

3 . 研究系及び研究施設の現状

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
1998.9. ~ 1999.8.	1999	401	47
1999.9. ~ 2000.8.	2000	337	30

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

岩田末廣(教授)*)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- 水クラスターとその錯体
- 大気環境下の原子・分子過程の計算化学

A-3) 研究活動の概略と成果

- 固有値スペクトル分布を繰り返し法で求める方法により離散および連続スペクトルが混在する多準位へのフランク・コンドン因子を計算し、 CO^+ の ${}^2\Pi$ 準位へのZEKEスペクトルに観測される振動回転遷移の幅の異常な量子数依存性を解析し、新しい実験を提唱した。
- 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と1族金属 $\text{M}(\text{Li}, \text{Na})$ と水クラスターの錯体 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ に共通して見いだされる $(\text{OH})\{e\}$ (HO)結合とも呼べる電子雲と複数の (OH) 結合の相互作用を理論的に調べた。振動スペクトルのパターンから $\{e\}$ 周辺の構造を同定できることも判明し、振動スペクトルの観測実験の重要性を提唱した。これらのクラスターの電子スペクトルを理論的に計算し、構造と水の配位数に敏感な吸収帯の存在を预言した。
- 大気環境で進行する様々な原子・分子過程を理論化学・計算化学の立場から研究する研究プロジェクト(科学技術振興事業団・計算科学技術活用型研究開発推進事業)を推進した。遠隔計測の基礎データとなる N_2 、 O_2 、 CO とそのイオン N_2^+ 、 O_2^+ 、 CO^+ の各種分光学データを精密に計算し、電子・振動・回転スペクトルの絶対強度、放射寿命を見積もった。実際、人工衛星で測定された太陽の CO 分子の赤外スペクトルの強度分布から太陽大気の温度分布を推定することを実証し、さらにオーロラの発光中に観測される N_2^+ の発光スペクトルを解析し回転温度と振動温度が著しく食い違っていることを示した。OHラジカルと飽和炭化水素および植物起源のイソプレンやテルペンとの反応寄港も解明した。

B-1) 学術論文

K. OKADA and S. IWATA, "Accurate Potential Energy and Transition Dipole Moment Curves of Several Electronic States of CO^+ ," *J. Chem. Phys.* **112**, 1804 (2000).

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "Theoretical Studies of the Water Cluster Anions Containing the $(\text{OH})\{e\}\text{HO}$ Structure: Energies and Harmonic Frequencies," *Chem. Phys. Lett.* **315**, 433 (2000).

T. TSURUSAWA and S. IWATA, "The Electron-Hydrogen Bonds and the OH Harmonic Frequency Shifts in Water Cluster Complexes with a Group 1 Metal Atom, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Li}$ and Na)," *J. Chem. Phys.* **315**, 433 (2000).

M. J. WOJCIK, H. NAKAMURA, S. IWATA and W. TATARA, “Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of Tropolone,” *J. Phys. Chem.* **112**, 6322 (2000).

B-4) 招待講演

S. IWATA, “How can we measure temperature of molecules in aurora and on the sun by accurate quantum chemical calculations?”

The annual meeting of Alexander von Humboldt Foundation, Smolenice (Slovakia), September 2000.

岩田末廣, 「分子軌道理論の開拓と分子科学への応用」, 日本化学会春季年会, 千葉, 2000年3月.

S. IWATA, “A few topics on one- and two-electron physical properties in the molecular orbital theories” Okazaki Conference “Molecular Orbital Theory for the New Millennium: Exploring New Dimensions and Directions of the Molecular Orbital Theory,” Okazaki, January 2000.

S. IWATA, T. TSURUSAWA and F. CHEN, “The electron-hydrogen bond: structural and spectroscopic properties,” IMS COE Conference ‘Interplay of theories and experiments in structural analyses of molecular clusters,’ Okazaki, December 1999.

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).

Symposium in PacfiChem2000 (Hawaii) (2000.12).

文部省 学審等の委員

日本化学会関東支部委員(1976-78).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-92).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1994-95).

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(1995-95).

日本化学会学術賞等選考委員(1996-97).

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).

学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-01).

学術雑誌編集委員

日本化学会関東支部委員(1976-78).

「化学と工業」編集委員(1979-81).

Bulltin of Chemical Society of Japan 編集委員(1981-83).

日本化学会学会賞等選考委員(1991-92).

Bulltin of Chemical Society of Japan 編集委員(1991-93).

Bulltin of Chemical Society of Japan 副編集委員長(1994-97).

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-93).

Theoretica Chimica Acta (1994-97).

Theoretical Chemistry Accounts (1997-).

Molecular Physics (1999-).

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(1993-96).

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).

科学技術振興偉業団・計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 研究代表者(1998-2001).

* 2000年4月1日広島大学大学院理学研究科教授

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り畳み問題
- b) 生体分子以外の系への拡張アンサンブル法の適用

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、徐冷法(simulated annealing)及び拡張アンサンブル法(generalized-ensemble algorithm)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。拡張アンサンブル法の代表的なものがマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)や焼き戻し法(simulated tempering)等であるが、拡張アンサンブル法の最大の特徴は唯一回のシミュレーションの結果から、最小エネルギー状態ばかりでなく、物理量の任意の温度におけるアンサンブル平均を求めることができることである。しかし、マルチカノニカル法や焼き戻し法などではその重み因子を決定することが自明ではない。この問題を克服するため、我々は新たにTsallis統計に基づく拡張アンサンブル法を開発したり、レプリカ交換法(replica-exchange method)の分子動力学法版を導入したりしてきた。特に、レプリカ交換法はその適用が簡便であるため、幅広い問題に適用される可能性がある。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、距離に依存した誘電率で表すもの(レベル1)や溶質の溶媒への露出表面積に比例する項(レベル2)を試すとともに、厳密な溶媒効果(レベル3)として、RISMやSPTなどの液体の統計力学に基づくものや水分子を陽にシミュレーションに取り入れること等を検討してきた。

本年度の主な成果は以下のとおりである。まず、レプリカ交換法を多次元(多変数)に拡張した新しい拡張アンサンブル法を開発した。特に、温度とともに、アンブレラポテンシャルのパラメーターを交換することにより、自由エネルギー計算が効率良く正確に計算できることになった(この手法をレプリカ交換アンブレラサンプリング法と名付けた)。更には、レプリカ交換法とマルチカノニカル法の利点を合わせた2つの拡張アンサンブル法(レプリカ交換マルチカノニカル法及びマルチカノニカルレプリカ交換法)の開発に成功した。また、レプリカ交換法と焼き戻し法の利点を合わせたレプリカ交換焼き戻し法の開発も行った。本年度は更に、以前からの懸案であった、レベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた拡張アンサンブルシミュレーションの実行にも成功した。一つは、RISM理論による溶媒効果を取り入れた、マルチカノニカルモンテカルロシミュレーションであり、もう一つは、TIP3Pの水分子を陽に取り入れた、レプリカ交換分子動力学シミュレーションである。両方とも、5残基のペプチドである、Met-enkephalinの系を扱ったが、結果の良い一致が得られた(気相中では、コンパクトなヘアピン構造をしているが、水中では伸びた構

造をしている)。

- b) 生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。本年我々は、プエルトリコ大学化学科からCOEの招聘教授として分子研を3ヶ月訪問したIshikawa氏との共同研究で、Gaussianによる電子状態計算を取り入れたレプリカ交換モンテカルロシミュレーションを実行することによって、Li6クラスターのエネルギー最適化を行い、徐冷法などよりも有効な手法であることを示した。

B-1) 学術論文

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Peptide Conformations in Alcohol and Water: Analyses by the Reference Interaction Site Model Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2773 (2000).

A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, "Helix-Coil Transitions of Amino-Acid Homo-Oligomers in Aqueous Solution Studied by Multicanonical Simulations," *J. Chem. Phys.* **112**, 10638 (2000).

Y. SUGITA, A. KITAO and Y. OKAMOTO, "Multidimensional Replica-Exchange Method for Free-Energy Calculations," *J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000).

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, "Replica-Exchange Multicanonical Algorithm and Multicanonical Replica-Exchange Method for Simulating Systems with Rough Energy Landscape," *Chem. Phys. Lett.* **329**, 261 (2000).

A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Multicanonical Algorithm Combined with the RISM Theory for Simulating Peptides in Aqueous Solution," *Chem. Phys. Lett.* **329**, 295 (2000).

A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, "Replica-Exchange Simulated Tempering Method for Simulations of Frustrated Systems," *Chem. Phys. Lett.* **332**, 131 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OKAMOTO, "First-Principles Protein Folding Simulations," *Mol. Sim.* **24**, 351 (2000).

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Simulations by Monte Carlo Simulated Annealing and Multicanonical Algorithm," *Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology: Local and Global Approaches*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 73-90 (2000).

T. NISHIKAWA, H. OHTSUKA, Y. SUGITA, M. MIKAMI and Y. OKAMOTO, "Replica-Exchange Monte Carlo Method for Ar Fluid," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 270 (2000).

Y. OKAMOTO, "Protein Folding Simulations by Monte Carlo Simulated Annealing and Generalized-Ensemble Algorithms," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 301 (2000).

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, "An Analysis on Protein Folding Problem by Replica-Exchange Method," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 402 (2000).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「立体構造予測シミュレーション」, 特集「ゲノム情報科学の新展開 生物物理の立場から」, *生物物理* **40**, 308-309 (2000).

杉田有治, 北尾彰朗, 「理論計算からタンパク質の変性構造を探る」, *生物物理* **40**, 368-373 (2000).

木下正弘, 岡本祐幸, 平田文男, 「タンパク質立体構造形成における溶媒効果」, *生物物理* **40**, 374-378 (2000).

B-4) 招待講演

西川武志,「次期スーパーコンピュータに望むこと:運用面の改革を!」,スーパーコンピュータワークショップ2000,岡崎,2000年3月.

杉田有治,「分子シミュレーションによる蛋白質折れ畳み機構」,スーパーコンピュータワークショップ2000,岡崎,2000年3月.

岡本祐幸,「Protein Folding Simulations on a Supercomputer」,工技院融合研・物質研合同セミナー,つくば,2000年7月.

岡本祐幸,「タンパク質折れ畳みの統計物理学」,科研費基盤研究(企画調査)研究会「統計物理学の展望」,東京,2000年9月.

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Mechanism as Studied by Generalized-Ensemble Algorithm,” SIMU Workshop “Multiscale Modeling of Macromolecular Systems,” Mainz (Germany), September 2000.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法による蛋白質のシミュレーション」,ミニ談話会「分子動力学の新展開」,山中温泉,2000年11月.

岡本祐幸,「ポストゲノム時代の生体分子シミュレーション」,IPABシンポジウム2000「21世紀のバイオインフォマティクスに向けて」,東京,2000年12月.

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations and Structure Predictions,” (Plenary Talk) The Conference on Computational Physics 2000 (CCP2000), Gold Coast (Australia), December 2000.

西川武志,「若手研究者が熱く語る21世紀の計算科学」,CAMMフォーラム冬合宿パネルディスカッション,蕨山,2000年12月.

光武亜代理,「新拡張アンサンブル法による小ペプチド系のフォールディングシミュレーション」,大阪大学蛋白質研究所セミナー,吹田,2000年12月.

杉田有治,「拡張アンサンブル法による蛋白質構造揺らぎの解析」,分子研研究会,岡崎,2000年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員・委員

杉田有治,日本生物物理学会編集中部地区委員(2000).

学会の組織委員

第12回名古屋コンファレンス「タンパク質フォールディングの諸問題」,(日本化学会東海支部主催),10月16日-18日.組織委員(2000).

学術雑誌編集委員

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

Molecular Simulation, Editorial Board (1999-).

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、客員

名古屋大学大学院理学研究科「生体高分子の分子シミュレーション」,2000年5月8-10日.

生体機能関連化学若手の会サマースクール「タンパク質折り畳みの計算機シミュレーション」, 2000年8月9 - 11日.

東京大学教養学部「蛋白質折り畳みの計算機シミュレーション」, 工学部総合科目「人工生命 生命とシステムのシミュレーション」, 2000年12月15日.

C) 研究活動の課題と展望

本年開発した新しい拡張アンサンブル法(多変数レプリカ交換法、レプリカ交換マルチカノニカル法、レプリカ交換焼き戻し法、マルチカノニカルレプリカ交換法)は、これまでのマルチカノニカル法、焼き戻し法、レプリカ交換法の難点を克服し、長所を合わせたものであり、より複雑な系への拡張アンサンブルシミュレーションを可能にすると期待される。その意味で、蛋白質分子の立体構造予測問題・折り畳み問題における、「究極の拡張アンサンブル法」の開発に一歩近づいたと言えるであろう。これからは、これらの新拡張アンサンブル法をレベル3の厳密な溶媒を取り入れたシミュレーションに適用していくことによって、広く使われているAMBERやCHARMMなどの標準的なエネルギー関数(力場)が蛋白質の立体構造予測が可能な程の精度を持つか否かの判定を下すべきである。この判定には、エネルギー極小状態に留まらず、広く構造空間をサンプルすることができる、拡張アンサンブル法の使用が必須であるからである。

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) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用
- c) 化学動力学の制御
- 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
- f) 多次元トンネルの理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の量子動力学: 我々独自の超球楕円座標系とSVD(Slow/Smooth Variable Discretization)法を用いて3原子系の化学反応の量子力学的に正確な動力学を解明する手法を開発し、様々な反応系に応用して反応機構の概念化に成功している。現在は、実際の化学反応において最も重要な電子状態の変化するいわゆる電子的に非断熱な反応の量子動力学の解明に理論的手法を拡張して研究を行っている。基本的なプログラムを完成し、ポテンシャルエネルギー曲面が2枚関与する最も基本的な反応系である DH_2^+ 系の量子動力学を調べている。さらに、 $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 等の反応系への挑戦をも始める予定である。以上の計算は最も詳細な情報を与えてくれる散乱行列の計算に基づくものであるが、場合によっては内部状態には感知せず反応の全確率だけに興味がある場合がある。その為だけに散乱行列を計算するのは労力が掛かり過ぎる。全反応確率を直接計算する為の理論も開発している。
- b) Zhu-Nakamura理論の化学反応研究への応用: ポテンシャル曲線の交差による非断熱遷移に対して我々は完全解析解を求めたが、この理論は一般の多次元系化学反応に有効に活用出来る。ポテンシャル交差での遷移確率だけでなく遷移に伴って生じる位相に対する簡便な公式も得られており、しかも全て断熱ポテンシャルの情報から計算する事が出来るので大変便利である。この理論の応用には次の二通りが考えられる。第一は、多次元系の問題を一次元多準位の問題に変換して、多チャンネルのポテンシャル交差問題に本理論を利用する方法である。我々は3原子系の具体的反応を例にとり、超球座標を用いて一次元化して理論を応用した。全反応確率などが大変良く再現される事を確認した。3次元反応の解析的取り扱いである。しかし、このやり方では一次元化する事が容易でなく一般多次元系への応用には問題がある。第二の方法は、より近似的ではあるが古典軌道を用いる半古典力学的な手法にZhu-Nakamura理論を組み込むことである。その中でも最も簡単な方法はTSH(Trajectory Surface Hopping)法に組み込むものである。さらに、位相の効果も取り入れるものとしては初期値表示(Initial Value Representation)での半古典力学理論を用いるものである。こういう理論の開発によって大きな電子的非断熱反応系をも精度良く取り扱うことが出来るようになる筈である。 H_3^+ の共線系反応でTSHにZhu-Nakamura理論を組み込んだ計算を既に行い良い結果を得ている。
- c) 分子過程の制御: レーザー技術の進歩によって化学反応の制御が現実味のある事として議論される様になってきた。我々は二つの新しいアイデアと独自の理論を用いて様々な分子過程を制御する可能性の研究を行っている。どち

らも、レーザーの衣を着た状態とそれらの間に誘起される非断熱遷移を利用するものである。第一の考えは、誘起されたポテンシャル交差のところでレーザーのパラメーター(周波数や強度)を掃引して非断熱遷移を望みの方向へ起させるものである。Zhu-Nakamura理論を基礎にした時間依存非断熱遷移の理論を用いて最適条件を探すことが出来る。第二の考えは、非断熱トンネル型の遷移で起こる完全反射現象(これも我々が見出し定式化した)を利用するものである。2次元系のモデルで光解離を選択的に出来ることを示した。

- d) 非断熱遷移理論のさらなる研究:透熱状態と結合の両者共に指数関数で表現される指数関数モデルの解析解を求める努力をしている。これは、適当な極限を取るとLandau-Zener公式とRosen-Zener公式に導くので、交差型と非交差型を統合する統一理論構築の候補として研究している。もう一つの研究は無限遠方で縮重した二つの準位の間の遷移である。これは、今迄に知られているものとは異なる種類のもので、新しいタイプの非断熱遷移である。
- e) 多次元トンネルの理論:最近、インスタントン理論を実際に使い易い形に書き直すことに成功した。現在、多次元系の二重井戸におけるエネルギー分裂を評価する有効な理論を構築している。まずは、周期軌道を効率良く探す手法を開発し、その周りの作用の効果を取り入れてトンネル分裂を評価するものである。マロンアルデヒドの水素結合におけるトンネル(2次元問題)を例として研究している。

B-1) 学術論文

L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK, "Analytical Treatment of Singular Equations in Dissociative Recombination," *Comput. Phys. Commun.* **124**, 1 (2000).

C. ZHU, H. NAKAMURA and K. NOBUSADA, "Electronically Adiabatic Chemical Reactions Analyzed by the Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 557 (2000).

M. WOJCIK, H. NAKAMURA, S. IWATA and W. TATARA, "Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of Tropolone," *J. Chem. Phys.* **112**, 6322 (2000).

L. PICHL, V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Potential Model," *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 3361 (2000).

L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK, "Complete Reflection in Two-State Crossing and Non-Crossing Potential Models," *J. Chem. Phys.* **113**, 906 (2000).

K. NOBUSADA, H. NAKAMURA, Y. LIN and B. RAMACHANDRAN, "Quantum Reaction Dynamics of $O(^3P) + HCl$ on a New ab initio Potential Energy Surface," *J. Chem. Phys.* **113**, 1018 (2000).

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Laser Control of Molecular Photodissociation with Use of the Complete Reflection Phenomenon," *J. Chem. Phys.* **113**, 6197 (2000).

Y. LIN, B. RAMACHANDRAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "Quantum-Classical Correspondence in the $O(^3P) + HCl$ and $Cl(^2P) + OH$ Reactions for Total Angular Momentum $J = 0$," *J. Chem. Phys.* **114**, (2001).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, "Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge —Beyond the Transition State, The Transition State— A Theoretical Approach," T. Fueno, Ed., Kohdansha and John Wiley & Sons, pp. 193–215 (1999).

M. HIYAMA and H. NAKAMURA, "Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules, Structure and Dynamics of Electronic Excited States," J. Laane, H. Takahashi and A. Bandrauk, Eds., Springer-Verlag, pp. 296–315 (1999).

H. NAKAMURA, "Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems, and Their Generalizations and Applications," XXI-ICPEAC Invited Papers, Y. Itikawa *et al.*, Eds. American Institute of Physics, pp. 495–509 (2000).

K. MITSUKE AND H. NAKAMURA, "Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules (Satellite of ICPEAC XXI)," *Comm. Atom. & Molec. Phys., Comm. Modern Phys.* **2**, part D, 75 (2000).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, "Semiclassical Theories of Nonadiabatic transitions and Their Applications," Workshop on Nonadiabatic Dynamics, Colorado (U. S. A.), July and August 2000.

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," MOLEC2000, Jerusalem (Israel), September 2000.

H. NAKAMURA, "Theoretical Studies on Dynamics of Electronically Nonadiabatic Reactions," IV-AISAMP(原子分子物理アジアセミナー) Taipei (Taiwan), October 2000.

H. NAKAMURA, "Control of Molecular Processes by Periodic Sweeping of Lasers," PACIFICHEM2000 (Symposium No.103 "Laser Control and Manipulation of Molecules"), Hawaii (U. S. A.), December 2000.

B-5) 受賞

中村宏樹、中日文化賞(2000).

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(1981-94).

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, 93).

ICPEAC(第21回)準備委員会委員、運営委員会委員.

AISAMP (Advisory Committee) (1997-).

Pacificchem 2000 (Symposium organizer) (2000).

文部省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-95, 98-).

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等

重点領域研究班長(1992-95).

特定領域研究計画班代表者(1999-).

基盤研究代表者(1998-).

B-7) 他大学での講義、客員

ウオータールー大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月 - .

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高次光学過程の物理的観測量である分極率や双極子の高次相関関数は、観測する系の微妙な違いや初期条件等に敏感な物理量である。2次元分光は実験的に大きな進歩を遂げているが、最近ではこの系の微妙な違いに着目して、理論家が多く参入し、新たなシミュレーション手法や解析的手法の開発等、理論的な側面から活発に研究が行われるようになった。我々は、本年度はDarling-Dennison結合による高次のモード・カップリングの影響の効果や、回転系の高次相関関数等を解析的に研究を行った。また、これまでの高次分光の研究は、レーザーの位相一致条件を考慮していないものばかりであったが、これらを考慮可能な理論を展開し、その数値計算的デモンストレーションも行っている。
- 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、その過程は、溶媒や蛋白質等の中では、熱励起や摩擦のため、シュレディンガー方程式で記述される孤立系とは、非常に異なったものになる。この研究のため、低温補正項を入れた新しい形のガウス・マルコフ型量子フォッカー・プランク方程式を導出し、それを用いてトンネル過程が寄与するプロトン移動化学反応過程と、非断熱遷移過程が寄与する電子移動反応過程についてシミュレーションを行い解析した。熱励起、摩擦等の効果を取り入れた精密な計算はこれまで皆無であり、限定的な状況について求められている幾つかの解析的と比較を行っている。
- c) 極性溶媒中の分極分子をモンテカルロシミュレーションにより研究を行った。極性溶媒のようなフラストレートした系は、低温ではガラス転移してしまい、そのエネルギー面は極小をたくさん持っているはずである。通常このような問題は自由エネルギー面がマーカスパラボラで記述されるような場合で議論されているが、我々は低温領域でのこれからのずれを調べた。シミュレーションから、荷電分子がある系を冷却していくと、極性分子の凍りつき方が一様でない事を発見し、これを相転移現象記述するモデルの一つであるRandom Energy Modelを用いて解析を行った。

B-1) 学術論文

K. OKUMURA, B. BAGCHI and Y. TANIMURA, "Cage Dynamics in the Third-Order Off-Resonant Response of Liquid Molecules: A Theoretical Realization," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 873 (2000).

T. STEFFEN and Y. TANIMURA, "The Fifth and Seventh Order 2D Raman Spectroscopy for Harmonic System with Nonlinear System-Bath Interactions: Gaussian-White Case," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3115 (2000).

Y. TANIMURA and T. STEFFEN, "The Fifth and Seventh Order 2D Raman Spectroscopy for Harmonic System with Nonlinear System-Bath Interactions: Gaussian-Markovian Case," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4095 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Dynamical Stokes Shift Observed by Two-Dimensional Raman Spectroscopy,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 329–332 (2000).

Y. TANIMURA, “The 5th- and 7th-Order 2D Raman Spectroscopy for Intramolecular Vibrational Modes,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 144–153 (2000).

K. OKUMURA, Y. TANIMURA and A. TOKMAKOFF, “Information from Two-Dimensional Fifth-Order Raman Spectroscopy: Anharmonicity, Nonlinearity, Mode Coupling, and Molecular Structure,” *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki, Ed., American Institute of Physics, pp. 321–324 (2000).

B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「2次元ラマン分光による溶液系の解析」, *電気化学および工業物理化学* **68**, pp. 125-129 (2000).

谷村吉隆, 「溶液内化学反応ダイナミクスと超高速分光」, 季刊化学総説「超高速化学ダイナミクス」**44**, pp. 103–112 (2000).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy for intramolecular vibrational modes”, 1st Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Taejon, February 2000.

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy for inter- and intra-molecular vibrational modes,” アメリカ物理学会年会, Special Symposium on two-dimensional spectroscopy, Minneapolis, March 2000.

Y. TANIMURA, “The Fifth and Seventh Order 2D Raman spectroscopy for harmonic system with Nonlinear system-bath interactions,” University of Illinois, Biophysical chemistry seminar, March 2000.

Y. TANIMURA, “The Fifth and Seventh Order 2D Raman spectroscopy for harmonic system with Nonlinear system-bath interactions,” University of Wisconsin, March 2000.

Y. TANIMURA, “Random walks and line broadening of impurity molecules in an Ising spin glass environment,” KAIST, October 2000.

B-6) 学会および社会的活動

総合研究大学, 2000年度湘南レクチャー「生物と化学系における非平衡統計力学」, 企画者.
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

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

多くの実験において鍵を握るのは「測定」であろう。試料やレーザー等の性能がよくても、測定する物理量が悪いと物の本質

には迫れない。理論においては通常、手法が重要視されるが、いくら手法がよくても、計算する物理量が測定にかからないものであれば、やはり役立つ理論とは言えない。複雑怪奇な化学現象を相手にする場合、「何を計算するか」は理論的研究を行う上で、特に重要な事と思われる。もちろん、解析的手法や、的を射たモデル化等も理論研究を行う上で重要であるが、それだけで終わってはいけない。実験家が、興味ある現象を調べるために、「何を測定するか」が重視するのと同様、理論家も、興味ある現象を調べるために、「何を計算するか」を重視する必要がある。しばらくは、現象を際立たせるような「測定」を重視した理論構築を行う。

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) 電極の原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) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論: 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来る。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。この理論を使って2000年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) Diels-Alder反応の立体異性選択性に対する溶媒効果: Diels-Alder反応ではendo体が選択的に生成されるが、水中ではendo/exoの生成比およびその反応速度比が、熱力学状態(温度と圧力)によって大きく変化することが実験的に知られている。我々はRISM-SCF法に基づいて、典型的な反応系であるシクロペンタジエンとメチルビニルケトンの反応について、これらの比を非経験的に予測することに成功し、その物理化学的な背景について考察した。その結果、endo/exo選択比は、常温・常密度の水中では疎水相互作用によって大きくなるが、臨界状態に近づくにつれてその効果が小さくなることが分かった。[*Chem. Phys.* **258**, 151 (2000) に既報]

(ii) COとCO₂の水に対する溶解度がどちらが大きい? : 一酸化炭素や二酸化炭素の水に対する溶解度は電気化学や環境化学を始め、多くの化学現象に関わりをもつ重要な問題である。ところで、これらの物質の溶解度は直感とは非常に異なったふるまいを示す。一般に、極性溶媒中への分子の溶解過程に伴う自由エネルギー変化はおおざっぱに二つの段階に分けて考えることができる。ひとつは溶媒中にその溶質分子を収容するための空孔を作るために必要な可逆仕事 ($G_c > 0$)、もうひとつはその空孔に収容した溶質と溶媒との引力的相互作用 ($G_i < 0$) である。従って、溶質の排除体積が大きければ大きいほど、また、溶質-溶媒間(引力)相互作用が小さければ小さいほど、溶質は解けにくくなる。一酸化炭素と二酸化炭素の排除体積をくらべると二酸化炭素が大きいので G_c は大きくなる。また、それらの双極子能率を比較すると二酸化炭素の方が小さいので相互作用が小さいように見える。すなわち、いずれの指標でも二酸化炭素の方が水に解けにくいように思われる。ところが、実際の実験結果は圧倒的に二酸化炭素が解けやすいのである。われわれはこの現象をRISM-SCF法により解析し、そのパラドックスを解明することに成功した。それによると、二酸化炭素は水の電場によって分極されやすく、炭素原子と酸素原子に電荷の片寄りが生じ、水分子との間に水素結合をつくる。この水素結合による安定化によって溶解度が増大するのである。[*Chem. Phys. Lett.* **323**, 257 (2000) および *J. Chem. Phys.* **112**, 9463 (2000) に既報]

(iii) NMR遮蔽定数に対する溶媒効果の分子論: NMR化学シフトは溶液内分子の局所的な相互作用に敏感であり、微視的な情報を得る上で最も有効な実験手法の一つである。このため、孤立分子の化学シフトの理論は古くから量子

化学的手法に基づいて議論されてきた。一方、近年、京都大学の中原教授のグループは水の¹H NMR化学シフトの熱力学状態に対する変化を報告している。これは溶媒和構造の変化の直接観測であり、従来の理論ではこのシフト変化を説明することは不可能である。我々は、溶媒和された分子の遮蔽定数を、RISM-SCF法のハミルトニアンについての磁場および核磁気モーメントの微分値で定義し、その計算プログラムを開発した。計算の結果得られた¹Hの化学シフトは、温度の上昇に伴ってシフト値が小さくなり、実験結果を非常によく再現している。溶媒和分子の化学シフトを非経験的に予測した手法は他に類がなく、今後、他の溶液系のみならず生体内分子への応用などが期待されている。[*Chem. Phys. Lett.* **325**, 668 (2000)に既報]

b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程: 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。この分野の研究の主な成果は以下のとおりである。

(i) 水中のイオンの間に働く相互作用(平均力ポテンシャル): 溶液内に存在する二個の分子の間には直接の相互作用だけではなく溶媒によって誘起される相互作用が働き、化学反応や蛋白質の構造決定に本質的な役割を果たしている。このような溶液内分子間に働く相互作用を平均力ポテンシャルという。例えば、分子間の電子移動反応の速度を決定する重要な要因のひとつはドナーとアクセプターの間の安定な距離であるが、この距離を決定するのは平均力ポテンシャルである。(例: コンタクトイオン対 vs. 溶媒を挟んだイオン対) この平均力ポテンシャルの最も簡単なものが水中のアルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオン間のそれであり、これまで分子シミュレーションを含む多くの理論的研究が行われてきたが、未だに、完全なコンセンサスは得られていない。われわれは3D-RISM理論に基づきこれらのイオン間の平均力ポテンシャルを評価すると同時に、イオン間の距離によって近傍の溶媒和構造が変化する様子を詳細に解明した。[*J. Chem. Phys.* **112**, 10391 (2000)および*J. Chem. Phys.* **112**, 10403 (2000)に既報]

c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究: 本研究課題の最終目的は第一原理すなわち分子間相互作用に関する情報のみから出発して蛋白質の立体構造を予測することである。蛋白質の立体構造予測(すなわちフォールディング)には二つの要素がある。そのひとつは広い構造空間をサンプルするための効果的なアルゴリズムであり、他は蛋白質の構造安定性を評価する問題である。蛋白質の安定性はそれが置かれている環境すなわち熱力学的条件によって完全に規定される。この熱力学的条件には溶媒の化学組成(溶媒の種類および共存溶質の濃度)温度、圧力などが含まれる。本研究テーマにおいて我々は蛋白質の構造安定性に対して熱力学的条件が与える影響を分子レベルで明らかにする目的で、その素過程として、アミノ酸やペプチドおよび疎水分子の水和現象を分子性液体の統計力学(RISM理論)に基づき解析している。これらの解析は蛋白質の安定性に関わる物理的要因を分子レベルで解明するだけでなく、今後、蛋白質のフォールディングを実際に実行するうえで重要となる溶媒和自由エネルギーを計算するための方法論的基礎を与えるものである。

(i) 生体分子の部分モル容積: 溶液中の蛋白質はその安定構造の周りで揺らいでおり、それぞれの構造揺らぎが出現する確率はもちろんその自由エネルギーによって規定される。最近、神戸大学の赤坂教授は蛋白質の構造揺らぎを調べる上で圧力をパラメタにした実験が本質的であるという主張を展開している。赤坂氏らは圧力を連続的に変えた一連のNMR化学シフトの実験を行い、圧力の大きさに応じて、天然構造から完全な変性状態にいたる一連の異なる構造を検出した。これらの構造はその圧力における平衡構造であるが通常の圧力(1気圧)においては不安定(非平衡)な構造(揺らぎ)であり、赤坂氏らはいわば圧力をオーダーパラメタにして蛋白質の非平衡自由エネルギー

ロファイル(ランダウ自由エネルギー曲面)をサンプルしていることになる。このような非平衡構造の出現確率は非常に小さいのでそれをスペクトルやX線回折など通常の方法によって検出することは困難であり、赤坂氏の方法は蛋白質の非平衡構造(揺らぎ)を検出するユニークな方法であると思われる。ところで、圧力に対する蛋白質の熱力学的応答はル・シャテリエの法則によって部分モル容積に反映される。したがって、蛋白質の構造揺らぎを調べる上で部分モル容積は本質的な意義をもつ。また、寿命の短い非平衡構造の部分モル容積を測定する実験的技術は未だ無いので、理論的に部分モル容積を求める方法を確立することは極めて重要である。昨年度、われわれはRISM理論とKirkwood-Buff理論を結合して、生体高分子に適用できる部分モル容積の理論を提案した[*J. Chem. Phys.* **112**, 9469 (2000)に既報]、本年度はRISM理論を3D-RISM理論に置き換えることにより、定量的な解析に適用できる理論に大幅に改良すると同時に、この理論を使って、ポリペプチドのHelix-Coil転位に対応する部分モル容積変化を評価し、実験結果を再現することに成功した。[*J. Chem. Phys.* に投稿中]

B-1) 学術論文

Y. HARANO, H. SATO and F. HIRATA, "Solvent Effects on a Diels-Alder Reaction in Supercritical Water: RISM-SCF study," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2289 (2000).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Peptide Conformations in Alcohol and Water: Analysis by the Reference Interaction Site Model Theory," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2773 (2000).

T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA, "Salt Effect on Stability and Solvation Structure of Peptide: An Integral Equation Study," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1113 (2000).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Potential of Mean Force of Sodium Chloride in Ambient Water, I: Three-Dimensional Reference Interaction-Site Model," *J. Chem. Phys.* **112**, 10391 (2000).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Potential of Mean Force of Sodium Chloride in Ambient Water, II: Solvation Structure from the 3D-RISM Approach, and Comparison with Simulations," *J. Chem. Phys.* **112**, 10403 (2000).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Hydration Free Energy of Hydrophobic Solutes Studied by a RISM with a Repulsive Bridge Correction and a Thermodynamic Perturbation Method," *J. Chem. Phys.* **113**, 2793 (2000).

Y. HARANO, H. SATO and F. HIRATA, "Theoretical Study on Diels-Alder Reaction in Ambient and Supercritical Water: Viewing Solvent Effect through the Frontier Orbitals," *Chem. Phys.* **258**, 151 (2000).

H. SATO, A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Self-Consistent Field, Ab Initio Molecular Orbital and Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Study for Solvation Effect on Carbon Mono-Oxide in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.* **112**, 9463 (2000).

T. IMAI, M. KINOSHITA and F. HIRATA, "Theoretical Study for Partial Molar Volume of Amino Acids in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.* **112**, 9469 (2000).

V. SHAPOVALOV, T. N. TRUONG, A. KOVALENKO and F. HIRATA, "Liquid Structure at Metal Oxide-Water Interface: Accuracy of a Three-Dimensional RISM Methodology," *Chem. Phys. Lett.* **320**, 186 (2000).

H. SATO, N. MATSUBAYASHI, M. NAKAHARA and F. HIRATA, "Which Carbon Oxide is More Soluble? Ab initio Study on Carbon Monoxide and Dioxide in Aqueous Solution," *Chem. Phys. Lett.* **323**, 257 (2000).

- A. SETHIA AND F. HIRATA**, “Electron Self-Trapping in Two-Dimensional Fluid,” *Chem. Phys. Lett.* **326**, 199 (2000).
- T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA**, “NMR Chemical Shifts in Solution: A RISM-SCF Approach,” *Chem. Phys. Lett.* **325**, 668 (2000).
- A. KOVALENKO, F. HIRATA AND M. KINOSHITA**, “Hydration Structure and Stability of Met-Enkephalin Studied by a Three-Dimensional RISM with a Repulsive Bridge and Thermodynamic Perturbation Method,” *J. Chem. Phys.* **113**, 9830 (2000).
- K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA**, “Importance of Acoustic Solvent Mode and Solute-Solvent Radial Distribution Function in Solvation Dynamics: Studied by RISM Theory,” *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 837 (2000).
- A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA**, “Multicanonical Algorithm Combined with the RISM Theory for Simulating Peptide in Aqueous Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **329**, 295 (2000).
- K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA**, “Relaxation of Average Energy and Rearrangement of Solvent Shells in Various Polar Solvents in Connection with Solvation Dynamics: Studied by RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **330**, 125 (2000).
- A. KOVALENKO and T. N. TRUONG**, “Thermochemistry of Solvation: A Self-Consistent Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Approach,” *J. Chem. Phys.* 7458 (2000).
- J. P. SNYDER, N. S. CHANDRAKUMAR, H. SATO and D. C. LANKIN**, “The Unexpected Diaxial Orientation of cis-3,5-Difluoropiperidine in Water: A Potent CF-NH Charge Dipole Effect,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **122**, 544 (2000).

