

ISSN 0385-0560

INSTITUTE FOR MOLECULAR SCIENCE

分子科学研究所

# 分子研レターズ

特集

境界領域より見た分子科学

昭和55年2月

NO.780

# 目 次



研究所創設披露記念行事としておこなわれた研究所一般公開の日（昨年11月9日），管理棟前でのスナップ。  
当日は岡崎市内の小・中・高校生徒はじめ，岡崎市民など約2,200名の見学者があった。

## レターズ

### 境界領域より見た分子科学

- ある有機化学者のつぶやき ..... 東大理 大木道則 ..... 1  
生命の起源：未解決課題から  
分子科学との接点を探る ..... 三菱化成生命科学研 大島泰郎 ..... 3  
分子科学の第三世界 ..... 東工大総合理工 大瀧仁志 ..... 5  
分子研への期待 ..... 阪大理 櫛田孝司 ..... 8  
化学内境界領域 ..... 東北大理 斎藤一夫 ..... 10  
Biomimetic Chemistryから見た分子科学 ..... 京大工 田伏岩夫 ..... 11  
応用化学者の立場から ..... 名大工 山下雄也 ..... 14  
Impressions from the Hill ..... カリフォルニア大 C.B.Moore ..... 16  
Four Months in Bunshi Ken ..... パリ大南校 Jean Durup ..... 18

## 研究室紹介

- 物性化学部門(I) ..... 分子研 井口洋夫 ..... 22  
物性化学部門(II) ..... 分子研 小谷野猪之助 ..... 24

## 研究会報告

- 分子科学のための大型プログラム言語の開発 ..... 分子研 柏木浩 ..... 29  
Application of Lasers to Chemical Reactions ..... 分子研 吉原經太郎  
分子研 花崎一郎 ..... 31  
溶液内における分子間相互作用 ..... 東工大総合理工 大瀧仁志 ..... 34  
分子衝突の動力学 ..... 東北大科研 楠勲 ..... 37

## Theoretical Aspects of Chemical Reactions

and Molecular Interactions .....	分子研 諸 熊 奎 治
	分子研 加 藤 重 樹 ..... 41
昭和54年度共同研究(後期)採択一覧 .....	45
分子研コロキウム .....	51
所内ニュース .....	53
編集後記 .....	54

## レターズ 境界領域からみた分子科学

### ある有機化学者のつぶやき

東大理 大木道則

有機化学という分野を研究したてからもう30年になる。その間にはいろいろなできごとがあった。もともと卒業研究のテーマとしていたものは、ある化合物の合成であった。しかし、それは「分子構造」に関係していた。このような構造をもつ分子にはある種の生理作用が期待されるから、それをつくってためしてみようというのである。

大学の卒研から大学に就職したこの頃は、それらの化合物の合成に夢中であった。そしてその頃、いわゆる分光学的機器が有機化学にも使用されるようになった。当時、アメリカから輸入した紫外・可視部の分光器が最初であった。それは、今でいう分子の配座に関する考え方を筆者にたたきこんでくれた。そしてアメリカに留学すると、そこでは赤外線分光器が日常茶飯のものとして用いられていた。水島先生の御講演を英語で拝聴して、赤外線スペクトルが分子の配座を決定するのにいかに重要なかを実感としてわかるようになったのもその頃である。そしてその頃、その大学ではプロトンの核磁気共鳴スペクトルに関する研究が盛んに行われていた。それが構造決定に非常に有力な手段であることは、生かじりでもよくわかった。しかし、それはまだ立体配座のところまでは行っていたなかった。1955年頃のことである。日本に帰国後、東京大学に籍を移したが、その頃、水島研究室で高分解能赤外分光器を購入された。その説明会にも出席したけれど、その分光器を後にかなりの頻度で使うようになろうとは夢にも思わなかった。大変めんどうくさい機械で、全領域を測るのは実際上は不可能だといわれて、それで有機化学の役に立つのかなと思った思い出がある。

しかし、ドラマはいつからでも始まるものである。留学前の可視紫外部分光器を使った経験と、留学中に赤外線分光器を使った経験とは、有機化合物の構造（配座）決定に分光学が重要であることを、筆者の頭の中にしみこませていた。当時、生理活性がある筈と思って合成した2つの化合物が、全く同じ位置に同じ強さの紫外外部吸収を示すことが予想されていた。しかし、その2つの化合物の吸収位置は、誤差以上に違っていた。このような立場に立たされると、理論にたけた人ならば、それはなぜかと考えまず計算ということになるのであろう。しかし、有機化学者は、計算よりは物質をつくる方が早い。それで、同じような現象が他の化合物対にも見られるかを、類似化合物を合成して調べてみることになる。そして類似の化合物でも誤差以上に吸収位置の差があることがわかると、他の実験手段でも、その現象に関連したことが見られるかを試すことになった。この場合は、赤外分光法であり、ここで前記の高分解能赤外分光器のお世話になることになったのである。

この研究は、水酸基とπ電子系との相互作用を目に見えるようにしただけでなく、アルコール類の回転異性体へつながった。さらにその研究は、プロトン核磁気共鳴へと発展し、やがて分子内部回転障壁の測定へつながり、回転障壁の大きな分子、つまりアトロブ異性体の室温における単離へと発展する。そして、アトロブ異性体の性質をいろいろ調べてみるとなると、そこでは以上の分光学的手法ではなかなか取得困難なデータを要求するようになつた。そして今では、紫外・可視、赤外、核磁気共鳴のスペクトルデータの他に、結晶のX線回析による研究や、正確な電子密度に関する知識も必要になってきている。

以上の話は、有機化学の1例として、筆者の研究歴をおって、かいづまんで述べたものであるが、この中には、有機化学を追求する研究者が、有機化合物に関するいろいろな情報を必要としていることが明かにされている。そして、それは決してある分子に関するごく精密な情報が必要というものではない。分子の性質を理解するのは総合的な判断によるのであるから、ある1つの手段が与える情報のみが精度がよかつたとしても、他の手段によるものの精度が悪い場合には、全体の精度はその最も悪いものによって決まってしまうのである。したがって、現時点の有機化学者にとっては、いろいろな物理的方法の与える情報の精度がよくなることも重要だが、それよりも、今緊急に必要な情報をどうやって得るかが更に重要である。

現在の研究環境では、幸いにして、多様な質の違う情報がだんだん得やすくなっている。ただ、多くの情報をどのように解釈するかは、いうは易く行うは難い。ときには情報の洪水におぼれ、その情報の質を誤解して誤った使用をし、間違った結論を出すこともあり得るであろう。特に現在の有機化学者は、そのような訓練をへていないし、今後の若い科学者にとっても、あらゆる分野で一応の訓練を受けるということは、決してなま易しいことではないであろう。そのような意味で、分子科学研究所は、有機化学者にとって、質の高い情報を引き出せるソースであると共に、その情報を解釈するのに適切な助言を与える機関であつてほしい。

有機化学者は、今でも、必要とされる物質があれば何でもつくることができるという自負心を抱いている。しかし、「私は物をつくるだけです、理論のことは全くわかりません」というのでは、その研究の将来はおそらく明るいとはいえない。そして、有機化学者も理論的なことにやや興味をもつて研究を進めるすれば、それには2つの方向が期待できるであろう。まず第一は、理論から望ましい物性をもつ物質を予想し、その物質を実際につくってみることである。これは、一面では理論のチェックになり得るし、また一面では実際に役に立つ物質を生み出すことになるであろう。そして第二は、合成してみた物質の性質が予想とは違っていたり、たまたま合成した物質が興味ある性質を示す場合である。これは新しい理論の発展を促すことにもなる筈である。少くとも有機化学者は、合成してみた物性が理論で予想された通りであった場合よりも、理論で予想された通りでは

なかったという場合に、より深い満足感を覚えることであろう。

ここで、分子科学研究所に期待したいもう一つの点がある。それは、物理化学のサイドからも、有機化学の方向へ手を差しのべてほしいということである。実際、アメリカの大学などでは、この種の物理化学と有機化学との協力がうまくいっている例が多いのであるが、残念なことに、日本ではそのような例は極めて少ない。分子科学研究所が、そのような協力の中核になって、日本の研究を牽引する機関車となり、日本の化学研究を質の高いものにしてほしいと思うのである。

## 生命の起原：未解決課題から 分子科学との接点を探る

三菱化成生命科学研 大島 泰郎

生命の起原の問題<sup>1)</sup>は、代表的な学際課題であつて、生物科学諸分野は云うにおよばず、化学、地  
球化学、さらには宇宙科学の分野とも結びつきを持ち、総合的な研究協力を必要としている。当然、分子科学のいろいろな研究課題とも直接・間接に関連している面も多いと思われる。分子研レターズより原稿の依頼があったのを機会に、最近のトピックスのなかから、関連の深そうなものを思いつくままに選んで以下に列挙することとした。専門の異なる人から見ると、案外平易な研究手段があつたり、新しい考え方が出て来るものである。この稿がきっかけとなって、生命の起原の問題を頭の片隅に留めておくうちに、この問題と接点を持つようになったというような人が一人でも出でることを念じつつ筆をとることとした。

### 1. 星間分子

星間分子<sup>2)</sup>の生成や消長は、境界領域どころか、分子科学の課題そのものに近いといってよいであろう。生命の起原の立場からは、地球上で果して星間分子が、化学進化の直接の出発材料になり得たかどうか疑問とされている。にもかかわらず、星間空間に9原子分子に至る迄の有機物が存在し得ることは、有機物の非生物合成に関する考え方に対する大きな影響を与えたことをはじめ、生命の起原を考える上から大きな意味のある存在である。有機物のなかには、代謝上の物質（たとえば、エチルアルコール）なども含まれているが、生体構成の基本物質と云えるような化合物はまだ見つかっていない。もし、発見されれば改めて星間分子と化学進化の関係が見直されることになろう。そのような分子とは、たとえばグリシンのようなアミノ酸やアデニンのような塩基である。星間分子には二重結合、三重結合を持つものが多いので、グリシンより、有機合成反応上駆体に当るアミノアセトニトリルを狙うのがよいかも知れない。私はこの分子がミリ波領域でどんなスペクトルを

示すか知らないのだが。

## 2. 原始大気

原始地球の模型を作って、そこでおこる化学反応から生体関連物質の生成を調べる実験は、化学進化の研究を代表する実験と云えるほど有名でもあり、また、今日の生命の起原に関する概念の上で重要なものである。しかし、60年代後半からこの実験に用いた出発材料、メタン・アンモニア・水素・水の混合気体が原始地球大気を近似しているかどうかを疑問とする見解が出され、最近ではもっと酸化的な組成、 $\text{CO}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とする意見が有力となっている。酸化型の大気組成からは、放電とか放射線を与えて有機物の合成がおこりにくいので、有機物の合成は、局的に還元的環境があったと考えるなど、逃げ道を探さなければならなくなってしまう。最近、 $\text{TiO}_2$ などの半導体を光触媒として、 $\text{CO}_2$ や $\text{N}_2$ から $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ が合成されることや、これらからアミノ酸など生体関連物質が合成されることが報じられているが<sup>3)</sup>、この知見は生命の起原の上からも重要で、原始地球環境下の反応の立場から詳細な検討を加える価値があろう。

## 3. 光学活性の起原

タンパク質を作るアミノ酸がL型、核酸の糖がD型に制限されているが、この禁制律は生命現象の基本である（たとえば、ラセミ体の糖から、DNAの二重らせん構造は作れない）。光学活性の起原は、生命の起原と同義といってよいほどの重要課題であるが、全く未解決である。考え方は偶然にある一方に固定されたとするものと、何らかの本来的な非対称性に基づくとする必然説に大別される。必然説のなかでは、パリティ非保存に基づくものが近年流行である。最近、D体とL体で粘土鉱物への吸着性に差があるとし、これを光学活性の起原とする提案があるが<sup>4)</sup>、果して粘土に本来的な非対称性が存在するか、D体とL体の間で化学的性質に差があるか厳密な検討が必要である。

## 4. 自己形態形成

生命はすべて細胞と呼ぶ袋状の容器の中で営まれる。現在は、DNAに秘められた情報に従って作られた部品から細胞を構築するので、いわば設計図をみながらキットを組み立てているようなものである。これに対し、細胞構造の起原は、自発的な形態形成であったはずである。古くは、オパーリンによるコアセルベートが有名であるが、その後プロティノイドミクロスフェア<sup>5)</sup>など原始地球環境下と思われる反応条件の下で袋状構造体が出現する反応が知られている。最近も、海水中の遷移金属元素の役割に着目して化学進化の研究をしていた江上らは、細胞様構造体の出現を見出し<sup>6)</sup>、これをマリゾラヌールと名付けている。これらの自発的な形態形成は、雑多な分子が関与している

こともあるて、その微細構造や反応機構には不明な点が多い。

## 5. 最古の微化石

微生物の化石は勿論、肉眼で認知できず、鉱物による無機的なものでなく、真に生物の遺骸であるかどうかが常に論争的であった。化石様構造体の部分に固有の有機物が検出されれば、生物の遺骸であることの有力な証拠に数えられよう。これまで最古の化石と主張されていたのは、約34億年前のオンバーウクト層中の微化石であったが、最近、38億年のイスアに産するたい積岩中に微生物の化石様の構造体がみつかった。これが真に化石である証拠の一つとして、レーザーラマンによるCO、CH結合の検知をあげている<sup>7)</sup>。この報告は、化学進化の時間を地球誕生後の7億年ほどに短縮するもので非常に重大なものであり、なお慎重な検討が必要であろう。このような微細な部分に存在する微量の有機物を検出定量する方法は、この問題の解決の有力な一助となろう。

## 参考文献

- 1) 数多くの「生命の起原」書のうちから特に化学中心に記述している次の2冊を推す。M. カルピン著江上ほか訳「化学進化」東京化学同人；S. ミラー、L. オーゲル共著野田訳「生命の起源」培風館
- 2) Watson, Acc. Chem. Res., 10, 221 ('70),
- 3) Hemminger, ほか, Chem. Phys. Lett., 57, 100 ('78); Inoueほか, Nature, 277, 637 ('79),
- 4) Bondyほか, Science, 203, 1243 ('79),
- 5) Foxほか, Science, 129, 1221 ('59),
- 6) Egamiら, in "Origin of Life" (Noda, ed.), pp. 135 & 385, Center Acad. Publ. Japan, Tokyo ('78); Yanagawaほか, Proc. Japan Acad., 54, 331 ('78),
- 7) Pflugほか, Nature, 280, 483 ('79),

## 分子科学の第三世界

東工大総合理工 大瀧仁志

東岡崎駅から分子科学研究所への坂道をのぼって行くと、ふとタイムマシンに乗って30年ほども一挙に逆もどりをしたような気持ちになることがある。この坂のつき当たりに中学（旧制）から高校にかけて6年間も通ったわれらの母校があるからである。いまでもこの坂道を行くと、時々昔の

クラスメートや旧師とすれ違うことがある。

高校生時代には愛知学芸大学（のちの愛知教育大学）が置かれてあった場所に、新しく分子科学研究所が建っている。子供のころ、歩きなれた明大寺町の一角に、いまや世界でも有数の設備とスタッフを誇るハイクラスの研究施設ができ、国際的に著名な学者が始終訪れているなどということは、何か夢のような気がして、まだ現実感が湧いてこない。

その日、分子科学研究所への坂をのぼるのは「分子科学の将来計画研究会」に出席するためであった。会議室で開かれたこの研究会は門外漢の私にとってきわめて示唆に富んだものと映った。研究会の内容はいずれ報告の形で所内報に公表されるだろうからここで述べるまでもないが、分子科学に関する現時点での問題提起や将来への展望に対する議論は、他の分野に従事する者にとってもおおいに参考になった。

