

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
2002.9.～2003.8.	2003	530	45

3-1-2 論文の引用状況

論文の引用状況については、一昨年度¹⁾及び昨年度²⁾の「分子研りポート」で報告したが、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)³⁾の引用統計データベースに基づく調査が標準になりつつある。しかし、このデータベースを利用しても、新聞や雑誌などで公開されている多くの研究機関のランキング結果を見るとき、総論文数や総被引用数のように、研究機関の研究者の数に強く依存する量を基準としている場合がほとんどであり、それらの数値は研究者が多いということを意味しているに過ぎず、研究レベルの本質を見ているとは言えない。例えば、ISI社の日本支社が発表したホームページの資料⁴⁾では、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が、上位に大規模な大学である、所謂旧帝国大学等が名前を連ね、ランキングの結果と研究者の数に強い相関があることは一目瞭然である。この問題点については、以前の分子研りポート^{1),2)}においても議論した。例外は、国立情報学研究所の根岸正光教授らの考察⁵⁾で、そこでは、論文1報あたりの平均被引用数(引用度)を基準とすべきであるとしている。この量は研究者の数に依存しないので、「研究の質」についての大変信頼性の高い指標を与える。本りポートでも、引用度を指標とすることにする。

文献4と5が今年度発表された最新の結果であるので、それらについて、まず、まとめることにする。すなわち、昨年の分子研りポートの結果²⁾をアップデートする。文献5では、ISI社のデータベース中の論文の所属機関のうち、大学・大学共同利用機関等(「大学等」と呼ぶことにする)に所属するものを調査の対象としている。以下、本りポートでも大学等に対象を絞ることにする。上でも述べたように、文献4はISI社の日本支社が発表したホームページの資料である。そこでは、1992年1月から2002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、総論文数と引用度(論文1報あたりの平均被引用数)も掲載されているので、引用度によるランク付けを表1にまとめた(分子研がランクインしている化学分野における結果である)。昨年の結果から調査期間が一年ずれただけなので、4位と5位の名古屋大学と京都大学の順位が入れ替わっただけで、他には変化がなかった。分子研に関しては相変わ

表1 日本の大学等の分野別論文引用度
分野:化学(1992—2002)

順位	大学等	論文引用度
1	分子科学研究所	11.33
2	東京大学	9.38
3	北海道大学	9.07
4	名古屋大学	8.98
5	京都大学	8.71
6	東京理科大学	8.59
7	九州大学	8.33
8	大阪大学	8.22
9	東京工業大学	7.99
10	東北大学	7.71

表2 日本の大学等の分野別論文引用度指数
分野:化学(1992—2001)

順位	大学等	引用度指数
1	岡崎国立共同研究機構	165
2	東京大学	135
3	名古屋大学	126
4	京都大学	125
5	北海道大学	124
6	東京都立大学	121
7	東京理科大学	118
8	大阪大学	115
9	九州大学	113
10	東京工業大学	110
11	東北大学	108
12	早稲田大学	107
13	千葉大学	105
14	大阪市立大学	102
15	広島大学	100

らず第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1.95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1.67ポイントの差しかないことに注目されたい。文献4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」しているため、研究者の数が多き大学に比べて少ない分子研は他の分野(例えば、物理)では引用度が上位にありながら、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5である。今回は1992年から2001年までの10年間についての解析である。ここでは、引用度指数という量でランク付けがされている。引用度指数については、前回詳しく説明した²⁾が、ここでは、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ことに注意すれば十分であろう。引用度指数による化学における分野別ランク付けを表2にまとめた。⁵⁾ 考慮する研究機関は、論文数上位15機関としている。⁵⁾ 前年度の同様の考察では、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)を対象としたので、足切りの規程が変わったことに注意されたい(そのために、前回化学で2位にランクインした総研大が、今回はランク外となった)。化学では分子研が圧倒的に全国第1位であることが再び確認できる。

以上、分子科学研究所が(特に化学の分野で)我が国で極めて高い位置づけを得ていることを示した。最後に、国際的な比較を試みることにする。これについて、文献6と7が見つかったので、以下にその内容について説明する。

文献6では、理工系分野と生物・医学系分野について、それぞれ、引用度を日本の大学等についてまとめた(表3と表4)。このように大きく分野を2つに分けて考慮するのは、これら二大研究分野の習慣によって引用の仕方に相当の差があるためである。例えば、分子生物学・遺伝学の分野の平均引用度は17.1なのに対し、工学の分野では3.0である。⁵⁾ 文献6によれば、理工系分野では、岡崎国立共同研究機構の分子科学研究所が我が国第1位、生物・医学系では、岡崎国立共同研究機構の基礎生物学研究所と生理学研究所がそれぞれ我が国第1位と第2位という結果となった。これらの表に、参考として、世界の一流大学の数値が示され

**表3 日本の大学等の論文引用度
分野:理工系(1981—1991)**

順 位	研究機関	論文引用度
1	分子科学研究所	9.89
2	東京大学	8.22
3	京都大学	7.05
4	大阪大学	6.54
5	東京工業大学	6.49
6	名古屋大学	6.29
7	東北大学	6.27
参 考	高等研究所(プリンストン)	17.47
	ハーバード大学	15.71

**表4 日本の大学等の論文引用度
分野:生物・医学系(1981—1991)**

順 位	研究機関	論文引用度
1	基礎生物学研究所	20.74
2	生理学研究所	16.74
3	神戸大学	13.80
4	宮崎医科大学	12.77
5	国立遺伝学研究所	11.83
6	静岡薬科大学	11.18
7	大阪大学	10.02
8	自治医科大学	9.97
9	京都大学	9.96
11	東京大学	9.87
12	東京工業大学	9.39
13	北海道大学	8.86
参 考	カリフォルニア工科大学	24.49
	マサチューセッツ工科大学	23.29

ているが、理工系では分子科学研究所が世界の一流に対して数ポイントの差をつけられているものの、大いに健闘していることが分かる。また、生物・医学系では、基礎生物学研究所は世界の一流と比べて遜色ないと言え、生理学研究所は数ポイントの差以内で健闘していることが分かる。

文献7は更に新しいデータであり、ケンブリッジ大学の化学科が出版している雑誌の資料である。結果を表5にまとめた。そこでは、総被引用数の世界ランキング20位までを対象としているので、研究者の多くない分子研はランクからはずれている。しかし、表5と表1を比べると、化学の分野で我が国第1位の分子研が世界では大体11位～13位ぐらいで、ケンブリッジ大学やウィスコンシン大学とはほぼ同レベルであることが分かった。

最後にまとめると、引用度は、(常に顔を合わせて交流を持っている)有力研究者の数が多く、また、多くの有力雑誌が刊行されている欧米(特に米国)における研究機関が圧倒的に有利な立場にあることを考慮すると、岡崎国立共同研究機構の三研究所の世界順位は非常に高いものであると言える。

(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. 分子研レポート2002, pp. 74–77.
3. <http://www.isinet.com/>
4. <http://www.isinet.com/japan/news/20030408.html>
5. 根岸正光, 「大学ランキング2004」, 朝日新聞社, pp. 156–163 (2003).
6. A. Anderson *et al.*, “Science in Japan,” *Science* **258**, 561 (1992).
7. Chem@Cam (Issue 13, Winter 2002, Cambridge University), p. 7.

**表5 世界の大学等の分野別論文引用度
分野:化学(1991–2000)**

順位	大学等	論文引用度
1	ハーバード大学	21.6
2	カリフォルニア工科大学	20.9
3	スタンフォード大学	17.9
4	マサチューセッツ工科大学	16.5
5	コーネル大学, カリフォルニア大学バークレー校	15.4
7	ミネソタ大学	14.9
8	イリノイ大学	13.3
9	テキサス大学	13.0
10	スイス工科大学チューリッヒ校	11.9
11	ケンブリッジ大学	11.7
12	ウィスコンシン大学	11.4
13	パデュー大学	11.3
14	ミュンヘン工科大学	10.9

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。高周期元素を骨格にもつ新規な多重結合分子, 芳香族分子, クラスター等の開拓と構築を行い, 特異な構造と電子状態および機能を実験と密に連携して理論的に明らかにした。
- b) 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外部空間および内部空間は新しい機能発現のための相互作用場として利用できる。このために, フラーレン, ナノチューブ, カーボンピーポッド, ホストゲスト超分子, 酵素反応などの系統的な理論研究をおこなった。また分子デバイスへの応用のために, 球状分子に内部にとりこめられた原子や分子の動的挙動の制御を化学修飾により行った。
- c) 実験で興味ある系を広く対象とするには, 分子理論と計算の適用範囲を大きく拡張する必要がある。このとき一番の問題は, 取り扱う系の大きさが大きくなると計算時間が急激に増加することである。この問題を解決するために有用な分子理論と計算法および高速並列システムの開発を行っている。

B-1) 学術論文

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Theoretical Calculations of Vibrational Modes in Endohedral Metallofullerenes: La@C₈₂ and Sc₂@C₈₄," *Mol. Phys.* (a special issue for Prof. Yoshimine) **101**, 249–254 (2003).

G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Photochemical Bissilylation of C₇₀ with Disilane," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 60–66 (2003).

T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Redox Properties of Carbosilylated and Hydrosilylated Fullerene Derivatives," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 67–73 (2003).

T. WAKAHARA, M. KAKO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Cyclic Silicon Compounds of Fullerenes," *Cur. Org. Chem.* **7**, 927–943 (2003).

- K. NAGAYOSHI, K. KITaura, S. KOSEKI, S. RE, K. KOBAYASHI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Calculation of Packing Structure of Methanol Solid Using Ab Initio Lattice Energy at the MP2 Level,” *Chem. Phys. Lett.* **369**, 597–604 (2003).
- J. LU, S. RE, Y. -K. CHOE, S. NAGASE, Y. ZHOU, R. HAN, L. PENG, X. ZHANG and X. ZHAO**, “Theoretical Identification of Carbon Clusters C_{20} : Prevalence of the Monocyclic Isomer and Existences of the Smallest Fullerene and Bowl Isomer,” *Phys. Rev. B* **67**, 125415 (7 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Structural and Electronic Properties of Metal-Encapsulated Silicon Clusters in a Large Size Range,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (4 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Metal-Doped Germanium Clusters MGe_n at the Sizes of $n = 12$ and 10 : Divergence of Growth Patterns from the MSi_n Clusters,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 394–398 (2003).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “ $Ca@C_{72}$ IPR and Non-IPR Structures; Computed Temperature Development of their Relative Concentrations,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 810–814 (2003).
- N. TAKAGI, K. YAMAZAKI and S. NAGASE**, “Theoretical Investigation of Triple Bonding between Transition Metal and Main Group Elements in $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M\equiv ER$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = Si, Ge, Sn, Pb$; $R =$ Terphenyl Groups),” *Bull. Korean Chem. Soc.* (a special issue) **24**, 832–836 (2003).
- K. NAGAYOSHI, T. IKEDA, K. KITaura and S. NAGASE**, “Computational Procedure of Lattice Energy Using the Ab Initio MO Method,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 233–244 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA and T. AKASAKA**, “ $La_2@C_{80}$: Is the Circular Motion of Two La Atoms Controllable by Exohedral Addition?” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 562–566 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. -P. DINSE**, “A Theoretical Study of Spin Density Distributions and Isotropic Hyperfine Couplings of N and P atoms in $N@C_{60}$, $P@C_{60}$, $N@C_{70}$, $N@C_{60}(CH_2)_6$, and $N@C_{60}(SiH_2)_6$,” *Chem. Phys. Lett.* **377**, 93–98 (2003).
- Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. WAKAHARA, M. KAKO, M. OKAMURA, S. SATO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Tetrakis-silylated C_{60} Isomers,” *J. Org. Chem.* **68**, 6791–6794 (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Fullerenes with Active Species in Photolysis of Polysilane,” *J. Organomet. Chem.* **685**, 177–188 (2003).
- T. TAJIMA, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TOKITO, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Silicon Analogues of Cyclopropabenzene,” *J. Organomet. Chem.* **686**, 118–126 (2003).
- M. T. H. LIU, Y. -K. CHOE, M. KIMURA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. WAKAHARA, Y. NIINO, M. ISHITUKA and T. AKASAKA**, “The Effect of Substituents on the Thermal Decomposition of Diazirines: Experimental and Computational Studies,” *J. Org. Chem.* **68**, 7471–7478 (2003).
- J. LU, S. NAGASE, L. PENG and S. ZHANG**, “Strongly Size-Dependent Electronic Properties in C_{60} -Encapsulated Zigzag Nanotubes and Lower Size Limit of Carbon Nanopeapods,” *Phys. Rev. B* **68**, 121402 (4 pages) (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MATSUNAGA, A. KATAYAMA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, M. OKAMURA, T. KATO, Y. -K. CHOE, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, H. HUANG and M. ATA**, “A Comparison of the Photochemical Reactivity between $N@C_{60}$ and C_{60} : Photolysis with Disilirane,” *Chem. Commun.* 2940–2941 (2003).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Temperature Development in a Set of $C_{60}H_{36}$ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **382**, 211–215 (2003).

Z. CHEN, A. HIRSCH, S. NAGASE, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER, “Spherical Sila- and Germa-Homoaromaticity,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15507–15511 (2003).

B-3) 総説、著書

T. WAKAHARA, Y. MAEDA, S. OKUBO, J. KOBAYASHI, M. KONDO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH, “Endohedral Fullerene Ions: Synthesis, Structure and Reaction,” in *Structure and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., 43–46 (2002).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computing Temperature Development of Five Isomers of $Ca@C_{72}$,” in *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices*, D. M. Guldi, P. V. Kamat, and F. D’Souza, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **13**, 582–590 (2003).

永瀬 茂, 「典型元素化学の特徴」, 有機金属反応剤ハンドブック, 化学同人, 4–10 (2003).

永瀬 茂, 「理論と計算による分子設計」, 先端化学シリーズIV, 丸善, 16–20 (2003).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Endohedral Metallofullerenes: Cage Structures and Metal Motion,” 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, Pohang (Korea), January 2003.

K. KOBAYASHI, “Theoretical Prediction for Endohedral Metallofullerenes,” Technische Universität Darmstadt, Germany, May 2003.

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Is the Motion of La Atoms inside C_{80} Controllable by Exohedral Addition?” The 203th International Meeting of Electrochemical Society, Parris (France), April 2003.

永瀬 茂, 「ナノサイズ分子の計算化学」, 第2回筑波大学スーパーコンピュータワークショップ, 筑波, 2003年5月.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の進展」, 秋田地区講演会(日本化学会東北支部), 秋田, 2003年11月.

永瀬 茂, 「高周期元素の多重結合の進展」, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月.

小林 郁, 「化学修飾によるフラーレン内部の金属原子の状態変換」, 日本物理学会(シンポジウム), 岡山, 2003年9月.

B-7) 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

「10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry」共催.

分子研研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」主催.

APACTC実行委員.

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 Editor.

B-8) 他大学での講義、客員

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2003年8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(自由エネルギー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に、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やレプリカ交換法(replica-exchange method)の分子動力学法版を開発したりしてきた。特に、レプリカ交換分子動力学法はその適用が簡便であるために、我々の発表とともにすぐに受け入れられ、現在では国内外のタンパク質の折りたたみシミュレーションにおける有力グループが相次いで採用している。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あらわ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、2000年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確固としたものであることを示した。そして、この2手法がタンパク質の折り畳みシミュレーションに特に適していることを示した(Mitsutake, Sugita and Okamoto, *J. Chem. Phys.* (2003))。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)アミノ酸数が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る精度を持つか否かを調べてきたが、この判定に今年度やっと一つの区切りをつけることができた(Yoda, Sugita and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。この判定には、エネルギー極小状態に留まらず、広く構造空間

をサンプルすることができる、拡張アンサンブル法の使用が必須であり、我々の新手法の開発によって、初めて現実的な問題になったと言える。我々の結論は既存のどの力場も完璧なものはないというものであった。そこで、我々は独自の力場パラメータの提案を我が国から初めておこなった(Sakae and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2003))。我々は更にタンパク質の折り畳みの遷移状態を詳しく調べることができる新しい拡張アンサンブル法を開発した(Berg, Noguchi and Okamoto, *Phys. Rev. E* (2003))。拡張アンサンブル法では、平均値は求められるが、分子動力学の情報は失われる。よって、我々は、モードカプリング理論と拡張アンサンブル法を組み合わせた、新しい分子動力学の研究手法も提案した(La Penna, Mitsutake, Masuya and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2003))。また、我々は独自に開発した拡張アンサンブル法である、レプリカ交換アンブレラサンプリング法をDNAの塩基スタッキングの自由エネルギー計算に適用し、実験と一致する結果を得た(Murata, Sugita and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。最後に、拡張アンサンブル法による膜タンパク質の立体構造予測法の提案も行った(Kokubo and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。

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、これまで我々が扱ってきた拡張アンサンブル法がカノニカルアンサンブル(定積定温アンサンブル)を元にした手法であるのに対し、マルチカノニカル法を定圧定温アンサンブルに拡張し、唯一回のシミュレーションの結果から、任意の圧力及び温度における定圧定温アンサンブル平均が得られる、新しい拡張アンサンブル法(マルチパーリク・マルチサーマル法)を開発した(Okumura and Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* (2004))。この手法はタンパク質の高圧変性の研究に応用できる。

B-1) 学術論文

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte Carlo Simulations of Peptides. I. Formulation and Benchmark Test,” *J. Chem. Phys.* **118**, 6664–6675 (2003).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte Carlo Simulations of Peptides. II. Application to a More Complex System,” *J. Chem. Phys.* **118**, 6676–6688 (2003).

G. LA PENNA, A. MITSUTAKE, M. MASUYA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics of C-Peptide of Ribonuclease A Studied by Replica-Exchange Monte Carlo Method and Diffusion Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **380**, 609–619 (2003).

B. A. BERG, H. NOGUCHI and Y. OKAMOTO, “Multi-Overlap Simulations for Transitions between Reference Configurations,” *Phys. Rev. E* **68**, 036126 (11 pages) (2003).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Optimization of Protein Force-Field Parameters with the Protein Data Bank,” *Chem. Phys. Lett.* **382**, 626–636 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OKAMOTO, “Metropolis algorithms in generalized ensemble,” in *The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm*, J. E. Gubernatis, Ed., American Institute of Physics, Melville, pp. 248–260 (2003).

T. HIROYASU, M. MIKI, S. OGURA, K. AOI, T. YOSHIDA and Y. OKAMOTO, “Atom-level simulations of protein folding,” *Proceedings of the 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003)*, **XIV**, 117–122 (2003).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸,「第一原理からのタンパク質立体構造予測の発展」, 特集「物理科学この1年」内, *パリティ* **18**, 54-56 (2003).

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「数学者のための分子生物学入門——新しい数学を造ろう」内, *物性研究* **81**, 93-119 (2003).

奥村久士、米沢富美子,「液体水銀の金属-非金属転移領域における体積粘性率異常の理論」, *固体物理* **38**, 57-64 (2003).

B-4) 招待講演

岡本祐幸,「タンパク質折りたたみの計算機シミュレーション」, 数学者のための分子生物学入門セミナー, 京阪奈, 2003年1月.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法による蛋白質の立体構造予測」, 日本原子力研究所生体分子シミュレーションワークショップ, 京都, 2003年1月.

岡本祐幸,「タンパク質フォールディングの計算物理学:1次構造から3次構造へ」, 日本物理学会領域12シンポジウム「生物と物理学の架け橋——田中豊一が見たもの——」, 仙台, 2003年3月.

奥村久士,「2体分布関数と粒子間ポテンシャルを用いて書き表した体積粘性率の新しい表式」, 名工大物理工学セミナー, 名古屋, 2003年4月.

Y. OKAMOTO, “Free energy landscape of protein folding studied by generalized-ensemble algorithms,” CECAM Workshop: Metastability and Landscapes in Complex Systems, Lyon (France), May 2003.

岡本祐幸,「拡張アンサンブルシミュレーションによる膜タンパク質の立体構造予測」, 分子研研究会「ロドプシンの分子科学」, 岡崎, 2003年5月.

Y. OKAMOTO, “Metropolis algorithms in generalized ensemble,” The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm, Los Alamos, New Mexico (U. S. A.), June 2003.

Y. OKAMOTO, “Protein folding dynamics studied by generalized-ensemble simulations,” Telluride Workshop: Protein Dynamics, Telluride, Colorado (U. S. A.), July 2003.

Y. OKAMOTO, “Atom-level simulations of protein folding,” The 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003) “Atom-Level Informatics, Simulations and Experiments in Materials Designing,” Orlando, Florida (U. S. A.), July 2003.

奥村久士,「体積粘性率の新しい表式 液体水銀の金属-非金属転移領域における異常の解釈」, 第15回液体の化学夏の学校, 京都, 2003年8月.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法によるタンパク質の立体構造予測」, 電子情報技術産業協会バイオインフォマティクス専門委員会, 東京, 2003年9月.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの統計力学」, 第8回久保記念シンポジウム, 東京, 2003年9月.

奥村久士,「新しい拡張アンサンブルシミュレーション——マルチバーリックマルチサーマルモンテカルロ法——」, 東大工学部 宮下・伊藤・藤堂研合同セミナー, 東京, 2003年10月.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの計算機シミュレーション」, 第7回シミュレーション・サイエンス・シンポジウム, 土岐, 2003年10月.

岡本祐幸,「分子シミュレーションによる生体系の理論的研究」, 電力中央研究所セミナー, 我孫子, 2003年10月.

岡本祐幸,「拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション」, 早稲田大学理工学部セミナー, 東京, 2003年10月.

B-7) 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).

高校生対象の講演

「生体分子の計算機シミュレーション」, 愛知県立一宮高校スーパーサイエンスプログラム, 岡崎, 2003年11月.

B-8) 他大学での講義、客員

SOKENDAI Lectures, “Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms,” Singapore National University, Singapore, January 11, 2003.

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)が特に有効であることを示すことができた。そして, これらを駆使して, 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)の是非の判定をすることができた。また, 我々は, 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成功したが, この研究は更に進める必要がある。特にベストと思われるものができ次第, ホームページで公開し, 世界の研究者に使ってもらう予定である。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, 本年度, 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が有効なことを示すことができた。特に, 2003年4月にヒトゲノム計画による塩基配列解読完了宣言がなされたが, これらのゲノム計画によって分かったことは, いろいろな生物体において, 遺伝子の約4分の1が膜タンパク質であるということである。現在, 実験で決定されたタンパク質の立体構造が2万個以上Protein Data Bank(PDB)に登録されているが, そのうち, 膜タンパク質の立体構造は数十個に過ぎない。膜タンパク質は結晶化が難しく実験によって, 立体構造を決めるのが極めて困難であるからである。よって, 拡張アンサンブルシミュレーションによる膜タンパク質の立体構造予測はこれから重要性を増して行くであろう。

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) 化学動力学のレーザー制御
- d) 多次元トンネル理論の構築と応用
- e) 超励起分子の特性と動力学
- f) 分子機能の開発を目指して

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の動力学:実際の化学反応において電子状態の変化する電子的に非断熱な化学反応が重要であることに鑑み,かかる反応を取り扱う為の理論的手法の開発と具体的応用を進めている。正確な量子力学的な計算については,3原子系でポテンシャルエネルギー曲面の交差領域で透熱表現を仮定する範囲内で(計算の規模が大きくなりすぎるが),原理的には計算可能なコードを既に開発している。一方,大次元系にも適用出来る様にする為に古典および半古典力学的な手法の開発を進めている。古典的手法では,TSH(Trajectory Surface Hopping)法を用い,ホップの確率計算には我々独自のZhu-Nakamura理論での確率表式を用いる。古典的に許されない遷移をも正しく取り扱えるので,例えば,Landau-Zener公式を用いた場合よりも遥かに良いことが既に判っている。Landau-Zener型交差を持つ DH_2^+ でそれを既に示し,現在は非断熱トンネル(Nonadiabatic Tunnel)型遷移を有する系についての計算を実行している。以下に述べるトンネル理論をも取り入れて大きな系にも適用出来る手法を開発している。更に,位相の効果も含めた半古典力学的手法の開発も進めている。これには,凍結波束の伝播を用いるHerman-Kluk理論に位相まで含めたZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。1-2次元系でのテストを終えよく働くことを確認している。量子力学的計算では, $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$ 系の計算を進めている。
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用:Zhu-Nakamura理論の応用については,上記の反応を含めて以下で述べるc),f)等でも進めている。基礎理論の開発では,先ず,空間座標と時間の両方に依存する(偏微分方程式の)問題に対する高エネルギー近似での公式を求めることに成功した。ポテンシャルが空間座標の一次関数で周波数が時間の一次関数で変化するレーザー場が存在する場合の解である。周波数が二次関数の場合にも解が得られることが判っている。第二の課題は,レーザー場中での各種原子衝突過程の問題を高及び低周波数近似の下で取り扱うものである。第三の課題はボーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合過程(時間依存の非線形非断熱遷移問題になる)の問題である。非線形結合微分方程式の問題で,レーザー周波数を旨く制御することによって分子生成の効率を制御する基礎理論が構築されうる。
- c) 化学動力学のレーザー制御:レーザーによる分子過程の制御に関する我々独自のアイディアは①フロケ表示,つまり光子の衣を着た状態の表現を用いること,及び,②この表現での非断熱遷移を制御することである。「着衣状態表

現での解析」はレーザーの周波数が遠赤外の様な低周波数の場合を除いて大変良い近似で成立する。また、状態遷移は非断熱遷移を介して最も有効に起こる訳で、それに対する解析的基本理論を我々は有しており、しかも、周期チャープによる完全制御法の理論を構築している。これらの理論は、当然ながら、エネルギー準位に対するものなので、波束の運動を扱う時には、これら解析理論に基づいて得られる制御パラメーターを第一近似として更に改良を加える努力を行う。この基本姿勢に基づき、波束の運動、即ち、断熱ポテンシャル上の動きと非断熱遷移によるポテンシャルエネルギー曲面間の乗り移りを制御することを考える。先ず、2原子分子でそのポテンシャルエネルギー曲線の形や質量の違いによって色々な制御方法を提唱しようとしている。さらに、多次元系への拡張を可能にする為に最適制御理論を古典軌道に基礎を置く半古典力学で再構成し直すことを考えている。量子力学的な最適制御理論では、数値計算がどうしてもグリッド法に基づくこととなり、実際の計算が2次元系までに限られている。我々は、半古典理論を用いてこの壁を破りたいと思っている。既に基本的定式化は終えている。

- d) 多次元トンネル理論の構築と応用: トンネルには、①二重井戸におけるエネルギー分裂、②トンネルを介しての崩壊、③反応におけるトンネル、の三種類の現象がある。いずれについても、3次元以上の多次元系に適用出来る正確な理論はなかったが、我々は、最初の二つの問題に対してインスタントン理論を実用性のあるものに定式化し直す事によって高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。インスタントンと称する周期軌道を効率良く見出す手法の開発と座標変換に対して不変な定式が基本である。9原子系のマロンアルデヒド分子の水素結合を介しての水素移動に適用し実験との極めて良い一致を得ている。高次元系で高精度の量子化学計算を限られた空間配置で行うだけで精度良くエネルギー分裂等を評価する手法をも開発した。振動励起状態に対する理論も構築した。一方、古典あるいは半古典論的な反応動力学にとって重要な問題の一つはトンネル効果を如何に取り入れるかである。それには先ず、古典軌道上で火線(1次元系での転回点に相当)を効率良く見出す方法の開発が必要である。我々は、軌道がカオス的に振舞う場合であっても火線を効率良く見出す手法を開発した。この火線からインスタントンのトンネル軌道を走らせることによってトンネル効果を反応に取り入れることが出来る。
- e) 超励起分子の動力学: 二種類の超励起状態(多電子或いは内殻電子が励起した状態(第一種)、及び振動回転励起したリユードベリー状態(第二種))が関与する動力学を律する重要なパラメータとして、夫々のポテンシャルエネルギー曲線以外に電子結合(第一種の状態と連続状態の結合)と量子欠損がある。我々は最近、2原子分子の核間距離に依存した量子欠損を電荷分布から解析的に評価する理論を構築することに成功した。核間距離依存性を実験から求めることは容易ではないので、有効な理論となり得る。
- f) 分子機能の開発を目指して: 我々は非断熱トンネル型の遷移で完全反射現象が起こることを見出しているが、これを積極的に利用することによって分子に機能を持たせることが出来るはずであると考えている。また、フォトクロミズム等の機能においても非断熱遷移が重要な役割をしている筈であり、非断熱遷移を積極的に制御することによって、分子の新しい機能を開発できる筈であると考えている。具体的分子を例にとって電子状態の量子化学計算をも行いつつ各種可能性を追求している。

B-1) 学術論文

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, "Photodissociation of H_2^+ and HD^+ in an Intense Laser Field," *Phys. Rev. A* **66**, 053412 (8 pages) (2002).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Calculation of Resonances in the $\text{dt}\mu$ Molecule by the R-Matrix Method," *Phys. Rev. A* **67**, 034501 (4 pages) (2003).

G. V. MIL'NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO, "Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Application to Malonaldehyde," *J. Chem. Phys.* **119**, 10–13 (2003).

H. NAKAMURA and E. A. SOLOVJEV, "Semiclassical Theory for the Quantum Defect Function of Diatomic Molecules," *J. Phys. B* **36**, 3697–3705 (2003).

H. NAKAMURA, "Analytic Solution to Wave Packet Dynamics in a Laser Field: the Case of Linear Chirp," *Chem. Phys.* **295**, 269–273 (2003).

B-3) 総説、著書

L. PICHL, M. HIYAMA and H. NAKAMURA, "Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation in the Dynamics of Superexcited Molecules," in *Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons*, S. L. Guberman, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publ., p.167–176 (2003).

H. NAKAMURA, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," in *Current Developments in Atomic, Molecular, and Chemical Physics with Applications*, Man Mohan, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York, p.71–77 (2002).

B-4) 招待講演

中村宏樹, 「レーザーで反応を制御する」, 日本学会会議講演会「原子分子光科学の最前線」, 東大理化学, 2003年6月.

中村宏樹, 「レーザーによる反応制御の可能性を操る」, 特定領域「強光子場分子制御」領域セミナーにて招待講演, 東大理化, 2003年5月.

H. NAKAMURA, "Quantum and Semiclassical Dynamics of Chemical Reactions, Multi-Dimensional Tunneling, and Laser Control of Molecular Processes," Workshop on "Quantum Reactive Scattering," San Lorenzo de El Escorial (Spain), June 2003.

H. NAKAMURA, "Theory of Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Full Dimensional Treatment of Hydrogen Transfer in Malonaldehyde," Multidimensional Quantum Reaction Dynamics 2003, Berlin, July 2003.

H. NAKAMURA, "New Developments in the Theory of Nonadiabatic Transitions: Zhu-Nakamura Theory and Some Others," Moscow–Chernogolovka Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics, Moscow, Chernogolovka, August 2003.

H. NAKAMURA, "Applications of the Zhu-Nakamura Theory to Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics," G. Billing Memorial Symp., Copenhagen, August 2003.

H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Laser Control of Molecular Processes: Importance of Nonadiabatic Transition," Intern. Symp. on Ultrafast Intense Laser Science 2: Propagation and Interaction, Lac Delage, Quebec (Canada), September 2003.

B-6) 受賞、表彰

中村宏樹, 中日文化賞 (2000).

B-7) 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

ICPEAC(原子衝突物理国際会議)第9回組織委員会, 経理担当 (1979).

ICPEAC(第17回及び第18回)全体会議委員 (1991, 1993).

ICPEAC(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).

Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics. Internat. Advisory Committee Member (Moscow-Chernogolovka, August 2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995, 1998-2002, 2002-).

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-).

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).

特別推進研究代表者 (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-8) 他大学での講義、客員

ウォータールー大学応用数学科, ウォータールー(カナダ), -2003年6月.

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) 生体高分子の溶媒と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来る。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法(RISM-SCF法)を提案している。この理論を使って2003年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) 溶液内有機化合物のイオン過程に伴う電子構造と溶媒の再配置: 溶液内電子移動反応においてはいわゆる溶媒の再配置(向)エネルギー(あるいは非平衡自由エネルギー)が本質的役割を演じることはよく知られている。われわれは以前にいわゆるマーカスの自由エネルギー曲面を分子レベルで記述する方法をRISM理論と熱力学サイクル(RISM-TC法)を使って提案している。[*J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)] 一方, Koboriらは電子スピン共鳴の結合定数(J)を解析することによって溶媒の再配置エネルギーを決定する実験的方法を提案し, *N,N*-dimethylaniline (DMA)を始めとするいくつかの溶質の電子移動反応に伴う溶媒の再配置エネルギーを様々な溶媒中で決定している[*J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9722 (2001)]。本研究ではRISM-SCF理論とRISM-TC法を組み合わせた新しい方法によりアセトニトリル中のDMAのイオン化過程に伴う溶媒の再配置エネルギーおよび電子構造の変化を求め, それらの間の相関について考察を行った。[*J. Chem. Phys.* **119**, 2753 (2003)に既報]

(ii) 溶質-溶媒間の相互作用を量子論的に記述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が提案されているが, 既存の方法の多くは, 分子間相互作用に古典的相互作用を用いるという理論的な弱点を持っている。そこで我々は, 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の第一歩として, 単純液体を対象に新規な電子状態理論を提案した [T. Yamazaki, H. Sato and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **119**, 6663 (2003)]。本理論では, 上述の理論とは異なり, 溶質-溶媒間相互作用は量子論的に記述される。今回, その理論を拡張し, 水分子等の分子性溶媒を扱うことのできる理論を構築した。量子論的な近距離力に基づく反発が強く出過ぎるという問題はあるものの, 水溶液中の単原子分子の電子状態に関して一定の成果を挙げており, 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)溶媒とダイナミクスの溶質構造依存性:SSSV理論による研究:われわれは以前にRISM理論と一般化ランジェヴァン方程式を結合し、過減衰領域で溶媒のダイナミクスを記述する理論、Site-site Smoluchowski-Vlasov(SSSV)理論を提案し、水の構造ダイナミクス[J. Chem. Phys. **96**, 4619 (1992)], イオンの荷電状態の変化に誘起された溶媒のダイナミクス[J. Mol. Liq. **65/66**, 15 (1995)], アセトニトリル中ベンゾニトリルの垂直励起状態から平衡励起状態への緩和に伴う溶媒および電子構造の緩和ダイナミクス[J. Chem. Phys. **110**, 11423 (1999)], などの問題を取り扱った。本研究では溶質の幾何形状および電荷分布が異なる様々なモデル系にSSSV理論を適用し、溶質の幾何形状や電荷分布が溶媒とダイナミクスに及ぼす影響を考察した。[J. Chem. Phys. **118**, 2279 (2003)に既報]

(ii)水中の溶質の回転緩和に対する圧力効果:溶液内の一つの溶質分子のダイナミクスは溶液内化学反応ダイナミクスを定式化する上で重要なステップとなる。溶液内化学反応ダイナミクスの問題ではこれまで伝統的に溶媒を連続媒体で塗るつづす乱暴なモデルが使われている。例えば、電子移動反応のマーカス理論やいわゆるクラマース理論がその典型例である。このような理論では溶質は量子力学を使ってまさに原子レベルで表現するのに対して、溶媒はマクロな誘電率や粘性で特徴づけるため、その記述は空間的にも時間的にもその分解能に著しい違いがある。一方、現在の実験は溶媒の構造やダイナミクスを原子レベルの解像度で測定することができる段階に到達しており、実験的分解能に対応可能な理論の構築はまさに焦眉の課題である。本研究ではそのような定式化への第一ステップとして、RISM理論とモード結合理論を組み合わせた方法により、溶液内の一つの溶質の回転ダイナミクスを記述する理論を定式化し、その理論により水中におけるアセトニトリルおよびメタノールの回転緩和速度に対する圧力効果を解析した。[J. Mol. Liq.に投稿中]

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。本研究で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的基礎を与えるものである。

(i)分子内自由度をもつ溶質の部分モル容積および部分モル圧縮率の理論:これまで我々のグループではRISM理論に基づき、溶液の部分モル容積(PMV)や部分モル圧縮率(PMC)を求める理論を開発し、水溶液中の20個のアミノ酸の部分モル容積を、ほぼ、完璧に再現すると同時に、ペプチドのヘリックス-コイル転移に基づく部分モル容積変化を定性的に求めること成功している。しかしながら、これらの計算では溶質分子の幾何構造が固定していることを仮定しており、溶質の構造揺らぎの影響は考慮に入れていない。実際には自由度の大きな分子の場合、その構造自身も熱運動によってある程度揺らいでいることが予想されるため、この揺らぎが部分モル容積や部分モル圧縮率にどのような影響を及ぼすかという問題はこれらの実験結果から溶媒和に関する情報を得る上で本質的な問題のひとつである。本研究では分子内自由度をもつ溶質

の部分モル容積および部分モル圧縮率を取り扱う一般的な統計力学理論を提案すると同時に、これをRISM理論と結合して、水中のブタンの異性化反応に関するモデル計算を行った。その結果、下記の諸点を明らかにした。①平衡系のPMVは個々の異性体のPMVの統計平均で表現される。②平衡系のPMCは個々の異性体のPMCの統計平均と構造変化(反応)座標に沿ったPMCの平均自乗揺らぎの和で表現できる。[*J. Chem. Phys.* **119**, 5623 (2003)に既報]

d) 界面における液体の統計力学:

(i)Replica-RISM 理論による電気二重層キャパシタの研究:電気二重層キャパシタは、多孔質炭素電極の細孔に形成される電気二重層に電荷を蓄えるデバイスであり、通常のコンデンサーの100万倍から1000万倍の電気容量を示す。安価で無害なことから、多孔質炭素電極を使った高容量な蓄電デバイスの発展が期待されている。最近、通常の活性炭(AC)と炭化したポリ塩化ビニルデン(PVDC)の電気二重層容量についての比較実験が行われ、PVDCの方がより高容量であることが示された。そこで、本研究では、以前に、当研究室で開発したReplica-RISM理論を用いて、電極の細孔構造と電気二重層容量の関係について調べ、二重層容量の決定因子について考察した。[*Chem. Phys. Lett.* **378**, 638 (2003)に既報]

(ii)気液界面および気液相転移の統計力学理論:気体と液体あるいは液体と液体など流体間の界面は平均の密度(あるいは濃度)が空間的に変化することから、一様な流体を対象とする通常の液体統計力学を適用することができない。このような問題ではいわゆる二体相関関数が一体の相関関数(平均密度)に依存するだけでなく、逆に、一体相関関数が二体相関関数に依存するからである。したがって、流体界面の構造を明らかにするためにはこれら二つの相関関数に関する連立積分方程式を自己無撞着的に解法することが必要となる。このような理論の基本的枠組みはすでに密度汎関数理論として提案されているが、この理論を実際に気液界面や液液界面の問題に適用した例はない。われわれは本研究において、Lovett, Mou, Buff およびWertheimによって提案された密度汎関数理論(LMBW理論)を 気液界面および気液相転移の問題に適用し、気液共存曲線を求めると同時に、界面における液体構造を明らかにした。この研究における最も重要な結論は気液界面における二体相関関数が臨界点におけるそれに酷似した非常に長い相関長を示すことであり、このことは気液界面においてマクロなスケールの密度揺らぎが存在することを意味している。これまで、実験的にはそのような密度揺らぎが知られており、「リプロン」とか「キャピラリーウェーブ」という言葉で表現されていたが、このようなマクロな密度揺らぎを第一原理的に再現したのはこの理論が最初である。[*J. Chem. Phys.*に投稿中]

(iii)ブタノール-水系の圧縮率:アルコール-水混合系は人類にとってもっとも身近な溶液である。しかしながら、その構造や物性に関する理解は21世紀に至っても未だ「渾沌」と言っても過言ではない。例えば、アルコールと3級ブタノールはあらゆる濃度で混合し、見掛け上、水相とアルコール相への相分離は観測できない。しかしながら、ある温度、圧力では相分離にも近い大きな濃度揺らぎを示すことが知られている。このような事実から、多くの研究者が水-アルコール中にはミクロスケールではあるがかなり大きな濃度の揺らぎが存在すると考え、これを「ミクロクラスター」とか「疑似相分離」という言葉で表現してきた。最近では水-プロパノール系にイオンを添加した場合に水相とアルコール相への相分離が観測された。(新潟大、三沢)これは水-アルコール系が熱力学的な「準安定」状態に近いような混合相を作っていることを示唆している。それでは、その「ミクロクラスター」や「疑似相分離」なるものの構造的実態は一体何か? われわれは、最近、RISM理論に基づき水-エタノール系および水-ブタノール系の溶液構造に関する解析を行った。さらに、水-ブタノール系に関してはその熱力学的安定性(圧縮率および濃度揺らぎ)を解析した結果、下記のような結論を得ている。

①純水ではこの温度領域において圧縮率が温度上昇とともに減少する。この挙動は水中のバルキーな(圧縮され易い)氷様構造が温度とともに減少するという描像で大雑把に説明できる。②純ブタノール系では圧縮率が温度とともに単調に増加するが、これは通常の液体に共通の挙動であり、熱膨張によって圧縮できる空間が増大するという物理で説明することができる。③圧縮率の濃度依存性はこの温度領域において極小値を示す。この極小値の出現は圧縮率の濃度依存性に二つの

相反する傾向が存在し、それらがある濃度で拮抗することを示している。それらの傾向のうちのひとつはブタノールの高濃度領域における濃度増加に伴う圧縮率の増大であり、これは理想混合モデルで説明できる。すなわち、混合系の圧縮率を ($\chi_T = (x-1)\chi_{\text{water}} + x\chi_{\text{Butanol}}$) のように水の圧縮率とブタノールのその成分比の重みをつけた単純な重ね合わせとみなせば、水に比べて大きな圧縮率をもつブタノールの寄与が濃度の増加とともに支配的となり、高濃度領域では系全体の圧縮率は濃度とともに増加する。一方、低濃度領域で濃度とともに圧縮率が減少する傾向は、そのような単純な描像では説明できない。この傾向を説明する上で、水-ブタノール系の液体構造に関する上述の結果が有効である。すなわち、上述のように、低濃度領域においてブタノールはその水酸基を介して水の水素結合ネットワークの中に組み込まれ、そのアルキル基は水の氷様構造の隙間の中に入り込んでいる。すなわち、アルキル基が水の圧縮可能な空間を充たすことにより圧縮率をさげているのである。[*J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003)に既報]

B-1) 学術論文

T. SUMI and F. HIRATA, “A Density-Functional Theory for Polymer Liquids Based on Interaction Site Model,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2431–2442 (2003).

