

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
2001.9. ～ 2002.8.	2002	489	59

3-1-2 論文の引用状況

論文の引用状況については、昨年度の「分子研リポート2001」で初めて報告したが¹⁾、その後新しいデータが得られたので、本年度も続けて報告することにする。

論文の引用数については、米国ISI社(The Institute for Scientific Information)²⁾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。こ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の最近の結果としては、例えば、文献3) A)などがある。他にも、引用頻度の高い順に200論文までで研究機関の順位付けをしたり、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ような評価など、様々な順位付けがなされている。しかし、我々は、前回、文献3) A)の考察が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と主張した。¹⁾ここで、もう一度文献3)の内容について簡単にまとめることにする。

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。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。研究機関の研究活動の評価は何

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

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報あ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に強く依存する量なので、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）最も客観的で厳密な指標」と言うことができるであろう。

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。

さて、同様の解析について、今年度得られた新しいデータについて述べることにする。一つ目はISI社の日本支社が発表したホームページの資料⁵⁾である。そこでは、1991年1月から2001年12月までの11年間に発表された論文のISI社のデータベース中の論文の総引用数を元に日本のトップ10機関をランク付けしている。このホームページの表では、総引用数のほかに、総論文数と論文1報あたりの平均被引用数（引用度）も掲載されている。上でも述べたように、総論文数は研究機関の研究者の数に強く依存するので、ランク付けの指標としては問題がある。ここでランク付けに使用されている総引用数も研究の質をある程度反映はしているが、やはり、研究者の数に依存している量なので、良い指標とはいえない。よって、ここでも引用度によるランク付けを表3にまとめた。調査対象としている期間が新しくなったので、表1の結果から順位が大きく入れ替わっているが、分子研に関しては第1位の地位を守っていることが判明した。特に、分子研が2位に2.4ポイントの差をつけているのに対し、2位から10位までの間に1.69ポイントの差しかないことに注目されたい。以下にも見るように、物理学の分野においても分子研は引用度において上位にランクされているが、文献5)の資料では、まず、総引用数がトップ10の研究機関までで「足切り」しているので、研究者の数が大きな大学に比べて少ない分子研は考慮からはずれている（それにもかかわらず、化学の分野では引用度の圧倒的な高さによって研究者の数の少なさをカバーして、ランクインしたということもできる）。

今年度得られた新しいデータの二つ目は根岸氏による文献3) A)の続編というべき資料⁶⁾である。今回は1990年から1999年までの10年間のISI社の「日本の論文」60万件についての解析である。ここでは、新たに引用度指数という量が導入された。分野別

表3 日本の大学等の分野別論文引用度
分野：化学（1991—2001）

順位	大学等	論文引用度
1	分子科学研究所	11.55
2	東京大学	9.15
3	北海道大学	9.05
4	京都大学	8.59
5	名古屋大学	8.57
6	九州大学，東京理科大学	8.16
8	大阪大学	7.84
9	東京工業大学	7.75
10	東北大学	7.46

の各研究機関の引用度指数は以下で定義される。

$$I_{a,i} = \frac{X_{a,i}}{\bar{X}_a} \times 100 \quad (1)$$

ここで、分野 a における研究機関 i の引用度 $X_{a,i}$ は、研究機関 i から出ている分野 a における論文の総引用数 $x_{a,i}$ を総論文数 $n_{a,i}$ で割って、

$$X_{a,i} = \frac{x_{a,i}}{n_{a,i}} \quad (2)$$

で定義される。また、式(1)の分母は、分野 a における平均引用度で、分野 a における総引用数 x_a を総論文数 n_a で割って次で与えられる。

$$\bar{X}_a = \frac{x_a}{n_a} \quad (3)$$

式(1)から分かるように、引用度指数が100の研究機関は、その分野で我が国で平均的な引用度の論文を出しており、200ならば平均の2倍の引用度になっている。⁶⁾ 考慮する研究機関は、引用数合計の上位50位以内の研究機関(但し、論文数が10件以上)としている。前回^{3),4)}では、それぞれの分野において、論文数上位30機関を対象としたので、足切りの規準が変わったことに注意されたい。

引用度指数による化学と物理学における分野別ランク付けを表4と表5にまとめた。⁶⁾ 化学では分子研が圧倒的に全国第1位、物理学では第3位であることが判明した。また、表4では総研大が2位に順位付けられているが、これは、主に分子研から出ている

表4 日本の大学等の分野別論文引用度指数
分野:化学(1990—1999)

順位	大学等	引用度指数
1	岡崎国立共同研究機構	222
2	総合研究大学院大学	142
3	姫路工業大学	139
4	豊橋技術科学大学、三重大学	129
6	東京大学	128
7	京都薬科大学	127
8	京都大学、北海道大学	124
10	名古屋大学	123
11	東京都立大学	117
12	大阪大学、東京薬科大学	114
14	九州大学、東京工業大学、 長岡技術科学大学	113

表5 日本の大学等の分野別論文引用度指数
分野:物理学(1990—1999)

順位	大学等	引用度指数
1	名城大学	246
2	三重大学	194
3	岡崎国立共同研究機構	192
4	高エネルギー加速器研究機構	166
5	東京大学	148
6	神戸大学	138
7	新潟大学	131
8	青山学院大学	130
9	東海大学、山梨大学	127
11	京都大学	121
12	筑波大学	119
13	広島大学	116
14	東京農工大学、名古屋大学	115

論文のうち、総研大の所属も同時に書かれているものが寄与したものであると思われる。総研大の基盤研究機関の中で化学関係の論文を多く出している所が分子研だけであるからである。ちなみに、1位と2位の数値に隔たりがあるということは、分子研から出ている論文に総研大の所属も書かれていないものが相当数あることを示唆している(総研大の併任教官は全ての論文に総研大の所属も入れるべきではないか!)

表3と表4を比べると表3の方が大きな大学だけがランクインしているのに対し、表4では比較的小さな大学もランクインしていることが分かる。足切りの規準の違いによってランクインできる大学に大きな違いが出てくることは、このような順位付けをするときに、おいて常に忘れてはならない留意事項である。

(分子基礎理論第一研究部門 岡本祐幸 記)

参考文献

- 1) 分子研レポート2001, pp. 62–66.
- 2) <http://www.isinet.com/>
- 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) <http://www.isinet.com/japan/news/20020325b.html>
- 6) 根岸正光, 「大学ランキング2003」, 朝日新聞社, pp. 134–141 (2002).

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から生まれる新しい結合と相互作用は機能発現に無限の可能性を秘めている。分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形状とサイズおよび柔軟さにも大きく支配される。サイズの大きな分子が作る空間は新しい反応場としても利用できる。本研究では、第2周期元素ばかりでなく、高周期元素の特異な結合と相互作用およびナノ構造の特性を最大限に活用して、望む構造、電子状態、機能をもつ分子の開拓と構築を行なう。また、これらの合理的な設計と解析を可能にする分子理論と高速並列計算システムの開発と確立を行なう。本年度の主な成果を以下に要約する。(i) 長年の課題である、安定なケイ素-ケイ素三重結合をもつ分子の例として、電子供与性の巨大なシリル基に取り囲まれた $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}\equiv\text{SiSiMe}-(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ は単離可能であり、非常に短い三重結合距離をもつことを明らかにした。(ii) ゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合を骨格に含むハロゲン置換シクロゲルメンのシス-ベント構造の電子効果を明らかにした。(iii) 最も重いビスマス-ビスマス二重結合分子の構造に及ぼすかさ高い置換基の効果を明らかにした。同様な理論研究をかさ高い置換基に保護されたリン-ビスマス二重結合分子でも行なった。(iv) 新規なリンの超原子価分子 (spiroposphoranes や 5-carbaphosphatranes) の結合の本性、構造、反応性を明らかにした。(v) $\text{La}@C_{82}$ や $\text{Sc}_2@C_{84}$ などの金属内包フラレーンの炭素ケージと捕獲された金属の振動モードを理論計算して、動的挙動を明らかにした。また $\text{Pr}@C_{82}$ のイオン化と構造決定を行なった。(vi) フラレーン科学で確立されてきた孤立5員環則を満足しない $\text{Sc}_2@C_{66}$ の安定な構造を理論予測した。この理論予測した構造は、粉末X線解析とMEM法によって提案された構造より100 kcal/mol近くも安定であるばかりでなく、実測された ^{13}C -NMRスペクトルともよく一致する。(vii) ケイ素やゲルマニウムのクラスターは炭素クラスターとは異なり球状構造をとらないが、どのような金属で内部ドーピングすると球状構造が安定になるかを研究した。(viii) ナノスケールの空孔をもつボウル型分子を設計して、生体反応の活性中間体であるS-ニトロソチオール等を安定化して、構造と反応性を明らかにした。また、チトクロムP450の活性部位の触媒機構におよぼす配位子と中心金属の効果を明らかにした。(ix) 電子相関を含めた計算に有力なab initio 分子軌道のMP2 (second-order Møller-Plesset perturbation) 法および密度汎関数法の高速並列計算アルゴリズムの開発をPCクラスターを用いて行なった。

B-1) 学術論文

- A. SEKIGUCHI, Y. ISHIDA, N. FUKAYA, M. ICHINOHE, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “The First Halogen-Substituted Cyclotrimeres: A Unique Halogen Walk over the Three-Membered Ring Skeleton and Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reaction,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1158 (2002).
- T. SASAMORI, N. TAKEDA, M. FUJIO, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Structure of the First Stable Phosphabismuthene,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 139 (2002).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure, and Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes: A New Class of Main Group Atrane,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3703 (2002).
- T. SASAMORI, Y. ARAI, N. TAKEDA, R. OKAZAKI, Y. FURUKAWA, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Syntheses, Structures and Properties of Kinetically Stabilized Distibenes and Dibismuthenes, Novel Doubly Bonded Systems between Heavier Group 15 Elements,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (headline article) **75**, 661 (2002).
- T. WAKAHARA, A. HAN, Y. NIINO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. SUZUKI, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Higher Fullerenes,” *J. Mater. Chem.* **12**, 2061 (2002).
- T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, M. KAKO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Ionization and Structural Determination of the Major Isomer of $\text{Pr}@\text{C}_{82}$,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235 (2002).
- K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Stable Unconventional Structure of $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$ Found by Density Functional Calculations,” *Chem. Phys. Lett.* **362**, 373 (2002).
- T. WAKAHARA, Y. NIINO, T. KATO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Non-Spectroscopic Method to Determine the Photolytic Decomposition Pathways of 3-Chloro-3-alkyldiazirine; Carbene, Diazo and Rearrangement in Excited State,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9465 (2002).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Theoretical Study of an Isolable Compound with a Short Silicon-Silicon Triple Bond, $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}=\text{SiSiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 2775 (2002).
- N. TOKITOH, T. SASAMORI, N. TAKEDA and S. NAGASE**, “Systematic Studies on Homo- and Heteronuclear Doubly Bonded Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1473 (2002).
- K. -Y. AKIBA, S. MATSUKAWA, T. ADACHI, Y. YAMAMOTO, S. Y. RE and S. NAGASE**, “Effect of $\sigma^*_{\text{P-O}}$ Orbital on Structure, Stereomutation, and Reactivity of C-Apical O-Equatorial Spirophosphoranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1671 (2002).
- K. GOTO, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 2037 (2002).
- N. TOKITOH, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Isolation of the First Germacyclopropabenzene: A Study to Elucidate the Intrinsic Factor for the Ring Deformation of Cyclopropabenzene Skeletons,” *Organometallics* **21**, 4309 (2002).
- S. MATSUKAWA, S. KOJIMA, K. KAJIYAMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RU and S. NAGASE**, “Characteristic Reactions and Properties of C-Apical O-Equatorial (O-cis) Spirophosphoranes: Effect of the $\sigma^*_{\text{P-O}}$ Orbital in the Equatorial Plane and Isolation of a Hexacoordinate Oxaphosphetane as an Intermediate of the Wittig Type Reaction of 10-P-5 Phosphoranes,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13154 (2002).

Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Photochemical Decomposition of Pyrazoline Produced in the Reaction of C₆₀ with Diazoadamantane,” *ITE Letters on Batteries, New Tecnology & Medicine* **3**, 60 (2002).

B-3) 総説、著書

永瀬 茂, 平尾公彦, 岩波講座現代化学への入門17「分子理論の展開」, 岩波書店 (2002).

小林 郁, 「金属内包フラーレン——新規な構造の予測から設計へ——」, *月刊化学工業* **53**, 617–622 (2002).

T. AKASAKA and S. NAGASE, Eds., “Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters,” Kluwer Academic Publishers; Dordrecht (2002).

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Structures and Electronic Properties of Endohedral Metallofullerenes,” in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 4, 99–120 (2002).

T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Chemical Properties of Endohedral Metallofullerene and Its Ions,” in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 11, 231–251 (2002).

Z. SLANINA, F. UHLIK, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Stabilities of Isomeric Fullerenes,” in *The Exciting World of Nanocages and Nanotubes*, P. Kamat, D. Guldi and K. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **12**, 739–747 (2002).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Recent Advances in Multiple Bonding between Heavier Main Group Elements,” 6th World Congress of Theoretical Oriented Chemists, Lugano (Switzerland), August 2002.

永瀬 茂, 「ナノサイエンスと計算化学」, NEC C&Cシステム研究会, 東京, 2002年12月.

永瀬 茂, 「高周期元素間の多重結合の最近の進展」セミナー, 2002年12月.

小林 郁, 「金属内包フラーレンの理論予測」, 分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」, 岡崎, 2002年11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.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」主催.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

フラーレン若手の会世話人代表(小林 郁)

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

九州大学大学院理学研究科, 集中講義「分子の理論と計算——基礎から応用」, 2002年11月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2002年12月.

筑波大学先端学際領域研究センター, 併任教授, 2002年11月-.

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1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分子の設計と反応が重要である。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。これらの分子を効率的に合成実現するためには、従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく、自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また、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飛躍的な進展が望まれている。

岡 本 祐 幸 (助 教 授)

A-1) 専門領域：生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題：

- a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折り畳み問題
- 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。

本年度は、一昨年度に我々が開発したレプリカ交換マルチカノニカル法(REMUCA)とマルチカノニカルレプリカ交換法(MUCAREM)の有効性を小ペプチド系のモンテカルロシミュレーションで明らかに示すことに成功した。また、これらの新しい拡張アンサンブル法をレベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた、TIP3Pの水分子をあらわに取り入れた、アミノ酸数十数個の小ペプチド系に適用することによって、広く使われているAMBER、CHARMM、OPLS、GROMOS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度の精度を持つか否かを調べてきたが、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リングすることができる、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。

- 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、64個の水分子(TIP4P)の系にマルチカノニカルモンテカルロ法を適用して、水とアモルファス氷との相転移を詳しく調べることに成功した。

B-1) 学術論文

T. NAKAZAWA, S. BAN, Y. OKUDA, M. MASUYA, A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “A pH-Dependent Variation in α -Helix Structure of the S-Peptide of Ribonuclease A Studied by Monte Carlo Simulated Annealing,” *Biopolymers* **63**, 273–279 (2002).

廣安知之、三木光範、小掠真貴、岡本祐幸, 「遺伝的交叉を用いた並列シミュレーテッドアニーリングの検討」, *情報処理学会論文誌: 数理モデル化とその応用* **43**, 70–79 (2002).

C. MUGURUMA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “An Application of the Multicanonical Monte Carlo Method to the Bulk Water System,” *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1**, 583–592 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAGASIMA, Y. SUGITA, A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Simulations of Spin Systems and Protein Systems,” *Comput. Phys. Commun.* **146**, 69–76 (2002).

T. YOSHIDA, T. HIROYASU, M. MIKI, M. OGURA and Y. OKAMOTO, “Energy Minimization of Protein Tertiary Structure by Parallel Simulated Annealing Using Genetic Crossover,” *Proceedings of 2002 Genetic and Evolutionary Computation Conference (GECCO 2002)* 49–51 (2002).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸, 「蛋白質折り畳みの計算機シミュレーション」, 特集「計算科学」内, *学術月報* **55**, 28–32 (2002).

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free-Energy Calculations in Protein Folding by Generalized-Ensemble Algorithms,” in *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, Computational Methods for Macromolecules: Challenges and Applications, T. SCHLICK and H. H. GAN, Eds. Springer-Verlag; Berlin, 304–332 (2002).

岡崎 進、岡本祐幸, (編著), *化学フロンティア* No. 8 「生体系のコンピュータ・シミュレーション」, 化学同人 (2002).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “All-atom simulations of protein folding by generalized-ensemble algorithms,” U.S.-Japan Cooperative Science Program Workshop on Folding, Function and Funnels, Hawaii (U. S. A.), January 2002.

Y. OKAMOTO, “Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms,” Okazaki Lectures (Asian Winter School): New Trends of Biochemical Physics, Okazaki (Japan), March 2002.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms: enhanced sampling techniques for molecular simulations,” The 223rd American Chemical Society National Meeting Symposium under the Computers in Chemistry (COMP) Division: “Enhanced Sampling Techniques in Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations,” Orlando (U. S. A.), April 2002.

岡本祐幸, 「タンパク質の立体構造予測シミュレーション」, IBMライフサイエンス天城セミナー, 中伊豆, 2002年5月.

Y. OKAMOTO, “Computer simulations of spin systems and protein systems in generalized ensemble,” StatPhys-Taiwan-2002, Taipei (Taiwan), May 2002.

Y. OKAMOTO, “Hydrogen bonds in biopolymers studied by generalized-ensemble simulations,” Japanese-Polish Seminar “Advances in Hydrogen Bond Research,” Tsukuba (Japan), June 2002.

Y. OKAMOTO, “Protein folding simulations and structure predictions by generalized-ensemble algorithms,” Second KIAS Conference on Protein Structure and Function: Structure and Mechanism in Protein Science, Seoul (Korea), September 2002.

Y. OKAMOTO, “Free energy calculations in protein folding by generalized-ensemble simulations,” [Plenary Talk] The 11th Current Trends in Computational Chemistry, Jackson (U. S. A.), November 2002.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの計算物理学」, 物性研短期研究会「物性研究における計算物理」, 柏, 2002年11月.

Y. OKAMOTO, “Computer simulations of protein folding by generalized-ensemble algorithms,” Trilateral Symposium on Structural Biology: Japan, UK and USA, Yokohama (Japan), November 2002.

Y. OKAMOTO, “Molecular simulations of protein folding,” The 2002 COE Conference of IMS, “Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins,” Okazaki (Japan), November 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

生物物理 会誌編集委員会委員 (2001-2002).

物性研究 各地編集委員 (2002-).

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(1998-2003).

高等学校での講演

「自然科学の研究者を志して」, 静岡県立浜松北高「先輩による課外授業」, 2002年2月.

B-7) 他大学での講義、客員

放送大学基幹科目,「計算科学」第9回,「たんぱく質の立体構造の探求」, 2002年8月30日収録 (2003年4月から放送予定)

KAIST Lectures, Daejeon (Korea), “Protein folding simulations and structure predictions,” October 24, 2002.

Special Lecture at Department of Chemistry, University of Puerto Rico, San Juan (Puerto Rico), “Protein folding simulations in generalized ensemble,” November 4, 2002.

日本大学理工学部,「量子科学フロンティア」,「生体分子系の計算機シミュレーション」, 2002年11月28日.

C) 研究活動の課題と展望

我々が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)を水中の小ペプチド系に適用することによって、AMBERやCHARMMなどの生体高分子系における標準的なエネルギー関数(力場)の是否の判定がほぼ終わろうとしている。我々はこれと平行して、現在より精度の高いエネルギー関数を独自に開発することにも努めている。また、これまで水溶性タンパク質の立体構造予測に重点を置いてきたが、膜タンパク質の立体構造予測に拡張アンサンブル法の適用を始めている。更には、これまで主にカノニカル分布における拡張アンサンブル法を開発してきたが、他の統計集団における拡張アンサンブル法の開発も重要と考え、研究をすすめている。

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) 多次元トンネル理論の構築と応用
- f) 超励起分子の特性と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の量子動力学: 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の解明を我々独自の計算手法で進めている。後述するが、大きな系にも適用出来る半古典力学的な手法の開発を別途進めているが、この計算はその有効性を調べる為の基準ともなる。昨年度は、 DH_2^+ 系の計算を行った。今年度は計算科学研究センターの方々との協力により $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 系への挑戦を開始した。反応にとって重要な寄与をすると考えられる3枚の断熱ポテンシャルエネルギー曲面を現状で最も高い精度の量子化学計算で評価し、その上での量子動力学の計算を3枚のポテンシャル別々に我々独自の計算手法を用いて実行した。非断熱結合の効果はまだ取り入れていないが、励起状態の効果を調べたのは世界で始めてであり、反応の確率や分岐比等へのその重要性を指摘した。2枚の励起状態はいずれも、深い井戸を持つ基底状態とは違って反発型であり、その故にこれらのポテンシャル上の反応はポテンシャルリッジ近傍における振動非断熱に基づく高い選択性を示すことも分かった。詳細は省略するが、今後は全角運動量がゼロ以外の場合の計算、及び電子的非断熱遷移の効果等をも調べていく予定である。また、R-行列伝播法を一般化し計算効率を上げると共に、散乱行列だけでなく色々な物理量を同時に計算出来る手法の開発も行った。この手法を用いて、共鳴状態の解析を精度良く行えることを実証した。
- b) Zhu-Nakamura理論を利用した半古典力学理論の開発と応用: 電子状態の変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学を有効に扱うことの出来る理論の開発を目指している。昨年度は、古典軌道ホップ (Trajectory Surface Hopping) 法にZhu-Nakamuraの解析理論を組み込みポテンシャルエネルギー曲面の交差シームを有する DH_2^+ の反応系を解析し、我々の理論の有効性を示すことに成功した。多次元系において、古典的に許されない非断熱遷移が重要な役割をすることが明確になり、Zhu-Nakamura理論の多次元系への応用の意義が明らかになった。今年度は、円錐交差型の場合及び非断熱トンネル型の場合の3次元反応について同様な検証を行っている。この結果を踏まえて、より大きな系への挑戦を始める。また、位相の効果を調べることも大事であり、IVR (Initial Value Representation) 表現での半古典力学に、やはりZhu-Nakamura理論を組み込み、どのような場合に位相の効果が無視できないのか、その基準を定式化する努力を行う。それによって、要求される精度と系の大きさに応じて最適な手法が何であるのかの指針を確立したい。更には、後述する様な我々独自の多次元トンネル理論をもこれらの枠組みの中に組み込み、トンネル現象が介在する系にも適用出来る一般的な理論を開発していく。

- c) 分子過程制御の理論: レーザーによって誘起される光の衣を着た状態の間の交差で、レーザーパラメーターを周期的に掃引することによって分子過程を効率良く制御するという我々のオリジナルなアイデア(Teranishi-Nakamura理論)が、実験が行い易い線形チャープパルス列を用いて同様に実現出来る事を理論的に示すことに成功し、モデルに基づく数値計算でも実証することが出来た。現在、実験家との協力により、原子における近接準位の選択的励起の例で具体的実験が計画されている。

我々は更に、多次元系に適用出来る理論の開発を目指して、半古典力学的理論、我々の制御理論、及びZhu-Nakamura理論を合体することを計画している。通常の最適制御理論は2次元系には上手く適用出来ているが、3次元以上になると本質的な困難がある。我々は、これを克服したいと思っている。

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。HI分子の光解離における分岐比の制御がレーザー周波数と初期振動状態を旨く選ぶことによって行えることを、数値計算を実行して示した。三つの解離型励起状態の中、二つが基底状態のI原子に相関し、一つが励起状態I*に相関しているが、I*/Iの比率を高い効率で制御することが出来る筈である。これについても、実験家との協力により、具体的実験の計画が進行している。

最後に、強いレーザー (10^{13} – 10^{14} W/cm²) によるH₂⁺とHD⁺の解離過程を、実験を再現する形で評価することに成功した。時間依存のSchrödinger方程式を、解離の連続状態を含めて扱うには微積分方程式を解かねばならないが、積分核を旨く取り扱う手法を開発し効率良く解くことが出来た。欧米で行われた実験を再現し、連続状態を経由するRaman型の過程が重要な役割をしていることを示した。

- d) 多次元トンネルの理論: 昨年、事実上任意多次元の対称二重井戸におけるエネルギー分裂を、精度良く評価することの出来る理論 (Mil'nikov-Nakamura理論) を開発した。21次元のマロンアルデヒド分子に適用し、Thompson等が用いたの全く同じポテンシャルを用いて、彼等の結果及びポテンシャルが正しくないことを示した。量子化学グループとの協力により、精度の高いポテンシャルを計算し、我々の理論を用いてエネルギー分裂を再評価し、実験値との良い一致を得た。我々の理論が多次元系にも有効に適用出来る事を示すことが出来た。この理論は、更に、準安定状態のトンネルによる崩壊過程に拡張され、エネルギー分裂の場合と同様に、任意多次元系に適用することが可能である。今後は、トンネル反応の理論を構築すること及び前二者(エネルギー分裂と崩壊)で振動状態が励起している場合への理論の拡張が必要である。
- e) 非断熱遷移理論の拡充: 我々は、ポテンシャル交差問題の最も重要な場合に対する完全解であるZhu-Nakamura理論を確立する一方、その他の場合に対する研究をも行ってきた。例えば、指数関数モデルの特別な場合の厳密解や漸近縮重状態間の非断熱遷移の解などをロシアの科学者との協力によって求めて来ている。現在は、時間と座標変数の両者が関与する非定常な問題に対する解析解への挑戦を行っている。これは、時間依存レーザー場中における分子過程の解釈などにとって重要な筈である。最低2変数の問題で容易ではないが、物理的に意味のある近似の下での解を得る努力をしている。例えば、空間座標に関して線形のポテンシャルが1次チャープされたレーザー場の中にある時の非断熱遷移確率の表式などが求まっている。

B-1) 学術論文

H. KAMISAKA, W. BIAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, “Accurate Quantum Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions in the DH₂⁺ System,” *J. Chem. Phys.* **116**, 654–665 (2002).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, “Regularization of Scattering Calculations at R-Matrix Poles,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L791–794 (2001).

C. ZHU, H. KAMISAKA and H. NAKAMURA, “New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory. II. Application to the Charge Transfer Processes in the 3D DH_2^+ System,” *J. Chem. Phys.* **116**, 3234–3247 (2002).

P. KOLORENC, M. CIZEK, J. HORACEK, G. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Study of Dissociative Electron Attachment to HI Molecule by Using R-matrix Representation for Green’s Function,” *Physica Scripta* **65**, 328–335 (2002).

H. FUJISAKI, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Photodissociation Branching Using the Complete Reflection Phenomenon : Application to HI Molecule,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 245–253 (2002).

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Molecular Processes by a Sequence of Linearly Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **117**, 9588–9604 (2002).

S. NANBU, H. KAMISAKA, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ System I. Ab Initio Global Potential Energy Surfaces for the $1^1\text{A}'$, $2^1\text{A}'$, and 1^1A States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 263–273 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ System II. Dynamics on the Ground $1^1\text{A}'$ State and Contributions of the Excited (1^1A and $2^1\text{A}'$) States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 275–284 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ System III. Quantum Dynamics on the Excited (1^1A and $2^1\text{A}'$) Potential Energy Surfaces,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 285–293 (2002).

B-3) 総説、著書

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Selective Excitation Among Closely Lying Multi-Levels,” in “Laser Control and Manipulation of Molecules,” A. Bandrauk, R. J. Gordon and Y. Fufimura, Eds., Am. Chem. Soc., *ACS Symposium Series* **821**, 98–117 (2001).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Laser Control of Molecular Processes,” in “Science of Superstrong Field Interactions,” K. Nakajima and M. Deguchi, Eds., Am. Phys. Soc., 355–361 (2002).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Dressed States and Laser Control of Molecular Processes,” Shonan Lecture (The Graduate University of Advanced Studies), Hayama, March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” International Conference on Current Developments in Atomic, Molecular and Chemical Physics with Applications, Delhi(India), March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” Sweden-Taiwan -Japan Workshop on Chemical Dynamics, Stockholm, June 2002.

H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition and Tunneling,” “Quantum Dynamics of Chemical Reactions,” “Laser Control of Molecular Processes,” Invited Lectures at Nanjing University, Nanjing, August 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Resonances in Chemical Reaction Dynamics,” US-Japan Joint Seminar, Hayama, December 2002.

中村宏樹,「化学反応動力学」, CAMMフォーラム「コンピューターによる材料開発・物質設計を考える会」, 東京, 2002年1月.

B-5) 受賞、表彰

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 (1999).

AISAMP(アジア原子分子物理国際シンポジウム)Advisory committeeメンバー (1997, 2002).

Pacificchem 2000 シンポジウム組織者 (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, 1998-2002).

学会誌編集委員

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、班長等

特定領域研究計画班代表者 (1999-2001).

基盤研究代表者 (1998-2000, 2001-2003).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-)

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦——未来をになう皆さんへ」.

B-7) 他大学での講義、客員

南京大学理論及計算化学研究所, 2002年8月.

総研大サマースクール, 2002年8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) 冷却液体やガラスの自由エネルギー面の分光学的研究

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次元分光法は近年研究者人口が増加し、競争の厳しい分野となってきた。本年度は特に理論における進歩が著しく、MDや分子液体論を用いての研究に大幅な進展があった。かかる状況で、2次元分光における回転系や熱浴との非線形結合の効果を調べるなどの先駆的かつ基礎的な研究を行い論文にまとめた。また化学反応系についても計算を始めており、トリポロンのプロトン移動反応の2次元赤外分光スペクトルを現在計算中である。
- b) ラストレートした系の一般的なモデルとして、乱雑に配置した双極子を持つ分子系のモデルを提案し、その相転移現象や自由エネルギー面をレプリカ交換モンテカルロ法を用いて研究した。自由エネルギー面とダイナミックスの関係を調べるために、ハミルトン力学系に従うモンテカルロ法を考案した。スピノゾン系についてそのモンテカルロ法を適用しその精度の検討を行った。

B-1) 学術論文

Y. TANIMURA, V. B. P. LEITE and J. N. ONUCHIC, “The Energy Landscape for Solvent Dynamics in Electron Transfer Reactions: a Minimalist Model,” *J. Chem. Phys.* **117**, 2172–2179 (2002).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Probing a Colored-Noise Induced Peak of a Strongly Damped Brownian System by One- and Two-Dimensional Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 51–56 (2002).

Y. SUZUKI and Y. TANIMURA, “Two-Time Correlation Function of a Two-Dimensional Quantal Rotator in a Colored Noise,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2414–2426 (2002).

T. KATO and Y. TANIMURA, “Vibrational Spectroscopy of a Harmonic Oscillator System Nonlinearly Coupled to a Heat Bath,” *J. Chem. Phys.* **117**, 6221–6234 (2002).

S. -D. DU and Y. TANIMURA, “On Single-Mode Λ - and V-Type Micromasers: Quantum Interference *versus* Photon Statistics,” *J. Opt. B* **4**, 402–410 (2002).

O. HINO, Y. TANIMURA and S. TEN-NO, “Application of the Transcorrelated Hamiltonian to the Linearized Coupled Cluster Singles and Doubles Model,” *Chem. Phys. Lett.* **353**, 317–323 (2002).

B-3) 総説、著書

谷村吉隆, 「化学物理入門」, 数理科学別冊, サイエンス社 (2002).

カール・ヘス著, 松田和典、石橋晃、関俊司、谷村吉隆共訳, 「半導体デバイス理論」, 丸善 (2002).

B-4) 招待講演

Y. TANIMURA, “Femtosecond two-dimensional vibrational spectroscopy of liquids molecules,” ブラジル物理学会年会, Caxambu (ブラジル), May 2002.

Y. TANIMURA, “Femtosecond two-dimensional vibrational spectroscopy of liquids molecules,” Physics colloquio, University of Campina, ブラジル, May 2002.

Y. TANIMURA, “Dynamics of molecules in condensed phase; possible probe by 2D spectroscopy,” Physical chemistry Colloquium, State university of New York at Stony brook, 米国, June 2002.

Y. TANIMURA, “Quantum random walk generated from the quantum Fokker-Planck and master equation with Langevin force,” MIT, Boston (米国), July 2002.

Y. TANIMURA, “The Energy landscape for solvent dynamics in electron transfer reaction: A Minimalist Model,” The 3rd International Workshop on Diffusion-Assisted Reactions, Seoul, August 2002.

Y. TANIMURA, “Two-dimensional spectroscopy of glassy system,” The 1st Symposium on Multidimensional vibrational spectroscopy, Seoul, October 2002.

谷村吉隆, 「凝縮系の2次元分光: 実験と理論」, 複雑凝縮系の分子科学, 岡崎, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

分子科学研究奨励森野基金 (2002).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会代議員 (2001-).

日本物理学会庶務理事 (2002-).

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).

学会等の組織委員

第1回岡崎レクチャーズ(アジア冬の学校) Okazaki lectures (Asian winter school on “the new trends of biochemical physics”)

組織委員長 (2002年3月).

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

Mahidol University(タイ), “Path Integral approach to chemical Physics,” 2002年1月4-5日.

Universidade Estadual Paulista, Campus Sao Jose do Rio Preto(ブラジル), “Path integrals for good children,” 2002年5月14-15日.

Gordon Summer School, “Path Integrals, Fokker Planck Equations and Stochastic Dynamics,” 2002年6月16-28日.

九州大学理学部, 「経路積分法の基礎とその分光への応用」, 2002年10月8-10日.

