

構造分子科学専攻

青柳 睦
井上 克也
宇理須恆雄
岡本 裕巳
鎌田 雅夫
鈴木 敏泰
田中 晃二
田原 太平
永瀬 茂
永田 央
西 信之
藤井 浩
見附孝一郎
森田 紀夫
薬師 久彌
渡邊三千雄
渡辺 芳人

機能分子科学専攻

魚住 泰広
岡本 祐幸
加藤 立久
木下 一彦
小杉 信博
小林 速男
鈴木 俊法
平等 拓範
谷村 吉隆
中村 宏樹
平田 文男
藤井 正明
米満 賢治

赴任予定の教官

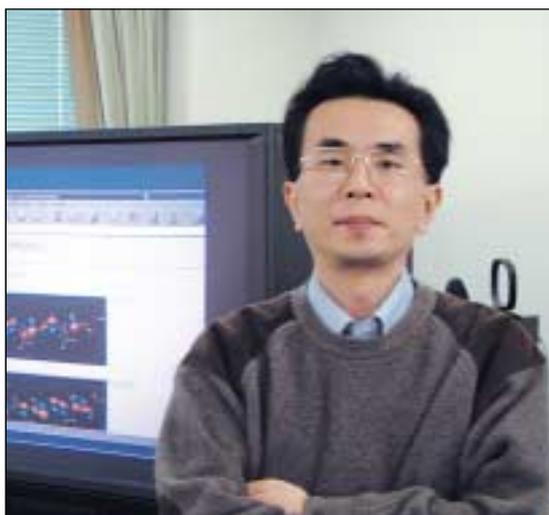
加藤 政博、川口 博之、繁政 英治、多田 博一、中村 敏和

分子研に研究室をもつその他の総研大教官

北川 禎三、猿倉 信彦、佃 達哉



気相素反応の反応機構とダイナミクス



青柳 睦 (助教授)

1983年慶応義塾大学工学部卒業 1988年名古屋大学理学部理学博士 1988年アルゴンヌ国立研究所博士研究員
1990年通産省工業技術院化学技術研究所主任研究官
1993年6月から現職
TEL: 0564-55-7461
FAX: 0564-52-7025
電子メール: aoyagi@ims.ac.jp

専
門
領
域

a) 反応ダイナミクス、高振動励起状態

三原子分子の単分子反応の研究は素反応過程を理論的に学ぶ上で最も基礎であり、この延長上に二分子反応等の研究が存在すると考える。さらに、核の運動として振動や回転運動を学ぶことが重要であり、それに伴う様々な量子化学現象が一つの魅力である。また、それなしでは、化学反応を学んだことにはならないと考えており、我々のグループでは、最近、二つのテーマ[HCP分子の電子励起状態における前期解離過程の理論的研究¹⁾や OCSの非断熱解離動力学に関する実験的、理論的研究²⁾]について研究を行っている。そして、これらの研究を通し、核の運動における量子現象とそれに相対する古典極限の現象との狭間を探求し、新しい現象を見出す努力を行っている。

b) 反応機構、反応速度

フッ化炭化水素(HFC)とOHラジカルとの反応は、フロン地球温暖化への影響等に関する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系およびエタン系HFCとOHとの反応経路を決定し、変分的遷移状態理論により反応速度定数を求めた。また、1次元化した反応経路と他の自由度との相互作用の様相がそれぞれのHFCで異なるため、HFCから水素が脱離する過程でのトンネル確率の評価に大きく影響することを示した。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に關与する50以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し、反応の経路を探索した。

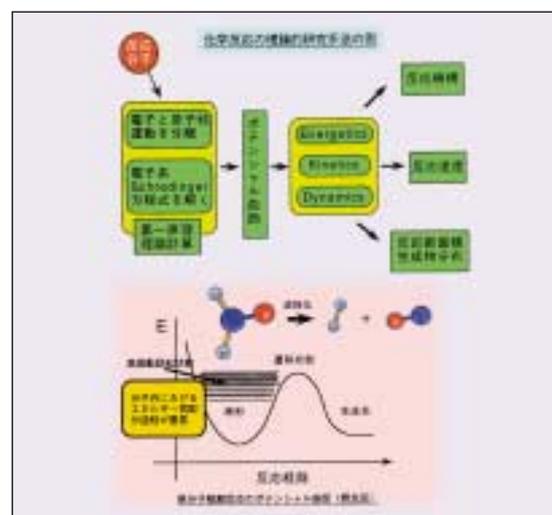
その結果シランの反応では、酸化の二段階目で $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$ の反応経路に OSiH_2O 及び OSiHOH 中間体が重要な役割を果たしていることを示した。³⁾ ホスフィンの酸化反応では、 $\text{PH}_2 + \text{O}_2$ から高振動励起された PH_2O_2 が生成され、環状の OPH_2O を経て OPH_2O に至る経路と、 HPOOH を経て $\text{HPO} + \text{OH}$ へと分解する経路が競合することを示した。この他、グリーン関数表現による確率演算子の固有値から多原子分子の全反応確率と熱反応速度を効率良く求める方法を開発中である。⁴⁾

c) 分子軌道並列計算手法の開発研究

非経験的分子軌道計算を並列処理するための新たな手法を開発し、生体関連分子、金属クラスター等、従来の理論では計算が困難な大規模系に並列手法を応用している。ネットワークで結合された複数台の高速計算機を用い、レチナル分子、ベリリウム及びリチウム等のアルカリ金属クラスターの電子状態計算を行っている。二電子積分計算に多くの演算量を要する d, f, g 等の高い角運動量の基底関数を用いる代わりに、s及びp型のガウス型関数から構成される関数系を原子中心以外に配置する基底系 (Floating 又は Distributed Gaussian Basis) を用いたアルゴリズムを新規に開発し、金属クラスターの計算に応用する研究を進めている。

参考文献

- 1) S. Nanbu, S. K. Gray, T. Kinoshita and M. Aoyagi, "Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Bound States of HCP," *J. Chem. Phys.* **112**, 5866 (2000).
- 2) T. Suzuki, H. Katayanagi, S. Nanbu and M. Aoyagi, *J. Chem. Phys.* **109**, 5778 (1998).
- 3) S. Kondo, K. Tokuhashi, H. Nagai, A. Takahashi, M. Aoyagi and S. Minamino, "Ab initio energetics calculation of elementary reactions relevant to low temperature Silane Oxidation by Gaussian-2 Theory," *J. Phys. Chem. A* **101**, 6015 (1997).
- 4) S. Skokov, T. Tsuchida, S. Nanbu, J. M. Bowman and S. K. Gray, "A comparative study of the quantum dynamics and rate constants of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$ reaction described by two potential surfaces," *J. Chem. Phys.* **113**, 227 (2000).



構造分子科学専攻



井上 克也 (助教授)

1964年佐賀県生まれ 1993年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了 修了後、学振特別研究員、北里大学理学部講師を経て1996年1月より現職 理学博士
TEL: 0564-55-7431
FAX: 0564-54-2254
電子メール: kino@ims.ac.jp

現在では有機合成化学の進歩によって、ほぼ思い通りの有機分子を合成することが可能となっている。有機分子はその分子構造を反映して様々な分子物性を示すが、一般に言われる物性(電気伝導性、磁性、光学特性等)は分子の集合体としての固体または結晶全体で示すものである。すなわちこれらの巨視的物性を示す物質の開発には、分子の設計に加えて結晶内部の設計(分子の配列、分子間相互作用の制御)が必要になる。様々な物性の中で我々は分子からなる強磁性体(分子磁石)特に光学特性を兼ね備えた分子磁石の構築研究を行っている。

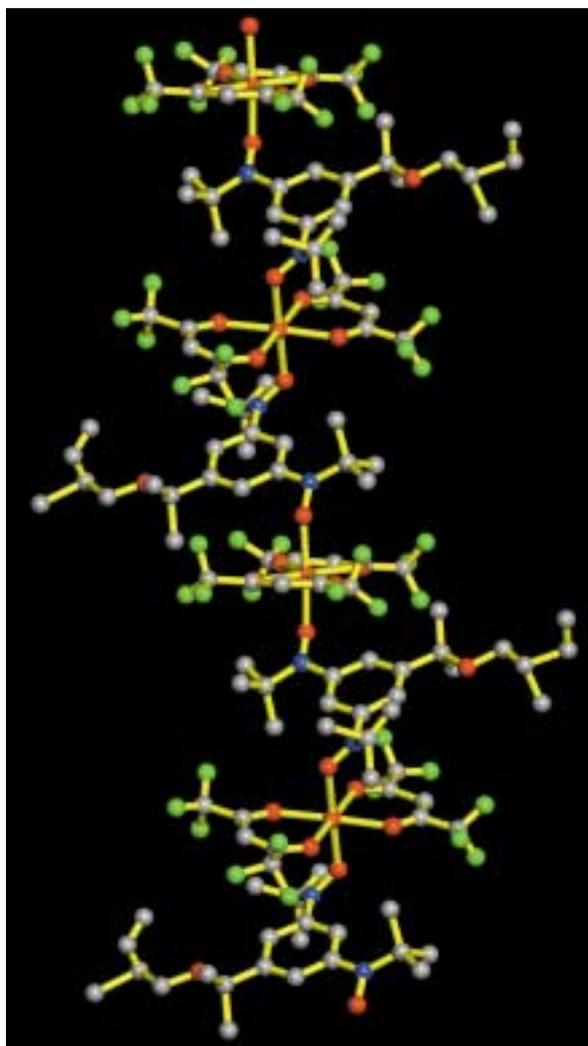
1970年代に分子磁性体構築の研究が始まり、現在では室温以上の転移温度をもつ分子性強磁性体も得られている。分子磁性体の構築目標が達成された今、分子性特有の物性を生かした複合機能を有する分子磁性体研究が今後の目標になってきている。分子磁性体の最も興味のある特徴は、物性的な見地からは光に対して透明であることであろう。光学活性は分子性でのみ発現可能な光学物性の一つであり、光に対して透明な分子磁性体に不斉構造を持たせた、不斉分子磁性体の構築・物性研究は興味を持たれる。不斉磁性体に見られる磁気光学物性の中で、磁気不斉二色性は、新しい磁気光学効果として1984年にG. Wagniereらによって理論的に予測された。不斉磁石はこのような興味ある現象を持つ可能性があるが、その報告例はない。我々は、以前から高次元の分子磁性体構築に用いてきた、高スピン安定ラジカルと遷移金属イオンの自己集合組織化法¹⁾にキラル置換基による不斉誘導の考えを加えて不斉分子磁石の構

築を計画した。すなわちキラル炭素を有する新規安定ラジカルを新たに設計・合成し、そのラジカルとマンガンイオンとの自己集合組織化を行うことにより、世界で初めて不斉分子磁石の構築に成功している。(図参照)²⁾

このように当研究室では、有機分子と分子物性をキーワードとした新物質の開発研究を行っており、今後は、不斉分子磁石の転移温度の高温化、磁気不斉二色性等の不斉に起因した磁気物性、他の巨視的物性にも広げて行く予定である。

参考文献

- 1) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume and Y. Ohashi, "Assemblage of the Electron Spins of the Organic Trinitroxide Radical with a Quartet Ground State by Means of Complexation with Paramagnetic Transition Metal Complexes. A Molecule-Based Magnet with Three-Dimensional Structure and High TC of 46 K," *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1803 (1996).
- 2) H. Kumagai and K. Inoue, "A Chiral Molecular based Metamagnet Prepared from Manganese Ions and a Chiral Triplet Organic Radical as a Bridging Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 1601 (1999).



ナノ加工とバイオインターフェイスの研究



宇理須 恆雄 (教授)

1968年東京大学卒 1973年東京大学理学系大学院博士課程修了、理学博士 NTT電気通信研究所、LSI研究所研究員を経て現職 NTTにおいてはレーザー量子光学、放射光励起半導体プロセスなどの研究に従事
TEL: 0564-55-7444
FAX: 0564-53-7327
電子メール: urisu@ims.ac.jp

専
門
領
域

電子シンクロトロン放射光 (SR光) は、物質との相互作用が大きい真空紫外やX線の領域の光をビーム状に放射する光源で、我々のグループは、この光を各種の固体表面に照射して色々なナノ構造を作るとともに、このナノ反応場で、物質特に生体物

質がどのような反応性を示すかを調べたいと考えております。最近の成果としては、自然酸化膜で覆われた半導体シリコンの表面にSR光を照射すると、簡単には得られない熱平衡なシリコン表面が得られることを発見いたしました(図1)。これにより、自己組織化現象を利用して、各種の安定なナノ構造を形成する研究を現在進めております。

また、新しい研究プロジェクトとして、シリコン表面に、脂質やタンパク質などの生体物質を堆積し、これら生体物質の表面反応(分子認識機能とも呼ばれます)を、調べるとともに、これら生体物質構造の電気伝導性などの特性を調べる予定です(図2)。

参考文献

- 1) S.I. Gheyas, T. Urisu et al., "Chemisorption of deuterium on an ultrathin Ge film deposited over Si(100) 2x1: Existence of a dielectric phase," *Phys. Rev.* **B58**, 9949 (1998).
- 2) T. Miyamae, T. Urisu et al., "Direct observation of synchrotron radiation-stimulated desorption of thin SiO₂ films on Si(111) by scanning tunneling microscopy," *Surf. Sci.* **437**, L755 (1999).
- 3) Y. Gao, T. Urisu et al., "Scanning tunneling microscopy study of Si(111) surface morphology after removal of SiO₂ by synchrotron radiation illumination" *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1392 (2000).
- 4) H. Noda, T. Urisu, "Assignment of bending and stretching vibrational spectra and mechanisms of thermal decomposition of SiH₂ on Si(100) surfaces", *Chem. Phys. Lett.* **326** 163 (2000).

構造分子科学専攻

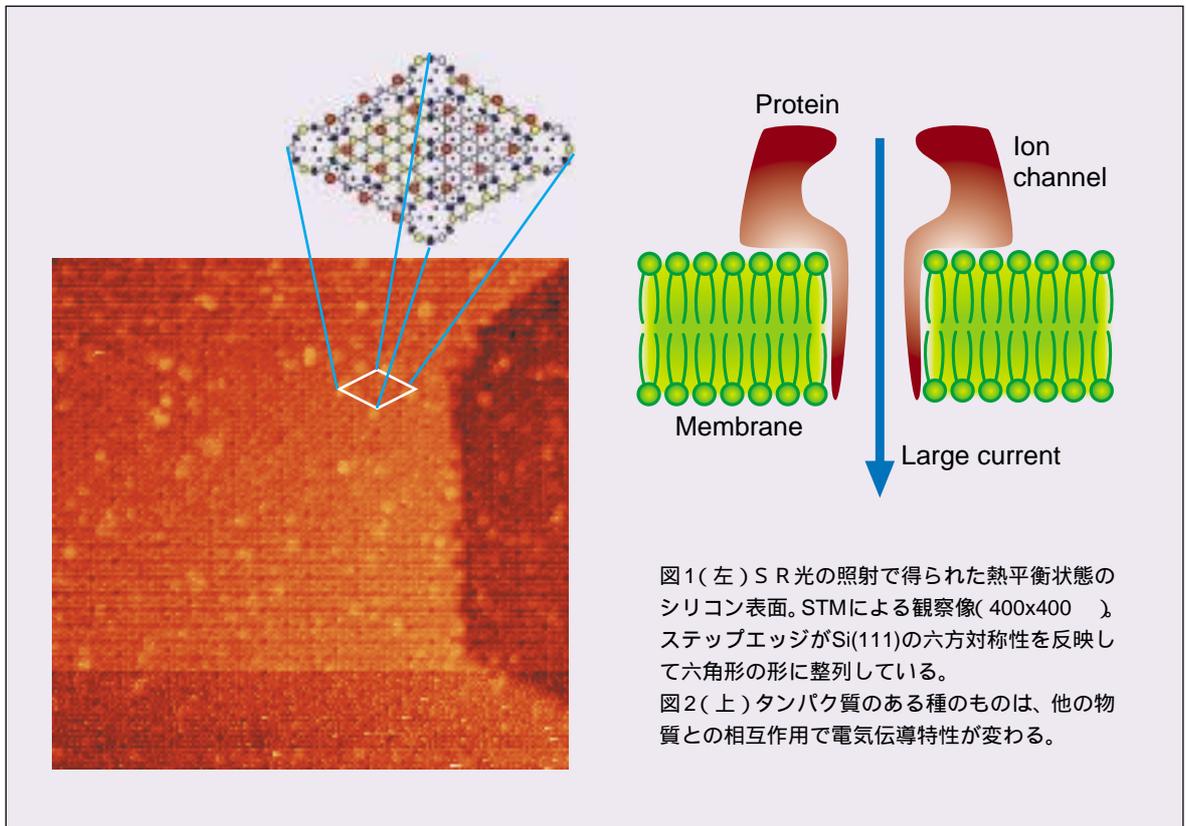
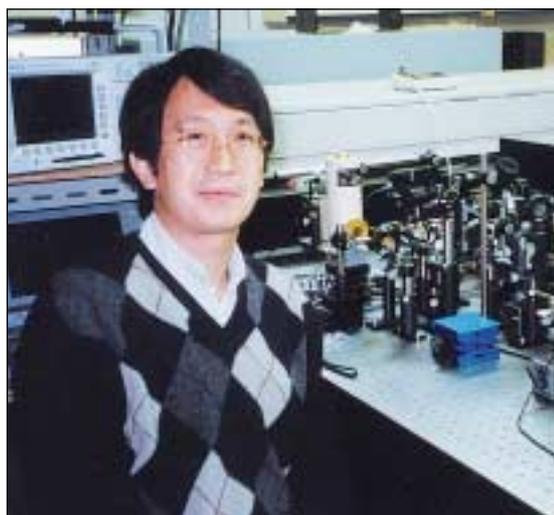


図1(左)SR光の照射で得られた熱平衡状態のシリコン表面。STMによる観察像(400x400)。ステップエッジがSi(111)の六方対称性を反映して六角形の形に整列している。

図2(上)タンパク質のある種のもは、他の物質との相互作用で電気伝導特性が変わる。

ナノスケール構造の超高速現象



岡本 裕巳 (教授)

1983年東京大学理学部卒業, 1985年同大学大学院理学系研究科博士課程中退, 理学博士。1985年分子科学研究所助手, 1990年東京大学理学部助手, 1993年同助教授を経て, 2000年11月より現職。
TEL: 0564-55-7320 FAX: 0564-55-4639
電子メール: aho@ims.ac.jp

物質・材料の機能や性質は、究極的には分子一つ一つの性質に還元される。それら機能や性質の起源となる分子の性質を調べるために、多種多様な分光法が用いられている。旧来の分光法では、極めて多数の分子の集団の平均像、分子の動きのタイムスケールに比べて極めて長い時間の平均像をとらえていた。これに(場合によってはモデルを仮定した)解析を行うことによって、一つの分子について極めて短い時間で起こっている出来事を、推測していたのである。しかし昨今、この状況が変わってきた。例えば、パルスレーザー技術等の進歩によって、分子の動きのタイムスケールで分光測定をすることが可能となってきた。我々はこれまでに、ピコ秒～フェムト秒のタイムスケールでの分子の構造と動的挙動を、いくつかの分光手法を開発して調べる研究を行ってきた。一方で走査プローブ顕微鏡等の進歩によって、分子・原子レベルの像を直接とることが可能となっ

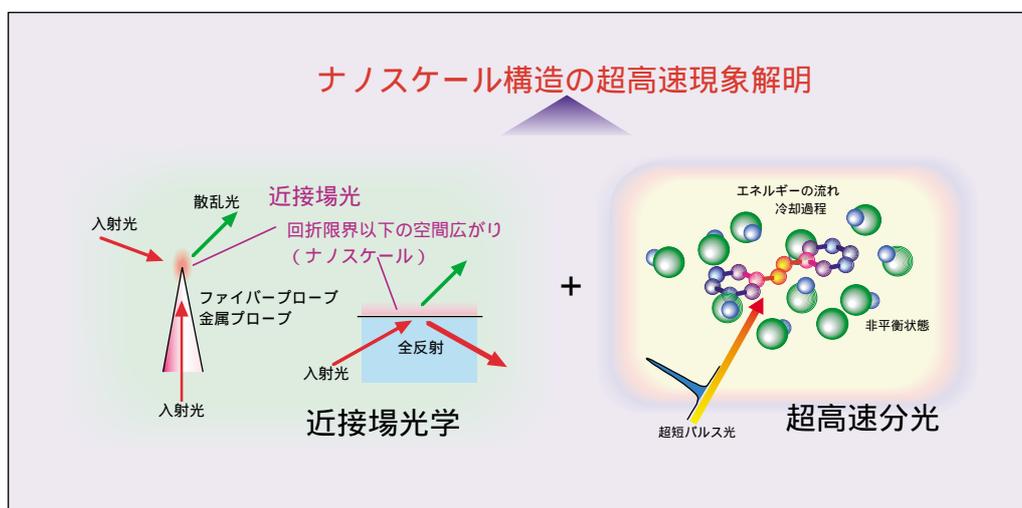
ている。これら、極めて高い時間分解能を得る技術と、極めて高い空間分解能を得る技術を融合し、更なる新技術を進展させていけば、分子の動きのタイムスケールで、1分子～数分子の大きさ(ナノスケール)の現象を直接測定することが可能となる。

こうした測定手段は、将来の物質科学の発展にとって、大きな力を発揮すると期待される。例えば最近では、1分子のスケールで分子そのものに機能を与える方向で、研究が発展してきている。そのような分子レベルでの機能を実現し、評価するにはナノスケールの超高速測定が必要となる。我々の研究グループではこれから、そうした応用的研究にもつながる基礎的取り組みとして、ナノスケール構造体の超高速現象の研究を行っていく。これまでに我々が蓄積してきた超高速分光法の基礎の上に、ここ数年間で急速に発展した近接場光学の技術を持ち込んで、高い時間・空間分解能を同時に実現する。従来の光学的方法では、空間分解能は光の回折で制限されるため、用いる光の波長程度がその限界となる。しかし近接場光学を用いると、これを超える空間分解能が光によって可能となる。

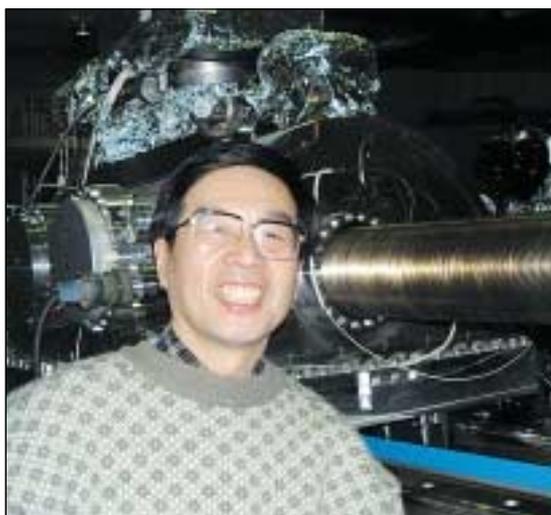
このような実験法を用い、さまざまなナノスケールの構造を持つ対象(超分子集積の手法で作られたナノスケール分子集合体, 機能性高分子, 生体組織, 金属・半導体微粒子等)における、超高速応答, エネルギー移動, 電子物性などに関連した現象を解明し、物質設計にかかわる根本原理の確立を目指す。このような研究には、物質開発を行っている研究者との連携が重要であり、所内外との協力も積極的に行っていききたい。また構造を持たない物質, 等方的な物質に対しても、近接場光学の手法を用いた光学過程によって過渡的なナノスケールの構造を発生させ、それに特徴的な光物理化学的過程を追求する。これは、これまでに多くの蓄積のある液相での超高速現象の研究に対する、新たな方向からのアプローチとなりうる。

