

理学研究科 化学専攻 梶本 興亜



梶本 興亜 (かじもと おきつぐ)

昭和 17 年生。昭和 40 年京都大学工学部合成化学科卒業、昭和 42 年同大学院合成化学専攻修士課程終了、昭和 47 年工学博士（大阪大学）。昭和 42 年大阪大学基礎工学部助手、昭和 56 年東京大学教養学部助教授を経て、平成 2 年京都大学大学院理学研究科教授、現在に至る。平成 2 年日本光化学協会・協会賞、平成 5 年日本化学会・学術賞受賞。平成 9-14 年、科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業（CREST）「超臨界流体溶媒を用いた反応の制御と新反応の開拓」研究代表者としてプロジェクトを遂行。化学反応速度に対する媒体の影響を解明する立場から、超音速ジェット中のクラスターの反応や、超臨界流体中の化学反応やエネルギー移動速度の密度依存性を研究している。

(1) 超臨界水反応用の流通型 NMR 装置による反応研究—ニトロエタンの分解反応

超臨界水反応のその場観察と反応速度の決定を目指して、超臨界水用流通型高温高压 NMR を開発した。NMR の超電導マグネット内で高温超臨界水と試料水溶液を混合して任意温度・密度の超臨界状態を瞬時に生成させ、下流で生成物の NMR を観測する。先回の異性化反応から進んで、今回は分解反応の速度とその生成物の時間変化を観測した。ニトロアルカンは爆薬であり、生理活性もあるので、その処理に超臨界水の利用が有望である。まず、バッチ反応の解析から、第 1 次生成物として、 CH_3CHO 、 CH_3CN 、 CH_3OH 、 CH_3COOH 、 CH_3CONH_2 などの生成を確認した。水を用いる流通法では、 CH_3CN 、 CH_3COOH 、 CH_3CONH_2 は観測できないが、図 2 に示すように $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ の減少と、 CH_3CHO 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 CH_4 生成の時間変化が観測できた。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ シグナルの減少は図 3 に示すように 1 次反応プロットにのり、その速度定数は、 0.105 s^{-1} と求められた。20 秒程度で終わる反応であるので、バッチ法ではその速度を決めることが難しく、流通型 NMR 法を用いることで初めて、超臨界水中の反応速度を求めることが可

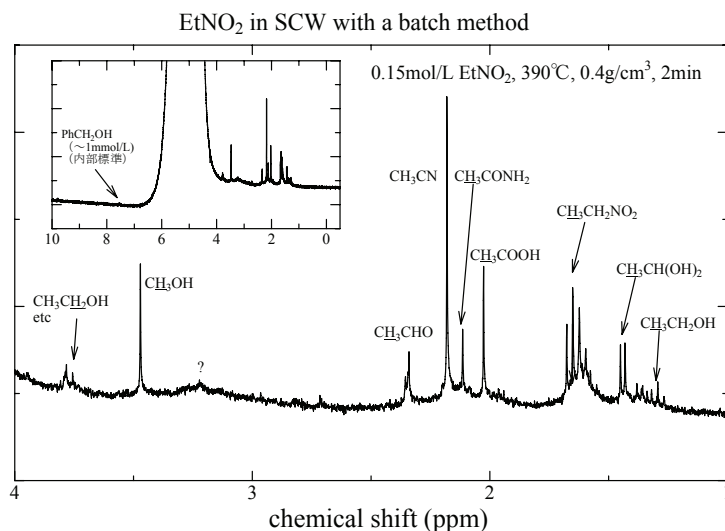


図 1 バッチ法生成物の NMR による同定

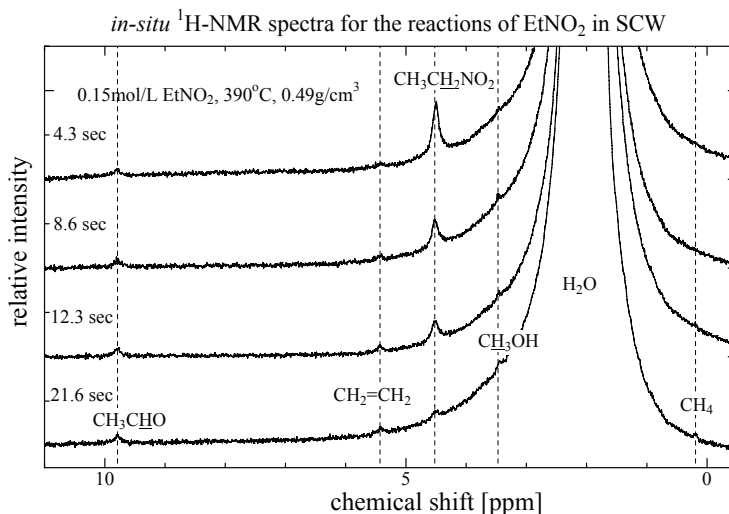


図 2 流通型 NMR による反応の追跡

能となった。生成物の生成速度も同様に求めることが出来、反応のメカニズムを決定するための情報を与えた。

(2) 水中での OH ラジカルの反応の観測

超臨界水中での OH を含むラジカル反応の解明を目指して、常温水中での OH ラジカルの分光学的追跡を行った。水中での OH ラジカルの吸収は 210-250nm にあり、OH ラジカルから水分子への電子移動遷移と考えられている。250nm におけるこの吸収を用いて OH 濃度の変化を追った。また、OH ラジカルの生成は 193nm における水の光吸収・解離反応を用いた。幾つかの実験では、 H_2O_2 を溶かして、これを光分解して OH ラジカルを生成させた（超臨界流体中では H_2O_2 は分解してしまう）。実験用の水は長時間 N_2 を通すことで、溶解している O_2 を除いてある。このとき反応は次のように進む。

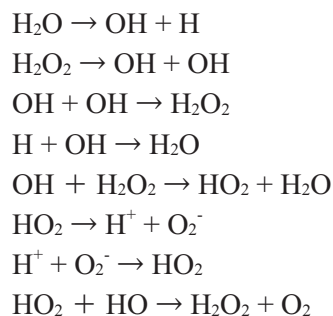


図 4 は 250nm における光吸収の経時変化を示している。短時間の鋭い立ち下がり、と、緩やかな減少とが見られる。250nm には OH の他、 HO_2 、 O_2^- の光吸収があり、初期の立ち下がりには OH の減少、続く変化は $[\text{HO}_2 + \text{O}_2^-]$ の減少を示す。この減少曲線のシミュレーションによる解析から幾つかの反応速度定数を評価し、この系にアルコールや炭化水素を添加して OH との反応速度を決定している。更に超臨界水へと温度・圧力を上げた実験を継続中である。

1st-order plot of EtNO_2 decomposition with SCW

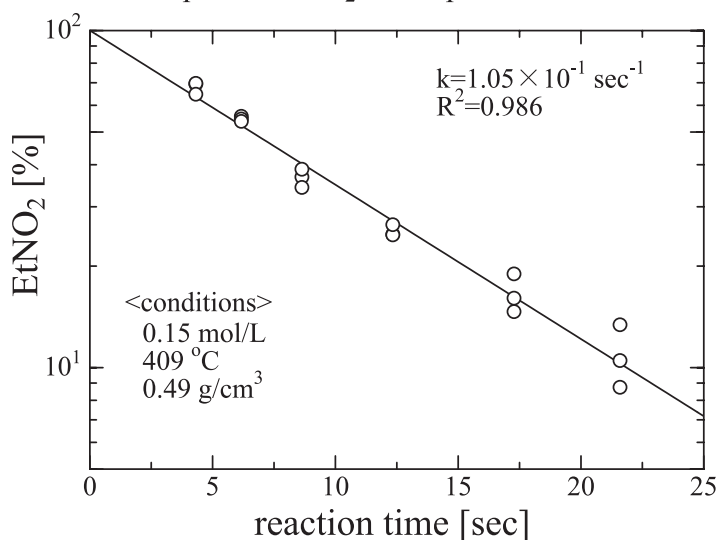


図 3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 減少の 1 次反応プロット

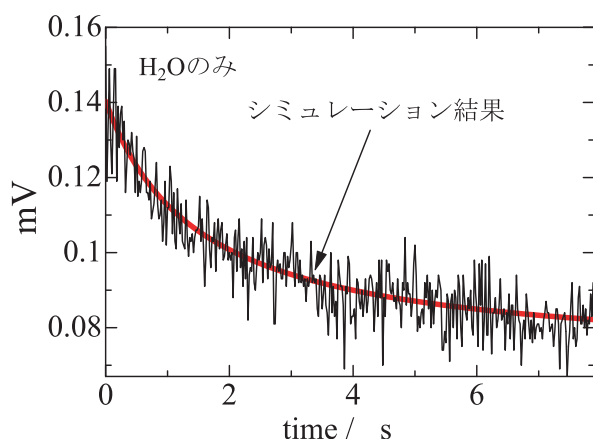


図 4 250nm における光吸収の経時変化

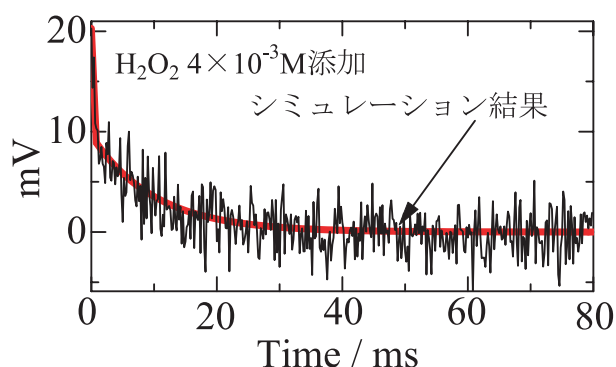


図 5 250nm における光吸収の経時変化
(反応初期)

Research of chemical reactions in supercritical fluids

Okitsugu Kajimoto

Okitsugu Kajimoto was born in 1942. He received his Bachelor of Science in 1965 and Master of Engineering in 1967 from Kyoto University and then completed his Ph.D. at Osaka University in 1972 while he was appointed as a research associate at School of Engineering Science, Osaka University (1967-1981). In 1981, he moved to the University of Tokyo as Associated Professor and started the study of intracuster reactions using supersonic jet technique. In 1991, he joined Graduate School of Science, Kyoto University as Professor of Chemistry. His current interests lie in the reactions and energy transfer in supercritical fluids. He was named the project head of 'Reactions in Supercritical Fluids' sponsored by Japan Science and Technology Corporation (1997-2002). He was awarded Japan Photochemical Society Prize in 1990 and Japan Chemical Society for Creative Work Prize in 1993.

(1) Decomposition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ in supercritical water detected with a flow NMR probe

We have developed a high-temperature and high-pressure flow NMR probe for in situ observation of reacting species and for the determination of rate constants of reactions in supercritical water (SCW). By mixing hot SCW with aqueous sample solution within the superconducting magnet, SCW of specific temperatures and densities can be produced instantaneously, which enables the determination of rate constants. In the previous report, we demonstrated the performance of this NMR probe by determining the rate constants of relatively quick reactions like Claisen rearrangement. Recently, we applied this experimental technique to elucidate the mechanism of the decomposition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ whose derivatives are highly explosive and have biological activity and hence efficient waste treatment using SCW is considered to be promising. Fig. 1 shows the NMR signal of the products in a batch experiment of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ decomposition in SCW. In addition to the major products (CH_3CHO and CH_3CN), the secondary or independent primary products (CH_3COOH , CH_3CONH_2 , CH_3OH) were detected. In the in-situ experiment, although large proton signal of water hid the CH_3CN peak, we additionally detected $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ and CH_4 as shown in Fig 2. Fig. 2 also represents the time dependence of the reactant/product concentration. The temporal decrease of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ concentration follows the 1st-order decay as presented in Fig 3. The evaluated rate constant at 409°C and 0.49 g/cm^3 water density was $1.05 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$. This rate constant means that the reaction almost completes within 20 s and ordinary batch methods cannot pursue the reaction.

(2) Observation of radical reactions in supercritical fluids

The role of radical reactions in SCW is not clear yet and still remains to be examined. As a basis for the detection of OH radicals in SCW, we studied the behavior of OH radicals in water of ambient temperature and pressure. OH radicals were generated by photolyzing water at 193 nm and the transient behavior of the radical was followed with the absorption at 250 nm. This absorption is assigned as the electron-transfer transition from OH to H_2O and extends from 200 to 270 nm. Other relevant radicals such as HO_2 and O_2^- also absorb light at 250 nm and therefore the analysis should take the absorption of these species into account. Therefore, we solved numerically the rate equations including these radicals and ions and simulated the temporal absorption curve using the extinction coefficients of these species at 250 nm. The major reactions controlling the system are:

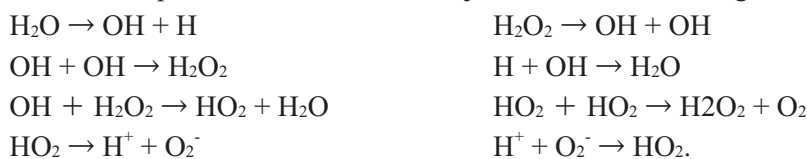


Figure 4 shows the time-dependent absorption at 250 nm observed for the photolysis of pure

H₂O. At least, two decays of different time interval are recognized. The short time decay within 10 μs is assigned to be the loss of OH radicals due to the recombination and the reaction with H₂O₂. The long-term decay is originated from the decay of the HO₂ radical equilibrated with H⁺ and O₂⁻. Figure 5 represents the short-time region of the temporal absorption which corresponds to the decay of OH radicals. From the observed decay curve and the simulation we determined the rate constant of OH recombination to be $3 \times 10^{10} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, which indicates that the reaction is completely diffusion controlled. We are planning to observe the same reaction with elevated temperatures and pressures.

(3) Solvent-assisted intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) in sc fluids

We have extended the femto second experiment of IVR in sc fluids in both experiment at elevated temperatures and also in theoretical analysis. We interpreted the increasing IVR rate within a hot CH₂I₂ molecule with increasing density of sc Xe as the result of enhanced small-fractional energy dissipation by the increasing collision with Xe molecules. Such minute energy dissipation helps the energy matching among the vibrational energy-level manifold of a CH₂I₂ molecule and facilitates the resonance energy transfer.

Selected Publications

• Presentation & Lectures

1. O. Kajimoto, "Reaction of O (¹D) atoms and intramolecular vibrational energy relaxation", 21st Symposium on chemical kinetics and dynamics, 2005.6.2, Osaka, Japan (Invited)
2. O. Kajimoto, "Elementary processes in supercritical fluids", Molecular Engineering Seminar, 2005.10.19, Kyoto, Japan (Invited)
3. O. Kajimoto*, M. Mukaide, F. Amita, M. Nishikawa, K. Takegoshi, "Determination of rate constants with a flow-type high-temperature and high-pressure NMR probe", 2005.12.16, Honolulu, United States (Invited)

• Articles

1. T. Arita and O. Kajimoto, "Effects of Local Density Enhancement of the Diffusion-Controlled Reactions in Supercritical Fluid: Comparison Between the Ionic and Radical Species", *J. Phys. Chem. A*, (in press).
2. N. Kometani, Y. Hoshihara, Y. Yonezawa, O. Kajimoto, K. Hara, N. Ito, "Rotational Dynamics of Coumarin 153 in Supercritical Fluoroform", *J. Phys. Chem. A*, **108** (44), 9479-9483(2004).
3. M. Mukaide, Y. Urasaki, M. Nishikawa, F. Amita, O. Kajimoto*, K. Takegoshi, T. Terao, "Rates of Claisen rearrangement determined with a flow-type high-temperature and high-pressure NMR probe", *Chem. Phys. Lett.*, (in press).

