

3-6 相関領域研究系

相関分子科学第一研究部門

渡辺 芳 人 (教授)

A-1) 専門領域：生物有機化学、生物無機化学

A-2) 研究課題：

- 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) 人工ペルオキシゲナーゼの分子設計
- c) 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
- d) 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 P-450 などの酸化反応を行うヘム酵素は、スルフィドやオレフィン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過程の直接観測を行い、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反応であることを明らかにした。現在、その詳細を検討中である。
- b) ヘムタンパク質は、補欠分子属としてヘム（鉄ポルフィリン錯体）を有する蛋白の総称であるが、実に多様な機能を分担しあっている。本研究では、ペルオキシダーゼの活性中心の構造と機能に着目し、ミオグロビンをヘムタンパク質全般のビルディングブロックとして利用して、ペルオキシダーゼ活性の発現に必須と考えられるヒスチジンを適切な位置に導入することで、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)の観測に成功した。さらに、外来軸配位子の導入が可能なミオグロビンミュータントを作成し、高原子価生成過程に対する軸配位子効果の詳細を検討している。
- c) 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、Fe, Cu, Ni (単核および複核) の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。
- d) 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。現在、種々のカルボニル化合物の還元反応に成功している。

B-1) 学術論文

Y. GOTO, T. MATSUI, S. OZAKI, Y. WATANABE and S. FUKUZUMI, "Mechanisms of Sulfoxidation Catalyzed by High-Valent Intermediates of Heme Enzymes: Electron Transfer vs Oxygen Transfer Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9497-9502 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI, E. LIONG, G.N. PHILLIPS and Y. WATANABE, "Effects of the Location of Distal Histidine in the Reaction of Myoglobin with Hydrogen Peroxide," *J. Biol. Chem.* **273**, 2838-2844 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Formation and Catalytic Roles of Compound I in the Hydrogen Peroxide-Dependent Oxidations by His64 Myoglobin Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9952-9957 (1999).

T. MURAKAMI, I. MORISHIMA, T. MATSUI, S. OZAKI, I. HARA, H.-J. YANG and Y. WATANABE, "Effects of the Arrangement of Distal Catalytic Residue on Regioselectivity and Reactivity in the Coupled oxidation of Sperm Whale Myoglobin Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2007-2011 (1999).

S. OZAKI, H.-J. YANG, T. MATSUI, Y. GOTO and Y. WATANABE, "Asymmetric Oxidation Catalyzed by Myoglobin Mutants," *Tetrahedron: Asymmetry* **10**, 183-192 (1999).

S. TAKARA, S. OGO, Y. WATANABE, K. NISHIKAWA, I. KINOSHITA and K. ISOBE, "Direct Observation by Electrospray Ionization Mass Spectrometry of $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$, a Key Intermediate in the Formation of the Double-Bookshelf-Type Oxide Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]^{2-}$," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 3051-3053 (1999).

A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Synthesis and Characterization of Novel Alkylperoxo Mononuclear Iron(III) Complexes with a Tripodal Pyridylamine Ligands: A Model for Peroxo Intermediates in Reactions Catalyzed by Non-Heme iron Enzymes," *Inorg. Chem.* **38**, 3592-3593 (1999).

S. OGO, N. MAKIHARA and Y. WATANABE, "A Unique pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds with $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) as a Catalyst Precursor and HCOONa as a Hydrogen Donor in Water," *Organometallics* **18**, 5470-5474 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. WATANABE, "Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 56 (1999).

Y. GOTO, T. MATSUI, S. OZAKI, Y. WATANABE, S. FUKUZUMI, J.P. DINNOCENZO and J.P. JONES, "Reaction Mechanisms of N-Demethylation and Sulfoxidation Catalyzed by Heme Enzymes," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 146 (1999).

T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Formation and Reaction of Compound I in Myoglobin," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 225 (1999).

M. P. ROACH, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Quantitation of the Proximal Heme Iron Ligand Push Effect: Use of Myoglobin Cavity Mutant H93G and Substituted Imidazoles to Investigate Heme-Enzyme Catalyzed Peroxide O-O Bond Cleavage," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 277 (1999).

