

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

2006年度

教員紹介

構造分子科学専攻

青野 重利
宇理須恆雄
大島 康裕
岡崎 進
岡本 裕巳
小澤 岳昌
川口 博之
木村 真一
鈴木 敏泰
田中 晃二
江 東林
佃 達哉*
永瀬 茂
永田 央
西 信之
信定 克幸
見附孝一郎
薬師 久彌
横山 利彦

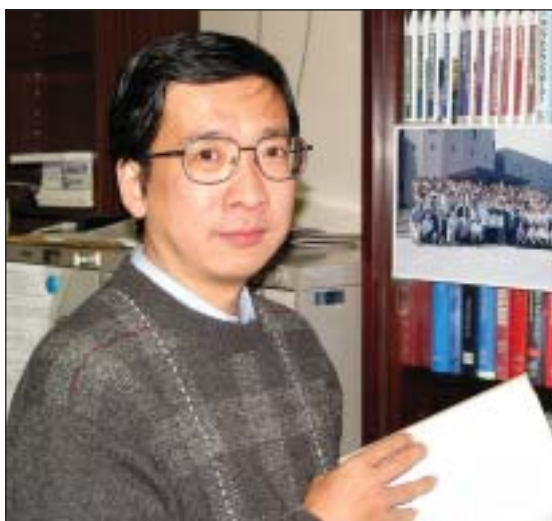
機能分子科学専攻

魚住 泰広
大森 賢治
小川 琢治
加藤 政博
小杉 信博
小林 速男
斉藤 真司
櫻井 英博
繁政 英治
平等 拓範
中村 敏和
西村 勝之
菱川 明栄
平田 文男
藤井 浩
松本 吉泰*
森田 明弘
米満 賢治

*印は先導科学研究科併任



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: 0564-59-5575 FAX: 0564-59-5576
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。あらかた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、これまでになく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ータンパク質 (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ータンパク質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、これらセンサー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) S. Aono, "Biochemical and Biophysical Properties of the CO-Sensing Transcriptional Activator CooA," *Acc. Chem. Res.* **36**, 825–831 (2003).
- 2) S. Inagaki, C. Masuda, T. Akaishi, H. Nakajima, S. Yoshioka, T. Ohta, T. Kitagawa and S. Aono "Spectroscopic and redox properties of a CooA homologue from *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*," *J. Biol. Chem.* **280**, 3269–3274 (2005).
- 3) K. Kobayashi, S. Yoshioka, Y. Kato, Y. Asano and S. Aono, "Regulation of aldoxime dehydratase activity by redox-dependent change in the coordination structure of the aldoxime-heme complex," *J. Biol. Chem.* **280**, 5486–5490 (2005).
- 4) S. Yoshioka, K. Kobayashi, H. Yoshimura, T. Uchida, T. Kitagawa and S. Aono, "Biophysical properties of a c-type heme in chemotaxis signal transducer protein DcrA," *Biochemistry* **44**, 15406–15413 (2005).



CO センサータンパク質の結晶



CO センサータンパク質の分子構造

専門領域

構造分子科学専攻

ナノ加工と生体情報伝達素子の研究



宇理須 恒雄（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

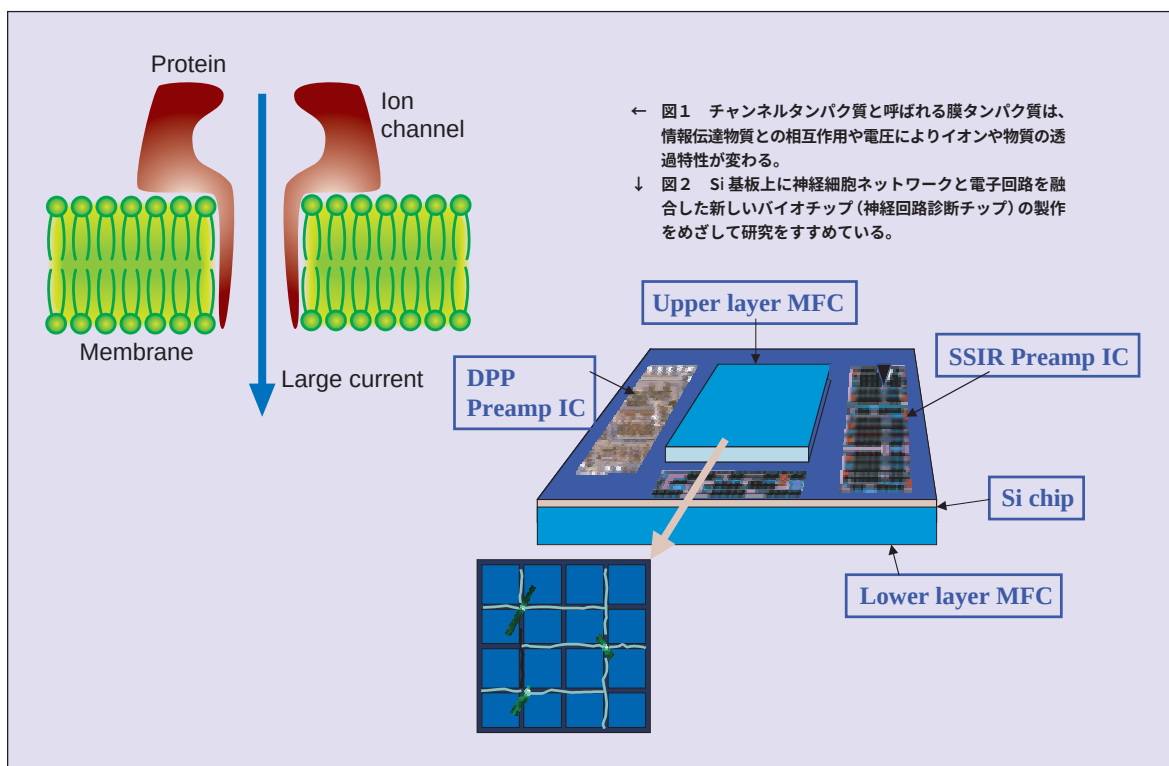
構造分子科学専攻

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) R. Tero, M. Takizawa, Y. -J. Li, M. Yamazaki and T. Urisu, "Lipid membrane formation by vesicle fusion on silicon dioxide surfaces modified with alkyl self-assembled-monolayer-islands," *Langmuir* **20**, 7526-7531 (2004).
- 2) R. Tero, T. Urisu, H. Okawara and K. Nagayama, "Deposition of lipid bilayers on the OH-density-controlled silicon dioxide surfaces," *J. Vac. Sci. Technol., A* **23**, 751-754 (2005).
- 3) N. Misawa, S. Yamamura, R. Tero, Y. Nonogaki and T. Urisu, "Immobilization of avidin on COOH-modified SiO₂/Si(100) surface and characterization by AFM and BML-IRRAS," *Chem. Phys. Lett.* (2005), in printing.
- 4) Y. -H. Kim, Md. M. Rahman, Z. -L. Zhang, R. Tero and T. Urisu, "Supported lipid bilayer formation by the vesicle fusion induced by the vesicle-surface electrostatic attractive interaction," *Chem. Phys. Lett.* (2005) in printing.
- 5) T. Urisu, Md. M. Rahman, H. Uno, R. Tero, Y. Nonogaki, "Formation of high resistance supported lipid bilayer on the surface of Si substrate with micro electrodes in printing," *Nanomedicine* (2005) in printing.



分子運動の量子状態操作法の開拓



大島 康裕 (教授)

1984年 東京大学理学部卒 1986年 同大学院理学系研究科修士課程修了 1988年 同博士課程中退 同年 東京大学大学院総合文化研究科助手、1996年 京都大学大学院理学研究科助教授を経て、2004年9月より現職 1989年 東京大学博士 (理学)
TEL: 0564-55-7430 FAX: 0564-54-2254
電子メール: ohshima@ims.ac.jp

紙の上に書いた分子式は分子の骨組みだけを教えてくださいますが、実際の分子は空間を飛行し、回転し、振動しています。室温の条件であっても、典型的な分子で1秒間に300 m飛び回り、 10^{11} 回も回転し、振動は $10^{12} \sim 10^{13}$ 回に達します。このような分子の運動を自在に操作することは、物質をミクロなレベルで研究する者にとって1つの大きな夢です。私たちの研究グループは、レーザーに代表される分子科学研究のための様々なアイテムを活用して、この夢の実現に挑戦しようとしています。

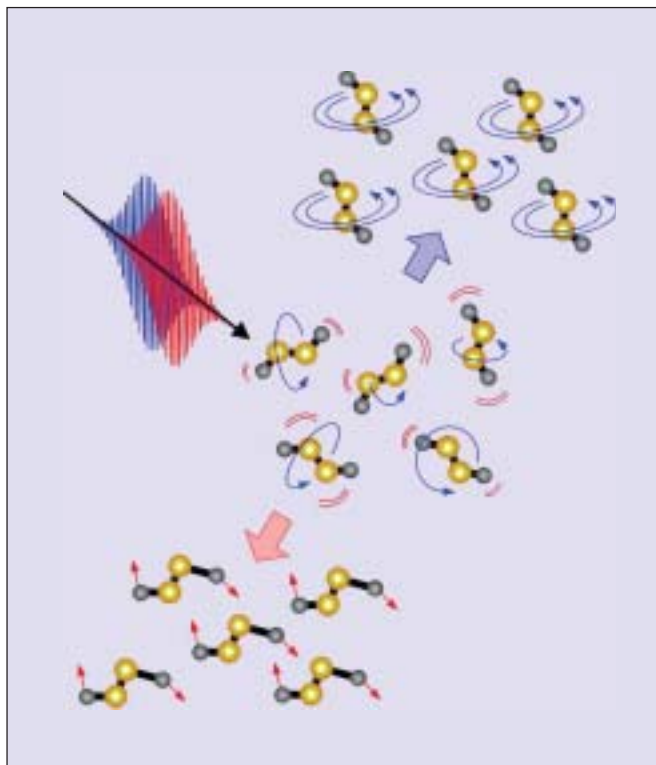
私たちは、分子の量子力学的運動状態を操作する方法として、以下のような3つの相補的なアプローチを考えています。まず第1は、強力な静電場、もしくは、分子の運動に比べて十分ゆっくりとした時間スケールで変化する電場（ナノ秒レーザーの光電場）を利用して、回転運動を拘束して空間的に分子の向きを揃える方法です。私たちのグループでは既に、200 kV/cmという高静電場を極性分子に加え、気相孤立状態で配向を制御した分子集団の電子スペクトルの観測に成功しています。電場をさらに強くすると、回転運動の制御ばかりでなく振動や電子状態のミキシングも誘起できると期待しています。第2は、回転や振動運動と同程度の時間スケールの極短光パルスを用いて「瞬間的に」分子に撃力を加え、回転や振動運動を励起する方法です。この場合、分子の運動は、固有状態の位相が揃った重ね合わせである量子波束になります。波束

運動を第2の極短パルスで直接観測したり、固有状態分布に焼き直して観測することを計画しています。撃力の加え方を制御して、全ての分子が揃って単一のスピードで回転もしくは振動している状況を作り出すことが目的です。第3の方法は、複数のコヒーレンスの良い光との相互作用によって、特定の振動・回転量子状態へ分布を完全に移動するものです。この場合は、全ての分子が単一の量子固有状態にある状況を作り出すのが目的となります。

以上の方法論の開発に際しては、エネルギー分解能が高いレーザーと、時間分解能が高いレーザーの両者を使いこなすことが不可欠となります。私たちは、レーザーの2つの極限的な性能を組み合わせる、世界的に見てもユニークな取り組みで研究を進めて行きたいと考えています。

分子運動の量子状態操作法は、さまざまな分野への応用・発展が期待されます。私たちは、その中でも、分子科学の基本的課題を研究する新たなツールとして利用することに重点を置きたいと考えています。具体的には、①分子間相互作用の詳細決定、②高励起振動・回転状態の量子準位構造の解明と波動関数のキャラクタリゼーション、③単一量子状態の反応ダイナミクスの追跡と制御、への応用を目指しています。

私たちのグループは、分子科学研究所で研究を開始してまだ2年足らずの新しい研究室です。文字どおり「1から研究を創り出す」気概に燃えた、元気のある諸君を歓迎します。



専門領域

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、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

①溶液中における溶質の分子振動量子動力学

分子振動緩和や振動状態間デコヒーレンスなど、溶液中における溶質の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。これまですでに、経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、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。

②溶液中におけるプロトン移動の量子動力学

量子-古典混合系近似に基づいて、水溶液中における分子内プロトン移動の量子動力学シミュレーションを行っている。これにより、振動励起に端を発した熱的移動と溶媒分子の運動との相関など、移動機構について分子レベルでの動的解析を行っている。

II. 複雑な古典凝集系の計算機シミュレーション

①ミセル生成の分子論

イオン性、非イオン性の両親媒性分子が水溶液中に生成する球状ミセル、棒状ミセルなどに対し、熱力学的積分法に基づいたシミュレーションからの自由エネルギー計算により、安定性のミセルサイズ依存性の検討を進めている。また、これらミセルの構造と動力

学について、集団運動にも注目しながら詳細な解析を進めている。

②生体膜

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、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、さらには細胞の単純モデルであるベシクルへの展開も大規模高並列演算に基づいて検討している。

③タンパク質の機械的一分子操作

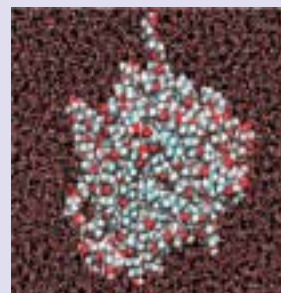
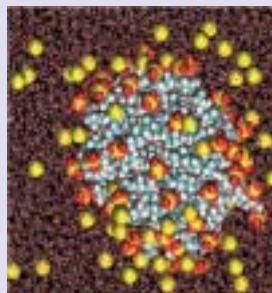
非接触型原子間力顕微鏡の機構を利用して試みられつつあるタンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロファイルの分子論的な意味を明らかにするとともに、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進めている。

④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た。

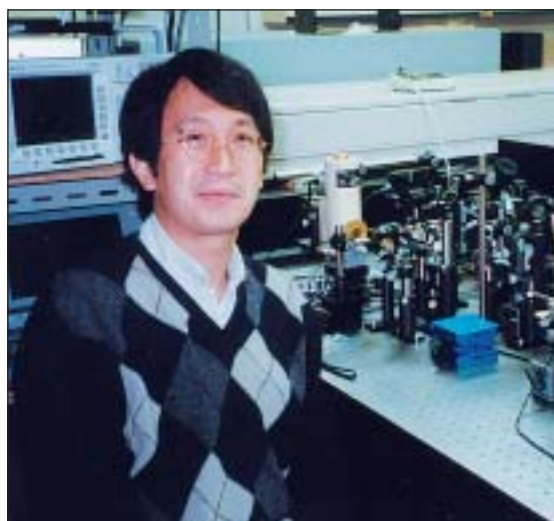
参考文献

- 1) M. Sato and S. Okazaki, "A study of molecular vibrational relaxation mechanism in condensed phase based upon mixed quantum-classical molecular dynamics. II. Noncollisional mechanism for the relaxation of a polar solute in supercritical water," *J. Chem. Phys.* **123**, 124509 (2005).
- 2) 長岡正隆、岡崎 進, 「実験化学講座」 **12**, 計算化学, 丸善, 315-365 (2004).
- 3) 岡崎 進、岡本祐幸編, 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).