工学研究科 合成・生物化学専攻 中辻 博



中辻 博 (なかつじ ひろし)

昭和 18 年生まれ。昭和 41 年京都大学工学部合成化学科卒業。昭和 46 年京都大学工学博士。同助手(石油化学教室)、同助教授(分子工学専攻)を経て、平成 2 年同教授(合成化学教室)現在に至る(合成・生物化学教室)。平成 9 年基礎化学研究所理事、平成 14 年京都大学福井謙一記念研究センター副センター長、平成 16 年センター長。平成 4-5 年東京工業大学資源化学研究所客員教授、平成 8-10 年東京大学併任教授。平成 5 年より Member of the International Academy of Quantum Molecular Sciences, 平成 6 年より Board of Director, International Society of Theoretical Chemical Physics. 平成 12 年より Editor of Journal of Computational Chemistry.

(1) 相対論的ディラック・クーロン方程式の解析的解法

化学の世界を律する方程式はシュレーディンガー方程式(SE)やディラック・クーロン方程式(DCE)である。従って、これらの方程式を実際的な多電子系において解くことは量子化学理論における究極の課題であり、科学的かつ実用的に極めて重要な意味を持つ。我々は正確な波動関数の構造論に関する一連の研究から、ICI (Iterative configuration or complement interaction) 法を提案し、正確な波動関数を求める方法として確立した。また、ハミルトニアン中のクーロン相互作用に起因する singularity の問題は SE と等価な scaled シュレーディンガー方程式(SSE)を提案して解決し、SE の解析解を求めることが可能となった。

他方で、相対論的 DCE の解を求めるときは、SE にはないいわゆる変分崩壊の問題が起きる。これは陽電子解の存在のため、最も低い DCE の電子状態の解は最も低い DCE の解にはならず、いわゆる Ritz 型の変分原理が満たされない。しかし、Ritz-type の変分原理を回復する 1 つの方法に、逆ハミルトニアンの利用がある。即ち Inverse DCE の基底電子状態の解は最も高い解となり、Ritz 型の変分原理が回復する。我々は、1 電子系だけでなく多電子系の DCE を解くためにもこれを用い、正しく解を求めることができた。変分崩壊を避ける別の方法は、基底関数の大成分と小成分にある関係式(バランス)を保つことである。我々の ICI 法ではこのような関係式が自動的に満たされる。我々はこれを ICI balance と名付けた。このように、我々が構築した正確な波動関数を解析的に求める方法は、非相対論の SE だけでなく、相対論的 DCE を解く場合にも非常に有用であることが示された。

Table 1 Relativistic ICI results for H-like and He-like atoms.

n	H-like atoms ^a			n	He-like atoms (Inverse) ^b		
	M	Energy (H)	Energy (Fe ²⁵⁺)		M	Energy (He)	Energy (Th ⁸⁸⁺)
0	2	-0.375 033 696	-286. 305 491	0	3	-2.75 008 563	-9166. 575 433
1	6	-0.493 381 703	-336. 985 794	1	12	-2.88 771 973	-9166. 809 415
2	12	-0.499 822 155	-340. 983 740	2	38	-2.90 307 277	-9166. 858 084
4	30	-0.500 006 642	-341. 097 830	5	482	-2.90 385 116	-9166. 903 050
5	42	-0.500 006 657	-341. 097 839	6	852	-2.90 385 405	-9166. 907 227
Exact		-0.500 006 657	-341. 097 839	Ref. ^{c,d}		-2.90 385 7	-9166. 927 2

^aInitial guess, g function: $\psi_0 = \exp(-1.5r) \cdot \text{Angular}$, $g = r^{99/100}$, ^b $\psi_0 = r_1^{-1} r_2^{-1} \exp(-Zr_1) \exp(-Zr_2) \cdot \text{Angular}$, $g = 1 + r_1 + r_2 + r_{12}$ ^cA.Kolakowska, J.Phys.B.:At.Mol.Opt.Phys., 30, 2773 1997. ^dA.Kolakowska, J.D.Talman, K.Aashamar, Phys.Rev.A, 53, 168, 1996.

(2) SAC-CI 法による分子発光過程の研究と CO の理論精密分光

有機発光デバイスとして、フルオレン骨格をもつ重合体が注目されている。Fluorene-Thiophene (FT) Oligomer の光吸収・発光過程について理論研究を行った。励起エネルギーは分子内回転のコンフォメーションに依存し、回転バリアは低く、室温で熱分布した状態で光吸収がおこることが理論から示唆された。これに基づき、内部回転の熱分布を考慮した理論スペクトルは実験を極めて精密に再現した (図 1)。また、励起状態の構造最適化を行い、 S_1 状態では平面構造をとることが分かり、発光過程を明らかにした。

生体光化学センサーとして、糖の結合をトレースする蛍光プローブが開発されている。いくつかの系のモデル分子について、吸収・発光過程を研究した。N, N-dimethyl-9 Anthracenemethanamine の吸収・発光エネルギーを表 2 に比較する。SAC-CI は実験を定量的に再現しており、今後、周辺蛋白質や溶媒の効果を評価し、発光過程を明らかにする。

SAC-CI 法は、価電子だけでなく内殻電子過程を正確に記述することができる：図 2 に CO の C1s イオン内殻サテライトの精密な帰属を示す。最近、このサテライト状態の空間対称性を分離した振動スペクトルが観測された。実験では数個の電子状態が重なって観測されるが、SAC-CI 法は、この実験スペクトルの詳細を明らかにし、精密な帰属を与えることに成功した。

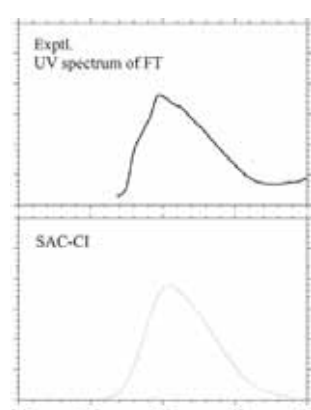


Table 2 Excited states of Chemosensor: N, N-dimethyl-9 Anthracene methanamine.

States	SAC-CI			Exptl. $\Delta E(\text{eV})$
	$\Delta E(\text{eV})$	f	Character	
Absorption				
S_1	3.16	0.1323	H-L	3.37
Emission				
S_1	2.8	0.1307	H-L	2.97

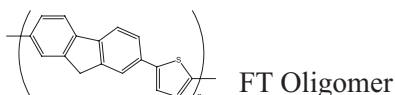


Fig. 1 Absorption spectra of Fluorene-Thiophene (FT): UV and SAC-CI with including thermal distribution. Molecular structure of FT Oligomer is

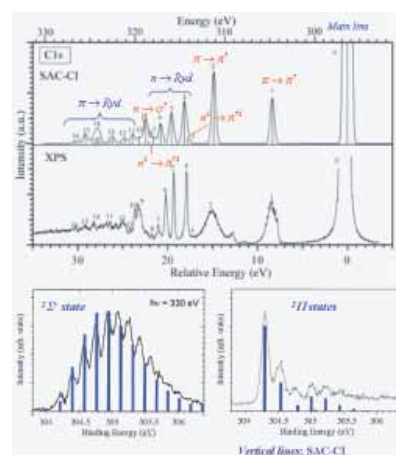


Fig. 2 C1s satellite and vibrational spectra of CO.

(3) *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides* 光合成反応中心の励起状態と電子移動メカニズム

紅色光合成細菌 *Rb. sphaeroides* (図 3 (a)) の光合成反応中心における励起状態と電子移動のメカニズムについての研究を行った。励起スペクトルにおける光吸収ピークについては平均誤差 0.11eV

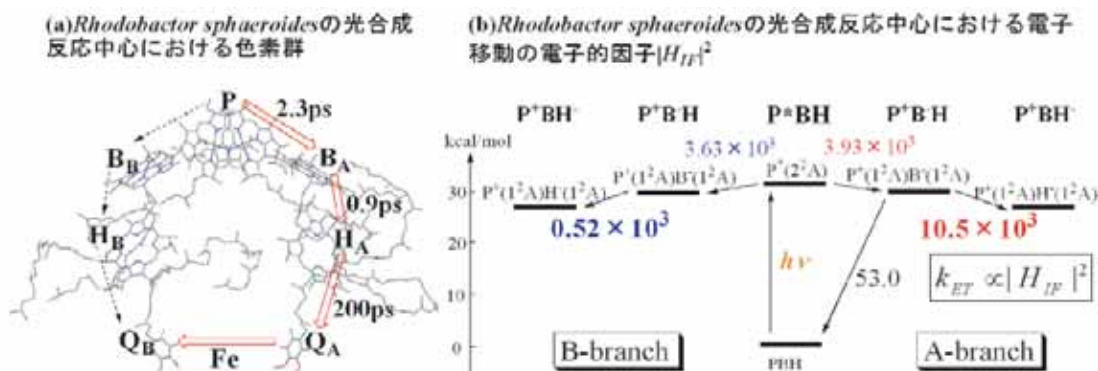


Fig. 3 (a) Chromophores in the photosynthetic reaction center of *Rb. sphaeroides*. (b) Electronic factor for the electron transfer in the reaction center of *Rb. sphaeroides* (in cm^{-2} unit).

(2.5kcal/mol) の精度で理論的な帰属を与えることに成功した。また、電子移動の経路選択性を研究するために、SAC-CI 波動関数を用いて、速度定数に比例する電子的因子 $|H_{IF}|^2$ を計算した (図 3 (b))。以前に研究を行なった *Rps. viridis* では、スペシャルペア (P) からバクテリオクロフィル (B) への電子移動の電子的因子が経路選択性の要因であり、その起源は P-B 間の距離において A-branch 側が 0.5Å 短いことが経路選択性の起源であった。ところが *Rb. sphaeroides* では、電子移動 P → B の電子的因子は A, B-branch でほぼ等しいが、B からバクテリオフェオフィチン (H) への電子移動については A 側が約 20 倍大きく、これにより経路選択性を説明できる。この起源を解析したところ、P-B 間の距離が A, B-branch でほぼ等しいが、B-H 間の距離は B-branch の方が約 1Å 短く、*Rps. viridis* と同様に電子的因子の大きさが構造論に由来することがわかった。また、電荷再結合の電子的因子が格段に小さく抑えられていることにより電子移動の効率性を説明できる (図 3 (b))。この起源としては電荷再結合の際のアクセプター軌道の空間分布が重要である。また、解析により、側鎖であるメチル基が hyperconjugation により電子的因子に大きく寄与していることが明らかになった。

Exact Wave Function, Theoretical Fine Spectroscopy, and Bio-molecular Photochemistry

Hiroshi Nakatsuji

Born in 1943. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a research associate (department of Hydrocarbon Chemistry), an associate professor (division of Molecular Engineering), and a professor in the department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (1990). Now he has been a professor in the department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (1994-). He was also a visiting professor in Tokyo Institute of Technology (1992-1993) and Tokyo University (1996-1998). He has been a vice-director (2002-2003) and a director (2004-) of Fukui Institute for Fundamental Chemistry. He has been a member of the International Academy of Quantum Molecular Science (1993-), a Board of Director, International Society of Theoretical Chemical Physics (1994-), and an editor of Journal of Computational Chemistry (2000-).

(1) Analytically Solving the Relativistic Dirac-Coulomb Equation: Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations (SE & DCE) is a central theme of the theoretical chemistry because of its scientific and practical importance. In our series of studies, we established iterative complement (or configuration) interaction (ICI) method for calculating the exact wave functions. To solve the singularity problem that arises from the Coulomb interaction in Hamiltonian, we introduced scaled Schrödinger equation (SSE) and established a general method of solving the Schrödinger equation.

For solving the relativistic DCE, an obstacle that often appears in the relativistic field is the so-called variational collapse. Since the lowest electronic state of the DCE is not the lowest state of this equation, the so-called Ritz-type principle does not hold. For recovering the Ritz-type property, we introduced the inverse Hamiltonian. Another method of avoiding the variational collapse is to ensure balancing condition on the basis functions. In our ICI formalism, the balancing is automatically done, and we call it ICI balance. The results of the test applications are satisfactory enough to show a high potentiality of the proposed method also for the relativistic case.

(2) SAC-CI studies of molecular fluorescence and fine spectroscopy of CO: The SAC-CI method describes the various electronic states including the excited, ionized, electron-attached, and high-spin states in high accuracy. We performed theoretical fine spectroscopy for the excitation and ionization spectra with SAC-CI method; both valence and inner-shell electronic processes are studied in details. (1) The photoabsorption and emission spectra of the organic light-emitting diode, fluorine-thiophene oligomer, were studied. Theoretical spectra including thermal distribution of the rotational conformers successfully simulated the experimental spectra. (2) The photochemistry of some bio-chemosensor molecules was studied. The effect of surrounding protein and solvent will be examined in details. (3) The vibrational spectra of the C1s satellite states observed at unprecedented energy resolution were

studied. The SAC-CI potential energy curves of these shake-up states and the Franck-Condon analysis well reproduced the vibrational spectra and predicted the precise assignments.

(3) Excited States and Electron Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodobactor (Rb.) sphaeroides*: The SAC-CI calculations clarified the natures of the excited states and the electron transfer (ET) processes in the photosynthetic reaction center of *Rb. sphaeroides*. The absorption spectrum was assigned with the averaged error of 0.11 eV. The electronic factors calculated from the SAC-CI wave functions showed that the unidirectional electron transfer originates from the ET step from bacteriochlorophyll (B) to bacteriopheophytin (H), not from the special pair (P) to B as in the *Rhodospseudomonas viridis* reported previously. The electronic factor of the A-branch ET is 20 times larger than that of the B-branch. An analysis clarified that the unidirectionality originates from the inter-chromophore distances. We also found that the hyperconjugations of the methyl groups with the π electrons of the chromophores have primary contributions to the electronic factor.

Selected Publications

• Presentation & Lectures

1. H. Nakatsuji, "Surface Spectroscopy of the Adsorbate on a Metal Surface with DAM plus SAC-CI on Gaussian03", 10th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (X-ICTAC), Tropea, Italy, June 25-30, 2004. (Keynote Lecture)
2. H. Nakatsuji, "How Schrödinger Equation is Solved and How SAC-CI on Gaussian03 Works in Chemistry and Biology", 8th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering, Suranaree University of Technology, Thailand, July 21-23, 2004. (Plenary Lecture)
3. H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb Equations. Analytically for Atoms and Molecules", 229th ACS National Meeting (John Pople Memorial Symposium), San Diego, March 13-17, 2005.(Invited)

• Articles

1. Deepening and Extending the Quantum Principles in Chemistry, H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1705 (2005).
2. General Method of Analytically Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, in press.
3. Free ICI (Iterative Complements Interaction) Calculations of Hydrogen Molecule, Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, in press.
4. Analytically Solving Relativistic Dirac-Coulomb Equation for Atoms and Molecules, H. Nakatsuji and H. Nakashima, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 050407 (2005)
5. Quasi-relativistic Theory for the Magnetic Shielding Constant. III. Quasi-relativistic Second-order Møller–Plesset Perturbation Theory and its Application to Tellurium Compounds, R. Fukuda and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **123**, 044101-1-10 (2005).
6. Mechanism of Color-Tuning in Retinal Proteins: SAC-CI and QM/MM Study, K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, S. Kato, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 239-242 (2005).
7. Mechanism and Excited States and Electron Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodobactor Sphaeroides*: SAC-CI Theoretical Study, J. Hasegawa and H. Nakatsuji, *Chemistry Letters*. **34**, 1242-1243 (2005).
8. SAC-CI Theoretical Investigation on Electronic Structure of Fluorene-Thiophene Oligomers, P. Poolmee, S. Hannongbua, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Polymer*, **46**, 6474-6481 (2005).
9. Symmetry-Resolved Vibrational Spectra of Carbon K-shell Photoelectron Satellites in Carbon Monoxide: Experiment and Theory, K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 243004 1-4 (2005).
10. Theoretical Surface Spectroscopy of NO on Pt (111) Surface with DAM (dipped adcluster model) and SAC-CI (symmetry-adapted-cluster configuration-interaction) Method, H. Nakatsuji, N. Matsumune, and K. Kuramoto, *J. Chem. Theor. Comp.* **1**, 239-247 (2005).
11. Theoretical Fine Spectroscopy with SAC-CI Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of Furan, Pyrrole, and Thiophene, M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.* **122**, 234319-1-10 (2005).

