

4-3 予稿と点描

水素の分子科学

京都大学大学院理学研究科 百瀬 孝昌

今後の分子科学の進むべき方向の一つは、だいぶ手垢の付いたテーマに聞こえるかもしれないが、分子集合体の研究であると思う。ここでいう集合体とは、アボガドロ数までには至らないまでも十分多数の原子を含む原子・分子集合体を意味する。もちろん、すでに多くの研究がなされている有限サイズのクラスターや、タンパク質のような巨大単分子も含まれる。

有限集合体の研究は、量子力学と統計力学の間のギャップを埋めるものである。そこでは、例えば、境界の存在が意味を持つような系の物性研究が意味をもつ。一方で、集合体を構成することによって個々の原子・分子からは想像もつかない新しい“機能”が発生することは既知の事実であるが、その根本的な理解は得られていない。

集合体の研究の重要性は何十年も前から叫ばれ、多くの実験が行われてきた。しかし、上記のような問題意識にたつたとき明快な解答が得られつつあるとはいえないのが現状である。その一つの原因として、実験研究の取り組み方に問題があると感じている。集合体の研究は数多くあるが、高度な分光学的実験に基づいて信頼できる定量的なデータが提供された例は少なく、たいていは粒子数の多さを理由に曖昧で中途半端な議論で終わっている。

我々のグループは、水素の集合体である固体水素の研究を5年ほど前から行っている。水素分子が関与する研究は自然科学の発展の歴史の中でしばしば重要な役割を果たしてきた。その理由は水素分子が最も簡単でかつ基本的な分子であるためである。

我々は集合体の研究でも、水素分子が重要な役割を果たすと考えている。その理由は構成粒子である水素分子の性質がほぼ完全に理解されているため、集合体固有の問題を明確に浮き彫りにできるからである。固体水素の分光研究を進めると、定性的にも全く説明できない結果が得られることがしばしばある。その一例として、固体パラ水素の純振動状態の誘導ラマン散乱の偏光依存性があげられる。純粋なパラ水素の誘導ラマン散乱は非常に理想的なスペクトルを示すが、不純物となるオルト水素をわずかに加えると予期しない偏光成分が強く検出される。これは励起子の散乱問題に関連しているが、水素分子個々の性質によるものではなく、集団になって初めて生じる効果としか考えられない（詳しくは、百瀬、岡、*応用物理* **65**, 902 (1996)を参照）。このような未解決の実験事実の中には、集合体の本質を解く鍵が隠されているものがあると考えている。ここで重要なことは、対象が水素分子の固体であるため、構成



粒子に関する曖昧さが最小限に押さえられていることである。従って、統計力学や固体物理のようなマクロな理論だけではなく、量子力学を基礎にして厳密に取り組むことができる可能性があることである。これが水素分子の研究を続ける最大の意義と考えている。

実験家の役割としてもっとも重要なことは、既存の理論を裏付ける（あるいはその拡張で説明が付く）結果を出すことではなく、これまでの考え方では説明できない現象を見つけ、それを明快なかたちで提示することだと思う。その意味で、水素分子集合体の研究は、集合体固有の現象の発見と解明のための有望な研究対象として、しばらくは続ける価値があると考えている。

時間分解分光の今とこれから

分子科学研究所 田原 太平

1940年代末からの Porter、Norrish および Eigen の研究にその源を発する高速反応の研究は、レーザーの発明・進歩を経て今にいたるまできわめて長足の発展を遂げている。測定の時間分解能は現在ではフェムト (10^{-15}) 秒にまでいたり、分子のコヒーレンス (波束ダイナミクス) さえもが実時間観測されるようになってきている。分子の反応、およびそれによって発現する機能の本質は「変化」であるから、それを実時間で観測しようとする時間分解分光が、今後も多くの分野において基本的研究手法としてさらに浸透していくことには疑いがない。超高速分光の分野における最近の最も大きな出来事は、チタン



サファイアレーザーに代表される極めて安定に発振するフェムト秒・ピコ秒レーザーの出現であろう。これによって、かつては高度な (レーザー開発を含む) 技術が必要とされ一部の研究者にしか可能ではなかった超高速分光による研究が、今では多くの研究者にとって身近なものとなった。このことを背景に超高速分光は現在爆発的な広がりを見せようとしており、いわば「ビックバン」を迎えているといえる。この新しい局面下で、分野の今後を予想することはきわめて困難であるが、それでも、2010年に向けて現時点での研究の初期ベクトルについて議論することにはそれなりの意義があろう。そこで、最も高速な分光測定が行われている電子遷移と振動遷移に対するフェムト秒・ピコ秒時間分解分光研究の現状について述べたのち、(1) 時間分解能、(2) エネルギー領域、(3) 研究対象、の3つの点を中心に今後の方向について議論する。

気相化学反応を用いた物質科学の新展開

慶應義塾大学理工学部 中嶋 敦

気相中で原子が数個から数千個程度凝集してできたnmオーダーの大きさのクラスター (以下では、ナノクラスター) は、新規触媒や機能材料として高い注目を集めている。これは、ナノクラスターが必要な機能や特殊な働きを有する材料の最小単位であると考えられたためであり、また、バルク表面に見られる厳密な周期性に乏しく、5回対称性など固体には存在しない構造が可能なためである。このため、ナノクラスターは高い表面活性を有するばかりでなく、その構造ゆらぎにより電子構造が原子数の変化に伴って不連続に変化し、特異的に新奇な合金や酸化物形成も可能となる。さらに、異種元素の混合による新奇な物性の発現は、高機能電子材料や高選択的光触媒の創製を可能にするものと期待される。

ナノクラスターの気相合成は、溶媒などの環境因子がない直接的な物質創製であり、生成過程での温度変化を短時間にかつ局所的に大きくできる特徴から、バルクとは異なる生成物を与える。また、この気相合成法は分子ビーム法、質量分析法や種々の分光法の利用によって、ナノクラスターのサイズ組成が制御できる特性をもつ。気相有機金属ナノクラスターの物性研究は、ナノクラスターを骨格とする材料への展開を計る上で極めて重要である。従来より研究されてきた単一組成のナノクラスターに金属原子など加えて複合化して、たとえば有機金属ナノクラスターを生成させると、金属原子の置換や組成比によってその物性を最適化するパラメーターを新たに得ることができ、電気伝導性、



磁性、光吸収などの物性を修飾や一部置換によって改変して、電子材料などへの適合を計ることができる。有機金属ナノクラスターは、複合化によってナノクラスターの特性を最適化することを可能にするとともに、金属原子の機能を原子レベルで最大限に活用可能にすると期待できる。そして、レーザー蒸発による気相有機金属ナノクラスターの生成では、遷移金属から希土類元素に至るほとんど全ての金属を任意の濃度で蒸発できるとともに、分子線法と組み合わせることによって、種々のスピン状態、電子励起状態の金属原子を温度制御しながら有機分子と

反応させることができる。実際、レーザー蒸発法による金属原子と有機分子によって有機金属ナノクラスターを気相中合成すると、極めて特異的な多層サンドイッチ型ナノクラスターが効率的に生成できることを見出ししている。これまでに気相反応で見出した有機金属ナノクラスターを紹介しながら、今後の進展を展望する。

反応する分子を観る

分子科学研究所 鈴木 俊法

多彩な反応を駆使し、望みの物質を作り上げる化学は無数の可能性を秘めている。その多様な化学反応も、一つ一つの素反応の組み合わせであり、これら素反応の理解こそが化学の礎である。しかし、原子分子の動力学は微視的で観測困難であるため、その観測は常に間接的であった。

我々は、化学反応の生の姿をより直接的に描き出したいと考える。それは、このような高度な実験が、最先端の化学反応理論や量子化学計算を厳密に検証し、化学反応理論の構築に貢献できるだけでなく、全ての人に最も明確な分子科学の姿や概念を（ビジュアルに）与えられるからである。ここでは、学問的興味と科学的遊び心は一体である。

