

総合研究大学院大学

数物科学研究科

構造分子科学専攻 機能分子科学専攻

2002年度

教官紹介

構造分子科学専攻

井上 克也
宇理須恆雄
岡崎 進
岡本 裕巳
鈴木 敏泰
多田 博一
田中 晃二
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
横山 利彦
渡邊三千雄

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

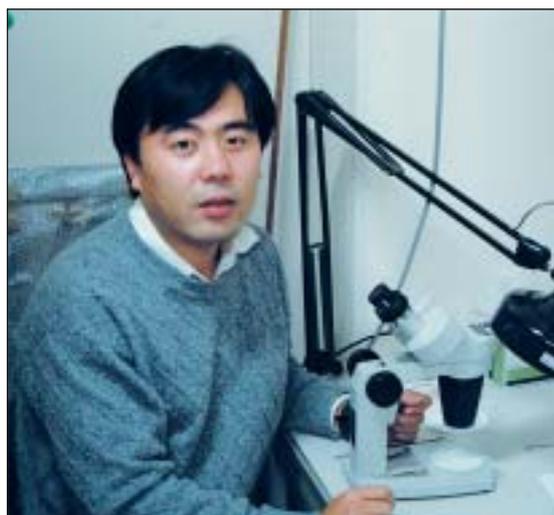
赴任予定の教官

加藤 政博、川口 博之、木村 真一、繁政 英治、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





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
ホームページ: <http://swan.ims.ac.jp/inoueg/>

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。

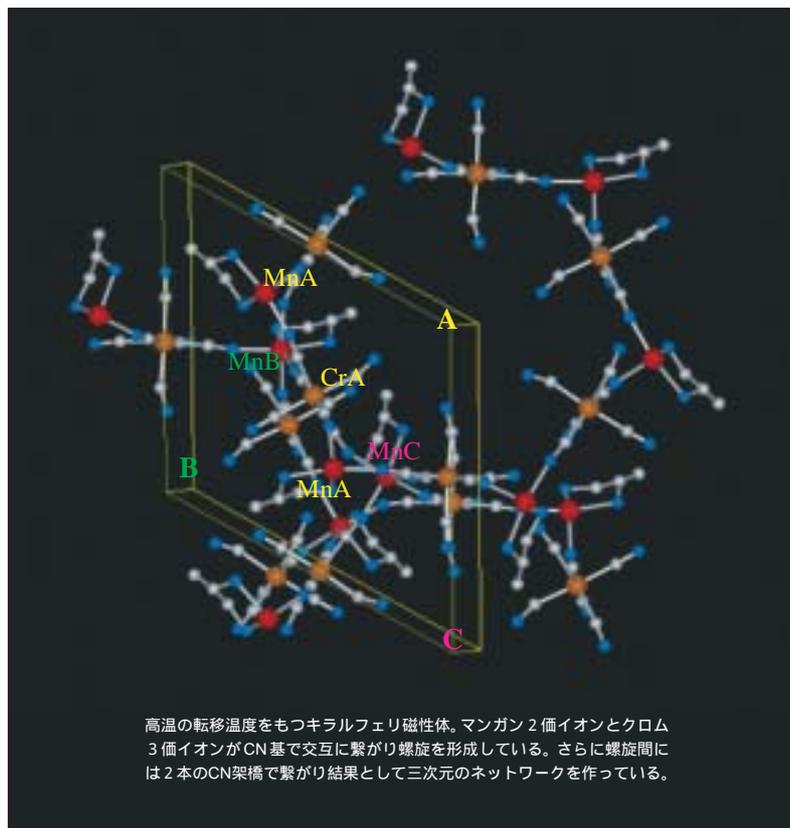
1970年代に分子磁性体構築の研究が始まり、現在では室温以上の転移温度をもつ分子性強磁性体も得られている。分子磁性体の構築目標が達成された今、分子性特有の物性を生かした複合機能を有する分子磁性体研究が今後の目標になってきている。分子磁性体の最も興味のある特徴は、物性的な見地からは光に対して透明であることであろう。光学活性は分子性でのみ発現可能な光学物性の一つであり、光に対して透明な分子磁性体に不斉構造を持たせた、不斉分子磁性体の構築・物性研究は興

味が持たれる。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に世界で初めて不斉分子磁石の構築に成功している。¹⁾その後、この方法をプルシアンブルー誘導体を用いることにより、転移温度53 Kのキラル磁性体の構築にも成功した。

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) H. Kumagai and K. Inoue, "A Chiral Molecular based Magnet Prepared from Manganese Ions and a Chiral Triplet Organic Radical as a Bridging Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 1601 (1999).
- 2) K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa and J. V. Yakhmi, "A Three-Dimensional Ferrimagnet with High Magnetic Transition Temperature (T_C) of 53 K Based on a Chiral Molecule," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **40**, 4242 (2001).



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
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/urisu_g/

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) 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).
- 2) 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).
- 3) H. Noda and 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).
- 4) Z. Wang, T. Urisu *et al.*, "IR linewidth broadening at nearly ideal H-termination region on Si(100) surfaces," *Surf. Sci.* in press (2002).

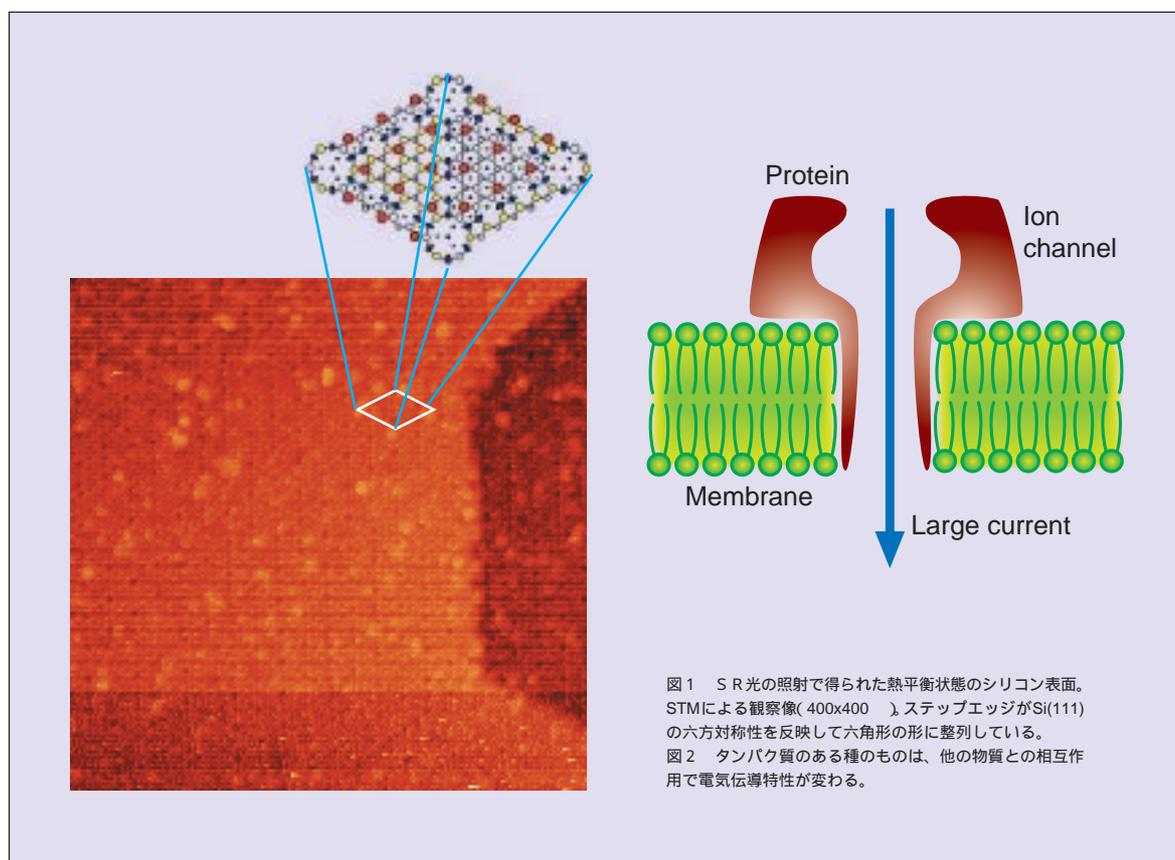


図1 SR光の照射で得られた熱平衡状態のシリコン表面。STMによる観察像(400x400)。ステップエッジがSi(111)の六方対称性を反映して六角形の形に整列している。
図2 タンパク質のある種のもの、他の物質との相互作用で電気伝導特性が変わる。

構造分子科学専攻



岡崎 進 (教授)

1977年京都大学工学部工業化学科卒業 1982年同大学院博士課程修了、工学博士 大阪工業技術試験所、東京工業大学助手、助教授を経て2001年10月より現職
TEL: 0564-55-7460
FAX: 0564-55-7025
電子メール: okazaki@ims.ac.jp

分子動力学法やモンテカルロ法など計算機シミュレーションの手法を用いて、方法論の開発も含めて様々な凝集系の構造や動力学に対する分子レベルからの研究を行っている。

I. 量子化された系の計算機シミュレーション

溶液中における溶質の分子振動量子動力学

分子振動緩和など、溶液中における溶質の状態間遷移を含む量子動力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまでもすでに、調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対してはニュートンの運動方程式を仮定する量子古典混合系近似に従った方法論を展開してきており、これらにより、溶液中における量子系の非断熱な時間発展を分子レベルで解析している。

量子液体とその中での溶質の溶媒和常流動ヘリウムや超流動ヘリウムなど量子液体の構造と動力学、そしてこれら量子液体中に溶質を導入した際の溶媒和構造や動力学について、方法論の開発を含めて研究を進めてきている。前者については交換を考慮しない経路積分モンテカルロ法や積分方程式論、そして経路積分セントロイド分子動力学法などを用いて解析を進め、一方、後者に対しては粒子の交換をあら

わに考慮した上で、溶液系の静的な性質の研究に適した形での経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を提案し、これまでもすでに超流動を実現した。

II. 複雑な古典凝集系の計算機シミュレーション

超臨界流体の構造と動力学

超臨界流体の示す構造と動力学について、大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。

生体膜と膜を横切る物質透過

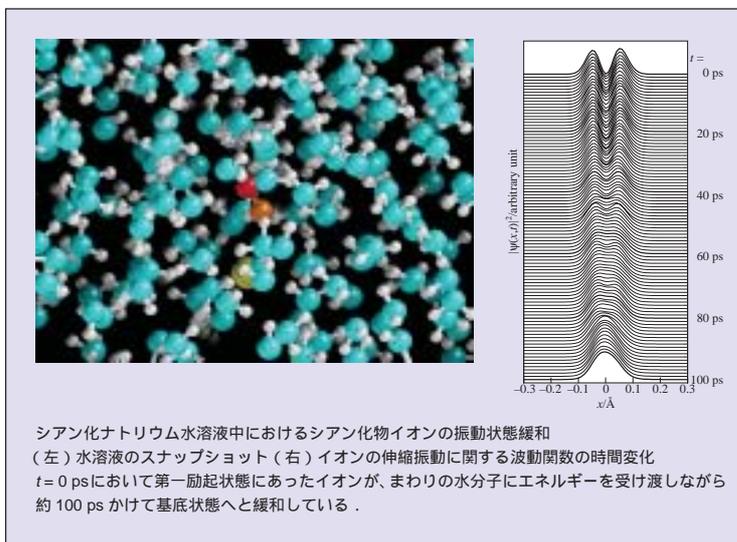
水中において異方性を示し、かつ不均一系を構成する脂質二重層膜に対し、膜の構造や動力学の分子論的解析を行ってきた。一方で、生理活性物質の膜透過や吸収などに関しても計算を展開し、さらには、単純なイオンチャンネルを埋め込んだ系に対しても予備的な分子動力学シミュレーションを試みている。

タンパク質の機械的一分子操作

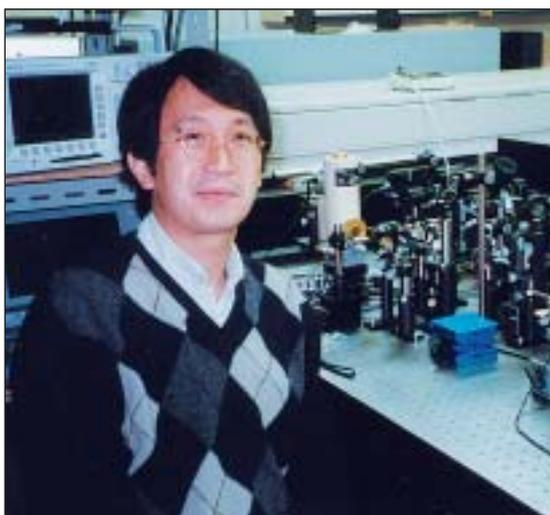
非接触型原子間力顕微鏡のカンチレバーの機構を利用して試みられつつある、タンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロフィールの分子論的な意味を明らかにするとともに、これらをさらに展開し、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進めている。

参考文献

- 1) S. Okazaki, "Dynamical approach to vibrational relaxation," *Adv. Chem. Phys.* **118**, 191-270 (2001).
- 2) 岡崎進, 「コンピュータシミュレーションの基礎」, 化学同人 (2000).
- 3) 岡崎進, 「超臨界水・水溶液の計算機シミュレーション」, *高圧力の科学と技術* **10**, 275 (2000).



