

ISSN 0385-0560

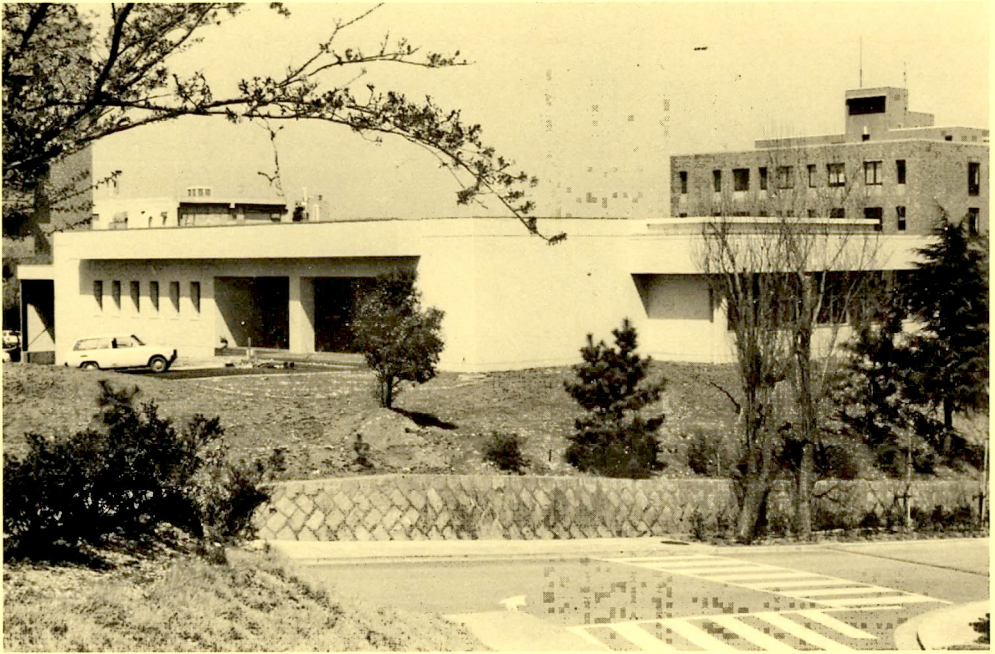
INSTITUTE FOR MOLECULAR SCIENCE

分子科学研究所

分子研レターズ

昭和56年3月

NO. 9' 81



正門を入って左手の丘の上に、待望の職員会館が完成した。一階は食堂、喫茶コーナー、地下室は、卓球などができるトレーニングセンターになっている。

目 次

視 点

実生の研究	分子研 赤 松 秀 雄	1
-------	-------------	---

レターズ

UVSORの発足	分子研 井 口 洋 夫	2
UVSOR発足までの経過	分子研 木 村 克 美	3
UVSORの概要	分子研 渡 辺 誠	4
UVSORに期待する	大阪市大原研 小 塩 高 文	7
UVSORへの期待	名大工 伊 藤 憲 昭	9
UVSORへの期待	名大プラズマ研 大 谷 俊 介	11
分子研UVSORに期待する	理 研 小 林 常 利	12

研究室紹介

分子構造学第1部門	分子研 広田栄治・斉藤修二	15
-----------	---------------	----

岡崎コンフェレンス

第11回岡崎コンフェレンス報告

分子内ポテンシャル函数 —現状と将来—	分子研 藤 山 常 毅	23
---------------------	-------------	----

第11回岡崎コンフェレンス After dinner talk 「Students Present

and Spectroscopists Past」	東工大 R.Norman Jones	26
---------------------------	--------------------	----

第12回岡崎コンフェレンス報告

化学および生化学過程における遷移金属錯体の役割	分子研 高 谷 秀 正	32
-------------------------	-------------	----

研究会報告

化学反応性把握への理論と実験からのアプローチ	京大教養 速 水 醇 一	37
無機化学と電子状態理論の接点	京大工・分子研 米 沢 貞次郎	41

生物における電子の挙動—クロロフィルを中心として……………	静岡大教育 広 田 文 彦…………43
Photochemical Energy Conversion in Solutions	
Including Dispersed System……………	筑波大 徳 丸 克 己…………45
液体および溶液における動的構造……………	分子研 藤 山 常 毅…………46
外国人研究員紹介	
Bryan R. Henry 教授 ……………	分子研 花 崎 一 郎…………50
センターニュース	
機器センター……………	51
装置開発室……………	51
電子計算機センター……………	52
昭和55年度共同研究〈後期〉採択一覧……………	55
分子研コロキウム……………	59
所内ニュース……………	61
編集後記……………	62

視 点

実 生 の 研 究

分子研 赤 松 秀 雄

分子研の所長室に一鉢の棕呂竹がある。これは昭和50年4月30日われわれが旧愛知教育大学の図書館跡に集合して事実上分子研の発足となった日、いち早く名古屋から訪ねてきた田仲二郎君が手に下げてきてくれたものである。「実生棕呂竹」の札があって、当時は背たけも20センチほどの小さいものであった。実生（みしょう）とは草木が種子から萌出て成長することをいう。

新しい研究所の創設にあたっては、その目的に応じて研究員が選ばれる。当然のこととして、それぞれ既に業績もあり実力を備えた人、いわゆる“できた人”で構成される。研究所が直ちに活動を開始し、早々に業績をあげることでできるのはそのためである。いわば良い木を選んで移植することになえられる。木々は早々に花を咲かせるであろう。それはまさに意図した所であるに違いない。しかし別の見方をすれば、既に他所の土で育ったものの延長ともいえる。研究所が有機的組織体として生命を保つ所以は、その土から新しい実生の研究が育つことである。このことは研究所という制度のもつ必然的な属性であり、また使命でもあろう。この本質は共同利用機関としての研究所についても変わるものではない。共同利用機関を単に完備した施設としてのみ見たり、あるいは人事交流の渋滞を憂える余り、実生の研究を育てる配慮を欠いてはならない。

日本学術会議が分子研の設置に関する勧告を行ったのは昭和40年のことである。当時の学術会議は上野にあった。現在の学士院に建替えられた以前の古い建物であったが、その附近には椿の木が多い。それもすべて白花の椿である。寛永寺の黒門の脇に大きい白椿の木があるが、その種からの実生のもと思われる。私は正門の脇の椿の実を拾って記念として、わが家の土に埋めておいた。殻が若くてかたかったせいかわずか発芽しなかったが、3年ほどしてようやく芽を出した。椿は成長のおそいものである。はじめて花をつけるまでには、さらに10年ほどかかった。やはり白い花が咲いた。私はこの椿を分子研に植えたいと思っていた。はじめは手軽にもってこれる積りであったがいつの間にか大きくなって、鎌倉の家から岡崎に持ってくるのが手軽にはできなくなった。

棕呂竹の方は一度鉢を大きくして植え替え、現在は70センチ余りに育っている。分子研の発足に寄せられた研究者の期待を忘れぬように大切にしてほしいと思う。 (56.2.14)

レターズ

UVSOR の発足

分子研 井 口 洋 夫

分子科学研究の一つの柱に、分子と光との相互作用の研究分野がある。その波長範囲は遠赤外からX線領域に及び、その対象は極めて広い。

分子科学研究所はその創設準備過程に於ても、同様な議論から、「大型研究設備」を計画しその中最大なものとして、SORの設置を期していた。それら大型研究設備は、

1. 高精度分光・超高速パルス観測システム
2. ピコ秒紫外-赤外連続可変波長レーザー
3. 高分解能遠赤外分光システム
4. 極端紫外光源並びに観測システム (UVSOR)

であり、1. 2. 3は昭和54年度に発足し得た。昭和55年、まず極端紫外光観測システム設置が認められ、昭和56年から待望の光源の発足が確実となった。

ここまで到達できたのも、所内外の研究者の有形無形の推進、支援、そして建設的な批判によるより有効な実行計画の設定、さらに文部省、管理局の積極的な努力の賜物と、旗振り役をした自分として、感謝に満ちている。これに答える道は、“使いやすいUVSOR”をつくって、分子科学のみならず、多くの分野の研究を促進することにあると考えている。ちょうど入試合格の内定通知を受け、「これからが勝負」というのが実感である。

SORについては日本は学問的先進国であるといい得よう。東大核研に於てSOR-RING (0.4GeV)が、東大物性研の研究施設として稼動し、多くの成果を生みつつある。また高エネルギー物理研でPhoton Factory (2.5GeV) が1日も早い稼動をめざして建設が進められており、電総研の装置も着々とその歩を進めている。

UVSORはこれらの装置の中間的な性能—中型SOR—をもって、上記の施設と相補的な活動を3年後に開始すべく準備を進めている。そのため、UVSORでは化学的実験（取扱いに注意を要する気体の使用など）をも可能にして、“Chemisor”の機能をもたせようと考えている。

機能分担と共に、関西寄りの中部地区に位置するUVSORとしては、地域分担を含めて、先達SOR-RING, Photon Factoryと充分協議して、新しい機能を充分発揮できるようにしていければと考えている。

重ねて、推進に力をかけて下さった多くの方々に感謝すると共に、これからの支援をお願い申し

上げる。

UVSOR発足までの経過

分子研 木 村 克 美

分子科学研究所は創設準備段階（昭和49～50年）において、大型研究設備の一環として、シンクロトロン放射による極端紫外連続光源の設置計画が取り上げられ、その後すでに数年が経過した。昨年度（55年度）まず観測システムがスタートし、本年度（56年度）いよいよSOR光源の建設がスタートすることになった。今後は昭和58年度完成を目ざしてUVSOR計画は大きく動き出すことになった。

UVSORというニックネームが正式に(?)付いてから、すでに2年たった。その間、所外からの多数のバックアップをえて分子研でUVSOR計画が一層具体化するとともにそれに付随して研究会等いろいろな動きがあった。ここでは、この2年間のUVSOR関係の活動状況を振り返ってみる。

まず昭和54年4月、UVSOR計画を所外にアピールするため、最初のパンフレットUVSOR-1「極端紫外連続光源(UVSOR)計画—そのあらまし」が印刷され全国の関係者に配布された。その後、UVSOR-2「極端紫外連続光施設の概略」およびUVSOR-3「UVSOR計画—その総括」が54年7月と11月にあいついで出版された。

54年12月には第1回のUVSOR研究会が開催され、UVSOR計画を広く所外に紹介するとともに所外の意見を求める目的で行われた。この研究会では所外から45名、所内21名、あわせて66名が参加し、SORの専門家をはじめ多くの参加者から貴重な意見が得られ、その後の計画推進の大きな励みになった。このときの講演要旨集はUVSOR-4として印刷された。

55年のはじめ、まずUVSOR設置計画委員会が分子研所長の諮問機関として発足し、UVSOR計画に関してアドバイザー的役割を果たしている。この委員会は所外7名、所内3名の委員で構成されている。所外委員は次の7名である(敬称略)。小塩高文(大阪市大原子力研)、神前熙(東大物性研)、朽津耕三(東大理学部)、高良和武(高工研放射光施設)、志田忠正(京大理学部)、高山一男(東海大開発技術研)、平尾泰男(東大核研)、所内委員は井口洋夫、広田栄治および筆者の3名である。

昭和55年度に入って、UVSOR観測システムの一部が予算化され、瀬谷・波岡型真空分光器(1 m)2台、大型分子線装置、発光測定装置および種々の計測装置が56年3月末までにそろうことになっている。一部すでに運転が始まっているものもある。観測システムが55年度認められたことで、UVSORマシンの建設の兆しが見え始めてきたが、情勢は必ずしも明るくなくむしろ厳しいものがあった。しかし幸いにも所長はじめ関係者の努力が実って56年度マシンの予算が決まり、いよいよ

分子科学およびその関連分野の研究のための専用SORの建設がスタートすることになった。

54年春、十数名からなる所内ワーキング・グループが発足し、その代表者が毎月1～2度集まってUVSOR計画の打合せを行っている。(代表者のメンバーは、井口洋夫、小谷野猪之助、正畠宏祐、渡辺誠、内田章および筆者の7名である。)また、分子研の共同研究の一環として「協力研究」および「共同研究(狭義)」があるが、SOR専門家の参加をえてマシンの設計が進められている。

55年12月、第2回のUVSOR研究会が開催され、線型加速器およびシンクロトロン設計について詳しい報告が行われ、SORの専門家から多数の有益な意見をいただいている。またこの研究会では観測システムの進行状況についての報告もあった。この研究会の講演要旨集は56年3月に印刷されることになっている。

UVSOR計画の推進に当って所外の意見を求める一つの方法として、二度にわたってアンケート調査が行われた(昭和54年9月、55年4月)。第1回は主に中部地区以西の研究者を対象としたが、その結果予想以上に多数の方々が強い関心をもっていることがわかった。第2回のアンケートは全国的に送付され、約120名の方々から回答をいただいた。(その内訳は化学系33名、物理系26名、工学系5名、生物系1名であった。)UVSOR計画の四つのどの分野に関心があるかについては、分光68名、光電子分光45名、光化学46名、反応素過程32名、その他16名という集計結果が得られた(ただし、同一人が二つ以上に記入した場合も含まれている。)UVSOR完成後、利用を希望する方は66名、当面は考えていない方56名となっている。その他、種々の質問に回答していただき、またいろいろ有益なご意見をいただいたことを感謝するとともに、今後の計画の推進にこれらのご意見をできるだけ反映していきたいと考えている。なお、このアンケートの集計結果はUVSOR-6号で筆者がやや詳しく紹介しているので、興味ある方はそれをご覧いただきたい。

UVSORは昭和58年度完成を目ざして動きだすことになったが、共同利用機関のUVSORとして使い易いものになるよう全国のユーザーの積極的なご意見、ご協力をお願いする次第である。

UVSORの概要

分子研 渡 辺 誠

UVSORは600MeVの中型の電子ストレージリングであり、その入射器は15MeVの線型加速器を前段加速器とする600MeVのシンクロトロンである。リングは8つの偏向部と4つの長い直線部と4つの短い直線部からなる(図1参照)。直線部には四極電磁石のダブレットを置く。長い直線部の

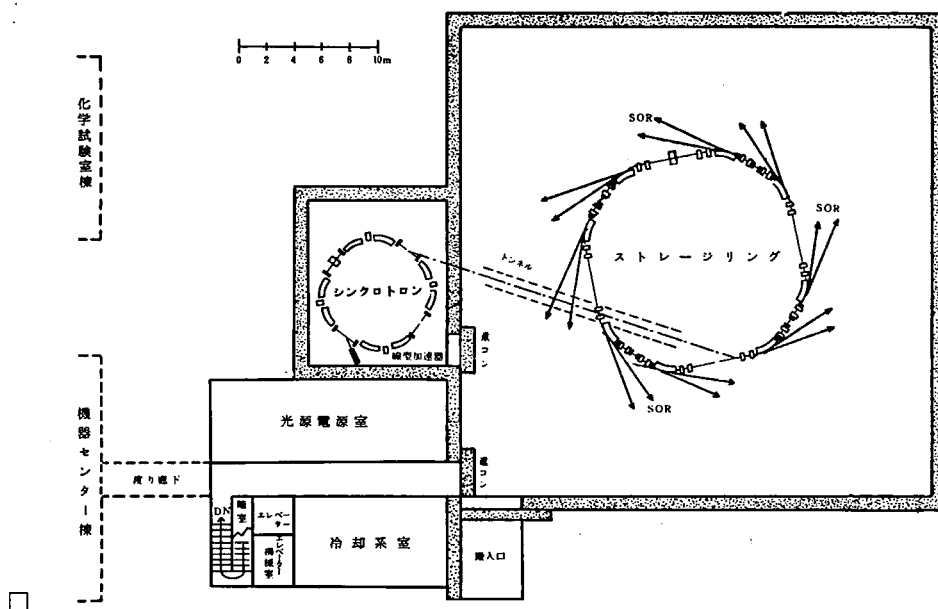


図1. 極端紫外光実験施設の配置図(B2F)

2ヶ所に入射用インフレクターと高周波加速空洞をおく。残りの2ヶ所は将来のウィグラー用である。SOR用ビームポートは1つの偏向部から2本づつとる。その各々に2組の分光系をとりつける。(1組あたり10mradのSORが利用できる。)合計32組の光学系が接続できることになるが、現在の概算要求ではそのおよそ半分を要求している。UVSOR施設全体は機器センターと化学試料室の南側に位置する。シンクロトロンとストレージリングは放射線防護のため地下に配置し、その上をテニスコートやバレーコートとする。研究室や実験準備室は地上1,2階に置く。ストレージリングに電子を入射する際は、全員ストレージリング室から退去し、入射が完了すると再度入室して実験を行う。入射は1日2回(1回30分)の予定である。

図2にUVSORから得られる光の強度分布を示す。単位として1mAの電流が1秒あたり1mradの広がりの中に放出する光子数を、バンド幅 $(4\lambda/\lambda)10^{-8}$ でとってある。主として10-2000Åの極端紫外光が利用できる。(最近、赤外領域での利用も検討されている。)光源の大きさ(偏向部でのビ