分子科学という言葉は一見奇妙ではある。物質は分子から構成されており、また原子核や電子にしてもこれを分子を理解するに必要な要素と考えれば、どんなものを取扱っても分子に関する科学になってしまう。しかし現在では分子科学という言葉にはある特定な意味があり、この分野の人々の間には共通の理解をもつ言葉となっているようだ。ある言葉で示されるような学問分野を創設し、そのようなある特定の意味に対する共通理解を得るために、すぐれた先達が大変な努力をされたであろうことは想像に難くない。1966年と1973年に科学（岩波書店）が特集した分子科学に関する諸論文をみれば、この辺の事情はよく理解できそうである。また研究会当日の議論からも、分子科学が何を目指しているか、ほぼ了解できた。

分子科学の将来計画についての議論では、測定法の感度や精度を高め、いままではよくつかめなかった分子からの情報をより正確に把え、未知の世界を開くべきであるとか、超高真空、超低温あるいは超高エネルギーなど、現時点では到達し難い条件下での研究、極く短い時間内の分子の状態を見る手段の開発、機能的な分子集団の性質（あるいは分子集団の機能性）やその他の諸情報を得る方法論の新しい発展を期待するなど、10数項目の目標（あるいは示唆）が与えられた。

これらの議論に耳を傾けながら、分子科学という一分野の中枢に位置する研究所での議論は流石によく整理され、すぐれた指針を人々に与えるものだと感心した。各研究者はこれらの10数項目の最終点を目指して努力邁進することであろうし、それによってわが国の分子科学のレベルはまた一段と上昇するにちがいない。

このように感じ入りながら議論をきいているうちに、ふと心をよぎるものがあった。それは、ここに集り自らの目標を立てている人達の心の底には対象物としての分子の状態が日本の物理化学の伝統的研究対象であった固体と気体とにほとんど限られているような印象を受けたことである。たとえば気体の分子構造の決定や固体の結晶構造解析などはすでに十分確立されたもので、

かなり特殊な物質を取り上げること以外に（あるいはこれは測定精度の向上という目標項目の中には含まれるかもしれないが）もはや将来研究されるべき重要項目の中には入れられていない。しかし液体や溶液に関してはどうだろうか。固体の結晶系を決定すること（それはいまやまことに容易であるが）に対応する液体内の分子配列すら、ほとんどの液体について不明のままである。水のようにごくありふれたものについてさえ、氷に対する知識に比べればその知識ははなはだ不正確である。溶液中の化合物の構造についても同様である。今日のX線結晶解析の技術はすでにきわめて高度にまで発展し、相当複雑な生体物質の分子構造でも決定することができるが、水溶液中に溶けている同じ物質が固体状態のときと同じ構造をしているという保証はない。生体物質どころか、もっとずっと単純な溶存錯体の構造すら未知なものが多い。実際の化学反応にはそのような物質こそが関与しているのである。

このように思い廻らしていると、液体や溶液の科学は分子科学の中には含まれないのかという錯覚すら持つほどだった。10数項目の示唆は気体や固体の物質に対するばかりでなく、液体についてもほぼ同じ数だけの目標項目が挙げられるはずである。

液体や溶液に関する知識は固体や気体における知識に比べてまだはるかに定性的であり、精密さを欠いている。正確な、定量的な情報を得る手段さえじゅうぶんに開発されていない。これは液体や溶液を取扱ってきた研究者の怠慢によるものなのだろうか。すでに固体や気体について豊富な経験と高度な技術をもつ科学者がひとたびこの分野に手をつければ、液体や溶液の多くの問題点はたちどころに解決されてしまうのだろうか。それならば液体や溶液の分野は分子科学者にとって大して魅力あるものとは映らないだろう。しかし、果してそうだろうか。固体には固体の、気体には気体の特有の困難さがあり、その奥は深いのと同様に、液体や溶液も分子科学者がこれから腰をすえて研究するに足るほどの奥底深いものがあるとみてよいのではないだろうか。どうして今まで固体や気体に向けられていたものと同じ程度に、分子科学者の眼が液体に向けられていなかったのだろう。

新しい分野を開拓したいと思いながら、つい先達の指針から脱け出さず、伝統的な流れの中に身を置きすぎていたということはなかっただろうか。アメリカやヨーロッパに居住して、アフリカに足を踏み入れなかった文明探險家となってはいなかっただろうか。液体と溶液は固体、気体について分子科学的に殆ど知られていない第三世界ということができるのではないか。

従来の熱力学的手段や、それから得られる定性的あるいは半定量的な知見、あるいは分子の構造についてはあまり考慮しない理論的取扱いによる液体論や溶液論はいま転機を迎えていると思われ、これからは分子論的にもっと定量化された方法論の導入が重要になってくると考えられるし、またそのような取扱いが可能になりつつある現状である。これらの分野に対する分子科学者の協力が切望されている時点である。液体・溶液論も決して面白味の少ない分野ではないはずで、むしろ興味

多い、沢山の新しいテーマが引き出せる可能性に富んだ未知の分野と考えられているのである。

固体科学者は常に固体を追いつづけ、気体を研究した人はいつも気体分子のみに関心を示すといった縦型路線から一步横に飛躍して、固体や気体に関する知識と経験を第三世界の液体に投入する分子科学者の出現を期待できないものだろうか。またそれに関する示唆を中枢機関としての分子科学研究所からも与えられることを望みたい。

## 分子研への期待

阪大理 檻 田 孝 司

分子研は創設以来5年を経て、研究活動もすっかり軌道に乗ったようで、誠に喜ばしいことである。同じような研究所である物性研で数年を過ごした者として、特定の大学に属さない運営面の新しい試みには非常に興味があり、また装置開発室の制度など大いに評価するものであるが、筆者の分子研に対する最大の期待は、一言で云えば、既成の分野にとらわれない新しい学問領域の創造への寄与である。

分子研は分子の構造、機能等に関する研究を、化学的および物理的な手法で行なう境界領域の科学を目指すことである（文部省学術国際局「我が国の学術」56頁）。この境界領域の科学とは一体何であろうか。化学的および物理的な手法を用いるからと云って、単に化学と物理の境い目の領域と云うことではあるまい。境界領域と云うと、ややもすると余り重要でないために中心からはずれて取り残された分野であるとか、あるいは一方の分野で確立されたものを单にもう一つの分野に応用すると云ったニュアンスを感じるむきもあるらしいが、筆者はむしろ、これから開拓されるべき未知の分野で、色々の面白いものがそこにはありそと云う夢を誘われる。いわば、朝永博士の云われる、ニュートンによって地上の法則と天の法則とが一つの傘に入れられた、と云う響き、つまり別々のものとされていたものの間をつなぐことにより、より視野の広い、広大な領域が開かれると云う感じを受ける。

そもそも、量子力学の誕生と共に物理と化学はその間の垣根を取りはらわれ、さらに分子生物学の発展により生物の世界と無生物の世界の間のギャップも次第に埋められつつある。すなわち、ミクロの観点からすれば物理、化学、生物学と云った学問領域は互いにつながっており、そこに基盤を置いて、さらに工学や薬学から地球科学、宇宙科学、環境科学、生命科学などを含む広い裾野をもつ学問分野として分子科学があるといつても良いであろう。これはまさに境界領域の科学であり、これから開拓されるべき多くの問題をもった新しい学問分野である。これが分子研が目指している

所のものであろう。分子研はこれら多くの学問分野のほぼ中央にあり、このような新しい領域を開拓し体系化する中核として格好の位置を占めている。

自然科学の進み方にも時代の流れがあり、これからは総合化に重点の置かれる時代であると思う。すなわち、既成の各分野は煮詰って来ており、それらの多くの分野を貫く新しい座標に基づいて体系化することにより、新たに次元の高い学問分野を創造することが時代の要請のように筆者には思われる。そしてこれを行なう為には、研究者自身が既成の殻を破る構えを持つことが必要であり、各人に周辺の分野に一步踏み込んでみる努力が要求されるであろう。同時にまた、種々の分野の研究者間の交流を大いに促進するシステムが必要であり、共通の言葉で互いに討論のできる場を作ることが重要であると思う。その意味で分子研には境界領域の科学を目指す意識を大いに持って頂きたいと思うし、また分子研が多分野の研究者が共通の言葉をもって交流し合える場として機能することを期待したい。

現に、研究会や共同研究などを通じて種々の分野の交流を心掛けておられる様子で結構なことだと思う。私自身、共鳴ラマン散乱に関する岡崎コンフェレンスに出させて頂いたが、種々の分子を対象として行なわれている研究と、半導体を対象として我々が行なっていることが余りにも共通している面をもつて驚くと共に、また全く別の言葉が使われているため戸惑うこともしばしばで、ひんぱんな交流の必要性を痛感した次第であった。また、昨年サンタモニカで行なわれた光散乱に関する日米セミナーで強く印象づけられたのは、米国のある研究者の間では液体であれ、表面であれ、生体であれ、様々な問題について皆が活発に討論に参加し、共通の言葉で話が通じ合っていると云うことであった。

科学の発展の速度は極めて早くなっています、個々の専門分野はますます細分化の方向へ向かう傾向をもつ。各専門分野はそれぞれ独得の思考方法や言葉を持っており、そのため一寸専門分野が異なると中々話が通じないと云うことがしばしば起こる。境界領域の科学の創造のためにはこれを克服することが不可欠であるが、この種のことはどうも日本人にはにが手らしい。よく云われることであるが、国民性からか、グループを作ってその内と外とを区別しがちである。同じ学科や研究所の中できさえ、他の研究室で何をやっているかも分からず、学会に出てみてこう云う研究をやっているのかと初めて知ったりすることもある。学会を異にしている分野間ではなおさらのことである。それだけに、意識して積極的な方法を講じる必要があると思う。種々の分野のほぼ中央に位置し、境界領域の科学を目指す分子研が、各大学に対して開かれた機構をフルに生かして、この方面で大いに活躍されることを期待する所以である。

## 化学内境界領域

東北大理 齋藤 一夫

近代科学としての化学の歴史をみると、その発達は二元的な道を歩んできたように見える。多様な物質種の存在に直面し、これを少数種の原子の組合せとしてとらえる立場に立つとき、一方において原子間に働く力、分子間相互作用の本質を探ろうとする求心的な試みがあったと同時に、他方ではより多様な物質種を創成し、化学の領域の拡大をめざす遠心的な努力のあったことも自然である。とくに人類の欲求を満すことを目的とした工業——化学工業——が背後にあることを思えば、遠心的な動機が化学の進展に大きな役割りを果してきたことがうなづける。

このような二つの道がおのの別個の発展をとげた時期がかなり長かったことは否定できない。すべての物質種に共通な法則を探ろうとすれば、それに適した物質種を選んで当面の研究対象とせざるをえないし、新しい物質種を追求する立場からすれば、理窟はともあれ、まず物を造ろうとする努力が先行する。基礎研究からえられた知識を実際の合成や複雑な系の解明にどう適用するかという問題が意識に登ってきたのは最近20年くらいのことではなかろうか。

境界領域という言葉は例えば大学の学術名で代表されるような、ある程度のまとまりが確立された分野を単位と考え、それらにまたがる分野を指す場合が多い。例えば化学と生物学、化学と地学との間の境界領域はそれに当る。しかし化学においてはそれとは別な意味の「化学内境界領域」とでもいるべき研究分野（研究態度というのかも知れない）が考えられるような気がする。物理化学によって代表される求心的立場の研究は、より精緻により厳密に共通な性質を探ろうとするのに対し、無機化学、有機化学などとよばれる遠心的な立場では何よりもまず目新しい、より有用な物質を求める。それらの領域における研究態度——精神活動——はかなり違ったものにならざるをえない。前者が物事を理詰めに考えるのに対し、後者の研究は必ずしも「理窟どうりにはゆかない」のである。予想しなかった結果がえられることは、前者では研究の失敗である場合が多いのに対し、後者では大発見につながる可能性がある。そこでは「合成をやるには首から上はいらない」といった冗談の成り立つ世界もある。

人間の頭の働きはそう簡単には切り替えられない場合が多いから、これらの領域に働く研究者の中には時として越えがたい障壁が生れる可能性がある。しかし化学の真の発展のためには、求心的な研究と遠心的な研究とが密接に協力しなくてはならないことは多言を要しない。物質に共通な法則性を理解し、それを適用することによって新しい物質の開発が促進され、生活を豊かにする資と

なってきた例は、例えば反応機構論の発展とその応用に見ることができる。今日の合成化学工業はそうした化学反応論の基盤がなくては成立しない段階になってきている。他方、予想しなかった珍奇な物質の発見が基礎理論の発展を促した例も多い。ホウ素の水素化物や遷移元素の錯体が化学結合論の発達に果した役割りはその好例である。

分子研に相関領域研究系が設けられ、上記のような「化学内境界領域」にいどむ姿勢が示されていることはきわめて意義深いといえる。それは単なる分野別の知識の交換というだけの意味にとどまらず、研究態度の相互作用が期待されるからである。一方が他方を「細かいことばかりついている」とみたり、「非体系的なゆきあたりばったりの研究」とさげすんでいては真の発展は生れない。単に知識の交換だけならば、学会の主催する討論会や、科研費による総合研究のシンポジウムなどでも相互関係を密にすることが可能であろう。しかし研究の進め方の違いを認識したうえで、一方が他方の要求やねらいを正しく理解して協力の実をあげるには、研究実践の場における共同作業がなくてはならない。このような協力関係は理論と実験という形で求心的な立場をとる研究者相互間にももちろん必要でありその確立が望まれる。それにくらべても、基本的研究手法を異にする領域に育った研究者間の緊密な協力関係は一朝一夕に成立するものではなく、かなりの摩擦を克服しながら徐々にしか生れてこないと思われる。分子研の研究者の多くが求心的な立場をとることは自然だとしても、相関領域研究系などを通じて、「化学内境界領域」の発展に分子研が大きな力となることを期待したい。

## Biomimetic Chemistry から見た分子科学

京大工 田伏岩夫

自然科学が分岐して進歩した結果生じた多くの「はざま」は時として無視し得るものであっても、時として極めて重要でなおざりに出来ないものであって、そのため近年その「はざま」を埋めるべく非常な努力が傾けられている。これが境界領域（学際領域）の重要性がクローズ・アップされた主な原因であろう。その多々ある境界領域の一つとしての“biomimetic chemistry”にも最近大きな関心が集っている。この分野は生物学と化学の間に位置するが、同じく生物学と化学の間に位置する「生化学、生物化学」が主として分子の構造と反応を守備しているのに対して分子の機能を語ることを主眼にしているのが大きな特徴であって、そこでは分子の構造や反応はすべて機能の発現と結びつけて論じられるのである。この領域は初期に於ては、生物領域で解明が最も進んでいた酵素の機能を化学的に（即ち分子のレベルで）考察することから始り、酵素モデルを設計・合成する方

向に進み、次いで酵素以外の重要な機能分子（集団）に同趣旨の解析と設計・人工化の手法を拡張しつつあり、コロンビア大学のR. Breslow教授により“biomimetic chemistry”なる言葉が提案され、領域の拡張に伴ってこの言葉の定着をみている。

Biomimetic chemistryの守備範囲は現在進行形で拡張しているので厳密に規定出来ないが、現時点で一応示せば次の範囲となろう。

### 1. 生物現象のしくみを探る

生物固有の方法論・生物と物理の方法論の組み合わせ、生物の方法論と化学のうちの構造・古典反応論との組み合わせにより従来生物（生命）現象の解明が進められて來たが、そのはざまなり限界なりにくさびを打ち込む役割をもつ。方法論としては生物に対するモデル分子系の設計・合成とその機能解析を通じて生物（生命）現象を一般的な化学のピクチュアで眺めようと言うものである。

