

TESK ライブラリー 3
2009年3月

学士課程教育における 化学FDモデルの構築に向けて

金沢大学 大学教育開発・支援センター 企画

西山 宣昭 編

はしがき

大学教育開発・支援センター 西山宣昭

本報告は、2008年11月22日に開催された第5回専門分野別教育開発セミナーの講演録とセミナーでの参加者間での議論を記録したものである。本セミナーは金沢大学大学教育開発・支援センターが主催し、また金沢大学理工学域の共催、日本化学会の後援のもとで開催された。

大学院設置基準（平成18年度）、大学設置基準（平成19年度）をもって、大学院および学士課程におけるFDの実施が法的に義務化された。FDは、「授業の内容及び方法の改善を図るための組織的な研修及び研究」と定義されている。「組織的な研修及び研究」のためには教員の間での情報共有がきわめて重要となることから、金沢大学におけるFD活動の支援をミッションの一つとする大学教育開発・支援センター（平成15年4月省令設置、以下「大教センター」）は、学内での様々な情報提供やセミナーの開催、ICTを活用した情報共有を促す取組みを実践してきた。それでは、教員の間で共有されるべき情報とは何か？FDの定義に戻れば、それは「授業の内容及び方法の改善」のアイデアや具体的な実践事例となる。従来、国内の多くの大学ではFDとして、授業アンケートや成績評価、授業技法など教員の専門分野によらない共通性の高い内容が主に取り上げられてきた。FDの中核が「授業の内容とその内容に連動する方法の改善」であるなら、それは専門分野ごとの教員集団を中心に実施されるべきものであるが、そのような専門分野ごとの授業内容・方法の改善に特化したFDの実施例はほとんど見出すことができない。

大学教育開発・支援センターでは「学問分野ごとの教育内容やカリキュラムについて議論する場」として専門分野別教育開発セミナーを平成16年より行っている。このセミナーは、「教育と研究を同時に行う大学教員の職能開発の現場は、研究の成果をいかに教育内容・方法へと転化するかについて検討するところにこそ在るべきであり、その点に注目しないかぎり日常的なFDは望めない」との趣旨に基づいて企画されてきた。

平成20年3月に中央教育審議会大学分科会制度・教育部会が出した「学士課程教育の構築に向けて（審議のまとめ）」においては、国内外に向けた大学教育の質保証の必要性から、学生が専攻する専門分野ごとの学士の水準、および専門分野横断的な学士の水準、すなわち学習成果の具体的な項目を明確化することを提言している。さらに専門分野ごとに到達されるべき学習成果や連動するカリキュラムの開発について学協会、大学団体、日本学術会議への期待が述べられているが、これらは各大学における専門分野別FDにおいてこそ行われるべきである。

ここに報告する第5回専門分野別教育開発セミナーでは「分子のミクロな世界をいかに

理解させるか「化学分野FDモデルの構築に向けて」をテーマとして、第1線の研究の現場で活躍されている学内外の3名の講師をお招きし、電子の波動性、不確定性原理、トンネル効果、分子軌道など量子論の内容を実証的に学生に納得させうる洗練された実験研究成果を提示していただいた。

本セミナーの議論の部分の記録からご理解いただけたと思うが、物理化学、無機化学、有機化学、生物化学など化学の中の広範な専門分野の教員が一同に会し、量子論の教育方法について議論を行った。量子論を学生に理解させる上で数学をどこまで扱うのか、量子論をそもそも丁寧に教える必要があるのかなど、教員の専門の違い、授業での対象学生の違いなど様々な立場からの発言が激しく交わされた。3名の講師による量子論に関する教育方法としての実験研究成果の提示ばかりでなく、化学においておそらく最も高度の教育開発が求められる量子論について参加者による極めて活発な議論がなされたことは、研究成果の教育方法への転化を主軸に据える専門分野別FDが日常的FDとして行われうることを強く予感させるものであった。今後も教育内容についての議論の深化、そして研究と教育との接点に注目した新規のFDモデルを模索していきたいと考えている。

最後に、本セミナーにご協力いただいた講師の先生方、ご参加いただいた教員の皆様に厚く御礼申し上げます。

平成21年3月31日

第5回専門分野別教育開発セミナー

「分子のミクロな世界をいかに理解させるかー化学分野FDモデルの構築に向けてー」

日時 平成20年11月22日(土) 13:30~17:50

場所 金沢大学角間キャンパス自然科学系図書館棟大会議室

総合司会 渡辺 達雄(金沢大学大学教育開発・支援センター准教授)

(渡辺) 時間になりましたので、第5回専門分野別教育開発セミナーを始めさせていただきます。私は本セミナーの総合司会をさせていただく大学大学教育開発・支援センターの渡辺達雄と申します。よろしくお願いいたします。

セミナーの開会に先立ち、ご連絡を2点お伝えします。一つ目ですが、本会場は自然科学棟で、正面玄関は18時までは基本的に自由に入出りができますが、18時以降、入ることができません。また、正面玄関から入って右手も、20時以降はシャッターが閉まります。

2点目ですが、今日お配りした資料の中の4枚目に「FD研修修了証明書 申込書」がございます。本センターでは、今回のセミナーの参加者に対してセンター長名によるFD研修修了証明書を発行しております。証明書は職印の押された公文書ですが、もしご希望の方がいらっしゃいましたら、ご所属、ご氏名、eメール、郵便番号など、ご連絡のそれぞれについてご記入いただきまして、後ろの出入り口に置いてあるボックスにお入れいただきますようお願いいたします。

それでは、まず、大学教育開発・支援センター長の青野透より開会のご挨拶申し上げます。

開会挨拶

青野 透(金沢大学大学教育開発・支援センター長)

今日はお忙しいところ、このセミナーにご参加いただきまして、ありがとうございます。センターを代表して開会の挨拶をさせていただきます。

このセミナーは、日本化学会の後援を得て、また、理工学域のさまざまな先生方のご支援があつて成立しております。ご存じのように、この4月から学士課程、学部段階でFDが義務付けられました。これは今までは努力義務でしたが、政令上法的な義務となりました。これで、専門職大学院、一般の大学院、学部段階と、大学のすべての課程においてF

Dが義務付けられることとなります。

私どもはFDセンターの機能も負っておりますので、今回5回目の専門分野別セミナーでは、FDの義務化に伴って新しく何をすべきかということで西山副センター長を中心に企画を行いました。

ともすれば、FDと申しますのは、法的には「授業内容・方法の改善のための研修・研究」と説明されますが、その中でも方法の研修という場合が多いわけで、実際に授業内容についての研究の場となることが少ないと考えております。

今回ご後援いただいた日本化学会のホームページを拝見すると、1878年に学会が創立され、なおかつ、春の学会には9000人が参加するという、日本で最大級の学会だとお聞きしております。そういう化学会の長い歴史の中で培われた、それぞれの大学等における教育内容について、お互いにそれぞれの工夫を少しずつでも共有し合うことが可能ではないかということで、今回は九州大学より関谷先生にお越しいただき、そして、本学の中垣先生、猪股先生に講師をお願いしました。

名簿の中をご覧いただければ分かるように、出席者は、東京大学、名古屋大学、福井大学、北陸大学、高校の先生もおいでになっているということで、ありがたいと思っています。出席者リストには間に合いませんでしたが、大阪大学の先生も来られております。こういう形で、学会員の先生方との意見交換を通じて、本学あるいは化学教育の全体に大きなインパクトを与えることができると、ひそかに考えています。

実は、私はもともと法学部でして、今日の出席者の中で、司会の渡辺さんと私ぐらいが文系の唯一の人間です。私は一応医療関係のことも医事法などでやっておりますが、つい最近、今月の「日経サイエンス」を読んでおりましたら、非常に感銘深い言葉がありました。ノーベル化学賞を受けられた下村脩さんの、分かっていることはやりたくない、分からないことへの飽くなき挑戦が受賞へとつながったという言葉が報道されています。

こういうことは、私たちが学部時代から、大学院もそうですが、さまざまな形でよき師に巡り会って、難しくてあまり分からないけれど、何かこれは面白そうだということで大学教員の道を選んだというのと共通だと思います。本日、貴重なご講演をいただく先生方の中に、私など恐らくほとんど内容が分からないということになると思うのですが、私自身もきらりと光るインパクトのあるものを、自分でも付けなければいけないと思っておりますし、そういうものを化学会の先生と一緒に学んでいきたいと思っております。

今日は長丁場になりますが、よろしく願いいたします。

(渡辺) 続きまして、金沢大学理工研究域物質化学系長の鈴木正樹先生にご挨拶いただきます。

鈴木 正樹 (金沢大学理工研究域物質化学系長)

本日は土曜日にもかかわらず、第5回専門分野別教育開発セミナーにお集まりいただきまして、どうもありがとうございます。本日は理工学域長の中尾先生が不在で、代わりに私が一言ご挨拶させていただきます。

青野先生からもお話がありましたが、現在、大学にはFD活動、すなわち教育改善を行うことが法的に求められており、FDというのは重要な課題となっています。本日は、金沢大学大学教育開発・支援センターが、化学教育についてのFDということで、「分子のミクロな世界をいかに理解させるかー化学分野FDモデルの構築に向けてー」と題した専門分野別教育開発セミナーを開催されまして、金沢大学の理工学域および日本化学会がそれぞれ共催と後援をしており、本日は3名の先生方から、それぞれのご専門とする分野の基礎、応用、そして現在の最先端の研究成果についてお話しただけだと聞いております。

また、ご講演の後に、先生方のお話を参考にして、さらなる教育内容の改善と充実に向けて皆さまからいろいろなご助言をいただいて、それらを基に、教育方法の改善についてのノウハウや充実を図る場を設けてくださっていますので、有意義な討論の場になるのではないかと楽しみにしております。

また、学生さんも何人か参加されていますので、ぜひとも学生さんの立場で何かご意見などをいただければ、さらに実りのある勉強会になるのではないかと思います。

最後に、3人の先生方には大変お忙しいところ話題提供を引き受けいただきましてありがとうございました。特に九州から関谷先生、ありがとうございました。また、先ほど青野先生からもご紹介がありましたように、遠くの大学、高校からの参加もいただきましてどうもありがとうございました。

では、よろしく願いいたします。

(渡辺) それでは、まず資料の確認をさせていただきます。袋の中にある資料ですが、1枚目がプログラム、2枚目が出席者リスト、3枚目に本セミナーのアンケート用紙があ

ります。4枚目が、先ほどお話ししました「FD研修修了証明書 申込書」です。五つ目が猪股勝彦先生の配布資料、六つ目が中垣良一先生の配布資料、八つ目が関谷博先生の配布資料、そして最後に、本センターで発行しております「週刊センターニュース」の最近のものを印刷したものです。

講演

(渡辺) それでは、九州大学理学研究院化学部門教授、関谷博先生に講演いただきます。まず、簡単に関谷先生のご経歴を紹介させていただきます。関谷先生は昭和48年、金沢大学理学部化学科を卒業され、昭和50年、同じく金沢大学理学研究科修士課程をご卒業されております。そして昭和54年に、九州大学大学院理学研究科博士課程を卒業されております。昭和55年には東京芝浦電気にご入社、昭和57年に同芝浦電気を退社されております。同じく同年に、九州大学生産科学研究所にて助手をされ、平成4年から平成5年まで、ドイツのミュンヘン工科大学で客員研究員としてご研究されております。ご帰国後、平成7年、九州大学大学院理学研究科の助教授を経まして、平成9年から同大学研究科の教授をされております。ご専門はクラスター化学、レーザー分光学ということです。

それでは、関谷先生、よろしく願いいたします。

「量子化学の基礎理論と分光実験による分子化学の理解」

関谷 博（九州大学理学研究院化学部門教授）

どうもご紹介ありがとうございました。今回、青野先生と西山先生にこのような機会を与えていただき、大変光栄です。ありがとうございます。

次の写真を見ていただきたいと思います。青野先生です。これは西川先生です。それから藤村先生、東北大を定年されました。今は岐阜の大学の教授をされています。他に、遠藤先生もおられます。

これは今年8月に名古屋で理論化学セミナーを西川先生が主催されまして、青野先生も40～50分講演をされました。その後に、論文の別刷りを送ってこられました。84歳ぐらいということなのですが、この情熱は素晴らしいなと思っております。

・九大理学部化学科の量子化学関連科目

まず、九大理学部化学科の授業カリキュラムをご紹介します。実は、旧教養課程で、今は全学教育となっていますが、ここでは基礎化学結合論が2単位で、生物学科と化学科が一緒に、120~130名ぐらいでマンモス授業をやっています。あとは量子化学の科目です。選択科目Aというのは、かなり必修に近いと学生が思っています。そして選択科目Bがあって、最近では化学数学もやっています。九大の学生はこんなにたくさん授業を受けているのです。

ところが最近の傾向としては、量子化学は、特に全学教育の中でも一番人気がありません。評価が最悪なのです。理由を私なりに考えてみたのですが、まず、量子とは何か分からない。波動関数も分からないし、離散的状態も分からない、不確定性原理などは全然分からない。角運動量も分からない。何よりも混乱させているのは、この不確定性原理で、リンゴが落ちるように電子は見えないのです。見えないものを想像しなければいけない、そこが最大のネックではないかと私は思います。

・学生の理解度が上がらない理由

こんなに授業があるのになかなか理解度が上がらない理由はどこにあるか。これはもちろん理解している学生もいるわけですから、傾向としてお考えいただきたいと思います。

一つは、生活が豊かでハングリーではないということです。もう一つ非常に感じるのは、感性が足りないのです。要するに、想像することです。これは故郷である新潟県の十日町市の風景です。季節が変わると、田植えが始まって、稲刈りが始まります。カエルが卵を産み、ふ化し、カエルになるという、次にどのように変化するかを経験しているわけです。それをなかなか観察する機会も少ないのです。

これは福岡の近くの太宰府の藤花です。こんなきれいな風景があるのですが、意外に興味を持たない子供が多いのです。

もう一つは、受験勉強です。相互の知識が結び付かなくても高い点数が取れるという、極めて私たちにとっては厄介な問題だと思っています。

もう一つは、システムの問題で、逆ピラミッドのシステムがあります。私が九大のドクターのときには、75名の学部生がいて、修士が25名、ドクターが12名です。要するに、選ばれた者が上の方に上がっていくというシステムから、今はマスターの方が学部よりも多いという状況にあって、殆どの学生が進学できます。これではなかなかプライドが持て

ないということもあるでしょう。

しかし、これは学生自身が悪いというよりも、私たちがこういう社会を築いてきたわけです。ですから、これは学生を責めているわけではなく、社会的環境の変化と私は考えています。しかしながら、まずは自分たちのそれぞれ専門が非常に面白いのだという魅力を伝えたいということが私の主張です。

・炎色反応

最近、高校の化学の参考書を最近読んでみました。これは学生の方は覚えておられると思いますが、「リアカー無きケ一村」と暗記されています。例えば、色を暗記しないで、観察した色を書かせるとどのように答えるか。多分、このように書く人はいないのではないかと思います。みんな色の見方や感じ方が違うのですから。要するに高校の化学は、個性を失うようなベクトルがかなり働いている。無駄と言っているわけではないのですが、私たちのように創造性を重視するところでは、若干このような習性は困るなと思っております。

・導入は急がない

これは、ご存じの方がおられるかもしれませんが、この写真はオーストリア出身のシュレーディンガーですが、徴兵制のときの写真です。こちらはかなり年がたってから、1935年の写真です。

