

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
2003.9.～2004.8.	2004	367	40

3-1-2 論文の引用状況

論文の引用状況については、過去3回連続で報告したが^{1)・3)}本年度も続けて報告することにする。論文の引用状況は統計的信頼度を保つためには、長期間(10年ぐらい)のデータを平均する必要がある、本来毎年報告すべきようなものではないかも知れない。よって、文献3では、国内順位ばかりでなく世界順位についても議論したりして、随時新しいトピックも入れてきたが、今回もいつもの国内順位以外に国内の総合順位についての新しい議論を追加する。

論文の引用数については、米国ISI社(The Institute for Scientific Information)の引用統計データベースに基づく調査が標準になっていると言えるであろう。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、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。例外は、国立情報学研究所の根岸正光教授らの考察で、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。本リポートでも、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、昨年の分子研リポートの結果³⁾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、本リポートでも大学等に対象を絞ることにする。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、1993年1月から2003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)。本年度から岡崎国立共同研究機構は自然科学研究機構へと改組されたが、本リポートでは2003年以前のデータを議論するので、岡崎国立共同研究機構という名前をそのまま使うことにする。調査期間が一年ずれただけなので、昨年の結果³⁾からは大きな変化はなかった。分子研に関しては相変わらず第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位の東大に1.91ポイントの差をつけているのに対し、2位から9位までの間に1.90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」しているので、研究者

表1 日本の大学等の分野別論文引用度
分野:化学(1993-2003)

順位	大学等	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	11.83
2	東京大学	9.92
3	名古屋大学	9.64
4	北海道大学	9.30
5	京都大学	9.24
6	九州大学	8.74
7	大阪大学	8.56
8	東北大学	8.29
9	東京工業大学	8.02

表2 日本の大学等の分野別論文引用度指数
分野:化学(1993-2002)

順位	大学等	引用度指数
1	岡崎国立共同研究機構	158
2	東京大学	135
3	名古屋大学	130
4	京都大学	126
5	東京理科大学	123
6	北海道大学、東京都立大学	122
8	大阪大学、九州大学	115
10	千葉大学、東北大学	111
12	早稲田大学	108
13	東京工業大学	105
14	大阪市立大学	102
15	京都工芸繊維大学	97

の数が多い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1993年から2002年までの10年間についての解析である(上述の文献4のISI社日本支社の結果では、2003年まで考慮に入れているが、論文は発表されてから引用され出すまで少し時差があるので、2003年よりは2002年とか2001年ぐらいまでにしておくのが妥当である)。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、以下に詳しく述べるが、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る。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(「足切り条件」)は、論文数上位30機関としている。⁵⁾ 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、化学の分野についての結果を紹介したが、分野を区別しないで、総合順位を出すと最新のデータは表3ようになる(文献⁴⁾しかし、分野によって引用の仕方の「文化」が違うので、平均引用数に大きな差があり、分野間の差を考慮しないと、平均引用数が多い分野数種類の寄与だけで順位が決まってしまうことになる。特に、理工系と生物・医学系では、後者の方が圧倒的に平均引用数が多い。よって、少なくともこの2種類を区別することが考えられる。表4と表5にその結果の例を示す。⁶⁾「理工系全分野」と「生物・医学系全分野」の両方において、岡崎国立共同研究機構が圧倒的に全国第1位であることが分かる。表4の理工系全分野では、岡崎国立共同研究機構のうち、主に分子科学研究所の寄与によるものであり、表5の生物・医学系全分野では、同機構のうち、主に基礎生物学研究所と生理学研究所の寄与によるものであると思われる。

分野の差に依存しない量を求めて、根岸氏は「総合引用度指数」という量を定義した。⁷⁾ その前にまず分野別の「引用度指数」

**表3 日本の大学等の論文引用度
総合順位(1993—2003)**

順位	研究機関	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	13.60
2	東京医科歯科大学	11.21
3	東京大学	10.94
4	大阪大学	10.79
5	京都大学	10.46
6	熊本大学	10.13
7	金沢大学	9.32
8	名古屋大学、神戸大学	9.01
10	千葉大学	8.27
11	慶應義塾大学	8.05
12	筑波大学	7.99
13	九州大学	7.98
14	東北大学	7.62
15	広島大学	7.32
16	北海道大学	7.30
17	東京工業大学	7.14
18	岡山大学	6.19

**表4 日本の大学等の論文引用度
理工系全分野(1981—1997)**

順位	研究機関	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	13.6
2	東京大学	9.1
3	京都大学	8.6
4	高エネルギー物理学研究所	8.1
5	大阪大学	7.7
6	東京工業大学	7.6
7	大阪市立大学	7.4
8	名古屋大学	7.3
9	東北大学、筑波大学	7.2
11	広島大学	7.0
12	九州大学	6.7
13	北海道大学	6.6
14	金沢大学	6.5
15	東京都立大学	6.4

の定義から与えることにする(この量は上の表2で使われている)。分野別の各研究機関の引用度指数は以下で定義される。⁷⁾

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

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

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

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

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

式(1)から分かるように、引用度指数が100の研究機関は、その分野で我が国で平均的な引用度の論文を出しており、200ならば平均の2倍の引用度になっている。⁷⁾

更に、総合引用度指数として、分野別引用度指数を論文数の分野別構成比で加重平均した、次の量が定義された。⁷⁾

**表5 日本の大学等の論文引用度
生物・医学系全分野(1981—1997)**

順 位	研究機関	論文引用度
1	岡崎国立共同研究機構	25.1
2	国立遺伝学研究所	19.6
3	神戸大学	15.7
4	大阪大学	14.6
5	京都大学	14.0
6	自治医科大学	13.2
7	東京大学	13.0
8	筑波大学、慶應義塾大学	11.2
10	熊本大学	10.7
11	東京工業大学	10.6
12	九州大学	10.1
13	名古屋大学	9.7
14	東京医科歯科大学、徳島大学	9.6

**表6 日本の大学等の論文引用度指数
総合順位(1990—1999)**

順 位	大 学 等	総合引用度 指数
1	岡崎国立共同研究機構	197
2	国立遺伝学研究所	160
3	高エネルギー加速器研究機構	153
4	自治医科大学	151
5	山梨医科大学	149
6	東京大学	135
7	京都大学	133
8	大阪大学、順天堂大学	127
10	名城大学	126
11	宇宙科学研究所	123
12	総合研究大学院大学	120
13	姫路工業大学	119
14	東京医科歯科大学	118
15	藤田保健衛生大学、宮崎医科大学	117
17	名古屋大学	116
18	神戸大学	114
19	金沢大学、熊本大学、兵庫医科大学	113
22	東京工業大学	111

$$G_i = \sum_{a=1}^{N_f} \rho_{a,i} I_{a,i} \quad (4)$$

ここで、各研究機関*i*の論文数の分野別構成比 $\rho_{a,i}$ は分野*a*の総論文数 $n_{a,i}$ をその研究機関の総論文数 N_i で割って、次で与えられる。

$$\rho_{a,i} = \frac{n_{a,i}}{N_i}, \quad N_i = \sum_{a=1}^{N_f} n_{a,i} \quad (5)$$

また、 N_f は分野の総数である。

この総合引用度指数に基づいた総合ランキングを表6に示す。⁷⁾ここでも、岡崎国立共同研究機構が全ての分野を総合して、全国第一位であることが確認できる。しかし、この表を詳しく検討してみると、総合引用度指数が完全には分野に非依存ではなく、生物・医学系の大学が上位にランクされていることが分かる。これは、式(1)から示唆されるように、式(4)の総合引用度指数に分野別引用度 $X_{a,i}$ のばらつき(標準偏差)の大きい分野の上位研究機関の寄与が大きく効いてくるためだと思われる。(そして、生物・医学系の引用度のばらつきが他の分野に比べて大きいと推察できる。絶対値が大きいからである。)よって、分野に依存しない総合引用度指数としては、式(4)の代わりに、以下の量を使った方が良いと考える。

$$G_i = \sum_{a=1}^{N_f} \rho_{a,i} J_{a,i} \quad (6)$$

ここで、 $J_{a,i}$ は以下で定義される。

$$J_{a,i} = 10 \times \frac{X_{a,i} - \bar{X}_a'}{\sigma_a} + 50 \quad (7)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} (X_{a,i} - \bar{X}_a')^2} \quad (8)$$

$$\bar{X}_a' = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} X_{a,i} \quad (9)$$

また、 N_a は分野*a*の論文を出している研究機関の総数である。

すなわち、偏差値のアイデアを導入するのである。完璧ではないかも知れないが、専門家に一考をお願いしたい。

(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. 分子研レポート2003, pp. 76–78.
4. <http://www.thomsonscientific.jp/news/press/esi2004/>
5. 根岸正光, 「大学ランキング2005」, 朝日新聞社, pp. 186–193 (2004).
6. 根岸正光, 孫媛, 山下泰弘, 西澤正巳, 柿沼澄男, 「我が国の大学の論文数と引用数ISI引用統計データベースによる統計調査」, 学術月報 **53**, No.3, pp. 258–274 (2000).
7. 根岸正光: 「大学ランキング2003」, 朝日新聞社, pp. 134–141 (2002).

3-2 理論分子科学研究系

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) 分子の形と大きさおよび元素と特性を利用した分子設計と反応
- b) ナノスケールでの分子設計理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の特性は、立体的な形状とサイズおよび柔軟さに大きく支配される。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、フラーレンやカーボンナノチューブの外部化学修飾効果と遷移金属原子や有機分子の内部ドーピング効果を理論計算によって明らかにした。また、分子カプセルの自己形成機構とゲスト分子の取り込み機構、分子認識におけるCH/ π 相互作用と溶媒の効果、カテキン類の生理活性、ナノ構造による活性結合の立体保護等の計算を実行して、柔軟な形状と空孔を利用した新規な機能性分子の構築準備を行った。分子の特性は、サイズや立体的な形状ばかりでなく、構成元素の組み合わせにも大きく支配される。高周期元素の複合的な組み合わせは多種多様な機能電子系発現の宝庫である。このために、高周期元素の特性を統一的に理解して予測する分子理論の展開を行っている。
- b) これまでの量子化学的手法は、サイズの小さい分子を精度高く取り扱えるが分子サイズが大きくなると計算負荷が加速的に増大してしまうので、飛躍的な進展が望まれている。たとえば、分子軌道計算や密度汎関数計算では、分子が巨大になると莫大な数になる2電子積分計算や高次元行列の対角化が大きな計算律速になる。この問題を解決するために、新しい高速2電子積分計算法、高並列対角化法、SCF計算の高収束化法、Semi-In-Core法等を開発して、計算速度がCPU数を増していくと飛躍的に加速されることを分子軌道計算のベンチマークテストで実証した。たとえば、CPU数を1から16にすると計算速度は33倍にもなる超並列化が実現されるので、これまで1か月も必要とする計算が1日足らずで終わることができる。これは、現在の多くの分子軌道計算プログラムではCPU数が5から8で並列計算効率が頭打ちになるのときわめて対照的な結果である。現在、電子相関を含めた巨大分子の高並列化計算の新しい方法論とアルゴリズムおよび計算システムの準備を進めている。

B-1) 学術論文

B. CAO, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, A. HAN, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization," *Chem. Eur. J.* **10**, 716–720 (2004).
Z. CHEN, S. NAGASE, A. HIRSCH, R. C. HADDON, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER, "Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1552–1554 (2004).

- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C₈₂ Isomers: Computed Temperature Dependence of Relative Concentrations,” *J. Chem. Phys.* **120**, 3397–3400 (2004).
- Z. SLANINA, K. ISHIMURA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “C₇₂ Isomers: The IPR-Satisfying Cage is Disfavored by Both Energy and Entropy,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 114–118 (2004).
- S. RE and S. NAGASE**, “How is the CH/ π Interaction Important for Molecular Recognition?” *Chem. Commun.* 658–659 (2004).
- S. IWAMATU, T. UOZAKI, K. KOBAYASHI, S. RE, S. NAGASE and S. MURATA**, “A Bowl-Shaped Fullerene Encapsulates a Water into the Cage,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2668–2669 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C₇₄ Isomers: Relative Concentrations at Higher Temperatures,” *Chem. Phys.* **301**, 153–157 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Computed Temperature Development of the Relative Stabilities of La@C₈₂ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 74–78 (2004).
- T. WAKAHARA, J. KOBAYASHI, M. YAMADA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, M. OKAMURA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Characterization of Ce@C₈₂ and Its Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4883–4887 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Energetic, Geometric, and Electronic Evolutions of K-Doped Single-Wall Carbon Nanotube Ropes with K intercalation Concentration,” *Phys. Rev. B* **69**, 205304 (4 pages) (2004).
- Y. MAEDA, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, S. TAKAHASHI, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOKURA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, S. OKUBO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C₈₂,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).
- Y. ONO, Y. FUJII, S. NAGASE and T. ISHIDA**, “A Density Functional Theory Study Applied for Carbon Isotope Effects in the Non-Aqueous [Cu(CO)]⁺/CO System,” *Chem. Phys. Lett.* **390**, 71–78 (2004).
- B. CAO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. KONDO, Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation, Characterization, and Theoretical Study of La₂@C₇₈,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9164–9165 (2004).
- M. O. ISHITSUKA, Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Verification of the Photolytic Decomposition Pathways of 3-*Tert*-Butyl-3-Chlorodiazirine Based on the Application of the C₆₀ Probe Technique,” *Tetrahedron Lett.* **45**, 6321–6322 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Counterion-Driven Spontaneous Polymerization of the Linear C₆₀ⁿ⁻ Chains in the *fcc* Fullerides and Its Magic Number Behavior,” *Chem. Phys. Lett.* **395**, 199–204 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, D. YU, H. YE, R. HAN, Z. GAO, S. ZHANG and L. PENG**, “Amphoteric and Controllable Doping of Carbon Nanotubes by Encapsulation of Organic and Organometallic Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116804 (4 pages) (2004).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Electronic Excited States and Stabilities of Fullerenes: Isomers of C₇₈ and Mg@C₇₂,” *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 610–616 (2004).
- Z. SLANINA, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “B3LYP/6-31G* Computations of C₆₀F₃₆ (g) Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **12**, 691–695 (2004).

Y. ISHIDA, A. SEKIGUCHI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “1,6,7-Trigermabicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-yl: The Isolable Bicyclic Germyl Radical,” *Organometallics* **23**, 4891–4896 (2004).

K. SHIMADA, K. GOTO, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE, “Isolation of a Se-Nitrososelenol: A New Class of Reactive Nitrogen Species Relevant to Protein Se-Nitrosation,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13238–13239 (2004).

J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG, “A New Approach to Simulate the Depolymerization Process of a Two-Dimensional Hexagonal C₆₀ Polymer,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 486–488 (2004).

T. WAKAHARA, A. SAKURABA, Y. IIDUKA, M. OKAMURA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, S. OKUBO, T. KATO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, “Chemical Reactivity and Redox Property of Sc₃@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553–556 (2004).

T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO and K. M. KADISH, “Reduction of Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Method for Isolation,” *Chem. Mater.* **16**, 4343–4346 (2004).

S. IWAMATSU, T. KUWAYAMA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and S. MURATA, “Regioselective Carbon–Carbon Bond Cleavage of an Open-Cage Diketone Derivative of [60]Fullerene by Reaction with Aromatic Hydrazones,” *Synthesis* 2962–2964 (2004).

Y. MAEDA, S. KIMURA, Y. HIRASHIMA, M. KANDA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, H. TOKUMOTO, T. SHIMIZU, H. KATAURA, Y. MIYAUCHI, S. MARUYAMA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Nonaqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 18395–18397 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Production Optimizations for Promising Nano-Agents,” *NANOTECH 2003, Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **3**, 504–507 (2003).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Gibbs Energy Treatment of Ca@C₇₄, C@C₈₂, and La@C₈₂,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **14**, 71–83 (2004).

Z. SLANINA, F. UHLIK, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computations of New Observations for C₆₀F₃₆,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 94–102 (2004).

Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C₈₀ Isomers,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 168–177 (2004).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computing Metallofullerenes as Agents of Nanoscience: Gibbs Energy Treatment of Ca@C₇₂, Ca@C₈₂, and La@C₈₂,” *NANOTECH 2004, Technical Proceedings of the 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **4**, 202–205 (2004).

B-3) 総説、著書

小林 郁、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの特性と化学修飾」, ナノ学会会報 **2**, 23–28 (2004).

小林 郁、永瀬 茂,「ナノサイズ分子」, 第5版実験化学講座12「計算化学」, 日本化学会編, 丸善, 217–224 (2004).

若原孝次、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂,「金属内包フラーレンの科学」, 超分子科学——ナノ材料創製に向けて, 化学同人, 407–416 (2004).

若原孝次、前田 優、加岡昌寛、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂,「ケイ素フラーレン」, 21世紀の有機ケイ素化学——機能性物質科学の宝庫, シーエムシー出版, 215–221 (2004).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Theoretical Study of New Bonds and Functional Structures,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2004), Gyeongju (Korea), February 2004.

永瀬 茂,「ナノ分子と計算化学の進展」, 分子・物質に視点をのいたナノテクノロジー・ナノサイエンス, 九州, 2004年3月.

永瀬 茂,「計算化学の進展——ナノサイズ分子へ」, 第39回有機反応若手の会, 東京, 2004年7月.

永瀬 茂,「分子機能とナノ構造」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開」, 岡崎, 2004年7月.

永瀬 茂,「ナノ分子と計算化学」, 第2回21COE「実践的ナノ化学」国際シンポジウム, 東京, 2004年12月.

李 秀栄、永瀬 茂,「分子認識におけるCH/ π 相互作用の役割」, 立教大学反応解析講演会「カルボカチオンの安定性と反応性およびCH/ π 相互作用」, 東京, 2004年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board .

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board.

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).

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員.

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員.

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.

独立行政法人科学技術振興機構領域アドバイザー.

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor.

J. Comput. Chem., Editorial Advisory Board.

B-7) 他大学での講義、客員

筑波大学第一学群自然科学類, 講義「ナノサイエンスと計算化学」, 2004年6月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2004年8月.

城西大学非常勤講師, 2004年4月-9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-.

B-10) 外部資金獲得

重点領域研究, 「金属内包フラーレンの構造、電子状態、反応性の理論的研究」, 永瀬 茂 (1993年-1995年).

重点領域研究, 「高周期典型元素化合物の反応制御」, 永瀬 茂 (1992年-1995年).

基盤研究(B), 「ケイ素クラスターと遷移金属・炭素混合クラスターの構造解明と成長機構の理論研究」, 永瀬 茂 (1995年-1997年).

基盤研究(B), 「金属内包フラーレンの構造、物性、生成過程」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「インターエレメント多重結合の理論研究」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「高周期元素の特性と分子の形を利用した分子設計」, 永瀬茂 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「ナノスケールでの分子設計と反応の理論と計算システムの構築」, 永瀬 茂 (2002年-2003年).

特定領域研究(A), 「高周期元素とナノ柔構造の特性を利用した分子構築の理論と計算」, 永瀬 茂 (2003年-2004年).

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実用的な量子化学計算コンピューターシミュレーション法を確立し、新規な機能性分子を開発する。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焼き戻し法(REST)の更なる改良版として、焼き戻しレプリカ交換法(STREM)を新たに開発した。また、RISM理論とレプリカ交換法を合体させた新手法も開発した。更に、昨年開発された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(マルチオーバーラップ法)の分子動力学法版を開発した。これらの新拡張アンサンブル法はタンパク質の折り畳み問題に適用するのに有効な手法として期待される。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程度の精度を持つか否かを調べてきたが、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る。特に、ねじ

れエネルギー項を少し変化させると、 α ヘリックスや β シートなどの2次構造の形成傾向が大幅に変化することを示した。そして、Protein Data Bankに登録されている実験で決定されたタンパク質の立体構造のデータベースを利用する、新しい力場パラメーターの修正法を提案した。昨年、我々はレプリカ交換法に基づく膜タンパク質の立体構造予測法を提案したが、本年、この手法を7本の膜貫通ヘリックスからなるバクテリオロドプシンに適用し、自然の立体構造と似た構造が得られることを示した。

- b) 生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。昨年、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1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(マルチバリーク・マルチサーマル法)のモンテカルロ法版を開発したが、本年度はこの手法の分子動力学法版を開発した。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

廣安知之、三木光範、小椋信弥、青井桂子、吉田武史、岡本祐幸, 「遺伝的交叉を用いた並列SAによるタンパク質立体構造のエネルギー最小化」, 情報処理学会論文誌: コンピューティングシステム **44**, 277–285 (2003).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulations in Multibaric-Multithermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 391–396 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Prediction of Transmembrane Helix Configurations by Replica-Exchange Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 397–402 (2004).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free Energy Calculations for DNA Base Stacking by Replica-Exchange Umbrella Sampling,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 1–7 (2004).

T. YODA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Comparisons of Force Fields for Proteins by Generalized-Ensemble Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **386**, 460–467 (2004).

C. MUGURUMA, Y. OKAMOTO and M. MIKAMI, “New Approach to the First-Order Phase Transition of Lennard-Jones Fluids,” *J. Chem. Phys.* **120**, 7557–7563 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Prediction of Membrane Protein Structures by Replica-Exchange Monte Carlo Simulations: Case of Two Helices,” *J. Chem. Phys.* **120**, 10837–10847 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations in the Multibaric-Multithermal Ensemble,” *Chem. Phys. Lett.* **391**, 248–253 (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Self-Assembly of Transmembrane Helices of Bacteriorhodopsin by a Replica-Exchange Simulation,” *Chem. Phys. Lett.* **392**, 168–175 (2004).

A. MITSUTAKE and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Extensions of Simulated Tempering Method,” *J. Chem. Phys.* **121**, 2491–2504 (2004).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Protein Force-Field Parameters Optimized with the Protein Data Bank. I. Force-Field Optimizations,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 339–358 (2004).

Y. SAKAE and Y. OKAMOTO, “Protein Force-Field Parameters Optimized with the Protein Data Bank. II. Comparisons of Force Fields by Folding Simulations of Short Peptides,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 359–378 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo Simulations in Generalized Isobaric-Isothermal Ensembles,” *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (14 pages) (2004).

H. KOKUBO and Y. OKAMOTO, “Classification and Prediction of Low-Energy Membrane Protein Helix Configurations by Replica-Exchange Monte Carlo Method,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2571–2585 (2004).

A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Combination of the Replica-Exchange Monte Carlo Method and the Reference Interaction Site Model Theory for Simulating a Peptide Molecule in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 19002–19012 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Liquid-Gas Phase Transitions Studied by Multibaric-Multithermal Monte Carlo Simulations,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3304–3311 (2004).

S. G. ITOH and Y. OKAMOTO, “Multi-Overlap Molecular Dynamics Methods for Biomolecular Systems,” *Chem. Phys. Lett.* **400**, 308–313 (2004).

H. OKUMURA and D. M. HEYES, “Comparisons between a Molecular Dynamics and Hydrodynamics Treatment of Non-Stationary Thermal Processes in a Liquid,” *Phys. Rev. E* **70**, 061206 (11 pages) (2004).

T. YODA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Secondary-Structure Preferences of Force Fields for Proteins Evaluated by Generalized-Ensemble Simulations,” *Chem. Phys.* **307**, 269–283 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. HIROYASU, M. MIKI, T. IWAHASHI and Y. OKAMOTO, “Dual individual distributed genetic algorithm for minimizing the energy of protein,” *SICE Proceedings of Annual Conference 2003* 1088–1093 (2003).

S. OGURA, K. AOI, T. HIROYASU, M. MIKI and Y. OKAMOTO, “Energy minimization of protein tertiary structures by local search algorithm based on the characteristic of α -helix and parallel simulated annealing using genetic crossover,” *Proceedings of 2003 Congress on Evolutionary Computation* 1933–1940 (2003).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Monte Carlo simulations in new generalized isobaric-isothermal ensemble,” *Trans. MRS-J.* **29**, 3783–3786 (2004).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Free energy calculations of the stacked and unstacked states for DNA dimers by replica-exchange umbrella sampling,” *AIP Conf. Proc. Volume 708: SLOW DYNAMICS IN COMPLEX SYSTEMS* M. Tokuyama and I. Oppenheim, Eds., American Institute of Physics; Melville, pp. 332–333 (2004).

A. MITSUTAKE, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble Monte Carlo algorithms for simulations of proteins,” *AIP Conf. Proc. Volume 708: SLOW DYNAMICS IN COMPLEX SYSTEMS* M. Tokuyama and I. Oppenheim, Eds., American Institute of Physics; Melville, pp. 350–351 (2004).

Y. TANIMURA, K. AOI, T. HIROYASU, M. MIKI, Y. OKAMOTO and J. DONGARRA, “Implementation of protein tertiary structure prediction system with NetSolve,” *Proceedings of the 7th International Conference on High Performance Computing and Grid in Asia Pacific Region* 320–327 (2004).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Multibaric-multithermal ensemble simulation for simple liquids,” *Mol. Sim.* **30**, 847–852 (2004).

B-3) 総説、著書

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms: enhanced sampling techniques for Monte Carlo and molecular dynamics simulations,” *J. Mol. Graphics Modell.* **22**, 425–439 (2004).

P. R. BERGETHON 著, 谷村吉隆、佐藤啓文、依田隆夫、秋山 良、藤原 進、奥村久士共訳, 「ベルゲソン 生化学の物理的基礎」(原題 The Physical Basis of Biochemistry: The Foundations of Molecular Biophysics), シュプリンガー・フェアラーク東京 (2004).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “All-atom protein folding simulations in generalized ensemble,” Keihanna Symposium: Physical Aspects of Protein Folding and Function, Keihanna, January 2004.

岡本祐幸, 「拡張アンサンブルシミュレーションによる溶液化学研究」, 電気化学会年会シンポジウム「膜と溶液の化学」, 横浜, 2004年3月.

奥村久士, 「拡張定温定圧アンサンブルシミュレーション法——マルチバーリック・マルチサーマル法——による液体のシミュレーション」, 液体のひろば14, 京都大学大学院理学研究科化学専攻, 京都, 2004年5月.

岡本祐幸, 「Computer simulations of protein folding」, 筑波大学計算物理学研究センターセミナー, つくば, 2004年5月.

岡本祐幸, 「Protein foldingと大規模計算」, 情報計算法学生物学会(CBI学会)セミナー, 東京, 2004年6月.

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal ensemble simulations for fluid systems,” The 7th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), June 2004.

Y. OKAMOTO, “Comparisons of protein force fields by generalized-ensemble simulations,” National Institutes of Health (NIH) Seminar, Bethesda (U. S. A.), July 2004.

Y. OKAMOTO, “Prediction of membrane protein structures by replica-exchange Monte Carlo simulations,” National Institute of Standards and Technology (NIST) Seminar, Gaithersburg (U. S. A.), July 2004.

Y. OKAMOTO, “Protein force fields: comparisons and improvements,” Gordon Research Conference: Computational Chemistry, Plymouth (U. S. A.), July 2004.

奥村久士, 「液体のマルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルシミュレーション」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開」, 岡崎, 2004年7月.

Y. OKAMOTO, “Prediction of transmembrane helix configurations of membrane proteins by replica-exchange simulations,” The 4th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), September 2004.

Y. OKAMOTO, “Comparisons of all-atom protein force fields,” Seminar at Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul (Korea), September 2004.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble simulations of soft matter systems,” International Workshop on Physics of Soft Matter Complexes, Tokyo, November 2004.

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 (2002-2004).

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年度-2002年度).

その他

SOKENDAI Okazaki Lectures: Asian Winter School, Okazaki, December 6-9, 2004, 組織.

高校生対象の講義

「生体分子の計算機シミュレーション」, 平成16年度サイエンス・パートナーシップ・プログラム事業, 南山高等学校女子部, 名古屋, 2004年7月.

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院情報科学研究科,「複雑系科学特別講義1」, 2004年7月26日-27日.

B-9) 学位授与

小久保裕功, “Structure Predictions of Membrane Proteins by Molecular Simulations,” 2004年9月, 博士(理学).

榮慶丈, “Optimizations of Protein Force-Field Parameters with the Protein Data Bank,” 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C),「徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法によるタンパク質の立体構造予測」, 岡本祐幸 (1995年-1996年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみ機構の研究」, 岡本祐幸 (1995年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみの研究」, 岡本祐幸 (1996年).

重点領域研究(公募),「拡張アンサンブル法による蛋白質の立体構造予測」, 岡本祐幸 (1997年).

基盤研究(B),「マルチカノニカル法によるX線及びNMR実験データに基づく生体高分子の立体構造解析」, 岡本祐幸 (1997年-1998年).

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」, 岡本祐幸 (1998年-2002年).

特定領域研究(計画),「拡張アンサンブル法による蛋白質折り畳み機構の研究」, 岡本祐幸 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

拡張アンサンブル法を駆使して, 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
是否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。特にねじれエネルギー項の改善が急務である。我々は昨年, 拡張アンサンブル法に基づいた
膜タンパク質の立体構造予測法を提案したが, 本年度はそれを7本の膜貫通ヘリックスの系である, バクテリオロドプシンに
適用し, その有効性を示すことができた。特に, いろいろなゲノムプロジェクト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 (兼))

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) 化学動力学のレーザー制御
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用
- d) 分子機能の開発を目指して
- e) ボーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移

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。近似理論の良さを調べるためには、小さな系で量子力学的に厳密な計算を実行できるようにしておかななくてはならない。3原子系に適用可能な透熱表現を用いた計算コードを既に開発している。一方、大次元系にも適用できる理論として、TSH (Trajectory Surface Hopping) 法と凍結波束を用いた半古典論の開発を行った。いずれにおいても我々のZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。正確なポテンシャルエネルギー曲面を我々独自に求めてあるO(¹D)HCl系を取り上げて、これらの手法による計算を進めている。更に、非断熱反応の熱反応速度定数を直接評価する理論を開発している。まずは、遷移状態の障壁が非断熱トンネル型のポテンシャル交差によって出来ている場合について、理論を構築し2次元系で具体的な計算を行った。交差シームの形を考慮し、しかもZhu-Nakamura理論を用いることによって正しい評価が得られることを実証した。現在、大次元系への応用を進めている。
- b) 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光の衣を着た表現(着衣状態表現)を用い、②その表現での非断熱遷移を制御することである。着衣状態表現は、レーザー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り立つ。また、非断熱遷移に対しては、我々は基本的解析理論(Zhu-Nakamura理論)を持っている。化学動力学過程制御で最も重要なのは、ポテンシャルエネルギー曲面上の波束の運動の制御と波束の電子遷移の制御である。前者については、多次元系では最適制御理論を用いる必要があるが、その効率を上げるために我々は半古典力学的理論を構築している。古典軌道を有効に用い、次元数に対してほぼ1次でスケールされる定式化を行うことに成功した。後者については、2次チャープを用いるのが良く、その際のレーザーパラメーターは我々の基礎理論を用いて設計され得る。1次元及び2次元系での計算は既に行い、現実的多次元系への応用を進めている。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用: トンネル現象には、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、及び、③反応におけるトンネル、の3種類がある。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。我々は、最初の二つの問題に対して、インスタント理論を実用性のあるものに定式化し直すことによって、高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。マロンアルデヒドやビニルラジカル等の基底

状態の分裂に適用し実験と極めてよい一致を得ている。また、振動を励起するとトンネル確率が減ると言う、極めて興味ある多次元性の効果を以前見出しているが、これを説明し得る理論の構築にも、最近、成功した。当然ながら多次元空間のインスタント軌道に垂直な方向の次元の効果によってこれが説明される。

- d) 分子機能の開発を目指して：分子が発現する機能の多くは非断熱遷移に由来していると考えられる。機構を解明しそれを制御することによって、発現効率を高めることが出来るであろうし、新たな機能を発現させることも出来るかもしれない。この際また、我々の基礎理論が重要な役割をする筈である。以前から提唱してる完全反射現象を用いた分子スイッチもその例であるが、それ以外にもフォトクロミズムや分子メモリー等々も考えられる。現在は、シクロヘキサジエンとヘキサトリエンの光による変換(フォトクロミズムの例)に関する研究を進めている。また、ナノチューブによる水素収蔵の可能性をも調べている。コラヌレン分子をそのモデル系として採用し、電子励起状態が重要な役割をしており、非断熱遷移を利用することによって、水素を取り込む可能性があることが分かって来た。
- e) ボーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移：ボーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合分子生成過程は時間依存の非線形非断熱遷移の問題となる。我々は、これらに係わる解析理論の構築を進めている。時間依存の非線形連立微分方程式の問題となり、非断熱遷移の各種モデルに対応した解析解を求める努力をしている。これによって、効率の良い分子生成のやり方を探っていくつもりである。

B-1) 学術論文

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States,” *Russ. Chem. Phys.* **22**, 87–102 (2003).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Analytical Treatment of S-P Type Collisional Resonant Excitation Transfer,” *Russ. Chem. Phys.* **22**, 103–108 (2003).

P. OLOYEDE, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “On the Determination of Caustics,” *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 91–102 (2004).

G. V. MIL’NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO, “Simple and Accurate Method to Evaluate Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules,” *J. Chem. Phys.* **120**, 5036–45 (2004).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory into the Frozen Gaussian Propagation Method,” *J. Chem. Phys.* **120**, 8937–8954 (2004).

H. KAMISAKA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, “Full Quantum Dynamics of Atom-Diatom Chemical Reactions in Hyperspherical Elliptic Coordinates,” *J. Phys. Chem. A* **108**(Billing Special Issue), 8827–8839 (2004).

K. YAGI, G. V. MIL’NIKOV, T. TAKETSUGU, K. HIRAO and H. NAKAMURA, “Effect of Out-Of-Plane Vibration on the Hydrogen Atom Transfer Reaction in Malonaldehyde,” *Chem. Phys. Lett.* **397**, 435–440 (2004).

Y. ZHAO, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Evaluation of Canonical and Microcanonical Nonadiabatic Reaction Rate Constants by Using the Zhu-Nakamura Formulas,” *J. Chem. Phys.* **121**, 8854–8860 (2004).

A. ISHKHANYAN, G. P. CHERNIKOV and H. NAKAMURA, “Rabi Dynamics of Coupled Atomic and Molecular Bose-Einstein Condensates,” *Phys. Rev. A* **70**, 053611 (9 pages) (2004).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition—An Origin of Mutability of This World,” in *Nonadiabatic Transition in Quantum Systems*, V. I. Osherov and L. I. Ponomarev, Eds., Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences; Chernogolovka, p. 12–36 (2004).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States,” in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, A. Lagana and G. Lendvay, Eds., Kluwer Academic Publisher, p. 105–127 (2004).

中村宏樹, 「化学反応動力学」, 朝倉書店 (2004).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics,” 1st Asian Pacific Conference on Theor. & Comp. Chemistry Plenary Lecture, Okazaki, May 2004.

G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Tunneling Splitting and Decay Rate in Polyatomic Molecules,” XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy Plenary Lecture, Krakow (Poland), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Molecular Dynamic Processes,” 6th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Beijing (China), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics,” International Symposium on Stereodynamics of Chemical Reactions 2004, Osaka, November 2004.

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-).

学会誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

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

J. Chem. Phys., Member of Editorial Board (2003-).

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-).

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).

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦——未来をにう皆さんへ」.

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-).

理研基礎科学特別研究員制度推進委員会委員及び審査委員会委員 (2003-).

理研ジュニア・リサーチ・アソシエイト制度推進委員会委員 (2003-).

理研独立主幹研究員制度推進委員会委員 (2004-).

財団法人東海産業技術振興財団顧問 (2004-).

愛知県科学技術会議委員 (2004-).

東京大学物性研究所協議会委員 (2004-).

B-10) 外部獲得資金

特別推進研究, 「Zhu-Nakamura理論に基づく非断熱化学動力学の総合的研究」, 中村宏樹 (2003年-2005年).

基盤研究(B), 「非断熱遷移と化学動力学諸問題の統合的理論研究」, 中村宏樹 (1998年-2000年).

特定研究(A), 「物質設計と反応制御の分子物理化学」, 中村宏樹 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「電子遷移を伴う多次元化学動力学理論の開発と応用」, 中村宏樹 (2001年-2003年).

信 定 克 幸 (助教授) *)

A-1) 専門領域：分子物理学、反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 分子系における多電子ダイナミクスの実時間解析
- b) 有機分子で保護された金属クラスターの電子物性
- c) 量子化学計算に基づく内殻励起分子の分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素粒子などの原子核の内部構成粒子を考慮に入れなければ、分子は多数の原子核と多数の電子から構成される複合粒子系とみなすことができ、更に分子に関わる問題を現象として分類すれば、定常状態の問題とダイナミクスの問題に区別できる。過去の分子科学におけるダイナミクスの研究では、主として多数の原子核を対象として、そのダイナミクスの問題に焦点が絞られていた。(正確に言えば、断熱近似の範囲内で電子系の自由度を消去してしまい、多数の原子系の問題を取り扱うこと、すなわち多原子ダイナミクスの問題に帰着する。)当然ながら電子ダイナミクスも研究の対象に成り得るが、通常その変化は多原子ダイナミクスと比べると圧倒的に速く、実験的にも理論的にもその実時間観測・解析が難しく、十分に研究が行われていない。そこで、多電子系の実時間ダイナミクスの本質を理解すべく研究を行った。今回は、強レーザー場中における銀クラスターの高次高調波発生と多重イオン化の理論的・数値計算的解析を行った。多電子ダイナミクスを理論的に取り扱うためには、電子相関を出来る限り正しく取り込みながら、電子の時間発展を記述しなければならないが、ここでは時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく数値的解析方法を採用した。その結果、銀クラスターのように価電子(s電子)と内殻電子(d電子)から構成されるような系では、s電子の動的変化を遮蔽するようにd電子が集团的に動き、この遮蔽効果のために高次高調波の発生効率や多重イオン化率が抑制されることが分かった。高次高調波発生の成果は既に発表しており[*Phys. Rev. A* **70**, 043411 (2004)], 多重イオン化に関しては現在投稿準備中である。現在、数十原子程度までの貴金属クラスターを対象として、電荷移行の実時間解析を行っている。
- b) 複数の有機分子で保護(又は修飾)された金属クラスターは、しばしばMonolayer-Protected Metal Cluster (MPC)と呼ばれている。一般的にMPCは、裸の金属クラスターとは異なる化学的・物理的性質(例えば、線形・非線形光学応答、伝導性、磁化率、触媒作用、化学反応性など)を示すことから基礎理学・応用科学両方の観点から盛んに研究されている。本研究では、チオラート分子によって保護された金クラスター[Au₁₃(SCH₃)₈]³⁺を対象として、その電子構造と光学的性質の解明を行った。その結果、チオラート分子中の硫黄原子が複数の金原子を架橋配位し、裸の金クラスターを非常に安定化させることが分かった。また、吸収スペクトルの詳細な同定を行った[*J. Phys. Chem. B* **108**, 11904 (2004)]。更に、様々な大きさの金チオラートクラスターの吸収スペクトルを計算し、吸収スペクトルパターンを系統的に分類・解析することに成功した。およそ4 eVを境にして、低エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の6s, 6p電子が関与する軌道間での遷移(固体物理の言葉では、spバンド内遷移)に分類でき、一方、高エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の5d軌道もしくは金-硫黄結合性軌道から金原子の6s, 6p電子が関与する空軌道への遷移(同じく固体物理の言葉では、バンド間遷移)に分類できることが分かった。これらの遷移に対する吸収スペクトルのパターンは、クラスターのサイズが大きくなるに従って、全体として低エネルギー側にシフトし、かつ幅広くなることが分

かった。これは、金属クラスターのサイズが大きくなるに従い電子状態が稠密になり、バルクの性質が次第に現れてくることを反映している。この成果については現在投稿中である。また、パラジウム-チオラート錯体の電子物性の研究も行った[J. Phys. Chem. A **108**, 1813 (2004)]。

- c) 理論化学の分野では分子の高精度電子状態計算が盛んに行われているが、本研究では特に、内殻励起分子の電子状態計算を行い、その分光学的性質を明らかにすることを目標とした。通常、高精度量子化学計算の対象とする系は基底状態もしくは低い価電子励起状態の分子であるが、これは一般的な量子化学計算の理論が変分原理に基づいて構築されているためである。従って、内殻励起状態のように非常に高いエネルギー状態に励起された分子の高精度計算を実行することは容易ではない。これまでに、内殻励起分子の電子状態を計算するための方法を開発し、小さな孤立分子(水分子や二酸化炭素分子)を対象として内殻励起分子の振動分光スペクトルの解析を行ってきた。通常、内殻励起分子の寿命は非常に短く(数フェムト秒から十数フェムト秒)、速やかにオーグメント崩壊等の電子的緩和を起こすことが多いが、本研究ではそのような非常に短い寿命の間でも、内殻励起分子が振動運動を起こしていることを明らかにした。さらに、内殻励起状態での振動運動は、オーグメント崩壊生成物の生成比にも大きな影響を与えていることを明らかにし、内殻励起分子の動的挙動が重要であることを示した。

B-1) 学術論文

K. NOBUSADA and K. YABANA, “High-Order Harmonic Generation from Silver Clusters: Laser-Frequency Dependence and the Screening Effect of *d* Electrons,” *Phys. Rev. A* **70**, 043411 (7 pages) (2004).

K. NOBUSADA, “Electronic Structure and Photochemical Properties of a Monolayer-Protected Gold Cluster,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 11904–11908 (2004).

K. NOBUSADA and T. YAMAKI, “Electronic Properties of Palladium-Thiolate Complexes with Tiara-like Structures,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 1813–1817 (2004).

K. TANAKA and K. NOBUSADA, “Theoretical Study of Bending and Symmetric Stretching Vibrational Levels of the Lowest Five Quintet and Two Triplet States of FeH₂,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 389–394 (2004).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Real-time electron dynamics in nanometer-sized metal clusters,” NAREGI Workshop on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nanoscience, Sapporo, October 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域1(原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

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, 2003年8月 - .

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月 - .

B-10)外部獲得資金

奨励研究(A),「ヘムタンパク質に結合した一酸化炭素分子の振動エネルギー緩和の動力学」, 信定克幸 (2000年-2002年).
岩崎ファンド海外研究助成,「DYNAM 2000 REACTIVE AND NON REACTIVE QUANTUM DYNAMICS」, 信定克幸 (2000年).

第1回理学未来潮流グラント,「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」, 信定克幸 (2001年-2002年).

