



梶本 興亜 (かじもと おきつぐ)

昭和 17 年生まれ、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。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。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 年より 14 年まで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。

(1) 超臨界水反応用の流通型 NMR 装置の開発:

超臨界水反応のその場観察と反応速度を決定を目指して、超臨界水用流通型高温高压 NMR を開発した。NMR の超電導マグネット内で高温超臨界水と試料水溶液を混合して任意温度・密度の超臨界状態を瞬時に生成させ、下流で生成物の NMR を観測する。図 1 は全体の概念図である。試料管の材質は Si_3N_4 で、500 、50MPa まで使用できる。反応試料の温度は 2 つの補助ヒーターと高温 N_2 ガスによって保持され、混合点から観測点までの温度揺らぎは 1 以下に押さえられている。大量にある水の ^1H シグナルを Binomial sequence 法で約 1/400 に抑制することによって、濃度の低い生成物

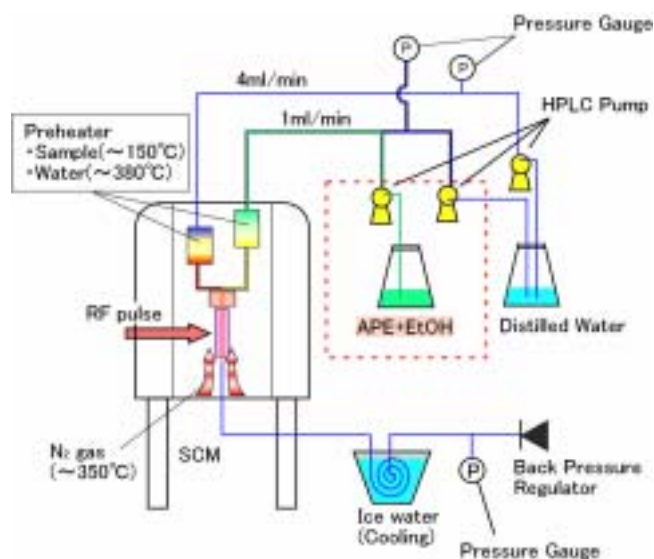
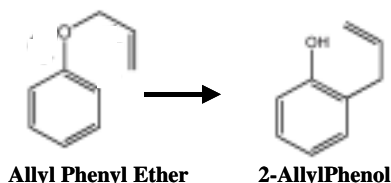


Fig. 1 A schematic diagram of a flow NMR for SCW studies



も観測できる。図 2 は Allyl phenyl ether (APE) の Claisen 転位反応について NMR シグナルを観測した結果である。水のシグナルの抑制によって、APE と生成物の Allyl phenol (AP) が高い S/N で観測されている。流速を変えて APE 減少の時間経過を直接に追い、1 次プロット (図 3) を行って反応

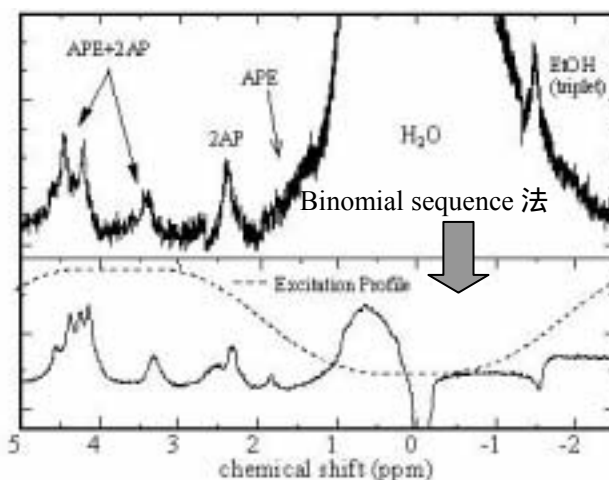


Fig. 2 Suppression of water ^1H signal by the binomial sequence pulse method.

速度定数が決定された。これらの値から活性化エネルギーが 25.5 ± 1.0 kcal/mol と決定された。

本装置は、300 以上の温度で、半減期数秒程度の反応速度を直接に評価できる初めての超臨界水用の NMR probe であるが、 ^{13}C 核への展開、流通によるピークの broadening や磁化時間の問題など、さらに今後の改良が必要である。

(2) 超臨界流体中でのラジカル反応の

観測：亜臨界水中では主としてイオン反応が起こると考えられているが、超臨界酸化反応のような高温超臨界状態では、ラジカル反応が支配的となる。臨界点近傍でラジカル反応の寄与がどの程度かについては未だ議論が多い。その決着を目指して、水を含む超臨界流体中でのラジカル反応の研究を採りあげ、Laser flash photolysis 装置を組み上げて過渡吸収を測定した。このようにして生成したラジカル種の再結合反応およびイオン - 分子反応の解明を目指している。超臨界水条件に耐える装置は開発中であるが、超臨界 CF_3H 中のラジカルおよびカチオンの生成はすでに観測した。図 4 には超臨界 CF_3H 中での光分解で生成した置換ベンゾヒドリルラジカルとカチオンの過渡吸収スペクトルを示した。また、図 5 には、イオンとラジカルでは再結合速度定数の超臨界流体密度への依存性が全く異なることが示してある。この傾向は、イオンの方が臨界点近傍での流体のクラスタリングの影響を受けやすいことに由来している。

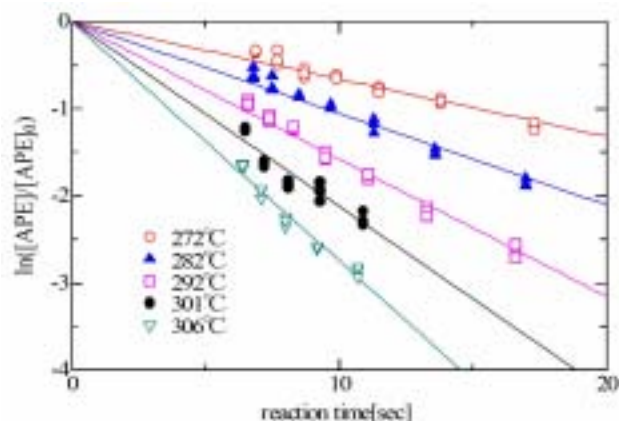


Fig. 3 1st-order plot for the decrease of APE in Claisen rearrangement.

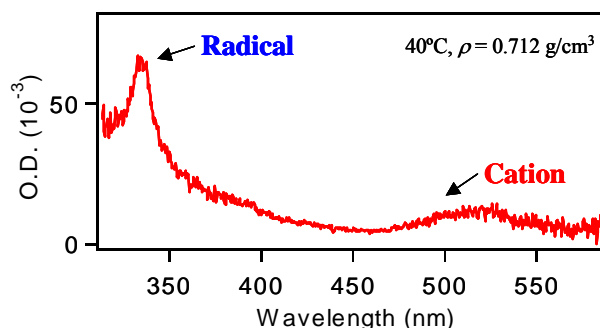


Fig. 4 Transient absorption spectra of 4,4'-methoxyphenylbenzhydryl cation and radical in SC CF_3H at 40°C.

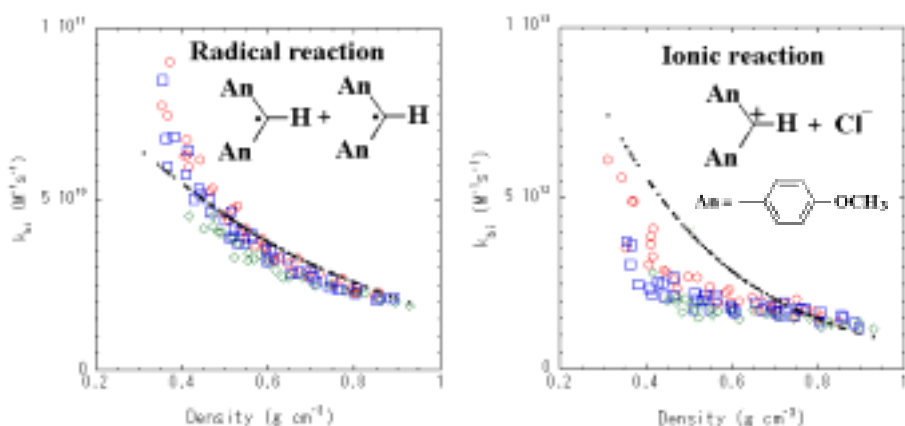


Fig. 5 Comparison of the density dependence of the recombination rates between radical and ionic species.

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 (1967-1881). In 1981, he moved to the University of Tokyo as Associated Professor and started the study of intracluster reactions using supersonic jet technique. In 1991, he joined Graduate School of Science, Kyoto University as Professor of Chemistry. His current interests lie in the reactions and energy transfer in supercritical fluids. He was named the project head of 'Reactions in Supercritical Fluids' sponsored by Japan Science and Technology Corporation (1997-2002). He was awarded Japan Photochemical Society Prize in 1990 and Japan Chemical Society for Creative Work Prize in 1993.

(1) Development of a flow NMR probe for studying reactions in supercritical water: We have developed a high-temperature and high-pressure flow NMR probe for *in situ* observation of reacting species and for the determination of rate constants of reactions in supercritical water (SCW). By mixing hot SCW with aqueous sample solution within the superconducting magnet, SCW of specific temperatures and densities can be produced instantaneously, which enables the determination of rate constants. A schematic diagram of the whole system of the flow-NMR is given in Fig. 1. The sample tube is made of Si₃N₄ and durable to 500°C and 50 MPa. The temperature fluctuation of reacting solution is minimized to less than 1°C with two heaters and hot N₂ gas flow. The large ¹H signal of water is suppressed to less than 1/400 with the use of binomial Rf pulse sequence and consequently low concentration products can be detected. Fig. 2 shows the NMR signal recorded during the Claisen rearrangement of allyl phenyl ether (APE). In comparison with the upper spectrum, the lower spectrum has much improved S/N ratio because of the adoption of the binomial sequence method. By changing the flow rate, we can directly follow the time dependence of the reactant/product species. In the present case, the 1st-order plot of the reactant APE as shown in Fig. 3 gave a beautiful straight line to give the rate constants at various temperatures. Using these rate constants, we succeeded to determine the activation energy of the Claisen rearrangement of APE in subcritical water to be 25.5±1.0 kcal/mol.

(2) Observation of radical reactions in supercritical fluids: Regarding the reaction mechanism in hot water, ionic mechanism is considered to be dominant in subcritical water while in high-temperature supercritical water radical mechanism is more important as reported for supercritical oxidation reactions. However, in supercritical water near the critical point, the occurrence of radical reactions is still a controversial topic. To explore the contribution of radical species to reactions in supercritical water, we have constructed a laser flash photolysis system for detecting transient absorption spectrum, intending the observation of the generation and decay of radical species in SCW. Although we have not yet succeeded in operating the system at SCW temperatures, the transient absorption spectra of substituted vinyl radical and cation have already been detected in supercritical CF₃H of various densities. Fig. 4 depicts the transient absorption spectra of 4,4'-methoxyphenyl-benzhydryl cation and radical which is generated by the photolysis of 4,4'-methoxyphenyl-benzhydryl bromide in supercritical CF₃H. From the time dependence of each spectrum, we evaluated the rates of the recombination reactions of these two species at various fluid densities as

given in Fig. 5. The figure clearly indicates that the rate constant of the ionic species is significantly suppressed in the middle density range as compared with that of radical species. This tendency suggests that the ionic species are quite sensitive to the local density enhancement of supercritical fluid near the critical point.

Selected Publications

• Presentation & Lecture

1. O. Kajimoto, "Development of a flow-NMR probe for studying reactions in supercritical water", Second International Workshop on Water Dynamics, 2004.11.11-12, Sendai, Japan (Invited)

• Articles

1. "Formation and decay of an aromatic vinyl cation in supercritical CF_3H ", T. Arita and O. Kajimoto., *J. Phys. Chem. A*, **107**(11), 1770-1775 (2003).
2. "Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst," T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami and O. Kajimoto., *Tetrahedron Letters*, **44**, 1083-1086 (2003).
3. "UV spectral shift of benzene in sub- and supercritical water", N. Kometani, K. Takemiya, Y. Yonezawa, F. Amita and O. Kajimoto, *Chemical Physics Letters*, **394**(1-3) 85-89(2004).
4. "Efficient and rapid C-Si bond cleavage in supercritical water", K. Itami, K. Terakawa, J. Yoshida, and O. Kajimoto., *JACS*, **125**(20), 6058-6059 (2003).
5. "UV absorption solvatochromic shift of 4-nitroaniline in supercritical water", H. Oka, and O. Kajimoto., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**(12), 2535-2540 (2003).
6. "Intramolecular vibrational redistribution of CH_2I_2 dissolved in supercritical Xe", K. Sekiguchi, A. Shimojima, and O. Kajimoto., *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 303-308 (2003).
7. "High-pressure studies on AOT reverse micellar aggregate by fluorescence probe method", T. Yamasaki, O. Kajimoto., and K. Hara, *J. Photochem. Photobio. A, Chem.*, **156**, 145-150 (2003).
8. "Development of a high-temperature and high-pressure nuclear magnetic resonance probe for studies of chemical reactions in supercritical water", F. Amita., H. Oka, M. Mukaide, Y. Urasaki, K. Takegoshi, T. Terao, and O. Kajimoto., *Rev. Sci. Instrum.*, **75**(2), 467-471(2004).
9. "Exit interaction effect on nascent product state distribution of $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$ ", S. Kawai, Y. Fujimura, O. Kajimoto., and T. Takayanagi, *J. Chem. Phys.*, **120**(14), 6430-6438 (2004).
10. "Experimental verification of the Smoluchowski theory for a bimolecular diffusion-controlled reaction in liquid phase", T. Arita, O. Kajimoto, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **120**, 7071 (2004)
11. "Rotational Dynamics of Coumarin 153 in Supercritical Fluoroform", N. Kometani, Y. Hoshihara, Y. Yonezawa, O. Kajimoto, K. Hara, N. Ito, *J. Phys. Chem. A.*, **108**(44), 9479-9483(2004).
12. "A Unique Feature of Ionic Diffusion-Controlled Reactions in Supercritical Fluid", T. Arita and O. Kajimoto, *The Review of High Pressure Science and Technology*, **14**, 37-44 (2004)



