

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(3*d*)-Organic(2*p*)-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, “¹³C 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

メソスコピック試料(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ュ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。低温で使用できる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