

分子研 レターズ

43

Issue of February 2001



巻頭言

山の向うの化合物.....中村 晃

研究紹介

水中の集団励起とイオンの

ダイナミクス.....平田文男

時間分解分光による凝縮相分子

ダイナミクスの研究.....田原太平

レターズ

分子構造総合討論会運営委員会の

発足の経緯について.....濱口宏夫

ISSN 0385-0560

中日文化賞

森野基金

森野基金

名古屋メダル

新潟日報文化賞

中村宏樹

田原 太平

岩田 耕一

相田 卓三

赤阪 健

中村宏樹教授に 中日文化賞

理論研究系第二部門中村宏樹教授が「化学反応における非断熱遷移現象の研究」により第53回の中日文化賞を受賞されました。非断熱遷移とは、分子等の運動やエネルギー状態が異なる状態に“一線を越えて”移る現象です。非断熱遷移は物理、化学、生物等の様々な分野における状態や相変化の機構として、重要な働きをしています。例えば化学においては化学反応の進行を、生物においては生体分子中の電子移動等を支配する基本的なメカニズムです。最近、素粒子物理で質量の有無が話題になっているニュートリノの変換も非断熱遷移です。

1932年、Landau、Zener、Stueckelbergにより先駆的な仕事がなされましたが、この理論は遷移が起こる確率を近似的にしか求められず、しかもエネルギーが相対的に高いという、限られた領域でしか適用出来ないため、例えば量子トンネル効果を伴う現象などを調べる事が出来ない等の限界がありました。この理論が登場以来、多くの研究者が完全な理論を作る試みをしてきましたが、多くの未解決問題が残されたままでした。

中村教授はこの問題を20年以上研究され、近年中村教授の学生であった朱超原氏とともに、この問題の基本方程式を解き直し、量子力学的に正しくしかも応用上も便利な完全解析解を導く事に成功しました。

この理論は非断熱遷移の遷移確率と位相を全エネルギー領域で正確に計算する事を可能とし、有名なLandau-Zener公式を完全に置き換えるものです。また、Landau-Zenerタイプの遷移確率だけでなく、トンネルタイプの非断熱遷移の取り扱いも可能にしています。この研究は92年に発表され、「60年ぶりの完全解」として世界的な注目をあびました。

中村教授は、基礎理論を構築するのみならず、その応用についても精力的な研究を行ってきました。最近では、レーザーを用いて非断熱遷移を人工的に作り、化学反応を制御する研究も行っています。非断熱遷移の概念は狭い意味での化学に限定されません。中村教授は、非断熱理論を経済学に応用し、経済学者とともに「資金供給と金融市場の相互作用」というタイトルの共同論文を書いています。

以上のように、中村教授の研究は、非断熱遷移の厳密な理論を構築したのみならず、従来の理論の及ばない複雑あるいは広いエネルギー領域の問題を解明し、また物理や化学等の多くの有用な問題に応用



する道を開いたものであります。中日文化賞の受賞を心よりお祝い申し上げますと共に、今後の一層のご活躍をお祈り申し上げます次第です。

(谷村吉隆 記)

田原太平助教授に 森野基金

このたび、極端紫外光科学研究系の田原太平助教授が第16回分子科学研究奨励森野基金を受賞されました。本賞は森野米三先生の抛出により創設されたもので、分子科学の分野で活躍する前途有為な研究者に送られる賞です。受賞された田原助教授は東京大学理学系研究科博士課程を修了後、同助手、神奈川科学技術アカデミーでの研究員を経て、1995年1月より分子研に新たな研究の場をもうけ、主として凝縮相分子のダイナミクスの研究に邁進されてきました。今回の受賞は、学生時代から現在にいた

るまで一貫して精力的におこなってこられた「超高速時間分解分光法による凝縮相分子ダイナミクスの研究」に関する業績が高く認められたものであり、このことは共同研究者にとってもこの上なく大きな喜びです。心よりお祝い申し上げます。

