

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
1997.9. ～ 1998.8.	1998	402	44

3-2 理論研究系

岩 田 末 廣 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- b) 水クラスターおよびその原子イオン錯体
- c) 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
- d) 原子および分子クラスターの構造と反応
- e) 簡単な分子の励起状態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
- f) 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と成果

- a) 結合クラスター応答理論を多参照配置展開に一般化する理論により有効ハミルトニアンを導出し、簡単な系の励起状態に適応した。また、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。固有値スペクトル分布を繰り返し法で求める方法を開発し、離散および連続スペクトル系に応用した。
- b) 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 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 $n=2, 3, 4$ から安定に存在する事を見いだした。内部包含型では $(\text{OH})\{e\}(\text{HO})$ 結合とも呼べる電子雲と複数の(OH)結合の相互作用で安定になっている。1族金属 M (Li, Na)と水クラスターの錯体 $M(\text{H}_2\text{O})_n$ にもこの形の結合は見いだされ、金属から放出された電子の安定化に寄与して、 $M(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化しきい値が $n>3$ で M にも n にもあまり依存しない原因となっている可能性が強いことが明らかになった。また、 $X(\text{H}_2\text{O})_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)の分子内振動と分子間振動の相互作用も調べている。 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の理論電子スペクトルと光解離励起スペクトルを比較し、異性体が実験スペクトルに寄与していることを明らかにした。
- c) 解析的微分を含む一次元結晶軌道・密度汎関数プログラムを開発し、基本的な高分子に適用した。HF方程式の解析的2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。さらに2次メラー・プレセット摂動法のエネルギー期待値に対する解析的1次微分計算を導出し、実用的なアルゴリズムを見いだしてプログラムを開発した。新たに開発したプログラム群を利用して、水素結合ポリマー $(\text{HF})_n$ ($n = \quad$)の構造・振動スペクトルを計算し、有限鎖の結果と比較し、水素結合鎖において非加成性が強いことを明らかにした。
- d) アルゴンクラスター陽イオンが光吸収後、非断熱遷移を繰り返しながら電子の基底状態に無輻射的に遷移していく様子を、TullyのMDQT(量子遷移を伴う分子動力学)とDIM(分子中2原子分子)ハミルトニアンを組み合わせ追跡した。減衰過程を簡単なモデルで解析することができた。各モンテカルロステップごとにab initio MO CI計算を実行し、 Si_2C_2^+ の光電子スペクトルをシミュレートした。直線型と環状型の二つの異性体が混在しかつ有限の内部エネルギーを持っていると仮定するならば実験結果を説明できる。窒素分子の2量体の分子間ポテン

シャルを高精度に計算し、分光学的にこの2量体が観測できる条件を検討した。

- e) AlSiの21個断熱ポテンシャルを高精度で計算し、可視部の吸収スペクトルで観測される位置を正確に予測した。この分子の基底状態は4重項 $^4\Sigma^-$ であり、その1.2 eV以内に5個の2重項がある特異な電子構造をしている。[Fe, N, O]から構成される4重項と2重項の多くの異性体の構造を密度汎関数法で調べ尽くした。シンクロトロン光を使った超高分解能 ZEKE によって観測された N_2^+ の解離極限に近い振動準位を高精度の配置間相互作用法によって解析した。さらに、HCCS, HCCN, HCCP など4原子分子のヤーンテラー効果のポテンシャルエネルギー曲面も系統的に調べた。
- f) $(CO_2)_n^-$ クラスタと CH_3I との反応で形成される $CH_3CO_2I^-$ の構造を同定し、さらにこの負イオンの光解離励起スペクトルと解離分岐比を理論的に解析した。キシレンの二つのメチル基内部回転ポテンシャルエネルギー曲面を計算し、内部回転準位を求め、電子遷移に伴う内部回転準位間のフランク・コンドン因子を計算し、実験と比較し、観測されている状態を群論的に分類した。

B-1) 学術論文

C.-G. ZHAN and S. IWATA, "Ab initio MO and density functional studies on the vibrational spectra of 1,4-benzoquinone, and its anion and dianion," *Chem. Phys.* **230**, 45-56 (1998).

N. WATANABE, H. HAYASHI, Y. UDAGAWA, S. TEN-NO and S. IWATA, "Static structure factor and electron correlation effects studied by inelastic x-ray scattering spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **108**, 4545-4553 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Density functional crystal orbital study on the normal vibrations and phonon dispersion curves of all-trans polyethylene," *J. Chem. Phys.* **108**, 7901-7908 (1998).

A. FIEDLER and S. IWATA, "The variety of [Fe, N, O] isomers. A theoretical study," *J. Phys. Chem.* **102**, 3618-3624 (1998).

H. WATANABE and S. IWATA, "Theoretical assignment of the photodissociation excitation spectra of the Mg^+ ion complexes with water clusters," *J. Chem. Phys.* **108**, 10078-10083 (1998).

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "Dipole-bound and interior electrons in water dimer and trimer anions: ab initio studies," *Chem. Phys. Letters* **287**, 553-562 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Analytical second derivatives in ab initio Hartree-Fock crystal orbital theory of polymers," *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **451**, 121-134 (1998).

F. R. ORNELLAS and S. IWATA, "A theoretical study of the electronic structure and spectroscopic properties of the low-lying electronic states of the molecule AlSi," *Chem. Phys.* **232**, 95-110 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Analytical energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory for extended systems," *J. Chem. Phys.* **109**, 4147-4155 (1998).

S. HIRATA and S. IWATA, "Ab initio Hartree-Fock and density functional studies on the structures and vibrations of an infinite hydrogen fluoride polymer," *J. Phys. Chem.* **102**, 8426-8436 (1998).

M. V. VENER and S. IWATA, "Model study of H-bonded $ROH \cdots (NH_3)_5$ clusters: a search for possible ground state proton transfer species," *Chem. Phys. Letters* **292**, 87-91 (1998).

A. WADA, H. KANAMORI and S. IWATA, "Ab initio MO studies of Van der Waals molecule $(N_2)_2$: Potential energy surface and internal motion," *J. Chem. Phys.* **109**, 9434-9438 (1998).

B-4) 招待講演

岩田末廣, 「分子クラスターの量子化学」, 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, つくば, 1998年12月.

S. IWATA, "Quantum chemistry of solvated metal atom in water clusters," The international conference on chemistry of small manybody system, Tokyo (Japan), December 1998.

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Photodissociation Processes in Ar cluster cations," Mini-symposium on surface reaction, Okazaki (Japan), December 1998.

S. IWATA, "Structures of water cluster anions and metal-water clusters and photoionization dynamics of Ar_n^+ ," 13th Canadian Conference on Theoretical Chemistry, Vancouver (Canada), August 1998.

S. IWATA and T. TSURUSAWA, "Structure and Spectroscopy of water cluster anions," International Conference on Water in Gases, Paris (France), June 1998.

岩田末廣, 「分子クラスターの量子化学」, 日本化学会第74春季年会, 大阪, 1998年3月.

T. IKEGAMI and S. IWATA, "Photodissociation dynamics of argon cluster ions," The Okazaki COE Conference on Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions, Okazaki (Japan), March 1998.

S. IWATA, "Hybrid procedure of ab initio MO and Monte Carlo samplings: application to water clusters," XII International Conference on Computers in Chemical Research and Education, Pune (India), January 1998.

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) (1993.7).

Symposium "Computational Quantum Chemistry" in PacfiChem '95, Hawaii (1995.12).

文部省、学審等の委員

日本化学会関東支部委員(1976-1978).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).

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(1995-1995).

日本化学会学術賞等選考委員(1996-1997).

東京大学物性研究所運営協議会委員(1996-).

北海道大学理学研究科化学専攻 外部評価委員(1998).

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).

Bulltin 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).

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

Bulltin 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-).

科研費の班長・研究代表者

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).

計算科学技術活用型特定研究開発推進事業研究代表者(1998-).

B-7) 他大学での講義

東京大学理学系大学院化学専攻，客員教授，1997年5月1日 - 1999年3月31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。特に，大気環境における原子・分子過程にかかわる分子の分光学的・化学反応データの正確な第一原理計算を進める。

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) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折れ畳み問題

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、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、小ペプチド系の折れ畳みの自由エネルギーランドスケープを温度の関数として求めた。更には、正確な溶媒の効果を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やSPT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, "Tertiary Structure Prediction of C-Peptide of Ribonuclease A by Multicanonical Algorithm," *J. Phys. Chem. B* **102**, 653-656 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "First-Principle Determination of Peptide Conformations in Solvents: Combination of Monte Carlo Simulated Annealing and RISM Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855-1863 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of Solvation Free Energy for a Peptide in Salt Solution Using the RISM Theory," *J. Comput. Chem.* **19**, 1724-1735 (1998).

U. H. E. HANSMANN, F. EISENMENGER and Y. OKAMOTO, "Stochastic Dynamics Simulations in a New Generalized Ensemble," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 374-382 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Singular Behavior of the Reference Interaction Site Model Theory Observed for Peptide in Salt Solution," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433-438 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, "Generalized Ensemble Simulation of Peptides and Proteins," in *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics X*, D. P. Landau, K. K. Mon, and H.-B. Schüttler, Eds., Springer Verlag, 180-185 (1998).

Y. OKAMOTO, "Towards the Prediction of Protein Tertiary Structures from First Principles," *Physica A* **254**, 7-14 (1998).

U. H. E. HANSMANN, "Generalized Ensembles: A New Way of Simulating Proteins," *Physica A* **254**, 15-23 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Problem as Studied by New Simulation Algorithms," *Recent Res. Devel. in Pure & Applied Chem.* **2**, 1-23 (1998).

岡本祐幸, 「モンテカルロシミュレーションで探るタンパク質の折り畳み機構」, *物性研究* **70**, 9月号, 719-742 (1998).

岡本祐幸, 「複雑な系を解く新しいサンプル法 - マルチカノニカル分子動力学法」, *化学* **53**, 9月号, 66-67 (1998).

岡本祐幸, 「モンテカルロシミュレーションによるタンパク質の立体構造予測」, *生物物理* **38**, 10月号, 203-207 (1998).

B-4) 招待講演

岡本祐幸, 「蛋白質の立体構造予測シミュレーション」, 第11期 CAMM フォーラム 1月例会, 港区, 1998年1月9日.

岡本祐幸, 「蛋白質の folding simulation」, 第10回情報化学講習会, 千代田区, 1998年1月22日.

岡本祐幸, 「蛋白質の折り畳みのモンテカルロシミュレーション」, 筑波大学計算物理学研究センター研究会, つくば, 1998年3月23 - 24日.

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Simulations by New Algorithms," International Symposium Protein Structure, Stability and Folding, Moscow (Russia), June 22-26, 1998.

岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法による蛋白質の折れ畳みシミュレーション」, 第43回物性若手夏の学校, 下高井郡山ノ内町, 1998年8月22日 - 8月24日.

Y. OKAMOTO, "Protein Tertiary Structure Predictions by Monte Carlo Simulations," Keihanna International Workshop, Keihanna (Japan), August 29-31, 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学術雑誌編集委員

Journal of Molecular Graphics and Modelling (International Editorial Board) (1998-).

科学研究費の研究代表者、班長等

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」プロジェクトリーダー(1998-).

B-7) 他大学での講義

立命館大学理工学部, 「蛋白質の折れ畳みのモンテカルロシミュレーション」, 1998年2月14日.

北海道大学大学院理学研究科, 「マルチカノニカル法による蛋白質の折れ畳みシミュレーション」, 1998年12月16日 - 18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、単純な溶媒効果を取り入れた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、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の理論と応用
- c) 分子過程の外場による制御
- d) 分子スイッチ機構の提唱
- e) 超励起分子の特性と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超球楕円座標系とSVD (Slow/Smooth Variable Discretization)法に基づき重 - 軽 - 重反応系における水素原子移行の動力学をポテンシャル曲線間の非断熱遷移として理解する事に成功した。化学反応動力学を振動非断熱遷移として概念化出来る。全角運動量Jが一般の場合も容易に取り扱える様に理論を拡張するとともに、電子的に非断熱な化学反応の量子動力学への挑戦をも開始した。
- b) Landau-Zener-Stueckelberg型非断熱遷移の理論を完成したが、共線系反応に現われる鋭い共鳴の解析に成功する等理論の有用性を実証した。3次元化学反応への応用も進めている。更に、Rosen-Zener-Demkov型をも包含した統一理論の構築を目指した研究も進めている。
- c) 我々が開発した時間依存非断熱遷移理論を旨く用いて外場による非断熱遷移の制御を有効に行う新しいアイデアを提唱した。レーザー場による分子過程の制御にも旨く適用出来ることを示した。
- d) 非断熱トンネルにおける特異な現象である完全反射を用いて周期系で分子スイッチが原理的に可能である事を以前示したが、これを2次元狭帯のモデルに拡張しやはりスイッチングが原理的に可能であることを確かめた。
- e) 超励起状態の関与する動力学を扱う時に必要となるLippmann-Schwinger型の特異積分方程式を解析的に有効に処理する手法を開発し応用した。解離性再結合過程における有効性を示した。

B-1) 学術論文

J. HORACEK, W. DOMCKE and H. NAKAMURA, "Electron Attachment and Vibrational Excitation in Hydrogen Iodide: Calculations Based on the Nonlocal Resonance Model," *Z. Phys. D* **42**, 181-185 (1997).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Cumulative Reaction Probability without Absorbing Potentials," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 41-44 (1998).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Model," *Phys. Rev A* **57**, 2672-2682 (1998).

O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Hyperspherical Elliptic Coordinates for the Theory of Light Atom Transfer Reactions in Atom-Diatom Collisions," *J. Chem. Phys.* **108**, 8899-8921 (1998).

K. NOBUSADA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Quantum Mechanical Elucidation of Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge," *J. Chem. Phys.* **108**, 8922-8930 (1998).

G. V. MIL'NIKOV, C. ZHU, H. NAKAMURA and V. I. OSHEROV, "Semiclassical Treatment of Resonances in the Collinear O + HO Exchange Reaction," *Chem. Phys. Lett.* **293**, 448-454 (1998).

C. ZHU and H. NAKAMURA, "Improvement of the Adiabatic Phase Integral for the Landau-Zener Type Curve Crossing," *J. Chem. Phys.* **109**, 4689 (1998).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Siegert Pseudo-State Formulation of Scattering Theory: One-Channel Case," *Phys. Rev. A* **58**, 2077-2096 (1998).

Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Control of Time-Dependent Nonadiabatic Processes by an External Field," *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032-2035 (1998).

V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Patterns of Time-Propagation on the Grid of Potential Curves," *Phys. Rev. A* **58**, 4293-4299 (1998).

K. NOBUSADA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Quantum Reaction Dynamics of Heavy-Light-Heavy Systems: Reduction of the Number of Potential Curves and Transitions at Avoided Crossings," *J. Phys. Chem.* **102**, 9445-9453 (1998).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, "Complete solutions of Landau-Zener-Stueckelberg curve crossing problems and their generalizations and applications," The Okazaki COE Conference on Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions, Okazaki (Japan) (1998).

H. NAKAMURA, "Quantum mechanical elucidation of reaction mechanisms of heavy-light-heavy systems," International Symposium on Elementary Chemical Processes, Perugia (Italy) (1998).

中村宏樹, 「非断熱遷移と化学反応」, 第4回低温化学セミナー, 東海(茨城) (1998).

中村宏樹, 「非断熱遷移と化学動力学」, 分子構造総合討論会, 松山(愛媛) (1998).

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

ICPEAC (原子衝突物理学国際会議) 第9回組織委経理担当(1979).

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

ICPEAC (第21回) 準備委員会委員, 運営委員会委員

文部省、学術振興会等の役割等

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

ウォータールー大学応用数学科，客員教授，1994年7月 - .

東京大学教養学部，「化学動力学の基礎」，1998年1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特に電子的非断熱反応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理論の構築と応用，時間依存外場による分子過程の制御，超励起状態の統一的理解，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：化学物理理論、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) 凝縮相中分子の化学反応過程と電子移動反応過程の研究
- c) 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
- d) 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) 2次元ラマン等の高次光学過程による実験がポピュラーになるにつれ、様々な系を理論的に解析してほしいという声が強くなってきた。高次光学過程のスペクトルは、3次や4次の分極率や双極子の時間相関関数を求める事により計算されるが、溶媒等散逸のある系でこれらを計算する事は、量子力学の観測理論にも通じる厄介な問題である。本年度は、経路積分等、解析的な手法を用いて分子の振動モード間の結合が2次元ラマン分光で解析可能である事、周波数領域の実験スキームやTHz分光を用いても、2次元ラマンと同様な研究が可能なる事、フォッカー・プランク方程式を用いた数値計算を行う事により、任意のポテンシャル系に対する2次元ラマンを計算する事が可能である事を示した。
- b) 水素移動反応等のトンネル過程や、光合成中心等における電子移動反応は量子過程であるが、その量子過程は、溶媒や蛋白質等の環境により孤立系とは非常に異なったものになっており、場合によっては制御さえされていると考えられる。その研究のために、経路積分法の新しい計算方法である最適化摂動理論という、ファインマンの変分法を一般化した理論を用い、まずモースポテンシャル系の2時間相関関数がこの手法により計算可能である事を示した。現在、その手法を2重井戸ポテンシャル系に対して拡張を行っている。また、ガウス・マルコフ型量子フォッカー・プランク方程式に低温補正項を入れて、任意のポテンシャルに対する極低温でのトンネル効果の数値計算も行っている。常温の場合については、自由度が2つある配位振動子系での電子移動反応の化学反応率を、白色ノイズ型量子フォッカー・プランク方程式を用いて計算する事を目論んでおり、既にプログラムの作成は終わっている。
- c) 極性溶媒中の分極分子のエネルギーポテンシャル面は、溶媒の分極等のマクロなパラメーターを軸としてプロットすると、マーカスによって示された様に、パラボラになる事が知られている。しかし、一般的には、これは中心極限定理等がよく効く、高温での事だけであり、極性溶媒のように、フラストレートした系においては、低温ではガラス転移してしまい、そのポテンシャル面は沢山の極小を持った非常に異なったものとなる。このような状態での溶媒ダイナミクスとそれが溶質分子に及ぼす効果は、高温の場合と非常に異なっているはずであるのだが、そのような効果はまだあまり調べられていない。本研究では、二準位系と相互作用するスピングラス熱浴系のモデルを考え、それが誘起するノイズやその不均一性について調べた。その結果、ノイズが1/f的である事を示した。また、フラクタルノイズで揺動される二準位系の吸収スペクトルについても、確率過程的理論を一般化する事により解析的な研究を行い、自然緩和との相互作用により、吸収ピークが分裂する等、特異な現象を発見した。

d) DCNQI-M 塩 (M : 金属) は, 金属や置換基を変化させる事により様々な状態を取る。このような多様性は, 分子の僅かな違いを反映していると考えらるが, 理論的な研究としてはモデルを仮定し, そのパラメータを実験から決め, 物性を探るといったトップダウン的なアプローチを取る場合が多い。これに対し, 我々は, 最近ハード的にもソフト的にも非常に強力になった, 量子化学計算を用いて, それをベースにモデルを構築し, その物性研究を行い実験と比較するというボトムアップ的なアプローチをこころみた。DCNQI 分子の中性, アニオン両方のモノマーを ab initio HF/DZP レベルで行い実験データと比較して, よい一致を見た。さらにダイマーの電子状態を計算し, トランスファー積分を評価した。サイト間のトランスファー積分を計算するため, テトラマーの ab initio HF 計算で得られた電子軌道を DCNQI 分子に局在化させ, LUMO 軌道のみを考慮した, テトラマー, オクタマーモデルの有効ハミルトニアンを構築し, それを厳密対角化して基底状態を求めたところ, サイト一つごとに電子が反強磁性にならぶ signlet 状態である事がわかり, 実験と一致する結果を得た。同様な計算を BEDT - TTF 塩についても行っている。

B-1) 学術論文

Y. TANIMURA, "Fifth-order two-dimensional vibrational spectroscopy of a Morse potential system in condensed phases," *Chem. Phys.* **233**, 217-229 (1998).

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).

Y. TANIMURA, H. TAKANO and J. KLAFTER, "Spectral random walks and line broadening of impurity molecules in an Ising spin glass environment," *J. Chem. Phys.* **108**, 1851-1858 (1998).

G. GANGOPADHYAY and Y. TANIMURA, "Absorption line shape of impurity molecule driven by a fractal noise," *Chem. Phys. Lett.* **289**, 97-104 (1998).

K. OKUMURA and Y. TANIMURA, "Two-dimensional THz spectroscopy of liquids: nonlinear vibrational response to a series of THz laser pulses," *Chem. Phys. Lett.* **295**, 298-304 (1998).

Y. MARUYAMA and Y. TANIMURA, "Pump-probe spectra and nuclear dynamics for a dissipative molecular system in a strong laser field: predissociation dynamics," *Chem. Phys. Lett.* **292**, 28-34 (1998).

Y. IMAMURA, S. TEN-NO, K. YONEMITSU and Y. TANIMURA, "Theoretical Study on correlation of 1-D(DCNQI)₂M(M=Li,Ag) salts," *Chem. Phys. Lett.* **298**, 15-20 (1998).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, "Femtochemistry", Symposium on Japanese-American Frontiers of Science, Irvine (USA), August 1998.

Y. TANIMURA, "Fifth-order two-dimensional vibrational spectroscopy of a Morse potential system in condensed phases", 凝縮相中の超高速分光, 台北, September 1998.

Y. TANIMURA, "Gaussian-Markovian quantum Fokker-Planck approach to nonlinear spectroscopy of a displaced Morse potentials system", 韓国化学会年会, 天安市 (韓国), October 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The Okazaki COE conference on "Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions," March 25-28, 実行委員 (1998).

学術雑誌編集委員

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

Journal of Physical Society of Japan 編集委員 (1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

物質科学研究所, 1997年6月1日 - 5日.

京都大学大学院理学研究科化学科, 併任助教授, 1998年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

2次元ラマン分光は、分極率の3次相関関数を直接観測する実験スキームであり、非調和振動子性等、系の微細な違いを検出する事が出来る。しかしながら、このスペクトルの解析は、2次元マップされたシグナルをパターンマッチ的に行う点、通常の分光とは大きく異なっており、また、微細な違いが反映される分、理論的にも精度の高いものが要求される。今後の研究として、トロポロンの異性化反応のような、トンネル過程が重要となる系での3次、5次光学過程のスペクトルを計算する事を試みる。この目的のために、以前に導出したガウス・マルコフ型のフォッカー・プランク方程式に、さらに低温補正を加えた式を用いる。最近の計算機はメモリー容量が飛躍的に増加したが、これを用いて、電子移動反応や、プロトン誘起電子移動等、2次元ポテンシャル面で特徴化できる計算も行う予定である。以上は数値的な計算であるが、解析的な研究として、ファインマンの変分法の一般化である最適化摂動法による経路積分の計算を行って、トンネル現象の解析を行ったり、確率過程的理論を用いて、回転緩和系に対する3次や5次スペクトルの計算を行う予定である。

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と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 電極の電子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学

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。1998 年度におけるこの分野の主な成果は以下の諸点にまとめられる。
 - (i) 非プロトン性溶媒中におけるフォルムアミドのケト - エノール互変異性化反応の研究。この研究においてわれわれは異性化反応に対する溶媒効果が連続体モデルに基づく反作用場の式には従わず、むしろ、経験的な水素結合パラメタを含む Taft の式に従うことを明らかにした。[*J. Phys. Chem. B* **102**, 2045 (1998) に既報]
 - (ii) 水の自己解離定数 (pK_w) の温度依存性。水のイオン積は温度とともに減少することが知られているが、われわれは RISM-SCF 法に基づきこの実験結果を再現するとともに、それが主とし水酸イオンの電子状態が「柔らかい」ことに起因することを明らかにした。[*J. Phys. Chem. A* **102**, 2603 (1998) に既報]
 - (iii) 水溶液中の酢酸のシン / アンチ構造平衡。水溶液中では酢酸のアンチ異性体がシン異性体に比較してはるかに強く安定化されるため、その自由エネルギー差が 6.9 kcal/mol から 1.7 kcal/mol に減少することを理論的に示した。[*J. Mol. Struct. (Theochem)* in press]
 - (iv) メンシュトキン反応の自由エネルギー曲面の決定。水溶液中の反応 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3 + \text{Cl}^-$ の反応座標に沿った自由エネルギー曲面を決定した。得られた曲面の活性化障壁の高さや反応物、生成物間の自由エネルギー差は実験結果および分子シミュレーションの結果と良好な一致を示した。また、活性化障壁の位置は反応物側にシフトしており、ハモンド則を満たしている。[*Intl. J. Quant. Chem.* in press]
 - (v) アセチルアセトンのケト - エノール互変異性化反応に対する溶媒効果。この研究においてわれわれは水素結合性、極性、および非極性溶媒の代表である水、DMSO、 CCl_4 が異性化反応に対してどのような異なる溶媒効果を示すかに着目して、電子状態および熱力学量の計算を行った。その結果、溶媒の極性が大きくなるに従って、ケト型の幾何形状がその双極子能率を増加させるように変化することを見出した。また、その形状変化が水中では溶媒和エンタルピーによって決定されているのに対して、DMSO 中ではエントロピーによって支配されていることを明らかにした。[*J. Phys. Chem.* in press]
- b) われわれは昨年までの研究において、液体の非平衡過程を記述する上で相互作用点モデルが有効であることを示し、そのモデルによって液体中の集団的密度揺らぎ (集団励起) を取り出す方法を提案してきた。さらに、その理論に基づき溶液内の化学種のダイナミクス (位置の移動、電子状態、構造変化) をそれらの変化に対する溶

媒の集団的密度揺らぎの応答として記述する理論を展開しつつある。この分野の研究成果は以下の諸点にまとめられる。

(i)モードカップリング理論による記憶項の精密化。昨年までの理論では、一般化ランジェヴァン方程式の記憶項を「速く減衰する項」だけで近似していたが、本年度はモードカップリング理論により「遅く減衰する」項を付け加え、遅いダイナミクスにも適用可能とした。[*Phys. Rev. E* **58**, 6188 (1998)]

(ii)上記理論による時間相関関数の計算。(i)の理論に基づき、異核二原子分子よりなる極性液体中の動的構造因子、速度相関関数、拡散係数など各種速度相関関数を求めた。これらの相関関数は集団的密度揺らぎの二つのモード(音響モードと光学モード)に対応して並進と回転の運動に分解された。特に、回転の速度相関関数と拡散係数を統計力学の方法により求めたのは、これが、最初の仕事である。[*Phys. Rev. E* **58**, 7296 (1998)]

(iii)極性溶媒中のイオンのダイナミクス。極性溶媒中のイオンのダイナミクスはストークス - アインシュタイン則に従わず、その摩擦抵抗はイオン半径の増加とともに、一旦、減少し、極小を通過して増加に転じることが知られている。摩擦抵抗のこの振るまいは電磁流体力学の範囲ではいわゆる誘電摩擦とストークス抵抗の拮抗関係によって説明されてきた。われわれはモードカップリングの取り扱いにより、これら二つの摩擦抵抗がイオンの運動に対する溶媒の二つのモード(音響モードと光学モード)の応答として説明できることを示した。この理論は一切の経験的パラメタを含んでおらず、その意味で、極性溶媒中のイオンのダイナミクスに対する第一原理に基づく最初の統計力学理論である。[*J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998)]

- c) 当グループは岡本グループおよび京都大学の木下氏と共同して、液体のRISM理論とシミュレーションアルゴリズムを結合し、溶液中の蛋白質の巻き込みの第一原理理論を発展させつつある。この問題では昨年度の研究で、エンケファリンの溶液構造の決定に成功し、また、その研究において溶媒である水が単に蛋白質の安定性に本質的役割を果たすだけでなく、巻き込みの経路の決定にも関わりを持っている可能性を示唆した。[*J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855 (1998)]

本年度はこの解析をリボ核酸分解酵素から抜きだしたC-ペプチド(10残基)に拡張した。C-ペプチドは適当な条件下で約50パーセントの割合でアルファヘリックス構造を作ることがBaldwinらの実験によって明らかになっている。しかしながら、われわれの計算ではアルファヘリックス構造が必ずしも最安定構造ではないという結果が得られた。[*J. Chem. Phys.* in press]この実験との不一致にはいくつかの理由が考えられるが、その主要なものはおそらくシミュレーションで使用したポテンシャルパラメタの問題および実験とシミュレーションとの間の熱力学条件の違いである。ポテンシャルパラメタに関して、これまで、Scheragaらによって開発されたECEPP系のパラメタを使用したきたが、もうひとつの代表的パラメタであるAMBER系のパラメタに変えるとアルファヘリックス構造をより安定化させるという予備的な結果が得られている。もうひとつの問題である熱力学条件はより本質的な意味をもっている。われわれが主として行ってきたのは純水中のシミュレーションであるが実際の実験条件にはpHや溶解度のコントロールなどのため必ずイオンが含まれており、これらは蛋白質(ペプチド)の構造に大きな影響を及ぼすことが知られている。蛋白質の構造は温度や圧力など他の条件も含めたすべての熱力学条件によってかなりシャープに定義されている。したがって、蛋白質の安定性を理解するためにはこれらの条件を変えたときの蛋白質の構造応答を調べる必要がある。この問題に関してわれわれは(i)ペプチドの構造安定性に及ぼす塩効果、および(ii)圧力効果、を調べる理論的、技術的方法論の開発に着手した。[*J. Comp. Chem.* **19**, 1724-1735 (1998); *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433 (1998); *高圧の科学と技術* **8**(2), 96 (1998)]

d) 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。われわれは昨年度の研究において、金属表面と溶液相の両方を原子レベルで取り扱う統計力学理論を提案し、その理論に基づき金属表面の電荷や原子配列を変化させて表面の水の分布および配向を求めた結果、赤外反射分光法で得られた結果と基本的に一致する描像を得た。[*J. Chem. Phys.* **108**, 4904 (1998)]この理論は電極表面の原子配列の周期性を利用したもので、本質的には溶媒分子の分布を表面原子からの動径距離に一次的に投影した描像を与える。本年度はRISM理論を密度汎関数法と組み合わせることによって電極表面の電子状態を考慮する理論の開発に取り組んだ。このために、まず、電極表面における溶媒分子の三次元的分布を記述できるようRISM理論そのものを書き換える必要があった。さらに積分方程式解法の収束を速めるために数値解析上のアルゴリズムの改良に取り組んだ。これらの成果は[*Chem. Phys. Lett.* **290**, 237 (1998)] [*J. Comp. Chem.* 投稿中]に発表した。次ぎにこれらの成果をもとに電極表面の原子配列および電子状態を考慮した理論を提案した。[*J. Chem. Phys.* in press]この理論に基づき表面電子の仕事関数に対する溶媒効果を計算した結果、真空中と比べて0.5 eVの減少が見られた。この結果はParrinelloらによって第一原理分子動力学シミュレーションから得られた結果(0.6 eV)と良く一致している。また、表面における水分子の最安定位置は金属原子の'on-top-site'ではなく'hollow-site'であること、および、水分子はその双極子の軸が表面と平行に近いような配向をとることがなど明らかになった。これらの結論は大沢らの実験結果と一致するものであり、次元RISMに基づく先の研究の結果とも整合的なものであった。

B-1) 学術論文

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

T. ISHIDA, F. HIRATA, H. SATO and S. KATO, "Molecular Theory of Solvent Effect on keto-enol Tautomers of Formamide in Aprotic Solvents: RISM-SCF Approach," *J. Phys. Chem. B* **102**, 2045 (1998).

H. SATO, F. HIRATA and A. B. MYERS, "Theoretical Study of the Solvent Effect on Triiodide Ion in Solutions," *J. Phys. Chem. A* **102**, 2065 (1998).