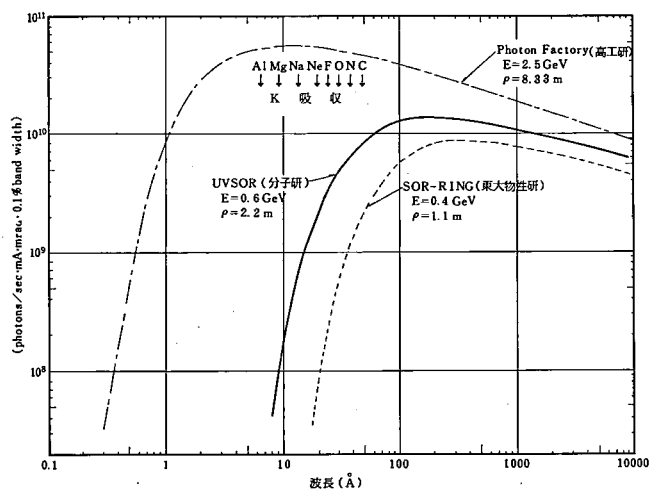


図2. UVSORの強度曲線——わが国における他施設との比較

表1 極端紫外分光器の一覧表

分光器の型式	焦点距離 R (m)	員 数 (式)	波長範囲 Å	使用目的
瀬谷-波岡 (Seya-Namioka)	0.5	1	300-2000	光電子
瀬谷-波岡 (Seya-Namioka)	1.0	3	300-2000	分光、光電子、 反応、各1式
変形ワズワース (Modified Wadsworth)	2.0	1	400-2000	光電子
マクファーソン (McPherson)	3.0	2	300-2000	分光、光化学、 各1式
インソール (INS-SOR)	(平面 回折格子)	1	100-500	光電子
変形ローランド (Modified Rowland)	2.0	3	50-300	光電子 2式、 光化学 1式
ボダール (Vodar)	2.0	2	10-300	分光、反応、 各1式
結 晶 (Crystal)		1	10-20	分光

ーム断面)は、0.6mm(水平)×0.4mm(垂直)である。電流の最大値は500mAであり、このとき10mradのSORを $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$ で利用すると、分光器の出口スリットでおよそ $10^{19}/\text{sec}$ の光子が得られる。単バンチ運転を行うと、パルス幅約0.5nsec、パルス間隔約180nsecのパルス光が得られる。将来パルス幅を0.1nsec程度に、パルス間隔を180nsecの整数倍にすることを検討している。また、リングのエネルギーを2～3割増加させること、短いウィグラー(波長シフター)を導入して5Å付近まで測定できるようにすること、長いウィグラー(アンデュレーター)を導入して準単色光(強度が $10^2 \sim 10^3$ 大きくなる)を得ることなども実現したい。

UVSOR 計画では、分光、光電子分光、光化学、化学反応素過程の4つの分野に力点が置かれている。対象とされる物質の状態は勿論、気相、凝縮相のすべてを含んでいる。これらの研究に用いる分光器を表1に列挙する。ただし、これらは当初計画のものであり、今後議論を経て最終的に決定する予定である。現在、これらの利用の比率として所内6、所外4を考えている。この4はいわゆる「施設利用」であり、このための汎用分光器(4台)と分光、光電子分光観測システムを備える予定である。また持込み用のポートも設ける。所内研究者との「協力研究」は6の方に入る。「施設利用」のマシントイムは1チーム6週間を考えているが、勿論これより長短があってもよい。UVSORは将来、研究施設として運営される予定である。その際、客員助教授1を予定している。順調にいけば59～60年度から共同利用に公開できるであろう。

UVSORのストレージリングや観測システムの詳しいことは、パンフレット(UVSOR-3～7)を参照されたい。

UVSORに期待する

大阪市大原研 小 塩 高 文

分子科学研究所のUVSOR 計画が認められて本格的にスタートしたこと御同慶の至りです。その衝に当たった方々の長年の御努力が結晶し始めたことで、見事な成長を遂げるよう願って止みません。

物性研のSOR-Ringが稼動中、高エネルギー研のPhoton Factoryが建設中の今、UVSORに何を期待するかを書くことは、未だ完成していない施設についてなので、注文を並べることが多くなりそうですがその点了承を願っておきます。

UVSOR の特長は、私の目には、化学系統の共同利用研究所に置かれる中型放射光装置を持つ施設で立地点が関東でなく中京地区にあると云うことにほぼ集束されています。

大きな地球儀に放射光施設をプロットして見たら、日本のは核研、物性研、高工研、電総研（これは共同利用ではない）のものですべて1点に集まってしまいました。UVSORをプロットするとこれらからはっきり分離しています。SOR-Ringについて共同利用者の分布を見ると大阪から仙台までが実際上ぎりぎり、マシンの場所まで6時間で行ける所が、中型リングによる放射光利用研究では、共同利用に参加出来る限度であることを長い間の実績が物語っています。分子研UVSORは放射光利用実験を関東のものとせず関西以西にも共同利用の道を広く拓いたものとして大きな意義を持ちます。私見ではこの規模のリングは全国各地から（6時間以内で）共同利用可能になるのが理想的で、有効に活用されるならあと2～3箇所あってしかるべきものです。

分子科学研究所は化学系統から発した研究所だと承知していますが、放射光利用研究は殊の外物理と化学が重なり合う所の領域で研究所側でもここに分け距てをしない方針だと聞いていますし、また物理系研究所ではなじみ切なくて敬遠し勝ちな実験上や管理上厄介な物質にも積極的に取組む方針だと聞いているので、この点も大きな特色だと思います。

UVSORのカバー出来る放射量子エネルギー領域はK吸収端で「Mg」程度までで、SOR-Ringの「F」程度に比しかなり強力になっています。他方Photon Factory (PF) では（通常配置で）「Xe」程度まで出せます。ではUVSORやSOR-Ringの有用性はPFのその中に埋没するのかと云うと必しもそうではありません。太刀打ち出来ないX線領域は論外として極紫外領域の実験についてはPFに勝る利点があります。。PFでは強度の山がX線領域にあり大量の硬成分のBack Ground中から目当ての軟成分を拾い上げることになるので測定器の設計、実験上の配慮から放射線管理に至るまで対策のための努力と要する手当ては大変なものです。今一つは防護壁が厚いため光源と実験点間の距離が20～30mに及んでいます。UVSORでは数mですみます。SORと云えども放射照度は本質的には距離の自乗に反比例するのでその点でもUVSORは極めて有利です。要するにVUV域ではUVSORの方が格段に手軽に実験出来ますので、中型リングにはそれ独自の存在意義があると考えています。PFの悪口を云っているのではなくて、使用領域に応じて異った所に放射の山を持ついくつかの施設があることは極めて理想に近いことを云いたいのです。

UVSORはユーザーが光源装置に集って来る巨大装置ですから、特に次の事情を留意して発展してゆくことを望みます。心すべきは巨大装置の持つ目立った宿命の一つは、特に共同利用の場合、業績の評価はその質とならんで数でもって批判を受けるだろうと云うことです。一方マシンもマシン回りも、特に測定系は常に旧式化をたどるのを避けられないし、新しい原理のものも導入してゆかねばなりません。現用の機器が老朽化するまでに業績のもとがとれていれば更新することも出来、新種を増強することも出来るが、もとがとれていなければいつまでも旧式器に取りついていなければならず衰退します。その別れ目は、一筋縄の話ではないけれども、業績の、質は勿論だが、数が

これを決定づけるものです。施設の完成時だけがピカピカの黄金時代だったと云うことでなく、常に最新の設備に更新・増強してゆけるだけの活力を維持するためには、研究所は世話をする側、ユーザーはサービスを受ける側と分離するのではならず、ある意味での両者の一体化の面があることが必須だと考えます。

放射光利用研究装置は放射光発生装置、測定装置、情報処理装置などすべて特別設計、特別注文の極めて特殊な巨大装置です。使用する時は物理、化学の別はないとしても、実験全般に物理的要素の強いものですし、測定器系にしても製作や改良の面では多くは高度に物理器械であり、実験の積重ねと装備の改装とが交番するのが望ましい形ですので、ここで云いたいのは、世話をする側は研究所、研究を願い出てサービスを受ける側はユーザーと分けるだけでなく、ユーザー側としても運転・維持・運営にわたってある意味で自分達のマシンであると言う実感を持ち続けなければ十全の進展は望めません。研究所側としてもこの実感を維持させるだけの運営の配慮がほしいものです。物理系のユーザーは色々な局面で少しく化学系の方々と感覚の異なる所があるものなのですが、その感覚を麻痺させず、尊重もして貰うことが、物理系の人々のためならず全体として、ユーザーのためならず研究所全般を含めて末長い繁栄を持続発展させる要素だと私は考えます。

マシンについては専門家の方々の御指導もあり担当の方々の御盡力もあり安心していますが、ユーザーとしてはシンクロトロンまで新設のものは初めての経験ですので連絡を密にして理想的な機械として登場して来ることを祈ります。

UVSORへの期待

名大工 伊 藤 憲 昭

分子研レターズへ表記の題で何か書くように依頼を受けて筆をとった。分子研は名古屋から近く“共同利用”にも便利でありながら、これまでいろいろ御迷惑をおかけするのみで何ら成果をあげていなくて恐縮している。恐らくレターズ編集委員からこのような原稿の依頼があったのも、その罪滅ぼしをせよという意味かと推察している。

さて、私共は、かねてからイオン結晶や簡単な分子結晶における光化学反応又は放射線化学反応の研究に専念して来た。光化学反応で最も興味があるのは、その反応機構である。固相の場合には分子と違って光化学反応の始状態と終状態とが必ずしも明らかではない。アルカリ・ハライドが中でも非常に古くから研究が進められ、最近だんだんその詳細が明らかになっている。アルカリ・ハライドでは励起子が緩和して生じた緩和励起子と光化学反応生成物である一対のF中心（空格子）

とH中心（格子間原子）とは実は、isomerであってアルカリ・ハライドにおける光化学反応は両者の間のisomerizationであることが明らかになっている。今問題になっているのは緩和励起子のどの電子状態でisomerizationが生じるかということである。

さて、UVSOR の話に入る前に、今我々がどのような方法でアルカリ・ハライドの光化学反応の機構の解明を試みているかを述べて、主題への糸口としたい。我々のところには、フェベトロンという、10nsの時間巾をもつ大電流電子線パルスが発生する加速器がある。この加速器から発生する電子線パルスを試料に照射すると、 $10^{16}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ の励起子が生じる。三重項励起子は10 μ s以上の寿命をもっているので、励起子が生存している間に、色素レーザーから発生した光パルスを試料に照射して、緩和励起子をさらに高い励起状態に励起し、その結果生じる反応生成物を光吸収法によって決定している。レーザー光の波長を変えることによって、反応の励起スペクトルを得ることが出来る。

上に述べた手法は、いわば、二重励起分光法とでも称するもので、例えばUVSORを用いて励起波長を変えて、反応収率を測定するのとはよく似ている。異なっている点は、遷移則が異なる点と、もう一つ重要だと思われるのは、二重励起の場合には、格子配置が第一の励起状態における平衡位置をとることである。このため、例えばJahn-Teller不安定性をもつ励起状態へ励起した場合には、系の対称性が低くなるため、基底状態での配置で縮重している準位に分裂が生じる。従って二重励起法を用いると分裂した準位を各個に励起出来る。このような場合には、二重励起分光法によって得た励起スペクトルの方が、基底状態からの直接励起によって得た励起スペクトルより多くの知見が得られる。

上のような手法を用いても、いまだアルカリ・ハライドの光化学反応の始状態が同定出来ない。その理由は、緩和励起子の最低エネルギー状態から高励起状態への遷移をおこした際、いくつかの準位が重なっていること及び各準位間の無輻射遷移の経路が明らかでないことである。しかしながら、縮重の解けた励起子の2P準位の各サブ準位に励起することにより生じる光化学反応や項間交差などの無輻射過程に選択性があることが明らかになってきた。さらに、偏光による励起などを用いることによって、無輻射過程の“遷移則”を決め、最終的には光化学反応をもたらす電子状態の同定が出来るものと考えている。

このように、励起状態の緩和の様子、緩和に伴う無輻射遷移、緩和した後での無輻射遷移などの研究は、光化学反応の過程を明らかにする上に極めて重要であるのみでなく、電子・格子系の結合の問題の一つとして、物理的に興味ある問題であるように思われる。アルカリ・ハライドにおいて緩和した後の分裂した準位の性質が明らかになっていると、UVSORをつくって、励起子を生成した時、緩和励起子のどのような準位に緩和するかということまで明らかになりそうな気がする。も

もちろん同様の手法は希ガス固体やその他の分子結晶，又は表面における局在状態に応用出来るかもしれない。この場合，フォノンが関与するから，SOR光で励起された状態の中に含まれるフォノンの種類やそのモードも問題になるかもしれない。UVSOR が完成すると，こういった励起子の緩和過程（結晶内部及び表面における）の研究に利用させていただきたいと楽しみにしている。

UVSORへの期待

名大プラズマ研 大 谷 俊 介

私が渡辺誠さんと親しく口をきいたのは，昭和51年12月14日の夕方から東大原子核研究所 SX の建物の2階で開かれたINS-SORの“うちいり記念”パーティーの時が最初であったと記憶しております。かねがね，四十七士ならぬ十士足らずの義士が献身的な努力を積み重ね，手作り同然のストレージ・リングを建設されたことに尊敬の念を抱いており，そのメンバーの人達にお会いしたら一杯飲み敬意を表しようと思っておりましたが，そのパーティーの席では，せっかく渡辺さん達にお会いできたのに，小生，例によりしたたか酔っぱらってしまい，失念してしまったことを現在でも後悔しております。ここで，あらためて敬意を表します。

そもそも，そのパーティーに出席したのは，東大教養（現在高エネルギー研）の佐々木グループと上智大プラズマ研との共同研究で光電離の際に現れる電子相関の効果を調べる目的で，物性研のリングを使わせてもらうための御挨拶を兼ねておりました。幸いにして翌年，マシン・タイムを与えていただいたのですが，回折格子の放射損傷，実験計画の甘さなど我々の経験不足により，そのマシン・タイムでこの共同研究を成功させることができず，大きな反省材料が我々に残されました。この失敗は，我々にとって良い経験となり，それを基にし，SOR施設の多大な協力もいただき，次のマシン・タイムには期待していた信号を得ることができ，回を重ねる毎に，内殻電離に伴う興味ある現象が見つかってまいりました。しかし，物性研のリングは，日本唯一のものであり，したがって人気も高く，これを使って“回を重ねる”ということは，なかなか困難であり，我々の場合も3～4回マシン・タイムをいただくのに3年余りかかっております。このような状況では，一回一回のマシン・タイムを大切に使うという意識が先行し，実験科学に是非必要な冒険を行うということがやりにくく，面白味に欠けた仕事になりがちで，毎回どうしても後悔の念が少し残ってしまいます。そのため，十分なマシン・タイムが得られるよう，我国に何台かのリングが必要であると痛感しておりました。幸い，分子科学研究所に「UVSOR」が建設されると聞き，しかも，あの渡

辺さんがそれに参加されるとのことですので、より一層使い易いリングが日本にまた一つできると大変心強く感じております。

極端紫外域の輻射を用いる実験は、多くの物質がそのエネルギー域に大きな振動子強度分布をもつことから、物性研究には是非必要であると思われます。個人的な興味を述べるなら、プラズマ状態の中にある原子やイオンがどういう吸収媒体としての性質を示すか、その密度・温度効果はどうかなどに強い関心がありますし、内殻電離に伴うdipole shake-upによる電子放出の断面積や β -値内殻励起状態が崩壊して放出する電子スペクトルの幅、角度依存性、固体表面に吸着した分子のエネルギー状態なども是非測定してみたい素材です。また、核融合研究には、プラズマから放射される極端紫外光を測り、不純物イオンの密度や温度の空間・時間分布を知ることは必須であります。この絶対測光のための一つの有力な手段として、原子（分子）から放出される光電子を測って入射光子のエネルギーや強度を知る方法がありますが。これを精度良く行うための基礎実験、および分光器の絶対較正などは商売柄やらざるをえないわけで、これを行うにも軟X線連続光源は是非必要であります。また、分子科学にとっても、超音速ノズル・ビームなどを用いて、回転温度の低い状態の、種々の分子の光電子スペクトルを収集することは、必ず世の中の役に立つはずで

このようなことから、分子科学研究所に、「UVSOR」が早く建設され、共同利用の装置として公開されることを強く期待いたします。また、ウィグラー、アンデューレーターなどの技術を早く取り入れたり、いろいろな波長領域に対し利用できる数多いビーム・ダクトを持つ特色あるリングに育っていくことを望みます。

以上が、ユーザーとしての立候補表明を兼ねた「UVSOR」に対する期待文であります。

分子研UVSORに期待する

理 研 小 林 常 利

1月のある日、「いよいよ予算がおりることになりました！」と小谷野先生の弾んだお声に思わず「おめでとうございます！」と電話器に向かって叫びました。ところが困ったことに「UVSORへの期待」といった題で何か書くようにとのお申しつけで、生来の気の弱さゆえ、お断りもできず、とうとう締切間際に筆を執っている次第です。

世界を見渡しても化学者、特に分子科学者専用のシンクロトロン軌道放射（SOR）施設が、現在稼動している国は、皆無であるし、また近い将来においてもそのような大型の施設がそう沢山建

設されるとは思われません。従って、今回、分子研に化学専用のSOR施設が建設の運びとなりましたことは、極めて画期的なことと言わねばなりません。

物理学の分野では、SOR関係は、巨大科学には入らないかもしれませんが、化学では十分に巨大であり、設置確定まで持って来られた関係者の御努力も並大抵なものではなかったことでしょう。また全国の利用者の期待に応えるべく少数のスタッフで施設の建設とお守をして頂く分子研の方々の今後の御苦労も大変な事とお察し致します。

