

ISSN 0385—0560

INSTITUTE FOR MOLECULAR SCIENCE

分子科学研究所

分子研 レターズ

昭和58年3月

NO.11'83



分子科学研究所実験棟・研究棟

# 目 次

## 視 点

### 分割から再統合へ——その過程における明暗

京都工芸繊維大 福 井 謙 一 ..... 1

## レ タ ー ズ

### 客員部門での体験を中心とした分子研とのかかわりあいについて

神戸大理 加 藤 肇 ..... 2

分子生物 ..... 富山大トリチウム科学センター 市 村 憲 司 ..... 3

分子研回想 ..... 都立大理 兵 藤 志 明 ..... 4

Opportunities for IMS ..... テキサス大 Robert E. Wyatt ..... 5

Chemistry in Carpet Slippers ..... リバプール大 D. Bethell ..... 7

## 研究室紹介

相関分子科学第一研究部門 I ..... 分子研 岩 村 秀 ..... 12

相関分子科学第一研究部門 II ..... 分子研 伊 藤 翼 ..... 16

## 岡崎コンフェレンス報告

### 第15回岡崎コンフェレンス

#### Spectroscopy and Dynamics of Molecules

and Clusters in Molecular Beams ..... 分子研 花 崎 一 郎 ..... 20

### 第16回岡崎コンフェレンス

#### Magnetic Field Effects upon Dynamical

Behavior of Molecules ..... 理 研 林 久 治 ..... 25

分子研 吉 原 経太郎 ..... 25

分子研 西 信 之 ..... 25

## 特別研究「物質進化の分子科学」コンフェレンス

宇宙における分子の生成 ..... 分子研 花 崎 一 郎 ..... 31

小谷野 猪之助 ..... 31

斎 藤 修 二 ..... 31

西 信 之 ..... 31

## 研究会報告

(昭和56年度)

スーパーコンピュータとその分子科学への応用	分子研 柏木 浩	34
Syntheses and Reactions of Novel Organotransition		
Metal Complexes	分子研 高谷秀正	35
金属錯体における分子内及び分子間相互作用	東北大理 佐々木陽一	37
分子科学の理論における化学と物理の接点	分子研 中村宏樹	39
ヘテロ原子と有機金属錯体の反応の接点の探求	広島大理 秋葉欣哉	41
バイブロニック系における緩和及び共鳴二次光放出過程		
東北大理 安積徹		44

(昭和57年度)

光学活性と分子の非対称性に関する最近の進歩		
東北大非水研 原田宣之		
溶媒—溶質、溶質—溶質相互作用に関する理論と実験		
名大理、分子研 山寺秀雄	48	
分子性導体の合成と電子物性	東大物生研 城谷一民	50
Symposium on Reaction Dynamics	分子研 正畠宏祐	52
分子研 小谷野猪之助	52	
東大理 近藤保	52	
生体系をモデルにしたエネルギー変換と分子制御	名大理 右衛門佐重雄	53
分子研 柏木浩	53	
概念的に新しい有機化合物の設計・開発——構造・物性有機		
化学の現状と将来の展望	阪大理 村田一郎	55
ピコ秒分光による超高速現象	東大物性研 塩谷繁雄	56
One-Day Discussion on Electron Transfer		
and Proton Transfer in the Excited State	分子研 吉原経太郎	59
一次元絶縁体の電子物性——ポリエチレン及び一次元金属		
錯体を中心にして	分子研 三谷洋興	60
昭和57年度共同研究採択一覧		62

編集後記 ..... 71

## 視 点

# 分割から再統合へ——その過程における明暗

京都工芸繊維大 福井謙一

いうまでもなく、自然科学は、自然の法則性を一步一步解き明かしてきた。その進みかたは、ちょうど薄紙をはぐようであって、それまでは気がつきにくかった領域を、つぎつぎと対象にしていく、というやりかたがとられた。そのための一つの有力な方向は、大きなものから小さいものへと、細かく分割して支配しようとするものであった。

こうして物理科学では、物質、分子、原子、核・電子、核構造、素粒子構造へ、などと分割し、生物科学では、個体、器官、細胞、細胞構造、生体分子構造へと分割していった。そのため、われわれの物質観、生命観は大きな影響を受けた。われわれは、物質の多くの性質が、電子のふるまいで理解できることを知り、また、生命の神秘を司るものが核酸や蛋白質などの化学物質であることを知った。これらは、明らかに分割の過程における成果がその基礎になっている。

ところで、分割の成果を使って物質や生物を理解するにあたっては、自然認識の進めかたにおけるもう一つの方向、すなわち、分割したものを再び統合するというやりかたがとられる。しかし、この再統合の過程は、いまだ分割の成果を最大限に活用するほどには進んでいない。それは、再統合は一般に分割に比してはるかに困難であるからである。自然科学におけるノーベル賞の受賞対象の逐年変化を辿ってみると、それがよく分る。かつては、分割の仕事が受賞対象の主流を占めた。最近は再統合の仕事が受賞対象となり易い傾向にある。それは、とりもなおさず先端分野で再統合の仕事が主役を勤めることが多くなつたことを意味する。

再統合の過程にまだまだ存在するブラックボックスを埋めていくことは、科学者として大きな生きがいであろう。天然には決して存在しなかった物質、しかも全く新らしい物理性質を備えた物質を、すでに知られた原料から、分子的操作によって創り出す。あるいは細胞間の情報伝達のメカニズムを明らかにすることによって、細胞の集合がいかにして生命体あるいはその一部をつくりうるかを解明するのに役立てる、あるいは高等生物とは下等生物との本質的な違いをそれによって明らかにする。たとえば、こういったテーマは、いずれも再統合の過程の明るい面をつくっていくであろう。

再統合の過程は、自然認識に役立つと同時に、再統合のしかたによっては、自然にないものを創りだす可能性をもつ。それが生物体である場合には注意が要る。生物体の一部が化学的な置換反応を受けてなつかつ生物であるような場合、ことにあたる科学者は、この魅力ある再統合の過程に暗い面が生じないよう、すぐれた判断力を備えることを要請される。

## レターズ

# 客員部門での体験を中心とした分子研 とのかかわりあいについて

神戸大理 加 藤 肇

大学に籍をおく者の中で、おそらく私は最も多く分子研を利用させていただいている者の一人であろうと思う。英国で始めたレーザー分光の研究をやりたいと思いつつ、神戸大学には分光器もレーザーもなく苦慮しているとき、分子研の機器センターの装置を使用させていただきデータを得ることの出来た喜びは今も忘れる事は出来ない。その後、神戸大学にも理工系共同設備として立派な分光器とレーザーが納入されて、分子研とかかわりは計算機センターを主とするものになっていた。早くも二年前になろうとしているのであるが、客員部門の助教授にしていただけることになり喜び勇んで岡崎に通うことになった。客員となると協力研究とは異なるものでなければならぬと思い専任の方々とは少しは異なった研究で寄与したいと考えた。研究を実施するにあたりどの機器が使用させていただけるか、予算はどの程度あるか、どの様な方たちで研究を行うべきかを知る必要と、それまでの経験で、岡崎に出張すると、これだけの日時にこれだけの仕事をしてしまおうという感覚が強烈すぎることを解消するため分子研になれ親しむこととした。しかしそのうち、足繁く通うにしては成果の上がらないことが気になる様になり、何らかの方針転換が必要と感じ始めた。それはたとえば真空ポンプを借りてきて……通常それはまともに働かないで……点検整備して、またそれを返却して帰るのでは仕事にならないということになり、学生（大学を留守にすると指導がおろそかになるので出来るだけ連れていくことにしていました……）が「もうやめましょう」と言うまでになっていた。

そこで長期間借用出来る機器だけで、しかも特色の出せる研究をすることにした。これは電磁石さえ導入すれば神戸大学でも出来ることなのでどうかと思っていたのであるが、客員の任期もあまりなく、お世話になりっぱなしでは申しわけないと、磁場効果には多くの方が興味を持っているいらっしゃって討論、議論をするには極めてめぐまれているというのでふみきった。なんとこれが好結果を生んだ。直感的に考えた実験をしてみると、これはこれはと興味深いデータが得られ、且つ得られつつある。

ふりかえってみると、これまでずいぶん多くの方にお世話になった。馬場さんには前半ずい分時間をさいていただいた。西さんにはフォトンカウンターを長期間貸していただいている。レーザー、分光器、電源、記録計等、電子構造、基礎電子、機器センターの方々には大変便宜をはかっ

ていただいた。

分子研も創設期を終りずいぶん立派になったと思う。しかし機器購入の予算はそれほど潤沢ではなくなりつつある様であるが、私は機器センターの一層の充実と効果的な運用をはかるのが一つの道ではないかと考えている。

分子研では朝早くから夜遅くまでよく頑張っていらっしゃる方が多い。きっと立派な成果が生れるだろうと思う。

最後に、分子研へのたびたびの出張を許し、援助して下さった神戸大学の恩師、加藤義文教授に深く感謝して本稿を終えたい。

## 分子生物学

富山大 トリチウム科学センター 市 村 憲 司

分子科学領域の研究において中枢核を形成してきております分子科学研究所は、その機能の一つとして全国共同利用を行っております。この点においても我が国では大きな特徴をもっているように思われます。

私も、この特徴ある制度に基づいて、昭和55年度よりほぼ二年間にわたりIMSフェローとして勤務させて戴いておりました。このときは、分子集団としての特異的な性質研究の一つのテーマとしまして硫酸還元菌体内におけるヒドロゲナーゼ／チトクロム C<sub>3</sub>電子伝達系の主として電気伝導度の研究に従事いたしておりました。

この期間分子科学研究所に一研究員として滞在しております際に感じましたことは、研究のための仕組みについて取り上げてみた場合のみにおいても非常に良くデザインされていると共に良く機能していることでした。それは、各研究系間の相互交流がセミナーなどを通して企られているばかりでなく、計算機センター、極低温センター、機器センター、化学試料室、装置開発室などが有機的に組織化されて必要に応じた利用ができるようになっており、研究の逐行にあたって誠に好都合でした。そして、図書館の利用も隨時行えるシステムになっているのも、状況の特異性などによる必要性からの要請などもありますが、良き先例と思われます。このような研究環境ができたことは、既存している有意義なものを汲み掲げ更に必要と思われるものを組み込んできた関係する皆様の努力の結晶といえましょうし、また更に今後共充実してゆくものと思われます。

私は、現在トリチウムという放射性水素同位体の性質の基礎研究ならびに理工学的応用利用研究に従事致しておりますが、研究における諸システムに生かされている概念など大いに学ばせて

戴いていると思います。

非常に良くデザインされ機能している分子科学研究所は、言ってみれば“分子生物”のようなものと言えましょう。生物が代謝・成長を行っているように、分子科学研究所も共同利用などのような代謝をもって成長し続けてゆくものと思われます。今後共、大いに健全なる生長をしつづける分子科学研究所に期待致します。また、私もこのような過程に共同利用を通して関与させて戴く機会があればと考えております。

## 分子研回 想

都立大理 兵頭志明

先年亡くなった藤山先生が分子研へ移られるという話を直接御本人から伺ったのは、昭和54年の夏休みが明ける頃だったと記憶している。その頃私は四塩化炭素  $\nu_1$  ラマン線の偏光消度が零にならないことに説明をつけようとしていた。このバンドの偏光消度はラマン散乱テンソルの対称性を考えると零にならなければならないのだが、液相における実測値はある有限な値をもつ。その説明としていくつかのモデルが提案されていたが、いずれも合理的な説明と成り得ないことが分っていた。藤山先生の異動を知ったのはこのテーマに取り組みはじめてから半年近く経った後のことであった。基本的には正しい解釈ができている積りでいたがどうしても定量的な表現が得られず、四苦八苦していた頃である。藤山先生の話によると、分子研について行きたい者、都立大に残りたい者、双方できるだけ希望を活かすようにして下さるということであった。私としては、その翌年に博士課程へ進学したいと望んでいたし、研究の面白味も曲がりなりに分りかけてきた（と思った？）頃だったので、分子研での研究に希望を持った。やっとのことでの前記の問題を定量的に表現することができ、その後で藤山先生に分子研へ連れて行って欲しいとお願いした。「分子研は厳しい所だぞ。」と念をおされたとき、やたらと気負った答えをした覚えがある。私が岡崎入りしたのは、先発組の伊藤、祖父江両氏に約一週間遅れた、12月初旬のことであった。

私たちが分子研へ行った当初は、「藤山さんのところの若い連中がたくさんやって来た。」というので、周囲の方々にはずいぶん可愛がっていただいたと思う。当時の自分の記録を見ると、毎日の様に誰々さんと会って話をしたということが書かれている。あちこち走り回っては周囲の方々に迷惑をおかけしたのではと、今さらながらはずかしい思いがする。

それから3年以上が過ぎている。何人かの、私よりも齢下の方々が、スタッフとして、受託学

生として、分子研の人となった。私たちに対する「若い」という形容詞もすでに適切なものではなくなった様に思う。この間いろいろなことがあった。忘れようにも忘れられないのが、藤山先生が亡くなったことである。私にとっては、この事件はあまりにも突然のことであった。身体が悪いというのは以前から知っていたし、養生をしない態度には（たとえそれが人生観といえども）納得できないものが少なからずあったが、それがこれ程突然にやって来ようとは、というよりはむしろその様な事態が起るということ自体が、私にとっては思いもよらないことであった。分子研着任が決った時点ですでに容態がかなり悪化していたということを知ったのは、藤山先生が亡くなった後のことであった。思い返すと、悔まれることが多い。

その後、以前にも増して多くの方々のお世話になった。そのお陰もあって、博士論文をまとめることができ、就職も決った。受託学生としての分子研での3年間、自分として納得のできるものであったかどうかは、勿論今の時点で思うところがないわけではないけれども、少し時間をかけ冷静になって整理したいと思っている。ここで得た経験をどの様に活かしてゆくかということが、今後の課題のひとつであることは言うまでもない。

まとまりのない文章で申し訳ないけれども、以上が分子研を離れる間際の、私の思いうかぶることである。

最後に、研究所内外を問わず、多くの方々のお世話になりまた迷惑をおかけしました。この場をおかりしてお礼とお詫びを申し上げたいと思います。

## Opportunities for IMS

テキサス大 Robert E. Wyatt

The Institute for Molecular Science is impressive in numerous ways. The mere fact that it was established demonstrated great foresight on the part of many government and university scientists and administrators. Even at this early stage in its history, IMS is now viewed as one of the most important laboratories in the world, in both size and the quality of science being done. The buildings, lab equipment, computational facilities, library and living facilities for foreign visitors are all first rate. However, even more important than this is the quality of the scientific staff, which is still in the process of being assembled. In some areas at IMS, the top research scientists in Japan direct enthusiastic groups of young scientists.

Seeing the day-to-day scientific activity at IMS over a period of three months

gave me a good chance to form a number of impressions about science at IMS in particular, and about Japanese science in general. Rather than relaying a large number of these impressions, I prefer to give my rather personal views on what I will call, "opportunities for IMS." In several areas, there are opportunities, I believe, for IMS to strengthen itself.

1 . Scientific exchanges with Asia. During my visit to IMS, I was surprised at how few Asian scientists from outside Japan had ever visited for extended periods. Japan has produced an enormous amount of excellent science that could be made available to its neighbors. There must be many scientists in the Philippines, Hong Kong, Taiwan, and especially China who would be eager to take advantage of these superb educational and research opportunities. In the U. S., there has been an enormous growth in the number of long-term visiting scientists from China. For example, at the university of Texas, there are about 70 visiting scientists this year, compared to only a handful just three years ago. When they arrive, their background in theoretical science is quite good, although the experimentalists have seldom been exposed to forefront experimental high technology. For Japan in general and IMS in particular, these visiting scientists would be an excellent investment in future international scientific relations.

2 . Expansion of scientific staff. In many areas of Physical Chemistry, excellent facilities now exist at IMS. In many of these areas, however, there seems to be an acute shortage of scientific staff. At this early stage in the development of IMS, it would probably be better to strengthen a few areas of Chemistry, rather than attempting to cover a spectrum of activities. In comparing Theoretical Chemistry at IMS to the National Laboratories in the U. S. (e.g., the T-Division at Los Alamos or the Theoretical Atomic and Molecular Physics Group at Lawrence Livermore), I think at this time that the U. S. Labs have greater depth and breadth. However, relatively modest staff expansions in several research areas at IMS may tip the scales, so that IMS could become a world leader in chemical research.

3 . Encourage innovation. In the U. S., we sometimes hear in the media about "the lack of Japanese innovation." I assume this means that the Japanese, while certainly able to improve existing methods or technologies, do not originate the ideas which must precede later applications. Of course, there are many often mentioned reasons why conformity has been encouraged in the Japanese educational system. This feature of the educational philosophy is usually cited as a reason for this problem. In some areas of chemistry, it seems that much of the current Japanese work involves

either doing a slightly better experiment or extending an earlier calculation. However, scientists at IMS are not under the same pressures as academic scientists, and a reasonable fraction of the effort should be devoted to high risk (but high benefit) forefront research involving novel approaches to significant problems. In the long term, the benefits to IMS, should it come to be recognized as a center of creative science, would be far greater than if routine experiments and calculations were accepted as the standard of operation.

4 . Encourage young scientists. If properly utilized, the greatest asset of a national laboratory or a university can be the young scientific staff. In the right environment, both independent research and group projects can flourish. At the best U. S. universities, assistant professors must establish nationally recognized research programs within the first four or five years. Competition between young scientists in the same field frequently leads to the flourishing of novel, new approaches to scientific problems. My impression is that competition is not as intense among younger scientists in Japan as in the U. S. In part, this may be due to the traditional and rather rigid structure of research groups in Japan. The very best young scientists at IMS should be encouraged to pursue their own ideas. Perhaps the establishment of a program for "Laboratory Fellows," not directly connected to any particular group, would be a step in the right direction.

Let me say once more that IMS is a unique and impressive facility to which I would eagerly return, should the opportunity arise. These four "opportunities for IMS" are presented as constructive comments based upon my personal observations over a short period of time. The dedicate efforts of many scientists and administrators will be rewarded when IMS establishes itself as the world's leading center for molecular research. (January 7, 1983)

## Chemistry in Carpet Slippers

リバプール大 D. Bethell

The fourteen weeks that I spent in Okazaki working at IMS in the Department of Applied Molecular Science passed all too quickly. They were for me a wholly pleasurable experience, both scientifically and culturally. Free of the day-to-day administrative and teaching chores that seem to occupy so much time in my home university,

and able to reach the Institute on foot in a few minutes, I was able to devote myself to research and, in particular, to spend a lot of time in laboratory experimentation. Coupled with this has been the opportunity to get to know at first hand something of Japanese life, culture and heritage and so dispel those myths of national stereotypes that so confuse understanding between people from different countries.

The disinterment of my laboratory skills was not easy; with advancing age, the passage of time seems to accelerate and this, as my graduate students will agree, is accompanied by an increasing thirst for results without a commensurate increase in patience. Nevertheless, with the invigorating atmosphere of IMS and much assistance from the departmental staff, it proved possible to make modest, but substantial, progress on a study of some novel bis-diazo-compounds in the indenofluorene series and the reactive intermediates generated from them by photolysis. The work appears to have some promise both for the study of electronic interactions in carbenes and biradicals, an aspect that will continue at IMS, and also for the extension of existing work on the mechanism of electron-transfer catalysis in Liverpool. It is a source of some satisfaction to me that some of the compounds that I produced appear to be of interest to the Department of Molecular Assemblies too.

The working environment at IMS is, of course, superb by any standards, and the people who have built it up are to be congratulated on their achievement. Modern building, in a spacious setting overlooking the city, filled with the most modern equipment, these are only part of the story. What makes IMS an especially stimulating place in which to work is the high quality of its staff and their devotion to science. Both have made a deep impression on me and encouraged me to use the facilities far into the evening (albeit not very efficiently, I suspect, in the later hours). The novelty of working in Japan, the people, the place, the equipment and the novel chemistry, were matched by the novelty of working in house-shoes, carpet slippers as the English would describe them. I hasten to add that the English association of carpet slippers with relaxation is not one that applies at IMS.

The valedictory remarks of some of my predecessors among the foreign visitors to IMS suggest that I too should comment on a few aspects of the Institute that have surprised me. Of course, fourteen weeks is not very long fully to appreciate the workings of IMS, and my view point is that of a physical organic chemist; what I have to say should be read with these two factors in mind.

The first-rate instrumentation that one sees everywhere in IMS is most impressive, and, from the point of view of the work that I have been engaged on, likely to improve with the impending arrival of a high-field n.m.r. spectrometer and an improved

cryostat for the e.s.r. spectrometer. Long may you continue to maintain such a high level of modern equipment! It surprises me, however, that the ratio of technical staff employed to maintain this equipment in continuous working order to the sum of money invested is so small. The present arrangement certainly ensures a high level of purely technical competence in the operation and maintenance of instruments among the research staff, but considerable time and effort are required to do this and to solve the routine operational problems that crop up from time to time. Such activities must surely be a distraction from the really creative research to which IMS aspires.