B-3) 総説等

木下正弘、岡本祐幸、平田文男、「蛋白質立体構造形成における溶媒効果」, *生物物理* **40**, 374–378 (2000).

B-4) 招待講演

平田文男、「構造規制電極 - 溶液界面の統計力学理論」, 電気化学会67回大会「シンポジウム: 構造規制機能界面の構築と電極反応」, 名古屋, 2000年4月.

平田文男、佐藤啓文、原野雄一、「超臨界水の構造および化学反応のRISM-SCF理論による取り扱い」, 科学技術振興事業団(JST) 戦略的基礎研究推進事業(CREST) 超臨界流体反応研究会」, 京都, 2000年5月.

平田文男、「化学における溶液内非平衡過程の統計力学的研究」, 分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年5月.

F. HIRATA, “Collective excitations and ion dynamics in water studied by the RiSM theory coupled with a generalized Langevin equation.” International workshop on “Modern Problems of Soft Matter Theory,” Lviv (Ukraine), August 2000.

F. HIRATA, “Interaction-site description of collective excitations and ion dynamics in water,” 2000 Gordon Research Conference on “Water and Aqueous Solution,” Plymouth (U. S. A.), August 2000.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Coupled DFT and integral equation study for a metal-water interface,” 2000 ACS symposium on “Computer Simulation in Electrochemistry,” Washington DC (U. S. A.), August 2000.

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, “NMR chemical shift due to solvation: RISM-SCF study,” 2000 ACS symposium on “Frontiers in Biophysical Theory,” Washington DC (U. S. A.), August 2000.

F. HIRATA, "Collective excitations and ion dynamics in water described by interaction-site model of molecular liquids," TC2K: Discussion Meeting on Theoretical Chemistry, Kanpur (India), December 2000.

平田文男,「蛋白質の部分モル容積と構造揺らぎ」, 分子研研究会「動的側面からみたタンパク質の分子科学 - 揺らぎの理解に向けて」, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年12月.

A. KOVALENKO, "Description of a metal-electrolyte solution interface by a self-consistent combination of the Kohn-Sham density functional theory and the three-dimensional reference interaction site model," 第23回溶液化学シンポジウム・プレシ
ンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 2000年11月.

佐藤啓文,「量子論と統計理論に立脚した溶液内化学過程の研究」, 日本化学会第78春季年会, 日本大学理工学部船橋
キャンパス, 2000年3月.

H. SATO, "Solvent Effect on Electronic Structure in Solution: A combined method of ab initio MO and integral equation
theory for liquids," Symposium on Solvated Molecules and Ions: from Clusters to Condensed Phases, PacificChem 2000,
Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-6) 学会及び社会活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会等組織委員

The 8th Korea-Japan Symposium on Molecular Science: Molecular Spectroscopy and Theoretical Chemistry.

組織委員

第23回溶液化学シンポジウム組織委員長.

学術雑誌編集委員

物性研究各地編集委員(1996-).

B-7) 他大学での講義

九州大学理学部, 2000年6月.

C) 研究活動の課題と展望

化学反応は電子状態の変化にドライブされる原子の組み変えないしは構造の変化(異性化)を伴う化学過程であり溶液中のそれには溶媒効果が極めて重要な役割を演じる。溶媒効果は反応系の溶解度、化学平衡(安定性)と反応速度など化学反応のすべての過程に関わりをもっている。われわれはこれまで分子性液体の統計力学理論と電子状態理論を結合した新しい溶媒効果の理論(RISM-SCF)を提案し、系の安定性(溶解度と化学平衡)に関わる問題に関してはほぼ完成した理論を構築している。これらの問題は反応系の始状態と終状態の自由エネルギーおよびその微分量の評価によって特徴づけることができる。一方、反応速度の問題は単純な遷移状態理論においてさえも、これらの2状態以外に遷移状態が関与してくるため問題は非常に複雑になる。溶媒の動的な揺らぎとの結合を考慮すると、事情はさらに複雑になり、現在、少なくとも解析的な方法を使って溶液内化学反応の問題を分子レベルで記述する理論は存在しない。今後、当グループでは、特に、溶質と溶媒の自由度の動的な結合という視点から化学反応速度の理論構築を開始しようとしている。

溶質と溶媒の自由度の動的結合を最も端的に表わす化学反応は異性化反応であろう。本研究では二面角の周りの回転が

関与する異性化反応をターゲットとする。このような反応の簡単な例はブタンやジクロロエタンなどのシス(ゴーシュ)-トランス異性化であるが、その最も複雑な例としては蛋白質の構造変化もその中に含まれる。蛋白質のような複雑な分子の場合にはたくさんの分子内モードが含まれ、特に、多くの二面角が協同的に変化する低振動モードが重要な役割を演じるところが、低分子の異性化反応と大きく異なる点である。いずれにしてもこれらの分子内モードと溶媒の動的揺らぎとの結合の強さが異性化反応にとって重要であることは疑いない。溶媒の動的揺らぎを化学反応速度と関係づける視点はクラマースによって確立されたものであるが、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」としての抵抗力をその主な要素とする。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。

当グループではこれまでの研究において水中のイオンのダイナミクスに関する分子論の定式化を行った。まず、水のダイナミクスを集団的密度揺らぎ(集団励起)としてとらえ、この揺らぎが「音響モード」と二つの「光学モード」に分割できることを示した。次に、水中のイオンに働く摩擦抵抗をイオンの変位に対するこれらの集団励起の応答として表現し、それらがそれぞれストークス抵抗および誘電摩擦抵抗に対応することを明らかにした。異性化反応のダイナミクスに関わる本質的問題はイオンダイナミクスの理論を「形をもった分子」に拡張ないしは一般化するという問題である。異性化反応の場合は溶媒からの摩擦抵抗を分子の構造変化に対する溶媒の集団励起の応答として定式化することになる。溶質の異性化反応に多くのモードが関わる場合はそれらのモードと溶媒の集団励起のモードとの結合を調べるのが主要な課題である。

米 満 賢 治 (助 教 授)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) ハロゲン架橋複核金属錯体の電子相と光物性
- b) $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ の絶縁相における格子との整合性の効果
- c) $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の絶縁相の電荷整列と光学伝導度
- d) $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の光学伝導度と電子相関の強さ
- e) 擬1次元導体の量子相転移近傍の励起スペクトル変化
- f) 中性イオン性転移におけるポテンシャル面と非断熱効果
- g) メソスコピック系の電気伝導における多チャンネル散乱効果
- h) $\text{SU}(2)$ 格子ゲージ理論に基づく磁場中高温超伝導体の渦糸状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 擬1次元ハロゲン架橋複核金属錯体 (MMX 鎖) には金属的伝導を示す平均原子価相や様々な電荷整列や格子変形を伴う絶縁相が主に配位子、ハロゲンイオン、対イオンに依存して現れる。それぞれの電子相が現れる機構を、金属 d 軌道とハロゲン p 軌道に対する拡張ハバード・パイエルス型のモデルを使って調べてきた。基本的に、電子間相互作用と電子格子相互作用が競合していて、ハロゲンイオンと金属イオンの距離や軌道のレベル差によりバランスが変わるとする考え方と、電子間相互作用の長距離成分が競合していて、金属イオン間や複核間の距離とともにバランスが変わるとする考え方があった。しかしながら、モデルに対するパラメタが多すぎて、どちらが主に効いているのかよく分かっていなかった。本年は XMMX 単位がほぼ孤立した系の光学伝導度のデータが得られたので、パラメタを定量的に絞ることができた。最近接でないハロゲンイオンと金属イオン間のトランスファー積分や電子間斥力がかなり大きいことがわかった。そのために電子間と電子格子間の相互作用の競合を議論した、強結合からの摂動論に長距離相互作用による修正が必要なことがわかった。
- b) DCNQI 分子が金属イオンに配位する物質には多様な電子相が知られているが、銅イオンに配位する場合は軌道と d 軌道の混成により伝導性と磁性の複合した状態が現れる。圧力下で現れる絶縁相は3倍周期の格子歪みと常磁性が共存し、パイエルスとモットの絶縁機構が協力的に働いていることが、以前の研究でわかっていた。しかし、軌道と d 軌道のレベル差が中途半端であっても自己ドーピングが起こり、3倍周期に強く引き込まれる様子はまだ理論研究されていなかった。ごく最近の実験では3倍周期からずれる圧力領域があることが観測されているが、それとは独立に自己ドーピングによる3倍周期の機構と整合非整合転移の可能性を調べるために、2バンドのパイエルス・ハバード型のモデルを厳密対角化して電子状態を調べていた。電子格子相互作用に比べ、d 電子間の斥力がとても強いときにはやはり格子歪みが適当な大きさになって自己ドーピングが起こり、自己無撞着な3倍周期構造が常磁性と共存する様子が d レベル差の広い範囲で再現できた。この範囲の周辺領域では非整合な格子変形が予想され、より大きなサイズでの研究を進めている。
- c) 擬2次元有機導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ のうち 相と呼ばれるものは、相と違って二量化がないかあっても小さくハーフフィリングとみなしにくいことと、常磁性のまま電荷整列が起こることが知られていて、電子間斥力の長距離成

分が主な原因と考えられている。核磁気共鳴や振動分光から、電荷不均化がとても大きいことが観測され、長距離斥力が大きいことが示唆されている。さらに光学伝導度のスペクトル形状から電荷整列の様子がある程度わかることが議論されていた。しかし、長距離斥力が大きいときに特有の励起子効果が光学伝導度のスペクトルに見られない。長距離斥力の大きさを定量的に調べるため、電荷不均化を含めた静的性質をハートレー・フォック近似で、光学伝導度を含めた動的な性質を乱雑位相近似で計算した。電荷不均化に必要な長距離斥力を使うと、光学伝導度の励起子効果はかなり強く現れることがわかった。静的な性質を計算するときに無視された量子揺らぎの効果を考慮しても、長距離斥力だけで定量的に電荷整列を説明することが難しいことがわかったので、弱い電子格子相互作用との協力効果を調べている。

- d) 擬 2 次元金属錯体であるPd(dmit)₂化合物はカチオンと圧力に依存して、超伝導相、金属相、絶縁相が現れることや、常圧でカチオンに依存して反強磁性転移するものとそうでないものがあることが知られている。以前、二量化が強いためにHOMOとLUMOが反転していることが光学伝導度から示唆されていて、密度汎関数理論と矛盾しないことが知られていた。分子間の各軌道間トランスファー積分を反強磁性秩序の安定性や伝導に対する相関効果の計算に用いたときも、HOMOとLUMOの反転を仮定しないと矛盾なく説明できないことがわかってきた。以前の光学伝導度の議論では電子間斥力が考慮されていなかったが、電子相関を考慮して光学伝導度を解析し、同一分子内の電子間相互作用パラメタを求めることができた。これまでの解釈を変更する必要はないが、絶縁相におけるスピン間有効相互作用の大きさの評価が若干変わった。これまで反強磁性秩序の安定性が局在スピンに対する 2 次元スピン波理論の範囲で説明できたと思われたが、電子の遍歴性とスピン間相互作用の 3 次元性も考慮する必要があることがわかった。
- e) 擬 1 次元有機導体(TMTTF)₂X及び(TMTSF)₂Xは、相転移温度以上の対称性が高い状態においても、圧力あるいは二量化の強さに依存して電気伝導度や光学伝導度などの次元性が変わることが知られている。これについてはこれまで摂動論的方法で調べてきた。3 次元的な基底状態をもつ系の光学伝導度では、励起スペクトルの高エネルギー側で 1 次元系特有の形状が観測されている。しかし、励起スペクトルの変化についてはこれまでの方法で議論することはできなかった。そこで、無限に長い 1 次元系の有限温度の物理量や局所励起スペクトルを正確に求められる、有限温度密度行列繰り込み群を使い、局所励起スペクトルの異方性を計算した。数値計算の制約のために現時点で適用可能な系は 2 本足梯子上のスピンレス・フェルミオン系に限られる。鎖内最近接斥力がある臨界点を越えるまでは金属状態で、臨界点を越えると電荷整列を伴う絶縁状態になるが、臨界点直前まで鎖内励起スペクトルの変化は小さいにもかかわらず、鎖間励起スペクトルは鎖内電子相関に敏感に変化する。これは電子の集団運動が鎖方向に限られるためであることがわかった。
- f) 光誘起相転移を起こす物質のなかで中性イオン性転移を示すものは以前からよく調べられてきた。最近実験技術の発達により、時間分解の分光スペクトルが得られ、光照射直後の電荷や格子の運動が詳細にわかりつつある。理論では断熱描像に基づくものや電子の遍歴性をなくしたモデルの非断熱から断熱描像が知られている。しかし、中性イオン性転移は多電子特有の協力効果であるので、さらに光照射直後のダイナミクスには非断熱効果が現れると考えられるので、遍歴電子系の断熱近似によらないダイナミクスを調べようとしている。その第一段階として、電荷移動度に制約をつけた電子状態に対する断熱ポテンシャルをドナー・アクセプター 2 サイトモデルを使って計算したところ、光照射直後の電子状態が基底状態の断熱ポテンシャル面からも励起状態の断熱ポテンシャル面のどれからも離れていることがわかった。電子相関と非断熱性を適当に考慮する必要性が改めて認識された。
- g) GaAs-GaAs/AlAsヘテロ接合境界面の 2 次元電子系にゲート電極をつけると、ナノスケールの量子細線構造ができ、

電子の量子力学的コヒーレンスがあらわになる。低次元性に由来する顕著な電子相関効果が系の電気伝導にいかんにか発現するかは興味深い問題である。いたるところに量子力学的コヒーレンスが現れるので、現実の系をモデル化するのに注意を要する。従来、量子細線の問題は細線部を一様かつ単一チャンネルの朝永・ラティンジャー液体とみなして議論されてきた。しかし現実の量子細線では中心部の1次元領域と電子溜めが連続的に繋がっており、これは適当でない。そこで、細線部と電子溜めの間断熱的接続部で起こりうる多チャンネル散乱がコンダクタンスに与える影響を調べた。従来の線型応答理論が使えないので、1次元電子系の低エネルギー励起構造を特徴づけるカット・ムーディ代数を用いて、局所化学ポテンシャルに対する多体効果を考えた。電子間の前方散乱のみを考える限り一様単一チャンネルの場合と同じく、コンダクタンスに相互作用効果が現れないことを示した。

- h) 高温超伝導体の低ドープ域金属相の非可換格子ゲージ理論に基づく記述は、超伝導発現の母体であるモット絶縁体に潜在する局所SU(2)ゲージ対称性を指導原理に据えた新たな理論構築の試みとして、1996年にWenとLeeによって提唱された。現在、ゲージ構造の非可換性に基づく新たな物理現象の可能性を追求し、その実験的検出法を探っている。

B-1) 学術論文

X. SUN, R. L. FU, K. YONEMITSU and K. NASU, "Photoinduced Polarization Inversion in a Polymeric Molecule," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2830 (2000).

K. YONEMITSU and J. KISHINE, "Dimensionality Effects on the Charge Gap in the Dimerized Hubbard Model at Quarter Filling: the Density-Matrix and Perturbative Renormalization-Group Approaches," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2107 (2000).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Interplay of Randomness, Electron Correlation, and Dimensionality Effects in Quasi-One-Dimensional Conductors," *Phys. Rev. B* **62**, 13323 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO, "Quasi-One-Dimensional Natures in $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1723 (1999).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Phase Transitions from Incoherent and from Coherent Metal Phases in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1741 (1999).

K. YONEMITSU, "Magnetic and Pairing Correlation Functions and Interchain Coherence in Quasi-One-Dimensional Dimerized Organic Conductors," *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1765 (1999).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, "Numerical Studies of Ground State Phase Diagrams for the MMX Chains," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 533 (2000).

K. YONEMITSU, "Charge Gap and Interchain Correlation in Quasi-One-Dimensional Dimerized Organic Conductors," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 543 (2000).

M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO, "Role of Dimensionality in Dimerized Two-Band Systems," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 549 (2000).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, "Interplay of Correlation, Randomness and Dimensionality Effects in Weakly-Coupled Half-Filled Random Hubbard Models," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 555 (2000).

K. YONEMITSU, "Effects of Dimerization on Spin, Charge and Hopping Correlation Functions in Quasi-One-Dimensional

Organic Conductors,” *Physica B* **284-288**, 515 (2000).

M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO, “Possible Ground State Phases of Pd(dmit)₂ Salts,” *Physica B* **284-288**, 1495 (2000).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Magnetic Property of MMX Chains as Dimerized Quarter-Filled Systems,” *Physica B* **284-288**, 1545 (2000).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, “Dimensionality Effects in Half-Filled Random Hubbard Chains,” *Physica B* **284-288**, 1946 (2000).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Ordering and Lattice Modulation in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 47 (2000).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Collective Excitations around Charge Ordered States and Coexistent States with Different Orders,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 221 (2000).

B-4) 招待講演

桑原真人, 「MMX鎖における多様な電荷秩序とpd混成効果」, 光誘起相転移とその動力学サブ研究会「強相関電子系および強結合電子格子系における基底・励起状態と光誘起相転移への展望」, つくば, 2000年1月.

K. YONEMITSU and J. KISHINE, “Charge Gap and Dimensional Crossovers in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” CREST International Workshop on Pseudo Gap, Spin Gap and Anomalous Metals, Nagoya (Japan), January 2000.

J. KISHINE, “Phase Transitions from Incoherent Metallic Phases,” Condensed Matter Theory Seminar, Massachusetts Institute of Technology (U. S. A.), April 2000.

J. KISHINE, “DC Conductance in Quantum Wires Revisited: What’s Happening between Wire and Reservoir?” Condensed Matter Physics Seminar for Graduate Students, Massachusetts Institute of Technology (U. S. A.), December 2000.

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(1996-97, 98-2000).

学会誌編集委員

日本物理学会誌編集委員(1998-99).

C) 研究活動の課題と展望

多電子系においては次元性によって電子相関の発現の仕方が変わる。分子性物質は次元性や電子相関の強さが容易に制御され、不純物効果がほとんどない純粋な系として確立されている。平衡状態の静的な性質だけでなく、動的なスペクトルや、時間分解分光などによる非平衡状態のダイナミクスが観測されてくると、分子性物質に特有の「柔らかさ」と「自由度の多さ」が顕著になってくる。もともと低次元系特有の電子相関と柔らかい系に重要な電子格子相互作用は、平衡状態の全体的で静的な性質を論ずる限り競合することが多い。しかし、局所的、動的、あるいは非平衡状態の性質にはこれらが協力することがしばしば見受けられる。電子間と電子格子間の相互作用が協力し合って初めて出現する電子状態もあり、機構が解明されつつある。全体的 - 局所的、あるいは静的 - 動的といった時空間上の異なる領域の物性を繋げることが物理と化学

の橋渡しに重要である。本年は、動的、局所的な応答からMMX系やPd(dmit)₂系の相互作用パラメタを定量的に決めることができた。外場や元素置換によるこれらのパラメタのわずかな変化が全体に及ぼす影響や、異なる時間スケールで運動する電子格子系の非平衡ダイナミクスが今後のテーマである。

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授)*)

A-1) 専門領域：分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 超高速赤外分光法の開発と短寿命励起分子の構造・ダイナミクスに関する研究
- b) 凝縮相中の振動エネルギーの緩和と流れに関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光励起によって生成した短寿命励起種の分子構造を探るには、現時点では過渡振動スペクトル(赤外・ラマン)が最も有効と考えられるが、超高速過渡赤外分光法、特に有機分子の構造情報を豊富に含む指紋領域のそれは、未だに十分には手法が確立していない。我々は数年前にピコ秒領域の過渡種の指紋領域(波数1700-900 cm^{-1})の赤外吸収測定に成功し、更に偏光を利用して感度を一桁程度向上する手法を開発した。以後この手法を用いて、光物理化学的な興味を持たれているいくつかの分子系について、ピコ秒指紋領域赤外スペクトルを測定し、励起分子の構造とダイナミクスについての情報を得ている。特に最近は、4-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)とその関連化合物について、極性溶媒中で生成する分子内電荷移動(ICT)励起状態の構造に関して研究している。DMABNについては中垣良一教授(金沢大)の協力を得て同位体置換体の測定を行い、 Ph-NMe_2 伸縮振動等のバンドを明確に帰属した。その結果から、DMABNがICT状態でベンゼノイド型とキノイド型の両方の電子構造の寄与を含むことを示した。これらの結果は、数十年間未解決の問題となっているICT状態の構造を議論するためのマイルストーンとなるものと考えている。
- b) 光励起後に分子に与えられたエネルギーが、どのような過程を経て系全体の熱平衡を回復していくのか、アンチストークスラマン散乱を用いた手法を開発して研究した。アンチストークスラマン散乱は振動励起状態に特異的な信号を与え、振動余剰エネルギーを持つ分子の挙動を探るのに最も強力な手法の一つである。我々はカロテノイドやトランススチルベンの S_1 状態で、高い振動量子数を持つ励起分子が、光励起後極めて早い段階(サブピコ秒)で、振動量子数が0か1の状態にまで緩和することを、共鳴ラマン励起プロファイルの解析を用いる手法によって示した。この挙動は、広い範囲の分子に共通な性質である可能性があると考えている。また一方で、スチルベンについては励起後数ピコ秒にわたって励起エネルギーが少数のモードに局在していることがわかっており、これは我々の研究でも確認された。更に、ストークスとアンチストークスのラマン強度を定量的に比較した解析により、励起後すぐに振動エネルギーが分子外に放出されている可能性のあることを示した。これらの結果は、振動緩和に関する従来の考え方、即ち、溶液中では励起後極めて速く分子内で熱平衡が成立し、分子の外へのエネルギーの放出はもっと遅いという描像とは大きく異なるものである。

B-1) 学術論文

H. OKAMOTO, T. NAKABAYASHI and M. TASUMI, “Transient Vibrational Temperatures Estimated from Anti-Stokes and Stokes Raman Intensities and Vibrational Cooling of Electronically Excited *trans*-Stilbene in Solution,” *J. Raman Spectrosc.* **31**, 305 (2000).

H. OKAMOTO, “Picosecond Transient Infrared Spectrum of 4-(Dimethylamino)benzonitrile in the Fingerprint Region,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 4182 (2000).

T. ISHIBASHI, H. OKAMOTO and H. HAMAGUCHI, “Picosecond Transient Infrared Spectra and Structure of S₁ Diphenylacetylene in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **325**, 212 (2000).

H. OKAMOTO, H. INISHI, Y. NAKAMURA, S. KOHTANI and R. NAKAGAKI, “Infrared and Raman Spectra of 4-(Dimethylamino)benzonitrile and Isotopomers in the Ground State and Vibrational Analysis,” *Chem. Phys.* **260**, 193 (2000).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Picosecond transient infrared spectroscopy and excited molecular structures,” The 1st Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Taejon (Korea), February 2000.

H. OKAMOTO, “Ultrafast vibrational energy flow in solution revealed by picosecond anti-Stokes Raman spectroscopy,” 2000 International Chemical congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-5) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰(1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金(1999).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会トピックス小委員会委員(1993-96).

日本分光学会編集委員(1993-).

学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

B-7) 他大学での講義、客員

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「構造化学」, 1996年12月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1997年4月 - 9月.

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「分子集合体物性論」, 1999年6月 - 7月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1999年4月 - 9月.

東京大学教養学部, 「物性化学」, 2000年4月 - 9月.

C) 研究活動の課題と展望

上記の研究活動は、主として着任前の研究課題の継続である。これらについては、個別の問題にはまだ十分解決できていない点(ICT状態のDMABNの構造を現時点で完全に明らかにできていないこと、分子間の振動エネルギー移動を直接には観測できていないこと等)もあるものの、所期の目的を達することはできたと考えている。これらの研究活動には一旦区切りをつけ、この蓄積の上に、次年度から新しい研究の方向、即ち時間と空間の双方を分解した分子分光法を開発し、より直接的にミクロスコピック・メソスコピックな挙動を観測することを試みていきたい。その発展上には、例えば、上記の振動エネルギー移動の問題を解決する糸口が再び見えてくる可能性もあろう。

* 2000年11月1日着任

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) ヘリウム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) ヘリウム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,レーザー冷却・トラップの研究を行なっている。本年はヘリウム原子気体のボーズ・アインシュタイン凝縮の実現に向けて、よりいっそう多くのヘリウム原子をより低温で蓄積することを目的とした装置の設計・製作に全力を注いだ。本装置による来年以降の成果が期待される。
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光:液体ヘリウム中に置かれた原子やイオンは泡や氷球を作ってその中に納まっていると考えられるが,それらの原子やイオンのスペクトルを測定することによって泡や氷球の状態さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年は,液体ヘリウム-3中のマグネシウム原子およびカルシウム原子のスペクトルと液体ヘリウム-4中におけるそれらの原子のスペクトルに観測された大きな違いの原因についてより詳しい理論的な解析を行った。また、前年までに行ったイッテルビウムイオンの実験結果に触発され、気相のカルシウムイオンとストロンチウムイオンについてヘリウム原子との衝突における超微細構造間の遷移断面積を実験的に求めると同時に理論的な解析を行った。

B-1) 学術論文

- M. KUMAKURA and N. MORITA**, "Magneto-optical trap of metastable helium-3 atoms," *Appl. Phys. B* **70**, 555 (2000).
Y. MORIWAKI and N. MORITA, "Laser spectroscopic measurements of fine structure changing cross sections of Ca^+ and Sr^+ ions in collisions with He atoms," *J. Phys. B* **33**, 5099 (2000).
Y. MORIWAKI and N. MORITA, "Spectroscopic studies on Yb^+ ions in liquid helium," *Eur. Phys. J. D* **13**, 11 (2001).

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(1984-87).

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大きな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、それを基にして新たな装置を製作してトラップ原子数の飛躍的な増加を図り、準安定ヘリウム原子気体におけるボーズ凝縮の実現を目指したい。液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光については、実験装置や測定系の改良によってさらに多くの種類の原子やイオンに対する観測を進めて行きたい。特にイオンに関しては、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) 蛋白質の超高速ダイナミクス
- 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) 生体系における酸素活性化機構
- d) 金属ポルフィリン励起状態の振動緩和及び構造緩和
- e) 振動分光学の新技术の開発
- 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
- h) タンパク質のフォルディング/アンフォルディングの初期過程

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) ピコ秒時間分解ラマンによるタンパク質超高速ダイナミクス： ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をピコ秒可視ラマン分光で追跡した。*The Chemical Records*にそのまとめ論文が採択されている。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。1997年には、水谷助手のミオグロビンのヘム冷却過程の研究結果が雑誌*Science*に掲載された。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。これからセンサー蛋白の情報伝達機構の解明に研究を展開する予定である。
- 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、タンパク質高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功し、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) 生体系における酸素活性化機構： $O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するチトクロム酸化酵素、 $O_2 \rightarrow H_2O + SO$ を触媒するチトクロムP-450、 $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $Fe^{IV}=O$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手(現東大助教授)のチトクロム酸化酵素による O_2 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の荣誉に輝いた。また総研大生でこの仕事をしてきた廣田君(現名大助手)は井上賞を受賞した。
- d) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミクス： ピコ秒時間分解ラマンが現在の仕事の中心。振動緩和の測定で振動エネルギー再分配に新しい発見をして1999年に*J. Chem. Phys.*に印刷された。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調べる一方、金属ポルフィリンダイマーの励起状態 π - π 相互作用をピコ秒ラマンで見つけた。

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もみつけている。

- 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 の共鳴ラマンスペクトルの観測: キノンの中性形 ,電気還元したアニオン形のラマンスペク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 ,その共鳴ラマンスペクトルを観測した。反応生成物のサイクリックGMPがNOの親和性を制御することを初めて指摘した。この研究を行った院生の富田君は1997年度の総研大長倉賞 ,及び1998年度井上賞を受賞した。CO結合体に2種の分子形があり、YC-1のようなエフェクターを入れると分子形は1種類になることがわかった。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボヌクレアーゼAの熱アンフォルディングのナノ秒時間分解ラマンの測定に成功。タンパク質のナノ秒温度ジャンプでは世界で初めてのデータである。

B-1) 学術論文

T. TOMITA, S. HIROTA, T. OGURA, J. S. OLSON and T. KITAGAWA, “Resonance Raman Investigation of Fe–N–O Structure of Nitrosylheme in Myoglobin and Its Mutants,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 7044 (1999).

S. ITOH, M. TAKI, H. KUMEI, S. TAKAYAMA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, N. SAKURADA, R. ARAKAWA and S. FUKUZUMI, “Model Complexes of the Active Form of Galactose Oxidase. Physicochemical Properties and Reactivity of Cu(II)– and Zn(II)–phenoxy Radical Complexes of the Novel Organic Cofactor,” *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.* **38**, 2775 (1999).

S. ITOH, H. BANDO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and S. FUKUZUMI, “Aliphatic Hydroxylation by a bis(μ -oxo)dinickel(III) Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8945 (1999).

Y. MIZUTANI, Y. UESUGI and T. KITAGAWA, “Intramolecular Vibrational Energy Redistribution and Intermolecular Energy Transfer in the (d,d) Excited State of Nickel Octaethylporphyrin,” *J. Chem. Phys.* **111**, 8950 (1999).

S. NAKASHIMA, S. TANIGUCHI, T. OKADA, A. OSUKA, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, “Evidence for π – π Interactions in the S_1 State of Zinc Porphyrin Dimers Revealed by Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 9184 (1999).

N. SUZUKI, T. HIGUCHI, Y. URANO, K. KIKUCHI, H. UEKUSA, Y. OHASHI, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and T. NAGANO, “Novel Iron Porphyrin-Alkanethiolate Complex with Intramolecular NH...S Hydrogen Bond: Synthesis, Spectroscopy, and Reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11571 (1999).

M. SUGA, J. OKU, H. MASUDA, M. TAKAKI, M. MUKAI and T. KITAGAWA, “Mechanism of the Anionic Cyclopolymerization of Bis(dimethylvinylsilyl)methane,” *Macromolecules* **32**, 1362 (1999).

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

- Y. UESUGI, Y. MIZUTANI, S. G. KRUGLIK, A. G. SHVEDKO, V. A. ORLOVICH and T. KITAGAWA**, "Characterization of Stimulated Raman Scattering of Hydrogen and Methane Gases as a Light Source of Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.* **31**, 339 (2000).
- H. HAYASHI, S. FUJINAMI, S. NAGATOMO, S. OGO, M. SUZUKI, A. UEHARA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, "A Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex with Aromatic Nitrogen Donors: Structural Characterization and Reversible Conversion between Copper (I) and Bis(μ -oxo)dicopper(III) Species," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2124 (2000).
- N. OKISHIO, R. FUKUDA, M. NAGAI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, "Interactions of Phosphatidylinositol 3-kinase SH3 Domain with Its Ligand Peptide Studied by Absorption, Circular Dichroism, and UV Resonance Raman," *Biopolymers (Biospectroscopy)* **57**, 208 (2000).
- K. YAMAMOTO, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, "Nanosecond Temperature Jump and Time-Resolved Raman Study of Thermal Unfolding of Ribonuclease A," *Biophys. J.* **79**, 485 (2000).
- T. UCHIDA, T. MOGI and T. KITAGAWA**, "Resonance Raman Studies of Oxo Intermediates in the Reaction of Pulsed Cytochrome *bo* with Hydrogen Peroxide," *Biochemistry* **39**, 6669 (2000).
- T. OGIHARA, S. HIKICHI, M. AKITA, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and Y. MOROOKA**, "An Approach to the O₂ Activating Mononuclear Non-Heme Fe Enzymes: Structural Characterization of Fe(II)-Acetato Complex and Formation of Alkylperoxoiron(III) Species with the Highly Hindered Hydrotris(3-tert-butyl-5-isopropyl-1-pyrazolyl)borate," *Inorg. Chim. Acta* **297**, 162 (2000).
- T. KITAGAWA and Y. MIZUTANI**, "Ultrafast Dynamics of Hemeproteins," in "Ultrafast Chemical Dynamics" (in Japanese) *KIKAN KAGAKU SOSETSU* **44**, 162-175 (2000).
- T. KITAGAWA**, "Progress Report on Molecular Biometallics(1996-2000), A Project of the Priority Areas for Research under the Auspices of the Japanese Government," *JBIC* **5**, 410-415 (2000).

B-4) 招待講演

- T. KITAGAWA**, "Structures of reaction intermediates of terminal oxidases: Comparison between bovine cytochrome *c* oxidase and *E. coli* cytochrome *bo*," Wenner-Gren Foundations International Symposium on "Energy Transduction in Terminal Oxidases and Related Systems," Stockholm (Sweden), May 2000.
- T. KITAGAWA**, "Resonance Raman spectroscopy of haem-copper oxidases," The 18th Sigrid Juselius International Symposium "Currents of Life," Espoo (Finland), June 2000.
- T. KITAGAWA** "A third generation system for UV Raman measurements of giant proteins and its application to cytochrome *c* oxidase," XVIIth Intl. Conf. Raman Spectrosc. I-11, Beijing (China), August 2000.
- T. KITAGAWA**, "Resonance Raman Studies on Heme Structures of Reaction Intermediates of Terminal Oxidases," Intl. Conf. On "Laser Application to Life Science," Tokyo (Japan), August 2000.
- T. KITAGAWA**, "Structures of reaction intermediates of bovine cytochrome *c* oxidase probed by time-resolved vibrational spectroscopy," The IIIrd Intl. Conf. on Oxygen and Life, Kyoto (Japan), November 2000.
- T. KITAGAWA and Y. Mizutani**, "Vibrational relaxation of metalloporphyrins in solutions," Pacificchem2000, PHYS.161, Honolulu, (U. S. A.), December 2000.

T. KITAGAWA, M. AKI, and T. OGURA, "New instrumentation for UV resonance Raman spectroscopy of giant proteins and its successful applications," Pacificchem2000, ANYL.294, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

北川禎三,「ヘムタンパク質および金属ポルフィリン溶液の振動緩和」,第23回溶液化学シンポジウム,岡崎,2000年11月.

北川禎三,「私たちの生活と金属イオン」,第15回「大学と科学」公開シンポジウム「生物と金属」(主催者および講演)東京,2000年10月.

北川禎三,「可溶性グアニレートシクラーゼ」,豊田理研シンポジウム,岡崎,2000年11月.

北川禎三,「これからの生物無機化学」,生物無機化学若手夏の学校,箕面市,2000年7月.

北川禎三,第3回岡崎機構セミナー,「生体NOの化学と生理機能」,企画,岡崎,2000年2月.

水谷泰久,「共鳴ラマン分光・振動緩和・ヘムタンパク質」,分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」,分子科学研究所,2000年5月.

水谷泰久,「媒質としてのタンパク質の動き - ミオグロビンを例にあげて - 」,分子研研究会タンパク質の振動分光」,分子科学研究所,2000年6月.

水谷泰久,“Ultrafast Protein Dynamics of Myoglobin Induced by Ligand Photodissociation at the Metal Site: Rolling on a Rugged Potential Surface,” 第12回名古屋コンファレンス「タンパク質フォールディングの諸問題」,岡崎,2000年10月.

水谷泰久,「タンパク質の動きについて最近考えていること」,研究会「複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学諸問題 - 力学的決定性と統計性の中間領域を探る - 第1回」,奈良,2000年11月.

B-5) 受賞,表彰

北川禎三,日本化学会学術賞(1988).

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(1986.4-91.3).

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-88).

日本化学会東海支部幹事(1988-90).

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)、委員長(99).

日本生化学会評議員.

日本化学会東海支部副支部長(1999).

日本化学会東海支部支部長(2000).

中部化学連合討論会実行委員長(2000).

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-94).

International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).

11th International Conference on Photobiology, Symposium organizer (1992).

Vth Intr. 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, Nov. 11-15 (1998).

Co-organization: Symposium in International Chemical Congress of Pacific Basin Societies "Raman Spectroscopy: Coming Age in the New Millennium" Hawaii, Dec 14-18 (2000).

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(1997-98).

日本学術会議化学研究連絡委員会委員(1997-99).

文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員(1991-93, 95-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1992-93, 94-95, 96-97, 98-99, 2000-).

日本学術振興会国際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 (1993-97).

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-).

Journal of Inorganic Biochemistry, Editorial Board (1999-).