化学研究所 中原 勝



中原 勝 (なかはら まさる)

昭和 20 年生。昭和 48 年京都大学理学研究科博士課程修了、昭和 48 年京都大学理学部助手、昭和 52-53 年カナダ National Research Council で博士研究員、昭和 61 年京都大学理学部助教授を経て、平成 6 年より京都大学化学研究所教授。主として NMR を用いた溶液の構造・ダイナミクス・反応の研究を手がけ、近年は、超臨界水の研究に重点を置いている。2000 年には日本高圧学会会長を勤め、2004 年から日本溶液化学研究会会長に就任する。2004 年に、高圧力下および超臨界条件における溶液 NMR 法の開発と解析によって、日本高圧学会学会賞を受ける。

(1) 高温・多核・磁場勾配 NMR プローブの開発と超臨界水の拡散ダイナミクスの解明：超臨界・亜臨界水は、反応場として近年注目を集めている。しかし、現在、高温高圧下という極端条件にある超臨界水中では、分子レベルでのその場観測法・解析法は未だ充分には確立されていない。そこで、本研究では、高温多核拡散 NMR 装置を新たに開発した。この装置は、各原子を独立に観測可能なために汎用性が高く、高温高圧水の研究に非常に適している。本研究では、新 NMR 装置を用いて、軽水 ($^1\text{H}_2\text{O}$) と重水 ($^2\text{H}_2\text{O}$) の自己拡散係数を測定し、水の自己拡散係数に対するアイソトープ効果を明らかにした。高温多核拡散 NMR プローブ (TH10HTGRW) を、日本電子と共同で新たに開発した (Fig. 1)。分光器には、日本電子製 NMR 分光器 (ECA500 wide-bore) を用いた。従来型プローブが、高温ガスによる加熱であったのに対し、新プローブでは、熱は上下対称のヒーターより、熱伝導率の高い ($200\text{W/m}\cdot\text{K}$) 窒

化アルミ材の熱伝導によりサンプルに伝えられる。温度の均一性が飛躍的に向上し、高温での拡散測定を妨げる対流の抑制に成功した。多核及び磁場勾配 (最大約 300G/cm) コイルが設置された。30 から 350°C の気液共存曲線上で、 ^1H 核と ^2H 核のパルス磁場勾配法によって $^1\text{H}_2\text{O}$ と $^2\text{H}_2\text{O}$ の自己拡散係数 $D(^1\text{H}_2\text{O})$ と $D(^2\text{H}_2\text{O})$ を求めた。軽水と重水の拡散係数の比は、常温常圧で 20% であるのに対して、温度上昇と共に減少し、 350°C では 10% となった。常温では軽水中と重水中の水素結合の違いの影響により拡散係数に 20% もの大きな差異が生じる。高温水中では、水素結合のネットワークの崩壊により、軽水と重水の拡散係数の差異が約 10% に縮小する。このような微小な差異を実験的に解析することが可能であることは、本装置の精度・信頼性が高いことを示している。過去の文献において、臨界密度を越える密度の水に対して流体力学的 (Stokes-

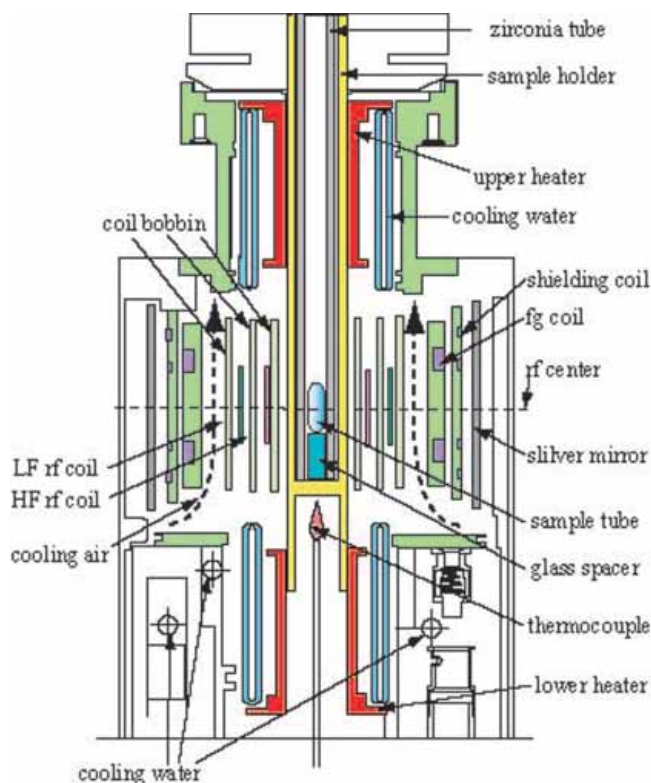


Fig. 1 The cross-section view of the high-temperature multinuclear diffusion NMR probe.

Einstein-Debye) モデルが成立の是非に関して相違があった。そこで、本研究結果から流体力学的半径 R を求めた。半径 R は、常温常圧から 250℃までの範囲で、温度上昇・密度減少とともに増加し続けることが分かった。流体力学的半径 R の増加は、溶質(水)－溶媒(水)間の短距離相互作用の増大を示唆している。

(2) 熱水中におけるアルデヒドとギ酸からの新規 C-C 結合性正反応の開発：有機反応の最小単位は炭素原子 1 つを有する C1 化合物の反応である。これまで C1 化学は、より炭素数の多い化合物を高い収率と反応選択性で得るため

の、金属触媒の開拓を中心に行われてきた。これに対し、本研究では金属触媒を用いず、安価で環境負荷のない新たな有機反応場として熱水を用い、新しい C1 化学(水熱 C1 化学)を目指した。本研究において、C1 化合物の中でも工業的・実験的に重要な役割を担う C1 アルデヒド(ホルムアルデヒド、ギ酸)が、225℃の熱水中で C-C 結合生成反応と二種の不均化反応を起こすことを見出した。前者は有機溶媒や金属触媒を用いずに C-C 結合を生成する点で画期的である。二種の不均化反応は無触媒でアルデヒドを還元でき、アルコール生成反応として有用である。また、これらの反応が C2 化合物であるアセトアルデヒドについても進行することを明らかにした。中性及び酸性条件下におけるホルムアルデヒドの水熱反応の結果を Figure 2 に示す。ホルムアルデヒドからメタノールとギ酸が生成したことから、酸性・中性水熱条件下において、アルデヒド同士の酸化還元反応である自己不均化(eq 1)と、ギ酸がアルデヒドを還元し、自身が CO₂ となる交差不均化(eq 2)を起こすことが明らかになった。



これら水熱不均化反応は、中性条件のみならず酸性条件下でも進行することを見出した。常温常圧下でのアルデヒド不均化反応である、従来型の Cannizzaro 反応が強塩基触媒を必要とするのと非常に対照的である。これらの不均化反応は、アセトアルデヒドやベンズアルデヒドといったアルデヒド一般に見られることが明らかになっている。自己・交差不均化の生成物に加えて、酸性水熱条件下ではアルデヒドとギ酸が C-C 結合を生成することによってホルムアルデヒドからグリコール酸(HOCH₂COOH)が生じることを見出した(eq 3)。



これは、熱水中における化学進化にあたり、新たな C-C 結合を作り出すのに有機溶媒や金属触媒を必要としない画期的な反応である。また、これらヒドロキシカルボン酸の水酸基をアミノ化することでアミノ酸が得られる為、アミノ酸へ至る化学進化の過程としても重要である。また、この反応の一般性を証明するために、 α 水素を有する最も単純なアルデヒドであるアセトアルデヒドを酸性条件下でギ酸と反応させたところ、乳酸が得られ、C-C 結合生成反応がホルムアルデヒド以外のアルデヒドでも進行することを実証した。

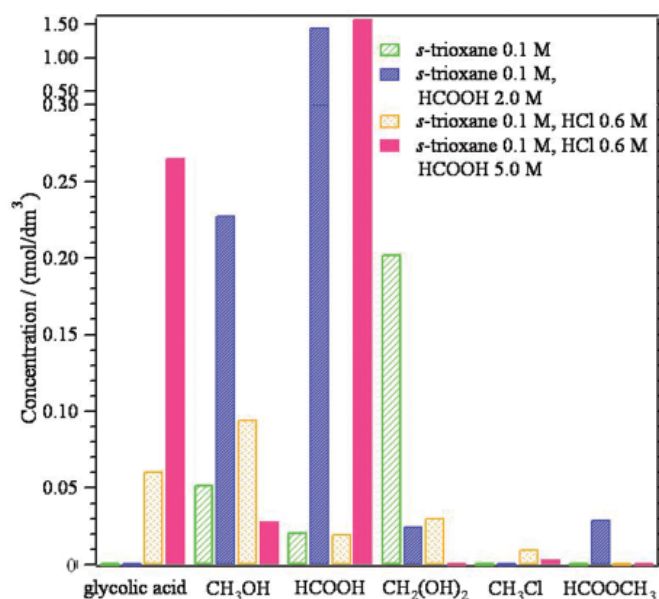


Fig. 2 The product concentrations in various reaction conditions. The ordinate scale is changed at 0.25 mol/dm³.

Study of Solutions, Membranes, and Interfaces over a Wide Range of Thermodynamic Conditions

Masaru Nakahara

Born in 1945 and awarded the Doctor of Science in 1969 by Kyoto University. Appointed as Research Associate of Faculty of Science, Kyoto University in 1968, as a Postdoctoral Fellow of Canadian National Research Council through 1977-1978, and as Associated Professor of Faculty of Science, Kyoto University in 1986. He currently holds full professorship in the Institute of Chemical Research, Kyoto University since 1994. His research interest is the structure, dynamics, and reactions of solution using the NMR spectroscopy, with emphasis on extreme conditions including supercritical. He serves as President of the Japan Society of High Pressure Science and Technology in 2000, and as President of the Japan Society of Solution Chemistry since 2004. He was given the 2004 award of Japan Society of High Pressure Science and Technology for the distinguished achievement of NMR in high-pressure and supercritical conditions.

(1) A New High-Temperature Multinuclear-Magnetic-Resonance Probe and the Self-Diffusion of Light and Heavy Water in Sub- and Supercritical Conditions: Recently, super- and subcritical water attracts much attention as a novel and clean solvent. Various kinds of new organic reactions have been found to be induced in super- and subcritical water. In order to elucidate the dynamics of hot water including supercritical, a high-resolution nuclear magnetic resonance (NMR) probe (500 MHz for ^1H) has been developed for multinuclear pulsed field gradient spin-echo (PGSE) diffusion measurements at high temperatures up to 400 °C. The convection effect on the self-diffusion measurement is minimized by achieving the homogeneous temperature distributions of ± 1 and ± 2 °C, respectively, at 250 and 400 °C. The high temperature homogeneity is attained by using the solid-state heating system composed of a ceramic (AlN) with high thermal conductivity comparable with that of metal aluminium. The self-diffusion coefficients D for light ($^1\text{H}_2\text{O}$) and heavy ($^2\text{H}_2\text{O}$) water are distinguishably measured at subcritical temperatures of 30-350 °C with intervals of 10-25 °C on the liquid-vapor coexisting curve and at a supercritical temperature of 400 °C as a function of water density between 0.071 and 0.251 g/cm³. The D value obtained for $^1\text{H}_2\text{O}$ is 10%-20% smaller than those previously reported because of the absence of the convection effect. At 400 °C, the D value for $^1\text{H}_2\text{O}$ is increased by a factor of 3.7 as the water density is reduced from 0.251 to 0.071 g/cm³. Roughly speaking, the observed self-diffusion coefficient of supercritical water appears, although not exactly, inversely proportional to the density or the number of hydrogen bonds in the low-density region covered in this study. The isotope ratio $D(^1\text{H}_2\text{O})/D(^2\text{H}_2\text{O})$ decreases from 1.23 to ~ 1.0 as the temperature increases from 30 to 400 °C. Since $^2\text{H}_2\text{O}$ is considered to be more structured than $^1\text{H}_2\text{O}$, the isotope effect is interesting to discuss in terms of intermolecular interaction, typically hydrogen bonding, apart from the density and the temperature dependences. It is of great interest to investigate the effect of weakened and distorted hydrogen bonding on the self-diffusion for super- and subcritical water from the classical and quantum mechanical points of view. The linear hydrodynamic relationship between the self-diffusion coefficient divided by the temperature and the inverse viscosity does not hold. The effective hydrodynamic radius R of water is not constant but increases with the temperature elevation in subcritical water. The increase of the R can be interpreted as an indication of the strong effect of the short-range attractions between the solute (water)-solvent (water).

(2) Hydrothermal Carbon-Carbon Bond Formation and Disproportionations of C1 Aldehydes: Formaldehyde and Formic Acid: Hydrothermal reaction pathways and kinetics of C1 (carbon-one) aldehydes, formaldehyde (HCHO) and formic acid (HCOOH = HOCHO), are studied at 225 °C without and with hydrochloric acid (HCl) up to 0.6 M (mol dm⁻³). Reactions unveiled are: the self-disproportionation forming methanol and formic acid, a redox reaction between two formaldehydes (eq 1)



the cross-disproportionation forming methanol and carbonic acid, a redox reaction between

formaldehyde and formic acid (eq 2)



and the acid-catalyzed C-C bond formation (eq 3) producing glycolic acid (HOCH_2COOH) as a precursor of the simplest amino acid, glycine



This is a new chemical evolution step from C1 aldehydes, formaldehyde and formic acid without any organic solvent or metal catalysts. Since the amination of glycolic acid generates glycine, this reaction may be a step toward the origin of life in the primitive earth. Further, the generality of eq 3 is shown by treating acetaldehyde and formic acid to produce lactic acid. The disproportionations (eqs 1 and 2) are found to proceed even without base catalysts unlike the classical Cannizzaro reaction, the base-catalyzed disproportionation in ambient condition. The cross-disproportionation in neutral condition should be noted as a new method for alcohol production. Simple hydrothermal treatment with formic acid reduces aldehyde into alcohol. From the kinetic analysis, the rate constants of the self- and cross-disproportionations and the C-C bond formation are determined. Acid is found to catalyze the self-disproportionation (eq 1) and the C-C bond formation (eq 3), but to retard the cross-disproportionation (eq 2). The rate constants of non-catalyzed and acid/base-catalyzed paths for the reactions (eqs 1, 2 and 3) are given additively as $2 \times 10^{-4} + 2 \times 10^{-3} [\text{H}^+]$, $10^{-4} + 10^{-3} [\text{OH}^-]$, and $2 \times 10^{-3} [\text{H}^+] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively; the concentrations of proton $[\text{H}^+]$ and hydroxide ion $[\text{OH}^-]$ are expressed in M. The rate constant of the noncatalytic (neutral) cross-disproportionation is found to be one order of magnitude larger than that of the self-disproportionation, which indicates stronger reducing ability of formic acid than that of formaldehyde. In hot water, the undissociated form of water is found to induce both self- and cross-disproportionations. Based on the kinetic analysis, the reaction pathways are controlled in order to make the glycolic acid and methanol productions dominant by tuning the concentrations of formaldehyde, formic acid, and HCl. The conversion to glycolic acid reaches $\sim 90\%$ when formaldehyde, HCl, and formic acid are mixed in the ratio of 1:2:17. The conversion of formaldehyde to methanol reaches $\sim 80\%$ when formic acid is added in excess to formaldehyde.