専門領域

構造分子科学専攻



シンクロトロン放射光物性



鎌田 雅夫 (助教授)

1970年京都大学卒 1976年京都大学理学研究科博士課程
物理学第一専攻修了、理学博士 大阪府立大学工学部助
手、Oak Ridge National Lab. 客員研究員を経て現職
TEL: 0564-55-7201
FAX: 0564-54-7079
電子メール: kamada@ims.ac.jp

専
門
領
域

構造分子科学専攻

当研究室では、極端紫外光実験施設の750MeV電子蓄積リングからのシンクロトロン放射光を用いて、固体および固体表面の光物性研究を行うと共に、国内外の各大学・研究所からのユーザーと共同して放射光利用の研究を推進している。

研究内容はおおまかに分けると、次の様になる。

1. 固体における電子状態の解明と内殻励起状態の減衰過程の研究。

2. 固体表面における電子遷移誘起反応の研究。

3. 半導体清浄表面における極薄絶縁体膜の生成と光物性研究。

4. 光電子スピン検出器、分光器、円偏光素子、レーザーとの同期などの新しい測定手法の開発研究。

1では、ハロゲン化物、酸化物などの種々の化合物の電子エネルギー状態の解明およびエネルギー帯の分散の決定、および各内殻準位の励起状態の減衰過程(エネルギー移動や分岐割合)を求めること、に興味をもって、真空紫外から軟X線領域におけるシンクロトロン放射光を用いて、構成原子の内殻準位を選択的に励起した際の共鳴光電子放出効果や角度分解光電子放出を測定すると共に、電子励起に伴う輻射過程や格子緩和に注目して、発光の測定を行っている。

2では、固体表面を照射した際に生じる、構成原子の光スパッタリング、吸

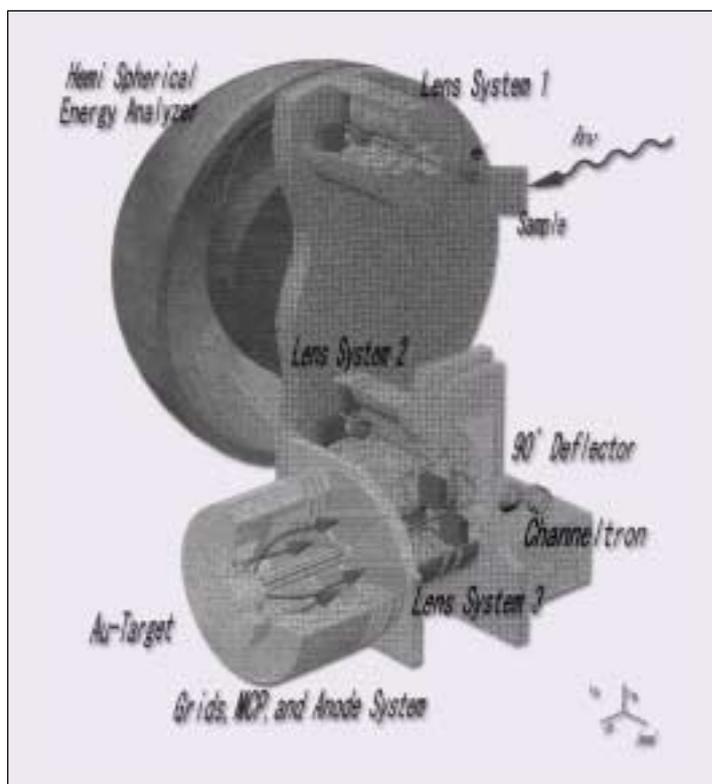
着分子の脱離・ドーピング、欠陥生成などの現象を解明することに興味が有り、発光分光法や質量分析法を用いて、電子遷移によって誘起される表面での原子・分子過程を調べている。特に、シンクロトロン放射光はサブナノ秒のパルス光源であるので、これを用いて光スパッタリングの動的振舞いを調べている。

3では、固体表面における電子状態に興味があり、Si、Ge、GaAsなどの半導体清浄表面における吸着原子・分子の電子状態や半導体上の2次元絶縁体薄膜の表面内殻励起子状態について、光電子分光法を用いた研究を行っている。

4では、シンクロトロン放射光を用いた実験を行うための新しい測定装置の開発や新手法の試行研究を行っており、スピン偏極光電子分光のためのスピン検出器、真空紫外から軟X線領域の斜入射・直入射結合型の分光器、円偏光発生のための挿入型光源、フェムト秒が見れるフォトンエコー法、レーザーと放射光の同期実験などに取り組んでいる。

参考文献

- 1) S. Hirose and M. Kamada, "Time and Temperature Dependence of Photo-Stimulated Desorption of Alkali Atoms from Alkali Halides," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**, 109 (1998).
- 2) M. Kamada, S. Hirose, S. Asaka, T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, H. Itoh, S. Nakanishi and M. Itoh, "Combined systems of SR and Laser for solid-state researches," *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 1035 (1998).





鈴木 敏泰 (助教授)

1985年名古屋大学理学部卒 1987年名古屋大学理学研究科前期課程修了 1992年カリフォルニア大学サンタバーバラ校博士課程修了、Ph.D. 分子科学研究所助手、1995年 NEC 基礎研究所を経て 1998年1月より現職
TEL: 0564-55-7417
FAX: 0564-54-2254
電子メール: toshy@ims.ac.jp

我々のグループは有機合成化学が専門であり、新しい電子物性を目指した分子物質開発のため、電子系有機分子の設計と合成を行っている。これらの分子を用いた素子の作成は他グループとの共同研究で行い、物性測定による評価をフィードバックし、より優れた分子の開発を進めている。現在取り組んでいるテーマを述べると、

(1)アモルファス性有機電子輸送材料の開発

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、液晶に続く次世代のフラットディスプレイとしてすでに実用化が始まっている。

これを構成するホール輸送材料および発光材料に関しては多くの高性能な分子材料が知られているが、金属電極から発光層への電子移動を滑らかにする役割の電子輸送材料は非常に少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、 $C_{60}F_{42}$ (分子量: 1518) および $C_{132}F_{90}$ (分子量: 3295) を有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。¹⁾ 真空蒸着によりアルミニウムキノリン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物

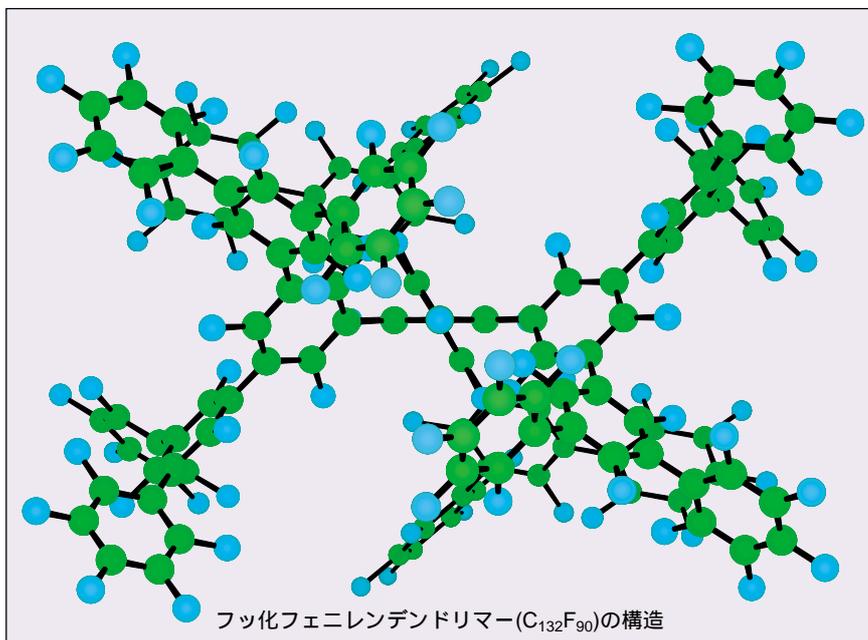
を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、すべての素子で発光が見られた。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した直線状オリゴマーでは素子の性能が劇的に改善され、実用レベルまで達した。²⁾

(2)有機 n 型半導体の開発

最近、有機トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) に注目が集まっている。これを構成する有機半導体はほとんどが p 型 (ホール移動) であり、n 型 (電子移動) のものは少ない。p 型および n 型から構成される消費電力の小さい相補型集積回路を構築するためには、大気中安定で電子移動度の高い有機 n 型半導体の開発が必要である。また、有機単結晶を使った FET ではレーザー発振や超伝導が観測されるなど基礎物理としても大きな関心を集めている。有機 n 型半導体は既存の化合物がその改良にとどまっており、合理的な分子設計による全く新しい分子というのは見当たらない。我々は、有機EL素子の電子輸送材料開発から得た知識を使い、有機FETに適した新規 n 型半導体の開発を進めている。

参考文献

- 1) Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832-1833 (2000).
- 2) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito and Y. Taga, "Perfluorinated Oligo(p-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10240-10241 (2000).



金属錯体を触媒とする二酸化炭素還元と化学エネルギー変換反応



田中 晃二 (教授)

1969年大阪大学卒 1971年大阪大学大学院工学研究科修士課程修了 1975年工学博士 大阪大学工学部助手、Georgia大学博士研究員、大阪大学工学部助教授を経て現職

TEL: 0564-55-7241
FAX: 0564-55-5245
電子メール: ktanaka@ims.ac.jp

専
門
領
域

構造分子科学専攻

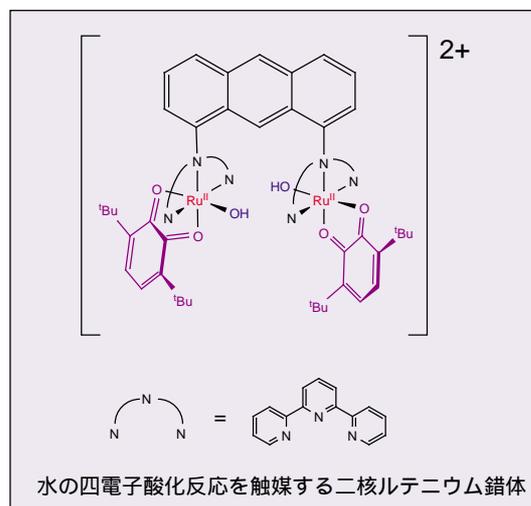
金属錯体を触媒とする二酸化炭素還元反応では触媒となる金属錯体の酸化還元電位は還元反応の平衡電位よりも負側であることが必要条件である。また、二酸化炭素還元のエネルギー消費を考慮すると金属錯体の酸化還元電位と反応の平衡電位が接近していることが望まれる。特定の電位で中心金属イオンの酸化還元反応を起こして金属錯体に電子授受の機能を持たせることは極めて困難であるが、酸化還元能を有する配位子を金属錯体に導入し配位子上の置換基を調整することで金属錯体の酸化還元電位を制御することは可能である。このような観点から金属を反応場、配位子を電子貯蔵庫とする金属錯体触媒の合成を行い、エネルギー消費の少ない二酸化炭素からの有機化合物への還元反応の開発を行っている。二酸化炭素は配位的に不飽和な還元型の金属錯体とは容易に付加体を形成し、生成した金属-CO結合は速やかに金属-CO結合に変換させることが可能である。一方、二酸化炭素の活性化条件である還元雰囲気下では中心金属上に過剰の電子の蓄積が起こり易く、金属-CO結合は還元的に開裂して一酸化炭素を発生する。我々のグループでは二酸化炭素を一酸化炭素に還元するのではなく、より高次の還元生成物(有機化合物)の選択的合成を目指して、CO₂由来の金属-CO結合の炭素に配位子から直接電子を供給しうる反応系の開発を行い、二酸化炭素還元反応を行っている。その結果、一段階の還元反応で二酸化炭素を金属-アシル錯体を經由させてケトン、 α -ケト酸、 β -ジケトン等の基本的な有機化合物を触媒的に合成する反応系を構築しつつある。一酸化炭

素をC1源とすると多段階反応が必要な有機合成が、二酸化炭素を出発物質とすると一段階の還元反応で合成可能となれば、二酸化炭素の有効利用に大きな道が開けると期待される。

二酸化炭素還元等の熱力学的に不利な反応は、これまであまり関心が持たれていなかったが、熱力学的に有利な反応で放出される自由エネルギーを熱力学的に不利な反応へ供給しうるシステムの構築は資源・環境問題に多大な貢献をすることが期待される。我々のグループでは通常物質変換(熱反応)で放出される自由エネルギーを電気エネルギーに変換する反応系の構築を目指している。金属に配位子した水分子からのプロトン解離に共役して酸化還元反応が起こる金属錯体を用いると、極めて高い効率でプロトン濃度勾配を直接電気エネルギーに変換することが可能である。また、その際生じる酸化型の金属錯体を用いた炭化水素からの脱水素反応および水の4電子酸化反応(酸素発生)も可能となりつつある。このようなプロトン濃度変動を利用した金属錯体上での水分子の酸化の活性化によるエネルギー変換ならびに有機化合物の酸化反応の開発は、現代社会が抱える資源・エネルギー・環境問題の緩和に大きな貢献しうると期待している。

参考文献

- 1) T. Mizukawa, K. Tsuge, H. Nakajima and K. Tanaka, "Selective Production of Acetone in Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Ru-naphthyridine Complex," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 362 (1999).
- 2) K. Tsuge, M. Kurihara and K. Tanaka, "Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity Based on Characteristic Redox Behavior of an Aqua Ruthenium Complex with a Quinone Ligand," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 607 (2000).
- 3) T. Wada, K. Tsuge and K. Tanaka, "Synthesis and Redox Properties of Bis(hydroxoruthenium) Complexes with Quinone and Bipyridine Ligands. Water-Oxidation Catalysis," *Inorg. Chem.* **40**, 329 (2001).



超高速分光による分子ダイナミクスの研究



田原 太平 (助教授)

1984年東京大学理学部化学科卒 1989年同学理学系研究科博士課程修了、同年同学理学部化学教室助手 1990年神奈川科学技術アカデミー研究員 1995年1月より現職
TEL: 0564-55-7391
FAX: 0564-54-2254
電子メール: tahara@ims.ac.jp

われわれをとりまく自然界のあらゆる営みの背後には、化学反応に代表される多種多様な“変化”が存在している。これら変化の素過程を解明し、その背景にある物理・化学を理解することは、われわれの科学の大きな目的の一つであることは論を待たないだろう。物質の“物理的・化学的变化”を研究する上での最も直接的な方法は、それを分光学的に時間分解して追跡する、いわゆる時間分解分光の手法である。最近の技術(特にレーザー技術)の進歩によって、現在ではフェムト(10^{-15})秒領域でおこる現象までが実時間で観測できるようになってきている。われわれの研究グループでは、この時間分解分光を駆使して分子のダイナミクスを研究している。とくに現在はピコ(10^{-12})秒からフェムト秒の時間領域でおこる現象の観測と解明に力点を置き、これら時間領域での蛍光分光、紫外可視・赤外吸収分光、ラマン分光実験を行っている。また、時間分解測定光源としての新しい可能性という観点から放射光の利用にも興味をもっている。分子ダイナミクスの研究を通じて、既存の測定法の応用改良にとどまらず、新しい実験手法の開発を行うことを目指している。

われわれが行っている研究の具体例として最近フェムト秒領域で行なった研究のいくつかを紹介する。第一のものは、溶液中での電子励起状態分子の緩和過程に関する研究である。一般に、分子を光励起によって高い電子励起(S_n)状態に励起しても、ほとんどの場合、最低電子励起(S_1)状態からの蛍光のみしか観測されない。このことはKasha則の名で広く知られており、物理的には $S_n \rightarrow S_1$ 内部転換の速度がきわめて速

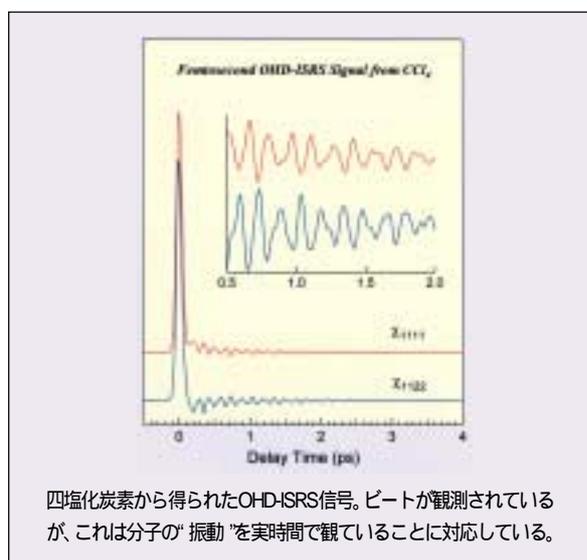
いということの意味している。しかし、もし、この内部転換の速度より高い時間分解能で蛍光を観測できれば、緩和前の S_n 状態からの蛍光が観測されるはずである。われわれは、蛍光アップコンバージョン法を用いていくつかの代表的光化学反応(レチナールの光異性化、7-アザインドールの光プロトン移動など)や光緩和過程(テトラセンの電子緩和)を研究し、これらのダイナミクスを明らかにする過程で S_n 状態からの蛍光を観測し、時間分解能が S_n 状態の寿命を上回るフェムト秒測定では S_n 蛍光が一般的に観測されるということを明らかにした。これはフェムト秒領域が通常の意味でのKasha則の範囲外であることを示している。第二の例は、フェムト秒分光のもう一つの側面である核運動(振動)の実時間観測に関するものである。フェムト秒領域では分子振動のコヒーレンス時間より高い時間分解能で測定ができるので、分子の核運動を波束運動という形で実時間観測することができる。われわれは新しい時間領域分光の手法として、フェムト秒パルスの位相を制御した光ヘテロダイン検出インパルスラマン散乱(OHD-ISRS)の測定を初めて行った。図に、このOHD-ISRS法で四塩化炭素から得られた信号を示す。時間原点に見られる電子応答による信号に加え、核振動に対応するビートが観測されているが、これは分子が“振動”している様子を実時間で観ていることに対応している。

専
門
領
域

構造分子科学専攻

参考文献

- 1) S. Matsuo and T. Tahara, “Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detection of Impulsive Stimulated Raman Scattering,” *Chem. Phys. Lett.* **264**, 636 (1997).
- 2) S. Takeuchi and T. Tahara, “Femtosecond Ultraviolet-Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer,” *J. Phys. Chem. A* **102**, 7740 (1998).
- 3) T. Fujino and T. Tahara, “Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans-Azobenzene,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 4203 (2000).



四塩化炭素から得られたOHD-ISRS信号。ビートが観測されているが、これは分子の“振動”を実時間で観ていることに対応している。



永瀬 茂 (教授)

1969年大阪大学卒業 1975年同大学院博士課程修了 ロ
チェスター大学博士研究員、オハイオ州立大学博士研究
員、分子科学研究所技官を経て、1980年横浜国立大学助
教授 1991年同教授 1995年東京都立大学教授 1997年
同大学院教授 2001年4月より現職

環境に優しい有用な物質を合理的に設計し反応も高度に制御することは、物質科学の中心課題であるが、これまでは試行錯誤的な方法に頼ることが相当に大きかった。化学の限らない夢は、物質を分子の電子レベルで統一的に理解し、「望む構造、物性、機能をもつ分子やクラスターを自由にデザインして組み立て、思うがままに反応させる」ことである。この実現のための理論設計と計算およびコンピューターシミュレーションを行っている。また、内外の実験グループと密に連携し実際の合成の可能性と予測した特性の実証を行っている。

周期表には利用できる元素は約80種類もあり、これらの複合的な組み合わせは、多様な機能電子系発現の宝庫であり無限の可能性を秘めている。最近の大きな関心は、限られた元素だけではなくすべての元素の特性を上手く利用して、目的とする分子を設計したり反応させたりすることにある。しかし、これまでの結合則と反応則の多くは、第2周期元素を中心に確立されてきたので、高周期の元素にも同じように適用できないことが多い。これらを各元素や分子ごとに個別に議論するのではなく、見かけ上異なる現象をできるだけ統一的な視点から理解し、すべての元素に広く適用できる簡便な設計指針の確立を目指している。

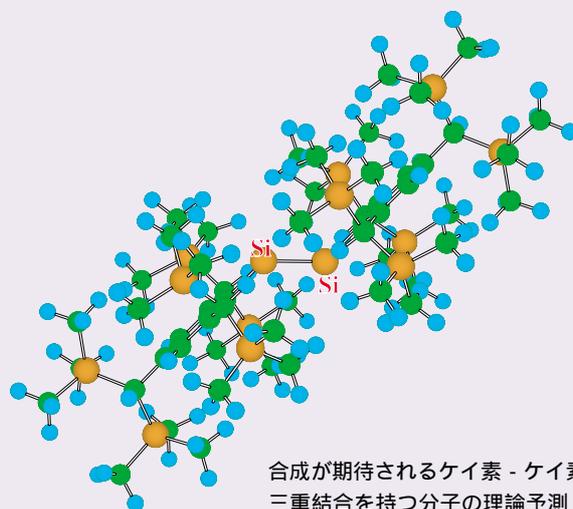
分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形とサイズおよび柔軟さによって大きく変化する。サイズの大きい分子には、新規な構造、物性、機能が数多く隠されている。これらは、構成する原子数が同じでも、さまざまな構造

をとることができるので、電子、光、磁気特性ばかりでなく、ゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化する。これらの骨格に異種の原子を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることもできる。また、形状や空孔のサイズを適度に変えることにより、高い分子認識能をもつ超分子を構築できる。

現在、無数の分子が合成の挑戦を待ち受けている。しかし、組み立てた分子を現実化するには、前駆体や置換基の適切で厳密な選択ばかりでなく、反応経路と反応条件の微妙な設定も要求される。したがって、分子構築から合成実現までを目的としている。このとき、望みの機能をいかに発現させるかは特に重要である。分子単独の設計ばかりでなく、幾つかの分子ユニットが自己集成的に組織化する系の設計と合成も自由にできるようになることを夢みている。

参考文献

- 1) A. Sekiguchi and S. Nagase, "Polyhedral Silicon Compounds," in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Z. Rappoport and Y. Apeloig, Eds., John Wiley; New York, Chapter 3, 1998.
- 2) (a) 永瀬, 「高周期典型元素化合物の特徴 理論的考察」, *化学総説* **34**, 113-124 (1998). (b) S. Nagase, "Structures and Reactions of Compounds Containing Heavier Main Group Elements," in *The Transition State - A Theoretical Approach*, T. Fueno, Ed., Gordon Science; Amsterdam, Chapter 8, 1999.
- 3) (a) 赤阪、若原、永瀬、小林, 「金属内包フラーレンの反応」, *化学総説* **43**, 172-179 (1999). (b) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka and T. Wakahara, "Endohedral Metallofullerenes: Theory, Electrochemistry, and Chemical Reactions," in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Eds., John Wiley; New York, Chapter 9, 2000.
- 4) (a) 永瀬, 「Ab Initio 分子軌道法」, *化学総説* **46**, 88-96 (2000). (b) 永瀬, 「化学の理論を一段と高いレベルへ」, *化学* **55**, 40-41 (2000).



