

## 3-6 関連領域研究系

### 関連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：

- a) 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
- b) 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
- c) 人工ペルオキシゲナーゼの分子設計
- d) 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
- e) 水溶液中での金属 - ハイドライド錯体の合成と基質還元反応の開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ペルオキシダーゼやシトクロームP450などの酸化反応を行うヘム酵素は、スルフィド類の酸化反応を高効率で触媒する。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)上記反応過程が鉄に配位したオキソ酸素の基質への直接添加の場合と、2)初期過程に一電子移動が含まれる場合の二種が存在することを初めて明らかにした。
- b) 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、最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、ミオグロビンに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。さらに、反応部位の制御が部位特異的なミューテーションによって可能なことを示した。
- c) 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、ミオグロビンに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、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。得られた高原子価状態ミオグロビンは、P450 様の一酸素添加反応を行い、詳細な反応機構を現在検討中である。
- d) 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 (単核および複核) - 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。
- e) 水溶液中で種々の化学反応を触媒的に進行させることは、環境調和型のプロセスとして重要と考えられる。本研究では、水溶液中で安定な金属 - ハイドライド錯体の合成と、有機化合物のヒドライド還元への展開を目指し

た研究を行っている。

#### B-1) 学術論文

**S. OZAKI, Y. INADA and Y. WATANABE**, “Characterization of Polyethylene Glycolated Horseradish Peroxidase in Organic Solvents: Generation and Stabilization of Transient Catalytic Intermediates at Low Temperature,” *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8020-8025 (1998).

**Y. GOTO, Y. WATANABE, S. FUKUZUMI, J. P. JONES and J. P. DINNOCCENZO**, “The Mechanisms of *N*-Demethylation Catalyzed by Heme Enzymes: Direct Observation of *N*-Demethylation by Compound I of Horseradish Peroxidase and Its Model Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10762-10763 (1998).

**Y. GOTO, S. WADA, I. MORISHIMA and Y. WATANABE**, “Reactivity of Peroxoiron(III) Porphyrin Complexes: Models for Deformylation Reactions Catalyzed by Cytochrome P-450,” *J. Inorg. Biochem.* **69**, 241-2476 (1998).

**S. OGO, S. WADA, Y. WATANABE, M. IWASE, A. WADA, M. HARATA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA**, “Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TNPA})(\text{OH})(\text{PhCOO})]\text{ClO}_4$ : A Model Complex for an Active Form of Soybean Lipoxygenase-1,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 2102-2104 (1998).

**T. MURAKAMI, I. MORISHIMA, T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE**, “Effects of the Arrangement of a Distal Histidine on Regioselectivity of the Coupled Oxidation of Sperm Whale Myoglobin Mutants,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 773-774 (1998).

**T. MURAKAMI, Y. WATANABE and I. MORISHIMA**, “A Novel *Meso*-Oxygenation of an Iron Porphyrin Complex Related to *Meso*-Hydroxylation Catalyzed by Heme Oxygenase,” *Chem. Lett.* 27-28 (1998).

**T. MURAKAMI, K. YAMAGUCHI, Y. WATANABE, and I. MORISHIMA**, “A New Active Intermediate in Monooxygenations Catalyzed by Iron Porphyrin Complexes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1343-1353 (1998).

**S. OGO, S. NAKAMURA, H. CHEN, K. ISOBE, Y. WATANABE and R. H. FISH**, “A New, Aqueous  $^1\text{H}$  NMR Shift Reagent Based on Host-Guest Molecular Recognition Principles for organic Compound Structural Analysis: Non-Covalent  $\pi$ - $\pi$  and Hydrophobic Interactions Using a Supramolecular Host,  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(2'\text{-deoxyadenosine})]_3(\text{OTf})_3$ ,” *J. Org. Chem.* **63**, 7151-7156 (1998).

#### B-3) 総説、著書

渡辺芳人, 「人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, *ポルフィリン* **7**, 33-38 (1998).

#### B-4) 招待講演

渡辺芳人, 「ミオグロビンの改変によるペルオキシゲナーゼの構築」, 分子科学研究所研究会「複雑系複合生体金属場の構造・機能とアプローチの新展開」, 岡崎, 1998年1月.