中辻 博（なかつじひろし）

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

(1) シュレーディンガー方程式の一般的解法

シュレーディンガー方程式(SE)は化学の世界を律する方程式であるから、これを実際的なコストで解くことの科学的かつ実用的な意義は大きい。だが、SE を解析的に解くことは、一般に大変困難であると考えられていた。しかし、我々の正確な波動関数の構造論に基づく研究によって、最近これを可能にすることが出来た。我々の正確な波動関数の構造論によれば ICI (Iterative Configuration (or Complements) Interaction) 法や SECC (Simplest Extreme Coupled Cluster) 法によって正確な波動関数を求めることができる。原子・分子系の波動関数を解析的に求める場合、ハミルトニアン中のクーロン相互作用に起因する singularity の問題を克服する必要がある。この問題を克服する一つの方法は、インバース(逆)SE を導入することであるが、インバースハミルトニアンをいかに閉じたコンパクトな形で書くかという問題があった。

こうした問題を克服する新たな一般的方法として、Scaled シュレーディンガー方程式(SSE)を導入することを提案した。SSE, $g(H - E)\psi = 0$ は SE と等価である。ここで、スケーリング関数 g は正の関数で、singular な点でのみ零になり得る電子座標の関数である。singular な点($r = 0$)で $gV \neq 0$ となるように関数を選べば、ハミルトニアンの情報を消すことはない。SSE に ICI 法を適用し、漸化式 $\psi_n = [1 + C_n g(H - E_n)]\psi_{n-1}$ より波動関数を構成するわけだが、この展開に含まれる独立関数 $\{\phi_i\}^{(n)}$ の全てに自由な変数を与える Free-ICI 法を用いることで、非常に精度の高い解を、良好な収束性のもと得ることができる。本年度の研究により、SE の解析的な解を求めるひとつの一般的方法が確立された。表にヘリウム原子の計算結果を示す。最良のエネルギーを与える丹念に作られた波動関数と比べ、遜色のない変分波動関数が、本研究の方法により自動的に生成されることが確認され、この方法の有用性が確かめられた。

Table 1. Free ICI calculation based on the SSE for the helium atom

Iteration	Mn ^a	Ritz energy	Optimal α
0	1	-2.847 656 250	1.6875
1	6	-2.901 577 012	1.6728
2	26	-2.903 708 675	1.8803
3	74	-2.903 723 901	2.0330
4	159	-2.903 724 347	2.1998
5	291	-2.903 724 373	2.3307
6	481	-2.903 724 376	2.4862
Best value		-2.903 724 377	

^aNumber of independent functions

(2) SAC-CI 法による理論精密分光

SAC-CI 法は、励起状態、イオン化状態、高スピン状態などの様々な電子状態を高い精度で記述できる理論であり、一電子過程だけでなく、多電子過程の状態の記述も可能である。SAC-CI 法は Gaussian03 に導入され、励起状態の理論として確立している。SAC-CI G03 プログラムでは、全ての電子状態で、エネルギーの解析的微分法が可能であり、それらの状態の関与する構造緩和、反応ダイナミックスの研究が可能である。

イオン化スペクトルの精密な研究では、主ピークとサテライトピークを同時に精度良く記述することが重要である。SAC-CI プログラムでは、general-R 法により、多電子過程の状態についても精度良く計算できる。図 1 にフランのイオン化スペクトルを示す。フランでは、相異なる帰属が提案されてきたが、SAC-CI 法は実験スペクトルを高精度に再現し、詳細な帰属を提案することに成功した。

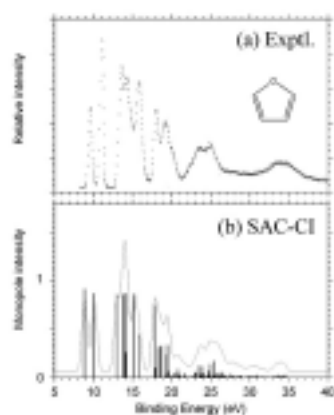


Fig. 1 Valence ionization spectra of furan

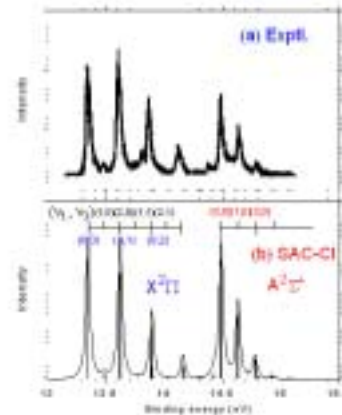


Fig. 2 Vibrational spectra of ionized states of FCN.

SAC-CI 法は、様々な分子構造において、電子状態を高精度で記述することから、精密なポテンシャル曲面を得ることができる。これを利用して分子の励起状態・イオン化状態における振動スペクトルの精密な研究が可能である。いくつかの分子のイオン化状態について、精密なポテンシャル曲面に基づく振動解析を行い、それらのスペクトルの精密な帰属を行った。図 2 に FCN 分子の振動スペクトルを示す。理論は実験を精密に再現し、振動スペクトルの詳細な帰属を行った。

(3) レチナールタンパク質に見られる光吸収波長制御のメカニズム

レチナールは視覚、光駆動プロトンポンプ、バクテリアの光センサーなど多数の重要な生体機能を担っており、吸収する光の波長は機能に深く関わっている。これらのレチナールタンパク質は共通の色素（レチナール Schiff base、図 3）を有しているにも関わらずその光吸収波長はタンパク質によって約 0.8eV もの違いがある。従って、その光吸収波長の制御メカニズムはレチナールの機能に本質的に重要である。

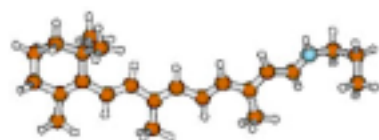


Fig. 3. Structure of retinal chromophore (all-trans)

Table 2. First excited state of the retinal proteins calculated by the SAC-CI method.

System	SAC-CI		Exptl.	CASPT2 ^b	MRMP2 ^a
	E _{ex} (eV)	Osc.(au)	E _{ex} (eV)	E _{ex} (eV)	E _{ex} (eV)
Rhodopsin	2.55	0.80	2.49	2.78	
Bacteriorhodopsin					
BR state	2.22	1.01	2.18		2.75
K state	1.89	0.88	2.03		
KL state	2.08	0.94	2.10		
Sensory rhodopsin II	2.53	1.18	2.49		

^a S. Hayashi, I. Ohmine, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 10678-10691, ^b N.Ferre, M. Olivucci: J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6868-6869.

本研究では表 2 に示された 5 種の構造のレチナールタンパク質について、QM/MM 法により基底状態の構造最適化を行った。（共同研究：福井センター 林 重彦 博士、理学研究科 加

藤重樹 教授) その構造をもとに色素の励起状態を SAC-CI 法により計算した。SAC-CI 法の結果は実験結果を非常に良好に再現している。レチナールタンパク質の励起状態を系統的に再現できたのは SAC-CI による研究が初めてである。この励起状態は CT 性が強いいため、近年盛んに用いられている TD-DFT 法を適用しにくい系である。また、電子励起が広い共役系にまたがるので、CASPT2 や MRMP などの多配置摂動論は計算労力が大きくなり取り扱いが困難になる。

計算結果をもとに、ロドプシン(Rh)、バクテリオロドプシン(BR)、センサリーロドプシン(sRII)における光吸収波長制御のメカニズムを解析した。BR と比較して Rh, sRII の励起波長は共に 0.3eV もの青方シフトがみられる。気相中での計算結果を併用して解析したところ Rh においては色素の構造の歪みが約 0.2eV、タンパク質による静電場が約 0.1eV が青方シフトに寄与し、sRII ではほぼ全てがタンパク質による静電場による寄与であることが明らかになった。

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

Hiroshi Nakatsuji

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

(1) General method of calculating the exact wave function:

Solving the Schrödinger equation (SE) is a central theme of the theoretical chemistry because of its scientific and practical importance. But it was generally thought that to solve the SE analytically is very difficult. Recently, we studied the structure of exact wave function and proposed the method for solving the SE analytically. According to our series of studies, the exact wave function can be obtained with the ICI or SECC method. To obtain the analytical wave function of atoms and molecules, we have to overcome the singularity problem that arises from the Coulomb interaction in Hamiltonian. One solution for this problem is to introduce the inverse SE. How to represent the inverse Hamiltonian in a closed and compact form is, however, another problem. We introduced scaled Schrödinger equation (SSE) as a new general solution of these problems. The SSE is equivalent to SE. The free ICI method associated with SSE produces highly accurate solution and gives good convergence. This study established a general method obtaining the analytical solution of SE: the highly accurate variational wave function was obtained automatically.

(2) Theoretical fine spectroscopy with SAC-CI method on Gaussian 03:

The SAC-CI method describes the various electronic states including the excited, ionized, electron-attached, and high-spin states in high accuracy. The SAC-CI program has been incorporated in Gaussian03 suite of programs and has been established as a useful method for studying molecular excited states. The analytical energy gradient is available for all the electronic states and therefore, we can study the geometry relaxation and chemical reaction dynamics. We extensively performed theoretical fine spectroscopy for the excited and ionized states with SAC-CI method; both valence and inner-shell electronic processes are studied in details.

(3) Mechanism of Color Tuning in Retinal Proteins: SAC-CI and QM/MM Study:

In order to understand the color-tuning mechanism in the retinal proteins, SAC-CI and QM/MM methods were applied to calculations of the absorption peaks of the five retinal proteins, Bovine rhodopsin (Rh), bacteriorhodopsin (bR) in BR, K, and KL states, and sensory rhodopsin II (sRII). The SAC-CI results nicely agree with the experimental excitation energies. This is the first theoretical study which succeeded in accurately and systematically reproduced the electronic absorption peaks of several retinal proteins. The calculations provide an insight into the mechanism of the color-tuning: the large blue shifts in Rh and sRII from BR. The underlying mechanism is completely different, i.e., the geometric distortion leads to a major part of the shift in Rh, while the protein electrostatic effect dominates that in sRII. These results indicate that the present approach is promising for determining the excitation spectra of the retinal proteins and therefore would be useful for studying the color tuning of the retinal proteins.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. H. Nakatsuji, "SAC-CI Theory: From Fine Spectroscopy to Molecular Biology", 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, 2003.1.12-15, Korea (Invited)
2. H. Nakatsuji, "Quantum Principles in Chemistry – Deepening and Realization", Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2004), 2004.2.15-20, Korea (Invited)
3. M. Ehara, H. Nakatsuji, "Theoretical Fine Spectroscopy – Challenge to Experiments", Memorial Symposium on Molecular Informatics, Modelling, and Simulation, 2004.6.23-26, Canada (Invited)
4. J. Hasegawa, Y. Iinuma, H. Nakatsuji, "Geometries of Excited and Ionized States of Porphyrins", Asian Pacific Conference for Theoretical and Computational Chemistry, 2004.5.12-15, Japan

· Articles

1. "Scaled Schrödinger equation and the Exact Wave Function", H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 030403-1-4 (2004)
2. "Inverse Schrödinger equation and the exact wave function", H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A.*, **65**, 052122-1-15 (2002)
3. "Analytical energy gradients of the excited, ionized, electron-attached, and high-spin states calculated by the SAC-CI general-*R* method", M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **120**, 2593-2605 (2004)
4. "Theoretical fine spectroscopy with SAC-CI general-*R* method: First-row *K*-shell ionizations and their satellites", K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, in press
5. "SAC-CI General-*R* Method: Theory and Applications to the Multi-Electron Processes", M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, H. Nakatsuji, *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, 293-319 (2003)
6. "Theoretical investigation on the valence ionization spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O by correlation-based configuration interaction methods", P. Tomasello, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **118**, 5811-5820 (2003)
7. "Singularity-free analytical energy gradients for the SAC/SAC-CI method: coupled perturbed minimum orbital-deformation (CPMOD) approach", K. Toyota, M. Ishida, M. Ehara, M. J. Frisch, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 730-736 (2003)
8. "Energetics of the Electron Transfer from Bacteriopheophytin to Ubiquinone in the Photosynthetic Reaction Center of Rhodospseudomonas Viridis: Theoretical Study", J. Hasegawa, M. Ishida, H. Nakatsuji, Z. Lu, H. Liu, W. Yang, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 838-847 (2003)
9. "Electronic Excitations of the Green Fluorescent Protein Chromophore in its Protonation States: SAC/SAC-CI study", A. K. Das, J. Hasegawa, T. Miyahara, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.*, **24**, 1421-1431 (2003)



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下における溶液 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) 水性ガスシフト反応の中間生成物としてのギ酸が存在の NMR を用いた説明：水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) をギ酸との関連で研究した。240-260 °C の熱水中において、ギ酸から水性ガスシフト反応の両辺への分解経路は共に可逆的であることが、NMR 分光法により調べられた。右図は、CO を出発物質としたときの水熱化学反応の時間変化である。蟻酸が生成していることが見て取れ、反応の可逆性を示す。分解経路の可逆性はギ酸が水性ガスシフト反応の中間生成物として存在することを強く示唆する。逆反応の存在は、熱水中で一酸化炭素からギ酸が生成することにより確認された。本研究の結果に基づき、水熱条件を調節することによって、水素をギ酸という液体の形に製造・貯蔵し、温度と圧力の適切な設定によって、ギ酸から水素を取り出すことが可能になる。

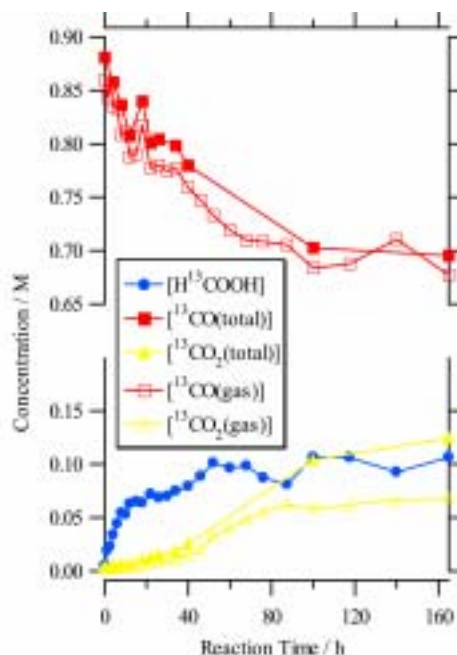


Fig. 1 The time dependence of the product yields in the noncatalytic water-gas-shift reaction at 250 °C.

