

田中晃二教授に平成20年度錯体化学会賞

平等拓範准教授に第24回櫻井健二郎氏記念賞

唯美津木准教授に第13回日本放射光学会奨励賞および第1回井上リサーチアワード

山下靖文助教に第3回(2009年)日本物理学会若手奨励賞

鄭誠虎助教に第3回(2009年)日本物理学会若手奨励賞

## 田中晃二教授に平成20年度錯体化学会賞



生命・錯体分子科学研究領域・錯体物性研究部門の田中晃二教授が、2008年9月に金沢で行われた第58回錯体化学討論会において、「化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した錯体触媒の設計と合成」という題目で錯体化学会賞を受賞されました。

田中先生の錯体化学分野における業

績は1970年代に始まり非常に多岐にわたりますが、初期の重要なものとして、鉄硫黄タンパク質のモデル錯体を含む種々のカルコゲニド金属錯体の研究、およびルテニウム錯体を用いた電気化学的二氧化碳還元の詳細研究が知られています。前者はハイレベルな合成と合理的な解釈で世界の注目を集め、後者は二酸化炭素からメタノールに至るすべての酸化状態で錯体を単離・構造解析した例として現在でも唯一の優れた成果です。

1990年に分子研に着任されて以降は、受賞題目となった「化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換」を中心テーマとして、非常に独創的なアイデアのもとに種々の注目すべき成果を上げられました。第一に、ルテニウム・キノンの水三元系錯体が脱プロトン化によって、ルテニウム・セミキノンのオキシラジカル錯体を生成することを世界で初めて見いだしました。これは

キノンの電子受容性を配位子として巧みに用いることで金属上に特異な電子状態を発現させたもので、錯体化学に全く未踏の世界を開いたと言えます。さらにこの化学を発展させ、水の4電子酸化について従来の1000倍以上の活性を持つルテニウム二核錯体の開発に成功しました。第二に、同じくルテニウム・キノンの錯体を用いて、従来にない低い過電圧でメタノールを電解酸化する触媒反応を見いだしました。電解酸化の過電圧は反応の活性化エネルギーを反映しており、これが十分に低ければメタノールから電気エネルギーを効率よく取り出すことができます。この錯体も特異な電子状態を持っており、高い反応活性の一因となっています。第三に、1,5-または1,8-ナフチリジンを配位子に用いて、プロトン1つと電子2つの出し入れを可逆的に行うルテニウム錯体を開発しました。この反応は、生体内で酸化還元補酵素と

して使われているNADHの反応と形式的に等価であり、温和な条件で有機化合物の酸化還元を実現し得る興味深いものです。また、ルテニウムの光励起状態を巧みに用いて、1つの錯体に最大6個までの電子を蓄積できることを示しました。上記の二酸化炭素還元反応と

合わせて見ると、光や電気を用いた二酸化炭素の固定化に道を開く重要な成果と言えます。

田中先生は、独創的なアイデアと巧みな合成を縦糸に、そしてエネルギー変換に対する高い問題意識を横糸にして、錯体化学研究において独自のフィー

ルドを紡ぎ上げて来られました。このような優れた研究が分子研で花開き、学会で顕彰されたことは、まことに喜ばしいことでもあります。心よりお祝いを申し上げます。

(永田 央 記)

## 平等拓範准教授に第24回櫻井健二郎氏記念賞

分子制御レーザー開発研究センターの平等拓範准教授が、「マイクロ固体フォトンクス先駆的研究」により、2008年12月3日に第24回(2008年度)櫻井健二郎氏記念賞((財)光産業技術振興協会)を受賞しました。同賞は、光産業技術振興協会の理事であった故櫻井健二郎氏が光産業の振興に果たした功績を讃えると共に、光産業および技術の振興と啓発を図ることを目的として創設されたもので、過去23回で18名の個人、26グループ、延べ102名が受賞されています。

平等准教授は、固体レーザーの実用化に不可欠な小型化、高性能化を図るため、レーザー媒質のマイクロドメイン構造制御や、界面制御により新たに発現される光学機能を探求し、「マイクロ固体フォトンクス分野」を創出、先導してきた事などが評価され今回の受賞に至りました。特に、高性能化・高出力化を実現するイッテルビウム(Yb)セラミックスに代表される新材料によるマイクロチップレーザーの世界に先駆けた提案および実現と、バルク擬似位相整合素子による高出力非線形光学波長変換を実現し、同分野の基盤構築と展開に大きく寄与してきました(1990年より非線形光学波長変換を含

めたNd:YVO<sub>4</sub>マイクロチップレーザー研究、1993年よりYb:YAGレーザー研究、1997年よりセラミックレーザー研究、1999年よりバルク擬似位相整合研究)。これらの成果は、産業基盤を支える基本的計測や加工装置に不可欠な、紫外から赤外に至るマイクロコヒーレント光源の実用に供されるなど、光産業および光技術の分野において先駆的役割を果たしています。

