自然界では小分子に始まる構造的階層（たとえばアミノ酸→タンパク→集合体→細胞→組織……）によりこの領域が制覇され、究極的な機能を持つ生体構造がつくられている。我々が生体分子にも匹敵する機能を持った分子を構築するためには、自然界に学び、このような階層的な物質構築を巧みに人工的な系に組み込むことが重要であると考えられる。このような点に着目し、分子構造を基盤としたナノ構造、メゾ構造、ミクロ構造に焦点をあて、これらの階層的構造体を構築する新概念や新手法、さらには従来の小分子には見られない、ナノ・メゾ・ミクロ構造体ならではの機能を中心に研究を展開したい。

＊) 1999 年 4 月 1 日名古屋大学工学研究科教授

3-9 研究施設

電子計算機センター

青 柳 睦（助教授）

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題

- a) 高振動励起状態の理論的研究
- b) 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究
- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高振動励起状態の理論的研究: OCSの紫外光解離に関与する3重項励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を、状態平均多参照配置 SCF 軌道を基底とした配置間相互作用法 (MR-CI) により決定した。HCP 分子の電子基底状態及び励起状態 ($1^1A''$, $2^1A'$, $2^1A''$) のポテンシャルエネルギー曲面と振動回転固有状態の解析を行った。非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で、簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。 $1^1A''$ 及び $2^1A'$ 電子励起状態のポテンシャル面に局所的並行構造を見出し、SEP 等の実験結果で未解決であった振動回転バンドを新たに帰属した。非経験的電子状態計算により $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ のポテンシャルエネルギー曲面を解析関数に最適化し、古典ダイナミクス計算、及び RRKM 計算の結果を比較することにより、単分子解離反応の解離速度が非統計的な挙動を示す起源を調べた。
- b) 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究: フッ化炭化水素 (HFC) またはフッ素化エーテル類と OH ラジカルとの反応は、フロン地球温暖化への影響等に関与する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系及びエタン系 HFC、フッ素化エーテル類と OH との反応経路を決定し、変分的遷移状態理論により反応速度定数を求めた。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に関与する 50 以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し、反応の経路を探索した。その結果シランの反応では、酸化の2段階目で $SiH_2 + O_2$ の反応経路に $OSiH_2O$ 及び $OSiHOH$ 中間体が重要な役割を果たしていることを示した。ホスフィンの酸化反応では、 $PH_2 + O_2$ から高振動励起された PH_2O_2 が生成され、環状の OPH_2O を経て OPH_2O に至る経路と、 $HPOOH$ を経て $HPO + OH$ へと分解する経路が競合することを示した。
- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究: 非経験的 MCSCF 計算と分子動力学手法を組み合わせ、多原子分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態計算から直接取得するための新たな手法を開発し、モデル計算として、イオン分子反応 $C + H_3^+$ に応用した。MCSCF エネルギー勾配を古典軌道計算の時間ステップ毎に求めることが可能となり、共有結合の生成・解離、電子励起状態を含む多くの気相素反応過程の動力学研究に応用できるだけでなく、並列計算手法を導入することにより、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、従来の理論では計算が困難な大規模系にを応用が可能となる。

B-1) 学術論文

T. SUZUKI, H. KATAYANAGI, S. NANBU and M. AOYAGI, “Nonadiabatic bending dissociation in 16 valence electron system OCS,” *J. Chem. Phys.* **109**, 6838 (1998).

S. I. GHEYAS, T. URIS, S. HIRANO, H. WATANABE, S. IWATA, M. AOYAGI, M. NISHINO and H. OGAWA, “Chemisorption of Deuterium on an Ultrathin Ge Film Deposited over Si(100)-2×1: Existence of a Dideuteride Phase,” *Phys. Rev. B* **58**, 9949-9954 (1998).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, M. SUGIE and M. AOYAGI, “Ab Initio Study of $\text{PH}_2 + \text{O}_2$ Reaction by Gaussian-2 Theory,” *J. Phys. Chem.* **103**, 8082 (1999).

S. KONDO, K. TOKUHASHI and M. AOYAGI, “Ab Initio Molecular Orbital Studies of Isomerization Reaction from c- OSiH_2O to t- OSiHOH ,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **469**, 25-30 (1999).

T. NISHIKAWA, T. KINOSHITA, S. NANBU and M. AOYAGI, “A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C_{84} Fullerene Isomers,” *J. Mol. Struct.* **461/462**, 453 (1999).

B-4) 招待講演

M. AOYAGI and S. NANBU, “Wavepacket Studies on photo-dissociation reactions,” 218th-ACS meeting, New Orleans, August 22-26, 1999.

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミックスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、4原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミックスの解析を行う。また反応のダイナミックスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に実現的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。

分子制御レーザー開発研究センター

佐藤 信一郎（助教授）

A-1) 専門領域：レーザー分光学、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 巨大超高リユードベリ分子の緩和ダイナミクス
- b) ファンデルワールス錯体カチオン内の分子間相互作用
- c) 位相・波形の制御された極短パルス光源の開発と化学反応制御への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相・分子線中の分子をイオン化ポテンシャルより僅かに低エネルギー側（数 cm^{-1} ）にレーザー光励起すると、主量子数（ n ）の非常に大きい（ $n > 100$ ）超高リユードベリ状態を比較的安定に生成することが出来る。この状態にある分子は非常に大きな電子軌道半径（サブ μm ）を持ち、巨大超高リユードベリ分子と呼ばれ、理論・実験の両面から研究が進められている。通常、分子は電子の動きにくらべ核の動きが遅い、いわゆるボルンオッペンハイマー近似が成り立っているが、巨大超高リユードベリ分子においては、電子の周回運動のほうが核の運動より遅い逆ボルンオッペンハイマー近似が成り立つと予想され、通常とは全く異なる振動回転-電子相互作用が期待される。これらの相互作用は分子サイズ（回転）や振動回転相互作用の大きさ等により変化すると考えられるが、簡単な2原子分子と多原子分子（ベンゼン等）では、明らかに多原子分子において振動回転-電子相互作用によるリユードベリ系列間遷移が顕著に起きることをみいだした。
- b) 分子間力の研究手段として、超音速ジェット中に生成するクラスター分子を研究対象とすることはもはや定番となりつつあるが、我々はZEKE光電子分光法の特長を生かして、中性-カチオン間の分子間力の変化に着目して研究している。中性芳香族-希ガスvdW錯体では主たる分子間力は分散力であり、イオン化すると電荷-電荷誘起双極子(CCID)相互作用が新たに加わる。ZEKE光電子分光法によりCCID相互作用のエネルギーや、分子間振動、ジオメトリー変化、立体障害の影響等について新たな知見が得られている。
- c) 光解離や光異性化等の光化学反応において、光励起された波束は、個々の反応座標のポテンシャル局面によって決まる量子準位に即した運動をする。同一波長の極短パルス光による多光子励起では、この波束の運動を反応生成物の基底状態へむけて最適に誘導することは出来ない。最適に誘導するためには、ポテンシャルの非調和性に即した多波長の極短パルス列を、波束の時間発展に合致したタイミングで用意しなければならない。このための位相・波形の制御されたレーザー光源の開発を進めている段階である。即ち、チタンサファイアレーザーの出力をグレーティングペアとコンピューター制御された液晶空間マスクにより波形加工し再生増幅により多光子励起に十分な出力を得た後、OPG・Aにより波長変換するシステムである。

B-1) 学術論文

H. INOUE, S. SATO and K. KIMURA, "Observation of van der Waals Vibrations in Zero Kinetic energy (ZEKE) Photoelectron Spectra of Toluene-Ar van der Waals Complex," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 125-130 (1998).

H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA, “Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of the Benzen-N₂ and Fluorobenzene-N₂ van der Waals Complexes,” *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 131-136 (1998).

S. SATO, K. IKEDA and K. KIMURA, “ZEKE Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Force-Field Calculation of 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene,” *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 137-142 (1998).

T. VONDRAK, S. SATO and K. KIMURA, “Cation Vibrational Spectra of Indole and Indole-Argon van der Waals Complex. A Zero Kinetic Energy Photoelectron Study,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 2384-2389 (1997).