H. HAYASHI, S. FUJINAMI, M. SUZUKI, S. NAGATOMO, S. OGO, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, "Synthesis and Reactivity of a Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 308 (1999).

A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "Novel Non-Heme Iron Complexes as Oxidation Catalysts in Alkene Functionalization," *J. Inorg. Biochem.* **74**, 331 (1999).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE, "High-Valent Intermediates," in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Eds., Academic Press; San Diego, Vol. 4, pp. 97-118 (1999).

B-4) 招待講演

Y. WATANABE, "Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework," The 9th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, Minneapolis (U. S. A.), July 1999.

Y. WATANABE, "Myoglobin Compound I as a Protein Model for the Active Species of P450," 11th International Conference on Cytochrome P450, Sendai, August 1999.

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-).

日本化学会東海支部常任幹事(1999-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1999-).

学術雑誌編集委員

Journal of Inorganic Biochemistry, Editorial Board (1997-).

B-7) 他大学での講義

富山大学工学部, 1999年1月, 12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。一方, 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では, ヘムと非ヘム酵素の本質的な差異と生体における酸素活性化戦略の総合的な解明を行いたい。水溶液中での新たな反応の開拓は, 今後ますます重要な化学反応系として展開したい分野であり, 現在は, 還元反応を中心に研究を行っている。

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。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ポリラジカルを合成し、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

H. KUMAGAI and K. INOUE, "A Chiral Molecular based Metamagnet Prepared from Manganese Ions and a Chiral Triplet Organic Radical as a Bridging Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 1601-1603 (1999).

F. IWAHORI, K. INOUE and H. IWAMURA, "Mn(II)-Induced Formation and Structural Elucidation of a [3+3] Benzene-Dimer Derivative from *m*-Phenylenebis(*N*-*tert*-butylaminoxyl)," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7264-7265 (1999).

S. HAYAMI and K. INOUE, "Structure and Magnetic Property of the Organic Triradical with Triazine Skeleton; 2,4,6-Tris{*p*-(*N*-oxy-*N*-*tert*-butylamino)phenyl}triazine," *Chem. Lett.* 545-546 (1999).

Y. HOSOKOSHI, Y. NAKAZAWA, K. INOUE, K. TAKIZAWA, H. NAKANO, M. TAKAHASHI and T. GOTO, "Magnetic properties of low dimensional quantum spin systems made of stable organic biradicals PNNNO, F₂PNNNO and PIMNO," *Phys. Rev. B* **60**, 12924-12932 (1999).