### 2. 有機化学を根本的に書き替える

有機化学は今日迄、常に新しい概念と手法を導入し続けアミーバのように無定形に生長して來た。たとえば最近は物理化学の手法を探り入れ（物理有機化学）、また無機化学と結び（有機金属）ついでに有機化学を新しい形に書き改めて來た。そして最近到達した壁が生物現象であって、理論体系化が進み、無数の巧妙な試薬や装置で武装された近代有機化学が、最も下等なバクテリヤがいとも簡単にやってのける反応を再現できない。かくして多数の有機化学者が従来の化学の築いたものに疑問と反省を感じて、生物現象の理解と再現に活路を求めたわけである。生物に教わる有機化学とはたとえば有機化学を温和な条件で行うことであり、また有機化学に特異性を与えることである。わずかに従来の化学は光学特異性を不満足に与えたにすぎず、基質間（構造）特異性、基質内の位置特異性、反応特異性、触媒特異性等を容易に支えることは出来なかった。この目的の為には分子の「形」を「認識する」という概念を古典化学に導入する必要があったわけで、biomimetic chemistryの大きな成功の一つは、これを簡単なモデル系で達成したことにより、かくして複雑な生物的特異性へのアプローチが可能になりつつある。

### 3. 生物現象を源点とする応用化学・工学

古典化学と現代化学の様相の激変の大きな一つの原因是外（社会）からのニーズの激変であろう。古典化学は製品の（安価大量）生産がニーズで、その目的の為に organic（生体器管）の物質とは無関係の人工反応をいろいろエネルギーに開拓した、バベルの塔建設にも比すべき時期であったが、近年環境・エネルギー・資源問題が社会からのニーズとして突然つけられ、しかも興味深いことにこれら特大問題の解決に向う為には、どうしても生物の真似をしないと化学単独では立ち向かえそうもないことがわかって來た。最もクリーンなエネルギーとして将来の利用が期待される太陽エネルギーの場合、これを発電やH<sub>2</sub>生産、有機物（糖・アミノ酸）生産等に変換する場合の

の方策を探るにせよ、たとえば半導体電池にクロロフィル型色素を併用したり、RuO<sub>2</sub>水分解系にビタミンKを加えて効率を増したりする形で問題の解決がはかられている。

このようにbiomimetic chemistryは今迄明らかにされた範囲内でも生物（生命）現象をもっと一般化した解として化学変化で示すことに数多く成功している。しかしこの重要な境界領域の主役は勿論分子（とくに合目的に設計された）である。分子でなければならない必然性は、勿論分子が個性を主張する最低の単位であるから、甘いとか繊維になるとか自分の中に他の分子を捕え込むとかの特性は原子以下の単位では出し得べくもないものである。なお重要なのは分子が特徴的に集合してユニークな分子集合体を形成することであって、これによって初めてトポロジカルな現象を化学的に発現できる。たとえば機能化した人工膜に光を照射して酸化素子（カチオンラジカルまたはその等価体）を膜の一方の界面に、還元素子（電子またはその等価体）を他方の界面に集結したり（人工光合成）、また機能化した人工膜を通じて一方から他方へ（しばしば低濃度側から高濃度側へと濃度勾配に逆って）H<sup>+</sup>やアミノ酸やスクレオチドを輸送する（人工プロトンポンプや人工能動輸送）ことが可能になる。また前述のような、機能化した單一分子が自己の孔の中に他分子（ゲスト）を特異的にとり込み、しばしばこのゲスト分子の特定位置（位置特異性）に、他の条件では起り難い反応を起させる（反応特異性）ことも最近多くの例で成功を見、古典有機合成での不可能を可能としているが、この場合とユニークな分子集合体形成の場合とに共通して、最も重要なのが分子間の相互作用である。

即ち結論を急げば、境界領域として重要性が飛躍的に増加しているbiomimetic chemistryにとって、今解明の急がれている最重要事は分子間の相互作用であり、それこそが古典化学が駆使し得ず、生物（生命）のみがそれを操縦する特権を有して生物と化学とをへだてていたものであった。従って、biomimetic chemistryからみた分子科学とは、液相・固相における分子間相互作用の本質の解明であり、とくに水との相互作用の本質が一大関心事であると共に、複雑分子における、一つ一つは微弱でも集積相互作用として有意な、しかも極めて特異的な（+部分と-部分、H供与体とH受容体など）、全体としてある「形」を認識し合うような相互作用の解明もまた重要である。この単位相互作用が微弱な為に分子内部運動との「からみ」も生じて、理論的にも相当複雑な問題を提供する。このような方向での分子科学の進歩は、誕生間もないbiomimetic chemistryに強力なプラスのインパルスとなり、ひいては古典化学から未知化学への急速な変化と言う大きいしかも生産的な応答を換起することになる。

## 応用化学者の立場から

名大工 山 下 雄 也

分子研にかかわりを持ってから研究所の目的の項を見ると分子の構造とその機能に関する研究を行なうと記されているのにはじめて気がついた。私のように工学部にあって高分子の研究いわば分子集合体の構造と機能に関心を持っている者には分子研は遠い存在のように思っていたが万更そうでもなさそうである。最近いろいろな点で有機化合物の構造と機能について考えさせられることが多いので思いつくままに記してみた。

昨年フランスで化学卒業生の就職難の深刻なことを聞かされ、日本の様子を質問されて話し合って見た。その結果最大の原因としてフランスは日本の半分の人口に対して工業が3分の1の規模であることが分った。こういう状況を見ると1億3千万の日本人が失業せずに食料、石油を輸入して生活して行くためには工業生産を維持しなければならない状況がよく分る。化学工業の過半はプラスチックなどの素材産業であり、残りは医薬などのファインケミカル産業である。現在のように資源、エネルギー、環境問題が深刻になると、大量生産、大量消費型の素材の発展はこれ以上期待できず、そうかと言つて薬だけの医療に期待するファイン指向も問題があろう。そこでまぼろしの化学工業と言われる機能材料の展開に期待するのは当然のことになる。磁性材料、半導体素子、人工臓器、太陽電池、表示素子などなど。しかしこういった新しい材料の開発には時間と金がかかる研究投資が必要にちがいない。日本の化学工業は国際的には中小企業の過当競争の域を出ず、一社あたりでは研究費の額においても研究者の数においても国際的競争力を持つに至つてはいない。現在までの日本の化学工業の発展は大量生産技術の導入と高水準の技術者、労働者の努力によってきたからであろう。化学工業の体质改善と一口に言っても、基礎研究からシーズを生み出し、新しいニーズに対応させてゆくのはそういった経験がないだけに容易ではなかろう。

これを大学の立場から見ると、戦後大学教育が大衆化した結果大学卒業生の数は増えているが、高度の研究者になるべき大学院卒業生の数は増加していないことが指摘されている。外国では独創的な研究がPhDによって行われているのを見れば、大学院の充実が必要なことは言うまでもない。しかし現在の大学院教育は論文作製のための狭い分野の研究が中心であり、巾広い教育つまり高水準の専門教育と共に広い視野で新しい技術の開発を可能にする教育を行なう必要があろう。一昨年のIUPACの主題Chemistry for the Welfare of Mankindを思い出すまでもなく、化学者は趣味で研究するわけではなく、ソーシャルニーズを念頭に置いていつかは人類の生活向上に役立つという自負

を持つことが必要であろうし、大学での教育にも反映しなければなるまい。これまでの大学の化学教育は物を如何にして作るかという反応重点であったが、今後は有用な物を見つけて上手に使ってゆく立場も重視するようにならう。化学専攻学生の就職先を見ると高度成長期以後にかなりの変貌が見られる。かつては化学卒業生の大半が化学工業会社に就職していたが、今では電気や機械の会社に多く行くようになり、仕事の内容も化合物の製造から有用物質の利用の面が多くなって来ている。企業の方でもかつての有機合成の学生を是非というのから、物性や材料の学生がほしいという傾向に変つて来ている。これまでの化学者は材料やマテリアル・サイエンスを軽視する傾向があり、日本では外国にくらべると化学のカバーする範囲が狭いとよく言われたものである。作る化学から使う化学へというわけで、今後の大学教育のあり方を考えねばなるまい。合成、物性の充分な素养を持った化学者に21世紀の発展を託すべきであろう。

大学における研究は基礎研究であり、独創的新分野の開拓が最も高く評価されることは言うまでもない。有機化学も50万に上る有機化合物を作り出し次々と新しい研究領域を開拓して来たが、今後どのような展開を見せるかは容易には予測し難い所に来ている。染料にはじまった有機化学は高分子や有機金属の分野を産み出し、最近は生理活性物質の研究が盛んとなっている。無機化学が汎用素材の研究から機能材料の方向へ移つて来たように、高分子も汎用の構造材料の研究が一段落して最近は機能性高分子の研究が脚光を浴びている。こういった歴史の流れをふりかえってみれば、有機化学も特異な物性を持った有機化合物の研究に発展してゆくのも一つの方向にちがいない。これまでの有機化学者は新しい反応、新しい化合物の発見には熱心であったが、新しい性質の発見には消極的であった。有機半導体の研究が構造と物性に新しい展開を見せたように、今後はいろいろな分野で有機化合物の構造と機能の研究が盛んとなるにちがいない。特異な機能の発現のために必要な分子構造を想定し、合成手法を駆使してゆく分子設計に今後の夢を託したい。

勿論分子科学がカバーする範囲はそう広いわけではない。分子研に分子集合体の化学の研究を望むわけではないが、分子研の基礎研究の背景として多数の技術者の指向する機能材料の分野があることを強調しておきたい。化学はいつも新しい応用を見出すことによって発展して來たし、応用化学者のバックアップによって分子研の活力増強も期待できるにちがいない。



## Impressions from the Hill

カリフォルニア大 C. B. Moore

The past three months in Japan have been exceptionally rewarding and pleasant for me. The opportunity to discuss, read, think and observe science in the stimulating environment which IMS provides will have a lasting effect on my research. The novelty and directness of approaches taken here to a number of important problems encourages one to strike out in new directions. The enthusiasm, efficiency and hard work of the staff are inspiring. Hopefully I can pass some of this along to my group in Berkeley. Life in Japan with my family has also provided many wonderful experiences, impressive sights and lessons for careful reflection. Fourteen years ago it was my good fortune to spend ten days in Japan as a tourist. Since then I have wanted to know Japan much better. Finally, scientific interests and the generous invitation of IMS combined to make it possible.

I arrived in Japan with some ideas of what to expect. These preconceptions were based on my first visit and a short scientific visit to Tokyo in 1976 and based on impressions gained from reading and discussions in the Untied States. Many of these are listed below:

1. Japanese people are very formal and polite.
2. Kyoto is one of the three most beautiful cities in the world.
3. Japanese people place much higher value on esthetics relative to material goods and physical comfort than other people.
4. Japanese food is delicious.
5. Japan is clean and safe.
6. Language problems are severe without a knowledge of Japanese.
7. Government support of science is terrible.
8. Okazaki is at the center of a densely populated, badly polluted industrial area and is remote from the scientific and cultural centers of Japan.
9. Foreigners are quite isolated in Japanese society.

The first three preconceptions have been strengthened during this visit. *Japanese* food is truly outstanding and is skillfully prepared almost without exception. Western, and to a lesser extent Chinese, cooking is usually the opposite. The fifth preconception is certainly true except with respect to the disposal of waste. In this respect the quality of Japanese life (at least from a Westerner's standpoint) could be improved dramatically with very little effort.

The ability of scientists to work and converse in English is really quite good. The symposium on "The Application of Lasers to Chemical Reactions" was excellent both from a scientific and linguistic point of view. I must admit that I felt quite unworthy of the efforts which all of my Japanese colleagues made to conduct the entire conference in English solely for my benefit. It certainly was ideal for me to learn about so much excellent work in my field so easily. Given the difficulty of learning English and the incongruously low quality of English instruction in schools, this is remarkable indeed. Outside of scientific circles and major tourist centers the foreigner must of course navigate Japan and Japanese society with only occasional use of English or of the Roman alphabet.

Government support of research has certainly improved dramatically. IMS is clearly one to the best laboratories in the world for molecular science research. When the groups of individual professors are brought up to critical size by the addition of research associates and technicians IMS will take a leading role in many important research fields. I was disappointed to see that some absolutely first class university research groups were still building lasers which could be obtained commercially at moderate cost. In this regard it was encouraging to witness the great degree of collaboration between university scientists and IMS staff in the use of IMS facilities for joint research projects.

From my point of view as a visitor the location and operation of IMS are ideal. In Okazaki one really feels that he is in Japan. In fact one rarely even sees a westerner. When sitting on the terrace outside of our apartment at Yamate Lodge, watching a ball game and enjoying the mountains in the background, Okazaki does not look like an overcrowded industrial area. The most serious pollution is smoke from burning trash. With regard to isolation it should be noted that Shinkansen brought almost every Japanese scientist with whom I wanted to talk to Okazaki at least once during my short stay. As I gaze out my office window into the trees, listen to cicadas sing and ponder the effect of ir lasers on catalytic processes, I am a bit sad to think of my windowless office in Berkeley where I will be running to meetings, preparing reports and proposals, and longing for some peaceful moments to consider science. I hope that my Japanese colleagues will be able to have sabbatical leaves since they are even more excessively overburdened with administrative duties than I am at Berkeley.

My family and I could find no personal basis for the last preconception. On the contrary, Japan and Japanese people have been exceptionally friendly and generous with us. Our apartment at Yamate Lodge has averaged more than five visitors per day and as many as fifteen at one time. We have visited many people in their homes. In Okazaki and in every place which we have visited, friends and even helpful strangers have involved us in countless activities. Calligraphy, tea ceremony, festivals, fireworks, school parties, and weekend

outings are just a sample. The spirit of Ieyasu Tokugawa may be strong in Okazaki, but not with respect to the treatment of foreigners.

Japanese people and Japanese society function quite differently from their American counterparts. In dealing with scientists these differences are not superficially apparent since one is speaking about familiar scientific topics in English with a person dressed in Western clothes. I will always wonder how many times I have been rude to my hosts or on how many occasions that when I have spoken my listeners have been unintentionally offended or made to feel uncomfortable.

Living in another society always leads to some self-examination and criticism. A westerner who lives in Japan quickly perceives the relative economic decline of his own country. Comparisons of natural resources, industrial growth, and balance of payments are embarrassing. Japan has clearly found a more than adequate substitute for the "Protestant work ethic". The role of education in Japanese society and the effectiveness of its school system suggests that it is time for the U.S. to be copying some Japanese ideas. Observing this summer's energy crisis from Okazaki has been humbling indeed. While my countrymen were panicing at gas stations, blaming oil companies and going on strike because gasoline was in short supply and prices were reaching \$1. per gallon, I have watched Japanese close gas stations on their one day weekend and calmly accept a price increase from \$1.80 to \$2.50 per gallon. Our Congress is considering an energy program. Perhaps when the summer is over they will approve a 25 C limit for airconditioning in public buildings. It is too bad that Carter could not stay in Japan longer. Perhaps then U.S. energy prices would be rising toward the world market level. The world, in its present fragile political, economic and agricultural state, can benefit greatly from Japan's leadership and example. From the hill in Okazaki it is very clear that Japan has decided on a leading role in molecular and energy sciences.



#### Four months in Bunshi Ken

パリ大南校 Jean Durup

Since I first visited Japan in 1966 I strongly wanted to be able to live in this country for some time, and my second visit in 1969 could only enforce this desire. But I had to wait for 10 years until I could transfer my teaching and research responsibilities for some time to my colleagues in Orsay. I then asked some advice from Japanese collision physicists, and Professor Kaneko strongly recommended me to apply for working in Professor Koyano's

group at I.M.S. I must confess that by that time I knew very little about Bunshi Ken, but I well remembered having met 13 years ago in Professor Ikuzo Tanaka's laboratory a young man in his twenties named Inosuke Koyano. I can now appreciate how excellent Professor Kaneko's advice was, and that it has been a very great favor for me to be invited to stay in Bunshi Ken for a few months. There are certainly few places in the world with such a concentration of high-level scientists and beautiful equipment in the field of molecular science, and the very conception of a National Institute devoted to the study of molecules is probably unique.