渡辺芳人, 「部位特異的アミノ酸置換による人工ヘムの構築」, 第14回機能性ホスト・ゲスト化学研究会, 大阪, 1998年3月.

渡辺芳人, 「人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, 第25回ポルフィリンシンポジウム, 東京, 1998年5月.

渡辺芳人, 「ミオグロビンをビルディングブロックとする人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, 日本化学会第75秋季年会, 松山, 1998年9月.

渡辺芳人, 「生体反応場の有効利用 - ヘムタンパク質の場合 - 」, 第 48 回錯体化学討論会, 高知, 1998 年 9 月 .

渡辺芳人, 「人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, 98-1 バイオ・高分子研究会, 三重, 1998 年 10 月 .

渡辺芳人, 「酸化反応を触媒するヘム酵素の分子設計 - 分子論的アプローチ」, 触媒学会高難度選択酸化反応研究会, 東京, 1998 年 11 月 .

#### 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-).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事(1997-).

#### B-7) 他大学での講義

富山大学工学部, 1998 年 1 月 .

新潟大学理学部自然環境科学科, 1998 年 2 月 .

#### C) 研究活動の課題と展望

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。一昨年から, 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酵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

- a) 高スピン - 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
- b) 新規高スピン有機ラジカルの合成研究
- c) 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

- a) 高スピン - 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：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。また不斉なラジカルを配位子として用いた場合、不斉な分子磁石の構築することができる。不斉分子磁性体の磁気光学効果についても研究を進める。
- b) 新規高スピン有機ラジカルの合成研究：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。
- c) 有機ラジカル結晶の磁気構造解明研究：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

A. S. MARKOSYAN, T. HAYAMIZU, H. IWAMURA and K. INOUE, "Study of Magnetization and Magnetic Anisotropy of the Organometallic Complex Between the Trinitroxide Radical and Bis(Hexafluoroacetylacetonato)Manganese(II)," *J. Phys., Condens Matter* **10**, 2323 (1998).

Y. HOSOKOSHI, K. TAKIZAWA, H. NAKANO, T. GOTO, M. TAKAHASHI and K. INOUE, "Construction of spin-1/2 Heisenberg ferromagnetic-antiferromagnetic alternating chains with various exchange couplings," *J. Mag Mag. Mater.* **177-181**, 634 (1998).

**Y. HOSOKOSHI, M. TAKAHASHI, T. GOTO and K. INOUE**, "Magnetic Properties of Pure Galvinoxyl under Pressure-Suppression of the Structural Change and Observation of the Magnetic Ordering," *Rev. High Pressure Sci. Tech.* **7**, 620 (1998).

**Y. HOSOKOSHI, M. MITO, M. TAMURA, K. TAKEDA, M. KINOSHITA and K. INOUE**, "Magnetic properties of spin-1/2 Heisenberg honeycomb lattice with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions," *J. Mag Mag. Mater.* **177-181**, 713 (1998).

**H. IWAMURA, K. INOUE and N. KOGA**, "Tacticity vs. Dimension of the Extended Structures in the Crystals of Heterospin Magnets Made of Transition Metal Complexes with Poly(aminoxyl) Radical," *New J. Chem.* **22**, 201 (1998).

**K. INOUE, F. IWAHORI and H. IWAMURA**, "Magnetic Properties of Polymeric Chain Complex made by 5-Bromo-1,3-Bis(*N-tert*-butyl-*N*-oxy-amino)benzene and Cu(II)(hfac)<sub>2</sub>," *Chem. Lett.* 737 (1998).

**S. HAYAMI, K. INOUE, S. OSAKI and Y. MAEDA**, "Synthesis and Magnetic Properties of Binuclear Iron(III) Complex Containing Photoisomerization Ligand," *Chem. Lett.* 937 (1998).

#### B-4) 招待講演

井上克也, 「有機 - 無機ハイブリッド分子磁性体の構築と磁性」, 物性研研究会, 東京, 1988年3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).

