

■ ■ ■ ■ 事業推進担当者 平成 17 年度 18 年度 報告書 ■ ■ ■ ■

■ ■ ■ ■ 報告書 課題目録 ■ ■ ■ ■

■ 新規物性機能探求 ■

- 齋藤 軍治 (拠点リーダー) :  $\pi$ -系機能性有機材料 (導電体、超伝導体など) の開発  
 高野 幹夫 : 新規 3d 遷移金属酸化物の開発  
 磯田 正二 : 局所分析に立脚したナノスケール構造体の構築と物性発現機構の解明  
 田中 一義 : 高次配列の設計と新規物性・機能の開拓 :  
     有機分子性導体・磁性体における構造・物性制御  
 横尾 俊信 : 無機フォトンクス材料の創製に関する研究  
 北川 進 : 配位空間の化学—分子凝縮、ストレス、変換場の創成—  
 吉村 一良 : エキゾチックな量子臨界状態にある新規遷移金属化合物の探索と評価

■ 精密構造変換解析 ■

- 梶本 興亜 : 超臨界流体中の化学反応の追跡  
 谷村 吉隆 : 凝縮相中の化学過程の理論的研究  
 中辻 博 : 量子化学基礎理論、理論精密分光、生物光化学の研究  
 中原 勝 : 広い熱力学条件下における溶液・膜・界面の研究  
 川崎 昌博 : 氷の上に吸着した分子の光分解  
 榊 茂好 : 複合電子系の反応過程に関する理論的研究  
 加藤 重樹 : 化学反応の理論的研究  
 寺嶋 正秀 : 蛋白質反応の時間分解エネルギー・構造解析  
 有賀 哲也 : 表面における動的な過程 : 相転移と化学反応

■ 新規物質創製変換 ■

- 小松 紘一 : 新規構造を持つ二次元および三次元  $\pi$  共役系の創製  
 川端 猛夫 : 精密分子変換法の開発  
 小澤 文幸 : 元素相乗系遷移金属錯体の創製と機能  
 福田 猛 : リビングラジカル重合による新しい機能材料の創製  
 林 民生 : 遷移金属錯体を用いた新規触媒的不斉合成反応の開発  
 丸岡 啓二 : 精密酸塩基触媒を用いる触媒的不斉合成反応の開発  
 大須賀篤弘 : 環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする高機能性分子素材の設計と合成  
 時任 宣博 : 新規含高周期典型元素化学種の創製  
 今堀 博 : ナノ構造を制御した人工光合成系の構築

■ 生体関連物質化学 ■

- 村上 正浩 : エナンチオ選択的炭素—炭素結合切断による不斉 4 級炭素の構築  
 白川 昌宏 : たんぱく質によるたんぱく質修飾の構造生物化学  
 二木 史朗 : 生体機能物質の創製と機能  
 今中 忠行 : 極限環境微生物の工学的応用  
 青山 安宏 : サイズ制御遺伝子送達の新展開  
 江崎 信芳 : カルコゲン機能素子の物性と構築  
 三木 邦夫 : 生体分子間相互作用の構造生物学

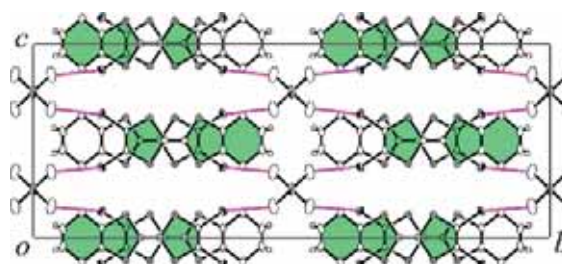
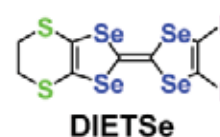
理学研究科 化学専攻 齋藤 軍治



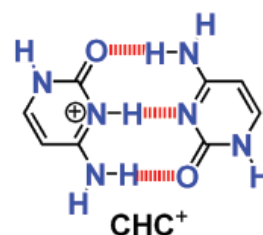
齋藤 軍治 (さいとう ぐんじ)

昭和 20 年生。昭和 47 年北海道大学理学研究科博士課程修了、昭和 48-53 年アメリカ、カナダで博士研究員、昭和 54 年分子科学研究所助手及び昭和 59 年東京大学物性研究所助教授を経て、平成元年京都大学理学部化学科教授、平成 6 年より現職。日本化学会賞(平成 15 年度)・井上學術賞・仁科記念賞・日本表面科学論文賞、BCSJ 論文賞、客員教授 Rennes I 大学(フランス) 1998・2002・2003・2005・2006、ISSP- 国際会議議長(平成元年)、第 4 回 ISCOM 国際会議議長(平成 13 年)、一貫してエキゾチックな機能を示す  $\pi$  系分子性化合物の開発を展開している。

(1) 遍歴  $\pi$  電子と局在  $d$  電子スピンとの相互作用：有機・無機ハイブリッド導電体の多重機能性発現を目指し、 $\pi$ - $d$  複合系における特異な磁気輸送現象などを調べた。新規  $\pi$ - $d$  複合系  $(\text{DIETSe})_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ga}$ ) (Fig. 1) に着目し、磁性と伝導性の詳細な物性測定を行った。この物質は擬一次元電子系をもつ金属であり、約 12K 以下で半導体に転移する。Fe 塩の場合 2.5K で Fe スピンの反強磁性転移が観測され、また抵抗の温度依存性にも異常が現れた。微小単結晶の磁気トルク測定により、Fe スピンのスピントロップ現象の観測に成功し、磁気抵抗がスピントロップ磁場の直上で急激に変化する現象を見出した。さらに、静水圧下では磁気抵抗変化が非常に大きくなり、12kbar では約 130% にも達する事が分かった。擬一次元電子系の金属不安定性とヨウ素結合を介した局在磁性イオンとの相互作用によって、巨大磁気抵抗などの特異な磁気輸送特性が発現していると考えられる。(理化学研究所の今久保達郎博士との共同研究)

Fig. 1 Crystal structure of  $(\text{DIETSe})_2\text{MCl}_4$ .

(2) 生体分子を導入した有機導電体の開発：DNA の部分骨格である核酸塩基に着目し、それらを活用した電荷移動化合物の開発を行った。シトシンを電子ドナーとして用い、幅広い電子受容性を持つ TCNQ 誘導体との電荷移動錯体形成について検討した。その結果、錯体形成には溶媒として用いたメタノールとの反応が重要なプロセスであることを明らかにした。さらに、 $(\text{CHC}^+)(\text{TCNQ}^-)$  塩において、対カチオンである hemiprotonated cytosine ( $\text{CHC}^+$ ) (右図) が構築する水素結合ネットワークによって分子配列や電子状態が制御された結果、この錯体が完全電荷移動型錯体としては非常に高い伝導性を示すことを見出した。



ピリミド縮環型TTF系中性ベタインラジカル

核酸塩基骨格を有する電子ドナーである、ピリミド縮環型 TTF 誘導体の中性ベタインラジカル(右図)を用いた単一成分有機導電体の開発を行った。特に水素結合の効果を調べることを目的として、ピリミド環をアルキル置換して水素結合を阻害した誘導体の合成を行った。これらは、無置換体と比べ  $10^1 \sim 10^3$  オーダー低い導電性を示した。

(3) エチレンジオキシ-1,3-ジチオール誘導体：特異な金属-絶縁体 (MI) 転移と超高速・高効率光誘起相転移を示す  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$  (Fig. 2) とその同形錯体について、重水素化体を用いた同位体効果を検討した。 $(\text{EDO-TTF}-d_2)_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) はともに、軽水素体に比べ約 3 K 高い MI 転移温度を示した。この実験結果は、フォノン周波数の低下が Peierls 転移温度の上昇をもたらすという理論的予想と定性的に矛盾しない。

分子末端に充分大きなフロンティア軌道の係数を持つヘテロ原子を配した TP-EDOT (右下図) を合成した。これを用い、特異な磁気構造を持つ 2 種類の単結晶性錯体を得た。 $(\text{TP-EDOT})_2\text{PF}_6$  中では、ドナー分子が分子長軸方向に 2 量体を形成し、各 2 量体に 1 電荷 (スピン) が局在した Mott 絶縁体であった。この錯体では、2 量体が 3 次元的に配置しているにもかかわらず、スピン間の相互作用は 2 次元反強磁性模型で説明できる特異な構造を持っていた (スピン構造の概念図は、新聞報道等の頁 /// 2006.2.14 /// J. Mater. Chem. に収録されている)。また、 $(\text{TP-EDOT})_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}(\text{benzene})$  中では、等間隔に配列したドナー分子 3 量体に 1 スピンが局在していたが、微小な分子変異によって錯体全体としては非磁性の挙動を示した。

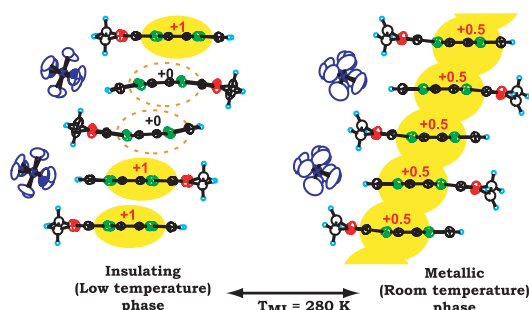
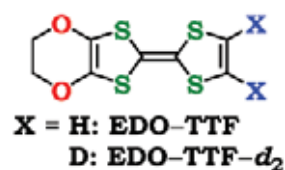
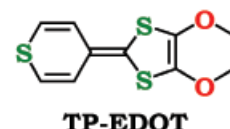


Fig. 2 Crystal structures of  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$  in the insulating and metallic phases.



(4) 新規機能性イオン液体の開発：様々な複素環陽イオン (イミダゾリウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリニウムなど) と  $\text{N}(\text{CN})_2$  陰イオンを用いてイオン液体を作成し、陽イオンの分子構造と輸送物性の相関について検討した。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム ( $\text{C}_n\text{MI}$ , 右図) 陽イオンのアルキル鎖長 ( $n$ ) とともにイオン伝導度は減少し、イオン会合度は増大する。また、ピロリジニウム塩や 2,2'-ビイミダゾリウム塩では、イミダゾリウム塩に較べイオン伝導度は減少するものの、弱いプロトン供与能に起因してイオン会合度が抑制されることを明らかにした。



$\text{C}_n\text{MI}$  陽イオン ( $n=0-8$ ) と  $\text{Au}(\text{CN})_2$  陰イオンからなる塩を作製した。固体の  $\text{HMI}(n=0)$ 、ならびに  $\text{C}_2\text{MI}$  塩は青色の蛍光を発し、結晶構造解析より  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$  間相互作用による  $\text{Au}(\text{CN})_2$  二量体ならびに一次元鎖の形成が確認された。一方、粘性液体  $\text{C}_n\text{MI}(n > 4)$  塩は  $\text{Au}(\text{CN})_2$  塩としては初めての室温溶融塩で、強度は弱いものの青もしくは青緑色の蛍光を発する。観測された 2 本の蛍光バンドは、イオン液体中にサイズの異なるオリゴマー種の存在を示唆している。

(5) 2本の単結合で結合した  $\text{C}_{60}$  アニオンダイマー ( $\text{C}_{60}^{\cdot-})_2$ ：多成分拡散法により合成した新規イオン性フラーレン錯体  $\{(\text{MDABCO}^+)(\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPP})_2(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\}$  (1) ( $\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPP}$ : cobalt(II) tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin;  $\text{MDABCO}^+$ : methyldiazabicyclooctanium) 中に、 $\text{C}_{60}$  アニオンラジカル同士が 2 本の単結合で結合したダイマーが存在することを初めて確認した (Fig. 3)。 $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2$  は 2 個の不對電子を持ち、それらの振る舞いは基底状態一重項のシングレット-トリプレットモデル (energy gap  $70 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) で理解できると同時に、強い反強磁性相互作用 (Weiss 温度  $-34 \text{ K}$ ) も存在する。ラジカルダイマー ( $\text{C}_{60}^{\cdot-})_2$  は、単結合 1 本で結合した反磁性の  $(\text{C}_{60})_2$  ダイマーと比べて、よりコンパクトな空間に閉じ込められた場合に発生すると考えられる。

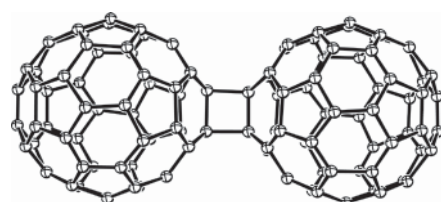


Fig. 3 Molecular structure of the  $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2$  dimer in 1.



## Research of functional organic materials (conductors, superconductors, etc.) in the $\pi$ -system

Gunzi Saito

*Born in 1945. He received his Ph.D. degree from Hokkaido University. He was a postdoctoral fellow in USA and Canada (1973-1979), a research associate in the Institute for Molecular Science (1979-1984), an associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (1984-1989) and a professor in the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1989-1994). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1994-). He was also a visiting professor in Université de Rennes I (1998, 2002, 2003, 2005, 2006). He got the CSJ award (FY2003), the Inoue Prize for science, the Nishina Memorial Prize, the SSSJ Paper Award and the BCSJ Paper Award. He was a chairman of the ISSP international conference (1989) and the fourth ISCOM (2001). He has been devoted in the development of molecular compounds in the  $\pi$ -system with exotic functionality.*

**(1) Interplay between itinerant  $\pi$ -electrons and localized  $d$  spins:** We found anomalous magneto-transport properties of the magnetic molecular conductor (DIETSe)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> based on the strong  $\pi$ - $d$  interaction through iodine-bonds (Fig. 1). An antiferromagnetic (AF) transition of Fe(III) ( $S=5/2$ ) spins were observed at 2.5 K, where the resistance rapidly increased. Using a piezoresistive AFM cantilever for magnetic torque measurements, we detected a spin-flop transition of Fe spins. The interlayer magnetoresistance showed an abrupt change just above the spin-flop field. The resistance change was very large and reaches to about 130 % under the hydrostatic pressure of 12 kbar.

**(2) Biomolecule-introduced organic conductors:** We examined charge-transfer complex formation between cytosine and TCNQ derivatives having a wide range of electron-affinity. The key process was found to be the alcoholysis of TCNQ derivatives with the reaction solvent, methanol. In addition, the hydrogen bonds of **CHC**<sup>+</sup> cation controlled the molecular packing and electronic state, resulting in the demonstration of the most conductive salt in (**CHC**<sup>+</sup>)(TCNQ<sup>•-</sup>) as fully ionic TCNQ salt.

We studied the neutral betainic radicals of pyrimido-fused TTF derivatives, electron donors having nucleobase skeletons, toward single component organic conductors. In order to investigate the effect of hydrogen bond, we synthesized new derivatives having alkyl groups on pyrimido-ring. They exhibited 10<sup>1</sup>~10<sup>3</sup> order lower conductivity than nonsubstituted ones.

**(3) Ethylenedioxy-1,3-dithiole derivatives:** The isotope effect was examined for (EDO-TTF)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) (Fig. 2), which shows the peculiar metal-insulator (MI) transition and ultra-fast and highly efficient photo-induced phase transition. The MI transition temperature of EDO-TTF-*d*<sub>2</sub> salts was raised by ca. 3 K by deuteration, that corresponds to the theoretical prediction quantitatively.

A new donor, TP-EDOT, having a terminal sulfur atom with a significant HOMO coefficient was synthesized. Two cation radical salts showing peculiar magnetic structures were obtained. The 2:1 PF<sub>6</sub> salt was a Mott insulator, in which the localized spins exhibited a two-dimensional AF behavior based on a novel three-dimensional spin arrangement. In the (TP-EDOT)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>(benzene), the trimers having one charge carrier were arranged uniformly, however, this salt showed diamagnetic nature.

**(4) Functional ionic liquids:** A series of N(CN)<sub>2</sub> ionic liquids were prepared utilizing 1-alkyl-3-methylimidazolium cations (C<sub>n</sub>MI) and various heterocyclic cations. The elongation of alkyl chain in the C<sub>n</sub>MI cations caused the pronounced depression of ionic conductivity and the degree of ion association. Also, the pyrrolidinium and 2,2'-biimidazolium salts showed lower ionic conductivity than C<sub>2</sub>MI salt, and the depressed degree of ion association due to their weak proton-donating ability.

Au(CN)<sub>2</sub> salts with a variety of C<sub>n</sub>MI cations ( $n=0-8$ ) were prepared. Crystallographic studies revealed that Au(CN)<sub>2</sub> anions aggregate into eclipsed dimers in the HMI ( $n=0$ ) salt and 1D chains in

the C<sub>2</sub>MI salt. On the other hand, the Au(CN)<sub>2</sub> salts with extended alkyl chains ( $n \geq 4$ ) were the first RT ionic liquids of Au(CN)<sub>2</sub> anion. The crystalline salts ( $n \leq 2$ ) displayed an intense blue emission, while the RT ionic liquids ( $n \geq 4$ ) displayed a blue or blue-green emission with significantly weak intensities, possibly due to the oligomerization of the major fraction of Au(CN)<sub>2</sub> anions in the liquids.

**(5) New ionic (C<sub>60</sub><sup>• -</sup>)<sub>2</sub> dimer bound by two single bonds:** The new (C<sub>60</sub><sup>• -</sup>)<sub>2</sub> dimer bound by two single bonds contained about two unpaired spins (Fig. 3), whose behavior was described well by a model presuming a singlet ground state ( $S=0$ ) and a close lying excited triplet ( $S=3/2$ ) state with the energy gap of  $70 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Additionally, strong AF exchange interaction (Weiss constant -34 K) was observed.

## Publications

1. Conducting and Magnetic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) Salts Containing Paramagnetic Irons: Liquids [EMI][M<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>] (M = Fe and Fe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>) and Solid [EMI]<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>], Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1921-1928 (2005).
2. 導電性有機材料における新規機能の開発, 齋藤軍治, 吉田幸大, *TCI レター*, **127**, 2-20 (2005).
3. New Organic Conductors Based on Dibromo- and Diiodo-TSeFs with Magnetic and Non-Magnetic MX<sub>4</sub> Counter Anions (M = Fe, Ga; X = Cl, Br), T. Shirahata, M. Kibune, M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito, T. Imakubo, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381-3390 (2006).
4. Emergence of Inhomogeneous Moments from Spin Liquid in the Triangular-Lattice Mott Insulator  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev.*, **B73**, 140407(R)-1/140407(R)-4 (2006).
5. Properties of Reaction Products between Cytosine and F<sub>4</sub>TCNQ in MeOH: Two Hemiprotonated Cytosine Salts with F<sub>4</sub>TCNQ Radical Anion and Methoxy Adduct Anion, T. Murata, G. Saito, *Chem. Lett.*, **35**, 1342-1343 (2006).
6. Synthesis and Charge-Transfer Complexes of a New Donor Molecule, TP-EDOT, H. Yamochi, J. Hagiwara, M. Soeda, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **16**, 550-557 (2006).
7. Dicyanoaurate(I) Salts with 1-Alkyl-3-methylimidazolium; Luminescent Properties and Room-temperature Liquid Forming, Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, *J. Mater. Chem.*, **16**, 724-727 (2006).
8. Influence of Structural Variations in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cation and Tetrahalogenoferrate (III) Anion on Physical Properties of the Paramagnetic Ionic Liquids, Y. Yoshida, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1254-1262 (2006).
9. Structural Aspects of Two-Stage Dimerization in an Ionic C<sub>60</sub> Complex with Bis(benzene)chromium: Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>60</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Y. Kovalevsky, G. Saito, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 3716-3720 (2006).
10. Peculiarities of C<sub>60</sub><sup>• -</sup> Coordination to Cobalt(II) Octaethylporphyrin in Ionic Multicomponent Complexes: Observation of the Reversible Formation of Co-C(C<sub>60</sub><sup>• -</sup>) Coordination Bonds, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, **12**, 5225-5230 (2006).
11. Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties and Photoconductivity of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Complexes with Metal Dialkylthiocarbamates M(R<sub>2</sub>dtc)<sub>x</sub>, where M = Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, and Pt<sup>II</sup>; R = Me, Et, and nPr, D. V. Konarev, A. Y. Kovalevsky, S. S. Khasanov, G. Saito, D. V. Lopatin, A. V. Umrikhin, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1881-1895 (2006).
12. Negatively Charged  $\pi$ -(C<sub>60</sub><sup>• -</sup>)<sub>2</sub> Dimer with Biradical State at Room Temperature, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9292-9293 (2006).
13. Polarization of Charge-Transfer Bands and Rectification in Hexadecylquinolinium 7,7,8-Tricyanoquinodimethanide and Its Tetrafluoro Analog, A. Honciuc, A. Otsuka, Y.-H. Wang, S. K. McElwee, S. A. Woski, G. Saito, R. M. Metzger, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15085-15093 (2006).
14. 機能性イオン液体の合成, 吉田幸大, 齋藤軍治, イオン液体 II - 驚異的な進歩と多彩な近未来 - (シーエムシー出版, 2006), pp. 257-265.
15. 有機伝導体  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X のスピン液体と超伝導 - キャリアードーピング, バンド幅・バンドの異方性制御 - , 前里光彦, 齋藤軍治, 物性研究, **87-2**, 201-213 (2006).
16. New  $\alpha'$ -Type ET Salt (ET)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub> by Electrocrystallization Using Ionic Liquid, Y. Yoshida, M. Sakata, G. Saito, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Chem. Lett.*, **36**, 226-227 (2007).
17. Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, Superconductors and Exotic Functional Materials, G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1-137 (2007).

化学研究所 高野 幹夫



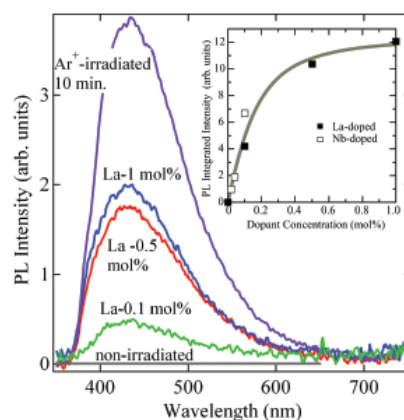
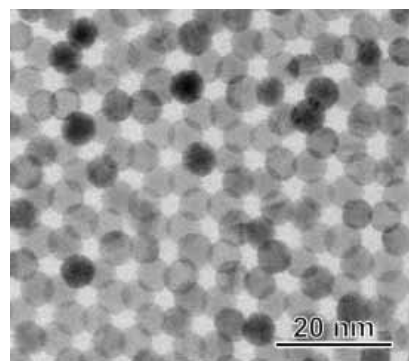
高野 幹夫 (たかの みきお)

昭和 19 年生まれ。昭和 41 年京都大学理学化学科卒業、昭和 47 年理学博士(京都大学)。甲南大学助教授、京都大学化学研究所助教授を経て、平成 5 年京都大学化学研究所教授就任。ボルドー大学・グルノーブル大学招聘教授。平成 14 年～16 年の間、京都大学化学研究所長。3d 遷移金属酸化物の合成、構造解析、電気的・磁気的物性の測定に従事。平成 8 年～13 年の間、戦略的基礎研究推進事業「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性」の研究代表者。

(1) 電子ドープした  $\text{SrTiO}_3$  からの室温青色発光：我々は透明絶縁体であるペロブスカイト型酸化物  $\text{SrTiO}_3$  に  $\text{Ar}^+$  イオンを照射すると表面層に酸素欠損領域が形成され、この領域が室温で青色発光を示すことをこれまでに報告した。そこで化学置換によって電子ドープを行った  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  単結晶試料についても検討をおこなったところ、同じく室温青色発光が起こることが確認され、この現象が電子ドープされた  $\text{SrTiO}_3$  に共通のものであることが判明した。このことは青色発光過程においてドープされた伝導電子が重要な役割を果たしており、また酸素欠損による不純物準位は関与していないことを示唆している。

(2)  $L1_0$ -FePt ナノ微粒子の有機溶媒への分散プロセス： $L1_0$  規則構造を有する FePt のナノ微粒子は  $1 \text{ Tb/inch}^2$  を超える将来の超高密度記録媒体の有力な候補である。我々は“ $\text{SiO}_2$ -Nanoreactor 法”と呼ばれる全く新しい合成ルートを開発し、粒径が均一で磁気特性に優れ、かつ水溶液に安定に分散する  $L1_0$ -FePt ナノ微粒子の合成に成功したことをこれまでに報告した。記録媒体用の高分子バイндаは有機溶剤に可溶なものが多いため、有機溶剤に安定に分散可能な  $L1_0$ -FePt ナノ微粒子が調製できれば、そのメリットは極めて大きい。試料の調整方法を検討した結果、 $\text{SiO}_2$  被覆化  $L1_0$ -FePt ナノ微粒子、hexadecyltrimethylammonium bromide、 $\text{NaOH}$  水溶液、およびクロロホルムを含む反応溶液を 24 時間激しく攪拌することにより、 $L1_0$ -FePt ナノ微粒子を有機溶媒に安定に分散させることに成功した。Fig.2 にクロロホルムに分散した  $L1_0$ -FePt ナノ微粒子の TEM 写真を示す。粒径及び形状の均一性を反映して、3 次元超格子が形成されている。調製された微粒子は、クロロホルムのみならずトルエンやヘキサン等の汎用有機溶剤にも可溶であり、少量の oleic acid 及び oleyl amine を溶液中に添加することにより、数ヶ月間以上に渡って分散状態を保持することができる。

(3) 陽イオン欠損オキシクロライド超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ：我々は  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  において元素

Fig. 1 Photoluminescence spectra of electron-doped  $\text{STO}_3$ .Fig. 2 TEM image of the  $L1_0$ -FePt nanoparticles.



置換の代わりに Ca の一部欠損によってキャリアを導入した新しい超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ( $T_c=38\text{K}$ ) の合成に成功したことを平成 17 年度報告書に記載した。放射光 X 線回折・粉末中性子回折によって  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の精密構造解析を行うことで Ca 欠損量  $x$  を決定し、超伝導相図を作成した。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  及び  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  は同一の母物質に由来し、単純な結晶構造を持つことから、電子構造を比較することで、高温超伝導体における  $T_c$  を決定する要因を調べることが出来ると期待される。そこで、トンネル分光法や光電子分光法による  $\text{CuO}_2$  面の電子状態の詳細な観察を行うため、 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の単結晶育成を試みた。その結果、4.5~5.5GPa の圧力で  $T_c=25\sim36\text{K}$  の単結晶を得ることに成功した。現在、これらの単結晶を用いて、理研の高木博士及びブリティッシュコロンビア大学の Damascelli 博士との共同研究によってそれぞれトンネル分光、光電子分光測定が行われている。

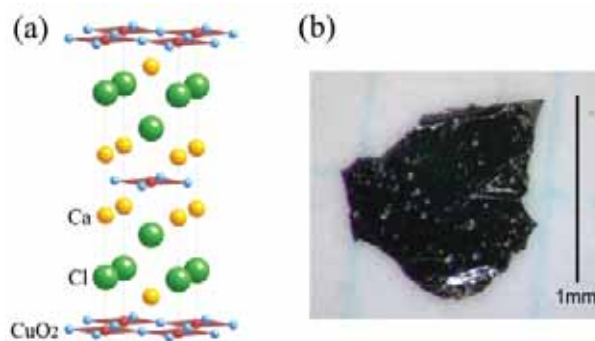


Fig. 3 (a) Crystal structure and (b) single crystal of  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , grown under 5.5 GPa

**(4) 異常な磁気伝導を示す  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  :** 平成 17 年度報告書に記載した、特異な磁性及び磁気抵抗を示す  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  について、粉末中性子回折実験に基づいた低温での磁気構造解析や単結晶試料を用いた詳細な磁性測定を行い、その物性の検討を行った。その結果、3 つあるコバルトサイトの内、磁気モーメントを持つのは Fig. 4 中に示す三角両錐サイト Co(3) のみであり、 $c$  軸方向に Ising 的な局在スピン  $S=2$  を持つことが明らかになった。さらにゼロ磁場下において低温で  $c$  軸方向に 3 倍周期の長距離磁気秩序が存在することや、磁化プラトー状態では Co(3) スピンが  $ab$  面内で強磁性層を形成し、その向きが  $c$  軸方向に  $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \uparrow - \uparrow - \downarrow$  という周期を持つことが示された。これらのことから、 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  では八面体サイト Co(1) 及び Co(2) の持つ遍歴電子が金属的電気伝導を担い、これが Co(3) の局在スピンと強い相互作用を持つことが明らかになった。また強磁性層の積層様式が磁場によって段階的に変化する際に、強磁性層を貫いて進む遍歴電子の受ける磁気散乱が大きく変化することが大きな磁気抵抗効果の起源であると考えられる。また、上記のようなスピン構造を持った磁化プラトーの存在は、最近接層間に働く超交換相互作用と遍歴電子を介した長距離相互作用が競合しているためと予想される。

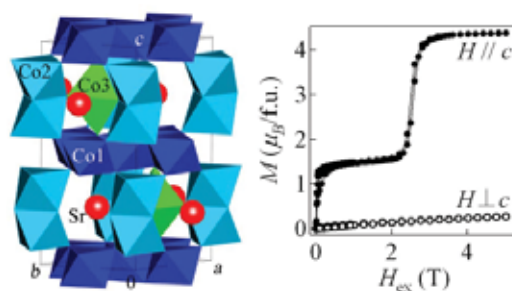


Fig. 4 Crystal structure of  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  and its magnetization at 5K.

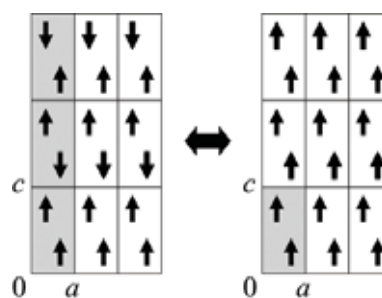


Fig. 5 Spin structure of  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  at (left) 1/3 magnetization plateau and (right) magnetization saturation.