化学反応には単分子反応と二分子反応があり、研究手法は異なる。原子分子衝突によって起こる二分子反応は、交差分子線法によって研究される。1955年に Taylor と Datz が初めて交差分子線実験を行った時には、反応生成物の散乱角度分布が測定できただけであった。しかし、Woodward-Hoffmann 則に代表されるような、美しい立体化学の描像にも迫るためには、化学反応生成物がどのように振動回転しながら、どのような姿勢で反応中心から離脱するかを全て観測しなければならない。我々は、共鳴多光子イオン化と画像観測法を組み合わせた手法で、このような実験を可能にしつつある。

単分子反応（異性化、解離等）は光によって開始できるため、超短パルスレーザーを用いた pump-probe 法を使えば、反応を実時間撮影できる（はずである）。近年、分子の回転周期より短いパルスが得られるように



なったことで、これは現実味を帯びてきた。我々は、反応途中の各時刻での原子核の位置を観測する手段として、解離性電離や光電子画像化の開発を進めている。

反応を画像化する研究は開発途上にあるが、既に、大気環境化学や星間化学の反応素過程の解析においては、最も強力な研究手段となっている。21世紀には、構造化学、分析化学、溶液反応の分子論的研究への大きな展開が期待される。

文献

- 1) 「光イオン化画像観測法による化学反応動力学の研究」, *分光研究* **45**, 3 (1996).
- 2) 「化学反応における散乱分布の画像化と量子状態の完全測定」, *表面* **34**, 323 (1996).
- 3) “Dissociation of metastable CH_3CO radical observed by subpicosecond time-clocked photofragment imaging,” *J. Phys. Chem. A* **102**, 3643 (1998).
- 4) “Quantal and semiclassical analysis of vector correlation in molecular photodissociation,” *J. Chem. Phys.* **108**, 6780 (1998).
- 5) “Nonadiabatic bending dissociation in 16 valence electron system OCS,” *J. Chem. Phys.* **109**, 5778 (1998).



有限分子集団に分子科学の前哨を求めて

京都大学大学院理学研究科 大島 康裕

科学を推進してきた源泉は、未知の現象を目前にしたとき湧き起こる驚き (Sense of Wonder, SOW) と、その現象を理解したいという衝動であろう。宇宙・素粒子・生命などは、人が好奇心を持つ存在である以上、当然、驚きと衝動を引き起こす。では、「未知」とは、これらのいわば究極的事象のみに存在するのだろうか？ 分子科学や化学は、われわれの周辺を取り巻く物質を取り扱う。これらのごく身近なものにも、未知なる事象は隠されていないだろうか。「水が沸騰する」「熱が伝わる」「塩や砂糖が水に溶ける」等々の現象も、そこには膨大な数の分子が存在し、それらが時々刻々と動き回り変化していることを思えば、SOW に満ち溢れていると言えないだろうか？

身近な SOW が引き起こす最も根源的な衝動は、「動き回り変化する分子達を見てみたい！」というものである。気相クラスターに代表される「有限分子集団」の研究は、「分子が少しだったら詳しく見えるハズ」という素朴な信念をもとに、この衝動に答えようとする。現在までの実験ならびに理論的研究の発展は、分子集団の静的なネットワーク

については、かなり詳細な描像を与えてくれるようになった。これからの10年は、集団の中で分子が動きまわる様を「見る」ことが最重要課題となると考える。分子の動きを追えるだけの時間分解能 ($\approx$ ps) を持つ測定は、現在までのところ分光学的手法に限られている。新しい原理・アイデアに基いた、分子の運動をより直接的に観測する手法の開発が望まれる。特に、定量性では劣っても大きな分子集団に適用しうることが重要となる。また、能動的に分子を動かすこと、さらに、その動きをもとに変化を引き起こすことも、新たな挑戦の1つである。



SOW が引き起こす衝動には、実は、前述の「分子を見てみたい!」とは異なる方向へとわれわれを導く、もう1つの大きな流れが存在する。つまり、「分子（その形、動き、働き）の理由が知りたい!」である。前者は、個別を見つめ、具体的であり、多様な物質のあり方を認識する。後者は、関係に注目し、抽象化し、物質を超えた普遍的原理を希求する。有限分子集団は、これら2つの衝動の共同と対立が、最も明らかな形で顕れる場でもある。クラスター研究における上記の素朴な信念には、同時に、マクロな集団としての挙動を解き明かす「原理」への指向が内在している。しかし、現状では「個別に見ること」から「全体を知ること」への隔たりは大きい。クラスターの研究で獲得される（はずの）「分子」の具体的な描像を保持したまま、マクロへの変換を行うことが可能か否かは、本質的な問題である。つまり、無限個の分子集団の挙動を目で見るように完全に描写すること、さらに、その表現自体が抽象化された法則の記述となることは、果たして可能なのであろうか？

「見ること」と「知ること」の2つの衝動に対して統一的な解答を与えることは、「見果てぬ夢」と言えるかもしれない。しかし、個別の関係を通して全体に迫ろうとし続けることが、有限分子集団などの「人為的」研究対象を身近な SOW と結び付け、（分子）科学における前哨として留まり続けさせると考える。

真空紫外・軟X線放射光によるイオン化と超励起

分子科学研究所 見附孝一郎

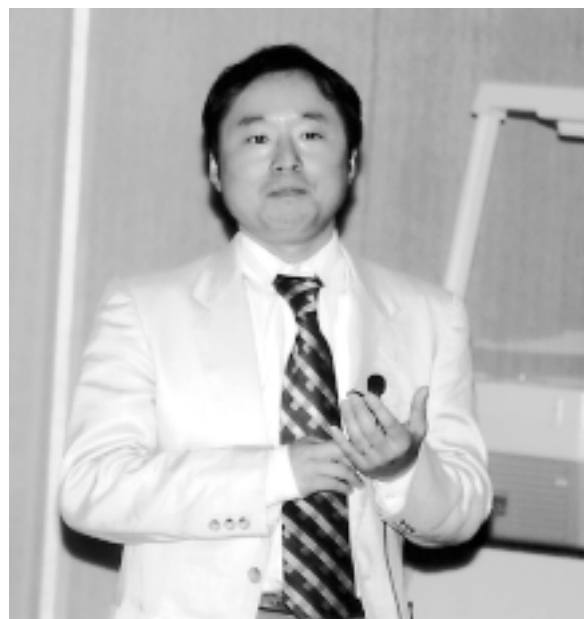
加速器で初めて放射光が観測されてから50年、最初、分光光学に放射光が利用されてから35年が経過した。放射光科学の研究分野は、この20年間で科学と技術の全域に展開し、目を見張るような速度で急速に膨張しつつある。携わっている研究者は、これまで地上で発生させることができなかった波長領域の光を手に入れたことで、未開拓の世界へ踏み出せるというまるで大航海時代の探検家のように熱に浮かされたような状態にあるのかもしれない。

放射光科学の進歩に並行して、放射光源（加速器）の技術水準も大きな発展の道をたどっている。例えば、UVSOR の輝度は、蓄積電流 100 mA の条件で 100 eV 付近で約 10^{13} photons/sec/mm²/mrad²/0.1%bw である。現在のペースで技術革新が進めば2010年には 10^{25} photons/sec/mm²/mrad²/0.1%bw を越える放射光源が建設・供用化されると予想される。また、低エミッタンス化によってボーズ縮重度が1より著しく大きいコヒーレントな放射光が得られる時代が到来するであろう。このような光の作る非常に強い電場は原子分子中の電子の感じるポテンシャルに大きな歪みを与え、エネルギー準位そのものを変化させる。これは強い可視紫外レーザー光照射で研究されているいわゆる dressed state に対応するが、内殻領域では強い電場勾配によって電子がトンネル効果で系外へ抜けるために、特に歪みの効果が顕著に現れると想像されている。