科研費の班長 研究代表者等

重点研究「生物無機」班長(1991-93).

総合研究(B)班長(1994, 95).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者(1996-99).

B-7) 他大学での講義

北川禎三、神戸大学理学部化学専攻、集中講義、2000年7月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 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
 - b) 生体NOの合成及び反応機構: 時間分解赤外分光
 - c) 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
 - d) 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
 - e) 生体における酸素活性化機構
 - f) 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
 - g) ナノ秒温度ジャンプ装置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。
- h) 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) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光
- b) 液晶系の振動ラマン分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光:金属内包フルラーレンについて, ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め, 分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。特に一連のLa金属を内包して、炭素数の異なる金属内包フルラーレンについてその電子状態とスピンドYNAMICSを明らかにした。
- b) 液晶系の振動ラマン分光: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。反強誘電性を示すMHPOBC液晶に続いて、電圧応答において「V字応答」をする一連の液晶の配向オーダーパラメータを調べ、特殊な電圧応答のダイナミクス機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

- T. AKASAKA, S. OKUBO, M. KONDO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. KATO, T. SUZUKI, K. YAMAMOTO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Isolation and Characterization of a Pr@C₈₂ Isomer," *Chem. Phys. Lett.* **319**, 153 (2000).
- M. FUJITSUKA, O. ITO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, T. KATO, T. WAKAHARA and T. AKASAKA**, "Transient Spectroscopic Properties of Endohedral Metallofullerenes, La@C₈₂ and La₂@C₈₂," *Chem. Lett.* 902 (2000).
- T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WAELCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, S. OKUBO, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKDAIRA, R. NAGAHATA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, "La@C₈₂ Anion. An Unusually Stable Metallofullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9316 (2000).
- M. KUMAGAI, H. KANAMORI, M. MATSUSHITA and T. KATO**, "Quasimicrowave Spectroscopy of Nonpolar Diatomic Molecules by Using Optical Phase-Locked Lasers," *J. Chem. Phys.* **113**, 7031 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- N. HAYASHI and T. KATO**, "State Correlated Raman Spectroscopy," *Proceedings of the International Conference of the Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki and I. Noda, Eds., American Institute of Physics; New York, 127-133 (2000).
- S. OKUBO, T. KATO, M. INAKUMA and H. SHINOHARA**, "Spin Dynamics of ESR-active Lanthanum Endohedral Fullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **8**, K. M. Kadish, Ed., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington (2000).

B-4) 招待講演

K. KATO, "Spin Dynamics of ESR-active Lanthanum Endohedral Fullerenes," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Toronto (Canada), May 2000.

C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された、W - バンド(95 GHz)パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。今後多数の金属内包フラーレンがならび相互作用した連結磁石系への発展を目指す。液晶系の振動ラマン分光研究では、反強誘電液晶系に関する測定結果の蓄積ができ、また電圧に対し「V字応答」する特殊な液晶系のダイナミクスに分子科学論的な検討を加えていきたい。

3-4 電子構造研究部門

基礎電子化学研究部門

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) (有機分子-金属原子)_nクラスター化合物の液相合成とその構造・反応・物性
- b) 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
- c) 溶液中の有機分子およびクラスターのイオン化過程と構造・イオン分子反応
- d) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子系を持つ電子吸引性又は電子供与性の有機化合物と遷移金属原子とを1次元、2次元、或いは3次元的に交互に並べると、強い d-d 相互作用によって極めて伝導性が高く、且つ、金属原子上にスピンの並んだ高スピンクラスター分子が出来る。クラスター分子は、それが単一分子である限り、パウリの原理に従い、基底状態では磁性を持たない一重項状態か、スピンを打ち消しあってしまう二重項しか取り得ない。しかし、遷移金属原子(特に空軌道の多いバナジウム)を含むユニットがほとんど末端の影響が無いくらいに多数含まれるようになると、多くの空軌道が被占有軌道に接近し、励起状態と基底状態とが大きな相関を示し始め、高スピン状態が出現するようになると予想される。通常の分子系では、ほぼ孤立していたHOMO或はSOMO軌道が、スーパークラスター系では擬似縮重的に多数個現れ、極低温でない限り、様々な電子配置が可能となり、高スピン状態が出現すると予想される。スピン状態はクラスターサイズの高次非線型関数となって、大きなクラスターほど高スピンになりやすい。ところが、クラスター系は生成時に本質的な幅の広いサイズ分布を持ち、大きなクラスターと小さなクラスターが混在する。各クラスターがたとえ高スピン状態であったとしても、スピン量子数がサイズに比例するような場合は、スピンは互いに打ち消し合って磁化が生じない。しかし、小さいクラスターではなかなか高スピンになれないが、大きくなると非線型的に高スピン状態が出現する系では、反強磁性的な相互作用の結果として、大きな磁気モーメントが出現可能である。即ち、個々の単一分子クラスターがそれぞれ「単一の磁区(Magnetic Domain)」となるのである。このような系の創製が実現すると、単一分子クラスターを磁区構造とする最小のクラスター磁石が実現する。これは、これまでの磁石と磁気モーメントの発生機構は同一でありながら、考えうる最小の単位で磁石を実現する全く新しいシステムである。

本年度は、(C₅H₅)V(CO)₄の制御された液相光化学反応によって質量数3000に至る((C₅H₅)V)_n(C₅H₅)およびその酸素付加体の混合物クラスターの合成に成功した。有効磁化率であるχ_gT値は、300 Kでメタ磁性体であるFeCl₂の約1.5倍であった。これは、温度が下がると共に徐々に増加し、10 K以下になると急激に減少した。このような磁性は、混合物の中にごく微量に(数%)存在するn=20程度の高スピンクラスターが周りの小さな低スピンクラスターと反強磁性的に相互作用を行いフェリ磁性体となっていることによると推測される。今後、構造を含め、その詳細を明らか

にすると同時に、さらに大きな磁化率を示すクラスター系を構築したい。

一方、このような液相で合成された高分子量クラスターの質量分析を行う新しい質量分析計を開発した。(特許出願特願2000-242002号、EPC特許出願第00308933号、米国特許出願第09/684,441号)これは、反応を起こしている最中、或いは反応終了時に生成した物質を溶液のまま真空中に導入し、回転する円筒形ドラムの表面に溶質のみを固定し、レーザー脱離法によってイオン化脱離を行い、生成物の同定を行う装置であるが、生体高分子、特に嫌気性の高分子や分子複合体の質量分析にも威力を発揮するであろう。

- b) 我々がこれまでに見出してきた水の中での混合状態に関する重要な結論のひとつであるが、「水の中で、アルコールやカルボン酸などの水素結合性の溶質分子は自己会合を優先させ、クラスターユニットで存在する『Micro Phase』を形成している」という概念は、これまでの常識とは大きく異なるが、熱力学や理論的研究からも次第に受け入れられつつある。これは、溶媒としての水がその水素結合ネットワークをできるだけ壊さないように、即ち、水素結合の切断によるエネルギー損失を最小限に抑えるためには、溶質を水の中にばらまくのではなく、限られた空間に閉じこめることによって水クラスターの占める領域を最大にする必要があるためであると解釈される。何でも「Micro Phase」を形成するわけではなく、「Micro Phase」の生成は、水溶媒に特有な現象であるはずである。このことを確認するために、水の代わりに同じ極性溶媒であるが、水素結合性が弱いアセトニトリル系で、酢酸がどのように溶解するかを調べた。その結果、アセトニトリル中では、1) 酢酸と水が1:1の会合体を作っているか、2) 酢酸分子はアセトニトリルと全く会合体を形成しないで、むしろ自由分子として存在しているかのどちらかであり、温度が高くなるほど後者が増えてゆくことが明らかになった。また、酢酸の濃度を少し高くしても、酢酸の会合は起こりにくいことから、双極子モーメントを持たない環状2量体はアセトニトリルの中でも安定化されないと理解され、このことに関しては水の中と同様であることが解った。今回の結果は、「Micro Phase」の形成、即ち、水素結合性溶質の自己会合クラスターの形成が水環境に特有のものであることを示している。
- c) タンパク質や生体の膜の中で、様々な官能基がどのような相互作用をするかは、極めて重要な問題である。我々は、ベンゼン環とカルボキシル基との相互作用様式を、気相から調べ始めている。カルボン酸がベンゼン陽イオンに付加する時は、これが水素原子受容体として作用し、ベンゼン環の水素原子に平面内で2個ないし1個の酸素原子が水素結合することを報告したが、実は、この構造よりもエネルギー的に安定な電荷移動錯合体の存在が、電子スペクトルの近赤外領域に現れた電荷移動吸収帯の観測と、赤外振動スペクトル、MCQDPT分子軌道計算による電子スペクトル計算から明らかになった。このような、カチオンとカルボン酸の間に起こる電荷移動電子状態は、本質的には、基底状態で分子間で結合性軌道を作っていたものが、カルボン酸の酸素原子からベンゼン環陽イオンへの電子移動がほぼ完全に起こり、カルボン酸に陽電荷が移動して安定となる過程に相当している。このような、電荷の分子間移動がはっきりとした電子スペクトルとして観測されたのは、大変興味深い。
- d) 溶液中の芳香族分子の光イオン化において、イオン対の生成、電荷分離、溶媒和、構造変化、余剰エネルギー散逸などの過程がピコ秒-フェムト秒で進行し、これらがイオンの生成効率、分岐比を支配する。我々は昨年度製作した2台のピコ秒光パラメトリック増幅システムを用いて、極性溶媒中におけるピフェニルなどの芳香族カチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを初めて測定し、光イオン化に伴う芳香族カチオンの超高速緩和を検討した。ラマンバンドの波数シフトから得られるカチオンの振動緩和時間は中性分子とほぼ同じであり、約10ピコ秒であった。カチオンと溶媒との相互作用は、中性分子と溶媒よりも強いことから、この結果はカチオンの第一溶媒和層に超高速エネルギー散逸が生じ、溶媒から溶媒へのピコ秒エネルギー伝達を振動緩和として観測しているモデルを支持する。さらに振動緩和とほぼ同じ時定数でカチオンのラマン強度の立ち上がりが観測された。この新たに観測されたピコ

秒変化は、余剰エネルギーが溶媒に散逸し、溶媒和構造が乱れることで、ラマン強度が変化していると考えられる(溶媒和構造の温度変化)。この結果は、多光子で生成したカチオンは、フェムト秒で瞬間的に溶媒和されるのではなく、余剰エネルギーの超高速散逸により約10ピコ秒の時定数で緩やかに溶媒和されることを示唆している。

B-1) 学術論文

T. TAKAMUKU, T. YAMAGUCHI, M. ASATO, M. MATSUMOTO and N. NISHI, "Structure of Clusters in Methanol-Water Binary Solutions Studied by Mass Spectrometry and X-Ray Diffraction," *Z. Naturforsch., A; Phys. Sci.* **55**, 513 (2000).

K. OHASHI, H. IZUTSU, Y. INOKUCHI, K. HINO, N. NISHI and H. SEKIYA, "Vibrational and Electronic Spectra of (benzene-benzyl alcohol)⁺: Predominance of Charge Resonance Interaction over Hydrogen-Binding Interaction," *Chem. Phys. Lett.* **321**, 406 (2000).

K. OHASHI, Y. INOKUCHI, H. IZUTSU, K. HINO, N. YAMAMOTO, N. NISHI and H. SEKIYA, "Electronic and Vibrational Spectra of Aniline-Benzene Hetero-Dimer and Aniline Homo-Dimer Ions," *Chem. Phys. Lett.* **323**, 43 (2000).

Y. KODAMA, T. NAKABAYASHI, K. SEGAWA, E. HATTORI, M. SAKURAGI, N. NISHI and H. SAKURAGI, "Time-Resolved Absorption Studies on the Photochromic Process of 2H-Benzopyrans in the Picosecond to Submillisecond Time Domain," *J. Phys. Chem. A* **104**, 11478 (2000).

B-4) 招待講演

西 信之, 「水の中のクラスター: 小さな水分子の大きな秘密」, 林原フォーラム2000「水と地球と人間」, 岡山, 2000年9月.

西 信之, 「光による液相でのサブナノクラスターの合成とその構造」, 分子構造総合討論会シンポジウム, 東京, 2000年9月.

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

日本化学会先端ウオッチング実行委員.

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会専門委員.

B-7) 他大学での講義、客員

東京工業大学, 特別講義「クラスター化学」, 平成12年度前期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 平成12年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

2000年までの3年間は、研究室の立ち上がり期間として、装置の開発、導入、合成設備の整備など多くの労がかかり論文発表などは二の次であったが、どうやら、プラトーにさしかかりつつあり、新しい展開に見通しがついてきた。しかし、人数のわり

に研究テーマが多すぎるのが効率を上げきらないでいると判断される。今後の数年間は、次第にa)およびb)のテーマに重点を移し、新しい時代の分子科学の発展に備えなくてはならない。特にa)のテーマに関しては、合成法を改良し、更に大きなクラスターの割合を増加させる、酸素を完全に除いた条件での合成を行い、酸素原子の付加が磁化率にどのような影響を与えているのかを明らかにしなくてはならない。更に、他の電子受容体を入れて、更なる性能の向上を図る必要がある。また、電子状態の計算をどこまでできるか、分子研の計算機の能力を最大限生かしたアプローチを試みたい。これによって磁性の起源が明らかになるであろう。さらに、STMによりクラスターを直接観測することも必要であろう。まずは、スーパークラスターの小集団を取り出し、フェリ磁性体磁石として最小のユニットを実現したい。

佃 達 哉 (助教授) *

A-1) 専門領域 : クラスタ科学

A-2) 研究課題 :

- a) 金属クラスタの精密合成 : 生成過程のその場観察装置の開発
- b) 金属クラスタの精密合成 : 分子カプセルによる保護安定化
- c) 金属クラスタの化学反応追跡装置の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 安定保護剤の存在下で金属イオンを還元すると、金属原子同士の凝集過程と保護剤吸着によるクラスタの安定化過程が競合し、その結果金属クラスタが生成する。サイズ(構成原子数)が揃った金属クラスタを大量に調製するためには、競合するこれらの過程を原子レベルで理解し、制御することが必要不可欠である。そこで、溶液中の金属クラスタのサイズや組成の変化を実時間で追跡するための質量分析装置を設計・製作した。実際には、エレクトロスプレーイオン化法によって溶液中から気相に引き出した金属クラスタを 20 keV程度にまでパルス的に加速し、飛行時間型質量分析器で検出する。現在、各種生体関連分子や高分子を用いた実験装置の動作確認および性能評価を終え、金属クラスタの観測を開始している。
- b) サイズが揃ったクラスタを調製するためのアプローチとして、種々の分子カプセルが持つ空間をクラスタの成長場として利用する方法が考えられる。そこで、シクロデキストリンやカリックスアレンなどサブナノメートルの疎水性空洞を持つ分子を保護剤として利用して、PdやRhなどの遷移金属クラスタの調製を行った。透過型電子顕微鏡による観察の結果、直径2 - 6 nm程度のクラスタが分散していることが明らかになった。さらに、シクロデキストリンを用いた場合には、複数のクラスタが会合し直径 55 ± 20 nmの中空球状の高次構造体を形成することが走査型電子顕微鏡観察の結果明らかになった。
- c) a)やb)で合成した金属クラスタの反応性を調べるための実験装置の設計・製作を行った。まず、溶液中に分散した金属クラスタをエレクトロスプレーイオン化法によって固体表面上に噴霧し、均一に塗付する。これをロードロックチャンバーを介して上述の飛行時間型質量分析器中のイオン折り返し電場中に導入し、タンデムの質量分析器とする。この装置を用いて、サイズとエネルギーを選別した分子イオンやクラスタイオンを、固体表面に担持した金属クラスタに衝突させ、誘起される化学反応を調べる。

B-1) 学術論文

T. TSUKUDA, T. SASAKI, N. KIMURA and T. NAGATA, "Growth Mechanism of Metal Clusters in Ligand Exchange Processes," *Trans. MRS-J.* **25**, 929 (2000).

Y. NEGISHI, H. KAWAMATA, F. HAYAKAWA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Photoelectron Spectroscopy of Tin and Lead Cluster Anions; Application of Halogen Doping Method," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **106**, 117 (2000).

Y. NEGISHI, T. YASUIKE, F. HAYAKAWA, M. KIZAWA, S. YABUSHITA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Linear and Ring Structures of Copper Cyanide Clusters," *J. Chem. Phys.* **113**, 1725 (2000).

Y. NEGISHI, S. NAGAO, Y. NAKAMURA, S. KAMEI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Visible Photoluminescence of the Deposited Germanium–Oxide Prepared from Clusters in the Gas Phase," *J. Appl. Phys.* **88**, 6037 (2000).

Y. NEGISHI, S. NAGAO, Y. NAKAMURA, S. KAMEI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Electronic State of Germanium–Oxide Clusters and Their Visible Emission," *Trans. MRS–J.* **25**, 999 (2000).

M. SANEKATA, T. KOYA, S. NAGAO, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Electronic and Geometric Structures of Metal–Silicide Clusters," *Trans. MRS–J.* **25**, 1003 (2000).

B-3) 総説、著書

T. TSUKUDA and T. NAGATA, 「分子クラスター負イオンの電子・幾何構造と反応性」, *Bull. Cluster Sci. Tech.* **3**, 3–7 (2000).

B-5) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞(1995).

C) 研究活動の課題と展望

7月から根岸君が助手としてグループに加わり、実験装置をある程度の水準にまで立ち上げることができた。これまでに本装置を用いて質量数が4万程度の分子クラスターの検出に成功しており、ナノ～サブナノメートルサイズの金属クラスターも十分検出できるレベルに達している。今後は、RFレクトロンを導入し質量分解能を向上させるとともに、本装置を用いてin situにサイズを追跡しながら金属クラスターの調製を試みる。課題b)に関しては、我々のグループ内で核となって精力的に実験を進めてもらえる人材の確保が急務であると考え、最終的にはa)とb)を組合わせて、サイズが厳密に揃ったクラスターの大量調製法の確立を目指す。課題c)に関しては、なるべく早い時期に装置の立ち上げを行い、予備実験を開始する。

* 2000年1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
- d) 2 波長分光法を用いる超解像レーザー蛍光顕微鏡の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶質・溶媒分子で構成される溶媒和クラスターは凝集相のミクロなモデルであり、その構造と反応性は凝集相での反応・緩和や溶媒効果を分子論的に理解する上で理想的な試料系である。特に水素結合で形成される溶媒和クラスターは溶液と同じく光励起プロトン移動反応をを起こすが、反応活性にはクラスターサイズ依存性があることが知られている。たとえば 1 - ナフトール水和クラスターの場合、水分子を30個以上含むクラスターでクラスター内光励起プロトン移動反応を起こす事が知られている。このようなサイズ依存性はクラスターに特徴的な現象であり、溶液内反応の初期過程を明らかにする上でも非常に重要である。しかし、このような反応活性な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。そこで本研究では赤外 - 紫外二重共鳴分光法の一つである IR Dip 分光法を主に水素結合で形成される反応活性な溶媒和クラスターに適用し、基底状態 S_0 、電子励起状態 S_1 、及びイオン化状態での赤外スペクトルの観測を行い、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)との比較からクラスターの構造を明らかにしてきた。

昨年度、反応活性になる大きなクラスターの発生が可能な分子線試料源を有し、かつ大きなマスまで測定できる TOF 型質量分析器を有するクラスター分光装置を製作し、これを用いた実験を本年度行なってきた。1 - ナフトールに関しては、プロトン親和力と分子間結合力や構造の関係を系統的に調べるため、メタノール、エタノール、tert-ブタノールを溶媒としたクラスターを生成して IR Dip 分光法を適用、赤外スペクトルによる構造決定を行なった。この結果、小さなクラスターではプロトン親和力と OH 振動数(結合力)に良い相関が見られたが、溶媒数が多くなると相関が悪くなることを明らかにした。これは、大きなクラスターでは溶媒間の立体障害などにより水素結合の配向にひずみが生じるためと解釈した。さらに、溶媒の極性により光励起反応が大きく異なる系としてカルバゾール溶媒和クラスターにも着目し、水、メタノール、アセトニトリルを溶媒とするクラスターについてを同様の手段により構造決定を行なった。この結果、カルバゾールでは N-H と芳香環を面外架橋するリング構造を溶媒ネットワークが形成することを明らかにした。

この装置が最も威力を発揮したのは反応活性なフェノール(アンモニア) n クラスターである。従来からこのクラスターではアンモニア分子の数が 4 個以上のクラスターで光励起プロトン移動反応が活性になると言われてきたが、 $n = 2$ でも S_1 の寿命が早い減衰を示すなど整合性の取れない結果が報告されていた。これと対応して、パリ南大の C. Jovet らのグループがプロトン移動反応に加えて OH のラジカル開裂による水素原子移動反応が起きている可能性を指摘したが、これを直接示す結果は得られていなかった。我々は波長可変赤外レーザーと 2 台の紫外レーザーを

組み合わせた紫外 - 赤外 - 紫外 3 重共鳴分光を新たに開発し、フェノール・アンモニアクラスターに適用して反応生成物の赤外スペクトルの測定に初めて成功した。赤外スペクトルは反応生成物が水素原子化アンモニアクラスター-NH₄(NH₃)_{n-1}であることを明瞭に示しており、このような酸・塩基で構成される溶媒和クラスターでもプロトン移動に加えてラジカル開裂が起こることを示すことができた。典型的な溶液内反応であるプロトン移動反応と気相反応の代表であるラジカル開裂が同じクラスター内で競合することは、溶媒和クラスターが溶液と気相の性質を併せ持つことを示しているものと考えている。

- 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。この方法により明らかにした高振動フェノール分子の段階的緩和機構 (Tier Model) の展開として 2 個のOHを有するベンゼン誘導体・カテコールに本分光法を適用し、意図的に振動数が近接した振動準位を導入することに依る分子内振動緩和の変化を調べた。この分子の場合、一方のOH基は分子内水素結合により振動数がもう一方の自由なOH基より僅かに低下している。観測した線巾によると高振動状態での緩和も両者で大きく異なっており、分子内水素結合の有無が緩和速度に大きく影響を与えている事を明らかにした。このメカニズムについて検討している。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法 (PFI-ZEKE法) は高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法であり、カチオンの振動分光を行う優れた手段である。我々は中性リユードベリ状態を検出する特性に着目して装置の大幅な簡易化・汎用化を実現し、従来の光電子分光では困難な大きな分子カチオンの振動分光を行ってきた。本年はソフトモード間の相互作用解明を意図し、メチル基内部回転運動と分子間振動という 2 つの大振幅振動を有する m-cresol-H₂O に本分光法を適用し、カチオンクラスターでの低振動大振幅振動を観測した。観測した非調和かつ複雑なバンド構造をメチル基内部回転運動と分子間伸縮振動による結合音として解析し、m-cresol 水和クラスターに関してはこれらの大振幅振動間の相互作用が極めて小さいことを明らかにした。これはメチル基と水酸基の空間的な隔たりに加え、両者が面外と面内という異なる対称性に属する為と考えられる。今後、内部回転と面外変角分子間振動の相互作用などに関して展開したい。
- d) 2 台のレーザーを用いる分光法は回折限界を凌駕する空間分解能 (超解像) に展開できる。即ち、1 色のレーザーを集光した際に出来る像は回折限界で制限されているが、2 つのレーザー光の重なり部分を取り出せば回折限界以下の空間分解能が得られるはずである。オリンパス光学・池滝慶記主任研究員、千葉大学工学部・尾松孝茂助教との共同研究により、このアイディアに基づく顕微分光実験装置を製作し (科技団独創的研究成果育成事業) 原理検証実験に成功した。

B-1) 学術論文

K. SUZUKI, Y. EMURA, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "Internal Methyl Group Rotation in o-Cresol Studied by Pulsed Field Ionization - ZEKE Photoelectron Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc.* **108**, 13 (2000).

K. SUZUKI, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "Pulsed Field Ionization - ZEKE Spectroscopy of Cresoles and Their Aqueous Complex: Internal Rotation of Methyl Group and Intermolecular Vibrations," *Faraday Discuss.* **115**, 229 (2000).

S. ISHIUCHI, M. SAEKI, M. SAKAI and M. FUJII, "IR Dip Spectra of Photochemical Reaction Products in a Phenol/Ammonia Cluster Examination of Intracuster Hydrogen Transfer," *Chem. Phys. Lett.* **322**, 27 (2000).

M. MITSUI, Y. OHSHIMA, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, “Structural Characterization of the Acridine-(H₂O)_n (n = 1–3) Clusters by Fluorescence Dip Infrared Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **317**, 211 (2000).

M. MITSUI, Y. OHSHIMA, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, “Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. II. Structural Characterization of Hydrogen-Bonding Networks,” *J. Phys. Chem.* **104**, 8649 (2000).

B-4) 招待講演

M. FUJII, “Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations,” December 1999.

藤井正明, 「赤外レーザーによる高振動状態の観測と分子の結合切断」, レーザー学会第20回年次大会, アクロス福岡, 福岡, 2000年1月.

M. FUJII, “Pulsed Field Ionization - ZEKE Photoelectron Spectroscopy of Cresols and Their Aqueous Complex - Internal Rotation of Methyl Group and Intermolecular Vibrations,” “Faraday Discussion 115 Molecular Photoionization,” University of York (U. K.), April 2000.

藤井正明, 「レーザー二重共鳴法による気相分子とクラスターの高感度赤外計測」, レーザー学会・レーザーによる超微量物質計測技術専門委員会, 岐阜羽島文化センター, 岐阜, 2000年11月.

M. FUJII, “Overtone Spectroscopy of Jet-cooled Phenols Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy—Doorway in IVR,” 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (Pacifichem2000), Honolulu (U. S. A), December 2000.

M. FUJII, “Vibrational Study of Phenol/Naphthol Solvated Clusters by IR-UV Double Resonance Spectroscopy,” 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (Pacifichem2000), Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-5) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞受賞(1992).

山下太郎学術奨励賞受賞(1992).

分子科学奨励森野基金(1996).

B-6) 学会および社会的活動

分子科学研究会・事務局.

環太平洋化学会議(Pacifichem2000)シンポジウム主催者.

C) 研究活動の課題と展望

反応活性クラスターの研究で問題であった多量体クラスターの生成に関して、科研費により整備できた分子線・リフレクトロンマス分光用真空槽が稼働し、威力を発揮し始めた。今後、分子線の発生方法などを工夫して凝集系の性質と比較できる程度の大きなクラスターの分光にも挑戦したい。クラスターに関するもう一つの課題は時間分解振動分光である。反応活性クラスターの赤外スペクトルがナノ秒レーザーシステムで観測できるように成ってきたことをふまえ、ぜひ化学的に重要な溶媒和クラスターの反応を実時間観測で観測できるようにしたい。このような2波長レーザー分光の発展の一環として、2波長レーザーを用いる超解像レーザー蛍光顕微法の研究も、革新的技術開発研究(国民参加のミレニアムプロジェクト)に採択され

ること新装置試作が可能となり 大きな進展を期待している。以上の状況で最大の問題はグループの規模が小さいことであり 現在、助手の酒井誠君、博士研究員の佐伯盛久君・渡辺武史君、D3の石内俊一君がフル稼働している状態である。新人の参加を心待ちにしている。

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域：化学反応動力学、レーザー分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 交差分子線散乱画像観測法による二分子反応の研究
- b) 偏光分光法による化学反応の立体動力学、ベクトル関連の研究
- c) 超高速光電子、イオン画像観測法による単分子反応の実時間観測

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) NO-Arの回転非弾性散乱について状態選択微分散乱断面積を測定し、Maryland大学Alexander教授が行ったCCSD(T)曲面上での量子散乱計算と詳細に比較検討した。実験結果は理論とほぼ完全な一致を見せ、開殻系の回転非弾性散乱問題がほぼ解決されたことを実証した。
- b) OCSの光解離で生成するS(¹D)原子について、その電子軌道が配向(orientation)を持つことを画像観測法で観測し解析を行った。
- c) フェムト秒pump-probe光電子画像化法により、ピラジンの超高速電子位相緩和を検出した。また、同手法により初めて、光電子強度と角度分布に対する回転コヒーレンス効果を見出し、分子固定系での光電子角度分布を測定する新手法を提案した。

B-1) 学術論文

Y. MO and T. SUZUKI, "Vector Correlation in Molecular Photodissociation: Quantum Mechanical Expression and Comparison with the Formal Expansion Formula," *J. Chem. Phys.* **112**, 3463 (2000).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "State-resolved differential cross sections in NO-Ar inelastic scattering at 63 meV", *East Asian Workshop on Chemical Dynamics*, Kaoshung (Taiwan), March 2000.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics," *Workshop on Imaging Techniques in Chemical Dynamics*, Crete (Greece), October 2000.

T. SUZUKI, "Femtosecond photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics," Free University of Amsterdam, Amsterdam (The Netherlands), October 2000.

T. SUZUKI, "Femtosecond photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics," Seoul National University, Seoul (Korea), November 2000.

鈴木俊法, 「画像観測法で拓く新しい反応動力学研究」, 第10回物理化学コロキウム「21世紀へ向けた物理化学の新展開」, 仙台, 2000年10月.

B-5) 受賞, 表彰

鈴木俊法, 分子科学奨励森野基金 (1993年度).

鈴木俊法, 日本化学会進歩賞 (1994年度).
鈴木俊法, 日本分光学会論文賞 (1998年度).

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主催者(1997).
分子構造総合討論会プログラム委員(1997).
分子研ミニ研究会「化学反応動力学若手討論会」主催者(1998).
第1回東アジア分子動力学会議主催者(1998).
第15回化学反応討論会組織委員(1999).
分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」主催者(1999).
国際シンポジウム*The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules*, プログラム委員(1999).
分子研ミニ研究会「クラスター反応動力学若手討論会」主催者(1999).
分子研ミニ研究会「分子科学院生討論会」主催者(2000).
分子研研究会「立体反応ダイナミクスの新展開」主催者(2000).
Gordon Conference on Atomic and Molecular Interactions, Discussion Leader (2000).
環太平洋化学会議、シンポジウム, *New Frontiers in Chemical Reaction Dynamics*, 主催者(2000).

B-7) 他大学での講義

東京大学教養学部基礎科学科, 「基礎科学特別講義XIII」, 2000年1月.

C) 研究活動の課題と展望

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、化学反応途中の分子における電子状態や核配置の変化を可視化する研究を進めている。このような研究は、化学の基礎であると同時に、非平衡条件下で進行する成層圏オゾン層あるいは星間空間での化学の解明に資するものである。また、化学反応動力学の更なる発展のためには、同分野における東アジア諸国間での学術交流を推進することが重要である。1997年に開始した台湾、韓国、中国との化学反応動力学ワークショップを継続して推進している。

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) 振動分光法による電荷整列現象の研究
- b) 分子導体のバンド構造の研究
- c) フタロシアニン導体における 電子・d電子相互作用の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 振動分光法による電荷整列現象の研究: 金属・絶縁体転移を起こす分子導体には、電荷の不均化を起こして電荷が整列する現象があることが分かりつつある。この現象は広範囲な分子性導体で普遍的に起こる現象であると考えられるので、赤外・ラマン分光法を用いて電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。 θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂ の2次相転移が電荷の不均化を伴うものである事をラマンスペクトルの励起光依存性により明らかにした。また磁化率とESRの実験より、電荷整列の様式が縦縞であることを明らかにした。上記の振動スペクトルを解釈するためにBDT-TTPの基準振動解析を経験的な方法と非経験的な方法で実行した。 θ -(BEDT-TTF)₂X (X = CsCo(SCN)₄, RbCo(SCN)₄) の金属・絶縁体相転移を赤外・ラマン分光法によって研究した。偏光と同位体を用いた実験を併用して、電荷に敏感なC=C伸縮振動が相転移温度以下で発生する電荷の不均化に伴ってどの様に分裂して行くかを明らかにした。この解析方法は一般的で不均化を起こす全ての物質の適用できる。 κ -(h_xd_{8-x}-ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの解析により、二量体間にEMV相互作用が存在する事を明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究: 非平面分子(BEDT-ATD)₂X(solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; 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。この物質における相転移の機構を明らかにするために、X線回折、反射率、磁化率、比熱を調べ、相転移を起こすものは対称性を崩して、4k_Fの構造変化(2量体化)を起こす事を明らかにした。また溶媒分子の秩序化はガラス的に凍結されて行く事が分かった。非対称TTP分子EO-TTPを電子供与体とする電荷移動塩(EO-TTP)₂AsF₆単結晶の赤外・可視領域の反射率を測定し、この物質のバンド構造が二次元的というより擬一次的である事を明らかにした。 κ -(d₈-ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂]の遠赤外領域の反射率を測定し、室温ではほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。強相関係酸化物でみられる“incoherent-coherent crossover”に良く似た現象である。
- c) フタロシアニン導体における 電子・d電子相互作用の研究: NiPc(AsF₆)_{0.5}とCoPc(AsF₆)_{0.5}の混晶Ni_{1-x}Co_xPc(AsF₆)_{0.5}について、反射率、ラマン散乱、ESR、磁化率の測定を行なった。特にCo_{0.01}Ni_{0.99}Pc(AsF₆)_{0.5}のESR信号の線幅とg値の温度依存性を解析して、Coに局在している3d電子と遷移性電子との交換相互作用を0.013 eVと見積もる事が出来た。またCoPc(AsF₆)_{0.5}においては電子のみならず、3d電子も次元バンドを形成している事を反射率の解析

より明らかにした。更に、NiPc(AsF₆)_{0.5}については遠赤外領域の反射率を測定した結果、TMTSF系で観測されている correlation gap が見出された。

B-1) 学術論文

C. NAKANO, K. YAKUSHI, M. KOHAMA, K. UEDA and T. SUGIMOTO, “Estimation of the Site-Energy difference In the crystal of Et₄N(DMTCNQ)₂,” *Solid State Commun.* **113**, 677 (2000).

K. YAKUSHI, J. ULANSKI, H. YAMOCHI and G. SAITO, “Observation of Plasmons by Normal-incidence Reflectivity in Two-dimensional Organic Metals,” *Phys. Rev. B* **61**, 9891 (2000).

O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO, “Determination of the Charge on BEDO-TTF in its Complexes by Raman Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4436 (2000).

L. V. ZORINA, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, M. GENER, R. ROUSSEAU, E. CANADELL, L. A. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, O. O. DROZDOVA and K. YAKUSHI, “A New Stable Organic Metal Based on the BEDO-TTF Donor and the Doubly Charged Nitroprusside Anion, (BEDO-TTF)₄[Fe(CN)₅NO],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2017 (2000).

M. URUICHI, Y. YAMASHITA and K. YAKUSHI, “Optical Properties and Metal-Insulator Transitions in (BEDT-ATD)₂-X(solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent=THF, DHF, DO) [BEDT-ATD=4,11-bis(4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-ylidene)-4,11-dihydroantra[2,3-c][1,2,5] thiadiazole],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2716 (2000).

K. TAKEDA, I. SHIROTANI and K. YAKUSHI, “Pressure-Induced Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions in One-Dimensional Bis(dimethylglyoximato)platinum(II), Pt(dmg)₂,” *Chem. Mater.* **12**, 912 (2000).

K. TAKEDA, I. SHIROTANI, C. SEKINE and K. YAKUSHI, “Metal to Insulator Transition of One-Dimensional Bis(1,2-benzoquinonedioximato) Platinum(II), Pt(bqd)₂, at Low Temperatures and High Pressures,” *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L483 (2000).

X. CHEN, C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA, “The Intercalation Reaction of 1,10-phenanthroline with Layered Compound FePS₃,” *J. Solid State Chem.* **150**, 258 (2000).

C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA, “Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10-Phenanthroline with Layered MnPS₃,” *J. Solid State Chem.*, **150**, 281 (2000).

D. ZHANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA, “Preparation of a New Nanocomposite of Conducting Polyaniline into Layered MnP₃,” *Mater. Sci. Eng., A* **286**, 183 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA, “Phase Transition in Narrow-Band Organic Metals (BEDT-ATD)₂X-(solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO),” *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

B-3) 総説・著書

K. YAKUSHI, “Reflection Spectroscopic Study of Organic Conductors,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2643 (2000).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, "Charge Order in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," Pacifchem2000, symposium 109: Twenty Years of Organic Superconductors: New Materials – New Insights, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

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(1984-85).
- 日本化学会東海支部常任幹事(1993-94).
- 日本化学会職域代表(1995-).
- 日本分光学会東海支部幹事(1997-98).
- 日本分光学会東海支部支部長(1999-).

学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員(1985-86).

