

総合研究大学院大学

物理科学研究科

構造分子科学専攻 機能分子科学専攻

2004年度

教官紹介

構造分子科学専攻

青野 重利
宇理須恆雄
岡崎 進
岡本 裕巳
川口 博之
木村 真一
鈴木 敏泰
多田 博一
田中 晃二
永瀬 茂
永田 央
西 信之
見附孝一郎
森田 紀夫
薬師 久彌
横山 利彦

機能分子科学専攻

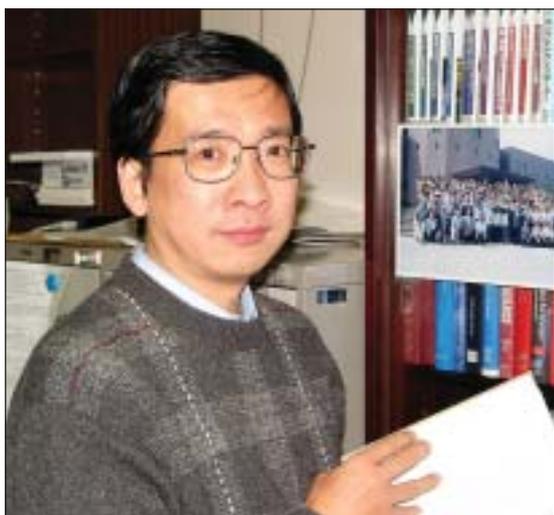
魚住 泰広
大森 賢治
岡本 祐幸
小川 琢治
加藤 政博
木下 一彦
小杉 信博
小林 速男
櫻井 英博
繁政 英治
平等 拓範
中村 敏和
中村 宏樹
菱川 明栄
平田 文男
藤井 浩
森田 明弘
米満 賢治

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、松本 吉泰



新規な機能を有する金属タンパク質の構造と機能



青野 重利 (教授)

1982年東京工業大学工学部卒 1987年同大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士 日本学術振興会特別研究員、ジョージア大学博士研究員、東京工業大学助手、北陸先端科学技術大学院大学助教授を経て2002年5月より現職
TEL: 0564-55-7430 FAX: 0564-54-2254
電子メール: aono@ims.ac.jp

生体中には遷移金属イオンを含む金属タンパク質が数多く含まれている。これらの金属タンパク質は、エネルギー代謝、物質代謝、シグナル伝達など、様々な生理機能の発現に深く関与している。あらかじめの金属タンパク質は研究され尽くされているのではないかと考えるかも知れないが、実際にはそのようなことはなく、最近になっても、新規な機能を有する金属タンパク質が続々と発見されている。また、ポストゲノム時代を迎えて、ゲノム解析の次の主要な研究ターゲットはタンパク質の機能解析であると考えられているが、遷移金属イオンを活性中心とする金属タンパク質を対象とした研究においては、その構造と機能の解明において各種分光学的な実験手法の適用が不可欠であり、化学者が果たすべき役割は大きい。

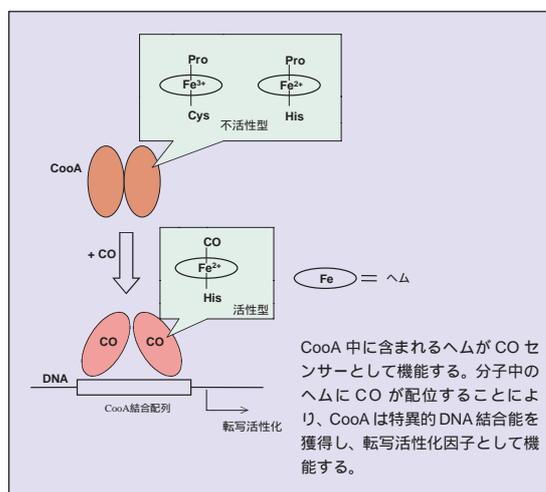
現在、我々の研究グループでは、これまでにない新規な機能を有する金属タンパク質として、酸素や一酸化炭素といった気体分子のセンサーとして機能するセンサ-タンパク質 (CO センサーとして機能する転写調節因子 CooA、O₂ センサー機能を有するシグナルトランスデューサタンパク質 HemAT) を対象として研究を行っている。CooA、HemAT はいずれも、その分子中にセンサー本体として機能するヘム (鉄ポルフィリン錯体) を有しており、ヘムに CO あるいは、O₂ が配位することにより、これらの気体分子がセンシングされる。CooA の場合、ヘムに CO が配位することにより CooA は活性化され、転写調節因子としての活性を獲得し、一連の支配下遺伝子の発現を誘導する。HemAT の場合も、分子中のヘ

ムに O₂ が配位することで O₂ がセンシングされ、一連のシグナル伝達反応が開始される。当研究室では、遺伝子工学、分子生物学、および物理化学的な実験手法を駆使することにより、これらセンサ-タンパク質による気体分子センシング機構、気体分子によるタンパク質機能制御機構の解明を目的とした研究に取り組んでいる。

金属タンパク質の活性中心は、単純な単核金属イオンではなく、無機化学および錯体化学的観点からみても特異な構造を有している場合も多い。このような特異な構造をもった活性中心が生合成される機構については、ほとんど分かっていない。また、金属タンパク質生合成に必須な遷移金属イオンは、細胞中に過剰量存在した場合には毒性が発揮されるため、その細胞内濃度は厳密にコントロールされているが、その機構についても不明な点が多い。今後は、金属タンパク質活性中心の生合成機構、および細胞内の金属イオン濃度の恒常性維持機構の解明に関する研究にも取り組んでゆきたいと考えている。

参考文献

- 1) H. Nakajima, Y. Honma, T. Tawara, T. Kato, S. -Y. Park, H. Miyatake, Y. Shiro and S. Aono, "Redox Properties and Coordination Structure of the Heme in the CO-Sensing Transcriptional Activator, CooA," *J. Biol. Chem.* **276**, 7055–7061 (2001).
- 2) H. Nakajima, E. Nakagawa, K. Kobayashi, S. Tagawa and S. Aono, "Ligand-Switching Intermediates for the CO-Sensing Transcriptional Activator CooA Measured by Pulse Radiolysis," *J. Biol. Chem.* **276**, 37895–37899 (2001).
- 3) S. Aono, T. Kato, M. Matsuki, H. Nakajima, T. Ohta, T. Uchida and T. Kitagawa, "Resonance Raman and Ligand Binding Studies of the Oxygen Sensing Signal Transducer Protein HemAT from *Bacillus subtilis*," *J. Biol. Chem.* **277**, 13528–13538 (2002).
- 4) S. Aono, "Biochemical and Biophysical Properties of the CO-Sensing Transcriptional Activator CooA," *Acc. Chem. Res.* **36**, 825–831 (2003).



ナノ加工と生体情報伝達素子の研究



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

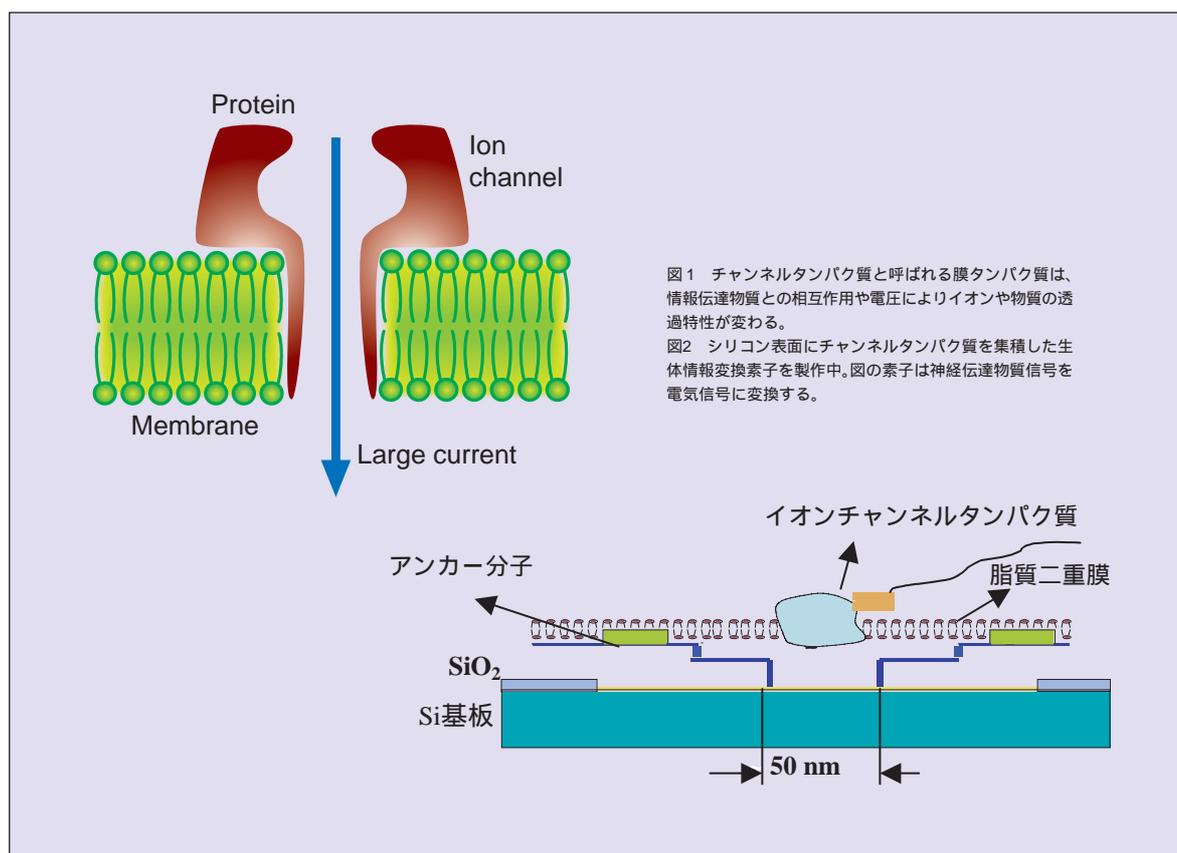
電子シンクロトロン放射光 (SR光) は、物質との相互作用が大きい真空紫外や X 線の領域の光をビーム状に放射する光源で、我々のグループは、この光を各種の固体表面に照射して色々なナノ構造を

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。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それらの生命機能を保持して集積する研究を開始いたしました。具体的には細胞膜表面のイオンチャンネル (図 1) を集積した人工細胞膜構造 (図 2) を作成し、生体内での情報伝達機能を分子レベルで解明する研究を進めております。また、これら集積構造の構造と機能の関係を調べるため、原子間力顕微鏡と赤外反射吸収分光を結びつけた新しい分子レベルでの生体機能構造の解析手法の開発も進めております。

参考文献

- 1) S. D. More, T. Urisu, *et al.*, "Hydrophobic/hydrophilic interactions of cytochrome *c* with functionalized self-assembled monolayers on silicon," *Surf. Sci.* **532-535**, 993-998 (2003).
- 2) S. Yamamura, T. Urisu, *et al.*, "Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Using CoSi₂ Buried Metal Layer Substrates Made by Wafer-Bonding," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3942-3945 (2003).
- 3) Z. -H. Wang, T. Urisu, *et al.*, "Three-pairs of doublet bands assigned to SiH₂ scissoring modes observed in H₂O-induced oxidation of Si(100) surfaces," *Phys. Rev. B* **69**, 045309 (2004).
- 4) M. Takizawa, T. Urisu, *et al.*, "Deposition of DPPC monolayers by Langmuir-Blodgett method on SiO₂ surfaces covered by octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer islands," *Chem. Phys. Lett.* (2004) in press.

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。

量子液体とそこ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

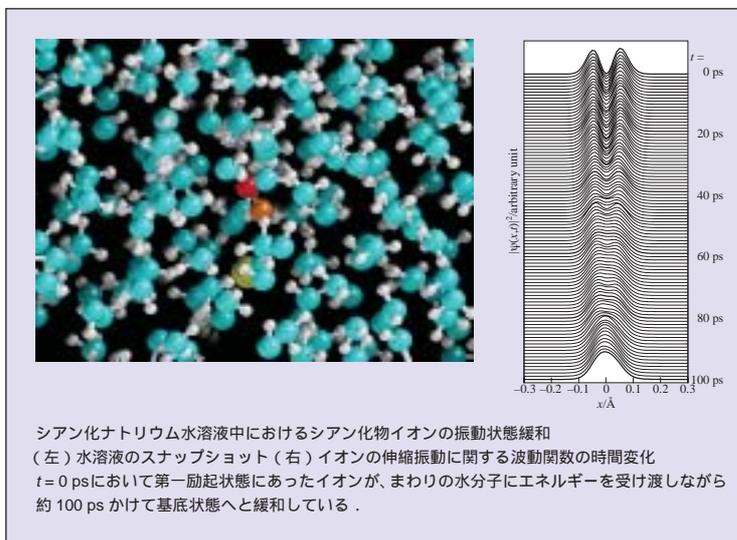
水中において異方性を示し、かつ不均一系を構成する脂質二重層膜に対し、膜の構造や動力学の分子論的解析を行ってきた。一方で、生理活性物質の膜透過や吸収などに関しても計算を展開し、さらには、単純なイオンチャンネルを埋め込んだ系に対しても予備的な分子動力学シミュレーションを試みている。

タンパク質の機械的一分子操作

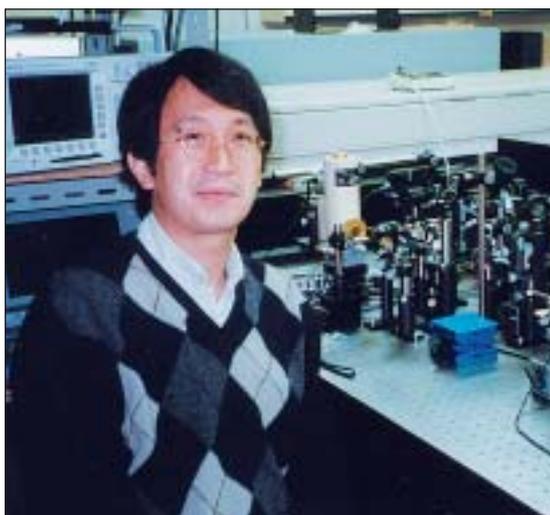
非接触型原子間力顕微鏡のカンチレバーの機構を利用して試みられつつある、タンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロフィールの分子論的な意味を明らかにするとともに、これらをさらに展開し、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進めている。

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, 岡本祐幸, 化学フロンティア「生体系のコンピュータシミュレーション」, 化学同人 (2002).