このようにこれまでの常識を覆すような新しい現象が観測されることは非常に興味深い。ただし、高輝度放射光源で実行可能になるであろう研究は、実は今でも予測できるものがその大部分を占める。裏返せば、強度・単色性・指向性・時間特性などにおける現状の光源性能のもとでは、実現が困難な問題が多く存在する。基本的な課題としては、分子のイオン化や超励起を定量的に取り扱うのに必要なデータを蓄積することが挙げられる。分子の光学的振動子強度は真空紫外から軟X線領域に集中しており、したがって分子の光吸収と引き続いて起こる反応の全容を明らかにするためには、この領域での光吸収、光イオン化、中性解離の全断面積・部分断面積・微分断面積を測定することが重要である。そのためには、各種断面積の絶対測定を行い、さらに波長掃引光電子分光・波長掃引発光分光、多重同時計測法などを駆使して超励起状態の自動イオン化や解離反応などの可能な道筋すべてについて量子収率を求める必要がある。おそらく、最も困難な作業は光も電子も放出しない安定な中性フラグメントを生成する割合をどのように見積もるかということであろう。この問題の解決に向けて、我々のグループは放射光とレーザーを組み合わせたポンププローブ分光の実験を開始している。

超励起状態の吸収線幅と各崩壊過程の量子収率がわかれば、原理的には自動イオン化や前期解離に対する寿命が推定できる。しかし、直接それを求めるためには、時間分解実験を行う必要がある。放射光のパルス幅が現状より2桁短くなり、かつ時間同期が取れたレーザーや自由電子レーザーを組み合わせることができれば、ピコ秒からサブピコ秒の高速分光が可能となり、その結果、自動イオン化や解離のダイナミクスを詳細に議論することができるようになるであろう。このような実験が近く実現されるためには、光源や測定器系の研究者のいっそうの創意と互いの協力が要求される。

最近の放射光を用いた原子分子の研究は、精密化の段階に入りつつあることは明らかである。その代表例が、量子力学的完全実験を目標とした偏極原子や配向分子の光イオン化の研究である。これまではランダムな原子や分子の向きについて平均した物理量の測定にとどまっていた。今後は全角運動量が整列（aligned）または配向（oriented）された原子分子もしくは分子軸方向が空間に仮想的に固定された分子の光イオン化ダイナミクスを実験・理論の両面から取り扱わなければならない。偏極原子の場合、その光電子の角度分布測定から選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相シフト差をすべて決定することが可能である。これによって、イオンコアによる終状態電子波の散乱の影響を解明できる。こういった研究は、円偏光放射光の高輝度化によってますます本格的



に推進されるようになるだろうと思われる。

放射光科学の他の分野と最も異なる特質は、いわゆるスモールサイエンスに属する観測系の放射光利用者が、加速器という大規模科学技術および真空紫外・軟X線分光器という中規模科学技術に強く依存しているという点である。しかし、利用者が出来合いの加速器・分光器にぶら下がったままの受動的立場にだけ甘んじていては、近いうちにこの分野全体が閉塞状態に陥ることは想像に難くない。高輝度化に向けて突き進む真空紫外・軟X線放射光源を用いてどのような研究を行いたいのか、そしてその目的のためには既存の光源にどのような新概念や着想を持ち込むべきなのかを、利用者側から積極的に光源および分光器研究者に提案し、密接な協力体制を築いていくことが放射光科学の今後の発展に不可欠である。

物性科学にとって80年代・90年代は実り多い時代であったといえる。量子ホール効果・重い電子系・高温超伝導・量子スピン系・メゾスコピック系など、多くの物性研究者の興味を今も惹いているトピックスがこの間に登場した。これらにほぼ共通しているのは、比較的電子相関が強い**低次元**（特に二次元）の系で、**量子性**（系全体での位相コヒーレンスやスピンの交換トンネル）がマクロな電磁現象、特に**磁場効果**や**磁性**として発現することである。

分子性物質についてみると、**超伝導**（1980年）や**強磁性**（1991年）の発見を経て、有機分子や金属錯体のつくる系が、原子からなる従来系に匹敵する**精密な固体物性の研究対象**として確立され、さらに**角度依存磁気抵抗振動**（1988年）、**磁場誘起スピン密度波**（1981年）など新しいトピックスを提供し、物質や測定手段の多様性も大きく拡大した。反面、超伝導や強磁性などの達成後の目標が見えない、**分子の個性**が電子系の舞台装置にとどまっていたまだ主役になっていない、実用面との結びつきが希薄すぎる、という批判もありうる。

物性科学のキーワードの1つが量子性であると述べたが、分子科学の世界ではむしろ量子性は当然で平凡なことがある。電子移動や化学反応は分子軌道の位相干渉で起き、分子の磁性は量子スピン一重項のトポロジカルな配列で決定される。分子科学者が普通に安定化合物の構造を考えると、量子性は無意識に考慮される（**化学結合の量子性**）。問題はそれをマクロな機能や新物性にどう結びつけるかである。従来系では、キャリア注入可能な少数キャリア系や電子相関による局在で量子力学的対称性がひとまず部分的に破られた系で、温度を下げて量子性を発現させている。系のサイズが比較的大きいので、磁場による電子運動の量子化という要素も加わる。**機能性**は系の性格が古典的なものから量子的なもの（またはその逆）に切り替わるところで出てくる。

もともと量子性の強い分子系では、逆に**分子レベルでの古典化**（結合の量子性の抑制、量子力学的対称性の破れの導入）が今後のポイントになるのではないだろうか。もう少し具体的にいうと、熱エネルギーで擾乱される程度のごく弱い（**非結合性**）化学結合で基本電子ユニットをつなげた分子を考えるということである。いわゆる**超分子**＝メゾスコピック系分子の電子物性を考えることでもある。これは分子に（近似的）**縮重状態**あるいは**互変異性**をつくることと同等である。縮重準位を“スピン”と見なせば、磁場以外にも種々の外力で物性が敏感に変化する系の構築が考えられる。スピンに換えて超分子内で考える自由度としては分子の個性に応じて、電荷位置・ヤーナーテラー歪・分子内回転などいろいろ設計可能で、それに応じて電場・光・機械的力・物質濃度などいろいろな外力で電子物性が変調されるようになると、分子科学者にとっていっそう魅力的になってくる。また超分子のサイズがある程度大きくな



れば、分子内の電子状態が磁場で量子化される可能性も出てくる。弱い結合とは一見消極的な戦略という印象を与えるかもしれないが、そうではない。弱い結合でユニットの配列をうまく制御して超分子系を構築するには、分子科学上の高度な知識が要求される。その意味でこれは分子科学の最先端の研究課題である。

以上の話題を軸として、さらに今後重要になりそうなポイントとして、**少数キャリア系**の魅力、**ヘテロ構造**（無機金属／分子性物質、異種の分子性物質どうし、さらに分子と外部との**界面**や**接合**）、高温ないし**励起状態**の物性、などを挙げて、分子性物質の電子物性研究の将来を考えてみたい。

複合物性を有する分子性固体の展開

分子科学研究所 井上 克也

巨視的物性である伝導性や強磁性は20世紀前半まで、金属とその酸化物の性質と考えられていた。後半に入りそれらの物性を分子で実現する試みが始まり、現在では転移温度が低い等、一部の問題は残っているものの有機伝導体、有

物性 材料	電気	磁気	光	熱	力学的	複合物性 材料	電気-磁気	電気-光	磁気-光
無機物						無機物			
金属						金属			
分子性物質						分子性物質			

