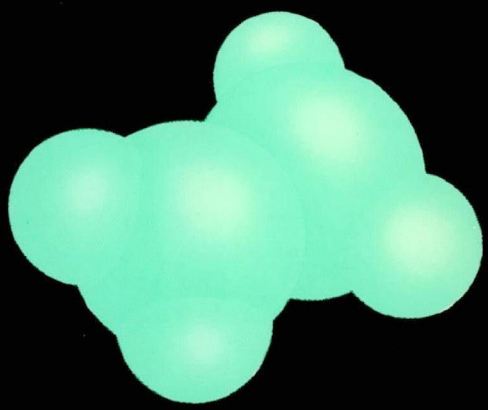
Molecules

分子研レターズ

'87 No.16



分子科学研究所
INSTITUTE FOR
MOLECULAR SCIENCE
ISSN 0385-0560

市川　晃 画

目　　次

研究紹介

12年目の分子研……分子研　井口洋夫 …… 1

分子研の3年……分子研　齋藤一夫 …… 4

外国人客員教官の紹介

Anandi Lal Verma （インド　ノースイースタンヒル大学） …… 8

Graham Black （アメリカ　SRIインターナショナル） …… 8

岡崎コンファレンス報告

第27回　岡崎コンファレンス

High Spin Molecules and Spin Alignment

……大阪市大理　伊藤公一・分子研　岩村秀 …… 9

国際協力事業報告

第2回日中共同セミナー

—有機固体の導電現象—……分子研　丸山有成 …… 15

中国側からの印象……曹鏞（中国科学院化学研究所） …… 20

トピックス

「Y. T. Lee 教授のノーベル賞受賞と化学反応動力学」

……分子研　正畠宏祐 …… 22

ニュース

赤松先生「視点」出版される …… 27

ジョージ・ポーター卿—日本学士院客員に選ばれる …… 27

訃報—R．マリケン教授 …… 27

研究会報告

化学反応動力学研究の最近の進歩……分子研　正畠宏祐・小谷野猪之助

東大教養　土屋荘次 …… 28

炭酸ガス・窒素固定の電気化学及び触媒プロセス

……名工大　伊藤要・分子研　坂田忠良 …… 31

第8回UVSOR研究会……分子研　井口洋夫・渡辺　誠 …… 33
金属錯体による酸素の活性化機構……京大工　森　島　　績 …… 36
分子の動的挙動と化学反応に対する磁場効果……理　研　林　　久　治 …… 41

分子研コロキウム …… 44

国際交流 …… 45
海外からの招へい研究者
海外からの訪問者

海外渡航 …… 50
人事異動 …… 51

研究紹介

12年目の分子研

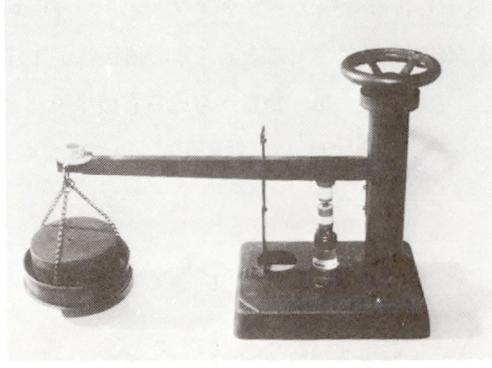
井口洋夫

昭和22年（1947年）4月，東大理学部化学科の後期（3年生）に進級し，当時の制度に従って，1ケ年間の卒業実験に入った。その卒業実験を鮫島実三郎教授の許で行うことになり，赤松秀雄助教授（当時）の指導で「炭素類の電気抵抗について」（日本化学会誌**70**，185（1949））の研究を始めた。これが私の研究入門の第一歩で，すぐれた指導者，強力な共同研究者，そして錚々たる大学院学生との協力を得て約40年間研究生活をおくり，現在に至っている。

終戦の年の昭和20年（入学）から昭和35年まで（内2ケ年間留学）の15年間を東大理学部化学教室，昭和35年から昭和50年までの15年間を東大物性研究所（内1ケ年間分子科学研究所創設準備室），そして昭和50年分子科学研究所に転出して12年，現在に至っている。

その間の研究の指標は「分子集合体としての有機固体の物性を測定し，構造を解析し，これを指針として本来電気的に絶縁体である有機化合物に電導性を付与するには，どうすればよいか」ということであった。

その手法の一つは，赤松教授と共に行った有機分子間の電子雲の重複に導電性を求める研究で，これを有機半導体と呼んだ。もう一つは，赤松教授・松永義夫氏（現北大理教授）と共に行った研究で，現在電荷移動に位置づけられている2種の成分間の電荷の移動で電導を引起す物質群の生成で，これを導電性有機化合物とした（写真1）。



（写真1）

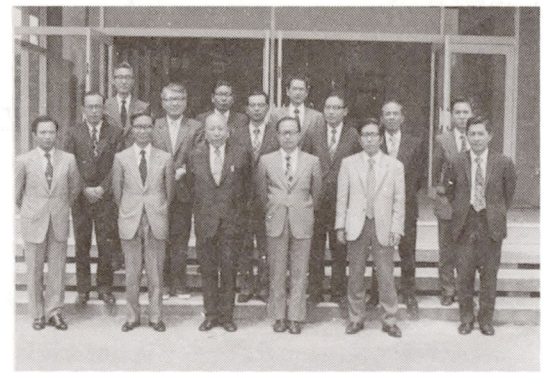
粉末試料電気抵抗測定器：昭和23年末，「どうすれば，炭素粉末の電気抵抗がうまく測定できるか」とグラフ用紙にポンチ絵を書いた。そして理研の工作室の池田武夫さんに相談を持込んだ。超一流の技術者池田さんが，一学生のポンチ絵を眺めて，「よし」と引受けて下さった。そして，このすばらしい測定器が出来上った。架台は戦災を受けた理化学機器の転用であったが，荷重（分銅）の10倍の圧力が試料にかかる機構をハンドル一個で簡単に且つ丈夫につくられた。圧力最高値150kg/cm^2。更に粉末試料を入れるセルの絶縁性をあげて，ビオラントロン，イソビオラントロンの有機結晶粉末の測定にも用いた。

装置が出来上り，上富士の理研から本郷まで自転車に乗せて帰るときの「心はずむ気持」はいまも忘れられらい。

この装置は現在，東大物性研木下研究室で現役で活躍して居り，齢40才，人間になおすと200才か。

さて，本稿の“研究紹介”は“分子研での”とする枕詞がついているものと考えて先を急ぐこととする。

昭和50年４月30日，雉の住む草叢が残っていた岡崎市明大寺の丘の上の旧愛知教育大学図書館（現在の生理研の所在地付近）に，先発隊として着任し，分子科学研究所の建設に加った。（そのため，現在の分子研及び管理局は別の字名の場所に移っても，発祥地の字名をそのまま用い，明大寺町西郷中38としている。）（写真２）



（写真２）
第１回創設準備会議：分子科学研究所発足の館（旧愛知教育大学図書館）前にて，準備会議メンバーと岡田管理部長ら４名の管理局の方々との記念写真。昭和50年５月30日正午より３時まで会合を持ち，そのあとでささやかな開館式を行った。

そして，一緒に岡崎に転任して来た研究グループあげて，図書館の広い旧閲覧室に配線・配管を進め，「とにもかくにも実験開始」と分子研での仕事に着手できたのは昭和50年の夏のことである。有機結晶の固体物性の強力な評価手段にまで発展した固体光電子分光，固相での電子伝達で“異常”を示し，新しい有機半導体となったチトクロム c_3 の電気物性測定，及び黒鉛層間化合物中の水素の挙動を解析して，その水素の解離の機構解明に近づけた層間化合物の仕事に取組んだ。

それから丁度十二支が一巡りして再び卯の年となった。ここで，いま行っている研究の中から導電性有機化合物について報告する。新しい導電性有機化合物の出現には，新しい結合形式の導入が必要であるとの考え方を指針として研究を進めている。その一つは，分子間力の加成性を用いて分子間距離を縮めた有機半導体で，分子ファスナー (molecular fastener) と呼んでいるものである。ファン・デル・ワールス半径の大きいＳ原子を含む骨核テトラチアフルバレン (TTF) に４本の鎖状炭化水素をつけ，図１の構造を持つ分子を固化結晶させると，４本の鎖状基がTTF核をファスナーのように強く絞めつけるものである。その結果，単一物質から成る有機半導体としては異常に高い $10^{-5}Scm^{-1}$ の電導度を示す。この分子設計はTTFに限定されるものではなく，有機半導体の新シリーズとして展開を急いでいる。

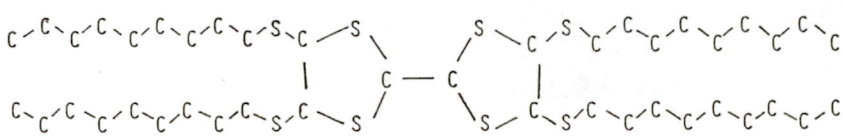


図１　TTCa TTF

もう一つの有機半導体として，共有結合と分子結合の混り合いを誘起する有機固体について触れたい。図2に示す化合物（テトラキス(n－メチルテルロ）テトラチアフルバレン：TTeC$_1$TTF)がそれで，結晶中で分子中のTeが分子間で相互に非常に接近し，図2中の……で示すように各分子中のTeがTe-Te-Te鎖を形成し，それを通して10^{-5}Scm^{-1}程度の電導性が具現する。更に興味のあることは，有機半導体の一つの泣き所である移動度が，従来の有機半導体の値(～1cm^2/volt. sec.)より1桁大きい20－30cm^2/volt. sec.の値を持つことである。この結晶は，有機溶媒には分子分散し，固体では分子間に弱い共有結合を持つ新しいグループと考えている。

これらはいづれも単一物質から成る有機半導体で，これらを“導電性有機化合物”の戦列に加え，光電子分光や熱起電力などの物性測定を通して定量的物性評価を行い，次の世代の導電物質の探索を行なっている。

これらの研究は，歴代所長の指導力の許，恩師，先輩，同僚，後輩の数多くの研究者との共同研究の成果で，それによって初めて可能となったものである。また，その研究を内・外より協力して推進してもらっている技術担当の方々，研究しやすい環境実現に，正に骨身をけずって努力されている事務担当の方々に深く感謝している。

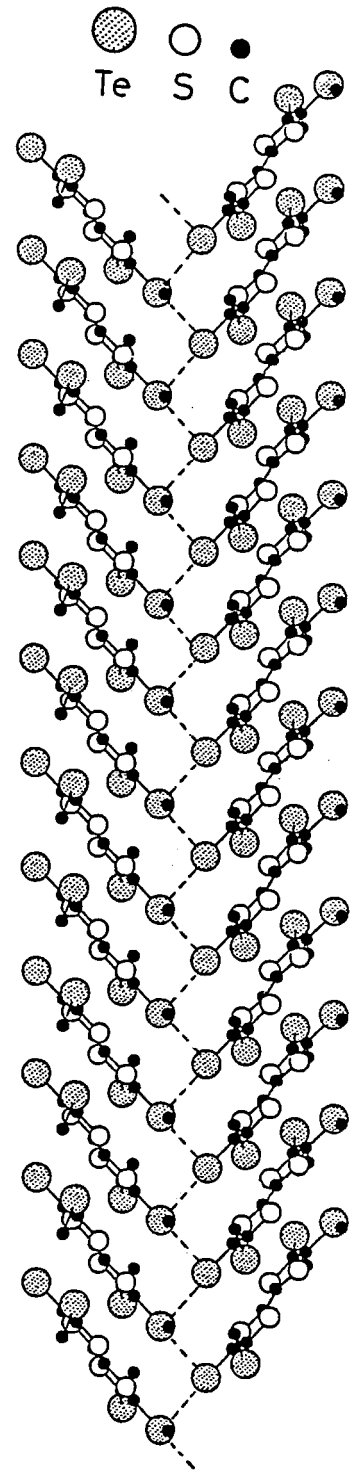


図2　TTeC$_1$TTF

分 子 研 の 3 年

齋 藤 一 夫

分子科学研究所に錯体化学実験施設が2部門で発足したのは昭和59年度である。これは分子研はもとより，岡崎の管理局，文部省関係部局の絶大な努力に負うものである。発足した上は小規模の施設（61年度に客員1部門を加えた）ながら，特色豊かで，通常の大学では出来ないような研究をと心がけて些かの努力を試みた。

分子研に移るまでは東北大学理学部で主として金属錯体の溶液中における反応性並びに反応機構についての研究を進めてきた。分子研に来てからもその線の研究は続けているが，それはアニュアルレポートで見て頂きたい。一方世界の舞台では1960年以後錯体化学の領域は著しく広くなり，有機金属錯体，溶液中でのみ存在しうる錯体，各種反応中間体，生体機能を担う錯体などの研究発展は目を見張るばかりであった。こうして「錯体は化学の十字路」などといわれて，自然科学の多くの分野と錯体化学との密接な関連が認識されてきたわけである。

このような発展を眺めながら気にかかっていたのは固体無機化合物とのつながりであった。無機固体化合物の研究は錯体の研究とは別の発展経路をたどって来たが，固体化合物中には錯体とみなしうる部分構造があり，原子集団の構造や物性の解明には錯体化学と同様な手法が有用であることが示された例もある。しかし全体としてみると，錯体研究者は固体化合物を敬遠しがちであった。

本施設の発足に当っては固体無機化学の専門家である武居文彦教授が流動部門として参加され，また有機金属錯体，ことにその触媒作用に関する代表的な研究者である中村晃教授が客員教授として加わられたので，両教授の支援を得て，年来の懸案として来た問題の接点を探る機会が与えられた。

希土類元素—ロジウム—ホウ素系化合物

武居教授の相図研究によると，この系の単純組成化合物としては $LnRh_4B_4$ (a), $LnRh_3B$ (b), 及び $LnRh_3B_2$ (c) があり，その中には超電導体[1]もあって物性が注目されている。(a)は既知化合物で（Ln, ランタノイド元素） Rh と B が立方体の頂点を交互に占めた Rh_4B_4 クラスターと Ln が岩塩型類似構造をとっている。b, c は新化合物で， b はペロフスカイト型 ($CaTiO_3$) で， Ca^{2+} の位置に希土類元素が， Ti^{4+} の位置に B が， O^{2-} の位置に Rh が存在する。部分的には B の周りに正八面体があってその頂点に Rh が位置する。

この化合物の磁性は，磁気モーメントとしてはLn^{3+}イオンの与える値とほぼ完全に一致する[2]。つまりRh_3B組成をもつ正八面体の連なった部分は，あたかも反磁性の3－イオンであるかのような電子状態をとっている。Rh原子は単体金属あるいは通常のイオン性化合物中におけるのとは著しく異った状態にある。一方ロジウムは単体粉末または多くの錯体中で顕著な触媒作用を示すから，これらクラスター中のロジウムの触媒作用には興味がもたれる。そこでオレフィン分子への水素付加反応に対する触媒作用を常温常圧で調べた[3]。