S. SATO and K. KIMURA, “One- and Two-Pulsed Field Ionization Spectra of NO. High-Lying Rydberg States near Ionization Threshold,” *J. Chem. Phys.* **107**, 3376-3381 (1997).

H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA, “Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of Fluorobenzene-Argon van der Waals Complexes,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 6736-6740 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

フェムト・ピコ秒レーザーシステムの導入立ち上げにともない、極短パルスの波形制御技術の開発と化学反応制御の研究に研究室の力点を置いていきたい。また巨大超高リユードベリ分子についても、これまでナノ秒レーザーとパルス電場検出の組み合わせで研究してきたが、これからはフェムト・ピコ秒レーザーと光誘起リユードベリイオン化検出の組み合わせで、より早い時間領域でのダイナミクスに迫っていきたい。

猿 倉 信 彦 (助教授)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題

- a) 遠赤外超短パルスレーザー
- b) 紫外波長可変固体レーザー
- c) 非線形光学
- d) 青色半導体レーザー
- e) 超高速分光
- f) 新真空紫外域光学窓材

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射（テラヘルツ放射）を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外波長可変固体レーザー：紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな 10 mJ クラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 非線形光学：半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色半導体レーザー：青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が 1 万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN 系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) 超高速分光：a) で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、化合物半導体である InAs において、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び期待に関する超高速遠赤外分光の実験を行っており、成果をあげている。
- f) 新真空紫外域光学窓材：紫外、および深紫外波長領域におけるレーザー結晶に関するノウハウを用いて、放射光に用いることが可能な新しい真空紫外領域の窓材の研究を課題研究として行っており、いくつかの新結晶の開発に成功している。

B-1) 学術論文

- S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Spectrum control of THz radiation from InAs in a magnetic field by duration and frequency chirp of the excitation pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **75**, 451-453 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-repetition-rate, high-average-power, mode-locked Ti:sapphire laser With an intracavity continuous wave-amplification scheme,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3622-3623 (1999).
- Z. LIU and N. SARUKURA**, “All-Solid-State subnanosecond tunable ultraviolet laser sources based on Ce³⁺-activated fluoride crystals,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **8**, 41-54 (1999).
- S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Intense THz-radiation sources using semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses in a magnetic field,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **8**, 71-87 (1999).
- K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, K. NAKANO, S. L. BALDOCHI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth and characterization of Ce-doped LiCaAlF₆ single crystals,” *J. Cryst. Growth* **197**, 896-900 (1999).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High average power mode locked Ti:sapphire laser with intracavity continuous-wave amplifier and strained saturable Bragg reflector,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1109-L1111 (1999).
- H. OHTAKE, S. ONO, Z. LIU, N. SARUKURA, M. OHTA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Enhanced THz radiation from femtosecond laser pulse irradiated InAs clean surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1186-L1187 (1999).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “THz radiation from intracavity saturable Bragg reflector in magnetic field with self-started mode-locking by strained saturable Bragg reflector,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1333-L1335 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Direct generation of 30-mJ, 289-nm pulses from a Ce:LiCAF oscillator using Czochralski-grown large crystal,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 115-117 (1999).
- Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-average power mode-locked Ti:sapphire laser with newly-invented intra-cavity cw-amplification scheme,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 394-395 (1999).
- S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Spectrum control of coherent, short-pulse, far-infrared radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses,” *OSA TOPS Vol. 26 Advanced Solid-State Lasers* 402-404 (1999).
- S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. TSUKAMOTO, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA**, “Compact THz-radiation Source Consisting of an InAs emitter, a Mode-Locked Fiber laser, and a 2-T Permanent Magnet,” *OSA TOPS Vol. 28 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 83-86 (1999).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, Z. LIU, N. SARUKURA, M. OHTA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Enhancement of the THz radiation from InAs (100) clean surface at 50K,” *OSA TOPS Vol. 28 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 87-89 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Significant enhancement of the THz radiation from an InAs (100) clean surface at low temperature,” *Quantum Electronics and Laser Science Conference, Baltimore, May 23-28, 1999, paper QThG13.*

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA and A. NAKANISHI, “A compact THz-radiation source consisting a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2-T permanent magnet,” Ultrafast Electronics and Optoelectronics (IEEE), Snowmass, April 14-16, 1999, paper UWA2.

K. WATANABE, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA and Y. MATSUMOTO, “Enhancement of the THz radiation from an InAs (100) clean surface at 50K,” Ultrafast Electronics and Optoelectronics (IEEE), Snowmass, April 14-16, 1999, paper UWA3.

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Intense THz radiation from femtosecond laser pulses irradiated InAs in a strong magnetic field,” 1999 International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter, Osaka, August 23-27, 1999, paper PB1-41.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Y. MIYAZAWA, K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, “LiCAF crystal as a new vacuum ultraviolet optical material with transmission down to 112 nm,” 1999 International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter, Osaka, August 23-27, 1999, paper PB3-49.

H. OHTAKE, S. ONO, S. IZUMIDA, Z. LIU, K. KURIHARA, N. SARUKURA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Significant Enhancement of the THz Radiation from InAs(100) Clean Surface at Low-Temperature,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper FD4.

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Intense THz radiation from InAs irradiated with femtosecond laser pulses in a strong magnetic field,” 1999 IEEE seventh international conference on terahertz electronics, Nara, November 25-26, 1999, paper Th-C4.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper CTuK14.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consist of bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper WB-15.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-29.

S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YANO, M. SAKAI, Z. LIU, Y. NAKAYAMA, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA, “Demonstration of newly invented Negative-mask scanning imaging scheme using THz-radiation sources,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.61.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consisting of a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.62.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of the THz radiation

from femtosecond pulse irradiated InAs at high magnetic field,” OSA annual meeting, Santa Clara, September 26-30, 1999, paper ThN3.

S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, S. IZUMIDA, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA, “Compact THz-radiation source consisting of a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2T permanent magnet,” IEEE International Conference on Terahertz Electronics, Nara, November 25-26, 1999, paper P5.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-repetition-rate, high-average-power mode-locked Ti:sapphire laser with newly invented intracavity cw-amplification scheme,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper WA-6.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Spectral control of coherent, short-pulse, far-infrared radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper ME13.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Direct generation of 30-mJ, 289-nm pulses from a Ce:LiCAF oscillator using Czochralski-grown large crystal,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper TuB14.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-average power mode-locked Ti:sapphire laser with newly-invented intra-cavity cw-amplification scheme,” Advanced Solid-State lasers, Boston, February 1-3, 1999, paper PD16.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-Average Power Mode-Locked Ti:Sapphire Laser with Newly-Invented Intra-Cavity CW-Amplifier,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.44.

Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Characteristics of Gain Spectra in Highly Pumped Yb:Glass for High Power Lasers,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.77.

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “All-Solid-State UV Tunable Picosecond Ce³⁺:LiLuF₄ Laser Pumped by the Fifth Harmonic of Nd:YAG Laser,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.78.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “Czochralski-Grown Large Ce:LiCAF Crystal for Efficient UV Laser with Output up to 60-mJ,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper ThJ6.

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, “ALL-SOLID-STATE ULTRAVIOLET PULSE GENERATION FROM VARIOUS CERIUM:FLUORIDE LASERS,” Proceedings of the International Conference on LASERS '98, 422, (1999)

S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA, “Spectral control of THz-radiation from InAs in magnetic field by the excitation pulse duration and chirp,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology, Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-21.

S. IZUMIDA, H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz radiation from femtosecond-laser-pulse irradiated InAs in a strong magnetic field,” 1999 International Workshop on Femtosecond Technology,

Chiba, July 13-15, 1999, paper TC-22.

S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, Z. LIU, and N. SARUKURA, "Spectral control of THz-radiation from InAs under magnetic field by the excitation pulse duration and chirp," Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper JThA4.

S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, K. Kurihara, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Visualization of the Beam Propagation and Focusability of Short-Pulse THz Radiation," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper P1.63.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Y. SEGAWA, T. OBA, K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, "LiCAF crystal as a new vacuum ultraviolet optical material with transmission down to 112 nm," Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May 23-28, 1999, paper CThW3.

M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "LiCAF Crystal as a New Vacuum Ultraviolet Optical Material with Transmission down to 112 nm," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 30-September 3, 1999, paper WL4.

