

# 研究系

## 理論研究系

分子科学は、量子力学・統計力学を中心とする理論の進歩に基づいて発展した。本研究系では、分子科学の基礎としての理論研究を遂行するとともに、所内外の実験研究者と密接に連携して、実験結果の解釈、新しい指針の提供をも行っている。理論計算には計算科学研究センターの大型計算機を使用し、同センターとはプログラム開発や数値計算に関して密接に協力しあっている。

### 分子基礎理論第一研究部門

#### 1. 分子の設計と反応の理論と計算

分子科学の限りない夢は、分子を電子レベルで統一的に理解し、「望む構造、物性、機能を自由にデザインして組み立てて思うがままに反応させる」ことである。この実現のための理論と計算およびコンピューターシミュレーションを行っている。組み立てた分子を現実化するには、前駆体や置換基の適切で厳密な選択ばかりでなく、反応経路と反応条件の微妙な設定も要求される。したがって、分子構築から合成実現までを目的としている。このために、内外の実験グループと密に連携し実際の合成の可能性と予測した特性の実証を行っている。また、分子単独の設計ばかりでなく、幾つかの分子ユニットが自己集合的に組織化するナノ分子系も自由に理論予測できることを目指している。



(左から) LU, Jing、小林 郁、高木 望、永瀬 茂、石村和也、崔 隆基、李 秀栄

#### 2. 生体分子の計算機シミュレーション

分子シミュレーションの手法により、蛋白質の折り畳み問題に取り組んでいる。特に、拡張アンサンブルに基づくモンテカルロ法や分子動力学法（例えば、マルチカノニカル法やレプリカ交換法）を使って、スーパーコンピュータ上のシミュレーションを行っている。これによって、シミュレーションがエネルギー極小状態に留まってしまうという、従来の方法の困難を回避している。計算手法の改良・開発とともに、エネルギー関数（特に、溶媒の寄与）の精度



(後列左から) 条 美和子、榮 慶丈、伊藤 暁、野口博司、村田克美、小久保裕功

(前列左から) BERG, Bernd A.、岡本祐幸、依田隆夫

を上げる努力もしている。ランダムコイル状態の初期構造から特異的立体構造への蛋白質の折り畳みを計算機上で再現するとともに、その熱力学的原理を解明することを目指している。

### 分子基礎理論第二研究部門

#### 1. 化学反応動力学と原子分子衝突過程に代表される分子の動的諸過程の理論的研究

新しい分子を作り出す化学反応はこの世の有為転変の根源である。その動力学機構の究明と基礎理論の開発が我々の研究課題である。具体的には、以下のような課題に取り組んでいる：化学反応の起こりやすさを決めている因子の究明，多自由度系の動力学を扱う理論の開発，状態変化の基本メカニズムである非断熱遷移の理論の開発と応用，超励起分子の特異な性質と動力学の解明，多体系に現れる統計性と選択性の解明，及び分子過程の新しい制御方法の確立。



(後列左から) 神坂英幸、長屋州宣  
(前列左から) KONDORSKIY, Alexey、中村宏樹、藤崎弘士

最近の特筆すべき成果は Landau, Zener, Stueckelberg 以来初めて非断熱遷移理論を完成した事であり、現在理論の更なる展開と応用を進めている。

#### 2. 分子諸物性における量子効果とそれに及ぼす散逸の影響の研究

化学反応過程，非断熱的遷移過程における量子効果と散逸の研究，溶液中の分子の構造と運動が光学過程に及ぼす影響の研究，分子集合体における光物性，磁氣的性質，電子伝導などの研究，などを行っている。量子力学的 Fokker-Planck 方程式など非平衡統計力学などで用いられている手法や，経路積分法など場の量子論などで用いられている手法，量子化学計算など計算化学で用いられている手法などを用いる。



