テラヘルツ電場パルスで起こす 超高速絶縁体一金属転移

岡本 博 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授

1. はじめに

固体に可視光を照射したとき固体の 電子相が一変する現象 "光誘起相転移" は、近年盛んに研究されている。そ の対象として注目されている物質群に、 強相関系がある。強相関系とは、電子 間に強いクーロン反発が働く物質の総 称であり、遷移金属化合物やある種の 有機分子性結晶がそれに属する。この 強相関系では、光照射によって生じた 電子励起や光キャリアが、強い電子間 相互作用を通して周囲の電子系を変化 させることにより高速の光誘起相転移 が起こる。最近のこの分野のトピック スの一つは、励起にテラヘルツ光を使 う研究である。ここで言うテラヘルツ 光とは、中心周波数が約1 THz、光子 エネルギーが約4 meVのほぼモノサイ クルの電磁場パルス(図1(a))を指す。 特に、電場振幅が100 kV/cmを遥かに 越える高強度のテラヘルツパルスの発 生が可能となり、それを使って固体の 電子状態を制御しようという試みが盛 んに行われている^[1]。本稿では、この ようなテラヘルツ電場パルスを用いた 固体の電子相制御について、有機分子 性結晶の絶縁体―金属転移の研究を紹 介する^[2]。

2. テラヘルツ電場パルスによるモット 絶縁体-金属転移

図1(b)は、各原子の軌道に電子が一 ついる状態の模式図である。このとき 各原子軌道からなるバンドはhalf-filled であり、系は金属になるはずである。 しかし、電子間に強いクーロン反発が 働く場合には、電子がお互いを避け合

うように各原子に局在してエネルギー ギャップ Δ_{Mott} が生じ絶縁体となる(図 1(b,c)左)。これは、モット絶縁体と 呼ばれる。ここに光を照射すると、電 子の二重占有状態であるダブロンと電 子の無い状態であるホロンが生成する が(図1(b)中央)、それによって電子の 秩序が乱れて局在していた電子が一斉 に動き出し金属となることがある(図 1(b)右)。これが光誘起モット絶縁体-金属転移であり、高温超伝導体の母物 質である銅酸化物や有機分子性結晶で 見出されている[3-5]。

電場パルスによって、絶縁体一金属 転移を起こすことは可能だろうか。モッ ト絶縁体に強電場を印加すると、バン ドが空間的に傾き(図1(c)中央)、量子 トンネル過程によってダブロン一ホロ ン対の生成が起こると予想される。こ れは、バンド絶縁体のZenerトンネリ ングと同様の現象であるが、モット絶 縁体ではダブロンーホロン生成をきっ かけとして電子系の遍歴性が復活し ギャップが閉じて金属化することが期 待できる(図1(c)右)。キャリア生成に 必要な電場は、 Δ_{Mott} が大きい程大きく、 Δ_{Mott} ~ 1.5 eVの銅酸化物では9 MV/ cmと見積もられている。この研究を計 画した当時、筆者らが発生できるテラ ヘルツパルスの最大電場は400 kV/cm であったため、ナローギャップのモッ ト絶縁体を探す必要が生じた。筆者は、 分子研の山本浩史教授グループが行っ た有機モット絶縁体の基板の選択によ るギャップの精密制御の研究に以前か ら興味を持っていたことから、目的に 合致する試料の作製を山本教授に依頼 する形で共同研究が開始された。

対象は、K-(ET)2Cu[N(CN)2]Br (ET: bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene) ≿ いう物質である。この物質は、ET分子 が二次元的に配列し伝導層を形成する (図2(a,b))。ET分子のダイマーが基本 単位であるが、このダイマーはプラス