The situation may be eased somewhat if the plan to introduce a graduate student programme at IMS is implemented. I do not wish to enter the debate about the advisability of having such a programme, but I should like to point out the great merit of the existing scheme of accepting graduate students from the universities for periods of six months or so. I was very favourably impressed by the way that this arrangement worked in the case of Mr. H. Inada from Ehime University, visiting the Department of Applied Molecular Science. It seems to be an arrangement which benefits not only the student, given access to IMS and its equipment and specialised expertise, but also the student's home university through collaborative research and IMS by the injection of youthful vitality.

The other comment that I should like to make concerns interaction between IMS and the other two research institutes located on the site in Okazaki. It surprises me that there is so little contact between them. Individually the three institutes are very impressive and it is perhaps natural that in their early years they should each wish to establish their individual identities and reputations. On the other hand, there is a danger that such a situation could become fixed unless positive steps are taken to establish collaborative programmes. Many challenging problems in fundamental science lie at the interface between disciplines and there must surely be important areas where fruitful research could be done using the existing expertise of the three institutes' physicists, chemists and life scientists in harness. Institutions like IMS which do not have educational responsibilities should be the ones best able to tackle this long-term research. Of course, difficulties may arise when the challenge of long-term research is in conflict with the understandable desire of non-tenured research personnel to maximise their publications. The resolution of this conflict will not

be easy, but in my view the difficulty should not deter the three institutes from aiming at the solution of major scientific problems.

In this connection I should like to make a plea for the expansion of Organic Chemistry within IMS, since the subject underlies much that is currently being done and it also lies at the interface between the physical and biological sciences. The research currently being done in the organic field at IMS is of the highest standard, but it is necessarily limited in its scope. An expansion into mainstream synthetic organic chemistry or bio-organic chemistry might balance the activities at IMS and provide the catalyst for inter-institutional research.

Life in Okazaki proved fascinating. My wife and I were amazed by the lavish facilities provided at Mishima Lodge. In particular, the technological sophistication in the kitchen of our apartment, which rivals that in IMS itself, was something of an embarrassment; with instructions in Japanese and only brief explanatory notes in English, we managed to use effectively only about a quarter of the controls on the microwave oven, for example. We lived exceedingly comfortably, but scarcely in Japanese style. Nevertheless we came to appreciate Japanese ways in Okazaki since the city provides an environment more typically Japanese than would have been the case in a larger community. Neither of us had had the time or opportunity to learn any Japanese before coming to Japan, and the demands of chemistry certainly did not permit it while I was at IMS. A phrase book, a little help from friends at IMS and the liberal use of sign language together with the seemingly endless patience and perseverance of the Japanese people with whom we had to deal usually enabled us to get about and buy what we needed. The people of Okazaki both from within and outside IMS were wonderfully hospitable and we were quickly able to establish friendships which permitted us to gain some insight into the dynamics of Japanese family life.

When she left Japan, regrettably much earlier than I, I asked my wife what she would miss most. Unhesitatingly she said "The Japanese people". We both enjoyed the impressive scenery, the elegance and tranquility of some of the temples and shrines, and the excitement of festivals, but our strongest memories will be of the people that we met, their courtesy and friendliness and their obvious desire to make sure that we saw and appreciated as much as possible of Japan and its culture. We are grateful to all of them, but especially to those whom we came to know best in IMS. It is a pleasure to thank professor S. Nagakura and professor H. Iwamura who invited me to spend this time in Okazaki. The staff of the Department of Applied Molecular Science provided a stimulating and convivial atmosphere in which to work and bore my attempts to joke with them with politeness and great fortitude. Among the

staff I should like to pay a special tribute to Dr. Sugawara with whom I worked most closely, and shared the excitements and frustrations that are the inevitable by-products of scientific research. He was an untiring collaborator, acting also as interpreter, secretary and guide on Japanese cultural matters from Buddhism to Kabuki. Everybody at IMS, from the Director General to the lady who polishes the stairs, by their kindness, left me a little in their debt.

For the optimist, and I count myself one, there are no endings, only new beginnings. Now I look forward to the continuation of the new line of research started in Okazaki, to new collaboration with IMS and to enjoying and extending my appreciation of Japan and its people — yes, especially its people.

## 研究室紹介

### 相関分子科学第一研究部門（I）

分子研 岩 村 秀

相関分子科学第一研究部門は研究所創設3年次の昭和52年に設置され、教授が発令された同年12月1日に事実上の誕生を見た。既に実験棟の北半分が完成しており、所長室、研究系、研究施設、管理局、技術課がこの建物の中で文字どうり一体となってそれぞれの活動が進められていた。それまで有機化学と言う関連分野について、分子研の創立と発展に敬意と羨望の眼を持って眺めまた声援を送っていたが、その研究所の貴重な一部門を担当することになり心底身の引き締る思いがした。早速菅原正を助手に、やゝ遅れて川田勇三を技官に得て、最小単位の物理有機化学のチームができる、実験室作りが始められた。53年4月に迎えた伊藤翼助教授とそのグループについては項を改めて紹介する。

我々のグループは、研究の大きなテーマとして、分子科学の基本に係る興味ある分子を設計し、これを構築し、その構造、物性、反応を調べることにした。このための実験室作りに当って、次の様な点に留意した。新化合物を作ると言う研究活動には経験的な試行錯誤が必要であり、最後まで人力が機械に取って替えられない過程であると考えられる。分子研の限られた研究人員でこれを行ない成果を上げるために、具体的なテーマを慎重に吟味し戦略を立てると言う精神論のはかに、なお可能な限り省人力の道具立てを試みる必要がある。それには、新物質を得る際に避けられない分離・精製の段階が機械化できるとの判断を得、高圧液体クロマトグラフィーの装置を完備してある程度の無人運転ができるようにした。構造解析のためのパルスFTNMRもこの目的に則しており、創設設備費を用いた大口の購入設備備品の一つとなった。一般的な試料の合成、精製、分析のために分子研には付属研究施設の化学試料室があり、我々の研究部門よりも先に発足していたので、こことの不用な二重投資を避け、場合によっては相補的に機器を配備する配慮もなされた。

次に研究成果のあらましについて述べて見たい。

#### (1) 架橋ベンゼン系化合物の新しい分子科学。

ベンゼンは芳香族化合物の出発点にあり、安定である一方適当に活性であり、化学で最も基本的な化合物の一つである。2個またはそれ以上のベンゼン環を炭素鎖で継ぎまたは橋かけをした

一連の化合物群があり、これらはベンゼン分子の示す各種の相互作用や動的挙動をモデル化したものとして興味が持たれる。我々は、3枚のベンゼン環が互いに  $120^\circ$  の角度に固定されたビシクロ環を持つトリプチセン(1)の分子骨格の持つ多様性に魅せられて、これの係る構造化学および光化学の研究を平行して進めた。

一つは、この骨格を利用した分子内部回転の相関（カップリング）と言う動力学の問題である。水島三一郎先生の回転異性体の発見いらい半世紀を迎え、この回転異性の概念は分子構造の最も基本的な考え方として確立している。そして回転障壁が十分に高い分子を設計すれば、C—C単結合のまわりの回転異性体でも安定に取り分けることが示されて来ている。一方いくつかの分子内部回転のカップリングの問題は、回転のポテンシャルエネルギー関数の交差項として取扱われ、嵩高い分子では無視できない大きさを持つであろうとは考えられて来たが、これが明確な立体化学的情像を持って示された分子系はその例がなかった。我々はプロパンやジメチルエーテルのメチル基を嵩高いけれども同じ対称性を持つ9-トリプチシル基(2)に置き換えた分子を設計、構築し、a. 一見非常に込み合った構造を持つ分子が予想より容易な分子内部回転を起こしており、その障壁は  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  程度しかないこと、b. この回転は二つの対称回転子が disrotatory に完全にカップルした歯車運動であること、c. その結果、各トリプチセン単位の1枚のベンゼン環に一つずつ印を付けると、二つの印を付けたベンゼン環の間に位相関係が決まり、ラセミ体とそれから位相が  $120^\circ$  ずれたメソ体が生ずることを示すことができた。印として塩素置換基を用いても、配座が固定していない為に両異性体のマクロな性質は極くわずかしか違わず、川田技官の忍耐強いクロマトグラフィーの繰り返し実験によってはじめて異性体の分離が実現した。川田技官はこの成果を置土産に茨城大学理学部に榮転(昭和55年4月)し、後を引き継いだ古賀登助手(相関分子科学第二研究部門、昭和55年11月着任)は2段傘歯車状分子(3)で位相を異なる異性体の分離に成功した。分子内部回転がカップルすれば、分子の中の情報伝達がメカニカルな機構で起こることを示したものとして注目される。

さて1は紫外線の吸収によっていずれか一つのベンゼン環がほど独立に励起されるが、こうして生じた励起状態はエキシトン状態にあると見立てることができる。この相互作用の結果分子骨格は変形し、或る2枚のベンゼン環の間の結合性相互作用が増大する。ひいてはこれが化学結合の組み替えを誘発し、橋頭位炭素が2価の炭素として飛び出し、フェニルカルベン誘導体(4)となる。我々は電子構造研究系の協力を得てこの反応(式1)の初期過程を明らかにする一方、後続反応を詳細に調べた。特に菅原助手は5について、a. 一価の窒素誘導体(ナイトレン)6が生ずることを発見し、b. 後続反応は主に一重項状態から進行すること、c. 低温マトリックス中では三重項種がESRスペクトルで検出でき、これが基底状態であること、d. 6には特異な立体座異性体が存在することなど興味ある知見を得た。最後の点については不確定要素もあったが

昭和57年5月にグループに参加した村田滋技官が配座を固定した先駆体を独立に合成し、配座を異にする三重項ナイトレン種のESRスペクトルを識別することに成功して確認された。

1を横に継いでできる骨格にベンゾキノンを組み込むと、興味あるアクセプター分子が出来上がる。合成、異性体の分離および電気化学的研究が昭和54年4月にリサーチフェローとして加わった西沢義則によって展開された。

### (2) 反応中間体の分子設計

カルベン、ナイトレンと言った有機不安定種は化学反応の中間体としてのみならず、分子構造、電子構造の観点から大変興味が持たれる。たとえばカルベンを一般に:CXYと書くと、X,Yの種類によってカルベンの基底状態は一重項にも三重項にもなる。また反応性の観点から言っても求核的にも求電子的にもなり得る。昭和55年正月にはこの化学に関する岡崎コンフェレンスを開催させていた（分子研レターズNo.8 P.25に報告）。この時来所された Rutgers の Moss 教授は:CXYの反応性を統一的にあらわす経験的パラメータ  $M_{CXY}$  を競争反応の手法で導き提唱された。我々はVI族遷移金属ヘキサカルボニルがCOを1個カルベンに置き換えた比較的安定な誘導体  $(CO)_5M(CXY)$  を与える点に着目し、これら一連の化合物のカルボニル酸素の $^{17}O$  NMR化学シフトを測定し、これらが  $M_{CXY}$  の妥当性を支持する全く独立な分光学的パラメータとなることを提案することができた。この研究は昭和57年3月IMSフェローとして塙田秀行を迎えて復活し、有機遷移金属化合物の金属の不齊中心を後続の不齊合成反応にどう生かせるかと言う研究に発展し現在進行中である。

### (3) 共同研究

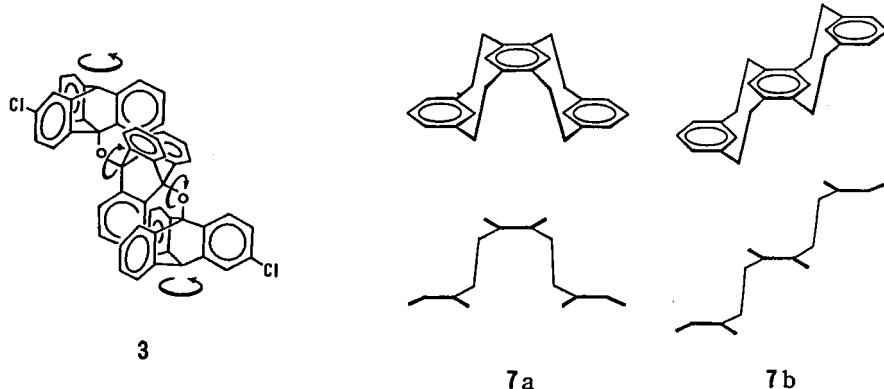
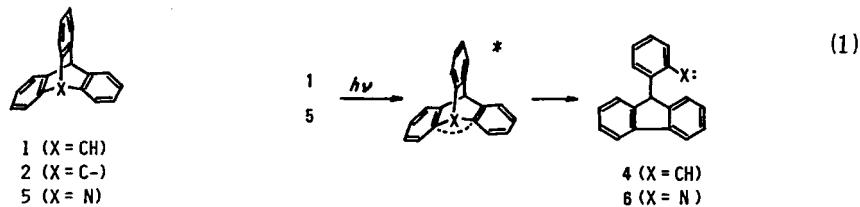
上記の部門固有の研究活動を基礎に置いていくつかの共同研究で成果を上げることができた。その一つは(1)のはじめの方で述べたことゝ関連して、架橋ベンゼン系化合物に含まれるベンゼン環の面外変形の解析である。阪大産研三角荘一教授のグループはメタシクロファンを2段継いだ化合物に異性体 7a, 7bを得、7aの方が数  $\text{kcal mol}^{-1}$  より安定な形であることを見つけた。この差異を説明するために共同で分子軌道理論による考察を進めた。分子はエチレン架橋でしばられている為、特に中央のベンゼン環が変形し、そのモードが 7a では舟型、7b では椅子型の面外変形であると言う差異が分子全体の内部エネルギーの違いに影響していることが分かった。舟型変形では舟べりのπ軌道は同じ向きに傾くのに対して、椅子型ではこの部位のπ結合がねじれ共鳴エネルギーが大きな損失をこうむる。島内武彦先生の振動分光学の本を見ると、ベンゼンの固有振動は舟型変形が一番起こり易く ( $410 \text{ cm}^{-1}$ )、次に変角延伸 ( $606 \text{ cm}^{-1}$ ) と椅子型変形 ( $703 \text{ cm}^{-1}$ ) が起こり易いことが述べられており、この法則が具体的な分子の形にあらわれた最

初の例と言えよう。三角教授からはその後も直接あるいは相関分子科学第2研究部門においていたいた坂田祥光助教授を通して研究室の発展期に多くの御助言協力をいただくことができた。

(2)に関連しては、カルベンの分子設計を反応から物性化学的興味にまで発展させるため、大阪市大理伊藤公一教授が提唱しておられた基底多重項種の考えに同調し共同研究を始めた。現在基底九重項種まで発生、確認しており、更に高いスピニ多度を持つ分子の構築が進んでいる。

$^{17}\text{O}$  NMR は含酸素化合物の構造を調べるには極めて重宝な手段であるが、多くの制約があり、内外ともに十分に使われていない。分子研では特に外国人研究員の協力を得てユニークな仕事を完成させている。一つは R. McKelvey (ウイスコンシン大学ラクロス校) が行なった含酸素六員環の立体配座解析であり、もう一つは E. Lipczynska-Kochany (ワルシャワ工科大学) の行なったヒドロキサム酸  $\text{RCONHOH}$  の互変異性構造に関するものである。前者は糖の基本骨格であるため広い応用面が開ける可能性を持ち、後者は永年のパズルを解いたことになった。このほかにも数多くの共同研究が行なわれ、名前をあげて謝辞としたい方々が少くないが紙数の都合で別の機会にゆずらせていただく。

我々のグループは受託大学院生にも恵まれ既に 6 名の若人の息吹をエンジョイした。有機化学と言う広い分野を背景に、これからも新しい分子を構築しながら新しい分子科学を展開させて行きたい。



## 相関分子科学第一部門 (II)

分子研 伊 藤 翼

昭和54年4月北海道大学理学部から伊藤が、同年6月東大物性研で学振奨励研究員をしていた鳥海が助手に着任し、研究室がスタートした。とはいえ、当時、北半分だけの実験棟には管理局の方々も入居しており、我々独自の実験室を設けるスペースはなかった。完成直後の化学試料室に間借りしてのスタートであった。まがりなりにも自前の部屋、道具類で仕事が出来る様になったのは、1年半後昭和54年の夏頃であった。以来、金属錯体が関与する分子科学を求めて、主として構造化学的アプローチにより仕事を進めてきた。間もなく5年目を終ろうとしている。研究についてふり返る前に、人の流れを記そう。

昭和55年4月に東北大博士後期1年の上野文雄が、同年7月名大修士2年の杉本昌子が受託大学院生としてグループに加わり、後述する研究を展開するかたわら、研究室づくり、実験室づくりに大いに協力してくれた。杉本は修士過程を終え、56年4月から研究技官に着任した。57年3月上野が2年に瓦る分子研滞在を終え仙台へ帰ると入れちがいに、九大で学位取得直後の山下正廣が学振一般奨励研究員としてグループに加わり、現在に及んでいる。また、当初から、伊藤晴子（愛教大非常勤講師）も協力研究員として、研究活動に参加している。来年度には、Florida 大学 V. L. Goedken 準教授を招へい外国人研究員にお迎えする予定である。なお、杉本は最近結婚し加藤姓となった。

### (1) 高スピノ低スピノ錯体に関する研究

1a. テトラアザシクロアルカン類を含む Ni(II) ハロゲン化物の一重項 - 三重項スピノ異性化反応における水分子の役割。

研究室がスタートして最初にこの問題に取組んだ。当時までに、筆者らの研究により、①この異性現象には水が関与していること；②配位化学の常識的予測に反し、水は溶存、固体状態を問わず Ni の配位座を占めないことがわかっていた。一連の化合物の構造解析を進めて行くうちに二級アミン・水・ハロゲン化物イオンが関与する独特な“水素結合キレート環”が共通に見出された。

1b. 二重項 - 六重項 cross over Fe(III) 錯体のスピノ状態に及ぼすキレート環サイズ効果。

サリシルアルデヒドとテトラアミン類から得られる Schiff 塩基類およびその類縁体を含む Fe(III)錯体は、しばしばスピノ平衡系となる。メチレン鎖の長さが異なる種々のテトラミン類(tet)を用い

て、キレート環サイズの異なる錯体を合成し、構造、固体および溶存状態の磁気的性質を調べた。 $[Fe(Sal_2tet)](NO_3)_x$  の系では、キレート環のメチレン鎖 1 ケのちがい——5員キレート環か 6 員環かのちがい——が、固体状態で完全な低スピン・高スピン状態を生じさせている。溶存錯体のスピン状態は、二級アミンへの溶媒和により強く影響を受ける。この研究の過程で、共同研究者中山博明助教授（女子栄養大）は、平衡点近傍における物性の実測値のみから、平衡定数、物性の極値を非線型最小二乗法に基づいて決定するという新しい方法論を開発した。

#### (2) 異常高原子価錯体の合成・構造・性質

金属イオンの大きさに比べて、少し小さ目の hole size をもつ環状有機分子——テトラアザシクロアルカン類——を配位子として用いると、異常高原子価状態にある比較的安定な金属錯体を合成することができる。この観点に立って、 $Ag^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ,  $Pd^{4+}$  を含む新しい錯体を合成し構造を決定した。 $Ni^{4+}$ ,  $Pd^{4+}$  の系は、いずれもハロゲン架橋 2 価 - 4 価一次元混合原子価錯体にもなり、電気伝導性など低次元化合物の固体物性と構造の観点からも研究を進めている。また、Ni(II)-Ni(IV) 混合源子価錯体の系では、XPS の測定によりはじめて  $Ni^{4+}$  の存在を直接証明できた。

#### (3) 大きな歪をもつ金属錯体——中員金属キレート

当時客員教授であった名大藤田教授との共同研究により、従来合成が不可能とされていた中員キレート環（8~11員環）をもつ錯体が、配位子の環状化によって合成できることを示した。中員金属キレートは、立体化学的歪みをもつことに加え、中心イオンに歪みの大きな配位子場を与えるために、新奇な電子状態が発現する。

#### (4) 光励起した錯体の電子移動反応に対する圧力効果

受託院生上野は、光励起した  $[Ru(bip)_3]^{2+}$  の電子移動消光反応の圧力効果（1~3000気圧）を調べ、新しい知見を得た。この実験から得られる反応の活性化体積  $\Delta V^*$  の中には、励起分子と反応物質又は溶媒との相互作用に関するさまざまな知見が含まれている。12種の錯体による消光酸化・消光還元反応について調べた中には、極めて大きな圧力効果を示す系 ( $Mo(CN)_8^{4-}$ ,  $\Delta V^* = 24.7 \pm 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) も見出された。加圧に伴う電縮等の問題があり、 $\Delta V^*$  の内容を解釈する上で多くの問題もあるが、励起分子の反応性を調べる新しい手法として興味深い。

#### (5) 分子内配位結合距離の相関とその電子的要因からみた金属イオンの個性

trans-  $MX_2N_4$  型錯体 ( $M=Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) について、面内 ( $M-N$ ) • 軸方向 ( $M-X$ )