B-3) 総説、著書

島村清史、S. L. BALDOCHI、Z. LIU、猿倉信彦、福田承生, 「紫外固体レーザー用フッ化物単結晶」, レーザー研究 27, 547-552 (1999).

大竹秀幸、猿倉信彦, 「高強度テラヘルツ電磁波の発生法」, 応用物理 68, 1394-1395 (1999).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and S. ONO, "Highly Efficient Generation of THz Radiation in Semiconductors under Magnetic Field," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 1999.

K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, T. FUKUDA, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Growth of New Fluoride Single Crystals for the Superior UV and IR Lasers," The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, August 1999.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI and Z. LIU, "Saturation of THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a high magnetic field," UPS, October 1999.

N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA, "High Pulse Energy from Ce:LiCAF Laser as Potential Terawatt UV Ultrashort Pulse Laser System," Xiangshan Science Conference '99, November 1999.

N. SARUKURA, "Enhanced THz-Radiation from InAs in a Magnetic Field and Its Spectrum Control," Lasers '99, December 1999.

猿倉信彦, 「強磁場下での超短パルスレーザー励起半導体からの THz 電磁波の飽和現象」, テラフォトンクス研究会, 1999 年 9 月.

猿倉信彦, 「新紫外波長可変固体レーザーの開発」, 応用物理学会春季シンポジウム, 1999 年 3 月.

猿倉信彦, 「新紫外波長可変固体レーザーの開発」, 照明学会シンポジウム, 1999 年 10 月.

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞(1994).

猿倉信彦 , レーザー研究論文賞(1998).

和泉田真司 , 大幸財団学芸奨励生(1998).

劉 振林 , レーザー学会優秀論文発表賞(1998).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

FST '99 実行委員会(1998-1999).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-1999).

応用物理学会プログラム委員(1997-).

電気学会光量子デバイス技術委員(1998-).

レーザー学会年次大会実行委員(1998-).

レーザー学会中部支部組織委員(1998-).

Advanced Solid State Lasers プログラム委員(1999-).

学術雑誌編集委員

「レーザー研究」編集委員(1997-).

「応用物理」編集委員(1999-).

「J J A P」編集委員(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所客員助教授, 1998 年 4 月－ 9 月 .

宮崎大学工学部非常勤講師, 1998 年 10 月－ 1999 年 3 月 .

理化学研究所非常勤フロンティア研究員, 1996 年 4 月－ .

工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員, 1994 年 4 月－ 1995 年 3 月, 1998 年 7 月－ 9 月 .

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員, 1998 年 5 月－ .

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーにおいては、その実用という点において、ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源の開発が課題となる。現在、我々のグループでは、強磁場印加すのもとで、平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源の開発に成功している。この光源を用いて、今まで非常に難しいとされていたテラヘルツ領域の時間分解分光も容易に行っており、様々な興味深い現象を発見してきているため、光による物性制御などの実現が現実味を帯びてきている。また、新たなテラヘルツ光源として、有機物結晶や磁性半導体にも探索の範囲を広げる方針である。

深紫外波長可変全固体レーザーにおいては高出力化と短波長化が当面の課題である。高出力化は励起配置や増幅光学系に特殊構造をもたせることによって大きな進歩が見込まれ、短波長化は新たなレーザー結晶を用いることにより具現化できる。現在、ロシア、東北大学との共同研究による Ce:LiCAF 結晶を用いて、高出力紫外レーザーの開発を行っている。この共同研究により、200 nm より短波長での高出力深紫外波長可変全固体レーザーの実用化は、比較的早期に達成し得ると考えられている。

平等拓範(助教授)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、光エレクトロニクス、レーザー物理、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) 半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの開発研究
- b) 新型固体レーザー材料の開発研究
- c) 新しい非線形光学波長変換素子と応用の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 90年代に入り、Yb:YAG は、レーザー励起により高性能なレーザーとなり得ることが発見された。以来、我々は先導的な研究を行ってきた。Yb:YAG は高出力、高効率発振が可能と言われながらも準四準位レーザーであるため、励起状態に敏感であり、高密度励起が実現されない場合は、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源として注目される半導体レーザーは、ビーム品質が劣悪であるため、その高密度励起光学系の設計が困難であったが、モード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を利用することにより半導体レーザー励起固体レーザーの最適化に成功した。現在、長さ 400 μm の Yb:YAG マイクロチップ結晶から、常温で、スロープ効率 60%, CW で 3W の出力を確認している。また、最近、アップコンバージョン損失が無いことを利用し上記構成で 85 nm と蛍光幅の 9 倍にも及ぶ広帯域波長可変動作を実現した。このことは、高平均出力の超短パルスレーザーとしての可能性を示唆するものと考えている。
- b) 日本に伝統的なセラミックスの持つフレキシブルな材料設計の可能性を利用した新型固体レーザー材料について開発研究を行っている。YAG 単結晶では不可能であった、4at.% 以上の Nd 高濃度添加 YAG セラミックスを開発した。さらにマイクロチップレーザーに適用し、従来の Nd:YAG 単結晶の 4 倍の出力を得ることに成功した。一方、固体レーザーの励起に伴う発熱は、材料の機械的な歪みを引き起こし、破壊に至るばかりでなく、それ以前に熱複屈効果や熱レンズ効果によるビーム品質の劣化や出力低下が生ずるためレーザー出力を制限してきた。最近、熱効果を緩和できる複合材料によるレーザーの高性能化を Yb:YAG や Er:ガラスレーザーにおいて実証してきたが、光学接着剤を用いていたため制約があった。今回は、セラミックスのフレキシブルな特性を用いることにより原子レベルでの材料の複合化に成功した。今後、この新材料の特性を詳細に調べレーザー共振器に適用する予定である。
- c) 現在、開発した共振器内部 SHG 型 Yb:YAG マイクロチップレーザーにおいて、500 mW 級の単一周波数青緑色光を得ている。さらに、同調素子を挿入することで、515.25 ~ 537.65 nm と 22.4 nm (24.4 THz) にわたる広帯域の波長可変特性も確認した。この応用として、Fe:LiNbO₃ 結晶のフォトリフラクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に始めて成功した。同一空間への多重記録が可能な波長多重型ホログラフィック体積メモリは、次世代の超高密度光メモリとして、注目されている。また、上記手法では、結晶の複屈折位相整合 (BPM) 法による非線形波長変換を試みたが、これには幾つかの致命的な制限がある。近年開発された擬似位相整合 (QPM) 法では、位相整合条件を光リソグラフィによるデジタルパターンで設計できるため高機能、多機能な非線形波長変換が可能となる。しかしながら、従来の LiNbO₃ におけるプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であった。現在、均一高電界を実現するための雰囲気制御と、光伝導効果を用いた新しい制御方式を検討しており、これにより実用的な赤外域の QPM チップ作成を目指す。一方、

紫外域においては、天然に豊富に存在し、堅牢で 200nm 以下の短波長領域までの透過特性を有する水晶を用いることを検討している。しかし、水晶では BPM による位相整合が不可能であるだけでなく、自発分極を持たないため電界ポーリングも不可能である。そこで、応力による擬似位相整合法を検討し、その可能性を見出した。今後、従来は発生が不可能または困難とされてきた紫外域や中・遠赤外域光の高効率発生や CW 発生法を目指した新しい非線形波長変換方式を検討する予定である。

B-1) 学術論文

N. PAVEL and T. TAIRA, “Pump-beam M^2 factor approximation for design of diode fiber-coupled end-pumped lasers,” *Opt. Eng.* **38**, 11 (1999).

N. PAVEL, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Design criteria for optimization of fiber-coupled diode longitudinally-pumped lasers using pump-beam M^2 factor,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **26**, 253 (1999).

T. TAIRA, S. KURIMURA, J. SAIKAWA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly trivalent neodymium ion doped YAG ceramic for microchip lasers,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **26**, 212 (1999).

N. PAVEL, M. FURUHATA and T. TAIRA, “High-efficiency longitudinally-pumped miniature Nd:YVO₄ laser,” *Opt. Laser Tech.* **30**, 275 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAIRA, J. SAIKAWA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly Nd doped YAG ceramic microchip laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '99, Boston, Massachusetts (U. S. A.), 1-3 February 1999, TuB3, 220-222 (1999).