合成が期待されるケイ素-ケイ素三重結合を持つ分子の理論予測

モデル化合物を用いた人工光合成系の構築



永田 央 (助教授)

1987年京都大学理学部卒 1990年京都大学大学院理学研究科博士課程中退、理学博士 京都大学理学部助手、日本学術振興会海外特別研究員を経て1998年より現職
TEL: 0564-55-7347
FAX: 0564-54-2254
電子メール: toshi-n@ims.ac.jp

光合成は地球上のあらゆる生命を支えている重要な営みである。その仕組みを分子レベルで眺めればそこには驚くほどの精妙さが存在しており、クロロフィルを使った光エネルギーの捕捉・マンガン含有蛋白による酸素発生・プロトン勾配を利用したATP合成・還元酵素によるNADPHの生成といった多くの過程が整然と組み合わされて効率のよいエネルギー変換を実現している。このように多段階の反応をワンポットでこなす仕組みは光合成を含む生体化学反応の大きな特徴であり、1つ1つの反応をこなすのに四苦八苦しているわれわれ化学者はこれを見て賛嘆したり道のりの遠さを思って溜息をついたりするわけだが、挑戦に値する未踏の地がここに大きく広がっていることは間違いない。

我々の研究グループでは、光合成システムに見られるような化学反応の巧みな組み合わせを人工分子で実現することを目標として研究を進めている。現在は次のような研究課題に取り組んでいる。

(1) 有機分子と金属錯体を用いた光励起電子移動の研究。光励起に続く電子の流れを制御することは有機分子でもかなりの程度可能であるが、金属錯体を組み込むことでさらに分子設計の自由度を広げることができる。金属錯体を組み込むには様々な設計上・合成上の問題があるが、有機合成のテクニックを援用することで多くの問題が解決できる。

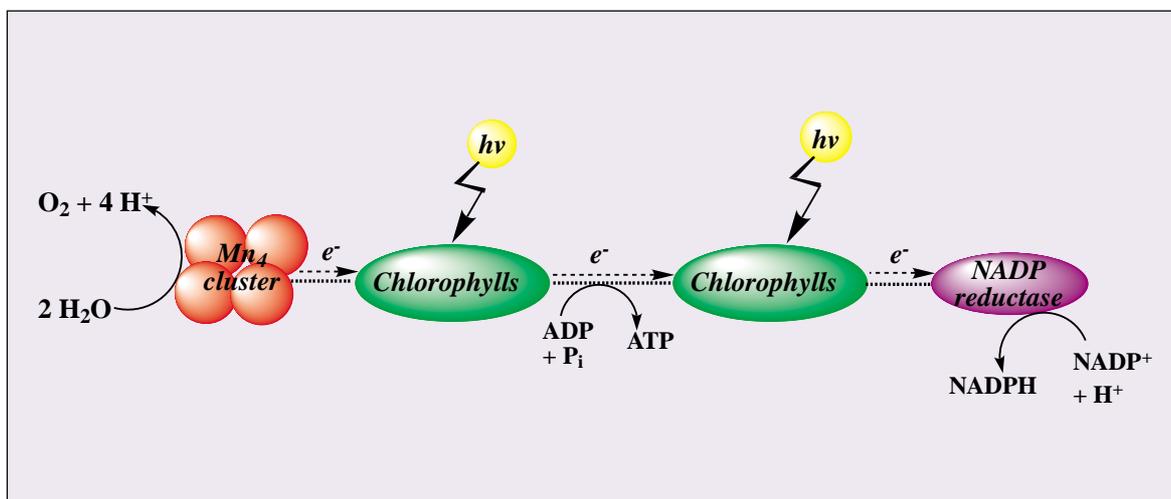
(2) 電子移動で駆動される金属錯体上での触媒的化学反应の実現。これは前項にあげた光励起電子移動を化学反応(物質変換)に結び付けるための鍵となるステップである。重要な問題は、電子移動で得た化学ポテンシャルをいかに無駄なく利用して反応に結びつけるか、という点であり、これは化学エネルギーの有効利用に直結するきわめて一般性の高い研究課題である。

(3) 分子レベルでの酸化還元プールの構築。光合成における物質変換を詳細に眺めると、あちこちで「一電子過程と多電子過程の相互変換」が巧みに行われていることに気付く。共有結合の生成・切断を大ざっぱに「二電子が動く過程」ととらえれば、この相互変換の存在が必然であると納得される。前項にあげたような電子移動と化学反応の組み合わせを分子レベルで設計していくためには、人工系でも一電子・多電子の相互変換をする仕組みを開発する必要がある。これもまた、光合成研究のみならず、分子レベルで電子の流れを制御するという点で広範囲の応用が期待できる重要な課題といえる。

我々の目指すところは、これまでの化学が築き上げて来た成果の頂上に登って、さらに遠くを見渡そうとする果敢な挑戦である。どうか我々と共にこの魅力ある挑戦に参加していただきたい。

専門領域

構造分子科学専攻



クラスター化学：クラスターの構造、反応、物性



西 信之（教授）

1968年九州大学理学部化学科卒業 1973年同大学院博士課程修了 同年東京大学物性研究所助手 1979年分子科学研究所助教授 1991年九州大学理学部教授 1996年度分子科学研究所流動研究部門教授・九州大学理学部教授併任 1998年より現職 1991年井上學術賞 1997年日本化学会學術賞 理学博士
TEL: 0564-55-7350 FAX: 0564-54-2254
電子メール: nishi@ims.ac.jp

専
門
領
域

構造分子科学専攻

自然界では分子がクラスターとして存在し、1個の分子のみと言うより、2個以上の集団として振舞うことによって特有の機能や物性を発現しているということが少しずつ明らかになってきた。生体内における様々な分子の機能も、いくつかの分子の協同作用となって初めて実現することが多い。当研究室では、分子が複数個集まって示す性質をクラスターという立場から理解しようと、溶液、固体、気相分子集団を対象として、化学の新しい切り口を開いている。クラスター研究は、このような自然理解の新しい考え方を提供するばかりでなく、さまざまなナノスケール分子システムを構築する上でも、極めて重要な役割を果たす。そのような、新しい分子機能発現システムを創製する初めとして、「光によるスーパークラスターの創製とその光計測」というプロジェクトを開始し、スーパークラスター単分子磁石の開発をも行っている。以下に、最近のテーマを紹介する。

- 1) イオンクラスターおよび液体中における電荷共鳴相互作用と光による電荷輸送の研究
- 2) 水溶液中の分子会合構造の研究
- 3) 超高速分光法による溶液の中での光によるイオンの生成と構造変化、イオン-分子反応の研究
- 4) 光による金属酸化物及び有機遷移金属スーパークラスターの合成と反応、電子状態、磁気物性の研究

強い紫外レーザー光をベンゼン溶液やクラスターに集光すると、液体或はクラスターの中にイオンが生成するが、これは電荷共鳴相互作用によって2分子間で電荷を共有するダイマーカチオンを生成する。室温では、分子間の振動、並進、回転運動によって、この電荷が液体内でホッピング移動すると予想される。このような、液体やクラスター内での電荷移動のダイナミクスと機構を1)のテーマでは解明しようとしている。

水の中の溶質分子は、選択的な会合構造をとる。これは、溶質がイオン性である場合を除いて、水自身がクラスター構造を取りやすく、ミクロな相分離が起こるためと理解される。溶質の会合体は、従って、水分子あるいは水クラスターとなじむような構造をとる。このような構造発生を低振動数ラマン分光、X線回折、溶液断片の質量分析法などを駆使し、理論計算の助けを得て、生体関連分子を対象とし、2)のテーマの中で解明しようとしている。

有機分子がイオン性を帯びることによって多くの反応が引き起こされるが、溶液の中に、混合クラスター状態で存在する有機分子を選択的にイオン化し、その後の反応過程を 12 cm^{-1} の分解能を持った時間分解ピコ秒共鳴ラマン分光法、高感度過渡吸収分光法によって追跡し溶液中のイオン分子反応を3)のテーマの中で明らかにしようとしている。

4)のテーマの遷移金属酸化物及び有機遷移金属スーパークラスターの研究は、極めて面白いこれからの展開が期待される内容を含んでいる。有機物と無機物との複合スーパークラスターを開発し、単分子磁石として実現することを目指している。また、この研究のために独自に開発した溶液導入型質量分析計が活躍している。

参考文献

- 1) 茅幸二、西信之、「クラスター」、産業図書(1994)。





藤井 浩 (助教授)

1985年金沢大学工学部卒 1990年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士 北海道大学理学部助手、Minnesota大学博士研究員、山形県テクノポリス財団生物ラジカル研究所主任研究員を経て1998年3月より現職
TEL: 0564-55-7387
FAX: 0564-55-7448
電子メール: hiro@ims.ac.jp

私たちの体の中にはたくさんの金属酵素と呼ばれるタンパク質が存在し、私たちの生命活動を支えています。金属酵素は、金属イオンを含む酵素を意味し、多くの場合、この金属イオンが酵素反応と直接関係しています。例えば、体中の鉄分が足りなくなると貧血を起こすのも、金属酵素(タンパク質)の関与するところなのです。私たちが必要とする金属イオンは、鉄、銅などわずかに十数種類ですが、金属酵素が行う反応の種類は莫大な数になります。どうしてわずかな金属イオンから非常に多くの種類の反応ができるようになるのでしょうか？ 私たちの研究グループでは、この問題に答えるため金属酵素の機能がどのような機構で発現されているのかを分子レベ

ルで研究しています。

図1に、私たちのグループで研究している亜硝酸還元酵素と呼ばれる金属酵素の姿を示しました。この酵素は、地中のバクテリアの中に存在して、地球の環境維持に一役かっている酵素です。黄色で示したような曲がりくねったものがタンパク質で、その中に青いあめ玉のようにあるのが銅イオンです。この形はちょうど梅干しおにぎりのようです。おいしい梅干しおにぎりを作るためには、梅干しとごはんの吟味して、さらにはその調和を考えないとだめです。これと同じように金属酵素の機能の研究も、金属イオンとタンパク質の役割りとそれらの調和を解明することが大切だと考えています。私たちの研究グループでは、有機化学、錯体化学の知見を使って金属イオンの働きを研究しました。また、菌の培養や組み換え実験によるミュートーションなどの生化学的手法を使ってタンパク質の役割りも研究しています。ちなみに図1の酵素の働きを研究したところ、図2に示すような反応中間体モデル錯体を合成することができました。この反応中間体は、酵素では捕まえることができませんが、こんな形で反応しているのです。その他にも酸素活性化に関する酵素、肝臓で不要になった物質の代謝に関する酵素の機能を研究しています(参考文献参照)。さらに興味のある方はお気軽にメールください。

専
門
領
域

構造分子科学専攻

参考文献

- 1) K. Czarnecki, J. R. Kincaid and H. Fujii, "Resonance Raman Spectra of a Legitimate Model for the Ubiquitous Compound I Intermediates of Oxidative Heme proteins," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7953-7954 (1999).
- 2) H. Zhou, C. M. Taiko, M. Sata, D. Sun, X. Zhang, M. Ikeda-Saito, H. Fujii and T. Yoshida, "Participation of Carboxylate Amino Acid Side Chain in Regiospecific Oxidation of Heme by Heme Oxygenase," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8311-8312 (2000).

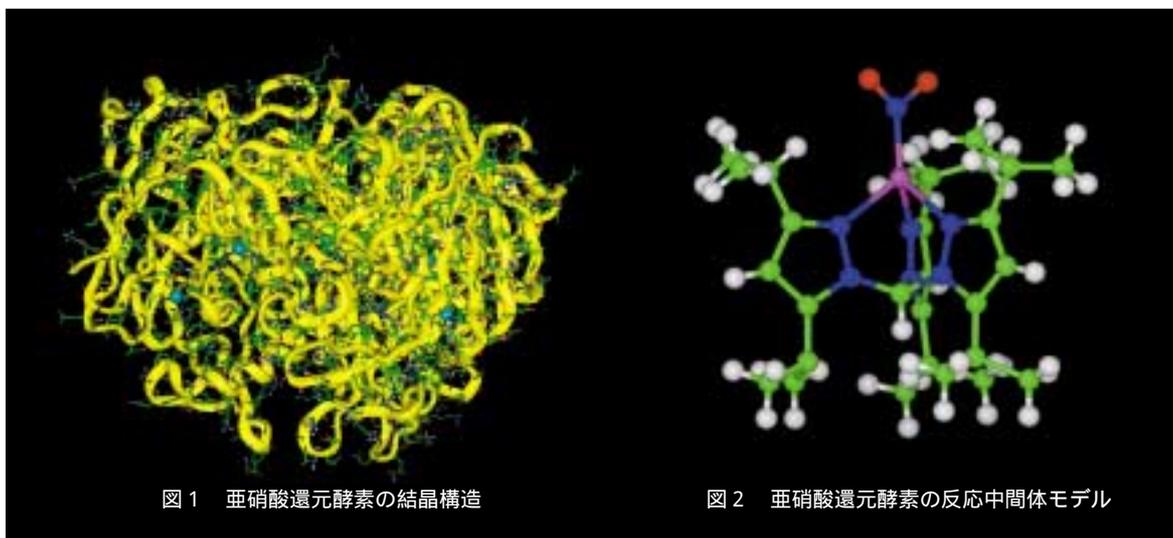


図1 亜硝酸還元酵素の結晶構造

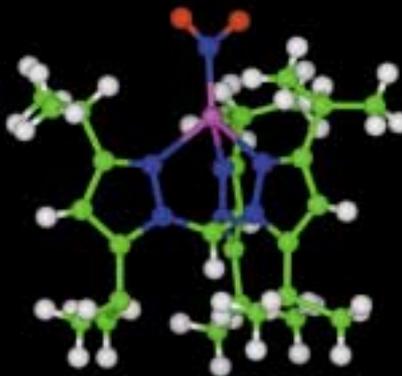
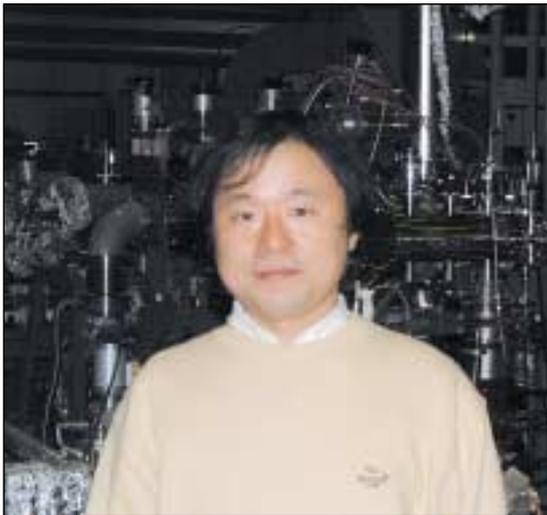


図2 亜硝酸還元酵素の反応中間体モデル

極端紫外光誘起素反応のダイナミクス



見附 孝一郎 (助教授)

1981年東京大学理学部化学科卒 1986年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士 東京大学教養学部助手を経て1991年4月より現職
 TEL: 0564-55-7445, 7446
 FAX: 0564-53-7327
 電子メール: mitsuke@ims.ac.jp
 ホームページ: http://www.ims.ac.jp/organization/mitsuke_g/

専
門
領
域

構造分子科学専攻

0.2 nm から 200 nm の真空紫外・軟 X 線を極端紫外光とよびます。極端紫外光は化学結合のエネルギーに匹敵し、物質との相互作用が本質的に大きいので、分子やクラスターの電子状態を調べる際の絶好のプロブとなります。また、あらゆる化学結合を切断できるので、新規の反応経路を開発し機能性に富む物質を創生できる可能性があります。高速運動する電子から放出されるシンクロトロン放射(放射光)は理想的な極端紫外光源であり、これを用いて多くの分子科学研究がなされてきました。日本はまだレーザーが全盛ですが、UVSOR と Photon Factory に加えて SPring-8 や HiSOR が稼動し始めたこともあり、これからは極端紫外域に興味を持ち、高輝度光源を利用して新たな展開を計る研究者が年々増加していくものと思われます。

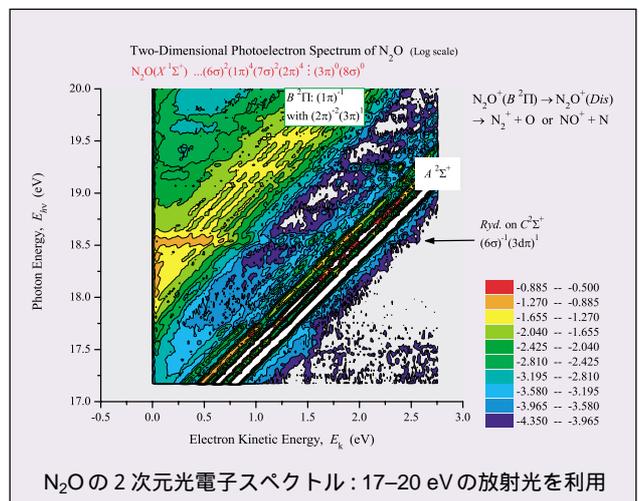
分子科学研究所は時代を先取りして放射光の化学への基礎的応用に注目し、「Chemical Machine」と呼ばれる UVSOR を15年以上に渡って維持・強化し続けてきました。この恵まれた環境の下、私達は2本の分光ラインと1本の共用アンジュレータラインを占有し、多岐に渡る成果を上げてきました。おもな研究テーマとライン名、および付随して開発した装置を以下に示します。(1) 分子やクラスターの光解離ダイナミクス(BL2B2)高分解能斜入射分光器と正負イオン同時計測装置;(2) 超励起状態等が関与する光イオン化と解離のダイナミクス(BL3B) 2次元掃引光電子分光装置と偏極原子の光イオン化装置;(3) レーザーと軌道放射を組み合わせたポンブプロブ実

験(BL3A2)モードロックタンサファイアレーザーとアンジュレータ光の同時照射システム。レーザー誘起蛍光分光および共鳴多光子イオン化分光装置。

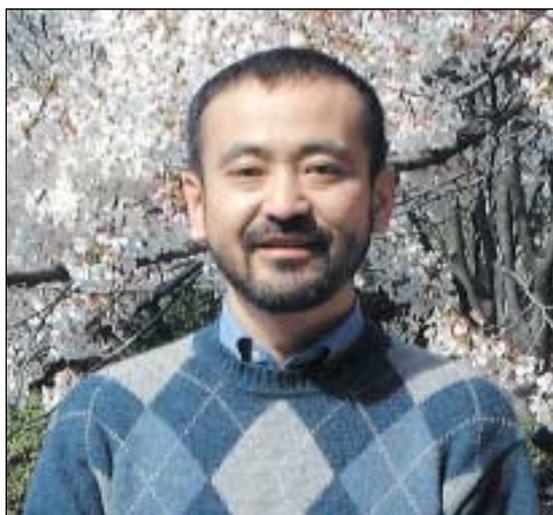
極端紫外光を吸収して生成する励起イオンや超励起分子は、大きな内部エネルギーを持つため、多重イオン化、分子解離、発光、内部転換、異性化などの崩壊過程を経由して安定化します。従って、私達の研究では電子・イオン・光・中性種など様々な信号を観測しますし、異種の信号を同時に計測する場合すらあります。こういった理由で、測定手法を一つに絞れないという苦勞はありますが、将来研究者を目指す大学院生にとって豊富な経験を積める場を提供できるものと自負しています。極端紫外域におけるクラスター・ラジカル・正負イオンの動的振舞いに興味を持つ若手が、放射光科学へ参入して下さることを期待しています。

参考文献

- 1) 見附孝一郎、水谷雅一、「放射光とレーザーの併用による分子のイオン化と解離の研究」、*日本放射光学会誌* **10**, 463-479 (1997).
- 2) Y. Hikosaka, H. Hattori and K. Mitsuke, "Spectator- and participant-like behavior of a Rydberg electron on predissociation of superexcited states of OCS," *J. Chem. Phys.* **110**, 335-344 (1999).
- 3) K. Mitsuke, Y. Hikosaka and K. Iwasaki, "Laser photoionization of polarized Ar atoms produced by excitation with synchrotron radiation," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 391-405 (2000).
- 4) H. Niikura, M. Mizutani and K. Mitsuke, "Rotational state distribution of N_2^+ produced from N_2 or N_2O observed by a laser-synchrotron radiation combination technique," *Chem. Phys. Lett.* **317**, 45-52 (2000).
- 5) K. Mitsuke, H. Hattori and Y. Hikosaka, "Superexcitation and subsequent decay of triatomic molecules studied by two-dimensional photoelectron spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 137-150 (2000).