多くのロジウム化合物のように，これらのクラスター化合物もオレフィンの水素付加反応に常温常圧でかなり顕著な触媒作用を示し，末端の二重結合の還元に対して著しい基質選択性が認められた。一方繰り返し使用により触媒作用は強くなるが，一旦水素に触れたものは，水素を通じないに状態でも1－ヘキセンをヘキサンに変える。これは水素を吸蔵する能力に関係すると思われる。粉末X線回折によるとベンゼン懸濁液中で水素と接触することにより格子サイズの増加（0.02～0.05 Å程度）が見られ，水素を1－ヘキセンに与えた後にはもとのサイズにもどる。しかし繰返し使用により粉末粒子は小となり，それに伴う表面積増加が触媒能力の増加に関連していると考えられる。

このように電子構造上は他のロジウム化合物と大きく異なるにもかかわらず，これらクラスター化合物は水素付加反応に対する触媒作用の上では，ロジウム単体や他の化合物と共通な性質を示すわけで，ディスクリートな錯体と，固体無機化合物との興味ある接点が例示されたといってもよいであろう。（実験に苦労しながらやりとげたのは中国内蒙古自治区から来ていた王バートル君である。）

混合配位子ヘキサモルブデンクラスター

d電子数の少ない遷移元素 (early transition elements) は少数の原子が集ったクラスターをつくり易い傾向があり，特に周期表5A族のニオブ，タンタル，6A族のモリブデン，タングステンは正八面体M_6核をもつ化合物を生じやすい。正八面体の各面を底面とするほぼ正三角錐の頂点にハロゲン化物イオンX^-をもつM_6X_8クラスターは種類が多く，8個のX^-はほぼ正六面体をなす。この骨格の各M原子に一個ずつX^-が配位した$[(M_6X_8)\ X_6]^{2-}$イオン（図）はきわめて安定な黄緑色透明な水溶性塩をつくり，黄緑色ルミネッセンスを与える。このクラスターは電子移動反応しにくいのが特色でMo_6^{12+}が電子1個を失うときには＋1.6V，電子1個を取込むときは－1.5V（対SCE）という大きな酸化還元電位を示す。（ただし光励起された状態では多くの酸化剤・還元剤によって消光作用を受けるが，その機構には電子移動，エネルギー移動の両方の例が知られている。）

Mo_6核をキャップする配位子が硫化物イオン，セレン化物イオン$[Mo_6Y_8]$となった場合も，

骨格構造は図に近い。しかしこのクラスターイオンの銅 (II), 鉛 (II) などの塩は組成式 $Cu_{1\sim3}Mo_6Y_8$ で示される金属光沢の不定比固体化合物で，超電導遷移温度も高く (10～20K), かなり強い磁場においても超電導性を失わない。脆いのが欠点であるが，ジェブレル化合物と呼ばれて物性が注目される。

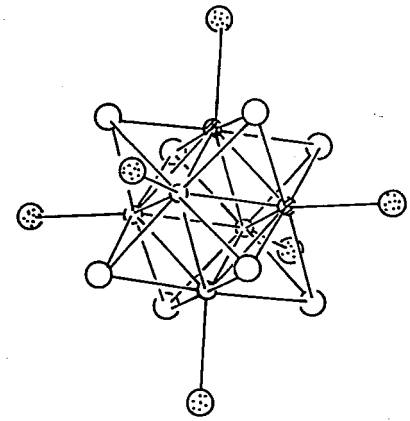


図　$[(Mo_6X_8)X'_6]$ の構造

(▨ Mo, ○ X キャップ, ◎ X' 末端)

Mo_6Y_8 が不定比化合物を与えるのは，このクラスターが電子授受を行いやすいことを示し，硫化物を 2 －イオンに近似すれば，Mo_6 が＋13～＋15の電荷数をもつことになり，ハロゲン化物イオンでキャップされた $[Mo_6X_8]^{4+}$ 核とは電子状態が著しく異なる。$[Mo_6X_8]^{4+}$ から出発し X^- を S^{2-} か Se^{2-} で置換した混合キャップ配位子錯体を造ってゆけば，電子状態の変化を追跡できると期待できる。これらを合成し，結晶構造の決定，溶液中での性質，ことに電子授受の解明に努めたのは東北大からの受託学生海老原昌弘君である。

S^{2-}, Se^{2-} をキャップ配位子とする混合配位子錯体としては表示のものが単離され，X 線回折も行った。S^{2-}, Se^{2-} は 8 個のキャップ位置に不規則配置 (disorder) しており，構造因子は $[(Mo_6Cl_8)Cl_8]^{2-}$ クラスターと大差がない。Mo 原子に直接配位している末端 Cl^- は水溶液中で置換されやすく，その結果，全体としてのイオン価が変る。この性質を利用してイオン交換クロマトグラフィにより各成分が精製できる。

キャップ配位子の変化により大きく変化を受けるのは酸化還元電位で，S^{2-}, Se^{2-} が 1 個入ることにより，$Mo_6^{12+} \rightarrow Mo_6^{13+}$ への電位が 0.8V も低くなり，1mol 当り 70kJ も低いエネルギーで酸化を受けることになる。これに対し末端 Cl^- の置換による電位変化は 0.2V 程度とずっと少ない。

キャップ位に Se^{2-} が 2 個入ったと考えられる化合物 ($[(Mo_6Cl_6Se_2)]^{2+}$ 核をもつ) も得られたが，これは幾何異性体が 3 種存在し，相互分離が困難なため構造同定には到っていない。$Mo_6^{12+} \rightarrow Mo^{13+}$ の酸化電位はさらに低くなり，Mo_6^{13+} 核をもつと思われる化合物もえられる。つまり 8 個の Cl^- キャップの 2 個を Se^{2-} (または S^{2-}) にしただけで，Mo_6 核部分の電子状態は著しくシエブレル型に近づいてきたことが知れる。

固体をにらんだ錯体の研究として手がけたこれらの試みはごくささやかな努力にすぎないが、錯体化学の領域を広げてゆく上にいくらかの役に立てば幸と考える。分子研の 3 年は極めて短い

表　混合キャップ配位子をもつヘキサモリブデンクラスター錯体の構造と性質

クラスター	Mo−Mo (Å)	Mo−Mo (Å)	^{95}Mo NMR[a]	E/V[b]
$[(Mo_6Cl_8)\ Cl_6]^{2-}$	*2.62 (1) (Hg 塩)	*2.62 (1)	2928 (420)	*+1.56
$[(Mo_6Br_8)\ Br_6]^{2-}$			3350	*+1.38
$[(Mo_6Cl_7S)\ Cl_6]^{3-}$	2.609 (2) (Cs 塩)	2.478 (2)	2488 (1070) 3143 (1140)	+0.69
$[(Mo_6Cl_7S)\ Br_6]^{3-}$				+0.74
$[(Mo_6Cl_7Se)\ Cl_6]^{3-}$	2.612 (2) (Cs 塩)	2.500 (2)	2684 (760) 3140 (830)	+0.64
$[(Mo_6Br_7S)\ Cl_6]^{3-}$			2488 (760) 3617 (730)	+0.55
$[(Mo_6S_8)]^{2-}$	*2.705 (Pb 塩)	2.478 (2) (シエブレル化合物)		

a) $(C_4H_9)_4N^+$塩アセトニトリル中，外部標準 Na_2MoO_4 に対する ppm. カッコ内線幅
b) $(C_4H_9)_4N^+$塩アセトニトリル中，基準電極 Ag/Ag^+ (0.1 M $AgNO_3$) に対する半波電位
*文献値

期間であったが，所長をはじめ多くの方々の暖い御支援により有意義な研究ができただけでなく，所外の方々との共同研究にも多くの成果を挙げることができ，大学間の協力の重要性を実証することができたのは大きな喜びである。心から感謝の意を表する。

1) H. Takei, T. Shishido, H. Iwasaki, Y. Muto, Jpn. J. Appld. Phys. 1983, **22,** 1463.

2) H. Takei, T. Shishido, J. Less-Common Metals, 1984, **97** 223.

3) K. Saito, A. Nakamura, H. Takei, Bateel Wang, J. Catalys. 1987, in press.

4) M. Ebihara, K. Toriumi, K. Saito, Inorg. Chem. submitted.

外国人客員教官の紹介

分子エネルギー変換研究部門

Graham Black 教授（アメリカ SRI インターナショナル上級研究員）

Dr. Black は1938年イギリスに生れ，1961年 Shefield 大学において G. Porter 教授のもとで学位をとった。学位論文はフラッシュフォトリシスに関するものである。1961年から合衆国に移り，カリフォルニア大 (Riverside) で Post-Doctoral fellow を経験したあと，1963年に Stanford Research Institute （現在の SRI International ）に入り，現在同研究所の Senior Physicist として活躍している。

同氏の最近の研究は主として CS, HS, NO, CS_2,CH_3S, C_2H_5S など比較的小さい分子またはラジカルの光化学反応およびそれに伴うダイナミックスに関するもので，化学発光の測定やレーザー誘起蛍光など分光学的手段を駆使して活発な研究を行っており，J. Chem. Phyp. をはじめとする主要な雑誌に100報あまりの報文が掲載されている。

なお同氏は62年４月13日から９月半ばまでと63年２月から５月まで２度にわたって分子研に滞在の予定である。

（花崎一郎記）

極端紫外光研究部門

Anandi Lal Verma 助教授（インド　ノースイースタンヒル大学教授）

Verma 博士は1977年からインドのシロンにある North-Eastern Hill 大学の物理学の教授をしておられるが，分子研客員助教授として本年１月５日に着任された。Verma 博士は I. I. T. Kanpur で実験物理学を修めた後，カナダ NRC の Burnstein 教授のもとで博士研究員を２年間務め，その後1977年までオランダのアムステルダム大学の助教授をしておられた。NRC での研究がきっかけとなって金属ポルフィリンやフタロシヤニンの共鳴ラマン散乱に興味をもち続けておられる。また固体における分子イオンのトンネル現象や再配向動力学をもう１つの主要な研究対象としておられ，相転移によるラマンスペクトル変化を実験的に調べておられる。16才，13才の娘さんと７才の息子さんがおられるが学校の関係で単身赴任された。分子研での滞在予定は一年間で，ヘムタンパクや金属ポルフィリンの共鳴ラマン散乱が主な研究テーマ。

（北川禎三記）

岡崎コンファレンス報告

第27回 岡崎コンファレンス

High Spin Molecules and Spin Alignment

大阪市大理 伊 藤 公 一
分 子 研 岩 村 秀

分子の中のスピン，特に有機分子のそれは，Pauliの排他律によって，逆平行の対を作る傾向を持つ。従って，有機分子は閉殻電子構造を持ち，基底状態は一重項となるので，磁気的に不活性，正確に言うと反磁性を示すのが普通である。反応中間体として知られる遊離基は開殻構造を持つ例外的存在であるが，たとえばラジカルは二重項，ビラジカルやカルベン，ニトレンには三重項を基底状態とするものもある。スピン角運動量の量子数が3/2以上の高スピン有機分子となると，極めて稀である。併しながら，これらは常磁性を示すことが知られており，磁気物性の観点から興味ある有機化合物を創出するには，これらを素材としさらに多くのスピンを揃え，その結果大きな磁気モーメントを持つ有機分子を構築していく必要がある。では，適当にポリラジカルまたはポリカルベンを作れば高スピン種が得られるかと言うと，事はそれほど単純ではない。この様な簡単な発想から合成されたポリマーでは，スピン間の交換相互作用は事実上存在しないか，スピンを逆平行に揃えるものである。分子内で多数個のスピンを整列させ，高スピン状態を基底状態とするには，特別な分子設計が必要となる。分子間のスピン整列についても，同じような事情がある。比較的安定なラジカルで結晶や固溶体を作っても，これら分子集合では交換相互作用は極めて小さく高々常磁性を示すにすぎないか，または反強磁性的である。分子間でスピンを揃えるにも，それ相応の分子配列を設計しなければならない。

高スピン分子及び分子集合の化学はこのように未開拓の分野の一つであるが，全く手が着けられていなかったわけではなく，これまで我が国の研究者によってリードされた来たと言っても過言ではない。1960年代，ジフェニルカルベンの三重項に一中心の交換積分が重要な役割を果していることが初めて樋口治郎によって明らかにされ，最初の高スピン有機分子の一つであるジカルベンの発生，確認と化学的挙動はそれぞれ伊藤公一および守谷一郎らによって行われ，ポリカルベンが一次元有機強磁性体モデルとなることが又賀昇によって提案されている。この流れは，1980年前後になってようやくマクロな系にまで拡張した際のスピン整列の理論的研究として，米，ソ及び我が国で引き継がれ，また実験的には，有機強磁性体を目指して，ポリカルベンの研究が

大阪市大と分子研で，また電荷移動錯体イオン結晶を得る試みが米国で，始められている。本コンファレンスは，このような背景のもとで，世界各国において，高スピン分子及びスピン整列の研究に従事しまたは深い興味を抱く研究者が一同に集い，最新の研究成果を報告し，討論をおこない，将来を展望し，この分野の一層の発展を目指すものである。昭和59－60年度において，課題研究「高スピン有機分子の設計，構築及び物性」（分子研レターズ No. 15, p. 9－12 参照）を行った所内外の２人が提案者となっている。以下にプログラムと講演，討論の内容を紹介する。

September 8 (Monday)

13：00－14：00　S. Nagakura (IMS), "Welcome Adress"

H. Iwamura, "Business Anouncement"

S. Kato Presiding

14：00－15：00　D. J. Klein (Texas A&M University), "Ground State Features for Valence Bond Models"

15：00－15：50　H. Hosoya (Ochanomizu Women's University), "How to Design Non-Kekulé Conjugated Hydrocarbons"

15：50－16：10　Coffee Break

J. Higuchi Presiding

16：10－17：00　K. Yamaguchi (Osaka University), "Ab-initio MO Calculations of Effective Exchange Integrals between Open-shell Molecules"

17：00－17：50　T. Takui (Osaka City University), "A Role of Hyperconjugation in Organic High Spin Molecules"

17：50－18：20　S. Murata (Institute for Molecular Science), "Magnetic Interaction of Two Diphenylcarbene Units Linked with an Ethylenic Double Bond"

September 9 (Tuesday)

H. Iwamura Presiding

9：00－9：30　T. Enoki (Institute for Molecular Science), "Magnetic Properties of Tetramethyltetrathiafulvalene–hexacyanobutadiene"

9：30－10：30　K. Itoh (Osaka City University), "An Oxygen-Bridged High Spin Molecule–A prototype of Organic Ferrimagnetic Molecule"

10：30－10：50　Coffee Break

10：50－11：45　M. Kamachi (Osaka University), "Magnetic Properties of Polymers Contain-

ing Paramagnetic Species"

11 : 45—12 : 00 Picture Taking

12 : 00—13 : 30 Lunch

K. Mukai Presiding

13 : 30—14 : 20 H. Iwamura* and A. Izuoka (Institute for Molecular Science), "Molecular Design and Model Experiments of Ferromagnetic Interaction between Triplet Diphenylcarbene Molecules"

14 : 20—15 : 10 T. Sugawara (University of Tokyo), "Magnetic Interaction among Diphenylmethylene Molecules Generated in Crystals of Some Diazodiphenylmethanes"