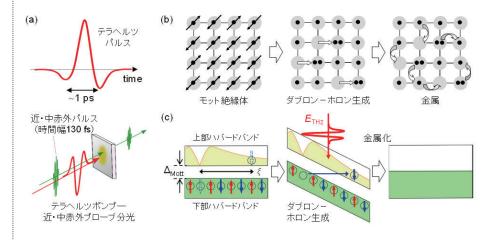


図1(a) テラヘルツパルスの電場波形とそれを励起に使った過渡吸収分光の概念図。

- (b) 光や電場で誘起されるモット絶縁体-金属転移。
- (c) 電場誘起モット絶縁体一金属転移におけるバンド構造の変化。

一価であり、図1(b,c)と同様な二次元 系が形成されると考えてよい。この物 質のバルク結晶は低温で金属になるが、 平板状の単結晶をダイヤモンド基板に 貼り付けて低温にすると、結晶が基板 から負圧を受けることによりモット絶 縁体になる。モットギャップ Δ_{Mott} の大 きさは30 meVであり非常に小さい。そ こで、この系にテラヘルツ電場パルス を照射したときの吸収変化を測定した。 図2(d)は電場パルス(振幅180 kV/cm) による吸収変化であるが、その形状は 金属と絶縁体との差分スペクトル(緑 線) に一致しており、電場によって金 属化したことがわかる。この金属状態 は数ピコ秒後には、元の絶縁体に戻る。 更に、吸収変化の時間依存性を詳細に 解析したところ、絶縁体が金属に変化 する際の時定数が0.13 psであること

がわかった。この0.13 psは電子系が再構成される時間であるから、ダイマー間のトランスファーエネルギーと関連づけるのが自然である。この種の物質のトランスファーエネルギーは50 meV程度であるが、これは時間に換算すると0.1 psのオーダーであり上で見積もられた時定数と良く対応する。すなわち、量子トンネル過程によるキャリア生成の後、約0.1 psの時間でギャップが崩壊し金属化が起きると考えることができる。

3. おわりに

本稿では、電場で誘起される超高速 のモット絶縁体一金属転移を紹介した。 筆者らは、現在、固体の電子状態制御 のためのテラヘルツパルスや中赤外パ ルスの発生とそれを使った分光計測に 注力している。ごく最近には、テラヘルツ電場を2 MV/cm以上に増強することが可能となり、0.7 eV程度のギャップを持つモット絶縁体でも電場誘起金属化を引き起こせることを確認した。テラヘルツや中赤外領域の電場パルスによる相制御は、エネルギー損失が少ないため、消費電力の小さい高速光スイッチングデバイスの開発に繋がる可能性がある。今後、同様な手法が様々な物質に適用され、新しい電場誘起相転移の開拓とその機構解明が進むものと期待される。

物質の新規光機能性開拓は、ものづくり(物質開発)と先端分光計測が両輪となってはじめて可能となる。ここで紹介した研究も、分子研の山本浩史教授、須田理行助教の物質制御技術に支えられて実現できたものである。この場を借りて両氏に感謝する。なお、本研究の分光計測は、筆者の研究室の山川大路博士、宮本辰也助教が中心となって行ったものである。

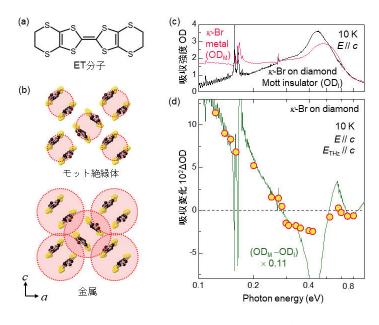


図2 (a) ET分子。(b) 二次元伝導面における分子配列。(c) モット絶縁体 (黒線: OD_I) と金属 (桃色線: OD_M) の吸収(光学密度:OD)スペクトル。(d) テラヘルツバルス励起による吸収変化 Δ OD。 遅延時間は 0.7 ps。緑色線は、金属とモット絶縁体の差分吸収スペクトル。

参考文献

- [1] T. Miyamoto et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 51, 162001 (2018).
- [2] H. Yamakawa et al., Nature Mater. 16, 1100 (2017).
- [3] H. Okamoto et al., Phys. Rev. Lett. 98, 037401 (2007).
- [4] H. Okamoto et al., Phys. Rev. B 83, 125102 (2011).
- [5] T. Miyamoto et al., Nature Commun. 9, 3948 (2018).



おかもと・ひろし 1988年東京大学大学院工学系研究科物理工学 専攻博士課程修了(工学博士)。同年分子科学 研究所助手。1992年東北大学科学計測研究所 講師。1995年同助教授。1998年東京大学大学院 工学系研究科物理工学専攻助教授。1999年同 大学院新領域創成科学研究科物質系専攻助教授を 経て、2005年 同教授。産総研一東大先端オペラ ンド計測技術オープンイノベーションラボラトリ ラボチーム長を兼任。専門は固体の光物性、レー ザー分光。

