

## 私の分子科学

(理化学研究所) ○ 茅 幸二

My Molecular Science

(RIKEN) ○ Koji Kaya

私が研究者としての職を得て、ほぼ半世紀を経過した。大学院を物性研の長倉先生の指導のもとに過ごしたが、私が頂いた研究課題は「水素結合の共有結合性の実証」である。説明するまでもないが、水素結合は、水素原子に比べ電気陰性度の大きな原子が、水素原子と中心として作る3原子結合で、水素原子から周囲原子への僅かな電子移動に伴うイオン結合として、その安定性が説明されているが、共有結合性の存在も示唆されている。共有結合性の存在は、水素結合部分が、共有結合状態としては弱い基底状態から強い共有結合状態をもつ励起状態への電子遷移を実測することで直接証明されるが、極端紫外光領域(200ナノメートル以下)で励起状態を検出する必要がある。このため、私は、田仲二郎、坪村宏両助手の下で真空紫外分光器作りの指導を受けたが、僅か一年足らずで、坪村博士は阪大基礎工学部教授、田仲博士は名大理学部教授として栄転され、残された私は、研究の大枠を長倉先生の御指導で決定し、研究の大半を自分の判断で行なったこともあり、本題への道は遅々として進まなかったが、その過程で、アミド分子多量体の電子スペクトルが直鎖形と並行形構造で構造特有の分裂を示すことを発見し、博士論文を纏めた。この経験が私の興味を弱い結合で結ばれた分子集合体へと向けた基因となった。博士課程修了後、理化学研究所で研究員生活を過ごしたが、極端紫外光領域のサブマイクロ結晶顕微分光装置の装置作りに集中し、論文成果とは縁のない研究生生活を送った。水素結合の共有結合性の評価という、大きなテーマをいただき、研究能力の弱さだけが残った如くに見えた大学院そして理研研究員時代は、後から振り返ると、その後の研究の殆どが自作の研究装置を応用できたこと、それ以上に、弱い結合の集団としてのナノ化学への挑戦の礎を築いたという大きな意義を実感している。

理研での研究生生活4年半の後、東大理学部化学科に新しい研究室を創られた伊藤光男先生をリーダーとした「共鳴ラマン散乱」の研究に従事し、国際的にも競争力を持った研究が、乏しい研究費のなかで充分可能であることを体験できた。伊藤先生は、本研究会の主催者を含めて我が国の多くの分子科学のリーダーを育成された。

1981年、私は慶應義塾大学に創設された理工学部化学科に転任し、私の研究協力者として富宅喜代一さん(後、神戸大教授)、物理化学の理論研究リーダーとしての岩田末廣さん(後分子科学研究所教授)その協力者として大峯巖さん(現 分子科学研究所長)を迎えた。それからの数年は、私が大学院生時代以来目指してしていた「弱い結合による集合体」の研究が現実のものとなった時期であり、忘れがたい思い出である。慶應義塾の化学科がナノクラスター研究の世界的拠点として評価されている現在を見るにつけ、富宅さんの分子研への栄転後、東大から参加された中嶋敦さんの活躍を感謝したい。また、当時、東大理学部化学科におられた近藤保さんのさまざまなサポートに篤く感謝する。本講演では、慶應義塾での研究初期からクラスター化学へと展開した「私のナノ分子科学」を以下の3項目について議論する。

- (1) Van der Waals 力
- (2) 水素結合のプロトン移動
- (3) ナノクラスター

- (1) 方向性のないしかし、加成性のある弱い結合力である van Der Waals 力は、あらゆる量子力学の教科書にも記載される相互作用であるが、その精密な観測は簡単ではない。我々は、超音速分子線が極低温の（速度の揃った）粒子を創ることに着目し、水銀原子 (Hg) と希ガス原子 (Ne, Ar, Kr, Xe) との van Der Waals 分子を低温分子線として創りだし、その分子の発光スペクトル(水銀線  $^3P_1-^1S_0$ , 253.7nm 付近)から理論グループの協力の下、RKR法によって水銀・希ガス原子基底状態の van Der Waals ポテンシャルを決定することに成功した。

すでに多くの教科書にあるように、vDW ポテンシャルの引力部分は原子間距離の 6 乗に反比例するとされている。我々に精密分析の結果はまさしく、その事実を再現するものであった。

光増感反応に重要な役割をなす水銀原子の  $^3P_0$  状態は、前述の吸収強度の大きな水銀線  $^3P_1-^1S_0$ , 253.7nm からやや長波長 (256.1nm) にあり、分子の水銀原子の光増感反応は、水銀原子の  $^3P_0$  状態が大きく貢献する。つまり、253.7nm で水銀 ( $^3P_1$ ) 状態へ光励起し、そこから  $^3P_0$  状態へ緩和し、効率よい光増感反応を誘起する過程の解明は重要である。水銀と窒素、メタンなどの原子との水銀錯体の二重レーザー共鳴法での研究から、分子と水銀で作られた分子間自由度のうち、角運動量を変化させるモード (振動、回転) が水銀原子の ( $^3P_1-^3P_0$ ) スピン状態間の転移に大きな寄与をしていることが見出された。

- (2) 水素結合は、中間の水素原子が挟まれた 2 原子間いずれかに偏在し、その偏在が他方へと移る「プロトン移動反応」は、量子化学的トンネル効果として説明されているが、生命体で重要な役割を果たすこの反応がトンネル効果で説明しうるかという問題があった。我々は、電子励起状態で 2 重プロトン移動反応 (DPTR と略記) を起こすことが知られている 7-aza-indole, および 1-azacarbazole 2 量体の励起状態での DPTR の振動モード依存性を、分光学的に研究し、このような大きな分子でのプロトン移動反応は、トンネル効果の寄与以上に分子の持つさまざまな運動自由度 (特に分子間振動) による寄与が大きいことを明確にした。岩田らによる 2 次元のモデルポテンシャルを用いた時間依存波動方程式の解は、みごとにこの事実を説明している。

- (3) ナノクラスターの化学

我々が最終的に目指したのは、弱い結合で集合する、原子あるいは分子集合体の構造あるいは反応性 (安定性) を理解することで、化学の立場として、特に金属原子の場合は 2 種の原子が混在する「合金クラスター」の化学である。本講演では、(3-1) 合金クラスターおよび超原子クラスター、および (3-2) 巨大分子クラスターに話題を絞って議論をする。

ナノテクノロジー研究者にとって、生命体の機能単位である細胞と同様に、サブマイクロからマイクロメートルサイズのシステム機能物質創成が今後の重要な課題であろう。21 世紀の資源乱用を防ぐためにも、また 100 億に達する世界人口の生活確保にも、この問題は極めて重要なものと思え、今後の分子科学研究が、「機能を持った分子集合」へと挑戦されることを期待したい。