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

専門領域

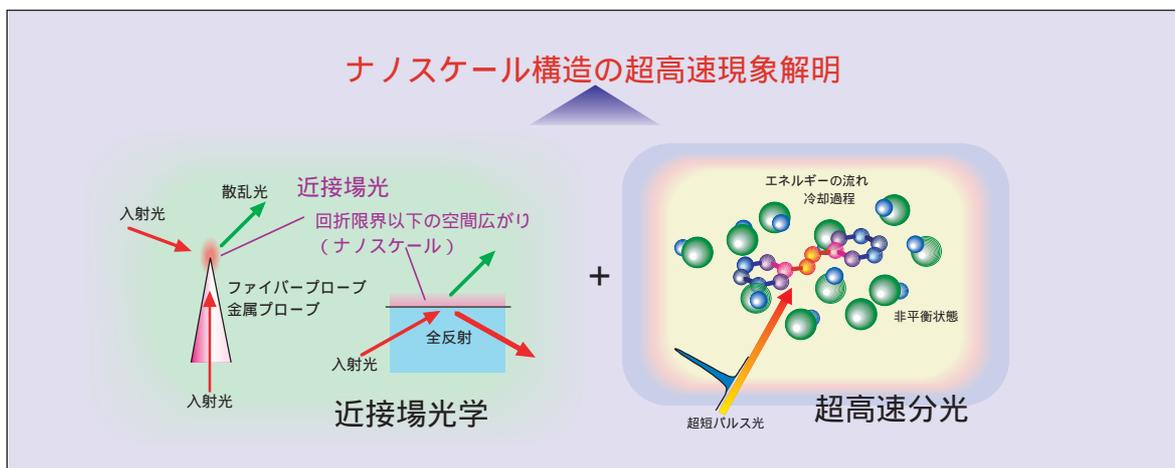
構造分子科学専攻

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。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。以前の分光法では、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。このような限られた情報から、場合によってはモデルを仮定した解析によって、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。しかし現在では、分光学的に直接に測定可能な、分子集団の空間的な大きさ（言い方を変えれば空間分解能）や時間分解能の両面で、大きく進歩している。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し、一方で走査プローブ顕微鏡等の進歩によって、ナノメートルオー

ダーの構造、場合によっては分子・原子レベルの像を直接とらえることが可能となっている。これらの技術を融合し、更なる新技術を開発させていけば、究極的には分子の動きのタイムスケールで、数分子程度の大きさ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、将来の分子科学の基礎における発展にとって、大きな力を発揮すると期待される。物質科学の応用面においても、最近では1~数分子のスケールで分子そのものに機能を与える研究が行われるようになってきている。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、分子科学の基礎研究としての立場で、ナノスケールの分子・分子集団の（超）高速現象の研究を行っている。超高速分光法の実験手法に、ここ数年間で急速に発展した近接場光学の技術を組み合わせ、高い時間・空間分解能を同時に実現している。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限界となる。しかし近接場光学を用いると、これを超えるナノメートルオーダーの空間分解能が可能となる。

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（分子集合体、機能性高分子、金属・半導体微粒子や生体組織等）に特徴的な、超高速応答、エネルギー・物質移動、電子物性などに関連した現象を直接時空間軸上で観測し、そのメカニズムを解明する。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う。また構造を持たない物質、等方的な物質の系（特に溶液、液体など）に対する時空間分解分光の適用という新たな試みを行う。近接場光を液体中に照射することによって過渡的なナノスケールの構造を発生させ、それに特徴的な時空間ダイナミクスを追求する。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る。



新しい電子物性を目指した分子物質開発



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、

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

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

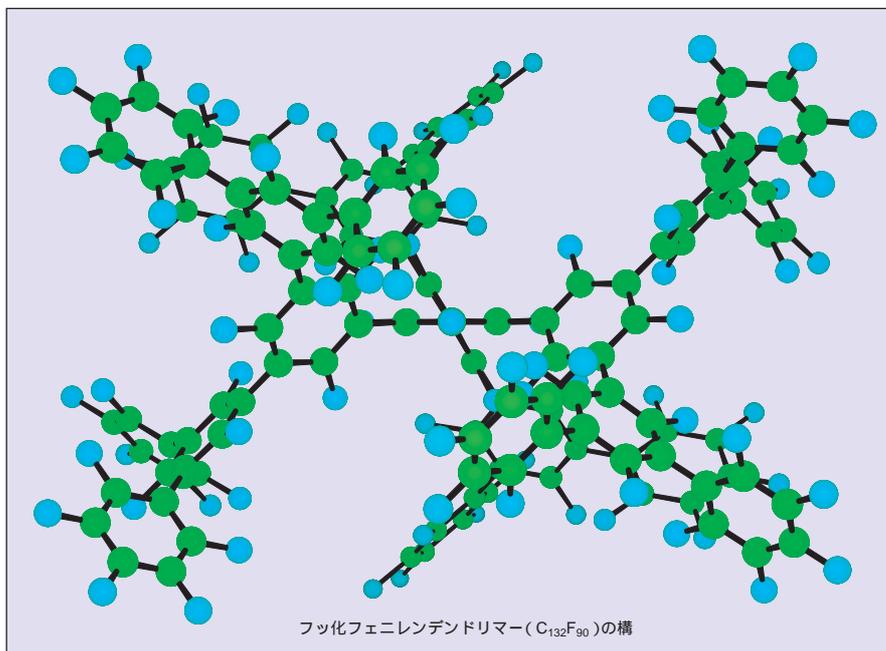
ン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、すべての素子で発光が見られた。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した直線状オリゴマーでは素子の性能が劇的に改善され、実用レベルまで達した。²⁾

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

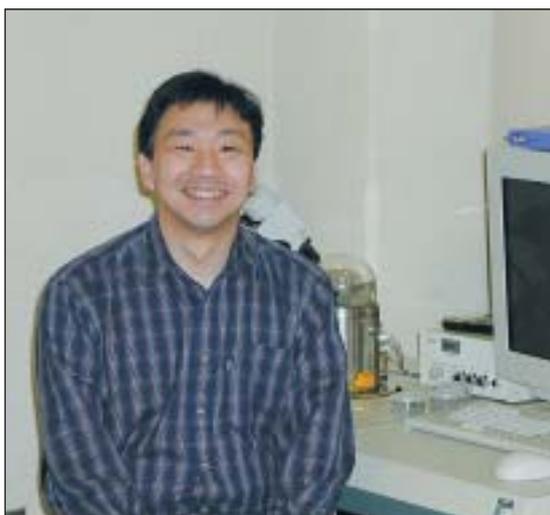
- 1) Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832-1833 (2000).
- 2) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, 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).



専
門
領
域

構造分子科学専攻

分子トランジスターの構築をめざして



埴田 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
電子メール: tada@ims.ac.jp

専門領域

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る。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。

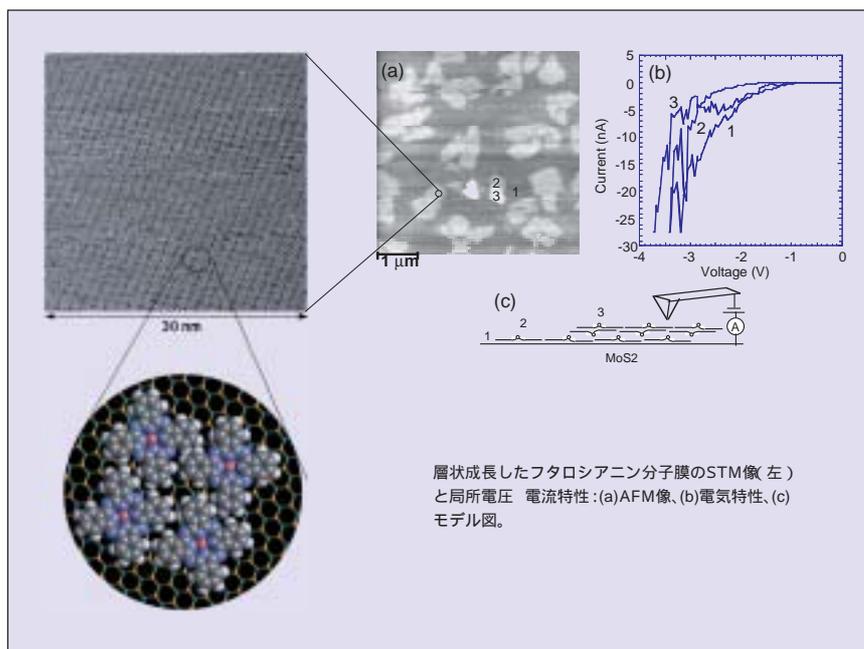
それでも、我々は、数多くの有機物の中から、HOMOとLUMOの位置を調べて、いい組み合わせを選べば、無機半導体でみられるp/n接合のようなものを得られるかもしれません。

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。光を当てると太陽電池にもなるはず。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よう。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。ここにも難しさと言白さがあります。

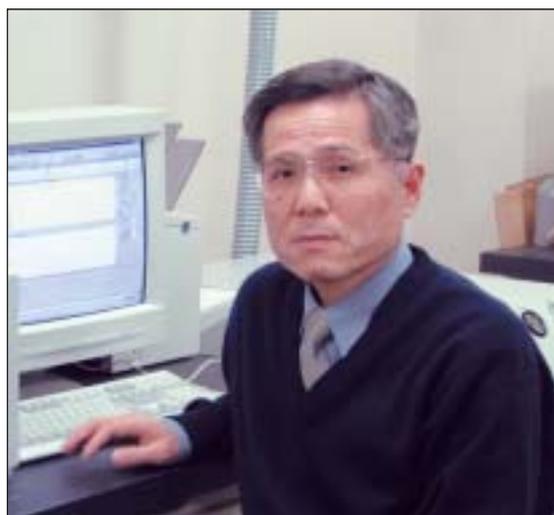
さて、最後はこの分子への配線です。トランジスターとしての機能を取り出すには、pnp分子の3極に結線をしなければなりません。金属原子を並べましょうか、それとも導電性高分子を接続しましょうか。もっと他にもいいアイデアがあるかもしれません。

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。

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を経て現職

TEL: 0564-55-7241

FAX: 0564-55-5245

電子メール: ktanaka@ims.ac.jp

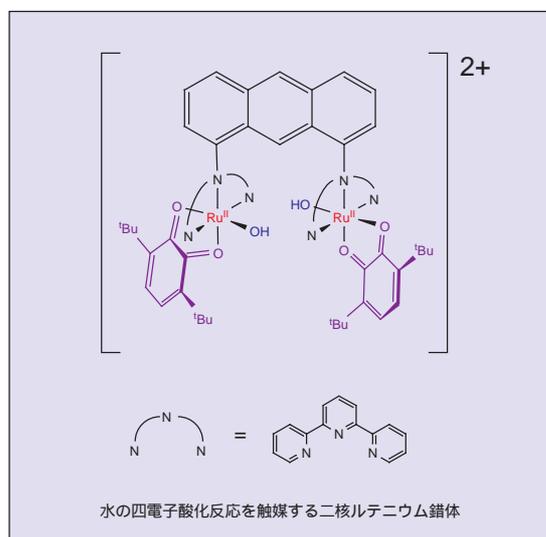
金属錯体を触媒とする二酸化炭素還元反応では触媒となる金属錯体の酸化還元電位は還元反応の平衡電位よりも負側であることが必要条件である。また、二酸化炭素還元のエネルギー消費を考慮すると金属錯体の酸化還元電位と反応の平衡電位が接近していることが望まれる。特定の電位で中心金属イオンの酸化還元反応を起こして金属錯体に電子授受の機能を持たせることは極めて困難であるが、酸化還元能を有する配位子を金属錯体に導入し配位子上の置換基を調整することで金属錯体の酸化還元電位を制御することは可能である。このような観点から金属を反応場、配位子を電子貯蔵庫とする金属錯体触媒の合成を行い、エネルギー消費の少ない二酸化炭素から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-CO₂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、ケト酸、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

CO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的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).



専
門
領
域

構造分子科学専攻

分子の設計と反応の理論と計算



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
TEL: 0564-55-7300 FAX: 0564-53-4660
電子メール: nagase@ims.ac.jp

専
門
領
域

構造分子科学専攻

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。

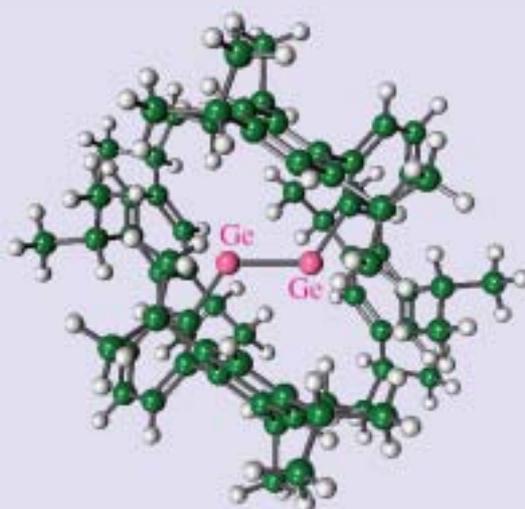
分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形とサイズおよび柔軟さによって大きく変化する。サイズの大きい分子には、新規な構造、物性、機能が数多く隠されている。これらは、構成する原子数が同じでも、さまざまな構造

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).