私たちは量子化学を担当しているということで、つい、シュレーディンガー方程式をいきなり導入して「これは何を意味している」と説明を始めます。数十年前はそれでもよかったのですが、私の今の考え、量子論の導入をあまり急がない方がいいのではないかと思います。じっくり光や電子の特徴を十分伝え、さらに他の基礎原理・現象についてもウォーミングアップがないと、例えば、九大の場合には、6コマも量子化学関係の講義がたくさんあっても理解が進みません。学生に何が分からないかと聞くと、最初が分からないのです。つまり波動関数とは何が分からないのです。不確定性原理も分からないのです。ですから、積み重ねというものが全然ないのです。対策としては、あまり急がなくてもいいのではないかと。

・ 道具を使う

私は、授業で、いろいろな分光学の道具を持ち込むのです。今回は飛行機で来ましたので、写真を持ってきました。

これはキセノンランプを分光した写真です。のですが、分光といっても光を分けただけです。分光器に光を入れたわけではありません。これはもう一つ違う方法で光を分けた写真です。同じ光源ですが、分光された写真の形が全然違います。

これはプリズムです。原理は屈折を利用しています。屈折させるとこのように光は分かれます。一方、回折格子は、1個100万円ぐらいするのですが、回折格子で回折を利用して分けると、このようにきれいに分かれます。

もう一つ量子化学の理解を困難にしている理由は、九大の理学部化学科の場合には生物志向の学生もかなりいて、高校で物理を履修している人は半分ぐらいです。そうすると、エネルギーや運動量、クーロン力、特に角運動量、などについて学習経験がありません。ですから、その前の準備も講義の中でやらなければなりません。

例えば、直線運動の運動量の場合は容易に理解できますが角運動量になると、分からなくなってしまう。電子の場合、この図が示すように角運動量ベクトルが円運動の垂直方向を向いているとは限らないわけです。

そこで、角運動量について理解を深めるために、このような写真を持ってきました。ノーベル賞をもらったズウェイル (Zewail) の時間分解分光を説明するための写真です。これは非常に面白い写真で、私の子供のころも田舎では猫を飼っていて、高い所から落として、このように立つと「わあ、すごいな」と思っていたのですが、こう見ると、腕を縮めているのです。女子スケートの選手は、スピンを掛けるときに腕を縮めます運動量の保存則を利用しているのです。角運動量が保存するので回転半径を小さくすれば速度が速くなるということを利用しているわけです。しかも、ベクトル軸がこれは傾いています。ですから、電子とは違いますが、類似性が存在します

・ 電子の干渉と確率論的な考えの導入

電子や光がどういうものであるかを説明するのは、授業ではヤングの実験をします。それから、電子の実験はなかなかできなくて、まず、二つのスリットにテニスボールをぶつけた場合にどうなるかについて考えてみます。テニスボールの場合は二つに分かれますが、電子の場合には干渉じまが出てきます。説明がこれだけで終わると、ちょっと不十分

です。

電子をダブルスリットに照射した場合の写真です。何個ぐらい電子をぶつけたらこういう干渉じまが見えるか。これらの写真は10個、100個、3000個、2万個、7万個の場合です。少なくとも数千個ぐらい以上、はっきり見えるのは2万個ぐらいで、これぐらいの数の電子を照射しないと干渉じまが見えないということです。この後、けい光やりん光などお見せしますが、その減衰も集団として見ているのです。その一方、基礎理論は、大抵1個の原子、1個の電子で理論を組んでいるのです。

・実験との対応例

私は原理を説明するとき、直接教室に実験装置を持ち込んでそれを見るとき、実験室の装置を見せるなど工夫をしております。電子のように見えないものを説明するためには、量子論が正しいということは実験データで示すしかありません。ですから、常に理論と実験との対応を意識しながら講義をしています。

幾つかの例を示します。おなじみの水素原子の場合は、きれいな発光スペクトルが観測されます。それぞれの発光スペクトルはこのような電子遷移に相当しています。

もう一の例は、私が今まで一番説明に困っている例です。分子がどうして光を吸収するのか。これは時間を含む摂動論で、電子遷移モーメントという量を用いて表されるのですが、光と分子がどうして相互作用をするのかを説明するのは簡単ではありません。例えばこれは古典的なモデルなのですが、これが電子、ここが原子核で、これが電子と原子核を繋いでいるバネです。バネが振動していて、交流電場がスイッチングします。光の周波数とバネの振動の周波数が共鳴したときに光の吸収が生じます。こういう前段階の説明がないと、遷移モーメントが何であるかを理解するのは容易ではありません。もう一つの例は、CO分子の吸収スペクトルです。このスペクトルは気相の測定データです。スペクトル中の1本1本が振動バンドです。二原子分子ですから、伸縮振動のバンドが見えているわけです。ところが、ここでは急に間隔が広がっております。この間の領域ではかなり規則的に振動バンドが出ています。ここの領域においても規則的に振動バンドが出ていますが、バンド間の幅が小さくなっています。

ここで示したような例を用いて光と分子の相互作用の説明において最も重要な垂直遷移や、遷移モーメント、Franck-Condon因子のような量について説明するわけです。

先ほどの例ですと、ここに二つの励起状態があつて、それぞれのはパターンが違います。このようにポテンシャルがずれている場合には、振動の分布が広がります。上のポテンシャル曲線が下のポテンシャル曲線の真上にあるときには、パターンが狭くなります。

私は3年生を主に講義していますので、溶液のモル吸光係数、アインシュタインのA、B係数、振動子強度、これらは1個だけで終わらせるのではなくて、相互関係を説明するように努力しています。

既にご存じの方もたくさんおられるのですが、これはピレンのけい光です。紫が青っぽく見えていますが、光を切ったら、すぐぱっと消えてしまいます。寿命は400nsecぐらいでしょうか。

これは重水素置換していないナフタレンに定常光を当てていて光を消した場合の実験です。りん光がこのように減衰していく様子が分かります。このゆらゆら揺れているのは液体窒素です。

・けい光とりん光

りん光の歴史は非常に長くて、Michael Kasha が芳香族分子の光励起によって観測される長寿命の発光がりん光であると提案してから、りん光がトリプレット（3重項状態）からの発光であることが分かるまでに、40年ぐらいかかっております

次の実験ではナフタレン分子のすべての水素原子を重水素置換しております。H原子をD原子に置換するだけで、こんなにはっきりした違いを視覚的に観測することができます。

典型的な芳香族分子のけい光の寿命が 10^{-8} 秒であり、りん光は数秒とか10秒とか、電子スピンの向きが1個違うだけでこんなにドラスティックな違いが出ることを見える形で説明する例は他に殆どありません。私は、今回写真でお見せした装置を教室に持っていつて見せております。

元に戻りますと、要するに、教科書にはスピンという概念が出てきます。スピン波動関数は、3重項については $\alpha\alpha$ とか $\beta\beta$ とか、 $\alpha\beta - \beta\alpha$ などの記号を用いますが、これらをいきなり見せても、何が重要かについては、なかなか学生には理解できないと思うのです。しかしながら、今回お見せしたようなデモンストレーションをしておく、学生はスピンのエキサイティングな現象に関係していることを感じてくれます。

これは金沢大学の名誉教授、伊藤道也先生のレーザー光化学の教科書中の絵ですが、非常に単純で、先ほどのFranck-Condon因子という量はH原子とD原子では、CH振動の振動

数は、電子置換すると $1/\sqrt{2}$ だけ小さくなります。D 置換体のりん光寿命が長い理由としては、基底状態の一番低いところから CH 振動の階段数を数えると、D 置換体の方がたくさんあります。ここには零点の波動関数というものがあるが、こちらはこの準位に対応する波動関数があるのですが、量子数が増えれば増えるほどこのように振動の数が増えることになります。二つの振動波動関数の重なりが、こちらの方 (D 置換体) の方が小さい。だから、光らないでエネルギーを出す確率が増加し、輻射遷移速度が遅くなります。D 置換体のりん光の減衰が遅くなる理由は、このように説明できます。

・最先端の方法や結果を交えて

私がミュンヘン工科大学留学中に勉強したのは光電子分光という分光法です。例えば二原子分子の場合に、このように原子軌道から MO ができるということを説明するわけです。さらに、MO 間の相互作用について考慮すると摂動によってエネルギー準位がこのように変わります。このモデルが正しいかどうかは、光電子分光によって検証するのが最も良い例と思われます。

例えば分子が振動するということを大抵、調和振動子を持ってきて説明します。調和振動子を用いた説明もやりますが、もっとビジュアルに分かるという例を紹介します。これは基底状態から 1 個のレーザーで分子を励起しておいて、使うレーザーはフェムト秒レーザーという非常に短い時間幅をもつパルスレーザーを使います。もう 1 個のレーザーでイオン化します。イオン化された分子質量を分析して、励起状態の分子数の時間変化を検出するわけです。

時間経過に伴い S_1 状態の分子数が減ってくると、このように減衰が観測されます。二つのレーザーの時間を遅延時間といますが、これを変えることによって、このような減衰曲線が得られます。

このような実験を用いた代表的な成果の例をお見せします。これはノーベル化学賞を単独受賞した Zewail の遷移状態のフェムト秒超高速分光の代表的な研究成果です。Zewail のたくさんの論文の中で代表的な仕事です。分子は NaI という分子で、これは基底状態のポテンシャル曲線を示しています。横軸は原子間の距離です。縦軸はエネルギーを示していますが、この図では基底状態のポテンシャルと励起状態のポテンシャルが交差しているのです。励起状態は共有結合理型、基底状態はイオン結合理型の分子構造に対応するポテンシャル曲線です。

NaI 分子を 50 フェムト秒 (50×10^{-15} sec) 程度の短いパルスで励起しますと、励起状態分子が生成します。そうすると、ここに二つの道があります。こちら側に解離する経路と、それから、このイオン性のポテンシャルまで辿りついて再び戻るといった経路が考えられます。二つの経路のうち、どの経路を取るかは確率的に決まっています。

反応生成物である Na あるいは反応中間体である NaI という分子を検出すれば、どれだけの時間で反応生成物が生じるか、あるいはどれだけの時間で、反応始状態の近くに戻るかが分かります。反応中間体および反応生成物関出のスキームがここに描かれています。Na の場合には、ナトリウムを光で励起してその発光を観測します。NaI の場合も光で励起して発光を観測します。

このような方法を用いて、このようなデータが得られています。上の曲線はナトリウムを検出したものです。つまり、解離してくるナトリウムの相対的な数を検出しています。ナトリウム分子の数は時間軸に対してこのように周期的に振動します。反応途中の NaI を検出すると、さらにはっきり周期的な振動が見えます。Na と NaI のピークの位置は合っています。この分岐点では、こちらに解離するか、または反応始状態の近くまで戻ります。

NaI に注目すると、0~1.2 ピコ秒 (10^{-12} 秒) の時間スケールでここに来て戻る、もう一度同じ場所に来てまた戻ってきます。つまりこの 1.2 ピコ秒というのは、この分子が伸び縮みする周期を表しています。このように分子が振動しているのが見えると、学生の理解を大いに助けると思われます。

・量子化学理解に重要な項目

量子化学の理解にとって重要な点、これは全部を網羅しているとは思いませんが、私の気が付いたことをまとめてみました。

一つは、やはり最低限、物理学、エネルギーやポテンシャル、運動量などが分かっていることが重要かと思います。それから、量子論は非常に分かりにくいので、まず古典論との対応関係をできるだけ説明して、イメージを持っていただく。それから、実際に原子・分子をもっと、光の吸収や発光、輻射遷移、電荷移動とか、そういうものを理解してもらおうと思うと、量子化学と分光実験の結果を対応させながら理解してもらいます。

従って、私は基礎化学結合論や量子化学Ⅲも担当しておりますが、教科書には極めてプリミティブなことしか書いてありません。例えば 1 年生向けの教科書というのはプリミテ

イブなことが書いてあります。しかし、そのプリミティブなところがかなり難解であり、シュレーディンガーも波動方程式をどのように解釈するかについて悩んだくらいであり、正しい理解は非常に難しいわけです。このような場合には必ずしも教科書どおりでなくても、新しい最先端で分かりやすい結果があれば、それも交えて講義したいと思っています。

深い理解を妨げている最大の問題は、学生は試験をすると、それぞれの項目に関しては暗記して、それなりの点数は取れるのですが、コンポーネントを組み合わせることが極めて苦手なことです。それをいかに訓練するかが非常に大きな課題と考えています。特に強調したいのは、量子論は、一番初めの導入のところが難しいので、理解を求めることを急ぎすぎない方がよいというのが私の考えです。

・ 7-アザインドール二量体のダブルプロトン移動

では、具体的に私たちのグループが最近研究しました、7-アザインドールダイマーのダブルプロトン移動の研究例をご紹介します。この研究を理解するためのコンポーネントは、分子構造、水素結合、電子状態、電子遷移などで、これらの点については、実は3年生までに教科書に出てくる内容です。多分、教科書に載っている場合もありますが、あまり聞かないのはトンネル効果や、新しい分光法ですとホールバーニング分光とかです。全体の20%ぐらいを補ってやれば、学部の学生でもかなり専門的な内容について理解できる可能性があると思います。

実験方法としては、まず、溶質分子と溶媒分子の分子間相互作用が無い孤立分子状態を作ります。この場所で3キャリアガスと分子を混ぜて、真空中に吹き出させ、けい光を検出する、あるいはイオン化して質量分析を行う分光法を使っています。

このような塩基対は極めて生体にとって重要なのですが、光励起しても、けい光をほとんど出さないのです。すなわち、けい光収率が極めて低い分子です。核酸塩基対が蛍光を出さない理由に関しては私も最近、雑誌「化学」のトピックスとして執筆致しました。私たちが行った研究は、モデル塩基対のダブルプロトン移動についてです。この分子は二つの水素原子が光励起すると、こちら側の分子に移動すると、励起した分子だけでなく、ダブルプロトン移動した分子からも強いけい光が出ます。しかも、波長が310nm、500nmなどと、かなり異なっているので反応が起きたかどうかについて調べるのが容易な分子です。

ところが、この分子の反応機構については、邪馬台国が畿内説か九州説かというような感じで、二つに割れており、いつまでたっても論争の決着が付きませんでした。この論争

は要するに、水素原子が二つ同時に移動する協奏的機構か、水素原子が1個移動して中間体が生じ、さらにもう1個移動する段階的機構のどちらの機構が正しいかについてです。

7-アザインドール 2 量体の反応機構について研究を行った研究者の中には有名な研究者がたくさんおります。先ほどご紹介したノーベル賞受賞者である Zewail も「Nature」に段階的機構の論文を出しています。他にも20年間、フランスやスペイン、アメリカの研究者を加えて論争をしていたわけです。それで当初、私は学生実験のつもりで実験を始めたのですが、結果的には、長い論争に決着を付ける成果が得られました。

私たちの結果について簡単にご説明いたします。これはプロトン移動の座標で、2個のプロトンがこちらの方に移る。基底状態ではこの互変異性体が不安定である。励起状態では、こちらの互変異性体の方が安定になります。Zewail は協奏的機構ではなく、段階的機構であるという結論を下しました。このような結論に至った理由は、段階的機構の場合には励起状態の減衰曲線が二重指数関数になると考えました。

分光法の話はあまりここで重要ではないのですが、私たちが行った実験は、極めてオーソドックスな方法です。7-アザインドールダイマーを光励起して二重プロトン移動が起こると450nm可視光が見えます。

それから、もう一つの分光法は、UV - UVホールバーニング分光法です。同位体のスペクトルを分離するために用いております方法としては、1個の分子のけい光を検出しながら、もう1個のレーザーの波長を変えます。同じ分子を励起している場合には、基底状態にある分子の数が励起に伴い減ってしまいます。その結果、このようなくぼみが現れます。これは別の、例えば同位体の基底状態だとすれば、ここには共鳴しないのでディップが見えません。こうやって同位体のスペクトルを分離するという方法を利用したわけです。