#### 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委員(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）

### 三好永作（教授）\*

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 高精度のモデル内殻ポテンシャルの開発
- b) ファンデルワールス分子のポテンシャル曲面
- c) 芳香族分子の2量体カチオンの電子状態
- d) 液体水銀に対する分子動力学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 全電子を対象とする *ab initio* 分子軌道法 (MO) 計算では内殻電子をもあらわに考慮して計算を行なうが、しかし、これらの電子は化学的に不活性で普通の化学反応中にはほとんど変化しない。これらの内殻電子の取り扱いを簡単化するために有効内殻ポテンシャル法があるが、われわれのモデル内殻ポテンシャル法もその1つである。すべての元素に対して高精度のモデル内殻ポテンシャルを酒井グループ（九州大学）とともに開発している。多くの有効内殻ポテンシャル法では、取り扱う原子価軌道は本来持つべき節 (node) を持たず、このことが電子反発積分を大きめに見積るなどの欠点の原因となる。しかし、われわれの方法では、内殻軌道空間に対するシフト演算子を用いることで原子価軌道は節を持つことができる。そのため高次の電子相関エネルギーまでを必要とするファンデルワールス分子のポテンシャル曲面の計算などで高精度の結果を得るものと期待される。今年度は、内殻に  $(n-1)d$  電子をもつ典型元素に対する高精度のモデルポテンシャル (*dsp*-MCP) を開発するとともに (*J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 73-79 (1998)), ランタニド元素に対してもモデルポテンシャル (*sp(d)fs*-MCP) を開発した (*J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 143-150 (1998))。
- b)  $\text{ArI}_2$ ,  $\text{HgN}_2$ ,  $\text{ArHCN}$ ,  $\text{ArHF}$  などの基底状態や励起状態のポテンシャル曲面を精度良く求めることは、現在でも難しいことの一つである。一つには重原子を含む系では相対論効果を取り入れなければならないし、また、電子相関を十分に取り込むために一電子軌道空間や全電子関数空間の取り方に気を配る必要があるからである。相対論的なモデル内殻ポテンシャルを使い、電子相関を記述するために適した軌道を用いて多参照配置からの多電子励起の効果を含めた計算を行なうことで、これらのファンデルワールス分子のポテンシャル曲面を計算している。 $\text{ArI}_2$  についてのポテンシャル曲面が以上のような計算で精度良く求めることが出来ることを示した (*J. Mol. Struct. (Theochem)* in press)。なお、 $\text{ArHCN}$  については、分子クラスター部門田中グループが精度の良い実験を行っており、比較しながら研究を進めている。また、木村克美先生のグループがアントラセンとアルゴンでつく様々なファンデルワールス分子のイオン化エネルギーの正確な測定値があり、これらについての計算も計画している。
- c) 西グループはベンゼン2量体カチオンの安定構造に関して精力的な実験的研究を行ない、サンドウィッチずれ構造であることを示唆し、観測された  $p-p^*$  状態の分裂はこの対称性の破れに起因すると考えた。しかしその理論的裏付けがなかった。われわれは、ベンゼン2量体カチオンの様々な構造に対して *ab initio* 計算を行ない、サンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であることを示した (*Chem. Phys. Lett.* **275**, 404 (1997))。ベンゼン2量体カ



チオンの他にも、西グループは、フェノール 2 量体カチオンやベンゼンとフェノールの混合 2 量体カチオンさらにはベンゼンとナフタレンの混合 2 量体カチオンなどの振動状態や電子状態に対する実験を行なっており、これらの 2 量体カチオンの最安定構造と低い励起状態に対する *ab initio* 計算を行ない実験で得られたデータと比較しながら研究を行なっている。

- d) ここ数年来、第一原理からのアプローチに基づき、液体水銀の動的性質や熱力学的性質に対する研究を行なってきた。まず、二体ポテンシャルを高精度の分子軌道法から求め、二体加法近似のもとで分子動力学計算を行なった。粘性率の実験データから決められたレナードジョーンズ型ポテンシャルを使った分子動力学計算では再現出来ない液体金属特有の集団減衰運動を、この計算で再現することを示した (*Phys. Rev. B* **57**, 914-918 (1998))。また、同様の計算で、金属-非金属転移を含む密度領域で X 線散乱実験から得られている構造因子や二体分布関数をよく説明する結果を得、さらに、実測の熱力学的物理量 (熱圧力定数や内部圧力) の体積依存性を定性的に説明することが出来た (*Phys. Rev. B* **59**, in press)。しかし、高密度の金属領域で、定量性にはこれらの熱力学的物理量を過小評価している。この結果は、三体力以上の多体力がこの領域で重要になっていることを示しており、次のステップとして、三体力を考慮した動力学シミュレーションを計画している。