N. PAVEL and T. TAIRA, “A high-efficiency TEM₀₀ miniature Nd:YAG laser designed by pump-beam M^2 factor method,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '99, Boston, Massachusetts (U. S. A.), 1-3 February 1999, MB13, 54-56 (1999).

T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Performance of highly Nd³⁺-doped YAG ceramic microchip laser,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '99, CTuK39, 136-137 (1999).

J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Frequency-doubled tunable Yb:YAG microchip laser for holographic volume memories,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '99, CWO5, 333-334 (1999).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Volume holographic memories by using tunable frequency-doubled Yb:YAG microchip laser,” CLEO/Pacific Rim '99, FK4, 1179-1180 (1999).

B-3) 総説、著書

T. TAIRA, “Yb³⁺-doped solid-state lasers,” *Kougaku* **28**, 435 (1999).

池末明生、平等拓範、吉田國雄, 「セラミックスレーザー素子の開発と発展性」, *レーザー研究* **27**, 593 (1999).

池末明生、平等拓範、吉田國雄, 「高性能多結晶 YAG レーザー媒質の開発」, *Materia Japan* **38**, 784 (1999).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「最近の固体レーザー研究動向」, レーザー学会研究会, 大阪, 1999 年 3 月.

平等拓範, 「Advanced Solid-State Laser Conference 会議報告」, 学術振興会第 130 委員会, 東京, 1999 年 3 月.

平等拓範, 「マイクロチップ固体レーザーとその応用」, 無機材質研究所, 東京, 1999 年 4 月.

平等拓範，「多機能計測応用を目指した小型固体レーザーの開発」，宮崎大学，宮崎，1999年7月．

平等拓範，「マイクロチップレーザー」，理化学研究所，仙台，1999年9月．

平等拓範，「広帯域波長可変クロマチップレーザーの展望」，福井大学，福井，1999年11月．

B-5) 受賞、表彰

平等拓範，第23回（社）レーザー学会業績賞（論文賞）(1999)．

平等拓範，第1回（財）みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞(1999)．

栗村 直，レーザー顕微鏡研究会優秀賞(1996)．

斎川次郎，応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998)．

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

平等拓範，レーザー学会 レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-)．

平等拓範，レーザー学会 研究会委員(1999-)．

平等拓範，電気学会 高機能全固体レーザと産業応用調査専門委員会幹事(1998-)．

平等拓範，福井大学非常勤講師(1999-)．

平等拓範，宮崎大学非常勤講師(1999-)．

平等拓範，理化学研究所非常勤研究員(1999-)．

平等拓範，米国スタンフォード大学客員研究員(1999-)．

栗村 直，日本光学会論文抄録委員会委員(1997-1998)．

栗村 直，応用科学会常任評議委員(1997-)．

栗村 直，科学技術庁振興調整費自己組織化作業分科会委員(1997-)．

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範，基盤 B(2)展開研究（No. 10555016）研究代表者(1998-)．

平等拓範，基盤 B(2)一般研究（No. 11694186）研究代表者(1999-)．

C) 研究活動の課題と展望

結晶長が1 mm以下のマイクロチップ固体レーザーの高出力化，高輝度化，多機能化と高性能な非線形波長変換方式の開発により従来のレーザーでは困難であった，いわゆる特殊な波長領域を開拓する。このため新レーザー材料の開発，新レーザー共振器の開発を行う。さらに，マイクロチップ構造に適した発振周波数の単一化，波長可変化，短パルス化についても検討したい。この様な高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで，従来の波長変換法の限界を検討するとともに，これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高機能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬似位相整合法のためのプロセス及び設計法の研究開発を行う。

近い将来，高性能の新型マイクロチップ固体レーザーや新しい非線形波長変換チップの研究開発により，中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー（Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser）が実現できると信じている。

分子物質開発研究センター

山下 敬 郎 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成
- b) 新規な有機伝導体の開発
- c) 単一成分有機導体の分子設計
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発
- e) 単一分子導線の設計
- f) 有機電子移動反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成：1, 2, 5-チアジアゾール, 1, 3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新規なドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中にはヘテロ原子の相互作用で特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。
- b) 新規な有機伝導体の開発：新しく合成したドナーおよびアクセプター分子を成分とする高伝導性の電荷移動錯体およびイオンラジカル塩を開発した。これらの中には低温まで金属的性質を示すものがある。
- c) 単一成分有機導体の分子設計：ヘテロ環の性質を利用して新しいドナー-π-アクセプター系分子を設計合成し、単一成分での高い導電性やホール効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発：非古典的なチアジアゾール環を利用することで世界最小のバンドギャップを持つポリマーの合成に成功した。
- e) 単一分子導線の設計：低エネルギーギャップ型の分子導線の創出を目指し、主鎖構造の剛直化、絶縁化および構造ユニットの可溶化を行っている。
- f) 有機電子移動反応の研究：電子移動を経由する新しい有機反応を見つけ、ビス (1,3-ジチオール) ドナーなどの新規物質の合成に応用した。

B-1) 学術論文

T. FUKUSHIMA, N. OKAZERI, T. MIYASHI, K. SUZUKI, Y. YAMASHITA and T. SUZUKI, "First Stable Tetracyanodiphenodimethane with a Completely Planar Geometry: Preparation, X-ray Structure, and Highly Conductive Complexes of Bis[1,2,5]thiadiazolo-TCNDQ," *Tetrahedron Lett.* **40**, 1175-1178 (1999).

M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Organic Metal (BEDT-ATD)₂PF₆-(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).

S. IRIE, S. ISODA, K. KUWAMOTO, M. J. MILES, T. KOBAYASHI and Y. YAMASHITA, "Monolayer Epitaxy of a Triangular Molecule on Graphite," *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 939-944 (1999).

M. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “Novel Supramolecular Synthon in Crystal Engineering: Ionic Complexes of 4,4'-Bipyridine and 1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene with 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone,” *Chem. Commun.* 999-1000 (1999).

M. B. ZAMAN, M. TOMURA, Y. YAMASHITA, M. SAYADUZZAMAN and A. M. S. CHOWDHURY, “A Decamethylferrocene and Chloranilic Acid Complex with Hydrogen Bonded Supramolecular Structure between CA and H₂O Molecules,” *Cryst. Eng. Commun.* 9 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “New Building Unit for Rigid and Coplanar Oligo-Aromatic Molecular Wires with Insulating Mantel,” *Synth. Met.* **101**, 532-533 (1999).

K. SUZUKI, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “TCNQ Analogues Composed of Heterocyclic Rings,” *Synth. Met.* **102**, 1480-1481 (1999).

H. YAMACHI, S. NAKAMURA, G. SAITO, M. B. ZAMAN, J. TOYODA, Y. MORITA, K. NAKASUJI and Y. YAMASHITA, “Cyananilate Anion as Hydrogen Bonded Counter Ion in Conducting CT Complexes,” *Synth. Met.* **102**, 1729 (1999).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA, “Novel TTF Vinylogues Affording Stable Cation Radicals,” *Synth. Met.* **102**, 1730-1731 (1999).

M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA, “Temperature Dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)₂-X(THF) (X = PF₆, AsF₆),” *Synth. Met.* **103**, 2206 (1999).

B-4) 招待講演

Y. YAMASHITA, “Crystal Structure Control for Organic Conductors,” The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Perspective for Molecular Devices, Osaka (Japan), January 1999.

山下敬郎, 「結晶構造制御を目指したπ電子系の分子設計」, 日本化学会秋季年会, 札幌, 1999年9月.

B-5) 受賞、表彰

山下敬郎, 有機合成化学奨励賞(1988).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員(1992-1993).

有機合成化学協会東海支部幹事(1995-).