- A. S. MARKOSYAN, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, "Influence of the thermal excitations of the ferrimagnetic ($-1/2, 5/2, -1/2$) linear trimer on the paramagnetic behavior of the layered metal-radical complex $\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3(\text{RD})_{2-n}\text{-C}_7\text{H}_{16}$," *Phys. Lett. A* **261**, 212-216 (1999).
- Y. HOSOKOSHI, K. KATO, K. INOUE and T. GOTO**, "Construction of a Quantum-Spin System of $S = 1/2$ Antiferromagnetic Chain with the Next-Nearest-Neighbor Interactions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2910-2913 (1999).
- A. S. MARKOSYAN, H. IWAMURA and K. INOUE**, "Magnetic Behavior of the Ferrimagnetic ($1/2, 5/2, 1/2$) Linear Trimer in Complex of $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ with Bis- and Trisnitroxide Radicals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 549-568 (1999).
- H. KUMAGAI and K. INOUE**, "Synthesis and Characterization of a Chiral Molecule-based Metamagnet Made by a Chiral Triplet Organic Radical and Transition Metal Ion," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 487-496 (1999).
- S. HAYAMI, K. INOUE and Y. MAEDA**, "Structures and Magnetic Properties of Binuclear Iron(III) Spin-Crossover Complexes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **335**, 1285-1294 (1999).
- F. IWAHORI, K. INOUE and H. IWAMURA**, "Synthesis and Magnetic Properties of Bis(hexafluoroacetylacetonato)-copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(*N-tert*-butylaminoxyl) as a Bridging Ligand," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 533-538 (1999).
- Y. HOSOKOSHI, K. SUZUKI, K. INOUE and H. IWAMURA**, "Pressure effect on Mn complexes of bisaminoxyl radicals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **334**, 511-520 (1999).
- Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, "Pressure effects on organic radicals with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions," *Synth. Met.* **103**, 2323-2324 (1999).
- I. S. DUBENKO, I. YU. GAIDUKOVA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and A. S. MARKOSYAN**, "Concentration and Pressure Dependence of Magnetic Ordering in $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x)_2$ Compounds with $\text{Me} = \text{Al, Fe and Ni}$," *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 687-691 (1999).
- I. S. DUBENKO, I. YU. GAIDUKOVA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and A. S. MARKOSYAN**, "The magnetic phase diagram and the effect of pressure on the magnetic properties of the $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2$ intermetallic compounds," *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2937-2953 (1999).
- M. MANAGO, S. HAYAMI, Y. YANO, K. INOUE, R. NAKATA, A. ISHIDA and Y. MAEDA**, "Valence Delocalization and Crystal Structure of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{pazo})_6(\text{py})_3]\text{japy}$: An Example of the Mixed Valence Delocalization between Two Iron Atoms," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2229-2234 (1999).
- M. MITO, T. KAWAE, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, M. KINOSHITA and K. TAKEDA**, "Pressure-induced crossover from alternating to uniform interaction in a $S = 1/2$ one-dimensional Heisenberg antiferromagnet," *Solid State Commun.* **111**, 607-611 (1999).
- N. V. BARANOV, A. A. YERMAKOV, A. N. PIROGOV, A. E. TEPLYKH, K. INOUE and Y. HOSOKOSHI**, "The Magnetic State of the Co-sublattice in $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$," *Physica B* **269**, 284-289 (1999).
- K. MUKAI, M. YANAGIMOTO, Y. SHIMOBÉ, K. INOUE and Y. HOSOKOSHI**, "Doping effect of magnetic impurities on the spin-Peierls compound *p*-CyDOV," *Chem. Phys. Lett.* **311**, 446-452 (1999).
- A. SATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and P. CASSOUX**, "Coexistence of antiferromagnetically ordered Fe^{3+} spins and metal π -electrons in λ -BETS₂FeCl₄ [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]," *Adv. Mater.* **11**, 1192-1194 (1999).

B-4) 招待講演

熊谷 等、井上克也、「不斉分子磁石の合成と物性」、モレキュラーキラリティシンポジウム、仙台、1999年5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(1997-1998).

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。現在、すべての元素に対してこれまで発表したものより高精度の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開発中である。
- 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ひとつである。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レベルで、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。 ArHF の基底および励起状態 $^1\Sigma^+$ についてポテンシャル曲面を計算し、 HF 分子の励起状態に Ar を衝突させることで F^- イオンが生成する可能性を示した。
- c) 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 CASSCF/MRSDCI のレベルで *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。また、ベンゼン3量体カチオンにたいして同様の計算を行い、3量体カチオンにおいてもサンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であること、さらに、そのずれ構造における励起スペクトルが実測のスペクトルをよく説明することを示した。また、フェノール2量体カチオンのいくつかの安定構造の電子状態に対する *ab initio* 計算を行ない計算で得られた OH 伸縮振動の基準振動を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

きている。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(MD)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。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。現在、希ガス流体のそれと大きく異なる水銀の気-液共存曲線を説明するためMD計算を行ない、超臨界領域における長距離構造に関する密度揺らぎの極大と微細構造との関連性について調べている。

B-1) 学術論文

E. MIYOSHI, J. MAKI, T. NORO and K. TANAKA, "Multi-Reference Coupled Pair Approximation (MRCPA) Calculations for the Ground State of the ArI_2 Complex," *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 547-552 (1999).