水溶液中のイオン性および非イオン性球状ミセルの分子動力学シミュレーション
(左) SDS(sodium dodecyl sulfate)60 分子、水 8,349 分子
(右) C₁₂E₄(tetraoxyethylene dodecyl ether)45 分子、水 8,092 分子

ナノ構造体の励起ダイナミクスの時空間分解観測



岡本 裕巳（教授）

1983年東京大学理学部卒業、1985年同大学院理学系研究科博士課程中退、1991年理学博士 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

我々は時間と空間の両面で極めて高い分解能を持つ近接場分光法を開発し、それを用いて、サブミクロン～ナノメートルオーダーの構造を持つ分子集合体の励起状態の、性質・機能の解明と光制御を目指した研究を行っている。特にナノ構造における励起状態の波動関数の実空間観測と制御、および巨大分子や分子集合体における励起状態の時空間ダイナミクスの解明を、現在の中心課題としている。

物質の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開発され、用いられてきている。しかし多くの従前の分光法では、光の回折限界のため空間的な分解能は低く、極めて多数の分子・分子集合体の、集団の平均像が観測されていた。しかし最近、回折限界を本質的に超えること

のできる近接場光学の手法が発展し、10–100 nm程度の空間分解能で分光測定が可能となっている。これによって、サブミクロン～ナノメートルオーダーの構造体について、サイトを特定した励起と検出が可能となる。特に超高速ダイナミクスの観測は分光学的方法の独壇場であり、高空間分解能なプローブ顕微鏡の内でも、光を用いる方法である走査型近接場光学顕微鏡の特徴が有効に活かされる領域と言える。

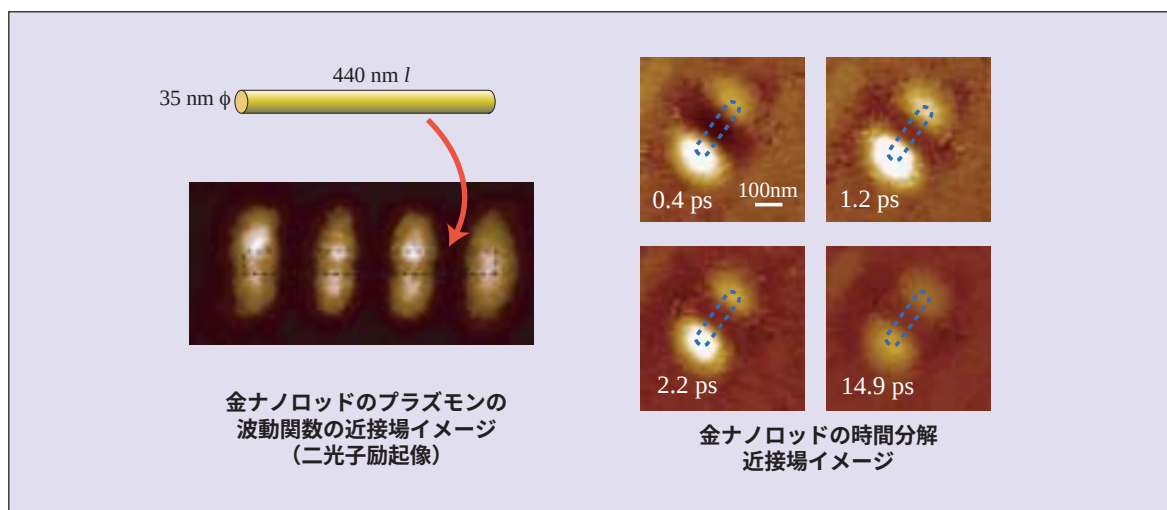
我々はナノ構造体の励起状態の性質、ダイナミクスの研究のため、近接場分光法に超高速分光法の実験手法を取り入れた新たな分光法を開発し、現時点で最高時空間分解能として100 fs、50–100 nm程度を実現している。この装置で有機分子の会合体について励起寿命を測定し、寿命がサイトに依存することを明らかにした。金属ナノ微粒子については、電子の集団運動であるプラズモンの波動関数が明瞭に観察されることを明らかにし、また緩和の粒子内位置依存性を超高速測定によって示した。これらの研究を発展させ、励起の波動関数のダイナミクスの観測・制御や、分子集合体における励起エネルギーの伝播と緩和を明らかにする取り組みを続けていく。それを通じて、ナノ構造における励起エネルギーやコヒーレンスの伝播の分子科学を展開したいと考えている。

参考文献

- 1) T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, "Time-Resolved Scanning Near-Field Optical Microscopy with Supercontinuum Light Pulses Generated in Microstructure Fiber," *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4528–4533 (2004).
- 2) K. Imura, T. Nagahara and H. Okamoto, "Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12730–12731 (2004).
- 3) K. Imura, T. Nagahara and H. Okamoto, "Imaging of Surface Plasmon and Ultrafast Dynamics in Gold Nanorods by Near-Field Microscopy," *J. Phys. Chem. B* **108**, 16344–16347 (2004).

専門領域

構造分子科学専攻





小澤 岳昌（助教授）

1993年東京大学理学部卒 1998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・講師を経て2005年より現職 2003年から科学技術振興機構さきがけ研究員併任
TEL: 0564-55-7330
FAX: 0564-55-4639
電子メール: ozawa@ims.ac.jp

生命科学研究の究極の目的は生命を化学の言葉で記述することであり、その発展は新しい分析方法と解析技術の確立に大きく依存します。例えば1990年代のキャピラリー電気泳動を利用したDNA塩基配列解析法の発展に伴い、高等生物のゲノムが次々と解読されてきました。現在は、その遺伝子産物であるRNAやタンパク質の構造と機能を明らかにすることが、生命科学研究の重要な課題になっています。RNAやタンパク質の機能解析は現在、細胞をすりつぶして検出するいわゆる破壊分析に依存しており、真の生体機能が発現している“生きている状態”を反映した分析は未だ困難です。生物個体内におけるRNAやタンパク質が、いつ・どこで・どの程度機能を発現しているか、時間軸を含めた生体分子の動態を解析する新しい研究方法・技術の開発が求められています。

我々は生体分子の動態を解析するために、プロテインスプライシングを利用した「タンパク質再構成系」という新しい概念を創案しました。プロテインスプライシングとは、細胞内で一本のポリペプチド鎖が合成された後、介在するペプチドが抜け落ち、N末側とC末側のペプチドがアミド結合で組み継がれる極めて特異な化学反応です。我々は緑色蛍光タンパク質（GFP）を二分するとGFPの蛍光は失われますが、スプライシングタンパク質を挟み込むと、細胞内で自発的にGFPの蛍光が回復する現象を見いだしました（図）。こ

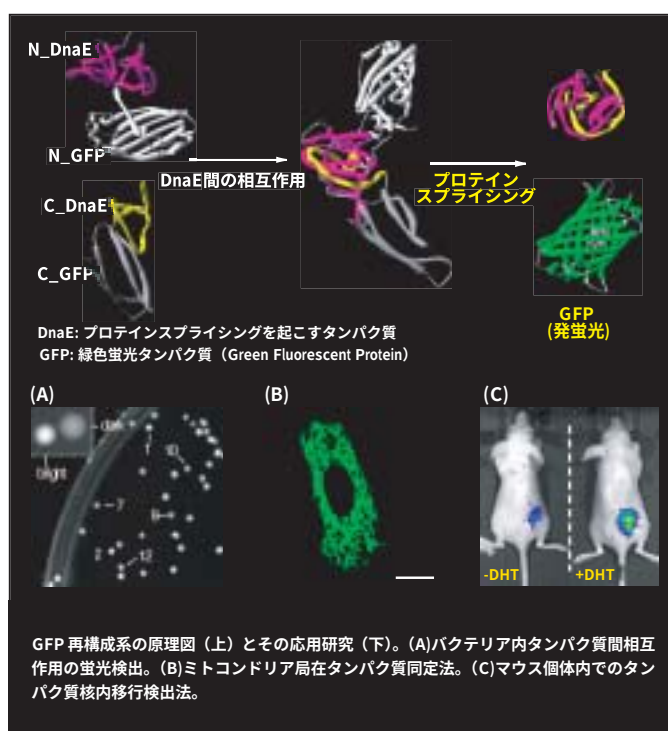
のGFPが再構成される現象を利用して、細胞内タンパク質間相互作用の非破壊検出法や、細胞内オルガネラ局在タンパク質の網羅解析法を開発しました。また、GFPを発光タンパク質（luciferase）に変えることにより、マウス個体内におけるタンパク質の細胞内動態をイメージングすることに成功しました。

現在の研究対象には、細胞シグナルに関与する分子種同定法の開発や、生きた細胞あるいは動植物個体内における生体分子の機能発現を、低侵襲的かつ定量的に評価するための新しい研究手法の確立が挙げられます。新たな原理に基づく基盤技術を開拓し、生体分子の細胞内動態をイメージングする高次機能性分子を開発します。用いる方法は、タンパク質の立体構造に関する情報を基に分子設計し、かつ分子進化法等の遺伝子工学の最先端技術を駆使します。そして開発した分子を用いて、先ず我々自身の手で生命の謎を一つずつ紐解きたいと考えています。

参考文献

- 1) S. B. Kim, T. Ozawa, S. Watanabe and Y. Umezawa, “High-throughput Sensing and Non-invasive Imaging of Protein Nuclear Transport by Using Reconstitution of Split Renilla Luciferase,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 11542–11547 (2004).
- 2) T. Ozawa, Y. Sako, M. Sato, T. Kitamura and Y. Umezawa, “A Genetic Approach to Identifying Mitochondrial Proteins,” *Nature Biotechnol.* **21**, 287–293 (2003).
- 3) M. Sato, T. Ozawa, K. Inukai, T. Asano and Y. Umezawa, “Fluorescent Indicators for Imaging Protein Phosphorylation in Single Living Cells,” *Nature Biotechnol.* **20**, 287–294 (2002).

構造分子科学専攻





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: 0564-59-5587
FAX: 0564-59-5589
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、①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、②金属錯体による小分子活性化、③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。

- ①金属カルコゲニド化合物は興味深い反応性、物性、構造を示します。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。
- ②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, "A Synthetic Cycle for H_2/CO Activation and Allene Synthesis Using Recyclable Zirconium Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17198–17199 (2005).
- 2) F. Akagi, T. Matsuo and H. Kawaguchi, "Titanium and Zirconium Complexes of Preorganized Tripodal Triaryloxide Ligands," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11936–11937 (2005).
- 3) H. Kawaguchi and T. Matsuo, "Complexes of Tantalum with Triaryloxides: Ligand and Solvent Effects on Formation of Hydride Derivatives," *J. Organomet. Chem.* **690**, 5333–5345 (2005). (special issue "Organometallic Chemistry–The Next Generation")
- 4) T. Matsuo and H. Kawaguchi, "Tridentate Aryloxide Ligands: New Supporting Ligands in Coordination Chemistry of Early Transition Metals," *Chem. Lett.* **33**, 640–645 (2004). (*Highlight Review*)

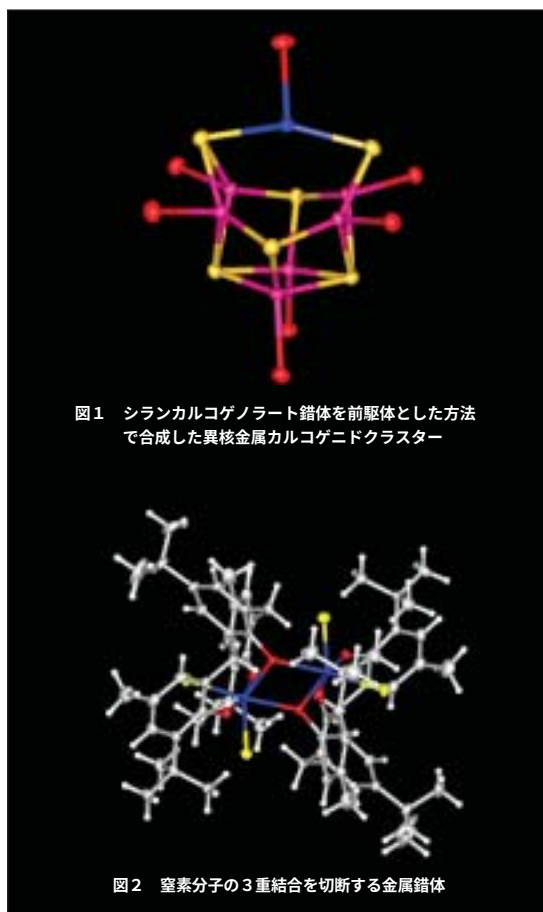


図1 シランカルコゲノラート錯体を前駆体とした方法で合成した異核金属カルコゲニドクラスター

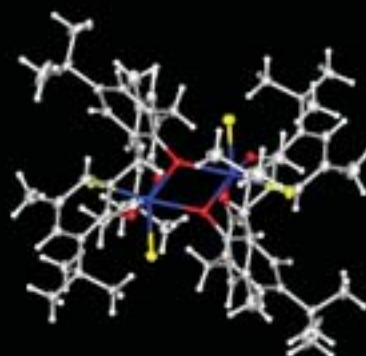


図2 窒素分子の3重結合を切断する金属錯体

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現職 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。

①多重極限環境下（低温・高圧・高磁場）赤外・テラヘルツ分光による電子状態の研究

②高分解能角度分解共鳴光電子分光による強相関系固体・薄膜の電子状態の研究

これらの中で、①は私たちのグループが世界に先駆けて開発したものであり、赤外・テラヘルツ放射光を用いることで初めて実現が可能な分光法である。多重極限環境下では多彩な物性が観測されており、そこにある新しい物理の起源を調べている。また②では偏光可変アンジュレータを使って、電子の軌道モーメント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つの実験に第一原理電子状態計算を組み合わせることで、物性の起源である電子状態を光電子分光による電子占有状態ばかりでなく赤外・テラヘルツ分光で観測できる非占有状態も含めて総合的に調べ、将来の新奇物性開発の指標とすべく研究を行っている。

参考文献

- 1) H. J. Im, S. Kimura *et al.*, “Continuity of Ce 4f electronic structure across the quantum critical point: A resonant photoemission study on $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$,” *Phys. Rev. B* **72**, 220405(R) (2005).
- 2) T. Nishi, S. Kimura *et al.*, “Infrared spectroscopy under multi-extreme conditions: Direct observation of pseudo gap formation and collapse in CeSb,” *Phys. Rev. B* **71**, 220401(R) (2005).