の配位結合距離の相関をX線解析により系統的に調べた。一般にM—Nが長くなるとM—Nは短かくなり、その傾向は $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ の順に著しい(図1)。また、Xの配位子場が弱いほどこの効果(cis効果)が顕著に観測される。モデル系 trans- $MCl_2(NH_3)_4$ (M= $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ )についてab initio MO計算を行い、電子的要因を調べた。最適構造近傍のM—N, M—X軸方向に沿ったポテン断面(図2)は、実験データ(図1)とよく対応している。即ち、M—XとM—Nの距離の間に負の相関が顕著に現れる $Zn^{2+}$ 錯体の断面はM—X軸方向に大きく傾斜した橈円であるのに対し、cis効果がほとんど観測されない $Co^{3+}$ 錯体の場合には、より円に近い橈円で且つその傾斜がほとんどない。ポテンシアル面の勾配も実験とよく対応している。 $Ni^{2+}$ 系はいずれも $Co^{3+}$ と $Zn^{2+}$ の中間の性質を示す。cis効果が発現するためには、断面が傾斜した橈円である必要があり、傾きが大きい程、又橈円の長軸・短軸の軸比が大きい程、著しい負の相関が期待される。この結果は、金属イオンのHard-Soft性を半定量的に表現している。

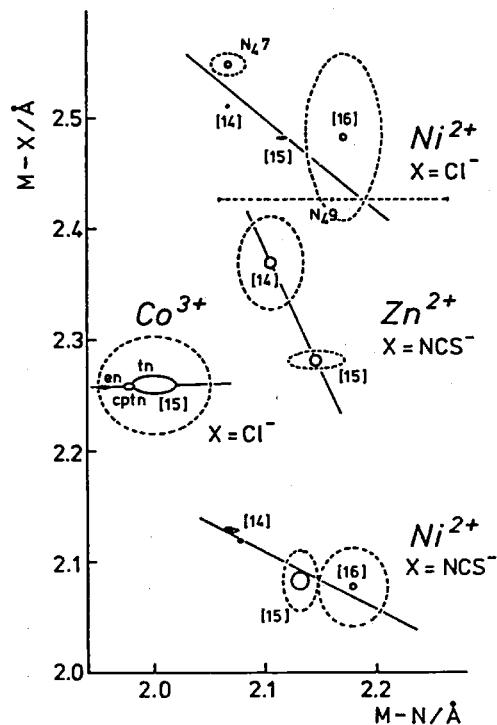


図1 trans- $MX_2N_4$ 型錯体における面内・軸配位結合距離の相関

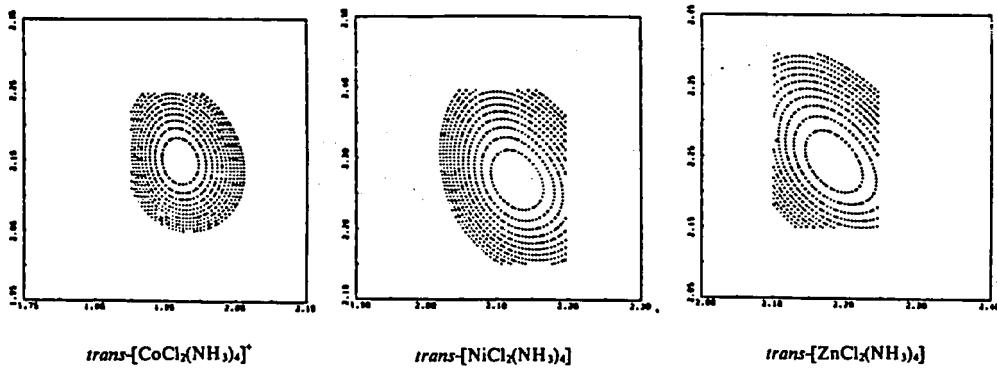


図2 M-C1(縦軸), M-N(横軸)結合軸に沿ったポテンシャル面

(6)  $\text{trans-ZnX}_2\text{N}_4$  型錯体における  $\text{Zn}^{2+}$  の  $\text{N}_4$  面からの浮上りと軸配位方向のポテンシャル面

ポルフィリンやフタロシアシンなどの  $\text{Zn}^{2+}$  錯体は、ほとんど全て、 $\text{Zn}^{2+}$  が配位子の4ヶの窒素が作る平面から  $0.2 \sim 0.4 \text{ \AA}$  浮上していることが知られている。これは、環状配位子の hole size に比べ  $\text{Zn}^{2+}$  が大きいためと説明されている。我々は、hole size の異なる種々のテトラアザシクロアルカン類を含む6配位  $\text{Zn}^{2+}$  錯体を合成し、その構造をX線解析により決定した。その結果、ポルフィリンなどに比べより大きな hole size をもった配位子系でも、 $\text{Zn}^{2+}$  が  $\text{N}_4$  面から浮上った out-of-plane 構造をとる例や、同一面内配位子でも軸配位子の種類が異なると、in-plane となったり out-of-plane 構造となったりすることがわかった。ab initio MO 法によるモデル計算の結果は、 $\text{Zn}^{2+}$  の浮上りに関するポテンシャル面が極めて flat であることを示している。 $\text{Zn}^{2+}$  錯体の浮上りに関する配位構造の多様性は、電子的要因にも強く関係している。

(7) 亜鉛(II)-テトラアザシクロアルカン錯体による炭酸ガスの取込み

遷移金属錯体による  $\text{CO}_2$  の固定は、新しい炭素資源の利用の見地から、近年非常に興味がもたれている。我々は、表題の  $\text{Zn}^{2+}$  錯体が室温、メタノール中で  $\text{CO}_2$  を容易に取込み、炭酸モノエステル錯体を与えることを見出した。この反応は可逆的であり、溶液中で  $\text{N}_2$  を通ずるか、あるいは  $40 \sim 50^\circ\text{C}$  に加熱するともとにもどる。取込まれた  $\text{CO}_2$  は、 $\text{FSO}_3\text{CH}_3$  などのメチル化剤により炭酸ジメチルへ転換できる。現在、取込み機構の解明、より有用な錯体触媒としての機能開発に向けて研究が進められている。

この他、所内外の研究者と協力し、新しい興味ある化合物の構造解析も多数行った。協力者に感謝したい。

## 第15回岡崎コンフェレンス

### Spectroscopy and Dynamics of Molecules and Clusters in Molecular Beams

分子研 花崎一郎

近年分子線技術、とくに超音速ジェットを用いた分子線生成法の発展と普及に伴い、諸外国においてもまた我国においてもこれをを利用して分光学及びダイナミクスの両面において新しい研究の局面がひらけつゝある。とくにこゝ数年間の研究の立ち上り方を見るとき、この時点で内外の研究者による討論、情報交換の機会をもつことは我国におけるこの分野の発展に資するところ大であると考え、表記のコンフェレンスを行った。本コンフェレンスは伊藤光男（東北大）、茅幸二（慶應大）、近藤保（東大）、木村克美（分子研）、花崎一郎（分子研）の5名が世話人となって計画し、昭和57年11月15日～17日の3日間、分子科学研究所において開かれた。さいわい、この分野において世界の第1線にある4名の外国人出席者の熱心な参加を得、また国内からはたまたま分子研に滞在中の外国人研究者を含む80名ほどの参加を得て活発な討論が行われた。国際的な討論、情報交換の場として、また国内に育ちつゝあるこの分野の若手研究者が将来の動向を見きわめる機会として、本コンフェレンスは充分な意義をもち、またその機能を果したと考えている。以下に講演内容を簡単に紹介したい。

本コンフェレンスは内容を次の3項目にしばった。すなわち、(1)超音速ジェットによる内部状態冷却の効果を利用した大きい分子の高分解能分光学、(2)同じく冷却効果によるクラスターの生成過程とその性質、(3)無衝突条件下での動的過程。(1)に関するものとしては次のような講演が行われた。

J. Jortner (Tel - Aviv Univ.)

"Excited-State Energetics and Dynamics of Large, Isolated Ultracold Molecules"

N. Mikami (Tohoku Univ.)

"Spectroscopic Study of the  $^1\text{B}_2$  State of  $\text{CS}_2$  Cooled in a Free Jet"

T. Ebata (Tohoku Univ.)

"Highly Excited States and Rotational Relaxation of Nitric Oxide by Two-Color Double Resonance Technique"

S. Tsuchiya (Univ. of Tokyo)

"Quantum Beat Phenomenon in the Fluorescence of Jet-Cooled  $\text{SO}_2$  ( $^1\text{A}_2$ ) under

a Weak Magnetic Field"

M. Baba (IMS)

"The  $S_1[{}^1(n\pi^*)]$  State of Acetone in a Supersonic Nozzle Beam"

Jortner 教授はスリット状のパルスビーム源を用いることにより超冷却分子の蛍光スペクトルのみでなく吸収スペクトルをも測定して量子収率を求める方法について述べ、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等で励起波長を短かくすると寿命と収率が著しく減少することを指摘した。またスチルベンの無輻射過程と光異性化の関連、ポルフィンのスペクトルの線巾等についても論じた。三上氏は  $CS_2$  ( ${}^1B_2$ ) よりの蛍光の高分解能での研究について述べ、蛍光スペクトルの異常をポテンシャルのゆがみに帰因するものとした。江幡氏は NO の 2 光子蛍光と多光子イオン化を同時に測定し  $70000 \text{ cm}^{-1}$  附近の電子状態および衝突による回転緩和について論じた。土屋氏は励起  $SO_2$  ( ${}^1A_2$ ) の  ${}^3B_2$  への緩和において弱い磁場下で観測される量子ビートについて報じた。また馬場氏はアセトンの  $n\pi$  遷移の励起スペクトルをパルスビームを用いて測定した結果を報告した。

(2)に関するものとしては次のような講演が行われた。

R. E. Smalley (Rice Univ.)

"Supersonic Metal Cluster Beams"

K. Kaya (Keio Univ.)

"Mass Selected MPI Studies on Weak Complexes in a Supersonic Beam"

M. Faubel (Max-Planck Inst. Göttingen)

"Dimerization and Rotational State Relaxation in Nitrogen Nozzle Beams"

S. Tomoda (IMS)

"Photoelectron Spectroscopic Study of Simple Hydrogen-Bonded Dimers"

S. Bei (Inst. Phys. Chem. Res.)

"Formation of Large Clusters"

T. Fukuyama (Nat. Inst. Envir. Studies)

"Dimer Concentration in Diatomic-molecule Free Jet"

N. Nishi (IMS)

"Detection of Ammonia-Water Binary Clusters by Two-Photon Ionization Mass Spectrometry"

Smalley 教授は鉄、ニッケル等の金属に紫外線パルスレーザーを照射することにより金属原子のクラスタービームを作る方法について述べ、クラスターの仕事関数や分子構造を論じた。茅氏は

1～数分子のH<sub>2</sub>Oとフェノールとのクラスターを多光子イオン化質量分析によって調べ、水分子はOH基の周囲に会合すると推定した。分子研外国人研究員として滞在中のFaubel氏は二量体生成を経て行われるN<sub>2</sub>分子の回転緩和について述べ、また友田氏は水素結合によって生成する水、メタノール、ギ酸などの二量体の光電子スペクトルについて報じた。妻氏は数万原子からなる大きなクラスターの生成と大きさの決定法について、福山氏はアルゴン、炭酸ガスのクラスター生成について述べ、西氏は水とアンモニアのクラスターの構造について報告した。

(3)の分野ではまず分子線による無衝突分子とレーザー発光測定の組み合わせによる反応ダイナミクスの研究がいくつか報じられた。

R. N. Zare (Stanford Univ.)

"Studies of Chemical Reactions by Molecular Beam and Molecular Spectroscopy Techniques"

K. Sakurai (Univ. of Tokyo)

"Laser Studies of State-Resolved Reactions of Alkaline Earth Atoms in Molecular Beams"

I. Nishiyama (IMS)

"Infrared Photodissociation of Benzene and Methanol Clusters"

M. Kawasaki (Miie Univ.)

"Photodissociation of NO<sub>2</sub> Dimer (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) at 193 and 248 nm"

T. Ogawa (Kyushu Univ.)

"Dissociation Dynamics of Simple Molecules as Studied by the Translational Energy Distribution of H and D"

J. E. Butler (Naval Research Lab.)

"Vibrational Excitation of OH(X<sup>2π</sup>) Produced in the Reaction of O(<sup>1</sup>D) with H<sub>2</sub>"

Zare教授はいわゆるState-to-state Chemistryの観点から、Ca, Baなどの原子とHCl, HBr, HIなどの比較的簡単な反応系について分子の形、回転量子数、impact parameter、並進エネルギーなど反応系の初期状態を決める種々のパラメーターがどのように反応断面積に影響するかを示した。桜井氏は同様に超音速ビーム中で赤外レーザーによるポンピングで振動状態を選別し、電子衝突で電子状態を選別する手法について予備的実験の結果を述べた。また西山氏はベンゼン二量体、メタノール二量体について炭酸ガスレーザー照射による赤外光分解をTOF法により調べた結果を報じた。川崎氏はNO<sub>2</sub>二量体をエキシマーレーザーで分解したときの角度分布、並進エネルギー分布について論じた。さらにレーザーは用いていないが、小川氏は水の電子衝撃

で生ずる励起状態の H 原子について並進, 回転, 振動エネルギーを決定した結果を述べ, 分子研究員の Butler 氏は O(<sup>1</sup>D) と H<sub>2</sub> の反応で生ずる OH (X<sup>2</sup> $\pi$ ) の振動, 回転, 並進エネルギー分布をレーザー蛍光法等で求めた結果を報じた。

分子線中での不安定種の生成およびその検出に関しては次のような報告があった。

J. P. Simons (Univ. of Nottingham)

"Reactive and Inelastic Scattering of Supersonic Metastable Atomic Beams"

T. Kondow (Univ. of Tokyo)

"Angular Distribution of Highly Excited Rydberg Atoms Produced from Electron Impact Dissociation of Diatomic Molecules"

K. Obi (Tokyo Inst. Tech.)

"Electronically Excited States of HNO and NH<sub>2</sub> Radicals in Jet Cooled Nozzle Beam"

K. Kuchitsu (Univ. of Tokyo)

"Reactions of Metastable Atoms with Molecules"

K. Kimura (IMS)

"Some Applications of Multiphoton Ionization Photoelectron Spectroscopy"

Simons 教授は独特の回転子を用いた加速ビームの方法と光励起の組み合わせで準安定原子ビームを作り, たとえば Xe(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) + I<sub>2</sub> → XeI + I のような生成物をレーザー蛍光などで追跡する研究について述べた。近藤氏は二原子分子の電子衝撃によって得られる高励起リドベルグ原子の角強分布を測定し, 親分子の励起状態の対称性についての情報が得られることを示した。小尾氏は H<sub>2</sub> + NO に水銀を混ぜて光増感を行い, これをノズルから噴出させて HNO, NH<sub>2</sub> などのラジカルビームを得る方法について述べ, ビーム中のラジカルをレーザー蛍光法によって研究した。さらに分子線の実験ではないが準安定原子の分子との反応についてのレビューが朽津氏により行われた。また木村氏により, 新たに開発された多光子イオン化光電子分光法とその応用についての紹介が行われた。

最後にイオン分子反応についての Session が持たれ以下のような興味深い報告がなされた。

K. Tanaka (IMS)

"Reactions of Some Vibronically Excited Molecular Ions"

I. Kusunoki (Tohoku Univ.)

"Chemiluminescence in Ion-molecule Reactions"

K. Sato (Tohoku Univ.)

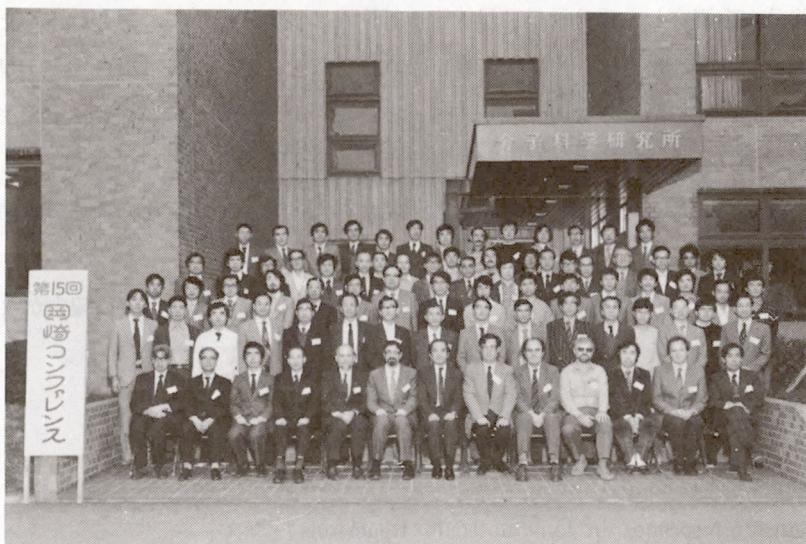
" Ion-Impact Energy Loss Spectroscopy"

Y. Hatano (Tokyo Inst. Tech.)

" Spectroscopy and Dynamics of Atoms and Molecules by Pulse Radiolysis Methods"

田中氏は主として  $O_2^+$  + H<sub>2</sub> の反応において O<sub>2</sub><sup>+</sup> の振動エネルギーに対する反応断面積の依存性について報告した。楠氏は N<sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Δ) の化学発光を観測し、振動回転分布を求める研究を、また佐藤氏は ion-impact energy loss spectroscopy について He<sup>+</sup> + N<sub>2</sub> などの例をとって概説した。旗野氏はパルス放射線分解とマイクロ波による検出を組み合わせて O<sub>2</sub> + e → O<sub>2</sub><sup>-</sup> の電子附加反応の速度を求め、また高圧下で O<sub>2</sub> • M のような van der Waals complex の電子付加を調べた結果を報じた。

長倉所長の opening address にはじまり、伊藤光男教授の closing remark で幕を閉じた 3 日間のコンフェレンスは分子線を用いた研究の新しい発展の方向を指し示すとともに技術的に克服すべき問題点をも明らかにし、参加者にとって大変有意義なものとなったと考える。さらに 4 名の外国からの招待者の方々はコンフェレンス期間中及びその前後を通じ、ひまを見ては実験室の見学、各研究者との個人的ディスカッションをして頂いた。これは分子研や他大学における我々の activity を知らせるとともにこの分野で研究している者あるいは研究をはじめようとしている者にとって大変よい刺激になったと考えている。もしも何年か後に同じようなコンフェレンスをもつ機会があるならば、現在我々のもっている見通しの正否、またいかに予想外のトピックスが出現したか等について興味深いディスカッションが出来ることと思われる。



## 第16回岡崎コンフェレンス

理 研 林 久 治  
分子研 吉 原 経太郎  
分子研 西 信 之

分子の動的挙動に対する磁場効果の研究は、この10年間で飛躍的に進歩した。例えば化学反応においては、10年前には、よう素分子の前期解離反応と水素分子のオルト・パラ変換反応においてのみ、磁場の影響が確認されていたが、現在では、ラジカル対を経る反応で、数多くの磁場効果が見い出されている。また気相の種々の有機分子において、磁性を持たぬ励起一重項状態からの発光に磁場効果が現れることが示されている。

このように、磁場効果は以前では考えも及ばなかった範囲に拡大し、分子の動的挙動を研究する上で、新方法として関心を集めようになった。現在では磁場効果は新しい研究分野として確立したといえよう。この間、わが国の研究は、先導的な役割を果して来た。しかし磁場効果はまだ若い研究分野であるので、将来の発展性を秘めていると同時にまだ未解決の問題も多く残されている。

このような時期に、この分野の現状と最近の成果に関し討論し、今後の方向を探ることは極めて有意義と考えられる。本コンフェレンスは、このような趣旨に基づいて、少人数の専門家の間で、つっこんだ討論を行うべく企画されたものである。参加者は外国人招待者4名を含めて90名であった。はじめにコンフェレンスのプログラムを下記に示す。

January 17th (Monday)

H. Hayashi (Inst. Phys. Chem. Res.)

Welcome Address

S. Nagakura (IMS)

Opening Address

Session I: Excited State Dynamics of Molecules in the Gas Phase

A. Tramer (Univ. Paris-Sud)

Collision-induced Intersystem Crossing in Glyoxal, Magnetic Field Effect

M. Lombardi (Lunch. Sci. Med. Grenoble)

The Level-anticrossing Spectroscopy of Glyoxal in Supersonic Jets

H. Morita (Chiba Univ.)

Magnetic Field Effects on Emission from Gaseous CS<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>CO

J. Nakamura (Inst. Phys. Chem. Res.)

Magnetic Field Effects on Emission from Gaseous Dicarbonyl Molecules

January 18th (Tuesday)

Session II: Magnetic Resonance Studies of Chemical Reactions

G. L. Closs (Univ. of Chicago)

Magnetic Field Effects and Electron Resonance Experiments on Bacterial Photosynthetic Reaction Centers

K. Itoh (Osaka City Univ.)

ESR Studies of Radical Pairs and High Spin Multiplet Molecules

M. Iwasaki (Indus. Res. Inst. Nagoya)

Radical Pairs in Radiation Chemistry at Low Temperature as Studied by ESR

K. Maruyama (Kyoto Univ.)

CIDNP Studies of Photochemical Reactions of Quinones and Related Reactions

Session III: Excited State Dynamics of Molecules in the Condensed Phase

Yu. N. Molin (Inst. Chem. Kinet. Combus.)