## Search for novel 3d transition metal oxides

Mikio Takano

*Born in 1944. He received his Ph.D. degree from Kyoto University in 1973. After having served as an associate professor in Konan University and Kyoto University, he became a professor of the Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University in 1993. He has been the director of the ICR during 2002-2004. He served also as a visiting professor of Université de Bordeaux I (1983, 1999) and Université de Grenoble I (1998) He has devoted himself to the development of solid state chemistry of 3d transition metal oxides.*

**(1) Blue-light emission at room temperature from electron-doped SrTiO<sub>3</sub>:** We have reported the blue-light emission at room temperature from Ar<sup>+</sup>-irradiated, metallic SrTiO<sub>3</sub>. It is well known that electron-doped SrTiO<sub>3</sub> can be prepared by partially substituting La<sup>3+</sup> for Sr<sup>2+</sup> and Nb<sup>5+</sup> for Ti<sup>4+</sup>. We found that the blue-light emission, which is essentially the same as that observed in the Ar<sup>+</sup>-irradiated oxygen-deficient crystal, occurs also in these metal-substituted single crystals at room temperature. The blue luminescence has thus been shown to be common to electron-doped SrTiO<sub>3</sub>, irrespective of the defect type. We note here that the La<sup>3+</sup>-for-Sr<sup>2+</sup> substitution changes the temperature of the structural phase transition from cubic to tetragonal considerably.

**(2) Monodisperse and highly coercive L1<sub>0</sub>-FePt nanoparticles dispersible in nonpolar organic solvents:** FePt nanoparticles of the L1<sub>0</sub> type are a promising candidate for a future ultra-high density magnetic recording medium. We have succeeded in preparing monodisperse and highly coercive L1<sub>0</sub>-FePt nanoparticles by the “SiO<sub>2</sub>-nanoreactor” method, as reported previously. More recently we succeeded in developing a method to make these particles dispersible in nonpolar organic solvents such as toluene, chloroform, and hexane. This is an important step to practical application. We believe that this success may open the door to providing the surface of these particles with new physical and/or chemical functions.

**(3) Single-layer oxychloride superconductor Ca<sub>2-x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with A-site cation deficiency:** We have reported a new oxychloride superconductor Ca<sub>2-x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with the highest T<sub>c</sub> of 38 K, which is 10 K higher than that of Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Precise structure analyses based on synchrotron X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction revealed that the new phase surely contains Ca deficiency, which can create hole carriers. Comparison of structural and physical properties between Ca<sub>2-x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gives important information concerning the factors determining T<sub>c</sub> of single-layered cuprates. Single crystals of Ca<sub>2-x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with T<sub>c</sub>=36K were successfully grown at 5.5GPa. Further investigations on these single crystals using photoemission and scanning tunneling spectroscopy are in progress.

**(4) SrCo<sub>6</sub>O<sub>11</sub> with anomalous magnetotransport property:** The magnetic structure and the magnetization of SrCo<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, which had been reported in a previous report to show an anomalous magnetoresistance effect, were investigated in further detail. It was shown that SrCo<sub>6</sub>O<sub>11</sub> comprises itinerant electrons at the octahedral Co(1) and Co(2) sites and Ising-like local spins of S=2 on the bipyramidal Co(3) site. A long range magnetic order with a 3-fold periodicity along the c-axis was evidenced by neutron diffraction measurements at low temperatures, and the spin structure at the field-induced 1/3 magnetization plateau state was found to be ferromagnetic in the ab-plane and like up-up-down-up-up-down along the c-axis. The quick orientation of the ferrimagnetic domains leading to a sharp increase of magnetization along the c-axis from M/M<sub>0</sub>=0 to M/M<sub>0</sub>=1/3 at a low field and



also the stepwise change at a high field from the up-up-down ( $M/M_0=1/3$ ) manner to the up-up-up ( $M/M_0=1$ ) manner should result in a minor and a major change of the magnetic scattering of conduction electrons penetrating through the Co(3) layers, respectively, which explains the negative, sharp and two-stepped magnetoresistance. The mixing of the ferromagnetic and antiferromagnetic spin stackings in the ground state suggests that ferromagnetic and antiferromagnetic inter-Co(3) layer interactions are mixed in a competing way.

### **Publications**

1. Single-Layer Oxychloride Superconductor  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  with *A*-Site Cation Deficiency, I. Yamada, A.A. Belik, M. Azuma, S. Harjo, T. Kamiyama, Y. Shimakawa, M. Takano, *Phys. Rev. B*, **72** (22), 224503-1-224503-5 (2005).
2. Raman Scattering in  $\text{CaFeO}_3$  and  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$  across the Charge-Disproportionation Phase Transition, S. Ghosh, N. Kamaraju, M. Seto, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Ishiwata, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, A.K. Sood, *Phys. Rev. B*, **71** (24), 245110-1-245110-7 (2005).
3. Blue Luminescence from Electron-Doped  $\text{SrTiO}_3$ , D. Kan, R. Kanda, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano, T. Terashima, A. Ishizumi, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (19), 191916-1-191916-3 (2006).
4. Epitaxial Growth of Ferromagnetic  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  with Ordered Double-Perovskite Structure, M. Hashisaka, D. Kan, A. Masuno, M. Takano, Y. Shimakawa, T. Terashima, K. Mibu, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (3), 032504-1-032504-3 (2006).
5. Epitaxial Growth and *B*-Site Cation Ordering in Layered Double Perovskite  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  Thin Films, A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (21), 211913-1-211913-3 (2006).
6. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of  $\text{BiCoO}_3$ , A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.*, **18** (3), 798-803 (2006).
7. Preparation of Monodisperse and Highly Coercive  $\text{L}_{10}\text{-FePt}$  Nanoparticles Dispersible in Nonpolar Organic Solvents, S. Yamamoto, Y. Morimoto, Y. Tamada, Y.K. Takahashi, K. Hono, T. Ono, M. Takano, *Chem. Mater.*, **18** (22), 5385-5388 (2006).
8.  $^{59}\text{Co}$ -NMR Probe for Stepwise Magnetization and Magnetotransport in  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  with Metallic Kagomé Layer and Triangular Lattice with Local Moments, H. Mukuda, Y. Kitaoka, S. Ishiwata, T. Saito, Y. Shimakawa, H. Harima, M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (9), 094715-1-094715-5 (2006).
9. Magnetic Ferroelectrics Bi, Pb-3d Transition Metal Perovskites, M. Azuma, S. Niitaka, A. Belik, S. Ishiwata, T. Saito, K. Takata, I. Yamada, Y. Shimakawa, M. Takano, *Transactions of Materials Research Society of Japan*, **31** (1), 41-46 (2006).
10. Epitaxial Growth and *B*-site Cation Ordering in Layered Double Perovskite  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  Thin Films, A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
11. Origin of the Monoclinic-to-Monoclinic Phase Transition in  $\text{BiMnO}_3$ , A.A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
12. Multiferroic Thin Film of  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  with Ordered Double-perovskite Structure, M. Sakai, A. Masuno, D. Kan, M. Hashisaka, K. Takata, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa, *submitted to Appl. Phys. Lett.*
13. Magnetic and Structural Properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , M. Azuma, H. Kanda, A. A. Belik, Y. Shimakawa, M. Takano, *J. Mag. Mag. Mater.* in press.
14. Neutron Diffraction Study of a Layered Cobalt Oxide  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ , T. Saito, A. Williams, J. P. Attfield, T. Wuernisha, T. Kamiyama, S. Ishiwata, Y. Takeda, Y. Shimakawa, M. Takano, *J. Mag. Mag. Mat.*, in press.



磯田 正二 (いそだ せいじ)

昭和 22 年生まれ。昭和 44 年東北大学理学部物理学科卒業。昭和 49 年京都大学理学研究科物理学第一専攻博士課程退学。京大理博。京都大学化学研究所教務職員、助手、助教授を経て、平成 13 年より教授。この間、昭和 60 年に西独フンボルト奨励研究員としてマックスプランク高分子研究所。顕微鏡学会、化学会、応用物理学会など。顕微鏡分析、機能性有機超薄膜構造、有機薄膜反応、結晶成長、超微粒子。平成 14 年より 5 年間のナノテクノロジー総合支援プロジェクトを遂行。

(1) 機能性有機薄膜のエピタキシャル成長：有機電界効果トランジスタのチャンネル層として高い移動度を示すペンタセンの”薄膜相”を、エピタキシーを利用して構築した。この薄膜相はこれまでには、酸化シリコン基板上で形成されることが報告されていたが、その構造は未定であったことから、より構造解析が容易であるアルカリハライド単結晶基板上での作成を試みた。その結果、KCl と KBr 基板上にポイントオンライン整合した薄膜相を形成できた。作成した薄膜の構造解析を電子線結晶学により行い、更にそのバンド構造を求め、チャンネル層内でのほぼ等方的な移動度と、層外方向との大きな異方性を説明した。

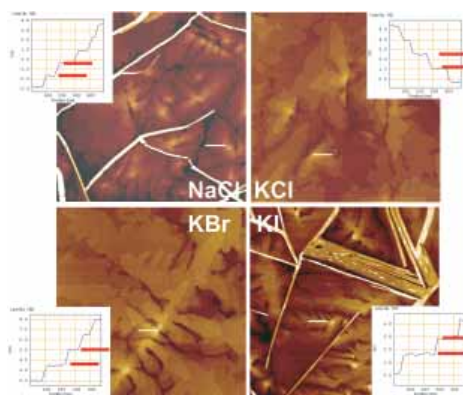


Fig. 1 AFM images of pentacene films on alkali halides substrates.

(2) 基板への選択的な分子吸着機構：二種の分子を含む混合溶液からの選択的な分子吸着について、走査トンネル顕微鏡 (STM) による実験的な研究を行った。例えば、perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) 単分子膜をグラファイト基板上に真空蒸着により形成し、これを分子吸着のキャンパス層 (保護層) とした。これに二種の分子を含む混合溶液を接触させる。溶液中で STM 探針により PTCDA 層を剥離し、混合溶液内のどちらの分子が優先的に吸着するかを解析した。小型分子 (3-imino-4,5,6,7-tetrachloroisindolin-1-one ; ITCII) と長鎖分子 (10,12-pentacosadiynoic acid ; PENTA) の混合溶液の場合には両分子の競合が起きる。剥離面積は両分子サイズよりは非常に大きいにも関わらず、結果的には小型の分子ほど優先的に吸着が起こった。このことは、STM 探針の各走査毎に分子吸着が起こっていることを意味している。この研究から、分子混合溶液から選択的に特定の分子のみをナノスケールの剥離領域に吸着させ得ることが明らかになった。

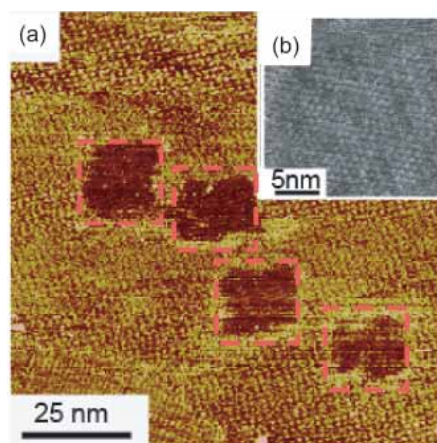


Fig. 2 An STM image obtained after scratching four areas of  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  in a phenyloctane mixed solution of PENTA and ITCII molecules.

(3) 規則重合されたオリゴマーによる有機電界効果トランジスタ：規則的にチオフェンとフランが交互重合されたオリゴマーによる電界効果トランジスタを構築した。移動度はトランスファーライン法により測定し、電極界面での寄生抵抗は補正した。移動度は、パイ共役系の長さ・オリゴマーの両端のアルキル鎖・チャンネル層内の分子配向に大きく依存していることが明らかになった。特に、チオフェンとフランが交互結合した5量体において比較的に大きい値  $0.042 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  が得られた。

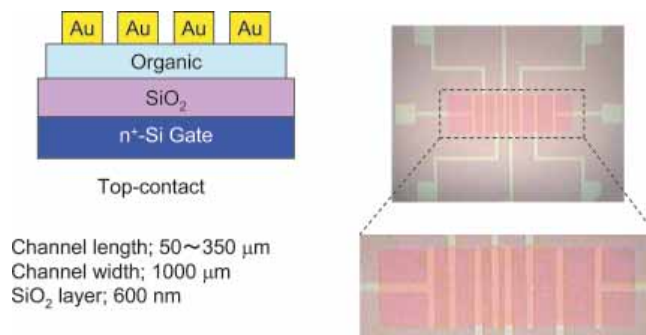


Fig. 3 OFET structure used.

(4)  $\text{TiO}_2$  ナノロッドを用いた色素増感太陽電池：Cetyltrimethylammonium bromide を利用した水熱反応により、長さ 100-300 nm で直径 20-30 nm の結晶性  $\text{TiO}_2$  ナノロッドを合成した。X線や電子顕微鏡による解析から、ナノロッドは高結晶性の純粋なアナターゼ結晶であることを明らかにした。しかし、その後の焼結により微粒子化してしまう問題点が見つかった。ところが、poly-(ethylene oxide)<sub>100</sub>-poly(propylene oxide)<sub>65</sub>-poly(ethylene oxide)<sub>100</sub> を添加し合成することで、ロッドの長さは若干短縮するものの、高温での焼結後もロッド形態を保つことが分かった。ロッド形状から、微粒子よりも高い電子移動が期待され、色素増感太陽電池への応用を試みたところ、7.29 % もの高い光電変換効率が見られた。今後のセル構造の最適化が期待される。

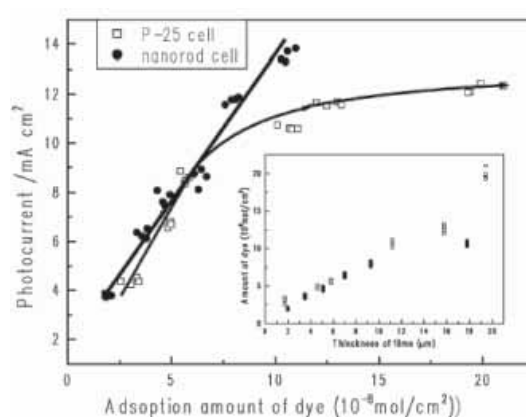


Fig. 4 Relationship between the photocurrent density and the dye on the thickness of the film adsorbed. The inset shows the dependence of dye amount on the thickness of the film.

## Fabrication of Nano-scale Structures and Local Analysis of Their Properties

Seiji Isoda

*Born in 1947. He received D.Sci. degree from Kyoto University. He was a research associate (1975-1983) and an assistant professor (1983-1989) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University. Meanwhile he was a Humboldt fellow at Max-Planck-Institute of Polymer Science (1985-1986). After served as an associate professor (1989-2001) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University, he has been a professor in the same Institute. His scientific field of interest is microscopic analysis on organic crystals, thin films and fine particles in relation with their structural transformations.*

**(1) Epitaxial growth of functional organic films:** On various single crystal alkali halides, pentacene films were formed epitaxially by vacuum-deposition. On KCl and KBr the films show good epitaxy being composed of monomolecular layers with about 1.5 nm height. These films orient in two epitaxial angles with respect to the a-axis of the substrates. From the point-on-line epitaxy, the epitaxial orientations are almost successfully explained. As for the crystal structures, so-called thin-film phase



was observed except for KI substrate. The unit cell dimensions are 1.54 nm d-spacing perpendicular to the substrates and its inplane unit cell sizes of  $a=0.59$  nm,  $b=0.75$  nm and  $\Gamma=90^\circ$  which are almost the same to the values reported previously on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . In particular, detailed structure analysis, molecular packing analysis in the unit cell, is indispensably important not only for understanding of high mobility in pentacene FET but also for making clear the phase formation mechanism.

**(2) Selective molecular fabrication of monomolecular layers on substrates:** Selective molecular adsorption from a mixture solution of two molecules by a scanning tunneling microscope (STM)-tip scratching is reported. A monomolecular layer of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride vacuum-deposited on freshly cleaved (0001) surface HOPG is used as a canvas layer for embedding another molecule; a small molecule (3-imino-4,5,6,7-tetrachloroisindolin-1-one) or a long-chain molecule (10,12-pentacosadiynoic acid) in a solution of phenyloctane. As a result, the size of the scratched area in individual scratching, in other words, the molecular size of the adsorbate, is essential in the selective embedding of molecules. Since the molecular size is a key factor in adsorption into scratched regions, it becomes possible to make nano-domains with a particular component molecule selectively from a mixed solution by employing this molecular size dependency.

**(3) Organic FET with regularly synthesized oligomers:** Organic field-effect transistors are fabricated using oligomers composed of alternating connected thiophene and furan, and those having alkyl substituents at both ends of the molecules. The mobilities are determined by the transfer line method to correct for the effect of source/drain parasitic resistance. A mobility of  $0.042 \text{ cm}^2/\text{V s}$  is achieved for a thienyl-furan oligomer composed of five heterocycles and having hexyl groups at the terminal rings. The mobility of the oligomers strongly depends on the length of the  $\pi$ -conjugated chain and the alkyl chain substituent at both ends, attributable to the specific structural and morphological properties of the vacuum-deposited films. The relatively high mobilities of these materials can be also attributed to the specific morphology and standing molecular packing of the vacuum-deposited films.

**(4) Dye-sensitized solar cells with nanorods  $\text{TiO}_2$ :** Highly crystalline  $\text{TiO}_2$  nanorods with lengths of 100-300 nm and diameters of 20-30 nm have been synthesized by a hydrothermal process in a cetyltrimethylammonium bromide surfactant solution. The microstructure measured by X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy was a pure highly crystalline anatase phase with a long nanorod shape. The addition of a triblock copolymer poly-(ethylene oxide)<sub>100</sub>-poly(propylene oxide)<sub>65</sub>-poly(ethylene oxide)<sub>100</sub> (F127) decreased the length of the nanorods but kept the rod shape of the particles even after sintering at high temperatures. The rod shape kept under high calcination temperatures contributed to the achievement of the high conversion efficiency of light-to-electricity. A high conversion efficiency of light-to-electricity of 7.29 % was obtained with the  $\text{TiO}_2$  single-crystalline anatase nanorod cell.

### **Publications**

1. Host-Guest Interaction in the Supramolecular Incorporation of Fullerenes into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoparticles for Molecular Photovoltaics", Hiroshi Imahori, Atsushi Fujimoto, Soonchul Kang, Hiroki Hotta, Kaname Yoshida, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Seiji Isoda, Marja Isosomppi, Nikolai V. Tkachenko and Helge Lemmetyinen, *Chemistry-A European Journal*, **11**, 7265-7275 (2005).
2. "Highly Sensitive Dye-Sensitized Solar Cells based on Single Crystalline  $\text{TiO}_2$  Nanorods Film", Jinting Jiu, Fumin Wang, Seiji Isoda and Motonari Adachi, *Chemistry Letters*, **34**, 1506-1507 (2005).
3. "Efficient photocurrent generation by  $\text{SnO}_2$  electrode modified electrophoretically with composite clusters of porphyrin-modified silica microparticle and fullerene", Hiroshi Imahori, Keigo Mitamura,

- Tomokazu Umeyama, Kohei Hosomizu, Yoshihiro Matano, Kaname Yoshida and Seiji Isoda, *Chemical Communications*, 406-408 (2006).
4. "Nanodiffraction and characterization of titania nanotube prepared by hydrothermal method", Yuzuru Kubota, Hiroki Kurata and Seiji Isoda, *Mol.Cryst.&Liq.Cryst.*, **445**, 107-113 (2006).
  5. "Structure and photoelectrochemical properties of nanostructured SnO<sub>2</sub> electrodes deposited electrophoretically with the composite clusters of porphyrin-modified gold nanoparticle with a long spacer and fullerene", Hiroshi Imahori, Atsushi Fujimoto, Soonchul Kang, Hiroki Hotta, Kaname Yoshida, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano and Seiji Isoda, *Tetrahedron*, **62**, 1955-1966 (2006).
  6. "Effect of Organic Polymer Additive on Crystallization of Porous Coordination Polymer", Takashi Uemura, Yousuke Hoshino, Susumu Kitagawa, Kaname Yoshida and Seiji Isoda, *Chem Mater.*, **18**, 992-995 (2006).
  7. "The thin-film phase of pentacene film formed on KCl by vacuum-deposition", Tsutomu Kiyomura, Takashi Nemoto, Tetsuya Ogawa, Takeo Minari, Kaname Yoshida, Hiroki Kurata and Seiji Isoda, *Jpn. J.Appl.Phys.*, **45** (1B): 401-404 (2006) .
  8. "Dye-Sensitized Solar Cells based on Single Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanorods Film", Jinting Jiu, Seiji Isoda, Fumin Wang, Motonari Adachi, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2087-2092 (2006).
  9. "Temperature and Electric-Field Dependence of The Mobility in Single-Grain Organic Field-Effect Transistor", Takeo Minari, Takashi Nemoto and Seiji Isoda, *J. Appl. Phys.*, **99**, 034506 (2006).
  10. "Alkyl-chain-length dependent mobility in organic field-effect transistors based on thienyl-furan oligomers determined by transfer line method", Takeo Minari, Yasuo Miyata, Miki Terayama, Takashi Nemoto, Tohru Nishinaga, Koichi Komatsu and Seiji Isoda, *Applied Physics Letters*, **88**, 083514 (2006).
  11. "Selective Molecular Adsorption into a Nano-domain from a Mixture Solution", D.Takajo, T.Nemoto, O.Franco, H.Kurata and S.Isoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 2091-2094 (2006).
  12. "Structure and Photoelectrochemical Properties of Phthalocyanine and Perylene Diimide Composite Clusters Deposited Electrophoretically on Nanostructured SnO<sub>2</sub> Electrodes", Aiko Kira, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Kaname Yoshida, Seiji Isoda, Marja Isosomppi, Nikolai V. Tkachenko, Helge Lemmetyinen and Hiroshi Imahori; *Langmuir*, **22** (12): 5497-5503 (2006).
  13. "A Photoelectrochemical Device with a Nanostructured SnO<sub>2</sub> Electrode Modified with Composite Clusters of Porphyrin-Modified Silica Nanoparticle and fullerene", Hiroshi Imahori, Keigo Mitamura, Yuki Shibano, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Kaname Yoshida, Seiji Isoda, Yasuyuki Araki and Osamu Ito, *J. Chemical Physics B*, **110** (23): 11399-11405 (2006).
  14. "Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electron Impedance Spectroscopy", Motonari Adachi, Masaru Sakamoto, Jinting Jiu, Yulio Ogata and Seiji Isoda, *J. Chemical Physics B*, **110**, 13872-13880 (2006).
  15. "Epitaxial growth of pentacene thin-film phase on alkali halides", T. Kiyomura, T. Nemoto, K. Yoshida, T. Minari, H. Kurata and S. Isoda; *Thin Solid Films*, **515** (2): 810-813 (2006).
  16. "Ordered supramolecular assembly of porphyrin-fullerene composites on nanostructured SnO<sub>2</sub> electrodes", Kang SC, Umeyama T, Ueda M, Matano Y, Hotta H, Yoshida K, Isoda S, Shiro M, Imahori H, *Advanced Materials*, **18** (19): 2549- (2006).
  17. "Effect of Nitrate Ion on Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoplates Structure in Hydrothermal Solution", Fumin Wang, Jinting Jiu, Lihua Pei, Keizo Nakagawa, Seiji Isoda and Motonari Adachi, *Materials Letters*, in press.
  18. "Retention of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes after Sidewall Functionalization by Bingel Reaction", Tomokazu Umeyama, Noriyasu Tezuka, Mitsuru Fujita, Yoshihiro Matano, Norihiko Takeda, Kei Murakoshi, Kaname Yoshida, Seiji Isoda and Hiroshi Imahori, *Advanced Materials*, in press.
  19. "Regulaly-shaped diacetylene nano-structures on surfaces", O.Franco, T.Nemoto, T.Yaji and S.Isoda, *Mol.Cryst. & Liq.Cryst.*, in press.
  20. "STM and STS study on one-diemsnional chains in Pt(bqd)<sub>2</sub>", T.Yaji, K.Yoshida, M.Tsujimoto, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda, *Mol.Cryst. & Liq.Cryst.*, in press.
  21. "A Formation of Self-Assembled Glycolipid Nanotube with Bilayer Sheets", Kaname Yoshida, Hiroyuki Minamikawa, Shoko Kamiya, Toshimi Shimizu and Seiji Isoda, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
  22. "Stability of peripheral halogenation among phthalocyanine complexes", Masanori Koshino, Hiroki Kurata, and Seij Isoda, *Microscopy and Microanalysis*, in press.
  23. "Dendritic Effects on Structure and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Dendrimers and Their Nanoclusters", Kohei Hosomizu , Hiroshi Imahori , Uwe Hahn, Jean-Francois Nierengarten, Andrea Listorti, Nicola Armaroli, Takashi Nemoto and Seiji Isoda, *J. Phys. Chem.-C*, in press.

## 高次配列の設計と新規物性・機能の開拓： 有機分子性導体・磁性体における構造・物性制御

工学研究科 分子工学専攻 田中 一義

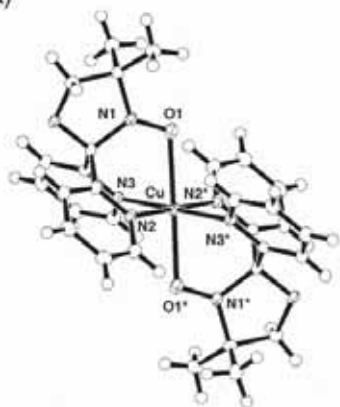


田中 一義 (たなか かずよし)

昭和 25 年生。昭和 53 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了、昭和 53-54 年日本学術振興会奨励研究員、昭和 54-56 年米国エネルギー・コンバージョン・デバイス社勤務、昭和 56 年京都大学工学部助手、昭和 63 年京都大学工学部助教授を経て平成 8 年より京都大学工学研究科教授(分子工学専攻)。工学研究科ナノ工学高等研究院にも属する。平成 14 年度から、科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)、福山領域の「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」研究代表者を務めている。また、平成 16-17 年度文部科学省知的クラスター創成事業「京都ナノテククラスター」のナノテク共同研究テーマ「mRNA の数理学的特異性抽出ソフトの開発と解析サービスの事業化展開」研究代表者。研究テーマは量子機能材料、分子ナノ工学。

### (1) ニトロキシドを配位子とする金属錯体の構造と磁気物性：有機ラジカルと常磁性金属イオン

(a)



(b)

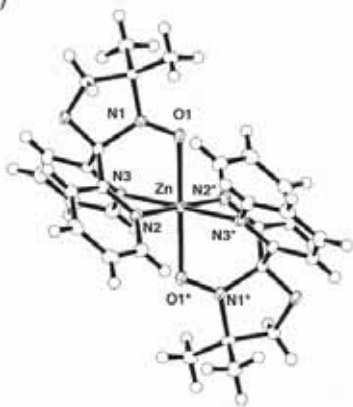


Fig. 1 Molecular structure of  
a)  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  (**1a**)  
and b)  $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  (**1b**). The non-coordinated triflate anions have been omitted for clarity.

からなる金属錯体は、新規な分子磁性体の開発と関連して興味深い。その主な理由としては、(1) 常磁性金属イオンが安定なスピン源となり、スピン多重度を自由に変えることが可能である点、(2) 中心金属イオンの高い配位数が二次元や三次元的スピンネットワークの構築を容易にする点、(3) 配位子として有機ラジカルを用いることで有機ラジカル配位子を介した強い磁氣的相互作用を持った系の発現を期待できる点などが挙げられる。本研究では、有機ラジカル配位子としてニトロキシドラジカルを選び、金属イオンに対する配位能を高めるためにピリジル基を導入したニトロキシド分子 **1** と **2** を用いて、銅(II)イオン(**1a**と**2a**)と亜鉛(II)イオン(**1b**と**2b**)との新規金属錯体を合成し、その構造と磁気物性の相関を調べた。

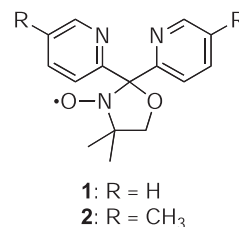


図 1 に今回 X 線構造解析によって得られた錯体の分子構造を示した。**1a** と **1b**、**2a** と **2b** の結晶構造はそれぞれ同形であった。また **2a** と **2b** では配位子に導入したメチル基の影響を受けて分子間距離が長くなっており、分子間に結晶溶媒のアセトニトリルが貫入した形になっていることがわかった。分子構造は全ての結晶で金属イオン中心が歪んだ八面体構造をとった単核錯体であった。**1a** の分子構造を詳しくみると、4 つのピリジン環の窒素原子は Cu(II) イオンのエカトリアル位に平面配位しており、アキシアル位にニトロキシドラジカルの酸素原子が配位した特異な構造を有していることがわかった。

得られた結晶の磁化率の温度変化を測定したところ、図 2 に示すような結果が得られた。**1b** と **2b** においては Zn(II) イオンがスピンを持たないことから、分子中の 2 つのニトロキシドラジカル中心間の交換相互作用 ( $J_{\text{NO-NO}}$ ) がそれぞれ、 $-0.64 \text{ cm}^{-1}$ (**1b**) と  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ (**2b**) と見積もられ、非常に弱い磁



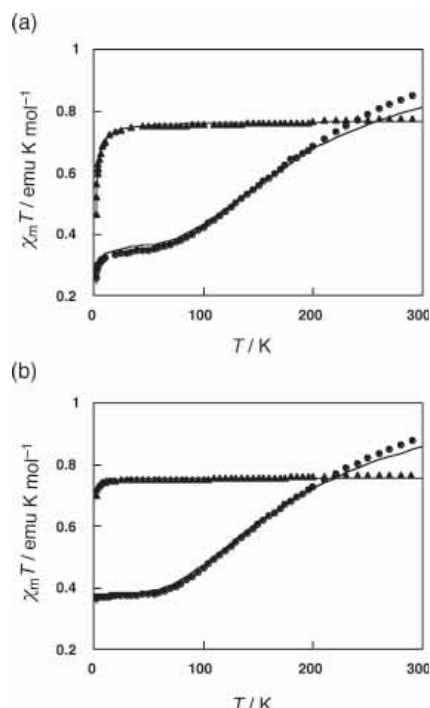


Fig. 2 Temperature-dependence of the magnetic susceptibilities of a) **1a** (solid circle) and **1b** (solid triangle) and b) **2a** (solid circle) and **2b** (solid triangle). The solid curves represent the best theoretical fit to the data.