H. SATO and F. HIRATA, "Theoretical Study for Autoionization of Liquid Water: Temperature Dependence of the Ionic Product (pK_w)," *J. Phys. Chem. A* **102**, 2603 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "First-Principle Determination of Peptide Conformations in Solvents: Combination of Monte Carlo Simulated Annealing and RISM Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1855 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Interaction-site-model description of collective excitations in classical molecular fluids," *Phys. Rev. E* **57**, 1691 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Dynamics of solvated ion in polar liquids: an interaction-site-model description," *J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Interaction-site representation for collective excitations in diatomic dipolar liquid," *J. Mol. Liq.* **77**, 105 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Effect of molecular symmetry on electrical potential fluctuations of solvent around solute in polar liquid," *Chem. Phys. Lett.* **293**, 119 (1998).

R. AKIYAMA and F. HIRATA, "Theoretical Study for Water Structure at Highly Ordered Surface: Effect of Surface Structure,"

J. Chem. Phys. **108**, 4904 (1998).

A. F. KOVALENKO and F. HIRATA, "Three-dimensional density profiles of water in contact with a solute of arbitrary shape: a RISM approach," *Chem. Phys. Lett.* **290**, 237 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Mode-coupling theory for molecular liquids based on the interaction-site model," *Phys. Rev. E* **58**, 6188 (1998).

S.-H. CHONG and F. HIRATA, "Time-correlation functions in molecular liquids studied by the mode-coupling theory based on the interaction-site model," *Phys. Rev. E* **58**, 7296 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Calculation of solvation free energy for a peptide in salt solution using the RISM theory," *J. Comp. Chem.* **19**, 1724 (1998).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Singular behavior of the reference interaction site model theory observed for peptide in salt solution," *Chem. Phys. Lett.* **297**, 433 (1998).

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. B* **102**, 1334 (1998).

A. F. KOVALENKO and O. PIZIO, "The Structure and Adsorption of the Four Bonding Sites Model for Associating Fluids in Disordered Porous Media From Replica Ornstein-Zernike Integral Equation Theory," *J. Chem. Phys.* **108**, 8651 (1998).

A. KOVALENKO, "Extended States of a Shallow Donor Located Near a Semiconductor-Insulator Interface," *Internat. J. Quant. Chem.* **66**, 435 (1998).

B-3) 総説、著書

F. HIRATA, "Chemical Processes in Solution Studied by an Integral Equation Theory of Molecular Liquids," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1483 (1998).

F. HIRATA, T. IMAI and M. IRISA, "Molecular Theory of Partial Molar Volume," *高圧の科学と技術* **8**(2), 96 (1998).

B-4) 招待講演

平田文男, 「溶媒和の平衡, 非平衡過程に関する液体論的研究」, 日本分光学会装置部・理化学研究所合同シンポジウム, 理化学研究所, 1998年1月.

F. HIRATA, "Theoretical Study for Partial Molar Volume of Biomolecules in Aqueous Solutions: Amino Acids and Peptides," Kobe Workshop on Pressure and Protein Dynamics, Kobe (Japan), March 1998.

F. HIRATA, "Dynamical response of collective excitations in solvents to solute perturbation," The Okazaki COE conference on 'Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions,' Okazaki (Japan), March 1998.

平田文男, 「溶媒和の平衡・非平衡過程: 電子状態から蛋白質まで」, 日本化学会第74春季年会, 同志社大学, 1998年3月.

平田文男、鄭 誠虎, 「溶液中の集団的密度揺らぎと溶媒和イオンのダイナミックス」, 電気化学会春期年会, 東京工業大学, 1998年4月.

F. HIRATA and T. IMAI, "Structure-Volume-Pressure Relationship of Aqueous Solutions," Kaihanna International Workshop 'Pressure effect on protein dynamics and folding,' Kyoto (Japan), August 1998.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, "Three dimensional distribution of water near an ordered electrode-surface: A RISM approach," International Symposium on Electrochemistry of Ordered Interface, Sapporo (Japan), September 1998.

平田文男, 「蛋白質立体構造の熱力学的安定性」, 日本物理学会秋期年会シンポジウム「水と生体高分子が織り成す生命の物理」, 琉球大学, 1998年9月.

平田文男, 「溶液内化学反応の分子論」, 合同研究会「分子物理化学の新展開」「化学動力学理論の新展開」, 岡崎, 1998年10月.

F. HIRATA, "Collective fluctuations in molecular liquids and their response to ion dynamics," International Conference on 'Chemistry of Small Manybody System,' Keio University, Tokyo (Japan), December 1998.

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Self-consistent, DFT and 3D-RISM description of an Interface between metal and molecular liquids," Symposium on Theory of Surface Reaction, Okazaki (Japan), December 1998.

佐藤啓文, 「溶媒効果理論: 連続誘電体モデルの理論と実践における利点と限界」, 第8回有機素反応研究会, 箕面, 1998年7月.

佐藤啓文, 「溶液内分子の電子状態理論 -RISM-SCF/MCSCF 法によるアプローチ-」, 第9回理論化学シンポジウム, 瀬戸, 1998年8月.

佐藤啓文, 「溶媒効果とMO計算」, 第38回分子科学若手の会夏の学校(講師), 京都, 1998年8月.

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回溶液化学国際会議組織委員(1999.7).

Keihanna International Workshop "Pressure Effect on Protein Dynamics and Folding" 組織委員(1998.8).

The 8th Korea-Japan Symposium on Molecular Science: Molecular Spectroscopy and Theoretical Chemistry 組織委員(1998-).

学会誌編集委員

物性研究各地編集委員(1996-).

C) 研究活動の課題と展望

今後の研究活動の課題としては引き続き先にA-2)項に述べた四つの課題を追求する。同時に, 溶液内化学反応の速度に関する理論への取り組みを開始する。この理論は上記の四つの課題を結合して始めて達成し得るものである。その課題設定および展望を以下に述べる。反応速度に対する溶媒効果として, 大別すると二つが考えられる。ひとつは反応のエネルギープロファイルに及ぼす影響であり, これはRISM-SCF法で反応系の溶媒和自由エネルギーおよび電子エネルギーを含む自由エネルギー曲面を計算することにより求めることができる。もうひとつの効果は溶媒の動的揺らぎに関係しており, 反応の駆動力としての溶媒のランダムな力と反応の進行を抑える「力」としての抵抗力がその主要素である。反応速度の問題はこれらの要素を含む確率微分方程式を反応経路に沿って解くことに他ならない。溶液内化学反応のこのような観点はクラマースによって確立されたものであるが, 次の2点において古典的クラマース理論やその単純な拡張と異なる。(i)クラマース理論では反応経路およびそれに

沿ったポテンシャルプロファイルを単純化し2次曲線の重ね合わせで表現するのに対して、われわれは反応の自由エネルギー曲面をRISM-SCF法により求め、その反応系から生成系に至る経路の中で自由エネルギーを極小とする経路を反応経路として選ぶ。(ii)クラマース理論では本質的に現象論的なSmoluchowski方程式に基づいて解析するのに対して、われわれは反応座標を変数としてもつ一般化ランジェヴァン方程式を用いる。さらに、一般化ランジェヴァン方程式における抵抗力と揺動力およびその関係(揺動散逸定理)は現象論的ではなく液体の統計力学に基づく分子論的表現を導入する。われわれは平成10年度の課題研究において、溶液内化学反応に関する問題に取り組みいくつかの重要な成果を発表した。そのひとつは溶液内の化学種の安定性および反応経路に関わるものである。その中には溶液内メンスユトキン反応(SN2)の反応自由エネルギー曲面の決定、ケト-エノール互変異性化反応への溶媒効果の研究などが含まれる。平成10年度の課題研究のもうひとつの成果は極性溶媒のダイナミクスおよびその中のイオンの運動に対する溶媒の摩擦抵抗に関わるものである。その中でわれわれは溶質の化学変化に対する溶媒の動的な影響を溶媒の集団的な揺らぎの応答としてとらえる新しい概念を提案した。この概念は溶液内化学反応を「反応経路に沿った溶質のブラウン運動とみなす理論」を発展させる上で鍵となるものである。

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 次元有機導体における次元クロスオーバー
- b) フェルミ面に平坦な部分をもつ 2 次元電子系の異方的スケーリング
- c) 二量化が強い 2 次元電子系に 2 バンドがある場合の伝導性、磁性と次元性の効果
- d) 1 次元 π -d 電子系の絶縁相での d 電子間反強磁性結合と 電子間斥力の協力効果
- e) 非縮退の基底状態をもつポリマーにおけるポーラロンとバイポーロンの競合
- f) ハロゲン架橋複核白金錯体の電子状態
- g) 銅酸化物超伝導体の同位体効果と局所的反強磁性相関を伴うポーラロンの動力学
- h) ポリマーにおける光誘起分極反転

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬 1 次元有機導体 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{TMTSF})_2\text{X}$ は温度と圧力によって様々な電子状態を示し、分子性導体の中で最も詳しく研究された系である。銅酸化物を契機として、異常な金属相の可能性が追求されて、金属相にも低圧側と高圧側とで性質が異なることがわかってきた。これを次元クロスオーバーという観点から見直してみる。低圧側は鎖間の重なり積分が小さく、高温では熱浴と接する 1 次元系とみなせる。温度を下げると、まず電荷が局在し、さらに低温で磁気的な長距離秩序が生成する。つまり、1 電子が横方向にコヒーレントに動けないまま、磁気秩序が生まれる。高圧側は鎖間の重なり積分が大きく、異方的な 3 次元系として記述できる。温度を下げると、1 電子の横方向コヒーレンスが回復して、フェルミ面のネスティングにより磁気秩序が決まる。3 次元性があるとすぐ壊れてしまう理想的な 1 次元金属、朝永ラティンジャー液体と比較すると、この有機導体は 1/4 というバンド充填率と二量化のために電荷ギャップがあき、低圧側でなかなか 1 電子コヒーレンスが回復しないことが重要である。
- b) 超伝導転移温度より高温で波数に依存した擬ギャップが角度依存光電子スペクトルによってみえている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ はフェルミ面に平坦な部分をもっている。平坦な部分では、1 次元電子系と同様に粒子・粒子チャンネルと粒子・正孔チャンネルの効果の打ち消し合いが起こり、波数に依存したスケーリングが成り立つ。つまり、波数に依存した準粒子ウェイトの繰り込みフローが現れる。実験では平坦な部分の中央から擬ギャップがあくが、繰り込み群の計算でもそこで最も準粒子重みが小さくなり、実験結果と矛盾しないことがわかった。この計算は今までと違い、繰り込み群方程式で次数を最低次に限らなかったために可能になった。
- c) 擬 2 次元金属錯体化合物 $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、擬 2 次元有機導体である κ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ と同様に伝導面内の分子が強く二量化していて、反強磁性、超伝導を含む複雑な相図を示す。後者の磁性と伝導性は圧力が高くなると二量化が小さくなり有効相互作用も弱くなることで説明できた。ところが前者の場合、カチオンを小さくすれば（化学的圧力が高くなると）逆に伝導性は悪くなり、反強磁性転移温度は高くなる。この違いは前者が 1 次元的なバンドと 2 次元的なバンドをもち、カチオンが小さいほど 1 次元的なバンドが効いてくるためであることが拡張ヒュッケル計算で示唆されていた。絶縁相での磁気モーメントは大きいので電子相関が強いことが予想され

るので、強結合極限から摂動計算を行い、磁性と伝導性が矛盾なく説明できることを示した。

- d) 1次元 π - d 電子系, $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ は似た結晶構造をもつ $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と違って 3/4 フィルドバンドの π 電子が局在 d 電子と強磁性的に結合するためにモット絶縁体になっている。局在スピンの反強磁性相関が静的とみなせる場合、伝導電子間の次近接相互作用がどんなに弱くても絶縁体に導くことがわかった。現実には局在スピンの量子的に揺らいでいるので、局在スピン間に異方的な交換相互作用を考慮して、密度行列繰り込み群というもっとも数値的に信頼できる方法で電荷ギャップを計算した。量子揺らぎがあると電荷ギャップはとても小さく、付加的な相互作用が不純物効果が実際には効いているかもしれない。
- e) 非縮退の基底状態をもつポリマーに電子または正孔をドーブするとポーラロンかバイポーロンが形成される。どちらが形成されているかは光伝導度を理解するために重要であるが、実験からはまだわからない。電子相関と電子格子相互作用のもたらす強い非線型性のために、理論的にも困難な問題であったが、密度行列繰り込み群が決着をつけた。相互作用が短距離であれば、バイポーロンは従来考えられていたのよりずっと安定である。これは、オンサイト斥力が強いとスピンパイエルス状態中のスピン欠陥とみなせるために、正孔がペアを組むことから、梯子系で超伝導が起こる機構と似ている。
- f) MMX鎖として知られるハロゲン架橋複核白金錯体は単核錯体とことなって伝導性がとてもよく、磁性や格子歪みのパターンが配位に強く依存するので興味を集めている。これも二量化した 1/4 フィルドの 1 次元電子系として理解できる。研究を始めるにあたって摂動論的な計算をしたところ、絶縁体の格子歪みは従来考えられたのとは異なるパターンがありえることがわかった。
- g) 反強磁性相関が強いと電子格子相互作用が弱くても準粒子が容易に自己局在してポーロンを形成し、ポーロンが d 波のペアを組むことが、数値的厳密対角化と半古典的経路積分の組みあわせで明らかになっていた。多電子問題を少数ポーロン問題に置き換えたときのハミルトニアンのパラメタを厳密に計算して、ポーロンの有効質量やペア束縛エネルギーを求めた。実験では正孔密度を変化させたときの同位体効果が詳しく調べられている。正孔密度が高くなるとポーロンの有効質量が軽くなるとして、同位体効果を予測すると実験結果と無撞着であることがわかった。また、正孔密度が低いときの擬ギャップ形成を説明する機構の一つの候補となっている。
- h) 磁性には強磁性と反強磁性があるのに、電荷の分極には反強磁性に相当するものがない。これは熱力学的安定性から説明される。しかし、分子をレーザーで励起した準安定状態であれば分極が反転することもありえる。ポリマーが非縮退の基底状態をもつと、励起子が束縛した状態が可能になり、非占有状態が占有状態のすぐ下に来るために実際に分極が反転しうることが理論的に示された。最近のフェムト秒スケールの時間分解分光で充分に観測できるほど寿命は長い。安定性は分子動力学計算で確認された。

B-1) 学術論文

N. KOBAYASHI, M. OGATA and K. YONEMITSU, "Coexistence of SDW and Purely Electronic CDW in Quarter-Filled Organic Conductors," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1098-1101 (1998).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Dimensional Crossovers in the Doped Ladder System: Spin Gap, Superconductivity and Interladder Coherent Band Motion," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1714-1731 (1998).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Antiferromagnetic Phase Transition and Crossover to Fermi Liquid Phase in a Weakly Coupled Half-Filled Chain System," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2590-2593 (1998).

X. SUN, X. H. XU, K. HU and K. YONEMITSU, "Effect of Electron Correlation on Competition between BOW and SDW in Polymer," *Phys. Lett. A* **239**, 191-195 (1998).

X. H. XU, R. T. HU, K. HU, X. SUN and K. YONEMITSU, "Off-Diagonal Interactions and Spin-Density Waves in Polymers," *Phys. Rev. B* **58**, 9039-9046 (1998).

Y. IMAMURA, S. TEN-NO, K. YONEMITSU and Y. TANIMURA, "Theoretical Study on Electron Correlation of 1-D (DCNQI)₂M (M=Li, Ag) Salts," *Chem. Phys. Lett.* **298**, 15-20 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "One-Particle vs Two-Particle Crossover in Weakly Coupled Hubbard Chains and Ladders: Perturbative Renormalization Group Approach," *Proceedings of the 9th International Conference on Recent Progress in Many-Body Theories* **1**, 408-412 (1998).

K. YONEMITSU J. KISHINE and T. OGAWA, "Superconductivity and Magnetism in Quasi-One-Dimensional Two-Band Systems," *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 490-492 (1998).

H. KINO, T. MIYAZAKI, M. MORI and K. YONEMITSU, "On the Effects of On-Site Coulomb Interaction in Strongly Dimerized Two Band Systems," *Proceedings of the JRCAT Conference* (1998).

B-4) 招待講演

小川卓広, 「1次元 π -d 電子系の磁性と伝導の理論」, 擬次元鎖ハロゲン架橋白金系混合原子価錯体の化学と物理, 名古屋, 1998年1月.

岸根順一郎, 「低次元強相関系における次元クロスオーバー」, 第2回物性物理の最前線若手研究会, 岡崎, 1998年1月.

米満賢治, 「擬1次元導体における電子相関と次元クロスオーバー」, 筑波大学物質工学系セミナー, 筑波大学, 1998年2月.

J. KISHINE, "Crossover from Antiferromagnetic Phase to Fermiology Regime in a Weakly Coupled Half-Filled Chain System," Mini-Workshop on Theories of Molecular Conductors, University of Tokyo (Japan), March 1998.

米満賢治, 「分子性導体の多様な物性: 次元性と電子相関」, 第9回理論化学シンポジウム, 定光寺, 1998年8月.

K. YONEMITSU, "Competition among Different Charge or Magnetic Orderings in Quarter-Filled Molecular Conductors," 6th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki (Japan), October 1998.

岸根順一郎, 「低次元電子系における有限エネルギースケールでのクロスオーバー現象: 摂動論的繰り込み群による1次元の側からのアプローチ」, 物性研上田研究室セミナー, 東京大学, 1998年10月.

岸根順一郎, 「フェルミ面の平坦さによる特異性と準粒子ウェイトの異方的流れ」, 「2次元電子系の非フェルミ液体的挙動と有限エネルギースケールでのクロスオーバー」ワークショップ, 東京大学, 1998年10月.

米満賢治, 「分子性導体における伝導性と磁性の複合物性」, 理工総研シンポジウム「複合的機能を有するナノ構造材料の創製と物性 有機・無機の壁をこえて」, 名古屋大学, 1998年12月.

J. KISHINE, "Phase Transitions from Incoherent Metal Phases in Weakly Coupled One-Dimensional Conductors: Perturbative

Renormalization Group Analysis," International Workshop on Theory of Strongly Correlated Electrons, Hamamatsu (Japan), December 1998.

M. MORI and K. YONEMITSU, "Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transitions with Varying Dimensionality in Strongly Dimerized Two-Band Metal-Assembled Complexes, $(\text{Me}_{4-n}\text{Et}_n\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$," International Workshop on Theory of Strongly Correlated Electrons, Hamamatsu (Japan), December 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員(1996-1997, 1998-).

学会誌編集委員

日本物理学会誌編集委員(1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

筑波大学大学院理工学研究科, 「低次元分子性固体の物性理論」, 1998年2月23日 - 25日.

C) 研究活動の課題と展望

電子輸送の次元性をかなり制御できる分子性導体は,次元性と電子相関が電子状態にどう関わるかを研究する上で理想的な系である。1次元系と3次元系は理論的には全く異なる枠組みで理解されているが,それらの間を,温度,圧力,元素置換などで移り変わる様子が系の幾何学的特性とどう関係するかを,高温側からの摂動論的方法でかなり理解することができた。今後はバンド充填率と整合性や乱雑ポテンシャルの大きさによって次元クロスオーバーがどう変わるかを調べ,DCNQI塩の金属原子置換効果の理解を深める。現実はずっと複雑である。多様な物質の多様な電子状態を理解するには上記とは反対のアプローチ,即ち低温側からの強結合展開や数値的手段が必要で,個々の物質ごとに少しずつ明らかにする必要がある。これらの方法論をもっと充実させて,各種の実験や第一原理計算の局所的なデータと比較できるようにしたい。この視点でMMX鎖の研究を始めたばかりである。強結合展開で得られた局所的な電子相関が系の長距離にわたる性質にどう関わっていくかは,最も挑戦的なテーマであるが, $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の研究はいまその段階にある。

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) 分子イオン D_3O^+ の反転回転スペクトルの観測と反転分裂および構造の決定

ヒドロニウムイオン H_3O^+ は水溶液化学での主な構成イオンであり星間化学でも要となる分子である。また、 H_3O^+ は NH_3 と同電子構造をもち、 NH_3 と同様、大きい反転運動を示すので分光学的にも重要な分子である。これまで H_3O^+ は赤外、マイクロ波領域の分光の対象となり、詳細な結果が得られているが、 D_3O^+ については2件の赤外分光のみが報告されているに過ぎなかった。今回、我々は、 D_3O^+ の反転回転スペクトルをマイクロ波分光により初めて明らかにし、振動基底状態での反転分裂を精密に決定したのみならず、多数のスペクトル線の詳細な解析に基づき $\Delta k = \pm 3n$ の高次項の存在を明らかにし、また、振動回転相互作用の詳しい解析に基づいて、零点振動平均構造さらに平衡構造を決定した。

a-2) マイクロ波分光による新しい含りん短寿命分子の検出

これまでのりんを含んだ新しい短寿命分子 H_2PO 、 $HCCP$ 、 CH_2CP のマイクロ波スペクトルに加えて、気相での存在が知られていなかった不安定分子、 H_3PO のマイクロ波スペクトルを初めて検出した。 H_3PO の分子についてはこれまで多くのレベルの高い量子化学計算がなされいて、 H_3PO よりも H_2POH の方がエネルギー的に安定であると結論されていたものである。 D_3PO および $H_3P^{18}O$ のマイクロ波スペクトルも測定し、 H_3PO の対称コマ分子構造を決定した。その結果、 H_3PO の PO 結合は、 HPO などの単純な PO 二重結合と異なり、 H_2PO ラジカルの場合と同様単結合と三重結合の一次結合として解釈できることが分かった。

a-3) マイクロ波分光による新しい金属水酸化物 $CuOH$ 不安定分子の検出

金属を含んだ水酸化化合物としては、これまでに $NaOH$ 、 KOH 、 $MgOH$ 、 $CaOH$ 、 $SrOH$ 、 $BaOH$ など含アルカリ金属、アルカリ土類金属水酸化化合物がマイクロ波分光法の対象となり、いずれも直線型三原子分子と判明している。今回、いわゆる重金属を含んだ水酸化化合物 $CuOH$ のマイクロ波スペクトルを初めて検出した。同位体種 $CuOD$ および $^{65}CuOH$ のスペクトルも測定解析した結果、 $CuOH$ の分子構造が不等辺三角形であることを明らかにできた。今回の結果は、 CuO 結合は Cu^+O^- のイオン結合であるにもかかわらず、不等辺三角形に落ち着く理由、そのポテ

ンシャルを検討する重要な情報を与える。

c) 重水素化合物の星間化学—重水素濃縮と暗黒星雲コアの進化年齢の見積り

国立天文台 45 m 電波望遠鏡による暗黒星雲 TMC-1 でのラインサーベイの結果, シアノポリインピーク(TMC-1A) では DCCN, DC₅N, HDCS, c-C₃H₂D の 4 種の重水素化合物が検出された。このうち HDCS 以外の 3 種については既に報告がある。とくに c-C₃H₂D については親分子種に対する相対濃度が高く, TMC-1A で 8%, アンモニアピーク(TMC-1B)で 12%, DCO⁺ ピーク(TMC-1C)で 16% の高濃度に達していると報告されている。また, DCO⁺ のマッピング観測の結果によると DCO⁺ は TMC-1B から TMC-1C にかけて高濃度で存在する。一方, NH₂D のサーベイ観測の結果によると, TMC-1 では未検出である。以上の観測事実にたいして化学濃縮モデルを適用すれば, 暗黒星雲における重水素化合物の振る舞いを統一的にコアの進化として説明できるとの結論に到達した。例えば, c-C₃H₂D の高濃縮度を最も良く再現している Howe&Millar (1993)の結果を適用すると, 各コアでの化学進化年齢は, TMC-1A で 4.9×10^5 年, TMC-1B で 1.1×10^6 年, TMC-1C で 3.2×10^6 年となる。この重水素化合物を利用してコアの進化年齢を見積る新しい方法は, これまでの化合物の存在比を直接用いる方法よりは, 複数の重水素化合物を利用し, しかも, 進化年齢に鋭敏な濃縮度変化を示す化合物を利用できることで, より信頼できるコアの進化年齢の見積りを得ることができると考える。

d) サブミリ波望遠鏡の開拓

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設置していた望遠鏡を解体し, 富士山頂に移設した。再組み立ての後, 動作試験を行い, 346 GHz および 492 GHz の両受信機が正常に動作すること, また, 衛星通信を介して野辺山, 東京, 岡崎の地上局から遠隔制御ができることを確認した。現在, 主に 492 GHz の受信器を用いて, いろいろな天体について中性炭素のスペクトルを無人遠隔制御観測モードで行い, 星間空間における中性炭素の存在形態について新しい結果を得つつある。

B-1) 学術論文

S-H. CHO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of a Silicon Monoxide Isotopomer: ²⁸Si¹⁸O," *Astrophys. J.* **493**, L1-L3 (1998).

M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO, "Laboratory Measurement of the Pure Rotational Transitions of HCNH⁺ and its Isotopic Species," *Astrophys. J.* **496**, L53-L55 (1998).

N. INADA, K. SAITO, M. HAYASHI, H. OZEKI and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the CHF₂ Radical in the ²A' Ground Electronic State: Fluorine Hyperfine Structure Alternation in Inversion Levels," *Chem. Phys. Lett.* **281**, 142-146 (1998).

K. KOBAYASHI and S. SAITO, "The Microwave Spectrum of the NF Radical in the Second Electronically Excited (b¹Σ⁺) State: Potentials of Three Low-Lying States(X³Σ⁻, a¹Δ, b¹Σ⁺)," *J. Chem. Phys.* **108**, 6606-6610 (1998).

T. STEIMLE, M. TANIMOTO, K. NAMIKI and S. SAITO, "The Millimeter Wave Spectrum of Silver Monoxide, AgO," *J. Chem. Phys.* **108**, 7616-7622 (1998).

- A. NUMMELIN, P. BERGMAN, A. HJALMARSON, P. FRIBERG, W. M. IRVINE, T. J. MILLAR, M. OHISHI and S. SAITO**, "A Three-Position Spectral Line Survey of Sgr B2 between 218 and 263 GHz. I. The Observational Data," *Astrophys. J. Suppl.* **117**, 427-529 (1998).
- I. K. AHMAD, H. OZEKI, S. SAITO and P. BOTSCHWINA**, "A New Phosphorus Bearing Derivative of the Methyl Radical, CH₂CP, Studied by Microwave Spectroscopy and ab initio Calculation," *J. Chem. Phys.* **109**, 4252-4257 (1998).
- H. FUJIWARA, K. KOBAYASHI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Submillimeter-Wave Spectrum of the AsH₂ Radical in the ²B₁ Ground Electronic State," *J. Chem. Phys.* **109**, 5351-5355 (1998).
- M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Experimental Determination of the Ground-State Inversion Splitting in D₃O⁺ by Microwave Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **109**, 5707-5709 (1998).
- K. NAMIKI, S. SAITO, J. S. ROBINSON and T. C. STEIMLE**, "Pure Rotational Spectra of TiO(X³Δ) and TiN(X²Σ⁺)," *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 176-182 (1998).
- H. OZEKI and S. SAITO**, "Far Infrared Sideband Spectroscopy of the NH₂ Radical," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 183-190 (1998).
- M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Microwave Spectrum of the SD₃⁺ Ion: Molecular Structure," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 228-230 (1998).
- H. FUJIWARA and S. SAITO**, "Microwave Spectrum of the AsD₂(X²B₁) Radical: Harmonic Force Field and Molecular Structure," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 399-405 (1998).
- I. K. AHMAD, H. OZEKI and S. SAITO**, "Microwave Spectroscopic Detection of a Transient Phosphorus-Bearing Molecule, H₃PO," *J. Chem. Phys.* **110**, 912-917 (1999).

B-2) 総説

- S. SAITO**, "Sulfur-Bearing Carbon-Chain Molecules in Space and in the Laboratory," *Sulfur Reports* **21**, 1-21 (1998).

B-3) 招待講演

- 齋藤修二, 「星間分子と星間化学—現状と今後の展望」, 日本宇宙フォーラム「サブミリ波セミナー」, 宇宙開発事業団筑波宇宙センター, つくば, 1998年11月.

B-4) 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-5) 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).

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) 液体ヘリウム中の原子イオンのレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 中性原子のレーザー冷却・トラップの研究：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、限られた低次の部分波のみでの衝突になること、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、前年度に測定した衝突イオン化断面積の詳細な理論解析を行った。衝突する原子が両方とも準安定3重項状態にいるとき³He原子の断面積が⁴He原子よりも約3倍大きいことや、レーザー光の存在下ではその差が非常に小さくなることなどの理由を明らかにすることができた。
- b) 液体ヘリウム中の原子イオンのレーザー分光：液体ヘリウム中のイオンは、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分布されたYb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、励起スペクトルにおける大きな青方変位や、自由原子には見られない励起スペクトルの分裂、励起状態における強い混合などが観測された。

B-1) 学術論文

M. HORI, H. A. TORII, R. S. HAYANO, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA, B. KETZER, F. J. HARTMANN, R. POHL, C. MAIERL, M. HASINOFF, T. von EGIDY, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, D. HORVATH, E. WIDMANN, J. EADES and T. YAMAZAKI, "Laser Spectroscopic Studies of State-Dependent Collisional Quenching of the Lifetimes of Metastable Antiprotonic Helium Atoms," *Phys. Rev. A* **57**, 1698 (1998).

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, "Quenching of metastable states of antiprotonic helium atoms by collisions with H₂ molecules," *J. Chem. Phys.* **109**, 424 (1998).

F. J. HARTMANN, B. KETZER, C. MAIERL, R. POHL, T. von EGIDY, R. S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. TAMURA, H. A. TORII, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, D. HORVATH, J. EADES, E. WIDMANN and T. YAMAZAKI, "Laser spectroscopy of metastable states in the $v = 2$ cascade of antiprotonic ³He," *Phys. Rev. A* **58**, 3604 (1998).

R. POHL, F. J. HARTMANN, B. KETZER, C. MAIERL, T. von EGIDY, 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,
"Influence of oxygen admixtures on the lifetime of metastable antiprotonic helium atoms," *Phys. Rev. A* **58**, 4406 (1998).

B-5) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理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。

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や振動緩和を解明して、反応あるいは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) 生体系における酸素活性化機構。O₂ → H₂O を触媒するチトクロム酸化酵素、O₂ → H₂O + SO を触媒するチトクロム P-450、H₂O₂ → H₂O 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 O₂ 還元機構の研究は 1993 年の化学会進歩賞受賞の荣誉に輝いた。また総研大生でこの仕事をしていた廣田君 (現名大助手) は井上賞を受賞した。
- 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。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 200 nm 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をラマンスペクトルの抽出に成功し、それが 4 次構造変化の際にどのように変化しているかを明らかにした。
- c) 時間分解法によるタンパク質動的構造の解明。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。フィトクロムの研究では水谷助手が井上賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。昨年、水谷助手のミオグロビンのピコ秒時間分解ラマンの研究成果が雑誌 *Science* に掲載された。
- d) 励起状態の構造及びそのダイナミクス。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 (dd) 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 を用いたスキャンニング・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、ナノ秒温度ジャ

ンプ装置の製作，ダイオードレーザーを光源とする高感度赤外分光法の開発。

- 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pekトルの観測。キノンの中性形，電気還元したアニオン形のラマンスpekトルの溶媒依存性の解明，同位体ラベルユビキノンの解析に向かっている。キノンを電子供与体とする呼吸系末端酸化酵素であるチトクロム bo についても研究を進めている。
- 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pek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，及び 1998 年度井上賞を受賞した。

B-1) 学術論文

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).

S. NAKASHIMA, T. KITAGAWA and J. S. OLSON, "Time-resolved resonance Raman study of intermediates generated after photodissociation of wild-type and mutant CO-myoglobins," *Chem. Phys.* **228**, 323 (1998).