中性気体原子のレーザー冷却と液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光



森田 紀夫 (助教授)

1974年東京大学理学部物理学科卒 1979年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士 東京大学物性研究所助手を経て現職
TEL: 0564-55-7321
FAX: 0564-54-2254
電子メール: morita@ims.ac.jp

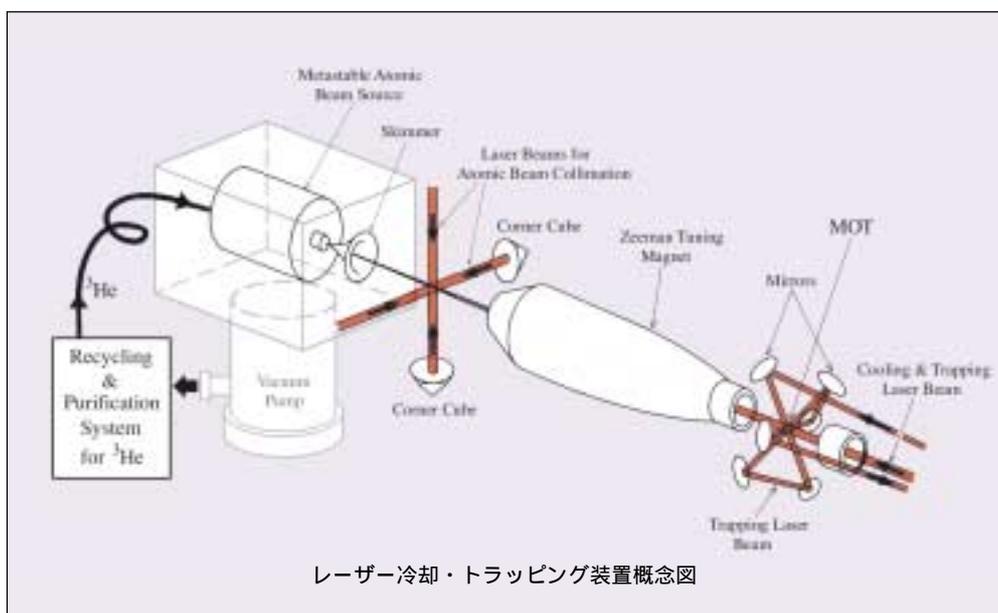
[中性気体原子のレーザー冷却・トラッピングとその応用] 常温の気体原子は非常に速い速度(数百m/s)で空中を乱雑に動き回っており、通常そのような原子の位置や運動を制御することは極めて難しい。しかし、それらの原子にレーザー光をうまく照射すると、原子の速度を著しく低下させることができ(数cm/s、温度で言えば数 μ K)さらには、原子を空間中の狭い領域に閉じ込めたり自由に動かしたりすることが出来るようになる。このような手法をレーザー冷却およびレーザートラッピングと呼んでおり、本研究グループではこの手法で冷却された気体原子の挙動やその応用を研究している。極低温に冷却された気体原子は、常温の状態とは著しく異なった性質を帯びて来ることが期待される。例えば、原子のド・ブロイ波長が非常に長くなり、原子の「波」としての性質が巨視的なサイズ

で顕著に現われるようになる。このことから、原子を集光(?)するレンズや原子波の干渉計あるいは共振器というようなものが可能になって来る。また、ド・ブロイ波長が平均原子間隔より長くなると、ボーズ・アインシュタイン凝縮が起こることも期待される。一方、超低速化された原子の運動はレーザー光の作り出す僅かなポテンシャルエネルギーの変化にも強く影響されるので、原子の運動をレーザーによって自在に制御することが出来るようになる。このことは、衝突や固体表面での反応などをはじめとするさまざまな研究に対して幅広い応用性があると考えられる。

[液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光] 液体ヘリウム中に不純物原子を散在させると、その原子内の電子と周囲のヘリウム原子内の電子との反発力によってヘリウムの泡が作られ、不純物原子はその中に閉じ込められると考えられる。また不純物イオンの場合は、周りのヘリウム原子に対して強い分極作用を引き起こすために、イオンの周りに固体のヘリウムの氷の殻を形成することも予想される。このような状態の原子やイオンがどのような振る舞いをするかはそれ自身興味深いことであると同時に、それを調べることによって液体ヘリウム中の素励起などの性質も調べることが出来ると考えられる。このような興味から液体ヘリウム中の不純物原子・イオンのレーザー分光学的研究を行っている。

参考文献

- 1) M. Kumakura and N. Morita, "Laser trapping of metastable ^3He atoms: Isotopic difference in cold Penning collisions," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2848 (1999).
- 2) Y. Moriwaki and N. Morita, "Ultraviolet Spectra of Mg in Liquid Helium," *Eur. Phys. J. D* **5**, 53 (1999).



レーザー冷却・トラッピング装置概念図

専
門
領
域

構造分子科学専攻



薬師 久彌 (教授)

1968年東京大学卒 1972年同大学院理学系研究科中退、理学博士 東京大学理学部化学科助手、講師、助教授、1988年分子科学研究所教授 この間、1982年より一年間IBMサンホゼ研究所(現アルマーデン研究所)において客員研究員
TEL: 0564-55-7380 FAX: 0564-54-2254
電子メール: yakushi@ims.ac.jp

専
門
領
域

分子性導体の研究は我が国で生まれた有機半導体の研究に端を発するが、1970年代に飛躍を遂げて以来、有機超伝導をはじめとする大きな成果が得られている魅力あふれる分野である。この研究の面白さは分子の個性を集合体の物性へ如何に反映させるかというところにあり、これまでに積み上げられた分子設計上の指導原理に基づく物質開発や、その指導原理の枠を越える新しい物質の開発を目指す研究が行われている。

物質開発を行うには物質の合成と物性の解明という車の両輪が必要である。我々の研究グループは後者の物性解明に重きをおきながら、物質合成グループとの共同研究を通して、新しい物質を探査する事を行っている。主な研究手法としては分光学的方法を用いており、顕微分光法を用いる紫外から赤外の偏光反射吸収分光法、遠赤外反射分光法、顕微ラマン分光法を用いている。その他、電気抵抗、熱電能、比熱、ESR、静磁化率の測定も併用して以下のような課題の研究を実施している。

(1) d電子系の研究

金属フタロシアニン一次元導体は遷移金属の3dバンドと環状配位子のπバンドが近接した2バンド電子系であるために、単一バンドの分子導体とは異なる新しい物性を示す。我々は高圧をかけることによってNiPc(AsF₆)_{0.5}の3dバンドからπバンドへ電荷が移動することまた

この電荷移動が金属・絶縁体転移を誘起することを見出し、この現象を解明するための電子模型を提唱している。¹⁾またNiPc(AsF₆)_{0.5}とほぼ同型の構造を持ちながら異なる電子物性を示すCoPc(AsF₆)_{0.5}の電子構造を解明するために混晶Co_xNi_{1-x}Pc(AsF₆)_{0.5}の光物性、電気物性、磁性について系統的な研究を行っている。

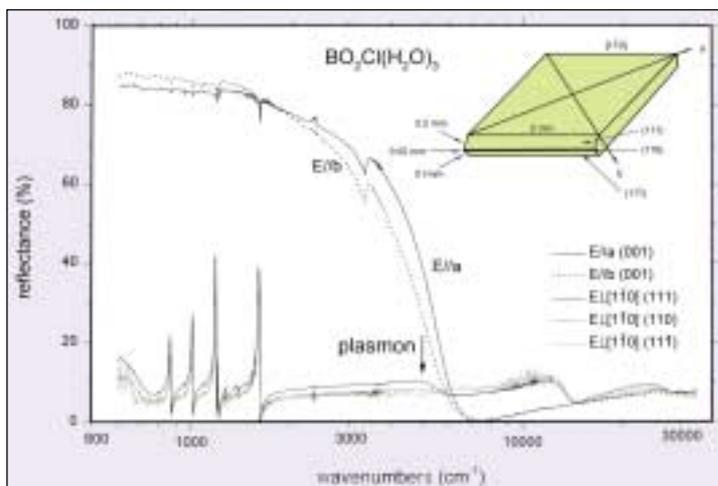
(2) 分子導体の光物性

電子物性を理解する上で物質のバンド構造に関する知見は欠かせない。我々のグループは実験に基づいて分子導体の伝導帯の次元性、バンド幅、予想されるフェルミ面の形状等を調べている。また伝導電子の遍歴性と電子相関の関係を遠赤外反射分光法で、電荷整列現象を赤外・ラマン分光法で研究している。多くの共同研究者と協力しながら、金属的な性質を示すDMTSA-BF₄とその関連物質の金属性の解明、²⁾

安定な金属をつくるBDT-TTP塩とBEDO-TTF塩のバンド構造、³⁾型構造をもつBDT-TTPおよびBEDT-TTF塩における電荷整列相転移の機構解明、といった課題を研究している。

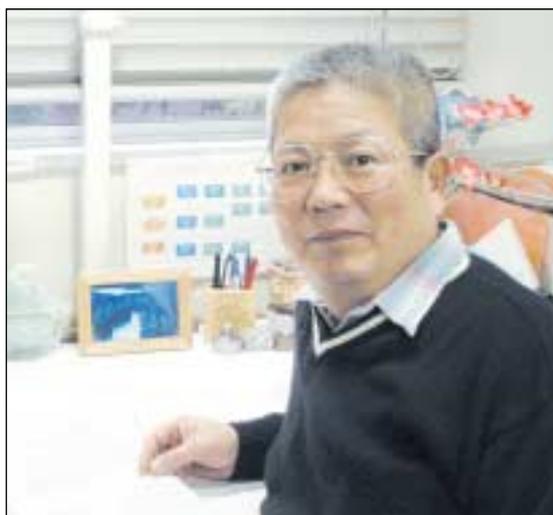
参考文献

- 1) T. Hiejima and K. Yakushi, "Pressure-induced d-p charge transfer in one-dimensional phthalocyanine conductors, NiPc(AsF₆)_{0.5} and CoPc(AsF₆)_{0.5}," *J. Chem. Phys.* **103**, 3950-3959 (1995).
- 2) J. Ouyang, J. Dong, K. Yakushi, K. Takimiya, and T. Otsubo, "Spectroscopic Study of Isostructural Charge-Transfer Salts: Non-metallic DMTA-BF₄ and Metallic DMTSA-BF₄," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3708-3716 (1999).
- 3) K. Yakushi, J. Ulanski, H. Yamochi, and G. Saito, "Observation of Plasmons by Normal-incidence Reflectivity in Two-dimensional Organic Metals," *Phys. Rev. B* **61**, 9891-9894 (2000-1).



二次元分子導体BO₂Cl(H₂O)₃における反射率とプラズモンの観測。二次元伝導面と傾斜した結晶面では通常は光で観測できないはずのプラズモン(矢印)を捕らえることができる。挿入図は結晶の外形と寸法である。

装置開発



渡邊 三千雄（助教授）

1968年名古屋工業大学卒 1971年金沢大学工学系大学院
修士課程修了 豊田中央研究所勤務を経て現職
TEL: 0564-55-7491
FAX: 0564-53-5729
電子メール: wmichio@ims.ac.jp

装置開発室の使命は、装置開発室独自にあるいは各研究部門との協力によって、分子科学研究に必要な実験装置を設計・製作し、また新しい装置を研究・開発することにある。装置開発室では従来から、研究者の依頼を受けて様々な新しい装置を製作するという業務を通じて、高度な装置技術を蓄積してきた。この技術を積極的に生かし、装置開発室本来の活動がより活発に行なえるように、現在、テクニカルサービスとIMSマシン、基盤技術育成の3部門からなる構成で業務を行なっている。

テクニカルサービスでは研究者の依頼に応じて、メカトロニクス、エレクトロニクス、ニューマテリアルの各担当者が、機械、電子回路、ガラス装置の製作・改良を行ない、所内の研究を日常的に支える役割を担っている。また各工作室では研究者自らが作業を行えるようにもしてある。

IMSマシン部門では「アイデアの重視」と「所内外との共同開発」を基本とした新しい発想の先端の実験装置（IMSマシン）の提案を広く所内から募り、その企画・技術調査・設計・試作を行なう。

基盤技術育成部門では体系化した知識と技術の習得を目指して、各構成員の担当分野に

おいて基礎となる技術の調査・研究を行う。

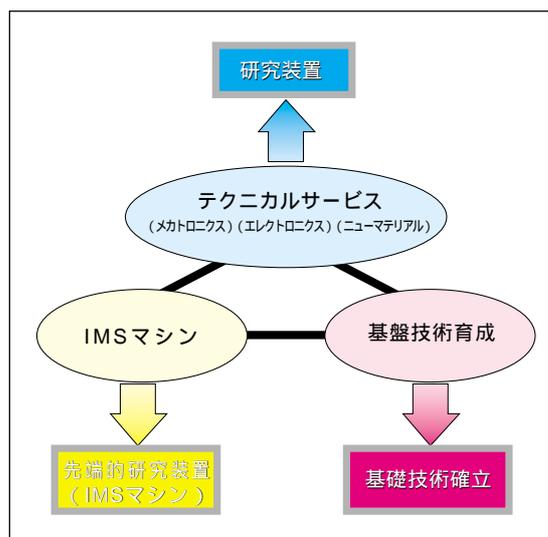
装置開発室においては、これら三者の協力に基づく総合力によって、技術を基盤とした分子科学の新しい展開を常に追及している。

写真に超高真空技術の向上を目的として試作した超高真空中摩擦試験機を示した。

科学研究装置や宇宙機器では超高真空中でスムーズに駆動させるアクチュエータが必要とされる。このようなアクチュエータは多くの部品から構成され、それらの駆動部は焼付や放出ガスの少ない事が望まれる。

試作した超高真空中摩擦試験機は現状、 6.3×10^{-11} Torr. 下での摩擦試験が可能である。この試験機では放出ガスの分析、摩擦力の測定、試料温度の測定が可能である。

現在、超高真空用アクチュエータの焼付防止用潤滑膜の評価と開発を実施している。



専
門
領
域

構造分子科学専攻

ヘム・非ヘム蛋白質の構造、機能および反応機構の解明



渡辺 芳人 (教授)

1976年東北大学卒 1982年筑波大学博士課程修了、理学博士 Michigan大博士研究員、Princeton大上級研究員、慶応大助手、化学技術研究所主任研究員、京都大学助教授を経て現職

TEL: 0564-55-7430 FAX: 0564-54-2254

電子メール: yoshi@ims.ac.jp

ホームページ: <http://appl-4.ims.ac.jp/>

専門領域

ヘム蛋白と呼ばれる一群の蛋白質は、反応中心に鉄ポルフィリン錯体(ヘム)を共有しながら、種々の機能を分担している。例えばヘモグロビンやミオグロビンは酸素分子の運搬・貯蔵を担当し、ペルオキシダーゼ・カタラーゼ・チトクロームP-450はいろいろな酸化反応を触媒している。さらに、電子伝達を分担するシトクローム類もヘム蛋白質である。このように多様な機能の発現は、ヘムを囲んでいるアミノ酸の違いによって制御されていると考えられるが、具体的にどのアミノ酸がどのような役割を果たしているのかという分子レベルでの疑問が山積している。

私どもの研究グループでは、ヘム蛋白質の機能を決定している構造要因、さらに酵素の分子レベルでの作用機構を解明し、人工的な蛋白質の設計を行うことを目標として研究を進めている。こうした目的達成のために、大きく分けて二つの研究グループを作っている。一つは、酵素の反応機構解明を主目的として、モデル錯体を取り扱って研究を進めるグループである。このグループでは、酵素を使った実験では観測できない不安定化学種の構造決定、反応性の検討などを行っている。さらに、a)酵素反応で推定されている連続する化学反応がモデル系で再現できるかどうか、その際、b)金属や配位子の電子状態はどうなっているのか等の詳細な検討を行い、反応を制御する因子の解明を行っている。また、ヘム以外の配位子を利用してヘムと同様な反応を触媒する非ヘム酵素による酸素活性化機構のモデル系による研究を最近開始した。現在、リポキシゲナーゼの構造モデルの合成や鉄-過酸化物付加体の単離に成

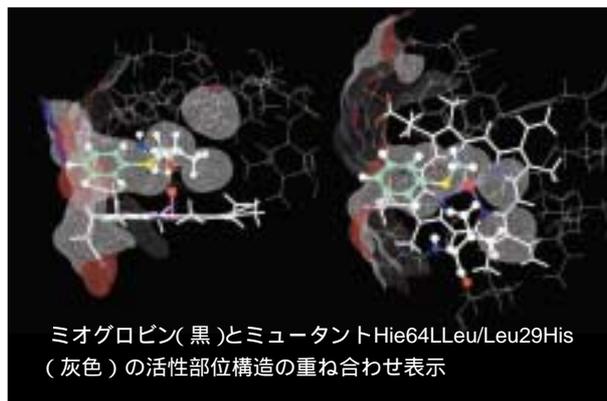
功するなど着実な成果を挙げつつある。

第二のグループは、蛋白自身を取り扱った研究を行っている。具体的には、酵素機能発現に本質的に必要なアミノ酸を明らかとし、そのアミノ酸を部位特異的に置換(ミューテーション)する事で、機能発現に対する役割を分子レベルで定量的に解明しようとしている。現在、ミオグロビンをヘムタンパク質の一般的構造モデルとしてとらえ、すなわちヘム周辺の基本構造を構成する蛋白フレームとして利用し、ターゲットにしている酵素の機能発現に必須と考えられるアミノ酸を適切に配置することによって人工酵素の分子設計を行っている。すでに、高い光学選択性を示す人工ペルオキシゲナーゼの合成に成功し、基質酸化を実際に行う酸化活性種の直接観測にも成功している。現在、カタラーゼ機能の賦与に必須と考えられるアミノ酸の導入を試みている。なお、ミオグロビンミュータントが外部基質を取り込んでいる様子を図に示す。

ヘム酵素とは全く関係ないテーマとして、「水溶液中での金属錯体によるヒドリド還元反応」について研究を開始しました。有機溶媒を使わないことから環境調和型の化学反応という位置づけが可能ですが、化学として考えると、プロトンに囲まれた環境の中で金属-ヒドリドを安定に生成させ、なおかつケトンなどの還元は進行させようというチャレンジな課題だと思っています。現在、酸性条件下での還元反応が見つかり、最初のハードルを越えかけているところです。

参考文献

- 1) Y. Watanabe, "High-Valent Intermediates," in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Eds., Academic Press; San Diego, Vol. 4, pp. 97-118 (1999).
- 2) T. Matsui, S. Ozaki and Y. Watanabe, "Formation and Catalytic Roles of Compound I in the Hydrogen Peroxide-Dependent Oxidations by His64 Myoglobin Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9952-9957 (1999).
- 3) S. Ogo, N. Makihara and Y. Watanabe, "pH-Selective hydrogenation of water-soluble carbonyl compounds and alkenes with $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ as a catalyst precursor in very acidic media," *Organometallics* **20**, 497-500 (2001).



ミオグロビン(黒)とミュータントHie64LLeu/Leu29His(灰色)の活性部位構造の重ね合わせ表示

アトラクティブ相互作用を駆動力とした遷移金属錯体触媒反応



魚住 泰広 (教授)

1984年北海道大学卒 1986年同大学院薬学研究科修士課程修了 1990年薬学博士 北海道大学薬学部教務職員、同触媒化学研究センター助手、米国コロンビア大学リサーチアソシエイト、京都大学大学院理学研究科講師、名古屋市立大学薬学部教授を経て現職
TEL: 0564-55-7240
FAX: 0564-55-5245

有機化学反応を高度に制御する概念的に新たな反応系の構築を目指し、特に遷移金属錯体触媒反応に着目し研究を進める。標的とする触媒機能として、新しい有機変換工程の探索および高度な立体選択性の実現を研究課題としている。これら新機能・高機能の発現原理として有機化合物分子間のアトラクティブ(相引力性)相互作用を利用し分子同士が能動的に機能発現に関わる反応系を構築したい。

有機化合物は多かれ少なかれ「油」であり、分子間の疎水性相互作用は有機化合物共通の一般性・普遍性のある特性である。疎水性相互作用は水中でこ

そ最も効果を現わす。疎水性相互作用を駆動力とした遷移金属錯体有機変換反応の遂行には完全水系メディア中での実施が有効である。従来、触媒の有機変換工程は有機溶媒を反応メディアとして実施検討されてきた。水中での有機化合物の挙動(部分高次構造変化,分子間相互作用など)には蓄積が少なく、有機化学反応の水中実施への興味は尽きない。しかし有機化合物は元来「油」であり、時には難溶性・不溶性を呈する錯体触媒、基質、などを水中で取り扱うことは矛盾を孕んでいる。

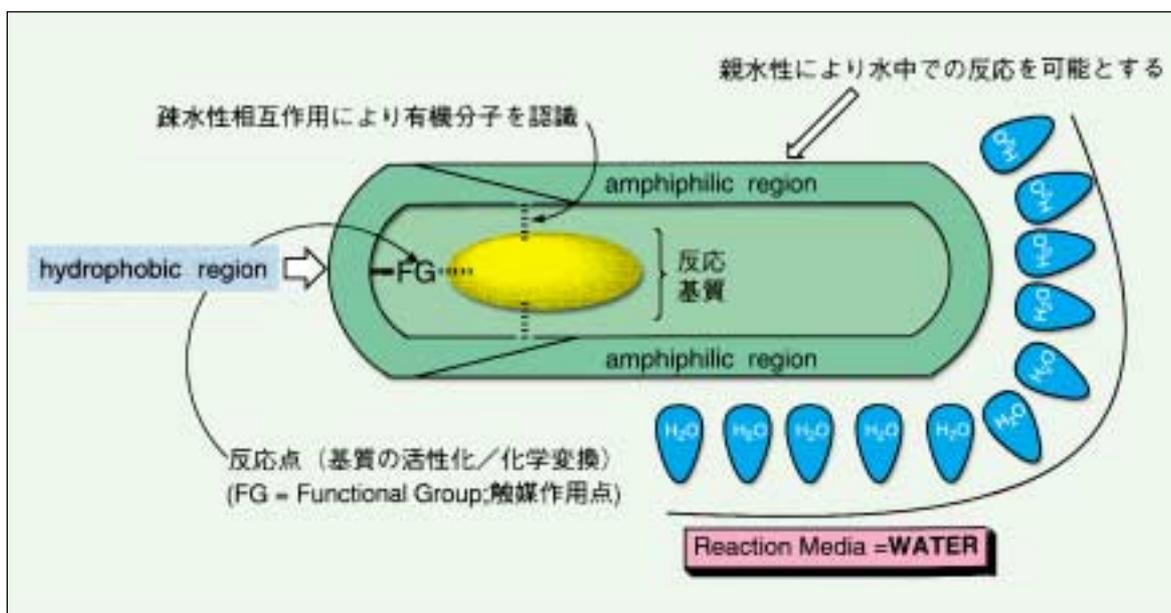
我々は水中で自由に挙動しえる両親水性高分子を錯体触媒に導入し、また有機化学反応を司る触媒活性中心近傍に疎水性反応キャビティーを構築し、完全水系メディア中での遷移金属錯体触媒反応を実施する。親水メディア中での疎水性反応場構築とそこでの金属錯体有機変換は生体触媒(酵素)などでは常識的な機能であるにも関わらず、純化学的にはまだまだ未知の領域である。その実現には従来の触媒反応中心近傍でのマイクロな精密分子設計に加えて反応メディア、メディア駆動による触媒高次構造、など反応系全体のマクロな設計が要求される。

参考文献

- 1) Y. Uozumi, K. Kato and T. Hayashi, "Catalytic Asymmetric Wacker-Type Cyclization," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5063-5064 (1997).
- 2) Y. Uozumi and T. Watanabe, "Hydroxycarbonylation of Aryl Halides in Water Catalysed by Amphiphilic Solid-Supported Phosphine-Palladium Complex," *J. Org. Chem.* **64**, 6921-6923 (1999).
- 3) Y. Uozumi, H. Danjo and T. Hayashi, "Cross-Coupling of Aryl Halides and Allyl Acetates with Arylboron Reagents in Water Using an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst," *J. Org. Chem.* **64**, 3384-3388 (1999).