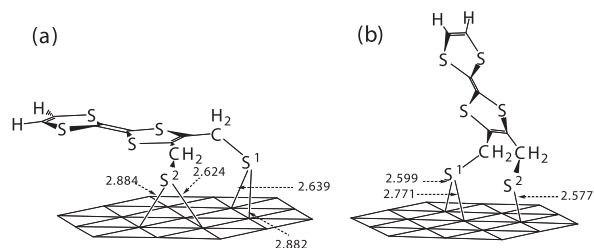


Fig. 3 The optimized geometries of TTF thiolate derivative on Au (111) surface: complexes (a) **1a** and (b) **1b**. Unit is Å.

る電子のフォノンによる散乱によって生じる非弾性電流を非平衡 Green 関数理論により計算した。振電相互作用は、振電相互作用演算子の電子部分を波動関数とポテンシャルの各座標微分の積を電子座標により積分することにより求めた。このときの被積分関数を振電相互作用密度として定義することにより、振電相互作用密度は振電相互作用の局所的描像を与え、分子設計が可能となる。図4は、チオフエン二量体カチオンにおいて大きな振電相互作用定数を与える振動モードに対する振電相互作用密度を図示したものである。振電相互作用密度を全空間にわたり積分することにより、相互作用定数が得られる。この振動モードは、キノイド型骨格への変形に対応するモードであり、このモードがジチオフエンの HOMO と相互作用することにより大きな相互作用定数を与えていることが分かる。図5は、計算した振電相互作用定数を用いて計算した非弾性電流と電極間のバイアスの関係を、電流の電圧に関する二階導関数により示している。振動エネ

氣的相互作用であることがわかった。この結果をもとに **1a** と **2a** における Cu (II) イオンとニトロキシド配位子の間の交換相互作用 ( $J_{\text{Cu-NO}}$ ) はそれぞれ、 $-81.6 \text{ cm}^{-1}$  (**1a**) と  $-78.1 \text{ cm}^{-1}$  (**2b**) と求めた。この分子内反強磁性的相互作用の起源は、前述した特異な配位形式によることが、密度汎関数法による電子状態解析ならびに Cu (II) イオンとニトロキシドラジカル配位子の磁性軌道の重なり積分の詳細な解析から明らかとなった。

(2) 金表面へ吸着した TTF の軌道解析：TTF 分子は有機導体としてだけでなく、分子ワイヤーとしても注目されている。Au 表面に吸着した Tetrathiafulvalene (TTF) と TTF チオレート誘導体 ( $\text{TTF}-(\text{CH}_2\text{SH})_2$ ) について、Au-S 結合様式の理解のために RHF 法を用いて量子化学計算を行った。Au (111) 面は、3層からなる 37 原子のクラスター構造で近似した。TTF チオレート誘導体の吸着構造を図3に示す。それぞれの Au-S 結合について Natural Bond Orbital (NBO) Analysis を用いて軌道解析を行った。NBO とは、分子軌道計算により求められた一粒子密度行列を原子や原子間などの局在化したブロックで分け、局在化した Natural Orbital を求めるものである。分子全体に非局在した正準軌道では理解しにくい局所的な結合の情報を得ることが可能となる。TTF チオレートの S 原子は Au 面に結合し、この Au-S 結合はよく知られているアルカンチオールと Au 面間の結合と同じ様式である。図3で示すように **1a** の Au-S 結合は両方の S 原子がブリッジサイトで結合しているが、**1b** の片方の S 原子はトップサイトにあり、NBO は S 原子の  $\pi$  孤立電子対を含む。さらに、Au の 5d 原子軌道より 6s 原子軌道が Au と S の間の相互作用に寄与することがわかった。

(3) 分子ナノワイヤにおける振電相互作用と非弾性電流：分子ナノワイヤにおいて、電子-フォノン相互作用 (振電相互作用) に由来す

ルギーに対応する位置に振電相互作用定数の大きさによる強度で非弾性電流が発現していることがわかる。

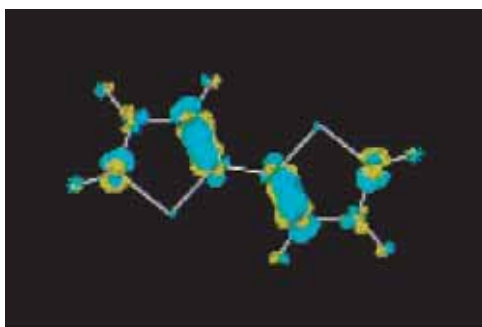


Fig. 4 Vibronic coupling density of bithiophene molecule.

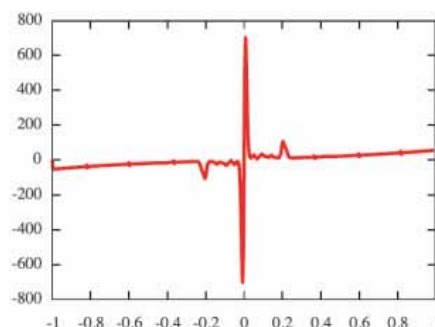


Fig. 5 I-V characteristic of bithiophene molecule.

## Design of high order arrangement and development of novel physical properties and functions: Control of structures and physical properties in organic molecular conductors and magnets

Kazuyoshi Tanaka

*Born in 1950. Received Dr. of Engineering degree from Kyoto University. A postdoctoral fellow of JSPS (1978-1979) and had joined in a US company (Energy Conversion Devices, Inc. in Michigan) from 1979 until 1981. Returned to Faculty of Engineering, Kyoto University in 1981 as a Research Associate (1981-1988), Associate Professor (1988-1996) and Professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University from 1996. Now is a leader of the CREST team, JST, with the research theme of Nanoelectronic-Device Fabrication Based on the Fine Molecular Design. Majoring in quantum function materials and molecular nanotechnology.*

**(1) Structures and Magnetic Properties of Copper(II) and Zinc(II) Coordination Complexes Containing Nitroxide Radicals as Chelating Ligands:** Mononuclear transition metal complexes,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}_2]$  (**1a**),  $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}_2]$  (**1b**),  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2a**), and  $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2b**), have been prepared by using newly synthesized doxyl nitroxide ligands, 2,2-bis(2-pyridyl)-4,4-dimethyloxazolidine-*N*-oxyl (**1**) and 2,2-bis[2-(3-methylpyridyl)]-4,4-dimethyloxazolidine-*N*-oxyl (**2**) with  $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Cu}^{\text{II}}$  (**1a** and **2a**) or  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (**1b** and **2b**)). These metal-nitroxide complexes have been structurally and magnetically characterized. In all complexes, the four pyridyl groups coordinate in equatorial coordination sites and the two nitroxide groups in axial coordination sites, and consequently, the central metal ion acquires a distorted  $\text{N}_4\text{O}_2$  octahedral configuration. The variable-temperature magnetic susceptibility data showed that the complexes **1b** and **2b** exhibit paramagnetic behavior, and hence, very weak intraligand magnetic interaction was estimated:  $J_{\text{NO-NO}} = -0.64 \text{ cm}^{-1}$  (**1b**) and  $0.14 \text{ cm}^{-1}$  (**2b**). On the other hand, the  $\chi_{\text{m}}T$  values of **1a** and **2a** decreased continuously with decreasing temperature until it reached a nearly constant value around 50 K, indicating an intramolecular antiferromagnetic interaction between the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion and the nitroxide ligands for both **1a** and **2a**:  $J_{\text{Cu-NO}} = -81.6 \text{ cm}^{-1}$  (**1a**) and  $-78.1 \text{ cm}^{-1}$  (**2b**).

**(2) Orbital analysis of TTF molecules adsorbed on the Au surface:** The ab initio molecular orbital

analysis of tetrathiafulvalene (TTF) and TTF thiolate derivative adsorbed on the Au(111) surface was performed by means of the natural bond orbital (NBO) scheme to comprehend the interaction in Au-S bonds. The sulfur atoms of thiolate group have the direct connections with the Au surface, whereas those of TTF ring have the planar connections. In addition, not the 5d atomic orbitals of Au but 6s orbitals principally contribute to the interaction.

**(3) Vibronic coupling and inelastic current in molecular wire:** Inelastic current due to the phonon scattering in a molecular wire is calculated using non equilibrium Green function theory. Vibronic coupling, or electron-phonon interaction is estimated from the integration of the product of the wavefunction and derivative of the potential with respect to nuclear coordinates, which is called vibronic coupling density. It gives a local picture of the coupling, and enables us to design a molecular wire.

### **Publications**

1. Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis, T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **124**, 024314 1-12(2006).
2. Vibronic Coupling in Benzene Cation and Anion: Vibronic Coupling and Frontier Electron Density in Jahn-Teller Molecules, K. Tokunaga, T. Sato, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **124**, 154303 1-10(2006)
3. Triradical Cation of *p*-Phenylenediamine Having Two Nitroxide Radical Groups, A. Ito, Y. Nakano, M. Urabe, T. Kato, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2948-2953(2006).
4. High-Spin Radical Cations of a Dendritic Oligoarylamine, Y. Hirao, H. Ino, A. Ito, K. Tanaka, and T. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4866-4872 (2006).
5. A Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of  $\pi$ -Conjugated Linear Porphyrin Arrays, Y. Matsuzaki, A. Nogami, A. Tsuda, A. Osuka, and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4888-4889(2006).
6. Synthesis and Properties of Higher Homologs of Extended TTP Donors, Y. Misaki, A. Kubo, W. Matsuda, H. Fueno, and K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 934-938(2006).
7. Orbital Analysis of TTF Molecules Adsorbed on the Au Surface, H. Fueno, M. Hayashi, K. Nin, A. Kubo, Y. Misaki, and K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 939-942(2006).
8. Structures and Electronic Properties of Molecular Conductors Based on Bis-Fused TTF Donors with Bis(alkylthio) Groups, M. Noda, Y. Misaki, and K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 943-947(2006).
9. Structural and Magnetic Studies of Copper(II) and Zinc(II) Coordination Complexes Containing Nitroxide Radicals as Chelating Ligands, A. Ito, Y. Nakano, M. Urabe, K. Tanaka, and M. Shiro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3359-3368.
10. Poly(radical cation) of a Star-Shaped Oligoarylamine – Detection of Excited High-Spin States, Y. Hirao, H. Ishizaki, A. Ito, T. Kato, and K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 186-190.



化学研究所 横尾 俊信



横尾 俊信 (よこお としのぶ)

昭和 24 年生。昭和 54 年東北大学工学研究科博士課程修了、昭和 54-56 年アメリカ博士研究員、昭和 56 年三重大学工学部助手及び昭和 59 年同助教授を経て、昭和 63 年京都大学化学研究所助教授、平成 6 年より現職。平成 4 年日本セラミックス協会学術賞、第 20 回国際ガラス会議 (XXICG) 学術委員長、ゾルーゲル法による機能性材料の開発、フォトニクス材料を目指した有機無機ハイブリッド低温溶融性ガラスの開発と応用に関する研究を展開している。

(1) ゾル濃縮法と急速高温熱処理によるフェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの新規合成法の開発：我々は酢酸触媒を用いて制御された条件下で加水分解・重縮合反応を行わせることによりこれまでにない構造と物性を有する有機無機ハイブリッドガラスを合成する新規プロセスを開発した。これまで我々は Fig. 1 に示すようにゲル溶融法 (GMM) という方法で一度ゲル状態を経てそれを溶融処理することにより低温溶融性ガラスを得ていたが、今回はゾルを高温で濃縮して直接ガラス融体を得るゾル濃縮法 (SCM) を開発した。SCM では、ゾルーゲル転移に伴う大きな体積収縮がないため、クラックを発生することなくバルク体を容易に作製できることを明らかにした。さらに、濃縮過程におけるガラス融液相と水相との間の相分離現象を利用して、酸触媒などの反応残渣を抽出、除去することにより得られるガラスを合成途上で精製できることを見出した。その結果、従来のハイブリッド材料は反応残渣の残存あるいは低い耐熱性のため黄変するが多いが、SCM により得られたガラスは近紫外～可視光波長領域で極めて高い透過性を示し、長時間加熱後も黄変しない光学的に高品質のガラスが得られることが明らかとなった。

このようにして得られたガラスを 250℃で 1 時間減圧加熱すると、シラノール基がほぼ消失し、重縮合反応が完結することを見出した。さらに 400 – 525℃の温度で 5 分間急速高温熱処理 (RHT) を行うと、 $(1-x)\text{PhSiO}_{3/2}-x\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$  ガラスの分子量と軟化温度が変化することを見出したが、これは RHT によりガラス中の D ユニットの Si-O-Si 結合が選択的に開裂するためであることが、RHT 前後のネットワーク構造の変化から実験的に確認された。また、500℃以下の RHT では Si-O-Si 結合の開裂と分子内再配列が起こり、そして 500℃以上の RHT では Si-O-Si 結合の開裂、低分子量成分の蒸発、一部のフェニル基の燃焼およびそれに伴う分子間再配列が起こると解釈された。RHT の温度及び時間を変化させることにより、ガラスの組成や架橋度を変化させることなく軟化温度を制御できる可能性が示された。

このようにして得られたガラスは親水性のシラノール基をほとんど含有せず、また溶融により緻密化しているため、ポリマーに比べて極めて低い吸水率を示すことを見出した。さらに Fig. 2 に示すように近紫外～可視光波長領域で極めて高い透過性を示し、紫外光照射に対しても有機ポリマーと異なり高い耐性を示し、屈折率分散特性の温度変化が極めて小さいことを見出している。

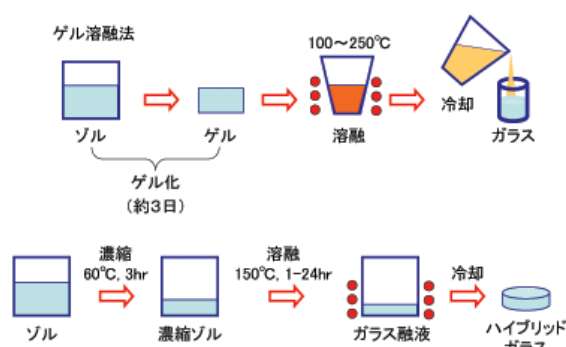


Fig. 1 Preparation of low-melting glass via gel-melting method (GMM) (top) and sol-concentration method (SCM) (bottom)

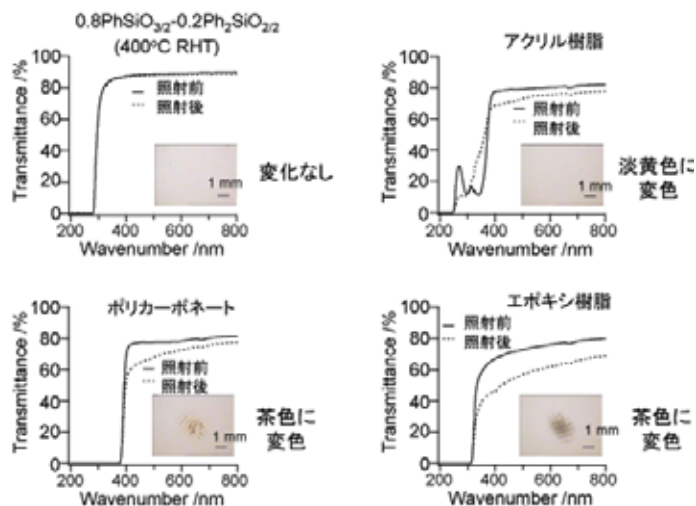


Fig. 2 UV-VIS spectra of 0.8PhSiO<sub>3/2</sub>-0.2Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> glass and organic polymers before and after UV (@355nm) irradiation at 25°C for 1 hour, and the pictures of UV-irradiated samples

Rhodamine 6G はレーザー色素として知られており、その発光特性や非線形光学特性について検討した。その結果、0.01 M という比較的高濃度でドープした場合も、Rh6G はハイブリッドガラス中でクラスター等を形成することなく、マクロな凝集をせずに分散状態で存在していることが分かった。ただし、PL・PLE スペクトルの測定より、ハイブリッドガラス薄膜中においてはドープ濃度が高くなると PL スペクトルが長波長側に広がり、ストークスシフトが大きくなることがわかった。これは、色素の会合度が高くなったために起こる現象と考えられており、吸収スペクトルの解析より、高 Rh6G 濃度域で会合度が高かったことと一致する。また、10<sup>-2</sup>M という高濃度ドープ膜で濃度消光は起こるが、10<sup>-3</sup>M と同等のレベルで発光することが観測された。これにより、高濃度においても単量体の活性が保たれていることが明らかとなった。レーザー発振に対する特性を評価するため、発光スペクトルの励起光強度依存性を調べた。532nm のパルス光を 10<sup>-2</sup>M にドープした膜に照射し、サンプル端面から出る蛍光の発光スペクトルを測定したところ、励起光強度を上げると、増幅された自然放出光の放射 (Amplified Spontaneous Emission) と考えられるスペクトルの先鋭化が見られた。従って、レーザー媒質中に周期構造を形成すれば、DFB レーザーとして発振する可能性があるかと予想される。次いで、Rh6G の非線形性がホ

このような特性を持つ低温溶融性ガラスは従来の鉛含有低温溶融性ガラスや透明樹脂に代わる非常に有用な透明材料として期待される。

(2) 有機分子含有有機-無機ハイブリッドガラス薄膜の作製と光学特性：低温溶融性ハイブリッド材料中の有機分子の光学的挙動について研究を行った。よく知られた有機色素である Rhodamine 6G をゲストに用いて薄膜を作製し、ゲスト-ホスト型光学材料のホストとしてのハイブリッドガラスの特性を検討した。まず、無ドープのハイブリッドガラス膜を用いて、熱インプリント法によるマイクロ構造形成を行い、透過率や伝搬損失や屈折率等の光学特性の評価を行った。

スト中に導入されたときにどのように発現するかを詳細に知るために、Z-scan 法により非線形光学特性を評価した。Rh6G 濃度が 0.01M (膜厚 10 μm)・0.001 M (9 μm) の膜について 475, 500, 532, 550, 575 nm において三次非線形感受率  $\chi^{(3)}$  を測定し、 $\chi^{(3)}$  の波長依存性とドープ濃度依存性を調べた。Fig. 3 に示すように Rh6G の吸収ピーク波長である 532 nm において  $\chi^{(3)}$  の絶対値は最大であり、 $\text{Re}\chi^{(3)}=1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$  ( $\gamma=1.7 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ )、 $\text{Im}\chi^{(3)}=-1.8 \times 10^{-17}$

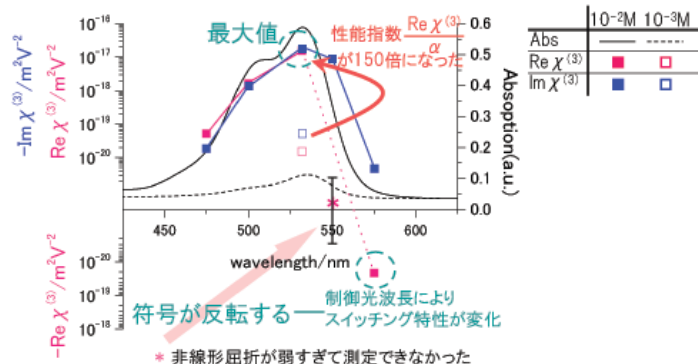


Fig. 3 Wavelength dependence of  $\chi^{(3)}$  of rhodamine 6G-doped 0.8PhSiO<sub>3/2</sub>-0.2Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> glass

$m^2/V^2$  ( $\beta = -4.7 \times 10^{-8} \text{ m/W}$ ) であった (Rh6G 濃度 0.01M)。 $\text{Im}\chi^{(3)}$  は共鳴領域においてすべて負であり、その絶対値が波長によって線形光吸収プロファイルに対応して大きく変化した。したがって、ドープ試料の非線形性は、Rh6G の吸収による共鳴型の非線形応答であることがわかる。ドープ濃度の異なるサンプルを吸収ピーク波長で測定したところ、ドープ濃度を 10 倍にすることで、 $\text{Re}\chi^{(3)}$  が 1000 倍 (性能指数では 150 倍) に増大することがわかった。このことから、ドープ濃度を高くすることで、光スイッチングのしきい値を下げることを期待できる。 $\text{Re}\chi^{(3)}$  は 475-532nm の範囲で正の値を持ち、線形光吸収プロファイルと一致して絶対値が変化するが、575nm において符号が反転することが今回明らかとなった。 $\text{Re}\chi^{(3)}$  の符号が波長によって反転することは、スイッチングさせる際の制御光の波長によって、スイッチング特性が変わることを示している。

## Study on inorganic-based photonics materials

Toshinobu Yoko

*He was born in Hokkaido in 1949. He graduated from the Department of Metallurgy, Tohoku University, with the degree of B. Eng. in 1972 and from the graduate course at the same university with the degree of M. Eng. in 1975. In 1979 he received Dr. Eng. from Tohoku University for a thesis entitled "Viscoelastic Behavior of  $\text{ZnCl}_2 - \text{MCl}$  ( $\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$ ) Binary Melts". He worked as a postdoctoral fellow at Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, New York, USA) for two years from 1979 to 1981. He got an academic position of research associate at the Department of Industrial Chemistry, Mie University, in 1981. In 1984 he was promoted to Associate professor at the same university. In 1988 he moved to Institute for Chemical Research, Kyoto University and was promoted to Professor there in 1994. The achievements made by him are mainly concerned with the preparation and the structure- and property-characterization of a variety of functional glasses and sol-gel derived coating thin films. His research is composed of five fields such as (1) structure and properties of glasses, (2) nonlinear optical properties of inorganic glasses and sol-gel derived films, (3) preparation of functional materials by sol-gel method, (4) photoelectrochemistry of sol-gel derived semiconducting oxide films, and (5) high temperature molten salt chemistry. In 1993 he received the Scientific Award of the Ceramic Society of Japan for "Preparation and characterization of functional ceramic coatings by sol-gel process". His current interests are materials science of (a) organic-inorganic hybrid low temperature melting glasses, and (b) high performance optical functional oxide films.*

**(1) Preparation of organic-inorganic hybrid low-melting glasses by a sol-concentration method and Rapid Heat Treatment" (RHT):** We have performed studies on phenyl-modified polysiloxane low-melting glasses. The pH dependence of the sols on the rate of hydrolysis and polycondensation was investigated at the early stage of sol-gel process. The hydrolysis proceeded completely before polycondensation in the water-rich and acetic acid-catalyzed system. According to this stepwise proceeding of hydrolysis and polycondensation reactions, the new synthesis method of phenyl-modified polysiloxane low-melting glasses which we named "Sol Concentration Method" (SCM) was proposed. Thermosoftening phenyl polysiloxane glasses could be obtained by SCM in much shorter process time (about 24 hours) than that of the conventional sol-gel method (about 10 days). Furthermore, the post heating process of phenyl-modified polysiloxane low-melting glasses which we named "Rapid Heat Treatment" (RHT) was also proposed. The molecular weight and softening temperature of the glasses could be changed by changing RHT conditions. Completely hydrolyzed and polycondensed glasses could be obtained by SCM and RHT. These glasses are expected to be new substitute transparent materials for conventional lead-containing glasses used for sealing and passivation because of their high transparency and low-melting properties.

**(2) Preparation and optical properties of the organic-inorganic hybrid glass thin film doped with organic molecules:** Sol-gel derived  $0.8\text{PhSiO}_{3/2}-0.2\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$  glass film doped with Rhodamine



6G was prepared. It was confirmed that the dye molecules were highly dispersed even at high concentration up to 0.01 molL<sup>-1</sup>. Fluorescence spectra were measured for the hybrid glasses with different dye concentrations. An increase in Stokes-shift was observed at 0.01 molL<sup>-1</sup>. Third-order nonlinear optical property of the hybrid glass film was investigated in the wavelength range of the absorption band using the Z-scan technique to examine the wavelength dispersion of  $\chi^{(3)}$ . The ablation did not occur in the film at a light intensity up to 150 GW/cm<sup>2</sup>. Micro patterns were formed on the hybrid glass film by a hot-imprint method using a PDMS mold. The spatial resolution of submicron was confirmed. The active waveguide device could be fabricated easily with the dye-doped hybrid glass using the hot-imprint method.

### Publications

1. Uchino T, Yoko T, Density functional theory of structural transformations of oxygen-deficient centers in amorphous silica during hole trapping: Structure and formation mechanism of the E<sub>r</sub>' center, *Phys. Rev. B*, **74**, 2006, [125203-1]-[125203-11]
2. Kang ES, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Wavelength dependence of thermo-optic coefficient of organically modified SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid films, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 2006, [131916-1]- [131916-3]
3. Menaa B, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, High optical quality spin-coated polyphenylsiloxane glass thick films on polyethyleneterephthalate and silica substrates, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 2006, 1925-1934
4. Kuniyoshi M, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed phenyltriethoxysilane (PhTES), *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **39**, 2006, 175-183
5. Menaa B, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, High dispersion and fluorescence of anthracene doped in polyphenylsiloxane films, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **39**, 2006, 185-194
6. Kuniyoshi M, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, OH-free phenyl modified siloxane low-melting glasses with ultra low saturated water-absorption, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 2006, 660-4
7. Kang ES, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Template-free magnesium oxide hollow sphere inclusion in organic-inorganic hybrid films via sol-gel reaction, *Langmuir*, **22**, 2006, 5220-23
8. Kang ES, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Synthesis and characteristics of curable siloxane-based organic-inorganic hybrid materials modified with vinyl and isopropenoxo, *J. Mater. Res.*, **21**, 2006, 1286-1293
9. Takahashi M, Saito M, Mizuno M, Kakiuchida H, Tokuda Y, Yoko T, Photothermal fabrication of microstructures in transparent low-melting media doped with rare earth ions as a light absorber, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 2006, [191914-1]- [191914-3]
10. Dorjpalam E, Takahashi M, Yoko T, Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes - Effects of the homogeneous and sectional doping, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 2006, G534-8
11. Mizuno M, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Organic-inorganic hybrid material of phenyl-modified polysilicophosphate prepared through nonaqueous acid-base reaction, *Chem. Mater.*, **18**, 2006, 2075-80
12. Kakiuchida H, Takahashi M, Tokuda Y, Masai H, Kuniyoshi M, Yoko T, Viscoelastic and structural properties of a phenyl-modified polysiloxane system with a three-dimensional structure, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006, 7321-7327
13. Menaa B, Mizuno M, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Polycarboxylic acids as network modifiers for water durability improvement of inorganic-organic hybrid tin-silico-phosphate low-melting glasses, *J. Sol. State Chem.*, **179**, 2006, 492-499
14. Mori R, Takahashi M, Yoko T, Domain size change of spinodal phase separation structure in the sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin film, *J. Mat. Res.* **21**, 2006, 270-275



工学研究科 合成・生物化学専攻 北川 進

北川 進 (きたがわ すずむ)

昭和 26 年生。昭和 54 年京都大学工学研究科博士課程修了、同年近畿大学理工学部助手、同講師を経て、昭和 63 年同助教授、平成 4 年東京都立大学理学部教授、平成 10 年より現職。専門分野は錯体機能化学、ナノ空間化学。平成 14 年日本化学会学術賞。平成 16 年度から特定領域研究「配位空間の化学—分子凝縮、ストレス、変換場の創成—」領域代表

### (1) 多孔性金属錯体骨格のゲスト分子による運動応答性

金属イオンと有機架橋配位子からなる多孔性金属錯体において、その骨格の柔軟性を利用した吸着挙動の制御が注目を集めている。特にいくつかの多孔性錯体ネットワークは室温で高い運動性を有している。本研究では、多孔性骨格の局所的な運動性がゲストの吸脱着によってどのように応答するか明らかにすることを目的とした。多孔性錯体として、 $[\text{Zn}_2(1,4\text{-naphthalenedicarboxylate})_2(4\text{-diazabicyclo}[2,2,2]\text{octane})]_n$  (**1**) およびその誘導体を用いた。**1** のナフタレン環は X 線解析から 4 サイトの disorder をしている。ゲストを吸着していない状態の  $^2\text{H}$ NMR の解析を行うと、その構造を反映した MHz オーダーの 4 サイトフリップをしており、その活性化エネルギー  $E_a$  は 53 kJ/mol であった。次にゲストとしてベンゼンを吸着させたところ、室温ですでに kHz 以下の運動まで凍結していることが分かった。このことからゲスト吸着によって多孔性骨格の分子運動が大きく制限されることが分かる。ベンゼンを吸着させた **1** において DSC 測定を行うと、ゲストの約 23% が抜ける 70 度でゲスト脱着の緩やかな吸熱ピークの他に鋭い吸熱ピークが見られたことから、この温度で急激なネットワークの運動変化が起こっていると考えられる。回転部位の立体障害を小さくした錯体ではゲスト吸脱着を行っても運動性は全く変わらないことから、多孔性骨格の運動は細孔内のポテンシャルとゲスト量に大きく依存することが分かった。

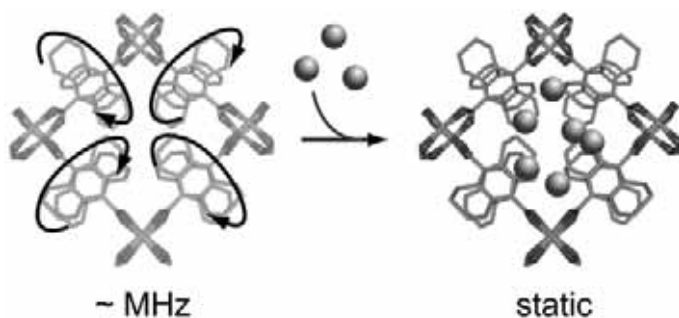


Fig. 1 Schematic image for guest-induced motion of ligands in a porous coordination polymer.