T. SUMI, E. MIYOSHI and K. TANAKA, "Molecular-Dynamics Study of Liquid Mercury in the Density Region between Metal and Nonmetal," *Phys. Rev. B* **59**, 6153-6158 (1999).

E. MIYOSHI and N. SHIDA, "Ab initio Study on the Structure of the Ground State of the C_3O_2 Molecule," *Chem. Phys. Lett.* **303**, 50-56 (1999).

Y. SAKAI, K. MOGI and E. MIYOSHI, "Theoretical study of low-lying electronic states of TiCl and ZrCl ," *J. Chem. Phys.* **111**, 3989-3994 (1999).

B-4) 招待講演

E. MIYOSHI, "Recent Development of Model Core Potentials (MCPs) and Their Applications," The 8th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Taejon (Korea), January 1999.

E. MIYOSHI, "Coupled Pair Approximation Calculations of van der Waals Complexes," The 5th Sino-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Hefei (China), May 1999.

B-7) 他大学での講義、客員

九州大学, 「総合科目核を考える」, 1999年12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スピン軌道相互作用の取り扱いを含めて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。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に対する理論研究にも取り組んでいく予定である。

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) サブミリ波 ($3\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) 超音速分子線分光装置を製作し，アルゴンシアン化水素 ($\text{Ar}\cdot\text{HCN}$) クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。Ar-HCN および Ar-DCN クラスターの vdW 変角振動遷移の基本音 ($j=1\text{--}0$) および倍音 ($j=2\text{--}1$) の多数の振動回転遷移を観測した。この解析により，Ar-HCN 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。高精度の量子化学計算によりポテンシャル曲面を求めた。変角振動回転準位をこのポテンシャル曲面により計算し実験と比較した。Ar-HBr, OCO·HF, OCO·DF および $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$ クラスターの分子間 変角振動遷移を超音速分子線分光法により観測した。実験より得られたエネルギー準位を分子間ポテンシャル曲面より計算した結果と比較し，量子化学計算の妥当性を議論した。

検出感度の飛躍的な向上を図るためにサブミリ波領域のホワイト型多重反射セルを開発した。また後進行波管 (BWO) を用いたテラヘルツ分光装置を開発し分子クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。

- b) 超音速ジェット噴流中に放電や紫外光解離によりラジカルや分子イオンの不安定分子を生成し，電荷や不對電子を持つ分子クラスター，すなわちイオンクラスターやラジカルクラスターの構造と物性を解明する。このための分子線紫外光解離装置，および低速電子線衝撃装置を開発した。
- c) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法との二重共鳴分光法により特にラジカルクラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を高感度でかつサブミリ波分光法の高精度で観測する事が出来る。このためのレーザー誘起蛍光サブミリ波二重共鳴分光装置をエキシマレーザー励起パルス色素レーザーおよびサブミリ波超音速分子線分光装置とを組み合わせで開発した。
- d) 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 $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n=1\text{--}3$) をサブミリ波分光法および赤外ダイオードレーザー分光法により検出し，それらの電子状態および分子構造を解明した。たとえば， $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ラジカルは $^3\Sigma_g^-$ 電子基底状態を持つ直線分子であり，FeCO ラジカルと同様に非常に大きな電子スピン - スピン相互作用定数を持つ事を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Color-center Laser Infrared Absorption Spectroscopy of the ν_{12} Band of Benzene Cooled in a Pulsed Jet," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 235-236 (1998).

O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA, "Infrared Spectrum of the $\text{Ar}\cdot\text{NH}_2^+$ Ionic Complex," *J. Phys. Chem. A* **102**, 10017-10024 (1998).

K. TANAKA, H. HONJO, T. TANAKA, H. KOUJUCHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, "Determination of the Proton

Tunneling Splitting of Tropolone in the Ground State by Microwave Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **110**, 1969-1978 (1999).

T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA, "Detection of the Tunneling-rotation transitions of Malonaldehyde in the Submillimeter-wave Region," *J. Chem. Phys.* **110**, 4131-4133 (1999).