Life in Bunshi Ken appeared to me both as extremely active and very congenial, like that on an island of happiness. I had some prejudice about the rôle of hierarchy in Japanese society, and I was much pleased to see how kind the relations between professor and students are, being based on respect rather than authority. In general I had the feeling that human relations between scientists are rather deeper and less formal here than in western countries. I also was amazed to see how hard the scientists of any age are working in Bunshi Ken, staying at their work late in the night. Certainly the beautiful realizations achieved in few years in Bunshi Ken are much the result of this enthusiasm of the scientists. However I don't think this can be a way of life for ever! This is a very difficult problem. In the world's scientific community every one undergoes from the other ones stimulation and emulation for doing more and more within a given time, although we all know from the history of science the importance of alternating intense concentration and full relaxation. At the present time this is probably an unsolvable contradiction, but maybe sometime in the future some influx of Far-Eastern traditional philosophy into the nowadays mainly Anglo-Saxon way of doing science would be desirable.

Another comment I should like to make is about the relations between Bunshi Ken and its environment. I had the privilege of being here on that extraordinary day where the laboratories were open to the population and visited by over thousand people. Probably before that day most of the inhabitants of Okazaki, especially on the right-bank side of the river, did not know anything about Bunshi Ken, whereas now the "man of the place" in Okazaki, like the kyogen in the old No plays, is able to tell to any traveller what kind of ghosts are haunting our apparatuses! This event may be of immense importance for the future of Bunshi Ken, especially since the Japanese youth seems to be very open and interested in science, so that there may be in a few years a strong teaching demand towards Bunshi Ken. A priori several evolutions are possible, and Bunshi Ken may in a few years either become essentially a National Service, or an independent Research Institute, or a Faculty, or something in between; my feeling is that an evolution towards a Faculty might be the best choice, firstly because molecular science becomes more and more important for

a deeper understanding of the physical and natural world, and secondly because such problems as energy conversion, energy storage, chemical evolution, etc., to which Bunshi Ken scientists bring much interest and concern, are closely related to the improvement of human life in general.

Regarding my own experience here I must say that my main difficulty was language. I expected that by arriving in Japan with some knowledge of the grammar structure and a few hundred words I should learn rapidly by practice. This was a big mistake, and I now regret I did not immediately take some courses in Japanese language. I would suggest that some facility for teaching language be designed and proposed to foreign visitors coming for several months. English is a convenient language for dealing with science and technology, but is not so adapted to other kinds of exchange, and of course it is of little use outside the intellectual community.

This brings me to another comment. I had during my stay here the feeling that Japan exchanges a lot with the outer world in the fields of science and of industry, but is not so interested in expanding outside its language, culture, humanism, and ideas in general, in contrast with western practice. At a time where, willing or not, all nations are connected with each other by common dangers and — why not? — by common hopes, I think that a powerful country such as Japan might, if it wants to, exert much beneficent influence towards the remainder of the world.

I should say a few words now on Okazaki city, which I like very much, so typical it is of both modern and old Japan. In spite of my poor practice of the language I was able to exchange a few words with many ordinary people in the city and in the villages in the neighborhood, and I always was charmed by their kindness, openness, and hospitality.

Coming back to science, I must say that a four-months stay is very short. I had to choose either to try and bring some contribution to the work going on in Dr. Koyano's group, or to have much interaction with various groups and laboratories, and I rather made the former choice, although I should have liked to be able to do both. I hope that the bonds which have been created between Bunshi Ken and Orsay will still develop in the future and give rise to further exchanges of visits. My stay in Dr. Koyano's group has been of great importance for me, in that we showed how much has still to be learnt about the simplest reactive systems, even when they have been the object of extensive work in the past: it appears that only very clean, detailed and thorough investigations, which are possible with nowadays technology and of which the TEPSICO experiment is one example, can provide correct answers to the questions about intimate reaction mechanisms.

In addition it was a pleasure to work with Dr. Koyano and in close collaboration with such excellent and enthusiastic young scientists as Dr. Tanaka and Mr. Kato.

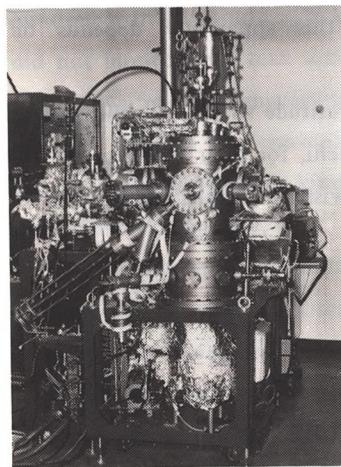
I understood that the foreign scientists who write papers for Bunshi Ken Letters are expected to give some criticisms. I confess I have none. My general impression is that what has been and is being realized by Bunshi Ken scientists is so remarkable that it could hardly be equalled. The main need certainly is now for a larger number of staff positions for scientists and technicians. Sometimes a single man is working on an apparatus which would deserve the activity of two or three senior and junior scientists and engineers, including possibly both experimentalist and theoretician. But this apparently depends on "monbushoo"!

To conclude, I would like to express my very deep gratitude to all my colleagues in Bunshi Ken and to Professor Akamatu and Professor Inokuchi, for their kindness and for the teachings I received from them in many respects, and to wish much further success to all of you.

## 研究室紹介

### 物性化学部門(Ⅰ)

分子研 井 口 洋 夫



極低温光電子分光装置

文部省の5階の一室で、岡田さん（現在、経理部長）、野田さん（国立教育研究所会計課長）と、創設準備の一環として、長い間使われないまま放置されていた愛知教育大学の旧図書館を、分子科学研究所の発足に備えて「簡にして要を得た」改修をするにはどうすればよいかを打合せたのは、もう5年も前のことである。そして50年4月末、分子科学研究所の創設が決まり、16年間お世話になった東京大学物性研から分子研に転任し、改修なった図書館の3階の一室に「前進基地」をつくった。

そして何度も引越しを繰り返して、実験室を実験棟の3・4階に、居室は研究棟の2階に落着いたのは53年4月であった。

われわれは、分子集団研究系の中の物性化学部門に属し、所内研究系、研究施設及び所外の有機固体研究グループと一緒に研究を進めている。

そこで行っている実験の概要を次に述べさせて戴こう。

一つは有機半導体を中心とする有機固体の光電現象の実験である。それは有機結晶の電導現象の観測に足を踏み入れて以来の仕事である光伝導の測定と、物性研時代からの光電子分光の2本の柱から成っている。

有機固体に於いても、半導体を中心とした他の無機固体と同様、光伝導測定はその電導機構の解明に大切な手法である。有機半導体の場合の実験上の困難さは、「物質の純度・単結晶化」に加えて、微量の酸素が著しく影響する点である。安心して——少くとも現時点では——使える高純度有機固体の試料づくりは所内外の共同研究によって進めている重要な仕事の一つである。そして、いくつかの試料（例えばベンゼン環9個のビオラントレン系列）については安心できる材料を実験に供し得る状況にある。これに歩調を合わせて、酸素と水分を除去すると共に、試料作成から光电流測定までを一つに組んだ光伝導測定装置（本郷以来5台目）をつくり稼動させ始めた。単結晶試料の利用は未解決であるが、手応えのある結果が出始めている。

光電子分光についての主力装置としては、試料を低温に持込める極低温光電子分光装置と、二量

子電子分光装置で、簡易型との共存で仕事を進めている。この場合も、対象を高分子まで含めた有機固体に限り、仕事を積上げている、光電子分光にこれら有機物質を応用する場合の第一の特徴は、何といっても金属等と違って、吸着気体の影響を受け難い点である。従って金属等に比してやや低い真空度下の測定でも効果的に、有機物自身の構造を浮かび上がらしてくれる。第2番目は、分子性結晶であることから、固体と共に分子のスペクトルの測定が可能であり、その比較が一つの重要な情報源となることである。一方、欠点としては電気的に絶縁体であることが試料の“charge-up”的原因となり、しばしば測定を困難にしている。これに対しては薄膜試料を用いることによる“逃げ”で切り抜けている。

これらの特徴を生かし、欠点を除いての光電子分光法の利用は、有機固体中の電子の働きに対するイメージ造りに、大きく貢献しているように思っている。

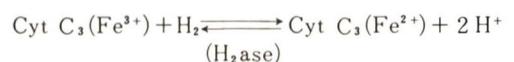
有機物質——分子も固体も含めて——のイオン化電圧は4~12eVであり、その多くは6eV以上の真空紫外領域にある。従って、その光電子分光は、真空紫外領域の光源（希ガス共鳴線や水素放電管）を用いて行っている。分子間の弱いファンデルワールス力によって構成される分子性結晶では、分子の性質が、光電子スペクトルにも明確に表われ、分子の被占準位と良く対応した固体の価電子の構造が観測できる。分子と結晶についての測定から、各々に対してイオン化電圧( $I_p$ )が求められ分子と結晶の $I_p$ の比較から静電分極エネルギー $P_+$ が測定される。分子の構造、置換基の性質、さらに集合状態に強く関係する $P_+$ は、有機物を固体化学の立場で取扱う一つのindicatorになるであろう。

これらの実験への極低温の導入は、取扱い得る試料の範囲を著しく拡大する。

対象を有機高分子に拡大し、薄膜（100Åレベル）の作成成功とヘキサトリアコタンなどモデル物質の導入によって、その電子構造の解析を行っている。特にこの場合、伝導帯の構造が観測されていることは極めて興味深い。また、光電子放出を利用して、有機固体の中での準自由電子の運動の減衰距離の実測を行っている。

電荷移動錯体より成る有機半導体上での水素解離の測定に端を発し、その機能の類似性から取り上げたヒドロゲナーゼ(H<sub>2</sub>ase)の研究は、固体状態の反応操作、生物電池、酵素センサー等を経て、現在われわれはその電子伝達体チトクロムC<sub>3</sub>中の電子伝達の確認にとりつかれている。

チトクロムC<sub>3</sub>(Cyt C<sub>3</sub>)中では、微量（例えは0.1%程度）のH<sub>2</sub>aseの共存下で次の反応が起こり、膜の色調が変化する。



このことは、固体膜中を電子がかなり容易に移動することを予想させてくれる。

1930年代から、蛋白質中の電子の伝導は、その生体機能との絡みで、いろいろな角度から研究され

れている。しかし、試料の純度や測定法の困難さから、なかなか定量的議論がなされるまでには至っていない。チトクロム類もその範疇から出ていなかった。しかし、チトクロムC<sub>3</sub>(Fe<sup>3+</sup>)の電気抵抗値( $\rho$ )が $10^{12}\Omega\text{cm}$ の値に対しチトクロムC<sub>3</sub>(Fe<sup>2+</sup>)が $\rho=10^1\Omega\text{cm}$ という値を示すことは、新しい考え方の導入を必要としているように思われる。4個のポルフィリン核を含むチトクロムC<sub>3</sub>の分子集合体の中での電子の伝達は、ポルフィリン核が持つFe原子を経由していると考えるのが順当であり、結晶構造の結果を待ちつつ、その解析を進めている。

他の物性測定—チトクロムC<sub>3</sub>(Fe<sup>3+</sup>)に比べて、著しく小さいチトクロムC<sub>3</sub>(Fe<sup>2+</sup>)のイオン化ポテンシャル(4.6eV)、メスパワー効果による4個の鉄原子の等価性、酸化環元に伴う光学測定の結果と伝導度の平行性等々—はいずれも、固体膜の電子の流れやすさを支持してくれる。

このような興味ある物性を持った“物質”を、われわれの手で作り出す分子設計は、この次のステップと考えている。ヒドロゲナーゼとは、全く構造的に関係のないグラファイト・アルカリ金属錯体の作成は、分子設計の一つと考えている。というのは、この錯体が著しい水素解離能を持つからである。

グラファイト・アルカリ金属錯体については龐大な仕事があり、その構造・物性はかなり解明されている。これを基盤として水素を含む3成分系についての電導性を主体とした物性測定は、それが新材料となり得る資格を示してくれている。或は“合成酵素”としての夢を秘めながら、有機半導体の原点にかえりつつあるのかもしれないと思っている。

分子科学の研究は、新しい手法の開発と、新物質の探索の2つの車輪の上で発展していくものと考えている。この両者のうまい組合せは容易ではないが、それを絶えず念頭に置いて、仕事を押し進めていきたいと思っている。

これらの仕事は、研究室のメンバーが主体となって、所内外の研究者の参加する共同研究を積極的に行いつつ推進しており、今後ともこの体制で研究を進めていく予定である。

## 物性化学部門(Ⅱ)

小谷野 猪之助

「分子研レターズ」に本号から研究室紹介欄を設けるとのことで、その第1回が当ってしまった。何をどのように書いたらいいのかわからないがとにかく書いてみるよりしかたがない—あまり堅苦しいものにならないことと、これがあとから書く人の見本にならないことを願いながら。

われわれの研究室は、昭和50年度に発足した最初の実験系3部門の一つである分子集団研究系物

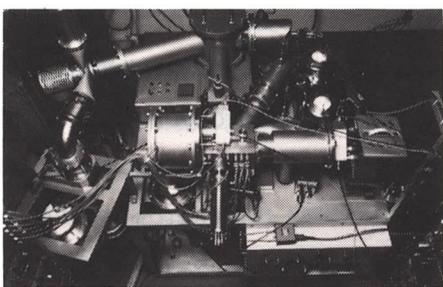


図1. 光イオン化装置

マクファーソン 225型真空分光器の購入指定理由書を作成することであったのを思い出す。SOR計画のためのいろいろな準備も着任当時からの仕事であった。

同年7月に田中健一郎助手の着任を得て、まがりなりにも研究室といえるものになった。同助手はトロントのヨーク大学からの赴任であった。帰路にウイスコンシン大学のSOR施設を視察してくれるよう依頼したが、彼にとってはこの視察が分子研としての最初の仕事であったであろう。

研究室を発足させるに当っては、いろいろな行き方が考えられた。同部門の井口教授とはお互に相補的であることを目指して独立に仕事を進める事になった。推進すべきプロジェクトとしては三つほどのものが考えられたが、人手の少い状況を考え、とにかく一つを軌道にのせることに全力を注ぐことにした。その最初のプロジェクトとして選んだものは“内部状態を指定したイオン-分子反応”である。化学反応過程を分子レベルでミクロに調べることがわれわれの以前からの念願であったことと、イオン-分子反応についてはある程度のバックグラウンドをもっていたことがこのプロジェクトを選んだ理由である。そして、もし余力があれば第2のプロジェクトとして、“簡単な分子の光化学初期過程の研究”を並行して進めることにした。

化学反応を最も根元的なところで理解しようとすれば、反応系のポテンシャルエネルギー表面とその表面上でのダイナミクス(二つ以上の表面間の非断熱遷移も含めて)について知ることが必要になる。実験的にこの情報を得るには、反応体同志の衝突状態(外部状態)のほかに反応分子の内部状態も指定した反応を調べる必要がある。いわゆる“状態から状態への化学”が必要とされるゆえんである。しかし、これまでのところ厳密な意味で“状態から状態へ”的反応を調べた例はほとんどなく、あらゆる手段を尽くしての化学反応のミクロな研究はすべてこの目的へ向っての中途にあるといえる。中性原子、分子同志の反応の場合には、レーザーによる反応分子の励起が“内部状態を指定した化学反応”的の主役である。しかし、特定の内部状態だけを“単離”する方法はいまのところない。それに、実際には励起分子と同時に非励起分子も反応する系が多いので、観測は一般に“込み”で行われる。