A. WADA, M. HARATA, K. HASEGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA, M. MUKAI, T. KITAGAWA and H. EINAGA, "Structural and spectroscopic characterization of a mononuclear hydroperoxo-copper(II) complex with tripodal pyridylamine ligands," *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 798 (1998).

M. KODERA, Y. TACHI, S. HIROTA, K. KATAYAMA, H. SHIMAKOSHI, K. KANO, K. FUJISAWA, Y. MOROOKA, Y. NARUTA and T. KITAGAWA, "A superoxodicopper(II) complex oxidatively generated by a reaction of di-l-hydroxodicopper(II) complex with hydrogen peroxide," *Chem. Lett.* 389 (1998).

M. MUKAI, S. NAKASHIMA, J. S. OLSON and T. KITAGAWA, "Time-resolved UV resonance Raman detection of a transient open form of the ligand pathway in Tyr64(E7) myoglobin," *J. Phys. Chem.* **102**, 3624 (1998).

Y. UESUGI, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, "Photo-induced solvent ligation in nickel(II)-octaethylporphyrin probed by picosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **102**, 5809 (1998).

Y. SASAKAWA, K. ONODERA, M. KARASAWA, S-C. IM, E. SUZUKI, F. YOSHIZAKI, Y. SUGIMURA, N. SHIBATA, T. INOUE, Y. KAI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and T. KOUZUMA, "Spectroscopic characterization and kinetic studies of a novel plastocyanin from the green alga *Ulva Pertusa*," *Inorg. Chim. Acta* **283**, 184 (1998).

X. ZHAO and T. KITAGAWA, "Solvent effects of 1,4-benzoquinone and its anion radicals probed by resonance Raman and absorption spectra and their correlation with redox potentials," *J. Raman Spectrosc.* **29**, 773 (1998).

B-3) 総説，著書

T. KITAGAWA and T. OGURA, "Time-resolved resonance Raman investigation of oxygen reduction mechanism of bovine cytochrome *c* oxidase," *J. Bioenerg. Biomemb.* **30**, 71 (1998).

T. KITAGAWA and T. OGURA, "Time-resolved resonance Raman study of dioxygen reduction by cytochrome *c* oxidase," *Pure Appl. Chem.* **70**, 881 (1998).

B-4) 招待講演

T. KITAGAWA, "Resonance Raman spectra of Q_A and Q_B and their semiquinone radicals in photosynthetic reaction center from *Rb. sphaeroides* R26," US-Japan Symposium on Proton Coupled Electron Transfer, Kona Royal Resort, Kona (Hawaii) (1998).

T. KITAGAWA, "Time-resolved resonance Raman characterization of reaction intermediates of bovine cytochrome *c* oxidase," 10th European Bioenergetics Conference, Goteborg (1998).

T. KITAGAWA, "Mechanism of oxygen reduction by cytochrome *c* oxidase: Time-resolved resonance Raman study," 216th American Chemical Society Meeting Inorganic and Physical; Symposium on Multinuclear enzymes in oxygen metabolism, Boston (1998).

T. KITAGAWA, "UV resonance Raman spectra of hemoglobin and myoglobin," International Conference on Oxygen Binding and Oxygen Activation/Sensing Heme Proteins, Asilomar (1998).

T. KITAGAWA, "Picosecond resonance Raman study of excited state dynamics of Ni(II)-porphyrins in solutions," VIIIth International Conference on Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins and Their Analogs, Minsk (1998).

北川禎三, 「分子の振動緩和: 熱平衡に至る過程」, 基礎化学研究所 10 周年記念講演会 (1998.10).

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).

富田 毅, 井上研究奨励賞 (1998).

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).

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-1988).

日本化学会東海支部幹事(1988-1990).

日本化学会化学展 92 企画委員会副委員長(1991).

日本化学会賞推薦委員(1994).

日本化学会学会賞選考委員(1998).

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).

Co-organization: US-Japan Symposium on "Proton Coupled Electron Transfer" Kona, Hawaii, November 11-15 (1998).

文部省・学振等の委員会

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, 1998-).

日本学術振興会日独科学協力委員会委員(1998-).

日本学術振興会未来開拓事業委員会複合領域専門委員(1998-).

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 (1993-1997).

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 (1995-1997).

科研費の班長、研究代表者等

重点研究「生物無機」班長(1991-1993).

総合研究(B)班長(1994, 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

大阪大学理学研究科集中講義, 1998年6月.

東北大学理学研究科集中講義, 1998年7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。
- i) タンパク質の高感度赤外分光

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) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光：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 LaF_3 中にドーパされた Pr^{3+} 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) 凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出：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) フラーレン類のラジカルの分子分光学的研究：金属内包フルラーレンについて，E S R 測定から磁気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， ^{13}C の超微細構造解析を用いて，シミュレーションと ENDOR 測定から $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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. KIKUCHI, Y. ACHIBA, T. SUZUKI and K. YAMAMOTO, "Chemical Reactivities of Endohedral Metallofullerens," *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58**, (No.11), 1779-1783 (1997).

T. KODAMA, M. KATO, K. MOGI, M. AOYAGI and T. KATO, "ESR Measurements of C_{60}^- Anion Crystals," *Molecular Physics Report* **18/19**, 121-126 (1997).

M. MATSUSHITA, A. MUTOH and T. KATO, "Coherent Raman spectroscopy of nuclear quadrupole resonance of La around Pr^{3+} in LaF_3 ," *Physical Review B* **58**, 14372-14382 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KATO, K. SATO, T. TAKUI, D. HURUM, R.W. KREILICK, S. OKUBO and T. AKASAKA, "Determination of the Cage Structure of $\text{La}@\text{C}_{82}$," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **6**, 967-972 (1998).

B-4) 招待講演

T. KATO, "Determination of the Cage Structure of La@C₈₂," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, San Diego, California (U.S.A.), May 1998.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「反応速度論」, 1997年9月 - 1998年3月(半期講座)

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) パラジウムクラスター上でのメタンの光反応
- d) 清浄な半導体表面を用いた遠赤外領域の発光に関する研究
- e) 多光子光電子分光による表面電子状態の研究
- f) 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。本研究グループは、これらの表面上の物理吸着種の光反応に注目して研究を行なっている。本年度は昨年度に引き続き、Si(100)表面に吸着した稀ガス(Xe, Kr)の光刺激脱離について研究を行なった。清浄表面においても、これらの吸着種が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脱離した。光反応断面積の波長依存性や脱離種の並進速度分布を測定し、その励起のメカニズムを考察した。その結果、基盤の光吸収によって生じた電子と空孔がバンド端まで緩和し、そこで表面状態を介して再結合する時に励起する表面フォノンが脱離を誘起しているのではないかとモデルを提唱した。
- 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、励起メカニズムをより明らかにすることを試みた。特に、励起状態におけるメタンとの混成にどのような基盤の電子状態が関与しているのかを明らかにするために、貴金属である銅を基盤として実験を行ない、今まで行なってきた白金やパラジウムなどの遷移金属との比較を行なった。その結果、Cu(111)面でもメタンは193 nmの光で解離することが判明した。これは、基盤中のsp電子由来の電子状態が大きな役割を果たしている可能性を示している。
- c) NiAl(110)上に準備した平坦なアルミ酸化物の上にパラジウムクラスターを生成させ、これに吸着させたメタンの光反応を観測した。パラジウム単結晶表面と同様にメタンは193 nmの光照射によって解離、脱離をするが、その分岐比に明瞭なクラスターサイズ依存性があることを見出した。
- d) 最近、半導体結晶に極端パルス光を照射することにより、THz領域のコヒーレントな光が発生することが明らかになった。しかし、これらの実験はすべて大気中、常温の雰囲気のもとで行なわれている。したがって、結晶の表面状態によりどのように遠赤外光の発生が影響を受けるかについてはまったく明らかにされてこなかった。本年度は、InAs(100)結晶表面を超高真空下で清浄化し、酸化された表面との差を実験的に確かめた。その結果、清

浄表面の方が発光は強くなり、また、結晶の温度を下げることにより、さらに光強度が増加することが判明した。両方の要因により光強度は通常の条件に比べて20倍も増加することが観測された。この研究課題は猿倉グループとの共同研究で行なった。

- e) 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ている。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し、その状態の吸着サイト依存性について明らかにした。また、この分光法におけるプローブ光に用いるために、フェムト秒の真空紫外光発生装置を試作した。
- f) 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昨年度見出した。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。今年度はさらにCO₂と酸素との共吸着系での反応を研究し、以前の結果と比較検討した。N₂Oとの共吸着系のように一部CO₂の解離片としてCOも脱離してくるが、酸素の交換反応が低温ですでに起きていることを見出した。

B-1) 学術論文

Y. MATSUMOTO and K. WATANABE, "Comparative study of photochemistry of methane on Pt(111) and Pd(111) surfaces," *Surface Science* **390**, 250 (1997).

H. KATO, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, "Effective carbonate formation induced by thermal dissociation of N₂O on Si(100)," *Surface Science Letters* **398**, L297 (1998).

M. SEL, K. NAGAYAMA, K. KAJIKAWA, H. ISHII, K. SEKI, K. KONDO, Y. MATSUMOTO and Y. OUCHI, "Phase determination of second-order surface susceptibility tensor of liquid crystal monolayer using ultra-thin film local oscillator," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1974 (1998).

T. ANAZAWA, I. KINOSHITA and Y. MATSUMOTO, "Two-Photon Photoemission Study of CO/Pt(111)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 585 (1998).

J. YOSHINOBU, M. KAWAI, S. TANAKA, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO and M. KAMADA, "Electronic Structure in the valence region of chemisorbed and physisorbed species on Pd(110)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 665 (1998).

K. WATANABE, H. KATO and Y. MATSUMOTO, "Effective Conversion of CO₂ to Carbonate in Surface Oxidation Processes at Si(100)," *J. Phys. Chem. B* **102**, 8042 (1998).

B-3) 総説・著書

松本吉泰, 「表面吸着種の光化学と電子励起状態」, *真空* **41**, 555 (1998).

B-4) 招待講演

K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, "Surface Photochemistry and Dynamics of Weakly Bound Systems," SPIE Conference on "Laser Techniques for Surface Science III," San Jose, CA (U.S.A.), January 1998.

松本吉泰, 「物理吸着種の光反応」, 東京大学生産技術研究所セミナー, 東京, 1998年7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、客員

慶應義塾大学理工学部非常勤講師, 1998 年 7 月 .

C) 研究活動の課題と展望

現在は主に「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。今後もさらに、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。

*) 1998 年 4 月 1 日総合研究大学院大学先導科学研究科光科学専攻教授

西 信 之 (教授)*)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と“Micro Phase”の生成
- b) 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
- c) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水は、分子として大きな極性を持ち、それ故の高いクラスター構造発生能力を有する。この水の中には、様々な親水性と言われる物質を1分子単位ではなく、クラスター単位で溶解することが明らかになってきた。これは、室温の水自身が、クラスターとなっており、相互作用する相手が(運動の力学的要請から)同等の質量あるいは体積をもつクラスター或いは高分子であるとき、はじめて安定となることによると考えられる。このことは、物理学の分野で超音波吸収や誘電緩和の実験から度々示唆されていたことであるが、直接の証明は行なわれなかった。我々は、低振動数ラマン散乱の実験からこれをアルコール類や酢酸などの幾つかの基本的な系で証明した。これらの物質は、水の中でクラスターとして存在しており、“Micro Phase”を形成している。この“Micro Phase”の存在は3成分以上の系でも、相互溶解形態に大きな影響を与える。このような系では、2成分系では見られなかった強い相互作用が期待され、分子の機能の発現という観点からは、様々な興味ある発見が期待される。
- b) 酢酸の純液体或いは水溶液中では、酢酸は環状の2量体として存在すると教科書にも書かれている。しかし、酢酸のような大きな双極子を有する分子が、双極子を持たない構造で極性媒体中で本当に安定化するのであるのかと言う疑問が、少なからぬ学生の間から教師に投げ掛けられていたのではなからうか。教壇に立った人間として真面目に疑問に回答を与えねばならない。分子間振動スペクトルの解析以外に直接的な証拠は得られない。そこで、酢酸の単結晶を徐々に融解させながら室温までの温度領域で低振動数ラマンスペクトルを観測した結果、振動バンドの幅は融解とともに大きく広がるが、ピークの位置は一部を除いてほとんど変化しないことが明らかになった。結晶構造にみられる酢酸のネットワーク水素結合構造を基本とする大きな双極子モーメントを有する酢酸クラスターの理論計算によって、スペクトルが再現されることがしめされた。また、水溶液の中のクラスターの振動スペクトルは、メタノール中のスペクトルとほぼ一致し、これが大きな双極子を持つ酢酸2量体構造によることが理論計算によって明らかにされた。
- c) ベンゼン分子と1個の水酸基をもつフェノール分子の錯体から1個の電子を取り去ってカチオンとしたとき、どのような構造をとるであろうか。面白いことに、イオンが高温(といっても100-200 K)の時と、低温では、その赤外・可視・紫外の振動および電子スペクトルは大きな違いを見せ、温度によって構造変化が起こることが明らかになった。どのような構造変化が起こるかについてのスペクトルの解析等を現在進めている。
- d) ベンゼン-トルエンなどの2成分混合クラスターイオンの電荷共鳴吸収スペクトルが複雑な構造を示し、これらがトルエンイオンの励起状態を含む4種の励起電荷共鳴状態であると帰属した。不純物としてトルエンを含む液体ベンゼン中でのイオンの動的移動、あるいは電荷のホッピング機構の基礎として重要であり、フェムト秒レーザーを用いた実験が進行中である。

B-1) 学術論文

K. EGASHIRA and N. NISHI, "Low frequency Raman Spectroscopy of ethanol-water binary solutions: Evidence for self-association of solute and solvent molecules," *Journal of Physical Chemistry* **102**, 4054-4057 (1998).

T. FUKUCHI, K. NISHI, S. SHIRAISHI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Hole-Burning Spectra of Jet-Cooled Tropolone and Tropolone-Kr1 van der Waals Complex," *Jpn. J. Deuterium Sci.* **7**, 15-23 (1998)

H. HAMABE, T. FUKUCHI, S. SHIRAISHI, K. NISHI, Y. NISHIMURA, T. TSUJI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Fluorescence Excitation and Hole-Burning Spectra of Jet-Cooled Tropolon-M (M = N₂, CO) van der Waals Complexes: Structures and Proton Tunneling in the S₁ State," *Journal of Physical Chemistry* **102**, 3880-3888 (1998).

K. KOSUGI, T. NAKABAYASHI and N. NISHI, "Low frequency Raman spectra of crystalline and liquid acetic acid and its mixture with water. Is the liquid dominated by hydrogen-bonded cyclic dimers?" *Chemical Physics Letters* **291**, 253-261 (1998).

K. OHASHI, M. NISHIGUCHI, Y. INOKUCHI, H. SEKIYA and N. NISHI, "Photodissociation spectrum of cyanobenzene dimer cation. Absence of intermolecular resonance interaction," *Res. Chem. Intermed.* **24**, 755-764 (1998).

K. OHASHI and N. NISHI, "Photodissociation dynamics of (C₆H₆)₃⁺: Role of the extra benzene molecule weakly bound to the dimer core," *J. Chem. Phys.* **109**, 3971-3982 (1998).

T. MATSUOKA, K. KOSUGI, K. HINO, M. NISHIGUCHI, K. OHASHI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Electronic Spectra of Jet-Cooled Anthracene Dimer: Evidence of Two Isomers in the Electronic Ground State," *J. Phys. Chem.* **102**, 7598-7602 (1998).

B-3) 総説、著書

N. NISHI, "Size and Structure Effect" in *Functionality of Molecular Systems*, Springer-Verlag; Tokyo, pp. 262-283 (1998).

西 信之, 「水素結合性溶液のクラスター構造」, 季刊 化学総説 **38**, 173-187 (1998).

B-4) 招待講演

西 信之, 「水の中のクラスター」, 精密工学研究会, 大阪, 1998年10月2日.

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

B-7) 他大学での講義、客員

福岡大学, 「クラスター化学」, 1998年1月.

C) 研究活動の課題と展望

新たに 10 μm の赤外領域から 195 nm の真空紫外領域において連続的に任意のエネルギーを持つ 2 種のパルス光を発生させる固体高出力ピコ秒レーザーと、これに同期して同じく赤外から真空紫外に至る波長領域の高出力フェムト秒レーザーのシステムが導入される。これによって、上記研究テーマの分光学的研究が飛躍的に発展すると期待される。この装置を用いた新しい分光法の開発を進めている。

* 1998年4月1日着任

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) 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 ($n=0-3$) 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実験と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 倍音とは異なり 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。さらに種々の重置換体のイオン化検出赤外スペクトルの測定から、OH 伸縮モードとベンゼン環 CC, CH 振動との特異的なカップリングが強く示唆された。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。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法 (PFI-ZEKE法) は高励起リ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。従来この方法を主としてメチル基内部回転など、分子内大振幅振動を有する分子に適用し、イオン化による変化から電子状態と大振幅振動の関係を論じてきた。本年度は分子間の大振幅振動となる分子間振動を中心に発展を試み、cis-, trans-体を有する 1 置換フェノール誘導体と水分子との水素結合クラスターの PFI-ZEKE スペクトルの観測に成功した。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の際を

明らかにし、その原因を明らかにするべく重水素化効果、理論計算などで回転異性体クラスターカチオンの構造と結合様式を検討している。

B-1) 学術論文

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.* **283**, 243 (1998).

T. WATANABE, M. MIYATA, Y. IKETAKI and M. FUJII, "Soft X-Ray Microscope Imaging Using Photo-excitation Processes and Double Resonance Absorption Processes," *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 388 (1998).

R. YOSHINO, K. HASHIMOTO, T. OMI, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "Structure of 1-Naphthol-Water Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculation," *J. Chem. Phys.* **105**, 10201 (1998).

B-3) 総説、著書

藤井正明, 「ヤーン - テラー効果 (Jahn-Teller effect)」, *化学* **53**(3), 48 (1998).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「イオンで計る赤外吸収 - 高感度赤外分光法の開発と分子・クラスターの振動分光」, 平成10年度日本分光学会東海支部講演会, 分子科学研究所, 1998年11月.

藤井正明, 「分子線レーザー分光の立場から見た低温マトリックス単離法」, 分子研研究会「低温マトリックス単離法の新展開」, 1998年11月.

B-5) 受賞、表彰

藤井正明, 日本化学会進歩賞受賞(1992).

藤井正明, 山下太郎学術奨励賞受賞(1992).

藤井正明, 分子科学奨励森野基金(1996).

B-7) 他大学での講義、客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員.

通産省電子技術総合研究所流動研究員.

科学技術庁金属材料技術研究所研究課題中間評価委員.

C) 研究活動の課題と展望

期せずして赤外 - 紫外二重共鳴分光もパルス電場イオン化分光もクラスターを研究対象とするように進展している。クラスターでも数個から数十個程度の集合体の構造と動的挙動の関係は明らかにされていないので、我々の研究手段で解明したいと考えている。一方、多量体クラスターを生成するには大排気量の真空ポンプが必要になるなど現有の真空装置では限界に達しつつある。この整備、改良が研究課題と密接に関係して問題になってきている。

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域：化学反応動力学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- 基本的分子のエネルギー緩和及び光化学反応素過程
- 分子の非弾性および反応性散乱動力学
- 化学反応の立体動力学，ベクトル相関
- 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

- C_2H_2 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，増感燐光励起等の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明らかにした。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，*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の重要な役割を初めて明らかにした。CH₃CO ラジカルの時間分解画像観測によって，単分子解離速度を内部エネルギーの関数として初めて測定し，速度が RRKM 理論よりも 1 桁小さいことを見出した。また，ナノ秒画像観測法によって CH₃CO ラジカルの C-C 結合解離しきい値を正確に求めた。
- 化学反応によって生成する原子，分子の角運動量配向を記述する量子論，半古典論を定式化した。この理論を検証するため，2次元画像観測法によって，NO₂ の 355 nm 光解離によって生成する NO のベクトル相関を検出した。多極子展開の量子化軸を生成物の速度ベクトルにとる新しい記述と，Hund ケース(a) と (b) の中間カップリングケースにおける二光子吸収強度を厳密に取り込んだ理論と比較し，ベクトル相関の画像が初めて検証された。
- NO-Ar の衝突による回転非弾性散乱の状態選択微分散乱断面積を交差分子線法画像観測装置によって測定し，衝突エネルギー 66 meV における回転虹散乱を初めて観測した。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。
- 超強レーザー場中での分子解離によって生成する多価イオンの散乱分布を初めて画像し，各種の 2 原子分子，3 原子分子の分子構造や解離過程を明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KATAYANAGI, N. YONEKURA and T. SUZUKI, "C-Br bond rupture in 193 nm photodissociation of vinyl bromide," *Chem. Phys.* **231**, 345-353 (1998).

Y. MO and T. SUZUKI, "Quantal and semiclassical analysis of vector correlation in molecular photodissociation," *J. Chem. Phys.* **108**, 6780-6789 (1998).

T. SHIBATA, H. LI, H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, "Dissociation of metastable CH₃CO radical observed by subpicosecond time-clocked photofragment imaging," *J. Phys. Chem.* **102**, 2643 (1998).

Y. SHI and T. SUZUKI, "Formation of metastable triplet acetylene from the A(1A_u) state near the dissociation threshold," *J. Phys. Chem. A* **102**, 7414-7419 (1998).

Y. MO and T. SUZUKI, "Geometrical factors of two-photon absorption for the determination of alignment and orientation," *J. Chem. Phys.* **108**, 4691-4692 (1998).

T. SUZUKI, H. KATAYANAGI, S. NANBU and M. AOYAGI, "Non-adiabatic bending dissociation in 16 valence electron system OCS," *J. Chem. Phys.* **109**, 5778-5794 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. SUZUKI, T. SHIBATA and H. LI, "Dissociation of metastable CH₃CO radical studied by time-resolved photofragment imaging," *Laser Techniques for State-Selected and State-to-State Chemistry IV, SPIE*, **3271**, 2-6 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. MO and T. SUZUKI, "Optical detection of angular momentum polarization and its application to photodissociation dynamics," *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, S. H. Lin and Y. Fujimura, Eds., World Scientific.

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Dissociation of metastable CH₃CO radical studied by time-resolved photofragment imaging," *Laser Techniques for State-Selected and State-to-State Chemistry IV, SPIE*, January 1998.

T. SUZUKI, "Photodissociation dynamics of polyatomic molecules studied by ion imaging," University of Perugia (Italy), June 1998.

T. SUZUKI, "C-C bond rupture in CH₃CO radical studied by time-clocked photofragment imaging," European Conference on Dynamics of Molecular Collisions XII, Bristol (UK), September 1998.

鈴木俊法, 「化学反応を観る」, 分子科学研究所研究会「2010年の分子科学を語る」, 岡崎, 1998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).

鈴木俊法, 日本分光学会論文賞, (1998).

B-6) 学会及び社会的活動

学会の組織委員

第1回日本台湾分子動力学会議組織委員(1997).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

化学反応討論会組織委員(1998).

第1回東アジア分子動力学会議組織委員(1998).

C) 研究活動の課題と展望

1931年, HirshfelderらのH₃LEPポテンシャル面上での核運動の古典軌道計算によって, 化学反応動力学の理論研究が幕を開け, 量子化学計算による電子運動の解析, 量子力学的散乱計算による核運動の解析はたゆまぬ前進を

遂げてきた。一方、実験研究は、交差分子線法の開発によって、古典的な反応速度論から粒子散乱を直接観測する精緻な動力学研究へと研究が進んできた。我々は、交差分子線、超高速レーザー分光、および画像観測法を用いて、化学反応によって分子の電子状態や核配置が変化する様子を可視化し、反応の最も詳細な描像を明らかにする研究を進めている。一方、近年の成層圏オゾン層の破壊、オゾンホールのは出現は、基礎的な化学反応の研究が環境科学というグローバルな問題に深く関与していることを示した。フロンの使用はモントリオール議定書の批准以来削減されてはいるが、地球大気の循環速度が遅いため、今後二十年間はオゾン層の破壊は進むと予測されている。今後、各種新規化合物の規制を含む政策策定のために、化合物の迅速かつ詳細な反応研究が不可欠であり、化学反応を画像化する研究は、このような分野にも資することを目指している。

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) 分光法を主とする分子性導体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 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：フタロシアニン導体 ($\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$) 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。これに伴い、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する。この現象を圧力誘起電荷移動により発生するニッケル鎖上の乱雑ポテンシャルによって説明した。このほか今年度に新しく見出した現象は超格子の存在と 40 K における金属・絶縁体転移における熱異常である。この両者を考慮にいたれた金属・絶縁体転移のモデルを考察する必要がある。また均一な混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ができる事を X 線回折、反射分光法、ラマン分光法、ESR により明らかにした。今後混晶の系統的な物性研究を通して $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ における π -d 相互作用の役割を解明できると考えている。
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究：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反射分光法とラマン分光法を用いて調べている。(1) 電荷移動塩 DMTSA-X , DMTTA-X ($X = \text{BF}_4$, ClO_4) の物性を比較しながら電子状態を系統的に調べている。 DMTTA-BF_4 はモット絶縁体で低温でスピンパイエルズ転移を起こす。一方、 DMTSA-BF_4 は金属的であり、やはり低温でパイエルズ転移を起こす。特に DMTSA-BF_4 では対称性が破れ構造が激しく変化する事が反射スペクトルより予想される。またラマンスペクトルの Se-Se 伸縮振動が相転移転移以下で二つの分かれる事から、低温では $\text{DMTSA}^{+1-\delta}$, $\text{DMTSA}^{+1+\delta}$ のような不均一な電荷状態をとっている可能性がある。また DMTSA-BF_4 において 2 種類の電荷移動型遷移があることを理論的に明らかにし、実験においても 2 種類の電子遷移が現れる事を証明した。(2) 非平面分子 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($X = \text{PF}_6$, AsF_6 , BF_4 ; solvent = THF, DHF, DO) はほとんど同形の構造をとりながら、金属絶縁体転移を起したり、金属状態を低温まで保ったりと、微妙な構造の違いが基底状態を規定している。この物質が約 0.2 eV という狭いバンド幅をもつ擬一次元的な金属である事を明らかにした。また狭いバンド幅と関係していると思うが、非常に奇妙な $\sigma(\omega)$ スペクトルをもっている。金属絶縁体転移に伴う対称性の破れを分光法とともに低温 X 線回折によっても明らかにした。(3) 擬二次元的な金属を多数作る BDT-TTP の電荷移動塩のバンド構造を反射分光法によって調べている。実験的に移動積分の絶対値を見積り、従来用いられて来たフロンティア軌道の重なり積分から見積もる方法と比較した。従来方法では分子の横方向の移動積分を約 2 倍程度過大評価している事を明らかにした。 $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ (AsF_6 , SbF_6 , ClO_4) と $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ などの同形の構造の物質について比較している。

B-1) 学術論文

- Y. YONEHARA and K. YAKUSHI**, "High-pressure study of one-dimensional phthalocyanine conductor, NiPc(AsF₆)_{0.5}," *Synthetic Metals* **94**, 149-155 (1998).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. YAMASHITA and J. QIN**, "Charge-Transfer Salts of M(mnt)₂, (M = Ni, Pd, Pt, Au) with BDNT: Ferromagnetic Interaction in Conductive (BDNT)₂-[Ni(mnt)₂]," *J. Mater. Chem.* **8**, 141-146 (1998).
- I. L. KOGAN and K. YAKUSHI**, "Electrochemical and spectroelectrochemical properties of a new stable composite film electrode. Platinum phthalocyanine-poly-bisphenol-A-carbonate," *Electrochimica Acta* **43**, 2053-2060 (1998).
- J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, "Metallic properties of 1:1 Charge-Transfer Salt, Dimethyltetraselenoanthracene-tetrafluoroborate (DMTSA-BF₄)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 971-977 (1998).
- T. MANABE, M. YAMASHITA, T. KAWASHIMA, H. OKAMOTO, H. KITAGAWA, T. MITANI, K. TORIUMI, H. MIYAMAE, K. INOUE and K. YAKUSHI**, "Competition between electron-correlation in Ni^{III} states and electron-phonon interaction in Pd^{II}-Pd^{IV} mixed-valence states in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-metal complexes, Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br₃," *Proceedings of SPIE* **3145**, 106-115 (1998).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, "Two-Dimensional Band Structure of Organic Metals (BDT-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆) Studied by Polarized Reflection Spectroscopy," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3191-3198 (1998).
- S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO**, "Origin of the photoemission intensity oscillation of C60," *Phys. Rev. B* **58**, 4927-4933 (1998).

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).

学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

学会の組織委員

- 第3, 4, 5, 6回日中共同セミナー組織委員(第5回, 6回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998).
- 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-).
- 東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-).

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 d 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2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もっている。特に後者で最も重要な役割を果たす電子と d 電子の相互作用を非磁性分子のニッケルフタロシアニンと磁性分子のコバルトフタロシアニンの電荷移動塩の混晶の物性を系統的に調べてゆく事によって解明できると考えている。

(2)はいまだに探査の途上にあり、細長い形状を持つ分子を中心に様々な分子導体の物性を分光法を中心に調べている。DMTSA-Xの系列では2:1の組成をもつ物質についても調べ、この特異な物質の全体像を掴む事を計画している。BDT-TTPの電荷移動塩では d -型の $(\text{BDT-TTP})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ が構造相転移を起した後に不均一な電荷状態 (Wigner crystal?) をとるので、マードルングエネルギーの計算などを通して最適な電荷分布を調べるとともに高圧下の電子相を明らかにしたい。 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ の系については電子物性と構造との関係をすべての組み合わせについて調べ、溶媒分子の秩序化と金属・絶縁体転移との関係を明らかにする。

反射分光法をもちいて分子性導体の電子励起スペクトルを研究する上で遠赤外領域の分光が極めて重要である。従来試料の大きさが制約となってこの領域は限られた物質でしか研究が行われていないが、この問題を克服するのが重要な課題であると考えている。

中 村 敏 和 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) BEDT-TTF 系伝導体における競合電子相の理解
- b) TMTTF 系反強磁性相の磁気構造の決定
- c) 分子性導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1/4-filled 系有機導体(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M = Cs, Rb) の電子状態を、磁気的手法 (磁化率, EPR, NMR) により調べている。この系は二次元的な Fermi 面をもつと考えられているが、低温で金属 - 絶縁体転移を起こす。Cs 塩の低温絶縁相で顕著な磁化率, NMR 緩和率の増大が観測され、新規な電荷秩序相が形成されていると考えられる。一方, Rb 塩では 190 K 近傍の冷却速度に依存した電子状態を取ることを見いだした。190 K で一次転移が存在し、試料を徐冷すると構造相転移が起こり室温で等価だった BEDT-TTF 分子が非等価になる。それに伴い明瞭な電荷の局在化が起こり、20 K 以下でスピン-重項状態に転移する。試料を急冷すると室温構造が quench され、90 K 以下で Cs 塩の低温相で見られたような異常常磁性相に転移する。また、不純物として BMDT-TTF を 2% 以上ドーピングすると、190 K 転移が抑制され徐冷条件下でも室温高伝導相が安定化されることを見いだした。0.5-1.0% のドーピング量では、190 K 相転移は観測されるが、20 K スピン-重項転移が抑制されることがわかった (*Synth. Metals* に印刷中) 。現在、これらの電子相の電荷状態に関して NMR 吸収線形を調べている (学習院大学 : 高橋教授との共同研究) 。今後、この異常常磁性相の起源を理解するとともに、他の系についても調べる予定である。
- b) TMTCF 系で提唱されている相図は、擬一次元電子系物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、その電子状態を理解すべく、世界の数多くの研究者が実験的、理論的に研究を行っている。なかでも、整合反強磁性相と高温からみられる電荷局在状態との関連は、電荷局在のメカニズムや基底状態の起源に迫る上で重要な意味を持っている。反強磁性相での ¹H-NMR 吸収曲線の解析から、反強磁性の磁気構造を調べた。常圧下と 2.2 kbar では、反強磁性相は整合な波数 (1/2, 1/4, 0) をとるが、3.6 kbar 以上では不整合な波数を取ることがわかった。¹H-NMR 吸収曲線は整合と不整合とで顕著に異なるが、波数および振幅は近い。また、3.6 kbar 以上での圧力領域での NMR 緩和率では、反強磁性相中にいわゆる sub-phase 転移に伴う明瞭なピークが観測され、このことも系が不整合 SDW になっていることを意味している (*Synth. Metals* に印刷中) 。さらに、同位体置換した試料による ¹³C-NMR 測定を計画しており、常磁性相における電荷局在状態について言及する予定である。
- c) 電荷移動錯体や金属錯体などでは、対称性を異にした複数のスピン自由度を持つものが存在し、複合物性、電子相の競合が期待される。これらの磁気的性質ならびに電子状態を調べている。一例として、電荷移動錯体 (CPDT-STF)-(TCNQ) の磁性研究がある (京大工学部 ; 御崎助教授との共同研究 ; *Synth. Metals* に印刷中) 。この系は二次元的な相互作用をもつドナー層と、一次元的なカラム構造を為すアクセプター層が交互に積層した構造をとっている。金属的な伝導挙動を示すにもかかわらず、磁化率は局在スピン系的な振る舞いを示す。EPR の g-tensor 主値解析により、CPDT-STF に起因する電子が伝導を担い、TCNQ 上の電子が局在し、Curie 的な磁性を示していることがわかった。Curie 定数見積もったスピン濃度は、電荷移動量から期待される量に比較して極端に少なく、新

しい電荷局在状態をとっている可能性がある。NMR測定を行うとともに、類似の電荷移動錯体で系統的な測定を計画中である。

B-4) 招待講演

中村敏和、「有機導体における電荷局在:磁気共鳴の観点から」、東大物性研 COE 研究会, 神奈川, 1998 年 3 月 .