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, “Solute-Structure Dependence of Solvation Dynamics Studied by Reference Interaction-Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2279 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Dielectric Relaxation Spectrum of Water Studied by the Site-Site Generalized Langevin/modified Mode-Coupling Theory,” *Mol. Phys.* **101**, 1211–1220 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Theoretical Study on the Molecular Motion of Liquid Water under High Pressure,” *J. Chem. Phys.* **119**, 1021 (2003).

T. IMAI and F. HIRATA, “Partial Molar Volume and Compressibility of a Molecule with Internal Degrees of Freedom,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5623–5631 (2003).

H. SATO, Y. KOBORI, S. TERO-KUBOTA and F. HIRATA, “Theoretical Study on Electronic and Solvent Reorganization Associated with a Charging Process of Organic Compounds: I. Molecular and Atomic Level Description of Solvent Reorganization,” *J. Chem. Phys.* **119**, 2753–2760 (2003).

I. OMELIAN, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Compressibility of *tert*-Butyl Alcohol–Water Mixture: the RISM Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003).

A. SETHIA, E. R. BITTNER and F. HIRATA, “Interplay between the Repulsive and Attractive Interaction and the Spatial Dimensionality of an Excess Electron in a Simple Fluid,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 129–138 (2003).

A. TANIMURA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Molecular Theory of an Electrochemical Double Layer in a Nanoporous Carbon Supercapacitor,” *Chem. Phys. Lett.* **378**, 638–646 (2003).

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, “A Quantum Solute-Solvent Interaction Using Spectral Representation Technique Applied to the Electronic Structure Theory in Solution,” *J. Chem. Phys.* **119**, 6663–6670 (2003).

B-3) 総説、著書

F. HIRATA, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).

B-4) 招待講演

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Gas-Liquid Equilibrium and Electric Double Layer in Carbonaerogel,” 第24回フーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎, 2003年1月.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Phase Behavior of Solutions Confined in Nanoporous Media,” 10th Japan-Korea Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry, Pohang, January 2003.

F. HIRATA, “Biomolecule solvation described by the RISM Theory,” 225th ACS meeting “Biological Application of Implicit Solvent Models,” New Orleans, March 2003.

F. HIRATA, “Stability of gas-liquid and liquid-liquid interface,” International Bunsen-Discussion “Dynamics of Molecular Phenomena in Supercritical Fluids,” Tutzing (Germany), September 2003.

A. KOVALENKO, I. OMELIAN and F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Gas-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces,” 日本電気化学会秋期年会シンポジウム, 札幌, 2003年9月.

平田文男, 「水中イオンの溶媒和構造とダイナミクスの理解」, 第52回日本分析化学会年回付設シンポジウム「溶液化学の新展開」, 仙台, 2003年9月.

平田文男, 「ナノサイエンス実証研究とライフサイエンスの融合」, 第3回崇城大学ノーベル賞フォーラム「21世紀のライフサイエンス」, 熊本, 2003年11月.

B-6) 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-7) 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) 交互積層型電荷移動錯体の多重臨界挙動の起源
- b) 光誘起イオン性中性相転移における閾値挙動と協調性
- c) 光誘起中性イオン性相転移における線型挙動と秩序形成への指針
- d) スピנקロスオーバー錯体における光誘起無秩序化
- e) スピנקロスオーバー錯体の2段転移と光誘起中間相

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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化転移や強誘電転移が起こる。TTF-CAでは常圧でこれらが同時に起こるが、高圧下では異なる温度で起こるために常誘電イオン性相が生じ、三重臨界点の存在が指摘されている。電荷移動量と二量化歪みが必ずしも同時に変化しないことを考慮した最も簡単な古典的モデルである、擬1次元ブルーム・エメリー・グリフィスモデルによると、中性相から常誘電イオン性相に転移する温度の圧力依存性が正しく再現されない。このモデルでは厳密に解ける極限的な場合について、エントロピーの効果あるいはモデルに内在する擬対称性により、ほぼ普遍的にこの転移温度の圧力依存性が決まる。ゆえにこのモデルでは表せない弱い相互作用が効いていることが示唆される。そこで量子化学計算から既に示唆されている電歪効果、つまり鎖に垂直な方向の格子変位と電荷移動量の相互作用を取り入れた。自由エネルギーに電荷移動量の4乗項が加わり、TTF-CAの相図と鎖に垂直な方向の格子定数を同時に再現することができた。分極率の温度・圧力依存性について大雑把にしか再現しないのは、電子の遍歴性による効果だと思われる。
- b) 電荷移動錯体TTF-CAは光照射によりイオン性相から中性相に、またその逆に転移させることができることが知られており、前者では閾値挙動や巨視的振動が観測されている。1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを平均場近似し、電子の波動関数について時間依存シュレディンガー方程式、格子変位について古典的運動方程式を解いて、電荷と格子の結合したダイナミクスを調べてきた。ここではパルスをより現実的に扱うために、振動電場をトランスファー積分のパイエルス位相として取り入れ、パルス電場の振動数、振幅、時間幅を独立に変えて計算を行った。二量化したイオン性相を光照射した場合、吸収される光子数に比例すると考えられるエネルギー増加の関数として電荷移動量をプロットすると、閾値挙動が現れ、パルス電場の振幅や時間幅などにあまり依存しないことがわかった。相転移は中性ドメインの核形成とドミノ倒し的な広がりによって起こる。励起子吸収ピークより低振動数側の格子揺らぎにより局在化した励起子生成に対応する振動数で、より効率的に相転移する。パルス電場を強く短くすると二量化の消失と電荷移動が同じ時間スケールで起こるが、弱く長くすると電荷移動する前にイオン性相の分極が乱れてしまい、平均的に反転対称性が回復し常誘電イオン性相ができた後で中性相に転移することがわかった。
- c) 電荷移動錯体TTF-CAでは中性相からイオン性相への転移も観測されている。そこで上記と同じモデルと方法で、分子がほぼ等間隔に並んだ中性相を光照射した場合のダイナミクスを調べ、イオン性相を光照射した場合と定性的に異なる挙動を明らかにした。吸収された光子数の関数として電荷移動量をプロットすると広い範囲で線型である。

つまり協調性が見られず、注入されたエネルギーに比例して電荷移動が起こっただけであった。これは最新の実験結果と矛盾しない。その比例定数はパルス電場の振幅や時間幅にほぼ独立で、単純な平均場計算では入らないスピン揺らぎを考慮しても変わらない。相転移はゆるやかに起こり、ドミノ倒しとは異なって相境界がはっきりせず、急に広がることもない。光照射をとめると電荷移動量は変化しないので相転移の途中で電場を切ると中間的な相が現れ持続する。これは孤立系で全エネルギー保存の計算をしているためで、散逸を取り入れると中性相に戻ることを予想される。励起子吸収ピークの振動数で最も効率的に相転移する。パルス電場の性質を変えても、イオン性相での分極はそろわず無秩序のままであった。これは3次元性を考慮していないためと考えられる。相転移の向きにより定性的に異なるこれらの挙動の起源が、格子のコヒーレンスなのか対称性なのかそれとも電子状態そのものの違いなのかを明らかにするために、古典モデルにマップし確率論的な時間発展を計算している。

- d) 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נקロスオーバー錯体が多く知られている。そのなかで、熱平衡条件で2段階転移する物質に興味をもっている。相互作用の競合により新たなダイナミクスが期待されるからである。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は本年、熱平衡の下の中間相で高スピンと低スピンの規則的に並んでいることが実験的に明らかになったが、光照射してもそのような中間状態は現れないことが示唆されている。そこで、競合する相互作用をもつ二副格子の格子変位モデルを考え、各状態間のポテンシャル障壁を計算した。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。しかし過渡的には高スピン低スピン乱雑状態が有利になる。これは高低スピン背景に埋め込まれた高低スピン状態が低高スピン状態に比べて不安定なことによる。
- e) 2段階転移するスピנקロスオーバー錯体の一般的な性質をみるために、二量体の内外、副格子の内外で競合する相互作用をもつ二副格子の古典スピンモデルを考え、平均場計算とモンテカルロ計算を行った。二量体内の結合が強いほど中間相の温度域が広いことを確認した。連続光照射中の時間発展をモンテカルロ法で計算し、光照射強度に対する閾値挙動、過渡的に現れる高低および低高スピン状態の相分離、光照射強度によって現れる高スピン割合のステップ的增加などを見出した。二量体内の結合が強ければ高低・低高スピン状態は長時間にわたって存在できる。これは最近観測されている新たな2段階転移スピנקロスオーバー錯体の光誘起状態と矛盾しない。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and N. MIYASHITA, “Coherence Recovery and Photoinduced Phase Transitions in One-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Platinum Complexes,” *Phys. Rev. B* **68**, 075113 (9 pages) (2003).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Electronic and Lattice Dynamics in the Photoinduced Ionic-to-Neutral Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2282–2290 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, “Correlation-Induced Dimensional Crossovers of Charge-Transfer Excitations in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” *Synth. Met.* **133-134**, 7–9 (2003).

M. KUWABARA, K. YONEMITSU and H. OHTA, “Self-Doping Effect on the Mott Transition Accompanied with Three-Fold Charge Ordering in $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$,” *Synth. Met.* **133-134**, 295–297 (2003).

K. YONEMITSU, “Dynamic Spin Correlations near Neutral-Ionic Phase Transitions,” *Physica B* **329-333**, 1219–1220 (2003).

K. YONEMITSU, N. MIYASHITA and M. KUWABARA, “Photoexcited States and Photoinduced Dynamics in Electronic Phases of MMX-Chain Systems,” *Synth. Met.* **135-136**, 521–522 (2003).

N. MIYASHITA, M. KUWABARA and K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics of Ionicity near the Neutral-Ionic Phase Boundary in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model,” *Synth. Met.* **135-136**, 645-646 (2003).

B-3) 総説、著書

米満賢治, 「低次元金属錯体の多様な電子物性の起源」, 大川尚士, 伊藤翼編「集積型金属錯体の科学」, II部12章, 化学同人 (2003).

B-4) 招待講演

岸根順一郎, 「電荷移動錯体TTF-CA系の圧力下臨界挙動・イオン性常誘電相とイオン性強誘電相」, 分子研研究会「分子を構成要素とする新しい電子機能物質」, 岡崎コンファレンスセンター, 2003年3月.

岸根順一郎, 「低次元強相関電子系の多体問題」, 大阪市立大学大学院集中講義, 大阪, 2003年6月.

岸根順一郎, 「電荷移動錯体TTF-CAの多重臨界挙動」, 大阪市立大学物性談話会, 大阪, 2003年6月.

J. KISHINE, “Dimensionality, Electronic Correlation, and Low-Temperature Phases in Condensed Molecular Materials: Selected Topics from Recent Progress,” International Summer School for Young Researchers on “Quantum Transport in Mesoscopic Scale and Low Dimensions,” Kashiwa (Japan), August 2003.

米満賢治, 「MMX錯体と電荷移動錯体の光誘起相転移におけるコヒーレンス」, 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セミナー, つくば, 2003年11月.

K. YONEMITSU, “How Photoinduced Ionic-to-Neutral and Neutral-to-Ionic Transitions Can Be Different in TTF-CA,” AIST Correlated Electron Research Center Seminar, Tsukuba (Japan), November 2003.

K. YONEMITSU, “Coherence and Order Construction/Deconstruction in Photoinduced Phase Transitions of Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Complexes,” Institute of Physics, Wroclaw University of Technology, Wroclaw (Poland), November 2003.

K. YONEMITSU, “Coherence Recovery and Photoinduced Phase Transitions in Halogen-Bridged Binuclear Platinum Complexes,” Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw (Poland), November 2003.

米満賢治, 「光誘起相転移におけるコヒーレンスと電子格子ダイナミクス」, 京都大学物理学第一教室談話会, 京都, 2003年12月.

B-7) 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).

日本物理学会領域7(分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003-04).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998-99).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学理学部,「物理学第一特別講義7:低次元物質系の相転移ダイナミクス」, 2003年12月.

C) 研究活動の課題と展望

分子性物質のもつ多様な電子物性を利用した新たな機能の可能性を探るために, 動的かつ集団的な変化をもたらす現象を研究している。熱平衡状態における空間的にも時間的にもほぼ一様な構造や電子状態については, 低次元特有の量子揺らぎや電子相関があるにせよほぼ統一的な理解がされているように思う。一方でこれらが何らかの非平衡条件にさらされたときの物性は, それほどわかっておらず開拓の余地が大きく残っている。外部からの制御可能な短時間の強制的摂動により大きな時空間変化を伴う現象として, 光誘起相転移の機構を理論的に調べてきた。構造の異方的により変化の起こりやすい方向があり, 特有のダイナミクスをもっているのは分子性物質特有のことである。さらに構造変化を伴う電荷分極とそれを必ずしも伴わない電荷移動を異なる時間スケールで起こすように摂動を工夫できることについても分かってきた。実験を再現し, より現実的に制御する方法を提言するには, 3次元的構造や散逸構造を取り入れる必要がある。今後は界面など作為的に境界条件を課された物質の空間変化を伴う現象, その非平衡条件での電子物性にも研究を広げていきたい。

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オーダーの空間的挙動と(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と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たものと、閉回路制御方式のピエゾステージを用い、高い位置再現性・安定性を備えた自作装置を用いている。これらにフェムト秒Ti:Sapphireレーザー等、ダイナミクス計測に必要な装置群を組み合わせて測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現することができている。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、試料の測定と解析を行っている。いくつかのポルフィリン化合物のJ-会合体については、幅数十nm程度、長さ最大数 μm の微結晶状の構造と、遷移モーメントがその長軸方向に偏っていること、試料の吸収バンドが位置依存性を持っており不均一に広がっていることが見い出された。また時間分解吸収相関法の測定の結果、10ピコ秒オーダーの励起寿命が得られ、測定位置によって寿命が異なる(寿命が不均一)ことが分かった。
- c) 金属微粒子(球状、棒状)の分光及びダイナミクスの測定を、単一微粒子、また単一微粒子内で更に空間を分解して行っている。その結果、従来報告されていた単一微粒子の近接場スペクトルの測定と解釈には不十分であることが分かった。また時間分解測定の結果から、単一微粒子の超高速緩和過程を明確に測定することに成功し、さらに単一微粒子内でも緩和過程に若干の位置依存性のあることを示唆する結果を得ている。

B-1) 学術論文

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, "Spectral Inhomogeneities and Spatially Resolved Dynamics in Porphyrin J-Aggregate Studied in the Near-Field," *Chem. Phys. Lett.* **381**, 368–375 (2003).

B-6) 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-7) 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-).

日本化学会 東海支部常任幹事 (2003-).

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-8) 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.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 2003年4月－9月.

C) 研究活動の課題と展望

現在, 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の開発と, メソスコピックな分子系の動的挙動の研究を平行して進めている。近接場分光の技術的基礎の習得と基本装置は一通りできており, 実際の分子系で興味深い実験結果が得られてきている。ある種の微粒子において, 数百nm以上にわたる空間的なコヒーレンスの存在を示す結果や, 空間的なエネルギーの移動を示唆する結果等も得られつつある。また微粒子の基本的な微視的な光学物性の理解も進んだ。これらを今後発展させ, 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に展開したい。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, フェー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) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光
- b) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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事が出来る。本年は,昨年に引き続き,ヘリウム-3およびヘリウム-4両種の液体ヘリウム中におけるEu原子のスペクトルのゼロフォノン線およびフォノンサイドバンドの圧力依存性を,固化圧力領域も含めて詳しく調べた。ヘリウム-3,ヘリウム-4ともに圧力の増加とともにスペクトル全体が長波長側へシフトするが,ヘリウム-4では固化圧2.5 MPa以上ではスペクトルはほとんど変化しなくなり,その一方で,固化圧以上でゼロフォノン線の分裂が観測される。分裂はヘリウムへの圧力のかけ方などに依存して2種類観測されるが,これはヘリウム-4固体の多結晶の形状によるものであろうと考えられる。また,ヘリウム-4では液相から固相への転移に際してスペクトル強度の急激な増加され,これはヘリウムが固体となることによってEu原子が固体ヘリウム中に閉じ込められ自由に拡散できなくなるためであると考えられる。一方,ヘリウム-3ではヘリウム-4のような強度の急激な増加やスペクトルの分裂のような急激な変化は見られない。このことから,ヘリウム-3では固相においてさえもEu原子の拡散が比較的自由にできているものと考えられ,固体ヘリウムのようないわゆる量子固体における特徴的な現象として興味深い。また,昨年までの実験で,ヘリウム-4超流動相および固相においてはフォノンサイドバンドスペクトル中に緩やかなピーク構造が現れ,しかもこのピーク構造は常流動相では現れず超流動相で現れることからヘリウムのロトン,マクソンのスペクトルであると考えられた。今回このスペクトルの圧力依存性を測定した結果,サイドバンド中の緩やかなピークが圧力とともに低周波数側へシフトすることから,これがロトン,マクソンのスペクトルであることが確認された。一方,以前の実験で観測したMg原子に関する追認実験も行った。その研究では励起状態においてMgHe₁₀なるエキサイプレックスが生成されている可能性を指摘したが,外国の研究会において反論が寄せられた。そこで今回同じスペクトルの圧力依存性を調べた結果,CaやBaでは圧力を高めるに連れて発光スペクトルが大きくシフトするのに対しMgではほとんどシフトしないことが分かった。これはエキサイプレックスが生成されている事の傍証となると考えられる。
- b) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究:本年は昨年までに製作した装置を用いて,液体ヘリウムでも冷却可能な新しい準安定ヘリウム原子線源の特性を調べた。その結果,原子線源を液体窒素で冷却した場合には準安定ヘリウム-4原子の速度が750 m/sであるのに対し,液体ヘリウムで冷却すると250 m/sまで速度を低下させることが出来ることが分かった。この原子線源を用いるとレーザー冷却に要する距離を飛躍的に縮めることが出来るため,装置全体を著しくコンパクトに出来る可能性があるとともに,原子線強度も大きく増加させることが出来ることと期待される。

B-6) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-7) 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

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。ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、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とヘリウム-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。

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磁気特性が劇的に改質されること(例えば、スピン再配列転移が生じるなど)に注目し、磁気光学 Kerr 効果や X線磁気円二色性法により検討を行っている。昨年度初期立上げの終了した表面磁気光学 Kerr 効果測定システムにより、Co/Cu(001)、Ni/Cu(001)系への NO 吸着効果を検討した。NO 吸着により、保持力が減少したり増大することが観測された。これらは表面平行方向に安定な表面磁気異方性が NO 吸着により弱められる結果であることが統一的に理解できた。また、高度化された UVSOR の BL4B において、UVSOR スタッフの協力を得て、X線磁気円二色性測定システムの製作・立上げを行った。ここでも 3 ML 程度の Co/Cu(001) 薄膜系への NO 吸着測定を行い、定量的にも良質のスペクトルを得、今後の利用価値が高いことが示された。
- 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 Cu(dien)₂ 系の低温光誘起相の電子状態・局所構造を XAFS により決定した。光誘起相は高温相のトラップ状態であることが一般的だが、この系では光誘起相が低温相とも高温相とも構造的に異なる新しい相であることを突き止めた。すなわち、Cu(II)の第一配位は高温相と同じであるが、エチル基の配置が低温相のままトラップされたものであることがわかった。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA, D. MATSUMURA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, N. SUZUKI and T. OHTA, “Spin Reorientation Transitions of Ultrathin Co/Pd(111) Films Induced by Chemisorption: X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study,” *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S537–S546 (2003).

T. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI and O. SATO, “Metastable Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **67**, 172104 (4 pages) (2003).

K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Development of a Depth-Resolved X-Ray Magnetic Circular Dichroism: Application to Fe/Cu(100) Ultrathin Films,” *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S561–S572 (2003).

K. OKAMOTO, K. KOHDATE, K. NAGAI, J. MIYAWAKI, H. KONDOH, T. YOKOYAMA, A. NOJIMA and T. OHTA, “Development of Light-Modulated XAFS Spectroscopy,” *J. Synchrotron Radiat.* **10**, 242–247 (2003).

H. KONDOH, M. IWASAKI, T. SHIMADA, K. AMEMIYA, T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Adsorption of Thiolates to Strongly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066102 (4 pages) (2003).

A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA, X. J. LIU and Y. MORITOMO, “Spin Transition and Its Photo-Induced Effect in Spin Crossover Complex Film Based on $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz})_3]$,” *Synth. Met.* **137**, 1219–1220 (2003).

A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA and T. YOKOYAMA, “Spin Crossover Complex Film, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H-trz})_3]$ -Nafion, with a Spin Transition around Room Temperature,” *Chem. Lett.* **32**, 336–337 (2003).

B-7) 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-).

Executive Committee member of the International XAFS Society (2003.7-).

日本放射光学会評議員 (2004.1-).

学会の組織委員

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, 2003).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8, 2004.1-).

科学研究費の研究代表者、班長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003-2006).

B-8) 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

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させた。磁性薄膜の磁気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, 超高真空表面磁気光学Kerr効果法, X線磁気円二色性法(UVSOR利用)が既に立ち上がっている。さらに今年度フェムト秒Ti:Sapphireレーザーを導入し, 現在超高真空中での磁気的・表面第二高調波発生法を調整中である。これにより, さらに高感度な表面界面磁気測定が可能となる。また, 極低温超高真空走査トンネル顕微鏡が今年度末に納入される。これを来年度前期までに立ち上げ, 薄膜の構造評価に用いる予定である。さしあたって, ステップ単結晶表面に成長させた薄膜が擬似ナノワイヤの性質を示すことを利用して, この一軸異方性を分子吸着等により制御すること, 原子・分子の吸着により磁化の増大する薄膜系の探索とその物理的起源の解明など, を研究目標に置いている。

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) 連結した分子磁性系の磁気共鳴分光
- c) 液晶系の振動ラマン分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光: 金属内包フラーレンについて, ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め, 分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。La@C₈₂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@C₈₂, Eu金属を内包した不対電子7個持つEu@C₈₂, 異常に大きな超微細構造定数を持つLa₂@C₈₀アニオンなど, 特徴的な電子状態やスピンドYNAMICSを明らかにした。
- b) La@C₈₂を包摂したポルフィリンダイマー系, 人工DNAに包摂された銅イオンアレイ系, 複数の金属を持つ拡張ポルフィリン系, を題材として複数の金属イオンを並べたときに現れる連結分子磁性を明らかにした。
- c) 液晶系の振動ラマン分光: 液晶系について, 入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し, 液晶分子の配向状態を調べた。反強誘電性を示すMHPOBC液晶に続いて, 電圧応答において「V字応答」をする一連の液晶の配向オーダーパラメータを調べ, 特殊な電圧応答のダイナミクス機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

N. HAYASHI, T. KATO, T. AOKI, T. ANDO and A. FUKUDA, “Orientational Distributions in Smectic Liquid Crystals Showing V-Shaped Switching Investigated by Polarized Raman Scattering,” *Phys. Rev. E* **65**, 041714 (2002).

N. HAYASHI, T. KATO, T. ANDO and A. FUKUDA, “Molecular Ordering Deformation Induced by Externally Applied Electronic Field in an Antiferroelectric Liquid Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5292–5297 (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@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235–239 (2002).

M. KAMO, A. TSUDA, Y. NAKAMURA, N. ARATANI, K. FURUKAWA, T. KATO and A. OSUKA, “Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)₃ and Formation of an Oxo-Quinoidal Porphyrin,” *Org. Lett.* **5**, 2079–2082 (2003).

K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA, T. KATO and K. TANAKA, “Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an Oxyl Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729–6739 (2003).

K. TANAKA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA and M. SHIONOYA, “A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA,” *Science* **299**, 1212–1213 (2003).

M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, T. KATO and R. KATO, “Charge Transport in the Insulating State of (DMe-DCNQI)₂Li above T_{SP} : A Possible Fractional Charge Soliton Conduction with $\pm 1/2e$,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056604 (2003).

N. HAYASHI, T. KATO, T. ANDO and A. FUKUDA, “Intrinsic Aspect of V-Shaped Switching in Ferroelectric Liquid Crystals: Biaxial Anchoring Arising from Peculiar Short Axis Biasing in the Molecular Rotation around the Long Axis,” *Phys. Rev. E* **68**, 011702 (2003).

T. IKOMA, S. OKADA, S. TERO-KUBOTA, H. NAKANISHI, T. KATO, P. HOEFER, A. KAMLOWSKI and K. AKIYAMA, “Angle-Selective Measurements of Spin Soliton in Ladder Polydiacetylene by Pulsed 94GHz EPR,” *Appl. Magn. Reson.* **23**, 445–453 (2003).

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*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, **12** (2002).

H. MATSUOKA, T. YOSHIDA, K. KUBONO, K. SATO, D. SHIOMI, K. FURUKAWA, T. KATO, K. YOKOI and T. TAKUI, “Pseudo-octahedral high-spin Co(II) complexes with orbitally degenerate ground states as studied by SQUID and ESR spectroscopy,” *Synth. Met.* **137**, 1213–1214 (2003).

T. KATO, S. OKUBO, H. MATSUOKA and K. -P. DINSE, “Study on the Electron Spin State of $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ Anion,” *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters in 203rd ECS Meeting in Paris (2003)*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, **13**, 564–569 (2003).

K. TANAKA, Y. YAMADA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA, Y. TAKEZAWA, M. YORI, M. SHIRO and M. SHIONOYA, “Artificial metallo-DNA: structural control and discrete metal assembly,” *Nuclear Acids Research Supplement* **No. 3**, 121–122 (2003).

T. KATO, “Cage Structure Distortion of Fullerenes,” *Proceedings of the XVIth Jahn-Teller Conference*, Arnout Ceulemans, Ed., *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, Elsevier USA, **44**, 313–317 (2003).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Study on the Electron Spin state of $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ Anion,” The Symposium on Endofullerenes and Carbon Nanocapsules in the Electrochemical Society Meeting, Paris (France), April-May 2003.

B-7) 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磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。ま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と発展した。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) 新規強磁性体・遷移金属アセチリドナノ結晶の開発
- b) 強磁性クラスター化合物 MnC_2 , FeC_2 , NiC_2 の構造と磁性
- c) 遷移金属アセチリド化合物から炭素被覆ナノ金属結晶の生成
- 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
- e) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a), b) Mn_{12} 化合物で知られているような単一分子磁石となるサブナノメートル領域の大きさをもつ金属錯体型クラスター化合物は、そのスピン反転ブロッキング温度 (T_B) が液体ヘリウム温度程度かそれ以下である。このようなユニットを繋ぎ合わせることによって、更に高い T_B を示す系が構築できないかとの模索が進められていた。常温でも極めて長時間スピンを保持する為には、強磁性的に相互作用しあっている金属原子が少なくとも、数万から数十万個 ($10^4 \sim 10^5$ 個) 必要であり、 T_B が 1000 K 以上の粒子でなければ、スピン緩和により情報が消失してしまうからである。
- スーパークラスターを合成するという方針から、遷移金属原子イオンと2つの直交した π 電子系を持つ最小の分子系 ($\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$) を交互に (NaCl 型に) 集積した金属アセチリド・イオン結晶をナノ粒子として光や熱によって合成することに成功した。この合成がこれまで成功しなかったのは、原料となるカーバイド化合物の純度が通常極めて悪いこととその空気中での急激な反応性によるものと思われる。(特願2004-026797) Mn , Fe , Co , および Ni のアセチリド結晶が全て、強磁性物質であることを実証した。また、これらが 10 nm 程度の大きさになると室温磁石として振る舞い、保持力が 250 Oe 程度とそこそこの性能を示すことも明らかとなった。この内、 MnC_2 及び FeC_2 は水や酸素に対して反応性が高いが、 CoC_2 及び NiC_2 は空気中でも安定であり、水による洗浄が可能であった。高分解能電子顕微鏡及び粒子の中央部の電子エネルギー損失分光スペクトルの観測、そして赤外吸収スペクトル、EXAFS の解析から、配列に乱れを伴う数ナノメートル以下の結晶では構造が立方晶形に近く、10 K 以下の転移点を示した。これに対して、これより大きく成長した結晶では、構造が MgC_2 と同様の正方晶形となり金属原子間の距離が長くなると同時に異方性が大きくなり転移温度は一気に室温を超えた。これらの化合物、特に CoC_2 及び NiC_2 はイオン結晶性と共有結合性を同時に有しているためその安定性が高くなったと考えられるが、その伝導性にも興味が高まっている。
- c) これらのアセチリド化合物を溶媒中或いは真空中で 250°C 以上に加熱すると、($\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$) の還元力が高まり金属陽イオンが還元されて中性原子になると同時に C_2 ラジカルを生じる。金属原子は金属原子同士が結合し、軽い C_2 ラジカル ($\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$) はラジカル重合を示し、2 重結合性に変わって縮合環ネットワークを形成する。 FeC_2 結晶の場合は特に、 $\alpha\text{-Fe}$ の $\text{Fe}\text{--Fe}$ 間距離 (2.866 Å) がグラファイトの $\text{C}_1\text{--C}_4$ 間距離 (2.842 Å) と殆ど一致するので、鉄結晶界面の鉄原子に直接炭素原子が結合して、垂直にグラファイト面が成長し、3.5 nm の厚さでほぼ水平に変わり、膜成長が止まるこ

とが観測された。これを、“Carbon-skinned Fe nanocrystals”と呼んでいる。即ち、核の金属結晶部分と皮のグラファイト部分が化学結合によって繋がった、1分子となっているのである。従って、空気中で酸化されず、極めて安定な炭素の皮を持った鉄ナノ結晶が得られたことになる。これは、更に加熱してゆくと核の鉄部分がどんどん大きくなってゆく。しかし、皮の厚さは核の大きさによらず常に3.5 nmである。このようなグラファイト皮膜付鉄微粒子は、塩化鉄と高純度のカルシウムカーバイドから大量に、しかも安価に合成でき、工業的価値も高いと言える。(特願2004-026839)一方、電子ビーム加熱法を利用して、シリコン基板上的アセチリド薄膜にスポット加熱を行うと、サイズの揃った炭素被覆遷移金属ドット列や、ナノワイヤー描画が可能である。このような炭素被覆金属の核部分がランタノイド元素を含む合金系となれば、水素吸蔵や超伝導など興味ある物性が期待できるであろう。

- d) 気相水素結合イオンクラスターの結合様式をイオントラップ赤外光解離分光法及び理論計算法を用いて調べているが、本年は、アニリン陽イオンを主体とし、アニリン同士、アニリン陽イオンの水和クラスター、アニリン陽イオンとフランやフェノールとの π -型、及び σ 型の水素結合構造を調べた。
- e) 水溶液中のN,N-ジメチルアセトアミド、或いはヘキサフルオロアセトアミドの会合構造についてX線構造解析、質量分析法、低振動数ラマン分光法、核磁気共鳴吸収法などによって詳細にしらべ、アセトアミド系ではミクロな相分離を示す系と比較的に均一に混合する両方の様式が存在することが解った。

B-1) 学術論文

N. NISHI, K. KOSUGI, K. HINO, T. YOKOYAMA and E. OKUNISHI, “Formation and Magnetic Characteristics of Cobalt-Carbon Nanocluster Magnets Embedded in Amorphous Carbon Matrices,” *Chem. Phys. Lett.* **369**, 198–203 (2003).

N. NISHI, K. KOSUGI, K. HINO and T. YOKOYAMA, “Matrix Embedded Cobalt-Carbon Nano-Cluster Magnets: Behavior as Room Temperature Single Domain Magnets,” *Eur. J. Phys. D* **24**, 97–100 (2003).

T. MICHII, K. OHASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Spectra and Structures of $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n\text{H}^+(n = 1-4)$,” *Chem. Phys. Lett.* **371**, 111–117 (2003).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, Y. HONKAWA, H. SEKIYA and N. NISHI, “Fermi Resonance Interaction in Hetero-Dimer and Trimer Ions Containing Aniline,” *Chem. Phys. Lett.* **373**, 568–574 (2003).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, Y. HONKAWA, H. SEKIYA and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $[\text{Aniline}-(\text{Water})_n]^+(n = 1-8)$: Structural Change from Branched and Cyclic to Proton-Transferred Forms,” *J. Phys. Chem.* **107**, 4230–4237 (2003).

T. TAKAMUKU, D. MATSUO, M. TABATA, T. YAMAGUCHI and N. NISHI, “Structure of Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylacetamide Studied by Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Mass Spectrometry,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 6070–6078 (2003).

Y. HONKAWA, Y. INOKUCHI, K. OHASHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Spectra and Structures of Aniline⁺-Furan and Aniline⁺-Phenol. Preference between π -Type and σ -Type Hydrogen-Bonded Structures,” *Chem. Phys. Lett.* **376**, 244–250 (2003).

K. YOSHIDA, T. YAMAGUCHI, T. ADACHI, T. OTOMO, D. MATSUO, T. TAKAMUKU and N. NISHI, “Structure and Dynamics of Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures by X-Ray Diffraction, Small-Angle Neutron Scattering, NMR Spectroscopy, and Mass Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **119**, 6132–6142 (2003).

西 信之, 「金属-分子ハイブリッド・ナノクラスター磁石」, *ナノ学会会報* **1**, 73–80 (2003).

B-3) 総説、著書

西 信之,「溶液中での磁性クラスターの合成」, 先端化学シリーズIV「理論・計算化学、クラスター、スペースケミストリー」, 丸善, 第2章6節 (2003).

B-4) 招待講演

西 信之, “Magnetic properties and HRTEM observation of air stable carbon-skinned Fe nanocrystals,” International workshop on “Physics on Nanoscale Magnets,” Hotel Kyoto Garden Palace, December 2003.

西 信之, “Air-Stable Iron Nano-particles with graphitic-skin 3.5nm-thick,” Japan-Taiwan Joint Seminar Toward Formation New Network Between Physics and Chemistry on the Frontiers of Material Sciences, Taipei (Taiwan), December 2003.

西 信之,「原子-分子ハイブリッドナノクラスター磁石の合成とそのユニークな振る舞い」, 九州大学 ナノ物質合成・解析支援 講習研究会, 2002年6月.

B-5) 特許

西 信之,「質量分析用インターフェース、質量分析計および質量分析方法」, 特許番号:3413491, 米国特許, 特許番号: Pat. 6,620,624.

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上学術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会専門委員.

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学, 特別講義「クラスターでナノ磁石を作る」, 平成15年度前期.

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員.

総合研究大学院大学数物科学研究科副研究科長・評議員.