松尾学術研究助成金,「貴金属クラスターの電子・イオンダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの分子科学におけるダイナミクスの研究では,多原子系のダイナミクスが主たる研究テーマであったが,最近の実験の目覚ましい進歩により,数フェムト秒からアト秒に至る超高速の多電子ダイナミクスの実時間観測が可能になってきた。しかしながら,多電子ダイナミクスの基礎理学的理解は全く十分ではなく,ましてや多電子ダイナミクスが今後,分子科学一般や応用科学へどのように展開していくのかは,ほとんど分かっていない。そこで我々の研究グループでは,基礎理学的理解を目標として,理論的・数値的解析両方の観点から,多電子ダイナミクスの研究を行っている。これまでのところ,孤立系分子を対象として多電子ダイナミクスの研究を行ってきたが,今後は周りの環境と相互作用している分子系,特に電子的エネルギーの量子散逸を含む系の多電子ダイナミクスの理論的研究を行うことを計画している。例えば,表面吸着分子や溶媒と相互作用している分子,ヘテロな分子を多数含む大きな金属クラスターなどの系において,多電子がどのような振る舞いをするのか,特に超高速の多電子ダイナミクス(非線形光学応答や電荷移行反応)の過程に注目して研究を進めたいと考えている。また,MPCの電子物性の研究では,発光メカニズムの解明が非常に重要になると考えられる。現在のところ,定常電子状態の情報を基に発光スペクトルを解析しているレベルであるが,今後は多電子・多原子の動的変化に力点を置いた方向から,発光メカニズムの解明が必要になると考えられる。

※)2004年6月1日着任

分子基礎理論第三研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液内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エネルギー：静電的応答と非静電的応答への分割：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)] 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N,N-dimethylaniline (DMA)および1,4-dimethoxybenzene(DMB)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、溶媒再配置エネルギーを静電的応答と非静電的応答に分割する新しい方法を提案した。[*J. Phys. Chem. B* **108**, 11709 (2004)に既報]
- b) 水中および極性溶媒中で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りつぶ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。我々は昨年度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結果、メタノールの回転緩和速度の圧力依存性は低温で顕著な極小値を示すのに対して、アセトニトリルのそれはそれほど顕著な異常性を示さないことがわかった。本研究ではさらにアセトニトリル中におけるメタノールの回転緩和速度に関する結果を加え、水と通常の極性溶媒中での回転緩和の違いについて物理的な考察を行った。定圧領域で水中の回転緩和が速くなる原因は概ね次ぎのとおりである。水は水素結合を介した液体構造を反映して、非常に大きな電荷密度の揺らぎをもっており、それが極性溶質の回転運動に対する大きな誘電摩擦の原因となる。その溶液に圧力をかけると電荷密度の揺らぎが減少し、その結果、誘電摩擦が減少し、回転運動が速くなる。[*J. Mol. Liq.* 印刷中, および *J. Chem. Phys.* 投稿中]

- c) 蛋白質の部分モル容積の理論的研究:これまで我々のグループではRISM理論とKirkwood-Buff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。本研究では文献によくあらわれる5個の蛋白質, BPTI(58残基), RNase A(124残基), Lysozyme(129残基), β -Lactoglobulin A(162残基), α -Chymotrypsinogen A(245残基)の部分モル容積を3次元RISMの方法により求め, 実験と比較した。その結果, 3次元RISM理論が蛋白質の部分モル容積を定量的に再現することがわかった。これは蛋白質の熱力学量を第一原理的に求め, 実験結果との定量的な一致を得た最初の論文である。この論文の中で, 同時に, 自由エネルギーの計算も行っているが, 対応する実験結果がないため, 単なる予測に止まっている。しかしながら, 本研究の結果は今後3次元RISMの方法を蛋白質の折り畳み問題に適用して行く上で, 非常に大きな自身を与えるものである。[Chem. Phys. Lett. 395, 1 (2004)に既報]
- d) 無秩序に分布した細孔内に限定された電解質溶液の構造と物性:界面近傍に吸着した分子やイオンはバルクと異なる構造や物性を示すことから非常に興味深い系である。多孔質物質-溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが, 最近では, 大気環境におけるエアロゲル中での光化学反応や燃料電池など工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。特に, 炭素細孔内に電解質溶液を充填したいわゆるスーパーキャパシタは電気自動車や携帯電話への応用が有望視されている。一方, この問題は溶液化学や統計力学にとっても極めて挑戦的な課題を提供しており, 例えば, 活性炭のようにランダムに分布した細孔をどのようにモデル化するか, それと平衡にある系をどのように取り扱うかなど, 従来の統計力学の方法論をはるかに越えた理論的枠組みを要求する。

本研究ではこれまで平田グループで開発してきた方法論であるReplica-RISM理論を使って, 無秩序に分布した細孔内に限定された電解質溶液の構造と物性を研究した。その成果の概要は次ぎのとおり。まず, ランダムに分布した細孔をもつ多孔質物質の新しいモデルを2成分液体混合系の統計力学に基づいて構築した。すなわち, 多孔質物質を2種類の球状ナノ粒子(仮に黒球, 白球と呼ぶ)の液体混合系とみなし, その液体構造をOrnstein-Zernike積分方程式により求める。電解質溶液の溶媒および溶質分子は2種類のナノ粒子の一方(黒球)とだけ相互作用をすると考えるのである。そうすると, 溶液分子は相互作用をしない球(白球)が占める領域には存在することができることになり, この領域が「細孔」となるわけである。細孔径分布は二つの球のサイズや混合比を変えることによって調節することができる。

次ぎに炭化ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の細孔内に制限された電解質溶液を対象にこの体系のReplica-RISM方程式を解き, 電解質溶液の密度(濃度)および液体構造を求め, それらが細孔内に制限されたことの効果を評価した。まず, 細孔内とバルク中における分子の化学ポテンシャルのバランスおよび電荷の中性条件から各成分の密度を求めた結果, 細孔内の水の密度はバルク中に比べて3分の1程度に減少し, また, イオンのそれは約100分の1に減少することがわかった。これらの結果から細孔内の溶液は液体というよりむしろ超臨界状態に近いことが示された。さらに動径分布関数の解析から, PVDC細孔内に限定された溶液の構造について次ぎのような描像を得た。水分子は水素結合クラスターを形成し, 主に細孔表面に分布している。イオンは細孔内にはほとんど存在せず(平均して細孔内に1対程度), 小さなカチオンは周りにいる水分子を強く引き付け水和イオンを形成している。一方, アニオンは裸で細孔表面に存在している。[学術雑誌に投稿準備中]

B-1) 学術論文

A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Molecular Description of Electrolyte Solution in a Carbon Aerogel Electrode,” *Cond. Matt. Phys.* **6**, 583–609 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “A Mode-Coupling Analysis of the Translational and Rotational Diffusion of Polar Liquids; Acetonitrile and Water,” *J. Mol. Liq.* **112/3**, 117–124 (2004).

Y. KOBORI, T. YAGO, K. AKIYAMA, S. TERO-KUBOTA, H. SATO, F. HIRATA and J. R. NORRIS, Jr., “Superexchange Electron Tunneling Mediated by Solvent Molecules: Pulsed Electron paramagnetic Resonance Study on Electronic Coupling in Solvent-Separated Radical Ion,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 10226–10240 (2004).

H. SATO, F. HIRATA and S. SAKAKI, “Distortion of Electronic Structure in Solvated Molecules: Tautomeric Equilibrium of 2-Pyridone and 2-Hydroxypyridine in Water Studied by the RISM-SCF/MCSCF Method,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 2097–2102 (2004).

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: 2. A New Decomposition Procedure into Electrostatic and Non-Electrostatic Responses,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 11709–11715 (2004).

T. IAMI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Solvation Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **395**, 1–6 (2004).

A. MITSUTAKE, M. KINOSHITA, Y. OKAMOTO and F. HIRATA, “Combination of the Replica-Exchange Monte Carlo Method and the Reference Interaction Site Model Theory for Simulating a Peptide Molecule in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 19002–19012 (2004).

I. OMELIAN, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Microscopic Description of a Liquid-Vapor Interface by an Inhomogeneous Integral Equation Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **397**, 368–373 (2004).

B-3) 総説、著書

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

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Role of Water to Stabilize and Destabilize Biomolecules Conformation: 3D-RISM Study,” 特定領域「水と生体分子」第一回公開ワークショップ, 千里ライフサイエンスセンター, 2004年1月.

平田文男, 「生体分子の構造安定性と水」, 立命館プロジェクト研究シンポジウム「蛋白質を主とする生体系の化学——生物科学と溶液化学の融合」, 立命館, 草津, 2004年1月.

F. HIRATA, “Theoretical Study of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces,” Theory and Application of Computational Chemistry (TACC), Gyeongju (Korea), February 2004.

平田文男, 「計算科学的手法を駆使したナノサイエンスでの新しい方法論の構築」, NAREGIシンポジウム2004, 東京, 2004年2月.

F. HIRATA, “Vapor-liquid phase transition and electric double-layer in nanoporous media,” The 1st International FU-AMI symposium on Structure and properties of Interfacial fluids on the nanometer scale,” Fukuoka, March 2004.

平田文男,「膜の安定性と揺らぎを解明するための理論的戦略」, 電気化学会71回大会シンポジウム「膜と溶液の化学」, 慶応大学(日吉キャンパス), 2004年4月.

平田文男,「生体分子の機能を司る溶媒としての水」, 生物物理「夏の学校」, 大学セミナーハウス, 八王子, 2004年8月.

F. HIRATA, “Solvation of Biomolecules Studied by the RISM Theory,” *Ionic Softmatter: Novel trends in theory and applications*, Lviv (Ukraine), April 2004.

F. HIRATA, A. KOVALENKO and I. OMELYN, “A molecular theory of fluids phase equilibria and interfaces,” 18th International Chemical Thermodynamics Conference, Beijing (China), August 2004.

F. HIRATA, H. SATO and N. YOSHIDA, “Auto-Ionization of Water in Ambient and Supercritical Conditions,” 14th International Conference on the Properties of Water and Steam (ICPWS), Kyoto, August 2004.

平田文男,「3次元RISM理論に基づく第一原理蛋白質フォールディングの可能性」, 特定領域「水と生体分子」・「タンパク質の一生」共同主催シンポジウム「蛋白質のフォールディングとミスフォールディング」, 日本科学未来館, 東京, 2004年9月.

平田文男,「グリッドコンピューティングが拓くナノサイエンス」, 崇城大学「生命科学」特別講演会「総合科学へ進化する21世紀の生命科学——がん治療からコンピュータ科学まで——」, ウエルシテイ熊本, 2004年10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長 (2004-).

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バ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) 有機電荷移動錯体の中性イオン性および強誘電相転移近傍の異方的緩和過程
- b) 有機電荷移動錯体の光誘起相転移におけるフォノンコヒーレンス
- c) 2 段転移スピントロニクス錯体の平衡と非平衡での中間相安定性の違い
- d) 1 次元ハロゲン架橋金属錯体の光照射後における光学伝導度の低エネルギー構造
- e) 量子臨界点近傍の巨大応答と光誘起電子物性
- f) 1 次元有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの両極性発現機構

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TTF-CAの圧力温度相図にはドナー・アクセプター間の電荷移動量と二量化に伴う電気双極子の秩序度に応じて強誘電イオン性相, 常誘電イオン性相, 中性相が現れる。光照射により強誘電イオン性相と中性相の間を両方向とも3次元的に転移させられることが最近確立された。イオン性相から中性相への光誘起ダイナミクスは特に光照射後の短時間領域で詳しく調べられているが, 長時間領域および中性相からイオン性相への光誘起ダイナミクスはそうでない。短時間では相互作用によるダイナミクスが支配的なのに対し, 長時間では散逸が効いて時間発展に確率的要素がはいる。そこで電荷移動量と電気双極子の向きに対応した3状態間の古典相互作用モデルのマスター方程式による確率的時間変化を調べた。平均場の範囲で安定相から準安定相への転移が逆向きと異なり遷移確率に非対称性が必要なことがわかった。現実の系では強い異方性があり, 双極子間相互作用と電荷移動量間相互作用の比が方向によって極端に違っている。これを取り入れるために局所相関を扱う方法を用い, 方向に依存した局所相関の時間変化を追った。相互作用の弱い方向の緩和が強い方向と比べてずっと遅くなることを半解析的に示した。
- b) 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAではイオン性相から中性相へと, 中性相からイオン性相への光誘起相転移が知られているが, そのダイナミクスに定性的な違いがあることが実験で示唆され, これまで理論的な考察を行ってきた。特に前者のダイナミクスでドメイン壁の運動に由来する遅い振動と光学的な格子振動に由来する振動が直接見えていて, それを計算で解析してきた。ここではコヒーレンスの相転移の向きによる違いを調べるために, 1 次元拡張パイエルス・ハバードモデルを用い, ダブルパルスを受けた後の平均場中電子の波動関数と古典的な格子変位の結合した時間変化を追った。イオン性相から中性相への転移ではコヒーレンスが強く, 二つのパルス誘起ダイナミクスの干渉がはっきりみえた。つまり, ダブルパルスの間隔が光学振動数の整数倍で相転移が起きやすく, 半整数倍で起きにくい。逆に中性相からイオン性相への転移ではコヒーレンスが弱いものの干渉効果がみえた。これは最近のダブルパルスの実験結果と対応する可能性がある。他の有機導体の光誘起相転移でもフォノン由来のコヒーレンスが観測されつつあり更なる検証が必要だ。
- c) 温度降下とともに高スピン相から中間相そして低スピン相へ2 段転移するスピントロニクス錯体はいくつか知られている。中には低スピン相で光照射すると中間相がはっきり現れるものもある。ところで $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は光照射中の高スピン率変化に協調性が見られるとして注目を浴びた錯体である。そこでは平衡状態の中間相が狭

い温度領域で現れるが、高スピンと低スピンの秩序的に配列した相であることが最近確かめられた。一方、低スピン相を光照射した詳しい実験では、中間相を経由せずに高スピン相に転移するのが謎であった。結晶構造に基づく古典スピンモデルとして、二量体の内外および副格子の内外で相互作用の競合するモデルを我々は提案していた。異なる副格子上のスピン間相互作用は、平均場近似の範囲内では二量体の内外によらず和としてしか物理量に効いてこない。しかしモンテカルロ計算で相関関数を正しく扱うと、二量体の内外の相互作用が異なる効果をもつことがわかった。現実的なパラメータではたしかに中間相が熱平衡で安定して現れるが、光照射中の非平衡状態では不安定で現れにくく、実験と矛盾しないことがわかった。

- d) 1次元ハロゲン架橋金属錯体(MX鎖)は、遷移金属(M)とハロゲン(X)が交互に並んだ1次元鎖物質であり、Mに依存して系の状態を大きく変えることでよく知られている。例えばM = Niの場合は1つのM原子に1つの電子が存在し系はモット絶縁相となるのに対し、M = Pdの場合は電荷密度波相と呼ばれる相に属し、電子を2つ有するM原子と1つも持たないM原子が交互に並んだ構造をとる。近年これらのMX鎖に光照射を行った際の電子状態変化を観測する実験が行われ、その結果Ni錯体では光学伝導度に金属的低エネルギーピークが現われるのに対し、Pd錯体ではそのようなピークは現れないことが示された。我々はこの光学応答の違いを説明することを目的として研究を行った。その結果、モット相においては金属的ピークに対応する明白な低エネルギーピークを観測したのに対し、電荷密度波相では極めて弱いピーク構造のみを観測し、実験と一致することを確かめた。この違いは、両相における第一光学励起と第二光学励起との行列要素の大きさの違いに帰着させられ、またこの結果は非線形光学応答の結果とも矛盾しないことが分かった。
- e) 量子常誘電体SrTiO₃では同位体置換や紫外光照射などで誘電率が增大することが発見された。光照射によって注入された電子の易動度は比較的高いこともごく最近になり観測された。格子変位と結合した電子はフォノンを引きずって動くため、通常は有効質量がとて重くなる。従って、電子が巨大な誘電率増大を引き起こすこととその易動度が高いことが同一起源の物性かどうかは問題である。この全く新しい現象は、量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと結合した電子の挙動が本質的である。電子がなくても同位体置換で量子誘電転移するので、量子イジングモデルに結合した少数電子問題を考えた。擬スピン変数で表された格子変位による電子ホッピングの変調を電子-擬スピン相互作用として導入した結果、量子臨界点近傍の無秩序側に位置していた系が電子注入により秩序相側へシフトすることが分かった。電子がまとう擬スピンの雲が広がっているために、その有効質量があまり重くならないこともわかった。
- f) 最近、擬1次元有機モット絶縁体の(BEDT-TTF)(F₂TCNQ)単結晶を用いた電界効果トランジスタ(FET)で両極的な電流-ゲート電圧(IV)特性が報告された。バンド構造に由来する真性半導体である電荷移動錯体やカーボンナノチューブを用いたFETでは、ショットキー障壁がIV特性に大きく影響することが知られている。後者ではソース/ドレイン電極との仕事関数差が有限である限り、ゲート電圧の正負に関して非対称で一般に単極になる。モット絶縁体の実験結果は結晶と電極の界面で形成されるショットキー障壁が電子相関と絡むことで電子注入と正孔注入に対して同様の影響を及ぼすことを意味する。この両極的なIV特性の起源を調べるために1次元ハバードモデルなどに基づいて計算を行った。結晶と電極の仕事関数の差を埋めるためにスカラー・ポテンシャルが現れ、ポワソン方程式に従う。その境界値がゲート電圧とドレイン電圧に依存する。そこで得られるショットキー障壁は電子間相互作用のもたらすポテンシャルと同様に電荷密度分布と自己無撞着に数値的に求まる。モット絶縁体のときにだけIV特性が両極的になるのは、ショットキー障壁が高いほうのゲート電圧極性で電子相関の効果が弱まるためであった。

B-1) 学術論文

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Ferroelectric Phase Transition, Ionicity Condensation, and Multicriticality in Charge-Transfer Organic Complexes,” *Phys. Rev. B* **69**, 075115 (5 pages) (2004).

T. LUTY and K. YONEMITSU, “On Thermo- and Photo-Induced Symmetry-Broken Transformation in Spin-Crossover Complex; Cooperative Activation,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1237–1243 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: I. Threshold Behavior in Ionic-to-Neutral Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868–2878 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: II. Linear Behavior in Neutral-to-Ionic Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2879–2886 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: III. Interference Caused by a Double Pulse,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2887–2893 (2004).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO and T. SAKAI, “Frustration-Induced η Inversion in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127203 (4 pages) (2004).

Y. MORITA, Y. HATSUGAI and Y. OTSUKA, “Quasiparticle Structure in the Vicinity of the Heisenberg Model in One and Higher Dimensions,” *Phys. Rev. B* **70**, 245101 (5 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OTSUKA and Y. HATSUGAI, “Fermi Surface of the Periodic Anderson Model Detected by Momentum-Resolved Charge Compressibility,” *Physica B* **329**, 580–581 (2003).

Y. OTSUKA and K. YONEMITSU, “Two-Step Photo-Induced Phase Transitions in a Two-Sublattice Model,” *J. Phys. IV France* **114**, 637–639 (2004).

K. YONEMITSU, “Theory of Optical Phase Control in Charge-Transfer Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Inter-Chain Electrostriction and Pressure-Induced Multicriticality in Charge Transfer Organic Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「有機電荷移動錯体における光誘起相転移のダイナミクスとコヒーレンス」, ナノサイエンス第2回公開シンポジウム, 岡崎, 2004年2月.

前島展也, 「フラストレートした $S = 1/2$ ボンド交替鎖の磁場誘起整合-非整合転移」, 特定領域研究「磁場が誘起する磁性体の新量子現象」平成16年度研究会, 箱根, 2004年5月.

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Dynamics in Organic Charge-Transfer Complexes,” 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’04), Krakow (Poland), July 2004.

K. YONEMITSU, “Coherence in Photoinduced Phase Transitions,” International Seminars on Challenges and Perspectives of Photoinduced Cooperative Phenomena, Wrocław (Poland), July 2004.

N. MAESHIMA, “Frustration-Induced Enhancement of the Incommensurate Fluctuation in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” International Conference on Statistical Physics of Quantum Systems—Novel Orders and Dynamics—, Sendai, July 2004.

米満賢治, 「光誘起相転移のダイナミクスの理論と実験の歴史と展望——確率論的な発展から決定論的な発展へ——」, 有機固体若手・夏の学校2004, 岡崎, 2004年8月.

K. YONEMITSU, “Theory of Field Effects on One-Dimensional Organic Mott Insulators,” 8th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki, November 2004.

N. MAESHIMA, “Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Chain,” International Symposium on Quantum Spin Systems (QSS04), Hayama, December 2004.

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-10) 外部獲得資金

重点領域研究(公募研究), 「モット転移近傍の準粒子の運動とホール伝導, 非BCS超伝導及び幾何学的位相」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「低次元分子性導体の磁場誘起相と量子効果における幾何学的位相と電子相関」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「半充填近傍のスピンギャップと束縛対生成に対するフォノンの効果」, 米満賢治 (1996年).

重点領域研究(公募研究), 「微小磁性体中の束縛された電子の運動と伝導性, トンネル現象の研究」, 米満賢治 (1997年).

奨励研究(A), 「二バンド系における強相関電子相と次元クロスオーバー」, 米満賢治 (1998年-1999年).

基盤研究(C), 「低次元分子性導体の電荷秩序と絶縁機構, 光誘起非線型ダイナミクス」, 米満賢治 (2000年-2002年).

基盤研究(C), 「分子性物質の光誘起相転移と非平衡秩序形成」, 米満賢治 (2003年-2006年).

特定領域研究(計画研究), 「極限環境下の分子性導体における集団的な電荷ダイナミクスの理論」, 米満賢治 (2003年-2007年).

産学連携等研究費(NAREGIナノ磁性班), 「分子性物質におけるナノ構造からの非平衡相転移と電子物性」, 米満賢治 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子集合体の非平衡で集団的な変化をもたらす現象として光誘起相転移を中心に研究してきた。光誘起相転移については対象物質や関連する電子物性が急速に拡がりつつある。とりわけ電子的1次元性の強い有機電荷移動錯体では電荷と格子の結合した異なる時間スケールに及ぶ光誘起ダイナミクスが明らかになった。そこではフォノン由来のコヒーレンスが

巨視的振動や干渉効果として現れる。また非線型性の強い閾値挙動や線型挙動が相転移の向きによって現れる。これらをいかに3次元的に長時間にわたって制御できるかは今後の課題である。擬1次元金属錯体や酸化物など電子間相互作用が強く電子格子結合が弱いものは、光誘起変化が線型的かつ超高速に起こる。電子相関を正確に取り入れてスピン揺らぎと電荷揺らぎの関係が明らかになるだろう。さらに量子常誘電ペロブスカイトでも巨大な光誘起物性変化が観測されている。量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと電子物性の関連を明らかにしていく予定である。さて、非平衡性と非線型性の強い現象として有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの特性がある。バンド絶縁体と違ってモット絶縁体でだけ両極的な電流電圧特性が安定して現れることが理論的にわかった。この新規物性の可能性について追求する。

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授)

A-1) 専門領域：分子分光学、物理化学

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
- c) 金属微粒子の素励起波動関数のイメージングと微粒子内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測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。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。時間分解測定の検出光として、フォトリッククリスタルファイバーによりTi:sapphireレーザー光をブロードバンド光に変換し(パルス幅sub-ps～psレベル)、それを利用することにも成功した。また研究対象の拡大を念頭に、広帯域波長可変超短パルスレーザー光を得るため、同期励起光パラメトリック発振器を製作中である。
- 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、昨年までに吸収バンドと励起寿命の不均一性について議論したが、励起寿命の測定精度に問題があった。今回ブロードバンドパルス光をプローブ光とすることで測定精度が格段に向上し、励起寿命の空間的な不均一性を確実に議論できるようになった。その他、所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、自己組織化膜を形成するポルフィリン化合物に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。
- 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、単一微粒子内で空間を分解して行っている。特に貴金属棒状微粒子(ナノロッド)について、近接場分光測定により、プラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応するイメージが得られることを示した。また光の波長やロッドのサイズにより、共鳴するモードが異なり、得られるイメージも対応して変化することを示した。この結果は、光学測定で波動関数の可視化を行ったという意義のみならず、ロッド全体にわたるコヒーレンスの存在や、双極子禁制遷移を局所励起による実現といった面においても意味があると考えられる。超高速時間分解測定では、微粒子内の位置によって全く緩和のスキーム(特に電子-格子緩和過程)が異なることを見いだしたが、その解釈については未解決な点が残っている。

B-1) 学術論文

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12730–12731 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Imaging of Surface Plasmon and Ultrafast Dynamics in Gold Nanorods by Near-Field Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 16344–16347 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-Field Spectroscopy of Water-Soluble and Water-Insoluble Porphyrin J-Aggregates,” *Scanning* **26** (Suppl. I), 10–15 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Time-Resolved Scanning Near-Field Optical Microscopy with Supercontinuum Light Pulses Generated in Microstructure Fiber,” *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4528–4533 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Characteristic Near-Field Spectra of Single Gold Nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.* **400**, 500–505 (2004).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Position Dependent Dynamics by Ultrafast Near-Field Spectroscopy—Organic Materials and Metal Particles,” Riken Symposium on “Tip-Enhancement and Non-Linearity,” Wako, November 2004.

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).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

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-).

分子科学研究会 事務局 (2004-).

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).

その他

スーパーサイエンスハイスクール(愛知県立岡崎高等学校)活動支援 (2003, 2004).

B-10)外部獲得資金

奨励研究(A),「四光波混合による二光子電子遷移測定法の開発と長鎖ポリエチレン分子の S_1 状態」,岡本裕巳(1995年).

基盤研究(C),「超高時間分解指紋領域赤外分光法による電子励起状態の特異な分子構造の研究」,岡本裕巳(1997年-1998年).

萌芽的研究,「近接場光学による液相の励起状態ダイナミクス観測の可能性」,岡本裕巳(1999年).

分子科学研究奨励森野基金,「高速ダイナミクス解明のための分光手法の開発と応用」,岡本裕巳(1999年).

基盤研究(B),「電荷分離した励起状態の分子構造とダイナミクス:ピコ秒赤外分光法による研究」,岡本裕巳(1999年-2000年).

基盤研究(B),「動的近接場分光法による励起伝播ダイナミクスの分子科学」,岡本裕巳(2004年-).

若手研究(B),「メソスコピック領域における金微粒子を用いた空間的エネルギー伝播の直接観測」,井村考平(2004年-).

C) 研究活動の課題と展望

昨年から今年にかけて,近接場光学の手法を用いて時間と空間の双方を分解した分子分光法の開発と,メソスコピックな分子系,微粒子に関する我々の研究がかなり進展した.超高速分光の新光源の採用により有機分子系のダイナミクスがより詳細に議論できるようになり,また金属微粒子では波動関数イメージングを可能とし,新たな研究領域の萌芽となりうるものと期待している.今後,これまで得られた研究成果で残された疑問点を解決していくこと,系を拡大していくことも無論であるが,以下のような新たな視点での研究を発展させたいと考えている.まず,今年行った波動関数イメージングを位相情報(符号)を含めて観察する手法に発展させる.また時間分解近接場分光の手法に関して,新技術を導入して格段の時間分解能の向上を目指す.これらによって励起直後の励起のコヒーレントな空間伝播や緩和の空間挙動の研究を行いたい.コヒーレンス消失後の散逸的な過程を時空間領域で研究するには,近接場下での熱的分光法も必要になると考えており,この方向でも実験方法の開発を進める.対象とする系は,金属微粒子を基本系として,半導体や有機分子集合体に拡張する.現在共同研究として進めている新規な有機化合物系にもこれらの手法を適用可能か,検討を進める.これらの試みを通じて,分子科学の視点からエネルギーや情報の伝播を研究していく.

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:液体ヘリウム中に注入された原子やイオンは泡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,そのような特殊な環境に置かれている原子やイオンの状態や泡の挙動,さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年度は,以前の実験で得られた液体ヘリウム中のマグネシウム原子に関する結果の検証を行った。アルカリ土類原子は価電子を2個持ったためアルカリ金属原子に比べてヘリウム原子との励起錯体(エキサイプレックス)を作り難いとされているが,以前の我々の実験では,超流動液体ヘリウム中にドーブしたマグネシウム原子に関し,その3p励起状態において $\text{Mg}(3p)\text{He}_{10}$ なる励起錯体が形成されているという結論を出した。しかし,当然ながらこれには異論が唱えられたため,今回これの検証を目的として,低温ヘリウムガス中($\sim 10\text{ K}$)のマグネシウム原子のスペクトルを測定した。その結果得られたスペクトルは,理論計算から求めた $\text{Mg}(3p)\text{He}_{10}$ のスペクトルと極めて良い一致を示した。これにより,少なくともマグネシウム原子に於いては,励起されていないもう一つの価電子(3s電子)の存在にもかかわらず,それに阻害されることなくアルカリ原子と同様に励起錯体を形成できることが確かめられた。同様のことは液体ヘリウムの泡の中でも当然可能と考えられるので,以前の液体ヘリウム中のマグネシウム原子に関する我々の実験の結論は確かめられたと言える。
- 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新しい装置の性能を検証した。原子線源から出た準安定ヘリウム原子線は直ちにレーザーによって横方向の速度を減じてコリメートする必要があるが,本装置ではその目的のために縦横5個ずつ合計10個の直径10 cmのコーナーキューブプリズム列を用いて,ビーム軸に沿って長さ30 cmにわたってコリメートする。このコリメート系の特性を実際に測定してみた結果,シミュレーションの結果と同様の極めて良い性能を示すことが分かった。これにより,以前の装置の場合よりも飛躍的に高い原子線強度が得られるものと期待される。

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錯体磁性化合物の構造解析

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(MOKE)やX線磁気円二色性法(XMCD)により検討を行っている。今年度は、MOKEとXMCD法を用いて、CoおよびNi/Cu(001)薄膜のNO吸着によるスピン再配列転移と垂直磁化安定化、Ni/Cu(001)薄膜のCu被覆によるスピン再配列転移と垂直磁化安定化および不安定化、Cu単結晶ステップ表面上のCo薄膜の一軸異方的磁性、Fe/Cu(001)薄膜へのK吸着効果による磁化増大などに関して検討した。また、昨年度末から、表面界面の磁性を効果的に測定する磁気的第二高調波発生法(MSHG)システムの構築を行っており、これまでの評価実験から十分な性能を有することを確認した。
- b) 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。今年度は、分子磁石として著名なMn₁₂クラスターの1,2個のMnをCrやFeで置換した分子のCr, Fe周囲の局所構造の決定を行った。また、光照射によって強磁性相へ転移するCsCuMoプルシアンブルー系の低温光誘起相の電子状態・局所構造をXAFSにより検討した。

B-1) 学術論文

K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, D. MATSUMURA, H. ABE, T. OHTA and T. YOKOYAMA, “Direct Observation of Magnetic Depth Profiles of Thin Fe Films on Cu(100) and Ni/Cu(100) with the Depth-Resolved X-Ray Magnetic Circular Dichroism,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 936–938 (2004).

H. KONDOH, A. NAMBU, Y. EHARA, F. MATSUI, T. YOKOYAMA and T. OHTA, “Substrate Dependence of Self-Assembly of Alkanethiol: X-Ray Absorption Fine Structure Study,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 12946–12954 (2004).

H. HACHISUKA, K. AWAGA and T. YOKOYAMA, “Structure and Magnetic Properties of the Single-Molecule Magnet [Mn₁₁CrO₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄]·2CH₃COOH·4H₂O: Magnetization Manipulation and Dipolar-Biased Tunneling in a Mn₁₁Cr/Mn₁₂ Mixed Crystal,” *Phys. Rev. B* **70**, 104427 (2004).

S. SHIMIZU, V. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA, “Biscopper Complexes of Meso-Aryl-Substituted Hexaphyrin: Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

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

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-).

日本放射光学会評議員 (2004.1-).

日本放射光学会幹事 (2005.1-).

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, 2004).

日本放射光学会年会組織委員, プログラム委員 (2005.1).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8, 2004.1-).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005.1-).

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).

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), 磁気的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphireレーザー使用)が既に動作しており, さらに今年度は極低温超高真空走査トンネル顕微鏡を導入し立ち上げ中である。これは磁性薄膜の構造評価に用いる予定である。また, 来年度以降, X線磁気円二色性法システムの電磁石を現在の常伝導(最大0.3 T)から超伝導(最大7 T)に大改造し, さらに研究対象を広げる計画である。系としては, 巨大磁気抵抗を示す積層薄膜の分子吸着等による磁化制御, 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, 表面のキュリー点測定, 磁場中徐冷法による表面構造配向の可能性, 光誘起磁気転移を起こす系の元素選択的磁化測定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測定から磁気的分子定数の大きさを決め, 分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。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YNAMIX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

- K. FURUKAWA, S. OKUBO, H. KATO, H. SHINOHARA and T. KATO, “High-Field/High-Frequency ESR Study of Gd@C₈₂-I,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 10933–10937 (2003).
- K. KANEMOTO, T. KATO, Y. ASO and T. OTSUBO, “ESR Studies on Polarons in Long Oligothiophenes,” *Phys. Rev. B* **68**, 09230241 (2003).
- H. MATSUOKA, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, Y. KOJIMA, K. HIROTSU, N. FURUNO, T. KATO and T. TAKUI, “Importance of Fourth-Order Zero-Field Splitting Terms in Random-Orientation EPR Spectra of Eu(II)-Doped Strontium Aluminate,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 11539–11546 (2003).
- S. OKUBO and T. KATO, “ESR Parameters of Series of La@C_n Isomers,” *Appl. Magn. Reson.* **23**, 481–493 (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. ATAE, “A Comparison of the Photochemical Reactivity of N@C₆₀ and C₆₀: Photolysis with Disilirane,” *Chem. Commun.* 2940–2941 (2003).
- N. WEIDEN, T. KATO and K. -P. DINSE, “Hyperfine Interactions in La@C₈₂ Studied by W-Band Electron Paramagnetic Resonance and Electron Nuclear Double Resonance,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 9469–9474 (2004).
- T. WAKAHARA, A. SAKURABA, Y. IIDUKA, M. OKAMURA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, S. OKUBO, T. KATO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, “Chemical Reactivity and Redox Property of Sc₃@C₈₂,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553–556 (2004).

T. WAKAHARA, J. -I. KOBAYASHI, M. YAMADA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, M. OKAMURA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, K. YAMAMOTO and MK. KARL, “Characterization of Ce@C₈₂ and Its Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4883–4887 (2004).

S. SHIMIZU, V. R. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA, “Biscopper Complexes of meso-Aryl Substituted Hexaphyrin. Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).

H. MATSUOKA, N. OZAWA, T. KODAMA, H. NISHIKAWA, I. IKEMOTO, K. KIKUCHI, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI and T. KATO, “A Multi-Frequency EPR Study of Metallofullerenes: Eu@C₈₂ and Eu@C₇₄,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 13972–13976 (2004).

Y. MAEDA, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, S. TAKAHASHI, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOKURA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, S. OKUBO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO, “Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C₈₂,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).

A. ITO, H. INO, Y. MATSUI, Y. HIRAO, K. TANAKA, K. KANEMOTO and T. KATO, “A Bindschedler’s Green-Based Arylamine: Its Polycations with High-Spin Multiplicity,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 5715–5720 (2004).

L. O. HUSEBO, B. SITHARAMAN, K. FURUKAWA, T. KATO and L. J. WILSON, “Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12055–12064 (2004).

B. CAO, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, A. HAN, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization,” *Chem. Eur. J.* **10**, 716–720 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, A. TENGEIJI, T. KATO, N. TOYAMA and M. SHIONOYA, “Artificial Metallo-DNA: Structural Control and Discrete Metal Arrays by Metal-Mediated Base Pairing,” *Biomolecular Chemistry “A Bridge for the Future” (Proceedings of the ISBC 2003)*, 170–171 (2003).

B-3) 総説、著書

T. KATO, “Electron spin resonance spectroscopy for metallofullerenes,” in *Endofullerenes A New Family of Carbon Clusters*, Takeshi Akasaka and Shigeru Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers, 153–168 (2002).

B-4) 招待講演

T. KATO, “Recent Results obtained by a High-field ESR Spectrometer in Okazaki,” 10th Sendai-Berlin Joint Seminar on Advanced ESR, Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Sendai, October 2004.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌(BCSJ)編集委員 (2002-).

C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された、W-バンド(95 GHz)パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレン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) 新奇金属アセチリド化合物の構造と物性
- b) 炭素－金属ハイブリッドナノ構造体の創成(遷移金属アセチリド化合物を用いて炭素被覆ナノ金属ワイヤー、磁性ナノロッドを作る。)
- c) 超高速分光法によるフォトリソミック反応, 光異性化反応ダイナミックス
- d) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動
- 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) 我々は, 遷移金属アセチリド化合物($MC_2:M = Mn, Fe, Co, Ni$)を開発し(特願2004-026797), その構造, 磁気特性, 電子物性などを調べている。 CoC_2 については, 無水物は立方晶系であるが, 空気中でこの結晶が水分子を吸収すると, 正方晶系に構造変化を示して $(CoC_2)_2(H_2O)$ の水和結晶となると強磁性を発生することが明らかになった。また, 径10－20 nm程度, 長さ300 nmのロッド状結晶とした時, この化合物は室温磁石となり, 室温で670エールステッドの保持力を示すことを明らかにした。一方, 線形分子として知られる銅アセチリド, $Cu-C\equiv C-Cu$ 分子を特殊な条件下で液相合成すると, 5－25 nmの直径を持ち, 500 nmから1 μm 以上の長さを持つワイヤーの合成に成功した。この他, 様々な金属アセチリドの合成を試み, 構造, 形状, 磁性, 触媒特性を調べている。
- b) これらのアセチリド化合物は, 高温加熱, 電子線照射, 真空紫外レーザー照射等によって中央に金属結晶を, 周囲に共役炭素層を生じる。鉄アセチリドは, 平均の径が30 nmの α 鉄結晶の周りにグラファイトが生えてくるという特異な構造を発生する。これは, $Fe-Fe$ 原子間の距離が, グラファイトの C_1-C_4 の距離と0.8%の誤差範囲で一致しているという偶然によっている。生えたグラファイト層は3 nmを超えたところで結晶平面に添う形となり厚さは, 3.5 nmと内部の鉄結晶のサイズによらず一定となる。これをGraphitic skinと呼んでいる。このskinの存在によって, 内部の鉄の表面は化学的に安定となり, 酸化されない。更に, 鉄表面の原子が炭素と直接結合しているため, 異方性が生じ, 同じサイズの純粋な鉄粒子に比べて5倍程度の大きな保磁力を示す。さらに, ヒステリシス曲線は温度の上昇に対して大きな変化を示さず, スピン反転緩和時間が極めて大きいという有利な性質を示す。このような, 金属結晶－炭素層の直接結合の生成は初めから鉄と炭素分子がイオン結合しているアセチリドを出発点としていることに由来するが, これを膜構造にすることを検討している。強磁性膜－非磁性伝導膜－強磁性膜の組み合わせはspintronicsにおいても重要な接合界面を形成する。今後は, 粒子ばかりでなく, 2次元の薄膜構造形成やこの上の3次元構造形成に向かう必要がある。一方, $Cu-C\equiv C-Cu$ ナノワイヤーの加熱や光あるいは電子線による励起によって, ワイヤー中央に直径2.5 nmの銅芯が炭素皮膜に覆われた形でできる。これは, 銅原子の径が0.25 nmであるから, 動径方向には10個の銅原子が並ぶのみである。このような少数の原子で構成される動径成分がワイヤー方向に無限個

並んでいるモデルを考えると、金属芯の中心の原子のカラムのエネルギー準位が最安定となり、電子は中心を移動することになる。これに対して外周の炭素と接する銅原子は最も高いエネルギーを持つことになり、この原子上の電子は、状況によっては内部に移動し、炭素から電子を引っ張ることになる。即ち、炭素筒被覆の銅ワイヤーの外側と内側では電場勾配が発生し、炭素と銅の接合がダイオード的な働きを示すと期待される。これらの組み合わせによって様々な量子伝導特性が観測されると期待される。

- c) ジアリルエテンを初めとする様々なホトクロミックシステムや光異性化を示す分子系のフェムト秒・ピコ秒時間分解スペクトルの観測を通じて、これらの反応のダイナミクスを調べている。主として、九州大学等との共同研究を中心としている。
- d) イオントラップトリプル四重極質量選別システムと、赤外、可視・紫外波長掃引レーザーシステムとを組み合わせ、質量選別された特定のクラスターに光を吸収させ、エネルギーが最終的には付着したアルゴン原子等を解離させることを利用して、クラスターの吸収スペクトルを測定している。得られたスペクトルと精密な理論計算によって得られたスペクトルを比べあわせて、構造決定を行っている。最近は金属イオンの水和構造の決定を行っている。東京大学、九州大学、および東北大学との共同研究が主体となっている。
- e) 混合系を中心とした液体の中のクラスター構造を、低振動数ラマン分光や液滴の断熱膨張による質量分析を中心に調べている。福岡大学および佐賀大学のグループとX線散乱や理論計算などを複合的に組み合わせて、液体の分子の描像を得ようとしている。特に、溶質と溶媒のミクロな相分離状態について系統的な研究が行われている。

B-1) 学術論文

Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of Protonated Formic Acid and Acetic Acid Clusters,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 11319–11323 (2003).

C. OKABE, T. NAKABAYASHI, N. NISHI, T. FUKAMINATO, T. KAWAI, M. IRIE and H. SEKIYA, “Picosecond Time-Resolved Stokes and Anti-Stokes Raman Studies on the Photochromic Reaction of Diarylethene Derivatives,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 5384–5390 (2003).

K. KOSUGI, M. J. BUSHIRI and N. NISHI, “Formation of Air Stable Carbon-Skinned Iron Nanocrystals from FeC_2 ,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1753–1755 (2004).

Y. INOKUCHI, K. OHSHIMO, F. MISAIZU and N. NISHI, “Structures of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^+$ and $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ Ions Studied by Infrared Photodissociation Spectroscopy: Evidence of $[\text{HO}-\text{Al}-\text{H}]^+$ Ion Core Structure in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$,” *Chem. Phys. Lett.* **390**, 140–144 (2004).

Y. INOKUCHI, K. OHSHIMO, F. MISAIZU and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1-4}]^+$ and $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1-4} \cdot \text{Ar}]^+$,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 5034–5040 (2004).

C. OKABE, T. NAKABAYASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Ultrafast Excited-State Dynamics in Photochromic *N*-Salicylideneaniline Studied by Femtosecond Time-Resolved REMPI Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **121**, 9436–9422 (2004).

H. MACHINAGA, K. OHASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectra and Solvation Structure of $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 1-4$),” *Chem. Phys. Lett.* **393**, 264–270 (2004).

K. OHASHI, K. TERANOBU, Y. INOKUCHI, Y. MUNE, H. MACHINAGA, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3-6$): Direct Coordination or Solvation through Hydrogen Bonding,” *Chem. Phys. Lett.* **393**, 264–270 (2004).

A. HARA, Y. KOMOTO, K. SAKOTA, R. MIYOSHI, Y. INOKUCHI, K. OHASHI, K. KUBO, E. YAMAMOTO, A. MORI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Electronic Spectra of Jet-Cooled 3-Methyl-7-Azaindole Dimer. Symmetry of the Lowest Excited Electronic State and Double-Proton Transfer," *J. Phys. Chem. A* **108**, 10789–10793 (2004).

B-4) 招待講演

西 信之, 「CH₃-, C₂H₅-基を含む会合性分子水溶液の低振動数ラマン分光で見た分子間相互作用」, 関西学院大学研究会, 兵庫県三田市, 2004年7月.

B-5) 特許出願

特許番号: 3413491, 「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」, 西 信之(岡崎国立共同研究機構長), 米国特許, 特許番号: Pat. 6,620,624, 2000年.

特願2002-013694, 「磁気クラスター、磁気記録媒体、磁気クラスターの製造方法、および磁気記録媒体の製造方法」, 西 信之(岡崎国立共同研究機構長), US Pat. Appl. 10/347,600, 2002年.

特願2004-026797, 「遷移金属アセチリド化合物、ナノ粉末、および遷移金属アセチリド化合物の製造方法」, 西 信之、小杉健太郎(自然科学研究機構長), 2004年.

特願2004-026839, 「炭素被覆遷移金属ナノ構造体の製造方法、炭素被覆ナノ構造体パターンの製造方法、炭素被覆遷移金属ナノ構造体。及び炭素被覆ナノ構造体パターン」, 西 信之、小杉健太郎(自然科学研究機構長), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上学位賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学位賞 (1997).

B-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

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

Chemical Physics Letters, member of Advisory Editorial Board (2005-2008).

科学研究費の研究代表者、班長等

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」総括責任者.

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2004.4-2005.3).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋工業大学工学部, 「クラスターの科学」, 2004年7月22日.

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B),「分子イオンクラスター蒸着法による高密度電荷集積と光刺激ダイナミックス」, 西 信之 (1995年-1999年).

基盤研究(B),「水溶液中の特異なクラスター集合構造の発生と機能の発現」, 西 信之 (1999年-2002年).

日本学術振興会未来開拓学術推進事業,「光によるスーパークラスターの創成とその光計測:単分子磁石の実現」, 西 信之 (1999年-2004年).