Publications

1. Mechanisms and kinetics of acetaldehyde reaction in supercritical water: Noncatalytic disproportionation, condensation, and decarbonylation, Y. Nagai, S. Morooka, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11635-11643 (2004).
2. Limited slowdown of endocrine-disruptor diffusion in confined fluid lipid membranes, E. Okamura, C. Wakai, N. Matubayasi, Y. Sugiura, and M. Nakahara, *Phys. Chem. Lett.* **93**, 248101 (2004).
3. Hydrothermal reactions of formaldehyde and formic acid: Free-energy analysis of equilibrium, N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **122**, 074509 (12 pages) (2005).
4. An approach to the solvation free energy in terms of the distributions functions of the solute-solvent interaction energy, N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Mol. Liq.* **119**, 23-29 (2005).
5. Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics simulation study on the reorientational relaxation of solutes in supercritical methanol. T. Yamaguchi, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Mol. Liq.* **119**, 119-123 (2005).
6. Real-time in-cell ^{19}F NMR study on uptake of fluorescent and nonfluorescent ^{19}F -octaarginines into human jurkat cells, E. Okamura, K. Ninomiya, S. Futaki, Y. Nagai, T. Kimura, C. Wakai, N. Matubayasi, Y. Sugiura, and M. Nakahara, *Chem. Lett.* **34**, 1064-1065 (2005).
7. Mechanisms and Kinetics of Noncatalytic Ether Reaction in Supercritical Water. 1. Proton-Transferred Fragmentation of Diethyl Ether to Acetaldehyde in Competition with Hydrolysis, Y. Nagai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3550-3557 (2005).
8. Mechanisms and Kinetics of Noncatalytic Ether Reaction in Supercritical Water. 2. Proton-Transferred Fragmentation of Dimethyl Ether to Formaldehyde in Competition with Hydrolysis, Y. Nagai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3558-3564 (2005).
9. Hydrothermal Carbon-Carbon Bond Formation and Disproportionations of C1 Aldehydes: Formaldehyde and Formic Acid, S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6610-6619 (2005).

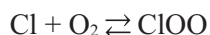


川崎 昌博 (かわさき まさひろ)

1947 年生まれ、京都大学工学部燃料化学科、三菱石油研究所、コロンビア大学化学科博士研究員、東京工業大学理学部助手、三重大学工学部助教授、北海道大学電子科学研究所教授をへて現職。日本学術会議化学研究連絡委員、分子科学研究所運営協議会委員などを勤める。主な研究内容、光解離反応、大気光化学の実験室研究。Daiwa Adrian Prize, 日本光化学協会賞、井上学術賞を受賞。

(1) Cl-OO の平衡定数・熱力学定数ならびに NO との反応速度定数

ClOO は、図 1 に示すように Cl-O 原子間結合距離が 1.991 Å と非常に長い分子である。塩素原子が酸素分子に弱く結合した錯体であり、塩素原子や酸素分子との間で平衡状態になる。



これまでの ClOO に関する実験的研究においては、装置の感度が低いため ClOO を検出するには濃度を高くする必要があった。そうすると、高濃度の ClOO を用いるので平衡定数の決定に影響を与える自己反応が無視できない。我々は濃度の薄い条件で実験を行うことの出来る高感度キャビティリングダウン分光法を用いて実験した。

図 2 は実験的に得た平衡定数の van't Hoff プロットを示す。この結果から $\Delta S^\circ = -20.0 \pm 7.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ and $\Delta H^\circ = -4.8 \pm 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ が得られ、Troe らの高濃度での測定値と一致した。

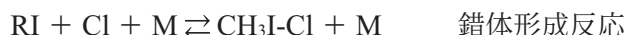
ClOO は成層圏におけるオゾン破壊プロセスの中で短寿命の中間体として知られている。そこで、大気反応を考える上で重要な NO との反応速度定数を決定し、実大気における影響を見積もった。



得られた反応速度定数は $k = (4.5 + 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。また、新たに NO₂ 生成チャンネルの分岐比 0.15 + 0.02 を決定した。この結果を用いて実大気(成層圏)における NO による ClOO の消滅反応を評価したところ、ClOO の熱分解反応に比べ無視できることがわかった。

(2) ヨウ化アルキル化合物と塩素原子の錯体

Cl 原子と RI の反応は弱い結合を持つ錯体形成する反応と、水素原子引抜反応が競合し、温度によりそれらの分岐比が大きく変わる。



本研究では CH₃I, C₂H₅I, n-C₃H₇I, n-C₄H₉I, C₆H₅I, C₆F₅I, p-CH₃C₆H₄I を用いて、キャビティリングダウン分光法で 440-520nm の波長範囲で錯体形成の直接的観測をこころみ、吸収スペクトルの強度とその温度依存性を直接測定した。

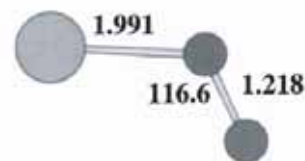
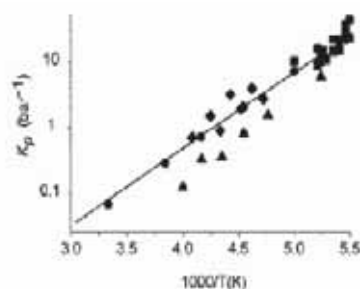


Fig. 1 Structure of ClOO

Fig. 2 van't Hoff plots for equilibrium constant, K_p , of $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ClOO}$

直鎖アルキルヨウ化物では、錯体中 I-Cl の σ - σ^* 遷移によるブロードな吸収は、低温で大きくなり、錯体安定温度 (adduct stabilization temperature, AST) 以下では一定になった。つまり、AST 温度以下では錯体の生成が支配的になり、Cl による H の引き抜きは起こらないことを示している。図 5 のように AST 温度とヨウ化物のイオン化ポテンシャル I_p の間により直線関係がみられた。

ヨウ化芳香族化合物についても、直鎖アルキル系と同様に温度依存性と CT-錯体の吸収スペクトルを測定した (図 6)。C₆H₅I と C₆F₅I について吸収強度の温度依存性をプロットすると傾きがほぼ同じになった。このことは、H 原子を含まない C₆F₅I と同様に、C₆H₅I の場合も Cl による H 原子引き抜き反応は起こらないことを示唆している。錯体濃度の温度変化は、平衡定数の変化によるものである。

C₆H₅Br では、 I_p が 9.0eV と低いにもかかわらず 243K 以上では錯体生成が観測されなかった。CT-錯体生成はヨウ化物特有の性質であると考えられる。

対流圏中に存在する主なヨウ素化合物として CH₃I, C₂H₅I, CH₂I₂, CH₂IBr がある。たとえば、CH₃I の消滅経路として、90%は光分解 10%は Cl および OH との反応である。もし、RI-Cl 錯体が大気酸素と反応するならば、ハロゲンサイクルもまったく新しいものになるであろう。そこで今回我々は CH₃I-Cl 錯体の酸素との反応性について調べた結果、酸素とは反応しないことを見出し、錯体の大気中での寿命は熱分解であることを確認した。従って、大気反応モデルにおいて CH₃I と Cl の反応を考えると、錯体生成は無視し引き抜き反応のみ考慮すればよい。

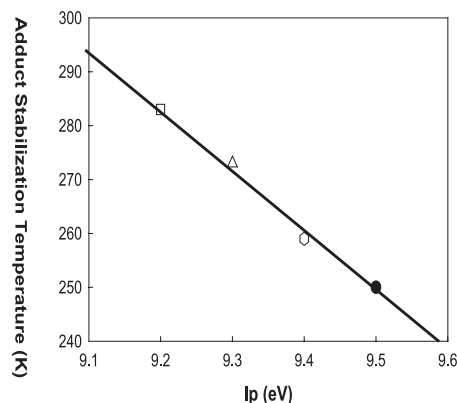


Fig. 3 Stabilization temperature v. s. Ionization potential

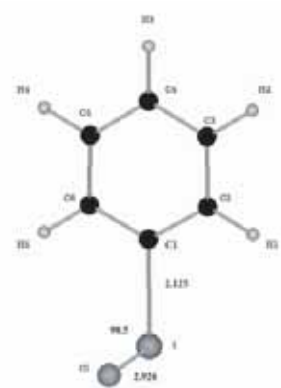


Fig. 4 Structure of C₆H₅I-Cl

Weakly-bound halogen complex relevant to atmospheric chemistry

Masahiro Kawasaki

Masahiro Kawasaki received a doctorate from the Chemistry Department of Tokyo Institute of Technology under the supervision of Professor Ikuzo Tanaka and was a postdoctoral fellow of Professor Richard Bersohn's laboratory at Columbia University. He was a professor in Hokkaido University for 10 years and now is in Kyoto University for 9 years. His research interests are photodissociation dynamics, elementary reactions and atmospheric radical reactions.

(1) Equilibrium Constant of the Reaction of Cl with O₂ in the Formation of ClOO and Rate constant of the Reaction of ClOO with NO

The equilibrium constant for the formation of ClOO from Cl and O₂ is experimentally measured at 212–245 K using cavity ring-down spectroscopy. A van't Hoff plot analysis yields $\Delta H_r = 4.8 \pm 1.5$ kcal mol⁻¹. The Cl-OO bond dissociation energy is determined to be 4.67 ± 0.06 kcal mol⁻¹ from the present and previously reported temperature dependence of the equilibrium constant by the third-law analysis utilizing our recent accurate rotational spectroscopic data. High level ab initio calculations using MRSDCI+Q with the complete basis set extrapolation are also performed. The present ab initio calculations yield the Cl-OO bond dissociation energy to be 4.53 kcal mol⁻¹.

Cavity ring-down spectroscopy was used to study the reaction of ClOO with NO in 50-150 Torr total pressure of O₂/N₂ diluent at 205-243 K. Within the experimental uncertainties, there was no

discernable effect of temperature or pressure on the reaction kinetics. A value of $k(\text{ClOO} + \text{NO}) = (4.5 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 213 K was determined. The yield of NO_2 in the $\text{ClOO} + \text{NO}$ reaction was 0.18 ± 0.02 at 213 K and 0.15 ± 0.02 at 223 K.

(2) Direct Observation of Adduct Formation of Alkyl- and Aromatic Iodides with Cl Atoms

The reactions of Cl atoms with RI ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, *cyclo*- C_6H_{11} , C_6H_5 , C_6F_5 , and $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) have been studied using cavity ring-down spectroscopy at a temperature range of 233 - 313 K, and at 100 Torr total pressure of N_2 diluent. Visible absorption spectra of the RI-Cl adducts were recorded at 440-520 nm at 263 K. The yields of the adducts were found to be temperature dependent. There was no discernable reaction of the adducts in the presence of 100 Torr of O_2 at 263 K. Theoretical calculations were performed for $\text{C}_4\text{H}_9\text{I-Cl}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{I-Cl}$ for quantitative explanation of the absorption spectra and the strength of the I-Cl bonds in the charge transfer complexes. Evidence for the adduct formation following the reaction of Cl with $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ was sought but not found at 440 nm and 520 nm.

The reactions of Cl atoms with XCH_2I ($\text{X} = \text{H}$, CH_3 , Cl , Br , I), have been studied using cavity ring-down spectroscopy in 25-125 Torr total pressure of N_2 diluent at 250 K. Formation of the $\text{XCH}_2\text{I-Cl}$ adduct is the dominant channel in all reactions. The visible absorption spectrum of the $\text{XCH}_2\text{I-Cl}$ adduct was recorded at 405-632 nm. Absorption cross sections at 435 nm are (in units of $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$): 12 for CH_3I , 21 for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, 3.7 for CH_2ICl , 7.1 for CH_2IBr , and 3.7 for CH_2I_2 . Rate constants for reaction of Cl with CH_3I were determined from rise profiles of the $\text{CH}_3\text{I-Cl}$ adduct. $k(\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I})$ increases from $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-11}$ at 25 Torr to $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 125 Torr of N_2 diluent. There is no discernable reaction of the $\text{CH}_3\text{I-Cl}$ adduct with 5-10 Torr of O_2 . Evidence for the formation of an adduct following reaction of Cl atoms with CF_3I and CH_3Br was sought but not found. Absorption attributable to formation of the $\text{XCH}_2\text{I-Cl}$ adduct following reaction of Cl atoms with XCH_2I ($\text{X} = \text{H}$, CH_3 , Br , I) was measured as a function of temperature over the range 250-320 K.

Publications

1. Observation of adducts in the reaction of Cl atoms with XCH_2I ($\text{X} = \text{H}$, CH_3 , Cl , Br , I) using cavity ring-down spectroscopy S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, T. Ishiwata, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A* 109, 1587-1593 (2005)
2. Measurement of regional distribution of atmospheric NO_2 and aerosol particles with flashlight long-path optical monitoring S. Fuqi, H. Kuze, Y. Yoshii, M. Nemoto, N. Takechi, T. Kimura, T. Umekawa, T. Yoshida, T. Hioki, T. Tsutsui, M. Kawasaki, *Atmos. Environ.* **39**, 4959-4968 (2005)
3. Rate constants of the reaction of NO_3 with CH_3I measured with use of cavity ring-down spectroscopy Y. Nakano, T. Ishiwata, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.*, 109, 6527-6531 (2005)
4. Direct observation of adduct formation of alkyl and aromatic iodides with Cl atoms using cavity ring-down spectroscopy S. Enami, T. Yamanaka, S. Hashimoto, M. Kawasaki, K. Tonokura *J. Phys. Chem. A*, 109, 6066-6070 (2005)
5. Kinetic Study of the Reaction of ClOO with NO using Cavity Ring-down Spectroscopy S. Enami, Y. Hoshino, Y. Ito, S. Hashimoto, M. Kawasaki, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.*, in press
6. Buffer-gas pressure broadening for the $(3\ 0^0\ 1)_{\text{III}} \leftarrow (0\ 0\ 0)$ band of CO_2 measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy S. Nakamichi, Y. Kawaguchi, H. Fukuda, S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, T. Umekawa, I. Morino, H. Suto, G. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press
7. Photodissociation dynamics of CH_3CFCl_2 and CDCl_3 at 205 - 209 nm Mashino, H. Yamada, A. Sugita and M. Kawasaki, *J. Photochem. Photobiol. A*, 176, 78-85 (2005)
8. Selective transition to the closely-lying states $\text{Cs}(^7\text{D}_{3/2})$ and $\text{Cs}(^7\text{D}_{5/2})$ by femtosecond laser pulses, H. Yamada, K. Yokoyama, Y. Teranishi, A. Sugita, T. Shirai, M. Aoyama, Y. Akahane, N. Inoue, H. Ueda, K. Yamakawa, A. Yokoyama, M. Kawasaki, H. Nakamura, *Phys. Rev. A*, 109, 063404 (2005)

工学研究科 分子工学専攻 榎 茂好



榎 茂好 (さかき しげよし)