C) 研究活動の課題と展望

これまで, その存在が不明であった遷移金属アセチリド化合物の合成法を確立したが, これは, 様々な点でユニークな振る舞いを示す. 特徴的な性質として, 高压溶液中や真空中で250°C以上の加熱によって, グラファイトや無定形縮合環炭素の外皮と金属コアに分離することが明らかになったが, 溶液中2種の金属, 特にランタノイド金属の塩化物を遷移金属塩化物と混合して溶解させた溶液からは, 遷移金属の中にランタノイド金属が合金状に分散して入って行くことが明らかになった. これは, 高压溶液中でのアセチリドサブナノ結晶同士がまず融合し, C_2^{2-} イオンによる還元によって金属原子が集合化し, この過程で, 合金ができてくると考えられる. 電気陰性度の小さいランタノイド元素は, その1.5–1.6倍の電気陰性度をもつFe, Co, Niなどの中に原子状に分散し, ランタノイドから遷移金属への電子移動によって異金属間の結合が安定化され, ランタ

ノイド同士の集合が阻止されると考えられる。本手法によるナノ領域での合金化は、250℃程度で起こり、粒子界面に炭素皮革が存在していることなどから、バルクで高温で生成する合金とは異なった構造と性質を有する化合物が生成する可能性が高い。このような新しい系の開発と構造決定および物性探索を、分析電子顕微鏡とX線構造解析等を駆使して行っていきたい。又、理論的なアプローチも、まず共同研究を通して行っていきたい。ナノの世界に特有な一つの物質系の開発が可能となるであろう。これは興味ある基礎研究であると同時に、また、様々な応用とも深く関わっている。

電子状態動力学研究部門

藤 井 正 明 (教授)

A-1) 専門領域：物理化学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 赤外-紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動
- b) イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究
- c) 2波長分光法を用いる超解像レーザー蛍光顕微法の研究

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。

独自に開発したナノ秒・ピコ秒赤外-紫外二重共鳴分光システムによりフェノール反応活性クラスター、7-アザインドールクラスターの時間分解赤外分光に成功した。フェノール・ $(NH_3)_3$ クラスターのOH基ラジカル開裂反応については、 $\pi\sigma^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態のポテンシャル曲面交差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、及び反応に於けるクラスターの構造変化との対応、検証を行なった。さらに反応を起こすクラスターの異性体の有無及び吸収スペクトルに対応する情報を得るため、ホール・バーニング分光を行なった。この試料の場合、励起と生成物検出に2つのレーザー光が必要とされるため、ホール・バーン側合わせて4台のレーザーを同時に用いる4色ホールバーン分光法を開発して実行した。この結果、フェノール・アンモニア1:3クラスターには異性体は存在しないが、1:4クラスターには構造の異なる3種類の異性体が共存していることを明らかにした。それぞれの構造を決定するIR Dip分光は現在進行中である。これにより、従来の1:3クラスターは問題ないが、1:4クラスターに関しては異性体の共存を考慮して反応メカニズムの解析を行なわなくてはならないことを明らかにした。

- 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。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、異性体毎の分子振動の差違が高次倍音に於て振動数の差が拡大し識別が容易になること、及び理論との対応により異性体の分子種が一義的に帰属できることを明らかにした。これにより、倍音分光が異性体の識別手段として優れた物であることを示すことに成功した。

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緩和過程を実時間で測定可

能なピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光法の開発を昨年度より継続し、7-アザインドール2量体の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伸縮に比べて高速に起きること、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ている。さらに溶液中での振動冷却を検出する過渡蛍光検出赤外分光法を開発し、溶液中の7-アザインドール2量体の時間分解赤外スペクトルの測定に成功、振動冷却時間を実時間で測定することに成功した。両者の比較を含むIVRと振動冷却の総合的解釈を検討中である。

- c) 2台のレーザーを用いる2波長蛍光ディップ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消光させれば回折限界以下のサイズに蛍光像は収縮する。この状態で試料を走査すれば回折限界を突破した超解像空間分解能が得られる。このアイデアをミレニアムプロジェクト(革新的技術開発研究)として推進して顕微分光実験装置を製作し、ナノスケールで回折限界の3倍の超解像分解能を達成し、この2波長分光法に基づくファーフィールド超解像顕微鏡法の実証に成功した。

B-1) 学術論文

M. SAKAI, T. UEDA, T. YAMANAKA and M. FUJII, "Construction of a Picosecond Time-Resolved IR Dip Spectrometer for Hydrogen-Bond Clusters," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 509–514 (2003).

T. WATANABE, Y. IKETAKI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, "Two-Color Far-Field Super-Resolution Microscope Using a Doughnut Beam," *Chem. Phys. Lett.* **371**, 634–639 (2003).

Y. IKETAKI, T. WATANABE, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO, M. FUJII and T. WATANABE, "Investigation of the Fluorescence Depletion Process in Condensed Phase," *Chem. Phys. Lett.* **372**, 773–778 (2003).

M. SHINOZAKI, M. SAKAI, S. YAMAGUCHI, T. FUJIOKA and M. FUJII, " S_1 - S_0 Electronic Spectrum of Jet-Cooled *m*-Aminophenol," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5044–5050 (2003).

K. DAIGOKU, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, M. FUJII and K. HASHIMOTO, "Photochemistry of Phenol-(NH_3)_n Clusters: Solvent Effect on a Radical Cleavage of an OH Bond in an Electronically Excited State and Intracuster Reactions in the Product $NH_4(NH_3)_{n-1}$ ($n < 5$)," *J. Chem. Phys.* **119**, 5149–5157 (2003).

Y. IKETAKI, T. WATANABE, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO and M. FUJII, "Predicted Spatial Resolution of Super-Resolving Fluorescence Microscopy Using Two-Color Fluorescence Dip Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.* **57**, 1312–1316 (2003).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「2波長ピコ秒時間分解赤外分光法:緩和ダイナミクスからナノ空間へ」, 日本化学会第83春季年会特別企画「分子系ナノダイナミクスの研究展開:次世代ナノサイエンス・ナノテクへむけて」, 早稲田大学, 東京, 2003年3月.

藤井正明, 「2波長ピコ秒時間分解赤外分光法:緩和ダイナミクスからナノ空間へ」, 化学反応討論会サテライト研究会「ナノ空間と励起状態の反応化学」, 東北大学理学部, 仙台, 2003年6月.

藤井正明, 「気相・溶液両面から見た7-アザインドール2量体の振動緩和」, 分子研研究会「単純系から複雑系にわたる凝集系振動緩和ダイナミクス研究の現状と展望」, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2003年6月.

藤井正明, 「光励起——共鳴多光子イオン化法を中心として——」, 日本真空協会6月研究例会「気体分子のソフトイオン化」, 機械振興会館, 東京, 2003年7月.

酒井 誠、藤井正明,「溶液・気相の両面から見た7-アザインドールダイマーの振動緩和過程」, 分子研研究会「生体関連分子の水素結合とダイナミクスの新展開」, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2003年7月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved infrared spectra of photochemically reactive clusters,” XX1st International Conference on Photochemistry, Nara-ken New Public Hall, Nara (Japan), 2003年7月.

M. FUJII, “Hydrogen Atom Transfer in Molecular System,” New Frontiers in Chemical Dynamics and Femtochemistry—An international symposium to mark the opening of the York Centre for Laser Spectroscopy and Photochemistry (YCLS), The University of York, York (U. K.), 2003年10月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved IR spectroscopy of solvated cluster in gas and solution,” Japan-Korea Joint Seminar on Frontiers of Advanced Molecular Science: Spectroscopy of Ultra-Resolution in Time, Space and Energy, RIKEN, Wako (Japan), 2003年11月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved IR spectroscopy on 7-azaindole dimer-Bridge from cluster to solution,” International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials, Okazaki Conference Center, Okazaki, 2003年12月.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞 (1992).

山下太郎学術奨励賞 (1992).

分子科学奨励森野基金 (1996).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会・事務局.

B-8) 他大学での講義、客員

産業技術総合研究所, 客員研究員.

科学技術動向センター, 専門調査員.

C) 研究活動の課題と展望

フェノール・アンモニアクラスター・クラスターのナノ秒・ピコ秒UV-IR-UV分光により明らかとなった酸性OH基の中性ラジカル開裂は, 理論面からも強力な推進があり, 他のOH, NH基に対しても一般的に起こりうる可能性が示されている。OH, NH基が生体関連分子始め普遍的に存在する重要な官能基であるため, この新たな光化学反応チャンネルの一般性を検証することが極めて重要である。一方, このピコ秒時間分解赤外分光法の一環として過渡蛍光検出赤外分光法の開発に成功し, 溶液内のダイマーと気相ダイマーの直接比較が可能となった。これは溶液での振動緩和を理解する上で新たな方法論と成り得るものであり, 異動後も強く推進している。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であり, 一切の機械的プローブ無しに3次元ナノ断層像の画像化が可能な唯一の方法と自負している。この方法の顕微分光への展開も重要であり, 大学院生が参加してくることを楽しみにしている。常に独創性を念頭に置き, 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。

大 森 賢 治 (教授) *)

A-1) 専門領域：原子分子光科学、量子光学

A-2) 研究課題：

- a) アト秒精度のコヒーレント制御法の開発
- b) 量子論の検証実験
- c) コヒーレント分子メモリーの開発
- d) 分子ベースの量子情報科学
- e) 強光子場非線形過程の制御
- f) 高精度の化学反応制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の量子位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。量子位相を操作するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルスを照射すると、「波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。この波束は複数の振動固有状態の重ね合わせであり、結合の伸び縮みに対応した古典的な運動をする。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々は最近この考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器(APM)を用いて二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をサブ10アト秒の精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。
- b) APMを用いて、分子内の2個の波束の量子干渉を100%のコントラストで完全制御し、重粒子の純粋な波動性を抽出する事に成功した。また、この高精度量子干渉を量子論的な重ね合わせ状態の検証に応用した。
- c) 光子場の位相情報を分子波束の量子位相として転写する分子メモリーの開発を行なった。ここでは、フェムト秒光パルス対によって分子内に生成した2個の波束間の量子位相差をサブ10アト秒の精度で操作し、これらの干渉の結果生成した第3の波束を構成する各振動固有状態のポピュレーションを観測することによって、それぞれの光パルスの位相情報が高精度で分子内に転写されていることを証明することができた。また、フェムト秒光パルス対の時間間隔をアト秒精度で変化させることによって波束内の固有状態のポピュレーションの比率を任意に操作できることを実証した。
- d) 分子メモリーを量子コンピューターに発展させるにあたって、c)のデコヒーレンス後のポピュレーション測定をコヒーレンスの直接測定に発展させる事が望ましい。そこで最近我々は波束干渉の実時間観測を開始した。APMによってヨウ素分子内に誘起される波束の発生から建設的あるいは破壊的干渉に至る一連の事象を、別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測することに成功した。これによって、干渉後にも分子内にコヒーレンスが持続しており、ポピュレーション情報だけでなく、位相情報を操作して保存することが可能であることを実証した。振動固有状態の組を量子ビットとして用いる一分子量子コンピューターの可能性が示された。

- e) 強光子場中の原子分子の高次非線形過程を利用した高性能アト秒光パルス源を開発することを目的に、高強度位相変調パルス発生装置の製作とこれを光源とする希ガスビームの光電子分光測定装置の開発を行なった。
- f) サブ10アト秒の量子位相精度を達成したことによって電子励起状態を介した反応制御が可能になった。このような反応制御の第一段階として、3原子分子での高精度波束干渉実験の準備を進めている。多原子分子は複数の振動モードをもっているため、e)で開発した位相変調パルス発生装置とAPMを組み合わせたシンプルな波束干渉を用いて解離の分岐比を制御できる可能性がある。

B-1) 学術論文

K. OHMORI, Y. SATO, E. E. NIKITIN and S. A. RICE, “High Precision Molecular Wave-Packet Interferometry with Hg-Ar Dimers,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243003 (2003).

E. I. DASHEVSKAYA, E. E. NIKITIN, K. OHMORI, M. OKUNISHI, I. OREF and Y. SATO, “Energy Dependence of the Intramultiplet Mixing Cross Section in Hg-N₂ Collisions: Conical Intersection Mechanism, Indication at Tunneling and Interference,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1198-1204 (2003).

B-4) 招待講演

K. OHMORI, “Sub-10 Attosecond Manipulation of Quantum Phases,” XX International Symposium on Molecular Beams, Lisbon (Portugal), June 2003.

K. OHMORI, “Sub-10 Attosecond Manipulation of Quantum Phases,” XVIII International Conference on Molecular Energy Transfer, San Lorenzo de El Escorial (Spain), June 2003.

K. OHMORI, “Single Molecule Quantum Register,” International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2: propagation and interaction, Quebec (Canada), September 2003.

K. OHMORI, “Molecular wave-packet interferometry with sub-10 attoseconds quantum phase manipulation,” Japan-Korea Joint Seminar on Frontiers of Advanced Molecular Science: Spectroscopy of Ultra-Resolution in Time, Space and Energy, Wako (Japan), November 2003.

K. OHMORI, “Sub-10 Attosecond Manipulation of Quantum Phases,” The 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics: CLEO/Pacific Rim 2003, Taipei (Taiwan), December 2003.

大森賢治, 「単一分子量子レジスター」, 特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」研究会『光子場デザインと分子制御』, 柏, 2003年1月.

大森賢治, 「光・電子波束制御エンジニアリング」, 東北大学多元物質科学研究所シンポジウム「特殊条件下の分子分光とダイナミクス——反応制御を目指して」, 仙台, 2003年10月.

大森賢治, 「サブ10アト秒精度の波束干渉計を用いた一分子メモリー」, 物性研短期研究会「短波長光などのコヒーレンスの生成・消滅に関する新しい知見と構想」, 柏, 2003年11月.

B-6) 受賞、表彰

大森賢治, 東北大学教育研究総合奨励金 (1995).

大森賢治, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1998).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会委員 (2002-).

学会の組織委員

International Conference on Spectral Line Shapes 国際プログラム委員 (1998-).

21st International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions 準備委員, 組織委員 (1999).

The 5th East Asian Workshop on Chemical Reactions 組織委員長 (2001).

分子構造総合討論会実行委員 (1995).

第19回化学反応討論会実行委員 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

今後我々の研究グループでは, APMを高感度のデコヒーレンス検出器として量子論の基礎的な検証に用いると共に, より自由度の高い量子位相操作技術への発展を試みる。そしてそれらを希薄な分子集団や凝縮相, 固体, 表面に適用することによって, 「アト秒量子エンジニアリング」と呼ばれる新しい領域の開拓を目指している。当面は以下の4テーマの実現に向けて研究を行なっていきたい。

- ① デコヒーレンスの検証と抑制: デコヒーレンスは, 物質の波としての性質が失われて行く過程である。量子論における観測問題と密接なつながりをもつ重要なテーマであるとともに, テクノロジーの観点からは, 反応制御や量子情報処理のエラーを引き起こす主要な要因である。その本質に迫り, 制御法を探索する。
- ② 高精度の化学反応制御: サブ10アト秒の量子位相精度は紫外光を用いたコヒーレント制御を可能にする。これによって分子の電子励起状態を利用した高精度の反応制御が可能になるであろう。
- ③ アト秒軟X線パルス源の開発と応用: 強光子場中の高次非線形過程をコヒーレント制御し, 効率の良いアト秒軟X線パルス源の開発を目指す。これをアト秒時間分解分光に用いる。
- ④ 分子ベースの量子情報科学の開拓: 高精度の量子位相操作によって分子内の複数の自由度を用いる任意のユニタリ変換とそれに基づく高度な量子情報処理の実現を目指す。

これらの研究の途上で量子論を深く理解するための何らかのヒントが得られるかもしれない。その理解はテクノロジーの改革を促すだろう。我々が考えている「アト秒量子エンジニアリング」とは, 量子論の検証とそのテクノロジー応用の両方を含む概念である。

※)2003年9月1日着任

鈴木俊法（助教授）＊）

A-1) 専門領域：化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 超高速光電子分光による化学反応の実時間追跡
- b) 化学反応の立体動力学
- c) 分子線散乱法による二分子反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フェムト秒光電子画像観測法の開発。光励起ダイナミクスの新しい研究展開。
- b) 偏光光イオン化法による電子軌道配向の検出・非断熱遷移の観測。ベクトル相関の理論解析手法の構築。
- c) 交差分子線画像観測法の開発。状態選別微分散乱断面積の測定。

B-6) 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-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

第15期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).

学会の組織委員等

第1回日本台湾分子動力学会議主催者 (1997).

分子構造総合討論会プログラム委員 (1997).

第1回東アジア分子動力学会議主催者 (1998).

第15回化学反応討論会組織委員 (1999).

分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」主催者 (1999).

国際シンポジウム, The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, プログラム委員 (1999).

分子研研究会「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).

C) 研究活動の課題と展望

化学反応の本質に関わる基礎研究を, 孤立分子の光化学や原子分子衝突から, 機能性分子や液体・複雑系に発展させる。イメージング法をはじめとするオリジナルな実験手段による新しい切り口の模索と量子化学計算をはじめとする理論との共同によって新しい化学反応研究を開拓する。

＊)2003年4月1日理化学研究所主任研究員

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) 分子導体における電荷整列相転移の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、電子の局在化に伴い、電子のいる所といない所ができるために電荷分布に濃淡が発生する。この濃淡は通常格子の変形と結合しており、ある特定の方向に電荷が配列する電荷整列状態をとる。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。我々はこのような物質を振動分光法を用いて研究し、以下のような結果を得た。均一な電荷分布をもつ状態から電荷整列状態へ電子相が変化する時、分子のもつ電荷に比例して振動数をシフトする振動バンドが劇的に変化する。また、振電相互作用の大きな振動モードを解析することにより、整列する電荷の対称性を知る事ができる。さらに、線形を解析することにより、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。

(i)振電相互作用によるモードの分裂：BEDT-TTF分子には二つのラマン活性なC=C伸縮振動モードがあり、それらの振動数は両方とも分子上の電荷(価数)に敏感であるが、振電相互作用の結合定数には大きな違いがある。電荷整列状態では分子上の電荷の違いでモードの分裂が起こるが、この他に振電相互作用を通してさらに大きなモードの分裂が起こる。結合定数の違いを反映して、結晶中では二つのC=C伸縮振動の分裂の仕方は大きく異なる。本年度は4分子クラスターに振電相互作用を取り入れた模型計算を行い、結合定数の違いによって分裂の仕方が大きく異なることを理論的に明らかにした。これは実験結果と良くあっている。

(ii)θ-型BEDT-TTF電荷移動塩：(iia)θ-(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄に斜方晶系と単斜晶系の多形が存在することを見出した。両物質とも電荷整列を伴う相転移を起こすが、斜方晶系では他の斜方晶系θ-(BEDT-TTF)₂Xと同様に横縞型の電荷配列をもつものに対し、単斜晶系の物質では斜め縞型の電荷配列をもつことを示した。斜め縞型の電荷配列が発見されたのはこの物質が初めてである。(iib)θ-(BEDT-TTF)₂Cu(CN)[N(CN)₂]₂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。この物質も横縞型の電荷配列を示すことを明らかにした。(iic)θ-(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄よりもバンド幅の狭いθ-型BEDT-TTF塩の相転移点以上の電子状態は通常の金属とは異なる。ν₂バンドの線形と位置からこの電子状態は電荷がその価数を変化させながら、一つのサイトから隣のサイトへ拡散的に動いている状態であろうと考えている。

(iii)β"-型BEDT-TTF電荷移動塩：β"-(BEDT-TTF)₄M(SCN)₄・H₂O (M = Ni, Pd, Pt)は高圧下で超伝導を示す物質であり、電荷整列状態と超伝導状態とが相を接している可能性のある物質群である。この型の物質の電子相を調べる目的でより単純な構造をもつβ"-(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の相転移を赤外・ラマン分光法で調べ、局在化に伴って電荷と結合の再配列が発生していることを明らかにした。この型の物質の相転移の機構についてはこれまで確定した説がなかったが、我々は電荷整

列を伴う相転移であることを実験的に確定した。

(iv)(DI-DCNQI)₂Agの電子状態:(DI-TCNQI)₂Ag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。この物質の単結晶の偏光赤外、偏光ラマンを高圧・低温下で徹底的に調べ、この相転移は構造相転移であるとの結論を得ている。本年度はパイロニックバンドの理論的な研究とC=C振動領域の赤外活性バンドの観測を行った結果、NMRと同様な電荷の不均化がある事が分かったが、この不均化した電荷はNMRの予言する対称性と異なる電荷分布をもつ。

(v)β⁺-(BEDT-TTF)(TCNQ)の赤外・ラマン分光:θ型のBEDT-TTF塩の高温相のラマンスペクトルはバンド幅に応じて系統的に変化する。β⁺-(BEDT-TTF)(TCNQ)は温度を変えることによってこの系統的な赤外・ラマンスペクトルの変化を一つの物質で再現することを見出した。温度を下げることににより実効的な移動積分が増大することにより、サイト間のホッピング速度が速くなり、運動による先鋭化で説明できる線形に変化してゆくものと考えている。

B-1) 学術論文

O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Optical Study of Two-Dimensional Organic Metal (EO-TTP)₂AsF₆ (EO-TTP = 2-(4,5-Ethylenedioxy-1,3-Dithiol-2-Ylidene)-5-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-1,3,4,6-Tetrathia-Pentalene),” *J. Solid State Chem.* **168**, 497–502 (2002).

M. MENEGHETTI, C. PECILE, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, K. KANODA and K. HIRAKI, “Study of the Phase Transitions of (DI-DCNQI)₂M (M = Ag, Li, Cu) through the Analysis of the Temperature Dependent Vibronic and Vibrational Infrared Absorptions,” *J. Solid State Chem.* **168**, 632–638 (2002).

P. TOMAN, S. NESPUREK and K. YAKUSHI, “Electronic States and Infrared Spectroscopy of Nickel and Cobalt Phthalocyanines: *Ab Initio* Calculations for the Neutral and Cation State,” *J. Porphyrins Phthalocyanines* **6**, 556–562 (2002).

R. WOJCIECHOWSKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI and A. KAWAMOTO, “High-Pressure Raman Study of the Charge Ordering in α-(BEDT-TTF)₂I₃,” *Phys. Rev. B* **67**, 224105 (11 pages) (2003).

R. SWIETLIK, A. LAPINSKI, L. OUAHAB and K. YAKUSHI, “Charge Ordering in the κ-Phase BEDT-TTF Salts with Co(CN)₆ and Fe(CN)₆ Anions Studied by Infrared and Raman Spectroscopy,” *C. R. Acad. Sci. (Paris) Chimie* **3/6**, 395–403 (2003).

I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. HIRANO, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI, “Shear Stress Effects on Electronic Spectra on the One-Dimensional Bis(diphenylglyoximate)metal(II) Complexes, M(dpg)₂[M = Ni and Pt] under High Pressure,” *Proc. Japan Acad.* **79**, Ser B, 267 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, H. YAMACHI, G. SAITO and D. B. TANNER, “Infrared study of the properties of the normal (metallic) phase of κ-(ET-¹³C₄)₂Cu(CN)[N(CN)₂],” *Synth. Met.* **133-134**, 119–121 (2003).

T. MIZUTANI, M. TOKUMOTO, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA, “Effect of uniaxial strain in organic superconductor κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **133-134**, 229–231 (2003).

K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. MIYAGAWA, K. KANODA, A. KAWAMOTO, J. YAMAURA and T. ENOKI, “Vibrational spectra of BEDT-TTF based 2D charge ordering systems,” *Synth. Met.* **133-134**, 269–272 (2003).

- O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, A. OTA, H. YAMACHI and G. SAITO**, “Spectroscopic study of the [0110] charge ordering in (EDO-TTF)₂PF₆,” *Synth. Met.* **133-134**, 277–279 (2003).
- K. YAKUSHI, K. YAMOMOTO, J. OUYANG, M. SIMONYAN, C. NAKANO, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge ordering and phase transition in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **133-134**, 287–289 (2003).
- T. YAMAMOTO, H. TAJIMA, R. KATO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Thermoelectric power and Raman spectra of (Me₂DCNQI)₂Cu_xLi_{1-x},” *Synth. Met.* **133-134**, 291–292 (2003).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Characterization of quasi-1D conductors, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆),” *Synth. Met.* **133-134**, 407–409 (2003).
- K. TAKEDA, I. SHIROTANI and K. YAKUSHI**, “Insulator to metal transition and electronic spectra of bis(1,2-benzoquinone dioximato)-platinum(II), Pt(bqd)₂ at high pressure,” *Synth. Met.* **133-134**, 415–416 (2003).
- K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂ TlM(SCN)₄ (M = Co and Zn) studied by vibrational spectroscopy,” *Synth. Met.* **135-136**, 525–526 (2003).
- K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, K. KANODA, M. MENEGHETTI and C. PECILE**, “Charge distribution and molecular arrangement in (DI-DCNQI)₂Ag studied by high-pressure vibrational spectroscopy,” *Synth. Met.* **135-136**, 563–564 (2003).
- K. YAKUSHI, R. SWIETLIK, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO, T. MORI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge disproportionation in the charge-transfer salts of TTP,” *Synth. Met.* **135-136**, 583–585 (2003).
- R. WOJCIECHOWSKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Raman study of charge disproportionation in α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Synth. Met.* **135-136**, 587–588 (2003).

B-7) 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、学術振興会等の役員等

- 日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2000-2001).
- 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

現在最終段階にきている θ -型BEDT-TTF塩の電子相図に対する統一的理解を完成させるのが第一の課題である。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。①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。この中間状態はいわゆるbad metalに対応しており、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に強い不均化のゆらぎが現れる。運動による先鋭化模型を用いた計算では2サイト間の飛び移りの速さは10 psよりも遅いと見積もられる。相転移温度以下からの温度ジャンプ法により実時間でこの速さを観測することを試みる。格子変形のダイナミクスも見えてくるかもしれないと考えている。②電荷整列状態と金属相との境界領域にある超伝導相では電荷ゆらぎを媒介とする新しい超伝導機構の理論が提案されている。 β'' -(BEDT-TTF) $_4$ M(SCN) $_4$ ·H $_2$ O (M = Ni, Pd, Pt)がこれらの候補となりうるので、今年度から実験を開始した。今後は常圧下の実験を終了させるとともに、高圧力を用いてこれらの物質の電荷整列相がどのように壊れてゆくかを調べる。③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) $_2$ I $_3$ の単位格子は1デバイ程度の永久双極子を発生する。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。今後、相転移点近傍の強誘電性ゆらぎを誘電率の実験で観測することを試みる。

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) TMTTF系の電荷秩序と基底状態研究
- b) NMRによる競合電子相の電荷・スピンドYNAMIX
- c) (BEDT-TTF)₂MF₆系の低温電子状態
- d) 分子性導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) TMTTF系の電荷秩序状態が近年注目されている。いくつかの塩については、X線低温構造解析により電荷秩序配列が提案されているが、最初に¹³C NMRや誘電率測定で電荷秩序の可能性が議論された八面体アニオン系(TMTTF)₂MF₆塩(M = P, As, Sb)では、電荷配列状態の詳細については明らかになっていない。我々はESR線幅の異方性に注目し、TMTTF系の電荷秩序配列が、① SbF₆・AsF₆・PF₆塩、② ReO₄・ClO₄塩、③ Br・SCN塩の3つのグループに大別できることを提案した(*J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 213–216 (2003))。しかしながら、MF₆塩では、常磁性絶縁相において一次元鎖方向に $-o-o-o-o-$ タイプの電荷秩序状態が起こっていると考えられるが、基底状態はSbF₆塩が反強磁性なのにに対しAsF₆, PF₆塩ではスピナー重項であり低温まで同一の電子状態であるかは新たな問題となった。一方UCLAのグループは¹³C NMRなどから、電荷秩序とspin-Peierlsの共存を提案している。これらの低温基底状態近傍の電子状態を理解するために、さらに我々はMF₆塩および混晶系のESR線幅測定を行った。AsF₆塩はスピナー重項転移前後で線幅の異方性は変化しておらず、電荷秩序とspin-Peierlsの共存の可能性がある。一方、PF₆塩はsP転移後で線幅の異方性が変化し、 $-o-o-o-o-$ に電荷の再配列が起こっているように思われる(*Synth. Met.* submitted)。
- b) 強相関低次元電子系の低温電子状態は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、非常に大きな注目を浴びている。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り、種々の電子相における電荷・スピンのダイナミクスは強相関系の競合電子相理解に不可欠である。以下のテーマが進行中である。① TMTTF系の¹³C NMR：¹³C同位体置換した一連のTMTTF塩に対して¹³C NMR測定を行っている。(TMTTF)₂Brおよび(TMTTF)₂SCN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ナー $-up-down-down-$ 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。¹³C NMR吸収線測定を行ったところ、常磁性相でTMTTF分子の不均化がおこり電荷秩序状態が起こっていることがわかった(*Synth. Met.* **133-134**, 67–68 (2003))。しかしながら、SCN塩では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く、またSDW相におけるスピン変調の位相もBr塩と若干異なっているようである。さらに、(TMTTF)₂AsF₆については、低温基底状態における電荷状態について検討を行っている。(TMTTF)₂ReO₄では常磁性相で2段階の相転移が報告されているが、それらの温度領域での電荷状態について実験を行っている。② κ-(BETS)₂FeBr₄の強磁場NMR：磁場誘起超伝導はπ-d相互作用が顕著に出現した現象として非常に注目を浴びているが、現在電気抵抗など限られた物性測定しか行われていない。その超伝導相の対称性やFFLO状態の可能性など未解決な問題が残されている。κ-(BETS)₂FeBr₄は、12.5 Tで磁場誘起超伝導挙動を示すことが知られており、λ型と比較して転移の磁場が低い、結晶性が圧倒的によいという利点がある。我々は、東大物性研究所の高磁場NMR分光器を用い、κ-(BETS)₂FeBr₄の⁷⁷Se NMR測定を行った。BETS分子のSe

核NMRによって得られた核スピン格子緩和率($1/T_1$)は、すでに報告されているGaCl₄塩におけるそれと全く異なる温度依存性を示し、Feのモーメントが π 電子系に顕著な影響を与えていることを示している。また、25 K近傍で $1/T_1$ の温度依存性に異常が観測され、相転移の可能性が示唆している。引き続き測定を行なうとともに、詳細な検討を行っている。

- c) 近年のBEDT-TTF系やTMTTF系の電荷秩序現象理解の進展により、種々の有機導体における電子相の再考察・再検討が迫られている。これらの観点から以下の系についてESRおよび静磁化率測定を行っている。① β -(BEDT-TTF)₂MF₆(M = P, As, Sb)は室温直下での金属-絶縁体転移を示す。X線超格子構造解析やラマン分光測定からは単純な $2k_F$ CDW転移では説明できない異常が報告されている。我々はこの系の詳細なESR測定を行い、絶縁体相の電子状態について研究を行った。ESR積分強度から見積もったスピン磁化率は、293 Kで相転移に伴う急激な減少を示し、それより低温ではCDW状態ではなく、ギャップをもった孤立スピン系の温度挙動を示す。ESR線幅は、室温以上の領域においては温度の低下とともに減少し、金属状態であることを支持している。磁化率の減少する293 K近傍でESR線幅は急激に減少しており、スピン系のダイナミクスが大きく変化していることがわかる。180 K以下で、ESR線幅の異方性変化が観測された。ESR線幅の角度依存性を測定から、低温では二次元スピン拡散的な寄与が支配的であることが分かった。これらの事実から、この系の低温電子状態が、絶縁体化の起源は既報の通りCDWよりも電荷分離型と思えること、面内で等方的な電荷状態になっていること、を示している。② α -(BEDT-TTF)₂PF₆は小さなギャップをもった半導体であり、BEDT-TTFダイマーがside-by-side方向に強い相互作用が一元的な電子構造をもつ。BEDT-TTF系で初期に合成された系であるが、その電子状態はほとんど明らかにされていない。我々は、その詳細を理解するためにESRおよび静磁化率測定を行った。スピン磁化率の温度依存性は典型的な $S = 1/2$ 低次元磁性体の挙動を示すが、2 Kまでは磁気秩序の兆候は見られない。ESRパラメーターにも明瞭な異常は観測されない。しかしながら、ESR線幅の異方性が徐々に変化し、スピン緩和過程のクロスオーバーが起こっていることを示唆している。また、磁化率が極大を示す30 K以下で、線幅も急激に減少し短距離的な磁気相関の発達を示唆している。現在それらの起源を理解するために、詳細な測定が進行中である。
- d) 分子性導体における新電子相を探索するために、興味深い新規な系に対して微視的な観点から測定を行っている。本年度は以下のテーマについて研究が進行中である。①複合スピン系の電子状態:(BEDT-TTF)TCNQは、理研山本らによって合成された新規の電荷移動錯体である。ドナー・アクセプターが分離積層構造を為し、それぞれのシートがスピン自由度を有する。電気抵抗は、いくつかの異常を示しながら低温まで金属的な挙動を示す。この系のBEDT-TTF側の中心二重結合部を¹³C同位体置換した試料に対し¹³C NMR測定を行っている。巨視的な測定では、ドナー・アクセプター双方の寄与を分離できないが、¹³C NMRではBEDT-TTF側の電子状態を選択的に得ることが出来る。電気抵抗の異常が観測される温度領域で、NMR緩和率にも異常が観測される。現在、詳細な解析を進めている。②有機一次元ワイヤーの低温電子状態:(EDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅は理研山本らによって開発された新規な系である。一次元積層構造を為しているEDT-TTFが、閉殻のテトラヨードエチレン分子にすっぽりと囲まれた極めて良好な一次元電子系を為している。一般に一次元系の電子状態は、格子欠陥の存在のためにマクロな測定では本質的な情報を得ることが困難である。我々は、この系の低温電子状態を微視的な観点から明らかにするためにESR測定を行っている。ESR線幅の温度依存性から電導性について検討を行っている。

B-1) 学術論文

- T. NAKAMURA**, “Possible Charge Ordering Patterns of the Paramagnetic Insulating States in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 213–216 (2003).
- A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA K. NOMURA, T. SASAKI, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “Electron Correlation and Two Dimensionality in the Spin-Density-Wave Phase of $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ under Pressure,” *Phys. Rev. B* **67**, 212404 (4 pages) (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “Magnetic field dependence of incommensurate SDW transition in $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$,” *Synth. Met.* **133-134**, 65–66 (2003).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “NMR Investigation of $(\text{TMTTF})_2\text{X}$: Charge Configurations and Spin Dynamics,” *Synth. Met.* **133-134**, 67–68 (2003).
- R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Charge ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$ [$M = \text{Rb}, \text{Cs}$],” *Synth. Met.* **133-134**, 305–306 (2003).
- Y. KUBO, Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “The electronic state of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ under hydrostatic pressure,” *Synth. Met.* **133-134**, 307–308 (2003).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Characterization of quasi-1D conductors, $(\text{BDTFP})_2\text{X}(\text{PhCl})_{0.5}$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$),” *Synth. Met.* **133-134**, 407–409 (2003).
- T. SAKURAI, S. OKUBO, H. OHTA, R. KATO and T. NAKAMURA**, “Temperature dependence millimeter wave ESR measurements of $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Synth. Met.* **133-134**, 421–422 (2003).
- T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI**, “Magnetic Investigation of Itinerant and Local Hybrid Spins System, $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$,” *Synth. Met.* **133-134**, 441–442 (2003).
- Y. KUBO, Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “ ^{13}C -NMR studies of the ‘narrow gap semiconducting’ state of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ under pressure,” *Synth. Met.* **135-136**, 591–592 (2003).
- R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Pressure Effect on the Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$ [$M = \text{Rb}, \text{Cs}$],” *Synth. Met.* **135-136**, 595–596 (2003).
- T. IMAKUBO, N. TAJIMA, T. SHIRAHATA, A. MIYAKE H. SAWA, T. NAKAMURA, H. OHNUKI, M. TAMURA, R. KATO, M. IZUMI, Y. NISHIO and K. KAJITA**, “Crystal design of organic conductors using the iodine bond,” *Synth. Met.* **135-136**, 601–602 (2003).
- T. NAKAMURA**, “ESR Investigation of Charge Localized States in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *Synth. Met.* **137**, 1181–1182 (2003).
- S. NISHIHARA, T. AKUTAGAWA, T. HASEGAWA, T. NAKAMURA, S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “Magnetic and ^1H -NMR of $[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ Having Molecular Spin Ladder Structure,” *Synth. Met.* **137**, 1279–1280 (2003).
- T. NAKAMURA**, “ESR study of the charge ordering in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *Physica B* **329-333**, 1148–1149 (2003).

B-7) 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 (2001-2003).

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-).

電子スピンスイエンズ学会 会誌編集委員 (2003-).