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト,「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」, 西 信之 (2002年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

ナノレベルで金属原子と炭素原子のハイブリッド化合物をアセチリドとして実現し,更にこれを用いて金属原子結晶とグラファイトのような炭素層を接合し,金属に結合した皮革や炭素ナノチューブとして金属ワイヤーを包接することに成功した。まだ,きれいな結晶として炭素層を成長させる段階には来ていないが,これらの「金属炭素接合」は,内部の金属核を安定させるばかりでなく,電子状態として電気伝導特性およびスピン結合という点から見て極めて重要な意味を持っている。特に数nmのサイズの場合は,金属層の接合表面付近は半導体的な不連続準位を形成し,しかも, HOMOに入っていた電子が中心の金属のフェルミ準位に流れ出て接合界面の金属原子はプラスのホールを形成すると予想される。一方,金属に結合した炭素層では,接合面の準位が最安定となり,外殻表面では最も高くなる。即ち,金属-炭素界面では電荷分離接合状態となっており,このような構造では光伝導特性も興味を持たれる。一方,アセチリドを用いた炭素被覆ナノ粒子では,金属核を数ナノとした場合,水素吸蔵における水素分子解離触媒としても,優れた性能を発揮することが明らかになっている。課題は,調べれば調べるほど興味深いことが沢山出てきて,現在の陣容だけではとても追いつかないことである。ナノ接合系の開発は困難も多いが,化学的にも物理的にも今後大いに発展する事が実感される。

電子状態動力学研究部門

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アト秒レベル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。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、オングストロームの空間分解能とフェムト秒の時間分解能で観測する事に成功した。
- 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。同様に、デコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団の回転位相緩和や固体中の光学コヒーレントフォノンの発生に伴うデコヒーレンスを検出する事に成功した。
- 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アト秒レベルの精度で操作し、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ためには、c)で行ったポピュレーション測定だけでなく、位相の

測定を行う必要がある。そこで我々は、c)の第3の波束の時間発展を別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測した。これによって、ポピュレーション情報と位相情報の両方を分子に書き込んで保存し、読み出す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) アト秒精度のコヒーレント制御法を、強光子場中の希ガス原子の越しきい値イオン化過程に応用する事に成功した。
- f) アト秒レベル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-3) 総説、著書

大森賢治, 「アト秒精度のコヒーレント制御 —— 分子振動波束への応用 ——」, 日本物理学会誌 **59**, 615–618 (2004). (招待論文)

B-4) 招待講演

K. OHMORI, “High-Precision Molecular Wave-Packet Interferometry,” The 24th Physical Chemistry Colloquium, Sendai, August 2004.

K. OHMORI, “Molecular Wave-Packet Interferometry: How Does It Work ?” Symposium on Control of Molecules and Clusters in Intense Laser Fields, Tokyo, July 2004.

K. OHMORI, “Molecular Wave-Packet Interferometry: How Does It Work ?” Seminar at Université Paul Sabatier (Toulouse III), Toulouse (France), June 2004.

K. OHMORI, “Sub-10 Attoseconds Precision in Coherent Control,” The 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

大森賢治, 「High-precision quantum processing of molecules」, 総研大岡崎レクチャーズ: アジア冬の学校, 岡崎, 2004年12月.

大森賢治, 「孤立分子のアト秒コヒーレント制御」, 第1回 原子・分子・光科学(AMO)討論会, 東京, 2004年7月.

大森賢治, 「アト秒精度のコヒーレント制御」, 日本放射光学会行事委員会企画 若手を中心としたワークショップ今後30年の科学の未来像 —— 放射光の役割 ——, 東京, 2004年7月.

大森賢治, 「アト秒コヒーレント制御」, 特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」第5回 全体会議, 東京, 2004年5月.

大森賢治, 「サブ10アト秒精度のコヒーレント制御」, 物性研短期研究会「超高速レーザー分光における最近の発展」, 柏, 2004年2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).

原子・分子・光科学(AMO)討論会プログラム委員 (2003-).

その他

平成16年度安城市シルバーカレッジ「原子のさざ波と不思議な量子の世界」.

岡崎市立小豆坂小学校 第17回・親子おもしろ科学教室「波と粒の話」.

B-7) 他大学での講義、客員

東北大学多元物質科学研究所, 客員教授, 2004年4月- .

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: アト秒レベル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。

大 島 康 裕 (教授) *)

A-1) 専門領域：分子分光学、化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 気相芳香族クラスターの構造と励起状態ダイナミックスの解明
- b) 強静電場中の気相孤立分子に関する分光理論ならびに実験手法の確立
- c) フェムト秒分光による振動・回転量子波束ならびに無輻射過程の観測
- d) コヒーレント非線型分光のための高分解能レーザー光源の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 芳香族分子は、光励起によって多様な緩和過程や化学反応を示すが、これらは外部環境によって大きく影響される場合も多い。このような「溶媒効果」に対する微視的モデルとして気相クラスターを取り上げ、周波数領域および実時間領域の各種レーザー分光を併用することにより、水素結合や分子の配列形態のような静的構造因子が、無輻射過程や励起子交換相互作用とどのように相関するかを解明してきた。昨年度からは、芳香環と水素結合性分子との相互作用ポテンシャルを精密に研究する目的で、ベンゼン-水クラスターの電子遷移の観測を行っている。特に、ホールバーニング等の2重共鳴レーザー分光を用いることによって分子間振動が励起した振電バンドを高感度で検出し、振動準位構造を実験的に決定することに重点を置いている。
- b) 分子に対する外部環境の効果としては、静電的相互作用が主要な役割を占める。クラスターの研究は局所的構造を反映した情報を得るのに有用であるのに対して、分子全体に作用する電場の効果を検討する方法の確立も不可欠である。このような問題意識のもとに、強静電場中にある孤立分子の分光学的研究を行っている。理論的には、電場-双極子相互作用によって回転運動が拘束された状態(pendular状態)について考察を行い、エネルギー準位や選択則等に関する強電場極限での解析的表現を求め、pendular状態の物理的描像を確立した。実験的には、200 kV/cmの電場強度のもとで超音速分子線からのレーザー誘起蛍光を観測する装置を完成させ、実測スペクトルが新導出の理論によって簡潔に帰属できることを検証するとともに、空間配向度を制御した分子集団の生成・選択の可能性を明らかにした。また、溶液中で蛍光プローブとして多用されているクマリン系色素に応用し、電子励起による電気双極子モーメント変化($\Delta\mu$)を実験的に確定した。 $\Delta\mu$ はスペクトルシフトから溶媒極性を見積もる際に最重要なパラメーターであり、本結果は、溶液中の測定を解析する上での基準となる。
- c) 強静電場や光電場中の分子における振動・回転エネルギー準位構造や各種緩和過程を極めて高い時間分解能で研究する手段の開発を目的として、本年度よりフェムト秒レーザーを用いた実時間分光実験を開始している。超音速ジェット中で冷却した分子について、相対位相をランダムに変調した同一波長パルス対を用いる干渉計測法(COIN; Coherence Observation by Interference Noise)により、電子遷移に関するコヒーレンスの時間発展を観測するシステムを製作した。COIN法は、単一のレーザーのみを利用し、かつ、精密な光路長の制御を必要としない計測法であり、広範囲な分子への適用性を有することが特徴である。現在までのところ、ヨウ素分子のB-X遷移における伸縮振動量子波束、*o*-フルオロトルエンの S_1 - S_0 遷移におけるメチル基内部回転量子波束、ベンゼンの S_1 - S_0 遷移における回転量子波束の観測に成功している。現在、スペクトルの解析が進行中であり、COINで観測されるコヒーレンスの特徴を検討する予定である。また、ナフタレンの S_2 - S_0 遷移においては、 S_2 から S_1 への内部部転換によりレーザーパル

ス幅(~200 fs)でコヒーレンスの減衰が完了することも見出している。

- d) 気相クラスターや強電場中の分子に関する高分解能電子遷移観測, ならびに, コヒーレント非線形分光への利用を目的として, フーリエ限界のパルス光(周波数幅 $\leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$)を出力しうる全固体単一モードパルスレーザーを製作中である。システムの構成としては, 波長可変の連続発振レーザーをシード光として, BBO非線型結晶を用いて単一モードYAGレーザー励起でパラメトリック発振を行う。シード無しの発振では十分な変換効率(20%)を達成しており, 現在, 狭帯域発振へ向けて調整を行っている。

B-1) 学術論文

Y. OHSHIMA, R. KANYA, Y. SUMIYOSHI and Y. ENDO, “FTMW Spectroscopy of Jet-Cooled 9-Cyanoanthracene,” *J. Mol. Spectrosc.* **223**, 148–151 (2004).

R. KANYA and Y. OHSHIMA, “Pendular-Limits Representation of Energy Levels and Spectra of Symmetric- and Asymmetric-Top Molecules,” *Phys. Rev. A* **70**, 013403 (19 pages) (2004).

R. KANYA and Y. OHSHIMA, “Pendular-State Spectroscopy of the S_1 – S_0 Transition of 9-Cyanoanthracene,” *J. Chem. Phys.* **121**, 9489–9497 (2004).

B-6) 受賞、表彰

大島康裕, 分子科学研究奨励森野基金 (1994).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会装置部会企画委員 (1995-1999).

日本化学会近畿支部幹事 (2001-2003).

分子科学研究会委員 (2004-).

分子科学総合討論会運営委員 (2004-).

学会の組織委員

The East Asian Workshop on Chemical Reactions, Local Executive Committee (1999).

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

学会誌編集委員

日本化学会誌(化学と工業化学) 編集委員 (2001-2002).

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「ラジカル反応における分子間相互作用」, 大島康裕 (1995年).

一般研究(B), 「溶媒とクラスター内エネルギー散逸過程の実時間領域測定」, 大島康裕 (1996年-1997年).

三菱油化化学研究奨励基金, 「分子配置の量子波束制御と化学反応コントロール」, 大島康裕 (1998年).

基盤研究(B), 「微視的溶媒和による無輻射過程の制御機構の解明」, 大島康裕 (1998年-2000年).

日本証券奨学財団研究調査助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

旭硝子財団研究助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

日本原子力研究所黎明研究,「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).
住友財団基礎科学研究助成,「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).
基盤研究(B),「孤立少数自由度系における構造相転移の実験的探索」, 大島康裕 (2002年-2004年).
光科学技術振興財団研究助成,「コヒーレント光による分子運動の量子操作」, 大島康裕 (2003年-2004年).
特定領域研究(強光子場分子制御)(公募),「強光子場による分子配列・変形の分光学的キャラクタリゼーション」, 大島康裕 (2003年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

今までの研究を発展させる形で,特に,分子の振動と回転という運動の自由度に着目して研究を進めていく。具体的には,振動・回転に関するエネルギー準位構造を詳細に明らかにし,その知見を基礎として運動量子状態を外部的に操作する方法論の開発を目指す。主として分光学的手法により研究を行うが,極短パルスレーザーと高分解能レーザーを併用した多様で独自のアプローチをわれわれのグループの特徴としたい。つまり,高分解能レーザーによる(方位量子数を含んだ)量子状態選択に引き続いての極短パルス光励起,および,高強度極短パルス励起後の高分解能レーザープローブ等である。これらに必要なレーザー光源の開発,特に,単一モードパルスレーザーの製作を早期に完了させたい。運動量子状態操作法が確立すれば,様々な研究に展開できると考えている。中でも,①クラスターを対象とした分子間相互作用ポテンシャルの精密決定,②単一量子状態の化学反応ダイナミクス研究,を重点的に進める予定である。

＊)2004年9月1日着任

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する方法を開発して研究を続けているが、本年度は以下のような結果を得た。

(i)BEDT-TTF赤外活性モード：従来BEDT-TTF電荷移動塩の電荷整列状態を研究するのにラマン分光法を主として用いていた。昨年分子研レポートに報告したようにラマン活性モードは分子上の電荷だけでなく振電相互作用のよって大きく分裂する。赤外活性モードは振電相互作用をしないので、BEDT-TTF分子の二つの5員環のC=Cが反位相で伸縮する振動モード(ν_{27})の価数依存性について検討した。その結果、BEDT-TTF⁺の ν_{27} の帰属が従来のものと異なること、また、平面構造のBEDT-TTF⁰の ν_{27} の振動数は舟型のBEDT-TTF⁰に比べて25 cm⁻¹も高波数側へシフトすることを見出した。この二つの新しい結果を踏まえてBEDT-TTFの価数と ν_{27} の振動数との直線関係を示す式を決定した。この式は電荷整列状態にある様々なBEDT-TTF塩の価数を矛盾なく説明できる事が分かった。ラマン活性な ν_2 についても同様な式を得た。 θ -型のBEDT-TTF塩では中性分子に近い価数の分子の ν_2 が直線から外れるが、これは最高波数の ν_3 モードとの混成現象のためであることを理論模型を用いて半定量的に説明する事に成功した。

(ii) θ -型BEDT-TTF電荷移動塩：電荷整列相転移を示す電荷移動塩と超伝導転移を示す θ -(BEDT-TTF)₂I₃の中間に位置する θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄を振動分光法を用いて研究した結果、この物質は室温から低温6 Kに至るまで、大きな不均化を起こさないことが分かった。また、 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の急冷相と高温相はいずれも電荷整列相と同様に不均化を起こしている事が分かった。電荷整列相との違いは不均化率で、両者ともかなり広い不均化率の分布をもっている。高温相は金属で期待されるフェルミ速度よりも100以上遅い速度で揺らいでいるという異常な電子状態である事が分かった。

(iii) β'' -型BEDT-TTF電荷移動塩：昨年の β'' -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂に続いて、今年度は β'' -(BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂、 β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂、 β'' -(BEDT-TTF)₃Cl₂(H₂O)の金属・絶縁体転移を赤外・ラマン分光法で調べ、電荷整列状態への相転移であることを明らかにした。電荷整列相転移が α -型や θ -型だけでなく β'' -型のBEDT-TTF塩においても発現していることを証明した。

(iv) β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)の赤外・ラマン分光： β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)は温度を下げるにより、不均化した電子状態から均一なバンド的電子状態へと変化することを昨年見出した。高圧下においても同じ現象が観測されることから、これが

移動積分の増加によるものであることを証明できた。また、室温において、2倍の単位格子に相当する超格子を発見した。このことは、室温における電子状態が動的な電荷整列相であり、集団的に揺らいでいる可能性を示唆している。

(v)電荷整列相では、多くの電荷移動塩の電荷移動吸収帯の 3000 cm^{-1} 付近に大きな窪みが観測される。これが、大きな振電相互作用を持つ振動モードの倍音によるバイブロニックバンドであることを理論模型を用いて証明した。特に、この窪みが強く観測されるためには電荷の不均化が必要であるので、この倍音による窪みは電荷整列状態が発現していることを示す有力な証拠となる。

B-1) 学術論文

K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Charge-Ordering Transition in Two Crystal Modifications of θ -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ Studied by Vibrational Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **69**, 085114 (11 pages) (2004).

R. SWIETLIK, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO and T. MORI, “Infrared and Raman Studies of TTM-TTP and TSM-TTP Charge-Transfer Salts,” *J. Mol. Struct.* **704**, 89–93 (2004).

O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, A. OTA, H. YAMACHI, G. SAITO, H. TASHIRO and D. B. TANNER, “Optical Characterization of $2k_F$ Bond-Charge-Density Wave in Quasi-One-Dimensional $3/4$ -Filled (EDO-TTF) $_2$ X (X = PF $_6$, and AsF $_6$),” *Phys. Rev. B* **70**, 075107 (8 pages) (2004).

T. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, Y. SHIMIZU and G. SAITO, “Infrared and Raman Study of the Phase Transition of θ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN)[N(CN) $_2$] $_2$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2326–2332 (2004).

T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, J. YAMAURA and H. TAJIMA, “Infrared and Raman Evidence for the Charge-Ordering in β' -(BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$) $_2$,” *Phys. Rev. B* **70**, 125102 (11 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

R. SWIETLIK, L. OUAHAB, J. GUILLEVIC and K. YAKUSHI, “Infrared and Raman studies of the charge ordering in the organic semiconductor κ -[(Et) $_4$ N](ET) $_4$ Co(CN) $_6$ ·3H $_2$ O,” *Macromolecular Symposia* **212**, 219–224 (2004).

P. TOMAN, S. NESPUREK and K. YAKUSHI, “Quantum chemical study of oxidation processes in metal-phthalocyanines,” *Macromolecular Symposia* **212**, 327–334 (2004).

R. SWIETLIK, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO and T. MORI, “Phase transition in the organic conductor (TTM-TTP) I_3 studied by infrared and Raman spectroscopy,” *J. Phys. IV France* **114**, 87–90 (2004).

K. YAKUSHI, M. URUICHI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Dynamical Fluctuation of the site-charge density in metallic β' -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *J. Phys. IV France* **114**, 149–151 (2004).

K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Electron-molecular vibration coupling effect on the Raman spectrum of organic charge-transfer salts,” *J. Phys. IV France* **114**, 153–155 (2004).

K. SUZUKI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Charge-ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2$ MM'(SCN) $_4$ [M = Cs, Rb, Tl, M' = Zn, Co],” *J. Phys. IV France* **114**, 379–381 (2004).

R. WOJCIECHOWSKI, A. KOWALSKA, J. ULANSKI, M. MAS-TORRENT, E. LAUKHINA, C. ROVIRA, V. TKACHEVA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Raman studies of the charge ordering and semiconductor-metal phase transition in polymorphic forms of (BEDT-TTF) $_2$ Br $_{1.3}$ I $_{1.1}$ Cl $_{0.6}$,” *J. Phys. IV France* **114**, 393–395 (2004).

T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, J. YAMAURA, H. TAJIMA and A. KAWAMOTO, “Charge disproportionate state of BEDT-TTF β ”-salts,” *J. Phys. IV France* **114**, 397–399 (2004).

H. YAMACHI, T. HANEDA, A. TRACZ, J. ULANSKI, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI and G. SAITO, “Humidity sensitive conductivity of (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ as a bulk property,” *J. Phys. IV France* **114**, 591–593 (2004).

B-3) 総説、著書

K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, R. SWIETLIK, R. WOJCIECHOWSKI, K. SUZUKI, T. KAWAMOTO, T. MORI, Y. MISAKI and K. TANAKA, “Spectroscopic studies of charge-ordering system in organic conductors,” *Macromolecular Symposia* **212**, 159–168 (2004).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事 (1984-1985).

日本化学会東海支部常任幹事 (1993-1994, 1997-1998).

日本化学会職域代表 (1995-).

日本分光学会東海支部支部長 (1999-2000).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6, 7, 8回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004).

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).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

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 (2002-2004).

その他

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).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「分子機能化学特別講義2(分光学的手法による分子導体の電子構造研究法)」, 2004年11月24日-25日.

B-9) 学位授与

鈴木研二, 「Vibrational spectroscopic study of quasi-two-dimensional organic conductors, θ -(BEDT-TTF) $_2$ MM'(SCN) $_4$ [M = Cs, Rb, Tl; M' = Zn, Co]」, 2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(A), 「分子性物質の電子相関と電子構造」, 薬師久弥 (1994年-1996年).

特定領域研究(A), 「 π -d電子系分子導体の固体電子物性の研究」, 薬師久弥 (1997年-1997年).

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを中心とする π -d電子系の研究」, 薬師久弥 (1997年-2000年).

特定領域研究(B), 「 π -dおよび π 電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」, 薬師久弥 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「分子性導体における電荷整列現象のラマン分光法による研究」, 薬師久弥 (2001年-2002年).

基盤研究(B), 「分子性導体における電荷整列現象の研究」, 薬師久弥 (2001年-2003年).

特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」, 薬師久弥 (2003年-2007年).

奨励研究(A), 「顕微赤外共鳴ラマン分光法による種々の分子配列様式をもつ有機伝導体の電荷状態観測」, 山本 薫 (2000年-2001年).

若手研究(B), 「遠赤外反射スペクトルによる二次元電荷整列系の電子構造解」, 山本 薫 (2002年-2003年).

C) 研究活動の課題と展望

電荷整列状態を研究する上で, 電荷整列相と超伝導相の関係を明らかにすることは大きな課題である。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ は電荷整列相, 金属相, 超伝導相がどのように現れるかを統一的に理解する上で重要な位置を占めている物質である。今年度, 我々は θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ が大きな不均化を示さないことを明らかにした。しかし, θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ に僅かな不均化ゆらぎが見えるとの報告もあり, この物質の低温電子相に対する理解はまだ定まっていない。一つの有力な説は電荷フラストレーションによって電荷整列相が抑えられた電子状態と見る説である。この問題については光学伝導度の計算を含む理論的な研究が現在進展しつつある。次年度はこれらの理論と比較できる低エネルギー領域の光学伝導度を丁寧に調べることを計画している。さらに, 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。電荷整列相が超伝導相に隣接している可能性のある物質として β' -(ET) $_4$ Ga(C $_2$ O $_4$) $_3$ PhNO $_2$ があるので, この物質のラマンスペクトルの実験を超伝導転移温度の上下で実施することを計画している。

θ -型BEDT-TTFに限らず, 分子導体一般に共通する問題として, θ -型BEDT-TTFの高温相の電子状態をどう理解するかという課題がある。現在分かっていることは電荷密度が非常にゆっくり(10^{-11} Hz以下)揺らいでいるということである。遅いゆらぎの観測できるNMRでは相転移温度よりもかなり高い温度領域で数kHz程度の遅いゆらぎが報告されている。しかし, 振動分光法とNMR法で同じものを見ているかどうかはまだ確認されていない。例えば θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ ではNMRで観測されている遅いゆらぎが振動分光法では見えていない。両方法とも, ある周波数の窓を通過する信号を見ているだけなので, 各温度におけるゆらぎの速さを実時間で観測する必要がある。人手が得られれば, 温度ジャンプ法をもちいた時間分解ラマン分光を行いこの速さに関する情報を得たいと考えている。

電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的あるいは反強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。今年度, 誘電率測定装置を立ち上げ, α -, β -, θ -型の代表的な物質の誘電率の温度依存性を測定した。三つとも異なった挙動を示しており, 相転移点に向かってゆらぎが発達するという単純な図式では理解できない。この問題をさらに追及することを計画している。ま

た, 反転対称性の破れに伴いSHGに大きな変化が期待できる。山本薫助手がこの点に着目し, α -(ET)₂I₃について実験を行ったところ相転移温度以下で急激なSHG信号の増大を観測した。相転移点以上の温度でも弱いながら信号が見えるなど, 不均化のゆらぎに対応するものが観測されており, 相転移に伴う電子状態の変化を検出する探針となりうる。次年度は, 波長依存性や $\chi^{(2)}$ の絶対値の決定も視野にいった詳細な実験を計画している。

中 村 敏 和 (助教授)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) TMTTF系電荷秩序状態と基底状態の微視的研究
- b) 多周波 ESR 法による $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 系のスピンドYNAMICS 研究
- c) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の異常 g シフト：構造解析ならびに量子化学計算からのアプローチ
- d) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MF}_6$ 系の多周波 ESR による低温電子状態解明
- e) 分子性固体の新機能探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) TMTTF系の電荷秩序状態の研究も進み、その起源自体の理解が求められている。我々は将来的な中性子散乱測定も念頭に置き、末端メチル基を重水素化した TMTTF 分子 (TMTTF-d_{12}) の合成を行った。一方で、分子性導体の場合には、重水素化によるわずかな構造変化でも電子物性に大きな影響を与えることが知られている。我々は重水素化の影響ならびに、TMTTF系の電荷分離現象が純電子的なものか、あるいはアニオンとの相互作用によるものかを議論するためにこれらの系に対して研究を行った。一連の TMTTF に対する実験の結果、カウンターイオンの対称性の違いにより、電荷秩序転移温度 (T_{CO}) の重水素効果が異なることが分かった。我々が、Type_I と称している四面体アニオン系の ReO_4 では重水素化でスピン一重項転移温度がほとんど変わらないのに対し、Type_II と呼んでいる八面体アニオン系 MF_6 塩では、 SbF_6 塩で約 8 K、 AsF_6 塩では約 18 K にも及ぶ顕著な T_{CO} の上昇が観測される。TMTTF 系の T_{CO} の大きな圧力変化が報告されており、重水素化は化学圧力効果を起こしているとも考えられる。一般には CD の結合距離が CH より短いため、加圧方向へのシフトが期待されるが、 T_{CO} および sP 転移温度の変化からは現象論的には約 0.5 kbar 程度の負圧効果が起こっているように見える。我々は八面体アニオンの運動の重水素効果を調べるために、H 体と D 体の SbF_6 塩に対する ^{19}F NMR 測定を行った。八面体カウンターイオンの運動凍結は、H 体と D 体ともに電荷秩序転移温度 (T_{CO}) よりは十分に低く、電荷秩序形成が純電子的な起源によるものであることを強く示唆している。
- b) 擬一次元有機伝導体 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ は、近年の電荷秩序状態の発見により、低温絶縁相におけるミクロスコピックな電荷の振る舞いに興味をもたれている。我々はこれまでに $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 系列の ESR 測定を系統的におこない、カウンターアニオンの対称性と ESR 線幅の異方性との対応関係をもとにして低温絶縁相における電荷秩序状態が 3 つのグループに大別できることを提案した。しかしながら、電荷秩序形成のメカニズムや電荷秩序状態で観測される ESR 線幅の異方性や温度依存性についての定量的な理解は現在のところ十分ではない。 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ における ESR 線幅の振る舞いを特徴づける緩和機構についてさらなる知見を得ることを目的として、これまでに報告した X バンド (10 GHz) より高周波数帯の Q バンド (34 GHz) および W バンド (100 GHz) での ESR の測定をおこなった。 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の X-, Q-, W-band の ESR 測定の結果、 g 値の温度変化の振る舞いならびに絶対値は周波数依存性を示さず、観測している ESR 信号が collective なものではなく、single particle 励起であることが分かった。また、 g 値が顕著な温度依存性を示すことも分かった (下記 c) 項参照)。一方、ESR 線幅からも下記のような興味深い結果を得た。電荷秩序転移温度以上の金属状態では、各周波数で絶対値ならびに温度依存性の違いは見られない。これはこの温度領域ではスピン

軌道相互作用を通じた伝導電子フォノン散乱による緩和(Elliot機構)が非常に速いために、10~100 GHz帯域の測定では周波数依存性が見られないものと考えられる。ところが、電荷秩序形成温度以下では、顕著な周波数依存性が観測された。X-bandからW-bandへと測定周波数が高くなるにつれ、ESR線幅が増大していく。この傾向は反強磁性ゆらぎによる臨界発散領域でより顕著になる。電荷秩序形成温度以下では、電子は局在するために、低温領域では緩和は徐々に T_2 機構が支配的になっていく。詳細については検討中であるが、反強磁性状態へと系が向かう過程に於いて、徐々にスピン-スピン相関時間が遅くなっていくためと考えられる。

- c) 電荷秩序状態のメカニズムやスピン構造と分子構造との相関は、ほとんど理解されていない。また、b)項で述べたようにTMTTF塩のうち比較的大きなカウンターイオンを持つ(TMTTF)₂SbF₆等の系では温度依存する異常な g シフトが観測される。このような異常は有機・無機固体にかかわらず非常に珍しいもので、TMTTF塩でもBr塩やSCN塩では観測されない。 g シフトの温度変化は分子軌道が温度低下とともに変形していることを示唆している。そこで、(TMTTF)₂Xのスピン構造と分子構造との相関を解明するべく、室温並びに低温での構造解析を行い、その構造パラメータから密度汎関数法による分子軌道計算から g テンソルの理論計算を行った。X線測定はRigaku R-Axis IV回折計とMERCURY CCDを用いた。分子軌道計算はGaussian03を用いて、 g 値はGIAO(Gauge-Including Atomic Orbital)法より見積もった。SbF₆塩では、温度低下に伴い bc 面内で、異方性が小さくなる。この異常は徐々に起こっており150 K近傍の電荷秩序転移とは直接の関連はない。また、先に述べたように g 値の周波数依存性がないことから、この異常はTMTTF分子のスピン分布に大きく依存していると考えられる。室温ならびに低温における構造から g 値の理論計算を行うと、Br塩では実験と同じく g 値の温度変化は予測されないが、SbF₆塩では計算からも低温になるにつれ g 値が等方的になっていく結果を得た。詳細については検討中であるが、TMTTF分子の結合長が変化しているか、二量体化などの効果によりフロンティア軌道のスピン分布が変化したものと考えられる。熱収縮の際にカウンターイオンがストレスになって、異方的な変形を受けているなどのことは十分考えられる。現在、種々の実験手法を用い、さらに詳細な研究を行っている。
- d) BEDT-TTF系の多彩な電子相を微視的な観点から理解するために、多周波ESRを用いて研究を行っている。二つの低次元反強磁性体 γ -(BEDT-TTF)₂PF₆ と ξ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)はSQUID測定からは同程度の巨視的な交換相互作用が見積もられるが、後述するように微視的なスピン間相互作用には顕著な違いがある。本研究ではX-, Q-およびW-band ESRを用い、スピン相関の発達をESR線幅の観点から理解しようとするものである。① γ -(BEDT-TTF)₂PF₆は小さなギャップをもった半導体であり、BEDT-TTF分子がside-by-side方向に強い相互作用がある一元的な電子構造をもつ。スピン磁化率は、低温まで有限の値を示し、強い一次元性を持った反強磁性体であると考えられる。古典的な反強磁性体の振る舞いとは異なり、ESR線幅は温度低下とともに減少する。また、170 Kで異方性が変化しており緩和機構のクロスオーバーが観測される。高温領域では、線幅異方性や温度依存性から遍歴的な電子スピン緩和が支配的である。低温側では電子は局在しているので、スピン間相互作用が線幅を担っていると考えられる。この系でも、高温領域ではESR線幅に明瞭な周波数依存性が見られず、ESR線幅のクロスオーバー温度以下で顕著な周波数依存性が観測された。X-bandからW-bandへと測定周波数が高くなるにつれ、ESR線幅が増大していく。低温領域で優勢になってくるスピン間相互作用による緩和時間が、高温領域に比べて遅くなっていると考えられる。② ξ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)は、鎖間の相互作用が少なからずある構造になっているので γ -(BEDT-TTF)₂PF₆よりは二次元性が強い系と考えられる。 ξ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)は、ESR信号が5 Kで消失するとともに、その温度直上でESR線幅の発散が観測された。このことから、5 Kで反強磁性的な長距離秩序化が起きていると考えられる。このことと、常磁性領域でのESR線幅が典型的な磁性体でよく見られる温度に依存しない振る舞いを取ることを考えると、この系が素序

の良い反強磁性体と見なすことが出来る。恐らくは、 ζ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (THF)の方が鎖間や面間の相互作用が大きいために、長距離秩序が安定化するものと考えられる。現在、構造およびバンド計算の観点から、研究を進めている。

e) 分子性導体における新電子相ならびに分子性固体の新機能を探索するために、興味深い種々の系に対して微視的な観点から測定を行っている。これまでの固体広幅NMR測定に加え、本年度から BrukerE680, E500 を用いた多周波 ESR測定も精力的に行っている。NMRとESRは相補的な測定であり、特に広い時間スケールで電子系ならびに格子系のダイナミックスを理解することが出来る。本年度はTMTTF系、BEDT-TTF系および種々の分子性導体の研究を行ってきた。また、協力研究ならびに共同研究を通じて、他の大学機関で開発された新規な系の電子物性・スピンダイナミックスの研究も進行中である。

B-1) 学術論文

- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “Charge Disproportionation in (TMTTF) $_2$ SCN Observed by ^{13}C NMR,” *Phys. Rev. B* **70**, 045102 (6pages) (2004).
- T. SEKINE, N. SATOH, M. NAKAZAWA and T. NAKAMURA**, “Sliding Spin-Density Wave of (TMTSF) $_2$ PF $_6$ Studied with Narrow-Band Noise,” *Phys. Rev. B* **70**, 214201 (13pages) (2004).
- S. SHIMIZU, V. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA**, “Biscopper(II) Complexes of Hexaphyrin-(1.1.1.1.1.1): Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).
- L. O. HUSEBO, B. SITHARAMAN, K. FURUKAWA, T. KATO and L. J. WILSON**, “Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12055–12064 (2004).
- H. MATSUOKA, N. OZAWA, T. KODAMA, H. NISHIKAWA, I. IKEMOTO, K. KIKUCHI, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI and T. KATO**, “Multifrequency EPR Study of Metallofullerenes: Eu@C $_{82}$ and Eu@C $_{74}$,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 13972–13976 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. NAKAMURA and K. MAEDA**, “Competition Electronic States of (TMTTF) $_2$ MF $_6$: ESR Investigations,” *J. Phys. IV France* **114**, 123–124 (2004).
- T. TAKAHASHI, R. CHIBA, K. HIRAKI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Dynamical charge disproportionation in metallic state in θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$,” *J. Phys. IV France* **114**, 269–272 (2004).
- S. MOROTO, K. HIRAKI, Y. TAKANO, T. TAKAHASHI, H.M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Charge disproportionation in the metallic states of α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$,” *J. Phys. IV France* **114**, 399–340 (2004).
- T. TAKAHASHI, N. TAKAHASHI, T. NAKAMURA, T. KATO, K. FURUKAWA, G. M. SMITH and P. C. RIEDI**, “Magnetic characteristics of Fe $_4$ N epitaxial films grown by halide vapor phase deposition under atmospheric pressure,” *Solid State Sci.* **6**, 97–99 (2004).
- A. KAWAMORI, J. R. SHEN, K. FURUKAWA, E. MATSUOKA and T. KATO**, “W-band EPR studies of Mn-cluster in the S_0 and S_2 states of Cyanobacterial single crystals,” *Plant and Cell Physiology* **45**, 81–81 (2004).
- M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, T. KATO, K. FURUKAWA, R. KATO, K. HIRAKI and T.**

TAKAHASHI, “Spin soliton dynamics and pressure effects in the spin-Peierls system (DMe-DCNQI)₂M (M = Li, Ag),” *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1077–1078 (2004).

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 (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 担当理事 (2003-).

Asia-Pacific EPR/ESR Society Secretary/Treasure (2004-).

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(ESR, NMR)により明らかにしている。平成16年度には元加藤立久グループの古川貢助手が本研究グループに加わり, 多周波・パルスESRという強力な手法も行えるようになった。また, IMSフェローとして昨年度末から原俊文氏が加わり, 多周波ESR測定とともに放射光での精密電荷分布測定も行っている。放射光での実験は学術創成研究の主幹的な役割も果たしている。総研大生の前田圭介氏はこれまでX-band ESRを中心に研究を進めてきたが, さらに多周波ESR, NMRへと実験を展開している。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

有機伝導体の研究は半世紀を超える長い歴史を持っている。新規な有機伝導体の開発は特に、四半世紀以前の有機超伝導の発見以来急速に発展してきたが、近年は単純な有機超伝導体の開発の時代は終わり、分子特有の個性を生かした従来の無機伝導体にはない機能をもつ分子性伝導体の開発が求められる様になった。現在私達が取り組んでいる主な研究を以下に略記する。

- 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規な有機伝導体の開発を目指し研究を継続している。これまでも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、それぞれ高い評価を得てきたが、これらの系はいずれも磁性と伝導の相互作用は無視できる程弱く、磁性有機伝導体としての特徴を示すものではない。一方私達の見いだした磁性有機伝導体、例えば、 λ -BETS₂FeCl₄や κ -BETS₂FeBr₄では局在磁気モーメントと π 金属電子の相互作用に基づく磁場誘起超伝導や前例のない絶縁相－超伝導相－金属相スイッチング現象などを示す種々の磁気伝導物性を示す磁性有機超伝導体や初めての反強磁性有機超伝導体などが発見された。現在は類似系の開発を試みている状況である。

また、最近我々はスピנקロスオーバー転移や光誘起スピン転移トラッピング現象を示す新規な光－磁性－伝導、多重機能分子性伝導体の開発を進めている。最近スピン転移と電気抵抗の履歴現象がカップルした前例のない分子性伝導体を見いだした。伝導性を向上させることにより、光照射により磁性や伝導性を制御できる磁性分子性伝導体の開発の可能性が考えられる。一方、数年以前より試みている安定有機ラジカル部位を持つ π ドナー分子による伝導体は可能性を秘めた系であり、本研究室における開発は最終的には必ずしも磁性伝導体を目指しているものではないが、本年度は本質的な進展ができなかった。

- b) 最近、初めての単一分子だけで出来た分子性金属結晶、Ni(tmdt)₂の3次元金属のフェルミ面の形状を微小結晶を用いた高磁場下のde Haas van Alphen (dHvA)振動の実験や、第一原理バンド計算などによって明らかにした。同時に私達が提唱してきた、単一分子性金属の分子設計条件の妥当性が広く多くの研究者に受け入れられたものと思われる。即ち、今回、私達が開発した単一分子性金属の結晶では、その構成分子は、①分子のHOMO, 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ち、②分子の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、という条件を満たすことが必要であることが明らかとなった。

また、Ni(tmdt)₂結晶と同型構造を持つAu(tmdt)₂結晶では85 K近傍に常磁性金属－反強磁性金属転移が観測され、そ

れは核磁気共鳴の実験によっても確認された。このような「高温」で反強磁性(SDW)転移を示し、転移後も高伝導状態を保つ様な伝導体は従来の分子性金属では例がないもので、非常に興味が深い。また、Au(tmdt)₂結晶はナノサイズの厚みを持つ新しいタイプの金属性ナノ結晶であることが判明し、そのキャラクタリゼーションを進めている。

- c) 近年、ナノポーラス構造を持つ分子結晶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。私達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、例えばナノポーラスフェリ磁性体Mn₃(HCOO)₆および多くの類似物質の結晶を開発した。これまでにフェリ磁性体、弱強磁性体、反強磁性体などが得られているが、最近、我々はこのような物質の誘電的な特性に注目し研究を開始している。

B-1) 学術論文

W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TANAKA, M. SAKATA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Structure of a Single-Component Palladium Complex with Extended TTF-Type Dithiolate Ligands, Bis(tetrathiafulvalenedithiolato)palladium Determined by Powder X-Ray Diffraction,” *Chem. Lett.* 1106–1107 (2003).

A. KOBAYASHI, M. SASA, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Infrared Electronic Absorption in a Single-Component Molecular Metal,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 426–427 (2004).

E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Syntheses, Structures, and Physical Properties of Nickel Bis(dithiolene) Complexes Containing Tetrathiafulvalene (TTF) Units,” *Inorg. Chem.* **43**, 1122–1129 (2004).

Z. WANG, B. ZHANG, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI and M. KURMOO, “Mn₃(HCOO)₆: a 3D Porous Magnet of Diamond Framework with Nodes of Mn-Centered MnMn₄ Tetrahedron and Guest-Modulated Ordering Temperature,” *Chem. Commun.* 416–417 (2004).

Y. OKANO, T. ADACHI, B. NZRYMBETOV, H. KOBAYASHI, B. ZHOU and A. KOBAYASHI, “Crystal Structure of [(C₂H₅)₂(CH₃)₂N][Pd(dmit)₂]₂ at High Pressure,” *Chem. Lett.* 938–939 (2004).

H. TANAKA, M. TOKUMOTO, S. ISHIBASHI, D. GRAF, E. S. CHOI, J. S. BROOKS, S. YASUZUKA, Y. OKANO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Observation of Three-Dimensional Fermi Surfaces in a Single-Component Molecular Metal, [Ni(tmdt)₂],” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10518–10519 (2004).

H. FUJIWARA, H. -J. LEE, H. -B. CUI, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, “Synthesis, Structure and Physical Properties of a New Organic Conductor Based on a π -Extended Donor Containing a Stable PROXYL Radical,” *Adv. Mater.* **16**, 1765–1769 (2004).

A. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Single-Component Molecular Metals with Extended-TTF Dithiolate Ligands,” *Chem. Rev.* **104**, 5243–5264 (2004).

H. KOBAYASHI, H. CUI and A. KOBAYASHI, “Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Chem. Rev.* **104**, 5265–5288 (2004).

T. KONOIKE, S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, S. YASUIZUKA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI, “Magnetic-Field-Induced Superconductivity in the Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Phys. Rev. B* **70**, 094514 (5 pages) (2004).

T. OTSUKA, H. CUI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, “The Pressure Effect on the Antiferromagnetic and Superconducting Transitions of κ -(BETS)₂FeBr₄,” *J. Mater. Chem.* **14**, 1682–1685 (2004).

- E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. FUJIWARA, T. SUGIMOTO and H. KOBAYASHI**, “Novel π -Extended Donors Containing a 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-Yloxy Radical Designed for Magnetic Molecular Conductors,” *Chem. Lett.* 964–965 (2004).
- Z. WANG, B. ZHANG, T. OTSUKA, K. INOUE, H. KOBAYASHI and M. KURMOO**, “Anionic NaCl-Type Frameworks of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]^-$, Templated by Alkylammonium, Exhibiting Weak Ferromagnetism,” *Dalton Trans.* **15**, 2209–2216 (2004).
- S. KUBO, Z. Z. GU, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA, H. SEGAWA and O. SATO**, “Tunable Photonic Band Gap Crystals Based on a Liquid Crystal-Infiltrated Inverse Opal Structure,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8314–8319 (2004).
- A. CUI, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Mechanism and Relaxation Kinetics of Photo-Induced Valence Tautomerism of $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DBSQ})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,” *J. Photochem. Photobiol., A* **167**, 69–73 (2004).
- A. CUI, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Novel Co Complex with High Transformation Temperature of Valence Tautomerism,” *J. Photochem. Photobiol., A* **161**, 243–246 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. S. BROOKS, S. UJI, E. S. CHOI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and M. TOKUMOTO**, “Investigation of the Field-induced Phases in λ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$,” *J. Phys. IV France* **114**, 175–181 (2004).
- L. BALICAS, V. BARYKIN, K. STORR, J. S. BROOKS, M. TOKUMOTO, S. UJI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “The Effect of Pressure on the Phase Diagram of the Magnetic Field-induced Superconducting State of λ -(BETS) $_2\text{FeCl}_4$,” *J. Phys. IV France* **114**, 199–203 (2004).
- T. KONOIKE, H. FUJIWARA, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, M. NISHIMURA, S. YASUZUKA, K. ENOMOTO, S. UJI, M. TOKUMOTO, S. ISHIBASHI, D. GRAF, E. S. CHOI and J. S. BROOKS**, “Strong Evidence of Field-induced Superconductivity and Shubnikov-de Haas Oscillation in κ -(BETS) $_2\text{FeBr}_4$,” *J. Phys. IV France* **114**, 223–226 (2004).
- N. DRICHIKO, B. PETROV, V. N. SEMKIN, R. M. VLASONA, O. A. BOGDANOVA, E. I. ZHILYAEVA, R. N. LYUBOVSKAYA, I. OLEJNICZAK, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “A Comparative Mid-infrared Study of Superconductor $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ and Metal $\text{BETS}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$,” *J. Phys. IV France* **114**, 305–307 (2004).
- Y. J. JO, H. KANG, T. TANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI, S. UJI and W. KANG**, “ H - T phase Diagram of λ -(BETS) $_2\text{FeCl}_4$ under High Pressure,” *J. Phys. IV France* **114**, 323–325 (2004).
- S. UJI, S. YASUZUKA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, E. S. CHOI, D. GRAF and J. S. BROOKS**, “Phase Diagram of Magnetic-field-induced Superconductor in λ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x$,” *J. Phys. IV France* **114**, 391–392 (2004).
- A. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, W. SUZUKI, M. SASA, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TANAKA, M. SAKATA, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Recent Progress in the Development of Single-component Molecular Metals,” *J. Phys. IV France* **114**, 419–424 (2004).
- H. J. LEE, H. B. CUI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Development of New Magnetic Organic Conductors Based on Donor Molecules with Stable Organic Radical Part,” *J. Phys. IV France* **114**, 533–535 (2004).

B-3) 総説、著書

H. KOBAYASHI, Y. OKANO, H. FUJIWARA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, W. SUZUKI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, “Development of Single-Component Molecular Metals and Magnetic Molecular Superconductors,” in *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, L. Ouahab and E. Yagubskii, Eds., Kluwer Academic Publishers; Netherland, pp.81–98 (2004).

B-4) 招待講演

小林速男, 「分子性金属・超伝導体の開発はどこまで進んでいるか」, 第2回化学イノベーションシンポジウム(日本化学会), 東京, 2004年10月.

H. KOBAYASHI, “Single-Component Molecular Metals—Molecular Design and Characterization of Nano-sized Crystals,” The 8th Japan-China Joint Symposium, Okazaki, November 2004.

H. KOBAYASHI, “Crystal Structures and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” The 7th R. O. C.-Japan Joint Seminar on Crystallography, Tokyo, November 2004.

H. KOBAYASHI, “Development of Dual-functional Magnetic Molecular Superconductors and Characterization of Single-component Molecular Metals,” The 6th RIES-Hokudai Symposium, Sapporo, December 2004.

H. KOBAYASHI, “Design and Development of New Magnetic Molecular Conductors and Nanostructured Molecular systems,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electronic Functions, Osaka, December 2004.

K. TAKAHASHI, “An Approach to Photo-switchable Molecular-based Conductors: Ni(dmit)₂ Salt with Fe(III) Spin-crossover Anion,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electronic Functions, Osaka, December 2004.

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).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (1999-2000).

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B), 「高圧下のX線単結晶構造解析技術と有機結晶の高圧固体化学」, 小林速男 (1998年-2000年).