専
門
領
域

機能分子科学専攻



蛋白質分子の立体構造予測：計算機シミュレーションによる理論的研究



岡本 祐幸（助教授）

1979年ブラウン大学卒 1984年コーネル大学大学院博士課程修了、Ph.D. 1984年ヴァージニア工科大学博士研究員、1986年奈良女子大学理学部助手、1993年同助教授を経て1995年4月より現職
TEL: 0564-55-7301 FAX: 0564-53-4660
電子メール: okamotoy@ims.ac.jp
ホームページ: <http://konf2.ims.ac.jp/>

専門領域

生命現象の神秘を物理学や化学の言葉で説明することは、分子科学の究極の目標の一つと言えるであろう。生命現象の多くは蛋白質を介して実現される。そして、蛋白質の多様な生化学的機能はその特異的立体構造と深く関連している。当研究グループでは、計算機シミュレーションによって、蛋白質分子の立体構造予測を行っている。

蛋白質の立体構造はそのアミノ酸配列の情報のみで決っていると広く信じられている。しかし、多くの人の何十年にもわたる精力的努力にも関わらず、その情報のみを使って、第一原理からの構造予測に成功した例はない。それは、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、シミュレーションがそれらに留まってしまって、自然の構造（最小エネルギー状態）に到達するのが至難の業であるからである。これは、分子科学に限らず、いろいろな分野に共通の最適化問題の難問であり、計算手法の改善が特に重要である。

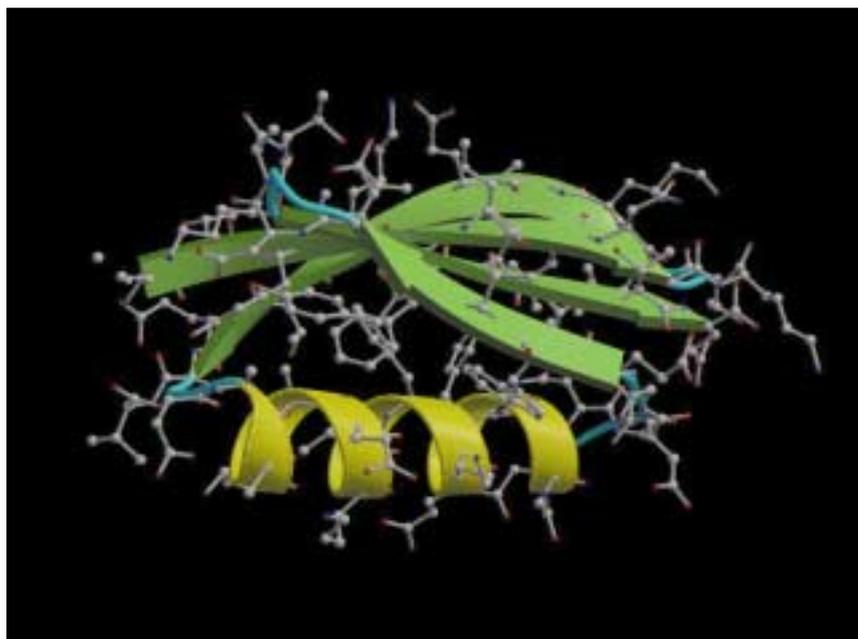
我々は、蛋白質の立体構造予測問題に、徐冷モンテカルロ法（Monte Carlo Simulated Annealing）及び

拡張アンサンブル法（Generalized-Ensemble Method）を適用することを提唱してきた。^{1,2)} これまでは、主に小ペプチド系でこれらの手法の有効性を確かめてきた。例えば、RNase AのCペプチド、副甲状腺ホルモンのフラグメント等で、完全にランダムな初期構造からシミュレーションを始めて、ヘリックス構造が実験から示唆される位置にできることを示した。また、BPTIのフラグメントでは、シート構造が実験で示唆されている位置の近傍にできることを示した。更には、アミノ酸のホモポリマーにおいて、ヘリックス状態とランダムコイル状態の間の相転移の詳しい熱力学的考察を行った。

系のエネルギー関数に溶媒の効果を如何に取り入れるかは、それ自体で重要な難問であるが、誘電率を距離に依存させるだけの単純なもの、分子の溶媒接触表面積に比例するものを導入するもの、更には、RISM理論³⁾や水分子を陽に取り入れる手法によって厳密に取り扱うものなど、色々な可能性を模索している。そして、単純な溶媒理論の限界を見極めると共に、厳密な理論に基づく手法を高速化することを目指している。

参考文献

- 1) 岡本祐幸, 「モンテカルロシミュレーションで探るタンパク質の折り畳み機構」, *物性研究* **70**, 9月号, 719-742 (1998).
- 2) 岡本祐幸, 「計算機シミュレーションによるポストゲノム解析」, *Computer Today* **101**, 1月号, 26-30 (2001).
- 3) 木下正弘、岡本祐幸、平田文男, 「タンパク質立体構造形成における溶媒効果」, *生物物理* **40**, 12月号, 374-378 (2000).



機能分子科学専攻

凝集系の分子間相互作用を直接観測する分光



加藤 立久 (助教授)

1979年京都大学修士修了、理学博士 分子研技官(1979-1984)、京大理学部助手(1984-1992)を経て現職(1992-)
TEL: 0564-55-7330
FAX: 0564-55-4639
電子メール: kato@ims.ac.jp

凝集系は、ミクロな法則に従う個々のステップや相互作用を天文学的な数だけ足しあわせることによってマクロな性質を示します。

時としてミクロな分子間力の協奏でマクロな相転移が生じます。この相転移現象を振動ラマン測定で直接観測しています。例えば、ネマティック液晶や反強誘電性液晶の相転移にともなう偏光・振動ラマンスペクトルの変化を測定しています。¹⁾

金属内包フラーレンは、金属原子が炭素ネットワークケージ(フラーレン)に囲まれた全く新しい分子です。金属原子がスピンを持てば、結晶やポリマー状態で新奇な磁気物性が期待できます。そこで基礎データとして分子構造・電子構造・スピン状態・反応性を、ESRやENDOR測定により明らかにしています。²⁾最近、パルス法による2次元 ESR 測定を精力的に進めています。図に示した2次元 ESR スペクトルは、La 金

属が C₈₂ フラーレンネットワークに内包された分子の HYSCORE 2次元スペクトルです。2次元表示することで初めて、電子スピン - ¹³C 核スピンの双極子相互作用と、電子スピン - ¹³⁹La核スピンの四重極相互作用を直接分離した例です。

さて金属内包フラーレンはスピンを持つ丸い玉で、より高次の磁性ナノストラクチャの良い部品(ビルディングブロック)です。この玉を平面に並べたり、直線上に並べたり、球状に並べたり、高次の構造を作ることで生じる新しい磁性を調べています。また、玉を高次の磁性構造体で包み込んだ包摂錯体を作り、特殊なスピンの整列を作っています。以上のような高次の磁性ナノストラクチャの磁気物性を、パルス法による2次元 ESR 測定を精力的に進めています。

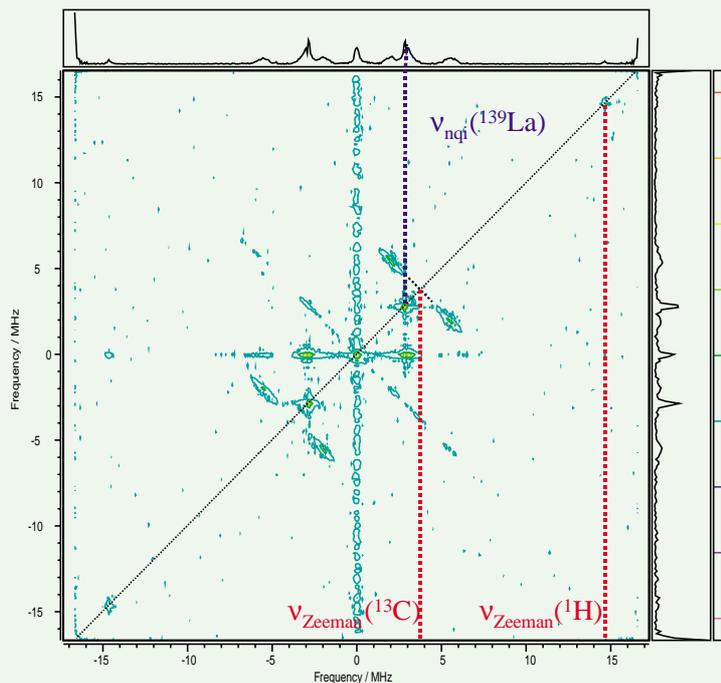
参考文献

- 1) N. Hayashi and T. Kato, "Investigations of orientational order for an antiferroelectric liquid crystal by polarized Raman scattering measurements," *Phys. Rev. E* **63**, 021706 (2001).
- 2) T. Kato, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Kikuchi, Y. Achiba, T. Suzuki and K. Yamamoto, "Chemical Reactivities of Endohedral Metallofullerenes," *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1779-1783 (1997).

専
門
領
域

機能分子科学専攻

HYSCORE Spectrum of ¹³C-La@C₈₂ (isomer I)





木下 一彦 (教授)

1969年東京大学理学部卒、1974年東京大学大学院理学系研究科単位取得退学、理学博士 日本学術振興会奨励研究員、東京大学理学部研究生、米国ジョンスホプキンス大学医学部博士研究員、理化学研究所研究員、同副主任研究員、慶應義塾大学教授を経て2001年より現職

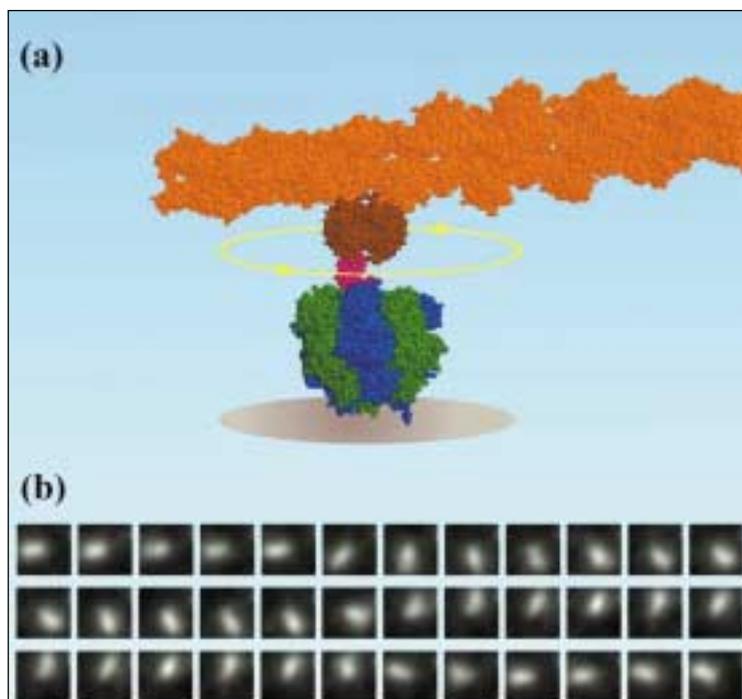
たんぱく質の分子は、たった1個で見事に機能を発揮するので、分子機械と呼ばれます。最近、RNA分子も機械として働くことが分かってきました。縦・横・奥行きそれぞれ原子が数十個ならば程度の小さな機械、生き物の中で文字通り「動いて」いる機械。その仕掛けを探りたいのです。

ヒトをはじめ動植物の働きを研究する生理学では、まずしっかり観察する事から始め、必要ならいじってみたりさらにメスを入れたりします。私たちは、光学顕微鏡の下で、分子1個1個を相手の生理学を目指します。分子がその形を変えること(構造変化)が機能につながると考えているのですが、その構造変化を、まさに分子が動いているその現場で捉えたいのです。といっても、分子の形を直接見ることは、光学顕微鏡ではできません。そこで、分子に比べてはるかに大きな目印を付けて動きを拡大したり(分子は力持ちなので何ミクロンもある棒や球も平気で振り回します)、小さな目印として蛍光色素を付けてその向きが構造変化に応じて変わるのを見たりします。大きな目印は、光でつまんだり、あるいは鉄を含ませておいて磁石で引っ張ったり回したりといった、「操作」の手がかりとしても役立ちます。

研究対象としては、2種類の回転分子モーターの複合体と考えられているATP合成酵素、ミオシンやキネシンなどのリニア分子モーター、DNAの情報を読み取りながらDNA上をらせん回転するRNA合成酵素、RNA上を進みながら蛋白質を合成するリボソーム、などを予定しています。いずれも、力を出して動く、という意味で広い意味の分子モーターの仲間です。エネルギー源は化学反応(ATPなどヌクレオチドの分解反応)ないし水素イオンの流れです。化学反応や流れがどのようにして力や動きに変換されるのか、光学顕微鏡の下で大小の目印を駆使することにより、「動画」として理解していきたいと考えています。

参考文献

- 1) R. Yasuda, H. Noji, K. Kinosita, Jr. and M. Yoshida, "F₁-ATPase is a highly efficient molecular motor that rotates with discrete 120° steps," *Cell* **93**, 1117-1124 (1998).
- 2) Y. Arai, R. Yasuda, K. Akashi, Y. Harada, H. Miyata, K. Kinosita, Jr. and H. Itoh, "Tying a molecular knot with optical tweezers," *Nature* **399**, 446-448 (1999).
- 3) Y. Harada, O. Ohara, A. Takatsuki, H. Itoh, N. Shimamoto and K. Kinosita, Jr., "Direct observation of DNA rotation during transcription by *Escherichia coli* RNA polymerase," *Nature* **409**, 113-115 (2001).



一分子でできた回転モーター(F₁-ATPase; ATP合成酵素の一部)のステップ状回転を見る。緑3個、青3個の計6個のサブユニットでできた筒の中をピンクのサブユニットが回る。それを光学顕微鏡の下で見るため、茶色の蛋白質を糊としてオレンジのアクチン線維を結合させた。bの連続写真(26ミリ秒おき)に見られるように、アクチン線維は120度おきのステップ回転をした。



小杉 信博（教授）

1976年京大卒 1981年東大理院修了、理学博士 東大理
助手・講師、京大助教授を経て1993年1月より現職 1996
年カナダ・マックマスター大学客員教授
TEL: 0564-55-7390
FAX: 0564-54-2254
電子メール: kosugi@ims.ac.jp

本研究グループでは放射光を利用した新しい軟X線分光法の確立と応用を目指して研究を推進しています。普通の光源では分子軌道を構成している複雑な外殻電子しか励起できないために、分子の個性を引き出すにはいろいろな方法で切り口を変えないといけません。それに対して、好きな波長の軟X線が手に入る放射光を利用すると、分子の個性を引き出すことが非常に簡単になります。つまり、軟X線によって原子核の近くにある内殻電子が励起できるために、励起先の分子軌道を原子の成分に容易に分解することができます。また、同じ元素でも化学的な環境の違いで内殻のエネルギー準位がわずかに違ってくるといった性質も使えます。

詳しくは参考文献をお読みいただくとして、ここでは軟X線吸収の偏光異方性の研究紹介をしましょう。図1にニッケルのシアノ錯体の内殻吸収スペクトルを示しました。軟X線のエネルギーを850 eVから890 eVあたりにするとニッケルの2p内殻電子を選んで励起させることができます。赤色の線は錯体の分子の面に平行に偏光方向を選んだときで、黄色の線は分子の面に垂直に偏光方向を選んだときの軟X線の吸収です。吸収があるということは内殻電子が励起できる先があるということになりますので、偏光依存性から励起先が何であるかについて知ることができます。分子軌道理論から導かれた分子軌道を図2に示しました。最初の強い吸収(赤色の

丸)はニッケルの3d軌道がシアノ基のπ*軌道と混成した軌道への励起、次に強い吸収(黄色)はニッケルの別の3d軌道がシアノ基の分子内π*軌道と混成した軌道への励起、面外で最も強い吸収(薄緑色)はニッケルの3d軌道がシアノ基のπ*軌道と混成した軌道への励起であることが世界で初めてわかりました。分子を変えていくと遷移金属の3d軌道と配位子のπ*、π*軌道との混成の程度が変わりますので、ピーク強度も変化します。3d軌道成分が多くなればなるほどピーク強度は強くなります。つまり、遷移金属あたり5個ある3d軌道のそれぞれが配位結合にどの程度、関与しているかが、スペクトルの偏光依存性と強度解析から簡単に知ることができるわけです。この新しい分光法によって物性的に興味深い遷移金属を含む分子物質系の特性が明らかになってきています。

以上を一例として、内殻電子が局在していることを利用した新しいタイプの物性研究や光化学研究を実験、理論両面から広範囲にわたり研究しているところに本研究グループの特徴があり、世界的にもユニークな存在になっています。国内には研究者が少ない分野なので、世界的なレベルで研究を展開しています。

参考文献

- 1) 足立、小杉、「高分解軟X線放射光を用いた分子の振動分光」、*日本物理学会誌* 52, 96 (1997)。
- 2) 高田、小杉、「内殻領域の共鳴光電子スペクトルの統一見方 - 酸化ニッケル、金属ニッケル、ニッケル錯体のNi 2p吸収端での比較」、*日本放射光学会誌* 12, 117 (1999)。

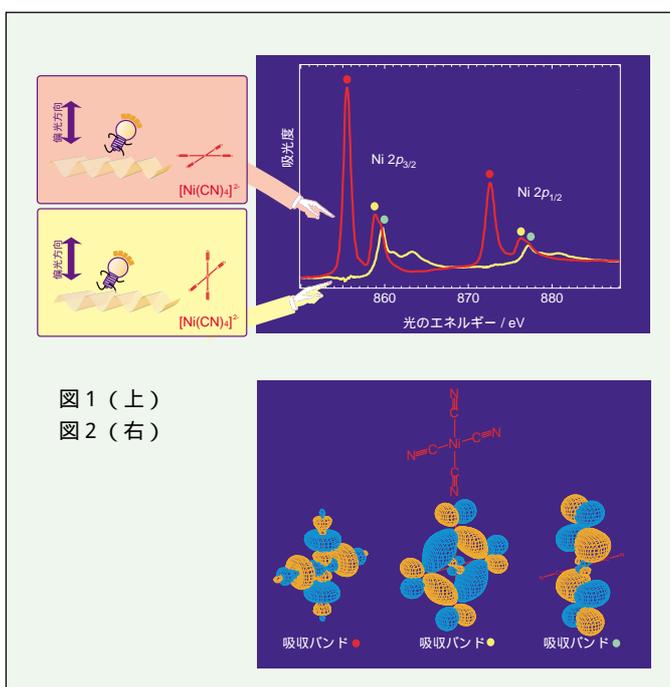


図1 (上)
図2 (右)

専
門
領
域

機能分子科学専攻



小林 速男（教授）

1965年東京大学理学部化学科卒業 1970年同大学大学院博士課程終了、理学博士 1971年東邦大学理学部講師、1980年同大学理学部教授を経て1995年現職(分子研教授)
TEL: 0564-55-7410
FAX: 0564-54-2254
電子メール: hayao@ims.ac.jp

専
門
領
域

分子間化合物の結晶中に低次元金属電子が存在することが明らかになってからほぼ30年が経過し、分子性伝導体は電子物性の新たなフロンティアとして固体科学は勿論、合成化学から、物性物理学の幅広い範囲の研究者の大きな注目を集めるようになった。最近20年、常に最も大きな注目を集めてきたのは超伝導である。

我国の有機超伝導体の開発は十数年以前の私達の発見によって幕が開けられたが、その後の我が国の有機超伝導体の開発研究の進展は著しく、世界をリードし続けている。現在も有機超伝導体の数は増加の一途をたどっており、旧来の概念とは異なり、物理の分野においても分子性伝導体は、よく電子状態が定義され、超伝導研究に適した系と見なされるようになった。最近私たちは、磁性アニオンを内包した一連の有機伝導体を調べ、従来の有機超伝導体は勿論、無機超伝導体にも例のない超伝導・絶縁体転移を示す系や、初めての反強磁性有機超伝導体、メタ磁性金属など、様々な新たな有機伝導体を見出すとともに、これらの研究を通して分子性伝導体の分野を磁気伝導物性の分野にまで拡張した。更に最近、伝導面に平行にかけられた高磁場によって超伝導が誘起され更に高磁場で抵抗のリエントランスの可能性をもつ更に著しい超伝導状態が見出されている。今後、超伝導研究における有機伝導体の役割はますます増大していくものと思われる。また、ごく最近バルクな結晶の性質ではないが電界トランジスター技術を用いてC₆₀化合物で52 Kというこれまでの分子性超伝導体の常識としては驚異的な高温で

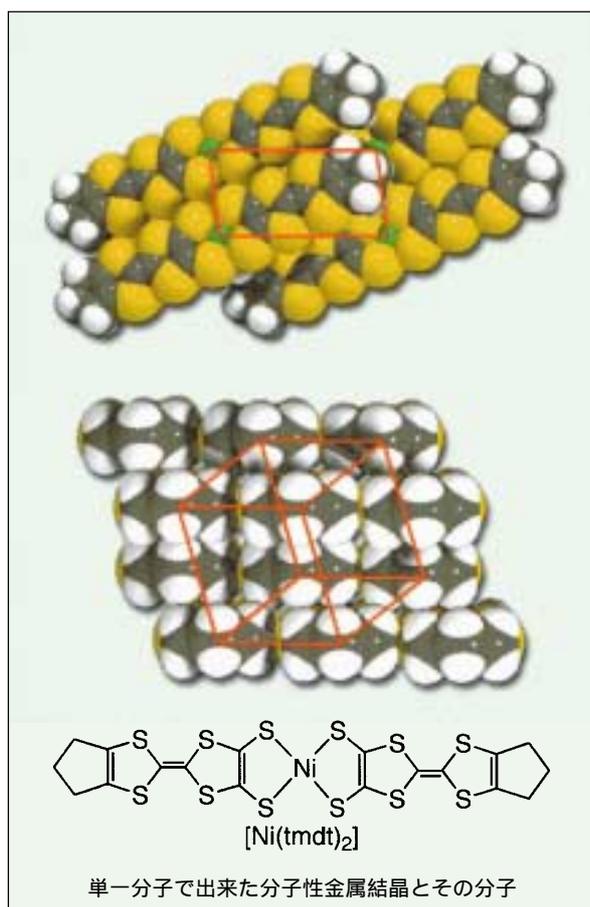
超伝導が観測された。

また、従来の有機伝導体では、それらの結晶は必ず複数の分子（イオン）から構成されており、単一中性分子でできた分子性結晶は絶縁体であると思われていたが、最近私たちは単一平面分子の結晶で極低温まで安定な3次元金属となる画期的な分子性結晶を開発した（図参照）。

21世紀には分子機能を利用したサイエンスの開拓が重要となるであろう。分子機能開発は、合成、構造、物性などの種々の研究が組み合わされて初めて成果を期待しうる学際的テーマである。分子科学は今後、その基礎として重要性を発揮していくものと思われる。

参考文献

- 1) H. Kobayashi, A. Kobayashi and P. Cassoux, "BETS as a Source of Molecular Magnetic Superconductors (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)," *Chem. Soc. Rev.* **29**, 325-333 (2000).
- 2) B. Narymbetov, A. Omerzu, M. Tokumoto, H. Kobayashi and M. Dragan "Origin of ferromagnetic exchange interactions in a fullerene—organic compound," *Nature* **408**, 883-885 (2000).
- 3) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki and A. Kobayashi, "A Three-dimensional Synthetic Metallic Crystal Composed of Single Component Molecules," *Science* **291**, 285-287 (2001).