B-8) 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。平成15年度には分子スケールナノサイエンスセンター所有のBruker E500 ESR分光器に, 本グループで調達したクライオスタットを導入し, 詳細な温度変化測定を行えるようにした。NMRは分光器3台が稼働し, 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) 新規な磁性有機伝導体の開発と物性
- b) 単一分子性金属の合成と物性
- c) 分子集積体のナノ構造を利用した機能性分子システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性超伝導体の電子物性は物性物理分野の中心課題の一つとして注目を集めてきた。私達は有機伝導体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り出現する新規な磁気伝導物性を示す新しいタイプの伝導体の開発を目指して研究を行っている。最近欧州においても常磁性アニオンを内包した有機超伝導体や強磁性有機分子性金属が発見されて大きな注目を集めているがこれらの系ではいずれも磁性と伝導の相互作用は無視できる程弱く、磁性伝導体としての著しい特徴を示すものは得られていない。一方私達の見いだした系、例えば、 λ -BETS₂FeCl₄では共同研究者によって33 Tと言う高磁場で最も安定化する磁場誘起超伝導相が発見されている。この磁場誘起超伝導現象は基本的には内部磁場と外部磁場がうち消し合うJaccarino-Peter効果により出現するものであり、Fe³⁺の局在磁気モーメントと π 伝導電子との間に内部磁場に換算して33 Tの反強磁性相互作用が働いている事を示す直接的な証拠でもある。また初めての反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄でも予想通り本年度共同研究者によって見事な磁場誘起超伝導相が発見された。磁場誘起超伝導現象は無機超伝導体では希少な現象であるが構造的に二次元超伝導体の実現しやすい磁性有機超伝導体ではかなり普遍的な現象であるように思われる。また、最近我々が進めてきた安定有機ラジカル部位を持つ π ドナー分子による磁性有機分子性金属の開発はこれまで微結晶試料しか得られず、困難な局面にあったが、本年度、微少結晶の構造決定が可能なX線構造解析システムを導入し、幾つかの有機ラジカル伝導体の構造決定を行うことが出来た。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は以前より試みられて来たが、従来の系では π 伝導バンドの形成に大きな困難があった。構造研究の進展により、我々の開発した安定有機ラジカル π ドナー分子では通常の有機伝導体と同様な二次元 π 伝導層を設計し得る事が判明した。未だ、得られた結晶のサイズや結晶性等に問題があるが、新たな磁性有機分子性金属の実現への大きな壁がクリアされたものと考えられる。
- b) 最近、初めて単一分子Ni(tmdt)₂だけで出来た金属結晶を報告した。また、Ni(tmdt)₂分子は結晶中で密にパッキングしており、3次元金属フェルミ面を持つ事が予想された。実際、昨年末に、微小結晶を用いた高磁場下の実験によってNi(tmdt)₂結晶のde Haas van Alphen(dHvA)振動が観測され、Ni(tmdt)₂分子の結晶は3次元フェルミ面を持つ金属結晶であることが厳密に証明された。分子性結晶と金属結晶の境を完全に排除するものである。また、得られる結晶が小さく、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たが、本年度結晶の様々な方位についてdHvA振動の測定がなされた。実験的に得られたフェルミ面の断面積は第一原理バンド計算によって得られるフェルミ面と基本的に一致することが証明された。また拡張ヒュッケル近似のパラメーターを

調節することによっても、基本的な特徴は強束縛近似バンド計算でもほぼ再現できることが判明した。この単一分子性金属の分子設計の条件は、①HOMO, LUMOが伝導バンドを形成すると同時に十分な大きさの二次元的分子間相互作用を持つ事、および、②分子はHOMO-LUMO gapが小さく、“赤外領域に電子遷移”を持つ“異常な分子”である事である。事実、Ni(tmdt)₂分子や類似分子の導電性粉末結晶試料の赤外・可視スペクトルを吟味すると、金属性を示すNi(tmdt)₂分子やNi(dmdt)₂分子の結晶の場合には2200 cm⁻¹という従来(単一分子システムでは)観測されたことが無いほど低エネルギー領域に電子遷移が観測された。この波長は、直ちに分子のHOMO-LUMO gapを与えるものではないが、強束縛近似バンドによって得られるJoint density stateの極大は吸収極大のエネルギーと良く一致し、分子は0.2 eV以下という前例のない程小さなHOMO-LUMO gapを持っている事が示唆された。また、Ni(tmdt)₂結晶と同型構造を持つAu(tmdt)₂結晶では100 K近傍に常磁性金属-反強磁性金属転移が観測された。このような「高温」で反強磁性(SDW)転移を示し、転移後も金属状態を保つ様な伝導体は従来の分子性金属では考えられず、新しいタイプの磁性伝導体が出現しているものと推定している。

- c) 近年、ナノポーラス構造を持つ分子結晶の構造特性を利用した機能性分子物質の開発が大きな注目を集めるようになった。我々はナノポーラス構造を持つ分子磁性体を開発することを目的に、例えばダイヤモンド型のネットワークを持つフェリ磁性体Mn₃(HCOO)₆を開発した。その結晶は4×5 Å程度の断面積のチャンネル構造を持ちチャンネル内に様々な有機分子を挿入することが出来る。また、磁気特性は挿入された分子によって系統的に変化することが判明した。

B-1) 学術論文

W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, M. TAKATA, M. SAKATA H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Gold Complexes with Extended-TTF Dithiolate Ligands,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1486–1487 (2003).

S. UJI, T. TERASHIMA, C. TERAURA, T. YAKABE, Y. TERA, S. YASUZUKA, Y. IMANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, F. SAKAI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS, “Global Phase Diagram of the Magnetic Field-Induced Organic Superconductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 369–373 (2003).

H. FUJIWARA, H. -J. LEE, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, “A Novel TTP Donor Containing a PROXYL Radical for Magnetic Molecular Conductors,” *Chem. Lett.* **32**, 482–483 (2003).

A. E. KOVALEV, S. HILL, K. KAWANO, M. TAMURA, T. NAITO and H. KOBAYASHI, “Angle-Resolved Mapping of the Fermi Velocity in a Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216402 (4 pages) (2003).

I. RUTEL, S. PKUNO, J. S. BROOKS, E. JOBILIONG, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and H. TANAKA, “Millimeter-Wave Investigation of the Antiferromagnetic Phase in λ -(BETS)₂FeCl₄ in High Magnetic Field,” *Phys. Rev. B* **68**, 144435 (6 pages) (2003).

V. V. GRITSENKO, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and O. A. DYACHENKO, “BETS-Based Molecular Conductors with Tetrahedral Anions TlCl₄⁻, MnBr₄²⁻, CoCl₄²⁻ (BETS = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene),” *Russ. J. Coord. Chem.* **29**, 836–842 (2003).

E. I. ZHILYAEVA, O. A. BOGDANOVA, V. V. GROTSSENKO, O. D. DYACHENKO, R. B. LYUBOVSKII, K. V. VAN, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and R. N. LYBOVSKAYA, “New Organic Metal κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈,” *Synth. Met.* **139**, 535–538 (2003).

- H. -B. CUI, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, N. TAKEDA, M. ISHIKAWA, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Structural Electrical and Magnetic Properties of a Series of Molecular Conductors Based on BDT-TTP and Lanthanoid Nitrate Complex Anions (BDT-TTP = 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-Tetrathiapentalene),” *Inorg. Chem.* **42**, 6114–6122 (2003).
- H. -B. CUI, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Structural and Electrical Properties of Novel Molecular Conductors Based on Extended-TTF Donor BDTTTP and I⁻ Anions,” *Bull Chem. Soc. Jpn.* **76**, 97–102 (2003).
- T. OTSUKA, H. -B. CUI, A. KOBAYASHI, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Magnetism of Metallic Molecular Crystals with Rare-Earth Complex Anions,” *J. Solid State Chem.* **168**, 444–449 (2003).
- Z. -Z. GU, H. UETSUKA, K. TAKAHASHI, R. NAKAJIMA, H. ONISHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Reversible Valence Tautomerism Induced by a Single-Shot Laserpulse in a Cobalt-Iron Prussian Blue Analog,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167403 (2003).
- Q. B. MENG, K. TAKAHASHI, X. T. ZHANG, I. SUTANTO, T. N. RAO, O. SATO, A. FUJISHIMA, H. WATANABE, T. NAKAMORI and URAGAMI**, “Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell,” *Langmuir* **19**, 3572–3574 (2003).
- K. TAKAHASHI, T. KAWAKAMI, Z. -Z. GU, Y. EINAGA, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “An Abrupt Spin Transition Based on Short S Center Dot Center Dot Center Dot S Contacts in a Novel Fe(II) Complex Whose Ligand Contains a 1,3-Dithiole Ring,” *Chem. Commun.* 2374–2375 (2003).
- T. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI and O. SATO**, “Metastable Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **67**, 172104 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. -B. CUI, T. OTSUKA, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Syntheses and Physical Properties of New Organic Conductors with Lanthanoid Chloride Complex Anions,” *Synth. Met.* **135-136**, 641–642 (2003).
- E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Structures and Physical Properties of Nickel Complexes with TTF-Type Ligands,” *Synth. Met.* **135-136**, 535–536 (2003).
- A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metal,” *Synth. Met.* **133-134**, 393–395 (2003).
- T. MIZUTANI, M. TOKUMOTO, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA**, “Effect of Uniaxial Strain in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **133-134**, 229–231 (2003).
- U. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. IMANAKA, T. TERAI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Novel Electronic Properties under Magnetic Fields in Organic Conductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Synth. Met.* **133-134**, 481–483 (2003).
- U. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. IMANAKA, T. TERAI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Superconductivity in Organic Alloys λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Synth. Met.* **137**, 1183–1185 (2003).

- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. FUJIWARA, T. OTSUKA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI**, “Interplay of Magnetism and Superconductivity in BETS Conductors (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Synth. Met.* **137**, 1157–1162 (2003).
- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. FUJIWARA, I. TAMURA, V. GRITSENKO, T. OTSUKA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Electronic Properties of BETS Superconductors with Magnetic Anions,” *Synth. Met.* **133-134**, 447–479 (2003).
- B. ZHANG, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Magnetoresistance Experiment of λ -BETS₂Fe_{0.40}Ga_{0.60}Cl₄,” *Synth. Met.* **135-136**, 529–530 (2003).
- A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Development of Single-Component Molecular Metals Based on Extended-TTF Dithiolate Ligands,” *Synth. Met.* **135-136**, 511–513 (2003).
- M. A. TANATAR, M. SUZUKI, T. ISHIGURO, H. TANAKA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, T. TOITO and J. YAMADA**, “Thermal Conductivity of Organic Superconductors in Oriented Magnetic Field,” *Synth. Met.* **137**, 1291–1293 (2003).
- M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA and H. KOBAYASHI**, “Thermal Conductivity of λ -(BETS)₂GaCl₄,” *Synth. Met.* **133**, 215–217 (2003).
- H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Properties of New Organic Donors Connecting to TEMPO Radical through a Pyrrolidine Ring,” *Synth. Met.* **133-134**, 359–360 (2003).
- H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Physical Properties of Donors Containing a PROXYL Radical,” *Synth. Met.* **135-136**, 533–534 (2003).
- H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Structural and Physical Properties of Single-Component Molecular Conductors Based on Magnetic Metal Complexes,” *Synth. Met.* **135-136**, 549–550 (2003).
- J. S. BROOKS, K. A. STOOR, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO**, “Novel Features of the Newly Discovered Field-Induced Superconducting Phase of λ -(BETS)₂FeCl₄,” *Synth. Met.* **133**, 485–488 (2003).
- Y. MISAKI, Y. NATSUME, K. TAKAHASHI, H. FUENO and K. TANAKA**, “Synthesis and Properties of New Extended TTP Analogs,” *Synth. Met.* **135**, 671–672 (2003).
- Y. MISAKI, K. TAKAHASHI, S. WATANABE, H. FUENO and K. TANAKA**, “Synthesis and Properties of Dimeric BDT-TTP Derivatives,” *Synth. Met.* **137**, 937–938 (2003).
- S. UJI, C. TERAKURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. TERA, Y. IMANAKA, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Large Anisotropy in Magnetic Field Induced Superconductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Physica C* **388-389**, 611–612 (2003).
- M. A. TANATAR, M. SUZUKI, T. ISHIGURO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Thermal Conductivity of Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ in the Low-Field and Field-Induced Superconducting States,” *Physica C* **388**, 613–614 (2003).

B-3) 総説、著書

小林速男, 「有機超伝導の可能性——有機超伝導体開発の最近の展開」, 超伝導の夢——超伝導研究の最前線とその未来——, (財) 末踏科学技術協会・超伝導科学技術研究会編, 丸善 (2003).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Development of Single-Component Molecular Metals,” NATO Advanced Study Institute, Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, Corfu (Greece), April–May 2003.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” NATO Advanced Study Institute, Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, Corfu (Greece), April–May 2003.

H. KOBAYASHI, “Crystal Structures and Physical Properties of Magnetic Organic Conductors Based on π Donor Molecules with Stable Organic Radical Part,” Rennes-Japan Meeting, Rennes (France), September 2003.

H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metals,” The 3rd International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and 1st Asia-Pacific Workshop on Strongly Correlated Electron Systems, Sendai (Japan), November 2003.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

B-7) 学会及び社会的活動

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).

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-).

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-).

その他の委員

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).

C) 研究活動の課題と展望

本研究室はこれまで物質開拓と平行して(低温)高圧の構造研究や高圧での伝導度測定の実験の展開の可能性を追求してきたが、最近、研究室の規模を考慮し、分子物質の開拓研究に集中しようとしている。一方、1980年に有機超伝導体研究の幕が開いてから四半世紀近くの時間が経過し、伝統的な有機伝導体の開発研究は幾分新規性が薄れ、新たな展開が必要な時点にさしかかっているように思われる。

最近我々が見いだした幾つかの磁性有機超伝導体では、超伝導-絶縁体転移、磁場誘起超伝導、メタ磁性転移による超伝導スイッチング現象等、従来の分子性伝導体では考えられなかった新規な磁気-伝導現象が数多く発見され、磁性有機伝導体の研究は有機伝導体の研究領域の新しい分野として広く受け入れられるようになったのではないかと思われる。しかし勿論、研究が本格化してから未だ日も浅く、これまで発見された顕著な物性を示す磁性伝導体の例は限られている。今後、例えば伝導電子が充分大きなスピン分極を持つ前例のない強磁性有機分子性金属や未踏の強磁性有機超伝導体などが開発研究の大きな目標となるであろう。また、有機ラジカルスピンを磁性源とする強磁性有機分子性金属の開発も、それ自身は10年以前から追求されてきた課題であるが、大きな進展はなされないまま止まっていた様に思われる。私達の最近の開発研究によって漸く実現への明瞭な道筋が見いだされたのではないかと期待している。一方、分子性伝導体開発研究の長年の目標であった単一分子だけで出来た金属結晶が実現し、研究は3次元フェルミ面の決定や単一分子性磁性金属の開発の可能性など、新たな段階に進んでいる。今後、単一分子による「高温」強磁性金属や超伝導体の開発が次の目標になると思われるが、反強磁性(SDW)金属など物性的に興味深いと期待される系も最近見いだされ始めており今後の物性研究の展開にも期待している。しかしながら、私達が最近進めているこれらの新しい分子性伝導体の開発研究に共通することであるが、従来の分子性伝導体のような良質で大きな単結晶を作成することが著しく困難となり、研究進展のためにこの点を如何に克服するかが重要な課題となって来た。また、最近本研究室でも研究を始めたナノポーラス分子物質を用いた新規な機能物質の開発研究は急速に注目を集め、世界的流行になってきたようである。今後、大きな発展が期待できるものと思われる。分子のナノ機能に関する研究が伝導的な物理化学的研究に比べ、「イメージ先行」的に感ぜられる状況から脱することが出来るのではないかと期待している。

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) 自己増殖反応場の構築に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 不斉構造を有する分子磁性体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または銅の2価イオンとヘキサシアノクロム3価またはオクタシアノタングステン5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。単結晶による磁気異方性測定の結果、磁化の主軸および磁気異方性定数に関する研究を進めた。
- 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次元錯体のパルス超強磁場による磁化のダイナミクス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) ポルフィリンを基本ブロックとした、三次元自己増殖反応場の設計を行い、基本パーツの合成を進めた。

B-1) 学術論文

K. INOUE, K. KIKUCHI, M. OHBA and H. OKAWA, "Structure and Magnetic Properties of a Chiral Two-Dimensional Ferrimagnet with T_C of 38 K," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 4810–4813 (2003).

T. GOTO, N. V. MUSHNIKOV, Y. HOSOKOSHI, K. KATOH and K. INOUE, "High Field Magnetization Processes of BIPNNBNO and PIMBNO at Low Temperature," *Physica B* **329**, 1160–1161 (2003).

Y. YOSHIDA, K. YURUE, M. MITOH, T. KAWAE, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, M. KINOSHITA and K. TAKEDA, "Field-Induced Magnetic Ordering in an Alternating Heisenberg Chain F5PNN," *Physica B* **329**, 979–980 (2003).

T. SAKAI, N. OKAZAKI, K. OKAMOTO, K. KINDO, Y. NARUMI, Y. HOSOKOSHI, K. KATO, K. INOUE and T. GOTO, "Magnetization Plateau in $S = 1$ Organic Spin Ladder BIP-TENO," *Physica B* **329**, 1203–1204 (2003).

T. SAKAI, N. OKAZAKI, K. OKAMOTO, K. KINDO, Y. NARUMI, Y. HOSOKOSHI, K. KATO, K. INOUE and T. GOTO, "Magnetization Plateaux in $S = 1$ Spin Ladder," *Physica B* **329**, 429–432 (2003).

C. D. SMITH, S. E. BOTTLE, P. C. JUNK, K. INOUE and A. S. MARKOSYAN, “Synthesis and Properties of $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ Complexes of Isoindoline Nitroxide Radicals,” *Synth. Met.* **138**, 501–506 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. IMAI, K. INOUE, M. OHBA, H. OKAWA and K. KIKUCHI, “A novel two-dimensional chiral complex; $[\text{Cu-II}(\text{R})\text{-pn}]_2[\text{Ni-II}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ((R)-pn = (R)-1,2-diaminopropane),” *Synth. Met.* **137**, 919–920 (2003).

H. KUMAGAI, Y. OKA, S. KAWATA, M. OHBA, K. INOUE, M. KURMOO and H. OKAWA, “Hydrothermal synthesis, crystal structure and characterization of a new hexanuclear cobalt(II) complex comprised of octahedral and tetrahedral cobalt ions,” *Polyhedron* **22**, 1917–1920 (2003).

Y. HOSOKOSHI, K. KATOH and K. INOUE, “Magnetic properties on an organic ferrimagnetic compound and related materials,” *Synth. Met.* **133**, 527–530 (2003).

B-4) 招待講演

井上克也, 「光学活性な分子磁性体の合成・構造・物性」, 分子研研究会「分子を構成要素とする新しい電子機能物質」, 岡崎, 2003年3月.

井上克也, 「分子性磁性体の最近の展開 —— キラル磁気構造を持つフェリ磁性体の構築と物性 —— 」, SPing8セミナー, SPing8, 2003年5月.

K. INOUE, “Construction of New High T_c Chiral Transparent Magnets,” International Workshop on Structure, Energetics, and Reactions of Nano-Scaled Clusters and Particles, Okazaki (Japan), February 2003.

K. INOUE, “Magnetic Structures and Properties of Asymmetric Molecule-based Magnets,” CNRS Workshop on Structure, Properties of Molecule-based Magnets, Rennes (France), November 2003.

K. INOUE, “Structure and Properties of Chiral Magnets,” ICMCB Conference, Bordeaux (France), November 2003.

K. INOUE, “New Frontier of Molecular Magnetism,” Seminar of Simon Fraser, Vancouver (Canada), December 2003.

B-6) 受賞、表彰

井上克也, 井上研究奨励賞 (1995).

井上克也, 分子科学研究奨励森野基金 (1997).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学理学部, 「物理化学特論」, 2003年7月1日–4日.

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, 他の構築法の探索も進める。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。

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
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発

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, 希ガスマトリックスで分離した分子, 低温で凝縮させた分子, 分子イオンを含む分子結晶や高分子鎖等の電子構造を比較するために, 種々の実験を行っている。バルクの性質は孤立系から外挿して考えることができないことはよく知られているが, 内殻分光では局所的な電子構造が切り出せるので, 高分解能な実験によって特定原子サイト周辺の分子間相互作用の詳細が明らかにできる。最近の実験では, 分子の電子構造の固体内から固体表面上への変化, 固体の熱膨張による分子間相互作用の変化, 低いRydberg状態と高いRydberg状態の隣接分子から受ける摂動の変化等, 明らかにできた。実験データから分極相互作用や非局在(電荷移動)相互作用に加えて, 交換相互作用の微妙な差が観測されていることがわかった。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: 1重項基底状態分子から1光子で4重項イオン化状態を観測し, また, 3重項励起状態を観測する方法を開発した。これは軟X線による内殻励起を利用することで可能となる特徴ある方法であり, 前者は光電子放出を利用する。後者は軟X線非弾性散乱を利用する。どちらも2次光学過程を使う。現在, 光電子分光と軟X線発光の装置の性能向上のための改造を行っている。特に軟X線発光を観測する装置は従来のものと全く違う新しい発想でデザインしたものであり, 完成すれば, この分野に大きく貢献するものと国内外で期待されている。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発: 以前, 本グループで開発した軟X線吸収スペクトルの量子化学計算コードGSCF3は世界の放射光施設(MAX, ALS, BESSY, DESY, CLS, Aladdinなど)の利用者によって活用されているが, 放射光源施設の性能向上によって内殻励起の実験研究が進んできており, Static Exchangeレベルの近似を越えて, より詳細な現象を記述できる理論と実用的な計算コードの開発が要求されるようになってきた。現在, 内殻励起に応用できるスピン軌道計算, 量子欠損理論, R行列法, 緊密結合法などの理論的アプローチをCI法の枠内に取り込む計算コードを開発している。

B-1) 学術論文

T. GEJO, Y. TAKATA, T. HATSUI, M. NAGASONO, H. OJI, N. KOSUGI and E. SHIGEMASA, “Angle-Resolved Photoion Spectroscopy of NO₂ and SO₂,” *Chem. Phys.* **289**, 15–29 (2003).

N. KOSUGI, “Exchange Interaction in Core Excitation of Diatomic Systems,” *Chem. Phys.* **289**, 117–134 (2003).

T. HATSUI, T. YAMAMOTO, H. TAJIMA and N. KOSUGI, “Cu $L_{2,3}$ -Edge X-Ray Absorption Spectra of (2,5-Dimethyl- N,N' -Dicyanoquinonediimine) $_2$ Li $_{1-x}$ Cu $_x$ Alloys,” *Chem. Phys.* **298**, 189–193 (2003).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Spin-orbit and exchange interactions in molecular inner-shell spectroscopy,” 9th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Uppsala University (Sweden), July 2003.

N. KOSUGI, “Status at UVSOR and theory on molecular inner-shell spectroscopy,” Kolloquium, BESSY (Germany), July 2003.

N. KOSUGI, “Spin-orbit and exchange interactions in molecular inner-shell spectroscopy,” Physikalisch-Chemisches Kolloquium, Würzburg University (Germany), July 2003.

N. KOSUGI, “Progress Report from IMS: The UVSOR-II Project and the GSCF4 Project for Molecular Inner-shell Calculations,” SSG Lecture Series, Frontier of Radiation Science & Instrumentation #34, Advanced Light Source (U. S. A.), August 2003.

B-6) 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-7) 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 (2001-2003).

日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2001-2002).

学会の組織委員

SRIシンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003).

VUV-12真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998).

VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (2003-2004).

ICES-8電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000).

ICES-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (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 (2003).

SRS-2シンクロト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組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 2003-2004).

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, 2003).

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、学術振興会等の役員等

大学共同利用機関法人準備委員会自然科学研究機構検討委員 (2003).

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 (2002-2003).

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).

高エネルギー加速器研究機構運営協議会委員 (2001-2003).

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 (2001-2003).

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 (2001-2003).

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).

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).

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-).

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).

Spring-8ビームライン(BL01B1,BL27SU)評価委員会委員 (2002, 2003).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).

学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

広島大学理学部物理科学科及び大学院理学研究科物理科学専攻, 物理科学集中講義, 「軟X線分子分光理論」, 2003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, 希ガスマトリックス, 固体, 表面吸着)に対して直線偏光軟X線を励起源として内殻励起とその脱励起過程(解離イオン放出, 電子放出, 軟X線放出)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、内殻励起の動的過程のごく一部の知見しか得ることができなかった。そのため、4年前に一新されたメンバーとともに始めた第二フェーズでは、第一フェーズの研究対象だった内殻励起状態を中間状態に設定し、そこからの脱励起過程(電子放出, 軟X線放出)を調べ、基底状態からの直接過程では見ることのできないイオン化・励起状態の詳細な研究を展開することにした。この種の研究では、二次光学過程が利用できるため、寿命の短い内殻励起状態の寿命幅に支配されない高分解能分光も可能となる。ただし、そのためには高分解能軟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計画が開始でき、また、平成15年度にはアンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にした最新の軟X線ビームラインの建設を始め、平成15年度末には光電子分光システムを完成させる予定である。平成16年度はさらに軟X線発光分光システムを完成させ、高輝度軟X線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を図っていく。

菱 川 明 栄 (助教授) *)

A-1) 専門領域：光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 極短パルス軟X線による分子ダイナミクスの実時間追跡
- b) 強光子場中分子ダイナミクスの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 極短パルス軟X線による分子ダイナミクスの実時間追跡: フェムト秒からアト秒領域の短パルス軟X線光源の開発と, その高い時間分解能を利用した超高速分子ダイナミクスの実時間追跡を目指して準備を進めている。特に, 分子内の特定の原子に局在する内殻電子のイオン化によって放出された電子をプローブとして, 化学反応過程を「分子構造の変化」として明瞭に捉えることを目的とする。現在, 極短パルス軟X線の発生に向けて高強度短パルスレーザーの改良を行い, 並行してイオン-電子同時検出システムの開発を進めている。
- b) 強光子場中分子ダイナミクスの解明: 新たに開発したコインシデンス運動量画像法を用いて, 強光子場との相互作用によって生成したすべての解離イオンを検出し, それぞれイオンの持つ運動量ベクトルを決定した。解離イオンの運動量相関に基づいて, 分子内のクーロン場に匹敵する大きな電場成分を持つ強光子場($\sim 1 \text{ PW/cm}^2$)における分子の振る舞いを調べた。その結果, 強光子場中の CS_2 は, 光ドレスト状態のポテンシャル曲面の形状を反映して, 2つのC-S結合が同時に伸長し, さらに屈曲しながら解離に至ることが明らかとなった。また, 強光子場中のアセトニトリルにおいては, C-C結合の解裂によるクーロン爆発過程, $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN}^+$ と競合して, メチル基からニトリル基へ超高速水素移動反応が起きることを見いだした。

B-4) 招待講演

菱川明栄, 「強光子場中の分子過程と反応制御」, 分子研研究会「単純系から複雑系にわたる凝集系振動緩和ダイナミクス研究の現状と展望」, 岡崎, 2003年6月。

菱川明栄, 「強光子場中分子ダイナミクス: コインシデンス運動量画像法によるアプローチ」, 東北大学多元物質科学研究所シンポジウム「特殊条件下の分子分光とダイナミクス-反応制御を目指して」, 仙台, 2003年10月。

A. HISHIKAWA, “Coincidence momentum imaging of Coulomb exploding triatomic molecules in intense laser fields,” 7th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taipei (Taiwan), March 2003.

A. HISHIKAWA, “Hydrogen migration in acetonitrile in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging,” International Conference on Photonic, Atomic, Electronic Collisions (ICPEAC), Stockholm (Sweden), July 2003.

B-6) 受賞、表彰

菱川明栄, 原子衝突研究協会若手奨励賞 (2000).

菱川明栄, 日本分光学会賞論文賞 (2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会企画委員 (1999-2003).

原子衝突研究協会企画委員 (2001-).

分子科学研究会委員 (2002-).

日本分光学会中部支部幹事 (2003-).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

現在進めている高強度短パルスフェムト秒レーザーの改良を終え, これを用いて軟X線波長領域の高次高調波を利用した分子ダイナミクスの研究に取り組む。特に, これまで解離フラグメントの運動量分布に基づいて議論がなされてきた光ドレスト状態ポテンシャル面上での核波束の動きを実時間で観測し, 「いかに分子が光子場と相互作用するか」を明らかにすることを目指す。また放射光を用いて, 高いエネルギー領域での反応追跡へ研究を発展させたい。

※)2003年4月1日着任

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、そこに生体情報伝達システムの基本構造としての脂質二重膜／膜タンパク質の集積構造を、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かつ、タンパク質の生命機能を保持して形成し、抗原－抗体反応やリガンド－リセプター反応など生体情報伝達の基本素過程を発現する。さらにこれらの反応を分子レベルで解析する。平成15年度は集積構造形成に必要な要素技術として、SiやSiO₂の-COOH化技術の開拓、SiO₂表面へのオクタデシルトリクロロシラン(OTS)単分子膜の形成とこのパターンニング技術の開発、OTSをアンカーとして、ベシクルフュージョン法により安定な脂質二重膜の形成などを行った。
- 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完成し、さらにSTM装置を立ち上げたSi(111)の原子像を確認するとともに、原子状水素とSi(111)面との相互作用を調べた。
- 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－の開発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基板の新しい製作法も進めている。最近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——水素のトンネルによる酸化——の存在することがわかった。平成15年度はさらにこのMNL-IRRASをタンパク質の分子認識反応の解析に応用する研究に着手した。

B-1) 学術論文

S. D. MORE, J. HUDECECK and T. URISU, “Hydrophobic/hydrophilic Interactions of Cytochrome C with Functionalized Self-Assembled Monolayers on Silicon,” *Surf. Sci.* **532-535**, 993–998 (2003).

C. -S. WANG and T. URISU, “Synchrotron Radiation Stimulated Etching SiO₂ Thin Films with a Co Contact Mask for the Area-Selective Deposition of Self-Assembled Monolayer,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4016–4019 (2003).

S. YAMAMURA, S. YAMAUCHI, S. WATANABE, M. TABE, T. KASAI, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Using CoSi₂ Buried Metal Layer Substrates Made by Wafer-Bonding,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3942–3945 (2003).

T. KANBARA, K. SHIBATA, S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, Y. URISU, M. SAKAI, A. FUJIWARA, R. KUMASHIRO and K. TANIGAKI, “N-Channel Field Effect Transistors with Fullerene Thin Films and Their Application to a Logic Gate Circuit,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).

C. WANG, S. D. MORE, Z. -H. WANG, S. YAMAMURA, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Patterning SiO₂ Thin Films Using Synchrotron Radiation Stimulated Etching with a Co Contact Mask,” *J. Vac. Sci. Technol., B* **21**, 818–822 (2003).

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, K. SHIBATA, T. KANBARA, S. FUJIKI, S. KASHINO, A. FUJIWARA and S. EMURA, “Crystal Structure and Electronic Transport of Dy@C₈₂,” *Phys. Rev. B* **67**, 115410 (8 pages) (2003).

Y. FUJIWARA, Y. NONOGAKI, R. OGA, A. KOIZUMI and Y. TAKEDA, “Reactor Structure Dependence of Interface Abruptness in GaInAs/InP and GaInP/GaAs Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy,” *Appl. Surf. Sci.* **216**, 564–568 (2003).

R. TERO, K. FUKUI and Y. IWASAWA, “Atom-Resolved Surface Structures and Molecular Adsorption on TiO₂(001) Investigated by Scanning Tunneling Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 3207–3214 (2003).

S. TAKAKUSAGI, K. FUKUI, R. TERO, F. NARIYUKI and Y. IWASAWA, “Self-Limiting Growth of Pt Nanoparticles from MeCpPtMe₃ Adsorbed on TiO₂(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066102 (3 pages) (2003).

K. FUKUI, S. TAKAKUSAGI, R. TERO, M. AIZAWA, Y. NAMAI and Y. IWASAWA, “Dynamic Aspects and Associated Structures of TiO₂(110) and CeO₂(111) Surfaces Relevant to Oxide Catalyses,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5349–5359 (2003).

Y. -J. LI, O. TAKEUCHI, D. N. FUTABA, K. MIYAKE, H. SHIGEKAWA and Y. KUK, “Characteristic Intra- and Interunit Interactions of the Kr Atoms Adsorbed on Si(111)-7×7 Surface,” *Phys. Rev. B* **68**, 033301 (4 pages) (2003).

M. KOMIYAMA, D. YIN and Y. -J. LI, “Electronic Structure Change on TiO₂ Surface due to UV Light Irradiation,” *Stud. Surf. Sci. Catal.* **145**, 153–156 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. D. MORE, J. HUDECEK, RANGARAO and T. URISU, “Interactions of cytochrome *c* with functionalized self-assembled monolayers on silicon,” The First International Congress on Bio-Nanointerface, Tokyo, May 19–24 (2003).

R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. J. LI and T. URISU, “Deposition of phospholipid layers on SiO₂ surface modified by alkyl-SAM islands,” First International Meeting on Applied Physics aphys 2003, Badajoz Spain, October 13–18 (2003).

Y. J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA and T. URISU, “Deposition of 10-undecenoic acid self-assembled multilayers on H-Si(111) surfaces studied by AFM and FT-IR,” First International Meeting on Applied Physics aphys 2003, Badajoz Spain, October 13–18 (2003).

M. TAKIZAWA, Y. -H. KIM and T. URISU, “Deposition of lipid DPPC monolayer on SiO₂ surface using OTS self-assembled monolayer islands as anchor molecules,” The AVS 50th International Symposium, Baltimore, November 2-7 (2003).

S. YAMAMURA, S. YAMAUCHI, S. WATANABE and T. URISU, “Structure-optimized CoSi₂-buried-metal-layer substrates for IRRAS made by wafer-bonding,” The AVS 50th International Symposium, Baltimore, November 2-7 (2003).

Y. -H. KIM, M. TAKIZAWA and T. URISU, “Characterization of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC)/cholesterol Langmuir-Blodgett monolayers by AFM and FT-IR,” 2003 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, October 28-31 (2003).

MD. MASHIUR RHAMAN, R. TERO and T. URISU, “Shrinking of spin-on glass films induced by synchrotron radiation and its application to the 3-D microfabrications,” 2003 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, October 28-31 (2003).

B-3) 総説、著書

宇理須恒雄, 「4・4ナノエッチングプロセス」, ナノテクノロジーハンドブック, 難波進他編, (株)オーム社, 5月 (2003).

B-4) 招待講演

宇理須恒雄, 「放射光エッチングによるナノ構造制御とシリコン基板上への生体機能性物質集積への応用」, 日本化学会第83春季年会特別企画講演, 東京, 2003年3月.

宇理須恒雄, 「放射光エッチングの特徴とナノバイオエレクトロニクスへの応用」, 第64回応用物理学関係連合講演会分科内招待講演, 福岡, 2003年8月.

宇理須恒雄, 「放射光エッチングによるナノ構造制御とシリコン基板上への生体機能性物質の集積」, ナノテクノロジー総合支援プロジェクト研究成果報告会, 大阪, 2003年6月.

宇理須恒雄, 「放射光プロセスの特徴とバイオナノエレクトロニクスへの応用」, 平成15年度第2回放射光産業利用研究会, 広島, 2003年11月.

B-7) 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).

(財)高輝度光科学研究センター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外部評価委員 (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バル利用検討委員会委員 (1996-1998).

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

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員 (1997-1998).

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 (1998-1998).

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-15年3月31日).

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (2003年4月1日-2005年3月31日).

表面科学会評議員 (2003年6月1日-2005年5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).

Appl. Surf. Sci. 編集委員 (2001-).

C) 研究活動の課題と展望

生体系では電気信号と物質信号とを微小領域で交互に変換して情報を伝達する仕組みとなっており, 電気信号 (electrical communication) と光信号 (optical communication) とで情報を伝達する物質系の通信システムと比べて格段に外部擾乱に強く小型なシステムとなっている。私はこの生命系の巧妙な情報伝達, 特に分子が情報伝達の媒体となっている点は, 分子通信学 (molecular communication) ともいうべき未開の学問分野を示唆していると考え。分子信号の発生, 伝送, 受信, 再生, 増幅などという通信の基本問題を考えた時, 必ずしも生命系に限ることはないが, 現に実在し最も巧妙で興味深いシステムは生命系の情報伝達システムと考えられる。本研究では生命系分子通信のキーエレメントとも言うべき受信再生素子, 脂質二重膜/チャンネルタンパク質の集積構造をシリコン基板上に構築し, 分子信号の受信再生の問題を研究する。その集積構造を解析するとともに神経伝達物質の受容によるチャンネルの開閉機能を実現しその関係する分子間相互作用と分子内での信号伝達(再生)の問題の解明を目指す。申請者がこれまでに開発した, 埋め込み金属層基板赤外反射吸収分光技術(BML-IRRAS)と生体物質のその場観察AFM技術とを組み合わせで解析する。①放射光エッチングの応用として, 生体情報伝達システムを構築する。②生体情報伝達機能を分子レベルで精密に解明する, ③そのために理論(計算機シミュレーション)家との共同研究を重視する。の基本方針で今後この課題に取り組む。

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フォトンファクトリーで開始した。
- 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。そ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行っている(装置に関し特許出願中)。最近ではC₆₀やC₇₀の吸収曲線に見られる巨大共鳴ピーク(~20 eV)に付随する形状共鳴遷移を初めて観測した。また高分解質量分析計を用いて多価イオンやフラグメントの収量曲線を正確に決定し、求めたしきい値や極大値を検討した結果、通常の分子では予想もつかない興味深い現象を観測した。現在は、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を実験的に明らかにすることが最大の目標である。
- 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ュドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(=始状態)を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる(=終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。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

Y. MAKINO, T. MORI, H. EGUCHI, H. SAITO, B. KYOH and S. MIYAKE, “Preferentially Oriented Anatase Nano-Powder Densified by Pulsed High Current Heating,” *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 403 (2003).

T. MORI, M. FUJIWARA, R. MANORY, I. SHIMIZU, T. TANAKA and S. MIYAKE, “HfO₂ Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition,” *J. Vac. Sci. Technol.* **169-170**, 528 (2003).

J. KOU, T. MORI, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Molecular- and Atomic-Like Photoionization of C₆₀ in the Extreme Ultraviolet,” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 1 (2003).

T. MORI, J. KOU, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Development of a Photoionization Spectrometer for Accurate Ion Yield Measurements from Gaseous Fullerenes,” *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3769 (2003).

A. MITSUO, T. MORI, Y. SETSUHARA, S. MIYAKE and T. AIZAWA, “Mechanical Properties of Zirconium Films Prepared by Ion-Beam Assisted Deposition,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **206**, 366 (2003).

M. ONO and K. MITSUKE, “Kinetic Energy Distribution and Anisotropy of Fragment Ions from SF₆ by Photoexcitation of a Sulfur 2p-Electron,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 248 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. MITSUKE, “Synchrotron Radiation-Free Electron Laser Combination Studies Performed at the UVSOR Facility—Excitation of Xe Atoms,” *Proceedings of the Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses* 408–410 (2003).

B-4) 招待講演

K. MITSUKE, “Laser-synchrotron radiation combination studies of molecular ionization and dissociation,” Spring American Chemical Society National Meeting, “VUV Probe of spectroscopy and Dynamics,” New Orleans, Louisiana (U. S. A.), March 2003.

見附孝一郎, 「極端紫外域における分子の励起と崩壊ダイナミクス」, 総研大企画研究研究会, 核融合科学研究所, 土岐, 2003年11月.

B-5) 特許

見附孝一郎,「高分解能電子エネルギー分析器」,特開2003-257361.

B-6) 受賞、表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ賞 (2001).

B-7) 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) (真空紫外・X線コヒーレント光の発生と利用に関する国際集会, プログラム委員).

XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, Member of the Program Committee (2003-) (第14回真空紫外光物理国際会議, プログラム委員).

IV International Conference on Atomic and Molecular Data and their Applications, Toki, Japan, Member of the Program Committee (2003-) (第4回原子分子データとその利用に関する国際会議, プログラム委員).

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-8) 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-2004年3月.

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光, 蛍光分光, 質量分析, 同時計測法などを用い, 気相分子, クラスターやフラレン類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合せて, ①振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御, ②偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し, 放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること, ③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。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- b) プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化反応活性種の創造
- c) 化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した物質変換反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合を切断(一酸化炭素発生)させることなく、還元的に活性化させる方法論の確立により、CO₂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。
- b) 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、オキシルラジカル配位子の安定化に初めて成功し、末端酸素と金属が単結合で結合したオキシルラジカルRu錯体の単離と構造解析に成功した。オキシルラジカルRu錯体のEPRスペクトルから末端酸素とジオキソレン骨格に二つの不対スピンを有し、3重項と1重項の電子状態が平衡系で存在することが明らかとなった。
- c) プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソお

よびオキシ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

B-1) 学術論文

T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA, “Synthesis, Structures and Fluxional Behavior of Ruthenium(II) Complexes Bearing a Bidentate 1,8-Naphthyridine Ligand,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1969–1975 (2003).