特定領域研究(B)(磁性分子導体), 「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体に構築」, 小林速男 (2001年-2003年).

戦略的創造研究推進事業(CREST), 「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」, 小林速男 (2004年-).

C) 研究活動の課題と展望

分子性伝導体の分野ではこれまでに膨大な知見が蓄積されている。最近このような知見を活かし, 単純な分子性伝導体の開発研究から脱却し, 新規な分子デバイスへの展開を目指し, (光, 磁場, 電場などの)外力によって分子物質系の状態を制御し, 伝導性を大幅にコントロールすることができる多重機能性伝導体の開発が試みられている。これまで見いだしてきた幾つかの磁性有機超伝導体や私達の最近の研究により可能性が明瞭に浮かび上がってきた光磁性分子性伝導体の開発などが良い例である。一方, 分子性伝導体開発研究にとって長年の目標でもあった単一分子だけで出来た金属結晶が実現し, 従来にない単一分子性金属の特色を生かした, 新たな特性を持つ伝導体の開発の可能性など, 新たな目標に向かって研究は前進しつつある。私達が明らかにした単一分子性金属結晶の分子設計条件を良く吟味すれば, 私達の実現したものとは異なるタイプの分子による単一分子性金属結晶を同様な考えに従って開発できることは明らかである。例えば, 単一種の純有機分子だけで金属結晶や超伝導体を同様な設計に従って作ることも可能な筈である。しかしその実現にはかなり合成技術と忍耐が必要とされるものと予想している。

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。キラル配位子を有するマンガンの2価イオンとヘキサシアノクロム3価イオンを含む二次元の不斉構造を有するフェリ磁性体(Green Needle)について,可逆な単結晶で進行する2つの構造相転移を発見した。3種の多形について構造,磁性,磁気異方性の研究を進めた。
- 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

G. JUHASZ, S. HAYAMI, K. INOUE and Y. MAEDA, “[Co-II(phimpy)₂](ClO₄)₂ and [Co-II(ipimpy)₂](ClO₄)₂: New Cobalt(II) Spin Crossover Compounds, and the Role of the Ligand Flexibility in Spin Transition Behavior,” *Chem. Lett.* **32**, 882–883 (2003).

N. V. BARANOV, N. V. MUSHNIKOV, T. GOTO, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE, “Slow Dynamics of the Magnetization in the Ordered State of Molecule Based Magnets with One-Dimensional Chain Structure,” *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 8881–8897 (2003).

K. NAGAYOSHI, MK. KABIR, H. TOBITA, K. HONDA, M. KAWAHARA, M. KATADA, K. ADACHI, H. NISHIKAWA, I. IKEMOTO, H. KUMAGAI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, S. KITAGAWA and S. KAWATA, "Design of Novel Inorganic-Organic Hybrid Materials Based on Iron-Chloranilate Mononuclear Complexes: Characteristics of Hydrogen-Bond-Supported Layers toward the Intercalation of Guests," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 221–232 (2003).

M. DOERR, M. ROTTER, M. ELLERBY, A. MARKOSYAN, SS. SAXENA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and M. LOEWENHAUPT, "Pressure Dependent Magnetization of DyCu₂ Single Crystals," *Physica B* **329**, 633–634 (2003).

IS. DUBENKO, IY. GAIDUKOVA, SA. GRANOVSKY, K. INOUE, AS. MARKOSYAN, S. ROY and N. ALI, "Magnetic Phase Transitions in (Tb,Y)Mn₂M₂ (M = Ge and Si) Systems," *J. Appl. Phys.* **93**, 8185–8187 (2003).

S. HAYAMI, R. KAWAJIRI, G. JUHASZ, T. KAWAHARA, K. HASHIGUCHI, O. SATO, K. INOUE and Y. MAEDA, "Study of Intermolecular Interaction for the Spin-Crossover Iron(II) Compounds," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1207–1213 (2003).

K. MUKAI, S. JINNO, Y. SHIMIBE, N. AZUMA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA, K. INOUE and Y. HOSOKOSHI, "Genuine Organic Magnetic Semiconductors: Electrical and Magnetic Properties of the TCNQ and Iodide Salts of Methylpyridinium-Substituted Verdazyl Radicals," *J. Mater. Chem.* **13**, 1614–1621 (2003).

Y. TAKAZAKI, Z. YANG, M. EBIHARA, K. INOUE and T. KAWAMURA, "A Honeycomb Network of a Paddlewheel-Type Dirhodium Complex in Two Oxidation States and Pinning of the Oxidation States," *Chem. Lett.* **32**, 120–121 (2003).

N. V. BARANOV, K. INOUE, H. MICHOR, G. HILSCHER and A. A. YERMAKOV, "Spin Fluctuations in Gd₃Rh Induced by *f*-*d* Exchange: the Influence on the *T*-Linear Specific Heat," *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 531–538 (2003).

ZM. WANG, B. ZHANG, T. OTSUKA, K. INOUE, H. KOBAYASHI and M. KURMOO, "Anionic NaCl-Type Frameworks of [Mn-II(HCOO)₃]⁻, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism," *Dalton Trans.* 2209–2216 (2004).

H. KANDA, Y. NARUMI, Y. HOSOKOSHI, T. SUZUKI, S. KAWATA, K. KINDO, K. INOUE and S. KAIZAKI, "Synthesis, Magnetic Properties and MCD Spectra of a Four Coordinate Copper(II) Complex with Two Chelated Phenolate-Substituted Imino Nitroxides," *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3125–3133 (2004).

NV. BARANOV, K. INOUE, VI. MAKSIMOV, AS. OVCHINNIKOV, VG. PLESCHOV, A. PODLESNYAK, AN. TITOV and NV. TOPOROVA, "Ni Intercalation of Titanium Diselenide: Effect on the Lattice, Specific Heat and Magnetic Properties," *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9243–9258 (2004).

VI. MAKSIMOV, NV. BARANOV, VG. PLESCHOV and K. INOUE, "Influence of the Mn Intercalation on Magnetic Properties of TiSe₂," *J. Alloys Compd.* **384**, 33–38 (2004).

K. NUNOKAWA, T. SUNAHARA, S. ONAKA, K. OKAZAKI, H. IMAI, K. INOUE and T. OZEKI, "A Novel Au₁₂ Supramolecule Composed of Two-, Three-, and Four-coordinated Au(I) Centers Constructed on the S₃ Scaffolding," *Chem. Lett.* **33**, 1300–1301 (2004).

H. KUMAGAI, Y. OKA, K. INOUE and M. KURMOO, "2D Molecular Square Grid of Cobalt(II) with Tridentate Phenylglycinate and Mandelate: Structure and Magnetism," *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 55–60 (2004).

K. YAMADA, S. YAGISHITA, H. TANAKA, K. TOHYAMA, K. ADACHI, S. KAIZAKI, H. KUMAGAI, K. INOUE, R. KITAURA, HC. CHANG, S. KITAGAWA and S. KAWATA, "Metal-Complex Assemblies Constructed from the Flexible Hinge-Like Ligand H(2)bhnq: Structural Versatility and Dynamic Behavior in the Solid State," *Chem. Eur. J.* **10**, 2684–2660 (2004).

T. SAKAI, K. OKAMOTO, K. OKUNISHI, K. KINDO, Y. NARUMI, Y. HOSOKOSHI, K. KATOH, K. INOUE and T. GOTO, “Magnetization Plateau and Cusp in $S = 1$ Spin Ladder,” *Physica B* **346**, 34–37 (2004).

A. HOSHIKAWA, T. KAMIYAMA, A. PURWANTO, K. OISHI, W. HIGEMOTO, T. ISHIGAKI H. IMAI and K. INOUE, “TOF Neutron Powder Diffraction Studies on a Chiral Two-Dimensional Molecule-Based Magnet,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2597–2600 (2004).

H. IMAI, K. INOUE, K. KIKUCHI, Y. YOSHIDA, M. ITO, T. SUNAHARA and S. ONAKA, “Three-Dimensional Chiral Molecule-Based Ferrimagnet with Triplet-helical Strand Structure,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5618–5621 (2004).

S. HAYAMI, K. HASHIGUCHI, G. JUHASZ, M. OHBA, H. OKAWA, Y. MAEDA, K. KATO, K. OSAKA, M. TAKEDA and K. INOUE, “1-D Cobalt (II) Spin Transition Compound with Strong Interchain Interaction: $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2]\cdot\text{X}$,” *Inorg. Chem.* **43**, 4124–4126 (2004).

S. HAYAMI, K. DANJOBARA, K. INOUE, Y. OGAWA, N. MATSUMOTO and Y. MAEDA, “A Photoinduced Spin Transition Iron(II) Complex with Liquid-Crystal Properties,” *Adv. Mater.* **16**, 869–872 (2004).

Y. OKA and K. INOUE, “Structures and Magnetic Properties of a New Cobalt(II) Linear Trimer with Phenylcinnamic Acid,” *Chem. Lett.* **33**, 402–403 (2004).

K. MUKAI, N. SENBA, T. HATANAKA, H. MINAKUCHI, K. OHARA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and N. AZUMA, “Molecular Paramagnetic Semiconductor: Crystal Structures and Magnetic and Conducting Properties of the $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ Salts of 6-Oxoverdazyl Radical Cations ($\text{dmit} = 1,3\text{-Dithiol-2-Thione-4,5-Dithiolate}$),” *Inorg. Chem.* **43**, 566–576 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAITO, T. INABE, T. AKUTAGAWA, T. HASEGAWA, T. NAKAMURA, Y. HOSOKOSHI and K. INOUE, “Physical properties of $(\text{ET})_3(\text{MnCl}_4)(\text{TCE})$ and the related salts,” *Synth. Met.* **135-136**, 613–614 (2003).

Y. YOSHIDA, N. TATEIWA, M. MITOH, M. HIDAKA, T. KAWAE, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and K. TAKEDA, “Magnetic field effects on an organic $S = 1/2$ alternating linear Heisenberg antiferromagnet F_5PNN ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 872–873 (2004).

B-5) 特許出願

特願2000-42970, 特開2001-237113, 「不斉分子磁石及びその製造方法」, 井上克也(岡崎国立共同研究機構長), 2000年.

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-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子構造討論会実行委員 (2004).

B-9) 学位授与

岡 芳美, 「Studies on Structure and Magnetic Properties of Low-Dimensional Co(II) Complexes with Phenylcinnamic Acid」, 2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「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磁性」, 井上克也 (1995年).
若い化学者たちの市来崎基金助成金, 井上克也 (1995年).

神奈川科学技術アカデミー研究助成, 「高スピンポリラジカルの変移金属錯体の磁性」, 井上克也 (1995年).

日産奨励研究助成, 「三次元磁気構造を持つ高温分子性強磁性体の構築」, 井上克也 (1995年-1995年).

基盤研究(B), 「高温キラル分子磁性体の構築と磁気物性」, 井上克也 (2003年-).

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。

※)2004年4月1日広島大学理学部教授

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, マトリックス分離した分子, 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, 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サイズ依存性を明らかにできる。本年度は希ガスや分子のクラスターの実験に成功した。他の研究グループの同種の研究と比較して, 我々の研究対象は小さなサイズのクラスターであり, 分子間相互作用の変化を調べるのに適した系である。今回の実験で, クラスターの中のサイトによって相互作用の大小や方向に違いがあり, そのため, 内殻光電子エネルギーが異なることやクラスターサイズがわかることを明らかにした。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: 昨年度まで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する共鳴光電子分光法を開発してきた。今年度は1重項基底状態分子から1光子で3重項励起状態を観測する軟X線共鳴ラマン分光法の装置を製作し, 最初のデータを得た。これらの特徴ある実験手法は軟X線による内殻励起を利用することで可能となるものであり, どちらも2次光学過程を使う。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る。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発: 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, より詳細な現象が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た。今年度, 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GSCF4Rの開発がほぼ, 完了した。すでにオックスフォード大学のグループが利用を始めている。

B-1) 学術論文

R. FLESCH, N. KOSUGI, I. L. BRADEANU, J. J. NEVILLE and E. RÜHL, “Cluster Size Effects in Core Excitons of 1s-Excited Nitrogen,” *J. Chem. Phys.* **121**, 8343–8350 (2004).

H. S. KATO, M. FURUKAWA, M. KAWAI, M. TANIGUCHI, T. KAWAI, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Electronic Structure of Bases in DNA Duplexes Characterized by Resonant Photoemission Spectroscopy near the Fermi Level,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086403 (2004).

N. KOSUGI, “Spin-Orbit and Exchange Interactions in Molecular Inner Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 335–343 (2004).

S. MASUDA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Spin-Forbidden Shake-Up States of OCS Molecule Studied by Resonant Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 351–355 (2004).

T. HATSUI, M. NAGASONO and N. KOSUGI, “Ar 2p Excited States of Argon in Non-Polar Media,” *J. Electron Spectrosc.* **137**, 435–439 (2004).

T. HATSUI and N. KOSUGI, “Metal-to-Ligand Charge Transfer in Polarized Metal L-Edge X-Ray Absorption of Ni and Cu Complexes,” *J. Electron Spectrosc.* **136**, 67–75 (2004).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Valence in the Rydberg/continuum region: theory and experiment of molecular inner-shell spectroscopy,” The 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns (Australia), July 2004.

N. KOSUGI, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Department of Chemistry, the University of Rome “La Sapienza” (Italy), September 2004.

N. KOSUGI, “Valence and Rydberg states in molecular soft X-ray absorption spectra,” Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford (U. K.), October 2004.

N. KOSUGI, “Molecular inner-shell spectroscopy: Polarization dependence and characterization of unoccupied states,” The 2nd Brazilian Workshop on Molecular Physics and Spectroscopy, Federal University of Fluminense, Niteroi (Brazil), December 2004.

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, 2004-2005).

VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).

VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).

ICISS-8電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000).
 ICESS-9電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2003).
 IWP光イオン化国際ワークショップ国際諮問・プログラム委員 (1997, 2000, 2002, 2004-2005).
 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).
 SRSM-2シンクロトロン放射と材料科学国際会議組織委員 (1998).
 ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2002).
 原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).
 アジア交流放射光国際フォーラム組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 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, 2004).
 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-).
 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 (BL01B1, BL27SU, R&D) 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004).
 広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).
 日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-).

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻集中講義, 「物理化学特論4」, 2004年11月.

C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気体, クラスター, 希ガスマトリックス, 固体, 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過程とその脱励起過程(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。ここ5年間は脱励起過程の研究に重点を置いており、特に基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を展開している。内殻励起状態を中間状態とするこの種の二次光学過程では、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が可能となる。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、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線ビームラインを建設し、クラスター系にも応用可能な光電子分光システムを完成させ、平成16年度には独自の高分解能軟X線発光分光システムもほぼ完成させた。今後、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：光子場物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 運動量相関計測による強光子場中分子ダイナミクスの解明
- b) 超短パルス軟X線を用いた核・電子ダイナミクスの実時間追跡

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 強光子場中分子ダイナミクスの解明: 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を決定した。得られた運動量間の相関に基づいて、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。強光子場中(0.2 PW/cm^2 , 60 fs)の CS_2 の非段階的3体クーロン爆発過程、 $\text{CS}_3^{3+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}^+ + \text{S}^+$ 、によって生成した2つの S^+ イオンの運動量ベクトル $p_1(\text{S}^+)$, $p_2(\text{S}^+)$ がなす角 θ_{12} は $\theta_{12} = 140^\circ$ にピークを示し、屈曲座標方向への運動が誘起されていることがわかった。また、 $p_1(\text{S}^+)$, $p_2(\text{S}^+)$ の大きさがほぼ同じであることから、強光子場においては反対称伸縮座標よりも対称伸縮座標方向の運動が支配的になり、その結果2つのC-S結合が協奏的に伸長しながら解離に至ることが明らかとなった。

光子場強度(0.15 PW/cm^2 , 70 fs)におけるアセトニトリルの2体クーロン爆発過程には、3つの異なる経路 $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{3-n}^+ + \text{H}_n\text{CN}^+$ ($n = 0, 1, 2$)、すなわちC-C結合が直接解離する経路($n = 0$)に加えてメチル基($-\text{CH}_3$)からニトリル基($-\text{CN}$)への水素移動を伴う経路($n = 1, 2$)が存在することが明らかとなった。これらの経路に対する分岐比がほぼ等しいことから、水素移動反応がクーロン爆発と競合して極めて高速に進行することがわかった。また、レーザー偏光方向に対する生成フラグメントイオンの空間異方性の解析から、メチル基からニトリル基への水素移動が進むにつれて、親イオン $\text{CH}_3\text{CN}^{2+}$ の寿命が長くなることを見いだした。

- b) 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。現在、高強度短パルスレーザーの改良を行い、パルス幅 12 fs 、パルスあたり $200 \mu\text{J}$ のエネルギーを得ることに成功している。これと並行して位置敏感型検出器を用いた電子画像計測系の開発を終え、強光子場中分子の光電子スペクトルの観測を進めているところである。

B-1) 学術論文

A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI, "Nuclear Dynamics on the Light-Dressed Potential Energy Surface of CS_2 by Coincidence Momentum Imaging," *Chem. Phys. Lett.* **388**, 1–6 (2004).

A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI, "Hydrogen Migration in Acetonitrile in Intense Laser Fields Studied by Coincidence Momentum Imaging," *Phys. Scr.* **T110**, 108–111 (2004).

A. HISHIKAWA, H. HASEGAWA and K. YAMANOUCI, "Hydrogen Migration in Acetonitrile in Intense Laser Fields in Competition with Two-Body Coulomb Explosion," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 195–200 (2004).

B-3) 総説、著書

A. HISHIKAWA, “Introduction to Molecular Spectroscopy,” *J. Plasma Fusion Res.* (in Japanese) **80**, 742–748 (2004).

B-4) 招待講演

菱川明栄, 「コインシデンス運動量画像法による強光子場中分子過程」, 分子研研究会「原子分子反応素過程における粒子相関」, 岡崎, 2004年6月.

菱川明栄, 「強光子場中の分子と超短パルス軟X線の発生」, 日本放射光学会ワークショップ「今後30年の科学の未来像——放射光の役割」, 東京, 2004年7月.

菱川明栄(ディスカッションリーダー), 「反応イメージング」, 第一回AMO討論会, 東京, 2004年7月.

菱川明栄, 「コインシデンス運動量画像法による強光子場中分子ダイナミクスの追跡」, 第111回物理化学セミナー, 京都, 2004年10月.

A. HISHIKAWA (Discussion Leader), “Molecules in intense laser fields,” International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS), Palermo (Italy), September 2004.

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- 2003).

分子科学研究会委員 (2002-).

日本分光学会中部支部幹事 (2003-).

強光子場科学懇談会企画委員 (2004-).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2000).

分子構造総合討論会シンポジウム「レーザー場による分子過程コントロール」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「強光子場の科学とその応用」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「超短パルス電子線・X線技術の現状と新展開」主催者 (2002).

第8回東アジア化学反応ワークショップ主催者 (2004).

C) 研究活動の課題と展望

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。

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情報伝達システムの構築と生命機能の発現
- 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16年度は集積構造形成に必要な要素技術として、電極埋め込み超平坦Si基板の開発、SiO₂表面の-COOH 化技術とアビジン固定化技術の開拓、ベシクルフュージョン法による安定な脂質二重膜の形成とこれに関係したベシクルと固体表面との相互作用の解明、新細胞膜表面反応場としてのテザードサポータードメンブレン構造の形成、および、この反応場を利用し、グラミシジンやボーリンなどの膜タンパクについてタンパクと脂質との相互作用の解明、などを進めた。
- b) 放射光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装置を製作した。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。原子状水素をSi(111)面に吸着させて形成したH-Si(111)-7×7表面での、放射光照射による水素脱離の励起機構を調べた。照射光による価電子励起、即ちMGR機構が水素脱離の主な機構であるとの結論を得た。
- 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。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できず、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16年度はさらにこのBML-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、表面の凹凸が1 nm 以下のSiO₂/CoSi₂/Si(100)基板の開発と水中BML-IRRAS測定可能な試料槽の設計を装置開発室の協力により進めた。

B-1) 学術論文

- H. WATANABE, S. NANBU, Z. -H. WANG, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI**, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Oxidation Reactions of $\text{H}_2\text{O}+\text{H}/\text{Si}(100)$ and $2\text{H}+\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$: a Molecular Orbital Calculation and an Analysis of Tunneling Reaction,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).
- G. RANGA RAO, Z. -H. WANG, H. WATANABE and T. URISU**, “A Comparative Infrared Study of H_2O Reactivity on $\text{Si}(100)$ -(2×1), (2×1)-H, (1×1)-H and (3×1)-H Surfaces,” *Surf. Sci.* **570**, 178–188 (2004).
- Y. -H. KIM, M. TAKIZAWA and T. URISU**, “Characterization of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC)/C Holesterol Langmuir-Blodgett Monolayers by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3860–3864 (2004).
- Md. MASHIUR RAHMAN, R. TERO and T. URISU**, “Shrinking of Spin-on-Glass Films Induced by Synchrotron Radiation and Its Application to Three-Dimensional Microfabrications,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3941–3944 (2004).
- R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Deposition of Phospholipid Layers on SiO_2 Surface Modified by Hydrophobic SAM Islands,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 218–222 (2004).
- Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA and T. URISU**, “Deposition of 10-Undecenoic acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied with AFM and FT-IR,” *Appl. Surf. Sci.* **238**, 238–241 (2004).
- M. TAKIZAWA, Y. -H. KIM, and T. URISU**, “Deposition of DPPC Monolayers by Langmuir-Blodgett Method on SiO_2 Surfaces Covered by Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayer Islands,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 220–224 (2004).
- 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).
- R. TERO, M. TAKIZAWA, Y. -J. LI, M. YAMAZAKI and T. URISU**, “Lipid Membrane Formation by Vesicle Fusion on Silicon Dioxide Surfaces Modified with Alkyl Self-Assembled-Monolayer-Islands,” *Langmuir* **20**, 7526–7531 (2004).
- Y. -J. LI, R. TERO, T. NAGASAWA, T. NAGATA, Y. HARUYAMA and T. URISU**, “Structure and Deposition Mechanism of 10-Undecenoic Acid Self-Assembled Layers on H-Si (111) Surfaces Studied by AFM and FT-IR,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4591–4594 (2004).
- S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, T. HOSOKAWA, T. KANBARA, A. FUJIWARA, Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Scanning Tunneling Microscopy of $\text{Dy}@C_{82}$ and $\text{Dy}@C_{60}$ Adsorbed on $\text{Si}(111)$ -(7×7) Surfaces,” *Phys. Rev. B* **69**, 045415 (5 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. URISU**, “Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process,” The 8th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 18-19, Proceedings, pp. 107–120 (2004).
- Y. NONOGAKI and T. URISU**, “Construction of Undulator Beamline for STM Observations of Surface Reaction Stimulated by Synchrotron Irradiation,” The 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, July 19-23 (2004).

B-4) 招待講演

T. URISU, “Fabrication of Supported Membrane Biosensor by SR Process,” The 8th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Hiroshima, March 2004.

T. URISU, “Surface Microfabrication and Chemical Modifications of Si for Fabrication of Membrane Protein Biosensors,” International Workshop on Surface-Biotronics, Tokyo, October 2004.

T. URISU, “Integration of Bio-Functional Materials on Si and Application to Supported Membrane Biosensors,” Fourth International Symposium on Advanced Fluid Information/First International Symposium on Transdisciplinary Fluid Integration, Sendai, November 2004.

T. URISU, “Integration of Membrane Protein on Si and Application to the Biosensor,” オープンワークショップ「バイオとナノテクノロジーの融合研究」, 京都, 2004年10月.

宇理須恒雄, 「シリコン基板上への膜タンパク質の集積とバイオセンサー応用」, 化学技術戦略推進機構(JCII)交流連携推進委員会講演会, 2004年9月.

B-5) 総説、著書

T. URISU, “Nanostructure Fabrication by Synchrotron Radiation Etching and Applications,” in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, January (2004).

宇理須恒雄, 「7-2放射光応用プロセス」, 新訂版・表面科学の基礎と応用, 岩沢康裕他編, (株)エネ・テイー・エス, 5月(2004).

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パル利用検討委員会委員 (1996-1998).

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

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

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

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員 (1997.11.18-20).

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998.4-2002.3).

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 (1999-2002).

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 (2001-2003).

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 (2001.4-2003.3).

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 (2002.11.1-2003.3.31).

電気学会「量子放射ビームを用いたナノ・バイオプロセッシング技術調査専門委員会」アドバイザー (2004.5-).

日本表面科学会評議員 (2003.4-).

日本放射光学会評議員 (2003.4-).

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).

レーザ学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).

レーザ学会第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 (2001-2003).

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

日本真空協会「真空」誌編集部会委員 (2004-).

C) 研究活動の課題と展望

パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが, その測定系は高度な除震設備とフェラデーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して, 我々を含む生き物においてはそのようなもの

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

見 附 孝一郎（助教授）

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

- a) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- b) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- c) 極端紫外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ユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(=始状態)を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる(=終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。このテーマに関連して、円錐型の高効率角度分解電子エネルギーアナライザーを設計・製作し、感度や各種分解能などの性能を評価した(特許審査中)。

B-1) 学術論文

H. KATAYANAGI, Y. MATSUMOTO, C. A. DE LANGE, M. TSUBOUCHI and T. SUZUKI, “One- and Two-Color Photoelectron Imaging of the CO Molecule via the $B^1\Sigma^+$ State,” *J. Chem. Phys.* **119**, 3737 (2003).

J. KOU, T. MORI, S. V. K. KUMAR, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Production of Doubly Charged Ions in Valence Photoionization of C_{60} and C_{70} at $h\nu = 25 - 50$ eV,” *J. Chem. Phys.* **120**, 6005 (2004).

Y. HIKOSAKA and K. MITSUKE, “Autoionization and Neutral Dissociation of Superexcited HI Studied by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **121**, 792 (2004).

H. KATAYANAGI, S. HAYASHI, H. HAMAGUCHI and K. NISHIKAWA, “Structure of an Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Iodide Studied by Wide-Angle X-Ray Scattering and Raman Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **392**, 460 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. MITSUKE, “Laser-Synchrotron Radiation Combination Studies of Molecular Ionization and Dissociation,” *Proceedings of the American Chemical Society*, **225**: U463, 201-PHYS Part 2 (2003).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「極端紫外域におけるフラーレンの光イオン化過程」, UVSOR 20周年記念研究会, 分子科学研究所, 岡崎, 2003年12月.

見附孝一郎, 「フラーレンまたは金属内包フラーレンの光イオン化と解離過程」, フォトンファクトリー原子分子ユーザーグループ研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2004年3月.

見附孝一郎, 「フラーレンのイオン化と解離: フラグメントの出現エネルギーに関する統計論的取扱い」, 分子研研究会「原子・分子反応素過程における粒子相関」, 分子科学研究所, 岡崎, 2004年6月.

片柳英樹、霜崎英紀、三木久美子、Peter Westh、古賀精方、西川恵子, 「熱力学関数の測定による、イオン液体-水系の混合状態の解明」, イオン液体研究会, 東京大学, 東京, 2004年12月.

B-5) 特許

特開昭61-163551; 特公平07-046595, 「質量分析方法」, 近藤 保、見附孝一郎、朽津耕三(近藤 保), 1985年.
特開2003-257361, 「高分解能電子エネルギー分析器」, 見附孝一郎(JST), 2002年.
特願2004-089485, 「高沸点物質の光イオン化質量分析装置」, 見附孝一郎、江潤卿、森崇徳(JST), 2004年.
特願2004-212365, 「多成分液体の相分離点の検出方法及びその検出装置」, 加藤仁、片柳英樹、西川恵子, 2004年.

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, 1998-2003).

原子衝突研究協会, 企画委員 (1996-2003).

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 (2003-2004) (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 (2003-2004) (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).

第19回日本放射光学会年会, プログラム委員長 (2004-).

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 (1998-2003).

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-2005年3月.

B-10)外部獲得資金

重点領域研究, フリーラジカルの科学, 「クラスターおよび凝縮系に生成する超励起状態の動力学」, 見附孝一郎 (1993年-1995年).

井上科学振興財団, 井上フェロー研究奨励金, 「レーザーと軌道放射の同時吸収による化学結合の選択的開裂」, 見附孝一郎 (1997年-1999年).

日本学術振興会, 重点研究国際協力派遣研究員, 「米国バークレー研究所ALS施設への派遣」, 見附孝一郎 (1998年).
分子科学研究奨励森野基金, 学術集会開催援助金, 「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年).

大幸財団, 学会等開催助成金, 「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年).

基盤研究(C), 「放射光とレーザーの同時照射による分子の多光子電子励起」, 見附孝一郎 (1998年-2000年).

松尾科学振興財団, 学術研究助成, 「放射光励起で生成した偏極原子のレーザー光イオン化 —— 光イオン化完全実験を目指して」, 見附孝一郎 (1998年).

基盤研究(B), 「レーザーと放射光を組合わせた振動高次倍音励起分子の光解離制御」, 見附孝一郎 (2002年-2004年).
光科学技術研究振興財団, 研究助成, 「ナノ分子場中の原子と光の相互作用 —— 金属内包フラーレンに軟X線巨大共鳴は存在するか?」, 見附孝一郎 (2002年-2003年).

大幸財団, 海外学術交流研究助成, 「XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics」, 見附孝一郎 (2004年).

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光, 蛍光分光, 質量分析, 同時計測法などを用い, 気相分子やクラスターの光イオン化過程の詳細を研究する。また, 真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。近い将来の目標としては, 軌道放射と各種レーザーを組合せて, 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 計算分子科学研究系

計算分子科学第一研究部門

岡 崎 進 (教授)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子動力学の計算機シミュレーション
- b) 溶液中におけるプロトン移動の量子力学
- c) 量子液体とその中での溶媒和に関する理論的研究
- d) 水溶液中における両親媒性溶質分子の自己集合体生成
- e) 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) 分子振動ポピュレーション緩和や振動状態間デコヒーレンスなど、溶液中における溶質の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。さらには、コヒーレント状態の動力学に関し、密度行列の非対角項の時間発展を追跡することにより量子ビートを観察し、位相緩和についても詳細な解析を行ってきた。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、これに基づいて、気相に特徴的な衝突過程による緩和が無極性溶質のような短距離相互作用系に対しては液体においても支配的であること、そしてその一方で、水中における極性溶質などクーロン相互作用系においては衝突とは全く異なり、見かけ上ランダムノイズ的な緩和機構を取ることを示してきた。
- b) 量子-古典混合系近似に基づいて、水溶液中における分子内プロトン移動の量子力学シミュレーションを開始した。今年度はシミュレーションスキームの検討から始めてプログラムを完成し、これにより、プロトンの移動と溶媒分子の運動との相関など、移動機構について分子レベルでの動的解析を開始した。
- c) 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と展開してきている。

- 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両親媒性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、自由エネルギー計算を含めた大規模MD計算を行っている。今年度は、特に大規模なMD計算を効率よく実行することを可能とするため、原子数にして百万個オーダーの計算が可能な高並列汎用MD計算プログラムの開発を行った。そしてこれに基づいて、イオン性、非イオン性の両親媒性分子が水溶液中に生成する球状ミセル、棒状ミセルなどに対して熱力学的積分法に基づいたシミュレーションを開始し、得られた自由エネルギーより安定性のミセルサイズ依存性の検討を進めている。また、これらミセルの構造と動力学そのものについても、集団運動にも注目しながら詳細な解析を進めている。
- e) 超臨界水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、分子論的な立場から詳細な検討を行っている。今年度は、水の分極を取り入れた分子モデルに基づいて、特に水の集団運動に注目して解析を進めた。

B-1) 学術論文

T. MIKAMI and S. OKAZAKI, “Path Integral Influence Functional Theory of Dynamics of Coherence between Vibrational States of Solute in Condensed Phase,” *J. Chem. Phys.* **121**, 10052–10064 (2004).

T. KOMATSU, N. YOSHII, S. MIUR and S. OKAZAKI, “A Large-Scale Molecular Dynamics Study of Dynamic Structure Factor and Dispersion Relation of Acoustic Mode in Liquid and Supercritical Water,” *Fluid Phase Equilib.* **226**, 345–350 (2004).

M. SATO and S. OKAZAKI, “Vibrational Relaxation Time of CN^- Ion in Water Studied by Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics: Comparison with Fermi’s Golden Rule and Influence Functional Theory,” *Mol. Sim.* **30**, 835–839 (2004).

B-3) 総説、著書

長岡正隆、岡崎 進, 第5版実験化学講座12「計算化学」, 日本化学会編, 丸善, 315–365 (2004).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「グリッドコンピューティングに基づいたナノ分子集合体の研究」, 電気化学会第71回大会, 横浜, 2004年3月.

岡崎 進, 「溶液中の分子振動エネルギー緩和過程の計算機シミュレーション」, 第20回化学反応討論会, 東京, 2004年6月.

岡崎 進, 「溶液中における溶質分子の振動量子動力学の計算機シミュレーション」, プラズマ科学のフロンティア2004, 土岐, 2004年8月.

S. OKAZAKI, “Quantum dynamics study of vibrational relaxation of solute in liquid and supercritical fluid,” Joint Meeting of ICMS and CSW 2004, Tsukuba, January 2004.

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-).

理論化学研究会世話人会委員 (2002-).

分子シミュレーション研究会編集委員長 (2004-).

溶液化学研究会運営委員 (2004-).

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- .

大阪大学大学院理学研究科, 特別講義A I「分子動力学法の基礎と展開」, 2004年7月13日-15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。

森 田 明 弘 (助教授) *)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 界面和周波発生分光の理論とシミュレーション
- b) 気液界面の物質移動と不均質大気化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年界面に敏感な振動分光法として、和周波発生分光法が注目され急速に発達を遂げている。しかし、その実験的なスペクトルを分子レベルで解析、同定する方法論については多分に未開拓であり、理論計算による貢献が強く望まれている。近年我々は、電子状態理論および分子動力学シミュレーションを用いて、和周波発生スペクトルを非経験的に計算し解釈する理論を世界に先駆けて提案した。以上の成果をふまえ、本研究には具体的に次の二つの方向がある。①界面和周波発生の基礎理論を整備し、必要な分子モデルを開発すること。②様々な興味ある界面への応用に向けて大規模計算を実行し、界面構造の解析を行うこと。本年度は、①のテーマに対しては、誘起四重極子の効果を計算できるように基礎理論を拡張した。観測されるシグナルには界面だけでなくバルクからの成分が含まれていることが従来から指摘されているが、その大きさを定量的に計算することを可能とした。また②に対しては初めのステップとして、我々が以前に報告した水表面のスペクトルの計算手法に多くの改良をほどこしたうえで大規模計算を行い、実験と比較する精度の計算結果を得ることができた。
- b) 気液界面の物質移動は大気化学や化学工学の基礎をなす問題の一つであるが、観測される速度論は界面自体の性質やダイナミクスだけでなくバルク相中の拡散や溶解度など多くの要因に左右され、実験の解釈にはしばしば甚だしい曖昧さや不一致が残されている。解析上の最大の問題は、現象論的な速度を気相、界面、液相それぞれの成分に正しく分割することであるが、実験上独立に測定することが困難である。そこで分子シミュレーションや流体計算などの理論計算を併用して、実験的な境界条件に即して現象論の速度を定量的に分割して評価する方法を開発した。とくに連続液滴法の実験から水の凝結係数が0.23と報告されていた値は、精確な解析によれば ~ 1 であることを突き止め、従来の分子動力学計算との不一致を解決した。また、実験条件に器壁効果がある場合の解析法や、得られた結果の大気化学へのインパクトについても示された。

B-1) 学術論文

D. R. HANSON, M. SUGIYAMA and A. MORITA, "Revised Kinetics in the Droplet Train Apparatus Due to a Wall Loss," *J. Phys. Chem. A* **108**, 3739–3744 (2004).

A. MORITA, Y. KANAYA and J. S. FRANCISCO, "Uptake of the HO₂ Radical by Water: Molecular Dynamics Calculations and Their Implications to Atmospheric Modeling," *J. Geophys. Res.* **109**, D09201, doi:10.1029/2003JD004240 (2004).

A. MORITA, M. SUGIYAMA, H. KAMEDA, S. KODA and D. R. HANSON, "Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment," *J. Phys. Chem. B* **108**, 9111–9120 (2004).

A. MORITA, M. SUGIYAMA and S. KODA, “Reply to “Comment on ‘Gas-Phase Flow and Diffusion Analysis of the Droplet Train/Flow Reactor Technique for the Mass Accommodation Processes’”,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 8544–8545 (2004).

S. IUCHI, A. MORITA and S. KATO, “Potential Energy Surfaces and Dynamics of Ni²⁺ Ion Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulation of the Electronic Absorption Spectrum,” *J. Chem. Phys.* **121**, 8446–8457 (2004).

A. MORITA, “Toward Computation of Bulk Quadrupolar Signals in Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 361–366 (2004).

B-3) 総説、著書

森田明弘, 「気液界面でのmass accommodation — MD計算と不均質取り込み実験の接点」, 分子シミュレーション学会アンサンブル **25**, 7–9 (2004).

森田明弘, 「表面和周波発生(SFG)スペクトルの非経験的シミュレーションと理論解析」, 真空 **47**, 503–508 (2004).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「エアロゾル界面での物質移動の理論」, 特定領域研究「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」成果報告会, 京都, 2004年1月.

森田明弘, 「界面和周波発生分光の理論とシミュレーション」, 学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究」全体会議, 伊東, 2004年7月.

森田明弘, 「Heterogeneous Atmospheric Chemistry and Interfacial Phenomena」, 総研大岡崎レクチャーズ: アジア冬の学校, 岡崎, 2004年12月.

A. MORITA and J. T. HYNES, “Time Dependent Theory of Sum Frequency Generation Spectra,” 227th ACS National Meeting, Symposium on Vibrational Analyses of Dry and Wet Surfaces, Anaheim (U. S. A.), March–April 2004.

A. MORITA, M. SUGIYAMA, S. KODA and D. R. HANSON, “Molecular Dynamics and Fluid Dynamics Analyses of Mass Accommodation Kinetics,” 228th ACS National Meeting, Symposium on Liquids and Liquid Surfaces, Philadelphia (U. S. A.), August 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

科学研究費の研究代表者、班長等

奨励研究(A)-若手研究(B) 代表者 (2001-2002).

基盤研究(C) 代表者 (2003-2005).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A)-若手研究(B), 「成層圏エアロゾル表面での不均質大気化学の理論的研究」, 森田明弘 (2001年-2002年).

基盤研究(C), 「大気中エアロゾル表面構造と物質移動に関する理論的研究」, 森田明弘 (2003年-2005年).

山田科学振興財団派遣援助, 「大気中エアロゾル表面構造の理論的研究」, 森田明弘 (2001年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度分子研に着任して、界面和周波発生の理論計算の開発を本格的にスタートできる環境をもつことができた。従来から行ってきた溶液系の分子ダイナミクスで培った理論的な方法論とも密接に関わりがあり、分子の電子分極の理論や分子シミュレーションなどを生かした発展を目指す。実際の理論計算は現在の計算機水準では相当に大型の計算となるが、並列計算に適した問題であるため、今後実行が容易になっていくと予想される。研究の立ち上げにあたっては、まず基礎理論の整備と分子モデリングの開発に注力する必要がある。当面は水溶性界面の問題を主な研究対象とするが、将来的には液体や固体の界面やそのダイナミクスなどの方向へ研究を展開したいと考えている。

＊)2004年1月1日着任

南部伸孝(助手)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 単分子反応の代表である光解離過程の解明
- b) 二分子反応における反応の特異性に関する理論研究
- c) 機能分子の理論探索——非断熱遷移を利用した分子設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最も基礎的な反応過程である単分子反応の研究として光解離過程を取り上げ、理論研究を行ってきた。特にこのような系は、実験との厳密な比較が可能であり、理論の問題点が明確になる。その中で、硫化カルボニル(OCS)と一酸化二窒素(N₂O)の反応では理論研究によって電子状態間の非断熱遷移が分子の変角振動方向に沿って起こるといいう新しい現象を世界ではじめて見出した。この反応は現在、非断熱遷移を起こすプロトタイプな系として世界的に注目されている。またつい最近ではあるが、地球温暖化現象と直接関係のある成層圏におけるN₂O分子の同位体濃縮現象を世界で初めて理論計算により説明することに成功した。さらに、地球上の大気循環に関するシミュレーションを行う三次元化学輸送問題を定量的に評価することも可能となり、大気化学のみならず大気科学においても大きな進展をもたらすことができた。
- b) 二分子反応の研究では特に最近、大気化学反応のモデリングにおいて重要であり、化学反応動力学の研究にとってもいくつかある代表的な反応の中の一つであるO(¹D)+HCl反応において、素晴らしい成果を得た。この反応が特に注目される理由は、電子基底状態のポテンシャル面上に安定な分子HOClとHClOに対応する二つの深い井戸があるため、この井戸が反応のメカニズムにどのような影響を及ぼすのか過去40年間にわたり論争されている。ところが、現在まで報告されている幾つかの理論研究には互いに矛盾があり、未解決な部分がかなり残されていた。また、実験結果も曖昧なようである。そこで我々は理論研究を行い、電子励起状態の寄与が大変重要であることと、新たな反応過程を見出した。そしてその結果は、今までの研究報告を一新するものとなった。
- c) フォトクロミズムや視覚の初期過程におけるレチナールの光異性化過程には、非断熱遷移過程が現れる。そこで、この過程を利用して分子スイッチ・ゲートを作ろうという目論みを行っている。まず、非断熱遷移を起こす一次元系を取り上げる。そのような系には量子現象に特有な完全反射現象と完全透過現象が現れる。この完全反射現象は、まさに今まである入射エネルギーでは物質が透過していたのに、この量子現象が現れることにより、見事にすべて反射されることとなる。一方、完全透過現象は、完全反射現象とは全く異なり、すべてを透過する現象である。そこで、この二つの現象をうまく利用して分子スイッチ・ゲートを実現しようという理論的提案を最近行っている。特に、カーボンナノチューブによる水素吸蔵への応用を行っている。

B-1) 学術論文

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “He (²3S) Penning Ionization of H₂S I. Theoretical Franck-Condon Factors for the H₂S (X¹A₁, v' = 0) → H₂S⁺ (X²B₁, A²A₁) Ionization and the H₂S⁺ (A-X) Transition,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5874–5881 (2003).

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “He (2^3S) Penning Ionization of H_2S II. Formation of the $SH^+(A^3\Pi)$ and $H_2S^+(A^2A_1)$ Ions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5882–5888 (2003).

H. WATANABE, S. NANBU, J. MAKI, Z. -H. WANG, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Reaction of H_2O with H-Terminated Si(100) Surface,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).

Z. -H. WANG, T. URISU, S. NANBU, J. MAKI, M. AOYAGI, H. WATANABE and K. OOI, “Three Pairs of Doublet Bands Assigned to Scissors Modes of SiH_2 on Si(100) Surfaces Observed in Several H_2O -Induced Oxidation Systems,” *Phys. Rev. B* **69**, 045309 (5 pages) (2004).

J. -I. CHOE, S. H. LEE, D. -S. OH, S. -K. CHANG and S. NANBU, “Ab Initio Study of Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations,” *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 190–194 (2004).

S. NANBU and M. S. JOHNSON, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers Using 3D Wavepacket Propagation,” *Memorial Festschrift for Professor Gert Billing in J. Phys. Chem. A* **108**, 8905–8913 (2004).

H. HOSOYA, S. YAMABE, K. HASHIMOTO, N. KOGA, T. MATSUSHITA, H. MATSUZAWA, S. MINAMINO, U. NAGASHIMA, S. NANBU, T. NISHIKAWA, K. TAKANO, H. WASADA, S. YABUSHITA, S. YAMAMOTO, K. MOROKUMA, K. OHNO, M. HADA, K. HONDA, S. IWATA, H. KASHIWAGI, S. NAGASE, H. NAKATSUJI, T. NORO, S. OBARA, S. OKAZAKI, Y. OSAMURA, K. TANAKA and K. YAMASHITA, “Special Issue: Quantum Chemistry Literature Database,” *J. Mole. Struc. THEOCHEM* **669**: Feb 2004.

B-4) 招待講演

南部伸孝, 「化学反応動力学——基礎と応用——」, 分子分光学夏季セミナー, 九重(大分), 2003年8月.