“状態を指定した反応”についての情報は、それからいくつかの仮定を経て間接的に求められる。

そのため各状態ごとの反応断面積を求めるところまではなかなかいかない。これに対して、イオン一分子反応はこの目的に好都合な条件をそなえている。イオンでも、確かに特定の内部状態を“単離”することはできない。しかし、特定の内部状態だけを観測することができる。エネルギーの正確にわかった光でイオンを作れば、そのとき放出される光電子がイオンの内部状態についての情報を担っているからである。特定のエネルギーの光電子だけを“単離”して（これは可能である）、それとのコインシデンスでイオンを測定すればよい。このイオンが他の分子と反応してできる2次イオンについても事情は同じはずである。特定内部状態のイオンとの反応でできた2次イオンだけが、この内部状態に対応した光電子と時間的相関をもつはずである。このコインシデンスで得られる情報は何の仮定もなしにそのまま“内部状態を指定した反応”的情報になる!!これがこのプロジェクトを始めるに際しての着眼点であった。

素反応研究の分野では、一般に確立された研究手段というものではなく、各研究者が目的に応じて独自の実験装置を作らなければならない。われわれの研究室づくりも当然のことながら装置の設計から始った。このプロジェクトの装置は、上述したところから明らかなように、イオンと光電子を同時に測定できる光イオン化装置である。同時測定ができるようにしたことに加えて、波長可変の真空紫外光源を備えていることと、このイオン化室をソースとしてイオンビームを作り、ビーム一反応室法の実験ができるようにしたことが大きな特徴である。

このプロジェクトは思いのほか早く成功した。51年度内に真空分光器を除く装置の主要部が完成し、52年度に真空分光器を導入した。両者をドッキングしたのは52年10月、装置の設計完了からちょうど1年後であった。本装置は、複雑な電子およびイオン光学系を含むため、その調整に長期間かかるのを覚悟していたが、これもことのほか早く進み、分光器のドッキングからまもなくして光電子とイオン信号が出はじめ、それから数ヶ月のうちにコインシデンスの信号が得られるようになった。このスピードは、田中助手の装置設計における手腕と電子およびイオン光学系の調整における卓越した直観に負うところが大きい。2次イオンとのコインシデンスがはじめて得られたときの感激が懐しく思い出される。

この方法ではまず $H_2^+(v) + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ の反応を詳細に調べ、 $v = 0 \sim 3$  の各振動準位別の反応断面積を衝突エネルギーの関数として求めることができた。この反応では、衝突エネルギーが低いときは反応断面積は振動エネルギーと共に単調に減少するが、衝突エネルギーが大きくなると、しだいに振動エネルギーに依存しなくなることがわかった。

一たん成功したとはいものの、これはかなりきわどい実験である。一つの振動準位と衝突エネルギーについて20時間近くの積算時間を必要とする場合もある。そんな事情もあって上の反応を完結するのにそれからほぼ一年の年月がかかった。この困難は53年度に導入した新しい光源用電源とミニコ

ンによって、いくらか解消されるようになった。

上の結果は54年4月のFaraday Discussion “Kinetics of State Selected Species” のポスター・ショットに絶好の発表を場を見いだした。また、ひきつづいて行った $CO^+(v) + H_2 \rightarrow HCO^+ + H$ の結果と合わせたものは同年9月の原子衝突国際会議にシンポジウム講演の機会が与えられた。

発足以来3年8ヶ月の間、田中助手とただ二人だけの研究室であったが、昨年（54年）10月にようやく加藤公常技官を迎えることができた。加藤技官は京大の大学院（D1）を中退してわれわれのグループに参加してくれたものである。固有の大学院生をもたず、発想法もとかく固定化しがちなわれわれのグループにとって、若い彼の参加はいろいろな点で大変有益であった。54年はまた、招へい外国人研究員としてフランスからJean Durup教授を迎えた一段と賑やかな年であった（Durup教授については「分子研レターズ」No.6に紹介した）。

この時期に行った研究は $Ar^+(^2P_J) + H_2 (D_2) \rightarrow ArH^+(ArD^+) + H(D)$  の反応についてである。振動、回転準位程度の大きさの間隔のスピン-軌道準位をもつ系は非断熱過程の見地からとくに興味深い。

理論的には $F(^2P_J) + H_2 \rightarrow FH + H$  最もよく研究されているが、実験的に $[(^2P_{3/2}) \text{ と } F(^2P_{1/2})]$  をわけることは困難。実験的情報はまったくない。われわれの装置では、希ガスイオンなどのスピン軌道準位を容易にわけることができる（図2参照）。図の下段のしきい電子スペクトルでは、 $A_1$  の $^2P_{1/2}$  と $^2P_{3/2}$  の両準位（178meV間隔）が完全に分離され、それぞれの信号とのコインシデンスをとれば、スピン-軌道状態の反応が振動準位の場合とまったく同様に調べられることがわかる。図から、この装置の分解能は約14meVであることもわかる。

実験の結果、 $Ar^+(^2P_{1/2})$  の反応断面積は $Ar^+(^2P_{3/2})$  のそれよりも、 $H_2$ との反応では1.5倍、 $D_2$ との反応では1.3倍大きいことがわかった。そしてこれらの比の値は衝突エネルギーに依存しない。これらの結果はいろいろな興味ある内容を含んでいる。

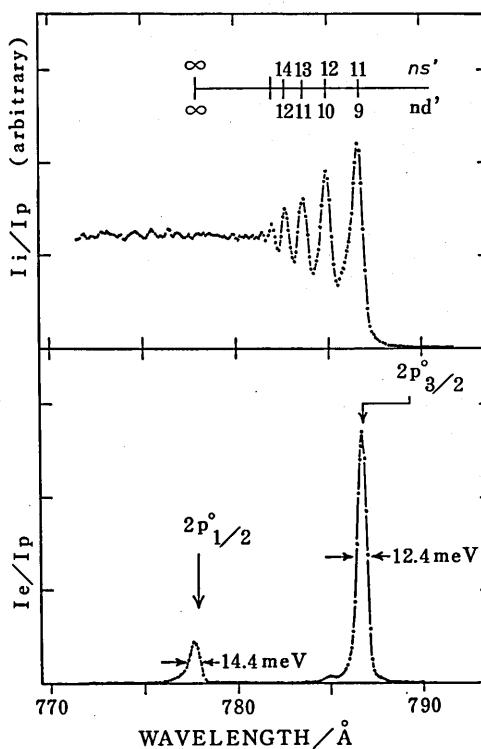


図2. Arの光イオン化効率曲線(上)としきい電子スペクトル(下)

第一に、この反応には単純なLangevin理論はあてはまらないことを示している。また、D<sub>2</sub>との反応でも<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>と<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>との間に差異があることは、Gislason理論 (Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+H<sub>2</sub>とAr+H<sub>2</sub><sup>+</sup>(v=2)が近共鳴にあることにH<sub>2</sub>の系での差異を帰する理論) を否定する結果である。

Durup教授は実験家であるが数学が大得意で、理論にも造詣が深い。なにか実験結果がでるとすぐにそれを解釈するモデルを編み出してくれた。上の研究は彼との議論を通してこのほか深められていった。彼はまたまったく権威を笠に着ない自由人であると共に極めて真摯な研究者であった。わずか4ヶ月の滞在であったが、彼がわれわれに与えた影響は少なからざるものがある。

以上述べてきたような経過を経て、われわれの研究室はようやく軌道に乗ってきた。少しづつ準備を進めてきた第2のプロジェクトもほぼスタートできる状態にある。そしてそろそろ「次のステップ」を考えなければならない時期にさしかかっているように思われる。55年度からはいよいよSORの観測システムにも着手することになった。3人になったとはいえ、以前にもまして多忙の日々がいましばらく続きそうである。

## 研究会報告

### 分子科学のための大型プログラムと言語の開発

分子研 柏木 浩

電子計算機の利用による分子科学研究の将来は、有力で使い易いプログラムの開発、データの蓄積とそのもとになる基礎的なソフトウェアの発展に依存しており、研究者の科学的発想を計算機が判読できるように言語化する方法が大変に重要である。分子研の大型電子計算機は54年1月から運転が始められ3月までの間に予想をはるかに上回る4万件ものジョブを処理した。このような電子計算機センターの立上りに合わせてこの研究会は5月25~26日に開かれ、分子科学に関連したソフトウェア開発に深い経験を持たれる諸先生方に集まつていただき大型プログラムの開発方法、計算機利用の発展の可能性などについて知識と展望の交換を行なった。内容は次の通りである。

5月25日午後から

○分子研電子計算機センターとNRCCの紹介

諸熊奎治（分子研）

分子研電子計算機センターの特徴とライブラリプログラム開発計画、利用状況について報告がされた。またアメリカの化学のためのプログラム開発センターとも言うべきNRCC（National Resource for Computation in Chemistry）の紹介が行なわれた。

○大規模分子軌道計算のプログラム JAMOL 3 とクロロフィル・ヘム蛋白の研究システム

柏木 浩（分子研）

鉄ポルフィンの300軌道 ab initio MO 計算を例として JAMOL 3 が紹介され、光合成系、電子伝達系などについての電子計算機による研究の可能性が示された。

○数式記号処理

後藤英一（東大理）

数式の変形、展開、積分などを自由に行ないプログラムの生成や数値計算も行なえる REDUCE 言語について実例をあげた説明がなされ、その他の数式記号処理言語の現状と記号処理用の計算機や超高速計算機の展望が述べられた。

○分子基準振動計算プログラムの推移

鈴木 功（筑波大情報工学）

多原子分子の基準振動計算プログラムについて、PC1計算機の時代から現在に至るまでの発展が報告され、分子結晶解析システムの紹介も行なわれた。

○最小二乗法標準プログラムシステム SALS の開発 —データ解析システムの汎用基本ツールとして—

中川 徹（東大理）

スペクトルデータを最小自乗法とシミュレーションの組み合わせにより解析する SALS システムの機能と開発経過が紹介された。

5月26日午前から

○X線結晶解析における計算機の利用

安岡則武（阪大蛋白研）

蛋白研 X 線結晶データセンターの計算機システム、結晶解析プログラム、データベース、図形処理などについてセンターの概要と多角的な研究開発の方向について報告がなされた。

○オンライン情報システムの開発

山本毅雄（東大型計算機センター）

ケミカルアブストラクトや結晶構造データベースの検索を行なう TOOR-IR システムについて開発のための組織のあり方、作業計画の建て方、利用者との関係など豊富な経験に基づいたシステム開発の方法論が述べられた。

○スペクトルデータの蓄積と高次処理

佐々木慎一（豊橋技科大物質工学）

赤外振動スペクトル、プロトン NMR、C<sup>13</sup>NMR のデータから分子種を予測するプログラムシステムの構成、予測手順が具体例に基づいて示され、また NMR データベースの現状についても紹介された。

○Ab Initio MO 計算のためのプログラムシステム GAUSSIAN 70 GENERAL について

北浦和夫（分子研）

表題の分子軌道計算のプログラムについて基本ソースプログラムからのプレプロセッサによる任意の規模のプログラムの生成方法、システムの管理方法などの説明がされた。

○新 CI システムのデータファイル

佐々木不可止（北大理）

多原子分子の波動関数を計算するためのシステムとしてデータの集合を変数に対応させプログラムを数学的意味における関数と見なす、データ・プログラム総合システムの構想が紹介された。

○自由討論 巨大科学計算とデータベース 一夢の結合—

富樫雅文（北大理）

これまで大規模数値計算とデータベースは別個のものとして発展して来ているが、事象の解析

や予測の役割を受け持つ計算と知識の蓄積や整理を担当するデータベースは電子計算機による科学研究の両輪である。この観点から計算プログラムとデータベースを結合したシステムのモデルについて話題提供が行なわれ、これを中心に討論がなされた。

## Application of Lasers to Chemical Reactions

分子研 吉原經太郎・花崎一郎

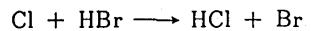
標記研究会を開催した理由は第 1 にレーザーの化学反応機構の研究に対する応用がどこまで進展しているかを知ること、第 2 に新しい方法による研究のユニークさが今後反応の制御にどの程度利用できるようになるかを探索することである。以下プログラムに沿って講演等の内容を記述する。

7月2日

(1) Chemical Reactions of Vibrationally Excited Molecules,

C. B. Moor (Univ. of Calif., 分子研)

振動高励起分子の反応性および振動モード結合、およびモード選択を用いた化学反応制御の可能性の 2 点について総合的に講演した。はじめにレーザーによる化学反応の促進の一例として



の反応が HBr の  $\nu = 2$  の振動励起によって、 $10^{10}$  倍速くなることが示され、その反応機構が論ぜられた。2 原子分子の場合は振動モードが互いに独立しているが、分子が大きくなると共に高い振動励起状態は準連続的になり、モードの選択性が少なくなる。しかしながらある種のモード（例えば C-H 伸縮振動）は独立性が高く、いわゆる local mode を形成している。大きな分子でモード選択反応を行わせるには local mode を励起するのが一つの方法である。これに関連してモード結合の一般論を展開した。又、凝縮系（低温マトリックス）における異性化反応の選択的反応の例として鉄カルボニルの反応等を紹介した。

(2) IR Emission Studies of Energy Partitioning in Unimolecular Reactions,

土屋莊次（東大教養）

水銀光増感反応による



および類似のいくつかのふつ素化合物の反応によって得られる HF のいくつかの準位からの赤外発光を観測して、振動温度を求め、これを RRKM 理論、反応のポテンシャル曲面を関連させて反応

エネルギーの生成物内部自由度への分配過程を検討した。

(3) Theoretical Characterization of Transition State and Energy Partitioning in Unimolecular

Dissociation Reactions,

加藤重樹（分子研）

エネルギー・グラジェント法を用い、分子の反応ポテンシャルを求める手法について詳しく述べた。Ab initio計算によって、実験と比較し得る正確なデータが得られるようになった。前記の反応(HF生成反応)への応用について、最近の計算結果を述べた。

(4) CW-CO<sub>2</sub>-laser Induced Collective Excitation and Isomerization of 1, 2-Dichloroethane,

片山幹郎（東大教養）

1, 2-ジクロロエチレンのシーストランスクロロエチレン異性化反応の活性化エネルギーは約1.8 eVであるが、CO<sub>2</sub>レーザー光（エネルギー約0.1 eV）を用いてこの反応を誘起した。赤外線レーザー励起の反応では通常パルスレーザーを用いて強励起反応を行うが、本研究では10WのCWレーザーを用いて反応を誘起することに成功した。反応条件（レーザー出力、温度、反応容器その他）、特に気相液相の界面反応の重要性を指摘した。

(5) Multiphoton Dissociation of Ammonia,

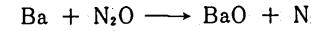
花崎一郎（分子研）

CO<sub>2</sub>TEAレーザーを用いたアンモニアの多光子解離反応について、電子的励起状態にある生成物(NH<sub>2</sub>[<sup>2</sup>A<sub>1</sub>]およびNH[<sup>3</sup>P<sub>1</sub>])からの発光を観測しレーザー強度、試料圧力等の効果を調べ、結果を報告した。またNHについて三重項状態の発光だけが観測されること、および圧力効果が異常に大きいことなどの特異な結果を報告した。また光音響効果を用いた光吸収量の測定について予備的な測定結果を報告した。

(6) Time-Resolved Spectroscopy of BaO Fluorescence (Vibrational, Rotational, and Electronic