T. KOIZUMI, K. TSUTSUI and K. TANAKA, “Selective Formation of Inter- and Intra-Molecular A–D–A π - π Stacking: Solid State Structures of Bis(pyridiniopropyl)benzenes,” *Eur. J. Org. Chem.* 4528–4532 (2003).

T. FUJIWARA, R. OKAMURA, T. WADA and K. TANAKA, “Coordination Ability of 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione: Syntheses and Redox Behavior of a Ru(II) Complex with an *o*-Quinoid Moiety and of Bridged Ru(II)-M(II) Complexes (M = Pd, Pt),” *Dalton Trans.* 3221–3226 (2003).

K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA, T. KATO and K. TANAKA, “Characterization of a Stable Ruthenium Complex with Oxyl Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729–6739 (2003).

H. SUGIMOTO, K. SIREN K., TSUKUBE and K. TANAKA, “Mono-Dithiolene Molybdenum(IV) Complexes of *cis*-1,2-Dicyno-1,2-Ethylenedithiolate (mnt^{2-}): New Models for Molybdenum Enzymes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2633–2638 (2003).

T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA, “Terpyridine-Analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands: Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Tridentate Pyridinium and Pyridinylidene Ligands,” *Organometallics* **22**, 970–975 (2003).

D. OOOYAMA, T. KOBAYASHI, K. SHIREN and K. TANAKA, “Regulation of Electron Donating Ability to Metal Center: Isolation and Characterization of Ruthenium Carbonyl Complexes with N,N- and/or N,O-Donor Polypyridyl Ligands,” *J. Organomet. Chem.* **665**, 107–113 (2003).

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1999).

B-7) 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、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(科学研究費分科会) (1992-94, 2003-).

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 (1999-2002).

NEDO技術委員 (2001-2002).

B-8) 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から化学エネルギーへの変換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) シリルチオラート錯体を前駆体とした金属スルフィドクラスター化合物の合成
- 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) これまで研究例に限られているシリルチオラート錯体の合成と反応について研究を進めている。シリルチオラート錯体は反応活性なケイ素-硫黄結合をもつため、多様な反応性を示すと考えられる。得に金属スルフィドクラスター合成における有用な前駆体として期待されている。今回、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基が異なる錯体を合成し、その反応性を調べることで、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基を変化させることにより、クラスターの生成過程を制御できる可能性を示した。
- b) 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た遷移金属錯体を設計、合成し、これら金属錯体反応場を用いた小分子(窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化反応の開拓に取り組んでいる。現在、反応活性な遷移金属錯体へと容易に誘導できる化合物として、ヒドリド錯体の合成を進めている。これまでにない結合様式や構造をもつ錯体を合成・単離するのに成功した。例えば、3つのヒドリド配位子が3価の2つのチタン間を架橋した化合物を合成し、構造解析および各種スペクトルより、3価のチタン間に金属-金属結合が存在することを明らかにした。
- c) フェニレン基をスパ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パ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。これらの配位子をプラットフォームにし、前周期遷移金属をもちいて多核錯体の合成を行った。さらに、得られた多核錯体を用いて、エチレンの重合反応を検討した。

B-1) 学術論文

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Copper and Silver Complexes Containing the $S(SiMe_2S)_2^{2-}$ Ligand: Efficient Entries into Heterometallic Sulfido Clusters," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 465–468 (2003).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Unusual Coordination Modes of Arylthiolates in $Mo\{\eta^5-SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}\{\eta^7-SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}$," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2070–2071 (2003).

S. E. D'ARBELOFF-WILSON, P. HITCHCOCK, J. F. NIXON, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "[2+2] Cyclo-Addition Reactions of Bis-Pentamethylcyclopentadienyl Zirconium Metal Complexes Containing Terminal Chalcogenide Ligands with the Phospha-alkyne PC^tBu . Synthesis, Crystal and Molecular Structures of the Four Complexes $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=P))]$, $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SeC(^tBu)=P))]$, $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=PSe))]$, and $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=PC(Ph)=N))]$," *J. Organomet. Chem.* **672**, 1–10 (2003).

Y. OHKI, N. MATSUURA, T. MARUMOTO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Heterolytic Cleavage of Dihydrogen Promoted by Sulfido-Bridged Tungsten-Ruthenium Dinuclear Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7978–7988 (2003).

H. AIHARA, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “Titanium N-Heterocyclic Carbene Complexes Incorporating an Imidazolium-linked Bis(phenol),” *Chem. Commun.* 2204–2205 (2003).

J. FANG, L. GAN, H. KAWAGUCHI, W. -Y. SUN, K. -B. YU and W. -X. TANG, “Reversible Anion Exchanges between the Layered Organic-Inorganic Hybridized Architectures and Structures of Manganese(II) and Copper(II) Complexes Novel Tripodal Ligands,” *Chem. Eur. J.* **9**, 3965–3973 (2003).

K. MATSUZAKI, H. KAWAGUCHI, P. VOTH, K. NODA, S. ITOH, H. D. TAKAGI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI, “Syntheses and Characterization of Titanium(IV) and Titanium(III) Complexes with (2-Dimethylphosphino)ethane-1-Thiolate and (3-Dimethylphosphino)propane-1-Thiolate as Ligands,” *Inorg. Chem.* **42**, 5320–5329 (2003).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, “Coordination Chemistry of Silanedithiolato Ligands Derived from Cyclotrisilathiane: Synthesis and Structures of Complexes of Iron(II), Cobalt(II), Palladium(II), Copper(I), and Silver(I),” *Inorg. Chem.* **42**, 5340–5347 (2003).

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, “Aryl-Oxygen Bond Cleavage by a Trihydride-Bridging Ditantalum Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14254–14255 (2003).

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “Triple Hydrogen Bridged Dititanium(III) and Dizirconium(IV) Aryloxide Complexes,” *Organometallics* **22**, 5379–5381 (2003).

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が、セレン、テルルを含む化合物へ展開する。課題(b), (c)では多核金属錯体を合成し、金属錯体反応場上での小分子(窒素分子、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。特に前周期遷移金属錯体において、窒素や一酸化炭素の特異な反応を見いだした。今後、その反応中間体の単離も含め、反応機構の解明をすすめる。

3-9 研究施設

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦（助教授）

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 遠赤外超短パルスレーザー：今までレーザーが存在していなかった遠赤外領域において、世界で初めて、強磁場を印加した半導体から、平均出力がサブミリワットの遠赤外放射（テラヘルツ放射）を得ることに成功した。このテラヘルツ放射の偏光が、磁場によって大きく変化することも発見した。また、昨年度にテラヘルツ放射の実験に用いた半導体非線形ミラーに磁場を印加することにより、テラヘルツ放射の増強を実現した。この領域は分子物質のフォノンやエキシトンを直接励起できることができるため非常に重要であるだけでなく、工業的応用においてもイメージングやセンシングなどの新たな手法となるため、世界的にも大いに注目されている。
- b) 紫外波長可変固体レーザー：紫外、および深紫外波長領域において、世界で初めて全固体、かつコンパクトな10 mJクラスの出力を持つ波長可変紫外超短パルスレーザーを実現した。この紫外、深紫外波長領域は様々な分子物質の分子科学の研究、特にオゾン層問題の研究や青色半導体レーザーの研究において必要不可欠と考えられる波長領域である。
- c) 非線形光学：半導体において、レーザー照射による遠赤外複素屈折率の変化を測定した。
- d) 青色半導体レーザー：青色で発光する窒化ガリウム系の半導体素子において精密な分光を行い、未解明の分野である発光メカニズムについて様々な知見を得た。窒化ガリウム系の半導体素子は、近年、青色半導体レーザー材料として急速に注目されてきている物質である。青色半導体レーザーにおいては、室温連続発振青紫色レーザーダイオードの寿命が1万時間を超えて製品化が間近になっているにもかかわらずその発振機構の解明には至っておらず、原点に戻って、InGaN系発光ダイオードの発光機構について、研究を進める予定である。
- e) 超高速分光：a)で述べたような強力な遠赤外放射光を用いて、様々な分子物質の超高速過渡分光を行う。現在、化合物半導体であるInAsにおいて、清浄表面からのテラヘルツ電磁波放射の研究を、総合研究大学院大学光先端学科松本教授と行っており、表面とテラヘルツ電磁波に関連する多くの情報を得ている。また、神戸大学富永助教授、千葉大学西川教授と溶液、及び期待に関する超高速遠赤外分光の実験を行っており、成果をあげている。

- f) 新真空紫外域光学窓材:紫外, および深紫外波長領域におけるレーザー結晶に関するノウハウを用いて, 放射光に用いることが可能な新しい真空紫外領域の窓材の研究を課題研究として行っており, いくつかの新結晶の開発に成功している。

B-1) 学術論文

H. OHTAKE, H. MURAKAMI, T. YANO, S. ONO, N. SARUKURA, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Anomalous Power and Spectrum Dependence of Terahertz Radiation from Femtosecond-Laser-Irradiated Indium Arsenide in High Magnetic Fields up to 14 T,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1164–1166 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Significant Enhancement of Terahertz Radiation from InSb by Use of a Compact Fiber Laser and an External Magnetic Field,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2005–2007 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, M. SAKAI, T. YANO, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic-Field-Induced Enhancement of THz-Radiation Power from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs up to 27 T,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L532–L534 (2003).

H. TAKAHASHI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SARO and T. FUKUDA, “Optical Property of Ce³⁺-Ion-Doped LiCaAlF₆ Crystal in Vacuum Ultraviolet Region,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L660–L662 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO and N. SARUKURA, “Excitation Fluence Dependence of Terahertz Radiation Mechanism from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs under Magnetic Field,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1068–1070 (2003).

M. TAKESADA, E. VANAGAS, D. TUZHILIN, I. KUDRYASHOV, S. SURUGA, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, K. MATSUDA, S. MONONOBE, T. SAIKI, M. YOSHIMOTO and S. KOSHIHARA, “Micro-Character Printing on a Diamond Plate by Femtosecond Infrared Optical Pulses,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4613–4616 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, H. MURAKAMI, N. SARUKURA and T. NAKAMURA, “Mode-Locking Stability Adjustment of a Kerr-Lens Mode-Locked Ti:sapphire Laser, Analyzed by a Recently Developed Real-Time Spectrum Analyzer,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4330–4333 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, N. YAMADA and R. SHIODA, “Identification of Potential Estrogenic Environmental Pollutants by Terahertz Transmission Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L932–L934 (2003).

H. TAKAHASHI, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA, “Mid-Infrared and THz Coherent Sources Using Semiconductor-Based Materials,” *Top Appl. Phys.* P425–P444 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz Radiation Mechanism from Femtosecond-Laser-Irradiated InAs(100) Surface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1259–L1261 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Significant enhancement of THz-radiation from InSb(100) surface by use of a compact fiber laser and an external magnetic field,” the 2003 Ultrafast Electronics and Optoelectronics (UEO2003), January, 2003, Washington DC, U.S.A., 45–47 (2003).

G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Thermal-induced two-photon absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ for the high-pulse-energy scaling of the fourth harmonic generation of Nd:YAG laser,” Advanced Solid-State Photonics (ASSP), February, 2003, San Antonio, paper MB9 (2003).

H. MURAKAMI, T. KOZEKI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, compact video camera system utilizing LiCaAlF_6 crystal optics transparent down to 112-nm,” Advanced Solid-State Photonics (ASSP), February, 2003, San Antonio, paper TuB11 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, S. SAITO, K. SAKAI, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic field dependence of THz-radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs up to 27 T,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CMI3w (2003).

M. SAKAI, T. KOZEKI, H. MURAKAMI, M. HOSOMIZU, R. YOSHIOKA, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, real time imaging system utilizing LiCaAlF_6 optics,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CThR6 (2003).

G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Thermal-induced two-photon absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and generation of 0.430-J, 10-Hz, 266-nm pulses from Nd:YAG laser,” the Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2003), June, 2003, Baltimore, U.S.A., paper CTuF3 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, M. GOTO, R. SHIODA and N. YAMADA, “Identification of various hydroxynaphthalenes using terahertz spectroscopy,” Ultrafast Optics (UFO), June, 2003, Vienna, Austria, paper Tu3-7 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magnetic-field induced enhancement of THz-radiation from InAs irradiated with 0.8 μm laser up to 27 T and InSb irradiated with 1.56 μm laser up to 5 T,” Ultrafast Optics (UFO), June, 2003, Vienna, Austria, paper Th2-3 (2003).

H. TAKAHASHI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Enhancement of THz-radiation from InSb by use of a communication wavelength laser and an external magnetic field,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper H-5 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “THz-radiation from femto-second-laser irradiated InAs under magnetic field up to 27T,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P1-8 (2003).

H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Study of THz-radiation mechanism from femtosecond-laser irradiated InAs under magnetic field,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P2-4 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz spectroscopy of various naphthols,” 11th International Conference on Terahertz Electronics THz 2003, September, 2003, Sendai, Japan, paper P2-31 (2003).

- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “THz-radiation From Femto-Second-Laser Irradiated InAs In Magnetic Fields Up To 27 T,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper Th4-2 (2003).
- A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, R. SHIODA and N. YAMADA**, “Determination Of Mono- And Di- Substituted Naphthalene via Terahertz Spectroscopy,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper WP-12 (2003).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO and N. SARUKURA**, “Excitation Fluence Dependence Of THz –radiation From Femtosecond-Laser Irradiated InAs Under Magnetic Field,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves(IRMMW), September, 2003, Otsu, Japan, paper WP-27 (2003).
- A. QUEMA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, R. SHIODA and N. YAMADA**, “Spectroscopic Studies Using Magnetically-Enhanced Terahertz Radiation from InAs of Various Hydroxynaphthalenes,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, October, 2003, Cebu, Philippines, paper 03-009 (2003).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, S. ONO and N. SARUKURA**, “Excitation Fluence Dependence of Terahertz Radiation Mechanism from Femto-Second-Laser-Irradiated InAs Under Magnetic Field,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, October, 2003, Cebu, Philippines, paper 03-010 (2003).
- S. ONO and N. SARUKURA**, “All-solid-state Ultraviolet Femtosecond Laser system Using New Laser Medium,” JAPAN-TAIWAN Joint Seminar Toward Formation of New Network Between Physics and Chemistry On the Frontiers of Material Science, December, 2003, Taipei, Taiwan, paper P-4 (2003).
- G. MASADA, H. SHIRAISHI, I. SEKINE, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Thermal-induced two-photo absorption reduction of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ for the high-pulse-energy scaling of the fourth harmonic generation of Nd:YAG laser,” CLEO / Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, W2F-(5)-2 (2003).
- Y. SUZUKI, T. KOZEKI, H. OHTAKE, N. SARUKURA, T. NAKAJYO, F. SAKAI and Y. AOKI**, “Development of future all- solid- state ultraviolet, terawatt laser system using Ce:LiCaF as a gain medium,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper W4D-(3)-3 (2003).
- 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,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper W4G-(6)-2 (2003).
- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA, M. HOSOMIZU, T. TSUKAMOTO, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Magnetic field dependence of THz-radiation from femtosecond-laser-irradiated InAs up to 27 T,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, W4G-(6)-4 (2003).
- H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA and T. NAKAMURA**, “Mode-locking stability observation of a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser analyzed by a recently developed real-time spectrum analyzer,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, December, 2003, Taipei, Taiwan, WP-(6)-2 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “THz-radiation from InSb(100) surface by use of a communication wavelength laser and an external magnetic field,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH1D-(6)-3 (2003).

H. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, M. SAKAI, S. ONO, N. SARUKURA, T. SUGIURA, T. HIROSUMI and M. YOSHIDA, “Excitation fluence dependence of terahertz radiation mechanism from femtosecond-laser-irradiated InAs under magnetic field,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH1D-(6)-4 (2003).

M. SAKAI, T. KOZEKI, M. HOSOMIZU, Y. SUZUKI, S. ONO, N. SARUKURA, H. SATO and T. FUKUDA, “Vacuum-ultraviolet, real time imaging utilizing LiCaAlF₆ optics,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, December, 2003, Taipei, Taiwan, TH2H-(7)-4 (2003).

A. QUEMA, H. TAKAHASHI, R. YOSHIOKA, Y. SUZUKI, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz spectroscopic studies of mono- and di- substituted hydroxynaphthalenes,” CLEO/Pacific Rim the 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, December, 2003, paper F1G-(4)-1 (2003).

B-4) 招待講演

小野晋吾、猿倉信彦, 「真空紫外光学材料としてのLiCAFと、レーザー材料としてのCe:LiCAF」, UVSOR ワークショップ ビームライン高度化(第三回), IMS, 2003年3月.

N. SARUKURA, “Development of Future All-Solid-State, Ultraviolet, Terawatt Laser System Using Ce:LiCAF as a Gain Medium,” ACCGE-15, Keystone, July 2003.

猿倉信彦, 「強磁場下のInAsからのテラヘルツ電磁波放射」, 応用物理学会 関西支部セミナー「テラヘルツ・フォトニクス」 第3回目, 大阪大学, 2003年8月.

小野晋吾、佐藤浩樹、猿倉信彦、福田承生, 「紫外領域における高出力全固体超短パルスレーザー開発」, 電気学会電子・情報・システム部門大会, 秋田大学, 2003年8月.

N. SARUKURA, “Application and generation of various ultrashort optical pulses ranging from soft x-ray to far-infrared,” The 21st Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Congress, Cebu (Philippines), October 2003.

猿倉信彦, 「強磁場中での半導体からのテラヘルツ電磁波放射」, 物性研短期研究会「短波長光などのコヒーレンスの生成・消滅に関する新しい知見と構想」, 東京大学物性研究所, 2003年11月.

N. SARUKURA, “Magnetic Field Enhanced THz-radiation Emitted Irradiated with Femtosecond Optical Pulses,” JAPAN-TAIWAN Joint Seminar Toward Formation of New Network Between Physics and Chemistry On the Frontiers of Material Science, Taipei (Taiwan), December 2003.

小野晋吾、猿倉信彦, 「紫外光学材料としてのLiCaAlF₆結晶の特性とその応用」, UVSOR20周年記念利用者研究報告会, IMS, 2003年12月.

B-6) 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-7) 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-).

Advanced Solid- State lasers, program committee (2000-2002).

電気学会アドバンスドコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長 (2001-2003).

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 (2002-2003).

Ultrafast Optics, program committee (2002-).

Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-2003).

学会誌編集委員

レーザー研究, 編集委員 (1997-).

B-8) 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-2003年3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高出力化と短波長化が当面の課題である。高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、高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より短波長での高出力深紫外波長可変全固体レーザーの実用化は、比較的早期に達成し得ると考えられている。

平等拓範(助教授)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、光エレクトロニクス、レーザー物理、非線形光学

A-2) 研究課題：広帯域波長可変クロマチップレーザーの研究

a) 高性能マイクロチップ固体レーザーの研究

a1) 固体レーザー材料の研究

a2) 高輝度Ndレーザーの研究

a3) 高性能Ybレーザーの研究

b) 高性能非線形光学波長変換チップの研究

b1) 高効率中赤外光発生法の研究

b2) 高性能QPMチップ作成法の研究

b3) 多機能非線形波長変換法の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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

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

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、代表的なNd系固体レーザーを中心に進めている。これまでにモード品質を示す量として導入されつつあるM²因子を用いた設計法を提案、Nd:YVO₄マイクロチップレーザーにおいて、スロープ効率58.6%を達成している。次に、パワースケーリングを図り、Nd:YAGを用いて最大出力4.1 Wをスロープ効率57%で得た。さらに、高輝度化を図るため拡散接合型Nd:YAG結晶にCr:YAGを併用した受動Qスイッチレーザーを試作、最大平均出力4.2 Wを得た。さらに、小型簡便構成を継承しつつ高機能な応用を目指した、受動Qスイッチの制御法を検討している。すでに、パルスエネルギー800 μJ、パルス幅1 ns、スペクトル線幅0.05 nm以下の優れた特性を得ている。現在、このレーザーの実用化を進めるとともに、非線形波長変換による紫外光及び赤外光発生を検討中である。

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

報告された。以来、我々はこの分野でも先導的な研究を行ってきた。高出力化が期待されているYb:YAGは、高効率発振が可能と言われながらも準四準位レーザーであるため、励起状態に敏感であり、条件によっては、発振効率が大きく損なわれる欠点を有する。全固体レーザーの励起光源であるLDは、ビーム品質が劣悪であるため、その高密度励起光学系の設計が困難であったが、 M^2 因子設計法を改良することでDPSSLの最適化を容易にした。これまでに、長さ400 μm のYb:YAGマイクロチップ結晶から、1 μm 領域において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。さらに、SESAMを用いて490 fsまでの超短パルスが発生可能であることを実証した。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、スローブ効率60%を、またCW出力90.2 Wを2 mm $\times$ 2 mm、厚み400 μm のコアから取り出すことに成功した(出力密度2.2 kW/cm²)。現在、高ビーム品質を維持しながら、さらなる高出力化を図る新規構成を検討している。

b1) レーザーは高輝度の優れた光源であるが、発振波長が限定されていることがその応用を制限していた。非線形光学に基づく波長変換法ではレーザー光のコヒーレンス特性を損なわずに高効率に異なった波長に変換できる特長を持っている。しかしながら、分子科学に限らず種々の応用分野から、より高度な非線形光学波長変換法が求められている。最近提案された擬位相整合(Quasi Phase Matching: QPM)波長変換法では、位相整合条件を光リソグラフィによるデジタルパターンで設計できるため変換効率や位相整合波長が設計できるだけでなく空間領域、周波数領域、時間領域で位相整合特性を設計できる。

本研究では、OPO、DFGを組み合わせることで波長6 μm 領域の広帯域赤外光を高効率に発生することを検討している。ここでは、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)にQPM構造を導入したQPM-LiNbO₃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LiNbO₃が広く用いられているが、従来のプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であり、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM-LiNbO₃を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM-LiNbO₃作成プロセス開発を併行して進めている。これまでに厚さ3 mmのMgO:LiNbO₃結晶に周期30 μm のQPM構造作成に成功しており、中赤外域で22 mJ(15 ns)にも及ぶ高エネルギーQPM-OPOを実証した。しかし、既存の非線形光学結晶では透明領域が5~6 μm 以下と限られている。一方、高い性能指数を有する化合物半導体は赤外域でも透明度が高く大きな熱伝導率を有するが、複屈折性を持たないため複屈折位相整合(BPM)が不可能なため従来は非線形光学結晶としては検討されてこなかった。ここでは、拡散接合によりQPM構造を導入すること検討しており、そのための新規プロセスを開発中である。これまでに100 μm 厚のGaAsプレートを拡散接合により4枚スタックすることに成功した。現在、その光学的な特性などを評価中である。

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

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

- Y. SATO, T. TAIRA, N. PAVEL and V. LUPEI**, “Laser Operation with Near Quantum-Defect Slope Efficiency in Nd:YVO₄ under Direct Pumping into the Emitting Level,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 844–846 (2003).
- H. ISHIZUKI, T. TAIRA, S. KURIMURA, J. H. RO and M. CHA**, “Periodic Poling in 3-mm-Thick MgO:LiNbO₃ Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L108–L110 (2003).
- N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA, S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA and T. TAIRA**, “Efficient Frequency Doubling of a Femtosecond Pulse with Simultaneous Group-Velocity Matching and Quasi Phase Matching in Periodically Poled, MgO-Doped Lithium Niobate,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3388–3390 (2003).
- A. LUPEI, V. LUPEI, T. TAIRA, Y. SATO, A. IKESUE and C. GHEORGHE**, “Energy Transfer Processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ Ceramic,” *J. Lumin.* **102-103**, 72–76 (2003).
- J. SAIKAWA and T. TAIRA**, “Second-Harmonic Nonlinear Mirror CW Mode Locking in Yb:YAG Microchip Lasers,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L649–L651 (2003).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Periodical Poling Characteristics of Congruent MgO:LiNbO₃ Crystals at Elevated Temperature,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4062–4064 (2003).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Laser Oscillation with more than 80% Slope Efficiency in Nd:YVO₄ under Direct Pumping into the Emitting Level,” *OSA TOPS* **83**, 46–50 (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “Diode Edge-Pumped High Power Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *OSA TOPS* **83**, 231–234 (2003).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA**, “Periodical Poling Characteristics of 5mol% MgO-Doped Congruent LiNbO₃ Crystals at Elevated Temperature,” *OSA TOPS* **83**, 248–253 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO, S. YAMAGUCHI and M. IMAEDA**, “High-Power Blue Generation in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Ridge-Type Waveguide by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:YAG Laser,” *OSA TOPS* **83**, 388–392 (2003).
- Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “The Spectroscopic Properties and Laser Characteristics of Polycrystalline Nd:Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂ Laser Media,” *OSA TOPS* **83**, 444–450 (2003).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA**, “Group-Velocity-Matched Cascaded Quadratic Nonlinearities of Femtosecond Pulses in Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Opt. Lett.* **28**, 1442–1444 (2003).
- Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectral Parameters of Nd³⁺-Ion in the Polycrystalline Solid-Solution Composed of Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Sc₂Al₃O₁₂,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5071–5074 (2003).
- K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “High-Power Continuous Wave Green Generation by Single-Pass Frequency Doubling of a Nd:GdVO₄ Laser in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Operating at Room Temperature,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1296–L1298 (2003).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Basic Enhancement of the Overall Optical Efficiency of Intracavity Frequency-Doubling Devices for the One-Micron Continuous-Wave Nd:Y₃Al₅O₁₂ Laser Emission,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3653–3655 (2003).

M. IWAI, T. YOSHINO, S. YAMAGUCHI, M. IMAEDA, N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA, “High-Power Blue Generation from a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Ridge-Type Waveguide by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:Y₃Al₅O₁₂ Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3659–3661 (2003).

T. DASCALU, N. PAVEL and T. TAIRA, “90 W Continuous-Wave Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:Y₃Al₅O₁₂ Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4086–4088 (2003).

V. LUPEI, N. PAVE, Y. SATO and T. TAIRA, “Highly Efficient 1063-nm Continuous-Wave Laser Emission in Nd:GdVO₄,” *Opt. Lett.* **28**, 2366–2368 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SATO, N. PAVEL, T. TAIRA and V. LUPEI, “Near quantum-defect slope efficiency laser operation in Nd:YVO₄ under direct pumping into the emitting level,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, MB12, 62–64 (2003).

T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL, “Diode radially-pumped microchip composite Yb:YAG laser:high power operation,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, TuB19, 213–216 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Fabrication of periodically-poled structures in 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals for high-power wavelength conversion,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, TuC4, 230–232 (2003).

N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA, “High-power blue generation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide by frequency doubling of a diode end-pumped Nd:YAG laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, WC7, 350–353 (2003).

Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “The spectroscopic properties and laser characteristics of a novel ceramic laser with Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Texas, San Antonio, USA, 2-5 February 2003, WE10, 403–406 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Periodic poling of MgO:LiNbO₃ crystals for nonlinear wavelength conversion,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 43–44 (2003).

S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA, “Femtosecond pulse compression using cascaded quadratic nonlinearities in periodically-poled lithium niobate,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 45–46 (2003).

T. YAMADA, K. HAYASHI, S. KURIMURA, N. E. YU, K. KITAMURA, T. TAIRA and M. M. FEJER, “Periodical twin structure in quartz with high aspect ratio,” *Material Solutions for Photonics*, Tsukuba, 17-19 March 2003, 49–50 (2003).

S. KURIMURA, N. E. YU, K. KITAMURA, T. YAMADA, K. HAYASHI, T. TAIRA and M. M. FEJER, “Periodical twinning for quasi-phase-matched quartz,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMF3 (2003).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Fabrication of periodical poling in 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals at elevated temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMF5 (2003).

- N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO,, M. CHA, S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA and T. TAIRA**, “Frequency doubling of fs-pulses with simultaneous group velocity and quasi phase matching in MgO-doped periodically poled lithium niobate,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 2, CMO4 (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA, N. PAVEL and I. SHOJI**, “Diode edge-pumped microchip composite Yb:YAG laser:thermal effects and laser performances,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWG2 (2003).
- Y. SATO, N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA and V. LUPEI**, “The laser oscillation with near quantum-limit slope efficiency under direct pumping in Nd:YVO₄,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWG4 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA**, “High-power blue emission by frequency doubling of a diode end-pumped Nd:YAG laser through a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 4, CWO4 (2003).
- V. LUPEI, N. PAVEL and T. TAIRA**, “The effect of Nd concentration on fundamental and frequency-doubled CW laser emission of miniature Nd:YAG lasers,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 5, CThM44 (2003).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. EI. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, J. H. RO, M. CHA and T. TAIRA**, “Femtosecond cascaded quadratic nonlinearities under simultaneous quasi-phase-matching and group-velocity matching,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 5, CThU2 (2003).
- Y. SATO, I. SHOJI, AND T. TAIRA and A. IKESUE**, “The polycrystalline Y₃Sc_xAl_(5-x)O₁₂ as designable laser medium,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2003*, Baltimore, Maryland, USA, June 6, CFG4 (2003).
- I. SHOJI, T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Periodical poling of 3mm-thick MgO:LiNbO₃ crystals for high-power nonlinear wave-length conversion,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 23, CE2-2 (2003).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA**, “Harmonic blue light generation from a diode end-pumped Nd:YAG laser by a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 24, CA8T (2003).
- N. PAVEL, V. LUPEI and T. TAIRA**, “The effect of Nd concentration on 1064 and 946-nm emission of Nd:YAG lasers under continuous-wave Ti:Sapphire pumping,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 24, CA9T (2003).
- T. DASCALU, T. TAIRA and N. PAVEL**, “Thermo-optical effects in high-power diode edge-pumped microchip composite Yb:YAG laser,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 27, CA8-3 (2003).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Great reduction of thermally-induced-birefringence effect in highly Nd³⁺-doped YAG ceramics by laser oscillation,” *Conference Digest CLEO/EUROPE 2003*, Munich GERMANY, June 27, CA8-4 (2003).
- Y. SATO, J. SAIKAWA, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “The optical properties of novel microchip laser with polycrystalline gain media, solid solutions of neodymium-doped YAG and YSAG,” *The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic societies*, Nagoya, 04-P-06, 90 (2003).

J. SAIKAWA and T. TAIRA, “Mode-locked Yb:YAG lasers by using SHG nonlinear mirror,” *The 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics*, Taiwan, December 15-19, (2003).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「国際会議 ASSP報告」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2003年2月.

T. TAIRA, “New generation of the ceramic lasers,” Stanford Univ., CA (U. S. A.), June 2003.

平等拓範, 「CLEO2003報告」第1回光材料・応用技術研究会, 東京, 2003年6月.

T. TAIRA, “Diode pumped microchip laser for chromatic light source,” Grenoble Univ. (France), June 2003.

T. TAIRA, “Diode pumped microchip solid-state lasers,” Bucharest (Romania), July 2003.

平等拓範, 「レーザー入門～光の基礎からレーザー研究の最前線まで～」, 安城市市民文化センター, 2003年7月.

B-6) 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-7) 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 (1998-2002).

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 (2000-2002).

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> (輻射制御直接励起マイクロチップレーザー)
研究代表者 (2002-).

平等拓範, 基盤A (2) 一般研究(No. 15206073) 研究代表者 (2003-).

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, 波長可変性, 短パルス化についても検討したい。この様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

小 川 琢 治 (教授) *

A-1) 専門領域：有機化学、分子スケールナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 π 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 粗表面で分子像観察可能なポルフィリンワイヤーの合成と、その単分子電気特性の計測
- c) レドックスアクティブな有機金属錯体を用いた単電子素子の構築
- d) 有機金属ポリマーでつないだナノギャップ電極の電気特性の研究
- e) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- f) ナノ球リソグラフィーを利用したナノ構造体の構築とその物性の研究
- g) 多探針電導性原子間力顕微鏡(分子スケールプローバー)の作成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原子レベルの精度の設計が可能で、しかも巨視的な(マイクロメートルからミリメートル)大きさを持つ構造体の作成法の確立は、ナノサイエンスの基盤となる重要な課題である。これを、有機合成的手法と分子の自己組織化能を利用して実現しようとした。まず、直径が約1 nm、長さが100～500 nm程度のポルフィリンワイヤーを合成し、これをキャスト法でグラファイト上に展開し原子間力顕微鏡で観察したところ、展開条件により①高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、②高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、③高さ約1.0 nm、鎖間距離約15 nmで並んだ構造体の3種類ができることがわかった。高さが分子力場計算で求めた値(約1 nm)より低いのは、基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。①の構造体は、分子鎖が1本ずつグラファイト表面に並び、表面上で分子鎖が横に広がって横の分子鎖との疎水相互作用により構造体を形成した物と考えている。②の構造体は、①の構造体の上に2層目の分子鎖が並んだもので、1層目の分子鎖の影響で2層目分子同士の疎水相互作用が減り分子鎖間の反発により、1本おきに並んだ物ではないかと考えている。③の構造体は、高さがおおよそ2倍になっていること、分子鎖間の距離が①のおおよそ3倍になっていることなどから、分子鎖が2～3本絡み合いバンドルとなり、これが並んで組織体を作った物と考えている。こうした巨大分子は、1 nm以下の小さな分子とは異なる複雑な自己組織体を生じる点で大変興味深い。巨大分子の構造を直線以外の物にした場合の自己組織化を現在検討中である。
- b) 単一分子の電気伝導度測定は既に2～3の研究例が報告されているが、実際に単一分子を計測しているとの証拠は、いずれの場合も間接的なものしかなく、走査プローブ顕微鏡などで単一分子像を確認しながらの電気伝導性の測定例はない。分子像を観察しながら、電気伝導を計測する手法としては、後述する多探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、蒸着電極および1探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、ナノギャップ電極を用いる方法を考えた。いずれに方法でも、分子の長さが100 nm以上ないと計測が困難である。また、ナノギャップ電極を用いる方法や、ゲート電極を使う実験では、その計測基板が原子レベルでは平坦でなく1 nm程度の凹凸がある。そうした粗い表面上でも

分子像が観察できるように、分子ワイヤーの直径が分子力場計算による見積もりで約5 nmの物を設計した。デンドロン保護されたジアセチレン連結ポルフィリンワイヤーの合成を行い、キャスト法、LBトラフを用いる方法によって基板(HOPG, 酸化シリコン)上に分散させた。原子間力顕微鏡による分子像の観察の結果、キャスト法によるHOPG基板上においては、基板結晶表面に沿った分子の配列が観察された。LBトラフを用いて酸化シリコン基板上に展開した場合は、ネットワーク状の配列構造が観察された。観測された分子の高さは、およそ2.4 nmであり計算で求めた値のおよそ半分であるが、これも基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。この酸化シリコン基板の凹凸はおよそ1 nmであり、分子の直径が小さな物では分子像の観察はできなかった。今回合成した分子を用いるとかなりの凹凸がある表面でも分子像の観察が可能であることが明らかになった。更にネットワーク構造に金属電極を蒸着させ、電導性原子間力顕微鏡を用いて電気伝導性の測定を行なった結果、分子上における電流観測が示唆される結果を得た。

- c) これまでに報告されたクーロンブロッケード現象は、金属の微粒子を用いており、微粒子の体積により決まる静電反発エネルギーにより生じている。分子は、分子軌道により決まる電子順位を持っており、電子が注入されるとその次に入ろうとする電子がその順位により決まる静電反発により同様のクーロンブロッケード現象が見られるはずであると考えた。金属微粒子であると室温でクーロンブロッケード現象を観測するには1 nm以下の直径が必要であり、このサイズの大きさのそろった微粒子を作成することはそれほど容易ではないが、有機分子であれば本質的に全ての粒子=分子が同じ静電エネルギーを持つことになるので、クーロンブロッケード現象を利用した単電子素子の材料としては金属微粒子よりも優れた物になることが期待できる。しかし、通常の有機分子であれば、1電子が注入された段階でアニオンラジカルになりあまり安定ではない。そこで、いくつかの安定な酸化還元状態をとることが可能な有機金属錯体を用いることにした。ルテニウム錯体の周辺をデンドリマーで覆いトンネルギャップとした分子を合成し、これと絶縁体ポリマーの混合物を約20 nmのギャップを持つ電極にキャストした。その電気特性をはかると dI/dV - V スペクトルにおいて比較的再現性良くピークが観測された。これは、当初期待していた分子によるクーロンブロッケード現象であると考えている。
- d) ルテニウム錯体の両端にターチオフェニルをつけた分子をポリマー化させ、約20 nmのギャップ電極につけたデバイスを作成した。このデバイスの I - V 特性を種々の温度で計測した結果を、様々な伝導機構を用いて解析した。その結果、電圧領域、温度領域により伝導機構が異なることが、わかりフランケループール型の伝導や、ショットキー型伝導などが重なり合っていると考えると実験結果が解析できることがわかった。この実験において、伝導に関わっている分子の数はおおよそ数百～千分子程度と見積もっている。単分子におけるこうした緻密な計測はまだ行われていないが、同様の解析が可能になると考えている。
- e) ポルフィリン環に4つないしは8つのアルキル鎖を付けその末端にジスルフィド基をつけた分子を合成した。その大きさは、3-5 nmであり、ジスルフィド基が金に吸着すると最大で5 nm四方の面積を一つの分子で覆うことが可能になる。今回は、この種の分子を金ナノ粒子に吸着させ、一つないしは二つの分子が金ナノ粒子一つに吸着した化学種を作り、分子同士の相互作用を利用してこの金ナノ粒子を自己組織化させる試みを行った。予備的な実験において作成した生成物の走査電子顕微鏡像においては、様々な形状を持つナノ粒子組織体と思われる物ができている。現在、この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行う予定でいる。
- f) もっとも自由度が高く一般的なナノ構造の作成方法は、電子線描画装置を用いる方法であり、現在のCPUなどに用いられているVLSIも元の回路パターンはこの手法で作成されている。最先端の技術では既に10 nmを切るパターンを作成することも可能であるが、装置が非常に高価である、ランニングコストも高額である、走査によりパターン

を作るため複雑なパターンは長時間かかり多量生産には不向きであるなどの欠点がある。そこで、より安価に、電子線描画装置よりも微細なパターンを描画でき、多量生産が可能である手法を開発中である。こうした方法として、ナノ球の自己集合を利用したナノ球リソグラフィや、分子定規法が既に報告されているが、この手法を発展させた、ナノロッドや様々なナノ構造体の作成を行っている。

- g) ナノ構造体の電気特性を再現性良く、高精度で計測する装置として多探針電導性原子間力顕微鏡(MP-CAFM)を開発中である。多探針走査トンネル顕微鏡(MP-STM)は、既に市販品があるが、原子間力顕微鏡はまだ実働している物は世界中で1台もない。しかし、電導性がそれほど高くない単一分子の電気伝導を計測することは、MP-STMでは不可能であり、MP-CAFMが必須である。この装置を電導性カンチレバーで使用することで、分子スケールの万能プローブとすることが目的である。この装置が完成すると、上記で作成した様々な新規ナノ構造体の電気特性が効率よく、高精度で計測することが可能になる。現在、物材機構、JEOLとの共同研究体制を整えているところであり、来年度中には完成の予定でいる。

B-1) 学術論文

H. SATO, E. SENBARA and T. OGAWA, “Synthesis and Properties of Meso-Tetraaryl Rhodium Porphyrin with Axial Ligand of Molecular Wire,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 489–494 (2002).