田原助教授はご自身の研究における興味の源が、学部時代フラスコの中で起こる化学反応をみて抱いた素朴な好奇心にあるということを経験あるごとに口にされています。溶液中の分子がどのような変化を繰り返しながら反応が進むのかを、まるで8ミリフィルムを手回しするがごとく直感的にもわかる形で理解したいという一心でひたむきに研究に取り組んでこられました。このことは、系の時間変化を時間の流れに沿って記録してゆく時間分解分光の手法を一貫してもちい凝縮相光化学の分光学的研究を行ってこられたことにもよく反映されています。研究対象とした時間領域という観点で振り返っても、ナノ秒領域の研究から出発し、ピコ秒、さらに高速なフェムト秒領域へと飽くなき好奇心を前面に押しだして勇猛果敢に攻めの研究を繰り返してこられました。この内なる好奇心にしっかりと裏打ちされた溢れ出さんばかりの熱意と常に前向きな姿勢が研究を推し進めてゆく上で実は一番大切なのだということ、自ら実証されてきたようなご経歴だと思います。

こうした充実した研究経歴の間に達成された業績のすべてをここで網羅することはとてもできませんが、その中でも今回の受賞と直接関係する代表的なものを紹介させていただきます。田原助教授はまず励起状態分子の構造変化に敏感で豊富な情報を得ることができる過渡共鳴ラマン分光をもちいて、ナノ



秒の時間分解能で芳香族カルボニルおよび電荷移動錯体の励起三重項状態について研究されています。数多くの同位体置換体の合成およびそれらをもちいた参照実験の結果から過渡ラマンバンドを同定し、励起状態での分子構造についての詳細を明らかにされました。また高圧ガスラマンシフターを早い段階から導入し、ラマン測定条件の最適化に成功されたとも聞いております。その後、自発ラマン散乱測定にとって最大の障壁となる蛍光バックグラウンドの影響が少ない非線型ラマン分光をもちいた実験にも積極的に取り組まれました。特にこの研究は、ピコ秒レーザー、広帯域ナノ秒レーザーおよびストリークカメラを組み合わせることにより、広い波数領域にわたるラマンスペクトルの形状とその時間挙動の様子を一度に二次元イメージとして得ることができる画期的な二次元時間分解CARS (2D-CARS) 分光法の開発へと発展しました。この斬新で独創的な分光装置をもちいて全トランス型および9シス型レチナールの光異性化ダイナミクスを解明されました。これら二つの異性体の2D-CARSイメージを見較べたとき両者の異性化ダイナミクスの違いは歴然にして一目瞭然であり、分子構造変化を文字通り手に取るように把握することができます。この実験の武勇伝を語られるときの表情は抱きつづけた《8ミリフィルム》を一つ形にできた満足で満ちあふれていたということを印象的に覚えています。

分子研に異動されてからはフェムト秒領域での研究を新たに展開されました。これ以降の研究業績については本誌研究紹介にご自身が寄せた解説と重複しますので詳述を控えますが、これらの研究におい

てもフェムト秒光パルスの特徴を最大限活かした分光手法の開発に前向きに取り組まれてこられました。特にフェムト秒パルスの瞬撃性、コヒーレント広帯域性を利用した時間領域振動分光に挑戦し、分子の基底状態、次いで励起状態での振動(核)波束運動の観測に成功されています。またフェムト秒蛍光・吸収分光をもちいた高電子励起状態の緩和および光プロトン移動反応の研究、ピコ秒自発ラマン散乱分光をもちいた高速光異性化反応の研究も行い、実験データにもとづいた定量的な議論を通してこれら光化学過程のダイナミクスとメカニズムの詳細を解明されています。

これらの業績からわかるように、田原助教授はサイエンスに対するひたむきな情熱を原動力にして常に新しい研究領域に挑戦し続けてこられました。本質を見抜き問題を一刀両断する鮮やかな研究ぶりは分子研七年目を迎えてますます冴えをみせています。分子研の廊下に『よっしゃ!』という歓声が響きわたり夢がまた一つ現実のものになることを、共同研究者として心から願っております。

(竹内佐年 記)