先に述べましたように分子研UVSORは、化学者専用としては世界で最初のものですが、SORそのものの分子科学への応用については、既に我が国をも含めて幾つかの国々で、主として物理学・物理化学の分野の研究者を中心に活発に研究されており、SORの応用の可能性そのものについては充分検討され、周知の事実になっている感があります。そのため数年後にUVSORが動き出した時点で、原理的に新しいユニークな研究をすることは、なかなか容易ではないと思われます。しかしUVSORの周辺の測定系の設計に際しては、たとえ原理的には既知のものであっても、数年先でも意味のある実験ができるように配慮しておくことが是非とも必要であります。それには、少なくともSORの光源としての種々の特長が十分に生かせ、かつフレキシビリティが高い装置を設計しておくことが肝要でありましょう。さらに装置の基本的な部分の規格化とその早期の周知方も極めて望ましいと考えます。それにより、ユーザー・サイドで、UVSORの運転開始と同時に接続して実験できる独自のアタッチメントを予め試作することも可能になります。規格化に際しては、他の、SOR施設との間で共通規格の可能性を検討することも望ましいと思われます。

UVSORを用いたユニークな研究の重要性をいささか強調し過ぎた感がありますが、既に原理的には判っている実験であっても、これから成すべき事が、山積していることは勿論のことです。そもそも化学は、その属性として多様な物質とその複雑な変化を研究対象としておりますから理論のみでは簡単に予測し難い新しい現象や（小規模）法則をルーティーン測定のみによってでも見出し得る可能性があると思われます。従って、たとえルーティーン測定のためのみであっても化学用SOR施設の存在意義は、極めて大きいと言っても過言ではないでしょう。

井口先生は、しばしば、ポータブルSOR装置についての先生の夢を語っておられます。これは、例えば分子研で線形加速器から電子を打ち込んで頂き、各自の研究室へ持ち帰り連続光源として用いる装置です。このお話を伺うたびに私は京都の八坂神社のおけら火を思い出しますが、それはさて置き、もしこの装置が実現しますと従来の光源のイメージが大幅に変革されることにもなりますので、是非分子研式ポータブルSOR装置を開発して頂きたいものと外野席から声援を送らせて頂いております。

最後に具体的なケースとして私が現在大きな関心を持っておりますUVSOR利用気相光電子分光

の装置の問題に少し触れさせていただきます。この装置も他の装置と同様、数年後にSOR本体が運転を開始した時点でも意味のある実験ができるように設計しておく必要がありますが、この問題をSORが光源としてもつ種々の特性の面から見てみます。SORの大きな特徴の一つは強い連続光であることですが、これを活用することにより、例えば光イオン化微分・部分断面積の励起波長依存性が容易に測定でき、イオン化過程についての詳しい知見が得られることになります。その際、特定のイオン化状態に着目して励起波長を掃引するいわゆるconstant ionic state (CIS) モードの自動測定も可能となるように設計しておきますと非常に便利でしょう。また、SORはパルス光であるという特徴を持っております。この特徴を生かすには、例えば電子の運動エネルギー分析を、電子の飛行時間time-of-flight (TOF) を測定することにより行ない、高分解能で、かつシグナルを無駄にすることなく測定するといった方法があります。SORには、この他偏光性が優れている、清浄光源である等といった特徴もあり、これらは特に固体の光電子分光の分野ではメリットが大きいものです。ところで、先に触れましたCISモードの測定方式や電子のTOF測定方式は、既知の方式ではありますが、SOR利用気相光電子分光の分野では、まだ十分に活用されてはおりませんから、新装置の設計の段階で検討の価値ある方式と考えられます。しかし、分子研のSOR施設は、全国の共同利用施設でありますから、余り特殊な実験のみを念頭に置いた装置を作りますと、一般ユーザーの測定には、はなはだ不便ににとり考えられ、その辺の兼ね合いが、設計段階での決断の際になかなか難しい問題だと推察されます。

以上、とりとめもないことを記させていただきましたが、UVSOR の門出への祝文ともなれば、幸いに存じます。

研究室紹介

分子構造学第一部門

分子研 広田 栄治・斎藤 修二

昭和50年4月、分子研の発足とともに3つの専任部門が認められた。物性化学、基礎電子化学、および分子構造学第一である。人事選考委員会の精力的な活躍によりスタッフが次々と決められていった。本部門についていえば、広田（昭和50年12月1日）、斎藤（昭和51年2月1日）、につづき、山田千樞（昭和51年4月1日）、遠藤泰樹（昭和51年7月1日）両助手が着任、昭和51年夏には4名のスタッフが岡崎の地に勢揃いした。さらに同年10月には柿本政雄がリサーチフェローとして米国ミネソタ大学から帰国し（昭和54年11月末まで分子研に滞在）、また翌昭和52年1月1日付で川口建太郎技官が加わった。この1月末に実験棟北半分が完成し、それまで約10ヶ月間愛知教育大学旧図書館で準備してきた装置の建設が本格的に進められることになった。昭和52年度から分子研受託大学院制度がスタートし、東京都立大学から鈴木哲雄（昭和52年4月～昭和53年3月）、上智大学から吉田和彦（昭和52年4月～昭和54年3月）が参加した。さらに昭和52年5月には外国人招へい研究員として米国 Rice 大学の R. F. Curl が来日、同8月までマイクロ波・光二重共鳴の実験を PH_2 ラジカルに対して試みた。（Curl はやっと修復成ったばかりの山手ロッジの最初の長期滞在客となった。）昭和53年度には、4月からリサーチフェロー永井啓一（昭和56年2月まで）大学院受託学生松村敬治（昭和54年4月まで）が、5月には内地研究員として金沢大学理学部の大橋信喜美（昭和54年3月まで）が加わり、さらに7月から翌54年3月まで米国 NBC (Washington) の J. T. Hougen が外国人招へい研究員として研究に参加した。彼はさらに昭和55年2月～4月に分子研特別協力研究員として、昭和55年11月～同56年4月学振招へい研究者として滞在した。昭和55年4月には鈴木哲雄が技官として赴任し、現在に至っている。

発足当時の分子研では予算、人材ともに不確定要素が多く、研究テーマの選定はきわめて困難であった。われわれは以前から手がけていた不安定分子、とくにフリーラジカルの高分解能分光を中心課題としてとりあげ、その徹底的な追究に賭けることとした。これらの分子は分子構造論上きわめて興味ある特性を示すことはいうまでもないが、化学、物理学、天文学等の関連分野においても重要な役割を演じており、基礎的な分光研究の課題として適切なものと判断したのである。

いくつかの例外はあるが、わが国における気相でのフリーラジカルの高分解能分光は、1967年天竺堯義、広田、森野米三によって始められたといつてよいであろう。その後昭和50年までに斎藤

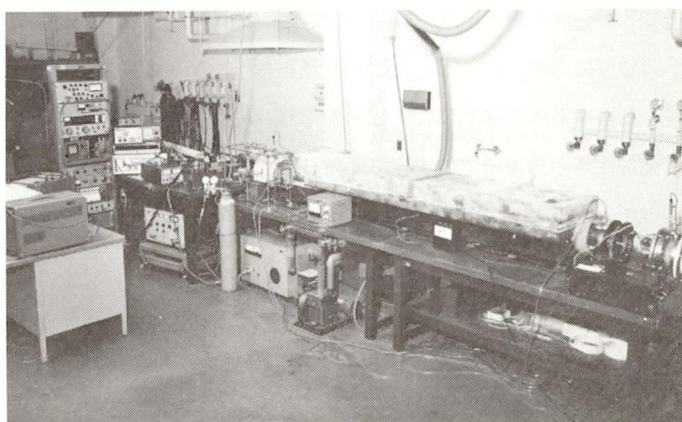
(相模中研)，天竺(東大，九大)を中心に10種に上る2原子，3原子ラジカルのマイクロ波スペクトルが測定された。マイクロ波分光は分解能が高く，信頼性に富む方法ではあるが，スペクトル掃引に時間のかゝること，可視・紫外分光などに比べて感度の劣ることなどの欠点があり，より高感度の研究手断が模索されていた。斎藤は相模中研でCW発振色素レーザーを用いた分光を，山田川口は九大でCO₂，N₂O レーザー・シユタルク分光をそれぞれ導入，研究を開始していた。そこで分子研では，より高性能のマイクロ波分光器とCO₂，N₂O，CO レーザー磁気共鳴分光器の製作，設置を第一に行った。昭和51，52年度には大型研究設備「波数分解スペクトル測定装置」としてスペクトル純度の高い色素レーザーと赤外半導体レーザーがそれぞれ導入され，さらに昭和53年度に「高分解能遠赤外分光システム」，すなわちミリ波，サブミリ波分光器と遠赤外レーザー磁気共鳴分光器が設置された。

高分解能高感度分光法

短寿命分子の研究には，当然のことながら高い感度をもった方法が必要である。しかし分子構造論の立場からは検出されたスペクトルを明確に同定することが肝要で，高い分解能が要求される。感度と分解能はしばしば両立しないものとされてきた。したがって短寿命分子の高分解能分光は，研究対象が方法論の開発を要請し，その結果生れた新しい手法が分子構造研究に新しい展開をもたらすという分子科学研究の発展の典型的な形態を備えているといつてよいであろう。

使用している各分光光源とその現況を紹介しよう。

(1) マイクロ波・ミリ波 現在7～200GHz と280～320GHz の“光源”を備えている。近い将来に200～250GHz も実用段階に入ることであろう。通常は吸収分光法の光源として用いているが，可視レーザーとの二重共鳴(microwawe optical double resonance, MODR)あるいは赤外レーザーとの二重共鳴の実験にも使用されている。内部に電極を備えたグロー放電型の吸収セルは不安定分子の分光にとくに有用であった。マイクロ波は電磁ホーンを介してテフロンレンズによりセル中に導入され，出口では再びテフロンレンズとホーンにより検出器に至る。このような自由伝播を用いたセルはとくに数ミリメートル以下の短波長の電波に対して伝播特性がよく，これがこのセル



高感度マイクロ波分光装置

を用いた場合の高い感度の主な原因となっている。シュタルク変調は使えないが、ミニコンピューターの使用によるベースラインの歪の補正、クライストロンの周波数変動の制御、吸収信号の蓄積、加算、周波数の測定等は、上記セルを用いた分光法の性能を著しく向上した。最小検出可能吸収係数は 10^{-11}cm^{-1} に達し、簡単なフリーラジカルでは 10^8 個/ cm^3 まで検出できる。

(2) 固定波長赤外レーザー 赤外領域では CO_2 、 N_2O 、 CO レーザー、遠赤外領域では大出力 CO_2 レーザー（ $\leq 40\text{W}$ ）で励起されたレーザー（メタノール等を発振媒体に用いる）があり、何れもレーザー磁気共鳴（laser magnetic resonance, LMR）分光器の光源として用いられている。磁場は電磁石によって供給され、均一度 10^{-4} 程度、最高 2.25T （赤外用）、 1.5T （遠赤外用）である。何れも吸収セルはレーザー共振器内におかれている。赤外LMRの感度を天然に存在する ^{15}N 、 ^{16}O を用いて検討したところ、最小検出可能分子数は 10^8 個/ cm^3 に達していることがわかった。赤外レーザーは色素レーザーとの二重共鳴にも用いられている。

(3) 赤外半導体レーザー 現在 $500\sim 2,900\text{cm}^{-1}$ の範囲で約20個のレーザーが使用できる。1個のレーザーは $100\sim 300\text{cm}^{-1}$ の領域をカバーするが、多数のモードギャップがあり、実際使用できる範囲はその30%程度である。波長可変レーザーではその波長測定が重要な課題である。適当な標準試料があれば便利であるが、そのような試料のえられる波長領域は比較的限られている。本部門では、He-Ne レーザー 633nm 線を標準とし、コーナリフレクターを用いたマイケルソン干渉計を製作し、実用に供している。赤外レーザー光の光軸調整を注意して行えば 10^{-7} の精度がえられる。このような高精度赤外波長計は世界中で他に類例がないようである。短寿命常磁性分子の選択的検出のために、ホワイト型多重反射セルとゼーマン変調を用いている。セルの長さは約 0.8m であるが有効光路長は $10\sim 20\text{m}$ である。このような吸収分光法による最小検出可能分子数は、もっともよい条件下で 10^8 個/ cm^3 に達する。最近レーザー通信用として開発されつつある近赤外半導体レーザー（ $0.8, 1.3, 1.6\mu\text{m}$ ）を用いた分光法を展開した。また $3\mu\text{m}$ 領域では(4)の色素レーザーとアルゴンイオンレーザーを非直線素子（ LiNbO_3 ）で混合し、その差の出力を利用する差周波レーザー分光法を開発した。

(4) 色素レーザー アルゴンイオンレーザー励起で、スペクトル純度、安定度ともに数 MHz に達する。ローダミン系色素を用いて $550\sim 650\text{nm}$ をカバーする。出力は通常 $50\sim 100\text{mW}$ 程度であるが、最近リングレーザーの導入により数百 mW のパワーがえられるようになった。前記二重共鳴の実験に用いられる以外は大抵の場合励起スペクトルの観測に使われている。この方法はよく知られているように感度が高く、最小検出可能分子数は 10^8 個/ cm^3 に達する。またこの光源を用い、飽和分光の一つである内部変調ケイ光（intermodulated fluorescence）分光を PH_2 に対して行い、線幅を $10\sim 15\text{MHz}$ に減らすことができた。

得られた成果

以上の方法を用いて研究された不安定分子、フリーラジカルを表1にまとめた。本部門の有利な点は各種の分光法が直ちに使用できることである。分子によって用いる方法の適・不適があり、また一たんあるフリーラジカルが一つの方法で検出されれば、それからえられる情報を他の方法による研究に役立てることができる。このことはとくに不安定分子を生成させる反応条件の設定について有用である。表1で同一分子が異った方法でしらべられている背景にはこのような事情がある。もちろん各方法からえられる情報は異っており、それらの総合が分子のもつ諸特性を理解するのに役立つわけである。

表 1

分 光 法	不安定分子, フリーラジカル
マ イ ク ロ 波	SF ₂ , FSO, HSO (DSO), ClSO, HO ₂ (DO ₂), CF, SF, CCl, ClBO, PH ₂
赤 外 L M R	SO (X ³ Σ ⁻ , a ¹ Δ), NH ₂
赤外半導体レーザー	CS, SO, NS, CF, CCl, SF, FCO, HO ₂ , FSO, NH ₂ , BO ₂ , CF ₃ , CH ₃ , ClBO, He [*] , Ar [*]
色 素 レ ー ザ ー	PH ₂ , HSO (DSO), HCF (DCF), HCCl, SiH ₂ , H ₂ CS, CH ₂ (\tilde{a}^1A^1)
差 周 波 レ ー ザ ー	HO ₂ , CH ₃
M O D R	HNO, HCF
赤外LMR・可視レーザー二重共鳴	NH ₂

※電子励起状態

(不安定分子の生成と反応) 不安定分子の生成は一般に困難な問題で、未だ明確な方針に立脚できる段階ではない。生成に用いる化学反応には意外性が伴うことが多い。ハロゲン化物のシリーズを類似の反応で生成させようとしても必ずしも成功するものではない。HCF, HCCl のレーザー励起スペクトルは観測できたが、HCB₂については未だ成功していないのはその一例である。また最近検出されたClBOはBO₂の研究中偶然発見された分子である。(両者はBCl₃とO₂の混合物の放電で生成する。) 用いる反応系の選択には未だ先見性は保障されておらず、不安定分子の研究上もっとも困難な部分の一つである。また反応に関与する各成分気体の分圧、反応容器の壁の状態、排気速度等も場合によっては不安定分子生成の効率を著しく変化させる。

もっとも多く用いられてきた反応は放電によって誘起されたものである。この方法は大体二つに

分けることができる。一つはセルの外で反応を開始する活性種を作り（大体マイクロ波——2450 MHz——放電を用いる）、第2、第3の気体とセルの入口またはセル内で混合するやり方である。この方法はシュタルク変調マイクロ波分光の場合に専ら用いられてきた。色素レーザー励起スペクトルは放電による発光が邪魔になるのでやはりこの方法を用いている。またLMRでもセルが電磁石のポールピース間におかれる（内部共振器セル）ときには、セル内で放電を持続させるのが困難なので外部放電を用いる。しかし一般には第2のやり方、すなわちセル中で放電する方がはるかに有利である。マイクロ波分光で、従来圧倒的に不利と考えられていた電源周波数変調法が、グロー放電セルの使用により多くの不安定分子の観測を可能にしたのは、前述したセルの伝播特性の改善等の理由もさることながら、このセル内での不安定分子の直接的生成によるものと思われる。そこで赤外半導体レーザー分光などでも大抵の場合セル内放電を用いている。しかし分子によっては放電中ではかえって分解してしまうものがある。FSOはその一例で、マイクロ波分光でも赤外半導体レーザー分光でもセル外放電を用いた。すなわちCF₄とO₂の混合物の放電生成物とOCSの反応によって生成した。

FSOを構成するF、S、Oの3原子はそれぞれCF₄、OCS、O₂から由来している珍しい例である。

表1にかかげた大部分の場合では、FあるいはO原子が“反応開始剤”になっている。FはCF₄あるいはSF₆の放電で、またOはO₂の放電で容易に生成できる。これらの原子は引きぬき反応によって他の分子から原子あるいは基をひきぬくことが多いが、場合によっては挿入反応をおこすこともある。

放電の他に熱分解や光分解反応を使うことも考えられるが、その例は未だ多くない。熱分解の例はCH₃で、過酸化ジtertブチルを400℃くらいに加熱した吸収セルに導入することによって生成した（岩村教授の示唆によった）。光分解の例はCH₂で、ケテンを330 nmのアルゴンイオンレーザー紫外光で分解し、準安定状態（ \tilde{a}^1A_1 ）をえた。

