

3 . 研究系及び研究施設の現状

3-1 論文発表状況

3-1-1 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。

論文の発表状況

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
2000.9. ～ 2001.8.	2001	405	65

3-1-2 論文の引用状況

前節で示したように、分子研からは毎年多くの論文が発表されている。特に研究者の数を考慮に入れると、一人当たりの平均論文数はかなり多いと言えるであろう。それでは、これらの論文がどれくらい引用されているのか（すなわち、どれくらい他の研究者に影響を与えたか）という問題を考察するのが本節の目的である。

論文の引用数については、米国ISI社（The Institute for Scientific Information）¹⁾の引用統計データベースの中のNational Citation Report (for Japan)（NCR）という、所謂「日本の論文（著者の少なくとも1人が日本の研究機関に所属するもの）のデータベースに基づく調査が標準になりつつある。実は、1992年に米国の有力雑誌*Science*が「日本の科学」と称する特別企画を設けて、このISI社の1981年から1991年の間のデータベースに基づいた「日本の研究機関の研究活動の順位付けを行っており」²⁾それがこのような考察の最初の一つであろう。

最近の国内における同様の考察としては、例えば、文献3、4、5などがあるが、同じデータベースに基づく考察でも、何を強調するかで様々な異なる結果が得られる（統計の魔術とも言えようか）。例えば、文献5では、ハインパクト論文として、引用頻度の高い順に200論文までをリストアップし、その200のうち、該当研究機関の論文が何報含まれているかで、研究機関の順位付けをしているが、引用頻度が高いトップ200だけを考慮すると、非常に数が限られてしまい、多くの場合、ほんの数人の研究者の有名な論文だけが寄与することになる（有名な論文が出れば、その続報も引用件数からいうと、ヒット作になる可能性が高いからである）。よって、文献5の考察は、研究機関の評価というよりは、研究者個人個人の評価になっていると言える。例えば、文献5によると、物理学において、徳島の日亜化学工業が全国5位にランクされているが、これは、青色発光ダイオードの中村修二氏（現カリフォルニア大学教授）の個人的評価と言うべきであろう。

また、マスコミでは、以前から考察の対象とする学術雑誌を*Nature*や*Science*などの英国や米国の知名度の高い雑誌だけに限ることが多い。確かにこれらの雑誌は所謂インパクトファクター（その雑誌に掲載された論文の平均被引用回数）が非常に高く（例えば、*Nature*と*Science*の1999年のインパクトファクターはそれぞれ29.5と24.6であるが、*Bulletin of Chemical Society of Japan*と*Journal of Physical Society of Japan*のそれは、それぞれ1.5と2.1である）、質の高い論文が掲載されている可能性が高いと言える。しかし、学会誌ではなく商業誌であるため、一般読者の購読欲をそそるような、センセーショナルで意外性を重視する内容を要求しており、*Nature*に掲載後、追試ができずに消えて行った研究も多い。すなわち、玉石混淆なのである。更には、論文掲載の可否を決定する編集者が専門の査読者に論文を回さずに掲載を拒否することも多く、数少ない編集者の「趣味」に合わない論文はまず掲載不可能である（実際、重要な研究であるにも関わらず、編集者の好みの研究分野でない場合、*Nature*に論文が掲載されないことも多い）。それにもかかわらず、高いインパクトファクターから分かるように、国際的に読者の数が多く、これらの雑誌に論文が掲載されれば、その研究が広く知られる可能性が高くなるので、「自信作」をこれらの雑誌に投稿する研究者も多い。ところが、知名度の低い（インパクトファクターの低い）雑誌に掲載された論文の中でも質が非常に高いものが多数存在するのは周知のとおりである（重要な論文はどの雑誌に掲載されようが、いずれ多くの引用数を得ることになる。特に、最近では、科研費で海外出張もできるようになって、日本の研究者が海外で自分の研究を発表できる機会が大幅に増えたので、以前のように日本の英文誌に投稿しても海外の研究者に完全に無視されるという心配が少なくなったといえる）。よって、例えば、*Nature*と*Bulletin of Chemical Society of Japan*にそれぞれ引用数200の論文が掲載されたとすると、*Bulletin*の論文の方が（国際的な知名度を得るのに不利なことを考慮すると）むしろ質が高いと判断する研究者が多いであろう。議論が長くなったが、以上の理由により、掲載雑誌の数を極端に制限した考察は、多くの重要な論文を考慮からはずしてしまうことになり、不十分と言わざるを得ない。更には、*Nature*や*Science*のような欧米の有力雑誌数誌だけで研究の質を評価することは、我が国の科学行政上も好ましいものではない。このような評価を重視し出すと、日本の研究者が日本の雑誌に投稿することが益々少なくなってしまうからである。ある国の自然科学のレベルを議論する一つの指標として、有力な学術雑誌がその国から刊行されているかどうか考えられるが、このような

ことを続けていたら、いつまでたっても欧米に追いつけなくなってしまう。現在の我が国の自然科学の学術研究のレベルは、国際的に十分高い評価を受けているが、それは、欧米の雑誌に掲載された日本人の論文を基準に判断されていることである。このような事情から日本の雑誌に論文を投稿するより、欧米の雑誌に投稿する研究者が多く、日本の英文誌の学術雑誌としての評価がなかなか上がらないままである。よって、我が国の研究者は悪循環的に「不利な国際競争」を強いられていると言えるであろう。投稿された論文の査読者と掲載の可否の両方を決定する権限を持つ編集者は必然的に多くの場合その国の研究者がなるので、どうしても、有力誌を刊行する国の研究者が有利になってしまうからである。Natureなどに掲載可となるような「自信作」は、ぜひ我が国の英文雑誌に投稿することが奨励されるべきではないか。

一方、文献3 Aの考察は上のように雑誌間の「格差」は一切考慮に入れずに、欧米の雑誌も日本の英文誌も同等に扱うとともに、できるだけ多くの論文を対象としていて、統計的にも信頼性・客観性が高いものになっている。以下に、文献3の内容について詳しく解説したい。

文献3では、1981年1月から1997年6月までの16年半の間に、ISI社が厳選した雑誌（原則的に英文誌で、数は約6,400、そのうち自然科学分野では約3,600）に発表された、853,323件の「日本の論文」のうち、文献種別が article, note, proceedings である、737,039件の論文を調査対象としている（lettersが考慮からはずれているのは、その重要性を考えると問題である。lettersにだけ投稿して、本論文を出さない場合も多いからである。また、proceedingsは*Proceedings of National Academy of Sciences USA*という雑誌を除いて、多くの場合オリジナル論文ではなく、国際会議の会議録が掲載されるので、articleやlettersに比べて重要性が落ちるとともに、ほとんど引用されないことが多い。むしろ、考慮からはずすべきかもしれない。これらは、文献3のような調査の今後の検討課題と言えよう）。そして、文献3では、これらの論文の所属機関を大学・企業・その他の3つのセクターに分類した。ここで、「大学セクター」は4年制大学、大学院大学、大学共同利用機関、短期大学、高等専門学校、高等学校などの教育機関を含む（特に、532大学と17の大学共同利用機関が含まれている）。また、「その他セクター」は、基本的に旧文部省以外の官公セクターであり、国公立試験研究機関、特殊法人・財団法人の研究所や大学付属病院以外の病院、その他の公的団体等が含まれる。文献3では、特に大学セクターの論文589,472件の調査結果を中心に紹介している。ところで、対象としている期間が1997年まででは、少し古いのではないかと思う人があっても知れない。しかし、論文が発表されてから引用され出すまで、普通数年の時差があるので、この期間はむしろ適切であると言える。

研究機関の研究活動の評価は何を元にするかは、議論の余地があるが、文献3では、研究機関毎の「論文数」と「引用度」（論文1報当たりの平均被引用回数）を採用した。しかし、論文数は研究者の数が多ければ多くなるのは当然であり、また、意味のない論文を数多く書いても評価されないことを考えるとあまり良い指標とは言えない。一方、後者の引用度は、論文が他の研究者にどれくらい影響を与えたかを示すものであり、「論文の質を示す（完璧とは言えないまでも、現在考えられる）最も客観的で厳密な指標」と言うことができるであろう（完璧とは言えないというのは、例えばこの数字には同業者の数が考慮に入られていないという問題がある。同業者が多ければ引用度が高くなるのは当然である）。勿論、論文数が多いということも研究が活発に行われていることの一つの指標にはなり得る。すなわち、全論文数はその研究機関の研究者の数に依存するので、あまり意味がないが、研究者1人当たりの平均論文数（全論文数をその機関の（例えば、助手以上の）研究者の数で割ったもの）は重要な指標のひとつになる。しかし、文献3では全論文数と引用度だけが扱われていて、この量は考慮されていない。よって、ここでは、論文の引用度に基づいた、大学等の研究活動の評価に話を絞る。

文献3では、理工系、生物・医学系、人文・社会系の3系26分野について、引用度の詳しい解析を行っているが、分子研に關係する化学と物理学の分野における15位までの結果を表1と表2にまとめた。ここでは、それぞれの分野において、論文数上位30機関の論文引用度をランク付けしている（文献3の表4がそうしているからである）。化学では分子研が圧倒的に全国第1位、物理学でも僅差で第1位であることが判明した。

なお、岡崎国立共同研究機構には分子科学研究所の他に、基礎生物学研究所と生理学研究所という2つの研究所が存在するが、これらの2研究所が関係する生物学・生化学、神経科学、植物学・動物学の3分野においても、岡崎国立共同研究機構が、全国第1位にランクされている(文献3の表4参照)ことを付言する。

表1をもう一度良く見てみよう。化学の分野では、分子研が2位に4.5ポイントの差をつけているのに対し、2位から15位までの間に3.0ポイントの差しかないことに注目されたい。この数字は重く受け止める必要がある。そして、なぜ分子研がこれ程までに研究活動が活発なのかという問いに真剣に答えなければならない。これについては、文献6が参考になるので、それをここで引用する。「全ての教官、教授・助教授・助手の採用は公募で行っています。また助手から助教授、助教授から教授への内部昇進は実質的に禁止されています。(中略)おそらくここほど人事の流動性の高いところはないでしょう。日本一だと思います。(中略)このスタッフはプロモーションのためには外に出なくてはならない。外へ出るのは、日本の場合どうしても閉鎖的ですから、なかなかそう簡単ではありません。その競争に打ち勝って出ていかなくてはなりません。(中略)このような実績がよく知られているので、また全国から優秀な人が多数応募してくる。その中から一番よい者を選ぶということで循環がとてうまくいっているのです。」⁹⁾すなわち、分子研の非常に活発な研究活動を保証するものは、実は、その厳しい人事政策にあったのである(分子研の人事政策の詳細については、例えば、文献7を参照されたい)。

勿論、分子研は研究所なので、研究環境が良い。また、大学と違って学生の教育に多くの時間をとられることなく、研究に没頭できるというメリットがあり、単純には大学と比較できないところがある。しかし、大きな大学には優秀な大学院生が多いのに対し、分子研では学生数そのものが少なく不利な点もあり、また、大学共同利用機関は他にもたくさんあるのに、なぜ分子研なのかという問いがどうしても残るのである。そこで、文献6と7を参考にしながら、分子研が1975年の創設以来ずっとやってきたことを以下にまとめた。

表1 日本の大学等の分野別論文引用度
分野:化学(1981—1997)

順位	大学等	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	15.1
2	京都大学	10.6
3	東京大学	10.2
4	名古屋大学	10.0
5	大阪大学	9.4
6	東京工業大学	9.3
7	大阪市立大学	9.2
8	九州大学、東京薬科大学	8.6
10	東北大学、北海道大学	8.4
12	東京都立大学	8.2
13	広島大学	8.1
14	早稲田大学	7.7
15	金沢大学、慶應義塾大学	7.6

表2 日本の大学等の分野別論文引用度
分野:物理学(1981—1997)

順位	大学等	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	11.1
2	東京大学	10.5
3	高エネルギー物理学研究所	9.8
4	京都大学、筑波大学	8.7
6	東北大学	8.0
7	東京工業大学、新潟大学	7.7
9	大阪大学、神戸大学、広島大学	7.6
12	名古屋大学	7.2
13	東京農工大学	6.9
14	九州大学	6.8
15	東京都立大学	6.7

- (a)公募による公正な教官採用人事
- (b)教官の内部昇進の禁止
- (c)講座制を廃止して 教授と助教授を独立にする
- (d)学生は学部教育を受けた大学と同じ大学の大学院には進学させない

(a)の重要性については自明であろう。しかし、これがうまく機能するには、人事委員会のよほどしっかりした取り組みが必要になる。すなわち、幅広い候補者の中から最善の人材を見抜く、人事委員会の眼力が問われることになるわけである。ちなみに、日本の有力大学の教官の多くは、母校（大学または大学院の出身校）の教官になっている。確かに、元学生であった研究者については、どういう人材であるかの豊富な知見があるわけで、採用する側にとっては「当たりはずれ」が少ないという安心感がある。しかし、このような消極的な「守りの人事」は国際的には通用しない。ホームページを検索することによって、海外の超一流とされる大学の例を見てみよう。例えば、スタンフォード大学では、化学科と物理学科において、母校の教員になっているのは、それぞれ25人中1人と34人中7人である。彼らが優秀な人材発掘に如何に努力しているかが分かるであろう。我々は研究者であるとともに教育者であるので、日本語で講義ができる必要があり、必然的に日本人が採用されることが多くなるが、日本には多くの大学があるわけであり、教官の出身大学に極端な偏りがある所は、安易な人事をしているという批判を免れ得ない。さて、(b)と(d)については、せっかく育てた人材を失うことになり、一見デメリットのように思われるが、長い目で見ると、それぞれ教官と学生の流動性を大幅に高めることになるので（移動する方もしない方も）研究機関全体の日常の交流関係に新鮮味と刺激を与え、活性化するという効果が期待できる。何十年もほとんど同じメンバーで活動する組織というものば、老化現象を避けられないのである。それでは、このような問題を解決するため、(b)の代わりに、教授や助教授にまで任期を設けようという意見もある（確かに、分子研でも助手には6年の任期を課している）。しかし、それはぜひとも避けなければならないと考える。研究というものは何年何月までにこれだけのことをやるというように予定通りに行くものではないからである。もし、予定通りに進む研究があるとしたら、それは、多くの場合、既に確立した手法によるルーチンワークの仕事であり、それからは偉大な結果は期待できない。独創的で質の高い研究というものは予想外の発見によることが多いのであり、うまく行く可能性が低いと思われても、失敗のリスクを敢えておかしながら挑戦することによって、初めて出てくるものである。ところが、任期を設けて、いついつまでに他の研究機関へ出ていけということになると、成功するかどうかわからないような野心的な問題に取り組むような冒険は許されなくなるのである。更に、(b)については、分子研の立場として文献⁷を引用させて頂く。「内部昇進の禁止については、国外の識者から時折『厳し過ぎるのではないか』『優れた若手をみすみす手放すことはないではないか』といった意見を頂くことがある。しかし、我々は安易な妥協で『元の木阿弥』になることのないように基本原則を堅持し頑張っている。若い優れた人材を採用し、育て、日本全国に送り出し、その人達が新しい分子科学を作り上げ日本の研究体制をも斬新なものに変革して新しい21世紀の日本を構築して行ってくれることこそが我々が願うところであり、実際かなりその実績を上げてきているのではないかと自負している。」⁷⁾次に、(c)の重要性については、ノーベル賞受賞者の受賞対象となった研究が40歳までに（一般的に助教授の年代に）取り組んだ仕事が多いという事実から明らかであろう。また、(d)については、分子研は総合研究大学院大学の基盤研究機関として、博士課程のみの大学院教育を担っているので、自動的に100パーセント実施していることになる（それで、分子研の政策として重視されてきたわけではないが、特に米国において、その重要性が強調されている）。

これらの制度が他の研究機関でどのくらい実施または推奨されているかを考えてみる。(b)については、ドイツの多くの大学がそうしている。また、(c)と(d)についてはアメリカの多くの大学がそうしている。国内においては、まず(b)と(d)にいたっては、皆無と言ってもいい程、ほとんどの研究機関で実施されていない。次に(c)については、物理学の分野では実質上採用しているところが少なくないが、化学の分野では極めて稀少である。いずれにせよ、上の4項目全てを採用しているのは、世界広しと言えども、我々の知

る限り、分子研だけである。よって、この制度を「分子研方式」と呼ぶことにする。我が国の大学等の研究活動を活発にするには、分子研方式を全国に広めることが重要だと考える次第である。特に、(b)と(d)については、全国の大学が一斉に実行することにより、大きな相乗効果が得られるであろう。

最後に、現在分子研でも実施されていないが、研究活動を更に活発にするために、分子研方式にもう一つ追加するとしたら、

(e)全ての教官に6年に一度、サバティカルイヤーを取る権利を与える

が考えられる。これは欧米の大学では当然のように古くから実施されてきたことであるが、我が国の研究機関で採用しているところは極めて少ない。サバティカルイヤーの効用については、以下の22歳のモーツァルトが父親宛に書いた手紙を引用すれば十分と考える。「旅をしない人間は、少なくとも芸術や学問にたずさわる者は、みじめな人間です！そして大司教が2年に1度旅をすることを許してくれないなら、僕はどうしても契約を受諾するわけに行かないと、確言します。」⁸⁾マンネリ化からの脱出、新しい同業者との出会い、新しい情報源の開発等のために、すなわち、創造力を維持するために、天才モーツァルトでさえ、時々環境を変える必要があったのである。況や非天才の研究者をや。

(分子基礎理論第一研究部門 岡本祐幸 記)

参考文献

1. <http://www.isinet.com/>
2. A. Anderson *et al.*, "Science in Japan," *Science* **258**, 561 (1992).
3. 根岸正光、孫媛、山下泰弘、西澤正巳、柿沼澄男, 「我が国の大学の論文数と引用数——ISI引用統計データベースによる統計調査」, *学術月報* **Vol. 53**, No. 3, 258 (2000).
4. 根岸正光、山崎茂明(編著), 「研究評価」, (丸善, 2001).
5. *現代化学* **No. 365**, 8月号, 36 (2001).
6. 伊藤光男, 「世界の歴史に無い研究機構に発展」, *文部科学教育通信* **Vol. 1**, No. 3, 20 (2000).
7. 中村宏樹, 「分子科学研究所における研究者の流動性」, *学術月報* **Vol. 51**, No. 9, 919 (1998).
8. 柴田治三郎(編訳), 「モーツァルトの手紙(上)」(岩波文庫, 1980) p. 183.

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂 (教授)*)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子の設計と反応
- b) 分子の立体的な形と大きさを利用した分子設計と反応
- c) ナノスケールでの分子設計理論と計算システム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 周期表には利用できる元素は80種類以上もあり、これらの組み合わせは多種多様な機能電子系の宝庫で無限の可能性を秘めている。炭素に代表されるように、安定な多重結合を容易に形成できることは第2周期元素の特性であるが、高周期の元素は多重結合(特に三重結合)を形成しないと考えられていた。(i) $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ ($\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{-Pr}_3)_2$)のX線構造解析によると、Ga-Ga結合距離は記録的に短い値を示すので、ガリウム原子の初めての三重結合例として世界中で大きな話題となったが、系統的な理論研究により結合の本性を解明することに成功した。(ii) かさ高い置換基を導入することにより、典型元素化学で最近の大きな関心であるケイ素-ケイ素三重結合をもつ安定な分子設計の理論予測をした。同様な予測をゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合やスズ-スズ三重結合でもおこない合成実験への重要な指針を与えた。(iii) 小員環に取りこめられたケイ素-ケイ素二重結合とゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合の特異な構造と反応を実験と共同して明らかにした。(iv) ポリフィリン骨格に閉じ込められた超原子価結合を明らかにした。
- b) 中空の球状構造をもつフラーレンは、炭素ナノ素材としてばかりでなく内部に原子や分子を取り込むホスト分子としても有用である。特に、金属原子を内包したフラーレンは新しい機能分子として注目されている。(i) フラーレンの光誘導によりビスシリル化およびビスゲルミル化の高選択的反応を明らかにした。(ii) フラーレン化学において長年の課題であった $\text{La}@\text{C}_{82}$ 異性体および $\text{Pr}@\text{C}_{82}$ 異性体の構造を初めて解明して電子特性を明らかにした。同様な研究を $\text{Ca}@\text{C}_{82}$ や $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ でも行なった。(iii) 4原子クラスター $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N}$ ($n = 0-3$)を内包する $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N}@\text{C}_{80}$ の構造と電子状態を系統的に明らかにして、内部回転の動的挙動と生成機構を解明した。(iv) これまでに確立されてきた孤立五員環則を破る $\text{Mg}@\text{C}_{72}$ の構造探索を行なった。(v) 金属内包フラーレンは、空フラーレンと同様に安定な誘導体に化学変換できることを実験と共同して明らかにした。(vi) フラーレンに類似した多環状の球状構造をもつ新しい分子の空孔への銅、銀、金イオンの取り込みを明らかにした。
- c) 望む構造、物性、機能をもつナノ分子を自由にデザインして組み立てるために有用な分子理論と計算システムの開発をめざしている。

B-1) 学術論文

- Y. SASAKI, M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO and Y. NAKADAIRA**, "Photoinduced Electron-Transfer Reactions between C₆₀ and Cyclic Disiliranes (c-R₂Si-X-SiR₂; X = SiR₂, CH₂, O, NPh, S)," *Heterocycles* **54**, 777 (2001).
- K. KOBAYASHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, "Do Bulky Aryl Groups Make Stable Silicon-Silicon Triple Bonds Synthetically Accessible?" *Organometallics* **20**, 234 (2001).
- K. KUBOZONO, Y. TAKABAYSHI, S. KASHINO, M. KONDO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, S. EMURA and K. YAMAMOTO**, "Structure of La₂@C₈₀ Studied by La K-edge XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **335**, 163 (2001).
- T. YOSHIDA, Y. KUWATANI, K. HARA, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, M. IYODA and S. NAGASE**, "Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Complexes of All-Z-Tribenzo[12]annulene," *Tetrahedron Lett.* **42**, 53 (2001).
- T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, "Structural Determination of the La@C₈₂ Isomer," *J. Phys. Chem. B* **105**, 2971 (2001).
- N. TAKAGI, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, "Ga-Ga Multiple Bond in Na₂[Ar*GaGaAr*] (Ar* = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-*i*-Pr₃)₂)," *Organometallics* **20**, 1646 (2001).
- S. HINO, K. UMISHIMA, K. IWASAKI, M. AOKI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. J. S. DENNIS, T. NAKANE and H. SHINOHARA**, "Ultraviolet Photoelectron Spectra of Metallofullerenes: Two Ca@C₈₂ Isomers," *Chem. Phys. Lett.* **337**, 65 (2001).
- H. INOUE, H. YAMAGUCHI, S. IWAMATSU, T. UOZAKI, T. SUZUKI, T. AKASAKA, S. NAGASE and S. MURATA**, "Photooxygenative Partial Ring Cleavage of Bis(fulleroid): Synthesis of a Novel Fullerene Derivative with a 1,2-membered Ring," *Tetrahedron Lett.* **42**, 895 (2001).
- Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Metal-Free Bis-Silylation and Bis-Germylation: C₆₀-Sensitized Reaction of Unsaturated Compounds with Disilirane and Digermirane," *Recent Res. Devel. Organic Chem.* **5**, 151 (2001).
- Z. SLANINA, X. ZHAO, X. GRABULEDA, M. OZAWA, F. UHLIK, P. IVANOV, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Mg@C₇₂ MNDO/d Evaluation of the Isomeric Composition," *J. Mol. Graphics Mod.* (a special issue for Prof. Osawa) **19**, 252 (2001).
- K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE**, "Theoretical Study of Endohedral Metallofullerenes: Sc_{3-n}La_nN@C₈₀ (n = 0–3)," *J. Comput. Chem.* (a special issue for Prof. Schleyer) **22**, 1353 (2001).
- K. -Y. AKIBA, R. NADANO, W. SATOH, Y. YAMAMOTO, S. NAGASE, Z. OU, X. TAN and K. M. KADISH**, "Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of Hypervalent Phosphorus (V) Octaethylporphyrins and Theoretical Analysis of the Nature of the PO Bond in P(OEP)(CH₂CH₃)(O)," *Inorg. Chem.* **40**, 5553 (2001).
- M. ICHINOHE, Y. ARAI, A. SEKIGUCHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, "A New Approach to the Synthesis of Unsymmetrical Disilenes and Germasilene: Unusual ²⁹Si NMR Chemical Shifts and Regiospecific Methanol Addition," *Organometallics* **20**, 4141 (2001).

M. IYODA, K. NAKAO, T. KONDO, Y. KUWATANI, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, K. FUKAMI and S. NAGASE, “[6.6](1,8)Naphthalenophane Containing 2,2’-bithienyl-5,5’-ylene Bridges,” *Tetrahedron Lett.* **42**, 6869 (2001).

N. TAKAGI and S. NAGASE, “A Silicon-Silicon Triple Bond Surrounded by Bulky Terphenyl Groups,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 966 (2001).

A. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. NIINO, T. AKASAKA, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Photochemical Cycloaddition of C_{78} with Disilirane,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 974 (2001).

M. KIMURA and S. NAGASE, “The Quest of Stable Silanones. Substituent Effects,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1098 (2001).

N. TAKAGI and S. NAGASE, “Substituent Effects on Germanium-Germanium and Tin-Tin Triple Bonds,” *Organometallics* **20**, 5498 (2001).

M. IYODA, M. HASEGAWA, Y. KUWATANI, H. NISHIKAWA, K. FUKAMI, S. NAGASE and G. YAMAMOTO, “Effects of Molecular Association in the Radical-Cations of 1,8-Bis(ethylenedithiotetrathiafulvalenyl)naphthalene,” *Chem. Lett.* 1146 (2001).

K. GOTO, Y. HINO, Y. TAKAHASHI, T. KAWASHIMA, G. YAMAMOTO, N. TAKAGI and S. NAGASE, “Synthesis, Structure, and Reactions of the First Stable Aromatic S-Nitrosothiol Bearing a Novel Dendrimer-type Steric Protection Group,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1204 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE, “Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of $Sc_{3-n}Ln_nN@C_{80}$ ($n = 0-3$),” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 313-322 (2001).

T. AKASAKA, T. WAKAHARA, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH, “Chemistry of Endohedral Metallofullerene Ions: Structural Determination of the $La@C_{82}$ Isomer,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 323-331 (2001).

Z. SLANINA, X. ZHAO, F. UHLIK, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and L. ADAMOWICZ, “ $Mg@C_{72}$ Endohedrals: MNDO/d Computations of the Isomeric Composition,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 332-340 (2001).

B-3) 総説、著書

若原孝次、赤坂 健、小林 郁、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン化学の最前線——常磁性から反磁性へ」, 化学 **56**, 60-61 (2001).

B-4) 招待講演

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Structures and Electronic Properties of $\text{Sc}_n\text{La}_{3-n}\text{N@C}_{80}$. A Theoretical Study,” The 199th Electrochemical Society, Washington DC (U. S. A.), March 2001.

S. NAGASE, “Triple Bonds between Heavier Group 14 Elements. A Theoretical Approach,” The 10th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Tsukuba (Japan), June 2001.

永瀬 茂, 「分子の設計と反応の理論と計算——実験とのインタープレイ」, 第33回構造有機化学若手の会夏の学校, 京都, 2001年7月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC 世界理論化学学会 委員.

化学技術戦略推進機構計算化学分科委員.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

第12回有機ケイ素化学国際会議組織委員.

第15回リン化学国際会議組織委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editors.

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究実施グループ, 研究計画代表者.

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科, 「応用化学特論第3」, 2001年7月.

千葉大学理学部化学科, 「計算機有機化学」, 2001年9月.

C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において、分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために、炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用することが重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので、形状の違いにより電子、光、磁気特性ばかりでなく、空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論とコンピューターシミュレーション法を確立し、高い分子認識能をもつナノ分子カプセル、機能性超分子、疑似タンパク質、デンドリマーおよび伝導性共役高分子を開発する。現在の量子化学的手法は、小さな分子の設計や構造、電子状態、反応を精度よく取り扱えるが、ナノスケールでの取り扱いには進展が望まれている。

* 2001年4月1日着任

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では、非ボルツマン的な重み因子に基づいて、ポテンシャルエネルギー空間上の酔歩を実現することによって、エネルギー極小状態に留まるのを避ける。この手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。拡張アンサンブル法の代表的な例がマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)と焼き戻し法(simulated tempering)であるが、これらの二手法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。

昨年度には、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、レベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた(TIP3Pの水分子を陽に取り入れた)拡張アンサンブルシミュレーションをアミノ酸数十個の小ペプチド系にこれらの新手法を適用することによって、新手法の有効性を確かめたところ、確かに、従来の拡張アンサンブル法より、有効であることが示された。

- 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。

本年度は、昨年度のLi₆クラスターの計算に続いて、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、Li₈クラスターのエネルギー最適化を行った。また、強い一次相転移を示すスピン系である、二次元10状態Potts模型のシミュレーションも行った。一次相転移系ではレプリカ交換法はうまく働かないことが知られているが、我々の新手法はこのような系でも有効なことが示せた。

B-1) 学術論文

Y. ISHIKAWA, Y. SUGITA, T. NISHIKAWA and Y. OKAMOTO, “Ab Initio Replica-Exchange Monte Carlo Method for Cluster Studies,” *Chem. Phys. Lett.* **333**, 199 (2001).

T. OKABE, M. KAWATA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “Replica-Exchange Monte Carlo Method for the Isobaric-Isothermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **335**, 435 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Solvent Effects on Conformational Stability of Peptides: RISM Analyses,” *J. Mol. Liq.* **90**, 195-204 (2001).

Y. OKAMOTO, “Protein Folding Simulations and Structure Predictions,” *Comput. Phys. Commun.* **142**, 55-63 (2001).

B-3) 総説、著書

S. ABE and Y. OKAMOTO, Eds., *Lecture Notes in Physics: Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*, Springer-Verlag, pp. 1-277 (2001).

岡本祐幸, 「計算機シミュレーションによるポストゲノム解析」, 特集「ゲノム・生命・コンピュータ:ゲノム情報理学の創成」内, *Computer Today* **101**, 66-73 (2001).

なお、本原稿は以下に再録。

「生命情報科学の拡がり:ヒトゲノム計画後の分子・情報・生命」別冊・数理科学 pp. 54-59 (2001).

岡本祐幸, 「生命現象に計算化学がどこまで迫れるか」, 先端ウォッチング調査「21世紀の化学の潮流を探る」内, *理論化学・計算化学の挑戦*, 日本化学会, 65-70 (2001).

木下正弘、岡本祐幸、平田文男, 「水中およびアルコール中におけるペプチドの立体構造解析」, *蛋白質 核酸 酵素* **46**, 713-718 (2001).

Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulated Annealing in Protein Folding,” in *Encyclopedia of Optimization Vol. III*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 425-439 (2001).

U. H. E. HANSMANN and Y. OKAMOTO, “Protein Folding: Generalized-Ensemble Algorithms in Protein Folding,” in *Encyclopedia of Optimization Vol. IV*, C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Eds., Kluwer Academic, pp. 392-401(2001).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Algorithms for Molecular Simulations of Biopolymers,” *Biopolymers (Pept. Sci.)* **60**, 96-123 (2001).

杉田有治、光武垂代理、岡本祐幸, 「拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション」, *日本物理学会誌* **56**, 591-599 (2001).

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」, 特集「ゲノムサイエンスの新地平:30億文字の生命設計図を探る」内, *数理科学* **458**, 36-43 (2001).

B-4) 招待講演

岡本祐幸,「生体分子系の大規模シミュレーション」,第4回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム,土岐,2001年2月.

岡本祐幸,「バイオ分野での計算科学シミュレーションへの期待」,次世代型計算科学ソフトウェアに関するシンポジウム「ナノサイエンス&テクノロジーにおける新しい計算科学シミュレーションを考える」,東京,2001年2月.

岡本祐幸,「計算化学としての生体分子シミュレーション」,日本化学会春季年会イブニングセッション先端ウォッチング「理論化学・計算化学の挑戦」,神戸,2001年3月.

Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Simulations of Spin Systems and Protein Systems,” STATPHYS21 Satellite Conference: Challenges in Computational Statistical Physics in the 21st Century, Athens (U.S.A.), July 2001.

岡本祐幸,「スピン系と生体分子系の拡張アンサンブルシミュレーション」,慶應義塾大学理工学部セミナー,横浜,2001年10月.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの拡張アンサンブルシミュレーション」,早稲田大学タンパク質立体構造の理論的研究討論会,東京,2001年11月.

杉田有治,「レプリカ交換法の拡張と溶液中の蛋白質折れ畳み問題への応用」,JBIRCセミナー,東京,2001年11月.

杉田有治,「拡張アンサンブル法の開発と蛋白質折れ畳み問題への応用」,第5回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム,土岐,2001年12月.

Y. SUGITA, “Generalized-Ensemble Algorithms for Protein Folding in Solution,” Asian Joint Workshop for Protein Informatics, Osaka (Japan), December 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員・委員

岡本祐幸,日本生物物理学会 会誌編集委員会委員 (2001-).

学術雑誌編集委員

Journal of Molecular Graphics and Modelling, International Editorial Board (1998-2000).

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

京都大学化学研究所,「拡張アンサンブル法による分子シミュレーション」,2001年2月8-9日.

C) 研究活動の課題と展望

昨年開発した新しい拡張アンサンブル法(特に、レプリカ交換マルチカノニカル法とマルチカノニカルレプリカ交換法)を小ペプチド系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を調べているが、この判定は後少しで終了するところまで来ている。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り、我々の新手法の開発によって、初めて現実的な問題になったと言

えるであろう。もし、この判定の結果が可ならば、後は計算時間をどんどんつぎ込むことによって、いろいろな蛋白質の立体構造予測が可能になるであろう。もし、この判定の結果が非ならば、より精度の高いエネルギー関数を独自に開発する必要がある出てくることになる。

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: 我々独自の理論的手法を用いて、実際の化学現象にとって重要な電子状態の変化するいわゆる電子的非断熱反応の量子動力学機構解明の研究を始めた。手法としては、超球楕円座標とR-行列伝播法を用いている。今までに行ってきた電子的に断熱な反応の研究に用いていた手法やプログラムを拡張・改善している。後述するが、将来、大きな反応系にも適用出来る様に半古典力学的な理論の開発をも進めているが、量子力学的厳密計算はその有効性を調べる為の基準とすることを目的としている。そこで、先ず、 DH_2^+ 系の研究から始めた。 χ (全角運動量) がゼロの場合の計算を既に終え、一般の場合への拡張を進めている。ポテンシャルエネルギー曲面は2枚が関与しており、基底状態には深い井戸が存在する。この井戸の為に断熱的な反応はほぼ統計的に進行するが、非断熱反応は統計性から大きくずれ非断熱遷移の動力学への影響が顕著に現れる。現在、 $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 系の研究も始めている。熱反応速度定数などを評価する時には、反応物や生成物の内部状態には頓着せずに反応が起こったかどうかを表す全反応確率(初期及び終内部状態に関する和をとったもの)が重要な物理量になる。この場合には、散乱行列からではなく直接これを評価する理論が重要になる。我々は、Millerらの理論に存在する不定性などの問題を含まない確実な理論を構築した。さらに、グリーン関数の安定した新しい評価法やR-行列伝播の新しい方法などをも開発して、計算の効率を上げる努力をしている。
- b) Zhu-Nakamura理論に基づく半古典動力学理論の開発: 電子状態変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学はともに量子力学的に扱うことは出来ない。そこで、有効な半古典力学的な理論を開発する必要がある。ポテンシャルエネルギー曲面上の動力学を古典軌道で記述し、非断熱遷移をZhu-Nakamura理論で扱う方法が最も有効であると考えられる。最も簡単な手法は、いわゆるTSH(Trajectory Surface Hopping)法に我々の理論を組み込むものである。3次元の DH_2^+ 系でこの計算を行い、我々の理論が大変よく働くことを証明した。Landau-Zener公式を用いたのでは、驚くべきことに、初期の振動状態が高い時や全エネルギーが大きい時でも、正しい結果を再現出来ないことが分かった。つまり、3次元以上の現実的な高次元系では、Landau-Zener公式では扱うことの出来ない古典的に許されない遷移が極めて重要な役割を演じることが分かった。しかも、Zhu-Nakamura理論を使うことによってこれが見事に解決される。ただし、以上の取り扱いでは位相の効果が無視されている。これをさらに改良するには、IVR(Initial Value

Representation) 半古典理論に位相をも含めたZhu-Nakamura理論を組み込めば良い。また、化学動力学で広く現れる円錐交差型の問題にも理論の適用を進めて行くことが必要である。これによって、大きな化学・生物系の取り扱いも可能になると考えている。

- c) 分子過程制御の理論:我々は、いわゆる光の衣を着た状態の間の非断熱遷移がレーザーによる分子過程制御にとって極めて基本的で重要であるという観点から、新しい理論を提唱してきた(Teranishi-Nakamura理論)。しかし、この理論で要求されるレーザーパラメーターの周期的掃引が実験的に実現しにくいことから、我々は新たに、線形チャープパルス列によって等価なことが出来ることを示し定式化をも行った。この理論に基づく色々な過程の研究を、実験家との協力をも目指して進めている。近接準位内の特定準位を選択的に効率良く励起する方法や、分子の電子励起状態を高効率で励起する方法などの研究を行った。将来は、多次元系への応用をも視野に入れた研究を行う。また、非断熱トンネル型遷移における完全反射現象を利用した制御の研究も進めている。
- d) 多次元トンネルの理論:最も典型的な量子効果であるトンネル現象の多次元理論は依然として完全ではない。我々は最近、インスタントン理論に基づいて任意の多次元二重井戸系において容易にエネルギー分裂を計算することの出来る手法を開発した。それは、周期軌道を効率良く見出す方法とそのまわりの量子効果を取り入れる手法とからなっている。3次元のHO₂分子と21次元のマロンアルデヒド分子のプロトン移動に適用しその威力を示した。現在、量子化学者との協力により、マロンアルデヒドの正確なポテンシャルを用いた計算を実行している。さらに、理論をトンネルによる崩壊過程へと拡張する予定である。
- e) 非断熱遷移基礎理論の拡充:具体的過程にとって最も重要なポテンシャル交差による非断熱遷移に対しては、既に述べた通り、完全解としてのZhu-Nakamura理論を完成しているが、その他の型の遷移に対する解析的理論の構築をも目指している。最近の成果は、漸近領域で縮重しているポテンシャルの間の遷移に対する理論である。

B-1) 学術論文

G. MIL'NIKOV, H. NAKAMURA and J. HORACEK, "Stable and Efficient Evaluation of Green's Function in Scattering," *Comp. Phys. Commun.* **135**, 278 (2001).

O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA, "Cumulative reaction Probability and Reaction Eigenprobabilities from Time-Independent Quantum Scattering Theory," *Phys. Rev. A* **63**, 0402707 (2001).

V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA, "Nonadiabatic dynamics: Transitions between asymptotically degenerate states," *Phys. Rev. A* **63**, 052710 (2001).

C. ZHU, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, "New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory," *J. Chem. Phys.* **115**, 3031 (2001).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Practical Implementation of the Instanton Theory for the Ground State Tunneling Splitting," *J. Chem. Phys.* **115**, 6881 (2001).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Use of Diabatic Basis in the Adiabatic by Sector R-Matrix Propagation Method in Time-Independent Reactive Scattering Calculations," *Comp. Phys. Commun.* **140**, 381 (2001).

B-3) 総説、著書

C. ZHU, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions due to Curve Crossings: Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems and Their Applications," *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127-233 (2001).

Y. TERANISHI, K. NAGAYA and H. NAKAMURA, “New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers,” in *Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics*, R. J. Gordon and Y. Fujimura, Eds., World Scientific, pp. 215-227 (2001).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Quantum and Semiclassical Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions,” Workshop on Quantum Reaction Dynamics, Pasadena (U. S. A.), January 2001.

H. NAKAMURA, “Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation,” American Chemical Society Symposium, Chicago (U. S. A.), August 2001.

中村宏樹, 「化学反応動力学——その根本性と発展性」, 立体反応ダイナミクス研究会, 2001年5月.

中村宏樹, 「反応動力学理論の現状——反応速度との関わりにおいて」, 新化学発展協会, 2001年8月.

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(1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAQ (原子衝突物理学国際会議) 第9回組織委員長担当(1979).

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

ICPEAQ (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).

文部科学省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-1995, 1998-).

学術雑誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Executive Editor (2001-).

科学研究費の研究代表者等

重点領域研究班長(1992-1995).

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

ウォルター大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月-.