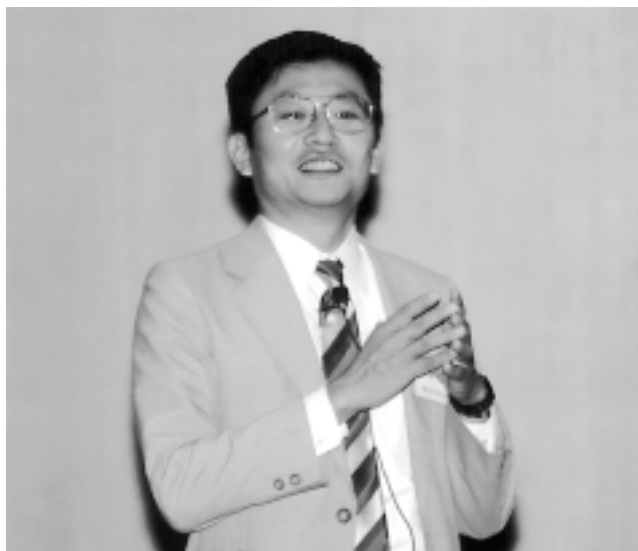
機超伝導体、分子強磁性体等が現実のものとなっている。その結果、ほぼ全ての単純な物性は、分子性物質で実現されたことになる。今後は分子性物質でのみ実現可能な、複合物性を持つ固体の構築研究が次のターゲットになるであろう。現在ターゲットになっている複合物性は、磁性金属、巨大磁気抵抗体、光応答性強磁性体、不斉磁石等がある。この中で特に光に対して透明な不斉磁石は、分子性物質でのみ実現可能である。不斉磁石では、不斉分子による光学活性と、磁性体による磁気光学効果、ファラデー効果の単なる足し合わせの物性以外に磁気不斉光学効果と呼ばれる全く新しい、特異な効果が現れると理論的に予想されている。このような新しい物性を持つと考えられる不斉分子磁石は現在では実現しつつある。本研究会では、これらの新しい複合物性について考えてみたい。



生体分子科学

東京大学大学院総合文化研究科 小倉 尚志

生体系には、たくさんの不思議な反応がある。本来、電気を通さないタンパク質中に電子がびゅんびゅん移動してみたり、イオンや分子がタンパク質によって一方向に輸送されてみたりする。これらの反応はエネルギー変換のために重要だ。筋肉だって不思議だし、視覚だってそう。こういう反応もタンパク質によって担われている。いくつかのタンパク質は、X線結晶構造解析によって3次元立体構造が判明している。中には分子量が100万に達するものもある。その静的構造と機能とのあいだの橋渡しをするのが動的構造変化であり、これをもとに反応のしくみを明らかにするのが、ぼくらの興味を持っている生体分子科学の主要な部分だ。



これまでにぼくらは、ヒトが生きていくために欠くことのできない酸素分子の、体内での運命を振動分光法によってつきとめた。ぼくらの必要とする測定は、市販の装置を買ってくるだけではすまされない。特定の系に合った独特の装置をつくることは、ぼくらの楽しみだ。そんな装置が、もしたった1種類のタンパク質にしか応用できなくてもかまわない。ぼくらはそのタンパク質の生理的重要性を充分わかっているから。

こんなやりかたで2010年にはタンパク質によるイオンポンプ、電子移動、ATP合成、分子モーター、情報伝達など重要な問題が解決に近づいていると思う。

2010年の生体分子光科学

京都大学大学院理学研究科 神取 秀樹

「生体分子光科学」とは？

“夢を語って欲しい”という「分子科学 これからの10年」講演会のタイトルを考えたときにうかんできたタイトルである。要は「分子科学」に、来世紀のキーワードである「生体」と「光」を挿入しただけのものであるが、私自身は分子科学の近未来を考える上で重要なものと位置付けている。それは光受容蛋白質の構造が原子レベルで次々と与えられており、反応における対称性や方向性といった問題を取り扱うことができるからである。

その代表が、有名な光合成反応中心である。1984年にはじめての膜蛋白質として決定された紅色細菌光合成反応中心の立体構造は、反応と結びついた興味深い問題を喚起することになった。それは「構造的には対称的な2つの電子移動経路がありながら、実際には片方しか使っていない」という点である。その後、理論的、実験的手法を用いた様々なアプローチが行われ、初期電子移動に関する詳細な描像が得られてきたにも関わらず、方向性の起源は（私の理解では）解決していない問題である。非常に美しい対称構造とそこで生まれる非対称の反応が、生体系の反応効率や選択性に寄与していることは当然予想されることである。

最近になって電荷移動ではなく、シストランス異性化を初期反応とする分子においても同様のことが問題になっている。すなわち、光駆動プロトンポンプとして光合成を行うバクテリオロドプシンの立体構造が決定されたのであるが、その構造によるとプロトン移動のプロトン供与体（レチナールのプロトン化シッフ塩基）から、1個の水分子を挟んで対称的な位置に2つの解離したアスパラギン酸（Asp85とAsp212）が存在することがわかった。にも関わらず、

プロトンは必ず決まったアスパラギン酸にしか移動しない。どうしてプロトンは等距離にある受容体の内で片方しか選ばないのであろうか？ この問いに関する魅力的な答えは、レチナールの異性化が一方向にしか起こらない、というものである。非対称的な異性化反応は、蛋白質場での速度、効率や選択性をもうまく説明する可能性がある。

このような「生体分子光科学」が21世紀に与えた課題をクリアするためには、理論は絶対に必要である。ただし原子構造があるといっても、理論だけでは十分ではなく、ダイナミクス及びそれに伴う構造の解析をともに進めていくことが不可欠であろう。以下に私が、「化学と工業」誌、化学のフロンティア（1995年）に寄稿した文章を紹介する。これは『生物の中で起こる化学反応をフェムト秒の光で観測する』というタイトルのもと、超高速分光を用いた実験例を紹介したものであるが、その最後にふれた部分こそ「2010年の生体分子光科学」にとっての課題であり、指針と

なるものと考えている。

おわりに：蛋白質場の面白み

ここに紹介した通り、光受容蛋白質における超高速現象の研究は新たな局面に入っている。これまでのフェムト秒パルスを用いた実験により、光合成反応中心では 10^{-12} 秒、フィトクロムでは 10^{-11} 秒、レチナール蛋白質では 10^{-13} (or 10^{-14}) 秒オーダーの時定数の反応が起こっていることが明らかになった。今後、解決されるべき疑問は、「なぜ、そんなに速い？」、「蛋白質は何をしている？」といったものであろう。解答を与えるためには、蛋白質の構造解析、変異蛋白質の合成、モデル物質の構築、理論的

アプローチや超高速分光では吸収、発光以外の分光法の適用など、様々な分野にまたがった努力が必要であろう。10億年以上かけて最適化してきた超高速反応の環境としての蛋白質場の理解は、まだ始まったばかりである。



溶液中での光の関与する分子科学を考えると、その分子運動とエネルギーの流れの複雑さに驚かされる。現在まで種々の分光法や理論を用いて、その全体像を掴むための努力が多くの研究者によりなされてきているが、まだまだ未知の部分が多い。こうしたまだ見えていない部分を明らかにしようとする、既存のデータを新たな視点で見直す努力と共に、新しい分光法の開発が不可欠であろう。例えば、我々はこれまでの分光法では明らかにされていなかった新しい面を、過渡回折格子（TG）法を用いることで観ることができることを、以下のように示してきた。

1. 分子の受け取った光子エネルギーのほとんどは無輻射遷移により放出される為、生じる熱を検出することで、非常に一般的に励起状態ダイナミックスの研究が可能となる。TG法の時間分解熱検出を用い、これまで多くの研究者に興味を持たれつつ励起状態の性質の不明であった分子の励起状態ダイナミックスを明らかにすることに成功した。
2. 光励起後の分子間エネルギーの流れの素過程を解明することは、物理化学の一つの大きい目標である。これに対し、新しい熱由来の非線形光学効果を見出して、初めて熱検出として1～3ピコの時間分解能を得ることに成功した。その結果、熱放出に関して多くの研究者がこれまで予想していたのとは異なった描像が明らかとなってきた。
3. TG法を用いることで、化学的に活性な過渡分子のDを測定することに初めて成功した。その結果、そのダイナミックスはこれまで知られていた通常の分子の運動とはかなり異なっていることが明らかになった。こうした結果は、従来観測されていなかった溶媒とラジカルとの間の分子間相互作用を反映している。
4. 過渡回折格子法に基づいた新しい手法を開発し、光化学反応のエンタルピーや分子体積変化を正確に測定することに成功した。多くの反応に一般的に用いることのできる分光学的手法は、現在のところ唯一この手法のみであり、これまで不確かなエネルギーや分子体積の測定で話の進んでいた分子科学の分野に貢献できると思われる。更に、この手法の時間分解蛋白質構造変化検出への発展も進めている。
5. 円二色性は、高次構造を解明するために有力な手法であるが、多くの分光法のなかではほぼ唯一速い時間分解測定が困難な（事実上不可能な）手法であった。この検出法に対し、過渡回折格子法を持ちいることで、高感度に時間分解測定が可能であることを理論的に示し、実際に検出を確認した。これにより、反応中間状態での構造とそのダイナミックスが追跡できる可能性が開けてきた。