15 : 10—15 : 30 Coffee Break

K. Itoh Presiding

15 : 30—16 : 20 M. Kinoshita*, K. Awaga and T. Sugano (University of Tokyo), "Ferromagnetic Intermolecular Interaction—Organic Radical Clusters with High Spin Multiplicities"

16 : 20—17 : 20 W. Weltner, Jr. (University of Florida), "Small Metal Clusters"

18 : 00— Reception

September 10 (Wednesday)

Y. Maruyama Presiding

9 : 00— 9 : 50 H. Tomioka (Mie University), "Chemistry of Carbenes in Reactive Organic Matrices at Low Temperature"

9 : 50—10 : 50 A. A. Ovchinnikov*, Yu. V. Korshak, V. N. Spector, T. V. Medvedeva and A. M. Shapiro (USSR Academy of Sciences), "Organic Polymer Ferromagnet"

10 : 50—11 : 10 Coffee Break

M. Kimura Presiding

11 : 10—12 : 00 H. Fukutome (Kyoto University), "Design of Conjugated Polymers with Polaronic Ferromagnetism"

12 : 00—13 : 30 Lunch

K. Mizushima Presiding

13 : 30—14 : 20 M. Kimura, Y. Ono and S. Aono* (Kanazawa University), "Many-body Theoretical Study for the High Spin State of Poly(meta-phenylenemethylene)"

14 : 20—15 : 10 K. Nasu* and A. Mishima (Institute for Molecular Science), "Possibility of Organic Ferromagnet Based on Polycarbene"

15：10－15：20　K. Itoh, "Closing Remarks"

15：30－　IMS Tour (optional)

テキサス A&M 大学の D. J. Klein 教授は，交互炭化水素のジラジカル及びジカルベンについて，原子価結合法の立場から基底状態のスピン多重度を予言する理論を展開し，これを Longuet-Higgins の分子軌道理論及び Davidson と Borden によるその改良法と比較検討した。理論の基本は J. Chem. Phys. 誌などで馴染みのものであるが，取上げた題材は，m-フェニレンビス(メチレン)，［2．2］パラシクロファンジカルベンなど，引き続き行なわれた講演に屡登場するホットなものであり，活発な討論の対象となった。

細矢治夫氏は，分子構造のトポロジー的ネットワークに着目し，複雑な構造が Kekulé 型の共役炭化水素となるかまたは non-Kekulé 型となるかを識別する理論を提唱した。ベンゼン環が多数縮環した系では，特に有力であると考えられる。

山口兆氏は，高スピンと低スピン状態のエネルギーを量子力学的方法で計算することにより，交換相互作用の大きさを見積ることに成功し，いくつかのスピン分極及びスピン非局在系で基底状態のスピン多重度に関する実験値を再現することに成功した。

工位武治氏は，ポリカルベン系の研究を概観した後，疑一次元高スピン分子の高次元化の研究の一環として，これらを CH_2 で繋いだ場合の超共役による小さな ($\sim 10cm^{-1}$) 交換相互作用についての報告を行った。これによって，超共役をトポロジーネットワークに組入れることが可能なことが分かり，合成の自由度があがったと考えられる。

村田滋氏は，やはりジフェニルカルベンを単位とし高スピン系を構築する際に，これを共役または交差共役系の主鎖に置かず，閉殻構造の共役系主鎖の側鎖に配置するシステムの長所を指摘し，その際カルベン中心を何処に導入したら良いかを考察し，スチルベン誘導体でモデル実験を行った。

榎敏明氏は，TMTTF-HCBD 系の電荷移動錯体について，結晶構造から強磁性的分子間相互作用を期待し，磁気物性の研究を行った。結果を分子場の理論で解析し，三次元的秩序形成を認めたものの，交換積分は何れも負であった。

伊藤公一は，三重項ジフェニルカルベンと五重項 m-フェニレンビス(フェニルメチレン) をエーテル結合で結び，お互いのスピンを逆平行に揃える交換相互作用が，フェリ磁性の分子モデルとなると言う発想から，このスピン系を発生させ，ESR スペクトルの微細構造の解析から，予想通り $-7cm^{-1}$ の交換積分を持つフェリ磁性系であることを証明した。この研究も，合成的アプローチを拡大する一つの指導原理を提供したことになる。

蒲池幹治氏は，安定ラジカルをスチレンやアクリラートから成るポリマーの側鎖に持つ高分子

系について磁気物性を調べ，ラジカルの濃度に応じて無秩序配向か，反強磁性的相互作用を持つことを示した。

岩村秀及び泉岡明は，結晶，液晶，薄膜などの分子集合で，開殻分子がスタッキングを起こす場合を想定し，この相互作用が強磁性的となる分子設計をすすめた。H. M. McConnell の1963年の理論を手掛かりとして，スタッキングの向きを異にするモデルとなる二量体ジフェニルカルベン分子を構築し，疑オルト及び疑パラ的な重なりでは五重項が基底状態となることを明らかにした。これは，分子間でスピン整列を進め二次元，三次元にわたって秩序形成を実現する一つの有力な指導原理を確立したことになる。

菅原正氏は，ジフェニルジアゾメタン誘導体の結晶のスクリーニングを行い，上記の原理に即して分子が配向している場合には，数個の分子間にわたってスピンが整列することを明らかにした。また，長鎖アルキル基の van der Waals 力を利用し，これによって分子のスタッキングを制御することにより，強磁性的分子間相互作用を設計することに部分的ながら成功した。

向井和男氏はかねてガルビノキシルと言う安定ラジカルの結晶が，強磁性的分子間相互作用を持つが，85K で転移ををを起こすために，低温領域ではこの相互作用が失われることを報告している。木下実氏は，合金の概念を有機結晶に導入し，ヒドロガルビノキシルとの混晶を作り，結晶の転移を抑えることにより，極低温まで強磁性的な分子間相互作用をもつ系を構築することに成功した。

Florida 大学の W. Weltner, Jr. 教授は，高スピン遷移金属イオンに関連する研究の先駆者で，金属クラスターを Ne や Ar のマトリックスで単離し，Cu_5, Mn_5 ($S=25/2$) と言った高スピン種や C_4–C_9 と言う活性種を確認した見事な研究を披露した。

ポリカルベン類は，ホスト結晶中では約 150K, 有機剛体溶媒中では約 100K で化学反応により消失しはじめる。富岡秀雄は，本コンファレンスで度々問題になっているこれらカルベン類のマトリックス中における化学反応性について報告した。反応性を低下させる置換基効果などが系統的に調べられる必要がある。

ソ連科学アカデミー Ovchinnikov 教授の講演は，一つのハイライトであった。原子価結合理論で Chichibabin 炭化水素や Schlenk-Braun 炭化水素を解析した後，側鎖にラジカルサイトを有するポリマーを設計し，主鎖内で強い交換相互作用を持つポリマーでは，側鎖のラジカル中心との交換相互作用は，極僅かでよいと言う Transfer of spin と言う新しい概念を導入し，これに従って Korshak 氏と共同研究で進めている有機強磁性体を紹介した。

福留秀雄氏は，ドーピングでスピンを発生させることのできるユニットを主鎖に持つ共役系を提案し，これを理論的に解析した。これにより，活性なラジカルサイトを持たない新奇な強磁性種が誕生する可能性が生じたと言える。

木村実及び青野茂行氏は，Anderson モデルを用いた希薄合金の理論でポリ（m-フェニレンメチレン）を扱い，カルベン中心間に $2000cm^{-1}$ と言う大きなＪを認めた。

那須圭一郎氏は，Kondo-Hubbard モデルを用いて物性理論を展開し，幾つかのパラメータを座標軸とする相図の解析から，強磁性の領域を明らかにし，ポリカルベン主鎖を小さなＪで結ぶポリマーの提案をおこなった。

以上の様に，本コンファレンスでは若干実験が理論と予測に押され気味ではあったが，両者の間の意見交換は円滑に行われた。Ovchinnikov がいみじくも言ったように，本コンファレンスはこの種の課題についての国際研究集会としては最初のものであり，今後世界の何処かで何回か開催されることが確かな国際会議の第一回として，記念されるものとなるであろう。

国際協力事業報告

第2回日中共同セミナー

——有機固体の導電現象——

分子研　丸　山　有　成

分子科学研究所と中国科学院化学研究所（北京）をそれぞれのKey Stationとする日中協力事業の一つとして，1983年に第1回日中共同セミナー (Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena) が北京において開催された。今回はそれを受けて，第2回日中共同セミナーがほぼ同様のテーマで1986年11月18日～20日の3日間にわたって分子研で行われた。前回の日本側参加者は，井口洋夫教授以下10名であったが，今回は中国側から銭人元教授を団長とする中国各地からのこの分野の研究者21名と日本に滞在中の中国人研究者，留学生あわせて8名，及び日本人参加者約40名を得て大変盛会であった。

11月7日夕のミキサーに始まり，3日間にわたり新しい導電性高分子，光電導性高分子，有機超伝導体等を主な話題として活溌な発表討論が行われた。以下にそのプログラムを示す。

11月18日（火）

9：30－ 9：50　Hideo AKAMATU
Opening Talk

9：50－10：35　* Renyuan QIAN and Xiangfeng JIN, "On Carrier Trap Characterization for Organic Solids."
Coffee Break

10：50－11：15　Masahiro KOTANI, "Elementary Processes in Photocarrier Generation Studied by Pulsed Photoconductivity Measurements."

11：15－11：40　* Hekang, ZHANG, W. J. YIN, D. C. PAN, X. F. JIN, G. C. ZHANG, and S. G. MIN, "Photoconductivity of PVK-ZnO (RhB) System."

11：40－12：05　* Zhijie, LIU, Yong GONG, Shuahu CHEN, and Jujiu CAO, "Preparation and Properties of 3H-Indolium Organic Electrophotographic Materials."
Lunch

13：30－13：55　Hiroshi KOKADO, Jun-ichi HANNA, and * Izumi KUBO, "Hole Injection

from Polypyrrole Electrode into Photoconductive Polymers . "

13 : 55—14 : 20 * Youming CHANG, Shengping LU, and Renyuan QIAN, "Polymorphism and Electronic Properties of 3-Ethyl-5-[2-(3-ethyl-2-benzothiazolinylidene)-ethylidene]-Rhodanine."

14 : 20—14 : 45 * Shugin ZHOU and Xiangfeng JIN, "Transport Properties of CuPc-PVK Thin Thin Film."

14 : 45—15 : 10 * Natsu UYEDA, K. KOBAYASHI, and H. KURATA, "Electron Optical and Spectroscopic Structure Analysis of Organometallic Complexes."

Coffee Break

15 : 35—16 : 00 Renyuan QIAN, Songqing SHI, Daoben ZHU, and * Tongming LIU, "Carrier Transport Properties of Poly (1, 6-bis-9-Carbazolyl-2, 4-Hexadiyne)."

16 : 00—16 : 25 * Pingsheng HE, Jianbang PENG, Zhihui LU, Baozhu CHEN, and Yuejin LI, "Conductivity in Bis-(p-Toluene Sulfonate) of 2, 4-Hexadiyne-1, 6-Diol (TS) and its Polymer PTS Single Crystal at Low Temperatures . "

16 : 25—16 : 50 Jingcui PENG, "The Characteristic Transport of Polydiacetylenes."

16 : 50—17 : 15 Hiroo NAKAHARA, "Molecular Organization of Amphiphiles with Functional Groups by Monolayer Assembly Techniques."

17 : 15—17 : 40 * Hiroyuki OHNO, Norihisa KOBAYASHI, and Eishun TSUCHIDA, "Polymeric Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity."

11月19日 (水)

9 : 00— 9 : 35 * Fosong WANG, Tianying MI, Shunzi XIU, Xiaojing ZAHO, Qung SUN, Yuezhen WEI, and Yong SUN, "Study of Polyacetylene and its Composite as an Electrode Material."

9 : 35—10 : 00 Shaolin MU, "The Electrochemical Properties of Polyaniline."

Coffee Break

10 : 20—10 : 45 Yasuhiko SHIROTA, "Electrochemical Doping of Photoconductive Polymers and Photovoltaic Properties of the Doped Polymers."

10 : 45—11 : 10 * Baozhen YAN, Jing YANG, and Yong CAO, "Electrochemical Behaviour of Polyaniline Film Prepared by Electrochemical Polymerization."

11 : 10—11 : 35 * Suzhen LI, Yong CAO, and Zhijian XUE, "Soluble Polyaniline."

11 : 35—12 : 00 * Yong CAO, Suzhen LI, Ding GUO, and Renyuan QIAN, "Studies on Highly

Conductive Polythiophene and Polyaniline Using Their Oligomers as Model Compounds."

Lunch

13 : 20—13 : 30 Saburo Nagakura, "Welcome Talk."

13 : 30—14 : 15 * Hideki SHIRAKAWA, Kazuo AKAGI, Shintaro KATAYAMA, Kotaro ARAYA, Akio MUKTO, and Toshikazu NARAHARA, "Synthesis of Highly Oriented Polyacetylene Film in a Liquid Crystal Solvent."

14 : 15—14 : 40 * Senhau LIN, Kanglong SHENG, Jinrong BAO, Tingwen RONG, Zhiyi ZHOU, Zhiquan SHEN, and Mujie YAN, "Doping of Polyacetylene by Potassium Ion Implantation."

14 : 40—15 : 05 * Jiro TANAKA, Koji KAMIYA, Yasuyoshi SAITO, Shinji HASEGAWA, Masaaki SHIMIZU, Chizuko TANAKA, Masatoshi TANAKA, and Kimihiko HIRAO, "Electronic Structure of Conducting Polymers : Alkaline Metal or Iodine Doped Polyacetylene, Polypyrrole and Poly-3-methylthiophene."

15 : 05—15 : 30 * Xin SUN, Changqin WU, Rouli FU, and Xuechu SHEN, "The Infrared Absorption in Polyacetylene."

Coffee Break

15 : 55—16 : 20 * Chengda ZHAO, Zonghao HUANG, and Yan SUN, "Theoretical Studies on the Doping Conduction Mechanisms and Soliton State of Polyacetylene."

16 : 20—16 : 45 Tokio YAMABE, "Electronic Structures of Organic Molecular Systems and Mechanisms of Electronic Conduction."

16 : 45—17 : 10 Kazuhiko SEKI, "UV Photoelectron Spectroscopy of π -and σ -Conjugated Polymers."

17 : 10—17 : 35 * Shangxian CHEN, Liusheng CHEN, Kazuhiko SEKI, Naoki SATO, and Hiroo INOKUCHI, "Vacuum Ultraviolet Photoelectron Emission of Polymers."

17 : 35—18 : 00 * Naoki SATO and Masao YOSHIKAWA, "Electronic States of Triphenylamines Dispersed in Poly (carbonate) Studied by UV Phtoelectron Spectroscopy."

18 : 00— Reception

11月20日 (木)

9：00－ 9：25 * Mingfeng GUO, Baocheng SHI, and Daoben ZHU, "A Rechargeable Battery Employing a Lithium Anode and Tetracyanoquinodimethane Cathode."