(左から) 加藤 毅、谷村吉隆、鈴木陽子

### 分子基礎理論第三研究部門 ( 客員研究部門 )

#### 1. 分子系のシミュレーションとダイナミクス

「次世代分子理論」を開発するとともに、わが国で初めての本格的な分子理論計算のプログラム・パッケージ「UTChem」を開発し、分子系のシミュレーションとダイナミクスに応用する。新しい分子理論の開発やアルゴリズム，ソフトウェアの開発をもとに、モデル系ではなくリアル系を対象とした数百から千原子系を扱える分子理論の構築とその実用化をめざしている。理論化学の対象を大幅に拡張し、分子レベルで発現する複雑性，機能発現，選択性の原理，概念を解き明

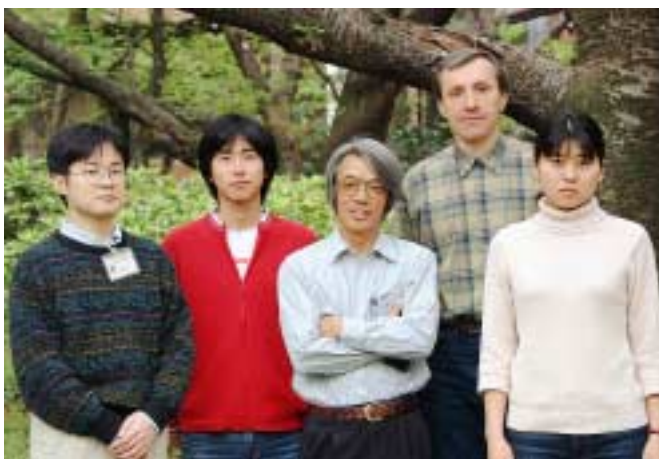
かし、それを制御する理論を構築したいと考えている。次の項目を重点的に研究したいと考えている。 数百原子系を定量的 (kcal/molの精度) に扱える新しいab initio分子理論の開発と応用。

千原子系を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発と応用。 重い元素を対象とするために相対論的分子理論の開発と応用。 ab initio電子状態理論を基にする動力学理論の開発と応用。 分子計算プログラム・パッケージ「UTChem」の開発。

2. 化学反応は多次元ポテンシャルエネルギー曲面上の原子核の運動に他ならないが、多くの化学反応では、スピン軌道相互作用などによって、単一のポテンシャルエネルギー曲面だけでなく、電子的非断熱遷移を起こして、いろいろな電子状態間を渡り歩く。こうした化学反応過程における非断熱遷移の役割を明らかにするため、簡単な反応系から複雑系までを対象として、理論的な立場から研究を展開する。特に他の量子効果 (共鳴, トンネル, 干渉) との関連についての理解を目指す。また、複雑な反応系にも適用可能な反応動力学シミュレーション法の開発も試みたい。

#### 分子基礎理論第四研究部門

1. 気相中では全く起きない反応が溶媒中では起きてしまう、あるいは、溶媒を変えると反応速度が大きく変化するという現象は実験化学者が日常的に経験していることである。生物体内の酵素の構造やそれによって触媒される化学反応も「水」という溶媒を抜きには考えられない。当グループでは溶液中の分子の電子状態、構造、反応性、反応速度などの化学的性質に溶媒がどのような影響を及ぼすかという問題を液体の統計力学に基礎を置く分子論の立場から解明しようとしている。イオンの周りの溶媒の揺らぎから蛋白質の立体構造まで広範な現象が研究対象となる。



(後列左から) 山崎 健、KOVALENKO, Andriy F.,  
(前列左から) 佐藤啓文、平田文男、渡辺あゆみ

2. 分子にはいろんな機能があるが、集まることによって初めて現われる性質があり、それらは制御できる。例えば、組成変化、加圧、光照射などで環境をわずかに変えると、結晶構造や色が変わったり、磁性をもったり、超伝導になったりすることがある。こうした変化に向かう局所的な“たね”が競合しながら成長・増殖して、もの全体の性質を変えてしまうこともある。微視的にみると集団としての電子の量子力学的な性質が変わっている。これらの物性の発現機構やダイナミクスを理論的に研究する。