昭和 21 年生。昭和 49 年京都大学工学研究科博士課程単位取得退学，昭和 50 年から熊本大学工学部助手，昭和 57 年熊本大学工学部助教授，平成 2 年熊本大学工学部教授，平成 13 年九州大学有機化学基礎研究センター教授を経て，平成 14 年より京都大学工学研究科教授，この間，ルイパスツール大学（フランス、ストラスブール）で CNRS 研究員，平成 2 年より分子科学研究所客員教授。遷移金属元素，ヘテロ元素等を含む複合電子系の理論的研究を行い，興味ある構造，反応性，それらに関連した触媒作用機構を分子論的に明らかにして来た。

【緒言】

一つの系内に遷移金属元素や典型金属、ヘテロ元素、有機官能基を持つ場合、d 電子、超原子価、電子受容性空軌道、有機官能基の s, p, σ , π 電子が同時に、また、相互に協奏的に構造、結合性、反応過程に関与していることから、多様な構造や反応性を示すことが多く、応用的にもまた基礎化学的にも興味深い。実際、様々な新しい機能性化合物や触媒などは複合電子系である例が多く、生体内酵素や精密有機合成触媒や工業触媒はほとんどがこのような複合電子系である。

本研究では、このような分子論的、基礎的にも興味があり、また、応用面でも注目されている複合電子系の理論的研究を行い、構造、電子状態、結合性、反応性、特に、触媒作用などを分子論的に明らかにした。以下、概要を述べる。

(1) 混合原子価錯体の電子状態の局在性・非局在性に関する理論的研究

混合原子価錯体は分子素子のプロトタイプと考えられ、また、混合原子価錯体の原子価間電荷移動遷移 (IVCT : Inter-valence charge-transfer transition) は電子移動反応の

素過程のモデルでもあることから、基礎・応用化学双方で興味を持たれている。本研究では最も基本的な混合原子価錯体である、Creuz-Taube 錯体および類似錯体 (Scheme 1) の電子状態を検討した。1, 2, 3 の透熱基底に対応する 2 つの状態、 Ψ_A , Ψ_B を UHF 法で求めた。この 2 状態の Configuration Interaction (CI 法) を行うことで adiabatic な波動関数 (Ψ_{E+} , Ψ_{E-}) を得た。

$$\Psi_{E+/E-} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B \quad (1)$$

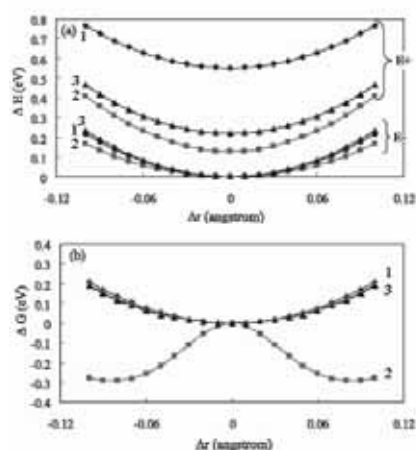
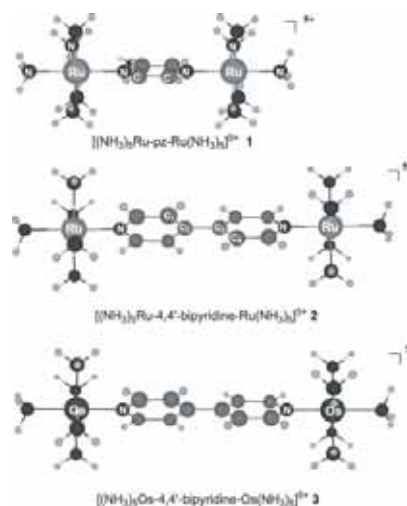


Figure 1 Potential energy surface in gas phase (upper) and free energy surface in solution (lower) of complexes 1, 2, and 3.



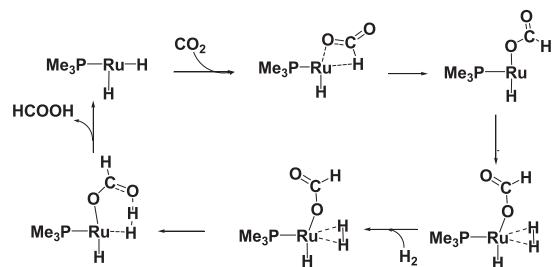
Scheme 1 Mixed valence complexes examined here

ここで C_A , C_B は CI 係数である。溶媒効果は、連続誘電体モデルを用いて考慮し、溶質の双極子モーメントと、それによって誘起された反作用場との静電的な相互作用で見積もった。これらの計算は GAUSSIAN98、GAMESS、HONDO を用いて行った。気相中は 1, 2, 3 の電子状態はいずれも非局在化していた (Figure 1 (a))。溶媒効果を考慮した Ψ_E についての Free energy surface (FES) を Figure 1 (b) に示したが、溶媒効果を考慮しても 1 と 3 の FES は気相中とほとんど変わらなかった。一方、2 の FES は double-well になり、原子価が局在していることが示された。最安定構造で 2 つの Ru 上の Mulliken spin density を求めるとそれぞれ 0.95, 0.12 であった。実験的にも 2 は局在化していると報告されている。3 について、同様の計算をピリジン環の 2 面角が 40° 以外に 70° と 80° で行ったところ、2 面角が 40° から大きくなるにつれて電子状態の局在化が大きくなることが示された。3 の金属間の距離は 11.1 Å あり、金属間に直接の相互作用はない。したがって電子状態の局在性は架橋配位子の電子状態で決定されていると考えられる。架橋配位子は 2 面角が大きくなるにつれ、2 つのピリジン環の間の π および π^* 軌道の重なりが小さくなる。この結果、2 つの金属錯体間の電子状態の coupling が小さくなり、 40° では非局在化していた電子状態も、 80° では局在化する。以上の結果は、置換基をピリジン環に導入して 2 面角を大きくすることにより、Os でも原子価を局在化させることができることを示唆しており、今後の実験分野での検討が期待される。

(2) 遷移金属錯体による触媒反応の理論的研究

本年度は二酸化炭素の水素化反応を取り上げた。1994 年に Jessop, Ikariya, Noyori らにより $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_4$ などを触媒とした超臨界二酸化炭素中での二酸化炭素水素化反応が行われ、それまでにない高い turn over 数が達成された。われわれは既に、 $\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3$ による水素化反応は Ru-H への CO_2 の挿入反応、 H_2 との 6 中心型遷移状態を経るメタセシスで進行することを示した (Scheme 2)。Ru-H 結合への CO_2 挿入反応の活性障壁は約 17kcal/mol であるが、前駆錯体である Ru- CO_2 錯体からは約 18kcal/mol の吸熱で進行する。その後、 H_2 の配位、 $\eta^1\text{-OCOH}$ 部分の回転、 H_2 とのメタセシスで触媒サイクルが完結する。

律速は CO_2 挿入過程である。この反応は微量の水により加速される。今回、リアルな錯体触媒、*cis*- $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ を採用し水の効果を検討した。水分子の存在により、Ru-H 結合への CO_2 の挿入反応でなく、Figure 2 に示すような構造変化を経て、ヒドリドが二酸化炭素の C 原子に求核攻撃することによりギ酸アニオンが生成すること、その活性障壁は CO_2 の挿入反応に比べて低いことである (約 2kcal/mol) が示された。この結果、この二酸化炭素の水素化反応は水の存在により著しく加速されることが明らかとなった。水の存在がこの過程を促進する効果は水素結合のためであることが示された。



Scheme 2

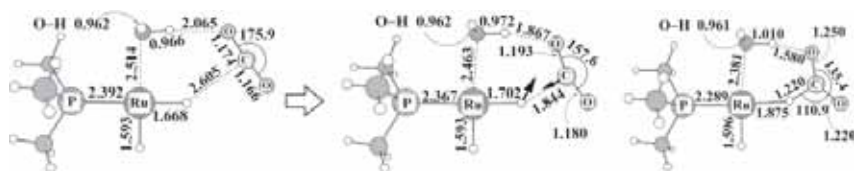


Figure 2 Geometry changes of the H attack to CO_2 (Bond distance in angstrom and angle in degree).

(3) 動径分布関数から三次元溶媒和構造を再構築する新しい理論の開発

溶媒和を理解する上で、三次元空間における溶媒分布関数 (SDF) は本質的に重要な意味を持っている。しかしながら、通常の分子シミュレーションなどにおいて、その計算には多くの計算量が必要となる場合が多い。また、RISM で代表される液体の積分方程式理論や、X 線や中性子線を用いた散乱実験から得られるのは SDF を一次元空間上に平均化した動径分布関数であり、必ずしもその解釈や直感的理解が容易ではない。そこで、動径分布関数の組から SDF を再構築することのできる新しい理論を開発した。この理論では SDF を、注目する分子を構成している各原子を中心とした球面調和関数の組で展開する。この展開の係数を求めるためには、線型方程式を解けばよいことを見出し、このために比較的少ない計算時間で安定して SDF を求められる新しい手法を確立した。水やメタノールなどの純液体に適用したところ、本方法で動径分布関数から再構築した SDF は、既に報告されている実験結果や、分子シミュレーションから直接得た SDF と非常に良い一致を得ることが分かった。



Figure 3 Spatial Distribution Functions (SDF) obtained by experimental (left-hand side) and by the present method (right hand side)

$$n_s(\mathbf{r})|_{\eta} = \sum_i^N f_i(|\mathbf{r} - \mathbf{Q}_{\eta}|) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n C_{i,n,m}^{\eta} Y_{n,m}(\theta, \phi)$$

Figure 3 には実験的に得られた SDF と本方法で得た SDF の概形を比較して示す。なお、本方法は大学院生の横川大輔君が中心となって開発を進め、第 28 回溶液化学シンポジウムにおいて高く評価され、ポスター賞を受賞した。

Reactions of Transition-metal Compounds with Complexed Electronic Structure. Theoretical Study.

Shigeyoshi Sakaki

Born in 1946. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He joined the faculty of engineering, Kumamoto University in 1975, and became associate professor at 1982 and professor at 1990 in Kumamoto University. He spent one year as CNRS research associate in Strasbourg in France (1984-1985) and visiting professor of Institute for Molecular Science (1990-1991). He moved to Kyushu University on 2001 and spent one year in the Institute for Fundamental Organic Chemistry as a professor. Now he has been a professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University since 2002. He has been devoted in the theoretical studies of transition metal complexes, their geometries, bonding nature, and reaction behavior.

(1) Localization/delocalization of Electronic Structure of Creutz-Taube type Mixed Valence Complexes

Creutz-Taube type mixed valence transition-metal complexes have attracted a lot of interests in both fundamental and applied chemistries, because of its potential ability for molecular device. One important feature is whether its electronic structure is localized or not. In this theoretical work, the electronic structure of $[M(\text{NH}_3)_5]_2^{5+}$ (L) (M=Ru or Os; L=pyridine (Pya) or 4, 4'-bipyridine (Bpy)) was theoretically investigated. Interestingly, only $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2^{5+}$ (Bpy) has localized electronic structure in water, while in gas-phase, it has delocalized electronic structure. The reason why this

complex has localized electronic structure was discussed in terms of the d orbital energy and d orbital expansion. Significant difference is observed between Pyra and Bpy complexes. This is because the metal-metal distance is much different between these complexes. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2^{5+}(\text{Bpy})$ exhibits somewhat smaller overlap integral than the Os analogue. As a result, the Os complex has delocalized electronic state but the Ru analogue has localized electronic state.

(2) Catalytic Reactions by Transition-metal Complexes. Ru-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide.

Transition-metal-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide is one of the challenging and interesting catalytic reactions in coordination chemistry, catalytic chemistry, and also theoretical chemistry, because the activation of inert carbon dioxide is involved in the reaction. In this work, Ru-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide was theoretically investigated with the DFT and MP2 to MP4 (SDQ) methods. In the absence of water molecule, this reaction takes place through insertion of carbon dioxide into the Ru-H bond, isomerization of Ru- η^1 -formate complex, metathesis with dihydrogen molecule. The rate-determining step is the insertion of carbon dioxide of which activation barrier is 16.1 kcal/mol (MP4 (SDQ)). In the presence of water molecule, on the other hand, not the insertion of carbon dioxide but the nucleophilic attack of hydride to carbon dioxide takes place with much smaller activation barrier, to afford the similar Ru- η^1 -formate complex. After this nucleophilic attack, the reaction proceeds through isomerization of the Ru- η^1 -formate complex followed by the metathesis with dihydrogen molecule.

(3) A new method to reconstruct three-dimensional spatial distribution function from radial distribution function in solvation structure

Three-dimensional spatial distribution function SDF of solvent is a fundamental quantity for analysis of solvation. However, its calculation has been very limited because long computational time is required. We here developed a novel and robust method to construct approximated SDFs of solvent sites from radial distribution functions. In this method, the expansion of SDFs in real solid harmonics around atoms of solute leads to a linear equation, from which SDFs are evaluated with reasonable computational time. This method is applied to the analysis of the solvation structure of liquid water, as an example. The successful results clearly show that this method is very powerful to investigate solvation structure.

Selected Publications

• Presentation & Lectures

1. "Theoretical Study of Catalytic Reactions by Cp_2Zr Species. Significant Differences from Late Transition-Metal Complexes" (Invited), Shigeyoshi Sakaki, Watoc 2005 (Cape Town, South Africa), January 16-21.
2. "Theoretical Insight into Catalysis of Transition Metal Complexes" (Invited) Shigeyoshi Sakaki, The 1'st NAREGI International Nanoscience Conference, June 14-18, 2005 (Nara)
3. "Catalyses of Transition-Metal Complexes. From Theoretical Calculations to Essence" (Invited), Shigeyoshi Sakaki, The International Symposium on Dynamic Complexes, ISDC 2005, October, 24-25 (Sendai)
4. "Ru-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide. Theoretical study of reaction mechanism" (Invited), Shigeyoshi Sakaki, Pacificchem2005, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20 (2005).
5. "Theoretical Approach to chemical reactions in extreme conditions" (Invited) Hirofumi Sato. Pacificchem2005, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20 (2005).

• Articles

1. A New method to reconstruct three-dimensional spatial distribution function from radial distribution function in salvation structure, Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato and Shigeyoshi Sakaki, *J. Chem. Phys. (Comm.)* **123**, in press (2005).
2. Theoretical Study of $M(\text{PH}_3)_2$ Complexes of C_{60} , Corannulene ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$), and Sumanene ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}$) ($M = \text{Pd}$ or Pt). Unexpectedly Large Binding Energy of $M(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$, Yuu Kamenno, A. Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, in press.
3. Theoretical Study of Silyl-Bridged Dinuclear Palladium (I) and Platinum (I) Complexes, $M_2(\mu, \eta^2\text{-H SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_2$ ($M = \text{Pd}$ or Pt). New Insight into the Bonding Nature, Shingo Nakajima, Michinori Sumimoto, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, and Kotaro Osakada, *Organometallics*, **24**, 4029-4038 (2005).
4. Stabilization of Vinylidene-type and Acetylene-type Si_2H_2 Species by Coordination with Rhodium (I) and Platinum (0) Complexes. Theoretical Proposals, Yuki Kuramoto, Noriyuki Sawai, Yusuke Fujiwara, Michinori Sumimoto, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **24**, 3655-3663 (2005).
5. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects, Yu-ya Ohnishi, Tadashi Matsunaga, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4021-4032 (2005).
6. Theoretical Study of $\text{Cp}_2\text{Zr-}$, $(\text{MeO})_2\text{Zr-}$, and $M(\text{PH}_3)$ -mediated Coupling Reactions of Acetylenes ($M = \text{Ni, Pt}$), Significant Differences between Early- and Late-Transition-Metal Complexes Tomonari Imabayashi, Yusuke Fujiwara, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **24**, 2129-2140 (2005).
7. Chiral Photochemistry ed. by Y. Inoue Chapter 7. Chiral Photochemistry with Transition-metal Complexes, Shigeyoshi Sakaki and Taisuke Hamada, Marcel Dekker, Inc. 2004
8. Theoretical Studies of C-H σ -Bond Activation and Related Reactions by Transition-metal Complexes, Shigeyoshi Sakaki, in *Topics Organomet. Chemistry*, **12**, 31-78 (2005),
9. 錯体触媒反応の理解と展開－理論的研究からの未来型錯体触媒へのアプローチ, 榊 茂好, 触媒, **47**, 556-562 (2005).