合成が期待されるゲルマニウム間に三重結合をもつ分子の理論設計予測

光合成を規範とする化学反応複合システムの構築



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

生命体の化学はフラスコの化学と同じ基本法則に基づいているにも関わらず、その振る舞いは桁違いに高度な複雑さを備えている。その最大の特徴は「動的平衡」であり、その本質は「必要な時に・必要な場所で・必要な化学反応が・必要な速度で起こる」ということに集約される。すなわち、あらゆる化学反応について、時間・空間・反応経路・速度が適切に制御され統合されている、というのが分子科学の立場から見た生命体の姿であると言える。ひるがえってフラスコの化学の現状を見れば、さまざまな生体反応の人工系によるモデル化が大きな成功を収めてきた一方、個々の過程をいかに精密にモデル化しても生命体のシステムとしての精妙さには必ずしも近付かない、ということもまた明らかになってきた。個々の化学反応に対する理解が進んできた現在、生命体とのギャップを意識しつつ我々が取り組むべき次の命題は「化学反応をいかに組み合わせることで統率のとれたシステムを作るか」ということになるであ

ろう。

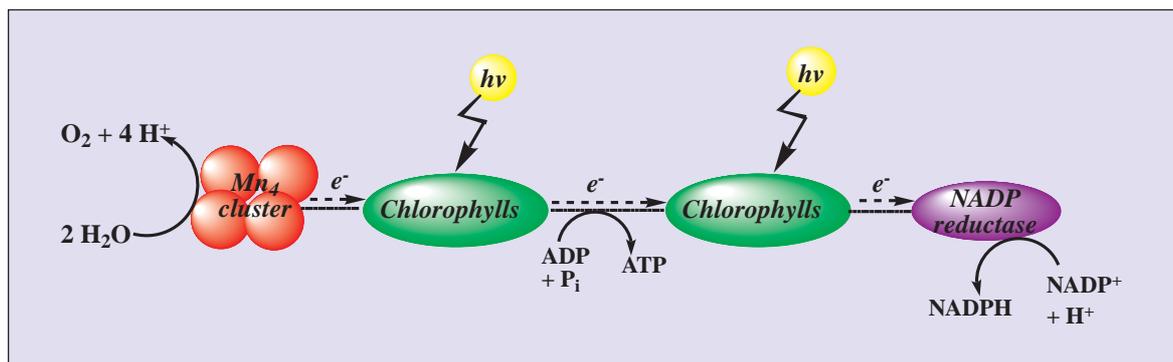
本研究グループでは、もっとも重要で詳細に研究されている生体反応系の1つである光合成を規範として、人工分子の化学反応を組み合わせたシステムを作りあげること目標としている。光合成では多くの過程が電子移動を軸として組み合わせられているが、電子移動はそれ自体さまざまな化学反応を駆動することができ、また外場による制御が比較的容易であるため、人工系における化学反応同士のつなぎ役として適切といえる。具体的な研究課題は次の通りである。

酸化還元プール機能を持つ巨大分子の開発。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。人工系でこの機能を実現するため、酸化還元当量を局所的にプールする分子を利用しようと考えている。これは、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。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これを解決していく。光励起電子移動を用いた触媒反応の開発。光励起電子移動 化学反応の流れは光合成の基本だが、これをスムーズに進行させるためには触媒反応開発の方法論が有効である。合成的に有用であるかどうかには必ずしもこだわらず、より大きなシステムへの組み込みが可能な反応系を開発していくことが重要と考えている。

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
ホームページ: <http://nishi-group.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。

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

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

水溶液中の分子会合構造の研究

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

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している。また、常温で磁石となる分子クラスター磁性体の開発にも成功した。

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こ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、こ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このテーマの中で明らかにしようとしている。

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
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/fujiih_g/

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、体の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。黄色で示したうどんのように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、梅干しとごはんを吟味して、さらに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、そしてさらに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ています。また、菌の培養や組み換え実験によるミュレ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係する酵素、肝臓で不要になった物質の代謝に関係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。

参考文献

- 1) K. Czarniecki, 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. Fujii, X. Zhang, T. Tomita, M. Ikeda-Saito and T. Yoshida, "A Role for Highly Conserved Carboxylate, Aspartate-140, in Oxygen Activation and Heme Degradation by Heme Oxygenase-1," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6475-6484 (2001).

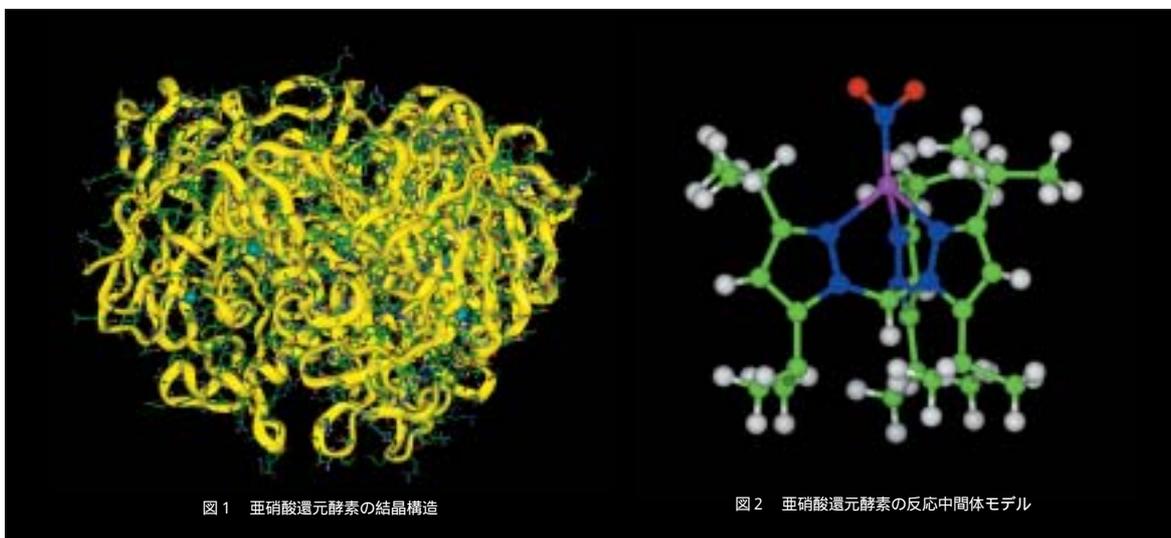
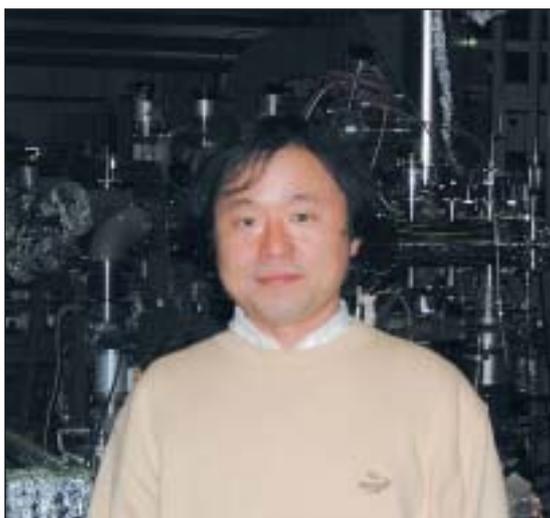


図1 亜硝酸還元酵素の結晶構造

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://groups.ims.ac.jp/organization/mitsuke_g/

専門領域

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PhotonFactory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。

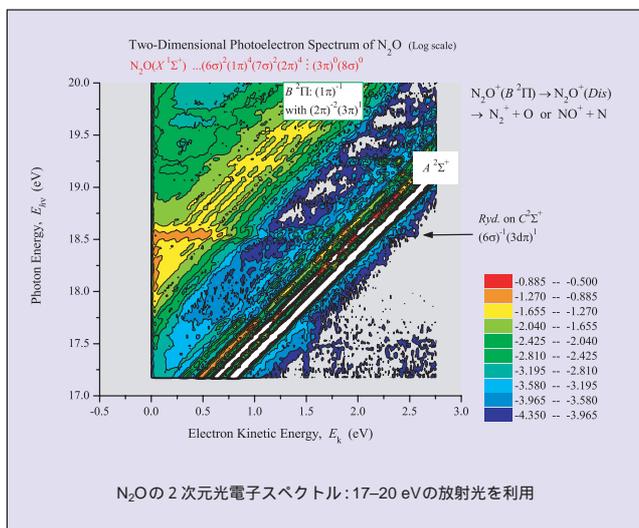
分子やクラスターの光解離ダイナミクス(BL2B2) 高分解能斜入射分光器及び正負イオン同時計測装置とフラレン昇華装置； 超励起状態等が関与する光イオン化と解離のダイナミクス(BL3B) 2次元掃引光電子分光装置と偏極原子の光イオン化装置； レーザーと軌道放射

を組み合わせたポンププローブ実験(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。

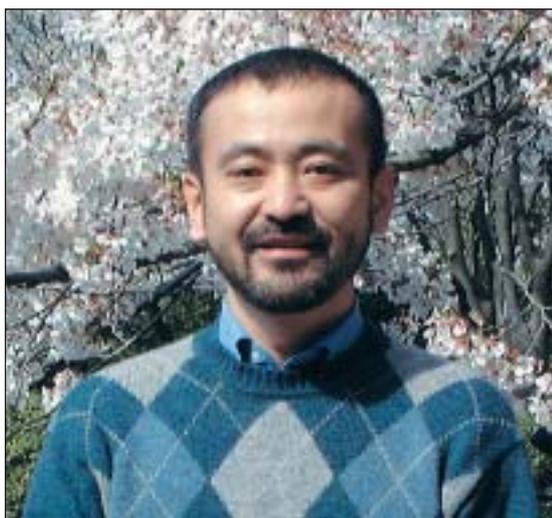
極端紫外光を吸収して生成する励起イオンや超励起分子は、大きな内部エネルギーを持つため、多重イオン化、分子解離、発光、内部転換、異性化などの崩壊過程を経由して安定化します。従って、私達の研究では電子・イオン・光・中性種など様々な信号を観測しますし、異種の信号を同時に計測する場合すらあります。こういった理由で、測定手法の一つに絞れないという苦勞はありますが、将来研究者を目指す大学院生にとって豊富な経験を積める場を提供できるものと自負しています。極端紫外域におけるクラスター・フラレン・ラジカル・正負イオンの動的振舞いに興味を持つ若手が、放射光科学へ参入してくださることを期待しています。

参考文献

- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- K. Mitsuke and M. Mizutani, "UV and visible emission spectra from photodissociation of carbonyl sulfide using synchrotron radiation at 15-30 eV," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1193-1201 (2001).



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

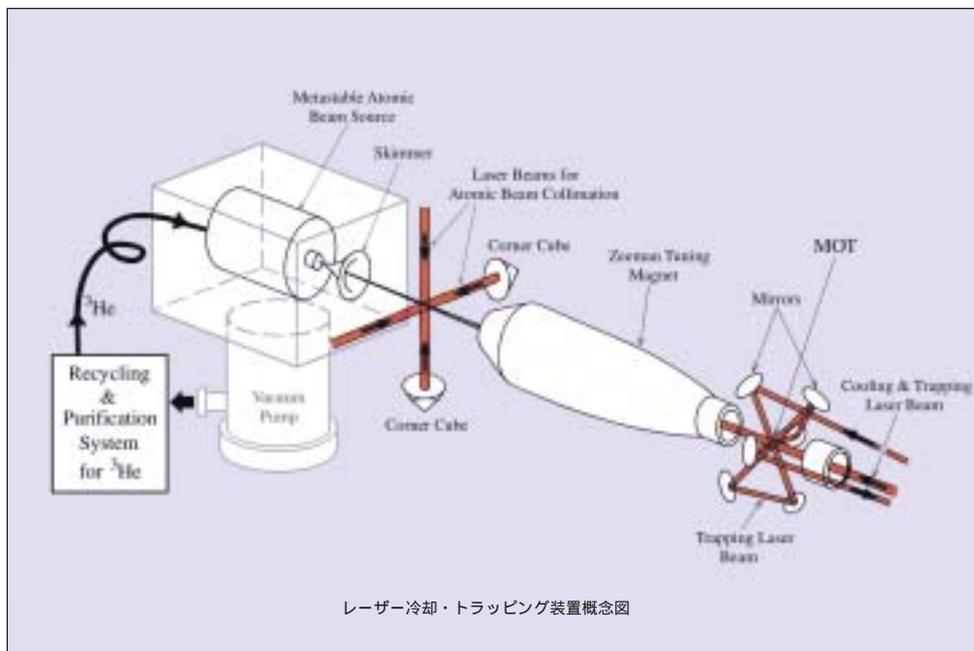
ではこの手法で冷却された気体原子の挙動やその応用を研究している。極低温に冷却された気体原子は、常温の状態とは著しく異なった性質を帯びて来ることが期待される。例えば、原子のド・ブROI波長が非常に長くなり、原子の「波」としての性質が巨視的なサイズで顕著に

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ROI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).