近赤外光応答性一酸化炭素放出物質の開発

中島 洋 大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻 教授

1. はじめに

古くより中毒性ガスとして認知され てきた一酸化炭素(CO)は、近年の研 究で動物細胞における情報伝達物質と して働き、細胞機能の維持に関わるこ とが明らかになってきた。この知見は さらに医学へも応用され、敗血症など 生体の重篤な炎症作用の抑制剤として COを利用する「CO医療」が提唱され ている^[1]。CO医療は現在、動物実験に よる非臨床段階にあり、COは肺への挿 管による直接導入が一般的である。し かし、医療技術としての普及を目指す にあたっては、中毒性ガスの利用や患 者への負担の大きい挿管は避ける必要 があり、取り扱いが容易で、患者への 投与後、体内でCOを放出可能な物質 (CO Releasing Material, CORM) の開 発が必須と言われている。いわゆる薬 理学的な動態プロファイル(生体への 吸収、分布、代謝、排泄)を考慮すれば、 CORMには以下の性質が求められる。

- i) 体液に類似した水性溶媒に対する溶 解性と溶存状態での安定性が高いこと ii) CO放出後の残留錯体(残留金属イオ ン、配位子)の代謝、排出が容易であ ること
- iii) 何らかの刺激により、目的の組織、 タイミングでCOを放出できること

金属カルボニル錯体はその有力な候 補であり、これまでにも様々なCO放出 錯体が報告されている。我々は、上記のi, ii)に対応するため、生体元素である鉄 を中心金属に有する水溶性錯体に焦点 を絞り、iii)への対応として、生体組織

に対する透過性と非侵襲性に優れた近 赤外光(波長:700-900 nm)の吸収 によってCO放出可能な錯体の合成に 取り組んできた。今回、CO検出が可能 な鉄錯体含有タンパク質に詳しい生命 創成探究センター青野教授との共同研 究により、可視から近赤外(400-800 nm) 領域の光に応答して、CO放出可 能な錯体 nir-[Fe-CO]が得られたので紹 介する^[2,3]。

2. 近赤外光応答性を示す鉄(Ⅲ)・カ ルボニル錯体

合成したnir-[Fe-CO]は、ホスファイ トP(OCH₂CH₃)₃とN,C,S-三座ピン サー型配位子を有する鉄(Ⅱ)ーカル ボニル錯体(図1a)である。この錯体 は、波長400-800 nmにおいて、光量 子収率3~0.7%でCO放出が可能であ る (図2)。これ以前の光応答性鉄錯体 では、CO放出可能な光の最長波長が 470nmと報告されており、nir-[Fe-CO] は300 nm 超長波長化し、初めて近赤外 光領域に到達したことになる。ホスファ

イト配位子をホスフィンP(CH₃)₃に変 更すると錯体の光応答性は400-450 nmの範囲に短波長化し、近赤外光応 答性が消失した(図3)。同じ結果は電 子供与能や配位子円錐角の異なる他の ホスフィン配位子でも再現され、ホス ファイト配位子が近赤外光応答性に重 要であることが窺える。そこで、nir-[Fe-CO]とnir-[Fe-CO]のホスファイト 配位子をP(CH₃)₃に置換したvis-[Fe-CO]を比較し、nir-[Fe-CO]による近 赤外光応答のしくみについて考察した。 nir-[Fe-CO]とvis-[Fe-CO]は、ともに 700-1000 nm付近に強い吸収帯を有 する。時間依存DFT計算では、この吸 収が平面配位子から中心鉄へのLMCT であり、CO解離に無関係であることが 示唆された。一方、近赤外光励起によ るCO解離は、このLMCTに重なる弱 いd-d遷移(図1b)によることが予想 された。このd-d遷移は、nir, vis-[Fe-COIの鉄イオンが三価であるために許 容であり、鉄二価を利用する従来の鉄 カルボニルCORMでは禁制である。し

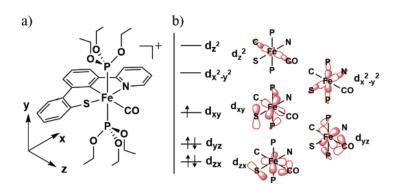


図1 a) nir-[Fe-CO] (trans-[Fe(PyBPT)(CO){P(OCH2CH3)}2], PyDBT=3'-(2"-pyridyl)-1,1'-biphenyl-2thiol)の構造。b) nir-[Fe-CO]の結晶構造をもとに時間依存DFT計算より得られたフロンティア軌 道周辺の模式図。 d_{yz} - d_{xy} 遷移が近赤外光励起によるCO解離を誘起すると予測される。TD-DFTcalc.: Gaussian 03 program package, uB3LYP, 6-311+G(d,p).