9：25－ 9：50 * Hiroyuki ANZAI, Madoka TOKUMOTO, Tetsuro MORIYA, Ken NOZAKI, Takehiko ISHIGURO, Gunzi SAITO, Hayao KOBAYASHI, Reizo KATO, Akiko KOBAYASHI, and Hiroo INOKUCHI, "Crystal Growth of Organic Metals by Electrocrystallization."

9：50－10：15 * Minxie QIAN, Heng FU, Youqi TANG, Daoben ZHU, and Xiaojie XU, "The Molecular Packing Analysis of N-Methyl-Cinnoline $TCNQ_2$ Crystal."

Coffee Break

10：30－10：55 * Hayao KOBAYASHI, Reizo KATO, and Akiko KOBAYASHI. "Crystal and Electronic Structures and Conducting Properties of a New Superconducting Salt, θ -(BEDT-TTF)$_2$ I_3."

10：55－11：20 * Daoben ZHU and Minxie QIAN, "Synthesis, Structure and Properties of (BEDT-TTF)$_2$ and its Derivatives."

11：20－11：35 * Madoka TOKUMOTO, Keizo MURATA, Hiroyuki ANZAI, Hirosi BANDO, Koji KAJIMURA, Takehiko ISHIGURO, and Gunzi SAITO, "High Tc Superconducting State in Organic Metal-(BEDT-TTF)$_2$X."

11：35－11：50 * Keizo MURATA, Madoka TOKUMOTO, Hiroyuki ANZAI, Gunzi SAITO, Koji KAJIMURA, and Takehiko ISHIGURO, "Pressure Effect on the Normal and the Superconducting Properties of Organic Superconductors."

Lunch

13：30－13：55 Gunzi SAITO, "Uncapped Alkylchalcogeno Substituted TTF and its Derivatives."

13：55－14：20 * Peiji WU and Xuxu ZHENG, "Synthesis and Physical Properties of TTF Derivatives."

14：20－14：45 * Kenichi IMAEDA, Zurong SHI, Toshiaki ENOKI, Hiroo INOKUCHI, Peiji WU, and Gunzi SAITO, "Solid State Properties of TTC_n-TTF."

14：45－15：05 Hiroo INOKUCHI, "Concluding Remarks."

中国では，新しい光応答性高分子，複合材料等の研究がかなり盛んで，今回はその基礎的物性の研究紹介がいくつか行われた。又，ポリアセチレンに続く新しい導電性高分子としてポリアニ

リン，ポリチオフェンの合成及び物性についてユニークな研究成果が報告された。分子研との協力で行われてきた光電子分光，及び新導電性有機物質の開発の研究も順調に進展しており，有機超伝導体の研究も合成面での努力がつづけられている。

11月20日の夜はレセプションが行われ，長倉三郎所長，銭人元教授，井口洋夫教授，王佛松長春応用化学研究所長らの挨拶があり，より一層の友好親善とより緊密な研究協力への期待がのべられた。殆んどが初対面同志であったにも拘らず，極めてなごやかな雰囲気で夜おそくまで歓談が続けられ，個人レベルでの研究討論や相互理解も十分深められた。

4日目（11月22日）には，岡崎城及び豊田自動車工場の見学会を催し，古き日本と新しい日本を桓間見て頂いた。大変忙しい4日間であったが，一人の病気，事故もなく成功裡に会を閉じ，翌23日以降は京都，大阪方面を見学され，25日には海路帰国された。

約30名の外国人が一度に分子研を訪れることはおそらくこれまでにも例がなく，その対応を心配したが，井口教授を中心に準備を進め，銭人元，王佛松両教授の優れたリーダーシップと曹鏞博士の巧みな日本語と大変な御協力によって有意義なセミナーを運営することができた。改めてこれらの方々及び阪大城田教授，分子研実行委員の方々と参加者の皆様，さらに経済的に全面的御援助を頂いた森野分子科学基金に心からお礼申し上げたい。

なお次回は1989年に中国（おそらく合肥）において開催される予定となっている。又，今回のセミナーの予稿集の残部がありますので，御興味のある方は当方まで御連絡下さい。

中国側からの印象

中国科学院化学研究所　曹　　鐳

昭和23年頃，赤松・井口らの開拓的な研究により，それまで絶縁体として扱っていた有機化合物は有機半導体・導体及び超電導体を含む幅広い研究分野に拡がって来た。

その発展の流れの中で，分子科学研究所と中国科学院化学研究所を中心として日中間の積極的な交流を行って，共同研究の成果は累積された。昭和57年度以降，３名の研究者を化学研究所から分子科学研究所に送り，それぞれ約１年ずつ共同研究を行った。その間に分子科学研究所から７名の研究者が化学研究所を訪問した。昭和58年４月11日－16日の間，化学研究所に於て日本学術振興会及び中国科学院主催の日中共同セミナー“有機固体中の電気並びに光伝導”を開催し，その際，第２回共同セミナーは昭和61年分子研で行うことを打合せた。

昭和60年11月に分子研からの第一次案内を受けて，中国側は中国科学院の研究所，大学の有機固体研究グループに知らせて，論文の募集を行った。参加希望者が多かったので，選考のうえ23名の中国側参加者を決めた（そのうち２名は個人の都合で会議に出席できなかった)。セミナーに出席した21名の中国研究者中13名は日本が初めての研究者であった。

今回のセミナーの出席によって中国側の研究者は大勢の日本側の研究者と個人的な交流と接触ができ，日本の有機固体に関する研究現況を知り，日本側研究者のすばらしい成果と活躍ぶりに深く感心した。このセミナーによってこれから中国における有機固体研究が一層促進されると思う。これからもお互いに積極的な人物交流を通じて両国の有機固体研究者の協力が一層幅広く拡がることを期待している。

このセミナーの開催に大きく貢献した分子科学研究所の長倉三郎所長，井口洋夫教授，丸山有成教授を初めとする分子研の方々及び後援をいただいた森野基金会に対し心から感謝します。

３年後中国科学院科学技術大学（合肥）で日本の諸先生との再会を楽しみにお待ちしております。

分子科学研究所

トピックス

「Y. T. Lee 教授のノーベル賞受賞と化学反応動力学」

分子研　正　畠　宏　祐

昭和61年3月1日より6月15日までの3ケ月半の期間に分子研の招へい外国人研究員として滞在されたYuan T. Lee（李遠哲）教授（カリフォルニア大学・バークレー校）が昨年のノーベル化学賞を受賞された。D. R. Herschbach 教授（ハーバード大学）及びJohn C. Polanyi 教授（トロント大学）と共に，化学反応動力学という学問分野を切り拓いた功績によるものである。3教授の業績及び人柄に関しては多くの方々がそれぞれユニークな解説をしておられる[1-5]。蛇足であると思われるがLee先生の比較的近くに居た一人として一言述べたい。

化学反応動力学とは，原子の組み換えである化学反応における原子系の運動を，そこに働く相互作用との関係において論ずる学問分野である。物質の変換現象である化学反応を動力学的に明らかにすることは化学の中心課題であると言ってもよかろう。実験的にこれが明らかにできているのは，気相における反応だけである。上記の3教授は，気相における素反応の動力学的研究の手法を確立した。Herschbach 教授とLee教授は交差分子線法を開発して，2体衝突による反応生成物の散乱角度及び速度分布を正確に測定することによって化学反応がどのように進んでいるかを明らかにした。また，J. Polanyi 教授は生成した振動回転的に励起した振動遷移による赤外化学発光スペクトルを解析することによって，生成分子の振動回転状態分布を決定した。また古典力学的軌道計算法による反応のモデル計算を行い，ポテンシャル曲面の形状と原子系の質量の組み合せ，さらに反応系のどのようなモードにエネルギーを与えるかによってどのように反応の起り方が変化するかを明らかにし，主として3原子系の反応の動力学を体系化した。それ以前の反応研究が，反応速度定数のようなスカラー的情報を得ることに限られていた。これに対して交差分子線法は生成物が反応物の衝突速度ベクトルに対して，どちらの方向にどれだけのエネルギーを有して散乱されるのかというベクトル的情報を与え，化学発光法は生成物のエネルギー的に可能な量子状態への分布を与えるので，1つの素反応に関する情報量が飛躍的に増し，反応の起り方を“可視化”することができた。

Lee教授が登場したのは，他の2氏より遅れること約10年後（1968年）であった。その時には，

Herschbach 教授は“アルカリ時代”の中心的人物として学会をリードし，Polanyi 教授は赤外化学発光法による生成分子の振動回転状態分布の信頼できるデータを発表し，それを説明すべく理論計算を行っていた。古典的反応機構である，錯合体機構（Cs＋RbCl → CsCl＋Rb 等の反応），跳ね返り機構（K＋CH_3I → KI＋CH_3 の反応）さらに鋸（もり）打ち機構（K＋Br_2 → KBr＋Br 等の反応）などが，Herschbach グループを中心として発見されていた。John Ross, R. B. Bernstein 等の研究者も加わって，高感度検出器である表面電離法を用いたアルカリ金属原子を含む研究は完成期に入っていた。

ところが，あらゆる種類の化学種の検出のためには，“万能検出器 (universal detector)”と考えられていた電子衝撃イオン化器を備えた質量検出器を利用する必要があった。誰もがその重要性は知っていた。1955年に交差分子線法を用いて K＋HBr → KBr＋H による生成物の角度分布の測定に最初に成功した Datz も含めて，“万能交差分子線装置”の製作をめざした。1960年から1970年代の初期にかけて，全世界（主として米国と西ドイツ）で“Yuan Lee タイプ”の装置以外に約７台が建設されたが，すべて大きな成果を見ないで終っている。Lee 教授が“十分に働く万能交差分子線装置”を最初に製作したのは，Herschbach 教授のもとでの1967年から１年半にわたる博士研究員時代である。これを用いて H 及び Cl 原子線を用いた反応の研究を行った。1968年からのシカゴ時代には“自分”の装置を製作し，交差分子線法による本格的な研究を始めた。まず希ガス原子同志の弾性散乱実験を行い，当時としては正確な原子間ポテンシャルを決定した。筆者も行ったフッ素原子と各種オレフィン・置換芳香族類との反応の研究は，この方法が有機化学反応にも応用できることを示した。これら F 原子の一連の研究は「反応中間体における Energy Nonrandomization の問題の解明」を目ざしたものである。これは反応動力学における基本的問題の１つである。現在もなお問題なので説明してみる。

反応の進み方に，①長寿命反応錯合体を経て進む錯合体機構と②中間体の寿命が，その回転時間と同程度を有する直接機構との両極端がある。長寿命錯合体を経て進む反応にも，錯合体中で１グループのモードにのみエネルギーが配分されて，残りのモードにはエネルギーが分配されないで非統計的に進むこともあるのではないか。もしそうならば，錯合体が分解してできる生成物の並進エネルギー分布を測定すれば，完全に統計的に分布された場合よりも余計に並進エネルギーに分配されているのが観測されるのではないかという考えのもとに実験を行った。ところが，この問題はその後多くの研究者によって検討され，「生成物の並進エネルギー分布や内部状態分布を測定したのでは結局判定できない。したがって反応中間体の寿命を直接的に測定しなければならない」ということになり実験屋にとっては未だに残された問題となっている。この問題は，サブピコ秒領域での pump-probe レーザーによって解決される問題であろう。

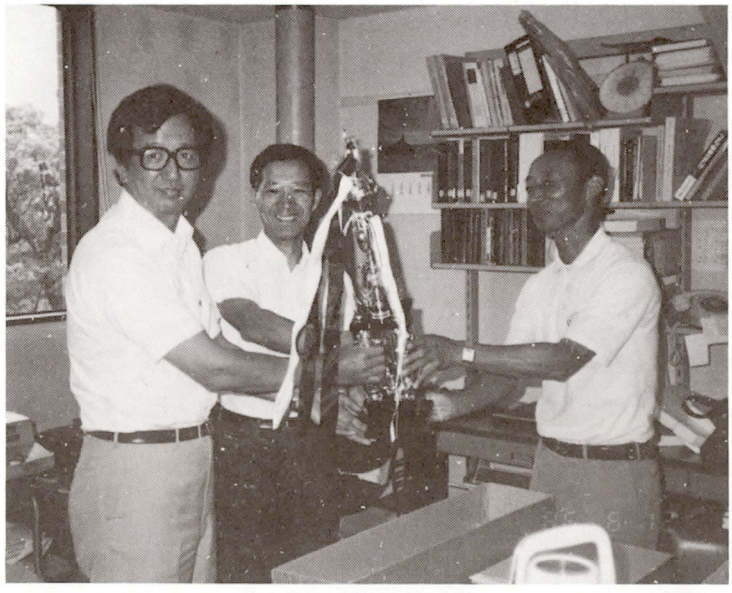
シカゴ時代に大学院生の Trudy Schaefer が F＋D_2 → DF＋D の反応による DF 分子の散乱角分

布を測定し，反応は主として後方散乱をすることを見出した[6]。後方散乱とは，F原子が進む方向に対して逆の方向にDF分子が散乱されることをいう。Polanyi教授は赤外化学発光法(IRCL)を用いて研究し，$F+H_2$, $F+D_2$によって生成したHF (DF)分子からの発光スペクトルを測定することによって，生成分子の振動回転分子を見事に決定した[7] Trudyの測定した散乱生成物の角度分布や速度分布が不十分であったので，いくつかの教科書に載ったが，結局生成物の正確な散乱速度ベクトル分布が求まらなかった。その後，Cl原子の反応，約7年も掛ったO原子線の開発とこれを用いた燃焼反応の基礎となる反応の研究，レーザー・分子線交差法によるSF_6分子等の赤外多光子分解過程の研究，O_3やCH_2Oの光化学初期過程の研究などバークレー時代にかけて次々と手掛けていった。その研究の背景となる哲学は単純であるように見える。まずある反応による生成物の確認を行い，角度分布や速度分布を正確に測定して動力学を論じている。このようにして，反応動力学の研究対象が，極くありふれた有機・無機化合物の気相反応となった。

1972年には，R. N. Zare教授がレーザー誘起蛍光法(LIF)を用いて生成分子の内部量子状態分布の正確な測定を可能にし[8]，更に，各種レーザーを巧みに利用して，電子状態や振動・回転状態を指定した反応物による研究を行ってきた。1974年に登場したLevine-Bernsteinの経験理論であるサプライザル理論は，生成物の量子状態分布をしばしばうまく再現したから，LIFやIRCL法による結果がもてはやされる面があった。確かに，LIFや赤外化学発光法による振動回転状態分布の精密さは，“万能交差分子線装置”を用いて飛行時間法で得た速度分布から解析して得られるそれの比ではない。しかし，これらの分光学的方法で重心系における各散乱角度での振動回転状態分布が求められた例はない。Polanyiがやったように散乱角について積分した振動回転分布の測定からは，結局ポテンシャルエネルギー曲面，特に遷移状態附近におけるポテンシャル曲面の形を一義的に決めることは不可能である。その目的のためには，交差分子線法を用いて，2つの反応物の速度の決った分子線を交差させ，反応散乱された生成物の量子状態を重心系での散乱角の関数として求めることが必要である。