(左から) 米満賢治、大塚雄一、宮下尚之、岸根順一郎



## 分子構造研究系

本研究系は構造から出発して分子のもつ諸性質を明らかにすることを目指している。単離状態の比較的簡単な分子から固体表面に吸着した分子や配向凝集系までを広く対象とし、空間分解能と時間分解能をもつ分光測定を進める。高励起状態や反応中間体など動的過程についても、構造論の立場から積極的にとりあげることにより、分子及び分子集合体のもつ様々な機能の解明に資する。

### 分子構造学第一研究部門

1. 時間的・空間的に高い分解能を持つ新たな測定法の開発と、それによる分子・分子集合体の動的挙動や機能の解明を目指した基礎的研究。最新のレーザー分光技術によって、ピコ秒・フェムト秒オーダーの時間分解能が実現できる。また最近では近接場光学の手法によって、光の回折限界（従来の光学顕微鏡での空間分解能）を超える、ナノメートルオーダーの空間分解能が実現可能である。これらの手法の融合によって、微小な領域における分子の動的挙動に迫る分子分光法の確立をめざし、超分子等の分子集合体や、液相中の分子ダイナミックスの挙動を調べる。



（左から） 岡本裕巳、磯貝美穂、井村考平、永原哲彦

2. 光による気体原子の並進運動の制御や新しい運動状態の実現を目標として、レーザーによって原子を mK 以下の極低温にまで冷却するレーザー冷却、及びレーザー光の中に原子を閉じ込めるレーザートラップの研究を行っている。



森田紀夫

### 分子構造学第二研究部門（客員研究部門）

1. シトクロム  $c_3$  における電子移動制御についてNMRを主要な手段として研究している。このタンパク質は4つのヘムを持ち、c型ヘムとしては異常に低い酸化還元電位を持つ。このタンパク質の酸化還元と構造変化の詳細を明らかにするために、 $^{15}\text{N}$  標識試料を用いて完全酸化型および完全還元型の構造決定を進めている。また、われわれは *Shewanella oneidensis* を宿主とするシトクロム  $c_3$  大量発現系を確立することに成功し、アミノ酸置換の研究も進めている。

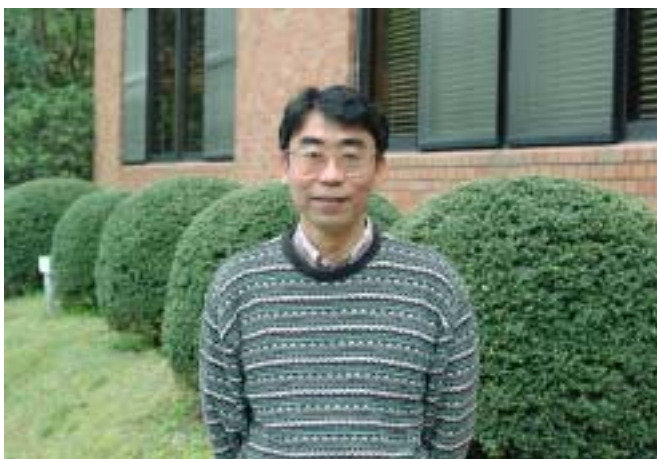
### 2. 物質の界面近傍のみを特異的にとらえることのできる分光法

（和周波発生法）を用いて、固体表面におけるピコ秒オーダーの動的挙動を研究する。特に、近赤外光パルス照射による基盤表面の急激な温度上昇で引き起こされる吸着分子の動的挙動や、可視・紫外域の光パルスにより励起された電子によって引き起こされる吸着分子の変化を観測し、電子・格子と吸着分子の相互作用について総合的な検討を行う。

### 分子動力学研究部門

#### 1. ナノスケール磁性薄膜の磁気特性とその分子科学的制御

ナノスケール磁性薄膜がしばしば示す、古典的には説明できない物性を研究する。特に、薄膜の磁気特性の表面修飾による変化を、分子の吸着などの表面分子科学的な観点から、超高真空中での磁性薄膜の磁気特性の制御を検討する。実験室での磁気光学 Kerr 効果測定に加えて、UVSOR からの軟X線を利用したX線吸収分光やX線磁気円二色性などの活用も計画中である。