これは、けい光励起スペクトルです。けい光励起スペクトルは、様々な同位体が混ざってしまって非常に複雑な構造をしています。先ほどのホールバーニング分光という方法を用いると、例えば二つの同位体のスペクトルを分けて観測することができます。

ここで私の話を理解していただくときに必要なのは、トンネル効果という、量子論にとっては非常に重要な現象です。この絵は対称的な分子、例えばアンモニアが反転するとき、こちらとこちらの構造があります。それは等価です。傘をひっくり返しても、分子構造は等価です。そのときの波動関数はこのように書けるのです。つまり両方の間を行ったり来たりしています。波動関数の2乗を取ったら存在確率になるのですが、ポテンシャルの山の下にいる確率は小さくなります。

今、私たちが考えている 7-アザインドールダイマーのような系は分子がこの絵のように対称ではなく非対称な系なわけです。しかし、このトンネル効果のキャラクターはあまり変わりません。つまり、山が高ければ、ここから粒子は通りにくい。山の幅が広がれば通りにくい。重たいものは通りにくい。だから、トンネル効果は現実的には、電子やプロトンのような極めて軽い粒子でないと観測するのは難しいことになります。

トンネル効果ともう一つ重要な原理は不確定性原理です。この式は位置と運動量の不確定性原理を示しています。これを正確に説明するのはかなり難しいのです。私たちが実験結果の説明に使うのは時間とエネルギーの間の不確定性です。この式が意味しているところは、時間が短くなるとエネルギーの幅が広がります。逆にエネルギーの幅が小さくなれば、時間幅は広がります。古典論の極限では \hbar の値は 0 となります。位置と運動量あるいはエネルギーと時間のどちらも正確に決定できるというのが古典論です。このように、トンネル効果と不確定性原理が分かれば、7-アザインドールダイマーの実験結果が理解できます。

ここで、hh と示してある分子は同位体置換していない分子を示しています。これは H 原子が 1 個だけ D 置換されている分子のスペクトルです。これは 2 個 D 置換されている分子のスペクトルです。これらのバンド幅を比べていただくと、hh 分子では広い値となっています。dd 体になると非常に狭くなるのです。hd 体は hh 体と dd 体の中間のバンドです。

どうしてバンド幅がこのように著しく異なるかということ、不確定性原理に従っているからです。励起状態で分子が速く反応すると励起状態の寿命が短くなります。その結果、エネルギー幅が広がります。逆に反応速度が遅い場合は狭くなります。その理由は、dd 体においては、重い粒子がトンネルするので反応速度が遅くなります。そのためにバンド幅が狭くなります。

それでは、実際にダブルプロトン移動の反応が起こっているということをどのように見るのでしょうか。これは吸収スペクトルと考えてほしいのですが、私たちの実験では、H 原子が 1 個 D 原子に変わっている分子と、2 個 D 原子に変わっている分子のそれぞれのバンドをきれいに分離して区別できるわけです。このように、次に励起後にどのような波長領域にけい光を出すかについて調査します。もし、ダブルプロトン移動が起きていれば、こちらの長波長側にけい光が見えるわけです。起きていなければ、こちらの短波長波側のけい光しか見えません。

これが結果のまとめです。hh 体の場合には、反応が非常に速いために、互変異性体の発

光しか見えません。hd 体の場合には、わずかにノーマル構造と呼ばれている反応前の分子を励起した状態からの発光が見えます。ところが、dd 体になると、はっきりと励起した分子（ノーマル構造）からのけい光が見えます。

この結果から、反応速度は、これは極めて単純な速度式ですが、発光の量子収率の比で表されます。つまり発光強度の比から反応速度、すなわちプロトン移動の速度が見積もられます。

もう 1 個の方法は、直接ピコ秒レーザーで減衰曲線を求めます。これは先ほどの絵と同じですが、1 個のレーザーで励起して、もう 1 個のレーザーで共鳴イオン化させます。時間を遅らせて減衰曲線を求めるわけです。私たちの結果はどの準位を励起しても単一指数関数です。Zewail は二重指数関数の結果を報告しているわけですから、私たちの結果と矛盾するわけです。

これは吸収スペクトルの 0-0 遷移なのですが、この実線が実測値で、○はシミュレーションによる曲線です。この関数は Lorentzian です。この関数で減衰が表されるということは、実験で得られた曲線が均一的に幅が広がっていることを示しております。この減衰曲線からプロトン移動の速度を求めると、2 ピコ秒よりも遅いことが示されました。この幅は 2.7 カイザーですから、先ほどの $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$ の関係を使うと、このように 2 ピコ秒より遅い時定数が得られます。

ところが、Zewail が観測した時定数には 650fs（フェムト秒）が含まれています。これは、不確定性関係からこの 3 倍ぐらい、10 カイザーぐらいの幅を持っていなければいけないのです。このような幅広い成分は、このスペクトルには観測されておりません。すなわち、Zewail の結果は、バンド幅とも矛盾しております。

それで、けい光で求めた結果と、時間分解で求めた結果を比べると、ここを見てくださいと、これは実際に測定した結果なのですが、けい光から求めた結果とよく一致するわけです。同位体効果というのは非常に大きくて、2 個置換すると 1/720 分ぐらい反応が遅くなります。

結果的にズウェイルは何を観測したかについてご説明します。これは励起スペクトルに観測された 0-0 遷移です。ここに示した記号 β は、二つの分子間の変角振動です。分子はこのように動きます。 σ はストレッチング、すなわち伸縮振動です。フェムト秒レーザーというのは、エネルギーの幅が広いのです。これも不確定性関係なのです。 $\Delta E \times \Delta t = h/2\pi$ 、そうするとフェムト秒レーザーというのは時間が短いのですから、エネルギーの

幅が広いのです。これは避けられません。私たちが使ったレーザーはピコ秒レーザーですから、幅がこれぐらいなのです。ここをカバーするぐらい、分けられるのです。

これに関しては、アメリカやインド、ヨーロッパ等、学会で講演しまして、聞いている研究者はなるほどと、誰も私たちの結果に反対する人はおりませんでした。ところが、やはりノーベル賞の威力はすごくて、なかなか私たちの論文を引用してくれないのです。やはり最初にオリジナリティーの非常に高いことをやらないとインパクトが弱いということを感じております。

・その他の教材

これは全く気楽に見ていただきたいのですが、光と分子をテーマにしていると、光るものに興味があるわけです。ホタルは場所や種類によって、発光する波長が違うのです。見た目はグリーンっぽく見えますが、それは仲間や集団を識別するのに使われているらしいということ、元九大の先生が研究しておられて説明を伺ったことがあります。

これはキノコなのですが、これもホタルルシフェリンが含まれています。なぜキノコが光らなければいけないのか。ホタルは仲間を識別するというか。これを学生に考えなさいと言ったら、「食べられないようにする」などと結構いろいろ面白いことを言っていました。こういう現象について議論するのは面白いと思います。

オワンクラゲの話は実は私はずっと前から注目してまして、これは下村先生のノーベル賞以前に使った絵なのですが、このように遺伝的に使える、細胞の中の時間変化をきれいに見られるという例で、講義で何回か使ってきました。

この中身は、私が研究している水素結合が関与していて、複数のプロトンが移動して異性体ができます。こういう話もいきなりこのような複雑な分子を見せるとなかなか学生は食いつかないのですが、先ほどのような光るものをお見せすると、少しは興味を持ってもらえるかと思っております。

最後は、これは私が最初に出合った論文で、3年生のときに青野先生に「何かいい論文を紹介してください」と生意気なことを申し上げました。青野先生が持ってこられたのは“Annalen der Physik (Leipzig)”というドイツ語の1931年の論文なのです。3年生にいきなり、ドイツ語の理論の論文でした。残念ながらこの論文は九大に置いていなくて、そのコピーを持ってこられなかったのですが、この人はMaria Göppert Meyer (1906年～1972年)で、女性のノーベル物理学賞受賞者です。この人の論文に最初に出会えたということ

が、私にとって非常に幸福なことでした。先ほどのスキームがありましたよね。レーザーが開発されたのは1960年ですが、Göppert Meyerの多光子吸収の理論が出たのは1931年です。レーザーがないうちに、もう多光子吸収の原理を導いていたのです。非常に素晴らしいことと思います。

雑ばくなお話でしたが、金沢大学で青野先生に怒られながら、理論は駄目で、実験にきなさいと言われたのですが、こういう最初に出合った論文が非常に素晴らしいものでした。その後、会社などに行きましたが、結果的にレーザー分光を最後まで続けられるということも、非常に幸福です。

・終わりに

今日は天野さんなど同級生においでいただいているのですが、私の同級生は入学したときは大体35人なのです。数学の試験の結果14人ぐらい留年したのです。それで、確か21人ぐらいしかいなかったのです。留年生を含めても21人という非常に小さなグループなのです。ところが、3分の1ぐらいは今、大学の先生になっております。

つまり、私が受験したときは東大紛争の年で、入試が中止になったりして、どこの大学に行ってもいいかわからない年だったのです。たまたま私が行った化学科に非常にアカデミックな青野先生とか、ほかの先生も、柴田村治先生とか、おられました。なおかつ、同級生が非常にアカデミック志向だったという、それは自分にとって非常に幸運だったと思うのです。このような世界で研究を持続できて、非常に幸福な学究生活ができたと思っております。

ご清聴ありがとうございました（拍手）。

（渡辺） 関谷先生、ありがとうございました。

時間は5分ほど過ぎていまして、議論の方で1時間以上時間を取っておりますので、今のご発表内容にご質問やご意見がございましたら、そちらの方でお願いします。

45分までお休みを取ります。それでは休憩にさせていただきます。

休憩

(渡辺) それでは二つ目の講演、中垣良一先生より「元素の周期律と量子論」について、ご講演いただきます。続きまして、猪股勝彦先生より「有機合成化学と分子構造」ということで、続けてご講演いただきます。

「元素の周期律と量子論」

中垣 良一（金沢大学医薬保健研究域薬学系教授）

今日はこういうテーマでお話をさせていただきます。

・メンデレーフの周期表（1860年代）

よくご存じだと思いますが、1869年にメンデレーフというロシア人が、その当時知られていた60いくつかの元素を原子量順に並べて、周期性が出る、性質の似たものが出てくるということを言いました。ただし、原子量を根拠にしていたので、原子量の順番がひっくり返るところがあるのに、テルルとヨウ素のところや、ニッケルとコバルトのところを無理やりに順序を逆転させて、規則性があるという経験則を発表しています。ちょっと矛盾していながら、予言能力がありました。

これは、短周期型周期表の先駆けと見なすこともできます。そういう矛盾があっても、予言はできました。周期表で穴が開いているところは、これから見つかるはずだと考え、未知元素の原子量や原子価などの予言をしたところ、実際にいくつか新元素が見つかりました。これは、朝日新聞に載っていたものです。このあたりに、メンデレーフの顔がぎりぎり見えますが、拡大しますとこのようになります。

現代の目から見ると長周期型の方がずっと見やすいのです。このようなところに、0族のヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンがあります。これは現在の18族なので、1族の前に置くのはちょっとおかしいですね。それから、フッ素と塩素がこのように対角線方向になっています。これはメンデレーフの時代ではなくて、その後で作られたものです。ヨウ素がドイツ語風にJになっています。60番のネオジムの次はプロメチウムですから、J Iなどと書いてあるのは何だか全然分かりません。この題名は、ロシア語でPeriodic system of elementsという意味です。

ほかにも周期性に気が付いていた人はいます。ロタール・マイヤーというドイツ人ですが、彼は原子量を横軸に取って、縦軸に原子容をとりました。アボガドロ定数個の原子が

純物質として集まったときに、固体になったりしますが、そのときの体積です。アルカリ金属ですと閉殻の外側に1個電子が余分に引っついていまして、必ずそこがピークになるということを見つけています。でも、残念ながらロタール・マイヤーは未知元素の予言をしなかったので、結局はメンデレーフほど有名にはなれなかったということです。

・ボーアの原子模型（1913）とモーズリーの法則（1913-14）

次は、どこの誰が、いつ、きちんと原子番号を定義したのかという問題だと思います。ボーアは1913年にボーアモデルを発表しています。モーズリーは特性X線を測っています。この2人には共通の恩師がいて、ラザフォードという偉い人です。この2人は同じ時期イギリスで一緒にいたはずですが、ボーアは円軌道のモデルを出したのですが、あまり評判が良くなかったらしいです。あんな数字合わせみたいなもののどこが正しいのだと言われていたらしいのです。モーズリーは、多電子原子から成る固体に電子線を照射して、発生するX線の波長を測りました。特性X線の波長を測ると、それを振動数 ν に直せます。ボーアの式を変形して解析を行い、横軸に振動数の平方根を取って、縦軸に原子番号を並べてみると、もの見事に直線に乗りました。これにより、未知元素の番号が確定したのです。要するに原子番号というのは、特性X線という測定可能量と関係がつくということが分かりました。

未知元素の空席になったのは、43、61、72、75です。72では混乱しています。43がテクネチウム、61がプロメチウム、72がハフニウム、75がレニウムです。レニウムは1925年、ドイツ人が見つけました。ハフニウムは1923年、コスターとヘベシーの2人がデンマークのコペンハーゲンで見つけたので、ハフニウムという名前が付いています。

これはちょっと見にくくて恐縮ですが、これが先ほど申し上げた振動数 ν の平方根です。ここに原子番号順に元素記号が並んでいます。43番、61番、75番が空いているのですが、この辺の70番前後は、ごたごたしています。Tm I、Tm IIという変なものが入っているのです。その当時、ユルバンという希土類を専門とする偉い化学者がいました。フランス人だったのですが、モーズリーのやった実験を聞きつけて、サンプルを背負ってオックスフォードまで来て、X線を測ってもらったのだそうです。そうしたら何が分かったかというと、Tm I、Tm IIは同一のものだったらしいのです。だから、原子番号が1番狂ってしまって、72番にあるルテチウムは71番になりました。イッテルビウムは70番です。ツリウムは、ツリウム1種類だけで69番です。つまり、72番に穴が開いているということがわかりま

した。そこで、72番は希土類になるのかならないのかということが大変な問題になったわけです。

次に行きますと、これは昔の職場で、名古屋で「あすをひらくザ・化学展」が開かれたときに配られた冊子のコピーです。これが非常にみごとだったので取っておきました。よく見えなくても構わないので、セリフだけを読みますと、「よく見てごらん、X線の波長は原子番号によって決まるんだよ」と、お化けのようなものが子供たちに言っています。K X線はこうなります。K系列です。これがL系列です。これがM系列です。要するに多重項になっているのが見えますが、「きれいにならんでいるわ」という子供のコメントがあります。

本来は、この図は縦長にするべきなのです。この下とこの上をつなげなくてはならないのです。見にくくて恐縮ですが、並べてみるときれいであるということを強調したいので見ていただきました。

・ボーアの研究所における物理学者と化学者の国際協力

量子論を大きく発展させた研究所として、ボーアの研究所があります。そこで、72番元素を見つけた人がいました。ボーアが彼独自の量子論で、72番はもう希土類ではなくなっているはずだから、それをどこかから探してこようというわけです。40番のジルコニウムの鉱石の中にあるのではないかということで、ヘベシーという化学屋さんが、コスターという物理屋さんと協力してX線分光分析をしました。

コスターは、ジークバーンという、その当時スウェーデンの物理学者でX線分光の大家のところに行って勉強してきました。ヘベシーはサンプルを作るために、ジルコニウムの鉱石を片っ端から集めてきて、2人で協力して72番元素の特性X線は見えないかと、徹底的に探したわけです。