C) 研究活動の課題と展望

研究は一般にそうだが、理論は特に着想の時点でその良し悪しが決まると言っても過言ではなからう。しかしながら、人と違うことをしようとすると、それだけ失敗する可能性も高い。多くの資金を必要とする研究分野はそれだけ評価も厳しく、野心的な事を行い難い環境にある。幸いモデル化や解析的計算を多用する純理論ではほとんどお金がかからない。そのフットワークの軽さを用いて、パイオニア的な仕事をするのが純理論の使命と考える。定性的であれ十分興味深い現象を示せば、実験も大規模なシミュレーションも安心して実行することが出来よう。本年度は昨年引き続き、過冷却液体やガラス、たんぱくといったフラストレートした系の熱力学的性質とそのダイナミックスの関係を調べ、それを実験的に検証するすべについて探る。戦術はヒット・エンド・ランで戦略的要衝を落とし、正規軍がたどりつく前に次の目標に向かう。

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 界面における液体の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論: 溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違ってくる。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法(RISM-SCF法)を提案している。この理論を使って2002年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) 水溶液中のルテニウム錯体の電子移動反応: 水溶液中のルテニウム錯体は金属蛋白質内の酸化・還元反応のモデル系としてしばしば文献に登場する。しかしながら、錯体の電子状態と分子レベルでの溶媒の揺らぎを同時に考慮した理論的解析はほとんど行われていない。われわれは以前にRISM理論に基づき、酸化・還元ペアの周りの溶媒の揺らぎ(or マーカスのパラボラ)を求める理論[S. -H. Chong, S. Miura, G. Basu and F. Hirata, *J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)]を提案しているが、今回、この理論とRISM-SCF理論を組み合わせ、水溶液中におけるルテニウムのアミン6配位錯体の電子移動反応に関する電子状態変化および溶媒の揺らぎを調べた。その結果、酸化還元反応のプロセスでルテニウム上の電荷(電子状態)はほとんど変化せず、電子は概ねアミン配位子から抜けることがわかった。また、溶媒座標に沿った反応自由エネルギープロファイルは、ほぼ、完全にパラボラであり、溶媒の揺らぎが線形的であることが分かった。[*J. Phys. Chem.* **106**, 2300 (2002) に既報]

(ii) 溶質 - 溶媒間の電子交換をあらわに考慮した溶液内電子状態理論の提案: 溶液中における種々の化学過程において、電子に起因する現象は枚挙に暇がない。例えば、溶液中の化学反応はその好例であり、科学の根幹をなす非常に重要な現象である。近年、このような現象を理論的に取り扱うために、連続誘電体モデル、QM/MM法、RISM-SCF法といった溶液中分子の電子状態理論の開発、応用が盛んに行われている。既存の溶液中分子の電子状態理論のほとんどは、分子間相互作用を、古典的な静電相互作用と古典的な近距離力の和で近似している。このため、交換反発等の量子論的な近距離力を考慮しておらず、また、古典的な近距離力(例えばLJ相互作用)を用いるという意味で経験的な理論的枠組みとなっている。そこで本研究では、分子間相互作用を量子論的に取り扱うことにより量子論的な近距離力を考慮し、気相中の電子状態理論と同等の意味での非経験的な溶液中分子の電子状態理論の構築に取り組んでいる。本研究において構築された理論は既に、単純液体の電子状態、並びに単純液体中の溶媒和電子について成果を上げており、現在投稿準備中である。

- 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)ブタノール-水系の溶液構造:アルコール-水系は典型的な水素結合性液体からなる溶液として、古くから実験的、理論的研究が行われて来た。中でもブタノール-水系はその特異な熱力学的挙動のため、多くの研究者の興味の対象となってきた。例えば、この系の圧縮率はある濃度において臨界現象にも似た極めて大きな値をとることが知られている。一方、この系の理論的研究は、まさに、その特異なふるまいの故に極めて難しい問題とされてきた。最近、われわれは物理的に不安定な領域でも数値解を求めることができる新しい理論を提案している。今回、この理論を使って、水-ブタノール系の溶液構造を解析した。その結果、ブタノール-水系の溶液構造に関して以下のような描像を得た。まず、水の中に無限希釈のブタノールが混合している系では、水の水素結合ネットワーク構造が基本となり、そのネットワーク構造の中にブタノールが水と水素結合をつくりながら組み込まれている。さらにブタノールの濃度が高くなると、水の水素結合ネットワークに組み込まれたブタノール同志がそのブチル基を接触するように溶け込んでいる。すなわち、一種の小さなミセルが出来たような状態である。逆に、ブタノール中に水分子が一個だけ存在する濃度(無限希釈)では、ブタノールの水素結合によるジグザグ鎖構造の中に、水分子が水素結合によって組み込まれたような構造をとっている。これまで、ブタノール-水系の溶液構造については様々な実験からいくつかのモデルが予想されているが、今回、分子レベルでの予断のない構造が明らかになったわけである。

(ii)密度汎関数理論に基づく高分子液体の理論:高分子液体は分子間の自由度と分子内自由度とのインタープレイの結果、高密度の領域でいわゆる「高分子溶融体」(polymer melt)状態に転移する。これまで、この問題に対して、RISM理論を適用した報告がなされているが、分子内のいわゆる「排除体積効果」については考慮がなされていない。本研究においてわれわれは昨年開発した密度汎関数理論(DFT)[*J. Chem. Phys.* 115, 6653 (2001)]を高分子液体に適用し、排除体積効果を取り入れた理論を提案した。この理論ではDFTに対する参照系として理想高分子鎖からなる系を採用した。この系では多体効果は理想鎖に作用する平均場として記述される。「排除体積効果」を取り入れるために、孤立した単一高分子鎖の分子内相関関数に対する近似的な表現を提案した。この分子内および分子間の相関関数は同様のモデルに対して行われたシミュレーションの結果と略一致した。[*J. Chem. Phys.*に印刷中]

(iii)水の誘電緩和は、何故、Debye緩和になるか? :水の誘電緩和が非常によいDebye緩和のふるまいを示すことはよく知られている。しかしながら、水が非常に発達した水素結合ネットワークを形成していることを考慮すると、このDebye的な誘電緩和のふるまいは極めて不思議な現象であり、古くから研究者の大きな疑問となってきた。本研究においてわれわれは相互作用点モデルで記述した一般化ランジェヴィアン方程式をモード結合理論と組み合わせた新しい液体ダイナミクス理論を提案し、この理論に基づき、水の誘電緩和の振る舞いを解析した。誘電緩和スペクトルに関する計算結果は概ねDebye型の緩和を示し、高周波数においてDebye緩和からの小さいずれが見られた。これらの結果は定性的に実験と一致している。詳細な解析の結果、水がDebye型の緩和を示す理由として以下の結論を得た。誘電緩和時間(t_D)と縦方向の分極緩和時間(t_L)の間に大きな差があり、 t_L は t_D よりかなり小さい。この結果、分極緩和は誘電緩和プロセスに対して白色のノイズとみなすことができる程速く変化し、誘電緩和曲線はDebye型となる。さらに、上に述べた二つの緩和速度における差は水の大きな誘電率に起因する局所場補正によって説明できる。[*Mol. Phys.*に印刷中]

(iv)水の粘性の圧力依存性:粘性をはじめとする水の輸送係数は常温においてその圧力依存性がある圧力で逆転する。例えば、粘性の場合、定圧から50 MPa付近までは減少し、その後、増加に転じる。この後者のふるまいは単純液体にも見られる一般的なふるまいであり、これまでも多くの理論が提案されている。しかしながら、前者の挙動についてはこれまで分子レベルからの有効な理論は無く、「圧力を加えると水の水素結合ネットワークが壊れ、水分子が動きやすくなる」式の情緒的

な説明が行われているに過ぎない。我々は相互作用点モデルに基づく一般化ランジェヴァン方程式とモード結合理論を組み合わせた理論によりこの問題の解明に取り組んだ結果、以下の結論を得た。水のずれ粘性係数、誘電緩和時間、並行拡散係数、第一ランクの回転緩和時間の圧力依存性を計算し、いずれの場合もその依存性が逆転することを初めて統計力学的に見出した。圧力とともに「運動が速くなる」現象（負の圧力効果）は並進運動に比べて回転運動の方が大きく、この点も実験の傾向と一致している。水が負の圧力効果を示す主な理由は小さな波数での集団的分極に対する誘電摩擦が圧力増加とともに減少することにある。誘電摩擦の減少は圧縮によって構造因子の第一ピークの低波数端周辺の数密度が減少することに起因する。アセトニトリルおよび仮想的な水素結合性二原子分子液体との比較から、水の有する二つの特徴が負の圧力依存性にとって本質的であることが分かった：(a)水分子が球形であることにより、その再配向に対する衝突摩擦が小さいこと、(b)水素結合による、短距離の強いクーロン相互作用をもっていること。[J. Chem. Phys. 投稿中]

- c) 生体高分子の溶媒と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) 電解質水溶液の部分モル容積および部分モル圧縮率：水溶液内のイオンの部分モル容積および部分モル圧縮率は古くから多くの実験研究が行われ、イオンの周りの水と構造との関係が議論されてきた。しかしながら、これらの物理量は系全体の密度やその揺らぎを問題にしているため、イオン近傍の水と構造を分子レベルで解析するには適さないとされてきた。例えば、イオン近傍の水の構造に関するFrank-Wenのモデルを適用しようとするといわゆるA-領域（イオンの電場に水分子が強く引き付けられている領域）、B-領域（イオンの電場と水分子間の水素結合が拮抗して、水分子が却って動きやすくなっている領域）の部分モル容積に対して負の寄与をすることが物理的考察から予想される。本研究では以前に開発した理論（RISM-Kirkwood-Buff理論）とMatsubayashiらのシェルモデルに基づき、水溶液中のアルカリ金属イオン（Li, Na, K, Cs）およびハロゲン化物イオン（F, Cl, Br, I）の部分モル容積および部分モル圧縮率を求め、イオンの周りの水の構造に関する微視的構造を抽出することを試みた。その結果、イオンに最近接の水は部分モル容積に対してイオンの種類に関わらず常に負の寄与をするが、部分モル圧縮率に対してはイオンの種類によって異なる寄与をすることが明らかになった。すなわち、上記のA-領域の水は部分モル圧縮率に対して負の寄与をし、B-領域の水は逆に正の寄与をする、すなわち、B-領域の水はより圧縮しやすくなる。このことはランダウの揺らぎの理論によって説明することができる。すなわち、B-領域では水分子が動き易くなって、密度揺らぎが大きくなっているのである。[J. Phys. Chem. B **106**, 7308 (2002)に既報]

B-1) 学術論文

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, "Nonlinear Response of Solvent Molecules Induced by Instantaneous Change of Solute Electronic Structure: Studied by RISM Theory," *J. Mol. Struct.* **31**, 565–567 (2001).

- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Description of a Polar Molecular Liquid in a Disordered Microporous Material with Activating Chemical Groups by a Replica RISM Theory,” *Cond. Matter Phys.* **4**, 643–678 (2001).
- T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Translational Diffusion and Reorientational Relaxation of Water Analyzed by Site-Site Generalized Langevin Theory,” *J. Chem. Phys.* **116**, 2502–2507 (2002).
- H. SATO and F. HIRATA**, “Equilibrium and Nonequilibrium Solvation Structure of Hexaamineruthenium (II,III) in Aqueous Solution: Ab Initio RISM-SCF Study,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 2300–2304 (2002).
- K. YOSHIDA, A. KOVALENKO, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Structure of *tert*-Butyl Alcohol-Water Mixtures Studied by the RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 5042 (2002).
- T. IMAI, H. NOMURA, M. KINOSHITA and F. HIRATA**, “Partial Molar Volumes and Compressibilities of Alkali-Halide Ions in Aqueous Solution: Hydration Shell Analysis with an Integral Equation Theory of Molecular Liquids,” *J. Phys. Chem.* **106**, 7308 (2002).
- T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Interaction-Site Model Description of the Reorientational Relaxation of Molecular Liquids: Incorporation of the Interaxial Coupling into the Site-Site Generalized Langevin/Mode-Coupling Theory,” *J. Chem. Phys.* **117**, 2216 (2002).
- T. KIMURA, N. MATSUBAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and M. NAKAHARA**, “Enthalpy and Entropy Decomposition of Free-Energy Changes for Side-Chain Conformations of Aspartic Acid and Asparagine in Acidic, Neutral, and Basic Aqueous Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 12336–12343 (2002).

B-3) 総説、著書

- 平田文男、佐藤啓文, 「反応の理論解析」, 荒井康彦監修「超臨界流体のすべて」第4章2-2, テクノシステム (2002).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Towards a Molecular Theory for the Van Der Waals-Maxwell Description of Fluid Phase Transition,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 381–406 (2002).

B-4) 招待講演

- 平田文男, 「ナノ科学における液体論の諸問題」, 分子研研究会「液体と分子科学——液相分子の微視的構造と化学反応」, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年2月.
- 平田文男, 「水溶液中におけるナノ集合体の自己組織化」, 「分子スケールナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.
- 平田文男, 「ナノ科学における液体論の諸問題」, 「計算ナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.
- 平田文男, 「生体分子の自己組織化と水」, 分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」, 岡崎, 2002年5月.
- F. HIRATA**, “Combined Quantum and Statistical Mechanics Approach for Hydrogen-Bonding in Solution,” Japanese-Polish Seminar “Advances in Hydrogen-bond Research,” KEK, Tsukuba, June 2002.
- F. HIRATA, T. IMAI, Y. HARANO, A. KOVALENKO and M. KINOSHITA**, “Theoretical Study of Partial Molar Volume and Compressibility based on the Kirkwood-Buff theory combined with the RISM/3D-RISM Equation,” The 85th CSC Symposium “Aqueous Solutions: Experiment and Theory,” Vancouver, B. C.(Canada), June 2002.
- 平田文男, 「生体分子の構造揺らぎと部分モル容積」, 日本化学会秋期年会シンポジウム「生体分子科学と溶媒分子」, 豊中, 2002年9月.

A. KOVALENKO and F. HIRATA, 「ナノ細孔中の水およびアルコールの気液相転移」, 「液液界面ナノ領域の化学」第2回公開シンポジウム, 仙台, 2002年7月.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, "Phase Behavior of Solutions Confined in Nanoporous Media," Yangtze Conference of Fluids and Interfaces, Nanjing-Chongqing(China), October 2002.

平田文男, 「液体の密度揺らぎと溶媒和ダイナミクス——物理の液体論から化学の液体論へ——」, 分子研研究会「複雑凝集系の分子科学」——藤山常毅先生没後の歩みと将来への展望——, 岡崎, 2002年11月.

平田文男, 「溶媒の密度揺らぎと電子移動過程: RISM-SCF理論による解析」, 多元研シンポジウム「再配向エネルギーと光エネルギー変換」, 仙台, 2002年11月.

平田文男, 「化学反応制御因子としての溶媒とその揺らぎ」, 25回情報化学会討論会, 豊橋, 2002年12月.

平田文男, 「量子化学における溶媒和の取り扱い: RISM-SCF法とその新展開」, 2002 高分子計算機科学研究会「量子化学の最前線と高分子への応用の可能性」, 東工大, 2002年12月.

平田文男, 「RISM理論の最近の発展」, 第16回分子シミュレーション討論会, 新潟, 2002年12月.

B-5) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞(2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞(2002).

B-6) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員(1994-).

学会の組織委員

「計算ナノサイエンス」研究会組織委員 (2002年3月).

分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」組織委員長 (2002年5月).

学会誌編集委員

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

当グループではこれまで多原子分子液体の統計力学であるRISM理論を他の理論化学・物理の手法と組み合わせ、溶液内の様々な化学過程を解明してきた。しかしながら、これまでである意味では意識的に避けてきた問題がある。それは相転移および相平衡の問題である。気液相転移、液液相分離、ミセル形成などはその例である。相の変化は常にある種の熱力学的不安定性と隣り合わせであり、そのような領域の近傍ではわれわれが依拠する積分方程式の数値解も不安定となり、しばしば発散する。これは物理的発散である。一方、液体の積分方程式は非線形の方程式であり、その特性として、本来、物理的に安定な領域でもしばしば発散する。これまで、液体の積分方程式理論が相変化の問題に対してあまり有効ではなかった理由はまさにこの点にある。すなわち、相が変化する領域では「物理的発散」と「数値的発散」の区別がつかず、相転移を明確に特徴づけることができなかったのである。ふたつの相の境界ではもうひとつ難しい問題がある。それは平均の密度（濃度）が位置に依存することである。これまで、われわれが発展させてきた液体論は平均の密度や濃度が場所によらない、す

なわち、一様な液体を前提にしてきた。したがって、二つの相の境界の化学を解明するためにはこのような制限を取り払う必要がある。

最近、当グループでは新しい積分方程式理論 (RISM+KH理論) を開発した。この理論はちょうど van der Waals 理論と同様に物理的に不安定な領域でも数値解を与えるため、Maxwell の等面積仮説のような理論構成を行えば、気液および液液共存線を決定することができる。また、密度汎関数理論との結合により、二つの流体の界面の問題を解明することができる。今後、この理論により気液相転移、液液相分離を含む流体間の様々な相転移現象に取り組む予定である。それらには、気液相転移、液液相分離、ミセル形成、膜融合などを含む。

これまで、相分離や相平衡に対する興味はもっぱら物理的それであった。スケーリング則やユニヴァーサリテークラスなどはその典型的な例であり、いわば、相転移現象の物理的普遍性に焦点が当てられていた感がある。当研究グループで追求する相転移、相分離現象における興味の中心はその「化学」にある。例えば、ある溶液は温度を上げていくと二つの液液相に分離し、また、別の溶液は逆に温度を下げていくと二相に分離する。上下に臨界点をもつ溶液も存在する。そのような相の挙動は分子間相互作用の異なる組み合わせから生じるものであり、極めて「化学的」な性格をもっている。

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のダイナミクス
- b) 光誘起密度波分極相転移におけるコヒーレンス
- c) 相互作用する電子系の非線型光学応答の新しい計算法
- d) 中性イオン性相転移と強誘電転移
- e) スピנקロスオーバー錯体の光誘起状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電荷移動錯体TTF-CAはドナー分子とアクセプター分子が交互に積層し、低温または高圧下で常誘電中性相から二重化を伴う強誘電イオン性相へ転移することが知られている。さらに光照射によっても両方向へ相転移し、その時間発展が実験で明らかになりつつある。1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを平均場近似し、時間依存シュレディンガー方程式を解くことにより、イオン性相からの電荷密度と格子変位のダイナミクスを追った。このモデルは熱平衡における電子物性を説明する標準的なものである。光励起を強くすると中性ドメインがより多く生成され、閾値強度以上で中性相へ転移した。電荷移動量が時間とともに振動する様子をフーリエ解析した。電子のバンド間遷移に由来する速い振動、格子振動に由来する遅い振動、中性イオン性相境界の集団運動に由来するさらに遅い振動に分類された。光励起を強くすると励起子効果が強くなることがわかった。光照射により初期のイオン性相とは反対方向に分極するイオン性ドメインが生まれる。これにより格子秩序が電荷移動量に比べてずっと速く減衰する。これは反射率変化よりも第二次高調波変化が速く起こる実験結果と矛盾しない。こうしたイオン性ドメイン間のソリトンが多いと、中性イオン性相境界と干渉することにより相転移に長い時間を要することがわかった。
- b) ハロゲン架橋複核白金錯体は多様な電荷格子整列相が知られている。その中で配位子がpopのときは電荷密度波(CDW)相と電荷分極(CP)相が複核間距離で整理されていて、電子間と電子格子間の相互作用の競合で説明できることを理論的に示してきた。高圧下で不連続転移するものをヒステリシスループ内で光照射すると、CDW相からCP相へは光誘起相転移するが逆は起こりにくい。この機構を1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを使って理論的に説明した。CDW相では複核間で電荷不均化しているので、複核間電荷移動が低エネルギーで起こる。CP相では複核内で電荷不均化しているので、複核内電荷移動がより低エネルギーで起こる。後者を低エネルギーで光照射しても複核間の電荷移動を伴わないし、高エネルギーで複核間の電荷移動を強制してもそれが核となって自己増殖することができない。さらに重要なのはコヒーレンスの回復力がCDW秩序とCP秩序で大きく異なることである。コヒーレンスを回復するためには電荷整列パターンの異なった縮退したドメインの間の境界が動かなければならない。前者では複核間の2個の電子移動が最低限必要なので、後者に比べて境界がはるかに動きにくい。この現象は対称性の低い秩序相の間の転移でのみ起こることであり、コヒーレンスが光誘起相転移に関わる例である。
- c) 非線型光学応答では光学的に許容される状態と禁止されている状態が同時に見える。これらがほぼ縮退することと非線型感受率が大いことは通常相容れないが、1次元モット絶縁体では両者を同時に達成できることが知られている。この系ではスピンと電荷の分離など強い電子相関が特徴的なので、これまでの理論は少数電子系の厳密対角

化などに限られ、サイズ効果が議論できなかった。一方、平均場理論やそれに基づく量子揺らぎの理論は定量的には信頼できないものの、多電子系に容易に拡張でき、光学応答に関しては定性的な議論に有効であることが知られている。ここでは複数の電場を古典的ゲージ場で導入し、平均場近似の範囲で時間依存シュレディンガー方程式を解くことが有効なことを示した。全エネルギーの変化を吸収と読み直すと、光学的に許容される状態と禁止される状態がほぼ縮退して現れること、シュタルク効果、励起子効果など、実験結果を定性的によく再現することがわかった。

- d) 交互積層型電荷移動錯体では中性イオン性相転移に付随して二量転移や強誘電転移などが起こることが多い。TTF-CAでは常圧でこれらが同時に起こるが、高圧下で新たに常誘電イオン性相が現れ、三重臨界点が存在する可能性が指摘されている。これらの実験事実から、この擬1次元電子系の鎖間相互作用を議論するときに、電荷密度間のもものと分極間のもものを区別するべきだということが明らかになってきた。鎖内ではイオン性度が上がると同時に二量転移して分極ベクトルをそろえようとする力が働く(分極間相互作用が強い)。ところが鎖間では分極ベクトルの方向にかかわらず、イオン性度を上げようとする力が優勢である(密度間相互作用が強い)ために、常誘電イオン性相が現れると考えられる。強誘電イオン性相を光照射すると第二次高調波がすぐに減衰することとも矛盾しない。有限鎖の三重極小ポテンシャル結合系を転送行列で解析し、密度の感受率と分極の感受率の異なる振る舞いを示した。さらに擬1次元ブルーム・エメリー・グリフィスモデルの三重臨界点近傍の感受率を転送行列、平均場、繰り込み群などの理論で解析している。
- e) 光を照射することで低スピン相から高スピン相へ転移するスピントロニクスオーバー錯体が多く知られている。そのなかで $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は光誘起構造変化に協調性が現れ注目を集めている。しかし、その挙動の理論的説明は完全でない。低温での光誘起高スピン相の実験から、ラマン活性の振動モードが光学活性になっていることが最近わかった。高温での熱平衡高スピン相とは異なる性質だが、その解釈が確立されていない。熱平衡では二段転移することと結晶に副格子があることを考慮して、二量体の内外、副格子の内外で相互作用が異なるモデルを提唱した。これによると光誘起状態は一時的な高スピン低スピン共存相と考えられる。異なる状態間のポテンシャル障壁を計算すると、全体的には高スピン密度が増えるほど高スピンが安定になること、しかし局所的には高スピン低スピン共存状態が有利になることが示された。このモデルの連続光照射中の時間発展をモンテカルロ法により計算した。低スピン状態から高スピン低スピン共存状態までは速く転移するが、そこから高スピン状態までの変化はゆるやかなことがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, “Quantum and Thermal Charge-Transfer Fluctuations for Neutral-Ionic Phase Transitions in the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials,” *Phys. Rev. B* **65**, 085105 (2002).

K. YONEMITSU, “Lattice and Magnetic Instabilities near the Neutral-Ionic Phase Transition of the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials in the Thermodynamic Limit,” *Phys. Rev. B* **65**, 205105 (2002).

K. YONEMITSU, “Collective Excitations and Confinement in the Excitation Spectra of the Spinless Fermion Model on a Ladder,” *Phys. Rev. B* **66**, 035121 (2002).

J. KISHINE and K. YONEMITSU, “Dimensional Crossovers and Phase Transitions in Strongly Correlated Low-Dimensional Electron Systems: Renormalization-Group Study,” *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 711 (2002).

K. YONEMITSU, “Variation of Excitation Spectra in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes,” *Phase Transitions* **75**, 759 (2002).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Domain-Wall Dynamics after Photoexcitations near Neutral-Ionic Phase Transitions,” *Phase Transit.* **75**, 887 (2002).

J. KISHINE, P. A. LEE, and X. -G. WEN, “Signature of the Staggered Flux State around a Superconducting Vortex in Underdoped Cuprates,” *Phys. Rev. B* **65**, 064526 (2002).

Y. OTSUKA and Y. HATSUGAI, “Mott Transition in the Two-Dimensional Flux Phase,” *Phys. Rev. B* **65**, 073101 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, “Intra- and Inter-Chain Excitations near a Quantum Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Conductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 53 (2002).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Optical Conductivity for Possible Ground States of Dimerized Two-Band Pd(dmit)_2 Salts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 141 (2002).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Optical Excitations in XMMX Monomers and MMX Chains,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 251 (2002).

K. YONEMITSU, M. KUWABARA and N. MIYASHITA, “Variation Mechanisms of Ground-State and Optical Excitation Properties in Quasi-One-Dimensional Two-Band Electron Systems,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 467 (2002).

M. MORI and K. YONEMITSU, “Charge Ordering Patterns and Their Excitation Spectra in Two-Dimensional Charge-Transfer Compounds,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 209 (2002).

M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Strong Commensurability Effect on Metal-Insulator Transition in $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 257 (2002).

K. YONEMITSU, “Finite-Temperature Phase Diagram of Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1495 (2002).

M. KUWABARA, K. YONEMITSU and H. OHTA, “Spin Solitons in the Alternate Charge Polarization Background of MMX Chains,” *EPR in the 21st Century*, A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta, Eds., Elsevier Science; Amsterdam, 59 (2002).

J. KISHINE, “Underlying $\text{SU}(2)$ Gauge Structure and Hidden Staggered Flux State in the Lightly Doped Spin Liquid,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1559 (2002).

Y. OTSUKA, Y. MORITA and Y. HATSUGAI, “Correlation Effects on the Fermi Surface of the 2D Hubbard Model,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1389 (2002).

B-3) 総説、著書

岸根順一郎, 「低次元強相関電子系における次元クロスオーバーと相転移——電子系繰り込み群ミニマム——」, *物性研究* **79**, 502 (2002).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, “Thermodynamics and Photoinduced Dynamics in Neutral-Ionic Phase Transitions,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors (ConCOM2002), Hayama (Japan), January 2002.

米満賢治,「有機導体の次元性、電子相関、非線型励起とダイナミクス」, 東大物性研研究会 “ISSP Theory Forum for the 21st Century,” 柏, 2002年3月.

米満賢治,「古典系と結合した多電子系の非線型励起と相転移ダイナミクス」, 分子研シンポジウム「計算ナノサイエンス研究会」, 岡崎, 2002年3月.

米満賢治,「古典系と結合した多電子系の非線型励起と相転移ダイナミクス」, 産総研セミナー, つくば, 2002年3月.

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, “Photoexcited States and Photoinduced Dynamics in Electronic Phases of MMX-Chain Systems,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002), Shanghai (China), July 2002.

岸根順一郎,「低次元強相関電子系における次元クロスオーバーと相転移」, 第47回物性若手夏の学校, 東京, 2002年8月.

K. YONEMITSU, “Dynamic Spin Correlations near Neutral-Ionic Phase Transitions,” 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), Hiroshima (Japan), August 2002.

米満賢治,「擬一次元電子格子系の強誘電性と光誘起相転移の理論——交互積層型電荷移動錯体TTF-CAとハロゲン架橋複核白金錯体——」, 東北大学金研研究会「新しい機構による巨大誘電性の探索」, 仙台, 2002年10月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics of Coupled Charge-Lattice Systems in One Dimension,” NEDO Europe-Japan Meeting “Intelligent Charge-Transfer Materials,” Rennes (France), October 2002.

米満賢治,「1次元電子格子系の光誘起相転移におけるコヒーレンスの回復と喪失」, 東大物性研短期研究会「分子性導体の物質探索と新機能開拓」, 柏, 2002年11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

温度や圧力などの熱力学的変数でなく、光照射などによって動的な相転移が起こることが多くの物質群で明らかになっている。このうち電子物性の変化を伴い、協調性が顕著に現れるものに興味を持っている。分子性物質は電子伝導や結晶構造が異方的なために、変化の起こりやすい方向があり、非平衡相転移に寄与しているようである。電荷密度の変化と格子秩序の変化が違う時間スケールで起こるなどの時間的階層構造や、物性の異なる微小領域が競合してそのひとつが大きく発展するなどの空間的階層構造が明らかになりつつある。分子の内部自由度を利用して、磁性と誘電性などの複合した物性変化も可能になってきた。今後は1次元的な変化が3次元的な変化に結びつくための相互作用の条件を明らかにする。レーザーの照射のしかたで様々なコヒーレンス回復・喪失現象や干渉効果がみえてきた。これらの機構を解明する。電荷移動錯体は電荷密度の変化と格子秩序の変化が熱平衡においても異なる条件で起こり、多重臨界点を示すことがある。その付近での動的挙動には分子性物質特有の物理現象があると思う。これまでの非平衡の物性理論では、統計的側面が強調されすぎて、熱平衡での電子物性を説明するときとは異なるモデルが使われることが多かった。熱平衡と非平衡時間発展を統一的に説明することで、協調性をもつ多電子系の相互作用の様子がより明らかになるだろう。

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) 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
- b) メソスコピックな構造を持つ分子集合体の構造とダイナミクスの観測

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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い、テスト試料の測定を行っている。近接場光学顕微鏡はファイバプローブ方式による市販装置のパーツを改造して用い、フェムト秒Ti:Sapphireレーザー等ダイナミクス計測に必要な装置群を付加した。またこれとは別に、特に時間分解測定を念頭に置いた、高い位置再現性・安定性を備えた近接場光学顕微測定装置を製作中である。現時点で空間分解能は100 nm以上、時間分解能は100 fs以上が得られている。時間分解測定は、蛍光検出2光子吸収、または直接吸収測定による時間分解吸収相関法で行っている。
- b) 上述の装置を用いて、基本性能のテストをも兼ねていくつかの試料の測定を行っている。半導体(GaAs)結晶試料については、蛍光検出吸収相関測定によって50 ps程度の緩和が観測された。シアニン色素のJ-会合体については、幅数十～百nm程度、長さ数 μ mの繊維状の構造と、蛍光遷移モーメントがその繊維方向に偏っていることが確認されたが、レーザー波長その他の都合により時間分解測定は実現していない。現在、いくつかのタイプのポルフィリン集積体等の試料に関して、構造およびダイナミクスの測定を試みている。

B-1) 学術論文

H. OKAMOTO and M. KINOSHITA, "Picosecond Infrared Spectrum of 4-(pyrrol-1-yl)benzonitrile: Structure of the Excited Charge-Transfer States of Donor-Acceptor Systems," *J. Phys. Chem. A* **106**, 3485–3490 (2002).

H. OKAMOTO, M. KINOSHITA, S. KOHTANI, R. NAKAGAKI and K. A. ZACHARIASSE, "Picosecond Infrared Spectra and Structure of Locally Excited and Charge Transfer Excited States of Isotope-Labeled 4-(dimethylamino)benzonitriles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 957–963 (2002).

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

昨年度から、主として近接場光学の手法を用いて時間と空間の双方を分解した分子分光法を開発し、メソスコピックな動的挙動を研究するプロジェクトを開始した。現在のところ、まだ近接場分光の技術的基礎の習得に終始しており、ようやく基本装置ができつつある段階である。次年度からは、この装置を用いて、ナノメートルオーダーの構造の制御された分子集合体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。レーザー波長など、装置の都合で対象が制限されてしまう面があるため、その制限を緩和するための装置開発、感度を高めるための改善等の努力も続けていく。またこの他に、ファーストフィールドの新たな利用法も視野に入れて行きたい。液相の分子科学に顕微の考えを持ち込むことも計画している。

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ボーズ・アインシュタイン凝縮を実現するための実験装置の建設を行い、本年中に完成を見た。準安定ヘリウム原子線源は液体窒素または液体ヘリウムどちらでも冷却可能な直流放電型であり、前方の固定スキマーに対して三次元的に微調整が可能である。また、効率よく原子線を平行ビームにするためにスキマーの直後に直径10 cmのコーナーキューブプリズムを10個用いたレーザーコリメーターを配した。ゼーマン減速器による減速後の原子はレーザーによって進行方向を30°曲げられ、更に減速されたのちガラスセル中に導かれて光磁気トラップされる。その後同じ場所で磁気トラップされ、蒸発冷却などによって極低温へと冷却される。磁気トラップは、いわゆるQUIC型である。以上のような装置によって、間もなくボーズ・アインシュタイン凝縮が実現されるものと期待される。
- 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サイドバンドを前年より低温で観測することを試み、ロトンサイドバンドとおぼしきピークが観測された。さらに、加圧してゆくと、低圧では低周波側にのみ現れていたフォノンサイドバンドが高周波側にも現れることが観測された。さらにもっと加圧して(~ 30気圧) 固体ヘリウム状態になると、幾つかの独立したサイドバンドピークが顕著に現れることも分かった。これらの信号の意味付けや解析は現在進行中である。

B-1) 学術論文

T. YAMAZAKI, N. MORITA, R. S. HAYANO, E. WIDMANN and J. EADES, "Antiprotonic Helium," *Phys. Rep.* **366**, 183-329 (2002).

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、本年中に完成した装置を用い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。さらに、ヘリウム3と4の混合気体の冷却も行い、ボーズ・フェルミ両気体の混合状態の物性なども調べたい。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、フォノンサイドバンドの観測を圧力や温度など様々なパラメーターを変えて行い、その特性を明らかにして行きたい。

分子動力学研究部門

横 山 利 彦 (教授) *)

A-1) 専門領域：X線分光学、表面物性

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性と磁気光学 Kerr 効果による磁性薄膜・ナノワイヤの表面分子化学的磁化制御の検討
- b) X線吸収分光法による遷移金属錯体における光誘起相転移の検討

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノスケール磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し、基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。特に、薄膜表面を分子吸着などで化学的に修飾することでスピン再配列転移が生じる現象に注目し、微視的な磁性を調べる手段であるX線磁気円二色性(XMCD)法により検討を行っている。今回、Pd(111)上に成長させたCo薄膜(3.5–6.5 ML程度)にCOやNO吸着させることでスピン再配列転移(面内→面直)を見出した。さらに、X線磁気円二色性法によって、CO、NOが吸着することで、面内の軌道磁気モーメントは減少し、面外の軌道磁気モーメントはほとんど変化しないことを突き止めた。この軌道磁気モーメントの変化がスピン再配列転移の起源に直接対応していると結論した。着任当初の今年度は実験室において可視領域の円二色性である表面磁気光学 Kerr 効果測定用の超高真空槽を製作した。既に初期立ち上げが終了し、評価としてNi/Cu(001)薄膜の極 Kerr 効果によるM-H曲線が精度よく測定できた。
- b) 光により相転移を引き起こす系は、スイッチング素子として注目を集め、基礎物理学的にも微視的な転移のメカニズムは大変興味深い。X線吸収微細構造(XAFS)分光法は金属の電子状態や局所構造などに関する情報を与え、特に試料が単結晶でなくてよいという利点がある。今回、光によって磁気転移を起こすプルシアンブルー誘導体RbMnFe(CN)₆の低温相・高温相・低温光誘起相の電子状態・局所構造をXAFSにより決定した。低温相ではMn(III)-Fe(II)状態でMn(III)が大きなJahn-Teller歪をもつが、熱や光により転移が起こると、Mn(II)-Fe(III)状態となることがわかった。高温相と光誘起相は同じものであると結論できた。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Structural, Thermal and Magnetic Properties of Thin Metal Films and Adsorbate-Substrate Systems Studied by XAFS and XMCD,” *Top. Catal.* **18**, 9 (2002).

Y. YONAMOTO, T. YOKOYAMA, K. AMEMIYA, D. MATSUMURA, S. KITAGAWA, Y. HAMADA, T. KOIDE and T. OHTA, “Magnetic Interaction between Adsorbed NO and fcc Co(001) Thin Films Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 607–612 (2002).

T. YOKOYAMA, K. OKAMOTO, T. OHTA, S. OHKOSHI and K. HASHIMOTO, “Local Structure and Electronic State of the Photomagnetic Material CoW Cyanide Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **65**, 064438 (8 pages) (2002).

K. AMEMIYA, H. KONDOH, T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Performance of the Soft X-Ray Beamline for Surface Chemistry in the Photon Factory,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 151–164 (2002).

D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA and T. OHTA, “X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study on Spin Reorientation Transitions of Magnetic Thin Films Induced by Surface Chemisorption,” *Phys. Rev. B* **66**, 024402 (6 pages) (2002).

T. YOKOYAMA, H. TOKORO, S. OHKOSHI, K. HASHIMOTO, K. OKAMOTO and T. OHTA, “Photoinduced Phase Transition of RbMnFe(CN)_6 Studied by X-Ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **66**, 184111 (10 pages) (2002).

B-3) 総説、著書

横山利彦, 「EXAFS」, 『機器分析実験』梅澤喜夫編, 東京化学同人, 6章3節, 169–173 (2002).

横山利彦, 「XAFSの理論」, 『X線吸収分光法——XAFSとその応用——』太田俊明編, アイピーシー, 第2章, 7–54 (2002).

B-4) 招待講演

T. YOKOYAMA, “X-ray magnetic circular dichroism study on spin reorientation transitions of magnetic thin films induced by surface chemisorption,” 281th WE Heraeus Seminar, Spin-Orbit Interaction and Local Structure in Magnetic Systems with Reduced Dimensions, Wandlitz (Germany), June 2002.

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 (1999.3-2001.12).

日本XAFS研究会幹事 (2001.1-2003.12).

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8).

学会等の組織委員

第11回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000.8).