中村敏和、「磁気共鳴の観点による有機導体の電荷局在とスピン励起」、日本化学会秋季年会, 愛媛, 1998 年 9 月 .

C) 研究活動の課題と展望

1998 年 6 月に着任し、実験室の整備を中心に行っている。本グループでは、分子性導体の電子構造(磁性, 電荷)を主に微視的な手法(NMR, ESR)により明らかにする。分子性導体は、これまでの精力的な研究により、その基本的な性質は理解できつつあるが、いくつかの未解決な問題が浮上してきたのも事実である。この未解決な問題を理解するとともに、一連の分子性導体の磁氣的, 電氣的性質を調べ、分子性導体における新しい電子相, 新機能を持った物質群を探索する。

*)1998 年 6 月 1 日着任

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

- 超伝導 - 絶縁体転移, 超伝導 - 金属転移を示す有機超伝導体の物性評価
- 有機伝導体における対イオンの磁気秩序と超伝導の競合
- 新規分子性金属, 特に純有機強磁性金属の開発
- 有機分子性結晶の超高压下の電気伝導性と結晶構造
- 極低温, 高压下の X 線結晶構造研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 昨年, 磁性イオンを含む有機超伝導体 λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y} が超伝導 - 反強磁性絶縁相転移を見出したが, 更に, 超伝導 - 金属転移を行う系も存在することを事を発見した。また, 超伝導状態はほぼ完全マイスナー状態にある事が判明した。従来, 超伝導と強磁性の競合で超伝導が破れ, 低温で金属状態が実現したケースは著名なシェブレル塩などで知られているが, この様なバルクな超伝導 - 絶縁体転移は有機伝導体は勿論, 無機伝導体でも前例が無いものである。超伝導相が壊れたときに出現する絶縁相は π -d 電子系がカップルした特異な反強磁性相であると予想している。この有機超伝導体では超伝導相と磁性対イオンの反強磁性秩序が競合していると考えている。主な成果の報告は今後の課題である。
- 最近, 金属電子 - 磁性イオン間相互作用が目目されるようになったが, 局在磁気モーメントと金属電子が低温まで共存する有機伝導体の実例は極めて少なく, 話題となってきた殆どの系は低温では導電性を失い, 単純な磁性絶縁体である。この様な観点から κ -, および λ -BETS₂FeCl₄ は興味ある系である。最近 λ -型 BETS 伝導体において, 高压下で反強磁性金属相の存在を発見した。磁気秩序と金属電子の共存は有機伝導体では初めてである。又, 極く最近 κ -BETS₂FeBr₄ が初めての常圧反強磁性金属となる事を発見し吟味を進めている。
- 純有機強磁性伝導体や新しい構造形態を持つと予想される分子性伝導体の合成的研究を継続している。
- ダイヤモンドアンビルを用いた有機伝導体の 4 端子伝導度測定法の確立を目指している。既に当面の目標であった 5 万気圧を越え, 10 万気圧程度までの高压下で実験が可能である事を確認した。具体的成果は今後の課題である。又, ダイヤモンドアンビル単結晶 X 線結晶構造解析を進めるべくセルの設計を行った。現在のセルでは 10 kbar までの X 線回折強度データが得られている。成果報告は今後の課題である。更に, イメージングプレート低温 X 線構造解析システムを用い低温, 高压の X 線構造解析の検討を開始した。

B-1) 学術論文

H. AKUTSU, K. KATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, "Coupling of Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transitions in the Highly Correlated Organic Conductor Incorporating Magnetic Anions, λ -(BETS)₂FeBr_xCl_{4-x}," *Phys. Rev. B* **58**, 9294-9302 (1998).

- L. BROSSARD, R. CERAC, C. COULON, M. TOKUMOTO, T. ZIMAN, D. K. PETROV, V. N. LAUKHIN, M. J. NAUGHTON, A. AUDOUARD, F. GOZE, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, "Interplay between Chains of $S = 5/2$ Localised Spins and Two-dimensional Sheets of Organic Donors in the Synthetically Built Magnetic Multilayer λ -(BETS)₂FeCl₄," *Eur. Phys. J. B* **1**, 439-452 (1998).
- 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).
- H. AKUTSU, K. KATO, E. ARAI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, L. BROSSARD and P. CASSOUX**, "A Coupled Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transition of λ -(BETS)₂FeCl₄ under High-pressure and Magnetic Field (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)," *Solid State Commun.* **105**, 485-489 (1998).
- A. SATO, E. OJIMA, H. AKUTSU, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, "Temperature-composition Phase Diagram of the Organic Alloys, λ -(BETS)₂(Fe_xGa_{1-x})Cl₄, with Mixed Magnetic and Non-magnetic Anions," *Chem. Lett.* 673-674 (1998).
- A. KOBAYASHI, A. MIYAMOTO, R. KATO and H. KOBAYASHI**, "Electrical and Structural Properties and Phase Diagram of a Molecular Superconductor, β -[(CH₃)₄N][Pd(dmit)₂]," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 997-1006 (1998).
- H. MORI, S. TANAKA, T. MORI, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, "Crystal Structure and Physical Properties of M=Rb and Tl salts of (BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M' = Co, Zn]," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 797-806 (1998).
- E. ARAI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA**, "Novel Stable Metallic Salts Based on Donor Molecule Containing *Peri*-Ditellurium Bridges, TMTTeN," *Inorg. Chem.* **37**, 2850-2851 (1998).
- H. FUJIWARA, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, T. COURSET, I. MALFANT and P. CASSOUX**, "Synthesis, Structure and Physical Properties of Tetraalkylammonium Bis(5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-diselenolato)-nickelate, (R₄N)[Ni(ddd_s)₂] (R = Me, Et and *n*-Bu) and Neutral Complex [Ni(ddd_s)₂]₂," *Eur. J. Inorg. Chem.* 1631-1639 (1998).
- H. FUJIWARA, E. ARAI and H. KOBAYASHI**, "Synthesis, Structure and Properties of a Novel Trisulfide Double-Bridged TTF Dimer," *J. Mater. Chem.* **8**, 829-831 (1998).
- H. FUJIWARA, Y. MISAKI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, "Selenium Analogues of DTEDT as Promising Donors for Organic Metals," *Synth. Met.* **86**, 1813-1814 (1997).
- Y. MISAKI, M. TANIGUCHI, T. MIURA, H. FUJIWARA, T. YAMABE, T. KAWAMOTO and T. MORI**, "Synthesis and Properties of MeDTDM Salts," *Adv. Mater.* **9**, 633-635 (1997).
- Y. MISAKI, T. MIURA, M. TANIGUCHI, H. FUJIWARA, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, "Novel κ -Type Organic Metal Based on a Bis-Fused Tetrathiafulvalene Derivative," *Adv. Mater.* **9**, 714-716 (1997).
- H. FUJIWARA, Y. MISAKI, M. TANIGUCHI, T. YAMABE, T. KAWAMOTO, T. MORI, H. MORI and S. Tanaka**, "Preparation, Structures and Physical Properties of κ -Type Two-dimensional Conductors Based on Unsymmetrical Extended Tetrathiafulvalene: 2-Cyclopentanylidene-1,3-dithiolo[4,5-*d*]-4,5-ethylenedithiotetrathiafulvalene (CPDTET)," *J. Mater. Chem.* **8**, 1711-1717 (1998).

N. D. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, P. CASSOUX, C. FAULMANN, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "Two New Cation Radical Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) Salts, α -(BETS)₆Bi₃Cl₁₂·PhCl and (BETS)₂Bi₂Cl₈: Synthesis, Structure and Conducting Properties. First Characterization of the New Trinuclear Anion [Bi₃Cl₁₂]₃⁻," *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 683 (1998).

B. Z. NARYMBETOV, N. D. KUSHCH, L. V. ZORINA, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, T. G. TOGONIDZE, A. E. KOVALEV, M. V. KARTSOVNIK, L. I. BURAVOV, E. B. YAGUBSKII, E. CANADELL, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "A New Stable Organic Metal: κ -(BETS)₂C(CN)₃. The First κ -Type Radical Cation Salt with a Planar-Triangular Discrete Organic Anion," *Eur. Phys. J. B* **1**, 179-185 (1998).

N. D. KUSHCH, L. I. BRAVOV, S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOVSKII, E. B. YAGUBSKII, M. G. KAPLUNOV, E. V. GOLUBEV, B. Zh. NARYMBETOV, S. S. KHASANOV, L. V. ZORINA, L. ROZENBERG, R. SIBAEVA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "A New Stable Organic Metal in the Well Known Family of Radical Cation α -Salts: α -(BETS)₂TlHg(SeCN)₄. Synthesis, Structure and properties," *J. Mater. Chem.* **8**, 897-901 (1998).

S. S. KHASANOV, B. Z. NARYMBETOV, L. V. ZORINA, L. P. ROZENBERG, R. P. SHIBAEVA, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, R. ROUSSEAU and E. CANADELL, "Concerning the First-order Phase Transition in the Low-dimensional Organic Superconductor (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O. Crystal and Electronic band Structures below the Phase Transition ($T = 170$ K)," *Eur. Phys. J. B* **1**, 419-428 (1998).

R. P. SHIBAEVA, S. S. KHASANOV, B. Zh. NARYMBETOV, L. V. ZORINA, L. P. ROZENBERG, A. V. BAZHENOV, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, C. ROVIRA and E. CANADELL, "Low Temperature Crystal and Electronic Band Structure of the (BEDO-TTF)₂Cl_{1.28}(H₃O)_{0.28}·2.44H₂O Stable Organic Metal," *J. Mater. Chem.* **8**, 1151-1156 (1998).

B-3) 総説、著書

P. CASSOUX and H. KOBAYASHI, "Interplay of Conductivity and Magnetism in BETS-Derived Compounds," in *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic materials: Conductors and Magnets*, J. Veciana, C. Rovira and D. B. Amabilino, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, (1998).

小林速男、小林昭子, 「分子性金属・超伝導体の結晶構造」, *化学総説* **35**, 105-114 (1998).

小林速男、加藤礼三, 「分子性金属・超伝導体の物性」, *化学総説* **35**, 115-126 (1998).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, "On the Low-temperature State of Highly Correlated BETS Conductors," International Conference on Science and Technology Synthetic Metals, Montpellier (France), July 1998.

H. KOBAYASHI, "A Novel Organic Superconductor with Insulating Magnetic Ground state," International Conference of Coordination Chemistry, Fienze (Italy), August 1998.

小林速男, 「磁性イオンを含む強相関有機伝導体」, 日本化学会秋季年会, 愛媛大学, 松山, 1998年9月.

H. KOBAYASHI, "Electronic and Magnetic Properties of Highly Correlated Organic Conductors with Magnetic Anions, λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y}," The 6-th Japan-China Joint Symposium, Okazaki (Japan), October 1998.

小林速男, "Superconducting and/or Antiferromagnetic Transitions of Highly Correlated Organic Conductors with Magnetic Anions," 第3回物工シンポジウム「スピン - 電荷 - 光・結合系の相制御」, 東京大学, 東京, 1998年12月.

B-5) 受賞

小林速男, 日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会及び社会活動

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-).

J. Mater. Chem. Advisory Editorial Board (1998-).

その他委員

日本化学会学術賞選考委員(1995).

東大物性研究所物質評価施設運営委員(1996-).

東大物性研究所協議会委員(1998-).

B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻 物質制御工学特論 V(1997 年後期).

C) 研究活動の課題と展望

(1)最近、前例のない金属 - 超伝導 - 反強磁性絶縁相転移を示す有機伝導体を発見し、その物性評価を進めている。又、初めての金属 - 超伝導相 - 金属相転移を示す磁性イオンを含む分子性伝導体をも発見した。更に、磁性対アニオンの反強磁性磁気秩序と 金属電子が共存する有機反強磁性金属を初めて発見した。近年、有機伝導体における d - d 相互作用の研究は話題とはなってきたもののその名に値する事例のない状況が続いていたが、大きな前進と言うことが出来るであろう。当事者としてはこれらの現象は数年以前に発見し得る状況にあったが、最近急速に研究が進んだのは分子研の SQUID 磁化率測定装置に負っているところが大きい。新たな系の開発には合成研究の前進と同時に、測定設備の存在が不可欠である事を示している。今後、有機伝導体に取り込まれた局在スピン系の磁気秩序と 電子系の超伝導の競合の研究が進展していくものと思われる。又、新規伝導体の開発研究としては有機安定ラジカルをスピン源とする純有機強磁性金属の合成が新しい目標として急速に浮かび上がってきた。転移温度が頭打ちの状況にある有機強磁性体開発の新展開という観点からも注目される。(2)数年前までは困難な実験技術と思われ、殆ど普及していなかった低温 X 線結晶構造解析は我々による簡便な低温 X 線システムの立ち上げ等を契機として急速に普及し初め、低温 X 線構造解析に関する状況は大きく変わった。次の目標は超高压単結晶 X 線構造解析および低温・高压単結晶 X 線構造解析であろう。既に先駆的な仕事がなされているが、一般的な実験手段とするためにはかなりの改良が必要である。10 万気圧以上の圧力領域での精密な電気伝導度測定技術の開発は、超高压単結晶 X 線構造解析と共に、分子物質の高圧固体化学の今後の発展を期する上で不可欠であると思われる。

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) パルス磁場匀配 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匀配 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 次元磁場匀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、 p 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 (次元性の異なる) 3 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 核の電場匀配テンソル、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ノ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

V. RAYSSAC, P. LESOT, J. P. BAYLE and S. MIYAJIMA, "Unusual Ordering of a Dioxyethylene Chain in a Dialkoxy Laterally Substituted Nematogen as Evidenced by ^{13}C NMR," *J. Chim. Phys.* **95**, 973-986 (1998).

T. NISHIOKA, K. ISOBE, I. KINOSHITA, Y. OZAWA, A. V. DE MIGUEL, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Formation and Dynamic Properties of the Triangular Rhodium μ_3 -Sulfido Complex $[\text{Rh}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}||\text{-C}_2\text{H}_2)(\mu_3\text{-S})]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), Including an Acetylene Ligand Generated by the Coupling and Deprotonation of Two Bridging Methylene Units in a Dirhodium Complex," *Organometallics* **17**, 1637 (1998).

O. OISHI, S. YAMASHITA, E. NISHIMOTO, S. LEE, G. SUGIHARA and M. OHNO, "Conformations and Orientations of Aromatic Amino Acid Residues of Tachyplestin I in Phospholipid Membranes," *Biochem.* **36**, 4352 (1997).

P. BERDAGUE, J. P. BAYLE, H. FUJIMORI and S. MIYAJIMA, "Influence of Large Lateral Substituents on the Nematic Liquid Crystalline Properties Studied by ^{13}C NMR," *New J. Chem.* 1005-1012 (1998).

V. RAYSSAC, P. JUDEINSTEIN, J. P. BAYLE, D. KUWAHARA, H. OGATA and S. MIYAJIMA, "NMR Investigation of the Oxyethylene Unit Ordering in Some Related Dialkoxy Laterally Substituted Nematogens," *Liq. Cryst.* **25**, 427-436 (1998).

D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Two-Dimensional NMR Measurements of Heteronuclear Dipolar Powder Spectra Using the Chemical-Shift-Anisotropy Recovery Technique," *Chem. Phys. Lett.* **291**, 244-248 (1998).

O. OISHI, S. YAMASHITA, M. OHNO, S. LEE, G. SUGIHARA and N. NISHINO, "Peculiar Photophysical Properties of a Conformationally Proximal Pyrene-Pair," *Chem. Phys. Lett.* **269**, 530-534 (1997).

C. BENEDICT, U. LANGER, H. H. LIMBACH, H. OGATA and S. TAKEDA, "Observation of Thermal Tautomerism in Thermochromic Salicylideneaniline Derivatives in the Solid State by N-15 CPMAS NMR Down to Cryogenic Temperatures," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 335-339 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OGATA, S. MIYAJIMA, K. IMAEDA and H. INOKUCHI, "NMR Study in Sodium-Hydrogen- C_{60} Superconductor," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **513**, 419-420 (1998).

B-3) 総説、著書

S. MIYAJIMA and O. OISHI, "Measurement of Anisotropic Self-Diffusion Coefficient Tensors by PGSE-NMR," *DIM Newsletter* **12**, 16-20 (1998).

B-4) 招待講演

宮島清一, 「液晶における反強誘電性の発現機構 NMRによるアプローチ」, 第95回有機エレクトロニクス材料研究会「見えてきた?液晶性の本質」, 東京, 1998年5月.

宮島清一, 「液晶における反強誘電性の微視的起源を求めて」, 高分子学会98 - 2 NMR研究会, 東京, 1998年10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

「キラリティーと液晶」, 日本大学大学院総合基礎科学研究科, 1998年11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次元パルス磁場勾配スピンエコー NMR 装置を完成させたので, これを用いて, 一見複雑に見える系の構造とダイナミクスの研究を展開する。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。

分子集団研究部門

長谷川 真 史 (助手)

A-1) 専門領域：光電子分光、固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 光電子スペクトル強度計算プログラムの開発
- b) 有機分子薄膜や高分子薄膜の表面官能基の定量的配向測定
- c) C_{60} で観測される特異な光電子スペクトル強度の入射光エネルギー依存性の研究
- d) 水素化したフラーレン($C_{60}H_x$)からの水素脱離の研究
- e) 非晶質氷包埋による変性のない生体関連分子の電子状態測定手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機分子超薄膜の表面 1 層の分子配向を低損傷かつ定量的に測定するのは容易でない。しかし、我々が開発した有機薄膜光電子強度計算プログラム (IAC31) を用い、精度の良い始状態と single-scattering 近似による終状態、固体中での非弾性散乱による脱出深さを考慮してスペクトル強度を定量的に計算することによって、その測定が可能になった。本年度は、計算に使用する 2s 原子軌道の radial integral と phase shift が光電子エネルギーの低い場合 (約 30 eV 以下) に異常値を示すバグについて、その改良方法を検討している。
- b) 分子末端にピロール環を有するアルカンチオール自己組織化単分子膜 (self-assembled Monolayer's: SAM's) について、角度分解紫外光電子スペクトル (ARUPS) 測定とそのスペクトル強度計算を行ない、膜表面に存在するピロール環の配向に関する知見を得た。また、高分子 (ポリナフタレン, poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)) や、オリゴマー (tetratetracontane) についても、ARUPS のスペクトル強度計算による研究成果を得た。
- c) シンクロトロン放射光で励起した C_{60} の紫外光電子スペクトルでは、価電子帯のバンド強度が特異な入射光エネルギー $h\nu$ 依存性を示すことが知られている。その原因を明らかにするために、実測した ARUPS スペクトルをいろいろな近似レベルにおける強度計算によって調べた。終状態を光電子の 1 回散乱 (single-scattering) で近似した場合と平面波で近似した場合との比較から、入射光エネルギー $h\nu$ 依存性は終状態に原因があるのではなく、始状態の各原子から放出される光電子の干渉によることが分かった。また、始状態を簡単な球殻軌道で近似した場合の解析的な光電子放出強度計算式を考案して、 $h\nu$ 依存性の原因が C_{60} 分子の球殻形状と比較的大きな球殻径にあることを明らかにした。
- d) $C_{60}H_x$ からの水素脱離がアルカリ金属 Cs の共存によって促進されることを、放射光を用いた ARUPS によって実験的に確認した。水素はグラファイトのように層間にトラップされるものでなく、C-H の化学結合によって分子に固定されていると考えられるので、その脱離温度 (約 215) は異常に低い。その脱離機構を明らかにするために、様々なモデル系における分子動力学計算を試みている。
- e) 研究のポイントは、液体エタンによる急速凍結を用いた生体関連分子の非晶質氷包埋と、これを冷却したまま超高真空の測定チャンパー内に移送する機能を有する、試料調製チャンパーの製作にある。現在は、試料調製チャンパーの主要部分である (1) 内部バルブ方式による高真空 - 低真空間の分離機構と (2) 液体エタン / 低温金属圧着 - ハイブリッド型急速凍結機構、の設計を終え、チャンパー全体の製作に入った状況にある。

B-1) 学術論文

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO, "Origin of the photoemission intensity oscillation of C₆₀," *Phys. Rev. B* **58**, 4927-4933 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, P. T. SPRUNGER, E. MORIKAWA, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Photoemission study of pristine and photodegraded poly(methylmethacrylate)," *J. Applied Phys.* **83**, 4292-4298 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI, and N. UENO, "Comparison between calculated and measured photoemission spectra of C₆₀ thin films," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 891-895 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, E. MORIKAWA, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Photodegradation of poly(methylmethacrylate) measured by ARUPS," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 913-917 (1998).

D. YOSHIMURA, H. ISHII, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, N. UENO and K. SEKI, "Angle resolved UPS study and simulation with IAC approximation for oriented monolayer of tetratetracontane n C₄₄H₉₉) on Cu(100)," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 875-879 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

センサーや有機分子素子等, 有機薄膜材料の物性を研究する上で, 薄膜最表面の分子や官能基の構造に関する詳細な情報は不可欠である。その際, ARUPSによる分子配向の低損傷かつ定量的測定は非常に有用な知見を与える。有機薄膜光電子強度計算プログラム (IAC31) は, 光電子の一回散乱近似のもとで ARUPS を定量的にシミュレーションでき, 他大学の研究者にも利用されている。IAC31 は実用上十分な精度をもつ道具としての利用を目的としたプログラムであり, 測定した ARUPS スペクトルと計算スペクトルを実際に比較検討し, 計算の実効性やその範囲を明らかにしながらプログラムの改良を継続する。また, 現在は計算対象を有機分子に限っているが, 他の化合物にも適用できるよう展開する。

シンクロトロン放射光を用いた構造生物学の発展は目覚しく, X線結晶構造解析や X-ray Absorption Fine Structure 等によって, 多くの生体関連分子の構造が明らかになっている。しかし, その電子状態を直接測定する研究はほとんど行われていない。生体関連分子の電子状態を光電子スペクトルによって直接測定しようとする場合, 光電子放出に伴う表面チャージアップを防ぐための試料の薄膜化が困難であること, 生体関連分子の構造と機能に大きく係わる水の存在が超高真空チャンバー内でのスペクトル測定に不向きなこと等, 困難な問題がある。それらに対処した新しい試料調製技術を確立することによって, 変性のない状態での生体関連分子の光電子スペクトル測定を行う。また, この手法は一般的な超高真空チャンバーで汎用的に使用できるものであり, 光電子スペクトルだけでなくいろいろなスペクトロスコピーによる生体関連分子研究を可能にする。

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、有機化合物のハイ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 ^1H NMR Shift Reagent Based on Host-Guest Molecular Recognition Principles for organic Compound Structural Analysis: Non-Covalent π - π 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)₂," *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) ArI_2 , HgN_2 , ArHCN , 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1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。 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、 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 (ArHCN) クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。 ArHCN および 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、 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 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、 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 Σ 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 ν_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 (H_2CCCH)," *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 ν_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 cm^{-1}) から後進行波管 (BWO) を用いて 1000 GHz (33 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較べ範囲が広く、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、正イオンに較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關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

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線分光による内殻電子の光物性研究(1) 偏光吸収：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、金属2p内殻から配位子 π^* 空軌道へのMLCT帯が強く観測されることを見いだした。 π -MLCT帯の解析から、 π 逆供与の大きさが半定量的に評価でき、また、異なる対称性の π 逆供与を分離して議論できることを示した。さらに、高酸化状態でのホール分布(金属上対配位子上)を2p-3d偏光吸収の強度から評価できることも示した。現在、硬X線による偏光1s内殻吸収についても研究を進めている。
- 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：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(無放射遷移の2次光学過程)を詳細に研究している。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吸収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、相互作用が強くと勾配はゼロに近づくことがわかった。現在、このような無放射遷移の2次光学過程に加えて、放射遷移の2次光学過程であるX線共鳴ラマン遷移の研究を始めている。
- c) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究：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, Y. TAKATA, N. KOSUGI, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA and Y. KITAJIMA**, "Kinetic energy dependence of anisotropic yields of ionic fragmentations following S 1s excitations of SO₂," *Chem. Phys. Lett.* **294**, 559 (1998).
- E. SHIGEMASA, J. ADACHI, K. SOEJIMA, N. WATANABE, A. YAGISHITA and N. A. CHEREPKOV**, "Direct determination of partial wave contributions in the σ^* shape resonance of CO molecules," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- T. HATSUI, Y. TAKATA and N. KOSUGI**, "Strong metal-to-ligand charge transfer bands in Ni 2p photoabsorption of K₂Ni(CN)₄·H₂O," *Chem. Phys. Lett.* **284**, 320 (1998).
- Y. TAKATA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, "Resonant behavior of satellite photoelectrons in the Ni 3p and 3s region at the Ni 2p excitation of K₂Ni(CN)₄," *Chem. Phys. Lett.* **287**, 35 (1998).
- Y. TAKATA, T. HATSUI and N. KOSUGI**, "Resonant behavior in Ni 3d, 3p and 3s photoelectron spectra at the Ni 2p excitation of planar molecular complex, nickel dimethylglyoxime," *J. Electron Spectrosc.* **93**, 109 (1998).
- Y. TAKATA, T. HATSUI and N. KOSUGI**, "Ni 2p resonant photoelectron spectra of some planar nickel complexes," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 235 (1998).
- T. HATSUI, Y. TAKATA, N. KOSUGI, K. YAMAMOTO, T. YOKOYAMA and T. OHTA**, "Ni 2p excitation spectra of some planar Ni complexes," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 405 (1998).
- N. KOSUGI**, "Molecular inner-shell spectroscopy of planar Ni complexes," *J. Electron Spectrosc.* **92**, 151 (1998).
- S. HOSOKAWA, Y. HARI, T. KOUCHI, I. ONO, H. SATO, M. TANIGUCHI, A. HIRAYA, Y. TAKATA, N. KOSUGI and M. WATANABE**, "Electronic structures and local atomic configurations in amorphous GeSe and GeTe," *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 1931 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. KINOSHITA, Y. TAKATA, T. MATSUKAWA, H. ARITANI, S. MATSUO, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, T. YOSHIDA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA and Y. KITAJIMA**, "Performance of the YB₆₆ soft X-ray monochromator crystal at the wiggler beamline of the UVSOR facility," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 726 (1998).
- M. KAMADA, H. HAMA, T. KINOSHITA and N. KOSUGI**, "Present status of the UVSOR facility — 1997," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1166 (1998).

B-4) 招待講演

- N. KOSUGI**, "Polarization Dependence of Gas- and Solid-phase Molecular Inner-shell Spectra," Uppsala University, Sweden, August 8th, 1998.
- N. KOSUGI**, "Polarized NEXAFS Spectra of Free Molecules and Molecular Crystals," Linköping University, Sweden, August 8th, 1998.
- N. KOSUGI**, "Molecular Inner-shell Spectroscopy of Transition Metal Complexes," Groningen University, The Netherlands, September 1st, 1998.
- N. KOSUGI**, "Molecular Inner-shell Spectroscopy of Simple Molecules and Transition Metal Compounds," LURE, France, September 4th, 1998.

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, 1998-).

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).

第11回X線吸収微細構造国際会議組織委員, プログラム委員(1998-).

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).

シンクロトロ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(1997-1998).

第2回シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員(1997-1998).

文部省, 学振等の委員会委員

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

名古屋大学理学研究科物質理学専攻, 「X線分光学の基礎と応用」, 1998年12月8 - 9日.

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, 分解能を上げてても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、幸いにして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、所外の大規模施設での高輝度な光源の利用が必須となる。そのため、現在、国内外の施設との協力体制を築いているところである。

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実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a-1) フェムト秒時間分解蛍光分光を用いて、7-アザインドール二量体の光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励起状態からの蛍光を観測することに成功し、さらに蛍光偏光異方性の測定により光励起直後の電子状態の緩和過程を明らかにした。これらにより代表的な光プロトン移動反応であるこの反応のダイナミクスの全貌が明らかになった。レチナールの研究にはじまる一連のフェムト秒時間分解蛍光分光による研究過程から、フェムト秒領域では S_1 状態からの蛍光のみならず、高い電子励起状態(S_n 状態)からの蛍光も一般的に観測されるとの理解にいたった。この理解にもとづき、ポリアセンに対するフェムト秒蛍光測定を行い、 S_n 、 S_1 状態両方からの蛍光をそれぞれ時間分解測定することに成功した。また、東京大学のグループと共同でピフェニル-四塩化炭素系について、二体反応におけるフェムト秒領域の拡散過程について研究した。
- a-2) フェムト秒時間吸収分光を用いて、水溶性ポルフィリンCu(II)(TMpy-P4)の光励起後の緩和過程を研究した。単一波長に対する測定ではなく、多波長におけるマルチチャンネル測定を、レーザー強度依存性を注意深く調べつつ行うことにより、信頼性のあるフェムト秒～ピコ秒領域の時間分解吸収スペクトルをはじめ測定することに成功した。
- b) ピコ秒時間分解ラマン分光により、レチナー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、シス体からトランス体への異性化機構が回転する二重結合の位置に大きく依存し、特に13-シス体では電子励起一重項状態で異性化が進行していることを初めて明らかにした。これによりレチナール分子のシス-トランス光異性化反応機構の全体像が明らかになった。また、アゾベンゼンの光異性化反応を研究し、寿命数ピコ秒の電子励起状態のラマンスペクトルを測定することに成功した。
- c) 光パラメトリック増幅(OPA)および差周波発生を用いて、フェムト秒赤外光を発生させる装置を製作した。また、前年度放射光施設(UVSOR)において製作した、ピコ秒レーザーと放射光の同期にもとづく時間分解測定システムを用いて、有機固体試料について時間分解遠赤外スペクトルの測定を試みた。

B-1) 学術論文

S. TAKEUCHI and T. TAHARA, "Femtosecond Ultraviolet-Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton-Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer," *J. Phys. Chem. A* **102**, 7740-7753 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAHARA and A. SHIMOJIMA, "Picosecond Time-resolved Resonance Raman Study on Photoisomerization of Retinal," *Proceedings of XVth International Conference on Raman Spectroscopy* 132-133 (1998).