S. MAEDA and T. OGAWA, “Formation of Gold Nano-Particles/Oligothiophene Dithiols Composite Thin Films between Micro-Gapped Gold Electrodes and Their Electronic Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 557–562 (2002).

H. OZAWA and T. OGAWA, “Synthesis of Thick Porphyrin Molecular Wires by a Palladium Catalyzed Oligomerization,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 483–487 (2002).

H. ENDO and T. OGAWA, “Synthesis of Novel Nano-Meter Size Ruthenium Complexes for Single Electron Charging Devices and Their Electrochemical Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 631–635 (2002).

M. E. ANDERSON, R. K. SMITH, Z. J. DONHAUSER, A. HATZOR, P. A. LEWIS, L. P. TAN, H. TANAKA, M. W. HORN and P. S. WEISS, “Exploiting Intermolecular Interactions and Self-Assembly for Ultrahigh Resolution Nanolithography,” *J. Vac. Sci. Technol., B* **20**, 2739–2744 (2002).

E. MOURI, T. NAKANISHI, N. NAKASHIMA and H. MATSUOKA, “Nanostructure of Fullerene-Bearing Artificial Lipid Monolayer on Water Surface by in Situ X-Ray Reflectometry,” *Langmuir* **18**, 10042–10045 (2002).

T. NAKANISHI, M. MORITA, H. MURAKAMI, T. SAGARA and N. NAKASHIMA, “Structure and Electrochemistry of Self-Organized Fullerene-Lipid Bilayer Films,” *Chem. Eur. J.* **8**, 1641–1648 (2002).

T. NAKANISHI, I. YILMAZ, N. NAKASHIMA and K. M. KADISH, “Thermodynamic Study of Ion-Pairing Effects between Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines and a Cationic Matrix,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 12789–12796 (2003).

I. YILMAZ, T. NAKANISHI, A. GÜREK and K. M. KADISH, “Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Neutral, Oxidized and Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines,” *J. Porphyrins Phthalocyanines* **7**, 227–238 (2003).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単一分子ないしは少数分子の電気特性の研究の最近の展開」, *Electrochemistry* **71**, 952–955 (2003).

田中啓文,「自己組織化分子膜を用いたナノ構造制御～分子間相互作用と自己組織化を超高精密ナノリソグラフィーに利用する～」, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会 ニュースレター **118**, pp.10-18 (2003).

B-4) 招待講演

小川琢治, “Synthetic Approach toward Molecular Nanoscience,” Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Nanotech roundtable Self-organization in Nanotechnology,” organized by Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 東京, 2003年3月.

小川琢治, 「合成化学からのナノサイエンスへのアプローチ」, ナノ支援京都シンポジウム, 京都, 2003年3月.

小川琢治, 「ナノ電極で測る」, 日本化学会春期年会・先端ウォッチング, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Design and synthesis of organometallic complexes optimized for molecular electronic devices,” International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures,” International Conference on Nanoscience of Advanced Metal Complex, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Nonconventional Lithography Utilizing the Molecular Ruler Method,” Tae Kyung Ahn, Sang Min Kim and Paul Weiss, ME&D14, Seoul (Korea), March 2003.

小川琢治, 「分子ナノサイエンスのための有機合成」, 九州大学21世紀COE講演会, 福岡, 2003年5月.

小川琢治, 「サブミクロン-ミクロンサイズ π -共役分子系の合成的研究」, 学術創成研究費「分子・DNAレベルの素子」研究会, 東京工業大学すずかけ台キャンパス, 2003年7月.

田中啓文, 「自己組織化で得られる単分子多層膜を利用した新リソグラフィー法 = 分子定規法」, 電気通信大名取研セミナー, 2003年7月.

小川琢治, 化学技術戦略推進機構「単一分子発光研究会」, 東京, 2003年9月.

田中啓文, “New lithography method using molecular ruler,” Seminar in Univ. of Pittsburg, 2003年9月.

小川琢治, 「分子ナノ科学への有機化学的アプローチ」, 産業技術総合研究所特別セミナー, つくば市, 2003年11月.

小川琢治, 「単一・少数有機分子の電気特性計測のための有機化学的アプローチ」, 東北大学金属材料研究所研究会「ナノカーボンエレクトロニクス」, 仙台市, 2003年11月.

小川琢治, “Organic Synthesis for Molecular Nano-Science,” The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 熱川, 2003年12月.

小川琢治, 「有機・無機ナノ構造体の創製とナノサイエンス」, 機能性有機電子材料専門委員会(JEITA), 東京, 2003年12月.

小川琢治, 「無機・有機ナノ構造体の作成とその電気特性」, 核融合科学研究所NIFSセミナー, 土岐市, 2003年12月.

中西尚志, 「フラーレン・フタロシアニン・ルテニウム二核錯体を素材とした機能性薄膜修飾電極の構築及び機能解明」, 東京都立大学第32回理学部化学学科コロキウム, 八王子市, 2003年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

独立行政法人通信総合研究所基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ併任職員 (2000-).

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子ナノテクノロジー研究委員会」委員 (2001-).

日本学術振興会「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザインに関する研究開発専門委員会」委員 (2001-).

文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員 (2001-).

国際高等研究所 特別研究「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザイン」プロジェクトメンバー (2001-).

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (2002-).

Asia Nano国際会議, 組織委員 (2002).

産業総合研究所 客員研究員 (2003-).

科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」 チームアドバイザー (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

小川琢治, 萌芽(No.14654135), 研究代表者 (2002-2003).

小川琢治, 基盤研究A(No.15201028), 研究代表者 (2003-2006).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 集中講義「コンピュータ化学」, 2003年8月4-5日.

東京都立大学理学部, 集中講義「ナノサイエンス」, 2004年2月4-5日.

C) 研究活動の課題と展望

A-3の項で述べた以外に, これからの課題として次のことを考えている。

- ・ 全自動合成装置を使った巨大分子の合成法の確立: 巨大分子を合成するのは, いまだに非常に時間と労力がかかる作業である。しかし, その大部分は単純作業であり, 自動化が可能であると考えている。今年度の科学研究費助成金により購入した全自動合成装置を利用して, 単にプログラミングするだけで任意の組み合わせと大きさの巨大分子を合成できるシステムを開発したい。これにより, これまで不可能だと考えられていた複雑な巨大分子も合成が可能になると考えている。
- ・ 新規電極材料, 新規分子-電極結合法の研究: 単分子の電気特性は分子-電極の界面の影響を大きく受けていることがわかってきた。これまでの金-チオール以外の手法で分子を電極につなげることが必要である。
- ・ 単分子デバイスの光機能の研究: 単分子レベルの受光, 発光の研究を行いたい。

※)2003年2月1日着任

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) 仕事関数の異なるソース、ドレイン電極を用いることにより、有機トランジスターにおけるキャリアの注入を検討した。アルミニウムと金を電極として用いることにより、アルミニウムからは電子が、金からは正孔が注入され、ポリマー材料で正孔と電子の再結合による発光を確認した。
- b) リソグラフィ法により作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。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。原子間力顕微鏡のシリコン製カンチレバー表面に分子を固定化することに成功し、表面の摩擦力顕微鏡像および非接触原子間力顕微鏡像の観察を行った。
- d) 液体ヘリウム温度で、高分解能のフタロシアニン分子像を観察し、分子像のコントラストのバイアス依存性を確認した。 dI/dV 測定に成功し、状態密度の詳細な解析が可能となった。

B-1) 学術論文

M. ARA and H. TADA, "Friction Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 578–580 (2003).

T. ISHIBASHI, M. ARA, H. TADA and H. ONISHI, "Molecular Conformation of *n*-Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Si(111) Probed by Infrared-Visible Sum-Frequency Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **367**, 376–381 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TADA, M. ARA and S. TANAKA, "Wet Process Molecular Planting in A Specific Site in Silicon with Si-C Covalent Bonds," *MRS Proc.* 739, H7.37 (2003).

B-3) 総説、著書

H. TADA, 「有機半導体膜のキャリア移動度測定技術」, 「有機トランジスタの動作性向上技術」, 技術情報協会 (2003).

H. TADA, 「有機トランジスタ」, ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編, 「ナノテクノロジーハンドブック」, オーム社 (2003).

H. TADA, 「有機薄膜におけるキャリア移動度の評価」, 月刊マテリアルステージ, 技術情報協会 (2003).

B-5) 特許

多田博一、荒 正人(関西ティー・エル・オー), 「シリコン製被加工物への微細パターン形成方法」, 特開2003-168682 (2003.6.13).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会講演プログラム委員 (2003-).

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).

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).

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).

学会の組織委員

国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM)論文委員 (2003-).

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組織委員 (2000-2003).

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

「応用物理」編集委員 (2003-).

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻, 「物質制御工学特論 VI」, 2003年.

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」, 2000-2003年.

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：①不純物の問題、吸着ガスの問題、②信号(キャリア)の入出力インターフェースの問題、③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) ペンタセン($C_{22}H_{14}$)は平面的な芳香族炭化水素であり、有機トランジスタのp型半導体として最も高い移動度を記録している。このペンタセンと相補回路やp-nヘテロ接合を形成するとき、対になるn型半導体はペンタセンとよく似た物理的・電気的性質を持つことが望ましい。フッ素は最も電気陰性度が高く比較的サイズの小さい元素であるため、パーフルオロ化はサイズをあまり変えることなくp型半導体をn型半導体に変換する効果的な方法である。我々は最近、パーフルオロペンタセン($C_{22}F_{14}$)の合成、キャラクタリゼーション、単結晶X線解析、および有機トランジスタの作製を行った。パーフルオロペンタセンは、ペンタセンより電子親和力が高く、HOMO-LUMOギャップは小さい。単結晶ではヘリングボーン構造をとり、分子間で短い炭素-炭素コンタクトおよび π スタッキングが見られた。パーフルオロペンタセンはn型半導体としてトランジスタ動作を示し、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 以上の移動度を持つことが分かった。
- b) エチルフェニルカルバゾールを単位とするデンドロンを合成し、これによりイリジウム燐光発光錯体を修飾した。0世代から2世代までのデンドリマーは有機溶媒によく溶け、スピンコートにより良質のアモルファス膜を形成した。現時点で、量子収率は8%を超えている。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, D. KUBOTA, Y. INOUE, F. SATO and S. TOKITO, "Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1159–1162 (2003).
T. TSUZUKI, N. SHIRASAWA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Color Tunable Organic Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes," *Adv. Mater.* **15**, 1455–1458 (2003).

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リシ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、①電子構造制御用分子ブロック、②被覆型分子ワイヤーブロック、③分子ジャンクションブロック、④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。今年度は、個別分子レベルでの実空間観測が可能な「プレーナー型固体電極-分子間接合」の作成を目指して、部分被覆型分子ワイヤーブロックの開発を行った。また、分子への被覆部位の導入効果について、スペクトルの、電気化学的特性、並びに有機FET特性から検討を行い、非被覆型分子との差異を明らかにした。本知見は、従来、非被覆型分子を試料にして行われてきた導電性高分子のキャリアに関する計測研究を再検討する必要性を示唆するものである。

B-1) 学術論文

K. ONO, S. YAMADA, M. OHKITA, K. SAITO, S. TANAKA and T. HANAICHI, "Electrochemical Synthesis and Properties of Poly[1,4-bis(*N*-pyrrolylalkoxy)benzene]s with a Three-Dimensional Crosslinked Structure," *Chem. Lett.* 516-517 (2003).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「精密分子設計・合成化学からの単一分子素子作製」, 第50回応用物理学関係連合講演会・シンポジウム「分子バイオナノテクノロジー」, 横浜, 2003年3月.

田中彰治, 「プレーナー型単一分子発光素子の設計」, 単一分子発光素子研究会, 東京, 2003年9月.

田中彰治, 「プレーナー型機能分子集積系の構築」, 化学研究所・構造有機化学シンポジウム「 π 共役系化学の新展開」, 京都, 2003年12月.

B-7) 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).

C) 研究活動の課題と展望

無機, 有機を問わず「バルクレベルの固体電子素子」の根幹科学は「固体物理・化学」である。しかし, 「分子スケール電子素子」の根幹科学は, 複雑な分子や錯体の取り扱いに特化した「量子化学」であると考え, 本研究を遂行している。バルクレベルの周期系やランダム系には有効な固体物理的概念や手法も, 本研究で対象とするような非周期的定序配列型巨大分子を機能源とするシステム(実績のあるところでは, DNA)の取り扱いには不向きである(伝導特性のような, “単純機能”は除く)。抜本的に「科学の階層」が異なっていると思われるのであるが, 分子スケールエレクトロニクスの基礎研究に対し, 在来の固体物理的な評価基準が適応されることが多いのはこれ如何に?……とボヤいていても仕方なし。ただ, 天然, 人工を問わず多大な手間をかけて逐次精密合成された非周期的定序配列型巨大分子の構造には, 「作者の強固な意志」が組み込まれていることを認識いただきたい。一見して難解な分子構造式を“読解する能力”の必要性を, 今後の異分野間研究会等でも主張していく所存である。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

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
- c) 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) 水中での触媒機能を発現するパラジウム金属ナノ粒子を開発し、それを利用したアルコール類の水中での酸素酸化反応を実現した。
- b) 独自の不斉ユニットであるピロロイミダゾロンを配位部位とする新規な不斉ピンサー型錯体を開発した。
- c) 高分子担持ホスフィン-パラジウム錯体を利用したエンイン類の触媒的環化異性化反応を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, “A Simple Synthetic Approach to Homochiral 6- and 6’-substituted 1,1’-Binaphthyl Derivatives,” *Tetrahedron* **59**, 619–630 (2003).

Y. UOZUMI and R. NAKAO, “Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of Nano Palladium Catalyst,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **115**, 204–207 (2003).

Y. UOZUMI and Y. KOBAYASHI, “The Sonogashira Reaction in Water via an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex Under Copper-Free Conditions,” *Heterocycles* **59**, 71–74 (2003).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「錯体触媒反応における近年のブレイクスルー」, 先端科学シリーズV, 93–98 (2003).

魚住泰広, 「水中機能性固定化パラジウム錯体触媒反応」, フォルマシア **39**, 647–649 (2003).

魚住泰広, 「不斉工程開発へのコンビナトリアルアプローチ」, 先端科学シリーズI, 99–105 (2003).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts,” 21st Century COE International Symposium on Nano-future Catalysis, Tokyo (Japan), August 2003.

Y. UOZUMI, “Development of Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Phosphine Complexes: Catalysts for Green, Safe and High-Throughput Processes,” 2nd Conference of European Society of Combinatorial Sciences, Copenhagen (Denmark), July 2003.

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts,” Basel University, Basel (Switzerland), June 2003.

B-7) 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会 (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-).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員 (2002-).

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-).

科学振興調整費審査委員 (2003-).

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-).

その他

科学技術振興機構CREST研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 研究リーダー.

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

名古屋大学工学研究科, 非常勤講師.

放送大学学園, 非常勤講師.

岡山大学工学研究科, 非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

研究は順調に進捗しており, 科研費, CRESTなどの外部研究資金の獲得により設備, 人材の確保も問題ない。また今年度は当グループの前博士研究員2名を国立大学助手として送り出すことができ, 人材の回転も良好である。来年度には現状に加えてさらに大学院生, 博士研究員, 助手も当グループに参画予定であります充実した研究体制となる。山手地区への移転により研究室環境も刷新され, より良い研究環境が得られるものと期待している。慢性的な過密スケジュールに加え, 移転に関わる研究の一時的な停止が懸念材料である。

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) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成
- 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、ポルフィリンの種類に対する依存性を調べた。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。この反応で使用するポルフィリンの置換基を系統的に変化させて反応初速度を調べたところ、ポルフィリンの酸化電位に対してベル型の依存性が観測された。酸化電位の低い場合はTEMPOの一電子酸化が律速になり、一方酸化電位の高い場合はポルフィリンからキノンへの光励起電子移動が律速になると考えられる。実際、ポルフィリンの三重項のキノンによる失活速度を測定したところ、酸化電位の高いフリーベースポルフィリンでは電子移動失活が極めて遅いことが示された。この結果は、酸化電位の高いポルフィリンの場合に一重項からの反応が一部関与している可能性を示唆している。
- b) 金属ナノ粒子を光合成モデルの構成要素の一つとして有機分子系に組み込むために、金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成に取り組んでいる。アリ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, 15, 21個結合した三脚型分子をそれぞれ合成し、これを用いて貴金属ナノ粒子の安定化を試みた。平均粒径は9量体~15量体<21量体となり、9量体では粒径分布が15・21量体とくらべて広いことがわかった。また、粒径分布を透過電子顕微鏡観察と溶液中の小角X線散乱でそれぞれ測定して比較したところよい一致が見られ、溶液中でも乾燥時に近い状態をとっていることが示唆された。
- c) 内部にカルボキシル基を有する新しいタイプのデンドリマー様分子を開発した。この分子はカルボン酸塩の状態で、水/THF混合溶媒中で混合比によって大きな順ミセルから小さな逆ミセルへと集合状態を変化させることがわかった。また、この分子は空間的に比較的疎であるため、内部に官能基を容易に導入することができる。実際、フェロセンやキノンの誘導体を1分子あたり14個結合させた分子をそれぞれ合成し、酸化還元プールとしての機能を評価した。

C) 研究活動の課題と展望

今年度の最大の成果は新しいデンドリマー様分子の合成法確立である(上記課題(c))。着任以来「酸化還元プール機能を持つ分子の光化学挙動」に興味を持って研究を進めてきたが、多様な分子設計が可能なオリジナル骨格が手に入ったので、今後はこの骨格を中心に酸化還元プール分子の開発・機能探索を進めていく。

また、金属ナノ粒子・有機分子複合体もおおむね再現性よく安定に作れることがわかった。しかしながら、有機分子はまだ保護剤として働いているのみで、複合体に特別な機能を付与することが今後の課題である。

今年度は光励起電子移動を用いた反応開発(上記課題(a))については新たに大きな進展はなかったが、還元反応の開発を中心に引き続き取り組んでいく。

ナノ光計測研究部門

松 本 吉 泰 (教授) *

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡による銀表面における酸素消失光反応の研究
- b) 擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応
- c) 表面第二高調波発生による表面フォノンの超高速実時間測定
- d) 多光子光電子分光と第一原理計算によるナノグラファイトの電子状態の研究
- e) 有機半導体薄膜における電子緩和ダイナミクス
- f) Pt(111)-(2×2)O 表面におけるメタノールの反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ag(110)表面を酸化すると擬一次元表面化合物とでもいふべきAgO鎖が表面に(n×1)構造をとる。本研究グループは昨年度、この酸化表面に紫外光を照射すると酸素原子が表面から消失し、AgO鎖がなくなることを見出し、この酸素消失光反応のメカニズムについて集中的に研究を行った。その結果、表面上に存在する炭素種が重要な役割を果たしていることをはじめて明らかにした。そこで、本年度はSTM観測によりこの酸素消失光反応によるAgO鎖の表面構造変化を直接観測した。その結果、表面炭素原子が存在する表面ではAgO鎖がバンドル状に存在し、(2×1)構造を保ったまま光反応が進行すること、また、炭素原子の存在しない清浄表面では前年度行ったXPSなどの実験結果から予想されたようにまったく光反応が進行しないことを明らかにすることができた。
- b) 清浄なAg(110)表面に形成された擬一次元表面化合物であるAgO鎖は、表面における被覆率が小さくなるとお互いに間隔が広くなると同時に、鎖の途中で鎖の一部が直線性を乱すような構造揺らぎをはじめめることをSTMにより観測した。一方、この表面をCOに曝すとCOが容易に鎖中の酸素原子により酸化されCO₂として表面から取り除かれる反応がごく低温でも起きることがわかっている。そこで、この反応効率と構造揺らぎの関係の詳細に調べた。その結果、興味深いことに、AgO鎖の構造揺らぎが起きると共に、COの酸化反応が急激に進行することを見出した。これは、AgO鎖の構造揺らぎにより、CO酸化反応の活性点が動的に作られることに起因する。表面反応では、表面におけるステップや欠陥サイトが重要な活性点であると従来から考えられている。この活性点が通常静的な描像でとらえられているのに対して、本研究では反応活性点が動的に作り出されることをはじめて具体的な例として示すことができた。この概念は、表面反応のみならずクラスターなどの有限な温度における構造揺らぎが頻繁に起きる少数多体系における反応においてもきわめて重要といえる。
- c) 表面近傍の電子励起に伴い電子状態の緩和、電子エネルギーの格子振動への移動などが極めて短時間のうちに起きる。これらの過程は、表面光反応にきわめて密接な関係がある。そこで、フェムト秒領域でのポンプ・プローブ表面第二高調波発生の実験を行った。まず、GaAs(100)-c(8×2)の清浄表面に注目した。観測した第2高調波強度にはポンプ光により生成されたキャリアダイナミクスを反映するシグナルに表面原子の振動を反映するビート状の信号が重畳している。このビート状信号をフーリエ変換することにより格子振動スペクトルを得ることができた。さらに、この研究を金属表面での吸着種に拡張した。Pt(111)表面にCsを単原子層以下の被覆率で吸着させ、この表面に

おける時間分解第二高調波発生を観測した。その結果, 2.3 THzの振動成分を持った減衰信号をきわめて高いS/N比で観測することに成功した。これは, Csと白金表面との結合における伸縮振動がコヒーレントに励起され, 位相緩和をしていく様子をあらわしており, 金属表面上でこのような振動波束のダイナミクスを観測した初めての例である。このきわめて高い強度の信号はCsにより誘起される電子状態間の遷移に共鳴したimpulsive Raman散乱に起因していると考えられる。

- d) 表面光化学において吸着種の非占有電子状態が重要な役割を果たしている。Pt(111)表面に形成されたグラファイト単一層の占有, および, 非占有状態を紫外, 多光子光電子分光により観測した。グラファイトのサイズは平均して6 nm程度である。さらに, これらのナノグラファイトを原子状水素に曝すと, σ^* 励起状態と π 占有状態に起因するスペクトル強度がともに顕著に減少することを見出した。これは, ナノグラファイトのエッジ領域に水素原子が結合したために起きるものと推測される。そこで, 第一原理による量子化学計算を行い, この水素添加の様式とこれによる電子状態変化のメカニズムを明らかにしようとした。ナノグラファイトのモデル分子としてコロネンを用い, B3LYP/6-31G(d,p)レベルで水素吸着に対するポテンシャル曲線を描くことによって, グラファイトテラス内部の炭素でもエッジにある炭素でも水素が吸着することが明らかになった。また, STMによる直接観測においてもグラファイトのテラス内のサイトで水素添加に基づくと思われる構造変化が観測された。したがって, 光電子分光により明らかにされた水素原子暴露に伴う電子状態の変化は, エッジのみの水素修飾ばかりではなく, ナノグラファイト内部のテラスサイトの水素修飾も重要な役割を果たしていると考えられる。
- e) 有機半導体を用いたEL素子において, その薄膜中における電子緩和きわめて重要な素過程である。そこで, 本研究科題では紫外光電子分光により有機半導体薄膜の占有電子状態を明らかにすると共に, フェムト秒時間分解多光子光電子分光により, 励起状態の緩和過程を実時間で観測した。具体的な系としてはペリレン誘導体のPTCDAをとりあげた。この分子は薄膜中では第一励起一重項状態がきわめて迅速に失活することが知られていたが, どのようなタイムスケールでこの無輻射遷移が起きるかはまったくわかっていなかった。しかし, 本研究の時間分解多光子光電子分光により, この励起状態が360 fsで失活することをはじめて観測することができた。
- f) 白金表面におけるメタノールの反応は燃料電池においてきわめて重要である。本研究課題では, 昇温脱離と反射赤外分光により酸素修飾したPt(111)-(2 $\times$ 2)O表面におけるメタノールの反応を詳細に研究した。その結果, メタノール被覆率が小さい場合には, 従来の研究ではまったく観測されたことがなかったフォルムアルデヒドやフォルメートが反応中間体として生成されることをはじめて明らかにした。また, これらの中間体はCO共吸着種により不安定化されることも明らかにした。このように, COは白金表面においてメタノールの酸化反応を被毒するばかりではなく, 反応中間体を不安定化することがわかった。

B-1) 学術論文

O. NAKAGOE, M. OHTA, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Structural Changes of AgO Chains on Ag(110) by Photo- and CO-Induced Oxygen Elimination,” *Surf. Sci.* **528**, 144–150 (2003).

Z. LIU, T. SAWADA, N. TAKAGE, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Reaction Intermediates in the Oxidation of Methanol on a Pt(111)-(2 $\times$ 2)O Surface,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4879–4886 (2003).

O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Role of Structural Fluctuation in a Surface Reaction Studied by Scanning Tunneling Microscopy: The CO + O $\rightarrow$ CO₂ Clean-off Reaction on Ag(110)(2 $\times$ 1)-O,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226105 (4 pages) (2003).

B-4) 招待講演

松本吉泰,「時間分解SHG法による表面吸着原子層振動モードの実時間測定」, 日本物理学会, 領域5・領域9合同シンポジウム「表面多光子分光の可能性を探る」, 仙台, 2003年3月.

松本吉泰,「表面科学のフロンティア——非熱的表面過程を中心として——」, 第2回分子科学研究会シンポジウム, 岡崎, 2003年5月.

Y. MATSUMOTO, “Coherent surface phonon dynamics on a Cs-covered Pt(111) surface studied by time-resolved second harmonic generation,” 39th IUVSTA Workshop on Ultrafast Surface Dynamics, Telluride, CO, June 2003.

松本吉泰,「擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応性」, 東京大学物性研研究会, 東京, 2003年7月.

Y. MATSUMOTO, “Dynamic formation of reaction sites at nano-structured one-dimensional surface compounds,” SPIE Symposium on Physical Chemistry of Interfaces in Nanotechnology, San Diego (U. S. A.), August 2003.

松本吉泰,「実験研究の現状」, 分子科学研究所研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」, 岡崎, 2003年8月.

Y. MATSUMOTO, “Observations and Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Pt(111),” Japan-Taiwan Joint Seminar Toward Formation New Network Between Physics and Chemistry on the Frontiers of Material Sciences, Taipei (Taiwan), December 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回 日米分子科学若手ワークショップ 組織代表者 (1991).

第8回 化学反応討議会 プログラム委員 (1992).

第51回 岡崎コンファレンス 組織委員 (1994).

分子研研究会「分子—表面ダイナミクス」 組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」 組織委員 (1995).

IMS International Conference 組織委員 (1997).

分子構造総合討論会 プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員 (1997).

2000環太平洋国際化学会議 組織委員 (2000).

第2回表面エレクトロニクス研究会 実行委員長 (2000).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会学術参与 (1999-).

科学技術・学術審議会学術分科会科学研究費補助金審査部会理工系委員会委員 (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-1999).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学大学院理工学研究科大学院化学専攻,「化学特別講義第三」, 2003年11月12-13日.

C) 研究活動の課題と展望

「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。これに加えて, 2光子光電子分光, 表面第2高調波発生などの非線形分光により固体表面における超高速現象の解明, 表面コヒーレントフォノンの実時間観測と制御など, 新しい観点から光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。また, 原子・分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡による実空間観測により, 吸着種の幾何学的構造と固体表面における反応の空間・時間発展を明らかにし, 不均一反応の根源的な理解を促進する。

＊)2003年4月1日着任

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) 単分子膜保護金属クラスターの単離と構造評価
- b) 有機金属クラスターの光解離・光電子分光装置の制作
- 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) 有機単分子膜によって保護された金属クラスターは、その諸性質のサイズ依存性を理解するためのモデル系となるだけでなく、新しい機能性物質の基本単位として大きな可能性を秘めた物質群である。特に、クラスターとしての独自性が発揮されるサブナノメートルサイズの金属クラスター(数~数十量体)の性質が化学組成に対してどのように振る舞うかを理解するためには、その調製・単離法を確立する必要がある。我々は、高い還元能を持つチオールと金属塩の反応を利用した簡便なサブナノメートルクラスターの調製法を開発するとともに、電気泳動を用いた魔法数クラスターの単離に成功した。また、得られた金属サブナノクラスターの光学特性を調べた。
- a1) ジメルカプトこはく酸(DMSA)と塩化金酸を反応させたところ、DMSAによって保護された金12量体クラスターがほぼサイズ選択的に得られた。400 nmの光で励起すると630 nm付近の発光が観測された(量子収率 10^{-6})。ストークスシフトの大きさおよび予備的な寿命測定の結果から、これは燐光によるものと帰属した。保護分子膜厚を増大し溶媒を77 Kまで冷却することによって、発光量子収率は1%程度まで増加した。これはバルク金属に比べて約8桁の増大に相当する。
- a2) グルタチオン(GSH)によって保護された金クラスター(姫路工大木村啓作教授提供)を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離したところ、複数の明確なバンドが得られた。エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、各成分の化学組成が $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{11}$, $\text{Au}_{21}(\text{SG})_{12}$, $\text{Au}_{25\pm1}(\text{SG})_{14\pm1}$, $\text{Au}_{28}(\text{SG})_{16}$, $\text{Au}_{32}(\text{SG})_{20}$, $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{23}$ であることを明らかにした。光学吸収スペクトルから、これら一連の魔法数クラスターの電子状態は離散化されており、1-2 eV程度のHOMO-LUMOギャップを持つことが明らかになった。さらに、組成に応じたフォトルミネッセンスが観測された(量子収率 10^{-3})。
- a3) *n*-オクタデカンチオール単分子膜によって保護されたパラジウムクラスターの構造を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)、粉末X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(EXAFS)解析によって調べた。HRTEMおよびXRDの結果、コアは直径3.1 nmのfcc結晶構造を持つことが明らかになった。Pd-K端でのEXAFSから求めたPd-Pd, Pd-Sの平均配位数から、Pdコアとチオール単分子膜の界面にPd-S混合層が形成されていることを示した。本研究は、千葉大一國伸之講師との共同研究である。
- b) 単分子膜保護金属クラスターの電子構造に対する金属コアのサイズやチオールの化学吸着が及ぼす影響を調べるために、気相中に孤立した金属クラスター/チオール複合体に対する光解離分光および光電子分光実験を企画した。本年度は装置の制作を行った。装置は、レーザー蒸発部と冷却ガスセルからなる有機金属クラスター発生源、タンデムの質量分析装置、および磁気ボトル型光電子分光器で構成されている。現在、分子クラスターを用いて装置の動作確認および調整を進めている。

- c) 「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、金属や半導体のクラスターの質量分析を行った。
- c1) 自己組織化過程を利用して、気-液界面あるいは水素終端シリコン基板-液体界面にシリコンクラスターの単結晶を作成した。質量分析の結果、結晶構成粒子は部分的に酸化された水素終端シリコン10量体クラスターであることが明らかになった。結晶の格子点間隔は0.53 nm および 0.60 nm であり、シリコン10量体のサイズと矛盾しない。本研究は姫路工大木村啓作教授との共同研究である。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "One-Pot Preparation of Subnanometer-Sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046–4047 (2003).

H. MURAYAMA, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI, T. NAGATA and T. TSUKUDA, "EXAFS Study on Interfacial Structures of Pd Clusters and *n*-Octadecanethiolate Monolayers: Formation of PdS Interlayer," *Chem. Phys. Lett.* **376**, 26–32 (2003).

S. SATO, N. YAMAMOTO, K. NAKANISHI, H. YAO, K. KIMURA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Self-Assembly of Si Clusters into Single Crystal Arrangements: Formation of Si₁₀ Cluster Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L616–618 (2003).

T. TSUKUDA and T. NAGATA, "Gas Phase Reactions of Hydrated CO₂⁻ Anion Radical with CH₃I," *J. Phys. Chem. A* **107**, 8476–8483 (2003).

B-3) 総説、著書

佃 達哉、茅 幸二, 「ナノクラスター」, 化学装置(工業調査会) 3月号, 74–76 (2003).

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」, 先端化学シリーズIV 理論・計算化学, クラスター, スペースケミストリー, 日本化学会編, 107–111 (2003).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「チオール単分子膜で保護された金属クラスターの調製と構造」, 分子研研究会, 分子研, 2003年2月.

佃 達哉, 「有機単分子膜で保護されたサブナノ金属クラスターの構造と安定性」, 計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ「実験家は計算科学に何を期待するか?」, 分子研, 2003年3月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-7) 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 (2002-2003).

日本化学会東海支部代議員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

平成15年度終盤に、一連の魔法数金クラスターの単離に成功した。16年度には、この技術的な成果を足掛かりとして、様々な構造を持つチオールで保護したクラスターを調製し系統的に魔法数クラスターを探索する。さらに、合成量をスケールアップし、分子研内外の研究グループの協力を得ながら、その幾何構造・電子構造・光学特性を調べ、化学組成との相関を明らかにしたい。また、これらの魔法数クラスターを出発物質として、モデル触媒系の構築を目指したい。

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) アパチャレス近接場光学顕微鏡 (SNOM) の試作
- d) 燃料電池用燃料処理触媒の評価

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空間分布測定を試みた。バンドギャップ 3.2 eV の $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面は、紫外光励起により表面全体が励起されたが、ステップならびに (1×2) 領域で励起の度合いが大きかった。この表面を可視光励起すると、表面のほとんどは反応しなかったが、ステップならびに (1×2) 領域の応答が観察された。この可視光応答性を、チタニア表面における酸素欠陥ならびにその電子状態と関連付けて議論した。
- b) 石油系燃料による環境汚染の軽減のために、これら燃料中のイオウ含有量に対する規制は年々厳しくなっており、この規制を満たすための脱硫技術は益々その重要性を増してきている。ここでは、通常の脱硫過程の触媒として用いられている Co-Mo 触媒に注目し、STMを用いてその活性点構造を解明しようと試みた。脱硫触媒は、硫化による活性化を経て使用に供されるため、STM装置に硫化処理専用の前処理室を作成した。MoS₂ 表面に、脱硫触媒の水素化分解活性点に帰属できる新規な構造を見出した。
- c) 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。現在装置、制御回路、検出系などの設計・試作を行っている。
- d) 将来のエネルギー問題解決の切り札と目されている燃料電池は、水素を大気中の酸素と反応させてその自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すものであるが、その水素を発生させる燃料処理装置は、天然ガス、灯油などを脱硫し水蒸気改質して水素に転換するものである。これら燃料処理装置のための触媒系の開発と評価研究とを開始した。

B-1) 学術論文

M. KOMIYAMA, D. YIN and Y. -J. LI, "Electronic Structure Change on TiO_2 Surface due to UV Light Irradiation," *Stud. Surf. Sci. Catal.* **145**, 203 (2003).

B-3) 総説、著書

小宮山政晴, 「STM/AFMによる触媒表面解析」, ペトロテック **26**, 478 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

“Atom-Level Informatics, Simulations and Experiments in Materials Designing,” 7th World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics, Invited Session Organizer (2003).

“The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces,” Program Committee (2003-2004).

学会誌編集委員

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Editorial Board (2003-).

Chemistry Letters, Associate Editor (2003-).

B-8) 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」, -2003年3月.

信州大学工学部, 「環境機能特別講義」, 2003年7月16日-17日.

新潟大学工学部, 「機器分析化学」, 2003年9月24日-26日.

東京工業大学工学部, 「機器分析特別講義」, 2003年11月26日.

湖南師範大学, 客員教授, 2001年-2004年.

C) 研究活動の課題と展望

エネルギー問題は、人類が今世紀中に直面する最も大きな問題の一つである。有限なエネルギー資源を有効にかつ環境負荷の少ない形で使い続ける一方で、来るべき循環型社会に適合した再生可能エネルギー資源の開発は急務である。固体表面と光との相互作用は、光触媒を用いた水の分解による水素製造に関連して興味深い研究課題である。また再生可能資源であるバイオマスも、燃料電池用の水素供給源として有望であり、これから水素を抽出するための燃料処理装置の開発が待たれる。今後はこれらの方向に研究を展開してゆく。

＊)2003年4月1日山梨大学大学院医学工学総合研究部教授

水 野 彰 (教授) *)

A-1) 専門領域：静電気応用

A-2) 研究課題：

- a) DNA 一分子操作
- b) 低温プラズマ化学反応
- c) プラズマと触媒との相互作用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) DNA一分子を対象としたマイクロマニピュレーション技術の開発を行った。溶液の組成を変化させることでDNA分子を凝縮(グロビュール化)させると、直接レーザーで捕捉して操作可能であることを示した。また、せん断応力に極めて強くなるため、損傷なく高速でDNAを選別操作できることをあわせて示した。また、グロビュール化した巨大DNA分子1個を静電気力で針電極に固定し、脱グロビュール化することで、絡み付きがなく、DNA分子を巻き戻し、基板上に伸長固定できることを示した。現在、針電極先端にDNAを一分子固定し、真空中で電圧を加え、DNA分子を高電界中に置き、規則的に上に分子ビームかできるかどうか、装置を作成し、実験準備中である。
- b) ナノ秒パルス放電による低温プラズマを用いて燃焼排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物を除去する反応において、炭化水素が重要な因子であり、その反応に対する特性を調べた。
- c) 直径数mmの触媒を担持した誘電体粒子を放電空間に充填させ、交番電圧を用いることで低温放電プラズマと触媒との組み合わせを実現し、ガス状汚染物質の分解反応などの効率が大きく向上できることを示した。

B-1) 学術論文

M. NAKANO, J. KOMATSU, S. MATSUURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Single-Molecule PCR Using Water-in-Oil Emulsion," *J. Biotechnology* **102**, 117–124 (2003).

A. HASHEM, M. ABDEL-SALAM, A. MIZUNO, A. YEHIA, T. TURKY and A. GABR, "Optimum Operation Conditions for Ozone Generation in AC Corona and AC Silent-Discharge Reactors," *J. IEJ* **27**, 129–134 (2003).