（不安定分子について何がわかったか） 高分解能スペクトルは分子について精密な情報を数多く提供してくれる。回転定数はいうまでもなく慣性モーメントに変換され、分子の幾何学的構造を与える。電子基底状態だけでなく、励起状態についても同様に精しい構造定数がえられるようになってきている。赤外スペクトルはいうまでもなく基準振動数を与えるが、いわゆる調和力場については遠心力歪定数などからも情報がえられる。さらに回転定数の振動による変化から非調和ポテンシャル定数すら推定できる。またシュタルク効果から双極子モーメントもえられる。これらは一般の安定分子の高分解能分光と同様である。フリーラジカルに特有なのは不対電子の存在である。回転スペクトル（あるいは回転構造）に対するその影響は、直線形分子と非直線形分子では大きく事情を

異にしている。すなわち前者では軌道運動の分子軸成分が保存されることが多いが、後者では対称コマの時ですら軌道角運動量はほとんど quench されており、電子スピンと分子の回転の相互作用（スピン・回転相互作用）がもっとも重要になる。さらにマイクロ波スペクトルや二重共鳴、飽和分光など分解能が充分高い時には超微細構造が観測され、その解析から不対電子の存在確率分布、スピン密度などが算出できる。このように不対電子をもつフリーラジカルの高分解能分光は、分子の特異な電子構造についても情報を与えてくれるのである。

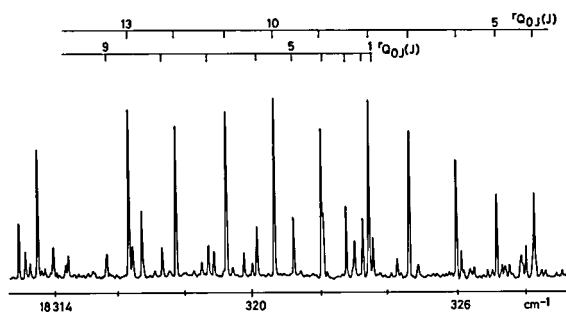
表1の結果は必ずしも一定の方針に従ってえられたものではないが、なおいくつかに分類することが可能である。その分類は本部門の研究動向の将来に関して何らかの示唆を与えるかもしれない。

前述したように2原子ラジカルのマイクロ波スペクトルは1960年代から行われており、いくつかの短寿命のもの、あるいはあまり軽くてそのスペクトルが通常の分光器の観測可能範囲を越えているものが残されていた。表1のCF, CCl, SF はその例である。一方振動スペクトルは例がほとんどなく、表1の結果から赤外分光によってもこれら2原子分子をモニターすることができるようになった。

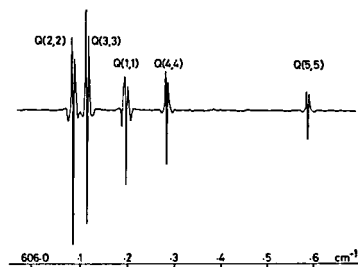
斎藤は以前に、酸素および水素をふくむ多くの化学反応中の重要な中間体であるHO₂をマイクロ波分光によって研究した。本部門ではHO₂の振動回転スペクトルをひきつづき追究するとともにXO₂, XSOのシリーズ（XはHまたはハロゲン）を系統的にとりあげた。その結果、後者のうちX=H, F, Clの検出に成功した。これら3つの分子は分光学的にはほとんど知られていなかったものである。同じく気相では全く情報のなかった3原子ラジカルとしてFCOがある。高分解能分光法で未知の化学種を検出することは一般に非常に困難で、その意味でもこのFCO検出成功は意義深い。最近検出されたClBOも気相での分光学的データが全くなかったものである。

BO₂は以前からRenner 効果を示す直線形分子の代表例として、可視・紫外分光により詳しく研究されてきた。本部門で行った赤外分光はRenner 効果についてはるかに詳しい情報を与え、従来の理論の不備を明らかにした。さらにより重要なのは逆対称伸縮振動 ν_3 に関する結果、すなわち ν_3 の基音は1278, 2585cm⁻¹で、ホットバンド $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ の1365, 2265cm⁻¹よりはるかに小さいことである。この差は $\widetilde{X}^2\Pi_g$ と電子励起状態 $\widetilde{A}^2\Pi_u$ の間の ν_3 を通じた振電相互作用によって説明することができた。

HCF, HCCl はカルベン的一种である。しかしそれらの電子基底状態は、カルベンの基本分子CH₂と異なり一重項である。実際観測した色素レーザー励起スペクトルは $\widetilde{A}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}^1A'$ に対応するものであった。ところが、これらのスペクトルには顕著な攝動効果を示す部分があり、攝動を受けたスペクトル線のあるものは1.0GHz/Tのゼーマン効果を示すことを見出した。一つの可能性と



HCFのレーザー励起スペクトル



CH₃ラジカルの赤外スペクトル

して、これまでその存在が知られていなかった三重項 (\tilde{a}^3A'') との相互作用によるものと考えられる。同様の異常が関連分子であるHNOのMODRスペクトルにも見出されている。

CH₂は、このように基本的なフリーラジカルの一つで多くの注目を集めてきたが、CH₃もこれと並んで重要なものである。この分子の気相のスペクトルとしてはHerzbergによるCD₃の紫外分光の結果があるが、回転構造は辛うじて分離されているにすぎない。最近本部門ではその ν_2 バンド ($\nu_2 = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2$) の観測、解析に成功し、この分子が完全に平面であること、しかしその面外 ν_2 振動にはかなり大きな非調和性のあることを明らかにした。面白いのは同種のフリーラジカルCF₃が非平面構造をとっていることである。

不安定分子の高分解能分光は、すでに見てきたように分子構造論上、あるいはもう少し広く分子科学研究上興味あるものである。研究担当者としては、その意義が、その影響がさらに広い分野にわたっていることを望み期待したい。マイクロ波スペクトルの場合、星間分子に関する天文物理学からの刺激は看過できない。電波天文学は次第に赤外天文学へと拡張されつつあり、恐らく本部門でえられた赤外スペクトルの結果は近い将来役立つことであろう。もう少し地球に近いところ、上層大気での原子分子過程においても不安定分子の分光結果は重要な役割を演ずることであろう。地上でももろもろの応用が考えられようが、こゝではその議論を省略する。

今後の展開

研究の将来を予測するのは一般にきわめて困難であり、不可能に近い。このことはとくに基礎研究の場合にそうである。現在少なくとも二つの方向が考えられ、すでに幾分かの努力が拂われている。一つはより短寿命でより基本的に重要な分子種の検出、分光である。このカテゴリーに入る一群の分子はイオンである。イオンはフリーラジカルより一般に反応性に富み、したがって検出困難であるが、その高分解能分光は分光研究者にとってやり甲斐のある仕事であろう。もう一つの方向は、HNO、カルベンの問題にも登場したスピン多重度が基底状態と異なる準安定状態についての分光

である。カルベンの一重項と三重項の反応性の顕著な差異が有機反応論ではよく知られているが、前述したように多くのカルベンでは一方の状態についてのみ詳しい分光結果がえられているに過ぎず、ましてそのエネルギー差は全く知られていない。 CH_2 についてすら、その $\tilde{a}^1\text{A}_1$ 状態のエネルギーはそれ程詳しく知られているわけではない。スピン多重度の異なる状態間の観測には新しい分光法の開発が必要であろう。近赤外部の半導体レーザー分光はその一つの試みである。

無極性分子のマイクロ波分光

以上専ら不安定分子の分光について述べたが、最後に安定な分子についての分光結果のうちから「無極性分子のマイクロ波スペクトル」を付け加えておく。マイクロ波分光はもっとも精度の高い結果を与える方法の一つとして知られているが、無極性分子に適用できないのが重要な欠点の一つである。しかし最近分光器の感度が向上し、適当な同位体がえられれば、その純回転スペクトルが観測できるようになった。本部門ではエチレン ($\text{CH}_2=\text{CD}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHD}$, $\text{cis-CHD}=\text{CHD}$) , アセチレン [$\text{HC}\equiv\text{CD}$ (ν_4 , ν_5 , $3\nu_4$, $3\nu_5$ 状態)], エタン (CH_3CHD_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$, CD_3 , CH_2D , $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{D}$), 二酸化炭素 ($\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) のマイクロ波スペクトル観測に成功した。このうちエタンのスペクトルは、内部回転ポテンシャルの精密決定と安定なコンフォメーションの確立という1930年代からの古典的な問題に最終的な結着をつけたものである。

本部門の研究は分子研共同研究プロジェクトによって支援されている。この中でもとくに高木光司郎 (富山大), 天竺堯義 (東大, カナダNRC), 清水富士夫 (東大), 高見道生 (理研), 田中武彦 (九大), 大橋信喜美 (金沢大) の諸氏の協力に感謝したい。本文中は敬称を一切省略した。

第11回岡崎コンフェレンス報告

分子内ポテンシャル関数

—— 現状と将来 ——

分子研 藤 山 常 毅

分子内ポテンシャルの研究は、1960年代に急激に発展し、1970年頃までに一つのピークに達した。最近再び活発な研究が展開されつつあるのは次の事情による。

- a) ab initio 計算による力の定数の推定が容易になって来たこと。
- b) 励起状態の分子やラジカルなど不安定分子種の分子内ポテンシャルおよび振動に興味が高まっていること。
- c) 赤外線吸収強度およびラマン散乱強度に対する理論的取扱いが進んで来たこと。
- d) 基準振動計算のプログラムが高度化して、複雑な分子や結晶の取扱いが簡単になったこと。

新たな研究のたかまりは歓迎すべきことではあるが、反面研究の進め方や分子内ポテンシャルに対する考え方にかかなりの多様性が見られるようになってきた。そこで、本会合では、分子内ポテンシャル研究の現状の分析を行うとともに、将来の研究の進め方にある程度の共通認識を得ることを目的とした。会期は昭和55年12月3日～5日で、参加者は67名に上った。

本会合で討論された内容は次の四項目に大別される。

1) 分子内ポテンシャルの厳密解析

第一日目は、分子内ポテンシャルを精密に眺める立場からの討論を行なった。話題は、大振幅振動、トンネル運動、非調和性の現状を眺めたのち、ab initio 計算の現状と将来の展望についての討論が行われた。

- 藤山常毅（分子研）：Introductory Remarks.
- Ian M. Mills (Unive. of Reading)：Present Status and Future Aspects of Molecular Potential Functions.
- 朽津 耕三（東大理）：Geometrical Structure and Potential Functions of Polyatomic Molecules Studied by a Combined Analysis of Spectroscopic and Electron-Diffraction Data.
- 諸熊 奎治（分子研）：Ab initio Calculation of Force Constants.
- 岩田 末廣（理 研）：Accuracy of ab initio Calculation of Force Constants.

○Jon T. Hougen (NBS) : Tunneling Motions Among the Eight Minima of the Potential Surface of Hydrazine.

○坪井 正道 (東大薬) : Rotational Constants in a Large-Amplitude Vibrational Level.

○鈴木 功 (筑波大) : Anharmonicity and the Vibrational Wavefunction.

○町田勝之輔 (京大薬) : Anharmonic Potentials of Large Molecules.

2) 振動スペクトルの帰属

応用分光学の立場から最も重要な仕事は、振動スペクトルの波数と強度の予言であり、本会合の主要話題である。分子内ポテンシャルを基盤としてどの程度まで振動スペクトルの予言が可能になっているかについての現状と今後の問題点が確認された。

○Giuseppe Zerbi (Istituto di Chimica Industriale del Politecnico) : Molecular Potential and Intensity Parameters.

○近藤重雄, 中永泰介, 古賀義紀, 佐伯慎之助 (化技研) : Determination of the Signs of Dipole Moment Derivatives in Infrared Intensity Studies.

○Samuel Krimm (Univ. of Michigan) : Application of Molecular Potential Calculations to Structure Determination.

○田隅 三生 (東大理) : How to Establish a Meaningful Set of Potential Constants of a Large Molecule.

3) 分子間ポテンシャル

分子間ポテンシャルの研究には依然として原理的な困難さを伴う。しかし、凝集系の示すスペクトル情報の解析は極めて重要である。特に時間変動を伴う相対配置に対して、どのようにポテンシャルの概念を導入するかが論じられた。

○片岡洋右, 岡崎慶二, 古賀義紀, 山本常信 (京大理) : The Dynamical Structure of Liquid Water.

○小林 雅通 (阪大理) : Effects of Intermolecular Interactions on Molecular Vibrations.

○藤山 常毅 (分子研) : Molecular Potentials in Condensed Phases.

4) 高振動励起状態

話題のテーマの一つとして、高振動励起状態に対して生じるいわゆる“ローカル・モード”の形成を取りあげた。近い将来、反応機構を考えるうえで重要な概念になると考えたからである。同時

に、高倍音スペクトル強度を支配する電気的非調和性の研究についての討論が加えられた。

○A. C. Albrecht (Cornell Univ.) : Local Modes in Polyatomic Molecules.

○宇田川康夫 (分子研) : SVL Fluorescence as a Probe of the Molecular Potential.

○玉懸敬悦 (岡山大薬), 兵頭志明 (都立大理), 藤山常毅 (分子研) : Effects of Mechanical and Electrical Anharmonicities on Local Modes Spectra.

○水谷 迪宏 (東大教養) : High-Overtone Spectra of C-H Vibrations and their Chemical and Physical Properties.

○伊藤 光男 (東北大理) : Concluding Remarks.

第2日目の夜はレセプションに続いて, R.N. Jones博士のお話があった。別稿として本誌に掲載させていただいた。

○R. Norman Jones (東工大理) : Students Present and Spectroscopists Past (After-Dinner Talk).

第3日目の午後はポストプログラムとして, Albrecht博士を中心としたミーティングが企画され岡崎コンフェレンス参加以外の約30名の参加者を得て熱心な討論が行なわれた。本コンフェレンスに加えてふたつの講演をこなされた博士の努力に感謝したい。

A.C. Albrecht (Cornell Univ.) : Multimode Resonance Raman Spectra.

A.C. Albrecht (Cornell Univ.) : Multiphoton Ionization in Liquid.

なお、花崎教授夫人には、外国人参加者の御家族の面倒を見ていただいた。感謝の意を表したい。



STUDENTS PRESENT AND SPECTROSCOPISTS PAST

東工大 R. Norman Jones

As an after dinner speaker I am not expected to give a high level technical discourse. We have all had two satisfying days of shop talk. We have wandered together through the potential fields. We have listened to the anharmonicity of the spheres and slid up and down the potential surfaces. We have rotated, vibrated and tunneled to the point where our further excitation has lost a good deal of its ab initio amplitude.

There are two topics I would like to speak about this evening. Unfortunately they are totally unrelated so some slight of hand is needed to combine them into the same talk. For this purpose I have used an old trick of choosing a provocative but largely irrelevant title "Students present and Spectroscopists Past". First I want to review my experiences during the past two years in lecturing in English to graduate students at a Japanese university --- that is the "Students present" part. I also wish to express some thoughts about our relations with the early spectroscopists of the nineteenth century and from this draw some inferences about the present and future --- that will be the "Spectroscopists Past" section. Let me again assure you that the "students present" are in no way responsible for these spectroscopists becoming "past".

STUDENTS PRESENT

Following my retirement from the National Research Council of Canada, I was very grateful to professor Ikuzo Tanaka for inviting me to spend two years as a Guest Professor at the Tokyo Institute of Technology. So Magda and I arrived in Japan in April of 1979. Professor Tanaka provided me with all the facilities I needed to continue my research on infrared intensity measurements on thin films. He also asked me to "*Try and help our graduate students speak better English and improve their understanding of the spoken language*".

I started by looking into the educational back-ground of the Japanese students and I soon found that they did indeed study English very extensively at high school. To enter a university they all had to take a very competitive examination in English. I tried my hand at one of the examination papers and it is a moot point if I could have made a passing grade. The examination leans heavily on multiple answer type questions concerned with delicate subtleties of English grammar and syntax. The students while at high school also

read erudite classical English literature but have very little classroom exposure to the spoken word. As undergraduates, the science students do not need much English. In graduate school the emphasis is again on the written language. Many graduate students become quite proficient in reading and writing English and a sizable number submit their doctoral theses in English. Rarely however are they faced with a need to communicate orally in English.

Since my students are an inter-disciplinary group including solid state physicists as well as physical and organic chemists, biochemists and geochemists, I give a broadly based course of lectures emphasizing the analytical uses of infrared and Raman spectroscopy. This, I hope will contain a little of something of interest to everybody. Before each lecture I distribute a detailed set of notes for the lecture to be given the following week. In this way they have good time to study the material well in advance of my lecture. In the talk itself I rely extensively on slides and overhead transparencies. These consist largely of charts, curves and diagrams with a minimum of description in simple English. This technique seems to work reasonably well in enabling the students to keep up with my spoken English. Progress in our communication is monitored by occasional class exercises based on multiple choice questions and answers.

The reverse process of getting the students to speak English to me proved to be much more difficult. In the lecture room, the Japanese student still seems to be influenced by long traditions based on the old Chinese teacher-student relationships. These were reinforced by the nineteenth century German and English pedagogy introduced following the Meiji Restoration. My attempts to encourage the students to interrupt me and ask questions if they failed to understand just did not work. If I stopped my lecture and began asking questions to the class, embarrassing silences often developed.

The means by which we overcame this problem was to set up conditions so that the students found themselves talking English to one another rather than to me. We sorted all this out together, sitting round a table catalysed by some alcoholic refreshment. So was born our *Chemistry Colloquium in English*.

This group meets once a week and at each session two students each gives a fifteen minute talk in English. Usually they talk about their own research problem, but it has to be introduced at a very general level because of the wide inter-disciplinary nature of the group as a whole. To help me with this project I have a hard working Program Committee of three of the students. When the Colloquium starts, one of the members of my Program Committee takes the chair and introduces the speaker and I adopt a low profile. This technique seems to have broken the ice. During the past year every member of my class of fifteen students has made an effective presentation and the ability of the students to

perform under these circumstances has been pleasantly surprising to me.