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, 92, 95, 98).
- 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, 95, 97).

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(1993-96).
- 東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-98).
- 東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-99).

C) 研究活動の課題と展望

課題としては分子導体における 電荷整列を伴う相転移機構の解明と 電子の遍歴性の解明である。も も電子相関の強い分子性導体になりに普遍的に見られる現象である。

二次相転移を示す θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂と一次相転移を示す θ -(BEDT-TTF)₂X (X = CsCo(SCN)₄, RbCo(SCN)₄) について相転移後の偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの劇的な変化を調べている。これらの物質については最低温度でどのような電荷整列状態になっているかを明らかにしたので、相転移後どのように相が変化して行くのか電荷に敏感な振動バンドを追跡する事によって明らかにしたい。さらに(DI-DCNQI)₂Ag, (TMTTF)₂AsF₆, (TMTTF)₂PF₆, α -(ET)₂I₃, (ET)₂CuBr₃, (ET)₃(ReO₄)₂, θ -(ET)₂Cu₂(CN)[N(CN)₂]₂など多くの物質が示す同様の相転移を同じ手法で検討する。この相転移にどのような事例があるのかのデータ集積する事によって相転移を総合的に捕らえる事ができると考える。またBEDT-TTF塩に限れば、 θ -(ET)₂I₃の低温・高圧下のラマン散乱の実験を通して、 θ -相のBEDT-TTF塩の相図を広い圧力範囲で作成・検証して行けると考えている。

本年度 κ -(d₈-ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂]₂の遠赤外領域の反射率を測定し、室温でほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。これは伝導電子の遍歴性が温度によって変化することを意味する。このような現象が何に由来するのかを明かにするために、もっと多くの物質で遠赤外領域の反射率の実験を行なう事を計画している。

分子導体の分野全体の成果として、現在では極めて安定な金属物質を合成できるようになっている。物質開発の方向の一

つとして、対イオンの励起状態と伝導電子が強く結合する物質の設計が重要であろうと考えている。またFETデバイスを用いた超伝導探索やSTM等を用いた局所電子構造の解析などこの分野で使える新しい手法が確立されつつあるので、近い将来に新しい展開が始まると考えている。

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) 有機梯子系のスピンギャップと反強磁性揺らぎの競合
- b) 低次元電子系の低温秩序状態
- c) 二次元電子系における電荷局在状態の解明
- d) 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) いわゆる 2 本足梯子系は、スピンギャップ系としての物理的な興味、ならびに高温超伝導体の候補物質として注目されている。 $(\text{BDTFP})_2\text{X}(\text{PhCl})_{0.5}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) は東北大高橋らによって開発された有機 2 本足梯子系である。これらの塩は、いずれも低温で金属絶縁体転移を示す。我々は、この系の低温電子状態に興味を持ち、磁気共鳴測定から低温電子状態を調べている。上記の 2 つの塩は、ほとんど結晶構造が同じであるにもかかわらず、低温電子状態が顕著に異なっている。 PF_6 塩は 175 K 近傍で磁化率が急激に減少し、スピン-重項転移を起こす。一方、 AsF_6 塩は 250 K 近傍で磁化率の大きな jump を伴う一次転移を示し、低温側では Curie 的に振る舞う。低温の 50 K 以下で、磁化率は急速な減少に転じ、14 K で EPR 信号が消失する。単結晶試料に対する $^1\text{H-NMR}$ スピン-格子緩和率 $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性からこの系が 14 K で磁気秩序をおこしていることが分かった。但し、反強磁性モーメントの大きさがきわめて小さい。また、反強磁性共鳴から、鎖間の磁気双極子相互作用が重要であることが分かった。
- b) 強相関低次元電子系の低温電子状態は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、今なお非常に大きな注目を浴びている。特に、TMTCF 系では、わずかな圧力範囲に spin-Peierls 相、整合反強磁性相、不整合 SDW 相、超伝導相が隣接していることがすでに知られており、物質(化学圧力)ならびに物理圧力による一般化相図が確立している。同一系(同一物質)で多彩な電子相が競合している例は他に類がなく、擬一次元電子系の理解を深めるのに非常に有利な系である。しかしながら、これまで微視的な観点からの理解は必ずしも進んでいない。我々は、最近新たに EDT-TTF 系と呼ばれる物質群が一般化相図の高圧側領域にある TMTSF 系と類似の電子状態を取ることを見いだした。また、その一つの塩が不整合 SDW 相転移を示し、さらにその相の中で逐次転移を示すことを明らかにした。現在、 $^1\text{H-NMR}$ 吸収曲線の解析から反強磁性の磁気構造を調べている。さらに、同位体置換試料による $^{13}\text{C-NMR}$ 測定を行い、常磁性相における電荷局在状態について言及する。
- c) 型と称される二次元電子系の電荷局在状態を、磁気的手法(磁化率、EPR、NMR)により調べている。二次元的な Fermi 面をもち安定な金属状態をもつと期待されているにもかかわらず、低温で絶縁体転移を起こす物質群がある。 θ -(BEDT-TTF) $_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ 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。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(この塩に関しては、学習院大学・高橋教授との共同研究)。現在、この異常常磁性相の起源を系統的に理解するために、一連の物質群に対し引き続き研究を行っている。
- d) 分子性導体における新電子相を探索するために、興味深い新規な系に対して微視的な観点から測定を行っている。例えば、 $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$ は、磁化率が急激に変化する逐次相転移を示す。相転移の起源について磁気共鳴の観点

から調べている。

B-1) 学術論文

T. NAKAMURA, W. MINAGAWA, R. KINAMI and T. TAKAHASHI, “Possible Charge Disproportionation and New Type Charge Localization in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 504 (2000).

Y. MISAKI, T. KANIBUKI M. TANIGUCHI, K. TANAKA, T. KAWAMOTO, T. MORI and T. NAKAMURA, “A Novel Organic Conductor with Three-Dimensional Molecular Array: (TM-TPDS)₂AsF₆,” *Chem. Lett.* 1274 (2000).

T. NAKAMURA, “Possible Successive SDW Transition in (EDT-TTF)₂AuBr₂,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4026 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, H. TSUKADA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, “Low Temperature Electronic States of β' -type Pd(dmit)₂ Compounds,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 187 (2000).

N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, G. SAITO, S. TAKASAKI, J. YAMADA, S. NAKATSUJI and H. ANZAI, “Static Magnetic Susceptibility in (TMTTF)₂Br and (TMTSF)₂AsF₆,” *Physica B.* **284-288**, 1583 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会世話人 (2000-01).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部化学科, 「物性化学I」, 2000年10月 - 2001年3月.

神戸大学理学部物理学科, 「低温物理学特論IV」, 2000年11月.

C) 研究活動の課題と展望

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)により明らかにしている。着任から2年が経ち2台目のNMR分光器も今年度中に立ち上がる予定である。現在、高圧下極低温下といった極端条件での測定を計画中である。分子性導体における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。

分子集団動力学研究部門

小林 速 男 (教授)

A-1) 専門領域：物性分子科学

A-2) 研究課題

- 磁性有機超伝導体の開発とその物性、特に磁場誘起超伝導転移、超伝導 \leftrightarrow 絶縁体転移など新規磁気・伝導物性を示す有機超伝導体の物性解明
- 単一分子中性金属の開発とその物性
- 純有機磁性金属の開発
- 有機分子性結晶の高圧下の電気伝導測定および低温、高圧下のX線結晶構造研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 近年、有機伝導体中の 金属電子 - 磁性イオン間相互作用が注目されているが、現実には局在磁気モーメントと金属電子の相互作用は勿論、両者が低温まで共存する有機伝導体の実例さえ極めて少なく、話題となった殆どの系は低温で単純な磁性絶縁体ないし半導体となるものが殆どである。しかし最近の私達の ドナー分子BETSと四面体アニオンからなる一連の有機超伝導体の研究によって、種々の新しい磁性有機伝導体が見出された。今後磁性有機超伝導体の研究は本格化していくものと思われる。今年度、2000年の初めに見出した反強磁性有機超伝導体、 κ -BETS₂FeBr₄に続き κ -BETS₂FeCl₄が反強磁性超伝導体となることを見出した。即ちこれらの系では温度降下に伴い、常磁性金属状態から反強磁性金属状態、更に超伝導転移へと転移する。 κ -BETS₂FeBr₄では超伝導転移温度以下での磁場下の抵抗復活の異方性および比熱の測定結果より超伝導状態が反強磁性秩序と共存している事が示唆された。有機伝導体の開発研究の究極目標の一つであった磁気秩序と超伝導が共存する「磁性有機超伝導体」が初めて実現した事になる。電子がどのように磁気秩序を媒介し、同時に超伝導をもたらしているのかは今後の有機磁性伝導体の重要課題である。また、この系は2 Tでメタ磁性転移を示し、それ以上の磁場で強磁性金属状態に転移することも明らかにされている。以前報告したように、 λ -BETS₂FeCl₄では d 電子系がカップルした複合反強磁性絶縁相が実現し、加圧と共に d 電子系の結合が弱まり 金属電子とFeの d スピンの反強磁性秩序が共存し、更に低温で d 電子系は超伝導転移を示す。また、常圧下で11 T程度の磁場がかかるとFeのスピンは強磁性配向をし、同時に 金属状態が復活するが、ごく最近、17 T程度の高磁場が伝導面に平行にかけると磁場誘起超伝導が出現するという新現象が共同研究によって発見された。これは有機超伝導体研究にとって画期的発見であるが、類似現象が、Gaを含む系でも見いだされつつある。 κ -BETS₂FeBr₄と同型の κ -BETS₂GaBr₄は常圧で超伝導体となる。これらのBETS系は既に数年以上以前の1993年に*Chem. Lett.*誌に発表していたものであったが、当時は大きな展開をさせることが出来なかった。これらの物性研究の進展には分子研物質開発センタ - の物性機器の活用が不可欠であった事を再び付記しておきたい。
- フタロシアニン分子や縮合多環芳香族分子の結晶の半導体性が報告されて以来半世紀が経過した。約30年以前の一次元分子性金属の発見以来、極めて多くの分子性金属が開発されたが、これまで分子性金属は皆必ず複数の化学種から構成されており、単一 分子で出来た分子性結晶が金属となる可能性は余り考えられたことが無かったと思われるが、一方、単一分子で出来た金属結晶の開発は本分野の化学者の長い間に夢の一つであったものと思われる。

私たちは本年度、共同研究者とともにこの目標を実現することが出来た(*Science* **291**, 285 (2001))、最初の実例となった分子の結晶は極低温まで金属である。今後、単一分子よりなる超伝導体や有機溶媒に可溶性金属や超伝導体など広範囲な新規物質の開発に発展して行く事が期待される。

- c) 純有機磁性金属の開発研究を継続している。
- d) 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改良を継続している。昨年、15万気圧程度までの実験が可能となった。またこの過程で、1980年に発見された初めての有機超伝導体、(TMTSF)₂PF₆の硫黄類似体である(TMTTF)₂PF₆の超伝導を約5万気圧で発見した。また、ダイヤモンドアンビル単結晶X線結晶構造解析を進めている。最近、1992年に報告した超伝導相の高圧側に絶縁相を持つという特異な相図をもった分子性超伝導体[(CH₃)₂(C₂H₅)₂N][Pd(dmit)₂]₂の10 kbarまでの結晶構造解析を行ったが、これに続いて、著名な有機伝導体 α -ET₂I₃の低温での構造決定を行い、理論的に予想される電荷分布の不均一化を実証し、現在それに続いて約40 kbarでの結晶構造解析を試みている。

B-1) 学術論文

A. SATO, E. OJIMA, H. AKUTSU, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, “Magnetic Properties of λ -BETS₂(Fe_xGa_{1-x})Cl₄ Exhibiting a Superconductor-to-Insulator Transition ($0.35 < x < 0.5$),” *Phys. Rev. B* **61**, 111 (2000).

H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “A New κ -type Organic Superconductor Based on BETS Molecules, κ -(BETS)₂GaBr₄,” *J. Mater. Chem.* **10**, 245 (2000).

T. ADACHI, E. OJIMA, B. Zh. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, T. MIYAZAKI and M. TOKUMOTO, “Electric Properties of Organic Conductor, β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ up to 10 GPa,” *Chem. Lett.* 406 (2000)

T. ADACHI, E. OJIMA, K. KATO, H. KOBAYASHI, T. MIYAZAKI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI, “Superconducting Transition of (TMTTF)₂PF₆ above 50 kbar [TMTTF = tetramethyltetrathiafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3238 (2000).

M. MATSUDA, T. NAITO, T. INABE, N. HANAZAKI, H. TAJIMA, T. OTSUKA, K. AWAGA, B. NARYMBETOV and H. KOBAYASHI, “A One-Dimensional Macrocyclic π -Ligand Conductor Carrying a Magnetic Center, Structure and Electrical, Optical and Magnetic Properties of TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium and [Fe(Pc)(CN)₂] = dicyano(phthalocyaninato) iron(III)),” *J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).

Y. NISHIO, M. TAMURA, K. KAJITA, S. AONIUMA, H. SAWA, R. KATO and H. KOBAYASHI, “Thermodynamical Study of (DMe-DCNQI)₂Cu System—Mechanism of Reentrant Metal-Insulator Transition—,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1414 (2000).

T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MIYAMOTO, J. KIUCHI, N. WADA, E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions in an Organic Metal κ -(BETS)₂FeCl₄,” *Chem. Lett.* 732 (2000).

H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, “BETS as a Source of Molecular Magnetic Superconductors (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Chem. Soc. Rev.* **29**, 325 (2000).

H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, “Superconductivity, Antiferromagnetism and Phase Diagram of a Series of Organic Conductor, λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y},” *Adv. Mater.* **12**, 1685 (2000).

B. NARYMBETOV, A. OMERZU, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and M. DRAGAN, “Origin of Ferromagnetic Exchange Interactions in a Fullerene—Organic Compound,” *Nature* **408**, 883 (2000).

H. MORI, N. SAKURAL, S. TANAKA, H. MORIYAMA, T. MORI, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Control of Electronic State by Dihedral Angle in θ -type Bis(ethylenedithio)tetra-selenafulvalene Salts,” *Chem. Mater.* **12**, 2984 (2000).

D. ZHANG, K. ANGRES, Ch. PROST, W. BIEBERACHER, N. D. KUSH and H. KOBAYASHI, “Indication for an Antiferromagnetically Ordered State in the Organic Conductor, κ -(BETS)₂FeCl₄,” *Solid State Commun.* **115**, 433 (2000).

H. FUJIWARA, Y. MISAKI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA, “Preparation, Structures and Physical Properties of Selenium Analogues of EDT as Promising Donors for Organic Metals,” *J. Mater. Chem.* **10**, 1565 (2000).

K. OGAWA, J. HARADA, I. TANURA and Y. NODA, “X-Ray Crystallographic Analysis of the NF Forms of a Salicylideneaniline at 15 K,” *Chem. Lett.* 528 (2000).

I. TAMURA, Y. NODA, Y. KUROIWA, T. MOCHIDA and T. SUGAWARA, “X-Ray Diffraction Studies on the Lock-in Phase Transition of Intramolecular Hydrogen-Bonded Compound d-BrHPLN,” *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8345 (2000).

B-3) 解説、総説

小林速男, 「分子物性研究はいま 有機超伝導発見から20年」, *化学* **55**, 64 (2000).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Antiferromagnetism and Superconductivity of BETS conductors with Fe³⁺ Ions Order,” International Symposium on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2000), Gastein (Austria), July 2000.

H. KOBAYASHI, “Coexistence of Magnetic Order and Superconductivity in Organic Conductors,” International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2000), Texas (U. S. A.) September 2000.

小林速男, 「磁性有機超伝導体の開発」, 科研費特定領域, 公開シンポジウム, 京都, 2000年6月.

小林速男, 「磁性有機超伝導体の開発と物性」, 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月.

藤原秀紀, 「磁性有機超伝導体の開発と物性」, 日本結晶学会50周年記念シンポジウム, 仙台, 2000年11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(1970-72).

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(1997-99).

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(1996-97).

東大物性研究所協議会委員(1998-99).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-).

文部省、学振等委員

学術審議会専門委員(1999-).

特別研究員等審査会専門委員(1999-2000).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域(B)「分子スピン制御による新機能伝導体+磁性体の構築」領域代表者(1999-).

C) 研究活動の課題と展望

最近、私達によってドナー分子と磁性アニオンよりなる有機伝導体で、旧来の単一伝導系とは異なる新たな磁気伝導物性が数多く見出されつつある。無機伝導体にも前例のなかった超伝導-絶縁体転移を示す有機超伝導体、反強磁性有機超伝導体の発見、メタ磁性金属等、従来の有機伝導体には例のない様々な新しい状態が次々に発見された。更に最近、前例の無い磁場誘起超伝導、および高磁場での抵抗のリエントランスの可能性が見出されつつある。この現象には有機伝導体の低次元性が反映されているものと予想され、有機超伝導体は勿論、超伝導研究全般にとっても注目すべき発見であり、有機超伝導体の研究は開発研究とは異なる新段階を迎えつつあるように思われる。これに加えて、有機半導体の発見以来、分子性伝導体開発の一つの夢であった単一分子によって構成される分子性結晶で三次元金属結晶を実現した。単位格子には中性分子一つだけが入っているという極めて単純な結晶構造である。ここで用いた分子設計の考え方は1980年代に私達自身が提唱した二次元安定金属バンドの設計と基本的に同一であり、その有効性を改めて示すことが出来た。従来は考えられなかった、有機溶媒に説ける金属物質や超伝導体など新たな分子物質開発の可能性が浮かび上がってくるであろう。

分子物性分野では最近、海外において、電界効果トランジスター技術を用いてC₆₀化合物の52 Kでの超伝導の実現、チオフェンオリゴマーでのレーザー発信などを初めとして重要発見が次々に報告されつつある。今後、分子物質系の機能開拓や、物性研究が分子物性科学の重要課題として急速に浮上してくるものと思われる。

高圧下の分子物質の単結晶4端子電気伝導度測定と単結晶X線構造解析の技術の改良の試みを継続しようとしているが、電気伝導度測定については今年度は事実上中断状態となった。今後、高圧専門技術の有無に関わらず、容易に実験できるような実験法改良の努力を行う。高圧X線構造解析についてはイメージングプレートX線装置と簡便なダイヤモンドアンビルセルによる実験が徐々に軌道に乗りつつある。現在は有機伝導体結晶について4 GPa程度の圧力での構造解析を試みつつある。近い将来10 GPa程度の高圧で分子性結晶の三次元構造解析を試みる事が当面の課題である。

冨田博一(助教授)*)

A-1) 専門領域：有機エレクトロニクス、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 有機薄膜電界効果トランジスターの作製
- b) 超高真空環境下における有機半導体の intrinsic 物性の解明
- c) 泳動電着法による有機半導体薄膜の電極上選択的成長法の確立
- d) 有機ナノグレインの局所的電気特性の解明
- e) 有機分子/無機半導体ナノインターフェースの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機電界効果トランジスター(OFEET)の作製および特性評価システムの構築をほぼ終えた。電極の作製のために必要なフォトリソグラフ装置の整備を急いでいる。有機半導体材料としては、蒸着により薄膜作製可能で、秩序構造を持ちやすく、高キャリア移動度が期待できる分子を候補として選び、昇華精製を行っている。
- b) 有機半導体の電気的特性は吸着ガスの影響を受けやすい。一般に多くの有機物は酸素の吸着により p 型半導体特性を示し、ドーピングにより p/n の特性制御は困難であることが知られている。超高真空中で高純度の試料を用いて薄膜を作製することにより、p/n の両方の特性を有する擬似真性状態を実現できることを見いだした。
- c) 有機素子および分子スケール素子を構築する上で、特定の場所に有機物を固定化する選択的成長の手法を確立することは重要である。電気泳動を利用することにより、フタロシアニンを金電極など電子の授受を行える部分にのみ堆積できることを示した。
- d) 金属コートしたカンチレバーを有する原子間力顕微鏡を用いて、有機グレインの局所電流 - 電圧特性を測定した。基板と有機物の組み合わせにより、電流 - 電圧特性に違いが生じる。さらにケルビンプローブ法などを用いて、表面ポテンシャルを測定し、有機物/基板の電荷移動に関する知見を得た。
- e) 分子スケール素子の構築において、機能を有する分子を基板の特定の場所に結合させる手法の確立は最重要課題のひとつである。これまでは、金表面 - チオール結合を有する自己組織化膜を中心にその技術が模索されていたが、適切な手法は確立していない。我々は、シリコン表面のダングリングボンドの反応性を制御して特定の場所に有機分子を結合させる手法を確立するべくその準備を進めている。シリコン基板は不純物の種類や濃度の制御により、フェルミ準位を制御することが可能である。各種のシリコン基板と有機分子の組み合わせによる Si-C 結合を起点とするシリコン/有機分子界面の電気的特性を明らかにする。

B-1) 学術論文

H. TADA, H. TOUDA, M. TAKADA and K. MATSUSHIGE, "Quasi-intrinsic Semiconducting State of Titanyl-phtahlocyanine Films Obtained under Ultrahigh Vacuum Conditions," *Appl. Phys. Lett.* **76**, 873 (2000).

D. SCHLETTWEIN, K. HESSE, H. TADA, S. MASHIKO, U. STORM and J. BINDER, "Ordered Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films Hexadecafluoro-phthalocyaninatozinc on Alkali Halide (110) and Microstructured Si Surfaces," *Chem. Mater.* **12**, 989 (2000).

D. SCHLETTWEIN, H. TADA and S. MASHIKO, "Substrate-induced Order and Multilayer Epitaxial Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films," *Langmuir* **16**, 2872 (2000).

H. TADA, T. TOJO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA and K. MATSUSHIGE, "Energy Transfer in Highly Oriented Permethyldodecylsilane and -octadecylsilane Films," *J. Organomet. Chem.* **611**, 85 (2000).

B-4) 招待講演

H. TADA, "Quasi-intrinsic Semiconducting Properties of Phthalocyanine Films Observed in Ultrahigh Vacuum," 1st International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Dijon (France), June 2000.

H. TADA, "Semiconducting Behavior of Phthalocyanine Films in Ultrahigh Vacuum," Workshop on Organic Materials with Novel Electrical and Optical Properties, Bremen (Germany), June 2000.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会常任幹事(1995-97, 99-2001).

電気学会ハイブリッドナノ構造電子材料調査専門委員会委員(1997-99).

化学技術戦略推進機構 インターエレメント化学ワーキンググループ委員(2000-01).

化学技術戦略推進機構 コンピナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員(2000-01).

学会の組織委員

光電子機能有機材料に関する日韓ジョイントフォーラム2000 組織委員(2000).

環太平洋国際化学会議におけるシンポジウム「Ordered Molecular Films for Nano-electronics and Photonics」, 組織委員(2000).

学会誌編集委員

「表面科学」編集委員(1994-96).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000年後期.

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 非常勤講師, 2000年4月 - 2001年3月.

通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所高分子物理部, 技官, 2000年12月.

C) 研究活動の課題と展望

21世紀にはオプトエレクトロニクス分野において、有機材料がますます重要な役割を果たすと思われる。ひとつは薄膜デバイスでありもうひとつは分子スケールデバイスである。前者では、すでに有機発光ダイオードは実用化され、電界効果トランジスターも実用化に向けて開発競争が行われている。高機能化のためには、分子の設計に加え、分子組織体としての設計が不可欠であり、配向・配列制御技術の確立とキャリア輸送機構の解明を通じて高機能化の指針を与えることを目標とする。後者では、すでにナノギャップ金属電極や走査プローブ顕微鏡を用いた2端子系の構築は技術的には終え、トランジスター動作を行わせるための3端子系の構築にその勢力が注がれている。無機半導体のダンダリングボンドの反応性を制御することにより、3端子系の構築を急ぐとともに、分子スケール素子における電荷・物質・エネルギー・情報の伝達機構を解明する糸口を与えることを目指す。

* 2000年4月1日着任

緒 方 啓 典 (助 手)

A-1) 専門領域：固体物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 固体核磁気共鳴分光法を用いた単層カーボンナノチューブ集合体の電子状態の研究
- b) 単層カーボンナノチューブのガス吸着特性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体核磁気共鳴分光装置を用いて、単層カーボンナノチューブ集合体及びアルカリ又はハロゲンをドーブした単層カーボンナノチューブ集合体の¹³C-スピン-格子緩和時間測定を行い、ドーピング量に伴う極低温における電子状態の変化及び、Raman散乱における伸縮振動モードと電子状態の対応づけを世界で初めて行った。その結果、ドーブした単層カーボンナノチューブは、rigid band的な描像が良く成り立つ系であることを明らかにした。
- b) ガス吸着等温線測定及びXeガスを吸着させた試料の¹²⁹Xe-NMR測定により、単層カーボンナノチューブ集合体の細孔構造を明らかにした。さらに、上記の方法で細孔構造の評価を行った良質の試料について、十分に高純度の水素ガスを用いて水素吸着等温線を調べることにより、チューブ固有の水素吸着特性を明らかにした。

B-1) 学術論文

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. EMURA, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, A. FUJIWARA, K. ISHII, H. SUEMATSU, Y. MURAKAMI, Y. IWASA, T. MITANI and H. OGATA, "Structure and Raman Scatterings of Cs₃C₆₀ under High Pressure," *Phys. Rev. B* **62**, 5366 (2000).

Y. MARUYAMA, S. MOTOHASHI, K. SUZUKI, S. TAKAGI and H. OGATA, "Structures and magnetic properties of high-temperature reaction products of cerium metal and C₆₀ solid," *Solid State Commun.* **115**, 463 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

フラレン研究会幹事(1994-).

C) 研究活動の課題と展望

近年、単層カーボンナノチューブの電子材料としての可能性が指摘され、世界中の多くの研究グループにより研究が繰り広げられているが、我々の研究結果は、その低温電子状態は理論計算によって予測される結果と比較的良く一致する比較的素直な物質であることを明確に示した。単層カーボンナノチューブのもうひとつの大きな特徴はその特異的な表面構造にあり、各種原子、分子との間に特徴的な相互作用ポテンシャルを形成する点にある。今後は、単層カーボンナノチューブの持つ上記の特徴を積極的に活用した新物質開発、ならびにその電子状態の解明を目指す。

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) 角度分解紫外光電子スペクトル(ARUPS)による有機薄膜表面構造の研究
- b) 共役系高分子の軟X線励起光化学反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機分子超薄膜のARUPS強度の角度依存性に着目すると、実測値と計算値の比較から、その表面構造を定量的かつ非破壊的に調べることができる。今年度も引き続き、分子動力学計算によるピロリルアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAMs)の表面構造の推定、その表面構造における光電子強度角度分布計算を通して、ARUPSの角度分布が置換基を有するSAMsの表面構造をどのように反映しうるのが検証した。
- b) シンクトロン放射光の波長を走査して特定元素の内殻電子を励起すると、その元素周辺の結合を選択的に切断することができる(分子メス)。共役電子を有するフッ化炭素オリゴマーをサンプルとして、軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)と放射光パルス励起イオン飛行時間スペクトルを測定した。これらの実験から、フッ素原子の内殻吸収にチューニングした軟X線によって、表面から高効率にフッ素イオンが脱離することを確認した。また、共鳴光電子スペクトル測定を行い、その脱離メカニズムに関する重要な知見を得た。

B-1) 学術論文

S. HASEGAWA, T. HORIGOME, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, K. SEKI, R. J. WILLICUT, R. L. MCCARLEY, E. MORIKAWA and V. SAILE, "Angle-Resolved Photoemission Measurements of ω -(n-pyrrolyl)alkanethiol Self-Assembled Monolayers Using *in-situ* Sample Preparation Apparatus," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 101 (2001).

E. MORIKAWA, V. SAILE, K. K. OKUDAIRA, Y. AZUMA, K. MEGURO, Y. HARADA, K. SEKI, S. HASEGAWA and N. UENO, "Pendant Group Orientation of Poly(2-vinylnaphthalene) Thin Film Surface Studied by Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS) and Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (ARUPS)," *J. Chem. Phys.* **112**, 10476 (2000).

H. YASUFUKU, K. MEGURO, S. AKATUKA, H. SETOYAMA, S. KERA, Y. AZUMA, K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, Y. HARADA and N. UENO, "Surface State of Hydrogen-Terminated Si(111) by Metastable Atom Electron Spectroscopy and Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1706 (2000).

T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, D. YOSHIMURA, N. UENO and K. SEKI, "The Intermolecular Energy-Band Dispersion in Oriented Thin Films of n -CF₃(CF₂)₂₂CF₃ as a Model Compound of Poly(tetrafluoroethylene) Observed by Angle-Resolved Photoemission with Synchrotron Radiation," *J. Chem. Phys.* **112**, 3333 (2000).

B-3) 総説、著書

長谷川真史、奥平幸司、森川栄治、関一彦、上野信雄、「光電子強度計算を利用した角度分解紫外光電子スペクトル解析」, 豊田研究報告 53, 1 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに研究した有機超薄膜に関する知見を基にして、局所的化学反応による新規機能材料の構築を目指す。具体的には、A-3) b)で述べたような軟X線を用いた分子メス反応を利用する他に、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を利用して、ナノスケールの空間分解能での表面改質に関する研究を行う。それらの表面修飾手法は、有機EL素子や太陽電池等、表面・界面電子状態がその特性を左右する材料の高効率化や、単一分子デバイスの実現に不可欠な基盤技術の1つになるだろう。

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) 人工ヘム酵素の分子設計
- 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) 酸化反応に関与するヘム酵素の代表であるシトクロームP450と同じように光学選択的に基質酸化反応を行う人工ヘム酵素の系統的な作成を行った。基本的なコンセプトは、酸素貯蔵機能を有するヘム蛋白であるミオグロビンをヘム酵素一般の基本骨格として用い、必要な部位特異的アミノ酸置換により標的酵素機能発現を目指すというものである。高い光学選択性の発現機構を現在検討中である。
- b) トリプトファン⁴の電子酸化によりキノトリプトファン合成を行う酵素は、遺伝子のシークエンスからヘム酵素ではないかと指摘されているが、その実体は不明のままである。そこで、ミオグロビンのヘム近傍にトリプトファンを導入したミュータントを作成し、キノトリプトファンへの変換の可能性を検討した。その結果、化学量論的にトリプトファンをキノトリプトファンへと変換することに成功した。この結果は、同時に、酸化酵素へと変換したミオグロビンミュータントが芳香環の酸化という高い反応活性を有していることを明らかにした初めての例である。
- 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。今年度は、カテコールジオキシゲナーゼモデル錯体の合成を行い、イントラジオール型と呼ばれるカテコール分解反応を選択的に行う反応系の構築に成功した。
- 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、pH<4条件下でカルボニル化合物やハロゲン化合物のハイドライド還元成功している。

B-1) 学術論文

M.P. ROACH, S. OZAKI and Y. WATANABE, "Investigations of the Myoglobin Cavity Mutant H93G with Unnatural Imidazole Proximal Ligands as a Modular Peroxide O–O Bond Cleavage Model System," *Biochemistry* **39**, 1446 (2000).

R. YAMAHARA, S. OGO, Y. WATANABE, T. FUNABIKI, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA, "(Catecholato)iron(III) Complexes with Tetradentate Tripodal Ligands Containing Substituted Phenol and Pyridine Units as

Structural and Functional Model Complexes for the Catechol-Bound Intermediate of Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases,” *Inorg. Chim. Acta* **300-302**, 589 (2000)

H. HAYASHI, S. FUJINAMI, S. OTAKE, S. NAGATOMO, S. OGO, M. SUZUKI, A. UEHARA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, “A Bis(μ -oxo)dicopper(II) Complex with Sterically Hindered Aromatic Nitrogen Donors: Structural Characterization, Reversible Conversion, and Reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2124 (2000)

K. SHIREN, S. OGO, S. FUJINAMI, H. HAYASHI, M. SUZUKI, A. UEHARA, Y. WATANABE and Y. MORO-OKA, “Synthesis, Structures, and Properties of Bis(μ -oxo)nickel(III) and Bis(μ -superoxo)nickel(II) Complexes: An Unusual Conversion of a Ni(III)₂(μ -O)₂ Core into a Ni(II)₂(μ -OO)₂ Core by H₂O₂ and Oxygenation of Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 254 (2000).

M.P. ROACH, W.J. PUSPITA and Y. WATANABE, “Proximal Ligand Control of Heme Iron Coordination Structure and Reactivity with Hydrogen Peroxide: Investigations of the Myoglobin Cavity Mutant H93G with Unnatural Oxygen Donor Proximal Ligands,” *J. Inorg. Biochem.* **81**, 173 (2000).

H. OHTSU, S. ITOH, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. OGO, Y. WATANABE and S. FUKUZUMI, “Characterization of Imidazolate-Bridged Cu(II)–Zn(II) Heterodinuclear and Cu(II)–Cu(II) Homodinuclear Hydroperoxo Complexes as Reaction Intermediate Models of Cu, Zn-SOD,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1051 (2000).

B-3) 総説、著書

S. OZAKI, T. MATSUI, M.P. ROACH and Y. WATANABE, “Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Function to the Myoglobin Active Site Framework,” *Coord. Chem. Rev.* **198**, 39 (2000).

Y. WATANABE and H. FUJII, “Characterization of High-Valent Oxo-Metalloporphyrins,” in *Structure and Bonding*, B. Meunier, Ed., Springer Verlag; Berlin. pp. 62-89 (2000).

渡辺芳人, 「人工ヘム酵素の分子設計」, *Electrochemistry* **68**, 996-1001 (2000).

B-4) 招待講演

渡辺芳人, 「ヘム酵素における高原子価酸化活性種生成の分子機構解明」, 日本化学会第78春季年会, 千葉, 2000年3月.

渡辺芳人, 「反応機構に基づく人工ヘム酵素の設計」, 大阪大学蛋白質研究所セミナー, 大阪, 2000年7月.

渡辺芳人, 「手作りの酵素は上手く働くか?」, 第15回「大学と科学」公開シンポジウム, 東京, 2000年10月.

渡辺芳人, 「人工ヘム酵素の設計」, 筑波大学化学系セミナー, つくば, 2000年12月.

Y. WATANABE, “Asymmetric Oxidation Catalyzed by Myoglobin Mutants,” Hungarian Academy of Sciences Seminar, Budapest (Hungary), May 2000.

Y. WATANABE, “Preparation, Characterization, and Reactions of Myoglobin Compound I,” Komplexekémiai Kollokvium, Keszmetét (Hungary), May 2000.

Y. WATANABE, “Molecular Design of Myoglobin Mutants as Protein Models for Peroxidase, Catalase and P450,” First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Dijon (France), June 2000.

Y. WATANABE, “Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework,” International Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry, Mumbai (India), November 2000.

Y. WATANABE, "Myoglobin Compound I: Preparation and Its Use as a Monooxygenase," The Third International Conference on Oxygenases, Kyoto, November 2000.

Y. WATANABE, "Asymmetric oxidation Catalyzed by Myoglobin Mutants," The 2000 International Chemical Congress of Pacific basin Societies, Hawaii (U. S. A.), December 2000.

Y. WATANABE, "Preparation, Characterization, and Reactions of Myoglobin Compound I," The 2000 International Chemical Congress of Pacific basin Societies, Hawaii (U. S. A.), December 2000.

B-5) 受賞、表彰

渡辺芳人, 日本化学会学術賞(2000).

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-).

学会の組織委員

第二回 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 組織委員 (2000-).

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1999-).

学会誌編集委員

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

European Journal of Inorganic Chemistry, International Advisory Board (2000-).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科, 「ヘムタンパク質の化学」, 2000年7月12, 13日.

名古屋大学工学部, 総合科目, 2000年12月11日.