ESR and Spin Dynamics of Radical-Ion Pairs Detected Luminescence

N. Hata (Aoyama Gakuin Univ.)

Magnetic Field Effects on Photochemical Reaction of Some Aza-Aromatic Compounds

H. Kuroda (Unv. of Tokyo)

Magnetic Field Effects on Delayed Fluorescence of TMPD Crystal

Y. Sakaguchi (Inst. Phys. Chem. Res.)

Laser-Photolysis Studies of Photochemical Processes in Micelles under High Magnetic Fields

Y. Tanimoto (Kanazawa Univ.)

Magnetic Field Effects on Photochemical Reactions of Quinones

January 19th (Wednesday)

Session IV: New Developments in the Studies of Magnetic Field Effects

Y. Fujimura (Tohoku Univ.)

A Theory of Magnetic Field Effect on Molecular Luminescence of Gaseous Molecules

H. Kato (Kobe Univ. and IMS)

Magnetic Field Effects on Level-Crossing, Photodissociation, and

## Predissociation Observed in Alkalimetal Molecules

H. Hayashi (Inst. Phys. Chem. Res.)

Magnetic Field Effects Observed in Flames

E. Hirota (IMS)

Zeeman Effects in Singlet-Singlet Transitions of Simple Carbenes

S. Nagakura (IMS)

Closing Remarks

講演の概略をプログラムの順に従って報告する。

- 長倉三郎（分子研）

長倉教授と共同研究者による研究を中心とするこれまでの磁場効果研究の総括的な報告がなされた。最初に、溶液中のラジカル対を経る反応に関して、次に気相分子の発光に関して、それぞれ磁場効果の分類と実例について解説が行なわれた。即ち、前者では、 $\Delta g$  機構 ( $g$  値の差に基づく機構・Zeeman 機構)、超微細相互作用 (HFC) 機構、 $\Delta g$  と HFC の混合機構、準位交差機構、三重項機構、緩和機構の詳細にわたって考察がなされ、後者では、分子間過程と分子内過程への磁場の影響が議論された。また、これらの研究成果に基づいて、同位体濃縮・解媒反応・生体反応・燃焼反応などにおける磁場効果の重要性が指摘された。

- A. Tramer (フランス)

気相におけるグリオキサール分子の発光に対する磁場効果の詳細な実験成果が紹介された。最低励起一重項状態の基底振動準位の種々の回転準位を選択的に励起し、けい光とりん光の anti-level crossing を 0 ~ 100 kG の範囲で測定した。また発光とマイクロ波の二重共鳴、発光の quantum beat、および発光寿命の磁場変化が測定された。

- M. Lombardi (フランス)

上記の磁場効果の理論的解析結果が報告された。Anti-level crossing の磁場やバンドの形状から、光励起で生ずる一重項状態とエネルギーの等しい三重項状態の密度や、一重項・三重項状態間の相互作用の機構が精密に解明された。しかし、一重項・三重項状態間の遷移速度は従来の理論では量的に説明できず一重項状態間の散乱も効いていると推論される。

- 森田 浩 (千葉大・工)

気相における  $CS_2$  と  $D_2CO$  の励起一重項状態の振動準位からの発光に対する磁場効果の実験結果が述べられた。 $D_2CO$  では衝突消光定数が磁場により増加するが、 $CS_2$  では励起直後の発光強度が磁場により減少し、発光寿命は磁場変化を示さない。

- 中村淳子 (理研)

気相でのグリオキサール、メチルグリオキサール、およびピラジンの最低励起一重項状態から

の発光の磁場効果を励起エネルギーを変化させて測定した結果が発表された。高い振動準位へ励起した時の発光の時間変化を磁場効果を用いていくつかの成分に分解して帰属する方法が提案された。

○ G. L. Closs (アメリカ)

ユビキノンを還元または除去したバクテリアの光合成中心において、光励起により生じる寿命の三重項状態の生成量の磁場変化と RYDMR (Reaction Yield Detected Magnetic Resonance) の実験成果が紹介された。これらの実験より、電荷分離後のラジカル対の構造がある程度推定できる。また双極子・双極子相互作用のため電荷の再結合が阻害されていることが明らかになった。

○ 伊藤公一 (大阪市立大)

2ヶの二重項状態および2ヶの三重項状態の間におけるスピン相互作用の理論的考察と ESR の実験による実証が述べられた。次に三重項カルベンを4ケつなぐと、九重項状態の ESR 信号が得られたが、これは無機物・有機物を問わず、これまでに得られた最大のスピン多密度を有している。

○ 岩崎万千雄 (名工試)

アルカンの放射線照射による反応の素過程を極低温での ESR の測定により研究した。4Kでの照射ではアルキルラジカル対が生成するが、電子捕促剤をマトリックスとして用いると、カチオンの ESR 信号が検出され、反応機構が詳細に明らかにされた。

○ 丸山和博 (京大・理)

クロロフィルとキノン類またはヒドロキノン類との光化学反応の CIDNP による研究成果が報告された。キノン類では反応は三重項ラジカル対を経由するが、ヒドロキノン類では試料濃度や溶媒の極性によりラジカル対の多密度は変化する。

○ Yu. N. Molin (ソ連)

液相での放射線化学反応の初期過程で生じるイオンラジカル対の ODMR (Optical Detection of Magnetic Resonance) と再結合発光における quantum beat の測定結果の紹介があった。前者は 10ns 程度の短寿命ラジカル対を高感度に測定する新方法である。後者は再結合過程の時間変化を直接測定することができ、また磁場効果も示すので注目を集めた。

○ 秦憲典 (青山学院大・理工)

溶液中のキノリン-N-オキシド類やキノリン類の光化学反応生成物の収量に対する磁場効果の実験結果が報告された。前者では準位交差機構、後者では  $\Delta g$  機構、HFC 機構および準位交差機構による磁場効果が現われ、反応機構の解明の有力な手段となっている。

○ 黒田 晴雄（東大・理）

テトラメチル-P-フェニレンジアミン単結晶の遅延けい光強度に対する磁場効果が述べられた。磁場効果の角度変化は、通常のT-T消滅の理論では説明できず、一光子的に生じた電子・ホール対の再結合の影響が効いていると推論される。

○ 坂口喜生（理研）

レーザーフォトリシス法を用い光化学反応速度の磁場効果と磁気同位体効果をミセル中の反応において見い出した。ベンゾフェノン類やナフトキノン類では磁場変化が13.4 kGでも飽和せず、これらは緩和機構を考慮に入れると説明できる。またジベンジルケトンの反応では三重項機構が現われていることを示した。

○ 谷本能文（金沢大・薬）

レーザーフォトリシス法を用いS DSミセル中のキノン類の光水素引抜き反応の磁場効果を1 KGまで測定し、その機構を検討した。またキノンとアミンとの光電子移動反応により生じるアミンカチオンの収量が磁場により増加することも観測した。

○ 藤村勇一（東北大・理）

気相分子の発光における quantum beat に対する磁場効果の理論的考察を行った。二準位の単純なモデルを用い、衝突により生じる無輻射遷移の機構と磁場効果を検討した。

○ 加藤肇（神戸大・理・分子研）

気相において NaK 分子を光励起して生じる  $^1\Pi - ^1\Sigma$  発光と  $^3\Pi - ^3\Sigma$  発光や、光解離生成物である Na や K の発光強度に対する磁場効果の 16 kGまでの測定結果が報告された。

○ 林久治（理研）

大気圧下でのプロパン・酸素および水素・酸素火炎中の反応中間体の発光の磁場変化を18 kGまで測定した。CH と C<sub>2</sub> の発光は磁場の影響が認められなかつたが、OH の発光強度は磁場により増大した。OH の発光の回転線を分離して測定すると、F<sub>1</sub> の成分のみが磁場変化を示し、F<sub>2</sub> 成分は変化しないことが分った。

○ 広田栄治（分子研）

NCCl と HCF のドップラー幅でのけい光励起スペクトルを気相で測定した。HCCl では一重項・三重項状態間の振動が強く現われ、10kGの磁場によるゼーマン効果も大きい。一方 HCF ではコリオリ相互作用による新たな発光帯が現れるが、ゼーマン効果は非常に小さい。

以上のコンフェレンスの全期間を通じて、活発な議論が行なわれ、将来に対して極めて有意義な会であった。特に若い研究者が世界の第一線の研究者と意見を交換し、知り合いになる機会を得た事は重要である。最後に講演をお願いした Schlag 教授（西独）と田畠教授（東大・工）

が急病のため出席されなかつたことは残念であった。



## 特別研究

### 「物質進化の分子科学」コンフェレンス

#### — 宇宙における分子の生成 —

分子研 花崎一郎 小谷野猪之助  
斎藤修二 西信之

57年度より始まった特別研究「物質進化の分子科学」の一環として、天文学、物理学、化学、生物の多方面の科学者によって宇宙における分子の生成に関する幅の広い討論の場がもたれた。特に現在の宇宙科学の最先端の情報のレビューを専門の科学者にしていただくことによって、宇宙における分子の様々な係わり方を知り、それらの分子の生成機構や地球上にある分子との関係についての議論を深める事は、現在このような研究が新しい科学の分野として確立されつつある時であり、極めて意義深い。

はじめにコンファレンスのプログラムを下記に示す。

1月28日（金）

花崎一郎（分子研）	物質進化の分子科学
海部宣男（東京天文台）	45m電波望遠鏡と星間分子観測結果について
福井康雄（名大理）	名古屋大学の短ミリ波望遠鏡
中野武宣（京大理）	分子雲から星の誕生まで
奥田治之（宇宙研）	赤外線による星間分子の観測
田中郁三（東工大理）	気相におけるフリーラジカル反応
斎藤修二（分子研）	コメント

1月29日（土）

小川利紘（東大理）	地球上層大気における分子過程
増田彰正（東大理）	希土類パターンからみた隕石の生成機構
坂田朗（電通大）	220 nmの星間吸収について
鈴木博子（京大理）	星間分子の生成について
小谷野猪之助（分子研）	コメント
原田馨（筑波大）	プラズマにより誘起される水溶液反応
綱島滋（東工大理）	溶液中でのNHラジカル反応
西信之（分子研）	氷の表面付近での光化学反応

- 山 本 哲 夫 (宇宙研) 豊星核の氷の組成  
柳 川 弘 志 (三菱生命研) 前生物的合成における始源物質のオリゴマー  
清 水 幹 夫 (宇宙研) 星間分子から遺伝子へ

コンファレンスを始めるに当り、特別研究の目的及び具体的展開、更に役割分担について分子研の花崎一郎が説明し、分子科学の立場から積極的にこのテーマに取り組む必要性を強調した。

海部宣男氏は、昨年3月に完成した東京天文台の45m大型電波望遠鏡の詳細とともに、最近おこなった90GHzおよび40GHz帯での試験観測による驚異的な成果の紹介を行なった。更に、宇宙電波分光から得られる知見及びその今後の発展について論じた。福井康雄氏は、ミリ波望遠鏡がどのような特徴をもち、それを用いてどのような情報が得られるかを論じた上で、既設の1.5m望遠鏡を用い、オリオン分子雲について、新たに明らかになった結果を報告した。また、現在名古屋大学に建設中の4m短ミリ波望遠鏡の紹介を行なった。中野武宣氏は、分子雲が収縮して星が誕生するまでの過程について、収縮開始の原因、収縮を続ける条件、各過程における静力学的平衡・動力学的平衡などを理論的に詳細に論じた。奥田治之氏は、赤外線天文学により星間空間のどのような原子や分子のどのような遷移を観測できるかを紹介し、それらの天文学的位置づけとともに、それから得られる情報を赤外線天文学の現状とともに論じた。田中郁三氏は、大気中の過程として重要なフリーラジカル反応、励起原子分子の反応についての現状と問題点を概観した後、2～3の興味ある実験室の実験結果を紹介した。更に、今後は、S、N原子を含むフリーラジカルの反応が重要な研究課題となるであろうことを指摘した。斎藤修二は、星間分子と関連する実験室におけるマイクロ波分光の簡単な紹介を行ない、最近実験室で見いだしたいくつかのリン化合物の星間分子としての可能性を論じた。

2日目は、大気あるいは星間の分子過程、隕石、化学反応、彗星、化学進化、そして、生命へのつながりについての議論が行なわれた。まず、小川利紘氏は、上層大気の組成、その測定の問題、それを説明するモデルを総合的に論じ、モデルを定量化するための実験室データの不足を強調した。増田彰正氏は、エンデ隕石等の実物を示しながら、コンドライト隕石の分類と性質について説明を行ない、これらの生成過程を論じた。更に、セシウムやバリウム元素の異常な含有率の原因について解釈を示した。坂田朗氏は、星間塵による星間吸収の観測結果をレビューし、その原因についての諸説を紹介し、電通大において作られた炭素質物質(QCC)が極めて類似の吸収を示すことから、炭素質星間塵が、220nm吸収の原因となっていることを示唆した。鈴木博子氏は、星間分子生成の諸モデルについて、それらが成立つ基盤から易しく解説し、星間雲の諸条件を考慮に入れた新しいモデルを提案した。小谷野猪之助は、イオン-分子反応説に重要なか

かわりを持つと思われる最近のトピックスを紹介した。午前の部の最後として、原田馨氏は、放電やアルゴンイオンプラズマ、あるいは炎によって誘起される水溶液中の反応によって種々のアミノ酸が高収量で生成していくことを示し、水中への落雷なども化学進化における重要なエネルギー源であることを示唆した。

午後にはいって、綱島滋氏は、NHラジカルの反応について言及し、気相では大部分が発熱反応であるため初期生成物もすぐに分解するこの反応も、液相では有効に働き、アミノ酸等が生成していく事を示した。次に、山本哲夫氏は、彗星核の生成過程について解説し、観測されている成分から、核の凝縮温度を推定し、17Kから72Kの範囲に限定した。西信之は、彗星に含まれているといわれているいくつかの分子の氷に、紫外光を照射する室内実験を紹介し、氷の表面からの水素原子や水素分子の放出、及び、核酸塩基の前駆体物質の生成について報告した。柳川弘志氏は、生命研で進められている原始海洋環境下での化学進化過程の研究を紹介し、特に、シアノ化水素、ホルムアルデヒド、一酸化炭素などの個々の重合物を出発物質とすると、海水中で収量よく生化学物質が生成することを示した。最後に、清水幹雄氏は、種々の宇宙環境下で、どのようにして蛋白質や核酸が生成しうるかを論じ、遺伝コード発生モデルについて独自の考えを提唱した。

以上のように、宇宙空間において簡単な分子が生成し、その一部は星になり、一部はその周りを取り囲み、又、一部は惑星やその表面で複雑な分子となってゆくという様々なプロセスが、2日間のコンファレンスの中で紹介され、多くの参加者にとって有意義な時をもつことができた。この会が、今後の物質進化の分子科学の研究に少なからぬインパクトを与える、若い研究者に大いなる意欲をもたらすとすれば、何よりの成果である。

このコンファレンスとの関係で、化学進化の大家であり、宇宙における有機物質の研究を積極的に進められているメリーランド大学のポナンペルマ教授を招へいする予定であったが、NASAにおける緊急の会議のために来所されなかった。極めて残念であったが、3月13日より16日まで改めて来所され、講演を聴き討論の場をもつことができた。わざわざ研究所のために訪れて下さったことに心から感謝の意を表したい。

## 研究会報告（昭和56年度）

### スーパーコンピュータとその分子科学への応用

分子研 柏木 浩

欧米では1980年代の中頃にスーパーコンピュータと呼ばれる高速計算機が登場し、既に CRA Y-1などの利用が色々な分野で一般化している。国内でもスーパーコンピュータの開発が進められ研究会の半年後に富士通と日立からそれぞれVP-100 / 200, S-810が発表された。これらの計算機はM-200Hのおよそ100倍の演算速度を持つ世界最高速の計算機である。分子研電子計算機センターでも増大する需要に答えるために、また分子科学の新しい領域に挑戦するためにスーパーコンピュータの導入を計画している。ベクタプロセッサを持つスーパーコンピュータは従来の計算機と演算機構が異なり、高速性を活用するためには新しいアルゴリズムの開発が必要になる場合もある。この研究会では日本クレイ社、日立製作所などコンピュータメーカーの技術者、東大型計算機センター、プラズマ研電子計算機センター、分子研電子計算機センターのスーパーコンピュータ担当者、それに分子研のユーザの中で特に大規模計算、超高速計算を必要としているグループに参加を求め、それぞれの立場からスーパーコンピュータの性能、利用方法、超高速演算の必要性について種々の情報と意見の交換を行った。研究会は昭和57年2月17日と18日の両日にわたって開催され、以下のようなプログラムで講演が行われた。詳細については報告集を参照されたい。

- 研究会の目的 諸熊 奎治（分子研センター）
- スーパーコンピュータの海外における利用と問題点 柏木 浩（分子研センター）
- CRAY-1はなぜ速いか 武田喜一郎（日本クレイ）
- 超高速演算の動向とプログラムの適合性 小高 俊彦（日立製作所）
- 分子科学者の欲しいコンピュータ 佐々木不可止（北大理）
- 原子衝突の大型計算 佐藤 浩史（お茶大理）、島村 勲（宇宙科学研）
- アレイプロセッサの効果的な利用方法 唐木幸比古（東大センター）
- 大次元行列の固有値問題とアレイプロセッサ 小杉 信博（東大理）
- 生体高分子の立体構造研究におけるスーパーコンピュータの利用 郷 信広（九大理）、武富 敬（九大センター）

- 溶液の計算機実験の可能性 片岡 洋右 (京大理)
- コメント 中西浩一郎 (京大工)
- 核融合研究におけるスーパーコンピュータの必要性と利用計画 阿部 芳彦 (プラズマ  
マ研センター)
- 大学におけるスーパーコンピュータへの対応 石田 晴久 (東大センター)
- 分子科学計算のためのアルゴリズムの開発 柏木 浩 (分子研センター)
- 総合討論

これらの講演の中で、日本クレイの武田さんからは演題通りスーパーコンピュータはなぜ速いか分り易く具体的な解説があり、日立の小高さんからはこれまでの種々の高速計算機の歴史の中で日立で開発中の計算機が科学技術者の要望にどのように対応しようとしているかという話があり、スーパーコンピュータの内容について知識が深められた。分子研センターのユーザからは分子軌道法、衝突論、蛋白質と溶液のシミュレーションなどの分野で、超高速計算が実現すればどのような問題が解けるようになるか、様々の希望が示された。プラズマ研と東大センターにおけるスーパーコンピュータの導入計画は具体的に進行していて、ユーザにも分子研センターにも強い印象を与えた。特にプラズマ研の場合には学界全体のコンセンサスに基づき組織的に計画が進められている点が印象的であった。二日間の研究会の間、活発な質疑応答が続き密度の高い情報交換とスーパーコンピュータの必要性についての再認識が行われた。

## Syntheses and Reactions of Novel Organo-transition Metal Complexes

化学試料室 高 谷 秀 正

昭和57年1月19, 20日の両日にわたって研究会を開催することができた。本研究会は分子研における有機金属化学の分野の最初の研究会と言ってもよい。特別講演者として折しも招へい外国人研究員として分子研に滞在中のイリノイ大学 John R. Shapley 教授と大阪大学基礎工学部大塚斉之助教授の出席を得ることができた。他に所外から23名の出席をいただいたが大多数が35—45才の若手であり、いずれも日頃有機金属化学の分野で大変活発な研究活動を展開しておられる様子が研究報告や活発な討論を通してうかがわれた。また懇親会後の自由討論などを通して研究や実験技術に関する貴重な情報交換がなされ、われわれにとって大変有意義な研究会になったと考えている。

まず Shapley 教授が Organotriosmium Cluster Chemistry と題して最近の研究業績について

て講演した。同教授はここ数年、固体金属触媒表面での炭化水素の接触的反応の機構を解明し、有効な新触媒の開発を可能にする為の基礎研究を精力的に行っている。とくに最近はこれらの反応の中間体のモデル錯体として  $\text{CH}_x$  ( $x=1-3$ ),  $\text{C}_2\text{H}_y$  ( $y=2-5$ ) などが配位した金属クラスター化合物の合成と反応の研究を活発に展開しており、本講演の話題もこの分野の研究成果に関するものであった。なかでも金属一金属結合が強く、クラスター化合物の保持が容易な triosmium cluster 化合物を取り上げ、橋かけメチレン錯体を多数合成してそれらの構造解明を行ったり、新形式の熱および光化学反応、水素移動反応などを発見した研究成果が注目された。同教授が報告した錯体は工業的に重要な炭化水素の合成 (chain growth, たとえば Fischer-Tropsch 反応など) や炭化水素のクラッキング反応 (chain cleavage, たとえば Hydrogenolysisなど) の中間体モデルとしても興味がもたれる。同教授の講演が米国に比べて歴史が浅いと言われる我国の金属クラスター化合物の研究に少しでも刺激を与えることができたとしたら幸いである。

ついで大塚教授が A Transition Metal Journey from Catalysis to Life Science と題して講演した。まず同教授の有機金属化学の分野におけるこれまでの研究過程、成果をレビューしたあと最近の研究成果のうち、Mo 金属を含むクラスター化合物の合成、反応、構造化学について、生体内酵素の反応機構との関連に言及しながら述べた。さらに、bio-inorganic chemistry における現在の問題点や、その解決に有機金属化学が果すであろう役割についてもコメントされた。