名前がハフニウムになったのは、ラテン語の古い形 Hafnia という名前に因んでいます。コペンハーゲンはもともと港で、ハフンというのは、タックスヘイブンのヘイブンと同じで港という意味です。そこで見つかったので、ハフニウムにすることになったそうです。どうもボーア自身は、「デンマークの元素」デーニウムと名づけたかったらしいのですが、オランダ人とハンガリー人がそれぞれ発見の地名でいいということになったようです。

ここに日本人の名前が4つ並んでいます。私が学生のときに読んだ朝永振一郎の『スピンはめぐる』の中に、この4人が、1927年ぐらいですが、1枚の写真におさまっているの

を見て、どういう人たちが活躍していたのか知りたかったのです。これの新版が江沢洋先生の注釈付きで、今年の6月に出ています。

[注1] 朝永振一郎「スピンはめぐる 成熟期の量子力学」中央公論社 (1974)

[注2] 朝永振一郎 (江沢洋 注)「スピンはめぐる 成熟期の量子力学」みすず書房 (2008)

皆さんよくご存知の理研の大家、仁科芳雄さんです。この人がコスター、ヘベシーの担っていた役割を、ちょうど木村健二郎さんとコンビで、引き継ぎました。仁科さんは測定と解析をする人、木村さんはサンプルを作る人です。木村さんは化学屋ですから物質を調製することにたけているわけです。もともと仁科さんは電気工学の出身ですから、高電圧などを扱うのは非常に得意だということで、このコンビがコスター、ヘベシーの後を継ぎました。

そのほかにも、堀健夫さんといって、朝永振一郎さんの義理のお兄さんがいます。分光学の大家で、その当時、水素分子の高分解能分光をこのボーアの研究所でやっていました。青山新一さんは、ニッポニウムを見つけた小川正孝さんという人の助手をしていた東北大学の先生です。低温化学を研究していたそうです。それはともかくとして、要するに、国際的な協力体制のもとで量子論の研究が進んでいたということです。

ボーアがどう考えたかは、この論文の中にあります。”Nature”の1923年7月7日版を見ていただくといいのです。全部コピーして見ていただくわけにはいかないのですが、題名だけ示してあります。ノーベル賞受賞講演の論文です。ハフニウムを見つけたので、私の予言は正しいというようなニュアンスのことを言っています。

題名は、“The Structure of the Atom (「原子の構造」)”です。この論文の最後の2文が非常に印象的です。最後のセンテンス2個分なのですが、ノーベル賞受賞講演でいろいろな人にお礼を言ったりした後に、最後に誇らしく言っているのは、ハフニウムは希土類ではないのだということです。原子理論の発展により、さまざまな実験事実の分類に寄与したのだというようなことを言っています。最後に「予言により、その分類方法が完成するという道を開いた」と言っているわけです。そういうことを試みたのだと。ここで皆さんに、私のそういう努力を認めてくださいというセンテンスなのです。

けれども、もうこんなものは全然駄目だという意見の人もたくさんいたわけなので、最後の1文は重要です。あれぐらいの大物になりますと、自分の理論がどれぐらいのレベルかよく分かっているのです。「こんなことは言うまでもないことなのですが」と言いながら、

「この原子理論はまだ非常に幼稚な段階であるのだということを強調したい。たくさんの基本的な問題がまだまだ未解決で残っている」と。だから、自分の理論に限界があることが分かっている、当然近い将来、本格的な理論ができるだろうということを暗に予想しているのです。

・同族元素の繰り返し間隔 (N)

ボーアは何をやったかという、同族元素の繰り返し間隔を主量子数で割ったのです。8 = 4+4、18 = 6+6+6。32 の場合は主量子数の 4 で割って、8+8+8+8 にしたのです。繰り返し間隔 8 のときは副殻が 2 種類あり、18 のときは副殻が 3 種類あり、32 のときは副殻が 4 種類あるというのは、現代でも通用します。ボーアは独自の前期量子論で、閉殻になる数、同族元素の繰り返し間隔をこのように説明したのです。これは全然説明になっていません。なぜかという、スピンという概念がない時代ですから、正しい解釈はできません。

$$N = 2 \sum (2l + 1) \quad [\text{総和は、} l = 0 \text{ から } l = n - 1 \text{ まで}]$$

これが、繰り返し間隔に関する現代の解釈です。同族元素の繰り返し間隔 (8、18、32) は、s 軌道、p 軌道、d 軌道などで考えれば理解できます。方位量子数 l を使うと、磁気量子数は全部で $(2l + 1)$ 個あることになります。これだけ縮重したところに、電子はアップスピン、ダウンスピンで入れるから 2 倍しましょうと、2 の係数がつきます。

主量子数が 2 のときは、2s 軌道に 2 個、2p 軌道に 6 個の電子が収容されるので、原子価電子 8 個で閉殻になります。次に、主量子数 3 になりますと、繰り返し間隔が 18 になり、 $18 = 2 + 6 + 10$ という分け方になります。それから、キセノンからラドンに移るとき、即ち、第五周期から第六周期に移ると 32 ずれるのは、f 軌道の縮重が七つあるためです。これで 14 増えて、 $32 = 18 + 14$ となります。これが現代の解釈です。

・パウリの排他原理と電子スピン

側近のパウリなどは、ボーアのやり方はいんちきくさいと思ったらしく、パウリは、22 年、23 年、24 年ぐらい、実に長い時間をかけて異常ゼーマン効果の解析をしたのです。「異常ゼーマン効果について詳細な解析をすると、量子数三つでは絶対駄目で、古典論では何ともならない二つの自由度がある。4 番目の量子数を入れないと、異常ゼーマン効果はわからない。Paschen-Back effect をきちんと解析するには 4 番目の量子数が必要で、それには古典論からのアナロジーは利かない。」というようなことを言っています。それが 1925

年です。

パウリはボーアの説明の仕方がおかしいということに気が付いていて、詳しく検討してこの原理を見つけたのです。そのとき、25歳の若さだったのを知ってびっくりしました。現在の言葉遣いでこの原理を言い換えると、フェルミ粒子の波動関数は、粒子の交換や、座標の交換をすると -1 倍になるというように一般化できます。

1925年、まだマトリックス力学も、シュレーディンガー方程式もできていない段階で、スピン量子数が発見されたということです。まだ完全に本格化した理論にはなっていませんが、スピンの発見がいつかということを知っていただきたいと思います。

これは、ゲルラッハとシュテルンという人たちがやった実験です。ドイツ語の論文なので大変だったのですが、読みもしないでご紹介もできないと思って読みました。なかなか面白い論文です。要するに実験は正しかったのですが、解釈は今日とは随分違います。スピン量子数というものがない状態で、こういうスピンの関与した現象を理解しようとしても、こじつけ以外の何ものにもなりません。

実験装置について申し上げますと、磁極がここにあります。とがった磁極と引っ込んだ磁極があります。当然、磁気力線に勾配が付きまします。磁気力線に勾配がついた状態のところには銀の原子線を通します。s軌道は、方位量子数 l が0なので、軌道角運動量がありません。銀の場合、最外殻の5s軌道に1個電子が入っています。磁場のところで電子スピンの量子化されて、スピンのアップスピンかダウンスピンか、二つしかないことになります。二つの状態のうち、一方は下向きに押し下げる力が、もう一方は上向きに引き上げる力が働くように、装置に工夫がしてあります。

磁場がないときに比べて、磁場を印加すると原子線が2本に分かれました。これを空間量子化といいます。Richtungsquantelungとはそういうことです。Im Magnetfeldは磁場中ということです。experimentelleは、experimentalです。Nachweisはevidenceです。つまり、experimental evidence。この論文が発表された雑誌は、“Zeitschrift fuer Physik”です。これの本物をスキャナーでとろうとしたのですが、真っ黒になって全然良くないので、末本さんに手伝ってもらって、この概念図を作りました。

この論文の受理された日付は1922年3月1日です。1922年3月といえば、スピンという概念で解釈できないのは当然だとしても、スピンの発見がいつかということを知っていただきたいです。異常ゼーマン効果も報告されています。もはやボーアの理論は駄目だということは、多くの人が何となく感じていた時代です。

・周期律の発見と物理学者の意見

この本は、私が大学4年生の春、卒業した年に出ています。日本橋の丸善で買った覚えがあります。

[注3] 小野健一「量子力学」三省堂(1973)

私自身は、これだけ率直に化学者に対して敬意を払った物理学者は少ないのではないかと思います。どこが気に入ったかという、「化学的、現象論的に組み立てられた元素の周期表が、原子構造に関する量子力学の結論をあまりにも正確に先取りしていることに、ただただ驚くばかりである。化学者たちの強靱な実証精神と犀利な帰納力に脱帽して敬意を表したく思う」と。今ここに持ってきています。これです。著者は素粒子論が専門の人なので、後ろの方は全然読んでいません。最初の方の易しいところだけ読んだのですが、最後の方は素粒子論になってしまって、ほったらかしにしてあります。

量子論は、そもそもどこから起こってきたかという、真空の比熱です。空洞放射。プランクがウィーンの式を改変し、よく合う式を見つけました。その前に古典論で、Dulong-Petitの法則というものがありません。純物質の固体の比熱というのは、高温極限では分かっているのですが、低温極限では何か変なことが起きています。固体の比熱は温度に依存します。当たり前ですね、格子振動が絡んでいますから。アインシュタインが1907年ぐらいだったと思いますが、格子振動を考えて温度依存性が出ることを説明しました。後になって、デバイがさらにそれを修正したというようないきさつがあります。

気体の比熱も、授業でよくやるので分かると思いますが、モノアトムガスのとくと、ダイアトムガスのとくと、それからトライアトムの場合とで違ってきます。三原子分子になりますと、折れ曲がりか、真っすぐかで分子振動の自由度が変わるので、比熱が変わります。

もっとすごいのが水素分子です。水素分子は原子核がスピンを持っています。NMRをご存じの方には、今更1/2のスピンだなんてとお思いになるかもしれません。2つの自由度をもつ粒子が2個ありますと、 2×2 で4通りになります。その状態の一つが一重項で、残り三つが三重項です。オルト水素とパラ水素は全然別物です。水素は水素なのですが、触媒がない限り、解離吸着するような条件でない限り、オルト水素とパラ水素は温度を下げてもなかなか平衡に達しません。そのような特殊な分子について、フリードリヒ・フントという人が水素分子の比熱の計算をしたのです。実験結果を再現できるのではないかと

思って、解析したのですが、うまくいかなかったのです。

『スピンはめぐる』に書いてあるところによると、先ほどの堀さんのいるコペンハーゲンの研究所に、デニソンというアメリカ人だったと思いますが、やってきました。要するに、デニソンも同じように水素分子の比熱の理論計算をしていたら、どうも水素分子のスペクトルデータが欲しくなったのです。電子遷移の回転構造まで見ると、何が見えるかという、オルト水素とパラ水素ですから、3対1の比率で強度交替が起きています。それを測っていたのが、先ほど申し上げた堀さんです。デニソンと堀さんがディスカッションをして、どうもこれは、3対1で全然別のものがあるのだという結論が出てきて、それなりに、めでたしめでたしになったのです。フントさんは何を間違えたかという、ある温度のオルト、パラの平衡比が低温になってもそのまま持続しているのに、そのことを忘れていたのです。つまり、オルト、パラの間の行き来がすごく遅いのには気が付かなかったのです。けれども、デニソンはそのことに気が付いて、仕込みのときの温度の組成で3対1だということがわかったので、めでたしめでたしになったという話です。それが、この朝永振一郎『スピンはめぐる』(1974年)にあります。

・八隅説(古典的結合論)の破綻

これは、それほどご説明しなくてもいいのではないかという気がいたします。高校では、あまりこんなことは教えません。「水素結合」という言葉は習うかもしれませんが、水素結合のメカニズムをきちんとミクロな言葉、量子論の言葉で語れるようになるのは、相当の訓練が要ります。「分子錯体」というものは、目で見えます。キンヒドロンのようなものならば見えますし、ピクラートのようなものでも色がつきます。2,4,6-トリニトロフェノールが芳香族炭化水素と錯体を作るような話、それが目に見て、色が変わることが分かると思います。それから、「超原子価化合物」として言っているのかどうか分かりませんが、通常の八隅説ではとても説明できないようなもの。それから、先ほど少し申し上げた希ガスの化合物です。こういうものは高校では絶対に教えません。希ガスは結合を作りにくいというだけなのです。実にうまく逃げているのです。大学では、このようなことをしっかりとやらなくてははいけません。

・不完全な理論による正しい予言

これはどういう意味かという、矛盾に満ちた、要するにレベルの低い近似なのですが、

それでも正しい予言ができました。そのことは、それでいいことだと思います。実際には、矛盾が完全に取除かれてから物事が進歩するのではないのです。メンデレーフの予言で「エカホウ素」といわれていたものは、ニルソンというスウェーデンの人が見つけて、スカンジナビアにちなんでスカンジウムと名付けられています。「エカケイ素」は、ドイツのヴィンクラーという人が見つけています。ドイツを意味する用語に因んで、ゲルマニウムと命名されています。メンデレーフの予言とよく合っています。原子量、密度、原子価、その他もろもろが予言されたものと合っていたそうです。

あと、「エカアルミニウム」がありますが、これはフランスのルコック・ド・ボアボードランという人が見つけたので、自分の国フランスにちなんでガリウムと付けたのです。ガリウムの語源は「ガリア戦記」のガリアです。カエサルがローマ帝国の植民地だったフランスで書いたのが「ガリア戦記」だと思いますが、あれと同じ語源です。新しく見つかった元素名は、発見者の国とか地名が語源になっています。ハフニウムもヘイブンですね、コペンハーゲンから来ています。

このように不完全であっても正しい予言ができるならば、それはそれで真実を突いていることを忘れない方がいいだろうと思います。

・自然科学の歩み

自然科学というのはなかなか複雑怪奇でして、こちらが理解しやすいように発展していません。プランクがプランク定数を導入して黒体放射を説明したのは1900年ですが、そのときは、まだ熱力学第3法則というものは出ていません。ネルンストの熱定理というものです。純物質は、ケルビン温度0の極限においてエントロピーが0で、とりうる状態が1つしかないという話なのですが、それはこの段階の1900年ではまだいわれていません。うすうす気が付かっていたかもしれませんが、熱力学が未完成の段階のときに、もう量子論が始まってしまっています。

事実から申し上げますと、飛行機が飛んでから流体力学が発展したのです。流体力学が発展したから素晴らしい性能の飛行機が設計されたという言い方はできるのですが、実際は逆です。流体力学が発展するのは、飛行機が飛んだ1900年代初めよりずっと後です。このように自然科学の発展は複雑怪奇なので、歴史どおりに教えると多分駄目だと思います。

・前期量子論の終焉

どうしてこんなに古くさいことにこだわっているかと申しますと、1922年の段階は、革命の前夜だと思うのです。ハイゼンベルグのマトリックス力学（1925年）とシュレーディンガー方程式（1926年）が革命だとしたら、革命はそれなりに起こる必然性があるわけです。1922年のボーアのノーベル賞受賞は、革命前夜の一コマだと思います。受賞理由は、「原子の構造とその放射に関する研究」。ボーアの理論には矛盾に満ちたところがありますが、非常に理解しにくい世界、即ちミクロの世界をのぞき込んだところ、エネルギー準位が正しく出るのだということが分かりました。けれども、正常ゼーマン効果は何となく分かっているのですが、異常ゼーマン効果は分かっています。古典論との対応が付くので、正常ゼーマン効果といっているだけであって、実験例から言えば異常ゼーマン効果の方が多いです。そういう点で、このあたりの物理学を少し教えてあげるのがちょうどいいのではないかと思います。