B-3) 総説、著書

田原太平, 「ピコ秒, フェムト秒コヒーレントラマン分光の新しい手法」, ラマン分光法, 尾崎幸洋編, 263-279 (1998).

田原太平, 「超高速振動コヒーレント分光」, 分光研究 **47**, 37-50 (1998).

B-4) 招待講演

T. TAHARA and A. SHIMOJIMA, "Picosecond Time-resolved Resonance Raman Study on Photoisomerization of Retinal," XVth International Conference on Raman Spectroscopy, Cape Town (South Africa), September 1998.

田原太平, 「フェムト秒領域の振動分光と蛍光分光: コヒーレンス・緩和・光化学」, 近畿物理化学セミナー, 京都大学, 京都, 1998年9月.

田原太平, 「僕らが最近やったこと・わかったこと」, 東京大学, 東京, 1998年10月.

田原太平, 「時間分解分光の今とこれから」, 分子科学研究所研究会「2010年の分子科学を語る」, 分子科学研究所, 岡崎, 1998年10月.

T. TAHARA, "Ultrafast Dynamics Studied by Femtosecond Raman and Fluorescence Spectroscopy," Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania (U.S.A.), November 1998.

田原太平, 「時間分解ラマン分光: ピコ秒領域の分子の変化を追う」, 早稲田大学, 東京, 1998年11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

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, 主として凝縮相の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。このことを念頭におき, 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さらに研究をすすめるため, 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。これらの研究を行う過程で, 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行うことをめざしている。

反応動力学研究部門

宇理須 恆 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) 放射光励起反応によるナノ構造形成技術と分子科学新領域の開拓
- b) SR 光反応用分光技術の開発
- c) 高感度 FTIR 技術の開拓と反応機構の解明
- d) 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
- e) STM による放射光光反応のその場観察

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光励起反応の高い空間分解能，低損傷性，を利用した新しい（任意の形状で，任意の位置に大量につくれる）ナノ構造形成技術を開拓し，人工原子，分子の製作とその性質の解明をめざす。1998 年は InP 基板上の SiO₂ 薄膜のエッチング特性の測定，量子ドット配列制御のためのパタン形成実験などを進めた。また，Al 量子ドット製作のための準備として，Al 内殻電子の共鳴励起によるジメチルアルミニウムハイドライド低温凝集層を用いた Al 膜堆積を行った。
- b) 多層膜ミラー分光器ビームラインを完成し，特性評価の一環として，出力光による Ta 薄膜の光電子分光を行い，単色性，強度などが，ほぼ設計どおりであることを確認した。さらに，この単色光を用い，ジメチルアルミニウムハイドライドによる Al 薄膜堆積を行った。膜中の C 組成に励起エネルギー依存性があることを見いだした。
- c) 半導体表面反応のその場観察手法として，埋め込み金属層（BML）基板による赤外反射吸収分光法を開発を進めている。Si(100)BML 基板については，すでに応用実験として，Si(100)表面の水素の熱および放射光照射反応を調べ，放射光照射により SiH₂ がエッチングされることを見いだした。さらに Si(111) の BML 基板の開発に着手した。
- d) 表面研究用の電子 - イオン・コインシデンス分光装置の改良と整備を進め，シグナル/バックグラウンド比や操作性を大幅に改善した。オージェ電子 - 光イオン・コインシデンス分光法を用いて表面分子の内殻電子励起に由来するイオン脱離機構を研究し，ノーマルオージェ刺激イオン脱離機構，超高速イオン脱離機構，スペクテーターオージェ刺激イオン脱離機構など多種のイオン脱離機構を確認した。光電子 - 光イオン・コインシデンス分光法を用いて表面分子の内殻電子励起に由来するサイト選択的イオン脱離を研究し，サイト選択性がオージェ刺激イオン脱離機構に由来すること，サイト間距離が 5Å 離れると明瞭なサイト選択性が観測されること，などを見出した。
- e) 表面反応が不均一系であること，また，ナノ構造形成においては，一原子レベルで反応を評価することの必要性から，STM による反応表面のその場観察を 1997 年より開始した。1998 年は，Si(111) 上 SiO₂ の放射光脱離後の原子像観察に始めて成功した。熱脱離反応の場合，表面にポイドと呼ばれる凹凸が発生するのにたいし，放射光脱離の場合，原子レベルで平坦な 7 × 7 構造が得られることがわかった。脱離機構を解析した。

B-1) 学術論文

A. YOSHIGOE, S. HIRANO and T. URISU, "Surface Hydrogen and Growth Mechanisms of Synchrotron Radiation-Assisted Silicon Gas Source Molecular Beam Epitaxy Using Disilane," *Applied Organometallic Chemistry* **12**, 253-256. (1998).

S. GHEYAS, T. URISU, S. HIRANO, H. WATANABE, S. IWATA, M. AOYAGI, M. NISHIO and H. OGAWA, "Chemisorption of Deuterium on an Ultrathin Ge Film Deposited Over Si(100)-2×1: Existence of a Dideuteride Phase," *Phys. Rev. B* **58**, 9949-9954 (1998).

H. MEKARU, T. URISU, Y. TSUSAKA, S. MASUI, E. TOYOTA and H. TAKENAKA, "Design and Performance of a Multilayered Mirror Monochromator in the Low Energy Region of the VUV" *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 714 (1998).

S. NAGAOKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU and J. OHSHITA, "Site-Specific Fragmentation Following Si:2p Core-level Photoionization of F₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₃ condensed on Au surface," *J. Chem. Phys.* **107**, 10751-10755 (1997).

K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA, T. URISU, E. IKENAGA, T. SEKITANI and K. TANAKA, "Study of Ion Desorption Induced by a Resonant Core-level Excitation of Condensed H₂O by Using Auger Electron Photoion Coincidence (AEPICO) Spectroscopy Combined with Synchrotron Radiation," *Surface Sci.* **390**, 97-101 (1997).

M. NAGASONO, K. MASE, S. TANAKA and T. URISU, "Study of Ion Desorption Induced by a Resonant Core-level Excitation of Condensed NH₃ using Auger Electron Photoion Coincidence (AEPICO) Spectroscopy Combined with Synchrotron Radiation," *Surface Sci.* **390**, 102-106 (1997).

T. SEKITANI, E. IKENAGA, K. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. TANAKA and T. URISU, "Auger-electron — Ion Coincidence Study of Photon Stimulated ion Desorption for Condensed Acetonitrile," *Surface Sci.* **390**, 107-111 (1997).

T. SEKITANI, E. IKENAGA, H. MATSUO, S. TANAKA, K. MASE and K. TANAKA, "Photon stimulated ion desorption of condensed acetonitrile molecules induced by core excitation," *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **88-91**, 831-836 (1998).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO and M. KAMADA, "Desorption of the H ions From Water Chemisorbed on Si(100) by the O-1s Excitation-Augger-Electron Photoion Coincidence Study," *Surface Sci.* **390**, 204-208 (1997).

T. MIYAMAE, D. YOSHIMURA, H. ISHII, Y. OUCHI, T. MIYAZAKI, T. KOIDE, T. YAMAMOTO, Y. MURAMATSU, H. ETORI, T. MARUYAMA and K. SEKI, "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of n-type Conducting Polymers," *Synthetic Metals* **84**, 2227 (1997).

T. MIYAMAE, M. AOKI, H. ETORI, Y. MURAMATSU, Y. SAITO, T. YAMAMOTO, Y. SAKURAI, K. SEKI and N. UENO, "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Poly(anthraquinone)s and Poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl); Their Electronic Structure and K-doped States," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 905 (1998).

H. NODA, H. NAGAI, M. SHIMAKURA, M. HIRAMATSU and M. NAWATA, "Synthesis of Diamond Using a Low Pressure, Radio Frequency, Inductively Coupled Plasma," *J. of Vac. Sci. & Tech. A* **16**, 3170-3174 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. URISU, "Synchrotron Radiation Process and in-situ observation technique: infrared reflection absorption spectroscopy," *Proceedings of SPIE* 3331 (1998).

B-3) 総説、著書

銘苅春隆、宮前孝行、宇理須恆雄、「放射光励起プロセス研究用多層膜ミラービームライン」、電気学会研究会資料、光・デバイス研究会、OQD-98-1 ~ 6, 17-21 (1998).

宇理須恆雄、「放射光励起プロセスの現状と将来展望」、レーザー研究 26(6) (1998).

S. NAGAOKA, K. MASE and I. KOYANO, "Fragmentation following core-level photoexcitation of organosilicon molecules in the vapor phase and on the solid surface," *Trends in Chemical Physics* 6, 1-30 (1997).

間瀬一彦、永園 充、田中慎一郎、長岡伸一、「電子 - イオン・コインシデンス分光法を用いた表面分子の内殻電子励起に由来するイオン脱離の研究」、放射光 10, 375-391 (1997).

B-4) 招待講演

宇理須恆雄、「放射光励起半導体プロセスと凝集系内殻電子励起反応」、第7回超小型放射光シンポジウム、名古屋、1997年6月5日。

宇理須恆雄、「放射光による21世紀の技術革新」、シンクロトロン光応用研究会第3回新素材応用部会、福岡、1997年9月22日。

宇理須恆雄、「夢の光放射光の表面科学反応と半導体プロセス」、名城大学理工談話会、名古屋、1997年11月8日。

宇理須恆雄、「放射光励起プロセスと反応機構」、SPring8 利用推進協議会、放射光による電子励起新物質創製研究会、大阪、1998年7月24日。

宇理須恆雄、「放射光による物質創製とナノ加工」、第18回放射光産業利用技術懇談会、大阪、1998年9月11日。

宇理須恆雄、「放射光による新物質創製とナノ加工」、第2回VBLシンポジウム、名古屋、1998年10月26日。

T. URISU, "Synchrotron Radiation Stimulated Process and Reaction Mechanisms," Emory Univ. Freiday Seminar, Atlanta, February 19, 1998.

T. URISU, "Synchrotron Radiation Nanoprocess and in-situ Monitoring," Rochester Univ. Seminar, Rochester, February 23, 1998.

K. MASE, "Ion Desorption Induced by Core-Electron Excitations of Surface," The first Harima Conference-Frontiers in Surface Science, 播磨科学公園都市, 1998年12月。

間瀬一彦、「内殻電子励起によるイオン脱離」、平成10年度科研費基盤研究(C)企画調査第2回研究会、箱根、1998年11月。

間瀬一彦、「電子 - イオン・コインシデンス研究の現状と将来」、広島大学第3回光化学セミナー、西条、1998年11月。

K. MASE, "Mechanism of Ion Desorption Induced by Core-electron Excitations of Surface Molecules Studied by Electron Ion Coincidence Spectroscopy," The second International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS-2), Kobe, October 31-November 3, 1998.

K. MASE, "Mechanism of Ion Desorption Induced by Core-electron Excitations of Condensed Molecules and Adsorbates Studied by Electron-Ion Coincidence Spectroscopy," The Twelfth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-XII), San Francisco, August 3-7, 1998.

間瀬一彦、永園 充、田中慎一郎、宇理須恆雄、「表面に吸着した水の電子励起に由来する脱離」、日本真空協会6月例会、東京、1998年6月。

間瀬一彦、田中慎一郎、永園 充、「電子 - イオン・コインシデンス分光法を用いた内殻電子励起に由来するイオン脱離機構の研究」, 習志野市, 1998 年 4 月.

間瀬一彦、「電子 - イオン・コインシデンス分光法による内殻電子励起に由来するイオン脱離機構の研究」, 日本化学会中国四国支部愛媛地区化学講演会, 松山, 1997 年 12 月.

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バル利用検討委員会委員(1996-1998).

日本放射光学会評議員(1997-).

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員(1997-1998).

電気学会, 放射光(自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員(1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員(1997.11.18-20).

日本原子力研究所, 研究嘱託(1998.4-1999.3).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」調査推進委員会委員(1998-1999).

東北大学電気通信研究所, 外部評価委員(1998).

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員(1998-1999).

学会の組織委員

第 5-12 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).

1998 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(1998).

SRI97 組織委員会プログラム委員会委員(1995-1997).

SPIE's 23rd Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員(1997).

SPIE's 24th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員(1998).

レーザー学会第 19 回年次大会プログラム委員(1998-1999).

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).

JJAP 特集論文特別編集委員(1998).

B-7) 他大学での講義、客員

宇理須恆雄, 名古屋大学大学院工学研究科, 「夢の光放射光と半導体 - 放射光励起半導体プロセス, 表面反応モニター, 反応基礎課程 - 」, 1997年5月28日.

宇理須恆雄, 東京理科大学, 「放射光励起プロセスとナノ加工」, 1997年12月16日.

C) 研究活動の課題と展望

放射光励起表面反応による半導体や絶縁物表面へのナノ構造形成を積極的に進める。物質をナノレベルで微細に加工することにより, 新しい物性の発現が期待されるほか, 多くの生体物質と同程度の寸法となるため, 生命科学分野への応用も期待される。実用性の高い加工技術とするためには, 表面反応の原子レベルでの評価と制御が重要である。この問題については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グエ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。

見 附 孝一郎 (助教授)

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題

- a) 真空紫外超励起状態の分光学と動力学
- b) 粒子同時計測法の開発とそれをを用いた原子・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ポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- d) 偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス

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、2酸化炭素、2酸化硫黄、ハロゲン化メチル、フロンなど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電子励起状態の特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500 psの時間分解ポンププローブ測定が可能となった。また、レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用することによって、超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて可能とした。将来的には、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。
- d) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(始状態)を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子へイオン化させる(終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差をすべて決定し、光電子のスピンの偏極やイオンの整列度を予測した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化に関する「量子力学的完全実験」を目指している。

B-1) 学術論文

E. V. SAVCHENKO, T. HIRAYAMA, A. HAYAMA, T. KOIKE, T. KUNINOBU, I. ARAKAWA, K. MITSUKE and M. SAKURAI, "Long life-time emission of the excited species ejected from the surface of solid Ne," *Surf. Sci.* **390**, 261-265 (1997).

T. HIRAYAMA, A. HAYAMA, T. KOIKE, T. KUNINOBU, I. ARAKAWA, K. MITSUKE, M. SAKURAI and E. V. SAVCHENKO, "Absolute desorption yields of metastable atoms from the surface of solid rare gases induced by exciton creation," *Surf. Sci.* **390**, 266-271 (1997).

H. YOSHIDA and K. MITSUKE, "Design of an 18 m spherical-grating monochromator at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 774-776 (1998).

M. MIZUTANI, H. NIIKURA, A. HIRAYA and K. MITSUKE, "Laser-induced fluorescence excitation spectroscopy of N_2^+ produced by VUV photoionization of N_2 and N_2O ," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1069-1071 (1998).

K. MITSUKE, M. MIZUTANI, H. NIIKURA and K. IWASAKI, "Pump-probe spectroscopy of N_2 and N_2O by using a laser-synchrotron radiation combination technique," *Rev. Laser Engin.* **26**, 458-462 (1998).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「真空紫外・軟 X 線放射光によるイオン化と超励起」, 分子科学研究所研究会「2010 年の分子科学を語る」, 分子科学研究所, 岡崎, 1998 年 10 月.

B-6) 学会および社会的活動:

学協会役員、委員

原子衝突研究協会役員(1987).

原子衝突研究協会企画委員(1996-).

原子衝突研究協会委員会補充委員(1998-).

学会等の組織委員

質量分析連合討論会実行委員(1993).

第 9 回日本放射光学会年会実行委員(1995-1996).

第 12 回日本放射光学会年会組織委員およびプログラム委員(1998-).

第 15 回化学反応討論会プログラム委員および実行委員長(1998-).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Cochair (1998-).

その他の委員

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会測定系小委員会委員

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。また, 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。近い将来の目標としては, 軌道放射と各種レーザーを組み合わせ, (1) 励起分子や解離フラグメント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ポンプ・プローブ法や 2 重共鳴法で追跡すること, (2) 偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し, 放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること, の 2 つが挙げられる。

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。この方法を用い，有機エピタキシャル薄膜などの高秩序有機薄膜の分子配向に加え，秩序性の乏しい高分子薄膜表面での側鎖の配向も決定することが可能になった。
- 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ことが期待されている。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。種々の高分子薄膜表面において， $1s-\sigma^*$ 励起により顕著な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

Y. AZUMA, T. HASEBE, T. MIYAMAE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA, K. SEKI, E. MORIKAWA, V. SAILE and N. UENO, "Angle-Resolved UV Photoelectron Spectra (UPS) of Thin Films of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride on MoS_2 ," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1044-1046 (1998).

Y. AZUMA, M. TSUTSUI, S. KERA, M. AOKI, T. MIYAMAE, K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Temperature Dependence of Photoelectron Angular Distribution from Thin Films of Chloroaluminum Phthalocyanine on MoS_2 ," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1047-1049 (1998).

K. K. OKUDAIRA, E. MORIKAWA, S. HASEGAWA, P. T. SPRUNGER, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Radiation Damage of Poly(Methylmethacrylate) Thin Films Analyzed by UPS," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 913-917 (1998).

S. KERA, A. ABDUAINI, M. AOKI, K. OKUDAIRA, N. UENO, Y. HARADA, Y. SHIROTA and T. TSUZUKI, "Penning Ionization Electron Spectroscopy of Titanyl Phthalocyanine Ultrathin Films : Electronic State and Molecular Orientation," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 885-890 (1998).

A. ABDUAINI, S. KERA, M. AOKI, K. OKUDAIRA, N. UENO and Y. HARADA, "Characterization of Self-Assembled Monolayer of Thiophenol on Gold by Penning Ionization Electron Spectroscopy," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 849-854 (1998).

H. OZAKI, M. KASUGA, S. KERA, M.AOKI, H.TSUKADA, R.SUZUKI, N. UENO, Y. HARADA and S. MASUDA, "Penning Ionization Electron Spectroscopy of atomic Tape : Extrathin Superstructure Constructed by Intramonolayer Hydrogen Bonds on A Solid Surface," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 933-938 (1998).

Y. AZUMA, T. YOKOTA, S. KERA, M. AOKI, K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy of Chloroaluminum Phthalocyanine Ultra Thin Films," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 881-884 (1998).

D. YOSHIMURA, H. ISHII, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, N. UENO and K. SEKI, "Angle-Resolved UPS Study and Simulation with IAC Approximation For Oriented Monolayer of Tetratetracontane (N-C₄₄H₉₀) on Cu (100)," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 875-880 (1998).

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO, "Comparison Between Calculated and Measured Photoemission Spectra of C₆₀ Thin Films," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 891-896 (1998).

T. MIYAMAE, M. AOKI, H. ETORI, Y. MURAMATSU, Y. SAITO, T. YAMAMOTO, Y. SAKURAI, K. SEKI and N. UENO, "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Poly(Anthraquinone)S and Poly(1,10-Phenanthroline-3,8-Diyl); Their Electronic Structure and K-Doped States," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 905-912 (1998).

K. FUJII, T. SEKITANI, K. TANAKA, S. YAMAMOTO, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Photon Stimulated Ion Desorption of Deuterated Polystyrene Thin Films Induced by Core Excitation," *J. Electron Spectr. & Related Phenom.* **88-91**, 837-842 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, P. T. SPRUNGER, E.MORIKAWA, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Photoemission Study of Pristine and Photodegraded Poly(Methyl Methacrylate)," *J. Appl. Phys.* **83**(8), 4292-4298 (1998).

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO, "Origin of Photoemission Intensity Oscillation of C₆₀," *Phys. Rev. B* **58**(8), 4927-4933 (1998).

N. UENO, Y. AZUMA, M. TSUTSUI, K. K. OKUDAIRA and Y. HARADA, "Thickness Dependent Orientation of Pendant Phenyl Group at The Surface of Polystyrene Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(9A), 4979-4982 (1998).

B-3) 総説、著書

上野信雄, 「有機超薄膜の成長と分子配向を見てみよう - 種々の電子分光法による研究紹介 ; 有機半導体から高分子まで - 」, *表面* **36**(6), 321-334 (1998).

上野信雄, 「複雑系の放射光励起角度分解 UPS - 有機エピタキシャル薄膜から高分子薄膜まで - 」, *M&BE* **9**(3), 118-123 (1998).

S. MASUDA, N. UENO and J. J. PIREAUX, "Proceeding of The Seventh International Conference on Electron Spectroscopy," Elsevier Science; Amsterdam, total pages=1064 (1998).

B-4) 招待講演

上野信雄, 「高分子の内殻電子励起による局所結合切断 - 分子メスの可能性を探る - 」, 第 122 回 ST スクエアー (ハードフォトン利用技術の展開), つくば, 1998 年 4 月 .

上野信雄, 「放射光による複雑系の光電子分光分析」, SPring-8 利用促進協議会研究会, 東京, 1998 年 7 月 .

上野信雄, 「複雑系の放射光励起角度分解UPS - 有機エピタキシャル薄膜から高分子薄膜まで - 」, 応用物理学会 M&BE 研究会, 東京, 1998 年 9 月 .

上野信雄, 「放射光を利用した紫外光電子分光 (UPS) による複雑系の表面構造分析」, 先端技術国際シンポジウム, 千葉, 1998 年 9 月 .

N. UENO, "Angle-Resolved UPS Studies of Organic Ultrathin Films," SRMS-2, Kobe, October 1998.

N. UENO, "Low-Energy Electron Transmission Through Functional Organic Thin Films," The Workshop on Electron Transmission through Molecules and Molecular Interfaces, Maagan (Israel), December 1998.

B-6) 学会および社会的活動

第 7 回電子分光国際会議プロシーディング編集委員(1997-1998).

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(1997-1998).

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(1996-1998).

B-7) 他大学での講義、客員

千葉大学工学部, 1998 年 4 月 - 7 月 .

同自然科学研究科, 1998 年 9 月 .

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。

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、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完成させ、表面上に 2 次元凝縮した Xe 単分子層を対象に、LEED による構造解析を適用した。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製作した。
- 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 などでも観察し、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、イオン源で生成し得るイオン主の範囲を広げる目的で、イオン化したい物質 (主に金属) のプローブを僅かに電子ビームに接触させ、蒸発させることによって種イオンを供給する手法について、必要な装置の製作、および動作テストを行い、最終的にトリウムを超多価イオンを生成することに成功した。(電気通信大学との共同研究)

B-1) 学術論文

N. NAKAMURA, J. ASADA, F.J. CURRELL, T. FUKAMI, T. HIRAYAMA, D. KATO, K. MOTOHASHI, E. NOJIKAWA, S. OHTANI, K. OKAZAKI, M. SAKURAI, H. SHIMIZU, N. TADA, S. TSURUBUCHI and H. WATANABE, "The present status of the Tokyo electron beam ion trap," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 694-696 (1998).
M. SAKURAI, H. OKAMURA, M. WATANABE, T. NANBA, S. KIMURA and M. KAMADA, "Upgraded Infrared Beamline at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 578-580 (1998).

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

科学研究費の研究代表者

基盤研究 (B) 一般 代表者(1996-1998).

基盤研究 (B) 展開研究 代表者(1998-2000).

B-7) 他大学での講義

神戸大学理学部、「原子分子物理学」, 1998 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。この中間的状態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。

松 本 益 明 (助 手)

A-1) 専門領域：表面物理

A-2) 研究課題：

- a) 低温金属表面上に吸着した気体の振動分光と電子回折
- b) 低温金属表面の走査トンネル顕微鏡観察

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 一酸化窒素 (NO) の分子は、自動車の排気ガスの主成分である NO_x との関連や、非常に広く研究されている一酸化炭素 (CO) との類似点、相違点の比較などの面から研究がなされてきた。特に白金は NO_x 触媒の主成分として広く用いられているため多くの研究がなされてきたが、白金表面上の NO の吸着構造についてはこれまでの研究結果に矛盾があり、未だに決定されたとはいえない。我々は現在、低温において Pt(111) 表面上に NO 分子を吸着させたときの吸着構造について、振動分光法や低速電子回折法 (LEED) を用いて研究を行っている。反射吸収赤外分光法 (RAIRS) を用いて、NO の吸着量を変えながら N-O 間の伸縮振動数を測定し、同時に LEED パターンを測定することにより、同じ表面周期構造を持ち、異なる伸縮振動数を持つ 2 種類の吸着分子が存在していることがわかった。さらに NO の同位体を用いることにより、これまで考えられてきたような、吸着位置が変化するというモデルでは説明のつかない現象が存在することがわかった。
- b) Pt(111) 表面上の NO の吸着構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて始めて観察した。低温 (10 K と 70 K) において吸着量を変化させたときの STM 像の変化および低温 (70 K) において吸着した後、高温 (100-200 K) に加熱した場合の STM 像の変化を測定し、NO 分子による 2×2 構造の形成とその成長の様子、高被覆率における 3 次元島状構造の形成、加熱による広範囲の秩序構造の形成を観察した。これらの STM 像と過去において測定された振動分光において観測された 2 種類の N-O 伸縮振動を有する NO 分子の吸着位置の同定をおこない、これまで提唱されてきたモデルとは全く異なるモデルを提案した。

B-1) 学術論文

M. MATSUMOTO, N. TATSUMI, K. FUKUTANI and T. OKANO, "Low Energy Electron Diffraction Measurement of NO/Pt(111)," *J. Vac. Soc. Jpn.* **41**, 400 (1998).

K. FUKUTANI, T. T. MAGKOEV, Y. MURATA, M. MATSUMOTO, T. KAWAUCHI, T. MAGOME, Y. TEZUKA and S. SHIN, "Electronic structure of a Pt(111)-Ge surface alloy and adsorbed CO," *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 597-601 (1998).

B-7) 他大学での客員

東京大学生産技術研究所, 協力研究員, 1997 年 4 月 1 日 - .

C) 研究活動の課題と展望

現在までは、主に、低温表面上の一酸化窒素分子の吸着構造について、振動分光法、走査トンネル顕微鏡法、低速電子回折法等を用いて研究を行い、これまでに考えられていたものとはまったく異なる構造が存在することを発見した。しかしながら、現在考えているモデルには、まだ一部実験事実をうまく説明できない点が存在しており、その解明に向かってさらに研究を進めているところである。さらに、他の遷移金属の表面においても、同様の構造が存在する可能性があり、今後これについても上記の手法を用いて構造解析を行うことにより、これまで未解決であった点の解明が可能となると考えている。また、これと平行して、光や電子と表面分子の反応についても研究を行うことによって、金属表面における窒素酸化物の反応機構の詳細な知識を得られることが期待され、さらにこれらの知識を元にして自動車などの排気ガスの触媒作用に関しても、これまでより詳細な知見が得られることも期待できる。

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を研究している。

流動部門の錯体合成研究部門では、金属錯体による酸素分子の活性化の機構をこれまでにない新しい思想のもとで解明し、その結果を生体中での自由鉄イオンによる病気、特に脳における神経性疾患との関連性を明らかにする目的で研究を行っている。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(錯体電気化学、表面錯体化学)

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およびその応用
- 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

- 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：テトラ(2-ベンズイミダゾリル)-4,4'-ジピリジンをもつルテニウム二核錯体を新たに合成し、その酸化電位のpH依存性から金属間相互作用が脱プロトン化により増大することを見いだした。
- プロトン共役電子移動系を形成する表面錯体化学：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、ボルタモグラムの形は錯体間の相互作用に大きく依存する。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膜上での錯体のpKaは表面錯体濃度に依存することが明らかになった。この結果からこの錯体膜は表面のpKaプロープとなることが明らかになった。

- c) 異相界面への金属錯体の配向，配列制御：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，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）ピリジルを有する一連の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。また，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。両親媒性ルテニウム錯体の第二配位子の疎水性を変化させると，錯体だけの場合と錯形成後とで錯体の気水界面での配向が界面に対して傾いた配向から垂直配向に変化することが *in situ* UV スペクトルの測定から初めて明らかになった。
- d) 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：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）ピリジル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) 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：両親媒性二核錯体を電極上に写し取り，その電極反応により混合原子価錯体が固体表面上で生成していることを明らかにした。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

M. HAGA, M. M. ALI, H. SATO, H. MOJUSHIRO, K. NOZAKI and K. KANO, "Spectroelectrochemical Analysis of the Intervalence Band in Mixed-Valence Di- and Tetranuclear Ru Complexes by the Flow-Through Method," *Inorg. Chem.* **37**, 2320-2324 (1998).

K. MASHIMA, H. FUKUMOTO, K. TANI, M. HAGA and A. NAKAMURA, "1,8-Diphenylocta-1,3,5,7-tetraene Complexes of Ruthenium(II)," *Organometallics* **17**, 410-414 (1998).

M. HAGA, N. KATO, H. MONJUSHIRO, K. WANG and M. D. HOSSAIN, "Metal coordination to amphiphilic Ru complexes at the air-water interface," *Supramol. Sci.* **5**, 337-342 (1998).

M. M. ALI, H. SATO, T. MIZUKAWA, K. TSUGE, M. HAGA and K. TANAKA, "Selective formation of HCO_2^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ in electrochemical reduction of CO_2 catalyzed by mono- and di-nuclear ruthenium complexes," *Chem. Commun.* **249-250** (1998).

M. M. ALI, H. SATO, M. HAGA, K. TANAKA, A. YOSHIMURA and T. OHNO, "Two-Electron Reduction of $[\{(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dmbbbpy})\}_3\text{Ru}]^{8+}$ from $(\text{BNA})_2$ via Photoinduced Electron Transfer," *Inorg. Chem.* 6176-6180 (1998).

K. HAYASHI, N. NAGAO, K. HARADA, M. HAGA and Y. FUKUDA, "Formation and Structure of Mixed Quaternary Chelates with Late-Lanthanide Metal Ions," *Chem. Lett.* 1173 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HAGA, H. MONJUSHIRO, M. D. HOSSAIN and H.-G. HONG, "Molecular Assembly of Ru Complexes at the Interfaces Towards Molecular Protonic Devices," *Proceeding of XXXIII International Conference on Coordination Chemistry* 71 (1998).

M. HAGA and K. WANG, "Molecular Assembly of Metal Complexes Towards Molecular Electronic Devices," *Proceeding*

of 5th International SPACC Symposium 11 (1998).

M. HAGA, K. WANG, H. MONJUSHIRO and N. KATO, "Ru Complex Langmuir-Blodgett Films Towards Molecular Protonic Devices," *Proceeding of the 2nd Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics* 90 (1998).

K. WANG, M. HAGA, H. MONJUSHIRO and M. D. HOSSAIN, "A Novel Amphiphilic Ru(II) Complex as a Ligand at Air-water Interface and in Langmuir-Blodgett Films: Towards Superlattice Thin Film Materials of Functional Metal Complexes," *Proceeding of the 2nd Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics* 120 (1998).

M. HAGA, H. MONJUSHIRO, H. -G. HONG and Y. KAWATA, "Electrochemical Proton Generator Based on Self-Assembled Monolayer of Ru Complexes on Gold Surface," *Proceeding of International Society of Electrochemistry, 49th Annual Meeting* 144 (1998).

B-3) 総説, 著書

芳賀正明, 「酸化還元活性な金属錯体をモジュールとする集積体の構築」, *化学と工業* 1428-1431 (1998).

B-4) 招待講演

M. HAGA, "Molecular Assembly of Ru Complexes at the Interfaces Towards Molecular Protonic Devices," XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Florence (Italy), September 1998.

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-).

学会誌編集委員

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

5th International SPACC Symposium 組織委員 .

B-7) 他大学での講義

山形大学理学研究科, 「無機化学特論」, 1998年10月 - 1999年3月 .