筑波大学化学系, 「生物無機化学」, 2000年12月4, 5日

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にしてきた。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一原子酸素添加酵素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、カルボニルのアルコールへのヒドライド還元を達成している。本系はpHが4以下のような強酸性条件下でも反応を進行させることが可能であり、現在硝酸還元などデヒドロゲナーゼ様活性の付与を検討している。

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) 不斉構造を持つ分子磁性体の構築とその物性に関する研究
- b) 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
- c) 有機ラジカル結晶による新しいスピン系の合成とその磁気構造解明研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 不斉構造を持つ分子磁性体の構築とその物性に関する研究: 特異な磁気光学現象が予測されている不斉な磁気構造を有する透明な磁性体の構築研究を行った。キラル置換基を有する有機ニトロキシラジカルを合成し、マンガンの2価イオンと自己集合組織化させることにより1次元の不斉構造を有するフェリ、およびメタ磁性体の構築に成功した。また、不斉3次元構造の設計を行うことにより、最近ではさらに高い転移温度を有する3次元不斉磁性体の構築にも成功している。今後、これらの不斉磁性体の光学測定を行い、磁気光学現象について研究を行う。
- b) 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: 高スピン有機ラジカルと遷移金属イオンの自己集合組織化を用いた分子磁性体の構築研究では、様々な次元性を有する錯体が得られている。これらの錯体は、その磁気構造の次元性に対応した磁性の異方性を示す。一次元および3次元錯体の磁気異方性の研究を行うことにより、詳細な磁気構造を解析した。
- c) 分子の多様性を生かし、エキゾチックな磁性発現が期待される量子スピン系の合成を行っている。強磁性相互作用で結ばれた $S = 1/2$ ダイマーの反強磁性二次元格子系で磁化プラトーを観測した。またフラストレーションのある二重鎖化合物で初めてエネルギーギャップの存在を観測した。前例のない $S = 1$ の梯子格子の合成に成功し、観測された非自明な磁化プラトーについて多角的な実験・解析を進めている。このほか混合スピン系など種々のスピン系の構築および磁気測定を行っている。

B-1) 学術論文

P. RABU, M. DRILLON, H. IWAMURA, G. GOLITZ, T. ITOH, K. MATSUDA, N. KOGA and K. INOUE, "Exchange Coupling Parameters and Energy Levels for Cyclic Metal-Radical Complexes of Bis(hexafluoroacetylacetonato)manganese(II) with 5-*tert*-butyl-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butylaminoxyl) and (4-*N-tert*-butyl-*N*-oxyamino)pyridine," *Eur. J. Inorg. Chem.* 211 (2000).

K. KATO, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and T. GOTO, "Singlet Ground States in an Organic $S = 1/2$ Spin Ladder and a Novel Double Spin Chain of Ferromagnetic Dimers Formed by an Organic Tetraradical," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1008 (2000).

H. KUMAGAI, A. S. MARKOSYAN and K. INOUE, "Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Chiral One-dimensional Molecule-Based Magnet," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 97 (2000).

H. KUMAGAI, Y. HOSOKOSHI, A. S. MARKOSYAN and K. INOUE, "Synthesis and Magnetic Properties of a New Complex Made up of $Mn(hfac)_2$ and the Radical with a Triplet Ground State," *New. J. Chem.* **7**, 537 (2000).

B-3) 総説、著書

K. INOUE, F. IWAHORI, A. S. MARKOSYAN and H. IWAMURA, "One-Dimensional Ferro- and Ferrimagnetic Chains Made up of an Alternating Array of 1,3-Bis(*N-tert-butyl-N-oxy-amino*)benzene Derivatives and Mn(II)(hfac)₂," *Coord. Chem. Rev.* **198**, 219 (2000).

B-4) 招待講演

K. INOUE, "Synthesis and magnetic properties of chiral molecular-based magnets," International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2000), Gastein (Austria), July 2000.

K. INOUE, "Construction of Chiral Molecule-based Magnets," VIIth International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2000), San Antonio (U. S. A.), September 2000.

K. INOUE, "Construction and properties of chiral magnets," Indo-French Workshop on Current Trends in Molecular Magnetism, Bangalore (India), December 2000.

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

学会の組織委員

VIIth International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2000), International Advisory Committee (2000).

2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Interdisciplinary Symposium on Multifunctionality of Inorganic, Organic, and Their Hybrid Solids, Organizing Committee (2000).

C) 研究活動の課題と展望

不斉磁気構造を持つ分子磁性体の構築に世界で初めて成功した。この磁性体は“磁気不斉二色性”と呼ばれる特異な磁気光学効果を持つと予想されているので、今後、これらの不斉磁性体について光学測定を行い、磁気光学効果について調べる予定である。

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とその応用
- b) 芳香族分子の多量体カチオンの電子状態

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単純化するために有効内殻ポテンシャル(ECP)法があるが、われわれのモデル内殻ポテンシャル(MCP)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(MCP)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励起状態の計算などで高精度の結果を得るものと期待される。最近、MCPを開発したランタニド元素を含む分子についてECP法では表せない励起状態の励起エネルギーをMCPを使用して精度よく計算できることを示した。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) 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* 分子軌道法計算を行ない、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験のスペクトルをよく説明することを示した。ベンゼン 3 量体カチオンについては、実験から提唱されているモデル(ベンゼン 2 量体カチオン + ベンゼン)はエネルギー的に不安定であることを示した。また、フェノール 2 量体カチオンについての実験では発見されていないプロトン供与フェノールのOH伸縮振動の基準振動を調べるためにフェノール 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* 分子軌道法計算を行なった。計算で得られたOH伸縮振動の基準振動は実験の範囲外にあり中性のフェノールモノマーのOH伸縮振動から大きなレッドシフトしていることが明らかとなった。

B-1) 学術論文

H. HONDA, T. NORO and E. MIYOSHI, "Ab initio Molecular Orbital Study of $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$)," *Theor. Chem. Acc.* **104**, 140 (2000).

K. TAKESHITA, N. SHIDA and E. MIYOSHI, "A Theoretical Study on the Ionization of CO_2 and CS_2 with Analysis of Vibrational Structure of the Photoelectron Spectra," *J. Chem. Phys.* **112**, 10838 (2000).

Y. OSANAI, T. NORO and E. MIYOSHI, “Configuration Interaction Study of the Differential Correlation Energies in Ca^+ , Ca and Ca^- ,” *Phys. Rev. A* **62**, 052518-10 (2000).

E. MIYOSHI and T. K. GHOSH, “*Ab initio* CASSCF and MRSDCI Calculations of the $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ Radical,” *Chem. Phys. Lett.* **323**, 434 (2000).

T. K. GHOSH and E. MIYOSHI, “Molecular Orbital Study on OH Stretching Frequency of Phenol Dimer and its Cation,” *Theor. Chem. Acc.* **105**, 31 (2000).

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り、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) b)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するとともに、相対論的原子価軌道に対して電子相関を記述する軌道を開発して、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。

* 2000年4月1日九州大学総合理工学研究院教授

笠井俊夫(教授)*)

A-1) 専門領域：化学反応論、分子ビーム化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子クラスター構造の決定と光解離ダイナミクス解明
- b) 二分子反応の立体ダイナミクス解明
- c) 超高真空下の表面での分子吸着・吸蔵・化学反応の原子レベル解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子クラスター構造の決定と光解離ダイナミクス解明: 超音速分子線やレーザー蒸発法によりファンデルワールスクラスターや有機分子と金属原子とを人工的に組み合わせた新規な分子クラスターを生成することが可能となり、それらのクラスター構造の決定、さらにクラスター化の反応性に及ぼす影響についての系統的解明が必要となってきた。我々は通常の分光学的方法では困難な中性分子クラスターの双極子モーメント及びその構造を、六極電場法を用いて非破壊選別する実験手法を開発した。例えばレーザー蒸発法で合成したAl-NH₃(1-1)及びAl-CH₃CN(1-1)の双極子モーメントはそれぞれ2.7 Dと1.2 Dで、前者はクラスター化でアンモニアの双極子モーメントは増大し、反対に後者は減少した。その結果から結合形成に伴う電荷移動効果と分極効果の競合的作用が明らかとなった。また塩化水素二量体(HCl)₂は水素結合型のL型構造を持つクラスターで、研究の結果、トンネル反転運動を伴うホモ二量体とトンネル反転運動を伴わないヘテロ二量体が存在することを発見にした。さらにヘテロ二量体のみを選択的に六極電場で選別し、121.6 nmレーザー光によるドブラー選別飛行時間法を用いて、二量体から解離した水素原子の空間散乱分布を測定し、その結果、[ClHCl]中間体フラグメントの電子及び振動状態に関する新しい知見を得た。
- b) 二分子反応の立体ダイナミクス解明: 準安定励起希ガス原子と分子のエネルギー移動反応では、衝突する軌道電子の空間的重なりが反応速度と反応分岐に関与するので、それは原子レベルの機構解明に適したモデル系である。とりわけペニングイオン化反応は電子交換機構により進行するので、その過程における立体効果を直接実験的に観測できれば、理論との比較が可能である。我々は、六極電場を用いた配向分子線法を駆使して、Ar* + CH₃Cl → CH₃Cl⁺ + e⁻ + Ar 反応と類似反応 Ar* + CHCl₃ → CHCl₂⁺ + Cl + e⁻ + Ar における立体効果を観測した。その結果、前者では平均衝突エネルギー0.09 eVでCH₃Cl分子のCl原子端で反応性が高く、CH₃基端で反応性が低いことがわかった。そのことから、CH₃ClのHOMO分子軌道3pπ_zの張り出した空間分布と非常に良い相関があることが判明した。また後者の反応系においては、平均衝突エネルギー0.13 eVでCHCl₃分子のCCl₃基端で反応性が高く、H原子端で低いことが、さらにこれらの分子共軸衝突よりも分子側面衝突の方が反応に有効であることも観測できた。このような反応の立体異方性の起源は、CHCl₃のHOMO分子軌道2a₂の張り出した空間分布と再び良い相関があることが判明した。以上の配向分子線による直接観測から、低い衝突エネルギー領域ではペニングイオン化反応は電子交換機構で反応が進行することを実験的に検証できた。
- c) 超高真空下の表面での分子吸着・吸蔵・化学反応の原子レベル解明: 表面における水素吸着反応は表面の反応ダイナミクスを考える上で最も単純で基礎となる系である。なかでも気相水素原子による表面に吸着した水素原子の引き抜き反応は、触媒反応において重要な役割を担っている。この反応は従来、Eley-Rideal機構によって理解されてきたが、近年この機構に加えて、表面近傍で分子から生成するホット原子が重要な役割を果たしていることが我々の研究で

明らかとなった。本研究では一定量のD原子が吸着してIr{100}表面をH₂雰囲気中に露出する実験を行うことで、Ir{100}-(1×5)再構成表面における同位体置換反応について調べた。その結果、H₂以外にも、D₂、DHが表面より脱離することが質量分析測定により観測できた。即ちH₂分子を表面に導入すると同時に、D₂、DHの脱離量は急激に増加し、その後指数関数的に減少することが判明した。これは気相H₂分子が表面で解離するときにホット水素原子が生成し、そのホット水素原子は表面に吸着してD原子と反応しHD分子として脱離するか、あるいはホット水素原子からのエネルギー移動によりホットD原子が二次的に気相に放出されそれが表面に吸着している別のD原子と反応し、その結果D₂分子として脱離すると結論できた。これがいわゆる「ホット原子反応機構」で、今回初めて実験的に検証することができた。

B-1) 学術論文

K. IMURA, H. OHOYAMA, R. NAAMAN, D.-C. CHE, M. HASHINOKUTI and T. KASAI, “Tunneling Motion in (HCl)₂ Hydrogen-Bonded Dimer Probed by Electrostatic Hexapole and Doppler-Selected TOF Measurement for the Internal Energy Distribution of [ClHCl],” *J. Mol. Struct.* **552**, 137 (2000).

M. YAMATO, S. OKADA, V. W.-K. WU, H. OHOYAMA and T. KASAI, “Direct Observation of Steric Effect in Penning Ionization Reaction of Ar* + CHCl₃ → CHCl₂⁺ + Cl + e⁻ + Ar,” *J. Chem. Phys.* **113**, 6673 (2000).

M. OKADA, K. MORITANI, M. NAKAMURA, T. KASAI and Y. MURATA, “Hot Atom Mechanism in Hydrogen Exchange Reaction on Ir{100} Surface,” *Chem. Phys. Lett.* **323**, 586 (2000).

K. MORITANI, M. OKADA, T. KASAI and Y. MURATA, “Hydrogen Adsorption and Reaction on the Ir{100}-(1×5) Surface,” *Surf. Sci.* **445**, 315 (2000).

H. OHOYAMA, H. KAWAGUCHI, M. YAMATO, T. KASAI, B. G. BRUNETTI and F. VECCHIOCATTIVI, “Evidence for Steric Effect in Methyl Chloride Ionization by Metastable Argon Atoms,” *Chem. Phys. Lett.* **313**, 484 (1999).

K. IMURA, M. VENEZIANI, T. KASAI and R. NAAMAN, “The Reaction of O(¹D) with H₂O, D₂O Monomers and Clusters and the Intracomplex Reaction in N₂O–X₂O (X = H, D) Photo-Initiated at 193 nm and 212.8 nm,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4025 (1999).

K. IMURA, T. KASAI, H. OHOYAMA and R. NAAMAN, “Focusing of DCl and HCl Dimers by an Electrostatic Hexapole Field- The Role of the Tunneling Motion,” *J. Chem. Phys.* **110**, 355 (1999).

B-3) 総説、著書

K. IMURA, M. VENEZIANI, T. KASAI and R. NAAMAN, “Photodissociation of water cluster” in *Advances in Atomic and Molecular Beams*, Compargue, Ed., Springer Verlag, pp. 647–656 (2000).

B-4) 招待講演

H. OHOYAMA, S. TSUBOI, T. SAWAI, V. W.-K. WU and T. KASAI, “Possible Mechanisms for the OH(A) Formation in Photo-initiated Intra-cluster HBr–N₂O Reaction and in its Hot H-atom Reaction,” European Geophysical Society XXV General Assembly, Nice (France) April 2000.

H. OHOYAMA, M. YAMATO, T. KASAI, B. G. BRUNETTI and F. VECCHIOCATTIVI, "Resonance-type oscillation appears in $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{Cl}$ Penning ionization under orientation and velocity specified collisions," Stereodynamics of Chemical Reactions, El Escorial (Spain), December 2000.

T. KASAI and H. OHOYAMA, "Orientation fixed collision energy dependence reveals detailed pictures of Penning ionization," International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-6) 学会および社会的活動

平成12年度分子科学研究所研究会「立体反応ダイナミクスの新展開」, 岡崎, 2000年7月18日 - 19日, 提案者.
学協会役員、委員

超微粒子とクラスター懇談会理事(2000-03).

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-01).

B-7) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院理学研究科, 「化学反応特論」, 「化学反応セミナーI」, 「化学反応セミナーII」, 併任教授, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

大阪大学理学部化学科, 「化学反応論1」, 「化学反応論2」, 「化学実験2」, 併任教授, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

姫路工業大学理学部, 非常勤講師「物質科学特論」, 2000年10月1日 - 2001年3月31日.

電気通信大学レーザー新世代研究センター共同研究員, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

C) 研究活動の課題と展望

分子配向は反応速度や反応分岐をゼロにも百パーセントにもする大きな反応制御の潜在力を持っており、化学反応において制御すべき重要なパラメータである。このパラメータはクラスター反応及びクラスター内反応などの複雑反応系においても重要である。この主旨に沿って以下の研究課題を取り上げ、A-3)で述べた研究をさらに発展させたい。

- (HCl)₂にはホモとヘテロ二量体が存在し、それらが六極電場で分離可能であることを利用して、分子クラスター内におけるトンネル反転運動速度の違いが化学反応にどの様に影響するのかについて明らかにする。
- Al-NH₃やAl-CH₃CNのクラスター構造決定に引き続いて、Al-C₆H₆などの新規な有機金属中性クラスターを合成し、六極電場法を用いて構造決定する。さらに配向クラスタービームを用いてクラスター反応における立体効果を解明する。
- 六極電場法と直線偏光レーザー励起法を組み合わせ、AB + CD四中心反応系の立体ダイナミクス研究を新しく展開する。
- 金属やシリコン表面と配向した気相分子との反応における立体効果を観測し、配向分子ビームによる表面反応機構の解明と表面反応制御法を開発する。

これらの研究成果をふまえ、分子構造と分子結合状態の変化のありさまを時間的・空間的に解読し、そのベクトル的描像に基づいた「立体反応ダイナミクス」の新しい反応論の確立を行う。

* 2000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

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 (Ar-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。観測された分子間変角振動回転遷移を解析し、Ar-HCN クラスターの分子間振動に関する 2 次元ポテンシャル曲面を精密に決定した。
サブミリ波領域のホワイト型多重反射ジェットセルを開発して、検出感度を飛躍的に向上させた。これにより He-HCN、 $\text{H}_2\text{-HCN}$ 、 $\text{H}_2\text{O-H}_2$ および OCO-HF クラスターの分子間 変角振動遷移を観測した。例えば He-HCN は極めて弱く結合したクラスターであり、解離エネルギーは $D_0 = 9\text{ cm}^{-1}$ に過ぎない。解離限界以下の全ての vdW 振動回転準位への遷移を観測し、He-HCN の分子間ポテンシャルを決定した。
- 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、電荷や不対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ー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

K. TANAKA, S. BAILLEUX, A. MIZOGUCHI, K. HARADA, T. BABA, I. OGAWA and M. SHIRASAKA, "van der Waals Bending Bands of ArDCN Cluster Observed by Millimeter-wave Spectroscopy Combined with a Pulsed Supersonic Jet Technique," *J. Chem. Phys.* **113**, 1524 (2000).

T. IMAJO, D. WANG, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform Emission Spectroscopy of the TiCl Radical in the 420 nm Region,” *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 216 (2000).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+$ ($v=0$) - $X^2\Sigma^+$ ($v=0$) Transition of the PN^+ Ion,” *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 216 (2000).

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 $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Radical Produced by Ultraviolet Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *J. Chem. Phys.* **110**, 3970 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ISHIGURO, T. TANAKA, C. J. WHITHAM, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectroscopy of the HCN– H_2 Cluster,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MF04**, 82 (2000).

K. HARADA, C. J. WHITHAM and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectroscopy of the van der Waals Bending Band of He–HCN with a Multi-Reflection Jet Cell,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MF11**, 86 (2000).

C. J. WHITHAM, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectra of the H_2 – H_2O van der Waals Complex,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE01**, 155 (2000).

K. TANAKA, S. BAILLEUX, A. MIZOGUCHI and K. HARADA, “van der Waals Bending Band of the Ar–DCN Cluster Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy Combined with a Pulsed Supersonic-Jet Technique,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE06**, 157 (2000).

A. MIZOGUCHI, S. BAILLEUX, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-wave Spectroscopy for van der Waals Bending Hot Band of the Ar–HCN Complex,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE07**, 157 (2000).

T. IMAJO, Y. KOBAYASHI, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the 407 nm Band of the TiF Radical,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WF11**, 164 (2000).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. SUGA, A. OKUMURA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Color Center Laser Spectroscopy of The Jet-cooled Aromatic Molecules,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **H32**, 160 (2000).

K. TANAKA, T. HIKIDA, Y. NAGATA and T. TANAKA, “Time-Resolved Diode Laser Spectroscopy of Jet-cooled $\text{Fe}(\text{CO})_x$ Radicals Produced by UV Laser Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **H34**, 160 (2000).

K. TANAKA, “Submillimeter-Wave Spectroscopy of Floppy Molecules: Proton Tunneling and van der Waals Vibration,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **K1**, 236 (2000).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Submillimeter-Wave Spectroscopy of Floppy Molecules: Proton Tunneling and van der Waals Vibration,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prague (Czech Rep.), September 2000.

田中桂一, 「テラヘルツ分光と化学への応用」, 第5回テラフォトニクス研究会, 仙台, 2000年10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).

B-7) 他大学での講義、客員

九州大学, 理学部化学科助教授(兼任), 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のTHz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) 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。

* 2000年4月1日九州大学大学院理学研究院助教授

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) 大気圧中におけるイオン誘発核生成機構の解明
- 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 / 質量分析システムを開発し基本性能の評価を行った。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) 対流圏エアロゾルは太陽光を直接散乱するだけでなく、凝結核として雲の性質に影響を与え間接的にも太陽光の散乱強度に影響を及ぼす。このため温室効果ガスによる地球温暖化の予測において、対流圏エアロゾルによる影響評価が緊急の課題となっている。対流圏における微粒子の生成については様々なメカニズムが提唱されているが、大気イオンを核としたイオン誘発核生成が最近注目されている。大気圧中におけるイオン誘発核生成の基礎研究としてNH₃、SO₂、H₂O混合ガスに放射線を照射して生成する正・負イオンの移動度スペクトルおよび質量スペクトルをイオン移動度/質量分析装置を用いて測定した。また同時に生成した粒子の粒径分布をクラスターDMAを用いて測定した。その結果、H₂Oが少ない条件下においてはSO₂が直接イオン化されることによりイオン誘発核生成が粒子生成に効果的であることがわかった。一方H₂Oが多くなるとH₂Oが関与するイオン-分子反応によってOHラジカルが大量に生成し、それによりSO₂が酸化されてH₂SO₄が生成することが判明した。この場合H₂SO₄とH₂Oとの均質核生成が主な粒子生成機構であった。これらの実験結果から、大気電離による微粒子の生成機構は含まれている水蒸気量に依存して変化することが明らかとなった。
- c) 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、大気圧下のイオン - 分子反応によってイオン化した大気微量成分濃度を測定する方法を開発中である。

B-1) 学術論文

長門研吉, 「イオン移動度 / 質量分析装置の開発」, *エアロゾル研究* **15**, 110 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. NAGATO, "Ion Mobility/Mass Spectrometry Study of Tropospheric Ion Evolution," *Proceedings of 2000 Spring Meeting of American Geophysical Union* S157 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

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、大気圧中のイオン誘発核生成の研究およびイオン-分子反応を利用した大気微量成分測定法の研究を引き続き推進する。イオン誘発核生成の研究においては NH_3 、 SO_2 以外に新たに有機成分を加え、有機エアロゾル生成過程についての実験的研究を行う。また実験で得られたデータをもとに実大気中におけるイオン誘発核生成の寄与についての検討も行う予定である。大気微量成分測定法については特に硝酸、硫酸、有機酸などの酸性気体および揮発性有機化合物 (VOC) の測定法の開発を中心に行う。水蒸気の豊富な空気中においてもOHラジカルの生成を伴わないUV / 光電子イオン化法の応用など、新たな測定法の開発を進めていく。

* 2000年4月1日高知工業高等専門学校機械工学科助教授

高 須 昌 子 (助教授)*)

A-1) 専門領域：物性理論、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 化学ゲルの生成のシミュレーション
- b) ランダムボゾン系の量子モンテカルロ計算とアルゴリズムの開発
- c) DNAの電気泳動のダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ゲルの微視的構造の研究は、盛んに行なわれている。しかし、実験的手法による研究では、微視的構造の揺らぎなどは平均化されてしまう。実際にゲルの微視的構造は分子単位の揺らぎを持ち、かつ3次元的に分布しているため、原子間力顕微鏡などでも直接見るのが難しい。我々は、この問題に対してコンピューターシミュレーションを用いてアプローチしている。ラジカル反応による化学ゲルの生成を、モノマー、ラジカル、リンカーを粒子として取り扱い、ラジカルとモノマーが接触することで、重合が行なわれるモデルを構築した。このモデルにより、シミュレーションで3次元網目構造をもつ、高分子のネットワークを形成させ、モノマーやラジカルなどの密度を変えることで、どのように構造が変化するかを調べている。このシミュレーションから、ゲル化の相図やゲルの構造の違いなどを得た。
- b) 多孔質媒質中でのヘリウムの超流動現象は、媒質の乱れが臨界現象に影響する例として、興味深い。このような系については、boson Hubbard modelを用いて量子モンテカルロ計算により議論されている。しかし、実際の計算では、臨界点付近等で、サンプル間の相関時間の増加に伴い、効率が低下する。Loop Algorithm(LA)は、局所的な確率過程により、非局所的な状態の遷移を行うモンテカルロ法の一つである。この手法は、上記の困難を克服する物として、スピン系等の量子モンテカルロ計算に広く用いられている。LAのボゾン系への適用は、現在の所、ハードコアボゾンの様な、非常に制限された系についてしか、実行されていない。本研究では、化学ポテンシャルによって、粒子数がある程度制限された系に限定する事で、ボゾン系へのLAの適用を行った。結果としては、従来の方法ではサンプリングが困難であった低密度領域について、LAでは効率の良いサンプリングが実行された。これにより、精度のよい計算が可能となった。
- c) 高分子溶液中でのDNAのダイナミクスを明らかにするため、Curtissらが提案した高分子鎖のからみあいの効果をセグメントの粘性係数に繰り込んで、高分子鎖の接線方向(レプテーション的な動き)と法線方向でセグメントの粘性係数をかえたモデルを電気泳動に適用し、ブラウニアン・ダイナミクスを行なった。DNA鎖の硬さを考慮し、単位セグメントの大きさを持続長より小さくすることによって、これまで理論的に説明できていなかった、高濃度の高分子溶液中でDNAが電場方向に伸びたまま泳動していくという現象(I型運動)を再現した。I型運動が起こるのに、DNA鎖が十分長いこと、高分子溶液のメッシュサイズが小さくて、鎖長が長いことなどが必要であることを明らかにした。

B-1) 学術論文

M. HASHIMOTO and M. TAKASU, “Boson Localization on the Superfluid-Insulator Transition by Quantum Loop Algorithm,” *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 529 (2000).

N. URAKAMI, M. MAI, Y. SANO and M. TAKASU, “The effects of chondroitin sulfate on the tobacco mosaic virus configuration,” *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 390 (2000).

H. NOGUCHI and M. TAKASU, “Linear-shaped motion of DNA in concentrated polymer solutions under a steady field,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3792 (2000).

B-4) 招待講演

高須昌子, 「ポリマーとゲルの秩序形成のモンテカルロ・シミュレーション」, 東京医科大学セミナー, 東京, 2000年5月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員(2000-01).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、モンテカルロシミュレーションを中心に、コンピュータを用いて、物性物理学の問題に取り組んでいる。研究課題a)-c)のうち、b)のランダムなボソン系の研究はほぼ一段落した。来年度は、ゲルおよびポリマーの研究を進める予定である。特にa)を重点的に進める予定である。

* 2000年4月1日着任

久保 厚(助手)*)

A-1) 専門領域：物理化学、無機化学、分析化学

A-2) 研究課題：

- a) 伝送線型超広帯域NMRプローブの開発
- b) コレステリック液晶中の溶質分子の並進拡散
- c) ランタノイド化合物の常磁性シフト
- d) マジック角ホッピング重水素スピン拡散NMR法によるガラス性結晶ペンタクロロトルエンの局所構造の決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) NMRのプローブは通常、共鳴型の回路で構成されている。共鳴型のプローブでは数100 kHz程度の狭い周波数帯域しかラジオ波を有効に試料コイルに伝えることはできない。このような点は四極子相互作用やナイトシフト等で非常に幅広くなったNMR共鳴線を観測する場合に問題となる。一方、伝送線プローブは同軸ケーブルと同様にある周波数以下のラジオ波を均一に透過させるのでこのような欠点を回避することが可能である。反面、プローブの製作には電気回路の計算と素子の配置に関する工夫が必要である。¹⁹⁵Pt(86MHz)用の伝送線プローブの製作を行っている。博士課程の学生、市川君とともに、コイルの製作、標準試料(K_2PtCl_6 水溶液)を用いた信号強度およびパルス長の測定を繰り返した結果ほぼデザインが固まりつつある。あと少しでプローブは完成できていると思っている。
- b) 光学活性の物質をnematic液晶に溶解させるとディレクターが螺旋状に変化するコレステリック液晶相に変化することが知られている。この液晶を磁場に垂直な軸のまわりに回転させるとピッチ軸が回転軸に平行に揃い、先鋭化したスペクトルが得られることが博士課程の学生、西山君の研究でわかった。またスペクトルの幅からピッチ軸方向の拡散定数が求まる。従来のNMR測定法では、磁場により螺旋構造がほどける、異なる¹³Cの寄与が分離不可能等の問題があり、コレステリック液晶中の分子拡散に関するデータは数えるほどしかない。例えば右ねじのコレステリック液晶中で互いに鏡像関係にある光学活性溶媒分子がどのくらい異なる拡散定数を示すのかについてデータはない。このようなデータは光学活性分子間の相互作用について理論的研究の基礎となるとともに、液体クロマトによる光学活性分子の分離を考える上でも重要な物理化学データであると思われる。西山君が、試料回転に同期したRFパルス照射しピッチ軸方向の拡散定数の測定を行う方法を開発している。シュミレーションプログラムはほぼ完成している。予算が許せばプローブの購入をしたい。
- c) 以前に実験を行った $Pr(^{13}CD_3^{13}COO)_3 \cdot D_2O$ のゼロ量子NMRのデータを解析した。ランタノイド化合物ではスピン軌道相互作用のためコンタクトシフトは角度依存性を有するはずであるがこの点に関する理論的取り扱いについて答えが出せていない。シフトの等方値についてはダイポールシフトのみで再現可能である。シフトの異方値の一致は等方値に比べ良くない。4f電子と伝導電子との相互作用は近藤効果と呼ばれ物性物理の領域で研究されてきた。有機金属錯体でも近藤効果に相当する相互作用が $Ce(COT)_2$ 等で存在するとされている。4f電子と有機配位子との電子相関は配位子上の¹³C等の核のコンタクトシフトに反映されるはずである。NMRのデータを磁化率測定等の他の物理化学データと組み合わせコンタクトシフトを取り出す必要がある。
- d) 現在、市川君がシュミレーションプログラムを書き終え大量の実験データを解析中である。

B-4) 招待講演

A. KUBO, T. P. SPANIOL, T. ITOH, F. IMASHIRO and T. TERAQ, “Determination of magnetic susceptibility tensor and electron-spin density of a paramagnetic lanthanide compound by high resolution solid-state NMR,” PACIFICHEM2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

C) 研究活動の課題と展望

伝送線プローブを完成させ、これを用いて金属や半導体微粒子のNMR測定を行うこと、京大から継続しているテーマを終わらせることが当面の目標である。NMRを中心に教科書的な原理の理解を容易にする題材で何種類の小さなテーマが作れるかが今後の課題である。NMRは古いテーマではあるが原理を考える上でおもしろい題材を提供してきたと思う。Quantum Computer、Adiabatic Berry Phase、Pulse Shaping、Multiple Quantum Coherence等。現在目にははっきり見えてないもの、申請書を書く支離滅裂となるテーマに一番興味を感じる。とりあえずもう1年がんばります。

* 2000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
- b) 内殻励起における多電子効果の研究
- 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:これまで我々は3d遷移金属の2p内殻などが励起できるエネルギー領域の軟X線を励起源とした偏光軟X線吸収、共鳴光電子放出、共鳴軟X線発光の測定によって3d遷移金属錯体(配位子が分子イオンの系)の電子状態の研究を展開してきた。特に、分子系特有の共有結合に由来する新しい内殻励起、イオン化、脱励起の現象が現れることを実験的に明らかにしている。また、それらの現象は低次元系物質の物性を評価する方法として強力であることを示した。
- b) 内殻励起における多電子効果の研究:内殻イオン化しきい付近における脱励起過程には異常な挙動が観測されることが多く、二電子励起状態が介在しているのではないとの推測がなされたきたが、これまでその直接的証拠がなかった。内殻イオン化のシェイクアップサテライトと同様に、電子緩和効果が大きい内殻励起において二電子励起は一般的な現象のはずである。そこで、多電子励起を敏感に観測できる実験方法を開発し、さらに理論的アプローチも確立することで、二電子励起状態が内殻電子のイオン化しきい領域に一般的に存在しうることを示した。脱励起過程を理解する上で多電子効果は本質的である。
- c) 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究:これまで我々は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、イオン放出過程(解離)と電子放出過程の競争などを発見してきた。今回、さらに偏光方向、遷移双極子の方向、解離イオンの方向を実験的、理論的に押さえることで、内殻ホールの局在化の効果が解離ダイナミクスを考える上で本質的であることを明らかにした。

B-1) 学術論文

M. NEEB, A. KIVIMÄKI, B. KEMPGENS, H. M. KÖPPE, K. MAIER, A. M. BRADSHAW and N. KOSUGI, "Partial electron yield spectrum of N₂: doubly excited states at the K-shell threshold," *Chem. Phys. Lett.* **320**, 217 (2000).

A. NAVES de BRITO, S. SUNDIN, R. R. MARINHO, G. FRAGUAS, I. HJELTE, T. GEJO, N. KOSUGI, S. SORENSEN and O. BJÖRNEHOLM, "Memories of excited femtoseconds: effects of core-hole localization after Auger decay in the fragmentation of ozone," *Chem. Phys. Lett.* **328**, 177 (2000).

N. KOSUGI and T. ISHIDA, "Molecular field and spin-orbit splittings in the 2p ionization of second-row elements: A Breit-Pauli approximation applied to OCS, SO₂, and PF₃," *Chem. Phys. Lett.* **329**, 138 (2000).

T. HATSUI, K. OKAMOTO, T. YOKOYAMA, Y. KITAJIMA, H. TANAKA, E. OJIMA, A. KOBAYASHI and T. OHTA, "Sulfur K-edge X-ray absorption spectra for BETS and BEDT-TTF charge transfer salts: a novel probe for the determination of hole concentration," *Chem. Phys. Lett.* **330**, 309 (2000).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, "Rydberg-valence mixing in inner-shell excitation in some simple molecules," Sonderforschungsbereich Metall-Substrat-Wechselwirkungen, Ruhr-Universität Bochum (Germany), October 2000.

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

日本放射光学会庶務幹事(1994).

日本放射光学会評議員(1994-95, 98-99).

日本分光学会東海支部幹事(1993-97).

学会の組織委員

VUV-12真空紫外光物理国際会議プログラム委員(1998).

ICES-8電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員(2000).

SRIシンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員(1994, 97, 2000).

IWP光イオン化国際ワークショップ国際プログラム委員(1997).

IWP光イオン化国際ワークショップ国際諮問委員(2000).

内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員(2000-01).

XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議プログラム委員及び実行委員(1992).

XAFS-XI X線吸収微細構造国際会議組織委員及びプログラム委員(2000).

SRS-2シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員(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, 95).

アジア交流放射光国際フォーラム企画運営委員(2001).

XAFS討論会プログラム委員(1998, 2000, 01).

ISSP-6放射光分光光学国際シンポジウムプログラム委員(1997).

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(1985-90).

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(1997-2001).

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(1997-99).