名古屋大学大学院理学系, 2001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) 多次元分光法による溶液分子の振動モード解析の研究
- b) 熱浴の非線形相互作用が光学過程や電子移動反応過程に及ぼす影響の研究
- c) フラストレーションのある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) 溶液の分子間振動を対象とした2次元ラマン、溶液内分子の分子内振動を対象とした2次元赤外の2種類2次元分光法が近年確立し、2次元分光のスペクトル解析理論の必要性がますます高まってきた。2次元分光の発展は、MDや分子液体論の理論的研究も喚起し始めている。2次元分光法は系の微細な違いを鋭敏に捕らえる分光技術であるが、理論の構築は困難であり未知な問題も多い。我々はこれまで系の不均一性、非調和性、モード結合等、構造的なものを中心に研究を行ってきたが、本年度は波束の運動等、動力学的性質を2次元分光で観測する事を中心に研究を行った。具体的には化学結合の切断や、光励起により非平衡状態となった波束の緩和の観測や、トンネル化学反応系、回転運動系の研究を行った。
- b) 化学反応や電子移動反応等の解析には、通常、熱浴と系の相互作用が線形に結合したブラウン運動モデルがよく用いられる。しかし熱浴と系の相互作用は一般には非線形であり、この寄与が電子移動反応率や、分光スペクトル等にもどう影響するかは、重要な問題であるのに研究例が少ない。本研究では、熱浴の非線形相互作用を、有色なノイズに対して取り扱える新しいタイプの量子フォッカー・プランク方程式を導出し、それを用いて電子移動反応や赤外吸収スペクトルに及ぼす非線形相互作用の影響を調べた。分光学的な分類では、通常の線形結合はエネルギー緩和、非線形結合は位相緩和に対応しており、非線形相互作用モデルはノイズ揺動が遅い場合に不均一広がり描像を持つ。このような場合について、電子移動反応率におけるマーカス・パラボラからのずれ等、興味深い多くの現象が見い出された。
- c) 極性溶媒中の分極分子のようなフラストレーションのある系のエネルギー・ランドスケープを、モンテカルロ・シミュレーションを行う事により研究した。モデルとしては荷電粒子と、それを取り囲む配向が内側と外側の2つしかとらない溶媒分子(スピン)を考えた。温度により周りの溶媒分子がどのように相転移するかを、エネルギー分布等を通して調べ、オンサガーによって予想された逆スノー・ボールと呼ばれる現象が、溶媒と荷電粒子の相互作用が小さい場合のみ起こる等、いくつかの新しい知見を得た。平衡的なエネルギー・ランドスケープに加え、動的な振る舞いについても考察した。

B-1) 学術論文

K. OKUMURA, D. M. JONAS and Y. TANIMURA, "Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **266**, 237 (2001).

T. KATO and Y. TANIMURA, "Multi-dimensional vibrational spectroscopy measured from different phase-matching conditions," *Chem. Phys. Lett.* **341**, 329 (2001).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Biorthogonal approach for explicitly correlated calculations using the transcorrelated Hamiltonian,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1167 (2001).

O. HINO, Y. TANIMURA and S. TEN-NO, “Nonequilibrium initial conditions of a Brownian oscillator system observed by two-dimensional spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **115**, 7865 (2001).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Nonequilibrium initial conditions of a Brownian oscillator system observed by two-dimensional spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **115**, 2267 (2001).

B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「多時間相関関数と2次元分光」, *物性研究* **77**, 25-76 (2001).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy for various systems, initial conditions and phase-matching conditions,” International Conference on “Reaction Dynamics of Manybody Chemical Systems,” 京都, 2001年2月.

Y. TANIMURA, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” Physics seminar, TRVS, 岡崎, 2001年5月.

B-6) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

通産省工業技術院研究人材マネジメント研究会諮問委員(1999).

学会誌編集委員

Association of Asia Pacific Physical Bulletin, 編集委員(1994-2000).

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

B-7) 他大学での講義、客員

ベルリン自由大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年3月2日.

グロニンゲン大学, “Path integral for good children,” 2001年3月5日.

マサチューセッツ工科大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年3月9日.

ホロン大学, “Fokker-Planck approach to nonlinear spectroscopy,” 2001年6月6日.

トロント大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年6月13日.

名古屋大学人間情報学部, 「散逸系の経路積分」, 2001年7月3-6日.

ロチェスター大学, “Dynamics of molecules in condensed phases: possible probe by 2D spectroscopy,” 2001年12月3日.

マサチューセッツ工科大学, “Two-dimensional spectroscopy of two-dimensional rotator in a dissipative environment,” 2001年12月7日.

ホロン大学, 客員教授, 2001年6月.

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

分子系の面白さは、その複雑性にあるといえよう。統計力学的のテーマとしてよく研究されるフラストレーション系は、複雑性の示す新奇な現象のよい例である。水やガラスはフラストレーションを持つ代表的な系であるが、これまでの研究は古典的なものが多い。フラストレーションを持つ系が量子的にどのように振舞うかを調べる事は、量子力学の本質に迫る興味深い問題と思われる。予想であるが、フラストレーションの大きな系では、量子位相がこわれ、振る舞いが古典的になるのではなかろうか。量子から古典への変化を、単純性から複雑性の指標として捕らえる事は出来ないであろうか？ もしそのような傾向があるとするなら、これを実験的に特徴づける事は出来ないだろうか？ 今年はそういう研究を手がけようと思っている。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 電極の原子配列を考慮した電極 - 溶液界面の統計力学
- e) 多孔質物質 - 溶液界面の構造と物性

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2001年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i)蓋然的溶媒和構造の構築：「溶媒和構造」は無限の自由度を持つ空間内で定義されるが、多次元空間内の分布構造は一般に非常に複雑であり、溶媒和の化学的理解に結びつかない。そこで通常は、分子シミュレーションで得られるスナップショットを通して「化学的に納得」するか、特定の少数自由度の関数へ射影した分布を基に構造を推定する。しかし前者はその選択に任意性があり、一方で後者は必ずしも化学的直感には結びつかない。我々がこれまで用いているRISMやRISM-SCF法でも、溶媒和構造は一次元動径上の分布関数の組として表現されており、化学的理解が容易であるとは言い難かった。そこでRISMなどの計算で得られた動径分布関数の組のピークに関する情報を総合することで、溶媒和として実現する確率の高い、いわば「もっともらしい」構造を再構築する手法を提案した。同法を用いることで、溶媒和構造をクラスター様構造として表現することが可能となり、RISMの計算結果を、簡便にかつ自動的に、化学的直感に照らして解析することが可能になった。[*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1831 (2001) に既報]

(ii)溶液中分子のNMR化学シフトの非経験的予測理論の開発：NMR(核磁気共鳴法)は、分子の微視的状态に鋭敏な測定法であるために、生体内分子を含む数多くの分子系で用いられている極めて一般的な実験手法である。その重要性ゆえにスペクトルの理論的解析・予測方法の開発は、前世紀前半からの研究課題であり、特に非経験的理論は実際の予測の上で欠くことができないものとして永くその確立が待ち望まれていた。近年の分子軌道法の確立によって、孤立状態にある分子のNMR化学シフトの非経験的予測は可能となっていたが、実際の多くの実験で測定対象となっている分子は溶液内にある。上に述べたようにNMRは微視的状态に敏感であり、溶媒効果を無視した理論だけでは不十分であることは明らかであった。我々はRISM-SCF/MCSCF法の変分的性質を利用して、溶液内分子のNMR化学シフトを計算する新理論の開発に成功した。同法を用いて、様々な溶媒中の水分子の化学シフトについて計算した結果、溶媒の種類による溶媒和効果の強弱や温度依存性について、実験結果と良好な一致が得られた。また、それぞれの溶媒中における分子レベルの溶媒和構造

と化学シフトを直接関連づけて議論・理解することに成功し、同法が極めて強力であることを示した。[*J. Chem. Phys.* **115**, 8949 (2001) 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ックス(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) 密度汎関数理論に基づくRISM理論の改良: RISM理論で最もよく使われる近似はHNC近似であるが、この近似は相関関数に対して密度ゼロの極限で過った漸近形を与えることが知られている。その結果、低密度領域では熱力学量も不正確な値となり、超臨界状態などの研究に支障を来していた。本研究ではPercusが単純液体で提案した考えを分子性液体に適用し、低密度領域での理論の改良を試みた。新しい理論は低密度の極限で物理的に健全な漸近形を与えるとともに、2原子分子液体に適用した結果、計算機実験との比較において従来の理論を大幅に改良することができた。[*J. Chem. Phys.* **115**, 6653 (2001) に既報]

(ii) 分子性液体のvan der Waals-Maxwell 状態方程式理論の提案: 1870年代に提案されたvan der Waals 状態方程式は気体と液体の相転移を取り扱うことができる理論として100年以上の間、化学、物理、工業化学の分野に君臨してきた。しかしながら、この理論は分子サイズと分子間引力に関する現象論的パラメータを含む経験的理論であり、その分子論すなわち統計力学的な基礎づけは、長年、理論物理における中心的課題のひとつであった。これまで、提案された多くの理論は相転移のuniversalityに着目しており、分子の化学的個性はむしろ排除されてきたと言ってよい。われわれは、今回 RISM理論に基づき分子性液体の化学的個性に着目した気液相転移の理論を提案した。この理論は従来のRISM理論がもっていた低密度領域における弱点を克服する新しい近似理論の提案によって初めて可能になったものである。この結果、相転移の物理的普遍性を保持しながら、水やアルコールなどの化学的個性を表現する新しい気-液転移の取り扱いが可能となった。

[*Chem. Phys. Lett.* **349**, 496 (2001) に既報]

(iii) 分子性液体中の粘性理論: 液体の粘性係数は、運動量の散逸をつかさどる、液体の代表的な輸送係数の一つである。溶液化学の分野においては、純液体、溶液、混合液体の粘性係数の、温度、圧力、濃度依存性は、液体の微視的な構造を推測するための手がかりとして長年用いられている。また、粘性が高い液体中では物体が動きにくいという、巨視的スケールでの直感の延長、あるいは、連続流体力学理論の連続体近似の範囲を超えた適用から、純溶媒の粘性係数は、溶液中での溶質分子の並進拡散、回転緩和、異性化速度を整理するためのパラメータとしても用いられている。しかし、液体の粘性係数がこのように多岐にわたって用いられている量であるにもかかわらず、その粘性係数自体を分子間相互作用から説明しようとする理論的試みは、これまでほとんど行われていなかった。本研究において我々は、単純液体の粘性係数に対するモード結合理論を拡張し、相互作用点モデルで記述された分子性液体の粘性係数の微視的表式を与えることに成功した。[*J. Chem. Phys.* **115**, 9340 (2001) 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。本プロジェクト「溶媒班」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。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、圧力に対する蛋白質の構造応答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。これまで、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。昨年度は、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した。この理論を20個のアミノ酸に適用した結果は、非極性残基、極性残基、荷電残基などアミノ酸の個性を含めてその水中への部分モル容積を定量的に再現している。[*J. Chem. Phys.* **114**, 9506 (2001)] さらに、この理論をポリペプチドのHelix-Coil転位に適用し、この転位に対応する部分モル容積変化を評価した結果、ヘリックスの方がランダムコイル構造に比べて約5 cc/mol 大きいことを明らかにした。この結果は実験結果と定性的に一致している。さらに、この結果をChalikianによって提案された部分モル体積の分割法を使って解析したところ、この系の場合、ヘリックスの骨格やアミノ酸残基の間の隙間がランダムコイルに比べてヘリックスの部分モル容積を大きくしている要因であることが明らかになった。[*Biopolymers* **59**, 512 (2001)] に既報。

- e) 多孔質物質 - 溶液界面の構造と物性: 多孔性物質 - 溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが、最近では、大気環境におけるエアロゲル中での光化学反応や燃料電池などの工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。一方、その理論化学的研究は十分になされていない。特に、細孔がランダムに分布した多孔質物質は分子シミュレーションの方法ではほとんど取り扱い不可能で、統計力学の助けを借りる必要がある。われわれはスピングラスの分野において開発されたレプリカ法とRISM理論を組み合わせることにより、この問題を解明する新しい理論を提案した。この理論は液相の水やアルコールなどの化学的個性のみならず多孔質内の官能基のそれも考慮できる点で、ナノサイエンスを含む化学における広範な応用が期待できる。[*J. Chem. Phys.* **115**, 8620 (2001)] に既報。

B-1) 学術論文

T. NAKABAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and N. NISHI, "Theoretical Study on the Structures and Energies of Acetic Acid Dimers in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. A* **105**, 245 (2001).

A. SETHIA and F. HIRATA, "Quantum dynamics: Path integral approach to time correlation functions in finite temperature," *J. Chem. Phys.* **114**, 5097 (2001).

A. SETHIA, S. MIURA and F. HIRATA, "Density Matrix and Eigenstates for an Excess Electron in Water," *J. Mol. Liq.* **90**, 225 (2001).

F. HIRATA and S. -H. CHONG, "Collective density fluctuations and dynamics of ions in water studied by the interaction-site model of liquids," *Condens. Matter. Phys.* **4**, 261 (2001).

M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, "Solvent Effects on Conformational Stability of Peptides: RISM Analyses," *J. Mol. Liq.* **90**, 195 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Self-consistent, Kohn-Sham DFT and Three-dimensional RISM Description of a Metal-Molecular Liquid Interface,” *J. Mol. Liq.* **90**, 215 (2001).

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, “Average Energy Relaxation and Rearrangement of Solute-Solvent Radial Distribution Function in Solvation Dynamics: A Connection between spectroscopic Results and RISM Theory,” *J. Mol. Liq.* **90**, 251 (2001).

Y. HARANO, T. IMAI, A. KOVALENKO, M. KINOSHITA and F. HIRATA, “Theoretical study for partial molar volume of amino acids and poly-peptides by the three-dimensional reference interaction site model,” *J. Chem. Phys.* **114**, 9506 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “A Replica Reference Interaction Site Model Theory for a Polar Molecular Liquid Sorbed in a Disordered Microporous Material with Polar Chemical Groups,” *J. Chem. Phys.* **115**, 8620 (2001).

H. SATO and F. HIRATA, “Realization of Three-dimensional Solvation-structure from Site-site Radial Distribution Functions in Liquids,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1831 (2001).

T. IMAI, Y. HARANO, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Theoretical Study for Volume Changes Associated with the Helix-Coil Transition for Polypeptides,” *Biopolymers* **59**, 512 (2001).

T. SUMI, T. IMAI and F. HIRATA, “Integral Equations for Molecular Fluids Based on Interaction Site Model: Density-functional Formulation,” *J. Chem. Phys.* **115**, 6653 (2001).

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, “Solvent Effect on the Nuclear Magnetic Shielding: Ab initio Study by the Combined Reference Interaction Site Model and Electronic Structure Theories,” *J. Chem. Phys.* **115**, 8949 (2001).

M. KINOSHITA, T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Improvement of the Reference Interaction Site Model Theory for Calculating the Partial Molar Volume of Amino Acids and Polypeptides,” *Chem. Phys. Lett.* **348**, 337 (2001).

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “First Principle Realization of a van der Waals-Maxwell Theory for Water,” *Chem. Phys. Lett.* **349**, 496 (2001).

T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Site-site Mode Coupling Theory for the Shear Viscosity of Molecular Liquids,” *J. Chem. Phys.* **115**, 9340 (2001).

B-3) 総説、著書

木下正弘、岡本祐幸、平田文男, 「水中およびアルコール中におけるペプチドの立体構造解析」, *蛋白質 核酸 酵素* **46**, 713-718 (2001).

F. HIRATA, H. SATO, S. TENNO and S. KATO, “The RISM-SCF/MCSCF Approach for Chemical Processes in Solutions,” in *Computational Biochemistry and Biophysics*, O. M. Becker, A. D. Mackerell, B. Roux and M. Watanabe, Eds., Marcel Dekker Inc.; New York (2001).

F. HIRATA and H. SATO, “Ab Initio Theoretical Study of Water: Extension to Extreme Conditions,” in *Biological Systems Under Extreme Conditions: Structure and Functions*, Y. Taniguchi, H. E. Stanley and H. Ludwig, Eds., Springer-Verlag (2001).

佐藤啓文, 「溶媒和効果の理論: 電子状態理論と液体論の結合——量子力学と統計力学と酸・塩基——」, *化学のフロンティア* 2001, *化学と工業* **54**, 47-51 (2001).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Molecular Theory of Partial Molar Volume: Thermodynamic Response of Protein Conformation to Pressure,” International Symposium on “Structure, Dynamics, and Folding of Protein as Viewed from Pressure Axis,” Otsu (Japan), January 2001.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Statistical-mechanics Description for Stability of Molecules and Phases,” Japan-Czech Joint Seminar, Okazaki Conference Center, March 2001.

平田文男, 「積分方程式理論による蛋白質の安定性の評価」, 未来開拓ワークショップ「計算科学におけるアルゴリズム」——多階層性の視点から——, 名古屋大学, 2001年6月.

平田文男, 「溶液の構造、ダイナミクス、相転移の分子論」, 特定領域研究(AⅨ A403)「物質設計と反応制御の分子物理化学」第5回公開シンポジウム, 京都大学(宇治), 2001年6月.

F. HIRATA, “A Molecular van der Waals Theory for Gas-Liquid Equilibrium of Water,” IUPAC “International Congress on Analytical Sciences 2001,” Waseda Univ. (Tokyo), August 2001.

平田文男, 「有機化学反応における溶媒効果: 統計力学的アプローチ」, 新科学発展協会, 東京, 2001年8月.

平田文男, 「液体の積分方程式理論はイオン液体の取り扱いに有効か?」, 分子研研究会「イオン液体の分子科学」, 岡崎コンファレンスセンター, 2001年9月.

平田文男, 「液体の統計力学で綴る溶液内化学過程」, 日本化学会「学術賞」受賞講演, 千葉大学, 2001年9月.

平田文男, 「蛋白質フォールディング反応の素過程に関する統計力学的アプローチ」, 日本生物物理学会39回年会シンポジウム「タンパク質フォールディング反応の原理的理解」, 大阪大学吹田キャンパス, 2001年10月.

F. HIRATA, “Molecular Theory for Solvent Effect on Organic Reactions in Aqueous Environment,” Okazaki COE Symposium “Reactions in Aqueous Media,” Okazaki Conference Center, October 2001.

F. HIRATA, “Non-linearity in atomic interactions in protein,” “Protein Folding Studies: Current Status and Future Perspective,” Tokyo (Japan), December 2001.

F. HIRATA, “Structure of Super-critical Water and Chemical Reactions Studied by RISM-SCF Theory,” Informal Meeting on the “Fundamental Aspects of Supercritical Fluids,” Kyoto, December 2001.

A. KOVALENKO, “Application of integral equation theory of molecular liquids to description of solutions and solid-liquid interfaces,” 企業研究会「コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会」, 東京, 2001年8月.

佐藤啓文, 「溶液内化学過程の電子構造と液体構造」, 第24回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム, 岡山大学理学部, 2001年9月.

佐藤啓文, 「溶液内分子の電子状態」, 第88回物理化学セミナー, 京都大学化学研究所, 2001年4月.

佐藤啓文, 「溶液における化学現象: 非経験的理論によるアプローチ」, 九州大学大学院総合理工学部, 2001年7月.

佐藤啓文, 「溶液内化学過程と分子の電子状態」, 東北大学多元物質科学研究所, 2001年5月.

B-5) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞(2001).

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

平田文男, 分子研研究会「イオン液体の分子科学」(2001年9月)組織委員.

平田文男, Okazaki COE Symposium “Reactions in Aqueous Media” (October 2001)組織委員.

平田文男, “Protein Folding Studies: Current Status and Future Perspective” (December 2001)組織委員.

佐藤啓文, 分子研研究会「分子科学から見た21世紀の溶液化学」(2001年5月)組織委員長.

学術雑誌編集委員

物性研究各地編集委員(1996-).

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

B-7) 他大学での講義

鳥取大学工学部, 2001年1月.

大阪大学基礎工学部, 2001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ゐ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どころが、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团的密度揺らぎ(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) 光誘起イオン性中性相転移における電荷格子複合ダイナミクスと閾値挙動
- b) 中性イオン性相転移における電荷移動揺らぎと格子不安定性
- c) 励起スペクトルに現れる次元クロスオーバー：ドーピング効果と鎖間重なり効果
- d) πd 複合電子系の整合性による電荷移動ブロックと整合非整合転移
- e) ハロゲン架橋複核金属錯体の電子相変化機構と光学的励起状態
- f) θ 型擬 2 次元有機導体の電荷整列に対する格子効果
- g) 銅酸化物高温超伝導体低エネルギー励起のゲージ構造と渦糸
- h) パイロクロア型伝導体における重い電子挙動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光誘起相転移を示す代表的な遍歴電子系として、TTF-CAなどの交互積層型電荷移動錯体がある。近年、平衡熱力学的な相転移では現れない特徴として、光励起強度の閾値挙動や光励起後ある時間たってから変化がおきる孵化時間挙動などが注目を集めている。光誘起相転移におけるドミノ倒し効果など動力学的な研究はこれまで局在電子系に限られており、多電子系の協力効果が不明であった。一方、遍歴電子系におけるこれまでの光誘起相転移理論は断熱ポテンシャルに基づいており、近年明らかになった電荷格子複合ダイナミクスを記述することができなかった。そこで、伝導性や磁性など平衡状態の多電子系を記述するのと同じ遍歴電子モデルを使って、光励起直後のダイナミクスを断熱近似に頼らずに時間依存量子発展方程式を解いて調べた。光励起直後は準安定領域の複雑な競合が起きていて、閾値以下で安定相に戻ることや閾値以上で孵化時間に寄与することがわかり、単純なドミノ倒し描像とは違う結果が得られた。さらに中性イオン性相境界の巨視的かつ集団的な運動が再現された。
- b) 中性イオン性相転移は基本的にドナー準位とアクセプター準位の差と電子間斥力の競合により起こることが知られている。相境界近傍ではスピン揺らぎのためにイオン性相が安定化することや、スピンパイレース不安定性のために格子が二量化することがわかっていて、多くの系では降温や加圧で準位差が実質的に小さくなりイオン性相が相対的に安定化する。これとは逆に中性相が安定化する可能性を調べた。降温や加圧ではドナーとアクセプターの軌道重なりが増え、電荷移動揺らぎが大きくなる。摂動論的に考えると中性相がより安定化することが示される。そこで、量子臨界点近傍の 1 次元電子状態を正確に求められる、有限温度密度行列繰り込み群を準位交替拡張ハバードモデルに適用した。確かに軌道重なりが増大による電荷移動揺らぎが、中性相をより安定化することがわかった。さらに、スピン揺らぎによるイオン性相安定化と電荷移動揺らぎによる中性相安定化は、量子的に起こるだけではなく熱的にも起こることが示された。さらに相境界近傍では中性相においても二量化することがわかった。
- c) 擬 1 次元有機導体では、転移温度以上で電子運動の次元が 1 から 3 まで連続的に変化することが知られている。光学伝導度のスペクトルにおいても次元クロスオーバーが観測されていて、理論的には摂動論的繰り込み群で説明することができなくなった。そこで、有限温度密度行列繰り込み群で得られる虚数時間依存局所相関関数を実エネルギーに解析接続することにより、2 本足梯子上のスピンレスフェルミオン系の電荷移動励起スペクトルを求めた。

ハーフフィリングでは整合性効果でウムクラップ散乱が起こり、斥力が強ければ電荷整列によるギャップが生じる。低エネルギーでフェルミオンの移動はソリトンの併進運動として現れ、鎖に沿って集団的に生じる。しかし、鎖に垂直なフェルミオンの移動は個別的にしか起こらない。鎖内相関が強くなると、フェルミオンの運動は鎖内に制限されるために鎖間スペクトルが大きく変化する。鎖間軌道重なりが強くなると電荷整列相関が弱くなって鎖に沿った運動が促進され、鎖内スペクトルが大きく変化する。ドーピングはウムクラップ散乱を弱めて鎖間のフェルミオン移動を容易にするので、軌道重なり効果と類似することがわかった。

- d) πd 複合電子系の(DCNQI)₂Cuでは、電子格子相互作用によるバンド折りたたみのパイエルス効果と電子間斥力による局在のモット効果が協力して起こることがわかっている。3倍周期の格子歪みにより、非結合 π バンドはパイエルスギャップを持ち、 πd 混成バンドが実質的にハーフフィリングになって、モット絶縁相と同等になるというのが単純な説明である。しかしこの説明では、圧力をかけると d 軌道の準位が上がり、正孔が d 軌道に流入し、非結合 π バンドも πd 混成バンドもフィリングが変化して絶縁相が不安定になる。実験ではこの相が広い圧力域で観測されており、特殊なフィリングでのみ起こる整合性効果がフィリングを強く固定するためであることが予想されていた。これまでの厳密対角化による数値計算は少数電子系に限られて安定性を議論できなかったので、密度行列繰り込み群で多電子系の基底状態を求めた。確かに整合性効果により π 軌道と d 軌道間の電子移動が実質的にブロックされて上記絶縁相が安定なことで、さらに圧力をかけると非整合相が現れることが再現できた。
- e) ハロゲン架橋複核金属錯体の配位子がpop、金属がPt、ハロゲンがIのときに現れる多様な格子変位を伴う電荷整列状態を、これまで1次元拡張パイエルスハバードモデルを使って、強結合極限からの摂動論と厳密対角化により示してきた。複核間の距離が短いときに現れる電荷密度波相と長いときに現れる電荷分極相は、電子格子と電子間の相互作用の競合でも長距離相互作用と短距離相互作用の競合でも説明された。光学的な励起エネルギーの大小関係と電子相変化を矛盾なく説明できた。最新の実験では対イオン置換による電子相変化だけでなく、圧力誘起相転移と温度誘起相転移も観測されて、この描像と矛盾しないことがわかった。さらに光誘起で電荷密度波相から電荷分極相へは転移するが、逆へは熱的にしか起こらないことが実験でわかり、理論的に説明された光学励起状態と矛盾しないことが新たにわかった。
- f) 擬2次元有機導体の θ -(BEDT-TTF)₂Xでは、長距離斥力により常磁性的な電荷整列相が現れることが知られている。しかし光学伝導度には、長距離斥力が強いときに特徴的な励起子効果がみえておらず、電子格子相互作用などの付加的な相互作用が効いていることが示唆されていた。長距離斥力と電子格子相互作用の協力による常磁性的な電荷整列を理論的に調べるために、電荷整列に必要な長距離斥力の強さを格子変形が起きたときと起きないときとで求めた。強結合極限からの摂動論により、実験で観測されている格子変形の場合には、格子変形が電荷整列を引きやすくしていることが示された。さらに数値的厳密対角化でも、長距離斥力による電荷整列が格子変形に助けられることが再現された。
- g) 高温超伝導体アンダードーブ域を「ドーブされたスピン液体」と見なす場合、局所SU(2)ゲージ対称性を持つゼロドーブの系では、スピノンの d 波ペアリング状態とフラックス状態がゲージ等価な平均場基底状態となる。微小ドーブ(ホロンの導入)によってSU(2)ゲージ対称性が破れると、 d 波超伝導状態が基底状態として選ばれ、フラックス状態は励起スペクトル中へ押しやられる。この場合、励起スペクトルがSU(2)ゲージ構造を持つことになる。そこで、このアイデアを実験的に検証する方法を追求した。その結果、超伝導状態に渦糸を導入してコア内部でフラックス相を安定化させると、その影響が励起スペクトルのゲージ構造を通してコア外縁の電子状態に伝わることを明らかにした。この効果は、局所状態密度を通して実験的に検出し得る。

h) d 電子系である LiV_2O_4 において、重い準粒子発現を特徴付けるエネルギースケールの起源は現在のところ明らかでない。この問題に関して、低温まで残留するスピン自由度の顕著な幾何学的フラストレーションが、電荷自由度に及ぼし得る影響を検討している。

B-1) 学術論文

J. KISHINE, “Quantum Phase Transitions and Collapse of the Mott Gap in the $d=1+\epsilon$ Dimensional Hubbard Model with $2k_F$ Umklapp Scattering,” *Phys. Rev. B* **62**, 2377 (2000).

J. KISHINE, P. A. LEE and X. -G. WEN, “Staggered Local Density of States around the Vortex in Underdoped Cuprates,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5365 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Ground State Phases and Optical Properties in Extended Peierls-Hubbard Models for Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes,” *J. Mater. Chem.* **11**, 2163 (2001).

X. SUN, R. L. FU, K. YONEMITSU and K. NASU, “Photoinduced Phenomenon in Polymers,” *Phys. Rev. A* **64**, 032504 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KISHINE, N. FURUKAWA and K. YONEMITSU, “Two-Loop Renormalization of the Quasiparticle Weight in Two-Dimensional Electron Systems,” *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 1381 (2001).

K. YONEMITSU and J. KISHINE, “Charge Gap and Dimensional Crossovers in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 99 (2001).

J. KISHINE, “One-Band and Two-Band Hubbard Model in $d=1+\epsilon$ Dimensions: Dimensionality Effects on the Charge Gap and Spin Gap Phases,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 369 (2001).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Anisotropic Collective Excitations around Various Charge Ordering States,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 409 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Ordering and Lattice Modulation in MMX Chains,” *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 435 (2001).

Y. SHIMOI, M. KUWABARA and S. ABE, “Highly Doped Nondegenerate Conjugated Polymers—a Theory using the DMRG Method,” *Synth. Met.* **119**, 213 (2001).

K. YONEMITSU, “Intra- and Inter-Chain Dynamic Response Functions in Quasi-One-Dimensional Conductors,” *Synth. Met.* **120**, 845 (2001).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Stability and Cation Dependence of Magnetic Orders in $(\text{Et}_n\text{Me}_{4-n}\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Synth. Met.* **120**, 945 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Excitations in an Alternate Charge Polarization Phase of a One-Dimensional Two-Band Extended Peierls-Hubbard Model for MMX Chains,” *Synth. Met.* **120**, 947 (2001).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Charge Ordering and Optical Conductivity of MMX Chains,” *Physics in Local Lattice Distortions*, H. Oyanagi and A. Bianconi, Eds., American Institute of Physics; 465 (2001).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, “Mechanisms and Optical Properties of Various Charge Ordered Phases in Linear $\pi(p)$ - d Electron Systems,” NEDO Workshop on Intelligent Charge Transfer Materials, Ishikawa (Japan), March 2001.

米満賢治, 「ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX)における電荷整列と光応答」, 日本物理学会第56回年次大会領域5, 領域7合同シンポジウム「低次元金属錯体の多彩な電子相と光物性」, 中央大学多摩キャンパス, 2001年3月.

岸根順一郎, 「銅酸化物高温超伝導体低ドーピング域ボルテックス周りでSU(2)ゲージ構造を探る」, 東京大学工学部物理工学科力学教室セミナー, 東京, 2001年6月.

岸根順一郎, 「銅酸化物高温超伝導体低ドーピング域ボルテックス周りでSU(2)ゲージ構造を探る」, 東京大学物性研究所理論セミナー, 柏, 2001年6月.

J. KISHINE, “Signature of the Staggered Flux State around a Superconducting Vortex,” Workshop on Defects in Correlated Electron Systems, Dresden (Germany), July 2001.

K. YONEMITSU, “Correlation-Induced Dimensional Crossovers of Charge-Transfer Excitations in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” 56th Yamada Conference “The Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets,” Hokkaido (Japan), September 2001.

K. YONEMITSU, M. KUWABARA and N. MIYASHITA, “Variation Mechanisms of Ground-State and Optical Excitation Properties in Quasi-One-Dimensional Two-Band Electron Systems,” International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Osaka (Japan), November 2001.

K. YONEMITSU, “Correlation and Lattice Effects on Charge Ordering and Dynamics in Quasi-One-Dimensional π and p - d Electron Systems,” 7th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

米満賢治, 「低次元金属錯体で競合する相互作用、有限温度相図、励起ダイナミクス」, 集積型金属錯体平成13年度公開シンポジウム, 仙台, 2001年12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 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

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

有機導体や金属錯体には異なる軌道の電子や格子振動モードがあり、プレーヤーが多く、舞台も様々で、現れる電子状態も多様性に富んでいる。理論的には電子相関の扱いが特に低次元電子系で注意を要するが、基底状態に関して言えば、かなりの現象が整理できたように思う。しかし量子多体系の励起状態は未開拓の分野である。ひとつは量子臨界点近傍の励起スペクトルで、研究が盛んなところでもある。ほかに分子性物質においてよく観測されるにもかかわらず、研究が進んでいないことも多い。例えば非平衡の現象でもある光誘起相転移では、現象の理解がある時間領域あるいはエネルギー領域に偏っている。短時間スケールでは量子化学的な詳細がみえているが、長時間スケールでは相転移の統計力学的性質が支

配的で量子性も熱浴に乱されてしまう。その中間には量子多体問題特有の競合問題や非線型問題が様々なスケールで現れている。ダイナミクスを理論的に記述するのにこれまでは古典変数と確率論に基づくことが多かった。しかし電子物性理論は新たな視点を与え、複雑な現象がより少ないパラメタで記述されることもある。これは多体問題が本質的な非線形問題であるからである。さらにこれは量子統計力学的な研究が、微視的な詳細を追う少数電子系の量子化学と、巨視的な現象を普遍的に扱う古典統計力学を、橋渡しする上でも有用なことを意味する。ダイナミックな現象は応用との関連もありよく話題にされる。しかし学術的なことがまだたくさん埋もれており、今後も研究を進める。

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) 超高速赤外分光法による分子内電荷移動励起種の構造・ダイナミクスに関する研究
- b) 近接場光学的手法による超高時間空間分解分光システムの構築

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。我々はピコ秒領域の指紋領域(波数1700-900 cm^{-1})の赤外吸収分光法を用いて、*p*-ジメチルアミノベンズニトリル(DMABN)を典型例とする分子内電荷移動(ICT)励起状態に関して、構造とダイナミクスの研究を行った。またそれと密接な関わりを持つ局在励起(LE)状態および基底電子状態についても詳細に検討した。DMABNについては中垣良一教授(金沢大)、Klaas Zachariasse 博士(マックスプランク研究所)の協力を得て種々の同位体置換体の測定を行った。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、 $\text{Ph} - \text{NMe}_2$ 結合は単結合的であることを示した。またLE状態についても赤外吸収スペクトルを測定し、他の研究グループによって以前に報告されていたスペクトルの誤りや、量子化学計算結果の問題点等が明らかとなった。またDMABNとベンズニトリル部位の構造は同一で、電子供与性基が異なる4-ピロロベンズニトリル(PBN)のICT状態についても測定を行った。PBNとDMABNのICT状態のスペクトルは、ベンズニトリル部位の振動バンドについて共通性が高いことが明らかとなった。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上でのマイルストーンとなるものと考えている。
- b) 分子・分子集団におけるナノメートルスケールの空間的挙動と(超)高速ダイナミクスを探るための、近接場時間分解分光装置の製作を行った。近接場光学顕微鏡は光ファイバプローブを用いたシアーフォース制御方式の市販装置のパーツを購入して利用し、これにフェムト秒Ti:Sapphireレーザーおよび分光器、光学系等を追加した。現在装置の基本性能を知るためにテスト試料の測定を行っている。測定モードは近接場光による照射・集光が保証されるイルミネーション・コレクション(IC)モードを基本としているが、他のモードが可能なように改造することは容易である。空間分解能については、100 nmオーダーの空間分解能が近接場光学像により得られている。時間分解測定は、蛍光検出2光子吸収を用いた時間分解吸収相関法で行った。半導体(GaAs)結晶試料を用いて、200 fs程度の時間分解能で測定が可能であることを確認しており、また実際に50 ps程度の緩和を観測した。

B-1) 学術論文

H. OKAMOTO, H. INISHI, Y. NAKAMURA, S. KOHTANI and R. NAKAGAKI, "Picosecond infrared spectra of isotope-substituted 4-(dimethylamino)benzonitriles and molecular structure of the charge-transfer singlet excited state," *J. Phys. Chem. A* **105**, 4182 (2001).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, "Picosecond infrared spectra ($1700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) and structures of intramolecular charge-transfer excited states: 4-(dimethylamino)benzonitrile and related compounds," The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki (Japan), May 2001.

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 (1993-1996).

日本分光学会編集委員 (1993-2001).

日本分光学会東海支部幹事 (2001-).

学会の組織委員

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

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Okazaki), Local Executive Committee (2001).

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.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 2001年4月-9月.

C) 研究活動の課題と展望

上記の研究活動の内 a) は、主として着任前の研究課題の継続である。これについては、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。この研究活動には本年度前半をもって一旦区切りをつけることとしたい。本年度からはこれまでの超高速分光の蓄積の上に、新しい研究の方向 b) 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プロジェクトを開始した。これについては、漸く基本装置の開発が開始できた段階であり、次年度からの課題は当然のことながら山積している。ここでその詳細を述べることはできないが、大きな研究の方向づけとしては例えば以下のような計画を持っている。装置の上では、現在開発中のものを発展させていくこと以外に、将来的にはプローブの絶対位置再現性を高めた装置等を開発し、現有の装置では直接的な観測が不可能な現象の観

測を行いたい。またファーフールドの新たな利用法も視野に入れて行きたい。研究対象としては、構造の制御された分子集団におけるエネルギー・物質移動を直接的にとらえる試み等を行いたい。また液相の分子科学に顕微の考えを持ち込むことを計画している。

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:三重項準安定励起状態のヘリウム原子のポーズ・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。また、レーザートラップ中により多くのヘリウム原子を捕獲する方法としてビーム断面強度分布がドーナツ型のレーザー光を用いることを提案しその計算機シミュレーションを行った結果、この方法が有効であることが予測された。これらの装置や方法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、液体ヘリウム中のユーロピウム原子のスペクトルのフォノンとロトンによるサイドバンドの観測を試み、現在までにフォノンサイドバンドが観測されている。ロトンサイドバンドについては未だ観測には至っていないが、さらにより低温における観測を引き続き試みている。また、前年に行った気相のカルシウムイオンとストロンチウムイオンの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求める実験をさらにバリウムイオンについても行ない、このデータのイオン種の範囲を広げた。一方、これらのイオン(カルシウム、ストロンチウム、バリウム)と水素分子との衝突における超微細構造間の遷移断面積を求める実験も行い、衝突相手がヘリウム原子の場合とは全く異なる振る舞いを示すことも見出した。

B-1) 学術論文

Y. MORIWAKI and N. MORITA, "Spectroscopic studies on Yb^+ ions in liquid helium," *Eur. Phys. J. D* **13**, 11 (2001).
B. KETZER, T. VON EGIDY, F. J. HARTMANN, C. MAIERL, R. POHL, J. EADES, E. WIDMANN, T. YAMAZAKI, M. KUMAKURA, N. MORITA, R. S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. A. TORII, I. SUGAI and D. HORVATH, "Collisional quenching of metastable states of antiprotonic helium by hydrogen and deuterium molecules," *Eur. Phys. J. D* **13**, 305 (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(1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、これまでの研究によって得られた多くの知識と経験を基にして、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、当面向トンサイドバンドの観測に力を注ぎたい。

分子動力学研究部門

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ラーレンについてその電子状態とスピンダイナミクスを明らかにした。
- 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

N. HAYASHI and T. KATO, “Investigations of orientational order for an antiferroelectric liquid crystal by polarized Raman scattering measurements,” *Phys. Rev. E* **63**, 021706 (2001).

T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WAELCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKDAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH, “Structure Determination of the La@C₈₂ Isomer,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 2971 (2001).

C. YAMAMOTO, T. HAYASHI, Y. OKAMOTO, S. OKUBO and T. KATO, “Direct resolution of C₇₆ enantiomers by HPLC using an amylose-based chiral stationary phase,” *Chem. Commun.* 925 (2001).

N. HAYASHI, T. KATO, T. AOKI, T. ANDO, A. FUKUDA and S. S. SEOMUN, “Probable Langevin-Like Director Reorientation in an Interface-Induced Disordered SmC*-Like State of Liquid Crystals Characterized by Frustration between Ferro- and Antiferro-electricity,” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 015701 (2001).

S. OKUBO, T. KATO, M. INAKUMA and H. SHIOHARA, “Separation and Characterization of ESR-Active Lanthanum Endohedral Fullerenes,” *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **11**, 285 (2001).

S. S. SEOMUN, J. K. VIJI, N. HAYASHI, T. KATO and A. FUKUDA, “Surface molecular alignment by in-plane anchoring in the cell showing the V-shaped switching,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 940 (2001).

T. IKOMA, Q. ZHANG, F. SAITO, K. AKIYAMA, S. TERO-KUBOTA and T. KATO, “Radicals in the Mechanochemical Dechlorination of Hazardous Organochlorine Using CaO Nanoparticles,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2303 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KATO, T. AKASAKA, K. TASHIRO and T. AIDA, “An Inclusion Complex of a Cyclic Dimmer of Metalloporphyrin with La@C₈₂,” *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc., **11**, 354-357 (2001).