南部伸孝, 「非断熱現象を利用した分子設計」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開——」, 分子科学研究所, 岡崎, 2004年7月.

S. NANBU, “Isotopic Fractionation of Stratospheric Nitrous Oxide,” The 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

S. NANBU, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation,” Fifth Conference on Reaction Kinetics and Atmospheric Chemistry, Helsingor (Denmark), June 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions 2005年3月, ソウル(韓国), プログラム委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

量子化学文献データベース(QCLDB)編集委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(b)と(c)を中心に研究を進める。研究課題(b)については, 四原子反応への拡張を中心に研究を進める。六自由度系でもあることから, 今まで使われてきた超球座標を用いた緊密結合微分方程式を数値的に解くのではなく, 量子波束の時

間発展方法を用いる。また、Trotter公式に基づく時間発展の方法ではなく、チェビシェフ次数発展法を用い、数値計算におけるまるめ誤差の皆無や計算コストの削減を行い、六自由度系の化学反応動力学を行う。その一方で同じ系を使い、半古典論である凍結ガウス関数波束発展法の可能性を探る。扱う系は、研究課題(c)とも関係する電子励起状態が反応に関与するものを選び、その反応に関するポテンシャルエネルギー面も自ら決定する。このような系を取り上げることにより、反応の特異性がどのようにして起こるのか？ また、レーザー制御などによってその特異性を変化させ、化学反応が制御できるかを探り、実験への指針を与える。

研究課題(c)を特に推進する。非断熱トンネル現象を利用した分子機能の制御と開発を目的とする。その中で特に最近、環状分子にその機能をうまく発現させる可能性を見出している。つまり、まさに分子スイッチ・ゲートとして提案したモデルに対する現実系としての可能性を持つ結果を得はじめている。そこで、この分子とその類似系について同様な理論計算を行い、分子スイッチ・ゲートの実現を目指す。一方、モデル計算ではあるが、中空のフラーレンに金属を内包させるには、この分子スイッチ・ゲートがとてもよいモデルとなるのでなかろうかと考えている。従って、どこまで可能か分からないが、フラーレンやカーボンナノチューブ等の中空分子にものを入れるという化学を、化学反応動力学の基礎理論を使って挑みたい。具体的には水素吸蔵方法を理論計算により最近見出し、提案している。今後が楽しみである。

3-9 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) 水およびアミン配位子の酸化的活性化による新規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ー、ヒドロキソ、オキソ-金属錯体の酸-塩基平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、オキシラジカル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ラジカルRu錯体の単離と構造解析に成功した。オキシラジカル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

O. OHTSU and K. TANAKA, “Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(II) Semiquinone and Nickel(III) Catecholate States,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6301–6303 (2004).

R. OKAMURA, T. WADA, K. AIKAWA, T. NAGATA and K. TANAKA, “A Platinum Complex Bridged by Bis(terpyridyl)xanthene,” *Inorg. Chem.* **43**, 7210–7217 (2004).

T. HINO, T. WADA, T. FUJIHARA and K. TANAKA, “Unusual Redox Behavior of Ru-Dioxolene-Ammine Complexes and Catalytic Activity toward Electrochemical Oxidation of Alcohol under Mild Conditions,” *Chem. Lett.* 1596–1597 (2004).

H. OHTSU and K. TANAKA, “Equilibrium of Low- and High-Spin States of Ni(II) Complexes Controlled by the Donor Ability of the Bidentate Ligands,” *Inorg. Chem.* **43**, 2004–2009 (2004).

T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Synthesis and Crystal Structures of Mono- and Dinuclear Silver(I) Complexes Bearing 1,8-Naphthyridine Ligand,” *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3666–3672 (2004).

T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Acid-Base Equilibria of Various Oxidation States of Aqua-Ruthenium Complexes with 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione in Aqueous Media,” *Dalton Trans.* 645–52 (2004).

T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Syntheses and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes with 4,4'-Bipyrimidine and 4,4'-Bipyrimidinium Ligands,” *Inorg. Chim. Acta* **357**, 1205–1212 (2004).

T. WADA, T. FUJIHARA, T. MIZUNO, D. OYAMA and K. TANAKA, “Strong Interaction between Carbonyl and Dioxolene Ligands Caused by Charge Distribution of Ruthenium-Dioxolene Frameworks of Mono- and Dicarbonylruthenium Complexes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 741–749 (2004).

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

九州大学大学院理学研究院, 2004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各種の試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合に架橋させることで金属-CO結合の還元的開裂の抑制とカルボニル基の還元的活性化が可能となることが明らかとなった。このような反応系では金属-COのカルボニル炭素に求電子試薬が付加し、1段のCO₂還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能である。さらにCO₂の多電子還元反応は、貯蔵困難な電気エネルギー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：無機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) アリールオキシド基をもつ多座配位子の錯体化学
- b) 金属錯体による小分子活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アリールオキシド基をもつ多座配位子の錯体化学:これまでの研究において、3つのアリールオキシド基をオルト位でメチレン鎖により連結した鎖状アリールオキシド3量体を配位子として用いて、遷移金属との錯形成を調べてきた。この配位子を基本に、一部をアニソール基、イミダリリデン基に置換したハイブリッド型配位子、および形状を変化させた3脚型配位子を設計・合成し、金属錯体を合成した。例えば、イミダリリデン基をもつ配位子は、高原子価金属と一重項カルベンとの間に安定な結合をもつ特異な金属錯体を与え、エチレン重合に対して高い活性を示すことを明らかにした。
- b) 金属錯体による小分子活性化:上記のa)の研究で合成した錯体を用いた電子欠損型ヒドリド錯体の合成を行っている。ハード且つπドナー性のアリールオキシド基、ヒドリド配位子、高原子価金属の組み合わせにより合成した金属錯体を用いて、窒素分子等の不活性小分子の分子変換反応を検討している。例えば、タンタル錯体上で一酸化炭素の6量化反応が常温常圧で進行することを見いだした。

B-1) 学術論文

M. YUKI, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Formation of an Iron(II) Carbene Thiolato Complex via Insertion of Carbon Monoxide into Si-C Bond," *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 1404-1407 (2004).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Structural Characterization of Silanethiolato Complexes Having *tert*-Butyldimethylsilyl and Trimethylsilyl Groups," *Dalton Trans.* 1618-1625 (2004).

M. KONDO, Y. HAYAKAWA, M. MIYAZAWA, A. OYAMA, K. UNOURA H. KAWAGUCHI, T. NAITO, K. MAEDA and F. UCHIDA, "A New Redox-Active Coordination Polymer with Cobalticinium Dicarboxylate," *Inorg. Chem.* **43**, 5801-5803 (2004).

M. KONDO, Y. IRIE, Y. SHIMIZU, M. MIYAZAWA, H. KAWAGUCHI, A. NAKAMURA, T. NAITO, K. MAEDA and F. UCHIDA, "Dynamic Coordination Polymers with 4,4'-Oxybis(benzoate): Reversible Transformations of Nano- and Nonporous Coordination Frameworks Responding to Present Solvents," *Inorg. Chem.* **43**, 6139-6141 (2004).

B-3) 総説、著書

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Tridentate Aryloxide Ligands: New Supporting Ligands in Coordination Chemistry of Early Transition Metals," *Chem. Lett.* **33**, 640-645 (2004). (Highlight Review)

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Aryloxide-Based Multidentate Ligands for Early Transition Metals and f-Element Metals," *J. Organomet. Chem.* **689**, 4228-4243 (2004). (special issue "40th Anniversary of "J. Organomet. Chem.")

川口博之、大木靖弘、巽 和行, 「4.1項 有機バナジウム錯体」, 第5版実験化学講座 21「有機遷移金属化合物、超分子錯体」, 日本化学会編, 丸善, pp. 83-94 (2004).

川口博之、松尾 司, 「2.1.3項 5族金属錯体Nb, Ta」, 第5版実験化学講座 22「金属錯体・遷移金属クラスター」, 日本化学会編, 丸善, pp. 25-31 (2004).

B-4) 招待講演

川口博之, 「多座アリアルオキシド配位子を用いた動的金属錯体反応場の構築」, Organometallic Seminar XXX <有機金属種の科学と活用法>, 名古屋, 2004年6月.

B-5) 特許出願

特願2004-61676, 「新規タンタルーヒドリド錯体及びそれを用いた一酸化炭素の六量体の製造方法」, 川口博之、松尾 司 (岡崎国立共同研究機構), 2004年.

特願2004-257631, 「ジルコニウムジアラルキル錯体及びそれを用いたアリアルアレンの製造方法」, 川口博之、松尾 司 (自然科学研究機構), 2004年.

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 (2002).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科, 「配位化学」, 2004年5-6月.

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「末端カルコゲニド配位子をもつモリブデンおよびタングステン錯体の合成と反応」, 川口博之 (1996年).

奨励研究(A), 「金属-カルコゲン多重結合をもつ第4-7族遷移金属錯体の合成と反応」, 川口博之 (1997年-1998年).

徳山科学技術振興財団研究助成, 「キューバン型金属-硫黄クラスターの高度集積化」, 川口博之 (2001年).

若手研究(A), 「架橋型フェノキシド配位子をもつ金属錯体による小分子活性化」, 川口博之 (2002年-2004年).

特定領域研究(2), 「多座フェノキシド配位子を用いた錯体反応場の構築と小分子活性化」, 川口博之 (2003年).

特定領域研究(2), 「多座アリアルオキシド配位子を用いた錯体反応場の構築」, 川口博之 (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究を通して, 金属錯体の研究において中心金属の選択および配位子の設計が極めて重要であることを再認識した。金属錯体を用いた小分子活性化反応の開拓を通して, 金属錯体が示す反応性を制御する要因を明らかにしていきたい。

3-10 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) テラヘルツ電磁波の発生とその応用
- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) テラヘルツ電磁波の発生とその応用：近年の研究に置ける重点課題の一つは、テラヘルツ電磁波に関する研究である。テラヘルツ電磁波とは電波と光の境界の、振動数1 THz(波長300 μm)付近の電磁波で、これまで適当な光源や検出器がないため研究が進んでいなかった。我々は、磁場中の半導体にチタンサファイアレーザーにより汎用化された超短パルスレーザー光を照射することで、高平均出力のテラヘルツ電磁波発生に成功した。我々が発見した、磁場印加によるInAs基板からの電磁波の増強に関しては、理論研究者による新増強メカニズムの提唱もされつつある。また東北大金研・渡辺教授の協力の下、超高磁場下でのテラヘルツ電磁波発生について実験を行い、発生したテラヘルツ電磁波強度の、特異な磁場強度依存現象を発見し、その発生機構の解明に取り組んでいる。さらに光源の高性能化や小型化、分光学への応用を目指して研究を継続中である。我々が開発した新光源を用いた研究としては、神戸大の富永教授とのタンパクの溶液の分光研究、千葉大の西川教授との超臨界流体などの分光研究、日本分光やアイシン精機との計測器開発などがある。

それに加え現在は、従来のバルク素材を活用したテラヘルツ光工学の限界を超えるべく、様々なナノ構造を持つ新素材の探索も始めている。台湾国立交通大学のPan教授や産総研の板谷らとは、MQWやDBR構造を持つ半導体非線形デバイスの研究が進行中であり、東工大の山瀬教授との研究ではナノクラスターを用いた設計可能な新非線形材料を発見した。これらの新素材の活用や外場での物性制御による遠赤外・中赤外での新非線形光学の開拓とその物性研究に取り組んでいる。

- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用：近年のもう一つの重点課題は、素材研究者と共同で行っている、新光学素子や新レーザー結晶・非線形結晶による光デバイス開発である。三菱マテリアルとの研究では、新非線形結晶LB4によりYAGレーザーの第5高調波が発生可能であることを発見した。またロシアのDubinskii教授や東北大の福田教授と、セリウム添加フッ化物による紫外固体レーザー開発を行った。これまで紫外の波長可変レーザーは、赤外・可視レーザーの波長変換しか方法がなかったが、新結晶を用いた発振器によって、波長可変紫外レーザー光の直接・高効率発生に成功した。この新素材が赤外領域におけるチタンサファイアと同様に重要であることを、科技団・東工大の細野教授とともに、全固体紫外超短パルスレーザーを構築することにより示した。この“紫外のチタンサファイア”、あるいは“固体のエキシマ”としてセリウム添加フッ化物レーザーを使用し、新材料の真空紫外領域におけるバンド端発光特性の評価や、新レーザー媒質・非線形材料の探索を行っている。

B-1) 学術論文

- H. TAKAHASHI, M. P. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Broadband Terahertz Radiation Emitter Using Femtosecond-Laser-Irradiated n-Type InAs under Magnetic Field,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L221–L223 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Teflon Photonic Crystal Fiber as Terahertz Waveguide,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L317–L319 (2004).
- J. B. SHIM, A. YOSHIKAWA, T. FUKUDA, J. PEJCHAL, M. NIKI, N. SARUKURA and D. H. YOON**, “Growth and Charge Transfer Luminescence of Yb³⁺-Doped YAlO₃ Single Crystals,” *J. Appl. Phys.* **95**, 3063–3068 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. SAKAI, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Terahertz Radiation from InAs with Various Surface Orientations under Magnetic Field Irradiated with Femtosecond Optical Pulses at Different Wavelengths,” *J. Appl. Phys.* **95**, 4545–4550 (2004).
- M. YAMAGA, S. YABASHI, Y. MASUI, M. HONDA, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, N. SARUKURA, J. -P. R. WELLS and G. D. JONES**, “Optical, Infrared and EPR Spectroscopy of CaF₂:Ce³⁺ Crystals Co-Doped with Li⁺ or Na⁺,” *J. Lumin.* **108**, 307–311 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. P. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Effect of Ultrafast Optical Pulses with Different Pulse Duration on the Terahertz Radiation Spectrum of n-Type InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L746–L748 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Physical Origin of Magnetically Induced Periodic Structure Observed in Terahertz Radiation Spectrum Emitted from InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1017–L1019 (2004).
- R. E. OUENZERFI, S. ONO, A. QUEMA, M. GOTO, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Design Proposal of Light Emitting Diode in Vacuum Ultraviolet Based on Perovskite-Like Fluoride Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1140–L1143 (2004).
- A. YOSHIKAWA, H. OGINO, J. B. SHIM, V. V. KOCHURIKIN, M. NIKL, N. SOLOVIEVA, S. ONO, N. SARUKURA, M. KIKUCHI and T. FUKUDA**, “Growth and Scintillation Properties of Yb Doped Aluminate, Vanadate and Silicate Single Crystals,” *Opt. Mater.* **26**, 529–534 (2004).
- R. E. OUENZERFI, S. ONO, A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, H. SATO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Design Principle of Wide-Gap Fluoride Hetero-Structures for Deep Ultraviolet Optical Devices,” *J. Appl. Phys.* **96**, 7655–7659 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. E. OUENZERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Onset Detection of Solid-State Phase Transition in Estrogen-Like Chemical via Terahertz Transmission Spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3914–3916 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Broadband THz-radiation emitter using femtosecond laser-irradiated n-type InAs under magnetic field,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO 2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuB6 (2004).

- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Temperature-dependent vibrational modes of potential estrogenic Environmental pollutants measured by terahertz spectroscopy,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO 2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuP47 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Plastic Photonic crystal fiber as terahertz waveguide,” Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO2004), May 16–21, 2004, San Francisco, California U.S.A., paper CTuP49 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Solid-state phase transition onset detection in estrogen-like chemical via terahertz transmission spectroscopy,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME3 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Teflon photonic crystal fiber as polarization-preserving waveguide in THz region,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME33 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Magnetically induced evolution of terahertz radiation spectrum emitted from InAs up to 27 T,” 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 25–30, 2004, Niigata, Japan, paper ME44 (2004).
- H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Terahertz radiation spectrum emitted from InAs under the existence of Magnetic field up to 27 T,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper MC1 (2004).
- H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA**, “Strong enhancement of higher frequency terahertz radiation from n-type InAs by the reduction of excitation pulse duration,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper MC4 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Onset detection of solid-state phase transition in a quasi-mimic natural Hormone chemical using transmission spectroscopy in the terahertz frequency region,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper TuB5 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Photonic crystal fiber waveguide for terahertz radiation,” Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, August 2–6, 2004, Waikoloa, Hawaii, U.S. A., paper WB5 (2004).
- M. GOTO, A. QUEMA, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Polarization-preserving teflon photonic crystal fiber waveguide for THz radiation,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper M7.2 (2004).
- A. QUEMA, M. GOTO, M. SAKAI, G. JANAIRO, R. EL OUEZNERFI, H. TAKAHASHI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Terahertz transmission spectroscopic detection of solid-state phase transition onset in endocrine-disrupting estrogen-like chemical,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper Tu6.4 (2004).

S. ONO, H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. GOTO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Evolution of terahertz radiation spectrum induced by a magnetic field applied on an InAs emitter in the Voigt configuration,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper P1.39 (2004).

H. TAKAHASHI, M. HASSELBECK, A. QUEMA, M. GOTO, S. ONO and N. SARUKURA, “Higher frequency enhancement of terahertz-radiation spectrum from n-type InAs by using shorter excitation pulse,” The Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW 2004 / THz 2004), September 27–October 1, 2004, Karlsruhe, Germany, paper Th9.2 (2004).

B-4) 招待講演

猿倉信彦, 「セリウム添加フッ化物レーザー結晶」, 科研費特定領域全体会議, 東京, 2004年1月.

猿倉信彦, 「テラヘルツ分光の将来展望」, 原研テラヘルツ研究会, 奈良, 2004年1月.

猿倉信彦, 「フッ化物ホストを用いたレーザー材料」, 学振161委員会, 東京, 2004年4月.

猿倉信彦, 「真空紫外光学材料としてのフッ化物の可能性」, 新プロ全体会議, 静岡, 2004年7月.

N. SARUKURA, “Development of Future All-Solid-State, Ultraviolet, Terawatt Laser System using Ce:LiCAF as a Gain Medium,” IWPA, Vietnam, April 2004.

S. ONO and N. SARUKURA, “All-solid-state, ultraviolet, high power laser system using Ce:LiCAF as a gain medium,” The 22nd SPP Physics Congress, Tagbilaran City, Bohol, October 2004.

B-5) 特許出願

特願平10-018498, 「高出力遠赤外光発生方法及びその装置」, 猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 1998年.

特願平10-048318, 「THz電磁波発生制御方法」, 腰原伸也、猿倉信彦、嶽山正二郎、宗片比呂夫、南不二雄((財)神奈川科学技術アカデミー), 1998年.

特願2000-109977, 「分光素子と遠赤分光装置」, 猿倉信彦、鈴井光一、矢野隆行、大竹秀幸(JST), 2000年.

特願2000-331796, 「発光材及びそれを用いた光源装置」, 川辺豊、山中明生、花村榮一、堀内大嗣、猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 2000年.

特願2001-135236, 「光学材料」, 猿倉信彦、村上英利、大竹秀幸、山瀬利博、西 信之、井上克也(岡崎国立共同研究機構長), 2001年.

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

Ultrafast Phenomena, program committee (1997-2002).
Ultrafast Phenomena, local committee (2003-2004).
Advanced Solid- State lasers, program committee (1999-2002).
応用物理学会プログラム委員 (1997-2002).
レーザー学会年次大会実行委員 (1998-).
レーザー学会中部支部組織委員 (1998-)
電気学会光量子デバイス技術委員 (1998-).
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 (2001-2002).
Femtosecond Technology プログラム委員 (1998-1999).
Ultrafast Optics, program committee (2002-).
THz 2003, program committee (2002-2003).
Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-2003).
Conference on Laser and Electro-Optics/ Pacific Rim プログラム委員 (2002-).
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).

学会誌編集委員

レーザー研究, 編集委員 (1997-).
JJAP 編集委員 (1999-).
JJAP Head Editor (2001-).
IEEE JSTQE 編集委員 (2000-2001).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋工業大学, 「機能工学特別講義III」, 2004年4月 -2005年3月.

B-9) 学位授与

高橋啓司, 「Development of intense and ultrashort terahertz radiation sources using semiconductor surfaces under magnetic field」, 2004年3月, 博士(工学).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「新紫外波長可変レーザーを用いた全固体高出力超短パルスレーザーシステム」, 猿倉信彦 (1996年-1998年).
奨励研究(A), 「紫外波長可変レーザー結晶を用いた高エネルギー出力抽出への試み」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).
特定領域研究(B)(2), 「高強度テラヘルツ電磁波による画像新知覚化システムの構築」, 猿倉信彦 (1999年-2001年).
奨励研究(A), 「連続波レーザー光励起増幅器によるフェムト秒モード同期固体レーザーの高平均出力化」, 猿倉信彦 (2001年-2002年).
基盤研究(B)(2)(展開), 「高強度テラヘルツ電磁波を利用した環境ホルモン物質高感度小型検出システムの開発」, 猿倉信彦 (2001年-2004年).

特定領域研究(2),「テラワット紫外全固体超短パルスレーザーの開発」, 猿倉信彦 (2003年).

特定領域研究(2),「非同軸配置のパラメトリック増幅法による真空紫外超短パルスレーザー開発」, 猿倉信彦 (2004年-2005年).

学振特別研究員奨励費,「光結晶ファイバーを用いたテラヘルツ波ピッグテイルによる生体分子の実時間計測近接場顕微分析装置の開発」, Alex Quema (2004年-2005年).

若手研究(B),「紫外全固体レーザーのテラワット化にむけた高効率、高出力な新增幅器の開発」, 小野晋吾 (2004年-2006年).

科学技術振興事業団,「高出力遠赤外発生装置」, 猿倉信彦 (1999年).

科学技術振興事業団,「紫外レーザー材料の開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

中小企業総合事業団(NEDO再受託),「強磁場増強THz放射による時系列変換時間分解分光システムの研究開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーには, 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が必要となる。我々のグループでは, 半導体基板に強磁場を印加したテラヘルツエミッタを用いることで, 平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源を実現し, 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った。現在我々は, これを分光測定に実際に使用し, タンパク質の分光測定やナフトール異性体の同定, ナフトール単結晶の構造相転移現象の観測など, すでにいくつかの成果を上げつつある。また, レンズダクトを使用した, テラヘルツ光を扱う新たな光学デバイスや, テラヘルツ領域だけでなく, 可視, 近・中赤外領域でも透明な新たな光学材料の開発など, テラヘルツ光を物性測定のツールとして用いるのに必要な周辺技術についても研究を行っている。これらを通し, テラヘルツ分光を新たな物性物理分野として確立しようと努力している。

また新紫外光学材料については, これまでの研究で, セリウム添加フッ化物結晶による紫外波長可変全固体レーザーの開発に成功した。今後はこれを用い, 新たな紫外非線形材料の探索や新紫外レーザー結晶の特性評価などの物性研究を行う予定である。

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) 驚くべき事に代表的な固体レーザー材料であるNd:YAGにおいてすら、その誘導放出断面積や蛍光寿命など設計に必要な基礎パラメータは文献により数倍以上の違いがあり、種々の場面で混乱を引き起こしている。我々は、希土類添加固体材料における発光過程の解析を行い、従来手法の矛盾を解消できるハイブリッド法を確立した。これにより新材料に対する正当な評価が可能となるだけでなく、従来レーザー材料に対する新機能の発見も可能となる。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レーザーは、これまで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も幸いし、1980年代半ばより飛躍的な発展を遂げた。しかし、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見出した。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、スペクトル幅を制御できるセラミックYSAG、高い吸収係数を有するNd:GdVO₄などLD励起マイクロチップ固体レーザーの観点より材料開発に強い他機関と連携しながら研究、開発を進めている。

a2) 小型固体レーザーの究極であるマイクロチップレーザーの高輝度化を、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、レーザー上準位直接励起法と併せNd:YVO₄、Nd:GdVO₄マイクロチップレーザーにおいて、入射光に対しスローブ効率80%を達成している。次に、高輝度化を図るため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、高平均出力化だけでなく高尖頭値化を図った。すでに、パルスエネルギー960 μJ、パルス幅400 psを得ている。尖頭値は1.7 MWにも達し、M²値が1.05であることより輝度にして0.14 PW/sr-cm²と従来は特殊な大型装置でしか実現できなかった

高輝度出力特性を、親指サイズでバッテリー駆動可能な低消費電力において実現した。さらに、単一縦モード発振である事より、非線形光学波長変換も容易となる。結果をb3)において言及する。

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。DPSSL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、厚み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、Yb:YSAGセラミックスにおいてSESAMを用いることで280 fsまでの超短パルス発生を実証した。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400 W、スロープ効率50%を、またCW出力130 Wを直径5 mm、厚み300 μm のコアから取り出すことに成功した(最近CW 300 Wを達成)。現在、これらを融合した高平均出力の超短パルスレーザーについて検討を進めている。

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(LiNbO_3)にQPM構造を導入したQPM- LiNbO_3 を検討している。この場合、最適な周期や領域長が決定されれば、光リソグラフィにより1つの結晶上にOPOとDFGの2つの機能を持たせることも可能になる。これまでにOPOによる3 μm 域までの中赤外光発生を確認した。

b2) QPMデバイスには材料として LiNbO_3 が広く用いられているが、従来のプロセスでは分極を反転させるための印加高電界を深さ方向に制御することが不可能であり、原理的な検証は可能でも実用的な出力を得ることは困難であった。現在、初期的なQPM- LiNbO_3 を用いた赤外光発生実験と高出力化のための大断面積QPM- LiNbO_3 作成プロセス開発を並行して進めている。これまでに厚さ5 mmの $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 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77 mJ(12 ns)にも及ぶ高エネルギーQPM-OPOを実証した。結晶はノンコートながらスロープ効率は70%にも及ぶ高効率特性が得られた。

b3) 一方、QPM法では波長変換特性を設計できるものの許容幅が狭くなることが問題であった。非線形材料の分散特性を詳細に調べ、 $\text{MgO}:\text{LN}$ の d_{31} を用いることで通信に有用な1.56 μm で $\partial\Lambda/\partial\lambda=0$ となることを見出し、実験により52 nmの広帯域位相整合特性を実証した。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。また、試作したLD励起Nd:GdVO₄マイクロレーザー励起により、CW出力1.4 Wの緑色光(532 nm)であるSH光を単行で発生する事に成功した。続いて紫外光(354 nm)であるSF光、ディスプレイなどに有用な深青色光(456 nm)である912 nmのSH光を得た。さらには受動Qスイッチマイクロチップレーザーを用いて、波長355 nmの紫外光から数100 μm までのテラヘルツ光発生を手のひらサイズの光学系で実証した。

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

- W. K. JANG, T. TAIRA, Y. SATO and Y. M. YU**, “Laser Emission under $^4F_{5/2}$ and $^4F_{3/2}$ Pumping in Nd:LSB Micro-Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 70–72 (2004).
- S. ASHIHARA, T. SHIMURA, K. KURODA, N. E. YU, S. KURIMURA, K. KITAMURA, M. CHA and T. TAIRA**, “Optical Pulse Compression Using Cascaded Quadratic Nonlinearities in Periodically Poled Lithium Niobate,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1055–1057 (2004).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Saturation Factors of Pump Absorption in Solid-State Lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 270–280 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “Room-Temperature, Continuous-Wave 1-W Green Power by Single-Pass Frequency Doubling in a Bulk Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal,” *Opt. Lett.* **29**, 830–832 (2004).
- R. KAWAI, Y. MIYASAKA, K. OTSUKA, J.Y. KO, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Oscillation Spectra and Dynamic Effects in a Highly-Doped Microchip Nd:YAG Ceramic Laser,” *Opt. Express* **12**, 2293–2301 (2004).
- Y. SATO, J. SAIKAWAI, SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectroscopic Properties and Laser Operation of Nd:Y₃ScAl₄O₁₂ Polycrystalline Gain Media, Solid-Solution of Nd:Y₃Al₅O₁₂ and Nd:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ Ceramics,” *J. Ceram. Soc. Jpn. Supple.* **112**, 313–316 (2004).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Reduction of the Thermal Load by Laser Oscillation in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG,” *OSA TOPS* **94**, 415–420 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “High-Power Green Generation at Room Temperature in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser,” *OSA TOPS* **94**, 196–202 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Optical Properties of Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Lasers,” *OSA TOPS* **94**, 222–226 (2004).
- T. DASCALU, N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Power Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *OSA TOPS* **94**, 245–250 (2004).
- Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA**, “Spectroscopic Properties of Disordered Single Crystals: Solid-Solution of Gd₃Ga₅O₁₂ and Nd₃Ga₅O₁₂,” *OSA TOPS* **94**, 288–292 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Passively Mode-Locked Nd³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser with a Cascaded Quadratic Nonlinear Mirror,” *OSA TOPS* **94**, 319–322 (2004).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Spectroscopic Properties and Near Quantum-Limit Laser-Oscillation in Nd:GdVO₄ Single Crystal,” *OSA TOPS* **94**, 405–409 (2004).
- I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA**, “Reduction of the Thermal Load by Laser Oscillation in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG,” *OSA TOPS* **94**, 415–420 (2004).
- K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Continuous-Wave Deep Blue Generation in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal by Single-Pass Frequency Doubling of a 912-nm Nd:GdVO₄ Laser,” *Jpn. J. Appl. Phys. Express.* **43**, L1293–L1295 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Continuous-Wave High-Power Nd:YAG-KNbO₃ Laser at 473 nm,” *Opt. Laser Tech.* **36**, 581–585 (2004).

M. HARADA, K. MURAMATSU, Y. IWASAKI, S. KURIMURA and T. TAIRA, “Periodic Twinning in Crystal Quartz for Optical Quasi-Phase Matched Secondary Harmonic Conversion,” *J. Mater. Res.* **19**, 969–972 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Absorption, Emission Spectrum Properties, and Efficient Laser Performances of Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramics,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1898–1900 (2004).

H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA, “High-Energy Quasi-Phase-Matched Optical Parametric Oscillation in a 3-mm-Thick Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Device,” *Opt. Lett.* **29**, 2527–2529 (2004).

K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA, “Continuous-Wave Ultraviolet Generation at 354 nm in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Tripling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Microlaser,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3959–3961 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Passive Mode Locking of a Mixed Garnet Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5845–5847 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. AOYAGI, T. TAIRA and I. SHOJI, “Thermal Analysis Simulation Using Depolarization Loss in Solid-State Microchip Laser,” *SICE Annual Conference*, Fukui University, August 4–6, 2410–2415 (2003).

J. YI, H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA, “Grating Period and Temperature Dependence of OPO Wavelength in 5 mol.% MgO:PPLN Cavity,” *Proceedings of the 11th International Symposium on Laser Spectroscopy*, vol. 11, no. 3, Daejeon, Korea, November 7–8, 116–119 (2003).

I. SHOJI, T. TAIRA, A. IKESUE and K. YOSHIDA, “Reduction of the Thermal Load in Highly Nd³⁺-Doped Ceramic YAG by Laser Oscillation,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, MB1 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, I. SHOJI, T. TAIRA and A. IKESUE, “Passively Mode-Locked Nd³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, TuB17 (2004).

T. DASCALU, N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “Continuous-Wave 90-W Output Power Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WA2 (2004).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic Properties and Efficient Laser Performances of Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramics,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB1 (2004).

Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA, “Near Quantum Limit Laser Oscillation and Spectroscopic Properties of Nd:GdVO₄ Single Crystal,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB5 (2004).

Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Spectroscopic Properties of Heavily Nd³⁺-Doped GGG and NdGG Single Crystals,” OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WB6 (2004).

- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “High-Power Green Generation at Room Temperature in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ by Frequency Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, Santa Fe, New Mexico, USA, 1–4 February 2004, WD3 (2004).
- H. ISHIZUKI, I. SHOJI and T. TAIRA**, “High Energy Optical Parametric Oscillation Using 3-mm-thick Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CTuA3 (2004).
- J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Passively Mode-Locked Yb³⁺-Doped Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CTuT6 (2004).
- T. DASCALU, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Investigation of Temperature Distribution and Phase Distortion in High-Power Diode Edge-Pumped Microchip Composite Yb:YAG Laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThT56 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI and T. TAIRA**, “Continuous-Wave High-Power Nd:YAG-KNbO₃ Blue Laser at Room Temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThT65 (2004).
- Y. SATO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “Comparative Study of Nd:GdVO₄ and Nd:YVO₄:Laser Oscillation under 808-nm and 879-nm Pumping,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CThJJ7 (2004).
- N. PAVEL, I. SHOJI, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “1-W Green Generation by Frequency-Doubling of a Diode End-Pumped Nd:GdVO₄ Laser in a Bulk Periodically Poled MgO:LiNbO₃ at Room Temperature,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004*, San Francisco, California, USA, May 16–21, CFE4 (2004).
- N. PAVEL, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO**, “Continuous-Wave Ultraviolet Generation at 354 nm in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Nonlinear Optics:Materials, Fundamentals and Applications*, Waikoloa, Hawaii, Aug. 2–6, TuA2 (2004).
- N. PAVEL, T. TAIRA, Y. TAMAOKI and H. KAN**, “Continuous-Wave High-Power Intracavity Frequency-Doubled Nd:GdVO₄-LBO Green Laser,” *Nonlinear Optics:Materials, Fundamentals and Applications*, Waikoloa, Hawaii, Aug. 2–6, WD6 (2004).
- J. WISDOM, R. GAUME, S. WONG, T. PLETTNER, R. ROUTE, R. FEIGELSON, M. DIGONNET, R.L. BYER, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Transparent Ceramic Fabrication, Performance and Characterization at Stanford University,” *Stanford Photonics Research Center(SPRC), 2004 Annual Report*, Stanford University, September 13-15A (2004).
- K. KASAZUMI, A. MORIKAWA, T. SUGITA, K. MIZUUCHI, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA**, “A Laser Light Source Generating Ultra-Violet and Green Light for Holographic Memory System,” *International Symposium on Optical Memory ISOM’04*, Jeju Island, Korea, October 11–15, Th-I-05 (2004).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「Advanced Solid-State Photonics 2004(1-4 Feb.)報告」, 第4回光材料・応用技術研究会, 東京, 2004年3月.

平等拓範,「擬似位相整合(QPM)MgO:LiNbO₃素子の可能性:作製プロセスと高効率 波長変換特性」, 東京工業大学, 東京, 2004年4月.

T. TAIRA, “Promise of QPM-MgO:LiNbO₃ Devices: Fabrication Process and Highly Efficient Wavelength Conversion at Room Temperature,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2004, CMA4, San Francisco (U. S. A.) May 2004.

平等拓範,「最先端技術 高出力固体レーザーとその応用」, 日本自動車部品総合研究所, 2004年6月.

平等拓範,「小型マイクロチップレーザーの動向」, 第1回小型高効率固体レーザー光源実用化に関する研究会, 名古屋, 2004年6月.

平等拓範,「小型マイクロチップレーザーの動向」, 物質材料研究機構, つくば, 2004年8月.

平等拓範,「波長可変マイクロチップ固体レーザーの最前線」, 基礎生物学研究所研究会, 2004年11月.

平等拓範,「高輝度マイクロチップレーザーの現状と展望」, 第62回レーザー加工学会大会, 大阪, 2004年12月.

T. TAIRA, “Mixed Garnet Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Ceramic Lasers,” Stanford Univ., CA (U. S. A.), December 2004.

T. TAIRA, “Next Generation of Laser Ceramics,” University of California, Los Angeles (U. S. A.), December 2004.

B-5) 特許出願

特公平7-69804,「データ処理装置」, 平等拓範、松尾雅仁(三菱電機(株)), 1988年.

第2618723, 「テスト回路」, 平等拓範、是松次郎(三菱電機(株)), 1989年. (符号理論を適用したマイクロプロセッサのテスト回路)US Patent, No. 5,247,525.

特開平6-88979,「Qスイッチ・第2高調波発生複合素子」, 平等拓範、小林喬郎(住友セメント(株)、(株)応用光電研究室、平等拓範、小林喬郎), 1992年.

特開平10-84155,「固体レーザー装置」, 平等拓範、鈴木剛((株)リコー), 1996年. US Patent, No. 6,026,101.

特開平11-46026,「レーザー励起固体レーザーの設計法」, 平等拓範(平等拓範、ホーヤ(株)), 1997年.

特開2000-216468,「レーザー発振器」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 1999年.

特開2001-220223,「レーザー媒質およびその製造方法、ならびにそのレーザー媒質を用いたレーザー発振器」, 池末明生、吉田國雄、平等拓範(レッドゴールド(株)), 2000年.

特開2002-136506,「血糖値検出装置」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 2000年.

特開2002-141585,「固体レーザー発振装置」, 佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株)), 2000年.

特開2002-223021,「レーザー発振素子、レーザー発振装置、レーザー発振素子用共振器、及びレーザー発振素子共振器用ホスト結晶」, 石井満、平等拓範、今枝美能留(日本碍子(株)), 2001年.

特開2002-372731,「波長変換、光演算素子」, 栗村直、平等拓範、谷口浩一(三菱電線工業(株)、栗村直、平等拓範), 2001年.

特開2003-15175,「固体光源装置」, 山本修平、平野嘉仁、庄司一郎、平等拓範、栗村 直(三菱電機(株)), 2001年.

特開2003-75876,「角膜手術装置」, 山田 毅、笠松充男、栗村直、平等拓範((株)ニデック), 2001年.

特開2003-86873,「受動Qスイッチレーザ」, 酒井 博、曾根明弘、菅 博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株)), 2001年.

特開2003-198019,「レーザ光源」, 菅 博文、曾根明弘、酒井 博、平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ(浜松ホトニクス(株)), 2001年.

特開2003-158325,「受動Qスイッチレーザ」, 酒井 博、曾根明弘、菅 博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株)), 2002年.

特開2003-229619,「光学素子」, 平等拓範、庄司一郎(JST), 2002年.

特開2003-332657,「レーザーシステム」, 和田智之、小川貴代、平等拓範、庄司一郎、佐藤庸一、ボイク・ルペイ、ニコライ・パベル((株)メガオプト), 2002年.

特開2004-119487,「レーザ装置」, 平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ、庄司一郎(JST), 2002年.

特開2004-152817,「レーザ装置」, 平等拓範、トライアン・ダスカル、ニコライ・パベル(JST), 2002年.

特開2004-356479,「レーザー装置」, 平等拓範、トライアン・ダスカル(JST), 2003年.

特願2003-275522,「レーザ装置」, 菅 博文、曾根明弘、平等拓範、古川保典(岡崎国立共同研究機構長、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2003年.

特願2003-375057,「固体レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2003年.

特願2004-87361,「レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2004年.

特願2004-87362,「固体レーザー装置の光ガイドの光入射窓」, 平等拓範、常包正樹、トライアン・ダスカル(JST), 2004年.

特願2004-87363,「固体レーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST), 2004年.

特願2004-282428,「レーザ装置」, 平等拓範、佐藤庸一、玉置善紀(自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

特願2004-280425,「レーザ装置」, 平等拓範、ニコライ・パベル、玉置善紀(自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

特願2004-258947,「受動Qスイッチレーザ装置」, 平等拓範、酒井 博、菅 博文(自然科学研究機構、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

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).

池末明生、平等拓範、吉田國雄, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞 (2001).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2001).

池末明生、鈴木敏之、佐々木優吉、平等拓範, (社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞 (2002).

平等拓範, 平成16年度文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者) (2004).

NICOLAI PAVEL, The ROMANIAN ACADEMY Awards, The “Constantin Miculescu” Prize (2004).

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, (財)光産業技術振興協会, 光材料・応用技術研究会幹事 (2004-).

平等拓範, (社)レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001, 2004).

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

平等拓範, CLEO/PacificRim 2005, 国際会議プログラム委員 (2005).

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-).

平等拓範, NEDO評価委員 (2004-).

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 08750054) (1995).

平等拓範, 重点領域(2) (No. 07246220)(1995), (No. 08236216)(1996), (No. 09222207)(1997).

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 10750245) (1998-1999).

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, 特別研究奨励費(No. 10-98381) 研究代表者 (1999-2000).

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 (2002-2005).

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

B-8) 他大学での講義、客員

福井大学, 「電気・電子工学特別講義第三」, 2004年12月13日.

福井県中小企業産業大学校, 「超短パルスレーザの基礎技術」, 2004年11月4日.

福井大学, 非常勤講師, 1999年-.

B-9) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「半導体レーザー励起高効率単一縦モード発振Yb:YAGリングレーザーの研究」, 平等拓範 (1995年).

重点領域研究(2), 「有機材料による近赤外域多機能マイクロチップ光パラメトリック発振器の研究」, 平等拓範 (1995年-1997年).

奨励研究(A), 「波長多重高密度記録光メモリのための新型青緑域波長可変高コヒーレントレーザーの提案」, 平等拓範 (1998年-1999年).

基盤研究(B)(2)(展開), 「広帯域波長可変超短パルス光源のための高出力Yb:YAGモードロックレーザーの開発」, 平等拓範 (1998年-2000年).

特別研究員奨励費, 「非線形波長変換に適した高輝度レーザーシステムの開発研究」, 平等拓範 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(2)(一般), 「大出力小型固体レーザーによる広帯域赤外光発生に関する研究」, 平等拓範 (1999年-2001年).

地域連携推進研究費(2), 「界面制御による高機能光計測用波長可変クロマチップレーザーの開発研究」, 平等拓範 (2000年-2002年).

基盤研究(A)(2)(一般), 「次世代セラミックレーザー」, 平等拓範 (2003年-2005年).

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」, 平等拓範 (2002年-2004年).

地域新生コンソーシアム, 「ヒートシンク一体型Yb:YAGマイクロチップデバイスの開発」, 平等拓範 (2004年-2005年).

NEDO, 「カラーリライタブルプリンタ用高効率小型可視光光源“Tri Color Laser”の研究開発」, 再委託(研究代表 リコー)
(2004年-2007年).

応用光電研究室,「Yb:YAGレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

HOYA(株),「Ybレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

(株)ユニタック,「半導体レーザー励起固体レーザーに関する研究補助」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株)R&Dセンター,「高安定化Yb固体レーザーの研究助成」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株),「LD励起Yb:YAG及びYb:ガラスレーザーの研究開発」, 平等拓範 (1998年).

三菱電機(株),「擬似位相整合波長変換デバイスに関する研究助成」, 平等拓範 (1999年).

(株)澁谷工業,「高性能レーザー開発研究の支援」, 平等拓範 (1999年).

カンタム(株),「マイクロチップレーザーの研究助成」, 平等拓範 (1999年).

(財)光科学技術研究振興財団,「高機能レーザー応用のための新型青緑光域波長可変高コヒーレントYb:YAGマイクロチップレーザーの開発研究」, 平等拓範 (1999年-2000年).

(株)澁谷工業,「LD励起固体レーザー研究補助」, 平等拓範 (2002年).

三菱電機(株),「高出力Yb:YAGレーザーの研究」, 平等拓範 (1996年).

リコー応用電子研究所,「固体レーザーに関する研究」, 平等拓範 (1996年).

科学技術振興事業団,「高精度応用計測をめざした多機能な中・遠赤外光発生デバイスの開発研究」, 平等拓範 (2000年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2000年).

澁谷工業(株),「LD励起固体Yb:YAGレーザーモジュールの研究開発」, 平等拓範 (2000年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2000年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2000年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2001年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2001年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2001年).

(株)リコー,「擬似位相整合波長変換デバイスの高出力化の研究」, 平等拓範 (2001年).

(株)ニコン,「水晶を用いた擬似位相整合非線形光学素子の開発」, 平等拓範 (2001年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2002年).

浜松ホトニクス(株),「ホットバンド励起Nd:YAGレーザー」, 平等拓範 (2002年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範 (2002年).

(財)福井県産業支援センター,「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範 (2002年).

(株)リコー,「高出力擬似位相整合非線形波長変換デバイス用高アスペクト分極反転法の開発」, 平等拓範 (2002年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度波長可変マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2003年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範 (2003年).

(株)リコー,「小型・高出力波長変換レーザー光源の研究」, 平等拓範 (2003年).

サンクス(株),「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範 (2003年).

松下電器産業(株),「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2003年).

浜松ホトニクス(株),「高輝度マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2004年).

(財)福井県産業支援センター,「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範 (2004年).

(株)リコー,「側面励起型小型高出力緑／青色レーザー光源の研究」, 平等拓範 (2004年).

サンクス(株),「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範 (2004年).

松下電器産業(株),「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範 (2004年).

日本自動車部品総合研究所・デンソー,「マイクロチップレーザを用いたパルスレーザの高輝度化研究」, 平等拓範 (2004年).