たがってこの遷移がnir-[Fe-CO]による近赤外光応答性の主因と考えられるが、vis-[Fe-CO]との間に振動子強度に差はなく、何故、近赤外光に対する応答性がnir-[Fe-CO]のみなのか説明できない。そこで両錯体の鉄一カルボニル結合に関する分光学的性状および分子構造を比較した(表 1)。詳細は割愛するが、これらのデータからnir-[Fe-CO]では、中心鉄三価イオンからホスファイト配位子への π 逆供与が強く、vis-[Fe-CO]に比べて、カルボニル配位子に対する π 逆供与が低下していることが分かる。その結果、nir-[Fe-CO]のFe-CO結合は、vis-[Fe-CO]よりも長く、開裂

しやすい。この開裂しやすいFe-CO結合が、LMCTと重なり励起効率の悪いd-d遷移にも感受性を示すため、vis-[Fe-CO]では生じない近赤外光によるCO解離が可能となったと考えられる。

3. おわりに

筆者の研究室は、160m²に実験設備と13名の学生の居住スペースが混在する。分子研研究者とのディスカッションに加え、広いスペースや豊富な機材を利用させていただけることは非常に有難く、共同研究のメリットを強く実感する次第である。



なかじま・ひろし 1996年 総合研究大学院大学数物科学研究科構造分子科学専攻 博士後期課程修了、博士(理学) 北陸先端科学技術大学院大学助手、分子科学研究所助手、名古屋大学大学院理学研究科准教授を経て2015年4月より現職。専門は生物無機化学、錯体化学。最近は医療との協業を念頭に置いた医用材料の研究も進めている。

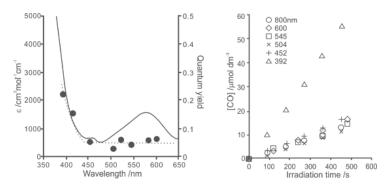


図2 左図) nir-[Fe-CO]の紫外可視吸収スペクトル (実線) といくつかの波長でのCO解離の光量子収率 (●)。右図) 量子収率を計測した波長および800nmにおけるCO放出速度の比較。800nmの光照射により、nir-[Fe-CO]は、より短波長の光の場合と同程度CO放出能を示す。

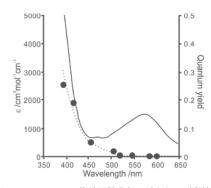


図3 vis-[Fe-CO] の紫外可視吸収スペクトル (実線) と いくつかの波長での CO 解離の光量子収率 (●)。

表1. nir-[Fe-CO]とvis-[Fe-CO]の比較

	nir-[Fe-CO]	vis-[Fe-CO]
CO 伸縮振動エネルギー/cm-1	2011	1983
EPR 超微細構造定数(31P)/mT	2.4	1.4
Fe-CO 結合距離/10-1nm	1.773	1.760
Fe-P 結合距離/10 ⁻¹ nm	2.206	2.250

参考文献

- [1] R. Motterlini et al., Nat. Rev. Drug Discov., 9, 728 (2010).
- [2] T. Nakae et al., Dalton Trans. 45, 16153 (2016).
- [3] T. Nakae et al., Inorg. Chem., 57, 8615 (2018).

Effect of interfacial electronic structure on the photocatalytic activity

Chung-Li Dong and Way-Faung Pong

Department of Physics, Tamkang University

Hematite (α-Fe₂O₃) is regarded as a promising material for a water splitting photoanode with a visible light harvest band, owing to its low cost, earth-abundance, and environment-friendliness. The band gap of hematite is about 2.2 eV, which is favorable for efficient harvesting of the solar photons. With this band gap, the solar-energy-to-hydrogen conversion efficiency of hematite is theoretically estimated to be 16 %. However, a number of obstacles such as the short hole diffusion length, rapid electron-hole recombination, and slumbrous oxygen evolution kinetics, make the reported efficiency values much lower than the theoreical value. Surface modification is the most common strategy to improve the charge transport and electron-hole separation of hematite photoanode. It is believed that doping with another element which can act as electron donor