・古典理論の破綻とその克服

これについては、先ほどの関谷先生と同じような意見です。古典的な結合論から、原子軌道・分子軌道へしっかり移行しなければいけません。それから古典物理から量子物理というのは、本格的にやるとしんどいのですが、これをごまかすと基礎がぐらぐらになってしまうので駄目です。

私の主張は古典物理学をしっかり学ぼうということです。統計力学と熱力学をしっかり勉強しましょう。統計力学で学んだ内容は、量子論でもきちんと役に立ちます。確率振幅や密度行列という言葉遣いですが、これは統計力学を勉強した方がよろしいと思います。

・量子論による解釈が必要な現象－質量同位体効果（零点振動エネルギー）

ここで実際の授業とかかわりのあるようなことを少し申し上げます。先ほども零点振動のお話が出てきました。分子振動というのは止まらないもので、絶対温度零度の極限でも止まりません。実例として、クロロホルム (CHCl_3) の肝毒性は、重水素化 (CDCl_3) で低下します。これはラットにフェノバルビタール、P450 という代謝酵素を誘導するものを投与しておいて、事前に肝臓にP450を作らせておいて、クロロホルムを注射します。ちょっとかわいそうな実験ですが。

脱水素酸化と酸素付加によってクロロホルムからホスゲンという毒ガス、ジクロロカル

ポニルができます。そのために肝臓が傷むのです。律速段階は前半です。ホスゲンの生成速度はどうなるかという、この矢印が大きい方が速く進む、小さい方がのろのろ進むとと思ってください。P450で脱水素酸化が起きると、酸素が付加して、次に塩素がとれて、毒物ができます。上流から下流に向かって毒物が作られてくるのですが、ここでCH結合をCD結合にします。そうすると、零点振動エネルギーに同位体効果が出ます。 $(1/2) h \nu$ の ν がこういう式 $(2\pi\nu = (k/m)^{1/2})$ で書けます。kはばね定数です。CD伸縮のばね定数は、CH伸縮のばね定数と変わらないので、同位体効果はありません。同位体置換で質量mが変わります。CHとCDでは、大体mが2倍変わります。零点振動エネルギーが減るということは、活性化エネルギーが大きくなるということですから、毒物の前駆体があまりできないということになります。それで、重クロロホルムでは、毒性物質がたくさんできず、重度の肝臓障害のものが少ないということになります。クロロホルムの投与量を減らすと、傷害はもっと軽くなってしまうというお話です。

まさか毒性学に量子論が必要だとは、なかなか思いつかないかもしれませんが、毒性学の世界でも量子論というものがきちんと使えるのだということ、ひとまずここで確認していただきたいと思います。

・量子論による解釈が必要な現象－磁気同位体効果（超微細相互作用）

これは私の唯一「おはこ」のような話で、ばかの一つ覚えでこればかりやっていたのです。電子スピンと核磁気モーメントの相互作用をハイパーファイン・カップリングといいます。それがあると、同位体標識により反応速度が変わります。これは活性化エネルギーに効くのではないのです。活性化エネルギーというのは何kJ/molなどという大きさですが、そのようなものに比べたら小さいので、ハイパーファインはないのと一緒にです。活性化エネルギーが変わるから反応速度が変わるのではなく、スピンのエントロピーで速度が変わります。スピンのエントロピーとは、一重項、三重項ということです。

次に、実例を見ていただきます。これはビラジカルです。ここにラジカルがあつて、ここに別のラジカルがあります。どうやってビラジカルを発生させるかという、ベンゾフェノン部分とジフェニルメタン部分をメチレン鎖で連結させた化合物を作っておきます。ベンゾフェノン部分を励起すると、その $n\pi^*$ 励起三重項状態がジフェニルメタンのベンジル位から水素を引き抜きます。これで、三重項ビラジカルができます。ビラジカルのスピン状態は、一重項と三重項です。最初にできる三重項ビラジカルから、一重項ビラジカ

ルへ遷移して消失していきます。 ^{12}C と書いてあるのが天然組成比です。白抜き丸が天然組成体です。

適当な箇所、たとえばラジカルの近くの水素を重水素化します。重水素化により、磁気モーメントが $1/6.5$ になります。磁気モーメントが $1/6.5$ になるということは、磁氣的相互作用が減るということです。いま見ていただいている図は、縦軸がラジカルの寿命、横軸が磁場強度です。同位体効果は零磁場周辺ではあまりないですよね。磁場を掛けると見やすくなるのですが、それは、磁場によって緩和速度が変わるためです。さらに、寿命は同位体標識でも変わるのです。重水素化体の黒丸はいつも白丸の上にあります。重水素化すると、磁氣的相互作用が減って、緩和時間が長くなります。スピン格子緩和ですが、それが小さくなるわけです。

今度、逆に ^{12}C のところを積極的に99%の同位体純度の ^{13}C で標識してやりますと、今までなかった相互作用が突然飛び込んできますから、当然、ナチュラル・アバンダンスのものに比べて寿命が短くなります。磁気同位体効果は、日本で研究している人はあまりいないと思います。質量同位体効果は結構あるのですが、磁気同位体効果はそれなりに袋小路に入ってしまったようなところもあるので、研究者はあまりいません。

もう一つ、用意すればよかったのですが、やたらと強い磁場をかけたらどうなるかです。この図では、0.8テスラまで同位体効果がありますが、10テスラ、20テスラという発生できる限界までやったらどうかという問題です。やたらと強い磁場領域で測定しますと、同位体効果はなくなります。gテンソルの異方性で効く緩和の方が頑張ってきますから、ある程度の磁場強度までしか同位体効果が見えません。

これが私の「おはこ」だったので、左右対称のベンゾフェノンケチルができるように選びました。両方とも ^{12}C のナチュラルアバンダンスだったり、片一方が ^{13}C で、両方とも ^{13}C で標識されたものが合成できます。このようなものを今まで研究してまいりました。

・「化学は、特殊な言語である」

ここら辺でちょっと話が飛躍します。「化学は、特殊な言語」であるというのは、これは、ボルハルト - ショアーに書いてあったものをもじったのです。ボルハルト - ショアーでは、化合物と反応機構の話がボキャブラリーとグラマーだというようなことを言っています。「化学は、物質の挙動を記述するための言語体系である」と。周期表という単語帳があり、周期律、量子化学というグラマーがあります。化合物や超分子化合物など実際に役に立つ

ものを作る技術もあって、これは統語法に対応します。

これは、一度で全部分かることはないということを言いたいのです。”Einmal ist keinmal.”一度しか勉強しないのは、一度もやらないのと大して違いません。最初は非常に難しい。“Aller Anfang ist schwer”とは、いつも初めは難しいという意味です。

・自然科学と自然哲学

自然科学と自然哲学は歴史的にはこのように発展してきたといえますが、数学、物理、化学をばらばらに分けて勉強するのは無駄だと思います。古典力学の勉強をするのだったら、微積分も勉強した方がいいし、電磁気学を勉強するのなら、ベクトル解析もやった方がいいと思います。総合的に勉強しないとやはり基礎学力がつかないのではないかと思います。根本にある過去の蓄積を十分把握しておかないと、枝葉の知識は実らないということを知りたいのです。

・授業内容の提案

この辺から私個人の授業内容の提案といえますか、こういうことを教えたらどうかということですが。私の個性が強すぎるといえば強すぎるかもしれませんが。

周期律と周期表。これは同位体も含めて、原子量や原子番号、質量数といったことについて、たまにあやふやな人がいるので、この辺からしっかりやった方がいいのではないかと思います。

周期表と周期律、特性X線と原子番号。これはモーズリーの法則です。それから、原子模型と原子スペクトルというのは、ボーアの功績です。原子構造と原子軌道関数は、きちんとシュレーディンガー方程式を解かないと話が進みません。それから、原子軌道関数の三つの量子数というのですが、これは自動的に出てきます。スピン量子数というのは、後から取って付けたように説明しています。大抵の本は、ナトリウムのD線が二重構造になっているという話で、スピン・オービット・カップリングということで話をしなければいけないのです。これは残念ながら、スピン・オービット・カップリングをきちんと説明するためには相対論が入ってきて、とても化学ではなくなってしまうので、ものすごく大変だと思います。

あと、高校でも勉強すると思うのですが、第一イオン化エネルギーや電子親和力という、電子を出しやすいのか、受け取りやすいのかという物理量。それから、電気陰性度の定義

としては、ポーリングの定義は高校で習うのですが、マリケンの定義は習わないので教えてあげたいと思います。

次に、ここから分子になりますが、もう少し分子の話をできたらいいかと思います。14回で原子分子の話をやれといわれたら、原子の世界に少し重きを置いて、対等ぐらいにした方がいいのかなと私は思っています。電子が対にならないと結合ができないと高校では教えます。実際には、電子1個で結合している水素分子イオン(H_2^+)があって、立派な分子種として結合解離エネルギーの値も分かっています。水素分子のエレクトロン・ボンバードメントでイオン化されてできますから、こういう分子種があることは質量分析により確かめられています。

ここから先は、等核二原子分子、異核二原子分子で、これは酸素の磁性などの話を教えてあげるとちょうどいいと思います。酸素の磁性は、分子軌道法でないと明解に説明できません。酸素の磁性というのは非常に重要なので、等核二原子分子のあたりは、きちんと勉強してほしいなと思います。それから、当然のことながら結合次数も定義できるので、分子軌道関数という概念をここで教えてあげたらいいと思います。

それから、方向原子価といいますか、混成軌道で分子の構造が決まる、錯体の構造が決まるというようなことがありますので、これも教えてあげた方がいいと思います。

人間の体内の血液にヘモグロビン(Hb)があります。配位結合の性質、特にヘモグロビンと一酸化炭素との親和性とヘモグロビンと酸素との親和性などはべらぼうに違いますから、その違いをきちんと教えておくことも重要だと思います。同じ2原子分子であっても、酸素は原子価電子の総数が12個であり、一酸化炭素の場合は10個です。僅か2個の違いで、最高被占軌道と最低空軌道の性格が全く違います。COの場合は、どちらの分子軌道も炭素の寄与が大きく、Hbとの配位結合が強くなります。これに対して、酸素分子の場合は、最高被占軌道が反結合性軌道になるため、節面が多くなって、鉄の原子軌道との重なりが悪くなります。これにより、酸素はHbとゆるやかな可逆的配位が可能であるのに、COでは強い配位結合となって呼吸毒の原因になります。

それから6番目に、水素結合と生体高分子。これは核酸やタンパクなどで、非常に重要なのに、水素結合という言葉も記憶できても、その相互作用の大きさ、相互作用の起源というのはなかなかつかみにくいと思います。ここはほんの入り口にしかすぎません。

それから、もっととらえどころがないのが、分子間力です。分子間力があることは分かっているのですが、分子の波動関数すら近似的なのですから、分子間力をとらえるという

のはなかなか難しいと思います。私個人としては、あまり厳密な量子論から入るのではなく、高校生が知っている事実の延長線上から入ってあげた方がいいかと思っています。

私はスピンの関係する現象について実験をしておりました。初心者にとって、スピンはとても理解しにくいものです。スピンを「相対論と量子論が結婚してできた恐るべき子供」と朝永振一郎が言っているように、とんでもなく大変なものです。スピンをどう教えるかということに、長年かかわってきたのですが、正直言って、どういう導入が一番いいのか分かりません。

以上、私自身が同位体や磁気化学、スピン現象をやってきたので、そのことを絡めてお話を申し上げました。ご清聴ありがとうございました（拍手）。

質疑応答

（渡辺） 中垣先生、ありがとうございました。

30分まで時間を取ってありますので質問をお受けします。もし質問がありましたら、お手をお上げください。質問される前に、ご所属先とお名前をよろしくお願いいたします。

（鈴木） 物理化学の先生の言うご研究も含めて、例えば先ほどの関谷先生のお話にもありましたが、ボルツマン分布を式でぱっと出されても、学生さんは全くイメージがわきませんよね。先ほどのK I Eなどでも活性化エネルギーが違うのは、それは要するにボルツマン分布ですよ。それをものすごくうまく絵で見せて、なるほどと納得できるような何か、ボルツマン分布が分かれば、要するに速度論も分かれば、いろいろなものが分かりますよね。そこを何かいいアイデアは考えておられますか。

（中垣） 申し訳ありませんが、僕は天下りです。この式は正しいと証明されたから、信じる式です。マクスウェル - ボルツマン分布の気体の速度などは式で誘導できますが、ボルツマン分布の場合は、NMRの感度がよくなるのは、ヘルツ数が上がるとボルツマン分布で差が大きくなるからです。だから、NMRの感度の説明をするときにボルツマン分布を使っています。それから、トランス、ゴーシュなどでも説明をしています。

けれども、どうしてこの式が正しいということが分かったかというプロセスは、なかなかきちんと説明できません。

(鈴木) 例えば、ボルツマン分布と平衡定数、1対1のときにはエネルギーは同じだと、フリーエネルギーは同じだと。

(中垣) そうですね。

(鈴木) とにかく 1.3kcal/mol フリーエネルギーが違った場合、室温の場合だと、1対1の平衡が10対1に変わると、そういうものを何か実際に目で見せて・・・。

(中垣) ボルハルトーショアーにはそれに近いことが書いてありました。確か第1章ですが、エネルギー差がこれだけあったら何対何になるというようなことはやっています。同位体効果の説明のときは、CHとCDの話しかしませんから、量子効果が非常に大きくて、最初からCH伸縮など 3000cm^{-1} ですから、常温で 200cm^{-1} などもの数ではないと、そういう説明の仕方をします。ですから、エクスポネンシャルの暗算ができないのですよね。

(鈴木) 自然界、エクスポネンシャルであるということと、熱エネルギーがボルツマン分布を決定する、それを何かすごく分かりやすい・・・。

(中垣) ビジュアライズしようということですね。それは関谷先生もビジュアライズは大切だとおっしゃったとおりなのですが、どうしたらいいのでしょうかね。パソコンを使って動画をやればいいのかという問題ではないような気もするのです。今日の私のパワーポイントを見ても、あまりカラフルではなくて非常に地味ですし、文字情報で頑張るというタイプの人間はこうになってしまうのです。どうしたらいいのでしょうかね。今、先生がおっしゃっていることは量的なことをビジュアライズするということですよ。

(鈴木) そして、なるほどと。式化ばかりではなく、エクスポネンシャルとボルツマン分布、熱はエネルギーだ。

(中垣) そうですね。私は個人的には整数で数えられる現象の方がきれいでいいと思っ

ています。量子数のようなものがないと思っています。おっしゃるとおりだと思いますが。

(渡辺) どうでしょうか。

(山口) 大阪大学の山口と申します。大変面白い話、ありがとうございます。

お聞きしたいのは、最初の方で、周期表の周辺の歴史関係をお話しいただいたのですが、それは実際に授業で学生にされているのか、それとも、それを踏まえて、もう既にそういうことは分かっているという前提で授業をするのか、どちらの方がいいのかということで、もしも歴史関係をお話しされていたら、学生の反応はどのようなものか教えていただけますか。

(中垣) 典型例として取り上げるなら、希ガスがいいと思います。希ガスはメンデレーフの時代に見つかっていません。だから、希ガスを見つけたというのはすごく大変なことなのです。化学反応で作った窒素と、大気を分離して作った窒素とでは、アルゴンの不純物の入り方が違うのです。そこから見つかったのです。

だから、そうやると、空気の成分がどうなっていたのかが分かったのだというようなことが言えて、自分たちの身の回りにあるものが実は大昔の人は知らなかったのだということに気付いてくれるといいと思います。ほかのハフニウムなどといっても、見たことも聞いたこともないようなものばかりですから、アルゴンといえ、例えばそんなものがあったなとか、習う程度だとは思っているので、あまり歴史的なことにとらわれすぎるよりは、多少歴史を歪曲してでもいいからストレートに分かるように事実を並べる方がいいのではないかと思います。