XAFS討論会プログラム委員 (1998, 1999, 2000, 2001, 2002).

B-7) 他大学での講義、客員

横浜国立大学工学部(教養課程), 「基礎化学I」, 1995年4月-1995年9月.

横浜国立大学工学部(教養課程), 「基礎化学II」, 1995年10月-1996年3月.

C) 研究活動の課題と展望

A-3) a), b)で示した成果は概ね旧所属でのものであり, 2002年1月着任以降, 磁性薄膜の表面分子科学的制御を主テーマとして研究グループをスタートしたところである. 磁性薄膜の磁氣的性質が分子吸着などの表面化学的な処理により劇的に変化する新しい現象の発見とその起源の解明を目指す. さらに薄膜にとどまらず, ナノワイヤ・ナノドットの磁気特性とその分子科学的制御に迫りたい. 実験手法としては, 今年度製作した超高真空表面磁気光学Kerr効果法を用いて, 新しい磁気特性を発現する系を探索する.

2003年度はUVSOR高度化が行われる。高度化後、斜入射不等間隔回折格子ビームラインBL4B(偏向電磁石)において円偏光を取り出すことにより、X線磁気円二色性実験を行う予定である。これまでの実験では磁場中測定ができなかったが、超高真空仕様の電磁石(2000 Oe程度)を導入することによりこれを可能にし、X線磁気円二色性の情報量を増すことにより、これまで以上に詳細な物性の微視的評価を目指す。また、より高感度な磁化測定のため、表面磁気光学Kerr効果法に加えて、超高真空中での磁氣的表面第二高調波発生も検討している。

* 2002年1月1日着任

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測定から磁気的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。一連のLa金属を内包した炭素数の異なる金属内包フラーレン La@C_{82} を包摂したポルフィリンダイマー、Gd金属を内包し不対電子8個持つ Gd@C_{82} 、異常に大きな超微細構造定数を持つ $\text{La}_2@C_{80}$ アニオンなど、特徴的な電子状態や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

- A. ITO, H. INO, K. TANAKA, K. KANEMOTO and T. KATO**, “Facile Synthesis Crystal Structures and High-Spin Cationic States of All-para- Brominated Oligo(*N*-phenyl-*m*-aniline)s,” *J. Org. Chem.* **67**, 491–498 (2002).
- K. TANAKA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA, M. SHIRO and M. SHIONOYA**, “Efficient Incorporation of a Copper Hydroxypyridone Base Pair in DNA,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12494–12498 (2002).
- S. OKUBO and T. KATO**, “ESR Parameters of Series of La@C_n Isomers,” *Appl. Magn. Reson.* **23**, 23405 (2002).
- T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDOU, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, M. KAKO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Ionization and Structural Determination of the Major Isomer of Pr@C_{82} ,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235–239 (2002).
- T. KATO, S. OKUBO, M. INAKUMA and H. SHINOHARA**, “Electronic State of Scandium Trimer Encapsulated in C_{82} Cage,” *Phys. Solid State* **44**, 410–412 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. KATO, K. FURUKAWA, N. TOYAMA, S. OKUBO, T. AKASAKA, H. KATO and H. SHINOHARA**, “High-Field/High-Frequency ESR Study of Metallofullerenes,” *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters* **12**, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington (2002).

B-4) 招待講演

T. KATO, “An Inclusion Complex of a Cyclic Dimmer of Metalloporphyrin with La@C₈₂,” The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, San Francisco (U. S. A.), September 2001.

T. KATO, “High-Field/High-Frequency ESR Study of Metallofullerenes,” The Symposium on Endofullerenes and Carbon Nanocapsules in the Electrochemical Society Meeting, Philadelphia (U. S. A.), May 2002.

T. KATO, “Cage Structure Distortion of Fullerenes,” XVIth Jahn-Teller Conference, Catholic Univ. of Leuven, Belgium, August 2002.

T. KATO, “ESR Study of Lanthanum Dimer Anion within Highly Symmetrical Fullerene Cage,” Sendai-Berlin Joint Seminar on Advanced ESR, Free University Berlin, Berlin, October 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌 (BCSJ) 編集委員 (2002-).

C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された、W-バンド (95 GHz) パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。複数の不対電子を持つ金属内包フラーレンの高スピン状態や、分子間相互作用して連結磁性をしめす分子間錯体系への発展が可能になった。また、金属内包フラーレンとは異なる生体関連高分子が示す特徴的な磁性発現研究へ展開している。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 電子構造研究系

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) 溶液中および孤立状態での機能性分子の超高速反応ダイナミクス
- d) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年合成法を見いだした常温磁石化合物の構造や物性、反応性が明らかとなり、光、又は熱によって $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ からジクロロメタン溶媒中に遊離したコバルト原子が、2個のジクロロメタン分子と反応して溶媒和 CoC_2 と 4HCl を生じ、この溶媒和 CoC_2 が3次元的に集積して $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターとなり、クラスターサイズ(n)の大きさの違いによって集積構造およびスピン反転ブロック温度の違いがでてくることが明らかになった。 n が500から1000の大きさになると、常温でも磁石としての性質を示すのである。

これは、アセチレン化コバルト(cobalt acetylide)と呼ばれるもので、これまで、合成法を初めとしてほとんど満足な報告はなされていない。アセトニトリルやベンゾニトリル溶媒中で、塩化コバルト(CoCl_2)とカルシウムカーバイド(CaC_2)のイオン交換反応によって(CoC_2)および(CaCl_2)を生成した後、水で原料と塩化カルシウムを洗って残った緑がかった黒いパウダーとしても得られる。この方法では、しかしながら、鉄やニッケルのような他の遷移金属原子や水を起源とする水酸基あるいは酸素などの混入が避けられず、スピン反転ブロック温度は4.6 Kと低いものしか得られていないが、保磁力は1.8 Kで400 Oeと比較的大きな値を示した。

スピン反転ブロック温度(T_B)を更に高温にするために、原料をコバルトの純度が高い $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ としてジクロロメタン溶媒中で水銀ランプによってカルボニルをはずし、遊離コバルトと溶媒分子を結合させて $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターが得られた。これは、透過電子顕微鏡写真には棒状、三つ又状、十文字の手裏剣状と束状のユニットを基本とした形状として観測された。この生成物の T_B は16 Kと3倍から4倍に上がった。

高圧反応容器を用いて、光反応に用いたものと同じ溶液を210度20気圧で反応させると、アモルファスカーボンをマトリックスとし、その中にナノサイズの $(\text{CoC}_2)_n$ クラスター及び塩化コバルトが含まれていることが解った。塩化コバルトは水で洗い取ることができ、これは、副生成物の HCl が高温で $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターをアモルファスカーボンと塩化コバルトに分解する為であることが明らかになった。平均の粒子径が12 nmの $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターをアモルファスカーボン中に含む試料は、4.5 K以下で磁石になる成分と室温でも磁石となる成分の2成分としての振る舞いを見せ、後者は平均の粒径が12 nmの単結晶状微粒子成分であり、この粒子群の示す「磁化を磁場で割った値」は、ゼロ磁場では20 Kから300 Kにかけて徐々に増加した。ところが、10 Oeという僅かの磁場をかけながら冷却し、同様に20 Kから300 Kにかけて昇温すると、今度はより大きな値から

始まり、全く逆の勾配で減少した。即ち、磁場をかけない時は、マトリックス中に分散した $(\text{CoC}_2)_n$ クラスター粒子は磁気双極子相互作用によって磁化を打ち消しあうように配向するが、磁場をかけるとそれぞれの粒子の磁化の方向は外部磁場の方向に配向して大きな磁化を示すのである。また、保持力も20 Kで200 Oe、300 Kで260 Oeと高温ほど大きな値を示した。このような温度変化を示すのは、粒子が単一磁区から成る磁石になっているため、高温ほど磁化や保持力が小さくなる金属ナノ粒子磁石とは大きな違いを見せている。

高エネルギー加速器研究所で行われたXANESの測定から $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターのコバルト原子は2価の陽イオン状態となっていることが判り、また、赤外スペクトルには、 CaC_2 に現れる C_2^{2-} のダブルットの振動バンド構造が僅かに低波数側に現れたことから、 C_2 は2価の陰イオンとなっていることが明らかになった。 CoC_2 のコバルト原子はCa原子より7個ほど多くの電子をd軌道に有しており、このうち4個の電子が原子価結合に与り、残りの3個がSOMOに入って高スピン状態を実現していると予想される。EXAFSの測定から、 CaC_2 の持つ岩塩構造に近いが、それぞれのイオンは σ あるいは $d-\pi$ 原子価結合によっても結ばれている形のコバルト酸化物(CoO)に近い状態になっているようである。この為、この化合物は水とは反応せず、安定である。重要なのは、 CoO は反強磁性であるが CoC_2 は強磁性であることである。

尚、この $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターは、空気中で長期間安定な常温クラスター分子磁石であり、世界で初めての成果である。

- b) この研究テーマについては今年度は、論文発表および協力研究を主体に進められた。
- c) フォトクロミズムを示すN-サリシリデンアニリンの光吸収後の異性化過程を、溶媒の関与が無いジェット中で調べた。フォトクロミズムを示す最も単純な骨格であるエノール型N-サリシリデンアニリンを320 nmの光で励起し、プローブとしてケト型の異性体のみが吸収を示す395 nmおよびエノール型のみを励起する790 nm光を用いた。その結果、エノール体の $^1\pi\pi^*$ 状態は、230フェムト秒以下で分子内プロトン移動反応状態に遷移し、シス型ケト体に転換されることが明らかとなった。この転換は励起状態で起こるが、続いて100ピコ秒以上の過程でトランス型ケト体を生じる。
- d) 3連四重極イオントラップ赤外レーザー光解離分光器を用いた分子クラスターイオンの構造とダイナミックスの研究は、今年度は水和蟻酸陽イオンと水和アニリンイオン($\text{An}^+(\text{H}_2\text{O})_n$)、アニリンイオンクラスター($(\text{An})_n^+$)、 $\text{An}^+-(\text{ベンゼン})_2$ 等を中心として行われた。 $\text{H}^+(\text{HCOOH})_n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-5$)イオンでは、 n が1-3のクラスターでは HCOOH_2^+ イオンがコアを形成するが、 n が4-5となるとイオンコアが H_3O^+ に変化するコアスイッチングが観測された。 $\text{An}^+-(\text{ベンゼン})_2$ では An^+ のNH基にベンゼンが一個ずつ水素結合した構造が安定であることがわかった。 $\text{An}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-8$)では、 $n=1-4$ が鎖状構造をとり、 $n=5$ では環状構造が安定となるが、 $n=6-8$ では An^+ のプロトンが H_2O に移動するプロトン移動反応が起こっている事がわかった。

B-1) 学術論文

K. HINO, Y. INOKUCHI, K. KOSUGI, H. SEKIYA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and N. NISHI, "Photochemical Generation of High Spin Clusters in Solution: Cyclopentadienyl-Vanadium) $_m\text{O}_n$," *J. Phys. Chem. B* **106**, 1290-1293 (2002).

H. MORI, H. KUGISAKI, Y. INOKUCHI, N. NISHI, E. MIYOSHI, K. SAKOTA, K. OHASHI and H. SEKIYA, "Structure and Intermolecular Hydrogen Bond of Jet-Cooled *p*-Aminophenol-(H_2O) $_1$ Studied by Electronic and IR-Dip Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations," *Chem. Phys.* **277**, 105-115 (2002).

T. NAKABAYASHI and N. NISHI, "States of Molecular Associates in Binary Mixtures of Acetic Acid with Protic and Aprotic Polar Solvents: A Raman Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. A* **106**, 3491-3500 (2002).

Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of Protonated Formic Acid-Water Binary Clusters, $H^+(HCOOH)_nH_2O (n = 1-5)$. Spectroscopic Study of Ion Core Switch Model and Magic Number,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 4529–4535 (2002).

T. NAKABAYASHI, S. KAMO, K. WATANABE, H. SAKURAGI and N. NISHI, “Observation of Formation Dynamics of Solvated Aromatic Cation Radicals Following Photoionization,” *Chem. Phys. Lett.* **355**, 241–248 (2002).

H. MORI, H. KUGISAKI, Y. INOKUCHI, N. NISHI, E. MIYOSHI, K. SAKOTA, K. OHASHI and H. SEKIYA, “LIF and IR Dip Spectra of Jet-Cooled *p*-Aminophenol-*M* (*M* = CO, N₂): Hydrogen-Bonded or van der Waals-Bonded Structure ?” *J. Phys. Chem. A* **106**, 4886–4890 (2002).

K. OHASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Intermolecular Interaction in Aniline-Benzene Hetero-Trimer and Aniline Homo-Trimer Ions,” *Chem. Phys. Lett.* **357**, 223–229 (2002).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, H. SEKIYA and N. NISHI, “Intracluster Proton Transfer in Aniline-Amine Complex Ions,” *Chem. Phys. Lett.* **359**, 283–288 (2002).

Y. HONKAWA, Y. INOKUCHI, K. OHASHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of Aniline⁺-(water)_{1,2} and Aniline⁺-(methanol)_{1,2},” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 419–425 (2002).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, H. SEKIYA and N. NISHI, “Positive Charge Distribution in (benzene)₁(toluene)₂⁺ and (benzene)₂(toluene)₁⁺ Studied by Photodissociation Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **117**, 10648–10653 (2002).

B-4) 招待講演

西 信之, “Microscopic phase separation in binary mixtures of acetic acid with water and alcohols,” 85th Chemical Society of Canada Conference, Vancouver, B.C. (Canada), June 2002

西 信之, “Matrix embedded cobalt-carbon nano-cluster magnets: behavior as room temperature single domain magnets,” International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters 11, Strasbourg (France), September 2002.

西 信之, 「クラスターの科学」, 平成14年度総合研究大学院大学サマースクール, 神奈川県葉山総合研究大学院大学, 2002年8月.

西 信之, 「クラスターの科学」, プラズマ科学のフロンティア, 岐阜県土岐市, 核融合科学研究所, 2002年10月.

西 信之, 「高温高圧触媒イオン反応で単分子クラスター磁石を創る: その電子顕微鏡観測、磁気物性、質量分析、そして分光」, 第40回イオン反応研究会, 東京, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

西 信之, 井上学位賞(1991).

西 信之, 日本化学会学位賞(1997).

B-6) 学会および社会的活動

「科学技術分野における女性研究者の能力発揮に関する分科会」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

高知大学, 大学院特別講義「クラスター化学」, 2002年度後期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 2002年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

昨年度 転移温度が300 Kを遙かに越える $(\text{CoC}_2)_{n=600-1200}$ クラスター分子磁石の開発に成功した。この $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターは、イオン結合と原子価結合のバランスによって組み立てられ、金属原子はその正電荷同士の反発を受け、 $(\text{C}_2)^{2-}$ イオンは負電荷同士の反発を受けるためNaCl型の配置を取るが、このコバルト原子にとっては8面体構造の天と地にあたる C_2 結合軸方向には σ 結合および $d-\pi$ 結合による原子価結合性の強い柱が立つことになる。 CoO のOが C_2 に代わって、 Co-O-Co の3中心相互作用が $\text{Co-C}_2\text{-Co}$ の4中心相互作用になることによって反強磁性的な超交換相互作用がどうして強磁性的な相互作用に変化するのか、また、どうして高いスピン密度を持つようになるのか、解明すべき問題は多々ある。このような問題の解決には、理論家との共同研究を進めると同時に、クラスターに拘らずに、出来るだけ大きな結晶を作成し、精密な構造決定や物性測定、そして電子状態の解明を進めていかなければならない。一方、イオン性の金属化合物は、電気伝導性も大変興味深く、磁性のみならず電氣的性質の追求も進めなければならない。

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。

大排気量の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、 μ -ナフトール30量体までの発生 / 検出に成功した。また、多量体クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを二重共鳴分光法により測定し、クラスター構造が水素結合だけではなく π 電子の静電相互作用によっても大きく影響を受けていることを示した。

昨年度開発に成功したピコ秒赤外 - 紫外二重共鳴分光システムによる反応活性クラスターのピコ秒赤外分光は、依然として我々の独壇場であり、同種の研究は報告されていない。この方法によりフェノール・ $(\text{NH}_3)_3$ クラスターのOH基ラジカル開裂反応の実時間観測に成功して反応生成物の異性体の存在を実証しており、さらに大きなクラスターへの適用、異性体検証が進行中である。同時に、 $\pi\sigma^*$ 状態がこの反応のチャンネルになっているという理論モデルとの対応、検証を行なっている。さらに、この $\pi\sigma^*$ によるモデルはOH、NHを有する芳香族分子全般に適用できるため、パリ南大のC. Jouvetらのグループとの日仏共同研究により、フェノール以外の分子でのOHラジカル開裂・水素原子移動反応の有無を検証中である。

- b) イオン化検出赤外分光法は独自に開発した高感度赤外分光法であり波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化して検出する二重共鳴分光法である。赤外遷移をイオン検出すること及びバックグラウンドフリーであることから極めて高い検出感度を有し、試料濃度が希薄な超音速ジェット中で吸収係数が極めて小さな高次倍音を明瞭に観測できる。カテコール、アミノフェノールの倍音分光に関して、Henrik Kjaergaard博士(University of Otago, NEW ZEALAND)と理論面に関して共同研究を継続している。このイオン化検出赤外分光法に波長可変ピコ秒レーザーを組み合わせ、振動励起準位からのIVR過程を実時間測定可能なピコ秒時間分解イオン

化検出赤外分光法の開発に成功した。これを7-アザインドール2量体に適用し、NH伸縮振動準位から分子間振動を含むdoor way状態へのIVRが、CH伸縮を励起した場合に比べて1ピコ秒速く起きること、IVRが段階的に起きることを実時間測定により明瞭に示すことに成功した。

- 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。本年はフルオロフェノール水素結合クラスターに関して英国York大学K. Müller-Dethlefs教授と共同研究を行い、*cis, trans*-異性体で分子間振動が顕著に変化する事を見出した。
- 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、原理検証を行なった。現在回折限界の3倍、ナノスケールでの超解像分解能達成に成功した。

B-1) 学術論文

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**, 4889–4897 (2002).

H. G. KJAERGAARD, D. L. HOWARD, D. P. SCHOFIELD, T. W. ROBINSON, S. ISHIUCHI and M. FUJII, “OH- and CH-Stretching Overtone Spectra of Catechol,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 258–266 (2002).

K. YOSIDA, K. SUZUKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, M. FUJII, C. E. H. DESSENT and K. MÜLLER-DETHLEFS, “The PFI-ZEKE Photoelectron Spectrum of *m*-fluorophenol and its Aqueous Complexes: Comparing Intermolecular Vibrations in Rotational Isomers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2534–2538 (2002).

M. SAKAI, S. ISHIUCHI and M. FUJII, “Picosecond Time-Resolved Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy on 7-Azaindole Dimer,” *Eur. J. Phys. D* **20**, 399–402 (2002).

S. ISHIUCHI, K. DAIGOKU, M. SAEKI, M. SAKAI, K. HASHIMOTO and M. FUJII, “Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations I: Electronic Transitions,” *J. Chem. Phys.* **117**, 7077–7082 (2002).

S. ISHIUCHI, K. DAIGOKU, M. SAEKI, M. SAKAI, K. HASHIMOTO and M. FUJII, “Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations II: Vibrational Transitions,” *J. Chem. Phys.* **117**, 7083–7093 (2002).

B-4) 招待講演

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on photochemically Reactive Clusters,” Gordon Research Conference on Molecular Ionic Cluster, Ventura (U. S. A.), 2002年1月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” IMS Research Symposium “Current Status and Prospects of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions,” Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2002年7月.

酒井 誠、藤井正明,「レーザー多重共鳴分光法」,「光波シンセシス」研究会, 仙台国際センター, 仙台, 2002年2月.

藤井正明,「2波長ファーフィールド超解像顕微鏡」,分子スケールナノサイエンス研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2002年3月.

酒井 誠、石内俊一、上田 正、山中孝弥、藤井正明,「ピコ秒赤外 - 紫外2重共鳴分光法の開発と水素結合クラスターの時間分解赤外スペクトル」,日本化学会春季年会特別企画「フェムト秒ダイナミクスと量子制御」, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2002年3月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” “Kobe International Symposium 2002: Molecular Structure and Dynamics,” Rokko Oriental Hotel, Kobe (Japan), 2002年10月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” “Laser and Applications Research Theme Meeting,” Otago University, Dunedin (New Zealand), 2002年11月.

M. FUJII, “Ion Detected Molecular Vibration and its Dynamics,” Department and Laser and Applications Research Theme Seminar, Otago University, Dunedin (New Zealand), 2002年11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.

日本分光学会東海支部幹事.

科学技術動向調査員.

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したが、クラスターの時間分解赤外分光は世界初であり、1年経過した現在でも依然として我々だけが成功している方法である。この方法を気相に止まらず溶液内のクラスターに対しても展開しつつある。また、2波長蛍光Dip分光法と光学顕微鏡法を融合した2波長超解像顕微鏡も従来の方法の限界を突破する独創性の高い方法と自負している。平成15年4月から東京工業大学資源化学研究所に転任し分子研は併任となる。平成15年度は新任地への移行期であるが、常に独創性を念頭に分光とダイナミクスの独自の領域開拓を目指して邁進する。

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) 超高速光電子観測法による化学反応の実時間観測と光イオン化立体動力学
- 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
- c) 交差分子線散乱法による化学反応の微分散乱断面積の測定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) (1+1')フェムト秒画像観測分光によって、NOダイマーの光解離過程を研究した。200 nmで励起されたダイマーが350 fsで価電子励起状態からRydberg状態に内部転換し解離する様子が、光電子散乱分布の時間発展から明らかになった。価電子状態からの光イオン化光電子エネルギー分布は非常に広く、価電子状態が基底状態やイオン化状態のcis型構造から大きく構造変化していることが分かった。また、光イオンの画像観測から、解離生成するNO(X) + NO(A)ではNO(X)が振動の反転分布を示していることが判明し、価電子励起状態での分子構造の大きな変化と符合した。Rydberg状態からの光電子分布は時間とともに低波数シフトし、カチオン状態がRydberg状態よりも強く結合していることを反映した。NO単量体の光イオン化の研究では、回転波束運動を利用して分子固定系での光電子散乱分布を抽出する理論的な枠組みを構築し、予備的な実験結果を得た。米国の理論研究者の計算結果との比較を行い、イオン化波長依存性に興味深い理論・実験の不一致を見出した。このような気相の反応研究を液相にも展開する目的で、液滴ビーム装置の試作を行なった。
- b) ナノ秒画像観測分光によってN₂Oの光分解過程を研究した。成層圏における同位体濃縮の起源について提出された、N₂Oの同位体間のゼロ点振動数や変角振動数の差異による効果について検証するために、ゼロ振動状態と振動励起状態からの解離について検討した。解離過程における非断熱遷移効率は、変角振動の励起によって余り大きく変化しないことが明らかになった。さらに詳細な研究を行っている。
- c) 回転分子線源を用いた衝突エネルギー可変型交差分子線装置を設計・製作した。励起酸素原子O(¹D₂)の反応性散乱の実験準備を進めた。

B-1) 学術論文

H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, "Non-Adiabatic Bending Dissociation of OCS: the Effect of Bending Excitation on the Transition Probability," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 104 (2002).

B-3) 総説、著書

T. SUZUKI and S. NANBU, "Non-Adiabatic Bending Dissociation of OCS," *Low-Lying Potential Energy Surfaces, ACS Symposium Series 828*, Mark Hoffmann and Kenneth Dyall, Eds., Chapter 14 (2002).

H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, "Rotational Inelastic Scattering of Free Radicals," *Annual Report on the Progress of Chemistry* (2002).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging,” East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Seoul (Korea), March 2002.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of molecular dynamics,” Japan-Taiwan-Sweden Workshop on Chemical Dynamics, Stockholm (Sweden), June 2002.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of molecular dynamics,” Gordon Conference on Atomic and Molecular Interactions, Rhode Island (U. S. A.), July 2002.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of rotational wave packet motion and photoionization dynamics,” International Workshop on Photoionization,” Himeji (Japan), August 2002.

T. SUZUKI, “Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on time-dependent molecular axis alignment and photoionization dynamics,” Asian Physics Seminar, Nara (Japan), October 2002.

鈴木俊法, 「画像観測法による化学反応のマイクロスコープ」, 理化学研究所物質・工学交流セミナー, 和光, 2002年7月.

鈴木俊法, 「宇宙空間における酸素原子の化学反応」, 微小重力基礎化学検討会, 東京, 2002年10月.

鈴木俊法, 「Chemical Dynamics Microscopy: 化学反応を散乱画像観測で探る」, 東北物理化学コロキウム, 仙台, 2002年11月.

鈴木俊法, 「画像観測法による化学反応の研究」, 原子衝突研究協会秋の学校, 奈良, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

鈴木俊法, 分子科学奨励森野基金 (1993年度).

鈴木俊法, 日本化学会進歩賞 (1994年度).

鈴木俊法, 日本分光学会論文賞 (1998年度).

B-6) 学会及び社会的活動

学会の組織委員等

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).

第16期分子科学研究会副委員長(2002-2004).

B-7) 他大学での講義、客員

岡山大学理学研究科化学専攻, 2002年11月27日 - 28日.

C) 研究活動の課題と展望

分子科学研究所における10年間の研究活動によって、光分解、光イオン化、分子線散乱の全てについて画像観測法を利用した(状態選択)微分散乱断面積レベルの研究を展開し、最高レベルの理論計算と比較しながら化学反応ダイナミクスの研究を展開した。生物化学・ナノサイエンス・環境科学など、分子レベルでの研究はあらゆる分野において必須の研究となっており、分子科学はその中心的な位置を占める。今後とも、化学反応を軸に分子科学の発展を目指す。

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) 電場誘起赤外分光

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相転移の研究：電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、不均化を起こして電子密度の濃淡（電荷整列）を発生する。この現象は分子導体の伝導電子が遍歴性と局在性の境界領域に位置しているためであり、多くの分子導体で普遍的に起こる現象である。我々は遍歴的、局在的、あるいはその中間の状態を赤外・ラマン分光法により識別できることを見出した。この方法を用いて一連の分子導体の相転移の研究を系統的に行っている。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ ：この物質の135 Kにおける相転移が電荷整列を伴う電荷の局在化による相転移であることを明らかにした。また、相転移後反転対称性が失われ、積層方向と垂直な方向に横縞を形成して整列することを明らかにした。さらに、高圧力をかけることによってこの相転移が抑制されるが、これが整列した電荷の融解に基づくものであることを明らかにした。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ TiZn(SCN) $_4$ ：この物質に斜方晶系と単斜晶系の多形が存在することを明らかにし、単斜晶系の物質では相転移温度よりも80 Kも高い温度から不均化のゆらぎが観測された。これは α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ や昨年研究した θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ と大きく異なる点であり、バンド幅が狭くより局在性の強い物質であることと整合している。また、ラマン線の形状は電荷密度が約10 ps程度の時間スケールで揺らいでいる事を示唆している。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$] $_2$ ：この物質は θ -型BEDT-TTF塩の相図で最もバンド幅が狭いと考えられている。実際に不均化のゆらぎはすでに室温から観測されており、 ν_3 モードの分裂幅もバンド幅の狭いことと整合している。分裂したラマンスペクトルに対する我々の解釈が正しいことを裏付ける結果である。(DI-DCNQI) $_2$ Ag および(DMe-DCNQI) $_2$ Ag、(DI-TCNQI) $_2$ Agはウィグナー型の電荷整列状態が提唱された最初の物質である。最初、BEDT-TTF塩と同様な結果を期待して振動分光法による研究を始めたのであるが、ことごとく期待が外れる結果となった。この物質および関連物質について単結晶の偏光赤外、偏光ラマンを高圧・低温下で徹底的に調べた結果、(DI-DCNQI) $_2$ Agの相転移は構造相転移であるとの確信を得た。一次元導体(TTM-TTP)I $_3$ の金属・絶縁体相転移は電荷の不均化を伴う模型が提唱されていた。我々は赤外・ラマン分光法によりこの物質を調べ、この相転移が分子の対称性を崩し、分子内で電荷の不均化を起こす新しい型の相転移であることを明らかにした。
- b) 電場誘起キャリアの赤外分光：FT-IR、パソコン、パルス電場発生装置を組み合わせ、一回のスキャン毎に試料へ電場を印加した状態と切った状態の赤外スペクトルを測定し、それらを別々に積算するシステムを製作した。この方法によって空気中の水や二酸化炭素のゆらぎの影響を除くことに成功し、約5時間の積算で800–5,000 cm $^{-1}$ の領域のS/Nを10 $^{-5}$ 程度に抑えることができた。 $\Delta T/T \sim 10^{-4}$ 程度の信号を検出できると考えている。

B-1) 学術論文

- M. MAKSIMUK, K. YAKUSHI, H. TANIGUCHI, K. KANODA and A. KAWAMOTO**, “The C=C Stretching Vibrations of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br and its Deuterated Analogues,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3728 (2001).
- K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. MIYAGAWA, K. KANODA and A. KAWAMOTO**, “Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ Studied by Vibration Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **65**, 85110 (2002).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, T. KINOSHITA, N. NANBU, M. AOYAGI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “The Assignment of the In-Plane Molecular Vibrations of the BDT-TTP Electron-Donor Molecule Based on the Polarized Raman and Infrared Spectra, where BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene,” *Spectrochim. Acta, Part A* **58**, 1643 (2002).
- G. SAITO, H. SASAKI, T. AOKI, Y. YOSHIDA, A. OTSUKA, H. YAMOCHI, O. O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, H. KITAGAWA and T. MITANI**, “Complex Formation of Ethylenedioxyethylenedithio-tetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF: EOET) and its Self-Assembling Ability,” *J. Mater. Chem.* **12**, 1640 (2002).
- T. YAMAMOTO, H. TAJIMA, R. KATO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Raman Spectra of (Me₂-DCNQI)₂Cu_xLi_{1-x} (0 < x < 1). The Evidence of Charge Separation at Room Temperature in a One-Dimensional Conductor Having a Quarter-Filled Band,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1956 (2002).
- T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022 (2002).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Structural Phase Transition in Quasi-1D Conductors, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-*b*]pyrazine],” *J. Mater. Chem.* **12**, 2696 (2002).
- K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, M. SIMONYAN, J. OUYANG, C. NAKANAO, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge-Ordering and Magnetic Phase Transitions in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Phys. Rev. B*, **66**, 235102(5) (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5},” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95 (2002).
- O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI and G. SAITO**, “Charge Transfer Degree of BO Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 135 (2002).
- Y. YAMASHITA, M. TOMURA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Synthesis and Properties of π -Extended TTF Analogues and their Cation Radical and Dication Salts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 19 (2002).
- K. YAKUSHI, J. OUYANG, M. SIMONYAN, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge Order in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 53 (2002).
- Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Formation of Mixed Crystal System Co_xNi_{1-x}Pc(AsF₆)_{0.5},” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 283 (2002).
- K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, M. KINOSHITA and G. SAITO**, “Charge Disproportionation and its Ordering Pattern in θ and α Types of BEDT-TTF Salts Studied by Raman and Infrared Spectroscopy,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 221 (2002).

B-3) 総説・著書

山本薫、薬師久弥,「サファイアアンビルセルを用いた高圧ラマンスペクトル測定」, 分光研究 **51**, 72-73 (2002).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, “Charge ordering in organic conductors studied by infrared and Raman spectroscopy,” ConCOM2002, International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors, SHONAN VILLAGE CENTER, Kanagawa (Japan), January 2002.

K. YAKUSHI, “Charge disproportionation in the charge-transfer salts of TTP,” ISCM2002, International Symposium on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

K. YAKUSHI, “Phthalocyanine-based Organic Alloy, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ($0 < x < 1$): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional π - d System,” ICPP2, Kyoto (Japan), June 2002.

K. YAKUSHI, “Spectroscopic studies of the charge ordering system in organic conductors,” ERPOS 9, Prague (Czech), July 2002.

K. YAKUSHI, “Phthalocyanine-based Organic Alloy, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ($0 < x < 1$): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional π - d System,” Phthalocyanine Symposium, Tokyo (Japan), December 2002.

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-).

科学研究費委員会専門委員 (2002, 2003).

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, 2001-2002).

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).

C) 研究活動の課題と展望

電荷整列に関係した課題は大きな広がりをもっているが、当面以下の三つの課題を念頭において研究を進める。分子導体において広くみられる電荷の局在性と遍歴性の中間に位置する状態を明らかにする。この中間状態は電子の整列した電子固体とフェルミ液体の中間に位置していると考えられる。この状態は電気抵抗がほとんど温度に依存しない領域に現れ、ラマン散乱には電子密度の強い不均化のゆらぎが現れる。これは伝導電子がコヒーレントに動いているのかあるいはインコヒーレントに動いているのかという問題に帰着される。この問題を解決するためには伝導電子が一つの分子にいる滞在時間と緩和時間とを比較しなければならない。遠赤外領域の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ は伝導電子の緩和時間についての情報を与えるので、ラマン散乱と $\sigma(\omega)$ とを比較することによって中間状態の性格を明らかにできると考えている。特に温度によりコヒーレントな状態とインコヒーレントな状態をクロスオーバーする物質に注目してこのような研究を進めていくことを計画している。

電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。点電荷近似による粗い計算では α -(BEDT-TTF)₂I₃の単位格子は1デバイ程度の永久双極子を発生する。相転移点近傍の強誘電性ゆらぎを誘電率の実験で明らかにすることが二番目の課題である。これは電子が担う変移型の強誘電性であり、従来のイオンの変位による強誘電性と異なる性質をもつことが期待される。また、分極反転の速度の問題なども興味深い。電荷整列状態と金属相との境界領域には超伝導相が存在するとの理論がある。高圧力を用いて電荷整列相近傍で超伝導物質を探索するのが三番目の課題である。

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、絶縁体との界面に電荷を誘起する技術を使い、モット絶縁体として特徴付けられているBEDT-TTF塩の表面近傍に電荷を誘起し、それを赤外分光法で検出することを計画している。具体的にはBEDT-TTF塩の結晶にアルミナ等の絶縁膜を蒸着し、アルミナと結晶との界面に発生する電荷を反射法で検出し、モット絶縁体がどの程度の電荷の注入で壊れるかを探る。

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) 擬一次元電子系の電荷秩序配列の決定
- b) 電荷局在状態の電荷・スピンダイナミックス
- c) 分子性導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。特に電荷局在状態の詳細な電子状態を理解することは、強相関電子系の競合電子相を理解する上で非常に重要である。最近、 $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$ ($M = \text{P, As, Sb}$) 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示唆されている。しかしながら、その電荷秩序配列の詳細については実験・理論の両面から非常に注目を浴びているものの、ほとんど明らかにされていない。これまでのTMTTF系に対するESR測定は、主に基底状態の同定に主眼を置くもので、常磁性状態の詳細な研究はほとんど為されていない。我々は電荷局在状態に注目し、一連のTMTTF塩に対し詳細なESR測定を行った。高温金属相では、一連のTMTTF塩のESR挙動に定性的な差は見られないが、低温絶縁相では明瞭な差が見られる。特にESR線幅の異方性に注目するとTMTTF系は、 $\text{ReO}_4 \cdot \text{ClO}_4$ 塩 (Type I)、 $\text{SbF}_6 \cdot \text{AsF}_6$ 塩 (Type II)、 $\text{Br} \cdot \text{SCN}$ 塩 (Type III) の3つのグループに大別できる。Type Iでは、アニオンが秩序化する温度近傍でESR線幅および磁化率にjumpが観測され、低温では異方性の変化とともに急激な線幅の増加が観測される。Type IIでは誘電率等に異常が観測される温度でESR線幅はhumpを示し、その温度以下で徐々に異方性が変化する。Type IIIのグループではESR線幅の異方性に大きな変化は見られないが、反強磁性転移直上でType I、Type IIとは違った異方性の変化が観測される。我々は、低温局在相のESR線幅の異方性を考察し、各グループにおける電荷秩序配列のモデルを提案した[J. Phys. Soc. Jpn. 72 印刷中]。
- b) NMRは微視的な観点から電荷・スピン状態にせまれる非常に強力な実験手法である。電荷秩序形成のダイナミックスは強電子相関係の競合電子相理解に不可欠であるが、分子性導体に関してはNMRが唯一の測定手段といっても決して過言ではない。また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。我々は ^{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測定を開始した。現在までに $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ および $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ について測定を行った。これらの塩では ^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up-downと配列していることが示され、常磁性相での電荷秩序形成が強く示唆されている。SCN塩に対するX線構造解析の報告では、アニオン秩序化に伴い電荷秩序状態が出現していると考えられている。 ^{13}C NMR吸収線もアニオン秩序化相転移温度で分裂が起こり、TMTTF分子の不均化が示唆されているが、スペクトルおよびスピン格子緩和率は必ずしも単純ではない。詳細については検討中である。さらに $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ についても測定を開始しており、電荷揺らぎ状態について考察を行っている。
- c) 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。

本年度は以下の2つのテーマについて成果を取りまとめた。他のいくつかの系についても研究が進行中である。

遍歴 - 局在複合スピン系の電子状態: (CHTM-TTP)₂TCNQは、ドナー・アクセプターが分離積層構造を為し、それぞれシートがスピン自由度を有する複合スピン系である。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。この系に対し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、さらに低温では局在スピンが完全に消失することを明らかにした。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: (BDTFP)₂X-(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆)は東北大高橋らによって開発された有機二本足梯子系である。我々は、この系の低温電子状態を磁気共鳴測定により明らかにした。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。しかし、低温の50 K以下で磁化率は急速な減少に転じ14 Kで反強磁性転移をおこす。スピンギャップ成長に伴い磁気モーメントはきわめて小さくなるが、鎖間の磁気双極子相互作用が有限に存在し、磁気秩序が起こることが分かった。

B-1) 学術論文

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, “Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-Dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022–2030 (2002).