C) 研究活動の課題と展望

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)に対して内殻励起とその脱励起過程の研究を続けている。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ることができた。昨年度から今年度にかけて本研究グループのメンバーは総入れ替えとなったため、一時的に弱体化したが、現在、研究内容も新メンバーとともに抜本的に見直して、第二フェーズを構築しようとしているところである。

基底状態からのイオン化・励起過程ではフランクコンドンの遷移が起きるため、ポテンシャル曲面のごく一部しか情報を得ることができない。第二フェーズでは、これまで研究の主ターゲットであった深い内殻励起状態を中間状態として位置付け、浅い内殻や価電子のイオン化・励起状態のうち基底状態からの直接過程では見ることのできない状態を実験的に明らかにする。また、このような高い励起状態を経る方法以外に、レーザなど他の励起源を組み合わせることで低い状態から順に研究していくアプローチも開発する。さらに、外場によって摂動を与えることで分子に電子状態変化を起こす方法を導入し、内殻励起から分子性固体における分子間相互作用を明らかにする方法を開発する。

現在、測定装置の制約についてはほとんどなくなっているが、研究の最後の詰めをUVSORで行うには光源が非力である。現状としては国内外の高輝度光源施設を利用しなければならない。そのため、国際共同研究を各メンバーが並行して進めている。

田 原 太 平 (助 教 授)

A-1) 分子分光、光化学

A-2) 研究課題：

- a) 極短フェムト秒光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動(振動コヒーレンス)の実時間観測
- b) フェムト秒時間分解蛍光・吸収分光による光化学ダイナミクスの研究
- c) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種と振動緩和ダイナミクスの研究
- d) 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) 光パラメトリック増幅(OPA)により発生させたサブ10 fsの光パルスを用いたポンプ・プローブ測定によって、光励起直後のトランス-スチルベンS₁状態の過渡吸収の時間変化を測定し、200 cm⁻¹のS₁状態C=C-Φ面内変角振動(ν_{25})に由来するビート信号を観測した。観測された ν_{25} ビート信号の振幅の大きさを議論し、このタイプの時間領域分光実験で観測されるビート振幅が、振動数領域の二つ分光におけるスペクトル強度(S₁ S₀吸収の振動構造およびS₁状態の共鳴ラマン散乱)と定量的と結び付けられることを示した。また、ポンプ光源とプローブ光源に別々のOPAを用いることでポンプ光とプローブ光の波長を独立に変えることができるように装置を拡張し、これを用いて、ジフェニルシクロプロペン分子の光解離反応中に現れる核波束運動を観測した。
- b1) クリサジン(1,8-ジヒドロアントラキノン)の分子内光プロトン移動反応をフェムト秒蛍光分光法で研究した。互変異性体型の蛍光が光励起後50 fs以内に現れること、すなわち励起状態でのプロトン移動が50 fs以内で起こることを見出した。この極めて速い光プロトン移動は、この反応が通常の意味でのA → Bという反応というよりは、励起状態での波動関数の非局在化を反映した変化であることを示唆している。また、分子内振動再分配に誘起されたプロトン平均位置の変化を反映していると考えられるスペクトル変化をサブピコ秒領域で観測した。
- b2) アゾベンゼンのS₂($\pi\pi^*$)励起に伴う光異性化は、これまで信じられていたとは異なり、平面型のS₁($n\pi^*$)状態に緩和してから進むということがわれわれの最近のピコ秒時間分解ラマン分光の研究で示唆された。この問題をさらに調べるために、アゾベンゼンの蛍光を定常的および時間分解的に測定した。S₂($\pi\pi^*$)状態からの蛍光にあわせて、吸収スペクトルと良い鏡像関係を示すS₁状態からの蛍光を観測し、S₂励起によっても確かに平面型のS₁状態が生成していることを確かめた。また、S₂蛍光とS₁蛍光の強度を比較することによって、S₂ → S₁緩和の量子効率がおおよそ1であることを見出した。これは、これまでいわれていたS₂状態から直接すすむ回転型の異性化経路が実質的に存在していないことを意味する。
- b3) 東京工業大学のグループと共同でポルフィリン励起状態の電子緩和を研究した。周辺置換基の異なる亜鉛ポルフィリン6種についてS₂蛍光の減衰およびS₁蛍光の立ち上がりを時間分解測定しS₂ → S₁内部転換速度を求めた。周辺置換基の変化によって、内部転換速度は< 80 fsから1.7 psまで20倍以上も変化することがわかり、またその変化がS₂、S₁状態のポテンシャル曲面の平行性という観点で統一的に説明できることを見出した。
- c1) 近赤外域にある水和電子の電子吸収に共鳴させて水のピコ秒時間分解ラマンスペクトルをはじめ測定し、バルクの水の変角振動バンドの約30 cm⁻¹低波数側に大きい強度をもつ過渡ラマンバンドが現れることを見出した。これは水和電子の周りの局所的溶媒和構造が選択的共鳴効果をうけて強いラマン散乱を与えたものであると結論した。

- c2) 早稲田大学のグループとの共同で、5-ジベンゾスベレン分子の光反応初期過程を時間分解ラマン分光法で研究した。このC=O基をもつ分子では、CH基を有する5-ジベンゾスベレンやCHOHを有する5-ジベンゾスベレノールと異なり、 S_1 - T_1 系間交差がきわめて速く(~ 10 ps)進行することを見出した。また系間交差後の T_1 状態での振動冷却過程に対応する過渡ラマンバンドの低波数シフトを観測した。
- c3) 増幅したピコ秒パルスを用いてレチナールの共鳴ハイパーラマン散乱を測定し、この分子からのハイパーラマン散乱が極めて強く、希薄溶液からでも十分な強度で観測できることを見出した。さらにハイパーラマン散乱強度の励起波長依存性を調べ、これと共鳴ラマン散乱強度の励起波長依存性とを比較することによって、この分子では無極性溶液中で二光子許容の A_g 状態と一光子許容の B_u 状態のエネルギーがきわめて近接していることを見出した。
- d) 時間分解分光と時間領域分光を組み合わせ、電子励起状態をはじめとする短寿命化学種の低波数(テラヘルツ)領域の分子振動を観測する分光手法を開発した。この新しい手法を用いて、芳香族分子 S_1 状態の $0\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 領域のラマンスペクトルに対応する信号を時間領域で得た。

B-1) 学術論文

- T. FUJINO and T. TAHARA**, "Picosecond Time-Resolved Raman Study of *trans*-Azobenzene," *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4203 (2000).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, "Vibrational Coherence of S_1 *trans*-Stilbene in Solution Observed by 40-fs-resolved Absorption Spectroscopy: Comparison of the Low-Frequency Vibration Appearing in the Frequency-Domain and Time-Domain Spectroscopies," *Chem. Phys. Lett.* **326**, 430 (2000).
- A. SHIMOJIMA and T. TAHARA**, "Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Study of Photoisomerization of Retinal," *J. Phys. Chem. B* **104**, 9288 (2000).
- S. Yu. ARZHANTSEV, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, "Observation of Excited State Proton Transfer of 1,8-Dihydroxyanthraquinone (Chrysazin) by Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **330**, 83 (2000).

B-4) 招待講演

- 田原太平, 「超高速分光による分子ダイナミクスの研究」, 日本化学会第78回春季年会, 千葉, 2000年3月.
- 田原太平, 「フェムト秒・ピコ秒分光による凝縮相分子ダイナミクスの研究」, 理化学研究所, 埼玉, 2000年7月.
- T. TAHARA**, "Photochemical Dynamics Studied by Picosecond and Femtosecond Vibrational Spectroscopy," Gordon Conference "Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics", Newport, RI (U.S.A), August 2000,
- T. TAHARA**, "Time-Resolved Study of Photochemical Dynamics of Fundamental Molecules in Solution Using 10 fs - 2 ps Optical Pulses," The VIIIth International Conference on Laser Application in Life Sciences (LALS2000), Tokyo (Japan), August 2000.
- 竹内佐年, 田原太平, 「液相分子の極限高時間分解分光: 10 fsパルスを用いた励起状態振動コヒーレンスの観測とその機構」, 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月.
- T. TAHARA**, "Excited-State Dynamics Observed through Picosecond - Femtosecond Time-Resolved Vibrational Spectroscopy," Symposium "Raman Spectroscopy : Coming Age in the New Millenium" in the 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Honolulu, HI (U. S. A), December 2000.

T. TAHARA, "Excited-State Proton Transfer Dynamics Studied by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy," Symposium "The Structure and Dynamics of Photogenerated Intermediates in Solution: Vibrational and Electronic Studies" in the 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Honolulu; HI (U. S. A.), December 2000.

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).

田原太平, 分子科学研究奨励森野基金(2000).

B-6) 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(1999).

学会の組織委員

第9回放射光学会年会プログラム委員(1995).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学, 「ミクロの時間の化学」, 総合科目「自然の科学 こんなに面白い」, 2000年12月.

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ベース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(核波束運動)を実時間で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ながら、電子状態に対する分光、振動状態に対する分光、核波束運動を実時間で観測する分光を駆使して、複雑系である凝縮相のダイナミクスについての多角的かつ総合的な研究を行う。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄 (教授)

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光化学反応

A-2) 研究課題：

- a) 放射光励起反応によるナノ構造形成とSTMによる観察
- b) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法 BMLIRRAS の開拓と反応機構の解明
- c) STM技術の開拓と、光反応のその場観察・生体物質観察への応用
- d) Si表面への生体物質の堆積と物性の研究

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と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する。これによって得られる新しいナノ反応場での化学反応を調べる。放射光励起によるSi表面酸化膜の除去により650–700 °Cの低温で熱平衡状態の表面が得られることを見出した。この現象について二次元ガスモデルによる解析を行い、電子励起により、二次元ガス密度の増大と表面ホッピング速度の増大が起こっていることを明らかにした。また、この現象を利用して、10 nmレベルのナノ構造を自己組織化現象を利用して領域選択的に作成できる見通しを得た。
- b) 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 BML-IRRAS の開発を進めている。この手法によりSi(100)表面での水素吸着反応を調べ、変角振動領域に現れる二重項ピークが、単独SiH₂と隣接SiH₂によることを明らかにした。また、モノハイドライド終端のSi(100)理想表面を得ることに成功した。この結果を利用して、Si(100)表面への生体物質堆積の新技术を提案したいと考えている。また、基板張り合わせ法などの新しい方法によるBML基板の製作の準備を進めた。
- c) 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による放射光励起反応表面のその場観察を1997年より開始した。放射光施設環境下でSi(111)表面の原子像観察を確認し、上記a)の研究に応用した。今後、アンジュレータ光利用にむけて放射光照射とSTM観察を同時に行う観察技術の開発および、生体物質観察に必要な技術を開拓する予定である。
- d) 上記a)及びb)の成果を利用して、Si基板表面に、配置や配向を制御して、脂質やタンパク質を堆積しこれらの物性や表面反応特性を調べる研究を新たにスタートした。2000年度は、クリーンルーム、超純水設備、化学反応器具などの実験設備の準備を進めた。

B-1) 学術論文

Y. KOBAYASHI, K. SUMITOMO, K. SHIRAISHI, T. URISU and T. OGINO, "Control of Surface Composition on Ge/Si(001) by Atomic Hydrogen Irradiation," *Surf. Sci.* **436**, 9 (1999).

Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU, "Scanning Tunneling Microscopy Study of Surface Morphology of Si(111) after Synchrotron Radiation Stimulated Desorption of SiO₂," *J. Vac. Sci. Technol., A* **18**, 1153 (2000).

Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU, "Scanning Tunneling Microscopy Study of Si(111) Surface Morphology after Removal of SiO₂ by Synchrotron Radiation Illumination," *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1392 (2000).

Y. NONOGAKI, H. HATATE, R. OGA, S. YAMAMOTO, Y. FUJIWARA, Y. TAKEDA, H. NODA and T. URISU, "SR-Stimulated Etching and OMVPE Growth for Semiconductor Nanostructure Fabrication," *Mater. Sci. Eng., B* **74**, 7 (2000).

H. NODA and T. URISU, "Assignments of Bending and Stretching Vibrational Spectra and Mechanisms of Thermal Decomposition of SiH₂ on Si(100) Surfaces," *Chem. Phys. Lett.* **326** 163 (2000).

K. MASE, S. TANAKA, S. NAGAOKA and T. URISU, "Ion Desorption Induced by Core-Electron Transitions Studied with Electron-Ion Coincidence Spectroscopy," *Surf. Sci.* **451**, 143 (2000).

B-4) 招待講演

T. URISU, "Atom-molecular level evaluation on SR stimulated surface chemical reactions," Workshop on Surface and Interface Study Using Synchrotron Radiation, SPring-8 Hyogo, March 2000.

T. URISU, "SR stimulated process and STM observation," SPring-8 Hyogo, July 2000.

T. URISU, "Atom level observation of SR illuminated Si(111) surface by STM," 65th Okazaki Conference-Advantages of Utilization of SR in Nanostructure Creation-, Okazaki, January 2000.

T. URISU, "SR stimulated process and STM observation," 2nd UK-Japan International Seminar of Application of Synchrotron Radiation to Studies of Nano-Structured Materials, Spring-8 Hyogo, July 2000.

T. URISU, "Photochemistry research using synchrotron radiation in UVSOR IMS," Pacificchem 2000-Symposium on Chemical Application of Synchrotron Radiation, Honolulu; Hawaii (U. S. A.), December 2000.

宇理須恒雄,「放射光励起によって得られる熱平衡シリコン表面」,第12回日本MRS学術シンポジウム「物質科学における放射光利用:その場測定とプロセス」,KSP川崎,2000年12月.

宇理須恒雄,「放射光励起反応プロセスと反応表面のSTMによる観察」,固体・表面光化学反応討論会,三重大学,津,2000年11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(1983-85).

日本放射光学会評議員(1993-94, 97-98, 2001-02).

電気学会、放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事(1992-94).

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(1994-97).

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スバル利用検討委員会委員(1996-98).

姫路工業大学ニュースバル新素材開発利用専門委員会委員(1999-2000).

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(1997-98).

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(1997-99).

放射線利用振興協会 放射線利用技術指導研究員(1997.11).

日本原子力研究所 研究嘱託(1998.4-2001.3).

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).

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」研究推進委員会委員(1999-2000).

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(1998-99).

佐賀県シンクロトロン光応用研究施設整備推進委員会委員(2000-2001).

学会の組織委員

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(1993-95).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography顧問委員(1995-).

SR197組織委員会プログラム委員会委員(1995-97).

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).

SPIE's 25th Annual International Symposium on Microlithography論文委員(1999).

レーザー学会第19回年次大会プログラム委員(1998-99).

UK-JAPAN International Seminar組織委員長(1999, 2000).

Pacificchem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員(2000).

学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員(1992-93).

電気学会 電子情報システム部門誌特集号編集委員(1995-96).

JJAP特集論文特別編集委員(1998).

B-7) 他大学での講義、客員

T. URISU, "In situ observation of SR stimulated surface chemical reaction by STM and IRRAS," Temple University Philadelphia, October 2000.

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。また、形成したナノ構造を利用してシリコン表面への脂質やタンパク質などの生体物質の配置と配向を制御して堆積することを試みる。このような新分野の学術をきちんと追究するために、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(IRRAS)とSTMとを組み合わせ、single moleculeでの内殻励起反応の観察や生体物質の物性測定を行う。

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) 原子・分子・クラスターの光イオン化過程の研究を目指した粒子同時計測法の開発
- 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) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス
- e) 高分解能斜入射分光器の研究開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、 CO_2 、 SO_2 、 C_2F_4 、 C_2F_6 、 C_2F_8 、 C_2F_{10} 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。さらに今年から、極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し、蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定している。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である。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起こす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にイオン化させる(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決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。
- e) 軌道放射光施設に、気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。主に、分子の2電子励起状態の崩壊過程ならびに第3周期元素のL殻電子の励起およびイオン化に関する研究を行っていく予定である。現在、 SF_6 や Br_2 の対称性分離吸収スペクトルから、放出イオンの異方性パラメータを広域に渡って決定する研究を行っている。

B-1) 学術論文

K. MITSUKE, Y. HIKOSAKA and K. IWASAKI, “Laser photoionization of polarized Ar atoms produced by excitation with synchrotron radiation,” *J. Phys. B* **33**, 391 (2000).

H. NIHKURA, M. MIZUTANI and K. MITSUKE, “Rotational state distribution of N_2^+ produced from N_2 or N_2O observed by a laser-synchrotron radiation combination technique,” *Chem. Phys. Lett.* **317**, 45 (2000).

K. MITSUKE, H. HATTORI and Y. HIKOSAKA, “Superexcitation and subsequent decay of triatomic molecules studied by two-dimensional photoelectron spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 137 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. MITSUKE, “SR-pump and laser-probe experiments for the photofragmentation dynamics of atoms and molecules,” *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, Y. Itikawa et al., Eds., Am. Inst. Phys. CP500, pp. 172–181.

B-3) 総説、著書

K. MITSUKE and H. NAKAMURA, “Conference report on photo-dynamics and reaction dynamics of molecules,” *Comments Modern Phys. D* **2**, 75-81 (2000).

B-4) 招待講演

小野正樹, 「UVSOR新斜入射分光器の現状とSR・レーザー併用実験計画」, 分子研研究会「内殻電子励起状態とダイナミクス、現状と展望」, 分子科学研究所, 岡崎, 2000年1月.

見附孝一郎, 「多原子分子の2次元光電子分光 励起分子の振動と解離」, UVSORワークショップ「放射光を用いた原子分子研究の現状」, 分子科学研究所, 岡崎, 2000年3月.

K. MITSUKE, “Recent topics on photoionization and photodissociation studies in the UVSOR facility,” The 4th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Kaohsiung, March 2000.

見附孝一郎, 「アセチレンの超励起状態と価電子イオン化」, 分子研研究会「立体ダイナミクスの新展開」, 分子科学研究所, 岡崎, 2000年7月.

見附孝一郎, 「原子・分子・ラジカルの光電子分光」, VUV/SX高輝度光源利用者懇談会研究会「高輝度放射光が明かす原子・分子・クラスター・表面科学」, 東京大学物性研究所, 柏, 2000年7月.

見附孝一郎, 「レーザー・放射光併用技術と原子分子の光イオン化ダイナミクス」, 分子研レーザーセンター研究会「レーザーと分子科学の融合を目指して」, 分子科学研究所, 岡崎, 2000年11月.

見附孝一郎, 「アンジュレータを励起光に用いた高分解能レーザー分光」, UVSORワークショップ「VUV・SX領域の挿入光源とその利用」, 分子科学研究所, 岡崎, 2000年11月.

K. MITSUKE, “SR-pump and laser-probe experiments for the photodissociation dynamics of gaseous molecules,” 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

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(1998-2000).

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(1995-96).

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(1998-99).

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(1998-99).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Cochair (1998-99).

原子衝突協会第25回研究会、実行委員(1999-2000).

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.

VUV/SX高輝度光源利用者懇談会幹事.

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て、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、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（流動研究部門）

黒 澤 宏（教授）

A-1) 専門領域：レーザー工学、真空紫外光源とその応用、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ領域線形・非線形分光
- b) シンクロトロン放射光励起による半導体表面構造変化
- c) 真空紫外光を用いた光CVDによる薄膜形成
- d) 新しい真空紫外光源の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シンクロトロン放射ならびに短パルスレーザーを光源として、高次高調波発生を行い、近接場光学顕微鏡を用いて、ナノ領域における光学特性を評価する。光源の整備と近接場光学顕微鏡の環境整備を行った。振動対策、雑音対策などの課題を残すものの、近い内に100 nm領域の蛍光特性の測定を実施できる。さらに、高調波発生を検出系の設計に取りかかる。
- b) 半導体表面構造を原子レベルで観測し、放射光照射による構造変化を観測すべく、BL-4A2ビームラインの立ち上げ、およびその場観察を可能にする走査型トンネル顕微鏡を設置、整備した。シリコンだけでなく、InP、GaAs、SiCなどの化合物半導体における表面励起反応を観測対象として、研究を続行していく予定である。
- c) 希ガスエキシマランプは、手軽な真空紫外光源であり、これを用いた光CVDによって、有機物の光分解並びに薄膜成長を行っている。室温における処理が可能なることから、半導体デバイスプロセスおよび有機光学非線形素子のコーティングとして、有望視されている。原料である有機金属ガスの光分解過程、ならびに N_2O や O_2 を混ぜることによって薄膜の成長形態が大幅に異なることを明らかにした。現在は、これらの光反応過程を詳細に調べている。

B-2) 国際会議のプロシーディング

N. TAKEZOE, H. YANAGIDA, T. TANAKA, K. KUROSAWA, Y. NONOGAKI, H. NODA, H. MEKARU and T. URISU, "Design and Construction of UVSOR-BL4A2 Beam Line for Nano-Structure Processing," *Proc. 7th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, POS2-188, Berlin (Germany), August 2000.

T. SAKAKIBARA, Y. TAKIGAWA and K. KUROSAWA, "Texture and Thermoelectric Properties of $(AgBiTe_2)_{0.5}(Ag_2Te)_{0.5}$ Composit," *Proc. XIX International Conference on Thermoelectrics*, PI-10, Cardiff (UK), August 2000.

K. KUROSAWA, N. TAKEZOE, H. YANAGIDA, J. MIYANO, Y. MOTOYAMA, K. TOSHIKAWA, Y. KAWASAKI and A. YOKOTANI, "Silica Film Preparation by Chemical Vapor Deposition using Vacuum Ultraviolet Excimer Lamps," *Proc. International Conference on Electronic Materials & European Materials Research Society Meeting 2000*, D-II-4, Strasbourg (France), May 2000.

Y. MOTOYAMA, J. MIYANO, K. TOSHIKAWA, Y. YAGI, H. MUTOU, K. KUROSAWA, A. YOKOTANI and W.

SASAKI, "Quality Improvement of SiO₂-Films by Adding Foreign Gases in Photo-Chemical Vapor Deposition," *Proc. 197th Meeting of Electrochemical Society*, No.909, Toronto (Canada), May 2000.

J. MIYANO, Y. MOTOYAMA, K. TOSHIKAWA, T. YOKOYAMA, H. MUTOU, K. KUROSAWA, A. YOKOTANI and W. SASAKI, "SiO₂ Deposition Mechanism in Photo-CVD Using VUV Excimer Lamps," *Proc. 197th Meeting of Electrochemical Society*, No.910, Toronto (Canada), May 2000.

M. KATTO, Y. TAKIGAWA, K. KUROSAWA, T. TAKAHASHI and T. YAMANAKA, "Detection of Vacuum Ultraviolet Radiation with Optical Storage Film, Imaging Plate," *Technical Digest of CLEO 2000*, CTuA1, San Francisco (U. S. A.), May 2000.

K. KUROSAWA, H. YANAGIDA, N. TAKEZOE, Y. KAWASAKI, G. FUJITA, J. MIYANO and A. YOKOTANI, "Silica Film Preparation by Chemical Vapor Deposition Using Vacuum Ultraviolet Excimer Lamps," *Technical Digest of CLEO 2000*, CMX4, San Francisco (U. S. A.), May 2000.

B-6) 学会及び社会的活動

学会の委員

レーザー学会研究会委員(1999-).

B-7) 他大学での講義、客員

宮崎大学工学研究科,「光量子工学」,2000年7月24 - 27日.

大阪大学レーザー核融合研究センター共同研究員,2000年4月1日 - .

C) 研究活動の課題と展望

光の応用・実用の面から見れば、真空紫外領域は未開拓の分野であり、光源の開発とそれを使った応用の両面からの研究が必要である。最近、エキシマランプの開発が進んだことにより、ますます応用分野の広がりを見せている中、半導体絶縁膜や光学素子の反射防止膜・損傷防止膜を、室温でやさしく形成する技術の開発を行っており、産業界に浸透していくことは時間の問題であろう。このような状況にあって、光反応の基礎過程を明らかにすることが研究者に化せられた課題であると考えている。さらに、エレクトロニクスやフォトリソグラフィデバイスに新しい現象を付加するナノ構造の形成と評価技術の確立を目指した研究の必要性が叫ばれている現在、シンクロトロン放射光やフェムト秒レーザー、自由電子レーザーなどの新しい光源を利用した新しい技術の開発を目標に、研究活動を実施するつもりである。また、近接場光学顕微鏡の出現によって、ナノ領域を研究対象とする光学的評価が可能となり、今までに培ってきた、非線形光学の研究対象を、ナノ空間領域に適用した研究を実施する予定である。

福井 一 俊 (助教授)

A-1) 専門領域：真空紫外分光学、固体物性

A-2) 研究課題：

- a) 化合物半導体の電子構造に関する研究
- b) 放射光分光技術に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) K内殻吸収の吸収端近傍のスペクトル形状が価電子帯のp状態の部分状態密度をほぼ反映することをを用い、窒化物半導体混晶の価電子帯p-部分状態密度を実験的に示し、かつスペクトルの入射角依存性からp-部分状態密度の異方性成分を分解する手法を提示した。内殻吸収の特徴であるサイト選択性を利用し、陰イオン直上と陽イオン直上で価電子帯p-部分状態密度の相違を明らかにした。また、紫外・真空紫外領域での物質の光学定数の提供を目標に、赤外 - 真空紫外の広い領域での反射測定を行っている。
- b) 放射光の発光点が長く、大きい被写界深度を必要とする場合の集光光学系として古くから提唱されている通称magic mirrorを初めて実用することを試み、その評価を行った。また、放射光用光学ミラーの性能を決めるミラーの曲率やスロープエラーを評価するための装置の開発を行っている。

B-1) 学術論文

H. OKAMURA, J. KAWAHARA, T. NANBA, S. KIMURA, K. SODA, U. MIZUTANI, Y. NISHINO, M. KATO, I. SHIMOYAMA, H. MIURA, K. FUKUI, K. NAKAGAWA, H. NAKAGAWA and T. KINOSHITA, "Pseudogap Formation in the Intermetallic Compounds $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3674 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. FUKUI, H. MIURA, A. OKADA, Q. GUO, S. TANAKA, H. HIRAYAMA and Y. AOYAGI, "Reflection Spectra of $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$," *Proceedings of International Workshop on Nitride Semiconductors*, IPAP Conference Series **1**, 647-650 (2000).
Q. GUO, A. OKADA, M. NISHIO, H. OGAWA, K. FUKUI and A. YOSHIDA, "Temperature Dependence of Aluminum Nitride Reflectance Spectra," *Proceedings of International Workshop on Nitride Semiconductors*, IPAP Conference Series **1**, 651-654 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第13回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム実行委員(1999-2000).

分子科学研究所研究会「紫外・真空紫外光領域の新しいニーズと放射光利用」主催者(2000).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所嘱託研究員, 2000年4月 - 2001年3月.

高輝度光科学研究センター外来研究員, 2000年4月 - 2001年3月.

C) 研究活動の課題と展望

化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する知見は基礎物性として、物質系の物性を理解するためだけでなく、応用するための重要な情報である。この様な研究に対し、光学定数の決定に必要な基礎吸収端を含む広い波長範囲をカバーでき、かつまた電子構造に関し構成元素別に切り分けることを可能にする内殻電子励起を行うことができる放射光は極めて有用な光源である。対象とする物質系に合わせた測定系・測定法・解析法の開発も含め、放射光を利用した化合物半導体の光学的性質や電子構造に関する研究を引き続き進めていきたい。

長岡伸一(助教授)

A-1) 専門領域：光物理化学

A-2) 研究課題：

a) 光のナイフの創成 内殻準位励起後のサイト選択的解離の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 分子全体に非局在化している価電子と異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在化している。一つの分子中の同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の結合などの環境によって内殻電子の励起エネルギーは変化する(例えば、 CF_3CH_3)。そこで、照射光のエネルギーを厳密に選ぶと、分子を構成する原子のうち特定のもののみを選択的に励起することが可能であると考えられる。その結果、その原子との結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離反応を起こすことができる。このような発想に基づいて、放射光と同時計数法を用いて、内殻電子励起後の励起サイトに選択的な解離反応を検討し、分子中の原子の位置によって反応がどのように変化するかを研究した。

B-1) 学術論文

K. OHARA, S. NAGAOKA and K. MUKAI, "A CIDEP Study on the Photosensitized Reaction of Maleimide with Xanthone: Addition Effect of Hydrochloric Acid," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 37 (2000).

S. NAGAOKA, M. INOUE, C. NISHIOKA, Y. NISHIOKU, S. TSUNODA, C. OHGUCHI, K. OHARA, K. MUKAI and U. NAGASHIMA, "Tunneling Effect in Antioxidant, Prooxidant, and Regeneration Reactions of Vitamin E," *J. Phys. Chem. B* **104**, 856 (2000).

H. UNO, K. KASAHARA, N. NIBU, S. NAGAOKA and N. ONO, "Thermal and Photochemical Isomerization of Tetraaryl Tetrakis(trifluoromethyl)[4]radialenes," *J. Org. Chem.* **65**, 1615 (2000).

K. MASE, S. TANAKA, S. NAGAOKA and T. URISU, "Ion Desorption Induced by Core-Electron Transitions Studied with Electron-Ion Coincidence Spectroscopy," *Surf. Sci.* **451**, 143 (2000).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA and M. KAMADA, "Electron-Ion Coincidence Study for the $\text{TiO}_2(110)$ Surface," *Surf. Sci.* **451**, 182 (2000).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA, M. KAMADA, E. IKENAGA, T. SEKITANI and K. TANAKA, "Electron-Ion Coincidence Spectroscopy as a New Tool for Surface Analysis –an Application to the Ice Surface," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4489 (2000).

K. OKADA, K. UEDA, T. TOKUSHIMA, Y. SENBA, H. YOSHIDA, Y. SHIMIZU, M. SIMON, H. CHIBA, H. OKUMURA, Y. TAMENORI, H. OHASHI, N. SAITO, S. NAGAOKA, I. H. SUZUKI, E. ISHIGURO, I. KOYANO, T. IBUKI and A. HIRAYA, "High-Resolution Angle-Resolved Ion-Yield Measurements of H_2O and D_2O in the Region of O 1s to Rydberg Transitions," *Chem. Phys. Lett.* **326**, 314 (2000).

N. SAITO, K. UEDA, M. SIMON, K. OKADA, Y. SHIMIZU, H. CHIBA, Y. SENBA, H. OKUMURA, H. OHASHI, Y. TAMENORI, S. NAGAOKA, A. HIRAYA, H. YOSHIDA, E. ISHIGURO, T. IBUKI, I. H. SUZUKI and I. KOYANO, "Molecular Deformation in the $O\ 1s^{-1}2\pi_u$ Excited States of CO_2 Probed by the Triple-Differential Measurement of Fragment Ions," *Phys. Rev. A* **62**, 042503 (2000).

S. NAGAOKA, T. IBUKI, N. SAITO, Y. SHIMIZU, Y. SENBA, K. KAMIMORI, Y. TAMENORI, H. OHASHI and I. H. SUZUKI, "Resonant Auger Spectrum Following $Kr:2p \rightarrow 5s$ Photoexcitation," *J. Phys. B.* **33**, L605 (2000).

B-3) 総説、著書

K. MUKAI, Y. KANESAKI, Y. EGAWA and S. NAGAOKA, "Free Radical-Scavenging Action of Catechin and Related Compounds in Homogeneous and Micellar Solutions," *Phytochemical and Phytopharmaceuticals*, F. Shahide and C.-T. Ho, Eds., AOCs Press, Champaign, Illinois, pp. 222-238 (2000).

B-4) 招待講演

長岡伸一, 「内殻励起を用いた表面脱離の研究; 分子メスへの応用を目指して」, 第28回表面科学研究会, つくば, 2000年2月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第13回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム実行委員(2000).

分子科学研究所研究会「内殻電子励起状態とダイナミクス 現状と展望」主催者(2000).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「電子励起を用いた原子分子操作」班長(1999-2001).

B-7) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部「磁気化学」, 2000年8月1日 - 3日.

愛媛大学理学部「分子構造論」, 2000年8月4日 - 7日.

広島大学放射光科学研究センター, 客員研究員, 1999年7月 - .

C) 研究活動の課題と展望

今後は、UVSORのBL2B1, BL3A2, BL8B1ビームラインを用いて、放射光励起による表面および気相におけるサイト選択的解離反応を研究する。また、電子線励起の実験装置を実験室で製作している。本装置は、内殻電子励起状態、あるいはオージェ終状態を選別して、エネルギー選別したイオンの収量を定量的に測定でき、本研究に最も適しているとともに世界的に前例が無い装置である。

高 嶋 圭 史 (助 手)

A-1) 専門領域：加速器物理学

A-2) 研究課題：

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源の研究
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽の研究
- c) X線発生用小型電子蓄積リングの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源のための電子発生装置として、フォトカソードを用いた高周波電子銃の研究、開発を行っている。フォトカソード材料としてのセシウムテルライドの性質を調べるため、直線偏光の光を用いて、入射光の波長、入射角、入射面に対する偏光の方向を変化した場合の量子効率の変化を測定した。
- b) 電子蓄積リングの直線部から発生するガス制動放射が放射線遮蔽用の鉛ブロックに入射した場合に発生する電磁シャワーの空間分布を、モンテカルロ計算コードを用いて算出し、実測値を再現することを確認した。
- c) 電子エネルギー1 GeV、周長40 m程度の小型電子蓄積リングに、X線発生用挿入光源として7 T超伝導電磁石を用いた場合のダイナミックアパーチャーを計算により求め、電子が安定に周回するベータトロン振動数を求めた。この場合、ウィグラーは矩形電磁石の集合と仮定し、エッジ収束によるベータトロン振動数の変化を考慮した。

B-1) 学術論文

Y. OKAZAKI, M. ANDREYASHKIN, K. CHOUFFANI, I. ENDO, R. HAMATSU, M. IINUMA, H. KOJIMA, YU. P. KUNASHENKO, M. MASUYAMA, T. OHNISHI, H. OKUNO, YU. L. PIVOVAROV, T. TAKAHASHI and Y. TAKASHIMA, "Enhanced type-B coherent effect in collimated electron-positron photoproduction from Si crystal," *Phys. Lett. A* **271**, 110 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

放射光源を小型化する方法として、次の2つの方法を研究している。1.高周波フォトカソードからの高密度、低エミッタンス電子ビームとレーザーの相互作用を用いる方法、2.小型の蓄積リングと、ウィグラー、アンジュレータ等の挿入光源を用いる方法。このうち、1においては、電子密度を上げるため量子効率の良いカソード材料を選択する必要があり、セシウムテルライドは有望な候補であるが、その高周波フォトカソードとしての性質はまだ十分に調べられていない。今後、カソードへの入射光の入射角、偏光の方向に関するさらに精密な測定を行うと共に、実際に高周波を印加して量子効率、カソードの寿命等の測定を行う予定である。2に関しては、X線発生用小型蓄積リングとして、磁場強度7 Tのウィグラーを電子エネルギー1 GeV程度の蓄積リングに挿入した場合の電子ビームの安定性を、電子ビームの入射中から加速後に渡って検討する予定である。また、これら小型放射光施設での放射線遮蔽物の大きさ、形状、設置場所を決定するため、発生する放射線の空間分布を容易に計算する方法の確立を目指す。

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、錯体触媒研究部門での、主として後周期遷移金属を利用した次世代型有機分子変換に有効な新機能触媒の開発を推進している。従来の不斉錯体触媒開発に加え、遷移金属錯体上へ両親媒性を付与する新手法を確立することで、「水中機能性錯体触媒」「高立体選択的錯体触媒」「分子性触媒の固定化」を鍵機能とした錯体触媒を開発している。また、遷移金属錯体に特有の反応性に立脚し、遷移金属ナノ粒子の新しい調製法の開発、調製されたナノ金属の触媒反応特性の探索を実施しつつある。錯体物性研究部門では、プロトン濃度勾配を利用した水の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造ならびに金属錯体による二酸化炭素の活性化を行っている。熱力学的に有利な反応から不利な反応へのエネルギー供給を目指して酸化反応と還元反応を組み合わせによるエネルギー変換の開発も行っている。また、窒素、硫黄、セレン等と金属の間に結合をもつ無機金属化合物の合成と多核集積化を行い、錯体上での新しい分子変換反応の開発を目指し研究を進めている。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子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

西田 雄三(教授)*)

A-1) 専門分野：生体無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体によるDNA切断反応に対する新しい機構
- b) 神経性疾患に関与する金属錯体の挙動とその化学的解明

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) DNA切断反応はこれまで鉄 - ブレオマイシンに関する研究を中心にされてきているが、そこで提案されている機構は、他の酸素添加酵素に提案されている機構をそのまま取り入れている。酸素添加酵素の機構に疑問が持たれている現在、それらも含めて抜本的な再検討が必要である。本著者は、これまでの酸素添加酵素の機構に代わりうる新しい機構を提案してきているが、今回の研究で、DNA切断機構も、私たちの新しい機構でなければ説明できないことが明らかにされた。切断機構がまったく新しい機構で論じられるということは、今後DNA、RNAを化学的に取り扱う上で、これまでと違った観点からの新化合物の合成を可能にした点で注目される。
- b) 現在、ヨーロッパでは人々は狂牛病の恐怖で恐れおののいている。このためにまた、何万頭ともいう牛が殺害されねばいけない。それも人間が牛肉を食べるからであるが、牛のためにも、人間のためにも、早く狂牛病の発現過程を化学的に明らかにしなければいけない。この研究は、医学的な視点からではいけないことは、すでに日本での水俣病での経験が示すとうりである。我々は、今回の研究で脳における神経性疾患の主たる要因は、銅イオンと過酸化水素で

あることを実験室系でのモデル錯体で明らかにきた。この結果は、最近になってフランスのグループによって、実際のプリオン蛋白でまったく同じことが再現できることが発表され、われわれの説の正しさが支持された。このように狂牛病の発現過程に過酸化水素が重要な役割を果たしているとするれば、あとの予防、治療法も近い将来可能であろうと思っている。われわれも、予防、治療に画期的な化合物の合成を検討している。

B-1) 学術論文

S. NISHINO, Y. ISHIKAWA and Y. NISHIDA, “Interaction between a copper(II) compound and protein investigated in terms of the capillary electrophoresis method,” *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 438 (1999).

Y. NISHIDA and S. NISHINO, “Contribution of a metal-peroxide adduct to neurodegeneration is due to its oxidase activity,” *J. Bioscience* **54C**, 1107 (1999).

Y. NISHIDA, S. NISHINO, L.L. GUO, M. KUNITA, H. MATSUSHIMA and T. TOKII, “DNA promotes the activation of oxygen molecule by binuclear cobalt(II) compounds,” *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 609 (1999).

S. NISHINO, M. KUNITA, Y. KANI, S. OHBA, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA. “Cleavage of C-N bond of Peptide Group by Copper(II)-peroxide Adduct with η^1 -Coordination Mode.” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 145 (2000).

Y. NISHIDA, “Important role of Proton in Activation of Oxygen Molecule in Heme-Containing Oxygenases,” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 310 (2000).

T. KOBAYASHI, S. NISHINO, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA, “Detection of complex formation between binuclear iron(III)-peroxide adduct and oligonucleotide by electrospray mass spectrometry,” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 608 (2000).

