

3 . 研究系および研究施設の現状

3-1 論文の発表状況

分子研では毎年Annual Review(英文)を発刊し、これに発表した全ての学術論文のリストを記載している。

論文発表状況

編集対象期間	ANNUAL REVIEW	原著論文の数	総説等の数
~ 1978.8.	1978	25	13
1978.9. ~ 1979.8.	1979	55	7
1979.9. ~ 1980.8.	1980	85	21
1980.9. ~ 1981.8.	1981	114	24
1981.9. ~ 1982.8.	1982	149	14
1982.9. ~ 1983.8.	1983	177	29
1983.9. ~ 1984.8.	1984	153	26
1984.9. ~ 1985.8.	1985	196	31
1985.9. ~ 1986.8.	1986	207	45
1986.9. ~ 1987.8.	1987	287	42
1987.9. ~ 1988.8.	1988	247	39
1988.9. ~ 1989.8.	1989	281	60
1989.9. ~ 1990.8.	1990	320	60
1990.9. ~ 1991.8.	1991	260	23
1991.9. ~ 1992.8.	1992	303	41
1992.9. ~ 1993.8.	1993	298	41
1993.9. ~ 1994.8.	1994	211	26
1994.9. ~ 1995.8.	1995	293	23
1995.9. ~ 1996.8.	1996	332	40
1996.9. ~ 1997.8.	1997	403	41

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

岩 田 末 廣 (教授)

A-1) 専門領域:理論化学

A-2) 研究課題:

- 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- 非経験的分子軌道法に基づくモンテカルロシミュレーション
- 原子クラスターと分子クラスターの構造と反応
- 無限鎖系に対する密度汎関数法プログラムの開発と高分子の構造と振動数計算
- 簡単な分子の励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の計算とその曲面を用いた分光学および反応動力学的研究
- 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 電子相関を高精度に取り込みかつ概念的にもわかりやすい波動関数を求める方法として、非直交スレーター行列式の線形結合を用いる方法を開発した。変分的な解法とともに、非変分的な解法も見いだした。
2乗可積分関数を用いた光電子脱離断面積の計算方の基底関数として、箱型ポテンシャルの固有関数を用いることとし、必要な分子積分プログラムを開発した。
X線非弾性散乱実験によって測定される静的構造因子を理論的に計算するプログラムを開発し、基底関数と電子相関の効果を系統的に調べた。高次の電子相関の必要性が明らかになった。
- モンテカルロMC法と非経験的分子軌道MO法と結合させて、 M^+ ($M = B$)と $(H_2O)_n$ のクラスターの反応を追跡した。300Kのモンテカルロでクラスター内反応や水素脱離反応が進行することを予言することができた。さらに $X \cdot (H_2O)_n$ ($X = F, Cl, Br, I$)系にもこの方法を応用し、クラスター構造と振動スペクトルの内部エネルギー依存性を明らかにした。また、多次元系に開発されたマルチカノニカル法を水2量体の熱力学量の計算に導入し、この方法の適用力を検討し、熱力学量や構造因子の温度依存性を調べるのに強力な研究方法であることを実証した。これら一連の研究によって、MCとMOを結合する方法は適用限界を適切に判断するならば、様々な化学の問題に実用段階になったことが明らかになった。
- 水クラスター負イオン $(H_2O)_n^-$ の構造を分子軌道法によって研究した。いわゆる双極子場束縛型に加えて、余剰電子が二つの水分子のOHに包まれる内部包含型ともいえる異性体が $n=2, 3$ から安定に存在し、垂直電子離脱エネルギー(VDE)も測定値に近い値となることを初めて示した。実験グループとの共同研究によって、 Si_nC_m , Si_nNa , Si_nF_m のクラスターや、 $(CO_2)_n^-$ と CH_3I との反応とその生成物を分子軌道法により研究した。また、窒素分子の2量体 $(N_2)_2$ の分子間ポテンシャルを高精度計算によって求めた。
- 一次元結晶密度汎関数プログラムを新たに開発した。解析的1次エネルギー勾配法に必要な公式を導出し、実用的プログラムを完成した。ポリアセチレンとポリメチルイミンについて調和振動数に対する基底関数依存性と汎関数依存性を調べ、前者については実験との良好な一致を見た。ポリメチルイミンでは、測定された系が、従来考えられていたanti-transoidではなくsyn-transoidの可能性が強いことが示唆された。全トランスポリエチレンについては、調和振動数のみならずフォノン分

散曲線や中性子非弾性散乱因子の計算も行い、実験とよい一致を見た。

- e) 2原子分子FeNの基底・励起状態を詳細に検討した。基底状態 $^2\Delta$ に近接して $^4\Pi$, $^4\Phi$, $^6\Sigma^+$ が存在しており、この分子を生成物とする反応に寄与する可能性の強いことを示した。CuFとCuHの基底状態のポテンシャルエネルギー曲線と双極子モーメント曲線をcoupled cluster 展開法CCSD(T)とその近似法といわれるquadratic configuration interaction法とで計算し、後者が異常な振る舞いをする場合があることを示し、その原因も解析した。SiB分子の22個の状態のポテンシャルエネルギーと双極子モーメント曲線を高精度で計算し実験的観測の指針を与えた。
- f) ケイ素Siを含むイオン分子を特に質量分析で観測されるイオンとの関連で、各種異性体の構造を分子軌道法によって調べた。Si₄NO⁺ではSi₃N⁺とSiOへ解離する中間体の構造を見いだすことができた。フェニル陽イオンC₆H₅⁺の最低エネルギー状態は一重項 1A_1 であるが三重項 3B_1 が近接しており、フェニルラジカルC₆H₅の光電子スペクトルで観測されているのは三重項の可能性が強いことをフランクコンドン因子の計算から明らかにした。キシレンの二つのメチル基の内部回転ポテンシャルを分子軌道法により求め、そのポテンシャル上のメチル基の量子力学的準位を求め、第1励起状態とイオン状態間のフランクコンドン因子を計算し実験と比較し、スペクトル線の帰属を明確にすることができた。

B-1) 学術論文

S. HIRATA and S. IWATA, "Density Functional Crystal Orbital Study on the Normal Vibrations of Polyacetylenes and Polymethylineimine," *J. Chem. Phys.* **107**, 10075-10084 (1997).

M. GOMEL, R. KISHI, A. NAKAJIMA, S. IWATA and K. KAYA, "Ab Initio MO Studies of Neutral and Anionic SiC_n Clusters (n=2 - 5)," *J. Chem. Phys.* **107**, 10051-10061 (1997).

R. KISHI, H. KAWAMATA, Y. NEGISHI, S. IWATA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. II. Photoelectron Spectroscopy of Si_nNa_m⁻ Cluster Anions," *J. Chem. Phys.* **107**, 10029-10043 (1997).

H. WATANABE, T. ASADA and S. IWATA, "Theoretical Prediction of Intracuster Reactions of B⁺(H₂O)₂ and B⁺(H₂O)₃: Hybrid Procedure of Ab Initio MO Calculations and Monte Carlo Samplings," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2619-2629 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies and Stabilities of C_nP⁻," *J. Chem. Phys.* **107**, 7323-7330 (1997).

F. ORNELLAS and S. IWATA, "A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of the Low-Lying Electronic States of the Molecule SiB," *J. Chem. Phys.* **107**, 6782-6794 (1997).

S. KRISHNMURTY, R. K. ROY, R. VERTRIVEL, S. IWATA and S. PAL, "Local Hard - Soft Acid Base Principle: a Critical Study," *J. Phys. Chem.* **101**, 7253-7257 (1997).

T. TSUKUDA, M. SAEKI, S. IWATA and T. NAGATA, "Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with CH₃I: Formation of Novel Molecular Anion CH₃CO₂I⁻," *J. Phys. Chem.* **A101**, 5103-5110 (1997).

F. ORNELLAS and S. IWATA, "Ab Initio Study of the Isomers: HNNSi, HSiNN, and HNSiN," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2057-2062 (1997).

R. KISHI, S. IWATA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. I. Ionization Energy of SinNam," *J. Chem. Phys.* **107**, 3056-3070 (1997).

W. N. WANG, K. N. FAN and S. IWATA, "Ab Initio MO Studies of Si₄NO⁺ Cluster," *Chem. Phys. Letters* **273**, 337-344 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Potential Energy Surfaces of the Ground and Low-Lying States of HCCS and NCS: CASSCF, MRCI and CCSD(T) studies," *Chem. Phys. Letters* **273**, 91-97 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Theoretical Study of Cyclic Radicals NO_x ($x=2-6$)," *Chem. Phys.* **219**, 209-219 (1997).

A. FIEDLER and S. IWATA, "Portrait of Diatomic FeN. A Theoretical Study," *Chem. Phys. Letters* **271**, 143-151 (1997).

J. K. PARK and S. IWATA, "Ab Initio Study of Photochemical Reactions of Ammonia Dimer Systems," *J. Phys. Chem. A* **101**, 3613-3618 (1997).

J. HRUSAK, D. SCHRODER and S. IWATA, "The Ground State (1A_1) and the Lowest (3B_2) of the Phenyl C_6H_5^+ ," *J. Chem. Phys.* **106**, 7541-7549 (1997).

J. HRUSAK, D. SCHRODER, H. SCHWARZ and S. IWATA, "Comparative Ab Initio and Hybrid DFT Studies Relevant to an Experimental Investigation of Neutral and Cationic [Si, P, H₂] Isomers," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** 777-787 (1997).

J. HRUSAK, S. TEN-NO and S. IWATA, "Quadratic Configuration Interaction versus Coupled Cluster Theory: Importance of Orbital Relaxation Phenomena in CuH and CuF," *J. Chem. Phys.* **106**, 7185-7192 (1997).

J. HRUSAK and S. IWATA, "The Vibrational Spectrum of H_2O_2^+ Radical Cation: An Illustration of Symmetry Breaking," *J. Chem. Phys.* **106**, 4877-4888 (1997).

F. R. ORNLLAS, L. T. UENO and S. IWATA, "Diazasilene (SiNN): Is there a Conflict between Experiment and Theory?" *J. Chem. Phys.* **106**, 151-157 (1997).

Y. M. LI and S. IWATA, "Theoretical Studies of Cyclic Isomers of HNO_x ($x=2-6$)," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 79-88 (1997).

X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. SAKATA, S. IWATA and T. KITAGAWA, "Resonance Raman and FTIR Spectra of Isotope-Labeled Reduced 1,4-Benzoquinone and its Protonated Forms in Solution," *J. Phys. Chem. A* **101**, 622 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies and Fragmentation Energies of C_nB^- Clusters," *J. Phys. Chem. A* **101**, 591-596 (1997).

H. WATANABE and S. IWATA, "Molecular Orbital studies of the Structures and Reactions of a Singly Charged Calcium Ion with Water Clusters, $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$," *J. Phys. Chem. A* **101**, 487-496 (1997).

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Theoretical Prediction of the ^{31}P NMR Chemical Shift of the Hexa-Coordinate Phosphorus Intermediate for the Phosphoryl Ester Exchange and N \rightarrow O Migration Reactions of Dimethyloxyphosphoryl-Threonin," *Chem. Letters* 3-4 (1997).

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Size Dependence of the Photoabsorption Spectra of Ar_n^+ , $n = 4 - 25$: a Solvation Effect on the Ar_3^+ Chromophore," *J. Chem. Phys.* **105**, 10734-10740 (1996).

B-4) 招待講演

S. IWATA, "The Interplay of Theoretical and Experimental Studies on Molecular Cluster Ions," IX Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, Caxambu (Brazil), November 1997.

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "Structures, Reactions, and Spectroscopies of Molecular Cluster Ions," Fukuoka Conference on Theoretical Chemistry, Fukuoka, November 1997.

S. IWATA, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and their Complexes with Atomic and Molecular Ions," NATO Advanced Study Institute on "Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen Bonded Clusters," Creta (Greece), June 1997.

S. IWATA, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and Atomic Ion-Water Clusters," 9th International Congress of Quantum Chemistry, Atlanta (USA), June 1997.

S. IWATA, "Theoretical Study of Molecular Clusters," NAIR Workshop on Cluster Science, Tsukuba, March 1997.

S. IWATA, H. WATANABE, T. TSURUSAWA, P. BANDYOPADHUAY and S. TEN-NO, "Theoretical Molecular Spectroscopies of Water Clusters and Atomic Ion-Water Clusters," IMS COE International Conference on "Electronic Structure and Reaction Dynamics," Okazaki, March 17-20, 1997.

S. IWATA, "Spectroscopies, and Reactions of Molecular Clusters," The 7th Japan-Korea Joint Symposium, Okazaki, January 1997.

岩田末廣, 「理論化学・計算化学からみたクラスター化学の面白さ」, 理研シンポジウム「クラスター科学の展望 '96」, 和光, 1997年1月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第三回世界理論有機化学会議プログラム委員会委員長, 豊橋, 1993年7月.

Symposium "Computational Quantum Chemistry" in PacfiChem'95, Hawaii, December 1995.

文部省、学術振興会等の役員等

学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1994-1995).

通産省産業技術部会・原子分子極限操作技術分科会委員 (1992-).

慶応義塾大学大型研究助成審査委員 (1994-).

東京工業大学総合情報処理センター外部評価委員 (1995).

東京大学物性研究所運営協議会委員 (1996-).

学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員 (1976-1978).

「化学と工業」編集委員 (1979-1981).

Bulletin of Chemical Society of Japan編集委員 (1981-1983).

日本化学会学会賞等選考委員 (1991-1992).

Bulletin of Chemical Society of Japan編集委員 (1991-1993).

Bulletin of Chemical Society of Japan副編集委員長 (1994-1997).

Computer Physics Communication (Specialist editor) (1986-1993).

Theoretica Chimica Acta (1994-1997).

Theoretical Chemistry Accounts (1997-).

日本化学会学術賞選考委員 (1996-1997).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究「化学反応理論」領域代表者 (1993-1996).

学術振興会産学協同研究支援事業「化学反応・分子設計の計算化学ネットワークの構築」世話役 (1995-1995).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学理学系大学院化学専攻, 客員教授, 1997年5月1日 - .

東京大学工学系大学院, 1997年12月1日 - 2日.

C) 研究活動の課題と展望

様々なクラスターの構造・反応・分光学の理論的研究を進めていくために、既存の方法を駆使すると同時に、新しい方法も開発する。実験的に研究が進められている広い範囲の大きさのクラスターを理論的にも取り扱っていく。小さい側から溶液化学の研究を進めていくという見方もできる。

簡単な分子の基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を解離極限まで精度高く描き、それらをよい近似で解析的に表し、動力学計算などの研究に利用していく。

化学的に、特に各種の分子分光学的に興味のある実験に関与する研究をスーパーコンピュータやワークステーションクラスターを駆使して進めていく。そのために、これらの計算機環境を十分利用する方法の開発を進める。

岡本 祐 幸 (助教授)

A-1) 専門領域: 生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題

a) 第一原理からの蛋白質の立体構造予測問題および折り畳み問題

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは、その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず、至難の業である。特に、理論的に第一原理から(エネルギー関数を最小化することにより)立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果を取り入れるのが困難であるばかりでなく、系にエネルギー関数の極小状態が無数に存在するため、シミュレーションがそれらに留まってしまっており、世界最速のスーパーコンピューターをもってしても、最小エネルギー状態に到達するのが絶望的であるからである。我々はシミュレーションがエネルギー極小状態に留まらない強力な計算手法を、蛋白質の立体構造予測問題に適用することを提唱してきた。具体的には、徐冷モンテカルロ法及び拡張アンサンブル法(代表的なものがマルチカノニカル法)を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。最近では、新たに独自の拡張アンサンブル法の開発に成功した。また、最小エネルギー構造ばかりでなく、折り畳み過程の熱力学的性質を明らかにする糸口を見つけた。更には、正確な溶媒の効果エネルギー関数に取り入れていくことも大切であるが、RISMなどの強力な手法と徐冷モンテカルロ法との合体にも成功した。

B-1) 学術論文

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Monte Carlo Simulations in Generalized Ensemble: Multicanonical Algorithm Versus Simulated Tempering," *Phys. Rev. E* **54**, 5863-5865 (1996).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Numerical Comparisons of Three Recently Proposed Algorithms in the Protein Folding Problem," *J. Comput. Chem.* **18**, 920-933 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of Hydration Free Energy for a Solute with Many Atomic Sites Using the RISM Theory: Robust and Efficient Algorithm," *J. Comput. Chem.* **18**, 1320-1326 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Solvation Structure and Stability of Peptides in Aqueous Solutions Analyzed by the Reference Interaction Site Model TheoryC," *J. Chem. Phys.* **107**, 1586-1599 (1997).

F. EISENMENGER and U. H. E. HANSMANN, "Global Minimum Configuration of a Small Peptide for the ECEPP/2 and ECEPP/3 Force Field," *Chem. Phys. Lett.* **286**, 86-92 (1997).

F. EISENMENGER and U. H. E. HANSMANN, "Variation of the Energy Landscape of a Small Peptide under a Change from the ECEPP/2 Force Field to ECEPP/3," *J. Phys. Chem. B* **101**, 3304-3310 (1997).

U. H. E. HANSMANN, "Simulated Annealing with Tsallis Weights - a Numerical Comparison," *Physica A* **242**, 250-257 (1997).

U. H. E. HANSMANN, "An Effective Way for Determination of Multicanonical Weights," *Phys. Rev. E* **56**, 6200-6203 (1997).

N. ALVES, J. R. D. DE FELICIO and U. H. E. HANSMANN, “A New Look at the 2d Ising Model from Exact Partition Function Zeros for Large Lattice Sizes,” *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1063-1072 (1997).

U. H. E. HANSMANN and P. DE FORCRAND, “A Simple Ansatz to Describe Thermodynamic Quantities of Peptides and Proteins at Low Temperatures,” *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1085-1094 (1997).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Monte Carlo Method for Systems with Rough Energy Landscape,” *Phys. Rev. E* **56**, 2228-2233 (1997).

U. H. E. HANSMANN, M. MASUYA and Y. OKAMOTO, “Characteristic Temperatures of Folding of a Small Peptide,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 10652-10656 (1997).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「第一原理からの蛋白質立体構造予測へ向けて」, *日本物理学会誌* **51**, 4月号, 279-287 (1996).

岡本祐幸, 「最適化と蛋白質の立体構造予測シミュレーション」, *数理科学* **401**, 11月号, 66-73 (1996).

岡本祐幸, 「最適化アルゴリズムと蛋白質の立体構造決定」, *JCPE Newsletter* Vol. **9**, No. 3, 3-18 (1997).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “Optimization and Protein Structure Prediction,” Workshop on Supercomputing at RIKEN, Wako-shi, June 18, 1996.

岡本祐幸, 「第一原理に基づく蛋白質立体構造予測の展望と戦略II」, 第36回生物物理若手の会夏の学校, 八王子市, 1996年7月21日 - 24日.

岡本祐幸, 「蛋白質折れ畳みのモンテカルロ・シミュレーション」, 第8回理論化学シンポジウム, 瀬戸市, 1996年7月29日 - 8月1日.

岡本祐幸, 「最適化とタンパク質の立体構造予測シミュレーション」, INSAMシンポジウム '96, 東広島市, 1996年12月21日.

Y. OKAMOTO, “Towards the Prediction of Protein Tertiary Structures from the First Principles,” StatPhys-Taipei-1997, Taipei, August 3-11, 1997.

U. H. E. HANSMANN, “Generalized-Ensemble Techniques for Protein Folding Simulations,” StatPhys-Taipei-1997, Taipei, August 3-11, 1997.

U. H. E. HANSMANN, International Workshop on Monte Carlo Approach to Biopolymers and Protein Folding, Julich (Germany), December 3-5, 1997.

B-7) 他大学での講義

名古屋大学大学院人間情報学研究所, 「拡張アンサンブル上のモンテカルロシミュレーション」, 1997年11月10日 - 12日.

C) 研究活動の課題と展望

蛋白質の立体構造予測問題において、我々が第一原理からの構造予測に成功した最大の系は37個のアミノ酸からなる副甲状腺ホルモンのフラグメントである。本研究で我々が提唱している手法の有効性をより確定的に示すには、更に大きな系の構造予測に挑戦する必要がある。現在アミノ酸数56の蛋白質 Protein G の構造予測に挑戦しているが、気相中のシミュレーションでは正しい構造が得られず、溶媒の効果の厳密な寄与の取り入れを更に進める必要があることが分かってきた。

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授)

A-1) 専門領域: 化学物理理論

A-2) 研究課題

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の理論
- c) 超励起分子の特性と動力学
- d) 分子スイッチ機構の提唱

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 3原子系の量子動力学を精確に取扱う超球座標法を用いて反応機構の解明を進めている。新たに 超球楕円座標系とSVD (Slow/Smooth Variable Discretization)法を導入して計算の効率を飛躍的に高める事に成功した。特に $O+HCl \rightarrow OH+Cl$ 等の重い原子間の水素原子移行反応については振動断熱性を旨く利用する事によって、反応機構を解明する事に成功した。 $O(^3P)+HCl$, $Cl+HCl$, $Br+HCl$ 等の反応系に適用し、その威力を示した。
また、熱反応速度定数の直接評価に役立つ全反応確率の新しい公式を導出する事に成功した。これはMiller等の提唱している吸収型虚数ポテンシャル法とは異なり理論に何の不確定要素も含まれていない。
- b) Landau-Zener-Stueckelberg型の一次元非断熱遷移理論を完成した成果に基づき、一次元多準位系の問題に我々の理論が見事に適用される事を示し、多くの実際的问题に我々の理論が有効にしかも精度良く適用可能である事を示した。3次元化学反応への応用を試みている。
また、時間依存非断熱遷移の問題にも我々の理論が有効に適用できる事を示すとともに、外場を時間的にうまく変動させる事によって、いろいろな動的過程を制御する事を示した。
更に、Landau-Zener-Stueckelberg型とRosen-Zener-Demkov型を包含した一次元非断熱遷移の統一理論を目指して、指数関数モデルの半古典力学的解析を進めている。昨年度、指数関数モデルの特別な場合について量子力学的厳密解析を求めたが、このモデルを若干一般化してその半古典解析解を得る事に成功した。更なる一般化を試みている。

B-1) 学術論文

K. STEFANSKI, K. SOMEDA and H. NAKAMURA, "Divergences of the Semiclassical S-matrix Formula in Irregular Scattering," *Reports on Mathematical Physics* **38**, No.3, 398-418 (1996).

C. ZHU and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems: Landau-Zener Case," *J. Chem. Phys.* **106**, 2599-2611 (1997).

K. NOBUSADA, K. MORIBAYASHI and H. NAKAMURA, "Quantum Dynamics of $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$: Effects of Reagent Rotational Excitation," *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **93**, 721-726 (1997).

Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Time-Dependent Curve Crossing Problems," *J. Chem. Phys.* **107**, 1904-1914 (1997).

C. ZHU and H. NAKAMURA, “Usefulness of the Newly Completed Semiclassical Theory of Curve Crossing: Multi-Channel Resonant Scattering,” *Chem. Phys. Lett.* **274**, 205-212 (1997).

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Gaussian Expansions of the Two-Center Coulomb Functions,” *Comp. Phys. Comm.* **103**, 197-208 (1997).

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Two-Center Coulomb Functions,” *Comp. Phys. Comm.* **103**, 209-216 (1997).

H. SZICHMAN, M. BAER and H. NAKAMURA, “Four Mathematical Dimensional Quantum Mechanical Studies of Tetra-Atom Systems: State-to-State $J=0$ Probabilities for the $H_2+OH \rightarrow H_2O+H$ Reaction,” *J. Chem. Phys.* **107**, 3521-3527 (1997).

A. K. KAZANSKY, H. NAKAMURA and V. N. OSTROVSKY, “Rydberg Atom in Time-Periodic Fields: Intrashell Dressed States and Quasienergy Spectrum,” *Laser Physics* **7**, 1-8 (1997).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, “Siegert Pseudo-States as a Universal Tool: Resonances, S-matrix, Green Function,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2026-2029 (1997).

V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, “Exact Analytical Solution of the N-level Landau-Zener Type Bow-Tie Model,” *J. Phys. A* **30**, 6939-6950 (1997).

S. NANBU, H. NAKAMURA and F. O. GOODMAN, “Molecular Switching in One-Dimensional Finite Periodic Nonadiabatic Tunneling Potential Systems,” *J. Chem. Phys.* **107**, 5445-5459 (1997).

C. ZHU and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems: Nonadiabatic Tunneling Case,” *J. Chem. Phys.* **107**, 7839-7848 (1997).

M. HIYAMA, N. KOSUGI and H. NAKAMURA, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules: General Theoretical Procedure,” *J. Chem. Phys.* **107**, 9370-9381 (1997).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, “New Developments of the Theory of Nonadiabatic Transitions,” *Butsuri* [in Japanese] **51**, 829-834 (1996).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and New Mechanism of Molecular Switching,” *J. Korean Phys. Soc.* in press (1997).

H. NAKAMURA, “Theoretical Studies of Chemical Dynamics — Overview of Some Fundamental Mechanisms,” *Ann. Rev. of Phys. Chem.* **48**, 299-328 (1997).

H. NAKAMURA, “Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge — Beyond the Transition State” in *The Transition State — A Theoretical Approach*, T. Fueno, Ed., Kohdansha and John Wiley & Sons, 1997.

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules” in *Structure and Dynamics of Electronic Excited States*, J. Laane, H. Takahashi and A. Bandrauk, Eds., Springer-Verlag, 1997, in press.

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Theory of chemical reaction dynamics,” RIKEN Symposium on Theory of Atomic and Molecular Processes, Wako (Saitama) (1996).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic transitions at potential curve crossings,” Second International Congress on Theoretical Chemical Physics, New Orleans (U.S.A.), April 1996.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and a New Mechanism of Molecular Switching," Third Asian International Symposium on Atomic and Molecular Physics, Pohan (Korea), October 1996.

H. NAKAMURA, "Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge," International workshop on Quantum Reactive Scattering, Telluride (U.S.A.), July 1997.

H. NAKAMURA, "Theory of Nonadiabatic Transition and Reaction Dynamics," 7-th Asia Pacific Physics Conference, Beijing (China), August 1997.

中村宏樹,「非断熱過程」,京都大学基礎物理学研究所研究会「ハミルトン力学系とカオス」,京都,1997年11月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員 (1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAQ (原子衝突物理学国際会議)第9回組織委員長担当 (1979).

ICPEAQ (第17回及第18回)全体会議委員 (1991, 1993).

ICPEAQ (第21回)準備委員会委員, 運営委員会委員

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995).

学術雑誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究班長 (1992-1995).

B-7) 他大学での講義、客員

大阪大学理学部,「化学動力学の基礎」,1997年6月.

ウオーターラー大学応用数学科,客員教授,1994年7月 - .

C) 研究活動の課題と展望

「研究活動の概略と主な成果」の所で述べた研究を更に進めていく。化学反応の量子力学に対する新手法の開発と機構解明の促進,一次元非断熱遷移の統一的理論の完成,多次元トンネル理論の開発,超励起状態の統一的理解への挑戦,及び新しい分子スイッチ機構に基づく分子素子の可能性追求等を一層推進していく。

谷村吉隆(助教授)

A-1) 専門領域:理論化学物理、非平衡統計力学

A-2) 研究課題:

- a) 非線形高次光学過程による溶液の振動モード解析
- b) 多準位量子フォッカー・プランク方程式による凝縮相中分子の超高速分光
- c) 凝縮相中分子の化学反応に及ぼすトンネル効果と散逸の研究
- d) フラストレーションのある極性溶媒系での電子移動反応と分子分光
- e) 有機物導体の電子状態の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 遠赤外線レーザーパルスや、非共鳴高次光学過程を用いれば、溶液の分子の振動準位について詳細な知識を得る事が可能である。最近、世界各地で実験やシミュレーションが行われるようになった。非共鳴5次光学過程の実験は、溶液の均一・不均一広がりを研究するために提唱したのであるが、この実験スキームは振動モードのポテンシャル形や、散逸系と振動モードの結合の形等に敏感で、これらの形を直接実験的に調べる事を可能である。今回、経路積分法や新たな運動方程式を導出する事により、モース・ポテンシャル系や、熱浴と分子系が座標の二次関数として結合している様な系の5次光学過程の信号を計算し、系の様々な特徴が5次光学過程のシグナルに非常に敏感に反映する様子を示し、新たな実験の指針を与える事に成功した。
- b) 分子系の多くは、分子の配位座標を横軸とした電子準位エネルギー面のポテンシャルにより特徴づけられる。分子の動的な状態を調べるためには、分子をレーザー励起し、ポテンシャル面上運動する波束をプローブする手法が有用である。このような問題はレーザーで化学反応を制御する可能性を念頭に、理論的にも実験的にも非常に高い関心を集めているが、重要な化学過程が殆ど溶液中で生じている事を考えると、溶媒の効果を含めて研究する事が非常に重要である。1993年に提唱した多準位量子フォッカー・プランク方程式は、溶媒効果をガウス・マルコフ型熱浴という形で考慮する事により、任意のポテンシャル面や、任意のレーザー相互作用を取り扱える等、このような研究には最適な方法である。この運動方程式に基づくプログラムを作成し、モースポテンシャル系分子の、フェムト秒領域でのパンプ・プローブスペクトル等を計算し、分子の光解離や前期解離現象における波束の運動やスペクトルが、溶媒や温度の効果でどの様に变化するかを調べた。
- c) 溶媒は分子を熱的に励起して反応を助ける側面と、摩擦として反応物分子を緩和し、妨げる働きがある。これらの描像は、古典的視点に基づいているが、水素の様に軽い分子が介在する反応(トロポンの異性化反応や、水分子中のプロトン移動等)等では、トンネル効果や非断熱遷移過程のといった量子効果が重要であり、古典的描像を当てはめる事は出来ない。本研究は、経路積分法の変分法を一般化した最適化摂動理論と、フォッカー・プランク等の運動方程式理論の二つを用いてこの問題を研究し、まだ初期的な段階であるが、幾つかの新たな知見を得る事が出来た。
- d) 散逸現象は、主にこれまで、中心極限定理に基づくガウスノイズを生成する、調和振動子熱浴をモデルとして研究されてきた。しかしながら、ノイズの統計平均がガウスのであっても、系(分子系)個々が感じるノイズがガウスのである保証は何もない。凝縮相中の分子のスペクトルは、個々の分子のスペクトルの統計平均として観測されるがパンプ・プローブスペクトルの様な非線形分光は、ノイズの振る舞いに対し、非線形に応答するので、個々の分子がそれぞれガウスノイズを感じる場合と、個々の分子は非ガウスのなノイズを感じず、その総和がガウスのになっている場合とは、本質的に異なる結果になると考

えられる。例えば、ガラス中にドープされた色素分子や、水溶媒中の溶質分子は、系のフラストレーションで生じたドメイン構造のため、このような状況にあると考えられる。本研究では熱浴として、スピングラス系を用い、 $1/f$ ノイズ等の最新のノイズ理論と熱浴に基づく理論を結びつけ、スペクトルの不均一広がりを、スピングラス系の持つフラストレーションという形で研究を行った。

- e) DCNQI-Cu化合物は $p-d$ 相互作用により特異磁性と伝導性を示す物質である。この物質のバンド構造は知られているが、量子化学計算はまだなされていない。本研究ではこれらの分子の電子状態構造を、ハートリーフォック (HF)法により計算を行った。得られた最適化構造、transfer integralsは、実験値、理論値とよい一致をしめた。そして、DCNQIのハロゲン置換基による電子状態構造、モデルパラメーターに対する影響を明らかにした。現在、HF法で得られた軌道を用いてモデルハミルトニアンを構築、厳密対角化を行い、DCNQI特有のリエントラン(金属-絶縁体-金属)転移、CDWなどの物性に関して考察をおこなっている。

B-1) 学術論文

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "The $(2n+1)$ th-Order Off-Resonant Spectroscopy from the $(n+1)$ th-Order Anharmonicities for Molecular Vibrational Modes in the Condensed Phase," *J. Chem. Phys.* **106**, 1687-1698 (1997).

Y. TANIMURA and K. OKUMURA, "First-, Third-, and Fifth-Order Resonant Spectroscopy of Anharmonic Displaced Oscillators System in the Condensed Phase," *J. Chem. Phys.* **106**, 2078-2095 (1997).

Y. TANIMURA and Y. MARUYAMA, "Gaussian-Markovian Quantum Fokker-Planck Approach to Nonlinear Spectroscopy of a Displaced Morse Potentials System: Dissociation, Predissociation and Optical Stark Effects," *J. Chem. Phys.* **107**, 1779-1793 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Femtosecond Two-Dimensional Spectroscopy from Anharmonic Vibrational Modes of Molecules in the Condensed Phase," *J. Chem. Phys.* **107**, 2267-2283 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Two-Time Correlation Functions of a Harmonic System Non-bilinearly Coupled to a Heat Bath: the Spontaneous Raman Spectroscopy," *Phys. Rev. E* **56**, 2747-2750 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Interplay of Inhomogeneity and Anharmonicity in 2D Raman Spectroscopy of Liquids," *Chem. Phys. Lett.* **277**, 159-166 (1997).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Sensitivity of Two-Dimensional Fifth-Order Raman Response to the Mechanism of Vibrational Mode-Mode Coupling in Liquid Molecules," *Chem. Phys. Lett.* **278**, 175-183 (1997).

M. CHO, K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Coherent Two-Dimensional Raman Scattering: Frequency-Domain Measurement of the Intra- and Intermolecular Vibrational Interactions," *J. Chem. Phys.* **108**, 1326-1334 (1998).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, 「化学反応の量子制御」, 第60回岡崎コンファレンス, 1997年9月23日.

Y. TANIMURA, "Condensed Phase Quantum Dynamics: Applications to Chemical and Biological Systems," Lausanne (Switzerland), August 29, 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第8回理論化学シンポジウム (1996).

第56回岡崎コンファレンス (1996).

学術雑誌編集委員

Association of Asia Pacific Physical Bulletin 編集委員 (1994-).

B-7) 他大学での講義

北海道大学理学部, 1997年10月20日 - 23日.