G. RI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Formation of Pearl-Chain Adhesion of Dielectric Particles in Electrostatic Field," *J. IEJ* **27**, 135–139 (2003).

Y. MATSUI, S. SATO, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Simultaneous Removal NO_x and DEP from Diesel Engine Exhaust Using Plasma and Oxidative Catalyst," *SAE Technical paper* No.2003-01-1185 or SP-1759, 111–119 (2003).

Z. SU, J. SAWADA, Y. MATSUI, K. TAKASHIMA and A. MIZUNO, "NO_x Removal Using Discharge Plasma and Electrophoresis," *SAE Technical paper* No.2003-01-1188 or SP-1759, 139–143 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. MIZUNO, "Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning," 3rd Asia Pacific Symposium on Plasma Technology, Taiwan, December (2003).

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July (2003).

B-3) 総説、著書

水野 彰, 「酸素ラジカルによる表面の殺菌」, 応用物理学会誌 72, pp. 457–461 (2003).

水野 彰, 「一分子DNAの操作と計測」, 電気学会論文誌A 123, pp.209–212 (2003).

A. MIZUNO, “Manipulation of Single DNA Molecules, Micromachines as Tools for Nanotechnology,” H. Fujita, Ed., Springer-Verlag, pp.45–82 (2003).

B-4) 招待講演

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” The third Asia Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technologies (APSPT-3), 台湾, 2003年12月.

水野 彰, 「大気圧放電プラズマによるガス浄化」, 第1回日本真空協会関西支部セミナー 環境を守る電子線・プラズマによるガス浄化技術最前線, 2003年12月.

A. MIZUNO, “Industrial application of non-thermal plasma in gas cleaning—synergetic effect with catalyst, or absorbing liquid,” 10th Chinese Conference on Electrostatic Precipitation, Guanzhou, Guandong (China), 2003年11月.

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” ICPIG2003, International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July 2003.

B-5) 特許

桂 進司、水野 彰、大島昌平, 「微小反応器からの微量溶液試料の回収方法およびその装置」, 特開2003-230828.

平野 研、松澤有希子、馬場嘉信、水野 彰, 「長鎖状高分子の物理的操作方法」, 特開2003-200400.

岩渕宏之、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「希ガス回収方法および希ガス回収装置」, 特開2003-221211.

山田 博、小澤義弘、水野 彰, 「水膜式フード」, 特開2003-172534.

水野 彰、杉田章夫、鈴木政典、佐藤朋且, 「静電霧化式無発塵イオナイザー」, 特開2003-112085.

水野 彰、桂 進司、中野道彦, 「核酸増幅方法」, 特開2003-153692.

岩渕宏之、上田泰稔、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「還元装置および脱硝装置」, 特開2003-080025.

岩渕宏之、上田泰稔、宇多信善、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「酸化装置および酸化装置の保守方法」, 特開2003-080034.

山本 勲、水野 彰, 「排気ガス物質の浄化装置」, 特開2003-049628.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

静電気学会, 電気学会, 応用物理学会, 化学工学会, エアロゾル学会, 日本伝熱学会,
IEEE Senior member

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻,「バイオ制御工学」,教授(併任).

C) 研究活動の課題と展望

大気圧プラズマ環境技術・静電気応用の分野,ならびにDNA操作の分野の研究を行っている。前者においては,微粒子の帯電量および運動制御,電気集塵,ならびに非平衡放電プラズマ化学反応を用い燃焼排ガス中の窒素酸化物などの浄化を行なう研究を行っている。ディーゼル排ガス浄化など環境を改善するために有用であると考えており,効率を高め実用化を目指したい。後者の分野においては,静電気力とレーザートラッピングを用いたDNA一分子操作法の開発を行なっている。DNA一分子を,その表面電荷を中和して凝縮させることで,せん断応力などによる損傷を防いでレーザー光圧力や静電気力で操作できる。また,凝縮させたDNA一分子を再度,直線状に引き伸ばして固定できること,伸ばしたDNAに制限酵素を結合させ可視化した制限酵素地図を作成できること,伸長固定したDNAを冷凍しつつレーザー局所加熱により制限酵素を活性化して切り出すこと,などのDNA一分子を対象とした操作と加工技術の開発を行っている。高電界中にDNA分子を一分子置くことが可能となりつつあるため,DNA分子をビーム化できるかどうかに興味を持っており,実験装置を製作中であり,装置の完成を待ってこの疑問点を追及したいと考えている。

＊)2003年4月1日着任

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有機／金属界面の構造と電子状態の研究
- 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) 有機無機界面の電子構造を明らかにすることは、高機能性有機デバイスの開発には大変重要である。さらに実用デバイスとしては、表面及び界面の微細構造を考慮しなければならず、電子状態の2次元分布を測定する必要がある。本研究では膜構造がすでに既知であるペリレンテトラカルボン酸2無水物(PTCDA)/MoS₂膜に、微細構造を持つように(メッシュを通して)インジウム(In)を蒸着し、その電子構造の2次元分布を電子放射顕微鏡を用いて観測した。その結果、メッシュの窓が四角形であるにもかかわらず、蒸着されたInは3方向に優先的に拡散し、特異な三角形形状を形成することを見出した。さらにこの拡散方向は、下地であるMoS₂の結晶軸の方向とほぼ一致していた。このような異方性拡散は、MoS₂基板に直接Inを蒸着した場合には見られなかった。これまでの研究でPTCDAとInは超高真空中で接触させるだけで反応し、In₄PTCDAという物質を形成することが知られている。これらの点から、PTCDA膜上にみられたInの異方性拡散は、PTCDAとInの相互作用に起因していることが明らかになった。
- b) π 共役形を持つフッ素化合物は電子吸引性のフッ素が含まれることにより、電子伝導性を示すことが多く、有機EL素子の電子輸送層用の材料として興味深い物質である。このような電子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、フッ素化オリゴマー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PF8PのC-F結合の選択的結合切断がF1s $\rightarrow$ σ (C-F)*への遷移でおこなっていることが分かった。またこれを利用して軟X線吸収スペクトルの帰属を行うことが出来た。以上の結果は、内殻電子励起による選択的結合切断による放出イオンの励起波長依存性を測定することは、励起状態とくに非占有状態の帰属に有効であることを示している。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, K. OHARA, H. SETOYAMA, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA, K. MASE and N. UENO, "Excited States of Perfluorinated Oligo(p-Phenylene) by Inner-Shell Excitation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 265–269 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, "Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by MEEM and PEEM,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA, M. HARA and N. UENO, “Partial Ion Yield and NEXAFS of 2-(perfluorooctyl)Ethanethiol Self-Assembled Monolayer: Comparison with PTFE Results,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

M. ONOUE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Evidence of Anisotropic Diffusion of Indium Atoms on a Surface of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride/MoS₂ System Observed by Photoelectron Emission Microscopy (PEEM),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1465–L1468 (2003).

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、2点に着目して界面および表面での電子構造を明らかにしていきたい。①興味深い電子状態をもつと考えられる複雑な構造を持つ高分子、生体分子に着目する。②表面および界面での電子状態の2次元分布:微細構造による電子状態の影響。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および電子放射顕微鏡を組み合わせることで、以上の点を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とも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(特にフッ素化フタロシアニンに着目している)を用いて結合切断と深く関連する励起状態の正確な帰属を行い、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。

※)2003年4月1日千葉大学大学院自然科学研究科助教授

高 橋 正 彦 (助教授) *)

A-1) 専門領域：分光学、原子分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 電子運動量分光による電子構造の研究
- b) 電子線コンプトン散乱の立体動力学
- c) 配向分子の光電子角度分布による光イオン化ダイナミクスの研究
- d) X線を用了電子相関の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 波動関数の概念は物質科学から生命科学に亘る広範な自然科学の礎の一つであるが、分光実験で通常測定するものは状態間のエネルギー差であって波動関数そのものではない。こうした波動関数の形を観測する実験的試みの一つに電子運動量分光がある。本分光はコンプトン散乱実験の発展形であり、運動量空間波動関数形を分子軌道毎に分けて観測する。我々は画像観測電子運動量分光装置の開発を行い、これをスルースペース、スルーボンド相互作用の直接的観測、HOMOの波動関数形の決定、軌道の曖昧さの無い帰属など分子科学の幾つかの課題へ応用してきた。例えば、CO分子では、inner valence領域までのpole strength (spectroscopic factor) 分布を実験的に求めた。電子状態理論計算との比較を行い、サテライトバンドに興味深い実験・理論の不一致を見出した。
- b) 分子軌道毎の波動関数形観測というユニークな特質がありながら、電子運動量分光の分子科学への応用は半定量的段階に止まる。その最大の原因は、対象とする気相分子の空間的ランダム配向により、得られる結果が空間平均したものに限定されることにある。この実験的困難を克服するため、三重同時計測装置を開発した。すなわち、電子運動量分光過程で生成する非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの3つの荷電粒子間のベクトル相関の測定から、三次元波動関数形の決定やコンプトン散乱の立体ダイナミクスの解明を試みる。H₂、O₂分子を標的として分子固定系での実験を行った結果、世界に先駆けて運動量分布の異方性を観測することができた。また、こうした配向分子の電子運動量分光実験を化学的に興味深い系に展開するため、レーザーの応用を目的とする新しい装置の開発に着手している。
- c) 光電効果によるイオン化ダイナミクスの研究を、主として物構研グループと共同で行っている。振動構造を分離した配向分子の光電子角度分布の測定など、光イオン化ダイナミクスのより詳細な研究を進めている。
- d) X線の全散乱強度の移行運動量 q 依存性 $\sigma_{ee}(q)$ は、距離 r_{12} だけ離れた電子対の存在確率を表す二体分布関数 $P(r_{12})$ を用いて表され、電子相関を直接反映する重要な物理量である。我々のグループの渡辺昇助手は、エネルギー分散型気体X線散乱法を用いることにより、N₂等の基本的な分子の $\sigma_{ee}(q)$ を高精度で測定し $P(r_{12})$ を求めた。得られた結果とHartree-Fock計算との差をとることで、クーロン孔の実験的観測に成功した。

B-1) 学術論文

M. TAKAHASHI, T. SAITO, J. HIRAKA and Y. UDAGAWA, "The Impact Energy Dependence of Momentum Profiles of Glyoxal and Biacetyl and Comparison with Theory at Their High-Energy Limits," *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 2539–2551 (2003).

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA and Y. UDAGAWA, “(e,2e) Ionization-Excitation of H₂,” *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (7 pages) (2003).

M. TAKAHASHI, T. HATANO, T. EJIMA, Y. KONDO, K. SAITO, M. WATANABE, T. KINUGAWA and J. ELAND, “Polarization Measurements of Laboratory VUV Light: A First Comparison between Multilayer Polarizers and Photoelectron Angular Distributions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **130**, 79–84 (2003).

Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “Electron Momentum Spectroscopy of N₂O,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 113–121 (2003).

L. Q. CHEN, Y. KHAJURIA, X. J. CHEN and K. Z. XU, “Triple Differential Cross-Sections of Ne (2S) in Coplanar to Perpendicular Plane Geometry,” *Eur. Phys. J. D* **26**, 141–146 (2003).

N. SAITO, A. DE FANIS, K. KUBOZUKA, M. MACHIDA, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, I. H. SUZUKI, A. CASSIMI, A. CZASCH, L. SCHMIDT, R. DORNER, K. WANG, B. ZIMMERMANN, V. MCKOY, I. KOYANO and K. UEDA, “Carbon K-Shell Photoelectron Angular Distribution From Fixed-in-Space CO₂ Molecules,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, L25–30 (2003).

K. HOSAKA, J. ADACHI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, “N 1s Photoionization Cross Sections of Nitric Oxide Molecules in the Shape Resonance Region,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 4617–4629 (2003).

J. ADACHI, K. HOSAKA, S. FURUYA, K. SOEJIMA, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, S. K. SEMENOV and N. A. CHEREPKOV, “Shape-Resonance-Enhanced Vibrational Effects in the Angular Distributions of C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001 (4 pages) (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA, T. SAITO and Y. UDAGAWA, “Probing Electron Momentum Densities of Molecular Orbitals Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” in *Electron and Photon Impact Ionization and Related Topics 2002*, L. U. Ancarani, Ed., IOP series **172**, 131–140 (2003).

B-3) 総説、著書

高橋正彦, 「イオンの反跳運動量の高分解能測定」, *分光研究* **52**, 91–93 (2003).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “Simultaneous Ionization-Excitation Processes of He and H₂ Studied by Electron Impact near the Bethe Ridge,” The Twelfth International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, Königstein/Taunus (Germany), July–August 2003.

M. TAKAHASHI, “Probing Electron Momentum Densities in Molecules Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” International Crystallography Meeting (Sagamore XIV Meeting), Broome (Australia), August 2003.

B-7) 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, 企画委員 (1998-).

原子衝突研究協会, 補充委員 (2002-).

学会の組織委員

分子研研究会「光、電子および重粒子衝突ダイナミクスの現状と展望」主催者 (2002).

学会誌編集委員

J. Electron. Spectrosc. 特集号, “Recent Advances and Future Prospects in Electron Spectroscopy,” ゲストエディター (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「Vector correlations among outgoing electrons and fragment ions produced by photon- and electron-impact」, 2003年4月24日.

分子科学若手の会夏の学校第4分科会講師, 「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 2003年8月6日ー10日.

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「電子オービタルを見る:配向分子の電子運動量分光の開発」, 2003年11月27日.

C) 研究活動の課題と展望

種々のprojectileによる原子分子のイオン化に, 光電効果とコンプトン効果が重要な役割を担うことは周知である。しかし, レーザーや放射光を用いた光電効果による研究が電子構造やイオン化ダイナミクスの理解に大きな貢献をしてきたのに対し, コンプトン効果の分子科学への応用は遥かに少ない。これら二つの効果は物理的性質が互いに大きく異なるので, 電子構造の違う側面や異質の散乱立体ダイナミクスを我々に見せてくれるはずである。今後とも, コンプトン散乱をキーワードにして, 分子科学の発展を目指す。

※)2003年4月1日着任

久保園 芳 博 (助手) *)

A-1) 専門領域：構造化学、物性物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属内包フラーレンおよび高次フラーレン固体の構造物性
- b) 高機能のフラーレン薄膜デバイスの開発
- c) フラーレンのナノスケール構造物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまで研究が行われてこなかった金属内包フラーレンや高次フラーレン固体の構造と物性の研究に本格的に取り組んだ。二価金属原子や三価金属原子を内包した $C_{82}(M@C_{82})$ の異性体分離された固体について、結晶構造と電気抵抗率の温度依存性を測定し、三価の金属原子を内包した C_{82} については、狭いバンドギャップを有する半導体で、結晶構造は単純立方構造を取るなどことがわかってきた。なお、二価金属原子を内包したものについては、現在研究が進行中である。また、金属原子を内包していない C_{82} については、溶媒を一切含まない結晶の粉末X線回折から、この結晶が単純立方構造を取ることを決定した。このように、この間の取り組みにより、金属内包フラーレンや高次フラーレンの固体物性研究に着実な一歩を踏み出した。
- b) 金属内包フラーレンや高次フラーレン薄膜を使った電界効果トランジスタ(FET)を作製し、FET動作特性を低温から高温までの広い温度領域で調べた。この研究の目的は、フラーレンを使った新しい機能性デバイスを実現することにある。これまでに金属内包フラーレン薄膜FETとして、 $Dy@C_{82}$ と $Ce@C_{82}$ のFETデバイスを実現し、高次フラーレンについても C_{82} と C_{84} についてFET動作を確認した。これらはすべてnチャンネルノーマリオン型の特性を示した。これらのFET特性は、金属内包フラーレンや高次フラーレンが C_{60} や C_{70} と比べて狭いバンドギャップを有する半導体であることに密接に関連している。
- c) 金属内包フラーレンをシリコン清浄表面上に蒸着して、STMにより積層構造の観察を行った。 $Dy@C_{82}$ は、Siの 7×7 清浄表面の3個のアドアトム上(レストアトム直上)に70%以上の割合で吸着し、強い化学結合を形成することが明らかになった。また、常温でケージの内部構造を観察することに成功した。さらに、 $Dy@C_{60}$ のSTMイメージを取ることに成功した。このSTMイメージは、金属内包 C_{60} がケージ構造をとることを始めて実験的に明らかにしたものである。さらに、エネルギー分解STMによる内包金属原子位置の確認や、詳細な積層構造についての情報を得るための研究を進めている。

B-1) 学術論文

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, K. SHIBATA, T. KANBARA, S. FUJIKI, S. KASHINO, A. FUJIWARA AND S. EMURA, "Crystal Structure and Electronic Transport of $Dy@C_{82}$," *Phys. Rev. B* **67**, 115410 (8 pages) (2003).
T. TAKENOBU, D. H. CHI, S. MARGADONNA, K. PRASSIDES, Y. KUBOZONO, A. N. FITCH, K. KATO and Y. IWASA, "Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Fullerene-Based Ferromagnets, Eu_3C_{70} and Eu_9C_{70} ," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1897–1904 (2003).
D. H. CHI, Y. IWASA, K. UEHARA, T. TAKENOBU, T. ITO, T. MITANI, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, Y. OHISHI, K. KATO and Y. KUBOZONO, "Pressure-Induced Structural Phase Transition in Fullerenes Doped with Rare

Earth Metals,” *Phys. Rev. B* **67** 094101 (9 pages) (2003).

J. KOU, T. MORI, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Molecular- and Atomic-Like Photoionization of C_{60} in the Extreme Ultraviolet,” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 1–6 (2003).

J. B. CLARIDGE, Y. KUBOZONO and M. J. ROSSEINSKY, “A Complex Fulleride Superstructure-Decoupling Cation Vacancy and Anion Orientational Ordering in $Ca_{3+x}C_{60}$ with Maximum Entropy Data Analysis,” *Chem. Mater.* **15**, 1830–1839 (2003).

T. MORI, J. KOU, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Development of a Photoionization Spectrometer for Accurate Ion Yield Measurements from Gaseous Fullerenes,” *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3769–3773 (2003).

K. SHIBATA, Y. RIKIISHI, T. HOSOKAWA, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URUGA, A. FUJIWARA, H. KITAGAWA, T. TAKANO and Y. IWASA, “Structural and Electronic Properties of $Ce@C_{82}$,” *Phys. Rev. B* **68**, 094104 (7 pages) (2003).

T. KANBARA, K. SHIBATA, S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URISU, M. SAKAI, A. FUJIWARA, R. KUMASHIRO and K. TANIGAKI, “N-Channel Field Effect Transistors with Fullerene Thin Films and Their Application to a Logic Gate Circuit,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).

B-4) 招待講演

久保園芳博, 「STMによる金属内包フラーレンの電子密度マッピング」, 東北大学金属材料研究所研究会 ナノカーボン材料の物性とエレクトロニクス, 東北大学金属材料研究所, 仙台市, 2003年11月.

Y. KUBOZONO, “Physical properties of metallofullerenes in solid, thin film and nanometer scale,” 203rd ECS Symposium (Solid-State Physics), Paris (France), April–May 2003.

久保園芳博, 「放射光による炭素クラスター物質の構造物性研究」, 兵庫県大型放射光施設産学官研究会 第三回無機系材料分科会講演会, 兵庫県立工業技術センター, 神戸市, 2003年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会の役員、委員

日本物理学会領域7世話人.

科学研究費の研究代表者、班長等

文部省科学研究費補助金 基盤研究 (B) (2) 代表者 (2003-2004).

B-8) 他大学での講義、客員

筑波大学TARA研究センター, 客員研究員 (2002.1-).

C) 研究活動の課題と展望

固体・薄膜・ナノの各階層において、フラーレンを始めとする炭素クラスターの機能性を引き出すための研究を進めている。とくに、フラーレンをベースにして、新しい物理現象をひっぱりだすための研究を進めたいと考えている。その過程で実用にも耐えうる、面白い物質を出せたらよいと考えている。

※)2003年4月1日岡山大学理学部助教授

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。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箔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。この場合, 入射電子を非常に小さな角度で入射すると, 多層箔の箔間でX線が全反射し, 外部に取り出すことができるため, 従来のバルクターゲットを用い多場合よりも多くのX線を取りだせる可能性があることがわかった。
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽を効果的に行うため, 小型電子蓄積リングから発生する放射線量(実効線量)を簡単に計算するための簡易式の提案を行った。
- c) 電子エネルギー 1 GeV 程度, 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の検討を行っている。

C) 研究活動の課題と展望

放射光源を小型化する方法として, 次の2つの方法を研究している。①高周波フォトカソードからの高密度, 低エミッタンス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, ②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, ①においては, 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, センウムテルライドをカソードとして使用し, 高周波を印加して量子効率, 寿命等の測定を行う準備を進めている。また, 100 MeV程度の電子ビームを金属多層箔ターゲットに極浅い角度で入射した場合に発生するX線の実用性を理論的に検討している。これは, 箔内部で発生したX線を箔表面で全反射させることによって, 金属内部で吸収されことなく外部に取りだすことを狙ったものである。X線の発生過程として制動放射および、トランジション放射を仮定して, X線の発生量および, 金属表面での反射率の計算を行っている。現在, 実験的な検証を行うため金属多層箔の作製を検討している。

②においては, 硬X線を利用するための小型放射光施設として, 電子エネルギー 1 GeV 程度の蓄積リングへ超伝導ウィグ

ラーを挿入した場合のビーム安定性等を検討しているが、小型でありながら十分な強度の硬X線を得るために、蓄積リングのデザインの検討も行っている。また、小型放射光施設においては、限られたスペースに、ユーザーの利便性を損なわない効果的な放射線遮蔽を行う必要があるが、実効線量を計算するための簡易式を作成したので、これを用いることで様々な形状の遮蔽体の効果を簡単に見積もることが可能となった。

＊)2003年4月1日名古屋大学大学院工学研究科助手

解 良 聡 (助手) *

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 有機・無機界面の膜構造と電子状態
- b) 軟X線, メタステーブル原子をプローブとした表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光電子分光法を用いた電子構造の評価は一般的に広く行われているが, 有機・無機界面においてはその複雑さから, いまだ体系的に捉える段階には至っていない。本研究では π 共役系巨大有機分子薄膜の価電子帯電子構造およびその膜構造との関連を種々の手法(ARUPS, MAES, HREELS, LEED, MEEM, PEEM)により多角的に評価を行い, 有機界面における諸問題を理解すべく実験を進めている。一例として典型的な有機半導体PTCDAの高配向積層膜を作成し, 放射光励起ARUPSによる精密測定を行うことで, 弱い π - π 分子間相互作用に基づく非常に小さなエネルギーバンド分散の存在を見出した。これによりホール有効質量, 移動度等, 種々の物性値を見積もった。また有機薄膜におけるキャリアドーピングの効果を調べるため, PTCDA薄膜とインジウム原子の接触界面を作成した。両者の反応による新規分子の生成とインジウムからの電荷移動による励起子エネルギーの変化, および配向薄膜の構造変化をHREELS, LEEDにより観測した。また構造障害物の存在する基板表面における分子薄膜の成長過程について, CuPc分子の成長を光電子放射顕微鏡(MEEM, PEEM)によってダイレクトに追跡した。シリコン酸化膜構造パターン上のエッジ部における分子配向の異方性を検知することに成功した。
- b) デバイスにおけるキャリア伝導機構を理解するうえで, 物質の励起状態に関する知見は重要な意味を持つ。軟X線を用いた内殻電子励起による吸収端微細構造(NEXAFS)は非占有準位に関する多くの情報を含んでいる。さらに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切断することができるといった興味深い現象を示す。このような選択的結合切断と分子の励起状態は深く関連しており, 新たな分子加工技術(分子メス)と共に励起状態の帰属評価法としての効果も期待される。一方, メタステーブル原子を試料表面へ照射すると, 膜表面最上層のみから選択的に電子が放出され, 最表面電子分光法(MAES)として機能する。このとき照射原子線密度の増加によって, 有機薄膜最表面における局所的な結合切断が観測される。本研究ではフッ素化アルカンチオール自己組織化膜を作成し, 軟X線照射時のtime-of-flight法によるイオン質量スペクトルを測定した。軟X線照射と共に放出されたイオン種および収量の励起波長依存性から, 分子の結合切断と励起状態の関係を調べた。これにより表面近傍からの選択的なフッ素イオン放出が生じていることが明らかとなった。またメタステーブル原子による最表面選択結合切断をいくつかの有機薄膜において検知した。このように通常, 物性の評価手法として用いられている各手法であるが, 新たな薄膜表面加工技術としての応用化の側面も期待できる。

B-1) 学術論文

H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, D. YOSHIMURA, K. SEKI and N. UENO, "Intemolecular Energy-Band Dispersion in PTCDA Multilayers," *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (4 pages) (2003).

T. NAKAMURA, K. IWASAWA, S. KERA, Y. AZUMA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-Energy Molecular Exciton in Indium/Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride System Observed by Electronic Energy Loss Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 515–519 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by Metastable Electron Emission Microscopy and Photoelectron Emission Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, “Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA M. HARA and N. UENO, “Low-Energy Electron Transmission through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

B-3) 総説、著書

解良 聡、上野信雄, 「有機薄膜界面の電子状態：現状と課題」, *応用物理* **72**, 1260–1267 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の膜構造および電子状態の研究は、高機能有機デバイスの開発という応用化の側面のみならず、有機系における表面・界面特有の現象を調べるという基礎学術的な面からも多くの興味深いテーマが残されており、まだまだあらゆる観点での実験データの蓄積が不可欠である。特に当面は、有機系における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の起源に関して明らかにすることが課題となる。これによりこの分野における分子間相互作用や界面での分子・基板間相互作用といった曖昧な用語を物理的に解釈できる日が訪れることと期待している。本研究において以後具体的には、高度に配向した巨大有機分子系の薄膜を作成し、電子状態の高エネルギー分解能、高角度分解能測定を行い、エネルギーバンド分散や吸着状態の違いによる電子状態の微細変化を観測する。また基底状態・励起状態における励起子、振動子カップリング等の由来を明らかにし相互作用に関する知見を得ることを目的として実験を行う。

＊)2003年4月1日着任

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) 3次元形態的キラリティーの磁気誘導
- b) 固液界面反応の強磁場効果
- c) 磁気泳動によるイオン分離
- d) 分子集合体の磁気配向
- e) 光化学反応の強磁場効果
- f) 磁場による擬似微小重力場による結晶の高品位化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ケイ酸ナトリウム水溶液に重金属塩の結晶をいれると、ケイ酸金属の半透膜チューブが成長する。ケイ酸亜鉛半透膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導に昨年世界で初めて成功した。すなわち磁場により右巻きまたは左巻き螺旋の半透膜チューブを選択的につくることを示した。この磁場効果は、水溶液中のイオンに対するローレンツ力が原因と推定される。今年度は、この新規現象が一般性のある現象かどうか、またメカニズムの詳細について解明するため、他の反磁性・常磁性金属塩結晶についての研究を行った。その結果反磁性のケイ酸マグネシウム膜や常磁性のケイ酸銅膜チューブの場合もケイ酸亜鉛の場合と同様に右巻き・左巻きのチューブを磁場で誘導することができた。3次元形態的キラリティーの磁気誘導は一般的な現象であることがわかった。また、常磁性金属塩を用いた場合、磁気力により膜の成長速度が大きく左右され、螺旋成長にむしろ不都合で磁気力はキラリティー誘導に関与しないことが明らかになった。メカニズムについてはさらに検討中である。
- b) 硝酸銀水溶液と金属銅や金属亜鉛の反応により銀樹が生成する。この銀樹に対する垂直磁場の効果を検討した。その結果、自然対流を磁気力により制御できること、形状磁気異方性により銀樹が配向することなどが分かった。また、銀樹が成長する際ローレンツ力により銀樹付近の溶液が対流することが、磁場中のその場観察により証明された。
- c) 2種類の常磁性や反磁性金属イオンを含む水溶液を水で湿らせたシリカゲル上にスポット勾配磁場中に置き、2種類のイオンを磁気力により分離する研究を行っている。現在、 Co^{2+} と Fe^{3+} の分離、 Cr^{3+} と Al^{3+} の磁気分離に成功している。また、シリカゲルに対するイオンの吸着能が分離に大きな影響を与えることなどが明らかとなった。
- d) カーボンナノチューブの磁気配向の温度依存性を詳細に検討した。その結果、温度を上昇させるとナノチューブの反磁性磁化率の異方性が増大することが分かった。一方、カーボンファイバーでは、その反磁性磁化率の異方性は温度とともに減少することが分かっており、なぜナノチューブの異方性が温度とともに増大するかその理由は不明である。
- e) 酸化チタン光触媒反応によるメタノール分解反応に対する磁場効果を研究している。4 Tまでの磁場の印加により生成する水素気体の収量が減少し、ラジカル対機構の Δg 機構により説明される。さらに強い垂直磁場を印加したところ収量は徐々に減少したが、10 T, 1500 T²/m付近の磁場で一時的な収量の増大が見られた。この磁場は水が磁気

浮上する磁場強度であり,強い磁気力の影響が光触媒反応に何らかの影響を与えたものと推定される。

- f) 磁気力による擬似微小重力場によりリゾチーム蛋白の結晶を作成し,結晶の高品位化が可能かどうか検討中である。
作成した結晶のX線構造解析を行い R_{merge} とB因子により結晶の品位を評価したところわずかながら高品位な結晶が得られており,現在その再現性を検討中である。

B-1) 学術論文

Y. TANIMOTO, S. IZUMI, K. FURUTA, T. SUZUKI, Y. FUJIWARA, M. FUJIWARA, T. HIRATA and S. YAMADA, “Effects of High Magnetic Field on *Euglena gracilis*,” *Int. J. Appl. Electromag. Mechanics* **14**, 311–316 (2001/2002).

M. G. SUNG, K. SASSA, H. OGAWA, Y. TANIMOTO and S. ASAI, “Strengthening of Carbon Fibers by Imposition of a High Magnetic Field in a Carbonization Process,” *Mater. Trans.* **43**, 2087–2091 (2002).

R. B. MORGUNOV, S. Z. SHMURAK, A. A. BASKAKOV and Y. TANIMOTO, “Magnetosensitive Defects Generated During Plastic Straining of NaCl:Eu Crystals,” *J. Exp. Theor. Phys.* **97**, 754–762 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Y. TANIMOTO, R. YAMAGUCHI, Y. KANAZAWA and M. FUJIWARA, “Magnetic Orientation of *Lysozyme* Crystals,” *RIKEN Review* **44**, 162–163 (2002).

M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “Magnetic Orientation of Carbon Nanotubes at Temperatures of 231 and 314 K,” *RIKEN Review* **44**, 164 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMOTO and Y. FUJIWARA, “Effects of High Magnetic Fields on Photochemical Reactions,” in *Handbook of Photochemistry and Photobiology 1*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch; California, pp.413–446 (2003).

B-4) 招待講演

谷本能文,「磁場による化学反応制御」,日本化学会関東支部講演会「特殊環境場での反応」,東京,2003年6月.

谷本能文,「スピン化学と反応の磁場効果」,第5回分子ダイナミック分光ワークショップ「複雑系のリズム現象とスピン科学」,浜松,2003年7月.

I. UECHI, A. KATSUKI, L. DUNIN-BARKOVSKIY and Y. TANIMOTO, “Magnetic chirality induction in zinc silicate membrane tube morphology,” 8th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, Chapel Hill, North Carolina, September 2003.

谷本能文、上地一郎、北村周、藤原好恒,「ケイ酸銅膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導」,第7回新磁気科学シンポジウム,つくば,2003年11月.

Y. TANIMOTO, “Magneto-Science—Chemistry in a High Magnetic Field,” Singapore International Chemical Conference III: Frontiers in Physical and Analytical Chemistry, Singapore, December 2003.

谷本能文,「3次元形態的キラリティーの磁気誘導」,特定領域研究「強磁場新機能の開発」第一回公開シンポジウム「強磁場でなにができるか」,東京,2003年12月.

B-6) 受賞、表彰

谷本能文, 平成元年度日本薬学会奨励賞 (1989).

谷本能文, 平成9年度日本化学会学術賞 (1998).

B-7) 学会および社会活動

学協会役員、委員

電気学会生体内物質・機能に対する磁場効果調査専門委員会委員 (2002-2003).

新磁気科学研究会委員 (2002-).

学会の組織委員

International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena国際組織委員 (2001-).

光化学討論会2003プログラム委員 (2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2002-2003).

新エネルギー・産業技術総合開発機構「産業技術研究助成」事前書面審査委員 (2002).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「強磁場新機能の開発」班長 (2003-).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 「分子光化学」, 2002年7月.

広島大学大学院理学研究科, 「磁気科学(2)」, 2003年7月.

広島大学理学部, 「分子光化学」, 2003年11月-12月.

C) 研究活動の課題と展望

3次元形態的キラリティーの磁気誘導のメカニズムの詳細な解明を行うとともに, このメカニズムによる結晶の高品位化への道の可能性を探る。3次元形態的キラリティーの磁気誘導のマイクロサイズ・ナノサイズへのスケールダウンを行い, 磁場によるキラルな分子の創製にチャレンジしたい。また, 磁場による擬似微小重力場の特性を詳細に検討しこの新規物理環境場の化学反応・物理変化への影響を解明したい。

石 田 俊 正 (助教授)

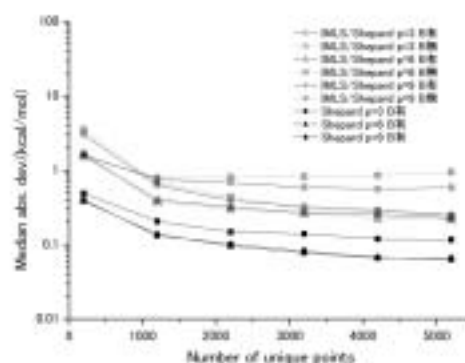
A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- ab initio 計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- 多環芳香族分子を触媒とする、星間空間での水素分子問題の解明
- 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

- 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。この系に対するOchoa de AspuruとClaryによる解析ポテンシャルを用いて、IMLS/Shepard法の誤差を検討した。図に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差(メジアン値からの偏差の絶対値)の変化を示す。パラメータ p は重み関数の広がり具合を表し、大きいほど広がりが小さくなっている。図から0.5 kcal/mol以下の誤差が達成可能であることがわかる。IMLS/Shepard法の



結果を見ると、この系では、 p の値にかかわらず、Bayesian解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $O+H_2$ 系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $O+H_2$ 系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いがBayesian解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ p について見ると、 $p=3, 6, 9$ のうちでは、 $p=6$ の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考えられる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くの点のみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合ではShepard法の精度がよい。ただし、Shepard法では、内挿点における2次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$ 倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard法の方が優れていると考えられる。(Northwestern大学 Schatz 教授との共同研究)

また、 $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$ およびその逆反応について、ab initio法と組み合わせて精度のよいポテンシャル面を生成した。[15s8p5d3f/7s3p2d]基底を用いたab initio計算を行い、7,000点についてエネルギーを評価し、3,400点を用いてポテンシャル面を構築した。反応前の分子の分光定数をよく再現することがわかった。そのポテンシャル面を用いて反応断面積を計算した。(KAIST Lee教授との共同研究)

- 水素分子の量が、単純な水素原子同士の反応速度では説明できないという、いわゆる水素分子問題とその関連反応について共同研究を行っている。具体的には、アントラセン、ピレンのような、現実には宇宙に存在すると考えられる大きな多環式芳香族炭化水素(PAH)を用いたab initio計算が可能となってきたので、このようなPAHやその他の多原子星間分子の分子イオン(陽イオン)を触媒とする水素分子や代表的な星間分子の生成過程を計算化学的に探索する。DFT, MP2, CCSD, CCSD(T)を用いての電子相関を考慮した分子軌道計算を行っている。 H_2 や星間分子は2段

階の素反応で生成すると想定した。すなわち、①PAH陽イオンに水素原子が付加する、②第1段階で生じたモノヒドロPAH陽イオン(arenium ion)から、もう1個の水素原子が水素を引き抜き、水素分子を生じるとした。分子の周辺の水素原子と結合した炭素原子を介する反応・水素原子と結合していない炭素原子を介する同様の反応経路の両方の探索を行った。また、星間分子生成の際には、第2段階でメチルラジカルやエチニルラジカルが水素を引き抜くことを想定した。これらの反応はいずれも活性化エネルギーが小さく、その大小が遷移状態での電子相関の評価の仕方に大きく影響することがわかった。(静岡大学の相原教授との共同研究)

- c) 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。今年では着色過程を調べるため、電荷移動モデルをW原子4個までを含むクラスターモデルを使ってTDDFT計算をして、電圧印加による着色を再現する結果を得た。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, M. MURAKAMI, G. WATANABE, H. YOSHIKAWA and S. NISHIKIORI, “Theoretical Study on Photoinduced Color Change and Charge Transfer of Methylviologen,” *Internet Electronic J. Mol. Design* **2**, 14–23 (2003).

T. ISHIDA and G. C. SCHATZ, “A Local Interpolation Scheme Using No Derivatives in Potential Sampling: Application to $O(^1D) + H_2$ System,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1077–1086 (2003).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, “Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1378–1382 (2003).

K. H. KIM, Y. S. LEE, G. -H. JEUNG and T. ISHIDA, “Potential Energy Surface Generation Using Ab Initio Calculations and IMLS/Shepard Interpolation for the $LiH + H \rightleftharpoons Li + H_2$ Reactions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4689–4694 (2003).

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI and T. ISHIDA, “Crystal Structure and Spectroscopic Properties of the CT Complex of Methyl Viologen Dication and *o*-Dimethoxybenzene Included in a Polycyano-Polycadmate Host, and Theoretical Study on Its Red Shifted CT Absorption,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 9261–9267 (2003).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Efficient generation of potential energy surfaces using a local interpolation scheme,” Stereo Dynamics and Time-Space Control of Chemical Reactions, Satellite Meetings for the 19th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, Sendai, June 2003. (「立体反応ダイナミクスと化学反応の時空制御」, 第19回化学反応討論会サテライト研究会, 仙台, 2003年6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。水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について、MP2計算を行うと、総じてB3LYP法よりも活性化エネルギーが大きく見積もられる。最近Turecekらが、電子相関の過大評価と過小評価を相殺しあうB3-MP2法を提唱しているが、その方法による解析も進めている。

エレクトロクロミズムについては、電荷注入が逆方向に起こるニッケル錯体についても今後進めたい。また、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。

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、次世代の材料にはナノスケール・分子スケールの高い集積度だけでなく、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。我々は蛋白質「チューブリン」を利用したナノデバイスの構築を通して、そうした次世代材料の設計指針を検討した(投稿準備中)。また、研究をさらに進め、ナノデバイスに自己形成能や自己修復能を付与するための設計指針を検討している。分子を並べる新しい方法論についても開発中である。
- 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・結合する機能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、そのような光機能分子を合成した。本来は非水溶性のクロロフィル類縁体に水溶性と正電荷を付与することができ、クロロフィルの水中での物性を知ることができた。このクロロフィル類縁体と蛋白質やDNAとの相互作用についても検討した(投稿準備中)。
- 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。昨年我々は、この「表面」と「裏面」ではわずかながら性質が異なることを初めて明らかにした。本研究ではそうした微少な偏りが一つの分子の中に生ずるメカニズムを、クロロフィルの構造の分子モデル計算によって明らかにした(投稿準備中)。

B-3) 総説、著書

大庭 亨、民秋 均、「裏表のない『裏表』の話～平面分子の非平面性とキラリティ～」, 化学 58, 12-18 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

岡崎高校スーパーサイエンス部支援.