#### B-1) 学術論文

**T SUMI, E. MIYOSHI, Y. SAKAI and O. MATSUOKA**, "Molecular Orbital and Molecular Dynamics Study of Mercury," *Phys. Rev. B* **57**, 914-918 (1998).

**N. HONJOU and E. MIYOSHI**, "Ab Initio Study on the Electronic Structure of the  $3^2\Sigma_u^+$ ,  $3^2\Sigma_g^+$ , and  $4^2\Sigma_g^+$  States of  $N_2^+$ ," *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 41-49 (1998).

**E. MIYOSHI, Y. SAKAI, K. TANAKA and M. MASAMURA**, "Relativistic dsp-Model Core Potentials for Main Group Elements in the Fourth, Fifth, and Sixth-Row and their Applications," *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 73-79 (1998).

**E. MIYOSHI, Y. MIYAKE, Y. SAKAI and S. KATSUKI**, "Theoretical study on the electronic structures of various F centers in MgO crystals," *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 81-88 (1998).

**Y. SAKAI, E. MIYOSHI and H. TATEWAKI**, "Model Core Potentials for the Lanthanides," *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 143-150 (1998).

**S. A. DECKER, M. KLOBUKOWSKI, Y. SAKAI and E. MIYOSHI**, "Calibration and Benchmarking of Model Core Potentials: Applications to Systems containing Main-Group Elements," *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 215-226 (1998).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員

Fukuoka Symposium on Theoretical Chemistry "From Atoms to Clusters," Kyushu University, 3-5 November 1997.

第 9 回理論化学シンポジウム「21 世紀の化学物理への展望」, 瀬戸市, 1998 年 8 月 2 - 5 日.

Symposium on Theory of Surface Reactions, Okazaki Conference Center, 9-10 December 1998.

#### B-7) 他大学での講義、客員

九州大学, 「総合科目核を考える」, 1998 年 11 月.

### C)研究活動の課題と展望

基本的な課題は、モデル内殻ポテンシャルの開発とその応用であるが、A-3(研究活動の概略と主な成果)で示したように各研究テーマ a) ~ d)に対する今後の研究計画を精力的に進める。a)については、すべての元素に対して非相対論的モデル内殻ポテンシャルと相対論的モデル内殻ポテンシャルをいくつかのレベルで作成し、それらの有用性を示していく。また、d)の液体水銀の研究では、三体力を Axilrod-Teller 型の分散力で表現するのがよくない可能性が高いので、力を求める計算だけで膨大な計算時間を要するが、三体力も *ab initio* 計算から求めることで、それらを使った分子動力学計算が必要であると予想している。これら以外の応用研究として、表面電子状態や固体中の不純物準位さらには金属錯体の電子状態に対する理論研究にも取り組んでいく予定である。