### (2) ゲスト分子認識能を有する多孔性金属錯体の合成と評価

一般に、 $\pi$ 電子系は分子表面が電子過剰であるために、カチオンや X-H 基の水素原子など、正に帯電した部位と強く相互作用することが知られている。しかしながら近年、ヘキサフルオロベンゼンなどの電子欠乏性の $\pi$ 平面では、カチオンなどよりもむしろアニオンや電気陰性原子と強く相互作用するという報告が、主に理論化学的な検証によってなされている。これらの相互作用では $\pi$ 電子系はアニオン捕捉サイトや Lewis 酸点として働き、負に帯電した分子を認識する新しい相互作用として注目されているが、これらに関する実験的な検証はいまだ非常に少ない。本研究では電子欠乏性の $\pi$ 平面である hexaazatriphenylene (HAT) 誘導体を架橋配位子として用いることで、この相互作用によってゲスト分子を認識する多孔性金属錯体を合成することに成功した。

ホストとなる多孔性金属錯体  $\{[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\{\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}] \cdot 3\text{THF}\}_n$  (**2**  $\cdot$  3THF) は、HAT のヘキサシアノ誘導体 (HAT-(CN)<sub>6</sub>) の THF 溶液と、銅 (I) のエタノール溶液の混合より、ゲスト分子として THF を取り込んだ状態で得られた。これらの化合物の単結晶 X 線構造解析から、THF の酸素原子と HAT の  $\pi$  平面がファンデルワールス半径の和より短い距離に存在し、強く相互作用していることが明らかとなった。HAT によって構築された三次元ネットワークは、この相互作用によってゲストを取り込むことが示唆される。実際、**2**  $\cdot$  3THF を用いてゲスト交換を行ったところ、取り込まれるゲストに選択性が見られることが粉末 X 線回折測定によって確認された。取り込まれるゲスト分子は HAT に囲まれた空間とほぼ同じ大きさの環状骨格、もしくは  $\text{sp}^2$  骨格を有し、電気陰性度の高いヘテロ原子を有する、といった特徴を持ち HAT で挟まれた細孔の選択性が HAT とヘテロ原子の相互作用に由来することを示唆している。また熱分析などの結果から、ピラジンをゲストとして包摂した **2**  $\cdot$  3pyz では、ピラジンが非常に強く取り込まれることを見出し、さらに単結晶 X 線構造解析の結果から、**2**  $\cdot$  3pyz は二点の相互作用によって安定性を増していることを明らかにした。このことは、固体の  $^2\text{H}$ -NMR によるピラジンの運動性の評価からも確認できた。

### (3) 多孔性金属錯体のナノ細孔中における置換アセチレンの自発重合

均一な細孔構造を有する多孔性金属錯体は、金属イオンの多様な電子状態と配位子の優れた設計性が効果的にハイブリッドした系であり、細孔表面に活性点や相互作用点を規則的に配列した構造を構築できる。最近、このような機能性細孔がナノサイズの重合反応場として有用に活用でき、得られる高分子を単分子鎖の状態に孤立できることを発見した。多孔性金属錯体  $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{bpy}]_n$  (**3**; pzdc=2,3-pyrazinedicarboxylate, bpy=4,4'-bipyridine, channel size=8 $\times$ 6 Å<sup>2</sup>) の細孔中に一置換アセチレンである methyl propiolate (MP) を導入すると、水色であった粉末が徐々に緑色に変化した。反応後の緑色粉末を XRPD 測定すると、ホスト錯体に由来する回折パターンが確認され、そのピーク強度比が反応前に比べて変化していたこと、および、その粉末から抽出した生成物における種々の解析 (IR、NMR、GPC、UV-vis 測定) から、細孔中で MP が自発的に重合し、置換ポリアセチレンが生成していることが明らかになった。このような自発重合が起こるメカニズムを解明するために、この細孔中で幾つかの一置換アセチレンや二置換アセチレンの重合を試みた。その結果、電子受容性基を有する一置換アセチレンでは同様に細孔内自発重合が進むが、電子供与性基を有する一置換アセチレンおよび二置換アセチレンでは全く反応が起こらなかった。以前の研究から、無置換アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) が同様のピラードレイヤー型多孔性金属錯体  $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{pyz}]_n$  (**4**; pyz=pyrazine, channel size=4 $\times$ 6 Å<sup>2</sup>) の細孔表面に突き出した pzdc のカルボキシレート基と水素結合を起こしながら吸着し、アセチレン水素と pzdc の酸素との間で電子が非局在化することがわかっている。今回の系においては、酸性度の高い末端アセチレンモノマーのみが特異的に重合が進行したことから、吸着モノマーと細孔表面の pzdc との強い水素結合によりモノマーが大きく分極することで生じるアニオン性の活性種が開始剤となり重合を起こしていることがわかった。

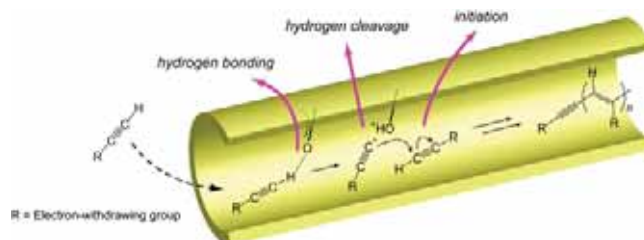


Fig. 2 Spontaneous polymerization of substituted acetylenes in the channel of **3**.

## Chemistry of Coordination Space

### – Creation of Molecules-Assembling, Stressing, and Converting Fields –

Susumu Kitagawa

*Born in 1951. He received his Ph.D. degree from Kyoto University at 1979. He was a research associate at Kinki University (1979-1988), an associate professor at the same university (1988-1992) and a professor in the department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (1992-1998). He has been a professor in Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (1998-). His research interests are functional coordination chemistry and nanospace chemistry.*

#### **(1) Regulation of dynamics of porous coordination polymers and their dielectric behavior:**

Self-assembled porous coordination polymers (PCPs) containing transition metal ions and organic bridging ligands are of interest due to their unique properties such as gas adsorption, heterogeneous catalysis, and so on. The structure of PCP has large void space and the mobile groups inside the network can show a dynamic motion even at room temperature.  $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{ted})]_n$  (1,4-ndc=1,4-naphthalenedicarboxylate, ted=triethylenediamine) is a 3D PCP with jungle-gym type rigid framework. The 1,4-ndc ligands are linked by paddle-wheel type Zn(II) dimers to form 2D sheets and the each naphthalene rings show fast rotation (~MHz) around the C1-C4 axis by  $^2\text{H}$  solid-state NMR analysis between 298 K and 198 K. This rotational motion is decelerated immediately by the guest sorption process such as benzene, and after desorption of the guest molecules, the fast rotation restarts. The DSC curve during the desorption process shows the sharp endothermic peak indicating the occurrence of an abrupt change of network dynamics, from static to rotational motion of all naphthalene rings. Therefore, the rotational behavior of all naphthalene rings inside the network is reversible by guest adsorption/desorption treatments.

#### **(2) Specific interaction between guest molecules and an electron-withdrawing framework:**

$\{[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\{\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}]\cdot 3\text{THF}\}_n$  (2·3THF) (HAT = hexaazatriphenylene) showed an specific interaction of electro deficient  $\pi$  plane of HAT and electronegative atoms of guest molecules. Crystal structural analyses of 13THF reveal that the THF is included in cavity of 1 and the oxygen atoms of THF interact with the  $\pi$  plane of HAT. The interaction of oxygen atom and HAT  $\pi$  plane is “electro deficient aromatic rings - electronegative atom” interaction. Furthermore, we synthesize 2·3pyz, which include pyrazine (pyz) as a guest molecule. The crystal structures of 2·3pyz is determined by single crystal structure analysis. These structures indicate that the interactions between hat and electro negative molecules exist. Then, to monitor the dynamic behavior of guest molecules, solid-state  $^2\text{H}$  NMR spectra for a pyz- $d_4$  confined in the cavity are observed. The spectrum of pyz  $d_4$  reveals that the pyz- $d_4$  undergoes only C2 flip motion. This confinement is caused by the interaction between nitrogen atom of pyz and  $\pi$  plane of hat.

**(3) Nanochannel-promoted polymerization of substituted Acetylenes in porous coordination polymers:** A few substituted acetylenes spontaneously polymerized in one-dimensional nanochannels of PCPs with pillared layer structure, which is supported by IR, NMR, GPC, UV-vis absorption, and XRPD measurements. In this polymerization system, only mono-substituted acetylenes with electron-withdrawing group (acetylenes with acidic hydrogen) could be polymerized in the channels, suggesting that strong hydrogen bonding interaction between the monomers and surface carboxylate moiety in the frameworks is a key factor to initiate the polymerization. It was also observed that this polymerization is highly selective about channel size and pore character of the PCPs



## Recent Publications

1. A Three-dimensional Ferromagnet,  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (dipn = dipropylene triamine), Based on a Cubic  $\text{Cr}_8\text{Ni}_{12}$  Unit, W. Kaneko, M. Ohba, H. Okawa, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **45**, 7191-7196 (2006)
2. Sorption metastable state of a metal-organic porous material obtained by in situ synchrotron powder diffraction, Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4932-4936 (2006)
3. Two New Coordination Polymers Based on Hexanuclear Metal Cluster Cores, J. Chen, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 526-527 (2006)
4. Sandwich-shaped silver(I) metallomacrocycles: The first encapsulation of a  $\text{XF}_6^-$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$  and  $\text{Sn}$ ) anion into two Ag metallomacrocycles, M. Maekawa, S. Kitagawa, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Chem. Commun.*, 2161-2163 (2006)
5. A new honeycomb assemblage of a trisdithiolene vanadium(IV) complex, T. Okubo, R. Maeda, M. Kondo, T. Mitani, and S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 34-35 (2006)
6. Polynuclear core-based nickel 1,4-CDC coordination polymers as temperature-dependent hydrothermal reaction products, J. Chen, M. Ohba, D. Zhao, W. Kaneko, and S. Kitagawa, *Cryst. Growth & Design*, **6**, 664-668 (2006)
7. Porous Coordination Polymer with  $\pi$  Lewis Acidic Pore Surface,  $\{[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\{\text{hat}-(\text{CN})_3(\text{OTe})_3\}]3\text{THF}\}_n$ , D. Tanaka, S. Masaoka, S. Horike, S. Furukawa., M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4628-4631 (2006)
8. Polymerization in Coordination Nanospaces, T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.*, **1**, 36. (Focus Review) (2006)
9. Stepwise Guest Adsorption with Large Hysteresis in a Coordination Polymer  $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{THF})_2](\text{THF})\}_n$  Constructed from a Flexible Hingelike Ligand, K. Yamada, H. Tanaka, S. Yagishita, K. Adachi, T. Uemura, S. Kitagawa, S. Kawata., *Inorg. Chem.*, **45**, 4322-4324 (2006)
10. Tuning of the Spin States in Trinuclear Cobalt Compounds of Pyridazine by the Second Simple Bridging Ligand, T. Yi, H.-C. Chang, S. Gao, S. Kitagawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1381-1387 (2006)
11. Structural and Spectroscopic Characterization of a Diruthenium o-Dioxolene Complex Possessing a SOMO Delocalized over the Entire Molecule,  $[\text{Ru}_2(3,6\text{-DTBDiox})_4]$ , K. Mochizuki, T. Kawamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **45**, 3990-3997 (2006)
12. Nanochannel-Promoted Polymerization of Substituted Acetylenes in Porous Coordination Polymers, T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4112-4116. (Hot Paper) (2006)
13. Immobilization of Sodium Ions on Pore Surface of a Porous Coordination Polymer, S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4222-4223 (2006)
14. Effect of Organic Polymer Additive on Crystallization of Porous Coordination Polymer, T. Uemura, Y. Hoshino, S. Kitagawa, K. Yoshida, S. Isoda, *Chem. Mater.*, **18**, 992-995 (2006)
15. Polytypic Phase Transition in Alkyl Chain-Functionalized Valence Tautomeric Complexes, D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 1377-1382. (Front Cover) (2006)
16. Pore surface engineering of microporous coordination polymers, S. Kitagawa, S. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, 701-707 (Feature Article) (2006)
17. Formation and Characterization of Crystalline Molecular Arrays of Gas Molecules in a 1-Dimensional Ultramicropore of a Porous Copper Coordination Polymer, R. Kitaura, R. Matsuda, Y. Kubota, S. Kitagawa, M. Takata, T. C. Kobayashi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 23378-23385 (2005)
18. Effect of Countercations on the Structural Isomerization of a Dianionic Diruthenium Complex with a Ligand-unsupported Ru-Ru Bond, K. Mochizuki, H.-C. Chang, T. Kawamura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **12**, 1662 (2005)
19. Guest Induced Asymmetry in a Metal-Organic Solid with Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Structural Transformation, T. K. Maji., G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17152-17153 (2005)



吉村 一良 (よしむら かずよし)

昭和 33 年生まれ。昭和 56 年京都大学工学部金属工学科卒業、昭和 61 年京都大学工学研究科博士課程金属加工学専攻研究指導認定退学。昭和 62 年京都大学工学博士。福井大学助手、京都大学助手、助教授を経て平成 14 年より京都大学大学院理学研究科教授。この間マサチューセッツ工科大学客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、日本原子力研究所研究客員研究員など。日本化学会、日本物理学会、応用磁気学会、米国物理学会 (APS)。遍歴電子磁性体、高温超伝導体など強い電子相関を示すエキゾチックな無機化合物の合成と NMR を中心とした微視的物性評価に従事。平成 14 ~ 15 年度特定領域研究「新しい多重自由度量子現象を示す遷移金属酸化物の探索・合成・化学的評価」の研究代表者。平成 16 ~ 20 年度特定領域研究「エキゾチック・ペアリング超伝導体の探索とその評価」の研究代表者。

新たな量子物性を生み出す新物質の創成は、その学際的な広がりを鑑みれば、無機化学や固体物性化学の基礎的な研究分野の発展に大きな貢献をもたらす重要な役割を担っている。この 20 年の固体物性研究を振り返ってみると、酸化物高温超伝導体や重い有効質量をもった電子系化合物の発見以来、強い電子相関に由来する現象に興味をもたれ、物性物理や無機化学・固体物性化学において研究の一大トピックスとして多くの研究が精力的に行われてきている。特に強相関物性を示す化合物の母体物質となるような低次元構造を有する化合物や磁気的な相互作用がフラストレートした系では、スピン間の量子効果に由来して、低温の基底状態が非磁性となり励起状態との間にエネルギーギャップが開く、いわゆるスピングャップ状態をとるものが多数報告され、超伝導やスピン系のボーズ・アインシュタイン凝縮現象などの興味深い巨視的な物性とのつながりに大いに興味をもたれている。

我々は二次元三角格子 Co 酸化物系の超伝導研究、遍歴電子反強磁性体  $\text{CrB}_2$  の研究、遍歴電子強磁性体の系での量子臨界点近傍の試料合成とその物性研究などを行ってきた。ここでは二次元反強磁性な量子臨界点付近に現れる新奇超伝導の系と考えられる  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  系の研究に焦点を絞り報告する。

### エキゾチック超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導転移発現機構とスピンの揺らぎの研究

エキゾチック超伝導体  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  が発見されて 3 年以上になるが、その超伝導の詳細について完全に解明されてはいない。その一番の理由はこの化合物の不定比性に由来し、試料の系統的なキャラクタリゼーションを困難にしている。我々はソフト化学の手法を駆使し、試料を食塩水と一緒に入れた湿度 75% の雰囲気中で保存して、その経時変化を見ることにより、超伝導を示さない試料から、 $T_c=4.7\text{K}$  の超伝導を示す試料、 $T_c=3\text{K}$  の超伝導を示す試料と、系統的に転移温度が変化した試料を創製することに成功した。またそれらの超伝導性の違いを、 $^{59}\text{Co}$  核四重極共鳴法 (NQR) により微視的に調べている。図 1 は室温から 1.8K まで超伝導転移を示さない試料の NQR スペクトルである。10K において 8MHz 付近と 12MHz 付近のピークは  $I_z = \pm 5/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 3/2$  ( $2\nu_Q$ ) と  $I_z = \pm 7/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 5/2$  ( $3\nu_Q$ ) の遷移に対応する。これらのピークが 2K において内部磁場の発生に伴い広がりを見せる。スペクトルの解析から、この磁気秩序状態において磁気モーメントは主に  $\text{CoO}_2$  面内を向いていて内部磁場が分布しており、通常の磁気秩序とは異なることが明らかになった。図 2 に超伝導転移温度 ( $T_c$ ) 及び磁気相転移温度 ( $T_M$ ) を  $3\nu_Q$  に対してプロットした相図を示す。 $3\nu_Q$  は Co-O<sub>6</sub> 八面体の歪みの強さをプローブしていると考えられる。また八面体が歪むほど、逆格子空間で K 点付近のホールポケットが大きくなると考えられ、電子スピンの強磁性的な揺らぎが強くなると考えられる。つまり図 2 の相図より、強磁性的な揺らぎが超伝導のドライビングフォースになっていて、揺らぎが強くなるに従って超伝導転移温度が

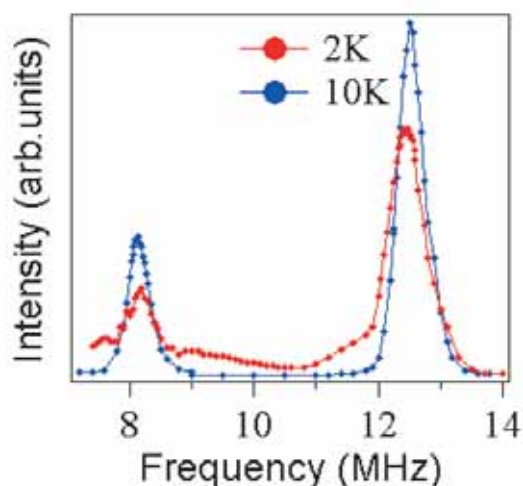


図1 超伝導転移を示さない  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の NQR スペクトル

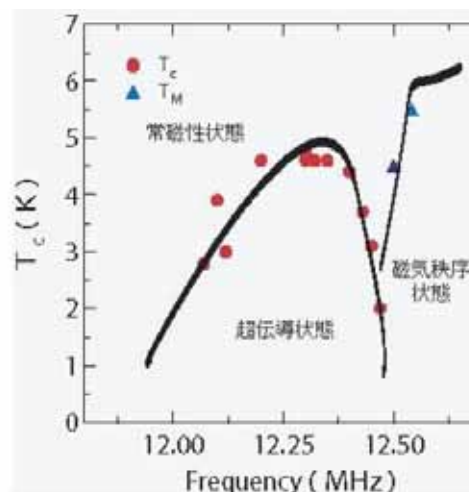


図2  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  における超伝導相図、 $T_c, T_M$  を NQR 共鳴周波数  $3\nu_Q$  に対してプロットした

高くなると考えられる。また強すぎる相互作用は超伝導を抑制し始め、最終的に超伝導状態を消し去り、磁気秩序を引き起こしているという解釈が適当であると考えられる。

このことは  $^{23}\text{Na}$  NMR のスピン・格子緩和率  $1/T_1$  の測定結果からも確認された。図3に母体化合物  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  および系統的に作成された  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  試料に関して、 $^{23}\text{Na}$  核の  $1/T_1$  の温度依存性を測定した結果を示す。Na サイトの超微細相互作用の構造因子から、Na サイトでは Co スピンからの反強磁性的なトランスファー内部磁場や双極子磁場がキャンセルし、内部磁場の強磁性成分のみを見る。  $1/T_1 T$  の温度変化は低温で  $^{59}\text{Co}$  核のそれと同様に帯磁率にスケールし増大し、その  $1/T_1$  は低温でべき乗則 ( $T^{0.7}$ ) に従うことがわかった。この冪が1より小さな温度依存は母体化合物でも見られ、 $\text{CoO}_2$  面内の強磁性的なスピン揺らぎによるものと考えられる。従って、三角格子 Co-O<sub>2</sub> 面内の低温での低エネルギー励起は強磁性的なスピン揺らぎに起因している (高温での急激な  $1/T_1$  の増大は Na イオンの運動あるいは電荷揺らぎに起因する) と考えられ、この強磁性揺らぎが本系の超伝導の発現に密接に関わっていると考えられる。以上の結果を総合すると  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  系の超伝導は強磁性スピン揺らぎを媒介した p 波または f 波の対称性をもちスピン・トリプレットの電子対によるエキゾチックな異方的超伝導である可能性が高いと結論できる。

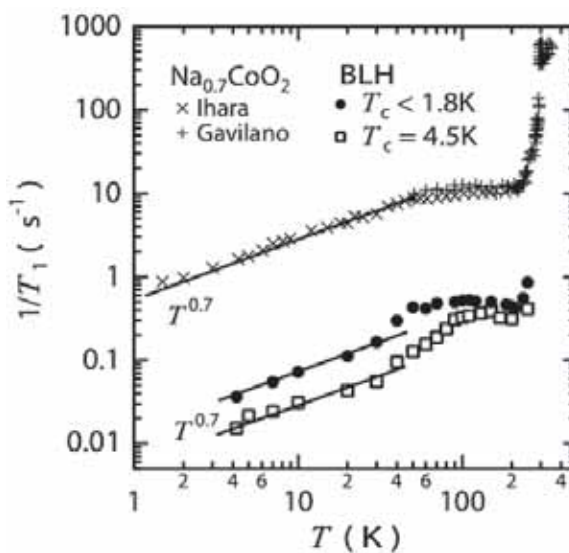


図3  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  および  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  における  $^{23}\text{Na}$  核の  $1/T_1$  の温度依存性

# Research of the physical properties of the novel transition metal compound with an exotic quantum critical state

Kazuyoshi Yoshimura

*Born in 1958. He received his Ph.D. degree from Kyoto University (1987). He was a research associate in Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Fukui University (1986-1988), a research associate in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1988-1993), an associate professor in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1993-1995) and an associate professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1995-2002). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Faculty of Science, Kyoto University (2002-). He was also an invited researcher in Massachusetts Institute of Technology (1996), a visiting associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (2000) and a Special Promotional Topics Staff in the Japan Atomic Energy Research Institute (2001-2005).*

Recently, the strongly correlated systems have attracted much attention for the researchers of the solid-state chemistry. In addition to the electron-electron correlation, the research of the quantum critical state is thought to be a fertile field, in which many researchers try to reveal the nature of their properties experimentally and numerically. Especially, the low dimensional and frustrated spin systems sometimes show interesting physical properties, for example, superconductivity, metal-insulator transition, orbital ordering, spin singlet state and so on. In this study, we synthesized novel compounds with strongly correlated system and measured the macroscopic and microscopic physical properties.

Here, we have been studying on the exotic superconductivity in the triangular-lattice cobaltate system  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  as well as the itinerant antiferromagnetic compound  $\text{CrB}_2$  and its substituted systems, and the itinerant ferromagnetic systems with quantum criticalities. Here, I report the result on the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bilayer hydrated superconducting system as a typical example.

## Controlling of the superconducting transition temperature and investigation of the microscopic electronic state in the unconventional superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Many studies for the physical properties of recently discovered superconductor, bi-layer hydrated sodium cobalt oxides  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  have been done. In this compound the nature of the nonstoichiometric property disturbs clarifying the mechanism of the superconductivity. We newly synthesized the non-superconducting and superconducting bi-layer hydrated  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  compounds with various  $T_c$  by the systematic sample preparation with time-controlling duration effect in high humidity atmosphere. The  $^{59}\text{Co}$  nuclear quadrupole resonance (NQR) experiments were performed on non-superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  compound. The non-superconducting phase compound shows the magnetic transition around 4.2 K with broadening of the  $^{59}\text{Co}$  (NQR) spectrum originating in the internal field as well as the anomaly in temperature dependence of the  $^{59}\text{Co}$ -NQR spin-lattice relaxation rate,  $1/T_1$ .

Furthermore, the phase diagram was constructed as the plot of  $T_c$  and  $T_M$  against the 3rd NQR frequency ( $3\nu_Q$ ), which corresponds to the transition of  $I_z = \pm 7/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 5/2$ . Here,  $\nu_Q$  is thought to be enhanced with the increase of the distortion of  $\text{Co-O}_6$  octahedron and probes the increase of the ferromagnetic fluctuation. We concluded that the ferromagnetic fluctuations are necessary for the occurrence of the superconductivity.  $T_c$  increases with the increase of ferromagnetic interaction. However, stronger magnetic correlation breaks superconductivity, resulting in the magnetic phase transition. These results strongly suggest that the superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  originates from the ferromagnetic fluctuation within the  $\text{CoO}_2$  layer. This result is also supported by the results of  $1/T_1$  of  $^{23}\text{Na}$  NMR which showed power-law behavior ( $T^{0.7}$ ) and can be explained by a part of the



A-type fluctuation observed in the mother compound  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by the neutron scattering experiment.

Such recent studies on the physical and chemical properties of the triangular lattice superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  have revealed the fact that the superconductivity would occur near the ferromagnetic electron correlations and the superconductivity is of anisotropic and unconventional p or f wave with the spin triplet pairing symmetry.

### ***Selected Publications***

#### **• Presentation & Lectures (Invited)**

1. "Preparation and NMR Studies of Non-super and Superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", K. Yoshimura, Chishiro Michioka, Hiroto Ohta and Yutaka Itoh, The Fourth Asia-Pacific Workshop on "Strongly Correlated Systems - Novel Quantum Phenomena in Emergent Materials", Beijing, China, (2005) 5.27-30.
2. " $^{23}\text{Na}$  NMR study of in-plane ferromagnetic spin fluctuations in superconducting system  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", K. Yoshimura, International Workshop on "Bilayer Hydrated Cobaltate", Orsay, France, (2006) 7.16-18
3. "In-Plane Spin Fluctuations in Novel Superconducting System  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", K. Yoshimura, Workshop on "Correlated Electrons and Superconductivity in Cobalt Oxides", Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University, (2006) 11.2.
4. "Systematic Sample Preparation and Characterization of Superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ : Anisotropic Knight Shifts and Spin Fluctuations", K. Yoshimura, Kyoto Conference on Solid State Chemistry "Transition Metal Oxides -Past, Present and Future-", Kyoto Japan, (2006) 11.14-18.

#### **• Articles**

1. "Weak Magnetic Order in Bilayered-Hydrate  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  Structure Probed by Co Nuclear Quadrupole Resonance-Proposed Phase Diagram in Superconducting  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. **74**(3), 867-870 (2005).
2. " $^{17}\text{O}$  NMR Measurements on Superconducting  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. **74**(8), 2177-2180 (2005).
3. "X-ray diffraction experiments under pulsed magnetic fields above 30T", T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, Y. Murakami, T. Arima, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **238**, 233-236 (2005).
4. "Vortex States of  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  Studied via  $^{205}\text{Tl}$  NMR at 2 Tesla", Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, A. Hayashi and Y. Ueda, J. Magn. Soc. Japan **74**(9), 2404-2407 (2005).
5. "Spin-Singlet Ground State in Two-Dimensional  $S=1/2$  Frustrated Square Lattice:  $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ", H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, J. Yasuda, Y. Baba, Y. Ajiro and K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**(6), 1702-1705 (2005).
6. " $^{59}\text{Co}$  NMR and NQR studies in the unconventional superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", M. Kato, C. Michioka, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, Physica B: Condensed Matter **359-361**, 482-484 (2005).
7. "Physical Properties of  $\text{RSe}_{2-x}$  ( $\text{R}=\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ) and  $\text{Rb}_x\text{GdSe}_{3-y}$ ", C. Michioka, K. Fukushima, K. Suzuki and K. Yoshimura, J. Phys. Chem. Solids **66**, 1579-1582 (2005).
8. "Effect of Substitution of Mn with Fe or Cr in Heusler Alloy of  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ", W. Zhang, N. Jiko, K. Mibu and K. Yoshimura, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 6653-6662 (2005).
9. " $^2\text{D}$  NMR study in the novel superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ ", C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, Physica B: Condensed Matter **359-361**, 485-487 (2005).
10. "Weak ferromagnetism stabilized by pressure and substitution of Y for Yb in  $\text{YbInCu}_4$ ", A. Mitsuda, H. Nihonmatsu, M. Yamada, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, T. Goto, O. Kolomiyets and Y. Isikawa, Physica B: Condensed Matter **359-361**, 229-231 (2005).
11. "Universality in Heavy Fermion Systems with General Degeneracy", N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura, Phys. Rev. Lett. **94**(5), 057201-1-4 (2005).
12. "Triplon condensation of spin-gapped chain  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ", T. Waki, M. Kato, Y. Itoh, C. Michioka, K.