加藤 重樹 (かとう しげき)

昭和 24 年生。昭和 51 年京都大学工学研究科博士課程修了，昭和 51 年日本学術振興会奨励研究員，昭和 52 年分子科学研究所助手，昭和 59 年名古屋大学教養部助手・講師及び昭和 61 年東京大学教養学部助教授を経て，平成 2 年京都大学理学部化学学科教授，平成 6 年より現職。日本 IBM 科学賞 (平成 4 年)，気相及び凝縮相における化学反応の機構とダイナミクスに関する理論的研究を続けている。

(1) 溶液内における電子状態緩和のダイナミクス：溶液内における光化学過程を理解するためには、電子励起状態からの電子緩和と異なる電子状態間の非断熱遷移のダイナミクスを調べることは重要である。本研究では、 Ni^{2+} イオン水溶液を例に取り、非断熱分子動力学法を用いて励起状態からの電子状態緩和を如何に記述するかを論じた。先ず、分子動力学法を用いてダイナミクスを調べるためには、系の基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー関数を構築する必要がある。ここでは、系の電子状態を記述する有効ハミルトニアン $\hat{H}_{\text{eff}}$ を定義し、 $\hat{H}_{\text{eff}} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{C}$ を解くことによりポテンシャル関数 $E_k(\mathbf{R})$ を求めた。また、異なる電子状態間の非断熱遷移行列要素もこの有効ハミルトニアンを用いて求めることができる。この有効ハミルトニアンは、 Ni^{2+} と水との間の静電、分極、交換、電荷移動および 3 体相互作用が含まれており、それらは *ab initio* 電子状態計算の結果を用いて決められている。Fig. 1 に分子動力学計算により求めた吸収スペクトルを示したが、図中の 3 番目の励起状態 (state 4) からの電子緩和の機構について非断熱分子動力学計算を行った。具体的には、各励起状態のポテンシャル面上での平衡分子動力学計算に基づく Fermi の黄金律を用いた状態寿命の評価と surface hopping トラジェクトリー法による直接的な非平衡分子動力学計算を行った。これらの方法では、電子の運動は量子力学で、核の運動は古典力学を用いて記述するため、状態間遷移に伴う電子の decoherence 効果が入っていない。本研究では electronic decoherence 効果を含めた新しい surface hopping トラジェクトリー法を開発し、それを用いて計算を行った。Fig. 2 に surface hopping トラジェクトリー計算により求められた各電子状態の population の変化を示したが、状態 4 から 3、状態 3 から 2 は十数フェムト秒で遷移することがわかる。また、状態 2 から 1 (基底状態) への遷移は、800 ピコ秒かかることが分かった。この結果により、 Ni^{2+} 水溶液では、高い励起状態への吸収の後、数十フェムト秒の時間スケールで第一励起状態が生成され、その状態で溶媒の熱緩和が起こると考えられる。この結果は、 Ni^{2+} 水溶液の光励起の後の水溶媒への熱の移動を測った実験の結果とも良く対応している。

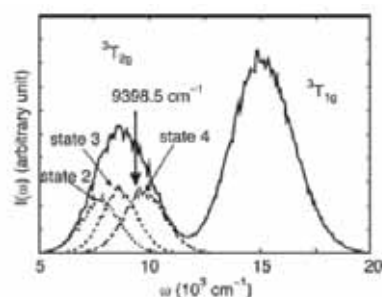
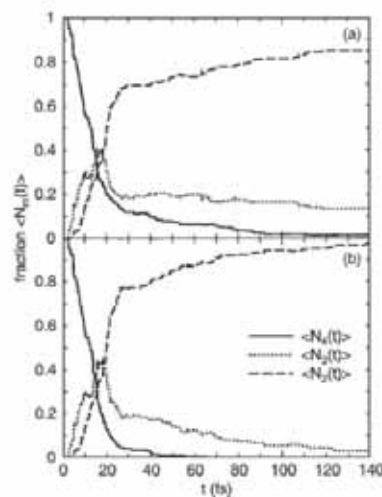
Figure 1 Excitation profile of Ni^{2+} aqueous solution

Figure 2 Population of each electronic state

(2) 溶液内光化学反応の機構と自由エネルギー面：4, 4-ジメチルアミノベンズニトリル (DMABN) 分子は極性溶媒中で長波長領域に強い発光をしめす典型的な分子である。この発光の原因については多くの実験的、理論的研究が行われ様々な説が立てられ論争が続いている。現在、最も有力なものはベンズニトリル基部分での局所的な電子励起により特徴づけられる第一励起状態からジメチルアミノ基からベンズニトリル基への電荷移動状態への遷移が起これ、そこから発光しているという説である。Fig. 3 にアセトニトリル溶媒中での DMABN 分子の自由エネルギー面を示した。ここで、横軸はジメチルアミノ基のベンズニトリル基に対する 2 面角、縦軸は面外角である。図 3 に、第一、第二励起状態間のエネルギー差を示したが、2 面角が大きな所では電荷移動状態のエネルギーが局所励起状態のエネルギーより低くなっていることが分かり、2 つのエネルギー面の最低エネルギー点は $(\tau, \theta) = (28^\circ, 28^\circ)$ となり、この点は分子内電荷移動生成反応の遷移状態と見なすことができる。更に、発光する電荷移動状態は 2 面体角 (τ) が 0° の平面電荷移動状態か 90° の状態か二通りの説があるが、発光エネルギーを求めるとそれぞれ 3.54、2.60eV となり、実験値と比較すると 90° の twisted intramolecular charge-transfer state から発光していると考えられる。

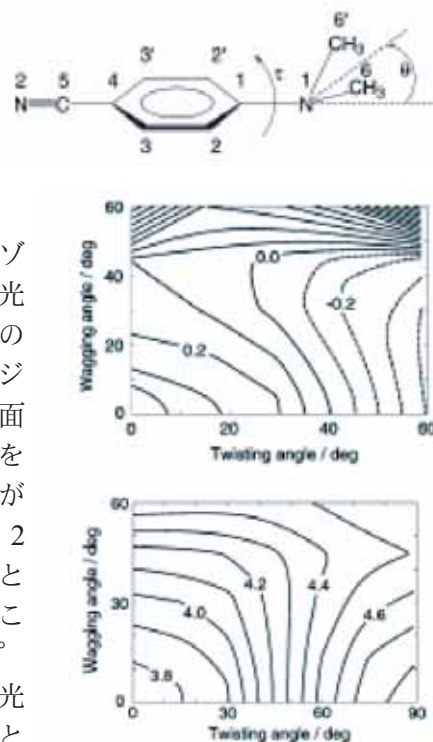


Figure 3 Free energy surfaces for S_0 and S_1 states.

(3) 鉄・イオウクラスターの電子およびスピン構造：鉄・硫黄タンパク質は、生体内での電子移動過程で重要な役割を果たしているが、それは FeS クラスターの酸化還元過程によっている。ここでは、DMSO 溶媒中でのモデル化合物 $(\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_2)^{2+}$ を取り上げ、電子およびスピン状態について調べた。酸化状態は 1 重厚状態が基底状態であることが知られているが、還元状態については 2 重厚と 10 重厚の 2 通りを考えることができる。理論計算を行うと、2 重厚状態が 0.1eV 安定であるとの結果が得られ、これはタンパク質のミュータントに対して行われた実験結果と良く一致している。この化合物の酸化還元電位を求めると 2.87eV となった。この酸化還元電位の値と溶媒の揺らぎに伴う自由エネルギーの変化を考えると、線形応答理論を用いて自由エネルギー曲線を求めることができ (Fig. 4)、酸化還元過程の活性化エネルギーや溶媒の再配向エネルギーを見積もることができる。結果は、活性化エネルギーが 0.32 eV (7.4 kcal/mol)、再配向エネルギーが 1.31eV となった。

(4) 溶液内における自由エネルギー曲面の Conical Intersection：溶液内での分子の光化学過程を理解するためには異なる電子状態に対応する自由エネルギー面の交差 (conical intersection) についての情報を得ることが極めて重要である。一般に、溶媒の非平衡溶媒和効果を加えた自由エネルギー面は

$$F(\mathbf{R}) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \Delta\mu(\mathbf{R}) + \frac{1}{2\beta} (\Delta V, \Delta U) \sigma^{-1} \begin{pmatrix} \Delta V \\ \Delta U \end{pmatrix}$$

で与えられる。第 3 項は、溶媒が熱平衡分布から外れたときの自由エネルギーの変化で、 ΔV 、 ΔU は溶質分子の各原子に働く静電ポテンシャル、Lennard-Jones ポテンシャルの変位を表す。また、 σ は静電ポテンシャル、Lennard-Jones ポテンシャルの揺らぎを表す行列である。この自

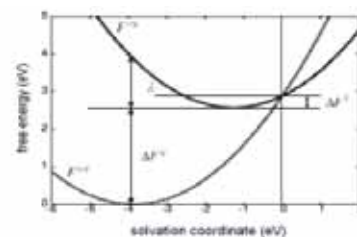


Figure 4 Free energy profile of redox process

由エネルギーの表式に線形応答理論を適用すると

$$F(\mathbf{R}) = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{\mathbf{Q}}\mathbf{V} | \Psi \rangle + \varepsilon \mathbf{U} + \frac{1}{2\beta} (\mathbf{V}, \mathbf{U}) \sigma^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{U} \end{pmatrix}$$

この自由エネルギーの表式を用いると、気相における分子の最低エネルギー交差点を求める方法を直接適用することができ、溶液内 conical intersection における溶質分子の構造、エネルギー及び溶媒再配向についての知見を得ることができる。本研究では、RISM-SCF 法に基づき、線形応答自由エネルギーに基づいて、最低自由エネルギー交差点を求める新しい方法を提案し、水、メタノール、アセトニトリル中でのエチレンと CH_2NH_2^+ の conical intersection に対する溶媒の役割について論じた。

Theoretical studies of chemical reactions

Shigeki Kato

Born in 1949. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a research associate in Institute for Molecular Science at Okazaki (1977-1984), a research associate and lecturer in Faculty of General Education, Nagoya University (1984-1986), an associate professor in Faculty of Arts and Science, University of Tokyo (1986-1990) and a professor in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1990-1994). Now he has been a professor in Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University (1994-). He got the Japan IBM Prize for science. He has been devoted in the development of theoretical methods for studying chemical reaction mechanisms and dynamics.

(1) Electronic relaxation dynamics of Ni^{2+} -ion aqueous solution: Electronic relaxation dynamics of Ni^{2+} -ion aqueous solution was studied using molecular dynamics (MD) simulations with the model-effective Hamiltonian. The nonadiabatic transition rates from the first three excited states to the ground state were evaluated by the golden rule formula with the adiabatic MD simulations. The MD calculations with the fewest-switch surface-hopping method were also carried out to obtain a more detail description of the electronic relation dynamics among excited states. We found that the transitions among the three excited states are very fast, in the order of 10 fs, while the transition to the ground state is slow, about 800 ps. These results are consistent with the experiments. In both simulation, we explored the effects of the quantum decoherence, where the decoherence functions were derived by the energy-gap dynamics with the displaced harmonic-oscillator model.

(2) Intramolecular charge-transfer state formation of 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile in acetonitrile solution: Intramolecular charge-transfer (ICT) state formation of 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile in acetonitrile solution was studied by RISM-SCF method. Geometry optimizations were performed for each electronic state in solution with CASSCF wave functions. Dynamic electron correlation effects were taken into account by using MCQDPT theory. Two-dimensional free energy surfaces were constructed as the functions of the twisting and wagging angles of the dimethylamino group for the ground and locally excited (LE) states. The calculated absorption and fluorescence energies were in good agreement with experiments. The validity of the twisted ICT (TICT) model was confirmed in explaining the dual fluorescence, and the possibility of the planar ICT model was ruled out. To examine the mechanism of the TICT state formation, a “crossing” seam between the LE and CT state surfaces was determined. The inversion of two electronic states occurred at a relatively small twisting angle. The effect of solvent reorganization was also examined. It was concluded that the intramolecular twisting motion is more important than the solvent fluctuation for the TICT state formation, because the energy difference between the two states is minimally dependent on the solvent configuration.

(3) Electronic and spin structure of $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{2+,+}$ cluster: Electronic structures of $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-,3-}$ in DMSO solution are calculated using RISM-CASSCF/MRMP2 method. For the reduced state, we obtained both the low spin $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ localized and high spin $\text{Fe}^{2.5+}\text{Fe}^{2.5+}$ delocalized forms, which were very close in energy. The spin interaction constants obtained from the energies of states with various spin multiplicities were in good agreement with available experimental estimates both for the oxidized and for the reduced states. The dynamic electron correlation effect was found to be important in estimating the spin interaction between the Fe ions. The redox potentials were calculated to be 2.87 and 2.78 eV for the localized and delocalized reduced states, respectively, which are close to the experimental values. We devised a simple model for calculating the free energy curves of the reduction process based on the RISM-SCF theory. The activation barrier height was calculated to be 7.4 kcal/mol at the equilibrium geometry of oxidized state, indicating that the reduction reaction will occur efficiently in DMSO solvent. The effect of solvent fluctuation on the free energy profiles was discussed on the basis of the present calculations.

(4) Lowest free-energy point on conical intersection in polar solvent: We proposed a theoretical method for locating the lowest free-energy points on conical intersections (Cis) in solution using RISM-SCF theory. Based on the linear-response theory, the nonequilibrium free energy was defined as a quadratic function of solvent coordinates, the parameters in which are directly obtained by ab initio RISM-SCF calculations. This free energy was easily incorporated in to an efficient CI optimization procedure in the gas phase. The present method was applied to the cis-trans isomerization of ethylene and methaniminium cation (CH_2NH_2^+) in polar solvents. We showed that the geometries and energies of Cis are largely affected by the solute-solvent electrostatic interaction. In particular, the hydrogen migration of ethylene observed at Cis in the gas phase disappeared in protic solvents due to the large stabilization of the zwitterionic state.

Publications

1. Excited state proton transfer of 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol in acetonitrile solvent: RISM-SCF and MRMP approach", S. Yamazaki and S. Kato, Chem. Phys. Lett., **386**, 414-418 (2004).
2. Cumulative reaction probabilities for the unimolecular dissociation and isomerization reactions of formaldehyde, T. Yonehara, T. Yamamoto and S. Kato, Chem. Phys. Lett., **393**, 98-101 (2004).
3. Role of Asp102 in the catalytic relay system of serine proteases: A theoretical study, T. Ishida and S. Kato, J. Am. Chem. Soc., **126**, 7111-7118 (2004).
4. Excited state electronic structures and dynamics of NOCl: A new potential function set, absorption spectrum and photodissociation mechanism, T. Yamashita and S. Kato, J. Chem. Phys., **121**, 2105-2116 (2004).
5. Potential energy surfaces and dynamics of Ni^{2+} ion aqueous solution: Molecular dynamics simulation of the electronic absorption spectrum, S. Iuchi, A. Morita and S. Kato, J. Chem. Phys., **121**, 8446-8457 (2004).
6. Resonance Raman spectra of NOCl: Quantum dynamics study, T. Yamashita and S. Kato, Chem. Phys. Lett., **405**, 142-147 (2005).
7. Intramolecular Charge Transfer State Formation of 4-(N,N-Dimethylamino)benzonitrile in Acetonitrile Solution: RISM-SCF Study, N. Minezawa and S. Kato, J. Phys. Chem. A, **109**, 5445-5453 (2005).
8. Electronic relaxation dynamics of Ni^{2+} ion aqueous solution: Molecular dynamics simulation, S. Iuchi, A. Morita and S. Kato, J. Chem. Phys., **123**, 024505 (11 pages) (2005).
9. S. Locating the lowest free-energy point on conical intersection in polar solvent: Yamazaki and S. Kato, Reference interaction site self-consistent field study of ethylene and CH_2NH_2^+ , J. Chem. Phys., **123**, 114510 (13 pages) (2005).
10. Mechanism of color tuning in retinal protein: SAC-CI and QM/MM study, K. Fujimoto, JY. Hasegawa, S. Hayashi, S. Kato and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. **414**, 239-242 (2005).
11. Theoretical Study on Electronic and Spin Structures of $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{2+,+}$ Cluster: RISM-SCF and MRMP Approach, M. Higashi and S. Kato, J. Phys. Chem. A, **109**, 9867-9874 (2005).