UVSOR BLSU に設置した高分解能角度分解共鳴光電子分光装置



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: 0564-59-5530
FAX: 0564-59-5510
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、 π 電子系有機分子の設計と合成を行っている。これらの分子を用いた素子の作成は他グループとの共同研究で行い、物性測定による評価をフィードバックし、より優れた分子の開発を進めている。現在取り組んでいるテーマを述べると、

①アモルファス性有機電子輸送材料の開発

有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、液晶に続く次世代のフラットディスプレイとしてすでに実用化が始まっている。これを構成するホール輸送材料および発光材料に関しては多くの高性能な分子材料が知られているが、金属電極から発光層への電子移動を滑らかにする役割の電子輸送材料は非常に少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、 $C_{60}F_{42}$ （分子量：1518）および $C_{132}F_{90}$ （分子量：3295）を有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。¹⁾ 真空蒸着によりアルミニウムキノリ

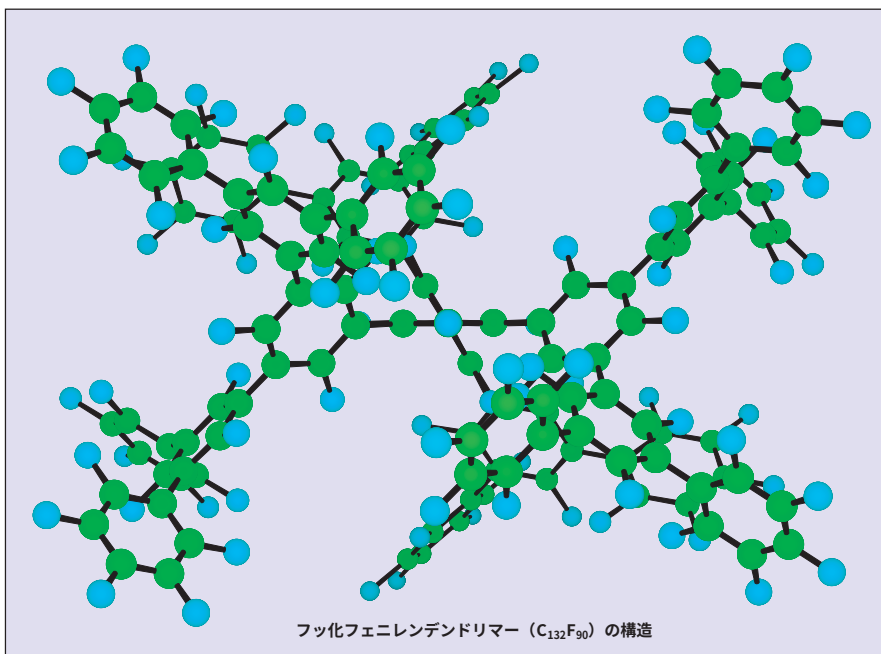
ン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、すべての素子で発光が見られた。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した直線状オリゴマーでは素子の性能が劇的に改善され、実用レベルまで達した。²⁾

②有機 n 型半導体の開発

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





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 大阪大学工学部助手、米国ジョージア大学博士研究員、大阪大学工学部助教授を経て現職
TEL: 0564-59-5580
FAX: 0564-59-5582
電子メール: ktanaka@ims.ac.jp

専門領域

構造分子科学専攻

太陽光、風力、波浪等の自然エネルギーを利用した発電に関しては実用的な段階に到達しつつあるが、非定常的な自然エネルギーから電力を定常的に供給することの難しさが、自然エネルギー利用の最大の問題点となっている。生体系では光合成による二酸化炭素固定による有機物生成で光エネルギーを化学エネルギーに変換し、必要に応じて有機物を酸化して生命活動に必要な自由エネルギーを獲得している。我々のグループでは生体系のエネルギー変換を範とするエネルギー変換の構築を目指して、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。エネルギー変換を目的とした二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応では、それらの反応の平衡電位近傍に触媒となる金属錯体の酸化還元を設定することが望まれる。金属中心上に基質の配位サイトを設け、かつ特定の電位で中心金属の酸化あるいは還元を引き起こさせることは困難であるが、酸化還元能を有する配位子を導入することで金属錯体の酸化還元電位は比較的容易に制御することが可能である。以上の観点から、私たちのグループでは中心金属を反応場、配位子を電子貯蔵庫とする金属錯体触媒の開発を行い、二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換を目指している。

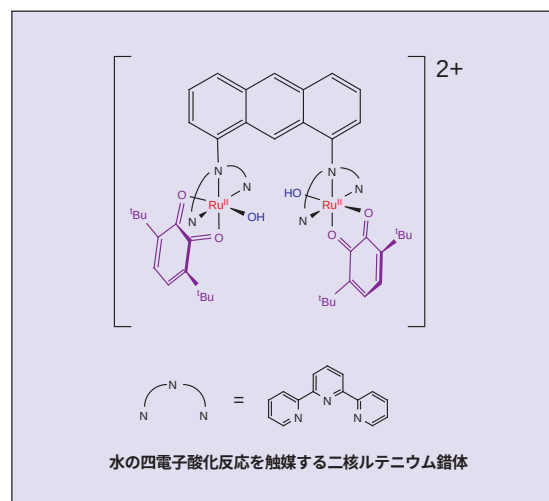
二酸化炭素は配位的に不飽和な還元型の金属錯体とは容易に付加体を形成し、生成した金属-CO₂は速やかに金属-COに変換可能であるが、還元雰囲気下では中心金属に過剰の電子の蓄積が起り、金属-CO結合の還元的切断により一酸化炭素を放出

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）への分子変換を目指している。

エネルギー変換を目的とした酸化反応の開発では新たな反応活性種としてアクア金属錯体から二つのプロトンを経由して得られるオキソ基の酸素上にラジカル性を持たせたオキシラジカル錯体を用いた研究を行っている。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の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をしようと期待される。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 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. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato and K. Tanaka, "Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an Oxyl Radical," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729 (2003).
- 3) H. Ohtsu and K. Tanaka, "Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(II) Semiquinone and Nickel(III) Catecholate States," *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 6301 (2004).



人工プログラム分子を用いたナノ構造体の構築と機能開拓



江 東林 (助教授)

1989年浙江大学理学部卒 1998年東京大学工学部博士課程修了、工学博士 1997年～1998年日本学術振興会特別研究員 1998年東京大学工学部助手 2000年科学技術振興機構・ナノ空間プロジェクトグループリーダー 2005年5月より現職 2005年10月よりJSTさきがけ研究員兼任
TEL: 0564-55-7431 FAX: 0564-55-7431
電子メール: jiang@ims.ac.jp

タンパクやDNAなどに代表される生体分子は一次構造に刻まれた分子プログラムをもとに、高度制御された高次構造を自発的に形成し、触媒機能・認識機能・情報伝達機能といった生命活動に必要な様々な機能を担っている。一方、人工系では、古くからはミセルやベシクルなどの自発系が検討されているが、これらの集合体はあくまでも構造的に不明確な集合体にすぎない。これに対して、本グループでは小さな分子モジュールを設計し、「モジュールの配列制御」を通じて、「高度に制御されたナノメートルスケールの構造体」を一義的に構築することにより、単一分子ユニットには見られない特異な機能を開拓することを目指している。すなわち、分子ビルディングブロックに化学的プログラムを埋め込み、人工分子があたかも生体分子のように振る舞い、ねらいとするナノサイズ領域の構造体を容易かつ化学量論的に作り出すという戦略である。「分子デザイン・プログラムに基づく構造体構築・機能発現」という生体分子系にインスパイアした本アプローチはこれまでに化学的にも物理的にもアプローチが困難な「複数の機能の高度・自在な集積化」を可能にし、Lab-on-a-Tipの実現に有効な新しい方法論を提供するものである。さらに、本研究は高密度記録デバイスをはじめ、新規な人工光合成デバイスやスピントロニクス、生体分子のセンシングデバイスなどの創出にも繋がり、学際的な研究展開が多く秘められている。

具体的に、次世代のナノデバイスに期待される重要な機能である「光」、「励起子」、「スピン」などを中心に、分子モジュールを合理設計し、多彩なナノ構造体の構築と特異な機能の開拓を目指している。①プログ

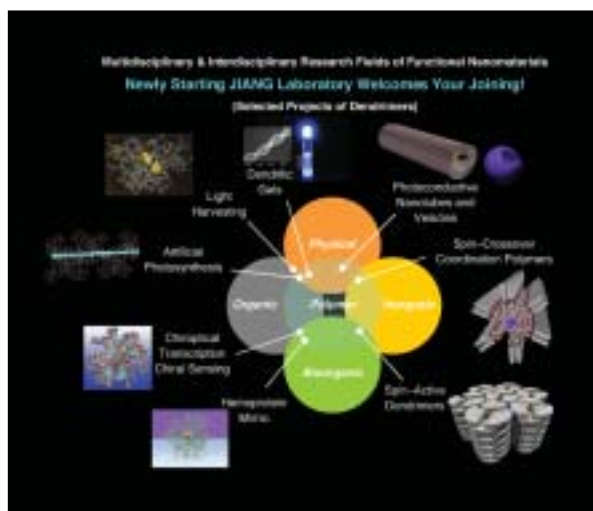
ラム分子を用いて光捕集機能を有する新規な有機ナノ構造体を合成し、長距離かつ効率的な光誘起エネルギー移動や電子移動を実現するとともに、新しい人工光合成反応系の構築を目指している。②プログラム分子を用いて新規な集積型金属錯体を合成し、光照射によるスピンの転移や集合体における光誘起「ドミノ効果」の実現を目指している。さらに、集積型金属錯体を高度に配列することを視野に入れ、新規な薄膜高密度記録媒体としての可能性を検討する。③「スピントロニクス（電子スピンの制御・マニピュレーション・利用）」領域において、これまでの例はほとんど無機磁性半導体に限られている。これに対して、本研究では、プログラム分子で構築した有機ナノ構造体を用い、「有機スピントロニクス」という前人未踏の科学分野の創出を最重要ミッションの一つとしている。

私たちのグループは2005年5月に発足したばかりの新しい研究室であり、「モノづくり」そして「新しい領域の開拓」に意欲のある学生諸君を大いに歓迎する！

化学は物質を対象とするサイエンスで、材料を分子レベルで設計できる唯一の学問である。我々の「化学スタジアム」で一緒に「新しいナノ」を「創造すること」に挑み、思い切りプレーを楽しみませんか。

参考文献（最近のデンドリマー関連抜粋）

- 1) 江 東林, “樹木状高分子を用いた機能性材料の開拓,” 日本化学会第 85 回春季年会, 「若い世代の特別講演」(2005).
- 2) W. -S. Li, D. -L. Jiang, Y. Suna and T. Aida, “Cooperativity in Chiroptical Sensing with Dendritic Zinc Porphyrins,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7700–7702 (2005).
- 3) T. Fujigaya, D. -L. Jiang and T. Aida, “Spin-Crossover Dendrimer: Generation Number-Dependent Cooperativity in Thermal Spin Crossover,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5484–5489 (2005).
- 4) W. -D. Jang, *et al.*, “Supramolecular Nanocarrier of Anionic Dendrimer Porphyrins with Cationic Block Copolymers Modified with Polyethylene Glycol to Enhance Intracellular Photodynamic Efficacy,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 419–423 (2005).



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

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

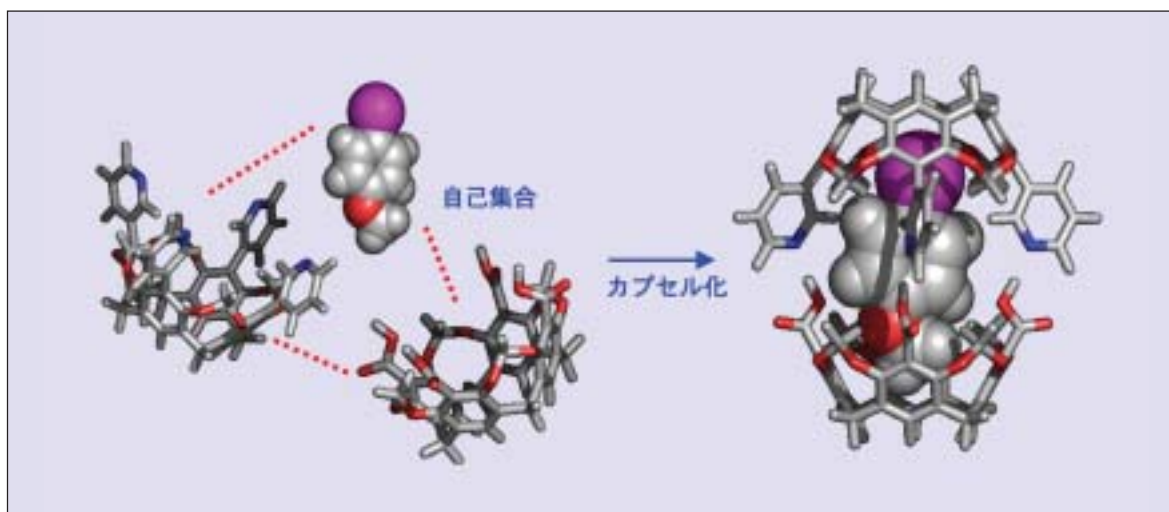
大きな関心は、限られた元素だけではなくすべての元素の特性を上手く利用して、目的とする分子を設計したり反応させたりすることにある。しかし、これまでの結合則と反応則の多くは、第2周期元素を中心に確立されてきたので、高周期の元素にも同じように適用できないことが多い。これらを各元素や分子ごとに個別に議論するのではなく、見かけ上異なる現象をできるだけ統一的な視点から理解し、すべての元素に広く適用できる簡便な設計指針の確立を目指している。

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散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) T. Akasaka and S. Nagase, Eds., "Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters," Kluwer; Dordrecht (2002).
- 2) 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: 0564-59-5531 FAX: 0564-59-5510
電子メール: toshi-n@ims.ac.jp
ホームページ: <http://licht.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は一定の成功を収めてはきたが、少数の小さなモデル分子による化学では生命体の精妙なシステムには到底近付き得ない、ということもまた明らかになってきた。個々の単位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が目標としている。具体的な研究課題は次の通りである。

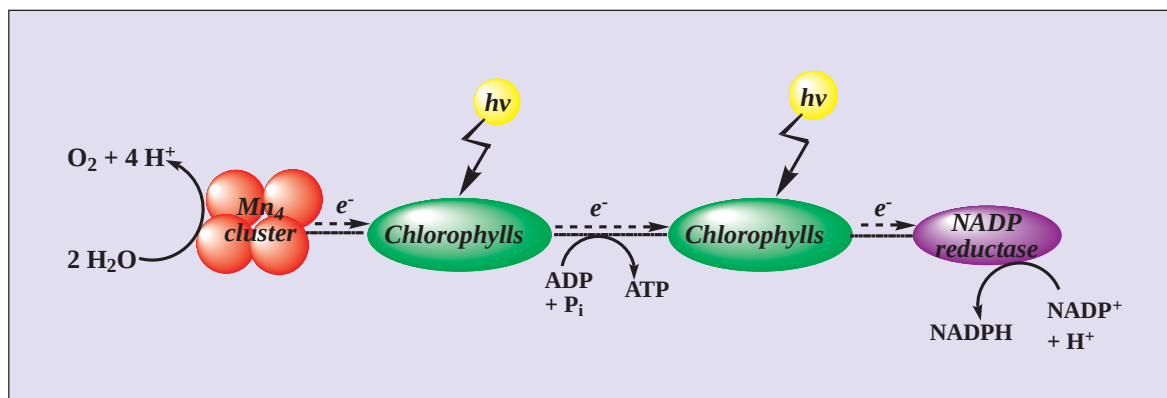
- ①酸化還元プール機能を持つ巨大分子の開発。光合成ではキノンプールが酸化還元当量を局所的に溜め込むことで、多段階の物質変換反応をスムーズにつなぐ役割を果たしている。人工系では、単一の巨大分子に多数のキノンをぶら下げることでこれをモデル化することができる。また、このような巨大で柔軟な分子系の挙動は複雑であり、合成化学・光電気化学・計算機シミュレーションなどを駆使して完全な理解に迫る。
- ②有機分子と金属錯体を用いた光励起電子移動の研究。光励起に続く電子の流れを制御することは有機分子でもかなりの程度可能であるが、金属錯体を組み込むことでさらに分子設計の自由度を広げることができる。金属錯体を組み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。
- ③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であり、その鍵となるのは電子移動触媒反応である。とりわけ、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なる。

参考文献

- 1) T. Nagata, Y. Kikuzawa and A. Osuka, "Synthesis and Photoreaction of a Porphyrin/cobalt(III)-complex Linked Molecule," *Inorg. Chim. Acta* **342**, 139–144 (2003).
- 2) Y. Kikuzawa and T. Nagata, "Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 993–1000 (2004).
- 3) Y. Hosokawa, S. Maki and T. Nagata, "Gold Nanoparticles Stabilized by Tripod Thioether Oligomers: Synthesis and Molecular Dynamics Studies," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1773–1782 (2005).