ナノメートルオーダーの分子集団における超高速現象



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

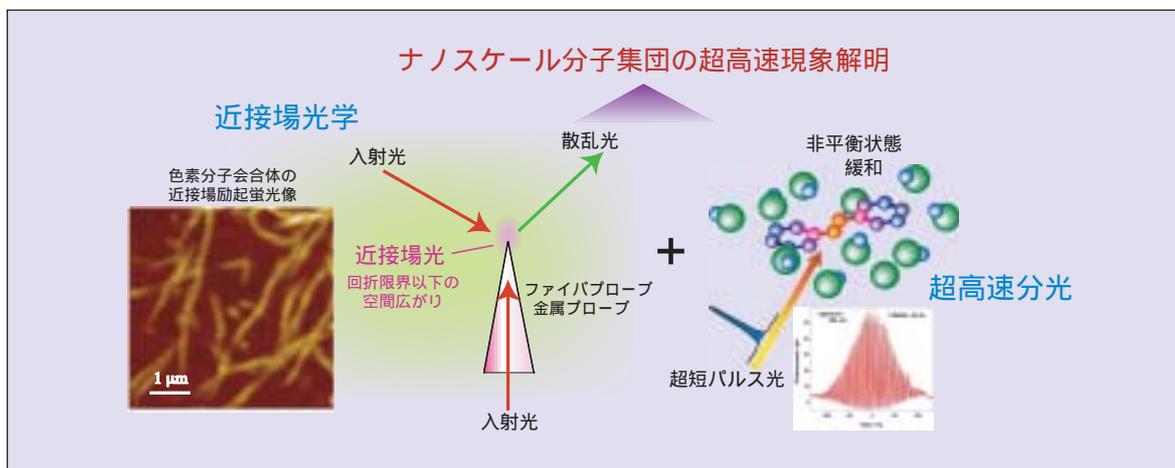
構造分子科学専攻

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、数えられる程度の分子数の現象を直接測定することが可能となろう。

こうした測定手段は、将来の分子科学の発展にとって、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。そのような分子系の機能を理解・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(ナノメートルかつフェムト秒)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進める。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。





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: 0564-55-7290
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。また、これら金属錯体の研究に関連した典型元素化学に関する研究も行っています。現在、混合金属カルコゲニドクラスターの合理的合成法の開拓、金属錯体による小分子活性化、多核金属錯体の合成と反応性に関して、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、構造を示します。それらの機能が発現する機構を分子レベルで理解することを目指し、多くの錯体化学者により、様々な分子性金属 - カルコゲニドクラスターが合成されています。しかし、金属カルコゲニド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困難であり、目的とした構造をもつ化合物を合理的に構築する合成法の開発が、機能性錯体を設計・合成するために求められています。我々の研究室では、金属 - 硫黄クラスターを自由自在に合成できる手法の開拓を目指し、反応活性なケイ素 - カルコゲン結合をもつシランカルコゲノラート錯体に注目し、研究を行っています。シランカルコゲノラート錯体はケイ素と親和性の高い配位子をもつ金属錯体と穏和な条件下で反応するため、異核金属カルコゲニドクラスターの合成における有用な前駆体になると期待できます。金属錯体の反応性・物性の研究を進める際に、配位子の設計・選択は非常に重要な位置を占めます。我々のグループでは柔軟な構造をもつ多座配位子、

多様な酸化状態を安定化できるハイブリッド型配位子、配位不飽和状態を安定化する嵩高い配位子を設計し、それぞれの特性を活かした単核および多核金属錯体の化学について研究を行っています。特に、これらの金属錯体を用いた小分子（窒素分子、一酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素等）の活性化を中心に研究を進めています。

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) T. Matsuo and H. Kawaguchi, "Synthesis and Structures of Niobium(V) Complexes Stabilized by Linear-Linked Aryloxiide Trimers," *Inorg. Chem.* **41**, 6090–6098 (2002).
- 2) H. Kawaguchi and T. Matsuo, "Dinitrogen-Bond Cleavage in a Niobium Complex Supported by a Tridentate Aryloxiide Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2792–2794 (2002).
- 3) H. Kawaguchi and T. Matsuo, "Binuclear Iron(II) Complex from a Linked-bis(amidinate) Ligand: Synthesis and its Reaction with Carbon Monoxide," *Chem. Commun.* 958–959 (2002).
- 4) T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, "Palladium Dimethylsilanedithiolato Complex: a Precursor for Ti–Pd and Ti–Pd₂ Heterometallic Complexes," *Chem. Commun.* 988–989 (2002).

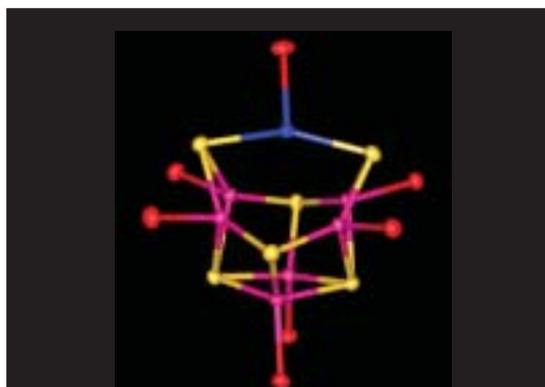


図1 シランカルコゲノラート錯体を前駆体とした方法で合成した異核金属カルコゲニドクラスター

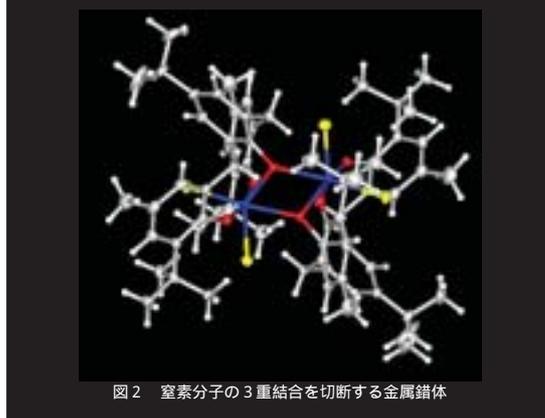


図2 窒素分子の3重結合を切断する金属錯体

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年分子研客員助教授兼任、1999～2002年科学技術振興事業団さきかけ研究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

専
門
領
域

構造分子科学専攻

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。

赤外磁気光学イメージングによる局所電子状態の研究。

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、簡便に電子状態を分離して観測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。実際に有機伝導体が局所的に金属であるか絶縁体であるかといった電子状態の空間分布を観測することに世界ではじめて成功している。では偏光可変アンジュレータを使って、電子軌道を分離した光電子分光装置をUVSORに設置し、研究を開始した。（図参照）以上の2つの実験を組み合わせることで、物性の起源である電子状態を総合的に調べている。

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).



UVSOR BLSU に設置した高分解能角度分解共鳴光電子分光装置

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

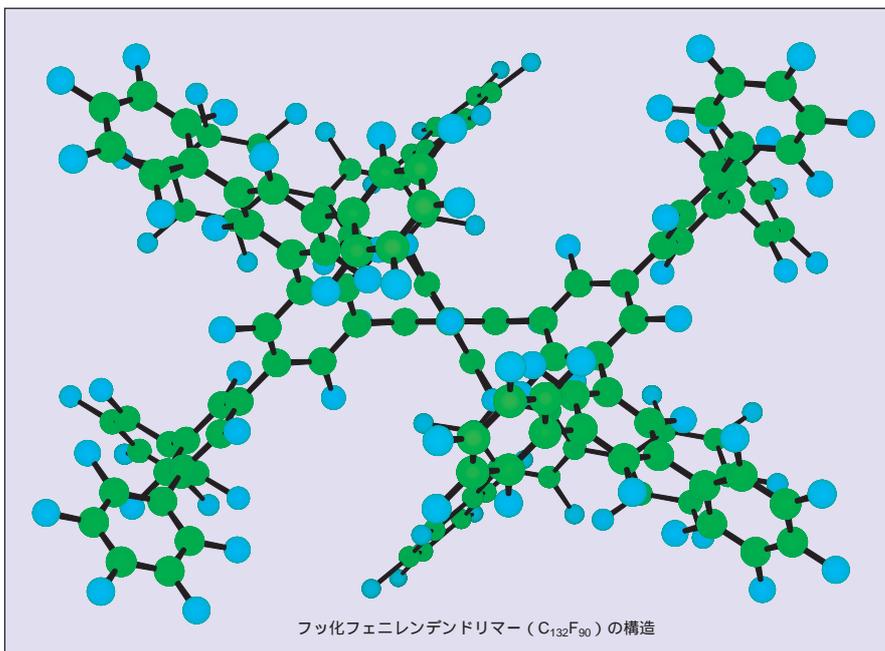
ン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、すべての素子で発光が見られた。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した直線状オリゴマーでは素子の性能が劇的に改善され、実用レベルまで達した。²⁾

有機 n 型半導体の開発

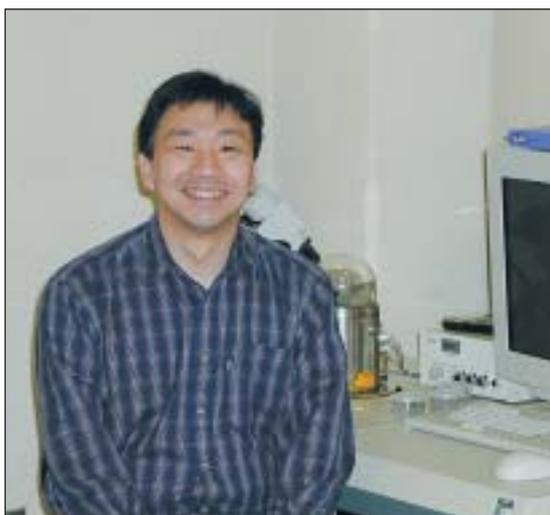
最近、有機トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) に注目が集まっている。これを構成する有機半導体はほとんどが p 型 (ホール移動) であり、n 型 (電子移動) のものは少ない。p 型および n 型から構成される消費電力の小さい相補型集積回路を構築するためには、大気中安定で電子移動度の高い有機 n 型半導体の開発が必要である。また、有機単結晶を使った FET ではレーザー発振や超伝導が観測されるなど基礎物理としても大きな関心を集めている。有機 n 型半導体は既存の化合物がその改良にとどまっており、合理的な分子設計による全く新しい分子というのは見当たらない。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



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。

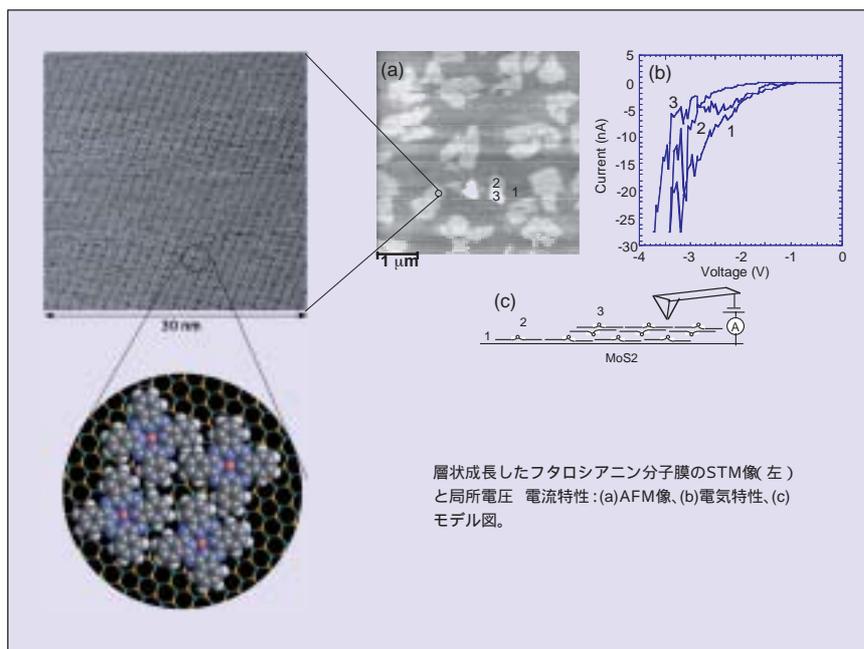
それでも、我々は、数多くの有機物の中から、HOMOとLUMOの位置を調べて、いい組み合わせを選べば、無機半導体でみられるp/n接合のようなものを得られるかもしれません。

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。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。ここにも難しさと同面さがあります。

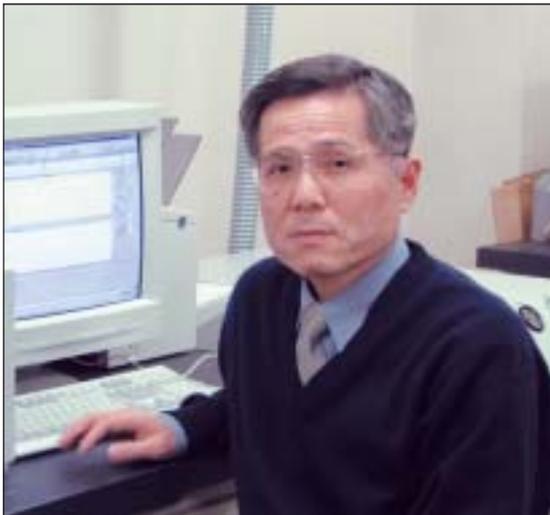
さて、最後はこの分子への配線です。トランジスターとしての機能を取り出すには、pnp分子の3極に結線をしなければなりません。金属原子を並べましょうか、それとも導電性高分子を接続しましょうか。もっと他にもいいアイデアがあるかもしれません。

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

太陽光、風力、波浪等の非定常的な自然エネルギーからの電気エネルギーへのエネルギー変換は資源・環境問題との関連から大きな期待がかけられている。しかしながら、電気エネルギーを大量に蓄積する方法論がないために非定常的な自然エネルギーの利用は極めて限定されている。生体系では光合成による二酸化炭素固定での有機物生成と酸素呼吸による有機物の酸化を通して非定常的な光エネルギーを化学エネルギーに変換して定期的にエネルギーを獲得するシステムを作り上げている。我々のグループでは生体系のエネルギー変換を規範とする化学プロセスの構築を目指して、金属錯体を触媒とする電気化学的な二酸化炭素還元と有機物の酸化反応の開発を行っている。金属錯体を触媒とする二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応では触媒となる金属錯体の酸化還元電位はそれらの反応の平衡電位よりも負側および正側であることが必要条件であり、またエネルギーの効率面からは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。金属錯体の中心金属イオンに特定の電位で酸化還元反応を起こさせ、かつ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中心金属を反応場、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還元ならびに有機物の酸化反応の開発を行っている。

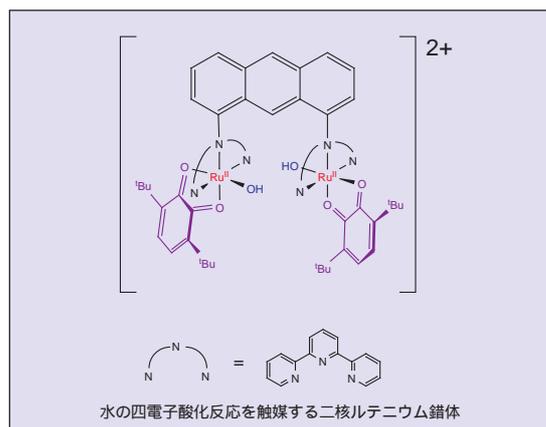
二酸化炭素は配位的に不飽和な還元型の金属錯体

とは容易に付加体を形成し、生成した金属-CO₂は速やかに金属-COに変換可能であるが、還元雰囲気下では中心金属に過剰の電子の蓄積が起こり易く、金属-CO結合の還元的切断により一酸化炭素を放出する。我々のグループでは二酸化炭素を一酸化炭素として放出させるのではなく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触媒を用いて、より高次の還元生成物(有機化合物)への分子変換を行っている。現在、一段階の二酸化炭素還元反応で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。

アクア金属錯体にプロトン解離に共役して可逆的な酸化還元を起こす配位子を導入すると、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、その際オキシラジカルを持つ錯体の生成が起こり、その酸化型は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)も触媒することが明らかになりつつある。このような金属錯体上での水分子の酸塩基中和反応から電気エネルギーへのエネルギー変換および、その酸化的活性化による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される。また、二酸化炭素還元と有機物の酸化反応系を組み合わせることで自然エネルギーから化学エネルギーへの変換と化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換による次世代型エネルギー蓄積・放出システムの構築を目指している。

参考文献

- 1) 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).
- 2) K. Shiren and K. Tanaka, "Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxochromium Complexes," *Inorg. Chem.* **41**, 5912 (2002).
- 3) K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato and K. Tanaka, "Characterization of a Stable Ruthenium Complex with Oxy Radical," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729-6739 (2003).