横山利彦

#### 2. 凝集系の分子分光学研究

凝集系でしかできない分子分光学研究をめざしている。分子間相互作用や、分子内ポテンシャルに由来する動力学を電子スピン共鳴法や振動ラマン法で観測している。最近のターゲットは金属内包フラーレン並びにその複合体のスピン状態、液晶分子の相転移など。



（後列左から）大窪清吾、林直毅  
（前列左から）古川 貢、松岡秀人、加藤立久、外山南美樹

## 電子構造研究系

電子構造研究系では、分子および分子の集合体がそれらの電子構造の違いによって多様な固有の性質を発現することに注目し、化学反応、電子移動、エネルギー移動、情報伝達などの分子機構を電子構造の立場から明らかにし、物質・エネルギー変換の分子論的基礎を確立することを目指している。

### 基礎電子化学研究部門

#### 1. 新しい機能性金属・有機複合クラスターの研究：クラスター分子磁石の開発と構造，磁気物性

金属を含むクラスターは、反応触媒や磁氣的電氣的な素子への応用に通じる様々な機能を有している。金属原子を有機分子系で繋ぎ、金属原子間のスピン・スピン相互作用を制御することによって強磁性的な性格を持たせることが可能である。最近、コバルト・炭素複合クラスターがマトリックス中で磁石になることを見いだしたが、このような単分子磁石の磁氣的な性質の発現機構を調べながら、残留磁化や保持力が増大する系の構築を模索している。また、極低温STMによるクラスター分子の直接観測をスタートさせた。



(後列左から)小杉健太郎、白井千夏、日野和之  
(前列左から)鈴木優子、笈美知子、大下慶次郎、井口佳哉、中林孝和、西信之

#### 2. クラスターイオンにおける電荷共鳴・電荷移動・電荷ホッピング

分子がクラスターを形成するのは、水素結合のような静電力によるものの他に、電荷共鳴や電荷移動といった動的な共鳴がある。これらは、電子が分子間を移動し、分子間の軌道の大きな重なりを生むことによって大きな安定化エネルギーを得ている。一方、プロトンが結合に関与したクラスターでは、プロトンがどの分子サイトに着くかによってその構造が大きく変わることがある。このような電荷の動的な変化をもたらすクラスター構造のダイナミックな変化を、Z型あるいはL型トリプル四重極質量選別イオントラップレーザー共鳴分光法によって調べている。

#### 3. 溶液中のマイクロクラスター構造とその機能の研究

水やアルコールなどの水素結合性溶媒は、自己会合能力が高く、バラバラになって他の媒体にはいりこむには、大きなエネルギーを要する。水の中に見られる疎水性水和や疎水結合は水分子同士の会合特性がなせる技である。このような分子レベルでの溶媒や溶質の会合状況を、分子間振動スペクトル、X線回折、溶液の断熱膨張によって分離したクラスターの質量分析法などによって調べている。



### 電子状態動力学研究部門

#### 1. イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究

波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーにより選択的にイオン化して検出するイオン化検出赤外分光法により、孤立分子状態での高振動状態を観測する。さらに、高振動状態からの緩和過程（反応初期過程）や振動誘起反応の可能性を追求する。



(後列左から) 佐伯盛久、酒井 誠、石内俊一  
(中列左から) 渡邊武史  
(前列左から) 篠崎美名子、藤井正明、稲垣いつ子

#### 2. パルス電場イオン化(PFI Z E K E)光電子分光法による分子カチオンの振動分光

高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法（分解能 $\sim 10^{-4}$  eV）により、分子カチオンの振動回転構造を観測し、気相分子カチオンの分子構造と緩和過程を研究する。

#### 3. 赤外 - 紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動

凝縮相の一部である、気相分子クラスターに赤外 - 紫外二重共鳴分光法である IR-Dip 分光法を適用し、基底状態 ( $S_0$ )、電子励起状態 ( $S_1$ )、カチオン ( $D_0$ ) さらには、光反応生成物の赤外スペクトルを観測する。振動スペクトル解析および Ab initio MO 計算との比較から、分子・クラスターの構造と動的挙動の関係を研究する。