一般講演、討論では、有機金属化合物の合成、反応や触媒作用、構造化学など広い分野にわたって最新の研究成果、技術交換が行われた。紙面の都合で以下にプログラムのみを記す。なお国外からの参加者が 1 名であったにもかかわらず、講演、討論をすべて英語で行って下さるなど参加者全員が研究会運営にご協力下さったことに心から感謝致します。

Synthesis and characterization of  $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$  Clusters and Their Catalysis in Methanol Homologation (東大工, 干鯛 真信)

H-D Exchange Reactions between  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  Catalyzed by Iron-and Molybdenum-Iron Clusters (阪大工, 田中 晃二)

Synthesis of Optically Active Allylsilanes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Grignard Cross-Coupling (京大工, 林 民生)

Asymmetric Amidation of meso-2-Carboxylic Acid. An Application to Biotin Synthesis (住友化学中研, 顕谷 忠俊)

Regio- and Stereospecific 1,3-Hydrosulfonylation of 1-Vinylcycloalkenes via  $\pi$ -Allyl-Palladium Complex (京大工, 田丸 良直)

Pd (0) Promoted Rearrangement of 2-(1,3-Butadienyl)-Cyclopropane-1,1-Dicarboxy-

late Esters (京大工, 大嶋幸一郎)

A Role of the Palladium (0) Catalysis for the Straightforward Synthesis of Prostaglandins  
(名大理, 鈴木 正昭)

New Aspects of Transition Metal Complex Catalyzed Carbonylations (相模中研, 尾島 巖)  
Preparation and Ultraviolet - Spectral Properties of Substituted Benzoyltrimethylsilanes  
(東工大工, 山本 経二)

2 - Trimethylsilylmethyl- and 2 -Trimethylstannylmethyl- 1 , 3 -Butadiene as Novel Reagents for Isoprenylation and Cycloaddition Reactions (東北大理, 細見 彰)

Preparation and Reactions of Ruthenium Diene Complexes (豊橋技科大, 伊藤 健児)

Preparation of Several New Metal - Containing Cyclic Amides and Esters. Ring Contraction of a Six - Membered Nickel - Containing Cyclic Esters to a Five - Membered Compound (東工大資源研, 山本 隆一)

New Platinacycle Compounds from the Reaction of Highly Strained Hydrocarbons with Pt (II) Complexes (分子研, 宮下 晃)

Recent Development of an ab - initio MO Scheme for Studying Reaction Mechanisms of Transition Metal Complexes (阪市大, 北浦 和夫)

Preparation, Structure, and Regioselective Reaction of Zirconium - diene Complexes (阪大理, 安田 源)

Reaction of Rh (I) Hydrides with Olefins. Molecular structure of a Novel Distorted Trigonal Bipyramidal Rh [CH<sub>2</sub> CMe<sub>2</sub> PPh (t-Bu)] (trans - MeO<sub>2</sub> CCH=CHCO<sub>2</sub> Me)<sub>2</sub>. (阪府大, 吉田 寿勝)

Reactions of Molybdenum tetrahydrides with Unsaturated Esters and Acids (横浜国大工, 伊藤 卓)

Comparison of Organo - nickel (II), - palladium (II), and - Platinum (II) Complexes (阪大工, 和田 正徳)

Carbonylation of a Vinylcarbene Ligand (京大工, 光藤 武明)

## 金属錯体における分子内および分子間相互作用

東北大理 佐々木 陽一

近年, 酶素反応や触媒反応において分子のみわけの機構の解明の重要性が指摘され, 一方では

分子内および分子間エネルギー移動や電子移動の機構の研究が光エネルギー利用との関連などから注目されている。これらの問題では従来の分子全体からみたマクロな分子内および分子間相互作用に代って分子それぞれの細部の立体構造や局部的電子構造に立ち入った議論が必要となってきた。そしてこのような研究にはしばしば金属錯体が素材として適していることが認められる。わが国では最近金属錯体の特徴を生かした種々の新しいアプローチによる相互作用の研究が活発に行われている。例えば金属イオン上に固定した配位子間の相互作用、これを用いた光学活性有機分子の立体選択性合成、混合原子価錯体、包接化現象（クラスレート、ロタキサン）；イオン対生成や電子移動反応の立体選択性、光学活性錯体間の見わけ機構、溶媒や分子会合体との相互作用などがあげられる。しかしこれらの研究は必ずしも相互作用自体を主題としたものばかりでないので、個々の研究の間の‘相互作用’は比較的少なかった。今回これらの研究を、‘相互作用という共通の立場から総合的にとらえ、将来に向けての展望を開くことを目的として本研究会を企画した。

日程は昭和56年12月19日（土）午後3時より、12月21日（月）正午までの3日間で参加者には年末の多忙な時期の折角の休日を返上していただく無理をお願いしたが、これはたまたま12月21日22日の両日分子研で金属錯体関係のシンポジウム（科研費総合研究（B）、代表者 大阪市大 川口 信一教授）が予定されていたので、それぞれの会の参加者が他方へも参加できる様便宜を考えてのことであった。このような配慮の結果もあってか、本研究会の参加者は予想を大きく越える50名にも達し、この会への関心の深さがうかがわれた。

研究会では、相互作用を分子内および分子間に大別し、それぞれについて主要なテーマを設定した。演者には自分の研究の紹介にこだわらず、むしろそのテーマの一般的な紹介から展望までをお話しいただくように、また日頃考えているようなことをざっくばらんにお話しいただくよう予めお願いした。その結果、各テーマに対する参加者の理解が非常に深まり基本的に重要なところで活発な議論が展開され、各講演とも議論を打ち切らざるを得ない状況であった。議論を通して、いろいろの相互作用を分子レベルで考える時、金属錯体が非常に有力な素材となることがいろいろの角度から指摘された。この意味で本研究会は広く分子科学の立場からみても意義深いものであった。3日間の討論を通じて、錯体化学者にとっては、曲り角に来ているといわれて久しい錯体化学の分野にもどんどん将来性ある新しい道が開けてきているということを認識することができたし、また錯体を素材として利用する立場からは錯体の素材としての多様性、有効性をあらためて認識するよい機会となった。

以下にプログラムを示す。

#### セクションI 「分子内相互作用」

- a. 混合原子価錯体の金属間相互作用 （大阪市大理） 大井俊一郎

- b. 多核錯体における金属間相互作用 (東北大理) 佐々木陽一, (名工大工) 尾中 証
- c. 電子間相互作用と錯体の構造 (名市大薬) 後藤 正文, (分子研) 伊藤 翼
- d. 理論的アプローチからみた分子内相互作用 (大阪市大理) 北浦 和夫
- e. 分子内疎水性相互作用 (九大理) 大川 尚士
- f. 分子内立体相互作用と不斉合成 (パネルディスカッション) (名大理) 柏原 和夫, (茨城大理) 藤井 有起, (東大工) 佐分利正彦

#### セクションⅡ「分子間相互作用」

- a. 分子集合体と錯体の相互作用 (京大工) 伊勢 典夫, (早大工) 西出 宏之
- b. マクロ環状分子と錯体との相互作用 (九大工) 高木 誠, (東北大理) 荻野 博
- c. 錯体におけるイオン対相互作用 (広島大理) 久司 佳彦
- d. 包接化相互作用 (東大教養) 岩本 振武
- e. 光励起錯体における分子間相互作用 (東工大理) 海津 洋行

この他とび入りで電通大山崎氏より錯塩化学討論会のデータベース化に関するコメントが述べられた。また第一日の研究会終了後には懇親会を開催し参加者の間の‘相互作用’が大いに強められた。さらに二日目の研究会終了後にも非公式の夕食会がもたれたが、ここでは「錯体化学研究施設構想」に関して、推進役の先生を中心として、ざくばらんな意見の交換がなされ大変有意義であった。

おわりに、本研究会は分子研の伊藤翼氏をはじめ、東北大理荻野博氏、広島大理久司佳彦氏の全面的協力のもとに企画、運営された。記して深く感謝の意を表したい。さらに、この研究会を契機として、錯体関係の若手研究者の間で、一層緊密な協力のもとに研究を進めてゆこうとする気運がもり上ってきたことを記しておきたい。

## 分子科学の理論における化学と物理の接点

分子研 中 村 宏 樹

日本における理論化学はさまざまな歴史的事情や研究者の数の少なさなどの為に日本の化学界において十分に“認知”されているとはなかなか言い難い状態にある。量子化学の理論をやっていく比較的若手の研究者が一堂に介してこのいわば“政治的問題”について話し合うと同時に研究上での交流を一層深めようということで物理系の理論家をも若干含めて“化学における理論の役割と可能性について”という研究会が分子研において昭和55年12月に開催された。そこで、理論化

学シンポジウムというのを日本で何年かに一度開こうという話がまとまり、第1回開催の目標を昭和57年夏においた。

従来の研究会とは大いに趣を異にする上記研究会がいろいろな分野間の横の交流と新知識の吸収という点で大変新鮮な意義を持っていたこと及び第1回理論化学シンポジウム開催にこぎつける迄の橋渡しが必要であるということから昭和56年度にももう一度研究会を持つことになった。こうして誕生したのが本研究会「分子科学の理論における化学と物理の接点」である。

この研究会では物性理論の人にも参加をお願いして交流の輪を拡げた。化学と物理の境界領域にありながら日本ではどちらかというと物理の人達によって取り組まれている諸問題の話を化学の人達が聞いてその方法論を学びとり、一方物理の人達には長い経験で培われてきた化学における諸概念を学び色々たる未知の世界がそこに広がっていることを知ると同時に化学の理論自身に対する理解をも深めてもらえばともくろんだ。化学出身とか物理出身とかいう人為的垣根を乗り越えて日本の分子科学の研究における有意義な交流と協力を推進する為に僅かなりとも寄与出来ればと考えた次第である。前代未聞のこのような研究会を開くことがむずかしいことであり、しかももたった一回の研究会で目的を達成することが不可能であることは世話人一同重々承知の上ではあったが、お願いした招待講演の方々には心よく引受けいただき、また多くの一般講演の申し出もあった。お互いの分野を理解しあって交流を深めるというよりは、残念ながらそれ以前の段階でまだまだお互いに対する認識不足がかなりあるという感想を否定できなかった。しかし何事もそういう段階から出発するのであり、この研究会で初めて知り合った人達のこと、初めて聞いた理論の話などが将来の交流協力にとって少しでもプラスに働くようになることを願ってやまない。

研究会は昭和56年11月24日～26日の3日間にわたって行われた。その内容は以下の通りである。なお、講演要旨集が分子研から出版されている。

1. 理論化学シンポジウムについて 中辻 博（京大工）  
細矢治夫（お茶大理）  
塙田 捷（分子研、現在東大理）  
岩田末廣（慶大理工）
2. 摘1次元素の物理ーソリトンを中心として一 高山 一（北大理）
3. 競合1次元鎖の性質 石井忠男（岡山大工）
4. 分子と固体表面間の相互作用と表面反応 里子允敏（分子研）
5. 吸着相互作用を簡潔に表現するための分子軌道の変換について 小林久芳（京府大生活科学）
6. 非晶質金属合金の構造と物性 藤原毅夫（筑波大物質）

7. トポロジー的な乱れと化学結合 米沢富美子（慶大理工）  
木村 昌史（東工大理）  
堀 素夫（東工大理）
8. 電子及び励起子の強い格子緩和と無輻射遷移 那須奎一郎（東大物性研、現在分子研）
9. 多フォノン無輻射過程における Landau - Zener 公式の重要性 住 斎（筑波大物質）
10. 電子・分子衝突 島村 獲（宇宙研）
11. イオンチャネリングと固体表面 松波紀明（名大工）
12. 化学における概念とその役割—分子構造を中心に— 中辻 博（京大工）
13. 軌道の不安定性、対称性の破れと特異的化学反応性 山口 兆（阪大工）
14. 分子系からの共鳴散乱と共鳴けい光 藤村勇一（東北大理）
15. ヤンセンによる分子間相互作用の摂動論による取扱いの一般化 鈴木 冲（電通大）
16. 1次元パイエルス・ハバード系—電荷移動型絶縁体の光物性— 那須奎一郎（東大物性研、現在分子研）
17. 化学平衡の統計力学と2次元クーロン気体のアンシェーション転移 守田 徹（東北大工）
18. 遷移金属原子用の基底関数群の開発とその応用 館脇 洋（北大触媒研）

(付記) 第1回理論化学シンポジウムは昭和57年8月に京都府立ゼミナールハウスで成功裡に開催された。

## ヘテロ原子と有機金属錯体の反応の接点の探求

広島大理 秋葉欣哉

第三周期典型元素（ケイ素、硫黄、リン）の有機化学を対応する第二周期元素（炭素、窒素、酸素）のそれと比較すると、後者には見られない反応、構造の化合物が前者には共通して見られることが明らかである。すなわち、まずリンを例にとると、i) イリドの生成とそれを用いるカルボニル基のオレフィン化（Wittig 反応）、ii)  $\sigma$ -ホスホランの生成、iii) 三価のリンによる $\alpha$ -カルボアニオンの安定化などである。i) ii) はリンの原子価拡張能に起因するものであり、iii) は(3d-2p) $\pi$ 共鳴に起因すると解釈される。ii) の $\sigma$ -ホスホランは三方両錐構造(TBP)を取り、ap結合はeq結合より長く、ap結合は三中心四電子結合(3c-4l)により生成し、この型の原子価拡張には3d軌道の寄与を必要としないと考えられている。ap $\rightleftharpoons$  eqの位置異性化の速度論

的パラメーターがNMRの温度変化より求められ、詳細な機構が論ぜられている。硫黄を中心原子とする場合も、上記 i), ii), iii) に対応する事実がよく知られている。ケイ素の場合は i) は認められていないが、ii) iii) に対応する事実は確立されている。ii) 型の化合物の生成には 3p 軌道のみを用いて原子価拡張を行なう場合 (Hypervalent I型) と 3s 軌道も用いる場合 (Hypervalent II型) があるが、それぞれにより化合物の立体構造がきまと同時に中心原子に関して性質の異なる二種類の  $\sigma$ -結合が存在することが特徴である。i) の場合は ii) の Hypervalency を基本として、その上に 3d 軌道を用いる共鳴がどの程度寄与してくるかが問題であるが、この点に関する正確な解釈は今後の問題である。以上の事実は有機金属錯体の分野における iv) 酸化的付加—還元的脱離、v)  $\pi$ -錯体  $\rightleftharpoons \sigma$ -錯体の変換と反応、vi) fluxional molecule における位置異性化と非常に類似した現象である。一方、中心原子の原子価の変化と酸化数、配位数の関係および実質的な電荷移動量の解析なども上記の問題と類縁のものである。

このように従来異なる分野で研究されてきた現象の共通性に着目し、それらをよりよく（直観的に）理解すると同時に、それらの性質を利用して新反応を開発しようという目的で、本研究会を行うことになった。本研究会は昭和57年2月9日～10日に行われた。以下にその内容の概略を記す。

「Hypervalent 硫黄原子上における結合交換—平衡と速度」 秋葉欣哉（広島大理）

チアチオフテン型の  $\pi$ -スルフランを中間体とする硫黄原子上の結合交換に起因する環変換の平衡と速度論的パラメーター ( $\Delta H^\ddagger 11.5 \pm 0.3$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger -12 \pm 1$  e.u.) についての解釈がなされた。

「有機硫黄化合物における d 軌道の関与について」 大野惇吉（京大化研）

d 軌道の寄与の本質についての問題提起があり、細矢・諸熊両氏からコメントと解説があった。  
「チオアミドモノアニオン、ジアニオンの構造と立体選択的有機合成」 田丸良直（京大工）  
上記アニオンとカルボニル化合物の反応における diastereoselectivity が O-M-S を含む chair 型遷移状態で説明できることを示した。

「ヒドロシリル化を用いる  $\alpha$ ,  $\beta$ -エノンの選択的 1,4-および 1,2-還元の機構について」

尾島 嶽（相模中研）

Tris ( triphenylphosphine ) chlororhodium を触媒とする上記反応の中間体の確認とアリールシランとアルキルシランによる選択性の差について詳細な解説がなされた。

「オレフィンの不斉酸化触媒反応」 村橋俊一（阪大基礎工）

Wacker 法を基本とした Pd (II) による触媒的酸化反応を分子内に OH や NH<sub>2</sub> 基を含む化合物に適用して、不斉的閉環反応による天然物合成について明解な説明がなされた。

「ジルコニウムジエン錯体による選択的 C-C結合生成反応」 中村 晃（阪大理）

上記錯体の合成法と構造を述べ、それらを用いるケトン、ニトリル、共役ジエンとの反応による新規な合成方法について述べられた。

「酸化数とは何か—S および Cl 化合物を中心として」 細矢治夫（お茶水大）

酸化数の異なる一連の塩素化合物について塩素および配位原子（主に酸素）上の電子密度解析を行い、両者の相関性を示した。

「ヘテロ原子化合物や金属錯体の反応性」 諸熊奎治（分子研）

S, Si, Pt, Ni, Pd, を中心原子とする反応のポテンシャル面の解析を Effective Core Potential 近似で行った例についての解説がなされた。

「活性ケイ素分子の生成とその反応」 安藤 亘（筑波大化）

ジアゾー 2 - シラシクロヘキサジエンの合成とその分解によるシラカルベンの生成と反応についての解説がなされた。これに対して、菅原 正（分子研）からシラカルベンの multiplicity と反応性についてのコメントがあった。

「ジホスフェン (—P=P—) の構造と性質」 吉藤正明（東大理）

Trans - bis (2, 4, 6 - tri - tert - butylphenyl) diphosphene の合成と X 線回析による正確な構造の説明の後、—P=P—結合の電子状態についての議論がなされた。

「シリルコバルトカルボニルを鍵触媒種とする反応」 村井真二（阪大工）

上記試剤をアルデヒド、ケトン、環状エーテル類と反応させると、C-Co結合をもつシリルエーテルが中間体として生成し、そのカルボニル化、H-Co 体の脱離などにより多彩な合成反応が展開された。

「不斉還元—ビナフチル誘導体は何故効くか」 野依良治（名大理）

演者らが開発した試剤である (R) - および (S) - BINAL - H によるケトン、共役ケトン、アセチレンケトン類の不斉還元の実例を示し、その機構の詳細な解説がなされた。

「Ru 錯体を触媒に用いたスルホニルクロリドとオレフィンの反応」 上方宣政（都立大理）  
Dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium を触媒とする種々のスルホニルクロリドとオレフィンの 1:1 付加反応が配位子圏内ラジカル反応として説明された。

「パラジウムを触媒とするベンジル型ハライドとジシランの反応」 永井洋一郎（群馬大工）  
Tetrakis (triphenylphosphine) palladium を触媒とするポリクロロポリメチルジシランとベンジルクロリドの反応によるクロロメチルシリル化のスコープと機構について説明がなされた。

「5 H - Dibenzo [b, g] [1, 5] thiazocino の酸化反応における N - S 相互作用」 大方勝男（広島大理）

N, S 間の渡環相互作用による硫黄の酸化に対する加速効果と反応の立体化学および中間に生成するアンモニオ  $\alpha$ -スルフランの構造についての解説がなされた。

「<sup>17</sup>O, <sup>77</sup>Se NMR によるスルフランおよびセレヌランの化学」 岩村 秀（分子研）

時間の関係で標題に対する解説は殆どできず、全体のまとめと本研究会に対する評価とコメントがなされた。

2月9日の夕方には分子研会議室で夕食を共にした後、宿舎で深夜まで交友を深めると同時に化学談義に有意義な時を過ごした。最後に、本会開催にあたって一方ならぬお世話をいただいた分子科学研究所の岩村 秀教授とその研究室の方々およびここには紹介されなかった参加者の方々にお礼を申し上げます。

## バイブロニック系における緩和および共鳴二次光放出過程

東北大・理 安 積 徹

近年、電子励起状態の高い振動状態（バイブロニック状態）からのルミネッセンス、無輻射遷移、イオン化、共鳴蛍光、共鳴ラマン散乱などの研究が、実験、理論の両面で大きな進展がみられる。これらの問題は物理、化学の両分野でそれぞれ活発に研究されているものの、物理、化学2つの分野の研究者間の討論は必ずしも十分には行われていない。「振動」ということばの意味を、化学の人は主として分子内の振動の意味に用い、物理の人は主としてフォノンの意味に用いるが、2つの間にそれほど大きな差があるはずはない。似たような研究をやっていながら、お互いにあまり相手のことを知らないのはもったいないと考え、2つの分野の風通しを多少なりともよくすることを目的として研究会を行った。

予算の関係上、規模は当初の計画より大幅に縮少せざるを得なかつたが、発表者の構成は主として物理学で発表しているいわゆる物理屋と、主として化学会で発表しているいわゆる化学屋ほぼ半数ずつとし、1980年12月10日から12日まで3日間にわたって討論を行つた。