C) 研究活動の課題と展望

分子を対象とする系の面白さは、その多様性にあるといっても過言ではなからう。この多様な現象の中に秘められた、共通原理を探る事が研究の主題である。実験と理論がよく協調している分子科学において、理論家は独善的であってはいけないし、また実験家の便利屋であってはいけない。そのためには、成果を単に式や数値を羅列するのではなく、実験の観測量として提示する事、また細かい結果より、概念を提示する事を重視するべきであろう。これまで、量子性と散逸効果に焦点を置いて研究してきたが、この問題に関して言えば、その基礎づけはほぼ終了し、今後は応用的展開になる。そこで基礎的研究として、これからは分子の持つ多様性に焦点を当て、分子分光における溶液の不均一性とゆらぎ効果の問題を取り扱う。具体的には、水等、溶液中の色素分子の不均一広がりの問題を、スピングラス系等を用いて研究する事により、スピン系等の磁性に知識に、ノイズ理論、分子分光等の知識を結びつけ、新たな分野として展開させる。そして、ここで見出された新奇な現象が、どの様な実験を行えばどの様に観測されるかまで踏み込んで研究して行く予定である。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域:理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題:

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果の理論
- b) 溶媒和ダイナミックスの分子論
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する理論
- d) 溶液内電子移動反応における非平衡自由エネルギー曲面の分子論
- e) 電極の原子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違ってくる。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法 (RISM-SCF法) を提案している。1997年度はこの理論をケト-エノール互変異性化反応 (J. Phys. Chem. に投稿中) 水の自己解離 (イオン積) の温度依存性 (Chem. Phys. Letter 276, 20 (1997))、溶液内分子 (I_3^-) のラマンスペクトルおよび光解離反応への溶媒効果 など各種化学過程に適用し、その理論的解明を行った。例えば、 I_3^- のラマン禁制バンドが水やアルコール中では活性化することが実験的に知られているが、RISM-SCFに基づく自由エネルギー曲面の解析の結果、それが基本的には基底状態の I_3^- に対する不均一的な溶媒効果によるものであることを明らかにした (J. Phys. Chem. に印刷中) (京都大学・加藤グループと当グループとの共同研究)
- b) われわれは以前に相互作用点モデルに基づく液体のダイナミクス理論を提案している。このモデルは液体中の分子の運動を「重心の並進運動と回転運動」というように分けて考える従来のモデルと異なり、「互いに相関をもって動く原子の並進運動」と観る点に大きな特徴がある。われわれはこの理論を溶媒和ダイナミックスに適用し、過減衰の極限でも、溶媒の種類によってエネルギー緩和に質的な違い (2段階緩和、3段階緩和) が現われることを明らかにした。分子研においてはこのモデルと理論をさらに発展させるべく、京都大学の鄭誠虎君との共同研究を通じて、一般化ランジェヴァン方程式中の「集団振動数」(collective frequency) 項と摩擦項の相互作用点モデルに基づく精密化を行っている。現在、まだ、その途上にあるが、この過程で相互作用点モデルに基づくダイナミックスの物理的意味に関わる非常に重要な結果が得られたので以下に少し詳しく報告する。

相互作用点モデルに基づく一般化ランジェヴァン方程式のフーリエ k -空間における表現は摩擦項を除くとちょうど基準振動方程式と形式的に同等の形となっており、そのHessianにあたる行列の要素は相互作用点 (原子) を添え字にもつ動的構造因子の振動数に関するモーメント (2次および4次) になっている。このモーメント行列の対角化によって得られるモードは本質的に音響モード (分子重心の集団励起) と光学モード (分子の回転運動に対応) と看做せることが明らかになった。しかも、これらのモードの区別は空間の分解能 (k -ベクトルの大きさ) に依存することも分かり、相互作用点モデルに基づく記述が明確な物理的描像を得たことになる。(Phys. Rev. E. に印刷中) さらに、この理論を極性溶媒中のイオンの移動度の問題に適用し、従来、この問題で提案されている二つの古典的モデルの物理的本質とその関連を解明した。これはこれまで Born, Zwanzig, Onsager, Wolynes, Bagchi ら多くの物理学者、化学物理学者が取り組んできた問題であり、それにほぼ最終的な

決着を与えたものと考えている。(J. Chem. Phys.に印刷中) 京都大学・鄭誠虎氏との共同研究)

- c) この課題は生命現象を担う物質である生体高分子(特に、蛋白質)の構造とその安定性を支配する要因を溶液論の視点から明らかにしようというものである。この問題は蛋白質の立体構造がアミノ酸の一次配列によって決定されることを示したアンフィンセンの実験以来、この30年間(生物化学(物理))において基本命題のひとつとされているが、溶液化学の観点からは非常に大きな自由度をもつ分子の極めて複雑な「構造異性化反応」とみなすことができ、本質的にはそのような分子の溶液中における構造安定性(自由エネルギー)を評価する問題に帰着する。その意味では問題はこれまでわれわれが行ってきたRISM理論による取り扱いをそのまま自由度の溶質に拡張すればよいことになるが、自由度がそれほど大きくなると技術的にも原理的にも質的に新たな困難が生じる。そのひとつはRISM理論そのものの数値解析上の技術的な問題であり、数値解に莫大な時間を要するだけでなく、数値解そのものが容易に得られないという問題も出てくる。また、自由度が大きくなると分子が取り得る構造空間の範囲が莫大になり、しかも、あるエネルギーの極小構造に補足されて広い構造空間のサンプリングが不可能になってしまうことも。われわれは、現在、京都大学の木下正弘氏および当研究所の岡本グループとの共同研究を通じてこれらの問題を克服し、RISM理論と分子シミュレーションを結合した蛋白質の立体構造予測の新しい方法論を構築しつつある。これまでの研究の成果はまず(i)エンケファリン(5残基のペプチド)の溶液中での立体構造の実験結果を予測することができ、さらに(ii)蛋白質の立体構造予測の分野で研究者を悩ませきたいわゆる「レヴィンタルのパラドックス」を解決する見通しを得ることができた。(J. Am. Chem. Soc.に印刷中) 二の第二は水中では他の環境中(真空やLennard-Jones液体)に比べて、はるかに少ないMonte-Carloステップで最終構造に収束することから得たもので、未だ仮説の域を出ないが、蛋白質のフォールディングにおいて溶媒(水)はただ単にその安定性に影響をおよぼすだけではなくその反応の速度にも甚大な影響をおよぼすことを示唆するものと考えている。
- d) 溶液内電子移動反応の速度を決定する要因のひとつは溶媒の熱的揺らぎであり、この溶媒の揺らぎを規程する非平衡自由エネルギー曲面を求める問題は、Marcusの論文以来、理論化学物理の重要課題のひとつである。この非平衡自由エネルギー曲面を求める新しい方法を提案した。この方法は液体の積分方程式理論(RISM)に基づくもので、Marcusの方法と異なり液体の微視的構造を取り扱うことができる。昨年度、この理論に基づき溶質の摂動に対する溶媒の電場揺らぎの非線形的応答を評価する方法を確立した。(J. Chem. Phys. 106, 5225 (1997)) 本年度はこの方法を蛋白質内の電子移動反応に対する圧力効果の問題に適用すべく、その準備としてルテニウム錯体に関する計算を開始した。これに関しては現在進行中である。(京都大学・鄭誠虎氏との共同研究)
- e) 電極表面での電子移動などいわゆる電極反応においては金属表面の構造(原子配列や電子状態)と溶液相の構造(水の構造やイオンの分布など)が重要な役割を演じる。実験の面では我が国を中心にトンネル走査顕微鏡や赤外反射分光法などの手法によって、金属-溶液境界面の構造が原子レベルで明らかにされつつある。しかしながら、これらの実験研究の分解能に比べて理論は国際的にも非常に遅れた状態にある。金属表面の構造の考慮という点ではL. Blumがすぐれた統計力学理論を提案しているが、その理論の溶液相はいわゆる連続体モデルの域を脱していない。また、溶媒(水)を分子レベルで取り扱う理論としては唯一G. Pateyの提案があるが、その理論においては金属表面は巨大球の表面で置き換えられ、その原子レベルの構造は無視されている。このような状況を考慮してわれわれは金属表面と溶液相の両方を原子レベルで取り扱う理論の構築に着手した。(この研究は重点領域研究「構造規制電極反応」によってサポートされている。)金属表面が周期構造をもっていることを利用して単純化したRISM理論によって、金属表面の電荷や原子配列が水の分布および配向にどのような影響を及ぼすかを解析し、大沢氏(北大 触媒研究センター)らが赤外反射分光法で実験的に抽出したモデルと基本的に一致する描像を得た。(J. Chem. Phys.に印刷中) この理論は当グループにおいて四つの方向に発展している。(1)溶液相が水とイオンの両方を含む場合 (2)イオンと電極表面との電子移動反応 (3)金属の電子状態を考慮すること、外

国人客員教授 (Kovalenko氏との共同研究)(4)電極表面の水のダイナミクス。

B-1) 学術論文

T. MUNAKATA, S.YOSHIDA and F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Deformable Liquids: Thermal Expansion and Isomerization of Diatomic Molecules,” *Phys. Rev. E* **54**, 3687 (1996).

S. CHONG and F. HIRATA, “Nonlinear Electrical Potential Fluctuations of Solvent Around Solutes: an Integral Equation Study,” *J. Chem. Phys.* **106**, 5225-5238 (1997).

S. CHONG and F. HIRATA, “Ion Hydration: Thermodynamics and Structural Analysis with an Integral Equation Theory of Liquids,” *J. Phys. Chem.* **101**, 3209-3220 (1997).

M. KINOSHITA and F. HIRATA, “Analysis of Salt Effects on Solubility of Noble Gases in Water Using the Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **106**, 5202-5215 (1997).

S. MAW, H. SATO, S. TEN-NO and F. HIRATA, “Ab initio Study of Water: Self-consistent Determination of Electronic Structure and Liquid State Properties,” *Chem. Phys. Lett.* **276**, 20-25 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Calculation of Hydration Free Energy for a Solute with Many Atomic Sites Using the RISM Theory: Robust and Efficient Algorithm,” *J. Comp. Chem.* **18**, 1320-1326 (1997).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Analysis of Water Structure Near a Peptide Using the Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **107**, 1586-1599 (1997).

M. TAKEZAKI, N. HIROTA, M. TERAZIMA, H. SATO, T. NAKAJIMA and S.KATO, “Geometries and Energies of Nitrobenzene Studied by CAS-SCF Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 5190-5195, (1997)

T. KAKITANI, R. AKIYAMA, Y. HATANO, Y. IMAMOTO, Y. SHICHIDA, P. VERDEGEM and J. LUGTENBURG, “Deuterium Substitution Effect on the Excited State Dynamics of Rhodopsin,” *J. Phys. Chem.* in press.

R. AKIYAMA and F. HIRATA, “Theoretical Study for Water Structure at Highly Ordered Surface: Effect of Surface Structure,” *J. Chem. Phys.* in press.

R. AKIYAMA, A. YOSHIMORI, T. KAKITANI, Y. IMAMOTO, Y. SHICHIDA and Y. HATANO, “Analysis of Excited State Dynamics of 13-trans-Locked-Bacteriorhodopsin,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 412-417 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. HAYAKAWA, R. AKIYAMA, A. KOMARU and H. MUNEHARA, “The functions of aberrant germ cells of non-copulating sculpin *Hemilepidotus gilberti* (Teleostei) referred sperm competition,” *Ethology* (supplement 32 to “Ethology” contributions to the International Ethological Conference '97 in Vienna), in press.

B-3) 総説、著書

平田文男,「化学における液体論の新展開」, *物性研究*, **68**, 367-377 (1997).

佐藤啓文,「溶液内化学過程の電子状態理論」, *物性研究*, **68**, 434-455 (1997).

B-4) 招待講演

平田文男,「蛋白質フォールディングの素過程としての生体内分子間相互作用」,柳田生体運動プロジェクト・ワークショップ,大阪市,1996年11月.

平田文男,「溶媒和の平衡・非平衡統計力学」,筑波大学大学院化学研究科高度化推進に係る公開シンポジウム,つくば市,1996年12月.

F. HIRATA, “Solvation Dynamics and Thermodynamics: from Ions to Protein,” 7th Asian Chemical Congress (Structural, Dynamical, and Chemical Processes in Solutions), Hiroshima, May 1997.

平田文男,「溶媒和の分子論:溶液化学、分子構造、生物物理の接点」,物理化学セミナー,大阪大学,1997年6月.

平田文男,「蛋白質の立体構造形成における水の役割」,第15回麻酔メカニズム研究会,大阪市,1997年7月.

F. HIRATA, “Solvent Effect on Chemical Reactions in Solution,” International Workshop on Keihanna Molecular Biophysics, Kyoto, August 1997.

F. HIRATA, “RISM-SCF Study of Solvent Effect on Electronic Structure and Chemical Reaction in Solution,” ACS National Meeting (Methods and Applications of Hybrid Quantum and Molecular Mechanical Potential), Las Vegas (U.S.A.), September 1997.

F. HIRATA, “Microscopic Solvent Effects on Organic Reactions: A RISM-SCF Study,” The 7th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC), Fukuoka, December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員 (1994-).

学会の組織委員

第26回溶液国際会議 (1999年7月,九州), 組織委員.

学術雑誌編集委員

物性研究各地編集委員 (1996-).

B-7) 他大学での講義

京都大学大学院工学研究科,「蛋白質の安定性の分子論的考察と第一原理に基づく立体構造予測」,1996年12月.

C) 研究活動の課題と展望

溶液中の化学過程では溶媒が重要な役割を演じる。中でも、化学反応と生体高分子の安定性に対する溶媒の影響は本質的な意義をもっており、これを微視的レベルから解明することが基本的な課題である。まず、生体高分子の問題に関しては蛋白質のフォールディングに関する本年度の研究の結果、溶媒が蛋白質の安定性だけでなくフォールディングの速度に関しても深刻な影響をおよぼすことを示唆する結果を得ている。しかしながら、この結果は天然構造がたまたまランダムな構造の場合に得られたものであり、最終的な結論とは言い難い。したがって、今後、この結論を固めていくために、天然構造がヘリックスや β -シートを持っているペプチドや蛋白質に計算を拡張する。化学反応の問題では、これまで、主として平衡の問題を扱ってきた。しかしながら、溶媒和ダイナミックスの理論に関する本年度の成果によって、反応速度の問題に挑戦するすべての理論的要素が整ったと考えている。問題は反応自由エネルギー曲面内の反応座標に沿ったブラウン運動の統計力学理論を構築することである。RISM-SCF法と上に述べた溶媒和ダイナミックスの理論の結合によりこのことが可能となろう。

米 満 賢 治 (助 教 授)

A-1) 専門領域: 物性理論

A-2) 研究課題:

- a) 擬1次元有機系の相図
- b) 梯子系の超伝導と次元クロスオーバー
- c) π -d電子系の磁性と伝導
- d) “2バンド”分子性固体の金属絶縁体転移
- e) 伝導性ポリマーにおける電子相関
- f) 電荷密度波とスピン密度波の共存

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬1次元2バンド電子系における3次元性の効果と電子格子相互作用の効果をもとに繰り込み群を使って調べた。3次元性について2粒子クロスオーバーのみを考え、フェルミ面の形に依存するネステイングの効果を現象論的に粒子-粒子または粒子-正孔チャンネルの対数的発散のカットオフで置き換えると、擬1次元1バンド電子系である(TMTCF)₂X塩の温度-圧力相図と似た相図を得た。 $2k_F$ の密度波相も超伝導相もカットオフに敏感だが、 k_F の電荷密度波は鈍感である。
- b) 擬1次元系の3次元系へのクロスオーバーとしては1粒子のプロセスによるものと2粒子のプロセスによるものがある。前者はフェルミ液体またはフェルミ面に依存した密度波相へのクロスオーバーを与え、朝永Luttinger液体に対する3次元性の効果を考える上で重要であった。一方、後者により長距離秩序が生じ、2本足梯子系Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁での超伝導相の出現に本質的であることがわかった。これは、繰り込み群の言葉で言うと、2本足梯子系が朝永Luttinger液体と違ってスピギャップをもつ強結合固定点に属し、垂直方向への1粒子伝導のコヒーレンスが抑制されるからである。
- c) 1次元 π -d電子系CoPc(AsF₆)_{0.5}は、1/4フィルドバンドの π 電子がほとんど局在しているスピン1/2のd電子と強磁性的にフント結合することにより絶縁体になっていることが、局在スピンのないNiPc(AsF₆)_{0.5}との比較により実験的に示唆されている。理論的には、純粋な1次元1バンド電子系の低エネルギー極限ではスピンと電荷の自由度が分離するが2バンドでは分離しないことを示す、2本足梯子系に次ぐ系であることが予想される。ハイゼンベルグ近藤格子モデルでまず磁性を調べた結果、強磁性相がd電子間の反強磁性的超交換相互作用で簡単に壊され、実験で観測されるような常磁性相に置き換わることがわかった。
- d) 擬2次元分子性超伝導体のPd(dmit)₂系では κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様に二量体化が電子相関の強さを決めていることが予想される。バンドが2つあるために外部圧力及び化学的圧力の効果が複雑で、バンドの次元性と重なりが効いていることが示唆されていた。多数の重なり積分のうち一つずつを変えてフェルミ面及び最低次の応答関数の計算し、ネステイングだけでなく、バンホーフ特異点近くの状態密度が重要な因子であることがわかった。後者にはバンドが2つあることが本質的に効いている。
- e) 電子相関の効果を調べるのに、固体物理の広い分野でハバード型のオンサイト斥力が扱われている。この相互作用だけで十分なのかを伝導性ポリマーで調べてみると、遷移金属化合物などに比べてバンドが広いために、非対角型の相互作用が効いていることが、バンド電荷密度交替と格子変位の振幅や相関長の計算を通してわかった。
- f) これまで密度波の共存としては $2k_F$ のスピン密度波と $4k_F$ の電荷密度波によるものが知られていた。ところが最近のX線の詳

しい解析から 擬1次元電子系である(TMTSF)₂PF₆で2k_Fのスピ密度波と格子変位を伴わない1/2k_Fの電荷密度波が共存していることが示唆された。通常は無視される次近接の電子間斥力が1/4フィルドバンドでは重要であることを変分計算で示した。さらに平均場近似の範囲内で、次近接の電子間斥力によりそのような共存相が現れることを示した。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, “Renormalization-Group Approach to the Metal-Insulator Transitions in (DCNQI)₂M (DCNQI is N,N'-dicyanoquinonediimine and M=Ag, Cu),” *Phys. Rev. B* **56**, 7262-7276 (1997).

J. KISHINE and H. FUKUYAMA, “Spin Gap of S=1/2 Heisenberg Ladder: Field Theoretical Study of Magnetic Susceptibility and NMR Relaxation Rate,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 26-29 (1997).

T. NISHIO, K. YONEMITSU and H. EBISAWA, “Quasi-Particle Band Structure and Gapless Superconductivity in the Votex-Lattice State,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 953-956 (1997).

J. KISHINE, “Nuclear Gaussian Spin Echo Decay in S=1/2 Heisenberg Ladder,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1229-1230 (1997).

M. MORI, M. OGATA and H. FUKUYAMA, “Quantized Conductance of One-Dimensional Doped Mott Insulator,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3363-3366 (1997).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, “Spin Gap and Superconductivity in Weakly Coupled Ladders: Interladder One-Particle vs. Two-Particle Crossover,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3725-3728 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU and M. IMADA, “Electron-Phonon Interaction and Spin Gap in Nearly-Half-Filled Correlated Electron Systems,” *Proceedings of the International Symposium on Frontiers of High Tc Superconductivity, Physica C* **263**, 82-85 (1996).

J. KISHINE, “Spin Fluctuations in an Itinerant Heisenberg System: Naive RPA and Vertex Correction,” *Proceedings of the International Symposium on Frontiers of High Tc Superconductivity, Physica C* **263**, 99-103 (1996).

K. YONEMITSU and M. IMADA, “Spin Gap in One-Dimensional Electron-Phonon Systems,” *Proceedings of the Nagoya Conference on Perspectives in Organic Inorganic Hybrid Solids: Molecular Design and Functionality, Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **285**, 223-228 (1996).

K. YONEMITSU, “Mott Transition in Quasi One Dimensional Electron Systems at Quarter Filling,” *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Synth. Met.* **85**, 1635-1636 (1997).

K. YONEMITSU, “Phonon Effects on Superconducting Phase in Two-Chain Electron Systems,” *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V, Physica C* **282-287**, 1109-1110 (1997).

J. KISHINE, “Spin Fluctuations in Magnetically Coupled Bilayer Cuprates,” *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V, Physica C* **282-287**, 1771-1772 (1997).

K. YONEMITSU, J. KISHINE and T. OGAWA, “Various Transitions in Quasi-One-Dimensional Systems under High Pressure,” *Abstracts of the International Conference on High Pressure Science and Technology, Special Issue of Rev. High Pressure Sci. Tech.* **6**, 360 (1997).

B-4) 招待講演

岸根順一郎, 「 $S=1/2$ ハイゼンベルグ梯子: 励起の構造と核磁気緩和」, モット転移近傍の異常金属相 公開講演会, 東京, 1997年1月.

K. YONEMITSU, “Metal-Insulator Transitions in Quasi-One-Dimensional Charge Transfer Salts,” Department Seminar, Fudan University, Shanghai (China), February 1997.

K. YONEMITSU, “Mott Transitions in Quasi-One-Dimensional Electron-Phonon Systems,” Department Seminar, Beijing Normal University, Beijing (China), February 1997.

米満賢治, 「擬1次元電子系のモット転移 超伝導への繰り込み群からのアプローチ」, 名古屋大学 S研コロキウム, 名古屋, 1997年5月.

J. KISHINE, “Dimensional Crossovers in Weakly Coupled Hubbard Ladders: Spin Gap, Superconductivity and Interladder Coherent Band Motion,” IMS Workshop on Strongly Correlated Electronic Phases and Dimensional Crossovers in Organic to Inorganic Materials, Okazaki, December 1997.

C) 研究活動の課題と展望

擬1次元有機化合物の様々な絶縁相 金属相 超伝導相は 基本的には分子軌道をもとにしたタイトバインディング計算のフェルミ面とハバード型のオンサイト斥力を考え(超伝導の機構は別とすると)平均場近似の範囲内で大体の理解は得られてきた。ところが近年 整合で反強磁性的な相と不整合でスピン密度波的な相の間の転移, それらが超伝導相に隣接すること, 金属相における抵抗率や核磁気緩和率の温度変化と光電子分光に見られる非整数冪的な振る舞いなどから 電子相関の本質的な効果を理解する必要性が高まっている。梯子系なら脚の数の偶奇というような対称性とか次元性が変わると量子揺らぎの効果に大きな差が出てくるため 鎖 梯子 面などの単位の構成を人工的に変えられる有機系は 新しい電子相を生み出す有望な物質群である。次元クロスオーバーと電子相関 2バンド電子系の低エネルギー極限での磁性と伝導の関係や超伝導の機構, 長距離相互作用による新しい秩序相などを 平均場近似や摂動論的繰り込み群などの解析的方法と厳密対角化や密度行列繰り込み群などの数値的方法を組み合わせ多角的に調べていく予定である。

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

齋藤修二(教授)

A-1) 専門領域:高分解能分子分光、宇宙電波分光

A-2) 研究課題:

- a) 星間関連短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光と分子構造
- b) サブミリ波・遠赤外高感度分光法の開拓
- c) 分子雲の星間化学
- d) サブミリ波望遠鏡の開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光法と分子構造

a-1) 第二電子励起状態にあるNFラジカルのマイクロ波分光

前年度でも指摘したように、電子励起状態にある分子の純回転スペクトルの測定は、光マイクロ波二重共鳴などの特別な手法を用いる以外は非常に難しく、特に、下に緩和可能な電子状態を持つ第二電子励起状態の測定例は希である。前年度のNClラジカルの第一および第二電子励起状態の純回転スペクトルの検出、測定に続いて、NF(X³-)ラジカルの第二電子励起状態(1⁺, E(b-X)=18877 cm⁻¹)での回転スペクトルをマイクロ波分光法で初めて明らかにした。この結果は、NX(X=F, Cl)化合物の下の三つの電子状態のポテンシャルについて詳細な検討、比較を可能にした。

a-2) NH₂, NHD ラジカルのマイクロ波スペクトル

NH₂は分光学、分子構造論、化学反応論、星間化学として基本的な3原子フリーラジカルである。我々は、これまでに、NH₂, ND₂のミリ波・サブミリ波スペクトルを測定し、詳細な解析を行ってきた。その結果、これらのスペクトルをマイクロ波分光の精度で説明するためには、窒素さらに水素の核スピン回転相互作用を考慮する必要があることを示し、さらに、その理由が、回転定数のa成分が大きいこと、相互作用する励起電子状態が低いためであることを示した。NHDでは、電子スピンおよび三つの核スピンの相互作用のため、実際のスペクトルはこれまでのマイクロ波分光としてもあまり例が無いほど非常に複雑である。さらに、NHDは、星間空間での重水素の化学濃縮、特に、塵関連星間化学の解明に非常に重要な位置を占めている。我々は、NHDの重要な回転スペクトルを詳細に測定し、星間NHDの天文観測に必要なスペクトル線の静止周波数を与えたとともに、これまで解析例のほとんど無い、Aスピン系の非常に複雑なスペクトルの解析を初めて行った。その結果、先の核スピン回転相互作用がN, H, Dの核それぞれについて考慮する必要があることを示すとともに、水素核の磁気双極子相互作用項がNH₂に重水素を導入したことによる分子の慣性主軸の回転で生じた非対角項で説明できることを示した。

a-3) 含りんフリーラジカルCH₂CPのマイクロ波分光

前年度のH₂PO, HCCPに続いて、これまで分光法としても量子化学計算としても全く報告例のなかった、新しい含りんフリーラジカルCH₂CPのマイクロ波スペクトルを初めて検出した。スペクトルを解析の結果、メチルラジカルのCP基誘導体であるこの分子の分子構造論的特徴を初めて明らかにした。

a-4) nd遷移金属酸化物のマイクロ波スペクトル

前年度のCuOに続いて、4d軌道に電子を持つAgOラジカルのマイクロ波スペクトルを明らかにした。その結果、AgOはCuOと同様に $^2 \Sigma_g^-$ ($A_{SO} < 0$)の電子基底状態を持つが、 $^2 \Sigma_{g/2}$ 状態の回転スペクトルが $^2 \Sigma_{g/2}$ 状態のそれより高い周波数にあった。その理由は、スピン・軌道相互作用による回転定数の変化を上回るスピン・軌道相互作用の遠心力項 A_D のためである。スペクトルを解析の結果得られたスピン回転相互作用定数およびAg核の超微細結合定数が3つの励起電子配置で説明できることを示した。

b) 開発した周波数可変サイドバンドレーザー分光器で短寿命分子を観測する際には、その出力変動が実効的な感度を低下させる。これを避ける方法として、トーンバースト変調法を導入した。その結果、実用的な感度は10倍程度向上した。これを基本的な3原子フリーラジカルであるNH₂の遠赤外スペクトルの測定に適用した。スペクトルを解析の結果、このような軽い分子のサブミリ波・遠赤外遷移をマイクロ波分光の精度で記述する際には、遠赤外遷移を含めることが必須であることを示した。

d) 我が国最初のサブミリ波望遠鏡となる口径1.2 mの電波望遠鏡を東京大学、国立天文台、分子科学研究所が共同で開発している。我々のグループは望遠鏡のバックエンドとしての音響光学型分光計の開発を行った。本年度は、野辺山宇宙電波観測所構内に仮組立を行い、動作試験を行った結果、Orion-KL天体から346GHzのCOのJ=3-2遷移を約20Kの温度で受信できた。今後、各部の性能試験および経時試験を行って、性装置の信頼性を確かめるとともに、各部の性能の向上を図り、次年度富士山頂に移設する予定である。

B-1) 学術論文

H. FUJIWARA, K. KOBAYASHI, H. OZEKI, S. SAITO and A. I. JAMAN, "Submillimeter-wave Spectra of AsH and AsD Radicals in the $X^3\Sigma^-$ Electronic State," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1045-1051 (1997).

M. GUELIN, J. CERNICARO, M. J. TRAVERS, M. C. McMARTHY, C. A. GOTTLIEB, P. THADDEUS, M. OHISHI, S. SAITO and S. YAMAMOTO, "Detection of a New Linear carbon Chain Radical: C₇H," *Astron. Astrophys.* **317**-L1-L4 (1997).

I. K. AHMAD, H. OZEKI and S. SAITO, "Microwave Spectroscopic Detection of HCCP in the $X^3\Sigma^-$ Electronic State: Phospho-carbene, Phospho-allene, or Phosphorene?" *J. Chem. Phys.* **107**, 1301-1307 (1997).

S. SAITO and S. YAMAMOTO, "The Microwave Spectrum of Cyanomethyl Radical CH₂CN(2B_1)," *J. Chem. Phys.* **107**, 1732-1739 (1997).

M. IZUHA, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of HSiO in the X^2A' Ground Electronic State," *J. Mol. Struct.* **413-414**, 527-535 (1997).

F. X. BROWN, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "The Microwave Spectrum of the HSiS Radical in the $^2A'$ Ground Electronic State," *J. Mol. Struct.* **413-414**, 537-544 (1997).

T. C. STEIMLE, K. NAMIKI and S. SAITO, "The Millimeter Wave Spectrum of Copper Monoxide:CuO," *J. Chem. Phys.* **107**, 6109-6113 (1997).

K. NAMIKI and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the MnO Radical in the $X^6\Sigma^+$ State," *J. Chem. Phys.* **107**, 8848-8853 (1997).

K. KOBAYASHI, H. OZEKI, S. SAITO, M. TONOOKA and S. YAMAMOTO, "The Microwave Spectrum of the NHD Radical in the Ground Electronic State, 2A ," *J. Chem. Phys.* **107**, 9289-9296 (1997).

S. MATSUURA, M. TANI, H. ABE, K. SAKAI, H. OZEKI and S. SAITO, "High-Resolution Terahertz Spectroscopy by a Compact Radiation Source Based on Photomixing with Diode Lasers in a Photoconductive Antenna," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 97-101 (1998).

T. HIRAO, S. HAYAKASHI, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the PD₂ Radical in the ²B₁ Ground Electronic State," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 153-162 (1998).

B-2) 招待講演

齋藤修二, 「星間化学と高感度実験室分光」, 筑波大学大学院化学系研究科高度化推進公開シンポジウム, つくば, 1997年11月.

B-3) 受賞、表彰

齋藤修二, 分子科学研究奨励森野基金 (1985).

齋藤修二, 仁科記念賞 (1991)

齋藤修二, 東レ科学技術賞 (1993)

B-4) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事 (1995-).

学会の組織委員

第14回フリーラジカル国際会議組織委員 (1979).

環太平洋国際化学会議組織委員 (1989).

第20回フリーラジカル国際会議組織委員 (1989).

第19回赤外・ミリ波国際会議組織委員 (1994).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会専門委員 (1990-1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1991,1992).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究「星間物質」班長 (1991-1994).

社会的活動

岡崎市民大学講師 (1997).

B-5) 他大学での講義

東京大学大学院理学系研究科, 「分子構造論II」, 1997年12月10日 - 12日.

C) 研究活動の課題と展望

課題:

- a) 星間関連短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光と分子構造
- b) サブミリ波・遠赤外高感度分光法の開拓
- c) 分子雲の星間化学
- d) サブミリ波望遠鏡の開拓

展望: b)を基本的な分子イオンへの適用 およびd)の富士山頂での運用の実現とあたらしい学問的展開を目指す。

森田紀夫(助教授)

A-1) 専門領域:レーザー分光学、量子エレクトロニクス

A-2) 研究課題

- a) 中性原子のレーザー冷却・トラップの研究
- b) 液体ヘリウム中のイオンのレーザー分光
- c) エキゾチック原子のレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) レーザートラップ可能な最も軽い原子であるヘリウム原子を対象として、レーザー冷却・トラップの研究を行なっている。レーザー冷却により超低速となった原子同士の衝突現象は、極めて微弱な摂動にも敏感であること、衝突中に光を吸収放出できることなどの特徴を持ち、常温の衝突とは全く異なった振る舞いが予想されて興味深い。本年度は、前年度と同様トラップ中の超低速励起ヘリウム原子同士の衝突による衝突イオン化レートをイオン計測により測定したが、いっそう信頼性の高いものを得ることが出来た。さらに、実験で得られた衝突イオン化レートの ^4He 原子と ^3He 原子における違い、およびレーザー冷却に用いている共鳴遷移の下状態と上状態における違いなどの理由を詳しい理論計算によって明らかにすることができた。
- b) 液体ヘリウム中のイオンは、液体ヘリウム中の中性原子・分子の場合とは異なり、周りのヘリウム原子に対するイオンの強い分極作用によって、イオンの周りに固体のヘリウムの氷の殻を形成することが予想されており、その点で興味深い。本年度は、レーザーアブレーションによって液体ヘリウム中に生成されたバリウム原子イオンの蛍光スペクトルおよびレーザー誘起蛍光スペクトルを観測することができ、殻に閉じこめられた原子に特有な大きな青方変位や線幅の広がりが見られた。また、イオンではなく中性原子ではあるが、液体ヘリウム中のマグネシウム原子の吸収および蛍光スペクトルも観測することができ、その波長のシフトや線幅が従来のバブルモデルではなくエキシマー生成モデルによってよりよく説明することができることを理論的に明らかにした。
- c) 1997年3月で5年間にわたった科研費・特別推進研究による反陽子ヘリウム原子のレーザー分光実験が終了した。その結果、反陽子ヘリウム原子の存在が明確に立証されたのみならず、反陽子 ^4He 原子において10本、反陽子 ^3He 原子において3本、計13本もの多くの遷移が観測され、それらの遷移の波長の決定や関連準位の寿命、異種ガスの影響等々、多くの有用な情報を得ることができた。また最終年度には超微細構造分裂も観測され、次期計画に予定されているレーザー・マイクロ波二重共鳴実験への道が開かれた。

B-1) 学術論文

R. S. HAYANO, T. ISHIKAWA, H. TAMURA, H. A. TORII, M. HORI, F. E. MAAS, N. MORITA, M. KUMAKURA, I. SUGAI, F. J. HARTMANN, H. DANIEL, T. VON EGIDY, B. KETZER, R. POHL, D. HORVATH, J. EADES, E. WIDMANN and T. YAMAZAKI, "Observation of Double-Resonant Laser-Induced Transitions in the $\nu = n-l-1 = 2$ Metastable Cascade of Antiprotonic ^4He Atoms," *Phys. Rev. A* **55**, R1 (1997).

B. KETZER, F. J. HARTMANN, T. VON EGIDY, C. MAIERL, R. POHL, J. EADES, E. WIDMANN, T. YAMAZAKI, M. KUMAKURA, N. MORITA, R.S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. A. TORII, I. SUGAI and D. HORVATH, “Hydrogen-Assisted Laser-Induced Resonant Transitions between Metastable States of Antiprotonic Helium Atoms,” *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1671 (1997)

T. YAMAZAKI, B. KETZER, E. WIDMANN, J. EADES, H. DANIEL, F. J. HARTMANN, M. HASINOFF, R. POHL, R. SCHMIDT, T. VON EGIDY, D. HORVATH, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, Y. FUJITA, H. A. TORII, M. HORI, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA and R.S. HAYANO, “Laser Resonance Studies of the Interactions of Metastable Antiprotonic Helium Atomcules $\bar{p}^4\text{He}^+$ with Surrounding H_2 Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **265**, 137 (1997).

T. YAMAZAKI, E. WIDMANN, J. EADES, M. KUMAKURA, N. MORITA, H. A. TORII, M. HORI, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA, R. S. HAYANO, I. SUGAI, Y. FUJITA, B. KETZER, H. DANIEL, F. J. HARTMANN, M. HASINOFF, R. POHL, R. SCHMIDT, T. VON EGIDY and D. HORVATH, “High-Precision Structural Studies of the Antiprotonic Helium Atom $\bar{p}^4\text{He}^+$ by Observing Laser Resonances with $\Delta\nu = \Delta(n-l-1) = 2$,” *Phys. Rev. A* **55**, R3295 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学学会量子エレクトロニクス研究会幹事 (1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、トラップ原子数の増加に対して妨げとなるペニングイオン化および会合イオン化についての重要な知見が得られたので、それを基にして、トラップ原子数の飛躍的な増加を図りたい。それと同時に、今後はボーズ凝縮など基礎的物理現象の研究や、原子波干渉計等への応用研究を進めてみたい。また、分子のレーザー冷却法の開発もその応用性の広さを考えると重要な課題である。液体ヘリウム中のイオンのレーザー分光については、予備的実験において得られた結果を基に、本格的な研究を進めて行きたい。特に、超流動液体ヘリウム中のRFイオントラップを実現し、イオン種の選択的観測を行うとともに、イオンの寿命を延ばすことを考えている。反陽子エキゾチック原子に関しては、1998年度より反水素原子や陽子・反陽子原子などのトラッピングやレーザー分光実験が予定されており、その成功を期待したい。

分子動力学研究部門

北川 禎 三 (教授)

A-1) 専門領域: 振動分光学、生物物理化学

A-2) 研究課題

- a) 生体系における酸素活性化機構
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光
- c) タンパク質高次構造及びそのダイナミクス
- d) ポルフィリン励起状態の構造及びそのダイナミクス
- e) 振動分光学の新テクニックの開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動/プロトン輸送のカップリング機構
- g) NOレセプター蛋白の構造と機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

時間分解共鳴ラマン分光法を主たる実験手法とし、反応中間体や励起状態のように寿命の短い分子種の振動スペクトルを観測することにより、反応する分子の動的構造を解明して機能との関係を明らかにする方向で研究を進めている。扱う物質としては金属タンパク質とそのモデル化合物が主で、次のように分類される。

- a) O_2 、 H_2O を触媒するチトクロム酸化酵素、 O_2 、 H_2O+SO を触媒するチトクロムP-450、 H_2O_2 、 H_2O を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $Fe^{IV}=O$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手のチトクロム酸化酵素による O_2 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の榮譽に輝いた。
- b) ヘモグロビンの4次構造を反映するラマン線を見つけ帰属した。また200nm付近のレーザー光でラマン散乱を測定できる実験系を製作し、タンパク質の高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功した。
- c) ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をナノ秒可視ラマン分光で追跡した。多数の人工変異体を用いた研究を進めつつある。時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。フィトクロム、光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。本年は、水谷助手の研究成果が雑誌Scienceに掲載された。
- d) ポルフィリンの一重項、三重項励起状態をナノ秒ラマンで、金属ポルフィリンの励起状態の振動緩和をピコ秒ラマンで解明した。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分布にモード選択性があることをみつけた。
- e) 新しい原理を用いたフーリエ変換ラマン分光計の試作、及びCCDを用いたスキャンング・マルチチャンネルラマン分光器の試作、紫外共鳴ラマン用回転セル、酵素反応中間体測定用フローラマン装置の製作。
- f) 有機溶媒中のキノン、及びその還元体の紫外共鳴ラマン分光とバクテリア光合成反応中心タンパク中のキノンA、Bの共鳴ラマンスペクトルの観測。
- g) ウシ肺から可溶性グアニレートシクラーゼを単離・精製し、その共鳴ラマンスペクトルを観測した。反応生成物のサイクリックGMPがNOの親和性を制御することを初めて指摘した。この研究を行った院生の富田氏は1997年度の総研大長倉賞を受賞した。

B-1) 学術論文

- D. A. PROSHLYAKOV, I. R. PAENG, K.-J. PAENG and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Studies of Compounds I and II of *Arthromyces Ramosus* Peroxidase: Close Similarities in Their Raman Spectra but Distinct Oxygen Exchangeability of The Fe=O Heme,” *Biospectroscopy* **2**, 317 (1996).
- X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. MIZUTANI, Y. SAKATA and T. KITAGAWA**, “Ultraviolet Resonance Raman Spectra and *Ab Initio* Vibrational Analysis of 1,4-Benzoquinone; Reassignments of the ν_2 and ν_3 Bands,” *Chem. Phys. Lett.* **262**, 643 (1996).
- S. HIKICHI, H. KOMATSUZAKI, N. KITAJIMA, M. AKITA, M. MUKAI, T. KITAGAWA and Y. MORO-OKA**, “Characterization of a μ - ν^2 : ν^2 -Peroxo Dinuclear Cobalt(II) Complex,” *Inorg. Chem.* **36**, 266 (1997).
- M. MUKAI, S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, I. MORISHIMA, T. OGURA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, “Effects of Concerted Hydrogen Bonding of Distal Histidine on Active Site Structures of Horseradish Peroxidase; Resonance Raman Studies with Asn-70 Mutants,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1758 (1997).
- X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. SAKATA, S. IWATA and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman and FTIR Spectra of Isotope-Labeled Reduced 1,4-Benzoquinone and Their Protonated Forms in Solutions,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 622 (1997).
- S. G. KRUGLIK, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved Resonance Raman Study of the Primary Photo-Processes of Nickel(II) Octaethylporphyrin in Solutions,” *Chem. Phys. Lett.* **266**, 283 (1997).
- X. ZHAO, T. OGURA, M. OKAMURA and T. KITAGAWA**, “Observation of the Resonance Raman Spectra of the Semiquinones. Q_A^- and Q_B^- in Photosynthetic Reaction Centers from *Rb Sphaeroides* R26,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5263 (1997).
- T. TOMITA, T. OGURA, S. TSUYAMA, Y. IMAI and T. KITAGAWA**, “Effects of GTP on Bound Nitric Oxide of Soluble Guanylate Cyclase Revealed by Resonance Raman Spectroscopy,” *Biochemistry* **36**, 10155 (1997).
- T. TOMITA, S. TSUYAMA, Y. IMAI and T. KITAGAWA**, “Purification of Bovine Soluble Guanylate Cyclase and ADP-Ribosylation on Its Small Subunit by Bacterial Toxins,” *J. Biochem. (Tokyo)* **122**, 531 (1997).
- N. OKISHIO, R. FUKUDA, M. NAGAI, Y. NAGAI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, “Tyrosine Phosphorylation-Induced Changes in Absorption and UV Resonance Raman Spectra of Src-Peptides,” *J. Raman Spectrosc.* **29**, 31 (1998).
- Y. UESUGI, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Developments of Widely Tunable Light Sources for Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4001 (1997).
- M. TSUBAKI, K. MATSUSHITA, O. ADACHI, S. HIROTA, T. KITAGAWA and H. HORI**, “Resonance Raman, Infrared and EPR Investigation on the Binuclear Site Structure of the Heme-Copper Ubiquinol Oxidases from *Acetobacter aceti*: Effect of the Heme Peripheral Formyl Group Substitution,” *Biochemistry* **36**, 13034 (1997).
- A. L. VERMA, S. SATO and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved Resonance Raman Evidence for the Exciplex Formation of Free-base Porphyrin with an Electron Acceptor,” *Chem. Phys. Lett.* **267**, 507 (1997).
- Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Direct Observation of Cooling of Heme upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin,” *Science* **278**, 443 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KITAGAWA, T. OGURA, S. HIROTA, D. A. PROSHLYAKOV, J. MATYSIK, E. H. APPELMAN, K. SHINZAWA-ITOH and S. YOSHIKAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 6 (1997).