C) 研究活動の課題と展望

界面錯体化学に対する基礎的な知見をうるために, 界面における錯体の分子配向および錯形成に力を入れて研究を進めてきた。本年の研究から表面でのpKaは錯体の電荷密度に大きく依存することならびに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を明らかにした。また単分子層レベルとの化学反応により次の層をつくる実験も種々の官能基を表面錯体に導入することにより行った。次の課題としては表面錯体と基板との間の結合の強さを定量的にはかることにより基板がどのような官能基に対して選択的

に結合するかの尺度を出したい。

界面での錯体膜の酸化に伴うプロトン共役電子移動に関する知見は今年の研究から得られた。これを如何にプロトンポンプの構築に結びつけていくか、プロトン勾配を如何に隔離するかなど解決すべき課題、さらに如何に組織化してシステムとして組み上げるかなどの大きな課題が残っている。また、表面錯体の薄膜構造を調べる手段としてAFM測定を行ってきたが、今後分子像までの解像度を得ることにより界面構造の解明を行いたい。放射光を用いたX線反射率測定など新しい界面構造の解明の手法を取り入れることが今後の研究の進展のキーとなる。

*) 1998年4月1日中央大学理工学部教授

西田雄三(教授)*)

A-1) 専門領域：生体無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体 / 過酸化水素存在下でのアルカン類の酸素化反応とその機構
- b) 金属錯体触媒による DNA, RNA の切断反応とその機構解明
- c) 神経性疾患と関連する蛋白質の金属錯体による変形反応とその機構

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) アルコキソ架橋二核鉄(III)錯体が過酸化水素の存在下, アルカン類, 長鎖アルカンと反応して, 特異的にペルオキシド誘導体を与えることを見出し, その機構を解明した。それは化学的な意義のほか, タンカー事故で汚された海岸のオイル駆除にも役に立つと期待される。
- b) 鉄(III)-ブレオマイシンによる DNA 切断は, 制癌剤の作用としても重要であるが, その機構はこれまでも多くの研究にもかかわらず, 解明されていなかった。最近われわれは酸素分子の活性化に関する新しい説を提案し, それによって初めて DNA 切断挙動が化学的に解明された。この結果は, 今後新しい制癌剤を開発する上で, 非常に重要であると思われる。
- c) 現在, アルツハイマー病, パーキンソン氏病は神経性の疾患で注目されているが, その原因となると非常に難しく, また特定の因子だけにしぼることも難しいようにも見える。われわれは, 因子として蛋白質の異常切断の可能性を求めて実験室系での金属錯体による蛋白質の切断反応を検討し, 興味深い結果を得ている。

B-1) 学術論文

T. KOBAYASHI, T. OKUNO, T. SUZUKI, M. KUNITA, S. OHBA and Y. NISHIDA, "DNA degradation by the copper(II) complex with tripodal-ligands containing peptide group," *Polyhedron* **17**, 1553 (1998).

Y. SASAKI, T. AKAMATSU, K. TSUCHIYA, S. OHBA, M. SAKAMOTO and Y. NISHIDA, "Solvent and structural effects on catalase-like function of binuclear manganese(II) compounds with μ -phenoxide bridge," *Polyhedron* **17**, 235 (1998).

S. ITO, S. NISHINO, H. ITOH, S. OHBA and Y. NISHIDA, "Copper(II) compound with long Cu(II)-phenolic oxygen atom bonding as galactose oxidase model," *Polyhedron* **17**, 1637 (1998).

Y. ISHIKAWA, S. ITO, S. NISHINO, S. OHBA and Y. NISHIDA, "Contribution of a peroxide adduct of copper(II)-peptide complex to modify the secondary structure of Albumin," *Z. Naturforsch.* **53C**, 378 (1998).

T. KOBAYASHI, L. L. GUO and Y. NISHIDA, "Mechanism of Double-strand DNA cleavage effected by iron-bleomycin," *Z. Naturforsch.* **53C**, 867 (1998).

B-3) 総説

西田雄三, 「酸素添加酵素における酸素分子の活性化に及ぼす基質の役割」, *日本化学雑誌* 794 (1998).

B-7) 他大学での講義

山形大学理学部, 「生体無機化学」, 1998年4 - 9月.

C) 研究活動の課題と展望

金属錯体による酸素分子の活性化の機構の解明に全力をいれ, 努力してきた。その結果, 従来にはない新しい機構を提案できた。これに基づいて研究を進めているが, その過程で反応生成物の同定に必要な装置が無いことがネックとなっている。なんとかしてその装置を手にいれ, 研究の発展を期したいと思っている。

* 1998年4月1日着任

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、生物物理学

A-2) 研究課題

- a) マルチ銅オキシダーゼの活性中心と反応機構
- b) ブルー銅タンパク質の電子移動反応
- c) NO リダクターゼの分子構造と機能

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) ラッカーゼおよびアスコルビン酸オキシダーゼの三核銅クラスターにおける酸素の4電子還元機構を明らかにすることを目的として、還元型酵素と酸素の反応過程を分光学的かつ速度論的に検討した。酸素の3電子還元体に相当するオキシラジカルおよびヒドロキシラジカルを、ストップフロー、EPRによって検出することに成功し、SQUID測定によってキャラクタライズした。この中間体は1対のタイプ3銅と3スピン系を形成しており、プロトン移動とカップルしたタイプ2銅からの電子移動によって消失することを明らかにした。これら一連の研究によって、酸素の4電子還元機構を提唱するに至った。また、ビリルビンオキシダーゼの有する全てのタイプの銅への配位グループに対するミューテーションを行い、初めてマルチ銅オキシダーゼのミュータント作成に成功するとともに、各銅結合部位の役割を明らかにした。
- b) 様々の非共有相互作用しうるグループを有した光学活性 Ru 錯体を分子設計し、アズリンとの電子移動反応を行った。アズリンのレドックスカップル認識機構について検討するとともに、不斉選択的な分子間相互作用に基づく電子移動を実現し、人工的な系でも高度の選択性を発現できることを示した。
- c) 脱窒菌による硝酸イオンから窒素への変換による呼吸鎖の理解とNOの代謝を理解する目的で、NOリダクターゼの単離し、そのキャラクタリゼーションを行った。この酵素は膜結合性コンプレックスであり、低スピンヘムc、低スピンヘムb、高スピンヘムbと非ヘム鉄を有していることを明らかにした。前者2つの鉄中心は電子伝達部位であり、後者2つの鉄中心は複核構造を取っており、反応中心であることがわかった。ゲノミッククローニングを行い構造遺伝子配列を決定し、本酵素がチトクロムオキシダーゼの先祖酵素であることを確認した。また、反応プロトン輸送経路を特定し、分子進化に伴う活性中心の構造と機能変化を提唱した。

B-1) 学術論文

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

N. SAKURAI, H. KUMITA, T. SAKURAI and H. MASUDA, "Spectral Properties of Cytochrome c_{553} and a Membrane-Bound Cytochrome *b* from *Alcaligenes xylosoxidans* GIFU 1051," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 135 (1998).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Genomic DNA Cloning of the Region Encoding Nitric Oxide Reductase in *Paracoccus halodenitrificans* and a Structure Model Relevant to Cytochrome Oxidase," *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **243**, 400 (1998).

S. HIROTA, H. MATSUMOTO, H. HUANG, T. SAKURAI, T. KITAGAWA and O. YAMAUCHI, "Observation of Cu-

N_3^- Stretching and N_3^- Asymmetric Stretching Bands for mono-Azide Adduct of *Rhus vernicifera* Laccase,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **243**, 435 (1998).

H. HUANG, T. SAKURAI, H. MOMJUSHIRO and S. TAKEDA, “Magnetic Studies of the Trinuclear Center in Laccase and Ascorbate Oxidase Approached by EPR Spectroscopy and Magnetic Susceptibility Measurements,” *Biochim. Biophys. Acta.* **1384**, 160 (1998).

S. SUZUKI, DELIGEER, K. YAMAGUCHI, K. KATAOKA, S. SHIDARA, H. IWASAKI and T. SAKURAI, “Spectroscopic Distinction between Two Co(II) Ions Substituted for Types 1 and 2 Cu in Nitrite Reductase,” *Inorg. Chim. Acta* **275-276**, 289 (1998).

T. SAKURAI, N. SAKURAI, H. MATSUMOTO, S. HIROTA and O YAMAUCHI, “Roles of Four Iron Centers in *Paracoccus halodenitrificans* Nitric Oxide Reductase,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **251**, 248 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

マルチ銅オキシダーゼのタイプ2,3銅からなる三核銅クラスターは末端酸化酵素におけるヘム-Cu中心とともに生体系において酸素を水にまで4電子還元する部位であるが,その構造および機能の解明が難航しており,なかなかブレイクスルーができなかった。われわれは,酸素の4電子還元中間体の一つを初めて検出することに成功し,キャラクタライズした。この成果によって,さらに前段階の反応中間体の構造を推定できるようになり,これを実証することが今後の課題であるが,末端酸化酵素とは異なり銅イオンのみによって酸素を4電子権限する機構の全貌解明への道が開拓された。また,ビリルビンオキシダーゼの全ての銅結合部位へのミュートーションを実現し,いくつかのミュータントが酵素活性を保持していることを発見したことにより,今後の構造・機能相関解明に弾みがつくものと期待される。電子移動タンパクと低分子化合物との研究例は多くあるが,様々の非共有的相互作用が可能なレドックスカップルとの一連の反応は検討されておらず,生体系における極めて高度の分子認識メカニズムの解明に光明を与えるものである。単離することに苦労したNOリダクターゼに関する研究は,ひととおりのキャラクタリゼーションを終了したことで一段落し,今後は分子進化という観点から,研究を展開する段階に来ており,スケールの大きなテーマとして発展できる可能性を秘めている。

*) 1998年4月1日金沢大学大学院自然科学研究科助教授

辻 康之(助教授)*)

A-1) 専門領域：錯体触媒化学

A-2) 研究課題：

- a) 遷移金属シリルおよびスタニル錯体の構造とそのフラクショナルな挙動に関する研究
- b) 有機ケイ素化合物の特性を活かした新規触媒反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 我々は以前にビス(スタニル)ビス(ホスフィン)白金錯体がねじれた平面4配位構造を有し、分子内回転をその原因とするフラクショナルな挙動を示すことを明らかにした。その後、我々はこのフラクショナルな挙動がビス(シリル)ビス(ホスフィン)白金錯体、さらにビス(スタニル)ビス(ホスフィン)パラジウム錯体に対しても認められることを明らかにした。
- b) 我々はこれまでにケイ素の酸素親和性を活かした新規錯体触媒反応を開発してきた。今回、トリメチルシリルシアニドをシアノ化試剤として用いるアリルエステル類のシアノ化反応とその反応機構を明らかにした。反応の選択性は極めて高く、中間体の π -アリル種を触媒中心金属上のシアノ基が触媒金属側から攻撃することを明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. TSUJI, T. KUSUI, T. KOJIMA, Y. SUGIURA, N. YAMADA, S. TANAKA, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "Palladium-Complex-Catalyzed Cyanation of Allylic Carbonates and Acetates Using Trimethylsilyl Cyanide," *Organometallics* **17**, 4835-4841 (1998).

Y. TSUJI, K. NISHIYAMA, S. HORI, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "Structure and Facile Unimolecular Twist-Rotation of *cis*-Bis(silyl)bis(phosphine)platinum and *cis*-Bis(stannyl)bis(phosphine)palladium Complexes," *Organometallics* **17**, 507-512 (1998).

B-4) 招待講演

辻 康之, 「ジスタニルおよびジシリル遷移金属ホスフィン錯体の構造とフラクショナルな挙動」, 第16回有機合成化学夏季大学, 岐阜, 1998年7月.

B-6) 学会および社会活動

触媒学会関西地区幹事(1997.1-).

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属シリルおよびスタニル錯体の構造とそのフラクショナルな挙動に関する研究に関しては、理論的な考察が必要であり現在進行中である。また、実際の触媒反応との関連を明らかにしてゆく必要がある。また、有機ケイ素化合物の特性を活かした新規触媒反応の開発に関しては、トリメチルシリルシアニド以外の試剤を用いる反応についての展開を計画している。

*) 1998年4月1日着任，1998年10月16日北海道大学触媒化学研究センター教授

錯体触媒研究部

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) 生体高分子の再構築：金属錯生成により塩基対を形成する人工 DNA (DNA のアルファベット拡張化による遺伝子発現制御)
- b) 生体高分子の再構築：生体分子認識素子を担持した大環状ペプチド金属錯体
- c) DNA 上に集積する自己集合型金属錯体：金属アンチセンスによる遺伝子発現制御, DNA を取り囲む自己集合型大環状金属錯体, 鋳型 DNA の情報転写・複製システム
- d) 金属酵素モデル：DNA ポリメラーゼ様活性をもつ多核金属錯体の構築
- e) 金属錯体を用いた抗ウイルス活性化化合物の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体高分子の再構築(金属錯生成により塩基対を形成する人工 DNA): DNA は核酸塩基間の相補的な水素結合により二本の鎖が特異的に会合し, 塩基対間のスタッキングにより二重らせん構造を形成する。この水素結合による会合力を他の力に置き換えることにより, どのような機能の発現が期待できるだろうか。本研究では, DNA のアルファベットを拡張することによる遺伝子コントロールを目指し, 金属錯生成により塩基対を形成する人工 DNA を設計, 合成した。この人工 DNA では, 天然の核酸塩基に代わり, 金属イオンと錯体を形成する *o*-phenylenediamine, catechol, *o*-aminophenol などを導入することにより, 水素結合ではなく金属錯生成により塩基対を形成する。よって, 金属イオンの種類, 酸化数, 濃度などによって, DNA 二重らせん構造の安定性や高次構造が大きく変化すると考えられ, 遺伝子発現制御への応用が期待される。今年度は, 上記 3 種の配位子型ヌクレオシドの合成ルートを確認し, アミダイト法およびトリエステル法によるオリゴヌクレオチドの合成を検討中である。
- b) 生体高分子の再構築(生体分子認識素子を担持した大環状ペプチド金属錯体): 環状ペプチドは, これまで主に生理活性物質(イオノフォア等)として注目され, その構造・機能相関に興味を持たれてきたが, 合成的な観点からみると, 一般的に環化反応の収率が低いため, 環状ペプチドを用いる生体機能の制御あるいは機能性分子の創製は立ち遅れていた。本研究では, 金属キレート能を有するシステインと, グリシンの繰り返し配列を持った直鎖状および環状ペプチドを非常に高い収率で合成することに成功した。本手法が, 金属錯体の種類やアミノ酸の種類に関わらず適用できる手法であれば, 様々の環状ペプチド金属錯体の合成が可能となる。本研究で合成された環状ペプチド金属錯体は, 環状ペプチド構造に加え, 正電荷を帯びた金属錯体部分をもつので, 水素結合や電荷相互作用により, アニオン種の認識が可能であると期待された。実際, 円二色性スペクトルにおいて, 様々なアニオン種(無機イオン, 有機アニオン, DNA)の存在下で強いシグナルが誘起された。これは, アニオン捕捉による宿主分子の大きな構造変化に伴うものであり, ダイナミックなアニオンセンシングに適用できるであろう。

- c) DNA 上に集積する自己集合型金属錯体：標的の基質の形、サイズ、電荷に応じた 2 方向に金属配位部分をもつ適当な配位子を設計・合成することにより、金属イオンの存在下、その基質を囲むような集合体を得ることが可能である。本研究では、金属の存在下で、DNA の周囲に集積化するロタキサン化合物を開発している。今回合成した化合物は、銑型がない場合は、金属イオンと錯生成しジグザク型の無限構造を形成することが予想されるが、DNA のように周囲が負の電荷を帯びている分子が共存すると、正の電荷をもっているこれらの金属錯体は、DNA の周囲の負の電荷と静電的に相互作用することにより DNA を取り巻くような構造をとりやすくなることが期待される。配位子の合成が終了し、現在、二重鎖 DNA や環状プラスミド等との相互作用を検討中である。本研究で合成する DNA ロタキサンは、金属錯体と DNA の全く新しい相互作用様式であり、遺伝子発現制御、遺伝子工学、遺伝子診断に適用できる可能性がある。この他に、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、二重らせん構造を形成する人工核酸の創製にも着手し、合成方法を確立した。
- d) 金属酵素モデル (DNA ポリメラーゼ様活性をもつ多核金属錯体の構築)：DNA ポリメラーゼ活性中心では二つの金属イオンが四つのカルボキシル酸素により架橋されている。DNA ポリメラーゼはヌクレオシド三リン酸を原料として DNA を伸長しているが、プライマー末端の 3' 水酸基はヌクレオシド三リン酸の 5' 位のリン酸基を攻撃することにより DNA を伸長し、ピロリン酸を副生成物として生成するという反応機構が提唱されている。本研究では、ヌクレオシド三リン酸とプライマー末端の 3' 水酸基を捕捉・活性化を行う多核金属錯体を設計し、その合成を進めている。
- e) 金属錯体を用いた抗ウイルス活性化合物の開発：これまでに、種々の大環状ポリアミン亜鉛錯体が抗エイズ活性をもつことを見出し、構造活性相関を検討してきた。その結果、単核の亜鉛錯体の Selectivity Index は 10 程度であるが、これを芳香族化合物をスペーサーとする二量体にするにより、数万のオーダーまで上昇することがわかった。これらは、正常 T 細胞とエイズウイルスの吸着を阻害することが明らかになりつつある。最近、亜鉛錯体とアジドチミジンを併用することにより抗エイズ活性が協同的に増強されること、また大環状ポリアミンコバルト錯体が抗サイトメガロウイルス活性を有することも見出している。T 細胞とウイルスの吸着阻害を示す上記のような薬剤はほとんど例がなく、このような作用機序の場合、他剤の併用による協同効果が期待できる。

B-1) 学術論文

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.* **3**, 259-267 (1998).

A. HATANO, H. MORISHITA, K. TANAKA and M. SHIONOYA, "Metal-Assisted Formation of Artificial Nucleic Acids," *Nucleic Acids Res., Symp. Ser.* **39**, 93-94 (1998).

K. TANAKA, H. CAO and M. SHIONOYA, "Double Strands Formation of Artificial DNAs Induced by Metal Complexation," *Nucleic Acids Res., Symp. Ser.* **39**, 171-172 (1998).

Y. OKAHATA, T. KOBAYASHI, K. TANAKA and K. SHIMOMURA, "Anisotropic Electric Conductivity in an Aligned DNA Cast Film," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6165-6166 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, H. CAO and M. SHIONOYA, "Supramolecular Structures of Artificial DNAs," *Proceedings of the XXIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry* (1998).

K. SHIGEMORI, K. TANAKA and M. SHIONOYA, "An Efficient Strategy for the Liquid-Phase Synthesis of Cyclic Metallopeptides," *Proceedings of the International Congress on Recent Development and Future Prospects on Metal-Assembled and Cluster Compounds* (1998).

B-4) 招待講演

塩谷光彦, 「金属錯体によるDNAの機能制御」, 第3回生物分子化学研究会, 徳島大学, 1998年1月.

塩谷光彦, 「抗エイズウイルス活性をもつ大環状ポリアミン化合物の分子設計」, 国立名古屋病院セミナー, 名古屋, 1998年3月.

M. SHIONOYA, "Supramolecular Structure of Artificial DNAs," XXIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Hawaii, June 1998.

塩谷光彦, 「人工DNAの合成と機能化」, 日本物理学会 1998年秋の分科会, 琉球大学, 1998年9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-).

学会誌編集委員

日本薬学会ファルマシアトピックス専門委員(1993-95).

Coordination Chemistry Reviews, Guest Editor (1998-).

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(1998-1999).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学薬学部, 「創薬科学特論 III」, 1998年7月13日.

C) 研究活動の課題と展望

生物は最も高次の機能をもつ分子の集合体であり, 原子・分子のレベルからマクロな組織に至る構造の階層性と機能の階層性が極めて密接に対応している。当研究室では, 生物に見られる高次の構造・機能を発想の原点とする, あらゆる元素の特性を生かした機能分子(生体酵素様触媒, 医薬品, バイオマテリアル), およびそれらが有機的に連携した機能分子システム(情報転写, 自己複製, 多段階反応)の創製を目指している。新しい生体様機能分子システムの世界を切り拓くためには, 複数の原子や分子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含め, あらゆる元素を組み合わせた自由度の大きい分子設計が必要である。

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：

- a) 二酸化炭素由来の金属 - CO 結合の還元的活性化による CO₂ の多電子還元反応
- b) プロトン濃度勾配からの自由エネルギー変換反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二酸化炭素と 4 級アルキルアンモニウム塩を出発原料とする選択的ケトン合成法の確立
- b) 二酸化炭素由来のアシル基のカップリング反応による 3 つの炭素 - 炭素結合生成を伴う二酸化炭素還元反応の開発
- c) チオレン配位子の電子受容性を利用した硫黄上での酸素分子の活性化
- c) 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

H. NAKAJIMA, K. TSUGE and K. TANAKA, "Oxide Transfer Reaction from Carbonate to Metal-CO Complex, Affording Metal- η^1 -CO₂ Complex and Carbon Dioxide," *Chem. Lett.* 485 (1997).

M. M. ALI, H. SATO, T. MIZUKAWA, K. TSUGE, M. HAGA and K. TANAKA, "Selective formation of HCO₂⁻ and C₂O₄²⁻ in electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by mono- and di-nuclear ruthenium complexes," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 249 (1998).

K. TANAKA, Y. KUSHI, K. TSUGE, K. TOYOHARA, T. NISHIOKA and K. ISOBE, "Catalytic Generation of Oxalate through Activation of Two CO₂ Molecules on [(IrCp*)₂(Ir- η^4 -Cp*CH₂CN)(μ_3 -S)₂]," *Inorg. Chem.* **37**, 120 (1998).

H. NAKAJIMA, K. TSUGE, K. TOYOHARA and K. TANAKA, "Stabilization of [Ru(bpy)₂(CO)(η^1 -CO₂)] and Unprecedented Reversible Oxide Transfer Reactions from CO₃²⁻ to [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and from [Ru(bpy)₂(CO)(η^1 -CO₂)] to CO₂," *J. Organometallic Chem.* (Invited paper) **569**, 61-69 (1998).

M. KURIHARA, S. DANIELE, M. TSUGE, H. SUGIMOTO and K. TANAKA, "Synthesis and Characterization of Ruthenium Terpyridine Dioxolene Complexes: Resonance Equilibrium between Ru^{III}-catechol and Ru^{II}-semiquinone Forms," *Bull. Chem. Soc. Jap.* **71**, 867-875 (1998).

H. SUGIMOTO, K. TSUGE and K. TANAKA, "Novel Intramolecular Rearrangement of Hepta-Coordinated Rhenium(V) Complex with Catecholato and Terpyridine Ligands," *Chem. Lett.* 719-720 (1998).

K. TSUGE and K. TANAKA, "First Artificial Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity," *Chem. Lett.* 1069 (1998).

M. M. ALI, H. SATO, K. TANAKA, M. HAGA, A. YOSHIMURA and T. OHNO, "Two-electron reduction of [(bpy)₂Ru(dmabbbpy)]₃Ru⁸⁺ from (BNA)₂ via photoinduced electron transfer [dmabbbpy = 2,2'-Bis(N-methylbenzimidazole-2-yl)-4,4'-bipyridine]," *Inorg. Chem.* **37**, 6176 (1998).

B-3) 総説、著書

K. TANAKA, "Reduction of CO₂ Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)* **71**, 17-29 (1998).

田中晃二, 「金属錯体利用による二酸化炭素の変換 - 二酸化炭素の還元 - 」, *化学と工業* **51**(9), 1424-1427 (1998).

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 (EUCR-V), Chengdu (China), September 1997.

K. TANAKA, "Carbon-Carbon Bond Formation in Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Metal Complexes," Symposium on Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Catalytic, Electrocatalytic and Photocatalytic, Spring ACS National Meeting, Dallas, Texas, March 1998.

K. TANAKA, "Selective Formation of Ketones by electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Metal Complexes," International Symposium on Inorganic and Organometallic Chemistry, Chuncheon (Korea), September 1998.

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(1990-93).

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(1990-94).

第8回生物無機化学国際会議組織委員(1995-97).

文部省・学振等の委員会委員

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-94).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長(1992-94).

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-).

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- η^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：孤立空間の構築
- b) 遷移金属を活用した自己集合性分子システム：孤立空間における新現象
- c) 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

分子が自発的に集合することによって、もともと個々の分子が持っていなかった性質や機能を発現する系は、ミセル、二分子膜、液晶物質等々数多くの例が報告されてきた。このような分子集合を実現するための駆動力としては多くの場合、弱い分子間力や水素結合が利用されてきた。これに対し、我々は、より強い結合性を有し、かつ結合形成に明確な方向性を持つ配位結合に着目し、境界の定まった分子集合体がこれまでにない安定性と精密さをもって自発的かつ定量的に自己集合することを明らかにしてきた。今年度はこのような概念に基づき、主に以下に示す成果を得た。

- a) シス位を保護したPd(II)錯体へのポリピリジル配位子の架橋配位を利用してナノメートルスケールに到達するボウル型三環構造の六核錯体が定量的に自己集合することを見出した。また、三次元的に閉じた構造も種々構築した。すなわち、(1) 3種10成分から三次元かご構造が内部連結したカテナン型三次元錯体が効率良く自己集合することを見出した。(2) 平面的な三座配位子を用い、 M_6L_4 型の三次元かご型Pt(II)六核錯体を高収率で得た。(3) 約20の長さを持つチューブ構造の自己集合に成功した。(4) 三次元的に完全に密閉されたカプセル型分子を24成分から定量的に自己集合させた。
- b) M_6L_4 型三次元錯体の内部空孔を利用して、分子の新現象を探索した。この錯体はカルボラン(直径約8 Å)やアダマンタン等の球状分子を4分子包接することを見出した。また、三次元空孔の入口より大きい基質を空孔内に閉じ込めることに成功した。アゾベンゼンの錯形成では空孔内にシス体のみが選択的に2分子取り込まれ、取り込まれたシス体は空孔内で一週間以上安定に立体化学を保持することが明らかになった。同様に、4,4'-ジメチルスチルベンの場合にもシス体が2分子取り込まれ、そのNOE差スペクトルから、これらの基質はテニスボール型に集合していることが示された。さらに、三次元錯体の内部空孔ではDiels-Alder付加体が促進されることがわかった。また、シクロヘキサジエンの不均化やアリルベンゼンの異性化を定量的に触媒することがわかった。
- c) 一方、自己集合で得られる精密ナノ構造の機能発現を目的として、得られた構造体の自己集積化についても研究を行った。Pd(II)大環状四核錯体の四隅に配置した遷移金属に対し、Pt(IV)錯体を反応させ、四核錯体が集積化した混合原子価錯体得られることを明らかにした。また、 $Cd(NO_3)_2$ とフッ素を含む柔軟な配位子から、ゲストの大きさに対応して自在に伸縮する柔軟な二次元網目状包接錯体が自己集積した。この錯体では比較的広範なゲストに対してオーダーメイドで包接錯体がつくることがわかった。

B-1) 学術論文

M. FUJITA, M. AOYAGI, F. IBUKURO and K. OGURA, "Made-to-Order Assembling of [2]Catenanes from Palladium(II)-

Linked Rectangular Molecular Boxes," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 611-612 (1998).

M. FUJITA, O. SASAKI and K. OGURA, "Self-assembled Molecular Ladders," *New. J. Chem.* 189-191 (1998).

M. FUJITA, M. AOYAGI and K. OGURA, "Coordination Polymers Self-Assembling from Cadmium(II) Ions and Flexible Pyridine-based Bridging Ligands," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1799-1804 (1998).

M. FUJITA, S.-Y. YU, T. KUSUKAWA, H. FUNAKI, K. OGURA and K. YAMAGUCHI, "Nanometer-sized Macrotricyclic Complexes Self-assembled from Ten Small Component Molecules," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37**, 2082-2085 (1998).

F. IBUKURO, T. KUSUKAWA and M. FUJITA, "A Thermally Switchable Molecular Lock. The Guest-Templated Synthesis of a Kinetically Stable Nano-Sized Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8561-8562 (1998).

B-4) 招待講演

藤田 誠, 「Pd (II) および Pt (II) 大環状四核錯体からの混合原子価錯体の形成」, 研究会「擬一次元鎖八口ゲン架橋白金系混合原子価錯体の化学と物理」, 名古屋大学, 1998年1月.

藤田 誠, 「錯体化学を基盤とする自己組織性集合分子系の構築」, 九州大学機能物質科学研究所講演会, 九州大学機能物質科学研究所, 1998年1月.

藤田 誠, 「自己集積するポリマー: 配位結合高分子」, 第9回精密重合フォーラム討論会「精密重合錯体を生み出す宝庫: 有機金属化学」, 日本化学会化学会館, 1998年1月.

藤田 誠, 「自己集合による三次元超分子の構築」, 日本化学会第74春季年会 特別企画, 同志社大学, 1998年3月.

藤田 誠, 「錯体化学を基盤とする自己組織性集合分子系の構築」, 有機合成夏季大学, 岐阜市県民文化ホール「未来会館」, 1998年7月.

藤田 誠, 「遷移金属を活用した自己集合性分子システム: ナノ構造の組織化と機能化」, 東海ミニシンポジウム, 愛知厚生年金会館, 1998年8月.

藤田 誠, 「遷移金属を活用した自己集合性分子システム: ナノ構造の組織化と機能化」, 錯体化学若手の会中部東海地区勉強会, 岡崎コンファレンスセンター, 1998年10月.

藤田 誠, 「自己集合を利用するナノスケール構造の構築」, 合同研究会「分子物理化学の新展開」「化学動力学理論の新展開」, 岡崎コンファレンスセンター, 1998年10月.

藤田 誠, 「自己集合による孤立空間の構築と機能発現」, 東京大学工学系研究科化学生命系講演会, 東京大学, 1998年11月.

M. FUJITA, "Metal-directed Organization of Nanostructures," The Taniguchi Conference on Polymer Science Towards the 21st Century, Kyoto, May 1998.

M. FUJITA, "Metal-directed Organization of Three-Dimensional Synthetic Receptors," The Eight Japan-Corea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Kyoto, May 1998.

M. FUJITA, "Self-Assembly of Catenanes and Cages Through Coordination," 1998 Goron Research Conference in Inorganic Chemistry, Rhode Island (U.S.A.), July 1998.

M. FUJITA, "Metal-mediated self-assembly of functional nanostructures," 33rd International Conference on Coordination Chemistry, Florence (Italy), August 1998.

M. FUJITA, "Self-Assembly of Functional Nanostructures Possessing Transition Metals in Their Backbones," 1998 Gordon Conference on Organic Structures and Properties, Fukuoka, September 1998.

M. FUJITA, "Metal-mediated self-assembly of functional nanostructures," The 4th European Research Conference on Supramolecular Chemistry, Rolduc (Netherland), September 1998.

M. FUJITA, "Metal-mediated organization of three-dimensional nanostructures," 1st International Symposium on Design and Control of Advanced Molecular Assembly System, Fukuoka, November 1998.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第 62 回岡崎コンファレンス実行委員(1999).