いずれも、TG法を分子科学へ応用する以前には考えられなかった測定及び結果といえる。2010年という将来、溶液内での分子科学は、どこまで進み、どのような展開を見せるであろうか。こうした研究での困難さは、分子レベルで詳細に研究しようとする、ともすれば気相あるいは固相の分子科学になってしまうことにあると思う。エネルギーと分子の流れを観るという観点から考えてみると、乱雑な分子運動をそのままにしておいて溶液中での空間的に制限された領域でのダイナミックスが観測されれば、溶液内の分子科学に新しい局面が開かれると思われる。こうした方向での、予想あるいは希望される発展をもう少し具体的に考えてみたい。

溶液のダイナミクスの理解に向けて

名古屋大学大学院理学研究科 齊藤 真司

近年の実験技術の進歩により、サブピコ秒で進行する溶液や生体内の化学反応や溶媒運動を時間領域で観測できるようになってきた。分子間運動の中でも、水の分子間運動は特に速く、100 fs以下の溶媒和ダイナミクスが見られている。¹⁾ また、水のもう一つの特徴として、水素結合による(フラストレーションのある)ネットワーク系で間欠的ダイナミクスを示すということが挙げられる。²⁾

我々は、誘電緩和、ラマン、中性子散乱等の観測量、基準振動や化学反応に水のダイナミクスがどのように現れているか解析を進めてきた。³⁾ その結果の一例として、CCl₄等の低振動数ラマン散乱強度の振動数(f)依存性が $1/f^\alpha$ ($\alpha=2$)で表されるのに対し、水の場合には $1/f^\alpha$ ($\alpha=1.3$)となることが実験的に知られているが、熱振動を取り除いた基本構造の変化からも同様な振動数依存性が得られ、水のラマンに見られる振動数依存性は間欠的な水素結合構造の変化を反映していることが分かった。また、谷村により提案された5次非線形分光法である2次元ラマン分光法⁴⁾では、低次分光法では見ることのできない位相空間ダイナミクスの情報が含まれていること、モード間結合の情報が得られること^{3,5)}等が明らかになり、溶液ダイナミクスや化学反応の解析等への応用が期待される。

さらに現在は、分子性液体(例えば、温度を下げると容易に氷(結晶)になる水)の結晶化過程の分子論的メカニズム、水素結合構造の変化と関係づけられる $1/f$ 的なダイナミクスを与える力学的起源の解析など、比較的遅いダイナミクスの解析を進めている。また、高次非線形分光法は、上に述べた複雑なダイナミクスの実験的解析手段であるばかりでなく、位相空間ダイナミクスの情報を有しており、非線形力学の面からも今後の発展に興味を持たれる。

1) R. Jimenez *et al.*, *Nature* **369**, 471 (1994).

2) I. Ohmine and H. Tanaka, *Chem. Rev.* **93**, 2545 (1993).

3) M. Cho *et al.*, *J. Chem. Phys.* **100**, 6672 (1994); S. Saito and I. Ohmine, *ibid.* **101**, 6063 (1994); *ibid.* **102**, 3566 (1995); *ibid.* **106**, 4889 (1997); *ibid.* **108**, 240 (1998); C. Kobayashi *et al.*, *ibid.* **105**, 6358 (1996).

4) Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).

5) K. Okumura and Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 175 (1997).



量子生物学の夢を語る～生体分子科学の量子力学的基礎づけはどこまで可能か～

九州工業大学情報工学部 佐藤 文俊

量子力学を用いて生物の営みを理解するという夢を初めて語った文献として、1944年のSchrödingerの小冊子『生命とは何か』^[1]が有名である。我が国でも1967年福井らによって『生体量子化学』^[2]が編集され、タンパク質や核酸などの生体分子の電子状態を分子軌道法によって明らかにしようとする試みがなされた。特に後者では、生体内の化学物質ならびにそれらの関与する諸現象を量子力学的に取り扱う必要があることをはっきりと説いている。

タンパク質や核酸の量子力学的基礎づけは、通常の量子化学の方法と原理的には異ならない。ただし、あまりにも

複雑な構造を持つため、やむを得ずモデルや計算の簡略化が行われるのが普通で、生物学的に意味のあるモデルとなるかどうかは定かではない。本発表者らは生体分子の電子状態を本来持っている構造をなるべく簡略化せずに理解することを目的に、大型分子や金属錯体の電子状態計算に有効な密度汎関数法に基づく分子軌道法プログラムを作成・発展させてきた。これを用いて近々小タンパク質の全電子計算が行える予定である。

計算対象が生体分子と言えども、計算自体に本質的な制限はほとんどない。一回の計算が実用的なコンピュータを使用して現実的な時間内で実行可能かどうか、計算上限の目安を与える。現在のところコンピュータのCPU能力、メモリ・ディスク量の変遷は1.5～2.0倍／年である。したがって、2010年までに現在我々が使用しているものの $10^3 \sim 10^4$ 倍の能力をもつコンピュータが登場することが十分予測される。この倍率が個人所有からスーパーコンピュータまでスケラブルであると仮定すれば、パソコンが現在の分子研大型計算機なみに、大型計算機はP（ペタ）Flopsの時代に突入する。これらの値から外挿すると、2010年にはパソコンで小タンパク質の全電子計算が実行できる。スーパー



コンピュータを用いれば数千残基のタンパク質集合体の全電子計算が実行できるようになり、小タンパク質ならば実質的な反応ポテンシャル面が描けるようになると正に夢のような予想ができる。

しかし、重要な問題が幾つか残されている。膨大な計算結果をどのように解析し、理解するのか。軌道数の増加に伴う、特にペプチド結合のような繰り返しの構造からくる、擬似縮退が収束に与える悪い影響をどのように取り除くのか。また計算精度がもはや十分とは限らないかもしれない、等である。常にコンピュータの最大限の能力を引き出した研究を続けるためには、これらの問題を解決していかなければならないと考えている。

[1] 日本語訳：E. Schrödinger, 生命とは何か 岡・鎮目訳, 岩波新書, 1951.

[2] 福井編, 生体量子化学 共立出版, 1967.



大気科学と分子科学の対抗軸



東京大学先端科学技術研究所 秋元 肇

私はかつては分子科学の一分野である気相光化学・ラジカル分光などの研究に従事し、光化学大気汚染の研究という環境科学との二足の草鞋をはき続けた時代を経て、最近の10年余りは大気科学の一分野である「大気化学」研究に従事している研究者である。これまでの30数年にわたる私の研究者人生を通して、科学が20世紀の科学から21世紀の科学へと100年スケールでの変遷をとげつつあるという景観が見えてきたように思われる。20世紀の科学の特質は、これまでの分子科学に代表されるように、たとえば物質を原子・分子に分割した時に見えてくる究極の純粋な姿にこそ科学の本質があり、我々が日常目にする現実の自然現象はその組み合わせで理解されるはずだという認識に貫

かれていた点である。この認識の帰結として、例えば大気の現象に取り組む科学は「応用科学」であり、そこにはなんら本質的に新しいことはないとする認識が生まれてくる。そこでは分子科学の方が大気科学より本質的でありより深く、したがって優れた研究者にとって、そのほうが研究としてよりおもしろいとする感覚が培われてきた。