S. OKUBO and T. KATO, “Spin Dynamics of Lanthanum Metallofullerenes,” *The Proceedings of the International Symposium on Nanonetwork Materials, Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito *et al.*, Eds., AIP Conference Proceedings **590**, 469-472 (2001).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Spectroscopic Study of Lanthanoid Metallofullerenes,” The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Washington DC (U. S. A.), March 2001.

T. KATO, “Electron Spin Resonance Measurements of Endo- Metallofullerenes,” The 5th Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAC’2001, St. Petersburg (Russia), July 2001.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学部, 集中講義, 2001年10月22日.

東京都立大学理学部, 集中講義, 2001年12月20日-21日.

C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された μ 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) 分子クラスター磁石化合物の合成とその磁性、電子状態、構造の解明
- 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・溶媒配向緩和
- 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ックス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 今年度は、高温分子磁石の開発研究にとって画期的な年であった。まず、ジクロロメタン溶液中の $(C_5H_5Co(CO)_2)$ の光化学反応によって、コバルトセン $(C_5H_5CoC_5H_5)$ を主体としピコバルトセン $(C_5H_5CoC_5H_4-C_5H_4CoC_5H_5)$ などのコバルトセン誘導体を含む混合常磁性マトリックス中に生成した $Co_xC_yH_z$ ($x = 3, 4, 5$) クラスターの磁化率を測定した。この系では、10 Kより低温で磁化率が急激に立ち上がり、プロッキング温度が5 Kの単分子磁石が実現していることが明らかになった。ヒステリシス曲線は、ループを重ねるごとに、初期磁化曲線が示す値よりも高いレベルで一定のループに収束し、初期ループが示した220 Gaussの保持力は半分の値に収束してしまった。しかし、明確なヒステリシス曲線の観測は、 $Co_xC_yH_z$ クラスターが単分子磁石として機能していることを示した。そこで、可能な限り単成分の分子磁石を合成するために、 $Co_4(CO)_{12}$ のジクロロメタン溶液に300 nmより長波長の光を照射することにより、質量数344の $Co_4C_8H_{12}$ を主体としこれにメチレンあるいはメチル基が付加した化合物を含む物質を得た。この物質のスピン反転プロッキング温度は交流磁化率の測定から16 Kと見積もられ、ヒステリシス曲線は、保持力280 Gaussを示した。このような低分子が分子磁石になり、ある程度の保持力を示すのは驚きである。スピン反転プロッキング温度を更に高温とするためには、このクラスター分子骨格を繋いでスピン量子数を大きくし、且つ異方性を増さなければならない。これを実現するために、耐圧容器を用いて $Co_4(CO)_{12}$ のジクロロメタン溶液を摂氏150度から210度で反応させ、ナノ粒子集合体を得た。この物質のコバルト：炭素比はほぼ1：2であったが、1：1の生成物も見られた。フラグメントの質量分析から水素原子が炭素あるいはコバルトに付加していることがわかった。前者の試料の磁化率の温度変化を測定したところ、反応温度が高いほど高温側の値が増加し、210度で反応させた物質は極低温から室温に至るまで、ほぼ同程度の磁化率、即ち磁化率の減少がほとんど見られないという結果を示した。この物質は、低温ではゼロ磁場付近と4 Tesla付近の2カ所で磁化の増大を示すという「フェリ磁石」的なヒステリシス曲線を示したが、室温では強磁性成分と常磁性成分の混合物としてのヒステリシス曲線を示した。磁化率の温度変化を注意深く検証した結果、18 K以下で磁化率が一旦減少し5 K以下で再び上昇することから、強磁性分子である第1成分を囲む第2成分が18 K付近で強磁性 - 常磁性相転移を示すと考えられる。300 Kでの保持力と1.8 Kでの保持力は250 Gaussと一定であった。また、残留磁化もほとんど温度依存性が見られなかった。ただし、飽和磁

化はダイナミックに変化する。このような現象は、温度の低下とともに磁区が大きくなり、保持力が大きくなる、金属あるいは金属微粒子とは大きく異なる点である。このような温度が変化しても保持力および残留磁化が変化しないという現象は、井上グループが開発した不斉分子磁石 $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{s})\text{-1,2-diaminopropane}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ においても5 Kから36 Kで観測され、磁区が1分子に局在し、温度によって磁区の大きさが変化しない「分子磁石」に特有な性質であると言える。また、分子クラスターのサイズが大きくなるにつれてブロッキング温度は上昇するが、保持力および残留磁化に大きな変化が見られないのは、分子磁石の保持力を決めている要因が基本骨格構造にあるのではないかという可能性を示唆しているが、磁性発現の本質に係わる物理的に重要な新たな研究テーマを与えてくれている。尚、空气中で長期間安定な常温分子磁石の実現は、世界で初めての成果である。

- b) 2種類の液体を混ぜ合わせたときに、界面相が見えなければ、2種類の液体は一樣に混合しているとみなすことができる。しかし光の波長よりも短い分子の世界でも、2種類の液体分子は均一に混ざっているのだろうか。このような基本的かつ教科書的な問題について、ラマン分光法および理論計算を用いた研究を進めている。これまでの研究から、水とアルコールとの混合では分子レベルで相分離を起こし、均一には混ざらないことを示している。これは酢酸と水、酢酸とアルコールの混合溶液についてもあてはまり、酢酸のモル比が0.001においても、酢酸は酢酸分子同士、水素結合性溶媒は水素結合性溶媒分子同士で会合体を作り、分子レベルでは均一に混ざりにくいことがわかった。一方、アセトニトリルなどの非水素結合性極性溶媒と水素結合性溶媒との混合では、水素結合性溶媒分子は単量体に解離し、分子レベルでも均一に混ざることがわかった。これらの結果から、我々は次のような分子レベルでの混合の経験則を提案した。『水素結合性溶媒同士の混合では、片方が過剰量存在しても分子レベルでは均一に混ざりにくいのにに対し、水素結合性溶媒と非水素結合性極性溶媒との混合では、非水素結合性極性溶媒が過剰量存在すると、水素結合性分子の結合は解離して均一に混ざり合う傾向にある』これは、水素結合性溶媒同士の混合では異分子の水素結合ネットワークに入りこむよりも、自分達で集まった方が全エネルギーとして有利であることを示唆している。このような両親媒性溶媒中における混合状態のミクロな差の原因を究明することにより、混ざることの本質が見えてくると考えている。
- c) イオンを取り囲む溶媒分子の超高速緩和を明らかにする研究を進めている。本年度は、光イオン化によって生成した芳香族カチオンの超高速ダイナミクスを時間分解吸収分光法を用いて観測し、溶媒和イオンの形成過程を検討した。無極性溶媒中においては、生成した芳香族カチオンの吸収はサブピコ秒の時定数で減少し、光電子と親カチオンのgeminate recombinationを観測していると考えられる。一方、極性溶媒中においては、サブピコ秒領域でカチオンの吸光度が減少した後、ピコ秒領域で吸光度が増加する新たな現象を観測した。吸光度の減衰は geminate recombinationに由来し、極性溶媒中においても再結合が起こることを示した。フェムト秒領域では溶媒和が十分に形成されていないため、極性溶媒分子によるクーロン力の遮蔽効果が小さいためであると考えられる。昨年度の時間分解ラマン分光法を用いた研究において、振動エネルギーが溶媒に散逸し、溶媒和構造が乱れることで、カチオンの電子遷移モーメントおよび共鳴ラマン強度がピコ秒変化するモデルを提案している。今回観測したピコ秒領域の吸光度の増加は、上記のモデルを支持している。この結果は、多光子で生成したカチオンは、余剰エネルギーの散逸によって、10-20 ピコ秒の時定数で溶媒和されることを意味する。
- d) 溶液中のイオン会合体の構造と関連して、水と蟻酸混合クラスターの気相イオントラップ赤外レーザー分光とB3LYP/6-31++G(d,p)レベルによる理論計算を行った。その結果、 $\text{H}^+(\text{HCOOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ クラスターにおいては $n=3$ までは HCOOH_2^+ がイオンコアを形成するが、蟻酸が多くなり n が4を越えると H_3O^+ がコアを形成することが明らかになった。

B-1) 学術論文

T. NAKABAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and N. NISHI, “Theoretical Study on the Structures and Energies of Acetic Acid Dimers in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 245 (2001).

K. KOSUGI, Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Charge Transfer Interaction in the Acetic Acid-Benzene Cation Complex,” *J. Chem. Phys.* **114**, 4805 (2001).

Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Photodissociation spectroscopy of benzene cluster ions in ultraviolet and infrared regions: Static and dynamic behavior of positive charge in cluster ions,” *J. Chem. Phys.* **114**, 7059 (2001).

T. NAKABAYASHI, S. KAMO, H. SAKURAGI and N. NISHI, “Time-Resolved Raman Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Picosecond Relaxation Dynamics of Aromatic Cation Radicals,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8605 (2001).

T. NAKABAYASHI, N. NISHI and H. SAKURAGI, “Photochemistry of Photochromic Benzopyrans Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy,” *Science Progress* **84**, 137 (2001).

B-4) 招待講演

N. NISHI, “Cluster Formation of Waters and States of Solutes in Aqueous Solutions,” COE Symposium on Ultraprecision Science and Technology for Atomistic Production Engineering—Creation of Perfect Surface—, Osaka, March 2001.

N. NISHI, “Microscopic Phase Separation of Solutes in Hydrogen Bonding Solutions and Photochemical Synthesis of Organometallic Magnetic Compounds,” Indo-Japan information Exchange Seminar, Bangarole (India), January 2001.

西 信之, 「光による有機金属クラスター分子磁石の創成」, The 13th Symposium of Material Research Society of Japan, Kanagawa Science Park, 川崎, 2001年12月.

中林孝和, 西 信之, 「水の中のクラスター」, 日本食品科学工学会第48回大会, 高松, 2001年9月.

T. NAKABAYASHI and N. NISHI, “Time-Resolved Raman and Absorption Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Ultrafast Relaxation Dynamics of Ions,” The 9th Japan-Korea Joint Seminar on Molecular Science, Okazaki (Japan), January 2001.

中林孝和, 「水酸基を持つ液体の局所構造と分子レベルでの混合状態の経験則の提案」, 分子研研究会「分子科学から見た21世紀の溶液化学」, 岡崎, 2001年5月.

中林孝和, 「液体の構造化学: 回折法と振動分光法を用いた最近の研究とこれからの展開」, 液体の化学夏の学校, 草津, 2001年8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.

文部科学省、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

岡山大学, 大学院特別講義「クラスター化学」, 2001年度後期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 2001年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

今年度はスピン反転ブロッキング温度が5 Kの系から始まり, 遂に300 Kを遙かに越える $\text{Co}_x\text{C}_y(=2x)\text{H}_2$ 分子磁石の開発に成功した。詳細は, 特許手続き中である。実用的には, クラスターの混合物であっても問題はないし, サイズ分布があるからこそ, 大きな強磁性分子が小さな常磁性分子の中に埋まって単分子磁石として機能している可能性が高い。このような状況を, 透過電子顕微鏡や強磁性探針を装着したSTMを用いて観察する必要がある。最も大きな課題は, 構造決定であろう。このためには, やはり, 特定種の単離が不可欠である。予備的なEELS観測では, Co同士の直接の結合によるスペクトル線の分裂や幅の広がりが見られないことからCo原子が炭素原子によって囲まれた構造をとっていること, 更に電子線回折では結晶性のリングパターンが観測されていることなどから, 粉末X線, 中性子, 固体NMRによる解析が有効であると判断される。また, 液クロによる分離を行える試料の合成が必要であり, 炭素原子に長鎖の炭化水素を結合させて溶媒溶解能を高めると同時に単分子特性を活かすシステムを構築しなければならない。新しく, 極低温STMが導入されるので, これを活用して分子磁石の磁性発現機構の研究を進めたい。

佃 達 哉 (助教授)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属ナノクラスターの液相合成とその質量分析法の開発
- b) 金属ナノクラスター表面での化学反応の探索
- c) 磁性金属ナノクラスターの形態と配列の制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学的凝集法によって液相で合成された金属超微粒子の形態や配列に関する構造評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による方法が主流である。しかしながら、これらの金属超微粒子を「金属クラスター」として分子科学的な視点で捉えるうえでは、TEM観察は必ずしも十分な評価法とは言えない。例えば、TEM像からクラスターの構成原子数を見積もることは原理的に不可能であり、特に数ナノ～サブナノメートル領域のクラスターに対しては明瞭なコントラストのTEM像を得ることで自体が困難である。また、ある視野で観測されたTEM像からクラスターサイズ分布を求める過程には主観的な要素が入り易く、サンプル数も統計的には不十分である。そこで我々は質量分析法を併用することによってこれらの問題を克服することができると考え、エレクトロスプレーイオン化部と飛行時間型質量分析部からなる分析装置を設計・製作した。製作した装置の質量分解能は約200Q (リフレクトロン使用時)であり、10万を超える分子量のイオン種の検出が可能である。本装置を用いて、デンドリマーによって安定化された遷移金属クラスターの質量分析を試みた。例えば第5世代のポリアミドアミンデンドリマーと200倍当量のパラジウムイオンから合成されたパラジウムクラスターでは、150量体、310量体程度に相当するクラスターのピークが他に比べて強く観測された。このことは主として3層、4層の閉殻構造を持つクラスターがデンドリマーの内部空間に生成することを示している。また、これらのスペクトルは、クラスターの生成条件のみならず保管条件などによって大きく変化することを見出した。現在、これらの結果を詳細に検討し、サイズの揃った金属クラスターを大量かつ再現性よく合成する方法の確立を目指している。
- b) ナノメートルスケールの金属クラスターは、構成原子のほとんどが表面を構成しており、結合の不飽和度も大きいことから、新奇な化学反応の場を提供するものと期待できる。一方で、金属クラスターを液相で合成する際には、その表面を有機配位子等で覆うことによってクラスター同士の凝集を防ぐ必要がある。金属クラスターを利用した触媒開発にあたっては、クラスターが本源的に有している触媒機能を損なうことなく、クラスター表面を安定化することが重要な課題である。そこで我々は、デンドリマー、シクロデキストリン、カリックスアレンなどの分子カプセルによって保護された遷移金属クラスターを合成し、その触媒活性を調べた。例えば、シクロデキストリンの疎水性空孔で安定化されたパラジウムクラスターは、水中での鈴木宮浦クロスカップリング反応に対して有効な触媒となることがわかった。さらに、この反応ではシクロデキストリンの環状構造の大きさの違いを反映して、反応活性が変化することが明らかになった。この結果は、クラスターの表面を修飾する有機分子の構造を積極的に制御することによって、新たな反応選択性などの機能を付与できる可能性を示している。これらの有機触媒反応に関する研究は、櫻井英博先生 (大阪大学) との共同研究として進めている。また、これらのクラスター表面で進行する化学反応のメカニズムを理解するためには、電子状態に関する情報が不可欠である。そこで、基板表面にクラスターを担持し、超

高真空中で光電子分光や昇温脱離実験を行なうための実験装置の開発を進めている。

- c) 金属ナノクラスターの集合体は、新しい化学的・物理的特性を示すナノ構造材料として注目を集めている。特に、グラニューラ薄膜構造の磁性金属ナノ粒子集合体でみられるトンネル磁気抵抗効果は、スピン依存単電子トンネル伝導の基本原理の解明のみならず、メモリ素子への応用という実用的観点からも重要である。本研究では化学的な手法を用いて、サイズや形状が揃った磁性金属クラスターが自己組織的に規則配列した集合体の作成を行ない、そのトンネル磁気抵抗特性を調べる。本研究テーマは、学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究」の一貫として、高梨弘毅先生(東北大学金属材料研究所)、磯田正二先生(京都大学化学研究所)との共同研究として行われている。

B-1) 学術論文

M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Ab Initio Study of $(\text{CO}_2)_n^-$: Structures and Stabilities of Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **340**, 376 (2001).

M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Ab Initio Study of $\text{CO}_2^- \cdot \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^-$ Isomerization,” *Chem. Phys. Lett.* **348**, 461 (2001).

L. ZHU, K. TAKAHASHI, M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Photodissociation of Gas-Phase I_3^- : Product Branching in the Visible and UV Regions,” *Chem. Phys. Lett.* **350**, 233 (2001).

K. JUDAI, Y. NAKAMURA, M. TACHIBANA, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of Scandium-Arene Complex Anions,” *Chem. Lett.* **2**, 114 (2001).

B. PALPANT, Y. NEGISHI, M. SANEKATA, K. MIYAJIMA, S. NAGAO, K. JUDAI, D. M. RAYNER, B. SIMARD, P. A. HACKETT, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Electronic and Geometric Properties of Exohedral Sodium- and Gold-Fullerenes,” *J. Chem. Phys.* **114**, 8459 (2001).

H. KAWAMATA, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Electronic Properties of Substituted Aluminum Clusters by Boron and Carbon Atoms ($\text{Al}_n\text{B}_m^-/\text{Al}_n\text{C}_m^-$); New Insights into *s-p* Hybridization and Perturbed Shell Structures,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 255 (2001).

Y. NEGISHI, Y. NAKAMURA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of Gold-Silver Alloy Cluster Anions,” *J. Chem. Phys.* **115**, 3657 (2001).

M. A. DUNCAN, A. M. KNIGHT, Y. NEGISHI, S. NAGAO, K. JUDAI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of $\text{V}_x(\text{Coronene})_y$ and $\text{Ti}_x(\text{Coronene})_y$ Anions,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 10093 (2001).

B-3) 総説、著書

佃 達哉, 「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」, *クラスター科学:新しいナノサイエンスの開拓に向けて*, 社団法人日本化学会, 61-66 (2001).

魚住泰広、佃 達哉, 「金属ナノ粒子の調製と新機能」, *化学* **56**, 68-69 (2001).

佃 達哉、茅 幸二, 「ナノクラスター」, *図解:ナノテクノロジーの全て*, 川合知二編, 工業調査会, 42-45 (2001).

B-4) 招待講演

佃 達哉,「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」,電子通信研究所共同プロジェクト研究会「化学反応制御による表面ナノ構造の創製」,東北大学電子通信研究所,仙台市,2001年2月.

佃 達哉,「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」,第79回日本化学会春季年会先端ウォッチング,甲南大学,神戸市,2001年3月.

佃 達哉,「原子でつくる造形物:分子からクラスターまで」,安城市シルバーカレッジ,安城市文化センター,安城市,2001年6月.

B-5) 受賞、表彰

佃 達哉,第11回井上研究奨励賞(1995).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第79回日本化学会春季年会先端ウォッチング事務局(2001).

第13回日本MRS学術シンポジウムチェアー(2001).

科学技術振興事業団,技術者継続能力開発・再教育事業,「クラスターサイエンス」WEB教材編成責任者.

C) 研究活動の課題と展望

【金属クラスターのサイズ選択的合成】ESI-TOF質量分析装置が完成し,金属クラスターの合成やそのエレクトロスプレーイオン化に関するノウハウもかなり蓄積された。その結果,金属クラスターの構造や生成過程に関して新しい情報が得られつつあるが,同時にいくつかの課題も明らかになった。現在は,デンドリマーによって安定化された遷移金属クラスターを中心に研究を進めているが,市販のデンドリマーが欠損構造を持つ不純物を多く含んでおり,このことが質量分析から得られる情報量を少なくしている。単分子量のデンドリマーを入手することが現実的な課題であり,有機化学の専門家の御協力を頂きながら解決法を探る。レーザー脱離イオン化源を導入し,分析法としての汎用性等についてESI法との比較を行なう。液クロを利用して,金属クラスターのサイズ選択的な分取を試みる。

【金属クラスターの構造評価・機能探索】金属クラスターの電子状態については,奥平幸司先生(界面分子科学研究部門)の御協力のもと,UVSORでUPSの測定を開始している。クラスターの反応性については,液相での研究を進めると同時に,超高真空中で反応素過程を追跡するための装置製作を行なう。

金属クラスターの合成→構造評価→機能探索→機能解明という一連の流れを確立することを目指しているが,各テーマが個別に走っているのが現状である。来年度は根岸助手,新任ポスドクを含めた3人体制でこれらのギャップを埋めていきたいと考えている。

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。同時に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有ることが知られている。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、排気量の大きな分子線発生用真空槽に最大15 kVの高電圧加速電源、マスゲートといった大きなクラスターの検出に必要な装置開発・整備を行い、1-ナフトールについては26量体までの測定に成功した。さらに、アンモニアを溶媒として添加することで2量体形成が加速される効果を初めて見出し、生成エネルギーを元にこの解釈を行なった。フェノール、カルバゾール、7-アザインドールといった分子を核とする溶媒和クラスターも多量体を視野に入れ、多光子イオン化スペクトル、IR Dipスペクトルの測定を継続している。

重要な進展としては、ピコ秒赤外 - 紫外二重共鳴分光システムの開発である。波長可変ピコ秒赤外レーザーの発生方式として、チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm)と再生増幅器で励起したOPGレーザーのアイドラー光の倍波の差周波発生という新たな方式を導入し、従来の市販の物の10倍に達する100 μ J出力を3 μ m領域で実現した。この大出力によりピコ秒赤外レーザーを用いてナノ秒レーザーと同様のIR Dip分光法が適用可能となった。即ち、ピコ秒時間分解赤外スペクトルをクラスター内反応へ適用可能となった。これをフェノール・ $(\text{NH}_3)_3$ クラスターのOH基ラジカル開裂による水素原子移動反応に適用し、反応過程の実時間観測を試みた。この反応はパリ南大のC. Jouvetらのグループが提唱し、我々が独自に開発した紫外 - 赤外 - 紫外3重共鳴分光を適用して酸塩基対クラスターにもかかわらず中性ラジカル開裂が起きることを証明した系である。得られたスペクトルはナノ秒レーザーで測定した振動バンドが異なる立ち上がり時間(100 fs)を有することを示しており、2種類の分子種が存在することが明らかになった。ab initio MO計算の結果などを含め、この分子種を生じる $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ ラジカルの2種類の異性体と帰属、さらに準安定な異性体が選択的に生成し、最安定構造にさらに異性化しているメカニズムを明らかにした。準安定種の選択的生成は基底状態のクラスターの幾何構造による限定であり、反応初期構造の記憶

を残した効果と解釈した(メモリー効果)。

- 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。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、高次倍音測定及び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。これに関して Henrik Kjaergaard 博士(University of Otago, NEW ZEALAND)と理論面に関して共同研究を行なった。
- 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 S_1 電子励起に伴い面外バタフライ型大振幅振動に沿って分子変形することが知られている1, 2, 4, 5-tetrafluorobenzeneに関して本分光法を適用し、イオン化により分子構造が平面型に戻ることを明らかにした。また、クラスターに関して九州大学大学院理学研究科の関谷博教授、迫田憲治君(D1)との共同研究、並びに水素結合クラスターに関して英国 York 大学 K. Müller-Dethlefs 教授との共同研究も行った。
- 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。これをミレニアムプロジェクト(革新的技術開発研究)としてオリンパス光学・池滝慶記主任研究員、千葉大学工学部・尾松孝茂助教授、慶應義塾大学理工学部・山元公寿助教授との学際共同チームにより推進し、このアイディアに基づく顕微分光実験装置を製作、原理検証と共に現在回折限界の3倍までの分解能達成に成功した。

B-1) 学術論文

K. TAKAZAWA and M. FUJII, "Butterfly Vibration of the Tetrafluorobenzene Cation Studied by Pulsed Field Ionization-ZEKE Photoelectron Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc.* **112**, 241 (2000).

K. SAKOTA, N. YAMAMOTO, K. OHASHI, H. SEKIYA, M. SAEKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, "Electronic and Infrared Spectra of Jet-cooled 4-aminobenzonitrile- H_2O . Change of NH_2 from proton acceptor to proton donor by CN substitution," *Chem. Phys. Lett.* **341**, 70 (2001).

M. SAKAI, K. DAIGOKU, S. ISHIUCHI, M. SAEKI, K. HASHIMOTO and M. FUJII, "Structures of carbazole- $(H_2O)_n$ ($n = 1-3$) clusters studied by IR dip spectroscopy and a quantum chemical calculation," *J. Phys. Chem. A* **105**, 8651 (2001).

H. YOKOYAMA, H. WATANABE, T. OMI, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "Structure of Hydrogen-bonded Clusters of 7-Azaindole Studied by IR dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculation," *J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).

S. ISHIUCHI, M. SAKAI, K. DAIGOKU, T. UEDA, T. YAMANAKA, K. HASHIMOTO and M. FUJII, "Picosecond time-resolved infrared spectra of photo-excited phenol- $(NH_3)_3$ cluster," *Chem. Phys. Lett.* **347**, 87 (2001).

M. SAEKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, “Structure of 1-Naphthol/Alcohol Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 10045 (2001).

S. KINOSHITA, H. KOJIMA, T. SUZUKI, T. ICHIMURA, K. YOSHIDA, M. SAKAI and M. FUJII, “Pulsed Field Ionization Zero Kinetic Energy Photoelectron Study on Methylanisole Molecules in a Supersonic Jet,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4889 (2001).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「レーザー二重共鳴法による気相分子・クラスターの高感度赤外分光計測」, レーザー学会年次大会招待講演, 東京国際フォーラム, 東京, 2001年1月.

藤井正明, 「赤外 - 紫外二重共鳴分光法とab initio分子軌道法計算による7 - アザインドールクラスターの構造化学」, 分子研ミニ研究会「光プロトン移動——7 - アザインドールを中心として」, 分子科学研究所, 岡崎, 2001年3月.

S. ISHIUCHI and M. FUJII, “Excited State Hydrogen Transfer in Phenol/ammonia Cluster Studied by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy,” IMS Mini-Symposium “Intracuster Photochemical Reaction—Proton Transfer VS Hydrogen Transfer,” IMS, Okazaki (Japan), 2001年5月.

M. FUJII, “PFI-ZEKE Spectroscopy of Meta-substituted Phenol Derivatives Aqueous Cluster—rotational isomer and large amplitude motions in cluster cation,” IMS Mini-Symposium “Photoionization,” IMS, Okazaki (Japan), 2001年5月.

M. FUJII, “Hydrogen Transfer Reaction in a Phenol/Ammonia Cluster Studied by UV-IR-UV Dip Spectroscopy,” 10th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2001年5月.

M. FUJII, “Structure and Solvation of Doubly Hydrogen-Bonded Molecular Pair Studied by IR Dip Spectroscopy,” International Symposium of the Volkswagenstiftung on Isolated Molecules of Biological Interest, Schloss Mickelen, Düsseldorf (Germany), 2001年6月.

酒井 誠、藤井正明, 「赤外 - 紫外レーザー二重共鳴分光法による反応活性クラスターの構造とピコ秒ダイナミクス」, 2001年秋期応用物理学会シンポジウム「化学反応と光波シンセシス」, 愛知工業大学, 愛知, 2001年9月.

M. FUJII, “Structure & Dynamics of Phenol/Naphthol Aqueous Cluster Studied by Laser Spectroscopy,” Okazaki COE Conference on Reaction in Aqueous Media, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2001年10月.

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.

日本化学会東海支部幹事.

C) 研究活動の課題と展望

ピコ秒波長可変赤外 - 紫外レーザー分光システムの開発により、クラスターに関する時間分解赤外分光が可能となった。クラスターの時間分解赤外分光は世界初であり、我々だけが成功している方法である。国際的にも競争力の高い方法であり、現時点でクラスター内反応を起こす系をできるだけ多く試みてみたい。反応性の面でも多量体クラスターの測定は重要であり、高電圧加速など多量体クラスターの発生・検出、あるいは新規クラスター源の開発も同時に進行させる必要がある。新メンバーの参加を待ち望む次第である。

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域: 化学反応動力学、レーザー分光学

A-2) 研究課題:

- a) 交差分子線散乱法による分子衝突・化学反応の微分散断面積レベルでの実験研究
- b) レーザー偏光分光法による化学反応の3次元立体動力学、ベクトル相関の研究
- c) 超高速光電子観測法による化学反応の実時間観測と分子固定系での光イオン化立体動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 開殻分子の散乱動力学で最も基本となるNO($^2\Pi$)-Arの回転非弾性散乱について、微細構造保存・変化両過程の状態選択微分散断面積を世界で初めて測定し、CCSD(T)曲面上での量子散乱計算と詳細に比較検討した。励起酸素原子O(4D)の原子線源を開発し、その強度の評価と改良を行った。
- b) OCSの紫外光解離反応によって生成するS(4D)原子について、偏光光イオン化画像観測法、特に新しい3次元画像観測法を適用し、原子の電子軌道配向(orientation)を観測した。原子の軌道配向は、光励起過程において二つの異なる電子状態への平行・垂直遷移が同時に起こる場合の量子力学的な干渉によって発生するため、分子軸が光の偏光に対して0、90度に整列している場合は消失し、45度の場合最大になる。この現象を、3次元画像観測法によって初めて可視化した。また、OCSの変角振動励起状態からの光解離反応を新たに観測し、励起状態における非断熱解離過程の収率を、振動基底状態からの光解離と比較し、変角振動励起により非断熱解離収率が増大していることを見いだした。
- c) フェムト秒[1+1']pump-probe光電子画像化法により、ピラジンの S_1-T_1 電子位相緩和過程を光電子エネルギー分布の変化として観測し、回転波束運動をも光電子角度分布の変化として初めて検出した。さらに、[1+2']pump-probe法により、ピラジンの3s, 3p Rydberg状態に関する詳細な解析・帰属を行った後、 $3s(\pi^{-1})$ 状態から $3s(n^{-1})$ 状態への超高速電子相緩和を光電子エネルギー、及び角度分布の変化から論じた。3s状態に対して、one-color, two-colorの異なる励起過程を用いることによって、全く異なる分子整列状態を生成し、ピラジンの分子面に対して垂直・水平に電子が放出される場合の光電子角度分布の差について分子固定系での解析を行った。同様の研究を、NO, CO分子にも展開し、回転波束運動を光電子角度分布の時間変化から捉え、特に異方性因子の決定精度を小数点以下2桁目まで高精度化することで、回転波束運動を光電子角度分布から検出する方法論を確立した。次に、同手法をNO分子の二量体に適用し、その価電子励起状態からNOのA状態が生成する様子を、時間分解光電子分光で実時間観測し、光電子エネルギー・角度分布の変化から反応時間を求めた。光解離過程を分子の回転状態をコヒーレント励起する方法とする新しい実験を試み、解離フラグメントに起こる回転波束を詳細に検討した。

B-1) 学術論文

M. TSUBOUCHI, B. J. WHITAKER, L. WANG, H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, "Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).

H. KOHGUCHI, T. SUZUKI and M. H. ALEXANDER, "Fully State-Resolved Differential Cross Sections for the Inelastic Scattering of the Open-Shell NO Molecule by Ar," *Science* **294**, 832 (2001).

J. K. SONG, M. TSUBOUCHI and T. SUZUKI, “Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: spectroscopy of 3s and 3p Rydberg states,” *J. Chem. Phys.* **115**, 8810 (2001).

B-3) 総説、著書

T. SUZUKI and B. J. WHITAKER, “Non-adiabatic dynamics effects in Chemistry revealed by time-resolved charged particle imaging,” *International Reviews of Physical Chemistry* **20**, 313 (2001).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, “Femtosecond pump-probe photoelectron imaging of ultrafast molecular dynamics,” Spectroscopy in the 21st Century, Hayama (Japan), March 2001.

T. SUZUKI, “Femtosecond photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics,” XIX International Symposium on Molecular Beams, Rome (Italy), June 2001.

T. SUZUKI, “Pyrazine: a classic system revisited by femtosecond photoelectron imaging,” Gordon Conference on Photoions, Photoionization and Photodetachment, Williams College, Massachusetts (U. S. A.), July 2001.

T. SUZUKI, “Ultrafast molecular dynamics studied by femtosecond pump-probe photoelectron imaging,” XVIII Conference on the Dynamics of Molecular Collisions, Copper Mountain (U. S. A.), July 2001.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics,” XXII-International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions, Santa Fe (U. S. A.), July 2001.

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

学会の組織委員等

第1回日本台湾分子動力学学会議主催者(1997).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

第1回東アジア分子動力学学会議主催者(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).

分子科学研究会副委員長(1999-2002).

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専攻, 2001年4月.

東京大学大学院工学研究科物理工学専攻, 2001年10月.

C) 研究活動の課題と展望

分子線・レーザー分光を用いた気相化学反応素過程の研究を、二分子反応と単分子反応について行ってきた。前者については、決定打となる実験手段は依然として交差分子線画像観測法であり、回転非弾性散乱について状態選別微分断面積を世界で初めて求めた我々の研究は先端的な位置にある。しかし、同研究をさらに反応性散乱の研究に進めオリジナルな研究を展開するためには、いくつかの課題を解決する必要があり、我々はこれらに着手している。一つは、星間空間や大気中での化学反応を詳細に検討するために、衝突エネルギー可変な交差分子線装置を建設することである。これにより、例えば星間化学で問題となっている中性原子・分子の極低温反応(数十ケルビン以下)を実験室で研究する道が開かれる。もう一つは、レーザー光イオン化検出をより高感度化することであり、励起状態で前期解離する分子(例えばOHラジカル)をも高効率に検出する手段を確立することである。我々は、そのために極短パルスによる共鳴多光子イオン化を選択する。単分子反応の研究では、フェムト秒レーザーを用いた実時間観測、特に我々のオリジナルである光電子画像観測実験を更に進める計画である。電子状態やスピン状態によらず、励起状態を全て観測できる同手法は、化学反応の追跡手段として最も将来性ある実験手段の一つである。同手法を化学反応素過程の実時間観測と制御に向けていく一方で、溶液化学に対する新しい実験にも着手している。気相反応素過程の詳細な研究で培った実験手段を、溶液化学を始めとする周辺領域・複雑系に拡大していくことで、他所に無い独創的な研究を展開していきたいと考えている。

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

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、電流担体が局在化を起こす際に不均化を起こして電子密度の濃淡（電荷整列）を発生する現象がある。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このような電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。昨年 θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂ の二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によって明らかにした。また磁化率と光学伝導度スペクトルより、電荷整列の様式が縦縞であることを示唆した。ESRの実験より 5 K付近にスピンパイエルス的な相転移を見出したが、比熱には異常がみられず、この点はまだ明らかでない。 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伸縮振動の全ての帰属を行い、相転移温度以下で電荷の不均化が発生している事を証明した。また、電荷は0.85と0.15に不均化し、電荷整列様式は横縞である事を明らかにした。また、BEDT-TTFの電荷を見積もるには ν_2 モードが適しており、整列様式を判断するには ν_3 モードが適している事を明らかにした。この方法を(ET)₃CuBr₄に応用し、電荷が(ET^{0.9+}ET^{0.9+}ET^{0.2+}) (CuBr₄)²⁻のように不均化している事を明らかにした。(EDO-TTF)₂PF₆のは氷点付近で一次相転移を起こすが、この相転移に伴ってほぼ完全な電荷不均化が発生する事を赤外・ラマン分光法によって明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究：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 - 可視領域の反射率およびラマン散乱を測定して、(i)バンドパラメーターを実験的に決定し、(ii)伝導電子の緩和速度が古典的な金属と同じ周波数依存性をもつこと、(iii) C=C伸縮振動のバイブロニックモードが顕著な異方性を示すことを見出した。(BDTFP)₂PF₆と(BDTFP)₂AsF₆における構造相転移に伴う磁性の違いが低温構造の違いに基づくものである事を明らかにした。

B-1) 学術論文

J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA, "Raman spectroscopic evidence for the charge disproportionation in a quasi-two-dimensional organic conductor θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," *Phys. Rev. B* **63**, 54301(6) (2001).

M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, Y. DING and K. YAKUSHI, "Hyperfine structure and exchange coupling between local and itinerant magnetic moments in quasi-one-dimensional organic metal Co_{0.01}Ni_{0.99}Pc(AsF₆)_{0.5}," *Phys. Rev. B* **63**, 113103(4) (2001).

- Y. HARUYAMA, T. KINOSHITA, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO, C. NAKANO and K. YAKUSHI**, “Electronic structures of organic salt DMTSA-BF₄ using photoelectron spectromicroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **114-116**, 1013 (2001).
- M. J. KONSTANTINOVIC, J. DONG, M. E. ZIAEI, B. P. CLAYMAN, J. C. IRWIN, K. YAKUSHI, M. ISOBE and Y. UEDA**, “Charge ordering and optical transitions of Li₂VO₅ and NaV₂O₅,” *Phys. Rev. B* **63**, 121102(4) (2001).
- L. MARTIN, S. S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, D. E. HIBBS, M. E. LIGHT, M. B. HURSTHOUSE, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Crystal Chemistry and Physical Properties of Superconducting and Semiconducting Charge Transfer Salts of the Type (BEDT-TTF)₄[A^IM^{III}(C₂O₄)₃]•PhCN (A^I = H₃O, NH₄, K; M^{III} = Cr, Fe, Co, Al; BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene),” *Inorg. Chem.* **40**, 1363 (2001).
- S. HASEGAWA, T. HORIGOME, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. OKUDAIRA-KAMIYA, 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.* **113**, 101 (2001).
- Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Preparation and characterization of organic alloy Co_xNi_{1-x}Pc(AsF₆)_{0.5} (0 ≤ *x* ≤ 1),” *J. Mater. Chem.* **11**, 1469 (2001).
- O. DROZDOVA, G. SAITO, H. YAMOCCHI, K. OOKUBO, K. YAKUSHI, M. URUICHI and L. OUAHAB**, “Composition and structure of the anion layer in the organic superconductor κ'-(ET)₂Cu₂(CN)₃: optical study,” *Inorg. Chem.* **40**, 3265 (2001).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, K. TAKEDA, T. YOKOTA, K. SHIMIZU, K. AMAYA, A. NAKAYAMA and K. AOKI**, “Pressure-induced insulator-to-metal transition and superconductivity in iodanil, C₆I₄O₂,” *Physica B* **304**, 6 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. ULANSKI, K. YAKUSHI, H. YAMOCCHI and G. SAITO**, “Observation of plasmons in 2-D organic metal BO_{2.4}I₃ by reflection spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 721-722 (2001).
- O. DROZDOVA, H. YAMOCCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO**, “Raman spectroscopy as a method of determination of the charge on BO in its complexes,” *Synth. Met.* **120**, 739-740 (2001).
- K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Electronic ground state of θ-(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ studied by Raman spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 791-792 (2001).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Phase transition of θ-(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **120**, 843-844 (2001).
- T. YAMAMOTO, H. HANASAKI, J. YAMAURA, S. AONUMA, H. TAJIMA, K. YAKUSHI, M. URUICHI and R. KATO**, “Phase diagrams of (DMe-DCNQI)₂Li_{1-x}Cu_x system,” *Synth. Met.* **120**, 873-74 (2001).
- T. KAMBE, N. FUJIMURA, Y. NOGAMI, K. OSHIMA, K. YAKUSHI, J. DONG, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, “Low temperature X-ray and ESR study of Quasi-1D DMTCA-BF₄ (C = S, Se) with half-filled band,” *Synth. Met.* **120**, 931-932 (2001).
- M. MEMEGHETTI, C. PECILE, K. KANODA, K. HIRAKI and K. YAKUSHI**, “Study of the phase transitions of (DI-DCNQI)₂X using vibronic and vibrational spectra,” *Synth. Met.* **120**, 1091-1092 (2001).

X. CHEN, C. YANG, J. QIN, M. INOKUCHI, Y. FUJII, M. KINOSHITA, K. YAKUSHI, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Nanocomposite system of N-methylstilbazoliums intercalated into lamellar FePS₃," *Synth. Met.* **121**, 1307-1308 (2001).
C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Novel Inorganic-organic magnet: intercalation compound of α -aminopyridine into layered MnPS₃," *Synth. Met.* **121**, 1802-1803 (2001).

B-3) 総説、著書

K. YAKUSHI, M. SIMONYAN and Y. DING, "Spectroscopic Studies of Solid Phthalocyanines and their Charge-transfer Salts," *J. Porphyrins Phthalocyanines* **5**, 13-24 (2001).
薬師久弥, 「光と化学の事典」, 分担執筆, 丸善(2001).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, "Charge ordering and phase transition in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," The 7th China-Japan joint symposium on conduction and photoconduction in organic solids and related phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事(1984-1985).
日本化学会東海支部常任幹事(1993-1994).
日本化学会職域代表(1995-).
日本分光学会東海支部幹事(1997-1998).
日本分光学会東海支部支部長(1999-2000).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6回日中共同セミナー組織委員(第5回、6回、7回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001).
第5, 6, 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回、7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

文部科学省、学術振興会等の役割等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-).

その他の委員

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)国際共同研究評価委員(1990).
チバ・ガイギー科学振興財団 選考委員(1993-1996).
東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-1998, 2001-).
東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-1999).

B-7) 他大学での講義

東京工業大学, 物質電子化学特別講義(集中講義), 2001年5月.