専
門
領
域

構造分子科学専攻



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。化学の限りない夢は、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。

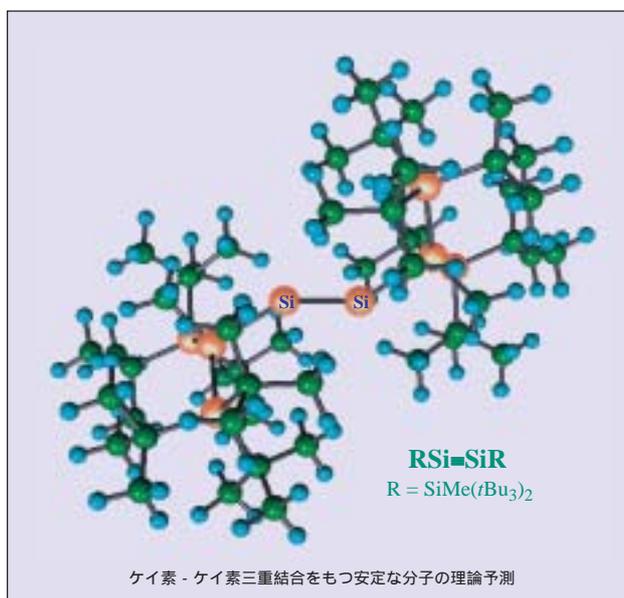
分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形とサイズおよび柔軟さによって大きく変化する。サイズの大きい分子には、新規な構造、物性、機能が数多く隠されている。これらは、構成する原子数が同じでも、さまざまな構造

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

- (a) 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). (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).
- (a) 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). (b) T. Akasaka and S. Nagase, Eds., "Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters," Kluwer; Dordrecht (2002).
- 永瀬茂、平尾公彦, 「分子理論の展開」, 現代化学への入門 17, 岩波書店 (2002).



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。

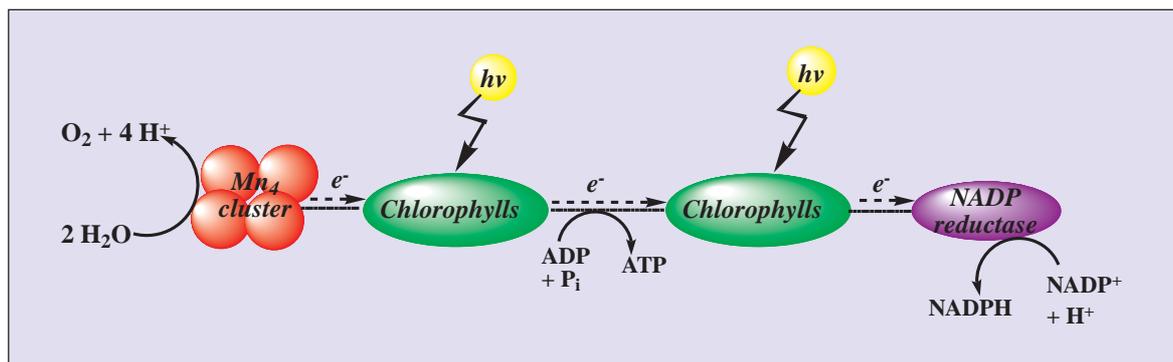
本研究グループでは、もっとも重要で詳細に研究されている生体反応系の1つである光合成を規範として、人工分子の化学反応を組み合わせたシステムを作りあげること目標としている。光合成では多くの過程が電子移動を軸として組み合わせられているが、電子移動はそれ自体さまざまな化学反応を駆動することができ、また外場による制御が比較的容易であるため、人工系における化学反応同士のつなぎ役として適切といえる。具体的な研究課題は次の通りである。

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



クラスター化学から機能性ナノ複合結晶へ



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年井上学術賞 1997年日本化学会学術賞 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

機能性クラスター・ナノ粒子の開発とその構造・物性・反応性

当研究室では、金属原子陽イオンとアセチレン陰イオンが強い静電相互作用及びd- π 相互作用によって岩塩型に積層した金属アセチリド化合物を高温高压の液相内で合成することに成功した。これは、鉄等の金属が過渡d-電子系であるのに対して、d電子が π 電子に取り囲まれた局在的な構造となっており、伝導性との関係で極めて興味深い新規な系である。マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルのアセチリド化合物はすべて強磁性であり、保持力や転移温度は金属の種類によって大きく変化する。また、温度によっても幾つかの異なる相への転移を示す。図1にCoC₂のナノ粒子の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)写真を示す。拡大図右上には、上部をカットした断面が示され、結晶が正方晶系であることが判る。この拡大図の下部のまるで示した部分の電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS)を示す。TEM像にはコバルト原子像しか明瞭には見えていないが、EELSには炭素の π 電子の信号がはっきりと現れている。

このようなアセチリド化合物は、溶液中や真空中での高温加熱によってC₂²⁻の強い還元力によってイオン間で中性化が起こって、金属と縮合炭素への偏析が起こる。金属は核を作り、炭素は周りを取り囲む。FeC₂の加熱によ

て生じた鉄の単結晶には単結晶の上面に垂直にグラファイトの面が成長し、丁度3.5 nmの厚さで止まる。これを“Carbon-Skinned Fe Nanocrystals”と呼んでいる(図2)。鉄と炭素の化学結合によってグラファイト部と鉄核部が一体となった分子のようなナノ粒子である。図3に鉄核とグラファイト部の界面領域のHRTEM写真を示す。上部のグラファイト比較部分は下の鉄核とははっきり異なった構造を持っていることがわかる。このように、電子顕微鏡は構造情報と組成情報を直接に与えてくれる。今後は、鉄や他の遷移金属の中に希土類元素原子を分散させ、ナノ粒子特有の構造と機能を発現する系を探索する。この他のテーマとして、

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中および孤立状態での機能性分子の反応ダイナミクス

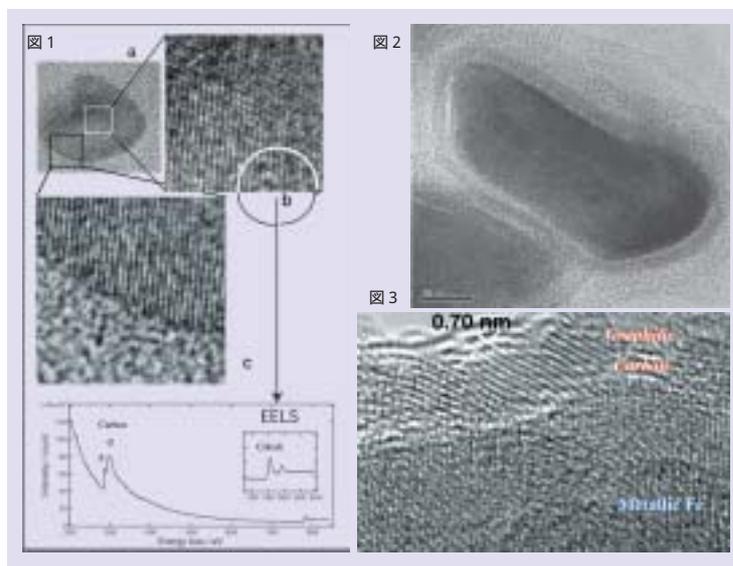
を実行している。

のテーマは当研究室では長い歴史を持ち現在では九州大学との共同研究を中心とし、イオントラップレーザー分光法を中心に研究を展開している。また、これを、のテーマとの関連の中で追求している。液体の問題を追求する方法論としては、これまでの質量分析法やレーザー光解離分光法、低振動数ラマン分光、X線回折法に加え、分子研に設置される超高分解能核磁気共鳴吸収法の適用が検討されている。

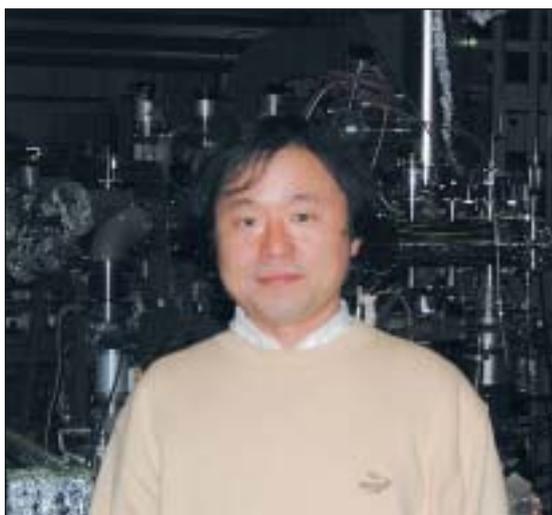
のテーマでは、現在九州大学や北海道大学との共同研究によってフォトクロミズムを示す分子系について集中的な研究がなされている。更に極低温STMによる金属表面におけるクラスター状分子の配向吸着の研究も行っている。

参考文献

1) 茅幸二、西信之、「クラスター」、産業図書(1994)。



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/

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得ます。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ーレン昇華装置；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・フラーレン・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

- 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) 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).
- 3) 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).
- 4) K. Mitsuke, "UV and visible dispersed spectroscopy for the photofragments produced from H_2O in the extreme ultraviolet," *J. Chem. Phys.* 8334-8340 (2002).
- 5) T. Mori, *et al.*, "Development of a photoionization spectrometer for accurate ion yield measurements from gaseous fullerenes," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3769-3773 (2003).

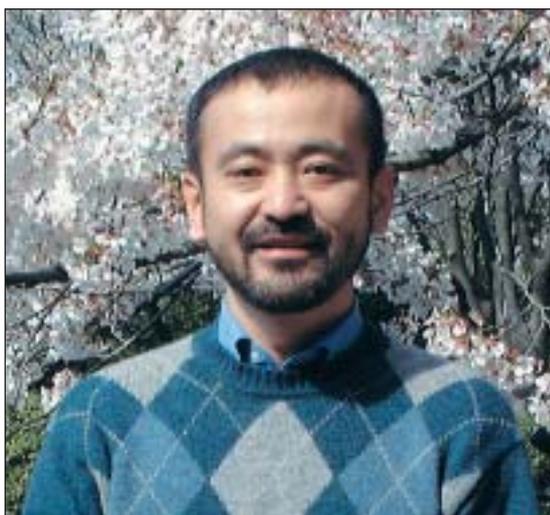


気相フラーレンの極端紫外分光に用いる光イオン化分析装置

専門領域

構造分子科学専攻

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

専
門
領
域

[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

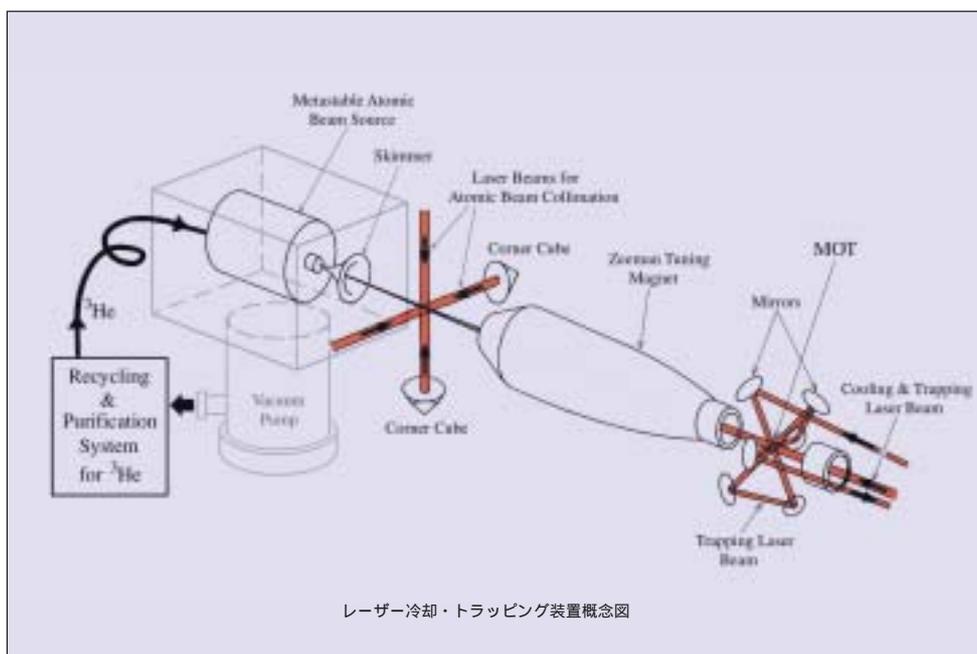
現われるようになる。このことから、原子を集光(?)するレンズや原子波の干渉計あるいは共振器というようなものが可能になって来る。また、ド・ブロイ波長が平均原子間隔より長くなると、ボーズ・アインシュタイン凝縮が起こることも期待される。一方、超低速化された原子の運動はレーザー光の作り出す僅かなポテンシャルエネルギーの変化にも強く影響されるので、原子の運動をレーザーによって自在に制御することが出来るようになる。このことは、衝突や固体表面での反応などをはじめとするさまざまな研究に対して幅広い応用性があると考えられる。

[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).