#### 4. 化学反応の可視化と制御

高分解能画像観測装置を組み込んだ交差分子線装置により、反応性散乱の微分散乱断面積を求め、量子化学計算で求められたポテンシャル曲面上での散乱計算と詳細に比較することにより、反応動力学を明らかにする。フェムト秒時間分解光電子画像観測法により、孤立多原子分子や分子小集団における超高速位相緩和を実時間追跡し、非断熱動力学を明らかにする。



(後列左から) 西澤 潔、松本剛昭、坪内雅明、高口博志  
(前列左から) 片柳英樹、鈴木俊法、西出龍弘

#### 電子構造研究部門（客員研究部門）

- 1．カーボンナノチューブの研究
- 2．レーザーによる化学反応の制御

カーボンナノチューブを用いた新物質の開拓、およびフェムト秒位相制御パルス光源を用いた光反応制御の研究を行っている。後者では、フェムト秒実時間振動分光装置により、ポテンシャル交差点を通過する分子核波束の運動を可視化する。さらに、波形・位相制御パルス光によって分子核波束の波形・位相を反応座標面上で自由に变化させ、収率の制御を試みる。

#### 分子エネルギー変換研究部門（外国人客員研究部門）

分子及び分子集合体の性質とその機能をエネルギー変換の観点から広く研究する。そのため新しい物性をもつ物質系を斬新な手法を用いて合成・構築するとともに、その分子機能（光起電力、光触媒効果、表面電子移動、選択的触媒反応）発現の分子過程を分光学的手法等により研究し、化学的エネルギー変換の新しい原理を確立する。



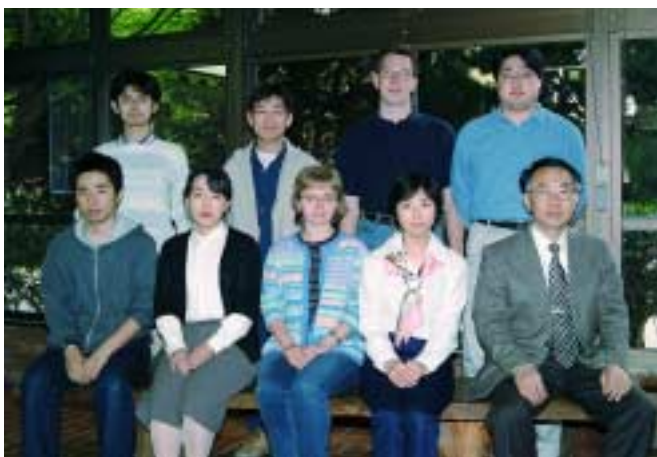
## 分子集団研究系

分子集団研究系では新しい電子機能を持つ分子物質を設計，開発すると共に，電氣的，磁氣的，光学的実験や極低温，超高压等の条件下での種々の実験を通し，それらの新規物性の由来を解明する。これ等の研究を通し，分子物質の新物性の開拓と電子物性の統一的な理解，分子素子への展開を目指している。

### 物性化学研究部門

#### 1. 分子性導体の物性研究

分子から分子へと移動する電子が分子性導体の様々な性質(物性)を担っている。分子性結晶では電子の遍歴性が弱いために，電子が一つの分子に閉じ込められた(局在)状態と隣の分子にまで広がった(非局在)状態の境界領域に位置する物質が多い。これらの物質の温度や圧力を変えると，濃淡のある電荷分布を持つ局在状態(電荷整列)と均一な電荷分布をもつ非局在状態(金属)との間を移り変わり(相転移)，それに伴って物性が大きく変化する。このような「電荷整列を伴う相転移」に興味をもって，一連の分子導体における温度・圧力依存性(相図)を主に反射分光法とラマン分光法を用いて研究している。



(後列左から)山本 貴、山本 薫、WOJCIECHOWSKI, Roman Piotr、  
賣市幹大  
(前列左から)鈴木研二、中野千賀子、DROZDOVA, Olga、  
南坊城春奈、薬師久彌