$F+D_2$や$F+H_2$の反応の生成物は何であるか分っており，生成物は後方散乱を示すことも十分予想されていた。Polanyi教授が既にきれいな振動回転状態分布を求めていたから，1978年の時点において，この反応を交差分子線法を用いて研究することの意味は無いようにも見えた。ドイツからバークレーに帰って3度目にLee研に参加した筆者は，しかし$F+H_2$ (D_2)の反応をすることを最大関心事としていた。やっと，$F+D_2$の実験を始めたところで，私は分子研にお世話になることになった。幸運であったのは，分子研招へい研究員として来所したことのあるR. E. Wyatt教授（テキサス大学）による$F+H_2$の反応の量子力学的計算が行われ，「三次元空間で起る化学反応において共鳴現象はあり，それは散乱角度分布に見ることができる」と提唱したことである。反応における共鳴現象の真偽は別として，この提唱はLee教授を大いに勇気づけた。

その後，装置を更に改良して，きれいな結果が1985年に発表された[10]。その結果は今まで予想されていたものとは異なり，したがってポテンシャルエネルギー面は，理論的に予想されていたものとは異なるのではないかと指摘されている。実験によって得られた測定データから，特に遷移状態におけるポテンシャル面の形を決定する可能性がでてきた。これには，反応理論の数値的計算法の飛躍的発展が切に期待される。



昭和61年６月機構テニス大会　男子複合コンソレーション優勝のカップを授与されるところ，左より Lee 先生，筆者，山岸俊一生理研教授（大会運営委員長）

反応動力学の実験的な研究も，理論的研究も非常にエネルギーを要するものである。多くの研究者が日夜努力して除々にであるが進歩している。Lee 先生が自然科学に志したのは“Curie 夫人伝”が動機であったという。「本当に真面目に科学しようとする者は，週に72時間は研究に割けれる筈である」と。また，「大学に残る研究者は，１日16時間は自ら進んで働けるものである」と温和な Lee 先生の口元からスラスラと出て来る言葉は，私には真実に思える。これが科学界で生きることの厳しさと喜びを教える言葉であると思っている。そういう Lee 先生御自身は他の人の数倍の努力家である。しかし，そんな Lee 先生も週一度の教室内対抗のソフトボールには，研究室員の先頭に立ってベストを尽しておられる。また，「研究がここまで発展できたことの裏に，バークレー工作室の優れた技術と献身的な協力があったことを記してほしい」と言われたとのことである[1]。昨年分子研滞在中に装置開発室の若い技官諸君との質疑応答に１時間半余も快く費

して下さったのを考えても上記の言がうなずける。Lee先生の研究に対する真摯な態度と，人に対する思いやりのある人柄は今後とも全くお変わりにはならないことであろう。

とにかく，1986年度ノーベル化学賞を受賞されたHerschbach, Polanyi, 及びLeeの3教授に心から祝福すると共に，今後の一層の御活躍を祈るものである。

〔参考文献〕

1）朽津耕三，化学と工業，**40**, 78 (1987).

2）土屋荘次，パリティ，**1**, No. 12, 51 (1986).

3）小谷野猪之助，日本物理学会誌，**41**, 1036 (1986).

4）北川泰司，科学，**56**, 793 (1986).

5）正畠宏祐，化学，**42**, 9 (1987)；現代化学，1987年1月号，No. 190, 12.

6）T. P. Schaefer et al. J. Chem. Phys. **53**, 3385 (1970).

7）J. C. Polanyi, et al. J. Chem. Phys. **57**, 1574 (1972).

8）R. N. Zare and P. J. Dagdigian, Science, **185**, 739 (1974).

9）土屋荘次編，“レーザー化学——分子の反応ダイナミックス入門”学会出版センター (1984) p. 72.

10）Y. T. Leeら，J. Chem. Phys. **82**, 3045,3067 (1985).

ニュース

赤松先生「視点」出版される

赤松秀雄先生（前所長）が「視点」を出版された。その中に分子研レターズに掲載された玉稿を始め，先生の卓越した見識にもとづく物質観やわれわれの多くが知らなかった短歌や絵画の作品も含められている。

（井口洋夫記）

ジョージ・ポーター卿
—日本学士院客員に選ばれる

英国のロンドン王立協会会長のジョージ・ポーター卿は昭和61年12月12日日本学士院において外国人客員として選ばれました。ポーター卿は，フラッシュ分光法による光化学反応初期過程の研究の開拓者の一人で，1967年 R. G. W. Norrish, M. Eigen とともにノーベル化学賞を受賞しておられる。なお，ポーター卿は昭和55年から3年間にわたり分子科学研究所の外国人評議員を務められた。

（木村克美記）

訃報——R．マリケン教授

R．マリケン教授（シカゴ大学名誉教授，ノーベル化学賞受賞）は昨年10月31日，米国バージニア州アーリントンで死去されました（90才）。1921年シカゴ大学で博士号を取得し，1928年32才の若さで米科学アカデミー会員に選ばれ，1966年「化学結合及び分子軌道法による分子の電子構造の基礎的研究」でノーベル化学賞を受賞された。なお，分子研には昭和53年に来所されている。

（木村克美記）

研究会報告

「化学反応動力学研究の最近の進歩」

"Recent Progress in Chemical Reaction Dynamics Research"

分子研　正　畠　宏　祐
小谷野　猪之助
東大教養　土　屋　荘　次

分子線法及びレーザー技術の最近の進歩によって化学反応素過程の動力学的研究が飛躍的に発展した。その進歩は止まるところを知らないようにも見えるが，非常に簡単な反応系である H_3 のような系においてさえ未だなお理論的にも実験的にも研究が行われているのが現状である。現在，我が国には，化学反応動力学・分子内エネルギー移動等の諸問題を多方面から追求している研究者は多い。ところが，多くの研究者は，一時流行した state-to-state chemistry から次の発展へ模索しているのが現状でもあろう。

幸いにも，化学反応動力学及び光化学初期過程の分子線法による研究において世界的権威である Yuan T. Lee（李遠哲）教授（カルフォルニア大学・バークレー校）を分子研の外国人招へい研究員として来所いただくことができた。また，反応動力学の数値計算法による理論的研究の権威である Michael Baer 博士も分子研客員教授として滞在中であったので，上記課題の分子研研究会を，実験的手法を中心にして開催した。プログラム及びその要旨は下記のようである。

第1日　5月23日（金）午後

1．* Yuan T. Lee（Univ. of California, Berkeley &分子研）(60分)

"Investigation of Reaction Dynamics from Product Angular Distributions."

交差分子線法を用いて，反応生成物の強度の散乱角依存性を測定した場合に，反応動力学的におけるどのように重要な知見が得られるかの一般論を，例を挙げながら説明した。生成物の振動回転状態分布だけでなく，その散乱角度分布を測定することは，反応系のポテンシャル曲面及び反応中間体の寿命に関する知見も得られるので非常に重要であることを強調した。

2．* Michael Baer（Soreq Nucl. Res. Center, Israel &分子研）(45分)

"Studies of Ion Molecule Reactions : A Comparison between Theory and Experiments."

H_2^+ (v)＋He → He H^+ ＋H などの反応の IOS 近似法による理論的計算法の紹介と実験結果との比較を行った。

3．＊築山　光一（理研）（30分）

"Reaction Dynamics Studied by Doppler Spectroscopy of Hydrogen Atoms."

H原子のドップラー分光によって速度分布を測定することを示し，これを用いた反応の動力学について論じた。

〔休憩〕　（25分）

4．＊阿知波洋次（都立大理）（30分）

"Intramolecular Relaxation Processes Revealed by MPI Experiments"

多光子イオン化法を用いると，ベンゼンの分子内緩和過程のような現象の，他の方法では得られない新しい側面が明らかになることを示した。

5．＊正畠　宏裕（分子研）（20分）

"Comment : Crossed Molecular Beam Study of Molecule-Molecule Reactions."

交差分子線法による分子-分子反応の研究の一般論を論じ，C_6H_6＋F_2 の反応について分子研で行われた実験結果を示した。

6．＊加藤　肇（神戸大理）（30分）

"Preferential Population of Magnetic Sublevels of Photodissociated Atoms."

アルカリ分子の光励起過程における磁場効果について論じた。

7．＊笠井　俊夫（大阪大理）（30分）

「配向した CF_3H 分子と Ar （$^3P_{0,2}$）原子との反応における CF_3 化学発光の配向依存性」

18：10－20：00　懇親会

第2日　5月24日（土）午前

8．＊Yuan T. Lee （Univ. of California, Berkeley ＆分子研）（45分）

"Experimental Probings of Critical Regions of Potential Energy Surfaces."

化学反応素過程における最も重要な領域である謂ゆる遷移状態におけるポテンシャル曲面の形を決めるにはどのような方法が用いられているかまたそれらの問題点はどこにあるか等の問題点について論じた。

9．本間　健二（東大教養）（30分）

"Crossed Beams Study of Reaction of van der Waals Molecules O＋$(NO)_2$."

〔休憩〕　(25分)

10. 富宅喜代一（慶応大理工）(30分)

"Electronic Spectra and Electronic Relaxation of Mercury Complexes."

11. 鷲田　伸明（国立公害研，分子研客員）(30分)

「メタノール及びギ酸クラスターイオンの分子内反応」

12. 佐藤　健児（分子研）(20分)

"Rotational Rainbow Effect Observed in the UV Photodissociation of Rare Gas-NO van der Waals Complexes."

〔昼食〕

第2日　5月24日（土）午後1時30分より

13. 金森　英人（分子研）(20分)

"IR Diode Laser Kinetic Spectroscopy for Photochemical Processes of Acetylen at 193nm."

14. 篠原　久典（分子研）(20分)

「NH_3(A) の光分解過程の動力学」

15. 田林　清彦（分子研）(20分)

「分子線発光法による励起窒素原子 N * (^{2}P, ^{2}D) の反応」

16. 小松　晴子（東大理）(30分)

「交差分子線法により生成した Kr F * の電子状態・振動状態の初期分布」

17. 北　　重公（東北大科研）(30分)

「イオン・分子衝突における回転・振動励起過程」

* 印は，英語で行われた講演である。

字数の制限からすべての講演について説明を加えることができなかったが，世界的にみて内容のある研究結果が発表された。また，Lee 教授や Baer 博士のコメントも加わって密度の高い討論が持たれたことは幸いであった。この分野における我が国の研究の指針を決める上で，この研究会での討論が一助になれば幸いである。

炭酸ガス・窒素固定の電気化学及び触媒プロセス

名工大　伊藤　要
分子研　坂田忠良

自然界における植物の光合成や根粒バクテリアによる窒素の固定化反応のように，温和な条件での炭酸ガスや窒素の固定は化学者の夢であるといってよい。このような炭酸ガス・窒素の固定の試みは各地の大学・研究機関で種々の方法により研究されている。例えば，太陽エネルギーの利用をめざし，半導体を用いた光電気化学的な方法，ある種の金属錯体を用いた光化学・有機化学的方法，また，その基礎としての電気化学的・触媒的方法など，種々の方向から研究され，近年その成果が徐々に得られつつある。しかし，その成果は電気化学，有機化学，光化学，触媒など，それぞれの分野の研究会で発表され相互の情報交換が不充分な状態であると言ってよい。本研究会は，上述のテーマに関して，研究方法，手段を異にする研究者が一堂に会して，討論を行ない，きたんなく意見を交換することを目的とし企画された。

今回の研究会には，日数と招待者数に限りがあったため，全ての関係研究者を網羅して招待することは出来なかった。まず，この課題に関する第一回目の会合として，意見交換をスムースにするということも考え，電気化学の分野の人が中心になり光化学・触媒・有機金属の分野の人数はそれに準じた。講演者は次のプログラムに示すように，11名であり，参加者は全体で約40名であった。

現在，炭酸ガスの還元にたいして，Cu, Ru 表面での８電子移動によるメタンの生成，金属錯体を使ったメタノール生成などの新しい反応の発見，著しい溶媒効果や金属の触媒効果等の報告などが続いているためか，活発な討論が行われた。発表はディスカッションに重点を置いた講演（発表25分，ディスカッション15分）のほかパネル・ディスカッション（座長：米山　宏）を行い現状分析と将来への展望について自由な雰囲気のもとで議論を行った。会の終了後，時期に適した研究会であった等，多くの参加者から好評をいただいたことは，このテーマでの第一回の試みとしては成功であったと思う。炭酸ガス・窒素固定の問題はこれからの進展が期待されている未開発の分野であり，異なる分野間の交流活動を更に広げて行くことが重要であると思われる。なお，本研究会の要旨集はまだ若干残っている。以下にプログラムを記す。

8月18日（月）

あいさつ	伊藤　要（名工大）
炭酸ガスの電気化学的接触還元反応	長　哲郎（東北大・薬）
炭酸ガスの電解還元	堀　善男（千葉大・工）
CO_2 の電気化学的及び光電気化学的還元	池田章一郎，伊藤　要（名工大）
金属錯体による CO_2 の接触的固定	井上　祥平（東大・工）
炭酸ガス固定に必要な触媒とエネルギー	小倉興太郎（山口大・工）
金属 cyclam 錯体を用いた CO_2 及び NO_3^- の電極接触還元	谷口　功（熊本大・工）

8月19日（火）

窒素固定酵素のシミュレーション：酸化還元電位と酵素モデル反応	田中　敏夫（阪大・工）
窒素固定の化学における最近の進歩	干鯛　真信（東大・工）
シリカ担持鉄－ニッケル微粒子触媒の調整	上野　晃史（豊橋技科大）
半導体光触媒：化学進化，新材料，実用化	川合　知二（阪大・産研）
半導体－吸着分子間の光誘起電子移動	橋本　和仁，坂田　忠良（分子研）
パネルディスカッション	
温和な条件下での炭酸ガス・窒素固定――人工光合成の基礎とその展望	パネリスト：中戸　義礼，藤平　正道 谷口　功，飯田　式場
おわりに	坂田　忠良

第8回 UVSOR 研究会

分子研　井　口　洋　夫
渡　辺　　誠

UVSOR 研究会では先回の研究会から，UVSOR を用いた研究成果の発表・討論を行い，その中で研究上・技術上の今後の課題をさぐっている。実験が行われた所内用4本のビームライン（所外からも協力研究として利用できる）及び所外用6本のビームライン（所内からも施設利用を申請して利用できる）からのこの一年の成果が報告され，活発に議論が行われた。今回は二つの招待講演をお願いし，更に第2期計画についての討論を行った。プログラムは以下の通りである。一般講演は UVSOR Activity Report 1986 のなかに掲載されるので，詳細はそちらを御覧いただきたい。なお末尾にシンクロトロン放射が遠赤外領域（現状では 5mm～50 μm）の光源としても有用であることを示したデータを載せておく。微小試料を測定する場合，シンクロトロン放射を用いると貯蔵電流が 45.5mA でも，通常の高圧水銀灯の5倍の強度が得られる。(図中，試料位置に置いた絞りの直径が 3mm の時の実線 (SOR) と点線（水銀灯）を比較していただきたい。)