構造分子科学専攻



レーザー冷却・トラッピング装置概念図



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サンボゼ研究所(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

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ことにあり、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サファイア・アンピルを用いて、4.2 K、5万気圧下の低温・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

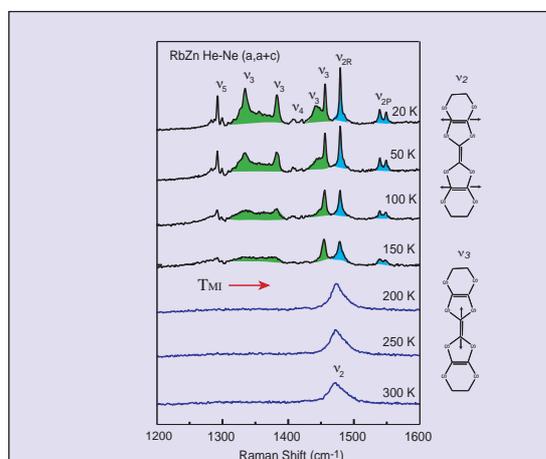
分子導体中の分子間の原子間距離は結合距離に比べてはるかに長い(約 3.5 Å) ために、多くの物質で電子は遍歴性と局在性の境界領域に位置し、僅かな配列の変化(温度・圧力)によって相転移を起こして状態を変える。分子導体では伝導電子あるいは正孔の数が分子の数よりも少ないので、局在化に伴って電子密度の濃淡(電荷の不均化)が発生する。

この局在状態は現在多くの物質において発見され、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 $\sigma(\omega)$ はフェルミ準位近傍の状態密度を反映するために、伝導電子の遍歴性あるいは局在性に伴い大きく変化する。この性質を利用して赤外・ラマン分光法とは異なる角度から電荷の遍歴性・局在性の程度を研究している。

参考文献

- 1) K. Yakushi, K. Yamamoto, M. Simonyan, J. Ouyang, C. Nakano, Y. Misaki and K. Tanaka, "Charge-ordering and magnetic phase transitions in θ -(BDT-TTF)₂Cu(NCS)₂," *Phys. Rev. B* **66**, 235102(5) (2002).
- 2) K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda and A. Kawamoto, "Charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ studied by vibration spectroscopy," *Phys. Rev. B* **65**, 85110(8) (2002).
- 3) R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi and A. Kawamoto, "High-pressure Raman study of the charge ordering in α -(BEDT-TTF)₂I₃," *Phys. Rev. B* **67**, 224105 (11) (2003).



二次元分子導体 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄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($T > 200$ K)における単純なスペクトルから低温低伝導相($T < 200$ K)における複雑なスペクトルへ劇的に変化している。³⁾

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://msmd.ims.ac.jp/yokoyama_g/

専
門
領
域

構造分子科学専攻

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) 中での磁性薄膜の磁気特性の制御を検討しています。

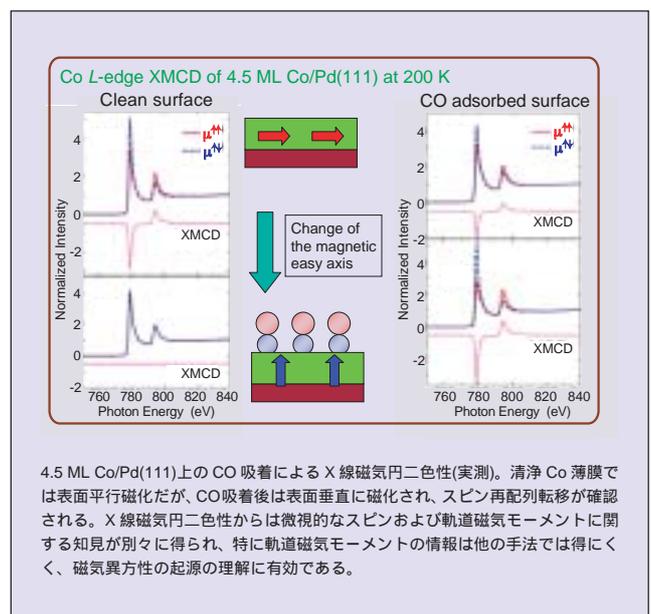
例えば、我々は、Pd(111)上にエピタキシャル成長させたCo薄膜は、Coが4.5原子層で面内磁化されますが、これにCOあるいはNOを吸着させることにより、垂直磁気異方性が発現することを見出しました。吸着分子は全体のCo原子数に比べてわずかしかなのに、薄膜全体磁化がいっせいに表面平行から垂直に向くという顕著

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報告例自体もそれほど多くなく、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、薄膜に限らず、ナノワイヤやクラスターについても検討していきたいと思っています。

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、磁化特性を表面磁気光学 Kerr 効果によって評価します。また、より表面感度の高い手法である磁気第二高調波発生法測定システムを立ち上げているところです。さらに、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のビームラインBL4Bにおいて、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た実験を行います。

参考文献

- 1) D. Matsumura, T. Yokoyama, K. Amemiya, S. Kitagawa and T. Ohta, "X-ray magnetic circular dichroism study on spin reorientation transition of magnetic thin films induced by surface chemisorption," *Phys. Rev. B* **66**, 024402 (2002).
- 2) T. Yokoyama, D. Matsumura, K. Amemiya, S. Kitagawa, N. Suzuki and T. Ohta, "Spin reorientation transitions of ultrathin Co/Pd(111) films induced by chemisorption: x-ray magnetic circular dichroism study," *J.Phys. Condens. Matter* **15**, S537-S546 (2003).



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。

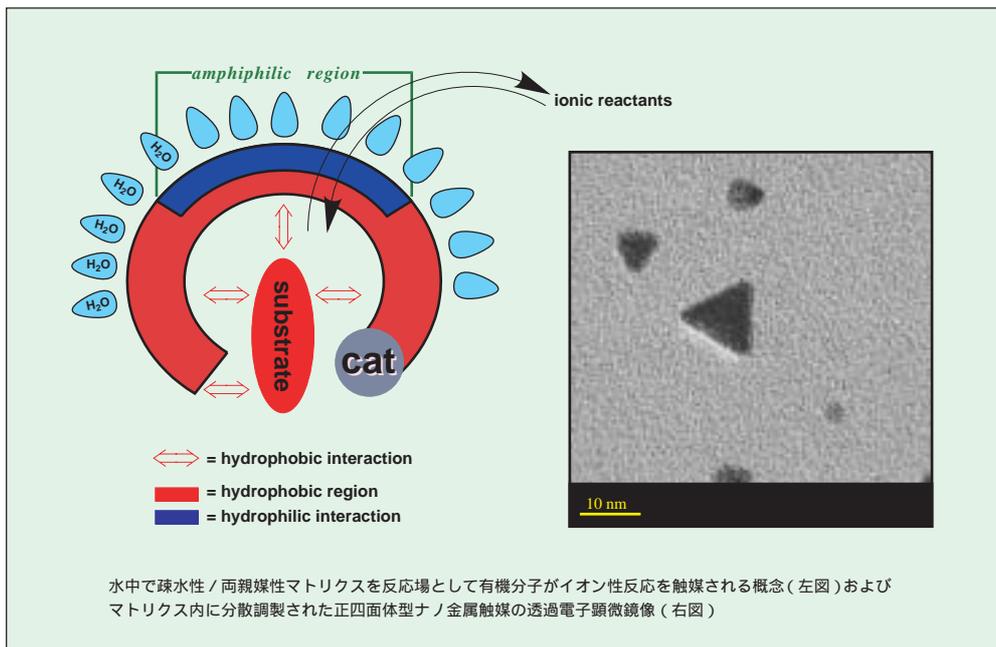
我々は水中で自由に挙動しえる両親媒性高分子を錯体触媒に導入し、また有機化学反応を司る触媒活性中心近傍に疎水性反応キャビティーを構築し、完全水系メディア中での遷移金属錯体触媒反応を実施する。親水メディア中での疎水性反応場構築とそこでの金属触媒有機変換は生体触媒(酵素)などでは常識的な機能であるにも関わらず、純化学的にはまだまだ未知の領域である。その実現には従来の触媒反応中心近傍でのマイクロな精密分子設計に加えて反応メディア、メディア駆動による触媒高次構造、など反応系全体のマクロな設計が要求される。

参考文献

- 1) Y. Uozumi and R. Nakao, "Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of Nano-Palladium Catalyst," *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 194–197 (2003).
- 2) Y. Uozumi, "Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes," *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **60**, 1063–1068 (2002).
- 3) Y. Uozumi and Y. Nakai, "An Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst for High-Throughput Cross-Coupling in Water," *Org. Lett.* **4**, 2997–3000 (2002).
- 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





大森 賢治 (教授)

1987年 東京大学卒業 1992年 同大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士 東北大学助手・助教授を経て2003年9月より現職 2004年～2005年 東北大学客員教授併任 2001年～2004年 科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業併任
TEL: 0564-55-7361 FAX: 0564-54-2254
電子メール: ohmori@ims.ac.jp

専
門
領
域

機能分子科学専攻

「物体は見方によって粒子になったり波になったりする。」量子論の本質はここにあります。量子論は1920年代に確立された比較的新しい理論ですが、今や先進国のGNPの30%は量子論に依存していると言われています。しかし、実は私達はまだ量子論を完全には理解し切れておらず、その応用の余地も膨大に残されているのです。我々は、量子論の理解を深め新たな応用分野を切り拓く事を目標に、物質の波としての性質(コヒーレンス)を完全に制御するというテーマに挑戦しています。我々の研究グループが開発したアト秒位相変調器(APM)は光の波としての振動のタイミング(位相)を操る装置です。真空中でレーザー光を二つに分けて、一方を気体が入ったチューブに通し速度を変化させることで、10アト秒(アト: 10^{-18})を切る精度で二つの光電場の振動のタイミングを調節することができます。そのようにして位相制御された二つのフェムト秒(フェムト: 10^{-15})レーザーパルスを分子に照射すると、分子の中にそれぞれのパルスの位相を記憶した二つの原子波(波束)が発生し、それらが強め合ったり打ち消し合ったりする様子を完全に制御する事ができます(図1)。このような波束の干渉を使えば、1個の分子の中にバーコードのような情報を書き込むこともできます(図2)。将来的には、1個の原子や分子に大量の情報を記録したり、物質内の化学結合をナノテクを超える精度で操

作することも可能になると期待されています。

今後我々の研究グループでは、APMを高感度のデコヒーレンス検出器として量子論の基礎的な検証に用いると共に、さらに自由度の高い量子位相操作技術へと発展させることを目指しています。そしてそれらを希薄な分子集団や凝縮相、固体、表面に適用することによって、当面は以下の4テーマの実現に向けて研究を行なっていきます。

デコヒーレンスの検証と抑制

デコヒーレンスは、物質の波としての性質が失われて行く過程です。テクノロジーの観点から言えば、反応制御や量子情報処理のエラーの要因ですが、それ以前に量子論における観測問題と密接なつながりをもつ重要なテーマです。その本質に迫り、制御法を探索します。

高精度の化学反応制御

サブ10アト秒の量子位相精度は紫外光を用いたコヒーレント制御を可能にします。これによって分子の電子励起状態を利用した高精度の反応制御が可能になるでしょう。

アト秒軟X線パルス源の開発と応用

強光子場中の高次非線形過程をコヒーレント制御し、効率の良いアト秒軟X線パルス源の開発を目指します。これをアト秒時間分解分光に用います。

分子ベースの量子情報科学の開拓

高精度の量子位相操作によって分子内の複数の自由度を用いる任意のユニタリ変換とそれに基づく高度な量子情報処理の実現を目指します。

これらの研究の途上で量子論を深く理解するための何らかのヒントが得られるかもしれません。その理解はテクノロジーの改革を促すでしょう。我々が考えている「アト秒量子エンジニアリング」とは、量子論の検証とそのテクノロジー応用の両方を含む概念です。

参考文献

- 1) K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin and S. A. Rice, "High precision molecular wave-packet interferometry with Hg-Ar dimers," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243003 (2003).
- 2) 大森賢治, "アト秒精度の量子波束エンジニアリング," 応用物理 **71**, 特集「躍進する量子エレクトロニクス分野」, pp. 195-199 (2002).

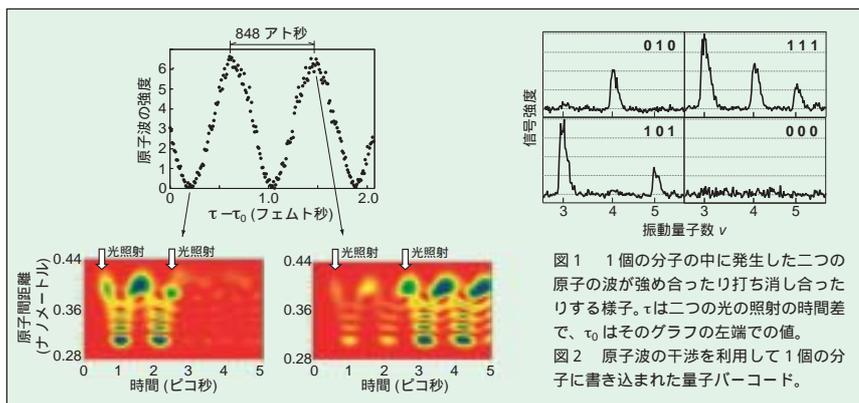
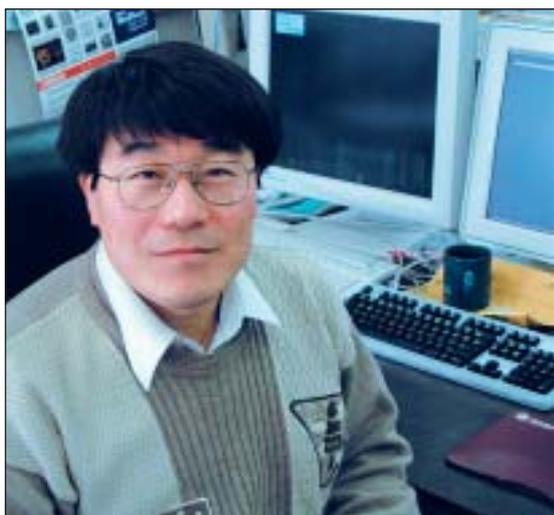


図1 1個の分子の中に発生した二つの原子の波が強め合ったり打ち消し合ったりする様子。 τ は二つの光の照射の時間差で、 τ_0 はそのグラフの左端での値。
図2 原子波の干渉を利用して1個の分子に書き込まれた量子バーコード。



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/>

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。

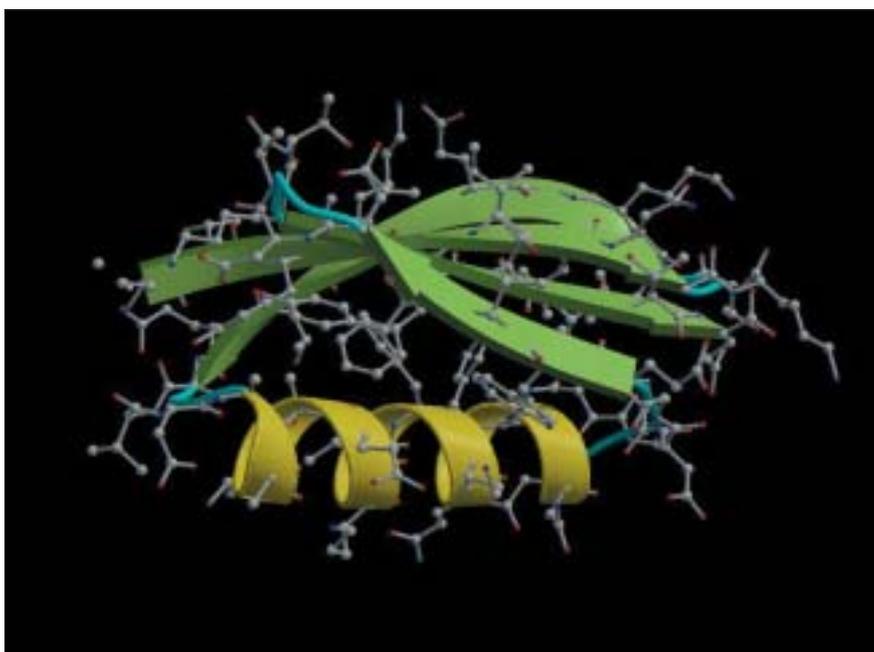
我々は、蛋白質の立体構造予測問題に、徐冷モンテカルロ法 (Monte

Carlo Simulated Annealing) 及び拡張アンサンブル法 (Generalized-Ensemble Algorithm) 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頃を導入するもの、更には、RISM理論³⁾や水分子をあらわ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計算を高速化することを目指している。

参考文献

- 1) 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).
- 2) 岡崎進、岡本祐幸 (編), 化学フロンティア No. 8 「生体系のコンピュータ・シミュレーション」, 化学同人 (2002).
- 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).