鈴木 俊法 (助教授)

1984年東北大卒 1988年東北大院理学博士 分子科学研究
 研究所助手、コーネル大、カリフォルニア大バークレー校
 博士研究員を経て1992年より現職 日本化学会進歩賞
 日本分光学会論文賞
 TEL: 0564-55-7361
 FAX: 0564-54-2254
 電子メール: suzuki@ims.ac.jp
 ホームページ: <http://suzukig.ims.ac.jp/>

Arrheniusの式に代表される反応速度論は、頻度因子や活性化エネルギーといった化学反応に関する重要な概念を与えるが、原子分子の生き生きとした動力学は伝えてくれない。分子はどのように接近し、電子構造や幾何構造の変化を経て化学反応に至るのか。この化学の核心部分こそ、我々の取り組んでいる研究課題である。全ての非平衡化学過程の理解には反応動力学の知識が必須であるため、我々の研究は、化学反応制御や高層大気中の光化学、あるいは星間化学にも深く関わっている。微視的分子動力学は巨視的化学とも重要な接点を持っているのである。

我々は、化学反応を可視化する新しい実験手段を開拓し、分子衝突によって起こる二分子反応と、光励起によって起こる単分子反応のメカニズムを明らかにすることに取り組んでいる。

二分子反応の研究では、交差分子線 - 画像観測装置を開発し、分子の量子状態や衝突エネルギーを制御して反応を起こさせ、生成分子の量子状態と散乱分布をレーザー分光と画像観測法により同時決定する実験を進めている。速度マッピング法や画像解析を組み合わせた、この最新の装置によって、NO-Arの非弾性散乱では、衝突エネルギー66 meVにおける回転二重虹散乱を初めて検出し、多重虹散乱の存在をも明らかにした。今後は、成層圏オゾン層に関わる励起

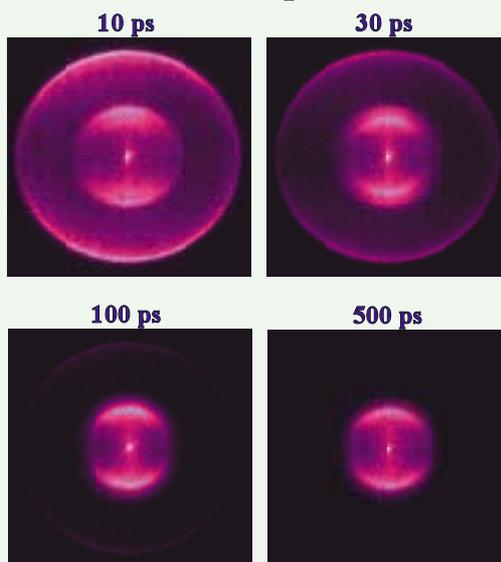
酸素原子の反応研究を進めていく予定である。光解離反応の研究では、ナノ秒とフェムト秒の研究を展開している。フェムト秒の実験では、pump-probe法と画像観測法を組み合わせ、光励起後の分子の電子振動状態変化を追跡し、最終的な生成物の散乱までを時間分解撮影するプロジェクトを進めている。このような実験から得られた反応生成物の散乱分布、量子状態分布、あるいは反応時間のデータを、断熱ポテンシャル上の動力学、非断熱遷移、RRKM的挙動、立体化学といった観点から詳細に検討している。

コンピューター画面に刻々と映し出される、電子や分子の美しい散乱分布の画像を目にする時、我々の実験の苦勞も吹き飛ばす。ちょっとしたアイデアを議論しながら、新しい個性的な研究を進めよう。

参考文献

- 1) Y. Mo and T. Suzuki, "Vector correlation in molecular photodissociation: Quantum mechanical expression and comparison with the formal expansion formula," *J. Chem. Phys.* **112**, 3463 (2000).
- 2) M. Tsubouchi *et al.*, "Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse," *Phys. Rev. Lett.* in press (2001).
- 3) T. Suzuki and B. J. Whitaker, "Non-adiabatic dynamics effects in chemistry revealed by time-resolved charged particle imaging," *Int. Rev. Phys. Chem.* in press (2001).

Photoelectron Imaging of Pyrazine-d4 [1+2'] REMPI via S_1^0



フェムト秒時間分解光電子画像分光による、ピラジンの電子位相緩和の観測。図の外側に見える高速の電子は、 S_1 状態からの光イオン化、内側は T_1 状態からのイオン化である。約100ピコ秒で位相緩和が起こっている。

分子科学応用を目指した全固体新型レーザーの研究



平等 拓範 (助教授)

1983年福井大学卒 1985年福井大学大学院修士課程修了
 同年三菱電機(株) LSI研究所研究員 1989年福井大学工学部助手 1998年2月より現職 東北大学博士(工学)
 1993年~1994年文部省長期在外研究員(スタンフォード大学応用物理学科) 1999年~理化学研究所非常勤研究員
 TEL: 0564-55-7346 FAX: 0564-53-5727
 電子メール: taira@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

現在の高度情報化社会を支える電子技術分野の歩みは、電子デバイスの固体化、集積化の歴史である。今世紀のもう一つの発明であるレーザーも、今、まさに固体化の時代である。固体レーザーの研究はMaimanの実験以来40年近くの歴史を持つが、従来の放電管励起固体レーザーは、気体レーザー同様に大型で大電力を消費し、寿命も、コヒーレンス長も短く、応用も限られ、ほとんどが研究室から持ち出せない代物であった。一方、もう一つの固体レーザーであるLD(半導体レーザー)は小型、高効率、長寿命で高出力化も著しいが、輝度が低く、ビーム品質が悪いなど種々の問題も残っていた。そこで、近年、これを励起源として利用する固体レーザーの研究開発に対する関心が非常に高まってきた。この技術動向は、スタンフォード大学のByer教授により、「固体レーザーのルネッサンス」と称され、現在でもその動きが益々活発化している。

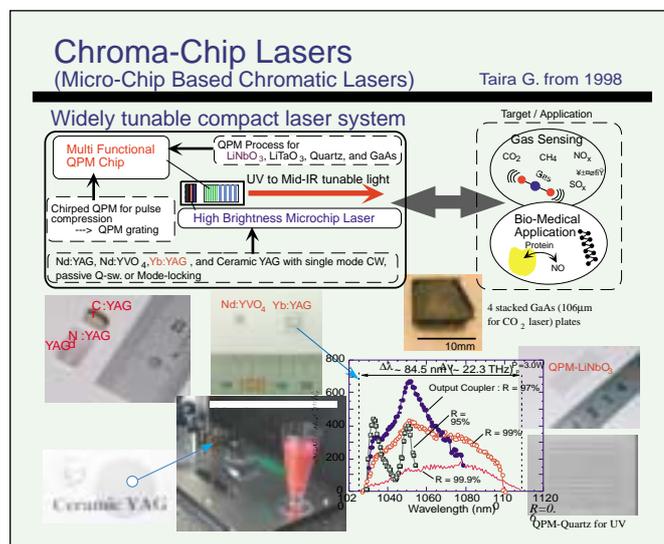
本研究グループは、LD励起固体レーザー(DPSSL, Diode-Pumped Solid-State Laser)分野において、レーザーの単一周波数化に用いるエタロンそのものをレーザー共振器としたLD励起Nd:YVO₄マイクロチップレーザーの提案^{1,2}や次世代の高出力、多機能レーザーと目されるYb:YAGレーザーの可能性の検証やモデル化などを行ってきた。^{3,4} LD励起固体レーザーは、大量のLD出力光を束ねることのできる特殊光学系と見させるが、同時に空間的、スペクトル的特性を改善するコヒーレン

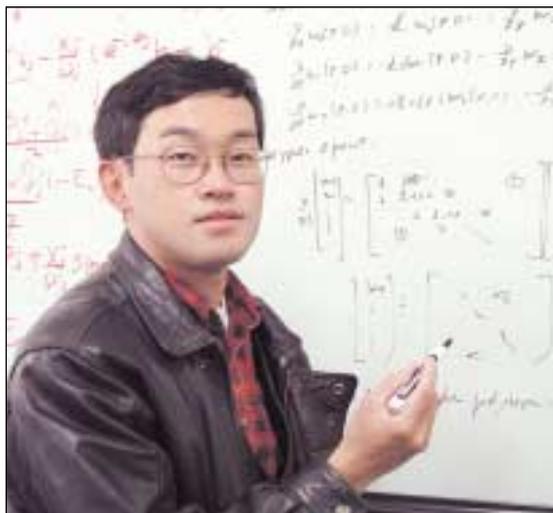
シーコンバーターでもある。さらに、波長変換技術と組み合わせる事により発振波長や時間的特性も加工が可能な多機能輝度変換器と成りえる。

今後も、理化学分野から産業分野に新展開をもたらすような特殊波長レーザーとして、新規レーザー材料の開発⁵)を含めた高性能レーザーから、多機能なスペクトルの取り扱いが望める擬似位相整合(QPM, Quasi-Phase-Matching)法⁶)など新しい非線形波長変換法までの広義の全固体新型レーザーを探索し、さらに、分子科学への応用も進める予定である。近い将来、高性能の新型マイクロチップ固体レーザーや新しい非線形波長変換チップの研究開発により、中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー(Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser)が実現できると信じている(図参照)

参考文献

- 1) T. Taira, A. Mukai, Y. Nozawa and T. Kobayashi, "Single-mode oscillation of laser-diode-pumped Nd:YVO₄ microchip lasers," *Opt. Lett.* **16**, 1955-1957 (1991).
- 2) 平等拓範, 「マイクロチップ固体レーザー」, *レーザー研究* **26**, 847-854 (1998).
- 3) T. Taira, J. Saikawa, T. Kobayashi and R. L. Byer, "Diode-pumped tunable Yb:YAG laser at room temperature: Modeling and experiment," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**, 100-104 (1997).
- 4) 平等拓範, 「Yb系固体レーザー」, *光学* **28**, 435-442 (1999).
- 5) I. Shoji, Y. Sato, S. Kurimura, T. Taira, A. Ikeshue and K. Yoshida, "Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics," *Appl. Phys. Lett.* **77**, 939-941 (2000).
- 6) 栗村直、平等拓範、Martin Fejer、上江洲由晃、中島啓機, 「紫外波長変換をめざした疑似位相整合水晶」, *応用物理* **69**, 548-552 (2000).





谷村 吉隆 (助教授)

1984年慶大工卒 1989年慶大理工博士課程修了、理学博士(物理) イリノイ大学アーバナ・シャンペン校ベックマン研究所及びロチェスター大学化学科博士研究員を経て1994年4月より現職
TEL: 0564-55-7311 FAX: 0564-53-4660
電子メール: tanimura@ims.ac.jp
ホームページ: <http://fuji.ims.ac.jp/defaultj.html>

いつの時代においても、科学の最先端は知識のたどり着く、地平線にあると言えるだろう。今世紀の物理と化学の発展は著しく、最近ではその知識の地平線が、大きく重なるようになってきた。分子科学は、その二つがぶつかり合う所に生じた研究領域であり、無限とも言える多様性を示す分子、そして、その集合体を対象としている。この多様性こそが分子科学の持つ面白さであり、また難しさなのだが、その研究には理論、実験を問わず、あらゆる分野のあらゆる知識を総動員する必要がある。当研究室では、この様な多様な現象に秘められた共通原理を、様々な角度から、理論的に総合的に探求していく事を目標としている。具体的には(1)凝縮相中分子の超高速分光の基礎理論の開発、(2)化学反応における量子過程と散逸効果の研究、(3)溶媒中の分子の電子移動反応のモンテカルロシミュレーション、(4)光合成キノン分子のプロトン移動反応と電子移動反応、(5)有機導体の量子化学計算による研究等を行っている。固体系から、生物系まで幅広く研究しているが、電子移動や化学反応等を支配している量子効果と、そこに及ぼす溶媒等の散逸等の効果について、特に重点を置いている。いずれの問題も、化学や物理的な実用性のみならず非平衡統計力学や量子力学の基礎理論等、現代物理に残された最も基礎的な問題でもある。物理的にも数学的にも非常に基礎的な研究を行っているが、計算結

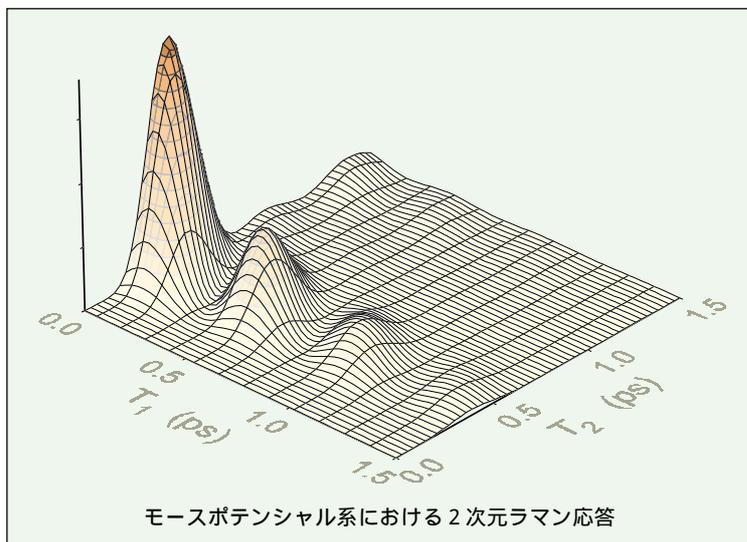
果は、スペクトル等の実験観測量として提示する等、実用性の高い研究を心がけている。用いる手法も、スピングラス理論、経路積分法、Fokker-Planck方程式、モンテカルロ法、量子化学計算、CI法等と多岐に渡っているが、これら解析的、数値的手法を全て独自に開発しており、その先進性こそが我々の最大の武器である。

例えば、2次元ラマン分光法は、我々が量子ブラウン運動理論を拡張する事により理論的に提唱したもので、その有用性が認められ世界各地でその実験が行われるようになったが、これは新しい理論手法を用いて導出出来た結果を、最新の実験技術と結びつけて、実験可能な観測量として提示したからに他ならない。基礎的な研究者は、しばしば独善的になりがちであるが、分子科学は、基礎的な研究も、実用性と離れる事なく行えると考えており、我々もその様な研究を心がけている。だからといって、単に実験の精度を検証するだけの様な、主体性のない研究に力を注ぐつもりはなく、あくまで概念的に新しい事を提示する事を目標としている。

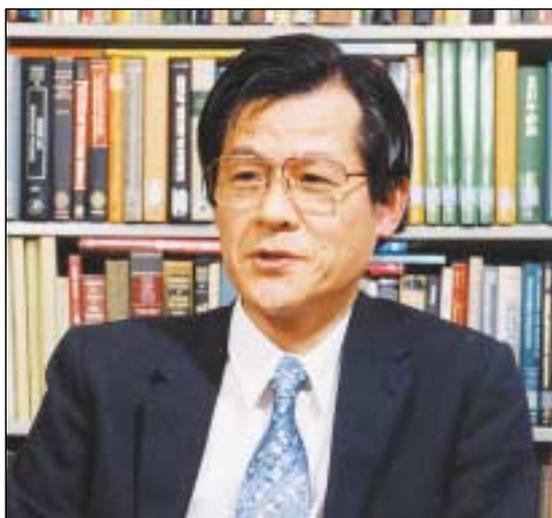
当研究室は、物理・化学の様々なバックグラウンド(例えば素粒子論や量子化学等)を持った人間が集まっており、物理学者が化学、化学者が物理学等、それぞれの基礎と異なる分野の知識を身につける事により、独特な切り口から切り込む事をモットーにしている。そして、多様な問題を取り扱う事により、分子科学全体のグローバルな流れを知り、その共通原理を探る事により、自らの手で、知識の水平線を少しでも広げる事を目指している。

参考文献

- 1) 谷村吉隆, 「溶液内化学反応ダイナミクスと超高速分光」, 日本化学会編, 季刊化学総説 44, 103 (2000).
- 2) 谷村吉隆, 「2次元ラマン分光による溶液系の解析」, 電気化学および工業物理化学, 38, 125 (2000).



モースポテンシャル系における2次元ラマン応答



中村 宏樹 (教授)

1963年東京大学卒 1965年東京大学助手 1969年工学博士
 1971 ~ 1973年 The Ohio State Univ. 及び Univ. of Pittsburgh 博士研究員
 1974年東京大学講師 1979年東京農工大学助教授
 1981年分子科学研究所教授
 TEL: 0564-55-7310
 FAX: 0564-53-4660
 電子メール: nakamura@ims.ac.jp

専
門
領
域

機能分子科学専攻

当研究室では、分子あるいはその集合体が引き起こす様々な動力学現象の基本メカニズムの解明と理論の開発を行っている。¹⁾現在の主要研究テーマとその概要は次の通りである。

(1) 化学反応動力学

化学反応は化学の基礎であり、物質変換及びエネルギー変換の基礎である。我々の目的は、化学反応素過程の動力学機構を理解し、有効に反応を起させる方策を探り、出来ればそれを自在に制御する理論を構築する事である。その為に、簡単な系の量子動力学を正しく評価する方策を身に付けて機構の理解を深めると同時に、それを規準として大きな反応系に適用可能な半古典力学的な理論の開発を進める。また、それに必要な基本メカニズムの理論構築と機構の解明を行う。後者には、後で述べる非断熱遷移やトンネル現象等の理論構築がある。例えば、Zhu-Nakamura理論を用いて電子状態の変わる大きな反応系を正しく有効に取り扱うことの出来る理論が構築され得る。

(2) 非断熱遷移の理論

非断熱遷移は物理、化学、生物の様々な分野に於ける動力学過程の基本メカニズムとして極めて重要である。我々は、その解析的基礎理論の開発を進めている。最近の大きな成果はポテンシャル

交差による非断熱遷移の基礎的な解析理論を60年振りに完成したことである(Zhu-Nakamura理論)^{2,3)}これ以外の型の非断熱遷移の理論の構築をも進めている。

(3) 多次元トンネル理論

量子力学誕生以来重要な量子効果として知られているトンネル現象の多次元理論は依然として大変不十分な状態にある。我々はこの確立をも目指している。最近、インスタントン理論を大変有効な形で多次元に適用出来る定式化に成功した。

(4) 化学動力学過程の制御^{4,5)}

レーザー場によってポテンシャル交差を人工的に誘起する事が可能で、しかもそこでの非断熱遷移をレーザーを操作することによって制御する事が出来る。この我々独自の理論を現在展開・応用せんとしている。

(5) 高励起状態の特異な性質とその動力学⁶⁾

電子的に高く励起した超励起分子と振動高励起分子は、特異な運動形態や様々な崩壊過程を有し、現象論的にも理論的にも興味ある対象である。これらの動力学と同型性の解明を進めている。

参考文献

- 1) H. Nakamura, "Theoretical Studies of Chemical Dynamics: Overview of Some Fundamental Mechanisms," *Ann. Rev. Phys. Chem.* **48**, 299 (1997).
- 2) 中村宏樹, 「化学現象を支配する非断熱遷移の理論」60年振りの完全解, *現代化学* **8**, 36 (1996).
- 3) C. Zhu, Y. Teranishi and H. Nakamura, "Nonadiabatic Transitions Due to Curve Crossings: Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Problems and Their Applications," *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127 (2001).
- 4) Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- 5) Y. Teranishi, K. Nagaya and H. Nakamura, "New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers" in "Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics," World Scientific, in press.
- 6) M. Hiyama and H. Nakamura, "Characteristics and Dynamics of SuperExcited States of Diatomic Molecules" in *Structure and Dynamics of Electronic Excited States*, Springer Verlag, p. 298 (1999).



反応動力学理論
 半古典力学
 非断熱遷移理論
 超励起分子
 統計性と選択性



平田 文男 (教授)

1969年北海道大学理学部卒業 1974年北海道大学大学院理学研究科博士課程退学 日本学術振興会奨励研究員、米国ニューヨーク州立大学博士研究員、米国テキサス大学博士研究員、米国ラトガーズ大学助教授、京都大学理学部助教授を経て1995年分子科学研究所教授
TEL: 0564-55-7314 FAX: 0564-53-4660
電子メール: hirata@ims.ac.jp
ホームページ: <http://daisy.ims.ac.jp/indexj.html>

化学は原子・分子とその集合体の諸々の性質やその変化に関する学問であるが、その多くは溶液内で起きる過程を対象としている。しかしながら、比較的最近に至るまで理論的解析の対象としてはもっぱら孤立した分子が選ばれ、溶液内の化学過程は理論的解析の対象の外におかれていた。そもそも分子の化学的個性はその電子状態に集約されているがその古典的な表現は幾何学的形状と原子上の部分電荷である。「化学における液体論」もそのような分子の個性を反映するものでなければならない。その意味で1970年代初頭に始まる分子性液体体系に対する積分方程式理論 (RISM 理論) の発展は溶液内化学過程の分子論的解明にとって巨大な意義をもつ。当グループの貢献のひとつはこの RISM 理論を部分電荷を持った体系に拡張したことであり、この拡張によって、分子の先に述べた二つの個性を反映した液体論が完成した。

当研究グループは主としてこの拡張 RISM 理論に基づき、溶液内化学過程を分子レベルで解明するための理論的方法論の構築を目指している。それは次の四つの課題に集約される。

- (1) 溶液内分子の電子状態と化学反応の理論
 - (2) 生体高分子の水和構造の安定性と立体構造予測
 - (3) 溶液の微視的構造とその緩和過程の理論
 - (4) 電極 - 溶液界面の構造と電極反応の統計力学
- (1)の課題はいうまでもなく化学の中心問題のひとつである。液相中における多くの化学反応は気相中と全く異なることが知られている。その理由は液相中では溶媒からの場の影響で電子状態が大きく

変化するからであり、この問題を解明するために当グループはこれまで拡張 RISM 理論と非経験的電子状態理論を結合した新しい方法論を開発してきた。今後はこの方法を使って、SN2 反応やプロトン移動反応など溶液内化学反応の自由エネルギー - 曲面や反応経路の解明を目指す。

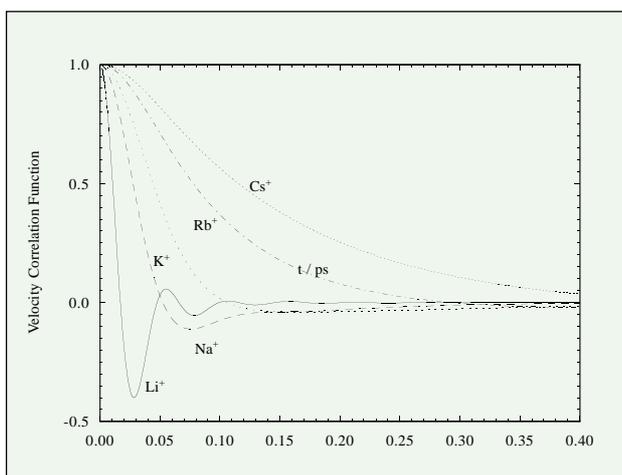
(2)の課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造とその安定性を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。従って、水は生体高分子の安定性に本質的関わりをもっている。拡張 RISM 理論を使って生体高分子の構造安定性の問題に取り組む。さらにこの方法を使って、蛋白質のフォールディングの問題に挑戦する (岡本グループと共同)。

(3)の課題はいわば(1)(2)の前提となる問題であり、溶液論の中心課題である。当グループはこれまでの研究において溶液の平衡理論である拡張 RISM 理論と非平衡統計力学の一般化ランジェヴァン方程式を結合して分子性液体のダイナミクス理論を発展させてきた。今後はこの理論を(1)の電子状態理論と結合し、溶液内化学反応の速度論に挑戦する。

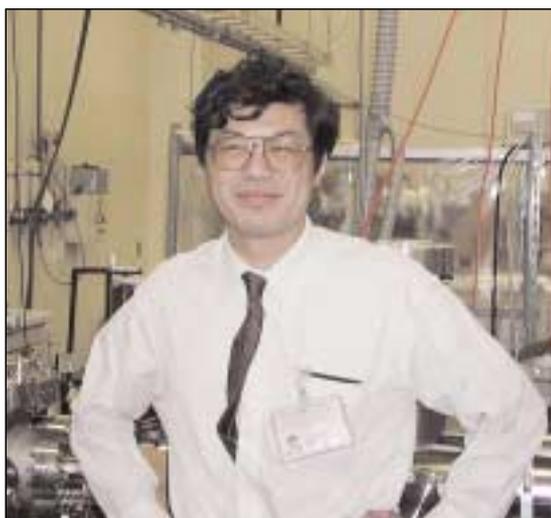
(4)STM, AFM, SEIRAなど界面測定技術における最近の目覚ましい発展によって、電極 - 溶液界面の知見が原子レベルの分解能で得られつつある。一方、それに対応する理論は未だに古い連続体や熱力学のレベルに留まっている。この状況を脱却し、電極 - 溶液界面の分子論を構築することがこの課題の主旨である。

参考文献

- 1) 平田文男, 「液体・溶液の理論 相互作用点モデルに基づく溶媒和の取扱い」, 季刊化学総説 No.25『溶液の分子論的描像』12章, 1995年, 日本化学会編, 学会出版センター.
- 2) F. Hirata, "Chemical Processes in Solution Studied by an Integral Equation Theory of Molecular Liquids," *Bull. Chem. Soc. Jpn. (account)* **71**, 1483 (1998).