\* )1998年4月1日着任



## 田 中 桂 一 ( 助 教 授 ) \* )

A-1) 専門領域：分子分光学、クラスター化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子クラスターの構造と物性の分光学的研究
- b) 短寿命不安定分子の生成と電子、幾何構造の分光学的研究
- c) 分子内大振幅振動、プロトン移動運動の分光学的研究
- d) 芳香族有機分子クラスターの超音速ジェット高分解能赤外分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) サブミリ波 ( $3 - 30 \text{ cm}^{-1}$ ) 超音速分子線分光装置を製作し、アルゴンシアン化水素 ( $\text{ArHCN}$ ) クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。 $\text{ArHCN}$  および  $\text{ArDCN}$  クラスターの vdW 変角振動遷移の基本音 ( $j = 1 - 0$ ) および倍音 ( $j = 2 - 1$ ) の多数の振動回転遷移を観測した。この解析により、 $\text{ArHCN}$  クラスターは基底状態 ( $j = 0$ ) で直線型、変角振動の第一励起状態 ( $j = 1$ ) では T 型、第二励起状態 ( $j = 2$ ) では HCN が自由回転に近い構造を持ち、変角振動の励起にともない会合状態を劇的に変化する事、また極めて大きなクラスター内大振幅振動を持つことが分かった。これは  $\text{ArHCN}$  クラスターが結合エネルギーが小さく、かつ特異な二極ポテンシャルを持ち、直線型と T 型のエネルギーが極めて近いためである。
- b) 鉄カルボニル  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の紫外光解離により超音速ジェット中に生成する鉄カルボニルラジカル  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  ( $n = 1 - 3$ ) をサブミリ波分光法および赤外ダイオードレーザー分光法により検出し、それらの電子状態および分子構造を解明した。たとえば、 $\text{FeCO}$  ラジカルの電子基底状態の対称性は  $^3 \Sigma^-$  であるが、近接する多くの電子状態とのスピン - 軌道相互作用により、大きなスピン - スピンおよびスピン - 回転相互作用定数を持つ事が分かった。また変角振動の第一励起状態は、近接する  $^3 \Sigma^-$  電子状態との振電相互作用により、電子状態は  $^3 \Sigma^-$  であるが実効的な軌道角運動量を持ち、さらに大きな  $\Sigma$  型二重項を示す事が分かった。これらは、近接する電子準位を多く持つ遷移金属ラジカルに特有な性質である。
- c) マロンアルデヒドの水酸基のプロトンは分子内の 2 つの酸素原子の間を容易に移動する。このプロトンの運動は 2 極小ポテンシャルにより支配され、基底状態はトンネル効果により 2 重に分裂している。トンネリング二重項間は、電気双極子遷移が可能であり、この遷移の観測は分子内プロトン移動の機構を解明する上で極めて重要である。マロンアルデヒドのトンネリング二重項間遷移をサブミリ波分光法により観測し分裂幅を決定した。同様に、トロポロンのトンネリング二重項間遷移を超音速ジェットフーリエ変換マイクロ波分光法により観測し分裂幅を決定した。これらの解析より、マロンアルデヒドおよびトロポロン分子の分子内プロトン移動のポテンシャルを解明した。
- d) 最近の紫外赤外二重共鳴分光の発展により、芳香族分子クラスターの会合状態が解明されつつある。しかしこの方法は本質的に振動分光法であり、会合状態をその分子内運動まで含めて解明するには十分な分解能を持っていない。この解明には回転構造が十分に分解された高感度な分光法の開発が不可欠であり、カラーセンター赤外レーザーを用いた分子線分光法の開発を進めている。超音速ジェット分光法により、ジェット冷却されたベンゼン、フロロベンゼン、ピラジン、およびチオフエン分子の  $3 \mu\text{m}$  帯の高分解能赤外スペクトルを観測した。基本音の他に、

フェルミ相互作用により強度を獲得した多数の結合音を観測し、その出現の機構を解明した。これらの結果は時間領域での分子内振動再分布 (IVR) に関する重要な情報を与える。

#### B-1) 学術論文

**K. TANAKA, K. SAKAGUCHI and T. TANAKA**, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_1$  Band of the Iron Carbonyl Radical (FeCO) Produced by the Ultraviolet Photolysis of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ," *J. Chem. Phys.* **106**, 2118-2128 (1997).

**K. TANAKA, M. SHIRASAKA and T. TANAKA**, "Millimeter-wave Spectroscopy of the Iron Carbonyl Radical (FeCO)," *J. Chem. Phys.* **106**, 6820-6824 (1997).

**K. TANAKA, Y. SUMIYOSHI, Y. OHSHIMA, Y. ENDO and K. KAWAGUCHI**, "Pulsed Discharge Nozzle Fourier Transform Microwave Spectroscopy of the Propargyl Radical ( $\text{H}_2\text{CCCH}$ )," *J. Chem. Phys.* **107**, 2728-2733 (1997).