Energy Transfer),

桜井捷海（東大教養）



の反応によって得られるBaOの高分解蛍光スペクトルを観測し、この解析によって振動、回転準位間のエネルギー移動を検討した。

(7) Infrared-induced Rotational Isomerization of 2-Chloroethanol in Low-temperature

Matrices,

田隅三生、竹内英夫（東大理）

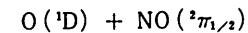
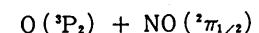
低温アルゴンマトリックス中で赤外分光器光源の弱い赤外光照射によって起るエチレンクロロヒドリン(2-クロロエタノール CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)の回転異性化について述べた。3,700~5,400cm<sup>-1</sup>の照射により通常もっとも安定なGG構造(C-O, C-C軸のまわりの回転についてそれぞれゴーシュ)がTT構造に転移することが見出された。

7月3日

(8) Sequential Multi-photon Absorption Using a Tunable Dye Laser,

田中郁三（東工大理）

real stateを中間状態とする多段階の多光子吸収とvirtual stateを中間状態とする多光子吸収について、その特長について解説があった。色素レーザーを用いた研究によりI<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>等の分光が進展しつつある。I<sub>2</sub>についてはこれまで実証されていなかったD(<sup>3</sup>π<sub>g</sub>, <sup>3</sup>π<sub>g</sub>)状態を見出した。NO<sub>2</sub>についてはその多光子励起による新しい発光のスペクトルおよび励起スペクトルをプローブとして



等の反応の研究を行った。

(9) Laser Induced Fluorescence, Energy Transfer, and Dissociation of Cs<sub>2</sub>,

加藤 肇（神戸大理）

Cs<sub>2</sub>蒸気のレーザー励起の発光スペクトル、分極等をアルゴンイオンレーザーの励起波長を変えて研究した。鋭い構造をもつ発光は共鳴蛍光、幅広い構造をもつ発光は励起E<sup>1</sup>Iuに属する振動構造に運動エネルギーの効果が表われたもの、さらに長波長に観測されるものは解離反応に基づくCs原子からの発光と帰属された。反応のポテンシャル面について詳しく検討を行った。

(10) Multiphoton Ionization Spectra of Benzene and Its Derivatives,

伊藤光男、茅 幸二（東北大理）

ベンゼン、ハロベンゼン、トルエン、アニリン等の2光子吸収スペクトル、多光子イオン化スペクトルの実測、振動構造解析が行われた。ノズル分子ビームの方法を採用することによって、気体温度が低下しスペクトル構造は鋭くなる。今後上記の方法が分光研究上、大きく役立つことになることが予想される。

(11) Photodissociation of Molecular Beams of Aryl Halides at 193 nm,

川崎昌博（三重大工）

エキシマーレーザーを用いてアリールハライド類の光解離反応を誘起し、飛行時間質量分析計を用いて反応過剰エネルギーの分配過程について研究した。

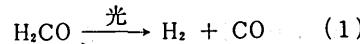
(12) Roles of Vibrational and Rotational Energies in the Non-radiative Decay,

渋谷一彦（東工大理）

ホルムアルデヒドの最低励起一重項状態の無輻射遷移について、1)その振動エネルギーおよび振動モード依存性、2)回転エネルギーおよびJ, K量子数依存性を研究した。

(13) Laser Induced Photochemical Reaction of Formaldehyde,

C. B. Moore (Univ. of Calif., 分子研)



の反応に波長依存性があり、340nmを境にして(2)の反応が(1)の反応に比較して増大する。(1)に新たに反応中間体が見出された。反応速度と反応ポテンシャルの関係およびこの反応はRRKM理論に合わない反応であることの可能性を論じた。

(14) コメント,

諸熊奎治 (分子研)

H<sub>2</sub>CO および HFCO の反応とエネルギー準位の相関、理論的に考えられる反応の遷移状態の分子構造、反応のポテンシャルエネルギーについてコメントがあった。

(15) Primary Process of Visual Pigments by Picosecond Spectroscopy,

小林孝嘉 (理研)

視物質ロドプシンの光化学初期反応についてピコ秒分光を用いて研究した。ロドプシンの光励起後約12psでヒプロドプシンが、その後約50psでバソロドプシンが生成し、さらに後続反応が進行する。これらの反応中間体の構造について、分子内プロトン移動の役割を論じた。

(16) Picosecond Studies on the Local Environments of Coenzyme FAD,

中島信昭 (分子研)

D-アミノ酸酸化酵素FAD (フラビニアデニンジヌクレオチド) の発光のピコ秒蛍光寿命、ナノ秒フラッシュフォトリシスを研究することにより、この酵素の局所構造、および4次元構造について種々興味ある知見を得た。複雑な分子の構造に対するピコ秒分光の応用は今後発展するものと考えられる。

以上の個々の内容に深く立入る紙数はないが、さしあたりレーザーの強度が大きいこと、波長幅が狭いことの2つの特徴が中心になって化学反応の解明に進んで行くものと思われる。反応制御についても、さらに関心が高まっていくことが望まれる。

## 溶液内における分子間相互作用

東工大総合理工 大瀧仁志

昭和54年度の分子科学研究所研究会の一つに標記のテーマが採択された。従来、固体や気体に関する研究が多かった分子科学の分野に、溶液化学が仲間入りしたことは、分子科学の領域がそこま

で広げられたともいえるし、また溶液化学がようやく分子レベルで論じられるほどに発展してきたとみることもできる。1982年に日本で開かれる第6回溶質-溶質-溶媒相互作用に関する国際会議の準備もはじまったときでもあり、今後、国内研究者のみならず、国際的レベルでの研究交流が盛んになると考へられるので、このような研究会の開催はまさに時にかなうものと思われる。

本研究会は7月12日、13日の両日にわたって開催されたが、ここでは、主として溶質粒子と溶媒分子との相互作用、溶媒分子間の配列やエネルギー論などが取り上げられ、また溶液内反応や融体の動的性質に関する研究も発表された。

溶質間相互作用におよぼす溶媒物性を検討して、長谷川一雄、中須賀徳行、田中元治 (名大理) はカルボン酸銅(II)とピリジン塩基との反応を研究し、ジオキサンを溶媒としてこれらの溶質間の平衡定数を分光光度法により決定した。酢酸銅は非水溶液中では二量体として存在しているが、ピリジン塩基はその二量体を破壊することなく錯体に付加する。得られた平衡定数の値から、ピリジン塩基の置換基の立体障害が論じられた。配位性の強い溶媒 (たとえば水) では酢酸銅二量体は単量体に分解してしまうことから、デオキサン系の結果を水溶液中の結果と比較することにより、溶質間相互作用におよぼす溶媒の性質が浮き彫りにされた。

舟橋重信 (名大理) はバナジウム(V)とアミノポリカルボン酸とから成る錯体に過酸化水素が反応する際の機構について研究発表をおこなう予定であったが、急病のため中止された。

山本勇麓 (広島大理) はフェナントロリンやビピリジルのような大きな疎水性配位子をもつ錯体の挙動をさまざまな溶媒中で研究してきたが、これらの金属キレート電解質は通常のイオンと異なり、高い電荷を有するにもかかわらず大きな塩溶効果を示すことが指摘された。これはイオンの電荷よりも配位子の疎水性が溶媒構造に大きな影響を与えていることを示すものである。またこのような疎水的作用が光学活性体の立体特異性にも影響し、光学活性体の分割やラセミ化に重要な役割を果すことが述べられた。

非水溶媒における溶質間相互作用に関する重要な問題の一つとしてしばしば論じられるイオン会合に関して、野村浩康、宮原豊 (名大工) はBolaform塩 (たとえばEt<sub>n</sub>N<sup>-</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NEt<sub>3</sub>・Br<sub>2</sub>) の会合状態を検討し、テトラアルキルアンモニウム塩の挙動と比較した。蒸気圧法、電気伝導度法、超音波吸収法などから求められた会合定数は溶媒の誘電率の逆数とよい直線関係を示すことが述べられた。

藤山常毅 (都立大理) は会合性分子から成る液体の部分構造をラマンスペクトルのレーリー散乱の線幅から検討し、行動単位としての会合体の数とその寿命の関係を求めた。会合数を論ずる場合にはまず寿命を定義しておく必要があるという指摘は、液体粒子の会合を考える場合には重要である。会合体の寿命は粒子の形状に大きく影響されることが示された。

溶液中の輸送現象について玉虫伶太（理研）は電解質溶液の導電率（電荷の輸送）と粘性率（運動量の輸送）を測定し、一般に粘性の活性化エンタルピーとエントロピー（ $\Delta h_f^*$  と  $\Delta s_f^*$ ）はともに濃度とともに直線的に変化するが、導電率から求めた活性化エネルギー（ $\Delta h_f^*$  と  $\Delta s_f^*$ ）はしばしば濃度の著しく低い領域で一挙に減少し、ついで直線的に増加することを認めた。これらのことから電荷と運動量では輸送機構が異なること、ならびにこれらの現象にはイオン-イオンおよびイオン-溶媒間の相互作用や溶媒構造の変化が顕著に反映することが説明された。

上平恒と上平初穂（織高研）は各種のハロゲン化酢酸ナトリウム水溶液の動的挙動をスピニ格子緩和時間の測定から研究し、F-置換体より Cl-置換体において周囲の水分子の回転を束縛する作用が大きく、またスピニ緩和時間は置換ハロゲン原子の数と相関があることを見出した。

液体の構造や物性に対する計算機シミュレーションは、今日、液体論の研究に重要な役割を果しているが、中西浩一郎、東久保和雄、成沢博、岡崎進（京大工）はいろいろな Lennard-Jones 流体の混合物について計算を試みた。無限希釈溶液中の希釈溶質の状態を見るために、107個の溶媒分子中にある1個の異粒子の挙動を分子動力学法により計算した。この溶液はおよそ  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  程度の濃度に相当するので、無限希釈溶液とはいい難いが、なお十分よい近似で希釈溶液の性質を観察することができる。これらの結果から、自己拡散係数には粒子間の引力が大きく影響していることが示された。また二成分混合溶液（等モル）、三成分系についても検討した。

古金屋博、岡田勲（東工大総合理工）は溶融塩化リチウムの同位体効果を検討するために質量数のみが大きく異なるリチウムイオンを仮想し、陽イオンの質量や対ポテンシャルが同位体の易動度に及ぼす影響を計算機を用いてシミュレートした。計算された質量効果の値は実験値を比較的よく再現したが、質量効果の温度依存性には不一致がみられる場合もあった。カリウムの同位体効果についても計算がおこなわれ、陽イオンと陰イオンの離れてゆく速度と質量との関係が考察された。

*ab initio* 分子軌道法はかなり大きな分子系に対しても適用可能となっているが、極めて大きな数の粒子間の相関を考慮しなければならない液体に対して、この方法がどこまで適用できるか、水素結合や van der Waals 力などに対する分子軌道法の取扱いなどの問題について、諸熊奎治（分子研）は静電エネルギー、分極エネルギー、交換エネルギー、電子移動エネルギーなどの各項に関する今日の理論と計算法を概説し、分子軌道法を液体論へ適用する際のいくつかの問題点を指摘した。

分子軌道理論や計算機シミュレーションとは別ないま一つの立場として、統計力学的理論に基づいて液体の状態方程式や熱力学的諸量を解析的に求める方法があるが、従来は解析が困難であるのでその発展が比較的遅れていた。荒川泓、平田文男、小島一光、大場正春（北大広電研）は N<sub>2</sub> のような二原子液体についてこの問題を検討し、動径分布関数を求める成功し、その結果は分子動力学シミュレーションの結果とよく一致することが示された。この方法では分子間ポテンシア

ルを基盤にして出発し、純粹に解析的に問題を解決するもので、*ad hoc* な仮定を持ち込まないので理論が明快である。さらに水類似の構造をもつ分子から成る液体、極性液体、あるいは電解質溶液への適用も検討中であることが述べられた。

鈴木啓三（立命館大理工）は水の構造における圧力の影響や無極性有機分子と水分子との疎水性相互作用における圧力の影響を研究した。圧力が高くなると氷に似た構造（iceberg 構造）が形成しにくくなり、その結果、疎水性水和は増加するが、さらに圧力を高めると、今度はむしろ疎水性水和が弱められることが示された。

液体あるいは溶液の構造に関する実験的証拠は液体の X 線回析法から得ることができるが、村田好正（東大物性研）、西川恵子、田路和幸（学習院大理工）は CCl<sub>4</sub> の液体構造をエネルギー分散型溶液用 X 線回析装置を用いて解析し、CCl<sub>4</sub> 分子は 3 回対称軸を同一軸上に揃えて配列し、全体として体心立方的に充填され、その結果かなり長周期の構造配列をもっていることを明らかにした。このような長周期性は H<sub>2</sub>O や CS<sub>2</sub> などにはみられない。

大滝仁志（東工大総合理工）は角度分散型 X 線回析装置を用いて水溶液中の亜鉛およびカドミウムのアンモニアおよびエチレンジアミン錯体の構造を決定し、その結果を紹介した。この方法により、これまで結晶として取り出すことができず、したがってその構造を決定することができなかつた錯体のいくつかについて、分子間結合状態が明らかにされた。さらに結合距離と錯体の生成エネルギーとの関連が論じられ、溶液論においても熱力学と構造化学が実験的基盤に立って考察できるようになったことが示された。

研究の発表は理論と実験の両面から進められ充実した内容を持つものばかりであり、これらの分野におけるわが国の研究の高い水準が示された。また討論も極めて活発で、十分な意見の交流がおこなわれたと考えている。本会の開催には例によって分子科学研究所の方々に多大のお世話をいただいたが、中でも伊藤翼氏と鳥海幸四郎氏に負うところが大きかったことを加筆して感謝する。

## 分子衝突の動力学

東北大科研 楠 勲

「第11回電子及び原子衝突の物理学に関する国際会議」(ICPEAC) が1979年8月29日から9月4日にかけて京都国際会議場で開催されたが、そのサテライトミーティングの一つとして上記シンポジウムが9月6・7日の両日にわたって分子科学研究所で開催された。形態は分子研研究会に、文部省の外人招待講師講演会と原子過程科学の特定研究の研究会をミックスした形で行なわれた。

ここで、この会が持たれた経緯を簡単に述べておこう。隔年に開かれるICPEACの回数が示すように、この国際会議がだんだんに膨張し、1977年のパリ会議では1000名を越え、お互いの親睦もテーマの議論も表面的に流れるきらいが出てきた。また、会議の名称が示すように、電子衝突の人、高エネルギー（KeV以上）のイオン衝突を扱う人などもかなりのウェートを占め、低エネルギーの原子分子衝突の研究者は必ずしも多数でない。実験家にとって理論家との議論の交流は不可欠になりつつあるが、理論家の出席も少ない。しかし、原子分子衝突による化学反応やエネルギー移動の問題は現代的テーマであり、一層突込んだ議論が必要である。すでにヨーロッパでは、このテーマでの地域会議が持たれるようになり、アメリカではゴードン会議がその役割を果している。アジアを含んだ世界的会議もそろそろ芽生えてもよいのではないか。西独のToennies教授はこのように考え、ICPEACが日本で開かれるのを機会に、多くの国の研究者が参加するこの会議を利用してサテライトミーティングを持ち、上記テーマを議論することを提案した。彼は特に理論家の参加を重視し、アメリカのGeorge教授と分子研の諸熊教授に協力を要請した。私も彼の要請を受けて帰国し、1978年の高速反応討論会でこのことを出席者にはかった。その場で、討論会世話人の笛野高之教授（阪大）らの御尽力で有志の話し合いが持たれ、朽津耕三教授（東大）と諸熊教授らにお世話をお願いすることがきまった。

ICPEACの準備の進展と共に、この研究会に対する関心も高まり、世話人代表になられた朽津教授のもとには外国からの問合せが殺到し、合せて百通以上の手紙のやり取りがなされた。最終的には、30名の外人出席者に、40名以上の国内からの出席者が加わり、収容数一杯の国際シンポジウムとなった。なお、外人出席者には、13~14名の同伴家族があり、レディスプログラムも諸熊教授夫人によって企画された。以下にプログラムを示す。\*印は招待講演（40分）である。

#### Symposium on Dynamics of Molecular Collisions

Place : Institute for Molecular Science, Okazaki

Date : September 6-7, 1979

#### September 6 th (Thursday)

9:30 \*P. J. Dagdigian (Johns Hopkins)

"Experimental and Theoretical Studies of Rotational Energy Transfer Involving Lithium Hydride"

10:10 K. Bergmann (Kaiserslautern)

"State-to-State Differential Cross Sections in Rotationally Inelastic Scattering: Interference Structure, First Results on Na<sub>2</sub>-He and a Simple Model"

10:30 Coffee

10:50 \*U. Buck (MPI, Göttingen)

"Differential Cross Sections for Rotational Transition of Hydrogen Molecules"

11:30 J. Schäfer (MPI, München)

"Tests of ab initio Calculated Interaction Potentials of He-H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>"

11:50 \*J. P. Toennies (MPI, Göttingen)

"Vibrational Excitation of CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> Molecules by H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> Ions at E<sub>cm</sub> =5-10 eV."

