

## 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<sup>4</sup>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、遺伝子のシーケ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( $\mu$ -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( $\mu$ -oxo)nickel(III) and Bis( $\mu$ -superoxo)nickel(II) Complexes: An Unusual Conversion of a Ni(III)<sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>2</sub> Core into a Ni(II)<sub>2</sub>( $\mu$ -OO)<sub>2</sub> Core by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub>,” *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  $\text{CO}_2$  and  $\text{CS}_2$  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  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}$  and  $\text{Ca}^-$ ," *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-NH<sub>3</sub>(1-1)及びAl-CH<sub>3</sub>CN(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)<sub>2</sub>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\* + CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> + Ar 反応と類似反応 Ar\* + CHCl<sub>3</sub> → CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup> + Cl + e<sup>-</sup> + 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CH<sub>3</sub>Cl分子のCl原子端で反応性が高く、CH<sub>3</sub>基端で反応性が低いことがわかった。そのことから、CH<sub>3</sub>ClのHOMO分子軌道3pπ<sub>z</sub>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CHCl<sub>3</sub>分子のCCl<sub>3</sub>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、CHCl<sub>3</sub>のHOMO分子軌道2a<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>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、H<sub>2</sub>以外にも、D<sub>2</sub>、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H<sub>2</sub>分子を表面に導入すると同時に、D<sub>2</sub>、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H<sub>2</sub>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D<sub>2</sub>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)<sub>2</sub> 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\* + CHCl<sub>3</sub> → CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup> + Cl + e<sup>-</sup> + 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(<sup>1</sup>D) with H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O Monomers and Clusters and the Intracomplex Reaction in N<sub>2</sub>O–X<sub>2</sub>O (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–N<sub>2</sub>O 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)<sub>2</sub>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-NH<sub>3</sub>やAl-CH<sub>3</sub>CNのクラスター構造決定に引き続いて、Al-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>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、 $\text{FeCO}$  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  $\text{PN}^+$  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  $\nu_3$  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– $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  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( $50\text{ cm}^{-1}$ )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NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O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、H<sub>2</sub>Oが少ない条件下においてはSO<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>Oが多くなるとH<sub>2</sub>O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SO<sub>2</sub>が酸化されてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生成することが判明した。この場合H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O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 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 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。<sup>195</sup>Pt(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<sup>13</sup>C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<sup>13</sup>C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