専門領域

構造分子科学専攻





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/>

①光電磁場を用いた π 電子系マトリックス中の金属ナノシート、ナノ粒子の生成とその機構。金属プラズモン励起によるナノ粒子間の相互作用。

②炭素-金属ハイブリッドナノ構造体の創成

2005年度から、光を用いた新しい物質創成というテーマに取り組んでいる。高誘電性の有機高分子の中に金属ナノシートやナノ粒子を成長させ金属表面と有機物が金属-炭素結合で結ばれた形で高分子としての新しい材料を作ることと、光によって生じる表面プラズモン（ナノ金属中の伝導電子の位相を揃えた集団振動）励起に伴う、動的相互作用によって粒子の集合とシートへの成長機構の解明が主要な問題である。このようなプラズモン励起に伴うダイナミクスは、電子-格子緩和が数ピコ秒、格子-格子緩和が100ピコ秒弱であり、この時間スケールで原子集団の電磁振動平面での振動励起が起こっており、高い電子励起温度は集団が平面に拡がりやがて隣と融合するエネルギーに変換される。このような過程は表面プラズモン共鳴増強ラマン散乱によって追跡できるであろう。図1の上部に粒子が光子場によって成長していく様子のTEM写真と、模式図を示す。図1の左下2段目に原料のクラスター分子を、その下にリソグラフ図形を、その右に断面を示す。この原理で、金属ナノシートを光によって描画が可能である。光照射部に生じた金属銅シートは有機薄膜に覆われているため酸化を受けない。これは、金属カルボニル化合物のように光で金属を生じるがたち

まち酸化物になってしまう系とは根本的に異なっている。この他にも半導体としての性質を示す金属アセチリド化合物を用いて、炭素被覆銅ナノケーブルや炭素被覆強磁性合金などの研究も行っている。

③超高速分光法によるフォトリソミック反応、光異性化反応ダイナミクス

④分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動

⑤液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と“Micro Phase”生成

③のテーマでは、ジアリルエテンを初めとする様々なフォトリソミックシステムや光異性化を示す分子系のフェムト秒・ピコ秒時間分解スペクトルの観測を通じて、これらの反応のダイナミクスを調べている。④では、イオンラップトリプル四重極質量選別システムと、赤外、可視・紫外波長掃引レーザーシステムとを組み合わせ、質量選別された特定のクラスターに光を吸収させ、エネルギーが最終的には付着したアルゴン原子等を解離させることを利用して、クラスターの吸収スペクトルを測定している。得られたスペクトルと精密な理論計算によって得られたスペクトルを比べあわせて、構造決定を行う。最近では金属イオンの水和構造の決定を行っている。⑤では、混合系を中心とした液体の中の溶質と溶媒のミクロな相分離状態について系統的な研究を行っている。

参考文献

1) 茅幸二、西信之、「クラスター」、産業図書(1994)。

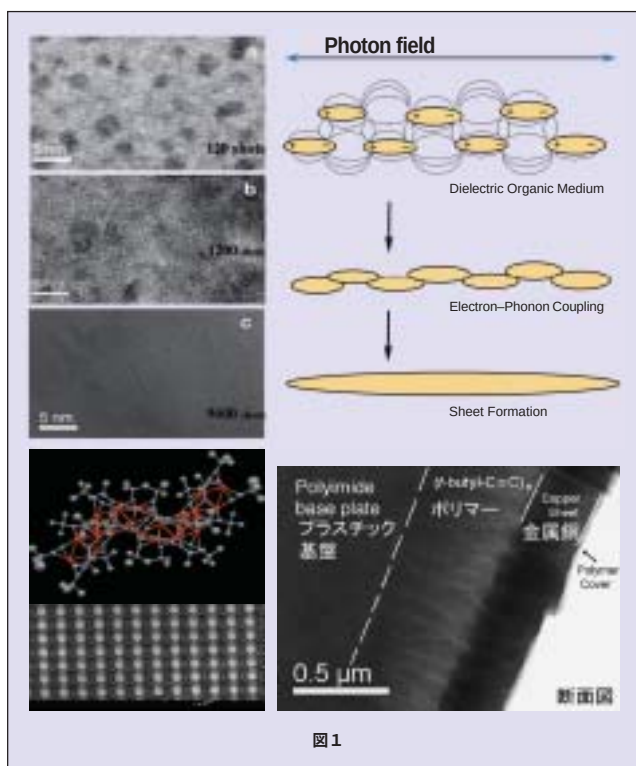


図1



信定 克幸（助教授）

1991年東北大学理学部卒業 1995年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退 博士(理学) 1995年分子科学研究所助手、1999年北海道大学理学部助手を経て2004年6月より現職
TEL: 0564-55-7311 FAX: 0564-53-4660
電子メール: nobusada@ims.ac.jp

分子は多数の電子と多数の原子核から構成される複合粒子系とみなすことができ、更に分子が関わる諸問題を現象として分類すれば、定常状態の問題とダイナミクスの問題に大別できる。過去の分子科学におけるダイナミクスの研究では、主として多数個の原子核のダイナミクスを議論していた。(正確に言えば、断熱近似の範囲内で電子系の自由度を消去してしまい、多原子ダイナミクスの問題として取り扱う。)一方、電子ダイナミクスも研究の対象に成り得るが、通常その変化は多原子ダイナミクスと比べると圧倒的に速く、実験的にも理論的にも実時間観測・解析が難しく、十分に研究が行われていない。我々の研究室では、金属原子を含む分子系を対象として、実時間多電子ダイナミクスの本質を理解すべく研究を行っている。具体的な研究課題は以下のようである。

①貴金属クラスターの線形・非線形光学応答

時間依存密度汎関数理論に基づき、実時間多電子ダイナミクスを解析するための方法論を開発し、レーザー場中の貴金属クラスターの多電子ダイナミクス(高次高調波発生、多重イオン化、電荷移動)の数値計算的解析を行っている。また、複数の有機分子で保護された金属クラスター(Monolayer-Protected Metal Cluster: MPC と呼ばれる)の電子ダイナミクスの研究も行っている。一般的にMPCは、裸の金属クラスターとは異なる物理的・化学的性質を示すが、定常的性質・動的性質共に十分に分かっていないのが現状である。ここでは、チオラート分子によって保護された貴金属クラスターの電子構造の特定から

始め、その光吸収や発光などの光学的性質の解明を行っている。

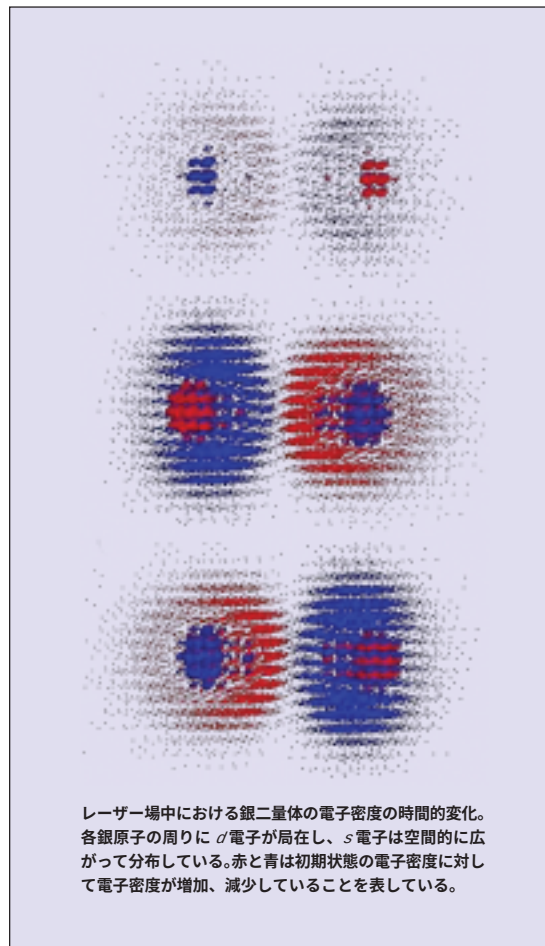
②量子開放系分子における多電子ダイナミクス

課題①の研究を、周りの環境と相互作用している分子(量子開放系分子と呼ぶ)における多電子ダイナミクスの研究へと発展させる。量子開放系分子では電子エネルギーの量子的散逸が起こるが、現在のところその散逸の詳細は理論的に十分に分かっていない。この問題を解決するために、化学ポテンシャルを基本的な物理量として導入し、電子的量子散逸系を扱うための理論的方法論を構築する。方法論を確立した後、金属表面吸着分子系における多電子ダイナミクス、ここでは電荷移動とそれに伴う金属表面や吸着分子の動的変化の解明を行う。

オリジナルな研究のシナリオを描くことが出来る精神的にも体力的にも頑強な若者の参加を期待しています。

参考文献

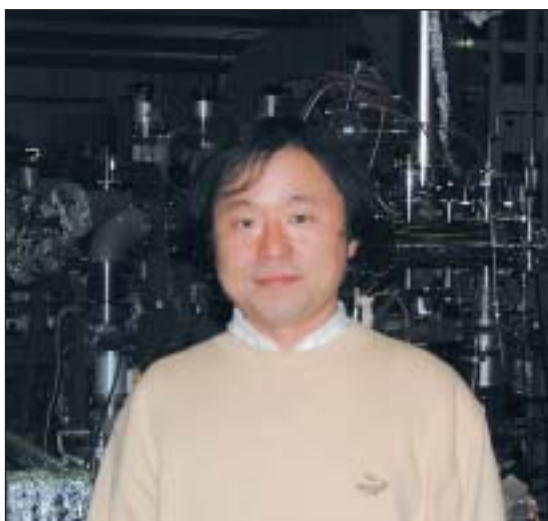
- 1) K. Nobusada and K. Yabana, "High-order harmonic generation from silver clusters: Laser-frequency dependence and the screening effect of d electrons," *Phys. Rev. A* **70**, 043411 (2004).
- 2) K. Nobusada, "Electronic structure and photochemical properties of a monolayer-protected gold cluster," *J. Phys. Chem. B* **108**, 11904 (2004).



レーザー場中における銀二量体の電子密度の時間的変化。各銀原子の周りに d 電子が局在し、 s 電子は空間的に広がって分布している。赤と青は初期状態の電子密度に対して電子密度が増加、減少していることを表している。

極端紫外光誘起素反応のダイナミックス

専門領域



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。

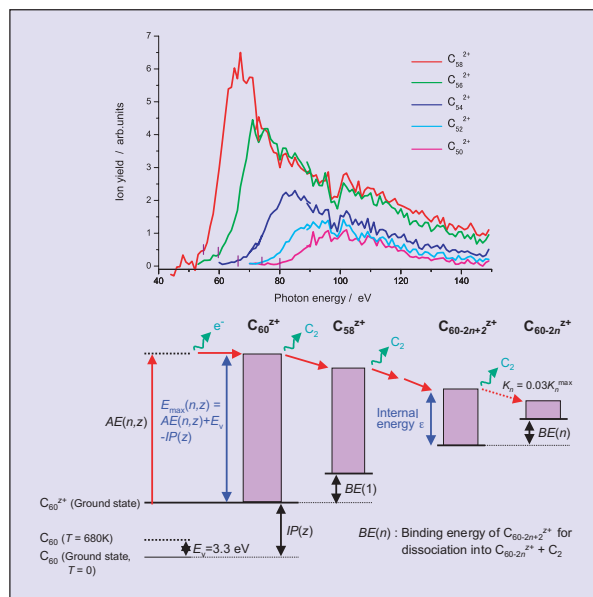
分子科学研究所は時代を先取りして放射光の化学への基礎的应用に注目し、「Chemical Machine」と呼ばれるUVSORを15年以上に渡って維持・強化し続けてきました。この恵まれた環境の下、私達は2本の分光ラインと1本の共用アンジュレータラインを占有し、多岐に渡る成果を上げてきました。おもな研究テーマとライン名、および付随して開発した装置を以下に示します。①分子やクラスターの光解離ダイナミックス（BL2B2）高分解能斜入射分光器及び正負イオン同時計測装置とフラーレン昇華装置；②超励起状態等が関与する光イオン化と解離のダイナミックス（BL3B）2次元掃引光電子分光装置と偏極原子の光イオン化装置；③レーザーと軌道放射を組み合わせたポンププロブ実験（BL3A2）モード

ロックチ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労はありますが、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) Y. Hikosaka and K. Mitsuke, “Autoionization and neutral dissociation of superexcited HI studied by two-dimensional photoelectron spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **121**, 792–799 (2004).
- 4) J. Kou, T. Mori, Y. Kubozono and K. Mitsuke, “Photofragmentation of C_{60} in the extreme ultraviolet: Statistical analysis on the appearance energies of C_{60-2n}^{z+} ($n \geq 1, z = 1-3$),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 119–123 (2005).
- 5) K. Mitsuke, T. Mori, J. Kou, Y. Haruyama and Y. Kubozono, “ $4d \rightarrow 4f$ dipole resonance of the metal atom encapsulated in a fullerene cage: $Ce@C_{82}$,” *J. Chem. Phys.* **122**, 064304 (2005).





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

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サファイア・アンビルを用いて、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、X線回折、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。

①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

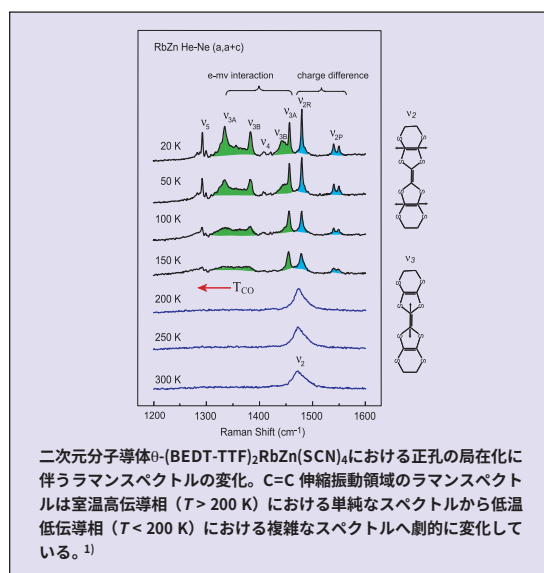
伴って電子密度の濃淡（電荷の不均化）が発生する。この局在状態は現在多くの物質において発見され、超伝導状態にも隣接していると予想されている。われわれのグループでは電荷の不均化を伴う相転移を示す物質の赤外・ラマンスペクトルを系統的に研究している。不均化に伴い電子スペクトルと振動スペクトルが共に劇的に変化するが、このスペクトルの変化を利用してBEDT-TTF塩を始めとするさまざまな電荷移動塩の低温・高圧下の状態を（*P-T*相図）調べている。

②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. 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).
- 2) 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).
- 3) K. Suzuki, K. Yamamoto and K. Yakushi, "Charge-ordering transition in two crystal modifications of θ -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄ studied by vibrational spectroscopy," *Phys. Rev. B* **69**, 085114 (11) (2004).