T. KOUZUMA, N. HORIKOSHI, S. SUZUKI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA, "Electron-Transfer Reactions and Resonance Raman Spectroscopic Studies of Two Distinct Azurins from *Alcaligenes Xylosoxidans* NCIB 11015," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 45 (1997).

N. HORIKOSHI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and T. KOUZUMA, "Resonance Raman Spectroscopic Studies of a Copper-Containing Nitrite Reductase from the *Alcaligenes Xylosoxidans* NCIB 11015," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 46 (1997).

H. TSUKUI, E. SUZUKI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. SUGIMURA, F. YOSHIZAKI and T. KOUZUMA, "Gene Expression and Characterization of a Novel Plastocyanin from the Cyanobacterium *Synechococcus Sp.* PCC7942," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 48 (1997).

T. OGURA, Y. KOBAYASHI, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA, "A pH Dependent Polarity Change at the Heme a_3 -Cu_B Site of Bovine Cytochrome *c* Oxidase Probed Through the Fe-CO Stretching Raman Band," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 107 (1997).

T. OGURA, M. AKI and T. KITAGAWA, "A Third-Generation UV Resonance Raman Spectrophotometer Using Solar-Blind ICCD and a Quasi-CW UV Light Source for Biological Applications," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 428 (1997).

B-3) 総説、著書

T. KITAGAWA and K. SEKI, "Functionality of Molecular Systems" in *Polymer Effects*, S. Nagakura, Ed., Springer, 1997, pp. 284-289.

北川禎三, 「振動分光法 - 測定原理と応用例」, 「構造生物学とその解析法(京極好正, 月原富武編)」, 共立出版, 1997, pp. 156-174.

北川禎三, 「蛋白質の機能の本質を分光法で探る」, 「物質(もの)とは, その機能と変換(大学と科学シリーズ)」, 1997, pp. 46-60.

T. KITAGAWA, T. OGURA, S. HIROTA, D. A. PROSHLYAKOV, J. MATYSIK, E. H. APPELMAN, K. SHINZAWA-ITOH and S. YOSHIKAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Hsimada and M. Suematsu, Eds., Springer-Verlag, 1997, pp. 57-71.

B-4) 招待講演

T. KITAGAWA, "Heat Dissipation and Ligand Entry Protein Dynamics," US-Japan Symp., Houston, March 1997.

T. KITAGAWA, "Mechanism of Dioxygen Reduction and Coupled Proton Pumping by Cytochrome *c* Oxidase Probed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," Gordon Research Conference on Bioenergetics, June 1997.

T. KITAGAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase," Interl. Conf. BioInorg. Chem., Yokohama, July 1997.

T. KITAGAWA, "Protein Dynamics Involved in Ligand Entry/Release of Myoglobin Probed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," 3rd. Interl. Workshop on Design of Protein Structures, Mishima, December 1997.

B-5) 受賞、表彰

北川禎三, 日本化学会学術賞 (1988).
北川禎三, 日本分光学会学術賞 (1996).
小倉尚志, 日本化学会進歩賞 (1993).
水谷泰久, 井上研究奨励賞 (1995).
廣田俊, 井上研究奨励賞 (1996).
富田毅, 総研大長倉賞 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

IUPAC, Associate Members of Commission on Biophysical Chemistry (1996.1-).
日本分光学会東海支部幹事 (1986.4-1991.3).
評議員 (1987-).
日本化学会東海支部代議員 (1986-1988).
東海支部幹事 (1988-1990).
化学展92 企画委員会副委員長 (1991).
賞推薦委員 (1994).

日本生化学会評議員

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994).
International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).
11th International Conference on Photobiology, Symposium organizer 1992
Vth Intl. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Local Organizing Committee (1991).
Symposium on "Recent Developments in Vibrational Spectroscopy", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (one of organizers).
Co-organization: US-Japan Symposium on "Ligand Binding to Myoglobin and Hemoglobin" Rice University, Houston, March, 1-5 (1997).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会科研費分科会理工系小委員会委員 (1997-).
日本学術会議化学研究連絡委員会委員 (1997-).
文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (1991-1993, 1995-).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1992-1993, 1994-1995, 1996-1997).
科学技術庁研究開発局評価委員 (1994).

学術雑誌編集委員

Journal of Physical Chemistry (Advisory Board) (1993-).
Chemical Physics (Advisory Board) (1993-).
Journal of Molecular Liquids (Editorial Board) (1993-).

Asian Journal of Physics (Advisory Board) (1991-).

Biospectroscopy (Editorial Board) (1993-).

Journal of Raman Spectroscopy (Advisory Board) (1995-).

Journal of Biological Inorganic Chemistry (Advisory Board) (1995-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点研究「生物無機」班長 (1991-1993).

総合研究(B)班長 (1994).

総合研究(B)班長 (1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者 (1996-).

B-7) 他大学での講義

総研大サマースクール講師, 1997年10月.

C) 研究活動の課題と展望

a) チトクロム酸化酵素における電子移動とプロトン輸送とのカップリング機構の解明

b) 生体NOの合成及び反応機構: 時間分解赤外分光

c) 鉄ポルフィリン及びヘムタンパク質の光還元機構: ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光

d) 光合成反応中心タンパク質のキノンBにおける電子移動 / プロトン輸送のカップリング: 紫外共鳴ラマン分光

e) タンパク質の速いダイナミクスとそれに対するアミノ酸置換の効果: 時間分解共鳴ラマン分光

f) 生体における酸素活性化機構

g) 金属ポルフィリン電子励起状態における振動緩和: ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光

h) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング / アンフォールディングの追跡

以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めて行きたい。

加藤立久(助教授)

A-1) 専門領域:凝集系の分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光
- b) 凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出
- c) フラーレン類のラジカルの分子分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 現在進行中の研究計画であり、レーザー光を用いた磁気共鳴分光を行う。光を用いることにより、高スピン分子や金属錯体などの、状態や種を選択した磁気共鳴が可能になる。今年度はLaF₃中にドーブされたPr³⁺色中心を囲むLaの核四重極遷移の光ラマンビート検出磁気共鳴測定に成功した。
- b) 動的な外部関数の変動に対する系の応答を、ラマン・レーリー散乱観測を通して調べている。液晶系について、入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し、液晶分子の配向状態を調べた。
- c) 金属内包フルラーレンについて、ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。特に、ESRスペクトルに現れる¹³Cの超微細構造をシミュレーションしてLa@C₈₂の分子構造を決定した。

B-1) 学術論文

T. KATO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, H. FUNASAKA and T. TAKAHASHI, "ESR study on the reactivity of two isomers of LaC₈₂ with the disilirane," *Applied Magnetic Resonance* **11**, 293-300 (1996).

H. SHINOHARA, M. TANSO, M. INAKUMA, Y. SAITO, H. SATO, N. HAYASHI, T. KATO, T. HASHIZUME and T. SAKURAI, "Structures and Dynamics of Endohedral Scandium Metallofullerenes," *Surface Review and Letters* **3**, 799-802 (1996).

H. HANZAWA, Y. NISHIDA and T. KATO, "Measurement of Decay Time for the NV Centre in Ib Diamond with a Picosecond Laser Pulse," *Diamond and Related Materials* **6**, 1595-1598 (1997).

M. MATSUSHITA and T. KATO, "Nuclear Quadrupole Resonance of ¹³⁹La around Pr³⁺ Doped in LaF₃. Raman Heterodyne Detection Using Optical Transition of Pr³⁺ ions," *Chem. Phys. Lett.* **273**, 291-295 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KODAMA, M. KATO and T. KATO, "ESR Measurements of C₆₀⁻ Anion Crystals," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **3**, 185-190 (1996).

T. KATO, T. AKASAKA, T. SUZUKI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, H. FUNASAKA and T. TAKAHASHI, "ESR Study on Electronic Structure and Chemical Reactivity of Metallofullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **3**, 609-619 (1996).

B-4) 招待講演

T. KATO, "ESR Study on Molecular Structures and Reactivities of Metallofullerenes," Specialized Colloque AMPERE/RAMIS '97, Poznan (Poland), April 1997.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「電子スピン共鳴:最近のトピックスの基礎的説明」, 1996年6月11日 - 13日.

C) 研究活動の課題と展望

現在進行している「凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出」と「光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光」は凝集系の動力学をエネルギースペクトルやスペクトル線形解析の立場から研究している。実時間変化を直接追跡する方法との整合性と対照的な点をより明確にしていきたい。また新しい物質として我々が注目しているフラーレン類についても我々が進めている新しい分光学的手段の測定対象と捕らえていきたい。

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

松本吉泰（教授）*

A-1) 専門領域: 表面科学

A-2) 研究課題:

- a) 固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス
- b) メタンの活性化
- c) 固体表面上でのホット原子の反応
- d) 多光子光電子分光による表面電子状態の研究
- e) 表面活性酸素の反応性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属および半導体表面上に単分子層吸着した分子種に紫外レーザー光を照射することにより多様な非熱的過程を誘起することができる。本年度は半導体表面上の物理吸着種の光誘起過程に注目して研究を行なった。その結果、近赤外から紫外に至る広い波長範囲の光の照射によってSi(100)表面に吸着した稀ガス(Xe)が光刺激脱離することを初めて見出した。
- b) メタンは豊富に存在する天然資源であるが極めて反応性に乏しい。従ってこれを活性化し、より有用な物質に変換することが望まれている。本研究では昨年度に引き続き、遷移金属表面上での表面光化学によりメタンを活性化し、励起メカニズムをさらに明らかにすることを試みた。特にPd(111)表面でもPt(111)表面と同様、メタンが193nmの紫外光を照射によって光解離し、表面上にメチルラジカルと水素原子が生成されることを確認した。吸着エネルギー、吸着構造、光反応断面積などを両表面で比較し、表面電子状態の違いによる差異を明らかにすることができた。
- c) 吸着種を光解離することによりエネルギー的に高い状態にあるホットな解離片を生成することができ、またこれが更に他の吸着種と反応を起こす。本年度はPd(111)の清浄表面のメタンの紫外光分解によって生成されるホットな水素原子が共吸着種と起こす反応について、角度分解飛行時間分布測定を行ないPt(111)表面での水素とメチル基との再結合反応におけるダイナミクスとの違いを明らかにした。
- d) 表面光化学における励起メカニズムを明らかにする目的で、多光子光電子分光による吸着種の電子励起状態の研究を行なった。具体的な系としては典型的な化学吸着系であるPt(111)表面上のCOについて詳細な測定を行なった。その結果、COの非占有軌道に由来すると思われる状態からの光電子スペクトルを観測することができた。また、その状態の吸着サイト依存性について明らかにすることができた。
- e) Si(100)表面上ではCO₂は単に弱く吸着するのみで反応はしない。しかし、N₂Oと共吸着させることにより、両者の間で極めて効率よく酸素交換反応が起きることを明らかにすることができた。また、一部CO₂の解離片としてCOも脱離して行くことを見出した。これは、この共吸着系において効率よく反応中間体CO₃が生成されることによると考えられる。

B-1) 学術論文

Y. MATSUMOTO, Y. A. GRUZDKOV, K. WATANABE and K. SAWABE, “Laser-Induced Photochemistry of Methane on Pt(111): Excitation Mechanism and Dissociation Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **105**, 4775 (1996).

H. KATO, J. LEE, K. SAWABE and Y. MATSUMOTO, “Adsorption-State Specific Photodissociation Dynamics of N₂O on Si(100),” *Surf. Sci.* **386**, 93 (1997).

K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Comparative Study of Photochemistry of Methane on Pt(111) and Pd(111) Surfaces,” *Surf. Sci.* **390**, 250 (1997).

B-4) 招待講演

松本吉泰, 「吸着種の光化学と電子励起状態: 多光子光電子分光によるアプローチ」, 日本物理学会秋の分科会「表面・界面シンポジウム」, 山口, 1996年10月.

松本吉泰, 「表面光化学とそのダイナミクス」, 東北大学科学計測研究所セミナー, 仙台, 1996年11月.

Y. MATSUMOTO, “Excitation Mechanism and Dissociation Dynamics in Surface Photochemistry,” International RIKEN Symposium, Wako, November 1996.

Y. MATSUMOTO, “Excitation Mechanism for Photochemistry of Weakly Adsorbed Molecules on Metal Surfaces: Methane on Pt(111) and Pd(111),” IMS International Conference, Okazaki, March 1997.

Y. MATSUMOTO, “Electronic Structures and Photochemistry of Physisorbed Adsorbates,” International RIKEN Symposium, Wako, September 1997.

松本吉泰, 「固体表面での結合と光化学」, 葉山セミナー, 葉山, 1997年10月.

松本吉泰, 「物理吸着分子の光脱離と光解離」, 表面の光および電気化学励起と環境触媒講演会, 札幌, 1997年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回日米分子科学若手ワークショップ組織代表者 (1991).

第8回化学反応討議会プログラム委員 (1992).

第51回岡崎コンファレンス組織委員 (1994).

分子研究会「分子 - 表面ダイナミクス」組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」組織委員 (1995).

IMS International Conference組織委員 (1997).

分子構造総合討論会プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces組織委員 (1997).

科学研究費の研究代表者、班長等

グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-).

B-7) 他大学での講義

北海道大学触媒化学研究センター, “The Electronic Structures and Photochemistry of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces,”
1997年12月12日.

C) 研究活動の課題と展望

今までは主に「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。今後さらに、吸着種の幾何学的・電子的構造を明らかにすることにより、光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。更に、固体表面上に超薄膜やクラスターを形成し、このようなナノ構造物質上での反応、光誘起過程、電子状態についての研究に発展させていく予定である。

* 1997年4月1日総合研究大学院大学教育研究交流センター教授、分子科学研究所電子構造研究系併任教授

電子状態動力学研究部門

藤井正明(教授)*)

A-1) 専門領域:物理化学、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 赤外 - 紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動
- b) イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究
- c) パルス電場イオン化光電子分光法による分子カチオンの振動分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1-ナフトールの溶媒和クラスターは電子励起状態でプロトン移動活性となる事が知られているがクラスターの構造は S_0 、 S_1 共に確定しておらず、構造と反応性の関係は明瞭ではない。そこで赤外 - 紫外二重共鳴分光法であるIR Dip分光法を1-ナフトール・水及び1-ナフトール・アンモニアクラスターに適用し、基底状態 S_0 及び電子励起状態 S_1 での赤外スペクトルの観測に成功した。振動スペクトル解析、及びab initio MO計算(東京都立大学・橋本健朗助教授との共同研究)との比較の結果、1-ナフトール(水) $_n$ クラスター($n=0\sim 3$)では、 S_0 、 S_1 どちらの状態でも水分子とナフトールが環状構造を形成することを明らかにした。これは、溶媒分子がナフタレン環を摂動しない配置ではプロトン移動反応が促進されない可能性を示唆する。これを確定するために溶媒分子数が4個で反応活性となる1-ナフトール・アンモニアクラスターに対しても同様の解析を継続中である。
- b) イオン化検出赤外分光法は独自に開発した高感度赤外分光法であり波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化して検出する二重共鳴分光法である。赤外遷移をイオン検出すること及びバックグラウンドフリーであることから極めて高い検出感度を有し、試料濃度が希薄な超音速ジェット中で吸収係数が極めて小さな高次倍音を明瞭に観測できる。この方法により孤立極低温フェノール分子のOH、CH伸縮振動を4量子準位まで観測することに成功した。さらにOH伸縮振動は高次倍音ほどバンド幅が狭くなる現象を見出した。これは熱浴の状態密度が急速に増大するにもかかわらず高次倍音で緩和が遅くなる可能性を示唆する。この機構を解明するために重置換フェノールのイオン化検出赤外スペクトルを測定したところ、OH倍音とは異なるOD伸縮振動は高次倍音になると線巾が広がることが判明した。回転構造の寄与の見積もり、簡単なモデルによる緩和機構の検討を行ない、高次倍音の緩和機構解明を試みている。また、この研究の一環として振動励起ジアザピシクロオクタン分子の電子遷移を観測し、分子内振動緩和において対称性が保存されることを明らかにした。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法(PFI-ZEKE法)は高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法であり、カチオンの振動分光を行う優れた手段である。我々は中性リユードベリ状態を検出する特性に着目して装置の大幅な簡易化・汎用化を実現し、従来の光電子分光では困難な大きな分子カチオンの振動分光を行ってきた。特に反応を大振幅振動の極限と把握する観点から、反応活性なカチオンでの大振幅振動を明らかにするべく、トルエン誘導体カチオンのメチル基内部回転運動の観測を行い、イオン化による内部回転運動の障壁増大と置換基位置依存性を明らかにしてきた。この現象の解明のため、置換基の電子的な性質に着目し、従来研究が行われていなかった電子吸引基CNを有するトルニトリルカチオンのメチル基内部回転運動を観測し、内部回転運動のイオン化による変化と置換基の電子的な性質に相関を見出した。集積した実験結果を元に本研究若田末廣教授・総研大生鈴木賢剛君と共同研究を行い、理論との対

応から量子化学的解釈を模索している。一方、クラスターでの大振幅振動である分子間振動の観測へ本課題の発展を試み、*cis*-, *trans*-フルオロフェノール・水クラスターのPFI-ZEKEスペクトルの観測に初めて成功した。これにより*cis*体クラスターと*trans*体クラスターではカチオンでの分子間振動が大幅に異なることが判り、解離エネルギーの差、結合様式の差などを検討している。

B-1) 学術論文

T. OMI, H. SHITOMI, N. SEKIYA, K. TAKAZAWA and M. FUJII, “Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet,” *Chem. Phys. Lett.* **252**, 287 (1996).

H. IKOMA, K. TAKAZAWA, Y. EMURA, S. IKEDA, H. ABE, H. HAYASHI and M. FUJII, “Internal Rotation of Methyl Group in *o*- and *m*-Toluidine Cations as Studied by Pulsed Field Ionization — Zero Kinetic Energy Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **105**, 10201-10209 (1996).

S. ISHIUCHI, H. SHITOMI, K. TAKAZAWA and M. FUJII, “Nonresonant Ionization Detected IR Spectrum of Jet-cooled Phenol — Ionization Mechanism and Its Application to Overtone Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* in press.

B-3) 総説、著書

M. FUJII, “Nonlinear Spectroscopy: Theory and Applications IV. Higher Excited Electronic State Studied by Two Color Double Resonant Spectroscopy,” *分光研究* **46**, 211 (1997).

B-4) 招待講演

M. FUJII, “Non-Resonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet,” NAIR Workshop '96 on Cluster Science, Tsukuba Research Center, AIST, Tsukuba, March 1996.

M. FUJII, “Internal Rotational Motion of Two Methyl Group in *o*- and *m*-Xylene Cations Studied by PFI-ZEKE Spectroscopy,” Workshop on Photoelectron and Photoionization Spectroscopy, IMS, Okazaki, March 1996.

藤井正明, 「赤外 - 紫外レーザー2重共鳴分光法による励起状態の未知断面へのアプローチ」, 第70回日本化学会春季年会3特204, 青山学院大学, 東京, 1996年3月.

藤井正明, 「イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの振動分光」, 分子構造総合討論会2GS, 九州大学, 福岡, 1996年10月.

B-5) 受賞、表彰

藤井正明, 日本化学会進歩賞 (1992).

藤井正明, 山下太郎学術奨励賞 (1992).

藤井正明, 分子科学奨励森野基金 (1996).

B-7) 他大学での客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員, 1997年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

本年4月に早稲田大学工学部より着任以来、早稲田大学の修士課程の学生とともに移設した装置の立ち上げを行った。迅速な立ち上げにより移動による時間ロスを最小限にできたのは偏に学生諸君の努力によるものである。研究課題としては高振動状態からの動的挙動に最も興味があり、緩和・反応との関連を明らかにしていきたい。高振動状態、即ちローカルモードによる反応制御はレーザー出現以来の魅力的テーマであるが、同時にリスクの大きいテーマである。現在、我々はクラスター形成による配向固定、超高速レーザー励起、波長可変赤外レーザー、PFI-ZEKE法を始めとする新たな検出手段など強力な新規ツールを使用できる。特に分子研ではレーザーセンターなど支援設備が充実しており、失敗を恐れずに挑戦したいと考えている。

*)1997年4月1日着任

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域: 化学反応論、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 基本的な分子の分子内緩和過程と光化学反応素過程
- b) 化学反応の立体動力学, ベクトル相関
- c) 非弾性および反応性散乱の動力学
- d) 超強レーザー場中での分子動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アセチレンのA状態からの前期解離過程を 吸収 蛍光励起 共鳴多光子イオン化等のレーザー分光法を用いて観測し 解離エネルギー 解離障壁 解離におけるエネルギー分配 振動回転状態依存性 解離反応時間などを測定した。この結果から推定された光解離過程の三重項中間体を分子線増感燐光励起法によって検出した。OCSの光解離によって生成するS (1D , 3P_j)原子の散乱分布を画像観測法を用いて測定し これをab initio曲面上での量子波束計算と比較することによって、変角振動方向での非断熱遷移が光解離過程において重要な役割を果たしていることを明らかにした。塩化ビニル 臭化ビニルの紫外光分解によって生成する 塩素 臭素 水素原子の散乱分布を画像化し 光解離が二つの電子緩和経路によること 反応に先立つ統計的なエネルギー分配が不完全であること 微細構造分岐に多次元的な非断熱遷移が寄与していることを明らかにした。光解離生成物の散乱分布を時間分解撮影する新しい方法を開発し、アセチルラジカルの単分子解離をエネルギーの関数として実時間観測した。これにより、反応速度がRRKM理論の予測より1桁小さいことを見出した。
- b) 化学反応によって起こる原子の電子軌道整列や分子のベクトル相関を記述する量子論 半古典理論を定式化した。多極子モーメントの記述法として、分子の遷移双極子を量子化軸にとる従来の記述法と生成物の速度ベクトルを量子化軸にとる新しい記述法の差異を明らかにし、さらに Bipolar モーメントと多極子モーメントを用いる二つの方法論を比較検討した。さらに、NOについて、Hundのケース(a)と(b)の間のカップリングケースにおける二光子吸収強度を定式化し、最終的にNO₂の光解離によって生成するNOのベクトル相関を実験的、理論的に明らかにした。
- c) 交差分子線法画像観測装置によって、NO - Arの回転非弾性散乱の状態選択微分散乱断面積を測定し、回転虹散乱を観測した。O(1D)の反応性散乱を研究するための酸素原子線源の開発を行った。
- d) 再生増幅されたフェムト秒レーザー光を分子線に照射し、TW級の超強レーザー場中での解離性多重電離を画像化した。

B-1) 学術論文

N. HASHIMOTO, N. YONEKURA and T. SUZUKI, "Nanosecond Pump-Probe Measurements of Predissociation Reaction Time of C₂H₂ from A(1A_u) State," *Chem. Phys. Lett.* **264**, 545 (1997).

T. SUZUKI, Y. SHI and H. KOHGUCHI, "Detection of Metastable Triplet Acetylene Produced by Intersystem Crossing from the Excited A(1A_u) State," *J. Chem. Phys.* **106**, 5292 (1997).

T. SUZUKI, H. KATAYANAGI and M. C. HEAVEN, "Detection of ArHI by (2+1) REMPI," *J. Phys. Chem.* **101**, 6697 (1997).

K. TONOKURA, L. B. DANIELS, T. SUZUKI and K. YAMASHITA, “C-Cl Bond Rupture in Ultraviolet Photodissociation of Vinyl Chloride,” *J. Phys. Chem.* **101**, 7754 (1997).

T. SHIBATA, H. LI, H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, “Dissociation of Metastable CH₃CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging,” *J. Phys. Chem.* in press.

H. KATAYANAGI, N. YONEKURA and T. SUZUKI, “C-Br Bond Rupture in 193 nm Photodissociation of Vinyl Bromide,” *Chem. Phys.* in press.

Y. MO and T. SUZUKI, “Quantal and Semiclassical Analysis of Vector Correlation in Molecular Photodissociation,” *J. Chem. Phys.* in press.

B-4) 招待講演

鈴木俊法, 「分子の光解離および化学反応の画像観測」, 第52回日本物理学会年会, 名古屋, 1997年3月.

T. SUZUKI, “Photodissociation of Polyatomic Molecules Studied by State- and Time-Resolved Photofragment Imaging,” Emory University, Atlanta (U.S.A.), April 1997.

T. SUZUKI, “Photodissociation Dynamics of Small Polyatomic Molecules,” New Aspects of Photochemistry and Reaction Dynamics, Chiba, July 1997.

T. SUZUKI, “Photodissociation of Small Polyatomic Molecules Studied by State- and Time-Resolved Photofragment Imaging,” 24th International Symposium on Free Radicals, Tällberg (Sweden), August 1997.

鈴木俊法, 「画像観測法による化学反応動力学の研究」, 分子構造総合討論会, 名古屋, 1997年10月.

B-5) 受賞、表彰

鈴木俊法, 分子科学奨励森野基金 (1993).

鈴木俊法, 日本化学会進歩賞 (1994).

C) 研究活動の課題と展望

成層圏オゾン層の破壊や温室効果ガスの温暖化への寄与など地球環境への関心が高まっているが、大気環境化学の理解には、気相反応素過程の知見は未だ不十分である。このため、大気環境の理解と政策策定に関連して、多原子分子を含む反応素過程のより広範囲で詳細な研究が強く求められている。一方、多次元的、かつ複数の電子状態を含む多原子分子の化学反応は、反応動力学の最も重要かつ挑戦的な研究課題である。我々は、大気化学に関連した反応素過程について、状態選択微分断面積レベルでの詳細な実験研究を行い、最先端の量子化学計算や反応理論の厳密な検証を行うと共に、環境科学の基礎研究に資することを目指す。また、気相反応に関する知見を溶液反応に繋ぐ接点として、クラスター内の化学反応を研究する。

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬 師 久 彌 (教授)

A-1) 専門領域:物性化学

A-2) 研究課題:

- a) 遷移金属を含む導電性物質における 電子・d電子相互作用の研究
- b) 新しい導電性有機物の探索
- c) C₆₀およびその関連物質の固体物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フタロシアニン導体 (NiPc(AsF₆)_{0.5})に高圧力をかける事によりフタロシアニン中心金属のd電子が配位子の 軌道へ電荷移動を起こす事を見出している。本年は1GPaまでの高圧下の電気抵抗と熱電能の実験を行った。常圧40 Kに観測される金属・絶縁体転移温度が加圧に伴い上昇し、1GPaでは225 Kまで上昇する。この現象を圧力誘起電荷移動に伴うニッケル鎖上の乱雑ポテンシャルにより説明する事ができた。この現象は 電子の作る伝導バンドのフェルミ準位近傍にd電子の作る局在性の強い狭いバンドが存在することに起因している。この事を検証するためにフェルミ準位を制御する事を目的として、固体白金フタロシアニンに電気化学的手法を用いてPF₆⁻イオンをドーピングする方法を開発した。
- b) 負のオンサイトクーロンエネルギーをもつ物質を求めて様々な 電子系導体の物性を調べている。これまでモット絶縁体になると信じられていた(1:1)の電荷移動塩で最近金属的な振る舞いをする物質が報告されている。広島大学大坪徹夫教授と共同で(1:1)の電荷移動塩DMTSA-X, DMTTA-X (X=BF₄, ClO₄)の系列の物性と電子状態を系統的に調べている。DMTSA-BF₄の電気抵抗と熱電能が150 Kより高温領域では典型的な金属的な振る舞いを示す事を明らかにした。偏光反射スペクトルより室温で既にパイエルズ揺らぎをもつ金属的な物質である事、また低温ではこの揺らぎが成長し、映進面の対称性が破れる事を明らかにした。バンド幅約1 eVの擬一次元的バンド構造をもっているが、鎖間方向にもある程度の移動積分をもつことが反射スペクトルより窺える。DMTTA-BF₄の偏光反射スペクトルを測定し、それとの比較から、金属・絶縁体の相を決定する上で重要なパラメーターであるU/tを<0.8と見積もる事ができた。
- c) C₆₀の三元系物質としてOMTTF-C₆₀電荷移動錯体に低温下でカリウムをドーピングする実験を行って超伝導相を見出した。またポリ(3-アルキルチオフェン)にC₆₀をドーピングした後、さらにアルカリ金属をドーピングしたC₆₀三元化合物における超伝導相の研究を低磁場マイクロ波吸収と磁化測定により行い、同一試料の中に多種類の超伝導相を見出した。さらにC₆₀を高圧処理して作成した超硬物質の分光学によるキャラクタリゼーションおよびカリウムをドーピングしたときのスピングラス的性質を明らかにした。

B-1) 学術論文

J. QIN, C. YANG, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA, "Synthesis and Properties of a New Ferromagnetic 2,2'-Bipyridine-MnPS₃ Intercalation Compound," *Solid State Commun.* **100**, 427-431 (1996).

- A. OTSUKA, G. SAITO, A. ZAKHIDOV, K. YAKUSHI, M. KUSUNOKI and K. SAKAGUCHI**, “Alkali Metal Doping to C₆₀ CT Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **285**, 187-192 (1996).
- M. E. KOZLOV, A. A. ZAKHIDOV and K. YAKUSHI**, “ESR Study of High-Pressure Phases of C₆₀ Fullerene,” *phys. stat. sol. (b)* **197**, 187-194 (1996).
- T. HIEJIMA, K. YAKUSHI, T. ADACHI, O. SHIMOMURA, K. TAKEDA, I. SHIROTANI, K. IMAEDA and H. INOKUCHI**, “Compressibility and High-Pressure Electrical Resistivity of One-Dimensional Phthalocyanine Conductors: The Relationship with d- π Charge Transfer,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 255-268 (1997).
- I. L. KOGAN and K. YAKUSHI**, “New Conducting Composite Material Based on a Platinum Phthalocyanine (PtPc) Charge Transfer (CT) Salt and Poly-Bisphenol-A-Carbonate (PBC),” *J. Mater. Chem.* **7**, 2231-2234 (1997).
- T. YAMASHITA, T. ENOKI, M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. MIYAMAE and T. MIYAZAKI**, “Galvanomagnetic, Optical Properties and Ultraviolet Photoelectron Spectra of Potassium-Oxygen-Graphite Intercalation Compounds,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 158-168 (1997).
- M. E. KOZLOV, M. TOKUMOTO and K. YAKUSHI**, “Spectroscopic Characterization of Pressure Modified C₆₀,” *Appl. Phys. A* **64**, 241-245 (1997).
- M. E. KOZLOV, H. UWE, M. TOKUMOTO and K. YAKUSHI**, “Spin-Glass Behaviour of Nanocrystalline Diamond Intercalated with Potassium,” *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8325-8332 (1997).
- V. IVANOV, K. YAKUSHI and E. UGOLKOVA**, “Electronic Structure of κ -ET₂X Salts, Where “ET” is Bis(Ethylene-dithio)Tetrathio) Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) Molecule,” *Physica C* **275**, 26-36 (1997).
- K. UEDA, M. YAMANOHA, T. SUGIMOTO, H. FUJITA, A. UGAWA, K. YAKUSHI and K. KANO**, “New Spiro Donor Molecules: Bis(Tetrathiafulvalenyldithio)-Methane and -Germane,” *Chem. Lett.* 461-462 (1997).
- H. KAJII, H. ARAKI, A. A. ZAKHIDOV, K. TADA, K. YAKUSHI and K. YOSHINO**, “Microwave Heating Effect on Two Josephson-Junction Systems in Granular PAT12-C₆₀-Rb Composites: Low-Field Microwave Absorption Study,” *Physica C* **227**, 277-284 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, “Characterization of the Half-Filled DMTSA-BF₄ by Optical and Magnetic Measurements,” *Synthetic Metals* **84**, 633-634 (1997).
- A. OTSUKA, G. SAITO, A. A. ZAKHIDOV and K. YAKUSHI**, “Superconductivity in Charge Transfer Complexes of C₆₀,” *Synthetic Metals* **85**, 1459-1460 (1997).
- J. QIN, C. YANG, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA, K. ICHIMURA and D. LIU**, “Synthesis and Ferromagnetism of a New Intercalation Compound: Mn_{0.86}PS₃(bipy)_{0.56},” *Synthetic Metals* **85**, 1673-1674 (1997).
- V. A. IVANOV, K. YAKUSHI and J. DONG**, “Electron-Electron Correlation with Particular Attention to *m*-BDNT-PF₆: Spin Susceptibility,” *Synthetic Metals* **86**, 2107-2108 (1997).
- K. YAKUSHI and T. HIEJIMA**, “Pressure-Induced Charge Transfer in Phthalocyanine Conductors,” *Synthetic Metals* **86**, 2137-2138 (1997).
- T. HIEJIMA, K. YAKUSHI, T. ADACHI, O. SHIMOMURA and I. SHIROTANI**, “Compressibility of One Dimensional Phthalocyanine Conductors, NiPc(AsF₆)_{0.5} and CoPc(AsF₆)_{0.5},” *Synthetic Metals* **86**, 2167-2168 (1997).

T. HIEJIMA and K. YAKUSHI, "Pressure and Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of One-dimensional Phthalocyanine Conductor, NiPc(AsF₆)_{0.5}," *Synthetic Metals* **86**, 2185-2186 (1997).