improves the electron transport and thus enhances the photocatalytic current. The incorporation of plasmonic nanoparticles which can capture additional visible light may also increase the photocurrent density. Alternatively, surface defect passivation with a thin oxide overlayer is a promising way to achieve the effective water splitting, because, with such a process, the surface defect states and the lattice strain can be suppressed. Furthermore, it has been proposed that the unique features that is provided by onedimensional core/shell heterostructure in hematite nanorods can effectively extract the photogenerated hole from the hematite core region to surface area. The charge redistribution near the nanoscaled interfacial region is of great importance for this effect. The charge redistribution is resulted from the interfacial electronic structure reconstruction between the

hematite core and coating oxide layer through the p-d orbital hybridization. Herein, the interfacial electronic structure is investigated by using two different surface-modified hematite nanorod arrays (Fe₂O₃ nanorods coated with a HfO_x thin layer and those decorated with HfOx nanoparticles will be denoted as FH/L and FH/N, respectively, hereafter) which were prepared by hydrothermal synthesis and atomic layer deposition. Synchrotron x-ray absorption spectroscopy (XAS) is a chemical-state-sensitive and elementselective measurement and is becoming an emerging tool to determine active sites of energy-conversion materials that show the photon-driven fundamental physical/chemical properties. XAS results recorded in UVSOR show that the unoccupied Fe 3d energy levels of the two surface-engineered hematites are decreased compared with that of bare

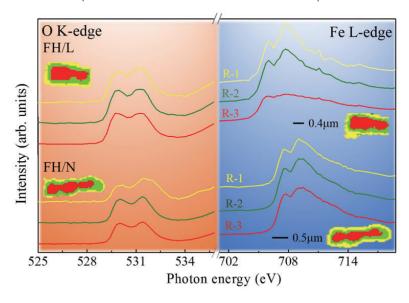


Figure 1 STXM spectra of two kinds of nanorods around O K-edge and Fe L-edge.

one, suggesting the charge redistribution between core and surface regions of nanorods. This is further confirmed by investigation of the spectrum of Hf 5d unoccupied density of states. It is suggested that the interfacial region that is constructed by HfO_x and Fe₂O₃, forming a Fe-O-Hf channel, is beneficial for the charge transport. Then two kinds of the nanorods are compared. There are more electrons migrated to Fe site in FH/L than in FH/N, which is simply attributable to larger surface contact.

To reveal the effect of the interfacial electronic structure on the photocatalytic activity, XAS measurements in the dark and under light illuminated condition were performed. The analytic results show that the photogenerated electrons are excited to Fe 3d unoccupied states in both of surface-engineered nanorods. Upon closer inspection of spectral evolution under visible light irradiation, it is suggested that there are more photogenerated electrons in FH/ N compared with FN/L. Although XAS is element-selective and chemical-statesensitive, no spatial information could be obtained. Scanning transmission x-ray microscopy (STXM) is of great advantage, providing chemical information with spatial element distribution. Figure 1 presents STXM results measured with O K-edge and Fe L-edge of FH/L and FH/N, recorded at BL4U, UVSOR. STXM spectra were extracted from three different regions (R-1 (yellow), R-2 (green) and R-3 (red)) that are associated with surface area to core region of the sample. O K-edge has two peaks associated with hybridization of Fe $3d(t_{2g})$ -O 2p (low energy) and Fe 3d(e_g)-O 2p orbitals (high energy),

reflecting the amount of unoccupied Fe 3d states. Overall spectral evolution is that the ratio of $3d(t_{2g})$ -O 2p to Fe $3 d(e_{\sigma})$ -O 2p states is decreased from core to surface for both of surface-engineered nanorods, suggesting the hybridized 3d(t_{2g})-O 2p orbital gains charges in surface area, providing the complementary information from XAS. This significant charge transfer is correlated with Hf-O-Fe bond that is formed in the interfacial region (surface region R-1). Notably, the Fe 3d(e_g)-O 2p state at surface region (R-1) of FH/N is remarkably less than that of FH/L, indicating nanoparticlesdecorated surface gains even more charges. This also suggests that the charge transfer at surface oxygen site comes not only from Hf, but also from the Fe site in the core region, presented in the right panel of Figure 1. The enriched electron density in the core region of FH/L could repel the photogenerated electron that is excited to the conduction band, and then lowering the photocurrent density. The analytical results further indicate that the interface formed in FH/ N results in retarding the rapid electronhole recombination, and in allowing the efficient hole diffusion to surface area of hematite nanorod.