12:30 Lunch

13:30 Visit to IMS

14:30 Y. Itoh (Tokyo Metropolitan)

"Vibrational and Rotational Excitation of n-H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by Li<sup>+</sup> Impact above 100 eV."

14:50 \*J. Los (Amsterdam)

"Vibronic Excitation via Charge-Transfer"

15:50 Coffee

16:10 \*K. Shobatake (IMS, Okazaki)

"Crossed Beam Study of the Reaction: F + D<sub>2</sub> → FD + D"

16:50 \*A. Schultz (Freiburg)

"Spectroscopic Investigations of Reactive Collisions-Interpretation by Trajectory Calculations"

17:30 T. Hirooka (Tokyo)

"A Crossed Molecular Beam Study of the Reactions of O (<sup>3</sup>P) + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>"

17:50 C. H. Chen (Oak Ridge)

"Metastable Atom-Molecule Scattering by Crossed Molecular Beams"

18:10 R. M. Martin (UC, Santa Barbara)

"Energy Dependence for Ionization of Diatomic Molecules by Metastable Helium Atoms"

18:30 Session ends

19:00 Buffet Party

#### September 7 th (Friday)

9:30 \*Ch. Ottinger (MPI, Göttingen)

"Luminescence from Ion-Molecule Collisions at Low Energy"

- 10:10 \*S. Tsuchiya (Tokyo)  
"Energy Partitioning in Reactions of Excited Mercury Atoms"
- 10:50 Coffee
- 11:10 \*T. F. George (Rochester)  
"The Interaction of Laser Radiation with Molecular Collision Processes"
- 11:50 \*W. R. Gentry (Minnesota)  
"Merged Molecular Beam Studies of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions"
- 12:30 Lunch
- 14:00 D. F. Fleming (British Columbia)  
"Muonium Chemistry and Dynamic Isotope Effects in Gases"
- 14:30 H. L. Chen (Lawrence Livermore)  
"Collisional Relaxation of Electronically Excited Uranium Atoms in Gases"
- 14:50 J. Momigny (Liege)  
"The Occurrence of Different Types of Predissociation in the Decay of Excited Molecular Ions"
- 15:10 S. Okada (Kyoto)  
"Energy Loss Studies of Ion-Pair Formation Reaction for the K + NO<sub>2</sub>(HCl) Systems"
- 15:30 Coffee
- 16:00 \*J. Durup (Orsay)  
"Short-Distance and Long-Distance Couplings Studies by Half-Collision Experiments"
- 16:40 \*K. Morokuma (IMS, Okazaki)  
"Potential Energy Characteristics and Chemical Reaction Dynamics"
- 17:20 Closing

#### 他の主な外国人出席者

A. G. Giardini (CNR, Rome), M. J. Coggiola (SRI, International), K. T. Gillen (SRI, International), I. V. Hertel (Freie Universität, Berlin), J. M. Launay (Section d'Astrophysique Observatoire de Paris), H. H. Lo (Extracurricular Lab.), W. H. Miller (Univ. of California), W. Schepper (Univ. Bielefeld), K. T. Tang (Pacific Lutheran Univ.), A. J. Yencha (State Univ. of New York), J. Weiner (Univ. of Maryland).

学問的内容については、国内からの出席者が40名以上あった上、プログラムからもある程度推察

して頂けるので省略することにし、周辺の雑聞を書き止めておこう。

この会は30名の外国人が出席した点で、分子研の経験した初の大規模な国際研究会であった。岡崎市へ到る交通ルートは複雑で、短期旅行者の外人が一人一人到達することは困難なため、京都駅から集団移動を行った。当初予定では、名古屋駅で名鉄に移乗する筈であったが、集合した外人の荷物を見て、駅間の移動の困難を察知した。急拵、一部の外人を国鉄線に廻し、駅からはタクシーを利用することにした。宿舎の岡崎グランドホテルは本研究会でほぼ借切りであった。赤松所長の挨拶にあったように、研究会出席者の全員が収容できる宿舎が分子研に完成すれば一層すばらしいであろう。

6日の午後には、研究会の合間を縫って分子研の見学を行った。日本人を混ぜると数が多過ぎるという事で、日本人は除外し、外人を2グループに分けて見学となったが、国を挙げての新しい研究所という事もあって、外人には興味深々であった。見学を終えた外人の感想は一様に設備がすばらしいということであったが、研究者が少ないと、大学院生がない事などの欠点も指摘された。

この会では、本会議で討論しにくい事も活発に議論され、個々のテーマにかなり突込んだ意見が出てサテライトミーティングの良い面が浮き出た。7日の午後には、Toennies教授の司会で、この会の継続問題が討議された。本研究会が成功であったとの印象が強く、次回フロリダでのICPEACにも、このミーティングを継続発展させてゆくことに全員が賛成した。次回は、R. L. Champion氏に世話ををお願いすることにした。

この会が終了した現在、分子研の幾つかのグループによって分子線装置が作られつつあると聞く。国内の各所でも幾つかの大型分子線装置が建設中である。分子研でのこの研究会をスタートに、世界各地でこの研究会が継続され、国内からの研究成果が話題を提供するようになれば、本会は実質的に成功であったと云えるであろう。

最後に、本研究会に侧面から援助して頂いた高柳和夫教授(東大)、分子研での準備をして頂いた諸熊研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

## Theoretical Aspects of Chemical Reactions and Molecular Interactions

分子研 諸熊奎治・加藤重樹

1979年10月29日から11月3日までの6日間、国立京都国際会議場において第3回国際量子化学会議(ICQC)が開催された。外国から参加の172名を含めて650名をこえる参加者を得た会議は量子化学の広い分野にわたって熱心な発表と討論が行なわれた。この会議に関連して、5つのシンポジ

ウムが開催されたが、当分子研でもポストシンポジウムの一つとして標記の研究会が開催された。参加者は海外15ヶ国から40名、国内40名という分子研研究会としてははじめの予定をはるかに越えるスケールになった。というのも、研究会から旅費を支払った20名余り以外の方々は、国内・国外とも自弁で参加された方が多数あったからである。研究会は11月5・6両日長時間におよぶ講演と活発な議論が行なわれた。

研究会のテーマは、電子状態理論の立場から、化学反応の機構と分子間相互作用に関する理解を深めることであった。講演内容の大部分は、最近の電子計算機の発達に伴ない、可能になったab initio分子軌道計算に基づく、化学反応の基底状態、励起状態のポテンシャル面に関する考察、及び、遷移金属を含む系の分子相互作用に関する研究であった。方法論的には、SCF法、配置間相互作用法等多岐にわたり、特に、多原子分子の平衡核配置や力の定数及び化学反応の遷移状態の構造決定に有用なエネルギー・グラジエント法が注目された。総括的には、化学反応に対する理論的アプローチが、光基底状態、励起状態化学反応過程に対してきわめて有用な知見を与えることが確認され、今後の方向として、より精密化及びより複雑な反応課題への適用が示唆された。このような背景を考え、国内から可成多数の実験化学者、特に有機化学の専門家に参加していただき、有益な討論が行なわれた。従来、我国における計算機事情によって、この分野の研究はかなり遅れていたが、今回の研究会では我国の研究も他にひけをとらなかつたし、今回の研究会に刺激されて今後ますます活発になって行くと期待される。

以下、講演題目と演者は次の通りである。

- (1) "The Application of Electrostatic Potential in the Description of Molecular Interaction"  
H. Johansen (Lyngby)  
遷移金属錯体の電子状態に関する計算。
- (2) "Comparison of Adiabatic and Non-Adiabatic Theories of Aqueous Electron Transfer,  
Using Ab Initio Models"  
M. D. Newton (Brookhaven)  
鉄水和物の電子移動過程への分子軌道法による検討と、速度定数の評価。
- (3) "Differential Geometrical Approach to Chemical Reaction Dynamics"  
A. Tachibana (Kyoto)  
化学反応過程への微分幾何学的手法による基礎理論。
- (4) "Chemical Reactions as Studied by the HAMB Method"  
E. Lindholm (Stockholm)  
半経験的分子軌道法の一つであるHAMB法のパラメーターに関する研究と、光化学反応への応用。
- (5) "The Ab Initio Determination of Full Range Reaction Surfaces by the MCSCF/CI

"Method"  
D. G. Hopper (Dayton)

MCSCF法の解法に関する説明と、 $\text{HeH}^+$ のポテンシャル面の計算結果。

(6) "Hartree-Fock and Moller-Plesset Studies of Simple Reaction Potential Surfaces"  
J. A. Pople (Dittsburg)

電子相関を考慮した化学反応ポテンシャル面へのエネルギー・グラジエント法に関する解説と、  
1, 2-水素転位や $\text{CH}_3\text{OH}$ 熱分解反応の遷移状態の決定。

(7) "Ab Initio Study on Alkyl Free Radical: Conformation and Vibrational Analysis"  
M. Dupuis (Berkley)

エチルラジカル・プロピルラジカルの平衡核配置と基準振動のab initio計算の結果と、実験の解説。

(8) "On the Calculation of Transition States for Organic Reactions"  
J. Tomasi (Pisa)

酵素反応を含む複雑な化学反応を取り扱う方法として静電場 (Electron static potential) 法の有用性を力説した。

(9) "Transition States in the Reactions of Hydroxyl Radicals"  
A. Komoruichi (Sunnyvale)

大気中における化学反応の基本的なもの一つであるOHラジカルと $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , COの幾つかの素反応の遷移状態構造に関する計算。

(10) "MCSCF Energy-Gradient Studies of Chemical Reactions"  
S. Kato (Okazaki)

化学反応の動的側面に対するポテンシャルエネルギー計算による説明と、MCSCFグラジエント法を用いた光化学反応機構に関する考察。

(11) "A Theoretical Study of the Reactivity of Azo Compounds"  
S. Yamabe (Nara)

軌道対称性と反応経路の対称性に対する定性的説明と数値的検証。

(12) "Potential Surfaces for Some Conjugated Hydrocarbon Diradicals"  
W. T. Borden (Washington)

トリメチレンメチルを例にとって、Jahn-Teller効果によるDiradical分子の構造変化に関する分子軌道計算。

(13) "A Theoretical Study on Hydrocarbon Flame Bands"  
K. Tanaka (Hokkaido)

$\text{HCO}$ 分子の基底及び励起状態のポテンシャル面に関する考察と炭化水素燃焼スペクトルの解説。

(14) "Potential Energy Surfaces in Excited States of Saturated Molecules"

M. S. Gordon (North Dakota)

炭化水素化合物の光化学反応に関する定性的理論の説明と分子軌道法による計算結果の考察。

(15) "Relaxation Effects in the Molecular Excited States and their Consequences for Photochemical Reactions"

V. Koutecky (Berlin)

ポリエンの光異性化に関するポテンシャル面と、それに含まれる sudden polarization効果の役割について考察。

(16) "The Role of Potential Energy Crossing in Photo-Chemical Reactions"

J. J. C. Mulder (Leiden)

ポリエンの光異性化反応のポテンシャル面。

(17) "A Theoretical Study of the Wolff Rearrangement : Potential Surface of the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O system"

M. Yoshimine (San Jose)

標記反応の遷移状態に関する精密計算の結果の説明と実験結果の解釈。

(18) "Theoretical Approach to Gas-Phase Organic Reaction Rates"

T. Fueno (Osaka)

Eyringの絶対反応速度論とab initio計算を組み合わせC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H反応の反応速度と同位体効果についての考察。

(19) "Energy Surfaces and Hypersurfaces of Triplet Isomers of Methyl Oxirane"

I. G. Csizmadia (Toronto)

メチルオキシランの三重項状態における反応に含まれるいくつかの反応中間体の構造とエネルギーレベルに関する計算結果。

(20) "Directional Specificity in Photocyclization of Cycloheptatrienes"

T. Tezuka (Tsukuba)

標記反応の実験結果とその定性的解釈。

(21) "Structures and Stabilities of Stereoisomeric Imine Anions"

K. N. Houk (Louisiana)

いくつかのイミン化合物の構造異性体についての分子軌道計算と、その結果に対する定性的理論を用いた考察。

研究会休憩時間の分子研Tourは計算機センター、各実験室などを見学したが、外国からの研究者が口をそろえて“impressive”とのべていた。この言葉は設備と研究内容の両方に向けられていたことと思われるが、今後このような期待に応える責任重大という感じがする。

昭和54年度共同研究(後期)採択一覧

協力研究

[後期]