(山口) それは、実際に授業でそのような。

(中垣) 必ずしも今日の提案のような授業をしているわけではないのです。今日は、ある程度理想化されて、いい授業ができるならばと内容を絞ってみただけで、実際にやっているのはもう少しいいかげんです。

(山口) あとは、最初の九州大学のレーザーもそうですが、量子論や古典物理学を分か

らないと、まずシュレーディンガーから見てというのは、化学が、そこからスタートすると分からないというのは多分どこの大学でも同じだと思うのですが、そこで物理を先にやってしまうということは、大学へ入って化学を始められないということにならないですか。

(中垣) そちら辺はごまかしていますね。実は私たちの世代も、シュレーディンガー方程式を解くための複雑怪奇な数学など習わないうちに、突然頭から降ってきたのですよね。そういうのと同じ経験になってしまうと思うのです。だから、ある程度概念で理解できて、数式でも一次元のシュレーディンガー方程式を厳密に解いて見せて、例えばそれで解釈できるモデルを持ってくるとか。ポリエンの話などは、一次元の箱の中の粒子で済みますから、リコペンやカロチンの話などは、ああいう雑な近似でも真実はつかめるのですよという言い方はできます。数学的に厳密にやろうとすると、数学の時間ではないのですよと言われそうなのです。だから、先生がおっしゃるとおりで、古典物理もあやふや、数学もあやふやというところで、突然シュレーディンガーというのは無理だと思います。だから、なるべく簡単化して、雑な近似でもいいから本質がつかめる限度まで近似を落としてやったらいいと思います。

だから、ヒュッケル近似で見えるような話でも、実はやった方がいいと思うのです。厳密にやることは、大学院ではいいかもしれませんが、入り口の人にとってみれば、高校より少し上というところが一番いいのではないかと思うのです。高校のレベルの繰り返しをしたら、多分「何だ」と言われてしまいますし、やたらレベルを高くすると、これまた拒否反応が出ます。なめらかに、なおかつカンタム・ジャンプ(量子飛躍)をするような授業というのは、やった方がいいと思うのですが、できていません。

(山口) ありがとうございます。

(渡辺) 中垣先生、ありがとうございました(拍手)。

続きまして猪股先生より講演があります。準備がありますのでしばらくお待ちください。

「有機合成化学と分子構造」

猪股 勝彦(金沢大学理工研究域物質化学系教授)

今日、私はここに書いたようなテーマでお話しさせていただくのですが、お話を最初に伺ったときに、このFDうんぬんと言われて、大体FD活動というものの自体、私は十分に理解しておりませんで、研究の話しかできないと言うとそれでもよいということで、本日のFDに関するいろいろな目的の中にある「教育と研究の接点に焦点を当てて見解を述べる」という程度だったら私でもできるかなということで、お引き受けした次第です。

・新しい合成反応の開発研究

さて、私自身は一貫して新しい合成反応の開発研究という仕事をしてまいりました。自己紹介も兼ねて簡単にご説明させていただきますと、この1番から4番まで、こういうことをやって、現在は赤で囲った三つの研究テーマに取り組んでいます。もちろん、それぞれのテーマが独立に降ってわいたようにでてきたわけではなく、それぞれ、例えばこの研究をしている過程でこういう問題が出てきて、それを展開していくという歴史があるわけです。

それはともかく、現在取り組んでいる三つのテーマは、このように位置付けています。すなわち、有機化学というものを中心として、例えばコンベンショナルな手法、有機化学的な手法で、新しい合成反応を開発するという観点から、いわゆる不斉炭素をいかにして構築するかという不斉合成反応。あるいは、生物化学に対して有機合成化学という観点からどのようにアプローチし、また貢献できるかということで、生物学の中の極めて特殊な問題ですが、フィトクロムという課題に対して有機化学的なアプローチをする。あるいは、われわれがアクセシタリーに見いだした「シン効果」という非常に奇妙な現象がありますが、そういうことを、分子をどのように見て、この現象を説明したらいいかと、理論というほどのものでもありませんが、そういう境界領域として位置付け、それぞれ三つの異なったベクトルに向けた研究と考えています。

今日はそのうちでも「シン効果」を中心としてお話しさせていただき、時間がありましたら、ほかの問題についても簡単に触れさせていただきます。

・「シン効果」の本質解明を目指した実験的研究

さて、この「シン効果」をどうして始めたかという問題ですが、そのバックグラウンドを簡単にご説明させていただくと、この天然フラン化合物の一般合成法も研究課題の1番から発展してきた話なのですが、2番を経て、3番を経て、5番というような研究の展開

をしたのだということを簡単にご説明すると、いろいろ化学式がたくさん書いてありますが、もちろんご専門でない方もいることをよく承知しています。雰囲気だけ読み取っていただければよろしいです。細かいところは構いません。

それから、このパワーポイントのファイルもきれいなものをプリントしていただきました。ですから、かなりの部分を端折りながらお話ししますが、興味のある方は後で落ち着いて見ていただければそれでよろしいと思います。

要するに、フラン化合物というのは、酸素原子の入った五員環の化合物ですが、実際に置換基を入れるときは、このOの隣に入れることは簡単なのですが、それから離れた β 位、ここを α 位、 β 位というのですが、そこへ置換基を入れることは比較的困難です。しかし皮肉なことに、天然にはこの β 位に置換基を持ったものの方がむしろたくさんあります。

これは、私が金沢大学に赴任する前に、ひよんなことで研究課題1番目のボロンエノレート、私は学生時代、それをビニルオキシボラン、その方が僕は相変わらずいい名前だと思っておりますが、そういう研究の中で、ひよんなことでこういうものが取れるということが分かったわけです。

金沢大学へ来て、天然に見られるフラン化合物の一般合成法はないということで、それならわれわれがそれを確立してやろうと、ここに書いたようなものを行ったのです。その細かいことは省略しますが、とにかくこういう赤い骨格を作って、それを酸で処理してやるといいのだという話になったのですが、その途中にアリル型スルホンというものができて、それが簡単に脱スルホンしてフランができるということを見いだしたものですから、そのアリル型スルホンに興味を持って、研究をしてやろうと思いました。

どうせやるなら、これまでやったことのないフィールドも加えながら、その研究にアプローチしていこうということで、遷移金属触媒を用いた反応を行ったわけです。すなわち、日本には辻二郎先生というパラジウムの大家がおられますが、例えばアリルアセテートにパラジウム触媒を反応させると、 π -アリルコンプレックスを経て、アセテートのようなものを nucleophile (求核剤) で交換できる。これは僕が発明したわけでも何でもありません。知られていました。

では、この nucleophile としてスルフィネートというものをやれば、アリル型スルホンができるのではないかということでやると、非常にうまくいくのです。そして、この骨格のアリル型スルホンは非常に活性化化合物になるので、これを骨格変換した後、活性化する

ために足場として入れた活性基としてのスルホニル基を、今度は脱離基と、逆に考えて、それをヒドリドで外してしまいます。すなわち逆にヒドリドを求核剤としてスルホニル基を外してしまえば、これは面白いことができるのではないかと考えたのです。

簡単に言えば、例えばアリルアセテートのようなものからスタートして、ここをスルホニル化して、このところに置換基を入れて、それからこれで外してやると、ここに R^4 、 R^5 が入れられます。この段階で、 R^1 、 R^2 の置換基がなかったら、パラジウムでこれを転位させてやります。また、ここへ R^6 、 R^7 を入れてやると、このようなものができるのではないかと、実際うまくいくのです。

それで、実際ここに書いたようないろいろなテルペン類ができたのですが、そうすると、何か新しいアリル型スルホンの合成法というものをさらに開発すれば、今言ったポリシーはそのままた発展できるのではないか。では、新しいアリル型スルホンの合成法を、さらにパラジウム触媒を使う反応以外に開発しよう。そうしますと、非常に古い論文ですが、このビニル型スルホンというものにベースを作用させると、二重結合が隣へほとんど定量的に異性化する、こういう反応が知られているということが分かりました。

しかし残念なことに、われわれにとっては問題がそこにまだ残っていたという意味でラッキーだと言うべきかもしれませんが、この二重結合がここから左へ移っていくときの立体化学については何も知られていませんでした。そこでわれわれはこのビニル型スルホンを立体選択的に作って、そして、この異性化反応における立体化学を明確にするということを始めました。

しかし、化学の方では非常によく知られたこと、あるいは感覚的にとらえてもよく分かることですが、二重結合を挟んで、これは高等学校でも習う知識ですから皆さんよく知っているわけですが、逆側に大きな置換基がある。これは*E*体、*E*は *entgegen* のドイツ語から来ています。英語で言えば *opposite*、逆の方に存在する。こういう形の方が安定です。それはどうしてかということ、同じ側にある *zusammen* (*together*)、置換基が同じ側にあつたら、それは立体的な反発で不安定だという非常に単純な発想です。

・ビニル型スルホンの立体選択的合成

ともかく、この研究をやるために、まずもって、このビニル型スルホンを立体選択的に作らなければいけないわけです。そのときもわれわれは既に知られた方法を使うのではなく、その研究のためにも、われわれ自身が新しい反応を開発してやろうという観点から、

このオレフィンに対してヨードスルホン化という反応を開発しました。それに対してこのアミンを反応させると、ビニル型スルホンが非常にうまくできます。収率は非常にいいのです。

しかし、残念なことに *E*・*Z*が混ざってしまうわけです。しかし、混ざってしまうことは必ずしも悪くはない。今、自分たちは *E*体、あるいは *Z*体のビニル型スルホンをそれぞれ作りたいというのですから。だから、この *E*・*Z*が両方一緒にできてしまったのなら、それを分けることができれば両方一遍に手に入るではないかということになります。しかし、残念ながら、いろいろ苦勞しましたが結局これは分けられませんでした。

分けられないならば、われわれは有機合成化学者ですから、これを立体選択的に作り分けなければいいではないかということになって、ちょっと工夫してやります。すなわち、先ほどすぐにアミンを反応させて二重結合を入れたのを、1回ここにこのようなアミンを付加させて、そしてそれを酸化して、コープ脱離という脱離反応にかける。コープ脱離というのは置換基が全部重なったような形で抜けてきますから、立体的な効果を受けるので、この場合大きなもの同士が完全に重なったコンフォメーションで反応が進行しなければならないので、こういうものはできません。立体選択的に *E*体だけが取れるわけです。*Z*体については、三重結合に対してヨードスルホン化という反応をし、還元してやるとできます。こうやって、*E*体、*Z*体が手に入りました。それでは早速、その立体化学を調べてみようということになるわけです。

大体雰囲気だけつかんでいただければいいのですが、先ほど67年の古い論文があったのですが、そこで使用されたアルカリを、非常に短時間反応させると非常に不思議で、*Z*体という立体的には不利なものの方がたくさん取れるのです。その時間を長くしていくと、徐々にこれが減って、常識的な置換基同士が、二重結合に対して逆の方を向いたものがたくさん出てくるのです。

もう時間がありませんから細かい話は抜きにして、例えばこのアセトニトリルという比較的使いやすい溶媒なのですが、そういう溶媒の中で、低温で、*t*-ブトキシカリウムというような強いベースではなく、少し弱めの、それでも有機塩基としては強いDBUという塩基で作用すると、97対3というように、本来われわれが直感的には不利と考えられるようなものがほとんど独占的に得られることが分かったわけです。

さて、しかし、これも例えばリフラックス（加熱還流）するというような条件に持っていくと、逆にこれは減って行って、常識的な化合物の方が増えてきます。これはいろいろ

と置換基を変えてみても同様に見られます。

もう一つ、先ほど選択的に作った *E* 体のビニル型スルホンだけでなく、*Z* 体のビニル型スルホンについても同じようなことをやってみると、全く逆で、すなわち *Z* 体はほとんどできなくて、*E* 体がほとんど定量的に生成します。

どういうことか整理すると、こういうことです。*E* 体のビニル型スルホンからは *Z* 体が、*Z* 体のビニル型スルホンからは *E* 体ができるという非常に明確な結果で、このクロッシングは非常にマイナーな反応です。なぜこんなことが起きるのかということですが、出発物質自身がそもそも *Z* 体を与えやすいようなコンフォメーションをしているのではないかと、ということで X 線をやってみると、そういうことではありません。やはり出発物質自身は、アンチ型とありますが、この一重結合に対して逆を向いています。反応の途中で、これがぐるっと回ってこちらへ向いて、二重結合がこちらへ異性化するという反応が進行しているのです。雰囲気だけでいいです。

ともかく常識に反したようなものができます。どうして自然はこのような常識に反したようなものをわれわれに見せてくれるのでしょうか。常にわれわれ自然科学研究者は、例えば実験で、自然に対してフラスコの中でいろいろな形でアクションを起こして、そこからレスポンスしてくる自然の解答というものを、いろいろな形で受け取るわけです。スペクトルを見て、あるいは色の変化、あるいは沈殿ができる。しかし、そういう諸現象を非常に注意深く見て、自然はこのことによって何をわれわれに語り掛けているのかということを理解することが大事です。

この α 位に置換基を入れた場合、この場合もオール *E* 体だけ、この二重結合に対して置換基が逆を向いたものができます。このことは簡単に理解できます。先ほどの *Z* 体、この置換基とトシル基というのは非常に大きな基なのですが、同じ側を向いたり、あるいは置換基があると、これとこれが同じ側を向いてしまっ、こういうところには大きな立体的な反発が働きますから、こういう立体化学で反応が進行できないために、この周りでぐるっと回って、置換基がこの置換基と遠いところへ行ってから反応します。そして、これは *E* 体しかできないというように簡単に説明できます。

問題は、例えば *E* 体からどうして *Z* 体ができるか、これは常識に反しているということなのです。この Y をいろいろ変えて、例えばエトキシ基とかフェノキシ基を見ると、この *E* 体の場合、97 とか 96 とか、要するに立体化学の観点からは常識に反したものしかほとんど採れません。

また、さらにしつこくXとYを比較する置換基をとということで、この位置にXとYを入れて、どちらの方がこの置換基と同じ側へ来やすいか見てみるわけです。そうすると、ここに書いたような傾向が見えてきます。すなわち、この置換基として、アルコキシ、アリールオキシ、アセトオキシ基など、何となく電気陰性度が大きいものほどこちらへ来やすいと見えてくるわけです。

いずれにしても立体的に不利と考えられるものは、ずっと置いておいたり、熱をかけたらしたら、要するにこのようなトランス体の方が熱力学的に安定なのですが、なぜか反応の途中では熱力学的に不安定なものがたくさん採れてしまうということです。

・ 6 π -electron homoaromaticity

これについてもいろいろな考え方がありますが、それぞれほかの説明は、みんなわれわれの実験結果を説明するためには矛盾が生じます。これらではこの結果が説明できないということですが、結果的に残ったものとしては、6 π 電子の homoaromaticity。すなわちベンゼン環というのは6 電子あって、 π 系で安定化しているわけです。ここのところは結合は切れているのですが、この二重結合の π 電子、それからアニオンができかかるときの2 電子。これがメチレンの場合だったら、例えばシュールド p オービタル、CHに p 性があると考えると、その二つの電子まで考慮して6 π 電子。あるいはヘテロアトムの場合にはローンペアエレクトロンを考えて6 電子とか、あるいはここがヘテロアトムのときも6 電子とか、これでいけるかもしれないと考えるわけです。

従って、例えばこのようなものがあつたときに、ベースでこのHが引き抜かれてアニオンができかかりながら、二重結合がこちらからこちらへ異性化していくわけですが、そのときにこういうコンフォメーションでは、ベンゼン環のように6 電子で安定化するような系ができて、そして、Z体を与える。こちらの場合にはそういう形にならないから、こちらができにくくてこちらができたのだと説明できます。