岩田耕一助教授に 森野基金

このたび、関連領域研究系の岩田耕一客員助教授に第16回分子科学研究奨励森野基金が授与されました。本賞は分子科学の分野で活躍する前途有為な



研究者に送られるものです。岩田助教授は東京大学理学系研究科博士課程を修了後、米国オハイオ州立大学、神奈川科学技術アカデミー、早稲田大学を経て、現在、東京大学理学系研究科に在籍しておりますが、今年度から客員助教授として分子研においても新たな研究を展開されております。今回の受賞はこの期間全体にわたって精力的に研究されてきた「時間分解赤外・ラマン分光法の開発と高速溶液反応動力学のモデル化」に関する業績が高く評価されたものであり、心よりお祝い申し上げます。

岩田助教授は、凝縮相での過渡分子種の構造および動的挙動の解明のために極めて有効な時間分解赤外分光法の確立に向けた計画に早くから参画し、分散型赤外分光器を用いたマイクロ秒時間分解赤外分光計を開発されました。開発当時においても、この分光装置によりいわゆる指紋領域を含む4000から800 cm^{-1} の広い波数領域にわたって吸光度変化 10^{-4} という高い検出感度を達成されたと聞いております。この独自の分光システムを用いてポリアセチレンフィルム中の荷電ソリトンの生成・消滅過程を観測し、その機構の詳細を明らかにされました。このような分散型分光器をもちいた時間分解赤外分光装置は現在光化学や物性物理化学の広い分野で標準的測定手法の一つとして利用されていますが、この手法の発展は岩田助教授の先駆的な研究に負うところが大きいといえます。

その後、博士研究員としてオハイオ州立大学に赴く機会に恵まれ、そこで高繰り返し(MHz)ピコ秒時間分解ラマン分光システムの製作、性能評価およびその応用に取り組みされました。帰国後もその経

験を生かしてピコ秒時間分解ラマン分光システムを立ち上げ、それをもちいて主として溶液中の分子の超高速諸過程についての研究を開始されました。こうした高繰り返しのシステムの開発は過渡ラマンバンド形状の信頼できる測定を可能にしたという意味で、過渡ラマンスペクトルの質的な向上をもたらしました。現在のピコ秒時間分解ラマン分光計は、世界的に高繰り返しのシステムが主流となっていますが、この手法の確立に岩田助教授がパイオニアとして果たした役割は極めて大きいといえます。

岩田助教授は自ら開発した上記ピコ秒時間分解ラマン分光計を駆使して、溶液中での溶質・溶媒エネルギー散逸過程と溶媒和構造の解明に積極的取り組みられました。中でも、溶液中での最低励起一重項(S_1)状態にあるトランススチルベンのラマンバンドの位置および形状が光励起からの時間に依存して変化することを見出し、これが高温の S_1 トランススチルベンが冷却する過程に対応することを実験的に示すことに成功されました。この「ピコ秒ラマン温度計」を用いて溶質の冷却速度と溶媒の温度拡散率の間に強い相関があることを明らかにし、溶質から最近接溶媒へのエネルギー移動が2—3ピコ秒以内に起こるという結論を得られています。さらに拡散方程式を基にした定量的モデルを考案することにより観測した冷却曲線を再現し、最近接溶媒分子の数を5—12個と見積もることに成功されました。

このように溶液中での光化学過程における溶媒の役割およびその微視的描像に注目したユニークな研究が続けられる中で、さらに光励起されたトランススチルベンやピフェニルが四塩化炭素溶媒分子と超

高速（数ピコ秒）な二分子反応をおこなうことも新たに発見され、赤外および可視吸収スペクトルの時間分解測定結果から Cl 付加物と CCl_3 ラジカルが生成していることをつきとめられました。この反応ダイナミクスが拡散律速反応の Smoluchowski および Collins-Kimball モデルで定量的に記述できることから、数ピコ秒の時間領域でも溶液中の分子の並進運動を統計的な拡散運動と考えて良いことを実証されました。

これらの研究業績が示すように、岩田助教授は新たな分光測定装置を開発するとともに、その装置性能を最大限生かした常に挑戦的な実験により、凝縮相光化学過程の機構およびダイナミクスを振動分光学の鋭い切り口で次々と明らかにされてきました。ここに書ききれなかった研究業績も含めて振り返るとき、岩田助教授の先見の明と考察の緻密さに改めて感心せずにはおられません。分子研という新たな活躍の場を広げて、今後ますます一層のご活躍をお祈りする次第です。