12月8日（月）

13：30－13：55	光源の現状	春日　俊夫（分子研）
13：55－14：10	観測システムの現状	渡辺　　誠（分子研）
14：10－14：30	BL2A 気体光化学蛍光分光研究の現状	平谷　篤也（分子研）
14：30－14：50	内殻準位からの光イオン化によって起こる解離過程の研究 —Ge, Sn, Pb を含む気体分子—	長岡　伸一（分子研）
14：50－15：10	LiF からの光衝撃脱離	一宮　彪彦（名大工）
15：10－15：30	—休憩—	
15：30－15：50	インジウムハライドの内殻励起子スペクトル	中村　快三（京大理）
15：50－16：10	BL8B2 における固体光電子分光実験	関　　一彦（広島大理）
16：10－16：35	英国ダースベリー研究所の VUV ライン	中川　英之（福井大工）

16：35－17：05　価数揺動物質の遠赤外スペクトルで何がわかるか

糟谷　忠雄（東北大理）

17：05－18：20　第2期計画について

UVSOR ―その現況と化学の立場からの次期計画

井口　洋夫（分子研）

分子・分子クラスターの分野　木村　克美（分子研）

光学系について　渡辺　誠（分子研）

自由討論

18：30－20：00　―懇親会―

12月9日（火）

9：00－ 9：20　カドミウムハライド結晶の偏光反射スペクトル

藤田　正美（海上保安大）

9：20－ 9：40　非晶質 SnTe の極紫外吸収スペクトル

福井　一俊（分子研）

9：40－10：00　Na 及び Mg ハライドのカチオン －K 吸収スペクトル

村田　隆紀（京都教育大）

10：00－10：20　水酸化マグネシウムの脱水過程の EXAFS

西畑　保雄（関学大理）

10：20－10：50　―休憩―

10：50－11：10　有機物の時間分解蛍光，光電子分光　三谷　忠興（分子研）

11：10－11：30　透過測定による液体の遠赤外領域の光学定数の決定

大場　哲彦（北大理）

11：30－11：50　微小単結晶の遠赤外分光研究　池沢　幹彦（東北大理）

11：50－13：10　―昼食，見学―

13：10－13：30　真空リソグラフィー　山田　人己（名大工）

13：30－13：50　多層膜反射鏡の X 線光学特性　山下　広順（阪大理）

13：50－14：10　Free-standing zone plate の製作と評価

木原　裕（自治医大）

14：10－14：40　―休憩―

14：40－15：00　S_2Cl_2, $OSCl_2$, O_2SCl_2 気体の光吸収と光分解過程

徳江　郁雄（新潟大理）

15：00−15：20　SOR によるエチレン，アセチレンの解離エネルギーの決定

城丸　春夫（分子研）

15：20−15：40　ジメチルエーテル及びシクロヘキサンの光イオン化質量スペクトルの測定

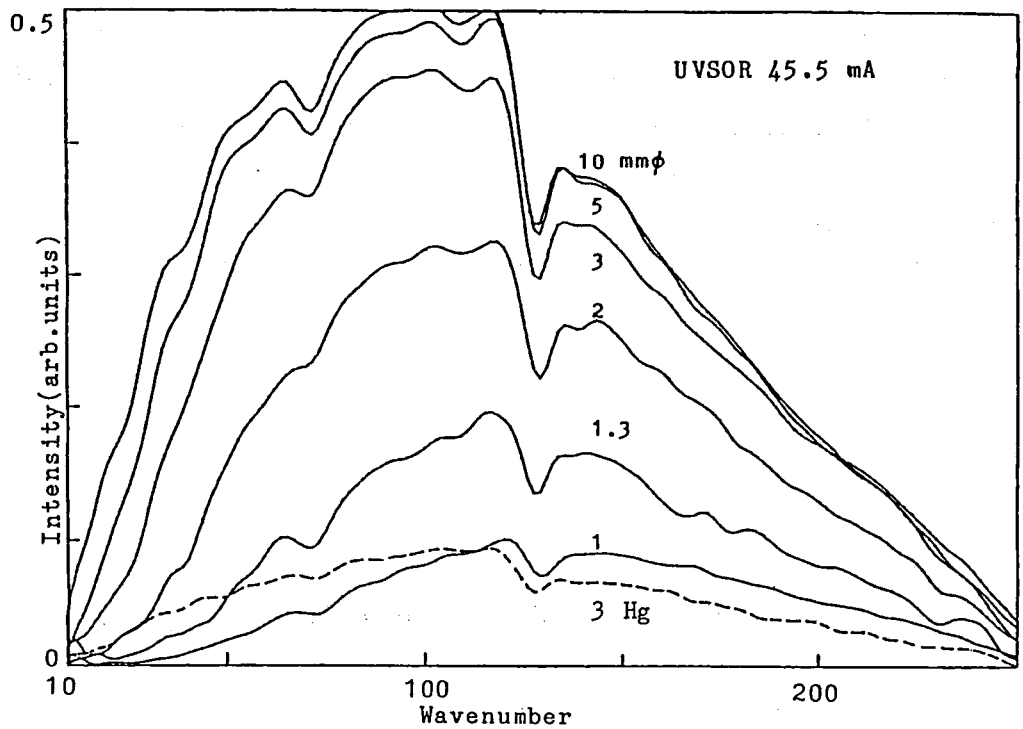
鵜飼　正敏（東工大理）

15：40−16：00　NO_2^+イオンの分解過程における電子状態依存性

渋谷　一彦（東工大理）

16：00−16：20　Cs から H_2^+イオンへの２電子移動で生成する H^- イオンの H_2^+イオン振動準位依存性

杉浦　俊男（阪府大総合科学）



マーチン・パプレット型干渉計からの遠赤外光出力。
検出器：ゴーレイセル。分解能：6 cm^{-1}。
実線：SOR（リング電流 45.5mA），点線：高圧水銀灯。
数字：絞りの直径。

「金属錯体による酸素の活性化機構」

京大工　森　島　　績

1987年1月7日午後から9日午前までの正味2日間，分子科学研究所にて標記研究会が催された。近年酸素添加酵素の生化学的研究の発展に刺激されて，金属錯体による酸素分子の活性化に関する研究が極めて活発に行われている。たとえば金属ポルフィリンによる酸素原子トランスファーがその代表的な例で，チトクローム P−450 モデル反応としてよく知られている。しかしながら O_2 分子の活性化のミクロ機構は未だほとんど解明されておらず，単なる基質への O 原子そう入反応の現象の観測にとどまっている。本研究会では金属錯体による酸素分子の活性化機構に焦点を絞り，酵素化学，有機反応化学，触媒化学，錯体化学，構造化学，理論化学の分野でこの問題にとり組んでいる第一線の研究者を招き，それぞれの立場から，酸素の活性化とは何か，またそれは何が決定的な因子となるか？，酸素活性化か基質活性化のいずれか？，金属－ O_2 錯体のミクロ構造，金属－オキソ錯体の構造と反応性の相関関係，その他関連する諸問題について議論し，この未解決の“ブラックボックス”に迫ることを目的とした。プログラムは下記の通りである。

1月7日（水）

はじめに　　森島　績（京大・工）

松浦　輝男（京大・工）……基調講演

“酸素及び過酸化物を用いる酸化における基質及び酸素の活性化”

山崎　勇夫（北大・応電研）……基調講演

“ペルオキシダーゼと P−450 の酸素の活性化の比較”

J. T. Groves (Dept. Chem., Princeton Univ.)

“Oxygen Activation and Transfer by metalloporphyrin and Cytochrome P−450”

巽　　和行（阪大・理）

“金属ポルフィリン酸素錯体と N－オキシド錯体――酸素活性化に関する理論的考察”

木村　栄一（広大・医）

“大環状ポリアミン金属錯体による酸素分子の活性化”

1月8日（木）

諸岡　良彦（東工大・資源研）

“酸素アニオン種と不飽和有機物を配位した遷移金属錯体の反応”

安藤　　亘（筑波大・化学）

“金属ポルフィリンを触媒とする硫黄化合物の酸化”

西長　　明（京大・工）

“オキシゲナーゼ反応モデルにおけるコバルト-シッフ塩基錯体”

船引　卓三（京大・工）

“鉄（Ⅲ）錯体のカテコールジオキシゲナーゼ型酸素化機能と反応機構”

長野　哲雄・広部　雅昭（東大・薬）

“スーパーオキシドによる酸素毒性発現機構の化学モデル”

飯塚哲太郎（理研）

“X線吸収スペクトル法によるヘムタンパク質酸素錯体の微細構造解析”

折井　　豊（京大・医）

“チトクローム酸化酵素における酸素の活性化”

牧野　　龍・石村　　巽（慶大・医）

“トリプトファン-2，3ジオキシゲナーゼとP−450反応における酸素の活性化”

龍野　睦宜（阪大・基礎工）

“P−450モデル反応”

田伏　岩夫，小寺　政人（京大・工）

“P−450モデル反応——酸素還元活性化の機構”

生越　久靖（長岡科技大）

“ロジウムポルフィリン錯体による酸素分子の活性化”

高原　洋一・山口　　兆（阪大・基礎工）

“遷移金属オキソ化合物の構造と反応性のab initio MO計算”

山本　茂義・寺岡　淳二・柏木　　浩（分子研）

“ヘム高酸化状態(Fe=O)のCAS-SCF計算”

北川　禎三（分子研）

“Fe(IV)=Oヘムの構造と反応”

1月9日（金）

杉浦　幸男（京大・薬）

“ブレオマイシン金属錯体による酸素の活性化”

木田　茂夫（分子研）

“2核金属錯体による酸素の活性化”

佐野　晴洋（京大・医）

“鉄ーポルフィリン錯体における酸素原子のポルフィリン環内の分子内移動”

森島　　績（京大・工）

“ヘムオキシゲナーゼ反応中間体モデルの電子構造”

総　　括　　森島　　績（京大・工）

おわりに　　北川　禎三（分子研）

松浦教授の基調講演では，有機反応化学の立場から酸素酸化反応における O_2 活性化，基質活性化，O_2, 基質同時活性化の機構の概観が示された。続いて，山崎教授は，P−450 におけるペルオキシダーゼ活性に注目し，HRP（西洋わさびペルオキシダーゼ）のそれと比較しながらP−450の特異性を浮き彫りにされた。すなわち，HRPではヘム近傍に酸塩基グループが存在し，これらがヘム鉄に配位した H_2O_2 分子と相互作用して，これをヘテロリティックに分解しヘムの高酸化中間体（Fe(IV)=O ポルフィリンπカチオンラジカル）を生成するのに対し，P−450 ではこれらの酸塩基グループは存在せずしたがって H_2O_2 をホモリティックに分解している可能性があり，また HRP においてみられた高酸化反応中間体は今のところ確認されていないことなどが強調された。続いて Groves 教授は鉄（Ⅲ）ポルフィリンと有機過酸との反応において生成する鉄ーペルオキシ中間体を捉え，このヘテロリティック分解により Fe(IV)=O ポルフィリンπカチオンラジカルが，ホモリティック分解により Fe とピロール窒素間にϕOが橋かけそう入した中間体が生成することを示した。

これらの基調講演に続いて，巽氏はポルフィリン鉄オキソ錯体の電子構造の特異性を軌道間相互作用ダイヤグラムを用いて説明し，O原子のラジカル性をその反応性との関連において強調した。木村氏は大環状ポリアミン-Ni(II) 錯体の O_2 活性化機構について述べ，O_2 への電子供与性の高いことが O_2 活性化にかかわっていることを示した。諸岡氏は不飽和有機化合物を配位した Pd, Ru, Rh 錯体と O_2^- 又は ROO^- との反応をのべ，不飽和化合物が16電子系の場合には，酸素アニオン種は金属を，18電子系ではリガンドを攻撃することを示した。安藤氏は TPPMn(III)Cl/ArIO 系を用いたイオウ化合物の酸化反応をのべ，活性種である Mn(V)=O と R_2S との反応性を制御する因子ならびに反応機構を示した。西長氏はコバルト-シッフ塩基錯体によるジオキシゲ

ナーゼ反応をのべ，とくに基質活性化が重要であることを示した。また船引氏は鉄-ピリジン錯体によるカテコールのジオキシゲナーゼ反応を述べ，活性種である鉄-カテコール錯体の構造の特異性を強調した。長野氏はCCl_4存在下におけるO_2^-とオレフィンとの反応においてO_2^-とCCl_4との反応中間体が活性種であることを述べ，さらにO_2^-と核酸との反応における塩基切り出し反応を述べた。

飯塚氏はヘムタンパク質－O_2錯体の微細構造とくにFe－O－O結合角がXANES（X線吸収スペクトル法の一種）法を用いて測定できる例を示し，折井氏はチトクローム酸化酵素における$O_2 \rightarrow H_2O$還元反応の電子ならびにH^+の動きをストップトフロー・フラシュフォトリシス法によって詳細に追跡した結果をのべた。ここでもP－450の反応機構と同じく，O_2への電子ならびにH^+移動が重要であるとした。牧野氏はモノオキシゲナーゼであるP－450とジオキシゲナーゼであるトリプトファン2，3-ジオキシゲナーゼにおけるO_2活性化機構を比較して論じ，後者では基質活性化が，前者ではO_2の還元過程が重要で，とくにP－450還元酵素とP－450との複合体においてヘム近傍構造の変化がIR法を用いて明らかにされその意義が強調された。龍野氏は種々の金属ポルフィリンとArIO，過酸などとから金属ポルフィリンオキソ体を生成せしめこれとオレフィンとの酸素原子トランスファー反応を詳細に検討し，とくにポルフィリン環の電子吸引性置換基導入によってエポキシ化反応の収率が増大することを強調した。またMn，Fe，Coポルフィリンにおいて活性であることも示した。小寺氏は$MnTPP\text{-}O_2\text{-}H_2/Pt$系を用いてオレフィンのエポキシ化反応が効率よく起ることを示し，とくにO_2活性化には電子とH^+とを賦与することが重要であるとした。生越氏はRh，Irポルフィリンを用いてO_2によるシクロヘキセンの水酸化反応とその機構について述べた。高原氏は種々の遷移金属－オキソ化合物の電子構造をab initio MO計算によって系統的に研究した結果を述べた。また山本氏は精度の高いab initio MO計算法を用いてFe^{4+} (=O)P(Py)錯体の電子構造を検討し，Comp IIに対するメスバウァー等の測定結果をよく説明することを示した。北川氏はComp II (Fe^{IV}=O)のO原子がH_2Oと交換すること，共鳴マラン分光から，Comp IはComp IIに近い構造をもっているようにみえることを示唆した。

杉浦氏はブレオマイシン(BLM)-鉄-O_2錯体によるDNA切断反応を述べ，とくにBLM Fe(III)OOH^-が活性種であることを述べた。また木田氏は銅2核錯体によるアスコルビン酸等の酸素酸化触媒反応について述べた。佐野氏はポルフィリン鉄-錯体のO_2による分解反応であるヘムオキシゲナーゼ反応のモデル化について述べた。すなわちポルフィリン鉄-O_2錯体の還元過程においてFe(IV)=Oが生成し，これが更に還元される過程でヘムのメソ位へ酸素原子分子内移動が起ってメソ-ヒドロキシヘムが生成し，これが更に一分子のO_2と非酵素的に反応してヘム分解が起ることを示した。最後に森島は，このメソヒドロキシヘムが何故O_2と反応するかを説