すなわち、この一重結合の周りに、この赤で書いたようにぐるぐる回っているわけですが、ベースが作用するときに、この置換基が右側に来て、このようなコンフォメーション、立体化学を取ったときに、このHの酸性が増大する。そしてこのような形になったときには、ベースで取られにくいということは、このHの酸性が減少する。すなわち、この周りにぐるぐる回っているときに、このHでもこちらのHでも同じことですが、Hの酸性がどんどん変わる。われわれはそれをコンフォメーションアルシディティと呼んだらどうか

と提案したわけです。

さて、かなりの部分がそれでうまく説明できるようになったのですが、それでも常にわれわれは、自分たちの結果であれ、他の人の結果であれ、化学的な事実がそういう説明で正しいかどうか、常に疑ってかからなければなりません。そこで、このHを例えばフッ素に置き換えたら、フッ素のローンペア電子も含めて、 6π 電子ではなくて 8π 電子になってしまうのではないかということになるわけです。

従って、実際にフッ素を入れたものをやってみます。そうすると、フッ素を入れた場合でもこの置換基がフッ素原子の場合に27対73というように、われわれが常識で考えたら不安定というものができてしまうのです。 6π 電子系ではなく 8π 電子系、それでもできてしまいます。しかし、そうは言っても、先ほどの置換基の順番、ここがHの場合の順番は保っているわけです。ですから、 6π 電子系というものを否定できるわけではありません。しかし、フッ素に置き換えた場合、 6π 電子系だけでは説明できない結果が出てきたということです。それでどのように説明するか、新たな問題として持ち上がってきたわけです。

・ $\sigma \rightarrow \pi^*$ interaction

この辺から少しFDの話がやっとならできるようになってきました。すなわち、 6π 電子ではなく、例えばこのHがベースで引き抜かれて、隣へ、側面からこの炭素と相互作用を始めるのですが、そのときに、例えば π^* というものをこのように少し折れ曲がって外側へ向いた軌道として考えたとしたら、比較的うまく説明できるのではないかと。もし、電気陰性度の大きなものときには、その電子を π^* 軌道に与える能力というものは、電子を与えたらRがプラス的になってしまうわけですから、電気陰性度の大きな元素のときには、そのようになりにくい、すなわち電子を与えにくい。ですから、電子を引っ張る基、電気陰性度の大きな元素ほど内側へ向く。例えば酸素の場合ならほとんどこちらへ向いたのですが、そのように説明すればいいのではないかと思ったわけです。

われわれはそれを、 σ 軌道の電子が π^* 軌道へ流れるようなインターアクションが起きているのではないかと考えました。

・ 結合性軌道と反結合性軌道

さて、先ほどのお二人の先生方はFDについてよくご存じで、私は知らないでここへ臨

んで、恥ずかしい思いをしているわけです。しかし、学生に化学結合というものを理解させるために、今話した実験事実から、この事実をどのように理解したらいいか、少しその見解を述べてみます。

すなわち、例えば化学結合という非常に基礎的なものを考える場合、もちろんこれが量子化学的に、皆さんのような専門家のように正確でないことはよく承知しています。これはピメンテルというかなり啓蒙的な教科書を書かれている方がいるわけですが、その中にもこうあります。

例えばここに原子が二つあります。電子がこの辺に存在したら、これは核間の反発力が、もちろん距離の二乗に反比例して働いているわけです。ここに電子があります。そうすると、電子と核の間には、今度は静電的な引力が働きます。もちろん距離の近い方は大きくて、距離の遠い方は小さいのですが、例えばベクトルを軸方向に投影したこのベクトルの成分を考えると、それは核と核を引き付ける力になっているわけです。核間反発力とこのベクトルの軸成分とが平たく言えば釣り合ったら、そういう距離のところに平均的な化学結合距離が存在するという言い方はできるかもしれません。

もちろん、例えば核間反発力の方が大きかったらこれが離れることになるでしょうし、あるいは、引力が大きかったら、もう少し近いところへ行って釣り合うということでしょう。

この図自身が正しくないことはよく承知しておりますが、これは焦点へ書いた方がいいのでしょうか、平たく言えば、電子がこういう領域にあったら、例えば「子はかすがい」などと言いますが、これが子供だとすると、二つを引き付ける役割を果たします。しかし、電子がこんなところにあったとすると、一方にだけ肩を入れるということになると、これは、「子はかすがい」ではなくて、むしろ引き離すような作用になってしまいます。

従って、電子がこういう領域にあると化学結合に寄与するのに対して、電子がこういう側にあると、逆に結合が弱くなるといえます。こういう領域に存在する軌道を「結合性軌道」と表現できるかもしれません。また、軌道の位相が逆になるこの領域の軌道を「反結合性軌道」といえるかもしれません。

そして、そのエネルギー関係はこのようになっています。すなわち、位相が同じで、そして広い電子のグラウンドを作ってやります。電子の動く空間が広ければ、それだけ電子の自由度が高くなります。グラウンドへ子供を昼休みに出したら、広いグラウンドで飛び回っている方がずっと子供は元気よく、メンタルにも安定な状態になります。そのグラウ

ンドを半分に分けてしまったら、これはかなり自由度が少なくなります。そういう意味でも、単純に電子はこのような大きなグラウンドにいた方が安定なわけで、エネルギー的にも安定、これは不安定です。

こちらが膨らんでいるというならば、反結合性軌道は逆に外側に膨らんでいるだろう。どうしてかという、例えば原子軌道なり分子軌道なりの、この炭素上の係数の二乗を足し算してやったら1なのですから、こちらへ伸びているというのならば、 σ^* は逆へ伸びています。これはよく理解できます。

・ S_N2 反応

では、こういう考え方を実際の化学結合の形成反応に適用してみます。例えば S_N2 反応があります。二分子的求核置換反応 (bimolecular nucleophilic substitution reactions) です。どういう反応かという、この炭素に R^1 、 R^2 、 R^3 、それから脱離基としての X があって、そこへ Y^- という求核剤を入れて反応させると、もともとあった X のところが Y に換わるのではなく、 Y は X の裏側から攻撃してきてこちらへ入るのです。そして、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 は、まるで傘がおちょこになったように、左側にこのようになっていたのが、右側にこのように反り返ってしまいます。 S_N2 反応。この反り返ることを Walden inversion といいます。

さて、これを学生にどう説明したらいいでしょう。なぜ Y^- は裏側から来るのか。先ほど、 σ 結合というものは、 $C-X$ の二つの C と X という原子の結合性領域に、電子はこの辺にありました。反結合性軌道はその逆側にこのように広がっているのです。そこに求核剤としての Y^- は電子を持っているわけですから、電子の入っていない軌道である σ^* に電子を流します。これは多少ごまかしていて軌道を書いていないのですが、このような中間体を経て、結果的に X^- が脱離していきます。

福井先生はフロンティア軌道理論でノーベル化学賞を受賞されましたが、その福井先生は、HOMOとLUMOの相互作用で化学反応が進行するという、非常にシンプルな表現をされています。そのシンプルな表現は、正確な量子化学的な計算をする立場からは非常に大ざっぱだと見えるかもしれませんが、当時はそういう批判があったそうですが、しかし、瑣末なところを全部捨てて、正確さを犠牲にして、本質を浮き彫りにさせるということはあるわけです。

そのときにももちろん、電子の詰まっている軌道というのはこの下にたくさんあります。

あるいは空の軌道もたくさんあるのですが、電子の詰まっている一番エネルギーの高いところ、これがHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) という軌道です。電子の入っていない軌道もたくさんあるのですが、その一番エネルギーの低いところ、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)、こういう二つの軌道が化学反応の前線にいるのです。そして、その前線で戦って相互作用しています。

そのときに、エネルギー的に近い関係の相互作用の方が大きい。すなわち、LUMOとHOMOのエネルギー差、同じHOMOとLUMOの組み合わせでも、こういう組み合わせもあるのですが、エネルギー差の小さい方が優先するというわけです。

何を言いたいかというと、例えばナトリウム原子と塩素原子から塩化ナトリウムができるときに、ナトリウムの最外殻の電子が塩素の方へ行って塩素がマイナスになり、ナトリウムがプラスになります。原子でいえばそういうことですし、分子でも同様なことが言えます。最外殻の電子のエネルギーが一番高い、すなわち原子核に拘束されている力が最も小さい。そういう電子が、一番エネルギーの低い、すなわち原子核に最も近いところの空の軌道へ移っていくということが起きるのだと言っているわけです。ですから、このnucleophileが、反結合性領域に伸びている σ^* に攻撃してこのようになっているといえます。

これはボルハルトーショアーの本です。先ほど中垣先生も、このボルハルトーショアーの教科書の話をしていました。彼らはこの S_N2 反応をこのように書いていますが、これは結合性軌道を書いているのです。ここに電子がありますから。バックローブを攻撃しているように言っているのですが、これでは学生はなかなか理解しにくいです。このCXという結合性軌道に対して、逆方向に伸びている電子の入っていない σ^* 軌道があるのです。電子の入っていない軌道にnucleophileの電子を入れなければなりません。この結合性軌道に電子を入れるわけではないのです。ボルハルトーショアーについて多少言えばそういうことです。

・ E2 反応 (二分子的脱離反応)

E2 反応というものがあります。これは、やはりハロゲンがあります。先ほどは、こちらからnucleophileが攻撃してきてXがYに置き換わるという反応の説明をしたのですが、この場合には、このXの付いている炭素の隣にHがあります。ここにベースが作用すると、このHがベースで取られて、この電子が π 結合に使われて、形式上、ここの結合電子がX

-として抜けるという反応です。

この反応はトランス-エリミネーション、すなわち、この炭素-炭素結合に対して、一方のHは上、一方のHは下にある、この向かい合う形で抜けるといわれているわけです。

さて、この反応をどのように学生に理解させるか。これはC-Xという結合が切れる反応ですが、その反結合性軌道がこのように伸びています。結合性の軌道はこのCとXの間にあります。「子はかすがい」です。電子はこの二つのXを結び付けるような空間の位置に存在します。

さて、ベースが作用してこのHを引き抜く、すなわちここにマイナス(-)ができかけるわけですが、その電子は、先ほどのS_N2反応のときには、σ型の軸方向から求核剤が攻撃してきてXを押し出しました。今、このE2反応のトランス-エリミネーションという反応は、この側面から、この空のσ*に電子を渡します。すなわち、これはπ型の相互作用です。ですから、できるものはπ結合なのです。そのように考えます。

そして、電子はできるだけ結合している原子の間にあつた方がいいというならば、分子軌道をこのように表現して、もともとのp軌道を残した形で書くなら、少し曲げて書いたらいいのではないかと漫画チックに示しているわけです。

・「シン効果」における軌道相互作用

それでは、先ほどの話はどういうことか。π結合というものは、C=Xのこういう結合性領域に曲がって存在します。そして、反結合性領域のπ*はこのようになっています。もしπ*がこのように少し反っているのならば、ベースがこのHを引き抜くときに、両方のHから電子がσ→π*の相互作用をして、非常に効率よくこのところに一種の超共役が働くのではないか。そしてそのことがこのRという置換基とXという置換基が立体的には不利にもかかわらず、同じ側を向いたものが優先してできるだろうと提案しているわけです。

もし、このπ*という軌道を、相変わらず一般的な教科書に書いてあるように、軸方向に対して垂直なp軌道を書いたら、こういう考え方は出てきません。説明できません。なぜか。C-H結合のHがベースによって引き抜かれるときに、この垂直のπ*に対して、この結合電子が超共役的に電子を与えていく相互作用をする、π的な相互作用。そうしたときには、このRやHは、このπ*に対してほとんど直交とは言いませんが、相互作用は非常に小さいわけです。それなら、この立体的な障害を避けるように、これは回転して、

Rはこちらへ行った方がいいではないかという感覚が頭に染み付いているから、われわれの結果、すなわちRとXが同じ側へ来る「シン効果」という現象が不可思議な、非常識な、そういう結果として見えてくるのです。

自然は多分われわれに、 π^* というものは非常に原理的、プリミティブなのですが、結合性のC=Xの軸側よりも外側を向いているのですよということをもう1回考え直しなさい、そういう考え方が大事だと教えてくれているのではないかと思います。

もしこのように π^* を曲げて書いた方がいいというならば、古典に戻って、このbent bondで考えたらいいのではないのでしょうか。オレフィンの二重結合というものは、こういう曲がった二つの σ 結合からできている。そして、先ほど言った π^* というものは、このbent bondに対する σ^* なのだ考えると、同じようにベースがこのHを引き抜くときに、このC-H結合の電子を空の軌道へ流したらいいのではないか。空の軌道に流されたら、その裏側にあるこのbondは非常に切れやすくなると考えることができます。

これももう1回ボルハルトーショアーです。ボルハルトーショアーは、先ほどの S_N2 反応のときには学生が理解しにくいような軌道を書いておりましたが、オレフィンの σ 結合は両側が膨らんで書いていますね。そして、 π^* の軌道を書くときにはこちらへ広げていますね。この σ の書き方はよく理解できると思います。

オレフィンについて、これは π 結合を書いているのですが、この π^* は少し外側に向かって書いていて、理解しやすいですね。しかしこのように書くなら、もう少しp軌道を内側に曲げて書いたらいいと思います。もちろんこの方が書きやすいということもありますが、すべての教科書は、この軸に対して、p軌道は π 結合であれ何であれ垂直に書いています。しかしそれでは理解しにくいという事例があるのです。われわれの「シン効果」という現象もその一つかもしれません。

従って、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ というものが外側に向いているとすると、ちょうどC-H、ベースと作用するこの電子を与えるものとうまくオーバーラップするではないか。あるいはbent bondで考えても同じように説明できるではないかということです。

・ライナス・ポーリング「化学結合論入門」

これはライナス・ポーリングの「化学結合論入門」です。彼はやはり非常に示唆に富んでいるのです。例えば19世紀のドイツの化学者、バイヤー。炭素-炭素二重結合が2個の一重結合に比べて不安定なのは、二重結合を作っている2個の結合を曲げるときに伴われ

るひずみエネルギーのためであると説明しています。すなわち、この丸善のモデルはいいですね。Bent bond でつなげるのです。これはこれに相当する。バイヤーが考えたモデルです。

現在はこのように、 sp^2 の σ 結合と二つの π 結合。しかし、彼はここで、量子力学の式を比べてみると、 $s-p$ 混成軌道に基づいた分子軌道法では、上の二つの二重結合の表し方は全く同じものとなると、このように説明しても、このように説明してもその本質は同じなのですよと言っています。

実際に私は20年ほど前、スイスのETH、エッセンモーザー教授のところへ2年ほどいました。その研究室で、bent bond で二重結合を議論しているのです。なぜ bent bond で考えるのか。今は混成軌道で考えるのではないかと言ったら、それで立体化学がうまく説明できるからだ。もちろん、動じない、彼らしい自信がその裏にあるわけですが、ポーリングはこう言っています。結合軌道が集結すると、これはいいかどうか分かりませんが、屈曲結合 (bent bond) 構造の方が $\sigma-\pi$ 結合に比べて、電子は余計に離れることになります。そこで、屈曲結合は十分安定になり、一般の多重結合を考察する際にはこれを使った方がよい近似になるものと思われる。Bent bond の方がいいかもしれませんよと言って、その後いろいろ書いているのです。

では、コンジュゲーションというものはどう考えるのか、もちろん bent bond がオールマイティーだと言っているわけではありませんが、bent bond によってトポロジカルに真実が見えてくる場合もあるということなのです。