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

分子導体の研究はわが国で生まれた有機半導体の研究に端を発するが、1970年代に飛躍的に発展して以来、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いか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超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。われわれの研究グループは後者の物性解明に重きを置きながら、物質合成グループとの共同研究を通して、新しい物質を探索している。主な研究手法としては、紫外から赤外領域にわたる偏光顕微反射分光法、遠赤外領域の反射分光法、顕微ラマン分光法などの分光学的方法を用いている。特に、顕微ラマン分光法ではダイヤモンドアンピルを用いて、4.2 K、10万気圧下の低温・高圧下の実験を行っている。この他、電気抵抗、熱電能、比熱、磁化率、ESRなどの測定も併用して以下のような電子の局在性と遍歴性に関する研究を行っている。

振動分光法による電荷整列現象の研究

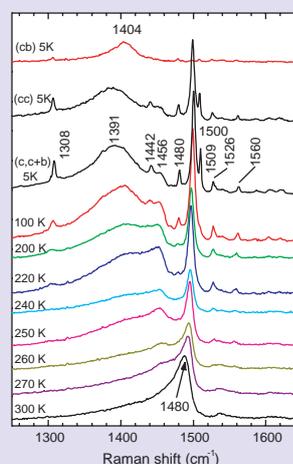
分子導体中の電子は強いクーロン反発力によって遍歴性を失い、局在化するものが多い。ある分子配列を持つ物質では、電子密度の濃淡(電荷の不均化)を伴って局在する。この局在状態は現在多くの物質において発見されつつあり、超伝導状態にも隣接していると予想されている。われわれのグループでは電荷の不均化を伴う相転移を示す物質の赤外・ラマ

ンスペクトルを系統的に研究している。不均化に伴い電子スペクトルと振動スペクトルが共に劇的に変化するが、このスペクトルの変化を利用してBEDT-TTF 塩を始めとするさまざまな電荷移動塩の低温・高圧下の状態を(*P-T*相図)調べている。

赤外・遠赤外反射分光法によるバンド構造の研究物質のバンド構造は電子物性を理解するための基盤となる知見を提供する。我々のグループは広い周波数範囲で反射率を測定し、伝導体の次元性、バンド幅、予想されるフェルミ面の形状等に関する知見を得ている。反射率の解析から、電気伝導度の周波数依存性 $\sigma(\omega)$ が求められるが、遠赤外領域の電気伝導度 $\sigma(\omega)$ はごく少数の物質についてしか測定されていない。分子導体の低波数領域の $\sigma(\omega)$ は通常は金属とも、また、同じ強相関電子系である遷移金属酸化物の $\sigma(\omega)$ とも異なっている。大きな単結晶が得られないということが障害になって、分子導体のこの領域の実験データは極めて少なく、未開の領域である。この問題に取り組むために、我々のグループでは比較的大きな単結晶の得られる κ 型や θ 型のBEDT-TTFやBETS塩の反射率を測定する実験を行っている。

参考文献

- 1) J. Ouyang, K. Yakushi, Y. Misaki and K. Tanaka, "Raman spectroscopic evidence for the charge disproportionation in a quasi-two-dimensional organic conductor θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," *Phys. Rev. B* **63**, 54301(6) (2001).
- 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).



二次元分子導体 θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂における正孔の局在化に伴うラマンスペクトルの変化。C=C伸縮振動領域のラマンスペクトルは室温高伝導相($T > 250$ K)における単純なスペクトルから低温低伝導相($T < 250$ K)における複雑なスペクトルへ劇的に変化している。

ナノスケール磁性薄膜の磁気特性とその分子科学的制御



横山 利彦 (教授)

1983年東京大学理学部卒業、1987年同大学大学院理学系研究科博士課程中退、理学博士 1987年広島大学理学部助手、1993年東京大学大学院理学系研究科助手、1994年同講師、1996年同助教授を経て、2002年1月より現職
TEL: 0564-55-7345 FAX: 0564-55-4639
電子メール: yokoyama@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/yokoyama_g/

ナノスケールの膜厚の磁性薄膜は単純な古典電磁気学からは説明できない興味深い物性を示すことがしばしばあります。例えば、磁性体は薄膜になると、古典論的には薄膜表面に平行に磁化される方が安定ですが、膜厚がナノスケールまで小さくなると、薄膜表面に垂直に磁化されやすい性質(垂直磁気異方性)が発現することがあります。あるいは、磁性薄膜層間に非磁性薄膜をサンドイッチしたものでは、磁化の方向によって電気抵抗が非常に大きくなる現象(巨大磁気抵抗)が観測されます。このような物性を理解することは、基礎科学的に重要であるばかりではなく、応用的にもコンピュータの高密度記録・記憶媒体として注目されています。さらに、このような磁性薄膜の性質は表面を異種元素で修飾すると、大きく変化することが知られています。通常、金属磁性薄膜は、研究レベルでは貴金属薄膜、市販品では有機高分子薄膜などで表面を保護して使用されています。当グループでは、磁性薄膜の磁気特性が表面の修飾によってどのように変化するかに興味をもって、特に、分子の吸着などの表面分子科学的な観点から、超高真空 (10^{-10} Torr 以下) 中の磁性薄膜の磁気特性の制御を検討しています。

例えば、Cu(001)上にエピタキシャル成長させたNi薄膜は、Niが8原子層で面内磁化されますが、これにCOあるいはH₂をわずか0.1層程度吸着させることにより、垂直磁気異方性が発現します。吸着分子は全体のNiの原子数に比べて1%程度しかないのに、薄膜全体磁化がいっせいに表面平行から垂直に向くという顕著な変化は、実際に実験していて大変おもしろく感じられ、他の物性では例がないことでしょう。分子吸着で

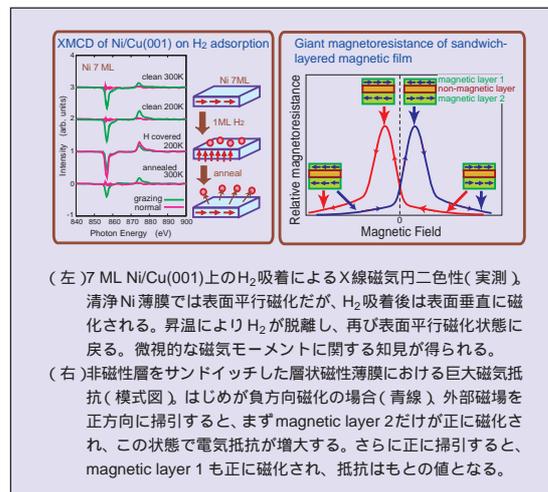
磁気特性が巨視的に変化する現象は、もう一例しか報告がありません。報告されている2件についても、詳細な磁気特性はあまり調べられていません。試料の作成を超高真空中で行い、そのままの状態ですら超高真空中の試料に磁場を印加して磁化測定を行わなければならないという実験上の困難があるためです。当グループでは、さまざまなナノスケール磁性薄膜と吸着分子を対象にどのような磁気特性変化が生じるかを系統的に検討し、その発現機構を微視的に考察することを研究目的としています。

また、「分子吸着による磁性薄膜の磁化制御」という命題の逆に相当する「磁場による吸着分子の構造制御」についても検討していきたいと思っています。外部磁場によって分子が配向することも、例はわずかですが、分子の異方的な反磁性を利用して強磁場中で可能であることが知られています。当グループでは、磁性体を用いて弱い磁場中でも吸着分子の配向を制御したり、スイッチングしたりすることができないか、検討します。

グループ内の実験室では、超高真空中で、分子線エピタキシャル法によって磁性薄膜を作成し、磁化特性を磁気光学Kerr効果によって評価します。また、磁気特性や分子の吸着状態を微視的に調べるために、分子研内の放射光施設UVSORからの軟X線を利用したX線吸収分光やX線磁気円二色性などの先端的手法を取り入れることを計画しています。

参考文献

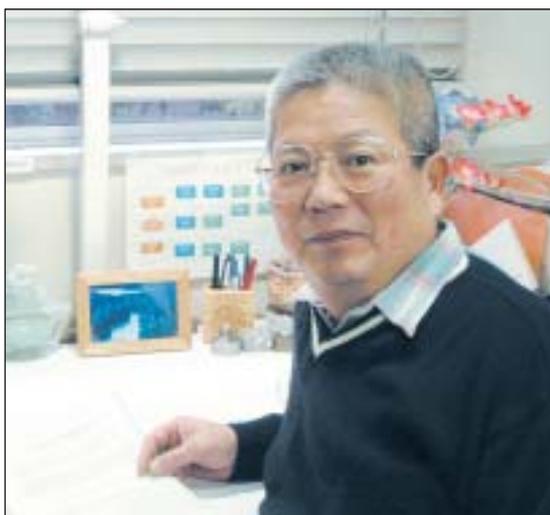
- 1) T. Yokoyama, K. Amemiya, M. Miyachi, Y. Yonamoto, D. Matsumura and T. Ohta, "K-edge magnetic circular dichroism of O in CO/Ni/Cu(001): Dependence on substrate magnetic anisotropy and its interpretation," *Phys. Rev. B* **62**, 14191–14196 (2000).
- 2) T. Yokoyama, K. Amemiya, Y. Yonamoto, D. Matsumura and T. Ohta, "Anisotropic magnetization of CO adsorbed on ferromagnetic metal thin films studied by x-ray magnetic circular dichroism," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 207–214 (2001).



専門領域

構造分子科学専攻

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

専
門
領
域

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。

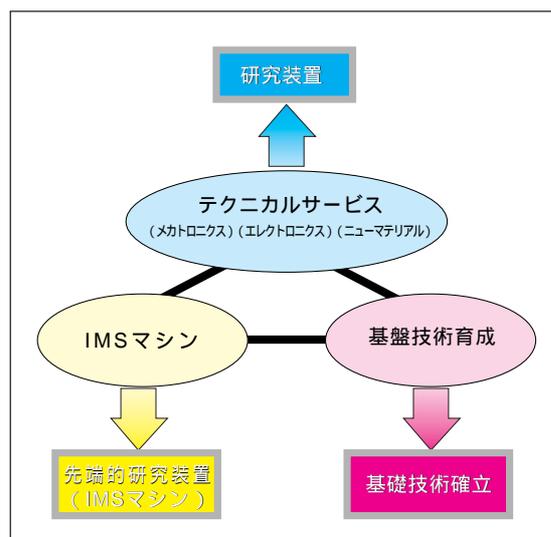
装置開発室においては、これら三者の協力に基づく総合力によって、技術を基盤とした分子科学の新しい展開を常に追及している。

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。



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
電子メール: uo@ims.ac.jp

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触媒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。

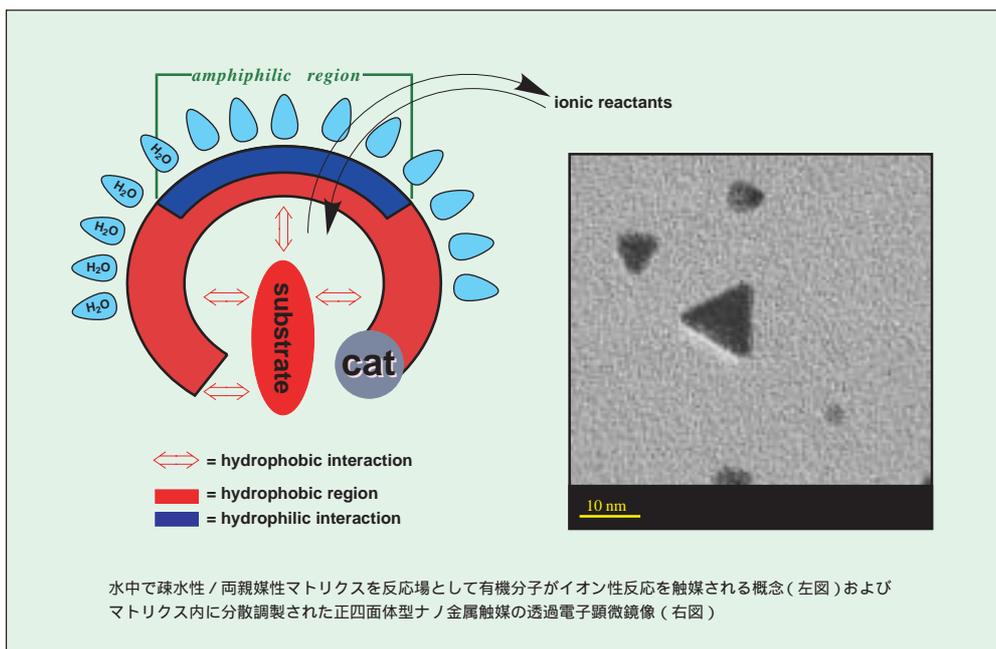
我々は水中で自由に挙動しえる両親媒性高分子を錯体触媒に導入し、また有機化学反応を司る触媒活性中心近傍に疎水性反応キャビティーを構築し、完全水系メディア中での遷移金属錯体触媒反応を実施する。親水メディア中での疎水性反応場構築とそこでの金属触媒有機変換は生体触媒(酵素)などでは常識的な機能であるにも関わらず、純化学的にはまだまだ未知の領域である。その実現には従来の触媒反応中心近傍でのマイクロな精密分子設計に加えて反応メディア、メディア駆動による触媒高次構造、など反応系全体のマクロな設計が要求される。

参考文献

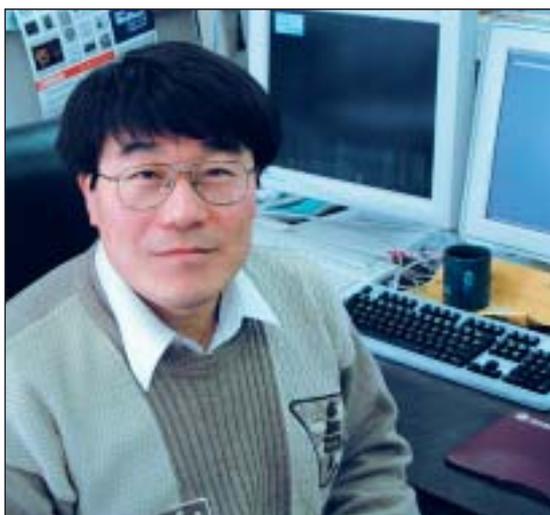
- 1) Y. Uozumi, K. Kato and T. Hayashi, "Catalytic Asymmetric Wacker-Type Cyclization," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5063–5064 (1997).
- 2) Y. Uozumi and T. Watanabe, "Hydroxycarbonylation of Aryl Halides in Water Catalysed by Amphiphilic Solid-Supported Phosphine-Palladium Complex," *J. Org. Chem.* **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).
- 4) Y. Uozumi and K. Shibatomi, "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P,N*-Chelating Palladium Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2919–2920 (2001).