- Yoshimura and T. Goto, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1432-1434 (2005).
13. "Observation of spin gap in  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ", T. Waki, Y. Morimoto, M. Kato, K. Yoshimura, H. Mitamura and T. Goto, *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 1372-1374 (2005).
  14. "Anomalous Magnetization of Two-Dimensional  $S=1/2$  Frustrated Square-Lattice Antiferromagnet ( $\text{CuCl}$ ) $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ", H. Kageyama, J. Yasuda, T. Kitano, K. Totsuka, Y. Narumi, M. Hagiwara, K. Kindo, Y. Baba, N. Oba, A. Y. and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**(12), 3155-3158 (2005).
  15. "軌道縮退を有する重い電子系の Grand Kadowaki-Woods 則", 辻井直人, 紺谷浩, 吉村一良, *日本物理学会誌* **60**(11), 872-875 (2005).
  16. "Physical properties of the novel Jarosite-type compound  $\text{NaFe}_3(\text{SeO}_4)_2(\text{OH})_6$ ", N. Oba, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura and K. Mibu, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1438-1441 (2005).
  17. " $^{205}\text{Tl}$  NMR study of vortex state of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ", Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, A. Hayashi and Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1376-1379 (2005).
  18. "Novel Phase Diagram of Superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  in 75% Relative Humidity", H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc.* **74**(12), 3147-3150 (2005).
  19. "High Energy-Resolution Inelastic Neutron Scattering Experiments on Triplet Bound State Excitations in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ", N. Aso, H. Kageyama, K. Nukui, M. Nishi, H. Kadowaki, Y. Ueda and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**(8), 2189-2192 (2005).
  20. "Anisotropic Behavior of Knight Shift in Superconducting State of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, M. Kato, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc.* **75**(1), 013708-1-4 (2006).
  21. "NMR Study of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ : Antiferromagnetic Vortex Cores or Bragg Glass?", Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, A. Hayashi and Y. Ueda, *Physica B* **378-380**, 453-454 (2006).
  22. "Spin Gap in  $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  and the Possible Formation of Haldane Chains in Three-Dimensional Crystals", S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimura, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno and R. Ibberson, *Nature Materials* **5**, 471-476 (2006).
  23. "High-Field  $^{115}\text{In}$ -NMR in  $\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{InCu}_4$ ", K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, A. Iijima, S. Ohki, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura, *Physica B*, **378-380**, 734-735 (2006).
  24. "Magnetic and Structural Transitions of  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ ", H. Chudo, C. Michioka, H. Nakamura and K. Yoshimura, *Physica B*, **378-380**, 1150-1151 (2006).
  25. "Possible Spin Triplet Superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ - $^{59}\text{Co}$  NMR Studies", M. Kato, C. Michioka, T. Waki, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Phys.: Condens. Mater* **669**, 669-682, (2006).
  26. "Zeeman-Perturbed  $^{63}\text{Cu}$  Nuclear Quadrupole Resonance Study of Vortex State of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, Y. Ueda, *J. Phys. Soc.* **75**(1), 013711-1-4, (2006).
  27. "Bi, Sr Substitution Effects on the Spin-Gap System  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ", T. Waki, Y. Itoh, C. Michioka, M. Kato and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **73**, 064419-1-8 (2006).
  28. "High Field X-ray Diffraction Study on a Magnetic-Field-Induced Valence Transition in  $\text{YbInCu}_4$ ", Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. J.* **75**(2), 024710-1-5 (2006).
  29. " $^{59}\text{Co}$  Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Superconducting and Nonsuperconducting Bilayer Water Intercalated Sodium Cobalt Oxides  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**(6), 063701-4 (2006).
  30. "Knight Shift of Triangular Lattice Superconductor  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh, K. Yoshimura, M. Kato, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, *Physica B* **378-380**, 628-629 (2006).
  31. "Thermoelectric Power of Heavy-Fermion System  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ ", A. Mitsuda, K. Yamauchi, N. Tsujii, K. Yoshimura, T. Mizushima and Y. Isikawa, *Physica B* **378-380**, 742-743 (2006).
  32. "Hole Doping Effects on Spin-gapped  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  via Topochemical Na Deficiency", K. Morimoto, Y. Itoh, K. Yoshimura, M. Kato and K. Hirota, *J. Phys. Soc. J.* **75**(8), 083709 (2006).
  33. " $^{23}\text{Na}$ -NMR Study of Layered Superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, *Physica B*, **378-380**, 859-860 (2006).
  34. "Grand Kadowaki-Woods Relation of Heavy-Fermion Systems with Degeneracy", N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura, *Physica B*, **378-380**, 730-731 (2006).

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。

### 超臨界流体中の振動エネルギー移動— Solvent-assisted IVR

溶液中の分子の特定振動モードに与えたエネルギーが、分子内のあらゆる振動モードに行き渡り(分子内振動エネルギー再分配、IVR)、更に周囲の溶媒に散逸する(分子間エネルギー移動、VET)過程を、超臨界流体中で追跡し、IVR、VET 共に流体密度に依存することを示してきた。今回は、高温域でのデータを取り、IVR が溶媒分子の存在で加速されていることを再確認すると共に、より詳細な解析法を VET 速度の解析に適用した。

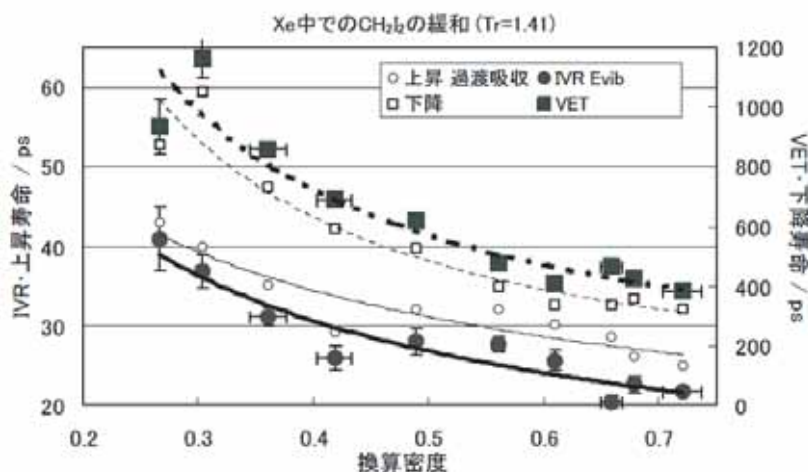


図 1 超臨界 Xe 中での  $\text{CH}_2\text{I}_2$  の振動緩和時間の密度依存性

図 1 は超臨界 Xe 中で、フェムト秒過渡吸収法により、135°Cにおける  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子の IVR 速度と VET 速度(いずれも緩和時間の形で示してあり、逆数を取ると速度になる)を求めた結果である。臨界点から離れたかなり高い温度でも IVR の速度は溶媒密度の増加と共に早くなっていることがわかる。

上記の解析では、過渡吸収の立ち上がり立ち下がりをもそのまま IVR および VET の速度と見なしているが、実際には過渡吸収の中身を考える必要がある。VET に関しては、溶質分子の持つ振動エネルギー  $\langle E \rangle$  と過渡吸収強度が比例していると仮定して速度を求めているので、この点を詳細に吟味した。VET 速度は、分子の持つ振動エネルギー  $\langle E \rangle$  の減少の経時変化として定義されるが、実際に過渡吸収により観測されているのは、マイクロカノンカル集団内でのフランク・コンドン活性な C-I 振動モードの吸収強度である。IVR が速く、VET の前に振動が平衡になっていると考えれば、吸光度と  $\langle E \rangle$  の間の関係を理論的に求めることができ、これを用いて、図 1 の■印で示す補正された値が求められた。

## 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.*

### Solvent-assisted intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) in supercritical fluids

The intramolecular and intermolecular vibrational energy transfers have been recognized as the central part of the reaction dynamics both in the gas and liquid phases. The development of femtosecond technology has enabled us to make real time observation of such energy transfer. The contribution of the solvent molecules to such energy transfer has been discussed, in particular, to the intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) process. We have studied the rate of IVR within  $\text{CH}_2\text{I}_2$  dispersed in supercritical Xe. Supercritical fluid is the best medium for such experiment because of its variable density from gas-like to liquid-like states. Our previous study has demonstrated that the solvent molecules certainly affected the IVR process. We call it as “solvent-assisted” IVR.

Recently, we have performed the similar measurement of IVR and VET (Vibrational Energy Transfer) to solvent molecules at elevated temperatures and tried to interpret the observed data with sophisticated theoretical background. At 136 °C where  $T_r=1.41$ , the density dependence of the VET process was found to be well reproduced by the collision number estimated from the IBC (Isolated binary collision) model. A simple MD calculation was carried out to evaluate a radial distribution function that was necessary for the IBC model.

The increasing IVR rate with increasing density of sc Xe could be interpreted as the result of the 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  $\text{CH}_2\text{I}_2$  molecule and facilitates the resonance energy transfer within the molecule.

### Selected Publications

#### • Invited talks

1. O. Kajimoto, “How does the density affect fundamental dynamic processes”, Gauss Professor lecture, 2006.7.14, Göttingen, Germany.
2. O. Kajimoto, “Chemistry of supercritical fluids”, Suntory Lecture, 2006.11.30, Osaka, Japan.

#### • Articles

1. M. Mukaide, Y. Urasaki, K. Takegoshi, and O. Kajimoto\*, “Rates of Claisen rearrangement determined with a flow-type high-temperature and high-pressure NMR probe”, J Supercritical Fluids.,(in press).



理学研究科 化学専攻 谷村 吉隆



谷村 吉隆 (たにむら よしたか)

昭和 35 年生。平成元年慶應義塾大学理学研究科物理学専攻博士課程修了、平成元年-6 年アメリカで博士研究員、平成 6 年分子科学研究所助教授、平成 15 年京都大学理学部化学科教授、分子科学研究奨励森野基金(平成 14 年度)受賞。凝縮相中の動的化学過程の化学物理、統計力学的理論を幅広く研究している。

(1) 凝固点以下での電子移動反応系の自由エネルギー面の研究：双極子の向く方向を 2 方向に限定した双極子溶媒モデルを用いて電子移動反応系の研究を行った。溶媒と溶質の間の相互作用エネルギーを反応座標に選び、双極子間の相互作用エネルギーより上と下の温度について、エネルギー面を計算した。高温においては、反応座標の小さな領域ではマークスが予想したように、ランドスケープは双極子形になるが、大きな領域ではエントロピー的な寄与により双曲形から外れる。低温では双極子間のフラストレートした相互作用により、小さな凸凹が面に生じる。この凸凹を統計的に解析し、その振幅は自由エネルギーを計算する刻みに依存し、双極子間の相互作用の強さで特徴づけられることを見出した。Wang-Landau アルゴリズムを用いて計算したエネルギー面を用いて、様々な温度におけるギャップ則を調べた。レートは高温において逆パラボラ型になるが低温では局所ミニマムのためにスムーズにならない事を見出した。

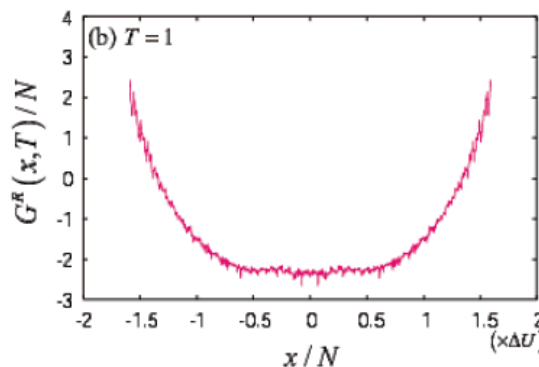


Fig. 1 Energy landscape of electron transfer system as a function of interaction energy at low temperature  
J. Chem. Phys. 126, 054504 (2007)

(2) 多次元分光における分子内振動の緩和過程の解析：確率過程的振動緩和とエネルギー緩和の役割を理解するために、有限温度で非線形に熱浴と結合している非調和の分子内モードのモデルを考え、2次元赤外分光スペクトルを、低温補正項のついた有色ノイズに対するフォッカー・プランク方程式を解くことにより計算した。確率過程的理論で揺動による先鋭化極限に対応する場合を、この手法で計算すると計算した信号は大変異なるが、スペクトル拡散領域では、有色ノイズに起因するシフトを除いてはこの結果は確率過程的な理論から予測される結果に近いことを見出した。

## Theoretical studies of chemical processes in condensed phases

Yoshitaka Tanimura

*Born in 1960. Professor Yoshitaka Tanimura received his Ph.D from Keio University in 1989. He spent four years as postdoctoral fellow in US, then nine years as associate professor at Institute for Molecular Science before joining the faculty at Kyoto University in 2003. His research interests are in chemical physics and statistical physics. Research in his group is broadly concerned with the dynamic theory of processes of chemical interest in condensed matter.*

**(1) Free energy landscapes of electron transfer system below the freezing temperature:** Electron transfer reaction in a polar solvent is modeled by a solute dipole surrounded by dipolar molecules with simple rotational dynamics posted on the lattice sites. The interaction energy between the solute and solvent dipoles as a reaction coordinate is adopted and free energy landscapes are calculated. For higher temperatures, the free energy landscapes for the small reaction coordinate region have quadratic shape as predicted by Marcus, whereas for the large reaction coordinate region, the landscapes exhibit a non-quadratic shape. When the temperature drops, small notched structures appear on the free energy profiles because of the frustrated interactions among dipoles. The formation of notched structure is analyzed with statistical approach and it is shown that the amplitude of notched structure depend upon the segment size of the reaction coordinate and is characterized by the interaction energy among the dipoles. Using simulated free energy landscapes by Wang-Landau algorithm, we calculate the reaction rates as a function of the energy gap for various temperatures. At high temperature, the reactions rates follow a bell shaped (inverted parabolic) energy gap law in the small energy gap regions, while it becomes is no longer smooth because of the many local minima of the free energy landscape at low temperature.

**(2) Analyzing relaxation processes of intramolecular modes for multidimensional spectroscopies:** To clarify the role and origin of vibrational dephasing and energy relaxation, we consider an intramolecular anharmonic mode nonlinearly coupled to a colored noise bath at finite temperature. Two-dimensional infrared spectra are then calculated by solving a low-temperature corrected quantum Fokker-Planck (LTC-QFP) equation for a colored noise bath and by the stochastic theory. In motional narrowing regime, the spectra from the stochastic model are quite different from those from the LTC-QFP. In spectral diffusion regime, however, the 2D-lineshapes from the stochastic model resemble those from the LTC-QFP besides the blue shifts caused by the dissipation from the colored noise bath.

### ***Publications***

1. Y. Tanimura, *Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems*, J. Phys. Soc. Jpn. 75 082001 (2006).
2. Y. Nagata and Y. Tanimura, *Two-dimensional Raman spectrum of atomic solid and liquid*, J. Chem. Phys. 124, 024508-1 -9 (2006)
3. A. Ishizaki and Y. Tanimura, *Modeling vibrational dephasing and energy relaxation processes of intermolecular anharmonic modes for multidimensional infrared spectroscopies*, J. Chem. Phys. 125, 084501 (2006).
4. T. Hasegawa and Y. Tanimura, *Calculating fifth-order Raman signals for various molecular liquids by equilibrium and nonequilibrium hybrid MD simulation algorism*, J. Chem. Phys. 125, 074512 (2006).
5. Y. Nagata, T. Hasegawa and Y. Tanimura, *Analyzing atomic liquids and solids by means of two-dimensional Raman spectra in frequency domain*, J. Chem. Phys. 124, 194504-1 -9 (2006).
6. Y. Suzuki and Y. Tanimura, *Free energy landscape analysis of two-dimensional dipolar solvent model at temperatures below and above the rotational freezing point*, J.Chem. Phys. 124, 124508-1-8 (2006).



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 16-17 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。第 12 回国際量子化学会議議長(平成 18 年)。

### (1) 新しい量子化学基礎理論の構築

シュレーディンガー方程式(SE)は化学現象を理論的に解明し予言できる最も重要な基礎方程式である。しかし、多電子原子・分子系の SE はあまりに複雑で、現在の量子化学の主流である分子軌道法の極限理論である Full-CI 法でさえ正確な解からはほど遠く、SE は正確に解くことが不可能であるという定説があった。近年、我々は原子・分子系の SE を正確に解く解析的解法: ICI (Iterative Complement Interaction) 法を提案し、SE が提案されて以来 80 年来のドグマを解決する一般的解法の構築に成功した。

本理論の有用性を確かめるために、SE を正確に解くことのできない最も簡単な系であるヘリウム原子と水素分子に適用した。求められたエネルギー値は、ヘリウム原子では正確な解に対し少なくとも 39 桁まで正しい値: **-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 669 (510)** が得られ、また水素分子でも 13 桁まで正しい値: **-1.174 475 931 400 (027)** を得て、いずれも現時点での変分解としての世界記録の更新に成功した。これらの結果から、本理論の展開によりいくらかでも正確な解に近い解が得られることを実証した。

本理論は原理的にどのような原子・分子系にも応用することが可能であるが、一般に積分計算が困難になるという問題がある。そこで、SE はもともと局所的な方程式であるということから、積分操作を行うことなく解が求められる方法論: Local SE 法 (LSE 法) を提案した。Table 1 に LSE 法を少数電子原子・分子に応用した結果を示した。どの系においても、絶対エネルギーにおいて kcal/mol のいわゆる化学精度まで完全に正しい解を得ることに成功した。このように、本理論はどのような原子・分子系への応用も可能となり、本理論の一般的な化学への展開が可能となった。

このように、本研究から原子・分子系の SE を正確に解く一般的解法が確立され、本理論が新

Table 1 ICI-LSE 法の少数電子原子・分子系への適用

分子	電子数	オーダー <sup>a</sup>	Energy (a.u.)	Best (a.u.) <sup>b</sup>	$\Delta = E_{\text{LSE}} - E_{\text{Best}}$
H <sub>2</sub>	2	7	<b>-1.174 474 773</b>	-1.174 475 931	$1.16 \times 10^{-6}$
HeH <sup>+</sup>	2	7	<b>-2.978 718</b>	-2.978 706	$-1.20 \times 10^{-5}$
Lithium	3	5	<b>-7.478 086</b>	-7.478 060	$-2.60 \times 10^{-5}$
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	6	<b>-4.994 646</b>	-4.994 644	$-2.00 \times 10^{-6}$
Beryllium	4	5	<b>-14.667 389</b>	-14.667 335	$5.40 \times 10^{-5}$
LiH	4	4	<b>-8.070 516</b>	-8.070 553	$3.70 \times 10^{-5}$

<sup>a</sup> ICI 法の繰り返し数, <sup>b</sup> J. Rychlewski, J. Komasa, *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics – Theory and Applications*, edited by J. Rychlewski (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), pp.91-147.

しい量子化学のパラダイムシフトとなる可能性を示唆した。量子化学は定性的な化学から精密化学へ、化学・物理現象の予言と定量的な理解が可能となり、化学、物理、生物やその他のフィールドにも大きな影響を与えることになることと期待される。

## (2) 理論精密分光：有機 EL 素子、生体化学センサー、内殻電子過程

有機 EL 素子として高い電界発光性能をもつ、ポリフェニレンビニレン (PPVn)・ポリフェニレンの光吸収・発光過程、励起状態の構造緩和について研究を行った。図 1 にポリフェニレンビニレン (PPVn) の吸収・発光スペクトルを示す。SAC-CI 法は実験スペクトルを精密に再現し、TDDFT 等では再現できない励起エネルギーの鎖長依存性を極めて精密に評価した。 $\pi$  共役系の光機能性分子の精密理論設計が可能であることを示した。

リン酸エステルを検出する蛍光プローブ分子としてアクリジン型 Zn 錯体が開発された。この Zn 錯体における安定構造を理論的に解析した。また、光誘起電子移動過程のメカニズムについて検討し、水溶液中では  $\pi\pi^*$  励起状態から、より安定な電子移動 (CT) 状態に緩和することが示され、励起による構造変化と溶媒効果が重要であることを示した (図 2)。

内殻電子状態の g-u 分裂は、最先端の研究で議論されている。本研究では、 $N_2$ -N1s イオン化状態の g-u 分裂とその振動強度、構造変化について実験スペクトルの詳細を明らかにした。さらに、いくつかのサテライト状態で振動構造が観測されることを理論的に予測した。その後、SPRING8 における超高分解能の実験によりこの振動スペクトルが実際に観測され、理論予測が正しかったことが示された (図 3)。

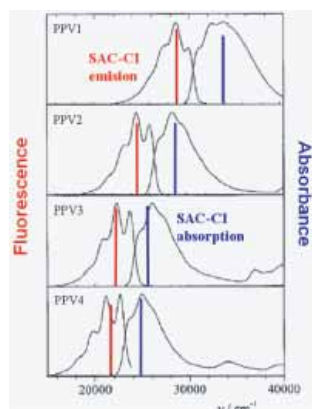


図 1 ポリフェニレンビニレンの吸収・発光スペクトル

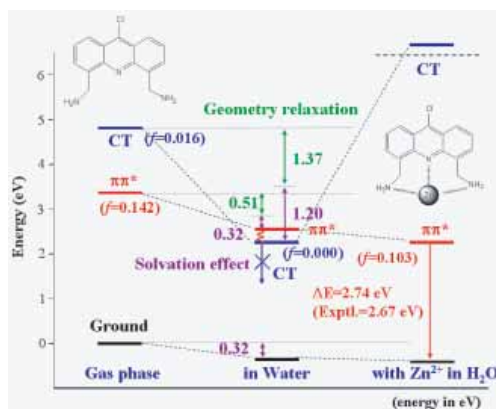


図 2 アクリジン型 Zn 錯体モデル分子の光誘起電子移動過程のエネルギー図

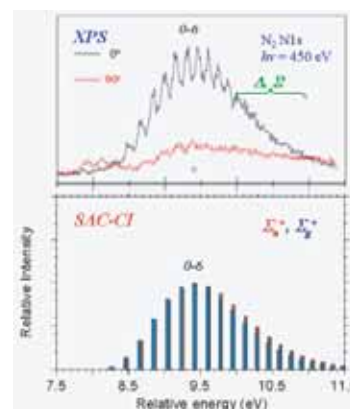


図 3  $N_2$ -N1s イオン化サテライト状態の振動スペクトル

## (3) レチナール蛋白質における光吸収波長制御メカニズム：Human Blue cone pigment (HB)

ヒト青色光受容体 (HB) について、蛋白質による色素の光吸収波長制御メカニズムを研究した。明暗を識別する bovine rhodopsin (Rh) と比較して HB の吸収波長は約 0.5eV もの青色シフトを示す。ホモロジー・モデルから得られた構造をもとに、電荷側鎖の protonation state や水素結合ネットワークについての検討を行い、QM/MM 法により構造を最適化した。SAC-CI 法により計算された光吸収エネルギーは 2.84eV であり、実験値 (2.99eV) と良い一致を示し、Rh からの青色シフトも再現できた。そこで、HB における青色シフトの起源を解析したところ、蛋白質とのクーロン相互作用が青色シフトの原因であることが分かった (図 4)。その詳細について更なる解析を行ったところ、レチナール Schiff base への対イオンの効果は意外にも小さく、それ以外のアミノ酸残基からの小さい効果の積算であることが分かった。最も顕著であるのは図 5a に示した Ser289 の OH の配向によるものである。Ser183 の配向は Ser289 に端を発する水素結合ネットワー



クにより制御されており、図 5b に示した Rh とは異なる構造を有することが明らかになった。

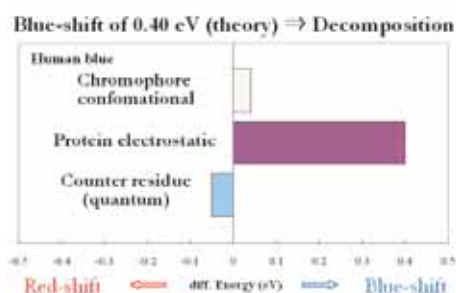


図 4 HB における Rh からの青色シフトの起源についての分割解析。

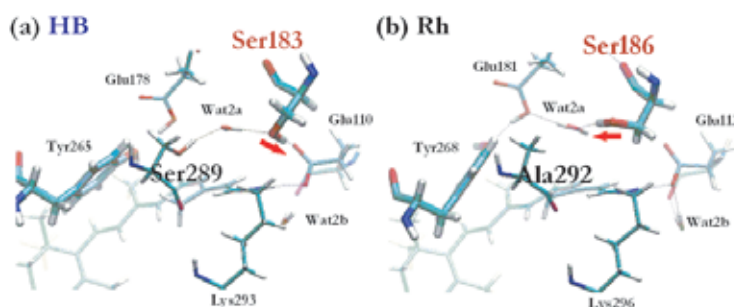


図 5 レチナル近傍の水素結合ネットワーク。(a)HB および (b)Rh。

## 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 (2004-2006) 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-). He was the chairman of the XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) in 2006.

**(1) General method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules:** Schrödinger equation (SE) is the basic equation which provides a governing principle in chemistry and physics, and therefore has a huge predictive power. For over 80 years after its birth, however, this equation has been thought not to be soluble except for a few special cases. Even though one could apply full-CI method which is the ultimate method in modern quantum chemistry, its solution is still far from the exact value if limited basis sets are used. Recently, we have established a general method for solving the SE: the iterative complement interaction (ICI) method in analytical expansion form for general atoms and molecules, and this 80-years dogma has been broken. First, we showed particular examples of helium atom and hydrogen molecule. The ICI gave the energies correct at least 39 digits in helium atom and 13 digits in hydrogen molecule, which are now the best variational energies so far reported. In principle, our theory can also be applied to general atoms and molecules. However, there is so-called integration difficulty for these systems. To overcome this problem, we proposed the local SE (LSE) method, in which any integration is unnecessary. We applied the ICI-LSE method to atoms and molecules containing a few electrons. In all cases, the errors were less than 0.1 millihartree. Thus, a general method for solving the SE has been established, and a paradigm shift in accurate quantum chemistry could be expected. Quantum chemistry is going to be an accurate predictive science and give much influence to chemistry, physics, biology and other neighboring sciences.

**(2) Theoretical fine spectroscopy on OLED, bio-chemosensor, inner-shell electronic process:** (1) The photoabsorption and emission spectra of the organic light-emitting diode, polyphenylenevinylene and polyphenylene were studied. The SAC-CI method precisely reproduced the chain-length dependence of the excitation energy, which was impossible by TDDFT. (2) Photochemistry of novel fluorescent probes which can selectively detect the phosphoprotein and ATP was studied.

The photoinduced electron transfer (Pet) mechanism was successfully explained by quantitatively evaluating the geometry relaxation in fluorescent and charge transfer states and their solvation effect. (3) The g-u splitting, Franck-Condon ratio, and geometry relaxation in N1s ionized state of N<sub>2</sub> were studied in details. The SAC-CI predicted the vibrational spectra of N1s satellite states with g-u splitting, for which unprecedented high-resolution XPS spectroscopy measured the vibrational spectra.

**(3) Color-tuning mechanism of Human-Blue visual cone pigment:** Based on a previous Homology-Modeling structure and experimental evidences, a working model was constructed, and the structure has been optimized by QM(B3LYP)/MM(AMBER) method. SAC-CI calculation was performed to obtain photo-absorption energy. The calculated absorption energy (2.85 eV) reasonably agrees with the experiment (2.99 eV). A decomposition analysis was performed and compared with the case of Bovine rhodopsin. The electrostatic coulomb effect from the opsin is primarily important for the color-tuning. The electronic interaction (quantum effect) of the counter-residue is indispensable for quantitative calculation of the absorption energy. Further analysis showed that the most significant contribution to the blue shift arises from the OH dipole of Ser183, which is controlled by Ser289 via the hydrogen-bonding network.

### ***Selected Publications***

#### **• Presentation & Lectures**

1. H. Nakatsuji, "General method of solving the Schrödinger and relativistic Dirac-Coulomb equations of atoms and molecules", XI-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XI), St.Petersburg, August 20-25, 2006. (Invited)
2. 中辻 博, 「理論化学・計算化学の精密化と巨大化 - シュレーディンガー方程式の一般的解法と Giant SAC/SAC-CI 法の提案」, 分子構造総合討論会, 静岡, 2006 年 9 月 22 日 (特別講演)
3. H. Nakatsuji, "SAC/SAC-CI Method for Giant Molecular Systems", The 4-th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP4), Rome, July 2-7, 2006. (Invited)
4. H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb Equations and Developing the Giant SAC/SAC-CI Method", The 231th ACS National Meeting (Parr Symposium) Atlanta, March 26-30, 2006. (Invited)

#### **• Articles**

1. General Method of Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, **72**, 062110-1-12 (2005).
2. Free ICI (Iterative Complement Interaction) Calculations of Hydrogen Molecule, Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, **72**, 062502-1-11 (2005).
3. Valence Ionized States with Low-lying Satellites:  $n-\pi^*$  and  $\pi-\pi^*$  Transitions in 4p- Electron Molecules, M. Ehara, M. Nakata, and H. Nakatsuji, *Mol. Phys.*, **104**, 971-982 (2006).
4. Singly and doubly excited states of butadiene, acrolein, and glyoxal: Geometries and electronic spectra, B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **125**, 014316-1-14 (2006).
5. Electronic Spectra and Photodissociation of Vinyl Chloride - A SAC-CI study, S. Arulmozhiraja, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **124**, 034312-1-6 (2006).
6. Inner-Shell Ionizations and Satellites Studied by the Open-Shell Reference Symmetry-Adapted Cluster/Symmetry-Adapted Cluster Configuration-Interaction Method, Y. Ohtsuka and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **124**, 054110-1-5 (2006).
7. C1s and O1s photoelectron satellite spectra of CO with the symmetry-dependent vibrational excitations, M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis, K. Ueda, *J. Chem. Phys.*, **125**, 114304-1-10 (2006).
8. Symmetry-dependent vibrational excitation in N 1s photoionization of N<sub>2</sub>: experiment and theory, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Matsumoto, T. Hatamoto, X.-J. Liu, T. Lischke, G. Pruemper, T. Tanaka, C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Tanaka, J. R. Harries, Y. Tamenori, K. Ueda, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124311-1-8, (2006).
9. On the color-tuning mechanism of Human-Blue visual pigment: SAC-CI and QM/MM study, K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 252-256 (2006)
10. Electronic Circular Dichroism Spectrum of Uridine Studied by the SAC-CI method, S. Bureekaew, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **425**, 367-371 (2006).
11. Theoretical Studies on the Color-Tuning Mechanism in Retinal Proteins, K. Fujimoto, S. Hayashi, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Theory Comput.* in press.