（竹内佐年 記）

相田卓三教授に 名古屋メダル銀メダル

本研究所錯体化学実験施設・配位結合研究部門（客員研究部門）を平成 11 年度より担当されている相田卓三教授（東京大学大学院工学研究科教授）が 2000 年度名古屋メダル銀メダルを受賞されま

した。心よりお祝いを申し上げます。

名古屋メダルは国際的に見て現在の有機化学研究の中心地の一つである名古屋の名を冠した国際賞であり決して地域に限定された賞ではありません。金メダルは国際的に偉大な業績をあげられた研究者に対し、銀メダルは優れた研究業績をあげ今後の発展が期待される Rising Star に対し、それぞれ授賞されます。1956 年生まれの相田卓三氏はまさに本賞にふさわしい卓越した若手研究者です。相田氏は既に日本化学会進歩賞、高分子学会賞、Wiley 高分子科学賞、IBM 科学賞を受賞され、また更に 1996 年からは PRESTO プロジェクトの推進を担い、2000 年からは ERATO プロジェクトの研究リーダーとして活躍されています。その研究者としての歩みの全ての世代においてトップランナーとして走り続け、現在では疑いなくわが国の科学研究の牽引者の一人といえます。

メソポーラス無機材料の特性を巧みに利用した高分子合成、有機 dendrimer 化学の独自の展開、生体関連の分子認識や触媒作用、などその業績は多岐に渡り、膨大且つ高水準です。本稿では今回の受賞講演において同氏が紹介された「Novel Nanostructured Polymeric Materials」について簡単に紹介します。

近年ミセルを鋳型とすることで高度に制御された微細な細孔径をもつハニカム構造シリカが容易に調製できるようになり、メソポーラスシリカと呼ばれます。相田氏は独自に調製したメソポーラスシリカの細孔内をチタノセン型の前周期遷移金属錯体によって修飾しました。この修飾メソポーラスシリカを鍵触媒としたエチレンの重合反応では、エチレンの



重合・成長は細孔径により制御され、30–50 nmの径をもつポリエチレン繊維が生成します。従来のポリエチレンよりも2桁～3桁も微細なこの繊維はシリカ細孔からまるで「トコロテン」のように押し出されながら成長してきます。先端的無機材料の特性を巧みに利用することで、古典的な高分子合成反応に新たな地平を拓いた革新的研究です。

既に相田氏は天頂高く輝く1等星です。しかし今回の受賞は「Rising Star」に対するものですから、同氏はまださらに上に昇っていくことを意味しています。手が届かないほど高く昇っても、その分だけ輝きも増すでしょうから見失う心配はなさそうです。

(魚住泰広 記)

の付加を行ないました。また、ストラティファイド素材として注目されるフラ－レン球面の内側に金属原子を取り込んだ金属内包フラーレンの新規な構造特性を明らかにしました。さらに化学変換に世界に先駆けて成功し、この分野に画期的な新展開をもたらしました。

以上の功績に対して、新潟日報社から新潟日報文化賞が送られました。分子構造第二部門客員教授として、分子研におかれても研究をされておられ、分子研として今回の受賞をお祝いしたいと思います。

(加藤立久 記)

赤阪健教授に 新潟日報文化賞

フラーレンは空洞閉殻構造を持つ炭素多面体分子です。これらフラーレンは、その特殊かつ新規な分子構造に由来する種々の物理的、化学的特性を示す新かご状炭素素材として非常に魅力ある物質群であり、近年多彩な研究が展開されています。赤阪 健教授は、“フラーレン球面の外側および内側の化学”の基礎研究として、フラーレンおよび金属内包フラーレンの分子構造と物性の解明を行い、この分野に画期的な新展開をもたらしました。フラ－レン球面の外側へのケイ素基の導入法を初めて確立し、種々の誘導体の興味ある構造の解明、新しい電子的特性