専
門
領
域

機能分子科学専攻



分子シミュレーションによる生体系の理論的研究



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

機能分子科学専攻

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。

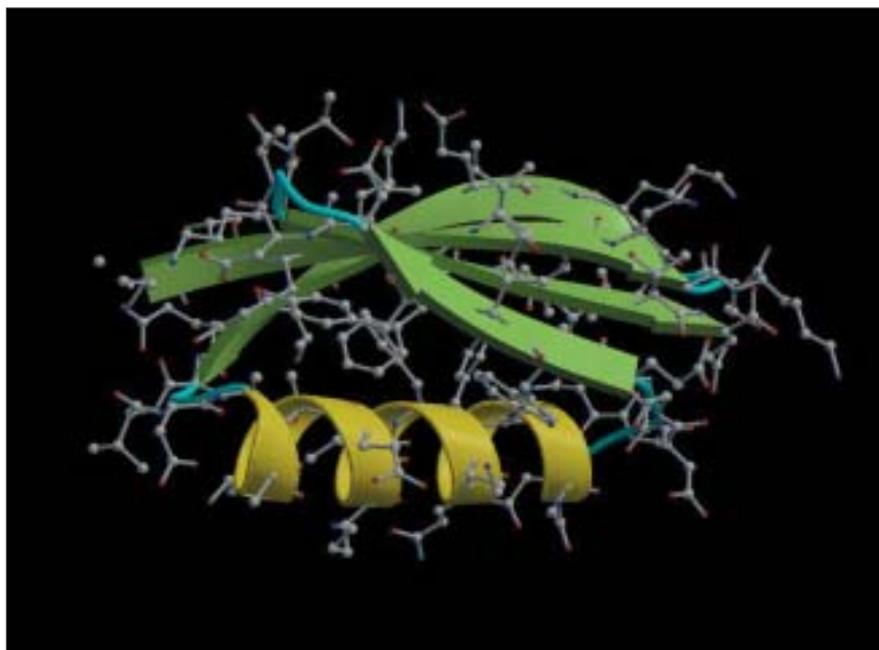
我々は、蛋白質の立体構造予測問題に、徐冷モンテカルロ法 (Monte

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項を導入するもの、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) 杉田有治、光武亜代理、岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション」, *日本物理学会誌* **56**, 8月号, 591-599 (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).



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

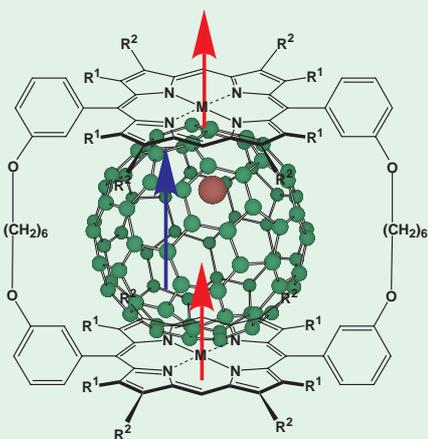
ワークケージ(フラーレン)に囲まれた全く新しい分子です。基礎データとして分子構造・電子構造・スピン状態・反応性を、ESRやENDOR測定により明らかにしています。²⁾ さて金属内包フラーレンはスピンを持つ丸い玉で、より高次の磁性ナノストラクチャの良い部品(ビルディングブロック)です。玉を高次の磁性構造体で包み込んだ包摂錯体を作り、特殊なスピンの整列を作っています。以上のような高次の磁性ナノストラクチャの磁気物性を、パルス法による2次元ESR測定を精力的に進めています。例えば、La金属内包C₈₂フラーレン(La@C₈₂)が銅ポルフィリン二枚から作られるダイマーの中に効率よく包摂されて(図1)、銅の2個の電子スピンとLa@C₈₂の電子スピン合計3個の電子スピンの平行に揃っていることを2次元ニューテーション法で直接証明した例を図2に示します。図2の縦軸はスキャン磁場で、横軸は各共鳴磁場での共鳴遷移確率に関するニューテーション周波数です。この周波数の大きさで共鳴遷移したスピン状態のスピン量子数が直接決定できます。その結果La@C₈₂が銅ポルフィリンダイマーの中に包摂されると、銅の2個の電子スピンとLa@C₈₂の電子スピン合計3個の電子スピンが平行に揃っていることが直接証明出来ました。

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



3 electron spins of Cu@La@C₈₂ align parallel.

図1 銅ポルフィリンダイマーに包摂されたLa金属内包C₈₂フラーレン

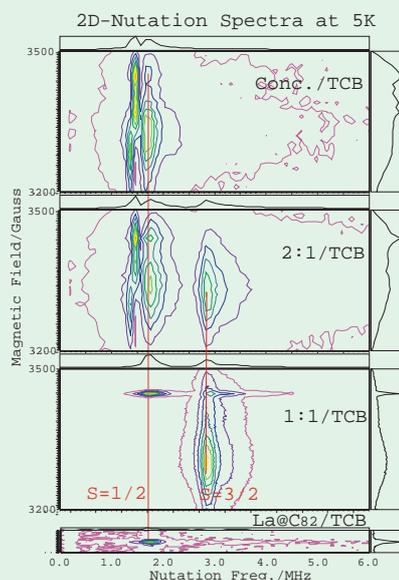


図2 2次元ニューテーション法でみた電子スピンの様子



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
電子メール: kazuhiko@ims.ac.jp

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「働いて」いる機械。その仕掛けを探りたいのです。

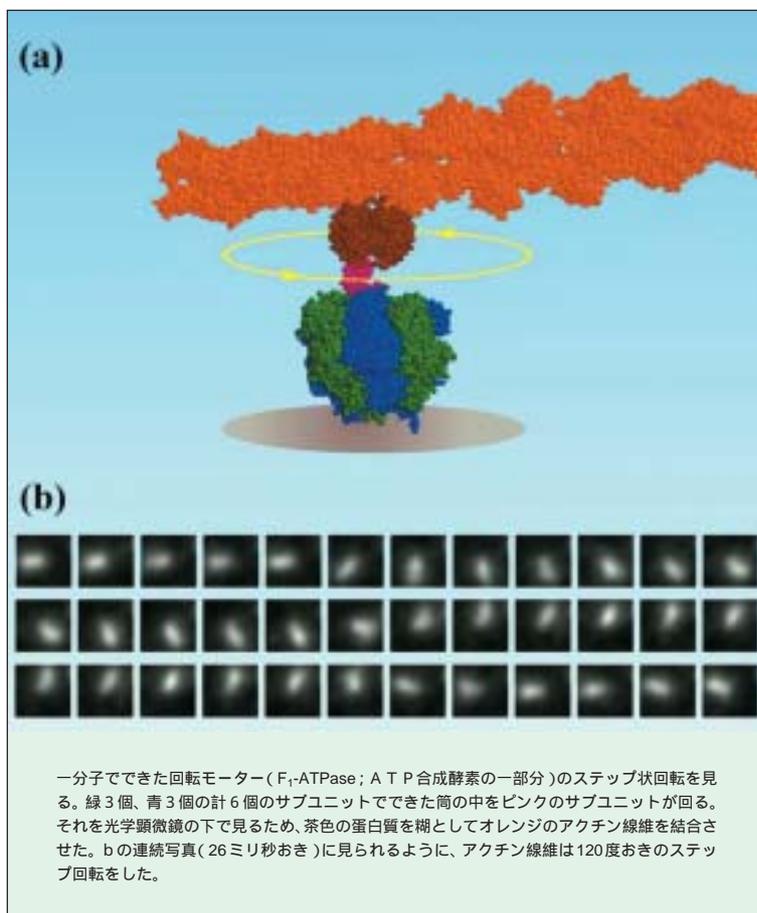
ヒトをはじめ動植物の動きを研究する生理学では、まずしっかり観察する事から始め、必要ならいじってみたりさらにメスを入れたりします。私たちは、光学顕微鏡の下で、分子1個1個を相手の生理学を目指します。分子がその形を変えること(構造変化)が機能につながると考えているのですが、その構造変化を、まさに分子が働いているその現場で捉えたいのです。といっても、分子の形を直接見ることは、光学顕微鏡ではできません。そこで、分子に比べてはるかに大きな目印を付けて動きを拡大したり(分子は力持ちなので何ミクロンもある棒や球も平気で振り回します)、小さな目印として蛍光色素を付けてその向きが構造変化に応じて変わるのを見たりします。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) Y. Arai, R. Yasuda, K. Akashi, Y. Harada, H. Miyata, K. Kinoshita, Jr. and H. Itoh, "Tying a molecular knot with optical tweezers," *Nature* **399**, 446-448 (1999).
- 2) Y. Harada, O. Ohara, A. Takatsuki, H. Itoh, N. Shimamoto and K. Kinoshita, Jr., "Direct observation of DNA rotation during transcription by *Escherichia coli* RNA polymerase," *Nature* **409**, 113-115 (2001).
- 3) R. Yasuda, H. Noji, M. Yoshida, K. Kinoshita, Jr. and H. Itoh, "Resolution of distinct rotational substeps by submillisecond kinetic analysis of F_1 -ATPase," *Nature* **410**, 898-904 (2001).



一分子でできた回転モーター(F_1 -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と、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*

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面内*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*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*、*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。

以上の例は固体中に配向した分子に対するものですが、我々は自由回転している気体分子に対しても偏光依存性がわかる方法を開発しており、実験、理論の両面で世界をリードしています。また、内殻励起状態を中間状態とする共鳴分光法(光電子、発光)については、我々独自の内殻励起状態に関する蓄積を生かして、これまで国際的に共同研究をしてきましたが、最近では分子科学研究所放射光施設UVSORで世界レベルの成果を挙げることができるようになってきました。

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の見方 - 酸化ニッケル、金属ニッケル、ニッケル錯体のNi 2p吸収端での比較」、*日本放射光学会誌* 12, 117 (1999).

専門領域

機能分子科学専攻

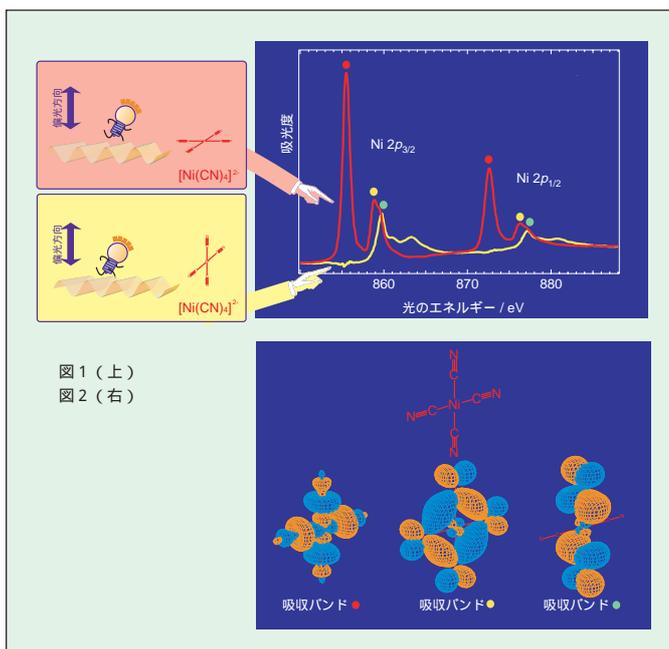


図1(上)
 図2(右)

新しい分子性金属および超伝導体の設計と開発



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修了、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

機能分子科学専攻

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合成化学から、物性物理学に至る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。ごく最近、バルク結晶の特性ではないが電界効果トランジスタ技術を用いてキャリア-をド-ブしたC₆₀結晶で117 Kという高温での超伝導の観測が報告されている。

最初の有機超伝導体が報告されたのは1980年の事である。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。殆ど同時に酸化高温超伝導体が、そして少し遅れてC₆₀超伝導体が登場した。このような情勢を受けて、有機超伝導体の研究は最近、新たな方向へと急速な展開を見せ始めている。即ち、私たちは磁性アニオンを内包した一連の有機伝導体を開発し、従来の有機超伝導体は勿論、無機超伝導体にも例のない、金属超伝導高抵抗状態という連続転移を示す超伝導体や初めてのメタ磁性超伝導体、および磁場誘起超伝導現象などを発見し、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する事が出来た。

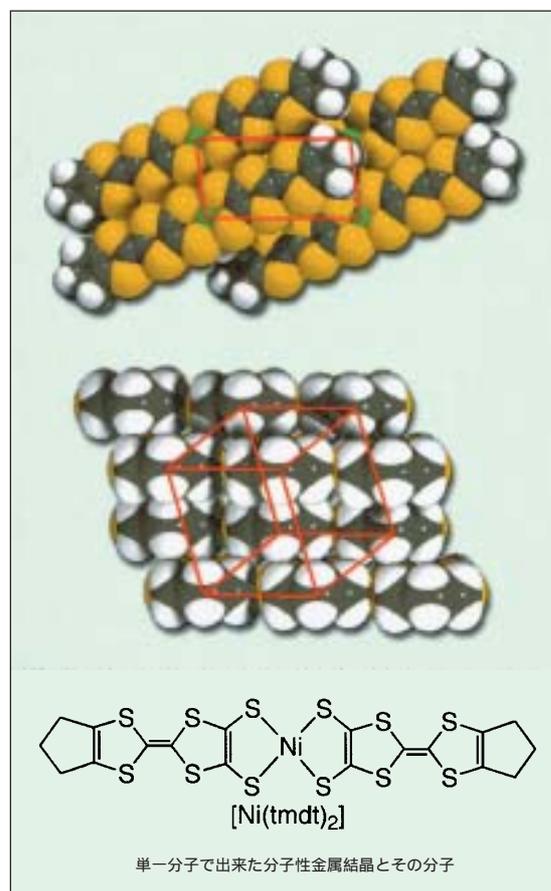
上述の有機超伝導体を始め、従来の全ての有機伝導体の結晶は必ず複数以上の分子(イオン)から構成されており、その結晶中に伝導キャリア-を発生させるためには伝導バンドを形成している分子と異種の化学種との間の電荷移動現象を用いることが必要であると信じられてきた。このため単一中性分

子で出来た分子性結晶は絶縁体であると思われてきたのであるが、私たちは最近、拡張TTF骨格を持つ配位子を有する中性遷移金属錯体平面分子だけで出来た分子性結晶で極低温まで安定な3次元金属となるものを開発した(図参照)。中性分子の結晶における伝導キャリア-の発生という分子性伝導体の最も根元的な問題の一つに明確な答えを与える事が出来たものと考えている。

今後、分子の持つ電子機能を利用したナノ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研究課題である。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) 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).
- 2) 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).
- 3) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, C. Terakura, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka and H. Kobayashi, "Magnetic field induced superconductivity in two-dimensional conductor," *Nature* **410**, 908–910 (2001).