学術雑誌編集委員

J. Mater. Chem. Advisory Editorial Board (1994-).

C) 研究活動の課題と展望

有機伝導体分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので「新規な有機伝導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す伝導体の合成に成功しているので、今後、超伝導性を示す物質の開発を行う。また、ドナー-アクセプター系分子でHOMO-LUMOギャップの縮小により単一成分として高導電性の実現を計る。さらに、真性導電性を目指した小さなバンドギャップポリマーの開発や分子エレクトロニクスを目的とした分子電線や分子スイッチの開発研究を行う。

藤 井 浩（助教授）

A-1) 専門領域：生物無機化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属酵素反応中間体の電子構造と反応性の研究
- b) 磁気共鳴法による小分子活性化機構の研究
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わり
- d) 窒素循環過程に関与する金属酵素の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。生体内で金属酵素が行う反応は、生体エネルギー合成、物質代謝、生体防御、生理活性物質の合成など多種多様である。金属酵素が、多くの生体反応をおこなうことができるのは、金属酵素それぞれが独自の反応場を使って、その反応中間体の電子状態、反応性を制御しているからだと考えられる。我々は、金属酵素の構造と機能との関わりを解明することを目指して、これまでにペルオキシダーゼやカタラーゼのヘム酵素反応中間体（Compound I）のモデル錯体を合成した。現在、ヘムを活性中心に持たない非ヘム酸素活性化酵素の反応中間体の特色を解明するため、そのモデル錯体の合成を行っている。
- b) 金属イオンに配位した小分子（酸素、窒素など）は、配位する金属イオンの種類、配位子、構造によりその反応性を大きく変化させる。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため、磁気共鳴法により研究を行っている。金属イオンやそれに配位した小分子を磁気共鳴法により直接観測して、電子構造と反応性の関わりを解明することを試みている。生体内に多く存在する銅酵素を対象として、銅一酸化炭素錯体の⁶³Cu-NMRの測定を行った結果、極めてシャープなシグナルを観測することができた。その化学シフトは、銅イオンから一酸化炭素への電子の流れ込みを反映することがわかり、化学シフトから小分子の活性化を測定できることを示した。現在¹⁷O-NMRを用いて、銅イオンにより活性化される酸素分子の電子状態と反応性の研究へと展開している。また、ヘム鉄に配位するシアニオンをプローブとした酵素の反応場の解析法の開発も行っている。
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わりを解明するため、ヘムオキシゲナーゼを題材にして研究を行っている。ヘムオキシゲナーゼは、肝臓、脾臓、脳などに多く存在し、ヘムを代謝する酵素である。肝臓、脾臓の本酵素は、胆汁色素合成に関与し、脳に存在する本酵素は情報伝達に関与していると考えられている。本酵素の研究は、これら臓器から単離される酵素量が少なく、その構造、反応など不明な点を多く残している。最近、本酵素は大腸菌により大量発現することができるようになり、種々の物理化学的測定が可能になった。本研究では、大腸菌発現の可溶化酵素と化学的に合成したヘム代謝中間体を用いて本酵素による酸素の活性化およびヘムの代謝機構の研究を行っている。酵素の活性中心近傍のアミノ酸残基をミューテーションすることにより、反応選択性に関与する構造因子を解明することができた。
- d) 我々多くの動物は、生命エネルギー合成に酸素を利用しているが、酸素の乏しいところで生育する菌類やバクテリアなどは窒素をエネルギー合成に利用している。これらの菌類やバクテリアは、酸素の代わりに硝酸イオンを電子受容体として利用している。硝酸イオンは、菌体内のさまざまな金属酵素により亜硝酸イオン、一酸化窒素、

亜酸化窒素と還元されて、最終的に窒素になる。これらの菌類は、この反応過程で環境破壊につながる窒素酸化物を分解するため、環境保全の面で最近大きな注目を集めている。我々は、これら一連の酵素の中で、亜硝酸還元酵素に焦点をあて研究を行っている。菌体から本酵素を単離する研究は古くから行われているが、不明な点が多い。本研究では、本酵素の機能発現機構を解明する目的で、ミオグロビンという酸素貯蔵タンパク質をミューテーションにより亜硝酸還元酵素へ機能変換することを行っている。

B-1) 学術論文

K. CZARNECKI, J. R. KINCAID and H. FUJII, “Resonance Raman Spectra of a Legitimate Model for the Ubiquitous Compound I Intermediates of Oxidative Heme proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7953-7954 (1999).

C. T. MIGITA, H. FUJII, K. M. MATERA, S. TAKAHASHI, H. ZHOU and T. YOSHIDA, “Molecular oxygen oxidizes the porphyrin ring of ferric α -hydroxyheme in heme oxygenase in the absence of reducing equivalent,” *Biochim. Biophys. Acta* **1432**, 203-213 (1999).

M. NAKAMURA, T. IKEUE, A. IKEZAKI, Y. OHGO and H. FUJII, “Electron Configuration of Ferric Ions in Low-Spin (Dicyano)(meso-tetraarylporphyrinato)iron(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **38**, 3857-3862(1999).

N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMADZU, H. FUJII and K. UOSAKI, “Post-assembly insertion of metal ions into thiol-derivatized porphyrin monolayers on gold,” *J. Electroanal. Chem.* **473**, 75-84 (1999).

T. IKEUE, Y. OHGO, A. UCHIDA, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA, “High-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes As Studied by X-ray Crystallography, EPR, and Dynamic NMR Spectroscopies,” *Inorg. Chem.* **38**, 1276-1281 (1999).

K. CZARNECKI, L. M. PRONIEWICZ, H. FUJII, D. JI, R. S. CZERNUSZEWICZ, and J. R. KINCAID, “Insensitivity of Vanadyl-Oxygen bond Strengths to Radical Type (${}^2A_{1u}$ vs ${}^2A_{2u}$) in Vanadyl Porphyrin Cation Radicals,” *Inorg. Chem.* **38**, 1543-1547 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. FUJII, “ ${}^{13}\text{C}$ -NMR study of cyanide complexes of iron porphyrins and hemoproteins,” *J. Inorg. Biochem.* **74**, 132 (1999).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「多核NMRによる生体内金属酵素の構造と機能の研究」, MRサイエンス99, 理化学研究所, 和光, 1999年12月.

C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを、酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには、反応中間体の電子状態だけでなく、それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考え。これまでの基礎研究で取得した知見や手法を活用し、酵素タンパクのつくる反応場の特質と反応性の関係を解明していきたいと考える。さらにこれらの研究成果を基礎に、遺伝子組み替えによるアミノ酸置換の手法を用いて、金属酵素の機能変換および新規金属酵素の開発を行いたい。

永 田 央 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体およびポルフィリンを用いた光合成モデル化合物の合成
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 高効率電子移動触媒を指向した新規金属錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コバルト(III)錯体とポルフィリンが配位結合を介してつながった化合物を合成した。この化合物は溶液中光照射すると容易に配位結合が切断され、溶媒(アセトニトリル)が配位したコバルト(III)錯体とポルフィリンの混合物となる。暗所ではこの反応は極めて遅いため、ポルフィリンからコバルト(III)錯体への分子内光励起電子移動が配位子交換を促進していることが示唆された。実際、この化合物においてはコバルト錯体の影響によってポルフィリンの蛍光が定常状態で10%ほどまで消光されており、電気化学測定の結果と合わせると励起一重項状態から電子移動が起こっている可能性は高い。この系は原始的ながら「光励起電子移動によって生成した活性金属中心の反応」を実現しており、今後より有用な触媒反応への展開の足掛かりになると考えている。
- b) 光励起電子移動を利用して、ポルフィリンを触媒として用いる合成反応を開発した。触媒量のポルフィリンの存在下で、キノンと電子ドナー・シリル化試剤の混合物を光照射するとキノンの還元的シリル化が進行する。照射光の波長依存性を調べたところ、500 nm 以下の短波長領域ではキノンの励起状態も反応に関与するが、それ以上の長波長領域ではポルフィリンの励起状態のみから反応が進行していることがわかった。生体内などの電子伝達系では電子移動と共役してプロトン移動が起こるが、本反応では無水溶媒中でシリル基を「fancy proton」として働かせて電子移動と共役させている。
- c) ターピリジンとカテコールを分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、構造と反応性について調べた。ターピリジン・カテコール・金属の3元錯体はルテニウムについて詳細に調べられているが、配位子交換が容易に起こる第一遷移金属でこのような混合配位子錯体を合成することは一般に困難である。本研究では、同一分子内にターピリジンとカテコールを持つ配位子を利用することで3元錯体を安定化することを試みた。コバルト・鉄・マンガンについて1:1の錯体が高い錯形成定数で生成していることがESI-MSにより明らかとなった。コバルト(III)の錯体については単離およびX線構造解析に成功し、ターピリジンとカテコールを結ぶメチレン鎖長の違いは金属周りの構造にはあまり影響を及ぼさないことを示した。また、電気化学的挙動についても調べ、コバルト(II)への還元に伴って6番目の配位子(この場合は1-メチルイミダゾールを用いた)の交換と錯体の構造変化が同時に起こっていることを示した。

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員(1999-).