分子ナノサイエンスの創生を目指して



小川 琢治 (教授)

1979年京都大学理学部卒 1984年同大学院理学研究科博士課程修了、理学博士 愛媛大理助手・講師・助教授、九州大助教授等を経て2003年2月より現職 1995年～1996年文部省在外研究員(マサチューセッツ工科大学) 1999年～2002年JSTさきかけ研究21兼任 2000年～通信総合研究所併任 2001年～科学技術政策研究所専門調査員併任 2002年～産業総合研究所客員研究員
TEL: 0564-59-5536
電子メール: ogawat@ims.ac.jp

専
門
領
域

機能分子科学専攻

人間が自由に作れる最も小さな構造体は分子である。分子の大きさは、ちょうど1 nmから1000 nmの領域にあるので、分子がナノテクノロジー、ナノサイエンスの基本材料になることは間違いない。では分子を扱ってさえいれば、それがナノテクノロジー、ナノサイエンスなのだろうか？ それでは、中世から綿々と続く化学そのものに過ぎず、21世紀を生きる我々としては、刺激に欠ける話になる。ナノテクノロジー、ナノサイエンスという言葉を使うことにより初めて生まれてくる新しい概念を扱わなければ、その言葉を使う意味がない。それでは、これらの言葉から生まれてくる新しい概念とは何だろう。

現在の合成化学は、1 nm程度の大きさのものを作ることが得意であるが、10 nmを越える大きさのものを作ったり、より大きな(マイクロメートル程度以上)の構造体と精度高く繋げることが不得意である。一方、ナノテクノロジーのもう一つの潮流であるナノリソグラフィ技術は、大きなものから削ってゆくの、削る技術さえ進歩すれば高い精度で、全体としては大きな構造体(例えば大規模集積回路)を作ることが得意である。しかしその精度は最先端の研究室レベルでもせいぜい6-7 nmに過ぎず、合成化学で可能な原子レベルの

精度での加工は恐らく永遠に不可能であろう。

もし、この二つの技術を繋げることができれば、原子レベルの精度で複雑な構造を持ちながら、有機分子・無機分子・金属・半導体・ナノクラスターが一体となった、1 nm程度の微小構造体から、目で見え手で触れる大きさまでの、ありとあらゆる多様な物質群ができることになる。こうした物質群は、これまでの物質・分子・構造体といった言葉が表す概念を大きく変える可能性がある。こうした考え方が、ナノサイエンスという言葉から出てくる新しい概念の一つであると考え、分子ナノサイエンスと呼んでいる。分子ナノサイエンスの概念をより分かり易くする具体的なアイデアとして、分子スケール電子素子、分子スケール機械素子がある。下図に分子スケール電子素子の概念図を示した。生命自体が、究極の分子スケール電子素子、分子スケール機械素子でもあるので、生命科学ともつながる可能性が高い。我々のグループでは、この中で特に分子スケール電子素子にターゲットを絞って、下記のテーマで研究をしている。

共役巨大分子の合成、解析法

ナノギャップ電極を用いた少数分子の電気特性計測

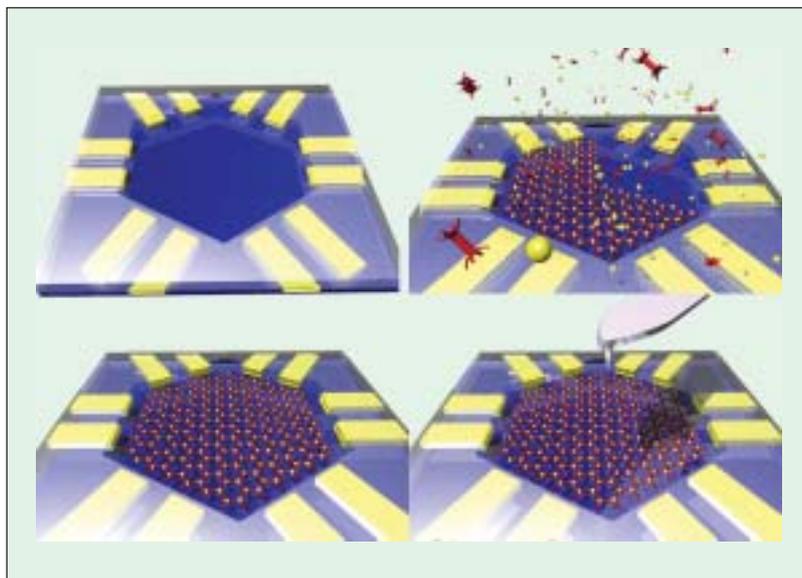
ナノギャップ電極中での、分子・ナノ粒子の自己組織化

走査プローブ顕微鏡を用いた単分子電気伝導計測に最適化した分子の設計と合成

多探針原子間力顕微鏡等の新規単分子計測法の研究

非古典的手法によるナノ構造体の形成(ナノシリソグラフィー等)

新しい分野を切り拓く若い感性と情熱に期待している。



相対論的電子ビームを用いた光発生



加藤 政博（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月分子科学研究所助教着任 2004年1月より現職
TEL: 0564-55-7206 FAX: 0564-54-7079
電子メール: mkatoh@ims.ac.jp



円形加速器中を周回する相対論的な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として様々な研究分野で用いられています。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（第一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（第二世代）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（第三世代）へと発展を続けてきました。

分子科学研究所・極端紫外光実験施設（UVSOR）は1980年代前半に建設された第二世代に属する放射光源でした。我々の研究グループでは、この放射光源の高性能化に関する開発研究を続けてきましたが、2003年春に加速器を大改造し、最新の第三放射光源に負けない高性能光源へと生まれ変わらせることに成功しました。UVSORは放射光源としては比較的小型ですが、専用のビーム入射装置を有し、運転も容易であることから、電子ビームを用いた光発生の基礎研究を行うには最適な施設です。これまでも自由電子レーザー（電子ビームを用いたレーザー発振）の研究などにおいて世界的な成果をあげてきました。これからは高性能化された加速器を利用し、これまでの研究をさらに発展させていきます。UVSORの特徴を活かせる挿入型光源の開発・導入、実用化を意識した自由電子レーザーの高出力化・短波長化、フェムト秒レーザーと電子ビームの相互作用を利用した極短パルス光の生成や遠赤外領域でのコヒーレント放射の生成の研究などを進めています。

専
門
領
域

機能分子科学専攻

UVSOR 光源リングに設置された自由電子レーザー装置。リング中に設置されたアンジュレーターで生成した高輝度放射光を、その両側に設置された反射鏡により閉じ込め、放射光と電子ビームを繰り返し相互作用させてレーザー発振を起こします。



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ぶ程度の小さな機械、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。

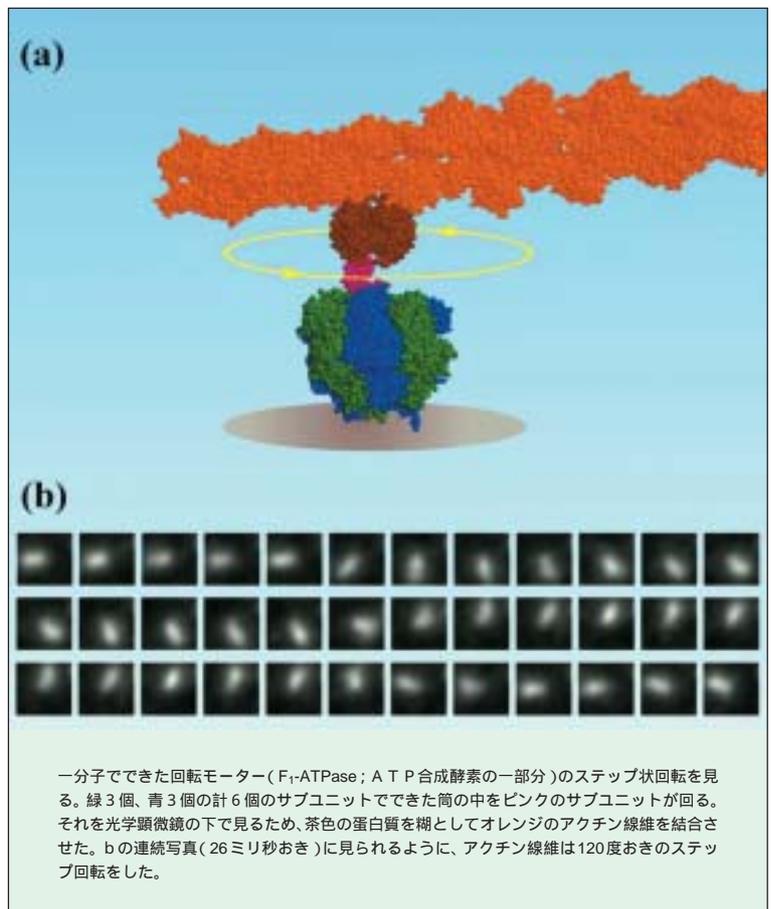
ヒトをはじめ動植物の動きを研究する生理学では、まずしっかり観察する事から始め、必要ならいじってみたりさらにメスを入れたりします。私たちは、光学顕微鏡の下で、分子1個1個を相手の生理学を目指します。分子がその形を変えること(構造変化)が機能につながると考えているのですが、その構造変化を、まさに分子が働いているその現場で捉えたいのです。といっても、分子の形を直接見ることは、光学顕微鏡ではできません。そこで、分子に比べてはるかに大きな目印を付けて動きを拡大したり(分子は力持ちなので何ミクロンもある棒や球も平気で振り回します)、小さな目印として蛍光色素を付けてその向きが構造変化に応じて変わるのを見たり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





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 1994年4月よりUVSOR施設長併任 1996年カナダ・マックマスター大学客員教授
TEL: 0564-55-7390
FAX: 0564-55-7201
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。

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、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、最近高度化された分子科学研究所放射光源UVSOR-IIを使って世界レベルの成果を挙げることができるようになっています。

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).
- 3) 初井、小杉、「共有結合性Ni化合物の偏光Ni 2p軟X線吸収と電子構造」、*固体物理* 37, 227 (2002).

専門領域

機能分子科学専攻

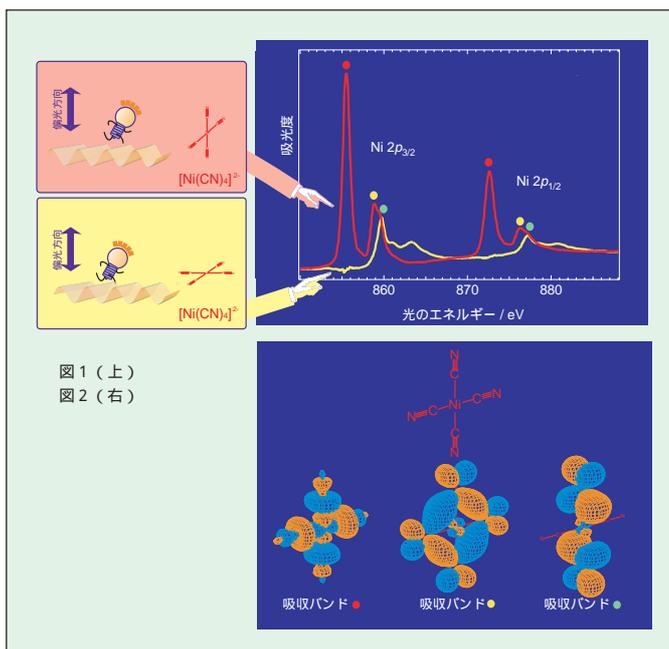


図1(上)
図2(右)

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

分子性結晶の電気伝導性についての最も古い研究として一般的教科書に記述されているのは約一世紀前のアントラセン結晶の光伝導の研究のようである。また、既に半世紀以前に赤松、井口らによって有機分子性結晶の抵抗の半導体的温度変化についての報告がなされている。

最初の有機超伝導体が報告されたのは1980年の事で、我国の有機超伝導体の開発研究は十数年以前の私達の発見によって幕が開けられた。殆ど同時に酸化銅高温超伝導体が、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ている。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。

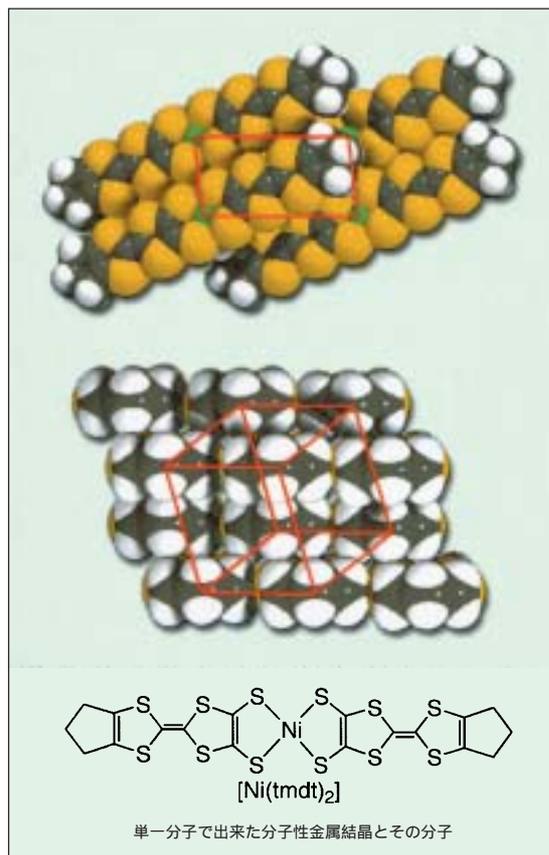
上述の有機超伝導体を始め、従来の全ての有機伝導体の結晶は必ず複数以上の分子(イオン)から構成されており、その結晶中に伝導キャリア-を発生させるためには伝導バンドを形成している分子と異種の化学種との間の電荷移動現象を用いることが必要であると信じられてきた。このため単一中性分子で出来た分子性結晶は絶縁体であると思われてきたのであるが、私たちは最近、拡張TTF骨格を持つ配位子を有する中性遷移金属錯体平面分子だけで出来た分子性結晶で極低温まで安定な3次元金属とな

るものを開発した(図参照)。これまでに幾つかの単一分子から出来た金属結晶が得られているが、最近、下図に示したNi(tm₂dt)₂分子の結晶を用いてde Haas-Van Alphen振動の観測がなされ単一分子の作る結晶に金属結晶であることを示すフェルミ面が確かに存在することが実証された。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本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せら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、その基礎としても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).