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) 生きた細胞とペプチドの相互作用の高分解能 *In-Situ In-Cell NMR Spectroscopy* : 水溶液中で生きた浮遊哺乳細胞とペプチドの相互作用を高分解能溶液 NMR で直接観察する手段を開発し、それによる新現象の探求を目的とする研究に着手した。生きた細胞と“Drug”の相互作用の経時変化を原子レベルでモニターし、NMR 分光法でしか得られない分子・結合情報に基づいて、ドラッグデリバリーの分子メカニズムを解明することを目指した。細胞の形態、細胞膜、細胞内部の構造情報を得る手段として広く一般に普及している方法は、蛍光プローブ法である。これは、適当な場所に適当な色素を固定し、光学顕微鏡の分解能 ( $> \sim 1 \mu\text{m}$ ) で、細胞の形態観測を高感度・カラーで可視化する方法である。この場合、導入した蛍光発色団が細胞への drug の取り込みに与える影響を無条件に無視してよいかという問題が生じる。蛍光プローブ法は、感度は高いが、組織ドメインの識別はできても、分子変換・生成消滅・輸送・拡散を同定するレベルには届かない。そこで、細胞に磁場という弱い摂動しか与えない方法である *in-situ in-cell NMR spectroscopy* の発展への期待は大きい。細胞の外と内が区別でき、何処で如何なる分子が生化学的変化・機能に関与しているかを化学・分子レベルで解明することを可能にする *in-cell NMR spectroscopy* の構築が広く望まれている。本研究では、ヒト T-cell 由来の Jurkat 細胞を用いて、*real-time in-cell  $^{19}\text{F}$  NMR* を初めて実現し、蛍光色素 fluorescein isothiocyanate (FITC) が octaarginine の細胞内への吸収を促進することを示した。また、この効果は蛍光色素濃度が低濃度であっても避けられないことを、濃度  $10 \mu\text{M}$  のオーダーにおける 1-2 分の時間分解能での観測によって確認した (Fig. 1)。

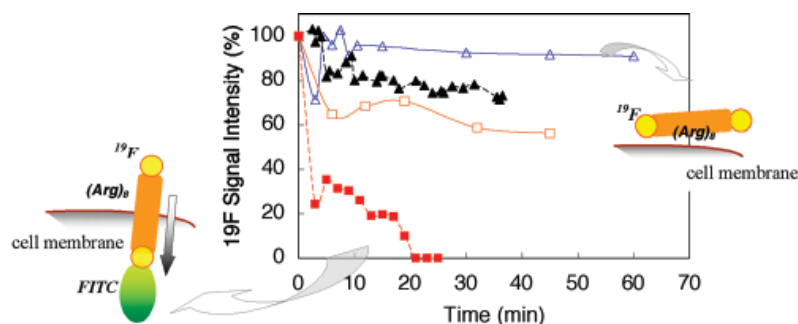


Fig. 1 Real-time change in the signal intensities of 15 (open squares) and 40  $\mu\text{M}$  (filled squares) FITC- $^{19}\text{F}$ -octaarginines and 30 (open triangles) and 80  $\mu\text{M}$  (filled triangles) non-fluorescent  $^{19}\text{F}$ -octaarginines after mixing with Jurkat cells. Signal intensity decrease corresponds to the peptide insertion into the cell membrane; the intensity loss due to the dramatically restricted motion of the peptide in viscous membrane environments.

蛍光プローブ法は感度が高いために、細胞への biological な影響の程度は直接評価しにくい。しかしながら、 $\pi$ 系からなる蛍光色素の細胞膜への強い親和力は、膜の内部を崩壊させる危険があり、細胞の毒性を高める可能性がある。 $^{19}\text{F}$  NMR を用いることによって、物質や薬物の細胞内への吸収過程を細胞に負荷を与えずにリアルタイムで観測できることを、ペプチド側のモニタリングを通して実証することができた。

(2) 熱水中におけるギ酸の可逆的脱水・脱水素反応の速度論と平衡論：水性ガスシフト反応 (water-gas-shift reaction, WGS 反応、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) は炭素資源から水素を得るための重要なプロセスである。我々は、ギ酸が熱水中における WGS 反応の中間体であることを見出した。よって、ギ酸の水熱分解の平衡論と速度論が、WGS 反応の制御のための鍵となる。本研究では、ギ酸の脱水、脱水素反応を強酸の存在下で解析し、両反応の反応速度則と速度定数、平衡定数を求めた。石英管中、無触媒条件下では脱水反応が脱水素反応より一桁以上速く進み、 $\text{HCOOH}$  と  $\text{CO}$  の前駆平衡状態に達する。脱水反応は酸によって加速され、反応速度は  $\text{H}^+$  と  $\text{HCOOH}$  濃度のそれぞれについて 1 次である。反応速度定数  $k_{+1}$  のアレニウスプロット (Fig. 2) より活性化エネルギー 35 kcal/mol を得た。さらに前期平衡における溶存  $\text{CO}$  濃度を、ヘンリー定数と水の状態曲線を用いて求め、脱水反応の平衡定数  $K=[\text{CO}]/[\text{HCOOH}]$  を決定した (Fig. 3)。200、240、280  $^{\circ}\text{C}$  における値はそれぞれ、0.3、0.8、4.2 であり、脱水反応は吸熱的である。このことから、水熱 WGS 反応の第一ステップである  $\text{CO}$  から  $\text{HCOOH}$  への変換は、250  $^{\circ}\text{C}$  以下かつ強酸の存在下で有利であるといえる。競争的脱水素反応は十分遅いため、脱水反応が平衡に達した時点でギ酸を回収することができる。脱水素反応の速度は、酸性条件下 ( $\text{pH} < \text{ギ酸の pKa}$ ) では、ギ酸濃度の 1 次比例し、 $\text{H}^+$  の濃度には依存しない。活性化エネルギーは 32 kcal/mol と、脱水反応のそれと近い (Fig. 2)。従って、脱水反応と脱水素反応の速度比は温度には依存せず、溶液の  $\text{pH}$  に支配されることがわかる。脱水素反応の平衡定数  $K_2=[\text{CO}_2][\text{H}_2]/[\text{HCOOH}]$  は、330  $^{\circ}\text{C}$  において  $1.0 \times 10^2 \text{ mol/kg}$  であり、平衡は著しく  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  に偏っている。水性ガスシフト反応が、 $\text{CO}$  の水和による  $\text{HCOOH}$  の生成と、それに続く脱炭酸の二段階に分離できることは、 $\text{HCOOH}$  が水素エネルギーの貯蔵体となることを意味する。

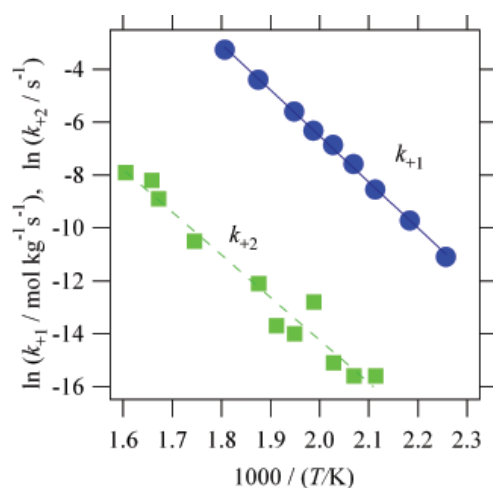


Fig. 2 The temperature dependence of the rate constants of the dehydration (circles and solid line) and the dehydrogenation (squares and dashed line). The activation energy is 35 and 32 kcal/mol, respectively.

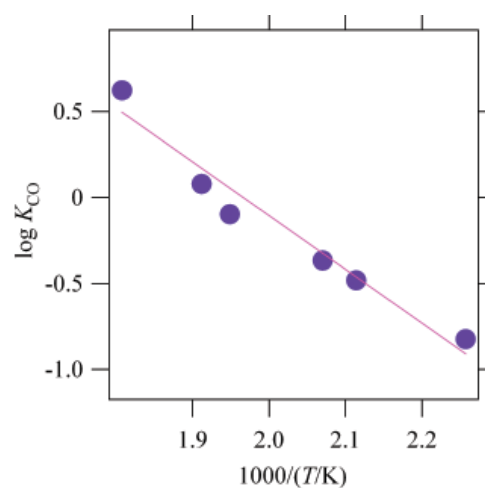


Fig. 3 The equilibrium constant of the dehydration. The enthalpy change of the reaction is 14 kcal/mol.



## 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) Real-time In-cell  $^{19}\text{F}$  NMR Study on Uptake of Fluorescent and Non-fluorescent  $^{19}\text{F}$ -Octaarginines into Human Jurkat Cells:** Fluorescent probing has been most widely used to visualize vital functions in cell biology. Its sensitivity is high enough to monitor intracellular deliveries of bioactive peptides and proteins under physiological conditions. Fluorophores are, however, artificially introduced modifiers and may disturb the system under investigation. Here we show how differently fluorescein isothiocyanate (FITC)-labeled and non-labeled  $^{19}\text{F}$ -octaarginines are delivered into Jurkat cells from human T-cell leukemia by applying real-time in-cell  $^{19}\text{F}$  NMR. NMR is advantageous because it allows us to make a quantitative (concentration) analysis in relation to the molecular mechanism of biological interest. Fluorine-19 is powerful in *in vivo* NMR studies because no backgrounds are present in natural living cells. The NMR sensitivity has been improved dramatically by the highly computerized instrumentation, the high-quality probe, and the stable and homogeneous generation of the high magnetic field. In this work, the real-time in-cell  $^{19}\text{F}$  NMR is realized for the first time to show that FITC facilitates the cellular uptake of octaarginine. The influence is unavoidable even at low fluorophore concentrations. It is confirmed by monitoring 10- $\mu\text{M}$ -order concentrations with a time resolution of 1–2 min (Fig. 1). Although the high sensitivity makes the fluorescence technique less invasive, the strong affinity of fluorophore for cell membranes may disrupt the membrane interior and enhance the cellular toxicity. The fluorescent probing is influenced by the hydrophobic nature and needs to be treated with care. The present work demonstrates the ability of  $^{19}\text{F}$  NMR to detect real-time processes of cellular uptake of bioactive molecules in the noninvasive manner.

**(2) Kinetic and Equilibrium Study on Formic Acid Decomposition in Relation to the Water-Gas-Shift Reaction:** Kinetics and equilibrium are studied on the hydrothermal decarbonylation and decarboxylation of formic acid, the intermediate of the water-gas-shift (WGS) reaction, in hot water at temperatures of 170–330  $^{\circ}\text{C}$ , to understand and control the hydrothermal WGS reaction.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy is applied to analyze as a function of time the quenched reaction mixtures in both the liquid and gas phases. Only the decarbonylation is catalyzed by  $\text{HCl}$ , and the reaction is first-order with respect to both  $[\text{H}^+]$  and  $[\text{HCOOH}]$ . Consequently, the reaction without  $\text{HCl}$  is first and a half (1.5) order due to the unsuppressed ionization of formic acid. The  $\text{HCl}$ -accelerated decarbonylation path can thus be separated in time from the decarboxylation. The rate and equilibrium constants for the decarbonylation are determined separately by using the Henry constant (gas solubility data) for carbon monoxide in hot water. The rate constant for the decarbonylation is  $1.5 \times 10^{-5}$ ,  $2.0 \times 10^{-4}$ ,  $3.7 \times 10^{-3}$ , and  $6.3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$ , respectively, at 170, 200, 240, and 280  $^{\circ}\text{C}$  on the liquid branch of the saturation

curve. The Arrhenius plot of the decarbonylation is linear and gives the activation energy as  $146 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup>. The equilibrium constant  $K_{CO} = [CO]/[HCOOH]$  is 0.15, 0.33, 0.80, and 4.2, respectively, at 170, 200, 240, and 280 °C. The van't Hoff plot results in the enthalpy change of  $\Delta H = 58 \pm 6$  kJ mol<sup>-1</sup>. These values are in good agreement with computational studies. The decarboxylation rate is also measured at 240-330 °C in both acidic and basic conditions. The rate is weakly dependent on the solution pH and is of the order of  $10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at 330 °C. Furthermore, the equilibrium constant  $K_{CO_2} = [CO_2][H_2]/[HCOOH]$  is estimated to be  $1.0 \times 10^2$  mol kg<sup>-1</sup> at 330 °C. The kinetic and equilibrium studies can form a basis for next-generation hydrogen fuel technology using formic acid.

### Publications

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. Real-time in-cell <sup>19</sup>F NMR study on uptake of fluorescent and nonfluorescent <sup>19</sup>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).
6. 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).
7. A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **123**, 164506 (2005).
8. Mobility and location of anesthetics in lipid bilayer membranes by high-resolution, high-field-gradient NMR, E. Okamura and M. Nakahara, *International Congress Series* **1283**, 203-206 (2005).
9. Pair-correlation entropy of hydrophobic hydration: Decomposition into translational and orientational contributions and analysis of solute-size effects, M. Kinoshita, N. Matubayasi, Y. Harano, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **124**, 024512 (2006).
10. Preferential hydration of proteins: A Kirkwood-Buff approach, S. Shimizu and N. Matubayasi, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 518-522 (2006).
11. Free-energy analysis of solubilization in micelle, N. Matubayasi, K.K. Liang, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **124**, 154908 (2006), also selected for the May 1, 2006 issue (Volume 11, Issue 9) of Virtual Journal of Biological Physics Research.
12. Dynamic and 2D NMR studies on hydrogen-bonding aggregates of cholesterol in low-polarity organic solvents, C. Giordani, C. Wakai, E. Okamura, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15205-15211 (2006).
13. Self-diffusion of supercritical water in extremely low-density region, K. Yoshida, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **125**, 074307 (2006).
14. Kinetic and equilibrium study on formic acid decomposition in relation to the water-gas-shift reaction, Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11082-11090 (2006).



工学研究科 分子工学専攻 川崎 昌博

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。研究内容、反応ダイナミクス、大気光化学の実験室研究。Daiwa Adrian Prize、日本光化学協会賞、井上學術賞を受賞。

氷は地球表面上では氷雪として、高層地球大気中では氷微粒子として、宇宙では星間塵表面に存在している。表面や内部に分子が吸着している氷に光が照射されると光化学反応が起こり、放出された光反応生成物が大気環境化学や宇宙化学に関連してくる。具体的には、北極南極圏の大気汚染や地球高層大気中のオゾン濃度減少などにおいて、氷や雪が関与する光化学反応が重要な役割を果たしている。この新しいタイプの不均一光化学反応研究の成果について述べる。

### (1) 氷に吸着した $\text{NO}_3^-$ アニオンの紫外光分解

大規模なフィールド観測が北極・南極で最近行われ、氷雪表面で触媒的に働く化学反応が極域の大気組成に影響をおよぼしていることが明らかとなってきた。極域大気中の  $\text{NO}_x$  や  $\text{O}_3$  の濃度は太陽光が照射されているときに最大値をとることから、雪中での硝酸イオンの光化学反応によるものであると推定されている。しかし、今まではその相関が定量的には説明できなかった。

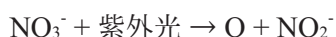


図 1 の装置に設置した氷表面 (100 K) に硝酸気体を吸着させて、表面に 300nm 付近の光を照射すると O 原子が気相中に直接放出されることを共鳴イオン化スペクトル計測実験結果で見出した。この O 原子の生成量子収率は 1 % 以下であろうと推定されている。(図 2) われわれのこの結果をもとにブリストル大学 Shallcross 博士が南極域の大気モデル計算をおこなってみた。このような小さな生成量子収率を仮定してみることで、図 3 に示すように南極大気中のオゾン濃度と NO 濃度との相関がうまく説明できた。

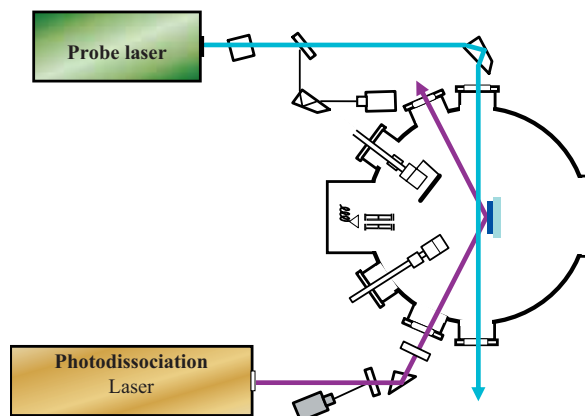
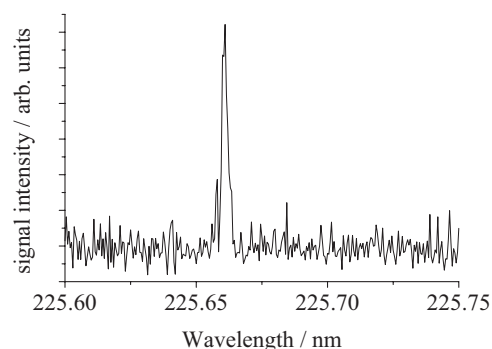


図 1 実験装置

図 2  $\text{NO}_3^-$  アニオン紫外光分解で生成する O 原子

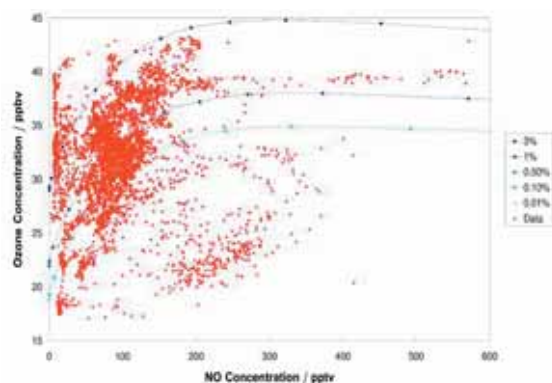


図3 南極大気における  $\text{O}_3$  濃度と  $\text{NO}$  濃度の相関。実線は  $\text{NO}_3$  アニオンから  $\text{O}$  原子が 0.01 - 3% の実効量子収率で生成するとしたときのモデル計算。収率 1% 程度のモデル計算値が実測値とよく一致している。

## (2) $\text{HCl}$ の吸着による氷表面モフォロジー変化の観測

氷からなる極域成層圏雲の表面上では、図 4 に示すように  $\text{HCl}$  と  $\text{ClONO}_2$  が反応し、 $\text{Cl}_2$  を大気中に放出する。その結果、塩素原子のからむ連鎖反応が起こり、極域オゾンホールを引き起こす。この氷表面でおこる化学反応は、氷表面の粗さ (morphology) が重要な役割を果たすことが知られている。その研究のためには IR 吸収法や TPD 分光法などの従来手法に代わって氷表面状態に感度の高い新しい方法を開発することが必要である。ここでは、氷表面に特異的に存在している分子の光分解過程を利用した Time-of-Flight 分光法を応用した結果を述べる。氷表面にある水分子 2 量体は 200nm 付近の光を吸収して  $\text{H}$  原子を放出する。その際、表面の粗さによって  $\text{H}$  原子の TOF スペクトルが大きく変化する。結晶氷ならば図 5 上図のように速く飛ぶ成分のみから構成される。この結晶氷表面に  $\text{HCl}$  を 1ML 吸着したところ、結晶氷表面が変化してアモルファス状態になったため、図 5 下図のように遅く飛ぶ成分が現れた。このように表面モフォロジーにのみ敏感な分光法が開発できた。

極域成層圏雲

(Polar Stratospheric Clouds)

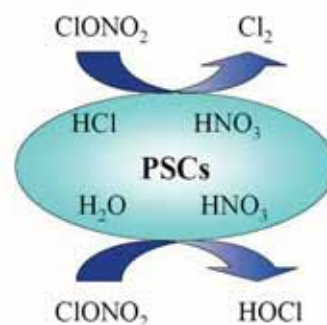


図 4 PSC 表面上の不均一化学反応

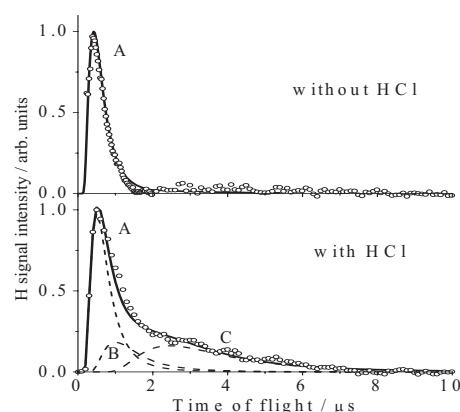


図 5 氷表面の 193 nm 光分解で観測された  $\text{H}$  原子の TOF スペクトル。上図は多結晶氷表面、下図は  $\text{HCl}$  を 1ML 吸着後。

## Photodissociation of adsorbed molecules on water ice surface

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 chemical reactions.

### (1) Direct observation of oxygen atom release from the ultraviolet photodissociation of nitrate anions adsorbed on water ice films

in collaboration with Dr. Dudley E. Shallcross of University of Bristol, UK  
Resonance enhanced multiphoton ionization spectra of  $\text{O}(^3\text{P}_2)$  atoms were measured at 100 K of water polycrystalline films from the photodissociation of  $\text{NO}_3^-$  at 300 nm in 90 minutes after 2 L



deposition of HNO<sub>3</sub> to the ice films. Just after deposition of HNO<sub>3</sub> on the ice film, no signals of O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) were detected since the dissolution of HNO<sub>3</sub> into H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the PCI surface layer is a slow process. The influence on the mixing ratios of ozone in the Antarctic is discussed relating to a reinterpretation of ice core data should be treated with caution.

The springtime source of surface ozone has increased with time since 1975. Assuming that this source is driven by photochemical production of NO<sub>x</sub> from nitrate impurities in snow, we have considered the various factors that might have led to an increased surface ozone production. There appears to have been no change in meteorological conditions that could have altered wind direction (and therefore source strength) or wind speed (and therefore boundary layer stability). However, decreases in stratospheric ozone and commensurate increases in UV radiation will certainly have had an effect on the air/snow photochemical system.

Model calculations to assess this effect on NO<sub>x</sub> production show that the most significant increase in NO<sub>2</sub> production rate occurred in November, such that one might expect to see the largest response in surface ozone during this month. This is indeed the case. The smaller but nonetheless important increases in NO<sub>2</sub> production calculated for December and January are also reflected in the frequency of surface ozone enhancements derived for these months. It thus appears that declining stratospheric ozone and the commensurate increase in UV radiation has had a measurable effect on surface ozone (and therefore oxidizing potential) at the South Pole.

## (2) Surface Morphology Change of Water Ice Films upon Adsorption of Hydrogen Chloride

Ionization and dissociation reactions between water and hydrogen chloride adsorbed on water ice surfaces form chloride ions and hydrated protons. The transformation of HCl from a predominantly molecular form to an ionic species during heating of ice films from 100 to 145 K has been observed by measuring changes in the time-of-flight (TOF) spectra of hydrogen atoms from the photodissociation of surface water molecules on polycrystalline ice (PCI) films at 193 nm. The TOF spectra from the photodissociation of the PCI film at 100 K changed upon dosing of HCl. The TOF spectrum recorded after dosing of HCl is characterized by a combination of three different (fast, medium and slow) Maxwell-Boltzmann energy distributions, while the spectrum measured without dosing is fitted solely by a fast component. The appearance of the medium and slow components is attributed to the surface morphology change caused by the ionization reaction of HCl. At 145 K the medium and slow components disappeared because the surface morphology became of crystalline structure.

For amorphous solid water (ASW) films at 193 nm as well as PCI and ASW at 157 nm there were no differences in the TOF spectra with and without dosing of HCl at 100-140 K. TOF spectra of the photofragment chlorine atoms from the 157 nm photodissociation of HCl on the PCI and ASW films were also measured.

## Publications

1. 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. A*, **110**, 3546-3551 (2006)
2. Buffer-gas pressure broadening for the (3 0<sup>0</sup> 1)<sub>III</sub> ← (0 0 0) band of CO<sub>2</sub> 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.*, **8**, 364-368 (2006)
3. Kinetic study of IO radical with RO<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and CF<sub>3</sub>) using cavity ring-down spectroscopy S. Enami, T. Yamanaka, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, T. Ishiwata *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9861-9866 (2006)
4. Temperature and pressure dependence of the rate constants of the reaction of NO<sub>3</sub> radical with CH<sub>3</sub>SCCH<sub>3</sub>, Y. Nakano, T. Ishiwata, S. Aloisio, M. Kawasaki *J. Phys. Chem. A*, **110**, 7401-7405 (2006)
5. Photodissociation of Polycrystalline and Amorphous Water Ice Films at 157 and 193 nm A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, M. N. R. Ashfold *J. Chem. Phys.*, **125**, 133406 (2006), *Virtual J. Bio. Phys. Research*, **12** (8) 2006
6. Direct observation and reactions of Cl<sub>3</sub> radical S. Enami, T. Yamanaka, S. Hashimoto, M. Kawasaki, S. Aloisio, H. Tachikawa *J. Chem. Phys.*, **125**, 133116-133119 (2006)

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、超原子価結合、電子受容性空軌道、有機官能基の s, p,  $\sigma$ ,  $\pi$  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い。例えば、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し、また、分子素子などへの応用もこの種の複合電子系が多い。

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。具体的には、パラジウム錯体によるクロスカップリング反応、白金(0)およびレニウム二核錯体の統合性を明らかにした。以下、概要を述べる。

## 主な成果

## (1) パラジウム(II)錯体による有機スズ化合物とヨードベンゼンの交差カップリング反応の理論的研究

Stille 反応は C-C 結合を形成する代表的な合成反応である。この反応は塩基やフッ化物を加えることにより、反応が加速されることが知られている。速度論的研究から Stille 反応の反応機構が提唱されているが、遷移状態や中間体の構造、特にこの反応で最も重要なトランスメタル化過程の詳細は明らかでない。そこで本研究では DFT 法を用いて Stille 反応の反応機構の検討を行い、トランスメタル化の詳細、塩基やハロゲンの効果について理論的に明らかにした。

ヨードベンゼンの酸化付加，ビニルスズ化合物の配位、ビニルスズ化合物とのトランスメタル化、スチレンの還元的脱離の活性障壁はそれぞれ 4.5, 15.3, 22.3, 10.5 kcal/mol であった。これよりトランスメタル化が Stille 反応の律速段階である事が示された。これは速度論的研究による結果と一致する。

トランスメタル化の遷移状態は生成物  $\text{Pd}(\text{Ph})(\text{CHCH}_2)(\text{PMe}_3)(\text{I-SnMe}_3)$  に比べ  $\text{Sn-I}$  間距離は約  $0.2\text{\AA}$  長く、 $\text{Sn}-(\text{CH}=\text{CH}_2)$  間距離は始原系  $\text{PdI}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{CHSnMe}_3)(\text{PMe}_3)$  に比べ約  $0.9\text{\AA}$  も長いことから、遷移状態では  $\text{Sn}-(\text{CH}=\text{CH}_2)$  結合は切れかけていて、生成物寄りの遷移状態構造をとっている。トランスメタル化において Pd の d 軌道の

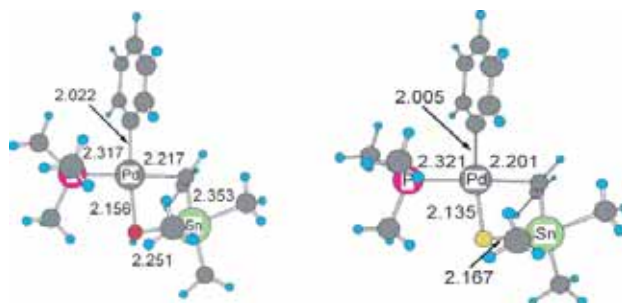


Fig. 1 Transition state structures of transmetalation of  $\text{Pd}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2=\text{CH-SnMe}_3)$  (left) and  $\text{Pd}(\text{F})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2=\text{CH-SnMe}_3)$  (right)

電子密度はほとんど変化していない。このことから Pd は 2 価のまま 4 価を経由しない事、即ちトランスメタル化過程はビニルスズの酸化的付加を経ていないことが明らかとなった。遷移状態での相互作用を調べると、SnMe<sub>3</sub> 基とビニル基の間に結合性の軌道が存在し、また同時に SnMe<sub>3</sub> 基と I との間には重なり的大きい結合性軌道の存在が示された。このことから、Sn は遷移状態で超原子価を取っており、トランスメタル化は 4 中心的に進行していると結論付けられる。ト

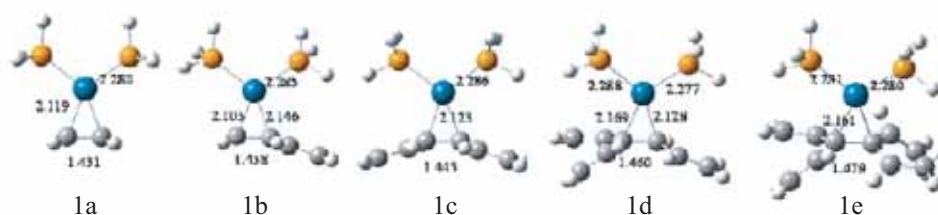
ランスメタル化において、OH や F の場合には活性障壁は小さく (各々 6.4, 7.5 kcal/mol)、発熱過程である (各々、反応熱は -6.3, -1.9 kcal/mol)。一方、Cl や Br の場合には I の場合より活性障壁は低いが (各々 16.3, 16.5 kcal/mol)、吸熱過程であること (各々、反応熱は 11.5, 11.6 kcal/mol) が明らかとなった。これらの結果は OH と F が Stille 反応を促進すること、Sn-I, Sn-Br, Sn-Cl 結合はビニル -I、ビニル -Br、ビニル -Cl 結合より弱いのにに対し、Sn-OH, Sn-F 結合はビニル-OH、ビニル -F 結合より強いことが示された。

Table 1. The activation barriers and the reaction energies of transmetalation of PdX(Ph)(PMe<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>CHSnMe<sub>3</sub>) (kcal/mol)

Ligand (X)	E <sub>a</sub>	Δ E
OH	+6.4	-6.3
F	+7.5	-1.9
Cl	+16.3	+11.6
Br	+16.5	+11.5
I	+22.3	+13.8

## (2) 共役炭化水素と白金 (0) 錯体の結合エネルギー

フラーレンやカーボンナノチューブ、それらの一部分とも考えられるコラニユレン (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>) などの大きなπ共役系分子を含む遷移金属錯体は新規な物性を期待され、実験、理論の両面から興味もたれている。我々は、最近、DFT 法が Pt(PH<sub>3</sub>)(C<sub>60</sub>)、Pt(PH<sub>3</sub>)(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>) などの大きなπ共役系分子と遷移金属の結合エネルギーを過小評価することを見出した。遷移金属とπ共役系分子の配位結合は一般に、共役系のπ軌道から金属の空の d<sub>σ</sub> 軌道への電荷移動を含むσ供与相互作用と、金属の d<sub>π</sub> 軌道から共役系のπ\* 軌道への電荷移動を含むπ逆供与相互作用の寄与から成り立っているが、Pt(0) 錯体ではπ逆供与相互作用が強い。DFT 法による結合エネルギーの過小評



Scheme 1

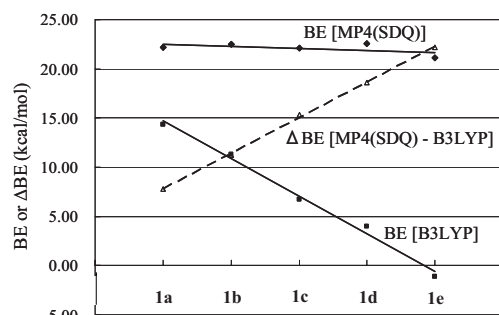


Fig. 2 Binding energy of various conjugate systems with Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