M. E. KOZLOV, V.A. IVANOV, K. YAKUSHI and M. TOKUMOTO, "Electron-Molecular Vibration Coupling in Organic Charge-Transfer Salts: Application of Spectroscopic and Hubbard Models," *Synthetic Metals* **86**, 2177-2178 (1997).

T. MANABE, T. KAWASHIMA, M. YAMASHITA, H. OKAMOTO, H. KITAGAWA, T. MITANI, M. INOKUCHI, and K. YAKUSHI, "Competition between Electron-Correlation in Ni(III) and Electron-Lattice Interaction in Pd(II)-Pd(IV) in Mixed-Metal MX-Chain, Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br₃" *Synthetic Metals*, **86**, 2233-2234 (1997).

M. E. KOZLOV, M. TOKUMOTO and K. YAKUSHI, "Preparation and Study of High-Pressure Phases of C₆₀ Fullerene," *Synthetic Metals* **86**, 2349-2350 (1997).

H. KAJII, H. ARAKI, A. A. ZAKHIDOV, K. YAKUSHI and K. YOSHINO, "Low-Field Microwave Absorption and ESR in "Conducting Polymer-Fullerene-Alkali Metal" Superconductors: Comparative Study of Various Host Matrices," *Synthetic Metals* **86**, 2351-2352 (1997).

V. A. IVANOV and K. YAKUSHI, "Electronic Structure and Mott Transition in κ-(BEDT-TTF)₂X Salts," *Physica C* **282-287**, 1907-1908 (1997).

B-3) 総説、著書

薬師久彌,「固体構造」,フタロシアニン化学と機能,1996,第二章 2.2, pp. 78-90.

薬師久彌、米原由華子,「フタロシアニン導体における圧力誘起電荷移動」,高圧力の科学と技術, **6**, 167-175 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事 (1984-1985).

日本化学会東海支部常任幹事 (1993-1994).

日本化学会職域代表 (1995-).

日本分光学会東海支部幹事 (1997-1998).

学術雑誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

学会の組織委員

第3 A 5回日中共同セミナー組織委員(第5回は日本側代表)(1989, 1992, 1995).

第5 6 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回 7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

その他の委員

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)国際共同研究評価委員 (1990).

チバ・ガイギー科学振興財団選考委員 (1993-1996).

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義

大阪大学工学系研究科, 1997年4月.

東北大学理学部化学科, 1997年10月.

東京大学理学系研究科, 1997年12月.

C) 研究活動の課題と展望

課題としては「分子性導体」に新しい切り口を開き、この分野に新しい視点を導入することであるが、(1)従来の電子系の中に遷移金属を導入した分子と(2)負の電子間反発力つまり電子間引力を持つ分子性物質に新しい方向を見出せると考えて研究を推進している。(1)については今や d -電子系という言葉が定着し、現在多くの人が様々な d -電子系物質の開発を行っている。金属フタロシアニン導体は、バンドのフェルミ準位近傍に局在性の強い d バンドが存在するという d バンド電子系という位置づけと、磁性金属を含むフタロシアニンのラジカル塩が孤立スピンと伝導電子の共存という重い電子系と共通の問題をはらむという位置付けの二つの側面を持っている。圧力誘起電荷移動は d バンドから π バンドへの電荷移動であり、従来分子性導体で困難であったバンド充満率の圧力による制御を可能にした。困難な実験をともなうが、高圧下の磁性・伝導性の研究を推進したい。(2)はその探査の途上にあり、様々な分子導体の物性を調べている。従来 BDNT-X ($X=\text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$) を系統的に研究して来たが、現在は組成や分子の形状に注目しながら、 DMTSA-X , DMTTA-X ($X=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$), $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($X=\text{AsF}_6, \text{SbF}_6$), $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($X=\text{PF}_6, \text{AsF}_6$) などの電子物性と電子構造を調べている。

鹿野田 一 司 (助教授)*)

A-1) 専門領域: 物性物理学

A-2) 研究課題:

- BEDT-TTF系伝導体における電子相関と金属-絶縁体転移
- DCNQI金属錯体の電子状態の制御
- 層状有機伝導体における超伝導の発現機構とボルテックス集団の特性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 擬2次元磁性絶縁体物質 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂の基底反強磁性状態のスピンの構造を単結晶¹³C-NMRで調べた結果、BEDT-TTF二量体にスピンが局在し、それが最も単純な整合反強磁性配列構造をとることが分かった。これは、この物質の絶縁体化がバンド計算で得られている一対の開いたフェルミ面のネスティングで起こるのではなく、モット絶縁体として捉えるべきであることを示しており、 κ -(BEDT-TTF)₂X系におけるモット転移の考え方が、分子2量体の配列一般に拡張できる可能性を示している。一方、 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂の高温常磁性状態におけるNMR緩和率は、通常の局在スピン系に期待される振る舞いとは異なり強い温度依存性を示す。これは、この物質のスピン系をモデル化する上で新たな問題を提起している。
- 昨年までの研究で明らかになった(DI-DCNQI)₂Agにおけるウイグナー結晶的4k_F電荷秩序(スピンギャップ相)に対し、従来から知られている(DMe-DCNQI)₂Agではスピン-パイエルズ秩序相(スピンギャップ相)が基底状態になる。同型のバンド構造とバンド充填にもかかわらず生ずるこの基底状態の違いは、分子間クーロン斥力に対するバンド幅の比と次元性の違いに起因すると考えられる。我々は、これら2つの電子相をつなぐ物質を探索する目的で、バンド幅が上記二物質の中間の値を取ると予想される(BrI-DCNQI)₂Agと(DBr-DCNQI)₂Agを新たに合成し物性測定をした結果、前者が(DI-DCNQI)₂Agと同様な磁化率の振る舞いを、後者が(スピン)パイエルズ秩序相を示すことが分かった。すなわち、二相の境界は、これら二つの物質の中間にまで絞る事ができた。これとは別に、 π 電子とd電子の混成系である(DMe-DCNQI)₂Cu(重水素置換体)の絶縁相では、スピンの分布がほぼ完全にCuサイトの1/3に局在し、DCNQIサイトにはほとんどスピンのフラクションがないことを¹³C-NMRで実証した。このスピン分布はバンド描像では理解できず、Cuの強いオンサイトクーロン斥力の存在を暗示する。
- 有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の低温電子比熱係数が低磁場において印加磁場の1/2乗に従うことが明らかになった。この結果は、もう一つの10K超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brと同様、フェルミ面上ギャップパラメータにline nodesのある非s波的超伝導電子対を支持する。極めて異方性の大きな擬2次元超伝導体におけるボルテックス系の磁場-温度相図を明らかにするために、異方性パラメータが1000に達する有機超伝導体 α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄単結晶試料に垂直磁場を印加した状態で、比熱、面内/面間電気抵抗、及びcompression/tiltingモードac磁化率を測定した。その結果、平均場の上部臨界磁場より低磁場にバンケーキボルテックスの熱的界面decoupling境界線、さらにより低磁場に融解曲線が位置することが示唆された。

B-1) 学術論文

K. HIRAKI and K. KANODA, "Electronic State of the Organic Salt, (DI-DCNQI)₂Ag, where DI-DCNQI is 2,5-diiodo-N, N-dicyanoquinonediimine," *Phys. Rev. B* **54**, 17276-17279 (1996).

K. KANODA, "Recent Progress in NMR Studies on Organic Conductors (invited)," *Hyperfine Interactions* **104**, 235-249 (1997).

Y. NAKAZAWA and K. KANODA, “Low-Temperature Specific Heat of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br in the Superconducting State,” *Phys. Rev. B* **55**, R8670-R8673 (1997).

A. KAWAMOTO, K. MIYAGAWA and K. KANODA, “Deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br: a System on the Border of the Superconductor/Magnetic-Insulator Transition,” *Phys. Rev. B* **55**, 14140-14143 (1997).

N. NAKAZAWA and K. KANODA, “Reply to the ‘‘Comment on ‘Electronic structure of insulating salts of the κ -(BEDT-TTF)₂X family studied by low-temperature specific heat measurements’’,” *Phys. Rev. B* **56**, 951-952 (1997).

K. MIYAGAWA, A. KAWAMOTO, and K. KANODA, “¹³C-NMR Study of Nesting Instability in α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄,” *Phys. Rev. B* **56**, R8487-R8490 (1997).

I. SHIROTANI, T. UCHIUMI, K. OHNO, C. SEKINE, Y. NAKAZAWA, K. KANODA, S. TODO, and T. YAGI, “Superconductivity of Filled Skutterudites LaRu₄As₁₂ and PrRu₄As₁₂,” *Phys. Rev. B* **56**, 7866-7869 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TANIGUCHI, Y. NAKAZAWA and K. KANODA, “Vortex State in the Highly Anisotropic Superconductor, α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄,” *Synth. Met.* **85**, 1553-1554 (1997).

Y. NAKAZAWA and K. KANODA, “Low-Temperature Specific Heat Studies of Superconductors and Mott Insulators of κ -(BEDT-TTF)₂X system,” *Synth. Met.* **85**, 1563-1564 (1997).

K. MIYAGAWA, A. KAWAMOTO and K. KANODA, “¹³C-NMR Study of β -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Synth. Met.* **85**, 1537-1538 (1997).

A. KAWAMOTO, K. MIYAGAWA, H. TANIGUCHI and K. KANODA, “¹³C NMR Study of Mott Insulating Phases in κ -(BEDT-TTF)₂X Family,” *Synth. Met.* **85**, 1547-1548 (1997).

K. MIYAGAWA, A. KAWAMOTO and K. KANODA, “NMR Study of Superconductivity in κ -(BEDT-TTF)₂X,” *Synth. Met.* **85**, 1545-1546 (1997).

A. KAWAMOTO, K. MIYAGAWA and K. KANODA, “NMR Study of (BEDT-TTF)(TCNQ) at Selective Nuclear Sites,” *Synth. Met.* **85**, 1601-1602 (1997).

K. HIRAKI and K. KANODA, “Comparative Study of Magnetism and Conductivity of (DI-DCNQI)₂M [M=Li, Cu and Ag],” *Synth. Met.* **86**, 2103-2104 (1997).

K. HIRAKI and K. KANODA, “Carrier Doping to (DCNQI)₂Li,” *Synth. Met.* **86**, 2111-2112 (1997).

A. KAWAMOTO, K. MIYAGAWA and K. KANODA, “¹⁵N and ¹³C NMR Study of (DMe-DCNQI)₂Cu,” *Synth. Met.* **86**, 2083-2084 (1997).

K. MIYAGAWA, A. KAWAMOTO and K. KANODA, “Nesting Instability in a Family of α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ [M=K, Rb, NH₄] Studied by ¹³C NMR,” *Synth. Met.* **86**, 1987-1988 (1997).

H. OHTA, S. KIMURA, Y. YAMAMOTO, J. AZUMA, K. AKIOKA, M. MOTOKAWA and K. KANODA, “Submillimeter wave AFMR of Mott Insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl,” *Synth. Met.* **86**, 2079-2080 (1997).

H. OHTA, Y. YAMAMOTO, K. AKIOKA, M. MOTOKAWA and K. KANODA, “Cyclotron Resonance of α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄ Observed at above and below the Transition Temperature,” *Synth. Met.* **86**, 1913-1914 (1997).

K. AKIOKA, H. OHTA, Y. YAMAMOTO, M. MOTOKAWA and K. KANODA, “Submillimeter Wave ESR and Cyclotron Resonance Measurements of α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄,” *Synth. Met.* **86**, 2051-2052 (1997).

K. KANODA, “Electron Correlation, Metal-Insulator Transition and Superconductivity in Quasi-2D Organic Systems, $(ET)_2X$ (invited),” *Physica C* **282-287**, 299-302 (1997).

K. KANODA, K. MIYAGAWA and A. KAWAMOTO, “ ^{13}C and 1H NMR Study of Vortex Dynamics in Layered Organic Superconductor at Selective Nuclear Sites,” *Physica C* **282-287**, 2063-2064 (1997).

Y. NAKAZAWA and K. KANODA, “Thermodynamic Property of Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2X$ [$X=Cu(NCS)_2$, $Cu[N(CN)_2]Br$],” *Physica C* **282-287**, 1897-1898 (1997).

H. TANIUCHI, Y. NAKAZAWA and K. KANODA, “Melting and Interlayer Coherence of Vortices in the Quasi-Two-Dimensional Organic Superconductor, α -(BEDT-TTF) $_2NH_4Hg(SCN)_4$,” *Physica C* **282-287**, 2013-2014 (1997).

B-4) 招待講演

K. KANODA, “Recent Progress in NMR Studies on Organic Conductors,” The 7th International Conference on Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance (μ SR96), Nikko, April 1996.

K. KANODA, “Molecular Arrangement and Electron Correlation in a Family of BEDT-TTF Salts,” The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM’96), Uhta (U.S.A.), July 1996.

K. KANODA, “Electron Correlation and Metal-Insulator Transition in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” The 4th German-Japanese Meeting on Physics of the Strongly Correlated and the Low Dimensional Electron Systems, Kii-Katsuura, September 1996.

K. KANODA, “Electron Correlation, Metal-Insulator Transition and Superconductivity in Quasi-2D Organic Systems, $(ET)_2X$,” the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity — High Temperature Superconductors V ($M^2S-HTSC V$), Beijing (China), February 1997.

鹿野田一司, 「2次元有機導体のモット転移近傍の磁性」, 日本物理学会低温分科シンポジウム, 神戸, 1997年10月.

鹿野田一司, 「有機物質における低次元電子系の強相関効果」, 「低次元フェルミ流体系の物理」研究会, 浜松, 1997年10月.

鹿野田一司, 「有機伝導体の電子相関と金属絶縁体転移;モット転移とウィグナー結晶化」, 広島大学大学院研究交流招へい, 広島, 1997年11月.

K. KANODA, “Mott Transition and Wigner Crystallization in 2D and 1D Organic Systems with Originally 1/4-Filled Bands,” The 2nd BUTSUKO COE Symposium, Tokyo, November 1997.

K. KANODA, “Critical Behaviors of Superconductor-Insulator Transition in 2D Organic Conductors,” The BUTSUKO COE Workshop on Quantum Critical Phenomena in Strongly Correlated Electronic Systems, Tokyo, November 1997.

鹿野田一司, 「有機伝導体の電子相関と金属絶縁体転移;モット転移と電荷秩序」, 第10回佐々木学術シンポジウム「有機超伝導体の物理の最前線とその周辺」, 大阪, 1997年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会分子性固体液晶有機導体分科世話人 (1993-1994).

日本物理学会東海支部委員 (1994-1996).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 1996年10月 - 1997年3月.

神戸大学大学院自然科学研究科, 1997年6月.

東京大学大学院総合文化研究科, 1997年7月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 従来の擬一次元分子性伝導体の絶縁体化がフェルミ面のパイエルス不安定性として理解されているのに対して、擬二次元分子性導体に現れる超伝導相から絶縁体相にわたる電子相の多様性の起源は明らかにされていなかった。我々はこの問題を明らかにすべく、この数年間まずその第一ステップとして2量体構造を持つ κ 型及び β' 型分子配列を持つ一連の擬二次元BEDT-TTF系の電子相をNMRと比熱測定で調べ、絶縁体化がMott転移で起るとの結論を得た。しかし、我々はこれが擬二次元系における絶縁体化の全てとは考えていない。今後、広く他の分子配列を持つ擬二次元分子性物質の基底絶縁相の電荷 / スピン秩序形態を明らかにする。それにより、電子系の次元、電子間相互作用の強さ / 到達距離、電子格子相互作用、バンド充填率をパラメータとして、そこに現れる電子相の電荷 / スピン秩序形態を体系的に分類し、二次元系における諸電子相発現の統一描像の構築を目指す。
- b) 有機パイ電子と金属d電子の複合系である(DMe-DCNQI)₂Cuは物質全般からみても類希な電荷-スピン-格子強結合系である。絶縁相ではパイエルス不安定性によるDCNQI分子の3倍超格子変調とd電子の電荷 / スピン秩序が協力的に起こる。これら多重自由度秩序が一気に融解したものが従来知られている金属相である。今後、分子の化学的修飾や圧力の印加により、格子 / 電荷 / スピンの多自由度空間での新しい秩序相の探索と外場による相制御を目指す。一方、純粋 π 電子系と見なせる(R₁,R₂-DCNQI)₂Agにみられる2つの絶縁相(スピン-パイエルス相と電荷秩序相)の相互変化を圧力をパラメータとして調べる。
- c) 上部臨界磁場が実験的に到達可能であるという有機超伝導体の特徴を利用して、擬二次元超伝導体のボルテックス状態の相図を温度-磁場全領域にわたり明らかにすることを目指す。超伝導状態におけるボルテックスの内部準粒子構造とボルテックス集団動力学を調べる実験手段としてNMRの方法論を確立する。

* 1997年4月1日東京大学大学院工学系研究科助教授、分子科学研究所併任

分子集団動力学部門

小林 速 男 (教授)

A-1) 専門領域: 固体化学

A-2) 研究課題

- a) 超伝導 - 絶縁体転移を示す有機分子性伝導体の相図
- b) 磁性イオンを含む強相関パイ電子系の相図
- c) 有機分子性結晶の超高压下の電気伝導性と結晶構造
- d) 極低温X線結晶構造解析
- e) 新規分子性金属の開発
- f) 有機磁性金属の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近、磁性イオンを含む有機超伝導体 λ -BETS₂(Fe_xGa_{1-x})Cl₄が常圧下において超伝導-反強磁性絶縁相転移を行う事を発見した。弱い圧力下での類似現象の報告は存在するが、このような特徴ある振る舞いを示す超伝導体は我々の知る限り、有機、無機を問わず初めてのようである。今後、詳細な相図の決定を計画している。
- b) (1) 最近見出した一連の有機超伝導体 λ -BETS₂Ga(X₂Y₄₋₂) (X, Y=F, Cl, Br; 0<x<2)の相図を検討している。最高のT_cは約10Kであり λ -BETS₂GaBr_{1.5}Cl_{2.5}, 3kbar) BEDT-TTF伝導体以外では初めての10K級超伝導体である。超伝導相に接して存在する絶縁相は当初の予想に反し、従来の有機超伝導体とは異なり非磁性相である可能性が高く、二次元超伝導体の統一的理解に関連して注目を集めている。
(2) 最近、金属電子、磁性イオン間相互作用が注目されるようになったが、現実には局在磁気モーメントと金属電子が低温まで共存する系は極めて少なく λ -BETS₂FeCl₄は特に興味ある系である。この系は反強磁性転移とカップルした特異的な金属-絶縁体転移を示すが、強相関パイ電子系の絶縁化磁気転移と高スピンFeCl₄アニオンの反強磁性転移との結合が特異性の起源であると予想される。今後、磁性イオンを内包した強相関伝導系が興味を集めるであろう。
- c) 高压下の単結晶X線結晶構造解析及び抵抗測定を開始した。高压結晶構造解析は、ベリリウムシリンダーセルを用い、常圧実験と同様な方法で強度測定を行い、二種類の分子性伝導体の結晶構造を5kbarまで精密に決定した。現在は圧力領域を拡大するためにダイヤモンドアンビルセルの準備を進めている。また、ダイヤモンドアンビルを用い、熊本大の松崎らによって考案されたサンプリング方法を採用して4端子伝導度測定を進めている。10GPa程度の高压領域での分子性結晶の固体化学を展開することが当面の目標である。明年度には結果を公表できる予定である。
- d) 最近まで10K程度の低温でX線構造解析が可能な環境は殆ど存在しなかったが、数年以前に私たちがイメージングプレート低温X線構造解析システムを立ち上げ、状況は急速に変化しつつある。極く最近では、多くの研究室で、10K程度の低温での構造研究が試みられるようになった。本研究室では有機伝導体や磁性体について実験が行われているが、高压X線実験と低温X線実験で同一の発生装置を交互に用い、その都度フィラメント交換を行っているので、高压、低温実験とも十分な実験時間が確保できていない。近い将来解決したいと考えている。
- e) 新たな分子性伝導体の構成分子の合成的研究を続行している。
- f) 磁性部位を持つ新規ドナー分子の合成を行っている。

B-1) 学術論文

H. TANAKA, A. KOBAYASHI, T. SAITO, K. KAWANO, T. NAITO and H. KOBAYASHI, “ λ -Type BETS Salts Containing Mixed Halide Gallium Anion, $\text{GaX}_x\text{Y}_{4-x}$ (X, Y= F, Cl, Br; BETS=Bis(Ethylenedithio)Tetraselenafulvalene),” *Adv. Mater.* **8**, 811-815 (1996).

N. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, S. I. PESOTSKII, R. B. LUBOVSKII, P. CASSOUX, C. FAULMANN, A. E. KOVALEV, M. V. KARTSOVNIK, L. BROSSARD, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “ $\text{BETS}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ and $\text{BETS}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Cl}_4$, New Organic Metals of the BETS Family: Synthesis, Structure and Properties,” *J. Phys. I France* **6**, 1997-2009 (1996).

H. KOBAYASHI, A. SATO, E. ARAI, H. AKUTSU, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, “Superconductor-to-Insulator Transition in an Organic Metal Incorporating Magnetic Anions; λ -(BETS) $_2$ (Fe $_x$ Ga $_{1-x}$)Cl $_4$ (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene; x=0.55 and 0.43),” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12392-12393 (1997).

H. AKUTSU, E. ARAI, H. KOBAYASHI, H. TANAKA and A. KOBAYASHI, “Highly Correlated Organic Conductor with Magnetic Anions Exhibiting a π -d Coupled Metal-Insulator Transition, λ -(BETS) $_2$ FeBr $_x$ Cl $_{1-x}$ (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12681-12682 (1997)

H. KOBAYASHI, H. AKUTSU, E. ARAI, H. TANAKA and A. KOBAYASHI, “Electric and Magnetic Properties and Phase Diagram of a Series of Organic Superconductors λ -(BETS) $_2$ GaX $_z$ Y $_{1-z}$ [X, Y= F, Cl, Br; 0<z<2],” *Phys. Rev. B* **56**, R8526-R8529 (1997).

A. SATO, H. KOBAYASHI, T. NAITO, F. SAKAI and A. KOBAYASHI, “Enhancement of the Dimensionality of Molecular π Conductors by the Selone Substitution of M(dmit) $_2$ (M=Ni, Pd) Systems: Newly Synthesized dmise Compounds [Me $_x$ H $_{4-x}$ N][Ni(dmise) $_2$] $_2$ (x=1-3) and Cs[Pd(dmise) $_2$] $_2$ (dmise=4,5-Dimercapto-1,3-dithiole-2-selone),” *Inorg. Chem.* **36**, 5262-5269 (1997).

Y. KUSABA, M. TAMURA, Y. HOSOKOSHI, M. KINOSHITA, R. KATO and H. KOBAYASHI, “Isolation of Crystals of a Planar Nitronyl Nitroxide Radical: 2-Phenylbenzimidazol-1-yl N,N'-dioxide (PBIDO),” *J. Mater. Chem.* **7**, 1377-1382 (1997).

H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Synthesis and Crystal Structures of ET and BETS Salts Containing Bis(dithiosquarato)metalate Anions,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 3137-3152 (1997).

A. KOBAYASHI, A. SATO, E. ARAI, H. KOBAYASHI, C. FAULMANN, N. KUSH and P. CASSOUX, “A Stable Molecular Metal with a Binuclear Magnetic Anion, θ -(BETS) $_4$ Cu $_2$ Cl $_6$,” *Solid State Commun.* **103**, 371-374 (1997).

M. NAKATA, A. KOBAYASHI, T. SAITO, H. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA, “Crystal Structure and Electrical Conductivities of Cation-Radical Salts of a Tellurium-Containing Donor: 3,4-dimethylantra[1,9-cd:4,10-c'd']bis[1,2]Ditellurole,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 593-594 (1997).

H. FUJIWARA, E. ARAI and H. KOBAYASHI, “Synthesis, Structure and Physical Properties of the New Selenium Containing Metal Complex $\text{NBu}_4[\text{Ni}(\text{ddd}s)_2]$ (ddd s =5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-diselenolate),” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 837-838 (1997).

O. A. BOGDANOVA, V. V. GRITSENKO, O. A. DYACHENKO, E. I. ZHILYAIEVA, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI, R. N. LYUBOVSKAYA, R. B. LYUBOVSKII and G. V. SHILOV, “New BETS Salt with Iodomercurate Anion: (BETS) $_4$ Hg $_3$ I $_8$,” *Chem. Lett.* 675-676 (1997).

A. SATO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “A New Ni(dmise)₂ Complex N, N,-dimethylpiperdinium[Ni(dmise)₂]₂, with Stable Metallic State,” *Chem. Lett.* 1275-1276 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. KOBAYASHI, E. ARAI, T. NAITO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and T. SAITO, “Structural and Electrical Properties of a Series of Organic Superconductors, λ -(BETS)₂GaX_zY_{1-z} [X, Y= F, Cl, Br; 0<z<4],” *Synth. Met.* **85**, 1463-1464 (1997).

H. TAJIMA, M. INOKUCHI, A. KOBAYASHI, A. SATO, T. NAITO, H. KOBAYASHI and H. KURODA, “Magnetic and Transport Properties of an Ambient-Pressure Superconductor α -EDT-TTF[Ni(dmit)₂],” *Synth. Met.* **85**, 1585-1586 (1997).

H. KOBAYASHI, E. ARAI, A. SARA, T. NAITO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, T. SAITO and P. CASSOUX, “Structural and Electrical Properties of BETS Compounds with Transition Metal Complex Anions,” *Synth. Met.* **85**, 1595-1596 (1997).

Y. NISHIO, T. TEGA, M. TAMURA, K. KAJITA, S. AONUMA, H. SAWA, R. KATO and H. KOBAYASHI, “Thermal Study of Antiferromagnetic Ordering in Deuterated (DMe-DCNQI)₂Cu,” *Synth. Met.* **85**, 1739-1740 (1997).

L. BROSSARD, P. CASSOUX, O. DYACHENKO, C. FAULMANN, A. GRAJA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, N. KUSH, P. G. LACROIX, J.-P. LEGROS, I. Malfant, K. PKHODNIA and M. TOKUMOTO, “Interplay of Conductivity, Magnetism (and Nonlinear Optics) in Organic-Inorganic Compounds,” *Synth. Met.* **85**, 1785-1788 (1997).

T. NAITO, T. INABE, E. ARAI, M. TAMURA, Y. NISHIO, K. KAJITA, R. KATO, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Electrical and Magnetic Properties of DED Salts,” *Synth. Met.* **85**, 1815-1816 (1997).

A. KOBAYASHI, T. NAITO, A. SATO and H. KOBAYASHI, “Development and Low-temperature Crystal Structures of M(dmiX)₂ (X=S, Se) Conductors,” *Synth. Met.* **85**, 1841-1842 (1997).

H. TAJIMA, A. KOBAYASHI, T. NAITO and H. KOBAYASHI, “Shubnikov-de-Haas Effect and Angular-Dependent Magnetoresistance Oscillation of κ -(BETS)₂GaCl₄,” *Synth. Met.* **85**, 1911-1912 (1997).

H. TAJIMA, K. MATUO, M. TAMURA, Y. NISHIO, K. KAJITA, T. NAITO and H. KOBAYASHI, “Magnetotransport Phenomena of α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Synth. Met.* **85**, 1981-1982 (1997).

N. SOMEYA, Y. NISHIO, M. TAMURA, K. KAJITA, S. AONUMA, H. SAWA, R. KATO and H. KOBAYASHI, “Thermal Study of Reentrant Metal-Insulator Transition in Deuterated (DMe-DCNQI)₂Cu,” *Synth. Met.* **85**, 2077-2078 (1997).

I. OLEJNICZAK, A. GRAJA, N. D. KUSH, P. CASSOUX and H. KOBAYASHI, “Microreflectance Infrared Study of the Organic Conductor κ -(BETS)₂FeCl₄,” *Synth. Met.* **85**, 2155-2156 (1997).

M. TOKUMOTO, T. NAITO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, V. N. LAUKIN, L. BROSSARD and P. CASSOUX, “Magnetic Anisotropy of Organic Conductor λ -(BETS)₂FeCl₄,” *Synth. Met.* **85**, 2161-2162 (1997).

B-3) 総説 著書

A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Molecular Metals and Superconductors Based on Transition Metal Complexes” in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1*, H. S. Nalwa, Ed., John Wiley & Sons; Chichester (New York), 1997, pp. 249-292.

H. KOBAYASHI, “Organic Superconductors/Semiconductors /CT salt,” *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2**, 440-445 (1997).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, "Structural and Electrical Properties and Phase Diagram of a Series of Organic Superconductors, λ -BETS₂GaBr_xCl_{4-x}," Sesimbra, March 1997.

B-5) 受賞

小林速男, 日本化学会学術賞 (1997).

B-6) 学会および社会活動

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス委員 (1970-1972).

日本化学雑誌編集委員 (1981-83).

日本結晶学会誌編集委員 (1984-86).

日本化学会欧文誌編集委員 (1997-).

その他の委員

東大物性研究所物質評価施設運営委員 (1996-).

B-7) 他大学での講義

東京大学理学系研究科化学専攻, 化学結晶学 (1997年前期).

C) 研究活動の課題と展望

(1)新たな分子性超伝導体の開発研究は超伝導機構等の統一的解明を持っている段階であるが、転移温度の飛躍的高温化には新しいタイプの伝導体の出現が必要であろう。今年度、超伝導-反強磁性絶縁相転移を示す初めての超伝導体を発見した。磁性金属・超伝導体が今後注目されるであろう。この系を含め強相関二次元金属系に取り込まれた磁性イオンの振る舞いは特に興味深い新しい物性研究の舞台である。(2)低温X線結晶構造解析が普及しつつある。約20年以前にダイヤモンドアンビルを用いて高圧下の単結晶構造研究を試み、不首尾に終わったが、最近、X線実験実験室の環境は著しく向上した。当研究室では今年度高圧単結晶X線構造解析研究の端緒を開いた。また、ダイヤモンドアンビルを用いた4端子伝導度測定は熊本大の松崎らによって考案されたサンプリング方法を採用して実験を始めた。構造研究と合わせ、今後10GPa程度の高圧下での分子性結晶の固体化学を展開することが目標である。また、新規伝導体開発としては有機磁性金属が当面の目標の一つである。

宮 島 清 一 (助 教 授)

A-1) 専門領域:凝縮系の磁気共鳴分光学

A-2) 研究課題:

- a) パルス磁場勾配NMR法の開発
- b) 液晶の相転移とダイナミクス
- c) アルカリ-水素-炭素系の電子物性
- d) 水素結合性固体の誘電物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系における分子の並進運動を、振動や回転の自由度から切り離して選択的に測定する手法としてパルス磁場勾配NMR法がある。この手法をスピン間が強く双極子結合した系の、しかも異方的な拡散係数 (D) テンソルの測定へと拡張するための方法を開発し、分光器を製作した。回転4極コイルによって生じる 12 Tm^{-1} の2次元磁場勾配によって液晶の異方的な D テンソルを決定した。
- b) 液晶における反強誘電秩序の微視的起源を明らかにするために ^{13}C NMRによる実験研究を行った。その結果、極性分子間の双極子相互作用による安定化を実現するうえで有利に作用する分子構造 (いわゆる屈曲鎖モデル) が液晶状態で実現していることを立証した。また、回転系二重共鳴における過渡的磁化振動構造から、キラル中心近傍の分子内運動の変化が誘電秩序形成と密接に関係していることを示した。更に、分子の回転ポテンシャルにおける非対称性と集団における非対称性との関係など、乱れた系の物性の微視的立場からの解明に取り組んでいる。
- c) 最外殻に1個のs電子を持つアルカリ金属原子と水素は、電子系を持つホスト格子、即ちグラファイト層間や C_{60} 格子間に挿入された時、多彩な電子構造をとることが期待される。ナトリウム-水素-グラファイト及びナトリウム-水素- C_{60} という、二種の α 次元性の異なる β 元化合物について、 ^{13}C 、 ^1H 、及び ^{23}Na のNMR実験を行い、その電子及び格子構造を研究した。挿入原子から母体の炭素への電荷移動量を定量的に明らかにすると共に、Na核の電場勾配テンソル、及び各原子種の運動性などを定量的に明らかにした。
- d) 分子内水素結合による互変異性がもたらす固体誘電物性を研究した。特に9-ヒドロキシフェナレン誘導体における重水素誘起不整合相と相転移の起源を極低温重水素NMRによって解明した。水素体ではトンネル運動が系の基底状態を形成するのに対して、重水素体ではトンネリングが抑制される結果、水素体では隠れていた分子間双極子相互作用が顕在化し、重水素の反強誘電的秩序化を引き起こすこと、また、不整合構造の起源はこれとは別の自由度に基づくものであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. TOYODA, H. YOSHIDA, O. OISHI and S. MIYAJIMA, "Personal Computer-Controlled 16 Channel Versatile Pulse Generator for Nuclear Magnetic Resonance," *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3140-3142 (1997).

H. OGATA, H. FUJIMORI, S. MIYAJIMA, K. KOBASHI, T. CHIBA, R. E. TAYLOR and K. ENDO, "Modification of Electronic Structure by Charge Transfer and Molecular Motion in Titanium Disulfide-Ethylenediamine Intercalation Copound," *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 701-710 (1997).

J. H. KO, B. G. KIM, J. J. KIM, H. FUJIMORI and S. MIYAJIMA, "Anisotropic Glass Freezing in Rubidium/Ammonium Dihydrogen Phosphate Mixed Crystal and its Deuterated Analogue," *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 4403-4410 (1997).

S. YOSHIDA, B. JIN, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Orientational Change of the Trifluoromethyl Group at the Ferroelectric-Antiferroelectric Transition Observed by NMR Spectroscopy," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **301**, 203-208 (1997).

K. YAMASAKI, H. SAITO, M. TADOKORO, K. MATSUMOTO, S. MIYAJIMA and Y. NAKAMURA, "Preparation, Characterization, and X-Ray Crystal Structures of m-2,6-Dimethylpyridine-a,a'-diyl Iridium(III)-Rhodium(III) Complexes and the Structure of $[\text{Rh}_2\text{Cl}_4(\text{m-CH}_2\text{-py-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2](\text{CH}_2\text{-py-CH}_2=2,6\text{-Dimethylpyridine-a,a'-diyl})$ Reinvestigated," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2155-2166 (1997).

I. TAKUSU, T. MOCHIDA, A. IZUOKA and T. SUGAWARA, "Dielectric Property of Hydrogen-Bonded Squaric Acid Derivatives," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **285**, 275 (1996).

T. MOCHIDA, T. HASEGAWA, S. KAGOSHIMA, S. SUGIURA, and Y. IWASA, "Synthesis, Structure, and Electronic Properties of (BEDT-TTF)($\text{R}_1\text{R}_2\text{TCNQ}$); ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H, F, Cl, Br, CH}_3$)," *Synth. Met.* **86**, 1797 (1997).

T. HASEGAWA, Y. INUKAI, S. KAGOSHIMA, T. SUGAWARA, T. MOCHIDA, S. SUGIURA and Y. IWASA, "Synthesis, Structure, and Electronic Properties of (BEDT-TTF)(F_nTCNQ)," *Synth. Met.* **86**, 1797-1798 (1997).

T. HASAGAWA, K. INUKAI, S. KAGOSHIMA, T. SUGAWARA, T. MOCHIDA, S. SUGIURA and Y. IWASA, "(BEDT-TTF)(F_1TCNQ) and (BEDT-TTF)(F_2TCNQ) $_x(\text{TCNQ})_{1-x}$ ($x \text{ ca. } 0..5$): All-Organic Metals Down to 2 K," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1377-1378 (1997).

T. HASEGAWA, S. KAGOSHIMA, T. MOCHIDA, S. SUGIURA and Y. IWASA, "Electronic States and Anti-Ferromagnetic Order in Mixed-Stack Charge Transfer Compound (BEDT-TTF)(F_2TCNQ)," *Solid State Commun.* **103**, 489 (1997).

B-4) 招待講演

宮島清一, 「複雑系の並進ダイナミクスと物質構造」, 「非線形反応と協同現象」第6回シンポジウム, 岡崎, 1996年11月.

宮島清一, 大石 修, 「液晶における異方的並進ダイナミクスと物性」, 「金属錯体液晶の合成とその機能性」第1回公開シンポジウム, 長野, 1996年11月.

S. MIYAJIMA, "New PFG-NMR Spectrometer with a Rotatable Quadrupole Coil for the Measurement of Anisotropic Self-Diffusion Coefficient Tensor," The 7th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Spectroscopy of Clusters and Related Compounds, Okazaki, January 1997.

宮島清一, 中井利仁, 「液晶における反強誘電性の起源へのアプローチ」, 「固体分子のダイナミクスと構造 - 物性の相関」シンポジウム, 東京, 1997年1月.