#### 2. 分子性導体の低温電子物性

分子性導体の示す特異な電子状態に関心を持ち，主に磁気共鳴(NMR，ESR)といった実験手法により研究を行っている。現在，以下のテーマが進行中である。

選択的同位体置換した試料によるNMR精密測定。金属-非金属転移における絶縁化機構・電荷局在状態の理解。ESRによる伝導電子の同定，金属-非金属転移や電荷局在・スピンドYNAMICKSの理解。

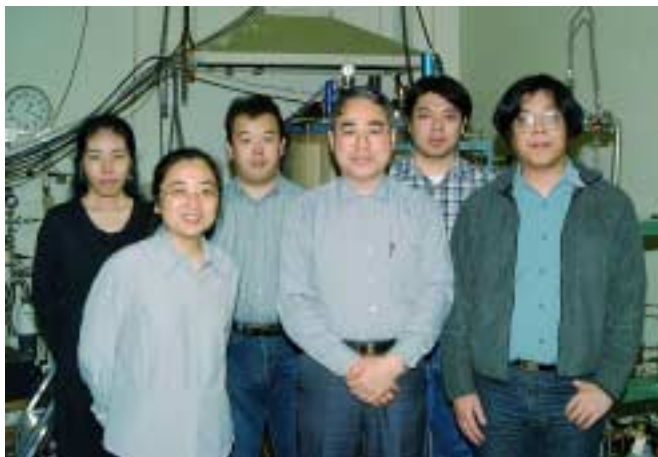


(左から) 藤山茂樹、中村敏和、南坊城春奈

### 分子集団動力学研究部門

#### 1. 分子物質の新たな電子機能の開発と物性研究

分子の電子機能の研究は未来の電子デバイスの開発の基礎となるものと期待されている。本研究室では新しい電子機能を持つ分子物質の設計・開発・物性研究を行っている。現在の具体的なテーマは伝導電子と局在磁気モメントが共存する磁性超伝導体のような複合機能分子物質の開発、および複合機能の協奏作用によるスイッチング現象の発現とその解明、従来の常識を破る種類の分子だけで出来た金属・超伝導体・強磁性金属の開発と新しい機能性の発現、有機安定ラジカルをスピント源とする新しい金属性磁石の設計・合成、などである。



(後列左から)佐藤春菜、藤原秀紀、大塚岳夫  
(前列左から)ZHANG, Bin、小林速男、岡野芳則

### 分子集団研究部門 (客員研究部門)

分子集団研究系と協力しながら、分子性金属・超伝導体、分子磁性体、有機磁性金属・超伝導体の開発、物性解明、分子スケールエレクトロニクス基礎、に関する研究を実施している。

## 相関領域研究系

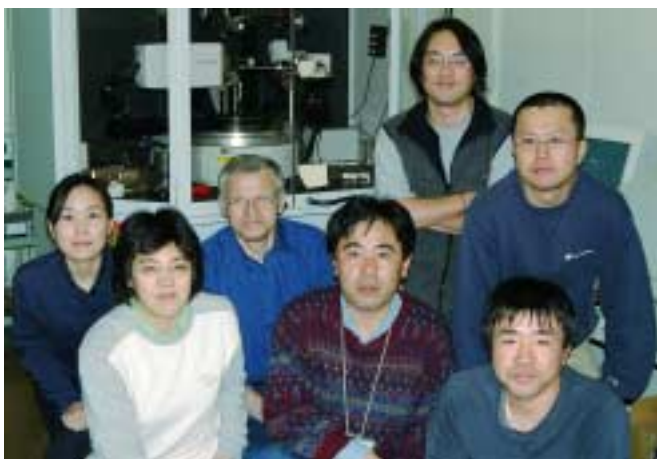
本研究系では、分子科学と関連諸分野とが相関する領域を研究対象としている。有機化学，無機・錯体化学，さらには生体関連化学を視野の中に入れて広範な研究対象に関し，分子レベルでの新たなアプローチを目指している。