バックキーボウル・ヘテロフラレンの自在合成



櫻井 英博 (助教授)

1989年東京大学理学部卒業、1994年同大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士(理学) 東京大学大学院理学系研究科助手、日本学術振興会海外特別研究員(ウイスコンシン大学)、大阪大学大学院工学研究科講師、同助教授を経て、2003年10月より現職。
TEL: 0564-59-5525 FAX: 0564-59-5527
電子メール: hsakurai@ims.ac.jp

サッカーボール構造を有する C_{60} を始めとしたフラレン化合物は、その特異な構造より多くの物理学者、化学者の注目を集めていましたが、最近はこちらが特に電子材料などにおける次世代材料として有望視されており、最も基本的な構造を有する C_{60} の大量生産技術が開発されたことも相まって、近年精力的に研究が行われている物質群のひとつです。しかしながら、これらフラレン類は、先述した C_{60} や、 C_{70} など極く一部の化合物しか入手が容易ではなく、将来的により高機能な材料を設計しようとする際、その出発物質の貧困さが限界となることが予想されます。とりわけ、最近物性面や新たな鏑型分子・配位子として興味を持たれているヘテロフラレン類を合成するためには、全く異なる戦略が必要となります。そこで、非平面共役系炭素骨格自体を有機合成化学の手法を用いて自由自在に合成することができれば、以上の問題点を一挙に解決し、既存のフラレン化合物群にとらわれない新規な材料設計を可能にすると期待されます。特にヘテロフラレン類を位置特異的に合成する場合には、逐次合成の手法が極めて重要になると予想されます。

一方、フラレンの部分構造を有するボウル型共役炭素化合物(いわゆるバックキーボウル)も、単なるフラレン類のモデル化合物してのみならず、新規人工(ヘテロ)フラレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質群の基本骨格として、その重要性はますます高まりを見せています。しかしながら、

これらのバックキーボウル分子は、その大きな歪み構造のために一般に合成が非常に困難であり、これが研究の進展の大きな妨げとなっていました。

私は従来とは全く異なる発想でバックキーボウル分子の合成戦略を考案し、その結果、世界で初めて、 C_{60} の C_3 対称基本骨格構造を有する「スマネン」という化合物の合成に成功しました。しかも本合成法では、安価で入手容易なノルボルナジエンからわずか3~4工程で、しかも過酷な条件を必要とせず、すべて通常の実験室レベルの反応で行うことができます。このスマネン合成で用いた戦略は、広範囲でバックキーボウル・ヘテロフラレン合成に応用することが可能であり、今後、これまで実現困難であった様々な化合物群を作り出すことができるようになることと期待されます。

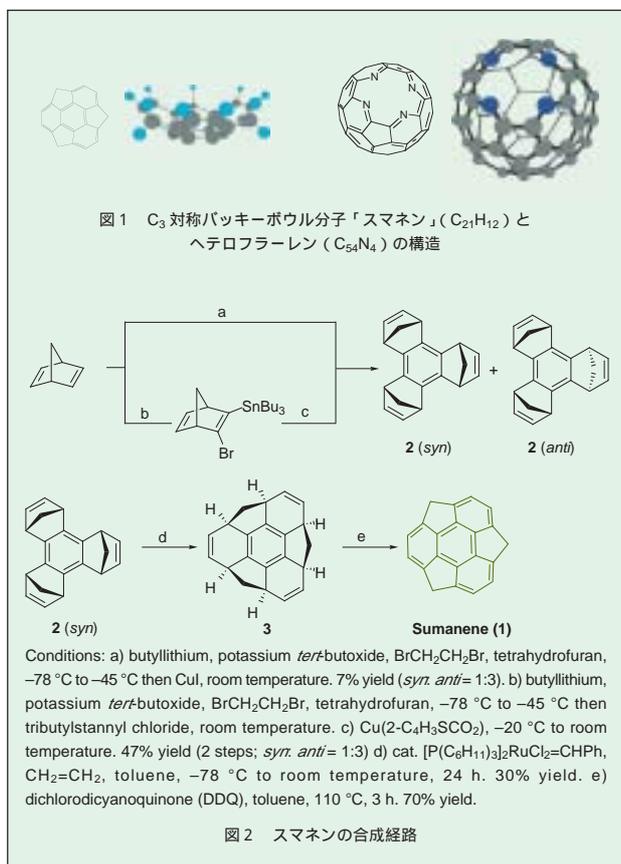
そこで我々のグループでは、この魅力あるバックキーボウル・ヘテロフラレン類をできるだけ「シンプル」にかつ「エレガント」に合成する経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指しています。合成化学者にしか到達し得ない未踏の領域を開拓していきたいと考えています。

参考文献

- 1) 櫻井英博, “ボウル型共役炭素化合物“スマネン”の実用的合成,” *生産と技術* **55**, p. 52 (2003) .
- 2) H. Sakurai, T. Daiko and T. Hirao, “A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment,” *Science* **301**, 1878 (2003).

専門領域

機能分子科学専攻



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

専
門
領
域

機能分子科学専攻

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。

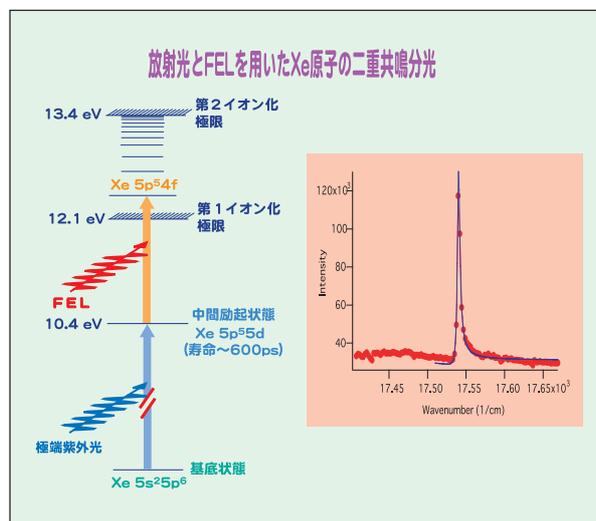
我々のグループは、シンクロトロン放射光を用いて、上記のような内殻励起分子に関する研究、特に動力学的過程について、海外の研究者も含めた共同研究を推進している。電子的脱励起過程と解離ダイナミクスをより深く理解するには、これまで広く行

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のマシン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) R. Guillemin *et al.*, "Dynamical Angular Correlation in Molecular Auger Decay," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203001 (2001).
- 2) R. Guillemin *et al.*, "Nondipolar Electron Angular Distributions from Fixed-in-Space Molecules," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033002 (2002).
- 3) E. Shigemasa *et al.*, "Double and triple excitations near the K-shell ionization threshold of N₂ revealed by symmetry-resolved spectroscopy," *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (2002).





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 2001年~物質・材料研究機構客員研究員
 TEL: 0564-55-7346 FAX: 0564-53-5727
 電子メール: taira@ims.ac.jp

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。トランジスターと同時期に発明されたレーザーも、今、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していた。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

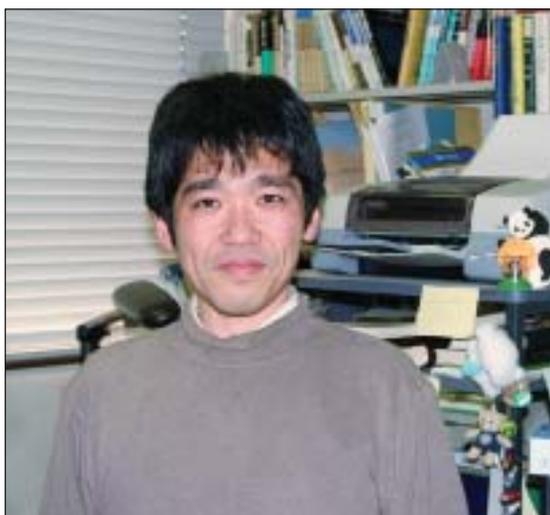
変換器と成りえる。LDの優れた特長を引き継いだ小型、多機能の特殊波長レーザーは、図に示すように基礎科学から通信・情報処理、環境計測など幅広い分野での応用が可能なため、その研究開発が期待されている。

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^{6,7)}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、分子科学への応用も進める予定である。

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) T. Dascalu, N. Pavel and T. Taira, "90 W continuous-wave diode edge-pumped microchip composite Yb:Y₃Al₅O₁₂ laser," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4086-4088 (2003).
- 5) Y. Sato, T. Taira, N. Pavel and V. Lupei, "Laser operation with near quantum-defect slope efficiency in Nd:YVO₄ under direct pumping into the emitting level," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 844-846 (2003).
- 6) H. Ishizuki, I. Shoji and T. Taira, "Periodical poling characteristics of congruent MgO:LiNbO₃ crystals at elevated temperature," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4062-4064 (2003).
- 7) T. Taira, "Promise of QPM-MgO:LiNbO₃ devices: Fabrication process and highly efficient wavelength conversion at room temperature," CLEO 2004 招待講演 (to be published 2004).





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/

専
門
領
域

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。カウンターイオンをかえたり、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 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的重要性が指摘されており、実際、電子状

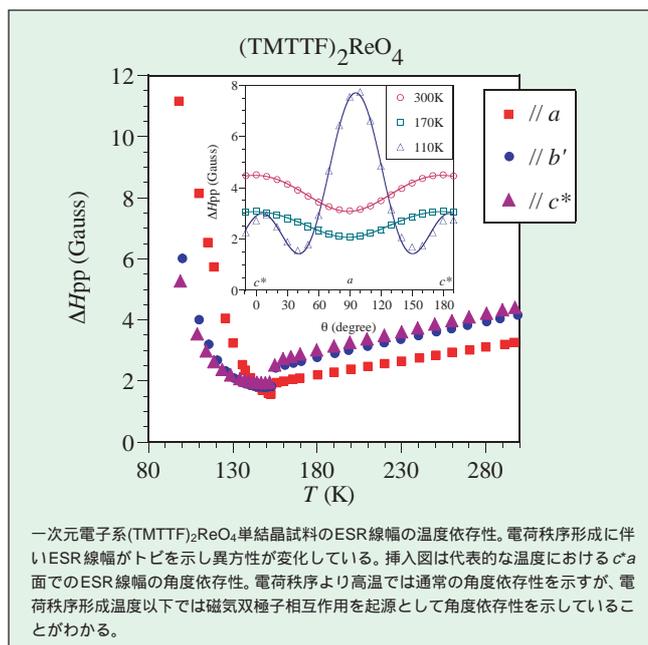
態理解の飛躍的な向上はそれによるところが大きい。選択的同位体置換体のNMRによる、分子性物質の理解を突き進めていくつもりである。

最近の研究の一例として、一次元電子系(TMTTF)₂XのESR研究を紹介する。高温金属相では、一連のTMTTF塩のESR挙動に定性的な差は見られないが、低温絶縁相では明瞭な差が見られる。特にESR線幅の異方性に注目すると一連のTMTTF塩は大きく3つのTypeに分けることができる。例えばReO₄塩ではESR線幅にトビが観測され、低温では異方性の変化とともに急激な線幅の増加が観測される。低温局在相のESR線幅の異方性を考察することにより、各Typeにおける電荷秩序配列に迫ることが出来る。電荷局在状態の詳細な電子状態を理解することは、強相関電子系の競合電子相を理解する上で非常に重要である。

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.*, "Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-Dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)₂X (PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022-2030 (2002).
- 3) T. Nakamura *et al.*, "Microscopic Investigation of a New Two-Component Organic Conductor with Itinerant and Localized Spins: (CHTM-TTP)₂TCNQ," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2208-2215 (2002).
- 4) T. Nakamura, "Possible Charge Ordering Patterns of the Paramagnetic Insulating States in (TMTTF)₂X," to appear in *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, (2003).





中村 宏樹 (所長)

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

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原子分子に適用出来る定式化と具体的応用に成功した。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) H. Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications," World Scientific; Singapore (2002).
- 4) G. V. Mil'nikov, *et al.*, "Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Application to Malonaldehyde," *J. Chem. Phys.* **119**, 10 (2003).
- 5) Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- 6) K. Nagaya, Y. Teranishi and H. Nakamura, "Control of Molecular Processes by a Sequence of Linearly Chirped Pulses," *J. Chem. Phys.* **117**, 9588 (2002).
- 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).

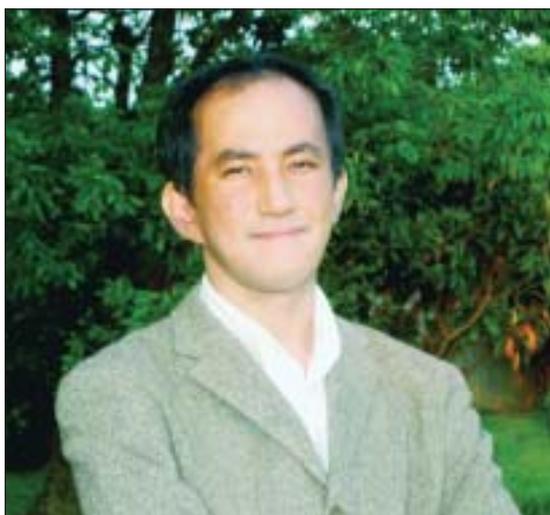
専門領域

機能分子科学専攻



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

超短パルス軟X線による分子ダイナミクス



菱川 明栄 (助教授)

1989年京都大学工学部物理工学科卒 1994年同大学大学院工学研究科博士課程修了 同年東京大学大学院総合文化研究科助手、1997年同大学院理学系研究科助手、1998年同講師、1999年同助教授を経て、2003年4月より現職工学博士 原子衝突協会若手奨励賞、日本分光学会賞(論文賞)
TEL: 0564-55-7419 FAX: 0564-55-7394
電子メール: hishi@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

一般に、光吸収や衝突によって高いエネルギー状態におかれた分子は、その後、きわめて短い時間スケールで刻一刻とその構造をかえていき、最後に反応生成物となります。高速で進行する化学反応過程の研究には、これまで可視紫外領域フェムト秒レーザーを用いた様々な分光法が用いられ、例えば生成物収量の時間変化を調べることによって、分子の運動のようすが議論されてきました。

私たちの研究グループでは、分子ダイナミクスの理解へ向けての新たなアプローチとして、「シンクロトロン放射光および高強度超短パルスレーザーを用いた超短パルス軟X線光源の開発」と「超短パルス軟X線によるフェムト秒・アト秒分子ダイナミクスの実時間追跡」をめざして研究を進めています。

研究目標の一つに、「分子構造変形過程の直接追跡」を掲げています。一般に、軟X線領域の高いエネルギーを持つ光を分子に照射すると、特定の原子の原子核近傍に存在する「内殻電子」のイオン化がおきます。生成した自由電子は周りの原子に散乱されて放出されるので、標的とした原子の周りにはどのように原子が配置されているか、すなわち分子がどのような構造を持っているかあるいはX線吸収スペクトルにみられる微細構造の解析などによって詳細に調べることが可能です。