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、図には Ag(001) 表面上の Fe、Cu(001) 上の Ni、Pd(111) 上の Co 薄膜における NO 吸着効果の実験データを示しました。(a)、(b) は、磁気光学 Kerr 効果によるデータで、横軸は磁性薄膜の膜厚、縦軸は垂直方向の残留磁化、挿入図は示された膜厚での磁化曲線です。また(c)は、Co-L 吸収端の X 線磁気円二色性のデータで、Co 5 ML での吸着後のスペクトルが挿入図にあります。それぞれが違う磁気挙動を示します。(a) の Fe/Ag(001) では、もともとの清浄表面では 3.3 ML より薄い膜厚で垂直磁化が発現していますが、NO を吸着させると垂直磁化発現の転移膜厚が 2.5 ML 程度に減少します。つまり、例えば 3 ML の Fe では垂直磁化が面内磁化に転移し、NO 吸着により垂直磁化が不安定化したことを示します。(b) の Ni/Cu(001) では、もともとの清浄表面では 9.5 ML より厚い膜厚で垂直磁化が発現していますが、NO を吸着させると垂直磁化発現の転移膜厚が 7.5 ML 程度に減少します。つまり、例えば 8.5 ML の Ni では面内磁化が垂直磁化に転移し、Ni/Cu(001) では NO 吸着により垂直磁化が安定化したことを示します。(c) の Co/Pd(111) では、もともとの清浄表面では 3.5 ML より薄い膜厚で垂直磁化が発現しています。NO 吸着の膜厚依存性を測定していませんが、5 ML では面内磁化が垂直磁化に転移し、Co/Pd(111) でも NO 吸着により垂直磁化が安定化したことを示します。

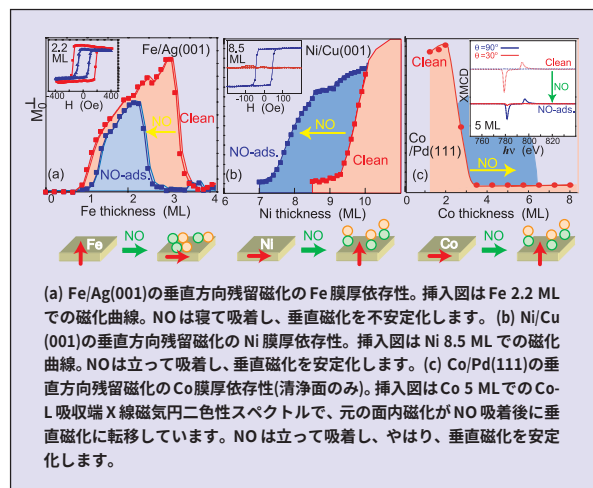
と垂直磁化発現の転移膜厚が 7.5 ML 程度に減少します。つまり、例えば 8.5 ML の Ni では面内磁化が垂直磁化に転移し、Ni/Cu(001) では NO 吸着により垂直磁化が安定化したことを示します。(c) の Co(5 ML)/Pd(111) では、もともとの清浄表面では 3.5 ML より薄い膜厚で垂直磁化が発現しています。NO 吸着の膜厚依存性を測定していませんが、5 ML では面内磁化が垂直磁化に転移し、Co/Pd(111) でも NO 吸着により垂直磁化が安定化したことを示します。

詳細な説明は省略しますが、X線磁気円二色性測定から、すべての試料で統一的に、吸着により表面でのスピン軌道相互作用が異方的に変化することが転移の原因であることがわかりました。Ni/Cu(001)、Co/Pd(111) の場合、NO は分子軸を表面垂直に立って吸着し、表面平行方向の軌道磁気モーメントが減少し、スピン軌道相互作用を介して垂直磁化が安定化します。これに対して、Fe/Ag(001) では、NO は分子軸を表面ほぼ平行に寝て吸着し、表面垂直方向の軌道磁気モーメントが減少し、垂直磁化が不安定化します。このように吸着構造の違いにより磁化の安定な向きが変わることを示しています。

グループ内の実験室では、超高真空中で、分子線エビタキシャル法によって磁性薄膜を作成し、その磁化特性を、上述の実験室での表面磁気光学 Kerr 効果や分子線放射光施設 UV-SOR-II を用いた X 線磁気円二色性法を用いて検討しています。より表面感度の高い手法である、フェムト秒パルスレーザーを用いた磁気第二高調波発生法測定システムも導入しました。また、磁性薄膜の表面構造を調べる目的で、超高真空極低温操作トンネル顕微鏡を利用しています。さらに、極低温・強磁場下での実験を行うため、超高真空仕様の超伝導磁石・He クライオスタットを立上げ中です。今後、ナノレベルの磁気構造を直接観測するため、時空間分解解能を備えた光電子顕微鏡も導入する予定にしています。

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. Nakagawa, H. Watanabe and T. Yokoyama, "Opposite spin reorientation transitions driven by a magnetic orbital moment: Ultrathin Ni films on Cu surfaces," *Phys. Rev. B* **71**, 235403 (2005).
- 3) T. Nakagawa, H. Watanabe and T. Yokoyama, "Effect of Adsorbate Carbon on Spin Reorientation Transitions in Cu-Capped Ultrathin Ni Films on Cu(001)," *Surf. Sci.* **599**, 262 (2005).



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ート、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: 0564-59-5571 FAX: 0564-59-5574
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、触媒的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。

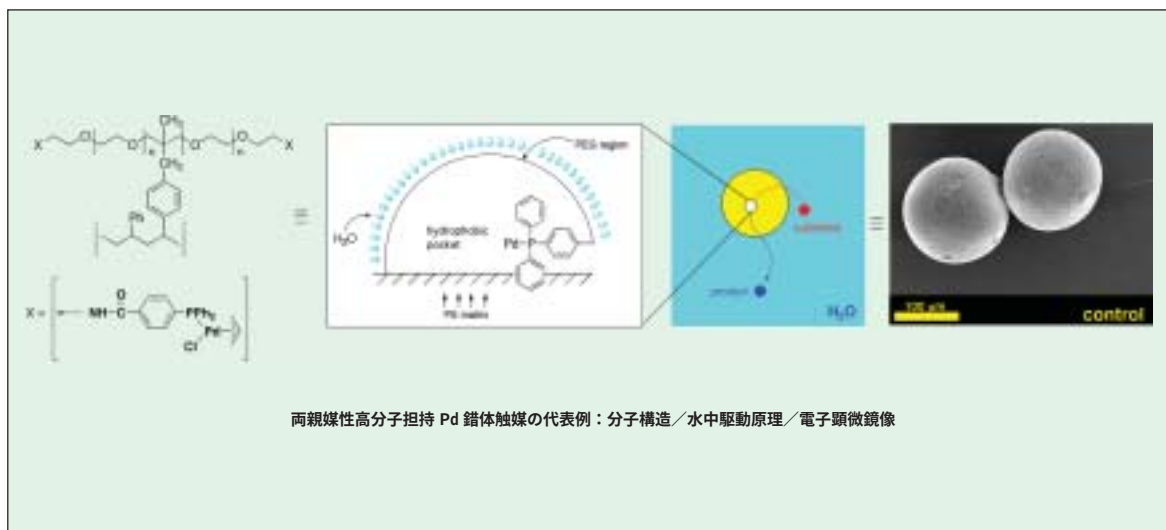
我々は水中で自由に挙動しえる両親媒性高分子を錯体触媒に導入し、また有機化学反応を司る触媒活性中心近傍に疎水性反応キャビティを構築し、完全水系メディア中での遷移金属錯体触媒反応を実施する。親水メディア中での疎水性反応場構築とそこでの金属触媒有機変換は生体触媒（酵素）などでは常識的な機能であるにも関わらず、純化学的にはまだまだ未知の領域である。その実現には従来の触媒反応中心近傍でのミクロな精密分子設計に加えて反応メディア、メディア駆動による触媒高次構造、など反応系全体のマクロな設計が要求される。

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

「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スピード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ます。

①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。

②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。

③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。

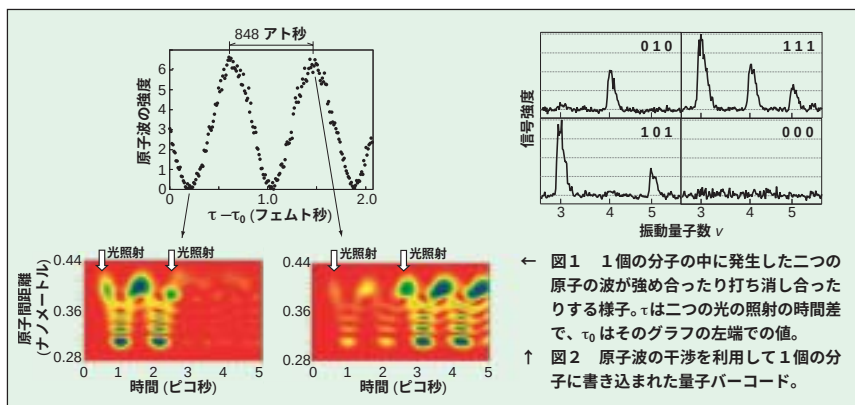
④分子ベースの量子情報科学の開拓

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).



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さきがけ研究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

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。

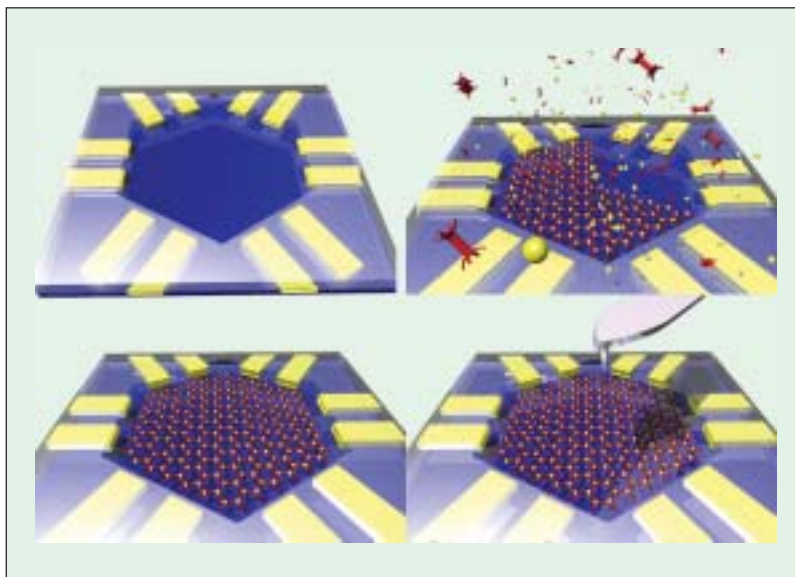
現在の合成化学は、1 nm程度の大きさのものを作ることが得意であるが、10 nmを越える大きさのものを作ったり、より大きな(マイクロメートル程度以上)の構造体と精度高く繋げることが不得意である。一方、ナノテクノロジーのもう一つの潮流であるナノリソグラフィ技術は、大きなものから削ってゆくの、削る技術さえ進歩すれば高い精度で、全体としては大きな構造体(例えば大規模集積回路)を作ることが得意である。しかしその精度は最先端の研究室レベルでもせいぜい6-7 nmに過ぎず、合成化学で可能な原子レベルの

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。

- ①共役巨大分子の合成、解析法
- ②ナノギャップ電極を用いた少数分子の電気特性計測
- ③ナノギャップ電極中での、分子・ナノ粒子の自己組織化
- ④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
- ⑤多探針原子間力顕微鏡等の新規単分子計測法の研究
- ⑥非古典的手法によるナノ構造体の形成(ナノ球リソグラフィー等)

新しい分野を切り拓く若い感性と情熱に期待している。



専門領域

機能分子科学専攻

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授着任 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

専門領域

機能分子科学専攻



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テラヘルツ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。

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。



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: 0564-54-7079
電子メール: kosugi@ims.ac.jp

内殻電子の励起過程には興味深い現象がいろいろ見つかっています。分子を内殻励起させるには軟X線が必要です。私たちは放射光軟X線を励起源にした実験を行うとともに、理論的にも基礎的な研究を進めています。詳しくは参考文献をお読みいただくとして、ここでは相対論効果の一つであるスピン・軌道相互作用にわたちが注目して行った研究例を紹介しましょう。

図1にCS₂分子の内殻吸収スペクトルを示しました。光エネルギーの一番小さなところにある2つの吸収帯はイオウ原子の内殻2p電子が1光子吸収して最低空軌道（LUMO）であるπ*軌道に励起する過程に対応します。この分裂はイオウ2p内殻電子が持つスピン・軌道相互作用が原因で、エネルギー的にはひとつのスピン1重項成分がスピン3重項成分と混合することで分裂します。

閉殻分子の基底状態は1重項ですから、電子双極子遷移である光吸収の強度はあくまで励起状態の1重項成分しか関係しません。それでは1重項基底状態の光吸収で見えない3重項成分はどのように知ることができるのでしょうか。ここでは今から100年前に発表されたEinsteinの光量子仮説を発端として発展してきた光電子分光法の実験結果を紹介します。

軟X線で1重項閉殻分子からひとつ光電子を飛び出させると2重項の分子イオンができます。つまり、通常の光電子分光法は2重項状態のスペクトルを測定するわけです。ところが、軟X線のエネルギーをスピン・軌道相互作用の大きな内殻吸収状態にうまく合わせてやると、中間状態に3重項成分がありま

すので、通常の光電子分光と全く同じ要領で1重項閉殻分子の価電子1個を1光子でイオン化するだけで、2重項状態以外に4重項状態を作ることができるようになります。

図2には、CS₂分子で内殻励起できない領域151.2 eVと図1で最もエネルギーの低いイオウ2p-π*励起ピーク163.33 eVにそれぞれ軟X線のエネルギーを合わせて測定した光電子スペクトル（前者青線、後者赤線）を示しました。青線はすべて2重項状態のスペクトルで、弱いサテライト帯が横軸14 eVと15.3 eVあたりに見つかります。これが赤線になると強調されますが、さらに横軸13.7 eV付近に新たに強いサテライト帯が見えてきます。これが、世界で初めて見る事ができたスピンが3つ平行に並んだ4重項の分子イオンの状態で、内殻励起状態に3重項成分がある証拠になります。私たちは、同様の原理に基づいて1重項閉殻分子を1光子で3重項価電子励起状態に励起するための最高レベル分解能の装置開発にも世界に先駆けて成功しており、今後、誰もまだ見たことのない様々な物質のスピン禁制励起・イオン化状態を観測していきたいと考えています。

参考文献

- 1) N. Kosugi, "Spin-orbit and exchange interactions in molecular inner shell spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137**, 335 (2004).
- 2) T. Hatsui and N. Kosugi, "Metal-to-ligand charge transfer in polarized metal L-edge X-ray absorption of Ni and Cu complexes," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 67 (2004).
- 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).