T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI, “Microscopic Investigation of a New Two-Component Organic Conductor with Itinerant and Localized Spins: (CHTM-TTP)₂TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2208–2215 (2002).

M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA, “Structural Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Conductors (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆ and AsF₆) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-b]pyrazine; PhCl = chlorobenzene],” *J. Mater. Chem.* **12**, 2696–2700 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, “Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5},” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95–100 (2002).

T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, “ g -Tensor Analyses of β' -Type Pd(dmit)₂ Metal Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 53–58 (2002).

T. SAKURAI, Y. INAGAKI, S. OKUBO, H. OHTA, R. KATO and T. NAKAMURA, “Frequency Dependence Millimeter Wave ESR Measurements of Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 59–64 (2002).

T. NAKAMURA, “Low-Temperature Electronic Phases of EDT-TTF Based Molecular Conductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 233–237 (2002).

S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA, “NMR Study of Charge Localized States of (TMTTF)₂Br,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1259–1261 (2002).

B-3) 総説、著書

T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI, “ESR Investigation of Organic Conductor with Itinerant and Local Spins, (CHTM-TTP)₂TCNQ,” in *EPR in the 21st Century*, A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta, Eds., Elsevier Science; Amsterdam (2002).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “ESR Investigation of Charge Localized States in (TMTTF)₂X,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

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-).

日本化学会 実験化学講座編集委員会 委員 (2002-).

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」, 2002年10月 - 2003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。これまでにNMR分光器2台が稼働し、平成14年度には3台目のNMR分光器が整備され間もなく通常運転を開始する。さらに高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行っている。分子性導体における未解決な問題を理解するとともに、新奇な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索する。

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) 磁性有機超伝導体や有機安定ラジカルをスピン源とする有機磁性金属など協奏的電子機能を持ちうる新規な分子性伝導体の開発とその物性
- b) 単一分子で出来た金属・超伝導体などの合成と物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近、磁性と超伝導の共存により種々の新規な物性が観測され注目を集めた。また、磁性誘電体や誘電性伝導体など「多重機能」を持つ物質の開拓が急速に注目を集めるようになった。私達は、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しい磁気伝導物性の発見や、磁性と伝導の協奏的電子機能を持つ新規な分子物質を開発することを目的に研究を行ってきた。一昨年、私達がこれまで物性研究を進めてきた λ -BETS₂FeCl₄において、共同研究者により17 T以上の磁場で初めて磁場誘起超伝導現象が見いだされ、引き続きフロリダ州立大学の強磁場施設を用いた実験により高磁場により強磁性配向したFe³⁺の磁気モーメントが伝導電子との反強磁性相互作用を通じて有機伝導層上の π 伝導電子に外部磁場とは反対方向に33 Tに及ぶ大きな内部磁場を発生させていること、および超伝導は基本的にこの内部磁場と外部磁場がうち消し合って出現する事(Jaccarino-Peter効果)などを明らかにした。非磁性イオンGa³⁺を導入し、磁気モーメントを希釈した λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ではFe³⁺イオン(x)の減少と共に磁場誘起超伝導の臨界磁場が低下する。本年度、ゼロ磁場で金属相→超伝導相→高抵抗相という前例のない連続転移を示す $x = 0.4$ 近傍の系について、磁気抵抗を15 Tまで測定し、磁場-温度相図を決定し、反強磁性絶縁相と金属相に挟まれた狭い超伝導相領域が現れると言う前例のない相図を得た。この事は、低温領域の現象ではあるが、伝導と磁性の協奏作用により僅かな磁場変化で結晶の伝導状態を、絶縁状態 $\leftrightarrow$ 超伝導状態 $\leftrightarrow$ 金属状態の間でシャープに切り替えることが出来る初めての伝導体が得られたことを意味している。超伝導と絶縁体の間をスイッチング出来る伝導体はこれまで無機物質でも例が無いのではないと思われる。

以前、 λ -BETS₂FeCl₄のClをBrに置換すると低温の金属-絶縁体転移温度(T_{MI})が上昇し、Brの増加と共に λ -BETS₂FeCl₄ではカップルしていたアニオン相の磁気転移と金属-絶縁体転移が分離し、 T_{MI} が磁場に依存しなくなり、磁場誘起金属状態が現れ難くなることを報告したが、強磁場下ではやはり絶縁状態が押さえられる事が判った。しかしBrの含量の増加と共に絶縁状態が高磁場まで残るようになり、 $x = 0.5$ では絶縁状態が25 T以上の高磁場まで残り、絶縁領域は32 Tを中心とする超伝導領域に隣接している事などが明らかになりつつある。

また現在、希釈冷凍機を導入し、類似BETS伝導体の極低温でのより正確な物性評価を推進しようとしているところである。例えば、本年初めに見いだしながら、その完全な確認が出来なかった κ -BETS₂FeBr₄での低磁場および高磁場の二つの磁場に於ける前例のない超伝導状態の磁場安定化現象(高磁場の現象はこれまでの磁場誘起超伝導現象に相当する)の詳細などが明らかにされるものと思われる。

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についてはこれまでのところいずれも微結晶試料

しか得られていないが、複合スピン系を持ち本質的には金属であると思われる磁性有機伝導体が得られはじめている。

- b) 一昨年、初めての単一成分の分子だけで出来た金属結晶の実例Ni(tmdt)₂を開発し、その分子設計について報告した。Ni(tmdt)₂分子は結晶中で非常に密にパッキングし、3次元金属フェルミ面を持つものと予想された。実際、最近フロリダの強磁場施設におけるマイクロカンチレバーを用いた微小結晶の磁気測定によってこのNi(tmdt)₂結晶で見事なde Haas Van Alphen振動が観測され、金属フェルミ面の存在が実証された。結晶が小さく、3次元フェルミ面を正確に決定するための十分なデータをとることはかなり困難と思われ、フェルミ面の3次元構造を決定することが差し当たりの目標である。この単一分子性金属の分子設計は、私達の過去20年の強束縛近似バンド像に基づく分子性伝導体の分子設計の考えを発展させたものであるが、結晶中でHOMO、LUMOが従来の分子性伝導体と同様な伝導バンドを形成することが可能である程度に十分な大きさの分子間相互作用を持ち、HOMO-LUMO gapが0.5 eV程度以下となるような“異常な分子”と小さい共役π電子系しか持たない分子でありながら、“赤外領域に電子遷移”を持つ分子を作り出す事にあるというのがここでの分子設計の基本である。既に金属結晶は得られているわけであるが、構成分子が実際にこの設計条件が満していることを確認し、更に新しい系の開発に発展させるために、類似物質の合成とその物性評価を進めつつある。また、次の開発の目標の一つとして、中心金属にCu²⁺、Co²⁺などの遷移金属磁性イオンを導入し、高温の磁気転移温度を持ちうる単一分子性磁性金属の開発の試みようとしている。強磁性アニオン層と金属有機層が共存する強磁性有機分子性金属は既に2000年にCoronadoらによって報告されたが、より重要であり、開発が困難でもある分子性の遍歴強磁性体は見いだされていない。開発されれば、新しい電子機能の可能性が開かれるであろう。

B-1) 学術論文

S. UJI, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS, “Superconductivity in an Organic Conductor Stabilized by a High Magnetic Field,” *Adv. Mater.* **14**, 243–245 (2002).

U. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. TERA, M. TPOKUMOTO, A. KOBAYASHI, F. SAKAI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Fermi Surface and Internal Magnetic Field of Organic Conductors λ-(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Phys. Rev. B* **65**, 113101 (2002).

B. NARYMBETOV, A. OMERZU, V. KAVANOV, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and D. MIHAILOVIC, “C₆₀ Molecular Configurations Leading to Ferromagnetic Exchange Interactions in TDAE·C₆₀,” *Russ. J. Solid. State Phys.* **44**, 422–424 (2002).

E. FUJIWARA, V. GRITSENKO, H. FUJIWARA, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI, “Magnetic Molecular Conductors Based on BETS Molecules and Divalent Magnetic Anions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Inorg. Chem.* **41**, 3230–3238 (2002).

H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, “An indication of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Bi-Functional Layered Organic Conductor, κ-(BETS)₂FeBr₄,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6816–6817 (2002).

B. ZHANG, H. TANAKA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Dual-Action Molecular Superconductors with Magnetic Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9982–9983 (2002).

H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “A Conducting Crystal Based on A Single-Component Paramagnetic Molecule, [Cu(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate),” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10002–10003 (2002).

E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, T. OTSUKA and A. KOBAYASHI, “A Series of Organic Conductors κ -(BETS)₂FeBr_xCl_{4-x} (0 < x < 4) Exhibiting Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Adv. Mater.* **14**, 1376–1379 (2002).

V. GRITSENKO, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Stable Molecular Metals Based on Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and Halogen Ions: κ -(BETS)₂X·C₂H₄(OH)₂ (X = Br, Cl),” *Synth. Met.* **128**, 273–278 (2002).

W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, A. HASEGAWA, T. MIYAMOTO and H. KOBAYASHI, “Syntheses, Structure and Physical Properties of Palladium Complexes with an Extended-TTF Dithiolate Ligand, Bis(di-n-propylthiotetrathiafulvalenedithiolato) palladate,” *Chem. Lett.* 936–937 (2002).

H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Novel π -Electron Donor for Magnetic Conductors Containing a PROXYL Radical,” *Chem. Lett.* 1048–1049 (2002).

M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Magnetic Field-Temperature Phase Diagram of the Quasi-two-Dimensional Organic Superconductor, λ -(BETS)₂GaCl₄ Studied via Thermal Conductivity,” *Phys. Rev. B* **66**, 134503-1–8 (2002).

A. BHATTACHARJEE, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI and M. SORAI, “AC Magnetic Susceptibility of the Assembled-Metal Complex {NBu₄[Fe^{II}Fe^{III}(ox)₃]}_∞ (Bu = n-C₄H₉, ox = oxalato),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2263–2267 (2002).

S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOSKII, W. BIEBERACHER, M. V. KARTSOVNIK, Z. I. NIZHANKOVSKII, N. D. KUSHCH, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “On the Possibility of Radical Decrease in the Strength of Many-body Interactions in the Organic Metal α -(BETS)₂KHg(SCN)₄,” *J. Exp. Theor. Phys.* **94**, 504–507 (2002).

B-2) 国際会議のプロシ - ディングス

J. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, H. AKUTSU, I. TAMURA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, “Development and physical properties of magnetic organic,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1235–1238 (2002).

I. TAMURA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “X-ray Diffraction Study of α -(BEDT-TTF)₂I₃ Single Crystal under High Pressure,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1255–1257 (2002).

H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, B. ZHANG, V. GRITSENKO, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, “Magnetic Organic Superconductors—Interplay of Conductivity and Magnetism,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 9–18 (2002).

A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, T. OTSUKA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Development of Single-component Molecular Metals with Extended TTF Ligands,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 19–28 (2002).

A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Molecular Metals and Superconductors based on Transition Metal Complexes with dmit or Extended-TTF Ligands,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 37–43 (2002).

H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, “Antiferromagnetic Organic Superconductors, BETS₂FeX₄ (X = Br, Cl),” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 139–144 (2002).

E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI, “New Organic Conductors Based on Tellurium-Containing Dobor Molecules,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 175–181 (2002).

M. TOKUMOTO, T. MIZUTANI, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DOROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA, “Effect of Uniaxial Pressure in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 227–232 (2002).

H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Synthesis, Structures and Physical Properties of the Cation Radical Salts Based on Tempo Radical Containong Electron Donors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 269–275 (2002).

B-3) 総説、著書

小林速男、小林昭子, 「分子性金属開発研究の最近の展開」, *電気化学 (Electrochemistry)* **70**, 287–291 (2002).

田中 寿、小林速男、小林昭子, 「単一種の分子からなる分子性金属結晶」, *応用物理* **71**, 1497–1501 (2002).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors (ConCOM2002), Shonan Village Center, Kanagawa (Japan), January 2002.

H. KOBAYASHI, “Development of New Types of Molecular Conductors—Design and Characterization of Single Component Molecular Metals and Magnetic Molecular Superconductors,” 2002 CERC-ERATO International Workshop on “Phase Control of Correlated Electron Systems,” Hawaii (U. S. A.), May 2002.

H. KOBAYASHI, “Interplay of Magnetism and Superconductivity in BETS Conductors,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002), Shanghai (China), June 2002.

H. KOBAYASHI, “Development and Electronic Properties of Magnetic Molecular Superconductors,” Gordon Research Conference on Electronic Processes in Organic Materials, Rhode Island (U. S. A.), July 2002.

H. FUJIWARA, “Bi-functional Properties of Magnetic Molecular Superconductors Based on BETS and FeX_4^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}$),” VIIIth International Conference on Molecule-Based Magnets, Valencia (Spain), October 2002.

小林速男, 「分子性金属の開発研究の最近の展開: 単一成分分子性金属と磁性有機超伝導体」, 東北大学多元研ミニワ - クシヨップ「有機伝導体の物性と構造」, 仙台, 2002年3月.

小林速男, 「新規な電子機能を持つ分子・分子物質の開発」, 分子スケ - ルナノサイエンス研究会, 岡崎, 2002年3月.

藤原秀紀, 「BETS系磁性超伝導体」, 東大物性研究所短期研究会, 柏, 2002年11月.

小林速男, 「協力的な機能を発揮する磁性伝導体」, 理化学研究所シンポジウム「モレキュラー・アンサンブル2002」, 和光, 2002年12月.

B-5) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

B-6) 学会及び社会的活動

学会誌編集委員

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、学術振興会等の役員等

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 (1999-2001).

科学技術振興事業団、戦略的創造研究推進事業「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」、「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」, 研究代表者, (2002-).

C) 研究活動の課題と展望

最近、分子デバイスの開発研究の分野では、極めて大きな関心を生んだFET技術を用いた有機分子物質の超伝導などの報告が、実は実験データの捏造によるものであったという異常事態が発生し、話題となっている。この事件は色々な教訓を含んでいる様に思われるが、ともあれ分子素子の研究を着実なものとするためには、一足飛びのアイデアではなく、研究の基礎となる分子物質の電子物性について着実な研究を積み重ね、十分な知識を蓄えることがその前提として不可欠である事を示しているように思われる。

私達は現在希釈冷凍機を導入し、極低温の伝導物性のより正確な評価を可能にしようとしている。来年度以降、分子性伝導体結晶の極低温の伝導物性を実施出来るものと考えている。これまで、殆どの分子性伝導体の研究はより電気を流す新しい系を見つけたいと言う単純な目的の下に展開されてきたが、今後は新しい観点の導入が不可欠であろう。例えば分子デバイスを実現するためには外場により伝導性を自由にスイッチング出来る分子性伝導体を実現することがその第一歩になるものと言われている。我々が最近見いだした磁性有機超伝導体のメタ磁性転移による超伝導スイッチング現象は、明瞭なスイッチング特性を示す有機分子性金属・超伝導体の最初の例と言うこともできる。スイッチング機能を持つ有機分子性金属・超伝導体の研究は、他に例が無いとはいえ、勿論、現状では実用には全く関係のない基礎的な段階のものであるが、分子物質の大きな特徴は、複数の機能の集積可能性(機能設計の可能性)にあることを考えると、今後、磁性伝導体、磁性誘電体などの多重機能を持つ分子物質の開発研究が重要となるものと考えられる。

有機物の半導体性が報告されてから半世紀を経て、分子性伝導体開発研究の長年の目標の一つであった単一分子だけで出来た金属結晶の開発が実現し、極く最近そのフェルミ面の存在の実験的証拠も見いだされつつあるが、その開発研究

の基礎となった分子設計の正しさを実証し、更に新しい分子物質、例えば単一分子で出来た超伝導体、高温に転移温度を持つ磁性金属、有機溶媒に対して溶解性を持つ分子性金属などの開発へと発展させることが次の課題となっている。また、単一分子金属結晶の研究では大きな結晶を成長させることが非常に難しく、そのために正確な物性評価が進まず、研究の迅速な進展を阻害している。このような困難を解決することは今後、単一分子性金属に限らず、新規な機能性分子物質の開発研究を広範囲に展開するためには極めて重要な鍵になるのではないかとされる。現在試運転を行っている微小結晶を対象とした新しいX線構造解析システムがこの様な事態のを緩和するために、有効性を発揮してくれる事を期待している。

3-6 相関領域研究系

相関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。キラル配位子を有するマンガンの2価イオンとヘキサシアノクロム3価イオンの自己集合組織化させることにより二および三次元の不斉構造を有するフェリ磁性体の構築に成功した。今後、これらの不斉磁性体の詳細な磁気測定、光学測定を行い、不斉磁気構造、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およびダイナミクスを示す。1次元および3次元錯体の磁気異方性、パルス磁場による磁化の経時変化の研究を行うことにより、詳細な磁気構造および磁区のダイナミクスを解析した。
- c) ペロブスカイト系遷移金属酸化物は、様々な次元性を持つ磁性体の構築が可能である。一次元、および二次元の磁性体では、鎖間または層間に有機分子または配位子をインターカレートすることができる。しかし一般に結晶性が悪く、単結晶を得ることが研究のネックになっていた。このような化合物の高温・高圧下での水熱合成により、比較的容易に単結晶を得ることを見いだした。この系において不飽和結合を有する有機分子を含む磁性体の構築研究を進めた。

B-1) 学術論文

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

S. HAYAMI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, Y. EINAGA, O. SATO and Y. MAEDA, "Pressure-Stabilized Low-Spin State for Binuclear Iron(III) Spin-Crossover Compounds," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2361–2368 (2001).

H. KUMAGAI, Y. OKA, M. AKITA-TANAKA and K. INOUE, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Two-Dimensional Nickel(II) Complex Containing Benzenhexacarboxylic Acid(mellitic acid)," *Inorg. Chem. Acta* **332**, 176–180 (2002).

- K. SUZUKI, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, “Pressure-Induced Metamagnetic Behavior in a Quasi-One-Dimensional Molecule-Based Ferrimagnet,” *Chem. Lett.* 316–317 (2002).
- H. KUMAGAI, K. INOUE and M. KURMOO**, “Self-Organized Metallo-Helicates and -Ladder with 2,2'-Biphenyl-dicarboxylate ($C_{14}H_8O_4$)²⁻: Synthesis, Crstal Structures, and Magnetic Properties,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1283–1289 (2002).
- K. KATOH, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, M. I. BARTASHEVICH, H. NAKANO and T. GOTO**, “Magnetic Properties of Organic Two-Leg Spin-Ladder Systems with $S = 1/2$ and $S = 1$,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1277–1280 (2002).
- 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).
- K. HINO, Y. INOKUCHI, K. KOSUGI, H. SEKIYA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and N. NISHI**, “Photochemical Generation of High Spin Clusters in Solution: (Cyclopentadienyl-Vanadium)_mO_n,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 1290–1293 (2002).
- M. INOKUCHI, K. SUZUKI, M. KINOSHITA, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE**, “Magnetic Properties of Cs and N(CH₃)₄ Salts of TCNQ,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 507–512 (2002).
- K. MUKAI, M. YANAGIMOTO, Y. SHIMOBÉ, K. KINDO and T. HAMAMOTO**, “High-Field Magnetization and Magnetic Susceptibility Studies of the Doping Effect of Nonmagnetic Impurities on the Organic Spin-Peierls System: *p*-CyDOV Radical Crystal,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 3687–3695 (2002).
- I. S. DUBENKO, I. YU. GAIDUKOVA, E. GRATZ, K. INOUE, A. S. MARKOSYAN and V. E. RODIMIN**, “Magnetic Instability of the Co Sublattice in the Ho_(1-x)Y_xCo₃ System,” *Physica B* **319**, 21–27 (2002).
- K. MUKAI, M. MATSUBARA, H. HISATOU, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and N. AZUMA**, “Anomalous Magnetic Behavior in Three Kinds of 3-(Aryl-substituted)-1,5-diphenylverdazyl Radical Crystals (*p*-FPDV, *p*-PyDV and *m*-PyDV) Induced by Frustrated Spin Interaction,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 8632–8638 (2002).
- H. KUMAGAI, Y. OKA, K. INOUE and M. KURMOO**, “Hydrothermal Synthesis, Structure and Magnetism of Square-Grid Cobalt(II)-Carboxylate Layered Compounds with and without Pillars,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3442–3446 (2002).
- H. KUMAGAI, M. OHBA, K. INOUE and H. OKAWA**, “Synthesis and Characterization of a Tetrahedral and Octahedral Cobalt(II) Alternate Chain Complex,” *Chem Lett.* 1006–1007 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- M. TANAKA, Y. HOSOKOSHI, A. S. MARKOSYAN, K. INOUE and H. IWAMURA**, “Metal(3d)-Organic(2p) -Hybrid Magnets Made of Mn(II) Ions with Tris(aminoxyl) Radicals (Rs) as Bridging Ligands. 2D Complexes [{Mn(hfac)₂}₃·R₂],” *Synth. Met.* **122**, 463–470 (2001).
- H. KUMAGAI, N. KYRITSAKAS, Y. OKA, K. INOUE and M. KURMOO**, “Hydrothermal Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of the Coordination Bonding Network Co^{II}(H₂O)₂carboxy-cinnamate,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 217–222 (2002).
- Y. OKA, H. KUMAGAI, K. INOUE and M. KURMOO**, “Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Two-Dimensional Cobalt (II) Complex Containing Cinnamate Anion,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 265–270 (2002).

K. SUZUKI, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE, “Pressure Effects on Molecular Magnets of Mn Complexes with Bisaminoxylbenzene Derivatives,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 247–252 (2002).

N. AZUMA, N. SENBA, K. OKUDA, K. OHARA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and K. MUKAI, “Synthesis and Magnetic Property of the Salts of Positively Charged Verdazyl Radicals and TCNQF₄⁻ Anion Radical,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 341–346 (2002).

B-4) 招待講演

井上克也, 「自己集合組織化を利用した分子磁性体の構築——一次元磁性体からキラル三次元磁性体まで——」, 第5回 ナノ領域分子集合体研究会, 名古屋, 2002年7月.

井上克也, 「キラル分子磁性の最近の話題」, 都立大理学部講演会, 八王子, 2002年7月.

井上克也, 今井宏之, 「キラル有機配位子を含むポリマー錯体によるキラル分子磁石の構築と物性」, 高分子学会シンポジウム, 北九州, 2002年10月.

井上克也, 「無機 - 有機ハイブリッドキラル分子フェリ磁性体の構造と磁性」, (社)日本応用磁気学会 第7回化合物新磁性材料専門研究会, 東京, 2002年12月.

井上克也, 「キラル分子磁性体の結晶構造——磁気相転移点近傍の構造——」, 日本結晶学会, 年会シンポジウム, 東京, 2002年12月.

K. INOUE and K. KIKUCHI, “Crystal Structure and Properties of 2-Dimensional Chiral Ferrimagnet,” International Conference on Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

K. INOUE, H. KUMAGAI, H. IMAI, K. KIKUCHI, M. OHBA and H. OKAWA, “Construction and Magnetic Properties of 1-D to 3-D Chiral magnets,” International Conference on Molecular Magnetism, Valencia (Spain), October 2002.

K. INOUE, “Structure and properties New Chiral magnets,” Seminar of CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza (Spain), October 2002.

K. INOUE, “Structure and magnetic properties of transparent chiral molecule-based ferri-magnets,” Seminar of AIST, Tsukuba, October 2002.

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

キラル磁性体は, スピン構造も不斉になる可能性がある. 今回得られた結晶について, ヘリカルスピンオーダーとコニカルスピンオーダーらしきものが観測されている. 今後, これらスピン構造を明らかにして行くと共に, 他の構築法の探索を進める. また, スピン - 軌道相互作用が大きな遷移金属イオンを用いたキラル磁性体の構築も行う.

分子クラスター研究部門（流動研究部門）

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) ゲル生成過程の研究
- b) ヒアルロン酸中の拡散のシミュレーション
- c) ベシクルの分裂過程のシミュレーション

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学ゲル生成に関してシンプルなモデルを使って機構を研究する。特に、分子内架橋を許す場合と許さない場合でのゲル生成の違いを研究した。
- b) 細胞外マトリクスは、組織の形態形成や修復、代謝に関係して重要な役割を果たす。細胞外マトリクスの1つの例としてヒアルロン酸に注目し、拡散現象のシミュレーションを行う。方法としてはBrownian dynamicsを用いる。ヒアルロン酸の網目の間を粒子が拡散する。温度が上げると拡散はヒアルロン酸の動きに阻害されて、拡散定数は温度の関数として単調増加しないことがわかる。粒子半径に対する依存性も求めた。粒子が通過する際のヒアルロン酸のモードを計算している。
- c) 生体内ではウイルス感染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、2001年は粗視化した両親媒性分子を用いた分子シミュレーションを使って、ベシクルの自発的な融合過程について研究した。2002年は球状粒子の吸着や力学的な力によるベシクルの分裂過程について研究した。どちらの分裂においても、融合で見られたstalk中間体が準安定状態として存在することが明らかとなった。また、粒子がstalk中間体に吸着すると膜融合を促進することがあることもわかった。

B-1) 学術論文

H. NOGUCHI and M. TAKASU, “Structural Changes of Pulled Vesicles: a Brownian Dynamics Simulation,” *Phys. Rev. E* **65**, 051907, 1–7 (2002).

H. NOGUCHI and M. TAKASU, “Adhesion of Nanoparticles to Vesicles: a Brownian Dynamics Simulation,” *Biophys. J.* **83**, 299–308 (2002).

B-3) 総説、著書

高須昌子、野坂誠, 「ゲル生成過程のモンテカルロシミュレーション」, *日本化学会情報化学部会誌* **20**, 86–87 (2002).

B-4) 招待講演

M. TAKASU and J. TOMITA, “Simulation of Diffusion in Extracellular Matrix,” Seminar at University of California, Berkeley, December 2002.

高須昌子,「高分子のシミュレーション」,JAIST-金沢大学研究プラザ第2回研究会,北陸先端大学,石川,2002年10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).

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 (2001.12-2003.11).

高分子学会計算機科学研究会 運営委員 (2002-2003).

その他の委員

NEDO技術委員 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

生体系に関するシミュレーションは今後大いに発展する分野であると考えられる。拡散現象や形態変化を中心に、今後も研究を進めて行きたい。

* 2002年4月1日金沢大学理学部助教授

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
- b) 液晶の高分解能 NMR 法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 前回報告した結果を *Journal Magnetic Resonance* 誌に投稿した。現在、文章のまずいところを書き直している。文献を調べて気づいた点は前回の報告で何度も引用した Lowe (NMR の大家) の論文の前に UC Berkley の大学院生が学位論文 (unpublished work) で発表していた点である。Lowe の論文にはまったく引用されていないが Stokes, Case, Allion & Wang の論文にはそう書かれている。たとえば published work の数は気に掛けるが学位論文の内容そのものは重視しないという点があるならばそれはその国の価値観や文化に基づいていると考えられる。
- b) 大学院生西山君の仕事であるが、コレステリック液晶については結局、研究終了せず、ネマティック液晶およびポリマーの仕事をもとめて学位を無事取得し同時に就職も決まった。最近郵送されてきた別刷りの内容を簡単に紹介する。ネマティック液晶のスペクトルは静磁場のもとで配向させて測定すると化学シフトのディレクター方向成分に対応する位置にピークを示す。オーダーパラメータを決めて分子の構造を議論するためには、各ピークを等方溶液のスペクトルのピークに対応付け、その差から化学シフトの異方性を求める必要がある。西山君の方法では 1 回の実験でそれが可能となった。ネマティック液晶をマジック角からずらした軸のまわりに回転させると、ディレクターが回転軸に垂直な方向をとる状態にすることができる。高速回転によりスペクトルは中心線のみを示しその位置は、シフトの等方値とスケールされた異方性を足し合わせたものになっている。180 度パルス回転を同期して加えることにより、試料回転によって平均化された異方性を復活させる。ただし時間領域の信号を FT して 1 軸性粉末パターンを観測するかわりに、Hankel 変換を行いある異方性の絶対値に対し単一のピークを持つスペクトルを観測した。2 次元の実験を行い、ひとつの軸には液晶スペクトルを他の軸には等方値のスペクトルが出るように表示させた。ただし異方性は絶対値のみしかわからないのでピークは二つ現れる。等方溶液あるいはマジック角回転スペクトルと比較することにより正しいピークを決め、異方性の符号を決定した。強磁場で生体高分子を配向させ、構造を決定しようという研究は国外でも Ad Bax や S. J. Opella 等の研究者によって推進されている。ただし、固体に近い状態では局所的な電場の効果で化学シフトはサイトごとの広がりを持つだろうから、あくまでも液晶状態が必要であろう。

B-1) 学術論文

Y. NISHIYAMA, A. KUBO and T. TERAOKA, “ ^{13}C NMR Spectral Assignments for Nematic Liquid Crystals by 2D Chemical Shift γ -Encoding NMR,” *J. Magn. Reson.* **158**, 60–64 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

メゾスコピック試料(半径10ナノメートルくらいの大きさのリングあるいはチューブ等)では化学シフトが磁場依存することが期待できる。金属のロッドやナノチューブ等でそのような現象が起きるか実験する。化学の言葉で説明すればリング電流が方向を反転させることがこの現象の本質である。この意味で有機物たとえばアニユレンを強磁場に入れたとき同じ現象がおきるかは興味深い。ただし600 Tくらいの磁場が必要である。伝送線プローブを組み込んだ極低温NMRプローブを製作する。低温で利用できる50オームの終端抵抗等を製作する必要がある。

* 2002年4月1日京都大学大学院理学研究科助手

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) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究

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：孤立分子、分子クラスター、凝縮分子の電子構造変化を追跡するために、希ガスマトリックス場における分子の環境効果の系統的研究をUVSORにおいて進めている。特に、環境効果が大きくなるにつれてイオン化しきいが安定化 (red shift) するとともに内殻励起・Rydberg励起状態は不安定化 (blue shift) する現象を明確に観測することに成功した。また、固体表面付近の分子は環境効果が少なく、固体バルク分子とは異なる電子構造を持つことを実験的に分離することに成功した (投稿準備中)。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究：イオウやリンの $2p$ 電子イオン化では1 eV程度の分裂幅で $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークにスピン軌道分裂する。その際、三つの $2p$ 軌道は化学結合の異方性 (分子場) で縮重が解けている。さらに、内殻励起では励起電子と $2p$ 電子の間の交換相互作用 (1重項, 3重項) も含めて考える必要があり、電子構造は非常に複雑となる。このような内殻励起状態を中間状態とする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の全体像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の全体像も観測できる。また、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一連の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の全体像が観測できる。さらに非共鳴発光過程を利用すれば2重項価電子イオン化状態の内、geradeかungeradeか一方の対称性だけ抽出することができる。このように主にUVSOR施設においてdarkな価電子励起状態の解明を目指して研究を進めている。

B-1) 学術論文

T. KINOSHITA, H. P. N. J. GUNASEKARA, Y. TAKATA, S. KIMURA, M. OKUNO, Y. HARUYAMA, N. KOSUGI, K. G. NATH, H. WADA, A. MITSUDA, M. SHIGA, T. OKUDA, A. HARASAWA, H. OGASAWARA and A. KOTANI, "Spectroscopy Studies of Temperature-Induced Valence Transition on $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ around Eu 3d-4f, 4d-4f and Ni 2p-3d Excitation Regions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 148-155 (2002).

A. Y. MATSUURA, T. OBAYASHI, H. KONDOH, T. OHTA, H. OJI, N. KOSUGI, K. SAYAMA and H. ARAKAWA, "Adsorption of Merocyanine Dye on Rutile $\text{TiO}_2(110)$," *Chem. Phys. Lett.* **360**, 133-138 (2002).

E. RÜHL, R. FLESCHE, W. TAPPE, D. NOBIKOV and N. KOSUGI, "Sulfur 1s Excitation of S_2 and S_8 : Core-Valence and Valence-Valence Exchange Interaction and Geometry-Specific Transitions," *J. Chem. Phys.* **116**, 3316-3322 (2002).

E. SHIGEMASA, T. GEJO, M. NAGASONO, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Double and Triple Excitations Near the K-Shell Ionization Threshold of N₂ Revealed by Symmetry-Resolved Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (2002).

B-3) 総説、著書

N. KOSUGI, “Molecular Inner-shell Spectroscopy: Polarization Dependence and Characterization of Unoccupied States,” *Chemical Applications of Synchrotron Radiation: Dynamics and VUV spectroscopy*, T.-K. Sham, Ed., World Scientific, Chapter 5, 228–284 (2002).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Exchange Interaction in Core Excitation of Some Simple Molecules,” International Workshop on Dynamics in Core-Excited Molecules, Higashi-Hiroshima, August 2002.

T. HATSUI, “Spin-forbidden Shake-up States in the Valence Ionization of Sulfur-containing Molecules,” International Workshop on Photoionization, SPring-8, August 2002.

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, 2002-2003).

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).

ICESS-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2002-2003).

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, 2002-2003).

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, 2002-).

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).

XAFS-XII X線吸収微細構造国際会議国際諮問委員 (2002-2003).

SRSM-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 (2002).

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).

日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).
XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001, 2002).
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、学術振興会等の役割等

高エネルギー加速器研究機構運営協議会委員 (2001-).
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議会委員 (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員 (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).
日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002-).
極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).
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研究施設評価分科会委員 (2001-2002).
SPRING-8 ビームライン(BL01B1)評価委員会委員 (2002).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 物理化学特論Ⅳ(集中講義), 「内殻励起・脱励起ダイナミクス」, 2002年12月.