多重共鳴レーザー分光法による孤立分子・クラスターの構造と動的挙動



藤井 正明 (教授)

1982年東北大学卒 1985年東北大学大学院理学研究科博士課程中退 1988年理学博士 1985-1993年東北大学理学部助手 1988年日米科学技術協力事業派遣研究員 1993-1997年早稲田大学理工学部助教授 1993-1996年新技術事業団さきがけ 21 兼任研究員 1997年より現職
TEL: 0564-55-7360 FAX: 0564-54-2254
電子メール: mfuji@ims.ac.jp

専
門
領
域

本研究室では複数のレーザーを同時に用いる多重共鳴レーザー分光法により気相孤立分子やクラスターの分子構造を決定し、これに基づき緩和(反応初期過程)と反応機構を解明する。基底電子状態から高励起電子状態、イオン状態まで含む広い範囲を研究対象としており、必要に応じて新規分光法を開発して従来の方法では観測困難な領域へ研究を展開する。現在主軸となっている2つの研究テーマを紹介する。

1. レーザー二重共鳴振動分光による反応活性クラスターの構造・緩和・制御の研究

溶質と溶媒分子で構成される溶媒和クラスターはマイクロな溶液や低温マトリックスと考えることができる(図参照)。このナノスケールの液滴はサイズ選別が可能であり、さらに衝突が無視できるため、溶液・結晶・マトリックスといった凝集相での反応過程を研究する理想的な環境と考えることができる。このサイズ選別した反応活性クラスターに独自開発した赤外 紫外重共鳴分光法(イオン化検出赤外分光法、IR Dip分光法)、PFI-ZEKE光電子分光法、2波長多光子イオン化分光法など種々のレーザー二重共鳴分光法を適用し、基底状態のみならず、反応活性が高い電子励起状態やカチオンでの振動スペクトルを測定する。実測した振動スペクトルを量子化学計算で得られる種々の候補構造の理論振動スペクトルと比較することで

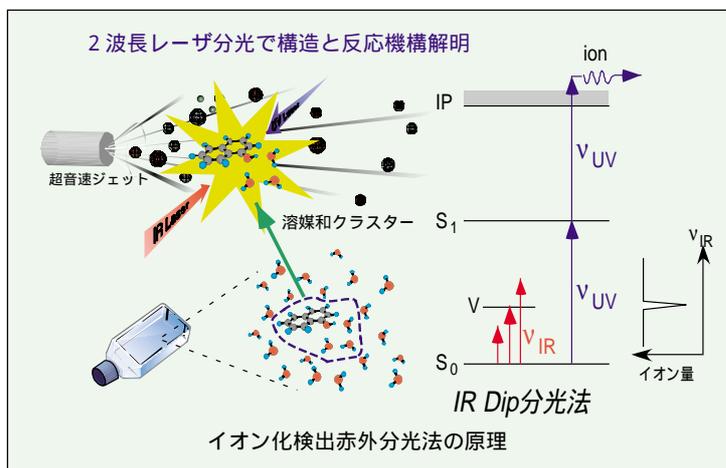
反応活性クラスターの構造を決定し、反応性と構造の関係、特に反応のクラスターサイズ依存性の解明を行なう。さらに、ピコ秒赤外 紫外二重共鳴分光装置を製作し、クラスター内反応の時間分解振動分光により反応ダイナミクスの解明を試み、反応・緩和機構の解明、振動励起によるレーザー反応制御の可能性を論じる

2. パルス電場イオン化(PFI-ZEKE)光電子分光法による分子カチオンの研究

パルス電場イオン化分光法とは光電子を用いない「光電子分光法」である。光電子の代わりに検出するのはイオン化ポテンシャル近傍の高励起リユードベリ状態である。この状態は、電子がカチオンの周囲を遠く離れて周回する原子類似状態であり、カチオンが分子構造等の性質を保ったまま電荷だけ中和されている状態である。このため光電子の代わりに高励起リユードベリを検出しても光電子分光法と同等な情報が得られる。一方、リユードベリ状態は電荷を持たないので外場の影響が極めて小さく、磁気遮蔽等が一切不要となる上、光電子どうしの反発による拡散で分解能が悪化することもない。従ってパルス電場イオン化光電子分光法は、簡易な装置で超高分解能(レーザー分解能程度、 10^{-4} eV)を実現する方法であり、これにより化学的に興味ある大きな分子カチオンの構造を明らかにする。

参考文献

- 1) K. Suzuki *et al.*, "Internal Methyl Group Rotation in o-Cresol Studied by Pulsed Field Ionization - ZEKE Photoelectron Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc.* **108**, 13-20 (2000).
- 2) K. Suzuki *et al.*, "Pulsed Field Ionization - ZEKE Spectroscopy of Cresoles and Their Aqueous Complex: Internal Rotation of Methyl Group and Intermolecular Vibrations," *Faraday Discuss.* **115**, 229-243 (2000).
- 3) S. Ishiuchi *et al.*, "IR dip spectra of photochemical reaction products in a phenol/ammonia cluster—Examination of intracuster hydrogen transfer," *Chem. Phys. Lett.* **322**, 27-32 (2000).



機能分子科学専攻



米満 賢治 (助教授)

1985年東京大学理学部卒 1990年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士 Los Alamos国立研究所、国際理論物理センター(Trieste)、Georgia 大学で博士研究員、東北大学大学院情報科学研究科助手、同工学部助教授を経て 1996年2月より現職
 TEL: 0564-55-7312 FAX: 0564-53-4660
 電子メール: kxy@ims.ac.jp
 ホームページ: http://magellan.ims.ac.jp/

有機導体や金属錯体化合物などの分子性物質では、低次元電子系に特有な量子揺らぎ、電子相関と電子格子相互作用の競合や協力、 d 電子間結合、バンド充填率の変化等によって、電荷秩序、反強磁性、スピニングレットなどを伴う絶縁相、(金属的か絶縁体的かが方向に依存する)伝導相、 s 波/ d 波の対称性をもつ超伝導相など多様な電子状態が現われる。これらの磁性、伝導性、光物性、格子物性を系統的に理解し、電子相関の本質的役割や分子構造、分子配列と電子状態の関係などを理論的に追求する。

電子相の全体的、静的、平衡状態の性質と励起状態などに現れる局所的、動的、非平衡状態の性質とを系統的に理解するには相互作用の強弱各極限からの摂動論、繰り込み群、数値的方法等を組み合わせて取り組む必要がある。

1) 擬1次元系の量子相転移と次元クロスオーバー
 擬1次元有機導体は圧力あるいは二量化の強さに依存して低温で非磁性絶縁相、反強磁性絶縁相、超伝導相、金属相が出現する。高温側では金属的伝導を示す方向が0から3まで連続的に増える。さらに3次元な基底状態をもっている励起スペクトルの高エネルギー側で1次元特有の特徴が現れる。これらを理論的に説明する。

2) バンド絶縁体とモット絶縁体の熱力学と励起状態
 中性イオン性転移はバンド絶縁体から基本的にはモット絶縁体への転移であり、さらに格子との結合により常誘電から強誘電への転移でもある。電子の遍歴性、次元性や電子相関が熱力学的性質や相転移の次数に及ぼす影響を調べる。それぞれの絶縁相に特有な励起状態の性質を明らかにする。

3) 非平衡相転移における協力現象と非断熱効果

電子的な相が多重安定になっている系で起こる光誘起相転移は、非平衡状態での多電子協力現象である。その時間発展に及ぼす電子相関の効果、電子と格子の結合効果、非断熱的な遍歴電子の運動、非線型性の強い格子ダイナミクスなどを調べる。特に光照射直後の時間スケールの異なる電子格子ダイナミクスを理論的に記述する。

4) 複核金属錯体の電荷整列機構と光物性

ハロゲン架橋複核金属錯体には金属的伝導を示す平均原子価相や様々な電荷整列や格子変形を伴う絶縁相が主に配位子、ハロゲンイオン、対イオンに依存して現れる。それぞれの電子相が現れる機構を解明する。光物性から電子間斥力の長距離成分の寄与を求め、電子間と電子格子間の相互作用の競合により生ずる多様な電荷整列状態を定量的に再現する。

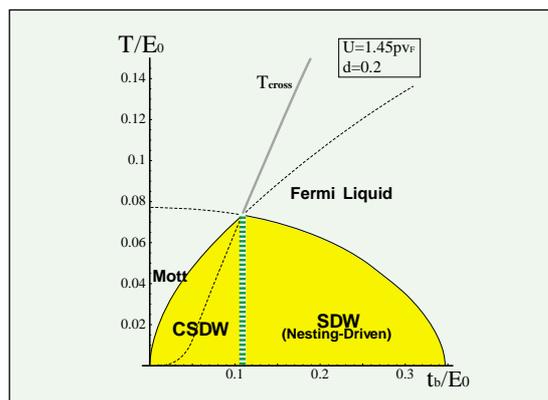
5) d 電子系の複合絶縁機構と整合非整合転移

DCNQI分子が金属イオンに配位する物質には多様な電子相が知られている。特に銅イオンに配位する場合は軌道と d 軌道の混成により伝導性と磁性の複合した状態が現れる。圧力下で強相関電子系特有のモット絶縁機構と電子格子系特有のパイエルス絶縁機構が協力的に働く現象がみついている。その際に、格子との整合性がよい電荷整列状態に強く引き込まれる様子や非整合電荷整列への転移の可能性を探る。

これらの問題を、摂動論、繰り込み群あるいは数値的な方法により研究する。量子力学、統計力学、物理数学などの基礎学力を十分に備えていることが必要不可欠である。

参考文献

- 1) K. Yonemitsu and J. Kishine, "Dimensionality Effects on the Charge Gap in the Dimerized Hubbard Model at Quarter Filling: the Density-Matrix and Perturbative Renormalization-Group Approaches," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2107 (2000).
- 2) J. Kishine and K. Yonemitsu, "Interplay of Randomness, Electron Correlation, and Dimensionality Effects in Quasi-One-Dimensional Conductors," *Phys. Rev. B* **62**, 13323 (2000).
- 3) K. Yonemitsu, J. Zhong and H.-B. Schüttler, "Berry Phases and Pairing Symmetry in Holstein-Hubbard Polaron Systems," *Phys. Rev. B* **59**, 1444 (1999).



相対論的電子ビームを用いた光発生



加藤 政博（助教授）

1981年東北大学理学部卒 1986年東京大学大学院理学系
研究科中退 理学博士 高エネルギー加速器研究機構物
質構造科学研究所助手を経て2000年3月より現職
TEL: 0564-55-7206
FAX: 0564-54-7079

上してきましたが、今後は最新の第3世代光源と比べても遜色のない光源へとより一層の性能向上を目指し開発研究を進めていきます。新しいビーム収束系、より高度なビーム技術、先端的な挿入光源の開発研究を行っています。

さらに将来に向けては、後継機 UVSOR-II の設計検討を進めています。真空紫外線から軟X線の領域で既存の第3世代光源では手の届かない超高輝度放射光の生成を可能とする高性能光源の実現を目指します。

UVSOR は次世代の放射光源といわれる短波長域での自由電子レーザー開発研究で世界をリードしてきました。今後はレーザー光の実用化を目指しさらに研究を進めると同時に、より短波長域でのコヒーレント放射光発生の可能性を追求していきます。また従来の放射光源では不可能なフェムト秒台の極短パルス光発生法の研究などにも取り組んでいきたいと考えています。

円形加速器中を周回する相対論的電子ビームから発生するシンクロトロン放射光は赤外線からX線に至る幅広い波長領域で指向性に優れた強力な光源として様々な目的に利用されています。高エネルギー物理学実験用の円形加速器に寄生する形で開始された放射光の利用（第1世代の放射光源と呼ばれます）は、その後、放射光利用専用の加速器の建設（第2世代）、さらに、より輝度の高い放射光の発生に最適化された加速器の建設（第3世代）へと発展を続けてきました。また自由電子レーザーなど次世代光源の開発研究も世界各地で行われています。

分子科学研究所極端紫外光実験施設（UVSOR）は第2世代に属する放射光源です。これまでも様々な電子ビーム技術の開発により光源性能を向



円偏光アンジュレータ。準単色高輝度円偏光の放射光を発生する。自由電子レーザー開発にも利用される。

金属カルコゲニド化合物の合成と多核機能化



川口 博之 (助教授)

1990年大阪大学理学部卒業、1994年同大学大学院基礎工学研究科後期課程中退、理学博士 名古屋大学理学部助手を経て2000年より現職
TEL: 0564-55-7250
FAX: 0564-55-5245
電子メール: hkawa@ims.ac.jp

我々のグループでは新しい有機金属化合物や配位化合物の合成、構造、反応性および結合や電子状態に興味をもち、研究を行っています。現在、硫黄やセレン等のカルコゲンを配位子にもつ錯体化学を中心に以下の研究を進めています。

- (1) 金属カルコゲニド化合物は興味深い反応性、物性、構造を示すため、多くの錯体化学者により様々な金属-硫黄クラスターが合成されています。しかし、金属-硫黄クラスターの合成で反応式から生成物を予測することは難しく、目的とした構造をもつ化合物を構築する有用な合成法はありません。このことが金属-硫黄クラスターの研究において大きな問題点のひとつになっています。そこで我々の研究室では、金属-硫黄クラスターの合理的な合成法の開発を行っていきたく考えています。
- (2) 金属硫化物は水添反応や脱硫反応等の触媒としてはたらくが、これに第二の金属を添加すると触媒活性が向上することが知られています。一方、金属酵素の活性中心には様々な異核金属クラスター(ニトロゲナーゼ、ヒドロゲナーゼ等)が存在することが知られています。我々は興味深い反応性を示すこれら異核金属硫黄化合物を手本として、異核金属カルコゲニドクラスターを設計・構築し、工業触媒や金属酵素よりも優れた機能をもつ異核金属カルコゲニドクラスターの創製を行っています。
- (3) 窒素分子は不活性な分子ですが、様々な金

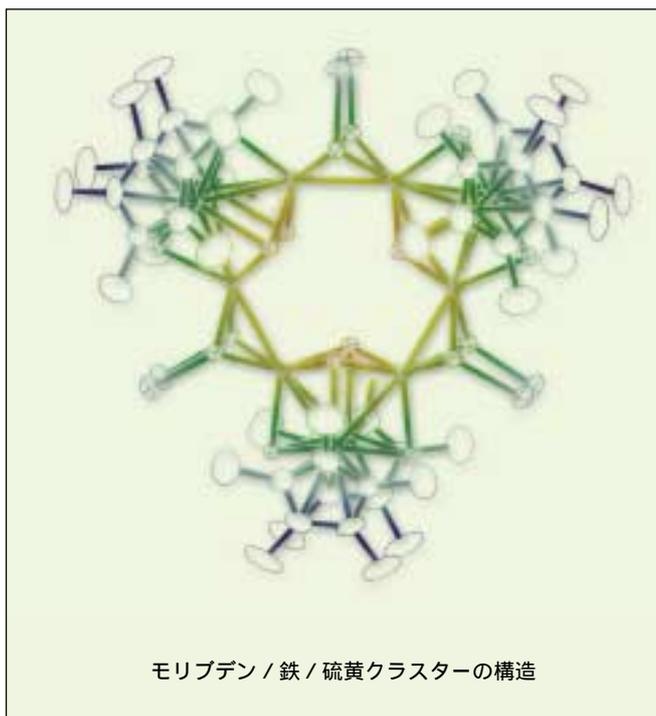
属錯体に結合できることが現在知られています。しかし硫黄配位子をもつ窒素錯体の例は非常に限られています。これは生体内で活性中心に金属硫黄クラスターをもつ窒素固定化酵素が窒素分子のアンモニアへの変換反応を温和な条件で行っていることと対照的です。我々はチオラートやスルフィド配位子をもつ金属錯体上での窒素分子の活性化を目指し研究を行っています。

(4) 生体内では金属硫黄クラスターが多く存在し、これらが高度に集積することにより電子伝達反応や触媒反応を円滑に行っています。そこで金属硫黄クラスターを段階的に連結することにより、各段階において新しく発現する物性や反応性と構造の関係を明らかにし、金属硫黄クラスターの潜在的な機能の開拓を目指します。

今後、周期表の全元素を対象に独自の無機化学を展開していきたいと考えています。

参考文献

- 1) H. Kawaguchi, K. Yamada, J. Lang and K. Tatsumi, "Construction of a Cyclic Tricubane Cluster $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4]_3(\text{m-S}_4)_3$ from the $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ Single Cubane Component," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10871–10872 (1997)
- 2) H. Kawaguchi, Y. Yamamoto, K. Asaoka and K. Tatsumi, "Mono(pentamethylcyclopentadienyl)tantalum Complexes Containing a Structurally Versatile Enediamido(2-) Ligand," *Organometallics* **17**, 3480–3486 (1998)
- 3) H. Kawaguchi and K. Tatsumi, "Synthesis and Structures of Half-sandwich W(VI) Tri(selenido) and W(II) Selenolato Complexes," *Chem. Commun.* 1299–1300 (2000).



分子の内殻光励起に起因する諸過程のダイナミクス



繁政 英治 (助教授)

1986年広島大学理学部卒 1988年大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了 1990年東北大学大学院工学研究科博士後期課程中退 1997年東京大学博士(理学)
1990-1999年高エネルギー物理学研究所(現高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所)助手 1999年5月より現職
TEL: 0564-55-7400 FAX: 0564-55-7400
電子メール: sigemasa@ims.ac.jp

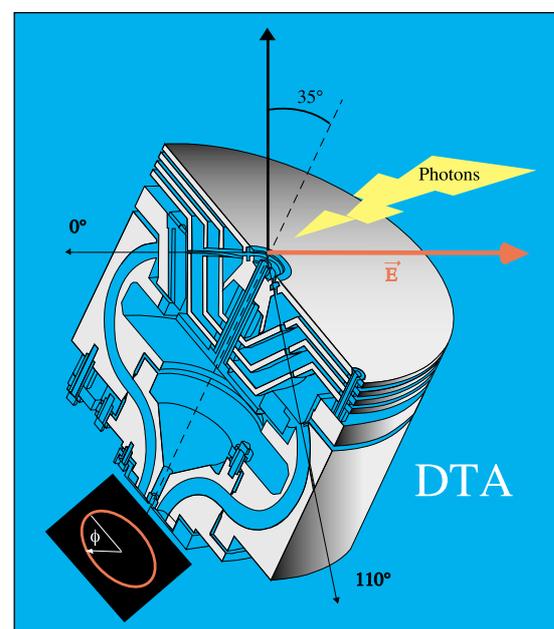
分子の内殻電子は、価電子のように化学結合を担う訳ではない。しかし、内殻電子を電離あるいは励起すると、電子や光子の放出を伴う激しい緩和過程が起こり、最終的にはイオンや構成原子の放出に通ずる結合の切断、つまり分子解離が起こることが多い。一般に、軽元素からなる分子では、電子放出を伴う脱励起による緩和過程(オージェ過程)が支配的なので、イオン性解離が価電子の直接電離よりもかなり高効率で起きる。このような分子の内殻光励起に起因する電子的脱励起と解離の筋道を解明することは、純粋な学問的興味のみならず、半導体素子のCVDをはじめ、放射線損傷や格子欠陥の生成、または生体高分子や生体組織の非可逆的損傷などのメカニズムを理解する上でも極めて重要である。このため、軽元素の内殻励起領域における唯一の連続光源、シンクロトロン放射光の実用化以来、多くの研究が行われてきた。しかし、ごく最近まで、内殻励起状態の生成は、電子的脱励起に引き続くイオン性解離を引き起こすための引き金程度の役割と考えられてきた。近年のシンクロトロン放射光に関連する分光技術の進歩は目覚しく、分子の内殻励起後の脱励起過程を共鳴ラマン的な2次光学過程として捉え直す研究が数多く報告されるようになり、内殻励起分子の研究は新たな局面を迎えている。

我々のグループは、シンクロトロン放射光を用いて、上記のような内殻励起分子に関する研究、特に動力学的過程について、海外の研究者も含めた共同研究を推進している。電子的脱励起過程と解離ダイナミクスをより深く理解するには、これまで広く行

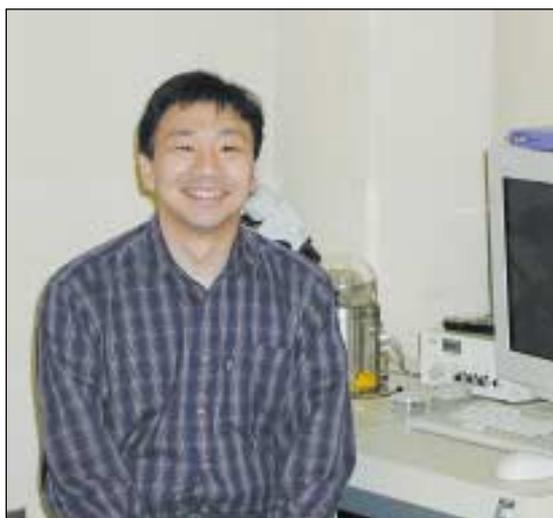
われてきた通常の光電子分光やイオン質量分析のみならず、入射光の偏光ベクトルに対する電子やイオン放出方向の測定や、さらに高度な電子とイオンのベクトル相関の測定が望ましい。直線偏光に対する分子の空間的な配向や原子核の運動(分子振動)が、電子放出や解離過程に対してどのように影響するのか、そのダイナミクスの詳細の解明を目指した研究を行っている。現在取り組んでいる主なテーマは、(1)オージェ電子・イオン同時計測法によるオージェ終状態と解離イオンの相関の研究、特に内殻電子の局在性により、ある原子サイトの内殻電子を選択的に電離した後に期待される選択的な結合の切断の原因の究明、(2)オージェ電子が分子を離れて行く様の直接観測 - 連続状態の波動関数の可視化 - によるオージェ電子放出過程のダイナミクスに関する研究、である。現在は、研究グループの立ち上げ期にあたり、専用の実験装置を極端紫外光実験施設(UVSOR)には有していない。従って、(1)(2)ともフランスの放射光施設(LURE)の装置を利用して研究を進めている。一方、UVSORでも新たな研究を展開するために、100~600 eVの高分解能の光を供給する専用ビームラインの建設、並びに画像法による放出粒子間のベクトル相関測定装置の開発を行っている。また、安定な分子から不安定分子や励起分子へと測定対象の拡張も計っている。

参考文献

- 1) E. Shigemasa *et al.*, "Direct Determination of Partial Wave Contributions in the σ^* Shape Resonance of CO molecules," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- 2) R. Guillemin *et al.*, "New setup for angular distribution measurements of Auger electrons from fixed in space molecules," *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4387 (2000).