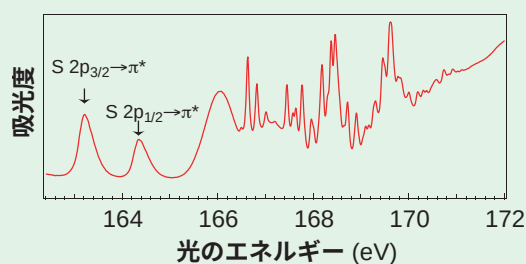


図1

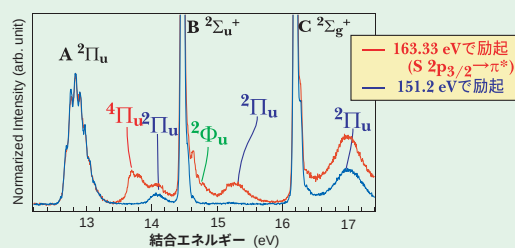


図2



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

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の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。殆ど同時に酸化化物高温超伝導体が、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。

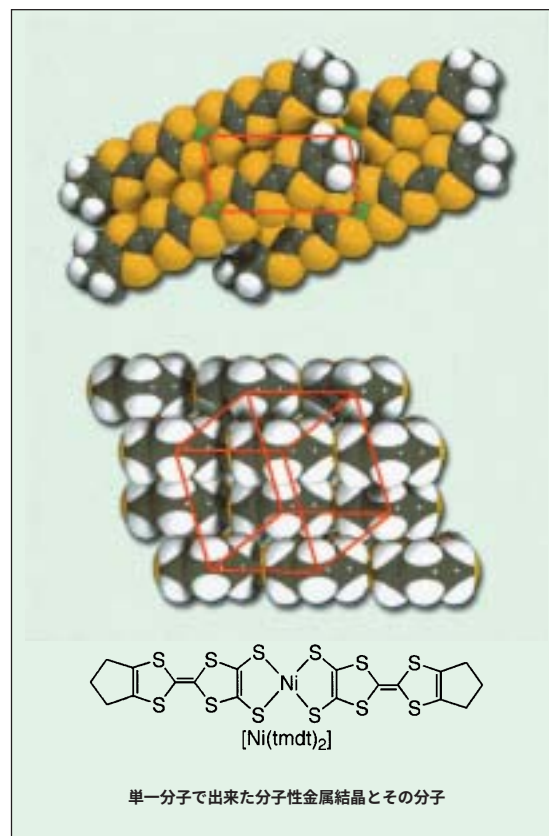
上述の有機超伝導体を始め、従来の全ての有機伝導体の結晶は必ず複数以上の分子（イオン）から構成されており、その結晶中に伝導キャリアを発生させるためには伝導バンドを形成している分子と異種の化学種との間の電荷移動現象を用いることが必要であると信じられてきた。このため単一中性π分子で出来た分子性結晶は絶縁体であると思われてきたのであるが、私たちは最近、拡張TTF骨格を持つ配位子を有する中性遷移金属錯体平面分子だけで出来た分子性結晶で極低温まで安定な3次元金属とな

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(tmdt)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超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。

分子機能開発は、合成、構造、物性など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。分子科学はその基礎として重要性を発揮していくものと思われる。

参考文献

- 1) H. 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).
- 2) 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).
- 3) A. Kobayashi, E. Fujiwara and H. Kobayashi, "Single-component Molecular Metals with Extended-TTF Dithiolate Ligands," *Chem. Rev.* **104**, 5243–5264 (2004).
- 4) H. Kobayashi, H. Cui and A. Kobayashi, "Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS= bis(ethylenedithio) tetraseleno-fulvalene)," *Chem. Rev.* **104**, 5265–5288 (2004).





齊藤 真司（教授）

1988年慶應義塾大学理工学部卒 1990年京都大学大学院工学研究科修士課程修了、1995年博士（理学）（総合研究大学院大学） 1990年分子科学研究所技官、1994年名古屋大学理学部助手、1998年助教授を経て2005年10月より現職
TEL: 0564-55-7468 FAX: 0564-55-7025
電子メール: shinji@ims.ac.jp

我々のまわりの自然は多様性に満ちている。しかも、その多様性は、さまざまな空間・時間スケールで変化しつづけている。このようなダイナミックな変化の様相、起源を分子レベルから明らかにするために、我々は分子シミュレーションや電子状態理論などをもちいて研究を進めている。とくに、さまざまな分光学的・統計力学的手法を用いた理論・数値解析を行っている。現在の主な興味は以下の通りである。

①溶液や生体系のダイナミクスの解析^{1,2)}

水など水素結合をもつ分子間の相互作用が強い系では、幅広い時間スケールをもつネットワーク構造変化による複雑な揺らぎが見られ、エネルギーや分極率のスペクトルにおいて $1/f$ 的な特徴を示す。我々は、このような運動がさまざまな観測量においてどのようにみられるのか、またその起源について力学的視点から解析を進めている。また、溶液内化学反応についても解析を行っている。

生体系では、光異性化による超高速過程が見られるとともに、ATP の加水分解のエネルギーのように 10 kcal/mol 程度のエネルギーが、非常に遅い構造変化を起こし機能の発現を起こす。このような遅い構造変化がどのように進行し、生体高分子の有する機能の発現とどのように関わっているかを明らかにしていきたい。

②過冷却液体、相転移ダイナミクスの解析³⁾

液体の温度を急激に下げると、

結晶にならず自由エネルギー的には結晶よりも不安定な過冷却状態になる。過冷却状態では、構造変化ダイナミクスのスローイングダウンが起こる。過冷却液体におけるポテンシャルエネルギー面のダイナミクスへの影響、構造・密度揺らぎの影響、エネルギー（エンタルピー）地形の温度変化の解析を進めている。

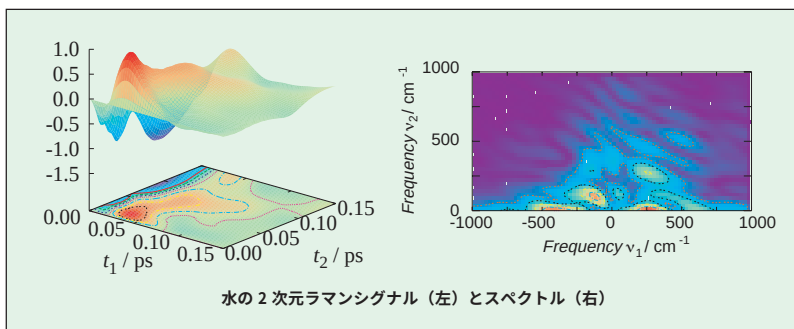
また、我々は、これまでに水の結晶化過程の解析を行ってきた。融解過程も結晶化過程と同様に非常に興味ある現象であり、界面の影響、高密度・低密度液体の影響、欠陥がどのように広がっていくのか、さらに、結晶化ダイナミクスとの違いなどについて分子論的な解析を行っている。

③凝縮系ダイナミクスの多次元分光法に基づく解析⁴⁾

凝縮系の複雑なダイナミクスの様相を、多次元分光法の視点から解析を行っている。多次元分光法とは、異なる3つ以上の時刻で系と電場が相互作用するような分光法である。我々はこれまでに、現実系に対する多次元分光法の計算方法の開発を世界に先駆けて行ってきた。とくに平衡・非平衡分子動力学法を用いた2次元ラマン分光法の理論・数値解析を進めてきた。その結果、2次元ラマン分光法からは、通常の1次元分光法に比べ、構造やダイナミクスのより詳細な情報が得られることを示した。以上の成果の展開として、多次元分光法に基づく化学反応ダイナミクスの解析に興味をもっている。また、構造やダイナミクスに対する敏感さは多次元振動分光法に限られるものではなく、振動分光法以外の測定法への多次元的計測（解析）の理論展開を進めている。

参考文献

- 1) A. Shudo and S. Saito, "Slow Relaxation in Hamiltonian Systems with Internal Degrees of Freedom," *Adv. Chem. Phys.* **130**, 375–421 (2005).
- 2) T. Yagasaki, K. Iwahashi, S. Saito and I. Ohmine, "A Theoretical Study on Anomalous Temperature Dependence of pKw of Water," *J. Chem. Phys.* **122**, 144504 (9 pages) (2005).
- 3) M. Matsumoto, S. Saito and I. Ohmine, "Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing," *Nature* **416**, 409–413 (2002).
- 4) S. Saito and I. Ohmine, "Off-resonant Two-Dimensional Fifth-Order Raman Spectroscopy of Liquid CS₂: Detection of Anharmonic Dynamics," *J. Chem. Phys.* **119**, 9073–9087 (2003).





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、学振海外特別研究員（ウィスコンシン大学）、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（併任、2004年4月より専任）
TEL: 0564-59-5525 FAX: 0564-59-5527
電子メール: hsakurai@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

サッカーボール構造を有する C_{60} を始めとしたフラーレン化合物は、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、 C_{60} の大量生産技術が開発されたことも相まって、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、これらフラーレン類は、極く一部の化合物しか入手が容易ではなく、骨格そのものの誘導化は極めて困難です。とりわけ、物性面や新たな鑄型分子・配位子として興味が持たれているヘテロフラー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、非平面共役炭素骨格自体を有機合成化学の手法を用いて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、既存のフラー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。特にヘテロフラー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、フラー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、単なるフラーレン類のモデル化合物してのみならず、新規人工（ヘテロ）フラー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。

そこで、従来とは全く異なる発想のバックキーボウルの合成戦略が必要となります。例えば、前任地においては、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、入手容易なノルボルナジエンからわずか3～4工程で、しかもすべて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・ヘテロフラーレン合成に応用することが可能であり、実際、最近窒素原子を骨格に含むキラルヘテロバックキーボウル骨格の構築に成功しています。

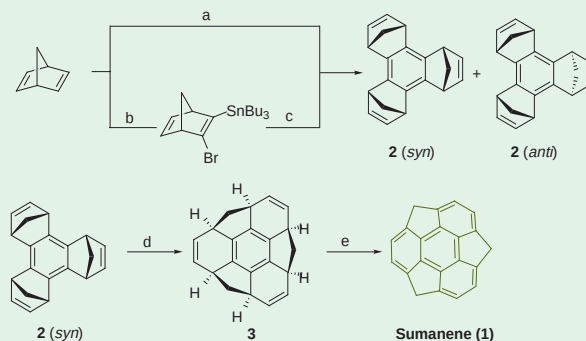
このように、我々のグループでは、この魅力あるバックキーボウル・ヘテロフラーレン類をできるだけ「シンプル」にかつ「エレガント」に合成する経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指しています。合成化学者にしか到達し得ない未踏の領域を開拓していきたいと考えています。

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).
- 3) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya and T. Hirao, “Structural Elucidation of Sumanene and Generation of Its Benzylic Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580 (2005).



図1 C_3 対称バックキーボウル分子「スマネン」($C_{21}H_{12}$) とヘテロフラーレン ($C_{54}N_4$) の構造



Conditions: a) butyllithium, potassium *tert*-butoxide, $BrCH_2CH_2Br$, tetrahydrofuran, $-78^\circ C$ to $-45^\circ C$ then CuI , room temperature. 7% yield (*syn. anti*=1:3). b) butyllithium, potassium *tert*-butoxide, $BrCH_2CH_2Br$, tetrahydrofuran, $-78^\circ C$ to $-45^\circ C$ then tributylstannyl chloride, room temperature. c) $Cu(2-C_4H_3SCO_2)_2$, $-20^\circ C$ to room temperature. 47% yield (2 steps; *syn. anti*=1:3) d) cat. $[P(C_6H_{11})_3]_2RuCl_2=CHPh$, $CH_2=CH_2$, toluene, $-78^\circ C$ to room temperature, 24 h. 30% yield. e) dichlorodicyanoquinone (DDQ), toluene, $110^\circ C$, 3 h. 70% yield.

図2 スマネンの合成経路

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

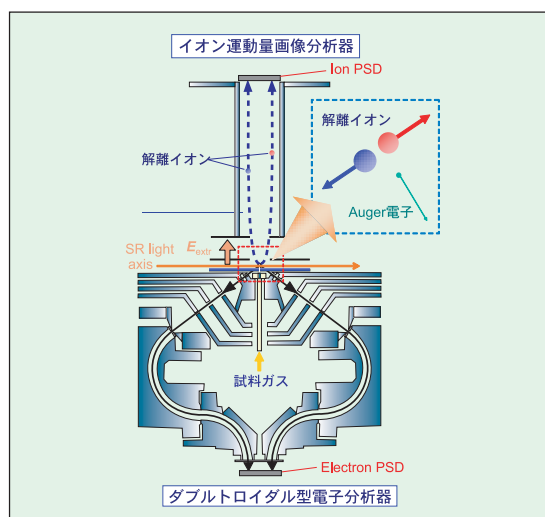
分子の内殻電子は、価電子のように化学結合を担う訳ではない。しかし、内殻電子を電離或いは励起すると、電子や光子の放出を伴う激しい緩和過程が起こり、最終的にはイオンや構成原子の放出に通ずる結合の切断、つまり分子解離が起こることが多い。一般に、軽元素からなる分子では、電子放出を伴う脱励起による緩和過程(オージェ過程)が支配的なので、イオン性解離が価電子の直接電離よりもかなり高効率で起きる。このような分子の内殻光励起に起因する電子的脱励起と解離の筋道を解明することは、純粋な学問的興味のみならず、半導体素子のCVDをはじめ、放射線損傷や格子欠陥の生成、または生体高分子や生体組織の非可逆的損傷などのメカニ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、入射光の電気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。また、軟X線領域の分子科学の興味深い対象の一つとして、多電子励起状態の生成と崩壊過程に注目した研究も行っている。多電子励起は分子場中を運動する電子間の相関に基づくものであり、多電子励起状態の理解は我々が“分子”というものを正しく描写するために必要な根本的な情報の一つとして重要である。レーザーを励起光源として利用できる可視紫外域では、多電子励起は非常に弱い。これに対し、軟X線を利用する内殻電子の励起では、価電子に対する核電荷の遮蔽が大きく変化し、多電子励起がより顕著に観測される。しかし、多電子励起状態は、断面積では圧倒的に大きい内殻電子の光電離過程に埋もれており、直接観測出来ない場合が多い。多電子励起状態で特徴的に放出される粒子、例えば、しきい電子、EUV発光、負イオン等を積極的に検出すれば、連続状態中に埋もれた多電子励起状態を分離・抽出して観測出来る可能性がある。我々は、極端紫外光研究施設(UVSOR)に建設した専用ビームライン(25～800 eVの光を高分解能に供給)を利用して、上述のような多電子励起過程の探索を始め、新しい物理現象の発見や独自の実験手法の開発を目指した基礎研究を行っている。

参考文献

- 1) E. Shigemasa *et al.*, “Double and triple excitations near the K-shell ionization threshold of N_2 revealed by symmetry-resolved spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (4 pages) (2002).
- 2) Y. Hikosaka *et al.*, “Effective production of metastable fragments around the 1s ionization threshold of N_2 ,” *J. Phys. B* **38**, 3597–3605 (2004).