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。第一フェーズ約7年間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ることができた。ただし、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、3年前より一新されたメンバーによって始めた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・励起状態を研究することとした。この種の研究では、共鳴効果による二次光学過程が利用できるため内殻励起状態の広い寿命幅に依らない分光が可能であり、高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。幸い平成14年度には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に着手できた。平成15年度後半には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) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種の研究
- 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) 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
- 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) 水和電子の電子吸収に共鳴させてラマンスペクトルを測定すると電子周りの局所水和構造の振動スペクトルが測定できることをわれわれは初めて見だし報告した。さらに、観測された溶媒和水分子のOH伸縮振動とOH変角振動のラマン強度の励起波長依存性を調べ、この共鳴効果が溶媒和電子の $s \rightarrow p$ 遷移にもとづく共鳴であることを明らかにした。また、偏光測定を行い、溶媒和した水分子のラマン線の偏光解消度がゼロでないことを見いだした。これは共鳴する溶媒和電子の p 状態の3つの副準位(p_x, p_y, p_z)がラマン光学過程の時間スケール(2~3 fs)では等価でなく、縮重していないことを意味している。長く理論的に予想されながらも実験的には確認されていなかった p 状態の非縮重性を示す初めてのデータを得た。
- b) 蛍光顕微鏡による細胞構造の研究において最も重要なプローブタンパクである、緑蛍光タンパク(Green Fluorescent Protein, GFP)の発色団分子の超高速緩和ダイナミクスを研究した。この発色団分子は、タンパク中では高い収率で蛍光を発するが、溶液中では蛍光収率がきわめて低く、高速の無輻射緩和過程が存在することが示唆されている。中性型、アニオン型の両方について蛍光ダイナミクスをフェムト秒時間分解測定したところ、いずれにおいても、数ピコ秒以内で非単一指数関数的減衰する蛍光時間挙動が観測された。またこの減衰の速度は溶媒粘度に対して極めてわずかな依存性しか示さないことがわかった。これらを、hula-twist型の異性化と分子内振動再分配による緩和モデルによって議論した。
- c1) 非同軸光パラメトリック増幅(NOPA)を用いた超高時間分解2色波長可変ポンプ・プローブ分光によって、超高速反応する電子励起状態分子の振動コヒーレンス(核波束運動)の観測を行った。分子内プロトン移動する10-ヒドロキシベンゾキノリン分子では、反応後の互変異性体からの誘導放出信号に振動コヒーレンスが観測され、この超高速プロトン移動反応はコヒーレンスを保つたまま進行することが明らかになった。さらに汎関数法による理論計算の結果をもとに、観測された振動コヒーレンスの振動の帰属をおこなった。
- c2) われわれが開発した時間領域時間分解ラマン分光法(TR-ISRS分光)を用いて、1,1'-ビナフチルの電子励起状態における構造緩和の研究を行った。光励起後200 psにラマン測定を時間領域で行い、電子励起一重項状態の低波数(テラヘルツ)領域のラマンスペクトルを得た。結晶の低波数ラマンスペクトルとの比較から、光励起直後に起こる過渡吸収の大きな変化は、 S_1 状態の2つのナフチル環の二面角変化に起因するものであると結論した。
- d) 共焦点顕微鏡とフェムト秒時間分解蛍光分光法を組み合わせ、サブミクロンの空間分解能とフェムト秒の時間分解能を有するフェムト秒時間分解蛍光顕微鏡を初めて実現した。

B-1) 学術論文

- M. MIZUNO and T. TAHARA**, “Observation of Resonance Hyper-Raman Scattering from *all-trans* Retinal,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 3599–3604 (2002).
- T. FUJINO, S. Yu ARZHANTSEV and T. TAHARA**, “Femtosecond/picosecond Time-Resolved Spectroscopy of *trans*-Azobenzene: Isomerization Mechanism following $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ Photoexcitation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1031–1040 (2002).
- D. MANDAL, T. TAHARA, N. W. WEBBER and S. R. MEECH**, “Ultrafast Fluorescence of the Chromophore of the Green Fluorescent Protein in Alcohol Solutions,” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 495–501 (2002).
- D. MANDAL, S. SOHBAN, T. TAHARA and K. BHATTACHARYA**, “Femtosecond Study of Solvation Dynamics of DCM in Micelles,” *Chem. Phys. Lett.* **359**, 77–82 (2002).
- S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and T. TAHARA**, “Excited-State Vibrational Coherence of Solution-Phase Molecules Observed in the Third-Order Optical Process using Extremely Short Pulses,” *RIKEN REVIEW* **49**, 28–32 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. TAHARA, S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and S. MATSUO**, “Coherence, Relaxation and Reaction of Solution-Phase Molecules Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy: Vibrational Coherence Observed in the Third-Order Optical Process,” Proceedings of SPIE Vol. 4752 “ICONO 2001: Ultrafast Phenomena and Strong Laser Fields,” 4752-10 (2002).

B-4) 招待講演

- T. TAHARA**, “Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons,” Gordon Conference on “Radiation Chemistry,” Waterville, Maine (U. S. A.), June 2002.
- T. TAHARA**, “Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water,” NIST, Gaithersburg (U. S. A.), July 2002.
- T. TAHARA**, “Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water,” Joint German-Japanese seminar “Dynamics of elementary excitations in condensed molecular systems and at interfaces,” Hayama (Japan), September 2002.
- 田原太平, 「凝縮相分子のフェムト秒光化学ダイナミクスとコヒーレンス」, レーザー学会学術講演会第22回年次大会, 大阪, 2002年1月.
- 田原太平, 「凝縮相励起状態分子の振動コヒーレンスの実時間観測」, 日本化学会春季年会特別企画「フェムト秒ダイナミクスと量子制御」, 東京, 2002年3月.
- 田原太平, 「凝縮相分子の超高速反応と振動コヒーレンス」, 理研シンポジウム第4回コヒーレント科学「凝縮系のコヒーレンス」, 和光, 2002年4月.
- 田原太平, 「時間分解分光と凝縮相ダイナミクス」, 2002年分子構造総合討論会, 神戸, 2002年10月.
- 田原太平, 「極性溶媒中の分子ダイナミクス: 時間分解分光による研究」, 科学研究費補助金基盤研究(C)企画調査「イオン液体の化学」, 2002年11月.
- 田原太平, 「フェムト秒蛍光分光による超高速分子ダイナミクスの観測とその微小空間への展開」, 理研シンポジウム第1回モレキュラーアンサンブル, 和光, 2002年12月.
- 田原太平, 「ピコ秒・フェムト秒領域の凝縮相分子ダイナミクス」, 分光学会顕微分光部会「非線形顕微分光法の生物学への応用」, 東京, 2002年12月.

竹内佐年,「反応する電子励起状態分子の極限高速吸収分光～10 fsパルスをもちいたコヒーレント核運動の実時間観測～」, 東京大学物性研究所先端分光部門セミナー, 柏, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1995).

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).

分子科学研究会幹事 (2002-).

分子総合討論会運営委員会委員 (2002-).

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

理化学研究所主任研究員併任, 2001年4月1日-2002年3月31日.

C) 研究活動の課題と展望

極限的分子分光実験により、凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態・振動状態、周辺場の応答、あるいはそれらの背景にあるエネルギーの揺動と散逸を総合的に理解しなければならない。これを念頭におき、様々な線形・非線形分光手法を駆使し、また独自の方法論を開発し、個々の問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究をすすめる。超高速分光法をベースとして、今後さらに、極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御、分子の電子状態および振動状態に対するフェムト～ミリ秒時間分解分光による生体系を含む凝縮相複雑系のダイナミクスの解明、時間分解線形 / 非線形分光による界面をはじめとする不均一複雑系の極微ダイナミクスの研究、の3つを中心に研究を展開する。

* 2002年4月1日理化学研究所分子分光研究室主任研究員

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) 放射光エッチングによるSi表面の微細加工とその表面への生体機能性物質の集積による生命機能の発現
- b) 放射光励起反応によるナノ構造形成とSTMによる評価
- c) 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開拓と応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングによりSi基板表面に微細加工をほどこし、そこに脂質二重膜/チャンネルタンパク質の人工細胞膜構造を、分子構造のわかった化合物から自己組織化反応を利用して形成し、生命機能(イオンチャンネル特性)の発現、言い換えれば、「プロテントランジスタ」の創成をめざす。また、これらバイオ素子とSi-MOSトランジスタとの高次集積回路の創成をめざす。平成14年度は、パターン化したCo薄膜をエッチングマスクとする放射光エッチングと各種の鎖状アルキル分子のSiやSiO₂表面での自己組織化反応を利用し、Si表面を領域選択的に異なる種類の自己組織誘起単分子膜を形成することに成功した。また、LB膜堆積法により脂質単分子膜を固体表面に形成しAFMにより構造を解析し固体表面の特性(親水性、疎水性)と膜の構造との関係を調べた。
- b) 放射光エッチング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膜などの自己組織化反応を調べる。また、エッチング反応の励起エネルギー依存性を調べるためアンジュレータビームラインの建設と、放射光をSTM探針下に照射できる超高真空STM装置を製作し、エネルギー可変の放射光ビームにより誘起したエッチング反応をSTMによりその場観察を行う。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14年度はアンジュレータビームラインを設計し、さらにSTM装置を立ち上げた(Si(111)の原子像を確認)。
- c) 半導体表面反応のその場観察手法として、埋め込み金属層(BML)基板による赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)の開拓と応用の研究を進めている。特に平成13年度からはウエハーボンディング法によるBML基板の新しい製法を進めているが、平成14年度は研究担当者である総研大生(D2)山村周作氏の画期的とも言える発明により、活性層である最上層Si単結晶の表面だけでなくSiと埋め込み金属層との界面の両方とも原子レベルで平坦なBML基板の製作に成功した。従来のイオン注入法により製作したBML基板では界面だけでなく表面もイオン注入損傷の影響で平坦にすることが困難であったことを考えると画期的な改良と言える。また、応用面でも、13年度のSiバルクの水素原子の検出に引き続き、14年度は同じ研究者である総研大生(D3)汪志宏氏の努力により、Siバックボンドにそれぞれ0個、1個、2個の酸素が入った単独SiH₂と隣接SiH₂(SiH₂二つが隣接)からなる、これまで全く観測されていなかった三対の二重項ピークを発見した。これらは遷移モーメントが表面に垂直なため従来の検出方法では検出出来ず、BML-IRRASによって初めて検出されたもので、BML-IRRASでなくては測定できない領域の存在することを明確に実証した。また、これらのピークの発見によりSiの酸化機構にこれまで知られていないメカニズムの存在することがわかった。

B-1) 学術論文

- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI, N. YABUMOTO and T. URISU, "IR Line Width Broadening at Nearly Ideal H-Termination Region on Si(100)-(2×1) Surfaces," *Surf. Sci.* **502-503**, 86–90 (2002).
- Z. -H. WANG, H. NODA, Y. NONOGAKI, N. YABUMOTO and T. URISU, "Hydrogen Diffusion and Chemical Reactivity with Water on Nearly Ideally H-Terminated Si(100) Surface," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4275–4278 (2002).
- S. MORE, H. GRAAF, M. BAUNE, C. WANG and T. URISU, "Influence of Substrate Roughness on the Formation of Aliphatic Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Silicon(100)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4390 (2002).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, M. KOBAYASHI, Y. KAMBE, Y. RIKIISHI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and A. FUJIWARA, "Structure and Physical Properties of $\text{Cs}^{3+}_\alpha \text{C}_{60}$ ($\alpha = 0.0\text{--}1.0$) under Ambient and High Pressures," *Phys. Rev. B* **65**, 235425 (2002).
- Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, T. KANBARA, S. FUJIKI, K. SHIBATA, Y. HARUYAMA, T. HOSOKAWA, Y. RIKIISHI and S. KASHINO, "Pressure and Temperature Dependences of the Structural Properties of Dy@C-82 Isomer I," *Phys. Rev. B* **65**, 073405 (2002).
- B. G. MSHRA and G. RANGA RAO, "Promoting Effect of CeO_2 on Cyclohexanol Conversion over $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ Mixed Oxide Catalysts Prepared by Amorphous Citrate Process," *Bull. Mater. Sci.* **25**, 155 (2002).
- G. RANGA RAO and B. G. MISHRA, "Mixed Al/Ce Oxide Pillaring of Montmorillonite: XRD and UV-VIS Diffuse Reflectance Study," *React. Kin. Catal. Lett.* **75**, 251 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- C. WANG, M. RAHMAN and T. URISU, "Synchrotron radiation stimulated etching SiO_2 thin films with a Co contact mask for the area-selective deposition of self-assembled monolayer," 2002 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, November 6-8, (2002).

B-4) 招待講演

- 宇理須恒雄,「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」, 科学技術交流財団研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年3月.
- 宇理須恒雄,「放射光エッチングによるSi表面の微細加工と生体機能性物質の集積」, コンボン研究所講演会, 2002年3月.
- 宇理須恒雄,「タンパク質トランジスタとシリコン電子回路の集積をめざして」, 学術創成研究報告会——生命科学と物質科学の統合をめざして——, 岡崎コンファレンスセンター, 2002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).

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).

日本原子力研究所研究評価委員会, 光科学研究専門部会専門委員 (2002年11月1日-2003年3月31日).

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).

レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).

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).

C) 研究活動の課題と展望

基本的には昨年度の分子研リポートの本節の記述とそれほど変わらない。ただし、この1年間の進展を反映し、(課題)がより明白になった。この点について、以下に述べる。

課題:パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが、その測定系は高度な除震設備とファラデーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して、我々を含む生き物においてはそのようなものがいっさい装備されていないにもかかわらず、振動や電気誘導雑音の影響を全く受けないで、生命機能維持に必要な信号伝達が常時行われている。この違いはなぜか? この素朴な疑問について私は、生物においては、信号伝達を電気信号と化学物質信号とを交互に組み合わせて伝達しかつ、それぞれがナノレベルの微小素子あるいは回路となっており、全体がそれらの高度な集積体として機能を発現していることにより、外部擾乱に強いシステムとなっているものと考え。私はこのような集積構造自体、およびこのようなものを人工的に作るのに(自分の専門である)放射光エッチングとシリコンの素材としての長所が役立つことに興味を持ち、細胞膜構造を、分子構造の明確な化学物質を素材として、微細加工をほどこしたシリコン表面に自己組織反応により形成し、この集積体の構造と物性を解明するとともに、生命機能を発現させることをめざす。構造や物性の解明においてはAFM、STM、我々が開発した新赤外反射吸収分光BML-IRRAS、近接場顕微鏡、ナノ加工、分子動力学計算など分子科学の最先端的手法を適用し、表面化学の新分野開拓と位置づけて研究を進める。

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) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- b) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- c) 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
- d) 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
- e) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。また、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。具体的には可視又は近赤外レーザーで生成する振動励起した水分子に放射光(20-1000 eV)を照射して、振動基底分子の放射光解離とは全く異なる反応分岐比や分解確率を得るという実験を開始している。
- b) 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、フラーレンや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。特に、遷移金属原子の4d電子励起軟X線巨大共鳴が、炭素ケージの中でどのような影響を受けるかに興味を持っている。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、CO₂、SO₂、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、C₂H₂、OCS、SO₂、CS₂、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H₂O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。
- d) 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。

- e) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(≒始状態)を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる(≒終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。このテーマに関連して、円錐型の高効率角度分解電子エネルギーアナライザーを設計・製作し、感度や各種分解能などの性能を評価した(特許出願中)。

B-1) 学術論文

- S. MIYAKE, I. SHIMIZU, R. MANORY, T. MORI and G. KIMMEL**, “Structural Modifications of Hafnium Oxide Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition under High Energy Oxygen Irradiation,” *Surf. Coat. Technol.* **146-147**, 237 (2001).
- S. SAKABE, K. NISHIHARA, N. NAKASHIMA, J. KOU, S. SHIMIZU, V. ZHAKHOVSKII, H. AMITANI and F. SATO**, “The Interactions of Ultra-Short High-Intensity Laser Pulses with Large Molecules and Clusters: Experimental and Computational Studies,” *Phys. Plasmas* **8**, 2517 (2001).
- K. IWASAKI and K. MITSUKE**, “Development of a Conical Energy Analyzer for Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy,” *Surf. Rev. Lett.* **9**, 583 (2002).
- H. NAKANO, T. MORI, T. HORIKUBI and N. KAMEGASHIRA**, “Structural Analysis of a New Layered Compound: $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{MnO}_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1576 (2002).
- T. MORI, N. KAMEGASHIRA, K. AOKI, T. SHISHIDO and T. FUKUDA**, “Crystal Growth and Crystal Structures of the LnMnO_3 Perovskites: $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu and Gd}$,” *Mater. Lett.* **54**, 238 (2002).
- R. MANORY, T. MORI, I. SHIMIZU, S. MIYAKE and G. KIMMEL**, “Growth and Structure Control of HfO_{2-x} Films with Cubic and Tetragonal Structures Obtained by Ion Beam Assisted Deposition,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **20**, 549 (2002).
- K. MITSUKE**, “UV and Visible Dispersed Spectroscopy for the Photofragments Produced from H_2O in the Extreme Ultraviolet,” *J. Chem. Phys.* **117**, 8334 (2002).
- M. ONO and K. MITSUKE**, “Anisotropy of Fragment Ions from SF_6 by Photoexcitation between 23 and 210 eV,” *Chem. Phys. Lett.* **366**, 595 (2002).

B-4) 招待講演

- 見附孝一郎,「水の解離性サテライト状態とその崩壊過程」, 分子研研究会「原子分子の価電子素過程ダイナミクス」, 分子科学研究所, 岡崎, 2002年2月.
- 見附孝一郎,「極紫外原子分子分光」, 物性研究所研究会「極紫外・軟X線高輝度光源実現に向けて」, 物性研究所, 柏, 2002年2月.
- 見附孝一郎,「高感度蛍光分光法による真空紫外光解離機構の研究」, 日本化学会第81春季年会, BCSJ賞受賞講演, 早稲田大学, 東京, 2002年3月.
- 見附孝一郎,「極端紫外域の分子動力学と反応制御——大強度アンジュレータの利用研究」, フォトンファクトリー研究会「VUV領域放射光を用いた物性基礎研究の最前線」, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2002年5月.
- 見附孝一郎,「放射光を利用した価電子領域のダイナミクス研究」, 広島大学理学部化学教室講演会, 東広島, 2002年7月.

K. MITSUKE, "Photoion yield spectrum of C₆₀ in the region of 23–210 eV," IMS Research symposium on Current Status and Future Prospect of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions, Okazaki, July 2002.

江潤卿,「フラーレンの光吸収測定と光電子分光」, 物性研究所ワークショップ「VUV・SX原子分子科学・生命科学の展望」, 柏, 2002年9月.

見附孝一郎,「フェムト秒パルス放射光源の開発と新しいサイエンスの展開」, フォトンファクトリー将来計画に関する研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2002年10月.

K. MITSUKE, "Development and recent results of synchrotron radiation and laser two-color experiments," The 8th User's Meeting of the Synchrotron Radiation Research Center (SRRC), Hsinchu (Taiwan), October 2002.

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 (1998-).

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事 (1999-2002).

All Japan高輝度光源利用計画作業委員 (2002-).

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.

広島大学大学院理学系研究科集中講義, 2002年7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、振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御、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、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の3つが挙げられる。

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、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) 新規不斉触媒の開発
- b) 錯体触媒の固定化と新機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近数年間で確立しつつある両親媒性高分子担持遷移金属錯体による水中触媒反応をさらに展開し、ロジウム触媒ヒドロホルミル化、ロジウム触媒アルキン環化三量化、ロジウム触媒ボロン酸マイケル付加、パラジウム触媒ヘック反応、High-Throughput 鈴木 - 宮浦反応、パラジウム触媒菌頭反応などの完全水系メディア中での実施に成功した。
- b) 独自に見いだした有効な新規キラル素子である pyrrolo[1,2-c]imidazolone 骨格を母核とした光学活性ホスフィン配位子を開発してきた。同配位子パラジウム錯体触媒による不斉環状アリルエステル置換反応において、炭素求核剤、窒素求核剤、酸素求核剤の高立体選択的置換を確立した。
- c) 両親媒性ゲル内に遷移金属ナノ粒子を分散固定化し、その触媒機能を探索した。パラジウムナノ粒子触媒を利用した水中でのアルコール類酸素酸化を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCHE and Y. UOZUMI, “Polymer-Supported 2,2'-Bis(oxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyls (boxax): Immobilized Chiral Ligands for Asymmetric Wacker-Type Cyclization,” *Synlett* 2049–2053 (2002).

Y. UOZUMI and T. KIMURA, “Heck Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *Synlett* 2045–2048 (2002).

K. SHIBATOMI and Y. UOZUMI, “New Homochiral Phosphine Ligands Having a Hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolone Backbone: Preparation and Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Cycloalkenyl Carbonates,” *Tetrahedron: Asymmetry* **13**, 1769 (2002).

Y. UOZUMI and Y. NAKAI, “An Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst for High-Throughput Cross-Coupling in Water,” *Org. Lett.* **4**, 2997–3000 (2002).

Y. UOZUMI and M. NAKAZONO, “Amphiphilic Resin-Supported Rhodium-Phosphine Catalysts for C–C Bond Forming Reactions in Water,” *Adv. Synth. Catal.* **344**, 274–277 (2002).

S. NAGAI, S. TAKEMOTO, T. UEDA, K. MIZUTANI, Y. UOZUMI and H. TOKUDA, “Studies on the Chemical Transformations of Rotenoids. 6 Synthesis and Antitumor-Promoting Activity of [1]Benzofuro[2,3-*d*]pyridazines Fused with 1,2,4-Triazole, 1,2,4-Triazine and 1,2,4-Triazepine,” *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 1097–1101 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” in *Polymers and Organic Chemistry*, Division of polymer chemistry, inc. (American Chemical Society) and International Union of Pure and Applied Chemistry, La Jolla CA USA: UCSD, Abs No.11 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **60**, 1063–1068 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発研究を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water,” in *My Favorite Organic Synthesis* The Society of Synthetic Organic Chemistry; Japan, 242–243 (2002).

Y. UOZUMI, M. KAWATSURA and T. HAYASHI, “(R)-2-DIPHENYLPHOSPHINO-2'-METHOXY-1,1'-BINAPHTHYL,” *WILEY ORGANIC SYNTHESSES* **78**, 1–13 (2002).

魚住泰広, 「固相担持遷移金属錯体を利用した水系メディア中でのファインプロセス」, *RITE NOW* (財) 地球環境産業技術研究機構, **43**, 13 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

魚住泰広, 「ハイスループット合成を目指したパラジウム触媒固相合成」, *コンビナトリアルサイエンスの新展開* **5**, 55–72 (2002).

Y. UOZUMI and T. HAYASHI, “Solid-phase Palladium Catalysis for High-throughput Organic Synthesis,” in *Combinatorial Chemistry-A Practical Handbook*, R. Hanko, P. Göllitz, K. C. Nicolaou, Eds., Wiley-VCH; Weinheim, Germany (2002).

B-4) 招待講演

魚住泰広「水中でのパラジウム触媒反応」(社)有機合成化学会 有機化学合成化学協会東海支部総合講演会, 長野, 2002年9月.

魚住泰広「新機能触媒へのコンビナトリアル・アプローチ——水中機能性不斉触媒を目指して——」日本化学会・触媒学会 第90回触媒討論会, 浜松 2002年9月.

魚住泰広「水中機能性固定化不斉触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」日本化学会 第82秋季年会, 大阪 2002年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員(2002-).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事(1998-).

有機合成化学協会支部幹事(1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員(2000-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員(1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員(2002-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員(2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹(2002-).

Tetrahedron Asymmetry誌アドバイザーボード(2002-).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

北海道大学理学部特別講義.

静岡大学, 非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

水中錯体触媒は極めて順調に展開しつつあり, 完成度を高める段階にある。立体選択的触媒の開発では新規キラル素子であるpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格の新たな利用として同骨格を配位部位とするPincer型錯体の創製に取り組みつつある。ナノ粒子触媒の開発研究はまだその緒に就いたばかりの段階だが, 順調なスタートを切れた。さらに各種の遷移金属への同概念の適用および複合金属粒子創製への展開が課題となる。研究費の獲得も順調であり, また大学院生および博士研究員も順調に加入・転出しその回転や風通しは良い。研究に直結しない(間接的にはつながる)雑用の多さによって平均的就業時間が16時間/日であり体力的に対応できうる限界であることが大きな問題である。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- 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
- 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

- 二酸化炭素由来の金属 - カルボニル結合を切断 (一酸化炭素発生) させることなく、還元的に活性化させる方法論の確立により、CO₂由来の金属 - CO錯体と求電子試薬との反応が可能となった。その結果、アルキル化剤存在下でのCO₂還元では触媒的にケトンが生成することを見出した。
- プロトン濃度に依存したアコ - ヒドロキソ - オキソ - 金属錯体の酸 - 塩基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、オキシラジカルを配位子とする金属錯体の生成に成功した。また、錯体の酸化還元が溶液のプロトン濃度変化で制御しうることから、イオン交換膜で仕切った二つの溶液のプロトン濃度を制御することで酸化体と還元体を形成させ、外部回路を通じて金属錯体の酸化還元反応をおこすことで、中和反応で発生する自由エネルギー (中和熱) を直接、電流として取り出すことに初めて成功した。
- 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

K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA and K. TANAKA, "Ruthenium PxyI Radical Complex Containing o-Quinone Ligand Detected by ESR Measurements of Spin Trapping Technique," *Chem. Lett.* 868-869 (2002).

K. SHIREN and K. TANAKA, "Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo-Chromium Complexes," *Inorg. Chem.* **41**, 5912-5917 (2002).

K. TANAKA and D. OYAMA, "Multi-Electron Reduction of CO₂ via Ru-CO₂, -C(O)OH, -CO, -CHO and -CH₂OH Species," *Coord. Chem. Rev.* **226**, 211-218 (2002).

T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 2469 (2002).

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、学術振興会等の役割等

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).

社団法人近畿化学協会評議員 (1999-2000).

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, 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.

名古屋大学工学研究科, 2001年.

静岡大学理学研究科, 2002年.

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属上での一酸化炭素と求核試薬との反応は有機合成の最も重要な素反応の一つである。二酸化炭素は金属 - η^1 - CO₂錯体を形成させると速やかに金属 - CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属 - CO結合の還元的開裂が起こりCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためにはCO₂由来の金属 - CO結合を開裂させることなく求電子試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属 - CO結合に架橋させることで金属 - CO結合の還元的開裂の抑制とカルボニル基の還元的活性化が可能となる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の多電子還元反応は、貯蔵困難な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オキソラジカル配位子を有する金属錯体の生成が可能となる。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ならびに酸化型オキソ金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化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:キレート型のシリルチオーラート配位子をもつ遷移金属錯体の合成を行った。シリルチオーラート錯体は反応性の高いケイ素 - 硫黄結合を持つために、熱的に不安定等の問題があり取扱いが非常に困難であった。配位子のキレート効果によるシリルチオーラート錯体の安定化を目的にキレート型シリルチオーラート配位子を開発し、遷移金属錯体を合成した。得られたキレート型シリルチオーラート錯体は単座型シリルチオーラート錯体よりも熱的な安定性が向上しており、取り扱いが容易であることを明らかにした。現在、これらキレート型シリルチオーラート錯体を用いた混合金属カルコゲニドクラスターの合成を検討している。
- b) 金属錯体による小分子活性化:フェノールおよびチオフェノールを骨格にもつ多座配位子を補助配位子として用いて、前周期遷移金属を中心に錯体合成を行い、小分子との反応を検討した。特に、低原子価ニオブ錯体が窒素分子と反応し、ニトリド錯体が生成することを前年度に見い出したので、その中間体の単離に取り組んだ。その結果、3価から5価までのニオブ錯体を合成することに成功した。これらの化合物はニオブ錯体を用いた窒素分子活性化の反応機構を理解する上で重要な化合物である。また、嵩高いチオフェノールを配位子に用いて、配位不飽和なチオーラート金属錯体の合成を行い、特異な構造をもつ金属錯体の単離に成功した。これらの化合物の反応性に興味を持たれる。
- c) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究:フェニレン基をスペーサーに用いた多座フェノキシド配位子および *trans*-1,2-シクロヘキシル基をスペーサーに用いたビス(アミジナート)配位子を用いて金属錯体を合成した。前者の多座フェノキシド配位子を用いた金属錯体では、中心金属の酸化数および金属に配位する分子により、生成する多核錯体に含まれる金属の数、分子の形状が大きく変化することを明らかにした。一方、ビス(アミジナート)配位子は2核錯体を与える。配位子は *trans*-1,2-シクロヘキシル骨格をもつが、中心金属と配位子の組み合わせにより、ラセミ体および光学活性体の合成が可能であることを見い出した。

B-1) 学術論文

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Binuclear Iron(II) Complex from a Linked-bis(amidinate) Ligand: Synthesis and its Reaction with Carbon Monoxide," *Chem. Commun.* 958–959 (2002).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Palladium Dimethylsilanedithiolato Complex: a Precursor for Ti–Pd and Ti–Pd₂ Heterometallic Complexes," *Chem. Commun.* 988–989 (2002).

- T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and M. SAKAI**, “Synthesis and Structures of Ti(III) and Ti(IV) Complexes Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2536–2540 (2002).
- J. -P. LANG, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, “Reactions of Tetrathiotungstate and Tetrathiomolybdate with Substituted Haloalkanes,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2573–2580 (2002).
- H. KAWAGUCHI and T. MATSUO**, “Dinitrogen-Bond Cleavage in a Niobium Complex Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2792–2794 (2002).
- Y. ARIKAWA, H. KAWAGUCHI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI**, “Trithiotungsten(VI) Complexes Having Phosphine-Thiolate Hybrid Ligands: Synthesis and Cluster Forming Reactions with CuBr, FeCl₂, and [Fe(CH₃CN)₆](ClO₄)₂,” *Inorg. Chem.* **41**, 513–520 (2002).
- M. HONG, R. CAO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, “Synthesis and Reactions of Group 6 Metal Half-Sandwich Complexes of 2,2-Dicyanoethylene-1,1-dichalcogenolates [(Cp*)M{E₂C=C(CN)₂}₂][−] (M = Mo, W; E = S, Se),” *Inorg. Chem.* **41**, 4824–4833 (2002).
- T. KOMURO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, “Synthesis and Reactions of Triphenylsilanethiolato Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II),” *Inorg. Chem.* **41**, 5083–5090 (2002).
- T. MATSUO and H. KAWAGUCHI**, “Synthesis and Structures of Niobium(V) Complexes Stabilized by Linear-Linked Aryloxy Trimers,” *Inorg. Chem.* **41**, 6090–6098 (2002).

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-).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科, 「配位化学」, 2002年5月, 6月.

C) 研究活動の課題と展望

課題(a)では金属カルコゲニドクラスター化合物の合理的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。現在, 硫黄 - ケイ素結合をもつ金属錯体の合成を中心に研究を進めている。今後, 他のカルコゲンであるセレン, テルルを含む化合物への展開を考えている。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。現在, 前周期遷移金属を用いているが, 後周期遷移金属へと対象を広げていく予定である。

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す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

- Z. LIU, K. SHIMAMURA, T. FUKUDA, T. KOZEKI, Y. SUZUKI and N. SARUKURA**, “High-Energy Pulse Generation from Solid-State Ultraviolet Lasers Using Large Ce:fluoride Crystals,” *Opt. Mater.* **19**, 123–128 (2002).
- K. SHIMAMURA, H. SATO, A. BENSALAH, H. MACHIDA, N. SARUKURA and T. FUKUDA**, “Growth of Ce-Doped Colquiriite- and Scheelite-Single Crystals for UV Laser Applications,” *Opt. Mater.* **19**, 109–116 (2002).
- K. KAWAMURA, N. ITO, N. SARUKURA, M. HIRANO and H. HOSONO**, “New Adjustment Technique for Time Coincidence of Femtosecond Laser Pulses Using Third Harmonic Generation in Air and Its Application to Holograph Encoding System,” *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1711–1714 (2002).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, S. ONO, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Hybrid Time-Resolved Spectroscopic System for Evaluating Laser Material Using a Table-Top-Sized, Low-Jitter, 3-MeV Picosecond Electron-Beam Source with a Photocathode,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3280–3282 (2002).
- K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Far-Infrared Absorption Measurements of Polypeptides and Cytochrome c by THz Radiation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1083–1092 (2002).
- H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, T. HIROXUMI and T. OKADA**, “Simultaneous Measurement of Thickness and Water Content of Thin Black Ink Films For the Printing Using THz Radiation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L475–L477 (2002).
- Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAISHI and I. SEKINE**, “0.43 J, 10 Hz Fourth Harmonic Generation of Nd:YAG Laser Using Large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L823–L824 (2002).
- Z. LIU, S. ONO, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA and H. HOSONO**, “Generation of Intense 25-fs Pulses at 290nm by Use of a Hollow Fiber Filled with High-Pressure Argon Gas,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L986–L988 (2002).
- S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “High-Energy, All-Solid-State, Ultraviolet Laser Power-Amplifier Module Design and Its Output-Energy Scaling Principle,” *Appl. Opt.* **41**, 7556–7560 (2002).
- H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE**, “Nanocluster Molecular Crystals of Lacunary Polyoxometalates as Structure-Design-Flexible, New Inorganic Nonlinear Materials,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 61 (2002).
- Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAISHI and I. SEKINE**, “0.43-J, 10-Hz, Fourth Harmonic Generation of Nd:YAG Laser Using Large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 472 (2002).
- H. MURAKAMI, S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA**, “Large-Aperture $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ Power-Amplifier Module Development for the TW Ultraviolet Femtosecond CPA Laser System,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 475 (2002).

Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Electron-Beam Excited Ce:LiCAF Spectroscopy by a Table-Top-Sized, Low-Jitter, 3-MeV Picosecond Electron-Beam Source with a Photo Cathode,” *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* **68**, 478 (2002).

S. ONO, T. KOZEKI, Z. LIU, N. SARUKURA, A. BENSALAH and T. FUKUDA, “Crystals for the Ultraviolet Tunable Laser,” *Laser Rev.* **30**, 287 (2002).

H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Intense THz Radiation from Se,” *Laser Revi.* **30**, 287 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. OHTAKE, N. SARUKURA, E. ISHIKAWA and T. YAMASE, “Nanocluster molecular crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, new inorganic nonlinear materials,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper MB8 (2002).

Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAIISHI and I. SEKINE, “0.336-J, 10-Hz, fourth harmonic generation of Nd:YAG laser using large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC4 (2002).

H. MURAKAMI, S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA, “Large-aperture $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ power-amplifier module development for the TW ultraviolet femtosecond CPA laser system,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC5 (2002).

Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI, “Electron-beam excited Ce:LiCAF spectroscopy by a table-top-sized, low-jitter, 3-MeV picosecond electron-beam source with a photo cathode,” *Advanced Solid-State Lasers, Quebec City*, paper WC6 (2002).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, “Simultaneous measurement of thickness and water content of thin black films for printing using THz radiation,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CMG6 (2002).

S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA, “Large-aperture $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ power-amplifier module for the terawatt-class ultraviolet solid-state laser system,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CMS5 (2002).

Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, G. MASADA, H. SHIRAIISHI and I. SEKINE, “Generation of 0.336-J, 10-Hz, 266-nm pulses from Nd:YAG laser using large $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nonlinear crystals,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CFE5 (2002).

Y. SUZUKI, H. OHTAKE, 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,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CF15 (2002).

H. OHTAKE, H. MURAKAMI, T. YANO, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Anomalous power and spectrum dependence of THz radiation from femtosecond-laser irradiated InAs under high magnetic field of 14T,” *Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach*, paper CPDA2-1 (2002).

H. MURAKAMI, H. OHTAKE, T. YANO, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Anomalous power and spectrum dependence of THz radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs in a high magnetic field,” *The Asian Pacific Laser Symposium, Osaka*, paper ThLD7 (2002).

S. ONO, Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, H. SATO, S. MACHIDA, K. SHIMAMURA and T. FUKUDA, “Ce³⁺:LiCaAlF₆ power-amplifier module development for the terawatt ultraviolet femtosecond CPA laser system,” The Asian Pacific Laser Symposium, Osaka, paper FrSB3 (2002).