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について、従来の定説には納得ができず、新しい機構の提案に精力を傾けてきた。自分とすれば、私の新しい機構での解釈のほうが、これまでの実験事実、特に生体中での活性酸素を議論するときには有効で、従来の考えは全部捨てたほうが良いと思っている。この新しい考えのもとで、神経性疾患などへの新薬の合成を行いつつある。

* 2000年4月1日山形大学理学部教授

海老原 昌 弘 (助教授) *)

A-1) 専門領域 : 錯体化学

A-2) 研究課題 :

- a) ランタン型複核錯体をビルディングブロックとする相互作用系の構築
- b) 新奇ランタン型複核錯体の合成に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属原子間に多重結合を持つクラスター錯体の最も基本的な骨格の1つであるランタン型複核錯体をビルディングブロックとして、架橋配位子や軸配位子に他のユニットと結合出来るものを選択することにより、1次元から3次元の相互作用系を構築していくことを目的に研究を行っている。この内、ロジウム複核錯体カチオンラジカルと NaX (X = Cl, Br, I) の反応によりロジウム複核錯体で初めてハロゲン架橋1次元鎖状構造を持つ化合物を得ることに成功した。また、共役系架橋配位子を持つロジウム複核錯体カチオンラジカルで金属原子間型軌道と配位子の軌道との相互作用により配位子上に広がった不対電子の相互作用により、3次元的に結晶全体に広がった相互作用系が構築されることを見いだした。
- b) 報告例の非常に少ないランタン型イリジウム複核錯体の合成法を開発し、その物性を明らかにすべく研究を行ってきた。容易な合成法を見出した酢酸架橋イリジウム複核錯体を原料として架橋配位子を置換することにより、共役系架橋配位子を持つ錯体を合成することに成功した。

B-1) 学術論文

T. KAWAMURA, H. KACHI, H. FUJII, C. KACHI-TERAJIMA, Y. KAWAMURA, N. KANEMATSU, M. EBIHARA, K. SUGIMOTO, T. KURODA-SOWA and M. MUNAKATA, “ $\delta_{MM}^*-\pi_L$ Odd Electron Delocalization onto Aromatic Bridging Ligands in a Paramagnetic Dirhodium Complex and Intermolecular p-Stack Interaction in Crystal,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 657 (2000).

Z. YANG, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, “Homogeneous hydrogenation of olefins catalyzed by a novel tetrarhodium(II) complex as precursor in aqueous solution,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **158**, 509 (2000).

Z. YANG, T. FUJINAMI, M. EBIHARA, K. NAKAJIMA, H. KITAGAWA and T. KAWAMURA, “Halide-Bridged Zigzag Chain of Tetrakis(acetoamidato)dirhodium Cationic Radical Assisted by Hydrogen Bond,” *Chem. Lett.* 1006 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

近年、金属クラスター骨格を用いた新たな3次元ネットワーク系の構築が盛んに行われている。このような系を構築していく基本単位としてランタン型複核錯体は適したものの1つと考えられる。ランタン型骨格は金属原子間に結合を持つ化合物の最も基本的なものであり、金属-金属間の結合の電子状態は3dや4dの金属原子についてはよくわかっており、架橋配位子や軸配位子の選択により様々な相互作用系の構築が期待される。一方で、金属原子間、金属原子-配位子間の結合は周期表下位の原子同士で強くなることが期待でき、5d金属を用いればさらに強い相互作用系を構築できると期待される。しかし、ランタン型イリジウム複核錯体は同族のロジウム複核錯体と比べて合成例が極めて少ない。この点から、まず現在はまだ確

立されていない合成法を開発することが必要で、第1段階としての複核錯体ユニットの合成に成功しているので、これをさらに発展させ多くのイリジウム複核錯体を合成し、新たなイリジウム錯体の化学を展開させて行きたい。

* 2000年4月1日岐阜大学工学部助教授

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授)*)

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 完全水系メディア中での触媒的有機変換反応
- b) 新規不斉錯体触媒の開発と触媒的不斉合成反応
- c) 固定化高機能錯体触媒の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 触媒的有機変換反応の中でも高い効率性と汎用性を示す遷移金属錯体触媒反応の完全水系メディア中での実施を試みた。特に基礎化学的研究対象としても工業的応用面でも重要なパラジウム触媒、ロジウム触媒に関して検討した。その結果、両親媒性高分子であるポリエチレングリコール上に担持されたこれら金属錯体は水中での有機変換を円滑に触媒することを確立した。具体的には、後周期遷移金属種に対する最も一般的な配位子であるトリアリールホスフィンをポリエチレングリコール上に共有結合で接続し、同ホスフィンとパラジウム、ロジウムとの配位結合を経る錯体形成に基づき高分子担持錯体を調製した。パラジウム錯体は、パラジウム固有の代表的触媒反応であるアリル位置換反応、挿入反応、交差カップリング反応に関して水中で十分な触媒機能を示した。ロジウム錯体はアルキン類の3量化によるベンゼン環形成反応、アルケン類のヒドロホルミル化反応を水中で触媒した。
- b) 新しい不斉配位子の設計・合成と同配位子と遷移金属種との錯体形成による不斉触媒創製を検討した。不斉配位子の設計においては、既存のキラル素子の利用範囲を越えるべく、全く新しいキラル素子の探索から研究を開始した。シンコナルカロイド類は種々の不斉有機合成上有効なキラル素子である。その構造的特徴を範として、橋頭位にキラル中心窒素有するピシクロアミンのコンビナトリアル合成法を確立した。調製された光学活性ピシクロアミンライブラリーを用いた幾つかのスクリーニング実施によりピロロ[1,2-c]イミダゾロン骨格が不斉誘起能力の高いユニットとして特定された。同骨格を基本ユニットとする新しいキレート型不斉配位子を合成し、その遷移金属錯体触媒不斉反応への適用を検討しつつある。
- c) 以上に述べたa)、b)の成果は全てポリスチレン高分子ビーズ上への固定化が実施され、不均一系での高機能触媒へと展開されている。これにより簡便に回収再利用が可能な実用性に富む触媒となっている。

B-1) 学術論文

T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine (MOP) Ligands for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes," *Chem. Lett.* 1272 (2000).

M. KAWATSURA, Y. UOZUMI, M. OGASAWARA and T. HAYASHI, "Palladium-Catalyzed Asymmetric Reduction of Racemic Allylic Esters with Formic Acid: Effects of Phosphine Ligands on Isomerization of π -Allylpalladium Intermediates and Enantioselectivity," *Tetrahedron* **56**, 2247 (2000).

K. SHIBATOMI, T. NAKAHASHI and Y. UOZUMI, "Michael Reactions in Water Using Amphiphilic Resin-Supported Quaternary Ammonium Hydroxides," *Synlett* **11**, 1643 (2000).

B-3) 総説、著書

- 魚住泰広,「両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒」, *和光純薬時報* **68**, 6-8 (2000).
- 魚住泰広,「均一系触媒開発におけるコンビナトリアルケミストリーの展開」, *化学工業* **51**, 59-65 (2000).
- 魚住泰広, 青木一真, 新開一郎, 福山透,「創薬に活躍する有機金属」, *ファルマシア* **36**, 597-602 (2000).
- 魚住泰広, 水野哲孝,「コンビケム手法の触媒開発への応用」, *化学工学* **64**, 279-280 (2000).

B-4) 招待講演

- 魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, TAKASAGO SYMPOSIUM 2000年, 東京, 2000年5月.
- 魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, Banyu 85th Anniversary Symposium, 仙台, 2000年6月.
- 魚住泰広, “Water-Based Catalyses by Using of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes” 「固相合成を利用した遷移金属触媒創製への新しいアプローチ」, 大阪工研協会有機合成セミナー, 大阪, 2000年10月.
- 魚住泰広,「非有機溶媒中の高効率触媒的不斉合成」, 新化学発展協会先端化学技術部会講演会, 東京, 2000年11月.
- Y. UOZUMI**, “Palladium-catalyzed organic reactions in water by use of PEG-PS resin-supported palladium-phosphine complexes,” *Pacificchem 2000*, Hawaii (U. S. A.), December 2000.
- Y. UOZUMI**, “Novel immobilized palladium-phosphine complexes for asymmetric catalysis in water: Identified and optimized from parallel synthetic libraries, *Pacificchem 2000*, Hawaii (U. S. A.), December 2000.

B-6) 学会および社会的活動

- 日本学術振興会第116委員会委員(2000).
- 有機合成化学協会評議員(2000).
- 化学技術戦略推進機構分科会委員(2000).
- コンビナトリアル・ケミストリー代表幹事(2000).

B-7) 他大学での講義、客員

- 北海道教育大学, 2000年4月 - 9月.
- 名古屋市立大学薬学部, 2000年4月 - 9月.
- 東京工業大学理工学部, 2000年12月 - 2001年3月.
- 名古屋大学工学部, 2000年4月 - 5月.

C) 研究活動の課題と展望

現在遂行中の研究課題は「研究活動の概略」項にて述べた通り順調に推進されておりネガティブな問題点は皆無である。特に水中での有機変換工程を実施する一般的手法として、両親媒性高分子担体の利用を提案、実施し、その高機能性を示したことは、今後の完全水系メディア中での有機分子変換研究の基本手法となりえる。生体内有機分子変換は完全水系でなされるものの、それら分子変換現象を分子レベルで理解し、利用する試みは極めて稀である。我々の手法により有機変換は「試験管内での純化学的手法」で水中実施が可能となる。例えば疎水性相互作用により駆動し制御される有機変換工程の理解、設計、実施を試み、次世代における有機反応制御の新概念へと繋ぎたい。

錯体触媒を利用した有機変換工程としては種々の酸化反応を試みる。酸化反応は有機変換の根幹を形成する大きな変換

形式であるにも関わらず、未だに工業的利用が可能な有用な手法はほとんど存在しない。有機合成反応開発の命題ともいえるこの課題の解決は基礎化学的なブレークスルー無しには達成できないだろう。我々はすでに錯体触媒反応の水中実施を進めつつあり、例えば過酸化水素水を利用するなど、水中反応実施の基本手法、基本概念を自家薬籠中のものとする我々にこそ試行可能な標的反応である。

従来の有機変換の枠組みを越えた反応系である水中有機分子変換の波及効果は計り知れない。

* 2000年4月1日着任

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を利用した反応系の開発
- 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
- c) 金属錯体の酸化還元反応を利用した物質・エネルギー返還

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合を切断(一酸化炭素発生)させることなく、還元的に活性化させる方法論の確立により、CO₂とCOを同一条件下での活性化が可能となった。その結果、適当なアルキル化試薬存在下でのCO₂還元が可能となり、1段階の反応でCO₂をケトンに返還する反応を確立させた。
- b) プロトン濃度変化に依存して金属錯体上でアコ、ヒドロキソ、オキソ基の平衡反応を起こさせ、その平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、金属錯体の酸化還元反応を溶液のプロトン濃度変化のみで制御しうる反応系を構築させた。その結果、中和反応で放出される自由エネルギー(中和熱)の90%以上を電流として反応系外に取り出すことに成功した。この研究は酸塩基の中和反応で発生する自由エネルギーを熱を経由させることなく電気エネルギーに変換した初めて反応である。
- c) プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

B-1) 学術論文

K. TANAKA and T. MIZUKAWA, "Selective Formation of Ketones by Electrochemical Reduciton of CO₂ Catalyzed by Ruthenium Complexes," *App. Organometallic Chem.* **14**, 863 (2000).

T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA, "Oxidation of Hydrocarbons by Mono- and Dinuclear Ruthenium Quinone Complexes via Hydrogen Atom Abstraction," *Chem. Lett.* 910 (2000).

T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA, "Electrochemical Water-Oxidation to Dioxygen Catalyzed by Oxidized Form of Bis(ruthenium-hydroxo) Complex in H₂O," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 1479 (2000).

K. TSUGE, M. KURIHARA and K. TANAKA, "Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity Based on Characteristic Redox Behavior of an Aqua Ruthenium Complex with a Quinone Ligand," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 607 (2000).

K. TANAKA, "Electrochemical Activation of CO₂," *Electrochemistry* **68**, 1101 (2000).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Activation of Carbon Dioxide on Metal Complexes—Three Carbon–Carbon Bonds Formation in One-Step Reduction," New Horizons of Coordination Chemistry towards the 21st Century, Kusatsu (Japan), September 2000.

K. TANAKA, "Selective Formation of Ketones in Electrochemical Reduction of CO₂," Pacificchem 2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-5) 受賞、表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞(1999).

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-).

科学技術振興事業団・戦略的基礎研究「分子複合系の構築と機能」の研究代表者(2000-).

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(1996-97).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

B-7) 他大学での講義、客員

北海道大学大学院理学研究科, 「二酸化炭素還元とエネルギー変換」, 2000年6月.

京都大学大学院理学研究科併任教授(1999-).

理化学研究所客員主任研究員(1999-).

University of Strasbourg, France, Visiting Professor (1999).

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錯体は容易に金属-CO錯体に変換可能であることから、二酸化炭素をC1源とする化学の発展は金属-CO錯体の還元的活性化の方法論の開発にかかっている。金属-CO錯体の金属中心を還元してカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合の還元的開裂(CO発生)が起こるが、還元型の配位子を直接CO基に結合させてカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合が開裂されずないことが明らかとなった。このような反応系では金属-COのカルボニル炭素に求電子試薬が付加し、1段のCO₂還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能である。また、アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に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で金属錯体の電子状態の制御が可能となる。その結果、プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換素子の開発、ならびにオキソ金属錯体を触媒とする各種の物質変換反応への応用が期待される。

川 口 博 之 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) シリルカルコゲノラート錯体を前駆体としたカルコゲニド化合物の合成
- b) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シリルカルコゲノラート錯体を前駆体としたカルコゲニド化合物の合成:カルコゲニドクラスター化合物の新しい構築手法として、シリルカルコゲノラート錯体を前駆体とした合成法の開発を計画した。ケイ素-カルコゲン結合は温和な条件で切断することが可能であり、シリルカルコゲノラート錯体はカルコゲニド化合物の合成において有用な前駆体になると期待できるが、シリルカルコゲノラート錯体の合成例は非常に限られている。シリルカルコゲノラート錯体の合成を行い、種々の遷移金属錯体の合成に成功した。
- b) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究:多核金属錯体を構築する新しい配位子としてビス(アミジナート)配位子を用いて錯体合成を行った。その結果、ビス(アミジナート)配位子は単核および2核錯体を選択的に合成できる興味深い配位子であることを明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. ARIKAWA, H. KAWAGUCHI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI, "Synthesis of Bis{(2-dimethylphosphino)ethane-1-thiolato}bis(t-butylthiolato)Molybdenum(IV) and Its Cluster Forming Reactions with FeCl₂ and CuBr," *Inorg. Chem.* **38**, 4549 (1999).

T. NAGASAWA, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Isolation of Pentamethylcyclopentadienyl tris(tert-Butylthiolato) complexes of Tungsten(IV) and Carbon-Sulfur Bond Activation," *J. Organomet. Chem.* **592**, 46 (1999).

J. LANG, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Structures of a Triply-Fused Incomplete Cluster [$\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{WS}_3\}_3\text{Cu}_7(\text{MeCN})_9(\text{PF}_6)_4$ and a 2D Polymer [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{MeCN})(\text{pz})\text{PF}_6$ (pz = pyrazine)," *Chem. Commun.* 2315 (1999).

Y. YAMAMOTO, H. KITAHARA, R. OGAWA, H. KAWAGUCHI, K. TATSUMI and K. ITOH, "Ru(II)-Catalyzed Cycloadditions of 1,6-Heptadiynes with Alkenes: New Synthetic Potential of Ruthenacyclopentatrienes as Biscarbenoids in Tandem Cyclopropanation of Bicycloalkenes and Heteroatom-Assisted Cyclocotrimerization of 1,6-Heptadiynes with Heterocyclic Alkenes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4310 (2000).

H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Structures of Half-sandwich W(VI) Tri(selenido) and W(II) Selenolato Complexes," *Chem. Commun.* 1299 (2000).

B-4) 招待講演

H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Assembly of Mo₂Fe₂S₄ Cubane Units," Pacificchem 2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

「化学と工業」トピックス委員.

C) 研究活動の課題と展望

我々のグループでは現在、A-2)に挙げた2つの課題を中心に研究を進めている。カルコゲンを配位子とする多核金属錯体は興味深い物性や反応性を示すため、多くの研究が行われている。しかし、金属カルコゲニドクラスター化合物を設計し、目的とする化合物を合理的に、効率よく合成する手法は十分に確立しているとは言い難い。課題a)ではシリルカルコゲノラート錯体を前駆体として用いた、合理的な金属カルコゲニドクラスター化合物の新規合成法の開発を行う。課題b)では多核金属錯体を合成し、クラスター上での分子変換反応の開拓を行っていききたい。特に、小分子活性化を目指し研究を進める。

* 2000年5月1日着任

3-9 研究施設

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 (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 (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 (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 (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 (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 (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。

* 2000年4月1日北海道大学大学院工学研究科助教授

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InAsI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、及び期待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

- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA**, “Saturation of THz-radiation power from femtosecond-laser-irradiated InAs in a high magnetic field,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1398 (2000).
- Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-gain reflection-double pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77 W average power, 82 MHz repetitionrate, femtosecond pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3182 (2000).
- H. OHTA, K. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Current injection emiddion from atransparent p-n junction composed of *p*-SrCu₂O₂/*n*-ZnO,” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 475 (2000).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, M. SAKAI, Z. LIU, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. NISHIZAWA, A. NAKANISHI and M. YOSHIDA**, “Compact THz-radiation source consisting of a bulk semiconductor, a mode-locked fiber laser, and a 2 T permanent magnet,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 554 (2000).
- K. SAITOH, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. MIYAGI, Y. SHIMOKAWA, H. MATSUO and K. TOMINAGA**, “Supercritical-fluid cell with device of variable optical path length giving fringe-free terahertz spectra,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4061 (2000).
- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses from a Ce³⁺:LiLuF₄ Oscillator Using a Large-Size Ce³⁺:LiLuF₄ Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L88 (2000).
- Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. A. LIU, K. F. HUANG, and C. L. PAN**, “Efficient Terahertz Radiation Generation from a Bulk InAs Mirror as an Intracavity Terahertz Radiation Emitter,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L366 (2000).
- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-pulse-energy ultraviolet Ce:LiCAF laser oscillator with newly designed pumping schemes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L466 (2000).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Holographic Encoding of Permanent Gratings Embdded in Diamond by Two Beam Interference of a Single Femtosecond Near-Infrared Laser Pulse,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L767 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, T. TSUKAMOTO and N. SARUKURA**, “Intense THz radiation from femtosecond laser pulses irradiated InAs in a strong magnetic field,” *J. Lumin.* **87-89**, 902 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, E. KAWAHATA, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Development of Intense and Compact THz-radiation source using femtosecond-laser irradiated InAs emitter in a high magnetic field,” *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 609 (2000).
- K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, N. MUJILATU, K. NAKANO, T. FUJITA, Z. LIU, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth of Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ single crystals by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere,” *J. Cryst. Growth* **211**, 302 (2000).
- I. M. RANIERI, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUJITA, Z. LIU, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of Ce:LiLuF₄ for optical applications,” *J. Cryst. Growth* **217**, 151 (2000).
- H. OHTA, K. KAWAMURA, M. ORITA, M. HIRANO, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “UV-emitting diode composed of transparent oxide semiconductors: *p*-SrCu₂O₂/*n*-ZnO,” *Electron. Lett.* **36**, 1 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Design of High-Pulse-Energy Ultraviolet Ce:LiCAF Laser Oscillator,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 396 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses From a Ce:LLF Oscillator Using a Large-Size Ce:LLF Crystal,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 400 (2000).

Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. LIU, K. F. HUANG and C. L. PAN, “Bulk InAs Mirror as a THz-Radiation Intra-Cavity Emitter in a Femtosecond Mode-Locked Ti:sapphire Laser,” *OSA TOPS Vol. 34 Advanced Solid State Lasers* 612 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

E. KAWAHATA, S. ONO, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High Power THz Radiation from an Optimized InAs Emitter in a Magnetic Field Irradiated with Femtosecond Laser Pulses,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CMB5 (2000).

H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Double-Pass, High-Gain, Ti:Sapphire CW-Amplifier Delivering 82-MHz Repetition-Rate, 5.77-W Average-Power, Femtosecond Pulses,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CTuC7 (2000).

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz-Radiation Power from Femtosecond-Laser Irradiated InAs in a High Magnetic Field,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CTuK112 (2000).

M. SAKAI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Observation of New Excitation Channel of Cerium Ion Through LiCAF Host Crystal,” The European Conference on Lasers and Electro-Optics, Nice, paper CWF27 (2000).

H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Femtosecond-laser-irradiated, magnetic-field enhanced, InAs THz-radiation emitter and its saturation effect in high magnetic field,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper TuB2 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, T. FUKUDA, Y. SEGAWA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Tunable ultraviolet solid-state lasers using large Ce:fluoride crystals and new pumping scheme,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper WA4 (2000).

Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High-average-power, high-repetition-rate, femtosecond Ti:sapphire lasers with intra-cavity and extra-cavity cw-amplification schemes,” Nonlinear Optics, Hawaii, paper WD4 (2000).

Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Bulk InAs mirror as a THz-radiation intra-cavity emitter in a femtosecond mode-locked Ti:sapphire laser,” *Advanced Solid-State Lasers*, Davos, paper TuB11 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel design of high-pulse-energy ultraviolet Ce:LiCAF laser oscillator,” *Advanced Solid-State Lasers*, Davos, paper WB1 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Direct generation of 27-mJ, 309-nm pulses from a Ce:LLF oscillator using a large-size Ce:LLF crystal,” *Advanced Solid-State Lasers*, Davos, paper WB2 (2000).

- Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-pulse-energy ultraviolet Ce:LLF and Ce:LiCAF lasers using CZ-grown large-size crystals and new cavity configuration,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CMD7 (2000).
- Z. LIU, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “High-average-power femtosecond Ti:sapphire laser with an intracavity continuous-wave amplifier,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CMQ6 (2000).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, E. KAWAHATA, T. YANO and N. SARUKURA**, “Optimum geometry of the THz-radiation source using femtosecond pulse irradiated InAs (100) in a magnetic field,” Conference on Lasers and Electro-Optics, California, paper CThX3 (2000).
- H. OHTAKE, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Saturation of THz-radiation from femtosecond-laser irradiated InAs in a high magnetic field,” Quantum Electronics and Laser Science Conference, California, paper QThI4 (2000).
- Z. LIU, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. A. LIU, K. F. HUANG and C. L. PAN**, “Efficient THz radiation generation from a bulk InAs mirror as an intracavity emitter,” International Photonics Conference, Taiwan, paper W-S2-A003 (2000).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channel of Cerium ion through LiCAF host crystal,” International Photonics Conference, Taiwan, paper F-T3-D004 (2000).
- N. SARUKURA, H. OHTAKE, H. MURAKAMI, S. ONO and T. TSUKAMOTO**, “Intense THz radiation from InAs irradiated with femtosecond laser pulses in a magnetic field,” Infrared and Millimeter Waves Conference Digest, paper TU-D4 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Geometrical sophisticated, magnetic-field enhanced, InAs THz-radiation emitter,” 2000 International Terahertz Workshop, Sandbjerg Castle, Denmark, p. 70 (2000).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Thermal receiver detectable THz radiation from InAs irradiated with 1.04-mm femtosecond fiber laser in a 2-T permanent magnet,” 8th International Conference on Terahertz Electronics, Darmstadt, paper SII. 2 (2000).
- H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Novel double-pass, high-gain, Ti:sapphire cw-amplifier,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper TC-40 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Saturation of intense THz-radiation power from Ti:sapphire laser irradiated InAs in a high magnetic field,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-5 (2000).
- E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE, N. SARUKURA and T. TSUKAMOTO**, “High power THz radiation from an optimized InAs emitter irradiated with Ti:sapphire laser in a magnetic field,” The 7th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-6 (2000).
- H. OHTAKE, S. ONO, M. SAKAI, Z. LIU, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Optimum geometrical conditions for femtosecond-laser-irradiated, magnetic-field enhanced, THz-radiation InAs emitter and its saturation effect in high magnetic field,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, paper MD5 (2000).

Z. LIU, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Reflection-double-pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77-W average power, 82-MHz repetition rate, 100-fs pulses,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, preprint MF23 (2000).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using Ce:LiCAF gain medium,” The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charleston, preprint PDP2 (2000).

S. ONO, T. TSUKAMOTO, E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “High Power THz Radiation from an Optimized InAs Emitter Irradiated with Ti:Salpphire Laser in a Magnetic Field,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper W-B-18 (2000).

H. OHTAKE, M. SAKAI, Z. LIU and N. SARUKURA, “Saturation of Intense THz-Radiation Power from Ti:Sapphire Laser Irradiated InAs in a High Magnetic Field,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper W-P-02 (2000).

H. MURAKAMI, Z. LIU, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Novel Double-Pass, High-Gain, Ti:Salpphire CW-Amplifier,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-64 (2000).

Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKAN, T. FUKUDA, T. KOZEKI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Noncollinear, Brewster-Pumped Ce:LiCAF Laser,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-94 (2000).

T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA, “Direct Generation of 27-mJ, 309-nm Pulses from a Ce:LLF Oscillator,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper T-P-99 (2000).

K. SHIMAMURA, I. M. RANIERI, T. FUJITA, H. SATO, T. FUKUDA and N. SARUKURA, “Crystal Growth of Fluorides by the Czochralski Technique for Optical Application,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper F-C-07 (2000).

T. KOZEKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO, N. MUJILATU and T. FUKUDA, “Observation of New Excitation Channel of Cerium Ion through Li:CAF Crystal,” The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, paper F-C-08 (2000).

B-3) 総説、著書

大竹秀幸、猿倉信彦,「テラヘルツ電磁波によるイメージング」, 電気学会 **120**, 27-30 (2000).

大竹秀幸、猿倉信彦,「フェムト秒レーザー励起による半導体からの高強度テラヘルツ光発生」, *O plus E* **22**, 62-68 (2000).

大竹秀幸、山本晃司、富永圭介,「テラヘルツ電磁波の分子科学への応用」, *分光研究* **49**, 149-151 (2000).

榎田孝司編、大竹秀幸、猿倉信彦他,「丸善 実験物理学講座9 レーザー測定」, 319-330 (2000).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Chirped pulse amplification for ultraviolet pulses using the broad-band Ce³⁺:LiCaAlF₆ laser medium,” International Photonics Conference, Taiwan, December 2000.

H. OHTAKE, Z. LIU, H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI and N. SARUKURA, “High-average-power, high-repetition-rate, femtosecond Ti:sapphire lasers with intra-cavity of extra-cavity cw-amplification schemes and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” International Photonics Conference, Taiwan, December 2000.

N. SARUKURA, “Intense THz light source,” The 1st Asian Symposium on Ultrafast Phenomena, Korea, March 2000.

N. SARUKURA, “High power Ce fluoride lasers,” The 2nd International Symposium on Laser, Scitillator and Nonlinear Optical Materials, Lyon, May 2000.

N. SARUKURA, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using Ce:LiCAF gain medium,” FRONTIER-SCIENCE RESERCH CONFERENCE Science and Technology of PHOTONIC MATERIALS, California, November 2000.

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(1998-99).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-99).

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-).

Advanced Solid State Lasers プログラム委員(1999-).

学術雑誌編集委員

レーザー研究 編集委員(1997-).

応用物理 編集委員(1999-).

JJAP 編集委員(1999-).

IEEE JSTQE 編集委員(2000-01).

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 (1998.4-98.9).

東京大学物性研究所客員助教授 (2000.4-01.3).

東北大学金属材料研究所客員助教授 (2000.10-01.3).

宮崎大学工学部非常勤講師 (1998.10-99.3).

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 (1994.4-95.3, 98.7-98.9).

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員 (1998.5-).

National Research Council of Canada (1999.12).

Wien Technical University (2000.6).

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：広帯域波長可変クロマチップレーザーの研究

a) 高性能マイクロチップ固体レーザーの研究

a-1) 新型固体レーザー材料の研究

a-2) 高輝度Nd:YAGマイクロチップレーザーの研究

a-3) 高性能Yb:YAGマイクロチップレーザーの研究

b) 高性能非線形光学波長変換チップの研究

b-1) 高効率中赤外光発生用非線形波長変換方式の研究

b-2) 高性能非線形波長変換用QPMチップの開発研究

b-3) 新しい非線形光学波長変換方式と応用の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高機能・広帯域波長可変クロマチップレーザー (Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser) をめざして以下のような研究を進めている。

a-1) 日本に伝統的なセラミックスの持つ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。これまでにYAG単結晶では不可能であった、Nd高濃度添加YAGセラミックスを開発し、さらにマイクロチップレーザーに適用し、従来のNd:YAG単結晶の数倍の出力を得ることに成功した。また、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。これは、固体レーザーの高出力化の障害となる励起に伴う熱問題を緩和するものであり今後の展開が期待されている。さらに、YAGの倍程度の熱伝導率を有する Y_2O_3 やSelf-doublingの可能なGdYCOBや高効率化の可能なBSOなど半導体レーザー励起マイクロチップ固体レーザーの観点より材料開発に強い他機関と連携しながら新材料の研究、開発を進めている。

a-2) LD励起方式では、放電管励起方式と比べ、小型、長寿命、低電力動作が可能である特性に加え、励起光を空間的、スペクトル的に集中させた高密度励起が可能である特長を有する。すなわち、レーザー媒質の吸収係数が高い波長域で、レーザー発振する空間領域のみを選択的に励起できる。このため、高出力化の際に問題となった発熱も抑制され、冷却機構が簡単になり、小型高効率化、高安定動作が可能となった。我々はLD励起方式を最適設計するための高次横モードを含むレーザービームの取り扱い法を検討し、モード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を用いた設計法を新たに提案してきた。これにより、Nd:YVO₄マイクロチップレーザーにおいて、スロープ効率58.6%を達成し、さらに共振器内部SHG方式において240 mWのグリーン光を得ることができた。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGにおいて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。これらの値はNdレーザーにおいてはほぼ限界の最大値である。さらに、高輝度化を図るため拡散接合型Nd:YAG結晶にCr:YAGを併用した受動Qスイッチレーザーを試作し、最大平均出力4.2 Wと非常に高い値を得た。現在は、このレーザーを励起源とした赤外光発生を検討中である。

a-3) 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発見された。以来、我々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

ザーの励起光源として注目される半導体レーザーは、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が困難であったが、モード品質を示す量として導入されつつある M^2 因子を利用することにより半導体レーザー励起固体レーザーの最適化に成功した。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3 Wの出力を確認している。また、最近、アップコンバージョン損失が無いことを利用し上記構成で85 nmと蛍光幅の9倍にも及ぶ広帯域波長可変動作を実現した。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-1)レーザーは発明以来優れた光源として種々の分野で利用されているが、発振波長は限定されていた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っている。しかしながら、赤外領域および紫外領域でも多くの報告が出ているものの分子科学に限らず種々の応用に足るスペクトル特性、出力特性を実現する非線形光学結晶は得られていない。一方、最近提案された擬似位相整合(Quasi Phase Matching: QPM)波長変換法では、位相整合条件を光リソグラフィによるデジタルパターンで設計できるため変換効率や位相整合波長が設計できるだけでなく空間領域、周波数領域、時間領域で位相整合特性を設計できるため従来結晶にQPM構造を導入することは新規結晶を開発したと同等もしくはそれ以上のインパクトを与える。

本研究では、OPO、DFGを組み合わせて波長6 μm 領域の広帯域赤外光を高効率に発生することを検討している。ここでは、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)にQPM構造を導入したQPM- LiNbO_3 を検討している。この場合、最適な周期や領域長が決定されれば、光リソグラフィにより1つの結晶上にOPOとDFGの2つの機能を持たせることも可能になる。これまでにOPOによる3 μm 域までの中赤外光発生を確認している。現在、6 μm 域発生用DFG光源と性能評価用の分光分析装置を試作開発中である。

b-2)QPMデバイスには材料として LiNbO_3 が広く用いられているが、従来のプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であり、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM- LiNbO_3 を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM- LiNbO_3 作成プロセス開発を併行して進めている。IMSマシンとして開発している新規プロセス用チャンバーでは、均一高電界を実現するための雰囲気制御などが可能になるものであり、これにより実用的な赤外域のQPMチップ作成が期待できる。しかし、既存の非線形光学結晶では透明領域が5~6 μm 以下と限られている。一方、高い性能指数を有する化合物半導体は赤外域でも透明度が高く大きな熱伝導率を有するが、複屈折性を持たないため複屈折位相整合(BPM)が不可能であり従来は非線形光学結晶としては検討されてこなかった。ここでは、拡散接合によりQPM構造を導入すること検討しており、そのための新規プロセスを開発中である。これまでに100 μm 厚のGaAsプレートを拡散接合により4枚スタックすることに成功した。現在、その光学的な特性などを評価中である。

b-3)一方、紫外域においては、天然に豊富に存在し、堅牢で200 nm以下の短波長領域までの透過特性を有する水晶を用いることを検討している。しかし、水晶ではBPMによる位相整合が不可能であるだけでなく、自発分極を持たないため電界ポーリングも不可能である。そこで、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。

その他、これまでに開発した共振器内部SHG型Yb:YAGマイクロチップレーザーにおいて、500 mW級の単一周波数青緑色光を得ている。さらに、同調素子を挿入することで、515.25 ~ 537.65 nmと22.4 nm(24.4 THz)にわたる広帯域の波長可変特性も確認した。この応用として、Fe: LiNbO_3 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、波長多重記録に始めて成功した。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、注目されている。

以上、広帯域波長可変光源をめざして高輝度マイクロチップレーザー、高性能非線形波長変換チップ、さらに新規光源を用いた新しい応用までを含めた研究開発を進めている。

B-1) 学術論文

A. IKESUE, T. TAIRA, Y. SATO and K. YOSHIDA, “High-performance microchip lasers using polycrystalline Nd:YAG ceramics,” *J. Ceram. Soc. Jpn.* **108**, 248 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 939 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser oscillations of highly neodymium-doped YAG ceramics,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **34**, 475 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA, “Performance of widely tunable Yb:YAG microchip lasers,” *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers* **34**, 106 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, J. SAIKAWA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped YAG ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2000 MF7*, 174-176 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Yb:YAG based tunable green microchip laser for wavelength-multiplexed volume holography,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2000 MB1*, 24-26 (2000).

I. SHOJI, S. KURIMURA, Y. SATO, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Optical properties and laser performances of highly neodymium-doped YAG ceramics,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2000 CThM9*, 456-457 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Tunable single-frequency Yb:YAG microchip green laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2000, CThJ5*, 439-440 (2000).

S. KURIMURA, M. FEJER, I. SHOJI, T. TAIRA, Y. UESU and H. NAKAJIMA, *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), WC-07*, 106-107 (2000).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Highly Nd³⁺-doped YAG ceramics for high power microchip lasers,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), TC-05*, 354-355 (2000).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic properties of neodymium-doped Y₂O₃ ceramics,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), TP-63*, 472-473 (2000).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Wavelength-multiplexed holographic recording in Fe:LiNbO₃ tunable Yb:YAG green laser,” *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), Sendai, JAPAN, WP-15*, 168-169 (2000).

N. PAVEL, S. KURIMURA, I. SHOJI, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “High average power diode-pumped composite Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber,” *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe CLEO/EUROPE-EQEC 2000, Nice, FRANCE, 10-15 September 2000, CWB6*, p.177 (2000).

B-3) 総説、著書

平等拓範,「オンチップレーザーによる高コヒーレント化」, *光技術動向調査報告書* **16**, 448 (2000).

平等拓範,「マイクロチップレーザーの新展開」, *Laser Expo 2000 / 特別技術セミナー A6* (2000).

平等拓範,「新材料による固体レーザーの超小型化と多機能化」, *セラミックス* **35**, 279 (2000).

平等拓範他,「CLEO/QELS 2000 報告」, *レーザー研究* **28**, 526 (2000).

栗村直, M. Fejer, 平等拓範, 上江洲由晃, 中島啓幾,「紫外波長変換をめざした擬似位相整合水晶」, *応用物理* **69**, 548 (2000).

B-4) 招待講演

平等拓範,「マイクロチップ固体レーザー」, レーザー学会第264回研究会, 福岡, 2000年1月.

平等拓範,「レーザ光源の新展開 マイクロチップ固体レーザーとセラミックスYAG」, 結晶成長学会研究会, つくば, 2000年2月.