(2) NMR で捉えた二分子膜のダイナミクスと薬物輸送：

生命の基本単位は細胞であり、細胞は細胞膜で覆われている。栄養分やイオンの取り込み、細胞間情報伝達や自他の区別など、生きていくために必要な反応のかなりのものが膜のなかで起きている。膜のなかで、分子はどのような動きをして反応をつかさどっているのだろうか。膜のなかの分子の動きをどのようにして捉えることができるのだろうか。当研究領域では、NMR を用いて、膜の動的構造（ダイナミクス）と薬物の輸送に関する研究を開始した。細胞膜モデルとして水中の脂質二分子膜を取り上げ、膜のなかにおける薬物の輸送過程について、原子サイトレベルでの解析を行った。最近の NMR 装置の進歩は著しく、化学研究所が所有する高分解能 600 MHz NMR 装置においても、核種をエンリッチすることなく、条件次第で約 10 μM の試料についてリアルタイムで変化を観測し定量することができるまでに感度が向上した。

当研究領域では、膜の構造的なゆらぎや分子の動きを理解するために、膜内における分子の並進拡散（側方拡散）に着目した。これまでに研究例のない、リン脂質二分子膜中に取り込まれた内分泌攪乱物質（環境ホルモン）の輸送過程を、NMR により研究した。内分泌攪乱物質として、ビスフェノーA とオクチルフェノールを取り上げ、両者をリン脂質リポソームに取り込ませて、取り込まれた攪乱物質の輸送過程をパルス磁場勾配スピンエコーNMR 法により明らかにした。さらに、そのときの膜側の動きを同時に観測することにも成功した。これらの成果は、「膜」という特殊な環境の中において、分子の揺らぎや動きをそのままの状態

で高感度かつ高分解能で観測するために開発された、1350 G/cm という世界最大級の磁場勾配の発生をとまなう拡散測定用 NMR プロブを 600 MHz NMR 装置に組み合わせることによって、初めて達成されたものである。ビスフェノール A、オクチルフェノールを、生体膜に最も近いモデルといわれている粒子径 100 nm のリン脂質一枚膜リポソーム (LUV) に取り込ませた。すると、これらの物質の移動は、いずれも水中に比べて約 1/50 に制限された。しかも、輸送の速さは、媒質である膜の揺らぎと正確に同期していた。これに対して、ベンゼンやトルエンの場合には、膜の揺らぎに支配された輸送は観測されなかった (図 2)。

さらに、リン脂質リポソームやミセルなどの粒子径を制御して膜表面の曲率を変化させたときに、攪乱物質の輸送がどのような影響を受けるかを系統的に考察した。ビスフェノール A の膜内における輸送速度は、粒子径 3 nm のミセル、粒子径 30 nm のリポソーム (SUV)、粒子径 100 nm のリポソーム (LUV) の順に、粒子径が大きくなるにつれて小さくなった。ところが、粒子径をさらに大きくしても、膜内における輸送速度はほとんど変わらなかった。膜の媒質であるリン脂質分子の動きについても同時に計測したところ、ビスフェノール A の動きと対応して、ミセル、SUV、LUV と粒子径が大きくなるにつれて制限を受けるが、粒子径を 100 nm 以上に大きくしてもほとんど変わらなくなることを見出した。ビスフェノール A が膜分子の揺らぎとほぼ同期して膜中を移動する動態の特性は、粒子径にかかわらず、いずれも保持されていた。

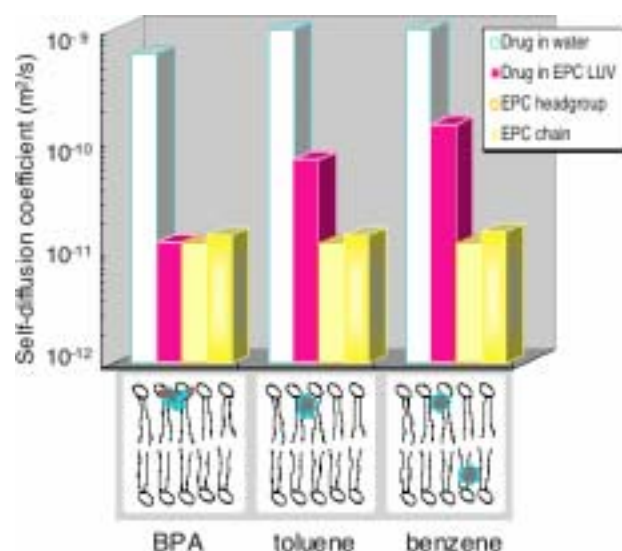


Fig. 2 Mobility of drugs in membrane. In the upper graph are the self-diffusion rates of drugs in water (white) and in 100-nm LUV (red) at 30 °C, together with the mobility of membrane lipid (EPC) head group (light yellow) and the chain core (yellow). Location of the drug in membrane is shown schematically in the bottom by the space filling model.

一般に、膜の粒子径が大きくなるほど膜表面の曲率が小さくなり、膜の揺らぎにもとづく分子の動きは抑制される。しかしながら、粒子径を 100 nm 以上にしても膜の中の分子の動きがほとんど変わらなかったことから、たとえば細胞膜のような十分に大きな系においても、膜中で分子は依然としてかなりの流動性を保っていると予想される。このように、本研究の解析法ならびに得られた成果は、大きさ 10 μm 以上といわれる生物の細胞の中で、攪乱物質がどのように輸送されるかを分子レベルで理解するために非常に有効であると結論される。

同様の方法により、これまでに、種々の内分泌攪乱物質、麻酔剤、イオンチャネルなどが膜に取込まれたときの輸送過程を明らかにした。同時に、周りの脂質分子の動態の変化を、膜表面および疎水性内部でそれぞれ独立に観測することにも成功した。今後、薬物やペプチド・タンパク質などの膜中での動きを生きたまま捉えることをめざして、研究が展開されていくものと期待される。

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) NMR Spectroscopic Evidence for an Intermediate of Formic Acid in the Water-Gas-Shift Reaction : The water-gas-shift (WGS) reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) is investigated in connection to formic acid. Using NMR spectroscopy, the reversible decomposition pathways of formic acid to both sides of the WGS reaction are studied in hot water at 240-260 °C. This reversibility strongly suggests that formic acid exists as an intermediate in the WGS reaction, and it is indeed demonstrated that carbon monoxide is treated in hot water to produce formic acid. The present result enables us to generate and store hydrogen in the liquid form of formic acid and to transform formic acid to hydrogen in water by tuning the thermodynamic conditions.

(2) Lipid Membrane Dynamics and Drug Transport by High-Field-Gradient, High-Resolution NMR: Self-diffusion rates of lipids and a trapped endocrine disruptor, bisphenol A (BPA), are determined in fluid lipid membranes. Micelles and vesicles of 3- to 400-nm diameters are used as model membranes, to get an insight into the molecular diffusion in such soft environments. We have specially designed a high-power field gradient probe for a 600 MHz apparatus. The probe can exert a field gradient up to 1350 G/cm, which is sufficient to monitor dynamic events in highly viscous cell membrane. The motion of BPA is not rapid in membrane but 10 to 50 times slower than that in water. The BPA mobility is almost equal to the membrane lipid diffusion. It is in sharp contrast to the motion of benzene and toluene in membrane, which diffuse faster than the lipid matrices (Figure 2). The slowdown of BPA and lipid motions is leveled off in 100- and 400-nm vesicles, although the hydrodynamic continuum model gives the molecular motion slowed inversely to the lipid particle size. Instead, the limited motion is related to the *intra*-membrane fluidity. The self-diffusion rates of alkylbenzenes and alkylphenols, anesthetics, and channel peptides are also successfully determined in membranes.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. M. Nakahara, "Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study on Self-diffusion of NaCl and CsCl in Supercritical Water", International Bunsen Discussion on Dynamics of Molecular Phenomena in Supercritical Fluids, 2003.9.1-9.5, Germany (Invited)
2. M. Nakahara, "A Challenge to Chemical Evolution Using Hot Water", Workshop on Chemistry of Biological Processes Created by Water and Biomolecules, 2004.1.9-1.10, Osaka (Invited)
3. M. Nakahara, "Supercritical Water Reactions in Relation to Chemical Evolution: Keynote Lecture", Priority Project-Interaction between Physics and Chemistry by Networking Institutes, 2004.2.28 (Invited)
4. M. Nakahara, "Structure, Dynamics, and Reactions in Supercritical Water Studied by NMR and Computer Simulation", The 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, 2004.8.29-9.3, Kyoto (Invited)
5. M. Nakahara, "NMR Studies on Water and Aqueous Solution under High Pressure and Supercritical Conditions", The 45th High Pressure Conference of Japan, 2004.10.9-10.11, Kusatsu (Invited)
6. M. Nakahara, "High-Temperature and High-Pressure Water Reactions in Relation to Chemical Evolution", The 45th High Pressure Conference of Japan, 2004.10.9-10.11, Kusatsu (Invited)

· Articles

1. "Noncatalytic Cannizzaro-type Reaction of Acetaldehyde in Supercritical Water", Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **32**, 310-311 (2003)
2. "Dipolar Hydration Anomaly in the Temperature Dependence: Carbonyl and Nitrile Solutes Studied by ^{13}C NMR Chemical Shifts", Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Shigeta, K. Otake, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9847-9852 (2003)
3. "Theory of Solutions in the Energy Representation. III. Treatment of the Molecular Flexibility", N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9686-9702 (2003)
4. "Side-Chain Conformational Thermodynamics of Aspartic Acid Residue in the Peptides and Achatin-I in Aqueous Solution", T. Kimura, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Biophys. J.*, **86**, 1124-1137 (2004)
5. "NMR Study on the Reorientational Relaxation in Supercritical Alcohols", T. Yamaguchi, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1319-1324 (2004)
6. "Acetone Hydration in Supercritical Water: ^{13}C -NMR Spectroscopy and Monte Carlo Simulation", Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Shigeta, K. Otake, T. Sako, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6100-6110 (2004)
7. "Carbon-Carbon Bond Formation in Glycolic Acid Generated Spontaneously from Dichloromethane in Hot Water", C. Wakai, S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 302-303 (2004)
8. "Synthesis of Dimethyl Ether from Supercritical Methanol in the Presence of Aluminum", Y. Usui, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 394-395 (2004)
9. "Effect of Concentration, Acid, Temperature, and Metal on Competitive Reaction Pathways for Decarbonylation and Decarboxylation of Formic Acid in Hot Water", C. Wakai, K. Yoshida, Y. Tsujino, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 572-573 (2004)
10. "Hot Water Induces an Acid-Catalyzed Reaction in Its Undissociated Form", Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 691-697 (2004)
11. "Noncatalytic Disproportionation and Decarbonylation Reactions of Benzaldehyde in Supercritical Water", Y. Nagai, C. Wakai, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 622-623 (2004)
12. "Acid-Catalyzed Hydrothermal Formation of Carbon-Carbon Bond in Glycolic Acid from a Series of Formaldehyde Producers", S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 624-625 (2004)
13. "NMR Study on the Binding of Neuropeptide Achatin-I to Phospholipid Bilayer: The Equilibrium. Location, and Peptide Conformation", T. Kimura, E. Okamura, N. Matubayasi, K. Asami, M. Nakahara, *Biophys. J.*, **87**, 375-385 (2004)
14. "Noncatalytic Kinetic Study on Site-selective H/D Exchange Reaction of Phenol in Sub- and Supercritical Water", M. Kubo, T. Takizawa, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **121**, 960-969 (2004)
15. "QM/MM study on the free energy sub- and supercritical water", H. Takahashi, N. Matubayasi, M. Nakahara, T. Nitta, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3989-3999 (2004)
16. "NMR Spectroscopic Evidence for an Intermediate of Formic Acid in the Water-Gas-Shift Reaction", K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7479-7482 (2004)
17. "Mechanisms and Kinetics of Acetaldehyde reaction in Supercritical Water: Noncatalytic Disproportionation, Condensation, and Decarbonylation", Y. Nagai, S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, in press (2004)
18. "Limited Slowdown of Endocrine-Disruptor Diffusion in Confined Fluid Lipid Membranes", E. Okamura, C. Wakai, N. Matubayasi, Y. Sugiura, M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, in press (2004)



川崎昌博(かわさきまさひろ)

1947 年生まれ、京都大学工学部燃料化学科、三菱石油研究所、コロンビア大学化学科博士研究員、東京工業大学理学部助手、三重大学工学部助教授、北海道大学電子科学研究所教授をへて現職。日本学術会議化学研究連絡委員、分子科学研究所運営協議会委員などを勤める。主な研究内容、光解離ダイナミックスの実験的研究。

Daiwa Adrian Prize, 日本光化学協会賞、井上學術賞を受賞。

1 硫化ジメチル (DMS) の大気化学反応

ガイア仮説で知られる地表への太陽光照射量の自律的調整機能においては、図の海洋生物を起源とする硫化ジメチル(DMS)のラジカル連鎖酸化反応が対流圏でおこる。この反応機構において重要な部分は、オゾン光分解からの $O(^1D)$ 原子、この $O(^1D)$ と水との反応からの OH ラジカル、この OH と DMS の反応である。一方、図 1 左側に描いてあるハロゲンと DMS の反応は、反応速度が遅いためほとんど関係しないとされていた。このことを調べるために、長光路高感度光吸収分光法 (CRD 分光法) を開発し実際の大気に近い圧力条件で対流圏海洋境界面のハロゲンサイクルに関する実験をおこなった。