発表者および題目は次に示す通りである。

1. 「赤外・可視二重共鳴法による励起電子状態および高励起振動状態での赤外遷移の観測～NH<sub>2</sub> ラジカル」 分子研 川口建太郎
2. 「エネルギー準位にあらわれる振動状態間の相互作用——HCF<sub>3</sub>A<sup>1A'</sup> 状態の摂動について——」 分子研 鈴木哲雄
3. 「中間ケースの分子における振電状態間の結合と分子回転」 北大応電研 馬場宏明
4. 「アザベンゼンにおける分子内電子緩和過程の励起振電準位および励起エネルギー依存性」

分子研 山崎 巍

5. 「S V L けい光の磁場消光から見たジカルボニル類のエネルギー移動」 理研 中村淳子
6. 「回転振電励起  $\text{SO}_2$  分子の蛍光寿命」 東大工 幸田清一郎
7. 「多光子イオン化過程と Ion - Dip 分光法」 慶應義塾大学理工学部 茅 幸二
8. 「 $\text{NaNO}_2$  におけるホットルミネッセンスと励起状態の緩和」 京大理 加藤利三,  
萩行正憲
9. 「 $\text{HaNO}_2$  結晶のけい光およびりん光強度の励起エネルギー依存性—— intersystem crossing  
と振動緩和の振動準位依存性——」 東北大理 安積 徹
10. 「強結合振電系における Hot Nonradiative Transition」 東北大理 萩沼洋輔
11. 「分子結晶励起子の次元性と緩和」 東大工 国府田隆夫
12. 「混合原子価鎖状結晶の光励起と緩和」 東大物性研 小林浩一
13. 「一次元電荷移動型絶縁体に於ける光学的素励起と格子緩和」 東大物性研 那須奎一郎
14. 「芳香族結晶における励起子の格子緩和」 大阪市立大工 西村 仁,  
甲南大理 松井敦男
15. 「アルカリ沃化物における 1s, 2s 自由励起子の緩和」 大阪市立大工 西村 仁
16. 「ピコ秒時間領域における非線形光学現象と緩和」 山口大教養 相原正樹

この発表の順序はおおざっぱに熱浴の大きさの順になっている。すなわち、非常に小さな分子で相互作用が緩和をもたらさないような場合の話からはじまり、同じような種類の相互作用が分子自身の熱浴のために緩和につながる話へと移行し、最後にフォノンを熱浴とした緩和過程の話となっている。こう並べてみると、前半が化学屋、後半は物理屋となっていて、それぞれの分野の流行が現われている。

このようなプログラムを組むと、えてして前半は物理屋が居眠りをし、後半は化学屋が居眠りをするということになりかねない。そこで本研究会はあくまで両分野の間の相互理解を深めることを目的とし、会場の半分を占める同業者には退屈するようなやさしい introduction をするために、持ち時間の半分近くをさいていただくよう前もってお願いしておいた。それでもって、前半に居眠りをするのは化学屋で、後半に居眠りをするのが物理屋となってくれればよいと思っていた。しかし結果はどうしてどうして、1人も居眠りをしなかったようである。どの発表においても両分野の人々から同じ程度の数の質問や討論がなされ、非常に活発な意見の交換がなされた。この種の集りとしては、もっとも討論が盛んであったといえると思う。

以下一化学屋としての私個人のナイーブな印象を述べてみる。私自身にとっては、今回の研究会で、今までよくわからなかったところがかなりよく理解できるようになった。そして物理・化学の両分野のバリヤーはほんのわずかで、それを取り除くためのちょっとした努力によってずつ

と理解が深まることもわかった。そのほんのわずかのバリヤーというのは主として言葉使いの問題でもある。そもそも化学屋は「はじめに分子のありき」といった概念で物事を捕えるので、連続体や場の概念はなかなか理解できない。物理屋の考えるゼロ次の波動関数がわれわれの考えとは異なるために似たようなことばの内容が実は異なるということもなかなか理解できない。このバリヤーを除くには恥をさらけ出して馬鹿げた質問をくりかえす必要があった。さんざん質問をくりかえしていって、ついに「そうですか。あなたのいう strong coupling というのは、私共のいう weak coupling の意味なんですね」ということがやっとわかったりする。こういう馬鹿げた議論をなくすために、はじめほんのちょっと言葉の定義をしておくことを習慣としたいものだと思った。

なお、今回の研究会は分子研の宇田川さんおよび研究室の方々の努力によって可能となったものである。最後となってしまったが、感謝の意を表したい。

## 研究会報告（昭和57年度）

### 光学活性と分子の非対称性に関する最近の進歩

東北大非水研 原田宣之

地球上における分子は進化の重要な一段階として光学活性体すなわち鏡映非対称分子として進化しており、その非対称性が分子機能に大きな役割をはたしている。分子の光学活性と非対称性に関する研究は近年ますます重要になってきており発展している。例えば、生理活性物質の機能発現は分子の非対称性をぬきにしては考えられず、これら物質の研究には光学活性体への分割、旋光性の測定、絶対構造決定、光学活性体の合成等が不可欠のものとなっている。本研究会は有機分子の光学活性と非対称性に関する研究、特に、有機化合物の光学活性進化の起源、自然分晶とその機構、非対称分子間相互作用による分子の識別とその応用（NMR 法による絶対構造決定、液体クロマトグラフィーによる直接光学分割など）、基礎的な光学活性有機分子の電子状態（分子軌道法、励起子論による計算等）、立体配座と円二色性、複雑な生理活性天然有機化合物の絶対構造決定法の開発と応用、花色素分子などにおける分子間励起子相互作用の研究、生理活性と分子の非対称性に対する相関関係などの多岐にわたる課題について討論し、有機分子の光学活性と非対称性に関する基礎的研究を発展させることを目的とした。

第1日 5月27日(木) 13.00～17.50

- (1) 原田 馨（筑波大化学系）「生物有機化合物の不斉の起源に関連して」
- (2) 野平博之（埼玉大工）「自然分晶の条件とその光学分割への応用」

- (3) 甲 国信（東北大教養）「M T P A誘導体とシフト試薬を用いるNMRによる絶対配置決定について」
- (4) 中西香爾（コロンビア大化学）「The Additivity Relation in the Amplitudes of Exciton-Split CD Curves and Applications in Structural Studies of Bioactive Natural Products」
- (5) 後藤俊夫（名大農）「キラルなウミホタルルシフェリンニ量体」
- (6) 星野 力, 松本 潮（東京薬大）, 原田宣之（東北大非水研）, 後藤俊夫（名大農）「花色素の chiral aggregation」
- (7) 原田宣之（東北大非水研 / 分子研）, 星野 力, 松本 潮（東京薬大）, 後藤俊夫（名大農）「励起子相互作用による花色変異」
- (8) 永井右近（三菱化成生命研）「両端に発色団をもつペプチド誘導体のCDスペクトルアミノ酸配列とペプチド鎖の曲り易さ」
- 第2日 5月28日（金） 9.00～16.30
- (9) 折谷隆之（東北大農）「微生物（酵素）によるエナンチオ区別反応の利用」
- (10) 森 謙治（東大農）「光学活性な昆虫フェロモンの合成と生物活性」
- (11) 加藤夏樹（名大農）「CDスペクトルによる絶対配置決定と立体配座の相互関係」
- (12) 目黒 熙（東北大農）「ORDによる糖の200nm以下のコットン効果の測定と anomeric configuration」
- (13) 岡本佳男（阪大基礎工）「光学活性ポリメタクリル酸トリフェニルメチルによる光学分割」
- (14) 川田勇三（茨城大理 / 分子研）岩村 秀（分子研）「ジトリプチル-X型化合物における位相異性と旋光性」
- (15) 原田宣之（東北大非水研 / 分子研）岩渕 淳, 横田洋一, 宇田 尚（東北大非水研）「2,2'-spirobibenz[e]indane-1,1'-dione の光学分割と絶対構造」
- (16) 苗村浩一郎（阪大基礎工）「D<sub>3</sub>-ト里斯ホモキュバンをC<sub>3</sub>単位とするカゴ型T対称化合物の合成と絶対配置—— Intrinsic Diastereotopic Ligands」
- (17) 萩下山治, 栗山 馨（塩野義研）「β,γ-不飽和ケトンのCDスペクトル；局在電気遷移モーメントの方向による影響について」
- (18) 今城精一（サントリー生医研）「1,1'-スピロビインダン系化合物の立体配座と円二色性」

理学, 工学, 農学, 薬学, 生化学などの各分野で有機化合物の光学活性と非対称性を研究課題にとり入れている研究者が一堂に会して種々の研究発表, 討論を行い, 各自今後の研究推進の糧を得て, 非常に有意義であった。又, 人的交歓については懇親会も盛会であり, 遠州灘の海の幸がとてもおいしく酒も十分で, 夕方6時半から夜10時過ぎまで続くという盛況であった。特にコ

ロンビア大学の中西香爾教授による“大奇術ショー”は压巻であり、皆がその不思議さにのまれ、一つが終るとタネがあるはずと機構解明の議論に熱中した。分子研の会議室で寄術ショーが開かれたのは、分子研はじまって以来の珍事かもしれない。

分子研の研究会のように研究課題を公募し、特定の研究課題のもとに研究者が泊り込みで集まって討論するのは、大学共同利用研究機関として、非常に良いシステムであり、そのような機会を与えて下さった分子科学研究所ならびにお手伝い下さった所内および所外の方々に厚く御礼申し上げます。

## 溶媒—溶質、溶質—溶質相互作用に関する理論と実験

名大理 山寺秀雄

化学反応の多くは溶液中で行われるが、この際溶媒は溶質の間の相互作用あるいは反応の場を提供すると同時に、溶質分子あるいはイオンと相互作用をして錯体や溶媒和構造を形成する。従って溶質—溶質および溶質—溶媒相互作用の研究は、物理化学的立場からの溶液の研究において重要であるとともに、化学反応の研究とも密接な関係にある。特に電解質溶液においては、溶質と溶媒の間に多様な相互作用があり、また溶質—溶質相互作用に対しても溶媒の性質の影響するところが大きい。

このような事情から、溶媒—溶質および溶質—溶質相互作用は、一方では物理化学の研究者により理論と実験の両面から研究され、他方では無機化学や有機化学の研究者によって溶液内の反応や平衡の観点から主として実験的に研究されてきたが、これら両者の間で必ずしも十分な情報交換や研究連絡が行われてはいなかった。

本研究会は、溶液内化学反応、溶液の構造などを実験的および理論的に取扱っている研究者が一堂に集り、それぞれの立場から溶媒—溶質、溶質—溶質相互作用における問題点をとりあげてその研究の現況を報告し、互いに協力して問題解決へのいとぐちを探ることを目的として、昭和57年5月31日（月）、6月1日（火）の両日にわたって開催された。

下記のプログラムに示すように、実際の反応が行われる比較的複雑な系についての実験的研究からはじまり、単純な系における分子間相互作用まで、4段階に分けて講演と討論が行われた。セッション1では、四つの講演は金属錯体を対象とする実験的研究に関するものであって、溶解度、反応速度、体積変化、NMR緩和時間などの測定を通じて、各種の溶媒—溶質および溶質—溶質相互作用に関する考察がなされた。また一つの講演はPolyol中の蛋白質の構造安定化機

構に関するものであった。セッション2では、Kirkwood-Buffの理論に基く溶質一溶質、溶媒一溶媒、溶質一溶媒相互作用の考察、低温・高圧におけるアルカリ金属塩水溶液の導電率測定に基く導電機構の考察、ブタノール-水系などの光散乱実験に基く溶液中の濃度ゆらぎの測定と分子会合の考察、簡単化したモレキュラーダイナミックス法による水の動径分布関数の計算、希ガスなどの疎水性分子のまわりの水の構造の二次元希釈モデルによる計算などが報告された。セッション3では、X線回折実験に基いて溶液内の錯形成や分子会合などが考察されたほか、開発中のEXAFS装置による測定結果が報告されて、それぞれの装置の特徴や将来の可能性について議論があった。さらにモレキュラーダイナミックス計算によるメタノール分子のまわりの水の分布が示された。セッション4では溶質一溶媒相互作用の基礎としての分子間相互作用のab initio計算による理論的研究のほか、気相における水、メタノール、ギ酸の二量体のイオン化エネルギーの測定に基く分子間相互作用の考察も報告された。これらの各講演に対して、予定時間を超過して活発な議論が行われ、さらにその延長は休憩時間や懇親会の席にも及びたいへん有意義な研究会であった。

#### プログラム

##### 1. 溶液化学・溶液反応から見た溶媒一溶質相互作用

1-1 金属キレート電解質における溶質一溶媒相互作用（塩溶効果やラセミ化反応に対する溶媒効果）（広島大理） 山本 勇麓

1-2 Polyol水溶液中の蛋白質一溶媒相互作用（名大農） 月向 邦彦

1-3 疎水性金属錯イオンと界面活性イオンとの相互作用——錯イオンのラセミ化速度・配位子解離速度をプローブとして（女子栄養大） 立屋敷 哲

1-4 非水溶液中のカドミウム(II)の錯形成反応（名大理） 山田 真吉

1-5 金属錯体の回転拡散における対イオンの影響（名大理） 益田 祐一

##### 2. 分子集団における溶媒一溶質相互作用

2-1 分子集団における溶媒溶質相互作用（名大工） 野村 浩康

2-2 イオン輸送の機構と水の構造——低温、高圧実験と理論（京大理） 中原 勝

2-3 非電解水溶液中の部分構造（分子研） 加藤 直

2-4 コンピュータ・シミュレーションによる水の研究（京大理） 片岡 洋右

2-5 疎水性相互作用について（京大理） 山本 常信

##### 3. 溶液構造化学から見た溶媒一溶質相互作用

3-1 溶質一溶媒相互作用の構造化学的考察（東工大総合理工） 大滝 仁志

3-2 混合状態についての情報は回折実験より得られるか？—3次元の場合

（学習院大理） 西川 恵子

3-3 溶液化学へのEXAFSの応用と問題点 (名大教養) 佐野 充  
(分子研) 田路 和幸

3-4 アルコール希薄水溶液における水和構造 (京大工) 中西 浩一郎

#### 4. 分子間相互作用としての溶媒一溶質相互作用

4-1 分子軌道法からみた分子間相互作用 (分子研) 諸熊 奎治

4-2 イオンクラスターの構造と安定性に関する理論的研究 (名大教養) 平尾 公彦

4-3 水素結合二量体のイオン化エネルギー——水, メタノール, ギ酸 (分子研) 友田 真二

## 分子性導体の合成と電子物性

東大物性研 城 谷 一 民

この10年間, TTF-TCNQ, KCP, (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, (CH)<sub>x</sub>X<sub>n</sub>など多くの低次元導体が合成され, パイエルス転移, 電荷密度波や超伝導などの詳しい研究が進められてきた。これらの導体は「分子」の単位を持った導体とみなせる。またヨー素, ペンタセン, ヨードアニルなどのような分子性結晶は高圧力で金属化する。このような多くの導体の特徴はその成分が分子的性格を有し, かつ価電子は分子内に局在せず結晶中を動きまわる。「分子」の概念を広げた時, これらを分子性導体と呼べよう。化学者は「分子」という概念に親しんでおり, また分子的性格を強調することによって Organic Metals や有機超伝導体の研究のみならず, 新しいマテリアル開発や新たな分子工学の創造といった別の視野からの研究も可能に思われ, 標記のような研究会が分子科学研究所で6月21日と22日の両日開催された。

これまで物質合成の力を持つ有機化学者と物性研究に従事している物理化学者の連結は充分でなかった。今回の研究会は両者の相互理解を深め新しい学際領域の研究を推進させるために開かれた。また若手研究者の積極的参加をうながし, 若手を中心に会が運営された。参加者全員が研究報告し, 要旨を提出してお互いの理解が深められるよう配慮した。参加人数が60名と多い割りに期日が2日間と短かったため夜11時頃まで活発な議論が続けられた。講演内容はすでに要旨集として分子科学研究所から刊行されているので, ここではプログラムのみを記す。

- 田仲 二郎 (名大理) : Organic metal の発展
- 坂田 祥光 (阪大産研) : 新しいドナーおよびアクセプターの開発
- 青野 茂行 (金沢大理) : 有機超伝導体 (高温) が可能であるためには
- 中筋 一弘 (阪大理) : 新しい多段階レドックス系の分子設計

- 村上 瞳明 (松下技研) : 有機導体の応用
- 木下 実 (東大物性研) : 物性研究と試料
- 西 久夫 (埼玉大工) : トリフェノジチアジン類の新合成
- 植田 直見 (阪大産研) : 新しい有機導体の合成
- 山口 俊郎 (阪大産研) : 新しい $\pi$ -acceptor の合成
- 加藤 礼三 (東大理) : Dithiapendione (O=C1SC(=S)SC2=C1SC(=O)SC2) を出発物質とする新しいタイプの電気誘導体の合成
- 城田 靖彦 (阪大工) : 新しい有機電導錯体合成の試み
- 松林 玄悦 (阪大工) : 平面型および八面体型金属錯体の TCNQ 塩, 合成と物性
- 菅野 忠 (東大物性研) : 有機導体の磁性
- 高橋 正 (東大物性研) : テトラチオテトラセン錯体の磁性
- 三谷 洋興 (分子研) : 電荷移動錯体の単結晶の育成とその物性
- 城谷 一民 (東大物性研) : 極低温, 高圧下における分子性導体の電気伝導
- 木村 啓作 (分子研) : 高伝導性生体物質の物性
- 森 健彦 (東大理) : 摂一次元導体 $\beta$ -バナジンブロンズの物性と構造
- 小林 昭子 (東大理) : 高伝導性白金錯体の構造と物性—配位子に起因する高伝導性をもつ白金錯体  $\text{Li}_{0.75} [\text{Pt}(\text{mnt})_2] - 2\text{H}_2\text{O}$
- 今野美智子 (東大物性研) : ビス(ジメチルグリオキシム)白金錯体;  $\text{Pt}(\text{dmg})_2$  の高圧下の結晶構造
- 片山 忠二 (名大理) : NMQ-TCNQ, DANT- $\text{F}_4\text{TCNQ}$  の結晶構造,
- 田中 政志 (名大理) :  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{Br}_2$  をドープしたポリアセチレンの赤外, 遠赤外スペクトル
- 田島 裕之 (東大理) : 赤外顕微反射分光計の製作
- 菊地 耕一 (東大理) : 電荷移動錯体の反射スペクトルによる研究
- 池本 黙 (東大理) : 分子性導体の XPS による研究
- 中村 雅 (学習院大理) : 光音響スペクトル—固体の近赤外可視吸収スペクトル
- 小谷 正博 (学習院大理) : 有機結晶の電導性—絶縁体の立置から
- 松崎 普 (熊大理) : TTF 塩におけるレーガー誘起固相不均化反応, mixed-valent 状態から monovalent 状態への変化
- 十倉 好紀 (東大工) : 有機錯体の中性—イオン性転移
- 小林 速男 (東邦大学理) : Organic metals の構造
- 丸山 有成 (お茶大理) : Organic metals の電子物性, トンネル分光法による研究を中心

心に

- 川村 春樹 (金材研) : 超伝導の測定 (常圧および高圧下)
- 榎 敏明 (分子研) : Organic metals の物性と有機超伝導
- 大坪 徹夫 (広大工) : 新しいドナーの開発
- 安西 引行 (電総研) : Organic metals および有機超伝導体の結晶成長
- 斎藤 軍治 (分子研) : 強い chain 間相互作用を持った organic metals の開発—有機超伝導体へのアプローチ
- 野上 隆 (阪大工) : 新しい高電導性有機錯体の合成と電子物性
- 杉本 豊成 (京大工) : 新しいドナー開発
- 小林 啓二 (東大教養) : セレン複素環ドナーの合成
- 中山 重蔵 (埼玉大理) : TTF およびその関連物質の合成
- 井口 洋夫 (分子研) : 分子集合体の物性化学一次にくるもの。

## Symposium on Reaction Dynamics

分子研 正畠 宏祐, 小谷野 猪之助  
東大理 近藤 保

1982年6月6～10日に筑波学園都市で International Symposium on Chemical Kinetics Related to Atmospheric Chemistry (大気化学国際会議; chairperson: 田中郁三東工大教授) が、約30名の外国人研究者の参加のもとに開催された。これを機会に、化学反応素過程の動力学およびエネルギー移動過程を中心課題として、本研究会を6月11～12日に開催した。筑波における国際会議に引続いて行われた強行日程にもかかわらず、海外からの研究者14名を含む約65名の参加のもとに行われた。

主招待講演は、Edinburgh 大学の R. J. Donovan 氏による "The Collision Dynamics of Highly Excited States of I<sub>2</sub>", California 大学 Berkeley 校の李遠哲 (Y.T.Lee) 氏による "Molecular Beam Studies on Reaction Dynamics and Primary Photochemical Processes," および Texas 大学 Austin 校から分子研の外国人招へい研究員として滞在中の R. E. Wyatt 氏による "Recent Results on the Theory of F+H<sub>2</sub> Reaction" であった。

また、30分の招待講演は、近藤保氏 (東大理) による "Dynamics of Electron Impact Dissociation of Triatomic Cyanides — Polarization Measurements of Fragment," J. R. McDonald 氏 (米国海軍研究所) による "Production and Reaction of Aromatic Radicals in the