C) 研究活動の課題と展望

結晶長が1 mm以下のマイクロチップ固体レーザーの高出力化, 高輝度化, 多機能化と高性能な非線形波長変換方式の開発により従来のレーザーでは困難であった, いわゆる特殊な波長領域を開拓する。このため新レーザー材料の開発, 新レーザー共振器の開発を行う。さらに, マイクロチップ構造に適した発振周波数の単一化, 波長可変化, 短パルス化についても検討したい。この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) サブマイクロメートル長 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
- h) 超分子的手法を用いた、分子ナノ構造体の形成

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取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。この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行った結果、1次元性の高い金ナノ粒子集合体が形成していることが判った。
- 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ーや、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バー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、今年度中には完成の予定でいる。
- h) ロジウムポルフィリンを基本骨格とした分子と、ロジウム金属への配位能力を持つ分子を、特殊な条件で水/空気の界面に広げることで、簡単に1マイクロメートル程度の長さの1次元ナノ構造体ができることが判った。この構造体の高さはおよそ1 nm程度であり、おそらく分子の一本鎖であると思われる。この手法は、非常に一般性が高く、様々な構造の分子を用いることで簡単に種々のナノ構造体を作成することができ非常に興味深い。このナノ構造体の電気物性、光物性を現在研究中である。

B-1) 学術論文

K. ARAKI, H. ENDO, G. MASUDA and T. OGAWA, “Bridging Nanogap Electrodes by In Situ Electropolymerization of a Bis-Terthiophenylphenanthroline Ruthenium Complex,” *Chem. Eur. J.* **10**, 3331–3340 (2004).

K. ARAKI, H. ENDO, H. TANAKA and T. OGAWA, “Simultaneous Multi Curve Fitting Analysis of Temperature Dependent I-V Curves from Polythiophene Bridged Nanogap Devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L634–L636 (2004).

H. TANAKA, M. E. ANDERSON, M. W. HORN and P. S. WEISS, “Position-Selected Molecular Ruler,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L950–L953 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TANAKA, P. S. WEISS and M. W. HORN, “Fabrication of Periodic Standing Rod Arrays by The Shadow Cone Method,” *Proceedings for Asian Conference for Nanoscience and nanotechnology, Asia NANO* (2004).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単一分子デバイス」, 第5版実験化学講座 28「ナノテクノロジーの化学」, 日本化学会編, 丸善 (2004).

小川琢治, 「少数分子における電子伝導についての最近の話題」, *固体物理* 609–616 (2004).

田中啓文、マリー・アンダーソン、リンピュウ・タン、モーガン・ミホック、マーク・ホーン、ポール・ワイス, 「自己組織化分子多層膜を用いた超高精密ナノリソグラフィー」, *表面科学* **25**, 40–45 (2004).

小川琢治, 「少数分子の電気伝導特性」, *表面科学* **25**, 732–737 (2004).

B-4) 招待講演

田中啓文, 「有機分子を用いた新しいナノリソグラフィー法」, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会, 名古屋, 2004年9月.

小川琢治, 「分子ナノ構造体の形成と単一・少数分子計測」, 名古屋大学有機・分子エレクトロニクス拠点形成研究会, 名古屋, 2004年10月.

田中啓文, 「Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures」, 金属研究所セミナー, 北京中国科学院金属研究所, 2004年11月.

小川琢治, 「有機分子を利用したナノ構造体の形成と物性の研究」, 第25回日本化学会九州支部シンポジウム, 福岡, 2004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 (2002-2003).

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

田中啓文, 萌芽(No.16651073), 研究代表者 (2004-2005).

B-8) 他大学での講義、客員

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。2003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。
- ・分子構造研究系の岡本教授との共同研究で, SNOMを用いた単分子レベルでの光物性の研究を行っており, 単分子フォトニクスの研究へと広げたい。

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、内部多重反射赤外分光法により、分子の熱的安定性、耐薬品性、成長素過程を調べた。
- d) 液体ヘリウム温度で、銅および金清浄表面に吸着したフタロシアニン分子像を観察した。 dI/dV 測定により、吸着により誘起された新しい電子状態の生成を確認した。

B-1) 学術論文

M. ARA, A. SASAHARA, H. ONISHI and H. TADA, "Non-Contact Atomic Force Microscopy Using Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds," *Nanotechnology* **15**, S65-S68 (2004).

R. YAMADA, M. ARA and H. TADA, "Temperature Dependence of the Structure of Alkyl Monolayers on Si(111) Surface via Si-C Bond by ATR-FT-IR Spectroscopy," *Chem. Lett.* **33**, 492-493 (2004).

T. SAKANOUE, E. FUJIWARA, R. YAMADA and H. TADA, "Visible Light Emission from Polymer-Based Field-Effect Transistors," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3037-3039 (2004).

M. TAKADA and H. TADA, "Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Phthalocyanine Multilayers on Au(111) Surfaces," *Chem. Phys. Lett.* **392**, 265-269 (2004).

J. NISHIDA, NARASO, S. MURAI, E. FUJIWARA, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Preparation, Characterization and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoxaline Derivatives," *Org. Lett.* **6**, 2007-2010 (2004).

S. ANDO, J. NISHIDA, E. FUJIWARA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Heterocyclic Oligomers Containing a Thiazolothiazole Unit," *Chem. Lett.* **33**, 1070-1071 (2004).

H. SAKAI, Y. FURUKAWA, E. FUJIWARA and H. TADA, "Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors with a Gate Insulator of Ta₂O₅ Formed by Sputtering," *Chem. Lett.* **33**, 1072-1073 (2004).

M. MURATSUBAKI, Y. FURUKAWA, T. NOGUCHI, T. OHNISHI, E. FUJIWARA and H. TADA, “Field-Effect Transistors Based on Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives,” *Chem. Lett.* **33**, 1480–1481 (2004).

B-3) 総説、著書

H. TADA, 「シリコンと分子との出会い」, 先端化学シリーズ VI, 界面・コロイド／ナノテクノロジー／分子エレクトロニクス／ナノ分析, 日本化学会編, 丸善 (2004).

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

H. TADA, 「分子線蒸着膜の配向と構造」, 新訂版表面科学の基礎と応用, 日本表面科学会編, エヌティーエス (2004).

B-4) 招待講演

H. TADA and M. TAKADA, “Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Phthalocyanine Molecules on Metal Surfaces,” The 12th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, December 2004.

H. TADA, “Preparation of Light Emitting Field-effect Transistors Based on Organic Materials with Asymmetric Electrodes,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electronic Functions, Osaka, December 2004.

B-5) 特許出願

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

特願2004-038951, 「発光型トランジスタ」, 埴田博一、坂上 知(JST), 2004年.

特願2004-074647, 「物体表面のぬれ性の可逆的制御方法」, 山田 亮、埴田博一(JST), 2004年.

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結晶材料工学専攻,「結晶材料特別講義」, 2004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」, 2000-2004年.

B-9) 学位授与

荒正人, “ Study on Molecular Assemblies on Silicon via Silicon-Carbon Covalent Bonds, ”2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部資金獲得

基盤研究(B)(2),「超高真空環境下で発現する有機半導体の intrinsic 物性の解明」, 埴田博一 (2000年-2003年).

基盤研究(B)(2),「シリコン-炭素共有結合を起点とする3次元分子組織体の構築」, 埴田博一 (2003年-2006年).

萌芽的研究,「原子スケール表面改質によるシリコン-炭素結合の創成と局所電子物性の測定」, 埴田博一 (2001年-2003年).

萌芽研究,「スピン偏極STMを用いた分子の磁気特性の観察と制御」, 埴田博一 (2004年-2006年).

第14回東レ科学研究助成,「局所表面改質による Si-C 結合の創成と分子素子のためのナノインターフェースの構築」, 埴田博一 (2000年).

立松財団研究助成,「界面制御による高効率有機トランジスターの作製指針の導出」, 埴田博一 (2002年).

C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスターに関する研究では, 移動度の向上とフレキシブル化を目指した研究が活発に行われており, キャリアの注入過程や輸送過程などの基礎的知見の重要性が認識されている。我々は, 電極の種類や表面状態に着目し, キャリアの注入を制御することにより新しいデバイスの可能性を探っている。すでに電子と正孔の同時注入による発光型トランジスターの作製に成功したが, 今後は, 発光効率をより向上させ有機レーザーなどへ展開を図る。

分子スケールデバイスの構築を目指して, メッキによるナノギャップ電極の作製とシリコン上の有機分子の組織化に関する研究を遂行してきた。前者では, 10 nm 程度のギャップを持つ電極の作製方法を確立した。今後は, より薄い電極の作製を試み, 実際に分子を挟み込んで特性を調べる。シリコン上の有機分子では, STMを用いた局所電気伝導度の計測を行い, 基板の種別(P型, N型)や伝導度の影響を調べる。

極低温STMでは, 安定して分子像および微分コンダクタンス像の観察が可能となっている。磁性探針を用いることにより, 局所的なスピンの情報を得ることを目指す。

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・電氣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、 $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持つことが分かった。また、ペンタセンとのバイポーラトランジスタおよびCMOSではこれまでの有機半導体には見られない優れた性能を示した。
- b) ホール輸送性エチルフェニルカルバゾールおよび電子輸送性エチルフェニルトリア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

- Y. INOUE, S. TOKITO, K. ITO and T. SUZUKI**, "Organic Thin-Film Transistors Based on Anthracene Oligomers," *J. Appl. Phys.* **95**, 5795–5799 (2004).
- Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO, Y. FUKAI, Y. INOUE, F. SATO and S. TOKITO**, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8138–8140 (2004).

B-3) 総説、著書

- 時任静士、井上陽司、阪元洋一、鈴木敏泰**, 「フッ素化ペンタセンのトランジスタ特性と新しいデバイス展開」, 未来材料 **4**, 34–41 (2004).

B-10)外部獲得資金

基盤研究(C),「有機EL素子のためのアモルファス性有機電子輸送材料の開発」, 鈴木敏泰 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(展開),「フッ素化フェニレン化合物の有機ELディスプレイへの実用化研究」, 鈴木敏泰 (2000年-2001年).

基盤研究(B)(一般),「有機トランジスタのためのn型半導体の開発」, 鈴木敏泰 (2002年-2003年).

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) 近年, 単電子トンネル現象を機能源とする単電子素子回路の開発研究が半導体工学分野において進展している。しかし, 単電子移動過程は, バルク半導体よりもパイ共役分子にとって自然なプロセスであると考えられ, よって「パイ共役分子ベースの単電子素子回路の全合成」を研究ターゲットとして設定した。単電子制御系創出の当面の課題として, 「単一大型分子内の定位置における電荷キャリアの準安定保持」と, 「高効率・高信頼性の分子-分子間, また分子-電極間接合の構築」の実現を目標に検討を進めた。具体的アプローチとして, 「キャリア保持機能を有する構造部位」としてパイ共役中心を嵩高い置換基により速度論的に安定化した被覆型分子鎖(分子エナメル線), また「電荷キャリアの入/出力に適した構造部位」として非被覆型パイ共役鎖を用い, その各々を単一分子鎖内の定位置に作りこんだオリゴチオフエン系多機能化分子電線の設計・開発を行なった。

B-1) 学術論文

M. C. R. DELGADO, V. HERNANDEZ, J. T. L. NAVARRETE, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, “Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-Oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and o-Quinoid Acceptor Units,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 2516–2526 (2004).

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).

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

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「多段階酸化還元系を含む真性伝導 π 共役ポリマーの創出」, 田中彰治 (1994年-1995年).

基盤研究(C)(2), 「定序配列・低エネルギーギャップ型高次ヘテロ環 π 共役オリゴマーの構築」, 田中彰治 (1996年-1997年).

基盤研究(C)(2), 「高度の電子輸送能を有するナノスケール単一分子電線の創出」, 田中彰治 (1998年-1999年).

基盤研究(C)(2),「シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した機能集積型巨大パイ共役分子の開発」, 田中彰治 (2000年-2001年).

C) 研究活動の課題と展望

本邦は非ベンゼン系有機化学の始原の地であり, 特異な電子的特性を有する各種のパイ共役系分子群について「徹底的な実験による試練に耐えた設計・合成体系」が確立している。本研究PJは, この知的資産(継承者が少ない)をナノ科学・技術の新規開拓に活用する先鞭をつけようとするものであり, あまりに広義化してしまった「分子エレクトロニクス」のなかでも, 最も高度で規格外の分子の抜本的開発が要求される領域の進展に寄与しようとするものである(ついでに, 継承者が増えてくれると少し嬉しい)。

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) 高機能金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 錯体触媒・ナノ触媒の固定化と新機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒, ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで, これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。
- b) 上記課題と関連し, 水中での触媒機能発現を視野に据えた新しい不斉金属錯体触媒を設計開発した。また高分子分散型ナノ粒子金属触媒を開発した。不斉触媒では世界にさきがけて水中での高立体選択的炭素-炭素, 炭素-窒素結合形成を実現し, またパラジウムナノ粒子触媒では水中でのアルコール酸素酸化を確立した。
- c) 不溶性両親媒性高分子レジンへの錯体触媒, ナノ触媒の固定化を経て, 水中かつ不均一条件下での高度精密有機合成が実現しつつある。特に3段階の連続した炭素-炭素結合形成を経る不斉ヒドリンダン骨格形成などにおいて大きな進歩を示した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, "PS-PEG Resin-Supported Palladium-MOP Complexes. Application in Asymmetric π -Allylic Reduction," *Tetrahedron* **60**, 9297-9306 (2004).

K. TAKENAKA and Y. UOZUMI, "Development of Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing a Pyrroloimidazolone Unit. Catalytic Use for Asymmetric Michael Addition," *Org. Lett.* **6**, 1833-1835 (2004).

T. HAYASHII, K. YAMASAKI, M. MIURA and Y. UOZUMI, "Deuterium-Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an *o*-Allylphenol," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3036-3037 (2004).

Y. UOZUMI, H. TANAKA and K. SHIBATOMI, "Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Org. Lett.* **6**, 281-283 (2004).

R. NAKAO, H. RHEE and Y. UOZUMI, "Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst," *Org. Lett.* web edition (2004).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multi-Step Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts," *Org. Lett.* web edition (2004).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Recent Progress in Polymeric Palladium Catalysts for Organic Synthesis,” *Top. Curr. Chem.* **242**, 77–112 (2004).

魚住泰広, 「Heck 反応」, 第5版実験化学講座 18「有機化合物の合成VI 金属を用いる有機合成」, 日本化学会編, 丸善, 381–393 (2004).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” SIOC Lecture, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2004.

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Invited Lecture at Pekin University, Beijing (China), October 2004.

魚住泰広, 「低環境負荷を実現する両親媒性ポリマー担持触媒による水中での有機合成」, 科学技術振興機構, 公開シンポジウム: 環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製, 東京, 2004年11月.

魚住泰広, 「不斉触媒の固定化」, 日本化学会, 実力養成化学講座: 第2回「キラル化学—不斉合成」研修コース, 東京, 2004年6月.

魚住泰広, 「高分子担持パラジウム触媒による水中不斉合成」, 日本化学会, 第39回春季年会, 西宮, 2004年3月.

魚住泰広, 「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」, 科学技術振興機構, ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 全体発表会, 東京, 2004年2月.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Organic Chemistry Seminar, Hanyang University, Seoul (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KAIST Organic Chemistry Seminar, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” KRICT Lecture, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon (Korea), January 2004.

Y. UOZUMI, “Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Complexes,” Second 21st Century COE “Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience,” 7th SANKEN International Symposium on “Hybridization of Chemistry, Biology, and Material Science-Perspectives in Nanoscience,” Osaka, January 2004.

B-5) 特許出願

US 2004097738/JP 2004161963, “Polymer-carrying optically active binaphthyl-type oxazoline compound,” Uozumi, Yasuhiro; Hoche, Heiko; Sumi, Kenzo. U.S. Pat. Appl. Publ., 2004年.

JP 2003261584, “Preparation of solid-phase supported-bidentate phosphines and solid-phase supported-bidentate phosphine-palladium or rhodium complexes as catalysts,” Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003年.

WO 2002072644, “Solid-phase-supported transition metal catalysts,” Uozumi, Yasuhiro; Nakao, Ryu, PCT Int. Appl., 2002年.

JP 2001328993, “Preparation of optically active phosphines as catalysts for asymmetric synthesis,” Uozumi, Yasuhiro; Shibatomi, Kazutaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001年.

JP 10287691, "Optically-active bisoxazolylbiaryl-palladium complexes and preparation of heterocycles by asymmetric Wacker-type cyclization using the complexes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Kato, Kazuhiko, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 10287663, "Preparation of optically active heterocyclic compounds by asymmetric Wacker-type cyclization of olefins," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 09235289, "Tertiary phosphines, their transition metal complexes, and regioselective and stereoselective preparation of optically active organosilicon compounds using the complexes as catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1997年.

JP 07247234, "Preparation of racemic or optically active 1-phenylnaphthalene derivatives," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

JP 07223976, "Preparation of optically active aromatic hydrocarbons," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

EP 647647/JP 07149776/JP 07224073, "Preparation of tertiary phosphines and their transition metal complexes as catalysts for asymmetric synthesis reactions," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Iwakura, Kazunori; Kurimoto, Isao; Minai, Masayoshi, Eur. Pat. Appl., 1995年.

JP 06199875, "Preparation of optically active trichlorosilanes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1994年.

JP 05255351, "Preparation of optically active silylbicycloalkane or -alkene compounds," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

JP 05255285, "Stereoselective preparation of vinylmorpholines or vinylpiperazines," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako; Kyo, Takao, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

EP 503884/JP 05017491/ JP 2733880/ US 5231202, "Preparation of optically active binaphthylphosphines as components of enantioselective hydrosilylation catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Yamazaki, Akiko; Kumobayashi, Hidenori, Eur. Pat. Appl., 1992年.

B-6) 受賞、表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

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 (2002-2004).

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 (2002-2004).

IUPAC meeting “Polymer in Organic Chemistry 2006” 実行委員 (2004-2006).

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 (2003-2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員 (2004-).

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誌アドバイザリーボード (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.

B-9) 学位授与

中井康司, 「水中機能性固定化触媒による炭素-炭素結合形成反応」, 2004年3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(展開研究), 「水中での触媒的有機合成プロセス: 環境負荷物質のゼロエミッション化」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

基盤研究(B)(一般研究), 「水中有機合成を実現する両親媒性固相担持触媒の開発」, 魚住泰広 (1999年-2000年).

特定領域研究(公募: 領域番号283), 「触媒的不斉ワッカー反応」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「高効率アリル位不斉酸化を実現する錯体触媒の開発研究」, Heiko Hocke (2000年-2001年).

特定領域研究(公募: 領域番号412), 「高い不斉誘起能を持つ新規複素環ユニット開発」, 魚住泰広 (2001年-2003年).

特定領域研究(計画: 領域番号420), 「完全水系中での遷移金属触媒反応場」, 魚住泰広 (2002年-2005年).

基盤研究(A)(一般研究), 「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」, 魚住泰広 (2003年-2006年).

受託研究(RITE), 「優秀研究企画」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(マイクロ化学プロセス組合: NEDO・再委託), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

受託研究(日本化学会: 科学振興調整費・再委託), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2000年).

受託研究(第一製薬), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(科学技術振興機構), 「テーマ名」, 魚住泰広 (2003年-2004年).

奨学寄付金(日産化学), 「新規有機合成手法開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(ゼリア新薬), 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(クラレ), 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(高砂香料), 「不斉合成触媒開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2004年).

奨学寄付金(和光純薬),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年).

奨学寄付金(旭硝子財団),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団),「学術研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

奨学寄付金(住友財団),「基礎科学研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

研究奨励金(東レ財団),「科学研究助成」, 魚住泰広 (2002年).

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造」, 魚住泰広 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

数年前にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching, heterogeneous-switchingの試みも十分な成果と蓄積を得て,現時点では高度な立体選択機能を合わせ持った触媒の開発に至り,さらには数段階の炭素-炭素結合形成を経る多段階有機合成の全工程・全操作を有機溶剤を全く用いずに実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり,上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて,新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたリガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから,従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

ナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し,アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など,グリーン化学の中心課題を解決しつつある。他の金属種に適用範囲を拡張しつつある。

我々のグループでは,本年度新たに山田陽一博士を助手に任用し,研究指導・研究推進体制は格段と充実した。競争的研究資金の獲得も順調であり,研究設備などは充足している。また競争的研究資金により最近数年は常に3-4名の博士研究員の確保が達成されている。大学院生も今年度5名,来年度は7名(予定)が在籍することとなっている。研究資金および人的資源の面で問題はない。

山手地区への移動後,研究環境の整備も完了した。ますますの研究展開に注力する。

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) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動：内部に酸化還元活性基と光活性基をともに有するデンドリマー分子を合成し、その光励起電子移動挙動について調べた。デンドリマーの骨格としては、内部にカルボン酸エステル官能基を持つものを新たに開発して利用した。この骨格は以下のような特徴を持つ：①デンドリマーにおける分岐ユニットの間にエステル官能基が置かれているため、分子が占める空間内に官能基が三次元的に均一に分布する、②分岐ユニットの間隔が大きい、隙間が多い構造であり、溶媒等が内部まで浸透しやすい。このデンドリマーの中心(核部位)にポルフィリンを結合し、エステル基を官能基変換して酸化還元活性基(フェロセンおよびキノン)を結合することで、ポルフィリン：フェロセン＝1：2, 1：6, 1：14, およびポルフィリン：キノン＝1：2, 1：6, 1：14の分子をそれぞれ合成した。

ポルフィリン／フェロセン結合分子では、ポルフィリンの光励起によってフェロセンからの電子移動が起こる。電子移動の効率はポルフィリンの蛍光消光によって見積もることができ、明確な世代依存性が観測された。すなわち、デンドリマーの世代数が上がってフェロセンの数が増えるにつれて、蛍光消光の効率が高くなった。蛍光寿命の測定から、すべてのフェロセンが独立に消光に寄与していると仮定すると、デンドリマーの第一・第二・第三世代の位置に結合しているフェロセンはそれぞれ9.5, 16, 3.8 μs^{-1} の速度でポルフィリンの励起一重項と反応していることが導かれた。第二世代の位置が最も効率がよいのは、このデンドリマーがポルフィリンにかぶさるような配置をとっているためと考えられる。

ポルフィリン／キノン結合分子では、逆にポルフィリンの励起状態からキノンへの電子移動が起こる。この系では、蛍光消光だけでなく、電子移動の後続反応としてキノンのヒドロキノンへの光還元を行うことができた。この反応では見かけ上、第一・第二・第三世代のキノンがすべて同様の速度で光還元を受ける。これは上記のデンドリマーの構造に関する知見と一見矛盾するようだが、観測された光還元速度は電子移動の速度よりもはるかに遅いため、電子移動よりも後の段階が全体の速度を支配しているものと解釈できる。

- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発：光励起電子移動を利用する前段階として、コバルト・ニッケル錯体を触媒とする電気化学還元反応について研究している。シクロペンタジエニル基を有する一連のハーフサンドイッチ型コバルト錯体を合成して電気化学的挙動を調べたところ、プロトン存在下で還元波形が大きく変化することを見出した。

B-1) 学術論文

Y. KIKUZAWA and T. NAGATA, “Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 993–1000 (2004).

B-9) 学位授与

菊澤良弘, 「内部に機能性官能基が導入可能なデンドリマーを用いた、多段階光酸化還元分子構築に関する研究」, 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

萌芽研究, 「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」, 永田 央 (2003年-2004年).
特定領域研究(公募研究), 「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」, (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

現在3つのテーマを平行して進めているが、過去2年で上記課題(a)については興味深い成果が得られつつある。すでに合成が完了している分子については、物理化学的測定について分子研内外の研究者の協力を仰いで、各々の理解を深めていく。複雑な分子の溶液中での構造を予測するため、計算化学的な手法も積極的に導入する。また、これらの分子骨格を元にして、空間制御された光励起電子移動を実現し、新しい機能発現を目指す。

課題(b)については、しばらくの間地道な探索が続くと考えている。興味深い反応が見つかれば(a)と組み合わせて、新しいタイプの光合成物質変換の開発を進める。

課題(c)も、最終的な目標は課題(b)と同じ位置にある。すなわち、金属ナノ粒子を酸化還元反応の場として用い、それを(a)の分子系と組み合わせて光合成物質変換に展開することを目指している。現段階では、まだナノ粒子を単一の分子として扱う(つまり、保護分子とナノ粒子の1:1複合体を得る)方法が確立していないので、当面はそのための分子設計の探索が続ける。

櫻井英博(助教授)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) ボウル型共役化合物の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン部分構造を有するボウル型共役化合物(バッキーボウル)は、フルーレン類のモデルとしてだけでなく、ヘテロフルーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々は、これらバッキーボウル・ヘテロフルーレン類の「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。前任地において、 C_3 対称基本骨格を有する「スマネン」の初合成に成功したことをふまえ、今年度は同様な対称性を有し、かつ一部の炭素を他の元素に置換した「ヘテロバッキーボウル」の合成に関する研究を行った。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示すことから、従来にない触媒の開発が期待される。特に金は金属表面と分子との相互作用が弱く、ほとんど触媒活性がないが、ナノ粒子においては酸化触媒としての活性が発現することが固体担持触媒において報告されている。本研究は、同センターナノ光計測研究部門の佃達哉助教授のグループとの共同研究で、水溶性有機高分子を用いた保護によって金ナノクラスターを可溶化し、擬均一系触媒としての可能性を探索するものである。その結果、ポリ(ビニルピロリドン)を保護分子とした1.3 nm平均の粒子サイズを有する金クラスターが有機ホウ素化合物の酸素酸化反応に対して極めて高活性を示すことを見出した。

B-1) 学術論文

K. TANI, H. SAKURAI, H. FUJII and T. HIRAO, "Synthesis of Re(I) Complexes Bearing Tridentate 2,6-Bis(7'-azaindolyl)phenyl Ligand with Green Emission Properties," *J. Organomet. Chem.* **689**, 1665–1674 (2004).

L. MAO, H. SAKURAI and T. HIRAO, "Facile Synthesis of 2,3-Disubstituted Quinoxalines by Suzuki-Miyaura Coupling," *Synthesis* 2535–2539 (2004).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water," *Langmuir* **20**, 11293–11296 (2004).

H. FUJII, H. SAKURAI, K. TANI, L. MAO, K. WAKISAKA and T. HIRAO, "Highly Efficient and Vivid-Red Phosphors Bearing 2,3-Diphenylquinoxaline Units and Their Application to Organic Light-Emitting Devices," *IEICE Trans Electron* **E87-C**, 2119–2121 (2004).

B-3) 総説、著書

平尾俊一、櫻井英博(分担),「第4章 その他の酸化剤による酸化」,第5版実験化学講座 17「有機化合物の合成V 酸化反応」,日本化学会編,丸善(2004).

櫻井英博,「金ナノ粒子を用いた触媒反応」, *Organometallic News* 100 (2004).

平尾俊一、櫻井英博,「ボウル型共役系化合物スマネンの合成」, *化学と工業* 57, 954-956 (2004).

B-4) 招待講演

櫻井英博,「ボウル型共役化合物の合成」, 21世紀COE京都大学化学連携研究教育拠点化学研究所有機元素化学セミナー, 宇治, 2004年1月.

櫻井英博,「ボウル型共役化合物の合成」, 第1回物理有機化学のニュートレンド, 箕面, 2004年9月.

B-5) 特許出願

特願2001-320762, 特開2003-128608,「ヒドロキシビアリール化合物の製造方法」, 平尾俊一、櫻井英博(平尾俊一、三菱化学(株)), 2001年.

特願2002-348751, 特開2004-050641,「アニリン系オリゴマーないしポリマー、その製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス」, 平尾俊一、櫻井英博(関西ティール・エル・オー(株)), 2002年.

特願2003-024462, 特開2004-067446,「スマネンおよびその製造方法」, 平尾俊一、櫻井英博、大光太朗((財)大阪産業振興機構), 2003年.

特願2003-197957, 特開2005-035902,「ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭(三洋電機(株)), 2003年.

特願2004-052742,「キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭、Mao Lisheng(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-091341,「含窒素五員環構造を含む有機金属化合物及び発光素子」, 藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷 和恭(三洋電機(株)), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A),「クロム錯体の特徴を利用した光触媒のデザインと立体選択的光反応の開発」, 櫻井英博 (1995年).

奨励研究(A),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」, 櫻井英博 (1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究),「Pd(0)/Cr(CO)₆/CO系による効率的新規カルボニル化反応の開発」, 櫻井英博 (1999年).

科学技術振興調整費,「高度な光機能を発現する有機金属分子システムの創製」, 櫻井英博 (2002年-2003年).

若手研究(B),「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」, 櫻井英博 (2003年-2004年).

特定領域研究(公募研究),「動的カルベン錯体の設計と機能」, 櫻井英博 (2003年).

特定領域研究(公募研究),「ボウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」, 櫻井英博 (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

初年度の研究室整備も一段落つき, 次年度からは大学院学生とIMSフェローもグループに加わる予定で, いよいよ本格的に研究が進められるものと期待している。有機化学, 特に合成化学の分野はとかく「力づく」のイメージをもたれがちだが, 少数精鋭のプロ集団によるエレガントな研究を披露できるように努力していきたい。当面は分子研における研究の核となるべき化合物の創製が課題であり, 現在目標としている新たなタイプのバッキーボウル分子の新合成法の開発に精力を傾ける予定である。

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) 時間分解第二高調波発生による固体表面核波束ダイナミックスの研究
- b) 時間分解多光子光電子分光による有機半導体薄膜, および, 有機半導体/金属界面における電子緩和・移動ダイナミックス
- c) 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
- d) 擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応
- e) Pt(111)表面におけるメタノールの吸着構造と酸化反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 清浄な金属表面における光刺激脱離や多くの光化学反応が研究されてきたが, 金属との相互作用による極めて迅速な電子緩和により, その量子効率はいずれも小さい。したがって, 大部分の電子励起状態にある吸着種は脱励起されるが, それに伴い吸着種内, あるいは, 吸着種と表面間の振動が励起される。しかし, このような多くの吸着種がたどる振動励起状態とそのダイナミックスはこれまでほとんど研究されてこなかった。そこで, 本研究課題では電子状態間の遷移に伴いどのように吸着種の振動がコヒーレントに励起でき(振動核波束の生成), また, その振動核波束のダイナミックスを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により調べた。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核波束のダイナミッ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。また, Csが(2×2)などの超構造をとる場合, 非常に良く似た振動周波数を持つ成分が存在することを見出した。そこで, フェムト秒パルスを整形し, 一連のパルス列を作りその時間間隔をちょうどどちらかの振動の周期にあわせたポンプ光により, この2つのモードのどちらかを選択的に励起することに成功した。また, 現時点では, K/Pt(111), Na/Cu(111)吸着系でも振動核波束の励起とそのダイナミックスの観測に成功している。さらに, コヒーレント励起のメカニズムを明らかにするために, 密度汎関数法による第一原理量子化学計算を行っている。
- b) 有機半導体を用いたEL素子において, その薄膜中や金属との界面における電子移動や緩和がきわめて重要な素過程である。そこで, 本研究課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をまずとりあげた。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し, ほとんど蛍光を発しない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

じめて明らかにすることができた。次いで、有機LEDにおける発光層や電子輸送層として使われる代表的なAlq₃分子と金属表面との界面における電子移動ダイナミックスを研究した。Cu(111)清浄表面にAlq₃分子を吸着させ、電子移動に直接関与する単分子層におけるAlq₃分子の負イオン状態を同定することに成功した。そして、時間分解2光子光電子分光の結果、この状態の寿命は31 fsというきわめて短寿命であることを見出した。これは、Alq₃薄膜内でのポーラロンのホッピング速度に比べて100倍近い速度で電子が金属表面へ逆移動していることを意味しており、金属との界面での電子移動が有機LED素子における効率を大きく左右することを実時間測定により明確に示すことができた。

- c) 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鎖が生成され、表面において (n×1)構造をとる。本研究課題では、AgO鎖の光照射による消失反応のメカニズムを明らかにする目的で研究を行った。まず、XPSや質量分析などにより、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鎖がなくなると同時にCO₂が脱離することを見出した。また、炭素吸着種を注意深く表面に導入することにより、この反応においては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、さらに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XPSなどの実験結果から予想される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。すなわち、この一次元鎖の光消失反応は以下のような機構で進行することがわかった。すなわち、まず光励起により生成されるホット電子がAgO結合の反結合性軌道へ移動することによりAgO間の結合が緩み、もしその近傍に炭素原子がある場合これと反応してCOが生成される。生成されたCOは容易にAgO鎖中の酸素と反応してCO₂まで酸化されることがわかっている。したがって、最終的にはCOはすべてCO₂として表面から脱離する。
- d) 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の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が起きることを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、本研究課題では、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。
- e) 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、まず昇温脱離と反射赤外分光により酸素修飾したPt(111)-(2×2)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。次いで、低温にてメタノールと酸素分子共吸着系におけるメタノールの酸化反応を研究した。この結果、吸着酸素分子は清浄表面で解離する温度よりはるかに低温でメタノールと反応しフォルメートを生成することを初めて見出した。これは、吸着酸素分子の高い反応性を示すものである。

B-1) 学術論文

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Ultrafast Excited State Dynamics in 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Thin Films,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 261–265 (2003).

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Direct Time-Domain Observation of Ultrafast Dephasing in Adsorbate-Substrate Vibration under the Influence of a Hot Electron Bath: Cs adatoms on Pt(111),” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 57401 (4 pages) (2004).

T. SAWADA, Z. LIU, N. TAKAGI, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Reactivity of Molecular Oxygen: Conversion of Methanol to Formate at Low Temperatures on Pt(111),” *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 334–339 (2004).

B-3)) 総説、著書

渡邊一也、高木紀明、松本吉泰, 「時間分解第2高調波測定による表面吸着原子層振動モードの時間領域観測」, *真空* **47**, 412–417 (2004).

松本吉泰, 「表面反応における反応サイトの構造揺らぎによる動的創出」, *触媒* **46**, 558–563 (2004).

松本吉泰, 「時間分解非線形分光法による表面ダイナミックスの研究」, *レーザー研究* **32**, 694–700 (2004).

B-4) 招待講演

松本吉泰, 「時間分解表面第2高調波分光による表面吸着種のコヒーレント振動観測と選択的励起」, 表面科学講演会, 長津田, 2004年3月.

松本吉泰, 「金属表面でのアルカリ金属吸着系におけるコヒーレント表面フォノンの発生とダイナミックス」, AMO研究会, 東京, 2004年7月.

Y. MATSUMOTO, “Ultrafast electron dynamics at metal-organic molecule interfaces studied by time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy,” SPIE Annual Meeting, Denver (U. S. A.), August 2004.

Y. MATSUMOTO, “Ultrafast electron dynamics at an Alq₃-covered Cu(111) surface,” International Discussion Meeting on Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III), Wako, September 2004.

渡邊一也、高木紀明、松本吉泰, 「実時間で観る表面吸着種のコヒーレント振動とその制御」, 日本物理学会2004年秋季大会, 青森, 2004年9月.

松本吉泰, 「フェムト秒時間分解第二高調波発生による表面吸着種の振動ダイナミックス」, 表面科学講演大会, 東京, 2004年11月.

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Femtosecond vibrational dynamics of alkali adsorbates on metal surfaces,” Indo-Japan Joint Workshop on Frontiers of Molecular Science Developed by Advanced Spectroscopy, Kolkata (India), December 2004.

B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

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「分子一表面ダイナミクス」 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).

第2回分子科学研究会シンポジウム 組織委員 (2003).

10th Interanational Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員(2004).

分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004-).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 実行委員長 (2004-).

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 (1999-2004).

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).

その他

総合研究大学院大学先導科学研究科科长 (2000-).

B-9))学位授与

Daisuke Ino, “Ultrafast electron transfer and relaxation dynamics at organic molecules-metal interfaces,” March 2004.

澤田健, 「Pt(111)表面上でのメタノールと酸素吸着種との反応」, 2004年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A)(2), 「表面ナノ構造物質を用いた反応制御」, 松本吉泰 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「金属表面上の自己組織化膜におけるフェムト秒電子移動ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2002年).

基盤研究(B)(2), 「表面光反応の2次元サブナノマッピング」, 松本吉泰 (2002年-2003年).

特定領域研究(A)(2), 「金属酸化物単結晶・色素吸着系における電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

表面科学反応研究としては「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に従事してきた。これをさらに発展させる方向で、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いている。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することも主要な研究課題の一つである。今後は、化学種を識別する能力を持った時間・空間分解スペクトロスコープやマイクロスコープの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。

佃 達 哉 (助教授)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 金クラスターの触媒機能の探索・解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 我々は、チオール単分子膜で保護された金属クラスター(monolayer-protected clusters; MPCs)の特異的な性質や機能がどのような構造因子によって支配されているのかを解き明かすことを目指している。特に、サブナノメートルサイズの金属クラスターをコアとするMPCの性質は、コアサイズだけでなくチオールの配位に対して顕著に変化することが予想される。そこで、化学組成が原子・分子レベルで規定されたMPCを系統的に合成するための方法論の開発に取り組んでいる。

a1)精密かつ系統的な組成制御を目指して、ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)を用いた分離法, およびエレクトロスプレーイオン化質量分析法による組成評価法の開発を行った。今年度は、質量分析装置にリフレクトロンを導入することによって組成評価の精度を向上させるとともに、多連のPAGE装置を用いて一度の操作でmgスケールの単離を可能とした。例えば、グルタチオンと呼ばれるトリペプチドを保護分子とした金クラスターについては、10-40量体の領域で9種類のMPCの完全単離を実現した。本合成法は、解離性チオールで保護された無機クラスター一般に対して適用することが可能である。

a2)組成が規定された一連のグルタチオン保護金クラスターの電子状態を、紫外可視吸収分光, XPS, 蛍光分光法を用いて調べた。得られた吸収スペクトルの特徴的なプロファイルは、分子研信定助教授による理論計算の結果に基づいて合理的に解釈することができた。本研究を通して、金(I)チオラート錯体とチオール保護金ナノ粒子を繋ぐ中間領域のクラスターの構造転移について系統的理解が得られた。

b) 担持金ナノ粒子がCO 酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが発見されて以来、金ナノ粒子の触媒機能の発現メカニズムの解明や実用触媒への応用に向けた研究が活発に繰り広げられている。我々は、金クラスターを有機分子と複合化することによって、反応活性サイトの幾何構造・電子状態だけでなく反応場の立体環境が制御された触媒系の創製を目指している。

b1)代表的な水溶性ポリマーpoly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)で安定化された金ナノ粒子を系統的に調製し、水中における有機化合物の酸化反応に対する触媒活性を調べた。その結果、金クラスターが空気中の酸素分子によって活性化され、比較的温和な条件下でカップリング反応やアルコール酸化反応に対して高い活性を示すことが明らかになった。本研究は、分子研櫻井助教授、千葉大一國講師との共同研究である。

b2)組成が規定されたチオール保護金クラスターを出発物質として金クラスターモデル触媒系の構築を目指している。そのための要素技術の一つとして、水溶性チオール保護金クラスターの単分子膜生成法を検討した。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Visible Photoluminescence from Nearly Monodispersed Au₁₂ Clusters Protected by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 161–165 (2004).

H. TANAKA, K. TAKEUCHI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Highly Oxygenated Fullerene Anions C₆₀O_n[−] Formed by Corona Discharge Ionization in the Gas Phase,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 283–287 (2004).

H. MURAYAMA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Structures and Stabilities of Alkanethiolate Monolayers on Palladium Clusters as Studied by Gel Permeation Chromatography,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 3496–3503 (2004).

Y. NEGISHI, Y. TAKASUGI, S. SATO, H. YAO, K. KIMURA and T. TSUKUDA, “Magic-Numbered Au_n Clusters Protected by Glutathione Monolayers (*n* = 18, 21, 25, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6518–6519 (2004).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water,” *Langmuir* **20**, 11293–11296 (2004).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価」, 第52回質量分析総合討論会, 名古屋, 2004年6月.

佃 達哉, 「有機単分子膜保護クラスター」, 2004分子構造総合総合討論会, 広島, 2004年9月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究 (C)(2), 「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」, 佃達哉 (2004年-2005年).

住友財団研究助成, 「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」, 佃達哉 (2004年).

総研大共同研究, 「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」, 佃達哉 (2002年-2004年).

若手研究 (B), 「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明——単分散したクラスターの合成法の利用」, 根岸雄一 (2002年-2004年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」, 佃 達哉 (1998年-1999年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」, 佃 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

チオール保護金属クラスターを系統的かつ精密に単離する技術は、ほぼルーチン作業といえるレベルに成熟した。構造評価・物性測定の実験結果を信定助教授の理論計算の結果と比較検討しながら、チオラート錯体と金属ナノ粒子の中間の

“ missing region ”でのチオール保護金属クラスターの構造転移について基礎的な理解を深めてゆきたい。一方, ポリマーで安定化された金クラスターが水中で触媒活性を持つことをはじめて見いだした。櫻井助教授と連係しながらサイズ依存性や反応のバリエーションを探ってゆく。今後, 蓄積した技術と知識を総動員して金クラスター触媒系を精密に合成し, その反応機構を明らかにしたい。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

水 野 彰（教授）＊）

A-1) 専門領域：静電気応用工学

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微細操作技術の開発を行った。DNA溶液を凍結させることに伴う固液界面の移動によってDNAを基板上に伸張固定することが可能であることを示した。また、先端を曲率半径10 μm 以下に加工した金属マグネシウムから電気分解によってマグネシウムイオンを溶出させることにより、伸張固定したDNA分子近傍の局所的なマグネシウムイオン濃度を高め、制限酵素反応を活性化させ、位置特異的にDNAを切断することが可能であることを明らかにした。
- 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ることを確かめ、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、交流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

J. KOMATSU, M. NAKANO, H. KURITA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Ice-Water Interface Migration by Temperature Controlling for Stretching of DNA Molecules,” *J. Biomol. Struct. Dyn.* **22**, 331–338 (2004).

S. KATSURA, N. HARADA, Y. MAEDA, J. KOMATSU, S. MATSUURA, K. TAKASHIMA and A. MIZUNO, “Activation of Restriction Enzyme by Electrochemically Released Magnesium Ion,” *J. Biosci. Bioeng.* **98**, 293–297 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic Assisted Formation of Porous Ceramic Film,” *J. Mater. Sci.* **39**, 4067–4068 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic Assembly of Particle Chains from Fine Particles Suspended in Gas Phase,” *静電気学会誌* **28**, 133–137 (2004).

G. LI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Controlled Formation and Deposition of Chain Aggregates from Fine Al_2O_3 Particles,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 722–725 (2004).

Z. Z. SU, J. SAWADA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Basic Study for Gas Cleaning Using Discharge and Electrophoresis,” *Catal. Today* **89**, 103–107 (2004).

松井良彦、稲葉光人、高島和則、桂進司、水野彰, 「放電と白金触媒の併用によるディーゼル排ガス低温処理」, *静電気学会誌* **28**, 35–40 (2004).

TUN LWIN, 成奉祚, 高島和則, 桂進司, 水野彰, 「加圧直流コロナ放電によるポリプロピレンフィルタのエレクトレット化に関する研究」, 静電気学会誌 **28**, 41–46 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. KOMATSU, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Recovery of yeast chromosomal DNA molecules from agarose gel using electrophoresis and electrolysis,” *Proceedings of IES-ESA Joint Symposium on Electrostatics (International Symposium on Electrostatics and Atmospheric Pressure Plasma Applications)*, 97–102 (2004).

K. TAKASHIMA, J. KOMATSU, S. KATSURA and A. MIZUNO, “On Generation of DNA Molecular Beam and Plasma,” *Proceedings of IES-ESA Joint Symposium on Electrostatics (International Symposium on Electrostatics and Atmospheric Pressure Plasma Applications)*, 435–444 (2004).

J. SAWADA, Y. MATSUI, K. HENSEL, I. KOYAMOTO, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Micro-discharge in Porous Ceramics for Exhaust Gas Cleaning,” *Proceedings of the 5th International Conference on Applied Electrostatics*, 128–131 (2004).

M. NAKANO, N. NAKAI, M. INOUE, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Electrostatic droplet-formation in water/oil flow in a microchannel system,” *Proceedings of the 39th IEEE/IAS Annual Meeting*, 61p6 (2004).