1.1 CRD 分光法による IO ラジカルの DMS 酸化反応の測定

IO ラジカルは DMS と反応しジメチルスルフォキシド (DMSO) を生成する。この DMSO はさらに OH と反応して最終的には雲の凝縮核となる。



実験の結果 IO ラジカルと DMS の反応速度定数には圧力依存性がみられた。低圧条件 (< 2 Torr) で測定された値は、従来の NASA/JPL の推奨値とよく一致している。しかし、大気圧近くでは推奨値の 10 倍にもなる。この反応速度定数は 19 kJ mol^{-1} の負の活性化エネルギーをもつので、錯体中間体を経る反応機構である事がわかった。このことは反応速度定数が正の圧力依存を持つ実験結果とも合致する。

1.2 IO ラジカルによる DMS の酸化反応のモデル計算

最近の IO ラジカルのフィールド測定によると、海洋境界層における濃度は高く、その最大値は $1.5 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ と報告されている。この IO ラジカル濃度と本研究によって決定された IO ラジカルの速度定数を用いると、DMS の酸化寿命は 10 時間と計算された。一方、昼間の DMS の酸化を支配してい

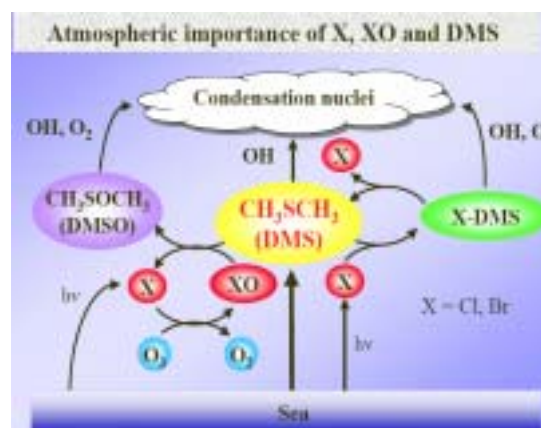


Fig.1 Oxidation cycle

ると考えられている OH ラジカルによる DMS の酸化寿命は、OH ラジカル濃度を 1×10^6 molecules cm^{-3} とすると 56 時間である。この結果より、DMS の酸化は IO ラジカルによるものが OH ラジカルによるものより 6 倍程度も速いことがわかった。

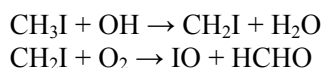
そこで、図 1 で示すラジカル連鎖反応を含むより正確な光化学ボックスモデルを用いて IO ラジカルと DMS の反応の大気化学的重要性を検証した。ここでモデルに組み込まれた化学反応は、Stockwell らによる $\text{O}_3\text{-CO-NMHC-NO}_x$ 反応、金谷らのヨウ素の化学反応、および古賀と田中らの硫黄化合物の化学反応である。計算結果では本研究で決定された IO ラジカルと DMS の反応速度を用いているので DMS 酸化寿命が 14 時間とかなり短くなり、大気におけるハロゲンサイクルの重要性を示唆している。本モデル計算において DMS 酸化への IO, OH, NO_3 ラジカル反応の寄与をしらべると、それぞれ 39, 40, 21 %であった。このことから、海洋境界面において IO ラジカルと DMS の反応の重要性が明らかになった。

1.3 CRDS 分光法による BrO ラジカルの DMS 酸化反応の測定

IO ラジカルと同様に、BrO ラジカルと DMS の反応速度定数を決定した。その値は NASA の推奨値の低圧条件下の値に比べ約 2 倍大きい。Ingham らは大気中での DMS の酸化における BrO ラジカルの役割を評価するために、化学ボックスモデル (MOCCA65) を用いて計算を行なった。われわれの値を用いて計算を行なうと、従来の値を用いた計算結果と比べて DMS の濃度が約半分になり、DMSO の濃度が約 4 倍になる。IO と同様に BrO の重要性は明らかである。

1.4 全球的な IO ラジカルのソース

IO ラジカルの海洋境界層における主なソースは、 CH_2I_2 光分解により生成される I 原子と O_3 との反応である。しかし、 CH_2I_2 と比較してグローバルフラックスという点で寄与が 1 桁大きい CH_3I から、IO ラジカルが以下の反応により発生してくることを CRD 分光法により見出した。



この新しい反応過程は、NO の混合比が低い海面上清浄空気でも IO ラジカル生成が起こることを実証し、また IO 濃度日変化についてのモデル計算の精緻化を促すものである。

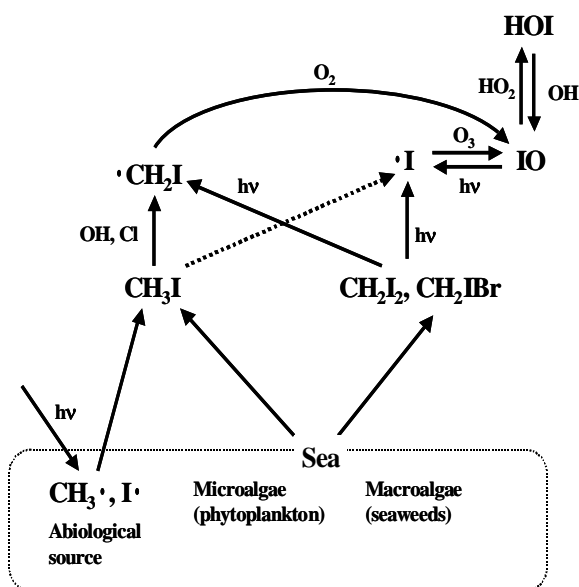


Fig. 2 Halogen Cycle

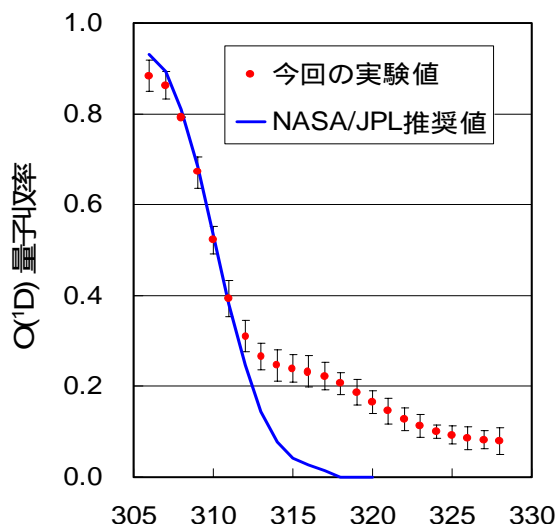


Fig. 3 Yields of $\text{O}(^1\text{D})$ from O_3 photolysis

2 対流圏 OH ラジカル濃度に影響するオゾン光分解過程の精密な計測

真空紫外レーザー励起ケイ光分光法 (VUV-LIF 法) を行いて、オゾン光分解からの $O(^1D)$ 原子の生成量子収率を精密に直接計測し、ラジカル連鎖反応の要である OH ラジカル対流圏濃度の再見積りを行なった。

太陽紫外線によるオゾンの光解離反応には 2 つの過程がある。



このうち、 $O(^1D)$ は水蒸気と反応して、大気酸化ラジカル連鎖反応の要である OH ラジカルを生成する。



高度 30 km 以下では 290-330 nm の波長領域でのオゾンホットバンド光分解が OH ラジカル生成のもとである。この $O(^1D)$ の光分解量子収率は強く温度に依存するので、光分解波長と温度の関数として正確に求めた。地上から下部成層圏までの大気温度が 200 K から 300 K まで広く分布するゆえ、この温度依存データは大気化学のモデル計算において有益である。たとえば、われわれの新しいデータを用いると、従来データを用いた計算結果と比べて、高度 20 km では OH 濃度見積もりに 30% もの OH 濃度増加がみられた。

Precise analysis of the structural transformation

New halogen reaction mechanisms in the troposphere

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 6 years. His research interests are photodissociation dynamics, elementary reactions and atmospheric radical reactions.

1. Atmospheric reactions of dimethyl sulfide (DMS)

1.1. DMS oxidation by the IO radical in the atmosphere

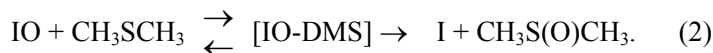
Cavity-ring down measurements

IO radicals react with DMS to form I atoms and dimethylsulfoxide (DMSO) with a yield of almost unity, which undergoes further oxidation to give aerosols and condensation nuclei as shown in Fig.1:



The measured rate constants for the IO + DMS reaction are pressure-dependent, *e.g.*, $k_1 = 25 \times 10^{-14}$ and $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 100 and 5 Torr, respectively. The value at 5 Torr corresponds to the NASA recommendation value of $1.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is based on the low-pressure measurements (< 2 Torr). At about 100 Torr total pressure, the reaction reaches almost a high-pressure

limit. Hence, the value determined at 100 Torr can be used as the rate constant for IO + DMS in the troposphere. The Arrhenius expression for this reaction exhibits a negative activation energy of about -19 kJ mol^{-1} , which suggests a mechanism involving a complex intermediate species:



1.2 Model calculations and field measurements

Recent measurements show that concentrations of IO in the marine boundary layer are much higher than previously thought, as high as $1.5 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$. With the present rate constant of $k_1 = 2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, the atmospheric lifetime of DMS with respect to IO is estimated to be 7 hr while it is 56 hr with respect to OH with $k_{\text{OH}} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $[\text{OH}] = 1.0 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$. We examine the importance of the IO + DMS reaction rate coefficient within a photochemical box model. The chemical mechanism utilized in the model includes O_3 -CO-NMHC-NO_x chemical reactions from Regional Atmospheric Chemistry Mechanism. CH_2I_2 flux is fixed to $1.61 \times 10^8 \text{ molecule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for 24 hours so that the daytime averaged IO mixing ratio is calculated to be 2.3 pptv, similar to the observed average. The 24-hour-averaged DMS mixing ratios are calculated to be 34 pptv. The lower mixing ratio resulted from the faster chemical loss of DMS because the DMS influx is assumed to be the same among the runs. The averaged DMS lifetimes are 14 hours. for this run. Using the revised rate coefficient results in a significantly shorter lifetime (14 hr), clearly emphasizing the importance of the iodine chemistry. In the base run, DMS is oxidized by OH, NO₃, and IO by averages of 40%, 21%, and 39%, respectively.

1.3. DMS oxidation by the BrO radical in the atmosphere

The rate constant of the reaction of BrO with DMS under atmospheric condition is determined to be $k_3 = 4.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in 100 Torr of N₂ diluent at 300 K.



This value is 1.8 times greater than the NASA data panel's recommendation of $k_3 = 2.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ that is based upon the low pressure data. The Arrhenius expression gives a negative activation energy ($E_a = -9 \text{ kJ mol}^{-1}$). These results are in consistent with what are observed in the reaction of IO with DMS ($E_a = -19 \text{ kJ mol}^{-1}$). The magnitude of the negative activation energy suggests a shorter lived intermediate for BrO-DMS than for IO-DMS. This is consistent with the smaller pressure effect seen for reaction (3) than for reaction (2). Based on these results, DMS forms adducts with these potential oxidizers.

This result provides compelling evidence that the NASA recommendation value of $k_3 = 2.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ which used in present global atmospheric models are too low by approximately a factor of

1.8. It is clear that reaction with BrO radicals is an important sink of DMS and an important source of DMSO in marine environments.

1.4. A new natural source of IO radicals in the atmosphere

It has been considered that the major source of IO radicals from MBL is the reaction of an I atom with O₃, which is produced by solar photolysis of CH₂I₂, CH₂IBr and CH₂ICl. However, the major source of reactive iodine compounds in the atmosphere is not CH₂IX but CH₃I with 1-2 Tg year⁻¹ production. In the daytime atmosphere, the lifetime of CH₃I is controlled almost entirely by photodissociation and OH and Cl initiated attack could account for 10-20% of the removal of CH₃I.



As suggested indirectly by Masaki *et al.* the following two-body processes occur for the CH₂I radical;

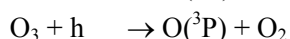
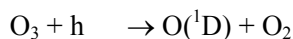


By monitoring the absorption of IO radicals with CRDS, the yield of IO from CH₂I + O₂ is estimated to be unity in 100 Torr total pressure of N₂ diluent. Therefore, our results predict that the IO concentration in the troposphere is affected not only by the photodissociation of CH₂IX but also by the reaction of CH₃I.

2 Measurement of O(¹D) formation from Ozone

We have investigated the quantum yields of O(¹D) formation from O₃ in the UV region with VUV-LIF technique to evaluate a new OH formation process.

There are two primary processes:



Thus produced O(¹D) atoms react with H₂O to generate OH radicals that are a key radical in the oxidation processes:



Below 30 km altitude, the UV photodissociation processes at 290-330 nm are due to the hot-band of ozone parent molecules. Hence, the quantum yield of O(¹D) formation from hot O₃ is a strong function of temperature and also wavelength. In this program, we have obtained reliable data that are quite useful for

accurate estimation of OH radical concentration in the air as shown in Fig. 3. We find that at 20 km altitude, OH concentration should be increased by 30%.