Gas Phase," 土屋莊次氏(東大教養)による" Vibrational Energy Flow in Polyatomic Molecules Excited by Intense CO<sub>2</sub> Lasers," 川崎昌博氏(三重大工)および西信之氏(分子研)による " Photodissociation Dynamics of Small Molecules," 小谷野猪之助氏(分子研)による State Selected Ion - Molecule Reactions," W.C. Stwalley 氏(Iowa 大学)による " Energy Transfer and Ionization Process in Alkali Metal Vapors," および加藤重樹氏(分子研)による " Mechanism of Electronic to Vibrational Energy Transfer in Hg (<sup>3</sup>P) + CO Collision" であった。

その他, Short Discussion Session においてトピックス的な小講演があった。日数の関係でより多くの研究者の講演は望めなかつたが、活発な討論が交され、有意義な研究会であった。

## 生体系をモデルにしたエネルギー変換と分子制御

名大理 右衛門佐 重雄  
分子研 柏木 浩

古くから人類は自然に学びながら科学技術を発展させて來た。光合成系、呼吸系、視神經系などでは分子の未知の機能が利用されていると考えられる。これらの系に共通していることは多原子系の巧妙に制御されたソフトな変化である。温和でよく制御された物質変換、エネルギー変化の科学は人間生活のための基礎科学として今後ますます重要になると予想される。

この研究会では生体系を分子レベルで種々の方法により研究しているそれぞれの分野での権威者に講演を依頼した。研究会は7月9~10日の二日間にわたり、以下の三つのセッションにわけて行われた。

### 1. ヘム蛋白の高酸化状態と反応性

- ヘム蛋白モデルとしての人工ヘムの反応性 田伏 岩夫 (京大工)
- Fe-porphyrin 系の特異性について 杉本 博司 (阪市大理)
- コメント 前田 豊 (京大原子炉)
- Gヒドロヘムによる再構成蛋白について 青山 安宏 (長岡技科大工)
- パルスラジオリシスによるヘム蛋白の高酸化状態の生成 小林 一雄 (阪大産研)
- 時間分解ラマンによるヘム蛋白の酸化還元反応 西村 善文 (東大薬)
- ヘム蛋白質の酸化還元において一電子移行と二電子移行を区別する要因 山崎 勇夫 (北大応電研)
- Compound I, II モデルの電子状態 柏木 浩 (分子研)

- ・高酸化状態のポルフィリン金属錯体 生越 久靖 (長岡技科大工)
- ・高酸化状態ヘムタンパクの磁気円偏光二色性 野沢 康則 (東北大非水研)
- ・高酸化状態にあるヘムの共鳴ラマンスペクトル 北川 祥三 (阪大医)
- ・ベルオキシダーゼのヘム近傍の微細構造とヘムの高酸化状態の安定性 森島 繁 (京大工)

## 2. 生体分子とコンピュータサイエンスの可能性

- ・コンピュータの生物科学への応用 神沼 二真 (都臨床研)
- ・分子科学におけるカラーグラフィックスの可能性 伊奈 謙 (分子研)
- ・動画像の処理—赤血球集合形成— 志賀 健 (愛媛大医)
- ・蛋白質の立体構造のコンピュータによる研究の現状と可能性 郷 信広 (九大理)
- ・スーパーコンピュータの動向 柏木 浩 (分子研)

## 3. 電子状態理論による生体系へのアプローチ

- ・光合成反応中心 I の構造と機能 広田 文彦 (静大教育)
- ・フラビン—インドール系およびポルフィリン—キノン系の光電子移動のピコ秒分光 又賀 昇 (阪大基礎工)
- ・葉緑体化学系 II における Mn の存在状態と水分解反応機構について 楠 正美 (明大工)
- ・蛋白質への ab initio 法によるアプローチの現状 中川 節子, 梅山 秀明 (北里大薬)
- ・ピコ秒レーザ内光分解法による視物質の光化学初期過程の研究 七田 芳則, 松岡 審爾 日高 裕介, 吉沢 透 (京大理)
- ・光異性化に対するロドプシン発色団の断熱ポテンシャル 鈴木 英雄, 吉原 透 (早大理工)

(特別講演)

- ・量子力学と生物学—退官を記念して 右衛門佐重雄 (名大理)
- ・生体系における電子理論の役割と右衛門佐先生 小林 宏 (東工大理)

この研究会は生体電子論の研究者を中心に企画されたが、予想をはるかに越え参加者は60名に達した。特に大学院生、研究生18名という多数の若手の参加を得たことは有意義であり、この分野の将来の発展に明るい期待を与えた。セッション1ではヘムの高酸化状態という限定したテーマで理論と多様な実験の成果が発表され密度の高い討論が展開された。セッション2ではコンピュータと生物科学の広いかかわり合いの可能性の講演から始まり、生体機能をコンピュータを用いて統計力学的側面から研究する新しい方向も提示された。セッション3では光励起や電子移動などの関与する現象について分子軌道法による理論的研究、各種の実験的研究が紹介され、最後

に右衛門佐先生の退官を記念する講演で閉会した。この研究会で顕著であったことの一つは理論と実験との間で極めて活発なやりとりがなされる程に理論的研究の実力が増して來たことで、これも明るい好材料である。

## 概念的に新しい有機化合物の設計・開発

### —構造・物性有機化学の現状と将来の展望—

阪大・理 村 田 一 郎

従来、新規な構造をもつ有機化合物の開発が有機化学の構造論のみならず、反応、合成、物性の各分野における新しい重要な知見を生み出す基盤となったことは多言を要しないが、単に有機化学のみに止まらず、理論化学・物理化学・生物化学、更には物理学や生物学の分野にまでも大きなインパクトを与えたことは衆知の事実である。

特異な $\pi$ 電子の環状共役系の化学からは芳香族性、反芳香族性、ホモ芳香族性、ビシクロ芳香族性などの新しい有機化学における指導理念が次々と提出され、 $\pi$ 電子系の積層化によつてもたらされる物性は芳香環の歪みと分子内相互作用の研究に新しい局面を拓き、クラウンエーテルに代表されるホスト分子による包接機能はゲスト分子のキラリティーの識別、包接化での特異的な反応の誘起を始めとする新しい機能性分子の設計を可能とし、更にはヘテロ共役環の化学は合成低次元導体開発に結びついている。

単なる新化合物ではなく、新しい概念に立脚した有機化合物の開発こそが、次の化学（科学）の発展の大きな原動力になり得るものであり、これが又、新しい概念の発見につながるものである。この様に基礎的に重要な研究を実り多いものとする為には、専門を異にする研究者の間での協力が不可欠である。この様な背景の下に新規な有機化合物の開発を広く分子科学の立場から把握し将来の進展に資するべく本研究会を企画した。物理化学、有機化学、理論化学の分野で活発な研究を行つてゐる研究者から次のプログラムに示した講演者を選び、昭和58年1月22日（土）、23日（日）の両日にわたつて研究会を催した。

1. 芳香族ポリジアゾ化合物の合成と光分解——有機強磁性体へのアプローチ（分子研）  
岩村 秀
2. アズレノファン類の立体配座（東北大理） 深沢 義正
3. 安定常磁性中心を有するクラウンエーテルの合成とそのENDOR法による研究（愛媛大  
理） 石津 和彦

4. 環状共役炭化水素の共鳴エネルギーの経験的計算法 (静大理) 相原 悅一
5. [6] パラシクロファン及び [8] [8] パラシクロファンの分子構造 (阪大工) 笠井  
暢民
6. 包接能、不斉識別能の高いホスト分子の設計・開発 (愛媛大工) 戸田英三夫
7. 合成低次元導体と超電導体 (名大理) 田仲 二朗
8. 閉環連続体ヘリセンの合成 (阪大基工) 山本 浩司
9. チエピンの化学 (阪大理) 山本 景祚
10. 包接によるキラリティーの発現 (京大工) 田伏 岩夫
11. C V法の二三の応用 (都立大理) 佐藤 武雄
12. 新機能をもつクラウンエーテル (阪大産研) 兼田 隆弘
13. 分子間 [2,2] フェロセノファン類の合成と構造 (東理大薬) 久留 正雄

以上、二日間に亘って最新の研究成果が発表され、各講演に対して活発な質疑・討論が行われた。また第一日の夜には研究所内で懇親会が開かれ、研究者の親睦が深められたと共に、ここでも活発な研究の討論並びに協力研究の打合せなどが行われた。二日目は午前中で発表を終り、昼食を共にした後自由討論の形式で、日本における本分野の研究推進、研究体制、58年度の研究会の進め方などについて話し合いが行われ、極めて有意義な研究会であった。

本研究会開催の機会を与えて下さった分子科学研究所、並びに種々の御世話を頂いた岩村秀教授を始め同部門の方々に御礼申し上げる。

## ピコ秒分光による超高速現象

東大・物性研 塩 谷 繁 雄

ピコ秒分光による超高速現象の研究はピコ秒パルスレーザー技術の発達と共に近年急速に発展し、研究者人口も増えつつある。ピコ秒分光は光励起状態における超高速緩和過程を $10^{-12}$ ~ $10^{-13}$ 秒の時間単位で直接測定し、有用な情報を得ることを特徴とする。本研究会は主なピコ秒分光研究者が集まり、分光用のピコ秒パルスレーザー技術、および種々の超高速現象の研究に関しての最近の成果を討論し、今後の進むべき方向を探ることを目的として、1月11~13日（火~木）に開かれた。以下のプログラムに示すように、計37件の研究発表と昨年西ドイツで開かれたピコ秒現象国際会議の報告とが行われた。参加者は約75名で、討論も中々活発であった。これにより日本のピコ秒分光研究の全般が概観できたこと、また有用な情報交換が行えたこと、の点でも有意

な会合であった。

1月11日（火）（第1日）

- モード同期レーザにおける不安定性と超短光パルス形成の理論 ○岩澤 宏, 北嶋 岩 (福井大・工)
- 相関法によるピコ秒光パルス中の位相変動の観測 ○北川 勝浩, 張 吉夫, 松尾 幸人 (阪大・産研)
- A r レーザー励起モード同期色素レーザーの発振特性 ○小林 孝嘉, 儀間 敏昭, 打木 久雄, 吉沢 雅幸 (東大・理)
- 近赤外波長域高出力可変波長サブピコ秒レーザーシステムの開発 ○稻見 道治※, 青柳 克信, 瀬川勇三郎, 難波 進, 増山 昭夫※ (理研, 東洋大・工※)
- ピコ秒過渡吸収スペクトル測定における非線型現象の検討 ○増原 宏, 宮坂 博, 又賀 昇 (阪大・基礎工)
- レチナールを発色団とする蛋白質の光化学初期過程の研究 ○七田 芳則, 松岡 審爾, 日高 裕介, 吉澤 透 (京大・理)
- バクテリオロドプシンの光退色初期過程 ○大谷 弘之, 岩井 順一, 小林 孝嘉, 池上明※ 打木 久雄, 吉澤 雅幸 (東大・理, 理研※)
- プロトクロロフィライドの生合成初期過程 ○岩井 順一, 大谷 弘之, 池内 昌彦※, 井上 順直※, 小林 孝嘉 (東大・理, 理研※)
- 蛍光の偏光消によるピコ秒寿命の測定 国分 決 (東北大・理)
- 励起色素からハロゲン化銀への電子移動反応のピコ秒分光 田中 正直, 中沢 伯人, ○田中 郁三, 山下 宏※, (東工大・理, 富士写真フィルム※)

1月12日（水）（第2日）

- 固体における非線型ヒューレント過渡光学現象 花村 栄一 (東大・工)
- ナノ秒色素レーザーを用いた二光子偏光分光法によるCuCl の励起子ポラリトンの動的挙動の研究 ○桑田 真, 長澤 信方 (東大・理)
- 非縮退四光波混合による CuCl 励起子ポラリトンの位相緩和の研究 ○舛本 泰章, 塩谷 繁雄, 高河原 俊秀※ (東大・物性研, 工)
- 励起子格子系における共鳴光散乱の時間分解スペクトル ○相原 正樹 (山口大・教養), 小谷 章雄 (阪大・理)
- 時間相関单一光子計数法によるピコ秒分光 ○木下 修一, 柳田 孝司 (阪大・理)
- シンクロナス励起モード同期色素レーザーを用いたピコ秒時間分解けい光スペクトロメーター

とその応用 ○山崎 巍, 村尾 俊郎, 吉原経太郎 (分子研)

- アモルファス Si の超高速電子過程 ○小室 修二※, 青柳 克信, 濑川勇三郎, 難波 進, 増山 昭夫※, 岡本 博明※※, 浜川 圭弘※※ (理研, 東洋大・工※, 阪大・基礎工※※)
- 非晶質  $Si_x C_{1-x}$  の発光のピコ秒分光 ○中沢叡一郎, 宗片比呂夫※, 栄元 宏※ (NHK 基礎研, 東工大・工※)
- ピコ秒誘導吸収による半導体の付加境界条件の決定 ○瀬川勇三郎, 青柳 克信, 難波 進 (理研)
- アルカリハライド結晶中の正孔捕獲と格子欠陥生成 平井 正光, ○鈴木 吉朗 (東北大・工)
- 高励起下CdS のピコ秒分光 ○斎藤 博 (岡山理大), E. O. Gobel (MPI)
- 高電荷シングルパンチビームの発生 ○津守 邦彦, 竹田 誠之, 木村 徳雄, 山本 保, 堀 利彦, 大熊 重三, 沢井 富一, 川西 政治, (阪大・産研)
- ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス 一液相におけるイオン種の反応— ○片山 明石, 住吉 孝, 津軽 一範, 沢村 貞史, 越川 善明※ (北大・工, 電源開発※)
- ピコ秒パルスラジオリシス法によるポリスチレンの放射線分解の初期過程 鶩尾 方一, 田川 精一※, 田畠 米穂 (東大・工, 原セ※)
- ピコ秒レーザー誘起光電導による光イオン化過程の研究 ○平田 善則, 又賀 昇 (阪大・基礎工)
- 紫外連続可変波長光の発生とこれを用いたベンゼンの第3チャネル附近での蛍光寿命測定 高木 芳弘, D.V.O'Connor, 住谷 実, 中島 信昭, ○吉原経太郎 (分子研)
- 第3回ピコ秒現象国際会議について 塩谷 繁雄 (東大・物性研)

1月13日 (木) (第3日)

- 強制モード同期における短光パルスの極限の検討 ○小林 哲郎, 森本 朗裕, 藤本 定也, 高田 篤, 末田 正 (阪大・基礎工)
- 半導体レーザーによる極限短光パルス発生法の検討 ○森本 朗裕, 小林 哲郎, 濑川 太郎 末田 正 (阪大・基礎工)
- 和周波光混合を同いた赤外超短光パルスのストリークカメラによる実時間測定 ○小野寺紀明 伊藤 弘昌, 稲場 文男 (東北大・電通研)
- 光合成モデル化合物の光電子移動過程 ○又賀 昇, 加連 明也, 岡田 正 (阪大・基礎工)
- 分子内エキサイプレックス系の光電子移動状態の生成収率 ○岡田 正, 松沢栄治, 龍川敏算, 又賀 昇 (阪大・基礎工)
- アントラキノン類のピコ秒レーザーフォトリシス ○中山 敏弘, 濱之上熊男 (京都工織大・工芸)
- ピコ秒レーザープラズマによるX線生成 中野 昇, 永瀬 基芳, 田中 佑一, ○黒田 寛人 (東大・物性研)

- Effect of pumping power depletion on self - focusing and phase conjugation ○ N. C. Kothari, 小林 孝嘉 (東大・理)
- ラマン活性又は 2 光子許容遷移に対する高分野, 均一幅観測のための全共鳴 4 光波混合分光法 相馬 弘年 (東大・物性研, 理研)
- インコヒーレント光源による極短時間領域の非線形コヒーレント過渡分光 ○ 矢島 達夫, 森田 紀夫, 石田 祐三 (東大・物性研)
- 光励起直後のエネルギー移動の増大: 一般化された Förster 公式及び Hot Transfer 住 齊 (筑波大・物質工学)

## One-Day Discussion on Electron Transfer and Proton Transfer in the Excited State

吉 原 経太郎

分子の電子励起状態における電子移動およびプロトン移動は励起状態が基底状態とその性質を一変してしまうことの大きな証左の一つである。この現象は光化学反応の基本的なプロセスであって、広く有機合成反応に利用されている他、太陽エネルギー変換、光重合反応、光画像形成反応、光生物学等の基礎をなしている。またこれは光による情報発現機構の一つといふことができる。

本研究会は、フロリダ州立大、M. Kasha 教授が分子研の外国人評議員として来所されたのを機会に、Kasha 教授の御興味の一つでもある表題 One Day Discussion meeting を10月27日に開催した。

この分野で精力的に研究している所外11名の研究者に集まって頂き所内含めて約30名弱で、下記の様な研究発表が行なわれ、活発な討論が行なわれた。

M.Kasha 教授の講演は「分子研コロキウム」を兼ねて行なわれ盛況であった。

T. Okada (Osaka Univ.) "Charge Transfer Interaction in the Excited State of Hydrogen Bonded Complex"

H. Shizuka (Gunma Univ.) "Proton Transfer Reaction in the Excited State"

H. Kokuoun (Tohoku Univ.) "Electron Transfer and Proton Transfer in the Triplet State"

M. Itoh (Kanazawa Univ.) "Time - Resolved Fluorescence Study of the Excited State"

Proton Transfer in 3 - Hydroxyflavone and 3 - Hydroxychromone"

S. Nagaoka and N. Hirota (Kyoto Univ. and IMS) "Proton Transfer and Nonradiative Decay Processes of Salicylaldehyde"

M. Kasha (Florida State Univ. and IMS) Institute Seminar "Proton - Transfer Spectroscopy in Chromones"

## 一次元絶縁体の電子物性

—ポリエチレンおよび一次元金属錯体を中心にして—

分子研 三谷 洋興

最近、種々の一次元的な化合物が次々に合成されているが、これらの属性は多様であり、その性質の現われ方には様々な個性がある。この多様性は正しく一次元物質のもつ特異性に由来すると考えられ、有機分子を素材とした機能性の高い物質の開拓に大きな期待が寄せられている。この一次元物質の特異性、特に電子—格子相互作用に起因した系の不安定性に関する問題は基礎物性の研究対象として注目に値すると思われる。これまで、超伝導現象等のように話題に富んだ金属的性質に関連した研究は精力的に行なわれてきたが、もう一方の側面である絶縁体もしくは半導体的な性質に関する研究ははなはだ乏しい状態にあった。ごく最近になって、典型的な絶縁体であるポリエチレン、半導体に近い白金錯体、アントラセンーPMDA等の電荷移動型錯体での光学的、電気的性質に関する研究が進展し、一次元物質のもつ特異性の内容が明らかにされつつある。

この機会に、これらの物質に携わる研究者が集まり、「一次元性」という共通の問題意識に基づいて意見を交換し、これを通じてこの分野の一層の発展を計ることを目的としてこの研究会を企画した。実験と理論の研究者が互に情報を交換し、活発な討論が行なわれることを期して次のようなプログラムを組み、昭和58年1月27日（木）に研究会を催した。

主旨説明 三谷 洋興（分子研）

① ポリエチレンの電子物性 関 一彦（分子研）

② ポリエチレン及び関連物質の低速電子散乱、電子透過 上野 信雄（千葉大工）

—休—

③ 反トラップを多量に含んだ結晶の光伝導—アントラセン／2,3-ジメチルナフタレン

小谷 正博（学習院大理）

- ④ 一次元絶縁体に於ける電子励起の特異性、不安定性 松浦 満（山口大工）

—昼 食—

- ⑤ TTF—クロルアニルのN→I転移 三谷 洋興（分子研）

- ⑥ 準一次元結晶の電荷移動型励起とその緩和 十倉 好紀（東大工）

- ⑦ 一次元金属錯体の光吸収と電気伝導 青木 亮三（九大理）

—休—

- ⑧ 一次元金属錯体の共鳴ラマン 栗田 進（横浜国大工）

- ⑨ 一次元電荷移動型絶縁体の光物性 那須奎一郎（分子研）

- ⑩ 一次元 Spin-Peierls 系に於ける2,3の問題 鈴木 直（阪大基礎工）

まとめ 井口 洋夫（分子研）

1日間のみの短い研究会であったが、それだけに活気あふれる議論が展開され、20人足らずの小規模な研究会の持味が如何なく発揮された。議論は一次元物質個有の電子状態を実験的に如何に捉えていくかに始まり、様々な特異な現象が報告された。その中で、ポリエチレンでの新しい励起子遷移のモデルの提案、分子結晶での反トラップの生成、電荷移動錯体での局所的構造変形を引ずる形での電気伝導度の異常等の報告が注目され、実験手段としては、電子透過の有用性が改めて認識された。さらに、種々の準一次結晶における光励起とその緩和を統一的に解明した報告、一次元金属錯体での精密な実験報告は、今後この種の物質研究の基盤となるものとして高く評価された。これを受けて、3人の理論家からそれぞれ異なる角度からの講演があり、出席者のよい勉強になったとともに、今後の方針を確立する上で大きな柱ができたことは大へん有意義なことであった。最後のまとめでは、広い視野に立ったお話があり、私自身ア然としながらも、物質機能の開発の夢を見る思いであった。