### 相関分子科学第一研究部門

分子性磁性体の開発及び物性研究

有機ラジカルと遷移金属からなる無機 - 有機ハイブリッド系を用いた新しい分子性強磁性体の構築研究及び，有機ラジカルのスピン間相互作用の研究を行っている。では配位子として高スピンのポリニトロキシドラジカルを用い，遷移金属イオンを介して自己組織化するという新しい分子磁石の構築方法を用いて高温の転移温度を持つ分子磁石や，キラルな分子磁石の構築研究を進めている。

では新規安定ラジカル結晶の磁性を詳しく解析することにより分子間のスピン磁気モーメントの相互作用について研究を行っている。



(後列) 鈴木健太郎  
(中列左から)岡 芳美、BARANOV, Nikolai、加藤恵一  
(前列左から)細越裕子、井上克也、今井宏之

### 相関分子科学第二研究部門 (客員研究部門)

金属内包フラーレンの構造と物性の基礎的研究と，フラーレン類を用いた多機能複合物質の開発を行う。



## 極端紫外光科学研究系

本研究系は、極端紫外光実験施設（UVSOR）のシンクロトロン放射光やレーザーを用い、極端紫外光科学の新分野を発展させる中核としての役割を果たす。特に、光化学の基礎過程、反応動力学、ナノ物質創製と評価などの研究を新しい実験手法の開発とともに推進する。

### 基礎光化学研究部門

軟X線光物性・光化学：内殻励起のダイナミクス

軟X線と分子の相互作用の基礎過程を研究している。特に、UVSOR施設からの放射光軟X線を利用して、分子の内殻電子を励起・イオン化し、そのダイナミクスを調べている。内殻電子は原子に局在しており、同じ元素であっても化学結合の違いによってエネルギーレベルが異なる。そのため、分子内の個々の原子を選択的に励起・イオン化できる。このような特徴を生かして、価電子励起・イオン化では知られていないような新しい現象を探索し、また、その現象のメカニズムを解明している。さらに分子の物性評価に応用できる新しい内殻分光法も開拓している。



（左から） CARRAVETTA, Vincenzo、陰地 宏、初井宇記、小杉信博、永園 充、益田周防海、中根淳子

### 反応動力学研究部門

気相、固相及び表面における化学反応の動力学現象の解明を目的として、シンクロトロン放射光や紫外・可視レーザーを用いて以下の研究を行っている。

1. 放射光照射による半導体表面光化学反応の基礎課程および、放射光エッチングなどによる表面ナノ構造形成の研究を行う。また、このようにして形成した表面微細構造を利用した自己組織化反応により、半導体特にシリコン表面に生体物質を集積し生体機能の発現を目指す。当グループで開発した新しい赤外反射吸収分光法により集積構造を評価するとともにSTMやAFMにより構造や反応機構を原子・分子レベルで評価解析する。



（後列左から）王長順、王志宏、藤木 聡、滝沢守雄  
（中列左から）MORÉ, Sam Dylan、宇理須恆雄、清水厚子  
（前列左から）野々垣陽一、山村周作、RAHMAN, Mashiur

2. 光子エネルギーが10から200電子ボルトのシンクロトロン放射を用いて、分子やナノメタ-物質の超励起状態の検出とその自動イオン化および単分子的解離反応の機構を解明する。主な実験手法は2次元光電子分光、質量分析、蛍光分散分光およびレーザー誘起蛍光分光である。

3. パルスまたは連続発振レーザーとシンクロトロン放射を組み合わせたポンプ・プローブおよび2重共鳴分光実験システムを開発する。多電子励起状態や光学禁制状態を生成したり、特定の化学結合に局在した電子遷移を惹起することで、特異な光解離反応ルートの開拓を目指す。



(左から) 春山祐介、江潤卿、森崇徳、見附孝一郎

#### 極端紫外光研究部門 (外国人客員研究部門)

極端紫外光科学研究系及び他の研究系にまたがって分子・分子集合体の物性並びに反応に関する、幅広い分子科学的研究を行っている。