寺嶋 正秀 (てらじま まさひで)

昭和 34 年生。昭和 61 年京都大学理学研究科博士課程退学、昭和 61 年東北大学理学部助手、平成 2 年京都大学理学部講師、平成 5 年京都大学理学部助教授を経て、平成 13 年より現職。光化学協会賞、日本 IBM 科学賞、日本化学会学術賞。時間分解熱力学量という新しい手法を開発し、生体蛋白質反応機構解明に取り組んでいる。

(1) 拡散係数の時間変化から見る蛋白質折りたたみ

蛋白質の折りたたみ過程における分子間相互作用の時間分解検出のために、NADH 分子を 2 光子で光励起して溶媒和電子を作り出し、チトクロム c (Cyt c) の鉄原子を還元するトリガー法を用いて時間分解過渡回折格子 (TG) 実験を行った。種々の変性剤 (グアニジン塩酸塩) 濃度 (2.3-4.3M) での TG 信号は、いずれも拡散係数が時間変化していることを示すものであった。また、どの変性剤濃度でも、折り畳みが開始されてから完成するまでの時間範囲で、完全に 2 状態的に分子間相互作用が変化するというモデルでよく再現できた。この変化の速度定数を、蛍光でプローブしたトリプトファン環境変化の速度定数と比較すると、速度定数は 1 桁以上水素結合変化のほうが速かったが、驚くべきことにその変性剤濃度依存性はほとんど同じであった。この濃度依存性は活性化状態での溶媒露出面積の変化を表していると解釈されているが、今回観測された依存性がほぼ同じということは、両ダイナミクスで同じような遷移状態を取っていると解釈される。この両方で遷移状態が同じということは、蛋白質ダイナミクスを引き起こす共通で基本的な遷移状態が存在するということであり、水分子との水素結合ネットワークの組み換えも考えた新たなモデルを作る必要があることを示す。

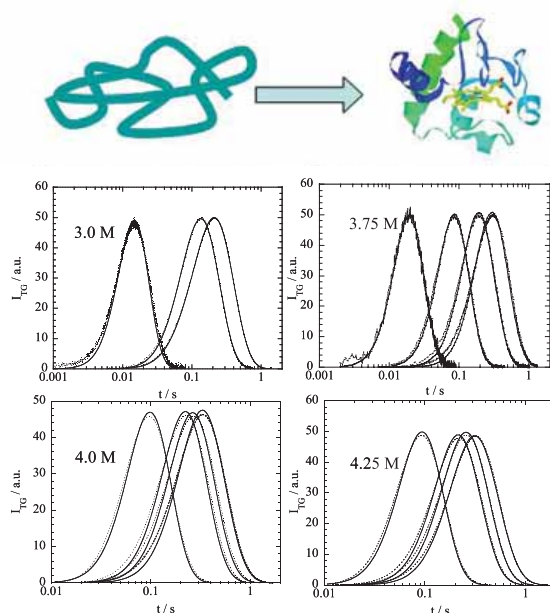


Fig. 1 Schematic illustration of protein folding (upper) and observed signals at various denaturant concentrations (lower).

(2) 時間分解拡散係数法によるフォトリロピンの「暗い」ダイナミクス検出

光感受性蛋白質がどのようにしてその光情報を生物学的な認識にまで結びつけるかの分子論的機構解明は、化学にとって非常に重要な問題である。この過程には、光吸収によって誘起される蛋白質の構造変化や揺らぎが大きな役目を果たしているはずであるが、そうしたダイナミクスを時間分解で検出する手法はそう多くない。最もよく利用されてきたのが、発色団の吸収変化をモニターする方法であるが、これでは発色団周辺のダイナミクス情報しか得られないであろう。こ

ここでは、光吸収では観測されない構造変化を時間分解で観測できる新しい手法である拡散係数変化ダイナミクス測定法を、光感受性蛋白質のフォトトロピン研究に適用した。フォトトロピンは、植物体内で光屈性や葉緑体光定位運動等を制御する青色光受容蛋白質である。青色光を受けると LOV ドメインのポケットにある発色団が LOV ドメインと共有結合し、その後再び解離して定常状態に戻るといふ光反応サイクルがあることが過渡吸収などで知られている。しかし何らかの生物学的シグナルを出すような構造変化過程、特にダイナミクスは未だ明らかにされていない。ここでは、分子の拡散過程を速い時間分解能で捕らえた。LOV2 ドメインのみのサンプルと、リンカーが付いたサンプルを光励起した後に観測された TG 信号を図 2 に示す。両方のサンプルに共通して見られる約 $2\mu\text{s}$ の減衰は励起三重項状態の失活に伴う発色団とのアダクト生成によるものであり、その次に見られる減衰は放出された熱エネルギーによる熱拡散であると同定された。この速度は 2 つのサンプルで違いはなく、リンカー部分は共有結合生成には影響がないことを示している。その後の立ち上がりで減衰から成る信号は、分子拡散による信号であるが、リンカーが付いた試料の方が強度が非常に強かった。この成分は光励起による生成物と親分子の分子拡散の差を表しているのであるが、この観測された結果は分子構造の変化の度合いが Linker 部分が付随したサンプルの方が大きいということを示す。さらに興味深いことに、この拡散係数が時間とともに変化している様子を捉えることに成功し、光励起後 2ms で拡散係数変化を伴う構造変化がリンカー部分で起こっているがわかった (図 3)。これは α ヘリックスが壊れる過程に対応していると解釈した。

(3) レーザー集光による超高速発熱現象と構造変化観測

光照射により分子を光解離させ、生理学的に有用な分子を作り出す方法は、ケージド化合物として知られ、生物物理や医学をはじめとして多くの分野で用いられている。こうした場合、光照射を受けた場所では何が起きているのだろうか。こうした微小領域でのしかも吸収では見えない現象を実時間で観測するのは非常に困難であるが、ガラス内部にフェムト秒レーザーを集光した後の、その点での温度上昇と音波発生の初期状態を実時間で観測する手法を開発した。我々が開発した過渡レンズ (TrL) 法と呼ぶ手法を用いて、集光部分のレンズ効果を、プローブ光の中心での光強度を測定したり、CCD カメラでビーム形状をモニターした。こうした信号より、その点での屈折率変化を求める解析手法を開発し、

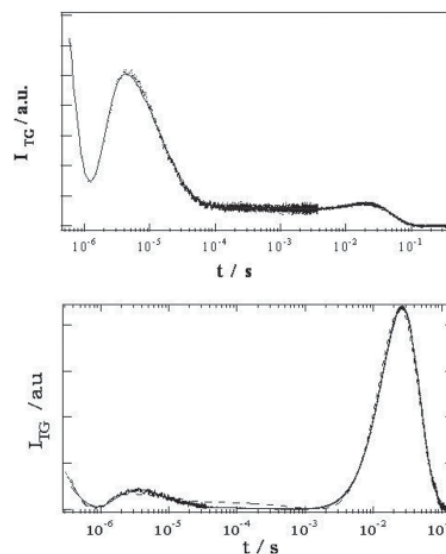


Fig. 2 Observed signals upon photoexcitation of LOV2 domain (upper) and LOV2 domain+linker sample (lower) of a phototropin.

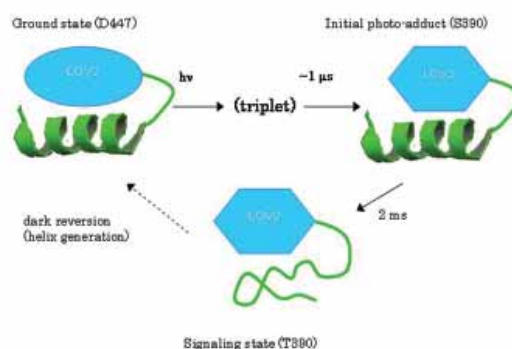


Fig. 3 Schematic representations of a conformational change of a phototropin upon photoexcitation. The conformation of the linker part is drastically changed with a time constant of 2 ms.

集光中心での各時間での屈折率分布を求めると、図4のように、中心の屈折率が急激に小さくなり、外部へと進行していく音波の発生が見られた。こうした現象は、電子エネルギーの緩和に伴うによる発熱と音波発生により説明できる。励起直後では4000Kの温度上昇と0.3Gpaの圧力上昇が起こっていることが示され、この高温高压状態での構造変化が、早い時間で見られる屈折率変化を誘起しているのであろうことが示唆された。この新しい手法は、顕微鏡を用いて蛋白質の光ダイナミクスを明らかにする上でも有用と考えられる。

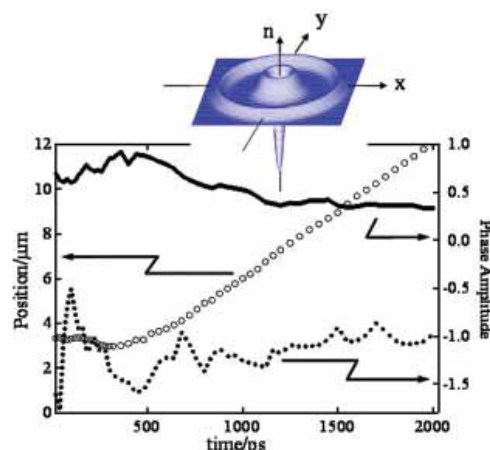


Fig. 4 The temporal profiles of the phase change due to the pressure wave (solid line) and that at the center of the laser irradiated region (broken line). The dotted line depicts the position of the pressure wave. The schematic illustration of the pressure wave by the laser focusing is shown (upper).

Time-resolved energy and structure change measurements during protein reactions

Masahide Terazima

Born in 1959. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a research associate in Tohoku University (1986-1990), a lecturer in the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1990-1993), an associate professor in the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1993-1994), and an associate professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1994-2001). Now he has been a professor in Kyoto University (2001-). He got the Award of Japanese Photochemistry Association, Japanese IBM award of Science, The Chemical Society of Japan Award for Creative Work. He has been developing a new scientific technique, time-resolved thermodynamical detection, and elucidating the molecular mechanism of reactions of biological proteins.

(1) Protein refolding dynamics detected by the time-dependent diffusion coefficient: Folding dynamics of reduced cytochrome c triggered by the laser induced reduction method is investigated from a view point of the intermolecular interaction change. Change of the diffusion coefficient of Cyt c during the refolding process is traced in time domain from the unfolded value to the native value continuously at various denaturant concentrations and temperatures. In the temperature range of 288 K-308 K and GdnHCl concentration range of 2.5 M- 4.25 M (Fig.1), the diffusion change can be analyzed well by the two state model consistently. It was found that the $m^{\ddagger}$ -value and the activation energy of the transition state from the unfolded state for the hydrogen bonding network change are surprisingly similar to that for the local structural change around the heme group monitored by the fluorescence quenching experiment. This agreement suggests the existence of common or similar fundamental dynamics during protein folding.

(2) Conformational change of spectrally silent dynamics of Phototropin: Conformational dynamics of LOV2 domain of phototropin is studied by the pulsed laser induced transient grating (TG) technique. The TG signal of LOV2 without the linker part to the kinase domain exhibits the thermal grating signal and a

weak population grating by the adduct formation. After that change, no significant conformational change was observed. On the other hand, the signal of LOV2 with the linker part to the kinase domain clearly shows very different diffusion coefficients between the original and the adduct species (Fig.2). The large difference indicates significant global conformational change of the protein moiety upon the adduct formation. More interestingly, the diffusion coefficient is found to be time dependent in the observation time range. This dynamics representing the global conformational change is a clear indication of a spectral silent intermediate between the excited triplet state and the signaling product. From the temporal profile analysis of the signal, the rate of the conformational change is determined to be 2 ms (Fig.3).

(3) Ultrafast heating after laser focusing inside a glass: The temporal and spatial developments of the refractive index change in a focal region of a femtosecond laser pulse inside a soda-lime glass is investigated by the transient lens (TrL) method with a time resolution of subpicosecond. Based on the pressure wave propagation and the phase retrieval method, the temporal evolution of the refractive index distribution inside a glass is obtained from the probe beam deformation (TrL image) at various delay times between the pump and probe pulses (Fig.4). Two phases of the refractive index increase at the laser focal region were observed in a range of 20-100 ps and 500-700 ps, which may cause the permanent refractive index increase in the laser focal region inside a glass.

Publications

1. Time-resolved thermodynamic properties of intermediate species during photochemical reactions, M. Terazima, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 77,23-41, (2004).
2. Vibrational energy relaxation of naphthalene in the S1 state in various gases, Y. Kimura, D. Abe and M. Terazima, *J.Chem.Phys.*,121, 5794-5800 (2004).
3. *Quantities, Terminology and Symbols in Photothermal and Related Spectroscopies*, M.Terazima, N.Hirota, S.E. Braslavsky, A.Mandelis, S.E.Bialkowski, G.J. Diebold, R. J. D. Miller, D. Fournier, R.A. Palmer, A.Tam, *Pure and Applied Chemistry*, 76, 1083–1118 (2004)
4. 蛋白質の熱力学量ダイナミクス, 寺嶋正秀, パリティ, 01, 58-60 (2004).
5. Real-Time Observation of Photothermal Effect After Photo-Irradiation of Femtosecond Laser Pulse Inside a Glass, M.Sakakura, M.Terazima, *Journal de Physique IV*, 125, 355-360 (2005)
6. Acceptor number of room temperature ionic liquid determined by the Raman spectrum of diphenylcyclopropenone, Y.Kimura, M.Fukuda, T.Fujisawa, M.Terazima, *Chem.Lett.*,34, 338-339 (2005)
7. Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass, M.Sakakura, M.Terazima, *Phy.Rev.B*, 71, 024113, 1-12 (2005).
8. Vibrational energy relaxation of azulene studied by the transient grating method. I. Supercritical fluids, Y. Kimura, Y. Yamamoto, H. Fujiwara, M. Terazima, *J.Chem.Phys.*, 123, 054512 (1-13) (2005).
9. Vibrational energy relaxation of azulene studied by the transient grating method. II. Liquid solvents, Y. Kimura, Y. Yamamoto, M. Terazima, *J.Chem.Phys.*, 123, 054513 (1-6) (2005)
10. Hydrogen bonding dynamics during protein folding of reduced cytochrome c: temperature and denaturant concentration dependence, S.Nishida, T.Nada, M.Terazima, *Biophys.J.*, 89, 2004-2010 (2005).
11. Conformational dynamics of Phototropin 2 LOV2 domain with the linker upon photoexcitation, T.Eitoku, Y.Nakasone, D.Matsuoka, S.Tokutomi, M.Terazima, *J.Am.Chem.Soc.*, 127,13238-13244(2005).
12. Confocal micro-photoluminescence of InGaN-based light emitting diodes, K.Okamoto, A.Kaneta, Y.Kawakami, S.Fujita, J.Choi, M.Terazima, T.Mukai, *J. Appl. Phys.*, 98, 064503 (1-7) (2005).
13. Time-resolved enthalpy changes of Sensory Rhodopsin II and the transducer complex during photo-reaction, K. Inoue, J. Sasaki, M. Morisaki, F. Tokunaga, and M. Terazima, *Journal de Physique IV*, 125, 769-772 (2005).
14. 時間分解熱力学法が開く蛋白質反応ダイナミクス, 寺嶋正秀, 現代化学, 32-38,7月2005年.