平等, 秋山,「ASSL 国際会議報告」, 電気学会調査専門委員会, 東京, 2000年3月.

平等拓範,「マイクロチップレーザーの新展開」, *Laser Expo 2000/特別技術セミナー*, 横浜, 2000年4月.

T. TAIRA, “Tunable Yb:YAG micrichip lasers,” The 2nd International Symposium on Laser, Scintillaor and Nonlinear Optical Materials, Lyon (France), May 2000.

平等拓範,「マイクロチップレーザーの可能性」, 国研セミナー, 岡崎, 2000年6月.

平等拓範,「CLEO 報告」, レーザー学会専門委員会, 岡崎, 2000年6月.

平等拓範,「CLEO 国際会議報告」, 電気学会調査専門委員会, 東京, 2000年7月.

平等拓範,「誘電体材料を用いた光源の多様化」, 結晶成長学会研究会, つくば, 2000年7月.

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Diode Side-pumped microchip composite Yb:YAG laser: design and power scaling,” Proc. SPIE of ROMOPTO 2000 Conference, Bucharest (Romania), September 2000.

栗村直,「CLEO 会議報告」, 学術振興会第130委員会, 東京, 2000年9月.

平等拓範,「高性能マイクロチップレーザーの展望」, 分子研一般公開, 岡崎, 2000年10月.

T. TAIRA, J. SAIKAWA and N. PAVEL, “Solid-State diode end-pumped Yb:YAG microchip lasers,” FSRC Frontier Science Research Conferences, La Jolla International School of Science, La Jolla, Los Angeles (U. S. A.), November 2000.

平等拓範,「Nd:YAG セラミックスの熱複屈折特性」, 第2回光量子科学研究シンポジウム, 日本原子力研究所, 奈良, 2000年11月.

平等拓範,「レーザーの原理から研究最先端まで」, 大阪工業大学, 大阪, 2000年11月.

平等拓範,「マイクロチップ固体レーザーの進展」, ファインセラミックス技術者講座 シリーズ No.6, (財)ファインセラミックスセンター, 愛知, 2000年11月.

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “CW Edge-Diode-Pumped Composite Yb:YAG Laser,” LASERS 2000 Conference, Albuquerque, New Mexico (U. S. A.), December 2000

平等拓範,「広帯域波長可変クロマチップレーザー」, レーザー学会第282回研究会, 広島, 2000年12月.

T. TAIRA, “Chroma-Chip Lasers for Nonlinear Wavelength Conversion and Photorefractive Optical Memory,” International Photonics Conference IPC2000, Hsinchu (Taiwan), December 2000.

S. KURIMURA, “Polarity engineering, periodically poled QPM devices,” International Photonics Conference IPC2000, Hsinchu (Taiwan), December 2000.

B-5) 受賞、表彰

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).
平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞(1999).
栗村直, レーザー顕微鏡研究会優秀賞(1996).
Nicolai Pavel, The LASERS '99 Award for the most outstanding contributed paper (1999).
齋川次郎, 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(1997-99).
平等拓範, レーザー学会、研究会委員(1999-).
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-).
平等拓範, レーザー学会、専門委員会幹事(2000-).
平等拓範, 福井大学、非常勤講師(1999-).
平等拓範, 宮崎大学、非常勤講師(1999-).
平等拓範, 理化学研究所、非常勤研究員(1999-).
平等拓範, 米国スタンフォード大学、客員研究員(1999-).
栗村直, 日本光学会、論文抄録委員会委員(1997-98).
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-).
栗村直, 日本光学会中部地区幹事(2001-).

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-).
平等拓範, 基盤B(2)一般研究(No. 11694186)研究代表者(1999-).
平等拓範, 地域連携推進研究(No. 12792003)研究代表者(2000-).
栗村直, 萌芽的研究(No. 12875013)研究代表者(2000-).

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、波長可変化、短パルス化についても検討したい。このような高輝度レーザーは多様な非線形波長変換を可能にする。そこで、従来の波長変換法の限界を検討するとともに、これまでの複屈折性を用いた位相整合法では不可能であった高性能な非線形波長変換を可能とする新技術である擬位相整合法のためのプロセス及び設計法の研究開発を行う。

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チップの研究開発により、中赤外域から紫外域にわたる多機能な応用光計測を可能とする高性能・広帯域波長可変クロマチップレーザー(Chromatic Microchip Laser System; Chroma-Chip Laser)が実現できると信じている。

分子物質開発研究センター

山下 敬 郎 (助教授) *)

A-1) 専門領域 : 有機化学

A-2) 研究課題

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成
- b) 新規な有機伝導体の開発
- 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) 新規な有機伝導体の開発: 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伝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-p-アクセプター系分子を設計合成し、単一成分での高い導電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. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "New Hydrogen Bonded Donor-Acceptor Pairs between Dipyridylacetylenes and 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone," *Org. Lett.* **2**, 273 (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Engineering in π -overlapping Stacks: Unusual One- and Two Dimensional Stacking of the π -System in the Crystal Structure of the Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Vinylogues," *CrystEngComm* **14** (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "One-Dimensional Supramolecular Tapes in the Co-Crystals of 2,5-Dibromo-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (bromanilic acid) with Heterocyclic Compounds Containing a Pyrazine Ring Unit," *CrystEngComm* **16** (2000).

E. HASEGAWA, K. IWAYA, T. IRIYAMA, T. KITAZUME, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Reaction of Ethyl 2-haloethyl-1-tetralone-2-carboxylate and Samarium Diiodide: First Example of Intramolecular O-Alkylation of Samarium Ketyl Radical by Carbon-halogen Bond," *Tetrahedron Lett.* **41**, 6447 (2000).

K. SUZUKI, M. TOMURA, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Characterization of Novel Strong Electron Acceptors: Bithiazole Analogues of Tetracyanodiphenodimethane (TCNDQ)," *Tetrahedron Lett.* **41**, 8359 (2000).

Y. WADA, M. TSUKADA, M. FUJIHARA, K. MATSUSHIGE, T. OGAWA, M. HAGA and S. TANAKA, "Prospects of Single Molecule Devices for Future High Performance Information Technologies," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3835 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA, "Phase Transition in Narrow-Band Organic Metals, (BEDT-ATD)₂X- (solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO)," *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「単一分子の電子物性研究に対応した大型パイ共役有機分子の設計」, 東大物性COE「強相関電子系におけるスピンと電荷の励起」研究成果検討会, 東大物性研付属中性子散乱研究施設, 東海村, 2000年1月.

田中彰治, 「分子軌道操作の傾向と対策」, JST異分野研究者交流ワークショップ「単一分子情報技術の構築」, 山梨, 2000年8月.

田中彰治, 「ナノスコピック系分子物性理論への有機合成化学的対応」, 第3回分子エレクトロニクス研究会, 松山, 2000年11月.

B-5) 受賞, 表彰

有機合成化学奨励賞(1988年度).

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(1992-93年度).

有機合成化学協会東海支部幹事(1995-99).

学術雑誌編集委員

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

B-7) 他大学での講義

信州大学理学部集中講義, 2000年11月.

C) 研究活動の課題と展望

有機伝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「新規な有機伝導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す伝導体の合成に成功しているので、今後、超伝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導電性の実現を計る。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。

* 2000年4月1日東京工業大学大学院総合理工学研究科教授

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) 酸化反応に関与する金属酵素反応中間体モデルの合成
- b) 磁気共鳴法による金属酵素の小分子活性化機構の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼの酸素活性化機構の研究
- d) アミノ酸の位置特異的ミューテーションによる酵素機能変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。これらの中で酸化反応に関与する金属酵素は、その反応中に高酸化状態の反応中間体を生成する。この高酸化状態の反応中間体は、酵素反応を制御するキーとなる中間体であるが、不安定なため、詳細が明らかでないものが多い。高酸化状態の反応中間体の電子構造と反応性を解明するため、そのモデル錯体の合成を行った。配位子に独自のアイデアを加えること、 -80 度以下の低温で反応を行うことにより、ペルオキシダーゼやチトクローム酸化酵素反応中間体のモデルを合成することができた。合成したモデル錯体と酵素反応中間体の吸収スペクトルを測定することにより、新たな酵素反応機構を提案した。
- b) 自然界にある窒素や酸素などの小分子は、金属酵素により活性化され、利用される。活性中心の金属イオンに配位した小分子は、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。小分子の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ている。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解明することを試みている。銅型亜硝酸還元酵素の反応中間体である銅 1 価亜硝酸錯体を合成し、その活性化状態を ^{63}Cu -、 ^{15}N -NMRから研究した。その化学シフトから、銅イオンから亜硝酸イオンへの電子の流れ込みが非常に強いことを見いだした。また、酵素がもつヒスチジン配位子の役割を解明するため、イミダゾール基をもつ酵素類似に錯体を合成し、 ^{63}Cu -NMRから電子的性質を検討した。その結果、ピラゾールやピリジンに比べ、強く亜硝酸イオンを活性化する性質があることがわかった。
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わりを解明するため、ヘムオキシゲナーゼを題材にして研究を行っている。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。酵素の活性中心近傍のアミノ酸残基をミューテーションすることにより、酸素活性化に関与するアミノ酸残基を同定することができ、新しい酸素活性化機構を提案した。
- d) 我々多くの動物は、生命エネルギー合成に酸素を利用しているが、酸素の乏しいところで生育する菌類やバクテリアなどは窒素をエネルギー合成に利用している。これらの菌類やバクテリアは、酸素の代わりに硝酸イオンを電子受容体として利用している。硝酸イオンは、菌体内のさまざまな金属酵素により亜硝酸イオン、一酸化窒素、亜酸化

窒素と還元されて、最終的に窒素になる。これらの菌類は、この反応過程で環境破壊につながる窒素酸化物を分解するため、環境保全の面で最近大きな注目を集めている。我々は、これら一連の酵素の中で、亜硝酸還元酵素に焦点をあて研究を行っている。菌体から本酵素を単離する研究は古くから行われているが、不明な点が多い。本研究では、本酵素の機能発現機構を解明する目的で、ミオグロビンという酸素貯蔵タンパク質をミューテーションにより亜硝酸還元酵素へ機能変換することを行っている。

B-1) 学術論文

N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMATZU, H. FUJII and K. UOSAKI, “Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold,” *J. Electro. Chem.* **473**, 75 (1999).

K. FUKUI, H. FUJII, H. OHYA-NISHIGUCHI and H. KAMADA, “Electron Spin-Echo Envelope Modulation Spectral properties of Amidate Nitrogen Coordinated to Oxovanadium(IV) Ion,” *Chem. Lett.* 198 (2000).

T. IKEUE, Y. OHGO, T. SAITOH, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA, “Spin Distribution in Low-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes with $(dxz,dyz)^4 (dxy)^1$ Configuration. Studies by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and EPR Spectroscopies,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4068 (2000).

H. ZHOU, C. T. MIGITA, M. SATO, D. SUN, X. ZHANG, M. IKEDA-SAITO, H. FUJII and T. YOSHIDA, “Participation of Carboxylate Amino Acid Side Chain in Regiospecific Oxidation of Heme by Heme Oxygenase,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8311 (2000).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE and H. FUJII, “Characterization of High-Valent Oxo-Metalloporphyrins” in *Mtal-Oxo and Mtal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*. B. Meunier, Ed., Structure & Bonding 97, Springer; Berlin 61 (2000)

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「 $^{63}\text{Cu-NMR}$ による非ヘム銅酵素の反応場と反応性の研究」, 分子研研究会「タンパク質の振動分光」, 分子研, 岡崎, 2000年6月.

藤井 浩, 「EPRによる金属ポルフィリンラジカルの磁氣的相互作用の研究」, 分子研研究会「スピン化学の現状と展望 高周波EPRの可能性」, 分子研, 岡崎, 2000年8月.

藤井 浩, 「生体内で働く金属酵素の構造と機能の関わり」, 錯体化学若手の会東海地区勉強会, 名大, 名古屋, 2000年11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。

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：

- 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- 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
- 高効率電子移動触媒を指向した新規金属錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- ポルフィリンの光励起電子移動を利用したキノンの還元的シリル化反応について詳細に調べた。この反応は(1)ポルフィリンからキノンの光励起電子移動、(2)シリル化試剤によるキノンアニオンラジカルのトラップ、(3)電子ドナーによるポルフィリンカチオンラジカルの還元、の3つのステップから成る。シリル化試剤としてフェニルトリメチルシリルスルフィドを用いると、ステップ(2)のシリル化で生じるチオフェノラートアニオンがステップ(3)の電子ドナーとして働くため、特別な電子ドナーを加えることなく反応が効率良く進行する(触媒0.5 mol%、10時間の光照射で収率94%)。一方、シリル化試剤としてより安価なクロロトリメチルシランを用いることもできるが、この場合は別に電子ドナーを供給する必要がある。種々の電子ドナーが利用可能であるが、ジイソプロピルエチルアミンが最もよい結果を与えた。ただ、基質キノンに対する制限は強く、デュロキノン(2,3,5,6-テトラメチルベンゾキノン)の場合反応は好収率で進行するが、無置換のベンゾキノンや2,5-ジフェニルベンゾキノンでは副生成物が多く観測された。途中にセミキノンラジカルを経由するため、キノンの骨格が立体障害で保護されていない場合に副反応が起こるものと考えられる。また、シリル化試剤の代わりに無水酢酸を用いれば還元的アセチル化が進行することも確かめた。
- ポルフィリンとフェロセンをポリマー骨格に結合し、その光化学挙動について調べた。デュロキノン・クロロトリメチルシラン・ピリジン(シリル化の塩基触媒)を加えて光照射を行ったところ、キノンの還元的シリル化が進行した。この反応は、光によってフェロセンポリマーに正電荷を蓄積したことと等価であり、新しい光合成モデル化合物への展開が期待できる。
- ターピリジンとサリチルアルデヒドまたはその類縁体を分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、その電気化学的性質について調べた。コバルト・鉄・マンガンについて1:1の錯体が高い錯形成定数で生成していることがESI-MSにより明らかとなった。主に鉄錯体について詳しく電気化学的性質を調べたが、サリチルアルデヒド・サリチルアルコール・サリチル酸誘導体のいずれについても錯体の酸化還元電位(Fe(II)/Fe(III))はほとんど変化せず、錯体の電気化学的性質は主にターピリジンの効果(特に鉄(II)状態を安定化する効果)によって決まっていることがわかった。マンガン・コバルトの錯体についても同様の傾向が観測された。

次に、ターピリジンのN-オキシド類の金属錯体について調べた。ターピリジンのN,N'-ジオキシドは銅、鉄、マンガンなどと錯体を形成するが、銅(II)の場合ターピリジンと異なり1:1の錯体が収率よく得られることがわかった。X線結晶構造解析で、銅(II)が平面4配位構造(ターピリジンN,N'-ジオキシドが3座配位し、さらに水が1分子配位)をとることが明らかとなった。鉄・マンガン錯体の酸化還元電位はターピリジン錯体のそれとくらべてアノード側に大きくシフトしており、この配位子が金属の高原子価状態を安定化する傾向があることを示している。

B-1) 学術論文

T. NAGATA and K. TANAKA, "Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes," *Inorg. Chem.* **39**, 3515 (2000).

K. AIKAWA and T. NAGATA, "Synthesis of a Dinucleating Ligand Xanthene-bis(tris(2-pyridylmethyl)amine) and Its Manganese Complex," *Inorg. Chim. Acta* **306**, 223 (2000).

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(1999-2000).

C) 研究活動の課題と展望

これまで、光合成モデル系の構築を目指して均一系の分子間光励起電子移動を利用した触媒反応の開発に取り組んできた。昨年度は新たにポリマーを研究対象として加えたが、これは電子ドナー・アクセプター間の相互作用を溶液中でよりよく制御することを目指すものである。光励起電子移動を利用した触媒反応は効率を上げたり適用範囲を広げたりすることが大変難しいが、これは一見単純そうな反応であっても実際には非常に多くの反応が同時進行していることによる。特に、逆電子移動によるエネルギー散逸とラジカル中間体による副反応を抑制することは大変難しく、現状ではまだ基質や反応試剤を制限することによってようやく反応の選択性を確保する、という段階にとどまらざるを得ない。この壁を乗り越えるには電子移動と化学反応の速度ギャップを埋めることが不可欠である。上記b)で述べたレドックスポリマーの活用が1つの鍵になると期待している。

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) アモルファス性有機電子輸送材料の開発
- b) 有機n型半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は次世代のフラットディスプレイとして注目されているが、これを構成する電子輸送材料は選択の余地がないほどに少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、昨年度、 $C_{60}F_{42}$ および $C_{132}F_{90}$ を有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。今年度は、直線状のオリゴマーである perfluoro-*p*-quinquephenyl から octiphenyl (PF-5P, 6P, 7P, 8P) の合成と評価を行った。これらの化合物は無色の固体で、有機溶媒に不溶である。DSC の測定ではガラス転移は観測されなかった。これらの材料を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、Dendrimer に比べはるかに優れた性能を示した。PF-6P の誘導体では、最高輝度が 10 V で 19970 cd/m² に達した。PF-7P および PF-8P の輝度 - 電圧、電流 - 電圧曲線は PF-6P のそれとほとんど同じであった。これは電子注入よりも電子移動が律速になっている可能性が高いためであると考えている。
- b) 最近、有機トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) に注目が集まっている。これを構成する有機半導体は、たとえば α -sexithiophene に代表されるようにそのほとんどが p 型であり、n 型のは少ない。p 型および n 型から構成される消費電力の小さい相補型集積回路を構築するためには、大気中安定で電子移動度の高い有機 n 型半導体の開発が必要である。また、有機単結晶を使った FET ではレーザー発振や超伝導が観測されるなど基礎物理としても大きな関心を集めている。有機 n 型半導体は既存の化合物かその改良にとどまっておらず、合理的な分子設計による全く新しい分子というのは見当たらない。我々は、有機EL素子の電子輸送材料開発から得た知識を使い、有機FETに適した新規 n 型半導体の開発を進めている。具体的には全フッ素置換により電子受容性を高め、分子骨格にはできるだけ平面性の高いものを用いる。これにより、電子注入が改善され、結晶性が高くなることにより電子移動度の向上が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, S. TOKITO and Y. TAGA, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832 (2000).

S. B. HEIDENHAIN, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, T. MORI, S. TOKITO and Y. TAGA, "Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10240 (2000).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Perfluorinated Phenylene Dendrimers and Oligomers: Efficient Electron-Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes," FLUOROPOLYMER 2000: Current Frontiers and Future Trends, Savannah (U. S. A.), October 2000.

C) 研究活動の課題と展望

最近、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っている。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となってきた。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半導体の開発は、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。

桑原大介(助手)

A-1) 専門領域：核磁気共鳴

A-2) 研究課題：

a) スピンエコー-NMR法の新たな可能性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) マジック角試料回転(MAS)とスピンエコー-NMR法の組み合わせは、もっぱら固体状態の物質に含まれるスピン系の J 結合定数を測定するために用いられてきた。我々はスピンエコー-NMR法をMAS条件下で炭素-炭素(^{13}C - ^{13}C)2スピン系に適用した。その結果、今までに観測されたことのない複数の共鳴線が出現した。我々は付加的な共鳴線の位置および強度を表す解析式を導いて、それらの共鳴線の位置が試料回転周波数と化学シフト等方値差により決まることを見出した。さらに共鳴線は同種核間双極子相互作用が存在する時のみ生じることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

MAS条件下で用いられるスピンエコー-NMR法は、双極子相互作用を復活させることができる。それゆえ核間距離に関する情報が粉末試料を用いて簡単に手にはいる。しかしながら、この手法は隣り合った炭素-炭素同士の距離情報を得ようとする場合にしか使えない。それは付加的な共鳴線の強度が非常に小さいからである。今後は比較的長い核間距離をもったスピン系に対してもこの手法の適用を可能とするアイデアを考案したい。

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) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) Ball on Disk 摩擦試験機を試作し、種々の材料および表面処理材について、摩擦係数と耐摩性を評価した。

b) 構造材料に対する各種刃材の耐焼付・耐摩性を評価した。

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イオン結晶の分光
- c) 内殻-価電子帯遷移を利用した光活性物質の開発

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使い、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) 内殻-価電子帯輻射遷移を示すイオン結晶において光増幅作用を初めて観測した。

C) 研究活動の課題と展望

a)については真空紫外光用のMichelson型干渉計を建設中である。b)については広い意味でのポンププローブ法を用いた新規測定手法を開発中である。c)については極端紫外光領域においてレーザー発振させうる方法を検討中である。

*) 2000年4月30日転出

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) 光誘起現象(脱離、相転移)のダイナミックスの研究
- c) 半導体表面の電子状態の研究
- d) 放射光科学の新しい方法論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体の内殻励起状態は、輻射過程、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の中の物性情報などを解明する目的で研究を行っている。たとえば、長残光物質の真空紫外線励起効率の測定などを行い、エネルギー伝達の機構を明らかにした。
- b) 結晶を光励起すると、構造や機能などが基底状態と異なった新たな光誘起相が出現することがある。これらの光誘起現象は、非平衡電子格子状態や協同現象の理解を要求する興味深いテーマである。これを明らかにするために、京大や電総研と共同で電子状態や構造変化の測定を行っている。たとえば、スピントロスオーバー錯体を光励起すると電子状態が大きく変わることが光電子分光により明らかとなった。
- c) 結晶表面はバルクとは異なった構造と電子状態を示し、表面に特有の物性を発現させたりする。そこで、清浄ならびに吸着した半導体表面の電子状態を調べている。たとえば、名大と共同で、GaAsや超格子について、Csや酸素を共吸着させた負の電子親和力表面の形成過程を光電子分光法で明らかにした。また、レーザーとの同期システムを用いて、光誘起起電力のダイナミクス測定を続行中である。
- d) 放射光を有効に利用するためには、新しい測定法の実用化が必要である。スピン角度分解光電子分光法、レーザー光との組み合わせ実験、時間分解測定、分光器、顕微分光の開発などを行っている。たとえば、京大、信州大、岡山大、香川大、大阪歯科大などと共同して、放射光とレーザー光との組み合わせにより、1光子遷移とは異なった選択則に従う2光子励起を行い、p励起子のエネルギー位置を決定することに成功した。また、東大、姫路工大、福井大と共同して光電子顕微鏡システムを設置した。

B-1) 学術論文

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA, M. KAMADA, E. IKENAGA, T. SEKITANI and K. TANAKA, "Electron-Ion Coincidence Spectroscopy as a New Tool for Surface Analysis—Application to the Ice Surface," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4489 (2000).

S. TANAKA, K. MASE, M. NAGASONO, S. NAGAOKA and M. KAMADA, "Electron-ion coincidence study for the TiO₂(110) surface," *Surf. Sci.* **451**, 182 (2000).

S. WAKO, M. SANO, Y. OHNO, T. MATSUSHIMA, S. TANAKA and M. KAMADA, "Orientation of oxygen an-molecules on stepped platinum (112)," *Surf. Sci.* **461**, L537 (2000).

V. B. MIKAHAILIK, M. ITOH, S. ASAKA, Y. BOKUMOTO, J. MURAKAMI and M. KAMADA, “Amplification of impurity-associated Auger-free luminescence in mixed rubidium-caesium chloride crystals under core-level excitation with undulator radiation,” *Opt. Commun.* **171**, 71 (1999).

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, “Resonant enhancement effect on two-photon absorption due to excitons in alkaline-earth fluorides excited with synchrotron radiation and laser light,” *Phys. Rev. B* **60**, 8442 (1999)

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KAMADA, J. MURAKAMI and N. OHNO, “Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ in vacuum ultraviolet region,” *J. Lumin.* **87-89**, 1042 (2000).

T. TSUJIBAYASHI, M. WATANABE, O. ARIMOTO, M. ITOH, S. NAKANISHI, H. ITOH, S. ASAKA and M. KAMADA, “Two-photon excitation spectra of exciton luminescence in BaF_2 obtained by using synchrotron radiation and laser,” *J. Lumin.* **87-89**, 254 (2000).

M. KAMADA, J. MURAKAMI, S. TANAKA, S. D. MORE, M. ITOH and Y. FUJII, “Photo-induced change in semiconductor-vacuum interface of p-GaAs(100) studied by photoelectron spectroscopy,” *Surf. Sci.* **454-456**, 525 (2000).

S. MORE, S. TANAKA, S. TANAKA, Y. FUJII and M. KAMADA, “Coadsorption of Cs and O on GaAs: Formation of negative electron affinity surfaces at different temperatures,” *Surf. Sci.* **454-456**, 161 (2000).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「ポンププローブ光電子分光」, 日本放射光学会, 2001年1月.

M. KAMADA, “Photo-induced effect on semiconductor surfaces studied by synchrotron radiation and laser,” OKAZAKI Conference (Nano-structure and nano-Science), January 2000.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの組み合わせによる新しい物性研究:現状と将来展望 脱離と光電子分光」, 日本物理学会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「Versatile放射光光源 放射光とレーザーの組み合わせ実験」, 応用物理学会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「ポンプ - プローブ分光」, 東大弥生研究会, 2000年3月.

鎌田雅夫, 「時間分解内殻光電子分光による半導体表面の研究」, 電総研研究会, 2000年7月.

鎌田雅夫, 「放射光パルス利用の現状と短パルス軟X線源への期待」, 原研量子科学センター研究会, 2000年7月.

M. KAMADA, “Experiments with Combined Laser and SR at the UVSOR Facility,” LSWAVE (Laser and short wavelength) meeting, Berlin, August 2000.

M. KAMADA, “Photo-induced phase transition studied by photoelectron spectroscopy,” Dusseldorf Univ. (Germany), August 2000.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザー組み合わせ光電子分光による光誘起相転移」, 光誘起相転移研究会, 2000年9月.

鎌田雅夫, 「光電子分光による光誘起相転移」, 強相関研究会, 2000年11月.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザー組み合わせによる半導体表面研究」, 表面科学会年会, 2000年11月.

鎌田雅夫, 「21世紀のVUV光物性への一考察」, 分子研研究会(紫外・真空紫外の新しいニーズと放射光利用), 2000年12月.

鎌田雅夫,「放射光とレーザーとの併用実験」,東大物性研研究会(高輝度光源計画の現状と放射光利用研究の展望)2000年12月.

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(1995-96, 99-2000).

日本放射光学会渉外幹事(1999-2000).

学会の組織委員

日本放射光学会合同シンポジウムプログラム委員(1999).

日本物理学会イオン結晶光物性分科世話人(1998.11-99.10).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News correspondent (1993.4-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究B「放射光と可視レーザー光との組み合わせによる新しい分光法」班代表者(1999-2001).

B-7) 他大学での講義、客員

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った。たとえば、半導体表面がレーザー光によってバンドの曲がりが生じるなどの光誘起現象の時間分解測定に成功した。また、2光子内殻分光や光増幅などの実験を行った。さらに、短パルスレーザーの整備によって、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、半導体表面の電荷移動についての研究が進んでいる。今後は、光電子顕微鏡とレーザーシステムの組み合わせによる、光誘起現象の放射光利用研究を軸に研究展開を行う。

繁 政 英 治 (助 教 授)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光、光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 配向分子からのオージェ電子角度分布測定(繁政)
- c) 高性能斜入射分光器の開発
- d) 二次元画像法を用いた高効率同時計測装置の開発(下條助手)

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 通常のオージェ電子放出過程は、先ず内殻正孔状態が形成され、引き続いてオージェ電子放出過程が起こる二段階過程であると考えられてきた。ところが、CO分子のC1sノーマルオージェ電子スペクトル中のB状態 ($1\Sigma \{(5s)^{-1}(4s)^{-1}\}$) について、平行遷移と垂直遷移後の配向分子からのオージェ電子の角度分布を、 σ^* 形状共鳴において測定したところ、両者が全く異なる事が分かった。さらに、光エネルギーを変えてゆくと、1) どちらの遷移後でも、PCI(Post Collision Interaction)効果の大きなイオン化しきい値近傍で、最も豊富な構造の角度分布を示す。2) しきい値から約100 eV上になると、どちらの遷移後でも複雑な構造が無くなり、等方的な角度分布に近づく。ことが明らかになった。これらの観測結果は、オージェ過程を記述する際に用いられる二段階モデルは、PCI効果が大きな領域では破綻していることを示唆している。
- b) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細の解明のためには、振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90 ~ 600 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器を建設した。現在光焼きだし等の立ち上げ作業を行っている。
- c) 内殻励起状態の崩壊ダイナミクスは、分子解離とオージェ電子放出との競争過程であるという間接的な証拠が二次応答スペクトルの解析から得られている。しかし、反結合性の強弱と競争過程の関係や内殻電離状態の場合はどう変わるのかなど、内殻正孔状態に起因する解離ダイナミクスではまだまだ不明な点が多い。これは、原子核の変位に対しては、より敏感で直接的情報が得られるはずの解離イオンのベクトル相関測定や、電子とイオンのベクトル相関測定から解離ダイナミクスを議論出来ていない事に起因すると思われる。我々は、解離イオン種間のベクトル相関測定の実現を目指して、新しい計測システムの開発を行っている。二次元検出器の導入は急務であり、本格的導入に向けたテスト実験を行っている。(下條助手)

B-1) 学術論文

T. HAYAISHI, Y. FUJITA, M. IZUMISAWA, T. TANAKA, E. MURAKAMI, E. SHIGEMASA, A. YAGISHITA and Y. MORIOKA, "Multi-step post-collision interaction effects in K-shell photoionization of Kr," *J. Phys. B* **33**, 37 (2000).

A. EHRESMANN, S. MACHIDA, M. KITAJIMA, M. UKAI, K. KAMETA, N. KOUCHI, Y. HATANO, E. SHIGEMASA and T. HAYAISHI, "Dissociative single and double photoionization with excitation between 37 and 69 eV in N₂," *J. Phys. B* **33**, 473 (2000).

R. GUILLEMIN, E. SHIGEMASA, K. LE GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, K. UEDA, P. MORIN and M. SIMON, “New setup for angular distribution measurements of Auger electrons from fixed in space molecules,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4387 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第13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(1999-).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員(1999-)(下條助手)

C) 研究活動の課題と展望

他施設での研究とは異なる独自性を出すために、我々は内殻励起状態の寿命幅以下の光分解能により実現される共鳴×線散乱過程における内殻励起状態の崩壊ダイナミクスを詳細に研究する事を目指す。このような実験条件下では、多原子分子でもある程度振動モードを選択励起することが可能であり、共鳴オージェ電子と生成イオンとの同時計測により、内殻励起後の解離過程における原子移動(分子振動あるいは分子変形)と結合切断との関係の詳細を解明出来ると考えている。また、直線偏光に対する分子の空間的な配向や原子核の運動が、電子放出や解離過程に対してどのように影響するのか、そのダイナミクスの詳細の解明を目指した研究を展開して行きたい。これらの研究をUVSORで実現するためには、高性能分光器の建設と二次元検出器内蔵の高効率同時計測装置の開発が必須である。しかし、このような大型装置の開発・立ち上げにはかなりの時間が必要なので、UVSORに既存の設備を活用した予備的な実験を中心に、国内外の放射光施設での共同研究も当面は継続して行く方針である。

加藤 政博 (助教授)*)

A-1) 専門領域：加速器科学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光源の研究
- b) 自由電子レーザー
- c) 相対論的電子ビームを用いた光発生の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) UVSOR光源リングの高性能化を目指してビームオプティクス再検討を行った。その結果、直線部のビーム収束系の改良により、ビームエミッタンスを現在の値の約1/6まで小さくでき、一方で挿入光源設置可能な直線部の数を倍増できることを見出した。ビーム収束用多極電磁石の設計を行い、性能評価のための試作を開始した。また数100 eV領域での高輝度光生成のための真空封止型短周期アンジュレータの開発を開始した。現在磁極部の設計を完了し製作を進めている。
- b) 放射光と自由電子レーザー光を併用した利用実験を実現するための技術開発として、レーザー出力の向上と安定化に取り組んでいる。光共振器の防振、電子ビームとの精密な同期の維持の実現により、安定なCW発振の実現に成功した。一方で蓄積リングを4バンチで運転することにより最大250 mW(可視域)まで出力を高めることに成功した。またレーザー光を放射光ビームラインに輸送し、実験ステーションで放射光パルスとの完全な同期をとることに成功した。
- c) 従来の放射光パルスは1000ピコ秒程度であるが、これよりもはるかに短いサブピコ秒の放射光パルスの生成の可能性について検討を行った。その結果、UVSOR光源リングの電子ビームとピーク出力1 GW程度の短パルスレーザーを相互作用させバンチの一部を切り出すことで、サブピコ秒の放射光パルスを生成できる可能性があることを見出した。現在、基礎実験のための機器配置の検討を行っている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, S. KODA, J. YAMAZAKI and H. HAMA, "Temporal Stability of the UVSOR FEL micropulse," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **445**, 208 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員(2000.11-).

B-7) 他大学での講義、客員

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 客員助教授, 2000年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR光源リングは適切な規模の改造により、飛躍的に性能を向上できる。ビーム収束系、真空系、挿入光源類など、必要な加速器要素の設計開発を進めており、順次性能評価を実施していく。自由電子レーザーに関しては、当面、実用化に向けた技術開発を行っていくが、特に放射光との同時利用を意識して、高出力化、安定化、同期性の維持、実験ステーションまでの安定な輸送などに重点をおく。レーザーとの相互作用を利用した極短パルス放射光の生成は、加速器本体に大幅な改造を加えることなく実現できることから、基礎実験の早期実現に向けて準備を開始している。

* 2000年3月1日着任

電子計算機室

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理論的研究
- 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) 高振動励起状態の理論的研究: OCSの紫外光解離に関与する3重項励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を、状態平均多参照配置SCF軌道を基底とした配置間相互作用法(MR-CI)により決定した。HCP分子の電子基底状態及び励起状態($1^1A'$, $2^1A'$, $2^1A''$)のポテンシャルエネルギー曲面と振動回転固有状態の解析を行った。非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で、簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。 $1^1A'$ 及び $2^1A'$ 電子励起状態のポテンシャル面に局所的並行構造を見出し、SEP等の実験結果で未解決であった振動回転バンドを新たに帰属した。非経験的電子状態計算により $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ のポテンシャルエネルギー曲面を解析関数に最適化し、古典ダイナミクス計算、及びRRKM計算の結果を比較することにより、単分子解離反応の解離速度が非統計的な挙動を示す起源を調べた。
- b) 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究: フッ化炭化水素(HFC)またはフッ素化エーテル類とOHラジカルとの反応は、フロン地球温暖化への影響等に関与する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系及びエタン系HFC、フッ素化エーテル類とOHとの反応経路を決定し、変分的遷移状態理論により反応速度定数を求めた。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に関与する50以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し、反応の経路を探索した。その結果シランの反応では酸化の2段階目で $SiH_2 + O_2$ の反応経路に $OSiH_2O$ 及び $OSiHOH$ 中間体が重要な役割を果たしていることを示した。ホスフィンの酸化反応では、 $PH_2 + O_2$ から高振動励起された PH_2O_2 が生成され、環状の OPH_2O を経て OPH_2O に至る経路と、 $HPOOH$ を経て $HPO + OH$ へと分解する経路が競合することを示した。
- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究: 非経験的MCSCF計算と分子動力学手法を組み合わせ、多原子分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態計算から直接取得するための新たな手法を開発し、モデル計算として、イオン分子反応 $C + H_3^+$ に応用した。MCSCFエネルギー勾配を古典軌道計算の時間ステップ毎に求めることが可能となり、共有結合の生成・解離、電子励起状態を含む多くの気相素反応過程の動力学研究に応用できるだけでなく、並列計算手法を導入することにより、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、従来の理論では計算が困難な大規模系にを応用が可能となる。

B-1) 学術論文

S. NANBU, S. K. GRAY, T. KINOSHITA and M. AOYAGI, “Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Bound States of HCP,” *J. Chem. Phys.* **112**, 5866 (2000).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, M. SUGIE and M. AOYAGI, “Ab Initio Study of $\text{PH}_2 + \text{O}_2$ Reaction by Gaussian-2 Theory,” *J. Phys. Chem.* **103**, 8082 (1999).

S. KONDO, K. TOKUHASHI and M. AOYAGI, “Ab Initio Molecular Orbital Studies of Isomerization Reaction from *c*- OSiH_2O to *t*- OSiHOH ,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **469**, 25 (1999).

T. NISHIKAWA, T. KINOSHITA, S. NANBU and M. AOYAGI, “A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C_{84} Fullerene Isomers,” *J. Mol. Struct.* **461/462**, 453 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、 A 原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミクスの解析を行う。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に実現的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。