**T. IMAJO, S. INUI, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Interferogram Amplitude Modulation Technique for Selective Detection of Transient Species with a Continuous-scan Fourier-transform Spectrometer," *Chem. Phys. Lett.* **274**, 99-105 (1997).

**T. TANAKA, M. TAMURA and K. TANAKA**, "Infrared Diode Laser Spectroscopy of the SiF Radical. Analysis of Hot Band up to  $\nu = 9 - 8$ ," *J. Mol. Spectrosc.* **413/414**, 153-166 (1997).

**M. SHIRASAKA and K. TANAKA**, "Millimeter-wave Spectra of ArDCN Observed with Pulsed-Jet Expansion Technique," *J. Mol. Spectrosc.* **185**, 189-190 (1997).

**K. TANAKA, Y. TACHIKAWA and T. TANAKA**, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of Jet-Cooled FeCO and  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  Produced by the Ultraviolet Photolysis of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ," *Chem. Phys. Letters* **281**, 285-291 (1997).

**S. CIVIS, Z. ZELINGER and K. TANAKA**, "The Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_2 + \nu_5 - \nu_2$  Hot Band of Acetylene," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 82-88 (1998).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. TANAKA, I. OGAWA and M. SHIRASAKA**, "Direct Absorption Observation of the van der Waals Bending Band of ArDCN by Millimeter-wave Spectroscopy Combined with Pulsed-Jet Expansion Technique," *The 52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WI05**, 178 (1997).

**K. TANAKA, M. SHIRASAKA and T. TANAKA**, "Millimeter-wave Spectroscopy of the Iron Carbonyl Radical (FeCO)," *The 52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MH03**, 90 (1997).

**K. TANAKA and Y. TACHIKAWA**, "Time-resolved Diode Laser Spectroscopy of jet-cooled  $(\text{FeCO})_x$  ( $x = 1, 2$ ) Radicals Produced by the UV Laser Photolysis," *The 52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RH05**, 222 (1997).

**K. HARADA, M. ISHIGURO, M. SHIRASAKA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Color-center Laser Spectroscopy of the  $\nu_1$  Band of DCN-HCN Generated in a Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **TI10**, 153 (1997).

**M. ISHIGURO, T. IMAJO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Discharge Modulation Technique for Detection of Transient Species Produced in Pulsed Supersonic Jet by Color-center Laser Spectroscopy," *The 52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RH04**, 221 (1997).

B-3) 総説、著書

原田賢介、田中桂一、「イオンクラスターの振動前期解離高分解能赤外分光」, *分光研究* **46**, 209-210 (1997).

B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, "Direct Absorption of the van der Waals Bending Band of ArDCN by Millimeter-wave Spectroscopy Combined with Pulsed-Jet Expansion Technique," NAIR Workshop '97 on Cluster Science, Tsukuba, March 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

国際分子分光学会評議員 ( International Symposium on Molecular Spectroscopy, International Advisory Committee)

学会誌編集委員

日本分光学会会誌分光研究編集委員

その他

九州大学電離気体実験施設運営委員会委員

九州大学ベンチャービジネスラボラトリー運営委員会委員

B-7) 他大学での講義、客員

九州大学理学部化学科助教授 ( 併任 ) 1998 年 4 月 - 1999 年 3 月 .

九州大学, 「分子構造論」, 1998 年 4 - 10 月 .

九州大学, 「量子化学特論」, 1998 年 4 月 - 1999 年 3 月 .

九州大学, 「量子化学講究」, 1998 年 4 月 - 1999 年 3 月 .

C) 研究活動の課題と展望

- a) 測定領域を現在の 440 GHz ( 15  $\text{cm}^{-1}$  ) から後進行波管 ( BWO ) を用いて 1000 GHz ( 33  $\text{cm}^{-1}$  ) の THz 領域まで拡大する。これにより、水素結合を含む分子クラスターの分子間振動遷移へと測定対象を拡大して、水ベンゼン等の興味あるクラスターを測定しその会合状態を解明する。また紫外光解離および低速電子線衝撃法と超音速ジェットノズルを組み合わせた装置を開発して、不対電子や電荷を持ったラジカルやイオンクラスターを生成し、不対電子や電荷がクラスター内にどの様に再配置されるかを解明する。
- b) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法を組み合わせた二重共鳴分光法を開発して、ラジカルクラスターやイオンクラスターの分子間振動遷移を蛍光のデップとして観測する。この方法により検出感度の向上を図る。
- c) 連続分子線赤外レーザー励起熱感知分光装置を開発して、芳香族分子クラスターの高分解能高感度分光を行う。これにより複雑な芳香族分子クラスターの会合状態をクラスター内の大振幅振動を含めて解明する。