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 π 電子の局在性と π 電子の遍歴性である。、は電子相関の強い分子性導体における二つの顔である。は電荷整列を伴う物質に特に興味をもっている。は後述するように温度によって伝導電子の性格が変化してゆく物質があるようであり興味深い問題である。次年度から始める新しい課題として強電場によって誘起された電流担体の赤外分光の研究を計画している。

最近、我々はダイヤモンドアンビルを用いて、低温高圧下の良質なラマンスペクトルを測定する方法を開発した。この方法を用い、C=C伸縮振動を探針として、金属領域・絶縁体領域がP-Tの広い範囲でどのように分布しているかを明らかにしたい。特に、 μ -(BEDT-TTF) $_2$ MM'(SCN) $_4$ (MM'=CsCo, RbCo, TlCo, TlZn) におけるP-T相図の作成を計画している。また、(DI-DCNQI) $_2$ Agの相転移はウィグナー結晶化との指摘がなされているが、赤外・ラマンの結果はこれと相容れないため、この点を突き詰めてゆきたい。この問題は(TMTTF) $_2$ AsF $_6$ 、(TMTTF) $_2$ PF $_6$ における相転移と同質の問題をはらんでいる重要な課題である。また、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の80 Kにおける誘電異常の問題も分光法で明らかにできると考えている。

昨年度 κ -(d $_8$ -ET) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$]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。これは分子導体に広く見られる現象なのかを明らかにするために、遠赤外領域の反射率の絶対精度向上させるとともに、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。

化学量論的な組成を好む分子導体においては電流担体の濃度を自由に制御することは極めて困難であった。しかし、昨年ベル研のグループが発表したFETデバイスを用いた電流担体濃度の制御は、困難な点が依然あるものの、極めて魅力ある物理的な手法である。導電性高分子では低濃度領域ではあるが、CMS (Charge Modulation Spectroscopy) が電界誘起電流担体を観測するための強力な手法として用いられている。しかし、未だ赤外領域で変調分光は行われていない。この領域でMISデバイスの電場変調分光を行い、赤外スペクトルの電流担体濃度依存性をかなり高濃度領域まで実施する事を計画している。

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) 擬一次元電子系低温電子相の微視的考察
- b) 遍歴 - 局在複合スピン系の電子状態
- c) 有機二本足梯子系のスピンギャップと反強磁性揺らぎの競合
- 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) 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。最近、 $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$ ($M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) に対する ^{13}C -NMR や誘電率測定が行われ、電荷分離状態、強誘電状態の可能性が注目されている。我々は、擬一次元系の低温電子状態を系統的に理解するため、 ^{13}C 同位体置換した TMTTF 分子を合成し、一連の TMTTF 系化合物に対する ^{13}C -NMR、ESR 測定を開始した。まず、絶縁体化温度が低い $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ について測定を行った。以前行った ^1H -NMR の結果から、反強磁性相では一次元軸方向にスピンの $-\text{up}-0-\text{down}-0-$ と配列していることがわかっている。このことから、反強磁性相では電荷分離状態が起こっていることが強く示唆されている。 ^{13}C -NMR の結果から高温常磁性相で明瞭な電荷分離状態は観測されなかったが、反強磁性転移直上の 30 K 以下で電荷分離が起こっていることがわかった。現在さらに、電荷揺らぎ状態について考察を行っている。
- b) CHTM-TTP は、京大工の御崎らにより開発された新規の TTP 誘導体である。我々は、その 2:1 塩である $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$ に注目し、磁気的な観点からの研究を行っている。 $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$ は、ドナー、アクセプターがそれぞれシートを形成した分離積層構造を為す。ドナー分子は一方向に積層しているが、アクセプター分子は分子面方向のスリップが大きい。そのため、電気伝導性はドナーが支配的であると考えられる。電気抵抗は、室温で弱い温度依存性を示した後、220 K で急激な jump を示す。しかしながら、それより低温でも、30 K 付近までは金属的な挙動を示す。この系の微視的状态を ESR、 ^1H -NMR といった実験手法を用いて調べた。スピン磁化率は 240 K で大きな 1 段目のトビを示した後、さらに低温の 170 K 近傍でヒステリシスを伴う 2 段目のトビを示す。EPR の g 値の解析、 ^1H -NMR スピン格子緩和率測定から複合スピン系における寄与の分離を行った。その結果、TCNQ 分子上の局在スピンの実効モーメント減少とともに、電気抵抗が大きくジャンプすることがわかった。さらに低温では局在スピンの完全な消失する。
- c) 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。PF₆塩は175 K近傍で磁化率が急激に減少し、スピナー重項転移を起こす。一方、AsF₆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¹H-NMRスピン - 格子緩和率($T_1 T$)⁻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。

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。

B-1) 学術論文

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

T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, "EPR Investigation of the Electronic States in Beta'-Type [Pd(dmit)₂]₂ Compounds (Where dmit is the 1,3-Dithia-2-Thione-4,5-Dithiolato)," *J. Mater. Chem.* **11**, 2159 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, "Low-Temperature Electronic States in (EDT-TTF)₂AuBr₂," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 381-383 (2001).

R. CHIBA, H. YAMAMOTO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI and T. NAKAMURA, "Charge Disproportionation in (BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 389-391 (2001).

Y. TAKANO, K. HIRAKI, H. M. YAMAMOTO, T. NAKAMURA and T. TAKAHASHI, "Charge Disproportionation in the Organic Conductor, α -(BEDT-TTF)₂I₃," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 393-395 (2001).

K. NOMURA, N. MATSUNAGA, A. ISHIKAWA, H. KOTANI, K. YAMASHITA, T. SASAKI, T. HANAJIRI, J. YAMADA, S. NAKATSUJI, H. ANZAI, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Spin Density Wave in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *Phys. Status Solidi B* **223**, 449-458 (2001).

A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Pressure and Magnetic Field Dependence of SDW Transition in (TMTTF)₂Br," *Phys. Status Solidi B* **223**, 539-543 (2001).

T. NAKAMURA, "Observation of SDW Sub-Phase in Q1D 1/4-Filled System, (EDT-TTF)₂AuBr₂," *Synth. Met.* **120**, 831-832 (2001).

H. TSUKADA, T. NAKAMURA, Y. MISAKI and K. TANAKA, "Magnetic Investigation of Organic Conductors Based on TTP Derivatives," *Synth. Met.* **120**, 869-870 (2001).

H. OHTA, T. SAKURAI, S. OKUBO, R. KATO and T. NAKAMURA, "High Field ESR Measurements of Me₄As[Pd(dmit)₂]₂," *Synth. Met.* **120**, 891-892 (2001).

A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Pressure Dependence of the SDW Transition in (TMTTF)₂Br," *Synth. Met.* **120**, 905-906 (2001).

R. CHIBA, H. YAMAMOTO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI and T. NAKAMURA, "Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄," *Synth. Met.* **120**, 919-920 (2001).

Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMOTO and T. NAKAMURA, "Charge Ordering in α -(BEDT-TTF)₂I₃," *Synth. Met.* **120**, 1081-1082 (2001).

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 領域7世話人(2000-2001).

日本物理学会 評議員(2001-).

日本物理学会 名古屋支部委員(2001-).

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1」, 2001年10月-2002年3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。平成13年4月から藤山茂樹博士が助手として着任した。グループがスタートしてから3年余が経ち,NMR分光器2台が稼働している。さらに,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：

- a) 磁性有機超伝導体の開発と磁場誘起超伝導転移、メタ磁性超伝導など新規物性の解明
- b) 単一分子中性金属の開発と物性
- c) 有機安定ラジカルをスピン源とする有機磁性金属の開発
- d) 分子性結晶の高圧下のX線結晶構造および高圧下の電気伝導性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 物性物理において磁性と超伝導の共存によって出現する物性に関心が高まっている。私達は、以前より、有機伝導体中に取り込まれた局在磁気モーメントと π 金属電子の相互作用によって現れる新規磁気伝導物性の発見や、磁性と伝導の協奏的な作用によって複合的電子機能を持つ分子物質を開発することを目的に研究を行ってきた。本年は昨年に引き続き、 π ドナー分子BETSと四面体アニオンからなる λ -BETS₂FeCl₄の磁場誘起超伝導現象を調べ、磁場が π 伝導面に平行な時には約20-40 Tの磁場で超伝導層が出現する事を確かめた。これまで磁場誘起超伝導現象は磁性イオンを含む無機超伝導体で一例知られており、磁性イオンと伝導電子の反強磁性相互作用に依って外部磁場がうち消される事によるものと解釈されているが、共同研究者の宇治によって、この場合も同様な機構によって磁場誘起超伝導が出現している事が確かめられた。但し、低磁場状態が超伝導状態ではなく、反強磁性絶縁状態であると言う点は前例の無い特徴である。また λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄では x の減少と共に磁場誘起超伝導の臨界磁場が低下する。 $x = 0.4$ 近傍の系は金属相→超伝導相→絶縁相という前例のない連続転移を示し、低磁場超伝導領域と磁場誘起超伝導領域は連続的につながっていることが判明した。
- b) 最近、磁性と伝導の共存による「bi-functional molecular system」の開発に注目が集まっているが、その呼称に値する具体例は存在しないと言うのが実状では無かったかと思われる。私達は今年、初めての反強磁性有機超伝導体、 κ -BETS₂FeBr₄ではメタ磁性と超伝導が競合するために、アニオン層の磁性を制御することによって、超伝導状態をON-OFF出来るという、協奏的な機能を持つ磁性超伝導体となり得ることを明らかにした。また、磁場を伝導面に平行にかけて磁気抵抗測定を行い、低磁場領域および高磁場領域で抵抗異常現象を見いだした。二つの磁場で磁場誘起超伝導現象の兆候を示す伝導体を初めて見いだしたものと予想している。また磁性超伝導体ではないが、 κ 型構造をとるBETS伝導体で新たに、 κ -BETS₂TiCl₄が超伝導体であることを発見した。
- c) 通常、単一成分の分子から出来た分子性結晶では結晶を構成する中性分子の分子軌道が分子間で重なって出来るバンドは電子によって完全に満たされているか、あるいは完全に空であるかのどちらかであって、銅の様な無機金属結晶の場合の様に結晶中に伝導キャリア - が自動的に発生することは殆どあり得ない事と思われてきた。しかし、最近我々は共同研究者と共に拡張TTF型配位子を持つ中性分子Ni(tm₂dt)₂の結晶が極低温まで安定な金属状態を保つことを見いだした。分子が集合して金属化する条件を長い間追求してきた立場からすれば、分子性伝導体中に伝導電子を発生させる上で、これまで不可欠と考えられてきた異種の化学種間の電荷移動現象を用いることなしに、

単一中性分子の作る結晶中に金属電子を発生させる事が出来るか、と言う分子性伝導体にとって最も根元的な問題の一つに明確な答えを出すことが出来たものと思っている。現在は、高温の転移温度を持つ単一分子強磁性金属の開発を試みている。また、安定有機ラジカルを磁性源とする磁性有機分子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による有機結晶の単結晶X線結晶構造解析を数GPa程度の圧力下で行う試みを継続している。またダイヤモンドアンビルを用いた有機伝導体単結晶の精密な伝導度測定技術に関しては、一昨年、15 GPaまでの圧力下での4端子法による伝導度測定を実行することが出来たが、その後中断状態にあり、現在はその状態を終了させる事が出来ないかと模索している処である。

B-1) 学術論文

L. BALICAS, J. S. BRPPKS, K. STORR, D. GRAF, S. UJI, H. SHINAGAWA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, “Shunikov-de Haas Effect and Yamaji Oscillations in the Antiferromagnetically Ordered Organic Supewrconductor κ -(BETS)₂FeBr₄: A Fermiology Study,” *Solid State Commun.* **116**, 557 (2000).

H. TANAKA, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, W. SUZUKI and A. KOBAYASHI, “A Three-dimensional Synthetic Metallic Crystal Composed of Single Component Molecules,” *Science* **291**, 285 (2001).

H. FUJIWARA, E. OJIMA, Y. NAKAZAWA, B. Zh. NARYMBETOV, K. KATO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, “A Novel Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ [where BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 306 (2001).

B. Zh. NARYMBETOV, E. CANADELL, T. TOGONIDEZE, S. S. KHASANOV, L. Z. ZORINA, R. P. SHIBAEVA and H. KOBAYASHI, “First-order Phase Transition in the Organic Metal κ -(BETS)₂C(CN)₃,” *J. Mater. Chem.* **11**, 332 (2001).

S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERASHIMA, C. TERAKURA, T. YAKABE, Y. TERAI, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Magnetic Field Induced Superconductivity in Two-dimensional Conductor,” *Nature* **410**, 908 (2001).

T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MIYAMOTO, J. KIUCHI, S. NAKAMURA, N. WADA, E. FUJHIWARA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Organic Antiferromagnetic Metals Exhibiting Superconducting Transitions κ -(BETS)₂FeX₂ (X = Cl, Br): Drastic Effect of Halogen Substitution on the Successive Phase Transitions,” *J. Solid State Chem.* **159**, 407 (2001).

T. ADACHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and T. MIYAZAKI, “Electrical Resistivity Measurements on Fragile Organic Single Crystals in the Diamond Anvil Cell,” *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2358 (2001).

A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metals,” *J. Mater. Chem.* **11**, 2078 (2001).

N. NAITO, T. INABE, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “A New Molecular Metal Based on Pd(dmit)₂: Synthesis, Structure and Electrial Properties of (C₇H₁₃NH)[Pd(dmit)₂]₂ (dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate),” *J. Mater. Chem.* **11**, 2199 (2001).

S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERASHIMA, C. TERAKURA, T. YAKABE, Y. TERAI, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Fermi Surface Studies in the Magnetic-Field-induced Superconductor λ -(BETS)₂FeCl₄,” *Phys. Rev. B* **64**, 024531-1 (2001).

- L. BALICAS, J. S. BROOKS, K. STORR, S. UJI, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, V. BARZYKIN and L. P. GOR'KOV**, "Superconductivity in an Organic Insulator at Very High Magnetic Field," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067002-1 (2001).
- V. GRITSENKO, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, "A New Molecular Superconductor, κ -(BETS)₂TlCl₄ (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)," *J. Mater. Chem.* **11**, 2410 (2001).
- R. B. LYUBOVSKII, S. I. PESOSKII, S. V. KONONOVALIKHIN, G. V. SHILOV, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI, V. I. NIZHANKOVSKII, J. A. A. J. PERENBOOM, E. I. ZHILYAEVA and R. N. LYUBOVSKAYA**, "Crystal Structure, Electrical Transport, Electronic Band structure and Quantum Oscillations Studies of the Organic Conducting Salt, θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl)," *Synth. Met.* **123**, 149 (2001).
- S. UJI, C. TERAKURA, TERASHIMA, Y. OKANO and R. KATO**, "Anisotropic Superconductivity and Dimension Crossover in (TMET-STF)₂BF₄," *Phys. Rev. B* **64**, 214517-1 (2001).

B-2) 国際会議のプロシ - ディングス

- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, "Coexistence of Magnetic Order and Superconductivity in Organic Conductors," *Polyhedron* **20**, 1587-1592 (2001).
- S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERAI, T. YAKABE, C. TERAKURA, T. TERASHIMA, L. BALICAS, J. S. BROOKS, E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO**, "Two-dimensional Fermi Surface for the Organic Conductor κ -(BETS)₂FeBr₄," *Physica B* **298**, 557-561 (2001).
- B. NARYMBETOV, A. OMERZU, V. V. KABANOV, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and D. MIHAILOVIC**, "C₆₀ Molecular Configurations Leading Ferromagnetic Exchange Interactions in TDAE-C₆₀," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 1143-1146 (2001).
- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, Y. NAKAZAWA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, "Antiferromagnetism and Superconductivity of BETS Conductors with Fe³⁺ Ions," *Synth. Met.* **120**, 663-666 (2001).
- A. KOBAYASHI, H. TANAKA, T. ADACHI and H. KOBAYASHI**, "Molecular Design of a "Neutral Metal" Composed of Single Component Molecule," *Synth. Met.* **120**, 1087-1088 (2001).
- H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, "Novel Conductor Based on Metal Complexes with Extended TTF Ligands," *Synth. Met.* **129**, 1037-1038 (2001).
- H. FUJIWARA, E. OJIMA and H. KOBAYASHI**, "Synthesis and Properties of a New Organic Donor Containing a TEMPO Radical," *Synth. Met.* **120**, 971-972 (2001).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO**, "Synthesis and Properties of a New TSeF Derivative Containing a Pyrazino-ring," *Synth. Met.* **120**, 887-888 (2001).
- T. KAWASAKI, M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, "In-plane Anisotropy of the Upper Critical Field of λ -(BETS)₂GaCl₄," *Synth. Met.* **120**, 771-772 (2001).
- H. MORIYAMA, S. NAGAYAMA, T. MOCHIDA and H. KOBAYASHI**, "Nickel Complexes with Extended Tetrathiafulvalene Dithiolate Ligands," *Synth. Met.* **120**, 973-974 (2001).

C. PALASSIS, M. MOLA, J. TRITZ, S. HILL, S. UJI, K. KAWANO, M. TAMURA, T. NAITO and H. KOBAYASHI, "Periodic Orbit Resonances in κ -ET₂I₃," *Synth. Met.* **120**, 999-1000 (2001).

H. SINAGAWA, S. UJI, T. TERASHIMA, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, "Phase Transition in Magnetic Field Parallel to the Conducting Plane for λ -(BETS)₂FeCl₄," *Synth. Met.* **120**, 929-930 (2001).

E. ZHILYAEVA, O. BOGDANOVA, R. LYUBOSKAYA, S. PETSOTSKII, J. RERENBOOM, S. KONONOVALIKHIN and G. SHILOV, "New BETS Based Molecular Conductors with Bromomercurate Anions," *Synth. Met.* **120**, 1089-1090 (2001).

T. I. MAKAROVA, P. SCHARFE, B. SUNDQVIST, B. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, V. DAVYDOV, A. V. RAKHMANINA and L. S. KASHEVAROVA, "Anisotropic Metallic Properties of Highly-oriented Rhombohedral C₆₀ Polymer," *Synth. Met.* **121**, 1099-1100 (2001).

B-3) 解説、総説

小林速男、小林昭子、徳本 圓, 「磁性有機超伝導体の開発」, *物理学会誌* **56**, 162-168 (2001).

小林昭子、田中 寿、小林速男, 「1種類の分子だけで出来た金属」, *現代化学* **364**, 59-66 (2001).

小林速男, 「磁場誘起超伝導転移を示す有機伝導体」, *化学* **56**, 37-38 (2001).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, "Electronic Properties of BETS Superconductors with Magnetic Anions," The Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM), Rusutu (Japan), September 2001.

H. KOBAYASHI, "Development and Electronic Properties of Magnetic Organic Superconductors," The 8th ISSP Symposium, Institute for Solid State Physics, Kashiwa (Japan), October 2001.

H. KOBAYASHI, "Magnetic Organic Superconductor Based on BETS Molecules," International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Osaka (Japan), November 2001.

H. KOBAYASHI, "Superconductivity and Magnetism of BETS Conductors," The 7th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

H. FUJIWARA, "Structure and Physical properties of an Antiferromagnetic Superconductor, κ -(BETS)₂FeBr₄," (ICMM 2000), IMS COE symposium, Okazaki, March 2001.

小林速男, 「BETS系有機導体の磁性と伝導の競合」, 第13回佐々木学術シンポジウム「せめぎ合う電子たち」, 東京, 2001年1月.

田中 寿, 「単一分子からなる分子性金属結晶の合成と物性」, 分子研研究会「有機分子機能の設計・合成・物性」, 岡崎, 2001年1月.

小林速男, 「磁性有機超伝導体」, 日本物理学会, 東京, 2001年3月.

B-5) 受賞

日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会及び社会的活動

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス委員(1970-1972).

日本化学雑誌編集委員(1981-83).

日本結晶学会誌編集委員(1984-86).

日本化学会欧文誌編集委員(1997-1999).

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(1996-1997).

東大物性研究所協議会委員(1998-1999).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-2000).

文部科学省、学振等委員

学術審議会専門委員(1999-2000).

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、分子物性、分子デバイスの分野では米国の科学者によって、FET技術を用いた有機結晶へのキャリア - 注入による高温超伝導、量子ホール効果、レザ - 発振、単分子膜デバイスなどの報告が矢継ぎ早に報告されている。これらの報告が今後の発展に直結するものになるのかを判断するにはもう少しの時間が必要であろう。最近、私達によってπドナー分子と磁性アニオンよりなる伝導体で磁場誘起超伝導現象、メタ磁性有機超伝導など新規な磁気 - 超伝導物性が数多く見出され、磁性有機超伝導体と呼ばれる新しい物質群が認知されつつある。物性研究のみならず、磁気と超伝導の協奏的機能をもつ分子物質の開発も今後発展していくものと思われる。また、本年初頭に単一中性π分子だけで出来た金属結晶を初めて報告し、分子性伝導体の開発研究における長年の夢を実現させた。これまでの如く、単一成分分子性金属の結晶はいずれも微少な結晶であり、研究の発展の為には大きな結晶の育成が当面の課題である。高圧下の分子物質の単結晶4端子電気伝導度測定に関しては一昨年、15 GPaでの測定を可能としたがその後、研究は中断のやむなきに至った。高圧X線構造解析についても研究を継続することが最大の課題となっている。

多 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と動作機構の解明
- b) ナノギャップ電極の作製と有機デバイスへの応用
- c) シリコン - 炭素ナノインターフェースの構築
- d) ツインプローブSTMの設計・製作
- e) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電極の作製のために必要なクリーンルーム環境とフォトリソグラフ装置、電子ビーム蒸発源の整備を終え、FETの作製から計測までを行うことが可能となった。試料として東京工業大学・山下敬郎教授の合成によるBTQBTを用いたところ、非常に大きな電界効果移動度を示すことがわかった。さらに、電極種類や構造の違いにより、FET動作が異なることがわかり、デバイスシミュレーターを用いて、キャリア注入・輸送機構の解明を行っている。また、フタロシアニン薄膜のFETを電気化学的手法で作製し、ウェットプロセスへの可能性を開いた。
- b) リソグラフィー法により作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。現在、そのギャップ内に有機ナノグレインを挟み込み、電気特性、FET特性を調べている。
- c) 水素終端シリコン(111)面に1 - アルケンなど末端に2重結合を有する分子を反応させることにより、均一な単分子薄膜の作製を行ない、その構造を原子間力顕微鏡(AFM)、接触角測定、分子シミュレーションにより調べた。さらに、神奈川サイエンスアカデミーの大西洋、石橋孝章博士のグループによりSFG測定を行い配向に関する考察を行っている。さらに、導電性AFMによりシリコンを局所陽極酸化することにより表面をナノスケールでパターンニングし、特定の場所に特定の分子を埋め込む手法を確立した。
- d) 装置開発室と共同で、2つの探針が独立に動くツインプローブSTMの開発に着手した。除震台、粗動機構の選定と、微動機構(ピエゾスキャナー)の設計を終え、まず単独のSTMの作製と動作確認、続いて探針先端にナノチューブを固定化して、ツインでの動作確認を行う。
- e) スピン偏極率の高い電子を放出する探針の作製のため、既存の超高真空STM装置に探針処理室を設計し、増設した。最初の試料としては、磁性金属を選び、清浄表面を得るためスパッタ - アニールの条件を押さえている。

B-1) 学術論文

N. TROMBACH, H. TADA, S. HILLER, D. SCHLETTWEIN and D. WOHRLE, "Photovoltaic Junction Properties of Ultrathin Films of Phthalocyaninatooxovanadium (PcVO) on H-terminated N-Si(111)," *Thin Solid Films* **396**, 109 (2001).

B-4) 招待講演

H. TADA, “Organic Field Effect Transistors, From Film to Molecule,” Workshop on NT, IT, BT and Polymers, Kwangju (Korea), April 2001.

H. TADA, “Evaluation of Carrier Mobility of Organic Semiconductors Using Field Effect Transistors,” Korea-Japan Joint Forum 2001, Seoul (Korea), September 2001.

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 (1995-1997, 1999-2001).

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 (1997-1999).

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 (2000-2001).

化学技術戦略推進機構 コンビナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員 (2000-2001).

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, 2001).

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 (1994-1996).

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, 2001年後期.

東京工業大学応用セラミックス研究所, 非常勤講師, 2001年2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。企業の参入も始まり、今後は産学連携の重要性が増すと思われる。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。さらに、材料に最も適した電極種類や構造等の最適化を図り、システム全体としての特性の向上をめざすとともに、作製・測定・解析手法の標準化を行うことが重要である。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、今後はナノグレインや分子系の接続技術と計測、その解釈に力点が置かれる。報告でははじめているが、再現性に問題があることが指摘されており、安定なインターフェースの構築がますます重要になると思われる。

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) 新規分子内包単層カーボンナノチューブ状物質の開発と固体 NMR 分光法による局所構造及び分子動力学の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ^{13}C を enrich した C_{60} 又は C_{70} 分子を用いて合成したフラーレン内包単層カーボンナノチューブの ^{13}C -NMR 測定を行い、内包フラーレンの分子動力学と局所電子状態を世界で初めて解明し、単層カーボンナノチューブ内部空間が作る吸着場の特異性(擬高圧効果)を明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, S. FUJIKI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and H. OGATA, "Study on the Physical Properties of Na_4C_{60} ," *Nanonetwork Materials* 345 (2001).

S. MOTOHASHI, Y. MARUYAMA, K. WTANABE, K. SUZUKI, S. TAKAGI and H. OGATA, "Unusual Magnetic Properties of High-Temperature Reaction Products of Cerium Metal and C_{60} Solid," *Nanonetwork Materials* 365 (2001).

B-3) 総説、著書

緒方啓典、齊藤弥八, 「カーボンナノチューブを利用した水素貯蔵」, *ECO INDUSTRY* 6, 5-11 (2001).

B-4) 招待講演

H. OGATA, "Dynamics and Electronic States of Doped SWNT Aggregates Studied by Solid State NMR," Third International Conference on Nanotechnology in Carbon and Related Materials, The University of Sussex, Brighton (U. K.), August 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

フラーレン研究会幹事 (1994-).

科学技術振興事業団・地域研究開発促進拠点支援事業「ナノテクノロジー研究調査委員会」委員(2001.11-2002.3).

C) 研究活動の課題と展望

単層カーボンナノチューブは、その構造の特異性から各種原子、分子との間に深い吸着ポテンシャルを形成し、各種分子をその内部空間に内包するという性質を持つ。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規物質開発、ならびにその電子状態の解明を目指す。

*)2001年4月1日法政大学工学部物質化学科専任講師

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) ピロリルアルカンチオール自己組織化単分子膜の光電子強度角度分布計算。
- b) フッ素原子の $1s \rightarrow \pi^*$ 吸収にチューニングした軟X線によるフッ素イオンの脱離メカニズムに関する考察。

B-1) 学術論文

S. HASEGAWA, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, K. SEKI, E. MORIKAWA and V. SAILE, "Calculated photoelectron angular distributions of ω -(*n*-pyrrolyl)alkanethiol self-assembled monolayers for distinguishing between different arrangements of the pyrrole groups," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **120**, 121 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

今後は局所的化学反応による新規機能材料の構築を目指す。これは、ナノデバイスの実現に不可欠な基盤技術の1つになると考えている。

* 2001年8月1日富士ゼロックス(株)中央研究所基礎研究室研究員

3-6 関連領域研究系

関連分子科学第一研究部門

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 π -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ルラジカルを合成し、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 π -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。1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

K. INOUE, H. IMAI, P. S. GHALSASI, K. KIKUCHI, M. OHBA, H. OKAWA and J. V. YAKHMI, "A Chiral Molecule-Based Three-dimensional Ferrimagnet with High T_C of 53 K," *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 4242 (2001).

Y. HOSOKOSHI, K. KATOH, K. INOUE and T. GOTO, "Approach to a Single-component Ferrimagnetism by Organic Radical Crystals," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7921 (2001).

M. TANAKA, Y. HOSOKOSHI, A. S. MARKOSYAN, H. IWAMURA and K. INOUE, "Magnetic Properties of Layered Complexes $[M(hfac)_2]_3 \cdot (R)_2$, $M = Mn(II)$ and $Cu(II)$, with Trisnitroxide Radicals Having Various Metal-Radical Exchange Interactions," *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 7429 (2001).

H. KUMAGAI, M. AKITA-TANAKA, K. INOUE and M. KURMOO, "Hydrothermal synthesis and characterization of a new 3D-network containing the versatile *cis,cis*-cyclohexane-1,3,5-tricarboxylate," *J. Mater. Chem.* **11**, 2146 (2001).

K. ADACHI, S. KAWATA, MD. K. KABIR, H. KUMAGAI, K. INOUE and S. KITAGAWA, "Design and Construction of Coordination Polymers Based on the Topological Property of the Multidentate Ligand," *Chem. Lett.* 50 (2001).

H. SAKIYAMA, R. ITO, H. KUMAGAI, K. INOUE, M. SAKAMOTO, Y. NISHIDA and M. YAMASAKI, "Dinuclear Cobalt(II) Complexes of an Acyclic Phenol-Based Dinucleating Ligand with Four Methoxyethyl Chelating Arms - First Magnetic Analyses in an Axially Distorted Octahedral Field," *Eur. J. Inorg. Chem.* 2027 (2001).

A. S. OVCHINNIKOV, I. G. BOSTREM, V. E. SYNITSYN, N. V. BARANOV and K. INOUE, "The ground state properties of one-dimensional heterospin chain (5/2, 1/2, 1/2) with alternating exchange," *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5221 (2001).

S. AONUMA, H. CASELLAS, C. FAULMANN, B. G. DE BONNEVAL, I. Malfant, P. CASSOUX, P. G. LACROIX, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE, "Structure and Properties of Novel M(dmit)₂ Salts with the Me₃N-TEMPO Radical (Me₃N-TEMPO = *N,N,N*-trimethyl(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ammonium)," *J. Mater. Chem.* **11**, 337 (2001).

H. SAKIYAMA, A. SUGAWARA, M. SAKAMOTO, K. UNOURA, K. INOUE and M. YAMASAKI, "Manganese(II) complexes of an acyclic phenol-based dinucleating ligand with four methoxyethyl chelating arms: synthesis, structure, magnetism and electrochemistry," *Inorg. Chim. Acta* **310**, 163 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. INOUE, H. KUMAGAI and A. S. MARKOSYAN, "Synthesis of asymmetric one-dimensional molecular-based magnets," *Synth. Met.* **121**, 1772-1773 (2001).

K. INOUE, A. S. MARKOSYAN, H. KUMAGAI and P. S. GHALSASI, "Synthesis and Magnetic Properties of Chiral Molecule Based Magnets," *Materials Science Forum* **373-376**, 449-452 (2001).

T. GOTO, M. I. BARTASHEVICH, Y. HOSOKOSHI, K. KATO and K. INOUE, "Observation of a magnetization plateau of 1/4 in a novel double-spin chain of ferromagnetic dimers formed by organic tetraradicals," *Physica B* **294-295**, 43-46 (2001).

P. S. GHALSASI, K. INOUE, S. D. SAMANT and J. V. YAKHMI, "A complex of a chiral substituent-based nitroxide triradical having two chiral centers with Mn(hfac)₂," *Polyhedron* **20**, 1495-1498 (2001).

H. KUMAGAI, Y. HOSOKOSHI, A. S. MARKOSYAN and K. INOUE, "Synthesis, structure and magnetic properties of bis(hexafluoroacetylacetonato)Mn(II) complex with a novel triplet organic radical, 4-*N-tert*-butylaminoxyl-4'-nitronylnitroxyl-biphenyl," *Polyhedron* **20**, 1329-1333 (2001).

K. MUKAI, S. JINNO, Y. SHIMOBÉ, N. AZUMA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, M. TANIGUCHI and Y. MISAKI, "Syntheses and properties of genuine organic magnetic conductors: (1:1) and (1:2) salts of ethyl-pyridinium-substituted verdazyl radicals with TCNQ," *Polyhedron* **20**, 1537 (2001).

Y. HOSOKOSHI, K. KATOH, A. S. MARKOSYAN and K. INOUE, "Magnetic properties of organic spin ladder systems," *Synth. Met.* **121**, 1838 (2001).

S. AONUMA, H. CASELLAS, C. FAULMANN, B. G. DE BONNEVAL, I. Malfant, P. G. LACROIX, P. CASSOUX, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE, "Structure and properties of M(dmit)₂ salts of cations with a magnetic nitroxide," *Synth. Met.* **120**, 993 (2001).

I. S. DUBENCO, I. Y. GAIDUKOVA, K. INOUE, A. S. MARKOSYAN and V. E. RODIMIN, “Instability of Co Magnetism and Magnetoelastic Properties of the (Ho, Y)Co₃ Compounds,” *Materials Science Forum* **373-376**, 633-636 (2001).

V. G. PLESCHOV, N. V. BARANOV, A. N. TITOV, K. INOUE, M. I. BARTASHEVICH and T. GOTO, “ Magnetic Properties of Cr-Intercalated TiSe₂,” *J. Alloys Compd.* **320**, 13-17 (2001).

N. V. BARANOV, T. GOTO, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, F. IWAHORI and N. V. MUSHNIKOV, “ Magnetic Viscosity at the Metamagnetic Phase Transition in Organic MnII(hfac)₂ Compound with the One-Dimensional Chain Structure,” *Materials Science Forum* **373-376**, 441-444 (2001).

B-3) 総説、著書

K. INOUE, “Nitroxide Radical-Metal-Based Molecular Magnets,” *π-Electron Magnetism-From Molecules to Magnetic Materials-, Structure & Bonding*, J. Veciana, Ed., Springer-Verlag, **100**, 61-91 (2001).

H. IWAMURA and K. INOUE, “Magnetic Ordering in Metal Coordination Complexes with Aminoxy Radicals,” *Magnetism: Molecules to Materials II, Molecule-Based Materials*, J. S. Miller and M. Drillon, Eds., Wiley-VCH, 61-108 (2001).

M. K. KABIR, N. MIYAZAKI, S. KAWATA, K. ADACHI, H. KUMAGAI, K. INOUE, S. KITAGAWA, K. IJIMA and M. KATADA, “Novel layered structures constructed from iron-chloranilate compounds,” *Coord. Chem. Rev.* **198**, 157-169 (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).

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）

笠井俊夫（教授）

A-1) 専門領域：化学反応論、配向分子ビーム化学、立体反応ダイナミクス

A-2) 研究課題：

- a) 原子 - 分子および原子 - クラスター反応の立体ダイナミクス解明
- b) 中性分子クラスターの構造決定と光解離ダイナミクス解明
- 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) 原子 - 分子および原子 - クラスター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、反応物の電子軌道の空間的重なりが直接反応速度と反応分岐に関与するので、原子レベルの反応機構解明に適している。我々は、六極電場を用いた新たな配向分子線法を開発して、 $\text{Ar}^* + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}^+ + \text{e}^- + \text{Ar}$ 反応と、その類似反応の $\text{Ar}^* + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2^+ + \text{Cl} + \text{e}^- + \text{Ar}$ における立体効果を観測した。これらの反応のうち前者は平均衝突エネルギー0.09 eVで CH_3Cl 分子のCl原子端で反応性が高く、 CH_3 基端で反応性が低いことがわかった。その結果、 CH_3Cl のHOMO分子軌道 $3p\pi_e$ 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。同様に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_3 分子の CCl_3 基端で反応性が高く、H原子端で低いことが、さらにこれらの共軸衝突よりも側面衝突の方が反応に有効であるアライメント効果も観測できた。この反応の立体異方性の起源は、 CHCl_3 のHOMO分子軌道 $2a_2$ の張り出した空間分布と良い相関があることが判明し、ペニングイオン化反応が電子交換機構で進行することが明確に検証できた。

(a-1) 上述のようにペニングイオン化過程では、関与する分子軌道の空間分布や分子間ポテンシャルの異方性を反映した立体選択性を示すと考えられるので、配向分子線法と飛行時間法の組み合わせた新たな実験方法を用いて、 $\text{Ar}^* + \text{CH}_3\text{Cl}$ および $\text{Ar}^* + \text{CHCl}_3$ ペニングイオン化反応の立体選択性と速度依存性を同時に観測する2D表示立体反応ダイナミクス研究を行った。六極不均一電場により CH_3Cl を配向分子線とし、これに短パルス放電励起により生成した準安定アルゴン原子線を衝突させた。高エネルギー領域の測定には、 H_2 シードした準安定アルゴン原子線を用い、これにより衝突エネルギー0.06 ~ 0.25 eVの領域を測定した。 CH_3Cl^+ 生成イオン強度の六極不均一電場印可電圧依存性（集束曲線）をもとに配向電場軸での配向分布関数を求めた。これをもとに各配向状態における各相対速度ごとの配向分布関数を求め、速度選別した立体オバシティー関数を決定した。その結果、反応は配向角及び衝突エネルギーに対して顕著な依存性を示していることが分かった。また、特定の衝突角で選別固定したもとで反応断面積の衝突エネルギー依存性を求めることができ、その依存性が顕著な振動構造を持つことがわかった。一般にペニングイオン化過程の衝突エネルギー依存性は、分子間ポテンシャルの異方性を反映して引力性の場合負の傾きを、斥力性の場合正の傾きを持つと言われているが、その変化は比較的単調なものと考えられる。今回得られた結果は、そのような単純なペニングイオン化過程で期待される結果と著しく異なった振る舞いをしている。この複雑な振動構造の原因として考えられるのは、ペニングイオン化過程と競争する中性解離の影響である。塩化メチルには、イオン化レベル付近に振動励起したRydberg状態が多数存在している。これらの状態へのレベル交差による乗り移りにより中性解離が促進され、結果として、競争するペニングイオン化断面積のディップが観測されたと結論でき

る。同様の測定を $\text{Ar}^* + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2^+ + \text{Cl} + \text{e}^- + \text{Ar}$ 反応に適用した結果、衝突角を選別固定した下での衝突エネルギー依存性は衝突角の変化とともに、共線衝突では単純増加、側方衝突では単純減少と変化した。しかし $\text{Ar}^* + \text{CH}_3\text{Cl}$ 反応で見られるような振動構造を持つ衝突エネルギー依存性は見られなかった。これはクロロホルム反応系においては、中性解離チャンネルにつながるRydberg状態が存在するものの振動励起したRydberg状態が実験エネルギー範囲に存在しないからであると考えられる。いずれの反応においてもペニングイオン化過程が中性解離過程と反応分岐を競争するのを敏感に反映するペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性が初めて発見できたことは意義深い。

(a-2) 六極電場法を用いて、さまざまなサイズから成るクラスタービームの中から非破壊に二量体 $(\text{HCl})_2$ のみを選別し、それを準安定励起ネオン原子線 $\text{Ne}(^3\text{P})$ と衝突させ、クラスターのペニングイオン化反応 $\text{Ne}^* + (\text{HCl})_2 \rightarrow \text{HCl}^+(\text{A}) + \text{HCl} + \text{e}^- + \text{Ne}$ を観測した。その結果、従来HClモノマーからしか生成しないと考えられていた $\text{HCl}^+(\text{A})$ イオンの生成が観測できた。また、 $\text{HCl}^+(\text{A-X})$ 化学発光のスペクトル解析から、クラスター反応で生成される $\text{HCl}^+(\text{A})$ イオンの振動および回転温度は、モノマー反応のものより低い、つまり内部状態が冷えた反応生成物を与えることが分かった。これは、 $(\text{HCl})_2$ 二量体を構成するHClのうちでイオン化しない残りのHClが第三体として $\text{HCl}^+(\text{A})$ 生成イオンの振動・回転エネルギーを緩和するからであると推定できる。

- b) 中性分子クラスターの構造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がそ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永久電気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。

(b-1) レーザー蒸発法で $\text{Al-NH}_3(1-1)$ 及び $\text{Al-CH}_3\text{CN}(1-1)$ を合成し、それらの電気双極子モーメントはそれぞれ 2.7 D と 1.2 D であることを決定した。前者はAl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ている。その結果からMetal-ligand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。同様にレーザー蒸発法で $\text{Al-C}_6\text{H}_6(1-1)$ 有機金属クラスターを合成して構造を調べた結果、1,2型と1,4型の二種の構造異性体が存在することが分かった。またそれらの電気双極子モーメントはそれぞれ 1.5 D と 1.4 D であると決定できた。通常の分光学的方法では決定できず、今回初めて得られた実験的数値である。

(b-2) ヘテロ $(\text{DCl})_2$ 二量体のみを選択的に六極電場で選別し、121.6 nmレーザー光による光解離を行い、引き続き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た。その結果、 $[\text{ClHCl}]$ 光解離フラグメントの存在を示唆するTOFスペクトルの観測に成功した。また $[\text{ClHCl}]$ フラグメントの振動周波数は $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 、通常の DCl 伸縮振動周波数 2091 cm^{-1} と大きく異なることが分かった。

- c) 超高真空下の金属表面での分子吸着・吸蔵・化学反応の原子レベル解明: 水素は最も単純な表面化学吸着種で、表面上の化学吸着の化学及び物理の基礎概念を構築する上で非常に重要である。更に金属表面と水素の反応は不均一触媒反応、材料科学、水素吸蔵反応など多くの分野で重要なプロセスとしてその情報が求められている。ここでは、5d遷移金属表面における化学反応について系統的な理解を得るために、白金(Pt)や金(Au)にくらべてバルクの凝集エネルギーの大きいイリジウム(Ir)再構成表面における水素吸着系を、低速電子線回折(LEED)、昇温脱離法(TPD)の手法を用いて研究を行った。また、水素が単体表面に解離吸着できないAuを同じ5d遷移金属であるIr表面上に蒸着させ、Au薄膜の成長と表面における水素吸着について調べた。この研究結果は、解離吸着・会合脱離現象を理解する上で重要な従来のラングミュアモデルを、さらに越える新しい概念の導入を与えるものである。

(c-1) $\text{Ir}\{100\}-(1 \times 5)$ 表面における水素吸着に関する研究を次のように行った。一定量の水素を約100 Kで $\text{Ir}\{100\}$ 表面に吸

着させた後H₂のTPDスペクトルを測定した。表面の構造のLEEDパターンを観察しTPDスペクトルと対応づけた。その結果、水素飽和吸着状態では、金や白金の場合と異なり、(1×1)構造と(1×5)構造の他に準安定な(1×3)構造が存在することが新たにわかった。また水素飽和吸着時には3つのTPD スペクトルピークが現れ、それぞれ表面の(1×5)、(1×3)、(1×1)領域からの脱離に対応していることがわかった。次に、Ir{100}-(1×5)表面におけるH-D交換反応を調べた。H₂をあらかじめ吸着させた表面を一定量のD₂雰囲気に露出しH₂、D₂およびHDのTPDスペクトルを測定した。その結果、(1×1)領域のみ水素が飽和吸着した表面をD₂雰囲気に露出すると、(1×1)領域からの脱離に対応するピークが減少し(1×3)領域からの脱離に対応するピークが現れることがわかった。D₂の代わりにNe雰囲気にさらした場合この現象は起こらなかった。これは入射分子が持つ運動エネルギー程度では吸着H原子は表面を拡散しない事を示す。この結果より、Ir{100}表面上でD₂の解離によってホットD原子が生じ、そのエネルギーが表面に吸着しているH原子に移行することによってH原子が表面を拡散する「ホット原子モデル」を提案した。この過程には表面構造の再構成が関与している可能性があるため、水素吸着によって再構成が誘起されないIr{111}表面を用いて同様の実験を行った。その結果、この場合も表面からD₂、HDが脱離することがわかり、ホット水素原子の量を定常状態近似で解析したところ、実験で得られた脱離曲線をよく再現できることがわかった。(c-2)Ir{111}表面における金薄膜の形成と水素吸着に関する研究を次のように行った。Ir{111}表面上にAuをlayer-by-layer成長させLEEDにより表面構造変化を観察した。Au蒸着量はオージェ電子分光により追跡した。またAu薄膜の化学反応性は重水素(D₂)を吸着させた表面の昇温脱離法(TDS)により調べた。その結果、100 KでD₂を解離吸着させたAu薄膜表面から脱離するD₂の実測TDSスペクトルにおいて、先にIr{111}表面にDを飽和吸着させた後、Auを2 ML蒸着させると170 Kに鋭いピークがあらわれた。しかし、この表面を再び冷却しD₂を解離吸着させてもそのピークは現れない。またIr{111}表面に先にAuを2 ML蒸着させた後、D₂を解離吸着させた場合にも、そのピークは現れない。これらの結果より、得られた鋭いTDSピークは、Au/Ir界面からの脱離であると考えられる。また、Ir{111}表面上に成長したAu薄膜表面は単体Au表面と異なりD₂を解離吸着できることがわかった。以上の結果から、本来化学的に全く不活性である金がIr{111}表面上における金薄膜の形成により化学的に活性化し、強い水素吸着力をもちはじめ、表面吸着・吸蔵効果を示すことがわかった。

B-1) 学術論文

D. -C. CHE, M. HASHINOKUCHI, Y. SHIMIZU, H. OHYAMA and T. KASAI, “Photodissociation of DCl dimer selected by an electrostatic hexapole field combined with a Doppler-selected time-of-flight technique: observation of [ClDCl] transient species,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4979 (2001).