Selected Publications

Reports in Academic Meeting

1. Application of cavity ring-down spectroscopy to study of atmospheric chemistry in the marine boundary layer (invited),
Masahiro Kawasaki, Japan Spectroscopy Society ,
The 1st Meeting for Hokkaido Branch, Sapporo, 2004.08.20.
2. A new chain reaction process in the halogen cycle.
S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano,
20th Meeting for Chemical Reactions and Dynamics, Tokyo, 2004.06.23-25
3. Reactions of halogen atoms and halogen monoxides with dimethyl sulfide
S. Enami, Y. Nakano, S. Hashimoto, S. Aloisio and M. Kawasaki
The 18th International Symposium on Gas Kinetics, Bristol, 2004.08.07-12
4. Atmospheric radical reactions (invited)
Masahiro Kawasaki Annual Meeting of physical Society of Japan
Fukuoka, 2004.03.28

Articles

1. "Reactions of Cl Atoms with Dimethyl Sulfide", S. Enami, Y. Nakano, S. Hashimoto, S. Aloisio, M. Kawasaki, J.S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, **108**(39), 7785-7789 (2004)
2. "Formation of IO Radical from the Reaction of CH₂I radical with O₂", S. Enami, J. Ueda, M. Goto, Y. Nakano, S. Aloisio, S. Hashimoto, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6347- 6350 (2004)
3. "Absorption Cross-Sections of Ozone in the Wulf-Chappuis Band", S. Enami, J. Ueda, Y. Nakano, S. Hashimoto, M. Kawasaki, *J. Geophys. Res.* **109**, D05309, doi: 10.1029/2003JD004097 (2004)
4. "Atmospheric Chemistry of CH₃CHF₂ (R-152a): Mechanism of the CH₃CF₂O₂+HO₂ Reaction", Y. Hashikawa, M. Kawasaki, M.P. Sulbaek Andersen, M.D. Hurley, T.J. Wallington, *Chem. Phys. Letters*, 391(1-3), 165-169 (2004)
5. "Equilibrium Constant of the Reaction of Cl with O₂ in the Formation of ClOO", K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, S. Enami, S. Aloisio, S. Hashimoto, M. Kawasaki, S. Nishida, Y. Matsumi, *J. Phys. Chem. A* **108**(39), 8096-8099 (2004)
6. "Photodissociation of N₂O₄ Adsorbed on Amorphous and Crystalline Water Ice Films", A. Yabushita, Y. Inoue, T. Senga, M. Kawasaki, S. Sato, *J. Phys. Chem. A*, **108**(3), 438-446 (2004)
7. "Hydrogen atom formation from the photodissociation of water ice at 193 nm", A. Yabushita, Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki and H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **120** (11), 5463-5468 (2004)
8. "Photodissociation of water dimer at 205 nm" , A. Sugita, C. Ramos, M. Kawasaki, Y. Matsumi, H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **108**(39), 8119-8124 (2004)
9. "The rate constant ratio $k(\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_6)/k(\text{Cl}+\text{CH}_4)$ from 250 to 700 K", E. W. Kaiser, T. J. Wallington, Y. Hashikawa, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp046952z

Patent

Cavity ring-down spectroscopy system (pending)



榊 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，フランスで 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】

遷移金属元素や典型金属、ヘテロ元素、有機官能基が一つの分子内に持つ系では d 電子、超原子価、電子受容性空軌道、有機官能基の s, p, σ, π 電子が同時に、また、相互に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、電子状態的にも分子論的にも興味深い。実際、様々な新しい機能性化合物は複合電子系である例が多く、また、生体内酵素や工業触媒もこのような複合電子系が多い。

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。以下、概要を述べる。

(1) C₆₀ の遷移金属錯体の構造と結合性

C₆₀ の遷移金属錯体自体、比較的古くから知られており、その理論的研究も行われてきたが、Hartree-Fock 法あるいは DFT 法による研究に限られていた。金属との結合エネルギーもこれらの方法でしか評価されていない。本研究では、C₆₀ やその構成部分とも言えるコラニユレンやスマネンなどの遷移金属錯

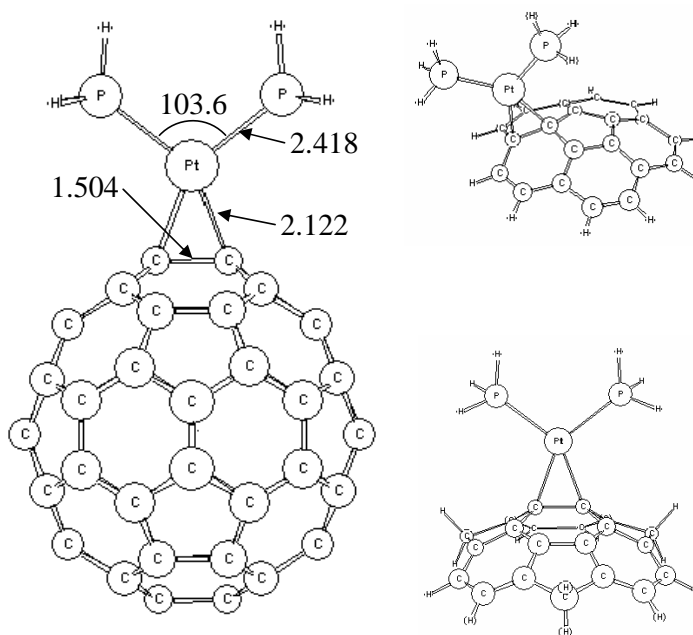


Fig.1 Optimized geometries of several Pt(0) complexes with C₆₀, corannulene, and sumanene

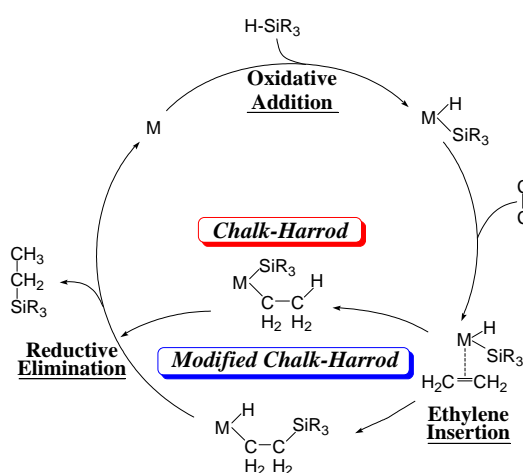
体について ONIOM 法を併用し MP2-MP4 計算を行い、結合エネルギーを正しく評価したところ、従来報告されていた値に比べ、はるかに強い結合であることが示された。例えば、Pt(PH₃)₂@C₆₀ の結合エネルギーは、DFT 法では 15kcal/mol であるが、ONIOM 併用 MP4(SDQ)では 45kcal/mol 程度となる。この結合エネルギーは類似のエチレン錯体のそれ(24kcal/mol)に比べてはるかに大きい。従

って、 C_{60} 、コラニュレン、スマネン、あるいはそれらの類似共役炭化水素の遷移金属錯体は、比較的安定で、容易に合成できると予測される。

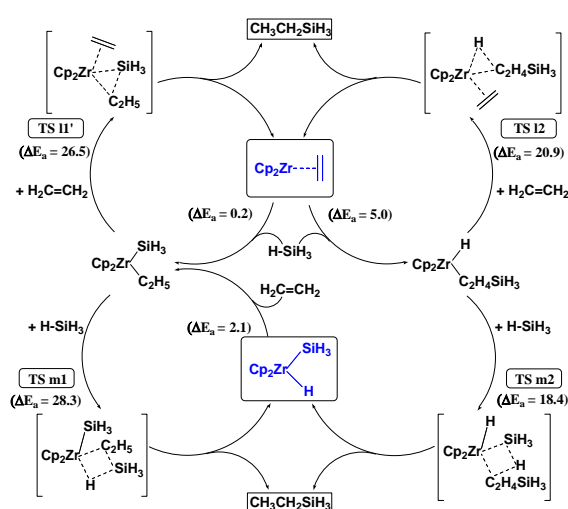
また、広く使用されている DFT 法はこの種の共役炭化水素化合物と金属錯体との結合エネルギーを過小評価することが明らかとなった。これは DFT 法が共役系を過大評価し、金属から逆供与相互作用により共役炭化水素に流れ込んだ電荷が、金属に結合している C 原子に局在化せず、共役炭化水素全体に広がってしまうためである。

(2) 4族遷移金属錯体の特異的触媒作用の理論的研究

遷移金属錯体の触媒反応機構は中心金属のd軌道エネルギーやd電子数に依存すると言われていたが、どの程度、また、どのように依存するのか、実際にどのような反応で、どのような決定因子に



Scheme 1



Scheme 2

なっているのか、明らかな例は乏しい。本研究では前周期遷移金属錯体の Cp_2Zr 化学種の触媒反応を取り上げ、典型的な触媒反応であるアルケンのヒドロシリル化反応の機構について理論的研究を行い、反応機構を明らかにした。典型的な後周期遷移金属錯体である $Pt(0)$ 錯体では、アルケンの $Pt-SiR_3$ 結合への挿入反応が困難なため Chalk-Harrod 機構で進行する(スキーム1)。一方、 $Rh(I)$ 錯体では、アルケンの $Rh-SiR_3$ 結合への挿入反応は比較的容易に進行するが、 $Si-C$ の還元脱離が困難なため、modified Chalk-Harrod 機構で進行することが明らかとなっている(スキーム1)。しかし、 Cp_2Zr ではこれらと異なる反応機構(スキーム2)で進行することが示された。この場合は Cp_2Zr への SiH_4 の酸化的付加反応ばかりでなく、 $Cp_2Zr(alkene)$ とシラン(SiH_4)とのメタセシス的なカップリング反応が進行し、 $Cp_2Zr(H)(CH_2CH_2SiH_3)$ 、あるいは、 $Cp_2Zr(SiH_3)(CH_2CH_3)$ が中間体として生成すること、最終段階が直接的な還元脱離では進行せず、エチレン配位還元脱離あるいは第2のシランとのメタセシスでも進行するため、スキーム2に示す複雑な反応機構になることが明らかとなった。後周期遷移金属錯体ではアルケン錯体とシランとのカップリング反応は報告例が無い。このようなカップリング反応が可能になったのは、フロンティア軌道を見ると、 Zr とアルケンとの間の逆供与相互作用が強いためであることが示された。また、最終段階が直接的な還元脱離で無いことも、 Zr のd軌道エネル

ギーが高いためである。

これらの特徴的な反応描像は Cp_2Zr の d 軌道エネルギーが高いためであることが結論された。

(3) 溶液内分子の電子状態理論の検討: RISM-SCF と PCM

過去 20 年あまりに渡って、溶液内分子の電子状態や化学反応の理論は長足の進歩をとげ、さまざまなハイブリッド型の理論が提案されてきた。これまで、これらの理論の大部分は常に実験的に直接得られる数値との整合性にのみ注意が払われて来た。とりわけ溶媒和自由エネルギーが一致するかどうか重要であり、近年の理論は高い精度でこれを再現できるようになって来ている。しかしながら、仮に実験結果とのエネルギーの一致が向上しても、各々の方法で得られる波動関数は同様に精度が向上するのであろうか？残念ながら、異なった理論で計算したエネルギーや波動関数を互いに比較することはこれまで殆ど行われておらず、両者の比較・検討は大変重要であると考えられる。

この研究では、溶液内分子の理論として代表的な PCM 法と RISM-SCF 法を取り上げて、典型的な $\text{S}_\text{N}2$ 反応を例に、両者の比較を行った。水中での反応経路に沿った二つの方法で得た PMF (potentials of mean forces) は、両理論の溶媒和に対する考え方が全く異なっているにも拘わらず、非常によく一致することが分かった。しかしながら、エネルギー分割の方法を用いてその詳細を調べてみると、二つの理論による波動関数が極めて異なっていることを見いだした。すなわち、双方とも孤立状態(気相)分子に比べると電子状態の分極の様子が異なり、RISM-SCF 法では C-H 結合の分極が、PCM 法では Cl-C 結合の分極が、それぞれ強調されていることが分かった。たとえ、エネルギーの一致が改善したとしても、化学現象の記述には差異が残る余地があり、溶液内現象を正しく捉えるためには、より注意深い解析とより高精度の理論開発が必要であることを強く示唆している。

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 as a professor. Now he has been a professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (2002-). He has been devoted in the theoretical studies of transition metal complexes, their geometries, bonding nature, and reaction behavior.

(1) Geometries and Bonding Nature of Transition-metal Complexes of C_{60} and Similar Conjugated Hydrocarbons

Transition-metal complexes of C_{60} , such as $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$, were theoretically investigated with DFT and MP2 to MP4(SDQ) methods. The DFT method significantly underestimates the binding energy. The best value of the binding energy of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$ is about 47 kcal/mol, which was calculated by the MP4(SDQ) method with ONIOM technique. This binding energy is much larger than the previously reported binding energy which was calculated with the DFT and HF methods. Transition-metal complexes of corannulene, and sumanene were also theoretically investigated. In these complexes, the DFT method considerably underestimates the binding energy, whereas the DFT-calculated binding energy of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ is moderately smaller than that by the better method. This weak point that is first displayed here results from the feature that the DFT method overestimates conjugation.

(2) Interesting Reaction Behavior of Transition-metal Complexes of Group 4: Early transition-metal complexes exhibit reaction behavior different from those of late transition-metal complexes, in general. Here, we theoretically investigated reaction mechanism of Cp_2Zr -catalyzed hydrosilylation of alkene and compared the reaction mechanism and reaction behavior with those of late transition metal complexes, such as $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ and $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$. In the Cp_2Zr -catalyzed hydrosilylation of alkene, not only alkene insertion into the Zr-SiR_3 bond but also the coupling reaction of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{alkene})$ with silane takes place easily to afford $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_3)$ and $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiR}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$. The final step is not direct reductive elimination but alkene-assisted reductive elimination and metathesis of these intermediates with silane. This complicated reaction mechanism completely different from the reaction mechanism of Pt(0) - and Rh(I) -catalyzed hydrosilylations. The difference between Cp_2Zr and the late transition-metal complexes such as Pt(0) and Rh(I) complexes comes from the fact the Cp_2Zr species has its occupied d orbital at much higher energy than the Pt(0) and Rh(I) complexes.