Occasionally we have extended an invitation to one or two students from one of the other universities in Tokyo to attend one of our colloquium meetings as a Guest Student Speaker. On these occasions he or she provides the Program Committee with a short Japanese abstract a few days in advance, and this is photo-copied and circulated to our students. Such talks by outside student speakers have proved very effective in developing the co-operate spirit of our group. In good Japanese style, our students feel obligated to make sure that the visiting speakers generate a good discussion afterwards and they make sure this will be so. This all contributes to the main objective of generating a flow of conversation and to relaxing tensions while speaking in a foreign tongue. Towards the end of the second year of operation we have actually achieved some light-heartedness during our introductions and discussions. The ability to make a joke in English (and raise a laugh from the audience) is a true sign of our students' progress and achievement.

SPECTROSCOPISTS PAST

My interest in the history of molecular spectroscopy began about 1962 when I was asked by the Optical Society of America to write a biographical article on Dr. W. W. Coblentz [1] who died that year at the age of 89. Dr. Coblentz was a very remarkable man - - - a very human character - - - and he deserves a talk devoted entirely to himself. Now however I will just remind you that he was an American, born in a small farming community in the State of Ohio. In 1900 he graduated in electrical engineering at the Case School of Applied Science at Cleveland. He then went to Cornell University where he took a doctorate degree in physics and stayed two extra years as a post-doctoral fellow. The rest of his professional life was spent at the newly established U.S. National Bureau of Standards working in the field of radiometry.

While still an undergraduate at Case, Coblentz became an early radio ham. He sent what was probably the first radio signal to be transmitted in the United States - - - across the courtyard from one student's room to another. While at Cornell he built two infrared spectrometers and completed his famous atlas of the infrared spectra of organic compounds. In preparing my article on Dr. Coblentz I was greatly helped by his own autobiography, *From the Life of a Researcher* [2], which he published in 1951. This is a remarkable book. From it I learned that fully to appreciate science we must always remember that research is a human activity. Our true understanding of the progress of science requires that we see it through the eyes of the people who actually did the work. We must familiarize ourselves with the contemporary patterns of thought that motivated both their theory and their experimentation.

Thus in Coblentz's own case he narrates that when he arrived at Cornell University his supervisor, Prof. Nicholls, suggested that, as his thesis project he should build an infrared spectrometer and make some measurements in the infrared region of the spectrum. Being a conscientious student he spent the next few weeks in the library reading the literature of the 1880's and 1890's. He observed the progress that had been made in the laboratories of Paschen, Rubens, Julius and others in Europe, and of Langley in the United States. He tells us that all this made him rather dejected. He was not enthusiastic about starting work in the infrared as it seemed a dull subject and an almost completed field! He did note however that very little was known about the infrared absorption spectra of organic compounds so he worked 15 hours a day, 7 days a week for two years and prepared his classical atlas of the infrared spectra of 135 compounds. We may note that these included "Le Page's Glue" which he used to seal the windows of his absorption cells.

Stimulated by Coblentz's own interest in the men who built 19th. century infrared spectroscopy I have found it fascinating to read their contemporary literature and try and see the work of these early spectroscopists as they must have experienced it themselves. I have recently written about some of historical meanderings [3] but here I will mention only one other example, skipping back to 1800 when Sir William Herschel in three papers on the Philosophical Transactions of the Royal Society of London [4] gives us a very human description of his discovery of the infrared. His historic illustration is often reproduced in introductory text-books of spectroscopy. It shows an image of the solar spectrum projected on to a table. Also on the table Herschel has set up a series of black-bulb mercury thermometers. He recounts how, as he moves a thermometer through the visible spectrum from the violet to the red, the equilibrium temperature rises progressively. Now many people would have stopped the experiment on reaching the red. It is the mark of the true scientist that Herschel made that crucial decision to move the thermometer that extra inch or so beyond the limit of the visible spectrum. From his first paper we can recapture some of his astonishment and excitement on seeing a further rise of the liquid column up the stem of the thermometer.

Herschel's two additional papers are also of interest, not only because of their intrinsic content but also because of the beautiful draftsmanship of the engravings. In these papers he demonstrated both the reflection and the plane refraction of these heat rays as well as their focussing by spherical mirrors. We may note that he did not make any systematic studies on absorption, except for some light hearted measurements of the effects of the rays on sea-water collected from the end of Ramsgate pier, and also on gin and brandy. About these he draws no scientific conclusions.

In the concluding paper Sir William speculates about the nature of these heat rays. He

could not bring himself to accept a unified theory of their identity with visible light. He argues forcefully that nature developed, in the human eye, an extremely delicate organ to detect visible radiation. Heat we detect only by comparatively crude sensors in our skin. He therefore reasoned that the visible rays and the invisible heat rays must differ intrinsically. It was not until fifteen years later, in 1815, that Ampère produced sound and convincing arguments for the identity and continuity of radiant heat and light.

SPECTROSCOPISTS PRESENT AND FUTURE

My title says nothing about "spectroscopists present and future", but exploring the past raises the question of what will remain of them when they also join the ranks of those past.

In the nineteenth century research was conducted more leisurely than to-day. In the older literature there was room to include some background commentary about the workers and what motivated their studies. To-day's editorial pressures for conciseness, backed by stiff page charges, have forced our research papers into a clipped telegraphic style. Our curiosity about the human interest behind the work must be satisfied elsewhere - - - in the correspondence, laboratory records and note books, grant applications, after dinner speeches and other personal memorabilia of the scientist.

Unfortunately most of this material is not preserved. Future historians of science, probing back into the 1970's and 1980's will not find much to help them. This will be compounded by the fact that our younger scientists will be attuned from early schooling to the use of digital data acquisition systems. They will find it extraordinarily difficult to reconstruct the thought processes of those who worked in pre-computer days.

In the arts and humanities the preservation of personal records in archives plays an important role. Not so for scientists, many of whom would feel that only their personal vanity would be served by preserving their personal papers in archives. The need to do something about this has been recognized by the Royal Society in Britain and also by the American Institute of Physics and the American Chemical Society, and I have recently been asked to summarize these activities for the International Union of Pure and Applied Chemistry [5]. To my knowledge nothing was being done anywhere in the more specific field of molecular spectroscopy. However I am glad to report that the Coblentz Society has now organized, through its Archives Committee, a *Documentation Center for the History of Molecular Spectroscopy*. This is quite a modest project located at the Library of Bowdoin College, Brunswick, Maine, U.S.A. It has already helped to preserve some interesting material including some important contributions from Japan. I hope some of you may be interested in this activity. If so please contact me and I will be glad to tell

you more about it.

CONCLUSION

It has indeed been a great pleasure for me to be able to participate in this Eleventh Okazaki Conference on Molecular Potential Functions and I want to express my grateful thanks to Professor Fujiyama and the Members of the Organizing Committee for the invitation - - - also for their thoughtfulness in including my wife, Magda.

I am very impressed both with the physical facilities at Bunshi Ken, and also with the unique social life which the Institute has created. Though Tokugawa Ieyasu must have the credit for putting Okasaki into the history books of Japan, it is Bunshi Ken that has established its fame as one of the best known places in Japan in the eyes and hearts of the international scientific community.

REFERENCES

1. *Coblentz' Contribution to Infrared Spectroscopy.*
R.N. Jones, Applied Optics, 2, 1090 (1963).
2. *From the Life of a Researcher.*
W.W. Coblentz, Philosophical Library, New York, (1951).
3. *Some Retrospective Thoughts on Vibrational Spectroscopy.*
R.N. Jones, Canadian Journal of Spectroscopy (In press).
4. *Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the Sun.*
W. Herschel, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 90, 284, 293, 417 (1800).
5. *Keeping the Record Straight for Future Chemistry Historians.*
R.N. Jones, Chemistry International (IUPAC), No.4 (1980).

(第 11 回岡崎コンフェレンス after dinner talk)

第12回岡崎コンフェレンス報告

化学および生化学過程における遷移金属錯体の役割

(The Roles of Transition Metal Complexes in
Chemical and Biochemical Conversions)

分子研 高 谷 秀 正

遷移金属錯体は酵素の活性中心として生物の生命維持に必要な各種の生化学反応過程において極めて重要な働きをしている。また、化学反応においても触媒として各種化学変換を高い効率で温和な条件下に、しかも高選択的に進める中心的役割を演じている。今日多くの研究者が遷移金属錯体のもつ特性に着目して、基礎および応用の研究に取り組んでおり、関連分野の研究が急速に展開しつつある。

第12回岡崎コンフェレンスは分子科学の立場から遷移金属錯体のもつ興味ある特性発現の要因を実験的、理論的に追求して明らかにし、その成果を新しい機能性遷移金属錯体の分子設計に役立てる目的で昭和55年12月11—13日の期間、分子科学研究所で開催された。所外参加者は外国からの招待者3名を含めて33名、所内参加者は約20名であった。

本コンファレンスが対象とする分野は広範囲にわたっていたので以下のように4つのSessionに分けた。紙面の都合でここでは外国からの参加者による特別講演の内容を中心に極く簡単に紹介することにする。なお、全講演の内容については参加者に配布した講演要旨集を参照されたい。

Session I では高選択的・化学変換を可能にする新しい遷移金属錯体触媒の開発とそれらの有機合成化学への応用、興味ある触媒反応に関与する不安定中間体の製取とその構造および機能の解明などに関する講演が行われ活発な討論がなされた。遷移金属触媒を用いる炭素—炭素結合形成反応は低原子価錯体に対する有機反応剤の酸化的付加、金属—炭素結合に対する一酸化炭素やオレフィン類の挿入、有機配位子の還元的脱離という素反応の組合せで進行することが多い。ところがこれらの各反応過程の機構についてはその合成化学上の重要性にもかかわらずまだ不明の点が多い。本コンファレンスの最初の講演者であったJohn R. Stille教授（コロラド州立大学）が触媒サイクルの最後のステップとして重要な還元的脱離の機構をジアルキルパラジウム錯体を用いて明らかにした最近の研究成果について講演した。

James P. Collman教授（スタンフォード大学）の講演ではじまったSession II では酵素モデルの合成、性質、機能に関する研究について報告があった。同教授は酸素運搬機能をもつヘモグロビン

のモデル錯体であるいわゆる picket fence ポルフィリン錯体の合成およびその物性の研究で有名である。今回はこの研究をさらに発展させ、2分子のポルフィリン環が向き合って二量化したタイプの face-to-face ポルフィリン-金属錯体を多数合成し、それらの機能について研究した成果を報告した。なかでもコバルト錯体で被覆したグラファイト電極が酸性電解質中で酸素を水に還元する能力をもつことが明らかにされ、燃料電池の電極としての観点からも興味をもたれた。この4電子還元反応の成功は立体的にうまく配置された2個の金属イオンの働きに帰すことができ、機能性金属錯体合成を意図した周到な分子設計の鮮やかな成果が印象深い。

Session III では新しいエネルギー変換プロセスに関する講演がなされた。ここでは R. Pettit 教授 (テキサス大学オースチン校) が特別講演を行なった。同教授はシクロブタジエン-鉄トリカルボニル錯体の合成を行い、錯体化したシクロブタジエンが芳香族性をもつことを発見したことである。またトリメチレンメタン-金属錯体の合成でも先駆者であるなど不安定分子種の金属錯体の合成、反応や、各種有機金属錯体反応の機構解明などの分野で多くの業績がある。今回は、石炭の液化プロセスとして今日再び脚光を浴びつつある Fischer-Tropsch 反応 (石炭から得られる水性ガス中の一酸化炭素と水素から遷移金属錯体を触媒として炭化水素を合成する反応) の機構に関する研究成果を報告した。本反応の中間体がカルベン-金属錯体であることを明らかにしたが、商業規模で行われている化学プロセスの反応機構が有機金属化学の地道な基礎的研究を通じて、発見以来数十年ぶりに解明された意義は大きい。

Session IV では有機金属化合物の安定構造、反応性などについて分子軌道理論面からのアプローチが行われた結果およびこの分野の将来の発展の見通しなどについて有意義な講演があった。

三日間にわたった遷移金属錯体化学分野の最先端を行くすべての研究講演は、各研究者がそれぞれ独創的な考えに基づいて、目的に応じた金属の選択、配位子の修飾、膜やミセルの特性の利用、無機半導体との組合せによる新触媒の開発などの実験的手法を駆使した結果であり、また新しい概念を取り入れて分子軌道理論を展開した成果であった。このコンフェレンスが将来さらに高い機能をもつ新触媒の開発や新物質の誕生に些かでも寄与するところがあれば幸いである。

Introductory Talk 高谷 秀正 (分子研)

Session I: Transition Metal-Promoted Selective Organic Synthesis

- I-1 Special Lecture: Mechanisms of Some Organometallic Reactions and Their Implications in Homogeneous Palladium Catalyzed Organic Synthesis
J. K. Stille (Colorado State Univ.)
- I-2 Stability and Reactivity of Group VIII Transition Metal Alkyls

山本 明夫 (東工大資源研)

- I—3 Novel Selective Reactions by Means of Transition Metal Reagents
野崎 一 (京大工)
- I—4 New Catalytic Reactions with Hydrosilane and Carbon Monoxide $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Catalyzed Reaction of Cyclic Ethers
村井 真二 (阪大工)
- I—5 Synthesis of a New Atropisomeric Chiral Bis (tri-aryl) phosphine and its Use in Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenations
宮下 晃 (分子研)
- I—6 Chiral Phosphine-Metal Assisted Complex Molecule Syntheses
阿知波一雄 (静岡薬大)
- I—7 Palladium Catalyzed Cyclocotrimerization Involving Metallacycle Intermediates
伊藤 健児 (豊技大)
- I—8 Rhodium Carbonyl Catalyzed Carbon—Carbon Bond Formation. Synthesis of Aromatic Olefins
山崎 博史 (理研)
- I—9 Activation of Amine Compounds with Metal Catalysts
村橋 俊一 (阪大基礎工)
- I—10 Nickel and Palladium Complex Catalyzed Selective Carbon—Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides and Related Compounds
熊田 誠 (京大工)
- I—11 Stereochemistry of Metal-Assisted Peroxidation of Organic Electrophiles
大塚齊之助 (阪大基礎工)

Session II: Preparation, Properties, and Functions of Enzyme Model Compounds

- II—1 Special Lecture: The Design of Catalysts for the Electrochemical Reduction of Oxygen
J. P. Collman (Stanford Univ.)
- II—2 Electrocatalytic Four-Electron Reduction of Oxygen at the Cytochrome c Adsorbed Electrode.
仁木 克己 (横浜国大工)
- II—3 Polymeric Oxygen Carrier in Aqueous Medium
西出 宏之 (早大理工)
- II—4 Chemical Requisites for Molecular Design of

Vitamin B12 and its Holoenzyme Models

村上 幸人 (九大工)

II-5 Efficient Electron Transport in Metalloenzyme Model Systems

田伏 岩夫 (京大工)

II-6 Peptide Metal Complexes as Enzyme Models

中村 晃 (阪大理)

II-7 Formation of Ammonia and Hydrazine from the Coordinated Dinitrogen in Molybdenum and Tungsten Phosphine Complexes

千鯛 真信 (東大工)

Session III: Energy Conversion Processes

III-1 Special Lecture: Experiments Pertaining to the Mechanism of the Fischer-Tropsch Reaction

R. Pettit (The Univ. of Texas at Austin)

III-2 Production of Hydrogen from Water and Organic Resources by a Photocatalytic Process

川合 知二 (分子研)

III-3 Photochemical Behaviors of Amphipathic Metal Complexes at the Interface Between Water and Man-Made Molecular Assemblies

松尾 拓 (九大工)

III-4 Photo-catalysis of Dehydrogenation of Alcohols with Homogeneous Rhodium Complexes. Chemical Storage of Energy as the Heat of Hydrogenation

斉藤 泰和 (東大生研)

Session IV: Theoretical Aspects on the Stability and Reactivity of Metal Complexes

IV-1 Electronic Structure of Dirhodium Tetracarboxylate Complexes. ESR Experimental and ab initio Studies

米沢貞次郎 (京大工)

IV-2 On the Structure and Stability of $[\text{LiH}]_n$ ($n \leq 8$)

平尾 公彦 (名大教養)

IV-3 Ab Initio MO Calculation on Ironporphyrin-X ($X = \text{CO}, \text{O}_2$, etc) Complexes

柏木 浩 (分子研)

IV-4 Mutual Influences of Ligands in Co (III) (per) XY Complexes

西本 吉助 (阪市大理)

Ⅳ—5 Recent Progress in Molecular Orbital Studies of Structures and Reactions of
Transition Metal Complexes
諸熊 奎治 (分子研)

Closing Remarks 諸熊 奎治 (分子研)



研究会報告

化学反応性把握への理論と実験からのアプローチ

京大教養 速水 醇 一

物理有機化学に携わる実験家は、膨大な量の実験事実から帰納的に作業仮説を作り、その仮説の当否を再び実験によって確かめようとする。このようにして多くの「法則」が機能するが、それらはしばしば理論的裏付けのない経験則でしかないし、あらゆる実験条件下での反応を全て説明し得るほど一般的な「法則」も存在しない。

現在の物理有機化学者はより真実を求めて、また、より一般性のある法則を見出そうとして苦闘している。一方、理論家は化学反応の本質そのものに検討を加えようとし、更に、実験不可能な系について模擬実験を試みようとする。

かくて、理論化学者は実験化学者の得た経験則に理論的な裏付けを与え、それを“真の法則”へと昇華させることを可能にする。ところで、大型計算機の発達により、理論化学者にとって計算することは難問ではなく、如何なる問題を取り上げて研究を進めればより意義のある解答を得ることができるかが今日の大きな課題になっている。