K. MORITANI, M. OKADA, M. NAKAMURA, T. KASAI and Y. MURATA, “Hydrogen-exchange reactions via hot hydrogen atoms produced in the dissociation process of molecular hydrogen on Ir{111},” *J. Chem. Phys.* **115**, 9947 (2001).

K. IMURA, H. OHYAMA and T. KASAI, “Evidence for the HCl⁺(A) formation in the reaction of Ne(³P) with the size-selected HCl dimer using an electrostatic hexapole field,” *Chem. Lett.* 1136 (2001).

Y. KONISHI, M. OKAZAKI, K. TORIYAMA and T. KASAI, “Nanotube Effect on a Liquid Phase Photo-reaction in Mesoporous Silica,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 9101 (2001).

K. IMURA, T. KAWASHIMA, H. OHYAMA, T. KASAI, A. NAKASHIMA and K. KAYA, “Non-Destructive Selection of Geometrical Isomers of Al(C₆H₆) Cluster by a 2-Meter Electrostatic Hexapole Field,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3593 (2001).

H. OHOYAMA, M. YAMATO, S. OKADA, T. KASAI, B. G. BRUNETTI and F. VECCHIOCATTIVI, “Direct measurement of oscillating behavior in $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Ar} + \text{CH}_3\text{Cl}^+ + \text{e}^-$ ionization cross section by velocity and orientational angle selected collisions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3598 (2001).

K. IMURA, T. KAWASHIMA, H. OHOYAMA and T. KASAI, “Direct determination of the permanent dipole moments and structures of $\text{Al-CH}_3\text{CN}$ and Al-NH_3 by using 2-meter electrostatic hexapole field,” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6367 (2001).

M. YAMATO, H. OHOYAMA and T. KASAI, “2D-Measurement of Penning Ionization Cross Section upon Molecular Orientation and Collision Energy in $\text{Ar}(^3\text{P}_{2,0}) + \text{CHCl}_3$ Crossed Beam Reaction,” *J. Phys. Chem.* **105**, 2967 (2001).

B. G. BRUNETTI, P. CANDORI, S. FALCINELLI, T. KASAI, H. OHOYAMA and F. VECCHIOCATTIVI, “Velocity dependence of the ionization cross section of methyl chloride molecules ionized by metastable argon atoms,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 807 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. OKAZAKI, K. TORIYAMA, K. ODA and T. KASAI, “Magnetic Field Effect for a Reaction in Mesoporous Silica: Cage Effect for the photoreduction of Xanthone in the Nanotube of MCM-41,” *Riken Review* 1-13 (2001).

B-4) 招待講演

A. OKANO, H. OHOYAMA and T. KASAI, “Possible structures of $\text{HBr-N}_2\text{O}$ involved in the OH(A) formation of photo-initiated intracuster reaction,” European Geophysical Society XXVI General Assembly, ST9 New chemistry in the ancient and the present middle atmosphere and atmospheric evolution, Nice (France), March 2001.

T. KASAI, “From Simplicity to Complexity in Stereochemistry of Chemical Reactions,” Symposium on Complex Systems, Trieste (Italy), May 2001.

T. KASAI, “Electrostatic hexapole is an ever-lasting tool to search for stereodynamics,” Special Seminar of Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), June 2001.

B-6) 学会および社会的活動

平成13年度立体反応ダイナミクス研究会「化学反応動力学の行方」, 福岡, 2001年5月22日, 世話人.

平成13年度一条高等学校夏期理数科セミナー「化学反応を通して物質世界を眺める」, 奈良, 2001年7月7日, 講師.

学協会役員、委員

超微粒子とクラスター懇談会理事(2000-2003).

文部科学省、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 (2000-2001).

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Ⅰ」「化学反応セミナーⅠ」「化学反応セミナーⅡ」, 併任教授, 2001年4月1日-2002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, 2001年4月1日-2002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間反応及びクラスター内反応、 A 原子反応、表面反応など、複雑系・不均一反応系においても重要である。この主旨に沿って、従来行ってきた研究をさらに発展させ以下の研究課題を取り上げたい。

- a) 新規な中性の有機金属クラスターや珪素クラスターを合成し、六極電場法を用いて構造決定し、引き続きサイズと構造が選別されたクラスターを用いて、配向制御下でクラスター反応における立体効果を解明する。
- b) 六極電場法と直線偏光レーザー励起法を併用して $AB+CD$ 4 原子系のベクトル・ベクトル 6 次元立体反応ダイナミクス研究を展開する。
- c) 金属やシリコン単結晶表面と配向した気体分子との不均一反応における立体効果を観測し表面反応の基礎解明を行うとともに、配向制御による表面反応制御法を開発する。

これらの研究成果をふまえ、分子構造と結合状態の変化のありさまを時間的・空間的に同時解読された「立体反応ダイナミクス」の新しい反応論の確立を試みる。

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) 化学ゲルの構造と生成過程の研究
- b) ベシクルの融合と分裂の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学ゲルは、工学、医学、薬学など様々な分野で有用な物質であり、その基本的性質の解明は重要である。我々は、シンプルなモデルを用いて、ゲルの生成過程のモンテカルロシミュレーションを行った。クラスターサイズの分布は、光散乱による実験結果と定性的に一致した。ゲルの分子内架橋と分子外架橋の役割を議論した。
- b) 細胞中ではエンドサートシス、エクソサイトーシスやタンパクの輸送などで、ベシクル(2 分子膜でできた小胞) の融合、分裂が頻繁に起こっている。しかし、分子レベルでの融合、分裂過程は十分理解されていない。そこで、両親媒性分子を長さ一定の剛直な棒状分子と近似し、疎水基間に引力相互作用を与え、ブラウンian・ダイナミクスを行った。自己形成したベシクルを用いたシミュレーションの結果、温度に依存して 2 つの融合過程が得られた。接触した 2 つのベシクルは、まず、2 つのベシクルの外膜が茎状につながった準安定な状態(stalk 中間体) になる。低温にした場合、stalk が広がって、内膜が接触し、穴があき、その穴が広がって、一つのベシクルになる。この過程は modified stalk model の予測と一致する。それに対して、高温の場合、楕円柱状の stalk がまがることで穴があくという、これまで考えられていなかった融合経路を経ることが明らかとなった。また、球状粒子の吸着によるベシクルの分裂過程なども研究した。

B-1) 学術論文

M. NOSAKA, M. TAKASU and K. KATOH, "Characterization of Gels by Monte Carlo Method Using a Model of Radical Polymerization with Cross Linkers," *J. Chem. Phys.* **115**, 11333 (2001).

M. NOSAKA and M. TAKASU, "Structure Analysis of Chemical Gel Using Monte Carlo Simulation," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 557 (2001).

H. NOGUCHI and M. TAKASU, "Dynamics of DNA in Entangled Polymer Solution: an Anisotropic Friction Model," *J. Chem. Phys.* **114**, 7260 (2001).

H. NOGUCHI and M. TAKASU, "Self-assembly of Amphiphiles into Vesicles: a Brownian dynamics simulation," *Phys. Rev. E* **64**, 041913 (2001).

H. NOGUCHI and M. TAKASU, "Fusion Pathways of Vesicles, a Brownian Dynamics Simulation," *J. Chem. Phys.* **115**, 9547 (2001).

B-4) 招待講演

M. TAKASU, "Monte Carlo Simulation of Helium in Random Media and Formation of Chemical Gel," Symposium on Frontiers of Theoretical Chemistry, Tokyo, March 2001.

高須昌子,「ランダムな媒質中の量子系と高分子のモンテカルロ・シミュレーション」, 学術賞受賞講演, 第14回分子シミュレーション討論会, 名古屋, 2001年1月.

野坂 誠,「ゲル化のモンテカルロシミュレーションによる研究」, 高分子計算科学研究会, 名古屋, 2001年7月.

高須昌子、野口博司,「シミュレーションの基礎と生物学への応用」, 総研大生セミナー, 基生研, 2001年11月.

B-5) 受賞、表彰

高須昌子, 分子シミュレーション研究会学術賞(2001.1).

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(2000-2001).

分子シミュレーション研究会 幹事(2001.12-2003.11).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題のa)に関しては, ブラウニアンダイナミクスによる計算が進行中である。通常のモンテカルロ法に比べて, ダイナミクスの情報が得やすい方法であり, 非平衡状態でのゲルの物性の解明が期待できる。b)の膜融合に関しては, いろいろな理論が提出されているホットな分野であり, 今後の進展が期待できる。

久 保 厚（助手）

A-1) 専門領域：核磁気共鳴、物理化学

A-2) 研究課題：

a) 超広帯域、伝送線NMRプローブのシミュレーションと製作

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 金属微粒子等の線幅の広い試料で2次元NMRスペクトルや複数の周波数のRF照射を使用した実験を行うためにLoweらが1970年代に提案している伝送線NMRプローブのシミュレーションと製作を行った。Moment法を用いてプローブの有効インピーダンス、反射係数、透過係数を計算し、適切なコンデンサーの容量を決定する条件を明らかにした。またRF磁場の均一度を計算した。その結果、RFコイルの径が2.5 mm以下であれば実用的な磁場の均一度を得られることがわかった。ただしプローブのインピーダンスを50Ωにした場合に、RF強度は ^1H (400 MHz)および ^{31}P (162 MHz)では十分であったが ^{23}Na (105 MHz)では弱かった。感度もRF強度に比例して落ちていと考えられる。100 MHz以下の性能を改善するには、1/4波長線を利用して途中でインピーダンスを50Ωから12.5あるいは25Ωに変換すればよい。この方法で ^{195}Pt (86 MHz)を十分なRF磁場強度で観測できた。コイルに流れる電流はインピーダンスが低くなれば増加するからである。1/4波長線は狭帯域デバイスなので周波数可変範囲は狭くなる。また1/4波長の条件からずれた周波数でコイルが伝送線共鳴器となることがわかった。共鳴器内部では定在波が起きる。したがってRF磁場が不均一となり実用上は望ましくない。このような伝送線の中の物理現象はメソスコピック系の伝導現象と共通するところがあるようだ。実際にプローブを製作し反射係数、透過係数およびRF磁場強度をシミュレーションの結果と比較した。グランド面が大きくなるように製作した時、高周波での反射係数が小さくなりシミュレーションに近い性能が得られた。

C) 研究活動の課題と展望

上記の結果について早急に論文を書き上げ投稿したい。3月まで伝送線プローブを使った実験を行う予定。研究活動の課題、障害は多いが最後に次の言葉を引用したい。「しかしながら、教育においては、科学的成果よりも、むしろ科学的性格のほうに、国民の福祉のためにより重要であるということは、現代の一般的な経験からして一言の警告に値しよう。こうした科学的性格は、証拠の前には謙虚さを、事実を蓄積する労苦の前には忍耐を、そして発見したものを分かち合い、科学のこの内的精神の技術的成果を普遍的な利用に移すにあたっては、協調の精神を要求するのである。これは、単なる科学技術として考えられていた科学からは、遥かに遠く離れたところからの叫びである。そして、真理と正義を求める人間のより内奥の要求に応えるものなのである。（アメリカ教育使節団報告書、講談社学術文庫）

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) 内殻励起におけるスピン軌道相互作用と交換相互作用の研究
- c) 内殻励起を利用した禁制状態の研究

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:新しい実験手法として共鳴軟X線発光の偏光特性実験をスウェーデンのMAX-2施設で行っている。分子系特有の現象として他の系では知られていないような著しい偏光依存を見いだした(投稿準備中)。また、JVSOR施設における偏光軟X線吸収、共鳴光電子放出の実験では、遷移金属を含んだ系から希土類を含んだ系 RB_2C_2 (R =希土類)に展開して研究を進めている。内殻励起子やRydberg励起状態に対する環境効果の研究も進めている。
- b) 内殻励起におけるスピン軌道相互作用と交換相互作用の研究:イオウやリンの $2p$ 電子イオン化では1 eV前後の分裂幅で $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークにスピン軌道分裂する。さらに $2p_{3/2}$ イオン状態に含まれる2状態が化学結合の異方性(分子場)でわずかに分裂している。一方、 $2p$ 電子の励起では励起電子と $2p$ 電子の間の交換相互作用も含めて考える必要があり、その電子構造は非常に複雑である。我々は独自の内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクスの研究手法を応用し、150 ~ 200 eVもの高い $2p$ 励起状態の電子スピン状態を40 meV前後の高分解能で解明するとともに、交換相互作用が励起対称性に大きく依存することをはじめてあきらかにした(投稿準備中)。
- c) 内殻励起を利用した禁制状態の研究:イオウやリンの $2p$ 励起状態ではスピン軌道相互作用で1重項に3重項が混合する。このような内殻励起を中間状態に選んだ場合、共鳴発光過程では双極子禁制な $gerade$ 対称の1重項価電子励起状態が観測できるとともに、スピン禁制な3重項価電子励起状態も観測できる。さらに、共鳴イオン化過程では通常の光電子分光法で観測される2重項価電子イオン化状態に加えて、これまで全く知られていなかった4重項価電子イオン化状態が観測できる。このように内殻励起を利用することで、基底状態からはdarkな電子励起状態を次々発見しているところである(投稿準備中)。

B-1) 学術論文

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORESENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJÖRNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by the Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the $X^2\Pi$ electronic ground state of N_2O^+ ," *J. Chem. Phys.* **115**, 864 (2001).

Y. TAKATA, T. HATSUI, N. KOSUGI, A. AGUI, M. MAGNUSON, C. SATHE, J. -E. RUBENSSON and J. NORDGREN, “Valence excitations observed in resonant soft X-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni 2p edge,” *J. Electron Spectrosc.* **114**, 909 (2001).

Y. TAKATA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Mg and Al K-edge XAFS measurements with a KTP crystal monochromator,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 351 (2001).

Y. TAKATA, T. IWAZUMI and N. KOSUGI, “Resonant x-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni K-edge,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 404 (2001).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy. Symmetry and Dynamics of Inner-shell Excited States in Free Molecules and Molecular Solids,” Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, Glumslöv (Sweden), June 2001.

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 (1994-1995, 1998-1999).

日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

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).

ICESS-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, 1997, 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及び国際諮問委員 (1997, 2000, 2001-).

COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).

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).

ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2001-).

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及び企画運営委員 (1994, 1995, 2001).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001).

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).

文部科学省、学振等の委員会委員

高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員(2001-)。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議員会委員(2001-)。

高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議会委員(2001-)。

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(1997-2001)。

新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員(1985-1990)。

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員(1994-)。

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会委員(1995-)。

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 (1997-1999)。

C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、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、クラスター、希ガスマトリックス、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。最近、メンバーが一掃され、研究テーマとして第二フェーズに入った。第一フェーズでは内殻励起状態そのものをターゲットにして、多くの新しい知見を得てきた。基底状態からの直接イオン化・励起過程では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。そのため、第二フェーズでは内殻励起状態を中間状態として位置付けて、基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態を実験的に明らかにしつつある。

ただし、約20年前に建設されたUVSOR施設の現在の光源は軟X線領域で二次過程の観測を行うには非力である。最近まで国際的に共同研究を行うことで凌いできたが、いろいろな制約があり、研究の進み具合も遅くなる。幸い、平成14年度はUVSOR光源加速器の高度化に加えて、施設スタッフとの共同チームによるアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にしたビームラインの高度化が可能となったため、一二年のうちに高度化された光源の性能を最大限に生かした放射光分子科学の新しい展開が図れるものと大いに期待している。

田 原 太 平 (助 教 授)

A-1) 専門領域：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の光パルスを用いてポンプ - プローブ測定を行い、光励起直後の電子励起状態分子における核波束運動を観測した。特に、光解離反応をするジフェニルシクロプロペノンや光プロトン移動反応をするヒドロキシベンゾキノリンなど「反応する分子」の核波束運動観測へと研究を進め、これら分子の電子励起状態での核波束運動の観測に成功した。
- b1) アントラキノヒドロキシ誘導体の分子内光プロトン移動をフェムト秒時間分解蛍光分光法で系統的に研究した。1,8-ジヒドロ体、1,5-ジヒドロ体など分子内光プロトン移動を示すとされる分子について、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、これが通常の意味でのA → Bという反応というよりは、励起状態波動関数の非局在化を反映して障壁なしで進む構造変化であることを示唆している。また、すべての分子で分子内振動再分配過程を反映すると考えられる蛍光ダイナミクス(～数ピコ秒)を観測した。また対応するスペクトルの時間変化から、分子内光プロトン移動を示す分子ではこの分子内振動再分配にともなってプロトン平均位置の変化がおけると結論した。
- b2) DNA塩基対のモデル分子として重要な7 - アザインドール二量体の光プロトン移動反応をフェムト秒時間分解蛍光分光法を用いて研究した。この反応の機構については、二つのプロトンが協奏的に移動するのが(協奏的機構)、一つずつ段階的に移動するのが(段階的機構)に関して激しい論争がある。これまでのわれわれの研究で、反応前駆体からの蛍光が2成分からなることがわかっており、これと反応機構との関係を明らかにすることが急務であった。蛍光ダイナミクスの励起波長依存性を詳細に調べたところ、長波長励起の場合、反応前駆体からの蛍光減衰が単一指数関数的になることがわかった。これは、二つのプロトンの移動が実験的に単一の過程として観測されていることを意味している。よって(プロトンが一つだけ移動した中間体は観測されないという意味で)溶液中で反応は協奏的に進むということが明確になった。
- b3) アゾベンゼンの $S_2(\pi\pi^*)$ 励起に伴う光異性化はこれまで信じられていたのとは異なり、平面型の $S_1(n\pi^*)$ 状態に緩和してから進むということがこれまでのわれわれの研究で明らかになってきている。このことをさらに確定的にするために、 S_2 励起と S_1 励起によってフェムト秒時間分解吸収スペクトルを測定し、これまで断片的にしか得られていなかった吸収データの全貌を明らかにした。これにより、以前報告されていたデータには問題があって、時間分解吸収データ自身はわれわれがこれまでに得ているラマン分光・蛍光分光のデータと矛盾しないことを示した。さらに、時間分解分光によって得られた分光学的データと過去の光化学的データを統合的に考察することにより、アゾベンゼンの S_1 状態の高い振動状態からはN=N結合回りの回転運動に関係した(シス体には失活しない)緩和経路が存在

することを提唱した。

- c1) 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て測定し、バルクの水の変角振動バンドの約30 cm⁻¹低波数側にきわめて大きい強度をもつ過渡ラマンバンドを観測した。時間分解測定により、この過渡ラマンバンドの時間挙動が水和電子の過渡吸収時間変化と同一であることを確認し、観測された過渡ラマンバンドを電子周りの局所的溶媒和構造の振動が選択的共鳴効果をうけて現れたものであると結論した。さらに近赤外マルチチャンネル検出器を用いてピコ秒近赤外時間分解ラマン測定装置を製作し、800 nmをプローブ光として水のOH伸縮振動領域の測定を行った。この領域には強い過渡ラマンバンドは観測されず、OH伸縮振動領域の共鳴増大は変角領域に比較して著しく小さいことがわかった。
- c2) レチナールの共鳴ハイパーラマン散乱の励起波長依存性を測定し、このきわめて例外的に強いハイパーラマン散乱の共鳴機構を考察した。その結果、このレチナールのハイパーラマン散乱の共鳴効果は、大きな二光子遷移確率をもつ¹A_g状態との共鳴ではなく、小さい二光子遷移確率しかもたないがきわめて大きい一光子遷移確率をもつ¹B_u状態との二光子共鳴によって現れていることがわかった。ハイパーラマン過程は、二光子遷移(上向き)と一光子遷移(下向き)からなっているために、必ずしも二光子遷移確率が大きい状態が大きい共鳴効果を与えるわけではないことが明らかになった。
- d1) 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ために、時間分解分光と時間領域分光を組み合わせた時間分解インパルス誘導ラマン散乱測定を行った。トランススチルベンS₁状態をはじめとするいくつかの芳香族分子の電子励起状態の低波数ラマンスペクトルに対応する信号を時間領域で得た。さらに、実験において観測された(インパルス誘導ラマン散乱以外の)過渡回折信号の由来を明らかにし、このタイプの測定で得られる信号の全貌を明らかにした。
- d2) 自発ラマン散乱測定において蛍光はきわめて大きな問題であり、蛍光とラマン散乱を分離することはラマン分光測定の重要な問題の一つである。フェムト秒光パルスを励起光とし、アップコンバージョン法を利用して自発ラマン散乱と蛍光を時間的に分離する試みを行った。これはパルス励起と時間ゲートの組み合わせによる蛍光除去ラマン測定の一つであるが、現時点で最高の時間分解能による実験であり、最高の蛍光除去比が得られた。反面、フェムト秒励起によるエネルギー分解能の低下のため、観測されたラマンバンドには顕著なエネルギー広がりが見られ、これ以上の時間分解能の向上は意味がない。よって、これは時間ゲートを用いた蛍光除去ラマン散乱測定としては限界的なものであるといえる。

B-1) 学術論文

T. FUJINO, S. Yu. ARZHANTSEV and T. TAHARA, “Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of Photoisomerization of trans-Azobenzene,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8123 (2001).

M. MIZUNO and T. TAHARA, “Novel Resonance Raman Enhancement of Local Structure around Solvated Electrons in Water,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8823 (2001).

S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Excitation-Wavelength Dependence of the Femtosecond Fluorescence Dynamics of 7-Azaindole Dimer: Further Evidence for the Concerted Double Proton Transfer in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **347**, 108 (2001).

K. IWATA, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Photochemical Bimolecular Reaction between Biphenyl and Carbon Tetrachloride: Observed Ultrafast Kinetics and Diffusion-Controlled Reaction Model,” *Chem. Phys. Lett.* **347**, 331(2001).

A. UGAWA, T. TAHARA and D. B. TANNER, “Far-Infrared Pump-Probe Measurement of an Organic Semiconductor β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ using Synchrotron Radiation Source,” *Ferroelectrics* **249**, 31 (2001).

B-4) 招待講演

T. TAHARA, “Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules Studied by Time-Resolved Vibrational/Electronic Spectroscopy Using 10 fs - 2 ps Optical Pulses,” Conference on Structure and Dynamics in Complex Chemical Systems, Bangalore (India), January 2001.

T. TAHARA, “Photochemistry of Fundamental Molecules Studied by Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy,” Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta (India), January 2001.

T. TAHARA, “Ultrafast Dynamics of Solution-Phase Molecules Studied by Time-Resolved Spectroscopy,” Indian Institute of Technology, Kharagpur (India), January 2001.

T. TAHARA, “Photochemical Dynamics in Condensed Phase Studied by Femto/picosecond Time-Resolved Spectroscopy,” The 5th RIKEN International Conference “Coherent Control in Matter,” Hayama (Japan), April 2001.

T. TAHARA, “Femtosecond Fluorescence Study of Double Proton Transfer of 7-Azaindole Dimer: Concerted or Stepwise?” IMS Mini-Symposium, “Intracluster Photochemical Reaction: Proton Transfer VS Hydrogen Transfer,” Okazaki (Japan), May 2001.

T. TAHARA, “A New Observation and A New Method in Time-Resolved Raman Spectroscopy,” The 10th International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2001), Okazaki (Japan), May 2001.

T. TAHARA, “Coherence, Relaxation and Reaction of Solution-Phase Molecules Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy,” The 17th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2001), Minsk (Belarus), June 2001.

田原 太平, 「時間分解分光による凝縮相光化学ダイナミクスの研究」, 東京大学物理教室, 東京, 2001年7月.

田原 太平, 「フェムト秒～ピコ秒領域における凝縮相分子ダイナミクスの新しい観測と問題」, 日本物理学会2001年秋季大会, 徳島, 2001年9月.

田原 太平, 「ピコ秒・フェムト秒領域の振動分光と凝縮相ダイナミクス」, 平成13年度分光学会赤外ラマン部会シンポジウム, 2001年10月.

田原 太平, 「超高速光プロトン移動のフェムト秒分光」, 戦略的基礎研究—CREST—「サイクル時間域光波制御と単一原子分子現象への応用」チーム第4回研究会, つくば, 2001年11月.

田原 太平, 「フェムト秒～ピコ秒領域の凝縮相分子ダイナミクス: 光化学・緩和・コヒーレンス」, 平成13年度東北大学物理化学コロキウム, 仙台, 2001年11月.

竹内 佐年, 「フェムト秒蛍光分光で観た溶液中7-インドール二量体のプロトン移動ダイナミクスとその機構」, 分子科学研究所ミニ研究会「光プロトン移動反応——7-アザインドールを中心として」, 岡崎, 2001年3月.

B-5) 受賞、表彰

田原 太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰(1995).

田原 太平, 分子科学研究奨励森野基金(2000).

田原 太平, TRVS Outstanding Young Researcher Award (2001).

水野 操, TRVS Outstanding Poster Award (2001).

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(1999-2001).

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).

分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」主催者(2000).

分子研ミニシンポジウム「分子科学の未来展望:時間分解振動分光(Future Aspect of Molecular Science: Mini-Symposium on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy)」オーガナイザー (2000).

分子研ミニシンポジウム「光プロトン移動反応—7-アザインドールを中心として」主催者(2001).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Local Organize Committee(2001).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学, 総合科目「自然の科学——こんなに面白い」, 2001年12月.

理化学研究所主任研究員併任, 2001年4月1日-.

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分子ダイナミクスを研究する。特に現在フェムト秒からピコ秒時間領域における光化学ダイナミクスの解明に力点を置いている。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、凝縮相のダイナミクスについて多角的かつ総合的な研究を行う。今後は、溶液中の基本分子の研究に限定することなく、複雑系や多様な相における分子のダイナミクスについても精力的に研究を行っていく。

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
- 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、放射光光反応のその場観察
- d) Si 表面への生体物質の堆積と生命機能の創生

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し、この構造をナノ反応場とみなしてこの表面での、自己組織有機単分子膜や脂質などの自己組織化反応を調べる。平成13年度において実際に放射光エッチングにより微細構造を形成し、AFMでエッチング平面の凹凸を調べた結果、平均値で1 nm 以下で、既存のエッチング技術としては最も優れており、単分子膜の自己組織化反応を調べる目的には極めて適したエッチング法であることが判った。
- 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。平成13年度は従来の手法(イオン注入法)で形成したBML基板を用いSi(100)表面の水素の反応を調べ、Si(100)結晶の内部に水素原子が拡散し、赤外スペクトルの幅を広げる効果を発見した。Si結晶への水素原子の拡散はこの分野の最新の話題として2001年の*Phys. Rev. Lett.* に報告されているが、我々の成果は、分光法により見出した点および、完全平坦面においもて拡散することを証明した点で新しい。さらに、新しいBML基板の製法として、Si単結晶層の厚みが可変なウエハーボンディング法による製作の技術開発を進めた。
- c) 放射光励起反応をナノ構造形成に応用するにあたり、放射光励起による表面反応の本質を解明することが重要であると考え、表面反応をSTMにより原子レベルで解明することを目指す。この問題は凝集系の内殻電子励起を原子レベルで解析する問題として、表面光科学の新分野でもあり興味深い。平成13年度は実験装置としての超高真空STM装置を立ち上げ、さらに、光源としてアンジュレータ光を用いるべくビームラインの設計を進めた。これまでの実験技術に加え、STMの探針の真下に放射光ビームを照射出来るよう改造を加えた。
- d) 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自己組織化反応を利用して堆積し、これらの物質の分子認識反応など生命機能特性や表面反応特性を調べる研究を平成12年度後半に新たにスタートした。平成13年度はSi基板表面への各種の有機単分子膜の堆積と赤外吸収スペクトルの測定を行い、膜成長機構についてのモデル(島状成長モデル)を提案した。

B-1) 学術論文

H. NODA, T. URISU, Y. KOBAYASHI and T. OGINO, "Initial Statge of hydrogen etching of Si surfaces investigated by infrared reflection absorption spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6985 (2000).

- M. TAKIZAWA, S. BANDOW, M. YUDASAKA, Y. ANDO, H. SIMOYAMA and S. IIJIMA**, “Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts,” *Chem. Phys. Lett.* **326**, 351 (2000).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “STM observation of surface nanostructures on Si(111) formed after synchrotron radiation stimulated cleaning,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 751 (2001).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “Nanostructure formation on Si(111) surface assisted by synchrotron radiation illumination—Characterization by scanning tunneling microscopy—,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 241 (2001).
- T. URISU, Y. NONOGAKI, T. KATO and Y. ZHANG**, “Device and material processes using synchrotron radiation—from micron to nanometers—,” *J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiat. Res.* **14**, 112 (2001).
- 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 nanostructure processing,” *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res., sect. A* **467**, 1279 (2001).
- S. BANDOW, M. TAKIZAWA, K. HIRAHARA, M. YUDASAKA and S. IIJIMA**, “Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
- S. MORE, A.P. SEITSONNEN, W. BERNDT and A.M. BRADSHAW**, “Ordered phases of Na adsorbed on Pt(111): Experiment and theory,” *Phys. Rev. B* **63**, 75406 (2001).
- S. TANAKA, S. MORE, J. MURAKAMI, M. ITOH, Y. FUJII and M. KAMADA**, “Observation of the surface core exciton and its decay on solid Xe,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 295 (2001).
- S. TANAKA, S. MORE, J. MURAKAMI, M. ITOH, Y. FUJII and M. KAMADA**, “Surface photovoltage effects on *p*-GaAs (100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and a laser,” *Phys. Rev. B* **64**, 5308 (2001).
- 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 scattering of Cs₃C₆₀ under high pressure,” *Phys. Rev. B* **62**, 5366 (2000).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO and S. EMURA**, “XAFS study on a pressure-induced superconductor Cs₃C₆₀ under high pressure,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 725 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Nearly ideally hydrogen-terminated Si(100) surface and spectrum width broadening due to hydrogen diffusion into the subsurface,” 10th International Conference on Vibrations at Surfaces, Saint Malo (2001).
- Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU**, “STM Observations of Si (111) Surfaces with Synchrotron Radiation Stimulated Cleaning,” XXV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Nagoya (2001).

Y. NONOGAKI, Y. GAO, H. MEKARU, T. MIYAMAE and T. URISU, “STM observations of SR assisted SiO₂ desorption on Si (111),” International Conference on Photoinduced Phase Transitions, their Dynamics and Precursor Phenomena, Tsukuba (2001).

S. MORE, C. S. WANG, H. GRAAF, M. BAUNE, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Influence of substrate roughness on the formation of aliphatic self-assembled monolayers (SAM) on Si(100),” 2001 International Microprocess and Nanotechnology Conference, Matsue (2001).

Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Hydrogen diffusion into the bulk at nearly ideal H-terminated region on Si(100) surfaces,” 2001 International Microprocess and Nanotechnology Conference, Matsue (2001).

B-4) 招待講演

宇理須恒雄,「放射光表面反応のSTMによるその場観察」, 東北大学通研プロジェクト研究「ナノ構造の形成と物性機能に関する研究」, 東北大学, 2001年2月.

宇理須恒雄,「Si表面の吸着水素の構造と反応性」, 日本表面科学会中部支部講演会, 名古屋工業大学, 2001年5月.

宇理須恒雄,「放射光励起表面化学反応を用いた超選択エピタキシーとエッチング」, 平成13年度放射光産学連携研究会, 柏, 2001年5月.

宇理須恒雄,「赤外反射吸収分光による水素吸着Si表面構造の解析」, 名古屋大学超小型放射光シンポジウム, 名古屋大学, 2001年6月.

宇理須恒雄,「放射光による物作り」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会2001年周期大会シンポジウム「シンクロトン光と新素材」, 九州産業大学, 2001年9月.

宇理須恒雄,「放射光ビームノ照射によって得られるシリコン表面ナノ構造と応用」, 第62回応用物理学会学術講演会シンポジウム「量子ビームが開く原子レベルの固体表面反応・解析」, 愛知工業大学, 2001年9月.

宇理須恒雄,「シリコン表面での生体物質の集積を目指して——放射光エッチングの応用——」, 東北大学通研プロジェクト研究「表面反応制御による高次ナノ構造の創製」, 東北大学, 2001年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994, 1997-1998, 2001-2002).

電気学会, 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会, 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究評価委員 (1995).

日本工業技術振興協会, 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-2000).

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パル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニュースパ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 (1997-1998).

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

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員(1997年11月18-20日).

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998年4月-2002年3月).

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(1998-1999).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設整備推進委員会委員(2000-2001).

科学技術振興調整費「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研究」, 研究推進委員(1999-).

科学技術振興調整費「カーボンナノチューブエレクトロニクス研究」外部運営委員(2001-).

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員(2001).

科学技術交流財団「ナノ反応場とバイオエレクトロニクスインターフェイス制御研究会」座長(2001年4月-2003年3月).

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 (1993-1995).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography, 顧問委員(1995-2000).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

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

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

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(1998-1999).

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 (1992-1993).

電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).

JJAP特集論文特別編集委員 (1998).

Appl. Surf. Sci., 編集委員 (2001-).

B-7) 他大学での講義、客員

宇理須恒雄, 東北大学科学計測研究所, 非常勤講師, 2001年12月.

C) 研究活動の課題と展望

放射光励起表面プロセスの研究をスタートしてほぼ17年が経過した。単に白色光を照射してエッチングやCVDが誘起されることを確認するような研究段階はとっくの昔に終了している。この点をふまえ、今後は、高度な基礎研究と、高度な応用研究に的を絞って研究を進めねばならないと考える。前者については、アンジュレータによる波長可変単色光を利用し、表面の内殻電子励起反応をSTMにより原子レベルでその場観察する研究を進める。表面の内殻電子励起現象について調べた例は皆無に近く、STMとアンジュレータ光の組み合わせで初めてそのような研究が可能となる。一方、応用については、最近放射光エッチングにより、極めて平坦な表面を形成できるという結果を得たことから、空間分解能が高いこと、非常に清浄なエッチング技術であることとあわせて、表面への生体機能性物質の集積とその機能の発現をめざした、半導体表面のナノ加工に適していると判断し、この方向でのエッチング反応の利用を考えている。これまで、当グループにおいて開発を進めてきたBML-IRRASの赤外反射吸収分光技術は、シリコン表面に集積した生体物質の構造や自己組織化反応を調べるのに適している。

見 附 孝一郎（助教授）

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化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研究に用いる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とその利用

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 , ハロゲン化メチル, フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し、 NO , C_2H_2 , OCS , SO_2 , CS_2 , HI 等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレータ斜入射分光器ラインで、 OCS や H_2O の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た。以上、得られた負イオン解離効率曲線、2次元光電子スペクトル、蛍光スペクトル等から、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り、自動イオン化や前期解離のダイナミクスおよび分子の2電子励起状態や解離性イオン化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実現した。フラグメントの回転分布から、解離の際のエネルギー分配について議論した。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と実用化を目標としている。
- 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ュ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。25から160 eVの光子エネルギーの範囲で、フラックス 10^{10} 光子/秒と分解能3000が同時に達成された。S原子またはBr原子を含む分子のそれぞれ2p電子と3d電子を励起して、偏光に対して水平または垂直方向に飛来した解離イオン

を検出することで、励起状態の対称性を分離した吸収スペクトルの測定を行った。続いて平成13年度から「フラーレンの軟X線分光専用ビームライン」の実用化を目指して、実験ステーションの改良と調整を施した。現在、他大学グループと共同して、金属内包フラーレンの吸収および光電子スペクトルの測定を開始している。

B-1) 学術論文

M. ONO, H. HATTORI, H. YOSHIDA and K. MITSUKE, “Performance of the 18 m-spherical grating monochromator newly developed in the UVSOR facility,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 577 (2001).

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, “Laser induced fluorescence spectroscopy of $CN(X^2\Sigma^+)$ radicals produced by vacuum UV photoexcitation of CH_3CN with synchrotron radiation,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 155 (2001).

K. MITSUKE and M. MIZUTANI, “UV and visible emission spectra from the photodissociation of carbonyl sulfide using synchrotron radiation at 15 – 30 eV,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1193 (2001).

Y. HIKOSAKA and K. MITSUKE, “Formation and autoionization of a dipole-forbidden superexcited state of CS_2 ,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8130 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. IWASAKI and K. MITSUKE, “Development of a conical energy analyzer for angle-resolved photoelectron spectroscopy,” *The Thirteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-XIII)*, K. C. Prince *et al.*, Eds., Trieste University, Tu130 (2001).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「孤立分子系の放射光・レーザー2光子過程の分光とダイナミクス」, フォトンファクトリーユーザーグループミーティング——アンジュレータ放射光による先端研究の展開, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2001年5月.