Y. KINOSHITA, H. IKEDA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “NO₃- Reduction for Flue Gas Cleaning Using Wet-type Plasma Reactor,” *Proceedings of the 39th IEEE/IAS Annual Meeting*, 07p2 (2004).

Y. MATSUI, S. KAWAKAMI, K. NISHINAKAMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Liquid phase fuel reforming at room temperature using nonthermal plasma,” *Proceedings of the 277th ACS National Meeting*, FUEL 75 (2004).

Y. KINOSHITA, N. OKUMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Influence of iron on ammonium ion generation from nitrate ion in liquid phase using discharge plasma,” *Proceedings of the 277th ACS National Meeting*, FUEL 203 (2004).

Y. MATSUI, J. SAWADA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “After treatment of NO_x using Combination of Non-thermal Plasma and Catalyst,” *Proceedings of the 4th International Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Technology*, 47–51 (2004).

Y. KINOSHITA, N. OKUMURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Combination of Three Different Pulsed Discharges for Water Treatment,” *Proceedings of the 4th International Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Technology*, 178–182 (2004).

M. NAKANO, N. NAKAI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Injection of Water Droplets into Oil at T-Junction of Microchannel by D.C. High Electric Field,” *Proceedings of 17th International Symposium on Microscale Separations and Capillary Electrophoresis*, 192 (2004).

O. YOGI, T. KAWAKAMI and A. MIZUNO, “Properties of Droplets Formation made by a Cone Jet using a Novel Capillary with and External Electrode,” *Proceedings of the 5th international EHD Workshop*, 114–118 (2004).

M. SUZUKI, S. IMAI, H. MATSUHASHI and A. MIZUNO, “Detection of low energy scattered X-rays using charged spheres,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, O 3-3 (2004).

T. LWIN, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “Recovery of Electret Filter Performance by Corona Charging,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, P13 (2004).

J. KOMATSU, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, “On generation of DNA molecular plasma,” *Proceedings of the 4th SFE Meeting (SFE2004)*, P30 (2004).

B-4) 招待講演

A. MIZUNO, “Environmental application of non-thermal discharge plasma,” 7th Asian Pacific Conference on Plasma Science and Technology, Fukuoka, June 2004.

水野 彰, 「非平衡放電プラズマの環境応用」, 電気学会東海支部, 静岡大学, 2004年1月.

A. MIZUNO, “Atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for gas cleaning,” International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications, ベルギー, 2004年1月.

B-5) 特許出願

特開2004-293417, 「内燃機関の排気ガス浄化方法及びその装置」, 河西純一、宮永逸男、藤田哲也、水野 彰、内藤健太、大八木茂樹、千林 暁(いすゞ自動車(株)、水野 彰、日新電機(株)), 2003年.

特開2004-247223, 「気体励起用の電極」, 水野 彰、稲葉一弘、飯田暁光、瑤樹伸彦(日鉄鉱業(株)), 2003年.

特開2004-290612, 「高電圧放電を用いたまな板殺菌装置と殺菌方法」, 鈴木周一、水野 彰(アドバンスフードテック(株)), 2003年.

特開2004-293416, 「内燃機関の排気ガス浄化方法及びその装置」, 河西純一、宮永逸男、藤田哲也、水野 彰、内藤健太、大八木茂樹、千林 暁(いすゞ自動車(株)、水野 彰、日新電機(株)), 2003年.

特開2004-220872, 「無発塵除電除塵システム」, 水野 彰、杉田章夫、鈴木政典、佐藤朋且、日野利彦、鋒 治幸((株)テクノ菱和、浜松ホトニクス(株)、原田産業(株)), 2003年.

特開2004-167315, 「気体の励起装置及び励起方法」, 稲葉一弘、瑤樹伸彦、水野 彰(日鉄鉱業(株)), 2002年.

特開2004-068797, 「窒素酸化物除去装置」, 蘇振洲、水野 彰(水野 彰), 2002年.

特開2004-069665, 「DNA分子の片端固定法」, 水野 彰、桂 進司、松浦俊一(桂 進司、水野 彰), 2002年.

特開2004-076701, 「低級炭化水素生成方法及び装置」, 野村重夫、野村由利夫、水野 彰((株)デンソー、水野 彰), 2002年.

特開2004-052609, 「低級炭化水素生成方法及び装置」, 野村重夫、野村由利夫、水野 彰((株)デンソー、水野 彰), 2002年.

B-6) 受賞、表彰

静電気学会 論文賞 (1981).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (1991).

静電気学会 論文賞 (1988).

静電気学会 功績賞 (1997).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (1998).

International Society of Electrostatic Precipitation M. Johan Holmfeld Award (2001).

IEEE/IAS [Industry Applications Society] J. Melcher Prize Paper Award (2002).

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 会員

静電気学会理事 (1987-).
エアロゾル学会理事 (2000).
IEEE/IAS Electrostatic Processes Committee 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).

B-10) 外部獲得資金

萌芽的研究, 「微量液滴形成技術を用いた多色蛍光ビーズ調整技術の開発とゲノム解析への応用」, 水野 彰 (2003年-2004年).

基盤研究(B), 「染色体DNAの操作プローブ顕微鏡試料の調整および遺伝子マッピングへの応用」, 水野 彰 (2000年-2002年).

萌芽的研究, 「高電界中のDNA分子の規則的分解の検討」, 水野 彰 (2000年-2001年).

萌芽的研究, 「高電界によるDNAの分子ビーム化の検討」, 水野 彰 (1998年).

民間との共同研究(自動車メーカー・電力会社など), 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2004年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2004年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2003年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2002年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2001年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (2000年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (1999年).

奨学寄附金, 「プラズマ環境応用」, 水野 彰 (1998年).

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等の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。

※)2004年4月1日豊橋技術科学大学工学部教授

先導分子科学研究部門（流動研究部門）

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 波動関数の概念は今や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。本分光は歴史的に有名な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の一電子密度分布を分子軌道毎に分けて観測できる。我々は画像観測電子運動量分光装置の開発を行い、本分光の検出効率を数桁改善することに成功した。この成果を踏まえて、従来は困難であった、軌道の曖昧さの無い帰属や pole strength (spectroscopic factor) 分布など分子科学の幾つかの課題へ本分光を応用してきた。
- 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未だ定性的段階に止まる。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、我々は、電子線コンプトン散乱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三重同時計測装置を開発した。その結果、 H_2 , O_2 分子を標的として分子座標系での実験を世界に先駆けて行い、運動量分布の異方性を観測することができた。この我が国発信の新しい手法を化学的に興味深い系に展開するため、レーザーによる標的分子のアライメント効果を応用する新しい装置の開発を進めている。
- 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。

B-1) 学術論文

J. ADACHI, K. HOSAKA, S. FURUYA, K. SOEJIMA, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, S. K. SEMENOV and N. A. CHEREPKOV, “Angular Distributions of Vibrationally Resolved C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules: Vibrational Effect in the Shape-Resonant C 1s Photoionization of CO,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-40**, 243–248 (2004).

M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “A High Sensitivity Electron Momentum Spectrometer with Two-Dimensional Detectors and Electron Momentum Distributions of Several Simple Molecules,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-40**, 387–391 (2004).

A. C. R. PIPINO, J. P. M. HOEFNAGELS and N. WATANABE, “Absolute Surface Coverage Measurement Using a Vibrational Overtone,” *J. Chem. Phys.* **120**, 2879–2888 (2004).

R. W. Van BOEYEN, N. WATANABE, J. P. DOERING, J. H. MOORE and M. A. COPLAN, “Practical Means for the Study of Electron Correlation in Atoms,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 223202 (2004).

A. De FANIS, M. OURA, N. SAITO, M. MACHIDA, M. NAGOSHI, A. KNAPP, J. NICKLES, A. CZASCH, R. DÖRNER, Y. TAMENORI, H. CHIBA, M. TAKAHASHI, J. H. D. ELAND and K. UEDA, “Photoelectron-Photoion-Photoion Coincidence Momentum Imaging in Ar Dimmer,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L1–L8 (2004).

K. HOSAKA, J. ADACHI, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, P. LIN and R. R. LUCCHESI, “Multiplet-Specific N 1s Photoelectron Angular Distributions from the Fixed-in-Space NO Molecules,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L49–L55 (2004).

M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “Development and Use of a Multichannel (e,2e) Spectrometer for Electron Momentum Densities of Molecules,” *J. Phys. Chem. Solids.* **65**, 2055–2059 (2004).

N. WATANABE, J. W. COOPER, R. W. Van BOEYEN, J. P. DOERING, J. H. MOORE and M. A. COPLAN, “(e, 3e) Collisions on Mg in the Impulsive Regime Studied by the Second Born Approximation,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 4551–4560 (2004).

N. WATANABE, Y. KAMATA, K. YAMAUCHI, Y. UDAGAWA and T. MÜLLER, “Coulomb Hole in N₂, CO and O₂ Deduced from X-Ray Scattering Cross-Section,” *Mol. Phys.* **102**, 649–657 (2004).

M. TAKAHASHI, N. WATANABE, Y. KHAJURIA, K. NAKAYAMA, Y. UDAGAWA and J. H. D. ELAND, “Observation of Molecular Frame (e,2e) Cross Section Using an Electron-Electron-Fragment Ion Triple Coincidence Apparatus,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83–93 (2004).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Ionization-Excitation Experiments with Randomly Oriented and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” China-Japan Symposium on Atomic and Molecular Processes in Plasma, Lanzhou (China), March 2004.

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Ionization-Excitation of the H₂ Molecule,” Lecture, Tsinghua University (China), March 2004.

N. WATANABE, “Development of an Electron-Electron-Fragment Ion Triple Coincidence Spectrometer for Molecular Frame (e,2e) Experiments,” 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱実験の新展開:二電子系原子分子の(e,2e+M)と(e,3-1e)」, 分子研研究会「原子・分子反応素過程における粒子相関」, 岡崎コンファレンスセンター, 2004年6月.

高橋正彦, 「三重同時計測法による配向分子の(e,2e)分光」, 原子衝突研究協会第29回研究会シンポジウム「立体ダイナミクス」, 東北大学金属材料研究所, 2004年8月.

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).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Buenos Aires, Argentina), International Advisory Committee (2004).

その他

出前授業,「光と原子・分子の世界」, 仙台市立金剛沢小学校, 2001年9月.

原子衝突セミナー講師,「電子オービタルを見る:電子運動量分光の現状と展望」, 東工大, 2002年4月.

分子科学若手の会夏の学校講師,「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 飯坂温泉, 2003年8月.

B-10)外部獲得資金

文部省長期在外若手研究員,「同時計測画像観測法の開発と光電子・解離イオンのベクトル相関の研究」, 高橋正彦 (1997年-1998年, 英国Oxford大).

基盤研究(C),「(電子・電子・イオン)三重同時計測法による分子軌道の3次元観測」, 高橋正彦 (1999年-2000年).

基盤研究(B),「配向分子の電子運動量分光」, 高橋正彦 (2001年-2003年).

萌芽研究,「配向分子による電子線非弾性散乱の立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2002年-2003年).

萌芽研究,「コンプトン散乱の衝突立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2004年-2006年).

基盤研究(A),「波動関数形の3次元観測法の確立と運動量分光の構築」, 高橋正彦 (2004年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

光や電子, 多価イオンといった種々の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共に重要な役割を担うことは周知である。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, 標的原子分子の電子構造や散乱立体ダイナミクスの異なる側面を我々に見せてくれるはずである。しかし, これまでの分子科学は, 主としてレーザーや放射光を用いた光電効果による研究が数多く行なわれてきているのに対し, コンプトン効果に基礎を置く研究は遥かに少ない。我々は, 今後とも, コンプトン散乱の物理のより詳細な理解を試み, 従来とは異なる新しい視点からの分子科学への貢献を目指す。

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) 高分解能光電子分光法による巨大分子吸着系の電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機薄膜が構造的に異方性を持つことは自明であるが、薄膜状態における吸着分子の配向の異方性と電子状態の関連は正しく理解されていない。これまでグラファイト基板上的フタロシアニン分子吸着系について、種々の手法 (ARUPS, MAES, HREELS, LEED, LEET, MEEM, PEEM, LEEM) により多角的な評価を行い、有機無機界面における諸問題 (エネルギー準位接合, 分子間相互作用, キャリアダイナミクス) を理解すべく研究を進めている。一例として、分子内双極子を持つ分子は膜の作製条件により、お互いの相互作用により双極子をうち消すように配向するアイランド構造と、基板との相互作用により双極子を配列したレイヤー構造の2種類を示した。このとき各々の膜構造の違い (配向変化による電気二重層の形成) によって観測される価電子帯エネルギー位置は大きく変化した。また、このような膜の不均一性が結果としてバンド幅の広がりとして検知されることが確認された。一方、良く配向した単分子膜において、巨大分子吸着系としては異例ともいえる振動と価電子帯ホールの結合に基づく電子状態の微細構造を検知し、この分野における新たな議論展開の場を切り開いた。
- b) 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うような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。これまでフッ素化有機化合物に関して、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てきた。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。また放出イオンの励起波長依存性を測定することで NEXAFS スペクトルの非占有状態の帰属を行うことができた。

B-1) 学術論文

S. KERA, H. YAMANE, H. HONDA, H. FUKAGAWA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Photoelectron Fine Structures of Uppermost Valence Band for Well-Characterized ClAl-Phthalocyanine Ultrathin Film: UPS and MAES Study," *Surf. Sci.* **566-568**, 571-578 (2004).

S. KERA, Y. YABUUCHI, H. YAMANE, H. SETOYAMA, K. K. OKUDAIRA, A. KAHN and N. UENO, "Impact of an Interface Dipole Layer on Molecular Level Alignment at an Organic-Conductor Interface Studied by UPS," *Phys. Rev. B* **70**, 085304 (6 pages) (2004).

H. YAMANE, H. HONDA, H. FUKAGAWA, M. OHYAMA, Y. HINUMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "HOMO-Band Fine Structure of OTi- and Pb-Phthalocyanine Ultrathin Films: Effects of the Electric Dipole Layer," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 223-227 (2004).

K. K. OKUDAIRA, H. SETOYAMA, H. YAGI, K. MASE, S. KERA, A. KAHN and N. UENO, “Study of Excited States of Fluorinated Copper Phthalocyanine by Inner Shell Excitation,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 137–140 (2004).

M. ONOUE, M. SHIONOIRI, J. MIYAUCHI, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “PEEM and SEM Studies of In/PTCDA/MoS₂ System: An Evidence of Anisotropic Surface Diffusion of In Atoms,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 131–135 (2004).

B-4) 招待講演

S. KERA, “High-resolution UPS studies of organic-conductor interfaces: Deep insight into the HOMO hole in π -conjugated molecules on conductive substrates,” International Symposium on Super-Functionality Organic Devices, Chiba, October 2004.

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会特別研究費, 「メタステーブル原子をプローブとする有機超薄膜表面の電子状態の研究」, 解良聡 (1998年-2000年).

若手研究(B), 「高度に配向を規定した有機積層膜の電子状態と価電子帯スペクトル構造の真の原因」, 解良聡 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

電子分光法による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, 有機分子吸着系における表面・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いる。本研究によりグラファイト上の吸着分子系が有機薄膜における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の研究に極めて有効であることがわかったが, 今後そのバンド幅やエネルギー位置に着目して詳細な実験をおこない, その起源を明確にすることが課題となる。また観測された価電子帯微細構造は, 電荷ポンピングやホール振動カップリングなど, 吸着分子の分子振動に誘起された界面現象であると考えられ, 有機超伝導体などの有機電気伝導機構を紐解く鍵となると期待できる。今後は, 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, こうした電子状態微細構造の解明を狙う。

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) 強磁場による重力対流の制御
- c) 固液界面反応の強磁場効果
- 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と硫酸亜鉛結晶の反応により生成するケイ酸亜鉛半透膜チューブは、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すでに示した。そこで、この新規現象が一般性があるかどうか、またそのメカニズムの詳細について検討した。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容器内壁に沿って右巻きのチューブを磁場で誘導することができた。磁場の向きを逆転させることにより、左巻き螺旋チューブができた。容器の中に立てたガラス棒の外壁に沿って左巻きの螺旋チューブができた。また、容器壁から離れて成長したチューブは、磁場により左巻きに捻れて成長した。これらのことから、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。磁場中の溶液の運動の様子を磁場中でその場観察したところ、磁場中・金属塩を加えたときにのみ顕著な溶液の対流が起こることが分かった。検討の結果、磁場による形状キラリティー誘導は、半透膜チューブから噴出する金属塩水溶液に対するローレンツ力が原因であり、その方向は磁場の方向と壁とチューブの相対位置により決まることが解明された。
- b) 強磁場を用いることにより種々の磁場効果が期待される。その中のひとつに垂直磁場による対流の制御の可能性が上げられるが、具体的な実験例は非常に少ない。そこで、フォトクロミック化合物を用いて磁場中の熱対流の可視化を試みた。ジアリルエテン誘導体(CTME)のベンゼン溶液を10 mm × 10 mm × 40 mmの石英セルに入れ、底からXeClエキシマーレーザーで照射、生成した光異性体の溶液の対流の様子をCCDカメラで観察した。試料溶液の光照射により光エネルギーの一部は光異性化に使われ溶液の色は赤紫に変色、残りは溶媒の並進運動のエネルギーに使われる。このため光異性体(PI)溶液の温度は上昇し、熱対流が起きる。ゼロ磁場では溶液は励起後5秒でセルの底を離れるが、 $-1300 \text{ T}^2/\text{m}$ と $1000 \text{ T}^2/\text{m}$ の磁場中ではそれぞれ9秒後と3秒後に底を離れた。また、後者の場合は20秒後には溶液は、再度セル下部に移動を始めた(U-ターン現象)。セル底からの離れやすさは、CMTE溶液とPI溶液の液中の圧力差 ΔP により説明される。 $-1300 \text{ T}^2/\text{m}$ では、上向きの磁気力のため、液圧差が小さくなりPI溶液は底から離れにくい。一方 $1000 \text{ T}^2/\text{m}$ では下向きの磁気力のため液圧差が大きくなりPI溶液はすみやかに底から離れたものである。U-ターン現象はPIの磁化率がCMTEの磁化率より小さいためと説明された。詳細については更に検討中である。

- c) 硝酸銀水溶液と金属亜鉛の反応により銀樹が生成する。この銀樹に対する磁場効果を検討した。その結果、磁氣的に等方的な銀結晶の集合体が磁場により配向することが分かった。種々検討の結果、配向は形状磁気異方性により起こるものと推論された。このことは磁気異方性のない物体でも形状が異方的であれば配向が起こるということを意味し、汎用性のある新しい磁気応用の可能性が示された。
- d) 光機能性材料の一つであるテトラフェニルポルフィン(TPP)の磁気配向について検討した。磁場中(8 T)でクロロフォルム溶液からTPPの微結晶(数100 μm)を作成し、その配向を光学顕微鏡で観察したところ、微結晶の長軸は磁場と約40°の角度に配向した。配向は結晶の磁化率の異方性によるものと説明された。現在、さらに磁場中でTPP薄膜を作成し磁気配向するかどうか検討中である。
- e) 光化学反応より生成する三重項ビラジカルやラジカル対の寿命は、磁場の印加とともに1 T程度までは伸びそれ以上の強磁場では逆に寿命が短くなるという、いわゆる磁場効果の逆転現象を起こすことがこれまでの研究で明らかである。その機構として異方的ゼーマン相互作用による緩和機構を提唱しているが、実験データの定量的解析には多数のパラメーターが必要であるがその大部分の値は不明のため、信頼できる解析はこれまで困難であった。そこで、量子化学計算によりパラメーターを求め信頼性の高い解析を試みた。まず量子化学計算により約60種類の有機ラジカルの異方的 g 値、異方的 hfc 値を計算し、実測値と比較、計算値の信頼性を確認した。次に量子化学計算により求めたパラメーターを使って寿命の磁場依存性のシミュレーションを行なった。解析の結果、強磁場効果を説明するには、0.5 ピコ秒程度の非常に短い相関時間が不可欠であることが明白となった。
- 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した。斜方晶系のリゾチーム結晶を擬似微小重力($\mu\text{G}/11\text{ T}$)、1.8 Gの過重力(1.8 G/ 11 T)、磁場中で通常の重力の作用するところ(1 G/15 T)、通常の重力中(1 G/0 T)で作成し、それらの結晶の品質をX線構造解析により調べた。ここでは、結晶の品質を評価する指標として結晶のサイズに依存しない値であるB因子(通常温度因子と呼ばれているが、結晶に対するもろもろの影響を総合的に反映し、結晶の品質評価に最適なパラメーター)を選び、解析を行なった。3回の実験で得られたB因子の平均値は、擬似微小重力中で14.95、過重力中で15.72、磁場の中の通常の重力中で15.17、通常の重力中で16.01となり、擬似微小重力場がもっともB因子が小さい、すなわち擬似微小重力により重力や過重力中と比べ、最も品質のよい結晶が得られたことが実験的に示された。この研究は、強磁場を利用した擬似微小重力場により地上でも品質のよいタンパク質結晶が得られること世界ではじめて実証したものである。

B-1) 学術論文

K. CHIE, M. FUJIWARA, Y. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, "Magnetic Separation of Metal Ions," *J. Phys. Chem. B* **107**, 14374–14377 (2003).

YU. A. OSSIPYAN, R. B. MORGUNOV, A. A. BASKAKOV, S. Z. SHMURAK and Y. TANIMOTO, "New Luminescent Bands Induced by Plastic Deformation of NaCl:Eu Phosphors," *Phys. Status Solidi A* **201**, 148–156 (2004).

I. UECHI, A. KATSUKI, L. DUNIN-BARKOVSKY and Y. TANIMOTO, "3D-Morphological Chirality Induction in Zinc Silicate Membrane Tube Using a High Magnetic Field," *J. Phys. Chem. B* **108**, 2527–2530 (2004).

A. KATSUKI, I. UECHI and Y. TANIMOTO, "Effects of a High Magnetic Field on the Growth of 3-Dimensional Silver Dendrites," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 275–279 (2004).

M. FUJIWARA, K. CHIE, J. SAWAI, D. SHIMIZU and Y. TANIMOTO, "On the Movement of Paramagnetic Ions in an Inhomogeneous Magnetic Field," *J. Phys. Chem. B* **108**, 3531–3534 (2004).

R. B. MORGUNOV, A. A. BASKAKOV, L. R. DUNIN-BARKOVSKIY, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, T. G. PROKHOROVA, E. B. YAGUBSKIY, T. KATO and Y. TANIMOTO, “Localization of Conduction-Band Electrons in β ”-(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF Single Crystals,” *J. Phys. IV France* **114**, 335–337 (2004).

H. YONEMURA, H. NOBUKUNI, S. MORIBE, S. YAMADA, Y. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “Magnetic Field Effects on the Decay Rates of Triplet Biradical Photogenerated from Intramolecular Electron-Transfer in a Zinc-Tetraphenylporphyrin-Fullerene Linked Compound,” *Chem. Phys. Lett.* **385**, 417–422 (2004).

D. C. YIN, N. I. WAKAYAMA, K. HARATA, M. FUJIWARA, T. KIIYOSHI, H. WADA, N. NIIMURA, S. ARAI, W. D. HUANG and Y. TANIMOTO, “Formation of Protein Crystals (Orthorhombic Lysozyme) in Quasi-Microgravity Environment Obtained by Superconducting Magnet,” *J. Cryst. Growth* **279**, 184–191 (2004).

W. DUAN, M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “*In situ* Observation of Laser-Induced Convection of Benzene Solution of Photochromic Compound in High Magnetic Fields,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8213–8216 (2004).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMOTO, “Studies of Magnetic Field Effects on Chemical and Physical Processes Using Vertical High Magnetic Field,” *Technical Report of IEICE* (in Japanese) **EMJC-2003-138**, 73–76 (2004).

M. WAKASA and Y. TANIMOTO, “Control of Catalytic Reaction Using a Magnetic Field,” *Catalysis* (in Japanese) **46**, 224–229 (2004).

B-4) 招待講演

Y. TANIMOTO, “Application of High Magnetic Field to Chemical and Physical Processes, International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields,” Tallahassee (U. S. A.), March 2004.

谷本能文, 「高磁気力用超伝導磁石による磁場効果の研究」, 電磁環境・マグネティックス合同研究会, 八王子, 2004年1月.

Y. TANIMOTO, “Magneto-Science: Application of High Magnetic field to Chemical and Physical Processes,” II All-Russian Conference on High-Spin Molecules and Molecular Magnets, Novosibirsk (Russia), May 2004.

谷本能文, 「強磁場による化学反応と物理変化の制御」, 岩手県地域結集型共同研究事業第3回有機素材活用研究会, 盛岡, 2004年7月.

谷本能文, 「強磁場によりキラリティーを誘導する」, 2004分子構造総合討論会, 広島, 2004年9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

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-).

分子構造総合討論会実行委員 (2004).

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-).

B-10)外部獲得資金

特定領域研究(2),「高磁気力による微小重力の生成と高機能性材料の創製」, 谷本能文 (2003年-2005年).

基盤研究(B)(2),「強磁場によるキラリティー誘導の研究」, 谷本能文 (2003年-2004年).

磁気健康科学研究振興財団,「微生物の行動に対する強磁場の影響」, 谷本能文 (2003年).

特定領域研究,「液体-固体界面における光反応の磁場効果」, 谷本能文 (2002年).

特別研究員奨励費,「鎖連結化合物の分子内エキサイプレックス光の強磁場効果」, 谷本能文 (1998-1999年).

重点領域研究,「分子内エキサイプレックス蛍光の強磁場効果」, 谷本能文 (1995年-1996年).

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形態を有するナノロッドなどの創製にチャレンジしたい。また, 磁気配向により, 高機能物質材料の創製を図りたい。磁場による対流制御の研究を完成させ, 制御に必要な諸条件を解明する。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。これらの研究を通して, 「磁気科学」なる新研究領域を確立したい。

＊)2004年4月1日広島大学大学院理学研究科教授

石 田 俊 正 (助教授) *)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ab initio計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- b) 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
- c) NiCl分子の精密計算
- d) フォトクロミック分子の光転換反応の理論的研究
- e) らせん不斉を有する縮合芳香族化合物の理論スペクトルによる絶対配置の決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。今年度はIMLS/Shepard法の多原子系への応用として、H₄系への適用と5原子系以上へのアプローチについて述べる。5原子以上の系に対しては、独立な内部座標の定義を行う必要がある。5原子以上の系については、核間距離の数が自由度を上回るので、独立変数として核間距離をとれなくなる。この際には、特異値分解法を使って、核間距離から独立変数を定義する必要がある。H₄については、Boothroydらが多参照CIによる6,101点の計算結果を報告し、さらに、最近48,180点のab initio計算に基づく解析ポテンシャルを提案している。ここでは、6,101点の計算結果からポテンシャル面を構築した。ポテンシャル障壁を形成するあたりの等高線が異なっている。内挿点2,000点のみを考えた場合は、1,000点のみを考えた場合と同様な等高線が得られ、考えている点に近い1000点程度を考えればこの系の場合よいことがわかった。(Northwestern大学 Schatz教授との共同研究)
- b) 水素原子移動反応では、B3LYPでは遷移状態の相関エネルギーを過大評価し、MP2では過小評価する。ナフタレン陽イオンを触媒とし次の2つの素反応からなる水素分子生成反応を想定して、2個の水素原子から1個の水素分子を生成する反応経路の再検討を行った。Turecekは、水素原子移動反応のB3LYPとMP2の活性化エネルギーの誤差を相殺する方法として、B3LYPの最適化構造を使って得られたB3LYPとPMP2の活性化エネルギーを平均する方法B3LYP-PMP2を提案した。B3LYPでの構造を基準とするTurecekの方法B3LYP-PMP2に加えて、MP2での最適化構造を基準とする方法PMP2-B3LYPを用いて活性化エネルギーを見積もった。2-ナフタレニウムイオンを介する反応についてもPMP2-B3LYPで活性化エネルギーの大きな低下が見られた。4a-ナフタレニウムイオンを介する反応の場合、PMP2/6-31G**で3.64 kcal/mol程度だった活性化エネルギーが、PMP2-B3LYPでは0.68 kcal/molに低下した。このように、B3LYPとMP2で求めた活性化エネルギーを平均すると、より適切な活性化エネルギーが得られると考えられる。(静岡大学の相原教授との共同研究)
- c) 遷移金属化合物は遷移金属のd電子に起因する多数の低い電子状態を有し、その電子状態間に複雑な相互作用が見られる。中でもハロゲン化ニッケルNiX (X = F, Cl, Br, I)は低エネルギー領域に多数の電子状態を持つ。本研究では高レベルのab initio計算によりNiClをはじめとするNiXの電子状態を予測し、実験結果と合わせて電子構造に関する手がかりを得ることを目的とした。g関数を含むANOまたはANO相当の大規模基底を用い、CASSCFに基づくMRSDCI+Q計算に相対論補正を行い、ポテンシャル曲線を得た。実験で報告されているXおよびA両電子状態に対

し、平衡核間距離は実測値と1%以内で一致した。ポテンシャル曲線から得た振動数は $\omega = 400 \text{ cm}^{-1}$ となり、これも実測値とほぼ同じ値となった。これまでに電子スペクトルにより20000 cm^{-1} 付近にいくつかの電子状態が報告されているが、今回得られた電子構造と比較すると、これらは $\text{Ni}^+[^2G \text{ 3d}84s1]$ または $[\text{P} \text{ 3d}84s1]$ から生じた状態である可能性が高い。同様に13000 cm^{-1} 付近で観測されている状態は $\text{Ni}^+[^2D \text{ 3d}84s1]$ から派生したものと考えられる。本研究の結果はNiClの電子構造を明らかにする手がかりとなると期待できる。(静岡大学谷本教授との共同研究)

- d) 光の照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、感光材料、光記録、光スイッチなどの機能物質として利用できる。ジアリールエテンは光照射により開環・閉環反応を起こすフォトクロミック分子として知られている。ジアリールエテンのモデル系として、シクロヘキサジエン(CHD)からヘキサトリエン(HT)への光開環反応の研究を行った。CHDが光照射により電子励起された後、基底状態へ無輻射遷移する過程を解析し、CHDとHTが生成する選択性について考察した。 S_0 , S_1 , S_2 の断熱・透熱ポテンシャルを多参照配置CI計算に基づき決定した。状態間の円錐交差点を求め、対応する非断熱遷移確率をZhu-Nakamura理論で計算した。 $1^1B(S_2)$ から $2^1A(S_1)$ への遷移は分子の C_2 対称性を壊す運動で起こる一方、 $2^1A(S_1)$ から $1^1A(S_1)$ への遷移は5員環生成への変形によって起こることがわかった。(中村所長、南部助手との共同研究)
- e) らせん不斉を有する縮合芳香族化合物について、密度汎関数法による理論円二色性スペクトル(理論CD)と実験による円二色性スペクトル(実験CD)を比較することで、絶対配置の決定を試みた。TDDFT/6-31G(d,p)の計算を行い、旋光強度からスペクトルをシミュレートした。理論スペクトルは実験スペクトルの特徴をよく再現しており、スペクトルの比較から絶対配置を決定できることがわかった。(静岡大学工学部田中康隆助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

J. AIHARA and T. ISHIDA, "Aromatic Character of Annulated Dimethyldihydropyrenes," *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 393–398 (2004).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, "Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Inner and Outer Carbon Atoms of Typical PAH Cations," *Chem. Phys.* **305**, 307–316 (2004).

M. WATANABE, H. SUZUKI, Y. TANAKA, T. ISHIDA, T. OSHIKAWA and A. TORI-I, "One-Pot Synthesis of Helical Aromatics: Stereoselectivity, Stability against Racemization, and Assignment of Absolute Configuration assisted by Experimental and Theoretical Circular Dichroism," *J. Org. Chem.* **69**, 7794–7801 (2004).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C), 「局所内挿法と分子力学法を組み合わせた大規模系ポテンシャル面構築法の開発」, 石田俊正 (2004年-2007年).

基盤研究(C), 「最新ab initio法と組み合わせ可能なポテンシャル内挿法の開発と応用」, 石田俊正 (2000年-2002年).

特定領域研究, 「分子物理化学」, 「Ab initio法と融合したポテンシャル面自動生成に関する研究」, 石田俊正 (2000年-2001年).

奨励研究(A), 「超励起状態からの自動イオン化の理論的研究」, 石田俊正 (1997年-1998年).

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、多原子系への拡張を目指している。また、高精度のab initio計算と組み合わせでポテン

シャル面生成を共同研究にて現在進行中である。

水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について, CCSD, QCISDを使わない簡便な方法で見積もる方法を探索している。

※)2004年4月1日静岡大学工学部助教授, 2004年10月1日京都大学福井謙一記念研究センター助教授

大 庭 亨 (助手) *)

A-1) 専門領域：生物分子科学、生体関連化学

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) クロロフィル誘導体の薬剤への応用
- c) 光合成メカニズムの分子レベルでの解明
- d) フルオレン誘導体の立体選択的反応の解明と、フラレンフラグメント合成への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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が必要となるだろう。我々はこのような性質をもつナノデバイスを初めて構築した(2005年2月出版予定2報)。さらに、強磁場を応用したこのデバイスの高機能化や、ナノスケールへの機能分子集積方法を種々検討している。
- b) クロロフィル誘導体はガンの光線力学的療法増感剤として有望視されているが、水溶性がほとんどなく、大きな会合体コロイドを形成することが研究を妨げてきた。我々はクロロフィルにカチオン性の高分子鎖を修飾し、水溶性と会合特性の制御を試みた(2005年2月出版予定1報)。さらに、細胞標的化や分子標的化を念頭において、最適な分子の設計を目指している。
- c) 光合成の中で中心的役割を果たすクロロフィルは非対称な分子であり、その大きな π 共役系平面には「表」と「裏」がある。これまでに我々は、この「表面」と「裏面」ではわずかながら性質が異なることを明らかにしてきた。本研究ではこの微小な偏りが、昨年新たに詳細な構造が発表されたクロロフィル蛋白質中にも見られることを明らかにした。さらに、クロロフィルの「表面・裏面」の命名法を提案した(2005年2月出版予定2報)。
- d) フルオレンをメソゲンとする液晶分子(非直線的分子)を種々合成し、それらの液晶性をビフェニル誘導体(直線的分子)と比較した(2005年3月出版予定1報)。さらに、分子内に大きな歪みをもつ化合物フルオレニリデン誘導体が生ずる際に見られる立体選択性について、その由来を物理化学的に検討した。

B-4) 招待講演

T. OBA, "Functionalized cytoskeleton as a possible nano-device," International workshop on supramolecular nanoscience of chemically programmed pigments (SNCPP04), Kusatsu, June 2004.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省スーパーサイエンスハイスクール支援 愛知県立岡崎高等学校 (2002-2003).

B-10) 外部獲得資金

池谷科学技術振興財団研究助成, 「生体高分子を用いた新規な集光超分子システムの構築」, 大庭 亨 (1998年-1999年).

関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団海外派遣助成,「クロロフィルの分子構造と、その自己会合体の光捕集機能について」,大庭 亨 (1998年).

奨励研究(A),「超分子“電子ブロック”の構築」,大庭 亨 (1999年-2001年).

住友財団研究助成,「超分子“電子ブロック”の構築」,大庭 亨 (1999年-2000年).

泉科学技術振興財団研究助成,「超分子“電子ブロック”の構築」,大庭 亨 (2000年-2002年).

新世代研究所研究助成,「『足場蛋白質』を中心とする情報伝達蛋白質複合体のモデル化と、リサイクル可能なナノ・マテリアル・システムとしての応用」,大庭 亨 (2001年-2002年).

基盤研究(C),「自己集合性蛋白質をビルディングブロックとした複合化集積システムの構築」,大庭 亨 (2001年-2004年).

特定領域研究,「強磁場新機能の開発」研究計画班,「生物分子素子の高機能化」,大庭 亨 (2003年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

A-3-aについて:強磁場を応用したデバイスの高機能化を引き続き検討していく予定である。同時に,ナノサイズの構造体中に機能分子を集積する方法を,高分子の利用を中心として検討する。また,最終目標である自己修復するナノデバイスの実現のために,散逸過程の応用方法を考えていきたい。

A-3-bについて:クロロフィルに複合化する高分子鎖について,TAT配列などを参考に細胞内移行能をもつよう最適化を行う。また,分子標的化や種々の反応触媒としての利用を念頭に,高分子鎖の複合化方法や新たな分子設計を検討していきたい。

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の裏付けを,さらに実験的手法と計算化学的手法から明確にしていく予定である。このような検討を通して,クロロフィル蛋白質の(あるいは離合集散型超分子システムの)フォールディング過程や設計原理に迫りたい。

A-3-dについて:フルオレニリデンが生成する際に見られる立体選択的反応機構についての物理化学的検討をさらに進めるとともに,この特徴的な反応をフラレンフラグメント等の新規合成手法に結び付けていきたい。

*)2004年4月1日宇都宮大学工学部助手

極端紫外光研究施設

加 藤 政 博 (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) 2003年度に成功裏に立ち上がった光源加速器 UVSOR-II の更なる性能向上に向けた開発研究を継続している。UVSOR-II の高輝度という優れた特徴は一方でビーム寿命の短縮をもたらす。この問題を解決するためにその第一段階として高周波加速空洞の増強を計画し、設計・製作を進めている。2005年春に導入できる見通しである。また、この問題に対する究極的な解決策としてトップアップ入射による一定電流運転の導入を検討している。また UVSOR-II で光源の主力となっているアンジュレータの制御システムを新たに開発し、それによりビームライン側からのアンジュレータ光波長の自由な変更、あるいは分光器に連動した波長変更が可能となった。
- b) 高度化された光源加速器 UVSOR-II の高品質電子ビームを自由電子レーザーに用いることで従来よりも短波長域での大強度発振が可能となった。高度化以前には発振可能波長限界に近かった 250 nm 付近で数 100 ミリワットの高い平均出力を得ている。これを生体物質への照射実験に供するための準備を進めている。またフランスの研究グループと協力し、蓄積リング自由電子レーザーの発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスに関する研究を開始した。これらは極めて安定且つ強力な発振が実現されている UVSOR-II ならではの研究テーマである。
- c) 通常のシンクロトロン放射光に比べて桁外れに強いコヒーレント放射光をテラヘルツ領域において生成することに成功した。コヒーレント放射とは放射に寄与する電子が波長程度の空間領域に集群すると起きるが、UVSOR-II では電子群をそのように集群することは不可能であり、なんらかの理由で電子ビーム上に波長程度の密度揺らぎが形成されコヒーレント放射が起きているものと解釈している。ビーム力学的にも実用的にも興味深い現象であり、今後も強力に研究を進めていく予定である。

B-1) 学術論文

T. GEJO, E. SHIGEMASA, E. NAKAMURA, M. HOSAKA, S. KODA, A. MOCHIIHASHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA and H. HAMA, “The Investigation of Excited States of Xe Atoms and Dimmers by Synchronization of FEL and SR Pulses at UVSOR,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **528**, 627–631 (2004).
M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and Y. TAKASHIMA, “Upgrade of the UVSOR Storage Ring FEL,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **528**, 291–295 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. HORI, T. HONDA, K. HAGA, Y. TAKASHIMA, T. KOSEKI, S. KODA, H. KITAMURA, T. HARA and T. TANAKA, “Construction and Commissioning of UVSOR-II,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 49–52 (2004).

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO, E. SHIGEMASA and E. NAKAMURA, “Status and Prospects of User Application of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 61–64 (2004).

A. MOCHIIHASHI, M. KATOH, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. HORI, Y. TAKASHIMA, H. KITAMURA, T. HARA and T. TANAKA, “In-vacuum Undulators in UVSOR Electron Storage Ring,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 259–262 (2004).

Y. NONOGAKI, M. KATOH, E. SHIGEMASA, K. MATSUSHITA, M. SUZUI and T. URISU, “Design and Performance of Undulator Beam-line (BL7U) for in-situ Observation of Synchrotron Radiation Stimulated Etching by STM,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 368–371 (2004).

S. KIMURA, E. NAKAMURA, J. YAMAZAKI, M. KATOH, T. NISHI, H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, L. CHEN and T. NANBA, “New Infrared and Terahertz Beam Line BL6B at UVSOR,” *Proceedings of 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 416–419 (2004).

B-3) 総説、著書

M. KATOH, “Successful Commissioning of UVSOR-II,” *Synch. Rad. News* **16**, 33–38 (2004).

M. KATOH, “Construction and Commissioning of UVSOR-II,” *J. Jpn. Soc. Synch. Rad. Res.* **17**, 10–16 (2004).

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 (2001-2003).

加速器学会設立準備委員会委員 (2003).

加速器学会組織委員 (2004-).

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-).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001-).

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

B-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, 客員教授, 2004年- .

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2002年- .

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B)(2),「電子蓄積リングによる遠赤外コヒーレント放射光の生成」,加藤政博 (2003年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR高度化計画は成功裏に終了し,現在は,高度化された加速器群の性能を最大限引き出す努力を継続している。当面の課題はビーム寿命の改善であり,2005年に予定している高周波加速空洞の増強により大幅に改善され,次のステップはトップアップ運転の実現になる。後者に関しては放射線遮蔽,入射器増強などの技術的な検討が必要であり,今後の大きな課題であると認識している。また高度化で増設された直線部へのアンジュレータの導入を急ぐ必要がある。観測系と協力しつつ設計検討作業を進めていきたい。

自由電子レーザーに関しては,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ことから,今後は紫外から真空紫外領域へと発振波長域を移し,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。現在,円偏光レーザー光の生体物質への照射実験に向けて準備を進めているが,放射光との完全同期という特徴を活かせる実験テーマを探しているところである。また,発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスといった自由電子レーザーの基礎的な研究を,フランスのグループと共同で開始している。現在のところUVSOR自由電子レーザーは世界でも最も安定且つ強力な蓄積リング自由電子レーザーであり,このような研究を展開するには最適な施設である。今後3年程度を目処に集中的に研究を行いたい。

テラヘルツ領域でのコヒーレント放射の生成は,ビーム物理学的な興味に加えて実用的な興味もあり,観測系とも協力しつつ研究を継続していきたい。また,レーザーと電子ビームの相互作用を利用したコヒーレントテラヘルツ光の生成の検討も行っており,早急に基礎的な実験を開始すべく外部資金の獲得に努めているところである。

＊)2004年1月1日教授昇任

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90～600 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器をBL4Bに建設した。この分光器を用いて、簡単な分子の内殻電離しきい値近傍における多電子励起状態の探索に関係した実験装置の開発研究、新しい同時計測分光法の試みなどを行っている。今年度は三件の国際共同研究をBL4Bで実施した。特に、HCl分子の塩素 2p 励起後に生ずる励起水素原子からのバルマー α 発光と解離イオンである Cl^+ との同時計測法の開発では、同時計測信号の観測には至らなかったが、バルマー α 放出に想定外の強い異方性が観測されることが判明した。
- b) 内殻励起分子の崩壊ダイナミクスを理解するためには、先ず後続過程の出発点となる内殻励起状態を正しく理解することが不可欠であるという立場から、光吸収スペクトルをその対称性について分離して観測することが出来る、いわゆる対称性分離光吸収分光法を簡単な分子に適用し、内殻励起状態の同定を行ってきた。UVSORのBL4Bで行った窒素分子の高分解能測定では、形状共鳴による断面積の増大に埋もれたII対称性を持つ「三電子励起状態」の存在を明らかにし、その後の電子分光法による脱励起過程の研究の端緒を開いた。しかし対称性分離分光法は、多電子励起状態の検出に特に敏感な方法という訳ではない。分子の内殻電離しきい値近傍における多電子励起状態を探索し、その崩壊過程の研究へと展開して行くためには新しい実験手法の開発が必要である。多電子励起状態をより高感度に観測できる可能性として、真空紫外から極端紫外の発光(EUV発光)に注目した。分子の多電子励起状態は複数の励起電子を有しているので、通常の内殻正孔状態とは異なった崩壊過程を示す可能性がある。プローブとしての有用性を調べるため、UVSORのBL4Bにおいてテスト実験を行った。窒素分子のK殻励起領域における全EUV発光収量を測定した結果、丁度しきい値の位置にブロードなピークが観測された。その後実施した角度分解測定や時分割測定などの結果から、このピークはEUV発光によるものではなく、高励起状態にある原子フラグメントに起因する可能性が高いことが明らかになってきた。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA and J. H. D. ELAND, “Dissociative Double Photoionisation of CO below the CO^{++} Threshold,” *Chem. Phys.* **299**, 147–154 (2004).