このような時期に、有機反応論に興味を持つ物理有機化学者と理論化学者が昭和55年2月22日、23日の両日分子研に会し、“化学反応性の把握”をテーマとして研究会を行った。

実験家は如何なる局面で理論的な裏付けを必要としているかを語り、理論家は如何なる方法論が存在して如何なる研究が可能であるかを説明しつつ発表が行われた。以下講演の順序に従って発表内容をごく簡単に紹介する。

2月22日(金) 13:00~18:30

1) 速水醇一(京大教養) 二、三の基礎反応を例にした反応過程に関する実験的アプローチ

速水は、実験家の立場から反応の遷移状態を捉えるに当たっての経験的アプローチを、二分子的脱離反応(E2反応)の例について述べ、ついで、理論家が実験結果から示唆を受ける場合に重要な視点として、観測データと反応過程との対応性の評価を行う必要があることを述べた。

E2反応には非常に多くの研究例があるが、新しい塩基系であるアセトニトリル中のフッ化テトラエチルアンモニウムを用いて新しい知見が得られた。すなわち、アルケン生成に関する配向則ではSaytzev則が優先則で、それからの背違は主として遷移状態の立体的要請に基づくこと、また、

フッ化物イオンのように立体要請の十分に小さい塩基系を用いると、E2反応の遷移状態は相当にtightで、二重結合性の発現も少ないことが推定される。これらの結論を導くには、水素の一次同位体効果、脱離基効果、および生成する二重結合まわりの置換基効果などに関する実験家の「経験則」が採用されている旨報告された。

ついで、現在に至るまで反応の協奏性—単一遷移状態—が確信されている二分子反応の例としてS_N2反応およびMeisenheimer錯体の生成反応をあげながら、これらの反応が一般に信じられる所とは異なって前駆錯体生成を伴うことを説明した。

これらの反応が単一過程でなければ、実験的に得られる反応パラメーターも単純な内容ではなく複数過程に対応することになる。S_N2反応における α -水素二次同位体効果の欠除にも疑問が提出され、遷移状態の構造についても再考が必要となっている。アミン類のS_NA_R反応で見られる溶媒効果と活性化パラメーターとの知見は、CT錯体の本質的な存在を示唆し、これが反応制御の重要な因子となり得ることが示された。

2) 岡本邦男(京大工) アニスピナコロン置換過酸化ベンゾイルによる酸化分裂反応の機構—Bimolecular Redox mechanism

標記反応の生成物分析、反応速度に及ぼす置換基の影響、酸化還元電位との相関などを実験的根拠として、上記反応が一電子授受に始まるRedox反応であると主張された。

3) 清水宣次郎(九大理) β -シロキシアリルクロリドの二、三の反応

α 、 α' -ジクロロケトンを経由して得られる標記化合物について、母体ケトンとは全く異った二、三の反応例を示し、化学反応性の制御を行う試みが示された。

4) 秋葉欣哉(東大理) 中間体としての π -Hypervalent Sulfur原子の挙動について

5-アミノメチリデンアミノ-1, 2, 4-チアジアゾールおよびN, N-ジメチル-1-ナフチルアミンの8-スルホニウム誘導体についてN-S結合に関する原子価異性体の存在をNMR分光によって観測する試みが行われた。超原子価を持った化学種はS_N2反応の遷移状態のモデルとしても重要であるが、その安定性を実験的に証明することはかなり困難である。

5) 大野 惇吉(京大化研) いわゆる“Hydride Transfer”における多段階過程の証明

ジヒドロピリジン誘導体によるケトンの還元反応は大方の常識であるH⁺イオンの直接移動ではなく、分子間の一電子授受によって開始され、次いでH⁺イオンが移動する多段階反応である証拠が速度論的研究、および同位体効果の検討から集められて来た。しかし、中間体の存在を実験的に証明することは困難で、理論計算による反応のポテンシャル面の検討が期待される。

6) 沢田正実(阪大産研) 芳香族求核置換反応の反応性と選択性

2, 4-ジニトロハロベンゼンやフェニルトロピリウムイオンが求核試薬と反応する速度には大

差がありながら、求核試薬間の相対的選択性は共通である。重要な例外は N_3^- を用いた場合で、 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反応性は期待より 10^3 ほど低い。 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反応中心に極性基が結合していると異常反応性を示すのではないかと示唆されるがその本質を実験的に定めるのは難しい。

7) 高谷秀正 (分子研) 高選択性不斉水素化反応触媒の分子設計

新しい軸性キラリティーを有するリガンドが配位したRh (I) 錯体を合成し、そのX線構造解析から、錯体のキラリティーと水素化生成物のキラリティーとの関係を明らかにした。この錯体を用いて α -アシルアミノ桂皮酸を定量的な光学収率でフェニルアラニンに還元できることが示され、その反応機構についても若干の考察が加えられた。

8) 山辺時雄 (京大工) 実験と理論を結ぶ二、三の例について

実験の現場の具体的問題の解決に理論家が乗り出した例として、1-ジシラニルおよび2-ジシラニルナフタレンの光化学的挙動差の説明と、チオカルボニル基へのプロトン付加の化学選択性に対する置換基効果の解明の二つの例が示された。従来、理論家があまり取り上げなかったケイ素およびイオウ原子を含む化合物の反応性が分子軌道論の立場で理論的裏付けを得た珍しい例と云える。

2月23日(土) 09:00~13:00

9) 平山 鋭 (京工繊大繊維) アントラセン誘導体の気相蛍光と気相エキサイプレックス

気相反応は溶液反応とは溶媒関与の有無の点で大きな相違を持っている一方、理論的取扱の大部分と実験的取扱とが共通の条件で行われて直接対比が出来る点で気相反応の研究は重要である。気相においても、シアノアントラセン誘導体とアミン類との間に、励起種が関与する一電子授受過程が存在してエキサイプレックスが生成することが演者によって証明されている。このエキサイプレックス生成を液相系からの連続として説明する試みが紹介され、また、気相蛍光に対する温度効果から、液相系での反応の活性化パラメーターの由来について論じられた。

10) 山辺信一 (奈良教育大) 気相におけるクラスターイオンの安定性と構造の理論的解釈

プロトン化されたメタンと中性メタンとの気相におけるクラスター生成の非経験的分子軌道法による検討が行われた。その結果、イオンと中性分子との間の相互作用は水素結合に近い弱いものであり、クラスターの生成過程で構成部分の構造に大きな変化のないことが見出された。陽イオンを中心として次々と中性分子が配位し、先の電荷が分散されることがクラスター生成の原動力であることが示された。この報告については特に有利なクラスターサイズの有無、或いはクラスターサイズを支配する因子について討論が行われた。

11) 中井 武 (東工大工) カルバニオンの立体配置とカルバニオンを転移末端とするシグマトロピー反応の立体選択性との関係

アルキルチオアリル型化合物から導かれるカルバニオンのように、転移原点がヘテロ原子であり

転移末端でのC—C結合生成にジアステレオ選択性を示すシグマトロピー系の例が数多く示され、環状遷移状態の立体電子論的考察で立体選択性を含めた反応経路の説明が可能である旨紹介された。分子研メンバー側から、対カチオンの効果、ビスアリル系での位置選択性などに質問が出され、中間体構造の追及にCMRなど分光学的手法の応用が示唆された。

12) 永瀬 茂 (分子研) 多重結合の化学的挙動

ヒドロホウ素化およびアルキンの接触水素添加反応は典型的な syn 付加と考えられ、反応の立体特異性が特に高いことで知られている。これらの反応の全過程に関するポテンシャルエネルギー面の ab initio 法による計算を行って、エネルギー勾配から反応中間体の存在を検証したうえ、反応の遷移状態の構造を定めた。

ヒドロホウ素化はボランのホウ素原子が、2個の sp^2 炭素の作る π 結合に配位した π -錯体を中間体として進み、ついで $H-B \cdots C-C$ の四中心を持つ syn 付加遷移状態を越えて反応が進むことが明らかになった。遷移状態では (r_{C_a, C_β} : 1.397, $r_{C_a, B}$: 1.754, r_{BH} : 1.261, r_{HC_β} : 1.692 各 Å) と $C_a C_\beta$ 結合が相当の混成変化が起って結合角の変化も大きいことが判った。

アルキンと水素との相互作用では、遷移状態の両性イオン性が強まると syn 付加が起り易くなることが見出された。

これらの例は実験家が果し得なかった反応過程の解明を理論家が果した見事な例であり、実験家の側から、炭素に関するKIEなど検証可能な物理量の計算への発展が希望され、演者からは、活性化パラメーターの計算値がよく実測値を再現する旨の補足があった。

13) 岩村 秀 (分子研) モデル化とその限界

終りに当って岩村は実験家の作業仮説の妥当性の検討例として「非平面的ベンゼン環」の安定性を話題とした。

実験家は、非平面ベンゼン環はいわゆる芳香族性を失って分子内に著るしい不安定性を導入すると信じがちであるが、分子軌道計算は必ずしも不安定性を主張しない。

[2, 2]-パラシクロファン、三層 [2, 2]-メタシクロファン、アステラン型スーパーファンなどについて実測された分子の形状を再現するように分子軌道計算を行うと、半経験的方法によっても、ab initio 法 (4-31G ベース) によっても、 α 結合骨格の歪みが実証されるものの π 系の「共鳴エネルギー」は殆んど失われないことが判る。

二枚のベンゼン環を6個のビスメチレン鎖で結び合せた Boekelheide のスーパーファンにおいてボウル状 (碗形) に変形した α 系は平面型ベンゼンよりも 20.6 kcal/mol ほど不安定であるが、dissected energy term (E_{c1c2} , MINDO/3 による) は殆んど変化せず -21.5 eV あたりである。言い換えると、6個の sp^2 炭素上の p 軌道間の相互作用は、スーパーファンの外面では環の外側に倒れて

不利となるもののスーパーファンの内面で環の内側に倒れ込むことになって有利となるために π 系の共鳴エネルギーの損失が相殺されるものと云える。

この知見は、実験家が作業仮説として単純な立体電子論的考察を行うときに新たな注意を要求する重要な指摘である。

以上述べて来た多くの発表に対しては特記したもの以外にも多くの質疑が行われ、コメントが提示された。さらに、安藤喬志（阪大産研）によりネオペンチル系の加溶媒分解反応における同位体効果の実験値と理論値との比較が、また谷田博（塩野義研）による分子内水酸基を有するスルホンウム塩の反応についての立体特異性がそれぞれ関連分野へのコメントとして発表された。

以上2日間にわたり、実験系と理論系の化学者達が双方の問題点、疑問点を出し合い、お互いに自分の問題点として考え合い、あるいは自分の経験を基としてコメントを出し合うことができ、大変有意義な研究会であった。

この成果を基盤として、今後さらに一層双方の交流が盛んになり化学および関連分野の発展に寄与することができるよう願う次第である。

最後に、本研究会開催にあたって、一方ならぬお世話いただいた分子科学研究所岩村秀教授および諸熊奎治教授、ならびに両教授研究室の皆様にも厚くお礼を申し上げる。

無機化学と電子状態理論との接点

京大工・分子研 米 沢 貞 次 郎

この研究会への参加をよびかけた言葉を冒頭にもう一度紹介しておこう。「この研究会は無機化学の実験分野と、電子状態の理論分野の研究者が一堂に会して接点をさぐることを目的としておりできれば従来の有機中心の量子化学から無機量子化学への展開と、錯体に重点がおかれている無機化学を別の立場から眺める契機ともなりうればと考えている」。

以上の趣旨にもとづき、標記の研究会は昭和55年6月9日、10日の両日、分子研で開催された。プログラムを編成するにあたって3つのサブテーマが定められた。これらは次の通りである。

- (1) 無機物質の原子価理論はどうあるべきか。
- (2) 無機元素をふくむ化合物の電子論の現状と問題点
- (3) 無機化学のトピックス

研究会では特別講演5件と、一般研究発表14件が行なわれた。第1日には齊藤一夫、川口信一、齊藤喜彦の3氏の特別講演が行なわれた。

齊藤一夫教授は無機化学の対象を(1)少数原子からなる discrete な化合物, (2)多数原子からなる固体物質, (3)分子と分子集団をつなぐものとしての錯体の3つに分け, それぞれの例について特長的な化合物, 物質をあげ, 原子の電子配置・立体構造・電子状態・反応性などの関連の面で興味あるいくつかのポイントを紹介された。川口教授は β -ジカルボニル化合物の金属錯体における配位子結合方式の多様性について述べ, 特に金属-炭素結合についての紹介をされた。齊藤喜彦教授はX線回折による電子密度分布の精密測定について, 1960年以降のこの分野の研究の進歩についてくわしい解説を加えられた。X線回折によって得られる電子分布は基底状態のそれであり, すべての電子分布の重ね合せであることは教授の指摘された通りであるにしても, 分子における電子分布こそが唯一の実在であるとする分子軌道法の立場から考えると, 錯体その他におけるこれらの知見こそ無機化学と電子状態理論との重要な一つの接点となり得るものと考えられる。

第2日目の特別講演として阪大工学部の足立氏による“DV-X α 法による無機物質の電子状態の研究,” 東大工学部御園生氏の“固体触媒の量子化学”が行なわれた。DV-X α 法が多電子系の有効な電子近似であることはここに改めて説明を要しないが, この方法の金属クラスター, 金属表面, および金属への応用はいずれも無機化学に対する理論の重要な貢献が期待し得る分野であり, 今後一層の発展が望まれる。

触媒の作用機作の解明は, どちらかと言うと量子化学の今後の展開が期待される問題である。御園生氏のいくつかの例について具体的な紹介はきわめて興味深いものであった。とくに固体触媒に関して触媒設計の指針として電子状態理論の果さねばならない今後の役割は重大であると思われる。

一般研究発表については紙数の関係上, それぞれについてくわしい説明は省略させていただくが酸化数, 錯体の電子状態, 電子分布, 錯体の集合体における電導性, 錯体の触媒作用, 無機化学反応, クラスター, 無機化合物の構造と電子状態など, 理論サイドから, あるいは実験的立場から数多い発表があり, 熱心な質疑応答が行なわれた。

この研究会で果して冒頭にかかげた様な無機化学の分野の研究者と, 電子状態理論家との間のコミュニケーションが充分に行なわれたかどうかについては当日参加された方々の御批判にまつ他はないと思う。しかしながらこの様な試みが回を重ねることによってお互いの間に共感が生み出され成果が期待されると信じることは, 決して楽観にすぎるとは思いたくない。

無機イオンが生体活性物質の機能発現に重要な役割を果していることは Bioinorganic chemistry なる分野ににわかに関心が集まっている近況からも明らかであり, 合成金属という新しい名で登場したポリアセチレン, グラファイトに対するドーピング物質(主として無機元素)の寄与, 有機金属化学の活況, 無機-有機混合材料など数えきれないほど無機元素とのかかわり合いは広がりつつある。

この研究会開催の機会を与えて下さった分子科学研究所、積極的に参加，御協力をたまわった研究者の方々に御礼申し上げると共に，今後このような機会が数多く持たれることを期待して止まない。

【参考文献】

分子科学研究所研究会，無機化学と電子状態理論の接点講演要旨（1980）

米沢貞次郎，無機電子論，化学，35，314（1980）

生物における電子の挙動—クロロフィルを中心として

静岡大教育 広 田 文 彦

生体内における電子の挙動—特に光合成の基礎過程におけるそれ—の研究は近年大巾に進展し，部分的には詳しい解析が行われている。これまでの経過は伝統的な生化学の方法を中心とし，物理化学的手法を応用しつつ進んできたが，今日では分子電子レベルでの現象のより詳細な理解が必要となり，また一方ではピコ秒分光法など高度の技術が応用されるようになった。更に量子化学の進歩によりクロロフィルのような大きな分子も理論的に取り扱えるようになり，生体分子への応用も行なわれるようになった。光合成系以外の電子移動系，例えばチトクロームなどからも現象の理解のために重要な情報が得られるであろう。しかしこれら様々な分野の人々の協力は従来主として個人的なものであった。この協力をより密接なものとするために，広い範囲の研究者に集まっていただき，情報と意見の交換を行うことを目的として7月9日，10日の2日間研究会を行った。以下プログラムに従って概略を報告する。

§ 光合成研究のために 座長：坂田忠良（分子研）

○会のはじめに 広田文彦（静大）

○電子計算機による理論計算の可能性 柏木浩（分子研）

クロロフィルの非経験的計算から反応中心の構造について考察した。

○光化学系Ⅰについての総説 浅田浩二（京大食研）

光化学系Ⅰの概論と，スーパーオキシドラジカルの生成の条件について報告した。

§ 光合成の初期過程 座長：八木達彦（静大）

○光合成細菌の光合成初期過程とその周辺について 高宮建一郎（九大理）

初期反応に続く膜電位の形成と膜のトポロジーなどを中心として細菌型光合成について報告した。

○ピコ秒吸収スペクトル法による光合成初期電子移動の研究 加茂川恵司，中島信昭，吉原経

太郎 (分子研) 池上勇 (帝京大薬)

ホウレン草の反応中心粒子のピコ秒スペクトルの酸化還元状態の違いによる変化を示し、初期受容体の在り方について議論した。

○光化学系Ⅰの初期受容体 桒山哲夫 (埼玉大理, 基生研)

初期受容体に関する最近の実験を、技術的な面を含めて紹介した。

§ 反応系の構成と電子伝達系 座長: 山村剛士 (東大理) 田伏岩夫 (京大工)

○光捕集性色素とクロロフィル蛋白質の結晶 村田紀夫 (東大教養)