しかしながらこの感覚は20世紀も終わりを迎えようとしている今、明らかに変わりつつある。これまでの100年間に近い研究を通じて、分子の姿に代表される要素科学の原理はほぼ確立されたように思われる。そうなると研究者の興味は、人間を含めた生命現象の本質、地球上の生命と環境の相関、地球環境を含めた現代文明の行き着く先といった、相互作用のより複雑なトータルな現象そのものに向かうことになる。いわば「人間とは何か、何処から来て何処へ行くのか」という人間の基本的な問いかけに答える科学が最も興味の持たれる科学として浮上してきたといえる。こうした問いかけは何も今に始まったことではなく100年前から、おそらくもっとずっと以前から抱かれていたものである。しかしこうした問いに科学が答えるには、分子科学を初めとするこれまでの要素科学の発展を待たなければならなかった。21世紀を迎える今になってようやくその準備が整ったと言えよう。

現在、大気化学は「応用科学」としてよりも、化学、物理学、生物・生態学を包括するトランスディシプリナリーな新しい基礎科学分野としてとらえられている。21世紀には多かれ少なかれこうしたフィードバックを含む複雑な系そのものを直接に扱う科学が、より自然の本質に迫るものであるという感覚が生まれ、多くの優れた研究者が物質、生命、環境に関わるこうした科学をより面白いと感ずるようになるであろう。

暗黒星雲の化学組成と進化

東京大学大学院理学研究科 山本 智

1960年代後半に始まる星間分子の発見ラッシュは、分子科学と天文学の間に新しい境界領域、「星間化学」、を生み出した。星間分子雲は、温度が10 - 100 K、分子個数密度が1立方センチ当たり100から100万程度という、実験室から見ると低温、低密度の極限的環境にある。そこでの分子の同定や生成過程の理解は、分子構造、分子分光学や、気相反応／表面反応ダイナミクスなどの分子科学の実験、理論と深く関係しており、相互の交流を通して分子科学、天文学の両面における発展がなされてきた。

ここでは、その一例として、太陽質量程度の星の生成場所である暗黒星雲の高密度コアについて、その化学組成の



特徴とそこでの分子生成機構について概観する。そして、そのような高密度コアが重力収縮によって星を生む過程で、化学組成がどのように変化するかに
ついて、電波望遠鏡による観測と化学モデルの両面
から議論する。そして、この分野において今後10年
の間に予想される展開と、計画されている望遠鏡プ
ロジェクトについて紹介したい。

複素電子顕微鏡—1分子の蛋白質・核酸構造決定は可能か？ 生理学研究所 永山 國昭

現在の電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べ、本来の性能を出し切れていない。光学顕微鏡では分解能が極限的に実現しており、分解能限界は波長の約1/3である。一方電子顕微鏡では、たとえば100 kVの装置の場合、物質波としての波長は0.0037 nmだが、現在の到達分解能は約0.3 nmで、分解能限界から考えられる0.001 nmに比べ、性能が1/100以下に落ちている。この原因は電子顕微鏡レンズの収差のためである。さらに正確に言えば、収差がもたらす伝達関数（CTF）による画像変調のためである。この積年の電子顕微鏡の病根は正しい復調法がわかり、CTFを像関数から除ければ退治できる。



分解能限界の原因である収差が、像形成において、どのように作用するかを紹介し、過去の収差補正研究の努力をふりかえる。その上で変調—復調問題の本質を議論し、現行の電子顕微鏡の分解能限界を1ケタ（～0.03 nm）改善する新しい方法を提案する。

複素電子顕微鏡

1回の撮像で得られる像は、像関数の強度像という実数像（ $|Z|^2$ ）である。しかしこれを用いたのではCTFの変調を補正できない。複素数の空間関数である $Z(r)$ そのものを像として取り出す必要がある。そのために同一試料に対し実数部分と虚数部分を独立に観測する必要がある。従って次のような方法を採用した。

- 1) $Z(r)$ の線形項（実または虚）を取り出すため、明視野法を適用する。
- 2) 通常電顕の $|1 + Z|^2$ より実数像を、位相差電顕の $|i + Z|^2$ より虚数像を取り出し、両者を組み合わせ、 $Z(r)$ を得る。
- 3) $Z(r)$ をフーリエ変換し、 k 空間で数値的にCTFを求め、CTFの逆フィルタを掛けて収差を除く。
- 4) 補正後もう1度フーリエ変換し、実空間の無収差複素像を得る。

この顕微鏡の応用として蛋白質、核酸分子1個の構造解析を考える。電子線ダメージの問題、コントラストの問題、データ処理の問題と共に2010年の電子顕微鏡像を包括的に語る。

性分化機構

基礎生物学研究所 諸橋憲一郎

遺伝子発現をとおして細胞や組織の分化を解明しようという試みは、転写調節に必要な遺伝子上の配列やそれに結合するタンパク質因子の同定が可能になったことで、ここ10年の間に大きな進展を見せている。こういった目的で解析される遺伝子には組織特異的な発現を示すものが多く含まれるが、理由は単純である。ある組織特異的に発現する遺伝子は「その組織」に、ある種の特徴を与えることによって「その組織」を「その組織」たらしめる。従って、ある組織特異的な遺伝子の転写調節機構を解明することが、「その組織」の分化の機構を解明することと同様の意味を持つものであると考えられる。このときに重要な点は「その組織」に特異的な発現を示す遺伝子が如何にして「その組織」特異的な発現機構を獲得するかということである。よって、ある組織特異的な遺伝子の転写調節を調べるときには、その遺伝子の組織特異的な転写を可能にする遺伝子上の配列と、そこに結合する組織特異的な転写因子に注目すればよいことになる。組織の分化を念頭に置きながらこのようなアプローチを採用する場合、次に行なうことは“その組織”特異的な転写因子をコードする遺伝子の発現調節機構の解析である。当然のことであるが、ある組織特異的な遺伝子発現が認められる以前に、それを制御する組織特異的な転写因子は発現していなければならず、その転写因子の遺伝子を調節する因子は更にそれ以前に発現していることになる。すなわち、このアプローチは必然的に時間軸に添った細胞分化の過程を逆行して行くものと考えられる。我々はステロイドホルモン産生組織特異的な発現を示す P450 遺伝子を用い、このアプローチに従ってステロイドホルモン産生組織の分化の過程を調べてきた。本講演ではこの研究で得られた結果を中心に哺乳動物における性決定機構に関する研究の現状を紹介する。



1 分子計測でみた生物分子機械のやわらかさ

大阪大学医学部 柳田 敏雄

我々の研究の目的は、生体システムの“やわらかさ”に、それを構成するタンパク質分子機械がどのように関わっているのか、“なぜ生物素子はタンパク質でできているのか”を明らかにすることである。そのために、これまで生体分子1個を、観る、操るそして計る技術、すなわち1分子計測技術を開発してきた。さらに、化学反応(ATPase反応)の1分子イメージング技術の開発にも成功した。

これらの技術を使って、分子機械の典型である生物分子モーター1個のATPase反応と力学反応を同時に測定すること、すなわち、入出力応答を直接同時に観測することに最近成功した。そして、モーター分子はATPase反応と固く結びついて力学反応を起こすのではなく、履歴(記憶)作用を有して、タイミングを計りながら出力応答することがで



きることが解った。また、ATPase反応と力学反応は1：1に結合しておらず、条件に応じて1 ATP分解中におこる力学反応の回数は変化することが証明された。これらの結果は、タンパク質分子は、従来考えられていたような鍵と鍵穴式の単純な反応をしているのではないことを示している。

なぜ、タンパク質はこのような多様応答が可能なのか？の問いに答えるために、1分子分光、FRET法でタンパク質1分子の構造変化を実時間追跡した。結果、秒のオーダーでゆっくりと自発的に変化していることが示唆された。すなわち、タンパク質分子は複数の準安定な構造をとり、その間をゆっくりと遷移しているらしい。これにより、エネルギーや情報を貯めタイミングをとって出力（応答）したり、小出しに出力したりできると考えられる。

熱ノイズ程度のエネルギーで自発的に状態を変えることができることが、タンパク質の状態が外部環境にも強く影響を受け、同じ入力シグナルでも出力応答が状況に応じて変調をうけることを意味している。このようなタンパク質の性質は、集合体の中でダイナミックな分子ネットワークを可能にし、その結果システムのやわらかさが生まれると考えられる。生物システムのやわらかさは、タンパク質分子機械の性質に大きく起因していると思われる。