鈴木 俊法 (助教授)

1984年東北大学卒 1988年東北大学院理学博士 分子科学研究
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/>

ナノテクノロジーやマイクロコピーの発展により、原子や分子の静的な形がおぼろげながらもその姿を表すようになってきた。しかしながら、化学反応途中で電子構造や核配置を超高速に変化させている分子のダイナミックな姿を可視化することは、未だ誰も成功していない。反応は、原子核よりも二千倍以上軽い電子の高速運動が駆動力となるため、電子状態の実時間観測こそが化学反応の可視化と言える。我々は、フェムト秒の時間分解能で分子から電子を叩き出し、その速度角度分布を画像化して、電子運動を含む化学反応の核心を可視化する第一歩を踏み出した。その装置分解能は不確定性関係のみに制約される極限に達している。ここでは、反応物質と生成物質という二つの点を結ぶ反応経路という線を見いだすのではなく、複数の電子状態にまたがり波の重ね合わせ状態としてコヒーレントにポテンシャル曲面を走る量子波束運動という化学反応の最もリアルな姿を捉えようとしている。それによって、機能性を持った生体分子や分子システムの背後にある高効率な分子内のエネルギー移動経路や、それを駆動する円錐交差を始めとする巧妙な電子ポテンシャルの地形を明らかにする。

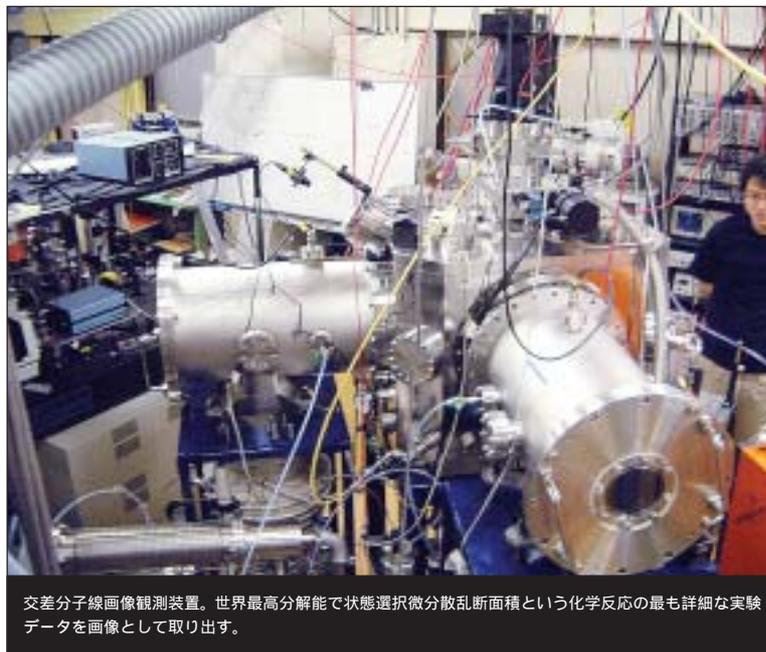
一方、量子力学的な物質の波動性を利用して物性や反応を制御する方

法には、大きな興味を持たれる。波長幅の広いフェムト秒パルスは、様々な励起状態の線形結合状態を作ることを可能にし、波の建設的・破壊的干渉効果によって、化学反応を制御する道を開く。光パルスに対する系の応答を観測することは、系の運動方程式を理解することに等しいため、化学反応の可視化と制御は表裏一体の関係にある。

地球環境や宇宙空間という広い視野に立ち化学反応を考えてみる。低圧である成層圏や星間空間における分子過程は非平衡条件下で進行するため、古典的な化学反応速度論の議論は成立しない。このため反応動力学の詳細な研究が大気化学や宇宙化学の基礎として不可欠である。我々は、成層圏オゾン層の反応や星間空間の反応素過程を実験室で研究するため、分子の初期状態や衝突エネルギーを制御しながら反応を観測する交差分子線画像観測装置を建設し動力学研究を進めている。ミクロの世界を対象としながらマクロな世界に繋がる化学の面白さを、日夜研究している。

参考文献

- 1) T. Suzuki and B. Whitaker, "Non-adiabatic dynamics effects in Chemistry revealed by time-resolved charged particle imaging," *Int. Rev. Phys. Chem.* **20**, 313 (2001).
- 2) M. Tsubouchi *et al.*, "Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).
- 3) H. Kohguchi *et al.*, "Fully state-resolved differential cross sections for the inelastic scattering of the open-shell NO molecule by Ar," *Science* **294**, 832 (2001).
- 4) Song *et al.*, "Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: Spectroscopy of 3s and 3p Rydberg states," *J. Chem. Phys.* **115**, 8810 (2001).



交差分子線画像観測装置。世界最高分解能で状態選択微分散乱断面積という化学反応の最も詳細な実験データを画像として取り出す。

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

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。半導体と同時期に発明されたレーザーも、まさに固体化の時代を迎えている。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1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なせるが、同時に空間的、スペクトル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

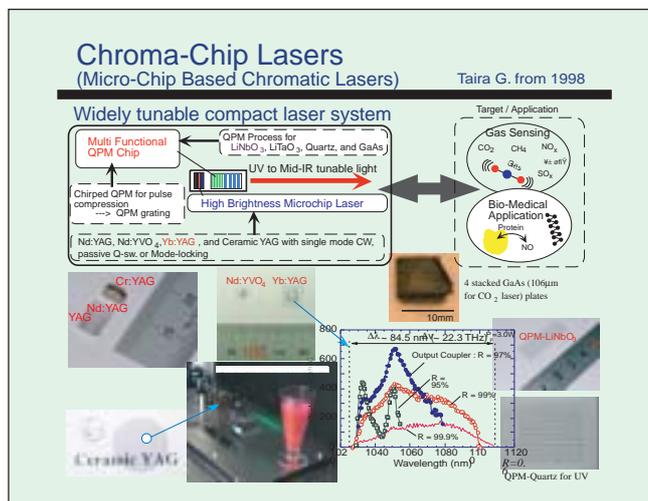
事により発振波長や時間的特性も加工が可能な多機能輝度変換器と成りえる。

今後、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⁷⁾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求し、さらに、分子科学への応用を進める予定である。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)。

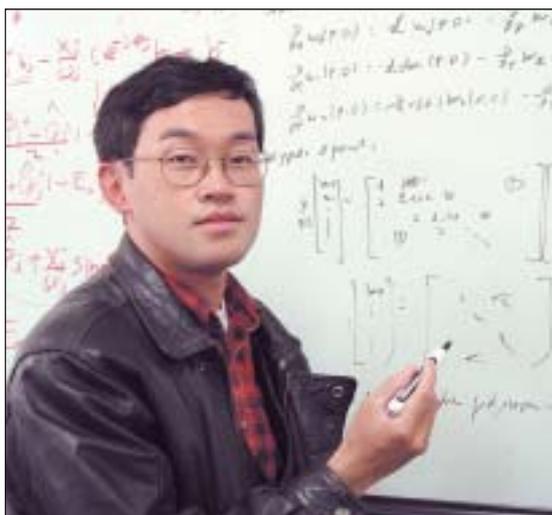
参考文献

- 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. Kobayshi 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) V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, T. Taira, Y. Sato and A. Ikesue, "The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd:YAG ceramics," *Phys. Rev. B* **64**, 092102 (2001).
- 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).
- 7) N. E. Yu, J. H. Ro, M. Cha, S. Kurimura and T. Taira, "Broad Band Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation with MgO doped Periodically Poled LiNbO₃," *CLEO/PR 2001 MF1-3*, I-122 (2001)

機能分子科学専攻



分子系における量子効果と散逸の理論的研究



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、このよう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 凝縮相中分子の超高速分光の基礎理論の開発、 化学反応における量子過程と散逸効果の研究、 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、 光合成キノン分子のプロトン移動反応と電子移動反応、 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系の効果について、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

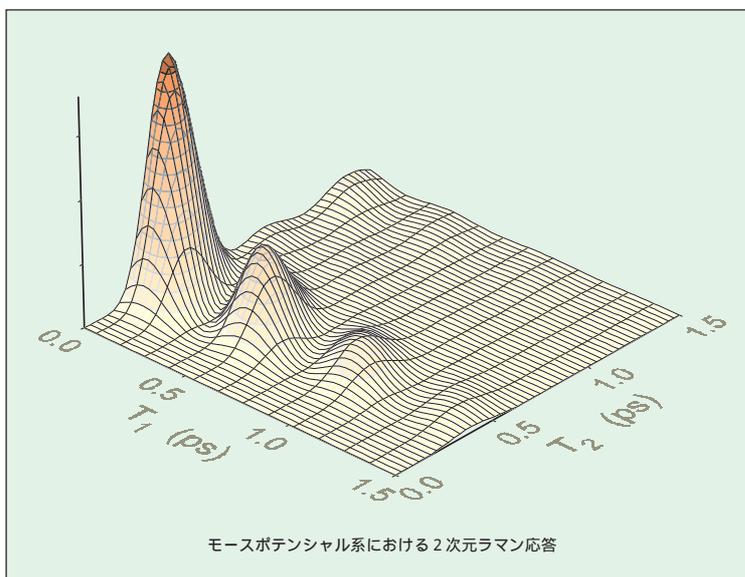
いるが、計算結果は、スペクトル等の実験観測量として提示する等、実用性の高い研究を心がけている。用いる手法も、スピングラス理論、経路積分法、Fokker-Planck 方程式、モンテカルロ法、量子化学計算、CI法等と多岐に渡っているが、これら解析的、数値的手法を全て独自に開発しており、その先進性こそが我々の最大の武器である。

例えば、2次元ラマン分光法は、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あるが、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。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

化学反応と分子過程の動力学理論



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。

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。

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。

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^{5,6)}

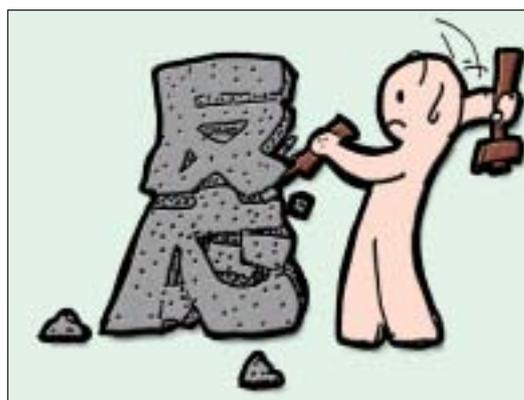
レーザー場によってポテンシャル交差を人工的に誘起する事が可能で、しかもそこでの非断熱遷移をレーザーを操作することによって制御する事が出来る。この我々独自の理論を現在展開・応用せんとしている。

高励起状態の特異な性質とその動力学⁷⁾

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) G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, "Practical Implementation of the Instanton Theory for Ground State Tunneling Splitting," *J. Chem. Phys.* **115**, 6881 (2001).
- 5) Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- 6) K. Nagaya, Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **113**, 6197 (2000).
- 7) 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。

溶液内分子の電子状態と化学反応の理論
生体高分子の水和構造の安定性と立体構造予測
溶液の微視的構造とその緩和過程の理論
電極 - 溶液界面の構造と電極反応の統計力学
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。

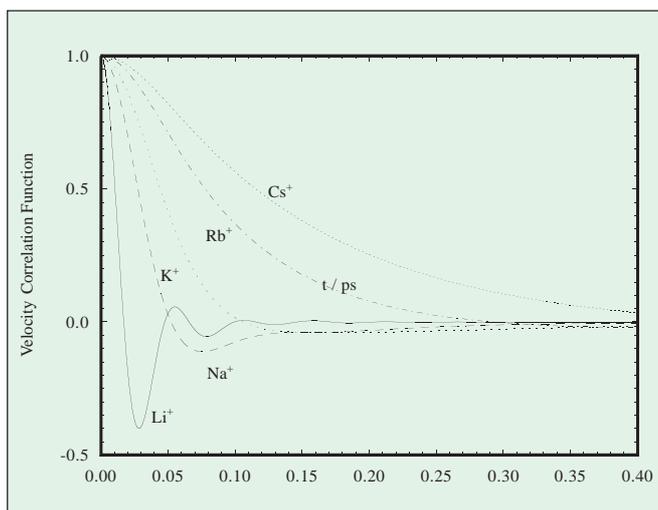
この課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造とその安定性を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。従って、水は生体高分子の安定性に本質的関わりをもっている。拡張RISM理論を使って生体高分子の構造安定性の問題に取り組む。さらにこの方法を使って、蛋白質のフォールディングの問題に挑戦する (岡本グループと共同)。