クロロフィルフォームの構造と機能について報告した。

○光合成細菌の光反応単位 山下仁平 (阪大蛋白研)

クロマトホア膜でのクロロフィル分子、初期受容体の挙動等を詳しく報告した。

○Cytochrome C_sにおける電子伝達 八木達彦 (静大教育)

表記結晶における電子移動の異常な振舞について述べ、特に理論家の興味をそそった。

○光合成電子伝達成分の反応性

プラストシアニン、チトクロムfに関するin vitroでの反応速度論的研究を報告した。

§ 光合成モデルシステム 座長: 西信之 (分子研)

○光合成の初期過程の化学的モデル 田伏岩夫 (京大工)

反応中心のモデル化合物を合成し、その反応を調べることにより、反応中心の様子を明らかにした。

○ポルフィリン凝集系の光化学 山村剛士 (東大理)

光合成膜におけるエネルギー変換のモデル系を合成し、その特長を明らかにすることとその応用について報告した。

○色素及び半導体粉末を使った光エネルギー変換 川合知二, 橋本和仁, 坂田忠良 (分子研)

TiO₂を触媒として水を光エネルギーで分解しH₂を取り出す方法が効率よく行える。

§ 理論的研究の現状と将来 座長: 西本吉助 (阪市大)

○光合成の初期電子移動 四井明倫 (名大理)

電子移動の様々な組み合わせが全体としての高収率をどのように支持するかを示した。

○電子移動理論のフォーマリズムについて 右衛門佐重雄 (名大理)

Jortnerの定式の不十分性を指摘し、より充分なフォーマリズムを与えた。

○生物活性をもつ分子と量子化学的アプローチ 大野公男 (北大理)

生体分子の活性を電子的レベルで理解することの可能性を、いくつかの例を上げて考えた。

生物化学, 物理化学, 生物物理, 量子化学など様々な分野の人たちが集まり、将来の協力の基礎

となったと考えられる。

Photochemical Energy Conversion in Solutions Including Dispersed Systems

筑波大 徳丸克己

昭和55年8月12日～13日にわたって、分子研の評議員を勤めておられるLondonのThe Royal InstitutionのSir George Porterが来所された機会にSymposium on "Photochemical Energy Conversion in Solutions, Including Dispersed Systems" が開催された。

第1日午後は、まず赤松秀雄所長の開会の挨拶のあと、主として人工光合成系の討論にあてられた。まずPorter教授は、人工光合成系とくに水からの電子伝達系による水素製造の可能性について論じた。金属錯塩、金属ポルフィリンあるいはフタロシアニンを励起し、これら励起体からメチルビオローゲンに電子を移動してこれを一電子還元し、これから白金触媒の存在下で水を還元して水素を発生させ、他方EDTAはこれらの金属錯体に電子を移動するので、金属錯体は全体として化学変化を受けない。この系を発展させると、1㎡の面積あたり250Wの出力を取り出すことが可能となり得る。仮りに10%の効率で作動するシステムを作り、建設費1Wあたり1ドルとし、1㎡あたり25ドルの建設費でまかなえたとすると、原子力発電所に対抗し得ることが指摘された。"Solar energy is beautiful" であることが述べられた。

つづいて軽部征夫氏、鈴木周一氏（東工大資源研）のbiospecific membraneについての研究が総括的に報告され、とくに種々の方式で不溶化したクロロフィルを用いるNADP⁺の還元や不溶化したクロロプラストバクテリアによる水素生産の試みが紹介された。

つづいて加茂川恵司氏、吉原経太郎氏（分子研）はハウレン草の葉緑体から単離した光合成系Iのクロロフィル10分子程度を含む反応中心を光励起すると、減衰の速度の異なる二つの成分がピコ秒分光により観測されることを報告した。

2日目午前の前半は半導体の光電極および半導体粉末の光触媒作用の問題にあてられた。まず本多健一氏（東大工）は色素層増感による半導体電極を効率よく行う問題を述べ、とくにクロロフィルとレシチンを混合した単分子膜でおおった半導体電極が有効であることが報告された。

ついで、坂田忠良氏（分子研）は酸化チタン粉末を水中に懸濁させ光照射すると水素と酸素が発生し、とくに酸化チタンに酸化ルテニウムと白金を付着させた光触媒を用いると効率が高くなることが報告された。またメタノールと水の混合溶媒からの水素発生は、380nm光照射下で効率40%に

も達する。

午前の後半では光触媒の問題が論じられた。岩沢康裕氏（横浜国大工）はポリナフトキノンを触媒とする水素伝達系について報告した。また森山広思、齊藤泰和氏ら（東大生産研）は塩化ロジウム(Ⅲ)―塩化スズ(Ⅱ)系を光触媒とするイソプロピルアルコールからの水素とアセトンの生成について紹介した。

午後は、主として光増感電子移動が話題となり、まず徳丸克己氏（筑波大化学系）が光増感反応の諸問題と題し、芳香族オレフィン三重項増感異性化で存在しうる平面型および捩れ型三重項の問題、励起芳香族オレフィンと金属イオン間の電子移動並びに半導体粉末を光触媒とする芳香族オレフィンの酸素化について報告した。

ついで、大野健氏（阪大教養）は色素の三重項状態をコバルト(Ⅲ)あるいは鉄(Ⅲ)錯塩あるいはベンゾキノンやメチルビオローゲンなどの電子受容体により消光するときの電子移動の効率について述べ、色素の種々の状態における酸化還元対の酸化還元電位についても論じた。

さらに喜多村昇氏、田附重夫氏（東工大資源研）は励起ベンゾフェノンはロイコ型のクリスタル紫〔トリス(4―ジメチルアミノ)トリフェニルメタン〕からアセトニトリル中で電子を受容するが、ベンゾフェノンの4位に第4アンモニウム基を置換すると、光電子移動が著しく促進されること、並びにこれらの光電子移動反応を利用する二酸化炭素の固定について報告した。

以上二日にわたって、光化学的なエネルギー変換を広い視野から約50名の参会者とともに討論することができた。改めてこの問題に関するわが国の研究が広い範囲にわたって充実していることを認識したが、ことに資源の乏しいわが国こそ、この分野の研究が一層発展することを期待してやまない。

「液体および溶液の動的構造」

京大理 山 本 常 信
分子研 藤 山 常 毅

この研究会はいわゆる“単純液体”ではなく、非等方的な分子間力等のために面白い構造の出現する系を主たる対象として、実験家と理論家の密接な接触をはかり、今後の協力の道をつかむことを目的とした。したがって流行のテーマを取り上げ世界の現状をレビューするのではなく、たとえ小さくとも、“独断と偏見”から発想したホームメイドの仕事をもちより、その中から将来を楽し

める芽を見つけ出して評価し、この国の土壤に根づいて大きく育てるための協力の場を作ることを目指した。

研究会は55年9月22～24日にわたり、つぎのような話題が提供され討論がすすめられた。

「水の二次元模型」 片岡 洋右（京大理）

簡単な二次元模型に基いたモンテカルロ法およびモレキュラーダイナミクス法により、温度および密度を変数とする水の液相をシミュレートした結果が示された。

「非線形スピン緩和の理論」 柴田 文明（お茶大理）

スピン緩和を記述する一般的なモデルをたてそれを厳密に解いた結果を示し、平衡状態の極く近傍でのみ適用されるブロッホの式から導かれる結論との相違を明らかにした。

「格子模型の数え上げの問題」 細矢 治夫（お茶大理）

液体の動的及び静的構造の理論的取扱いは、場合の数やパターンの数え上げが必要となる。この場合、計算機実験によって実験値を精密に再現する方向を狙うのとは別に、できるだけ単純化したモデルを作業仮説的につくり上げ、現象の背後にある数理をえぐり出す立場が重要であることを実例に即して強調した。

「動的構造について」 藤山 常毅（分子研）

動的構造の定義とその研究の重要性を指摘し、当面行いたい実験的研究の方向を強調した。

「ラマン帯形から得られる動力学情報」 加藤 聡子（聖母女学院短大）

ラマン帯形の解析から分子のダイナミクスについて何がわかるかという事を、電解質水溶液中のイオン、特に NO_3^- を例にとり、(1)回転運動、(2)振動緩和について概観した。

「四塩化炭素の柔粘性結晶相(fcc)における分子配置と液体構造」 西川 恵子（学習院大理）

四塩化炭素の柔粘性結晶相のX線回折の強度測定とその解析結果が示された。柔粘性結晶相についての解析結果を持つことは、純液体の構造解析の任意性を減らしうることが強調された。

「溶液中の部分構造と行動単位」 加藤 直（分子研）

溶液中に形成される部分構造は有限の寿命を持つため、観測のタイムスケールによって異なる姿を

見せる。溶液中の輸送現象を荷う分子集合単位を行動単位と定義し、この実験的な検証について論じた。

「荷電粒子の希薄溶液構造」 伊勢 典夫（京大工）

荷電粒子の希薄溶液の構造についての実験的研究を概観し、低分子イオン、高分子イオン、イオン性ミセル、ウイルス粒子、高分子ラテックス粒子の規則的分布に関する実験にふれた。

「高分子濃厚溶液の動的構造」 土井 正男（都立大理）

高分子濃厚溶液中では、多数の高分子が複雑にからみ合っている。この状態の分子運動が極めて単純なモデルで記述しうることを、棒状高分子を例として主張した。

「中性子準弾性散乱による溶液中の原子拡散の研究」 佐久間 隆（茨城大理）

中性子準弾性散乱スペクトルのプロファイルの解析から溶液中の構造及び原子拡散に関する情報が得られることを示し、具体例として AlCl_3 、 FeCl_3 、 NiCl_2 、 MgCl_2 の水溶液での結果が報告された。

「Molecular Dynamics Simulationで調べたイオン性融体の移動度と動的構造の関係」

岡田 勲（東工大総合理工）

電解質液体の示す電気現象のうち、Chemla効果及び電解電導率について、モレキュラードイナミクス法による微視的立場からの考察が報告され、輸送現象におけるイオン間相互作用や自由空間の役割が強調された。

「疎水性水和に対する計算機実験」 岡崎 進（京大工）

疎水性溶質の無限希釈水溶液中での水和の様子をモンテカルロ法によって考察した結果が報告された。

「LJ流体＝成分混合物の自由エネルギーと局所組織」 中西浩一郎（京大工）

ポテンシャルとその組合せ則を厳密に規定できるモデル流体混合物に関する熱力学量を計算機実験によって求め、これを説明しうる一般的な理論を構成する試みが報告された。

「液体－ガラス転移、ソフトコア模型の分子動力学」 樋渡 保秋（金沢大理）

単純液体のガラス転移を計算機実験によって追跡した結果が報告され、過冷却液体－非結晶体間

のいわゆるガラス転移に相応する構造上の大きな変化が、凝固点よりかなり低温で見出されることが強調された。

「ベンゼンの融解過程における動的研究」 田路 和幸（学習院大理）

エネルギー分散型X線回折計を用い、ベンゼンの融解過程を追跡し、結晶から液体に変化する際ベンゼン結晶のC軸方向に著しい伸びが生じ、この方向から結晶がくずれてゆくことを明らかにした。

「放射線照射した液体から得られる情報」 志田 忠正（京大理）

放射線照射で液体または溶液中に生ずるイオンラジカルは、周囲の溶媒分子と電子的相互作用をする。この相互作用は液体分子の局所的配置を敏感に反映するので、液体の局所構造に関する情報を提供することが強調された。

以上の討論をふまえて、今後一年の間に共通に追い求めるテーマを見出す努力を約して散会した。

外国人研究員紹介

Bryan R. Henry 教授

分子研 花 崎 一 郎

同教授は昭和56年度外国人研究員として4月18日から3ヶ月間滞在される。同教授は1941年カナダに生まれ、ブリティッシュコロンビア大学を卒業後フロリダ州立大学において M.Kasha 教授のもとで1967年学位をとられた。その後カナダNRCの博士研究員として1年間の研究生活を送り、さらにWinnipegにあるManitoba大学に移り、1978年以来同大学の教授を勤めておられる。

Kasha教授のもとでは有機分子のT-T吸収、無輻射遷移に関する実験および理論的研究をされた。同氏の研究が急速な展開を示したのはNRCに移られてからである。こゝでW.Siebrand博士と共同で無輻射過程に関する理論的な仕事を発展させるとともに、無輻射遷移のプロセスにおいて基底状態の高い振動単位の性質が重要であることに着目され、いわゆる Local Mode に関する研究を開始された。Manitoba大学に移られてからは無輻射遷移に関する仕事と Local Mode に関する仕事を並行して進められ、最近は次第に後者に重点を移して来ているように思われる。Local Modeの概念が赤外あるいは振動の専門家よりはむしろHenry教授やCornell大学のAlbrecht教授のように電子状態に関する理論あるいは実験分析の研究者によってその重要性が把握され、発展させられて来たことは学問の発展の歴史としてもまた今後の展開の可能性を占う意味でも興味深いことである。この概念は無輻射遷移の問題と関連して重要であるのみならず、赤外多光子励起過程における役割また化学反応論における(RRKM理論に代表される)rapid randomizationの仮定との関連等、化学の種々の領域において今後重要性を増すものと思われる。今回、この分野のpioneerの1人であるHenry教授を迎えて所内外の(必ずしも専門でない)研究者との活発なdiscussionが行われることを期待する次第である。

なお同教授は夫人と2人のお子さんを連れて来日される。日本語の練習にも熱心なようで、電話でうかがった片言から判断するかぎりかなりの上達ぶりである。

センターニュース

機 器 セ ン タ ー

分子研の設立と同時に発足した機器センターも、今では多くの中型機器、貸出用小型測定器が設備され、機器の稼動時間、利用頻度は、年々増加の一途をたどっています。しかし現在のところ、レーザー装置などの中型機器の周辺装置については未だ不十分なところが多く、特に、遠隔地の研究者が利用する場合には、困難な面がありました。

周辺装置に関して、利用者がどのようなデバイスを要望しているか、そして実際にそのようなデバイスの設計の製作にあたって協力が得られるか等に関して、昨年（昭和55年）、所内外のこれまでの当センター利用者を対象にアンケートを御願い致しました。その結果、多くの方々から貴重な御意見、御提案が寄せられ、センターではこれらのアンケートの結果及び種々の提案を基にして、今年度は2つのプロジェクトが、学習院大学、北大応用電気研究所、分子研装置開発室の方々の御協力により進められております。

- (1) 物性実験のためのパルスレーザー制御装置
- (2) レーザー分光実験のためのデータ処理装置

今後ともセンターでは、この種の中型機器が効果的に利用され、より高度な研究実験が可能となる様に周辺機器の整備を進めていこうと考えています。

装 置 開 発 室

研究部門の初期の設営には「工場」は必要不可欠ですから、本附属施設は分子研の発足と同時に設置されました。分子研では教官の組織と技官の組織は別系統になっており、技官はすべて形式的には技術課長の管轄下に入っています。装置開発室にとって幸であったことは、初代の技術課長高橋重敏氏が機械工作、とくに低温真空の専門家だったことです。そこで本施設の機械工作部は同氏を中心に組立てられ、高橋課長が昭和55年4月1日退官後は酒井班長を中心に運営されています。一方エレクトロニクス部では高木助手が昭和51年から設営の中心にあって整備につとめ、種々の新しい機器の製作、研究所に設置されている機器の自動化等を担当しています。この他にガラス工作部があり、ガラス旋盤等を備えています。

装置開発室は発足以来研究部門からのルーティーン工作依頼に対応する一方、独自の、あるいは

研究部門との協力による開発研究を行ってきました。高性能真空トラップ、ピコ秒ストリークカメラ画像処理装置、赤外レーザー用高精度波長計等の設計、製作を行っています。創設期にあるため工作依頼は非常に多く、かなりの部分を外注にまわしています。昭和56年度からは極端紫外光装置の建設が開始されますので、需要は増加の一途をたどることと思われます。

昭和56年1月に「装置開発利用の手引」を発行し、施設の利用はこれに従っていただくことにしました。所内の利用者はもちろんのこと、共同研究で来られる所外の方もこの「手引」記載の規則に従って下さい。

装置開発室の運営は、室長、技術課長、技術班長、装置開発室教官（昭和56年度より助教授3名助手1名）の会議で行っています。この他に所内研究者との連絡のため「装置開発室運営委員会」を設け、実験研究系から1名ずつ、附属研究施設（装置開発室を除く）全体で1名と上記会議メンバーの委員で構成されています。装置開発室に対する注文はこの委員会に提出していただければ幸いです。

電子計算機センター

1. 昭和56年度のレベルアップについて

当センターではサービス開始以来、第4年度を迎えようとしています。この間に無人運転システムによる利用者のニーズに応じた運転時間の延長、M-180からM-200Hへのレベルアップなどにより、次に示すようにCPU時間の急速な拡大を実現しました。

昭和53年度 509時間（3ヶ月）

昭和54年度 2,405時間

昭和55年度 5,632時間（見込） CPU時間はM-200H基準

当センターでは、さらにより使い易く効率のよいシステムを提供するために昭和56年度から次のように運用方式の変更レベルアップを行います。

(1) M-200HとM-180の疎結合システム (Loosely Coupled Multi-Processor)

(2) 計算結果の出力方式の変更と個人ファイルの管理

(3) 機器の入れ替え

(1) M-200HとM-180の疎結合システム

いままでM-200HシステムとM-180システムは別個のものとして運用サービスを行っていましたが、昭和56年度からは両者を疎結合して一本化します。これにより磁気ディスクは合体さ