金属小クラスターの電子状態と生成機構

名古屋大教養

加藤博史

イオン分子反応の理論的検討

東北大科学計測研

楠勲

ab initio法による生体高分子の電子状態の研究

滋賀医科大医

今村詮

分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究

東京大薬

平川暁子

ab initio計算による核酸の共鳴ラマン効果の研究

東京大薬

西村善文

非経験的分子軌道法による分子振動スペクトル強度の算出

富山医科薬科大薬

篠田裕之

化学反応のab initio MO計算

国立公害研

鷲田伸明

固体表面の電子構造の理論

大阪大基礎工

永吉秀夫

NbSe<sub>3</sub>のバンド構造

東京大理学系研究科

島信幸

ボロン化合物のK吸収スペクトルの帰属

大阪市立大工

石黒英治

炭化水素化合物のイオンラジカルの電子状態に関する研究

京都大理

志田忠正

分子の電子構造計算による「原子の酸化状態」概念の再検討

お茶の水女子大理

細矢治夫

分子の解離励起による高励起原子、分子の生成

国立公害研

福山 力

分子の解離励起による高励起原子、分子の生成

東京大理

近藤 保

$\text{NH}_3$  の  $\nu_4$ ,  $2\nu_2$  バンドの解析

東京大理学系研究科

佐々田 博之

$\text{CH}_2$  のレーザー励起スペクトル

金沢大理

大橋 信喜美

エチレンの非調和分子内力場

京都大薬

町田 勝之輔

ヒドラジンの赤外-マイクロ波二重共鳴

東京大薬

浜田 嘉昭

励起分子の構造とエネルギー移動及び化学反応

神戸大理

加藤 肇

芳香族アミンの光化学初期過程に関する研究

東京造形大

岡村 忠

インドール環と他のアミノ酸残基あるいは核酸塩基との分子間相互作用

金沢大薬

伊藤 道也

レーザーCVD

豊橋技科大

英 貢

パルスレーザーによる光化学反応初期過程に関する研究

東京都立大工

井上 晴夫

振動高励起分子のエネルギー緩和と化学反応の研究

東京大理学系研究科

渡辺 肇

光誘起界面電子移行に基づく光エネルギー変換の研究

東京大工

藤嶋 昭

光誘起界面電子移行に基づく光エネルギー変換の研究

東京大工学系研究科

井上 徹

モリブデン錯体の光励起による空中窒素の固定

大阪大理

中村 覧

金属あるいは半導体とその表面に吸着した有機分子との電子的相互作用

東邦大理

梶原 峻

化合物半導体の光電極反応の研究

名古屋工大

梅野 正義

クロロフィル及び関連物質の光触媒作用

名古屋工大

奥山 政高

化学反応によって生成した分子の内部エネルギー分布に関する研究

大阪大理

桑田 敬治

振動励起分子の反応機構の研究

三重大工

佐藤 博保

連続発振ピコ秒色素レーザーシステムの高出力、安定化

京都大理

中塚 宏樹

ピコ秒色素レーザーシステムによるフォトンエコーの研究

京都大理学研究科

藤田 雅幸

黒鉛層間化合物の化学反応性および物性

京都薬大

大橋 寛太郎

層間化合物の光電的性質

千葉大工

日野 照純

白金一次元化合物の物性

京都大理

窟田 亮三

分子結晶における高励起状態の研究

名古屋大工学研究科

高木 清

分子結晶における高励起状態の研究

名古屋大工学研究科

小島 康一

イオン-クラスター分子反応の研究

京都大工

手島 光司

星間雲分子生成機構の電算機シミュレーション

東京工大理

山崎 秀郎

Ion-Molecule reactions and molecular evolution in dense interstellar clouds

京都大理

鈴木 博子

分子の光イオン化断面積の計算	静岡大教育	広田文彦	金属をサンドイッチした積層化合物の合成	大阪大理学研究科	西谷新二
光電子スペクトルによる光イオン化断面積の決定とそのエネルギー依存性	北海道大応電研	勝又春次	金属錯体の電子状態の研究	名古屋大理学研究科	佐野充
マイクロフォンによる吸収測定	東京工大理	市村禎二郎	種々の配位子を持つ鉄ポルフィンの電子構造の理論的研究	北海道大理学研究科	小原繁
NO ( $a^{\star}\pi$ )	東京工大理	疋田巧	フラビン酵素の構造と機能についての理論的研究	大阪市大理学研究科	渡辺義孝
分子レベルからみた異物に対する生体応答	徳島大教養	吉川研一	金属錯体のスピン相互作用の計算	電気通信大	青山智夫
浮遊の分子生理学的研究	国立予防衛生研	逢坂昭	興味ある物性をもつ縮合芳香環化合物の合成に関する研究	愛知教育大	小谷野錦子
太陽エネルギーの有効利用に関する基礎有機化学的研究	京都大理	大槻哲夫	赤外域レーザーによるビニルあるいはビニリデン誘導体の高選択性反応に関する研究	名古屋大理学研究科	山川仁
他核NMRによる水分子の氷結融解機構	静岡薬大	片山誠二	新しい低原子価オレフィン錯体の合成と物性	豊橋技科大	伊藤健児
$^{17}\text{O}$ 核磁気共鳴によるスルホンの立体化学的研究	東京大教養	小林啓二	構造及び物性的に興味ある有機過酸化物の合成研究	名古屋大理	高橋幹雄
トリフェニルメタンコンプレクソン系多座配位子錯体のサーモクロミズムに関する構造的研究	北海道大理学研究科	中田鐘治	招へい協力研究	[後期]	
混合配位子錯体にみられる $\pi$ -acid- $\pi$ -base相互作用	お茶の水大理	福田豊	金属錯体の電子状態と構造反応性	大阪大基礎工	大塙齊之助
ホスフィン類を含む遷移金属錯体の核磁気共鳴スペクトル	名古屋大理	柏原和夫	分子の電子状態への多体論的アプローチ	京都大工	中辻博
トリフェニルメタンコンプレクソン錯体のプロペラ異性	北海道大理	山田陸雄	ポルフィリン薄膜を用いた光エネルギー変換	岡山大薬	藤田勇三郎
低スピニ型テトラシアノジアミン鉄(Ⅲ)錯体のESRスペクトル	名古屋市大薬	後藤正文	熱化学サイクル法による水の分解	化学技術研	土器屋正之
金属錯体の立体構造に関する研究	名古屋大理学研究科	伊藤晴子	電荷移動錯体結晶における分子間相互作用	学習院大理	小谷正博

分子性結晶における高励起状態の研究

名古屋大工

伊藤憲昭

グラファイト・層間化合物の低温物性

京都大理

辻川郁二

窒素を含む芳香族化合物の合成と物性

東邦大理

青木淳治

キノン類の化学構造と接触水素化反応性について

東京農工大工

西村重夫

嵩高い置換基を持つフェノールの酸化反応機構の研究

京都大工

西長明

NMR法によるマクロサイクリック Ni (II) 錯体のスピン平衡系の速度論的研究

名古屋大理

舟橋重信

ヘム蛋白酵素活性中心の電子構造の分子軌道法による研究

東北大非水研

野沢庸則

極端紫外連続光源観測系の研究

京都大理

加藤利三

極端紫外連続光源の研究

東京大原子核研

片山武司

研究会

〔後期〕

太陽エネルギーの貯蔵と転換

分子研

井口洋夫

層状化合物の物理と化学

電気通信大

佐野瑞香

ミセル系の構造と機能

東京理科大工

北原文雄

分子科学研究将来計画

分子研

赤松秀雄

分子研コロキウム

第81回 5月23日 (1979)

赤外多光子過程と化学反応 (花崎一郎)

第82回 5月30日

寿命の短い分子のマイクロ波分光および光・マイクロ波二重共鳴 (斎藤修二)

第83回 6月6日

光イオン化装置 (TEPSICO) による研究について (田中健一郎)

第84回 6月13日

Laser Studies of Chemical Reaction Dynamics (C. Bradley Moore : University of California)

第85回 6月20日

酸化物表面の電子状態の理論 (塚田捷)

第86回 6月27日

気相のUPS (紫外光電子分光) におけるスペクトル強度の諸問題 (木村克美)

第87回 7月4日

固体表面における光エネルギー変換のメカニズム (坂田忠良)

第88回 7月10日

The Photoelectron and Electronic Spectra of Polyenic Schiff Bases : Relation to Visual Pigments (C. Sandorfy : University of Montreal)

第89回 7月18日

I. The 34th Symposium of Molecular Spectroscopy (OSU)

II. Conference on Microwave Spectroscopy and Coherent Radiation (Duke) 報告 (広田栄治)

第90回 7月25日

$\pi$ -分子化合物の物性と設計 (斎藤軍治)

第91回 9月8日

A Charge Density View of Transition Metal-Ligand Bonding (E. N. Maslen : University of Western Australia)

第92回 9月12日

Angular distributions of Photofragment ions (Jean Durup : Universite de Paris-Sud & IMS)

第93回 9月19日

Vibrational and rotational excitations of molecules by slow electrons: resonant and nonresonant excitation (H. Ehrhardt : University of Kaiserslautern)

第94回 9月26日

High Resolution Infrared Measurements on Ethanes (A. R. H. Cole : University of Western Australia)

第95回 10月17日

Spectroscopy of the Solvent Cage (Michael Kasha : Florida State University)

第96回 10月24日

電子衝撃によるシアン化水素の解離励起反応 (西山岩男)

第97回 10月31日

Hexaaryle than Problems (Anton Rieker : University of Tübingen & IMS)

第98回 11月14日

The Concept of Electronegativity (Robert G. Parr : University of North Carolina)

第99回 11月28日

レーザー・マイクロ波二重共鳴 (高見道生)

## 所内ニュース

### ○訪問

分子研外国人評議員M・カルビン教授(カリフォルニア大)は昭和54年10月21日より3日間分子研に滞在した。この間分子研における最近の研究内容について説明を受けると共に所内を視察し、評議有志との懇談会に出席した。又“Synthetic Chloroplast”と題する講演を行った。さらに“太陽エネルギーの貯蔵と転換”的研究会に出席し討論に参加した。

米国国立科学財団(NSF)副長官G. C. Pimentel博士(カリフォルニア大学教授)は昭和55年1月14, 15日に分子研を訪問し、研究所の構成、組織、研究内容等を視察すると共に、日米科学協力のあり方等について所員と懇談した。

### ○分子研創設披露

下記の日程で分子研の創設披露を行った。

11月 8日(木)

分子科学研究所創設披露式

式 詞	分子 研 所 長	赤 松 秀 雄
経過報告	分子 研 管理局長	松 沢 美 作
来賓祝辞	文 部 大 臣	内 藤 譲 三 郎 (研究機関課長 斎藤謙淳代読)
	日本学術会議会長	伏 見 康 治
	愛 知 県 知 事	仲 谷 昇 (副知事 岩 田 要 代 読)
	岡 崎 市 長	内 田 喜 久

### その他来賓による研究所観察

11月 9日(金) 研究所一般公開

11月10日(土) 記念講演会

1. 演題「高松塚古墳から大樹寺まで」—化学者の立場から—

東京国立文化財研保存科学部長 江本 義理

2. 演題「生活の中の分子科学」

分子科学研教授 井口 洋夫

於 岡崎信用金庫大ホール

## 編 集 後 記

分子研は創設後4年半を経過し、11月には創設披露式および関連の事業を行った。この具体的な内容については何れ別的小冊子として刊行される予定である。所内公開については展示や公開実験の準備等を行って当日を待ったが見学者の数については全く見当がつかなかった。この日は平日であったにもかかわらず約2,200人の老若男女が訪れ、我々は改めて市民の关心と期待が強いのに驚かされた。今後の研究の大きな励みの一つになるであろうと考えられる。

創設の一段落を迎えあらためて分子科学の境界領域の専門家が分子科学と分子研に対してどのような意見を持っておられるかお考えを述べていただくこととした。御多忙中にもかかわらず執筆していただき、多くの適切な御意見を頂くことができた。ここに改めて感謝の意を表わしたい。

分子研の個々の研究室の研究内容等をこの冊子を通じて全国の研究者の方々に知っていただけたいと考えて企画していた。今回分子集団研究系物性化学部門から紹介記事をはじめることとなった。

この小冊子の企画は昭和50年暮頃にもち上り、“とりあえず”ということで2人で編集した。そのまま4年間が経過してしまった。しかし全体的なパターンは第1号ででき上ったように思える。同人雑誌的な編集形態のまま進行して來たが、第4号（昭和53年6月）から共同研究採択一覧表等を入れて少しづつ共同利用機関として公報的な性格も加えて來た。と同時に“研究者の語り合う共通の場として役立つ”（分子研レターズ創刊によせて、分子研レターズ創刊号、赤松秀雄）ようにも意を用いて來た積りである。この度研究所のスタッフも充実し、役割り分担も明確化して來たので、この小冊子の編集は共同研究委員会にお願いすることになった。次号より新たな構想の下に編集集されるので御期待頂きたい。

最後に表紙のデザインについて触れておきたい。これは管理部建築課長木村伝氏（当時、現在奈良女子大施設課）が、電子スピン共鳴のパターンを図案化して下さったものである。さて何の分子であろうか。

昭和55年2月

吉 原 経太郎

斎 藤 修二

## ◎ 交 通 機 関

### 東京方面より

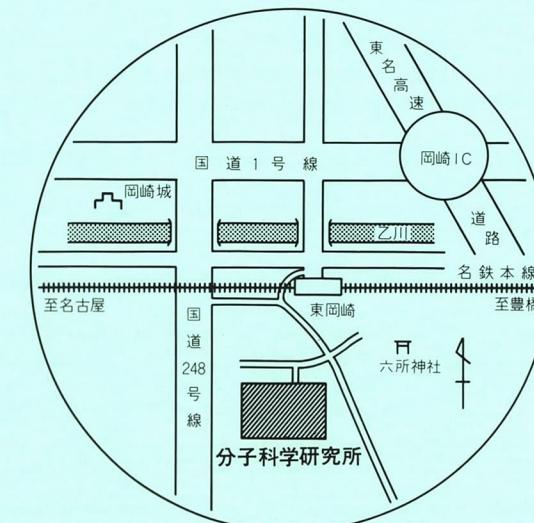
新幹線 豊橋駅下車

名鉄本線 豊橋 - 東岡崎 (所要時間25分)

### 大阪方面より

新幹線 名古屋駅下車

名鉄本線 名古屋 - 東岡崎 (所要時間35分)

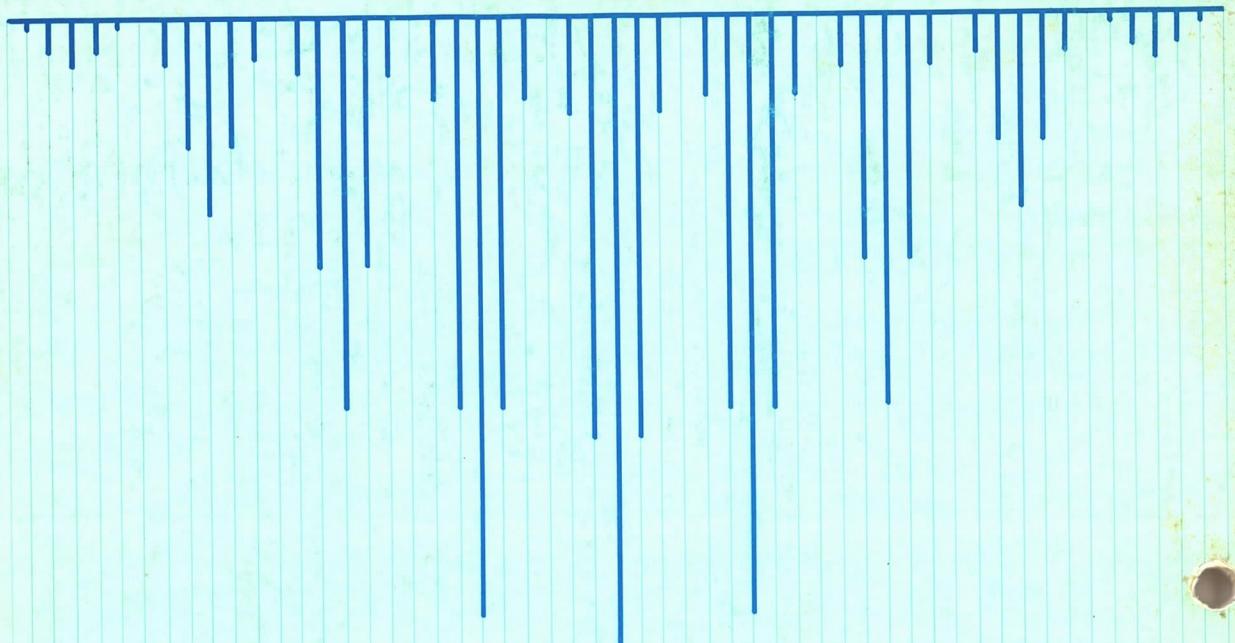


## 分子科学研究所

〒444 岡崎市明大寺町西郷中38  
代表電話番号<0564>52-9770

### 《時間外直通電話番号》

理 論 研 究 系	(5 3) 4 6 6 0
分子構造研究系	(5 3) 7 3 2 2
電子構造研究系	(5 3) 7 3 2 4
分子集団研究系	(5 3) 7 3 2 6
相関領域研究系	(5 3) 5 7 2 1
電子計算機センター	(5 3) 5 7 2 2
極低温センター	(5 3) 5 7 2 0
機器センター	(5 3) 5 7 2 7
化 学 試 料 室	(5 3) 5 7 2 8
装 置 開 発 室	(5 3) 5 7 2 9



11