専門領域

機能分子科学専攻



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

20世紀に起きた情報革命における電子デバイスの小型・固体化を例に挙げるまでもなく、装置の小型化・機能の集積化、すなわち「マイクロ化」はパラダイムシフトの基点となるブレイクスルーと考えられる。固体レーザーはジャイアントパルスやモードロックなどによる高輝度光発生が可能であるため、不安定かつ大型で大電力を要するものの先端科学技術の探求には不可欠な存在であった。1980年代に興った「固体レーザーのルネッサンス」により推進された、半導体レーザー(LD) 励起固体レーザー(DPSSL) はLDの小型、高効率、長寿命性と固体レーザーのエネルギー蓄積性、高輝度性を併せ持つ高機能レーザーとされるが、その寸法、出力、高輝度性、利用可能な波長域は制約されていた。

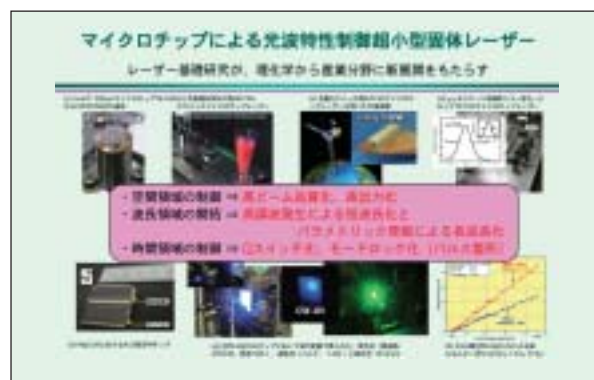
本研究グループは、光波を発生、制御する素子としてのマイクロチップレーザー¹⁻⁵⁾と高機能非線形光学波長変換^{6,7)}を中心とした高性能マイクロ固体フォトリックデバイスを目指し研究開発を行っている。ビーム高品質化(空間特性制御)ならびに短パルス化(時間特性制御)などの高輝度化、そしてスペクトルの高純度化を広い波長領域(スペクトル特性制御)でコンパクト化と同時に実現することは、新たな学術分野創出とともに産業応用分野での新シーズ創出にもつながる重要課題と考える。手のひらサイズの高性能光源を実現するためには、高度の固体ドメイン制御によるレーザー発振の高効率化と任意波長選択性の向上を実現することそのものが重要である。マイクロチップ構成はアクティブミラー型レーザーと等価である事より高ビーム品質状態での高出力化が可能だけでなく、

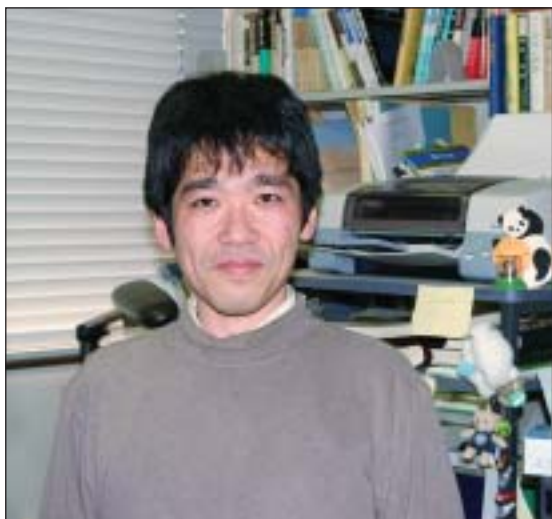
短共振器を利用したジャイアントパルス発生も可能となるなどモバイル用途などの単なる応用面でのニーズ対応というだけでなく、小型構成故の高コヒーレント化、短パルス化などレーザー光の品質面での高度化を実現するキイである。ここにマイクロ固体フォトリクス基盤のポイントがあると考え、Nd、Ybイオン添加バナデート、セラミックスなどのレーザーから擬似位相整合(QPM, Quasi-Phase-Matching)法^{6,7)}など多機能非線形光学波長変換用の新材料探索・作製にまで立ち返った構造制御さらにはマイクロ共振器による光制御に関する研究を推進している。

様々な分野の方との共同研究により理化学分野から産業分野に新展開をもたらすような分子科学のフロンティアが開拓できるものと信ずる。

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, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, I編「レーザーの基礎」, 15章「全固体レーザー」, 12.4章「マイクロチップ用レーザー材料」, pp. 206-214, 第15.1章「概要」, pp. 295-305, 第15.3章「マイクロチップレーザー」, pp. 311-319 (2005).
- 3) T. Taira, J. Saikawa, T. Kobayashi and R. L. Byer, "Diode-pumped tunable Yb:YAG laser at room temperature: Modeling and experiment," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**, 100-104 (1997).
- 4) M. Tsunekane, T. Dascalu and T. Taira, "High-power, Diode Edge-pumped, Single-crystal Yb:YAG/Ceramic YAG Composite Microchip Yb:YAG Laser for Material Processing," *CLEO 2005 CtuZ3* (2005). *Invited*
- 5) T. Taira, "Laser operation with near quantum-defect slope efficiency in Nd-vanadate lasers," *CLEO/PR 2005*, Tokyo, Japan, July 11-15, CW12-1-INV (2005). *Invited*
- 6) H. Ishizuki and T. Taira, "High-energy quasi-phase-matched optical parametric oscillation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ device with a 5 mm × 5 mm aperture," *Opt. Lett.* **30**, 2918-2920 (2005).
- 7) T. Taira, "Promise of periodically poled MgO-doped LiNbO₃ devices," *Macquarie University, Sydney, Australia*, 28 October (2005). *Invited*





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/>

分子性伝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。これら分子性伝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、分子性伝導体の示す特異な電子状態に関心を持ち、主に磁気共鳴（ESR、NMR）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、分子性伝導体の場合には、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。ESR測定で得られる物理量は種々の情報を含んでいる。 g 値は分子のフロンティア軌道の対称性を反映しており、詳細な解析から分子内スピン分布を見積もることが出来る。また線幅は励起スピンの緩和機構を反映しているので、スピンドायナミックスやスピンの置かれている局所的な環境に関する知見を得ることが出来る。我々のグループでは多周波ESRという強力な手法を用いて、分子性伝導体やその近傍絶縁相の電子物性研究を行っている。

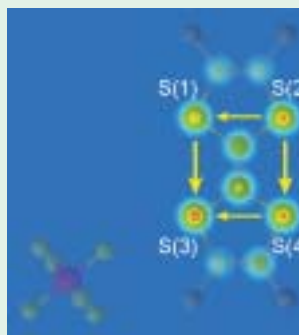
核磁気共鳴（NMR）は電子状態を微視的な観点から理解する上で強力な手法である。最近、構成分子の特定サイトを選択的にNMRで検出する核で同位体置換した試料による精密測定的重要性が指摘されており、実際、電子状態理解の飛躍的な向上はそれによるところが大きい。選択的同位体置換体のNMRによる、分子性物質の理解を突き進めていくつもりである。

最近の研究の一例として、一次元電子系(TMTTF)₂Xの低温電荷状態に関する研究を紹介する。高温金属相では、一連のTMTTF塩は定性的な差はなく金属的挙動を示すが、低温絶縁相では明瞭な差が見られる。我々は¹³C核や¹⁹F核に対する固体広幅NMR・多周波（X-, Q-, W-band）ESR・低温構造解析・量子化学計算を用い、低温電子状態を微視的な観点から調べた。その結果、一連のTMTTF系において普遍的な電荷秩序相が存在することを見いだすとともに、その発現機構が長距離クーロン相互作用であることを明らかにした。このことは、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。さらに、TMTTF系の異常 g シフトがカウンターイオンの静電的ポテンシャルによる分子内電荷移動によることも明らかにした。これまで「堅い」と考えられていた分子性伝導体のフロンティア軌道が構造変化を伴わず変形するという最初の例であり、今後の新機能材料開拓の上でも、新たな一石を投じるものである。

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) T. Nakamura, "Possible Charge Ordering Patterns of the Paramagnetic Insulating States in (TMTTF)₂X," *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 213–216 (2003).
- 2) F. Nad, P. Monceau, T. Nakamura and K. Furukawa, "The effect of deuteration on the transition into a charge ordered state of (TMTTF)₂X salts," *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L399–L406 (2005).
- 3) K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, "Deuteration Effect and Possible Origin of the Charge-Ordering Transition of (TMTTF)₂X," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3288–3294 (2005).
- 4) T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, "¹³C NMR Analyses of Successive Charge-Ordering in (TMTTF)₂ReO₄," *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013707 (2006).
- 5) S. Fujiyama and T. Nakamura, "Redistribution of electronic charges in the spin-Peierls state in (TMTTF)₂AsF₆ observed by ¹³C NMR," *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 014705 (2006).



一次元電子系(TMTTF)₂PF₆塩の分子内電荷分布の温度依存性。多周波ESR測定により決定した g テンソルは、従来の分子性伝導体では観測されないような異常な温度変化を示す。低温構造解析により求めた結晶構造をもとに、閉殻であるカウンターイオンの軌道まで含め量子化学計算を行うことにより、実験で観測される異常な g テンソル挙動を説明できる。これらの解析の結果から、TMTTF系の異常 g シフトがカウンターイオンの静電的ポテンシャルによる分子内電荷移動によることが分かった。



西村 勝之（助教授）

1994年兵庫県立姫路工業大学理学部（現・兵庫県立大学）卒業、1999年同大学大学院理学研究科博士課程修了・理学博士 1999～2001年米国国立高磁場研究所、フロリダ州立大学博士研究員、2001年～2006年横浜国立大学工学研究院助手を経て、2006年4月より現職

核磁気共鳴法（NMR）は原子核の持つ磁気モーメントが磁場中で小さい磁石として振舞う性質を利用して、測定対象にラジオ波領域の電磁波を照射することにより非破壊で物質内部の分子の詳細な構造や運動性に関する原子分解能での情報を得ることができます。固体NMRは物理学者によってその基礎が築かれ、物理化学者によって化学的情報を得る手段として方法論が発展してきました。固体NMRは結晶や液晶から、粉末のようなアモルファス試料や粘性の高い液状試料まで非常に多様な物質に対して適用可能であり、特に生体分子への適用が注目されています。

当研究グループでは分子に関する様々な情報を得るための新規固体NMR測定法の開発を行っています。NMRで観測する内部相互作用には、静磁場に対する分子の相対角度を変化させる空間項の変調、および特定の強度、時間間隔でのラジオ波パルス照射により核スピン角運動量項への外部摂動を与えることが可能です。そのため、これらの外部摂動を適切に組み合わせる実験をデザインして特定の内部相互作用を選択的に消去、復

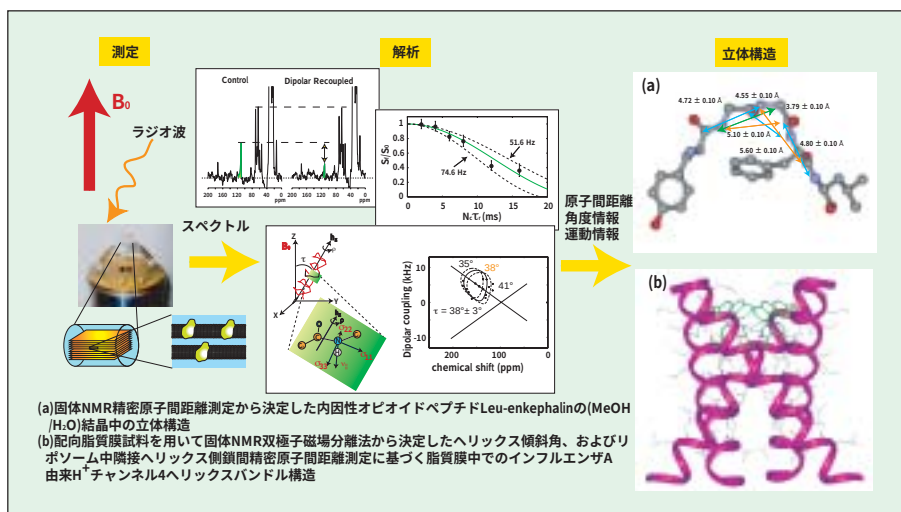
活させることが可能です。これら内部相互作用の精密な観測、解析により原子間距離や角度情報等の分子の幾何情報を得ることが出来ます。さらに緩和時間やスペクトル線形解析から特定の時間領域の分子運動性を同定することが可能です。

目的の相互作用を観測するための最適な方法はその試料の物性で大きく変化するため目的に適した測定法の開発が重要です。測定対象とする生体分子は水分子を多く含み、極めて運動性の高い状態でその機能を発現します。膜タンパク質を例にとると、十分に水和された脂質膜を含めた試料を調製し、活性状態にあるpHや温度での固体NMR測定が必要になります。そのため格子を持つような硬い固体材料と異なり、局所的な分子運動を考慮し、誤差が生じないような測定法の開発、適用および解析が必要になります。これまで膜タンパク質や脂質と相互作用するペプチドの立体構造解析、および信号感度を向上させるための低試料発熱型新規測定法の開発^{1)~4)}および適用⁵⁾を行っています。

これから生体分子のみならず多様な分子に適用可能な構造、運動性解析手法のスタンダードとなるような新規固体NMR測定法を開発していきたいと考えています。

参考文献

- 1) K. Nishimura and A. Naito, "REDOR in Multiple Spin System," *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, Kluwer Academic (2006) in press.
- 2) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 120–124 (2006).
- 3) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 245–250 (2005).
- 4) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 569–576 (2003).
- 5) K. Nishimura, S. Kim, L. Zhang and T. A. Cross, *Biochemistry* **41**, 13170–13177 (2002).



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

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。

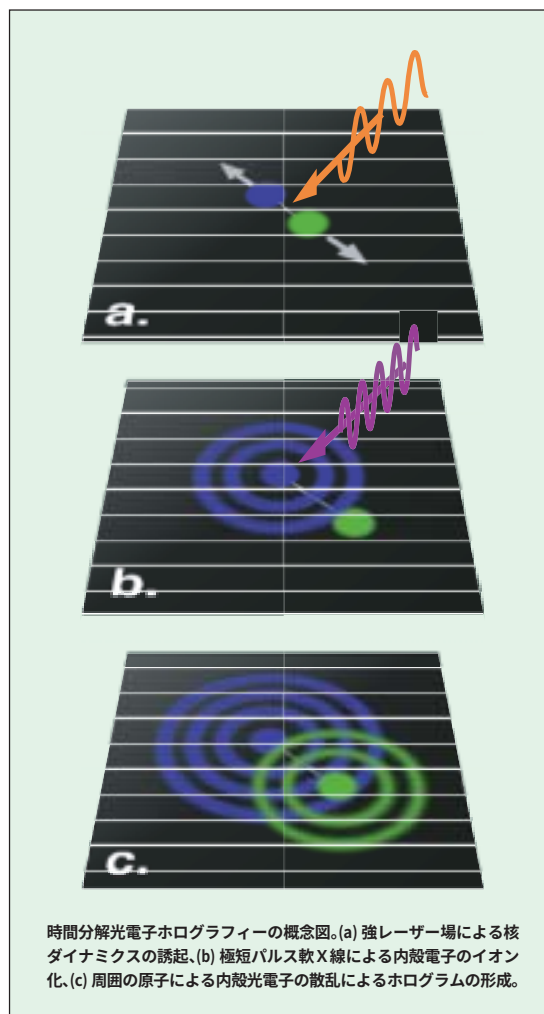
このような短パルス軟X線による反応追跡の手法は、あらかじめ標的分子の電子状態構造についての知識が必要とされないうえに、反応過程を直接分子構造の変化として捉えることができるため、クラス

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中における分子は、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。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、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。

専門領域

機能分子科学専攻





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るが、この拡張によって、分子の先に述べた二つの個性を反映した液体論が完成した。

当研究グループは主としてこの拡張RISM理論に基づき、溶液内化学過程を分子レベルで解明するための理論的方法論の構築を目指している。それは次の四つの課題に集約される。
①溶液内分子の電子状態と化学反応の理論
②生体高分子の水和構造の安定性と立体構造予測
③溶液の微視的構造とその緩和過程の理論
④界面における液体の統計力学

①の課題はいうまでもなく化学の中心問題のひとつである。液相中における多くの化学反応は気相中と全く異なることが知られている。その理由は液相中では溶媒からの場の影響で

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

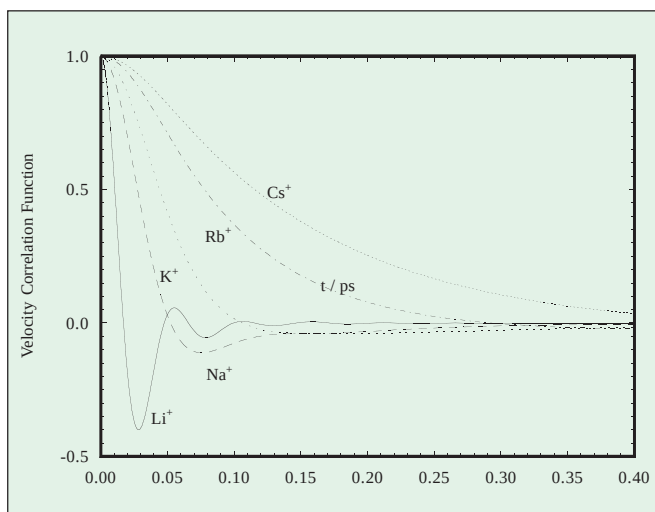
②の課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造とその安定性を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。従って、水は生体高分子の安定性に本質的関わりをもっている。拡張RISM理論を使って生体高分子の構造安定性の問題に取り組む。さらにこの方法を使って、蛋白質のフォールディングの問題に挑戦する(岡本グループと共同)。

③の課題はいわば①②の前提となる問題であり、溶液論の中心課題である。当グループはこれまでの研究において溶液の平衡理論である拡張RISM理論と非平衡統計力学の一般化ランジェヴァン方程式を結合して分子性液体のダイナミクス理論を発展させてきた。今後はこの理論を①の電子状態理論と結合し、溶液内化学反応の速度論に挑戦する。

④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).