T. OKABAYASHI, K. TANAKA and T. TANAKA, "Analysis of Rotational Resonances Observed in the Microwave Spectrum of FCCCN," *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22-42 (1999).

K. TANAKA, Y. TACHIKAWA, K. SAKAGUCHI, T. HIKIDA and T. TANAKA, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of the Jet-cooled Fe(CO)₂ Radical Produced by Ultraviolet Photolysis of Fe(CO)₅," *J. Chem. Phys.* **110**, 3970-3977 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. IMAJO, D. WANG, K. TANAKA and T. TANAKA, "High Resolution Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the 410 nm Band of the TiCl Radical," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG10**, 98 (1998).

K. TANAKA, N. NAKAMURA, M. SHIRASAKA and T. TANAKA, "Millimeter-wave Spectroscopy of the Iron Carbonyl Radical (FeCO) in the ν_2 Bending Vibrational State," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG16**, 100 (1998).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Band of the PN⁺ ION," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RD11**, 220 (1998).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Color-center Laser Spectroscopy of the ν_{12} Band of Benzene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF04**, 229 (1998).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Color-center Laser Spectroscopy of Fluorene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF05**, 229 (1998).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Band of the PN⁺ ION," *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH5**, (1999).

K. TANAKA and T. TANAKA, "Time-resolved Diode Laser Spectroscopy of Jet-cooled Fe(CO)_x ($x = 1-3$) Radicals Produced by UV Laser Photolysis of Fe(CO)₅," *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH30**, (1999).

T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA, "Determination of the Proton Tunneling Splitting of Malonaldehyde in the Ground State by Submillimeter-wave Spectroscopy," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MH05**, 95 (1999).

O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA, "Infrared Spectrum of the Ar-NH₂⁺ Ionic Complex," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **TH06**, 148 (1999).

K. TANAKA, T. HIKITA and T. TANAKA, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ Hot Band of the FeCO Radical Produced by the Ultraviolet Laser Photolysis of Fe(CO)₅," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WI15**, 189 (1999).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA, "Direct Observation of the vdW Bending Band of the OCO-HF Cluster in the Millimeter-wave Region," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG12**, 223 (1999).

S. BAILLEUX, K. HARADA, A. MIZOGUCHI and K. TANAKA, "Observation of the van der Waals Bending Bands of the Ar-DCN Cluster by Millimeter-wave Spectroscopy in Supersonic Expansion," *The 54th International Symposium on*

Molecular Spectroscopy **RG14**, 224 (1999).

K. HARADA, A. MIZOGUCHI, S. BAILLEUX and K. TANAKA, "Submillimeter-wave Spectroscopy of the van der Waals Bending Band of Ar-HBr," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG15**, 225 (1999).

A. OKUMURA, M. ISHIGURO, K. TANAKA and T. TANAKA, "Color-center Laser Spectroscopy of Thiophene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RJ01**, 236 (1999).

B-3) 総説, 著書

田中桂一、原田賢介, 「イオンクラスターの直接吸収赤外レーザー分光法」, *分光研究* **47**, 228-229 (1998).

B-4) 招待講演

田中桂一, 「分子クラスターの van der Waals 振動遷移の測定と分子間ポテンシャル」, 分子研セミナー「分子クラスターの研究における分光学の役割: その現状と将来」, 岡崎, 1999年7月.

田中桂一, 「水和分子クラスターの van der Waals 振動遷移の観測」, The First Workshop on the Chemistry of Supramolecular Water, 筑波, 1999年9月.

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).

学術雑誌編集委員

日本分光学会会誌「分光研究」編集委員(-1999).

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), 1999年4月 - 2000年3月.

九州大学, 「分子構造論」, 1999年4月 - 10月.

九州大学, 「量子化学特論」, 1999年4月 - 2000年3月.