百瀬 孝昌 (ももせ たかまさ)

昭和 37 年生。昭和 62 年京都大学理学研究科博士課程退学、昭和 62 年京都大学理学部助手、平成 3 年シカゴ大学化学科博士研究員、平成 5 年京都大学理学部講師を経て、平成 7 年より京都大学大学院理学研究科助教授。平成 17 年よりカナダ・ブリティッシュコロンビア大学化学科および物理・天文学科教授。日本化学会進歩賞。量子性媒質を用いた低温分光という新しい分光手法を開発し、低温物理化学の解明に取り組んでいる。

本プロジェクトは、極低温状態の分子が関与する化学・物理過程の解明を目的としている。そのために、できる限り極限まで分子を冷却する独自手法の開発に取り組むとともに、固体水素や固体ヘリウム、超流動ヘリウム液滴などの「量子凝縮相」という極低温媒質に分子を埋め込む手法をもとに、低温環境下にある分子の物理・化学的性質を高分解能分光によって調べている。また、星間空間に存在する分子の観測をおこない、極低温・超高真空中で起こる化学反応の解明にも取り組んでいる。

(1) 固体水素およびその中に捕捉した分子の高分解能分光：量子固体の一つとして知られる固体水素は、固体でありながら超高分解能分光が可能である。たとえば、図は固体パラ水素の $Q_2(0)$ 遷移を示す。相互作用がほとんど無いために、励起状態の寿命が長くなり、その結果観測されている線幅はわずか 0.0002cm^{-1} と、通常の気相のスペクトル線幅 (通常 0.005cm^{-1}) と比べても 1 桁以上狭い。また、そのスペクトル構造には、各回転線の分裂とともに、微細相互作用による分裂が明瞭に観測される。我々はこの固体水素の中に分子を捕捉して高分解能分光を行う技術を開発することで、低温環境下に置かれた分子の分子間相互作用、化学反応性に関する詳細な情報を得ることに成功している。本年度は、極低温における振動位相緩和の特異性の解明、量子固体中における分子の核スピン変換の解析、化学反応における核スピン保存則の解明などにおいて顕著な成果を得た。

例えば、化学反応における核スピンの保存則は、理論的には予測されているものの、実験で保存則が示された例はほとんど無い。固体水素中では分子の回転状態が明瞭に存在するために、反応前後での回転状態の分布を調べることで、化学反応における核スピン保存則を検証することが可能である。我々はいくつかの反応について検討し、 $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ の反応において核スピンが明瞭に保存されている結果を得ることができた。

(2) 固体ヘリウム中への分子捕捉法の開発：典型的な量子固体である固体ヘリウムは、水素よりも相互作用が小さいため、固体水素よりさらに顕著な量子性を示す。従って、その中に分子を埋め込むことができれば、固体水素で得られている以上の超高分解能分光が可能になり、スペクトル解析から低温環境下の分子の特性のみならず、量子固体の特性に関する詳細な情報が得られる

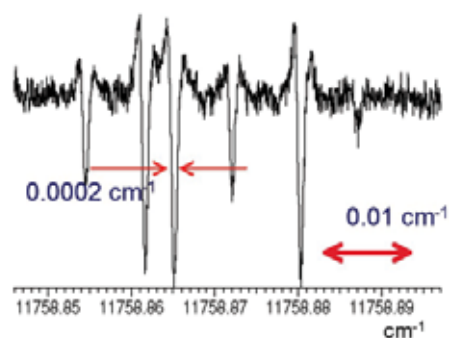


Fig. 1 High-resolution infrared spectrum of the $Q_2(0)$ transition of solid parahydrogen.

と期待される。しかしながら、固体ヘリウムが絶対零度においても高圧下でしか存在しないため、固体ヘリウム中への分子捕捉は多くの努力が世界各国で行われているにもかかわらず、未だに達成されていない。我々は独自の手法によって、固体ヘリウム中への分子捕捉に挑戦している。図2のようなセルを用いて、固体ヘリウムの表面にヘリウムと目的分子の混合ガスを分子線として吹き付けることで、分子のマイクロクラスターを固体ヘリウム中へ捕捉することに成功した。現在さらに単離する条件を探索中である。

(3) 気相分子の冷却手法の開発：レーザー冷却法の発展により、気相原子の並進運動を nK の超極低温領域まで冷却することができるようになった。しかしながら分子に関しては、分子固有の振動・回転の運動自由度のため、いまだに並進運動を mK 以下にまで抑えることはできていない。我々は、バッファーガス冷却、シュタルク選別、レーザー冷却の手法を組み合わせることで、気相冷却分子の生成に取り組んでいる。今年度までに、シュタルク選別によって並進運動エネルギーが 1K 以下の分子だけを取り出すことに成功した。今後これらの分子にレーザー冷却および光学捕捉技術を応用することで、さらに並進運動を冷却する技術を確認していく予定である。

(4) 星間空間に存在する分子の観測およびその化学進化の解明：宇宙空間は極低温超高真空の環境下であるにもかかわらず、多彩な化学反応が起きていることがこれまでの観測から明らかになっている。しかしながらどのようにして多彩な分子が生成しているか、未だに明らかになっていない。我々は電波望遠鏡による様々な分子の観測をもとに、宇宙空間における分子進化の解明を行っている。今年度は星間における分子負イオンについてのこれまでの数年にわたる観測結果をまとめ、宇宙空間、とくに暗黒星雲における負イオンの濃度の上限を求めた。また、環状 C_3H_2 分子の核スピンの分布が、星間雲の化学的寿命と密接に関係があることを明らかにし、その理由が化学反応における核スピン保存則にあることを解明した。この環状 C_3H_2 分子は様々な星雲で観測されていることから、その核スピンの分布が星間雲の化学進化の指標として有用であることを明らかにした。



Fig. 2 A high-pressure cell for the growth of solid He.

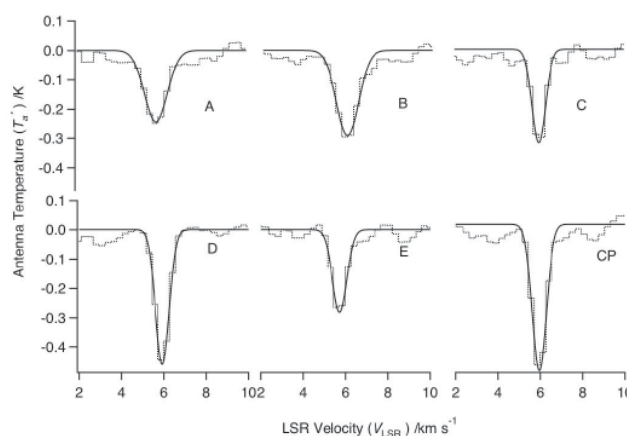


Fig. 3 Observed spectra of $J_{KaKc} = 2_{11}-2_{02}$ transition of cyclic- C_3H_2 in several cores in TMC-1.

Very Low Temperature Molecular Spectroscopy

Takamasa Momose

Born in 1962. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a research associate (1987-1993), a lecturer (1993-1995) at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University. He has been an associate professor at the Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University since 1995. He was promoted to a professor of Department of Chemistry, and Department of Physics and Astronomy of the University of British Columbia, Canada in 2005. He got the Chemical Society of Japan Award for Young Scientist. He has been developing new spectroscopic techniques of making cold molecules, and studying properties of cold molecules by high-resolution optical spectroscopy.

In this project, we have been investigating chemical and physical processes of extremely cold molecules. We are developing new techniques for making cold molecules, which include doping molecules in solid hydrogen, solid He and superfluid He nano-droplets. High-resolution spectroscopy of molecules in these quantum condensed phases allows us to investigate physical and chemical properties of cold molecules in great detail. In addition, we are making observation of molecules in interstellar space in order to investigate chemical evolution of molecules under extremely low temperature and high vacuum.

(1) High-resolution spectroscopy of solid hydrogen and molecules embedded in solid hydrogen:

Solid hydrogen, known as a quantum crystal, shows extremely sharp spectral lines in infrared and visible regions. Extremely weak interaction in the solid makes the linewidths more than one order of magnitude sharper than those in the gas phase. High-spectral purity allows us to observe not only the rotational branches, but also fine spectral structures originating in subtle interaction in the condensed phase. By developing a technique of doping molecules in solid hydrogen, we have successfully applied high-resolution spectroscopic technique to molecules in solid hydrogen and obtained information on molecular interaction and chemical dynamics of molecules at very low temperatures. Especially, we have obtained detailed information on the vibrational phase relaxation at extremely low temperatures, the nuclear spin conversion of molecules in quantum crystals, and the nuclear spin conservation rule in chemical reactions.

For example, by virtue of the free rotation of the molecules, rotation-vibration transitions of the molecules in solid parahydrogen gave us quantitative and detailed information on the nuclear spin modification during the reactions. It has been discussed that the memory of nuclear spin is conserved even in chemical processes where particle rearrangements occur. Despite the importance of the conservation rule in various fields, few experimental studies have been reported so far on the quantitative analysis of the nuclear spin modification during chemical reactions. We have studied nuclear spin conservation in various reaction systems which take place in solid parahydrogen. The results show a clear indication of the conservation of nuclear spin modification in the chemical reaction of $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$.

(2) Development of a technique of doping molecules in solid He: Solid He shows prominent quantum features as a quantum crystal. Molecules isolated in solid He are expected to show narrower spectral linewidth than that in solid hydrogen. High-resolution spectroscopy in solid He will allow us to investigate not only the properties of molecules at low temperatures, but also properties of quantum crystal otherwise difficult to obtain. Despite many challenges, however, over several decades, nobody has succeeded in doping molecules in solid He. We are trying to dope molecules in solid He by spraying molecule/He mixture gas onto a surface of solid He. So far we could isolate a microcluster of molecules in solid He. We are now trying to find condition for the isolation of molecules in solid He.

(3) Development of a new technique of making cold molecules in the gas phase: Development of laser cooling technique allows us to make cold atoms down to nK regime. On the contrary, making cold molecules in the gas phase is still difficult because the laser cooling technique cannot be applied due to the existence of vibrational and rotational degrees of freedom that atoms do not have. We are trying to make cold molecules in the gas phase by combining techniques of buffer gas cooling, Stark loading, and laser cooling. By applying high electric field, we could selectively load molecules whose translational energy is below 1 K. We are now developing a technique of laser cooling of molecules starting from these precooled molecules.

(4) Observation of molecules in interstellar space: It has been known that various molecules exist abundantly in interstellar space. However, the mechanism of the production of molecules under such extreme condition is yet to be known. Based on the observation of molecules by radio-telescopes, we are investigating chemical evolution of molecules in interstellar space. We have analyzed observed data on negative ions over a few years, and derived the upper limit of negative ions in dense molecular clouds. We also found that ortho-para population ratio of cyclic-C₃H₂ is correlated to the chemical evolution of molecular clouds. From the analysis of a chemical model, we concluded that the correlation is well interpreted by the conservation of nuclear spin conservation in chemical reactions. Since cyclic-C₃H₂ has been observed in various clouds, we proposed that the nuclear spin ratio of cyclic-C₃H₂ is a useful means to measure chemical age of molecular clouds.

Publications

1. Tunneling Chemical Reactions in Solid Parahydrogen: Direct Measurement of the Rate Constants of $R + H_2 \rightarrow RH + H$ ($R=CD_3$, CD_2H , CDH_2 , CH_3) at 5K, H. Hoshina, M. Fushitani, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **120** (8), 3706-3715 (2004)
2. UV and IR Absorption Spectra of C₃ embedded in Solid Parahydrogen, H Hoshina, Yoshiyasu Kato, Y Morisawa, T Wakabayashi, and T. Momose, *Chem. Phys.*, **300** (1), 69-77 (2004)
3. A Mass Spectroscopic Study of Laser Vaporized Graphite in H₂ and D₂ Gases: The Stability of C_{2n}H₂ ($n=2-5$) and C₁₀, Y. Kato, T. Wakabayashi, and T. Momose, *Chem. Phys. Lett.*, **386** (4-6), 279-285 (2004)
4. Solid Hydrogen Raman Laser for Mid Infrared Range (4.4 - 8 μ m), K. Kujanovs, T. Momose, and A. F. Vilesov, *Appl. Opt.*, **43** (32), 6023-6029 (2004)
5. Fine Structure of the ($S_1 \leftarrow S_0$) Band Origins of Phthalocyanines in Helium Droplets, R. Lehning, M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, B. Sartakov and A. Vilesov, *J. Chem. Phys.*, **121** (19), 9396-9405 (2004)
6. Doped Helium Crystals Growth and Study, E.B. Gordon, T. Kumada, M. Ishiguro, Y. Aratono, T. Momose, N. Nakashima, *J. Low Temp. Phys.*, **138** (3-4) 805-810 (2005)
7. High-resolution Spectroscopy and its analysis of ro-vibrational transitions of molecules in solid parahydrogen, T. Momose, H. Hoshina, M. Fushitani, and H. Katsuki, *Vib. Spectrosc.*, **134** (1), 95-108 (2004)
8. High-Resolution Stimulated Raman Gain Spectroscopy of Parahydrogen Crystals, T. Momose, and T. Oka, *J. Low Temp. Phys.*, **139** (5-6) 515-522 (2005)
9. Search for the Negative Ions NCO⁻, NCS⁻, and CCH⁻ in Molecular Clouds, Y. Morisawa, H. Hoshina, Y. Kato, Z. Shimizu, S. Kuma, N. Sogoshi, M. Fushitani, S. Watanabe, Y. Miyamoto, T. Momose, Y. Kasai, and K. Kawaguchi, *Publ. Astron. Soc. Japan*, **57**, 325 - 334 (2005)
10. Time-of-flight Mass Spectroscopy of Carbon Clusters and Hydrocarbons Produced by Laser Ablation of Graphite under H₂ buffer Gas: Formation and Stability of C₁₀ and C_{2n}H₂ ($n=2-5$), Y. Kato, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Mass Spectro. Soc. Jpn*, **53** (4), 203-210 (2005)
11. Polyynes (C_{2n}H₂, $n=2-5$) and other products from laser ablated graphite: a time-of-flight mass spectroscopic study in combination with one-photon ionization, T. Wakabayashi, Y. Kato, T. Momose and T. Shida, in *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, ed. by F. Cataldo, Marcel Dekker, New York, 2005
12. Chemical Reactions in Quantum Crystals., T. Momose, M. Fushitani, and H. Hoshina, *Int. Rev. Phys. Chem.*, in press.
13. Correlation between Nuclear Spin Ratio of Cyclic-C₃H₂ and Chemical Evolution in TMC-1 Cores, Y. Morisawa, M. Fushitani, Y. Kato, H. Hoshina, Z. Shimizu, Y. Miyamoto, S. Watanabe, Y. Kasai, K. Kawaguchi, and T. Momose, *Astrophys. J.*, in press.