(3) Comparison of Electronic Structure Theories for Solvated Molecules. RISM-SCF versus PCM: In the last two decades, the theory of the electronic structure of solvated molecules has attracted many researchers' attentions, and various types of combination methods have been developed. These methods of the electronic structure of solvated molecules have been developed and assessed in terms of linking to experimental knowledge. Hence, agreement with experimental data, especially in solvation energy, is usually the primary concern, and recent theories satisfy these requirements to high accuracy. Even though the agreement in energy is improved, how about the wave function obtained by the method? Moreover, a comparison of the wave functions or energy profiles computed by different solvation models has been rarely examined. In this study, two modern theories, RISM-SCF and PCM, are compared in a typical $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction: $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$. The potentials of mean forces for the reaction in aqueous solution calculated with the two methods are very similar despite the different theoretical standpoint in dealing with solvation effects. However, a new energy-partitioning analysis indicated that both of the electronic structures computed by RISM-SCF and PCM are polarized compared to that from the standard gas-phase computation, but they are slightly different from each other in detail. The polarization of the C-H bond is emphasized in RISM-SCF, but that of the Cl-C bond is dominant in PCM. We emphasize that even in a situation in which the computational energy is almost identical there could still be a difference in the description of chemical phenomena such as the solvation structure. Further careful analysis and continuous efforts to develop more sophisticated methods are highly desired to clarify the true process in the real solution system.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. "C-H Bond Activation and Related Reaction by Transition Metal Complexes: Theoretical Study", Sakaki, S. 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry (Invited), 2003, January 12-15, Pohang.
2. "Theoretical Study of Complicated Reactions: From Detailed Calculations to Essence" S. Sakaki, Gratama Workshop 2003 (Plenary), May 12-15, Utrecht, Netherlands
3. "Theoretical Study of Catalytic Reactions by Cp_2Zr Species. Significant Differences from Late Transition metal Complexes". WATOC (Seventh Congress of the World Association of Theoretically

Oriented Chemists”, Cape Town 2005, 1/17-21 (Invited)

· Articles

1. “Comparison of Electronic Structure Theories for Solvated Molecule: RISM-SCF versus PCM”, Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **108**, pp. 1629-1634 (2004).
2. “Distortion of Electronic Structure in Solvated Molecules: Tautomeric Equilibrium of 2-Pyridone and 2-Hydroxupridine in Water Studied by the RISM-SCF Method”, Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **108**, pp. 2097 - 2102 (2004).
3. “Theoretical Study of Cp₂Zr-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Reaction Mechanism Including New σ -Bond Activation”, Shigeyoshi Sakaki, Tatsunori Takayama, Michinori Sumimoto, and Manabu Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp. 3332-3348 (2004).
4. “Theoretical Study of Trans-metallation Process in Palladium-Catalyzed Borylation of Iodobenzene with Diboron”, Michinori Sumimoto,[†] Naoki Iwane,[‡] Tomohiko Takahama,[‡] and Shigeyoshi Sakaki^{*†}, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp. 3332-3348 (2004).
5. “Bis(σ -silylene)-bridged dinuclear rhodium(0) complex and Its Palladium(0) and Platinum(0) Analogues. Theoretical Study of their Electronic Structure, Bonding Nature, and Interconversion between σ -Disilene-bridged Form and bis(σ -silylene)-bridged Form”, Shingo Nakajima, Daisuke Yokogawa, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, **23**, 4672-4681 (2004).
6. “Synthesis of methylviologen-pendent iron porphyrins as functional model of reduction enzyme and its application to six electron reduction of nitrobenzene to aniline”, Hiroaki Koga, Taisuke Hamada, and Shigeyoshi Sakaki, *Dalton Trans.*, 1153-1160 (2003).
7. “Theoretical Study of C-H σ -Bond Activation and Related Reaction”, Shigeyoshi Sakaki, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 829 (2003).
8. “Electronic Structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films of different polymorphs studied by IPES”, Naoki Sato, Hiroyuki Yoshida, Kiyohiko Tsutsumi, Michinori Sumimoto, Hitoshi Fujimoto, and Shigeyoshi Sakaki, *Appl. Surf. Sci.*, 212-213, 438-440 (2003).
9. “Iridium-Catalyzed Borylation of Benzene with Diboron. Theoretical Elucidation of Catalytic Cycle Including Unusual Iridium(V) Intermediates”, Hitoshi Tamura, Hideki Yamazaki, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (51), 16114 - 16126 (2003).
10. “Theoretical Study of Rhodium(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Significant Differences in Reactivity among Rhodium(III), Rhodium(I), and Ruthenium(II) Complexes”, Yasuo Musashi and Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (25), 7588-7603 (2002).
11. “Why Does the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes Take Place Through a Modified Chalk-Harrod Mechanism? A Theoretical Study”, Shigeyoshi Sakaki, Michinori Sumimoto, Mari Fukuhara, Manabu Sugimoto, Hitoshi Fujimoto, and Susumu Matsuzaki, *Organometallics*, **21** (8), 3788-3802 (2002).



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) 気相における化学反応の量子ダイナミックス：化学反応の機構とダイナミックスを量子力学に基づいて第一原理的に取り扱うことが可能となりつつある。本研究では、古くから多くの実験研究がなされてきたが未だに解決を見えない NOCI 分子の励起状態ダイナミックスについてその機構を明らかにするため、ab initio 電子状態計算に基づき 7 つの電子状態に対するポテンシャルエネルギー関数を構築し、量子動力学法により励起状態ダイナミックスを調べた。先ず、得られたポテンシャル及び遷移モーメント関数を用いて 2-7 eV の領域における吸収スペクトルの形状を求めたが、実験結果を良く再現した（図 1）。特に、最も吸収強度の大きい

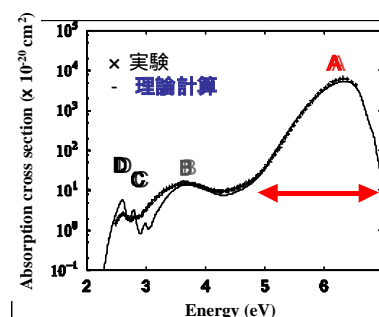


図 1

A バンドについては、実験からは 3 重項状態への遷移が含まれることが示唆されていたが、そのような遷移は強度が極めて弱く、寄与しないことを明らかにした。次に、A バンドの主要な要素である $4A'$ 状態への光吸収後のダイナミックスを調べるため Franck-Condon 因子を加重した波束の $1A'$ 、 $2A'$ 、 $3A'$ 状態への非断熱遷移速度を求め、光吸収エネルギーが大きくなるほど非断熱遷移速度が小さくなることを見いだした。この結果に基づき、これまで様々な実験手段により研究がなされ、幾つかの説が出されてきた NOCI 分子の A バンドにおける励起状態ダイナミックスについての見通しの良い描像を得ることができ、実験結果を統一的に解釈することができた。また、NOCI 分子の共鳴ラマンスペクトルについても量子動力学計算を行い、これまで謎であった NO 伸縮振動が観測されず、他の二つの振動モードのプロGRESSIONが弱いという実験結果の原因についても明らかにすることができた。

多原子分子の化学反応速度を求める量子動力学法の開発は、反応理論の研究において極めて重要な課題であるが、ここでは Watson ハミルトニアンに基づく cumulative reaction probability を求める効率的な方法を開発し、 H_2CO の分子解離、異性化反応に適用した。この方法の開発によりより複雑な化学反応の量子動力学的取り扱いの可能性が開けた。

(2) 溶液内における分子のダイナミックス：溶液内における化学反応のダイナミックスにおいて、溶質・溶媒分子の相互作用と運動に伴う電子状態の変化を記述する理論的方法の開発は重要である。我々のグループでは、これまで分子内の電荷の分極の揺らぎを表現する新しい方法として、Charge response kernel (CRK)法を開発し、溶液内分子の研究を行ってきた。本研究では、これまでの方法を更に発展させ遷移金属イオンの励起状態ダイナミックスを取り扱った。具体的には、金属イオンと溶媒分子の相互作用を表現するため分子間相互作用に対する摂動論に基づく有効ハミルトニアンを定義し、詳細な ab initio 電子状態計算に基づいて

そのハミルトニアンを決める方法を開発した。この新しい方法を Ni^{2+} イオンの水溶液に適用し、求められたポテンシャル面を用いて基底状態における溶媒和の構造と熱力学量及び吸収スペクトルプロファイルについての分子動力学計算を行った。結果、今回のモデルでは、従来非常に多くのパラメータを含むモデルを用いてしか再現できなかった水和構造を正しく再現することができ、さらに水和エネルギーに対しても良い結果を与えることが分かった。また、励起状態への遷移に伴う吸収スペクトルに対して実験結果を良く再現し、その強度を与える原因についても明快な描像を得ることができた(図2)。

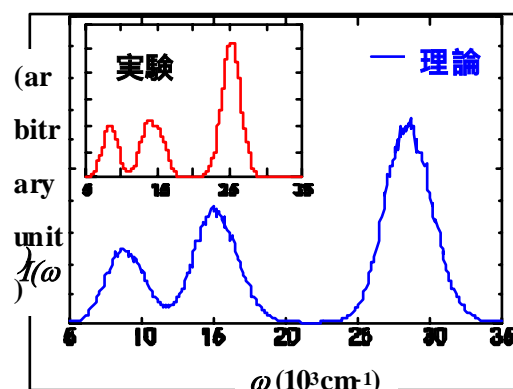


図2

この研究を更に発展させ、 Ni^{2+} イオンの水溶液の電子緩和過程のダイナミックスについての検討を行った。今回のモデルを用いると非断熱カップリングの行列要素を解析的に求めることができるため、先ず、Fermi の golden rule に基づいて各電子状態間の非断熱遷移速度の評価を行った。結果、励起状態間の遷移速度は数十フェムト秒と極めて速く、一方、基底状態への遷移速度は数百ピコ秒と遅いことが分かった。この結果は、実験結果と良く対応している。更に、励起状態間での非断熱遷移を非摂動的に取り扱うため、surface hopping trajectory 法による遷移速度の評価を行った。

CRK 法に基づく分子モデルの構築と溶液内分子のダイナミックスの研究では、上記の他、電子相関を含んだ方法による CRK 行列に基づくタンパク質分子の分極可能能力場モデルの構築に取り組んだ。このモデルの完成により、従来のものより信頼度の高いタンパク質分子のダイナミックス計算を行うことができると期待される。

(3) 溶液内光化学反応の機構と自由エネルギー面：溶液内における化学反応の機構を知るためには、気相反応におけるポテンシャル面ではなく、無数の溶媒分子の熱平衡分布を反映した自由エネルギー面に基づいて議論を進める必要がある。本研究では、溶液内でのプロトン移動反応に着目し研究を行った。先ず、励起状態におけるプロトン移動反応の代表的な例であるアセトニトリル溶媒中での 1-ジメチルアミノメチル-2-ナフトールの基底、励起状態でのプロトン移動反応の自由エネルギー曲線を RISM-SCF 法により求めた。更に、動的電子相関効果を取り込むため、RISM-SCF/MRMP 法による計算を行った。結果は、励起状態では、プロトン移動はポテンシャル障壁なしに進むことが分かった(図3)。また、吸収および発光エネルギーを求め、今回の方法が実験結果を良く再現することを示した。プロトン移動反応については、更に、良く用いられる理論的モデルである塩化メチル溶媒中でのジメチル及びトリメチルアミンとフェノールの間での反応を取り上げた。結果は、従来用いられてきたモデルは余りにも簡単化され、実際の系の電子状態的特徴を十分反映していないことが分かった。この理論計算に基づき、より現実的な理論モデルの構築が可能となった。

溶液内化学反応の研究では、更に、アセトニトリル中での N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルの励起状態の自由エネルギー面を求めた。この分子については、古くから研究が行われてきたが、極性溶媒中での異常な発光の原因については未だに論争が行われている。ここで

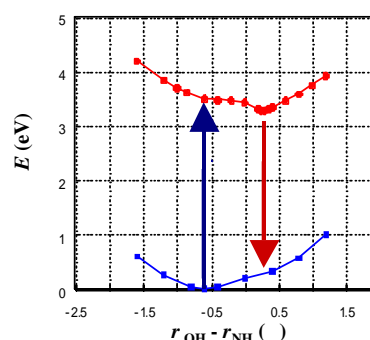


図3

は、これまで十分な注意が払われてこなかった励起状態の構造および電子相関の効果に着目し、理論的解析を行った。今回の取り扱いによって、この分子の極性溶媒中での振る舞いについて信頼できる描像を得ることができた。

(4)酵素反応の機構と自由エネルギー面: 酵素反応を初めとする生体内反応の機構の解明は現在の理論化学研究の重要な課題の一つである。本研究では、代表的な酵素であるセリンプロテアーゼ(トリプシン)を取り上げ、従来、反応における役割が明確でなかった Asp102 残基の反応に対する関わりを検討した。具体的には、Asp102 を Asn で置き換えたミュータントを取り上げ、ab initio QM/MM 法により反応の自由エネルギー面の理論計算を行い、wild-type(Asp102)との比較を行った。また、これまでの研究により示唆されてきた Asp102 から His57 へのプロトン移動を含むチャージ・リレー機構の妥当性についても検討を行った。結果は、Asp102 残基は、酵素・基質複合体の構造を反応を進行させるために有利な構造に安定化させることが分かった。また、Asn 置換体の場合、反応障壁が高くなり、そのことから Asp102 は四面体構造を持つ遷移状態を安定化させることが分かった。更に、チャージリレー機構の場合、反応中心だけを考えれば反応障壁は低くなるが、それを取り囲むタンパク質場による静電安定化に対して不利であることが分かった。以上により、セリンプロテアーゼの酵素反応において、Asp102 は His57 と強い水素結合を作ることにより遷移状態のエネルギーを低下させると共に、酵素・基質複合体を反応に都合のいいように安定化させる働きを持つことが分かった。

主な研究成果報告

論文発表等

1. "Solution reaction path Hamiltonian based on reference interaction site model self-consistent field method: Application to Menshutkin-type reactions", K. Ohmiya and S. Kato, J. Chem. Phys., 119, 1601-1610 (2003).
2. "Regularity in highly excited vibrational dynamics of NOCl (X^1A'): Quantum mechanical calculations on a new potential energy surface", T. Yamashita and S. Kato, J. Chem. Phys., 119, 4251-4261 (2003).
3. "Theoretical perspectives of on the reaction mechanism of serine proteases: The reaction free energy profiles of the acylation process", T. Ishida and S. Kato, J. Am. Chem. Soc., 125, 12035-12048 (2003).
4. "Excited state proton transfer of 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol in acetonitrile solvent: RISM-SCF and MRMP approach", S. Yamazaki and S. Kato, Chem. Phys. Lett., 386, 414-418 (2004).
5. "Cumulative reaction probabilities for the unimolecular dissociation and isomerization reactions of formaldehyde", T. Yonehara, T. Yamamoto and S. Kato, Chem. Phys. Lett., 393, 98-101 (2004).
6. "Role of Asp102 in the catalytic relay system of serine proteases: A theoretical study", T. Ishida and S. Kato, J. Am. Chem. Soc., 126, 7111-7118 (2004).
7. "Excited state electronic structures and dynamics of NOCl: A new potential function set, absorption spectrum and photodissociation mechanism", T. Yamashita and S. Kato, J. Chem. Phys., 121, 2105-2116 (2004).
8. "Potential energy surfaces and dynamics of Ni^{+2} ion aqueous solution: Molecular dynamics simulation of the electronic absorption spectrum", S. Iuchi, A. Morita and S. Kato, J. Chem. Phys., 121, 8446-8457 (2004).