学会誌編集委員

Crystal Engineering (Elsevier)編集委員

科学研究費の研究代表者、班長等

科学技術振興事業団「単一分子・原子レベルの反応制御」領域 研究代表者

C) 研究活動の課題と展望

ナノスケールやメゾスケールからミクロスケール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、ミ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・ミ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、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高振動励起状態の理論的研究
- b) 大気環境化学に関連する素反応のポテンシャル面とダイナミクス
- c) 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

a) CH_3CO ラジカルの解離速度定数 $k(E)$ は RRKM 理論からの予想より一桁以上小さいことが鈴木 (分子研) らの実験で示されている。実験結果と RRKM 理論の不一致の原因として、実際の解離障壁がこれまでの ab-initio 計算より高いこと、RRKM による見積りでポテンシャル面の非調和性が十分に考慮されなかったこと、あるいは、反応で生成される CH_3CO ラジカルの過剰エネルギーの分布が偏っていることなどが示唆される。我々は、Valence Bond 型のモデル電子ハミルトニアンをトラジェクトリーの各ステップで対角化して得られたポテンシャル面上において、IVR、解離反応動力学を解析することで原因を考察している。

HCP 分子の電子励起状態における振動前期解離反応の動力学的研究を行った。実験的には、東北大学の三上教授グループが、電子励起状態 $1^1\Delta$ における回転線の中に長寿命のものと短寿命のものが混在していることを見出ししている。そこで、波束動力学計算を行うためのポテンシャル曲面を作成し、Renner-Teller 結合を考慮した前期解離過程の動力学計算を行っている。

b) 昨年より OCS の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と紫外光解離ダイナミクスの研究を行っている。非経験的分子軌道計算により励起状態のポテンシャルエネルギー面を求め、得られたポテンシャル曲面上で量子波束計算を行った。その結果、 A ($1^1\Delta$) 状態を経た解離過程では基底状態との非断熱遷移が、解離生成物 (CO) の回転分布を説明する上で重要な役割を果たしていることを見出した。しかしながら、実験的にブロードな吸収が得られている吸収帯に対応する理論計算は吸収スペクトルに鋭い構造を予測した。振動励起した初期状態からの光解離過程について新たに波束計算を行った結果、零点振動準位 ($0,0^0$) からの吸収よりも強い吸収強度を示すことがわかった。

化学反応の量子動力学は反応確率 $N(E)$ に反映されており、理論的に $N(E)$ を求める事ができれば、直接反応のミクロカノニカルな速度定数 $k(E)$ 、あるいは温度依存性 $k(T)$ も導出できる。我々は、Seideman, Miller らの probability operator の方法を現実の 4 原子分子以上の化学反応に応用し、多原子系の反応確率を求めるために、Green 関数そのものを評価するのではなく、状態ベクトルへの作用を大次元連立方程式の反復解法によって評価する方法を提案した。我々の方法は Preconditioner を用いて反復的に Green 関数を評価する Born 展開に類似しており、Preconditioner が $G(E)$ に近いほど、GMRES, Davidson 法などの Krylov 部分空間法の収束は加速される。これまでに、行列サイズの数パーセントの幅の帯行列でも収束が得られ、逆行列として作用させるために必要な演算量を

激減させることを示した。

- c) C_{84} は C_{76} について大量に得られている高次フラレンであり、24個の構造異性体が存在するが、実験的に全ての異性体の構造を予測することは困難である。本研究では非経験的分子軌道法による大規模な理論計算を行い、 C_{84} (C_2 , D_2 , D_{2d})異性体の赤外スペクトル及びRamanスペクトルにおける振動構造を理論的に求め、異性体の同定における指針を得た。基底関数には STO-3G, 3-21G 及び、D95V 基底を用い、それぞれの対称性において、制限付き HF 計算による構造の最適化と調和振動解析を行った結果、赤外及び Raman スペクトルにおいて、異性体に固有の幾つかの特徴を見いだした。 D_2 異性体間では、650, 1670, 1850 cm^{-1} 付近のピークが、 C_2 異性体間では 900 cm^{-1} 以下の振動領域と 1300, 1610, 1980 cm^{-1} 付近のピークが、それぞれ各異性体を同定する「指紋」となることがわかった。また、1300 cm^{-1} 以上の振動モードは C_{84} 分子の炭素ケージに沿った面内の振動モードであり、1000 cm^{-1} 以下の振動モードは C_{84} 分子の炭素ケージの面に垂直な方向に炭素原子が運動するいわゆる、breathing であることを明らかにした。また、1000-1200 cm^{-1} の領域に赤外吸収スペクトルの窓領域が存在することがわかった。

B-1) 学術論文

T. SUZUKI, H. KATAYANAGI, S. NANBU and M. AOYAGI, “Nonadiabatic Bending Dissociation in 16 Valence Electron System OCS,” *J. Chem. Phys.* **109**, 5778 (1998).

S. I. GHEYAS, T. URIS, S. HIRANO, H. WATANABE, S. IWATA, M. AOYAGI, M. NISHINO and H. OGAWA, “Chemisorption of Deuterium on an Ultrathin Ge Film Deposited over Si(100)-2×1: Existence of a Dideuteride Phase,” *Phys. Rev. B* **58**, 9949-9954 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

大気化学反応、燃焼反応等の化学反応素過程を理解する上で重要な、分子内エネルギー移動と反応の統計性・選択性、非断熱遷移過程、を主な研究課題としている。今後、具体的な研究対象を表面反応、生体内化学反応等、化学的に興味のある大規模系へ拡大してゆく上で必要な、電子状態計算手法の開発や、多自由度系の動力学計算手法について研究を進める。ここでは、大規模系の電子状態直接計算と動力学計算を融合した全自由度を陽に取り扱う方法論の他に、分子内エネルギー移動と反応の統計性・選択性に基礎を置いた自由度の分離が可能な方法論の開発を目指す。

分子制御レーザー開発研究センター

佐藤 信一郎 (助教授)

A-1) 専門領域：レーザー分光学、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 巨大超高リユードベリ分子の緩和ダイナミクス
- b) ファンデルワールス錯体カチオン内の分子間相互作用
- c) 位相・波形の制御された極短パルス光源の開発と化学反応制御への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相・分子線中の分子をイオン化ポテンシャルより僅かに低エネルギー側(数 cm^{-1})にレーザー光励起すると、主量子数(n)の非常に大きい($n > 100$)超高リユードベリ状態を比較的安定に生成することが出来る。この状態にある分子は非常に大きな電子軌道半径(サブ μm)を持ち、巨大超高リユードベリ分子と呼ばれ、理論・実験の両面から研究が進められている。通常、分子は電子の動きにくらべ核の動きが遅い、いわゆるボルンオープンハイマー近似が成り立っているが、巨大超高リユードベリ分子においては、電子の周回運動のほうが核の運動より遅い逆ボルンオープンハイマー近似が成り立つと予想され、通常とは全く異なる振動回転 - 電子相互作用が期待される。これらの相互作用は分子サイズ(回転)や振動回転相互作用の大きさ等により変化すると考えられるが、簡単な2原子分子と多原子分子(ベンゼン等)では、明らかに多原子分子において振動回転 - 電子相互作用によるリユードベリ系列間遷移が顕著に起きることをみいだした。
- b) 分子間力の研究手段として、超音速ジェット中に生成するクラスター分子を研究対象とすることはもはや定番となりつつあるが、我々はZEKE光電子分光法の特長を生かして、中性 - カチオン間の分子間力の変化に着目して研究している。中性芳香族 - 希ガスvdW錯体では主たる分子間力は分散力であり、イオン化すると電荷 - 電荷誘起双極子(CCID)相互作用が新たに加わる。ZEKE光電子分光法によりCCID相互作用のエネルギーや、分子間振動、ジオメトリー変化、立体障害の影響等について新たな知見が得られている。
- c) 光解離や光異性化等の光化学反応において、光励起された波束は、個々の反応座標のポテンシャル局面によって決まる量子準位に即した運動をする。同一波長の極短パルス光による多光子励起では、この波束の運動を反応生成物の基底状態へむけて最適に誘導することは出来ない。最適に誘導するためには、ポテンシャルの非調和性に即した多波長の極短パルス列を、波束の時間発展に合致したタイミングで用意しなければならない。このための位相・波形の制御されたレーザー光源の開発を進めている段階である。即ち、チタンサファイアレーザーの出力をグレーティングペアとコンピューター制御された液晶空間マスクにより波形加工し再生増幅により多光子励起に十分な出力を得た後、OPG・Aにより波長変換するシステムである。

B-1) 学術論文

H. INOUE, S. SATO and K. KIMURA, "Observation of van der Waals Vibrations in Zero Kinetic energy (ZEKE) Photoelectron Spectra of Toluene-Ar van der Waals Complex," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 125-130 (1998).

H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA, "Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of the Benzen-N₂ and Fluorobenzene-N₂ van der Waals Complexes," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 131-136 (1998).

S. SATO, K. IKEDA and K. KIMURA, "ZEKE Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Force-Field Calculation of 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene," *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 137-142 (1998).

T. VONDRAK, S. SATO and K. KIMURA, "Cation Vibrational Spectra of Indole and Indole-Argon van der Waals Complex. A Zero Kinetic Energy Photoelectron Study," *J. Phys. Chem. A* **101**, 2384-2389 (1997).

S. SATO and K. KIMURA, "One- and Two-Pulsed Field Ionization Spectra of NO. High-Lying Rydberg States near Ionization Threshold," *J. Chem. Phys.* **107**, 3376-3381 (1997).

H. SHINOHARA, S. SATO and K. KIMURA, "Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Study of Fluorobenzene-Argon van der Waals Complexes," *J. Phys. Chem. A* **101**, 6736-6740 (1997).

C) 研究活動の課題と展望

フェムト・ピコ秒レーザーシステムの導入立ち上げにともない、極短パルスの波形制御技術の開発と化学反応制御の研究に研究室の力点を置いていきたい。また巨大超高リユードベリ分子についても、これまでナノ秒レーザーとパルス電場検出の組み合わせで研究してきたが、これからはフェムト・ピコ秒レーザーと光誘起リユードベリイオン化検出の組み合わせで、より早い時間領域でのダイナミクスに迫っていきたい。

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
- f) 新真空紫外域光学窓材

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：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) 紫外波長可変固体レーザー：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 10 mJ 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) 非線形光学：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) 青色半導体レーザー：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) 超高速分光：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、化合物半導体である InAs において、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び気体に関する超高速遠赤外分光の実験を行っており、成果をあげている。
- f) 新真空紫外域光学窓材：紫外、および深紫外波長領域におけるレーザー結晶に関するノウハウを用いて、放射光に用いることが可能な新しい真空紫外領域の窓材の研究を課題研究として行っており、いくつかの新結晶の開発に成功している。

B-1) 学術論文

Z. LIU, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV, S. L. KORABLEVA, A. K. NAUMOV and V. V. SEMASHKO, "Tunable ultraviolet short-pulse generation from a Ce:LiCAF laser amplifier system and its sum-frequency mixing with an Nd:YAG laser," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1A/B), L36-L38 (1998).

N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(2A), L125-L126 (1998).

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce³⁺:LiLuF₄ laser with direct pumping by the fifth harmonic of a Nd:YAG laser," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 13-15 (1998).

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs and its polarization and spatial properties," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 370-373 (1998).

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, N. SARUKURA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-solid-state, THz-radiation source using a femtosecond mode-locked laser with a saturable Bragg reflector in a magnetic field," *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **19**, 367-369 (1998).

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA and Z. LIU, "High average-power THz-radiation from femtosecond laser-irradiated InAs in a magnetic field and its elliptical polarization characteristics," *J. Appl. Phys.* **84**, 654-656 (1998).

N. SARUKURA, Z. LIU, S. IZUMIDA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, "All-solid-state tunable ultraviolet sub-nanosecond laser with direct pumping by the fifth harmonic of an Nd:YAG laser," *Appl. Opt.* **37**, 6446-6448 (1998).

Z. LIU, S. IZUMIDA, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, S. L. BALDOCHI and T. FUKUDA, "High-pulse-energy, all-solid-state, ultraviolet laser oscillator using large Czochralski-grown Ce:LiCAF crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, (1998).

T. DEGUCHI, T. AZUHATA, T. SOTA, S. CHICHIBU, N. SARUKURA, H. OHTAKE, T. YAMANAKA and S. NAKAMURA, "Nanosecond pump-and-probe study of wurtzite GaN," *Material Science and Engineering B* **50**, 180-182 (1997).

和泉田真司、小野晋吾、大竹秀幸、劉 振林、猿倉信彦、「短パルステラヘルツ電磁波集光特性の測定」、*レーザー研究* **26**, 551-553 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO and T. YAMANAKA, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs and its polarization and spatial properties," ASSL '98, paper AMB11.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, T. YAMANAKA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "All-solid-state, THz-radiation source using a femtosecond mode-locked laser with a saturable Bragg reflector in a magnetic field," ASSL '98, paper AWB6.

N. SARUKURA, Z. LIU, H. OHTAKE, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce³⁺:LiLuF₄ laser with direct pumping by the fifth harmonic of a Nd:YAG laser," ASSL '98, paper PD12.

H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S.ONO and N. SARUKURA, "Intense THz radiation from femtosecond laser irradiated InAs under a high magnetic field and its polarization and spatial properties," Radiative Processes and Dephasing in Semiconductors '98, paper RTuD7.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, N. SARUKURA, Y. SEGAWA, T. ITATANI, T. SUGAYA, T. NAKAGAWA and Y. SUGIYAMA, "Intense THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CWF49.

N. SARUKURA, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, Z. LIU, S. ONO and T. YAMANAKA, "Sub-mW, short-pulse THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a magnetic field," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CTuB5.

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, "All-solid-state UV tunable picosecond Ce³⁺:LiLuF₄ laser pumped at 213 nm," Conference on Lasers and Electro-Optics '98, (Optical Society of America, Washington, D.C.,1998), paper CWF40.

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII, R. Y. ABDULSABIROV and S. L. KORABLEVA, "All-solid-state tunable ultraviolet Ce activated fluoride laser systems directly pumped by the fourth and fifth harmonic of Nd:YAG lasers," Nonlinear Optics (IEEE/LEOS), Hawaii, August 10-14, 1998, paper ThC7.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA, "Spectrum control of intense THz radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses," Nonlinear Optics (IEEE/LEOS), Hawaii, August 10-14, 1998, paper WD4.

Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, N. MUJILATU, S. L. BALDOCHI and T. FUKUDA, "30-mJ pulse from ultraviolet laser oscillator using large Czochralski-grown Ce:LiCAF crystal," OSA Annual Meeting 1998, paper PD11.

S. IZUMIDA, S. ONO, Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Spectrum control of THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with chirped pulses," OSA Annual Meeting 1998, paper PD19.

Z. LIU, H. OHTAKE, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII and R. Y. ABDULSABIROV, "All-solid-state tunable ultraviolet picosecond Ce:LuLiF₄ laser," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.92.

Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, M. A. DUBINSKII and R. Y. ABDULSABIROV, "Tunable Ultraviolet Short-Pulse Generation from a Ce:LiCAF master oscillator and power amplifier system," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.93.

T. ITATANI, T. IMAOKA, T. NAKAGAWA, K. MATSUMOTO, M. WAKAKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "Photoconductive Switches with Antenna Structures Fabricated by Using an Atomic Force Microscope," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.135.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, T. YAMANAKA and N. SARUKURA, "High average power THz-radiation from femtosecond laser irradiated InAs under the magnetic field," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.136.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and N. SARUKURA, "Intense THz-radiation generation from an intracavity saturable Bragg reflector in a magnetic field," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, 1998, p.137.

Z. LIU, H. OHTAKE and N. SARUKURA, "All-solid-state tunable ultraviolet Ce activated fluoride laser systems directly pumped by the fourth and fifth harmonic of Nd:YAG laser," 1998 International Photonics Conference, paper F-PO29.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA, "THz radiation from InAs under magnetic field and its spectrum control," IEEE International conference on terahertz electronics, 1998, pp. 201-203.

H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA, S. ONO and N. SARUKURA, "THz radiation from InAs under magnetic field and its spectrum control," The 194 th meeting of the electrochemical society, 1998, p. 999.

B-3) 総説、著書

猿倉信彦, 講演会報告「THz 電磁波の発生とその応用」, *応用物理* **67**, 728 (1998).

緑川克美、中田芳樹、藤田雅之、伊沢孝男、斉藤徳人、小山二三夫、吉村政志、森 勇介、山川考一、猿倉信彦、
玉木祐介、迫田和彰, 「CLEO/IQEC'98 報告」, *レーザー研究* **26**, 631-651 (1998).

猿倉信彦, 「Ultrafast Phenomina'98 報告」, *レーザー研究* **26**, 759-761 (1998).

大竹秀幸、猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, *レーザー研究* **26**, 527-530 (1998).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, H. OHTAKE, Z. LIU, S. IZUMIDA and S. ONO, "Spectrum control of intense THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femto-second laser pulses," 1998 International Photonics Conference, December 1998.

H. OHTAKE, "Spectrum control of intense THz-radiation from InAs under magnetic field irradiated with stretched femtosecond laser pulses," International Workshop on Current Topics of Laser Technology, March 1998.

N. SARUKURA and Z. LIU, "Ultraviolet short pulse generation from an all-solid-state Ce activated laser system," fifth International Workshop on Femtosecond Technology, February 1998.

N. SARUKURA, Z. L. LIU and H. OHTAKE, "Tunable Ultraviolet Sub-Nanosecond Pulses from All-Solid-State Laser Systems Based on Ce-Activated Fluorides," International Conference on Lasers '98, December 1998.

猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, FEL 研究会, 関西学院大学, 1998 年 1 月.

猿倉信彦, 「Advanced Solid State Laser'98 国際学会報告」, 第 4 回光学材料・デバイス研究会, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「磁場を用いた THz 電磁波の増強」, テラヘルツ電磁波放射に関する研究会, 大阪大学, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「磁場を用いた THz 電磁波の増強」, 応用物理学学会 THz 電磁波の発生とその応用」シンポジウム, 1998 年 3 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 平成 10 年度 KAST 研究報告会, 1998 年 6 月.

猿倉信彦, 「CLEO/IQEC'98 会議報告」, 光エレクトロニクス第 130 委員会, 1998 年 6 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 第 2 回光量子源専門部会, 1998 年 7 月.

猿倉信彦, 「磁場による THz 電磁波の高出力化」, 第 1 回テラフォトニクス研究会, 1998 年 8 月.

猿倉信彦, 「新波長領域での極短パルスレーザーの可能性」, 理研フォーラム, 1998 年 8 月.

猿倉信彦, 「テラヘルツ電磁波の発生と医学応用」, レーザー医学会, 1998 年 9 月.

猿倉信彦, 「高出力遠赤外光発生装置」, 新技術フェア, 1998 年 10 月.

猿倉信彦, 「磁場による半導体からのテラヘルツ電磁波放射の増強」, レーザ・量子エレクトロニクス研究会 (電子情報通信学会), 1998年10月.

猿倉信彦, 「新紫外波長可変固体レーザー」, 第2回テラフォトニクス研究会, 1998年11月.

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞(1994).

猿倉信彦, レーザー研究論文賞(1998).

和泉田真司, 大幸財団学芸奨励生(1998).

劉 振林, レーザー学会優秀論文発表賞(1998).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

FST'99 実行委員会(1998-).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE(1998-).

応用物理学会プログラム委員(1997-).

電気学会光量子デバイス技術委員(1998-).

レーザー学会年次大会実行委員(1998-).

レーザー学会中部支部組織委員(1998-).

学術雑誌編集委員

レーザー学会編集委員(1997-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所客員助教授(1998.4-1998.9).

宮崎大学工学部非常勤講師(1998.10-1999.3).

理化学研究所非常勤フロンティア研究員(1996.4-).

工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員(1994.4-1995.3, 1998.7-1998.9).

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員(1998.5-).

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。現在, 我々のグループでは, 強磁場印加すのもとで, 平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源の開発に成功している。この光源を用いて, 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っており, 様々な興味深い現象を発見してきているため, 光による物性制御などの実現が現実味を帯びてきている。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。現在、ロシア、東北大学との共同研究による Ce:LiCAF 結晶を用いて、大出力紫外レーザーの開発を行っている。この共同研究により、200 nm 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考えられている。

平等拓範(助教授)*)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、光エレクトロニクス、レーザー物理、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) 半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの開発研究
- b) 新型固体レーザー材料の開発研究
- c) 新しい非線形光学波長変換方式と応用の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 90年代に入り、Yb:YAGは、レーザー励起により高性能なレーザーとなり得ることが見出された。以来、当研究室は先導的な研究を行ってきた。Yb:YAGは高出力、高効率発振が可能と言われながらも準四準位レーザーであるため、励起状態に敏感であり、高密度励起が実現されない場合は、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源として有用な半導体レーザーは、ビーム品質が劣悪であるため、その高密度励起光学系の設計を困難にしていた。そこでモード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を半導体レーザー励起固体レーザーの設計に利用し最適化を図った。現在、長さ400 μm のYb:YAGマイクロチップ結晶から、常温で、スロープ効率60%、CWで3Wの出力を確認している。また、蛍光幅が、10nmと従来のNd:YAGに比べ10倍以上広いばかりでなく、アップコンバージョン損失が無いため上記構成で30nmに及ぶ広帯域波長可変動作を確認した。このことは、高平均出力の超短パルスレーザーとしての可能性を示唆するものと考えている。
- b) 日本に伝統的なセラミックスのフレキシブルな材料設計の可能性を利用した新型固体レーザー材料について開発研究を行っている。YAG単結晶では不可能であった、4 at.%以上のNd高濃度添加YAGセラミックスを開発した。さらにマイクロチップレーザーに適用し、従来のNd:YAG単結晶の4倍の出力を得ることに成功した。一方、固体レーザーの励起に伴う発熱は、材料の機械的な歪みを引き起こし、破壊に至るばかりでなく、それ以前に熱複屈折効果や熱レンズ効果によるビーム品質の劣化や出力低下が生ずるためレーザー出力を制限してきた。最近、熱効果を緩和できる複合材料によるレーザーの高性能化をYb:YAGやEr:ガラスレーザーにおいて実証してきたが、光学接着剤を用いていたため制約があった。今回は、セラミックスのフレキシブルな特性を用いることにより原子レベルでの材料の複合化に成功した。今後、この新材料の特性を詳細に調べレーザー共振器に適用する予定である。
- c) 今回開発した共振器内部SHG型Yb:YAGマイクロチップレーザーでは、数100mW級の単一周波数青緑色発生が得られる。また、514.8～525.7nmと10.9nm(12.4THz)にわたる波長可変特性も確認した。この応用として、Fe:LiNbO₃結晶のフォトリフラクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に成功した。同一空間への多重記録が可能な波長多重型ホログラフィック体積メモリは、次世代の超高密度光メモリとして、その研究、開発が精力的に進められている。また、上記手法では、バルク光学結晶による非線形波長変換を試みたが、これには幾つかの致命的な制限がある。近年開発された擬似位相整合法では、位相整合が不可能とされていた材料においても非線形波長変換を可能にする。例えば天然に豊富に存在する水晶は、安定で堅牢であるだけでなく200nm以下の短波長領域までの透過特性を有する。しかし、位相整合が不可能であっただけでなく、自発分極を持たないため擬似位相整合LiNbO₃などで行われてきた電界ポーリングも不可能である。これに対し、応力に

よる擬似位相整合法を検討し,その可能性を見出した。今後も,従来は発生が不可能または困難とされてきた紫外域や中・遠赤外域光の高効率発生やCW発生法を目指した新しい非線形波長変換方式を検討する予定である。

B-1) 学術論文

T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER, "Modeling of end-pumped quasi-three-level lasers by using a M^2 factor and cw operation of tunable Yb:YAG miniature lasers," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **10**, 189-191 (1997).

T. TAIRA, W. M. TULLOCH and R. L. BYER, "Modeling of quasi-three-level lasers and operation of CW Yb:YAG lasers," *Appl. Opt.* **36**, 1867-1874 (1997).

T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER, "Diode-pumped tunable Yb:YAG laser at room temperature: Modeling and experiment," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**, 100-104 (1997).

T. ITO, T. TAIRA and T. KOBAYASHI, "Q-switching and mode selection of coupled-cavity Er,Yb:glass lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L206-L208 (1997).

Y. YAMAMOTO, T. Ashida, S. KURIMURA and Y. UESU, "Two-dimensional observation of the Maker fringe and its application to the poling state evaluation of ferroelectric domains," *Appl. Opt.* **36**, 602-605 (1997).

S. KURIMURA and Y. UESU, "Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically-poled ferroelectric domains in quasi-phase-matched wavelength converters," *J. Appl. Phys.* **81**, 369-375 (1997).

Y. UESU, S. KURIMURA and Y. YAMAMOTO, "Non destructive observations of the 180° ferroelectric domain using the nonlinear optical microscope," *Ferroelectrics* **191**, 135-140 (1997).

栗村、上江洲,「分極反転光素子の光第二高調波による非破壊観察」, *光学* **26**, 437-443 (1997).

T. ITO, T. TAIRA and T. KOBAYASHI, "Output characteristics of coupled-cavity Q-switched Er,Yb:Glass lasers," *The Review of Laser Engineering* **26**, 272-276 (1998).

T. TAIRA, J. SAIKAWA, E. YAMAGUCHI, T. KOBAYASHI and R. L. BYER, "Intracavity frequency doubled Yb:YAG miniature laser," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 119-121 (1998).

T. TAIRA, N. PAVEL, M. FURUHATA, M. OHTAKA, T. KOBAYASHI and H. ITO, "Design of longitudinally-pumped solid-state lasers by using M^2 pump-beam factor," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 411-414 (1998).

T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, "Diode-pumped Nd:YAG ceramic lasers," *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **19**, 430-432 (1998).

N. PAVEL, M. FURUHATA and T. TAIRA, "High-efficiency longitudinally-pumped miniature Nd:YVO₄ laser," *Optics & Laser Tech.* **30**, 275-280 (1998).

S. KURIMURA, R. BATCHKO, J. MANSELL, R. ROUTE, M. FEJER and R. BYER, "Twinned quartz for quasi-phaseshifted ultraviolet generation," *CNOM Annual Report A4* (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. L. BYER, "Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature lasers at room temperature," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '97 TuC3*, 174-176 (1997).

T. ITOH, T. TAIRA and T. KOBAYASHI, "Diode-pumped coupled-cavity Q-switched Er,Yb:glass microchip lasers,"

Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO '97 CThL24, 371 (1997).

T. TAIRA, N. PAVEL, M. FURUHATA, M. OHTAKA, T. KOBAYASHI and H. ITO, "M² factor method for design of longitudinally pumped solid-state lasers," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AMB13*, 62-64 (1998).

T. TAIRA, J. SAIKAWA, E. YAMAGUCHI, T. KOBAYASHI and R. L. BYER, "Single longitudinal mode oscillation in the frequency doubled Yb:YAG miniature laser," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AME14*, 151-153 (1998).

T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, "Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature lasers at room temperature," *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers '98, Coeur d'Alene, Idaho, USA, 2-4 February 1998 AWB7*, 290-292 (1998).

K. YOSHIDA, T. TAIRA and A. IKESUE, "Continuous-wave diode-pumped Nd³⁺:YAG ceramics laser" *CLEO/EUROPE-EQEC'98, Glasgow, Scotland, UK, 14-18 September 1998 CWF17*, 167 (1998).

T. TAIRA, M. FURUHATA, T. KOBAYASHI, A. YOKOO and T. KOMATSU, "Miniature parametric oscillators for Q-switched microchip lasers," *4th International Conference on Organic Nonlinear Optics, Chitose, Japan, 12-15 October 1998 P-109*, 292-295 (1998).

B-3) 総説、著書

平等拓範他, 「固体レーザー」, 小林喬郎編, 学会出版センター社, pp. 11-52 (1997).

栗村 直他, 「光デバイス精密加工ハンドブック」, 板生清 他 編, オプトロニクス社, pp. 490-496 (1998).

栗村 直他, 「光サイエンス辞典」, オプトロニクス社, pp. 18-19, 66, 74, 81-82, 105, 175-176, 217, 233-234, 337 (1998).

和田智之、増田 久、平等拓範, 「第 12 回 Advanced Solid State Lasers トピカルミーティング報告」, *レーザー研究* 25, 247-253 (1997).

浅井和弘、平等拓範, 「Advanced Solid-State Lasers Twelfth Topical Meeting」, *オプトニュース* 2, 25-26 (1997).

平等拓範, 「半導体レーザー励起 Yb:YAG レーザ」, *光技術コンタクト* 35, 682-690 (1997).

平等拓範、小林喬郎, 「マイクロチップレーザー」, *オプトロニクス* 193, 63-70 (1998).

平等拓範, 「レーザービーム品質測定の基礎」, *レーザー研究* 26, 723-729 (1998).

平等拓範, 「マイクロチップ固体レーザー」, *レーザー研究* 26, 847-854 (1998).

B-4) 招待講演

S. KURIMURA, "QPM visible light generation," CNOM meeting, Stanford (USA), September 1997.

平等拓範, 「LD 励起ミニチュア Yb:YAG レーザーの高機能化」, レーザー学会研究会, 東京, 1997 年 12 月.

平等拓範, 「Advanced Solid-State Laser Conference 会議報告」, レーザー学会研究会, 大阪, 1998 年 3 月.

平等拓範, 「環境計測ライダーのための固体レーザー」, 微小光学研究会, 東京, 1998 年 7 月.

平等拓範, 「小型高輝度固体レーザー」, 理研フォトダイナミクス公開フォーラム, 仙台, 1998 年 8 月.

平等拓範, 「セラミック Nd:YAG レーザー」, テラフォトニクス研究会, 仙台, 1998 年 10 月.

B-5) 受賞、表彰

栗村 直, レーザー顕微鏡研究会優秀賞(1996).
斎川次郎他, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

平等拓範, レーザー学会レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-).

平等拓範, 電気学会高機能全固体レーザーと産業応用調査専門委員会幹事(1998-)

栗村 直, 日本光学会論文抄録委員会委員(1997-1998)

栗村 直, 応用科学会常任評議委員(1997-)

栗村 直, 科学技術庁振興調整費自己組織化作業分科会委員(1997-)

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範, 基盤 B (2) 展開研究 (No. 10555016) 研究代表者(1998-).

C) 研究活動の課題と展望

結晶長が 1 mm 以下のマイクロチップ固体レーザーの高出力化, 高輝度化, 多機能化と高性能な非線形波長変換方式の開発により従来のレーザーでは困難であった, いわゆる特殊な波長領域を開拓することを目指している。このため新レーザー材料の開発, 新レーザー共振器の開発を行う。さらに, マイクロチップ構造に適した発振周波数の単一化, 波長可変性, さらに短パルス化についても検討したい。このようなレーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。今後, 従来のバルク結晶を用いた波長変換の限界を検討するとともに, 複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった材料に非線形位相整合を発現できる擬位相整合法による非線形波長変換の研究開発を進めたい。近い将来, 高性能の新型マイクロチップ固体レーザーや新しい非線形波長変換方式の開発により, 中・遠赤外域や紫外域光の高効率発生や CW 発生などが実現されるものと期待される。

*)1998 年 2 月 16 日着任

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) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成：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) 新規な有機電導体の開発：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) 単一成分有機導体の分子設計：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ール効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発：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) 単一分子導線の設計：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) 有機電子移動反応の研究：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

M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. YAMASHITA and J. QIN, "Charge-transfer Salts of $M(\text{mnt})_2$ ($M=\text{Ni, Pd, Pt, Au}$) with BDNT: Ferromagnetic Interactions in Conductive $(\text{BDNT})_2\text{-}[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$," *J. Mater. Chem.* **8**, 141-146 (1998).

K. ONO, A. ADACHI, K. OKITA, M. GOTO and Y. YAMASHITA, "Terphenyl and Poly(p-phenylene) Derivatives Containing Fused 1,2,5-Thiadiazole Units," *Chem. Lett.* 545-548 (1998).

K. SUZUKI, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "New Electron Acceptors Containing Thieno[3,4-b]pyrazine Units," *J. Mater. Chem.* **8**, 1117-1119 (1998).

Y. YAMASHITA, M. TOMURA, M. B. ZAMAN and K. IMAEDA, "Synthesis and Properties of Novel Tetrathiafulvalene Vinyllogues," *Chem. Commun.* 1657-1658 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. YAMASHITA, S. TANAKA and M. TOMURA, “Novel Donor-Acceptor Compounds Showing Small HOMO-LUMO Gaps,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, 33 (1998).