分子トランジスターの構築をめざして



畠田 博一（助教授）

1986年東京大学理学部化学科卒、1989年同学大学院博士課程中退、同学助手、1993年郵政省通信総合研究所関西先端研究センター研究官、1996年京都大学工学研究科講師を経て現職、理学博士。
TEL: 0564-55-7423
FAX: 0564-55-7374

分子1個でスイッチングを行う「分子素子」の概念が提出されてから20年あまりになります。当初は「机上でのみ動く素子」として批判を受けましたが、ここ数年のナノテクノロジーの進歩により、例えば、単一分子からの発光を検出したり、DNAやカーボンナノチューブのようなナノメートルサイズの物質の電気特性を測定することも可能になっており、「分子エレクトロニクス」と呼ばれる新しい研究分野が着実に進展しています。

では、分子数個からなるpnpトランジスターを作ってみましょう。まず、p型特性を示す(多数キャリアが正孔)有機分子とn型特性を示す分子(電子)を用意しましょう。もう難問にぶつかります。有機半導体のp型、n型の起源は为什么呢。無機半導体では不純物ドーピングによりp型、n型特性を制御できます。いわゆる不純物半導体です。有機結晶の半導体特性を調べると、確かにp型、n型と判定される振る舞いを示します。アントラセンなど多くの有機物はp型特性を示し、フラレンなど一部の材料はn型特性を持つことが知られていま

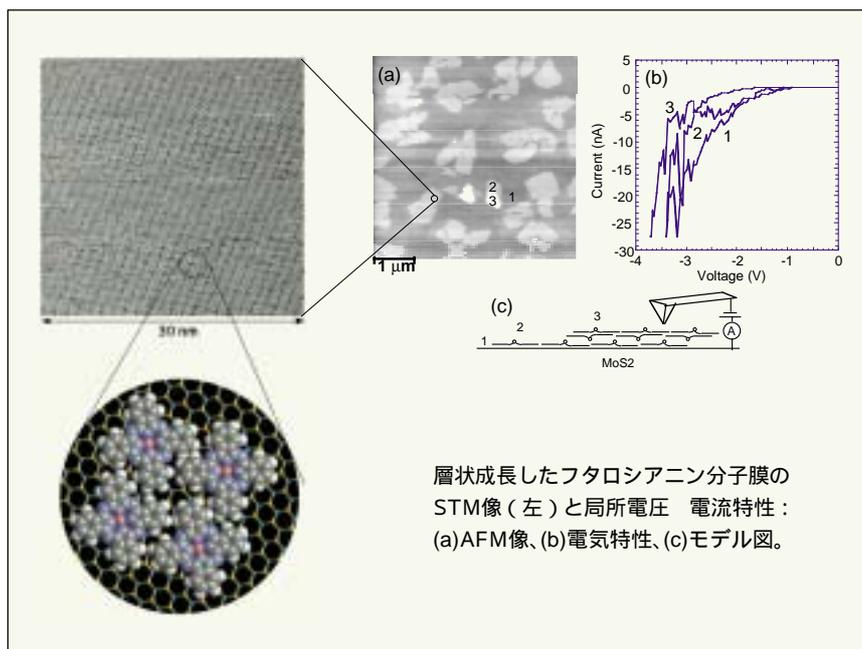
す。この特性は合成時の不純物の混入や、大気中の水分や酸素の吸着によると思われます。では、ほんとにpureな分子1個は? - p型・n型といった定義すら難しいことがわかります。

それでも、我々は、数多くの有機物の中から、HOMOとLUMOの位置を調べて、いい組み合わせを選べば、無機半導体でみられるp/n接合のようなものを得られるかもしれません。

その特性を測ってみましょう。ダイオード特性が得られるはずですが。光を当てると太陽電池にもなるはずですが。いや、分子の世界ではもっと別の現象が観測されるかもしれません。目には見えませんが、テスターで測るわけにはいきません。幸い我々は、走査プローブ顕微鏡(SPM)とよばれる手法を用いて原子1個を視ることができるようになっています。このプローブで分子に触れて測定してみましょ。プローブ先端の金属1原子から分子へ、うまく電子(または正孔)が渡るでしょうか。ここにも難しさや面白さがあります。

さて、最後はこの分子への配線です。トランジスターとしての機能を取り出すには、pnp分子の3極に結線をしなければなりません。金属原子を並べましょうか、それとも導電性高分子を接続しましょうか。もっと他にもいいアイデアがあるかもしれません。

こうしてみると、分子トランジスターはまだまだ夢かもしれません。実現には、いろいろなグループの協力が必要であることがわかります。ここ分子研は、その環境が整った研究機関の一つであると思います。いろいろな分野の方と協力して、ひとつずつ解決していきたいと考えています。





中村 敏和 (助教授)

1987年京都大学理学部卒 1992年同大学院理学研究科博士課程修了、理学博士 学習院大学理学部助手を経て1998年6月より現職
 TEL: 0564-55-7381
 FAX: 0564-54-2254
 電子メール: t-nk@ims.ac.jp

分子性導体のもっとも顕著な特性として、多様な基底状態を取ることがあげられよう。カウンタイオンをかえたり、圧力をわずかに加えるだけで、スピン-重項・反強磁性・SDW・超伝導といった種々の電子相が現れる。これら分子性導体の電子状態を調べることは、物性物理が直面している諸問題の根元的理解につながるものと考えている。

我々の研究グループでは、分子性導体の示す特異な電子状態に関心を持ち、主に磁気共鳴(NMR, ESR)の手法を用いて研究を行っている。通常の三次元金属の電子スピン共鳴(ESR)では、スピン-格子緩和時間が速いため、信号の観測が一般には困難である。一方、分子性導体の場合には、a)電子状態が低次元である、b)スピン-軌道相互作用が比較的小さい、などのため信号が比較的容易に観測できる。また、特殊な事情がない場合、伝導電子の g 値は分子の配向とラジカルの g 値とを考慮することで説明できる。系統的に g 値の主値解析を行うことにより、伝導電子の同定、電荷局在状態の微視的情報、複数バンド系の電荷移動などに対する知見を得ることが出来る。分子性導体のESR研究は、伝導物性(金属-非金属転移や電荷局在)を理解する上で、非常に有利である。

核磁気共鳴(NMR)は電子状態を微視的な観点から理解する上で強力な手法である。最近、構成分子の特定サイトを選択的にNMRで検出しよう核で同位体置換した試料による精密測定

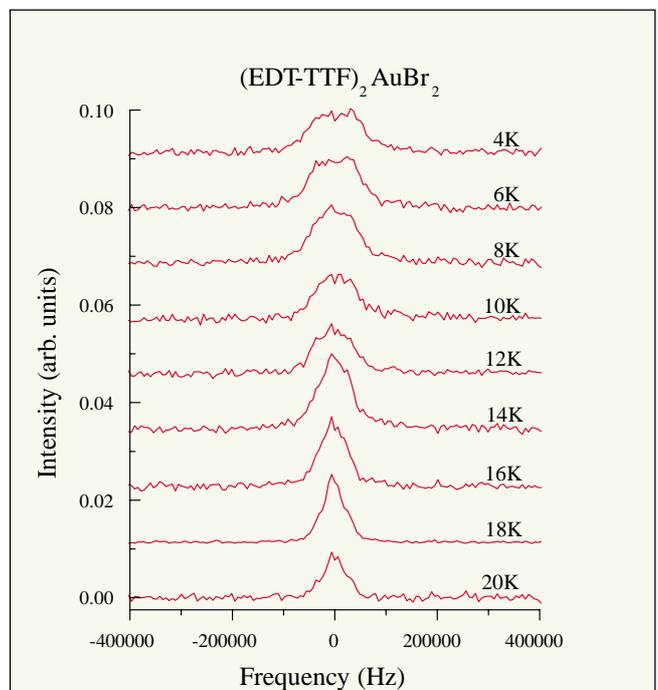
重要性が指摘されており、実際、電子状態理解の飛躍的な向上はそれによるところが大きい。選択的同位体置換体のNMRによる、分子性物質の理解を突き進めていくつもりである。

最近の研究の一例として、一次元1/4-filled電子系である(EDT-TTF)₂AuBr₂の結果を紹介する。この系は16 K近傍で金属-非金属転移を示すことが知られている。図は¹H-NMR吸収線の温度依存性を示したもので、16 K以下の吸収線の急激なbroadeningはこの系がSDW(スピン密度波)転移を起していることを示している。また、6 K以下で吸収線形が変化し、磁気構造が再構築していることがわかる。これはSDWのsub-phaseと呼ばれるもので、一次元電子系の基底状態を理解する上で重要な発見である。

現在、上記のようなTTF系有機導体の電子状態の理解を深めることはもとより、新規な電荷移動型錯体・金属錯体などについても研究を行っている。

参考文献

- 1) 中村敏和、高橋利宏, 「有機導体のNMR」, *固体物理* **32**, 929-940 (1997).
- 2) T. Nakamura *et al.*, "Possible Charge Disproportionation and New Type Charge Localization in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn-(SCN)₄," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 504-509 (2000).
- 3) T. Nakamura, "Possible Successive SDW Transition in (EDT-TTF)₂AuBr₂," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4026-4033 (2000).



一次元電子系(EDT-TTF)₂AuBr₂の¹H-NMR吸収線の温度依存性。16 K以下での吸収線のbroadeningはSDW(スピン密度波)転移を示している。6 K以下で、反強磁性状態の再構築に伴う吸収線形の変化が観測される。



北川 禎三 (教授)

1963年大阪大学工学部卒 1966年大阪大学大学院理学研究科博士課程中退、理学博士 大阪大学蛋白質研究所助手、文部省長期在外研究員(ミネソタ大学化学科)、学術振興会フランス派遣研究員、大阪大学医学部助教授を経て1983年より現職 1988年日本化学会学術賞受賞 1996年日本分光学会学術賞受賞
TEL: 0564-55-7340 FAX: 0564-55-4639
電子メール: teizo@ims.ac.jp

当研究グループは時間分解ラマン分光法を主たる実験手法としていて、分子の動的構造と機能との関係を調べる研究を進めている。生体分子及びその関連化合物を研究対象としている。研究内容は次のように分類される。

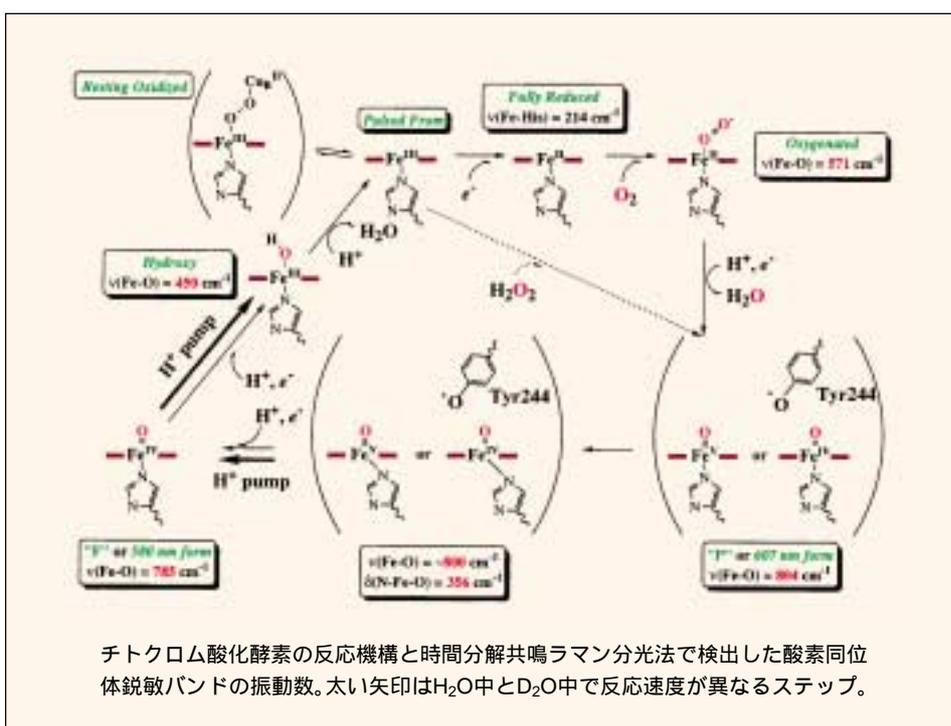
1. タンパク質の速いダイナミクス
2. タンパク質によるプロトン能動輸送、電子伝達、及びそれらのカップリング機構
3. タンパク質高次構造変化の動的過程と情報伝達
4. 金属ポルフィリンの振動緩和
5. 金属タンパク質活性部位の構造-機能相関

(1)ではタンパク質の超高速ダイナミクスをピコ秒の時間分解共鳴ラマン分光で調べるもので、振動緩和や構造緩和を明らかにせんとする。(2)は生体エネルギー産出の分子科学の最前線課題で、チトクロム酸化酵素によるプロ

トン能動輸送の際のプロトン/電子カップリング機構の解明が1つの課題であり、光合成反応中心タンパク質複合体における H^+ と e^- のカップリング、即ちキノンの反応中間体の検出がもう1つの課題である。(3)は200 ~ 240 nmの紫外レーザー光を光源とする紫外共鳴ラマン散乱を用いて芳香族アミノ酸を選択的に観測し、タンパク質分子の3次構造や4次構造を議論するものである。これをナノ秒で時間分解測定して、蛋白質の構造変化を追跡する方向にも展開している。タンパク質の分子内情報伝達、タンパク質のフォルディング機構など、色々な題材に挑戦しつつある。(4)は振動光学の先端課題とも云える。“振動エネルギー分子内再分配”を実験的に明らかにするもので、ピコ秒時間分解アンチストークスラマンによる分子の振動緩和の観測が主たる実験法となる。(5)は広くヘム鉄や銅、ニッケルなど金属タンパクや、そのモデルとなる金属錯体の共鳴ラマン分光で、金属配位構造を明らかにせんとするものである。この他、新しい赤外分光システムの製作、ナノ秒温度ジャンプ装置の製作など、“振動分光をシャープに生かす分子科学”という大きい目標で研究を展開している。

参考文献

- 1) T. Kitagawa, “Structures of Reaction Intermediates of Cytochrome c Oxidase Probed by Time-resolved Vibrational Spectroscopy,” *J. Inorg. Biochem.* **82**, 9-18 (2000).
- 2) Y. Mizutani and T. Kitagawa, “Direct Observation of Cooling of Heme Upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin,” *Science* **278**, 443-446 (1997).



新レーザー光源の開発と分子科学への応用



猿倉 信彦 (助教授)

1987年東京大学卒 1989年東京大学大学院工学系研究科修了 1989-1992年NTT基礎研究所 1992-1996年理化学研究所 1996年2月より現職 1994年電気学会論文賞 1998年レーザー学会レーザー研究論文賞 1995年科学技術庁委員 1994, 1998年通産省電子技術総合研究所, 1998年東大客員助教授 1998年より理研・KAST非常勤研究員
TEL: 0564-55-7477 FAX: 0564-53-5727
電子メール: saru@ims.ac.jp

本研究グループでは、新レーザー光源の開発とその新しい応用の開拓を研究テーマとしている。1916年に誘導放出がEinsteinにより提唱され、1954年にTownesがアンモニアでメーザーを実現し、1960年にMaimanがルビーレーザーの発振を成功してすでに40年近くがすぎている。その間に、核融合研究用の大出力レーザーから光通信用の半導体レーザーまで様々なレーザーが開発され、その性能や装置あるいは部品としての利便性は日々めざましく進歩している。

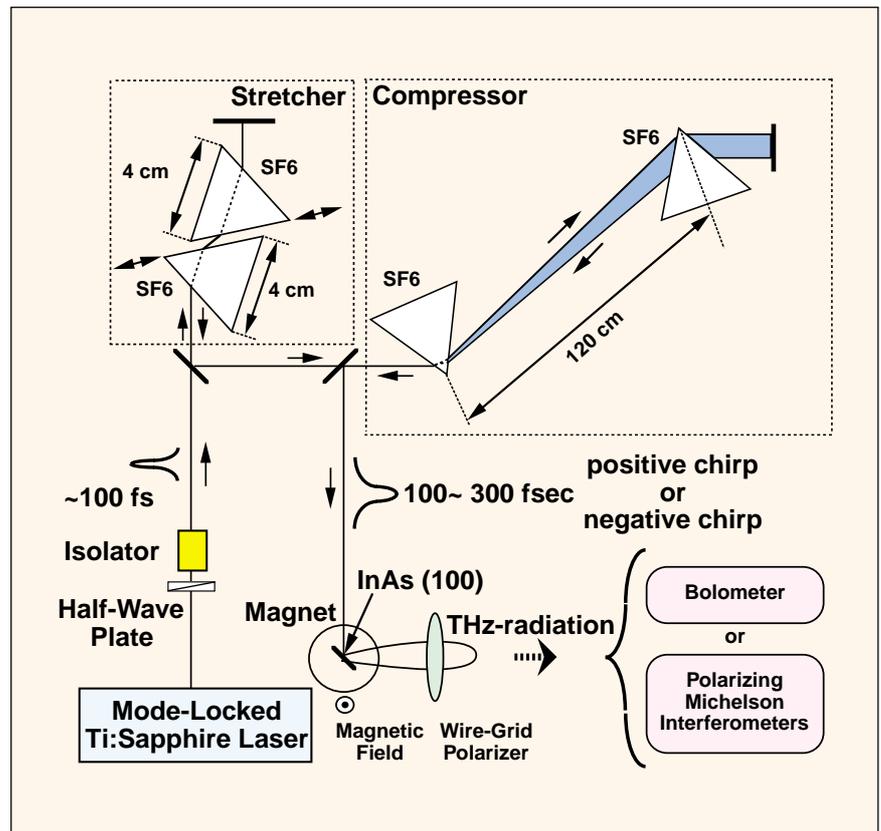
理学応用を考える上でのレーザー光の特徴は、時間、波長(エネルギー)空間領域でのコヒーレンスを高精度に制御できる光である点にあり、言い換えればレーザーを上手にデザインすれば、数多くの光子を非常に限られた空間、時間、波長(エネルギー)に集中する事が出来る。この特徴を分光学に生かせば、フェムト秒領域での物質の過渡的な振る舞いの観測や、ミリエレクトロン

ボルト未満の高い分解能での物質のエネルギー構造の観測なども可能となる。すなわち、レーザーにより時間あるいはエネルギー領域での顕微鏡を作ることが出来るわけである。より優れたあるいは全く新しいレーザーをこの様な研究に用いることにより、今まで誰も手にしたことの無い知見をかちえることが期待される。

より具体的には、近赤外領域のチタンサファイアレーザーの様にエレガントで新しい固体レーザー媒質などを用いた全固体紫外波長可変レーザーや遠赤外超短パルスレーザーの開発とその分子科学への応用を手がける予定でいる。

参考文献

- 1) N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, M. A. Dubinskii, R. Y. Abdulsabirov and S. L. Korableva, "All-solid-state tunable ultraviolet sub-nanosecond laser with direct pumping by the fifth harmonic of an Nd:YAG laser," *Appl. Opt.* **37**, 6446-6448 (1998).
- 2) S. Izumida, S. Ono, Z. Liu, H. Ohtake and N. Sarukura, "Spectrum control of THz radiation from InAs in a magnetic field by duration and frequency chirp of the excitation pulses." *Appl. Phys. Lett.* **75**, 451-453 (1999).
- 3) Z. Liu, S. Izumida, S. Ono, H. Ohtake and N. Sarukura, "High-repetition-rate, high-average-power, mode-locked Ti:sapphire laser with an intracavity continuous wave-amplification scheme," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3622-3623 (1999).



ナノクラスタの構造と機能発現機構の解明



佃 達哉 (助教授)

1989年東京大学理学部化学科卒 1994年同学理学系研究科化学専攻博士課程修了, 博士(理学) 理化学研究所基礎科学特別研究員, 東京大学大学院総合文化研究科助手を経て 2000年1月1日より現職
 TEL: 0564-55-7351
 FAX: 0564-54-2254
 e-mail: tsukuda@ims.ac.jp

原子や分子が数個～数千個程度会合すると, ナノメートル程度の大きさを持つ超微粒子(“ナノクラスター”)が形成されます。ナノクラスターは, いわゆる固体を細分化した「ただ単に小さい粒子」としてではなく, 「独自の性質を持つ物質系」として振舞います。例えば, パルク固体では見られない特異的な性質や機能を示すこと, 性質や機能が構成する原子・分子の数(クラスターサイズ)や幾何構造に対して劇的に変化することなどが, ナノクラスターの大きな特徴です。このような観点から, ナノクラスターは, 触媒やエレクトロニクス等の分野で次世代の機能性材料のひとつとして注目されています。

我々は特に, 金属ナノクラスターがどのような反応性を持つのか, サイズや構造がその反応性に対してどのような影響を与えるかを調べることを通して, クラスターの触媒機能が発現する機構を明らかにすることを目指しています。具体的には, 以下のような研究を進めています。

(1) 金属クラスターの生成機構の解明と生成過程の制御

金属クラスターは, 溶

液中で金属イオンを還元し凝集させることによって大量に合成しています。このとき溶液中でクラスターが成長していく様子を質量分析法を用いてリアルタイムに追跡する実験システムの開発・構築を行っています(図参照)。このシステムを活用して, クラスターのサイズを制御するための合成法の確立を目指しています。

(2) 金属クラスターの構造評価と反応性の追跡

サイズの揃った金属クラスターを固体表面に担持し, その幾何構造・電子構造を表面科学的手法(STM, 電子顕微鏡など)や分光学的手法(光電子分光, ペニング電子分光など)で調べます。構造を評価した金属クラスターに対して, 種々の分子や分子クラスターをエネルギーを制御しながら衝突させ, 誘起される化学反応過程, 分岐比, 効率を追跡します。

得られた結果を総合的に検討しながら, クラスターの反応性を支配する因子を探って行きます。当面は, 我々の予想や常識を覆えすような反応過程を見つけだすことを念頭に実験を進めています。また, 他の研究分野との交流も積極的に行いながら, 金属クラスターに対する理解を多面的に掘り下げていきたいと考えています。

参考文献

- 1) T. Tsukuda, M. Saeki, R. Kimura and T. Nagata, “Electronic isomers in $[(CO_2)_nROH]^-$ cluster anions. I photoelectron spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **110**, 7846 (1999).
- 2) 佃達哉, 永田敬, 「分子クラスター負イオンの電子・幾何構造と反応性」, *Bull. Cluster Sci. Tech.* **3**, 3 (2000).
- 3) T. Tsukuda, N. Kimura, T. Sasaki and T. Nagata, “Growth mechanism of metal clusters in ligand exchange processes,” *Trans. MRS-J.* **25**, 929 (2000).