価がπ逆供与相互作用の強い結合に起きるのか、一般にすべての金属錯体でおきるのか、明らかにすることは興味深い。本研究ではπ逆供与性の強い錯体、σ供与性とπ逆供与性双方が配位結合に寄与する錯体、σ供与性の強い錯体を取り上げ、DFT 法による相互作用の過小評価がどのような系で起こるのか、その理由は何故か、を明らかにすることを試みた。

Pt(0) 錯体として Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub>) 錯体を取りあげた (Scheme 1)。Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (1a) から Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) (1e) になるに従い、Pt が結合する炭素原子の周囲に



C=C 二重結合がひとつずつ増えている。これらの錯体において、中心金属 Pt は  $d^{10}$  の電子配置をとり、 $\pi$  共役系の配位結合は  $\pi$  逆供与相互作用が強い。

1d、1e の CCSD(T) 計算は不可能であったため、1a から 1c について CCSD(T) 計算を行い、MP4(SDQ) と比較したが、両者の結合エネルギーはほぼ等しく、その差は 0.3 kcal/mol 以内であった。これらの結果から MP4(SDQ) 法は結合エネルギーの評価において信頼できると考えられる。1a から 1e になるに従い、DFT(B3LYP) 法による結合エネルギーは小さくなって行き、1e では結合エネルギーがほぼ 0 となってしまった (Fig. 2)。一方、MP4(SDQ) による結合エネルギーは 22 ~ 23 kcal/mol で一定である。その結果、両者の差は 1a から 1e になるに従い大きくなる。この傾向は、用いたすべての汎関数 (B3LYP、B3PW91、BLYP、SVWN) でも見られた。中心金属が  $d^8$  電子配置を取っている Pt(II)、Pd(II) 錯体  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^{-1}$  (2a-2e)、 $[\text{PdCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^{-1}$  (3a-3e) の配位結合には  $\sigma$  供与性、 $\pi$  逆供与性相互作用の双方が寄与している。2a から 2e、3a から 3e になるに従い、DFT(B3LYP) 法による結合エネルギーは小さくなって行き、MP4(SDQ) と DFT(B3LYP) 法間の結合エネルギーの差はそれぞれ 25 kcal/mol、20 kcal/mol に達した。中心金属が  $d^0$  の電子配置をとっている錯体  $\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})^{+1}$  (4a-4c)、 $[\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^{+1}$  (5a-5c) を取り上げた。これらの錯体では配位結合には  $\pi$  逆供与性相互作用の寄与がない。これらの錯体については立体障害により a から c までしか構造最適化できなかったが、MP4(SDQ) と DFT(B3LYP) 法による結合エネルギーの差は 5 kcal/mol 前後であり、オレフィン部分の構造によらず、ほぼ一定であった。

以上より、配位結合に  $\pi$  逆供与性相互作用を含む錯体においては、中心金属が結合する炭素原子の周りに C=C 二重結合が増えるに従い、DFT 法は結合エネルギーを過小評価する。モデル系での検討より、この DFT 法による binding energy の過小評価は dispersion 相互作用の過小評価、あるいは、自己相関エネルギーの問題、left-right correlation の過小評価などの理由によると考えられる。

### (3) レニウムの二核錯体の電子構造の理論的研究

レニウムの二核錯体は様々な構造をとることが知られている。例えば、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  は 2 つの Re 原子が直接結合した構造をとり、 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{-}$ 、 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  は Cl 配位子によって Re 原子が架橋される。架橋の形態にも違いがあり、前者の 2 つは面共有構造、残りの 1 つは辺共有構造である (Figure 3)。本研究では、これら 4 つの錯体に関する電子状態計算を行い、構造と Re-Re 間結合及び電子状態の関連を明らかにした。

計算は MRMP2 法と MCQDPT 法を用いて行った。錯体の構造には X 線解析の結果を使用した。active space には Re 原子の d 軌道に由来した Re-Re 間の軌道を選択した。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の  $^1A_{1g}$  基底状態には強い  $\sigma$ 、 $\pi$  結合と弱い  $\delta$  結合が存在する。 $\delta$  結合が弱いことを反映し、この結合のみが消失した  $^3A_{2u}$  状態は 0.45eV しか不安定化しない。 $^7A_{2u}$  状態は  $\delta$  結合に加えて  $\pi$  結合も消失するので 6.02eV と大きく不安定化する。

$[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$  の  $^2E''$  基底状態には強い  $\sigma$  結合と弱い  $\delta$  結合が存在する。 $^4E'$  状態ではさらに  $\delta$  結合が弱くなり 0.27eV 不安定化する。この  $\delta$  結合は  $^6A_2''$  状態で消失する。 $^6A_2''$  状態は  $\sigma$  結合も弱くなっているため 1.08eV と大きく不安定化する。 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{-}$  の  $^1A_1'$  基底状態にはやや弱い  $\sigma$  結合と非常に弱い  $\delta$  結合が存在する。どちらの結合も同型の錯体である  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$  の  $^2E''$  基底状態のも

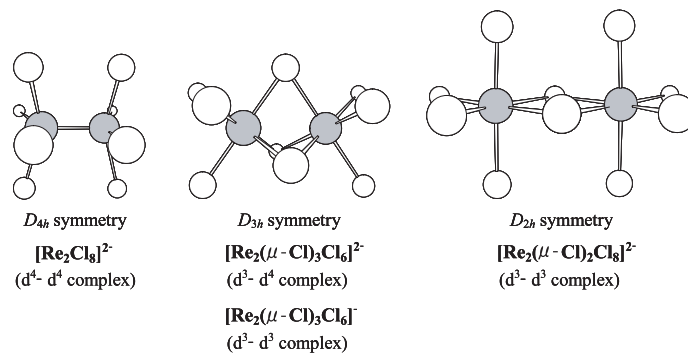


Fig. 3 Structures of rhenium dinuclear complexes examined in this work



のと比べて弱くなっている。これは Re-Re 間の距離が長くなったためである。この錯体は  $^5A_1'$  状態で  $\delta$  結合が消失し、 $^7A_2''$  状態では  $\sigma$  結合も消失する。 $^7A_2''$  状態が  $^1A_1'$ 、 $^3A_2''$ 、 $^5A_1'$  状態と比べて大きく不安定化するの、 $\sigma$  結合が  $\delta$  結合よりも強いからである。 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の  $^7B_{1u}$  状態には  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\delta$  のいずれの結合も存在しない。このことを反映して、 $^7B_{1u}$ 、 $^5A_g$ 、 $^3B_{1u}$ 、 $^1A_g$  の 4 つの状態間にエネルギーの差がほとんど現れない。この結果は常磁性を示すという実験結果と一致する。

## 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) Pd-catalyzed Cross-coupling reaction between iodobenzene and organotin compounds.

Pd-catalyzed cross-coupling reaction between iodobenzene and organotin compound is well known synthetic reaction which is called Kosugi-Stille coupling reaction. This reaction is considered to take place through oxidative addition of Ph-I to Pd(0), transmetallation between Pd(II)-Ph complex and organotin compound, and reductive elimination. In these elementary steps, the oxidative addition and the reductive elimination have been investigated well theoretically, while the transmetallation has not been well investigated and its details are still ambiguous. Here, the transmetallation was theoretically investigated well with the DFT method. When the iodide ligand coordinates with the Pd(II) center, the activation barrier was calculated to be 22.3 kcal/mol with the DFT method. In this case, the transmetallation is rate-determining, which agrees with the experimental result. On the other hand, the transmetallation easily takes place with lower activation barrier of 7.5 and 6.4 kcal/mol for the fluoride and hydroxide complexes, respectively. These results clearly show that the addition of fluoride and hydroxide anions accelerates the reaction. The reason of the acceleration by fluoride and hydroxide anions is easily understood in terms of the formation of strong Sn-OH and Sn-F bonds.

### (2) Binding energy of the $\pi$ -conjugate systems with $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ , $[\text{PtCl}_3]^-$ , and $[\text{PtCl}_5]^-$

Binding energies of  $\pi$ -conjugate systems with these Pt(0), Pt(II), and Pt(IV) complexes were evaluated with the DFT, MP2 to MP4(SDQ), and CCSD(T) methods. Though the MP4(SDQ)- and CCSD(T)-calculated binding energies little change as the size of  $\pi$ -conjugate system increases, the DFT-calculated binding energy considerably decreases as the size of  $\pi$ -conjugate system increases. The underestimation by the DFT method occurs in all functionals examined, such as B3LYP, B3PW91, BLYP, and SVWN. The bonding nature of Pt(0), Pt(II), and Pt(IV) complexes was investigated with the analysis based on fragment MOs; the  $\pi$ -back donation mainly participates in the coordinate bond of the Pt(0) complexes, both  $\pi$ -back donation and  $\sigma$ -donation comparably participate in that of the Pt(II) complexes and the  $\sigma$ -donation mainly participates in that of the Pt(IV) complexes. In spite of the

variety of these bonding nature, the underestimation occurs in these complexes. From binding energy of several model systems, it is concluded that the main factor of the underestimation is attributed to the poor description of the dispersion interaction between the substituent of the  $\pi$ -conjugate system and the Pt moiety.

### (3) Theoretical Study of Dinuclear Re complexes with MRMP2 method

Dinuclear Re complexes are of considerable interest because of the characteristic Re-Re bonding nature. We theoretically investigated various Re dinuclear complexes with MRMP2 method. Interestingly, the Re-Re bond order is 3.12 in  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , while it was considered to be quadruple bond in a formal sense. This is because the  $\pi$ - $\pi^*$  and  $\delta$ - $\delta^*$  excitation configurations considerably contribute to the electronic structure. In  $\mu$ -Cl<sub>3</sub>-bridged dinuclear complex,  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$ , the Re-Re bond order is 1.8, while the formal bond order is 2. In  $\mu$ -Cl<sub>2</sub>-bridged dinuclear complex,  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , the Re-Re bond order is zero, and as a result, singlet, triplet, quintet, and septet spin states are in similar energy. This is consistent with the experimental result that this complex is paramagnetic. These differences are interpreted in terms of the d orbital overlap. The energy contributions of  $\sigma$ -,  $\pi$ -, and  $\delta$ -bonding interactions were evaluated from energy differences among low energy excited states with MRMP2 method; the  $\sigma$ -,  $\pi$ -, and  $\delta$ -bonding interactions contribute to the energy stabilization of 4.36, 2.89, 0.52 eV, respectively, in  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ . These are the first evaluation of  $\sigma$ -,  $\pi$ -, and  $\delta$ -bonding interactions.

### Selected Publications

#### • Presentation & Lectures

1. Analysis on solvated molecules with a new energy partitioning scheme for intra and interatomic interactions, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12714-12720 (2006).
2. Ruthenium(II)-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. Theoretical Study of Significant Acceleration by Water Molecule. Yu-ya Ohnishi, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **25**, 3352-3363 (2006).
3. Solvation Effect on resonance structure: Extracting valence bond-like character from molecular orbitals, Atsushi Ikeda, Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 449-452 (2006).
4. New Analysis of Molecular orbital wave functions based on resonance theory, Atsushi Ikeda, Yoshihide Nakao, Shigeyoshi Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9028-9030 (2006).
5. Theoretical Study of Rhenium Dimer Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure Ken Saito, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9710-9717 (2006).
6. Deep Blue Mixed-Valence  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{-Pt}^{\text{III}}\text{-Pt}^{\text{II}}$  Complex  $[\text{Pt}_3\text{Br}_2(\mu\text{-pz})_6]$  ( $\text{pz}$  = pyrazolate) Showing Valence-Detrapping Behavior in Solution, Keisuke Umakoshi, Takashi Kojima, Yung Hun Kim, Masayoshi Ohnishi, Yoshihide Nakao, Shigeyoshi Sakaki, *Chem. Eur. J.*, **12**, 6521-6527 (2006).
7. Silapropargyl/Silaallenyl and Silylene Acetylide Complexes of  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]^+$ . Theoretical Study of Their Interesting Bonding Nature and Formation Reaction, Mausumi Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Hiroyuki Sakaba, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11927 (2006).
8. Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets, Tetsuro Murahashi, Mayu Fujimoto, Masa-aki Oka, Yasuhiro Hashimoto, Tomohito Uemura, Yasuki Tatsumi, Yoshihide Nakao, Atsushi Ikeda, Shigeyoshi Sakaki, and Hideo Kurosawa, *Science*, **313**, 1104-1107 (2006).
9. Binding Energies and Bonding Nature of  $\text{MX}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  or  $\text{Ir}$ ;  $\text{X} = \text{H}$  or  $\text{Cl}$ ). Theoretical Study, Atsushi Ikeda, Yu Kamenno, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, *J. Organomet. Chem.* in press (2006).



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ックスに関する理論的研究を続けている。

(1) フォルムアルデヒドの多チャンネル量子反応ダイナミックス：フォルムアルデヒド ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) の光化学反応は、典型的な単分子反応としてこれまで多くの実験的、理論的研究が行われてきた。この反応では、 $\text{H}_2+\text{CO}$  と  $\text{H}+\text{HCO}$  への解離反応と共に、*trans* および *cis*- $\text{HCOH}$  への異性化反応が競争的に起こっていることが知られている。本研究では、これら全ての反応チャンネルを記述することができるポテンシャル関数を高精度の *ab initio* 電子状態計算に基づいて構築し、6 個の自由度全てを考慮に入れた量子ダイナミックス計算を行った。Fig. 1 にポテンシャル面の概略図を示したが、全ての反応チャンネルの反応障壁の高さが 80-87 kcal/mol の範囲にあることが分かる。ここでは、特に、(1) 分子内振動エネルギー再分配の時間スケール、(2) 解離反応に対する異性化反応の影響、(3) 2 つの解離反応の分岐比のエネルギー依存性に注目した。結果は、分子内振動エネルギーの再分配は極めて早く、約 300 フェルト秒でエネルギーの乱雑化が起こることが分かった。これは、 $\text{HFCO}$  分子の場合と好対照である。また、異性化反応で生成する  $\text{HCOH}$  の割合は低振動エネルギー領域では時間に対して直線的に増加するが、高エネルギー領域では、加速度的に増加することが分かった。このことは、高いエネルギー領域では  $\text{trans-HCOH} \rightarrow \text{cis-HCOH}$  の異性化反応が重要な役割を示すことを示唆している。最後に、ラジカル解離チャンネルの分岐比を振動エネルギーの関数として、波束の流束を計算する (Fig. 2) ことにより調べたが、 $\text{HCOH}+\text{H}$  の分岐比が振動エネルギーの増加と共に大きくなるとの結果を得た。

(2) 3 次元 RISM-SCF 法の開発：RISM-SCF 法は、溶液内における分子の電子状態や溶液内反応の自由エネルギー面を求める方法として開発され、溶液内の様々な分子過程の解明に成功を収めてきた。しかし、従来の RISM-SCF 法は溶質・溶媒の相互作用の角度依存性を平均化した 1 次元モデルに立脚しており、溶質・溶媒相互作用の詳細を調べる上ではより正確な積分方程式理

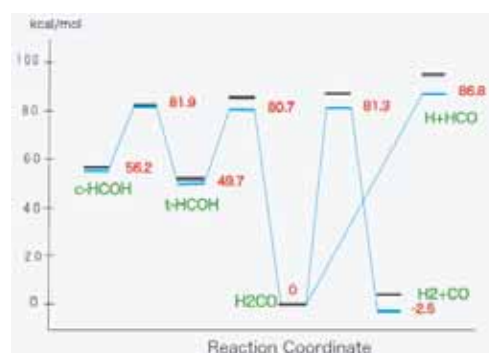


Fig. 1 Potential energy profile of formaldehyde

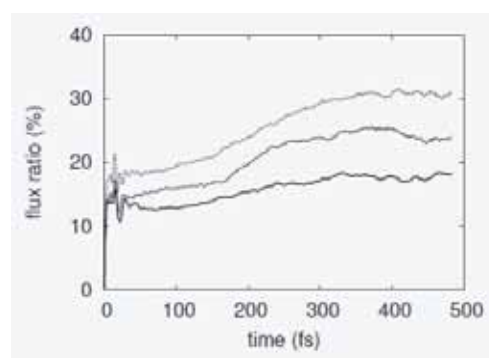


Fig. 2 Flux ratio between molecular and radical dissociation channels

論による方法の開発が望まれてきた。本研究では、3次元 RISM-SCF 法に対し、幾つかの新しいアルゴリズムを導入し、従来、小さな溶質分子に限られてきた適用範囲を大幅に拡大する方法論の開発を行った。具体的には、(1) Newton-Raphson と Picard の混合法を実用化するため Jacobian 行列を効果的に計算する方法の開発、(2) 溶質分子による静電ポテンシャルに対するフーリエ変換 - 多重極展開法の開発、(3) 溶媒・溶質相互作用に対するフーリエ変換 - ガウス・エルミート求積法の開発を行い、従来の方法より 100 倍近い計算コストの軽減を達成した。この新しい方法を、水溶液中での水分子、フォルムアルデヒド分子に適用し、従来の方法との比較を行うと共に、アセトン、ベンズニトリル、ニトロベンゼンの励起エネルギーの溶媒シフトの計算を行い、この方法が極めて良い結果を与えることを示した。

**(3) 溶液内におけるアデニン分子の円錐交差：**アデニンを初めとする核酸分子は、紫外線の吸収後すぐに基底状態に失活する光安定性を示すことが知られている。アデニンの場合、気相において緩和時間が 1 ピコ秒であるが、水溶液中では 0.1 ピコ秒と短くなることが実験により測定されている。本研究では、これまで開発を行ってきた線形応答自由エネルギーに基づく最低自由エネルギー交差点探索法を用いて、水およびアセトニトリル溶液中での 9H-アデニンの基底状態、 $L_a$ 、 $L_b$   $\pi\pi^*$  および  $n\pi^*$  励起状態の間の円錐交差のエネルギーと構造を求め、実験的に知られている励起状態の寿命に対する溶媒効果の説明を試みた。結果は、Fig. 3 に模式的に示したが、水溶液中では  $L_a$  と  $L_b$  状態の円錐交差が広い座標空間で起こり、この 2 つの状態の振電相互作用状態が生成され、そこから基底状態との円錐交差点まで障壁なしに到達することができるため、励起状態の寿命が短くなること。また、気相での 1 ピコ秒の緩和速度をもつ経路である  $n\pi^*$  状態を通る経路は、水溶液中では  $n\pi^*$  状態がブルーシフトし、このチャンネルが抑制されるとの結果をえた。これは、水溶液中では単一の緩和速度をしめすという実験結果によく対応している。

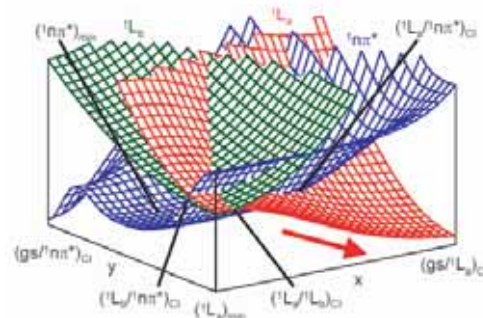


Fig. 3 Schematic representation of nonradiative decay mechanism of 9H-adenine in aqueous solution

**(4) 線形応答自由エネルギーに基づく QM/MM 自由エネルギー計算法の開発と応用：**QM/MM 法は溶液内やタンパク質内での化学反応の研究に多く用いられてきた。しかし、これらの反応系では、溶媒やタンパク質が多くの原子から構成されているため、大きな自由度を持ち、ポテンシャルエネルギーに基づいて反応を記述するより溶媒・タンパク質を表す MM 部分の自由度に対して熱平均を行った自由エネルギー面に基づく方が明快な描像を与える。本研究は、QM/MM 法を用いて自由エネルギー面を定義し、その上での反応の遷移状態の構造やエネルギーを求める新しい理論的方法の開発を行った。具体的には、線形応答自由エネルギー (LRFE) 関数を

$$F(\mathbf{R}) = \langle \Psi | \hat{H} + \Delta \hat{Q} \cdot \mathbf{V} | \Psi \rangle + \Delta \epsilon \cdot \mathbf{U} + \frac{1}{2\beta} (\Delta \mathbf{V}, \Delta \mathbf{U}) \boldsymbol{\sigma}^{-1} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{V} \\ \Delta \mathbf{U} \end{pmatrix} + F_0(Q_0, \epsilon_0)$$

と定義し、ab initio 電子状態計算と分子動力学計算を結合させて自由エネルギーとその QM 部分の核座標についての微分の計算法を提案した。上式で、 $Q_0$  と  $\epsilon_0$  は、QM 系の参照電荷、Lennard-Jones パラメータ、 $\sigma$  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。まず、本方法を反応経路に沿って電荷が大きく変化する  $\text{NH}_3$  と  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の水溶液中でのメンシュトキン型反応に適用した。結果は、反応の活性化エネルギーが 24.0、反応熱が 20.0 kcal/mol となり今回の方法は非常に良い結果を与えることが分かった。また、LERF 法により得



られた構造を用いて自由エネルギー摂動法により反応経路に沿った自由エネルギーのプロファイルを求めたが、LEFE 法と殆ど一致する結果を得た。更に、今回開発した方法を用いてアリルビニルエーテルの水溶液中でのクライゼン転位反応を取り扱ったが、水溶液中では活性化障壁の高さが気相に比べて 3.7 kcal/mol 低下した。この結果は、実験値 3.5-4.7 kcal/mol と良く対応している。また、重水素置換による kinetic isotope effect の溶媒効果を求めたが、Table I にあるように実験結果を良く再現している。今回開発した方法は、酵素反応に直接適用することが可能であり、酵素反応の速度論の理論研究に強力な方法を与えるものとして期待される。

Table. 1 Kinetic isotope effect of Claisen rearrangement of ally vinyl ether

	4,4- <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	6,6- <sup>2</sup> H <sub>2</sub>
Gas Phase		
Calc.	1.118	0.871
Exp.	1.119	0.953
Solution		
Calc.	1.135	0.885
Exp.	1.145	0.958

## 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) Quantum dynamics of multichannel reactions of formaldehyde:** Quantum dynamics of the multichannel reactions of H<sub>2</sub>CO including the molecular and radical dissociation channels as well as the isomerization ones to trans- and cis-HCOH was studied. For this purpose, the previously developed potential energy function was refined to give accurate transition state energies and to describe the radical dissociation channel. The cumulative reaction probabilities for the molecular dissociation and two isomerization channels were calculated by using the full Watson Hamiltonian. We also carried out wave packet dynamics calculations starting from the transition state region for the molecular dissociation. The intramolecular vibrational relaxation dynamics was found to be fast and almost complete within 300 fs. Using the energy filtered wave functions, the time propagation of HCOH population is obtained in the energy range from 81 to 94 kcal/mol. The branching ratio of the radical product was estimated by calculating the time dependent reactive fluxes to the molecular and radical dissociation products.

**(2) New developments in 3D-RISM-SCF method:** 3D-RISM SCF method for calculating the electronic structures of molecules in solution was newly developed. First, we introduced a robust and efficient algorithm for solving the 3D-RISM equation, which is a hybrid of the Newton-Raphson and Picard method. The Jacobian matrix is analytically expressed in a computationally useful form. Second, a new method of calculating the solute-solvent electrostatic interaction was developed. For the solute-solvent route, the electrostatic potential (ESP) map on a 3D grid is constructed directly from the electron density. For the solvent to solute route, the ESP acting on the solute molecule is derived from

the solvent charge distribution obtained from the 3D-RISM equation. . A remarkable reduction in the computational time is observed in both the routes. We applied the present method to “solute” water and formaldehyde in aqueous solution and the results were compared with those by the other methods. We also calculated the solvatochromic shifts of acetone, benzonitrile and nitrobenzene.

**(3) Conical intersection of excited state 9H-adenine in solution:** The ground and excited-state free energy minima and conical intersections among these states of 9H-adenine in aqueous and acetonitrile solutions were studied theoretically to elucidate the mechanism of radiationless decay. We employed the recently proposed linear-response free energy (LRFE) to locate the energy minima and conical intersections in solution. The LRFE was calculated by using the RISM-SCF method. The geometry optimizations were carried out at the CASSCF level and the dynamic electron correlation energies were estimated MRMP method. We found that the conical intersection between the  $^1\text{La}$  and  $^1\text{Lb}$  states in aqueous solution occurs at a wide area of the free energy surface, indicating a strong vibronic coupling between them. It was also shown that the  $^1\text{n}\pi^*$  state is largely blue-shifted at planar geometries in solution, which suggests that the nonadiabatic transition to this state is suppressed. Based on the free energy characteristics obtained by the calculations, we intended to explain the experimental observations that the excited state of 9H-adenine decays monoexponentially with shorter lifetimes in polar solvents than in gas phase.

**(4) Transition state geometry determination on free energy surface:** We proposed a method based on a linear response theory that allows one to optimize the geometries of quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) systems on the free energy surfaces. Two different forms of linear response free energy functionals were introduced, and electronic wave functions of the QM region as well as the responses of electrostatic and Lennard-Jones potentials between QM and MM regions were self-consistently determined. The covariant matrix relating the QM charge distributions to the MM response was evaluated by molecular dynamics (MD) simulation of the MM system. The free energy gradients with respect to the QM atomic coordinates were also calculated using the MD trajectory results. We applied the present method to calculate the free energy profiles of Menshutkin-type reaction of  $\text{NH}_3$  with  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and Claisen rearrangement of allyl vinyl ether in aqueous solution. For the Menshutkin reaction, the free energy profile calculated with the modified linear response free energy functional was in good agreement with that by the free energy perturbation calculations. We examined the solvent effect on the activation energy and the kinetic isotope effect for the Claisen rearrangement.

### ***Publications***

1. Quantum dynamics study on multichannel dissociation and isomerization reactions of formaddehyde, T. Yonehara and S. Kato, *J. Chem. Phys.***125**, 084307 (2006).



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) 時間分解熱力学の開発；熱容量変化測定：

熱力学体系が、科学の歴史上重要な地位を長い間占めてきたことは、熱力学体系の形成に関わった多くの科学者がノーベル賞を受けていることから明らかであろう。また、水を含む蛋白質の構造や性質を知る上で、熱力学量は重要な物理量であることは多くの研究者によって認識されていると思われる。このように熱力学は膨大なデータと共に物質状態の理解に大きな役割を果たしている一方で、化学反応に関しては大きな欠落した部分があった。それは時間分解能である。レーザーの発展によって現在では分光学的にフェムト秒のダイナミクスまで明らかにできるにもかかわらず、熱力学を用いると定常状態しか記述できないのである。熱力学と速度論という 2 つの大きな分野を融合するために、我々はいくつかの新しい手法を開発してきた。本年度は、この手法を、Photoactive Yellow Protein (PYP) と呼ばれる光感受性蛋白質に適用し、はじめて反応中間体の熱容量変化 ( $\Delta C_p$ ) を時間分解計測することに成功した。この蛋白質の光反応は、p-クマル酸のトランス-シス異性化により引き起こされ、過渡吸収で同定された  $pG \rightarrow pR \rightarrow pB \rightarrow pG$  という光サイクルがある。まず、過渡回折格子 (TG) 法を用いて、3ns で生成する  $pR$  状態の  $\Delta C_p$  を測定し、その結果、 $pR$  生成によってほとんど熱容量は変化してないことが分かった。次に、200 マイクロ秒で生成する  $pB$  状態の  $\Delta C_p$  を求めるため、過渡レンズという我々の開発した手法を用いて測定した結果、 $pB$  生成に伴って熱容量の増加が観測された。これは、疎水性残基が水和したためと結論し、経験式に基づいて何残基ぐらいが水和しているかを明らかにした。PYP の光サイクル反応の中間体と遷移状態について、求められているエンタルピー変化と熱容量変化を図 1 に示す。

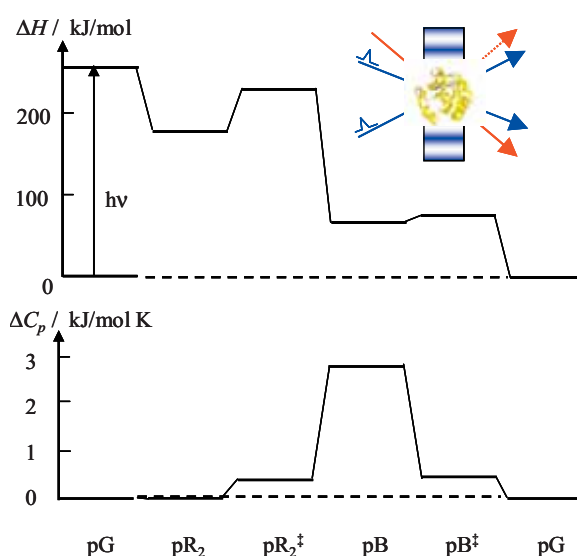


Fig. 1 Determined enthalpy change (upper) and the heat capacity change (lower) along the reaction coordinate of the photoreaction of PYP in time domain.