\* ) 1998 年 4 月 1 日着任

## 長 門 研 吉 ( 助 教 授 ) \* )

A-1) 専門領域：大気化学、大気電気学

A-2) 研究課題：

- a) 大気イオンクラスターの移動度分布測定
- b) 対流圏大気中におけるイオン - 分子反応
- c) イオン移動度 / 質量分析システムの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ドリフトチューブ型イオン移動度計を用いて地上付近の大気が電離されて生成する正・負イオンクラスターの移動度分布を測定しその微細構造を観察した。正イオンの移動度分布は負イオンに比べ範囲が広く、少なくとも10本のピークから構成されることが明らかになった。一方負イオンは移動度分布には6本のピークが存在しこれらはいずれも比較的高移動度の領域に現れ、正イオンに比べて負イオンクラスターはサイズが小さいことを示唆している。正イオンの移動度分布は大気中における反応時間とともに移動度の小さい方にシフトしていき、電離後数秒で移動度が  $1-1.25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を中心とした分布を形成し、その質量数は400 amu 以上と推定された。
- b) 対流圏大気中におけるイオン - 分子反応の様子を観測するために、大気を電離して生成した正イオンの移動度スペクトルと質量スペクトルの野外同時測定を行った。その結果、移動度の小さな正イオン ( $< 1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) の割合は気温とともに増加する傾向があることを見出し、大気中で形成される大きな正イオンの親成分の発生源が土壌あるいは植物であることの間接的な証拠を得た。同時に測定した正イオンの質量スペクトルでも、質量数200-450 amu のイオンの割合が気温とよい相関を示すことが明らかになり、移動度スペクトルに現れた傾向と一致した。以上の観測結果より、大気中の大きな正イオンクラスターの形成にはBVOC ( Biogenic Volatile Organic Compound ) が関与していると考えられ、BVOCの大気中における反応の研究や濃度の測定に大気イオンの測定が利用できる可能性を見出した。( *J. Geophys. Res.* in press )
- c) 大気中のイオンクラスターの性質を明らかにするためには、イオンクラスターの大きさ、質量および化学組成に関する情報が重要である。これらの情報を同時に得るためにドリフトチューブ型イオン移動度計と四重極型質量分析計を組み合わせたイオン移動度 / 質量分析システムの開発を行った。

B-1) 学術論文

K. NAGATO and T. OGAWA, "Evolution of Tropospheric Ions Observed by an Ion Mobility Spectrometer with a Drift Tube," *J. Geophys. Res.* **103**, 13917-13925 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

大気中のイオンクラスターは大気の電気的性質を決める重要な要素であるだけでなく、エアロゾルの生成に関与して地球の温暖化へ影響を与えている可能性がある。大気中におけるイオンクラスターの生成メカニズムの解明を目指した研究を引き続き進め、最終的にはエアロゾル粒子の生成(イオン誘発核生成)の領域まで拡張したい。また最近新たに可能性が指摘された大気中におけるイオン再結合によるエアロゾル粒子の生成メカニズムについて

も、ドリフトチューブ型のイオン再結合チャンバーと凝縮核型微粒子測定機を組み合わせた実験装置を新たに開発し、検証を試みる予定である。

大気中のイオン-分子反応を利用した大気微量成分の測定は近年ますます活発になりつつある。我々がこれまでに蓄積したドリフトチューブによるイオン移動度スペクトル測定のノウハウを応用して、コンパクトで可搬性が高く、高感度で多成分をほぼリアルタイムで「その場」測定できる大気微量成分測定装置の開発を目指す。

\*)1998年4月1日着任