この課題はいわば 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進展させてきた。今後はこの理論を 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。

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
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/fujii_g/

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。

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 紫外多重共鳴分光法(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

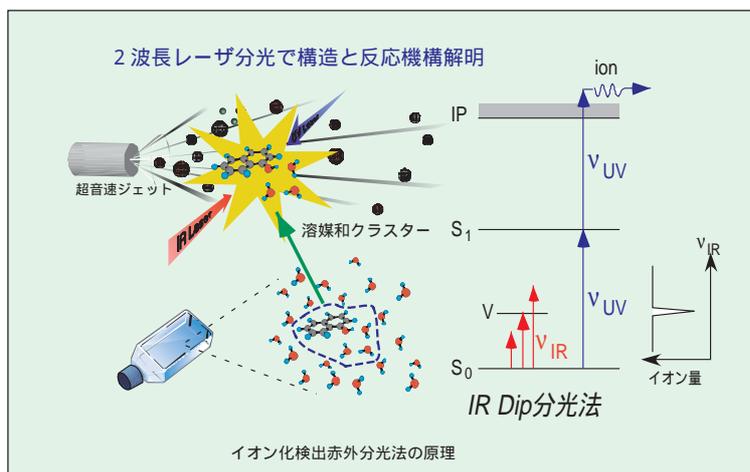
スペクトルと比較することで反応活性クラスターの構造を決定し、反応性と構造の関係、特に反応のクラスターサイズ依存性の解明を行なう。さらに、ピコ秒赤外 紫外二重共鳴分光装置を製作し、クラスター内反応の時間分解振動分光により反応ダイナミクスの解明を試み、反応・緩和機構の解明、振動励起によるレーザー反応制御の可能性を論じる

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

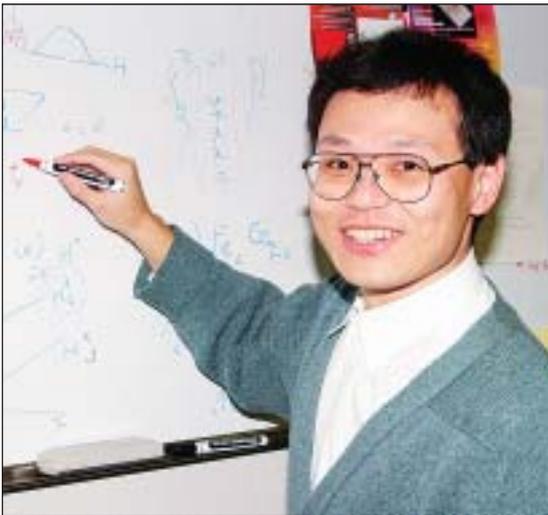
パルス電場イオン化分光法とは光電子を用いない「光電子分光法」である。光電子の代わりに検出するのはイオン化ポテンシャル近傍の高励起リユードベリ状態である。この状態は、電子がカチオンの周囲を遠く離れて周回する原子類似状態であり、カチオンが分子構造等の性質を保ったまま電荷だけ中和されている状態である。このため光電子の代わりに高励起リユードベリを検出しても光電子分光法と同等な情報が得られる。一方、リユードベリ状態は電荷を持たないので外場の影響が極めて小さく、磁気遮蔽等が一切不要となる上、光電子どうしの反発による拡散で分解能が悪化することもない。従ってパルス電場イオン化光電子分光法は、簡易な装置で超高分解能(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) S. Ishiuchi *et al.*, "Picosecond time-resolved infrared spectra of photo-excited phenol-(NH₃)₃ cluster," *Chem. Phys. Lett.* **347**, 87 (2001); "IR dip spectra of photochemical reaction products in a phenol/ammonia cluster—Examination of intracuster hydrogen transfer," *Chem. Phys. Lett.* **322**, 27 (2000).
- 2) M. Saeki *et al.*, "Structure of 1-Naphthol/Alcohol Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations," *J. Phys. Chem. A* **105**, 10045 (2001).
- 3) K. Suzuki *et al.*, "Pulsed Field Ionization - ZEKE Spectroscopy of Cresoles and Their Aqueous Complex," *Faraday Discuss.* **115**, 229 (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/

有機導体や集積型金属錯体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、 nd 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、スピン-重項などを伴う絶縁相、(金属的か絶縁体的かが方向に依存する)伝導相、 s 波、 p 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。

電子相の基底状態や平衡状態で現れる静的性質と励起状態や非平衡で現れる動的性質を系統的に記述する。結合の強弱各種限からの摂動論、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。

光誘起相転移における電荷格子複合ダイナミクス通常の平衡状態における相転移では見られない協力効果や非線形現象が光誘起相転移で現れる。伝導性や磁性など平衡状態での巨視的物性を記述するのと同じモデルを使って、照射後の準安定領域の競合過程や、電荷格子複合ダイナミクスを求める。安定相と準安定相の境界の集団的な運動の様子を実験と比較しながら、異なる時空間スケールの現象を統一的に記述する。

バンド絶縁体とモット絶縁体の相転移と格子効果

中性イオン性相転移はバンド絶縁体からモット絶縁体への転移であり、二量化を伴うときにはさらに常誘電から強誘電への転移でもある。量子的あるいは熱的なスピン揺らぎや電荷移動

揺らぎがこれらの相の安定性に及ぼす影響を調べる。格子変位との結合により電子相の相対的安定性が受ける影響や、格子揺らぎの巨視的物性に及ぼす影響を明らかにする。

擬1次元系の量子相転移と次元クロスオーバー

擬1次元有機導体は分子軌道重なりによる異方性や電子相関の強さに依存して、電子運動の次元性が1から3まで連続的に変化する。光学的な励起スペクトルにおいても次元クロスオーバーが観測されている。ドナーとアクセプターの分子数が整数比であるときにのみ生じる電子散乱過程により電荷ギャップが生まれ、低エネルギーにおける電子の運動はソリトンの併進運動として表される。従って、電子は鎖に沿って集団的に運動する。こうした擬1次元電子系特有の現象を理論的に解明する。

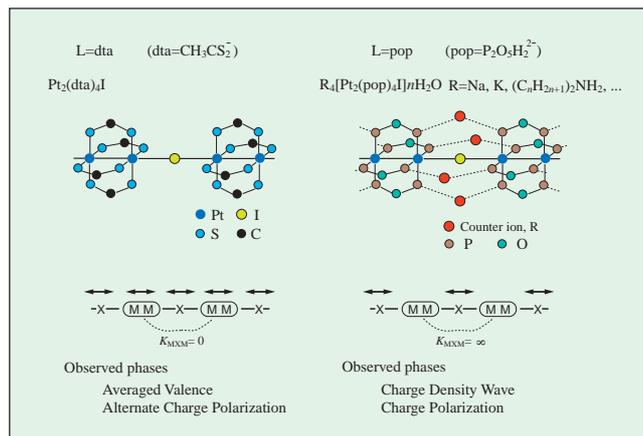
複核金属錯体の電子相変化機構と光学的励起状態

ハロゲン架橋複核金属錯体では配位子、ハロゲンイオン、対イオンに依存して様々な格子変位を伴う電荷整列状態が現れる。それぞれの電子相が現れる機構を光学的な励起状態と矛盾のないように説明する。さらに圧力や照射によってどの相転移が可能であるかを議論する。光誘起相転移の様子が他の遍歴電子系となぜ異なるかを理論的に解明する。

これらの問題を、解析的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) M. Kuwabara and K. Yonemitsu, "Ground State Phases and Optical Properties in Extended Peierls-Hubbard Models for Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes," *J. Mater. Chem.* **11**, 2163 (2001).
- 2) K. Yonemitsu and J. Kishine, "Charge Gap and Dimensional Crossovers in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 99 (2001).
- 3) J. Kishine and K. Yonemitsu, "Interplay of Randomness, Electron Correlation, and Dimensionality Effects in Quasi-One-Dimensional Conductors," *Phys. Rev. B* **62**, 13323 (2000).



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
電子メール: mkatoh@ims.ac.jp

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。

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と考えています。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。

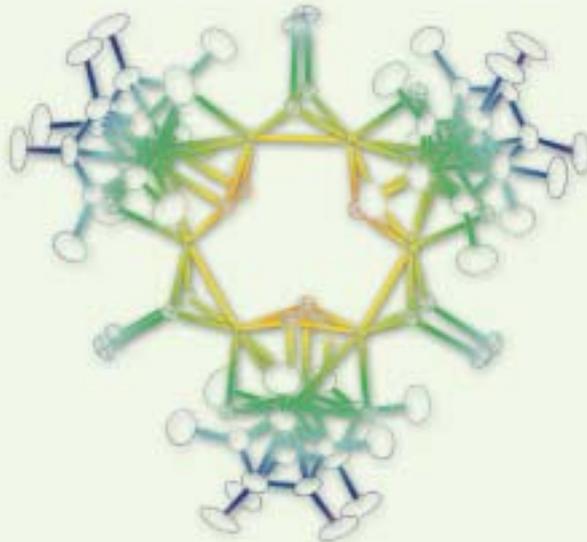
窒素分子は不活性な分子ですが、様々な金属錯体に結合できることが現在知られています。しかし硫黄配位子をもつ窒素錯体の例は非常に限られています。これは生体内で活性中心に金属硫黄クラスターをもつ窒素固定化酵素が窒素分子のアンモニアへの変換反応を温和な条件で行っていることと対照的です。我々はチオラートやスルフィド配位子をもつ金属錯体上での窒素分子の活性化を目指し研究を行っています。

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化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性を明らかにし、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**, 3480–4386 (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).



モリブデン / 鉄 / 硫黄クラスターの構造

シンクロトロン放射光による強相関伝導系の分光研究



木村 真一（助教授）

1988年東北大学理学部卒業 1991年東北大学大学院理学研究科博士課程修了 理学博士 日本学術振興会特別研究員、神戸大助手、分子研助手、神戸大助教授を経て2002年4月着任 1999～2001年分子科学研究所客員助教授兼任、1999～2002年科学技術振興事業団さきがけ研究21研究者兼任、2001年日本放射光学会若手奨励賞受賞
TEL: 0564-55-7202 FAX: 0564-54-7079
電子メール: kimura@ims.ac.jp

携帯電話やインターネットに代表されるように、現代の高度情報化社会を担っているのは、シリコンをはじめとする半導体である。シリコン中の電子は、電子間相互作用の弱い極限で運動しており、バンド理論と呼ばれる固体物理学の基本理論で説明できる。近年、シリコンなど半導体の対極にある電子間相互作用の強い物質、いわゆる「強相関伝導系」に注目が集められている。そこでは、電子の運動エネルギーと電子間に働くクーロン相互作用との大小が物性を支配しており、1980年代後半に突如出現した銅酸化物に代表される高温超伝導体のように、その量子臨界点の近傍で、超伝導、巨大磁気抵抗、非フェルミ液体などの、きわめて多彩な物性が出現することが最近の研究でわかってきた。今後も、今まで以上に多彩な物性が生み出されるものと考えられ、次世代の社会基盤を担っていく材料となることが期待されている。

これらの物性は、電気抵抗や帯磁率などの熱力学的な測定に主に現れるが、その起源は、物質のフェルミ準位のごく近傍の電子状態である。その電子状態個別の励起で直接観測できるのが、光反射吸収や光電子分光などの光学測定である。私たちの研究グループは、UVSOR

やSPring 8などのシンクロトロン放射光を使って、強相関伝導系の分光研究を行っている。シンクロトロン放射光は、テラヘルツ・遠赤外からX線領域まで切れ目のない連続光源であり、かつ通常の光源に比較して高輝度でかつ偏光特性に優れており、実験室では不可能または困難であった新しい実験を行うことができる。私たちが行っているテーマは、以下のものがある。

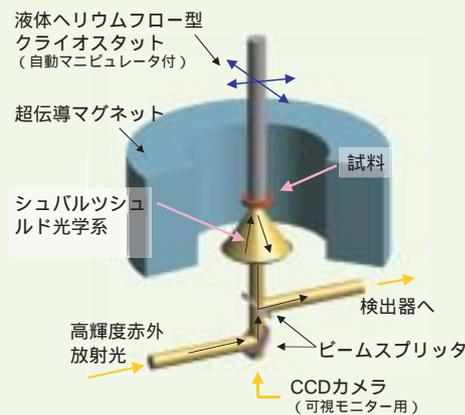
- 赤外放射光を使った赤外磁気円偏光二色性および赤外磁気光学イメージングによる電子状態の研究。
- 円偏光アンジュレータを使った高分解能角度分解共鳴光電子分光による電子状態の研究。
- 強相関伝導系薄膜の電子状態の光電子分光・赤外分光による研究。

これらの中で、は私たちのグループが世界に先駆けて開始したものである。この手法では、テラヘルツ・遠赤外から可視域までの広い光エネルギーの範囲で、簡便に電子状態の軌道モーメントを分離することが可能であり、強相関伝導系などのフェルミ準位近傍の電子状態の研究に重要な情報が得られる。また、顕微分光と組み合わせ、直径10 μm 程度の微小空間内の電子状態を軌道モーメントを分離して測定することを可能にした（図参照）。この装置を使って、これまでにごく小さな単結晶試料しか得られていない有機伝導体の超伝導・金属・絶縁体転移の電子状態の変化を明らかにしている。また、強磁性・反強磁性磁区の電子状態のイメージングや単一磁区内の電子状態の研究も行っている。

参考文献

- 1) 木村真一, 「赤外域の円偏光放射光の利用 赤外磁気円偏光二色性」, 放射光 13, 62 (2000).
- 2) 木村洋昭, 木村真一, 他, 「SPring 8赤外物性ビームライン BL43IR の建設」, 放射光 14, 250 (2001).