M. TOMURA, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “Control of Structure and Physical Properties in Novel TTF Vinylogues,” *Proceeding of the 9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, 56 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. YAMASHITA and M. TOMURA, “Highly Polarized Electron Donors, Acceptors and Donor-Acceptor Compounds for Organic Conductors,” *J. Mater. Chem.* **8**, 1933-1944 (1998).

B-4) 招待講演

山下敬郎, 「分極構造を有するドナー, アクセプターおよびドナー - アクセプター型分子」, 構造有機化学夏の学校, 福山, 1998年8月.

山下敬郎, 「新規な拡張共役系ドナーおよびアクセプター分子の開発」, 日本化学会秋季年会, 松山, 1998年9月.

Y. YAMASHITA, “Preparation and Properties of Novel TTF Vinylogues,” The 6th Japan-China Joint Symposium, Okazaki (Japan), October 1998.

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有機導電体の開発」, 日本化学会東海支部愛知地区講演会, 名古屋, 1997年11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-).

B-7) 他大学での講義、客員

岡山大学理学部, 「有機機能化学」, 1998年10月26日 - 27日.

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, 真性導電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。

藤 井 浩 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：生物無機化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) ヘム酵素高原子価反応中間体の電子構造と反応性の研究
- b) 金属イオンで活性化された小分子の電子構造と反応性の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼによる酸素活性化およびヘム代謝機構の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ペルオキシダーゼ,カタラーゼ,チトクローム P - 4 5 0 などのヘム酵素はその反応中に Compound I と呼ばれる反応中間体を生成する。Compound I はこれら酵素の共通の反応中間体であるにもかかわらず,その反応性は多様である。我々は,Compound I の電子構造と反応性の関わりを解明するため,低温で安定に生成するモデル錯体の構築を行った。これまで酵素由来の配位子をもつモデル錯体は,配位子の還元力のため合成されていなかった。我々は,酸化剤やアニオンの種類を工夫することにより,還元をおさえ,ペルオキシダーゼ,カタラーゼの Compound I のモデル錯体を初めて合成した。合成された錯体は - 80 度以下で安定に存在し,その電子構造を NMR により解明することに成功した。
- b) 金属イオンに配位した小分子(酸素,窒素など)は,配位する金属イオンの種類,配位子,構造によりその反応性を大きく変化させる。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため,磁気共鳴法により研究を行った。とりわけ金属イオンやそれに配位した小分子を磁気共鳴法により直接観測して,電子構造と反応性の関わりを検討した。銅一酸化炭素錯体の ^{63}Cu -NMR の測定を行った結果,極めてシャープなシグナルを観測することができた。その化学シフトは,銅イオンから一酸化炭素への電子の流れ込みを反映することがわかり,化学シフトから小分子の活性化を測定できることを示した。また,ヘム酵素シアン体の ^{13}C -NMR を測定した結果,はじめてヘム酵素由来のシアンの ^{13}C -NMR シグナルの観測に成功した。化学シフトを検討した結果,酵素が作る反応場を解析する手法になることがわかった。
- c) ヘムオキシゲナーゼは,肝臓,脾臓,脳などに多く存在し,ヘムを代謝する酵素である。肝臓,脾臓の本酵素は,胆汁色素合成に関与し,脳に存在する本酵素は情報伝達に関与していると考えられている。本酵素の研究は,これら臓器から単離される酵素量が少なく,その構造,反応など不明な点を多く残している。最近,本酵素は大腸菌により大量発現することができるようになり,種々の物理化学的測定が可能になった。本研究では,大腸菌発現の可溶性酵素と化学的に合成したヘム代謝中間体を用いて本酵素による酸素の活性化およびヘムの代謝機構の研究を行っている。ヘムをコバルトポルフィリンに置換した酵素複合体の EPR スペクトルから,本酵素の活性中心では配位した酸素がタンパク質の交換性プロトンと水素結合を形成していることを明らかにした。また,本酵素と酸素,一酸化炭素との結合過程を研究した結果,本酵素はヘモグロビンやミオグロビンと異なり,酸素に対する親和性が特に高いことが明らかとなった。

B-1) 学術論文

H. FUJII, T. YOSHIMURA and H. KAMADA, "Imidazole and p-Nitrophenolate Complexes of Oxo Iron(IV) Porphyrin π -Cation Radical as Models for Compounds I of Peroxidases and Catalases," *Inorg. Chem.* **36**, 6142 (1997).

C. T. MIGITA, K. M. MATERA, M. IKEDA-SAITO, J. S. OLSON, H. FUJII, T. YOSHIMURA, H. ZHOU and T. YOSHIDA, "The Oxygen and Carbon Monoxide Reactions of Heme Oxygenase," *J. Biol. Chem.* **273**, 945 (1998).

K. ISHIKAWA, K. M. MATERA, H. ZHOU, H. FUJII, M. SATO, T. YOSHIMURA, M. IKEDA-SAITO and T. YOSHIDA, "Identification that Histidine 45 is the Axial Heme Iron Ligand of Heme Oxygenase-2," *J. Biol. Chem.* **273**, 4317 (1998).

M. NAKAMURA, T. IKEUE, H. FUJII, T. YOSHIMURA and K. TAJIMA, "Electron Configuration and Spin Distribution in Low-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinate)iron(III) Complexes Carrying One or Two Orientationally Fixed Imidazole Ligands," *Inorg. Chem.* **37**, 2405 (1998).

S. IMAI, K. FUJISAWA, T. KOBAYASHI, N. SHIRASAWA, H. FUJII, T. YOSHIMURA, N. KITAJIMA and Y. MOROOKA, "⁶³Cu-NMR Study of Copper(I)-Carbonyl Complexes with Various Hydrotris(pyrazolyl)borates: Correlation between ⁶³Cu Chemical Shifts and CO Stretching Vibrations," *Inorg. Chem.* **37**, 3066 (1998).

E. C. WILKINSON, Y. DONG, Y. ZANG, H. FUJII, R. FRACZKIEWICZ, G. FRACZKIWICZ, R. S. CZERNUSZEWICZ and L. QUE, JR., "Raman Signature of the Fe₂O₂ 'Diamond' Core," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 955 (1998).

H. FUJII, Y. DOU, H. ZHOU, T. YOSHIDA and M. IKEDA-SAITO, "Cobalt Porphyrin Heme Oxygenase Complex. EPR Evidences for the Distal Heme Pocket Hydrogen Bonding," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8251 (1998).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「Heme Oxygenase の構造と反応機構」, 第4回東京酸素フォーラム, 慶應義塾大学, 東京, 1998年3月.

C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを, 酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには, 反応中間体の電子状態だけでなく, それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考え。これまでの基礎研究で取得した知見や手法を活用し, 酵素タンパクのつくる反応場の特質と反応性の関係を解明していきたいと考える。さらにこれらの研究成果を基礎に, 遺伝子組み替えによるアミノ酸置換の手法を用いて, 金属酵素の機能変換および新規金属酵素の開発を行いたい。

* 1998年3月1日着任

永田 央 (助教授)*)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体およびポルフィリンを用いた光合成モデル化合物の合成
- b) 電子移動・プロトン移動を利用した触媒反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成酸素発生部位のモデル化合物としてのマンガン二核錯体の合成を行った。2つのマンガンイオンを適切な距離をおいて固定する目的で、二核化配位子をいくつか合成して錯体生成を試み、ターピリジン誘導体を用いた場合に安定で結晶性に優れた錯体が得られることがわかった。二核化配位子と塩化物イオンが配位したマンガン二核錯体についてX線構造を得た。
- b) ターピリジンとカテコールを分子内で結んだ新しい配位子を設計・合成し、その金属錯体の合成を行った。

B-1) 学術論文

H. IIKURA and T. NAGATA, "Structural Variation in Manganese Complexes: Synthesis and Characterization of Manganese Complexes from Carboxylate-containing Chelating Ligands," *Inorg. Chem.* **37**, 4702-4711 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

これまで光励起電子移動の制御を目標にしてきた光合成モデル化合物の研究は今や新しい時代を迎え、今後は電子移動を用いた化学反応への展開が重要な目標となろう。我々の研究グループでは、光励起電子移動と化学反応を効率よく結び付けるために必要な分子設計・反応制御について今後取り組んでいく予定である。この中に含まれる研究課題としては、光励起電子移動それ自体の研究に加えて、電子移動によって駆動される触媒反応の開発・複数の酸化還元系を分子レベルで組み合わせるための設計指針の確立・電子の流れとプロトンの流れの分子レベルでの制御、などが挙げられる。有機合成を用いた複雑分子の合成を主要な武器にして、これらの困難な課題の解決に取り組んでゆきたい。

*)1998年3月16日着任

鈴木敏泰(助教授)*)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) テルル原子を含有した新規有機伝導体の開発
- b) 新規フラーレン化合物の開発
- c) アモルファス性有機電子輸送材料の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでの分子伝導体の開発では、伝導電子を発生させるために複数の分子あるいはイオン間の電荷移動現象を用いている。したがって、金、銅、アルカリ金属等に相当する単一組成の分子性金属は未だ存在しておらず、単一中性分子の結晶で金属状態を実現することは長い間化学者の大きな目標であった。本研究の目標は中性分子の金属結晶の実現である。今年度は、テルル原子を含有した新規電子供与体を設計し、その前駆体である臭素化合物の合成を行った。テルルはイオウやセレンに比べサイズが大きく、Te-Te間の強い分子間相互作用により、無機物と有機物の中間的な電子物性が期待される。
- b) C_{60} は様々な反応剤による付加反応が可能であり、その表面上に任意の官能基を導入することができる。中でも興味深いのは、付加した官能基に不飽和結合が含まれ、その電子が C_{60} の電子系と相互作用する場合である。これらの例の中で、光による分子内転移反応を起こすものが幾つか知られている。我々は、 C_{60} 上に不飽和結合を導入するために、アセチレン類と C_{60} の反応を試みている。アセチレンジカルボン酸ジメチルより合成された $Pd[C_4(COOCH_3)_4]$ は C_{60} と反応し、[4+2]型の付加体 $C_{60}[C_4(COOCH_3)_4]$ を与えた。このものは光照射によりビスフレロイド体へ異性化し、さらに、酸素との反応によりジケトン体 $C_{60}O_2[C_4(COOCH_3)_4]$ に変換した。また、X線構造解析を目的として、ジケトン体の遷移金属錯体(Pd, Pt, Ir)の合成も行った。
- c) 有機エレクトロルミネッセンス素子は、液晶に続く次世代のフラットディスプレイとして注目されている。これらを構成するホール輸送材料や発光材料に関しては、すでに多くの高性能な分子材料が知られている。一方、金属電極から発光層への電子移動を滑らかにする役割の電子輸送材料は、ほとんど選択の余地がないほどに少ない。このため、我々は dendritic 構造を持つフッ化フェニレン化合物を設計し、そのうち $C_{36}F_{26}$ および $C_{60}F_{42}$ の合成を行った。これらの分子は平面性が悪く、昇華性に優れているため、 $C_{60}F_{42}$ (分子量：1518)のような比較的大きな分子の真空蒸着も可能であった。これらを電子輸送層として用いた素子では、フッ素の電子吸引力により分子の電子親和力が大きくなり、金属電極からの電子の注入障壁が低くなった。これにより素子の駆動電圧の低下と発光効率の上昇が見られた。特に $C_{60}F_{42}$ は、最も頻繁に使用されているアルミニウムキノリン錯体(Alq)に匹敵する優れた電子輸送性を備えていることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

次世代の有機電子材料として、「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まり始めている。SPM 技術の急速な発展により、単一分子メモリ、単一分子発光素子、単一分子ダイオード、単一分子トランジスタなどの基礎研究が現実的なものになってきた。一個の分子に機能をもたせるためには、従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により、この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機EL素子のための電子輸送材料開発は、単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

*) 1998 年 1 月 1 日着任

桑原大介(助手)

A-1) 専門領域：核磁気共鳴

A-2) 研究課題：

a) マジック角試料回転下で双極子相互作用を測定する

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 固体状態の試料をマジック角(MAS)で回転させながらNMR測定を行うと、溶液のスペクトルのような高分解能スペクトルが得られるが、その代償として、固体物質のミクロな情報に関する貴重な情報を与える化学シフト異方性や磁気双極子相互作用が失われてしまう。我々は、MAS条件下で失われた双極子相互作用を「MASのもとで高分解能スペクトルとともに」測定する新しい手法を開発した。それをを用いることにより、蛋白質中の炭素窒素核間距離の測定が、窒素の同位体置換を行わなくても可能となった。

B-1) 学術論文

D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Two-Dimensional NMR measurements of heteronuclear dipolar powder spectra using the chemical-shift-anisotropy recovery technique," *Chem. Phys. Letts.* **291**, 244-248 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

NMRの発展は次々と発表される新手法によってもたらされた。そして、今までに開発されたほとんどの手法は、スピン系のハミルトニアンを構成する2つの部分、スピンパートと空間パートのどちらかをmanipulateするものであった。我々は、その両方のパートを同時にmanipulateして自分達の望むハミルトニアンを生み出すことのできる "Hybrid NMR" の完成を究極の目標としている。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

- a) 超高真空技術
- b) セラミックスの精密加工技術

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多目的超高真空試験装置および超高真空摩擦試験機の試作により，装置開発室の超高真空技術力は向上した。超高真空摩擦試験により各種の超高真空用潤滑膜の特徴を評価した。
- b) 装置開発室でセラミックスの精密加工を可能とするため，設備・文献等の調査を実施した。今後，加工体制を作り上げる予定。

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) 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) 紫外～真空紫外波長域に共鳴準位のある物質においてフェムト秒領域の位相緩和時間を測定するシステムを構築中である。
- b) 放射光およびそれと同期したパルスレーザー光を同時に用い、BaF₂などアルカリハライドにおいて2光子分光を行った。そのための高感度測定システムの開発も行った。
- c) 金属添加グラファイト原料へのパルスNd:YAGレーザー光の照射により、単層カーボンナノチューブの効率的な生成を行った。その生成条件および各種物性を明らかにした。

B-1) 学術論文

S. ASAKA, S. NAKANISHI, H. ITOH, M. KAMADA, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI and M. ITOH, "Time-Gated Photon Counting Method for Two-Photon Spectroscopy Using Synchrotron Radiation and Laser," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1931-1933 (1998).

S. BANDOW, S. ASAKA, Y. SAITO, A. M. RAO, L. GRIGORIAN, E. RICHTER and P. C. EKLUND, "Effect of the Growth Temperature on Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779-3782 (1998).

S. BANDOW, S. ASAKA, X. ZHAO and Y. ANDO, "Purification and Magnetic Properties of Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. A* **67**, 23-27 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, "Combination of Synchrotron Radiation and Laser for Two-Photon Spectroscopy of BaF₂," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**, 219-223 (1998).

M. KAMADA, S. HIROSE, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, H. ITOH, S. NAKANISHI and M. ITOH, "Combined System of SR and Laser for Solid-State Researches," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1035-1037 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

a)については位相ロック型干渉計を構築し、高精度測定を目指す予定である。b)については2光子分光以外の分光手法を用いて結晶内の動的過程を明らかにしうる手法を開発予定である。

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とその減衰過程の研究：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きいことを明らかにした。
- 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：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) 半導体表面における吸着、結合状態の研究：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) 新しい測定方法の開発：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 Alkali 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)-2×2," *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)-2×2," *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).

S. ASAKA, S. NAKANISHI, H. ITOH, M. KAMADA, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI and M. ITOH, "Time-gated photon counting method for two-photon spectroscopy using synchrotron radiation and laser," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1931-1933 (1998).

M. ITOH, T. SHIOKAWA, K. SAWADA and M. KAMADA, "Ultraviolet Photoemission Studies of Valence Bands in Lead Halides," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2140-2141 (1998).

M. ITOH, M. KAMADA and N. OHNO, "Temperature Dependence of Auger-Free Luminescence in Alkali 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).

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).

- S. HIROSE and M. KAMADA**, "Time and Temperature Dependence of Photo-Stimulated Desorption of Alkali Atoms from Alkali Halides," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **92**, 109-113 (1998).
- S. TANAKA, M. MASE, M. NAGASONO and M. KAMADA**, "Study of ion desorption induced by the core-level excitation on the CaF₂(111) surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **92**, 119-122 (1998).
- O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA**, "Combinational Use of Synchrotron Radiation and Laser for Two-Photon Spectroscopy of BaF₂," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **72**, 219-223 (1998).
- M. SAKURAI, H. OKAMOTO, M. WATANABE, T. NAMBA, S. KIMURA and M. KAMADA**, "Upgraded IR beamline at UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 578-580 (1998).
- M. KAMADA, H. HAMA, T. KINOSHITA and N. KOSUGI**, "Present status of the UVSOR facility -1997-," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1166-1169 (1998).
- M. KAMADA, M. HASUMOTO, N. MIZUTANI, T. HORIGOME, S. KIMURA, S. TANAKA, K. FUKUI and K. SAKAI**, "Construction and performance test of SGM-TRAIN at UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 766-768 (1998).
- S. NAKANISHI, H. ITOH, T. FUJI, T. KASHIWAGI, N. TSURUMACHI, M. FURUICHI, H. NAKATSUKA and M. KAMADA**, "Application of SR to ultrafast spectroscopy," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1072-1074 (1998).
- M. KAMADA, S. HIROSE, S. ASAKA, T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. FUJIWARA, H. ITOH, S. NAKANISHI and M. ITOH**, "Combined systems of SR and Laser for solid-state researches," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 1035-1037 (1998).
- S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, X. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA**, "Performance of a helical undulator of UVSOR," *J. Synchrotron Radiation* **5**, 453-455 (1998).
- S. TANAKA and M. KAMADA**, "Observation of the Surface States on the CuCl(100) Surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 689-693 (1998).
- M. KAMADA, Y. Q. CAI, N. TAKAHASHI, S. TANAKA and D. A. WOOLF**, "Circular Dichroism in Angular Distribution of Core-Level Photoelectrons from GaAs(111)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 219-223 (1998).
- J. YOSHINOBU, M. KAWAI, S. TANAKA, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO and M. KAMADA**, "Electronic Structure in the Valence Region of Chemisorbed and Physisorbed Species on Pd(110)," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 665-669 (1998).
- M. KAMADA, S. FUJIWARA, O. ARIMOTO, Y. FUJII and S. TANAKA**, "Simultaneous Measurements of Photoelectron and Luminescence of Barium Halides," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 297-301 (1998).
- J. YOSHINOBU, M. KAWAI, I. IMAMURA, F. MARUMO, R. SUZUKI, H. OZAKI, M. AOKI, S. MASUDA, S. TANAKA, M. KAMADA and M. AIDA**, "Electronic Structure Near the Fermi Level and STM Images of the Pd(110)_c(4×2)-Benzene Surface," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 997-1002 (1998).
- M. A. TEREKHIN, N. YU. SVECHNIKOV, S. TANAKA, S. HIROSE and M. KAMADA**, "High-density effects due to interaction of self-trapped exciton with (Ba,5p) core hole in BaF₂ at low temperature," *Low Temp. Phys.* **23**, 349-350 (1997).
- I. AKIMOTO, K. KAN'NO, M. SHIRAI, F. OKINO, H. TOUHARA, M. KAMADA and V. G. STANKEVITCH**, "Photoluminescence from fluorinated fullerene C₆₀F_x (x < 48) thin films," *J. Luminescence* **72**, 503-504 (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).

日本物理学会イオン結晶光物性分科世話人(1998.11-).

学術雑誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (1993.4-).

B-7) 他大学での講義、客員

宮崎大学工学部, 「X線光学」, 1997年1月7日 - 10日.

京都大学大学院理学研究科併任助教授, 1997年4月1日 - .

C) 研究活動の課題と展望

放射光とレーザーを組み合わせた実験が萌芽的な第一段階から, 有用な情報が得られる第二段階に入り, 短パルスレーザー関係の整備を行った。また, レーザーによる光誘起現象の放射光プローブ光電子分光に成功した。また, 光エネルギー蓄積物質の光物性や2光子内殻分光などの実験を行った。さらに, 光電子とイオンのコインシデンス分光を用いた表面からの脱離ダイナミックスの研究も順調に進行した。また, 新型高分解能分光器と光電子分光装置の組み合わせによる実験が漸く可能になり, 半導体表面の電荷移動についての研究を進行中である。今後は, 一層強力なレーザーシステムを導入し, 光誘起現象の放射光利用研究を軸に研究展開を行う。

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 (240 nm) 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。

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でこれまで行な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) 磁気線 2 色性の光電子分光における観察や, スピン偏極光電子分光などを行っている。内殻電子の 2 色性や, スピン偏極度の角度依存性については, atomic なモデルでは説明がつかず, 固体構造による光電子の回折効果を考えることが重要であることを示した。
- a-2) 重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行っている。4f 電子状態のみならず, 内殻状態の測定も行って, 理論との比較検討から正孔 - 電子相互作用に関する情報を得た。
- a-3) ペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物 SrTiO₃(111)の電子状態および表面構造を光電子分光, 低速電子線回折を用いて調べた。800 K で加熱した表面に対して金属的なフェルミ端を観測したのに対し, 1200 K で加熱した表面に対しては, フェルミ端が消失することを観測した。これらの加熱温度による差違は表面構造の違いに関係していることを示し, (110)面との類似性から電子状態と表面構造の関係について議論した。
- a-4) フェルミ面等の詳細な電子状態の解明のために, 低温に冷却可能で高エネルギー分解能を持つ角度走査光電子分光装置の開発を行った。この装置の開発に必要な要点を述べ, 一例として, 高温超伝導体 Bi_{2.1}Sr_{1.9}CaCu₂O_{8+d}のフェルミ面のマッピングやフェルミ準位近傍のバンド構造について議論した。
- b) 放射光を用いた光電子顕微分光実験：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。磁性薄膜の研究の他, 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)の研究を行った。また, 現在は薬師グループと共同で, 同じく微小な結晶である (DMTSA-BF₄)の研究を行っている。
- c) 真空紫外光用高分解能分光器の建設：UVSOR の BL7B に設置されていた瀬谷 - 波岡型分光器は, 300 ~ 6000 Å 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, 神戸大学のグループと協力し, 直入射型の高分解能分光器の建設を行った。500 ~ 10000 Å の波長範囲をカバーし, 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。1999 年度より共同利用に公開される予定である。
- d) UVSOR 軟 X 線ビームラインの改造：UVSOR の BL7A に設置されている 2 結晶軟 X 線分光器は 1.7 keV 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あおぎ、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。1997 - 98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

H. B. ROSE, T. KINOSHITA, Ch. ROTH, F. U. HILLEBRECHT and E. KISKER, "Influence of Photoelectron Diffraction on Magnetic Linear Dichroism," *Surf. Rev. Lett.* **4**, 915-918 (1997).

Ch. ROTH, T. KINOSHITA, H.B. ROSE, F. U. HILLEBRECHT and E. KISKER, "Diffraction of Spin-Polarized Cu 3p Photoelectrons," *Surf. Rev. Lett.* **4**, 911-914 (1997).

S. KIMURA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI and H. OGASAWARA, "4d-4f and 3d-4f Resonant Photoemission of TmX (X = S, Se, Te)," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 349-350 (1998).

K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "4d Core Level Resonant Photoemission Spectroscopy of Tm Monochalcogenides around Tm 3d Threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 369-375 (1998).

T. KINOSHITA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant Photoemission Studies of Thulium Monochalcogenides around the Tm 3d Threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 377-384 (1998).

Y. HARUYAMA, Y. AIURA, H. BANDO, Y. NISHIHARA, H. KATO, "Annealing Temperature Dependence on the Electronic Structure of the Reduced SrTiO₃ (111) Surface," *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **88-91**, 695-699 (1998).

T. KINOSHITA, K. G. NATH, M. WATANABE, S. YAGI, S. KIMURA and A. FANELSA, "Photoelectron Spectromicroscopy Experiments at the UVSOR Facility," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **921**, 165-169 (1998).

Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, K. G. NATH, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant Photoemission Studies of Thulium Monochalcogenides around the Tm 4d Threshold," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2018-2026 (1998).

T. KINOSHITA, Y. TAKATA, T. MATSUKAWA, H. ARITANI, S. MATSUO, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, T. YOSHIDA, K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA and Y. KITAJIMA, "Performance of YB₆₆ Soft X-ray Monochromator Crystal at the Wiggler Beamline of the UVSOR Facility," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 726-728 (1998).

K. FUKUI, H. NAKAGAWA, I. SHIMOYAMA, K. NAKAGAWA, H. OKAMURA, T. NANBA, M. HASUMOTO and T. KINOSHITA, "Reconstruction of BL7B for UV, VIS and IR Spectroscopy with a 3m Normal Incidence Monochromator," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 836-838 (1998).

M. KAMADA, H. HAMA, T. KINOSHITA and N. KOSUGI, "Present Status of the UVSOR Facility -1997-," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1166-1169 (1998).

B-3) 総説、著書

相浦義弘、阪東 寛、春山雄一、上野智行、西原美一、「角度走査光電子分光装置の開発」、*電子技術総合研究所彙報* **61**, 479-494 (1997).

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。光電子顕微鏡では昨年取り付けしたサンプル準備室や温度可変の測定を行うマニピュレーターやレーザーアニール装置を用いて、様々なサンプル、温度条件下での研究をすすめている。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)、1 keV-2 keV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りますが、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、UVSOR 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はほぼ完了し、1999年度から共同利用にオープンされる。BL7Aの軟X線2結晶分光器では集光機能を備え付けたり、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おり、性能の向上が認められた。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が期待される。

研究グループの各メンバーは、1999年度より国内の他の放射光施設に活動の拠点を移すことになるが、それぞれの場で放射光科学の発展に寄与したいと考えている。

*)1998年11月1日東京大学物性研究所助教授、分子科学研究所併任

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) 赤外磁気光学による磁気相転移の電子状態の研究
- c) 放射光挿入光源・赤外放射光ビームライン・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) 強相関伝導系物質の電子状態の光学的・光電的分光による研究: 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。今年度は、昨年度に引き続き、温度及び磁場で価数転移をするEuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂の電子状態を、光反射、共鳴光電子により調べ、電子状態の温度依存性の情報を得た。また、近藤半導体YbB₁₂とその希釈系Yb_{1-x}Lu_xB₁₂のエネルギーギャップの起源を含む電子状態を調べている。
- b) 赤外磁気光学による磁気相転移の電子状態の研究: 円偏光赤外放射光と超伝導マグネットを用いた赤外領域での高磁場下での磁気円偏光二色性測定装置を昨年度までに建設した。この装置を使うことによって、光のエネルギー範囲: 1 meV ~ 2 eV、温度範囲: 6 ~ 300 K、磁場範囲: 0 ~ 8 Tの各パラメータを3次元的に変え、円偏光放射光を使って、磁気モーメントを分離した分光測定が可能である。今年度から本格的な実験がスタートした。まず、セリウム・モノブニクタイト(CeX; X=P, As, Sb, Bi)の複雑な磁気構造の起源を明らかにすることを目的として、CeSbとCeBiについて各磁気相での光反射スペクトル及び磁気円偏光二色性を測定した。その結果、磁気相転移に伴って、非占有Ce5dバンドが大きく変化していることが明らかになった。
- c) 放射光挿入光源・赤外放射光ビームライン・真空紫外分光器の開発: 西播磨の大型放射光SPring-8に建設予定の赤外ビームラインの設計を行った。その際、水平方向の広い取り込み角を実現するため、magic mirrorの導入を検討している。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おり、来年度にプロトタイプを制作し、実験を行う計画である。

B-1) 学術論文

H. OKAMURA, S. KIMURA, H. SHINOZAKI, T. NANBA, F. IGA, N. SHIMIZU and T. TAKABATAKE, "Optical conductivity of the Kondo insulator YbB₁₂: Gap formation and low-energy excitations," *Phys. Rev. B* **58**, R7496 (1998).

Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, K. G. NATH, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant photoemission studies of thulium monochalcogenides around the Tm 4d threshold," *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2018 (1998).

F. ARAI, S. KIMURA and M. IKEZAWA, "Resonant Photoemission Study of Electronic Structure of Rare-Earth Sesquioxides," *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 225 (1996).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- S. KIMURA, D. X. LI, Y. HAGA and T. SUZUKI, "Magnetic field dependence of low energy excitation of GdAs," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 351 (1998).
- S. KIMURA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "4d-4f and 3d-4f resonant photoemission of TmX (X = S, Se, Te)," *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 349 (1998).
- S. KIMURA, M. KAMADA, H. HAMA, K. KIMURA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, X. MARECHAL, T. TANAKA and H. KITAMURA, "Performance of a helical undulator of the UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 453 (1998).
- T. KINOSHITA, Y. TAKATA, T. MATSUKAWA, H. ARITANI, S. MATSUO, T. YAMAMOTO, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, T. YOSHIDA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA and Y. KITAJIMA, "Performance of the YB₆₆ soft x-ray monochromator crystal at the wiggler beamline of the UVSOR Facility," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 726 (1998).
- A. HIRAYA, K. YOSHIDA, S. YAGI, M. TANIGUCHI, S. KIMURA, H. HAMA, T. TAKAYAMA and D. AMANO, "Undulators at HiSOR — a compact racetrack type ring," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 445 (1998).
- M. SAKURAI, H. OKAMURA, M. WATANABE, T. NANBA, S. KIMURA and M. KAMADA, "Upgraded IR beamline at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 578 (1998).
- M. KAMADA, M. HASUMOTO, N. MIZUTANI, T. HORIGOME, S. KIMURA, S. TANAKA, K. SAKAI and K. FUKUI, "Contraction and performance test of SGM-TRAIN at UVSOR," *J. Synchrotron Rad.* **5**, 766 (1998).
- T. KINOSHITA, K. G. NATH, Y. HARUYAMA, M. WATANABE, S. YAGI, S. KIMURA and A. FANELSA, "Photoelectron spectro-microscopy experiments at the UVSOR Facility," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **92**, 165 (1999).
- K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, T. KINOSHITA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, H. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "4d Core level photoemission spectroscopy and the resonance behavior of mixed-valence Tm monochalcogenides," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 369 (1998).
- T. KINOSHITA, Y. UFUKTEPE, K. G. NATH, S. KIMURA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Resonant photoemission studies of Thulium monochalcogenides around the Tm 3d threshold," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 377 (1998).

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ので、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、磁気光学効果等を使って、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。1 eV以下の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一つである円偏光性を世界で最初に使ったものであり、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。

* 1998年4月1日神戸大学大学院自然科学研究科助教授

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) レーザーと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) 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。しかし軟X線領域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、K-edge付近(525-540 eV)の光解離フラグメントの飛行時間スペクトルと異方性の測定実験を行い、そこからオゾンの光解離ダイナミクスの考察を行った。その結果、2つの $1s^{-1}$ 遷移(真ん中の酸素と両側の酸素の $1s$ 状態)から生成する酸素イオンと酸素分子イオンフラグメントが異なる解離異方性をもつことがわかった。
また同様に電子イオンイオンコインシデンス(PEPIPICO)法による測定を行い、イオンフラグメント間の並進エネルギー分布も、2つの違った $1s^{-1}$ 遷移により明確に区別できることがわかった。
- 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する観測法であり、我々はイオン化解離ダイナミクスの新たな測定方法として、この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。今年度はビームスキマー、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を製作し、実際にBL3A2において窒素の価電子帯での光解離の測定を行った。現在システムにノイズやクロストークなどの問題があり改良中である。
- c) Xe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)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。
また同様の手法を駆使し、 N_2O の内殻励起状態から生成する $N_2^+(X_2\Sigma_g)$ 振動回転状態を、 N_2^+ のA-X遷移を利用したLIFスペクトルにより測定している。
- d) 新BL4Bのビームライン分光器として、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の軟X線用分光器の設計を行っている。約600 eVで、入射スリットスループットほぼ100%の場合、分解能(E/E)1500が可能であることがわかった。

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、リユ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、レーザーとSR光のパンプ・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。