なお、Ybセラミックレーザーは、今年度よりスタートした文部科学省の「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」においても、慣性核融合ドライバーやレーザー加速器に不可欠な重要研究課題と設定されるなど、産業から基礎科学に渡る広い分野で展開されつつあります。

また、平等准教授は、OSAのトピカルミーティングであるAdvanced Solid-State Photonics (ASSP) 2008の日本誘致にProgram Chairとして労を執り、ASSP 2009(米国デンバー)のGeneral Chair、同学会のNonlinear Optics (NLO) 2009(米国ハワイ)のProgram Chair、同学会Nonlinear OpticsのGroup Chair(2008-2010)を勤めるなど、国際的な評価も高まりつつあります。今回の



受賞を心よりお祝い申し上げますとともに、今後も光科学分野でのさらなる活躍を期待しています。

(大森賢治 記)

### 【参考】

(財)光産業技術振興協会  
(OPTOELECTRONIC INDUSTRY AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT ASSOCIATION) :

<http://www.oitda.or.jp/>

櫻井健二郎賞 :

<http://www.oitda.or.jp/main/sakurai/sakurai08-j.html>

## 唯美津木准教授に第13回日本放射光学会奨励賞および 第1回井上リサーチアワード

物質分子科学研究領域・電子構造研究部門の唯美津木准教授が、「In-situ時間分解XAFS法を駆使した触媒化学の革新」により、第13回日本放射光学会奨励賞を受賞しました。

唯准教授は、時々刻々変化する触媒の働きをリアルタイム計測できる時間分解XAFS法の開発・改良に取組み、触媒反応が進行しているその場で、高性能固体触媒の働きを直接捉えることに成功しました。エネルギー分散型DXAFSを駆使し、自身が開発したベンゼン/酸素からのフェノール直接合成に世界最高の触媒性能を示す担持レニウム触媒の高選択性要因を分子レベルで解明しました。開発したtime-gating QXAFS法により、実用燃料電池作動時のin-situ XAFS測定を実現し、同時に起こると考えられてきた電気化学反応と白金触媒の構造変化の間に明確な時間差が存在する新現象を見出しました。更に、異常電圧印加時の白金

触媒の溶出過程の解明にも貢献しました。

これらのin-situ時間分解XAFS法を駆使して行われた研究は、触媒化学研究のみならず、化学反応全般に新たな展開を付与するものと高く評価され、日本放射光学会奨励賞の受賞が決まりました。

また、「分子認識能を組み込んだ表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒の設計による触媒反応の精密制御法の構築」により、井上科学振興財団第1回井上リサーチアワードを受賞しました。

唯准教授は、固定化金属錯体の配位子を鑄型分子とした表面モレキュラーインプリンティング法を世界に先駆けて考案し、固体表面上に電子的、立体的に制御された触媒活性構造と選択的触媒反応空間を同時構築できる斬新な触媒表面の構築を実現しました。この研究を更に発展させ、モレキュラーイ



ンプリンティング触媒表面に分子認識サイトを意図的に埋め込むことで、分子の立体形状や空間配向性を認識できる人工酵素触媒表面の設計法を提案しました。これまでに例のない高い化学活性機能と分子認識能を組み込んだ高機能固体触媒表面の設計は、今後の医薬、農業、資源、新物質・機能材料創製などの重要課題を解決し得るものとして、第1回井上リサーチアワードの受賞が決まりました。

(西 信之 記)



## 山下靖文助教に第3回(2009年)日本物理学会若手奨励賞

量子スピン系では相互作用の符号と結晶構造によっては、どのスピン配置も安定化されないことがあり、フラストレーションと呼ばれている。たとえば正三角形の頂点にお互いに逆向きになろうとするスピンを3つ配置したら、必ずどっちつかずのスピが発生する。

パイロクロア格子という構造では、頂点を共有した正四面体が3次元的なネットワークを構成している。頂点に位置するスピンの間の相互作用が反強磁性的なとき、強いフラストレーションを起こすことが知られている。

フラストレーションをもつスピン系は古典スピンの場合には理論研究が進んでいたが、量子スピンの場合には理論的な取扱いが難しく、数値計算も大がかりなものになる。ただし1次元量子スピン系に関しては、バレンス・ボ

ンド固体の波動関数がよく基底状態を表すことがあり、たとえば整数スピンの性質をよく説明することができる。バレンス・ボンド固体の波動関数とは、すべてのスピンの隣同士と対をつくり、その2つのスピンの一重項を形成している状態で、長距離秩序は存在せず、励起スペクトルにギャップを持つ。