Prof. Way-Faung Pong received the Ph. D. degree in Physics from University of Notre Dame in Indiana, US in 1990. He is now a professor in the Department of Physics, Tamkang University. His research focuses on the use of synchrotron-radiation related techniques for probing the atomic, electronic structures and magnetic properties of condensed matters. Specifically, he is involved with using synchrotron XAS, XES, XEOL, RIXS, XMCD, SPEM, and STXM to study the semiconducting and magnetic alloys, transitional-metal oxides and low-dimensional nanomaterials.



Chung-Li Dong received his Ph.D. in Physics from Tamkang University in 2004. He conducted the postdoctoral research at the Institute of Physics, Academia Sinica, Taiwan, and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA. He was an assistant scientist at the National Synchrotron Radiation Research Center in 2009-2015. He has joined the faculty at Department of Physics, Tamkang University, Taiwan since 2015. His research focuses on the synchrotron-based and in situ/operando spectroscopic studies of electronic structures of advanced and energy materials.

ガンマアルミナに高分散担持された酸化銅触媒による 一酸化窒素-一酸化炭素反応メカニズムの解明

福田 良一 京都大学学際融合教育研究推進センター 特定准教授

分子科学研究所および計算科学研究 センターの計算機施設の共同利用と江 原グループとの共同研究により、環境 浄化触媒の反応メカニズムの理論的解 明を行うことができたので、その成果 を紹介する。ガソリンエンジン自動車 にはその排気ガス中に含まれる環境汚 染物質を化学反応により除去するため、 三元触媒と呼ばれる装置が搭載されて いる。三元触媒は、窒素酸化物、一酸 化炭素及び短鎖炭化水素を酸化還元反 応により窒素分子、二酸化炭素及び水 分子に変換し、その反応は

 $2NO + 2CO + C_3H_6 + (9/2)O_2 \rightarrow$

 $N_2 + 5CO_2 + 3H_2O$ (1)

とモデル化される。三元触媒の活性サイトは、ロジウム、パラジウム及び白金で構成されているが、これらの元素は希少かつ資源が偏在しており、これら希少元素を汎用元素で代替する事が求められている。新しい触媒系を開発

するには、反応の詳細なメカニズムを 知る事が必要であり、そのために我々 は電子状態計算を行っている。

代替材料の候補のひとつとして、我々 は銅系の触媒に注目している。反応(1) ではNO分子を還元分解する段階に困 難を伴うが、銅はNO還元に対して比 較的高い活性を示す事が知られている。 また、三元触媒で使われているロジウ ムのNO還元活性は、共存する酸素分 圧に極めて敏感であり、酸素過剰条件 (いわゆるリーンバーン条件) では還元 活性を示さなくなるのだが、銅系触媒 は、酸素過剰条件でもNO還元活性が 維持されるという利点を持つ。このよ うな銅系触媒によるNO還元反応メカ ニズムをNO-CO反応をモデル反応とし て、量子化学計算により解明した。計 算には、ガンマアルミナにCu₂O-ユ ニットを担持したクラスターモデルを 用い、密度汎関数法により反応経路に 沿った安定構造と遷移状態を決定した。

反応経路に沿ったエネルギー変化 を図に示す。この銅ーアルミナ系では、 ロジウム触媒で見られるNOの解離吸 着は、解離の活性化障壁が非常に大き い上に解離生成物が不安定である大き な吸熱反応として計算された。そのた め、この系ではロジウム触媒とは異な る反応経路でNO還元が進行すると考 えた。検討の結果、はじめの反応はNO の二量化であった。二量化反応は、1つ のCuサイトに2分子のNOが吸着した dinitrosyl型の構造から進行することが 分かった。生成した二量体 cis-ONNOは、 触媒表面でN-end吸着からO-end吸着 に容易に回転できる。O-endで吸着す ると、O-N結合が活性化され、一方の O-N結合の解離が起こり中間体N2O を生成する。Cu₂O活性点は酸化され Cu_2O_2 となる。