H. MURAKAMI, H. OHTAKE, T. YANO, S. ONO, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Anomalous Power and Spectrum Dependence of THz Radiation from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs in a High Magnetic Field of 14 T,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Scotland, paper ThZ3 (2002).

H. OHTAKE, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, T. HIROSUMI and T. OKADA, “Simultaneous measurement of thickness and water content of thin black ink films for printing using THz-radiation,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Glasgow, paper ThZ4 (2002).

S. ONO, Y. SUZUKI, H. MURAKAMI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, S. KOSHIHARA and N. SARUKURA, “The control of optical damage threshold by the chirp of ultraviolet femtosecond pulses,” Conference on Ultrafast Phenomena, Vancouver, paper TuE14 (2002).

Z. LIU, M. HIRANO, T. KOZEKI, S. ONO, N. SARUKURA and H. HOSONO, “Generation of intense 25-fs, 290-nm seed pulses for the terawatt-class ultraviolet solid-state laser system,” Conference on Lasers and Electro-optics, Long Beach, paper CMK6 (2002).

B-4) 招待講演

大竹秀幸、猿倉信彦, 「極短量子ビームポンプ&プローブ分析(III)」, 弥生研究会, 2002年3月.

N. SARUKURA, S. ONO, Z. LIU and T. FUKUDA, “Development for the future TW femtosecond Ce:LiCAF laser,” IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Glasgow, November 2002.

T. FUKUDA, H. SATO, A. BENSALAH and N. SARUKURA, “Growth of fluoride single crystals for UV and IR laser applications,” The 8th International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2002), Xi'an (China), June 2002.

H. SATO, T. FUKUDA, H. MACHIDA, N. SARUKURA and M. NIKI, “Growth of Fluoride Single Crystals as Novel Window Materials for Optical Lithography,” The 2nd Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Hanyang University, Seoul (Korea), August 2002.

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).

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-).
 電気学会アドバンスコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長 (2001-).
 第28回赤外とミリ波に関する国際会議プログラム委員 (2002-2003).
 Conference on Laser and Electro-Optics/ Pacific Rim プログラム委員 (2002-).
 Ultrafast Phenomena Conference運営委員 (2002-2004).
 THz 2003, program committee (2002-).
 Ultrafast Optics, program committee (2002-).
 Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-).
 学会誌編集委員
 レーザー研究, 編集委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所客員助教授, 1998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) 近年の半導体レーザー(LD)の高出力化、長寿命化などに刺激され、これを励起源とした固体レーザー(DPSSL)の研究が活発となった。今日DPSSLは、非線形波長変換技術と相まって基礎科学から産業分野にわたる広い領域でブレークスルーを起こすキーデバイスとして注目されている。DPSSLの代表である1064 nm発振Nd:YAGレーザーは、波長808 nmで励起されるため量子効率は76%が限界となり、励起パワーのうち3～4割が熱となり失われてしまう問題を有している。そのため極限的な性能を発揮させるためには強励起により顕在化する熱複屈折や熱レンズ、熱複レンズ、さらには熱による破壊等の様々な熱問題を解決しなければならない。これに対し、我々は希土類イオンの発光過程を詳細に解析し、量子欠損すなわち発熱を大幅に低減できるホットバンド直接励起(885 nmによる $^4I_{9/2}$ 準位から $^4F_{5/2}$ 準位への励起)法の有用性をNd³⁺高濃度添加YAGを用いることで実証した。さらに、Nd:YVO₄、Nd:GdVO₄を用いてスローブ効率80%と量子限界に迫る高効率特性を記録した。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や広利得幅のYSAG、Self-doublingの可能なGdYCOBなどLD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Nd系固体レーザーを中心に進めている。これまで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、先の直接励起法を適用することで、Nd:YVO₄、Nd:GdVO₄を用いてスローブ効率80%と量子限界に迫る高効率特性を記録した。次に、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開発した。次に、浜松ホトニクス(株)に技術移転し、パルスエネルギー500 μJ、パルス幅2 ns出力を単一縦モードのマイクロチップレーザーを実

用化した。これまでに（独）通信総合研究所等に納入し、人工衛星を用いた実験に適用された。現在、このレーザーの高機能化として、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%以上の高い量子効率を有するYb:YAGは、レーザー下準位が基底準位群に属するため永らくレーザーには不向きな材料とされてきた。しかしながら、90年代に入りLDによる高密度励起の適用により状況は一変した。我々はYb系固体レーザー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。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リング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130 W、スロープ効率63%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ため応用が制限されていた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っているが、従来の方法では分子科学に限らず種々の分野から求められている高度な応用には適さなかった。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、マグネシウム添加ニオブ酸リチウム($\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$)にQPM構造を導入したQPM- $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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 (LN)が広く用いられているが、従来の無添加LNでは光損傷のため高温での動作を余儀なくされていただけでなく、高い抗電界のため薄い素子しか作成できず実用的なQPM素子は望めなかった。一方で、MgO添加によりこれらの欠点が克服されることが知られていたがQPM構造を作り込むことは困難とされていた。これに対し我々は、分極反転その場観察装置を開発し反転メカニズムの詳細な特性を評価するとともに、新たに金属電極を用いて、抗電界の温度依存特性を調べることでにより最適なプロセスを開発した。結果として、3 mm厚の $\text{MgO}:\text{LN}$ を30 μm 周期でQPM構造を作成することに成功した。

ところで、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。

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、 $\text{MgO}:\text{LN}$ 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。さらに、カスケードニングによるパルス圧縮効果も確認した。このことはQPM

素子により超短パルスの多彩な取り扱いが可能であることを示唆するものであり、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 μ W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:LiNbO₃結晶のフォトリフラクティブ効果を用いた全固体型光メモリ方式を検討し、波長多重記録に始めて成功した。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

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “Highly Efficient Laser Emission in Concentrated Nd:YVO₄ Components under Direct Pumping into the Emitting Level,” *Opt. Commun.* **201**, 431–435 (2002).

J. SAIKAWA, S. KURIMURA, I. SHOJI and T. TAIRA, “Tunable Frequency-Doubled Yb:YAG Microchip Lasers,” *Opt. Mater.* **19**, 169–174 (2002).

I. SHOJI, Y. SATO, S. KURIMURA, V. LUPEI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Thermal-Birefringence-Induced Depolarization in Nd:YAG Ceramics,” *Opt. Lett.* **27**, 234–236 (2002).

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “Efficient Laser Emission in Concentrated Nd Laser Materials under Pumping into the Emitting Level,” *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 240–245 (2002).

V. LUPEI, A. LUPEI, S. GEORGESCU, B. DIACONESCU, T. TAIRA, Y. SATO, S. KURIMURA and A. IKESUE, “High-Resolution Spectroscopy and Emission Decay in Concentrated Nd:YAG Ceramics,” *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 360–368 (2002).

I. SHOJI and T. TAIRA, “Intrinsic Reduction of the Depolarization Loss in Solid-State Lasers by Use of a (110)-Cut Y₃Al₅O₁₂ Crystal,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3048–3050 (2002).

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “1064-nm Laser Emission of Highly Doped Nd:yttrium Aluminum Garnet under 885-nm Diode Laser Pumping,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4309–4311 (2002).

N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Broadband Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation in MgO-Doped Periodically Poled LiNbO₃ at the Communications Band,” *Opt. Lett.* **27**, 1046–1048 (2002).

T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL, “Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L606–L608 (2002).

I. SHOJI and T. TAIRA, “Drastic Reduction of Depolarization Resulting from Thermally Induced Birefringence by Use of a (110)-Cut YAG Crystal,” *OSA TOPS* **68**, 521–525 (2002).

V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA, “Highly Efficient Continuous-Wave 946-nm Nd:YAG Laser Emission under Direct 885-nm Pumping,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2677–2679 (2002).

Y. SATO and T. TAIRA, “Spectroscopic Properties of Neodymium-Doped Yttrium Orthovanadate Single Crystals with High-Resolution Measurement,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5999–6002 (2002).

T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL, “100-W Quasi-Continuously-Wave Diode Radial Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Opt. Lett.* **27**, 1791–1793 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- I. SHOJI and T. TAIRA**, “Great reduction of thermally-induced-birefringence depolarization by use of a (110)-cut YAG crystal,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Lasers 2002, Technical Digest*, WE3 (2002).
- J. AMAGAI, H. KUNIMORI, H. KIUCHI and T. TAIRA**, “A satellite laser ranging system based on a micro-chip laser,” *CRL International Symposium on Light Propagation and Sensing Technologies for Future Applications, Technical Digest*, March Tokyo, 93–94 (2002).
- A. SONE, H. SAKAI, H. KAN and T. TAIRA**, “Passively Q-switched high-brightness diode-pumped Nd:YAG micro-lasers,” *CRL International Symposium on Light Propagation and Sensing Technologies for Future Applications, Technical Digest*, March Tokyo, 101–102 (2002).
- I. SHOJI and T. TAIRA**, “Great reduction of depolarization loss by use of a (110)-cut YAG crystal,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CTuI5, 178–179 (2002).
- T. DASCALU, T. TAIRA, N. PAVEL, Y. AOYAGI and J. SAIKAWA**, “Continuous-wave low power diode radial pumped microchip composite Yb:YAG laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CWG2, 389–390 (2002).
- N. E. YU, J. H. RO, M. CHA, S. KURIMURA and T. TAIRA**, “Broad band quasi-matched second harmonic generation in periodically poled lithium niobate at 1550nm,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CWL6, 420–421 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL, T. TAIRA and A. IKESUE**, “CW and passively Q-switched 1064-nm laser emission of concentrated Nd:YAG components under 885-nm diode laser pumping,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CThO16, 512–513 (2002).
- H. ISHIZUKI, S. KURIMURA, M. CHA and T. TAIRA**, “Optically monitored poling characteristics of 3 mm-thick MgO:LiNbO₃ crystal,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2002*, LongBeach, CA, USA, CFE2, 642 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Highly efficient 946 CW 946-nm Nd:YAG laser emission under direct 885-nm pumping,” *Technical digest of International Quantum Electronics Conference, IQEC/LAT 2002*, June 22-28, Moscow, QMF2, 237 (2002).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “One-micron laser emission in concentrated Nd:NdVO₄ crystals,” *Technical digest of International Quantum Electronics Conference, IQEC/LAT 2002*, June 22-28, Moscow, QSuR32, 237 (2002).
- W. K. JANG, T. TAIRA, T. H. KIM, Y. M. YU and H. S. KIM**, “Improved lasing property of neodymium doped lanthanum scandium borate microchip laser,” *Proceedings of SPIE*, 4918, 259–266 (2002).

B-3) 総説、著書

- 平等拓範, 「光学界の今とこれから～ひろがる光の世界～」, *日本光学会創立50周年記念企画CD-ROM*, 光学 31, 付録 (2002).
- 池末明生, 平等拓範, 吉田國雄, 「極低散乱を有するNd:YAGセラミックスの製造と多結晶媒質を用いた高性能レーザーの開発」, *Fine Ceramics Report* 20, 192–197 (2002).

T. TAIRA, J. SAIKAWA, T. KOBAYASHI and R. BYER, “Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature Lasers at room temperature: modeling and experiment,” SPIE Milestone Series MS173, Tunable Solid-State Lasers, SPIE Optical Engineering Press, 375–379 (2002).

B-4) 招待講演

庄司一郎、平等拓範,「セラミックスNd:YAGレーザーの光学的基本特性と展望」, レーザー学会学術講演会第22回年次大会 講演予稿集, 38-39, 大阪, 2002年1月.

平等拓範,「マイクロチップレーザー」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2002年3月.

平等拓範、庄司一郎、池末明生,「マイクロチップ・セラミックレーザー」, 平成14年電気学会全国大会シンポジウム, 東京, 2002年3月.

T. TAIRA, “Nd-ceramic laser material,” Boeing Co., CA (U. S. A.), May 2002.

T. TAIRA, “Microchip ceramic lasers,” HRL Lab., CA (U. S. A.), May 2002.

T. TAIRA, “Ceramic laser material,” US Army Workshop on Solid-State Lasers, Long Beach (U. S. A.), May 2002.

T. TAIRA, “Ceramic laser material,” Stanford Univ., CA (U. S. A.), May 2002.

T. TAIRA, “The promise of ceramic lasers,” SPRC, Stanford (U. S. A.), September 2002.

T. TAIRA, “Laser performance of transparent ceramics,” Stanford Univ., Ginzton lab., U. S. A., December 2002.

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, 他, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞(2001).

平等拓範, 他, (社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞(2002).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞(2001).

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

平等拓範, レーザー学会, レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事(1997-1999).

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-).

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 (1999-2001).

平等拓範, 地域連携推進研究(No. 12792003) 研究代表者 (2000-2002).

平等拓範, 科学技術振興調整費(産学官共同研究の効果的な推進)研究代表者 (2002-).

B-7) 他大学での講義、客員

福井大学工学部, 「電子工学特別講義第三」, 2003年1月9日.

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。

分子スケールナノサイエンスセンター
分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

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) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 極低温4端子プローバーの導入によりFET特性の温度変化を測定することが可能となった。試料としてBTQBT(東京工業大学・山下敬郎教授の合成)を用いたところ、成膜温度が室温の場合は、100ナノメートル前後の球状結晶となり、80℃で成膜した場合に長さ数ミクロンにもおよぶ針状結晶が得られた。球状結晶の電界効果移動度は温度を下げると低くなるのに対し、針状結晶の移動度は、低温域でも下がることがなく、結晶粒界がキャリア輸送に重要な役割を果たしていることがわかった。
- b) リソグラフィー法により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。片側を金、反対側を銀というように仕事関数の異なる金属でメッキすることにより、キャリアの注入障壁に関する知見を得た。
- 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。今年度は、シリコン製カンチレバーにこの手法を適用して、カンチレバー表面をさまざまな有機分子でコーティングし、摩擦原子力顕微鏡像を観察した。
- d) 極低温、強磁場中での分子像観察に成功した。今後、強磁性探針を用いて、スピンの異なるトンネル電子像を観察する。

B-1) 学術論文

M. TAKADA, H. YOSHIOKA, H. TADA and K. MATSUSHIGE, "Electrical Characteristics of Phthalocyanine Films Prepared by Electrophoretic Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L73-L75 (2002).

M. TAKADA, H. GRAAF, Y. YAMASHITA and H. TADA, "BTQBT Thin Films: A Promising Candidate for High Mobility Organic Field Effect Transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L4-L6 (2002).

M. ARA, H. GRAAF and H. TADA, "Nanopatterning of Alkyl Monolayers Covalently Bound to Si(111) with An Atomic Force Microscope," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2565-2567 (2002).

M. ARA, H. GRAAF and H. TADA, "Atomic Force Microscope Anodization of Si(111) Covered with Alkyl Monolayers," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4894-4897 (2002).

H. GRAAF, M. ARA and H. TADA, "Force Curve Measurement of Self-Assembled Organic Monolayers Bound Covalently on Silicon (111)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **377**, 33–35 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKADA, Y. YAMASHITA and H. TADA, "Field Effect Transistors of BTQBT and Its Derivatives," *MRS Proc.* P.10.3 (2002).

B-3) 総説、著書

H. TADA and S. TANAKA, 「分子スケールの電気特性測定」, K. MATSUSHIGE and K. TANAKA, Eds., 「分子ナノテクノロジー」, 化学同人 (2002).

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, 2002).

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, 2002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

有機電界効果トランジスタ (OFET) は, 1990年代後半になりペンタセン蒸着膜が, アモルファスシリコンに匹敵する $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の正孔移動度を示したことや, 大気中でも安定な n 型半導体特性を示す材料が見出されたこと, インクジェットプリントやスクリーン印刷のような簡便な手法で作製できることが示されたことにより, 有機ELデバイスの市場化の動きとも相俟って, 米国・ドイツ・オランダなどでフレキシブル化, 低コスト化を意図した全有機デバイスの開発研究が活発化している。一方, 無機半導体デバイスにおける微細化の物理的・技術的限界が見え始め, 新しいパラダイムに基づくデバイス設計の必要性が指摘されている。そのひとつとして, 有機分子を高度に組織化した分子スケール素子が検討されている。走査プローブ顕微鏡をはじめとするナノ計測・加工ツールの急速な進歩により, 構成要素となる単一分子あるいは小数分子系の電気特性を計測することも可能となり, 分子スケールエレクトロニクスとよばれる研究領域が着実に広がっている。基礎特性を調べる方法

のひとつとして、電界効果トランジスター構造が用いられ、1本のカーボンナノチューブや単一分子を用いた研究が行われている。有機デバイスおよび分子デバイスの実現のために避けて通れない主な課題は下記の3点である：不純物の問題、吸着ガスの問題、信号(キャリア)の入出力インターフェースの問題、グレイン境界でのキャリア輸送の問題。我々は、前述のアプローチでこれらの問題解決の糸口を掴みたいと考えている。

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) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発
- b) 有機EL素子のため高効率燐光錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機物を用いた半導体デバイスは、エレクトロニクス産業に与える影響が大きいことから、基礎・応用研究として大きな注目を集めている。有機エレクトロニクス素子は、フレキシブルな基板が使えるなどシリコン半導体にはない特徴が活かせる可能性がある。我々は、新規な有機半導体としてアセンオリゴマーを提案し、ナフタレンオリゴマー (*nN*) およびアントラセンオリゴマー (*nA*) を Suzuki カップリング反応により合成した。ナフタレンオリゴマーは無色結晶、アントラセンオリゴマーは明るい黄色結晶である。3N、4N、2A、および3Aは高い融点と耐熱性をもつが、ジヘキシル体DH-2AおよびDH-3Aはアルキル基により分解温度が低下した。ナフタレンオリゴマーは溶液で青紫色、固体で青色の強い蛍光を示す。アントラセンオリゴマーは溶液で青色、固体で青緑から緑色の強い蛍光を示す。電気化学測定によると、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンより高い。真空蒸着によって作成したアセンオリゴマーの薄膜は高い結晶性を示し、SiO₂/Si基板に垂直か少し傾いて立っている。3Nおよび4NのFETを種々の基板温度で作成したが、FET動作は観測されなかった。一方、アントラセンオリゴマーではトランジスタ動作が見られ、移動度が2A < 3A < DH-2A < DH-3Aの順で向上した。特にDH-3Aは0.18 cm²/Vsとアモルファスシリコンに近い移動度を持つ。チオフェンオリゴマーは最もよく研究された有機トランジスタ材料であるが、アントラセンオリゴマーはそれより優れていることがわかった。FETの移動度を上げるためには、有機半導体のイオン化電位を下げることでより薄膜の質を向上させることのほうが重要である。そのため、分子を秩序よく並べ、欠陥を少なくすることを第一に考えて分子設計する必要がある。[K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato and S. Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press]
- b) 有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、次世代のフラットパネルディスプレイとして盛んに研究開発が行われている。特に最近では、高効率の燐光発光材料であるイリジウム錯体が大きな注目を集めている。我々は、パーフルオロフェニル基で置換された高効率イリジウム錯体を開発した。これらの錯体は発光層のドーパントとして黄緑色からオレンジ色の発光を示し、外部量子収率は12%以上、最高で14.7%に達することがわかった。錯体のみを発光層とした場合でも、量子収率は6.2%を記録した。

B-1) 学術論文

S. KOMATSU, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Perfluoro-1,3,5-tris(*p*-oligophenyl)benzenes: Amorphous Electron-Transport Materials with High Glass-Transition Temperature and High Electron Mobility," *J. Solid State Chem.* **168**, 470–473 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. SHIRASAWA, T. TSUZUKI, T. SUZUKI and S. TOKITO, “Perfluorophenyl-Substituted 2-Phenylpyridine Iridium Complexes: Efficient Materials for the Emission Layer of OLEDs,” *Proceedings of the Ninth International Display Workshops* 1207–1209 (2002).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「完全にフッ素化された芳香族オリゴマーの合成と有機ELおよびトランジスタへの応用」, 第2回F&F特別セミナー, 東京, 2002年5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) ナノ電子工学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 / 平方ナノメータ) を有する「真に分子レベルの電子情報処理システム」の創出に至る根幹技術として、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ー型モノシリック機能集積化アーキテクチャの開拓が求められている。そのための基盤研究として本プロジェクトでは、i) 電子構造制御用分子ブロック ii) 被覆型分子ワイヤーブロック iii) 分子ジャンクションブロック iv) 分子アンカーブロックといった要素機能モジュール群の開発、並びにその大規模組織化法の新規開発を進めている。本件では固体基板上を分子機能の発現場と設定しており、今年度は主に各種分子モジュールの「基板表面上における分子構造-物性相関」について検討を行った。計測容易な溶液系(よって分子スクリーニングも容易) における構造 - 物性相関との比較から「表面分子系に特有な分子設計指針」について解明を進めている。

B-1) 学術論文

M. TACHIBANA, S. TANAKA, Y. YAMASHITA and K. YOSHIZAWA, “Small Bandgap Polymers Involving Tricyclic Nonclassical Thiophene as a Building Block,” *J. Phys. Chem. B* **106**, 3549–3556(2002).

B-3) 総説、著書

多田博一、田中彰治、「分子スケールの電気特性測定」、*分子ナノテクノロジー* 化学同人, pp. 65–72 (2002).

B-4) 招待講演

田中彰治、「有機合成量子化学からの分子スケール・エレクトロニクス素子開発」、産業技術総合研究所、つくば、2002年10月。

田中彰治、「固体基板上における自己組織化能を有する大型パイ共役分子の開発」、中化連・特別討論会「ナノテクノロジーへの錯体化学の寄与」、名古屋、2002年10月。

田中彰治、「構造有機化学の新天地——有機量子化学と量子デバイス工学の融合領域としての分子スケールエレクトロニクス」、新潟大学理学部講演会、新潟、2002年12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

近年、応用物理系領域においてナノ分子デバイスの動作実証研究が盛んとなっているが、それらの研究例はバルク電極の一部を微細化して形成したナノギャップ内に単一(少数)分子を配置した「ハイブリッド型分子素子」について行われたものである。しかし、そのようなバルク電極や配線部材を構築要素として多用する系では、「真に単一分子レベルの情報処理システム」にまでは原理的に進展しえない。この限界を打破するための新概念が「情報処理に必要とされる一連の基本機能ユニットを単一巨大分子内に定序配列に組み込む」「モリスック型分子アーキテクチャ」である。容易に予想されるように、この新分子アーキテクチャの具現化のためには、ハイブリッド型と比較してはるかに複雑で困難な分子開発が必要となる。だからこそ「機能分子の設計/合成だけで飯を食える」べく訓練された構造有機化学者が突破口を切り開く責任を有するものと考えている。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

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) 大型有機分子を用いたナノ反応場の設計と制御

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について、反応機構を詳細に調べた。ベンジルアルコール、TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) 2,5-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン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、ベンズアルデヒドが生成する。TEMPOは反応に必須であり、TEMPOが一電子酸化されたオキソアンモニウムカチオンが反応活性種であることを示唆している。このことは、さまざまな基質に対する反応性のパターンからも裏付けられた。反応初期速度は基質濃度に依存し、オキソアンモニウムと基質の反応が律速段階に関わっていることがわかる。一方、キノンの濃度を変化させたところ、興味深いことにキノンの濃度増大とともに初速度が減少することがわかった。この奇妙な挙動は、ポルフィリンの励起三重項から反応が進行していると考えると理解できる。すなわち、キノンの濃度が高くなると、励起一重項のキノンによる直接消光のために、励起三重項の収率が低くなる。励起三重項状態の量子収率のキノン濃度依存性はStern-Volmerプロットの結果から見積もることができ、初速度のキノン濃度依存性と一致する傾向を示した。また、これとは別にTEMPO濃度に対する初速度の依存性を調べたところ、比較的低い濃度領域で初速度対濃度の傾きが減少しはじめ、25 mol%付近で飽和する傾向が見られた。TEMPOが反応活性種の前駆体であることを考えるとこの結果もまた奇妙であるが、TEMPOは芳香族分子の励起三重項状態をエネルギー移動で失活させることが知られており、三重項経由の反応を仮定することでこの現象も矛盾なく説明できる。これらの結果を元にして、予想される反応機構を図式化した。ところで、本反応の量子収率は0.1%であり、実用化するにはあまりにも低い。提案した反応機構では、光励起を受けた後に生成物に至らずに失活してしまう非生産的経路が少なくとも4種類存在しており、これらの経路を抑制することで原理的には反応効率を上げることができる。しかしながら、これらの経路はいずれも反応に不可欠な要素（キノンやTEMPO）が起こす副反応であり、反応条件を多少調整する程度では大きな改善は見込めない。それぞれの非生産的経路を選択的に阻害するための特別な分子設計が必要であると考えられる。
- c) 光反応を制御するための反応場構築への一段階として、金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成に取り組んだ。3-アセチルチオ-1-プロピルオキシ基を有するベンゼン環をチオエーテル結合で9個または15個結合した三脚型分子を合成し、これを用いて金とパラジウムのナノ粒子の安定化を試みた。適切な条件を選択することで有機溶媒中で安定なコロイド溶液を調製でき、2-4 nmの粒子が電子顕微鏡により確認できた。同じ条件で三脚型分子を除いて調製すると不溶性の沈澱（単体金属と思われる）が生成することから、ナノ粒子の安定化に三脚型分子が寄与していることが示された。

B-1) 学術論文

T. NAGATA and K. TANAKA, "Syntheses of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 2469–2470 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

着任以来人工光合成系の研究を進めており、本年度は1つの光酸化反応についてほぼ全貌を明らかにした。同時に、今後この反応を光物質変換系に展開していくにあたって、解決すべき問題点も数多く明らかになった。いくつかの問題点を解決する分子設計のアイデアを現在暖めている。来年度はこのアイデアに基づいていくつかの新しい分子を合成して検証を行う予定である。

もう1つ来年度に実現すべきものは、TEMPO酸化反応との同時進行が可能な還元反応の開発である。これが実現できれば、光エネルギーを用いてアルコールの酸化と別の還元反応を同時に進行させ、犠牲基質を用いない光物質変換が可能となる。本グループで以前開発した光還元反応は、残念ながらTEMPO還元反応との組み合わせに適さないことが明らかとなった(未発表)。これまでに還元反応のスクリーニングは行ってきたが、光酸化反応の詳細が明らかになったことを踏まえて、別の視点から新たな反応探索に取り組もうと考えている。

(c)は本年度から本格的に取り組んでいる課題で、現在はまだナノ粒子の合成と同等に苦労している段階である。課題の欄に「ナノ反応場」と記述した通り、これらの粒子には酸化還元反応の場としての機能を期待している。遅くとも来年度の後半には、これらのナノ粒子を用いた電子移動化学に本格的に参入したいと考えている。上に示した通り現時点では還元反応の開発が急務であるため、ナノ粒子に電子をため込み還元反応を駆動する、という方向で研究を進める。

ナノ光計測研究部門

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) サブナノ金属クラスターの調製と構造評価
- b) 金属クラスター表面上の単分子膜の構造と安定性
- c) 質量分析法を用いたナノクラスターの構造評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属クラスターは、気相と固・液相の中間に位置する物質相として基礎理学をはじめとして様々な応用分野で注目を集めている。なかでも数個から数十個からなるサブナノメートルスケールの金属クラスターは、バルクとは異なる特異的な性質・機能を示すことが期待されているが、その調製法は未開拓であり、それを確立することは重要な課題のひとつに挙げられる。我々は、チオール分子が持つ還元能と金属クラスターに対する保護能を利用した簡便な調製法を開発した。
 - a1) 塩化パラジウムとアルカンチオールとの反応では、チオラート錯体の他に低収率(~ 20%)ながら、アルカンチオールで安定化されたPdクラスターが生成することを見い出した。レーザー脱離イオン化質量分析法を用いて、これらの組成とコアサイズの分布を調べたところ、20量体を中心に60量体程度までが生成していること、構成原子数に対して6割という高い被覆率でチオールが配位していることが分かった。また、吸収スペクトルから、これらのPdクラスターが金属的な性質を失い、分子的(絶縁体的)な性質が発現していることを明らかにした。
 - a2) ジメルカプトこはく酸(DMSA)などのジチオールと金属塩を反応させたところ、金属サブナノクラスターの収率が飛躍的に向上した。このことは、分子内でジスルフィドを生成する過程が、金属塩の還元を促進することを示唆している。また、例えば金イオンとDMSAの反応では $\text{Au}_{13}(\text{DMSA})_8$ が効率良く生成したが、これは立方八面体構造の Au_{13} の8つの(111)面にそれぞれ1つのDMSAが配位した構造の特異的な安定性によるものと考えられる。
- b) チオールなどの有機単分子膜はただ単に金属クラスターを保護・安定化するだけでなく、電子輸送などの物性や超格子形成能などの発現に直結した重要な構造因子である。本研究では、一連のアルカンチオール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ ($n = 10, 12, 14, 16, 18$)によって保護されたパラジウムクラスター(直径 ~ 3 nm)を調製し、その単分子膜の構造と安定性をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、透過型電子顕微鏡(TEM)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)を用いて系統的に調べた。その結果、 $n = 16, 18$ ではアルカン鎖はすべてトランス形の配座を持った結晶性の高い単分子膜を形成しているのに対して、 $n = 10, 12, 14$ ではゴーシュ形の欠陥を含む液体的な膜構造を形成することがわかった。 $n \geq 16$ では強固で均一な膜が形成されることを利用して、GPCによってコアのサイズ評価およびサイズ選別が可能であることを示した。一方、 $n \leq 14$ ではチオール配位子が金属を伴って脱離する過程が観測されたが、このことはこれらのクラスターではエッチングや配位子交換などのナノ加工が可能であることを示唆している。
- c) 質量分析法を用いて以下に挙げる様々なクラスターの構造解析を行った。
 - c1) 電子衝撃 - 超音速ジェット法によって $(\text{CO}_2)_n^-$ を生成し、そのサイズ分布を求めた。負イオン状態に固有の安定性に

起因する魔法数のほかに、60量体から1000量体に渡って規則的な周期構造が観測された。シェルモデルに基づく解析の結果、CO₂クラスターは立方八面体構造を持ち、観測された周期構造はこのファセットを逐次的に埋めることによるものであると結論した。1 μm程度のサイズのドライアイス結晶が八面体構造を持つことから、CO₂クラスターでは切頭(truncation)によって表面エネルギーを抑えていることがわかった。本研究は、永田敬教授(東大院総合)との共同研究である。

c2) C₆₀、C₇₀を加熱気化し、放射線(アメリカシウム)およびコロナ放電によってイオン化し、質量分析を行った。放射線によるイオン化では、C₆₀、C₇₀の親イオンのみが観測されたが、放電イオン化では酸化物イオンが観測された。フローアルゴン中の酸素添加量により酸化の程度は制御が可能であり、最大30-35個程度までの酸素原子が付加したヘテロフラレンの生成が始めて確認された。本研究は、田中秀樹博士(理研)との共同研究である。

c3)「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の一環として、全国の大学の研究者と協力して、液相法で調製した金属や半導体のクラスターの質量分析を行っている。配位子の種類やコアサイズの領域やその分散度に応じて、イオン化法(レーザー脱離イオン化法またはエレクトロスプレーイオン化法)や試料の前処理などを試行錯誤によって最適化しているのが現状であるが、一部のサンプルについては分析に成功しており、これを足掛かりとして汎用性を高める努力を継続して行っている。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI, H. MURAYAMA and T. TSUKUDA, "Formation of Pd_n(SR)_m Clusters ($n < 60$) in the Reactions of PdCl₂ and RSH (R = *n*-C₁₈H₃₇, *n*-C₁₂H₂₅)," *Chem. Phys. Lett.* **366**, 561–566 (2002).

Y. NEGISHI, T. NAGATA and T. TSUKUDA, "Structural Evolution in (CO₂)_n Clusters ($n < 10^3$) as Studied by Mass Spectrometry," *Chem. Phys. Lett.* **364**, 127–132 (2002).

T. TSUKUDA, L. ZHU, K. TAKAHASHI, M. SAEKI and T. NAGATA, "Photochemistry of (NO)_n⁻ as Studied by Photofragment Mass Spectrometry," *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 137–143 (2002).

H. SAKURAI, T. TSUKUDA and T. HIRAO, "Pd/C as a Reusable Catalyst for the Coupling Reaction of Halophenols and Arylboronic Acids in Aqueous Media," *J. Org. Chem.* **67**, 2721–2722 (2002).

H. SAKURAI, T. HIRAO, Y. NEGISHI, H. TSUNAKAWA and T. TSUKUDA, "Palladium Clusters Stabilized by Cyclodextrins Catalyze Suzuki-Miyaura Coupling Reactions in Water," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **27**, 185–188 (2002).

B-3) 総説、著書

根岸雄一、佃 達哉,「金属クラスターの液相合成と質量分析」, *エアロゾル研究* **17**, 18–22 (2002).

B-4) 招待講演

佃 達哉,「クラスターの科学——原子・分子小集団が織りなす機能——」, 平成14年度国研セミナー, 岡崎市, 2002年6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23回触媒夏の研修会, 山梨県南都留郡, 2002年8月.

佃 達哉,「クラスターの科学——原子・分子小集団が織りなす機能——」, 平成14年度東部高齢者教室, 安城市, 2002年10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

学会誌編集委員

「ナノ学会」編集委員 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

チオール単分子膜で保護された金属クラスターを主たるターゲットとして、研究を進める。特に、サブナノ領域のクラスターを扱う際には精度の高いサイズ選別法を確立することが不可欠であるが、当面は金属ナノ粒子との対比を通して、サブナノ領域のクラスターの電子的、構造的特徴を浮き彫りにすることを念頭に置く。実際のテーマとしては、EXAFSなどによる構造解析、電子分光による電子構造解明、磁性や発光などの機能探索を考えている。また、これらの金属クラスターを機能単位として生かすための基盤技術を開発するという観点から、光や熱による配位子脱離過程や表面基板への固定化反応についての基礎的な実験に着手したい。将来的には、これらの技術を総動員して金属クラスター触媒系を構築し、その機能を調べてゆきたい。

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) STM による脱硫触媒活性点構造の解明
- c) 燃料電池用水蒸気改質触媒の開発
- 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・可視光による光触媒励起状態の原子レベルでの空間分布測定を試みた。ルチル型TiO₂(110)表面においては、特定の構造部分が特定波長の光照射に対して応答することが見出された。たとえば325 nmの紫外光照射に対しては(110)面のほぼ全域が応答したが、とくにステップ部分の応答が著しかった。一方442 nmの可視光を使用した場合には、ルチル型TiO₂のバンドギャップが3.2 eVであるにもかかわらず、ステップの一部ならびに(2×1)表面再構成構造の一部が光照射に応答した。現在この光応答の局所構造依存性を、局所電子状態から解釈しようと試みている。
- b) 近年の燃料油中の硫黄含量規制の強化を受けて、石油系燃料の深度脱硫の重要性が増してきている。このプロセスでは通常Co-Mo硫化物系の触媒が使用されるが、その活性点構造は必ずしも明らかではない。そこでSTMによりCo-Mo硫化物系触媒の調製過程と活性点構造を明らかにするための研究を開始した。本触媒系は調製途中で硫化水素による硫化が必要になるため、STMの前処理室として硫化処理専用のチャンバを製作した。現在、二硫化モリブデンの基底面にCoカルボニルを吸着させ、これを分解・硫化して調製したモデルCo-Mo硫化物の表面構造を原子レベルで観察し、MoS₂上でのコバルトカルボニルの吸着位置や分解・硫化後のMo、Co、S各原子の相対位置の解明を試みている。
- c) 水素燃料電池を用いた発電は、環境負荷の低さならびに装置の小ささからくる分散電源としての可能性から、将来家庭における主要な発電装置として期待されている。オンサイトでの水素発生には、都市ガスやプロパン、灯油などを水蒸気改質する必要があるため、そのための長寿命・高効率触媒の開発が急務となっている。ここでは灯油を燃料とする場合を想定して、その水蒸気改質触媒の開発と評価を開始した。現在Ru/α-Al₂O₃系触媒の寿命・活性の評価方法について検討中である。
- 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・試作を行っている。

B-1) 学術論文

Y. YOKOI, G. YELKEN, Y. OUMI, Y. KOBAYASHI, M. KUBO, A. MIYAMOTO and M. KOMIYAMA, "Monte Carlo Simulation of Pyridine Base Adsorption on Heulandite (010)," *Appl. Surf. Sci.* **188**, 377 (2002).