C) 研究活動の課題と展望

生体内で多くの反応がワンポットで同時進行しているのは、生体系の空間的・時間的な不均一性によるところが大きい。これまでいわゆる「光合成モデル系の構築」として化学の立場からアプローチされてきた研究は、こと光励起電子移動に関する限りこの不均一性を分子レベルで模倣することに主眼をおいてきたように感じられる。しかしながら、触媒反応の開発というセンスでアプローチしてみると、完全な均一系でもうまく条件を選べば多数の同時進行する反応を手なずけることが可能である、ということがわかってきた。この上に空間的不均一性をうまく導入できれば、より複雑な反応系を設計することができるであろうと考えている。このときもまた、さまざまな不均一系触媒反応のノウハウが参考にできるに違いない。こういったアプローチを進めていくことで、化学と生物の間の大きなギャップを少しでも埋めて、新しい「生体関連化学」を打ち立てていきたい。

鈴木 敏 泰 (助教授)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) アモルファス性有機電子輸送材料の開発
- b) テルル原子を含有した新規有機伝導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機エレクトロルミネッセンス素子は次世代のフラットディスプレイとして注目されているが、これを構成する電子輸送材料は選択の余地がないほどに少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、 $C_{60}F_{42}$ (分子量：1518) および $C_{132}F_{90}$ (分子量：3295) を臭素化反応と有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。*p*-トリフェニレンおよび *p*-テトラフェニレン基を含んだ2つの $C_{60}F_{42}$ 異性体も比較のため合成した。これら3つの $C_{60}F_{42}$ は125-135度でガラス転移を示し、アモルファス相が安定であることがわかった。高真空下での昇華によりアルミニウムキノリン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機EL素子を作成した。すべての素子で発光が見られ、最高輝度は24.4 Vで2860 cd/m²であった。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した perfluoro-*p*-sexiphenyl では素子の性能が劇的に改善され、最高輝度が13.7 Vにおいて12200 cd/m²に達した。
- b) これまでの分子伝導体の開発では、伝導電子を発生させるために複数の分子あるいはイオン間の電荷移動現象を用いている。したがって、金、銅、アルカリ金属等に相当する単一組成の分子性金属は未だ存在しておらず、単一中性分子の結晶で金属状態を実現することは長い間化学者の大きな目標であった。本研究の目標は中性分子の金属結晶の実現である。テルルはイオウやセレンに比べそのサイズが大きく、Te-Te間の強い分子間相互作用により、無機物と有機物の中間的な電子物性が期待される。しかしながら、テルル原子を含む有機電子ドナーはイオウやセレンのものに比べて少なく、テトラテルラフルバレン (TTeF) でもこれまで数種類のものが合成されただけにすぎない。今回我々は、1-Benzyl-2,5-dihydropyrrole の TTeF 誘導体の合成に成功した。このものは溶液では黄緑色で、塩化メチレンより黒色のプレート結晶を与えた。X線構造解析によれば、分子間の Te-Te の最短距離は3.95 Åであり、Teのファンデルワールス半径の和より小さい。また、このものは電解合成により種々のアニオンと良質の電荷移動錯体塩を作ることがわかった。

B-1) 学術論文

T. AKASAKA, T. SUZUKI, Y. MAEDA, M. ARA, T. WAKAHARA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, M. FUJITSUKA and O. ITO, "Photochemical Bissilylation of C_{60} with Disilane," *J. Org. Chem.* **64**, 566-569 (1999).

B-3) 総説、著書

鈴木敏泰，「フラレン類の合成－ヘテロフラレン」，季刊 化学総説 **44**, 49-51 (1999).

鈴木敏泰，「フラレン類の反応－構造特性と電子的性質」，季刊 化学総説 **44**, 79-84 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

次世代の有機電子材料として、「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まり始めている。SPM 技術の急速な発展により，単一分子メモリ，単一分子発光素子，単一分子ダイオード，単一分子トランジスタなどの基礎研究が現実的なものになってきた。一個の分子に機能をもたせるためには，従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により，この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機EL素子のための電子輸送材料開発は，単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

桑 原 大 介 (助手)

A-1) 専門領域：核磁気共鳴

A-2) 研究課題：

- a) マジック角試料回転下で双極子相互作用を測定する

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体状態の試料をマジック角 (MAS) で回転させながら NMR 測定を行うと、溶液のスペクトルのような高分解能スペクトルが得られるが、その代償として、固体物質のミクロな情報に関する貴重な情報を与える化学シフト異方性や磁気双極子相互作用が失われてしまう。我々は、MAS 条件下で失われた双極子相互作用を「MAS のもとで高分解能スペクトルとともに」測定する新しい手法を開発した。それを用いることにより、蛋白質中の炭素-窒素核間距離の測定が、窒素の同位体置換を行わなくても可能となった。

B-1) 学術論文

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, "Novel satellites in a two-dimensional spin-echo NMR experiment for homonuclear dipole-coupled spins in rotating solids," *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

NMR の発展は次々と発表される新手法によってもたらされた。そして、今までに開発されたほとんどの手法は、スピン系のハミルトニアンを構成する 2 つの部分、スピンプートと空間パートのどちらかを manipulate するものであった。我々は、その両方のパートを同時に manipulate して自分達の望むハミルトニアンを生み出すことのできる「Hybrid NMR」の完成を究極の目標としている。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

- a) 超高真空技術
- b) セラミックスの精密加工技術

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 試作した超高真空摩擦試験機により約20種類の表面処理膜について超高真空中における潤滑性能を評価した。また焼付の発生する過程を追跡調査した。
- b) 旧型機を改造し装置開発室でガラスやセラミックスの精密加工が出来るようにした。

C) 研究活動の課題と展望

A-2)で述べた項目を逐次推進し，装置開発室の技術向上を図る。

浅 香 修 治 (助手)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、レーザー分光

A-2) 研究課題：

- a) 短波長域フェムト秒フォトンエコー
- b) 放射光とレーザーを組み合わせたイオン結晶の分光
- c) 内殻 - 価電子帯遷移を利用した光活性物質の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 紫外～真空紫外波長域に共鳴準位のある物質においてフェムト秒領域の位相緩和時間を測定するシステムを構築中である。
- b) 放射光およびそれと同期したパルスレーザー光を同時に用い、BaF₂ などアルカリハライドにおいて2光子分光を行った。そのための高感度測定システムの開発も行った。
- c) 内殻一価電子帯輻射遷移を示すイオン結晶において光増幅作用を初めて観測した。

B-1) 学術論文

M. KAMADA, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, O. ARIMOTO, M. WATANABE, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. HIROSE and M. ITOH, “Combination of Synchrotron Radiation and Lasers for Solid- and Surface-Researches,” *J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiat. Res.* **12**, 48-55 (1999).

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, “Resonance enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkaline-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light,” *Phs. Rev. B* **60**, R8442-R8445 (1999).