(2) 時間分解拡散係数法による「暗い」ダイナミクス検出：蛋白質が働く室温溶液条件下で、反応と共にどのような構造変化が起こっているのか、あるいは水と蛋白質との相互作用がどのように変わって進行しているのかを時間分解で感度よく検出するのは難しい問題である。こうした問題

に対して、蛋白質の拡散係数 ( $D$ ) がコンフォメーション変化をよく反映する量であることに着目し、その時間分解測定から水との相互作用の情報を得ることに取り組んでいる。この一環として、Photoactive Yellow Protein (PYP) の光反応後の構造変化を検討した。特に、N 末端部分欠損 PYP について反応中間体の  $D$  測定を行い、この部分の構造変化の寄与を  $D$  の変化として捕らえることを目指した。まず野生型 PYP を光励起した後の TG 信号の時間変化には、基底状態 PYP の拡散速度、pB の拡散速度を反映した信号が観測されていることがわかった。N 末端から 6 残基 (T6)、15 残基 (T15)、23 残基 (T23) が欠如した PYP について同様の測定を行うと、この分子拡散を表す信号強度が減少していた。これは、pB と pG の  $D$  が近くなってきたために、2 つの拡散成分が打ち消しあって山形信号強度の減少として現れていると解釈される。実際に、この観測された信号を 2 つの指数関数でフィットすると、ほぼ完全に再現することができ、それぞれの状態での  $D$  値を求めることができた。この値は、N 末端を欠如させることにより、pB と pG の  $D$  値の差が系統的に減少していることを示した。このことは、pB 状態における  $\alpha$  ヘリックスの壊れを示している。この変化より、 $\alpha$  ヘリックス 1 残基が変性したときに、どれだけの  $D$  変化 (より厳密には摩擦係数変化) が起こるかを計算することができた。これが他の  $\alpha$  ヘリックス蛋白にも使えるならば、 $D$  の変化からどれぐらいの  $\alpha$  ヘリックスの壊れが起こっているかを計算することができる手法を提出したことになる。こうした測定が可能になったのは、昨年度の研究により、時間分解で  $D$  を求める手法を開発できたからである。

**(3) 過渡的ダイマー形成・光解離検出：**光受容蛋白質が光情報を伝えていくには、そのコンフォメーションを変えて蛋白間相互作用を変化させる過程が重要であるが、そうした場合にしばしば蛋白質の会合状態も変える可能性がある。例えば、光によって過渡的にダイマーが形成されたり、あるいは基底状態で会合しているような場合には過渡的解離が起こることもありうるであろう。しかしこうした過渡的な会合状態の変化を実験的に明確に検出するのは、従来の手法ではかなり困難が伴うものである。例えば基底状態での会合状態は、ゲルクロマトグラフィなどにより検出できるであろうが、光を照射しながらゲルクロマトをしたとしても、定常的分布濃度の小さいと予想される活性状態の会合状態を検出するのは難しいかもしれない。我々はこれまでに拡散係数 ( $D$ ) を時間分解することで、種々の構造変化ダイナミクスを検出できることを示してきたが、この手法を用いると、過渡的会合・解離過程を明確に示すことができることも見出した。

対象として、植物の青色光センサー蛋白質である Phototropin (Phot1) の LOV2 ドメインを用いた。フォトトロピンは青色光を受けると LOV ドメインのポケットにある発色団 flavin mononucleotide が LOV ドメインと共有結合し、その後再び解離して基底状態に戻るという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。しかし吸収変化は  $1\mu\text{s}$  で終わり、発色団と LOV ドメインが共有結合してから解離する間に、どのような変化があるのかは、まだ未知の部分が多い。Phot1-LOV2 ドメインサンプルの光励起後の TG 信号より、基底状態と生成物の拡散係数を決定することができた。この拡散係数の変化の原因を探るため、グレーティング波数や蛋白係数濃度を変えて異なった時間スケールで信号を観測し、この信号形を解析し、拡散係数変化速度を求めた。この結果、光照射によって光励起された蛋白質と基底状態の蛋白質の間でダ

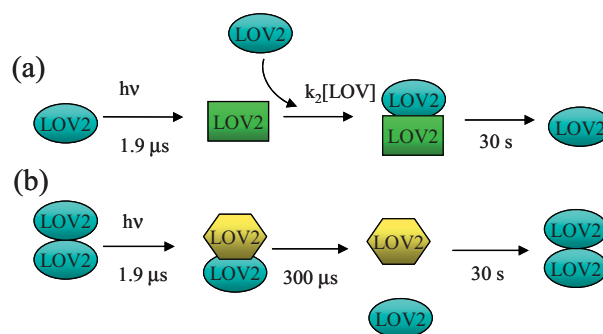


Fig. 2 Schematic illustration of photoinduced association (a) and dissociation (b) observed in the photoreaction of LOV2 domain.



イマー化が起きていることを示すことに成功した。この変化は永続的なものではなく、過渡的なダイマー化である。更に興味深いことに、蛋白質濃度を高めると、この Phot1LOV2 は基底状態においてダイマーを形成し、光励起によってこのダイマーが過渡的に解離することも分かった (図 2)。これは、拡散係数を用いることで、他の手法では検出困難であるが生体機能にとって本質的働きをすることも考えられる、過渡的な会合体形成や解離反応を時間分解で明らかにできることを示したはじめての報告である。この方法では、光励起された蛋白質のみの性質を抽出できるため、光照射しながらクロマトグラフィをするという方法に比べて、感度よく、しかも間違い少なく検出が可能である。

## 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) Time-resolved thermodynamics; heat capacity change of short-lived intermediates:** The thermodynamical properties have been very useful and important properties for characterizing the nature of states or species for a long time. Therefore, it is essential to measure these properties for many substances. However, the traditional thermodynamical techniques cannot be applied to short lived species, because of experimental difficulties. We have been developing new methods to overcome these difficulties based on the pulsed laser induced transient grating (TG) technique. We applied this new method to characterizing the short lived reaction intermediate of photoactive yellow protein (PYP). In particular, the heat capacity changes of intermediates were measured in time domain for the first time. We found that the heat capacity change of the shorter lived species, pR is almost negligible. This result indicates that the conformational change is very minor. On the other hand, the change of the next intermediate, pB was significantly positive. This change was attributed to a conformational change indicating exposure of non-polar residues to water. The enthalpy changes and the heat capacity changes along the reaction coordinate (Fig.1) reveal detail molecular pictures of the photoreaction of this protein.

**(2) Conformational change of spectrally silent dynamics detected by the diffusion change:** We proposed a new method to detect conformational dynamics in time-domain in solution by monitoring the diffusion change in time-domain. We applied this technique to revealing the conformational change of PYP, in particular the structural dynamics in the N-terminal region. The TG signals after photoexcitation of PYP and several mutants which lack N-terminal residues were analyzed to determine the diffusion coefficients (D) of intermediate species. The results clearly showed that the D-change decreases with decreasing the length of the N-terminal region. This result implies that the conformational change of the N-terminal region ( $\alpha$ -helices) is the main origin of the D-change. We suggested that the  $\alpha$ -helices of this region are unfolded at one of the intermediates.

### (3) Time-resolved detection of transient dimer formation and transient dissociation dynamics:

For transduction of biological signal, association or dissociation reactions induced by conformational changes of protein structures are frequently essential. However, detections of such transient phenomena have been very difficult or impossible so far. We have successfully detected such transient reactions for photoreaction of LOV1 domain of phototropin by monitoring the time-dependent diffusion coefficients. After photoexcitation of the LOV1 domain, an adduct species is formed from the excited triplet state. No absorption change has been detected after this reaction. However, time-dependent diffusion coefficient was observed by the TG method. The time-dependence was explained well by the photoassociation reaction of the LOV1 monomer and also by the photodissociation reaction of the LOV1 dimer (Fig.2). This is the first and powerful experimental technique to detect the transient dimer formation and transient dissociation dynamics in solution phase.

### *Publications*

1. A biosensor in the time-domain based on the diffusion coefficient measurement: Intermolecular interaction of an intermediate of Photoactive Yellow Protein, J.S.Khan, Y.Imamoto, Y.Yamazaki, M.Kataoka, F.Tokunaga, M.Terazima, *Anal.Chem.*, 77, 6625-6629 (2005).
2. Diffusion coefficient and the secondary structure of poly-L-glutamic acid in aqueous solution, K.Inoue, N.Baden, M.Terazima, *J.Phys.Chem.B*, 109, 22623-22628 (2005).
3. Photoacoustic and thermal grating investigations of charge stabilization in reaction center protein, L.Nagy, H.Omori, S.Malkin, D.Márta, M. Terazima, *Proceedings of Forum Acusticum*, Budapest, (2005).
4. 「光科学研究の最前線」寺嶋正秀, 「光科学研究の最前線」編集委員会, 90-91, (2005).
5. Time-resolved thermodynamics: Heat capacity change of transient species during photo-reaction of PYP. J.S.Khan, Y.Imamoto, M.Kataoka, F.Tokunaga, M.Terazima, *J.Am.Chem.Soc.*, 128, 1002-1008 (2006).
6. Conformational changes of PYP monitored by diffusion coefficient: Effect of N-terminal  $\alpha$ -helices, J.S.Khan, Y.Imamoto, M.Harigai, M.Kataoka, M.Terazima, *Biophys.J.*, 90, 3686-3693 (2006).
7. Raman spectroscopic study on solvation of diphenylcyclopropenone and phenol blue in room temperature ionic liquids, T. Fujisawa, M.Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, *J.Phys.Chem.A*, 110, 6164-6172 (2006).
8. Excitation wavelength dependence of the Raman Stokes shift of N,N-dimethyl-p-nitroaniline T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J.Chem.Phys.*, 124, 184503 (1-9) (2006).
9. Resonance Raman study of the solvation of p-nitroaniline in supercritical water, T. Fujisawa, M. Terazima, Y. Kimura and M. Maroncelli, *Chem.Phys.Lett.*, 430, 303-308 (2006).
10. Conformational Changes during Apoplastocyanin Folding Observed by Photocleavable Modification and Transient Grating, S.Hirota, Y.Fujimoto, J.Choi, N.Baden, N.Katagiri, M.Akiyama, R.Hulsker, M.Ubbink, T.Okajima, T.Takabe, N.Funasaki, Y. Watanabe, M.Terazima, *J.Am.Chem.Soc.*, 128, 7551-7558 (2006).
11. Kinetic measurement of transient dimerization and dissociation reactions of Arabidopsis phototropin 1 LOV2 domain, Y.Nakasone, T.Eitoku, D.Matsuoka, S.Tokutomi, M.Terazima, *Biophys.J.*, 91, 645-653 (2006).
12. Tetramer Formation Kinetics in the Signaling State of AppA monitored by the time-resolved diffusion, P.Hazra, K.Inoue, W. Laan, K.J. Hellingwerf, M.Terazima, *Biophys.J.*, 91, 654-661 (2006).
13. Diffusion coefficients as a monitor of reaction kinetics of biological molecules, M.Terazima, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 8, 545-557 (2006).
14. フェムト秒過渡回折格子法と過渡レンズ法による高速エネルギー・構造変化ダイナミクス観測, 寺嶋正秀, フェムト秒テクノロジー, 化学同人, (2006).
15. 植物はどうやって光を見るのか: 青色光受容の分子ダイナミクス解明に向けて, 寺嶋正秀, 化学, 61, No.3, 72-73 (2006).
16. Ligand dissociation process from Myoglobin monitored by the time-resolved volume change, M.Terazima, *J.Chine.Chem.Soc.*, 53, 253-262 (2006).



有賀 哲也 (あるが てつや)

昭和 33 年生まれ。昭和 61 年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、同年東京大学理学部助手、同講師を経て平成 5 年京都大学理学部化学教室助教授。平成 16 年より京都大学大学院理学研究科化学専攻教授、現在に至る。平成 16 年度東京大学物性研究所客員教授。金属表面上へのアルカリ金属吸着における電子状態、秩序形成過程からスタートし、半導体表面における秩序-無秩序相転移、混合吸着系における吸着分子間相互作用、パラジウム表面における水素の挙動などの研究を経て、過去数年にわたり金属表面上での電荷密度波相転移の機構を明らかにすべく努力してきた。現在は表面における反転非対称性に由来するスピン軌道相互作用とそれに基づくスピン操作に興味を持って研究している。

(1) In/Cu(001) 表面における CDW 相転移：金属カルコゲナイド、有機伝導体などの低次元金属においては電荷密度波 (CDW) 相転移の存在が良く知られている。単純な平均場描像によると、低次元フェルミ面のネスティングによる電子系エネルギーの減少により低温の CDW 相が実現する一方、高温では電子エントロピーの寄与により金属相へと相転移する。固体表面においても、例えば W(001) 表面における相転移について、CDW 描像の当否を巡って 1970-90 年頃に精力的に研究が展開され、平均場描像とは異なる強結合 CDW 相転移として理解された。

すなわち、強い電子格子結合のために、金属相への転移が起こるよりはるかに低温で CDW の位相揺らぎ (秩序無秩序転移) が起こり、これが回折法での超構造の消失や、フォノン異常として観測される、と結論されたのである。これらの研究を通して、強結合 / 弱結合という CDW 相転移の分類法が確立されて来た。

我々は、In/Cu(001) 系で観測される CDW 相転移の機構を調べた。Fig. 1 は、CDW ギャップ付近のバンド構造の温度依存性を調べた角度分解光電子分光 (ARPES) の結果の一部である。ギャップの温度依存性を調べたところ、いわゆる BCS の式とほぼ一致する挙動が見られ、一見すると弱結合的 CDW 転移であるように見える。ところが、SPring-8 BL-13XU の高輝度アンジュレータを用いて X 線臨界散乱の測定を行ったところ、 $T=345$  K において 2 次元 Ising クラスに属する秩序 - 無秩序転移が起きていることがわかった。これは、この系で弱結合描像が成り立たないことを明確に示している。他方、電子系のギャップ-非ギャップ転移の低い転移温度は、強結合描像と明らかに矛盾する。つまり、弱結合 / 強結合という二分法が成立していない。

この系における CDW 相関長は ARPES のギャップ付近のバンド構造から  $\xi_{CDW}=6$  nm と見積もられる。一方、X 線臨界散乱で決定された格子相関長  $\xi_l$  の温度依存性 (Fig. 2) を見ると、400-420 K 付近で格子相関長が CDW 相関長とほぼ同程度にまで短くなっていることがわかる。つまり、秩序無秩序転移に伴って格子相

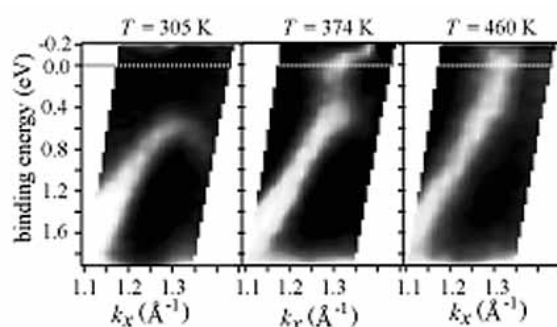


Fig. 1 Surface resonance band observed by ARPES for In/Cu(001) at 305, 374, and 460 K.

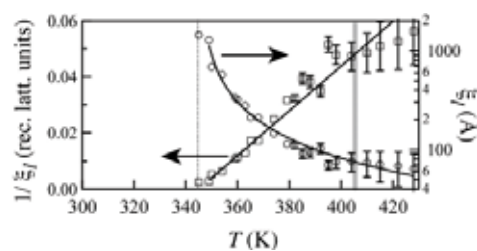


Fig. 2 Lattice correlation length determined by X-ray critical scattering for In/Cu(001).



関長が短くなるとともに CDW の波束が壊れはじめ、400-420 K 以上では完全に CDW が破壊されてしまう(金属相に転移する)と考えることができる。この転移温度は ARPES で観測されたギャップ-非ギャップ転移のそれとほぼ一致する。

これまで、強結合 CDW は非常に短い CDW 相関長を伴うものと仮定されてきた。実際、W(001) や 2H-TaSe2 では CDW 相関長が 0.5 nm 程度であってこの仮定を満たしている。しかし、In/Cu(001) のように強結合であっても  $\xi_{CDW}$  が大きい系が存在すること、さらに、このような系では弱結合 / 強結合描像は成り立たず、格子エントロピーに起因してギャップ-非ギャップ転移が進むという、新しいタイプの CDW 相転移が起こることが分かった。

## (2) Bi/Ag(001) 表面における Bi<sub>4</sub> 擬分子の生成・分解と相転移現象

象：Fig. 3 は Bi/Ag(001) 表面の被覆率 0.48 付近での走査トンネル顕微鏡 (STM) 像である。Bi が四量体を形成して、c(4x4) 正方格子上に配列している。空格子点においても四量体単位で欠損する。この表面においては「Bi<sub>4</sub> 擬分子」が形成されているとみなせる。この c(4x4) 相は、温度上昇にともなって c(2x2) に転移する。c(2x2) 相では擬分子は「分解」し、単量体 Bi が正方格子上に配列している。

この相転移は空格子点が存在するときのみ観測される。しかも、空格子点の密度が増すと転移温度が低下する。また、温度変化に伴って両相の組成が徐々に変化する(有限の温度範囲にわたって 2 相共存する)という特徴を有する。Gibbs の相律から、この系は 2 成分系であることになる。我々は、Bi 単量体と Bi<sub>4</sub> 擬分子からなる 2 成分系であると考えた。c(4x4) 相から (2x2) 相に転移すると独立な空格子点の濃度が 4 倍に増え、このため配置エントロピーも 4 倍になる。これが相転移の主要な駆動力になっていると考え、モデルシミュレーションを行ったところ、実験結果を再現することができた。

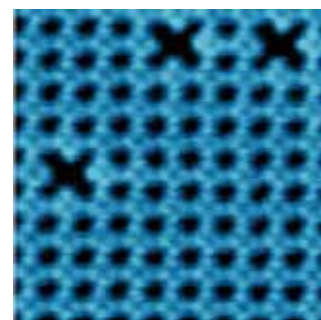


Fig. 3 An STM image for Bi<sub>4</sub> pseudomolecules ordered in a square lattice on Ag(001).

(3) 2、3 原子層厚さの表面合金の構造と磁性：Mn/Cu(001) 表面等の単原子層表面合金が強磁性を示すという理論予測に触発されて、表面強磁性合金の探索が進められている。我々は、強磁性直前の金属である Pd(001) 表面上での MnPd 系表面合金の探索を行い、Mn の被覆率に応じて形成される 2 種類の規則表面合金を見いだした。それらはバルクの AuCu<sub>3</sub> 型合金の 2 原子層あるいは 3 原子層が Pd(001) 表面に成長したと見なせる構造をとる(両者は積層様式が異なる)。低速電子回折の動力学的解析から表面原子座標を決定した。Mn 原子の占める実効体積から Mn 原子は高スピン状態にあり、大きな局在磁気モーメントを有すると考えられる。これは我々が行った第一原理電子状態計算の結果を実験的に支持するものである。長距離磁気秩序の有無を明らかにするため、磁気光学 Kerr 効果の測定を行ったが、10 K 以上の温度範囲では強磁性は観測されなかった。反強磁性秩序を調べるために X 線磁気直線二色性の測定を計画している。

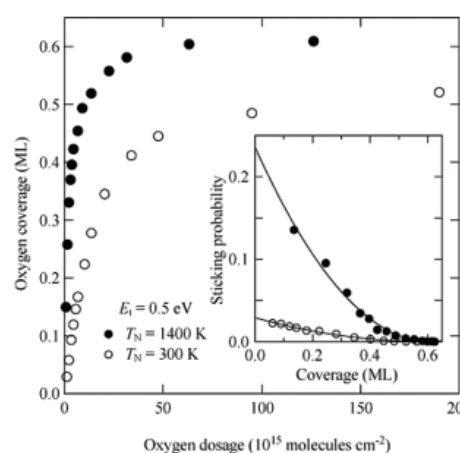


Fig. 4 Uptake curves for dissociative adsorption of oxygen molecules on Ru(001) at different nozzle temperatures. The inset shows the sticking probability.

## (4) Ru(001) 表面における振動励起酸素分子の解離吸着：

金属表面への二原子分子の解離吸着は、不均一系触媒反応の素過程の一つとして、精力的に研究されてきた。酸素分子の解離吸着についても超音速分子線を用いた研



究が行われており、Ru(001) 表面では、低エネルギーでは  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$  等の中間状態が介在するが、高エネルギーでは直接解離することが知られている。我々は、この素反応についてさらに理解を進めるため、解離吸着における分子内部振動励起の効果を検討した。Fig. 4 は、並進エネルギーを直接解離反応が起こる 0.5 eV とし、ノズル温度を 300 K と 1400 K にして測定した吸着曲線である。この結果の解析から、振動基底状態 ( $v=0$ ) の酸素分子の初期付着確率が 0.03 であるのに対し、振動励起状態 ( $v \geq 1$ ) の初期付着確率は 1 であることがわかった。つまり、この反応のポテンシャル曲面は出口側に鞍点をもち、その障壁高さは酸素分子の第一振動励起状態のエネルギー以下である。従来よく調べられている水素分子の場合と異なり、酸素分子の解離吸着では、電子正孔対生成やフォノン励起などの非断熱過程の寄与が大きいと考えられるが、そのような問題を検討するうえで重要な実験結果が得られた。

## Dynamical Processes at Surfaces: Phase Transitions and Chemical Reactions

Tetsuya Aruga

*Born in 1958. He received his D. Sc. degree from the University of Tokyo in 1981. He joined Department of Chemistry, University of Tokyo as a Research Associate in 1981 and became a Lecturer in 1992. He moved to Kyoto University as an Associate Professor in Department of Chemistry, Faculty of Science in 1993. He has been a Professor in Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University since 2004. He was also a visiting professor in Institute for Solid State Physics, University of Tokyo in 2004. His previous research activity includes the studies on the electronic properties and ordering of alkali-metal atoms on surfaces, phase transitions on semiconductor surfaces, intermolecular interaction in coadsorbed surfaces, dynamical behavior of hydrogen on palladium surfaces and surface charge-density-wave phase transitions. His recent interest lies in the spin-orbit interaction induced by the inversion asymmetry at surfaces and its application to spin manipulation.*

**(1) Charge-density-wave phase transition on In/Cu(001) surfaces:** Charge-density-wave (CDW) phase transitions have been well known for materials with quasi-low-dimensional electronic structure, such as transition metal chalcogenides and organic charge-transfer complexes. According to a simple mean-field picture, the CDW phase is stabilized at low temperatures by the electronic energy decrease due to the Fermi surface nesting, and the larger contribution of the electronic entropy at high temperatures drives the transition to normal metal state. As solid surfaces also serve quasi-low-dimensional electronic bands, efforts have been paid to discover surface CDW phase transitions. In particular, extensive studies were done on the phase transition on W(001), which resulted in the strong-coupling CDW picture that differs from the mean-field one. In this picture, a strong electron-phonon coupling leads to CDW phase fluctuation at a temperature much lower than the mean-field transition temperature to a normal metal state and this is observed by diffraction methods as a destruction of CDW superstructure and phonon softening. Through these studies the classification according to the strength of electron-phonon coupling has been established.

We have studied the mechanism of the CDW phase transition on In/Cu(001). Figure 1 shows typical ARPES (angle-resolved photoelectron spectroscopy) results showing the temperature dependence of the CDW gap. The overall temperature dependence appears to be consistent with the BCS equation, suggesting the transition is seemingly a weak-coupling one. However, the results of X-ray critical scattering, measured at BL-13XU X-ray undulator beamline at SPring-8, showed clearly that an order-disorder transition belonging to the 2D Ising universality class takes place at  $T=345$  K, which implies that the weak-coupling picture fails. The very low transition temperature of the gapped-ungapped transition does not agree with the strong-coupling scenario.

The CDW correlation length is estimated from the band structure near the CDW gap as  $\xi_{CDW} = 6$  nm. The lattice correlation length  $\xi_l$  was estimated by X-ray critical scattering as shown in Fig. 2, which shows that the lattice correlation length is comparable with the CDW correlation length at  $T = 400\text{--}420$  K. This suggests that the CDW wavepackets are increasingly affected with decreasing lattice correlation length, and are destroyed at  $T = 400\text{--}420$  K, which corresponds to the transition to normal metal state. The temperature is in reasonable agreement with that for the gapped-ungapped transition observed by ARPES.

It has been assumed that the strong-coupling CDW is associated with short coherence. This actually was the case for W(001) and  $2H\text{-TaSe}_2$ , which have the CDW correlation lengths of  $\sim 0.5$  nm. However, we have shown that there is a system with strong electron-phonon coupling but long spatial coherence, and that a new type of CDW phase transition takes place that is driven by both electronic and lattice entropies concertedly.

## **(2) Formation and decomposition of $\text{Bi}_4$ pseudomolecules and a phase transition on Bi/Ag(001):**

In Fig. 3 is shown a scanning tunneling microscopy (STM) image of Bi/Ag(001) surface at Bi coverage of 0.48. Bi atoms form tetramers, which are arrayed in a  $c(4 \times 4)$  square lattice. Interestingly, vacancies are also formed as tetramer vacancies. These tetramers may be considered as the  $\text{Bi}_4$  “pseudomolecules.” Upon heating, the  $c(4 \times 4)$  phase undergoes a transition to a  $c(2 \times 2)$  one, which is associated with the decomposition of pseudomolecules to single Bi atoms arrayed in a  $c(2 \times 2)$  square lattice. This phase transition is observed only when the Bi coverage is somewhat lower than 0.5, implying that the vacancies are essential in the phase transition. The transition temperature decreases with increasing vacancy density. In contrast to the known 2D phase transitions in metallic monolayers, the two phases coexist for finite temperature range, i.e., the composition changes gradually with increasing/decreasing temperature. The Gibbs’ phase rule indicates that the system has two components. We considered that the phase transition should be described with Bi and  $\text{Bi}_4$  as two independent components and devised a model, in which the configuration entropy in each phase is determined by the vacancy density of that phase. As the vacancy density is increased by a factor of four upon the transition from  $c(4 \times 4)$  to  $c(2 \times 2)$ , the configurational entropy is also tetrapled, which drives the transition in this model. A simulation based on this model exhibits a reasonable agreement with the experimental results.

**(3) Structure and magnetism of surface alloys with a few atomic layer thickness:** Efforts have been paid toward the discovery of surface ferromagnetism since the theoretical prediction of the ferromagnetic monolayer alloy for Mn/Cu(001). We studied the structure and magnetism of surface alloys formed on the surface of palladium that is known as nearly ferromagnetic. We found two ordered bilayer and trilayer surface alloys, which have structures similar to that of bulk  $\text{AuCu}_3$ -type alloy with different stacking sequences. Multiple-scattering analysis of low-energy electron diffraction was used to determine the atomic coordinates, which indicated effective volume of Mn atoms consistent with the high-spin state with a large local magnetic moment, which supports our first-principles calculation. We also studied the magneto-optic Kerr effect in order to determine the long-range magnetic order, but was not able to observe the ferromagnetism down to 10 K. We are now planning to measure the X-ray magnetic linear dichroism to study the possibility of antiferromagnetic order.

**(4) Vibrationally assisted dissociative adsorption of dioxygen on Ru(001):** Dissociative adsorption

of diatomic molecules on metal surfaces have been extensively studied as an important elementary reaction in heterogeneous catalysis. For dioxygen adsorption on Ru(001), supersonic-molecular-beam studies have shown that intermediate states such as  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  are involved at low translational energies, while direct dissociative adsorption takes place at high translational energies. In order to gain further insight into this elementary reaction, we have studied the effect of excitation of internal vibrational mode of dioxygen. Figure 4 shows the uptake curves measured with the nozzle temperature of 300 and 1400 K with the translational energy fixed at 0.5 eV, at which direct dissociation takes place. The results indicates that the initial sticking coefficient of vibrationally excited molecules are unity while that for the vibrational ground state is only 0.03. This suggests that the potential energy surface for this reaction has a saddle point in the exit channel and that the energy height of the saddle point is significantly lower than the energy of dioxygen in the first vibrational excited state. In contrast to the well-studied  $\text{H}_2/\text{metal}$  systems, non-adiabatic effect such as electron-hole pair generation and phonon excitation should play a significant role in the dissociative adsorption of dioxygen. The present result serves an important basis for the on-going studies of such effects.

### Publications

#### • Original papers

1. "Temperature dependence of the charge-density-wave energy gap on In/Cu(001)", S. Hatta, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **71**, 041401(R)(1-4) (2005).
2. "Structure and magnetism of two types of c(2x2)-Mn/Pd(001) surface alloys", N. Tsuboi, H. Okuyama, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **71**, 195414(1-6) (2005).
3. "Secondary oxidation product on Si(111)-(7x7) characterized by isotope-labeled vibrational spectroscopy", H. Okuyama, Y. Ohtsuka and T. Aruga, *J. Chem. Phys.* **122**, 234709(1-5) (2005).
4. "Imaging and manipulation of initial oxidation product on Si(111)-(7x7)", H. Okuyama, T. Yamada, and T. Aruga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5362-5364 (2005).
5. "Evolution of geometric and electronic structure at the Bi/Ag(001) interface", T. Nakagawa, Y. Saito, O. Ohgami, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **72**, 165405(1-11) (2005).
6. "Order-disorder transition in the surface charge-density-wave phase of Cu(001)-c(4x4)-In", S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, and O. Sakata, *Phys. Rev. B* **72**, 081406(R)(1-4) (2005).
7. "Dihydride formation in the reaction of water with Si(111)-(7x7)", T. Yamada, Y. Ohtsuka, H. Okuyama, T. Aruga, *Phys. Rev. B* **72**, 233306(1-4) (2005).
8. "Anisotropic water chain growth on Cu(110) observed with scanning tunneling microscopy", T. Yamada, S. Tamamori, H. Okuyama, T. Aruga, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036105(1-4) (2006).
9. "Long-period surface structure stabilized by Fermi surface nesting: Cu(001)-(  $\sqrt{20} \times \sqrt{20}$  )R26.6 °-In", T. Nakagawa, H.W. Yeom, E. Rotenberg, B. Krenzer, S. D. Kevan, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **73**, 075407(1-5) (2006).
10. "Vibrationally-assisted dissociative adsorption of oxygen on Ru(0001)", S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, and T. Aruga, *Chem. Phys. Lett.*, in press (2006).
11. "Vibrationally assisted dissociative adsorption of oxygen on Ru(0001)-p(2x1)-O", S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, and T. Aruga, *Surf. Sci.*, in press.

#### • Review Articles

12. "X-ray Diffraction Study of the Charge-Density-Wave Phase Transition on In/Cu(001)", T. Aruga and S. Hatta, *SPRING-8 Research Frontiers* **2004**, 52-53 (2005).
13. "Quantum delocalization of hydrogen on metal surfaces", M. Nishijima, H. Okuyama, N. Takagi, T. Aruga and W. Brenig, *Surf. Sci. Rep.* **57**, 113-156 (2005).
14. "Surface Peierls transition on Cu(001) covered with heavier p-block metals", T. Aruga, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 283-302 (2006).
15. 「パラジウムによる水素吸収と水素化反応」, 有賀哲也, 表面科学, **27**, 348-353 (2006).