明するため，その電子構造が極めて特異であること，すなわちFe(III)-メソ-ヒドロキシヘムは脱プロトン化すると同時に分子内電子移動を起してFe(II)-メソオキシラジカルになりこれを制御する構造因子を明らかにしたことなどを述べる予定であったが，時間の都合で講演をとり止め，全体の総括討論に切り換えた。

以上各話題提供者の講演内容の概略を述べたが，O_2の活性化に焦点を絞ってこれらをまとめると次の3点にまとめられる。

① 一原子酸素添加酵素であるP－450及びそのモデル反応において，O_2活性化過程は$Fe^{2+}-O_2$の一電子還元過程でしかもプロトン（H^+）を必要とするが，その機構は未だ不明である。また活性種は，Groves教授の見出したFe(IV)=Oポルフィリンπカチオンラジカル（Fe(III)P＋PhIOまたは有機過酸から得られる）と基質とのモデル反応による生成物の類似性から，ポルフィリン鉄(IV)オキソ化合物と推定されるがその確証はない。

② 金属ポルフィリンオキソ活性種の反応性は，オレフィンのエポキシ化，水酸化反応で異なるが，C原子の電荷あるいはラジカル性が重要であろう。しかしこの点については実験，理論いずれの研究においても明確になっていない。

③ ジオキシゲナーゼ反応では基質活性化が重要であるとの説が多いが，活性種の同定はさらに詳細な検討が必要であろう。

総括討論では時間の制約もあったので以上の3点について議論したが，これら以外にもP－450におけるヘム鉄へのチオレート配位の意義について議論したが未だ推論の域を出ず，未解決の問題点の一つとして共通の認識を得るにとどまった。

本研究会ではあらかじめ問題点を絞ったこと，各自の研究成果の紹介ではなく，疑問点，問題点を出し合い討論を重視したこと，広範囲の分野の研究者が集い共通の問題について議論することを意図したことなどが功を奏して期待通りの“熱い討論会”になった。各時の持時間もあまり厳しい制限はつけず，講演時間は厳守，討論時間は臨機応変にルーズにとの原則をとったことも活発な討論の場になった原因の一つであろう。Groves教授は，全ての発表討論に参加し，日本語による討論会で詳細はフォローできなかったが，極めて面白く有意義な研究会であったと最後に筆者に感想を述べてくれた。

最後に研究会開催の機会を与えて頂いた分子研の方々及びお世話頂いた北川教授とその研究室の方々にお礼申し上げる。

分子の動的挙動と化学反応に対する磁場効果

理研　林　　久治

励起化学種のエネルギー移動や化学反応などの動的挙動に対する磁場効果の研究は最近著しく発展し，物理化学の分野において新しい視点による研究手段を提供するのみならず，新しい原理を用いた技術の開発も期待されている現状である。日本においても，研究グループの数も増加しており，また分子研においては昭和60年度から課題研究が組織されている。この様な時期に，研究成果を討論し，将来の発展を展望する目的で上記研究会を下記のプログラムで開催した。

1月9日（金）

林　　久治（理研）「あいさつ」

長倉　三郎（分子研）「総論」

阿部　晴雄（理研）「CS_2 の発光に対する磁場効果」

土屋　荘次（東大教養）「単一回転振電準位にある分子の蛍光に対する磁場効果」

松本　吉泰（理研）「S_1 ジアザベンゼンの蛍光減衰過程における磁場効果」

中村　淳子（理研）「光励起初期過程におけるエネルギー移動と磁場効果」

太田　信広（北大応電研）「アザ化合物の気相発光偏光特性と外部磁場効果」

1月10日（土）

加藤　　肇（神戸大理）「シンクロナスモード色素レーザーで励起した Cs_2 分子の動的挙動と磁場効果」

林　　久治（理研）「燃焼反応に対する磁場効果」

坂口　喜生（理研）「Laser-Photolysis 法と CIDEP 法による光化学反応の磁場効果と磁気同位体効果」

岡崎　正治（愛媛大医）「Spin Trapping 法による化学反応と生体反応の磁場効果」

谷本　能文（金沢大薬）「凝縮系における化学反応の磁場効果」

中垣　良一（分子研）「電子移動を初期過程とする分子内光反応に対する磁場効果」

桜木　宏親（分子研・筑波大化）「オレフィンの異性化反応の磁場効果」

中村　　博（九大工）「ポルフィリン・ビオローゲン連結系の光誘起電子移動反応に対する磁

場の効果」

秦　　憲典（青学大理工）「アザ芳香族化合物の光化学反応の磁場効果」

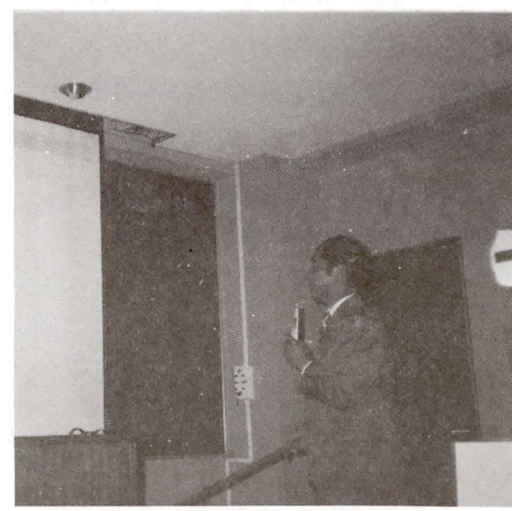
森田　　浩（千葉大工）「増感剤を含むいくつかの高分子の光橋かけ反応に対する磁場効果」

平田　善則（阪大基礎工）「Pyrene-Amine Exciplex 系の光化学初期過程」

又賀　　昇（分子研・阪大基礎工）「まとめ」

以下に講演の要点を述べる。

長倉はこれまでの研究のまとめと将来への展望を行い，液相反応ではラジカル対の関与する反応の研究は原理的にはほぼ解決したので，触媒・酵素・生体反応などへの拡張が要望される事，気相化学種の動的挙動に関しては，未解決の問題が残されている事を示した。磁場効果は高スピン有機分子などと共に「スピン化学」という新しい分野を確立しつつあると述べた。9日以後の講演は気相分子の励起エネルギー移動に関するもので，阿部は，1974年松崎と長倉により見出された CS_2 けい光の奇妙な磁場消光（ナノ秒領域の寿命は不変で発光強度のみ減少する。）に対して，発光励起スペクトルとピコ秒領域の寿命の測定により，分子内の速い散逸過程が磁場消光の原因であることを明らかにしたが，理論家の協力を得た機構の解明が必要であると述べた。土屋は SO_2 や CS_2 のゼーマンビートより単一回転振電準位の g 値を求めたが，エネルギー準位依在性などの規則性はなく，三重項準位の偶然性が大きく作用していることを紹介した。



松本はいわゆる中間的分子のけい光の機構の研究で磁場効果も有力な役割を担ってきたことを報告したが，最近の実験結果を総括的に説明することは困難で，高分解能測定で分子の固有状態を測定することなどが重要であると述べた。中村は磁場効果の研究を通して，中間的分子のけい光の機構として遠隔衝突によるエネルギー移動で説明できると提案した。勇敢に定説に疑問を投げかけることは重要であるが，万人が納得する実験的証拠をひとつでも提出することが必要であろう。太田は偏光特性に磁場効果が存在することを示し，磁場がない場合でも核スピンの影響がある可能性を示した。

10日の加藤と林の講演は気相反応に関するもので，加藤はアルカリ分子の発光の経時変化をピコ秒レーザーを用いて測定し，I_2 と同様に三重項状態よりの前期解離が磁場により促進されると報告した。林は大気圧火炎中の種々の化学種の発光強度に磁場効果があることを見出したがこ

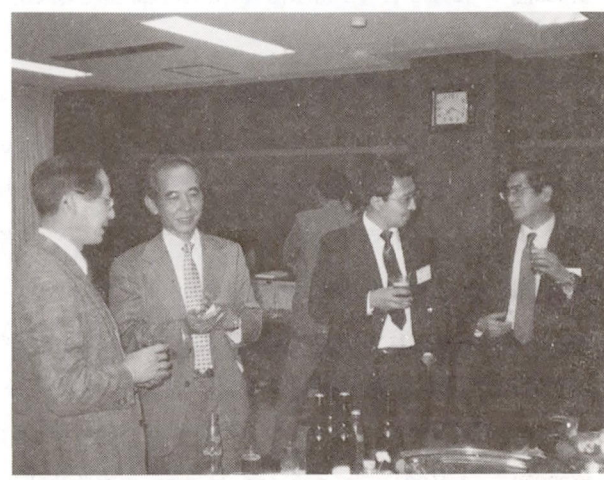
れらの機構には未解決の問題が多いので，素反応に分解して，各々の反応の磁場効果の原因を低圧フロー法で研究する必要のある旨の報告をした。

以後の講演は森田のを除いて，溶液中の光化学反応に関するものである。坂口らは1980年にラジカル対のST変換速度の磁場効果をレーザーホトリシス法で測定に成功したが，ラジカルの構造や機構の研究は，CIDEP法やCIDNP法などを用いて多角的に行う必要性を指摘した。ミセル中の反応の大きな磁場効果の機構はCIDEP法や常磁性イオンの内部磁場効果を用いて緩和機構で説明できることを示し，重原子を含む反応ではスピン—軌道相互作用により効果が小さくなるものの磁気同位体効果の研究が重要であると述べた。岡崎はスピン捕捉法で散逸ラジカル収量を測定すると磁場効果が感度良く測定できることを示し，またマイクロ波で緩和を促進すると短寿命ラジカル対の作用スペクトルが測定できることを紹介した。理論的解析によりミセル中のラジカル対のJは3G以下と求まり，一部で提案されているST_機構は有効でないことが分かる。本方法は同位体分離に利用でき，将来の発展が期待される。

谷本は様々な反応に磁場効果を適用し，電子移動反応で大きな効果を得、磁場変調法やMHD機構による磁場効果の研究も報告した。中垣は鎖でつながれた電子供与性と受容性基を持つ分子の反応生成物の収量の磁場効果や鎖の長さの効果を紹介した。桜木は磁場効果を用いた光異性化機構の研究を報告した。中村は散逸過程のほとんどない系での逆電子移動速度の磁場効果を測定し，緩和機構が有効なことを示した。

秦は1976年HFI—J機構による反応収量の磁場効果の検出に成功し，磁場効果を用いて反応機構の研究を行ってきたが，他の方法による反応中間体の直接測定が必要であろう。森田は膜上の光レジストのゲル化効率が磁場により向上することを報告したが，反応機構の解明が望まれる。平田はラジカルイオン対には種々の構造を持つものが存在すると考えられるので，イオン対の研究に磁場効果を利用している現状を報告した。

磁場効果研究の今後は長倉の講演に尽きるが，多角的方法による総合的な研究と新しい分野に果敢に挑戦することが肝要であろう。なお，本研究会の要旨・論文集が若干まだ私の手元に残っているので希望者には発送いたします。最後に本研究会の開催に関して，長倉所長をはじめ分子研の方々には大変お世話になり，ここに感謝の意を表する。



分子研コロキウム

第343回 昭和61年9月3日 Solid State Properties of Some Complex Salts of TCNQ
(Martin R. Willis ; Univ. of Nottingham)

第344回 9月11日 Theoretical Studies of the Dynamics of the Reactions $H+H_2 \rightarrow H_2+H$, $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ and Their Isotopic Counterparts
(George C. Schatz ; Northwestern Univ.)

第345回 9月17日 二官能性鎖状分子の光化学
—分子内競争反応におけるメチレン鎖長効果と磁場効果— (中垣 良一)

第346回 9月24日 非剛性分子の分光学 —電子励起分子の大振幅振動— (奥山 克彦)

第347回 10月1日 私の研究と水との関わり (関 集三)

第348回 10月8日 グラファイト・アルカリ金属層間化合物の水素吸収と物性 (榎 敏明)

第349回 10月15日 光化学反応の半導体プロセスへの応用 —光励起エッチング— (早坂 伸夫)

第350回 10月22日 Laser Probing of Chemical Reaction Dynamics
(Stephen R. Leone ; Univ. of Colorado)

第351回 10月29日 非断熱遷移と衝突・反応過程の動力学 (中村 宏樹)

第352回 11月5日 Photoionization Studies of Molecular Complexes Using Synchrotron Light
(J. Robb Grover ; Brookhaven Natl. Lab.)

第353回 11月13日 大振幅振動のスペクトロスコピーとダイナミックス (伊藤 光男)

第354回 11月26日 分子性結晶における電子およびプロトン移動と相転移 (三谷 洋興)

第355回 12月3日 Kinetics of Fluorescence Quenching of n−(9−Anthroyloxy) stearic Acids in Micelles
(S. M. B. Costa ; Centro de Quimica Estrutural, IST, Lisboa, Portugal)

第356回 12月10日 ダイオードレーザーによる不安定分子種の赤外分光 (山田 千樫)

第357回 12月17日 高スピン有機分子及び分子集合の分子設計と構築
—有機強磁性体へのアプローチ— (岩村 秀)

第358回 12月24日 CIDEP に関する最近の研究 (井早 康正)

第359回 1月7日 分子線化学発光法を用いた準安定原子の反応過程の研究 (田林 清彦)

第360回 1月14日 共鳴逆ラマンスペクトルのバンド形変化の解析 (高柳 正夫)

第361回 1月21日 プロトン移動反応の理論的研究 (西本 吉助)

第362回 1月28日 アルキルチオ-TTF 誘導体及びその電荷移動錯体の物性 (今枝 健一)

国際交流

海外からの招へい研究者

(61. 8. 1～62. 2.28)

1．評　議　員

R. G. Parr	(アメリカ　ノースカロライナ大学教授)	62. 3. 7－62. 3.15 (予定)

2．外国人客員研究部門

J. M. Lee	(韓国　全北国立大学助教授)	61. 3. 1－61.11.30
J. Jeszka	(ポーランド　科学アカデミー上級研究員)	61. 5.27－61.11.26
E. Tiemann	(西ドイツ　ハノーバー大学教授)	61. 6. 1－62. 3.11
J. R. Grover	(アメリカ　ブルックヘブン国立研究所主任研究員)	61. 6. 6－62. 4.30
A. L. Verma	(インド　ノースイースタンヒル大学教授)	62. 1. 5－62.12.28

3．文部省招へい外国人研究員

S－O. Oh	(韓国　慶北国立大学教授)	61. 7. 1－61. 8.31 62. 1. 6－62. 3. 5
H. S. Yoo	(韓国　チュンブク国立大学助教授)	61. 7. 1－61. 8.31 61.12.23－62. 2.22
孫　金金	(中国　復旦大学教授)	61. 7.18－61.11.30
王　萍	(中国　中国科学院化学研究所助手)	61.10.29－62.10.27
P－S. Song	(アメリカ　ネブラスカ大学化学部長)	62. 1. 5－62. 3.31
I. Munro	(イギリス　ダーズベリー研究所主幹研究員)	62. 1.22－62. 4.30