V. B. MIKHAILIK, M. ITOH, S. ASAKA, Y. BOKUMOTO, J. MURAKAMI and M. KAMADA, “Amplification of impurity-associated Auger-free luminescence in mixed rubidium-caesium chloride crystals under core-level excitation with undulator radiation,” *Opt. Commun.* **171**, 71-76 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

a)については真空紫外光用の Michelson 型干渉計を建設中である。b)については広い意味でのポンププローブ法を用いた新規測定手法を開発中である。c)については極端紫外光領域においてレーザー発振させうる方法を検討中である。

極端紫外光実験施設

鎌 田 雅 夫 (助教授)

A-1) 専門領域：放射光科学、光物性

A-2) 研究課題：

- a) 固体の内殻励起状態とその減衰過程の研究
- b) 光誘起現象（脱離，相転移）のダイナミックスの研究
- c) 半導体表面の電子状態の研究
- d) 放射光科学の新しい方法論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体の内殻励起状態は，輻射過程，電子放出，欠陥生成，脱離などの種々の脱励起過程を経て，エネルギーを散逸する。これらの各過程の起こる機構やその中の物性情報などを解明する目的で研究を行っている。たとえば，オージェフリー発光における内殻励起子の役割を明らかにするために，共鳴光電子分光を行い，減衰確率を求めることを行った。
- b) 結晶を光励起すると，表面から構成原子が脱離したり，結晶構造が変化したりすることがある。この光誘起の原子移動や光誘起相転移などの現象を研究している。たとえば，イオン結晶表面を励起すると表面からアルカリ原子が脱離する。その時間応答をレーザー誘起蛍光法で測定した結果，電子遷移誘起の過程が起こっていることが明らかになった。また，スピנקロスオーバー錯体を光励起すると電子状態が大きく変わることが見出された。
- c) 結晶表面はバルクとは異なった構造と電子状態を示し，表面に特有の物性を発現させたりする。そこで，清浄ならびに吸着した半導体表面の電子状態を調べている。たとえば，Csや酸素を共吸着させた GaAs について光電子分光を行い，負の電子親和力表面の形成過程を明らかにした。また，光誘起起電力の測定に成功した。
- d) 放射光を有効に利用するためには，新しい測定法の開発が必要である。スピン角度分解光電子分光法，レーザー光との組み合わせ実験，時間分解測定，分光器の開発などを行っている。たとえば，放射光とレーザー光との組み合わせにより，1光子遷移とは異なった選択則に従う2光子励起を行い，p励起子のエネルギー位置を決定することに成功した。

B-1) 学術論文

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, “Resonant enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkaline-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light,” *Phys. Rev. B* **60**, 8442-8445 (1999).

M. SANO, Y. SEIMIYA, Y. OHNO, T. MATSUSHIMA, S. TANAKA and M. KAMADA, “Orientation of oxygen admolecules on a stepped platinum(133) surface,” *Surf. Sci.* **421**, 386-390 (1999).

N. SANADA, S. MOCHIZUKI, S. ICHIKAWA, N. UTSUMI, M. SHIMOMURA, G. KANEDA, A. TAKEUCHI, Y. SUZUKI, Y. FUKUDA, S. TANAKA and M. KAMADA, “The (2×4) and (2×1) structures of the clean GaP(001) surface,” *Surf. Sci.* **419**, 120-127 (1999).

M. KOBAYASHI, T. NAMBA, M. KAMADA and S. ENDO, “Proton order-disorder transition of ice investigated by far-infrared spectroscopy under high pressure,” *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11551-11555 (1998).

K. OHTANI, H. DOSHITA, M. KOHAMA, Y. TAKAMINE, K. ASAO, S. TANAKA, M. KAMADA and A. NAMIKI, “Physisorption lifetimes of Cl₂ on the Si(100) surfaces adsorbed with Cs and Cl,” *Surf. Sci.* **414**, 85-92 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

I. OUCHI, I. NAKAI, M. KAMADA, S. TANAKA, T. GEJO and T. HAGIWARA, “Structure and Core Electron Absorption Spectra of Polyester Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 183-186 (1999).

M. KAMADA, N. TAKAHASHI and S. HIROSE, “Nanosecond desorption of alkali fluorides excited by synchrotron radiation pulses,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101/103**, 599-602 (1999).

N. KIDA, N. OHNO, K. DEGUCHI and M. KAMADA, “VUV optical spectra of hydrogen-bonded ferroelectrics PbHPO₄ and PbHAsO₄,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101/103**, 603-606 (1999).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「放射光を用いた新しい物質科学」, 原子分子レベルのキャラクタリゼーションシンポジウム, 大阪電通大学エレクトロニクス基礎研究所, 1999 年 3 月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる固体表面の研究」, 放射光産業利用技術懇談会第 2 2 回講演会, 立命館大学, 1999 年 4 月.

鎌田雅夫, 「放射光利用光電子分光法による半導体表面研究」, 表面分析講演会, 1999 年 6 月.

鎌田雅夫, 「アンジュレーターとレーザーの組み合わせ実験への期待」, 物性研アンジュレーター検討会, 東大物性研, 1999 年 7 月.

鎌田雅夫, 「半導体表面における光誘起現象—高輝度光源への期待」, 日本物理学会領域 9 シンポジウム, 岩手大学, 1999 年 9 月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせ実験」, 物性研研究会「先端分光物性研究の現状と将来展望」, 1999 年 10 月.

鎌田雅夫, 「レーザーと高輝度軟 X 線を組み合わせた研究」, SPring-8 研究会「3 0 m 軟 X 線アンジュレータ利用固体物理学研究の展望」, SPring-8, 1999 年 12 月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる表面研究」, 第 5 回 X 線結像光学シンポジウム, 名古屋国際会議場, 1999 年 12 月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会評議員(1995-96, 1999-).

日本放射光学会渉外幹事(1999-).

学会の組織委員

日本放射光学会合同シンポジウムプログラム委員(1999).

日本物理学会イオン結晶光物性分科世話人(1998.11-1999.10).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News, correspondent (1993.4-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究B「放射光と可視レーザー光との組み合わせによる新しい分光法」班代表者(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科併任助教授, 1997 年 4 月 1 日 - .

C) 研究活動の課題と展望

放射光とレーザーを組み合わせた実験が萌芽的な第一段階から、有用な情報が得られる第二段階に入った。たとえば、半導体表面がレーザー光によってバンドの曲がりが生じるなどの光誘起現象の測定に成功した。また、光エネルギー蓄積物質の光物性や2光子内殻分光などの実験を行った。さらに、短パルスレーザーの整備によって、新型高分解能分光器と光電子分光装置の組み合わせによる、半導体表面の電荷移動についての研究が進んでいる。今後は、一層強力なレーザーシステムを導入し、光誘起現象の放射光利用研究を軸に研究展開を行う。

濱 広 幸 (助教授) *)

A-1) 専門領域：加速器物理学, ビーム物理学、原子核物理学

A-2) 研究課題：

- a) 加速器を用いた光源の研究
- b) 自由電子レーザー
- c) 非線形ビーム運動学の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングの挿入光源の非線形磁場の解析と、それが電子ビームに与える影響の理論的考察を行い、実際に UVSOR蓄積リングに設置されている円偏光アンジュレータがビームに及ぼす収束力を精度良く説明することに成功した。
- b) 電子蓄積リングを用いた自由電子レーザーにおける飽和レーザー出力を解析的に導き、実験値と良い一致を得た。また負の運動量収縮因子を持つ蓄積リングを用いた自由電子レーザー相互作用を数値シミュレーションし、その特性評価を行った。また、電子ビームと自由電子レーザーの時間ずれを両者の高調波スペクトルの位相差を検出して、これをフィードバックすることにより自由電子レーザー発振の安定性を保つ制御システムを開発した。
- c) 電子蓄積リングに現われる非線形なエネルギー分散関数を測定し、解析的に導出されたそれと良く一致することを見出した。これによって蓄積リングに多重極のガイド磁場を持ち込むことにより非線形エネルギー分散関数を変化させ電子バンチの縦方向長さを極端に短く制御する可能性を開いた。

B-1) 学術論文

H. HAMA and M. HOSAKA, “Longitudinal Beam Dynamics and FEL Interaction on a Negative Momentum Compaction Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **429**, 172-178 (1999).

M. HOSAKA, J. YAZAMAKI and H. HAMA, “Influences of Electron Beam Properties on Spontaneous Radiation from an Optical Klystron,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **429**, 191-196 (1999).

H. TANAKA, M. TAKAO, K. SOUTOME, H. HAMA and M. HOSAKA, “A Perturbative Formulation of Nonlinear Dispersion for Particle Motion in Storage Rings,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **432**, 396-408 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA and H. HAMA, “Longitudinal Beam Dynamics on an Electron Storage Ring with Negative Momentum Compaction Factor,” *Proceedings of the 1st Asian Particle Accelerator Conference* 426-428 (1998).

H. HAMA, M. HOSAKA, H. TANAKA and J. YAMAZAKI, “Consideration for an FEL-Optimized Electron Storage Ring,” *Proceedings of the 1st Asian Particle Accelerator Conference* 728-730 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

超先端電子技術開発機構ニュースバル調査委員(1999).