K. MITSUKE, “Photoelectron angular distribution of aligned Ar atoms,” Mini-Symposium on Photoionization Dynamics, Okazaki, May 2001.

K. MITSUKE, “VUV photofragments probed by fluorescence and electron spectroscopy,” Gordon Research Conference, “Photoions, Photoionization and Photodetachment,” Williams College, Williamstown (U. S. A.), July 2001.

見附孝一郎, 「長尺アンジュレータの気相実験利用」, 27 mアンジュレータ利用検討会, 東京大学物性研究所, 柏, 2001年9月.

K. MITSUKE, “VUV fluorescence spectroscopy of H_2O in the range of 20-55 eV,” Mini-symposium on Applications of Synchrotron Radiation to Molecular Science, Okazaki, October 2001.

B-5) 受賞、表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

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(1987, 1998-).

原子衝突研究協会、企画委員(1996-).

学会等の組織委員

質量分析連合討論会、実行委員(1993).

第9回日本放射光学会年会、実行委員(1995-1996).

第12回日本放射光学会年会、組織委員およびプログラム委員(1998-1999).

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(1998-1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki, Cochair (1998-1999).

原子衝突協会第25回研究会、実行委員(1999-2000).

International Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses, Lund, Sweden, Member of the Program Committee (2001).

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.

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事.

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 - 2002年3月.

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、気相分子やクラスターの光イオン化過程の詳細を研究する。また、真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。近い将来の目標としては、軌道放射と各種レーザーを組み合わせ、(1)励起分子や解離フラグメントの内部状態を観測し、発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象をポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡すること、(2)偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し、放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること、(3)振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御の3つが挙げられる。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

小宮山 政 晴（教授）*）

A-1) 専門領域：触媒表面科学、光表面化学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) による光触媒励起状態の空間分解分光
- b) アップコンバージョン現象を利用した光触媒励起波長の広領域化
- c) ゼオライト表面における分子吸着配列構造形成の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察とその理論的検討
- d) アパチャレス近接場光学顕微鏡 (SNOM) の試作

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) STMを用いて、紫外光による光触媒励起状態の空間分布測定を試みた。光励起により、STMで観察される光触媒表面形状が変化する領域のあることが見出された。この領域の大きさはナノメートルオーダーであり、島構造の狭隘部など特殊な表面構造の部分に局在した。この現象を励起電子または空孔が特殊な表面構造部分に蓄積した結果であるとして解釈した。今後は空間分解仕事関数測定、空間分解状態密度測定などの方法を用いて、この解釈の妥当性を検討し、かつ光触媒励起状態の空間分布と光触媒の活性点分布との関連に研究を展開する。
- b) 現在用いられている光触媒は紫外光領域で動作するものが多く、励起波長の広領域化は重要な課題である。そこで多光子過程であるアップコンバージョン現象を利用した光触媒励起波長の可視・赤外光化を試みた。種々のアップコンバージョン材料を合成し、そのアップコンバージョン特性を検討すると共に、光触媒との組み合わせ方法を検討した。多光子過程であるがゆえの量子効率の低さが解決すべき問題点である。
- c) ゼオライト表面における液相（主に水溶液中）での分子吸着をAFMにより観察し、その吸着分子配列構造ならびにレジストリを決定した。このような非導電性試料表面への液相吸着のその場観察は、AFM出現以前には考えられなかったことである。このようにして得られた吸着分子配列構造ならびにレジストリを、分子動力学法ならびに分子力場法により検討した。またゼオライトへき解(010)面の原子配列をはじめローカルに決定した。
- d) アパチャレスSNOMは、通常のSNOMの分解能が光ファイバプローブの開口径で制限されるのに対して分解能の制限がなく、原子分解能を実現する可能性の高い手法である。その試作のために、装置、制御回路、検出系などの設計・準備を開始した。

B-1) 学術論文

M. KOMIYAMA, M. GU and H. -M. WU, “Determination of Extra-framework Cation Positions and Their Occupancies in Heulandite(010) by Atomic Force Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 4680 (2001).

M. KOMIYAMA, T. UCHIHASHI, Y. SUGAWARA and S. MORITA, “Molecular Orbital Interpretation of Thymine/graphite NC-AFM Images,” *Surf. Interface Anal.* **29**, 53 (2001).

M. KOMIYAMA and T. SHIMAGUCHI, “Formation of Charge-Reduced Si^{4+} Species in Silica Thin Film due to the Contact with Ultrafine Metal Particles,” *Surf. Interface Anal.* **29**, 189 (2001).

D. YIN and M. KOMIYAMA, “TiO₂(110) Surface Preparation by UV Light Irradiation for STM Observations,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4281 (2001).

N. GU and M. KOMIYAMA, “Various Phases on Natural Stilbite (010) Surface Observed by Atomic Force Microscopy under Aqueous Conditions,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4285 (2001).

Y. J. LI, K. MIYAKE, O. TAKEUCHI, D. N. FUTABA, M. MATSUMOTO, T. OKANO and H. SHIGEKAWA, “Adsorption and wetting Structures of Kr on Pt(111) at 8 K and 45 K studied by scanning tunneling microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4399 (2001).

B-3) 総説、著書

小宮山政晴,「界面ハンドブック」, 岩澤 梅沢 澤田 辻井監修(分担執筆), エヌ・ティー・エス (2001).

B-4) 招待講演

小宮山政晴,「走査プローブ顕微鏡概論」, 分子科学研究所技術課セミナー「走査プローブ顕微鏡——ナノメーターの世界を創る、視る」, 岡崎, 2001年11月.

B-6) 学会および社会的活動

科学研究費の研究代表者等

基盤研究(B)「STMを用いた空間分解分光法による光触媒の活性点構造と局所電子状態」代表(1999年-).

B-7) 他大学での講義、客員

山梨大学工学部,「物理化学大要」「基礎物理化学」「資源物理化学」, 2001年度.

新潟大学工学部,「機器分析化学」, 2001年度.

湖南師範大学客員教授.

C) 研究活動の課題と展望

固体表面と光との相互作用は、ことに光触媒反応との関連で興味深い研究課題である。固体表面の光励起は一般的には無限の三次元配列を想定する固体のバンドモデルで解釈されるが、光触媒反応はナノレベルの局所原子配列によって左右され、この両者を統合的に理解するためには固体表面の光励起を原子分子のレベルで把握することが必要不可欠である。このために原子レベルのローカルプローブであるSTMを使用して、光触媒の励起過程とその触媒反応過程の解明を進めている。さらに通常の分光法にプローブ顕微鏡の手法を生かした空間分解能を組み合わせる手段として、アパチャレス SNOMの試作と応用を行う。

* 2001年4月1日着任

福 井 一 俊 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：真空紫外分光光学、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) ワイドギャップ半導体である窒化物半導体混晶の光学定数や光学的特性を知るために、放射光を用いて遠赤外 - 真空紫外の広い波長範囲での反射測定及びその温度依存性の測定を行っている。また、窒化物半導体混晶の発光のメカニズムを知るために、放射光を励起光源として発光及びその時間分解測定も行っている。
- b) a) と同様な技法を利用して、紫外・真空紫外領域での光学材料の光学定数測定を行っている。
- c) ワイドギャップ半導体である窒化物半導体を用いた可視不感フォトダイオードセンサーの開発。特に放射光を用いてフォトダイオードセンサーの光学特性の評価を行っている。

B-1) 学術論文

A. MOTOGAITO, M. YAMAGUCHI, K. HIRAMATSU, M. KOTOH, Y. OHUCHI, K. TADATOMO, Y. HAMAMURA and K. FUKUI, "Characterization of GaN-Based Schottky Barrier Ultraviolet (UV) Detectors in the UV and Vacuum Ultraviolet (VUV) Region Using Synchrotron," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L368 (2001).

T. KINOSHITA, K. FUKUI, S. ASAKA, H. YOSHIDA, M. WATANABE, T. HORIGOME, MA PEIJUN, K. OHTSUKA, M. IWANAGA and E. OHSHIMA, "Development of a Surface Profiler for Optical Elements," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 329 (2001).

K. FUKUI, H. MIURA, H. NAKAGAWA, I. SHIMOMURA, K. NAKAGAWA, H. OKAMURA, T. NANBA, M. HASUMOTO and T. KINOSHITA, "Performance of IR-VUV Normal Incidence Monochromator Beamline at UVSOR," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 601 (2001).

K. FUKUI, R. HIRAI, A. YAMAMOTO, H. HIRAYAMA, Y. AOYAGI, S. YAMAGUCHI, H. AMANO, I. AKASAKI and S. TANAKA, "Near K-edge Absorption Spectra of the III-V Nitride," *Phys. Status Solidi B* **228**, 461 (2001).

A. MOTOGAITO, K. OHTA, K. HIRAMATSU, Y. OHUCHI, K. TADATOMO, Y. HAMAMURA and K. FUKUI, "Characterization of GaN Based UV-VUV Detectors in the Range 3.4 – 25 eV by Using Synchrotron," *Phys. Status Solidi A* **188**, 337 (2001).

B-6) 学会および社会活動

佐賀大学シンクロトン光応用研究センター運営委員会専門委員会委員(2001年10月 -).

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, 1999年4月-.

高輝度光科学研究センター外来研究員, 1999年4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。

* 2001年4月1日 福井大学遠赤外領域開発研究センター助教授

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

S. NAGAOKA, S. TANAKA and K. MASE, “Site-Specific Fragmentation following C:1s Core-Level Photoionization of 1,1,1-Trifluoroethane Condensed on a Au Surface and of a 2,2,2-Trifluoroethanol Monolayer Chemisorbed on a Si(100) Surface,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 1554 (2001).

Y. NISHIOKU, K. OHARA, K. MUKAI and S. NAGAOKA, “Time-Resolved EPR Investigation of the Photo-induced Intramolecular Antioxidant Reaction of Vitamin K-Vitamin E Linked Molecule,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 5032 (2001).

H. OHASHI, E. ISHIGURO, Y. TAMENORI, H. OKUMURA, A. HIRAYA, H. YOSHIDA, Y. SENBA, K. OKADA, N. SAITO, I. H. SUZUKI, K. UEDA, T. IBUKI, S. NAGAOKA, I. KOYANO and T. ISHIKAWA, “Monochromator for a Soft X-Ray Photochemistry Beamline BL27SU of SPring8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 533 (2001).

K. UEDA, H. YOSHIDA, Y. SENBA, K. OKADA, Y. SHIMIZU, H. CHIBA, H. OHASHI, Y. TAMENORI, H. OKUMURA, N. SAITO, S. NAGAOKA, A. HIRAYA, E. ISHIGURO, T. IBUKI, I. H. SUZUKI and I. KOYANO, “Angle-Resolved Electron and Ion Spectroscopy Apparatus on the Soft X-Ray Photochemistry Beamline BL27SU at SPring-8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 1502 (2001).

B-3) 総説、著書

小原敬士、恵谷優子、長岡伸一、向井和男、「時間分解ESR法によるビタミンE類の一重項酸素消光速度の測定」、*ビタミンE研究の進歩IX*, ビタミンE研究会編, ビタミンE研究会, pp. 1-6 (2001).

西奥義憲、長岡伸一、向井和男、「ビタミンCによるビタミンE再生反応におけるトンネル効果の研究」、*ビタミンE研究の進歩IX*, ビタミンE研究会編, ビタミンE研究会, pp. 43-47 (2001).

I. H. SUZUKI, N. SAITO, S. NAGAOKA, T. IBUKI, Y. SHIMIZU, Y. TAMENORI, H. OHASHI, Y. SENBA and K. KAMIMORI, “Observation of Resonant Auger Electron Emission following Photoexcitation of the Kr 2p Electron to the 5s Orbital,” *Atomic Collision Res. Jpn.* **26**, 69-70 (2000).

B-4) 招待講演

長岡伸一, 「EUVを用いた有機ケイ素分子の原子分子操作」, EUVリソグラフィ(EUVL)マスク技術検討会, 東京, 2001年9月.

長岡伸一, 「2B1における表面上のサイト選択的解離研究の現状と展望」, UVSORワークショップ「ビームライン高度化」, 岡崎, 2001年11月.

S. NAGAOKA, “Site-Specific Fragmentation Caused by Core-Level Photoexcitation on Surfaces,” International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations, Tokyo (Japan), March 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations (ISMAMEE), Member of Organizing Committee (2002).

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

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、SPring8のBL27SU、PFのBL8Aなどの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性能を評価している。本装置は、内殻電子励起状態あるいはオーグメント終状態を選別して、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。

* 2001年4月1日愛媛大学理学部助教授

奥平 幸司（助教授）^{*}

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光法による有機薄膜表面及び界面の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の光分解反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機EL素子に代表される有機分子素子は近年実用化がはじまっているが、その動作機構に関してまだ十分な知見が得られていない。このような素子の特性に大きな影響を与える膜表面および界面の電子構造は、分子配向等に大きく依存する。有機高分子薄膜は、大気中で安定なことから、スピンキャスト法を用いることで大量生産が可能であるという特徴をもつ。しかしながらその膜表面構造は複雑であり、分子配向等の定量的解析が困難であった。本研究では、側鎖に π 共役系を持つポリピニルナフタレンを試料とし、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法 (ARUPS) を中心として軟X線吸収スペクトル (NEXAFS) を測定した。NEXAFSからは分子の傾き角の平均値を、ARUPSからは光電子放出角度依存性の測定値と、1回散乱まで取り込んだ解析結果と比較することで、側鎖であるナフタレン環は膜表面上で立ったものが多い3次元等方ランダム配向をしていることがわかった。この結果からポリピニルナフタレン薄膜表面は側鎖であるナフタレン環の端にあるC-Hが支配的であることを示した。
- b) テフロンに代表されるフッ素系高分子薄膜は耐酸、対アルカリ性が高いが、電子線や紫外光やX線の照射により容易に分解することが知られている。そのため医療用マイクロマシンの材料として期待されている。これを実用化するためには、光分解反応機構を明らかにし、より効率の良い光分解反応を見出す必要がある。本研究では、テフロンやポリビニリデンフロライド (PVDF) 薄膜に軟X線を照射しtime-of-flight法によるイオンマススペクトルを測定した。放出されたイオンのイオン種およびイオン収量の励起波長依存性から、内殻励起による結合切断と励起状態の関係を調べた。その結果テフロンやPVDFにおいて共に $F1s \rightarrow (C-F)^*$ への励起により、 F^+ イオンが選択的に放出されていることがわかった。これはテフロンやPVDF分子中のC-F結合切断が $F1s \rightarrow (C-F)^*$ への励起にともない選択的に起こっていることを示している。

B-1) 学術論文

H. YASUFUKU, M. OKUMURA, T. IBE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Surface Images of SiO₂/Si(100) Pattern using Electron Emission Microscopy with Metastable Atoms, Photons and Low-Energy Electrons," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2447 (2001).

H. YASUFUKU, T. IBE, M. OKUMURA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Diffusion of Chloroaluminum Phthalocyanine on MoS₂ Surface Detected by Photoemission Electron Microscopy and Metastable Electron Emission Microscopy," *J. Appl. Phys.* **90**, 213 (2001).

S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, "Molecular Orientation and Aggregation of Titanyl Phthalocyanine Molecules on Graphite Substrates: Effects of Surface Topography of the Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 783 (2001).

H. YASUFUKU, M. OKUMURA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “PEEM and MEEM of Chloroaluminum Phthalocyanine Ultrathin Film on MoS₂,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 1025 (2001).

A. ABDUREYIM, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA, S. MASUDA, M. AOKI, K. SEKI, E. ITO and N. UENO, “Characterization of 4-mercaptohydrocinnamic Acid Self-assembled Film on Au(111) by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 371 (2001).

S. KERA, H. SETOYAMA, K. KIMURA, A. IWASAKI, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Direct Observation of S-Au Bonding State of Self-assembled Monolayers by Outermost-surface Spectroscopy using Metastable Atom Beam,” *Surf. Sci.* **482-485**, 1192 (2001).

S. KERA, H. SETOYAMA, M. ONOUE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Origin of Indium-[perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride] Interface States Studied by Outermost Surface Spectroscopy Using Metastable Atom,” *Phys. Rev. B* **63**, 115204 (2001).

H. YAMANE, H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-energy Electron Transmission Experiments on Graphite,” *Phys. Rev. B* **64**, 113407 (2001).

K. K. OKUDAIRA, S. KERA, H. SETOYAMA, E. MORIKAWA and N. UENO, “Electronic Structure and Molecular Orientation at Thin Film Surfaces of Pendant Group Polymers Studied by Outermost Surface Spectroscopy Using Metastable Atoms,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 225 (2001).

K. K. OKUDAIRA, E. MORIKAWA, S. HASEGAWA, H. ISHII, Y. AZUMA, M. IMAMURA, H. SHIMADA, K. SEKI and N. UENO, “Surface Electronic Structure and Molecular Orientation of Poly(9-vinylcarbazole) Thin Film: ARUPS and NEXAFS,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-467**, 1233 (2001).

B-4) 招待講演

K. K. OKUDAIRA, Y. AZUMA, E. MORIKAWA, S. HASEGAWA and N. UENO, “Electronic Structure and Molecular Orientation at Polymer Surface and Metal/Organic Interface,” First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE1), Awaji Yemebutai (Japan), 6a-OB-4, 2001年3月.

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および金属との界面の電子状態の研究は、高機能な有機電子素子の開発という実用的な面だけでなく、表面および界面特有の現象(基板後分子の相互作用に依存する表面分子配向、界面での反応とそれに伴う新しい電子状態の発現)という基礎科学の面で興味深い。これまで、いくつかの有機分子からなる薄膜に関する研究を行ってきたが、実際に有機EL素子に使用されている有機分子(高分子も含む)に関しては十分の研究がなされていなかった。今後は、複雑な構造をもち、興味深い電子状態をもつと考えられる高分子をはじめ実用レベルの素子にもちいる有機分子に焦点を絞り、表面および界面でどのような電子状態が形成されているのかを、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法を中心としたいくつかの表面敏感な測定法(ペンニングイオン化電子分光法、低速電子線透過法等)を組み合わせることで、明らかにしていきたい。

* 2001年4月1日着任

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、入射光の偏光にたいする量子効率を調べるとともに、フォトカソードに印可する高周波を発生するためのクライストロン等、高周波発生装置の整備を行った。
- b) 放射光施設から発生する電磁シャワーによる放射線量の遮蔽効果を計算するための計算コードを作製した。また UVSOR蓄積リングにおいて、電子ビーム損失によって発生する放射線量の空間分布を測定するための準備実験を行った。
- 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影響を調べるため、超伝導電磁石の 3 次元磁場強度を計算により求めた。このデータをもとに、電子トラッキングコードを用いて電子ビームの閉軌道のずれやダイナミックアパーチャーを計算した。

B-1) 学術論文

M. KATOH, K. HAYASHI, T. HONDA, Y. HORI, M. HOSAKA, T. KINOSHITA, S. KOUDA, Y. TAKASHIMA and J. YAMAZAKI, "New lattice for UVSOR," *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 68 (2001).

S. ANAMI, M. Yu. ANDREYASHKIN, A. ENOMOTO, T. FUJITA, K. FURUKAWA, R. HAMATSU, T. KAMITANI, M. INOUE, H. KOJIMA, A. MASUYAMA, T. MIYAKAWA, H. NAKAGAWA, Y. OGAWA, S. OHSAWA, H. OKUNO, A. P. POTYLITSIN, Y. TAKASHIMA, K. UMEMORI, I. E. VNUKOV and K. YOSHIDA, "Experimental study of positron production from crystal targets by 0.6-1.0 GeV electrons," *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B* **183**, 459 (2001).

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。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、小型の蓄積リングへウィグラー、アンジュレーター等の挿入光源を挿入する方法。このうち、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。現在、高周波を発生するためのクライストロン及びその電源の整備を行っており、カソード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。においては、1 GeV程度の蓄積リングに磁場強度 7 T の超伝導ウィグラーを挿入した場合のビームの安定性を、ビームの入射から加速の過程にわたって調べている。また、小型放射光施設で発生する放射線の空間分布を容易に計算する計算コードを作成したので、UVSOR蓄積リング周辺において放射線分布の測定を行い、計算との比較を行う。

久保園 芳 博（助手）^{*}

A-1) 専門領域：物性物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 新奇な物性を有するフラーレン固体の構造と物性
- b) フラーレンをベースにした界面・ナノメータレベルでの物性発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン固体に対して金属原子をドーピングすることによって、新奇な物性を有する新物質を創成し、その構造および物性を幅広い温度・圧力領域で研究している。現在、力を入れているのは、圧力誘起超伝導体CsドーピングC₆₀の圧力誘起超伝導機構の解明と、これまで超伝導相の特定がなされていなかったCaドーピングC₆₀の構造と物性の解明である。Cs_xC₆₀については、圧力誘起超伝導相が体心斜方構造のCs₃C₆₀であることを見いだした。Ca_xC₆₀については、他のフラーレン化合物が多く採用する面心立方格子が、*x*, *y* および *z* 軸についての二倍格子となっていることを見いだした。また、金属原子をフラーレン中に内包した金属内包フラーレン固体の構造と物性の研究を行っている。これまでに、Dy@C₈₂異性体Iの構造相転移を見いだすとともに、電気抵抗率などの基本的物性を明らかにした。さらに、従来、ほとんど研究が行われていなかった金属内包C₆₀については、Dy@C₆₀の構造と電子状態をX線分光とラマンから明らかにし、結晶構造についてもX線粉末回折から明らかにした。
- b) フラーレン薄膜を用いて電界効果トランジスタ(FET)構造を作製し、キャリア制御による超伝導実現に向けた研究を行っている。この分野の研究は、単結晶を用いたFETによる超伝導が2000年にベル研から報告されて世界的な注目を集めているが、我々は、比較的容易に絶縁膜が作製できるSiO₂を用いて薄膜FET構造を作製し、常温でのFET特性を実現している。また、低温での特性についても調べており、移動度や、しきい電圧などの薄膜C₆₀の基本的なFET特性パラメータを得ている。最近、金属内包フラーレン薄膜へのキャリア導入についても研究を展開している。さらに、Si清浄表面へのフラーレン蒸着によるナノパターン形成と、STM観察とSTSによる局所状態密度測定を行っている。これらは、現在研究を集中的に展開しており、界面からナノメータ領域でのデバイス構造を通じた物性発現につなげたいと考えている。

B-1) 学術論文

T. KANBARA, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. FUJIKI, S. IIDA, Y. HARUYAMA, S. KASHINO and S. EMURA, "Dy@C₆₀: Evidence for Endohedral Structure and Electron Transfer," *Phys. Rev. B* **64**, 113403 (2001).

S. IIDA, Y. KUBOZONO, Y. SLOVOKHOTOV, Y. TAKABAYASHI, T. KANBARA, T. FUKUNAGA, S. FUJIKI, S. KASHINO and S. EMURA, "Structure and Electronic Properties of Dy@C₈₂ Studied by UV-VIS absorption, X-ray Powder Diffraction and XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **338**, 21 (2001).

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, M. KONDO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and S. EMURA, "Structure of La₂@C₈₀ Studied by La K-edge XAFS," *Chem. Phys. Lett.* **335**, 163 (2001).

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, T. KAMBE, S. FUJIKI, S. KASHINO and S. EMURA, "Physical Properties of Na₄C₆₀ under Ambient and High Pressures," *Phys. Rev. B* **63**, 45418 (2001).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO and S. EMURA, “XAFS Study on Pressure-Induced Superconductor Cs_3C_{60} under High Pressure,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 725 (2001).

Y. KUBOZONO, T. INOUE, Y. TAKABAYASHI, S. FUJIKI, S. KASHINO, T. AKASAKA, T. WAKAHARA, M. INAKUMA, H. KATO, T. SUGAI, H. SHINOHARA and S. EMURA, “XAFS Study on Metal Endohedral Fullerenes,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 551 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. EMURA, K. MATSUGUCHI, Y. ITO, Y. TAKABAYASHI and Y. KUBOZONO, “Local Lattice Instability of Cuprous Ions in NaBr and NaCl,” in *CP554, Physics in Local Lattice Distortions*, H. Oyanagi and A. Bianconi, Eds., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 309-314 (2001).

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, S. FUJIKI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and H. OGATA, “Study on the Physical Properties of Na_4C_{60} ,” in *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito, Ed., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 345-348 (2001).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, M. KOBAYASHI, K. ISHII and H. SUEMATSU, “Study on the Origin of Pressure-Induced Superconductivity of Cs_3C_{60} ,” in *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito, Ed., AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics, 357-360 (2001).

B-3) 総説、著書

Y. KUBOZONO, “Encapsulation of atom into C_{60} cage,” in *Endofullerenes: A new family of carbon clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer academic publishes b. v., Chapter 12 (2001).

B-4) 招待講演

久保園芳博, 「フラーレンをベースにした高機能複合材料の設計」, 日本化学会第80秋季年会・シンポジウム・π電子がつくる機能性: 有機導体, 磁性体からフラーレン・ナノチューブの物理と化学, 千葉, 2001年9月.

C) 研究活動の課題と展望

固体から界面・ナノメータサイズを通じた新奇な物性を有する物質系の開発を目指して研究を行っている。フラーレン系は, 固体において超伝導を始めとする新奇な物性を示す物質系であるが, 金属内包フラーレンを始めとする多くのフラーレン物質群の構造と物性は, 未だに明らかになっていない。現在, 金属内包フラーレン固体の物性を広い温度・圧力領域において調べており, キャリア制御の観点から金属外接・内包フラーレン固体による新奇な物性発現に向けての研究も開始している。また, デバイス構造を通じたキャリア制御による新奇な物性発現を目指して, 電界効果トランジスタ構造を薄膜フラーレンにおいて実現している。さらに, フラーレン薄膜を用いた *pn* 接合系の実現に向けた研究を行っている。ナノメータサイズでの物性発現というとナノチューブが大きな役割を果たすと信じられているが, フラーレン系は, それ自身がナノメータサイズを有しており, ナノメータサイズでの科学の主役の一つとなりうる。現在, Si 清浄表面上でのフラーレンナノパターンの形成と STM/STS による局所表面構造観察と局所状態密度測定を通じたナノメータサイズでの物性研究を展開している。研究は, 一貫して新奇な物性を有する新物質を固体から界面・ナノメータサイズで実現することを目的としている。

* 2001年4月1日着任

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反応
- b) 高立体選択的触媒
- c) 高分子ゲルに担持した新触媒

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 以前より展開してきた両親媒性高分子を利用した遷移金属錯体触媒による水中有機変換工程の開発研究を進展させ、パラジウム、ロジウム錯体触媒の水系メディア中での高度な触媒機能を実現した。特にパラジウム触媒ではb)項に述べる立体選択的触媒工程に大きな成果をあげている。ロジウム錯体触媒工程ではアルケン類のヒドロホルミル化、アルキン類の環化3量化、不飽和カルボニル基へのマイケル型付加反応の水中触媒化を達成した。
- b) 橋頭位にキラル窒素有する光学活性ピシクロアミンライブラリーのコンビナトリアル調製と、それを利用した新規不斉アミンユニット探索からpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格を有効な不斉アミンとして見いだしている(前年度レポートに報告)。本骨格を母核としホスフィノ基を導入したimidazoindolephosphineを独自の不斉錯体触媒の配位子として開発した。このアミノホスフィンのパラジウム錯体触媒はアリルエステル類のパラジウム触媒不斉置換反応を極めて高い立体選択性を持って触媒し、アルリ位のアミノ化、アルキル化において最高で99.5/0.5以上の選択性を

達成した。これは従来実現が容易ではなかった環状 鎖状 両方のアリルエステルに有効な汎用性に富む不斉錯体触媒である。さらに、同錯体触媒を両親媒性高分子ゲルに担持することで、水中での不均一系触媒という次世代型触媒プロセスの理想的反応系を構築しつつ世界に先駆けて99%以上の立体選択性過剰率を達成した。

- c) 現在、高分子ゲルマトリクス内に金属錯体を精密に構築後、さらにその錯体を分解することで高分子ゲルに分散したナノ金属粒子の創製と触媒機能について検討しつつある。

B-1) 学術論文

S. -I. NAGAI, T. MIYACHI, T. NAKANE, T. UEDA and Y. UOZUMI, "Synthesis and Potential Central Nervous System Stimulant Activity of 5,8-Methanoquinazolines and Bornano[1,2,4]triazines Fused with Imidazole and Pyrimidine," *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 379 (2001).

Y. UOZUMI, T. ARII and T. WATANABE, "Double Carbonylation of Aryl Iodides with Primary Amines under Atmospheric Pressure Conditions Using Pd/PPh₃/DABCO/THF System," *J. Org. Chem.* **66**, 5272 (2001).

T. HAYASHI, J. W. HAN, A. TAKEDA, J. TANG, K. NOHMI, K. MUKAIDE, H. TSUJI and Y. UOZUMI, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes," *Adv. Synth. Catal.* **343**, 279 (2001).

T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI, "Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes Catalyzed by Palladium-MOP Complexes: Ligand Modification and Mechanistic Studies," *J. Org. Chem.* **66**, 1441 (2001).

Y. UOZUMI and K. SHIBATOMI, "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2919 (2001).

Y. UOZUMI, K. YASOSHIMA, T. MIYACHI and S. -I. NAGAI, "Enantioselective desymmetrization of *meso*-cyclic anhydrides catalyzed by hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolones," *Tetrahedron Lett.* **42**, 411 (2001).

Y. UOZUMI, K. MIZUTANI and S. -I. NAGAI, "A parallel preparation of a bicyclic *N*-chiral amine library and its use for chiral catalyst screening," *Tetrahedron Lett.* **42**, 407 (2001).

B-2) 総説、著書

魚住泰広, 「完全水系メディア中でのパラジウム触媒反応」, *化学と工業* **75**, 540-545 (2001).

魚住泰広, 「分子性触媒開発へのコンビナトリアル・アプローチ」, *触媒* **43**, 316-320 (2001).

魚住泰広, 「多元的反応圏での分子の能動的挙動に立脚した反応駆動・制御」, *有機合成化学* **59**, 434-435 (2001).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, "Palladium Catalysis in Water," Okazaki COE Conference, Okazaki (Japan), October 2001.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での有機変換を実現する高分子担持遷移金属触媒の開発」, 有機合成化学協会夏期セミナー, 大阪, 2001年9月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 日本化学会 第15回精密重合フォーラム討論会, 東京, 2001年1月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 第5回

創薬ゲノム自動化展, 東京, 2001年2月.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, 科学技術振興事業団 単一分子・原子レベルの反応制御シンポジウム——錯体から『触媒』へ——, 京都, 2001年10月.

Y. UOZUMI, “Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex,” SICC-II, Singapore, 2001年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成化学協会評議員.

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事.

学会の組織委員

名古屋メダル選考委員.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員.

学会誌編集委員

日本化学会速報誌委員.

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科特別講義.

北海道大学理学部特別講義.

C) 研究活動の課題と展望

研究活動は順調である。現在その緒に就いたばかりである研究課題(c項)ではヘテロバイメタリックなナノ金属粒子の自在な調製が可能か否かが大きな課題であるが、問題点としての課題ではなく、大きな展望と考えている。特に来年度は分子科学研究所の「ナノ元年」ともいえる重要な時期であると認識し、我々のナノ金属触媒の第1報を早急に完成させるべく注力している。

研究を支える重要な要素に人材、経済、時間、設備などがあるが、大学院生、博士研究員の人材確保は普遍的な課題である。また研究の進捗に伴い実験研究以外の活動に費やす時間が増しており、来年度も減る見込みが無いことは大きな問題である。それ以外に大きな問題は無い。

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) 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- b) プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化反応活性種の創造
- c) 物質変換を利用した電気エネルギーの蓄積と放出

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、 CO_2 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 CO_2 還元が可能となり、1段階の還元反応で CO_2 をケトンに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、オキシ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)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シ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

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

E. FUJITA, M. CHOU and K. TANAKA, "Characterization of $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COO})$ prepared by CO_2 addition to $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})$ in acetonitrile," *Appl. Organomet. Chem.* **14**, 844 (2000).

T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA, "Synthesis and Redox Properties of Bis(ruthenium-hydroxo)complexes with Quinone and Bipyridine Ligand as a Water-Oxidation Catalysts," *Inorg. Chem.* **40**, 329 (2001).

H. SUGIMOTO and K. TANAKA, "Ruthenium Terpyridine Complexes with Mono- and Bidentate Dithiolene Ligands," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 57 (2001).

T. TOMON, D. OYAMA, T. WADA, K. SHIREN and K. TANAKA, "A Ru-carbene Complex with a metallacycle involving a 1,8-naphthyridine framework," *Chem. Commun.* 1100 (2001).

K. ITO, T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine 1,1"-Dioxide," *Inorg. Chem.* **40**, 6331 (2001).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Metal-Carbon Bond Characters of Reaction Intermediates in Multi-electron Reduction of CO₂ Catalyzed by Ruthenium Complexes," The 6th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Colorado (U. S. A.), September 2001.

K. TANAKA, "Oxidative Activation of Water on Dinuclear Ru Complex," The 5th China-Japan Joint Symposium on Metal-Cluster and Organometallic Chemistry, Fuzhou, Fujian (China), October 2001.

B-5) 受賞、表彰

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).

文部科学省、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, 2001-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

NEDO技術委員 (2001-).

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連携併任教授, 1999年-2002年.

理化学研究所客員主任研究員, 1999年-2002年.

University of Strasbourg, France, Visiting Professor , 1999年.

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-η¹-CO₂錯体は容易に金属-CO錯体に変換可能である。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。さらにCO₂の多電子還元反応の開発は電気エネルギーの貯蔵手段としても大きな期待がかけられる。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) 金属錯体による小分子活性化
- c) 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: ケイ素 - 硫黄結合をもつシリルチオーラト配位子をもつ遷移金属錯体の合成を行った。前年度の研究では、フェニル基をケイ素上にもつシリルチオーラト錯体の合成したが、フェニル基の電子的および立体的効果によりケイ素 - 硫黄結合が安定化しており、期待した反応性は見られなかった。本年はケイ素上の置換基としてアルキル基のみをもつシリルチオーラト錯体の合成を行い、得られたアルキル置換シリルチオーラト錯体はフェニル基をケイ素上にもつシリルチオーラト錯体よりも高い反応性を示し、温和な条件下でケイ素 - 硫黄結合の切断がおきることを見出した。
- b) 金属錯体による小分子活性化: 反応過程での配位子の不均化の防止、配位不飽和種の創出および分子認識能の付与を目指し、新規配位子としてメチレン鎖架橋のフェノール3量体(L)を設計・合成し、錯体合成を行った。その結果、配位子Lは多様な酸化状態の金属中心を安定化できることを明らかにした。また、配位子Lをもつニオブ錯体とヒドリド試薬を窒素雰囲気下で反応させると、室温、常圧で窒素 - 窒素3重結合の切断が起こり、ニトリド錯体が生成することを見出した。これは従来に無いタイプの窒素固定反応であり、温和な条件下での金属錯体を用いた窒素固定反応への展開が期待できる。
- c) 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)配位子および多座フェノキシド配位子とそれらの金属錯体を合成した。前者に関してはtrans-ジアミノシクロヘキサンから誘導したビス(アミジナート)配位子を用いたときに2種類の異性体の生成が考えられるが、配位子の自己認識により、1つの異性体のみが選択的に生成することを見出した。一方、多座フェノキシド配位子としてはフェニレン基をスペーサーとして用いた多座配位子を設計・合成し、チタン(IV)錯体の合成を行った。その結果、2核、5核、6核錯体を得ることに成功した。

B-1) 学術論文

H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis of a Cp* Complex of Tungsten with Three Different Chalcogenido (O^{2-} , S^{2-} , and Se^{2-}) Ligands," *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 1266 (2001).

Y. SUNADA, Y. HAYASHI, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Alkynethiolato and Alkyneselenolato Ruthenium Half-Sandwich Complexes: Synthesis, Structures, and Reactions with $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr$," *Inorg. Chem.* **40**, 7072 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議委員(2001-).

C) 研究活動の課題と展望

我々のグループではA-2に挙げた3つの課題を中心に研究を進めている。課題a)では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目指し、その原料化合物となるシリルカルコゲノラート錯体の合成を行っている。今後は反応活性なケイ素 - カルコゲン結合を利用することにより、設計どおりの組成や構造を有するクラスター骨格を構築する合理的な合成法の開発へと繋げたい。課題b) c)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(窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化を目指し研究を進める。

3-9 研究施設

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦（助教授）

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) 遠赤外超短パルスレーザー
- b) 紫外波長可変固体レーザー
- c) 非線形光学
- d) 青色半導体レーザー
- e) 超高速分光
- f) 新真空紫外域光学窓材

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射（テラヘルツ放射）を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外波長可変固体レーザー：紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな10 mJクラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 非線形光学：半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色半導体レーザー：青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が1万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) 超高速分光：a)で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、化合物半導体であるInAsにおいて、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び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. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3564 (2001).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO, N. ITO and H. HOSONO**, “Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1228 (2001).
- K. UEDA, S. INOUE, H. HOSONO, N. SARUKURA and M. HIRANO**, “Room-temperature excitons in wide-gap layered-oxy-sulfide semiconductor: LaCuOS,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2333 (2001).
- K. KAWAMURA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO₂ thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1038 (2001).
- K. KAWAMURA, T. OGAWA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71**, 119 (2000).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain-spectrum measurement scheme using two potential laser media and a streak camera,” *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2875 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Chirped-pulse amplification of ultraviolet femtosecond pulses by use of Ce³⁺: LiCaAlF₆ as a broadband, solid-state gain medium,” *Opt. Lett.* **26**, 301 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, E. KAWAHATA, T. YANO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Terahertz radiation from a shallow incidence-angle InAs emitter in a magnetic field irradiated with femtosecond laser pulses,” *Appl. Opt.* **40**, 1369 (2001).
- M. OTO, S. KIKUGAWA, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Optical fiber for deep ultraviolet light,” *IEEE Photonics Technol. Lett.* **13**, 978 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ce³⁺:LiCaAlF₆ crystal for high-gain or high-peak-power amplification of ultraviolet light,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **7**, 542 (2001).
- K. SAITOW, H. OHTAKE, N. SARUKURA and K. NISHIKAWA**, “Terahertz absorption spectra of supercritical CHF₃ to investigate local structure through rotational and hindered rotational motions,” *Chem. Phys. Lett.* **341**, 86 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, K. NAKANO and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channel of cerium ion through highly vacuum ultraviolet transparent LiCAF host crystal,” *J. Cryst. Growth* **229**, 501 (2001).

- K. SHIMAMURA, S. L. BALDOCHI, I. M. RANIERI, H. SATO, T. FUJITA, V. L. MAZZOCCHI, C. B. R. PARENTE, C. O. PAIVA-SANTOS, C. V. SANTILLI, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of Ce-doped and undoped LiCaAlF₆ by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere,” *J. Cryst. Growth* **223**, 383 (2001).
- K. SHIMAMURA, H. SATO, A. BENSALAH, V. SUDESH, H. MACHIDA, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Crystal growth of fluorides for optical applications,” *Cryst. Res. Technol.* **36**, 801 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz-radiation emitter and receiver system based on a 2 T permanent magnet, 1040 nm compact fiber laser and pyroelectric thermal receiver,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L1223 (2001).
- T. A. LIU, K. F. HUANG, C. L. PAN, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Generation of THz radiation from resonant absorption in strained multiple quantum wells in a magnetic field,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40**, L681 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ultraviolet femtosecond pulse amplification with high gain using solid-state, broad-band gain medium Ce³⁺: LiCaAlF₆,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 2308 (2001).
- K. SHIMAMURA, T. FUJITA, H. SATO, A. BENSALAH, N. SARUKURA and T. FUJUKA**, “Growth and characterization of KMgF₃ single crystals by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 6807 (2001).
- Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Compact THz radiation source from an InAs in a 2-T permanent magnet irradiated with 1.04 μm femtosecond fiber laser pulses,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 124 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: Ce³⁺:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ for potential applications to high-power laser amplifiers,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 253 (2001).
- 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 the broad-band Ce³⁺:LiCaAlF₆ crystal,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 495 (2001).
- Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “High-gain, novel double-pass, Ti:sapphire cw-amplifier and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **50**, 526 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SEGAWA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz radiation emitter and receiver system based on a 2-T permanent magnet, a 1.04-μm compact fiber laser, and a pyroelectric thermal receiver,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics, Lake Tahoe*, paper UThA2 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, H. OHTAKE, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Intense THz radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs and its geometrical dependent saturation effect in high magnetic field,” *Ultrafast Electronics and Optoelectronics, Lake Tahoe*, paper UThA7 (2001).

- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Compact THz radiation source from an InAs in a 2-T permanent magnet irradiated with 1.04- μ m femtosecond fiber laser pulses,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper MB16 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for potential applications to high-power laser amplifiers,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper ME9 (2001).
- Z. LIU, M. HIRANO, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, N. SARUKURA, Y. SUZUKI, T. KOZEKI and H. HOSONO**, “Chirped pulse amplification for ultraviolet femtosecond pulses using the broad-band $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper WA7 (2001).
- Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “High-gain, novel double-pass, Ti:sapphire cw-amplifier and its potential output-power scalability over 10-W level by cascading,” Advanced Solid-State Lasers, Seattle, paper WB5 (2001).
- H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA**, “Average power scaling of high repetition-rate femtosecond pulses by cascading multi-pass cw-amplifier,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CMF5 (2001).
- T. A. LIU, C. L. PAN, K. F. HUANG, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Generation of THz-radiation from excitation in Strained-Multiple-Quantum-Wells under the magnetic field,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuA4 (2001).
- S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “Novel emitter and receiver system for THz radiation consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuA6 (2001).
- M. HIRANO, K. KAWAMURA, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Fabrication of micro holographic optical elements by interference of a single pulse from femtosecond laser,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuF2 (2001).
- H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Various lacunary polyoxometalates: Cluster molecule crystals as new designable inorganic, nonlinear materials for the second harmonic generation,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CTuP5 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channels of Cerium ion through absorption by various fluoride host crystals,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA19 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, Z. LIU, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain spectrum measurement scheme using two crystals and a streak camera for new laser media development,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA23 (2001).
- K. SAITOW, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE, N. SARUKURA and K. TOMINAGA**, “Terahertz absorption spectra of supercritical CHF_3 ,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA31 (2001).

- K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Far-infrared absorption spectra by THz radiation: its application to biopolymers,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CWA67 (2001).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Evaluation of laser material using a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CThM1 (2001).
- Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Ultraviolet femtosecond pulse amplification using $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal as gain medium,” Conference on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, paper CThP5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “All-solid-state $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ amplifier for femtosecond ultraviolet pulses toward terawatt level,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FA-8 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT**, “THz-radiation emitter and receiver system based on a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a pyroelectric thermal receiver,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-15 (2001).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA**, “Anomalous magnetic-field dependence of THz-radiation power from femtosecond-laser irradiated InSb and InP,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FC-21 (2001).
- T. KOZEKI, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Evaluation of laser media using a compact, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” The 8th International Workshop on Femtosecond Technology, Tsukuba, paper FD-17 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Time-resolved gain-spectrum measurement scheme using two-potential laser media,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper MI2-5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for high-peak-power amplifier,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper MI2-6 (2001).
- K. SAITOW, K. NISHIKAWA, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Application of high average-power THz radiation to measure far infrared absorption spectrum of supercritical fluid,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuF1-2 (2001).
- M. SAKAI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Observation of new excitation channels of Cerium ion through absorption by various host crystals LiCAF, LiSAF, and LiSCAF,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuF2-5 (2001).
- T. KOZEKI, Z. LIU, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “Vacuum ultraviolet, 157 nm video-rate imaging with a reflective optics and a back-thinned CCD camera,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuG2-2 (2001).

Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Evaluation of laser media using a compact, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper TuJ2-6 (2001).

H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, Z. LIU and N. SARUKURA, “Average power scaling of high repetition-rate femtosecond pulses by cascading cw multi-pass amplifier,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper P1-20 (2001).

K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Application of THz radiation to far-infrared absorption measurements of biopolymers,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper P1-71 (2001).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Long-term stable, high-pulse-energy fourth harmonic generation of Nd:YAG laser with large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WF3-2 (2001).

H. MURAKAMI, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE, “Various lacunary polyoxometalates: Cluster molecule crystals as new designable, inorganic, second-order nonlinear optical materials,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WH3-1 (2001).

Z. LIU, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “All-solid-state $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ amplifier for femtosecond ultraviolet pulses toward terawatt level,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper WJ3-6 (2001).

T. A. LIU, C. L. PAN, K. F. HUANG, S. ONO, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Generation of THz-radiation from resonant absorption in Strained Multiple-Quantum-Well in a magnetic field,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper ThJ3-1 (2001).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, S. ONO, T. TSUKAMOTO, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT, “Novel emitter and receiver system for THz radiation consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” The 4th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Chiba, paper ThJ3-4 (2001).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, M. SAKAI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Anomalous magnetic-field dependence of THz-radiation power from femtosecond-laser irradiated InSb and InP,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Mon : PM 8:50 Poster No 9 (2001).

S. ONO, T. TSUKAMOTO, Y. SUZUKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, A. NAKANISHI, S. NISHIZAWA, M. L. STOCK, M. YOSHIDA and H. ENDERT, “Novel THz radiation emission and detection system consisting of a 2-T permanent magnet, a 1040-nm compact fiber laser, and a room-temperature-operating thermal receiver,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Mon : PM 8:50 Poster No 24 (2001).

Y. SUZUKI, S. ONO, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Time-resolved spectroscopic system for evaluating laser media using a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photocathode,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Tues : PM 9:00 Poster No 4 (2001).

Z. LIU, S. ONO, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “All-solid-state ultraviolet femtosecond pulse amplification using $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal,” Ultrafast Optics 2001, Château Montebello, paper Tues : PM 9:00 Poster No 20 (2001).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Chirped-pulse amplification of ultraviolet femtosecond pulses by use of $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ as a broadband, solid-state gain medium,” GORDON CONFERENCE, New Hampshire, August 2001.

H. OHTAKE, S. ONO, Y. SUZUKI, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Magnetic-field enhanced THz radiation from InAs; its physics and application,” 26th International Conference on Infrared and Millimeter waves 2001, Toulouse, September 2001.

N. SARUKURA, Z. LIU, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, M. HIRANO and H. HOSONO, “Development of all-solid-state, ultraviolet, toward TW laser system with Ce: LiCAF gain media,” 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年10月.
猿倉信彦, 「半導体からのTHz電磁波の発生に関する研究」, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年8月.

猿倉信彦, 「高出力紫外波長可変Ce:LiCAFレーザー」, 電気学会, 光・量子デバイス研究会, 2001年12月.

大竹秀幸、猿倉信彦, 「極短量子ビームポンプ&プローブ分析(II)」, 弥生研究会, 2001年3月.

大竹秀幸、猿倉信彦, 「THz電磁波光源の現状」, 学振161委員会, 2001年10月.

B-5) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞(1994).

猿倉信彦, レーザー研究論文賞(1998).

猿倉信彦, JJAP論文賞(ERATO 河村他)(2001).

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(1998-1999).

Ultrafast Phenomena プログラム委員(1997-2002).

GORDON CONFERENCE '99 INTERNATIONAL COMMITTEE (1998-1999).

応用物理学会プログラム委員(1997-2002).

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-).

電気学会アドバンスドコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長(2001-).

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-).

JJAP, Head Editor (2001-).

IEEE JSTQE, 客員編集委員 (2000-2001).

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年4月-1998年9月.

東京大学物性研究所客員助教授, 2000年4月-2001年3月.

東北大学金属材料研究所客員助教授, 2000年10月-2001年3月.

宮崎大学工学部非常勤講師, 1998年10月-1999年3月.

理化学研究所非常勤フロンティア研究員, 1996年4月-.

工業技術院電子技術総合研究所非常勤研究員, 1994年4月-1995年3月, 1998年7月-1998年9月.

財団法人神奈川科学技術アカデミー非常勤研究員, 1998年5月-.

National Research Council of Canada, 1999年12月.

Wien Technical University, 2000年6月.

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 強磁場を印加することで 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。この光源を用いることで 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うことが可能となり 様々な興味深い現象を発見してきている。これにより 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

a1) 固体レーザー材料の研究

a2) 高輝度Ndレーザーの研究

a3) 高性能Yb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

b1) 高効率中赤外光発生法の研究

b2) 高性能QPMチップ作成法の研究

b3) 多機能非線形波長変換法の研究

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。

a1) レーザー材料の分光特性を詳細に調べることで、半導体レーザー(LD)・励起固体レーザー(DPSSL)の中でも代表的なNd:YAGレーザーの性能を飛躍的に高めることのできる励起法を見出すことができた。Nd:YAGはGaAlAs-LDに適した808 nm($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$)に強い吸収があったことが幸いしたものであるが、1064 nm発振に対する原子量子効率を76%と制限する要因ともなっていた。我々は、最近になりNd³⁺高濃度添加YAGにおいて上準位直接励起($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$)を行うことでレーザー性能が著しく向上することを実証した。一方で、YAGの結晶構造に対する詳細な研究により、励起に付随し誘起される熱複屈折特性を大幅に改善できる新構成を発見した。YAGに関する研究の殆どは30年近く前に成された解析に帰着するが、これに致命的な誤りがあった。基礎に立ち返った検討の結果、従来広く用いられている熱複屈折解消法を必要としない簡便な手法を提案することができた。また、新材料探索としてNd高濃度添加の可能なセラミックYAG、YAGの倍程度の熱伝導率を有するY₂O₃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研究・開発を進めている。

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、代表的なNd系固体レーザーを中心に進めている。これまでにモード品質を示す量として導入されつつあるM²因子を用いた設計法を提案、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%を達成している。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGを用いて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。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、最大平均出力4.2 Wを得た。さらに、小型簡便構成を継承しつつ高機能な応用を目指した、受動Qスイッチの制御法を検討している。すでに、パルスエネルギー500 μJ、パルス幅2 ns、スペクトル線幅0.05 nmで得ている。現在、このレーザーの実用化を進めるとともに、非線形波長変換による紫外光及び赤外光発生を検討中である。

a3) 90年代に入り、レーザーには不向きとされていたYb系材料が、LD励起により高性能なレーザーとなり得ることが

報告された。以来、我々はこの分野でも先導的な研究を行ってきた。高出力化が期待されているYb:YAGは、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、条件によっては、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源であるLD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、 M^2 因子設計法を改良することでDPSSLの最適化を容易にした。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、複合共振器構成により狭線幅で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。一方、マイクロチップレーザーの高出力化を図るため、励起パワーのスケールアップが容易なエッジ励起法を考案し、準CW励起により最大出力41 W、スロープ効率38%を達成した。現在、高ビーム品質を維持しながら、さらなる高出力化を図る新規構成を検討している。

- b1) レーザーは高輝度の優れた光源であるが、発振波長が限定されていることがその応用を制限していた。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、分子科学に限らず種々の応用分野から、より高度な非線形光学波長変換法が求められている。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。

本研究では、OPO、DFGを組み合わせることで波長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た。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。

- b2) 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)が不可能なため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。

- b3) 一方、QPM法では波長変換特性を設計できるものの許容幅が狭くなることが問題であった。非線形材料の分散特性を詳細に調べ、 MgO:LN の d_{31} を用いることで通信に有用な1.56 μm で $\partial\Lambda/\partial\lambda = 0$ となることを見出し、実験により52 nmの広帯域位相整合特性を実証した。このことは通信領域での超短パルスの取り扱いを可能とするものであり、今後の展開が期待されている。

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 μW 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

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Radial-pumped microchip high-power composite Yb:YAG laser: design and power characteristics,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 146 (2001).

N. SENGUTTUVAN, N. KIDOKORO, K. OOTSUKA, M. ISHII, M. KOBAYASHI, T. TAIRA, Y. SATO and S. KURIMURA, “Crystal growth and optical properties of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$,” *J. Cryst. Growth* **229**, 188 (2001).

N. SENGUTTUVAN, K. OOTSUKA, N. KIDOKORO, M. ISHII, M. KOBAYASHI, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and M. IMAEDA, “Crystal Growth and Characterization of New Laser Crystal $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$,” *Memoirs Shonan Inst. Tech.* **35**, 29 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “High average power diode end-pumped composite Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr^{4+} :YAG saturable absorber,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1253 (2001).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, N. SENGUTTUVAN, M. ISHII and M. KOBAYASHI, “Optical absorption and emission spectroscopy of Nd: $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ grown by Bridgman method,” *OSA TOPS* **50**, 67 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Intra-cavity frequency doubling of a diode-pumped Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr^{4+} :YAG saturable absorber,” *OSA TOPS* **50**, 246 (2001).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Thermal birefringence in Nd:YAG ceramics,” *OSA TOPS* **50**, 273 (2001).

Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic properties of Neodymium-doped Y_2O_3 ceramics,” *OSA TOPS* **50**, 417 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA, I. SHOJI and A. IKESUE, “Laser emission under resonant pump in the emitting level of concentrated Nd:YAG ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 590 (2001).

V. LUPEI, T. TAIRA, A. LUPEI, N. PAVEL, I. SHOJI and A. IKESUE, “Spectroscopy and laser emission under hot band resonant pump in highly doped Nd:YAG ceramics,” *Opt. Commun.* **195**, 225 (2001).

N. PAVEL, J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Diode end-pumped passively Q-switched Nd:YAG laser intra-cavity frequency doubled by LBO crystal,” *Opt. Commun.* **195**, 233 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, T. TAIRA, Y. SATO and A. IKESUE, “The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd:YAG ceramics,” *Phys. Rev. B* **64**, 092102 (2001).

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “Laser emission in highly-doped Nd:YAG crystals under $^4F_{5/2}$ and $^4F_{3/2}$ pumping,” *Opt. Lett.* **26**, 1678 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA and A. IKESUE, “Comparative investigation of spectroscopic and laser emission characteristics under direct 885-nm pump of concentrated Nd:YAG ceramics and crystals,” *Appl. Phys. B* **73**, 757 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Microchip high-power radially-pumped composite Yb:YAG laser,” ROMOPTO 2000, 6th Conference on Optics, proceeding of SPIE, **4430**, 27-34 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Continuous-wave diode radial-pumped composite Yb:YAG laser,” *Proceeding of the international conference on LASERS 2000* 790-795 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, N. SENGUTTUVAN, M. ISHII and M. KOBAYASHI**, “Optical absorption and emission spectroscopy of Nd:Bi₄Si₃O₁₂ grown by Bridgman method,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest MB4*, 31-33 (2001).
- N. PAVEL, S. KURIMURA, J. SAIKAWA, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Diode-pumped Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber and intra-cavity frequency-doubled by LBO crystal,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest ME8*, 144-146 (2001).
- I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Thermal birefringence in Nd:YAG ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001, Technical Digest* 162-164 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectroscopic properties of neodymium-doped Y₂O₃ ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers 2001* 258-260 (2001).
- S. KURIMURA, I. SHOJI, T. TAIRA, J. H. RO and M. CHA**, “Coercive field dependence on Mg concentration in MgO:LiNbO₃,” CLEO 2001, CTuI3, 139 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Diode Radial-Pumped Composite Yb:YAG Microchip Laser,” CLEO 2001, CTuM25, 171 (2001).
- N. PAVEL, J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Intra-cavity frequency doubling of a Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr⁴⁺:YAG saturable absorber,” CLEO 2001, CTuM27, 172 (2001).
- V. LUPEI, A. LUPEI, B. DIACONESCU, S. GEORGESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE**, “Spectroscopic properties of highly doped Nd:YAG ceramics,” CLEO 2001, CWA21, 281 (2001).
- Y. SATO, I. SHOJI, S. KURIMURA, T. TAIRA, H. HURUYA, H. NAKAO, Y-K. YAP, M. YOSHIMURA, Y. MORI and T. SASAKI**, “Spectroscopic properties of GdYCOB single crystals doped with rare-earth trivalent,” CLEO 2001, CWA24, 284 (2001).
- V. LUPEI, T. TAIRA, N. PAVEL, I. SHOJI and A. IKESUE**, “Laser emission under resonant pump in the emitting level of highly doped Nd materials,” CLEO 2001, CFD4, 559 (2001).
- I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Thermal birefringence in Nd³⁺-doped YAG ceramics,” CLEO 2001, CFD6, 560 (2001).
- S. KURIMURA, I. SHOJI, T. TAIRA, J. H. RO, M. CHA, T. FUKUDA, H. SEKI and H. NAKAJIMA**, “Optically-monitored periodical poling for fabrication of quasi-phase-matched wavelength converter,” CLEO/PR 2001, MF1-2, I-120 (2001).
- N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Broad Band Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation with MgO doped Periodically Poled LiNbO₃,” CLEO/PR 2001, MF1-3, I-122 (2001).
- M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Transverse Beam Effect on Mode Locking by Cascading of Quadratic Non-linearities,” CLEO/PR 2001, MF3-3, I-123 (2001).

V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, B. DIACONESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE, “High resolution spectroscopy of concentrated Nd:YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-1, I-205 (2001).

V. LUPEI, T. TAIRA, N. PAVEL, I. SHOJI, A. LUPEI and A. IKESUE, “Efficient laser emission in resonantly pumped highly concentrated Nd:YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-3, I-208 (2001).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Thermal birefringence effect in Nd³⁺-doped YAG ceramics,” CLEO/PR 2001, M11-5, I-212 (2001).

S. KAWATO, Y. SUGIURA, T. KOBAYASHI and T. TAIRA, “Optimum design of highly efficient end-pumped Yb:YAG rod amplifier,” CLEO/PR 2001, Tu11-1, I-544 (2001).

T. TAIRA, N. PAVEL and V. LUPEI, “Highly efficient Nd-ion doped microchip lasers under hot band pumping,” 2001 International Laser, Lightwave and Microwave Conference Proceedings, Shanghai(China), 170-171 (2001).

B-3) 総説、著書

I. SHOJI and T. TAIRA, “Trend of Microchip laser development,” *Optical Alliance* **12**, 19-24 (2001).

I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “Ceramic lasers,” *The Transactions of the Inst. of Electro., Information and Communication Engineers C* **J84-C**, 918-925 (2001).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「LD励起Yb:YAGレーザの開発研究」, 電気学会, パワー半導体レーザ技術調査専門委員会, 東京, 2001年3月.

T. TAIRA, “Direct-pumped highly Nd-ion doped microchip lasers,” Medical Laser Research Center in Dankook university, Korea, November 2001.

T. TAIRA, “Highly doped Nd:YAG ceramics for microchip lasers,” The 9th symposium on laser spectroscopy, Korea, November 2001.

T. TAIRA, “Microchip lasers,” Stanford University, Ginzton lab., U. S. A., December 2001.

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).

平等拓範, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞(2001).

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞(2001).

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, レーザ素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-1999).

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, レーザー用先端光学材料に関する専門委員会委員 (2000-).

平等拓範, レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001-).

平等拓範, LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001-).

平等拓範, 米国スタンフォード大学, 客員研究員 (1999-2002).

平等拓範, 宮崎大学, 非常勤講師 (1999-2000).

平等拓範, 福井大学, 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, 物質・材料研究機構, 客員研究員 (2001-).

栗村 直, 日本光学会, 論文抄録委員会委員 (1997-1998).

栗村 直, 応用科学会, 常任評議委員 (1997-).

栗村 直, 科学技術庁, 振興調整費自己組織化作業分科会委員 (1997-).

栗村 直, 日本光学会, 企画・事業担当幹事 (2000-2001).

栗村 直, レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001-).

庄司一郎, 日本光学会, 企画・事業担当幹事 (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 (1998-2000).

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-).

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機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)が実現できると信じている。

分子物質開発研究センター

永 田 央 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- b) 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
- c) 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

- a) ポルフィリンの光励起電子移動を利用したアルコールの酸化反応系を開発した。ベンジルアルコール、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, free radical)、デュロキノン¹のピリジン溶液に触媒量のポルフィリンを加えて可視光照射すると、ベンジルアルコールの酸化生成物であるベンズアルデヒドが最大70%の収率で得られた。この反応は、(1) ポルフィリンからデュロキノンへの光励起電子移動、(2) ポルフィリンカチオンラジカルによるTEMPOの一電子酸化、(3) (2) で生成したTEMPO由来のオキソアンモニウムカチオンによるアルコールの酸化、の三段階から成ると考えられる。デュロキノンは2電子還元を受けていったんテトラメチルヒドロキノンとなるが、系中のTEMPOがテトラメチルヒドロキノンを再酸化するため、デュロキノンが触媒量でも反応は進行する(デュロキノン 20 mol%, TEMPO 200 mol% で最高収率 63%)。高価なTEMPOの使用を触媒量に抑えるためにはTEMPOとヒドロキノンの反応を抑制する必要がある。デュロキノンのかわりに2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ベンゾキノンを用いたところ、TEMPO 20 mol% で最高86%の収率を実現できた。

また、ポルフィリンカチオンラジカルとTEMPOの間の電子移動の効率を上げるために、ポルフィリンとTEMPOを共有結合で結んだ化合物を合成したところ、触媒反応の効率がポルフィリン・TEMPO間の鎖長に依存することがわかった。この系の詳細な光化学について現在検討中である。

- c) ターピリジン N,N''-ジオキシド(terpyO₂)の金属錯体について研究した。TerpyO₂はマンガン・鉄・コバルト・ニッケルのそれぞれ2価イオンとビス型(2:1)の錯体を作る。ニッケル・鉄錯体のX線結晶構造解析から、2分子のterpyO₂がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。ターピリジン錯体と異なり、それぞれのterpyO₂分子はC₂対称の非平面配座をとっており、錯体全体の対称性はD₂となっている。M(III)/M(II) (M=Mn, Fe, Ni)の酸化還元電位は対応するターピリジン錯体と比較して-0.77から-0.24 V 負側にシフトしている。一方コバルト錯体ではCo(III)/Co(II)の電位はわずかに(+0.03 V)正側にシフトすることがわかった。

これらのビス型錯体のうち、鉄錯体とコバルト錯体はアセトニトリル中で一部配位子が解離して溶媒が配位することがESI-MSの結果から示唆された。そこで、3元系錯体の性質を調べる目的でterpyO₂・2座配位子(2,2''-ビピリジンなど)・過塩素酸鉄(II)を1:1:1で混合した溶液の電気化学応答を測定したが、錯体自体が不安定であるか、またはterpyO₂のビス型錯体と2座配位子のトリス型錯体の混合物の応答が得られるのみであった。以前にターピリジンを含む3元系錯体を効率良く合成する方法としてターピリジンと2座配位子をメチレン鎖で結んだ配位子を報告したが、ジオキシドの場合も同様なアプローチが必要であると考えられる。

また、これらの錯体と同様に、低い酸化還元電位を持ちかつ配位環境がターピリジンと類似している錯体を得ることを目的として、ターピリジンのピリジン環を1つまたは2つピロール環で置き換えた配位子を開発した。これらの配位子はルテニウムと安定な錯体を形成することがわかった。ピロール環1つの配位子についてルテニウム錯体のX線構造解析を行い、2分子の配位子がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。配位子はほぼ平面構造で、ビス(ターピリジン)錯体と構造的には類似している。この錯体の酸化還元電位はルテニウムビス(ターピリジン)錯体に比べて1 V負側にシフトしており、当初狙った通り低い酸化還元電位を持つ錯体が得られた。なお、本配位子は第一遷移金属とは安定な錯体を形成しにくいことがわかった。一方、上述のterpyO₂は鉄・マンガン・コバルト・ニッケルとは安定な錯体を形成するが、ルテニウムと反応させるとオキシドが脱離してターピリジン錯体のみが得られてしまう。従って、これらの配位子は金属の種類に関して相補的な機能を持っていると言える。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine 1,1"-Dioxide," *Inorg. Chem.* **40**, 6331 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は主に研究課題のc)に力を入れて取り組んできた。これは分子物質開発研究センターの開発課題研究であるが、本年度までの結果でこの課題についてはある程度の見通しがついたと考えている。来年度前半を目処に、課題提案者の田中晃二教授と協力してこれまでの結果をすべて論文発表し、本課題研究を完了する計画である。

研究課題のa)については、前年度までに還元反応を開発したのに対して、今年度は酸化反応の開発を行った。まだ効率の向上や反応機構の理解に関して不満足な点は残されているものの、実際に機能する系を見つけたことの意味は大きい。人工光合成系を設計するための役者は揃ったことになる。ただし、昨年度の「分子研リポート」にも書いた通り、これらの反応系はかなり複雑であり、さらに組み合わせると大きな反応システムを組み上げようとするときさまざまな干渉が起こってくる。

実際、研究課題b)に関連して「多段階レドックスポリマー」を利用した光合成モデル系を作るべく努力したが、反応系同士の望ましくない干渉のために意図した機能が実現できなかった(このため上では成果として報告していない)。干渉をできるだけ小さくする方策を現在検討している。個々の反応系ごとにアドホック的な方策をとるだけにとどまらず、できるだけ一般性のある原理を開拓したいと考えている。

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 および直線状オリゴマーの合成と評価を昨年度までに行っている。今年度は、ベンゼン環の1,3,5位にオリゴパラフェニレン基をもつ全フッ素置換体の合成と評価を行った。ベンゼン環をそれぞれ10, 13, 16個もつPF-10Y, PF-13Y, PF-16Yは、DSC測定でガラス転移のみが観測され、安定なアモルファス固体であることがわかった。PF-10Yの電子移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、アモルファス n 型半導体としてはかなり大きな値を示した。また、PF-10Yは最近注目されている燐光EL素子のホールおよびエキシトンブロック層として最も優れた材料であることがわかった。
- 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、たとえばセキシチオフェンに代表されるようにそのほとんどが p 型であり、 n 型のものは少ない。 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り、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。今年度、目標としていた完全フッ素化セキシチオフェンの合成に成功した。X線構造解析によるとこの分子は結晶中で完全な平面で、 π スタック構造をとることがわかっている。現在トランジスタの作成を進めているが、この方向での高い電子移動度が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, S. KOMATSU and T. SUZUKI, "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4643 (2001).

M. IKAI, S. TOKITO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and Y. TAGA, "Highly Efficient Phosphorescence from Organic Light-Emitting Devices with an Exciton-Block Layer," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156 (2001).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「フッ素化フェニレン dendrimer およびオリゴマーの合成と有機発光素子への応用」, 有機フッ素化学セミナー, 岡山, 2001年9月.

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。

田 中 彰 治 (助手)

A-1) 専門領域：構造有機化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

a) シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した大型分子機能システムの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 極限の機能集積度(1機能ユニット/平方ナノメートル)を有する「真に分子レベルの電子情報処理システム」の創出に至る中長期目標として、単一の大型平面分子骨格内に多種多様な分子機能ユニットを定序配列に作り込むプレーナ型モノシリック機能集積化分子の開発があげられる。その実現を目指して、本研究では可溶性・中分子量の機能分子モジュールを各種開発し、理論予想や実験条件に応じてモジュールを選択・結合する大型分子構築法について検討を進めている。一般に分子合成と半導体ナノテクノロジーとの融合を考慮した場合、機能分子群の組織化サイズとしては10 nm × 10 nmから100 nm × 100 nmが一応の数値目標と考えられる。本研究では、10 nm × 10 nm領域までは単一大型分子で対応し、それ以上のサイズ領域においては超分子的な方法論を用いることとした。具体的な研究課題は以下のとおり。

i) 電子構造制御用分子ブロックの開発：バルクレベルの電子素子の機能は半導体バンドのヘテロ接合に伴う現象を活用するものであるが、分子スケールエレクトロニクスにおいてはバンド - 分子軌道間、並びに分子軌道 - 分子軌道間のヘテロ接合が機能源と考えられる。その実験的検討を系統的に遂行するための分子開発として、フロンティア軌道準位を広範に変化させた一連の分子ブロック群の開発を進めている。本年度は、各ブロックを鎖状高分子化した場合の電子構造について九大・有機化学基礎研究センター理論グループとの共同研究を行った。[*J. Phys. Chem. B*, in press]

ii) 被覆型分子ワイヤーブロックの開発：パイ共役分子鎖内のキャリアー移動について安定性・信頼性を確保するため、分子鎖に絶縁層を付与する研究が進展している。本研究では、絶縁層部の配置や構造における欠陥を極限まで抑止するため、絶縁部を共有結合で強固に固定した分子電線(分子エナメル線)の逐次合成について検討を行っている。現在までに、鎖長1 ~ 10 nmまでのブロックの合成に成功している。

iii) 分子ジャンクションブロックの開発：分子鎖を格子状に精密配列するための分子ジャンクション部位の新規合成を行った。現在、大型鎖状分子のラダー化について検討を行っている。

iv) 分子アンカーブロックの開発：各種金属や半導体基板上に機能分子系を配置・固定化するためのアンカー分子ブロックとして、共有結合タイプ、水素結合タイプ、及び配位結合タイプのものを新規合成した。

v) 基板上における分子組織化法の新規開発：各種の構造修飾を行った鎖状分子の基板上での構造特性を系統的に解明するため、物質・材料研究機構ナノマテリアル研究グループとの共同研究を進めている。本年度は、アルキル鎖や絶縁被覆部位を有する鎖状分子について高分解能STM計測を行い、その実空間像から基板上での分子構造と自己組織化能との相関について明らかにした。そのフィードバックとして、基板上で特異的に機能しうる分子認識システムの新規開発を進めている。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Novel Synthetic Approach to 5-10 nm Long Functionalized Oligothiophenes," *Synth. Met.* **119**, 67 (2001).

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Novel Synthetic Approaches to Multifunctional π -Conjugated Oligomers for Molecular Scale Electronics," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 739 (2001).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「自己組織化能を有する大型分子の設計・開発」, 第2回 宇宙環境利用推進センター・ナノ構造体の自己組織化研究会, 東京, 2001年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者 (1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題——分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ——」日本化学会側準備・運営担当(2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム: セッション H「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線 ~ 分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス ~」共同チェア (2000).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 組織委員 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本研究は「最も狭義の分子エレクトロニクス」の立場をとるものであり、システムの全構成分子の各々に対しユニークなアドレスと電子機能を割り振ることを前提とした分子開発を進めている。そのための要素技術は分子の高次組織化法であるが、この課題に関し現在主流となっている分子設計戦略は、合成簡便な低分子ブロックベースの超分子アーキテクチャである。しかし、DNAに代表される生体情報処理システムの主幹をなす分子物質系が、各種機能ユニットが共有結合により定序配列に組み込まれた大型分子、並びにそれら大型分子の超構造体であることを考えると、分子エレクトロニクスにおける大規模・素子集積化においても大型分子が根幹構成ユニットとなる可能性は大であると考えている。一般に合成に多大な労力が必要となる大型分子ブロックの新規開発ではあるが、分子開発者として挑戦する魅力は多々あるものと考えている。

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
- b) ^{14}N overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR 現象の観測

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、これまではもっぱら 固体状態のスピン系の間接スピン-スピン結合を測定するために用いられてきた。我々はMAS条件下でスピンエコー-NMR法を炭素-炭素 (^{13}C - ^{13}C) 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位差により決まることを見出した。さらに付加的な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。
- b) 固体粉末試料中の炭素-窒素核間距離を測定するために開発された Rotational echo double resonance (REDOR) NMR 法は、測定対象となるスピン系の窒素核を ^{15}N で同位体置換しないと使えない。本研究では、天然で 99.6% の存在比をもつ ^{14}N をそのまま用いて REDOR の実験を行うことを試みた。固体粉末試料中の ^{14}N スピンは、大抵 1 MHz を超える核四極子結合定数をもつため、いままではほとんど NMR 測定で利用されることがなかった。本研究では、overtone 断熱的反転パルスを使って ^{14}N スピンの磁化を反転させることを行った。

B-1) 学術論文

H. FUJIMORI, D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, “Transient ^{13}C - ^1H nuclear overhauser effect in liquid crystal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1117 (2001).

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Real figure of two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Mol. Phys.* **99**, 939 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Novel structure discovered on two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Proceedings of 14th Conference of the International Society of Magnetic Resonance* 130 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

MASを行っている粉末試料にスピンエコー-NMR法を用いると、核間距離に関する情報が簡単に手に入る。しかしながらこの手法では、隣り合った炭素-炭素間の距離しか測定することができない。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を用いて距離情報を引き出すことを考えたい。また ^{14}N スピンの overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR の実験に関しては、 ^{13}C - ^{14}N スピン系のハミルトニアンを使った計算機シミュレーションを行って、最適な実験条件を求めることを試みる。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

a) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 試作Ball on Disk摩擦試験機により ,エンジニアリングプラスチック ,バイコートなどの摩擦係数と耐摩性を評価した。また ,各種鋼材とセラミックスの組み合わせによる摩擦特性を評価した。
- b) 個体潤滑膜作製のミキサーを試作し ,得られた個体潤滑膜の摩擦特性を評価した。

C) 研究活動の課題と展望

A-2)項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。

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、オージェフリー発光物質の光電子分光測定などを行い、無輻射過程による内殻励起子の減衰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、京大や産総研と共同で電子状態や構造変化の測定を行い、スピנקロスオーバー錯体を光励起した際の電子状態の変化を明らかにした。
- 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、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、新しい測定法の開発が必要である。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、レーザー変調反射法、赤外過渡吸収分光などの放射光とレーザーの組み合わせ実験を行なった。

B-1) 学術論文

S. ASAKA, M. ITOH and M. KAMADA, "Ultraviolet light amplification within a nanometer-sized layer," *Phys. Rev. B* **63**, 81104 (2001).

S. TANAKA, S. D. MORE, J. MURAKAMI, M. ITOH, Y. FUJII and M. KAMADA, "Surface photovoltage effects on p-GaAs(100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and a laser," *Phys. Rev. B* **64**, 155308-1 (2001).

M. ITOH and M. KAMADA, “Comparative study of Auger-Free Luminescence and Valence-Band Photoemission in Wide-Gap Materials,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3446 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KAMADA, S. TANAKA, K. TAKAHASHI, Y. DOI, K. FUKUI, T. KINOSHITA, Y. HARUYAMA, S. ASAKA, Y. FUJII and M. ITOH, “Beam-line systems for pump-probe photoelectron spectroscopy using SR and laser,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467/468**, 1441-1443; Proc. 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation (2001).

S. ASAKA, J. AZUMA, T. TSUJIBAYASHI, M. ITOH, M. WATANABE, O. ARIMOTO, S. NAKANISHI, H. ITOH and M. KAMADA, “Optical detection system using time structure of UVSOR for combined laser-SR experiments,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467/468**, 1455-1457; Proc. 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation (2001).

S. D. MORÉ, S. TANAKA, T. NISHITANI, T. NAKANISHI and M. KAMADA, “Cesiumoxide-GaAs Interface and layer thickness in NEA surface formation,” *SPIN2000* 916-919, proceedings of 14th international Spin physics symposium (2001).

S. TANAKA, K. TAKAHASHI, S. D. MORÉ, T. NISHITANI, T. NAKANISHI and M. KAMADA, “Surface photo-voltage effect on clean and NEA surfaces of GaAs and its superlattice,” *SPIN2000* 1000-1002, proceedings of 14th international Spin physics symposium (2001).

B-4) 招待講演

鎌田雅夫, 「電子バンド構造の変化——放射光とレーザーの組み合わせによる測定——」, 東大弥生研究会, 極短量子ビームポンプ&プローブ分析(Ⅱ), 2001年3月.

T. KAMADA, “Photo-induced phase transition studied by photoelectron spectroscopy,” Int. Conf. Photo-induced phase transition, November 2001.

鎌田雅夫, 「放射光とレーザーの複合実験——光誘起現象——」, 物性研研究会, 2001年11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(1995-1998, 1999-2000).

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(1998.11-1999.10).

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

山形大学理学部特別講義, 2001年9月.

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。そこで, 多くの物質への応用研究も意識して, より原理的な理解を深めるつもりである。また, 2001年10月から佐賀大学に本拠を移し, 佐賀県鳥栖に建設されるシンクロトロン施設計画を推進するとともに, 分子研UVSOR施設などを利用して, 放射光とレーザーシステムの組み合わせによる物性研究の展開を行う。

* 2001年10月1日佐賀大学理工学部教授

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) 二次元検出器付き高効率エネルギー分析器の開発
- c) 高性能斜入射分光器の開発
- d) しきい電子 - イオン同時計測装置の開発(下僚助手)
- e) 放射光と自由電子レーザーを併用した分光実験

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、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。性能評価実験の結果、新分光器は初期の目標に近い性能を有することが確認された。この分光器を用いて、窒素分子の1s励起領域における高分解能対称性分離スペクトルを測定し、連続状態中に埋もれた通常の吸収分光では検出できない多電子励起状態の観測に成功した。特に、 Π 対称性スペクトルにおいて、 Σ 対称性スペクトル中に観測される形状共鳴とほぼ同じエネルギー位置に新たに見出された構造は、三電子励起状態である事が量子化学計算から明らかにされた。
- b) 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 ($1\sigma \{ (5\sigma)^{-1} (4\sigma)^{-1} \}$) 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、それら角度分布は光エネルギーに顕著に依存した振る舞いを示す。本来、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、光電子とオージェ電子の間の相互作用、PCI (Post Collision Interaction) 効果が大きな電離しきい値近傍では成立しない事が知られており、今回の観測結果はこの事実と矛盾しない。配向分子からの角度分布を記述する従来の理論計算は殆どが二段階モデルに基づいているが、我々の実験結果から、しきい値近傍での角度分布の解析には、二段階モデルを超えた新しい理論が必要である事が示された。
- c) 多電子励起状態や光電離に伴う価電子の励起や電離と言ったいわゆるShake過程は、電子相関に起因する現象である。そのような状態を検出する手段としては、高分解能化し易く検出感度が極めて高い理由から、しきい電子分光法が主流となっている。内殻励起領域には、上述したように、内殻吸収スペクトル中に多電子励起状態が多数存在するが、これらを高分解能しきい電子分光法で調べた例はない。そこで、これらの電子状態に関する知見を得る事を目的として、高分解能しきい電子検出器と対称性分離分光装置を組み合わせた新しい分光法を実現するべく装置の立ち上げを行っている。また、電子やイオンの角度分布とエネルギー分布の同時計測を可能にするため、二次元検出器を組み込んだ新しいエネルギー分析器を製作し、現在立ち上げを進めている。(下僚助手)
- d) 自由電子レーザー (FEL) を実際の分光実験に利用する事を目指して、JVSORマシングループと共同研究を進めている。放射光とレーザーを組み合わせたいわゆる二色実験は、フランスのLUREをはじめ、各地の放射光施設で行われ、成果も報告されているが、放射光とFELを組み合わせた実験例は殆ど報告がない。そこで我々は、これを世界に

先駆けて行う事を最優先し 既にLUREで研究成果が上がっているXe原子の $5p^5(^2P_{3/2})4f$ 共鳴自動イオン化状態の観測にターゲットを絞り実験を行った。綿密にアライメントを行い 実験条件を最適化する事により FELを用いた気相実験としては世界で初めてこの共鳴状態の観測に成功した。

B-1) 学術論文

T. KIYOKURA, F. MAEDA, Y. WATANABE, Y. IKEKAKI, K. NAGAI, Y. HORIKAWA, M. OSHIMA, E. SHIGEMASA and A. YAGISHITA, “Throughput Measurement of a Multilayer-Coated Schwarzschild Objective Using Synchrotron Radiation,” *Opt. Rev.* **7**, 576 (2000).

K. ITO, J. ADACHI, R. HALL, S. MOTOKI, E. SHIGEMASA, K. SOEJIMA and A. YAGISHITA, “Photoelectron angular distributions from dissociative photoionization channels of fixed-in-space molecular hydrogen,” *J. Phys. B.* **33**, 527 (2000).

Y. TAKATA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Mg and Al K-edge XAFS measurements with a KTP crystal monochromator,” *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 351 (2001).

R. GUILLEMIN, E. SHIGEMASA, K. LE GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, P. MORIN and M. SIMON, “Dynamical Angular Correlation in Molecular Auger Decay,” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203001-1 (2001).

B-4) 招待講演

E. SHIGEMASA, “Anisotropy in molecular inner-shell photoexcitation, photoionization and subsequent decay processes,” VUV-XIII Satellite Meeting “Decay Processes in Core-Excited Species,” Rome (Italy), July 2001.