宮島清一, 「パルス磁場勾配NMRの新展開」, 大阪工業技術研究所セミナー「液晶材料とその周辺の科学」, 池田, 1997年2月.

宮島清一, 「二次元磁場勾配と液晶の異方的ダイナミクス」, 日本物理学会第52回年会「物性物理学におけるNMR、現状と将来」シンポジウム, 名古屋, 1997年3月.

宮島清一, 「パルス磁場勾配NMRと液晶の異方的並進ダイナミクス」, 日本化学会第72春季年会, 東京, 1997年3月.

宮島清一, 「反強誘電性液晶の ^{13}C - NMRにおける最近の進歩」, 筑波大学大学院化学研究科高度化推進経費に係わる公開シンポジウム, 筑波, 1997年11月.

宮島清一,「反強誘電液晶の ^{13}C NMR - 実験室系と回転系における過渡的分極移動、磁化振動 - 」,「金属錯体液晶の合成とその機能性」第2回公開シンポジウム, 岡崎, 1997年12月.

B-6) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部常任幹事 (1995-1997).

日本物理学会分子性結晶、液晶、有機半導体分科 世話人 (1987-88).

学術雑誌編集委員

日本液晶学会誌編集委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義

宮島清一,「相互作用する少数スピン系のNMR」, 東京工業大学大学院, 1997年7月.

宮島清一,「分子情報論」, 名古屋大学情報文化学部, 1997年9月.

C) 研究活動の課題と展望

凝縮系におけるNMR分光学の新手法を開拓し, それをもとに物性研究の新展開を図ることを課題としている。回転4極コイルを用いた2次元パルス磁場匀配スピンエコーNMR装置を完成させたので, これを用いた物性研究を展開すると共に 2重共鳴への展開を図る。高圧NMR装置の製作を進めている。液晶物性としては, 競合する相互作用, キラルな分子間の相互作用などが演じる多彩な物性を解明する。炭素化合物の電子物性の解明, 及び, 固体内での原子核の運動と結びついた物性の研究を進める。

3-6 相関領域研究系

相関分子科学第一研究部門

渡 辺 芳 人 (教 授)

A-1) 専門領域: 生物有機化学、生物無機化学

A-2) 研究課題:

- 高原子価状態にあるヘム酵素および鉄ポルフィリン錯体による基質酸化の分子機構
- ヘム酸化酵素によるポルフィリン環酸化反応の作用機構のモデル研究
- 人工ペルオキシゲナーゼの分子設計
- 非ヘム酸化酵素のモデル系構築および不安定酸化活性種のキャラクタリゼーション
- 水溶液中での分子認識を利用したNMRシフト試材の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- ペルオキシダーゼやシトクロームP-450などの酸化反応を行うヘム酵素は、アミン類の脱メチル化反応を高効率で触媒する。実際に酸化反応を行う活性種は不安定であるため、反応機構研究は生成物の重水素置換効果(k_H/k_D)を中心に行われていた。本研究では、低温ストップフロー法を用いることで反応素過程の直接観測を行い、1)上記反応過程が二段階の反応であること、さらに2)初期過程は一電子の可逆な電子移動であることを明らかにした。
- 生体内でのヘムの代謝は、ヘム酸化酵素(heme oxygenase)によって行われている。本反応ではヘムのメソ位が水酸化され、それに続く多くの反応過程を経てヘムの酸化的分解を行っているが、もっとも重要なメソ位の水酸化機構が全く不明なままとなっている。それに対し、種々の合成鉄ポルフィリン錯体と過酸によるモデル反応系を確立し、複数の中間体を通してメソ位の水酸化が進行していることを明らかとした。さらに、ミオグロビンをヘム酸化酵素のモデル蛋白質としてとらえ、反応部位を構成するアミノ酸の部位特異的変換によって、酵素類似反応場を蛋白内に導入することに成功した。
- ヘムタンパク質は、補欠分子属としてヘム(鉄ポルフィリン錯体)を有する蛋白の総称であるが、実に多様な機能を分担しあっている。本研究では、ペルオキシダーゼの活性中心の構造と機能に着目し、ミオグロビンをヘムタンパク質全般のビルディングブロックとして利用して、ペルオキシダーゼ活性の発現に必須と考えられるヒスチジンを適切な位置に導入することで、酵素機能付与の試みを行った。結果として、ペルオキシダーゼ以上に高い酵素活性の付与、高い光学選択的基質酸化の実現、ミオグロビンでは観測されたことのない高原子価状態($O=Fe(IV)$ ポルフィリン カチオンラジカル 通常compound Iと呼ばれる)の初めての観測に成功した。
- ヘム酵素と同じ機能をヘム以外の鉄や銅錯体を利用して行う酵素を非ヘム酵素と呼ぶ。本研究では、非ヘム酵素の活性中心モデルの構築を行い、酸素分子活性化機構解明を目的とした研究を行っている。現在、鉄-パーオキサイド付加体の合成とキャラクタリゼーションに成功し、その反応性の検討を行っている。特に、「パーオキサイド付加体が基質酸化能をどの程度有しているのか」、さらに「酸素-酸素結合の解裂によって高原子価状態を作り出すことが可能か」など酵素系では詳しい検討ができない点を明らかとしたい。また、ペルオキシゲナーゼの構造モデル錯体の初めての合成に成功し、酵素機能発現機構の解明を進めている。
- 水溶性でありながら疎水場を有する核酸のRh錯体を合成し、水溶性有機化合物に対する分子認識能を検討した結果、本

錯体が広い範囲のpHに対しNMRシフト試薬として利用できることを明らかとした。さらに、フェニルアラニンやトリプトファンなど芳香族を有するアミノ酸に対し高い親和性を示し、核酸による蛋白質の特定アミノ酸認識のモデル系として研究を進めている。

B-1) 学術論文

M. MUKAI, S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, I. MORISHIMA, T. OGURA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, "Effects of Concerted Hydrogen Bonding of Distal Histidine on Active Site Structures of Horseradish Peroxidase: Resonance Raman Studies with Asn-70 Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1758-1766 (1997).

S. OZAKI, T. MATSUI and Y. WATANABE, "Conversion of Myoglobin into a Peroxygenase: A Catalytic Intermediate of Sulfoxidation and Epoxidation by the F43H/H64L Mutant," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6666-6667 (1997).

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "On the Formation and Reactivity of Compound I of the His64 Myoglobin Mutants," *J. Biol. Chem.* **272**, 32731-32734 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Roles of the Location of Distal Histidine in the Oxidation Activities of Myoglobin," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 86 (1997).

S. OZAKI, Y. INADA and Y. WATANABE, "Catalytic Intermediates of Polyethylene Glycolated Horseradish Peroxidase in Organic Media," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 87 (1997).

Y. GOTO, S. WADA, Y. WATANABE and I. MORISHIMA, "Oxidation of Aldehydes by Ferric Peroxo Porphyrin Complexes," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 96 (1997).

T. MURAKAMI, Y. WATANABE and I. MORISHIMA, "New Oxidation Reaction of an Iron Porphyrin Complex Related to Heme Catabolism," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 97 (1997).

S. OGO, S. NAKAMURA, H. CHEN, K. ISOBE, Y. WATANABE and R.H. FISH, "A New Water Soluble NMR Shift Reagent Based on Molecular Recognition Principles: Non-Covalent π - π Interactions of Water Soluble Aromatic Guest Substrates with a Bioorganometallic Host, [Cp*Rh(2'-deoxyadenosine)]₃(OTf)₃," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 296 (1997).

S. WADA, M. IWASE, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Ligand Oxidation by Activation of Hydrogen Peroxide with Non-Heme Iron(III) Complex," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 324 (1997).

B-3) 総説、著書

渡辺芳人、松井敏高、「合成モデルおよび人工変異酵素を用いたヘム酵素による酸素活性化機構の解明 - 人工ヘム酵素合成の第一歩」, *有機合成化学協会誌* **54**, 1045-1054 (1996).

小江誠司、渡辺芳人、「非ヘム二核鉄酵素の合成モデル」, *化学* **51**, 769-797 (1996).

Y. WATANABE, "Model Studies on Heme Monooxygenases" in *Oxygenases and Model Systems*, T. Funabiki, Ed., 1997, Kluwer Academic Publishers; Netherlands, pp. 223-282.

Y. WATANABE, S. OZAKI and T. MATSUI, "Mechanism-Based Molecular Design of Peroxygenases" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 340-353.

S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. OGURA and T. KITAGAWA, "Catalytic Roles of the Distal Site Hydrogen Bond Network of Peroxidases" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 354-358.

S. OZAKI, Y. INADA and Y. WATANABE, "Catalytic Intermediates of Polyethylene-Glycolated Horseradish Peroxidase in Benzene" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 359-362.

B-4) 招待講演

渡辺 芳人, 「反応機構に基づく人工ペルオキシゲナーゼの構築」, '97分子システムシンポジウム, 福岡, 1997年1月.

渡辺 芳人, 「反応機構に基づく人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, 第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 浜松, 1997年10月.

渡辺 芳人, 「ヘム酵素の分子機構 - モデル錯体合成からミュレーションまで」, 東京大学工学部化学生命工学談話会・化学生命系談話会, 東京, 1997年11月.

渡辺 芳人, 「ヘム酵素による酸素活性化の分子機構 - モデル系からミュレーションまで」, 東京工業大学資源化学研究所特別講演会, 横浜, 1997年12月.

Y. WATANABE, "Mechanism Based Molecular Design of Heme Enzymes," 延世大学化学科セミナー, ソウル (韓国), April 1997.

Y. WATANABE, "Mechanism Based Molecular Design of Peroxygenases," 97年韓国化学会年会, ソウル (韓国), April 1997.

Y. WATANABE, "Molecular Design of peroxide-Dependent Monooxygenases," 10th International Conference on Cytochrome P450 — Biochemistry, Biophysics, and Molecular Biology, San Francisco (U.S.A.), August 1997.

Y. WATANABE, "Molecular Design of H₂O₂-Dependent Monooxygenases," Asian Academy Seminar — Supramolecular Organization in Chemistry, Materials Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

触媒学会生体関連触媒研究会幹事 (1988-).

基礎生物工学会幹事 (1994-).

学会の組織委員

8th International Conference on Bioinorganic Chemistry プログラム委員 (1997).

Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織員 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの酸化反応を触媒するヘム酵素の反応機構に関する基礎研究から、活性中心を構成するアミノ酸の役割を分子レベルで明らかとしてきた。こうした研究成果に基づいて、人工的なヘム酵素の構築を現在目指している。具体的には、ミオグロビンを人工酵素構築のためのビルディングブロックとして利用し、酵素活性発現に必要なアミノ酸を適切に配置することによって、目的とするヘム酵素を合成する試みを行っている。現時点では、高い光学選択性を有するペルオキシゲナーゼ

の構築に成功しているが、反応の多様性、非天然型補欠分子族導入による生体系にはない化学反応を触媒する人工酵素への展開を現在の目標としている。昨年からは、非ヘム酸化酵素の分子レベルでの機構解明のためのモデル系による研究を開始したが、ヘムと非ヘム酵素の本質的な差異と生体における酸素活性化戦略の総合的な解明を行いたい。

井上克也(助教授)

A-1) 専門領域: 固体物性化学

A-2) 研究課題:

- 高スピン π -共役ポリニトロキシドラジカルを配位子とする遷移金属錯体の合成と物性に関する研究
- 新規高スピン有機ラジカルの合成研究
- 有機ラジカル結晶の磁気構造解明研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 高次元の磁気構造を持つ分子磁石の新しい構築手法として、高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという方法を提案した。この手法に従い一次元、二次元、さらには三次元の磁気構造を持つ分子磁石の構築および構造解析に成功した。三次元の磁気構造を持つ分子磁石では磁気相転移温度の記録を更新したほか、一次元、二次元の分子磁石ではその次元に特徴的な磁性を示し、一次元メタ磁性体、三次元磁性体については磁気異方性および磁気構造に関する詳細な知見を得ることができた。さらに高温の転移温度を持つ分子磁石の構築、および付加機能を持つ分子磁石の構築を進めている。
- 安定ラジカル置換基としてよく知られているニトロキシド基、およびニトロニルニトロキシド基を持つピラジカルを合成し、その構造から予想されるスピン間強磁性的相互作用をはるかに上回る強い強磁性的相互作用を観測した。この相互作用はX線結晶構造解析から得られた分子構造をもとに説明することができた。この類縁体である、イミノニトロキシド基とニトロキシド基を有するピラジカルも合成し、構造および分子内強磁性的相互作用についても詳細に調べた。またフェニル骨格に置換基を導入することによりラジカル置換基との角度を変化させ、スピン間相互作用の大きさとスピンの非局在化との関係解明を進めている。
- 低次元ハイゼンベルグ反強磁性体、いわゆる量子スピン系のエキゾチックな磁性解明を目指し、理想的なハイゼンベルグスピンである有機ラジカルを構成単位とし、強磁性および反強磁性相互作用を一次元あるいは二次元的に配置した種々のスピン系の構築および磁性測定を行っている。 $S=1$ を形成するピラジカルのラジカル対の一方のみを反強磁性的に結合させた半梯子格子など新しい格子系を作成している。

B-1) 学術論文

K. MATSUDA, N. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, K. INOUE, N. KOGA and H. IWAMURA, "Design, Synthesis, and Characterization of π -Cross-Conjugated Polycarbenes with High-Spin Ground States," *Molecule-based Magnetic Materials, ACS Symposium Series*, Mark M. Turnbull, Toyonari Sugimoto and Laurence K. Thompson, Eds. **644**, 142, (1996).

H. IWAMURA, K. INOUE, N. Koga and T. Hayamizu, "Assemblage of Organic Polyradicals With the Aid of Magnetic Metal Ions and Ordering of Their Spins in Macroscopic Scales," *Magnetism: A Supermolecular Function, NATO ASI Series*, Olivier Kahn, Ed. **484**, 157, (1996).

H. IWAMURA, K. INOUE and T. HAYAMIZU, "High-Spin Polynitroxide Radicals as Versatile Bridging Ligands for Transition Metal Complexes with High Ferri/Ferromagnetic T_C ," *Pure Appl. Chem.* **68**, 243 (1996)

K. INOUE and H. IWAMURA, "Magnetic Characterization of One-dimensional Molecule-based Metamagnet made of Mn(II)(hfac)₂ and 1,3-Bis(*N*-oxy-*tert*-butylamino)benzene," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 133 (1996).

T. KAWAKAMI, A. ODA, W. MORI, K. YAMAGUCHI, K. INOUE and H. IWAMURA, "Theoretical Studies of the Ferromagnetic Intermolecular Interaction of *P*-Carboxylate Phenyl Nitronyl Nitroxide," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **279**, 29 (1996).

K. MATSUDA, N. NAKAMURA, K. INOUE, N. KOGA and H. IWAMURA, "Toward Dendritic Two-Dimensional Polycarbenes: Synthesis of 'Starburst'-Type Nona- and Dodecadiazo Compounds and Magnetic Study of their Photoproducts," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1483 (1996).

J.-L. STANGER, J.-L. ANDRE, P. TUREK, Y. HOSOKOSHI, M. TAMURA, M. KINOSHITA, P. REY, J. CIRUJEDA and J. VECIANA, "Role of the Demagnetizing Field Effects in the epr of Organic Radical Magnets," *Phys.Rev.* **B55**, 8398 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. INOUE and H. IWAMURA, "Ferrimagnets Made by Assembling High-Spin Organic Polyradicals by Mean of Complexation with Magnetic Metal Ions. VII. One-Dimensional Chains Made by an Alternating Array Of Mn(II)(Hfac)₂ And 1,3-Bis(*N*-oxy-*tert*-butylamino)benzenes," *Proc. Mater. Res. Soc.* **413**, 313 (1996).

B-3) 総説、著書

岩村秀、井上克也、古賀登,「ヘテロスピン系磁石、高スピンアミノキシルラジカルを配位子とする遷移金属イオン錯体の立体構造配置と磁性」, *有機合成化学協会誌* 555巻5号, 417 (1997).

B-4) 招待講演

井上克也,「有機ラジカルと遷移金属イオンからなるフェリ磁性体の立体配座と次元性」, 物性研研究会, 東京, 1997年8月.

B-5) 受賞 表彰

井上克也, 井上研究奨励賞 (1995).

井上克也, 分子科学研究奨励森野基金 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという新しい方法は高温分子磁石の構築に極めて有効であることがわかったので、今後はさらに高温で磁気相転移を起こす分子磁石の構築と共に分子磁石で初めて可能となる付加機能(光応答性、光透過性)を持つ高温分子磁石の構築を行う。同時に配位子となる高スピン有機ラジカル単体についても詳細な検討を行う。量子スピン系としての性質を明らかにする基礎物性研究は、遷移金属錯体におけるラジカルを介したスピン間磁気相互作用伝達機構の解明にもつながり、磁気転移温度の高温化に一つの指針を与えるだろう。また、外場応答性分子として加圧下の磁性測定も進行中である。

分子クラスター研究部門（流動研究部門）

西 信 之（教授）

A-1) 専門領域: クラスター化学、物理化学

A-2) 研究課題:

- a) 分子クラスターイオンにおける電荷共鳴相互作用と電荷移動ダイナミクス
- b) 分子クラスターイオンの構造と光誘起クラスター内電荷輸送
- c) 液体中での分子クラスター形成による局所構造の発生

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ベンゼン分子を複数個含むカチオンクラスターの電荷中心が2個の分子に局在化していることを確定した。この電荷中心を励起した後にエネルギーがクラスター全体に伝搬し、統計的なエネルギー分配過程を経た後に平衡温度に相当した運動エネルギーを持った中性分子の蒸発が起こるが、興味深いことに、この蒸発中性分子の分子内振動が常に励起されたままであることを見いだした。これは、ホットになったクラスター内で、余剰エネルギーが蒸発によって失われる前に電荷中心がホッピングによって動き回り、蒸発してくる分子が直前に中性となったためイオンから中性への電荷移動に伴う構造変化によって内部振動の励起が起こることによることを示唆している。
- b) ホッピングによる電荷移動を実証し、イオンクラスターの構造に関する情報を得て、更に、赤外光照射誘起による電荷輸送能を持った将来的分子素子研究への道を探る手始めとして、ベンゼン3量体の3ミクロン領域の赤外光解離分光を行った。イオンの電荷中心周りの分子内振動の遷移強度は中性に比べて遥かに強いとの理論的予想どおり、電荷を帯びたベンゼンのサイトごとのOH伸縮振動が観測された。スペクトルはベンゼン3量体が平行積層構造をとっており、瞬間瞬間には電荷は2分子に局在化しているが、ホッピングによって実質的に両端の分子は等価に保たれていること、また、常に電荷の半分が局在化している中央のベンゼン分子のOH伸縮振動数は最も低くなっていることが明らかになった。このようなクラスター系では構造とダイナミクスが強くカップルしている。
- c) 液滴の断熱膨張による液体内クラスターの研究に端を発し、水と有機分子との混合が複雑多様な局所構造を発生することが明らかになりつつあるが、分子研では低振動数ラマン分光によって混合系における隣接分子同士の相互作用を調べている。まず、アルコールと水は基本的にミクロな相分離をおこし、クラスターレベルでの混合が実現していることが明らかになった。これは、アルコールと水との結合のエンタルピーがアルコール-アルコール、或いは、水-水相互作用を上回ることができず、混合はエントロピー項によっておこるためであると説明される。これに対して、酢酸と水の混合に際しては、これらの分子の1:1のクラスター形成が酸と塩基の相互作用に由来するため、酢酸の2量体形成より更に大きなエネルギーとなり、エンタルピー支配による混合となっていること、また、任意の混合に於いてはこれら1:1の混合クラスター部分と酢酸クラスター集合体部分または水クラスター集合体部分が共存することが明らかになった。

B-1) 学術論文

Y. NAKAI, K. OHASHI and N. NISHI, "Electronic Structures and Photoevaporation Dynamics of Benzene Cluster Ions," *J. Phys. Chem.* **101**, 472-480 (1997).

Y. INOKUCHI, Y. NAITOH, K. OHASHI, K. SAITOW, K. YOSHIHARA and N. NISHI, "Formation of Benzene Dimer Cations in Neat Liquid Benzene Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **269**, 298-304 (1997).

M. MATSUMOTO, Y. INOKUCHI, K. OHASHI and N. NISHI, "Charge Delocalization in Benzene-Naphthalene Hetero-Dimer Cation," *J. Phys. Chem.* **101**, 4574-4578 (1997).

T. ICHIMURA, Y. MORI, H. SHINOHARA and N. NISHI, "Photofragmentation of Chlorotoluenes and Dichlorobenzenes: Substituent effects on the dissociation mechanism, and angular distribution of Cl fragment," *J. Chem. Phys.* **107**, 835-842 (1997)

Y. INOKUCHI, K. OHASHI and N. NISHI, "Infrared Photodissociation Spectroscopy of Benzene Trimer Ions. Switching of the Dimer Ion Core in Vibrationally Excited States," *Chem. Phys. Lett.* **279**, 73-78 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. INOKUCHI, M. MATSUMOTO, K. OHASHI AND N. NISHI, "Charge Resonance and Charge Transfer Interactions in Naphthalene Homo- and Hetero-Dimers" in *Resonance Ionization Spectroscopy 1996*, American Institute of Physics, 231-236 (1997).

B-3) 総説, 著書

西信之, 「アルコールと水の混合状態」, *化学と教育* (日本化学会) **45**, 638-639 (1997).

B-4) 招待講演

西信之, 「液滴の直接断熱膨張法の開発による液相内分子クラスターの会合特性の研究」, 日本化学会第73秋季年会(受賞講演と兼ねる) 盛岡, 1997年9月.

西信之, 「水の中のクラスター」, 日本防菌防黴学会, 大阪, 1997年9月.

西信之, 「宇宙の水、地球の水、生命の水」, 国際高等研究所<親子>サイエンススクール, 京都木津, 1997年10月.

N. NISHI, "Formation of Benzene Dimer Cations in Neat Liquid Benzene Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy," NAIR Workshop '97 on Cluster Science, Tsukuba, March 1997.

B-5) 受賞、表彰

西信之, 井上學術賞 (1991).

西信之, 日本化学会學術賞 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

文部省、學術振興会等の役員等

日本學術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996-1997).

B-7) 他大学での講義, 客員

九州大学, 「量子化学III」, 1996年9月 - 1997年3月.

福岡女子大学,「構造化学」,1996年9月 - 1997年3月.

関西学院大学,「クラスター化学」,1997年6月1日 - 5日.

C) 研究活動の課題と展望

分子クラスターイオンにおける構造とダイナミックスのかかわりに関する更に明確な情報を得るために、分子指紋領域における分子を区別した電荷移動ダイナミックスの研究を進展させる必要がある。この為の、ピコ秒赤外分光システムおよびフェムト秒位相制御励起光源の開発を行わなければならない。

液相内でのクラスター構造の研究も益々興味深い段階に到達しているが理論的かつ熱力学的取り扱いとの融合を目指す道を模索しつつ、生体内プロトン移動システムのモデル系の構築を通じて、クラスター研究との融合を図りたい。

永 田 敬 (助 教 授)

A-1) 専門領域: クラスター物理化学

A-2) 研究課題:

- 分子クラスター負イオンの基本構造の解明
- 分子クラスター負イオンの関与する新しい反応の探索
- 分子光解離過程における単分子溶媒効果
- 金属ナノクラスターの創成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 「クラスターはいかにして余剰電子をトラップするか」というクラスターの電子構造に関する基本的な問題を解明するため、実験(光電子分光)と理論(*ab initio*計算)の両面からクラスター負イオンの幾何構造・電子構造に関する研究を行った。例えば、 $(\text{CO}_2)_n^-$, $[(\text{CO}_2)_n\text{H}_2\text{O}]^-$, $[(\text{CO}_2)_n\text{EtOH}]^-$, $(\text{CS}_2)_n^-$ の系に関して、異なる電子構造を持つ構造異性体(electronomer)が存在することを見いだした。特に $(\text{CO}_2)_6^-$ 系では二つのelectronomerが共存し、かつ $[\text{CO}_2(\text{CO}_2)_5]^- \rightleftharpoons [\text{C}_2\text{O}_4(\text{CO}_2)_4]^-$ の平衡が成立していることを明らかにした。 $(\text{NO})_n^-$ 系ではopen-chain構造を持つ N_3O_3^- 分子イオンが形成されることを示した。
- 分子クラスター負イオンは特異な電子構造を有するにも拘らず、それらが関与する気相イオン-分子反応に関する情報は極めて少ない。二酸化炭素分子の気相クラスター負イオン $(\text{CO}_2)_n^-$ と CH_3I との反応を調べ、これまでに報告例のない気相分子負イオン $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ (acetyloxy iodide)が生成することを見いだした。この成果は $(\text{CO}_2)_n^-$ が求核反応性を持つことを示した初めての研究例である。この系を利用して還元活性化された CO_2 によるカルボキシル化反応のメカニズムを詳細に追及することが可能である。
- 規定された溶媒環境下でのポリハロゲン分子イオン I_3^- の光解離過程に対する溶媒効果を調べた。溶液中の I_3^- は紫外~可視領域の光を吸収して効率よく I_2 を生成する。一方、孤立した I_3^- は凝縮相と殆ど同じ吸収帯を示したが、その光解離生成物は I^- であることがわかった。さらに、極性分子により溶媒和された $(\text{I}_3^-)_M$ では I_2 の生成比が顕著に増大した(単分子溶媒効果)。これらの実験結果は、これまでに提唱されている凝縮相での I_3^- の光解離モデルに新たな知見を与えるものである。
- マクロな物質の萌芽となるクラスターの創成を目指して、還元・凝集法によるナノメートルサイズの金属クラスターを調製し、その評価を行った。水溶性高分子を分散保護剤とした溶液中でPt-Pd合金ナノクラスターを調製し、アルカンチオールを用いて有機相に抽出した。生成した合金ナノクラスターはチオール分子によって表面が保護されており、電子顕微鏡像による直接観察の結果、粒径がほぼ2.5nmに揃っていることが観測された。

B-1) 学術論文

T. TSUKUDA, M. A. JOHNSON and T. NAGATA, "Photoelectron Spectroscopy of $(\text{CO}_2)_n^-$ Revisited: Core Switching in the $2 \leq n \leq 16$ range," *Chem. Phys. Letters* **268**, 429-433 (1997).

K. KANDA, S. KATSUMATA, T. NAGATA, T. KONDOW, A. HIRAYA, K. TABAYASHI and K. SHOBATAKE, "Photodissociation Spectroscopy of ICN in the Vacuum Ultraviolet Region," *Chem. Phys.* **218**, 199-209 (1997).

T. TSUKUDA, M. SAEKI S. IWATA and T. NAGATA, "Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with CH_3I : Formation of Novel Molecular Anion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$," *J. Phys. Chem.* **101**, 5103-5110 (1997).

T. TSUKUDA, T. HIROSE and T. NAGATA, "Negative-Ion Photoelectron Spectroscopy of $(CS_2)_n^-$: Coexistence of Electronic Isomers," *Chem. Phys. Letters* **279**, 179-184 (1997).

M. SAEKI, L. ZHU, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA, "Photoabsorption and Photofragmentation Studies of Acetyloxy Iodide Anion $CH_3CO_2I^-$," *Chem. Phys. Letters* **280**, 348-352 (1997).

T. TSUKUDA, T. HIROSE and T. NAGATA, "Electronic Structures of $(SO_2)_n^-$ as Studied by Photoelectron Spectroscopy," *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes* in press.

B-3) 総説、著書

永田敬,「化学のすすめ」浜口、黒田、永田編,筑摩書房,1997,p.92.

B-5) 受賞、表彰

永田敬,分子科学研究奨励森野基金(1991).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

超微粒子とクラスター懇談会評議員(1997-).

B-7) 他大学での講義

東京大学教養学部,「分子科学特論I」,1997年4月-7月.

東京大学教養学部,「構造化学」,1997年10月-.

東京大学大学院総合文化研究科,「機能要素解析学II」,1997年10月-.

C) 研究活動の課題と展望

「クラスター」は気体でもなく、液体や固体でもない「第四の相」に位置する物質系と言われ、この十数年間、その研究分野は大きく進展してきた。しかし、「量子集団」としての本当の面白さを明らかにした研究例は少ないのではないか。本質的に「*Small can be different!*」を示すことのできるクラスター研究を展開したい。

3-7 極端紫外光科学研究系

基礎光化学研究部門

小 杉 信 博 (教授)

A-1) 専門領域: 軟X線光物性、光化学

A-2) 研究課題

- a) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(1) 偏光吸収
- b) 軟X線分光による内殻電子の光物性研究(2) 共鳴光電子
- c) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線吸収スペクトルと光電子スペクトルが同時測定できる超高真空測定装置を開発し、他の放射光施設では分光器や光電子測定装置の制約で質の高い測定がほとんど行われていないエネルギー領域の光(ニッケルや銅などの2p内殻を励起できる光)を使って固体物性の研究を展開している。これまで、中心金属としてニッケルを含む分子錯体の単結晶試料に対して、放射光の直線偏光性を利用した偏光吸収スペクトルを測定してきた。その結果、従来、全く考慮されていなかった金属2p内殻から配位子空軌道へのMLCT帯が強く観測されることを見だし、スペクトルから配位子空軌道と金属3d電子が関与した化学結合様式に新しい知見を得た。
- b) 内殻吸収が起きる光エネルギーでの共鳴光電子放出過程(共鳴ラマン過程に相当する2次光学過程)を詳細に研究している。非共鳴条件でも放出される光電子は内殻電子領域では共鳴効果を示さなかったが、価電子(3d電子)領域では一部の共鳴状態に励起したときに共鳴効果を示した。この価電子領域での共鳴効果は3d空軌道の関与した共鳴状態に励起した場合に強く、配位子空軌道の関与した共鳴状態に励起した場合に弱くなる。さらに、内殻電子領域では非共鳴条件では観測されない禁制の電子励起状態が共鳴状態に依存して離散的に次々と観測された。放出電子のエネルギーは、励起光エネルギーを増加させると減少し、最終的に元素固有のオージェ電子のエネルギーに収束していくという奇妙な挙動を示す。その勾配は分子間相互作用の強さに依存し、孤立性が高いと勾配は-1で、相互作用が強くなると勾配はゼロに近づくことがわかった。
- c) 振動準位まで分解できる高分解能な直線偏光軟X線を利用して、炭素、窒素、酸素の1s内殻や硫黄などの1s内殻、2p内殻の励起状態を研究している。これまでRydberg - 原子価混合による振動準位異常、脱励起過程におけるRenner-Teller効果やJahn-Teller効果の影響、振電相互作用により初めて許容になる振電状態、大きな交換相互作用(LS)によってスピン軌道相互作用の分裂が観測できない励起状態などを発見してきた。また、脱励起後にクーロン爆発的に放出される解離イオンの角度の偏光方向に対する異方性・等方性、イオン間の角度相関、運動エネルギー依存性などから内殻励起状態において変角振動の途中で解離性のポテンシャルにオージェ過程で脱励起することを解明した。

B-1) 学術論文

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, "Vibronic Coupling in the C 1s → nsσ_g Rydberg Excited States of CO₂," *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996).

J. ADACHI, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Renner-Teller Splitting in the C 1s → π* Excited States of CS₂, OCS and CO₂,” *J. Chem. Phys.* **107**, 4919 (1997).

A. P. HITCHCOCK, S. G. URQUHART, A. T. WEN, A. L. D. KILCOYNE, T. TYLISZCZAK, E. RÜHL, N. KOSUGI, J. D. BOZEK, J. T. SPENCER, D. N. MCILROY and P. A. DOWBEN, “Inner-Shell Excitation Spectroscopy of *closo*-Carboranes,” *J. Phys. Chem. B* **101**, 3483 (1997).

N. KOSUGI, R. G. CAVELL and A. P. HITCHCOCK, “(LS) versus (jj) Coupling in P 2p Inner-Shell Excited States of PF₃,” *Chem. Phys. Lett.* **265**, 490 (1997).

N. WATANABE, J. ADACHI, K. SOEJIMA, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA, N. G. FOMINYKH and A. A. PAVLYCHEV, “Fixed-Molecule 1sσ_{g,u} Photoelectron Angular Distribution as a Probe of σ_g* and σ_u* Shape Resonances of CO₂,” *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4910 (1997).

Y. TAKATA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI, “Ni L-edge Absorption Structure of K₂Ni(CN)₄ Ionic Solid Investigated with Resonant Photoelectron Spectroscopy,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-489 (1997).

E. ITO, H. OJI, T. ARAKI, K. OICHI, H. ISHII, Y. OUCHI, T. OHTA, N. KOSUGI, Y. MARUYAMA, T. NAITO, T. INABE and K. SEKI, “Soft X-ray Absorption and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Tautomerism in Intramolecular Hydrogen Bonds of N-Salicylideneaniline Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6336 (1997).

H. OJI, R. MITSUMOTO, E. ITO, H. ISHII, Y. OUCHI, K. SEKI and N. KOSUGI, “Core Excitonic Effects in the NEXAFS Spectra of Condensed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-163 (1997).

T. TANAKA, S. YOSHIDA, R. KANAI, T. SHISHIDO, H. HATTORI, Y. TAKATA and N. KOSUGI, “Structural Change of Calcium Silicate, a New Type of Desulfurization Materials, Studied by Si K Edge XAFS,” *J. de Physique IV France* **7**, C2-913 (1997).

M. HIYAMA, N. KOSUGI and H. NAKAMURA, “Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules: General Theoretical Procedure,” *J. Chem. Phys.* **107**, 9370 (1997).

B-3) 総説、著書

足立純一、小杉信博, 「高分解能軟X線放射光を用いた分子の振動分光」, *日本物理学会誌* 第52巻2号, 96 (1997).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Polarized Ni 2p Photoabsorption and Resonant Photoelectron Spectroscopy on Molecular Ni Complexes,” Symposium on Core Level Excitation of Molecules, Clusters, and the Condensed Phase, Osnabrück (Germany), July 23, 1997.

N. KOSUGI, “Vibronic Couplings and Rydberg-Valence Mixings in Inner-Shell Excited States of Some Simple Molecules,” Symposium on Core Level Excitation of Molecules, Clusters, and the Condensed Phase, Osnabrück (Germany), July 23, 1997.

N. KOSUGI, “Polarized K-edge and L-edge XANES of Some Ni and Cu Compounds,” International Symposium on X-ray Absorption Spectroscopy, Hsinchu and Tamsui (Taiwan), August 9, 1997.

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy,” Todai Symposium 1997 and The 6th ISSP International Symposium (ISSP-6), Tokyo, October 29, 1997.

B-5) 受賞、表彰

小杉信博, 分子科学研究奨励森野基金研究助成 (1987).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会評議員 (1994-1995).

日本放射光学会庶務幹事 (1994).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

学会の組織委員

第7回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員, 実行委員 (1992).

原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).

アジア交流放射光国際フォーラム実行委員 (1994, 1995).

第4回放射光光源国際会議実行委員 (1995).

シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994-).

光イオン化国際ワークショップ '97プログラム委員 (1996-1997).

第12回真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1997-).

第2回シンクロトン放射と材料科学国際会議組織委員 (1997-).

文部省、学術振興会等の役員等

新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員 (1985-1990).

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (1994-).

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会委員 (1995-).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会委員 (1997-).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義等

東北大学科学計測研究所非常勤講師 1996年4月 - 1997年3月.