生成したN₂Oは、再度Cu₂Oサイト

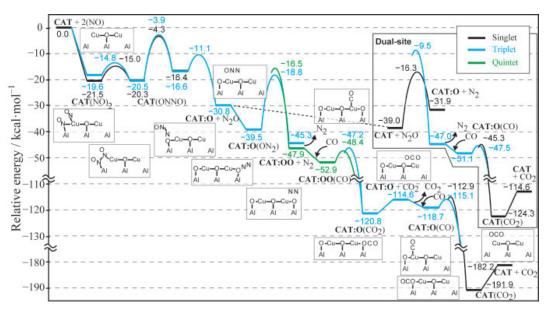


図 Cu₂O/γ-Al₂O₃触媒によるNO-CO反応のエネルギーダイアグラム

にO-endで吸着する。吸着すると触媒 からN₂Oへ電子移動が起こりO-N結合 が活性化さる。結果、22.7 kcal mol⁻¹ の活性化エネルギーでON結合解離が 起こりN2分子を生成する(dual-site process)。一方で、先に酸化された 活性点Cu₂O₂サイトも、同様にN₂O をO-endで吸着し、20.7 kcal mol⁻¹の 活性化エネルギーでON結合解離が起 こりN2分子を生成する (single-site process)。本反応では、このN₂O分 解が律速段階である。副生成物として N₂Oが比較的多く生成する事が、こ の銅ーアルミナ触媒系の特徴である が、この計算結果は実験結果と一致す る。アルミナ担体からの電子移動が触 媒活性の要因であるため、Cu₂O及び Cu₂O₂のどちらのサイトでも同程度の 触媒活性が得られる事が明らかになっ た。このように、金属-担体相互作用

と金属一担体界面の効果が明らかと なった点は、本共同研究の大きな成果 である。

触媒上に残った原子状酸素がCOを 酸化し、触媒サイクルが完結する。こ の系ではCOは低い活性化エネルギー (3.6—4.5 kcal mol⁻¹) で容易に酸化 される事が分かった。酸素共存下で NO-CO反応はO2-CO反応と競合する。 つまり酸素分子がCOを酸化してしまい NOが酸化剤として働かなくなる。この 触媒の活性点はアルミナ上に高分散担 持されたCuであるが、高分散のCu種 はO2の解離吸着による被毒が起こりに くく、これが酸素共存下でもNO-CO反 応が進行する要因であると結論づけた。

最後に、共同研究者各位、関係者の 皆様にお礼申し上げます。分子科学研 究所および関連の共同利用施設は、活 発に共同研究を行っており望ましい事

ですが、その窓口が複数あり多分に冗 長性を含んでいるように感じます。研 究所の関係者の方々の無駄な作業が増 えているのではないかと心配していま す。研究活動に専念できる環境である 事を望んでおります。



ふくだ・りょういち 2003年京都大学大学院工学研究科合成,生物 化学専攻博士課程修了。京都大学21世紀COE リサーチフェロー、量子化学研究協会研究員等 を経て、2009年より分子科学研究所理論・計算 分子化学研究領域 助教。2016年より現職。

参考文献

R. Fukuda, S. Sakai, N. Takagi, M. Matsui, M. Ehara, S. Hosokawa, T. Tanaka, S. Sakaki, Catal. Sci. Technol. 8, 3833 (2018).

覧古考新 17 2002年

分子研に着任することが決まったとき、いろいろな人から分子研はオソロシイところだと聞かされた。プレッシャー のきついところ、とも言われた。そのあとに、がんばってね、と続くわけなのだけれど、どうも気が減入ってしかた がなかった。

.

結局、楽しく元気にやること、これだけを強く心に決めて分子研に着任した。いろいろ研究テーマも考えたが、そ れらの多くは進めているうちに変わってしまったので、この決心だけが分子研にいた期間ずっと一貫していたことだ と思う。一度そう心に決めて始めてしまうと、分子研は実にいごこちのよい楽しいところであった。

落ち着いて見回すと分子研はすごいところで、年かさの大先生から若い学生までいろいろなタイプの「ひとかどの 人」が目白押しである。もちろんすべての人が自分の好みと合うやり方をしていたわけではないが、それでも自分に はないものを持っている人ばかりなので、へ~すげえ、と単純に感心し、いろんなことをたくさん学んだ。またとき どき、一見偉そうな意見にも実はあまり裏付けがなかったりすることもわかって、これまた妙に感心した。目利きと いうのは恐ろしいもので、良いものをたくさんみていると、良いものが見分けられるようになる。悲劇的なことはそ うやって高くなった目で自分を見直すことで、しばしばそれをやってきわめて苦しい思いをした。鍛えられたと思う。

> 分子研レターズ No.46「分子研を去るにあたり:元気」(2002年) 田原 太平 (理化学研究所主任研究員)