兵庫県ニュースバル技術検討委員(1999).

日本原子力学会先端的自由電子レーザー研究専門委員(1999-).

Executive Committee of International Free Electron Laser Conference (1998-).

学会の組織委員

Local Organizing Committee of the 1st Asian Particle Accelerator Conference.

ビーム物理研究会幹事会委員.

加速器科学研究発表会組織委員.

C) 研究活動の課題と展望

蓄積リングにおける電子ビームと自由電子レーザーの相互作用がもたらす非線形な電子の運動の理解が深まってきた。しかしながらその挙動は非常に複雑であり、加速器中での電子ビームの特性を自由電子レーザーに最も適したものにするための制御は困難なものと言える。電子ビームのエネルギー分布関数を明確にすることと、それによる位相空間での非線形運動を明確にし、いかに蓄積リングのガイド磁場を構築するかが今後の課題となっている。従来の高輝度光源を目指した放射光リングとは異なったアプローチで加速器設計の最適化を図って行かなければならない。また自由電子レーザー相互作用によって形成したマイクロバンチを崩さずコヒーレントな高調波放射光を発生させることなどの応用を考えても、高次エネルギー分散関数の正確な評価は非常に重要で、そのための基礎的な実験及び理論の進展を急がなくてはならないと考える。

＊) 1999 年 9 月 1 日東北大学大学院理学研究科助教授

繁 政 英 治 (助教授) *)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光、光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 配向分子からのオージェ電子角度分布測定 (繁政)
- c) 高性能斜入射分光器の開発
- d) 二次元画像法を用いた高効率同時計測装置の開発 (下條助手)

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) オージェ終状態と解離イオンの相関、特に内殻電子の局在性により、ある原子サイトの内殻電子を選択的に電離した後に期待される選択的な結合の切断の原因を直接検証することは興味深いテーマである。この本質的な原因は何かを探るために、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ 分子を対象として Si2p-VV, C1s-VV オージェ電子と解離イオンの相関を観測した。サイト選択的な結合の切断が起こるためには、オージェ終状態に於ける二正孔が切断される結合に局在化し、しかも振動緩和を通じてエネルギーが再配分される前に速やかに解離する必要があると考えられる。測定結果から、価電子二正孔状態の内、最もエネルギーの小さい状態を選んだ場合、内殻電離サイトに依存した解離の選択性が最も高くなり、それ以外の電子状態では明確なサイト選択性が見られない事が判明した。さらに、高分解能電子分光のデータから、内殻電離サイトに依存した二価イオン状態が最低束縛エネルギー領域に形成される事が、サイト選択性の原因であると結論付けられた。
- b) 観測される二次応答スペクトルの高分解能化及び理論計算の進歩により、共鳴オージェ電子放出過程については、共鳴励起と脱励起過程とを分離して記述できないという認識が広まった。一方、通常のオージェ電子放出過程の場合には、先ず内殻正孔状態が形成され、引き続いてオージェ電子放出過程が起こる二段階過程と考えられてきた。ところが、CO 分子の炭素 1s 電離領域において、配向分子からのオージェ電子の角度分布を測定したところ、炭素 1s 電子が σ 対称性の波として分子を離れる場合と π 対称性の場合とではオージェ電子の角度分布が全く異なる結果が得られた。内殻電子のイオン化しきい値近傍で光のエネルギー（つまり光電子の運動エネルギー）を変化させると、光電子とオージェ電子の運動エネルギーとスペクトルプロファイルが変化する事は PCI (Post Collision Interaction) 効果として知られているが、角度分布の中でその影響らしきものを捉えたのは世界初である。このことは、通常のオージェ電子放出過程もまた完全に独立した二段階過程ではない事を示唆しているものと思われる。
- c) 近年のシンクロトン放射光に関連する分光技術の進歩は目覚ましく、通常の偏向電磁石部からの放射光でも、炭素、窒素、酸素を含む分子の内殻励起状態の振動分光が比較的容易に行える、いわゆる高分解能斜入射分光器が世界各地の放射光施設で次々と建設されている。しかし残念ながら、現在の UVSOR には、200 eV を越える領域でこの種の実験を可能にする高性能斜入射分光器が存在しない。内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細の解明のためには、振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90～600 eV のエネルギー範囲で、分解能 5000 以上を達成するように、不等刻線平面回折格子を用いた分光器のデザインを行った。
- d) 内殻励起状態の崩壊ダイナミクスは、分子解離とオージェ電子放出との競争過程であるという間接的な証拠が二

次応答スペクトルの解析から得られている。しかし、反結合性の強弱と競争過程の関係や内殻電離状態の場合はどう変わるのかなど、内殻正孔状態に起因する解離ダイナミクスではまだまだ不明な点が多い。これは、原子核の変位に対しては、より敏感で直接的情報が得られるはずの解離イオンのベクトル相関測定や、電子とイオンのベクトル相関測定から解離ダイナミクスを議論出来ていない事に起因すると思われる。我々は、解離イオン種間のベクトル相関測定の実現を目指して、新しい計測システムの開発を行っている。二次元検出器の導入は急務であり、本格的導入に向けたテスト実験を行っている。(下條助手)

B-1) 学術論文

- A. A. PAVLYCHEV, N. G. FOMINYKH, N. WATANABE, K. SOEJIMA, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA**, “Dynamic Properties of N and O $1s^{-1} \sigma_u^*$ Shape Resonances in N_2 and CO_2 Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3623-3626 (1998).
- T. HAYAISHI, T. TANAKA, H. YOSHII, E. MURAKAMI, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA, F. KOIKE and Y. MORIOKA**, “Post-collision interaction effects of threshold photoelectrons in Kr L_3 -shell photoionization,” *J. Phys. B* **32**, 1507-1513 (1999).
- J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA**, “Vibronic coupling and valence mixing in the $1s \rightarrow$ Rydberg excited states of C_2H_2 in comparison with N_2 and CO ,” *Chem. Phys. Lett.* **294**, 427-433 (1999).
- E. MURAKAMI, T. HAYAISHI, Y. LU, Y. MORIOKA, F. KOIKE, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA**, “Post-collision interaction effects induced by Auger cascades following Xe L_1 -shell photoionization,” *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 167-171 (1999).
- T. GEJO, K. OKADA, T. IBUKI and N. SAITO**, “Photodissociation of Ozone in the K-edge Region,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 4598-4601 (1999).

B-4) 招待講演

- E. SHIGEMASA**, “Photoelectron Angular Distributions from Oriented Molecules,” LURE, Orsay (France), January 1999.
- E. SHIGEMASA**, “Angular Distributions of Photoelectrons from Fixed-in-space Molecules as a Probe of Shape Resonances,” University of Freiburg, Freiburg (Germany), February 1999.
- 繁政英治**, 「配向した分子からのオージェ電子の角度分布」, 日本物理学会 1999 年秋の分科会, 盛岡, 1999 年 9 月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

繁政英治, 第 13 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム組織委員および実行委員(1999-).

学会誌編集委員

下條竜夫, 日本放射光学会誌編集委員(1999-).

C) 研究活動の課題と展望

他施設での研究とは異なる独自性を出すために、我々は内殻励起状態の寿命幅以下の光分解能により実現される共鳴X線散乱過程における内殻励起状態の崩壊ダイナミクスを詳細に研究する事を目指す。このような実験条件下では、多原子分子でもある程度振動モードを選択励起することが可能であり、共鳴オージェ電子と生成イオン

との同時計測により、内殻励起後の解離過程における原子移動（分子振動あるいは分子変形）と結合切断との関係の詳細を解明出来ると考えている。また、直線偏光に対する分子の空間的な配向や原子核の運動が、電子放出や解離過程に対してどのように影響するのか、そのダイナミクスの詳細の解明を目指した研究を展開して行きたい。これらの研究をUVSORで実現するためには、高性能分光器の建設と二次元検出器内蔵の高効率同時計測装置の開発が必須である。しかし、このような大型装置の開発・立ち上げにはかなりの時間が必要なので、UVSORに既存の設備を活用した予備的な実験を中心に、国内外の放射光施設での共同研究も当面は継続して行く方針である。

＊) 1999 年 5 月 1 日着任