受賞対象となった研究では、このバレンス・ボンド固体状態が3次元的なフラストレーションを持つパイロクロア格子上のスピン1の量子系で実現し

ていることを初めて指摘したものである。1次元量子スピン系と異なって、正四面体構造に由来するカイラリティー（キラリティー）の縮退による、波動関数の巨視的な縮退が起こっている。この考え方を拡張し、この縮退を解くために発生すると考えられるスピネル型絶縁体化合物 $ZnV_2O_4$ の相転移を理解しようとした。磁性を担う $V^{3+}$ イオンはスピン1を持つ。ZnをLiに置換した $LiV_2O_4$ では $d$ 電子系として初めて“重

い電子”の挙動を示すことが知られている。

$ZnV_2O_4$ においては50 Kで立方対称から正方対称へ構造相転移をするが、軌道縮退はないので通常のヤーン・テラー歪みではない。そこで、スピン自由度の縮退を解消するために起こる新しい型のヤーン・テラー効果を数学的な群論に基づいて導き、 $ZnV_2O_4$ で観測されている構造相転移と矛盾しないことを示した。さらにスピン間の長距

離相互作用によっても縮退が解けることを摂動理論に基づいて示した。

山下氏はこれらの研究で博士の学位を取得したが、フラストレーションによるバレンス・ボンド固体状態の出現と基底状態の巨視的な縮退は理論的に興味を持たれ、これらを発表した論文は非常に多く引用されている。今後も磁性分野や強相関系分野における理論研究でさらなる活躍を期待している。

(米満賢治 記)

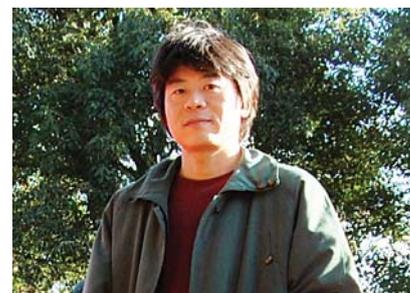
## 鄭誠虎助教に第3回(2009年)日本物理学会若手奨励賞

ガラス転移の微視的起源を理解することは、近年の凝縮系物理の分野において最もチャレンジングな問題の1つとされています。数ある理論の中で、モード結合理論(MCT)は、部分的にしろ、第一原理的にガラス転移点近傍の遅いダイナミクスを記述することに成功した唯一の微視的理論として注目されています。同時に、MCTは多くの深刻な問題も抱えています。例えば、(i) ガラス転移温度よりも高い温度で、非エルゴード転移と呼ばれる動的凍結を予言してしまう(この転移は実際のガラス転移とは原理的に異なるものであることがわかっている)、(ii) ガラス転移に潜む協同現象の本質であると信じられている、動的不均一性を完全に記述できない、(iii) 単原子分子や球状分子にしか使えない(現実のガラス形成物質のほとんどは、多原子分子や高分子である)、等です。鄭氏の研究は、まさにこれらの問題の解決に繋がるものです。

鄭氏は、まず上記の(iii)の問題を解決すべく、MCTを分子系に拡張することを試み、新理論の構築に成功しました。

彼が開発した理論の特色は、分子の運動を並進と内部自由度に分ける代わりに、構成原子の運動を、「結合」という拘束条件のもとで記述する、いわゆるsite-representationを基にしているという点にあります。このアイデアは、分子の内部自由度が大きい系にも容易に適用できるという大きな長所を持っています。それまでは、分子の内部自由度を球面調和関数展開によって扱う方法が提案されていたのですが、少しでも内部自由度が増えると、解析が不可能になるという深刻な欠点がありました。鄭氏の理論は、見事にその欠点を克服しています。内部自由度を持つ多原子分子の遅いダイナミクスは極めて多様であり、単原子分子では決して観測できない、ガラス転移の本質にかかわる現象の宝庫なのです。氏の理論の登場により、ガラス転移研究の可能性は大きく広がりました。

さらに鄭氏は、上記の(i)と(ii)の問題にも焦点をあて、MCTの弱点を克服し得る全く新しい理論を開発しております。氏はガラス形成物質の振動的(フォノンの)なダイナミクスの知見をもとに、



固体における拡散の理論で培われてきた方法論を採用し、activated hopping processと呼ばれる活性化型のダイナミクスをMCTに取り入れることに成功しました。このプロセスが理論に導入されたことにより、従来のMCTが記述する非エルゴード転移という非物理的な不連続転移は消え、本来のスムーズなクロスオーバーが記述できるようになりました。またこの理論が、実験や計算機シミュレーションによって報告されている、動的不均一性の様々な特徴を捉えることができることも示されました。MCTに活性化型のダイナミクスを取り入れることの重要性は20年以上も前に認識されていましたが、これまで全く手つかずの状態だったのです。鄭氏が提案した理論は、ガラス転移研究の新たなステージへと進む第一歩になると考えています。

(宮崎正 記)