精密構造変換解析 蛋白質反応の時間分解エネルギー・構造解析

理学研究科 化学専攻 寺嶋 正秀



寺嶋 正秀 (てらじま 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) ミオグロビンからのリガンド放出過程: ミオグロビン(Mb)についたリガンドが解離した後、いかなるルートをとって溶媒中へ抜け出るかという問題は、生体蛋白質反応の典型的なモデルとして長年に渡って興味を持たれているが、室温溶液中での振る舞いが明確に示されたことはまだない。レーザー誘起の過渡回折格子(TG)法によりエネルギーや体積の観点から、Xe 存在下で CO 放出過程と再結合過程がどのように変化するかを時間分解で調べることににより、CO の放出ルートと Xe トラップサイトとの関連を検討した。Xe 9 気圧を封入した場合、幾つかの点でダイナミクスに変化が見られた。最も顕著なことは、CO 放出速度が Xe 圧力と共に加速され、9 気圧においては 400ns にまで速くなることである。これらの変化は Xe 0~6 気圧の間で特に大きく、N₂ 圧力変化との比較から、単なる圧力効果ではなくタンパク内部の Xe の影響であることがわかった。CO 放出速度の Xe 圧力依存性の変化は Xe 1 サイトの占有数とよい一致を示したことより、CO の抜け出る経路に Xe 1 サイトが関係していることが明かになった。この Xe 1 サイトが Xe により塞がれると CO の抜け出す速度が速くなる現象を幾つかのモデルについて検討したところ、2 つの抜け出す経路があると考えられるモデルでよく説明された。このスキームと Xe 1 サイト、Xe 4 サイトの関係を考えることで、図 1 のような経路をたどって CO は溶媒へ抜け出していることが明らかにされた。

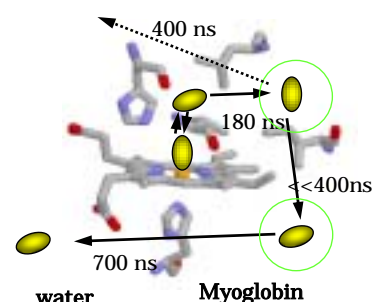


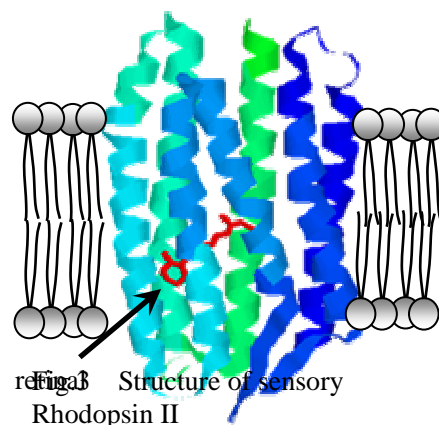
Fig.1 Ligand dissociation scheme from myoglobin in solution at room temperature

(2) 拡散係数の時間変化から見る蛋白質折りたたみ: 蛋白質の折りたたみ過程における分子間相互作用の時間分解検出のために、NADH 分子を 2 光子で光励起して溶媒和電子を作り出し、チトクロム c (Cyt c) の鉄原子を還元するトリガー法を用いた。Cyt c の蛋白質構造の安定性は、この鉄原子の酸化状態に依存し、還元状態では酸化状態よりも安定である。よって、パルスレーザーにより、Cyt c の折りたたみ反応のトリガーをかけることが可能となる。NADH を励起した後の過渡回折格子信号を図 2 に示した。この信号は、通常の TG 信号解析法では説明できず、拡散係数が時間変化していることを示すものであった。分子の拡散係数は、その分子の動きやすさを表す指標であり、溶液の粘度、温度、分子の大きさなどとともに、分子間相互作用を反映する重要な物理量である。この量が時間変化するという現象はこれまで報告されたことがなく、初めての発見であった。解析するために、拡散係数が均一に時間変化しているというモデル(連続体モデル)と、蛋白質が不均一に 2 状態的に変化しているというモデル(2 状態モデル)を考え、定式化を行い、信号のフィットを試みた。その結果、

分子間相互作用の変化は 2 状態モデルで起こっていることを示すことができた。このモデルに基づいたフィットの結果、折り畳みが開始されてから完成するまでの時間範囲で完全に 2 状態的に拡散係数が変化することがわかった。こうした実験事実と、これまで還元状態の Cyt c について同じトリガー法で研究されていた結果より、速い時間スケールでの疎水性相互作用による凝縮では分子間水素結合の組み換えはほとんど起こっていないこと、水素結合ネットワークの組み換えは 50 ms という単一の時定数で起こること、この組み換えから少し遅れて α -ヘリックスの主な部分が完成し、それから最終的にリガンドの組み換えが起こることなどが明らかとなった。

(3) センサリーロドプシンの情報伝達過程：生体内

にある多くのタンパク質は、生理的な働きをするとき、構造を変化させ、それによりタンパク質間で信号を伝達しており、これらの伝達がどのようにして発現されるのかということに興味をもたれている。古細菌の持つ光受容タンパク質であるセンサリーロドプシン II タンパク質 (pSRII) とトランスデューサー蛋白質 (pHtrII) 相互作用がどの段階で起こるのかという点について検討した。このタンパク質は、細胞膜中に存在する膜タンパク質であり、発色団として全トランス-レチナールを持ち、7 回の膜貫通型の α -helix を持つ (図 3)。この pSRII は青色光などの短波長の光が入射するとレチナールがトランス-シス異性化を起こし、それに引き続いてタンパク質全体の構造が変化し、最終的にサブ秒のオーダーで元の状態へと戻ってくるフォトサイクルを形成する。時間分解計測により、M' \rightarrow O の過程について、pSRII だけの場合と比べて pSRII-pHtrII の方が体積膨張していることが分かった。分子体積は蛋白の構造を敏感に反映する指標であり、トランスデューサーが付いた事により誘起される構造変化は、pSRII からの情報を pHtrII が受け取る過程に対応していると考えられる。このことより、信号伝達が起こっている過程をはじめて明らかにできたといえる。



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) Ligand dissociation process from Myoglobin: The carbon monoxide (CO) docking sites involved in the ligand escape process from the iron atom in hem of myoglobin (Mb) to solution at physiological temperature were studied based on the effect of xenon (Xe) on the ligand escape rate by the transient grating (TG) technique. The TG method provides a direct measurement of the changes in molecular volume. The apparent CO escaping rate and the volume contraction increase with increasing the Xe pressure. The pressure dependence of the rate is consistent with that of the Xe population at the Xe(1) site. This result clearly shows that CO is trapped at the Xe(1) site before escaping to solvent in a Xe free solution. A dissociation scheme is proposed to explain the observed escaping rate (Fig.1). There are two branches for the CO escaping pathway. The dominant part of the dissociated CO escapes to the solvent through the Xe(1) trapping site under the Xe free condition, and there are at least three intermediate states along this pathway. When a Xe atom blocks the Xe(1) site, the CO escapes through another route.

(2) Protein refolding dynamics detected by the time-dependent diffusion coefficient: Kinetics of intermolecular interaction between reduced cytochrome *c* (Cyt *c*) protein and solvent during the protein refolding process is studied by monitoring the time dependence of diffusion coefficient (*D*) using the TG technique. The refolding was triggered by photoinduced reduction of unfolded Fe(III) Cyt *c* in 3.5 M guanidine hydrochloride (GdnHCl) solution and the change in the diffusion coefficient was monitored in time-domain. The relationship between *D* and the protein conformations under equilibrium condition was investigated at various GdnHCl concentrations using a photo-labeling reagent. The time dependence of the observed TG signal was analyzed using these data and two models: a continuous change model of the intermolecular interaction and a two-state model. It was found that the TG signals in various time ranges can be consistently reproduced well by the two-state model (Fig.2). The folding process of Cyt *c* is discussed based on these observations.

(3) Signal transduction process of sensory Rhodopsin: Dynamics of protein conformational change of sensory rhodopsin II (pSRII) (Fig.3) and of pSRII- transducer protein (pHtrII) complex are investigated in solution phase at room temperature in real time. Significant differences was found in the volume change and the molecular energy between pSRII and pSRII-pHtrII complex samples. Relatively large molecular volume expansion and contraction were observed in the last two steps for pSRII. Additional volume expansion and contraction were induced by the presence of pHtrII. This volume change, which should reflect the conformational change induced by the transducer protein, suggested that this is the signal transduction process of the pSRII-pHtrII complex.

Selected Publications

• Presentation & Lectures

1. M.Terazima, "A novel method to study structural and energy dynamics of proteins from a view point of time-resolved thermodynamics", Annual Canadian Association of Physicists Congress, 2003.6.8-6.11, Charlottetown, Canada (Invited)
2. M.Terazima, "Initial step of the photothermal effect in solution and in glass", Gordon Research Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2003.6.8-6.13, New Hampshire, U.S.A. (Invited)
3. M.Terazima, "A new type of a biosensor", Second International Conference on Biomedical Spectroscopy, 2003.7.5-7.8, London, United Kingdom (Invited)

4. M. Terazima, "Time-resolved studied of thermodynamical properties of photo-reactive proteins", International Conference on Photochemistry, 2003.7.26-7.31, Nara, Japan (Invited)
5. M. Terazima, "A new time-resolved spectroscopy to detect proteine reaction dynamics", 13th international symposium "Spectroscopy in theory and practice", 2003.8.27-8.30, Nova Gorica, Slovenia (Plenary lecture)
6. M. Terazima, "Protein folding dynamics monitored by protein diffusion in real time", The 9th Keihannna Conference on Molecular Biophysics "Physical aspects of protein folding and function", 2004.1.5-1.8, Keihanna Plaza, Japan (Invited)
7. M. Terazima, T. Eitoku, X. Zarate, G. V. Kozhukh, J. I. Kim, P. S. Song, "Time-resolved conformational change of phytochrome detected by the diffusion coefficient", 14th International Congress on Photobiology, 2004.6.10-6.15, Jeju, Korea (Invited)
8. M. Terazima, "Real-time observation of photothermal effect after photo-irradiation of femtosecond laser pulse inside a glass", 13th International conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2004.7.5-7.8, Rio de Janeiro, Brazil (Invited)

• Articles

1. "Energy and Volume Changes Induced by Photo-initiated Proton Releasing Reaction with Apomyoglobin", J. Choi, M. Terazima, Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 319-321
2. "Photothermal processes on a fast time scale: a small molecule and a biological protein", R. Miyata, M. Terazima, Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 884-888
3. "Contribution of hydrogen bonding to the slow diffusion of transient radicals", K. Okamoto, Y. Nogami, T. Tominaga, M. Terazima, Chem. Phys. Lett., 2003, **372**, 419-422
4. "Diffusion of transient radicals in alcohols and cyclohexane from ambient to supercritical conditions studied by the transient grating method", T. Ohmori, Y. Kimura, N. Hirota, M. Terazima, J. Phys. Chem. A, 2003, **107**, 5958-5966
5. "Transient thermal expansion of a protein in solution after photo-excitation of the chromophore: deoxymyoglobin", R. Miyata, M. Terazima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2003, **76**, 1707-1712
6. "Photoreaction of caged ATP compound studied by the time-resolved transient grating method", J. Choi, M. Terazima, Photochem. Photobiol. Sci., 2003, **2**, 767-773
7. "A novel method for study of protein folding kinetics by monitoring diffusion coefficient in time domain", T. Nada, M. Terazima, Biophys. J., 2003, **85**, 1876-1881
8. "Photochemical reaction of 2-nitrobenzaldehyde by monitoring the diffusion coefficient", J. Choi, M. Terazima, J. Phys. Chem. B, 2003, **107**, 9552-9557
9. "Photothermal processes on a fast time scale: a small molecule and a biological protein", R. Miyata, M. Terazima, Rev. Sci. Instrum., 2003, **74**, 884-888
10. "Energy releasing and conformational dynamics of stilbene dendrimers upon photoisomerization", H. Tatewaki, T. Mizutani, J. Hayakawa, T. Arai, M. Terazima, J. Phys. Chem. A, 2003, **107**, 6515-6521
11. "Kinetics of intermolecular interaction during protein folding of reduced cytochrome *c*", S. Nishida, T. Nada, M. Terazima, Biophys. J., 2004, **87**, 2663-2675
12. "A novel method for measurement of diffusion coefficients of proteins and DNA in solution", N. Baden, M. Terazima, Chem. Phys. Lett., 2004, **393**, 539-545
13. "The escape process of carbon monoxide from myoglobin to solution at physiological temperature", Y. Nishihara, M. Sakakura, Y. Kimura, M. Terazima, J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 11877-11888
14. "Time-resolved detection of the Sensory Rhodopsin II-HtrII interaction", K. Inoue, J. Sasaki, M. Morisaki, F. Tokunaga, M. Terazima, Biophys. J., 2004, **87**, 2587-2597