M. KOMIYAMA, Y. -J. LI and D. YIN, “Apparent Local Structural Change Caused by Ultraviolet Light on a TiO₂ Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4936 (2002).

B-4) 招待講演

M. KOMIYAMA, “Application of Scanning Probe Microscopy to Catalyst Research: A Few Examples,” The Workshop of Molecular Design and Simulation, Changsha (China), June 2002.

小宮山政晴, 「STMによる触媒表面と光との相互作用: TiO₂ (110)」, 第90回触媒討論会A, 浜松, 2002年9月.

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」, 2002年度.

新潟大学工学部, 「機器分析化学」, 2002年8月5日-7日.

東京工業大学工学部, 「機器分析特別講義」, 2002年11月11日.

島根大学総合理工学部, 「物質設計特論」「物質設計特別講義」, 2002年12月16日-18日.

湖南師範大学, 客員教授, 2001年-.

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。

また化石燃料使用による環境問題の悪化を極力回避するためには、脱硫のような対症療法から燃料電池使用のような根本的解決法まで、さまざまな局面での取り組みが必要である。これらの問題を触媒という側面から検討したいと考えている。

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の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高機能な有機分子素子の作製には、その動作機構の解明が重要である。しかしながら、その動作機構の詳細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。本研究では、側鎖に π 共役系を持つスチレン(PSt)、ポリビニルナフタレン(PVNp)、ポリビニルカルbazol(PVCz)を試料とし、準安定励起原子電子スペクトル(MAES)および紫外光電子スペクトル(UPS)を測定した。MAESはプローブとして準安定励起原子(今回の測定では He^+)を使用しているため、膜最表面の電子状態を選択的に捉えることができる測定法である。今回、各試料のMAESの測定結果から、PSt、PVNp、PVCz各薄膜表面が大気中スピンキャスト法で作成したにもかかわらず、非常に清浄であることを見出した。またMAESとUPSと比較することにより、側鎖である π 共役系を持つ環(PStならベンゼン環、PVNpならナフタレン環)が基板から立っており、環の端にあるC-H基がこれらの高分子薄膜表面の電子状態を支配していることを示すことが出来た。これらの結果は、先に放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)および軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)の結果とよく一致している。
- b) フッ素化ベンゼンのオリゴマー(perfluorinated Oligo(p-phenylene) PF8P)は、電子(n -タイプ)伝導性を示す興味深い物質である。このような n -タイプの伝導性を示す有機分子を用いて有機分子素子を作製した場合、その伝導機構は非占有状態をはじめとする励起状態に深く依存している。一方内殻電子励起は、励起状態の局在性を利用することで、特定の化学結合を選択的に結合切断することができる興味深い現象であるが、その選択的結合切断と励起状態は深く関連しており、これを利用することで励起状態の帰属が期待される。本研究では、PF8P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。その結果をテフロン等の結果と比較することで、PF8Pにおけるフッ素1s領域の軟X線吸収スペクトルの最もエネルギーの低い領域に現れるピークは、 π 電子系で通常予測される π^* への励起ではなく、 $F1s \rightarrow \sigma(\text{C-F})^*$ であることを見出した。これは、励起された電子と、生成されたホールとの相互作用により $\sigma(\text{C-F})^*$ が低エネルギー側にシフトしたと考えられる。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, H. YAMANE, K. ITO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA and N. UENO, "Photodegradation of Poly(Tetrafluoroethylene) and Poly(Vinylidene Fluoride) Thin Films by Inner Shell Excitation," *Surf. Rev. Lett.* **9**, 335-340 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low Energy Electron Transmission Study of Indium/ (Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride) System,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6591–6594 (2002).

S. KERA, H. YAMANE, I. SAKURAGI, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Very Narrow Photoemission Bandwidth of the Highest Occupied State in a Copper-Phthalocyanine Monolayer,” *Chem. Phys. Lett.* 91–98 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-Energy Electron Transmission Through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference,” *J. Appl. Phys.* **92**, 5203–5207 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および界面の電子状態の研究は、高機能な有機分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からも重要な研究テーマである。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、バイオ素子への適用を考え生体分子まで視野に入れた研究を行う。これらの分子からなる薄膜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。

一方、内殻電子励起による結合切断は、分子内の特定の結合を選択的に切断する“分子メス”として新たな化学反応として興味深い現象である。結合切断のメカニズムは、内殻電子励起とそれにとまなうオージェ過程が関与しているといわれているが、その詳細については不明な点が多い。今後は高い配向性のある超薄膜を作製し、励起状態の正確な帰属をおこなう。さらにコインシデンス法を用いて、励起状態とそれに関与するオージェ過程と結合切断の関係を明らかにしていきたい。

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) 金属内包フラーレン固体の構造・物性
- b) フラーレン薄膜の物性とデバイス展開
- c) ナノメータスケールでのフラーレンの物性とナノデバイスへの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Dy@C₈₂およびCe@C₈₂の異性体Iの精製・分離試料を得て、その結晶性固体を使ったX線粉末回折から、10–423 Kまでの広い温度領域と1から70 kbarまでの圧力下での構造を調べた。Rietveld解析の結果、常温では両結晶ともにPa $\bar{3}$ の空間群をもつ単純立方構造をとり、C_{2v}構造のM@C₈₂(M: CeおよびDy)がC₂軸を結晶の[111]に向けて $\bar{3}$ を満たすようにdisorderした構造をとっていることがわかった。また、150 K付近に $\bar{3}$ を満たすdisorderの凍結に起因すると考えられる構造相転移が存在することが示唆された。これらの結果は、すべて *Physical Review B* に掲載ないし投稿された。
- b) C₆₀、C₇₀およびDy@C₈₂薄膜を用いた電界効果トランジスタ(FET)デバイスを作製し、FET動作特性を調べた。これらは、すべて正のゲート電圧印加においてFET動作する *n*-channel FETであり、C₆₀とC₇₀はエンハンスメント型、Dy@C₈₂はdepletion型として動作することがわかった。実現した移動度(μ)はC₆₀薄膜FETで、0.14 cm²V⁻¹s⁻¹であり、有機薄膜FETとしては極めて高い。また、C₆₀およびC₇₀薄膜FETの μ の温度依存性から、これらはすべてホッピング型輸送機構に基づく伝導特性を示すことがわかった。なお、C₆₀は*n*型半導体であることから、FET動作には多数キャリアが寄与していることになり、蓄積型のチャンネル形成が行われているものと示唆される。さらに、C₆₀FETの μ のガス曝露効果や膜厚依存性を調べるとともに、C₆₀薄膜FETを用いた論理回路を作製した。また、M@C₈₂の薄膜の電気抵抗率測定により、三価金属を内包したM@C₈₂が基本的に小さなギャップを有する半導体であることを見出した。これらの結果は *Physical Review B* に投稿された。
- c) Si(111)-7×7表面上に蒸着された単分子のDy@C₈₂および数モノレイヤーのDy@C₈₂の配列構造の観察を常温と130 Kにおいて行い、Dy@C₈₂の分子サイズ、Si(111)-7×7表面上での吸着サイトの特定および分子間の距離に関する情報を得た。また、STSからギャップが0.1–0.2 eV程度であることが示唆されたが、これは薄膜の電気抵抗率から示唆された結果と同じである。この結果は *Physical Review B* に投稿予定である。

B-1) 学術論文

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, T. KANBARA, S. FUJIKI, K. SHIBATA, Y. HARUYAMA, T. HOSOKAWA, Y. RIKIISHI and S. KASHINO, “Pressure and Temperature Dependences of Structural Properties of Dy@C₈₂ Isomer I,” *Phys. Rev. B* **65**, 73405-1–73405-4 (2002).

H. ISHIDA, T. NAKAI, N. KUMAGAE, Y. KUBOZONO and S. KASHINO, “Crystal Structure and Phase Transition in *Tert*-butylammonium Tetrafluoroborate Studied by Single Crystal X-Ray Diffraction,” *J. Mol. Struct.* **606**, 273–280 (2002).

K. ISHII, A. FUJIWARA, H. SUEMATSU and Y. KUBOZONO, "Ferromagnetism and Giant Magnetoresistance in the Rare-earth Fullerides $\text{Eu}_{6-x}\text{Sr}_x\text{C}_{60}$," *Phys. Rev. B* **65**, 134431-1–134431-6 (2002).

D. H. CHI, Y. IWASA, X. H. CHEN, T. TAKENOBU, T. ITO, T. MITANI, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA and Y. KUBOZONO, "Bridging Fullerenes with Metals," *Chem. Phys. Lett.* **359**, 177–183 (2002).

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, M. KOBAYASHI, T. KAMBE, Y. RIKIISHI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and A. FUJIWARA, "Structure and Physical Properties of $\text{Cs}_{3+\alpha}\text{C}_{60}$ ($\alpha = 0.0\text{--}1.0$) under Ambient and High Pressures," *Phys. Rev. B* **65**, 235425-1–235425-7 (2002).

Y. MARUYAMA, S. MOTOHASHI, N. SAKAI, K. WATANABE, K. SUZUKI, H. OGATA and Y. KUBOZONO, "Possible Competition of Superconductivity and Ferromagnetism in Ce_xC_{60} Compounds," *Solid State Commun.* **123**, 229–233 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NAGAO, R. IKEDA, S. KANDA, Y. KUBOZONO and H. KITAGAWA, "Complex-Plane Impedance Study on a Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer: N,N' -bis-(2-hydroxy-ethyl)-dithiooxamidato-copper(II)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 89–94 (2002).

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., Chap. 12 (2002).

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」, 「特集 フラーレン科学の新展開」, *化学工業* **53**, 13–17 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

金属内包フラーレン固体の構造・物性研究のアクティビティーを上げるために、HPLCにより $\text{M}@\text{C}_{82}$ や $\text{M}@\text{C}_{60}$ の分離精製を精力的に行うとともに、その結晶性固体を得て放射光を使った粉末X線回折およびXAFSの研究を進めています。また、金属内包フラーレン薄膜を使った電気抵抗率測定や光電子分光による電子構造の研究も進めています。これらの研究は、分子研滞在2年間の研究で順調に立ち上がっています。また、フラーレン薄膜を用いたFET研究についても結果が出始めているが、次の研究ステップに向けて準備を進めています。ナノメータスケールでのフラーレンの物理に関する研究は、結果がやっと出始めたところですが、得られた成果をベースにナノデバイスに向けた研究を進めていくつもりです。

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、モリブデン基板およびガリウムヒ素基板上にセシウムテルライドを蒸着し、量子効率の波長依存性を測定した。さらに、電子蓄積リングを用いない小型のX線源の実現可能性を検討するため、エネルギー100 MeV程度の電子ビームを金属多層泊に入射した場合に発生するX線の強度をモンテカルロシミュレーションにより計算した。
- b) UVSOR電子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方位角分布を測定し、電子損失の原因となる電子ビームの残留ガスとの衝突及び、電子ビーム同士の衝突の断面積から導いた理論的な放射線量の予測と比較した。
- c) 電子エネルギー1 GeV、周長40 m程度の小型電子蓄積リングに、X線発生用挿入光源として7 T超伝導電磁石を複数個用いた場合の電子ビームの安定性に対する影響を検討した。また、偏向部からX線を発生させる方法として、偏向電磁石を超伝導電磁石で作成し、強い偏向磁場を発生した場合の電子ビームの性質を検討した。

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、低エミッタンスの電子ビームを取り出し加速した後、レーザーあるいは物質との相互作用で光を発生する方法、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し、必要な波長の放射光を十分な強度発生する方法。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。セシウムテルライドを作成する基板として、モリブデン、ガリウムヒ素、チタン等を用いて量子効率の比較を行い、最良なカソードを作成するための研究を続ける。また、100 MeV程度の電子ビームを金属多層泊に入射した場合に発生するX線の実用性を理論的及び実験的に検討する。においては、電子エネルギー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、電子ビーム損失の原因となっている様々な反応の断面積から正確に予測するための簡単な計算方法を確立する。

分子クラスター研究部門（流動研究部門）

谷 本 能 文（教授）*）

A-1) 専門領域：磁気科学

A-2) 研究課題：

- a) 結晶成長の促進抑制、モルフォロジー変化
- b) 不斉誘導
- c) 固液界面の光化学反応
- d) 遷移金属イオンの移動、分離
- e) 電子スピン緩和とラジカル対失活

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) グリシン結晶の成長が磁場(8 T)によって抑制されることを見出した。また、カーボンナノチューブを磁場内(0–8 T)で配向させて、その磁気異方性の値を見積もった。この結果は、以前にSQUID磁束計を用いて測定された結果と符合が異なる。磁気異方性の温度変化についても調べている。
- b) ケイ酸塩水溶液中で ZnX_2 結晶が溶解すると、ケイ酸イオンと Zn^{2+} イオンが結合して結晶から不溶性のケイ酸 Zn 膜を生成する。膜はゼロ磁場では結晶から直線状に成長するが、磁場下(15 T)では容器の壁に沿ってキラルらせんを巻いて成長する。この形態変化はイオンに働くローレンツ力によって説明できる。
- c) Ptを担持した TiO_2 にメタノール中で光照射すると、 H_2 と CO_2 が発生する。この光反応の磁場依存性を調べた。現在までに磁場印加(15 T)によって反応が抑制される結果を得ている。
- d) 磁場内でイオンに作用する磁気力は、電場内でイオンに働くクーロン力に比べて、一般に 10^{-6} 程度小さい。したがって、液相で磁気力によってイオンは動かないと思われてきた。我々は、シリカゲルを担体として用いて熱拡散を抑制すれば、磁場内(8 T)で遷移金属イオンの移動が観測でき、さらに、移動距離の差からイオンの分離が可能であることを示した。この移動の機構には、金属イオンと水分子からなる大きな塊(クラスター)の存在を提案している。
- e) 液相で生成したラジカル対について、電子スピンの緩和過程を磁場内(14 T)でラジカル吸収、エキシプレクスケイ光の観測から調べている。

B-1) 学術論文

Y. TANIMOTO, R. YAMAGUCHI, Y. KANAZAWA and M. FUJIWARA, “Magnetic Orientation of Lysozyme Crystals,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 1133–1134 (2002).

S. KOHTANI, M. SUGIYAMA, Y. FUJIWARA, Y. TANIMOTO and R. NAKAGAKI, “Asymmetric Photolysis of 2-Phenylcycloalkanones with Circularly Polarized Light: A Kinetic Model for Magnetic Field Effects,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 1223–1233 (2002).

I. UECHI, M. FUJIWARA, Y. FUJIWARA, Y. YAMAMOTO and Y. TANIMOTO, “Magnetic Field Effects on Anodic Oxidation of Potassium Iodide,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75, 2379–2382 (2002).

A. KATSUKI, I. UECHI, M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “High Magnetic Field Effect on the Growth of 3-Dimensional Silver Dendrites,” *Chem. Lett.* 1186–1187 (2002).

T. HAINO, H. ARAKI, Y. FUJIWARA, Y. TANIMOTO and Y. FUKAZAWA, “Fullerene Sensors Based on Calix[5]arene,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2148–2149 (2002).

M. FUJIWARA, K. KAWAKAMI and Y. TANIMOTO, “Magnetic Orientation of Carbon Nanotubes at Temperatures of 231 K and 314 K,” *Mol. Phys.* **100**, 1085–1088 (2002).

Y. FUJIWARA, J. HAMADA, T. AOKI, T. SHIMIZU, Y. TANIMOTO, H. YONEMURA, S. YAMADA, T. UJIIE and H. NAKAMURA, “Chain Length Dependence of High Magnetic Field Effects on Lifetimes of Radical Ion Pairs Linked by a Methylene Chain: Interpretation by Both Spin-Lattice and Spin-Spin Relaxations,” *Mol. Phys.* **100**, 1405–1411 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. FUJIWARA, J. HAMADA, Y. TANIMOTO, H. YONEMURE, K. HAYASHI, M. NODA and S. YAMADA, “High Magnetic Field Effect on Lifetimes of Biradicals Generated by Photo-Induced Intramolecular Electron Transfer Reaction in C₆₀-Phenothiazine Linked Compound,” 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (2002).

Y. FUJIWARA, M. TOMISHIGE, Y. TANIMOTO, T. KADONO, T. KAWANO, T. KOSAKA and H. HOSOYA, “Effects of 8 T Strong Static Magnetic Field on Behavior of Some Paramesia,” VI Asian Conference on Ciliate Biology, Tsukuba (2002).

B-3) 総説、著書

谷本能文、藤原昌夫, 「結晶成長のダイナミクス」, 6巻, 分担執筆, 共立 (2002).

藤原昌夫、藤原好恒、谷本能文, 「磁気科学」, 分担執筆, アイピーシー (2002).

B-4) 招待講演

藤原昌夫, 「勾配磁場内における常磁性イオン移動について」, 分子科学研究所研究会「磁気科学の新展開」, 岡崎コンファレンスセンター, 2002年12月.

B-5) 受賞、表彰

谷本能文, 日本化学会学術賞 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

谷本能文、藤原昌夫, 分子科学研究所研究会「磁気科学の新展開」組織委員 (2002).

B-7) 他大学での講義、客員

広島大学大学院理学研究科, 「磁気科学」, 2002年7月.

広島大学理学部, 「分子分光学」, 2002年11月-12月.

C) 研究活動の課題と展望

微小重力環境の構築:宇宙実験の試み。磁気力が重力と逆向きに作用することによって、地上で微小重力環境が実現する。微小重力場は物体が浮上する3次元対称な場である。その中で、特に熱拡散と粘性対流の観測を中心に研究を進めたい。これらは重力場では重力によって歪められて綿密な観測が困難な現象である。

* 2002年4月1日着任

石 田 俊 正 (助教授)*)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ab initio 計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- b) 固体中で色変化を行う分子・アモルファスの量子化学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。参照ポテンシャルとしてH₂Oによるポテンシャル面を用いた。Bayesian解析を用いた場合の誤差は用いない場合の誤差より少し大きい。したがって、Bayesian解析を用いても、IMLS/Shepard法においてはポテンシャル面が改善されなかった。一方、Shepard法のみを用いた場合についてみると、断面積もrms誤差もひじょうに改善された。Bayesian解析にShepard法のみを組み合わせた場合のrms誤差の最小値が、IMLS/Shepard法での最小誤差に近く、最良の結果どうしを比べると、Shepard法とIMLS/Shepard法は精度があまり変わらなかった。しかるに、IMLS/Shepard法では、ポテンシャル面の微分の情報を必要としないので、同精度のポテンシャル面を得るのに必要な計算量ははるかに少なくすむ。この点でIMLS/Shepard法は優れた手法であると考えられる[J. Comput. Chem. 印刷中] (Northwestern大学 Schatz 教授との共同研究)

b) 無色のメチルピオロゲンジカチオンとそのジカチオンが光照射を受けて生じる有色のモノカチオンについてピリジン環同士のねじれ角に対するエネルギーが変化を調べ、ジカチオンは約60°ねじれたときに安定であるのに対し、モノカチオンは平面型のときに安定であることを見いだした。これは光誘起でラジカル化がおこったときに構造変化が起こることを示している。また、メチルピオロゲンと他の中性分子をゲスト分子として含む、電荷移動吸収帯を示す包接体結晶においてピオロゲン分子が平面に近いが、メチルピオロゲンジカチオンが中性ゲスト分子から電子を一部受け入れた結果、モノカチオンに近い構造をとっているものと解釈できた。さらに、精度をあげた構造変化の計算およびメチルピオロゲンジカチオン、モノカチオン、その中性分子との電荷移動錯体について紫外・可視スペクトルの計算を行い、光照射によって着色することを再現でき、電荷移動吸収帯は半定量的に実験値と一致した。(東京大学錦織助教授との共同研究)

アモルファス酸化タングステンのエレクトロクロミズムに伴う顕著な赤外スペクトル変化について研究した。現在までのところ、W原子2個までを含むクラスターモデルを使って計算をして、電圧印加による着色に伴い、実験赤外スペクトルに3200 cm⁻¹から2400 cm⁻¹へのピークシフト、1000 cm⁻¹のピークの成長が現れているが、それぞれが水素結合したOHによるものであること、W=O結合の生成によるものであることを示す結果を得ている。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI, T. WATANABE, T. ISHIDA, G. WATANABE, M. MURAKAMI, K. SUWINSKA, R. LUBORADZKI and J. LIPKOWSKI, "Polycyano-Polycadmate Host Clathrates Including a Methylviologen Dication. Syntheses, Crystal Structures and Photo-Induced Reduction of Methylviologen Dication," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1907–1917 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KONOSHIMA, T. GOTO, T. ISHIDA, K. URABE and M. KITAO, "IR Absorption Spectra of Electrochromic WO₃ Films," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **27**, 349–352 (2002).

K. KIMURA, T. KONOSHIMA, T. GOTO, T. ISHIDA, K. URABE and M. KITAO, "Vibration analysis for IR absorption spectra on EC coloring of WO₃ Film," *Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology 2002* 448–451 (2002).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, "Theoretical study on Penning ionization: Anisotropic and spin-orbit effects," IMS Research Symposium, "Current Status & Future Prospect of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions," (「光、電子および重粒子衝突ダイナミクス」の現状と展望」) Okazaki (Japan), July 2002.

B-7) 他大学での講義、客員

静岡大学工学部, 「工学基礎化学」, 2002年4月 - 2003年3月.

C) 研究活動の課題と展望

ポテンシャル面の生成については 5原子以上の系への拡張を目指している。また 計算機環境に恵まれた流動期間中に高精度のab initio計算と組み合わせてポテンシャル面生成を行いたいと考えている。一部は共同研究により進行中である。ホストとゲストからなる包接体の計算では 近隣のゲスト分子およびホストからの影響を受けた場での分子の計算を行わなくてはならず 単位格子に数百原子を含むため まともには扱えない。まわりの電荷の影響を考慮するために分子表面での静電ポテンシャルの計算から求めた電荷をまず用いる予定であるが ホストについてこの計算を行うのはab initio法では困難である。現在までのところ 半経験的方法による電荷はあまりよくないこと 分子軌道計算を用いない電荷平衡法の結果が比較的ab initio法による電荷をよく再現していることがわかっているので 電荷平衡法を用いて 結晶場に当たるホストの電荷の計算を行う予定である。

エレクトロクロミズムについては 今まで用いてきたタングステン2核モデルは小さすぎると考えられるので 少なくとも4核・8核程度の計算を行い 現在のスペクトルの帰属を確認し 同時に ab initio動力学的手法で動的な構造変化とスペクトルの関係も明らかにしたい。

* 2002年4月1日着任

大 庭 亨（助手）＊）

A-1) 専門領域：生物分子科学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ分子の自己会合をモチーフとする新材料の開発
- b) 蛋白質表面を認識する分子の合成と応用
- c) 光合成メカニズムの分子レベルでの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 地球社会の長期持続的発展を目標とすると、次世代のデバイスにはナノスケール・分子スケールの高い集積度だけでなく、省エントロピー性、すなわち必要なときだけ機能し、不要になったら容易に分解・リサイクルできるような性質をもたせたい。蛋白質「チューブリン」は自己会合してナノサイズの円筒構造体「微小管」を形成する。チューブリン／微小管は温度や阻害剤濃度などに応じて素早く会合・脱会合を繰り返すこともできる。そこで本研究では、チューブリンにエネルギー・物質・情報を伝達・変換・保持する機能分子を複合化し、そうした「電子ブロック」を組み立てることにより、優れた省エントロピー性をもつインテリジェント・ナノデバイスを構築することを目的とした。現在までに、蛍光色素や増感剤などを微小管上に集積することにより、太陽電池のはたらきをもつナノデバイスを構築することができた（投稿中）。また、複数の酵素を微小管上に集積した物質変換ナノデバイスについても検討を行っている。
- b) 上記ナノデバイスとの複合を視野に入れて、種々の相互作用により蛋白質の特異的部位に吸着・結合する分子の開発を行っている。これまでに、ホウレンソウより抽出したクロロフィル a を原料として、正電荷を有するクロロフィル類縁体やピオチン部分を有するクロロフィル類縁体を合成した。前者はタバコモザイクウイルスのもつ円筒構造の内部に特異的に吸着させることができた。また、後者は蛋白質アビジンと特異的に結合させることができた。
- c) 光合成の中で中心的役割を果たすクロロフィルは非対称な分子であり、その大きな π 共役系平面には「表」と「裏」がある。この π 共役系の中心にあるMgが表裏いずれの側から配位子を近づけ易いのかについては、従来まったく議論されてこなかった。本研究では、これまでに解明された光合成蛋白質結晶中のクロロフィルの構造調査とMMおよびMO計算から、配位を受けやすい面を初めて特定した。また、配位を受ける面と生体中でのクロロフィルの機能との関係についても考察した。

B-1) 学術論文

T. OBA and H. TAMIAKI, "Which Side of the π -Macrocyclic Plane of (bacterio)chlorophylls Is Favored for Binding of the Fifth Ligand?" *Photosynth. Res.* **74**, 1–10 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. OBA and H. TAMIAKI, "Coordination chemistry of chlorophylls: Which side of the chlorin macrocycle is favored for the ligand coordination?" *J. Photosci.* **9**, 362–363 (2002).

B-6) 学会および社会的活動

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援

C) 研究活動の課題と展望

A-3)-a)について:微小管を応用した「ナノ太陽電池」により,第一段階をほぼ達成することが出来たと考えている。今後は,微小管以外のナノ分子(タバコモザイクウイルスや蛋白質アビジンなど)を用いて同様のデバイスを構築することにより,我々の提案するナノデバイス設計原理の一般化を図りたい。また,研究の第2段階として,特定の位置に特定のナノ分子を簡便に並べる方法論の開発を目指したい。

A-3)-b)について:蛋白質に吸着・結合できたものの,特にアビジン系ではクロロフィル類縁体とアビジンとの結合定数が小さいことが現在の問題である。充分な量のクロロフィル類縁体が結合しなかったのは,この化合物の水溶性の低さに原因があると考え,現在この点を改善した化合物を合成している。

A-3)-c)について:上記A-3)-a)の結果を踏まえ,離合集散型システムの立場から生物のもつ光合成系の特徴を探っていく。また,A-3)-b)の結果を用い,光合成モデル系の立場からクロロフィルと蛋白質との間の様々な関係性を調べたいと考えている。

* 2002年4月1日着任

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) 低公害で安価な焼成潤滑膜の開発を実施した。開発した膜の中で最良のものは、現在、宇宙機器等で用いられている MoS₂ スパッタリング膜より優れた摩擦特性を示した。

B-1) 学術論文

T. KINOSITA and M. WATANABE, “Development of a Surface Profiler for Optical Elements,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 329–332 (2001).

B-8) 特許

笠井俊夫、渡辺三千雄, 「導電性カーボン樹脂超軽量電極」.

笠井俊夫、渡辺三千雄, 「ポリアセタール製電極保持装置」.

C) 研究活動の課題と展望

開発焼成膜を超高真空中で評価する。

極端紫外光実験施設

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) 内殻光励起分子の解離ダイナミクスの研究
- b) 内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究
- b) しきい電子 - イオン同時計測装置の開発(下僚助手)
- c) 自由電子レーザーを利用した分光実験

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BL4Bに建設した。この分光器を用いて、 SO_2 及び NO_2 分子の窒素、酸素の1s励起領域、更に Cl_2 及び HCl 分子の塩素2p励起領域において、高分解能対称性分離スペクトルを観測した。高度な量子化学計算を援用することにより、屈曲三原子分子のスペクトルの正確な帰属を行い、スピン・軌道相互作用による分裂が複雑であるために、これまで解釈が殆どなされていたかった塩素の2p励起領域のスペクトル構造の電子状態を明らかにした。
- b) 内殻光電離によって放出される光電子の運動エネルギーが、脱励起過程で放出されるオージェ電子のそれに比べて十分に大きく、それらがエネルギー的に完全に区別して検出可能な場合、内殻光電離過程とオージェ電子放出過程を独立事象として取り扱う、いわゆる二段階モデルが良い近似となる。しかし、光のエネルギーを下げて光電子がオージェ電子と同等の運動エネルギーを持つような状況を実現すると、両者を区別することが出来なくなる上に、PCI効果と呼ばれる放出二電子間の相互作用が無視できなくなり、二段階モデルは適用できなくなる。内殻電離しきい値近傍における多電子効果の角度分布への影響を調べることを目的として、高速二次元検出器を用いた高効率エネルギー分析器の開発を行った。これを用いて、オージェ電子の角度分布が分子軸の配向に依存し、それらが光エネルギーにも依存する事を明らかにした。更に、真空紫外から軟X線領域(10～2000 eV)における原子分子の光吸収過程において非常に高い精度で成立すると考えられてきた電気双極子近似が、分子の内殻光電離については、原子の場合よりもずっと低エネルギー(約400 eV)で破綻していることを示した。
- c) 光のエネルギーが、原子・分子のイオン化エネルギーに正確に一致すると、運動エネルギーが殆どゼロの光電子を放出する。これをしきい電子と呼び、そのような電子を積極的に捕集する分光法をしきい電子分光法と言う。しきい電子分光は、内殻励起分子の二電子放出過程の検出にも非常に敏感であり、電子相関が重要な役割を演じる内殻電離しきい値近傍は、しきい電子分光法による研究対象として格好のターゲットである。我々は昨年度から対称性分離分光法としきい電子分光法を組み合わせた新しい分光法、対称性分離しきい電子分光法の確立を目指し、装置の開発を行ってきた。窒素分子の内殻励起領域に於いてテスト実験を行い、対称性分離しきい電子スペクトルが観測可能であることを確認した。更なる高分解能化には、偏向電磁石部を光源とするBL4Bでは光強度が不足しているため、JVSORの高度化に合わせて新設されるアンジュレータービームラインBL3Uを利用した実験が待たれる。これ

により、内殻電離しきい値近傍に潜む電子相関に起因するスペクトル構造の詳細の解明が可能になると期待される。
(下條助手)

- 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、UVSORマシングループと共同研究を進めている。放射光とFELを組み合わせた二色実験を世界に先駆けて行う事を最優先し、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、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。更に短波長側に存在する $5p^5(^2P_{3/2})nf$ 系列の観測を目指して、実験装置の整備を行っている。

B-1) 学術論文

R. GUILLEMIN, O. HEMMERS, D. W. LINDLE, E. SHIGEMASA, K. L. GUEN, D. CEOLIN, C. MIRON, N. LECLERCQ, P. MORIN, M. SIMON and P. W. LANGHOFF, “Nondipolar Electron Angular Distributions from Fixed-in-Space Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033002-1 (2002).

E. SHIGEMASA, T. GEJO, M. NAGASONO, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Double and Triple Excitations near the K-Shell Ionization Threshold of N₂ Revealed by Symmetry-Resolved Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **66**, 022508-1 (2002).

T. IBUKI, K. OKADA, S. TANIMOTO, K. SAITO and T. GEJO, “Fragmentation Competing with Energy Relaxation in Core-Excited CF₃CN,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 323 (2002).

T. GEJO, J. A. HARRISON and J. R. HUBER, “Depletion Spectrum of Ozone in a Molecular Beam. Evidence for Interference Effect in the Hartley Band,” *Chem. Phys. Lett.* **350**, 558 (2001).

B-4) 招待講演

T. GEJO, “User experiments on the UVSOR FEL,” France-Japanese workshop on Free Electron Laser, Tokyo (Japan), November 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

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 (1999-2001).

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)

Synchrotron Radiation News, correspondent (2002-).

C) 研究活動の課題と展望

原子分子の分光学的手法により得られるスペクトルは、一般にはある側面からの観測であって、そこにある物理全体を理解するためには、幾つかのスペクトルを組み合わせることが望ましい。このような観点から、内殻励起分子のダイナミクスの研究に同時計測の手法を積極的に導入してきたが、UVSOR施設のビームライン分光器の性能や実験装置の制約から、これまでは電子やイオンの単純な検出に限らざるを得なかった。2003年度から利用可能となるBL3Uの分光器は、これまで利用してきたBL4Bに比べて桁違いに高性能であり、世界最高水準の高分解能かつ高強度の軟X線の利用が可能となる。これにより、光源性能による実験条件の制約は大幅に緩和されるはずなので、従来実現が困難であったしきい電子や発光を絡めた新しい同時計測実験を、内殻励起状態の寿命幅を大幅に下回る高分解能下で実施したい。2003年度には、関連する装

置の開発を開始する予定である。内殻励起に起因する解離のダイナミクスを多角的・立体的に捉えることを目指し、二次元検出器を導入した電子とイオンの多重ベクトル相関測定法も引き続き開発中であるが、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暫くは継続して行く方針である。

加 藤 政 博（助教授）

A-1) 専門領域：加速器科学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光源の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- 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計画は2002年度に予算化された。過去2年間に行ってきた設計検討作業、試作機性能評価などの成果をもとに、高度化に必要な加速器装置類の製作を進めている。リングの高度化改造は2003年春に開始される予定である。ラティスの全面的な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。
- b) 高度化後のUVSORにおいて主力の光源となることが期待される真空封止型アンジュレータ1号機を、リング高度化改造に先行して2002年春に導入した。UVSORのような比較的低エネルギーのリングに真空封止型のアンジュレータを導入するのは世界的にも初めての試みであったが、ビーム不安定も観測されず、また、ビーム寿命への影響も予想の範囲内であり、十分実用的であることが実証できた。UVSOR観測系、極端紫外光科学研究系の協力により、アンジュレータ光のスペクトル観測も行われ、設計通りの光源性能を有していることがわかった。
- c) 自由電子レーザーの実用化を目指して高出力化、高安定化に取り組んできた結果、平均出力は1 Wを超え、2時間を越える連続発振も可能となった。この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、これら2つの種類の光を組み合わせたXeの二重励起実験を継続して行っている。
- d) レーザーと電子ビームを相互作用させることで電子バンチの一部に1ピコ秒程度のディップ構造を作り出すことができる。このようなディップ構造は遠赤外領域においてコヒーレント放射する可能性がある。この手法を用いてUVSORにおいて生成可能なコヒーレント遠赤外放射の強度、波長スペクトルの計算を進めている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, S. KODA, M. KATOH, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO and H. HAMA, "From the Operation of an SRFEL to a Users Facility," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **483**, 146–151 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KATOH, "Researches and Developments for Upgrading UVSOR," *Proceedings of the 25th ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop: "Shanghai Symposium on Intermediate-Energy Light Sources,"* 150–154 (2001).

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and T. KINOSHITA, "Operation of 3rd Harmonic RF Cavity at UVSOR Storage Ring," *Proceedings of the 25th ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop: "Shanghai Symposium on Intermediate-Energy Light Sources,"* 171–173 (2001).

A. MOCHIHASHI, M. KATOH, K. HAYASHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, J. YAMAZAKI, K. HAGA, T. HONDA and Y. HORI, "UVSOR Upgrade Project," *Proceedings of the 8th European Particle Accelerator Conference* 697–699 (2002).
A. MOCHIHASHI, K. HAYASHI, M. HOSAKA, M. KATOH, T. KINOSHITA, J. YAMAZAKI and Y. TAKASHIMA, "Observation of Vertical Instability in UVSOR Electron Storage Ring," *Proceedings of the 8th European Particle Accelerator Conference* 1939–1941 (2002).