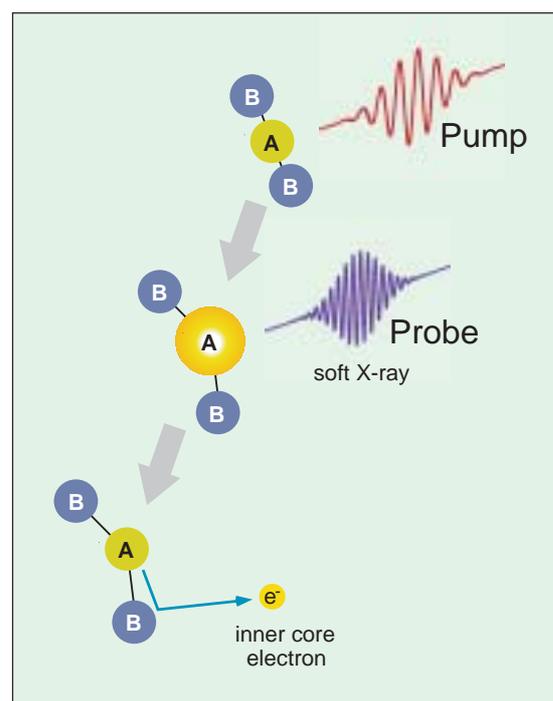
このような短パルス軟X線による反応追跡の手法は、あらかじめ標的分子の電子状態構造についての知識が必要とされないうえに、反応過程を直接分子構造の変化として捉えることができるため、クラス

ターや表面、溶液系などの複雑な系で起きる超高速度現象に対して広く用いることができます。またアト秒領域の高い時間分解能が期待できることから、例えばこれまで困難であった強い光子場の中で進行する分子過程の研究に適応できると期待されます。最近の研究で、原子分子内のクーロン場の大きさに匹敵するほどの電場成分を持つ強光子場における分子は、振動領域に比べて質的に大きく異なった挙動を示すことが明らかにされてきました¹⁾。なかでも、レーザーとの相互作用によって分子はその構造を大きく変えることが見いだされおり^{2,3)} 強光子場において生成した「ドレストポテンシャル」の形状を反映しているものと考えられています。これまでこの構造変形過程は、光子場が消滅した後に残された解離生成物の運動量分布に基づいて調べられてきましたが、短パルス軟X線を用いることによって、きわめて強い光子場にさらされている分子の姿を実時間で追跡することが可能になると考えています。

このような開拓的な研究を支えるのは、化学や物理学、レーザー工学、加速機工学など多くの学術分野の密接な連携です。広い分野からのみなさんの参加を期待しています。

参考文献

- 1) 菱川明栄、山内 薫、「強光子場中の分子 配向、変形、爆発」、*日本物理学会誌* **56**, 2 (2001).
- 2) A. Hishikawa, A. Iwamae and K. Yamanouchi, "Ultrafast deformation of the geometrical structure of CO₂ induced in intense laser fields," *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- 3) H. Hasegawa, A. Hishikawa and K. Yamanouchi, "Coincidence momentum imaging of Coulomb explosion of CS₂ in intense laser fields," *Chem. Phys. Lett.* **349**, 57 (2001).





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
 界面における液体の統計力学

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。

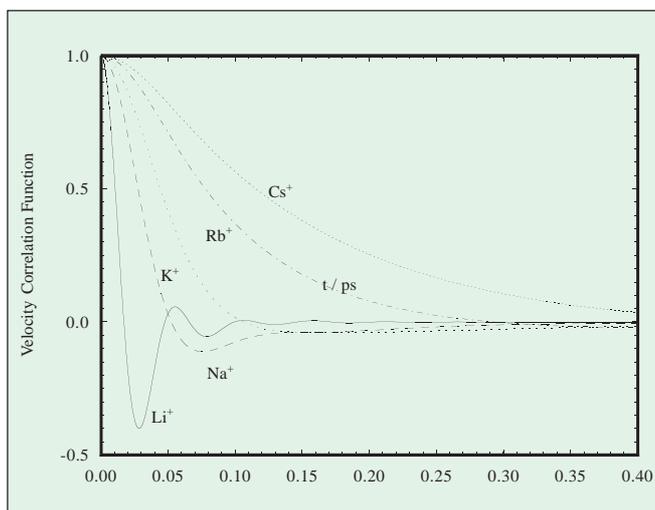
の課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造とその安定性を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。従って、水は生体高分子の安定性に本質的関わりをもっている。拡張RISM理論を使って生体高分子の構造安定性の問題に取り組む。さらにこの方法を使って、蛋白質のフォールディングの問題に挑戦する (岡本グループと共同)。

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。

固液界面、液液界面、炭素細孔など界面における液体の構造やダイナミクスは通常のパルクの液体とは異なっており、近年、注目を集めている。とりわけ、細孔中の液体は新素材として様々な応用が考えられている。一方、その理論的取り扱いには極めて遅れており、この分野に分子レベルの理論を構築することが強く求められている。

参考文献

- 1) F. Hirata, "Molecular Theory of Solvation," Kluwer-Springer Academic (2003).
- 2) F. Hirata, "Chemical Processes in Solution Studied by an Integral Equation Theory of Molecular Liquids," *Bull. Chem. Soc. Jpn. (account)* **71**, 1483 (1998).



金属酵素の機能発現の分子機構



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/

専
門
領
域

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。どうして金属酵素はわずかな種類の金属イオンから非常に多くの種類の反応ができるのでしょうか？ 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、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) 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).
- 2) H. Fujii, "¹³C-NMR Signal Detection of Iron Bound Cyanide Ions in Ferric Cyanide Complexes of Heme Proteins," *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5936–5937 (2002).
- 3) H. Fujii and Y. Funahashi, "Trigonal Bipyramidal Ferric Aqua Complex with Sterically Hindered Salen Ligand as a Model for Active Site of Protocatechuate 3,4-Dioxygenase," *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 3638–3641 (2002).

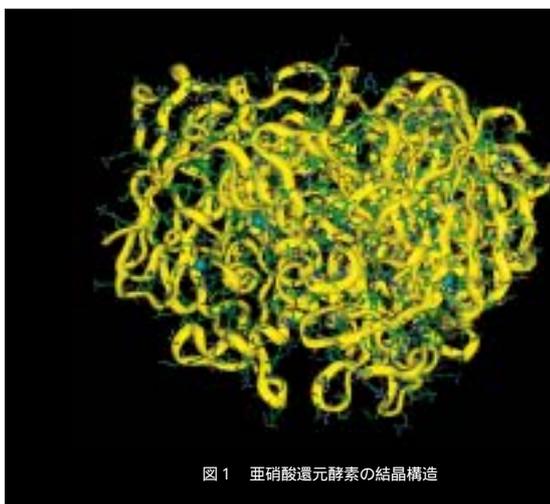


図1 亜硝酸還元酵素の結晶構造

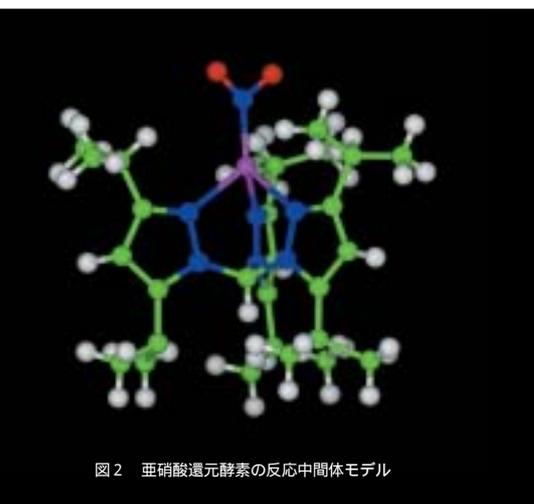


図2 亜硝酸還元酵素の反応中間体モデル

機能分子科学専攻



森田 明弘 (助教授)

1988年東京大学理学部化学科卒、1990年同大学院理学系研究科修士課程修了、1992年京都大学大学院理学研究科博士後期課程中退、博士(理学) 京都大学理学部助手を経て2004年1月より現職
 TEL: 0564-55-7461 FAX: 0564-55-7025
 電子メール: amorita@ims.ac.jp

本研究グループでは、電子状態理論や分子動力学シミュレーションなどの計算手段を用いて、不均質化学現象の解明を目指しています。ここでいう「不均質」とは、気相と液相など複数の相にまたがった化学現象を指し、いろいろな界面現象や大気化学など身近に多くの例をみることができます。たとえば近年の大気環境化学のなかで極めてホットな問題であるエアロゾル化学は、不均質現象がまともに関与する問題でもあります。しかしこれらの現象を分子レベルで理解することは非常に難しく、理論化学にとってもチャレンジングな対象といえます。界面に対する理解が進むにつれて、従来主としてよく規定された固体表面を研究してきた表面科学との接点も、今後ますます大きくなっていくと考えられます。

不均質現象については詳細な分子レベルの情報が乏しいため、研究には二つの問題意識が必要となります。 どうしたら分子レベルの知見を引き出すことができるのか、 従来の比較的粗いモデルや現象論的な理解がどこまで成り立つのか。そこで上のそれぞれの問題意識に即して、研究の内容を以下に紹介します。

界面構造に対する和周波発生スペクトルの理論
 可視光と赤外光を界面に照射

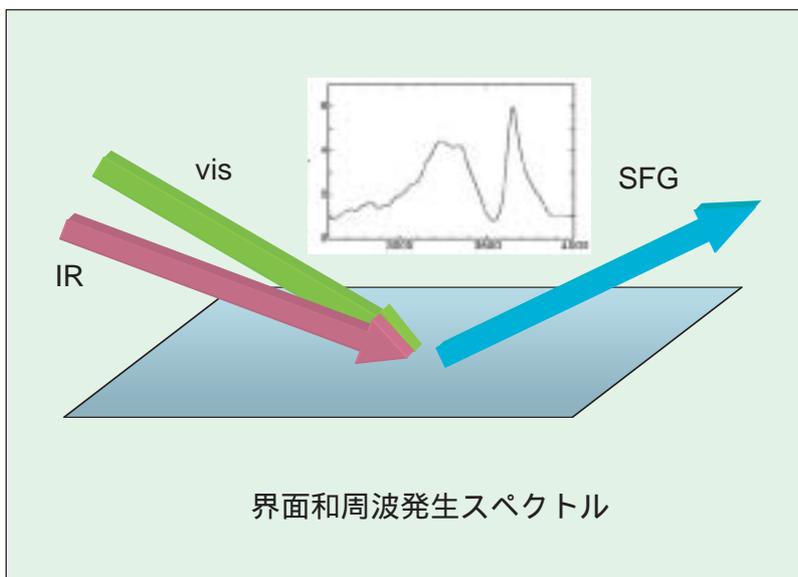
して和周波光を検出する非線形分光法は、界面構造を研究する新しい方法として非常に注目を集めています。この方法は界面の情報を選択的に得られるにもかかわらず、他の多くの方法と異なり真空条件を必要としないため、気液界面や液液界面など従来ほとんど分子レベルの検出手段が難しかった研究対象への広がりが期待されています。我々は、電子状態理論と分子動力学シミュレーションを用いて、実験的な和周波スペクトルを非経験的に計算し解析する方法を、世界に先駆けて提出しました。今後実験と理論の緊密な連携のもとに、界面構造の理解と応用を目指していきます。

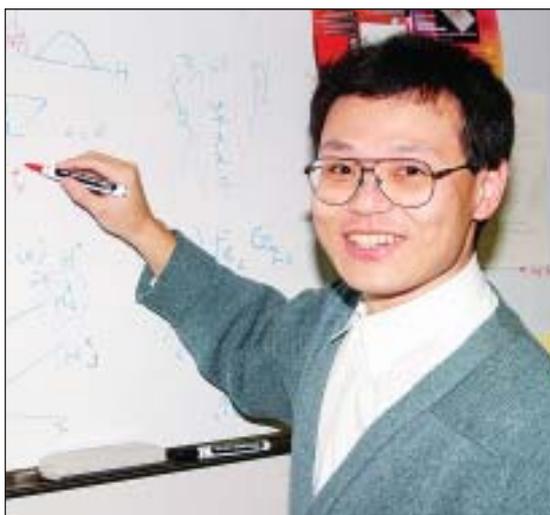
界面物質移動の理論

不均質な場のもとでの化学反応速度や核形成・成長などによって、界面での物質移動が基礎的な重要性をもっています。しかし実際に観測される物質移動は、バルク中の拡散や溶解度など多くの要因を含んだ複雑なもので、従来の経験的なモデルにはしばしば甚だしい曖昧さが残されています。物質移動に伴う界面現象とバルク現象を正しく分離することは実験では困難なため、我々は理論計算からアプローチしてきました。それをふまえて、実際の物質移動を分子レベルの界面現象と結びつけて理解することを目指します。

参考文献

- 1) A. Morita and J. T. Hynes, "A Theoretical Analysis of the Sum Frequency Generation Spectrum of the Water Surface II. Time-Dependent Approach," *J. Phys. Chem. B* **106**, 673–685 (2002).
- 2) A. Morita, M. Sugiyama and S. Koda, "Gas-Phase Flow and Diffusion Analysis of the Droplet Train/Flow Reactor Technique for the Mass Accommodation Processes," *J. Phys. Chem. A* **107**, 1749–1759 (2003).





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/>

専門領域

機能分子科学専攻

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、 πd 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。

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型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。

電荷秩序、分極秩序のナノドメインと揺らぎ交互積層型電荷移動錯体の中性イオン性相転移などは二量化と強誘電秩序を伴うことがある。電荷秩序と格子秩序の絡み合いおよび秩序の異なるドメイン間の境界の競合を明らかにする。異方性が強いために、鎖内と鎖間で相互作用

用が定性的に異なり、新たな電子相を生む。その周辺の密度の感受率と分極の感受率の異常とナノ構造の関連を追及する。

金属錯体の平衡と非平衡における電子相変化

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電荷または分極の整列相が格子変位を伴って現れる。光照射により非平衡相転移も起こるが、その様子は熱平衡におけるほど単純でない。光励起における電荷移動の詳細や電荷秩序のコヒーレンス回復力に大きく依存する。時空間上で階層的な秩序形成過程を議論する。

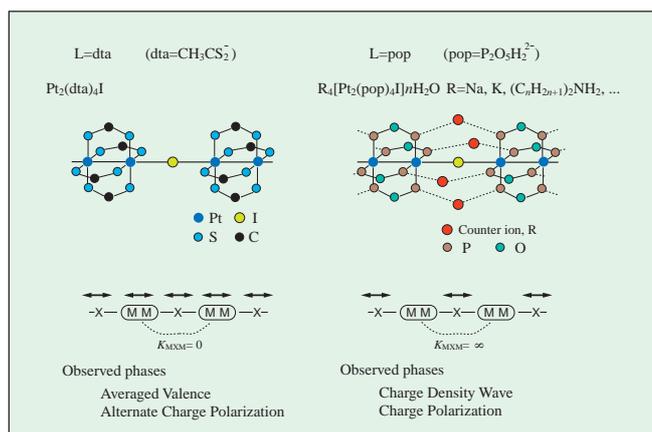
擬1次元系の量子相転移と次元クロスオーバー

擬1次元有機導体は分子軌道重なり of 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。

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) N. Miyashita, M. Kuwabara and K. Yonemitsu, "Electronic and Lattice Dynamics in the Photoinduced Ionic-to-Neutral Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model," *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2282 (2003).
- 2) K. Yonemitsu and N. Miyashita, "Coherence Recovery and Photoinduced Phase Transitions in One-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Platinum Complexes," *Phys. Rev. B* **68**, 075113 (2003).
- 3) J. Kishine and K. Yonemitsu, "Dimensional Crossovers and Phase Transitions in Strongly Correlated Low-Dimensional Electron Systems: Renormalization-Group Study," *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 711 (2002).