## 昭和57年度共同研究採択一覧

### 共同研究

◎ベンゼン類分子の光化学反応機構	東大教養	大野公一
○分子研	吉原 経太郎	学習院理 分子研
北大応電研	馬場 宏明	分子研
北大応電研	太田 信広	分子研
北大応電研	藤田 昌久	◎温度可変分子線源を用いた分光学的研究
分子研(客員)	田中 郁三	○分子研
東工大理	森 雄次	木村 克美
東工大理	市村 穎二郎	分子研
分子研	花崎 一郎	分子研
分子研	山崎 巍	東大理
分子研	中島 信昭	慶應大理工
分子研	住谷 實	東大教養
分子研	村尾 俊郎	東北大科計研
分子研	D.V.O'Conner	東工大理
分子研	池田 憲昭	三重大工
○機能性を持った高分子の光電子分光による研究	京大工	川崎 昌博
○分子研	分子研	手島 光司
阪大工	花崎 一郎	花崎 一郎
分子研(客員)	分子研	西 信之
阪大工	東大理	近藤 保
分子研(客員)	分子研	阿知波 洋次
阪大工	分子研	田中 健一郎
阪大工	分子研	佐藤 健児
静大理	相原 悅一	

### 協力研究

(前 期)

遷移金属錯体の電子状態、反応性、触媒作用に関するMO研究

熊本 大工 柿 茂好

H-(C≡C)nC≡N型分子の双極子モーメント関数の非経験的計算

東京工芸大工 植村允勝

励起金属原子の分子による消光過程に対するMCSCF計算

青山学院大理工	水谷公子
原子衝突過程における非断熱回転結合誘起遷移の研究	高千穂商科大 並木雅俊
シアノ化合物の光解離過程の研究 I	東大理 朽津耕三
2原子分子の超励起状態とその動的諸過程の研究	北里大医 高木秀一
活性中間体とラジカル種の構造と反応性の理論的研究	横浜国大教育 永瀬茂
分子軌道論を用いての化学反応の理論的研究	阪大基礎工 吉岡泰規
HN <sub>3</sub> およびHNNOのポテンシャル面のMRCI計算	阪大基礎工 薮下聰
DO <sub>2</sub> ラジカルV <sub>3</sub> bandの赤外ダイオードレーザー分光	相模中研 上原博通
マイクロ波分光およびダイオードレーザー分光によるシアノアセチレン分子の振動回転状態の研究	九大理 田中桂一
CH <sub>3</sub> F分子のダイオードレーザー分光	九大理学研究科 原田賢介
赤外分光法によるメチルメルカプタンの内部回転の研究	富山大 中川邦明
CH <sub>2</sub> のレーザー励起スペクトル	金沢大 大橋信喜美
分子の解離励起による高励起原子・分子の生成	東大理 近藤保
電子衝撃による高励起原子・分子の生成と反応	東大理学系研究科 大島茂
ジアセチレン-d <sub>2</sub> のマイクロ波分光及び赤外分光	西南学院大教養 松村敬治
HNO分子の光・マイクロ波二重共鳴	富山大 高木光司郎
塩素分子のValence-shellII状態の研究	東工大 石渡孝
クラスター分子の分子構造と電子状態	慶應大理工 茅幸二
二成分液体の混合状態の研究	学習院大 西川恵子
極低温気体における水素結合体の電子スペクトル	東北大 阿部晴雄
ラマンおよびCARS分光法による液晶相の研究	東工大資源化研 小日向俊介
四塩化炭素の凝固過程	東大物性研 村田好正
励起分子の動的挙動に関する研究	慶應大理工 大峰巖
CdSエッジエミッションの強励起下発光特性	豊橋技大 並木章
ピコ秒レーザーによる光合成モデル系の研究	三重大工 佐藤博保
パルス或いは連続波レーザーによるWaveguide中の媒質の非線型分光	京大 中塚宏樹
高繰返し波長可変ピコ秒レーザーによる第2高調波発生	京大理学研究科 浅香修治

超高速時間分割スペクトロスコピーによる光化学反応初期過程に関する研究

	東京都立大工	井 上 晴 夫
人工光合成反応中心モデル化合物の動力学的研究	九 大 工	長 村 利 彦
酸化物半導体の光触媒に関する研究	東 海 大 工	中 村 賢市郎
光触媒反応による二酸化炭素の還元	東 邦 大 理	梶 原 峻
J-会合体の構造と機能について	東京慈恵会医大	尾 崎 幸 洋
メロシアニンを用いた光電極反応による水の光分解	東京慈恵会医大	入 山 啓 治
高密度電子励起による化合物半導体からの中性粒子放出	名 大 工	中 山 滌 義
ビアセチル気体の光化学反応	理 化 研	林 久 治
ノズル分子線による有機分子会合体の解離反応の研究	富 山 医 薬 大	北 川 泰 司
簡単な分子の多光子吸収過程	三 重 大 工	川 崎 昌 博
分子陽イオンの生成及び分解過程の研究: (V) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> の多光子イオン化	北 九 州 大	竹之下 芳 也
n-C <sub>44</sub> H <sub>90</sub> 及びポリエチレンの周相及び液相光電子スペクトル	千 葉 大 工	上 野 信 雄
有機結晶における多光子過程による電導キロリヤー生成	学 習 院 大 理	小 谷 正 博
新しい有機超伝導体の合性と物性	東 大 物 性 研	城 谷 一 民
テトラベンゾペンタセンの大量合成と光化学反応	東 邦 大 理	青 木 淳 治
アザフタロシアニンの合成と物性	明 星 大 理 工	岩 島 聰
2光子励起によるアザアズレンのS <sub>2</sub> 蛍光の測定	山 梨 医 大	神 宮 寺 守
星間雲分子のイオン・分子反応機構による生成の電算機シミュレーション	東 工 大 理	山 崎 秀 郎
不安定ラジカル分子の光電子分光の理論的解析	慶 應 大 理 工	岩 田 末 廣
ボルタンメトリーと光電子分光法との比較研究	東 大 理	梅 沢 喜 夫
金属錯体の光電子分光の研究	奈 良 教 育 大	松 村 竹 子
Gauche型CH <sub>2</sub> CICH <sub>2</sub> B <sub>2</sub> の光電子スペクトル	北大理学研究科	城 丸 春 夫
分子ビーム法による化学反応素過程	東北大科学計測研	楠 默
9-シアノアントラゼン-1極性分子クラスターのレーザー蛍光分光法による溶媒効果の研究	京都工芸纖維大	平 山 錠
ボロメーターを用いたビーム検出器の開発	東 大 教 養	本 間 健 二
クラスター分子内のエネルギー移動に関する研究	富 山 医 薬 大	森 佳 洋

セレノキサントンおよびセレナントレンの塩素付加体の合成と構造

和歌山大教育 中 西 和 郎

基底七重項分子および基底九重項分子の研究 大 阪 市 大 理 伊 藤 公 一

[3<sup>n</sup>] シクロファン類の分子内および分子間" サンドイッチ型" 金属-π錯体の合成

九 大 理 稲 津 孝 彦

<sup>17</sup>O-NMR を用いた溶解ヘテロポリ酸の動的構造の研究 名 大 工 ト 部 和 夫

動的<sup>17</sup>ONMR によるエステル類解離の研究 東 大 理 大 木 道 則

不齊励起子相互作用の研究 東北大非水研 原 田 宣 之

位相異性体の分離およびその相関回転障壁の決定 茨 城 大 理 川 田 勇 三

多座配位子を含む遷移金属錯体の構造 金 沢 大 教 養 関 崎 正 夫

異常原子価錯体の磁気共鳴 東北大非水研 千 喜 良 誠

配糖金属錯体の合成とその構造決定 東 大 工 矢 野 重 信

複数の環状多座配位子を含む金属錯体 横 浜 市 大 文 理 望 月 桂

Fe(Ⅲ)スピンクロスオーバー錯体の化学平衡 女 子 栄 養 大 中 山 博 明

特異な物性を有する有機ケイ素化合物の研究 東 北 大 理 桜 井 英 樹

金属錯体の光励起状態からの電子移動反応の速度論的研究

東北大理学研究科 上 野 文 雄

核磁気共鳴法による電解質溶液の研究 名大理学研究科 益 田 祐 一

金属錯体の水和及びイオン会合体の構造 名 大 理 吉 川 雄 三

金属錯体の構造と電子状態 名 大 教 養 佐 野 充

金属錯体の電子構造と配位構造との相関 愛 知 教 育 大 伊 藤 晴 子

金属錯体における中心金属の酸化数と結合性Ⅲ 福 岡 歯 科 大 三 好 永 作

光合成初期過程の理論的研究 静 岡 大 教 育 広 田 文 彦

有機物及び有機金属化合物の分子構造の理論的研究 北 大 理 竹 下 幸 一

シアニン色素分子における分子会合に関する電子スペクトルの研究

名大理学研究科 山 崎 トモ子

励起エネルギー移動相互作用の解析によるトリプトファン残基の分子内回転の研究

三重県立看護短期大 田 中 文 夫

高分子フィルム表面のけい光測定 阪 大 基 礎 工 増 原 宏

金属微粒子のESR 三 重 大 教 育 佐 光 三四郎

シクロペンタジエニル基をもつパラジウム錯体の核磁気共鳴法による研究

名古屋大学医療短期大 鈴 木 計 之 助

新規機能性有機ケイ素材料の合成	豊橋技大	西山久雄
高選択的不斉Diels-Alder反応	名大理	橋本俊一
ビナフートール誘導体の光学分割	埼玉大工	野平博之
興味ある物性をもつ高純度縮合芳香環化合物の合成と物性に関する研究	安城学園女子短大	小谷野錦子
有機高電導錯体の真空紫外分光測定	愛知工業大	高橋欣弘
電荷移動型錯体結晶の光物性	東大工	十倉好紀
ATPと蛋白質の生化学反応におけるラマン散乱	大阪市大工	戸村正夫

[後期]

H-C≡C)nC≡N型分子の双極子モーメント関数の非経験的計算	東京工芸大工	植村允勝
遷移金属錯体の電子状態、反応性、触媒作用に関するMO研究		
熊本大工	榎茂好	
関西大工	酒井章吾	
電子状態理論における有効ポテンシャル法の開発と応用	大阪市大理	北浦和夫
ビニルアジド→アセトニトリルの反応径路の理論的研究		
東北大理学研究科	花村光泰	
動的状態表現に基づく半古典的散乱理論	お茶の水女子大理	広川令子
高励起水素分子解離過程の解析	九大総合理工学研究科	小川禎一郎
シアノ化合物の光解離過程の研究Ⅱ	東大理	朽津耕三
2原子分子の起励起状態とその動的諸過程の研究	北里大医	高木秀一
原子衝突過程における非断熱回転結合誘起遷移の研究	高千穂商科大	並木雅俊
Ab initio計算によるペンタジエニルアニオンおよびLi, K錯体の安定幾何構造の推定		
阪大理	異和行	
分子軌道論による窒素化合物の性質と反応の研究	阪大基礎工	吉岡泰規
HyNOxおよびHySOxClustersの構造と反応性に関する理論的研究		
阪大基礎工	山口兆	
重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	阪大理	蒲池幹治
SiF <sub>2</sub> 分子のダイオードレーザー分光	九大理	田中武彦
赤外ダイオードレーザー分光によるDO <sub>2</sub> ラジカルのコリオリ相互作用の検討		
相模中研	上原博通	

マイクロ波スペクトルによるヒドラジン分子とメチルメルカプタン分子の研究

富山 大理 常川省三  
分子の解離励起による高励起原子・分子の生成 東大理 近藤保  
電子衝撃による高励起原子・分子の生成と反応 東大理系研究科 大島茂  
高分解能赤外分光学 東大薬 浜田嘉昭  
不安定化合物SiCl, SiBr, GeFなどのマイクロ波スペクトルの観測

相模中研 谷本光敏

ミリ波スペクトルによるホウ素化合物反応中間体の検出

工業技術院化技研 松村知  
HNO分子の光・マイクロ波二重共鳴 富山大理 高木光司郎  
NOのリドベルグ励起状態の生成とその衝突緩和 東工大理 渋谷一彦  
赤外ダイオードレーザによるNO<sub>3</sub>の構造決定 東工大理 石渡孝  
低温マトリックス中におけるフェノキシ及びアニリノラジカルの研究

東工大理工学研究科 今村隆史

色素レーザーホトリシス法によるポルフィリン三重項状態の研究

東工大理工学研究科 飛田成史  
EXAFSによる触媒製造過程の研究 豊橋技大 上野晃史  
極低温気体中の水素結合体の電子スペクトルによる研究 東北大理 阿部晴雄  
SVL及びラマンスペクトルによる励起状態分子の構造に関する研究

日本大工 鈴鹿敢  
液体および溶液の構造に関する統計力学的研究 名大工 小島一光  
エネルギー移動による光合成モデルの研究 三重大工 笠谷和男  
人工光合成反応中心モデルの研究 九大工 長村利彦  
液体コア光ファイバーを用いた非線型分光 京大工 中塚宏樹  
高繰り返し波長可変ピコ秒レーザーによる高調波発生 京大理工 浅香修治  
金属フタロシアニン被覆電極によるCO<sub>2</sub>の光電極還元 東邦大工 梶原峻  
レーザースパッタリング法による固体表面準位の研究 名大工 中山斌義  
有機化合物分解活性におよぼす光触媒調整法の効果 明星大理工 原田久志  
ハロゲン化物の真空紫外光分解過程 三重大工 川崎昌博  
分子陽イオンの生成及び分解過程の研究(VI)アセチレン及びシアン系化合物の多光子イオン化  
北九州大 竹之下芳也  
新しい分子性導体の開発 阪大理 村田一郎

テトラベンゾペンタセン (TBPA)の特異的な光化学反応	東邦大理工	青木淳治
長鎖アルカン及びポリエチレンの固相及び液相光電子スペクトル		
	千葉大工	上野信雄
TMPD結晶におけるキアリラー生成と再結合	東大理工	黒田晴雄
多環芳香族関連物質の振動スペクトル・マススペクトルと物性		
	明星大理工	上田豊甫
アザアロマティクスの合成と物性	明星大理工	岩島聰
導電性有機物及び超伝導化合物の電子状態	豊橋技大	太田昭男
星間分子生成反応の電算機シミュレーション	東工大理工	山崎秀郎
中性分子クラスターの生成とその励起	東工大理工	疋田巧
フロロベンゼンのレーザーフォトリシス	東工大理工	市村禎二郎
分子線とMPIによる気体の断熱膨張の研究	東北大科学計測研	楠勲
長寿命励起分子の多光子イオン化	三重大工	佐藤博保
二重共鳴法と光電子スペクトルを併用したNOの多光子イオン化の研究		
	東北大理工	江幡孝之
HeI光電子スペクトルの強度決定	北大物理学研究科	角田範義
ノズルビームの特性測定	東大物性研	村田好正
不安定ラジカル分子の光電子分光の理論的解析	慶應大理工	岩田末広
物理・化学反応を伴う面分子干渉	三重大工	藤本哲夫
不斉励起子相互作用の研究	東北大非水研	原田宣之
両親媒性分子の分子会合と溶液構造	東京都立大理	清宮懋
9,10-デヒドロトリプチセンの発生	茨城大理工	川田勇三
異常な磁気的性質を示す二核銅(II)錯体の低温での結晶構造		
	九大理工	御厨正博

### 招へい協力研究

#### [前 期]

有機金属錯体の反応機構の理論的研究	東工大資源化研	山本明夫
多核遷移金属錯体の分子構造と結合性	阪大基礎工	大塚斎之助
ハロゲン化オキザソルの真空紫外吸収スペクトル	九大理工	島田良一
カーボン、フィラメントの製造	電通大	佐野瑞香
カーボン、フィラメントの生成機構	東大物性研	田村正平

パルス分子線のレーザー光電子分光への応用	京 大 工 手 島 光 司
EXAFSの観測とその応用	山 梨 大 教 育 川 村 隆 明
ヘムの電子状態と共鳴ラマンスペクトル	阪 大 医 北 川 穎 三
パルス色素レーザーのための分光計測システムの整備	北 大 応 電 研 進 藤 善 雄
歪んだσ結合に対する遷移金属の反応性に関する研究	京 大 工 河 西 三 省

#### [後 期]

分子イオンの生成と振動スペクトル	京 大 理 志 田 忠 正
基礎教育における分子科学	埼 玉 大 理 下 沢 隆
赤外線天文学と星間分子	宇 宙 研 奥 田 治 之
宇宙電波分光学と星間分子	東大東京天文台 海 部 宣 男
高振動励起状態の動的挙動の研究	東 北 大 理 藤 村 勇 一
赤外多光子に関する研究	阪 大 理 桑 田 敬 治
地球外物質から得られる化学的情報	東 大 理 増 田 彰 正
混合気体のノズル膨張の流体力学的研究	京 大 理 手 島 光 司
多光子光電子分光法の分子間化合物への応用	慶 應 大 理 工 茅 幸 二
高感度半導体ボロメーター検出器の開発Ⅱ	電 通 大 伊 理 武 男
有機光化学反応におよぼす遷移金属イオンの触媒化学	早 稲 田 大 理 工 佐 藤 匡
新しい混合原子価錯体	九 大 理 木 田 茂 夫
ヘムの電子状態と共鳴ラマンスペクトル	阪 大 医 北 川 穎 三

#### 研 究 会

##### [前 期]

光学活性と分子の非対称性に関する最近の進歩	東北大 非水研 原 田 宣 之
溶媒—溶質・溶質—溶質相互作用に関する理論と実験	分子研（客員） 山 寺 秀 雄
生体系をモデルにしたエネルギー変換と分子制御	名 大 理 右衛門佐 重 雄
分子性導体の合成と電子物性	東 大 物 性 研 城 谷 一 民
Symposium on Reaction Dynamics	分 子 研 正 畠 宏 祐
光触媒反応と化学的エネルギー交換	大阪府立大工 奎 川 裕

[後期]

概念的に新しい有機化合物の設計・開発—構造・物性有機化学の現状と将来の展望—

阪 大 理 村 田 一 郎

ピコ秒分光による起高速現象

東 大 物 性 研 塩 谷 繁 雄

特殊な機能を有する金属錯体

名 大 理 吉 川 雄 三

SERS の機構に関する研究会

東 北 大 工 末 高 治

励起状態における電子移動・プロトン移動

分 子 研 吉 原 経 太 郎

## 編 集 後 記

本年度（昭和57年度）の分子研レターズ（№11）では、福井謙一先生に「視点」をお寄せ頂き、また「レターズ」には分子研に種々のレベルでかかわりの深かった方々にご寄稿頂きました、深く感謝の意を表したいと存じます。

さらに「研究室紹介」、「研究会報告」等の記事も多数盛り込むことができました。厚くお礼申し上げます。

昨年10月から「分子研ニュース」が年3回の割で発行されることになり、速報性のある記事は分子研レターズから分子研ニュースに移ることになりました。

なお本年度の分子研レターズ（№11）の編集は下記の4名によって行ないました。

木 村 克 美（代表）

岩 村 秀

中 村 宏 樹

吉 原 紹太郎

分子研レターズ No.11

発行年月	昭和58年3月
印刷年月	昭和58年3月
発 行	岡崎国立共同研究機構
	分子科学研究所
編 集	分子科学研究所共同研究専門委員会
印 刷	大日印刷株式会社

## ◎ 交 通 機 関

東京方面より

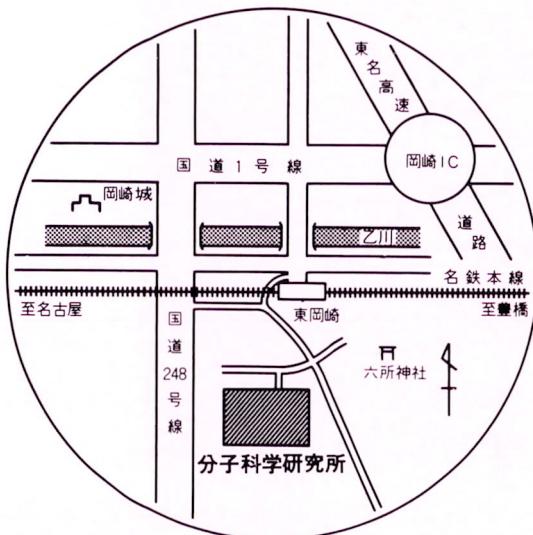
新幹線 豊橋駅下車

名鉄本線 豊橋 - 東岡崎 (所要時間25分)

大阪方面より

新幹線 名古屋駅下車

名鉄本線 名古屋 - 東岡崎 (所要時間35分)



岡崎国立共同研究機構

# 分子科学研究所

〒444 岡崎市明大寺町西郷中38  
代表電話番号 〈0564〉54-1111

### 《時間外直通電話番号》

理 論 研 究 系	(53) 4660
分 子 構 造 研 究 系	(52) 9722
電 子 構 造 研 究 系	(52) 9720
分 子 集 団 研 究 系	(52) 9721
相 関 領 域 研 究 系	(53) 5721
電 子 計 算 機 セン タ ー	(53) 5722
極 低 温 セン タ ー	(53) 5720
機 器 セン タ ー	(53) 5727
化 学 試 料 室	(53) 5728
装 置 開 発 室	(53) 5729