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: 0564-59-5578 FAX: 0564-59-5600
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）の関与するところですが、金属酵素が関与する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) T. Kurahashi, Y. Kobayashi, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Kitagawa and H. Fujii, "Oxidizing Intermediates from the Sterically Hindered Salen Iron Complexes Related to the Oxygen Activation by Nonheme Iron Enzymes," *Inorg. Chem.* **44**, 8156–8166 (2005).
- 2) H. Fujii, X. Zhang and T. Yoshida, "Essential Amino Acid Residues Controlling the Unique Regioselectivity of Heme Oxygenase in *Pseudomonas aeruginosa*," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4466–4467 (2004).
- 3) 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).

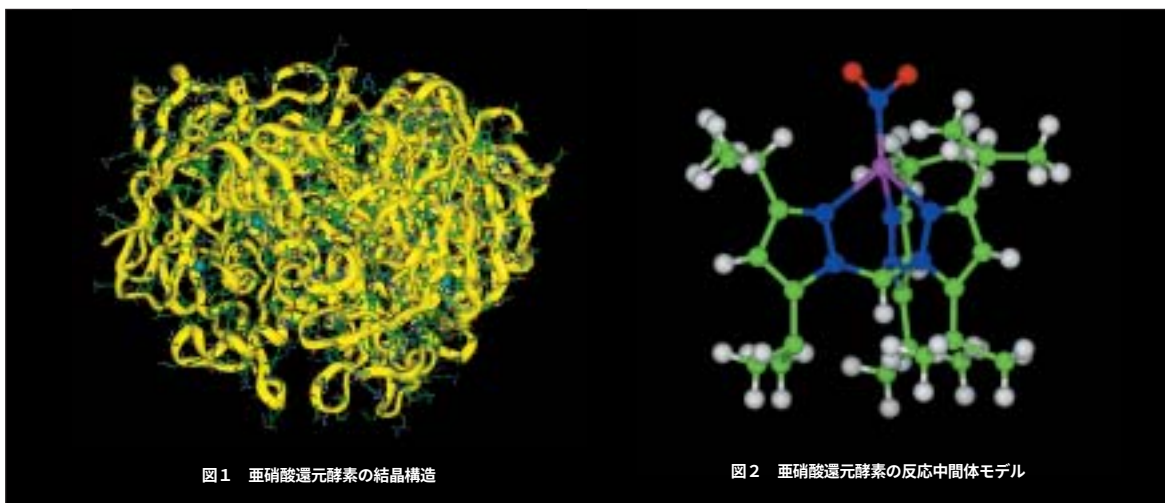


図1 亜硝酸還元酵素の結晶構造

図2 亜硝酸還元酵素の反応中間体モデル



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、溶液化学や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環境化学など身近に多くの例をみることができます。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。そこで私たちの現在進行中の研究の内容を以下に紹介します。

①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、大気圧下での表面や埋もれた界面（液液、固液界面など）のように従来分子レベルの観測手段が乏しかった研究対象への広がり期待されています。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。

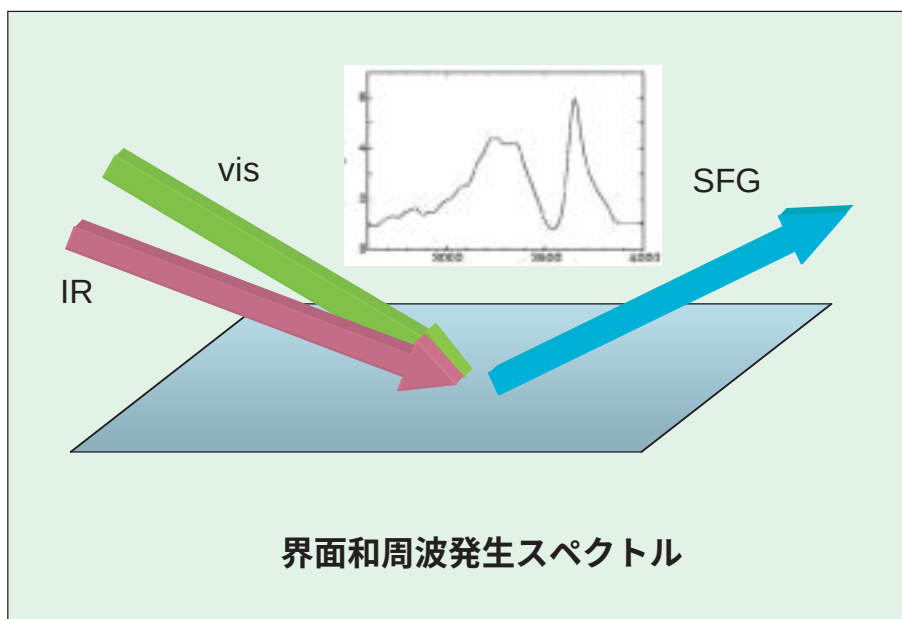
この理論の発展には、分子の電子状態をふまえた適切な分子モデリングの開発、和周波分光の基礎理論、大規模シミュレーション計算の3つの柱が必要で、本研究室の主力テーマとなっています。

②界面物質移動の理論

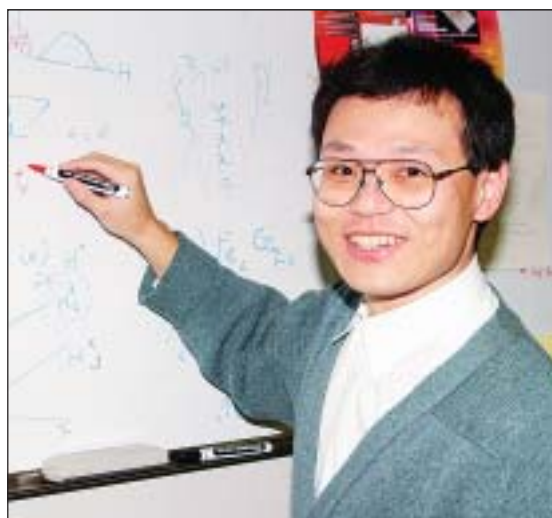
大気中のエアロゾルなど不均質な場での化学反応速度や核形成・成長などにとって、界面での物質のやり取りが基礎的に重要です。しかし実際に観測される物質移動は、バルク中の拡散や溶解度など多くの要因を含んだ複雑なもので、界面自体の性質にも大きく依存し、従来の実験や経験的なモデルにはしばしば甚だしい曖昧さが残されています。物質移動に伴う界面現象とバルク現象を正しく分離するうえで理論計算からのアプローチは非常に有効で、それをふまえて実際の物質移動を分子レベルの界面現象と結びつけて理解することを目指します。

参考文献

- 1) 森田明弘, 「表面和周波発生 (SFG) スペクトルの非経験的シミュレーションと理論解析」, 真空 **47**, 503-508 (2004).
- 2) B. C. Garrett, G. K. Schenter and A. Morita, "Molecular Simulation of the Transport of Molecules across the Liquid/Vapor Interface of Water," *Chem. Rev.* in press (2006).



界面和周波発生スペクトル



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には分子が集まることによって生じる多様な電子的機能がある。磁性、伝導性、光物性、構造物性などが絡み合い、分子性特有の異方性と柔らかさを使って制御することができる。例えば、組成変化、加圧、光照射などで環境をわずかに変えると、結晶構造、色や磁性が変わることがある。こうした変化の前兆領域は競合し、新しい領域が成長・増殖して、もの全体の性質を変えてしまうこともある。これらの物性の発現機構やダイナミクスを理論的に研究する。

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。そのためには結合の強弱各極限からの摂動論、繰り込み群、数値的な電子状態計算、決定論的または確率論的な時間発展を求める方法論などを用いて多面的に考える必要がある。

① 1次元強相関電子系における光誘起ダイナミクス

相互作用する電子同士が絡み合う効果は電子移動が低次元に制限されるほど特徴的に現れる。電荷移動錯体や集積型金属錯体のなかで電子移動が1次元的に起こる物質で、光照射によって絶縁体から金属に高速変化するものが知られている。電荷を輸送する粒子は電子や正孔そのものではなく相関を反映したものである。このメカニズムを相互作用や結晶構造の特徴と照射光のエネルギーに注意して明らかにする。

② 電荷秩序転移におけるクーロン-電子格子-協力効果

有機導体や酸化物ではスピンを生かしながら電荷だけが凍結することがある。クーロン相互作用が電

荷秩序を引き起こすが、同時に結晶構造も変わる。これは電子格子相互作用が協力して不連続転移し、分子配列を変化させるからである。このような協力現象が電荷揺らぎとスピン揺らぎを通して現れるメカニズムを明らかにする。光照射などで非平衡にしたときの電荷格子結合ダイナミクスを探索。

③ 量子相転移近傍の量子常誘電性と電荷移動揺らぎ

電荷移動錯体や酸化物では強誘電秩序が量子揺らぎによって妨げられているものがある。これらは光照射や圧力変化に敏感で巨大な応答を示す。その電子的なメカニズムを明らかにする。この非線型応答では分極の揺らぎと電荷移動揺らぎが絡むことが重要である。その量子臨界的挙動を様々な方法で探索。

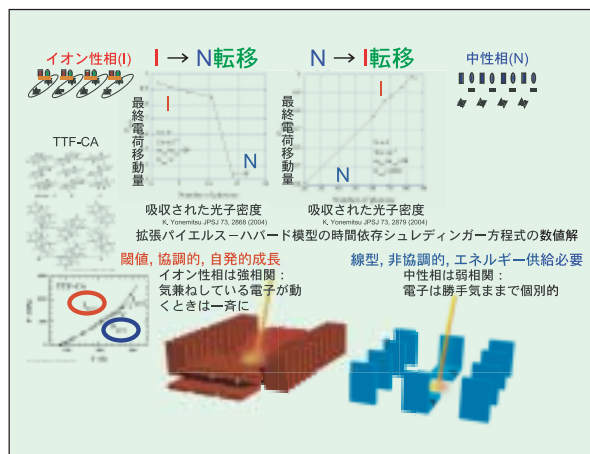
④ 錯体-金属界面を通した電荷輸送における電子相関効果

分子性半導体結晶と金属の界面を通した電荷輸送には電子相関の効果が現れることがある。有機モット絶縁体上の電界効果トランジスタ特性はその一例で、通常の半導体やカーボンナノチューブにおける特性と大きく異なる。外場のもとで電子が駆動されて初めて現れる、チャンネル中の電子と界面付近の電子の動的絡み合いを説明する。この効果がもたらす新規な素子の可能性を探索。

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) K. Yonemitsu, "Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: I. Threshold Behavior in Ionic-to-Neutral Transition," *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868 (2004).
- 2) N. Maeshima and K. Yonemitsu, "Photoinduced Metallic Properties of One-Dimensional Strongly Correlated Electron Systems," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2671 (2005).
- 3) K. Yonemitsu, "Mechanism of Ambipolar Field-Effect Carrier Injections in One-Dimensional Mott Insulators," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2544 (2005).



ナノクラスター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で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。

①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

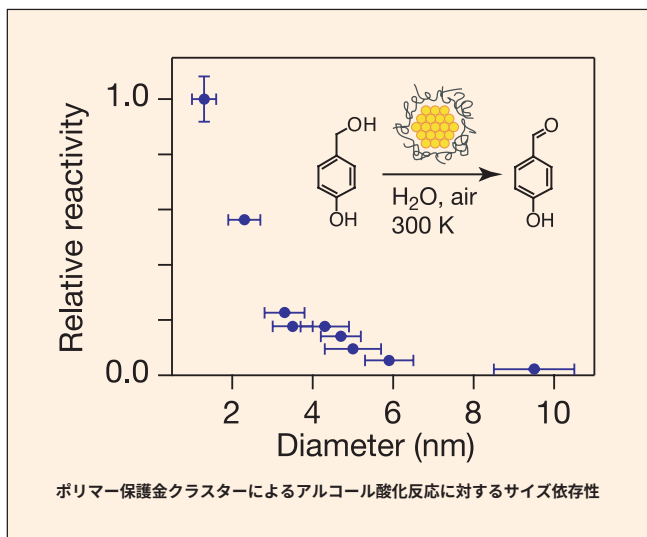
でサイズが揃った金属クラスターの単離に成功しました。こうして調製したサブナノメートルサイズの金属クラスターの化学組成は、エレクトロスプレーイオン化などの質量分析法を駆使して精密に解析しています。

②有機金属クラスター複合体の触媒機能の探索と解明

金属クラスターと有機分子からなる複合体では、クラスターサイズによって反応場の幾何構造・電子状態を直接制御できるだけでなく、機能性有機分子との複合化によって反応選択性など新たな化学的性質を付与することも可能でしょう。我々は、バルクでは化学的に安定な金のクラスターと水溶性ポリマーとの複合体を系統的に調製し、カップリング反応やアルコール酸化反応などの有機合成反応に対する触媒活性を調べています。その結果、金クラスターが空気中の酸素分子によって活性化され、比較的温和な条件下でこれらの反応に対して高い活性を示すことが明らかになりつつあります。今後は、反応中間体の同定などを通して金クラスターによる触媒反応のメカニズムを明らかにするとともに、さらに構造設計された有機分子と複合化させることによって触媒活性や選択性の向上につなげてゆきたいと考えています。

参考文献

- 1) Y. Negishi, K. Nobusada and T. Tsukuda, "Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261 (2005).
- 2) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi and T. Tsukuda, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374 (2005).
- 3) Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda and T. Teranishi, "Large-Scale Synthesis of Thiolated Au₂₅ Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au₁₁ Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13464 (2005).





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なりません。

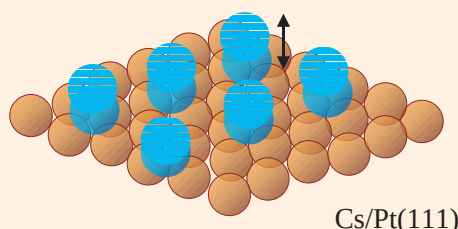
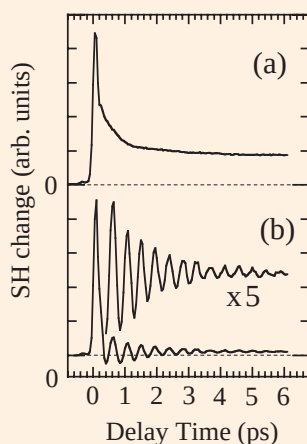
そこで、本研究グループでは、

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) O. Nakagoe, *et al.*, "Role of structural fluctuation in a surface reaction studied by scanning tunneling microscopy: The $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ clean-off reaction on $\text{Ag}(110)(2 \times 1)\text{-O}$," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226105 (2003).
- 2) Z. Liu, *et al.*, "Reaction intermediates in the oxidation of methanol on a $\text{Pt}(111)\text{-(2} \times \text{2)}\text{O}$ surface," *J. Chem. Phys.* **119**, 4879-4886 (2003).
- 3) K. Watanabe, *et al.*, "Direct time-domain observation of ultrafast dephasing in adsorbate-substrate vibration under the influence of a hot electron bath: Cs adatoms on $\text{Pt}(111)$," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 57401 (2004).

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