T. GEJO, “A two-color experiment on Xenon at UVSOR,” “Workshop on Scientific Opportunities with the SOLEIL Free Electron Laser,” Paris (France), September 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第14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(1999-2001)(下條助手)

C) 研究活動の課題と展望

ようやく高性能斜入射分光器を有する専用ビームラインの建設が終了し、新しい研究拠点の整備の半分が終了した。引き続いて 実験装置の整備を重点的に進めているところである。他施設での研究とは異なる独自性を出すために、当面は、内殻励起状態の解釈、特にスペクトル同定に繋がる情報を引き出す実験手法の開発に重点を置きたい。これは、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といったダイナミクスの詳細の解明のためには、その初期状態である内殻励起状態の正しい解釈が不可欠だからである。ダイナミクスの研究をUVSORで実現するためには、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、このような装置の開発・立ち上げにはかなりの時間が必要なので、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。また、FELと放射光の二色実験も、比較的实验のやり易い希ガスを中心に実験条件に相応しい系を模索しつつ、アルカリ原子や分子も視野に入れながらマシングループとの共同開発研究を進めて行くつもりである。

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) 自由電子レーザーの研究
- 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光源リングの高度化を目指してビームオプティクス你再検討を行った。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。高度化に用いられるビーム収束用多極電磁石の設計・試作を行い、性能評価を行った。その結果目標の磁場を発生できることを確認した。また高度化後に主力の光源となる真空封止型短周期アンジュレータの開発を開始した。ハードウェアはほぼ完成し精密磁場調整を進めている。2002年春にリングに実装し性能評価を開始する予定である。
- 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1.2 W(可視域)まで出力を高めることに成功した。これは蓄積リング自由電子レーザーとしては世界最高記録となる。また自由電子レーザー光をアンジュレータ放射光ビームラインに輸送し、2つの光パルスの完全な同期をとることに成功した。これらを用いてXeの二重励起実験に成功した。自由電子レーザー光とアンジュレータ放射光の組み合わせによる実験は世界初のものである。
- c) 従来の放射光パルスは100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進めている。

B-1) 学術論文

- S. KODA, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, M. KATOH and H. HAMA, "Development of Longitudinal Feedback System for a Storage Ring Free Electron Laser," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **475**, 211 (2001).
- M. HOSAKA, S. KODA, M. KATOH, J. YAMAZAKI and H. HAMA, "FEL Induced Electron Bunch Heating observed by a Method based on Synchronous Phase Detection," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **475**, 217 (2001).
- M. KATOH, K. HAYASHI, T. HONDA, Y. HORI, M. HOSAKA, T. KINOSHITA, S. KOUDA, Y. TAKASHIMA and J. YAMAZAKI, "New Lattice for UVSOR," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 68 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, Y. HORI, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and S. KODA, “Present Status of UVSOR Accelerators,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 181-183 (2001).

J. YAMAZAKI, M. KATOH, Y. HORI, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, T. KINOSHITA, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and S. KODA, “Lattice Components for Upgrading UVSOR,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 280-282 (2001).

K. HAYASHI, M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI, Y. TAKASHIMA, T. HONDA and S. KODA, “New BPM System at UVSOR,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 372-374 (2001).

T. FUJITA, K. GOTO, T. KASUGA, M. KATOH, Y. KOBAYASHI, T. OBINA, M. TOBIYAMA, K. UMEMORI, K. YADOMI and K. YOSHIDA, “Bunch Lengthening caused by HOM in HiSOR electron storage ring,” *Proceedings of the 13th Symposium on Accelerator Science and Technology*, 322-324 (2001).

B-3) 総説、著書

加藤政博, 「UVSOR高度化計画」, *日本放射光学会誌* **14**, 27-33 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学会等の組織委員

加速器科学研究発表会世話人 (2001-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-).

その他の委員

日中拠点大学交流事業(加速器科学分野)国内運営委員会委員(2000-).

佐賀県シンクロtron光応用研究施設・光源装置設計評価委員(2001-).

むつ小川原地域における放射光施設整備に係る基本設計等調査評価会(加速器)委員(2001-).

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、真空系など、必要な加速器要素の設計開発をほぼ完了し、ビーム収束系に関しては性能評価も完了している。このUVSOR高度化計画の2002年度からのスタートを目指して準備作業は最終段階に入っている。自由電子レーザーに関しては、実用化に向けた技術開発を続けていく。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検討を続けている。

電子計算機室

岡 崎 進（教授）*）

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子動力学の計算機シミュレーション
- b) 量子液体とその中での溶媒和に関する理論的研究
- c) 超臨界流体の構造と動力学
- d) 生体膜とそれを横切る物質透過の分子動力学シミュレーション
- e) タンパク質の機械的一分子操作の計算機シミュレーション

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動緩和など、溶液中における溶質の状態間遷移を含む量子動力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまですでに、調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対しては古典的なニュートンの運動方程式を仮定する量子-古典混合系近似に従った方法論を展開してきているが、これらにより、溶液中における量子系の非断熱な時間発展を一定の近似の下で解析することが可能となった。特に前者の方法では個々の多フォノン過程を分割して定量的に表すことができ、これに基づいてエネルギーの溶媒自由度への散逸経路や溶媒の量子効果などを明らかにしてきた。また後者の方法では個々の溶媒分子の運動と溶質量子系とのカップリングを時間に沿って観察することができ、液体に特徴的な緩和機構について解析してきている。
- b) 常流動ヘリウムや超流動ヘリウムなど量子液体の構造と動力学、そしてこれら量子液体中に溶質を導入した際の溶媒和構造や動力学について、方法論の開発を含めて研究を進めてきている。前者については交換を考慮しない経路積分モンテカルロ法や積分方程式論、そして経路積分セントロイド分子動力学法などを用いて解析を進め、ヘリウムの動的性質や溶媒和構造などを明らかにしてきている。一方、後者に対しては粒子の交換をあらわに考慮した上で、溶液系の静的な性質の研究に適した形での経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を提案しこれまでにすでに超流動を実現した。また、動的な性質についても交換を精度よく取り入れた方法論について手法の実用性も考慮しながら検討を進めてきている。
- c) 超臨界流体は温度や圧力を制御することによって溶質の溶解度を可変とすることができ、物質の分離抽出のための溶媒として注目される一方で、超臨界水など安全で効率のよい化学反応溶媒としても興味を集めている。この超臨界流体の示す構造と動力学について大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。そこでは、流体系においても液滴モデルがよく成り立つことやクラスターのフラクタル性、パーコレーション等について実証的に検証してきた。特にクラスターの生成消滅の動力学については、従来のイジングモデル等ではほとんど議論することのできなかったところであるが、本研究における一連のシミュレーションによりその特徴を明らかにすることができた。一方で、溶解度に大きな関係を持つ水の誘電率に

についても、常温常圧から亜臨界、超臨界状態にわたって水の分極を取り入れた分子モデルに基づいて分子論的な立場から検討した。

- d) 水中において異方性を示し、かつ不均一系を構成する脂質二重層膜に対し、自然で安定な液晶層を良好に再現できる分子動力学シミュレーション手法について検討し、これに基づいて膜の構造や動力学の分子論的解析を行ってきた。その中で特に、水中の膜の大きな面積ゆらぎや水-膜界面に生成される電気二重層、そして界面での異方性を持った水の誘電率などについて明らかにし、その微視的な描像を解明してきた。一方で、生理活性物質の透過や吸収などに関しても計算を展開し、膜を横切る低分子の透過に際しての自由エネルギープロファイルによる解析等を進めてきた。さらには、単純なイオンチャンネルを埋め込んだ系に対しても予備的な分子動力学シミュレーションを試みている。
- e) 非接触型原子間力顕微鏡のカンチレバーの機構を利用して試みられつつあるタンパク質の機械的延伸実験に対応した分子動力学シミュレーションを行っている。これにより、延伸実験で測定される力のプロファイルの分子論的な意味を明らかにするとともに、水中でのタンパク質のコンホメーション変化に際しての自由エネルギープロファイルを得る。現時点ではポリペプチドの α -ヘリックスと β -ストランド間の転移について解析を進めているが、今後 β -シートと β -ストランド間の転移、さらにはより複雑なタンパク質の高次構造の破壊などについても解析する。そして、これらをさらに展開し、タンパク質の安定構造や準安定構造を人工的に積極的に生成させ得る機械的な一分子操作の可能性について検討を進める。

B-1) 学術論文

T. TERASHIMA, M. SHIGA and S. OKAZAKI, "A mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of molecule in solution," *J. Chem. Phys.* **114**, 5663 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A molecular approach to quantum fluids based on a generalized Ornstein-Zernike integral equation," *J. Chem. Phys.* **114**, 7497 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, "Path integral molecular dynamics for bosonic oscillators," *J. Mol. Liq.* **90**, 21 (2001).

W. SHINODA and S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of the dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer in the liquid crystal phase. An effect of the potential force field on the membrane structure," *J. Mol. Liq.* **90**, 95 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "Isotope effect on the structure of quantum fluids : A generalized Ornstein-Zernike analysis," *Chem. Phys. Lett.* **337**, 306 (2001).

N. YOSHII, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using fluctuating-charge potential model," *Chem. Phys. Lett.* **345**, 195 (2001).

K. SHINODA, S. MIURA and S. OKAZAKI, "A generalized Ornstein-Zernike integral equation study of atomic impurities in quantum fluids," *J. Chem. Phys.* **115**, 4161 (2001).

S. MIURA and S. OKAZAKI, "Path integral molecular dynamics based on pair density matrix approximation : An algorithm for distinguishable and identical particle systems," *J. Chem. Phys.* **115**, 5353 (2001).

T. MIKAMI, M. SHIGA and S. OKAZAKI, "Quantum effect of solvent on molecular vibrational energy relaxation of solute based upon path integral influence functional theory," *J. Chem. Phys.* **115**, 9797 (2001).

B-3) 総説、著書

S. OKAZAKI, "Dynamical approach to vibrational relaxation," *Adv. Chem. Phys.* **118**, 191-270 (2001).

岡崎 進, 「分子動力学法——動く分子模型」, *化学と教育* **49**, 714-717 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子シミュレーション研究会幹事(1998-).

電気化学会普及委員会委員(1998-).

学会の組織委員会

第15回分子シミュレーション討論会実行委員(2001).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学」, 1998年4月-.

東京工芸大学工学部, 特別講義「計算機シミュレーションと化学」, 2001年11月14日.

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 併任教授, 2001年12月-2002年3月.

C) 研究活動の課題と展望

溶液のような多自由度系において、量子化された系の動力学を計算機シミュレーションの手法に基づいて解析していくためには、少なくとも現時点においては何らかの形で新たな方法論の開発が要求される。これまでに振動緩和や量子液体についての研究を進めてきたが、これらに対しては、方法論の確立へ向けて一層の努力を続けるとともに、すでに確立してきた手法の精度レベルで解析可能な現象や物質系に対して具体的に計算を広げていくことも重要であると考えている。また、電子状態緩和や電子移動反応への展開も興味深い。

一方で、超臨界流体や生体系のように、古典系ではあるが複雑であり、また巨大で時定数の長い系に対しては計算の高速化が重要となる。これには、方法論そのものの提案として実現していく美しい方向に加えて、計算アルゴリズムの改良やさらには現実の計算機資源に対する利用効率の高度化にいたるまで様々なレベルでのステップアップが求められる。このため、複雑な系に対する計算の実現へ向けた現実的で幅広い努力が必要であるとも考えている。

* 2001年10月1日着任

青 柳 睦（助教授）

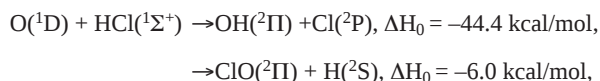
A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究
- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発
- c) 大気環境化学に関連する化学反応の理論的研究
- d) 分子軌道並列計算手法の開発研究
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究
- f) 準安定励起 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究: 励起酸素原子と塩酸の反応は長い間、実験と理論の研究における一つの興味の中心であった。



この反応は、大気化学のモデリングにおける一つの重要な反応であり、また、基礎的な反応ダイナミクスの視点からも次の様な点で興味深い系である。(i) 電子基底状態において HOCl と HClO 分子に対応する二つの深い井戸が存在することにより $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ 反応のように単純な挿入反応を想起させられるが、引き抜き反応の可能性も実験から示唆される。(ii) 二つの生成経路が存在する(上の反応式)。(iii) スピン対称性を保持した場合、5つの電子状態がこの反応には関与するが、今まで電子基底状態のみ理論研究が行われてきており、電子励起状態の役割については不明な点が多い。本研究では第一に、今まで基底状態の特徴のみで議論されてきた問題について新たに2つの電子励起状態を含めた3つの電子状態を考慮することにより、この反応の全体像をつかむための考察を行った。そこでまず、現在考えられる最高レベルの計算を行い、精密なポテンシャルエネルギー曲面を得た。電子構造計算の方法は、状態平均を行った多配置SCF (MCSCF) 計算を行い分子軌道(MO)を求め、得られたMOを基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、最後にDavidsonの補正を行った。基底関数は、Dunningらの4重基底関数aug-cc-pVQZを用いた。これらの方法を用い、約5000核配置について $1^1\text{A}'$, $1^1\text{A}''$, $2^1\text{A}'$ 状態のポテンシャルエネルギーを求めた。行った計算の規模は例えば、ある一つの核配置において A' 状態に関するCl行列の大きさは、約450万次元程度であり、合計の計算時間がSGI Origin2800(64CPU)を用いて約1ヶ月半を要した。得られた計算精度は、実測のポテンシャルパラメーターに対して全域において0.1 kcal/mol以内で一致していることが確認された。相互作用ポテンシャルは、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ と同様に、挿入型の基底状態ポテンシャルと引き抜き型の励起状態ポテンシャルからなり、引き抜き型のエネルギー障壁は0.09 eV(約2 kcal/mol)と極めて類似した結果となっている。そこで、得られたポテンシャルエネルギー曲面を用い量子波束計算を行い、反応の生成物の分岐比を衝突エネルギーの関数として評価した結果、ほぼ衝突エネルギーと無関係にOH + Clの収率がClO + Hの2倍であることが判明した。また、実験結果をほぼ再現する結果を得ている。さらにこの研究は、分子研基礎理論第二中村宏樹グループとの共同研究として実施している。

- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発: 非断熱遷移が化学反応において重要であることは多くの例で明らかであるが、その基礎部分での理論的研究を、非可積分量子系の半古典論の立場から進めている。多レベルの時間依存非断熱遷

移系でSuperadiabatic基底を導入し、それによって多レベル非断熱遷移を半古典的に解析した。今後は同様の解析方法を時間非依存系へ拡張し、非断熱遷移過程を位相空間解析することを通じて化学反応系へ応用することを目指している。

- 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 $C + H_3^+$ および CH_2^+ の放射再結合反応に応用した。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機能に加え今年度は、ポテンシャル擬交差領域で直接透熱変換を実行することにより励起電子状態との非断熱結合を扱うことが可能となり、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が可能となった。今後、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応用する。
- d) 分子クラスターの分子間ポテンシャルとダイナミクス: 分子クラスターは分子間振動と呼ばれる大振幅振動を持つ。この大振幅振動を観測することは、分子間のポテンシャルエネルギー面の特徴を知ることが、分子間の相互作用運動を学ぶ上で基礎となる。我々は、九州大学理学部の田中助教授、原田助手らと共同研究を行い、実験と理論の両面から解析した。実験ではサブミリ波領域での超音速分子分光法を用い、HeHCN、NeHCN、ArHCNらの分子クラスターについて変角振動遷移を観測した。また、重水素置換による変化も観測した。一方、理論ではすでに様々なモデルポテンシャルが提案されていることから、それらの中で最新のものを選び、そのポテンシャルを歪めるパラメータを導入し、実験結果を再現するようにパラメータの最適化を行った。その結果、分子間の振動の特徴を示す波動関数の期待値 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ がかなり実験値を再現し、HeHCNにおいては、HCN分子が自由回転に近い運動をしているのに対し、ArHCNでは、変角振動に近いものとなっていた。現在、得られたポテンシャルを基に実験では観測されていない伸縮振動の予測と観測を行い、これら分子クラスターの特徴を総合的に理解したいと考えている。また、今年度からは H_2HCl 等の原子分子系における解析を進める予定である。
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究: 超分子カリックスアレンは、分子内に極性・非極性を示すサイトがあり、有機アンモニウム種と錯体を構成するときユニークな結合特性を示す。このことは、生化学において重要な役割を果たす。我々は、誘導体の一つである *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether を取り上げ、アルキルアンモニウムカチオンとの錯体形成における特徴を非経験的分子軌道法により解明した。また、理論結果は実験結果を再現するものとなった。引き続き、他の超分子誘導体の研究を行う。
- f) 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究: 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化により $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ が主に生成されるが、生成される $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の内部状態において回転励起を起こしている兆候が観測されている。我々は、新潟大学理学部の徳江教授とともに非経験的分子軌道計算によりポテンシャルエネルギー曲面を決定し、その上での波束動力学計算を行うことにより理論による原因解明を行っている。予備的な計算結果によると、準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子との錯合体を形成するときは T の字の分子形で安定化するが、ペニングイオン化の後、 $He + HCl^+(A^2\Sigma^+)$ のポテンシャル面においては、直線分子形付近に安定な井戸があることから回転起力 (トルク) を得て、 $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の回転励起分布へつながっているものと思われる。

B-1) 学術論文

J. I. CHOE, S. K. CHANG, S. W. HAM, S. NANBU and M. AOYAGI, "Ab Initio Study of *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations," *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 1248 (2001).

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORESENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJORNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the $X^2\Pi$ electronic ground state of N_2O^+ ," *J. Chem. Phys.* **115**, 864 (2001).

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、4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。

3-10 機構共通研究施設（分子科学研究所関連）

統合バイオサイエンスセンター

渡 辺 芳 人（教授）（ 相関分子科学第一研究部門兼務）

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) ヘム酵素による酸化反応ではcompound Iと呼ばれる $O=Fe(IV)$ ポルフィリン π カチオンラジカル種が酸化活性種となっている。特に、シトクロームP450は、アルカン類や芳香環の水酸化反応を行う重要な酵素である。compound Iの生成がこうした高難度酸化反応に必須な最低条件が否かを検討することを計画した。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、必要な部位特異的の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。その結果、基質として芳香環を有するトリプトファンをヘム近傍に導入することで、水酸化反応を達成することが出来た。

活性酸素である過酸化水素は発ガンなどの原因物質であり、これを取り除くための生体防御機構としてカタラーゼと呼ばれるヘム酵素が存在している。しかしながら、カタラーゼによる過酸化水素の分解機構はほとんど研究されておらず、その詳細は不明のままとなっている。その原因は、カタラーゼの酸化活性種であるcompound Iが定量的に合成できない事にある。一方、compound Iが観測可能な他のヘム酵素にはカタラーゼ活性がないことから、モデル研究もできなかった。本研究では、ミオグロビンミュータントを設計することで、カタラーゼ活性の賦与に成功すると共に、ミュータントのcompound Iが過酸化水素を酸化的に分解する素過程の直接観測に成功した。さらに、過酸化水素の分解機構の詳細を明らかにすることに成功した。

- b) 我々が作成した人工ペルオキシゲナーゼは、高い不斉酸化能を有することを示してきたが、これはヘム近傍を構成する蛋白質の不斉環境が作用していることは明かである。そこで、蛋白反応場の不斉環境を利用しながらヘム酵素とは異なる触媒機能を賦与する試みとして、ヘムタンパク質中のヘム（鉄ポルフィリン錯体）を他の金属錯体に置き換えた人工酵素の構築を行っている。現在、蛋白質内にヘムと同程度の安定性を持つ金属錯体を挿入するための設計指針の模索を行っており、様々な置換基を導入したCr(salen)錯体が安定な人工金属蛋白質を与えることを見出した。
- 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、水溶性の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 グラジエントによって硝酸の還元反応に成功している。

B-1) 学術論文

S. OZAKI, I. HARA, T. MATSUI and Y. WATANABE, “Molecular Engineering of Myoglobin: The Improvement of Oxidation Activity by Replacing Phe-43 with Tryptophan,” *Biochemistry* **40**, 1044 (2001).

N. MAKIHARA, S. OGO and Y. WATANABE, “pH-Selective Hydrogenation of Water-Soluble Carbon Compounds and Alkenes with $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{C}_5\text{H}_5$) as a catalyst Precursor in Very Acidic Media,” *Organometallics* **20**, 497 (2001).

H. OHTSU, S. ITOH, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. OGO, Y. WATANABE and S. FUKUZUMI, “Characterization of Imidazolate-Bridged Dinuclear and Mononuclear Hydroperoxo Complexes,” *Inorg. Chem.* **40**, 3200 (2001).

N. HARUTA, M. AKI, S. OZAKI, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, “Protein Conformation Change of Myoglobin upon Ligand Binding Probed by Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy,” *Biochemistry* **40**, 6956 (2001).

S. HEROLD, T. MATSUI and Y. WATANABE, “Peroxynitrite Isomerization Catalyzed by His64 Myoglobin Mutants,” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4085 (2001).

T. TOMITA, S. OGO, T. EGAWA, H. SHIMADA, N. OKAMOTO, Y. IMAI, Y. WATANABE, Y. ISHIMURA and T. KITAGAWA, “Elucidation of the Differences between the 430 and 455-nm Absorbing Forms of P450-Isocyanide Adducts by Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Biol. Chem.* **276**, 36261 (2001).

I. HARA, T. UENO, S. OZAKI, S. ITOH, K. LEE, N. UEYAMA and Y. WATANABE, “Oxidative Modification of Tryptophan-43 in the Heme Vicinity of the F43W/H64L Myoglobin Mutant,” *J. Biol. Chem.* **276**, 36067 (2001).

S. OGO, N. MAKIHARA, Y. KANEKO and Y. WATANABE, “pH-Dependent Transfer Hydrogenation, Reductive Amination, and Dehalogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds and Alkyl halides Promoted by Cp^*Ir Complexes,” *Organometallics* **20**, 4903 (2001).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE, “Asymmetric Oxidation of Sulfides and olefins by Myoglobin Mutants,” *Rev. Heteroatom Chem.* **22**, 135-150 (2001).

J. L. QUE and Y. WATANABE, “Oxygenase Pathways: Oxo, Peroxo, and Superoxo,” *Science* **292**, 651-653 (2001).

S. OZAKI, M. P. ROACH, T. MATSUI and Y. WATANABE, “Investigations of the Roles of the Distal Heme Environment and the Proximal Heme Iron Ligand in Peroxide Activation by Heme Enzymes via Molecular Engineering of Myoglobin,” *Acc. Chem. Res.* **34**, 818-825 (2001).

Y. WATANABE, “Two-Electron Oxidized Derivatives of Fe(III) Porphyrins,” *J. Biol. Inorg. Chem.* **6**, 846-856 (2001).

Y. WATANABE, “Introduction of Enzymatic Functions into Myoglobin: Molecular Design of Heme Enzyme,” *J. Inorg. Biochem.* **86**, 8 (2001).

B-4) 招待講演

Y. WATANABE, “Molecular Design of Heme,” Gordon Research Conference (Inorganic Reaction Mechanisms), Ventura (U. S. A.), February 2001.

Y. WATANABE, “Molecular Design of Heme Enzymes for Asymmetric Oxidation,” 3rd European Japanese Bioorganic Meeting, Ebsdorffergrund (Germany), May 2001.

Y. WATANABE, “Molecular Design of Heme Enzymes by Protein Engineering,” The 88th Annual Meeting of the Korean Chemical Society, Pusan (Korea), October 2001.

Y. WATANABE, “Introduction of Enzymatic Functions into Myoglobin: Molecular Design of Heme Enzyme,” The 10th International Conference on Bioinorganic Chemistry, Florence (Italy), August 2001.

渡辺芳人, 「ヘム酵素の分子設計——ミオグロビンへのヘム酵素機能賦与」, 第3回バイオデザインの研究会, 名古屋, 2001年12月.

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(1999-2000).

日本化学会将来構想委員会(2001-).

学会の組織委員

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

文部科学省、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(1999-2000).

学会誌編集委員

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

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

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Editorial Board (2001-).

B-7) 他大学での講義、客員

富山大学工学部, 「生物無機化学」, 2001年2月13日-14日.

名古屋大学理学部, 総合科目, 2001年11月19日.

名古屋大学工学部, 総合科目, 2001年11月26日.

奈良女子大学, 「ヘム酵素の化学」, 2001年11月21日-22日.

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻兼任, 2001年4月1日-2002年3月31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としてきた。こうした研究成果に基づいて、人工的なヘム酵素の構築を現在目指している。具体的には、ミオグロビンを人工酵素構築のためのビルディングブロックとして利用し、酵素活性発現に必要なアミノ酸を適切に配置することによって、目的とするヘム酵素を合成する試みを行っている。現時点では、高い光学選択性を有する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系にはない化学反応を触媒する人工酵素への展開を現在の目標としている。一方、非ヘム酸化酵素の分子レベルでの機構解明のためのモデル系による研究では、ヘムと非ヘム酵素の本質的な差異と生体における酸素活性化戦略の総合的な解明を行いたい。水溶液中での新たな反応の開拓は、今後ますます重要な化学反応系として展開したい分野であり、現在、カルボニルのアルコールへのハイ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。

木 下 一 彦 (教授) (相 関 分 子 科 学 第 一 研 究 部 門 兼 務) *)

A-1) 専門領域：生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 一分子生理学の立ち上げ：一個の分子機械の機能と構造変化の直接観察

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) たんぱく質ないしRNAでできた分子機械はたった一分子で見事な機能を発揮する。その仕掛けを探ることが我々の研究目標である。分子機械は確率的に働く(次の瞬間に何をするかをサイコロを振って決める)ため、複数の分子機械の動きを同期させることができない。したがって、どうしても個々の分子機械の働く所を直接観察し、必要なら1個1個の分子機械を直接操作する必要がある。我々は、光学顕微鏡の下で「生きた」分子機械を相手に解析を続けている。主な成果として、RNA合成酵素がDNAの遺伝情報を読みとる際、らせん状のDNAの溝に沿ってDNAを回転させながらDNAを引きこんでいくことが分かった。回転分子モーターF₁-ATPaseの回転が90度と30度のステップからなることを発見、それぞれがATP結合と加水分解産物の解離により駆動されることを示し、回転機構および逆回転によるATP合成の仕掛けに関する重要なヒントを得た。同モーターの回転機構はたんぱく質分子内にプログラムされており、ヌクレオチドはこの機構を駆動できるものとできないものに2分される。同モーターは、90度ステップを終えた地点付近で休止状態に陥りやすい。

B-1) 学術論文

- Y. HARADA, O. OHARA, A. TAKATSUKI, H. ITOH, N. SHIMAMOTO and K. KINOSITA, Jr., "Direct Observation of DNA Rotation during Transcription by *Escherichia coli* RNA Polymerase," *Nature* **409**, 113 (2001).
- R. YASUDA, H. NOJI, M. YOSHIDA, K. KINOSITA, Jr. and H. ITOH, "Resolution of Distinct Rotational Substeps by Submillisecond Kinetic Analysis of F₁-ATPase," *Nature* **410**, 898 (2001).
- H. NOJI, D. BALD, R. YASUDA, H. ITOH, M. YOSHIDA and K. KINOSITA, Jr., "Purine But Not Pyrimidine Nucleotides Support Rotation of F₁-ATPase," *J. Biol. Chem.* **276**, 25480 (2001).
- Y. HIRONO-HARA, H. NOJI, M. NISHIURA, E. MUNYUKI, K. HARA, R. YASUDA, K. KINOSITA, Jr. and M. YOSHIDA, "Pause and Rotation of F₁-ATPase during Catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**, 13649 (2001).

B-3) 総説、著書

- S. ISHIWATA, J. TADASHIGE, I. MASUI, T. NISHIZAKA and K. KINOSITA, Jr., "Microscopic Analysis of Polymerization and Fragmentation of Individual Actin Filaments," in *Results and Problems in Cell Differentiation*, Vol.32: *Molecular Interactions of Actin*, C. dos Remedios, Ed., Springer-Verlag, 79-84 (2001).
- 木下一彦、小林 剛、中田千枝子、楠見明弘、「巻頭座談会：1分子細胞生物学の魅力語る」、*細胞工学* **20**, 638-655 (2001).

B-4) 招待講演

K. KINOSITA, Jr., “Optical Imaging of Rotary Molecular Motors,” 221st ACS National Meeting: Optical Studies of Single Molecules and Molecular Assemblies in Chemical Physics and Biophysics, San Diego (U. S. A.), April 2001.

K. KINOSITA, Jr., “How an ATP-Driven Molecular Machine May Work,” Fifth Membrane Research Forum, Nagoya (Japan), June 2001.

木下一彦, 「たんぱく質1分子でできた回転モーター」, 第24回日本バイオレオロジー学会, 横浜, 2001年6月.

K. KINOSITA, Jr., “F₁-ATPase: A Rotary Stepper Motor,” 2001 Gordon Research Conference: Molecular Cell Biology, Tilton (U. S. A.), June 2001.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Physiology under an Optical Microscope,” 4th International Conference on Biological Physics, Kyoto (Japan), August 2001.

K. KINOSITA, Jr., “Mechanism of Stepping Rotation of F₁-ATPase,” International Symposium on Biophotonics, Wisconsin (U. S. A.), August 2001.

K. KINOSITA, Jr., “Stepping Rotation of F₁-ATPase: How an ATP-Driven Molecular Machine May Work,” 34th International Union of Physiological Sciences, Christchurch (New Zealand), August 2001.

木下一彦, 「一分子生理学——光学顕微鏡下で分子機械の働きを探る」, 第16回生体機能関連化学シンポジウム, 東京, 2001年9月.

K. KINOSITA, Jr., “Stepping Rotation of F₁-ATPase: How an ATP-Driven Molecular Machine May Work,” The German Biophysical Society Annual Meeting and NanoBioTec Congress, Muenster (Germany), September 2001.

木下一彦, 「ATP駆動の分子機械の動作機構を一分子生理学で探る」, 第74回日本生化学会大会, 京都, 2001年10月.

木下一彦, 「タンパク質1分子でできた回転モーター: 化学・力学エネルギー変換の仕組み」, 第23回生体膜と薬物の相互作用シンポジウム, 熊本, 2001年11月.

K. KINOSITA, Jr., “Stepping Rotation of Single F₁-ATPase Molecules: How a Molecular Machine May Work,” Rockefeller University Friday Lecture, New York (U. S. A.), November 2001.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Physiology under an Optical Microscope: How Molecular Machines May Work,” The 9th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa (Japan), December 2001.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

日本生物物理学会副会長 (2000-2001).

日本細胞生物学会評議委員 (1999-).

AAAS (American Association for the Advancement of Science) Fellow (2001-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術会議生物物理学研連委員.

B-7) 他大学での講義、客員

慶應義塾大学理工学部, 客員教授, 「生物物理学」, 2001年4月-.

東京大学医学部, 非常勤講師, 2001年4月-.

早稲田大学理工学部, 客員非常勤講師「総合生命理工学特論」, 2001年9月-.

C) 研究活動の課題と展望

現状の一分子生理学は 努力・才能だけでは成果が保証されず 幸運にも恵まれないといけない。努力すれば報われるよう, 試行錯誤の部分を「技術」と呼べるレベルまで引き上げたいものである。

* 2001年4月1日着任

藤 井 浩 (助教授) (分子物質開発研究センター 兼務)

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反応場の研究
- 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、その不安定性のため詳細が明らかでないものが多い。これら金属酵素の構造と機能の関わりを解明するため、そのモデル錯体の合成を行った。メシチル基をもつ新規配位子を用いて鉄錯体を合成した結果、カテコールジオキシゲナーゼの活性中心と同じ構造を持つ錯体を初めて合成することができた。その物性から、活性中心の構造と酵素反応の関わりを示すことができた。
- 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。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため、磁気共鳴法により研究を行っている。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。タンパク質由来の配位子の役割を解明するため、種々の物性の異なる配位子から銅 1 価 CO 錯体を合成し、その⁶³Cu-NMR の測定を行った。その結果、アミン配位子とイミン配位子の電子供与性の違いを定量化することができた。また、同じイミン配位子での 5 員環、6 員環で大きな違いがあること、配位子のアニオン性が銅イオンの電子状態を大きく変化させることがわかった。
- 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。ヘム近傍のアスパラギン酸をミューテーションすると、酸素活性化能を消失することを見いだした。種々の測定の結果、これがプロトン供給経路の遮断によることが示された。
- 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

H. FUJII, X. ZHANG, T. TOMITA, M. IKEDA-SAITO and T. YOSHIDA, "A Role for Highly Conserved Carboxylate, Aspartate-140, in Oxygen Activation and Heme Degradation by Heme Oxygenase-1," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6475 (2001).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「ヘムオキシゲナーゼによる酸素活性化機構の研究」, 第79回日本化学会春期年会, 甲南大学, 神戸, 2001年3月.

C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを、酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには、反応中間体の電子状態だけでなく、それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考ええる。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。

北 川 禎 三 (教授)(分子動力学研究部門兼務)

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) 振動分光学の新テクニックの開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動 / プロトン輸送のカップリング機構
- g) NO レセプター蛋白の構造と機能
- 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 第 1 巻にそのまとめ論文が掲載されている。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(現神戸大助教授)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。水谷博士はその一連の研究が評価されて森野研究奨励賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。これからは、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。その研究成果が「分子細胞生物学」第4版(H. Lodishら著、野田春彦ら訳、東京化学同人)のような教科書に掲載されるにいたっている。また総研大生でこの仕事をしていた廣田君(現名大助手)は井上賞を受賞した。
- 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 $\pi-\pi$ 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、BCSJのAccount論文として掲載されるにいたっている。

- 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、高分子量蛋白質の高分解能紫外共鳴ラマンスペクトル測定装置の製作。
- 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(現東北大助手)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。昆虫細胞を用いて本酵素を大量発現させ、その共鳴ラマンスペクトルを調べる方向に研究を展開中。
- 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。高速ミキシングセルを用い、アポミオグロビンのマイクロ秒域のフォルディング中間体を紫外共鳴ラマンで検出する事に初めて成功した。

B-1) 学術論文

Y. KIM, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA, "Presence of the heme-oxo intermediate in oxygenation of carbon monoxide by cytochrome c oxidase revealed by resonance Raman spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 757 (2001).

N. HARUTA, M. AKI, S. OZAKI, Y. WATANABE and T. KITAGAWA, "Protein conformation change of myoglobin upon ligand binding probed by ultraviolet resonance Raman spectroscopy," *Biochemistry* **40**, 6956 (2001).

T. EGAWA, D. A. PROSHLYAKOV, H. MIKI, R. MAKINO, T. OGURA, T. KITAGAWA and Y. ISHIMURA, "Effects of a thiolate axial ligand on the $\pi\pi^*$ electronic states of oxoferryl porphyrins: a study of the optical and resonance Raman spectra of compounds I and II of chloroperoxidase," *J. Biol. Inorg. Chem.* **6**, 46 (2001).

Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, "Ultrafast structural relaxation of myoglobin following photodissociation of carbon monoxide probed by time-resolved resonance Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem.* **105**, 10992 (2001).

S. ITOH, H. KUMEI, M. TAKI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and S. FUKUZUMI, "Oxygenation of phenols to catechols by a $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})\text{dicopper(II)}$ complex. Mechanistic insight into the phenolase activity of tyrosinase," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6708 (2001).

T. TOMITA, S. OGO, T. EGAWA, N. OKAMOTO, Y. IMAI, Y. WATANABE, Y. ISHIMURA and T. KITAGAWA, "Elucidation of the differences between the 430 and 455-nm absorbing forms of P450-isocyanide adducts by resonance Raman spectroscopy," *J. Biol. Chem.* **276**, 36261 (2001).

- T. TOMITA, N. HARUTA, M. AKI, T. KITAGAWA and M. IKEDA-SAITO**, “UV resonance Raman detection of a ligand vibration on ferric nitrosyl heme proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2666 (2001).
- S. G. KRUGLIK, P. MOJZES, Y. MIZUTANI, T. KITAGAWA and P-Y. TURPIN**, “Time-resolved resonance Raman study of the exciplex formed between excited Cu-porphyrin and DNA,” *J. Phys. Chem.* **105**, 5018 (2001).
- H. OHTSU, S. ITOH, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. OGO, Y. WATANABE and S. FUKUZUMI**, “Characterization of imidazolate-bridged dinuclear and mononuclear hydroperoxo complexes,” *Inorg. Chem.* **40**, 3200 (2001).
- N. OKISHIO, T. TANAKA, M. NAGAI, R. FUKUDA, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, “Identification of tyrosine residues involved in ligand recognition by the phosphatidylinositol 3-kinase Src homology 3 domain: Circular dichroism and UV resonance Raman studies,” *Biochemistry* **40**, 15797 (2001).
- S. ITOH, H. BANDO, M. NAKAGAWA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, K. D. KARLIN and S. FUKUZUMI**, “Formation, characterization, and reactivity of bis(m-oxo)dinickel(III) complexes supported by a series of bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-amine ligands,” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11168 (2001).

B-4) 招待講演

- T. KITAGAWA**, “Infrared Study on Protonmotive Heme-Copper Oxidases,” IUBMB Workshop on Protonmotive Heme-Copper Oxidases, Bari (Italy), March 2001.
- T. KITAGAWA**, “Time-resolved Resonance Raman Study of Reaction Mechanism of Cytochrome c Oxidase,” Japan-Czech Joint Seminar, Okazaki, March 2001.
- T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Characterization of a Model Compound of Tyrosine-244 of Bovine Cytochrome c Oxidase,” Et:pcet:HAT:pt: 40 Years of Tunneling in Biology, Philadelphia, May 2001.
- T. KITAGAWA and Y. Mizutani**, (plenary) “Vibrational and Structural Relaxation of Photodissociated Carbonmonoxy Myoglobin,” 10th Intl. Conf. Time-resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki, May 2001.
- T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Characterization of Oxygen Intermediate of Cytochrome *bo*: A Possibility of Tyrosine Radical Formation in the P intermediate,” Intl. Conf. Physical Approaches to Biochemical Problems, East Lansing, Michigan (U. S. A.), May 2001.
- T. KITAGAWA**, “Myoglobin: Structural Change upon Ligand Binding, Folding Mechanism, and Ultrafast Dynamics upon CO Photodissociation,” Telluride Academy Summer Research Seminar on Protein Dynamics, Telluride (U. S. A.), August 2001.
- T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Evidence for the Presence of Distorted P Intermediate in the Catalytic Cycle of Bovine Cytochrome c Oxidase,” 10th Intern. Conf. Inorganic Biochemistry, Firenze (Italy), August 2001.
- T. KITAGAWA**, (plenary) “Time-resolved Resonance Raman Study on Ultrafast Structural Relaxation and Vibrational Cooling of Photodissociated Carbonmonoxy Myoglobin,” 9th European Conf. Spectroscopy of Biological Molecules, Prague (Czech), September 2001.
- 北川 禎三, 「振動分光法で見る小分子センサー蛋白質の科学」, 第4回岡崎機構セミナー「統合バイオサイエンス」, 岡崎, 2001年2月.
- 北川 禎三, 「チトクロム酸化酵素の反応機構と残された問題点」, 東北大学多元科学研究講演, 仙台, 2001年12月.

水谷泰久, “Vibrational Energy Redistribution in Peripheral Groups of Metalloporphyrins Probed by Picosecond Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy,” The Tenth International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, 岡崎, 2001年5月.

水谷泰久, 「溶液とタンパク質: 共通の視点からダイナミクスを眺める」, 分子研研究会「分子科学から見た21世紀の溶液化学」, 分子科学研究所, 2001年5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).

北川禎三, 日本分光学会賞(1996).

富田 毅, 総研大長倉賞(1997).

富田 毅, 井上研究奨励賞(1998).

水谷泰久, 森野研究奨励賞(2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

IUPAC Associate Members of Commission on Biophysical Chemistry (1996.1-).

日本分光学会東海支部幹事(1986.4-1991.3).

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-1988).

日本化学会東海支部幹事(1988-1990).

日本化学会化学展92 企画委員会副委員長(1991).

日本化学会賞推薦委員(1994).

日本化学会学会賞選考委員(1998), 委員長(1999).

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).

日本化学会東海支部監査役(2001-2002).

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994).

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

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

Vth Intr1. 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).

Co-organization: 10th International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki, May 21-25 (2001).

文部科学省、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(1997-1998).

日本学術会議化学研究連絡委員会委員(1997-1999).

文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員(1991-1993, 1995-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1992-1993, 1994-1995, 1996-1997, 1998-1999, 2000-2001).

日本学術振興会国際科学協力委員会委員(1998-2000).

日本学術振興会未来開拓事業委員会複合領域専門委員(1998-2001).

科学技術庁研究開発局評価委員(1994).

さきがけ研究専門員(2000-).

学術雑誌編集委員

Journal of Physical Chemistry, Advisory Board(1993-1997).

Chemical Physics, Advisory Board (1993-).

Journal of Molecular Liquids, Editorial Board(1993-).

Asian Journal of Physics, Advisory Board(1991-).

Biospectroscopy, Editorial Board(1993-).

Journal of Raman Spectroscopy, Advisory Board(1995-).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Advisory Board(1995-1997).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Editorial Board(1999-).

Journal of Inorganic Biochemistry, Editorial Board (2001-).

科研費の班長、研究代表者等

重点研究「生物無機」班長(1991-1993).

総合研究 B 班長(1994, 1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者(1996-1999).

特定領域研究 A Ⅱ「未解明鍵物質」班長(2000-2001).

B-7) 他大学での講義

北川禎三, 京都大学理学研究科化学専攻, 集中講義, 2001年6月.

北川禎三, 名古屋大学工学部, 一般教養, 2001年11月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) タンパク質高次構造の速いダイナミックスとそのセンサー蛋白質における重要性: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) ヘムを含むセンサー蛋白のセンシングと機能実行メカニズム
 - g) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング/アンフォールディングの追跡
- 以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めて行きたい。
- h) タンパク質の高感度赤外分光