物質科学：分子と結晶

東京大学大学院理学系研究科 福山 秀敏

物質が持つ性質（物性）の多様性はそれを構成する原子の種類およびその空間的配置の多様性の反映である。より具体的には個々の物質中の電子の運動の違いが物性を決定する。物質の中でも最も典型的な形態は固体であるが、通常、そのサイズは、原子の大きさに比べれば桁違いに大きく原子がぎっしりつまっている状況にあり、そのため凝縮系ともよばれる。このような凝縮系の性質が、1コの水素原子のスペクトルと同様に量子力学によって明快に記述さ

れる。それはバンド理論に基づいた**固体電子論**である。

バンド理論は固体中の電子の波動性に基礎を置いたもので、電子は波数(k)で正しく特徴づけられている。この波数による状態の分類と電子がフェルミの排他統計に従う粒子であることを基礎にして、固体の持つ性質の激しい違いである金属と絶縁体を見事に説明する。このバンド理論は電子・正孔という概念を自然に導入し金属・絶縁体の違いばかりでなく、その中間の状態と言うべき半導体・半金属という概念も明らかにした。とりわけ、半導体はバンド理論に於ける絶縁体、即ちバンド絶縁体、にキャリア(電子或いは正孔)が添加(ドーピング)された系と位置づけられ、その少数のキャリアが(その少数さの故に)電圧(ゲート電圧)などの外部パラメーターによって容易に制御されることとなる。半導体に対するこの概念の正しさが、今日の高度情報社会の根幹にある半導体テクノロジーを支えている。

この関係を概念的に端的に言えば、「**バンド理論が情報社会の基盤を支えている**」。

このように大きな成功を収めているバンド理論も万能ではなく根本的に破綻する状況がある。「**モット絶縁体**」である。それは、電子と格子点の数が丁度等しく、且つ、電子間のクーロン相互作用が強いとき(**強相関系**)に実現する。このモット絶縁体状態はバンド絶縁体とは異なり、必ず電子のスピンが各格子に生き残り磁性体となる。様々な磁石は基本的にはこのようにして出現する。このモット絶縁体にキャリアを注入すると、当然電気伝導が出現する。このドーピングされたモット絶縁体は絶縁体にキャリアが注入されたという点では半導体と共通であるが、半導体とは本質的な違いがある。それはキャリアが注入される前の物質、母物質、の状態が全く異なるという点である。バンド絶縁体は結晶の周期ポテンシャルの干渉によって生じたバンドギャップに起因し磁気的には不活発な世界であるが、モット絶縁体はクーロン相互作用に起因し磁気的には活性である。この差異は注入されたキャリアの運動形態に本質的な影響を与えるはずであるし実際その通りである。**ドーピングされたモット絶縁体**では電気伝導の様相が磁気的な状態と不可分なのである。銅酸化物に於ける高温超伝導の出現はまさにこの、ドーピングされたモット絶縁体の基底状態と考えることが出来る。更に**高温超伝導**ばかりでなく、大きな**磁気抵抗**(磁場による電気抵抗の変化)の出現はここに起源を持つ。



現在の基礎物性物理の最前線はこの強相関系にある。この背後にある基本的潮流は、波数でよく記述されるバンド電子が強いクーロン相互作用のもとでどのように実空間で粒子として局在する傾向を持つかの追究である。これは、量子力学的粒子の持つ宿命である**波動性と粒子性の拮抗**の様子をいかに理解するかの問題そのものなのである。

実はこの波数空間対実空間の融合という問題は物質科学全体に遍在する命題でもある。物性物理は k 空間をもとに強相関効果の理解を目指しているのに対して、化学はむしろ逆に空間に局在した分子(それは強相関の世界であるが)を基礎に分子集合体を志向する。この分子集合体の典型例は分子で構成された結晶、即ち**分子性結晶**であり、分子性半導体(有機半導体)の研究は物理・化学が見事に融合している分野である。このような物性物理と化学が融合した研究領域には基礎科学としての大きな可能性が期待される。ここには、物性の開拓の果てしない夢がある。現時点では、この融合領域に対する研究は個々の分子と結晶というように関与する原子ないし分子の数の間に大きな隔りがある。し

かし、21世紀には多くの分子の集合体でありながら固体のような巨大な数の集合ではないその中間の領域へと研究の目標が広がっていき。高分子・蛋白質や遺伝子の構造とその機能の解明という問題はどのように物質科学の中にはっきり位置づけられるであろう。

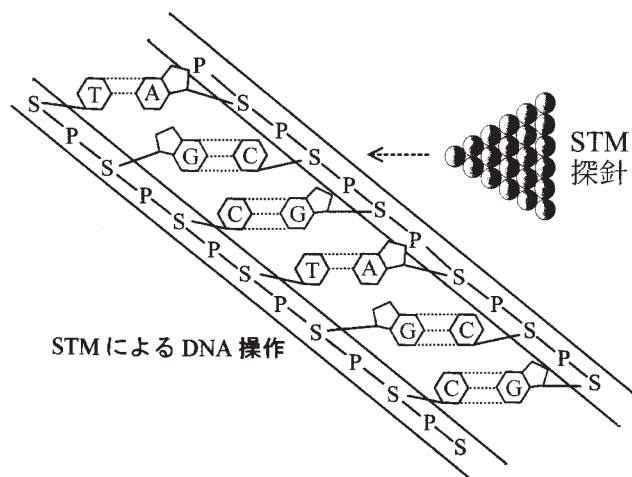
ひとつひとつの原子・分子をあやつる科学—新機能調和物質の創成へ—

大阪大学産業科学研究所 川合 知二

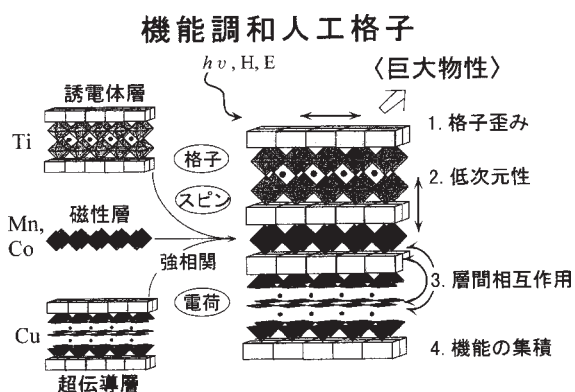
化学の教科書には、通常1個の分子の構造やその反応式が描かれています。固体化学の教科書にも1単位格子の構造図が描かれています。しかし、実際に結晶を作ったり、有機分子を反応させるには、 10^{23} 個（アボガドロ数）の原子や分子が集まった状態で研究するのが普通です。

本講演では、1個1個の原子や分子をSPM（走査プローブ顕微鏡）の針先で観察しながらあやつる研究の現状と今後の展望について話をします。また、レーザーを用いて1層ずつ原子分子層を積み上げ、今まで無かった

巨大な機能を持つ人工的な結晶を創り出す話もします。この様な、1原子・分子の化学によって、DNA分子を直接観察したり、動かしたり、反応させたり、また、磁性/誘電性/超伝導機能が融合した全く新しい“機能調和材料”を生み出すことができます。この1原子・分子化学の原理的な説明からはじめて、現状を紹介しながら、今後どの様に発展