T. AOTO, Y. HIKOSAKA, R. I. HALL, K. ITO, J. FERNÁNDEZ and F. MARTÍN, “Dissociative Photoionization of H_2 at High Photon Energies: Uncovering New Series of Doubly Excited States,” *Chem. Phys. Lett.* **389**, 145–149 (2004).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. G. LAMBOURNE, R. I. HALL, T. AOTO and K. ITO, “Sub-Natural Linewidth Auger Electron Spectroscopy of the 2s Hole Decay in H₂S,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 287–291 (2004).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, E. SHIGEMASA and K. ITO, “Autoionization Selectivity of Ne⁺ Rydberg States Converging to Ne²⁺(¹S^e),” *J. Phys. B* **37**, 2823–2828 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HOSAKA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, Y. TAKASHIMA, T. GEJO, E. SHIGEMASA and E. NAKAMURA, “Status and Prospects of User Applications of the UVSOR Storage Ring Free Electron Laser,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 61–64 (2004).

Y. NONOGAKI, M. KATOH, E. SHIGEMASA, K. MATSUSHITA, M. SUZUI and T. URISU, “Design and Performance of Undulator Beamline (BL7U) for In-Situ Observation of Synchrotron Radiation Stimulated Etching by STM,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 368–371 (2004).

T. HATSUI, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Design of a Transmission Grating Spectrometer and an Undulator Beamline for Soft X-Ray Emission Studies,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 921–924 (2004).

E. SHIGEMASA, E. NAKAMURA and T. GEJO, “New Molecular Inner-Shell Spectroscopy for Probing Multiple Excitations,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 1118–1121 (2004).

B-4) 招待講演

E. SHIGEMASA, “Spectroscopy and dynamics of inner-shell excited molecules,” 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

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-).

B-8) 他大学での講義、客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 自然環境科学集中講義, 「放射光を用いた分子の内殻励起における異方性と解離ダイナミクス」, 2004年7月21日-23日.

C) 研究活動の課題と展望

近年のシンクロトロン放射光に関連する分光技術の進歩により, 軟X線領域の分子科学には急速な展開が見られつつある。そこでの興味深い対象の一つは, 多電子励起状態である。多電子励起は分子場中を運動する電子間の相関に基づくものであり, 多電子励起状態の理解は我々が「分子」というものを正しく描写するために必要な根本的な情報の一つとして重要であると考えている。内殻電子の励起では, 価電子に対する核電荷の遮蔽が大きく変化し, 多電子励起がより顕著に観測さ

れ得ると考えられる。一般に分子の多電子励起状態は、圧倒的に大きな断面積をもつ内殻イオン化連続状態に埋もれており、観測は容易でない。しかし、内殻イオン化によって生成する内殻空孔状態の崩壊過程においては、オーグメント終状態からのイオン性解離が支配的であり、負イオンフラグメントを放出する過程が起こるとは考え難いので、多電子励起状態の崩壊で特徴的に生成される負イオンフラグメントを積極的に検出すれば、多電子励起状態を高感度に検出できる可能性がある。我々は、先述したEUV発光や中性種の検出と共に、この負イオンフラグメントの検出に着目している。負イオンフラグメントは、通常、飛行時間型質量分析器で観測されるが、現在開発中の画像観測の技術を導入することによってこれを格段に高度化し、より高分解能な負イオン生成スペクトルを観測することを目指している。また、観測された画像から負イオンフラグメントの持つ運動量を決定することによって、多電子励起状態の対称性についての直接的な情報を得ることも併せて計画している。これらにより、分子の内殻電子の励起に伴う多電子励起状態に関する理解が飛躍的に深まることが期待される。予備的な実験はBL4Bで集中的に実施するが、更なる高分解能化には、アンジュレータービームラインを利用した実験が望ましい。来年度以降、UVSORの高度化に合わせて新設されたBL3Uでの実験を本格的に開始する予定である。これにより、内殻電離しきい値近傍に潜む電子相関に起因するスペクトル構造の詳細の解明が可能になると期待される。また、将来的には正イオンの画像観測と組み合わせて、研究課題a)の光解離ダイナミクスの研究へと展開して行きたい。

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) 赤外・テラヘルツ分光と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
- b) 多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光法の開発と強相関伝導系の電子状態の研究
- c) 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) 赤外・テラヘルツ分光と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：赤外・テラヘルツ分光と角度分解光電子分光は、どちらも物質の伝導を担っているフェルミ準位近傍の電子状態の研究に適しており、それらを組み合わせることで、光電子分光による電子占有状態ばかりでなく非占有状態の情報も得ることができる。我々はそれらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで、強相関電子系の電子状態の総合的な情報を得ている。本年度は、Ce 4f電子の二面性である局在と遍歴性が同一の結晶構造で格子定数の変化が小さい系である $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ ($x = 0 \sim 1$) の 4d-4f および 3d-4f 共鳴光電子分光と赤外分光、および $x = 0$ と 1 でのバンド計算を行い、Ce4fの二面性がNiとCoの3dバンドのエネルギー位置に深くかかわっていることを明らかにした。また、局在と遍歴性の中間に低温まで磁気揺らぎが残る量子相転移点があるが、そこではNi, Coの3dバンドと4fとの混成に異常が生ないことも明確にした。
- b) 多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光法の開発と強相関伝導系の電子状態の研究：低温・高圧・高磁場の多重極限環境下では、通常的环境下からは推測もできない新しい物性が出現する。その起源である電子状態を調べるために、多重極限環境下での赤外・テラヘルツ分光法の開発を行っている。これまでに、SPring-8の赤外物性ビームラインBL43IRに設置した赤外磁気光学イメージング装置に高压セルを取り付けた分光を開発してきたが、そこでの最初のデータとして、CeSbの擬ギャップの出現と磁場や温度による崩壊を観測した。今後は、UVSORの赤外・テラヘルツビームラインにテラヘルツ顕微鏡を設置し、テラヘルツ領域の低温・高圧下の分光によって、伝導機構に直接かわる電子状態の外場による変化の観測を開始する予定である。
- c) 放射光を使った新しい分光法の開発：UVSORでは、高分解能三次元角度分解光電子分光とテラヘルツ顕微分光法、SPring-8では多重極限環境下赤外分光法を開発中である。高分解能三次元角度分解光電子分光は、BL5Uでは高分解能光電子分析器を用いた研究が進行中であるが、放射光分光器の性能が悪いため、新規に直入射領域($h\nu = 5 \sim 40$ eV)の高分解能・高フラックス分光器の設置を検討している。テラヘルツ顕微分光法は、赤外ビームラインが2004年度に赤外・テラヘルツビームラインとして生まれ変わった。ここでの光強度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であり、それを用いることで、これまでほとんど行われていないテラヘルツ顕微鏡の設置を計画している。多重極限環境下赤外分光法は、これまでに立ち上げてきた赤外磁気光学イメージング装置への高压セルの導入が完了し、温度 3.5 K, 圧力 5 GPa, 磁場 14 T の多重環境下での赤外分光が可能になった。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, M. OKUNO, H. KITAZAWA, F. ISHIYAMA and O. SAKAI, "Change of Electronic Structure Induced by Magnetic Transitions in CeBi," *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2041–2044 (2004).

D. Y. KIM, D. H. RYU, J. B. HONG, J. -G. PARK, Y. S. KWON, M. A. JUNG, M. H. JUNG, N. TAKEDA, M. ISHIKAWA and S. KIMURA, “Anomalous Magnetic Properties and Non-Fermi-Liquid Behavior in Single Crystals of the Kondo Lattice $\text{CeNiGe}_{2-x}\text{Si}_x$,” *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8323–8334 (2004).

B. K. LEE, D. H. RYU, D. Y. KIM, J. B. HONG, M. H. JUNG, H. KITAZAWA, O. SUZUKI, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Magnetic Ordering in Frustrated $\text{Ce}_5\text{Ni}_2\text{Si}_3$,” *Phys. Rev. B* **70**, 224409 (5 pages) (2004).

I. OUCHI, I. NAKAI, M. ONO and S. KIMURA, “Features of Fluorescence Spectra of Polyethylene Terephthalate Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8107–8114 (2004).

M. NAKAYAMA, H. AOKI, A. OCHIAI, T. ITO, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI and H. HARIMA, “Ultrahigh-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of La and Ce Monochalcogenides,” *Phys. Rev. B* **69**, 155116 (8 pages) (2004).

Y. SAKURAI, Y. HOSOI, H. ISHII, Y. OUCHI, G. SALVAN, A. KOBITSKI, T. U. KAMPEN, D. R. T. ZAHN and K. SEKI, “Vibrational Spectroscopic Study of the Interaction of Tris-(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq_3) with Potassium : Examination of the Possible Isomerization upon K-Doping,” *J. Appl. Phys.* **96**, 5534–5542 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. ITO, S. KIMURA and H. KITAZAWA, “Para- to antiferro-magnetic phase transition of CeSb studied by ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Physica B* **351**, 268–270 (2004).

Y. IKEMOTO, T. MORIWAKI, T. HIRONO, S. KIMURA, K. SHINODA, M. MATSUNAMI, N. NAGAI, T. NANBA, K. KOBAYASHI and H. KIMURA, “Infrared Microspectroscopy Station at BL43IR of SPring-8,” *Infrared Phys. Tech.* **45**, 369–373 (2004).

S. KIMURA, E. NAKAMURA, J. YAMAZAKI, M. KATOH, T. NISHI, H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, L. CHEN and T. NANBA, “New Infrared and Terahertz Beamline BL6B at UVSOR,” *AIP Conf. Proc.* **705**, 416–419 (2004).

S. KIMURA, T. NISHI, J. SICHELSCHEIDT, V. VOEVODIN J. FERSTL, C. GEIBEL and F. STEGLICH, “Optical conductivity of a non-Fermi-liquid material YbRh_2Si_2 ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 36–37 (2004).

H. OKAMURA, T. MICHIZAWA, M. MATSUNAMI, T. NANBA, S. KIMURA, T. EBIHARA, F. IGA and T. TAKABATAKE, “Optical study on c-f hybridization states in mixed-valent Yb compounds: metallic YbAl_3 vs semiconducting YbB_{12} ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e51–e52 (2004).

B-4) 招待講演

木村真一, 「赤外放射光を用いた磁気光学効果」, 分子研研究会「表面磁性の最近の展開」, 岡崎, 2004年11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 (1999-2004).

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2005, International Advisory Board (Rathen, Germany, June 2005).

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 (2003-).

(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 (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻, 集中講義「量子工学特論I」, 2004年10月.

神戸大学理学部物理学科, 「電磁力学」, 2004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)

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(公募), 「モット転移系有機超伝導体の高圧・高磁場下の電子状態」, 木村真一 (2004年-2005年).

若手研究(A), 「電子相関が強い系の多重極限環境下における物性発現メカニズムの分光研究」, 木村真一 (2002年-2004年).

萌芽研究, 「シンクロトロン放射光を使ったテラヘルツ顕微分光法の開発」, 木村真一 (2002年).

(財)ひょうご科学技術協会・奨励研究助成, 「多重極限環境下における物質の電子状態の赤外分光」, 木村真一 (2001年).

(財)ひょうご科学技術協会・海外研究者招聘助成金, 「CeSbNi_x ($x > 0.08$)の金属絶縁体転移の光学的研究」, 木村真一 (2000年).

科学技術振興事業団・さががけ研究21, 「赤外磁気光学イメージング分光による局所電子構造」, 木村真一 (1999年-2002年).

日本原子力研究所・黎明研究, 「赤外・テラヘルツ磁気光学素子としての低密度キャリアf電子系の基礎研究」, 木村真一 (1999年).

(財)稲森財団・助成金, 「テラヘルツ磁気光学材料としての少数キャリア強相関伝導系の研究」, 木村真一 (1999年).

(財)島津科学技術振興財団・研究開発助成金, 「テラヘルツ磁気光学分光法の開発」, 木村真一 (1999年).

(財)実吉奨学会・研究助成金, 「赤外イメージング分光による磁性体の局所電子構造の研究」, 木村真一 (1999年).

(財)マツダ財団・研究助成金, 「テラヘルツ磁気光学素子としての強相関4f電子系の基礎研究」, 木村真一 (1998年).

奨励研究(A), 「赤外磁気光学効果による強相関伝導系物質の低エネルギー励起の研究」, 木村真一 (1997年-1998年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに、UVSOR-IIで立ち上げてきた2つのビームラインである高分解能三次元角度分解光電子分光装置(BL5U)と赤

外・テラヘルツ分光装置(BL6B)は、2004年度から順調に共同利用を開始できた。今後は、BL5Uの発展として、UVSOR-IIの特長を生かして、高分解能・高フラックスの分光器を用いた真空紫外三次元角度分解光電子分光を早期に実現し、高い次元でのフェルミ準位近傍の電子状態(フェルミオロジー)の研究を行っていきたい。BL6Bでは、高い強度・輝度を生かして、これまでに世界的に見てもほとんど行われていないテラヘルツ顕微分光を行い、通常行われている温度依存性のみならず、高圧・高磁場下や1 K以下の極低温下の電子状態を物性の出現に絡めて理解していく。これらの2つの実験手法を解釈するために、第一原理電子状態計算を今年度から本格的に導入し、実験条件に即した計算も可能になっている。これらの結果をコンシステントに説明することで、物性の起源の電子状態の本質を理解できるものと考えている。

安全衛生管理室

戸村正章(助手)*)

A-1) 専門領域：有機化学、構造有機化学、有機固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子間の弱い相互作用による分子配列制御と機能性分子集合体の構築
- b) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) クロラニル酸と種々の窒素配位子を用いて、Bifurcateな水素結合系超分子シントンを開発し、その分子配列制御能を検討した。その結果、この超分子シントンにより、無限の一次元テープ構造を様々な分子系において構築できることを明らかにした。さらに、分子のスタッキングは、ほとんどの場合、分離積層型であり、分子配列がある程度予測可能であることを示唆している。また、この超分子シントンを用いて、結晶内空孔(ナノスペース)をもつ構造や一次元ジグザグ構造の構築にも成功した。
- b) 1,2,5-チアジアゾール、1,3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新しいドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中には、ヘテロ原子間の相互作用により特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。さらに、これらの分子を成分とする高伝導性の電荷移動錯体およびラジカルイオン塩を開発した。

B-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Structure of 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole, $C_6H_2Br_2N_2S$," *Z. Kristallogr. NCS* **218**, 555–556 (2003).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "4,5-Diiodo[1,2,5]thiadiazolotetrathiafulvalene," *Acta Crystallogr., Sect. E* **60**, o63–o65 (2004).

M. AKHTARUZZAMAN, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Characterization of Novel Dipyritylbenzothiadiazole and Bisbenzothiadiazole Derivatives," *J. Org. Chem.* **69**, 2953–2958 (2004).

J. NISHIDA, NARASO, S. MURALI, E. FUJIWARA, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Preparation, Characterization and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoxaline Derivatives," *Org. Lett.* **6**, 2007–2010 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会コンピューター統括委員会CSJ-Web統括的管理運営委員会委員 (2001-2002).

日本化学会広報委員会ホームページ管理委員会委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

有機固体における電気伝導性、磁性、光学的非線形性などの物性の発現には、その分子固有の特質のみならず、集合体内

でどのように分子が配列しているかということが大いに関与している。そのため、このような機能性物質の開発には分子配列および結晶構造の制御、つまり、分子集合体設計ということが極めて重要である。しかしながら、現状では、簡単な有機分子の結晶構造予測さえ満足には成し遂げられていない。このことは、逆に言えば、拡張 π 電子系内に、水素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められているということを示している。今後は特に、ヘテロ原子間相互作用・C-H $\cdots\pi$ 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計に取り組みたい。また、この分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので、「新しいドナーおよびアクセプター分子の合成」の研究課題も続行する。

＊)2004年6月1日着任

3-11 岡崎共通研究施設（分子科学研究所関連）

岡崎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の回転が3ヶ所の活性部位におけるATP分解反応とどのように共役するかが分かりつつある。②同モーターを磁気ピンセットで逆回転させることによりATPが合成されることを証明できた。すなわち、このモーターは可逆な化学ー力学エネルギー変換機械であり、逆行は中央のローターサブユニットの回転角というたった一つのパラメーターを操作するだけで実現できることが分かった。

B-1) 学術論文

K. KINOSITA, Jr., K. ADCHI and H. ITOH, “Rotation of F₁-ATPase: How an ATP-Driven Molecular Machine May Work,” *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **33**, 245–268 (2004).

H. ITOH, A. TAKAHASHI, K. ADCHI, H. NOJI, R. YASUDA, M. YOSHIDA and K. KINOSITA, Jr., “Mechanically Driven ATP Synthesis by F₁-ATPase,” *Nature* **427**, 465–468 (2004).

T. NISHIZAKA, K. OIWA, H. NOJI, S. KIMURA, E. MUNOYUKI, M. YOSHIDA and K. KINOSITA, Jr., “Chemomechanical Coupling in F₁-ATPase Revealed by Simultaneous Observation of Nucleotide Kinetics and Rotation,” *Nature Struct. Mol. Bio.* **11**, 142–148 (2004).

M. YUSUF ALI, K. HOMMA, A. HIKIKOSHI IWANE, K. ADCHI, H. ITOH, K. KINOSITA, Jr., T. YANAGIDA and M. IKEBE, “Unconstrained Steps of Myosin VI Appear Longest among Known Molecular Motors,” *Biophys. J.* **86**, 3804–3810 (2004).

B-4) 招待講演

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.

木下一彦, 「How two-foot molecular motors may walk」, Symposium on Mysteries about the Sliding Filament Mechanism in Muscle Contraction: Fifty Years after its Proposal, 東京, 2004年3月.

木下一彦,「歩くモーター、回るモーター:揺らぎと化学反応、どちらが因でどちら」,JST・平成16年度「ソフトナノマシン」領域会議,名古屋,2004年10月.

木下一彦,「たんぱく質分子機械の仕掛けを光学顕微鏡で覗く」,第43回玉城嘉十郎教授記念公開学術講演会,京都,2004年10月.

木下一彦,「一分子生理学で化学ー力学エネルギー変換の仕組みを探る」,日本顕微鏡学会第49回シンポジウム,名古屋,2004年11月.

木下一彦,「10年後の一分子生理学」,第42回日本生物部物理学会年会,京都,2004年12月.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Physiology of Protein Machines,” Nano-science and technology: Frontiers and opportunities, Taichung (Taiwan), December 2003.

K. KINOSITA, Jr., “Mechano-chemical coupling in F_1 -ATPase,” NCBS Symposium on “Molecules, Machines and Networks,” Bangalore (India), January 2004.

K. KINOSITA, Jr., “How an ATPase driven molecular machine works,” 39th Winter Seminar Biophysical Chemistry, Molecular Biology and Cybernetics of Cell Functions, Klosters (Switzerland), January 2004.

K. KINOSITA, Jr., “Mechano-Chemical Coupling in F_1 -ATPase,” Symposium “Life Sciences on the Nanometer Scale-Physics Meets Biology,” Regensburg (Germany), March 2004.

K. KINOSITA, Jr., “Single-Molecule Physiology on Linear and Rotary Motors,” Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung 322. WE-Heraeus-Seminar, Physikzentrum Bad Honnef (Germany), April 2004.

K. KINOSITA, Jr., “ F_1 -ATPase: a rotary motor-generator,” ELSO 2004 Meeting, Nice (France), September 2004.

K. KINOSITA, Jr., “Single-molecule Experiments on the Rotary Motor F_1 -ATPase,” The annual ALW/FOM/VvBF&BT meeting, Werelt (The Netherlands), September 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

日本細胞生物学会評議委員 (1999-).

AAAS (American Association for the Advancement of Science) Fellow (2001-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術会議生物物理学研連委員.

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「生物分子モーターの1分子計測と1分子操作」 研究代表者 (1997-2000).

特別推進研究「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」 研究代表者 (2000-2004).

特別推進研究「一分子生理学による生体分子機械の動作機構の解明」 研究代表者 (2004-).

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- .

B-10)外部獲得資金

特定領域研究,「生物分子モーターの1分子計測と1分子操作」, 木下一彦 (1997年-2000年).

戦略的基礎研究(CREST),「一方向性反応のプログラミング基盤」, 木下一彦 (1996年-2001年).

特別推進研究,「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」, 木下一彦 (2000年-2004年).

特別推進研究,「一分子生理学による生体分子機械の動作機構の解明」, 木下一彦 (2004年-).

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) 一酸化炭素を生理的なエフェクターとする転写調節因子 CooA は、これまで、紅色非硫黄光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* 由来のもの (Rr-CooA) しか報告されていなかった。我々は、好熱性一酸化炭素酸化細菌 *Carboxydotherrmus hydrogenoformans* 中に、Rr-CooA のホモログタンパク質 (Ch-CooA) が存在していることを明らかにし、Ch-CooA の構造と機能の解明を行った。Ch-CooA の活性中心の構造、反応機構を遺伝子工学的手法および物理化学的手法を用いて検討した結果、Ch-CooA 中に含まれるヘムは Rr-CooA の場合とは異なった配位構造を有していること、Ch-CooA の酸化還元電位は Rr-CooA に比べ 500 mV 以上も正にシフトしていることが明かとなった。現在は、これら性質の違いがどのような生理的意義を有しているかについて検討を行っている。
- 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、共鳴ラマンスペクトル法を用い、HemAT による酸素センシング機構の解明を行った。その結果、HemAT 中のヘムに酸素分子が結合した酸素化型 HemAT では、ヘムポケットに存在する 70 番目のチロシン、ならびに 95 番目のトレオニンと酸素分子との間で異なった相互作用を示す 3 種のコンフォーマーが存在することが明かとなった。また、95 番目のトレオニンは酸素分子の選択的センシングに、70 番目のチロシンは酸素分子をセンシングした後のシグナル伝達に関与していると考えられる。さらに、HemAT が関与するシグナル伝達機構の解明を目的として、HemAT、ならびに HemAT からシグナルを受容するシグナル伝達タンパク質である CheA および CheW タンパク質から構成される *in vitro* 活性測定系の構築も試みている。
- c) 新規なセンサータンパク質として、硫酸還元菌 *Desulfovibrio vulgaris* 中に含まれる DcrA タンパク質を対象とした研究を行っている。DcrA は、HemAT と同様、走化性制御系におけるシグナルトランスデューサータンパク質であるが、現在のところ、どのような外部シグナルをセンシングしているかは不明である。本年度は、膜タンパク質である DcrA のペリプラズムドメイン (DcrA-N) のみを発現させ、得られた DcrA-N の諸性質の解明を行った。その結果、DcrA-N はタンパク質部分と共有結合した c 型ヘムを含む、新規なヘムタンパク質であることが分かった。これまでに報告されているヘム含有型センサータンパク質はすべて、b 型ヘムをセンサーの活性中心として有しており、c 型ヘムを活性中心とするセンサータンパク質は DcrA が初めての例である。DcrA-N 中に含まれるヘムは、酸化型では第 6 配位子として水分子が配位した 6 配位高スピン構造をとる。ところがヘム鉄が還元された還元型 DcrA-N では、2 つのアミノ酸残基が配位した 6 配位低スピン型となる。また、還元型 DcrA-N は配位飽和な状態にあるにも関わらず、CO と容易に反応し、CO 結合型を生成することが分かった。

B-1) 学術論文

S. AKIYAMA, T. FUJISAWA, K. ISHIMORI, I. MORISHIMA and S. AONO, “Activation Mechanisms of Transcriptinal Regulator CooA Revealed by Small-Angle X-Ray Scattering,” *J. Mol. Biol.* **42**, 5133–5142 (2004).

T. OHTA, H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, S. AONO and T. KITAGAWA, “Oxygen Sensing Mechanism of HemAT from *B. subtilis*: A Resonance Raman Spectroscopic Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15000–15001 (2004).

B-3) 総説、著書

S. AONO, H. NAKAJIMA, T. OHTA and T. KITAGAWA, “Resonance Raman and ligand binding analysis of the oxygen-sensing signal transducer protein HemAT from *Bacillus subtilis*,” *Methods in Enzymology*, **381**, 618–628 (2003).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Biochemical and biophysical properties of the CO-sensor protein CooA,” The 1st Pacific-Rim International Conference on Protein Science, Yokohama, April 2004.

S. AONO, “Structure and function relationships of the heme-based sensor proteins,” 2nd Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-II), Goa (India), December 2004.

青野重利, 「気体分子センサーとして機能するヘムタンパク質の構造と機能」, 日本生物物理学会第42回年会, 京都, 2004年12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-).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「アンモニア酸化反応に関与する新規な金属酵素中の活性点構造とその性質に関する研究」, 青野重利 (1995年).

重点領域研究(A), 「特殊反応場触媒」, 「金属蛋白質中に含まれる遷移金属クラスターの生体特殊反応場による機能制御」, 青野重利 (1995年-1996年).

重点領域研究(A), 「天然超分子」, 「DNA認識能を有する蛋白質超分子機能の金属イオンによる制御機構に関する研究」, 青野重利 (1995年-1996年).

チバ・ガイギー科学振興財団 研究奨励金, 「一酸化炭素による遺伝子発現の制御: COセンサーとして機能するヘムを含む新規なDNA結合転写調節蛋白質の構造と機能に関する研究」, 青野重利 (1996年).

特定領域研究(A), 「生体金属分子科学」, 「遷移金属含有型転写調節因子による遺伝子発現調節機構に関する研究」, 青野重利 (1996年-1999年).

住友財団 基礎科学研究助成, 「一酸化炭素をエフェクターとする新規な転写調節因子の生物無機化学的研究」, 青野重利 (1997年).

旭硝子財団 奨励研究助成, 「一酸化炭素による遺伝子発現の調節に関与する新規な転写調節因子CooAに関する研究」, 青野重利 (1998年).

特定領域研究(A),「標的分子デザイン」,「一酸化炭素をエフェクターとする転写調節因子の一酸化炭素応答およびDNA認識機構」, 青野重利 (1998年-2000年).

基盤研究(C),「シグナルセンサーとしてのヘムを有する転写調節因子の構造と機能に関する研究」, 青野重利 (2000年-2001年).

特定領域研究,「生体金属センサー」,「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」, 青野重利 (2000年-2004年).

基盤研究(B),「ヘムを活性中心とする気体分子センサータンパク質の構造と機能」, 青野重利 (2002年-2003年).

萌芽研究,「気体分子センサータンパク質の構造機能解析とそのバイオ素子への応用」, 青野重利 (2002年-2003年).

東レ科学研究助成金,「気体分子による生体機能制御のケミカルバイオロジー」, 青野重利 (2003年).

基盤研究(B),「生体機能制御に関与する気体分子センサータンパク質の構造と機能」, 青野重利 (2004年-2006年).

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非ヘム金属酵素反応中間体モデルの合成
- b) シアンイオンをプローブとした金属酵素の活性中心の構造と機能の相関
- c) 亜硝酸還元酵素の反応機構の研究
- d) 位置特異的ミューテーションを用いた基質配向制御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。これまでの研究により、緑色の鉄3価フェノキシラジカル錯体、青色の鉄3価ジフェノキシラジカル錯体の合成、同定に成功した。これらの錯体の反応性を研究した結果、スルフィド、アルコールを2電子酸化することが明らかになった。一方、これらの錯体ではオレフィンを酸化することができなかった。
- 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。シアンイオンをプローブとしてヘムタンパク質（ペルオキシダーゼやFixL）の活性中心の特性と機能との関わりを研究した。活性中心の近位側、遠位側での水素結合ネットワークと機能との相関が観測され、本手法が機能検索プローブとして有用であることを示すことができた。
- c) 地中のバクテリアの中には、嫌気条件で硝酸イオンを窒素に還元する一連の酵素が存在する。これらの過程で、亜硝酸イオンを一酸化窒素に還元する過程を担う酵素が亜硝酸還元酵素である。銅イオンを活性中心にもつ本酵素の反応機構をモデル錯体から研究した。種々の三脚型配位子を用いて、銅1価亜硝酸(NO_2)錯体の合成を行った。これらの錯体の反応性および構造決定に成功した。さらにこれらの中間体から一酸化窒素生成過程を低温ストップフローにより追跡したところ、5 msの寿命の反応中間体を同定することができた。
- 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。その結果、活性を維持したまま酵素の反応選択性を100%変換することに成功した。これまでの研究でも同様な試みが行われているが、選択性が悪かったり、活性が低く問題を残していた。我々の手法では、活性を保持したままの選択性の制御が可能になった。基質の配向が設計どおりになっているかを、基質複合体酵素の立体構造解析を行った。その結果、基質は本来の配向から90度回転した配向で酵素と結合しており、設計どおりであることが確かめられた。

B-1) 学術論文

H. FUJII, X. ZHANG and T. YOSHIDA, “Essential Amino Acid Residues Controlling the Unique Regioselectivity of Heme Oxygenase in *Pseudomonas aeruginosa*,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4466–4467 (2004).

B-4) 招待講演

H. FUJII, “¹³C-NMR Signals of Iron Bound Cyanide Ions in Ferric Heme Proteins: A Sensitive Probe to Study an Active Site Environment of Heme Protein,” Third International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, New Orleans (U. S. A.), July 2004.

藤井 浩, 「生命をささえる分子の世界 金属酵素のしくみを探る」, 第81回国研セミナー, 岡崎, 2004年6月.

藤井 浩, 「生体内の酵素がもつナノ反応場の機能制御機構の解明と新規反応場の分子設計」, 第24回表面科学講演大会, 東京, 2004年11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。また, これらの研究を通して得られた知見を発展させ, 酵素機能変換法の新概念を確立できるよう研究を進めたいと考える。

北 川 禎 三（教授）（分子動力学研究部門兼務）

A-1) 専門領域：振動分光学、生物物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 蛋白質の超高速ダイナミクス
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光
- c) 生体系における酸素活性化機構
- d) 金属ポルフィリン励起状態の振動緩和及び構造緩和
- e) 振動分光学の新テクニックの開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動／プロトン輸送のカップリング機構
- g) NO レセプター蛋白の構造と機能
- h) タンパク質のフォルディング／アンフォルディングの初期過程
- i) センサーヘム蛋白質のセンシング及び情報伝達機構
- j) DNA フォトリアーゼのDNA 修復機構の解明
- k) β_2 ミクログロブリンのアミロイド形成機構の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

時間分解共鳴ラマン分光法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成果が雑誌*Science*に掲載された。水谷博士はその一連の研究が評価されて森野研究奨励賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。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にもこの方法を用いている。
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光。ヘモグロビンの4次構造を反映するラマン線を見つけ帰属した。また200 nm付近のレーザー光でラマン散乱を測定できる実験系を製作し、タンパク質高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功し、それが4次構造変化の際にどのように変化しているかを明らかにした。
- c) 生体系における酸素活性化機構。 $O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するチトクロム酸化酵素、 $O_2 \rightarrow H_2O + SO$ を触媒するチトクロムP-450、 $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $Fe^{IV}=O$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手（現兵庫県立大教授）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荣誉に輝いた。その研究成果が「分子細胞生物学」第4版（H. Lodishら著、野田春彦ら訳、東京化学同人）のような教科書に掲載されるにいたっている。また総研大生

でこの仕事をしていた廣田君(現京葉大助教授)はその学位論文に対し井上賞を受賞した。現在は、バクテリアのシトクロム酸化酵素数種について、外国と共同研究を進めている。

- 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等。
- 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が残っている。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 b_0 についても2004年に研究報告を *J. Biol. Chem.* に出した。
- 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(現米国NIH博士研究員)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。COとYC-1の協同効果がある。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。YC-1の結合モードについて詳しい解析をした。昆虫細胞を用いて本酵素を大量発現させ、その共鳴ラマンスペクトルを調べる方向に研究を展開中。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボヌクレアーゼAの熱アンフォルディングのナノ秒時間分解ラマンの測定に成功。タンパク質のナノ秒温度ジャンプでは世界で初めてのデータである。高速ミキシングセルを用い、アポミオグロビンのマイクロ秒域のフォルディング中間体を紫外共鳴ラマンで検出する事に初めて成功した。
- i) 環境因子としてCO, NO, O₂等の2原子分子を特異的に検出し、合目的の生理的応答をつくり出すセンサー蛋白質のうちでヘムをもつものに対象を絞り、各蛋白質が2原子分子を識別するメカニズム、検出後にそれを機能発生部位に伝達するメカニズムを時分割紫外共鳴ラマン分光法を用いて明らかにする。O₂センサーについては、大腸菌のDos, 細菌のHemATについて、COについては脳のNPAS2, 細菌のCooA等について現在集中的に研究を展開している。
- j) DNAの損傷を受けた部分を光の作用で修復する酵素を大腸菌でクローニングし、それを大量発現する。その蛋白に補酵素であるFADやMTHFを結合させた時の蛋白の構造変化を紫外共鳴ラマン法で検出すると共に、その蛋白が損傷を受けたDNAと相互作用する様子を調べる。更にそこへ青色光を照射してDNAが修復される途中の構造を検出して、そのメカニズムを明らかにしていく。
- k) 免疫蛋白の抗原結合部位に相当する β_2 ミクログロブリンは透析治療を長く続けた患者の血液中に集積され、突然アミロイド線維を形成する。そのアミロイド線維の顕微偏光赤外スペクトルを測定して、線維中の蛋白分子の構造を論じる。また、紫外共鳴ラマン分光法によりこの分子のモノマーとフィブリル状態の構造の違いを明らかにする。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は既に報告したが, #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る。特に, 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ためにシード効果を調べ, 分子間相互作用の実質を解明していく。

B-1) 学術論文

H. HIRAMATSU, Y. GOTO, H. NAIKI and T. KITAGAWA, “Core Structure of Amyloid Fibril Proposed from IR-Microscope Linear Dichroism,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3008–3009 (2004).

T. OHTA, H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, S. AONO and T. KITAGAWA, “Oxygen Sensing Mechanism of HemAT from *Bacillus subtilis*: A Resonance Raman Spectroscopic Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15000–15001 (2004).

T. EGAWA, N. SUZUKI, T. DOKOH, T. HIGUCHI, H. SHIMADA, T. KITAGAWA and Y. ISHIMURA, “Vibronic Coupling between Soret and Higher Energy Excited States in Iron(II) Porphyrins: Raman Excitation Profiles of A_{2g} Modes in the Soret Region,” *J. Phys. Chem. A* **108**, 568–577 (2004).

T. OHTA, E. PINAKOULAKI, T. SOULMANE, T. KITAGAWA and C. VAROTSIS, “Detection of a Photosatable Five-Coordinate Heme a_3 -Fe-CO Species and Functional Implications of His384/ $\alpha 10$ in CO-Bound ba_3 -Cytochrome *c* Oxidase from *Thermus Thermophilus*,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 5389–491 (2004).

Y. JIN, M. NAGAI, Y. NAGAI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA, “Heme Structures of Five Variants of Hemoglobin M Probed by Resonance Raman Spectroscopy,” *Biochemistry* **43**, 8517–8527 (2004).

E. SATO, I. SAGAMI, T. UCHIDA, A. SATO, T. KITAGAWA, J. IGARASHI, J. S. OLSON and T. SHIMIZU, “Soul in Mouse Eyes Is a Novel Hexameric Heme-Binding Protein with Characteristic Optical Absorption, Resonance Raman Spectral and Heme Binding Properties,” *Biochemistry* **43**, 14189–14198 (2004).

K. KOMIYAMA, H. FURUTACHI, S. NAGATOMO, A. HASHIMOTO, H. HAYASHI, S. FUJINAMI, M. SUZUKI and T. KITAGAWA, “Dioxygen Reactivity of Copper(I) Complexes with Tetradentate Tripodal Ligands Having Aplyphatic Nitrogen Donors: Synthesis, Structures, and Properties of Peroxo and Superoxo Complexes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 59–72 (2004).

Y. MATSUDA, T. UCHIDA, H. HORI, T. KITAGAWA and H. ARATA, “Structural Characterization of a Binuclear Center of a Cu-Containing NO Reductase Homologue from *Roseobacter Denitrificans*: EPR and Resonance Raman Studies,” *Biochim. Biophys. Acta* **1656**, 37–45 (2004).

K. OINUMA, T. OHTA, K. KONISHI, Y. HASHIMOTO, H. HIGASHIBATA, T. KITAGAWA and M. KOBAYASHI, “Heme Environment in Aldoxime Dehydratase Involved in Carbon-Nitrogen Triple Bond Synthesis,” *FEBS Lett.* **568**, 44–48 (2004).

B. PAL, Z. LI, T. OHTA, S. TAKENAKA, S. TSUYAMA and T. KITAGAWA, “Resonance Raman Study on Synergistic Activation of Soluble Guanylate Cyclase by Imidazole, YC-1 and GTP,” *J. Inorg. Biochem.* **98**, 824–832 (2004).

T. OGURA and T. KITAGAWA, “Resonance Raman Characterization of the P Intermediate in the Reaction of Bovine Cytochrome *c* Oxidase,” *Biochim. Biophys. Acta* **1655**, 290–297 (2004).

J. IGARASHI, A. SATO, T. KITAGAWA, T. YOSHIMURA, S. YAMAUCHI, I. SAGAMI and T. SHIMIZU, “Activation of Heme-Regulated Eukaryotic Initiation Factor 2 α Kinase (HRI) Activation by Nitric Oxide Is Induced by the Formation of a Five-Coordinate NO-Heme Complex: Optical Absorption, Electron Spin Resonance and Resonance Raman Spectral Studies,” *J. Biol. Chem.* **279**, 15752–15762 (2004).

- E. PINAKOULAKI, T. OHTA, T. SOULIMANE, T. KITAGAWA and C. VAROTSIS**, “Simultaneous Resonance Raman Detection of the Heme a_3 -Fe-CO and Cu_B -CO Species in CO-Bound ba_3 -Cytochrome *c* Oxidase from *Thermus Thermophilus*,” *J. Biol. Chem.* **279**, 22791–22794 (2004).
- T. EGAWA, T. HISHIKI, Y. ICHIKAWA, Y. KANAMORI, H. SHIMADA, S. TAKAHASHI, T. KITAGAWA and Y. ISHIMURA**, “Refolding Processes of Cytochrome P450_{cam} from Ferric and Ferrous Acid Forms to the Native Conformation,” *J. Biol. Chem.* **279**, 32008–32017 (2004).
- K. KONISHI, K. ISHIDA, K. OINUMA, T. OHTA, Y. HASHIMOTO, H. HIGASHIBATA, T. KITAGAWA and M. KOBAYASHI**, “Identification of Crucial Histidines Involved in Carbon-Nitrogen Triple Bond Synthesis by Aldoxime Dehydratase,” *J. Biol. Chem.* **279**, 47619–47625 (2004).
- T. UCHIDA, J. M. STEVENS, O. DALTRUP, E. M. HARVAT, L. HONG, S. J. FERGUSON and T. KITAGAWA**, “The Interaction of Covalently Bound Heme with the Cytochrome *c* Maturation Protein Ccme,” *J. Biol. Chem.* **279**, 51981–51988 (2004).
- T. UCHIDA, T. MOGI, H. NAKAMURA and T. KITAGAWA**, “Role of Tyr288 at the Dioxygen Reduction Site of Cytochrome *bo* Studied by Stable Isotope Labeling and Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Biol. Chem.* **279**, 53613–53620 (2004).
- S. TERAMAE, T. OSAKO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. FUKUZUMI and S. ITOH**, “Dinuclear Copper-Dioxygen Intermediates Supported by Polyamine Ligands,” *J. Inorg. Biochem.* **98**, 746–757 (2004).
- A. WADA, Y. HONDA, S. YAMAGUCHI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA and H. MASUDA**, “Steric and Hydrogen-Bonding Effects on the Stability of Copper Complexes with Small Molecules,” *Inorg. Chem.* **43**, 5725–5735 (2004).
- M. TAKI, H. HATTORI, T. OSAKO, S. NAGATOMO, M. SHIRO, T. KITAGAWA and S. ITOH**, “Model Complexes of the Active Site of Galactose Oxidase. Effects of the Metal Ion Binding Sites,” *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3369–81 (2004).
- S. YAMAGUCHI, A. WADA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA and H. MASUDA**, “Thermal Stability of Mononuclear Hydroperoxocopper(II) Species. Effects of Hydrogen Bonding and Hydrophobic Field,” *Chem. Lett.* **33**, 1556–1557 (2004).

B-4) 招待講演

- 北川禎三**, 「共鳴ラマン分光法によるセンサー蛋白質の機能発現機構の解明:ミニシンポジウム『生物に学ぶ化学』」, 九大先導物質化学研究所, 2004年3月.
- 北川禎三**, 「共鳴ラマン分光法によるセンサー蛋白質の構造化学的研究」, 第84化学会年会依頼講演「生体分子光科学の新展開」, 関学大, 2004年3月.
- 北川禎三**, 「共鳴ラマン分光法によるガスセンサーヘム蛋白質の構造化学的研究」, 森島 績教授退官記念講演会, ウェスチングミヤコホテル, 2004年6月.
- 北川禎三**, 「ヘム蛋白質の構造と機能」, 岡崎高校文化祭(スーパーサイエンススクール事業)講演会, 岡崎高校, 2004年9月.
- 北川禎三**, 「生物と重金属イオン」, 城西大学理学部化学科セミナー, 2004年10月.
- 北川禎三**, 「共鳴ラマン分光法によるセンサーヘム蛋白質の構造化学:可溶性グアニレートシクラーゼの最近の関心事」, 分子研究会「物理化学から生命科学を展望する～分子組織体から細胞へ～」, 岡崎コンファレンスセンター, 2004年12月.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman Investigation on Structural Mechanism of Sensing and Transduction of Information in Gas Sensory Proteins,” Plenary Lecture in the 2nd Asian Conference of Biological Inorganic Chemistry, Hotel Cidade de Goa, Goa, December 2004.

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).

日本化学会副会長 (2003-2004).

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994).

International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).

11th International Conferens on Photobiology, Symposium organizer (1992).

Vth Intr1. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy(Tokyo), Loca1 Organizing Committee (1991).

Symposium on Recent Developments in Vibrational Spectroscopy, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (one of organizers).

Co-organization: US-Japan Symposium on “Ligand Binding to Myoglobin and Hemoglobin” Rice University, Houston, March, 1-5 (1997).

Co-organization: US-Japan Symposium on “Proton Coupled Electron Transfer” Kona, Hawaii, Nov. 11-15 (1998).

Co-organization: Symposium in International Chemical Congress of Pacific Basin Societies “Raman Spectroscopy: Coming Age in the New Millennium” Hawaii, Dec 14-18 (2000).

Co-organization: 10th International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki, May 21-25 (2001).

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

Organizer: AsBIC-1 “The First Asian Meeting of Bioinorganic Chemistry,” Okazaki, March 7-10 (2003).

Chairman of International Steering Committee of “Asian Conference on Biological Inorganic Chemistry.”

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) (2002-2004).

井上科学技術振興財団選考委員 (2004-).

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 (2001-2004).

Chemistry Letters, 編集委員 (2003-).

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-10)外部獲得資金

特定領域研究(A),「生物無機科学における構造と特異機能の研究」, 北川禎三 (1991年-1993年).
基盤研究(B),「振動分光学による生体NO作用機能の解明」, 北川禎三 (1995年-1996年).
基盤研究(B),「ナノ秒ジャンプ法を用いた蛋白質高次構造変化の時間振動分光学的研究」, 北川禎三 (1997年-1999年).
特定領域研究(A),「生体機能における金属イオンの特異的作用の分子科学」, 北川禎三 (1996年-1999年).
研究成果公開促進費 第15回大学と科学シンポジウム,「生物と金属」, 北川禎三 (2000年).
特定領域研究(A),「未解明生物現象を司る鍵化学物質」, 北川禎三 (2000年-2002年).
基盤研究(A),「時間分解振動分光法による蛋白質高次構造変化の機能に果す役割」, 北川禎三 (2001年).
基盤研究(S),「時間分解紫外共鳴ラマン法によるセンサー蛋白質の環境感知, 情報伝達及び機能発現機能の解明」, 北川禎三 (2002年).
特別推進研究,「蛋白質動的高次構造検出法の開発及びそれを用いた蛋白質構造・機能相関の解明」, 北川禎三 (2002年-2006年).

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

以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めて行きたい。