4．日本学術振興会招へい外国人研究者（＊二国間交流）

C. Daniel ＊	(フランス　ストラスブール大学主任研究員)	61. 6. 1－61.11.30
M. R. Willis	(イギリス　ノッチンガム大学準教授)	61. 6.15－61. 9.12
李　家　明＊	(中国　中国科学院化学研究所教授)	61. 9. 4－61. 9. 5
S. M. B. Costa	(ポルトガル　ポルトガル工科大学教授)	61.10.21－62. 2.21
P. G. Mezey ＊	(カナダ　サスカチェワン大学教授)	62. 1.10－62. 2.14
J. T. Groves	(アメリカ　プリンストン大学教授)	62. 1. 6－62. 1. 9

5．岡崎コンファレンス

D. J. Klein	(アメリカ　テキサスA＆M大学教授)	61. 9. 6−61. 9.12
A. A. Ovchinnikov	(ソ連　科学アカデミー化学物理研究所教授)	61. 9. 7−61. 9.12
W. Weltner, Jr.	(アメリカ　フロリダ大学教授)	61. 9. 7−61. 9.11
V. Saile	(西ドイツ　ハンブルグシンクロトロン放射研究所研究員)	62. 2. 3−62. 2. 8
R. Stockbauer	(アメリカ　国立標準局研究員)	62. 2. 3−62. 2. 8
F. C. Brown	(アメリカ　イリノイ大学教授)	62. 2. 4−62. 2. 8
J. Klein	(フランス　パスツール大学教授)	62. 2. 4−62. 2. 8
T. K. Sham	(アメリカ　ブルックヘブン研究所研究員)	62. 2. 4−62. 2. 8

6−1．研　究　会　等

厳　大　玄	(中国　中国科学院高エネルギー物理研究所)	61.11.27−61.11.29

6−2．日中シンポジウム

銭　人　元	(中国中国科学院化学研究所教授)	61.11.17−61.11.21
鄢　宝　珍	(中国中国科学院化学研究所助教授)	61.11.17−61.11.21
郭　鳴　鳳	(中国天津電源研究所講師)	61.11.17−61.11.21
周　淑　琴	(中国中国科学院化学研究所講師)	61.11.17−61.11.21
劉　同　明	(中国中国科学院化学研究所助教授)	61.11.17−61.11.21
貝　建　中	(中国中国科学院化学研究所助理研究員)	61.11.17−61.11.21
朱　道　本	(中国　中国科学院化学研究所助教授)	61.11.17−61.11.21
銭　民　協	(中国　中国科学院化学研究所講師)	61.11.17−61.11.21
何　平　笙	(中国　中国科学技術大学助教授)	61.11.17−61.11.21
李　素　珍	(中国　中国科学院化学研究所講師)	61.11.17−61.11.21
彭　景　翠	(中国　湖南大学助教授)	61.11.17−61.11.21
王　佛　松	(中国　中国科学院長春応用科学研究所長)	61.11.17−61.11.21
趙　成　大	(中国　東北師範大学教授)	61.11.17−61.11.21
常　友　明	(中国　中国科学院化学研究所講師)	61.11.17−61.11.21
陳　尚　賢	(中国　中国科学院化学研究所助教授)	61.11.17−61.11.21
呉　培　基	(中国　中国科学院化学研究所講師)	61.11.17−61.11.21
劉　志　杰	(中国　西北大学助教授)	61.11.17−61.11.21
穆　紹　林	(中国　揚州師範学院副教授)	61.11.17−61.11.21

林　森　浩	(中国　中国科学院上海原子核研究所講師)	61.11.17－61.11.21
張　和　康	(中国　上海交通大学教授)	61.11.17－61.11.21
曹　　鏞	(中国　中国科学院化学研究所助教授)	61.11.17－61.11.21

7．招へい協力研究員

M. S. Jhon	(韓国韓国高等科学技術院教授)	61. 8. 7－61. 8. 9
K. Heinzinger	(西ドイツ　マインツ研究所 (MPG) 教授)	61. 8.28－61. 8.30
P. V. Schleyer	(西ドイツ　エアランゲンニュルンベルグ大学教授)	61. 8.31－61. 9. 2
V. S. Letokhov	(ソ連　科学アカデミー分光学研究所副所長)	61. 8.31－61. 9. 3
A. Puretzky	(ソ連　科学アカデミー分光学研究所主任研究員)	61. 8.31－61. 9. 3
銭　人　元	(中国中国科学院化学研究所教授)	61. 9. 1－61. 9. 3
岡　　武史	(アメリカ　シカゴ大学教授)	61. 9. 3－61. 9. 4
E. M. Kosower	(イスラエル　テルアビブ大学教授)	61. 9. 3－61. 9. 6
R. Rigler	(スウェーデン　カロリンスカ研究所教授)	61. 9. 4－61. 9. 5
H. Motz	(イギリス　大阪大学客員教授(オックスフォード大学)	61.10. 9－61.10.10
G. H. Atkinson	(アメリカ　アリゾナ大学教授)	61.12. 4－61.12. 6
M. Stockburger	(西ドイツ　マックスプランク研究所)	61.12.15－61.12.17
M. Kryszewski	(ポーランド　分子・高分子研究所長)	62. 2. 1－62. 2. 4
R. S. Becker	(アメリカ　ヒューストン大学教授)	62. 3. 3－62. 3.10 (予定)
B. Brocklehurst	(イギリス　シェフィールド大学教授)	62. 3.16－62. 3.20 (予定)

8．特別協力研究員

H. Petek	(アメリカ　カリフォルニア大学バークレー)	60. 8. 1－62. 7.31
田　曽　挙	(中国　復旦大学博士候補生)	61. 5. 1－61.10.31
B. Y. Lee	(韓国　慶尚大学副教授)	61. 6.25－61. 8.25
P. N. Skancke	(ノルウェー　トロムゼ大学教授)	61. 8.15－61.12.15
T. B. Tang	(香港　バプティスト大学講師)	61. 8.10－61. 8.24
J. Groot	(イギリス　ヨーク大学大学院生)	61. 9. 8－61.12. 7
K. Kemnitz	(アメリカ　コロンビア大学博士研究員)	61.10. 1－61.11.15
呉　長　勤	(中国　復旦大学博士候補生)	61.10.11－61.10.24
J. T. Hougen	(アメリカ　国立標準局主任研究員)	61.11. 5－61.11.16
I. I. Plazibat	(ユーゴスラビア　スプリット大学講師)	61.11.11－62. 9.10

I. Roeggen	(ノルウェー　トロムゼ大学助教授)	62. 1. 5−62. 6.30
温　　暉	(中国　中国科学院化学研究所研究員)	62. 2.20−63. 2.19
金　俗　謙	(中国　北京師範大学講師)	62. 2.20−62. 6.14

海外からの訪問者

D. Kleppner	(アメリカ　マサチューセッツ工科大学教授)	61. 8.11
S. F. Nelsen	(アメリカ　ウィスコンシン大学教授)	61. 8.19−61. 8.22
T. Traylor	(アメリカ　カリフォルニア大学サンディーゴ教授)	61. 8.20−61. 8.22
Z. Slanina	(チェコスロバキア　科学アカデミー研究員)	61. 8.22−61. 8.25
R. J. Boyd	(カナダ　ダルウジー大学教授)	61. 8.29−61. 8.30
M−W. Ruf	(西ドイツ　カイザースローテルン大学研究員)	61. 8.31−61. 9. 1
王　治　文	(中国　吉林大学教授)	61. 9. 4−61. 9. 5
蔣　占　魁	(中国　吉林大学教授)	61. 9. 4−61. 9. 5
P. Froelich	(スウェーデン　ウプサラ大学研究員)	61. 9. 8−61. 9. 9
G. C. Schatz	(アメリカ　ノースウエスタン大学教授)	61. 9.11
K. M. Llen	(西ドイツ　マインツ大学教授)	61. 9.12
J. M. Basset	(フランス　CNRS 触媒研究所主任研究員)	61. 9.17−61. 9.18
J. P. Gromiec	(ポーランド　職業医学研究所主任研究員)	61. 9.24−61. 9.28
L. A. Gromiec	(ポーランド　ロッズ工科大学助手)	61. 9.24−61. 9.28
N. T. Yu	(アメリカ　ジョージア工科大学教授)	61. 9.26
R. F. Borkman	(アメリカ　ジョージア工科大学教授)	61.10. 1
D. K. Evans	(カナダ　原子力研究社主任研究員)	61.10. 7−61.10. 9
F. Petit	(フランス　ライル大学教授)	61.10.15
徐　光　憲	(中国　北京大学・清華大学教授)	61.10.15−61.10.17
D. Kreysig	(東ドイツ　フンボルト大学教授)	61.10.18
A. Rieker	(西ドイツ　チュービンゲン大学教授)	61.10.19−61.10.29
S. R. Leone	(アメリカ　コロラド大学教授)	61.10.22
R. H. Marchessault	(カナダ　カナダゼロックス中央研究所長)	61.10.23
R. G. Crystal	(カナダ　カナダゼロックス中央研究所主任研究員)	61.10.23

W. S. Canghey	(アメリカ　コロラド州立大学教授)	61.10.24－61.10.25
R. Sustmann	(西ドイツ　エッセン大学教授)	61.10.26－61.10.27
A. Bianconi	(イタリア　ローマ大学教授)	61.10.27－61.10.29
M. L. Ginter	(アメリカ　メリーランド大学教授)	61.10.29－61.10.30
C. Wallace	(アメリカ　国立科学財団)	61.11. 4－61.11. 5
莫　作　友	(シンガポール　シンガポール国立大学講師)	61.11. 8－61.11. 9
D. N. Hendrickson	(アメリカ　イリノイ大学教授)	61.11.17
G. L. Geoffroy	(アメリカ　ペンシルバニア州立大学教授)	61.12.16
Yu. A. Ustynyug	(ソ連　ロモノソフ　モスコー大学教授)	61.12.23
V. A. Pestunovitch	(ソ連　イルクーツク有機化学研究所)	61.12.23
B. Dobson	(イギリス　ダーズベリー研究所研究員)	62. 2.17
J. J.Wrenn	(アメリカ　マサチューセッツ工科大学学生)	62. 2.25

海外渡航 (61.9～61.12)

氏名	所属・職	期間	目的国	目的
篠原久典	電子構造研究系 助手	61. 6.16 ～61. 9.10	連合王国	分子及び分子会合体の電子構造動力学の共同研究及び調査のため
齋藤一夫	錯体化学実験施設 教授	61. 8.15 ～61. 9. 5	ギリシャ ベルギー イタリア	ギリシャのアテネにおいて開催される第24回国際錯塩化学会議及び第10回非水溶液化学会議並びに第11回マクロ環化学会議出席のため
遠藤泰樹	分子構造研究系 助手	61. 8.15 ～61. 9.19	連合王国	高分解分光による反応中間体の分光と反応機構の解明に関する共同研究及び調査のため
木田茂夫	錯体化学実験施設 教授	61. 8.21 ～61. 9. 7	ギリシャ ユーゴスラビア イタリア	第24回国際配位化学会議出席及び錯体化学研究のため
北川禎三	分子構造研究系 教授	61. 8.31 ～61. 9.19	アメリカ合衆国	第10回国際ラマン分光学会に出席のため
諸熊奎治	理論研究系 教授	61. 9. 3 ～61. 9.13	アメリカ合衆国	アメリカ化学会秋季年会出席と理論化学研究討論のため
西信之	電子構造研究系 助教授	61. 9.11 ～61. 9.23	連合王国	82回 Faraday Discussion 講演オックスフォード大学，エジンバラ大学訪問のため
齋藤一夫	錯体化学実験施設 教授	61. 9.23 ～61.10. 2	連合王国	国際純正応用化学連合会議に出席のため
正畠宏祐	分子集団研究系 助教授	61.10.19 ～61.10.31	中華人民共和国	中国の分子科学研究状況の視察及び招待講演を行うこと
大峯巌	理論研究系 助教授	61.10.21 ～61.11.20	連合王国 ドイツ連邦共和国	溶液内化学反応の理論に関する共同研究及び調査とミュンヘン工科大学でのセミナー及び共同研究のため
木村克美	分子集団研究系 教授	61.10.23 ～61.10.30	大韓民国	韓国化学会年会及びソウル国立大学並びに高等科学技術研究所にて招待講演のため
齋藤一夫	錯体化学実験施設 教授	61.11.26 ～61.12. 1	台湾	分子科学及び錯体化学の研究のため
榎敏明	極低温センター 助手	61.12. 1 ～61.12.12	アメリカ合衆国	アメリカ材料学会「グラファイト層間化合物シンポジウム」において招待講演を行うこと及び研究打合せ
木村克美	分子集団研究系 教授	61.12.13 ～61.12.22	スウェーデン	高分解能光電子分光の研究動向調査のため

人事異動 (61.9～62.1)

異動年月日	異動前	氏名	異動内容	備考
61. 9. 1		角 克宏	技官（技術課）に採用	研究機器技術係
61. 9. 1		桐山 久美子	事務補佐員（電子計算機センター）に採用	
61. 9. 7	技官（技術課）	佐藤 健児	辞職	分子集団研究系技術係
61. 9. 22		薮下 聡	技官（技術課）に採用	理論研究系技術係
61. 10. 1		高柳 正夫	助手（電子構造研究系）に採用	電子状態動力学研究部門
61. 10. 20		堀之内 理美	事務補佐員(分子構造研究系)に採用	
61. 10. 31	事務補佐員（分子構造研究系）	手嶋 雅子	辞職	
61. 11. 1	技官（技術課）	村田 滋	助手(相関領域研究系)に配置換	相関分子科学第一研究部門
61. 11. 16		高橋 正彦	技官（技術課）に採用	分子集団研究系技術係
61. 12. 1		中島 清彦	助手(錯体化学実験施設)に採用	錯体触媒研究部門
62. 1. 1	講師(大阪市立大学理学部)	磯邉 清	助教授(相関領域研究系)に採用	相関分子科学第一研究部門

編　集　後　記

「分子研レターズ」第16号の裏表紙は，長倉機構長が分子科学研究所に寄贈してくださった絵で，元愛知教育大学教授の市川晃画伯に依頼し描いてもらったものです。本研究所の2階会議室に飾られていますので，本研究所へ来られたときには是非同室に立寄り観賞していって下さい。また，先生の強い御希望で記事にはしませんでしたが，長倉先生が去る11月27日に東海テレビ文化賞を受賞されたことをこの欄を利用してお伝えしたいと思います。本年3月には，井口洋夫先生と齋藤一夫先生が定年で御退官になります。それで本号では，お二人の先生に分子研での研究生活をふりかえっていただきました。

分子研レターズ編集委員会
木　村　克　美
北　川　禎　三（本号代表）
高　谷　秀　正
吉　原　經太郎

分子研レターズNo.16

発行年月	昭和62年3月
印刷年月	昭和62年3月
発　行	岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所
編　集	分子研レターズ編集委員会
印　刷	株式会社　荒川印刷