C) 研究活動の課題と展望

これまで内殻励起分子ではフェムト秒の時間スケールで種々の脱励起過程が起きるために寿命幅が大きく、ほとんどの研究者は分子振動を研究することを諦めていたが、小さな孤立分子に限れば分解能を上げれば分子振動の分離は可能である。それによって内殻励起の電子状態が分子振動と結合する様子や解離過程と脱励起過程の競争など内殻励起状態動力学を学ぶこともできる。また、固体ではバンドを形成しているので、分解能を上げて内殻励起状態の微細構造はあまり観測できないと考えられてきたが、分子錯体など孤立分子が相互作用して固体状態になっている系などでは孤立分子の性格の強い微細構造が観測でき、微細構造の挙動から分子間相互作用による摂動を解明することができる。

内殻電子が絡む研究は放射光の利用でますます広がりを見せているが、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気

体と固体を対象に内殻励起とその脱励起過程の基礎を着実に固めていく目的で研究を続けており、価電子励起とは違った内殻励起ならではの現象を追っている。これまで測定装置上の制約を解決することで、幸いにいくつか新しい現象を見つけ、理論的にもその現象の本質を理解してきた。現在、測定装置の制約についてはほとんどなくなってきており、次に新しい展開を図るには光源の制約を解決しなければならない段階になっている。すなわち、励起光の強度を落とさずに分解能をさらに向上させることが必要であり、所外の大型施設での高輝度な光源の利用が必須となる。そのために今後、国内外の施設との協力体制を築いていきたい。

田原 太平 (助教授)

A-1) 専門領域: 光化学、分子分光

A-2) 研究課題:

- a) フェムト秒時間分解分光による分子ダイナミクスの研究
- b) ピコ秒時間分解分光による光化学反応の研究
- c) 時間分解分光法における新しい実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アップコンバージョン法によるフェムト秒時間分解蛍光分光装置を製作し、それを用いて (1) レチナル電子励起一重項における高い電子状態からの内部転換過程を研究した。 S_3 、 S_2 、 S_1 状態からの蛍光を初めて分離し、そのフェムト秒領域の超高速緩和ダイナミクスを明らかにした。(2) γ -アザインドール二量体の電子励起状態プロトン移動反応を研究した。プロトン移動の前駆体である二量体電子励起状態からの蛍光を観測することに成功し、そのプロトン移動反応ダイナミクスを明らかにした。以上のような通常の溶液中の光化学反応の研究に加え、超臨界流体中の色素分子の蛍光ダイナミックストークスシフトの観測を行った。また、フェムト秒時間分解吸収分光装置(近紫外～可視～近赤外)を製作した。
- b) ピコ秒時間分解自発ラマン散乱分光装置を製作し、それを用いてレチナルの光異性化反応の研究を行った。従来考えられていたのとは異なり、ある種のシス体からトランス体への構造変化が電子励起一重項状態で進んでいることを初めて示したほか、これまでいろいろ議論されていたレチナル光異性化の機構の全体像を明らかにした。また、東京大学のグループと共同で、光励起に伴うp-ニトロアニリンの溶媒和構造変化のピコ秒ダイナミクスを振動スペクトルの立場から研究した。
- c) 振動コヒーレンスを観測するフェムト秒インパルス誘導ラマン散乱測定において、光の位相を安定化させた光ヘテロダイン検出を初めて実現し、液体試料の3次の応答関数の各テンソル成分に比例する信号を得る方法を開発した。また、新しいエネルギー領域における時間分解分光のための光源としての放射光の可能性を探る目的で、放射光施設(UVSOR)においてピコ秒モード同期レーザーと放射光の同期を行い、遠赤外領域の時間分解測定を試みるための測定システムを製作した。

B-1) 学術論文

- S. MATSUO and T. TAHARA, "Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detection of Impulsive Stimulated Raman Scattering," *Chem. Phys. Lett.* **264**, 636-642 (1997).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA, "Ultrafast Fluorescence Study on the Excited Singlet State Dynamics of *all-trans* Retinal," *J. Phys. Chem. A* **101**, 3052-3060 (1997).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA, "Observation of Dimer Excited-State Dynamics in the Double Proton Transfer Reaction of 7-Azaindole by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion," *Chem. Phys. Lett.* **277**, 340-346 (1997).

B-4) 招待講演

- T. TAHARA, "Potentiality of Free Electron Lasers in Time-resolved Spectroscopic Studies on Chemistry," The 4th Symposium on FEL Application, Osaka, June 1996.

田原太平,「放射光を用いた赤外・遠赤外時間分解測定を試み」,UVSORワークショップ,岡崎,1996年11月.

田原太平,「レーザー・放射光同期時間分解分光の可能性と問題点」,PFワークショップ,つくば,1996年11月.

田原太平,「ピコ秒・フェムト秒時間分解コヒーレントラマン分光の新しい手法」,日本分光学会赤外ラマン部会シンポジウム,東京,1997年1月.

B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1995).

B-7) 他大学での講義、客員

東京工業大学応用セラミックス研究所, 1996年10月.

科学技術庁金属材料研究所客員研究官, 1995-1997.

C) 研究活動の課題と展望

本研究グループでは超高速時間分解分光を駆使して光化学反応を研究する。特にフェムト秒からピコ秒時間領域における分子ダイナミクスの解明に力点をおく。フェムト秒時間領域においては分子の核運動のコヒーレンス(波束)を実時間観測することができるが、化学反応におけるコヒーレンスの意義については未だ明らかでない点が多い。これを念頭におき、電子に対する分光と核運動(振動)に対する分光の両面から新しい知見を得るべく、さらに測定の時間分解能と分光のエネルギー領域の拡張を行う。これら研究を行う過程で、既存の方法の単なる改良にとどまらず新しい分光手法の開発をめざすとともに、放射光の時間特性を利用した新しいエネルギー領域での時間分解分光の可能性を模索する。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄 (教授)

A-1) 専門領域: 電子シンクロトン放射光光化学反応

A-2) 研究課題:

- a) 凝集系内殻電子励起反応の解明
- b) 高感度FTIR技術の開拓と反応機構の解明
- c) 電子イオンコインシデンス法による光刺激脱離種の検出と反応素過程
- d) SR光反应用分光技術の開発
- e) STMによる放射光光反応のその場観察
- f) モレキュラーナノプロセスの開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝集系での内殻電子励起による表面反応を利用し、エッチング、エピタキシャル成長などの反応を各種の反応ガスと基板との組み合わせで試み、新しい光化学現象の発見とその反応機構の解明を進める。昨年度はSiHnの放射光による反応を調べ表面構造と放射光照射効果についての詳細な知見を得た。また、Si表面にGeを数モノレーヤ堆積し、その表面での原子状水素の挙動を調べた結果、Geが異常に早い速度でエッチングされる現象を見出した。今年度はこれら表面水素の振動スペクトルを詳細に調べ、水素吸着表面の構造の詳細な知見を得た。また、昨年度に引き続きジメチルアルミニウムハイドライド(DMAH)低温凝集層への放射光照射特性を調べた。反応量子効率の励起波長依存性を調べ内殻電子励起の場合、価電子励起と比べ2桁以上量子効率が高いことを見出した。
- b) 上記Si表面の水素の観察以外にカーボン膜やダイヤモンド膜形成の初期過程を赤外吸収スペクトルで調べる目的で超高真空反応系、放電管、赤外光学系の整備などを進めた。
- c) オージェ電子と相関のある光刺激脱離イオンをコインシデンス法により検出する、電子-イオンコインシデンス測定法を開発し、H₂O/NH₃など各種の分子の低温凝集層に適用した。オージェ光刺激脱離において経由する途中の価電子状態を直接観察することに成功するとともに、共鳴オージェ遷移においてスペクテータオージェによるイオン脱離過程を見出した。
- d) 光反応研究を目的とした分光技術の開発に1994年度に着手した。金属薄膜フィルター、多層膜ミラーなどの広帯域分散素子による分光器を製作するとともに、これを導入するビームライン建設をほぼ完了した。多層膜ミラーについて別途反射率特性を単色放射光により測定しほぼ所定の特性が得られることを確認した。
- e) 上記b)により半導体表面上の分子種とその反応を赤外分光で調べられるようになったので、STMと組み合わせで表面での分子の分解過程を、従来と比べ格段に詳細に調べられる。そこで1995年度よりこの計画をスタートした。装置製作を完了し放射光ビームラインへの接続を終えた。Si表面の原子像観察に成功した。今後、装置を使いやすくするためのチップトランスファの改造をほどこした後、実際の反応観察を行う。
- f) 放射光励起のSiO₂エッチングがナノオーダーの高い解像度を有することから量子ドットなどナノ構造の形成に利用できることに気付いた。このような内殻電子励起によるナノ加工を分子科学の立場から検討する研究(モレキュラーナノプロセス)に着手した。放射光励起エッチングによるナノ加工をまず実証すべく準備を進めている。

B-1) 学術論文

Y. PARK, S. RHEE, Y. IMAIZUMI and T. URISU, “Structural Changes of Silicon Dioxide Films Caused by Synchrotron Irradiation,” *J. Appl. Phys.* **80**, 1236 (1996).

Y. IMAIZUMI, Y. TSUSAKA, T. URISU and T. IBUKI, “Carbon Contamination in Synchrotron-Radiation-Stimulated Al Deposition Using a Low Temperature Condensed Layer of Dimethyl Aluminum Hydride,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 6588-6591 (1996).

Y. PARK, S. RHEE, Y. IMAIZUMI and T. URISU, “Structural Changes of Silicon Dioxide Films Caused by Synchrotron Irradiation,” *J. Appl. Phys.* **80**, 1236-1238 (1996).

A. YOSHIGOE, S. HIRANO, K. MASE and T. URISU, “In situ Observation of Surface Reactions with Synchrotron Radiation Induced Semiconductor Processes by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Using Buried Metal Layer Substrate,” *Trans. IEE of Japan* **116-C**, 1348-1355 (1996).

S. I. GHEYAS, M. NISHIO, T. URISU and H. OGAWA, “Adsorption and thermal decomposition of diethyltellurium on GaAs(100),” *Appl. Surface Science* **100/101**, 211-215 (1996).

T. URISU, T. IBUKI, Y. IMAIZUMI and M. KAWASAKI, “Potential of Site Specific Photochemical Processing Using Synchrotron Radiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B122**, 364-367 (1997).

M. NAGASONO, K. MASE, S. TANAKA and T. URISU, “Auger-final-state Selected Ion Desorption Study of Condensed NH₃ and ND₃ by Using Auger Electron-Photoion Coincidence Spectroscopy,” *Surf. Sci.* **377-379**, 380-383 (1997).

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU and S. NAGAOKA, “Study of ion Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed Si(CH₃)₄ by Using Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy (PEPICO) combined with synchrotron radiation,” *Surf. Sci.* **377-379**, 376-379 (1997).

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, M. KAMADA, T. URISU and Y. MURATA, “Development of Electron-Ion Coincidence Spectroscopy for the Study of Surface Dynamics Combined Synchrotron Radiation,” *Rev. Sci. Inst.* **68**, 1703-1707 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. URISU, “Synchrotron Radiation Stimulated Materials Processing and Reaction Mechanisms,” *Proceedings of SPIE* **2888**, 159-167 (1996).

B-3) 総説、著書

吉越章隆、宇理須恒雄,「赤外反射吸収分光法 - 放射光プロセスのその場観察 - 」, *応用物理* 66巻, 594-595 (1997).

B-4) 招待講演

宇理須恒雄,「放射光励起プロセスの新展開」, 第39回放射光化学討論会, つくば, 1996年10月15日 - 10月17日.

宇理須恒雄,「放射光による半導体加工研究の現状と展望」, 第5回放射光産業利用技術懇談会講演会, 品川, 1996年12月13日.

宇理須恒雄,「放射光励起光化学反応とプロセス応用の展望」, 先端ビーム複合利用技術フォーラム, 大阪, 1996年12月5日.

宇理須恒雄,「放射光で新材料を創る」,“夢の光”放射光 97(浜松)講演会,浜松,1997年2月8日.

宇理須恒雄,「放射光励起光反応研究の近況と分子制御プロセス」,放射光の半導体への応用技術研究委員会第27回定例会,東京,1997年3月7日.

T. URISU, “Synchrotron Radiation Simulated Materials Processing and Reaction Mechanisms,” Laser Processing of Materials and Industrial Applications, Beijing (China), November 6-7, 1996.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994).

電気学会、放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会、放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究評価委員 (1995).

日本工業技術振興協会 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-).

新機能素子研究開発協会 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会 / ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニューズパル利用検討委員会委員 (1996-).

日本放射光学会評議員 (1997-).

学会の組織委員

第5-10回マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会 プログラム委員会委員 (1993-1995).

1995年X線リソグラフィ及び極端紫外光リソグラフィ国際ワークショップ顧問委員 (1995).

1997年X線リソグラフィ及び極端紫外光リソグラフィ国際ワークショップ顧問委員 (1997).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).

電気学会 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

B-7) 他大学での講義

Freie Univ. Berlin, “Synchrotron Radiation Process,” June 10, 1996.

C) 研究活動の課題と展望

分子間あるいは分子と固体表面との相互作用のある凝集層や吸着系での内殻電子励起反応について調べる。内殻電子励起反応については中生種の反応生成物の研究が極度に立ち遅れている。この点について 表面反射吸収赤外分光法とSTMとを組み合わせ single moleculeでの内殻励起反応の観察を行い 特に反応の材料選択性やサイト選択性の機構を解明する。また 内殻電子励起については励起後のオージェ緩和の素過程について不明の点が多いので この問題につ

いて電子 - イオンコインシデンス法により調べる。さらに、これら、内殻電子励起反応特にエッチング反応のナノ加工への応用研究を、工学系の大学研究者や、企業の研究者と共同して“molecular nano process”の研究として新たに展開する。

見 附 孝一郎 (助教授)

A-1) 専門領域: 化学反応素過程、軌道放射光分子科学

A-2) 研究課題:

- a) 真空紫外超励起状態の分光學と動力學
- b) 粒子同時計測法の開発とそれを用いた原子・分子・クラスターの光イオン化過程の研究
- c) レーザーと軌道放射の時間分解ポンプ・プローブまたは2重共鳴分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、 CO_2 、 SO_2 、 CH_3F 、 CF_4 など20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設した。得られた負イオン解離効率曲線や2次元光電子スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価した。これらに基づいて自動イオン化や前期解離のダイナミクス、分子の2電子励起状態の性質などについて考察した。
- b) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- c) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。とくに、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を誘起するような光励起過程を実現するための方法論の開発を目標としている。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, H. HATTORI, T. HIKIDA and K. MITSUKE, "Formation of Autoionizing Atomic Nitrogen from Superexcited States of Nitric Oxide," *J. Chem. Phys.* **105**, 6367-6374 (1996).

M. MIZUTANI, M. TOKESHI, A. HIRAYA and K. MITSUKE, "Development of Tunable UV Laser System Synchronizing Precisely with Synchrotron Radiation Pulses from UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **4**, 6-13 (1997).

H. HATTORI, Y. HIKOSAKA, T. HIKIDA and K. MITSUKE, "Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy of Acetylene: Rydberg-Valence Interaction between the $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ and $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ States," *J. Chem. Phys.* **106**, 4902-4911 (1997).

Y. HIKOSAKA, H. HATTORI, T. HIKIDA and K. MITSUKE, "Superexcited States of OCS Probed by Using Photoelectron Spectroscopy for Autoionizing Atomic Sulfur," *J. Chem. Phys.* **107**, 2950-2961 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. MITSUKE, Y. HIKOSAKA and H. HATTORI, "Predissociation of Superexcited States of OCS Studied by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy," Abstracts of Contributed Papers of Twentieth International Conference of the Physics of Electronic and Atomic Collisions (XX. ICPEAC), **1**, WE004 (1997).

B-3) 総説、著書

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, “Synchrotron Radiation-Laser Combination Studies of Molecular Ionization and Dissociation,” *J. Japan. Soc. Synchrotron Rad. Res.* **10**, 463-479 (1997).

彦坂泰正, 「2次元光電子分光法で探る超励起分子の中性解離ダイナミクス」, *光化学* **26**, 1-7 (1997).

B-4) 招待講演

水谷雅一、渡慶次学、見附孝一郎, 「軌道放射と紫外レーザーを併用した時間分解ポンププローブ分光」, 原子衝突研究協会第21回研究会, 学習院大学, 東京, 1996年8月.

見附孝一郎、水谷雅一、渡慶次学、平谷篤也, 「放射光に同期したモードロックレーザーシステムの開発」, 第10回日本放射光学学会年会, 東京大学, 東京, 1997年1月.

見附孝一郎, 「コインシデンス分光」, 物性研究所短期研究会, 物性研究所, 東京, 1997年3月.

見附孝一郎, 「超励起分子の解離反応ダイナミクス」, 日本化学会第72春季年会, 立教大学, 東京, 1997年3月.

K. MITSUKE, M. MIZUTANI, A. HIRAYA and H. NIIKURA, “UV Laser/SR Studies of Molecular Dissociation and Ionization,” International Workshop on Photoionization (IWP '97), Chester (U.K.), July 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会役員 (1987).

原子衝突研究協会企画委員 (1996-).

学会の組織委員

質量分析連合討論会実行委員 (1993).

日本放射光学学会年会実行委員 (1995-1996).

B-7) 他大学での講義

広島大学理学部, 「光化学反応動力学」, 1997年12月16日 - 18日.

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光、蛍光分光、質量分析、同時計測法などを用い、気相分子の光イオン化過程の詳細を研究する。とくに、真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。また、軌道放射とパルスレーザーを組み合わせて、励起分子の内部状態を観測し、発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象を時間分解ポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡することが近い将来の目標である。

界面分子科学研究部門

上野 信雄 (教授)*)

A-1) 専門領域:有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題:

- a) 電子分光法による有機超薄膜の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機固体の位置選択的光化学反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性有機超薄膜の物性 / 電子状態は分子の配列・配向に大きく依存するが、この分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。本研究の結果、シンクロトロン放射光励起による光電子角度分布の定量的解析から、清浄結晶表面の有機超薄膜中の分子の3次元配向を実験的に決定できるようになった。
- b) 内殻電子を励起することにより位置を選択して化学結合切断が生じる現象が期待されている。本研究では、放射光の波長連続性を利用して、有機固体の特定の励起状態を選択的に励起し、励起位置と結合切断位置の相関、結合切断の素過程を研究することを目的としている。PMMA薄膜の、1s-^{*}励起により顕著位置選択的結合切断が生じ、2次電子効果などの固体に特徴的な影響に打ち勝って、位置選択的反応が実現できることが見出された。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, S. YAMAMOTO, N. UENO, Y. HARADA, M. AOKI, K. FUJII, T. SEKITANI, K. TANAKA, M. IMAMURA, N. MATSUBAYASHI, H. SHIMADA and M. REI VILAR, "Photon Stimulated D⁺ Desorption From Selectively Deuterated Polystyrene by Inner Shell Excitation," *J. de Physique IV France* **7**(C2), 541-542 (1997).

Y. YAMAMOTO, R. MITSUMOTO, T. ARAKI, Y. OUCHI, H. ISHII, K. SEKI, N. UENO and Y. TAKANISHI, "NEXAFS Studies on the Surface Structure of Liquid *n*-C₅₀H₁₀₂ (Pentacontane)," *J. de Physique IV France* **7**(C2), 709-710 (1997).

N. UENO, A. KITAMURA, K. K. OKUDAIRA, T. MIYAMAE, Y. HARADA, S. HASEGAWA, H. ISHII, H. INOKUCHI, T. FUJIKAWA, T. MIYAZAKI and K. SEKI, "Angle-Resolved UPS of Thin Films of Bis(1,2,5-Thiadiazolo)-*p*-Quinobis (1,3-Dithiole) on the MoS₂ Surface," *J. Chem. Phys.* **107**, 2079-2088 (1997).

N. UENO, Y. AZUMA, T. YOKOTA, M. AOKI, K. K. OKUDAIRA and Y. HARADA, "Low Energy Electron Transmission Spectroscopy of Thin Films of Chloroaluminum Phthalocyanine on MoS₂," *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**, Part 1, 5731-5736 (1997).

S. YAMAMOTO, S. MASUDA, H. YASUFUKU, N. UENO, Y. HARADA, T. ICHINOKAWA, M. KATO and Y. SAKAI, "Study of Solid Surfaces by Metastable Electron Emission Microscopy (MEEM): Energy-Filtered Images and Local Electron Spectra at the Outermost Surface Layer of Silicon Oxide on Si(100)," *J. Appl. Phys.* **82**(6), 2954-2960 (1997).

N. UENO and K. TANAKA, "Site-Specific Chemical-Bond Scission in PMMA by Inner Shell Excitation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**(12B), Part 1, 7605-7610 (1997).

B-3) 総説、著書

上野信雄,「有機超薄膜の分子配向 成長過程とその評価」, *応用物理* **66**(10), 1054-1060 (1997).

B-4) 招待講演

N. UENO, “Site-Specific Chemical-Bond Scission in PMMA by Inner Shell Excitation,” 1997 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nagoya, July 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

電気学会放射光による材料加工技術調査専門委員会幹事 (1995-1997).

学会の組織委員

第7回電子分光国際会議実行委員 (1996-1997).

同プロシーディング編集委員 (1997-).

科学研究費の研究代表者、班長等

国際学術研究「放射光の特徴を利用した有機薄膜の定量的紫外光電子分光」研究代表者 (1997-).

基盤研究(B) 角度分解光電子分光法による機能性有機薄膜の分子配向・配列の定量的決定」研究代表者 (1996-).

B-7) 他大学での講義

千葉大学工学部, 同自然科学研究科.

C) 研究活動の課題と展望

機能性有機超薄膜の物性や表面の化学的性質は分子の配列・配向に大きく依存するがこの分子配向・配列は基板表面第1分子層中の分子配向・配列に支配される。有機薄膜の物性を解明し、制御するためにはこれらに関する正確な情報と電子構造を知ることが不可欠である。本研究では、シンクロトロン放射光の直線偏光特性と、波長可変性を積極的に利用した放射光励起角度分解紫外光電子分光法により、有機超薄膜中の分子配向・配列に関する定量的知見を得ると同時に、超薄膜や有機 / 無機界面に特徴的な電子状態を研究する。また本実験法を用いて、高分子表面での側鎖の配向決定など、準不規則系表面における化学種の配向研究も行えるので、このような系について研究する道を開拓したい。

*)1997年4月1日着任

櫻井 誠 (助教授)

A-1) 専門領域: 表面物理学、原子物理学

A-2) 研究課題:

- a) 低温分子吸着表面の構造解析および振動分光
- b) 多価イオンと表面の相互作用に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 低速電子線回折 (LEED) の動力的解析により、低温の固体表面上に吸着した分子が形成する結晶構造を精密に解析する手法を開発した。実験的には、表面上にファンデルワールス力などの弱い力で吸着している分子層を対象にしているため、冷却 CCD を用いて微弱な電子電流で LEED 観測ができるシステムを構成した。これと並行して赤外反射吸収分光法 (IRAS) と高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) の2種類の測定をその場で行える実験装置を設計した。
- b) 本課題では、電子ビーム型イオン源 (EBIS) で生成される多価イオンを固体表面に照射したときの、放出される2次粒子や放射を観測するとともに照射後の表面構造の変化を STM・AFM など で観察し、多価イオンがもつ大きな内部エネルギーが固体表面で解放される際の諸過程を探究する。今年度は、イオン源で生成された多価イオンを価数選別し、特定の入射エネルギーで固体表面上に集束させる、イオン輸送系を製作した。イオン輸送系は、A極子型静電偏向器、静電レンズ系、偏向電磁石、入射・出射スリットで構成される。Ar, Kr などの希ガスに対し、輸送系通過後の多価イオンの価数分布を測定し、例えば Kr では He 様イオン (Kr^{34+}) までが利用可能であることがわかった。(電気通信大学との共同研究)

B-1) 学術論文

- S. MORITA, S. MUTO and M. SAKURAI, "Radial Profiles of Impurity Lines from a Scanning Mirror VUV System in a Compact Helical System," *Fusion Engineering and Design* **34-35**, 211-214 (1997).
- K. HOSAKA, F.J. CURRELL, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H.A. SAKAUE, M. SAKURAI, H. TAWARA, H. WATANABE, I. YAMADA and M. YOSHINO, "A Scaling Law for Charge Transfer Cross Sections," *Fusion Engineering and Design* **34-35**, 781-783 (1997).
- H.A. SAKAUE, H. TAWARA, I. YAMADA, K. HOSAKA, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Multi-Electron Transfer Processes of Highly Charged Ion I^{q+} -Atom Collisions ($6 < q < 30$)," *Fusion Engineering and Design* **34-35**, 785-787 (1997).
- K. MOTOHASHI, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Extraction of Trapped Ions from the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* **T73**, 368-370 (1997).
- H. WATANABE, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI and S. TSURUBUCHI, "Control System of the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* **T73**, 365-367 (1997).

N. NAKAMURA, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, T. NAGATA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Overview of Tokyo Electron Beam Ion Source/trap at ILS/UEC," *Physica Scripta* T73, 362-364 (1997).

J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "X-Ray Spectroscopy at the Tokyo Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 90-92 (1997).

F.J. CURRELL, J. ASADA, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, K. MOTOHASHI, N. NAKAMURA, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIRAISHI, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "Detector Systems for Use with an Electron Beam Ion Trap," *Physica Scripta* T73, 371-372 (1997).

H.A. SAKAUE, H. TAWARA, I. YAMADA, K. HOSAKA, F. KROK, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Projectile Charge Dependence of Multi-Electron Transfer Processes in Highly Charged Ion-Atom Collisions," *Physica Scripta* T73, 182-184 (1997).

F. KROK, H. TAWARA, H.A. SAKAUE, I. YAMADA, K. HOSAKA, I.Y. TOLSTIKHINA, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, N. NAKAMURA, S. OHTANI, M. SAKURAI, H. WATANABE and M. YOSHINO, "Double Electron Capture in Slow, Highly Charged Ion-Molecule Collisions," *Physica Scripta* T73, 264-266 (1997).

K. HOSAKA, H. TAWARA, I. YAMADA, H.A. SAKAUE, F. KROK, F.J. CURRELL, N. NAKAMURA, S. OHTANI, H. WATANABE, A. DANJO, M. KIMURA, A. MATSUMOTO, M. SAKURAI and M. YOSHINO, "Multiple Electron Capture Processes between Highly Charged Ions and Molecules," *Physica Scripta* T73, 273-275 (1997).

B-3) 総説、著書

大谷俊介、櫻井誠、「電子ビームイオントラップを用いた多価イオンの研究」, *プラズマ・核融合学会誌* 73, 1063-1079 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本真空協会規格標準部会第3小委員会委員

日本真空協会関西支部幹事 (1996-1997).

学術雑誌編集委員

日本真空協会関西支部編集委員 (1996-1997).

科学研究費の研究代表者

基盤研究(B)代表者 (1996-1998).

B-7) 他大学での講義、客員

神戸大学理学部, 「原子分子物理学」, 1997年4月10日 - 9月30日.

C) 研究活動の課題と展望

低温の表面上に物理吸着あるいは凝縮した分子層(凝縮分子相)は, 電子と分子の弾性・非弾性散乱過程を詳細に研究す

るうえで、気相と化学吸着相の間の中間的状態という意味で、興味深い対象である。この中間的状态の特徴は共鳴散乱において顕著にみられる。また、凝縮分子相では特定の条件下で2次元凝縮相を示す場合が少なくない。2次元凝縮相自体の物性も興味深い研究対象であるが、この系は規則正しく配向した分子を標的とした電子-分子散乱実験を可能にする。電子-分子散乱過程を凝縮分子相という新しい対象について研究すること、吸着分子と基盤表面との間に働く弱い力が、吸着相の構造や振動スペクトルにどのように現れるかを低速電子線回折およびエネルギー損失分光法により明らかにすることが当面の課題の一つである。

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、専任部門の錯体触媒研究部門では、生物に見られる高次の構造・機能を発想の原点として、あらゆる元素の特性を活かした新しい機能性分子(触媒、医薬品、多段階反応)の構築を目指した研究を行っている。錯体物性研究部門では、金属錯体による二酸化炭素の活性化とプロトン濃度勾配を駆動力とするエネルギー変換反応の開発を調べているほか、生体構造の形成にも見られる自己組織化のしくみを参考にして、複数個の金属イオンと架橋配位子を配位結合により一義的に集合させて(自己集合性分子システム)環状、連結環状、かご状等の高次の構造や機能を持った精密分子構造体を作ることの研究している。

流動部門の錯体合成研究部門では、異相界面における金属錯体膜の形成と配向の制御、ならびに亜硝酸還元酵素における銅イオンの機能解明が行われている。客員部門として配位結合研究部門があり、希土類元素化学と金属クラスターの化学を研究している。

これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

錯体合成研究部門

芳賀正明(教授)

A-1) 専門領域:錯体化学

A-2) 研究課題:

- プロトンにより誘起されるスイッチング機能を有する金属多核錯体の合成
- プロトン共役電子移動系を形成する表面錯体の化学
- 異相界面への金属錯体の配向、配列制御
- 異相界面における金属錯体膜の状態分析および評価法の開発
- 錯体の電気化学的挙動の解明とその酸化還元触媒への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- (2-ベンズイミダゾリル)ピリジンとビス(2-ピリジル)ピラジンを有する非対称架橋配位子をもつルテニウム二核錯体の酸化電位は、溶液のpH増加とともにベンズイミダゾリル基をもつRuサイトは負電位側にシフトし、ピラジン基をもつRuサイトの電位は変化しない。このことから、この二核錯体は分子内に参照電位を持つpHプローブとして働くことがわかる。
- ビス(2-ベンズイミダゾリル)ピリジンをもつRu錯体を金電極上に自己組織化(SAM)膜として固定化した。このSAM膜では、ベンズイミダゾリル基のプロトン化および脱プロトン化によりボルタモグラムの形が大きく変化する。酸化電位のpH依存性からプロトン共役電子移動系であることが明らかになった。SAM膜上に蛍光プローブとして脂溶性のフロオレセインを固定し、電位変化をさせたとこら蛍光のスイッチングが見られたことから、電位変化によるプロトン移動の視覚化が可能となった。
- 金属錯体の異相界面への配向制御は、錯体の物性をコントロールするときの基本的な課題である。そこで、一連の長鎖アルキル基をもつ四座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジルおよび三座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジンを有す

るルテニウム錯体を新たに合成した。これらはいずれも水面上でラングミュアプロジェクト単分子膜として安定であり、種々の固体基板上に固定化することができる。特に、金属イオンに配位可能な第二配位子を有する両親媒性錯体では水面上で錯形成することが明らかになった。

- d) 水面上に展開した両親媒性ルテニウム錯体から放出される光電子しきいエネルギーが表面圧-面積曲線とはほぼ同じシグモイド型の変化を示し、液体膜から凝縮膜への遷移を紫外光電子分光法からも明らかにできることがわかった。このことは水面での凝集状態や電子状態をその場観察できることを示している。さらに、長鎖アルキル基をもつ三座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジンが配位したルテニウム錯体のLB膜ではドメイン形成をしていることを原子間力顕微鏡から明らかにした。さらに、高感度反射FTIRから固体上に写し取ったLB膜のアルキル基の配向についても考察した。
- e) 四座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジンをもつトランス型ルテニウム錯体はスチレンのスチレンオキシドへの酸化を触媒することがわかった。そこで、この錯体の電気化学測定を行い、Ru(IV)の酸化状態の存在を明らかにすることができた。また、新規ルテニウム二核および三核有機金属錯体の酸化還元挙動では酸化に伴う構造変化があることがわかった。

B-1) 学術論文

K. TANAKA, A. ICHIMURA, I. KINOSHITA, M. HAGA, W. MORI, M. KATO and S. YANO, "Comparison with Several Oxidation States of Ruthenium Binuclear Complexes; Ruthenium Analogue for Iron-Protein Active Site Model" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 127-132 (1996).

T. TANASE, Y. YAMADA, K. TANAKA, T. MIYAZU, M. KATO, K. LEE, Y. SUGIHARA, W. MORI, A. ICHIMURA, I. KINOSHITA, Y. YAMAMOTO, M. HAGA, Y. SASAKI and S. YANO, "Synthesis, Structures, and Spectroscopic, Magnetic, and Electrochemical Properties of (μ -Alkoxo)bis(μ -carboxylato)-diruthenium Complexes, $M[Ru_2(dhpta)(\mu-O_2CR)_2]$ ($M = Na$ and K , $dhptaH_2 = 1,3$ -Diamino-2-hydroxypropanetetraacetic Acid)," *Inorg. Chem.* **35**, 6230-6239 (1996).

A. HIRAI, H. MONJUSHIRO and H. WATARAI, "Laser-Photophoresis of a Single Droplet in o/w Emulsions," *Langmuir* **12**, 5570 (1996).

K. MASHIMA, N. KOMURA, T. YAMAGATA, K. TANI and M. HAGA, "Synthesis and Crystal Structure of A Cationic Trinuclear Ruthenium(II) Complex $[Ru_3(\mu^2-Cl)_3(\mu^3-Cl)_2\{1,2$ -bis(diphenylphosphino)benzene $\}_3]PF_6$," *Inorg. Chem.* **36**, 2908 (1997).

K. MIZUSIMA, M. NAKAURA, S-B. PARK, H. NISHIYAMA, H. MONJUSHIRO, K. HARADA and M. HAGA, "Ruthenium(II) Complexes with Tetradentate 6,6'-Bis(oxazolonyl or benzimidazolyl)-2,2'-bipyridine Ligand: Synthesis, Electrochemical Properties, and Catalytic Reactivities," *Inorg. Chim. Acta* **261**, 175 (1997).

H. MONJUSHIRO, K. HARADA, M. NAKAURA, N. KATO, M. HAGA, M. RYAN and A. B. P. LEVER, "Preparation of Surfactant Ruthenium Complexes Containing (Benzimidazolyl)pyridine Derivatives with Long Alkyl Chains," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294**, 15-18 (1997).

A. INAGAKI, Y. TAKAYA, T. TAKAMORI, H. SUZUKI, M. TANAKA and M. HAGA, "Trinuclear Ruthenium Complex with a Face-Capping Benzene Ligand. Hapticity Change Induced by Two-Electron Redox Reaction," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 625-626 (1997).

M. D. HOSSAIN, M. HAGA, H. MONJUSHIRO, B. GHOLAMKHAHASS, K. NOZAKI and T. OHNO, "Synthesis and Photoinduced Electron Transfer Processes in $Ru(II)(bpy)_2/Os(III)(bpy)_2$ -Based Triad Complexes Containing Functionalized Diimide Ligands," *Chem. Lett.* 573 (1997).

M. HIRATA, H. MONJUSHIRO, R. SAEKI, J. ONOE, H. NAKAMATSU, T. MUKOYAMA, H. ADACHI and K. TAKEUCHI, "Valence Electronic Structure of Uranyl Nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *J. Electron Spectrosc.* **83**, 59 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. NAKAURA, N. KATO, H. MONJUSHIRO, M. RYAN, A. B. P. LEVER and M. HAGA, "Preparation of Surfactant Ruthenium Complexes Containing (Benzimidazolyl)pyridine Derivatives with Long Alkyl Chains," *Proceeding of 1st Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics* 99 (1996).

M. HAGA, H. MONJUSHIRO, Y. KAWATA and N. KATO, "Molecular Assembly of Ru Complexes Towards Molecular Protonic Devices," *Proceeding of The 16th International Conference on Catalysis(Taniguchi Conference)* 65 (1997).

B-3) 総説、著書

文珠四郎秀昭,「大気下での光電子分析法」, *ぶんせき* 207 (1997).

B-4) 招待講演

芳賀正明,「スイッチング機能を有する金属錯体」, 有機エレクトロニクス材料研究会, 東京, 1997年1月.

芳賀正明,「分子配列および配向を制御したルテニウム多核錯体の分子構築とその電気化学」, 第47回錯体化学討論会, 盛岡, 1997年9月.

MASA-AKI HAGA, "Molecular Assembly of Ru Complexes Towards Molecular Protonic Devices," The 16th International Conference on Catalysis(Taniguchi Conference), Sanda, Hyogo, November 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

錯体化学研究会運営委員 (1995.11-1997.10).

基礎錯体工学会運営委員 (1994.10-).

日本ポーラログラフ学会評議員 (1997.10-).

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス編集委員 (1990.4-1992.3).

学会の組織委員

第59回岡崎コンファレンス「Molecular Architecture and Function of Inorganic Self-Assembled Multilayers」組織委員

分子研研究会「ナノメートルスケールの錯体の構造と機能」組織委員

B-7) 他大学での講義

岐阜大学工学部,「無機化学特論」, 1996年10月 - 1997年3月.