れて余裕ができるうえ、2台のプロセサで処理するためジョブの混雑が緩和されるので非常に使い易くなります。

利用者はM-200Hシステムとみなしてジョブを実行すればよく、ジョブの振り分け、TIME指定・CLOCKルーチンの時間換算は内部で自動的に行います。通常はジョブクラスA、BはM-180側、C、D、EおよびSはM-200H側に自動的に割り当てられます。

(2) 計算結果の出力方式の変更と個人ファイルの管理

煩雑なLP用紙の整理やLP用紙の保存スペースの確保などに神経を使わず研究能率を上げるためには不要なLP用紙を出力しないことが一番です。このためにはいつでも好きなときに参照でき、編集・削除をきめ細かく行い、本当に必要な部分のみを抽出して出力できる機能が望まれます。一方最近のLP用紙の値上がりは激しく、計算量の増大とも重ってセンター運営を圧迫しています。

こうした状況を同時に改善するために当センターでは従来の出力方式を変更して新しい方式を昭和56年度から実施します。また、個人あるいはグループの増大しつつあるデータの管理も容易になります。

新方式では新しく開発した次の二つのコマンドシステムを使用することになります。

①SOM (SYSOUT Manager) コマンドについて

結果の取り出しにはTSS端末でのSOMコマンドによるジョブが正常終了したかどうかのチェックが必須となります。SOMのサブコマンドにより出力結果の検索、編集、データセットへの保存などを行い、必要部分のみをプリント出力することができます。

既製のプログラムから固定した出力形式ではき出される多量のデータに埋もれて手書きのノートを作り、さらに論文にまとめるという手続きをなるべく計算機に処理させる方向を意図しています。作表、作図、文書化の機能をより強化していく方針です。

② MTM (MT Manager) コマンドについて

SOMコマンドと組み合わせて出力結果のデータセットをMTへ保存するのにMTMコマンドを使用すると出力結果の再利用が容易になります。MTMは出力結果のみならず任意のデータセットのグループを選択し、スピーディに磁気テープに保存できると同時にディスク上のデータセット情報を指定されたデータセットに記録蓄積（これはMTM情報と呼ばれます）します。またボリューム、データセット、メンバーについてのコメントも記入できます。したがって後日、保存してあるデータセットを再利用したいとき、保存されているMTM情報をデータセット名、メンバー名、コメントなどで検索することによりすぐにどこにどのような形態で保存してあるかが分ります。これによって研究者個人またはグループで多量のデ

ータを一元的に管理することができます。

(3) 機器の入れ替え

昭和56年6月末に利用率の低くなった機器を撤去し、出力編集を強化する機器を導入します。

① 新規導入機器

(i) LPイメージビデオディスプレイ (VDT)

ラインプリンタの1ページ分がすべて一画面に表示できる大画面のVDTを多数設置します。これにより出力結果のチェックや編集が一段と便利になります。

② 撤去機器

(i) カードリーダー 1台 (1台が残ります)

(ii) オンラインカードパンチ機およびインタプリター

(iii) オフラインカードパンチ機 4台 (2台が残ります)

これらの機器はTSS化により利用率が非常に低くなったため撤去するものです。

2. 開発公募とプログラム情報の募集

新年度(56年度)も昨年度に続き、分子科学・基礎生物学及び生理学研究のために重要で汎用性の高いライブラリプログラムの公募を行っています。センターが採択したプログラムの整備または開発をされる方に対してある程度の謝金、旅費、CPU時間を配分します。単独では開発できないが協力者がいれば共同開発する意志のある方、ご自分で開発する意志はないが有用なプログラムについて情報もしくは希望を持っている方もご遠慮なくお知らせください。センターが適任者に依頼して開発することができます。応募または情報提供される方は、下記の事項を記入して当センター宛ご提出ください。

(1) 所属、身分、氏名、連絡先、電話番号

(2) 整備、開発、情報提供の別

(3) プログラム、機能、規模、使用言語、機種など

(4) プログラムの作成者、管理者など

(5) 謝金、旅費、CPU時間の希望

(6) その他ご希望

昭和55年度共同研究〈後期〉採択一覧

協 力 研 究

〔後 期〕

化学反応のab initio計算	国 立 公 害 研	驚 田 伸 明
ラジカル、イオン及び反応中間体の構造と反応性の理論的研究		
	横浜国立大教育	永 瀬 茂
陽イオン性分子のクラスター生成の機構の理論的考察	奈 良 教 育 大	山 辺 信 一
アダムスの局在軌道理論によるDV-X α 法の改良	東 京 大 物 性 研	浜 田 典 昭
固体表面の電子構造の理論的研究	大 阪 大 基 礎 工	永 吉 秀 夫
クラスター模型による金属硫化物の電子構造	大 阪 大 工	足 立 裕 彦
遷移金属薄膜及び表面の電子状態の研究	奈 良 県 立 医 科 大	赤 井 久 純
分子の電子構造計算による「原子の酸化状態」概念の再検討		
	お茶の水女子大理	細 矢 治 夫
MR CI法による不安定中間体の計算	大 阪 大 基 礎 工	山 口 兆
星間化学データベースの開発	名 古 屋 大 理	福 井 康 雄
星間化学データベースの開発	京 都 大 理	鈴 木 博 子
誘電体構造相転移のブリルアン散乱による研究	九 州 大 理	八 木 駿 郎
誘電体構造相転移のブリルアン散乱による研究	九州大理学研究科	長 正 徳
光散乱による高分子濃厚溶液の動的構造の研究	東 京 都 立 大 理	土 井 正 男
液体二成分系におけるゆらぎ及び部分構造の研究	学 習 院 大 理	西 川 恵 子
液体二成分系におけるゆらぎ及び部分構造の研究	学習院大理学研究科	田 路 和 幸
CARS分光法による液相内分子種の識別と分光	東 京 工 大 資 源 研	廣 瀬 千 秋
高励起振動状態の分光学的研究	岡 山 大 薬	玉 懸 敬 悦
高分解能赤外分光	東 京 大 薬	浜 田 嘉 昭
振動・回転スペクトルによるホルムアミドの分子内ポテンシャルの研究		
	東 京 大 薬	菅 原 洋 子
分子の解離励起による高励起原子・分子の生成	国 立 公 害 研	福 山 力
電子衝撃による高励起原子・分子の生成と反応	東京大理学研究科	大 島 茂

パルスレーザ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
光合成初期過程のピコ秒レーザーフォトリシス	帝京大薬	池上勇
酸化物半導体の発光ダイナミックス	豊橋技術科学大	並木章
有機分子の光イオン化機構	名古屋大理	田仲二郎
半導体とその表面に吸着した色素分子との相互作用	東邦大理	梶原峻
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
固体表面吸着分子の光脱離と化学反応	名古屋大工	伊藤憲昭
モリブデン錯体の光励起による空中窒素の固定	大阪大理	中村晃
分子線による有機分子の解離反応の研究	富山医科薬科大	北川泰司
高エネルギー局在化振動への光励起とその反応性	大阪大基礎工	山本直登
光分解状態の研究	三重大工	川崎昌博
カルボニル分子のレーザー光励起による動的過程の研究	京都大理	広田襄
ベンゼン, 2, 4-ヘキサジイン及び1, 5-ヘキサジインの光イオン 及び光分解スペクトルの観測	北九州大	竹之下芳也
可視光によって水を分解できる湿式光電池の開発	大阪大基礎工	松村道雄
半導体光電極の表面処理による安定化	大阪大基礎工	中戸義禮
分子におけるピコ秒フォトンエコーの研究	京都大理	打木久雄
固体におけるピコ秒フォトンエコーの研究	京都大理学研究科	仁道正明
縮合多環芳香族化合物の真空紫外域吸収スペクトル	千葉大工	日野照純
液体ポリエチレンの光電子放出	千葉大工	上野信雄
芳香族化合物蒸着膜の光電導性	学習院大理	石井菊次郎
有機結晶中の三重項励起子の自由キャリアーによる失活過程の研究	学習院大理	小谷正博
トリフェノジチアジンの電気的・光学的性質	東京大物性研	城谷一民
極低温領域における固体誘電体の交流導電率の研究	豊橋技術科学大	小崎正光
極低温領域における固体誘電体の交流導電率の研究	豊橋技術科学大	清水秀己
一次元白金錯体 $\text{Pt}_6(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_{10}(\text{HSO}_4)_4$ の物性	京都大理	窪田亮三
アザアズレンの励起状態の研究	山梨医科大	神宮寺守
イオンクラスター分子反応の研究	京都大工	手島光司
基本化合物200個のHeI光電子スペクトルの帰属	北海道大応用電研	勝又春次
紫外光電子スペクトル強度測定法の開発	北海道大理学研究科	角田範義

有機化合物イオンの励起電子状態のConfiguration analysisによる解釈

	信 州 大 工	鈴 木 哲
気相における励起ラジカルの研究	東 京 工 業 大 理	疋 田 巧
分子力場計算による有機化合物の立体配座の研究	横 浜 国 立 大 工	廣 田 稜
活性中間体の低温凍結法による研究	京 都 大 理	志 田 忠 正

o-カルボキシフェニルメチルセレンウムオキシドの構造と反応

	和 歌 山 大 教 育	中 西 和 郎
浮腫の分子生理学的研究	国 立 予 防 衛 生 研	逢 坂 昭
分子レベルからみた異物に対する生体応答	徳 島 大 教 養	吉 川 研 一
芳香族二座配位子を含む光学活性金属錯体の蛍光円二色性スペクトルの研究	東 北 大 理	佐々木 陽 一

SALSを用いた吸収スペクトルの分離と平衡定数の決定

	女 子 栄 養 大	中 山 博 明
Co(Ⅲ) 錯体によるアミノ酸の不斉合成サイクル	東 京 大 工	矢 野 重 信
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
白金一次元化合物の結晶構造解析	京 都 大 理 学 研 究 科	田 中 昌 子
異常原子価錯体の合成と構造	愛 知 教 育 大	伊 藤 晴 子
種々のホスフィン類を含むコバルト(Ⅲ)錯体の研究	名 古 屋 大 理	柏 原 和 夫
コバルト(Ⅲ)キレート錯体の吸収および円二色性スペクトルの温度依存性	名 古 屋 大 理	小 島 正 明
花色素の分子会合に関する研究	名 古 屋 大 農	後 藤 俊 夫
大型分子のMCSCF計算	電 気 通 信 大	青 山 智 夫
フラビン酵素の構造と機能についての理論的研究	大 阪 市 立 大 理 学 研 究 科	渡 辺 義 孝
有機モリブデン錯体の光反応	横 浜 国 立 大 工	伊 藤 卓
高活性ルテニウム(0)錯体の合成と反応性	豊 橋 技 術 科 学 大	伊 藤 健 児
高純度縮合芳香環化合物の合成と物性に関する研究	愛 知 教 育 大	小 谷 野 錦 子
遷移金属錯体と高歪小員環化合物との反応	名 古 屋 大 理	高 橋 幹 雄

招へい協力研究

〔後 期〕

化学反応によって生成した分子の内部エネルギー分布に関する研究

直線多原子分子の高い励起状態の研究	大 阪 大 理	桑 田 敬 治
グラファイトフィラメント層間化合物	九 州 大 理	島 田 良 一
UVSOR光源と放射線	電 気 通 信 大	佐 野 瑞 香
CPLスペクトル測定装置および測定上の問題点	東 京 大 教 養	中 川 和 道
ヘムタンパク酵素活性中心の電子構造の分子軌道法による研究	成 蹊 大	森 田 真

新しい金属錯体触媒反応を利用した興味ある有機化合物の合成に関する研究	東北大非水溶液研	野 沢 庸 則
------------------------------------	----------	---------

装置開発に関する研究	近 畿 大 理 工	竹 林 松 二
高分子の蛍光寿命	東 大 物 性 研	辻 清 雄
自動データ処理システムの製作	京 都 大 工	山 本 雅 英
	北海道大応用電研	進 藤 善 雄

研 究 会

〔後 期〕

素反応過程：実験と理論の接点	東北大科学計測研	楠 勲
化学における理論の役割と可能性について	京 都 大 工	中 辻 博
UVSOR計画—シンクロトロン及び観測システムの設計		
Molecular Systems for Electronic Devices	分 子 研	木 村 克 美
有機物および生体系にみられる弱い分子間相互作用	東 京 大 理	黒 田 晴 雄
励起電子状態理論の最近の進歩	横 浜 国 立 大 工	廣 田 稔
	分 子 研	諸 熊 奎 治

分子研コロキウム

- 第125回 9月3日(1980)
Cancer and Transition Metal chemistry.
—The Antitumor Antibiotic Bleomycin—
(J.C.Dabrowiak; Syracuse Univ.)
- 第126回 9月10日(1980)
光触媒による水と有機資源からの水素発生 (川合 知二)
- 第127回 9月24日(1980)
分子の高励起状態研究用の超高真空パルス分子線装置の製作と応用 (篠原 久典)
- 第128回 10月1日(1980)
“Symposium on Laser Photochemistry of Large Molecules and Solids”
(吉原経太郎)
- 第129回 10月22日(1980)
L I FとM P Fによる赤外多光子反応の研究 (宇田川康夫)
- 第130回 10月29日(1980)
鉄ポルフィリンのメスパウアースペクトル及び鉄イオンの移動におけるエネルギー変化
(小原 繁)
- 第131回 11月5日(1980)
ベンゼンのナノ秒レーザーフォトリシス (中島 信昭)
- 第132回 11月12日(1980)
Intramolecular Electron Transfer Quenching in a Rigid System (D.S.Crumrine;
Loyola Univ. and IMS)
- 第133回 11月20日(1980)
溶液相における分子空間 (藤原鎮男: 東京大学)
分子内運動と異性化反応 (坪井正道: 東京大学)
- 第134回 12月10日(1980)
金属としての生体物質
—硫酸還元菌チトクロムC₃の興味ある物性— (市村 憲司)

第 135 回 12月18日 (1980)

分子の内殻電子の励起スペクトル (岩田 未廣)

第 136 回 1 月 7 日 (1981)

ヘムウンデカペプチドの ^1H -NMRによる研究 (木村 啓作)

第 137 回 1 月14日 (1981)

Adventures in Raman Scattering: Two New Developments.

(Ilan Chabay; National Bureau of Standards & IMS)

第 138 回 1 月21日 (1981)

光スマイルズ転位とニトロ芳香族アミンのX線光電子分光 (中垣 良一)

第 139 回 1 月28日 (1981)

分子性結晶の分極エネルギー —芳香族化合物を主として— (佐藤 直樹)

第 140 回 2 月 4 日 (1981)

微弱蛍光測定による分子内電子緩和の研究 (山崎 巖)

所 内 ニ ュ ー ス

○人事異動（昭和55年10月一同56年4月）

新任	55.12.16	機器センター助教授	山崎 巖（北大応電研より）
	56. 2.16	装置開発室助教授	三谷 忠興（東大工学部より）
		機器センター技官	山中 孝弥
	56. 4. 1	所 長	長倉 三郎（東大物性研より）
		分子動力学部門助手	加茂川 恵司
		理論研究系技官	島 信幸
		電子構造研究系技官	馬場 正明
		相関領域研究系技官	杉本 昌子
		機器センター技官	坂東 俊治
		装置開発室技官	蓮本 正美
		理論研究系リサーチ・フェロー	
			長村 吉洋
		分子構造研究系リサーチ・フェロー	
			五十嵐 良作
辞職	56. 2.28	分子構造研究系リサーチ・フェロー	
			永井 啓一（日立製作所(株)へ）
	56. 3.31	所 長	赤松 秀雄
		電子構造研究系リサーチ・フェロー	
			加茂川 恵司
		相関領域研究系リサーチ・フェロー	
			西沢 義則

編集後記

分子研前所長赤松秀雄先生は本年3月31日をもって退職されました。研究所の建設期にあたる6年間に所長として過された先生の御努力に感謝するとともに今後の御活躍を祈ります。本号冒頭の「視点」はしたがって先生の所長としての最後の原稿となります。

極端紫外光源(UVSOR)の建設が始まりますので本号ではこの関係の特集をしました。SORの建設を除いて分子研もほぼ建設期を過ぎ、いよいよ研究所としての成果を問われる時期になりました。長倉新所長のもとでどのような発展を遂げるか、皆様の厳しい御批件と同時に御批判をお願いする次第です。

(花崎・斉藤・小谷野)

分子研レターズNo.9

発行年月	昭和56年5月
印刷年月	昭和56年5月
発行	分子科学研究所
編集	分子科学研究所共同研究委員会
印刷	ブラザー印刷株式会社

◎ 交 通 機 関

東京方面より

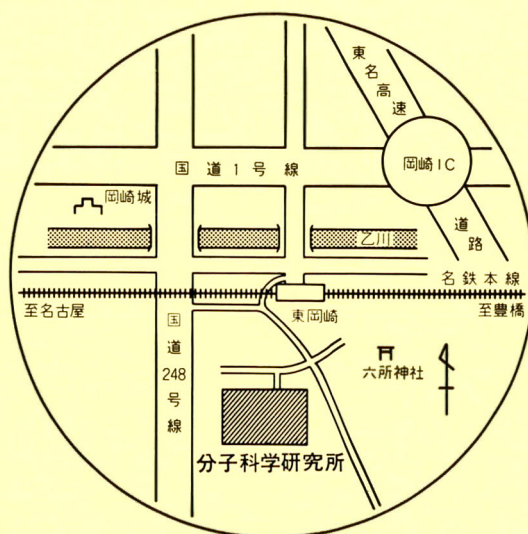
新 幹 線 豊橋駅下車

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)



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〉52-9770

《時間外直通電話番号》

理 論 研 究 系	(53) 4660
分 子 構 造 研 究 系	(53) 7322
電 子 構 造 研 究 系	(53) 7324
分 子 集 団 研 究 系	(53) 7326
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