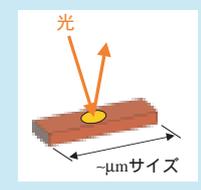
赤外磁気光学イメージング分光装置（概念図）



微小領域の分光研究



微小試料の分光研究



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、内殻電子を電離或いは励起すると、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。

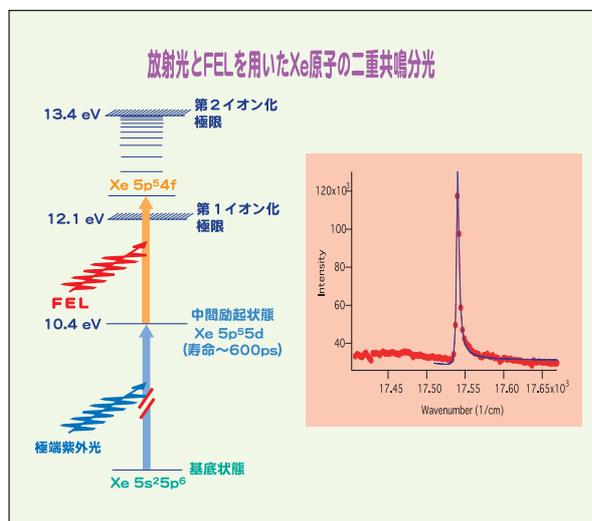
我々のグループは、シンクロトロン放射光を用いて、上記のような内殻励起分子に関する研究、特に動力学的過程について、海外の研究者も含めた共同研究を推進している。電子的脱励起過程と解離ダイナミクスをより深く理解するには、これまで広く行

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、

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、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。 、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が、極端紫外光実験施設(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を建設した。現在、このビームラインでの利用を視野に入れて、二次元検出器を利用した放出粒子間のベクトル相関測定装置やしきい電子-光イオン同時計測装置など専用の実験装置の立ち上げを進めている。また、UVSORのマシグループと協力して、自由電子レーザー(FEL)の実用化を目指した実験研究(放射光とFELの二光子実験)も進行中である。

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).
- 3) R. Guillemin *et al.*, "Dynamical Angular Correlation in Molecular Auger Decay," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203001 (2001).



分子性伝導体の電子物性



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
ホームページ: <http://naka-w.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、スピン一重項・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 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で検出する核で同位体置換した試料による精密

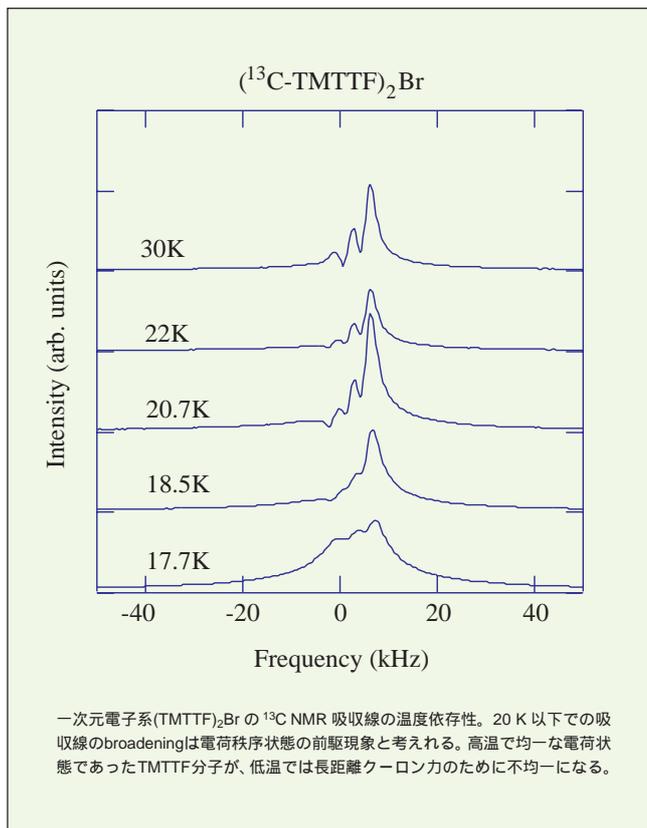
測定の重要性が指摘されており、実際、電子状態理解の飛躍的な向上はそれによるところが大きい。選択的同位体置換体のNMRによる、分子性物質の理解を突き進めていくつもりである。

最近の研究の一例として、一次元電子系である(TMTTF)₂Brの結果を紹介する。この系は16 K近傍で反強磁性を示すことが知られている。しかしながら、そのスピン構造は単純なものではなく、一次元鎖にスピンの一つおきに存在するような構造を取ることがわかっている。図は反強磁性転移直上の¹³C NMR吸収線の温度依存性を示したもので、20 K以下で吸収線がbroadeningを起していることがわかる。このことは、高温で電荷が均一であったTMTTF分子が、反強磁性転移直上で不均一になっていることを示唆している。一次元強相関係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).





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年日本化学会学術受賞 1996年日本分光学会学術受賞 2002年日本化学会受賞
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連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。

タンパク質の速いダイナミクス

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

タンパク質高次構造変化の動的過程と情報伝達

金属タンパク質活性部位の構造 - 機能相関

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。

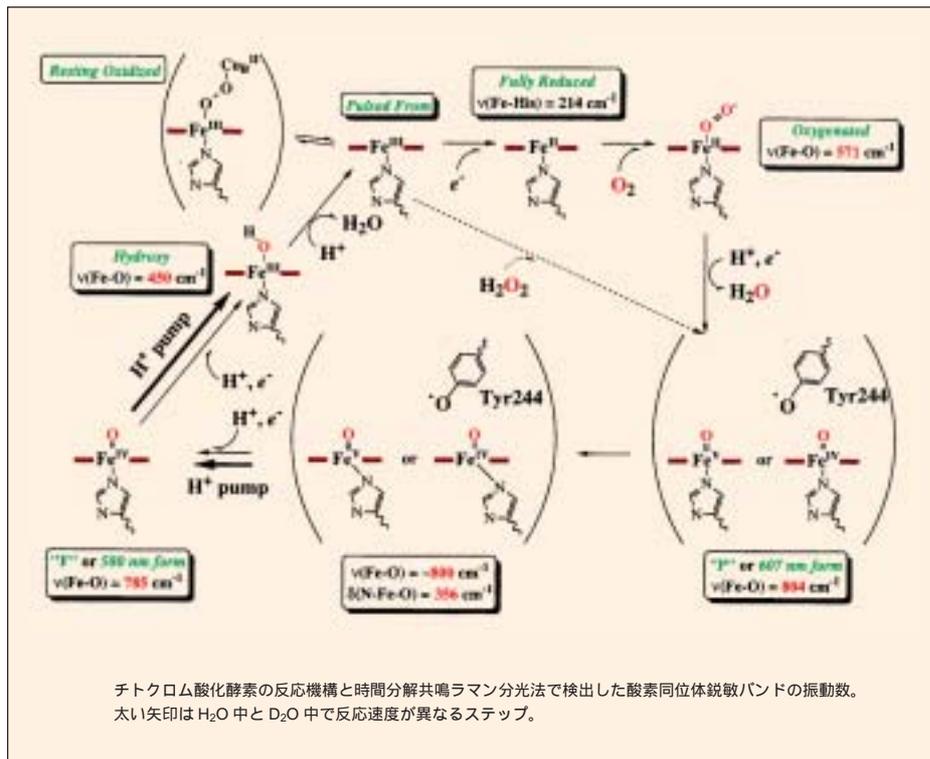
は生体エネルギー産出の分子科学の最前線課題で、チトクロム酸化酵素によるプロトン能動輸送の際のプロトン/電子カップリング機構の

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。

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。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。下の図は、この研究グループの成果が教科書にも掲載されている部分で、「分子細胞生物学」第4版H. Lodishら著、野田春彦ら訳(東京化学同人)、我々が誇りにしている。

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).



チトクロム酸化酵素の反応機構と時間分解共鳴ラマン分光法で検出した酵素同位体鋭敏バンドの振動数。太い矢印は H_2O 中と D_2O 中で反応速度が異なるステップ。

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年余りが過ぎて

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。

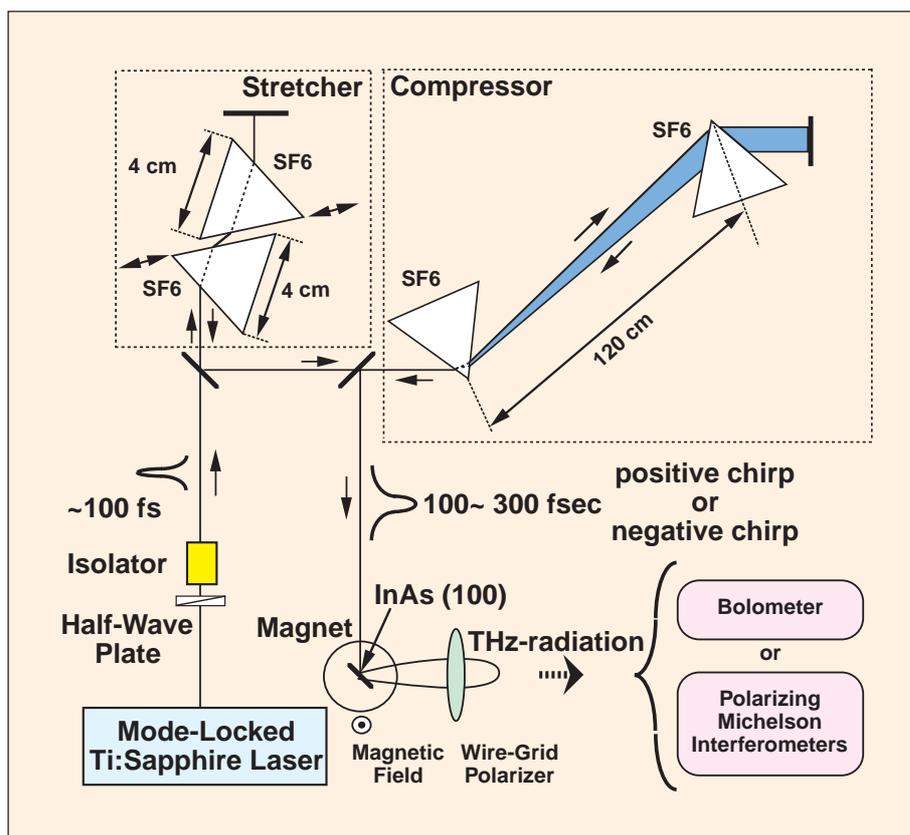
理学応用を考える上でのレーザー光の特徴は、時間、波長（エネルギー）、空間領域でのコヒーレンスを高精度に制御できる光である点にあり、言い換えればレーザーを上手にデザインすれば、数多くの光子を非常に限られた空間、時間、波長（エネルギー）に集中する事が出来る。この特徴を分光学に生かせ

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よう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月より現職
 TEL: 0564-55-7351 FAX: 0564-55-7351
 電子メール: tsukuda@ims.ac.jp
 ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/tsukuda_g/

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」として振る舞います。例えば、バ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。

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。

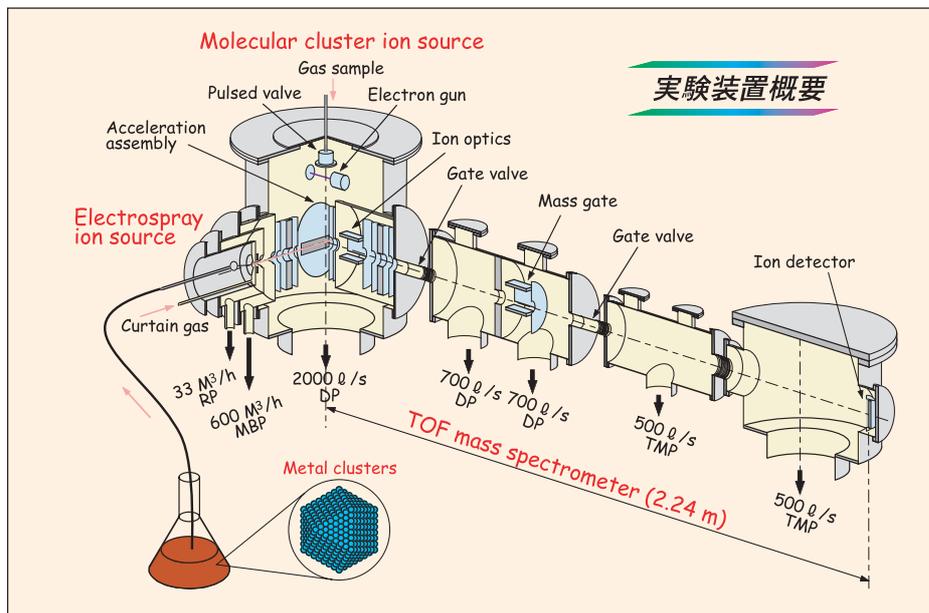
金属クラスターの構造評価と反応性の追跡

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いきます。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).





岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所

<http://www.ims.ac.jp/>