C) 研究活動の課題と展望

A-3)-a)について：自己修復するナノデバイスを構築するために散逸過程の応用を検討しているが、素子間のコミュニケーションの効率向上が目下の最大の課題である。今後はこの課題の克服のために、A-3-b)で開発したような分子認識の応用を図ると同時に、システム全体のあり方についても再検討を行うつもりである。また、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についても継続して検討していく予定である。

A-3)-b)について：これまでのクロロフィル類の応用では光機能と会合特性を組み合わせたところに新しい機能が見出され

てきたが、クロロフィルに水溶性と電荷を付与できたことで応用範囲がさらに広がったと考えている。蛋白質やDNAと複合化した人工生体機能素子のほか、イオン強度やpHで粒径を制御できる色素ナノ粒子などとして具体的応用を目指したい。A-3)-c)について：「表裏」の一方の面が選ばれやすいという事実は、色素の蛋白質への固定化が自己集合によって行われることを強く示唆している。したがって、光合成アンテナや反応中心は分子レベル、超分子レベル、超分子複合体レベルのいずれの階層でも動的な複合化集積システム(離合集散型システム)になっていると言える。今後は、離合集散型システムでありながら高い効率を実現できる巧妙な分子設計・超分子設計・システム設計のエッセンスを、現実の光合成系の中から「抽出」していきたい。

装置開発室

渡 辺 三千雄（助教授）

A-1) 専門領域：装置開発

A-2) 研究課題：

a) 摩擦・摩耗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) ①各種固体潤滑膜の性能評価。②各種焼成潤滑膜について、配合、混合、塗布、焼付け条件を検討し、それらの摩擦特性を評価した。

B-1) 学術論文

渡辺三千雄, 「金属スクラップの再利用——省資源・省エネルギーに向けて——」, 金属 **173**, 65–68 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

コスト／パフォーマンスに優れた固体潤滑膜の探索。

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) 内殻励起分子の光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
- c) 分子の二価イオン状態の分光的研究
- d) 正・負イオン二次元同時計測装置の開発

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、先ず吸収スペクトルの正しい理解が不可欠である。90～900 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成し、内殻励起領域での振動分光を実現する事を目指して、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、SO₂及びNO₂分子の窒素、酸素の1s励起領域、更にCl₂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) 内殻励起しきい値近傍における多電子効果、特に多重励起状態の電子構造と崩壊過程を調べることを目的として、二原子分子の内殻励起領域におけるEUV発光(又は高励起中性解離種)の生成効率スペクトルの観測を試みた。どの分子についても、XPSで決定された内殻電離しきいエネルギー位置において信号強度の増大が観測された。この構造の起源を探るため、EUV発光分光器の開発に着手し現在立ち上げ作業を進めている。
- 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。直接二重イオン化が起こる光エネルギー領域において、しきい電子を二つ同時に計測すれば、二価イオン状態を正確に規定することが出来る。内殻電離に後続するオージェ過程の終状態は、価電子に二正孔を持つ二価イオン状態であり、通常、直接二重イオン化で生じる電子状態と同じであると考えられる。しかし、内殻電子の局在性を反映した特異な価電子二正孔状態が存在すれば、その電子状態特有の解離ダイナミクスを示す可能性がある。分子の二価イオン状態と解離ダイナミクスを研究するための新しい同時計測装置の開発を開始した。
- d) 放射光による内殻励起分子の研究では、従来、電子及び正イオンが主たる観測対象であった。しかし、近年の放射光源の高輝度化に伴い、軟X線発光や負イオンなどマイナープロダクトを絡めた同時計測実験により、内殻励起しきい値近傍で顕著な多電子効果を多面的に捕らえる試みがなされるようになってきた。我々は、内殻電子の連続状態中に埋もれた多電子励起状態の崩壊過程を探索するため、正・負イオンの二次元同時計測装置の開発に着手している。

B-1) 学術論文

K. TAKAHASHI, T. NAKAYAMA, Y. MATSUMI, S. SOLOMON, T. GEJO, E. SHIGEMASA and T. J. WALLINGTON, “Atmospheric Lifetime of SF₅CF₃,” *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1–4 (2002).

T. GEJO, Y. TAKATA, T. HATSUI, M. NAGASONO, H. OJI, N. KOSUGI and E. SHIGEMASA, “Angle-Resolved Photoion Spectroscopy of NO₂ and SO₂,” *Chem. Phys.* **289**, 15–29 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL and K. ITO, “Fragment Emission Anisotropy on Dissociative Photoionization of O₂ Investigated by Angle-Resolved Two-Dimensional Photoion Yield Measurement,” *J. Phys. B* **36**, 1423–1432 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL, K. ITO, R. HIRAYAMA, N. YAMAMOTO and E. MIYOSHI, “Inner-Valence States of O₂⁺ and Dissociation Dynamics Studied by Threshold Photoelectron Spectroscopy and a Configuration Interaction Calculation,” *J. Chem. Phys.* **119**, 7693–7700 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, R. I. HALL, J. G. LAMBOURNE, F. PENENT and J. H. D. ELAND, “Competition between Autoionization and Dissociation in the [O₂⁺(B²Σ_g⁻)]*nl* and [O₂⁺(c⁴Σ_u⁻)]*nl* Rydberg States Investigated by Photon Induced Dissociation to Neutral Fragments,” *J. Phys. B* **36**, 4311–4326 (2003).

Y. HIKOSAKA and J. H. D. ELAND, “Photoionization into the Dissociation Continuum of H₂⁺(X²Σ_g⁺) Studied by Velocity Imaging Photoionization Coincidence Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 77–86 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, F. PENENT, J. H. D. ELAND and R. I. HALL, “The Formation of Fluorescent and Metastable Fragments by Photoexcitation of Some Diatomic Molecules in the Vacuum Ultraviolet Region,” *J. Phys. B* **37**, 283–293 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第14回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム組織委員 (1999-2001).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (2001.10-).

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年度末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、更には負イオン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。また、内殻電子のイオン化に後続するオージェ崩壊の終状態である二価イオン状態の分光と反応動力学についても引き続き研究を行う。二価イオンの解離についての従来の議論は、単純に内殻電子の局在性とサイト選択性の相関に終始することが多かった。しかし実際には、関与する二価イオンの電子状態とそのポテンシャルエネルギー曲面の形状において個々の解離ダイナミクスは決定される。価電子の直接二重イオン化状態の解離と内殻電離後のイオン性解離を詳細に比較・検討すれば、二価

イオン状態の生成過程の違いが解離ダイナミクスに及ぼす影響を直接調べることが出来る。これにより、初めて内殻イオン化後のイオン性解離の本質的理解が得られるものと考えている。2003年度後半から関連する装置の開発を開始し、2004年度前半から順次テスト実験を開始する予定である。

加 藤 政 博 (助教授)

A-1) 専門領域：加速器科学、放射光科学、ビーム物理学

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法の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) かねてより提案していたUVSORの高度化計画は2002年度に予算化された。高度化に必要な加速器装置類の製作は予定通り2003年3月末までに完了し、4月より加速器の改造を開始した。改造作業は順調に進み予定通り3ヶ月で完了した。7月より試運転を開始、7月14日にビーム蓄積に成功した。高度化されたUVSOR(UVSOR-II)は以前の2倍に相当する計6台までのアンジュレータが設置可能となり、同時に、ビームのエミッタンス(空間広がりと角度広がり)の積)も以前の約1/6となった。これにより最新の第3世代光源と競争可能な高輝度放射光を多くのビームラインに供給できるようになった。
- b) 従来のUVSORでは偏向電磁石からのシンクロトロン放射の利用が中心であったが、UVSOR-IIでは高輝度のアンジュレータが光源の主力となる。光源リングの高度化の一環として、老朽化したアンジュレータ1台と超伝導ウィングラ1台を撤去し2台の真空封止型アンジュレータを導入した。これらは旧来のアンジュレータでは困難であった100 eVを超えるエネルギー領域の高輝度放射光を生成することが可能である。アンジュレータの制御系も新たに構築し、これまでUVSORでは実現されていなかった、利用側からの放射光エネルギーの随時変更が可能となる。現在、立ち上げ調整の最終段階に入っている。
- c) 2000年以降、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が、その結果、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。自由電子レーザー光とシンクロトロン放射光を組み合わせた原子・分子の二重励起実験にも成功した。光源リングが高度化され電子ビームが高品位化されたことで、より短波長域での発振が狙えるようになった。12月には可視域であるがUVSOR-IIとなって初めてのレーザー発振に成功した。
- d) レーザーと電子ビームを相互作用させることで電子パンチの一部に1ピコ秒程度あるいはそれ以下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。このような手法で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きた。現在予備的な実験を行うための準備を進めている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and H. HAMA, "Q-Switching Operation of UVSOR-FEL," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **507**, 289–293 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

加速器科学研究発表会世話人 (2001-).

加速器学会設立準備委員会委員 (2003-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-2002).

その他の委員

日中拠点大学交流事業(加速器科学分野)国内運営委員会委員 (2000-).

佐賀県シンクロtron光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001-).

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

B-8) 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加速器群は予定通りのスケジュールで高度化改造され, 2003年7月から高度化された光源リングUVSOR-IIの運転を開始し, 9月より利用実験も再開した。既にマシンスタディの段階では目標とした運転条件でのビーム入射・蓄積が問題なく行えることを確認しており, 現在, ビーム性能の測定を進めているところである。当面の課題は, 電子ビームの高輝度化によって引き起こされるTouschek効果(ビーム内の電子同士の散乱により電子が失われる現象)の抑制である。これに対処するために, 2005年春に高周波加速系の更新を行う予定であり, 現在設計を進めている。更新によりビーム寿命は現在の数倍に改善される見込みである。

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。またこの波長域での利用実験も推進していく。具体的には円偏光レーザー光の生体物質への照射実験, 放射光との同期性を利用した原子分子の二重励起実験を予定している。

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, 基礎実験を2004年初頭に実施する予定である。

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) 有機伝導体の電子状態の磁気光学的研究
- b) 角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究
- c) 多重極限環境下赤外分光による強相関伝導系の電子状態の研究
- 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) 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 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]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。今年度は, 基底状態における超伝導と反強磁性絶縁体との相分離を空間分解した赤外磁気光学で調べ, 超伝導ドメインの大きさが数10 μm であることがわかった。
- b) 角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究: 強相関電子系と呼ばれる物質群は, その系におけるフェルミ準位近傍の伝導電子間の異方的相互作用を介して, 超伝導・磁性に代表される様々な異常物性(機能)を示す系として知られている。この系における機能の起源を明らかにするために, 角度分解光電子分光を用いたフェルミ面の直接決定を行い, 共鳴光電子分光や光学スペクトルと併せて総合的な研究を行っている。たとえば, 典型的少数キャリア系であり, 非常に複雑な磁気相転移を示すCeSbにおける角度分解光電子分光を行い, 常一反強磁性相転移に伴って, バンド構造及びフェルミ面が大きく変化する様子を直接観測する事に成功した。観測された変化は, これまで予測されていたモデルでは説明されず, CeSbの磁気相転移を理解する上で, Sb 5p-Ce 5d電子間の混成相互作用が重要な役割をはたしている事が明らかになった。また, 新規機能性物質として注目されている低次元有機導体系についても, 研究範囲を拡大する事で, 機能と電子状態の関わりについて総合的な理解を得る事ができると期待される。
- c) 多重極限環境下赤外分光による強相関伝導系の電子状態の研究: 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。この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, 低温・強磁場・高圧を同時に実現した多重極限環境下の赤外分光研究を開始した。たとえば, CeSbでは, 高圧下での磁気・温度相図に対応する電子状態の情報が得られている。
- 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, 装置が立ち上がり研究がスタートした。このビームラインでは, 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て, 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現在開発中である。ただし, 光電子分析器の性能が高い一方で分光器の分解能が1世代前であり, 早急な更新が必要になっている。そこで, 新規直入射分光器のデザインを固めつつある。一方, テラヘルツ顕微鏡は, ビームラインの更新が進行中であり, 2004年

度当初に新規ビームラインが立ち上がる。このビームラインでは、ストレージリングからの赤外放射光としては世界最高強度になる予定である。この光を使って、テラヘルツ顕微分光を発展させる。

B-1) 学術論文

K. G. NATH, Y. UFUKTEPE, S. KIMURA, Y. HARUYAMA, T. KINOSHITA, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, H. OGASAWARA and A. KOTANI, “Photoemission Study of Mixed-Valent Tm-Monochalcogenides: Evidence of Electron-Correlation Effect in Different Tm-Core Levels,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1792–1799 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, T. NISHI, T. TAKAHASHI, T. HIRONO, Y. IKEMOTO, T. MORIWAKI and H. KIMURA, “Infrared Spectroscopy under Extreme Conditions,” *Physica B* **329-333**, 162–1626 (2003).

S. KIMURA, H. IWATA, K. KANAI, S. SHIN, G. SCHMERBER, J. P. KAPPLER and J. C. PARLEBAS, “Collapse of Kondo Lattice in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$ ($x = 0, 0.03$),” *Acta Physica Polonica B* **34**, 975–978 (2003).

J. SICHELSCHEIDT, V. VOEVODIN, S. PASCHEN, W. CARRILLO-CABRERA, YU. GRIN, F. STEGLICH and S. KIMURA, “Optical Reflectivity of the Clathrate Compound $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$,” *Acta Physica Polonica B* **34**, 613–616 (2003).

T. ITO, P. A. RAYJADA, N. KANAKURA, Y. TAKATA, T. YOKOYA, A. CHAINANI, S. SHIN, M. NOHARA and H. TAKAGI, “Soft X-Ray Energy-Dependent Angle-Resolved Photoemission Study of CeIrIn_5 ,” *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2149–S2152 (2003).

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “Optical conductivity of the non-Fermi-liquid compound YbRh_2Si_2 and recent topics,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), July 2003.

S. KIMURA, “Infrared Magnetic Circular Dichroism on Strongly Correlated Electron Systems,” The 28th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Otsu (Japan), September 2003.

T. ITO, “Electronic structure of low-dimensional organic conductors studied by photoemission spectroscopy,” The 2nd Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA II), Shonan Village Center, Kanagawa (Japan), October 2003.

木村真一, 「UVSOR高度化の現状と固体物性研究」, 物性研短期研究会「高輝度放射光による物質科学」, 東大物性研究所, 2003年11月.

木村真一, 「有機超伝導体の赤外磁気光学イメージングと相分離」, 理研シンポジウム「モレキュラー・アンサンブル2003」, 理化学研究所, 2003年12月.

B-6) 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-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会渉外幹事 (2003-2004).

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, 2003).

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 (1999-2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

(財)高輝度光科学研究センター SPring-8 研究課題審査専門委員.

(財)高輝度光科学研究センター SPring-8 ナノテク課題審査委員.

B-8) 他大学での講義、客員

神戸大学理学部, 「電磁力学」, 2003年4月-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-.

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2003年4月-.(伊藤助手)

(財)理化学研究所播磨研究所, 非常勤連携研究員, 2003年4月-.(伊藤助手)

C) 研究活動の課題と展望

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)のフェルミオロジー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。

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) 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
- d) 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。今年度は特に、分子の振動状態間コヒーレンスの消失の動力学について解析を開始した。
- 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、不純物を含む溶液系への展開を進めてきている。
- c) 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ことができるが、これまでにポリアラニン、ポリグルタミン酸の 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。
- d) 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。

- e) 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、超臨界水などは安全で効率のよい化学反応溶媒としても興味を集めている。この超臨界流体の示す構造と動力学について大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、流体中に生成されるクラスターの構造と動力学について詳細な検討を行ってきている。そこでは、流体系においても液滴モデルがよく成り立つことやクラスターのフラクタル性、パーコレーション等について実証的に検証してきた。特にクラスターの生成消滅の動力学については、従来のイジングモデル等ではほとんど議論することのできなかったところであるが、本研究における一連のシミュレーションによりその特徴を明らかにすることができた。一方で、溶解度に大きな関係を持つ水の誘電率についても、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

T. MIKAMI and S. OKAZAKI, “An Analysis of Molecular Origin of Vibrational Energy Transfer from Solute to Solvent Based upon Path Integral Influence Functional Theory,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4790–4797 (2003).

B-3) 総説、著書

岡崎 進, 「シミュレーション化学」, 化学便覧応用化学編, 丸善, 515–517 (2003).

岡崎 進, 「ナノ力学の分子動力学シミュレーション」, 「バイオ高分子のナノ力学理論」, 原子分子のナノ力学, 森田清三編著, 丸善, 65–73, 189–193 (2003).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「AFMカンチレバーを用いたタンパク質1分子操作の計算機シミュレーション」, 触媒学会, 徳島, 2003年9月.

S. OKAZAKI, “A molecular dynamics study of Vibrational energy relaxation of a solute in liquid and supercritical fluid,” Bunsen Discussion, Tutzing, September 2003.

S. OKAZAKI, “Simulation study of molecular process of solute Vibrational relaxation in the condensed phase,” Ohtaki Symposium, Kusatsu, October 2003.

B-7) 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-8) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学B」, 1998年4月 - .

新潟大学大学院自然科学研究科, 大学院特別講義「分極モデルを用いた水および超臨界水の計算機シミュレーション」, 2003年7月23日-24日.

東北大学大学院理学研究科, 大学院特別講義「分子シミュレーションの基礎」, 2003年7月10-11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, グリッドコンピューティングなど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

木 下 一 彦（教授）（関連分子科学第一研究部門兼務）

A-1) 専門領域：生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 一分子生理学の立ち上げ：一個の分子機械の機能と構造変化の直接観察

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) たんぱく質ないしRNAでできた分子機械はたった一分子で見事な機能を発揮する。その仕掛けを探ることが我々の研究目標である。分子機械は確率的に働く（次の瞬間に何をするのかをサイコロを振って決める）ため、複数の分子機械の動きを同期させることができない。したがって、どうしても個々の分子機械の働く所を直接観察し、必要なら1個1個の分子機械を直接操作する必要がある。我々は、光学顕微鏡の下で、「生きた」分子機械を相手に解析を続けている。主な成果として、①回転分子モーターF₁-ATPaseの回転の一分子観察方法を種々開発し、回転機構の基本原理を解明しつつある。②同モーターにつき一分子蛍光エネルギー移動を利用した解析を行った結果、知られている結晶構造がATP待ちの状態ではなくそこから角度にして40度ほどずれた構造をとっていることが示唆された。

B-1) 学術論文

K. ADACHI, H. NOJI and K. KINOSITA, Jr., “Single Molecule Imaging of the Rotation of F₁-ATPase,” *Methods Enzymol.* **361B**, 221–227 (2003).

R. YASUDA, T. MASAIKE, K. ADACHI, H. NOJI, H. ITOH and K. KINOSITA, Jr., “The ATP-Waiting Conformation of Rotating F₁-ATPase Revealed by Single-Pair Fluorescence Resonance Energy Transfer,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**, 9314–9318 (2003).

B-4) 招待講演

木下一彦, 「たんぱく質一分子でできた回転モーター」, 第9回ナノ・バイオテクノロジー研究会, 名古屋, 2003年2月.

木下一彦, “Chemo-mechanical Coupling in a Rotary Molecular Motor Revealed by Single-Molecule Physiology,” FNB2003 ナノ・バイオ融合テクノロジー国際シンポジウム, つくば, 2003年3月.

木下一彦, 「一分子生理学から学んだ化学——力学エネルギー変換の仕組み」, 日本顕微鏡学会 2003年度シンポジウム 分子レベルの顕微鏡学, 京都, 2003年3月.

木下一彦, “Chemo-mechanical Coupling in the Rotary Motor F₁-ATPase,” 第19回国際生物学賞記念シンポジウム, 奈良, 2003年12月.

木下一彦, 「たんぱく質一分子でできた回転モーター」, 分子ナノテクノロジー第174委員会, 京都, 2003年12月.

木下一彦, 「F₁-ATPaseの回転機構: ATP駆動のたんぱく質分子機械が働く仕組み」, 第26回日本分子生物学会年会, 神戸, 2003年12月.

K. KINOSITA, Jr., “Chemo-mechanical Coupling in F₁-ATPase Revealed by Single-Molecule Physiology,” 2003 Winter Conference on Biophysics The Biophysics of Single Molecules, Aspen (U. S. A.), January 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Studies of the Rotary Mechanism of F₁-ATPase,” Keystone Symposia, Keystone (U. S. A.), February 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Physiology,” 1er Seminaire Transalpin de Physique, Lausanne (Switzerland), March 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Chemo-mechanical Coupling in F₁-ATPase Revealed by Single-Molecule Physiology,” 225th ACS National Meeting, New Orleans (U. S. A.), March 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Chemo-mechanical Coupling in F₁-ATPase, A Rotary Motor Made of a Single Protein Molecule,” Chairmen of the European Research Councils Chemistry Committees, Gothenburg (Sweden), April 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Mechano-Chemical Coupling in F₁-ATPase,” Bionanotechnology Euroconference on Biomolecular Devices, Granada (Spain), July 2003.

K. KINOSITA, Jr., “The rotary mechanism of F₁-ATPase studied by single-molecule physiology under an optical microscope,” 9th International Workshop on “Single Molecule Detection and Ultra Sensitive Analysis in the Life Sciences,” Berlin (Germany), September 2003.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術会議生物物理学研連委員.

B-8) 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 - .

早稲田大学理工学部, 客員非常勤講師「総合生命理工学特論」, 2001年9月 - .

C) 研究活動の課題と展望

分子モーターの働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
- c) 新規な気体分子センサータンパク質の単離とその性質の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果：

- a) これまでの研究においては、紅色非硫黄光合成細菌中に含まれる転写調節因子 CooA が、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、新規な転写調節因子であることを明らかにしてきた。本年度は、好熱性一酸化炭素酸化細菌 *Carboxydothemus hydrogenoformans* 中に、これまで研究対象としてきた CooA のホモログタンパク質が存在していることを明らかにした。本ホモログタンパク質の大量発現系の構築に成功し、その精製法の確立を行った。精製した CooA ホモログは、これまでの CooA 同様、分子中にプロトヘムを含むヘムタンパク質であることが分かった。本 CooA ホモログの活性中心の構造、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検討した結果、これまでの CooA とは微妙に異なった活性中心構造を有していることが明らかになりつつ有る。
- 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。本年度は、HemAT による酸素センシング機構の解明を目的とし、各種アミノ酸変異体を調製し、それらの性質に関し、詳細な検討を行った。その結果、HemAT 中にふくまれるヘムの遠位側ヘムポケットに存在する 70 番目のチロシン、ならびに 95 番目のトレオニンが酸素センシングに重要な役割を果たしていることを明らかにした。HemAT が関与するシグナル伝達機構の解明を目的として、*in vitro* 活性測定系の構築も試みている。本系は、センサーとして HemAT、HemAT からシグナルを受容するシグナル伝達タンパク質として CheA および CheV タンパク質から構成されている。これらのタンパク質に、系統的にアミノ酸変異を導入し、変異導入による活性の変化を詳細に解析、検討することにより、シグナル伝達機構の解明を試みている。
- c) 新規な気体分子センサータンパク質として、*S. aureus* 中に含まれる NreB タンパク質を対象とした研究を行っている。NreB は、2 成分情報伝達系を構成するセンサー型ヒスチジンキナーゼであり、その分子中に特徴的なシステイン含有配列を有していることから、鉄硫黄クラスターを含む鉄硫黄タンパク質ではないかとの予想をたて、NreB 大量発現系の構築を行なった。予備的な検討では、発現した NreB は鉄硫黄タンパク質に特徴的な電子吸収スペクトルを示すことが明かとなった。このことから、NreB 中にふくまれる鉄硫黄クラスターが酸素センサーの活性中心として機能している可能性が高いと考えられる。鉄硫黄クラスターが気体分子センサーの活性中心として機能している例は、これまでにほとんど知られておらず、NreB が新規な性質を有する気体分子センサーであると考えられる。

B-1) 学術論文

H. SAWAI, N. KAWADA, K. YOSHIKATO, H. NAKAJIMA, S. AONO and Y. SHIRO, "Characterization of the Heme Environmental Structure of Cytoglobin, a Fourth Globin in Humans," *Biochemistry* **42**, 5133–5142 (2003).

B-3) 総説、著書

S. AONO, “Structural and functional properties of the CO sensing transcriptional activator CooA,” *Proceedings of 3rd International Conference on Oxygen and Life*, Yuzuru Ishimura, Ed., *International Congress Series*, **1233**, 243–249 (2002).

S. AONO, “Biochemical and biophysical properties of the CO-sensing transcriptional activator CooA,” *Acc. Chem. Res.* **36**, 825–831 (2003).

青野重利, 「一酸化炭素センサーとして機能する転写調節因子CooAの構造と機能」, *Molecular Medicine* **40**, 160-164 (2003).

青野重利, 「一酸化炭素による遺伝子発現制御」, *バイオサイエンスとバイオインダストリー* **61**, 37–38 (2003).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Regulation of gene expression by CO: Structure and function of the CO-sensing transcriptional regulator CooA,” The 1st International Congress on Bio-Nanointerface (ICBN 2003 TOKYO), Tokyo (Japan), May 2003.

S. AONO, “Structure and function of the heme-based sensor proteins,” 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Ha Noi (Vietnam), October 2003.

S. AONO, “Structure and function of the heme-based sensor proteins,” First International Symposium on Biomolecular Chemistry, Awaji (Japan), December 2003.

青野重利, 「気体分子センサータンパク質の構造と機能」, 日本化学会第83回春季年会, 東京, 2003年3月.

青野重利, 「CooAタンパク質による外部信号受容と遺伝子発現の制御」, 日本学術会議シンポジウム「情報の創造と伝達における分子構造論」, 東京, 2003年6月.

青野重利, 「気体分子センサータンパク質による生体機能制御: COセンサーCooA, O₂センサーHemATを例として」, 第30回生体分子科学討論会, 京都, 2003年6月.

B-7) 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を始めとし、気体分子センサー機能を有する新規な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。

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。モデル錯体を-80度においてメタクロロ過安息香酸で酸化すると、緑色の錯体に変化することを見いだした。この錯体は低温においてのみ存在でき、酵素反応中間体のモデルになると考えられた。種々の測定から、配位子が酸化されたカチオンラジカル状態にあることがわかった。
- 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。銅イオンに配位した一酸化炭素の ^{13}C -NMRを検討した。その結果、 ^{13}C -NMRシグナルを観測でき、その化学シフトと電子状態との相関を明らかにすることができた。
- 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。酵素がもつ反応選択性の機構を明らかにするため、代謝中間体の異性体を化学的に合成した。それらと酵素との反応から各代謝過程における選択性を明らかにすることができた。また、反応選択性に酸素分子活性化機構が関与することがわかった。
- d) 酵素は、高い反応選択性を示すことがよく知られている。活性中心近傍のアミノ酸残基を新たに設計することにより、酵素の反応選択性を人工的に制御できないかを検討している。本年度は、ヘムオキシゲナーゼの反応選択性の機構をもとに、その反応選択性の変換を試みた。酵素の立体構造をもとに活性中心近傍のアミノ酸残基のミューテーションを行い、反応場の再構築を行った。その結果、反応選択性を人工的に制御することに成功した。ある種のバクテリアの酵素では、設計どおりの活性中心の再構築ができ、反応選択性をほぼ100%変換することができた。

B-1) 学術論文

X. ZHANG, H. FUJII, K. M. MATERA, C. T. MIGITA, D. SUN, M. SATO, M. IKEDA-SAITO and T. YOSHIDA, “Regiospecificity of Each of the Three Steps of Heme Oxygenase Reaction from Hemin to *meso*-Hydroxyhemin, from *meso*-Hydroxyhemin to Verdoheme, and from Verdoheme to Biliverdin,” *Biochemistry* **42**, 7418–7426 (2003).

M. OHASHI, T. KOSHIYAMA, TAKAFUMIENO, M. YANASE, H. FUJII and Y. WATANABE, “Preparation of Artificial Metalloenzymes by Insertion of Chromium(III) Schiff Base Complexes into Apomyoglobin Mutants,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1005–1008 (2003).

R. DAVYDOV, T. MATSUI, H. FUJII, M. IKEDA-SAITO and B. M. HOFFMAN, “Kinetic Isotope Effects on the Rate-Limiting Step of Heme Oxygenase Catalysis Indicate Concerted Proton Transfer/Heme Hydroxylation,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16208–16209 (2003).

R. DAVYDOV, J. SATTERLEE, H. FUJII, A. SAUER-MASARWA, D. H. BUSCH and B. M. HOFFMAN, “A Superoxo-Ferrous State in a Reduced Oxy-Ferrous Hemoprotein and Model Compounds,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16340–16346 (2003).

B-3) 総説、著書

M. IKEDA-SAITO and H. FUJII, “EPR Characterization of the Heme Oxygenase Reaction Intermediates and its implication for the Catalytic Mechanism,” in *Paramagnetic Resonance of Metallobiomolecules*, J. Telesr, Ed., ACS Book Series; Washington, pp. 97–112 (2003).

B-4) 招待講演

H. FUJII, “¹³C-NMR Signal Detection of Iron Bound Cyanide Ions in Ferric Cyanide Complexes of Heme Proteins,” 生物無機ミニシンポジウム, 岡崎, 2003年8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) 振動分光学の新技术の開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動／プロトン輸送のカップリング機構
- g) NOレセプター蛋白の構造と機能
- h) タンパク質のフォルディング／アンフォルディングの初期過程
- 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と赤外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或いは顕微鏡サイズの蛋白質構造体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会合による高次構造変化を解明して、構造と機能との関係を明らかにする研究を進めている。扱う物質としては金属タンパク質とアミロイド化蛋白質が主で、次のように分類される。

- a) ピコ秒時間分解ラマンによるタンパク質超高速ダイナミクス。ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をピコ秒可視ラマン分光で追跡した。The Chemical Records第1巻にそのまとめ論文が掲載されている。時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。フィトクロムの研究では水谷助手が井上賞を受賞した。1997年には、水谷助手（現神戸大助教授）のミオグロビンのヘム冷却過程の研究結果が雑誌*Science*に掲載された。水谷博士はその一連の研究が評価されて森野研究奨励賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。現在は、小分子を検出するセンサー蛋白のセンシング及びシグナリング機構の解明の研究を展開しつつある。
- 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归属した。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（現姫工大教授）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栄誉に輝いた。その研究成果が「分子細胞生物学」第4版（H. Lodish 著、野田春彦ら訳、東京化学同人）のような教科書に掲載されるにいたっている。また総研大生でこ

の仕事をしていた廣田君(現京葉大助教授)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、サブナノ秒時間分解紫外共鳴ラマン測定系の製作。
- 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種類になり、活性は200倍近くなる。そのCOは普通の測定条件では光解離しないように見え、YC-1無しの場合と様子が異なる。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。大腸菌のDos, 細菌のHemATについて調べた。
- 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。この蛋白の#11-21残基でフィブリルをつくらせたものについて既に報告したが、#20-41残基や#76-91残基、それらの混合物でつくったフィブリルについても測定を進め、高次構造形成に誘導減少があるかどうかを明らかにする。

B-1) 学術論文

- 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.* **75**, 623–639 (2002).
- T. UCHIDA, Q. HE, C. Y. RALSTON, M. BRENOWITZ and M. R. CHANCE**, “Linkage of Monovalent and Divalent Ion Binding in the Folding of the P4-P6 Domain of the *Tetrahymena* Ribozyme,” *Biochemistry* **41**, 5799–5806 (2002).
- T. UCHIDA, K. TAKAMOTO, Q. HE, M. R. CHANCE and M. BRENOWITZ**, “Multiple Monovalent Ion-Dependent Pathways for the Folding of the L-21 *Tetrahymena Thermophila* Ribozyme,” *J. Mol. Biol.* **328**, 463–478 (2003).
- N. C. MAITI, T. TOMITA, T. KITAGAWA, K. OKAMOTO and T. NISHINO**, “Resonance Raman Studies on Xanthine Oxidase: Observation of the Mo^{VI}-Ligand Vibration,” *J. Biol. Inorg. Chem.* **8**, 327–333 (2003).
- H. ARII, Y. SAITO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. FUNAHASHI, K. JITSUKAWA and H. MASUDA**, “C–H Activation by Cu(III)₂-O₂ Intermediate with Secondary Amino Ligand,” *Chem. Lett.* **32**, 156–157 (2003).
- M. MIZUNO, H. HAYASHI, S. FUJINAMI, H. FURUTACHI, S. NAGATOMO, S. OTAKE, K. UOZUMI, M. SUZUKI and T. KITAGAWA**, “Ligand Effect on Reversible Conversion between Copper(I) and Bis(μ -oxo)Dicopper(III) Complex with a Sterically Hindered Tetradentate Tripodal Ligand and Monooxygenase Activity of Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex,” *Inorg. Chem.* **42**, 8534–8544 (2003).
- D. OKUNO, T. IWASE, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA**, “FTIR Detection of Protonation/Deprotonation of Key Carboxyl Side Chains Caused by Redox Change of the Cu_A-Heme *a* Moiety and Ligand Dissociation from the Heme *a*₃-Cu_B Center of Bovine Heart Cytochrome *c* Oxidase,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7209–7218 (2003).

B-4) 招待講演

- 北川禎三**, 「生物無機化学の概要と呼吸酵素による酸素還元メカニズム: 時間分割共鳴ラマン分光法による解明」, NASDA セミナー, 宇宙研筑波センター, 2003年4月.
- 北川禎三**, 「共鳴ラマン分光法によるガスセンサー蛋白の特異的センシングメカニズムの解明」, 生理研研究会, 岡崎, 2003年5月.
- 北川禎三、水谷泰久**, 「溶液中および蛋白中の金属ポルフィリンの振動緩和」, 岡田 正 教授退官記念講演会, 大阪, 2003年5月.
- 北川禎三**, 「分子の振動を観測してタンパク質の働くメカニズムを明らかにする」, 安城市シルバーカレッジ, 安城市民会館, 2003年6月.
- 北川禎三**, 「からだで活躍する金属イオン」, 岡崎市民大学, 岡崎市民会館, 2003年8月.
- 北川禎三**, 「ラマン分光学による酵素——構造と機能解析」, 第39回分光学会夏期セミナー, 幕張メッセ国際会議場, 2003年9月.
- T. KITAGAWA**, “Oxygen Activation Mechanism of respirator terminal enzymes Probed by time-resolved resonance Raman Spectroscopy,” Guest professor lecture, Key Laboratory for Molecular Enzymology and Engineering of Ministry of Education, Jilin, Chungchung, January 2003.
- T. KITAGAWA**, “Time-resolved Resonance Raman Study on Vibrational Energy Relaxation of Metalloporphyrins in Solution,” Guest professor lecture, Dept. of Physics, Hennan University, Henan, January 2003.

T. KITAGAWA, “FTIR Detection of Protonation/Deprotonation of Key Carboxyl Side Chains Caused by Redox of the Cu_A-heme *a* Moiety and Ligand Dissociation from the Heme *a*₃-Cu_B Center of Bovine Heart Cytochrome *c* Oxidase,” Intl. Conf. On Vib. Spectrosc. of Proteins, Freiburg (Germany), May 2003.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman study on mechanisms of specific ligand recognition and signal transduction of sensory heme proteins,” Molecular Structural Basis of Information Reception and Transfer, The Science Council of Japan, June 2003.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman studies of xanthine oxidase,” Gordon Res. Conf. On Molybdenum & Tungsten Enzymes, Kimball Union Academy, NH (U. S. A.), June–July (2003).

T. KITAGAWA, “Structural and vibrational relaxation of carbonmonoxymyoglobin and its mutant following photolysis of CO,” Telluride Workshop Protein Dynamics, Telluride, Colorado (U. S. A.), July 2003.

T. KITAGAWA, B. PAL., T. OHTA, Z. LI, S. TAKENAKA and S. TSUYAMA, “Formation of unphotodissociable CO-heme adduct in soluble guanylate cyclase,” 11th Intl. Conf. Biol. Inorg. Chem., Cairns (Australia), July 2003.

T. KITAGAWA and Y. MIZUTANI, “Vibrational and structural relaxations of metalloporphyrins and heme proteins probed by time-resolved resonance Raman spectroscopy,” XIIth Chinese National Conference on Light Scattering, Dalian (China), October 2003.

B-6) 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-7) 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).
日本化学会理事 (2002-2003).

学会の組織委員

Internatinal 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), Loca1 Organizing Committee (1991).
Symposium on Recent Developments in Vibrational Spectroscopy, International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (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 Millennum” 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).
Organizer: AsBIC-1 “The First Asian Meeting of Bioinorganic Chemistry,” Okazaki, March 7-10 (2003).
Coorganization with J. Friedrich and R. J. D. Miller; Telluride workshop: Protein dynamics, Tellride, Colorado, USA, July 14-18 (2003).
Organization: Symposiium on Sensory Proteins, in 11th ICBIC, Cairns, Australia (2003).

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).
さきがけ研究アドバイザー (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-).
Chemistry Letters, 編集委員 (2003-2004).

科学研究費の研究代表者、班長等

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)「未解明鍵物質」班長 (2000-2002).
基盤研究(A) (2001-2002).
基盤研究(S) (2002).
特別推進研究 (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

北川禎三, 総研大光科学専攻, 「Vibrational Spectroscopy」, 2003年12月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) タンパク質高次構造の速いダイナミックスとそのセンサー蛋白質における重要性: 時間分解共鳴ラマン分光
- b) 生体NOの合成及び反応機構: 時間分解赤外分光
- c) 蛋白質の分子内情報伝達機構の構造化学: 紫外共鳴ラマン分光
- d) チトクロム酸化酵素における電子移動とプロトン輸送とのカップリング機構の解明
- e) 生体における酸素活性化機構
- f) ヘムを含むセンサー蛋白質のセンシングと機能実行メカニズム
- g) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング／アンフォールディングの追跡
- h) タンパク質の高感度顕微赤外分光: 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, その蛋白質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質の構造変化, 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。