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-).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設・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光源リングに適切な規模の改造を施し、飛躍的にその性能を向上する、UVSOR高度化計画を提唱し、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行ってきた。さいわい本計画は2002年度に予算化され、現在必要な機器類の製作が順調に進んでいる。2003年度には高度化された光源リングのコミッショニングが開始される。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きたが、光源リングの高度化により、従来以上に短波長領域での発振の可能性が出てきた。今後は紫外から真空紫外領域へと段階的に発振域を移し、短波長域での高出力化、高安定化を目指して研究開発を続けていく。レーザーとの相互作用を利用した遠赤外領域でのコヒーレント放射の生成は、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く。

木 村 真 一 (助教授) *)

A-1) 専門領域：固体物性、放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 光学・光電子分光による強相関伝導系のフェルミオロジーの研究
- b) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究
- c) 放射光とレーザーの組み合わせによる光誘起現象の研究
- d) 放射光を使った新しい分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光学・光電子分光による強相関伝導系のフェルミオロジーの研究:希土類化合物等の強相関伝導系と呼ばれている物質は、フェルミ準位近傍にキャリアと局在モーメントの相互作用により生じた電子状態が物性を支配している。物性の起源である電子状態(フェルミオロジー)を明らかにすることを目的として、赤外から真空紫外領域にわたる広いエネルギー範囲での光学スペクトルと共鳴光電子分光を用いて、総合的な知見を得ている。たとえば、低密度キャリア系で低温・磁場中で異常な磁気転移を示すCeSbやCeBiは、磁気転移に伴って電子状態が大きく変わることが発見され、混成効果を厳密に取り入れた計算との比較によって、磁気転移のオーダーパラメータを導き出すことができた。また、新規物質の電子状態を調べるために、分子線エピタキシー装置と光電子分光装置を組み合わせ、強相関系薄膜を作成した状態のまま電子状態を調べる装置を開発している。
- b) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究: 擬二次元有機超伝導体 $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ は、BEDT-TTFの水素基を部分的に重水素に置換したり冷却速度を変えたり磁場を加えることで、基底状態を超伝導から反強磁性絶縁体に連続的に変化させることができる。この基底状態を決めている電子状態を調べるため、赤外域の顕微分光と磁気光学顕微分光を行っている。現在のところ、重水素置換効果と冷却速度は電子状態に対して同じ効果を与えることがわかった。磁場効果に関してもSPRING-8に設置した赤外磁気光学イメージング装置で調べている。
- c) 放射光とレーザーの組み合わせによる光誘起現象の研究: 遷移金属錯体等において観測される光誘起相転移現象は、光照射により協力的にマクロな領域に秩序が形成される現象として光物性物理学の観点からも、光記録デバイスなどへの応用的観点からも興味深い。放射光とレーザーの組み合わせた光電子分光測定と軟X線吸収測定により、鉄ピコリルアミン錯体ならびにTTTA結晶の熱的及び光誘起相転移における電子状態の変化について明らかにした。
- d) 放射光を使った新しい分光法の開発: UVSORでは、高分解能共鳴角度分解光電子分光とテラヘルツ顕微鏡、SPRING-8では、赤外磁気光学イメージング分光を開発中である。高分解能共鳴角度分解光電子分光は、最近装置が導入され、円偏光アンジュレータを光源としたビームライン(BL5U)に取り付けて研究がスタートする。この装置は、UVSOR高度化後の主要な装置の1つになる。テラヘルツ顕微鏡は、実験室に現有の赤外顕微鏡をUVSORに持ち込み、テストを行った。その結果、 200 cm^{-1} 以上で通常光源より2桁程度強いことがわかり、じゅうぶん分光研究に使えることがわかった。今後は、ビームラインに専属の顕微鏡を開発する方針である。赤外磁気光学イメージング分光は、これまで3年間の立ち上げ・テスト期間を経てやっと一般的に使えるようになった。この装置を使うことで、有機超伝導体の磁場中の相分離状態の空間分布などの情報が得られている。

B-1) 学術論文

T. KINOSHITA, H. P. N. J. GUNASEKARA, Y. TAKATA, S. KIMURA, M. OKUNO, Y. HARUYAMA, N. KOSUGI, K. G. NATH, H. WADA, A. MITSUDA, M. SHIGA, T. OKUDA, A. HARASAWA, H. OGASAWARA and A. KOTANI, “Spectroscopy Studies of Temperature-Induced Valence Transition Material $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ around Eu $3d-4f$, Eu $4d-4f$ and Ni $2p-3d$ Excitation Regions,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 148–155 (2002).

S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, H. KITAZAWA, G. KIDO, F. ISHIYAMA and O. SAKAI, “Optical and Magneto-Optical Studies on Electronic Structure of CeSb in the Magnetically Ordered States,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2200–2207 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, T. NISHI, M. OKUNO, H. IWATA, H. AOKI and A. OCHIAI, “Charge Ordering Effect of Electronic Structure of $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_3$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 300–302 (2002).

S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, T. SAITOH, T. OKUDA, A. HARASAWA, T. KINOSHITA, A. MITSUDA, H. WADA and M. SHIGA, “Temperature-Induced Valence Transition of $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_2$ Studied by Eu $4d-4f$ Resonant Photoemission and Optical Conductivity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 255–257 (2002).

H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, F. IGA and T. TAKABATAKE, “Optical conductivity of diluted Kondo semiconductors $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** Suppl. 303–305 (2002).

T. NANBA, S. KIMURA, H. OKAMURA, M. SAKURAI, M. MATSUNAMI, H. KIMURA, T. MORIWAKI, Y. IKEMOTO, T. HIRONO, T. TAKAHASHI, K. SHINODA, K. FUKUI, M. TERAGAMI and Y. KONDO, “SPring-8 as IR-light source,” *Proc. 26th International Conference on Infrared and Millimeter Waves* (2002).

S. O. HONG, B. H. MIN, H. J. LEE, S. KIMURA, M. H. JUNG, T. TAKABATAKE and Y. S. KWON, “Influence of electronic structure of $\text{CeSbNi}_{0.15}$ on its optical conductivity,” *Physica B* **312-313**, 251–252 (2002).

H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, F. IGA and T. TAKABATAKE, “Optical gap in the diluted Kondo semiconductors $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$: lattice and single-site effects,” *Physica B* **312-313**, 157–158 (2002).

H. OKAMURA, T. KORETSUNE, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. NANBA, H. IMAI, Y. SHIMAKAWA and Y. KUBO, “Magneto-optical study of the colossal magnetoresistance pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$,” *Physica B* **312-313**, 714–715 (2002).

S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, H. KITAZAWA and G. KIDO, “Low-Energy Electronic Structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.1$) in the Magnetically Ordered States,” *Physica B* **312-313**, 228–229 (2002).

S. KIMURA, M. OKUNO, H. IWATA, T. NISHI, H. AOKI and A. OCHIAI, “Low-Energy Optical Conductivity of Yb_4As_3 ,” *Physica B* **312-313**, 356–358 (2002).

K. TAKAHASHI, M. KAMADA, Y. DOI, K. FUKUI, T. TAYAGAKI, and K. TANAKA, “Photo-induced phase transition of spin-crossover complex studied with the combination SR and laser,” *Surf. Rev. Lett.* **9**, 319–323 (2002).

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “Infrared magneto-optical study on SCES,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), October 2002.

B-5) 受賞、表彰

木村真一, 日本放射光学会・第5回若手奨励賞 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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 (2000, 2002).

日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム・プログラム委員 (1999-).

UVSOR利用者懇談会世話人・事務局 (2000.4-2002.3).

第9回UVSORワークショップ・ビームライン高度化(第2回)「固体の低エネルギー光電子分光とナノサイエンスの可能性を拓く」主催者 (2002).

分子研研究会「赤外放射光の現状と将来計画」主催者 (2002).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2002.1-)(高橋助手)

B-7) 他大学での講義、客員

科学技術振興事業団さきがけ研究21「状態と変革」研究者, 1999年10月-2002年9月.

東京大学物性研究所嘱託研究員, 1995年4月-.

(財)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

本年4月に着任して以来, UVSORを使った2つの新しい装置(光電子分光とテラヘルツ顕微鏡)を立ち上げ中であり, まずはその両方とも完成させることが第1の課題である。その後, 研究課題である強相関伝導系(有機伝導体を含む)のフェルミオロジの研究を展開する方針である。光電子分光と赤外・テラヘルツ分光は, 電子個別の励起であるところは同じであるが, 選択則や励起後の終状態が違っており, それぞれ相補的な関係にある。これらを1つの試料で観測することで, これまで以上の新しい知見や解釈が得られるものと考えられる。

* 2002年4月1日着任

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) 量子液体とそこでの溶媒和に関する理論的研究
- c) 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
- d) 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
- e) 水溶液中における溶質分子の平均力とメモリー解析
- f) 超臨界流体の構造と動力学

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) 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。

- d) 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。
- e) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として、溶質分子にかかる平均力やメモリーについての解析を行っている。特に前者については、水中での自由エネルギー解析に対応し、十分な精度を得るために大規模計算を行っている。同時に、溶質分子がとる構造の安定性が、おかれた環境にどのように依存するかについての検討も行っている。その典型的な例として、真空中と水中、そして生体膜中などにおいてポリペプチドがとる構造の安定性の変化について計算を進めている。
- f) 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た。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。

B-1) 学術論文

K. MASUGATA, A. IKAI and S. OKAZAKI, "Molecular Dynamics Study of Mechanical Extension of Polyalanine by AFM Cantilever," *Appl. Surf. Sci.* **188**, 372–376 (2002).

B-3) 総説、著書

岡崎 進、岡本祐幸, 化学フロンティア「生体系のコンピュータシミュレーション」(共編), 1–262 (2002).

S. OKAZAKI, "Solvation Structure in Supercritical Fluids," in *Supercritical Fluids*, Y. Arai, T. Sako and Y. Takebayashi, Eds., Springer Verlag, Berlin, pp. 30–36 (2002).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「生体膜を横切る水の直接透過に関する計算機シミュレーションからの一考察」, 日本化学会秋季年会シンポジウム「生体分子科学と溶媒分子」, 豊中, 2002年9月.

岡崎 進,「溶液中における溶質分子振動量子力学の計算機シミュレーション」,日本物理学会2002秋季大会シンポジウム「分子シミュレーションが開く世界」,春日井,2002年9月.

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-).

日本学術振興会第139委員会委員 (2000-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部,「熱力学A」,1998年4月-.

名古屋大学大学院人間情報学研究科,「コンピュータシミュレーションの基礎と応用」,2002年9月9日-12日.

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。

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）（関連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) 酸化反応に関与するヘム酵素であるペルオキシダーゼ、カタラーゼやシトクロームP-450は、compound Iと呼ばれる酸化活性種を用いて様々な酸化反応を行っている。本研究では、酸素の運搬・貯蔵機能を機能とするミオグロビンの蛋白質骨格を利用して、compound Iを作成し、様々な基質酸化の素過程を研究している。今年度は、スルフィドに対する酸素添加過程で不斉選択性がどのような理由で進行するのか検討を行った。特に、酸化反応における遷移状態の構造と類似するアミン類の不斉選択的なヘムへの結合過程の研究によって、上記酸素添加過程における不斉認識機構を初めて明らかにした。
- b) カタラーゼによる過酸化水素の水と酸素への分解は、生体系を活性酸素種から防御するための重要な反応である。カタラーゼでは活性種であるcompound Iの生成速度と過酸化水素の分解反応速度がほぼ同じであることと、その速度が非常に速い（ $1 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）ために、分子レベルでの機構解明がほとんど行われていなかった。そこで、ミオグロビンのcompound Iを用いることによって素過程の詳細な検討を行い、過酸化水素の分解にはイオン反応とラジカル反応の二つが存在し、前者の過程は一般酸塩基触媒であるヒスチジンの関与が必須であることを明らかにした。
- 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、水酸基を軸配位子として有することが推定されている単核非ヘム鉄酵素であるリポキシゲナーゼのモデルとして、水酸基を有するモデル錯体の合成を行い、水酸基の詳細なキャラクタリゼーションに成功した。さらに、二核鉄ビスオキソ中間体から過炭酸が生成することを見出した。
- 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。今年度は、硝酸還元酵素の機能モデル錯体を合成し、硝酸還元酵素と同じ様な反応経路によって硝酸を還元することに成功した。さらに、反応中間体の結晶化による構造決定にも成功し、詳細な反応機構を解明した。

B-1) 学術論文

- A. WADA, S. OGO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA and H. MASUDA**, “Reactivity of Hydrogen peroxide Bound to a Mononuclear Non-Heme iron Site,” *Inorg. Chem.* **41**, 616–618 (2002).
- K. HASHIMOTO, S. NAGATOMO, S. FUJINAMI, H. FURUTACHI, S. OGO, M. SUZUKI, A. UEHARA, Y. MAEDA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, “A New Mononuclear Iron(III) Complex Containing a Peroxocarbonate Ligand,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1201–1205 (2002).
- S. OGO, H. NAKAI and Y. WATANABE**, “pH-Dependent H₂-Activation Cycle to Reduction of Nitrate Ion by Metal Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 597–601 (2002).
- S. OGO, T. ABURA and Y. WATANABE**, “pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Ketones with HCOONa as a Hydrogen Donor Promoted by (η^6 -C₆Me₆)Ru Complexes,” *Organometallics* **21**, 2964–2969 (2002).
- S. KATO, H. YANG, T. UENO, S. OZAKI, G. N. PHILLIPS, JR., S. FUKUZUMI and Y. WATANABE**, “Asymmetric Sulfoxidation and Amine Binding by H64D/V68A and H64D/V68S Mb: Mechanistic Insight into the Chiral Discrimination Step,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8506–8507 (2002).
- H. NAKAI, S. OGO and Y. WATANABE**, “pH-Dependent Cross-Coupling Reactions of Water-Soluble Organic Halides with Organoboron Compounds Catalyzed by the Organometallic Aqua Complex [(SCS)Pd^{II}(H₂O)]⁺ (SCS = C₆H₃-2,6-(CH₂SBut)₂),” *Organometallics* **21**, 1674–1678 (2002).
- S. OGO, R. YAMAHARA, M. ROACH, T. SUENOBU, M. AKI, T. OGURA, T. KITAGAWA, H. MASUDA, S. FUKUZUMI and Y. WATANABE**, “Structural and Spectroscopic Features of a *cis* (Hydroxo)-Fe^{III}-(Carboxylato) Configuration as an Active Site Model for Lipoxygenases,” *Inorg. Chem.* **41**, 5513–5530 (2002).

B-3) 総説、著書

- Y. WATANABE**, “Rational Molecular Design of a Catalytic Site: Engineering of Catalytic Functions to the Myoglobin Active Site Framework,” *Ind. J. Chem.* **41**, 86–87 (2002).
- Y. WATANABE**, “Constriction of Heme Enzymes: Four Approaches,” *Curr. Opin. Chem. Biol.* 208–216 (2002).
- R. YAMAHARA, S. OGO, H. MASUDA and Y. WATANABE**, “(Catecholata)iron(III) Complexes: Structural and Functional Models for the Catechol-Bound iron(III) Form of Catechol Dioxygenase,” *J. Inorg. Biochem.* **88**, 284–294 (2002).

B-4) 招待講演

- Y. WATANABE**, “Molecular Design of Peroxide-Dependent Monooxygenase (Peroxigenase) by Utilizing a Framework of Myoglobin,” Activation of Dioxygen and Homogeneous catalytic oxidation (ADHOC 2002), Emory (USA), 2002年6月.
- Y. WATANABE**, “Molecular Design of Peroxide-Dependent Monooxygenase,” Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto (Japan), 2000年6月.
- Y. WATANABE**, “Introduction of P450, Peroxidase, and catalase Activities into Myoglobin by Site Directed Mutagenesis,” 2002年分子研COEコンファレンス, 岡崎, 2000年11月.
- 渡辺芳人, 「Introduction of P450, Peroxidase, and Catalase Activities into Myoglobin by Site-Directed Mutagenesis」, ポルフィリンミニシンポジウム, 福岡, 2002年11月.
- 渡辺芳人, 「BiomimeticからCreationへ」, 日本化学会第82秋季年会, 大阪, 2002年9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-).

日本化学会学術情報部門会議 (2002-).

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」, 2002年1月31-2月1日.

名古屋工業大学工学部, 「生物無機化学」, 2002年12月16-17日.

C) 研究活動の課題と展望

酸化反応を触媒するヘム酵素の反応機構に関する基礎研究から、活性中心を構成するアミノ酸の役割を分子レベルで明らかにしてきた。こうした研究成果に基づいて、人工的なヘム酵素の構築を現在目指している。具体的には、ミオグロビンを人工酵素構築のためのビルディングブロックとして利用し、酵素活性発現に必要なアミノ酸を適切に配置することによって、目的とするヘム酵素を合成する試みを行っている。現時点では、高い光学選択性を有する一原子酸素添加酵素の構築に成功しているが、反応の多様性、非天然型補欠分子族導入による生体系にはない化学反応を触媒する人工酵素への展開も進めており、金属-シッフ塩基錯体(Fe, Mn, Cr)をミオグロビンのヘムと置換した人工金属蛋白質の結晶構造の解析にも成功している。こうした研究から、蛋白質内空間が化学反応を行うナノスケール反応場として利用可能であることが分りかけてきている。現在、βナノメートル程度の空間を提供するフェリチンなどの蛋白質への金属クラスターの導入による機能化などの研究へと進めている。

* 2002年4月1日名古屋大学大学院理学研究科教授

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

B-4) 招待講演

木下一彦, 「体の中にくるくる回るモーターがある」, JST第6回基礎研究報告会, 東京, 2002年2月.

K. KINOSITA, Jr., “How an ATP-driven molecular machine may work: Clues from single-molecule physiology,” 46th Annual Meeting of the Biophysical Society, San Francisco (U. S. A.), February 2002.

木下一彦, “Single-Molecule Physiology: How Molecular Machines May Work,” Okazaki Lectures (Asian Winter School), 岡崎, 2002年3月.

K. KINOSITA, Jr., “Rotary mechanism of F_1 -ATPase,” Gordon Research Conference: Muscle: Contractile Proteins, New London (U. S. A.), June 2002.

K. KINOSITA, Jr., “Single-molecule physiology under an optical microscope: How molecular machines may work,” The Heraeus-Seminar 282 Bad Honnef 2002, Physikzentrum Bad Honnef (Germany), June 2002.

木下一彦, 「 F_1 -ATPaseのステップ回転: ATP駆動の分子機械の働く仕組み」, 第29回生体分子化学討論会, 岡崎, 2002年7月.

木下一彦, 「一分子の生理学」, 第20回麻酔メカニズム研究会, 大阪, 2002年7月.

K. KINOSITA, Jr., “Single-molecule physiology under an optical microscope: How molecular machines may work,” Society for Developmental Biology 61st Annual Meeting, Wisconsin (U. S. A.), July 2002.

K. KINOSITA, Jr., “Single-molecule physiology under an optical microscope: How molecular machines may work,” 293th Wilhelm und Else Heraeus Seminar, Marburg (Germany), September 2002.

木下一彦, 「一分子生理学: 分子機械の働く仕組み」, 第75回日本生化学会大会, 京都, 2002年10月.

木下一彦, “Single-molecule physiology under an optical microscope: How molecular machines may work,” 2002年分子研COEコンファレンス, 岡崎, 2002年11月.

木下一彦, “Chemo-mechanical coupling in a rotary molecular motor revealed by single-molecule physiology,” 北海道大学電子科学研究所十周年記念シンポジウム, 札幌, 2002年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

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-.

京都大学大学院薬学研究科, 講師, 2002年4月-.

C) 研究活動の課題と展望

分子モーターの動きを説明する理論的モデルの構築を試みる予定である。

青 野 重 利 (教授)(相関分子科学第一研究部門兼務) *)

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 一酸化炭素センサータンパク質 CooA の構造と機能に関する研究
- b) 酸素センサータンパク質 HemAT の構造と機能に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果：

- a) 紅色非硫黄光合成細菌中に含まれる転写調節因子CooAは、一酸化炭素代謝反応に関与する酵素系の発現を転写レベルにおいて制御している。CooAは一酸化炭素を生理的なエフェクターとして利用しており、一酸化炭素存在下においてのみ、転写活性化因子としての活性を獲得する。CooAは、一酸化炭素センサー部位として、プロトヘムを有しており、ヘムに一酸化炭素が結合することにより活性化される。このような特異な性質を有するCooAの構造活性相関を解明することを目的とし、CooAの大量発現系の構築、精製したCooAの活性中心の構造、反応機構を遺伝子工学的手法および物理化学的手法を用いて明らかにした。
- b) 枯草菌中に含まれるHemATは、本細菌の酸素に対する走化性制御系において酸素センサーとして機能するシグナルトランスデューサータンパク質である。本研究では、大腸菌におけるHemAT大量発現系の構築に成功した。また、各種分光学的測定により、HemAT中に含まれるヘムの諸性質を明らかにした。

B-1) 学術論文

S. AONO, T. KATO, M. MATSUKI, H. NAKAJIMA, T. OHTA, T. UCHIDA and T. KITAGAWA, "Resonance Raman and Ligand Binding Studies of the Oxygen Sensing Signal Transducer Protein HemAT from *Bacillus subtilis*," *J. Biol. Chem.* **277**, 13528–13538 (2002).

B-3) 総説、著書

青野重利, 「ヘムを活性中心とするセンサータンパク質の構造と機能」, *生物物理* **42**, 230–235 (2002).

青野重利, 「微生物におけるCOの受容システム」, *医学のあゆみ* **201**, 733–736 (2002).

青野重利, 「一酸化炭素による遺伝子発現制御——COセンサーとして機能する転写調節因子CooAの構造と機能」, *化学と生物* **40**, 206–210 (2002).

B-4) 招待講演

S. AONO, "Signal transduction and gene regulation by hemeproteins that sense gas molecules," 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP2), Kyoto (Japan), July 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

J. Biol. Inorg. Chem., Editorial Advisory Board (2002-).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究において、一酸化炭素、酸素などの気体分子が生理的なエフェクター分子として機能するセンサータンパク質が、ヘムを活性中心として含む、これまでに例のない新規なヘムタンパク質であることを明らかにしてきた。今後は、これらのヘム含有型センサータンパク質の構造・活性相関の解明を目指して研究を進めたい。

* 2002年5月1日着任

藤 井 浩 (助教授)(分子スケールナノサイエンスセンター兼務)

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小分子活性化機構の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼの酸素活性化機構の研究
- d) アミノ酸の位置特異的ミューテーションによる酵素機能変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。これらの中で酸化反応に関与する金属酵素は、その反応中に高酸化状態の反応中間体を生成する。この高酸化状態の反応中間体は、酵素反応を制御するキーとなる中間体であるが、不安定なため詳細が明らかでない。酸化反応に関わる金属酵素の機能制御機構を解明するため、それらのモデル錯体の合成を行った。メシチル基をもつ新規サレン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。また、この錯体を低温下で酸化することにより、酵素反応中間体モデルを構築できた。
- 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、ヘムタンパク質に配位したシアニドイオンの¹³C-NMRシグナルの検出を試みた。その結果、非常に大きく高磁場シフトした領域にシグナルの検出に成功した。さらにこのシグナルの化学シフトと構造との相関を調べたところ、ヘムに配位する軸配位子の状態を知るプローブとなることがわかった。
- 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。本酵素の酸素活性化中間体である過酸化水素付加体の構造をENDORにより研究した。その結果、反応に関与する第2のプロトンが存在することがわかった。
- 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

R. DAVYDOV, V. KOFMAN, H. FUJII, T. YOSHIDA, M. IKEDA SAITO and B. M. HOFFMAN, “Catalytic Mechanism of Heme Oxygenase Through EPR and ENDOR of Cryoreduced Oxy-Heme Oxygenase and its Asp140 Mutants,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1798 (2002).

H. FUJII, “¹³C-NMR Signal Detection of Iron Bound Cyanide Ions in Ferric Cyanide Complexes of Heme Proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5936 (2002).

H. FUJII and Y. FUNAHASHI, “Trigonal Bipyramidal Ferric Aqua Complex with Sterically Hindered Salen Ligand as a Model for Active Site of Protocatechuate 3,4-Dioxygenase,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3638 (2002).

B-3) 総説、著書

H. FUJII, “Electronic structure and reactivity of high-valent oxo iron porphyrins,” *Coord. Chem. Rev.* **226**, 51 (2002).

H. FUJII, “Oxygen activation mechanism of heme oxygenase,” *Chemical Industry* (in Japanese) **53**, 18 (2002).

B-4) 招待講演

H. FUJII, “Catalytic Mechanism of Heme Oxygenase: Role of Highly Conserved Aspartate for Oxygen Activation,” Second International Conference Of Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto (Japan), June 2002.

藤井 浩, 「ヘムオキシゲナーゼによる酸素分子の活性化機構とそれによるヘムの代謝」, 学術創成研究研究会, 岡崎, 2002年12月.

C) 研究活動の課題と展望

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

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
- i) センサーヘム蛋白質のセンシング及び情報伝達機構
- j) DNAフォトリアーゼのDNA修復機構の解明
- k) β_2 ミクログロブリンのアミロイド形成機構の解明

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成果が雑誌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(現京都薬大助教授)は井上賞を受賞した。

- d) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミクス: ピコ秒時間分解ラマンが現在の仕事の中心、振動緩和の測定で振動エネルギー再分配に新しい発見をして1999年に *J. Chem. Phys.* に印刷された。ポルフィリンの一重項、三重項励起状態をナノ秒ラマンで調べる一方、金属ポルフィリンダイマーの励起状態 π - π 相互作用をピコ秒ラマンで見つけた。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分布にモード選択性もみつけて、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を用いたスキャンニング・マルチチャンネルラマン分光器の試作、紫外共鳴ラマン用回転セル、酵素反応中間体測定用フローラマン装置の製作、ナノ秒温度ジャンプ装置の製作、ダイオードレーザーを光源とする高感度赤外分光法の開発、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。
- i) 環境因子としてCO、NO、O₂等の2原子分子を特異的に検出し、合目的の生理的応答をつくり出すセンサー蛋白質のうちでヘムをもつものに対象を絞り、各蛋白質が2原子分子を識別するメカニズム、検出後にそれを機能発生部位に伝達するメカニズムを時分割紫外共鳴ラマン分光法を用いて明らかにする。
- j) DNAの損傷を受けた部分を光の作用で修復する酵素を大腸菌でクローニングし、それを大量発現する。その蛋白に補酵素であるFADやMTHFを結合させた時の蛋白の構造変化を紫外共鳴ラマン法で検出すると共に、その蛋白が損傷を受けたDNAと相互作用する様子を調べる。更にそこへ青色光を照射してDNAが修復される途中の構造を検出して、そのメカニズムを明らかにしていく。
- k) 免疫蛋白の抗原結合部位に相当する β_2 ミクログロブリンは透析治療を長く続けた患者の血液中に集積され、突然アミロイド線維を形成する。そのアミロイド線維の顕微偏光赤外スペクトルを測定して、線維中の蛋白分子の構造を論じる。また、紫外共鳴ラマン分光法によりこの分子のモノマーとフィブリル状態の構造の違いを明らかにする。

B-1) 学術論文

K. SATO, S. NAGATOMO, C. DENNISON, T. NIIZKI, T. KITAGAWA and T. KOHZUMA, "UV Resonance Raman and NMR Spectroscopic Studies on the pH Dependent Metal Ion Release from Pseudoazurin," *Inorg. Chim. Acta* **339**, 383 (2002).

- T. OSAKO, S. NAGATOMO, Y. TACHI, T. KITAGAWA and S. ITOH**, “Low-Temperature Stopped-Flow Studies on the Reactions of Copper(II) Complexes and H_2O_2 : The First Detection of a Mononuclear Copper(II)-Peroxo Intermediate,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4325 (2002).
- S. OGO, R. YAMAHARA, M. ROACH, T. SUENOBU, M. AKI, T. OGURA, T. KITAGAWA, H. MASUDA, S. FUKUZUMI and Y. WATANABE**, “Structural and Spectroscopic Features of a *cis*(hydroxo)- Fe^{III} -(carboxylato) Configuration as an Active Site Model for Lipoxygenases,” *Inorg. Chem.* **41**, 5513 (2002).
- Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Vibrational Energy Relaxation of Metalloporphyrins in a Condensed Phase Probed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **4**, 623 (2002).
- A. WADA, S. OGO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA and H. MASUDA**, “Reactivity of Hydroperoxide Bound to a Mononuclear Non-Heme Iron Site,” *Inorg. Chem.* **41**, 616 (2002).
- S. AONO, T. KATO, M. MATSUKI, H. NAKAJIMA, T. OHTA, T. UCHIDA and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman and Ligand Binding Studies of the Oxygen-Sensing Signal Transducer Protein HemAT from *Bacillus Subtilis*,” *J. Biol. Chem.* **277**, 13528 (2002).
- M. AKI, T. OGURA, Y. NARUTA, T. H. LE, T. SATO and T. KITAGAWA**, “UV Resonance Raman Characterization of Model Compounds of Tyr244 of Bovine Cytochrome *c* Oxidase in Its Neutral, Deprotonated Anionic, and Deprotonated Neutral Radical Forms: Effects of Covalent Binding between Tyrosine and Histidine,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 3436 (2002).
- N. HARUTA and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved UV Resonance Raman Investigation of Protein Folding Using a Rapid Mixer: Characterization of Kinetic Folding Intermediates of Apomyoglobin,” *Biochemistry* **41**, 6595 (2002).
- K. HASHIMOTO, S. NAGATOMO, S. FUJINAMI, H. FURUTACHI, S. OGO, S. SUZUKI, A. UEHARA, Y. MAEDA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, “A New Mononuclear Iron(III) Complex Containing a Peroxocarbonate Ligand,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 1202 (2002).
- H. HAYASHI, K. UOZUMI, S. FUJINAMI, S. NAGATOMO, K. SHIREN, H. FURUTACHI, M. SUZUKI, A. UEHARA and T. KITAGAWA**, “Modulation of the Copper-Dioxygen Reactivity by Stereochemical Effect of Tetradentate Tripodal Ligands,” *Chem. Lett.* 416 (2002).
- S. HIROTA, Y. MIZOGUCHI, O. YAMAUCHI and T. KITAGAWA**, “Observation of an Isotope-Sensitive Low-Frequency Raman Band Specific to Metmyoglobin,” *J. Biol. Inorg. Chem.* **7**, 217 (2002).
- T. KITAGAWA, N. HARUTA and Y. MIZUTANI**, “Time-Resolved Resonance Raman Study on Ultrafast Structural Relaxation and Vibrational Cooling of Photodissociated Carbonmonoxy Myoglobin,” *Biopolymers* **67**, 207 (2002).
- Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Mode Dependence of Vibrational Energy Redistribution in Nickel Tetraphenylporphyrin Probed by Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy: Slow IVR to Phenyl Peripherals,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 965 (2002).
- S. NAGATOMO, Y. JIN, M. NAGAI, H. HORI and T. KITAGAWA**, “Changes in the Abnormal α -Subunit upon CO-Binding to the Normal β -Subunit of Hb M Boston: Resonance Raman, EPR and CD Study,” *Biophys. Chem.* **98**, 217 (2002).
- S. NAGATOMO, M. NAGAI, N. SHIBAYAMA and T. KITAGAWA**, “Differences in Changes of the $\alpha 1$ - $\beta 2$ Subunit Contacts between Ligand Binding to the α and β Subunits of Hemoglobin A: UV Resonance Raman Analysis Using Ni-Fe Hybrid Hemoglobin,” *Biochemistry* **41**, 10010 (2002).

A. SATO, Y. SASAKURA, S. SUGIYAMA, I. SAGAMI, T. SHIMIZU, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, “Stationary and Time-Resolved Resonance Raman Spectra of His77 and Met95 Mutants of the Isolated Heme Domain of a Direct Oxygen Sensor from *E. coli*,” *J. Biol. Chem.* **277**, 32650 (2002).

M. TAKI, S. TERAMAE, S. NAGATOMO, Y. TACHI, T. KITAGAWA, S. ITHO and S. FUKUZUMI, “Fine-Tuning of Copper(I)-Dioxygen Reactivity by 2-(2-Pyridyl)ethylamine Bidentate Ligands,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6367 (2002).

B. VENKATESH, H. HORI, G. MIYAZAKI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and H. MORIMOTO, “Coordination Geometry of Cu-Porphyrin in Cu(II)–Fe(II) Hybrid Hemoglobins Studied by Q-Band EPR and Resonance Raman Spectroscopies,” *J. Inorg. Biochem.* **88**, 310 (2002).

B-4) 招待講演

Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, “Vibrational Energy Redistribution of Heme in Proteins Probed by Picosecond Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy,” XVIIIth Intl. Conf. on Raman Spectrosc., Budapest (Hungary), August 2002.

T. KITAGAWA, “Time-resolved Resonance Raman Study on Vibrational and Structural Relaxations of Carbonmonoxy Myoglobin,” 2002 COE Conf. IMS on ‘Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins,’ Okazaki, November 2002.

北川禎三, 「振動分光法をシャープに活かした生体分子科学研究を目指して」, 第81回日本化学会年会(受賞講演), 東京, 2002年3月.

北川禎三, 「蛋白質が働くメカニズムをレーザー光で解明する」, 分子科学フォーラム, 岡崎, 2002年6月.

北川禎三, 「レーザー分光法による蛋白質超高速ダイナミクス解明」, 第82回日本化学会秋季年会(依頼講演), 大阪, 2002年9月.

北川禎三, 「酸素分子センサー蛋白, HemATの情報感知機構」, 『未解明生物現象を司る鍵化学物質』(特定領域研究公開シンポジウム), 大阪, 2002年9月.

北川禎三, 「ヘム蛋白質の最近の研究展開: センサー蛋白の環境検出機構にせまる」, 第75回日本生化学会大会, パースペクティブレクチャー, 京都, 2002年10月.

北川禎三, 「溶液中での大きな分子の振動緩和とモード依存性」, 分子研研究会「複雑凝集系の分子科学」, 岡崎, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

北川禎三, 日本化学会学術賞(1988).

小倉尚志, 日本化学会進歩賞(1993).

水谷泰久, 井上研究奨励賞(1995).

廣田 俊, 井上研究奨励賞(1996).

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).

北川禎三, 日本化学会賞(2002).

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).

Organizer: 2002 IMS COE Conference “Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins”, Nov. 18-21 (2002).

文部科学省、学術振興会等の役員等

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, 1995-1998, 2000-).

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 (生体分子の形と機能:2000- ,光と制御:2003-).

大学評価 工学部評価専門委員 (2002-2003).

文部科学省21世紀教育・研究COE選考委員(化学・材料部門)(2002).

学会誌編集委員

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 (1999-2002).

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 (2000-2002).

基盤研究 A Ⅱ (2001-2002).

基盤研究 S (2002).

特別推進研究 (2002-).

B-7) 他大学での講義

北川禎三, 名古屋大学工学部, 一般教養, 2002年12月.

C) 研究活動の課題と展望

- タンパク質高次構造の速いダイナミ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
- 生体NOの合成及び反応機構:時間分解赤外分光
- 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
- 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
- 生体における酸素活性化機構
- ヘムを含むセンサー蛋白質のセンシングと機能実行メカニズム
- 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
- タンパク質の高感度赤外分光: β_2 ミクログロブリンを材料とし,アミロイド化による配向フィブリルの偏光赤外測定により,蛋白質の2次構造を明らかにすると共にフィブリル化のきっかけをつくるものを探す。

- i) DNAフォトリアーゼによるDNA修復機構:大腸菌のフォトリアーゼをクローニングし ,その蛋白を大腸菌で作らせて 紫外共鳴ラマンスペクトルを調べる。補酵素結合による蛋白の構造変化 ,DNAとの結合様式 ,青色光照射による光修復機構の解明を目指す。

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。