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を経て1983年より分子研教授 現在は統合バイオサイエンスセンター教授 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 2002年日本化学会賞受賞
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。

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、アミロイド化の構造化学

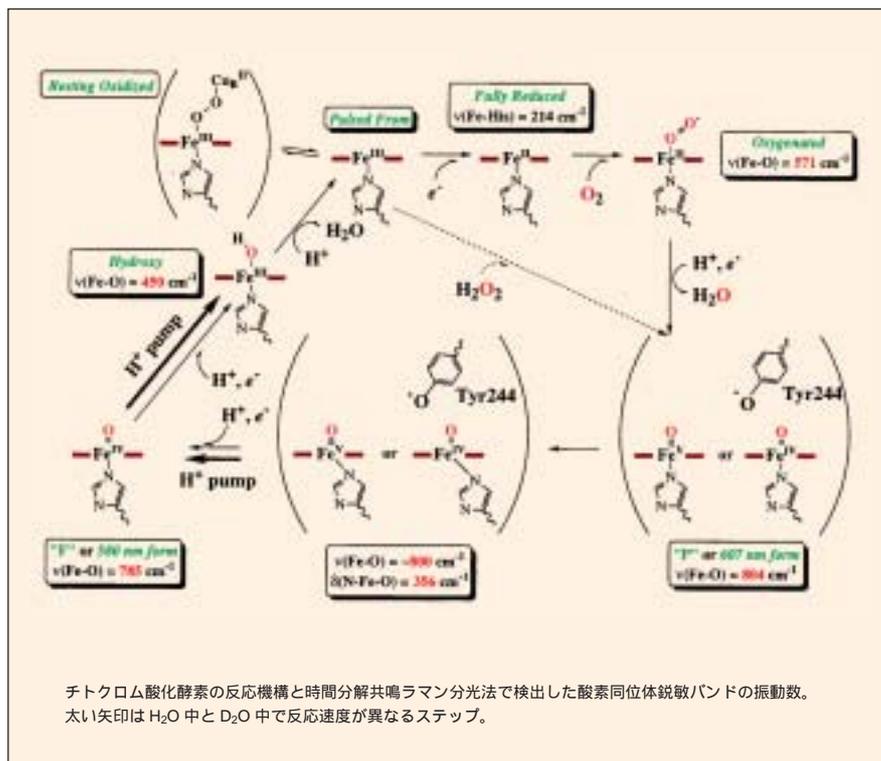
金属タンパク質活性部位の構造 - 機能相関

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を手がけている。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。また、偏光顕微赤外分光法でタンパクのアミロイド化の構造化学の研究を新たに始めた。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) N. Haruta and T. Kitagawa, "Time-Resolved UV Resonance Raman Investigation of Protein Folding Using a Rapid Mixer: Characterization of Kinetic Folding Intermediates of Apomyoglobin," *Biochemistry* **41**, 6595-6604 (2002).
- 2) A. Sato, Y. Sasakura, S. Sugiyama, I. Sagami, T. Shimizu, Y. Mizutani and T. Kitagawa, "Stationary and Time-Resolved Resonance Raman Spectra of His77 and Met95 Mutants of the Isolated Heme Domain of a Direct Oxygen Sensor from *E. coli*," *J. Biol. Chem.* **277**, 32650-32658 (2002).



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。

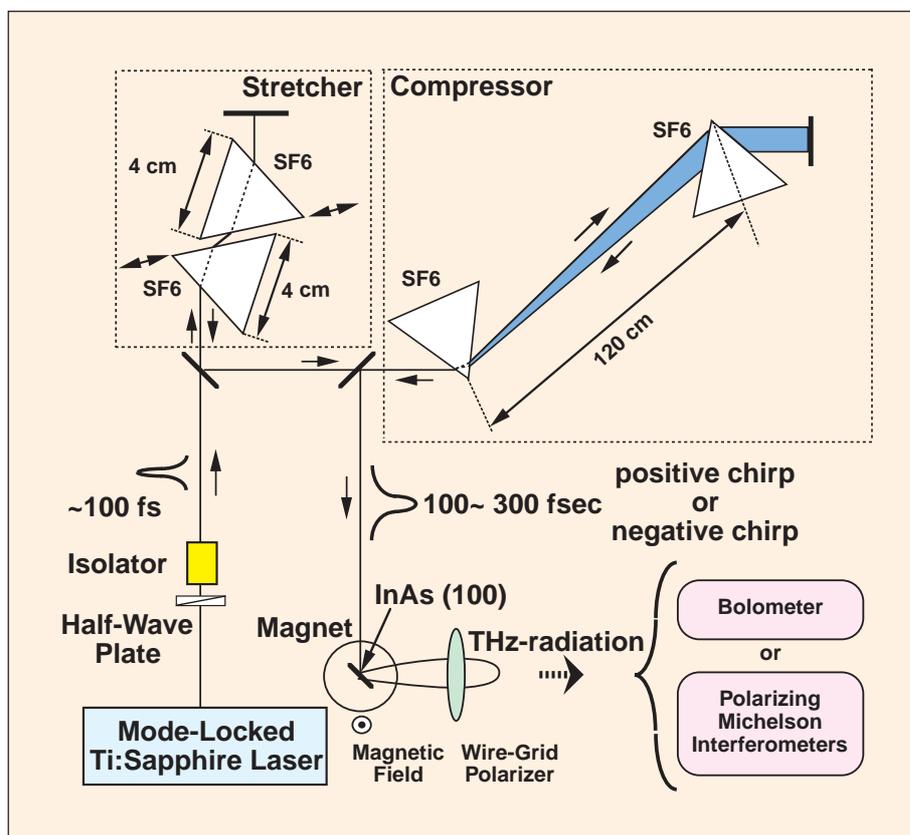
理学応用を考える上でのレーザー光の特徴は、時間、波長(エネルギー)、空間領域でのコヒーレンスを高精度に制御できる光である点にあり、言い換えればレーザーを上手にデザインすれば、数多くの光子を非常に限られた空間、時間、波長(エネルギー)に集中する事が出来る。この特徴を分光学に生かせ

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) Z. Liu, T. Kozeki, Y. Suzuki, N. Sarukura, K. Shimamura, T. Fukuda, M. Hirano and H. Hosono, "Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using $Ce^{3+}:LiCaAlF_6$ as broad-band, solid-state gain medium," *Opt. Lett.* **26**, 301-303 (2001).
- 2) H. Takahashi, Y. Suzuki, M. Sakai, S. Ono, N. Sarukura, T. Sugiura, T. Hirosumi and M. Yoshida, "Significant enhancement of terahertz radiation from InSb by use of a compact fiber laser and an external magnetic field," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2005-2007 (2003).
- 3) H. Takahashi, A. Quema, R. Yoshioka, S. Ono and N. Sarukura, "Excitation fluence dependence of terahertz radiation mechanism from femtosecond-laser-irradiated InAs under magnetic field," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1068-1070 (2003).



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/

原子や分子が数個から数百個程度会合すると、ナノメートルサイズの超微粒子(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てきたただ単に小さい粒子ではなく、バルク固体からは予想もつかない特異的な性質や機能を持つユニークな物質として捉えることができます。また、ナノクラスターの諸性質がその構成原子数(サイズ)によって劇的に変化することから、触媒、電子素子、磁性材料、センサーなどの機能性材料の基盤素材として近年特に大きな注目を集めています。我々は、様々な有機分子で保護された金属クラスターを対象として、新しい機能を探索しながら、構造との因果関係を解き明かし、機能発現のメカニズムに迫りたいと考えています。現在の主な研究テーマと概要は以下の通りです。

単分子膜保護金属クラスターの化学的調製・サイズ選別・構造評価

金属の微粒子も1ナノメートル程度まで小さくなると、金属としての性質が失われ絶縁体的な性質を持つようになります(金属-絶縁体転移)。このように「クラスターらしさ」が発揮されるのはサブナノメートル領域ですが、このサイズ領域のクラスターに関する研究はほとんど未開拓の状態です。そこに切り込んでゆくためには、まず調製法を確立することが重要な課題であることは言うまでもありません。我々は、チオール分子が持つ還元能と金属クラスターに対する保護能を利用した簡便な調製法を開発しました。また、電気泳動法を利用して、原子分解能でサイズが揃った金属クラスターの単離に成功しました。こうして調製した

サブナノメートルサイズの金属クラスターの化学組成は、エレクトロスプレーイオン化などの質量分析法を駆使して精密に解析しています。

金属クラスター表面上の単分子膜の構造と安定性

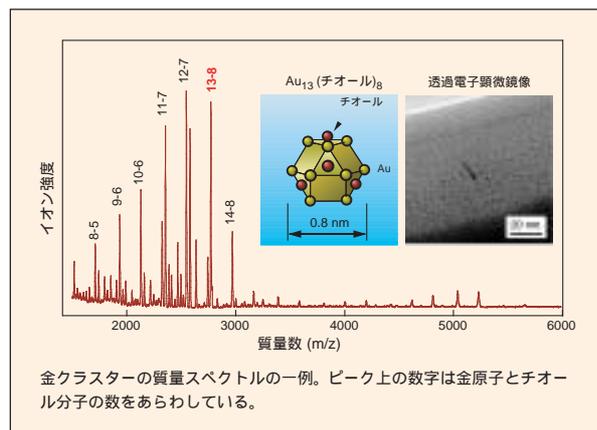
有機単分子膜はただ単に金属クラスターを保護・安定化するだけでなく、電子輸送などの諸物性の発現や超格子形成能などに直接関わっています。アルカンチオールなどによって保護された金属クラスターを調製し、その単分子膜の構造と安定性をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、透過型電子顕微鏡(TEM)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)などを用いて系統的に調べています。保護膜の構造に関する情報をもとに、GPCによるコアサイズの評価や選別が可能となりました。

単分子膜保護金属クラスターを用いた新規触媒系の構築

金属コアと有機単分子膜の構造が規定された金属クラスターは、さまざまな機能を発現させるための基本単位として今後幅広い分野で活躍することが予想されます。特に我々はこれらのクラスターを出発物質として新しい触媒系を構築することを目指しています。そのために新しい実験装置を製作しながら、担体への固定化や保護分子膜の除去技術などに繋がる基本的な現象を詳細に調べています。

参考文献

- 1) Y. Negishi and T. Tsukuda, "One-pot Preparation of Subnanometer-sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046 (2003).
- 2) H. Murayama, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Nagata and T. Tsukuda, "EXAFS Study on Interfacial Structures of Pd Clusters and *n*-Octadecanethiolate Monolayers: Formation of PdS Interlayer," *Chem. Phys. Lett.* **376**, 26 (2003).
- 3) S. Sato, N. Yamamoto, K. Nakanishi, H. Yao, K. Kimura, T. Narushima, Y. Negishi and T. Tsukuda, "Self-assembly of Si Clusters into Single Crystal Arrangements: Formation of Si₁₀ Cluster Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L616 (2003).
- 4) Y. Negishi and T. Tsukuda, "Visible Photoluminescence from Nearly Monodispersed Au₁₂ Clusters Protected by meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *Chem. Phys. Lett.* **383**, 161 (2004).





松本 吉泰 (教授)

1975年京都大学工学部卒、1981年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士 米国ピッツバーグ大学博士研究員、理化学研究所研究員、分子科学研究所助教授、総合研究大学院大学教授を経て、2003年より現職
TEL: 0564-55-7360 FAX: 0564-54-2254
電子メール: matsumoto@ims.ac.jp
ホームページ: <http://sendou.soken.ac.jp/~matsumoto/>

反応を制御することは化学者にとってもっとも大きな夢の一つでしょう。本研究グループは触媒のような伝統的な方法も含まれますが、光や電子といった非熱的なソースを用いた固体表面での反応制御を目指しています。それには、まず固体表面反応という不均一反応のメカニズムを明らかにしなければなりません。表面化学反応の特徴は、反応の過程で吸着種の分子構造や電子状態が表面構成原子との相互作用を常に受けることにあります。これは速いエネルギー散逸過程の原因

であると共に、表面の触媒活性が顕在化する原因でもあります。従って、表面化学反応を理解するためには表面の構造、電子状態のみならず、吸着種との相互作用、及び、これらを通じた多様な素過程のダイナミクス、また、反応の空間・時間領域での発展の様子を明らかにしていかなければ

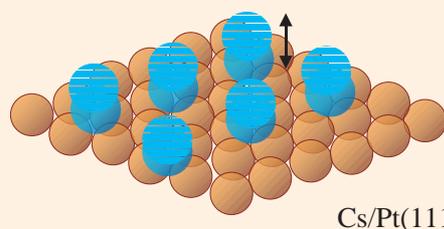
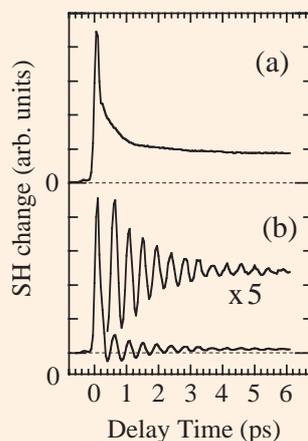
りません。

そこで、本研究グループでは、フェムト秒領域の時間分解能を持った表面に鋭敏な様々な光非線形分光を開発し、これを用いて吸着分子のエネルギー散逸過程や表面化学反応のダイナミクスを明らかにすることを一つの研究の柱にしています。また、不均一反応のメカニズムを知るには空間分解能の優れた方法による実空間での直接観察が不可欠です。このために、原子分解能を持つ温度可変走査型トンネル顕微鏡による研究をもう一つの柱としています。これらの研究の手段として、超高真空、電子分光、レーザー分光、走査型顕微鏡など最先端科学技術を組みあわせています。本研究グループは最近、図にあるようにフェムト秒レーザーにより金属表面上に吸着した原子の振動運動を位相をそろえて誘起し、さらに表面第2高調波発生分光により、これが減衰する様子を実時間観測することに世界で初めて成功しました。また、走査型トンネル顕微鏡観察によって金属表面上に一次元にならんだ化合物の揺らぎ運動と反応との関係を明らかにするなど、新しい表面化学反応研究の開拓に取り組んでいます。

参考文献

- 1) K. Watanabe, *et al.*, "Impulsive excitation of a vibrational mode of Cs on Pt(111)," *Chem. Phys. Lett.* **366**, 606–610 (2002).
- 2) O. Nakagoe, *et al.*, "Role of structural fluctuation in a surface reaction studied by scanning tunneling microscopy: The CO + O → CO₂ clean-off reaction on Ag(110)(2×1)-O," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226105 (2003).
- 3) Z. Liu, *et al.*, "Reaction intermediates in the oxidation of methanol on a Pt(111)-(2×2)O surface," *J. Chem. Phys.* **119**, 4879–4886 (2003).

コヒーレント表面フォノン



時間分解表面第二高調波発生でみる表面吸着原子の振動モードの実時間観測