九州大学, 「量子化学講究」, 1999年4月 - 2000年3月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 測定領域を後進行波管(BWO)を用いてテラヘルツ領域(50 cm^{-1})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, 不對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, 不對電子や電荷がクラスター内にどのよう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) サブミリ波領域には巨大有機分子, 超分子の超低周波振動や内包フラーレンの殻内大振幅振動等の興味深い振動遷移の観測が期待される。これらの固体試料の観測のための低温セルおよび, 高速掃引型サブミリ波分光装置を開発し, 興味有る対象の振動スペクトルを観測する。

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) イオン移動度 / 質量分析システムの開発
- b) 対流圏大気中におけるイオン - 分子反応
- c) イオン - 分子反応を利用した大気微量成分測定法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。本システムでは大気圧中で生成し一定時間ドリフトチューブ内で大気中の微量成分とイオン - 分子反応させた正・負イオンの、全イオン移動度スペクトル、質量選択移動度スペクトル、および質量スペクトルの測定が可能である。
- b) 新たに開発したイオン移動度 / 質量分析システムを用いて、生成後 10 - 数 100 ms の正・負イオン種のサーベイを行った。正イオンでは始めに $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が主要なイオンとして現れるが、時間と共に陽子親和力のより大きなピリジンやアミン類のイオンが生成していく過程が明らかになった。生成が確認されたイオン種は、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、イソブチルアミン、アミノヘキサン、キノリン、メチルキノリン、などである。また組成が未同定のイオン（質量数 135, 149, 152, 279 amu など）も検出された。負イオンでは亜硝酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、硝酸のイオンが検出された。これまで対流圏の負イオン反応モデルにおいてはギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸は考慮されておらず、有機酸が重要な役割を果たしていることを初めて明らかにした。
- c) イオン移動度 / 質量分析システムを用いた正・負イオン種のサーベイによって検出されたイオン種の親成分の多くは対流圏大気化学において重要な役割を果たしているものの濃度が極めて低く (ppb 以下)、これまで十分な測定が行われずにいるものである。これらの成分の質量スペクトルによる測定法を検討すると同時に、より簡便な移動度スペクトルを用いた測定法の開発を行っている。負イオンの場合、移動度スペクトル中のそれぞれのイオンピークが比較的分離されているためそれらを用いて測定できる可能性がある。また正イオンでは多くのイオンが同時に存在し移動度スペクトルが複雑であるが、ドリフトチューブ内でのイオンの移動、拡散、および反応によるスペクトルの変化をシミュレーションすることにより測定する方法を開発中である。

B-1) 学術論文

K. NAGATO, D. TANNER, H. FRIEDLI and F. EISELE, "Field Measurement of Positive Ion Mobility and Mass Spectra at a Colorado Site in Winter," *J Geophys. Res.* **104**, 3471-3482 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. NAGATO, “New Insight into the Role of Tropospheric Ions in Aerosol Formation,” *First Asia Aerosol Conference*, 342-343 (1999).

K. NAGATO, “Possible Role of Ions in the Tropospheric Aerosol Formation,” *Proceedings of Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC)* 95 (1999).

B-3) 総説、著書

長門研吉, 「大気イオンの化学組成」, *静電気学会誌* 23, 37-43 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

地上付近の下部対流圏におけるイオン化学はすべての地球大気層の中で最も複雑である。新たに開発したイオン移動度/質量分析システムは下部対流圏におけるイオン種の同定およびイオン反応経路の決定に威力を発揮することが確認された。引き続き対流圏イオン化学過程のより詳しい観測・解析を行うと同時に、得られたイオン-分子反応の情報を利用した対流圏微量成分測定法の実用化を目指す。具体的には大気圧化学イオン化質量分析法によるこれまでに測定されていない成分も含む多成分同時測定法の開発, および真空装置を使わずに大気圧で測定できるコンパクトで可搬性の高いドリフトチューブ型移動度計の開発を進める。また, 近年対流圏エアロゾルの生成に対するイオンの役割が指摘されており, イオン誘発核生成, およびイオン再結合による微粒子の生成機構についても取り組む予定である。