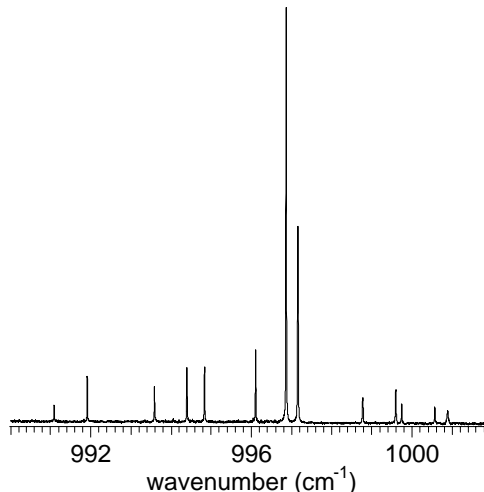


百瀬 孝昌（ももせたかまさ）

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

本プロジェクトは、できる限り極限まで冷却した分子の物理・化学的性質を調べることを目的としている。そのため、我々はいわゆる「量子凝縮相」という極低温媒質に分子を埋め込む独自の手法を開発し、低温環境下にある分子の物理・化学的性質を高分解能分光の手法を用いて調べている。固体水素や超流動ヘリウム液滴などの「量子凝縮相」は、相互作用が弱いためにその中に埋め込んだ分子の回転状態が気相と同程度に量子化されるという特徴を持つ。そのため、「量子凝縮相」はほぼ自由な環境下の極低温の分子を生成するもっとも簡便な手法である。これまでの結果、低温固有の新しい現象がいくつか明らかになっている。

（１）固体水素中の分子の高分解能分光：固体水素中に捕捉した分子は水素分子同様その振動状態とともに回転状態が気相と同程度に量子化される。相互作用が弱いため、励起状態の寿命が長くなり、その結果高分解能分光が可能である。図は CD_4 の ν_4 スペクトルを示す。線幅は、わずか 0.01 cm^{-1} 以下と通常の固体の線幅より 2 桁以上鋭い。各回転線が分裂し、さらに結晶場との相互作用によって回転角運動量の空間軸射影量子数 M がわずかに分裂している様子が明瞭に観測されている。我々はこのスペクトルを定量的に解析する理論手法を開発し、メタンや一酸化炭素のスペクトルの定量的解析に成功した。その結果、固体水素中では多くの分子の回転定数が気相の 80-90% の値をとっていることを明らかにした。この回転定数の減少は、分子の回転運動に際して生じる周りの水素の運動エネルギーが中心分子の慣性モーメントに繰り込まれているために起きていると我々は考察している。



（２）固体水素中の振動位相緩和：凝縮相内の振動緩和に関する研究はこれまで多く行われているが、一般の凝縮相では不均一幅が大きいために、実験データに曖昧さがのこる。固体水素はその量子性ゆえに不均一幅がほぼ消失するため、凝縮相内の振動緩和を調べるのに適している。振動位相緩和は媒質の温度に顕著な依存性を示す事が知られている。我々は、1K 以下の温度を達成できる ^3He クライオスタットを新たに製作し、振動回転線の線幅の温度依存性を調べた。その結果、実験データは温度に対して $T^4 \sim T^5$ の依存性を示した。これまでの理論予測は温度に対して \exp 関数的か T^7 の依存性を示すというものであった。したがって、

実測と理論に明らかな違いがみられる。これは、これまでの理論が極低温の媒質中の緩和に適用できないためであると考えている。今回の実験データを解析するためには、低温に適応できる新しい理論の導出が必要である。

(3) トンネル反応の直接観測：固体水素は低温化学反応固有のトンネル反応の直接観測ができる唯一の場を与える。それは(1)水素分子間の弱い相互作用、(2)ケージ効果が小さい、(3)回転状態が完全に量子化されている、(4)光学遷移が非常に狭い線幅を持つ、など他の媒質が持っていない特性による。固体水素の量子固体としての柔らかい結晶の特性を用いると、固体水素中に光解離反応などで様々な不安定分子種を生成することができる。この不安定分子種は周りの水素分子と反応する可能性があるが、この反応はたいてい活性化エネルギーを持つため、もしこの反応が低温で進行するならば、それは純トンネル化学反応によって進行していることになる。そこで我々は、固体水素中に生成したメチルラジカルおよびその重水素同位体と水素分子との反応を観測した。その結果、 $R + H_2 \rightarrow RH + H$ ($R = CD_3, CD_2H, CDH_2, CH_3$) の反応速度がそれぞれ $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $< 8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ であることが明らかになった。トンネル化学反応の反応速度に明らかな重水素効果が認められた。この重水素置換による反応速度の違いは、ゼロ点振動の違いによるポテンシャル曲面の変化の他、振動回転準位の密度の違いが考えられるが、その詳細は未だにわかっていない。

(4) 固体水素のラマンシフターへの応用：固体水素は遠赤外から真空紫外まで透明な結晶である。その高い密度及び鋭い線幅は、固体水素が高効率のラマンシフターとなりうることを示唆している。そこで、我々は特に中赤外光を効率よく発生させるラマンシフターとして固体水素を活用する事を検討した。OPO レーザーの 1-2 μm 、20 mJ/pulse の光を固体水素結晶に入射することで 4.4-8 μm の光を効率よく発生させることに成功した。その光を用いて NO、H₂O、CH₄ の分子の高分解能吸収スペクトルをとることで、固体水素ラマンシフターが中赤外光源として有用であることを示した。

Very Low Temperature Molecular Spectroscopy

Takamasa Momose

Born in 1962. He received his Ph.D. degree from Kyoto University. He was a research associate (1987-1993), a lecturer (1993-1995) at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University. He has been an associate professor at the Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University since 1995. He got the Chemical Society of Japan Award for Young Scientist. He has been developing a new spectroscopic technique of low temperature molecules using quantum condensed phases.

(1) Spectroscopy and analysis of rovibrational transitions of methane in solid parahydrogen: We have extensively studied the rotation-vibration transitions of methane molecules embedded in parahydrogen crystals using high-resolution infrared absorption spectroscopy. Surprisingly sharp and well-resolved rotation-vibration spectra were observed, which led to the quantitative analysis of the rotation-vibration energy states of molecules in a crystal for the first time. Because of the sharpness of the spectrum, the fine structure resulting from the subtle interactions in the crystal could be completely resolved in the spectrum. We were able to analyze the fine spectral structures completely using the crystal field theory we have formulated from extended group theory. The theory was successfully applied to methane molecules in addition to others, such as CO and CD₃, in the

crystal. The analysis gave us new and revealing information on the rotational motion of molecules in condensed phases as well as on the anisotropic intermolecular interaction between the embedded molecule and surrounding hydrogen molecules.

(2) Vibrational dephasing of methane in solid parahydrogen: Study of relaxation mechanisms in condensed phases is important because they contain information on interaction and energy dissipation in many body systems. The linewidth of the condensed phase is caused by both population relaxation (T_1) and pure dephasing relaxation (T_2). In general, however, because of strong inhomogeneous broadening of the spectrum in the condensed phase, the analysis of the relaxation mechanism by frequency domain spectroscopy has been impossible to perform. Contrary to this generalization, we found that spectra of molecules in solid parahydrogen are free from inhomogeneous broadening, so that the information on the relaxation mechanism is directly obtained from the linewidth of the spectra. We observed a drastic temperature dependence of the linewidths of infrared transitions of methane in solid parahydrogen, which were attributable to pure dephasing. The temperature dependence of the pure dephasing relaxation we observed was about T^4 , contrary to the theoretical prediction of T^7 . This discrepancy between the experiment and theory must be due to the poor development of the theory regarding pure dephasing at very low temperatures. I am now collaborating with several theoreticians on constructing a new theory of dephasing at low temperatures based upon my observed data.

(3) Direct observation of tunneling chemical reaction of methyl radicals in solid parahydrogen: Solid hydrogen is an ideal matrix for the quantitative study of chemical reactions at low temperature because of (1) weak intermolecular interaction between hydrogen molecules, (2) the absence of a “cage effect” for photolysis in the solid, (3) fully quantized rotational motion of molecules embedded in the solid, and (4) the narrow spectral linewidths of optical transitions. By virtue of the softness of the crystal, we could produce various unstable molecules in the crystal by means of photodissociation, etc. We found that some unstable molecules, such as the methyl radical, react with surrounding hydrogen molecules even at 4.2K in a dark environment. The reaction is clear evidence of the quantum tunneling phenomenon, and “pure tunneling rates” were directly determined from the analysis of the temporal change of infrared absorption. As a result, the tunneling rates of the reaction of $R + H_2 \rightarrow RH + H$ ($R = CD_3, CD_2H, CDH_2$, and CH_3) were determined to be $3.3 \times 10^{-6} s^{-1}$, $2.0 \times 10^{-6} s^{-1}$, $1.0 \times 10^{-6} s^{-1}$, and $< 8 \times 10^{-8} s^{-1}$ for the systems CD_3 , CD_2H , CDH_2 , and CH_3 , respectively. A definite dependence of the tunneling rate on the degree of deuteration was observed, but its quantitative explanation is yet to be given.

(4) Solid parahydrogen as high efficiency Raman shifter: For various spectroscopic applications, it is highly desirable to develop intense pulsed laser sources in the mid-infrared region. Tunable sources such as parametric oscillators are now commercially available, but most of these are limited to a range of wavelengths shorter than 4 μm . In a series of papers, we have developed a pulsed, continuously-tunable laboratory laser source for the mid-infrared radiation at 4.4 - 8 μm using solid parahydrogen as a Raman shifter. Solid parahydrogen is characterized by its extremely narrow Raman lines. The sharpness of the transition and the high density of the crystal make solid parahydrogen an extremely high gain medium for the stimulated Raman process. By pumping solid parahydrogen with infrared pulses produced by a commercial OPO laser (1-2 μm , 20 mJ/pulse, 7 ns width), we obtained output energies

of 2 mJ at 4.4 μm and 0.8 mJ at 8 μm with a single pass configuration. Spectra of NO, H₂O and CH₄ molecules recorded with these intense mid-infrared pulses demonstrate that the solid parahydrogen Raman shifter we developed is a powerful laser source for spectroscopy in the mid-infrared region.

Selected Publications

• Presentation & Lectures

1. Takamasa Momose, "Tunneling Chemical Reactions of Cold Molecules", Oral Presentation, Invited, Workshop on Chemistry of Cold Molecules", March 25 - 26, (2004), Kyoto Japan.
2. Takamasa Momose, "Spectroscopy of Para-hydrogen Crystals at Cold Temperatures", Oral Presentation, Invited, 17th International Conference on Spectral Line Shapes, June 21 - 25 (2004), Paris, France.
3. Takamasa Momose, "Free Radicals in Quantum Crystals: A Study of Tunneling Chemical Reactions", Oral Presentation, Invited, The 27th International Symposium on Free Radicals, July 25 - 30, (2004), Taipei, Taiwan.
4. Takamasa Momose, "Tunneling Chemical Reactions of Cold Molecules", Oral Presentation, Invited, "Chemistry at Ultra-Cold temperatures", The 228th American Chemical Society National Meeting, August 22 - 26, (2004), Philadelphia.
5. Takamasa Momose, "High-resolution Infrared and Raman Spectroscopy of Solid Parahydrogen", Oral Presentation, Invited, 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 29 - September 4, (2004), Wroclaw, Poland.
6. Takamasa Momose, "Spectroscopy of Molecules in Solid Parahydrogen, solid He and He nanodroplet Matrices.", Oral Presentation, Invited, 5th International Conference on Low temperature Chemistry, September 7 - 10, (2004), Berlin, Germany.
7. Takamasa Momose, "Theory of Rovibrational States of Molecules in Crystals", Infrared Activity in Solid Parahydrogen:, Chemical Dynamics in Solid Parahydrogen", Invited lecturer, Summer School " Molecules Trapped in Solids", September 13 - 17, (2004), Dijon, France.
8. Takamasa Momose, "High-resolution spectroscopy of Cold Molecules", Oral Presentation, Invited, Symposium Kanazawa 2004, New Development in High-resolution Molecular Spectroscopic Studies, November 11- 13, (2004), Kanazawa, Japan.

• Articles

1. "Tunneling Chemical Reactions in Solid Parahydrogen: Direct Measurement of the Rate Constants of $\text{R} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}$ ($\text{R} = \text{CD}_3, \text{CD}_2\text{H}, \text{CDH}_2, \text{CH}_3$) at 5K" , Hiromichi Hoshina, Mizuho Fushitani, Takamasa Momose, and Takamasa Shida , J. Chem. Phys. **120**(8), 3706 - 3715 (2004).
2. "UV and IR absorption Spectra of C₃ embedded in Solid Parahydrogen" , Hiromichi Hoshina, Yoshiyasu Kato, Yusuke Morisawa, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose , Chem. Phys. **300**(1), 69 - 77 (2004).
3. "A mass spectroscopic study of laser vaporized graphite in H₂ and D₂ gases: The stability of C_{2n}H₂ (n=2-5) and C₁₀" , Yoshiyasu Kato, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose , Chem. Phys. Lett. **386**(4-6), 279 - 285 (2004).
4. "Solid Hydrogen Raman Laser for Mid Infrared Range (4.4 - 8 μm)" , Kirils Kujanovs, Takamasa Momose, and Andrey F. Vilesov , Appl. Opt. Accepted.
5. "Fine Structure of the (S₁ - S₀) band origins of phthalocyanines in helium droplets" , Rudolf Lehning, Mikhail Slipchenko, Susumu Kuma, Takamasa Momose, Boris Sartakov and Andrey Vilesov, J. Chem. Phys. in press.
6. "High-Resolution Stimulated Raman Gain Spectroscopy of Parahydrogen Crystals" , Takamasa Momose, and Takeshi Oka, J. Low Temp. Phys., in press.