するか、また、どの様な目標に向かって研究を進めるべきかを展望してみたいと思います。

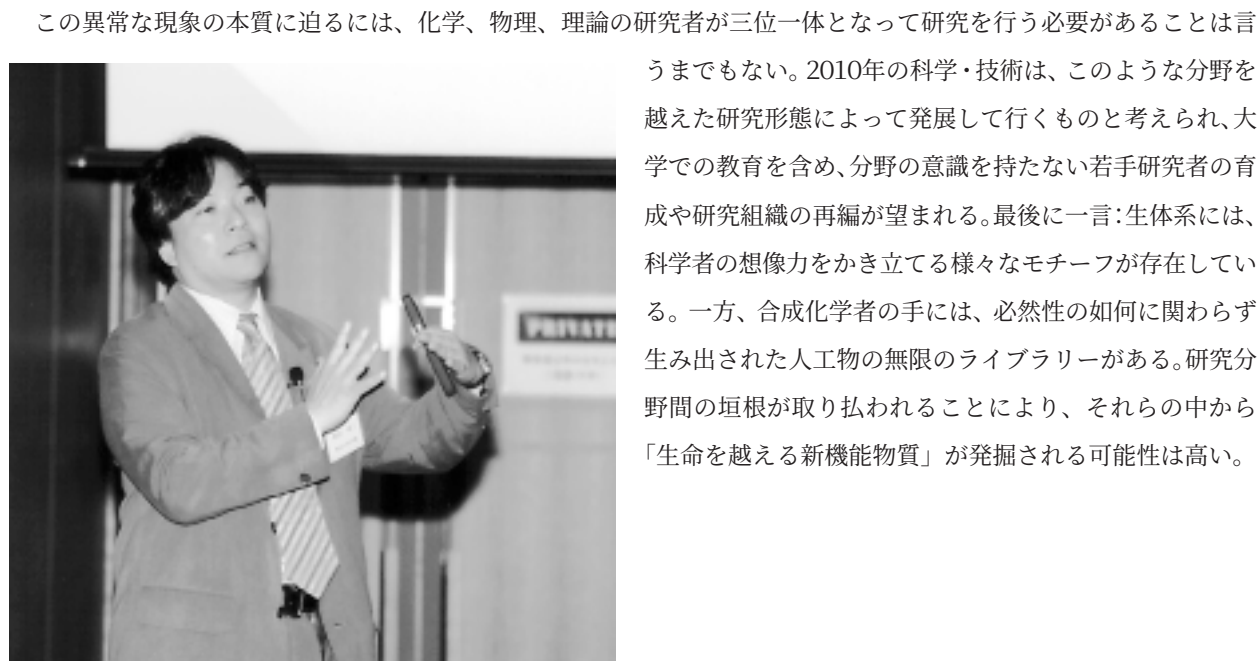
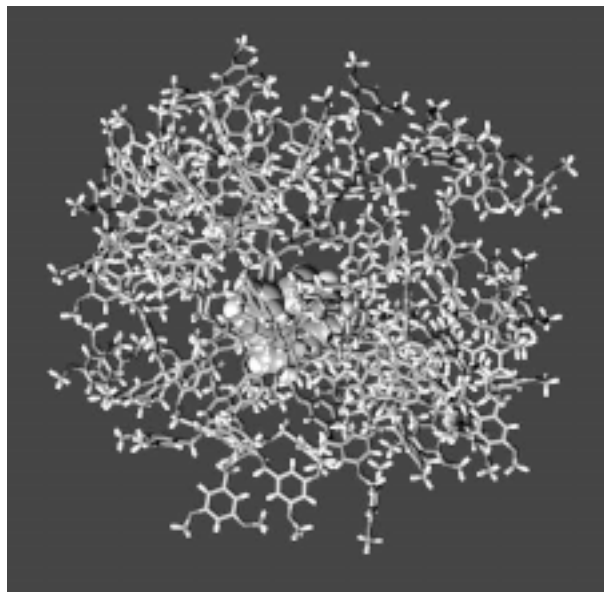


人工樹木による光エネルギー変換

東京大学大学院工学研究科 相田 卓三

光エネルギーの捕集と貯蔵の実現は、21世紀の科学者に課せられた極めて重要な課題であり、光合成をお手本にした様々な可能性が検討されている。

さて、樹木は、太陽光を効率よく捕集し、そのエネルギーを貯蔵している。我々は、樹木によく似たナノスケールの球状高分子（デンドリマー）が、多数の光子を捕集し、そのエネルギーを分子内に物理的なエネルギーとして貯蔵するという全く新しい現象を見出した。この原理を利用すると、光子一個あたりのエネルギーが小さく、通常化学反応を誘起できない赤外線領域の光で、ある種の化学反応を引き起こすことができる。赤外レーザーが発明されたとき、多くの科学者が、ある特定の結合を赤外レーザーで振動励起すると、モードセレクトィブな多光子過程によりその結合を切断できるに違いない、と期待した。しかし、エネルギーの高速な散逸（再分配）過程の存在が明らかにされ、この夢はやがて否定された。つまり、赤外レーザーはここでは高価なブンゼンバーナーにすぎない。これとは対照的に、巨大な球状デンドリマーの内部では、わずか数万円で買えるグローバーランプからの赤外光で化学反応が起こる。しかも、反応は結合特異的（モードセレクトィブ）に起こる。面白いことに、枝の一部が欠損したデンドリマーでは、そのような光化学反応は起こらない。なんとも贅沢な要求である。もう一つの「不思議」は、赤外線により熱的には起こらない反応が誘起できる、ということである。すなわち、巨大な球状デンドリマーは、自分の励起状態が熱で誘起されたのか、赤外線で誘起されたのかを感知していることになり、「振動励起＝熱」という従来図式を当てはめることのできない異常性がある。



この異常な現象の本質に迫るには、化学、物理、理論の研究者が三位一体となって研究を行う必要があることは言うまでもない。2010年の科学・技術は、このような分野を越えた研究形態によって発展して行くものと考えられ、大学での教育を含め、分野の意識を持たない若手研究者の育成や研究組織の再編が望まれる。最後に一言：生体系には、科学者の想像力をかき立てる様々なモチーフが存在している。一方、合成化学者の手には、必然性の如何に関わらず生み出された人工物の無限のライブラリーがある。研究分野間の垣根が取り払われることにより、それらの中から「生命を越える新機能物質」が発掘される可能性は高い。



光電気化学は、電気化学系に適当な波長の光を照射することにより、励起状態の関与する電気化学反応が実現できるという概念が基となり、世界的に活発な研究が実施されている。この端緒となったのが、1960年代後半に酸化チタン電極を用いて行った半導体光電極反応であり、種々の固液界面、固気界面における光化学反応へと発展してきている。光界面現象の代表例とすることができよう。

光電気化学の研究の中でも、基礎・応用の両面において重要なのは、微弱光下における酸化物半導体を用いる光触媒に関する研究である。吸着分子数と吸収される光子数との関係の定量的考察から、光触媒反応の特徴が、微弱光を用いたときにより顕著に現れるとの考察をもとに、それが今までにな

かった室内光程度の微弱光を利用した、光触媒薄膜コーティング材料の提案につながってきている。現在、光触媒反応を利用した抗菌・セルフクリーニング・空気浄化材料、新機能建材などとして実用展開が進められている。

また最近、酸化チタンなどの酸化物半導体表面が光照射により、水および油の両方に対して非常に濡れ性が良くなることが見いだされた。このような高い両親媒性は従来の材料には見られないものである。この現象は、光照射による酸化物半導体上の微小で規則的な親水性・親油性構造の出現に起因している。この新規な表面光化学反応は、今後の大きな進展が期待されている。

他にも、光化学と電気化学の組み合わせにより、超高密度情報記録素子への応用が可能なLB膜、可視光で繰り返し書き込み・消去が可能な新しい光表示素子も提案された。また、ダイヤモンド薄膜やホログラム材料においても、光化学と電気化学の組み合わせにより新しい領域が切り開かれようとしている。さらに、コロイド状酸化チタン微粒子を用いた悪性腫瘍の治療方法の開発、半導体光電極反応に基づく炭酸ガスの資源化の試みなども注目すべきテーマである。

また、上述の様々な反応過程の解析を行うために、各種表面分析法の提案や開発が必要である。光音響分光法(PAS)、Time Domain 分光法、カラーインピーダンス法、第二高調波の干渉法、光導波路法(OWG)、光ポテンシャル法など、新しい in situ 測定法の開発もおこなわれてきた。これらの測定法に加え、走査プローブ顕微鏡や微小電極なども用い、光電気化学反応の基礎的理解を深めてゆくことの必要性が、ますます大きくなってきている。