C) 研究活動の課題と展望

表面錯体化学の確立のために基礎的な界面における錯形成に力を入れて研究を進めてきた。本年の研究から基板と錯体あるいは配位子との相互作用の強さおよび配向が次の層の構築には重要であることが明らかになってきた。ここまでは、単

分子層レベルの分子配列および構築をおこなってきたので、今後は多層膜構築が次の課題である。また、界面での酸化に伴うプロトン移動を用いたプロトンポンプの構築に対する基礎的知見もそろってきた。次にはこれらを組織化してシステムとして組み上げ、さらに機能性発現を目指したいと考えている。いずれも多層構造の分子構築がキーとなる。

櫻井 武 (助教授)*)

A-1) 専門領域: 生物無機化学、生化学、錯体化学

A-2) 研究課題:

- a) 脱窒に関わる金属酵素の構造・活性相関と分子進化
- b) マルチ銅オキシダーゼの三核銅クラスターの磁氣的性質と酸素の4電子還元
- c) ブルー銅タンパク質、チトクロムの電子移動反応と分子認識
- d) プロモペルオキシダーゼのキャラクタリゼーションと酵素活性スイッチとしてのパナジウム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 脱窒の過程においてブラックボックスであったNOをN₂Oへと変換する過程を触媒するNOリダクターゼを単離して、吸収、MCD、ESRスペクトルによってこの膜タンパク質を分光学的にキャラクタリゼした。NOリダクターゼが二つのサブユニットから成るコンプレックスであり、三種のヘムと非ヘム鉄を活性中心として有していることを明らかにした。次いで、ゲノミックローニングを行い、一次配列を決定し、三次元モデルを構築した。さらに、チトクロムオキシダーゼの先祖酵素という観点から、分子進化論的検討を加えた。
- b) アスコルビン酸オキシダーゼ及びラッカーゼの三核銅クラスターにおけるタイプ2銅の異常な磁氣的性質の詳細を明らかにするために、極低温から室温に至る広範な温度領域でESRおよびSQUID測定を行った。タイプ2銅の近傍に位置するタイプ3銅の反強磁性相互作用によってタイプ2銅の異常性を説明した。また、三核銅クラスターにおける酸素の還元中間体を検出し、そのキャラクタリゼーションを行いつつある。
- c) 疎水性相互作用や静電的相互作用する部位を備えた新規なRu錯体を合成し、アズリンとの電子移動反応をストップフローによって追跡した。アズリンの北側の疎水性の高い領域と錯体の局部との相互作用によってお互いの認識が行われ、電子移動が実現されることがわかった。
- d) ツルアラメのプロモペルオキシダーゼを単離し、パナジウム酵素であることを明らかにした。アポ酵素は全く異なる酵素活性であるフォスファターゼ活性を示すことから、生体系における金属イオンの新規な役割として、スイッチ機能があることがわかった。

B-1) 学術論文

T. SAKURAI, F. NOSE, T. FUJIKI and S. SUZUKI, "Reduction and Oxidation of Blue Copper Proteins, Azurin, Pseudoazurin, Ume cyanin, Stellacyanin, Plantacyanin, and Plastocyanin Approached by Cyclic and Potential Step Voltammetries," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2855-2862 (1996).

K. TSUKAHARA, C. KIMURA and T. SAKURAI, "Intracomplex Quenching by Copper(II) Ion of Excited Singlet and Triplet States of Zinc Myoglobin Modified with Diethylenetriaminepentaacetic Acid," *Chem. Lett.* 601-602 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Isolation and Characterization of Nitric Oxide from *Paracoccus halodenitrificans*," *Biochemistry* **36**, 13809-13815 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. SHIMIZU, T. SAKURAI, S. YAMAGUCHI and T. SAMEJIMA, "Mutation of Bilirubin Oxidase by Protein Engineering for Elucidating Electron Transfer Pathway," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 56 (1997).

T. SAKURAI, H. HUANG, H. MONJUSHIRO and S. TAKEDA, "SQUID and EPR of the Trinuclear Center in Laccase and Ascorbate Oxidase," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 57 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Isolation and Characterization of Nitric Oxide(NO) Reductase from a Denitrifying Bacterium, *Paracoccus halodenitrificans*," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 105 (1997).

K. TSUKAHARA, M. MATSUI and T. SAKURAI, "Preparation and Characterization of Myoglobin Modified with Diethylenetriaminepentaacetatocobaltate(III)," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 409 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Magnetic Property of Nitric Oxide Reductase from *Paracoccus halodenitrificans*," 2nd International Conference on Bioradicals and 5th International Workshop on ESR(EPR) Imaging and in vivo ESR Spectroscopy 18 (1997).

T. SAKURAI, H. HUANG, H. MONJUSHIRO and S. TAKEDA, "Magnetic Property of the Trinuclear Center in Multicopper Oxidases, Laccase and Ascorbate Oxidase," *Seventh Asian Chem. Cong.* 52 (1997).

B-3) 総説、著書

T. SAKURAI and S. SUZUKI, "Spectroscopy of Cucumber Ascorbate Oxidase and Fungal Laccase," in *MultiCopper Oxidases*, A. Messerschmidt, Ed., World Sci., 1997, pp. 225-250.

B-7) 他大学での講義

金沢大学薬学部, 「錯体化学」, 1997年8月5日 - 8日.

C) 研究活動の課題と展望

酸素呼吸より古い呼吸方法である脱窒に関わる酵素群は、それらのメカニズムを解明することの意義があるばかりではなく、酸素呼吸系へと分子進化を遂げるプロトタイプとなったという点や地球上において窒素酸化物が生成される主要なプロセスであるという点において、基礎から環境問題にまで至る広範な問題を内包している。したがって、基礎研究ばかりでなく、応用的な視点も望まれるであろう。生物による酸素の4電子還元は三核銅クラスターとヘム銅中心によって行われているが、後者の研究者層は極めて厚いにも関わらず、酸素化反応中心としての機能も有している銅クラスターの研究は著しく手薄であり、反応機構に関するブレークスルーを行うことが望まれる段階にある。ブルー銅タンパク質やチトクロムのような比較的分子量の小さいタンパク質の関わる電子移動反応およびその関連研究は、新規参入が相次ぎ、未はや、例を増やしているだけという状況にある。出来ることをテーマとするのではなく、生体高分子の特徴である高選択性のような機能と関連した展開を行うなど、出来ることを開拓する必要がある。

* 1996年4月1日着任

錯体触媒研究部門

塩谷光彦(教授)

A-1) 専門領域:生体分子科学

A-2) 研究課題:

- a) 特定のDNA塩基配列を標的とする人工金属錯体の分子設計
- b) DNAのde novo設計:金属整列能や不斉触媒能をもつ人工DNAのデザインと合成
- c) DNAを鋳型とする金属イオン誘起型分子集合体の構築
- d) DNA結合能およびスイッチング機能をもつペプチド金属錯体の合成
- e) DNAポリメラーゼ様リガーゼ機能をもつ二核金属錯体の合成
- f) 金属医薬品の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) DNAのチミン塩基に選択的に結合する亜鉛錯体が、RNAポリメラーゼII転写系のプロモーター領域にあるATクラスター部位の二本鎖構造を不安定化することを、融解実験やNMRの実験により明らかにした。また、アミドペンダントをもつ大環状テルビウム錯体がグアニンを多く含むDNAに結合して、グアニン塩基からテルビウムへのエネルギー移動に基づく蛍光を発することを見出した。本錯体は、四重鎖構造をもつテロメアDNAとも有効な相互作用を示したので、現在、制ガン剤の開発と関連してテロメラーゼ活性について検討中である。
- b) 金属整列能や不斉触媒能をもつ人工DNAのデザインと合成:核酸塩基の代わりに金属配位子を有し、金属錯生成により二本鎖構造或いはその他の高次構造を形成する人工DNAを合成している。最近、金属配位能をもつフェニレンジアミンを核酸塩基として導入することに成功した。これをDNA自動合成機に導入してオリゴマーを合成し、分子電線、不斉触媒、金属イオンを活性点とするDNA構造スイッチング、転写調節などに展開する予定である。
- c) 生体内の遺伝情報を司るDNAは、お互いに相補的な塩基配列を持つ二本の直鎖状高分子が水素結合、 π -スタッキング、疎水性相互作用により二重らせん構造を形成している。本研究では、DNAの主鎖を形成するリン酸ジエステル結合の代わりに金属錯形成あるいは芳香環同士のスタッキングによりモノマー核酸がテンプレートDNA上に自発的に集合し、二本鎖構造を形成する人工核酸の創製を目指している。これまでに核酸モノマーの合成が終了しており、現在、一本鎖鋳型DNAに対して核酸モノマーが相補的に配列するかどうかについて、種々の分光学的手法により検討している。
- d) 金属配位能をもつアミノ酸をペプチドの適当な位置に導入することにより、機能性金属錯体を担持した直線型および環状型ペプチドオリゴマーを合成し、その構造をNMRや質量分析などにより同定した。現在、金属イオンやゲスト分子によるスイッチング機能を調べている。
- e) DNAポリメラーゼの二核金属活性中心のモデルとして、新しい二核金属錯体のデザインと合成を行っている。これまで、二核金属錯体を用いた加水分解モデルは多く報告されているが、DNAリン酸ジエステル結合を形成させるリガーゼ機能をもつ二核金属錯体は全く報告されていない。加水分解酵素とポリメラーゼの構造および反応機構の類似性から人工系でも具現化が可能と考える。
- f) システインとターピリジンを配位子とする白金錯体の誘導体が強力な抗テロメラーゼ活性を有することを見出した。テロメラーゼは染色体末端のテロメアDNAの複製や維持(老化現象)と密接な関係があるため、テロメアDNA結合剤や抗テロメラー

ゼ化合物は理想的な制ガン剤となると期待されている。現在、白金錯体とテロメアDNAモデルとの相互作用およびその機構について検討している。

B-1) 学術論文

X. H. BU, D. L. AN, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Copper(II) Complex of New Dioxocyclam Appended with Two 8-Methylquinoline as Additional Donor Pendants," *Inorg. Chim. Acta* **249**, 125-130 (1996).

X. H. BU, D. L. AN, Z. A. ZHU, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Crystal Structure and Properties of the Nickel(II) Complex of a New Dioxo[13]aneN₄ bearing Quinoline Pendants. Striking Differences with Its Copper Analogue," *Polyhedron* **16**, 179-185 (1997).

X. H. BU, D. L. AN, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Crystal Structure and Properties of the Copper(II) Complex of a New Dioxocyclam Appended with 8-Methylquinoline as Donor Pendant (Dioxocyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-2,4-dione)," *J. Inclusion Phenom.* **27**, 245-258 (1997).

E. KIMURA, M. SASADA, M. SHIONOYA, T. KOIKE, H. KUROSAKI and M. SHIRO, "Structure and O₂-Uptake Properties of a Novel Nickel(II) Complex of Pyridyl-Pendant Dioxocyclam (1-(2-Pyridyl)methyl-5,7-Dioxo-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane)," *J. Bioinorg. Chem.* **2**, 74-82 (1997).

E. KIMURA, T. IKEDA and M. SHIONOYA, "Macrocyclic Metal Complexes for Selective Recognition of Nucleic Acid Bases and Manipulation of Gene Expression," *Pure & Appl. Chem.* **69**, 2187-2195 (1997).

E. KIMURA, T. IKEDA, S. AOKI and M. SHIONOYA, "Macrocyclic Zinc(II) Complexes for Selective Recognition of Nucleobases in Single- and Double-Stranded Polynucleotides," *J. Bioinorg. Chem.* in press.

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. SHIONOYA, A. OJIDA, M. SHIOTSUKA, M. TASAKA and K. TANAKA, "Metal Complexes Targeting AT-Cluster Domains of Double-Stranded DNA," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 346 (1997).

M. SHIONOYA, "Supramolecular Control of DNA by Metal Complexes," *Proceedings of the 8th CBM International Symposium* **8**, 15-18 (1997).

B-3) 総説、著書

E. KIMURA, T. KOIKE and M. SHIONOYA, "Advances in Zinc Enzyme Models by Small, Mononuclear Zinc(II) Complexes" in *Structure and Bonding: Metal Sites in Proteins and Models, Phosphatase, Lewis Acid and Vanadium*, P. J. Sadler, Ed., Springer; Berlin, **89**, 1-28 (1997).

B-4) 招待講演

塩谷光彦, 「大環状ポリアミン亜鉛(II)錯体の抗HIV活性」, 金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 広島, 1996年5月.

塩谷光彦, 「金属錯体による核酸の認識および変換」, 機能性ホスト・ゲスト化学研究会第2回サマーセミナー, 筑波, 1996年7月.

M. SHIONOYA, “Zinc Complexes as Targeting Agents for Nucleic Acids,” Nankai University Colloquium, Tianjin (China), September 1996.

塩谷光彦, 「核酸分子構造を認識・変換する機能性金属錯体」, 日本化学会第71秋季年会, 福岡, 1996年10月.

M. SHIONOYA, “Structural and Functional Control of DNA by Metal Complexes,” Seventh Asian Chemical Congress, Hiroshima, May 1997.

塩谷光彦, 「DNAと金属錯体が関与する超分子形成と機能」, 日本薬学会北海道支部講演会, 札幌, 1997年6月.

塩谷光彦, 「金属錯体が誘起するDNAの構造変換と機能発現」, 第12回生体成分の分析化学シンポジウム, 広島, 1997年8月.

M. SHIONOYA, “Supramolecular Control of DNA by Metal Complexes,” The 8th CBM International Symposium on Biofunctional Molecules, Pohang (Korea), November 1997.

塩谷光彦, 「超生物的分子デザイン」, 科学技術交流財団定例会, 岡崎, 1997年11月.

M. SHIONOYA, “Structural and Functional Control of DNA by Metal Complexes,” Asian Academy Seminar — Supramolecular Organization in Chemistry, Material Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会生体機能関連化学部会若手の会中国四国支部幹事 (1993-1995).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事 (1995-).

錯体化学研究会運営委員 (1997-).

日本化学会生命化学研究会理事 (1998-).

学術雑誌編集委員

日本薬学会ファルマシアトピックス専門委員 (1993-95).

学会の組織委員

日本化学会生体機能関連化学講習会実行委員長 (1996).

The 8th Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織委員 (1997).

Asian Academy Seminar 組織委員会事務局 (1997).

第1回日本化学会生命化学研究会シンポジウム実行委員長 (1998).

B-7) 他大学での講義

東京大学薬学部, 「創薬科学II」, 1997年5月9日.

北海道大学薬学部, 「核酸と金属錯体の相互作用」, 1997年6月2日.

C) 研究活動の課題と展望

近年 機能性分子設計の基盤は、原子や原子間結合から、分子や分子間相互作用に移行しつつある。これは、原子・分子・分子集合体からマクロな材料に至る構造の階層性が、機能の階層性と密接に対応していることが広く認識されるようになった結果である。新しい機能性分子を設計する場合、分子機能発現の場となる骨格構造を、単独分子或いは分子集合体としていかに設計するかということが重要となる。DNAやタンパク質は、高度に制御された折り畳み構造により高い機能を発現

している。これらの一次構造 立体構造 分子機能を結ぶ法則性をベースとして、分子レベルで生体分子を再構築する（ディノーボ（de novo）設計）ことにより、既存の生体分子機能を超えた、あるいは全く新しい機能を示す分子や分子集合体を創製できることが期待される。原子・分子間を結びつけたり電子やエネルギーを受け渡す機能をもつ金属イオンを組み合わせることによって、自由度の大きい生体分子のディノーボ設計を行い、新しい分子構築の世界を切り拓きたいと考えている。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域:錯体化学

A-2) 研究課題:

- 二酸化炭素由来の金属 - CO結合開裂抑制によるCO₂の多電子還元反応
- 配位子の酸化還元反応を利用した金属サイトの反応性制御
- プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化還元反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 金属アシル錯体を經由する二酸化炭素の多電子還元反応の開発
- 電解質としての4級アルキルアンモニウム塩をアルキル化剤とする1段階の二酸化炭素還元反応での選択的ケトン合成法の確立
- CO, CO₂, CO₃²⁻間の可逆的交換反応の確立による非プロトン性溶媒中での炭素 - 炭素結合生成を伴う二酸化炭素還元反応への展開
- アコ金属錯体のプロトン解離平衡と共役した金属錯体の酸化還元反応による新規反応活性種の創成

B-1) 学術論文

T. DANIEL, H. NAGAO, H. NAKAJIMA, K. TANAKA and A. NAKAMURA, "Seven-Coordinated 2,2':6'2"-Terpyridine-molybdenum(ii) Complexes: Synthesis, Structure and Reactivity of [Mo(CO)(C₇H₈)(4-,4',4"-R3terpy)X]X' (R= H or tBu)," *J. Organometallic Chem.* **509**, 225 (1996).

K. TOYOHARA, H. NAGAO, T. ADACHI, T. YOSHIDA and K. TANAKA, "Crystal Structure of [Ru(bpy)₂(CO)(η¹-C(O)OH)]⁺ (bpy =2,2'-bipyridine) as a Key Intermediate in CO₂/CO Conversion," *Chem. Lett.* **27** (1996).

H. NAKAJIMA, H. NAGAO and K. TANAKA, "Control of the Co-ordination Mode of 1,5-Naphthylidene Ligated to Ruthenium(II) Bipyridine Complexes," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1405 (1996).

T. OOKUBO, H. SUGIMOTO, T. NAGAYAMA, H. MASUDA, T. SATO, K. TANAKA, Y. MAEDA, H. OKAWA, Y. HAYASHI, A. UEHARA and M. SUZUKI, "cis-μ-1,2-Peroxo Diiron Complex: Structure and Reversible Oxygenation," *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 701 (1996).

K. TANAKA, Y. KUSHI, K. TSUGE, Kiyotuna, K. TOYOHARA, T. NISHIOKA and K. ISOBE, "Catalytic Generation of Oxalate through Activation of Two CO₂ Molecules on [(IrCp*)₂(Ir-η⁴-Cp*CH₂CN)(μ³-S)₂]," *Inorg. Chem.* **37**, 120 (1998).

H. NAKAJIMA, T. TSUGE and K. TANAKA, "Oxide Transfer Reaction from Carbonate to Metal-CO Complex, Affording Metal-η¹-CO₂ Complex and Carbon Dioxide," *Chem. Lett.* 485 (1997).

M. ALI, H. SATO, T. MIZUKAWA, K. TSUGE, M. HAGA and K. TANAKA, "Selective formation of HCOO⁻ and C₂O₄²⁻ in Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Mono- and Dinuclear Ruthenium Complexes," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* in press.

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, "Activation of CO₂ Directed toward Highly Reduced Products and C2 Compounds," *Proceedings of EUCCR-V* 5, 38-39 (1997).

H. HAYASHI, S. FUJINAMI, M. SUZUKI, K. TANAKA and A. UEHARA, "Dioxygen-Reactivity of a Copper(I) Complex with Tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin," *J. Inorg. Biochem.* 67, 66 (1997).

K. TSUGE, M. KURIHARA, S. DANIELE and K. TANAKA, "Electronic Structure of Ruthenium-Dioxolene-Terpyridine Complexes," *Inorg. Biochem.* 67, 440 (1997).

B-3) 総説、著書

K. TANAKA and K. TSUGE, "Activation of CO₂ on Metal Complexes Directed Toward Multi-electron Reduction and Carbon-Carbon Bond Formation," *Trends in Chem.* 4, 145 (1996).

K. TANAKA and K. Tsuge, "Catalysts of Reduction of CO₂" in *Photochemical Energy Conversion*, M. Kaneko, Ed., IPC, 1997, p. 225.

K. TANAKA, "Reduction of CO₂ Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Activation of CO₂ Directed toward Highly Reduced Products and C2 Compounds," 5th China-Japan Bilateral Symposium on Effective Utilization of Carbon Resources (EUCCR-V), Chengdu (China), September 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員 (1990-1993).

錯体化学研究会事務局長 (1990-).

学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長 (1990-1994).

第8回生物無機化学国際会議組織委員 (1995-1997).

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-1994).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992-1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義

北陸先端大学,「二酸化炭素の化学」, 1997年6月.

C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に、金属 - $^{-1}$ - CO₂錯体では C - O結合の一つは酸素へのプロトン付加あるいはCO₂へのO²⁻移動反応(還元的不均化反応)により容易に切断されて金属 - CO錯体に変換される。したがって、金属錯体によるCO₂の多電子還元反応では、CO発生を伴わずに金属 - CO結合の還元的活性化を行い、カルボニル炭素の反応性を高めることが必要である。このような反応系では金属 - CO錯体の熱反応とは異なり、求核試薬がカルボニル炭素と反応することからCO₂を原料とする新たな反応系の開発が期待される。また、アコ金属錯体からのプロトン解離平衡と配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度により金属錯体の電子状態の制御が可能となり、プロトン濃度勾配を利用した金属錯体の活性化ならびにエネルギー変換素子の開発を行う。

藤 田 誠 (助 教 授)

A-1) 専門領域: 錯体化学、有機化学

A-2) 研究課題

- a) 遷移金属を活用した自己集合性分子システムの設計と創製
- b) 配位結合性高分子の構築と機能発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Pd(II)核を四隅に配置した自己集合性正方形錯体(Molecular Square)の構造をX線結晶構造解析で決定するとともに、配位子の構造によっては、正方形錯体が大環状三核錯体と平衡にあることを明らかにした。また、Pd(II)核を含む自己集合性カテナン錯体について、単環構造からカテナンへの構造変化は、トランスメタル化をくり返す機構で進行することを明らかにした。さらにカテナン生成の駆動力を明らかにし、環状錯体が約3.5 の内部空孔を持てば、自発的かつ定量的にカテナンが生成することを明らかにした。一方、三座配位子の配位部位をPd(II)核上で90度の角度で分子集合させると、 M_6L_4 の組成で三次元的に閉じたナノ構造体が自己集合することを見い出した。その際、配位子の構造により、球状に近いアダマンタン型構造をとるもの、配位子がPd(II)二核を非等価に架橋した大環状構造をとるものが見い出された。さらには、三次元かご型錯体は、その空孔内で極めて特異的なゲスト認識をすることが明らかとなった。
- b) Cd(II)イオンを柔軟な構造の配位子で架橋すると二次元網目構造の無限骨格が生成し、網目内に種々のゲストを取り込むことを見い出した。網目の大きさはゲストサイズに応じて自在に広がるため、オーダーメイドな包接錯体の合成ができる。ゲストの種類によっては三次元的なダイヤモンド構造のホスト骨格が得られた。

B-4) 招待講演

藤田誠、「自己集合性分子システム」、第13回機能性ホスト・ゲスト化学研究会、慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス、1997年3月。

藤田誠、「自己組織化による超分子構造の構築」、第46回高分子学会 年次大会、東京工業大学大岡山キャンパス、1997年5月。

藤田誠、「配位結合性高分子」、高分子エレクトロニクス研究会「分子集合系ホトニクスエレクトロニクス機能の最近の話題」、上智大学、1997年6月。

藤田誠、「自己集積するポリマー」、高分子可能性講座、東京理科大学、1997年6月。

藤田誠、「自己組織性精密分子システム」、第45回高分子夏季大学、裏磐梯猫魔ホテル、1997年7月。

藤田誠、「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」、第19回有機化学コロキウム、蔵王ハイツ、1997年7月。

藤田誠、「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」、生体機能関連化学若手の会サマースクールプログラム、分子科学研究所、1997年7月。

藤田誠、「自己集合性ナノ超分子錯体の創製と機能発現」、文部省科学研究費補助金重点領域研究「新高分子ナノ組織体」第三回公開シンポジウム、千里ライフサイエンスセンター、1997年8月。

藤田誠、「自己集合による三次元ナノ超分子錯体の構築」、分子研研究会「ナノメートルスケールの錯体の構造と機能」、分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター、1997年8月。

藤田誠,「分子の環をつなぐ - インターロック・ゲーム」,「錯体化学若手の会夏の学校」,「生物無機化学研究会夏期セミナー」, 奥浜名湖 浜名湖レークサイドプラザ, 1997年8月.

藤田誠,「配位結合性有機ゼオライト」,第28回中部化学関係学会支部連合秋季大会,静岡大学,1997年10月.

藤田誠,「配位結合性有機ゼオライトの構築」,平成9年度科学研究費基盤研究(C)全体会議「活性金属の化学マニピュレーション」,北海道大学百年記念会館,1997年10月.

藤田誠,「超分子自己集合」,1997年度徳島地区化学講演会,徳島大学,1997年10月.

藤田誠,「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」,第9回名古屋コンファレンス「自己組織化の化学 - 物質から生命まで - 」,愛知厚生年金会館,1997年11月.

藤田誠,「分子の環をつなぐ」,有機化学研究会(白鷺セミナー)第9回講演会,大阪府立大学学術交流会館多目的ホール,1997年12月.

藤田誠,「遷移金属を活用した分子集合系の構築」,第2回公開シンポジウム:文部省科学研究費・基盤研究(B)金属錯体液晶の合成とその機能性」,岡崎コンファレンスセンター,1997年12月.

M. FUJITA, “Creation of Chemically Localized Environments through Molecular Self-Assembly,” The Nagoya COE Conference on Molecular Design of Reaction Centers, Nagoya, January 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembled Macrocycles, Catenanes, and Cages Containing Transition Metals in Their Backbones,” 80th Canadian Society for Chemistry Conference and Exhibition, Windsor (Canada), June 1997.

M. FUJITA, “Supramolecular Self-Assembly of Catenanes and Cages through Coordination,” International Symposium on “Recent Progress in Coordination Chemistry” (Pre-Symposium of the XXII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Seoul), August 1997.

M. FUJITA, “Coordination Networks Directed Toward Organic Zeolites,” The 59th Okazaki Conference, Okazaki, August 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembling Molecular Systems through Coordination,” 7th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers, Baoding (China), August 1997.

M. FUJITA, “Supramolecular Self-assembly through Coordination,” International Yokohama Conference on Organic Synthesis (12th Nozaki Conference), Yokohama, November 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembled Coordination Materials With Specific Network Topologies: Molecular Grids, Nets, Ladders, and Bricks,” Crystal Engineering at the 5th Chemical Congress of North America, Cancun (Mexico), November 1997.

M. FUJITA, “Metal-Mediated Self-Assembly of Three-Dimensional Synthetic Receptors,” Asian Academy Seminar on Supramolecular Organization in Chemistry, Material Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

Crystal Engineering (Elsevier)編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

ナノスケール($1-10^2$ nm)やメソスケール(10^2-10^6 nm)からミクロスケール($> 10^6$ nm)にいたるまでの構造を精密制御し 特異な機能や物性をもった物質群を創製することは、次世代物質科学における重要な課題の一つである。既存の合成化学的手

法では、このような構造の精密制御は困難で、ブレイクスルー的な物質構築原理の創出が必要である。一方、自然界では小分子に始まる構造的階層（たとえばアミノ酸、タンパク、集合体、細胞、組織・・・）によりこの領域が制覇され、究極的な機能を持つ生体構造がつくられている。我々が生体分子にも匹敵する機能を持った分子を構築するためには、自然界に学び、このような階層的な物質構築を巧みに人工的な系に組み込むことが重要であると考えられる。このような点に着目し、分子構造を基盤としたナノ構造、メゾ構造、マイクロ構造に焦点をあて、これらの階層的構造体を構築する新概念や新手法、さらには従来の小分子には見られない、ナノ・メゾ・マイクロ構造体ならではの機能を中心に研究を展開したい。

3-9 研究施設

電子計算機センター

青 柳 睦 (助教授)

A-1) 専門領域:理論化学

A-2) 研究課題:

- 高振動励起状態の理論的研究
- 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究
- 分子軌道並列計算手法の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- OCSの紫外光解離に関する電子基底及び励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を、状態平均多参照配置SCF軌道を基底とした配置間相互作用法(MR-CI)により決定し、非断熱遷移を含む解離ダイナミクスおよび生成物(CO)の内部状態分布を波束動力学法により解析した。その結果、生成物S(¹D₂)及びS(³P_{0,1})の速度角度分布から解離過程には2つのチャンネルが存在する可能性を示唆した。分子研の鈴木グループらの光イオン化画像観測法による実験事実を明確に説明することができた。ホルムアルデヒド分子の高い振動励起エネルギー領域において、固有値に対する摂動パラメタの2次微分(曲率)の分布を調べることで、振動準位構造とコリオリ摂動に対する状態の安定性及びK-mixingの様相を理論的に解析した。ここで求めた曲率分布の結果を他の簡単な量子カオス系(スクジウムピリヤード、スタンダードマップ)と比較した結果、ホルムアルデヒド系は高励起状態においても比較的長周期の準周期軌道が混在し小曲率を持つ準位の割合が大きい点で、スタジアムピリヤード系の分布に近いことを示した。非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で、簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。非可積分系の反交差と実軌道との関係を調べるために、スタジアムピリヤード系に対するトレース公式を求め、フーリエ解析により量子力学的な結果との定量的な比較を行なった。次に、パラメタによる固有値変化に対して透熱変換を導入し、この結果、短い周期軌道への依存性が增大することを示した。さらに、周期軌道量子化を行ない、反交差が半古典的に再現されることを確認した。これらの解析から非可積分系における反交差の起源は、簡単な周期軌道の周囲に存在する長い周期を持つ複雑な軌道であることを示すことができた。
- フッ化炭化水素(HFC)とOHラジカルとの反応は、フロン地球温暖化への影響等に関する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系及びエタン系HFCとOHとの反応経路を決定し、変分的遷移状態理論により反応速度定数求めた。また、1次元化した反応経路と他の自由度との相互作用の様相がそれぞれのHFCで異なるため、HFCから水素が脱離する過程でのトンネル確率の評価に大きく影響することが解った。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に関する50以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し、反応の経路を探索した。その結果シランの反応では、酸化の2段階目でSiH₂ + O₂の反応経路にOSiH₂O及びOSiHOH中間体が重要な役割を果たしていることを示した。ホスフィンの酸化反応では、PH₂ + O₂から高振動励起されたPH₂O₂が生成され、環状のOPH₂Oを経てOPH₂Oに至る経路と、HPOOHを経てHPO + OHへと分解する経路が競合することを示した。その他、グリーン関数表現による確率演算子の固有値から多原子分子の全反応確率を効率よく求める方法を開発中である。

- c) 非経験的分子軌道計算を並列処理するための新たな手法を開発し、生体関連分子、金属クラスター等、従来の理論では計算が困難な系に並列手法を応用した。ネットワークで結合された複数台の高速計算機を用い、リチナル分子、ベリリウム及びリチウム等のアルカリ金属クラスターの電子状態計算を行なった。現在 *s*及び*p*型のガウス型関数から構成される関数系を原子中心以外に配置する基底系(Floating Gaussian Basis)を用いたアルゴリズムを新規に開発し、金属クラスターの計算に応用する研究を進めている。

B-1) 学術論文

S. NANBU, S. MINAMINO and M. AOYAGI, "Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Dynamics of CaNC/CaCN," *J. Chem. Phys.* **106**, 8073 (1997).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, H. NAGAI, A. TAKAHASHI, M. AOYAGI and S. MINAMINO, "Ab Initio Energetics Calculation of Elementary Reactions Relevant to Low Temperature Silane Oxidation by Gaussian-2 Theory," *J. Phys. Chem. A* **101**, 6015 (1997).

T. KODAMA, M. KATO, K. MOGI, M. AOYAGI and T. KATO, "ESR Measurements of C60- Anion Crystals," *Molecular Physics Report* **18**, 121-126 (1997).

B-4) 招待講演

青柳睦, 「分散並列環境における大規模分子軌道計算」, 電総研研究会, 電子技術総合研究所, つくば市, 1997年3月26 - 27日.

青柳睦, 「分子軌道計算のための並列分散システムの開発」, 総合情報処理センターシンポジウム, 東京工業大学, 東京, 1997年5月8日.

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論、ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、配置間相互作用法等の電子相関を記述する既存理論の検討と並列処理に適した新たな方法論の開発を行って行きたい。これによって化学的に興味のある大規模系への応用が可能となるだけでなく、反応力学の基礎となるポテンシャル曲面を精密計算できる範囲が拡張される。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に現実的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦 (助 教 授)

A-1) 専門領域: 量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題

- a) 遠赤外超短パルスレーザー
- b) 紫外波長可変固体レーザー
- c) 非線形光学
- d) 青色半導体レーザー
- e) 超高速分光

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射(テラヘルツ放射)を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな10mJクラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が1万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) a)で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、半導体において、エキシトンの準位に共鳴するテラヘルツ放射により、強制的にエキシトンを解離させる実験を準備中である。

B-1) 学術論文

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Ultraviolet Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System," *Opt. Lett.* **22**, 994-996 (1997).

R. KOMATSU, T. SUGAWARA, K. SASSA, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, S. UDA, T. FUKUDA

and K. YAMANOUCI, "Growth and Ultraviolet Application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals: Generation of the Fourth Harmonic and Fifth Harmonics of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Lasers," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3492-3494 (1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, THz Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 560-562 (1997).

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Subnanosecond Tunable Ultraviolet Pulse Generation from a Low-Q, Short-Cavity $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1384-L1386 (1997).

S. CHICHIBU, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, "Luminescences from Localized States in InGaN Epilayers," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2822 (1997).

S. CHICHIBU, T. MIZUTANI, T. SHIODA, H. NAKANISHI, T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, "Urbach-Martienssen Tails in a Wurtzite GaN Epilayer," *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3440(1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, THz Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser," *OSA TOPS Vol. 13 Ultrafast Electronics and Optoelectronics* 241-243 (1997).

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-Solid-State, Short Pulse, Far-Infrared Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser," *OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid-State Lasers* 347-349 (1997).

Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "14-mJ, 1-nsec, 289-nm Pulses From an All-Solid-State $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Master Oscillator and Power Amplifier System," *OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid-State Lasers* 24-26 (1997).

T. HIKITA, N. SARUKURA, Z. LIU, Y. JANG, M. URANO and K. ITO, "Femtosecond Real Time Observation of the Vibrational Mode in Ferroelectrics," *J. Korean Phys. Soc.* **29**, S782 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Ultraviolet Picosecond Pulses from an All-Solid-State $\text{Ce}:\text{LiSAF}/\text{Ce}:\text{LiCAF}$ Master Oscillator and Power Amplifier System," *CLEO 96* paper CME4.

R. KOMATSU, T. SUGAWARA, K. SASSA, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, S. UDA, T. FUKUDA and K. YAMANOUCI, "Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Crystals for the High-Energy Fifth Harmonic Generation of $\text{Nd}:\text{YAG}$ Lasers," *CLEO 96*, paper CWA2.

Z. LIU, C. LIU, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, T. HIKITA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "1-GHz Repetition-Rate Mode-Locked $\text{Ti}:\text{Sapphire}$ Laser Using a Saturable Bragg Reflector," *CLEO 96*, paper CTuJ5.

T. IZAWA, S. MATSUI, M. MAEDA, N. YAMAMURA, R. UCHIMURA, T. YAKUOH, N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA and Y. SEGAWA, "Broad-Band Tunable, Compact, Low-Threshold, $\text{Ti}:\text{Sapphire}$ Laser Using a Single Set of Extremely Broad-Band Optics," *CLEO 96*, paper CTuL27.

- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “14-mJ, 1-nsec, 289-nm Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Advanced solid-state lasers '97* paper PD-12.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “All-Solid-State, Short Pulse, Far-Infrared Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser,” *Advanced solid-state lasers '97* paper MA5.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “A Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser as an Intracavity THz-Radiation Emitter,” *CLEO '97*, paper CTuC3.
- K. KOYAMA, T. SUEMOTO, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA and N. SARUKURA**, “New Measurement Scheme of Optically-Induced Complex-Index Change of Semiconductors in the Far-Infrared Region,” *QELS '97*, paper QTuE38.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *QELS '97* paper QPD20.
- N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “All-Solid State, THz-Radiation Source Using a Saturable Bragg Reflector in a Mode-Locked Laser,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics 1997* paper UWB2.
- Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “14-mJ Short UV Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *OSA Annual Meeting 1997* paper MH2.
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *OSA Annual Meeting 1997* paper ThV3.
- Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO**, “Ultraviolet Tunable Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Ultrafast Optics (IEEE) 1997* paper TP-22.
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA**, “Ellipticity Change of High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated InAs under the Magnetic Field,” *Ultrafast Optics (IEEE) 1997* paper TP-16.
- Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “THz-Radiation Generation Using a Saturable Bragg Reflector in a Femtosecond Mode-Locked Laser,” *CLEO Pacific Rim '97* paper WF3.
- Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA**, “70-mJ Pulse Energy Generation of Fifth Harmonic of Nd:YAG Laser Using Li₂B₄O₇ Crystals,” *CLEO Pacific Rim '97* paper WH5.

T. IZAWA, S. MATSUI, M. MAEDA, R. UCHIMURA, T. YAKUOH, Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, “Broad-Band Tunable, Compact, All-Solid-State Ti:Sapphire Laser Using a Single Set of Extremely Broad-Band Optics,” *CLEO Pacific Rim '97* paper TuN2.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, K. KOYAMA and T. SUEMOTO, “New Measurement Scheme of Optically-Induced Complex-Index Change of Semiconductors in the Far-Infrared Region,” *CLEO Pacific Rim '97* paper P50.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU and T. YAMANAKA, “High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Laser Irradiated InAs under the Magnetic Field and Its Elliptical Characteristics,” *CLEO Pacific Rim '97*, paper PD1.7.

Z. LIU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Y. SEGAWA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, “14-mJ Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,” *Fourth International Workshop on Femtosecond Technology, FEST '97* 77.

T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA, S. CHICHIBU and S. NAKAMURA, “Optical Absorption Coefficient in Wurtzite GaN,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper P2-32.

M. SUGIYAMA, S. CHICHIBU, A. Shikanai, T. AZUHATA, T. SOTA, H. AMANO and I. AKASAKI, “Photoreflectance and Photoluminescence Spectra of Tensile Strained Wurtzite GaN Epilayers,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper P2-33.

S. CHICHIBU, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, “Bright Emissions due to Recombination of Localized Excitons in InGaN Bulk and Quantum Well Devices,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 28, Tokushima Univ. paper Tu3-2.

M. ARITA, S. CHICHIBU, H. NAKANISHI, T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA and S. NAKAMURA, “Exciton-Phonon Interaction in Wurtzite GaN Epilayers,” *The 2nd International conference on nitride semiconductors* Oct. 30, Tokushima Univ. paper Th1-6.

H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, T. YAMANAKA and N. SARUKURA, “High Average Power THz-Radiation from Femtosecond Optical-Pulse Irradiated Semiconductors under the Magnetic Field,” *LEOS annual meeting '97* paper Thk2.

B-3) 総説、著書

猿倉信彦他,「固体レーザー(小林喬郎編)」,学会出版センター,1997,pp.141-153.

大竹秀幸、猿倉信彦,「テラヘルツ電磁波のさまざまな発生法とその応用」, *応用物理* **66**, 984-985 (1997).

猿倉信彦,「紫外波長可変固体レーザーの新展開」, *OPTRONICS* **10**, 164-169 (1997).

大竹秀幸、猿倉信彦他,「CLEO/QELS'97 報告」, *レーザー研究* **25**, 588-607 (1997).

猿倉信彦,「紫外レーザー用結晶」, *光技術コンタクト* **35**, 663-669 (1997).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Solid-State Tunable Ultraviolet Short-Pulse Laser,” *CLEO Pacific Rim '97*, Chiba, paper TuN1 (1997).

N. SARUKURA, “Ultraviolet Short Pulses from an All-Solid-State Ce:LiCAF Master Oscillator and Power Amplifier System,”

Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials 1997, Singapore, 44-47 (1997).

N. SARUKURA, "Recent advances in tunable solid state lasers," CRL International Topical Workshop on Space Laser Communications, Tokyo, paper 2-2 (1997).

T. AZUHATA, "Valence band physics in wurtzite GaN," MRS 1997 spring meeting D5.3.

猿倉信彦, 「新波長域の超短パルス発生の可能性」, 量子エレクトロニクス研究会・討論会「フェムト秒サイエンス」, 伊豆長岡, paper 1-14 (1997).

猿倉信彦, 「AlGaAs/AlAs 飽和ブラッグ反射器を用いた高強度遠赤外パルス光の発生」, 第6回理研シンポジウム「極限微小構造の物理と制御」, 理化学研究所大河内記念ホール, 35-38 (1997).

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞 (1994).

B-6) 学会および社会的活動

猿倉信彦

Ultrafast Phenomena プログラム委員 (1997-).

レーザー学会編集委員 (1997-).

応用物理学会プログラム委員 (1997-).

科学技術庁委員 (1995).

通産省電子技術総合研究所客員研究員 (1994).

小豆畑敬

日本物理学会フォノン物性分科世話人 (1996-1997).

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーにおいては、その実用という点において、ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源の開発が課題となる。これは現在のエミッターの放射強度から考えても、より強い磁場を印加することやデバイス構造を工夫することによって実現できる。この光源を用いれば、今まで非常に難しいとされていたテラヘルツ領域の時間分解分光も容易に行えるようになる。また、新たなテラヘルツ光源として、有機物結晶や磁性半導体にも探索の範囲を広げる方針である。深紫外波長可変全固体レーザーにおいては、大出力化と短波長化が当面の課題である。大出力化は励起配置や増幅光学系に特殊構造をもたせることによって大きな進歩が見込まれ、短波長化は新たなレーザー結晶を用いることにより具現化できる。従って、200nmより短波長での大出力深紫外波長可変全固体レーザーの実用化は、比較的早期に達成し得ると見積られる。

分子物質開発研究センター

山下 敬 郎 (助教授)

A-1) 専門領域:有機化学

A-2) 研究課題

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成
- b) 新規な有機電導体の開発
- c) 単一成分有機導体の分子設計
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発
- e) 単一分子導線の設計
- f) 有機電子移動反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1,2,5-チアジアゾール, 1,3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新規なドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中にはヘテロ原子の相互作用で特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。
- b) 新しく合成したドナーおよびアクセプター分子を成分とする高電導性の電荷移動錯体およびイオンラジカル塩を開発した。これらの中には低温まで金属的性質を示すものがある。
- c) ヘテロ環の性質を利用して新しいドナー-アクセプター系分子を設計合成し、単一成分での高い電導性やホ-ル効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 非古典的なチアジアゾール環を利用することで世界最小のバンドギャップを持つポリマーの合成に成功した。
- e) 低エネルギーギャップ型の分子導線の創出を目指し、主鎖構造の剛直化、絶縁化および構造ユニットの可溶化を行っている。
- f) 電子移動を経由する新しい有機反応を見つけ、ビス(1,3-ジチオール)ドナーなどの新規物質の合成に応用した。

B-1) 学術論文

Y. YAMASHITA, M. TOMURA and K. IMAEDA, "Unusual Cation Radical Salts of Non-planar Bis(1,3-dithiole) Donors Incorporating Solvent Molecules," *Chem. Commun.* 2021-2022 (1996).

A. OHTA and Y. YAMASHITA, "Preparation, Properties, and Oxidation of Novel Bis(1,3-dithiole) Compounds Containing a Di(2-thienyl)methane Unit," *Heterocycles* **44**, 263-276 (1997).

C. KITAMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Reactions of 3,3'-Dibromodihydrodipyrrins," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1443-1447 (1997).

Y. YAMASHITA, K. ONO, M. TOMURA and S. TANAKA, "Synthesis and Properties of Benzobis(thiadiazole)s with Nonclassical π -Electron Ring Systems," *Tetrahedron* **53**, 10169-10178 (1997).

A. OHTA and Y. YAMASHITA, "Novel Bis(1,3-dithiole) Electron Donors by Oxidative Intramolecular Cyclization of 2,2'-Bis(1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3'-bithienyls," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 1-18 (1997).

T. SUZUKI, Y. YAMASHITA, T. FUKUSHIMA and T. MIYASHI, "Tetracyanoquinodimethanes Fused with a 1,2,5-Chalcogenadiazole Ring," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 165-180 (1997).

K. IMAEDA, J. KRÖBER, C. NAKANO, M. TOMURA, S. TANAKA, Y. YAMASHITA, H. KOBAYASHI, H. INOKUCHI and A. KOBAYASHI, "Molecular Metals Based on Nonplanar Donor BEDT-ATD: Appearance of Metal-Insulator Transition by Anion or Solvent Replacement," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 205-216 (1997).

Y. YAMASHITA, K. ONO, M. TOMURA and K. IMAEDA, "Synthesis and Characterization on New Electron Donors Containing 1,2,5-Thiadiazole and 1,1-Dihydro-4,4-bipyridine Units," *Chem. Commun.* 1851-1852 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "A Novel Monomer Candidate for Intrinsically Conductive Organic Polymers Based on Nonclassical Thiophene," *Synth. Met.* **84**, 229-230 (1997).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA, "Novel Organic Metals Based on Nonplanar Bis(1,3-Dithiole) Donors," *Synth. Met.* **84**, 1795-1796 (1997).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis, Structure, and Physical Properties of Novel Component Molecules with Fused Heterocycles for Organic Conductor," *Synth. Met.* **84**, 1871-1872 (1997).

B-4) 招待講演

山下敬郎, 「小さなHOMO - LUMOギャップを有する有機分子の開発」, 北海道大学大学院講演会, 札幌, 1996年11月.

Y. YAMASHITA, "Unusual Cation Radical Salts of Butterfly-Shaped Bis(1,3-dithiole) Donors Incorporating Solvent Molecules," Okazaki Conference, Okazaki, March 1997.

Y. YAMASHITA, "Novel Donor-Acceptor Compounds Showing Small HOMO-LUMO Gaps," Taniguchi Conference, Sanda, November 1997.

山下敬郎, 「新規なドナーおよびアクセプター分子に基づく特異な有機導電体の開発」, 広島大学大学院講演会, 1997年11月.

山下敬郎, 「新規なドナーおよびアクセプター分子の開発と機能性物質への展開」, 新潟大学大学院講演会, 1997年12月.

B-5) 受賞、表彰

山下敬郎, 有機合成化学奨励賞 (1988).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1992-1993).

有機合成化学協会東海支部幹事 (1995-).

学術雑誌編集委員

J. Mater. Chem. Advisory Editorial Board (1994-).

C) 研究活動の課題と展望

有機電導体分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので「新規な有機電導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す電導体の合成に成功しているので、今後、超電導性を示す物質の開発を行う。また、ドナー - アクセプター系分子でHOMO - LUMOギャップの縮小により単一成分として高電導性の実現を計る。さらに、真性電導性を目指した小さなバンドギャップポリマーの開発や分子エレクトロニクスを目的とした分子電線や分子スイッチの開発研究を行う。

装置開発室

渡 邊 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域:装置開発

A-2) 研究課題:

- a) 真空技術
- b) 精密駆動技術
- c) 高圧技術

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超高真空中摩擦の第1次試作試験機は完成し、 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr下の摩擦試験が出来るようになった。数種類の潤滑膜について摩擦試験を行った結果、興味深い結果を得た。摩擦試験を続行することにより超高真空用潤滑膜の評価と開発を実施する。
- b) 超高真空中精密駆動の要素技術について検討した。さらに検討を加え超高真空用クローズドループ精密駆動技術を完成させる。
- c) ダイヤモンドアンビルセルについて調査した。新しいダイヤモンドアンビルセルを考案する予定。

C) 研究活動の課題と展望

A-2)で述べた項目を逐次推進し、装置開発室の技術向上を図る。

浅 香 修 治 (助 手)

A-1) 専門領域:量子エレクトロニクス、レーザー分光

A-2) 研究課題:

- a) 放射光を用いた短波長域フェムト秒フォトンエコー
- b) 放射光とレーザーを組み合わせた2光子分光
- c) レーザー蒸発法によるカーボンナノチューブの生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体におけるフェムト秒領域の位相緩和を、放射光を用いたインコヒーレントフォトンエコーの手法で測定することを目的とする。アニリンドープのPVCにおいて100fsecの緩和時間が測定された。他の色素についても測定し相互比較することを試みている。
- b) 放射光およびパルスレーザーを組み合わせてBaF₂の価電子の2光子遷移帯を初めて観測した。またこの実験のための高感度・高S/N比の測定システムを考案して開発した。
- c) 金属添加グラファイトをパルスNd:YAGレーザーによってダブルパルス照射することにより、単層カーボンナノチューブを効率良く生成することに成功した。原料温度によってナノチューブ直径の制御ができることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

- a)については無機固体を含む他の試料で測定して相互比較する b)については他のエネルギー帯で観測することが課題である。

極端紫外光実験施設

鎌田 雅夫 (助教授)

A-1) 専門領域:放射光科学、光物性

A-2) 研究課題:

- a) 固体の内殻励起状態とその減衰過程の研究
- b) イオン結晶表面における光スパッタリング過程の研究
- c) 半導体表面における吸着・結合状態の研究
- d) 放射光科学のための新しい測定方法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体の内殻励起状態は 輻射過程 光電子放出 欠陥生成 脱離などの種々の脱励起過程を経て、エネルギーを散逸する。これらの各過程の起こる機構やそれらに含まれる物性情報との関係などを解明することを目的として、研究をおこなっている。たとえば、バンドギャップの大きな物質においては、内殻励起状態がオージェ過程を生じないで輻射減衰するものがある。BaハライドやCsハライドについて、光電子分光と発光分光の同時測定により、その遷移の帰属を確認し、電子格子相互作用による効果が大いことを明らかにした。
- b) 結晶表面を電子線や光で励起すると、表面で光反応が生じたり、欠陥が生成されたり、構成原子が放出したりする。これらの機構を解明することを目指して研究をおこなっている。たとえば、アルカリハライドの構成原子の放出について、光脱離過程の応答時間をシンクロトロン放射光のパルス特性を利用して、初めて測定することに成功し、放出過程がナノ秒の早いものと、サブミリ秒の遅いものの2種類存在していることを明らかにした。また、レーザーと放射光の同期を取り、レーザー誘起蛍光法により脱離原子の測定ならびに脱離の時間応答性に成功し、基底状態原子のナノ秒の脱離を初めて見出した。
- c) 結晶表面はバルクとは異なった構造と電子状態を示し、表面に特有の物性を発現させたり、表面での光反応に関係している。そこで、清浄および吸着した表面における電子状態の研究を行っている。たとえば、電子放出材としての負の電子親和力表面をもつO₂/Cs/GaAsについて、共吸着状態の研究を行い、2段階の過程で負の電子親和力表面が形成されることを見出した。また、低温での高分解能光電子分光装置を立ち上げ、半導体表面上の分子吸着状態を調べるとともに、光電子とイオンの同時計測により、内殻励起に伴うイオン脱離機構を解明した。
- d) 放射光を利用した研究を行う上で、測定装置の開発は不可欠であるとの認識の基に、角度分解光電子エネルギー分析器を完成させ、それに取付けるスピン検出器を開発した。また、シンクロトロン放射光を分光する新型分光器を建設し、円偏光を発生させるアンジュレーターも建設した。これらが、接続した暁には、円偏光が真空紫外領域で利用することが可能になり、電子のスピン状態に依存した状態分析や光反応の研究ができるものと期待している。また、レーザーと放射光の組み合わせによる2光子実験をBaF₂結晶で成功させ、励起状態の構造の詳細を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. ITOH, M. KAMADA and N. OHNO, "Temperature Dependence of Auger-Free Luminescence in Akai and Alkaline-Earth Halides," *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2502-2512 (1997).

E. FELDBACH, M. KAMADA, M. KIRM, A. LUSHCHIK, Ch. LUSHCHIK and I. MARTINSON, "Direct Excitation of Tl⁺ Impurity Ions by Hot Photoelectrons in Wide-Gap Crystals," *Phys. Rev. B* **56**, 13908-13915 (1997).

N. TAKAHASHI, S. TANAKA, M. ICHIKAWA, Y. Q. CAI and M. KAMADA, "Photoelectron Spectroscopic Study of Coadsorbed States of Cs and O on GaAs(100)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2798-2804 (1997).

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, M. KAMADA, T. URISU and Y. MURATA, "Development of Electron-Ion Coincidence Spectroscopy for the Study of Surface Dynamics Combined with Synchrotron Radiation," *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1703-1707 (1997).

J. W. KIM, S. KIM, J. M. SEO, S. TANAKA and M. KAMADA, "Surface Core-Level Shift of InSb(111)-2x2," *Phys. Rev. B* **54**, 4476-4480 (1996).

J. W. KIM, S. KIM, J. M. SEO, S. TANAKA and M. KAMADA, "Angle-Resolved Photoemission of InSb(111)-2x2," *J. Phys. Condensed Matter* **8**, 4189-4193 (1996).

N. TAKAHASHI, S. TANAKA, M. ICHIKAWA, S. OHARA, Y. FUJII, K. NAKANISHI and M. KAMADA, "Construction of a Compact Spin- and Angle-Resolved Photoelectron Spectrometer," *J. Jpn. Appl. Phys.* **35**, 6314-6321 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ITOH, K. SAWADA, H. HARA, N. OHNO and M. KAMADA, "Phonon broadening of line widths of Auger-free luminescence in wide-gap ionic crystals," *J. Luminescence* **72-74**, 762-764 (1997).

M. KAMADA and S. HIROSE, "Laser-Induced Fluorescence Study of Fast Desorption of Ground-State K Atoms from Potassium Halides Excited by Synchrotron Radiation," *Surface Science* **390**, 194-198 (1997).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO and M. KAMADA, "Desorption of H ions from water chemisorbed on Si(100) by O 1s excitation — an Auger electron-photoion coincidence spectroscopy study," *Surface Science* **390**, 204-208 (1997)

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会評議員 (1995.4-1996.12).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News Correspondent (1993.4-).

C) 研究活動の課題と展望

シンクロトロン放射光とレーザーの同期実験に成功し、光脱離のダイナミクスの研究が大きく進展した。また、2光子内殻分光実験やフォトンエコーなどの放射光分光学の新しい課題への試みも成功裏に進行中である。さらに、研究課題の飛躍のために数年かけて開発してきた、新型分光器、スピン角度分解光電子分光装置および円偏光アンジュレーターの建設が一段落し、それらを用いた、放射光物性研究が始められる段階になった。

濱 広 幸 (助教授)

A-1) 専門領域: 加速器物理、原子核物理

A-2) 研究課題:

- a) 加速器を用いた可干渉光生成の研究
- b) 円形加速器における非線形ビームダイナミクスの研究
- c) 高エネルギー 線をを用いた元素生成過程の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに基づく自由電子レーザー(FEL)の実験的基礎研究において、円偏光アンジュレータを用いたオプティカルクライストロンを考案し、これを用いて紫外域のFEL実験を行ない、世界で最も短波長(240nm)のレーザー発振に成功した。
- b) 円形加速器を周回する電子バンチが真空ダクトなどの環境にあるインピーダンスと相互作用してその縦方向形状を変化させる様子を種々の条件下で精度良く調べ、非線形な振る舞いを定量的に理論計算と比較した。
- c) 自由電子レーザーを利用して、共振器内での光子と電子の衝突による非常に強度の強い 線発生を実験的に調べた。この線の高強度・単色性を利用し、これまで測定が困難といわれた微小反応断面積の光子-核反応を調べる可能性を開いた。

B-1) 学術論文

H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI, S. TAKANO, T. KINOSHITA and M-E. COUPRIE, "Microscopic Study on Lasing Characteristics of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 32 (1996).

H. HAMA, "A Helical Optical Klystron for an UV-FEL Project at the UVSOR," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 57 (1996).

K. KIMURA, J. YAMAZAKI, S. TAKANO, T. KINOSHITA and H. HAMA, "Gain Narrowing of Spectral and Temporal Widths in the UVSOR-FEL," *Nucl. Instr. and Meth. A* **375**, 62 (1996).

M. HOSAKA, H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "Observation of Intracavity Compton Backscattering of the UVSOR Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 525 (1997).

H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "Testing for Qualification of a Helical Optical Klystron for UV Storage Ring Free Electron Laser," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 23 (1997).

K. KIMURA, S. TAKANO, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA, M. HOSAKA and H. HAMA, "Demonstration and Consideration for UV Free Electron Laser Oscillation around 270 nm," *Nucl. Instr. and Meth. A* **393**, 28 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, X. M. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA, "Design of a Helical Undulator for UVSOR," *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **80**, 437 (1996).

E. NAKMURA, H. HAMA, J. YAMAZAKI, T. KINOSHITA, O. MATSUDO, H. YONEHARA, T. KASUGA, G. ISOYAMA and M. WATANABE, "Construction and Commissioning of a Superconducting Wiggler for the UVSOR Storage Ring," *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **80**, 421 (1996).

H. HAMA, "Status and Recent Progress on the UVSOR Storage Ring," *Proc. of 4th Int. Conf. on Synch. Rad. Sources, Kyongju, Korea* 46 (1995).

D. ROBIN H. HAMA and A. NADJI, "Experimental Results on Low Alpha Electron-Storage Rings," *Proc. of Micro Bunches Workshop, AIP Conference Proceedings No. 367* (AIP, New York, 1996) p. 150.

H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "UV-FEL Oscillation Using a Helical Optical Klystron," *Proc. of 3-rd Asian Symposium on Free Electron Lasers* (Hirakata, 1997) p. 17.

M. HOSAKA, H. HAMA, K. KIMURA, J. YAMAZAKI and T. KINOSHITA, "High Energy Photons from Intracavity Compton Backscattering in the UVSOR Storage Ring," *Proc. of 3-rd Asian Symposium on Free Electron Lasers* (Hirakata, 1997) p. 25.

B-4) 招待講演

H. HAMA, "Microscopic Study on Lasing Characteristics of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," 17th Int. Free Electron Laser Conf. New York City, New York, August 1995.

H. HAMA, "Recent Progress of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser," Advanced Technologies for Generating VUV Radiation Today and in the Future, Daresbury Laboratory, Warrington (UK), February 1997.

C) 研究活動の課題と展望

次世代の光源といわれて久しい自由電子レーザーであるが 紫外あるいは真空紫外の短波長領域においては 困難な状況にある。UVSOR - FELでこれまで行ってきた短波長化にいったん区切りをつけ FELの制御および性能の向上のため、加速器物理や光学などの多方面からのアプローチを行ない またFELに最適化されうる電子蓄積リングのデザインを進める。加えてFELの応用の観点から He燃焼による元素生成過程で重要な軽い核の(,)反応における共鳴状態の断面積を FEL共振器内での逆コンプトン散乱で生成する高エネルギー 線を用いて測定する実験の可能性を探る。

木下豊彦(助教授)

A-1) 専門領域:放射光物性、表面物性

A-2) 研究課題:

- a) 放射光を用いた光電子分光実験
- b) 放射光を用いた光電子顕微分光実験
- c) 真空紫外光用高分解能分光器の建設
- d) UVSOR軟X線ビームラインの改造

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1) Si表面およびそれと金属初期界面の電子状態の研究: Siの表面 また、その表面に微量の金属が吸着した初期界面では、様々な超格子構造が存在することが知られている。こうした表面に対して角度分解光電子分光や、高分解能内殻光電子分光を測定することによって、表面特有の電子状態を詳細に調べている。
2) 希土類化合物の電子状態を赤外分光、共鳴光電子分光などの手法を用いて調べた。他の放射光施設では行うことの難しい、重希土類化合物の3d-4f共鳴光電子分光なども、高性能電子分析器を用いて研究を開始した。
3) ペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物の電子状態を光電子分光法を用いて調べた。バンド計算との比較から、酸素成分を持つ価電子帯は、バンド計算の結果を良く再現するが、遷移金属の3d成分を持つ価電子帯はバンド計算の結果をあまり再現しない。これは、一電子近似を用いているバンド計算では記述できない電子相関の効果が重要であり、バンド計算による状態密度に自己エネルギー補正を加えて解析を行った。
- b) 光電子顕微鏡は、位置分解能も兼ね備えた光電子分光法である。位置分解能は、STMやSEMなどの電子顕微鏡にはおとるが、電子のエネルギー分析も同時に行うことによって、原子種や、電子状態を特定したイメージがえられることが特色である。さらに、放射光の光エネルギー可変性や、偏光特性を組みあわせることによって、いろいろと興味深い研究が可能となる。われわれは、この装置の建設を開始し、予備的なデータを得た。今後、いろいろな物質に対して測定を行っていく予定である。そのためのサンプル準備室を建設し、現在は温度可変の測定に対応できるような準備を進めている。鹿野田グループと共同で微小有機伝導体の一つである(DI-DCNQI)₂-M(M=Ag, Cu)の研究も開始した。
- c) UVSORのBL7Bに設置されていた瀬谷一波岡型分光器は、300~6000 の領域で固体分光の実験に利用されてきたが、近年のこの分野の測定の進歩は著しく、世界的な競争力を高めて行くためには、新しい高性能の分光器の導入が必要となってきた。われわれは、福井大学の中川英之教授、福井一俊助教授らと協力し、直入射型の高分解能分光器の建設を進めている。500~10000 の波長範囲をカバーする予定である。分光器の設置はほぼ完了し、現在調整を進めている。このビームラインの完成の暁には、通常の分光実験のみならず、磁場中分光、レーザーとの同期分光など、さまざまな分野で成果を上げることが期待されている。
- d) UVSORのBL7Aに設置されている2結晶軟X線分光器は1.7keV以下の領域で分光実験が行える世界でも貴重なビームラインである。(他の施設では熱負荷や放射線損傷などのため、この領域をカバーできる結晶がダメージを受けやすい。)一方、このビームラインでは挿入光源の一つである4テスラウィグラーの利用により、高エネルギー領域の光の利用も可能となっている。しかし、ウィグラー光利用の際には、低エネルギー用の分光結晶はダメージを受けやすいために偏向電磁石からの光を利用するべくビームラインを動かす作業が必要となっている。この作業は労力と時間を必要とし、ビームラインの性

能を發揮できないままユーザータイムに供せざるを得ないような状況も生じている。また、ユーザーからは光を鏡によって集光することによりより小さいサンプルに対する実験を行いたい旨の要求も出てきている。集光を行うことにより、これまでは不可能であった光電子分光実験も可能になることが期待できる。われわれは所外ユーザーの協力もおおき、これらの要求を満たすようなビームラインの改造計画をスタートさせた。その一つは2keV以下の分光結晶であり、放射線損傷の少ないYB₆₆の利用である。スタンフォードの施設についてこの分光結晶による分光実験に成功した。また、1997年度には集光と高エネルギー光をカットするフィルター作用を兼ね備えたミラーシステムをビームラインに導入し、その調整を進めている。

B-1) 学術論文

C. Y. PARK, J. S. KIM, K. S. AN, R. J. PARK, T. KINOSHITA and A. KAKIZAKI, "Initial Adsorption of Cs on a Si(111)7x7 Surface at High Temperature," *Journal of the Korean Physical Society* **30**, 225-229 (1997).

T. OKUDA, K. SAKAMOTO, H. NISHIMOTO, H. DAIMON, S. SUGA, T. KINOSHITA and A. KAKIZAKI, "Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of the Si(111)3x1-Na Surface," *Physical Review B* **55**, 6762-6765 (1997).

M. H. JUNG, Y. S. KWON, T. KINOSHITA and S. KIMURA, "Optical Properties of LaTe₂ and CeTe," *Physica B* **230-232**, 151-154 (1997).

Y. HARUYAMA, S. KODAIRA, Y. AIURA, H. BANDO, Y. NISHIHARA, T. MARUYAMA, Y. SAKISAKA and H. KATO, "Angle-Resolved Photoemission Study of SrTiO₃(100) and (110) Surfaces," *Phys. Rev. B* **53**, 8032 (1996).

I. H. INOUE, H. MAKINO, Y. AIURA, Y. HARUYAMA and Y. NISHIHARA, "High-Resolution and Low Temperature Photoemission Study on Ca_{1-x}Sr_xVO₃ Single Crystals," *Physica B* **230-232**, 780 (1997).

Y. HARUYAMA, Y. AIURA, H. BANDO, H. SUZUKI and Y. NISHIHARA, "Surface Electronic Structure of Electron-Doped SrTiO₃," *Physica B* **237-238**, 380 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. AIURA, H. BANDO, I. HASE, Y. NISHIHARA, Y. HARUYAMA and H. SUZUKI, "Effects of Doping Carrier on Electronic State of La_xSr_{1-x}TiO₃," *Superlattices and Microstructures*, **21**, 321(1997); (the proceedings of the 5th International World Congress on Superconductivity, Budapest, July 1996).

I. H. INOUE, Y. HARUYAMA, Y. AIURA, S. NISHIZAKI, Y. MAENO and T. FUJITA, "Photoemission Study on a Layered 4d-Electron Superconductor Sr₂RuO₄" in *Advances in Superconductivity IX*, S. Nakajima and M. Murakami, Eds., 1997, Springer-Verlag; Tokyo, pp.165-168 (the proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity, Sapporo, October 1996).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

14th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, E-MRS Symposium on Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces, Local Organizing Committee (Düsseldorf, August 1994).

11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Local Organizing Committee (Tokyo, August 1995).

第9回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員および実行委員(副委員長)(1995-1996).

第10回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員およびプログラム委員 (1996-1997).

7th International Conference on Electron Spectroscopy, Local Committee (Chiba, September 1997).

C) 研究活動の課題と展望

昨年に引き続いてわれわれのグループでは固体、および固体表面の光電子分光実験を進めるとともに、新しい光電子顕微鏡装置を立ち上げ、それを使った研究をすすめている。今年は新しいメンバーとしてIMSフェローの春山雄一が加わった。光電子顕微鏡ではサンプル準備室をとりつけ、表面の評価を行った物質に対する研究を開始した。高性能のアナライザーの特徴を生かし、強磁性薄膜、微小サンプル(有機伝導体など)、1keV-2keV領域での共鳴光電子分光などの実験が進行中である。放射光の特性と上手に組み合わせた実験を行うことによって、様々な興味深い成果が得られることが期待される。マンパワーの不足という問題はあるが、外国人特別研究員や所内外のグループとの協力によって研究を行っている。

また、JVSOR施設では現状のビームラインの再構築を行って、より高度な実験を行うことが必要となってきたが、その作業も進行中である。BL7Bの分光器を高性能直入射のものに置き換える作業では、設置が完了し調整を行っている。なるべく早く共同利用にオープンしたい。さらにBL7Aの軟X線2結晶分光器では集光機能を備え付ける改良を進めたり、新しい分光結晶(YB₆₆)による分光を試みたりといった改造を進めている。今後、これらの改造ビームラインからの成果が上がってくることを期待される。

木村真一(助手)

A-1) 専門領域: 固体物性、放射光科学

A-2) 研究課題

- a) 強相関伝導系の電子状態の光学的・光電的分光による研究
- b) 赤外放射光による磁気光学効果分光法の開発
- c) 放射光挿入光源・真空紫外分光器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 希土類化合物等の強相関伝導系と呼ばれている物質は、フェルミ準位近傍にキャリアと局在モーメントの相互作用により生じた電子状態が物性を支配している。この電子状態を明らかにすることを目的として、赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学スペクトルと共鳴光電子分光を用いて、総合的な電子状態に関する知見を得ている。少数キャリア系で重い電子的な振る舞いをするヒ化イッテルビウム (Yb_4As_3) は、通常の金属とは違った電気抵抗・ホール効果を示すことが以前より知られていたが、この原因が明確ではなかった。そこで、遠赤外から真空紫外領域 ($2\text{meV} \sim 50\text{eV}$) の光反射スペクトルの温度変化を、 $6 \sim 320\text{K}$ の間で詳細に調べ、電子状態の情報を得た。その結果、高温では、フェルミ準位近傍の $4f-5d$ の混成により多体的に生じたホールバンドが、温度の上昇によってフェルミ準位に近づき、 200K 付近でフェルミ準位を横切り、伝導帯に移行すること、低温では、近藤格子モデルで予測される、コヒーレントな伝導とハイブリダイゼーションギャップの組み合わせで説明できることがわかった。さらに今年度は、二次元ヘビーフェルミオン物質の CePtAs や、温度及び磁場で価数転移をする $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の電子状態を、光反射、共鳴光電子により調べた。
- b) 放射光と超伝導電磁石を用いた赤外領域での高磁場下での分光装置を建設した。この装置は、光のエネルギー範囲: $1\text{meV} \sim 2\text{eV}$ 、温度範囲: $6 \sim 300\text{K}$ 、磁場範囲: $0 \sim 8\text{T}$ の各パラメータを3次的に変えた分光測定が可能である。また、今年度は、UVSORの赤外ビームラインの改造を行い、偏向電磁石からの放射光の軸外成分の円偏光と組み合わせ、光学素子を用いずに上記の広いエネルギー範囲で磁気円偏光二色性が測定が可能になった。この装置を用いると、強相関伝導系のような電子状態が広がっている場合でも、吸収を全体像を観測することが出来る。この装置を用いて、ヒ化ガドリニウム (GdAs) の 0.4eV に観測された磁気励起による構造が磁場によってゼーマン分裂していくこと、また、 Yb_4As_3 のハイブリダイゼーションギャップ間の吸収に磁気二色性が観測された等の実験結果を得た。
- c) UVSORに設置予定の円偏光アンジュレータの磁石配置の設計(発生する光の分布、電子の軌道等の計算)建設を行い、このアンジュレータからの真空紫外光のスペクトルが測定できた。また、次世代放射光の赤外・可視・紫外用の挿入光源として、偏光方向を変調した赤外円偏光ウイグラーを提案している。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, "Optical Study of Low Carrier Concentration Systems," *J. Phys. Soc. Japan* **65**, Suppl. B 109 (1996).

S. KIMURA, A. OCHIAI, T. SUZUKI and M. IKEZAWA, "Optical Study on Heavy Fermion and Mixed Valence State of Yb_4As_3 ," *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 3591 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, A. OCHIAI and T. SUZUKI, "Low energy excitation of Yb₄As₃," *Physica B* **230-232**, 705 (1997).

S. KIMURA, Y. S. KWON and T. SUZUKI, "Mixed valence of Yb₃S₄," *Physica B* **230-232**, 301 (1997).

M. H. JUNG, Y. S. KWON, T. KINOSHITA and S. KIMURA, "Optical properties of CeTe₂ and LaTe₂," *Physica B* **230-232**, 151 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

強相関伝導系では、キャリアと局在モーメントとの相互作用により、広いエネルギー範囲に電子状態が広がっている。そのため、一般に吸収の線幅が広いため、吸収の総和則を満たすためには遠赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学測定が必要である。通常の反射・吸収の測定と共鳴光電子分光では、電荷の移動を観測できるが、磁気モーメントを選択して励起した吸収を観測していくことが、強相関伝導系の物性の全体像を観測するのに不可欠である。低エネルギー領域では、最近開発した赤外磁気光学装置を使うとそのような測定が可能である。またこの装置は、赤外放射光の特徴の1つである円偏光性を使ったものであり、赤外放射光の新しい測定手段として、今後も発展させていきたい。

下 條 竜 夫 (助手)

A-1) 専門領域: 化学反応動力学

A-2) 研究課題

- a) オゾンの光イオン化解離ダイナミクスの研究
- b) 二次元画像観測法を利用したコインシデンス測定装置の開発
- c) レーザ(FEL)とSOR光のポンプ・プローブ実験手法の開発
- d) 新型分光器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 成層圏のオゾンが紫外領域の光を吸収し、地上の生物が太陽からの強い紫外線から守られていることはよく知られている。最近フロンなどによる成層圏でのオゾン破壊によりオゾンの電子状態の研究が注目を集めているが、20eV以上の高エネルギーでは、その取り扱いの難しさからオゾンの電子状態に関する情報はほとんど得られていない。我々は、UVSORのBL8B1にオゾン生成装置と処理装置を設置し、オゾンのK-edge付近(525-540eV)の吸収スペクトル測定を行った。その結果、 $1s^{-1}$ 遷移などいくつかのピークの観測に成功した。またSCF法による*ab initio*計算を行い、これらのピークのアサイメントを行った。さらに、フラグメントの飛行時間を測定することで、フラグメントの解離異方性の情報を得ることに成功し、そこからオゾンのイオン化解離ダイナミクスについて考察した。
- b) 二次元画像観測法は、光解離時に放出されるイオンのフラグメントの運動量ベクトルを二次元面に射影し、測定する観測法である。我々はイオン化解離の新たな測定方法として、この二次元画像観測法を利用したコインシデンス測定装置の開発を行っている。この方法は、コインシデンス測定により、多価イオン化解離におけるフラグメントの運動量ベクトルを正確に求めることができるため、三体以上の解離ダイナミクスの解明に対しては非常に有効である。今年度は実際にビームスキマー、Position Sensitive Detector、多段のイオン加速装置などを用いた二次元画像観測装置の製作を行った。また開発した装置を用いて、BL3A2において窒素の価電子帯での光解離の測定も行った。実際に画像観測に成功したが、データにはノイズによるものが多く含まれており、装置の一層の改良が必要である。
- c) XeIは励起状態(Xe^*5p^55d)を経由して自動イオン化させた場合、直接吸収とは大きく異なる吸収スペクトル(Fanoプロファイル)を示す。これはイオン化過程のダイナミクスの違いによるものと考えられるが、その理由はまだよくわかっていない。我々はピコ秒レーザーシステムをSOR光に同期させ、中間状態(Xe^*5p^55d)を経由でXeをイオン化し、2つの光の偏光関係、時間間隔などがこのイオン化ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかを観測している。(フランス LUREにおける共同研究)
- d) 現在UVSORには1KeV付近の光を高い分解能で得られる分光器が存在しない。この分光器として、不等間隔グレーティングを用いた高分解能かつ高スループットな分光器の設計を行っている。

B-1) 学術論文

T. GEJO, K. OKADA and T. IBUKI, "Photoabsorption Spectrum of Ozone in the K-edge Region," *Chem. Phys. Letters* **277** 497 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

気相中でのイオンの解離は質量分析の基本的な研究課題であり、また大気物理化学や宇宙化学の分野でも重要な現象である。とくに短い寿命の孤立イオンの解離はもっとも単純な単分子反応の一つであり、化学反応の重要なテーマでもある。オゾンは大気化学的に非常に重要な分子であるが、それに加え、等殻三原子分子という特異性を持っており、その解離ダイナミクスには大きな興味もたれている。今後はPIPICO等の測定により、オゾンの二価イオン解離過程のダイナミクス、リュードベルグ状態のスペクトル測定などを行っていく。

またこれと並行して、自由電子レーザー(FEL)とSOR光のポンプ・プローブ実験、二次元画像法を利用した電子とイオンの解離異方性のコインシデンス測定などの技術にも取り組んでいく予定である。これらの技術は未開発な部分を多く含んでおり、新技術という点でも興味深い。さらに将来的には、第三世代シンクロトロン放射光のための実験装置、たとえばシングルバンチでの電子の飛行時間測定による光電子エネルギー分布測定装置の開発などにも着手していきたいと考えている。