そして、それに関連した反応はいろいろとわれわれの研究室で見つっております。例えば、こういう α, β -不飽和エステル、 β, γ -不飽和エステルへの異性化、あるいは、アルデヒドのシリルエノールエーテル化などについて、論文はそれまでほとんど無視されましたが、欧文誌の論文賞として認められましたから、少しずつ何か理解されてきたのではという気がします。

・光受容色素蛋白質フィトクロムの構造と機能の解明

それでは残った時間をぱっと早足で、このフィトクロムの話、不斉合成の話、を非常に大ざっぱにさせていただきますと、光受容色素蛋白質フィトクロム、光を吸収する蛋白質が植物の中で見つかったわけです。

われわれの視覚は、よく知られているように、ロドプシンというものがつかさどって

ます。シス-レチナール、先ほども言いましたが、二重結合に対して置換基が同じ側を向いているというのは不利なのですが、そういうものがオプシンという蛋白質とくっついた形が、通常、暗がりではできているのです。シスの形です。そこに光が当たると、この二重結合が逆側の立体化学、トランスになってきます。そうすると、これは不安定になって、加水分解されて、元のオプシンとトランス-レチナールに分かれます。また、このトランス-レチナールはエンザイマティックにシスになってということで、ぐるぐる回っています。すなわち、この二重結合の立体化学が光によって異性化することが、われわれの視覚の基本になっているわけです。

非常に興味深いことには、もっと複雑な発色団なのですが、植物もそういうことなのです。植物はこのテトラピロール型のビリリン系の発色団を使っていますが、こういうところにたくさんある二重結合が光で異性化しながら、スイッチがオンになったり、オフになったりしています。

しかし、この発色団の立体化学というものは、いろいろな人がいろいろなことを言っていて、決着がついていませんでした。われわれはこの問題に、ものを作れと。有機合成化学者というものは自分たちの考えた分子設計図に基づいて、家を建てるように、分子を構築できます。そういうことができるという強みを持ってこの問題にチャレンジを試みたわけです。

実際、いろいろな発色団がありますが、要するに合成手法を開発して、例えば天然型のものを多少修飾したもの、あるいは立体化学を可能な形で固定したものを全部作った。これはCDという片側の環だけを固定していますが、両方固定したものなどを作り、これを例えば酵母あるいは大腸菌の中で大量発現させた蛋白質、発色団を持っていない蛋白質と、われわれが合成した蛋白質とを試験管の中で、あるいは発色団を作れない植物の生体の中でアセンブリーして、その機能を調べるというようなことをやったわけです。

例えばこれは差スペクトルですが、時間がないので省略します。

結果的に、自然というものはそんなに単純なものではありません。われわれが明らかにしたことは、例えばCD間については、この結合は既にこの一重結合に対して逆側を向いています。アンチという形です。そして光によってこの二重結合は、ピコ秒ぐらいの非常に速いスピードでひっくり返ります。Z体からE体へ、すなわち置換基が同じ側、先ほどのロドプシンとよく似ていますね。ロドプシンもシスでした。シスからトランスになったのですが、同じようにシスからトランスになります。

同時に、ここだけではなくて、どうもここも変わっているらしい。そして、その変わり方は、フィトクロムの起源、どういうところから採ってきたかによってどうも違うらしいということが見えてきました。すなわち、この一重結合がただ回転しただけ、あるいはこちらの二重結合もこの一重結合も、同時に回転した Hula-twist というようなメカニズムがあります。

要するに、有機合成化学と分子構造について今日はお話しさせていただくということだったのですが、この蛋白質の中に、これは 12 万ぐらいの分子量の蛋白に覆われているわけですが、光が相互作用するのはこの部分だけです。この小さな分子が 12 万の分子を司令塔のようにコントロールしています。立体化学をコントロールしています。そこに書かれているミクロの世界をコントロールしているのです。それが二重結合の異性化です。

・酒石酸ジエステルを不斉源として活用する不斉合成反応の開発

もう一つの問題はこの不斉合成です。これは実際に私どもの研究室の宇梶先生が中心となって、この酒石酸ジエステルを不斉源として活用する不斉合成反応ということをやっています。不斉合成とはどういうことかということ、例えば炭素原子の周りの置換基が全部異なるという場合に、それを鏡に映したこの形。これは似て非なるもの、すなわちこれとこれは決して同じものでなくて、重ね合わすことができません。

要するに、この辺とこの辺を同じところへ持ってくると、結果的にこれとこれを入れ替えた形になっているわけです。そういうものを対掌体、鏡像体などといいます。その中心の炭素は不斉炭素です。炭素に手が 4 本出ています。その手は四面体の頂点方向へ向いているのだということを 1874 年にファント・ホッフは提案し、これでノーベル賞をもらっておりますが、これはそういう現象があるということなのです。

アミノ酸についていえば、われわれの生体を構成しているアミノ酸は L 体だけです。アミノ基やこういう置換基はありますが、そういうものからできています。どうしてそうなのかという問題はありますが、しかし、L 体だけからできているわれわれの生体にある分子を取り込みました。そうしたときに、蛋白の方はこのように、それぞれここに△の部分、ここは○の部分、ここは□の部分を受け入れるという形になっているのに、こういう分子をやったら、それはうまく合いません。ここに示されているように、右手を出して、相手が右手を出してくれればうまく握手できます。すなわち代謝系に乗って、こういう化合物は栄養になったりするかもしれません。しかし、相手が左手を出してきたらそういう

わけにいかないということで、不幸な現象が起きます。

実際に随分昔、サリドマイドが問題になりましたが、ここの炭素が、いわゆる不斉炭素になっているわけです。こういう正しい立体化学を持っていると非常によい鎮静催眠作用を持っているのに対して、その逆体は催奇形性、アザラシ病など、そういう不幸な子供がたくさん生まれました。

従って、これを契機として、製薬会社は不斉炭素を持っている化合物は全部光学活性体として作らなければいけないということになったわけです。それで、光学活性なものをどうやって構築するかという問題が出てきます。これは分子の不斉性という構造の問題であって、そういうことが大事だということを学生に教えなければなりません。

しかし、実際にこのサリドマイドに限って言えば、*R*体を作っても、ここのHは非常に活性なために、生体内に取り込まれた後、生体内でまた異性化し、ラセミ化し、一部こういうものができます。従って、サリドマイドは光学活性体を作っても駄目なのです。しかし、このサリドマイドは最近さらに見直されて、ある種の病気に対して、白血病でしたか、非常に有効だということで、一部の限られた条件下で再度使われるようになってきています。

この不斉炭素を持った光学活性体の作り方、利用の仕方にはいろいろあります。天然物をそのまま使う場合もあるし、そういうものを多少モディファイして、化学的に誘導をする。あるいは試験管の中では50対50できてしまうのですが、それを分割する。あるいは、そういうことではなく、試験管の中で作り分ける不斉合成があります。それは平面型の構造をしているものに対して、Aをこちらから反応させるか、こちらから反応させるか。こちらから行きにくいような何か工夫をする。あるいは逆に、こちらから行きやすいような工夫をしてやれば、片側だけができるということになるわけです。

実際、われわれの研究室では、このようにブドウ酒を造るときに樽の底へたまる酒石酸、これは簡単に両方とも手に入るのですが、そういうものを使って、そこへ金属を付けて、いろいろな不斉合成反応をさせる。例えば92、98、94%eeなど、片方だけをほとんど独占的に作るような反応を開発しています。

では例えば、この反応はどのように進行しているかということ、イメージとして、このように片側が行きにくく、片側の方の反応が行きやすいという環境になっているのではないかと考えられるわけです。

さらに、例えばニトロンという化合物ですが、こういうものを反応させたときに、その

経時変化を注意深く観察します。8時間くらいまでは光学活性の化合物は大してできません。しかし、この辺から急に増加していきます。片側だけが優先して、このような現象が見いだされます。

そして、この事実に気が付いた学生は、これによく似た生成物、これの逆側のものが多分この辺りでたまってきた。それではそういうものを最初から入れたらいいのではないかと、入れてみる。そうすると、これの逆ですから、S体を入れると、確かに入れない場合より多少上がります。それから、これ自身(R体)を入れると下がります。しかし実際は、このラセミ体というR体とS体の両方が混ざったものを入れると非常に効率がいいのです。なぜこのようなことが起こるのだろうか。

先ほどの「シン効果」ではありませんが、われわれが積極的に自然に対して働き掛ける。すなわち、朝から晩まで真っ黒になって実験をする。そうすると、自然はそれに対して応えてくれるのです。やはり、それはいろいろなチャンスがあるでしょうが、そのチャンスは待っていて来るわけではありません。われわれが積極的に自然に働き掛けることによって、より効率よく訪れるのではないかと思いました。

・まとめ

雑ばくなお話でしたが、本日はこの「シン効果」、すなわちZ体というものは置換基が同じ側にあつて不利だ、逆側にあつた方がいいのだと考えられていた。しかし、われわれは自然現象の中に、非常に不思議な、一見、非常識と考えられるような現象を観察しました。それは、いわゆる π 結合をどのように理解したらいいか、反結合性の領域に広がっている π^* 軌道との相互作用と単純に考えたら今のところうまく説明できます。6 π 電子系のhomoaromaticityも無視できませんが、そういうことです。

あるいは昔に翻って、ポーリング、あるいはバイヤーが言っているように、bent bondというモデルでうまく説明できるのではないか。これは量子化学的にうんぬんではなく、われわれは計算しながら実験などをやっていたら間尺に合いませんから、非常に単純な方法で実験の次の段階が予測できるならば、それが非常に有効だということなのです。

そして、このフィトクロムの話。これは立体化学が非常に複雑に、それこそミクロな分子機械のように蛋白質の構造をコントロールしています。

また、不斉合成反応については、いかにしてどちらの面から優先的に攻撃させるか、あるいはどちらを阻害するかというミクロな視点で分子を制御するという問題があります。

学生の教育で大事なものは、やはり好奇心を持たせることです。面白いと思わせることです。また、すべてが分かっているのではなくて、手を加えると、分からないことが次から次へと生まれてくるのだということを学生に教えることが大事かと思います。個々のいろいろな現象を、視覚的に、少々正確さを欠いても理解させることも大事ですし、また、どうやったら curiosity、目の輝くような状態を作れるか、これがFDの大事なところではないかと思います。

雑ばくですが、私のお話を終わらせていただきます（拍手）。

（渡辺） 猪股先生、ありがとうございました。

時間が少々オーバーしてしまいましたので、質問は後の議論の方でさせていただきたいと思います。議論のための準備がありますので、40分まで休憩とさせていただきます。

休憩

「クリッカーを試そう！」

青野 透（金沢大学大学教育開発・支援センター長）

それではよろしいでしょうか。頭の中がヒートアップしたところで、ちょっと手作業をと思ひまして、「クリッカーを試そう！」というものです。クリッカーという言葉をご存じの方はどれくらいおられますか。その中で実際に使ってみたことのある方はどのくらいおられますか。ありがとうございます。それ以外の方にとっては初めてということなので、これはとにかく触ってみて、やってみると面白いので、紹介させていただきます。

これをクリッカーといいまして、いろいろなパターンのものでありますが、今回は、このパターンのものをこちらで用意しました。これは一応4問問題を作りまして、1・2・3の選択肢が分かれておりますように、1の場合だったら1、2なら2、3なら3と答えていただいて、仮に押し間違った場合は、後に押した方が残りますので、1・2・3のいずれかで押してみてください。よろしいでしょうか。皆さんもクリッカーはありますか。

こちらのパソコンに受信機がありますので、こちらに向けてしていただいて結構です。よろしいでしょうか。それでは、お願いいたします。

大体押されましたでしょうか。それでは、すみません。もう1回だけ押しただけま

すでしょうか。よろしいでしょうか。

まず、1と答えられた方が21名、それから、2と答えられた方が7名、私のように全く門外漢で分からなかったという人が3名ということになります。下に「専門である」「ある程度理解」「全くの素人」と書いてあるものです。

では、三つの講演すべてについて、すべて理解できたという方は1番、ある程度理解できたという方は2番、あまりできなかったという方が3番、全く理解できなかった方は4番です。ということで、これは回答数がどんどん増えていくとプラグが上がっていきます。皆さん、押されましたでしょうか。このように、「すべて理解できた」が2、「ある程度理解できた」が22、「あまり理解できなかった」が5、「全く理解できなかった」が3ということになりました。

次の質問です。次は、実は制限時間を設けました。問題を見ていただいて、4択だと思いますので、実はろうそくが出てきて、それが残り秒数を示しております。それでは、次の問題に行きますので、見て、ご回答お願いいたします。

自分の授業で使えるヒントがたくさんあったかどうか。幾つかあった、なかったという。30人の方に答えていただきまして、「たくさんあった」という方が……。読めないですか。「幾つかあった」と答えられた方が18で、一番多いことになりました。

それでは、最後の質問になります。次も制限時間があります。クリッカーを授業で使ってみたい、使いたくない。1と2、いずれでしょうか。あと3秒です。どういう結果でしょうか。「使ってみたい」という方が22で、「使いたくない」が9ということでした。

どうもご協力ありがとうございました。実はこのクリッカーを当センターが購入して、まだ3週間ほどです。私どもが担当するあらゆる授業でやっているのですが、学生の反応は非常にいいです。私は例えば憲法の授業でやっているのですが、90分の中で、学生が少し飽きてきたなというようなときに使うとか、あるいは授業の最初と最後に同じような質問をして、理解度がどれくらい深まったかを確認しています。

学生はもう少しクリッカーを使ってもいいのではないですかという提案もしてくれています。FDは、一つは授業内容・授業方法の改善で、学生がリアルタイムで、今、私が話した内容をどれだけ理解したのかということを確認しながら授業ができればいいのではないかとということで、このクリッカーを導入したわけです。

やり方としては、例えば授業の途中で今までのところをどこまで理解できたか聞いてみて、では違う方法で、このように言葉を換えれば理解できるのかもしれないということ

トライするために使えるかなと思います。

ちなみにうちのセンターでは、これはオーストラリアの会社なのですが、3カ月ぐらいかけて共同研究でチャレンジしまして、先週ようやく社長さんの納得がいて、共同研究を3年間でやることになりました。

現在50台しかないのですが、このクリッカーを自分の授業でも使ってみたいと希望される方は、当センターまでお問い合わせください。

ということで、少しお遊び的でしたけれども、一つのFDの在り方として提供させていただきました。どうもご協力ありがとうございました。

議論

司会 西山 宣昭（金沢大学大学教育開発・支援センター教授）

（西山） それでは続きまして第2部ですが、ディスカッションを始めたいと思います。私は司会を務めさせていただきます大学教育開発・支援センターの西山と申します。よろしくお願いたします。

今の結果を見ますと、恐らく8割以上の先生方が授業にかなり使える、あるいは、ある程度使えるというご回答でしたので、この段階だけでもこのセミナーをやったかいがあったと、私は少なくとも大変喜んでおります。

関谷先生、中垣先生からは、学生に理解させる上で、最新の実験結果、あるいは量子論の歴史的な経緯も含めて授業に活用することが有効であると。猪股先生の方からは、有機反応の非常に面白い現象をいかに説明するか、理解するかという過程において、結果として、分子構造に関する理解が進むというお話だったかと思います。

このセミナーの副題にあるように、化学分野の新しいFDモデルの構築に向けてということですので、この議論においては、3人の先生方からどのような授業の改善といえますか、いかに理解させるかについて、実験結果やさまざまなノウハウを使うというご提案があったかと思うのですが、この議論においては、量子論や反応速度論に限ってもいいのですが、ぜひほかの先生方におかれても、例えばこういう方法について学生に理解させることが難しいところとか、あるいはそれに対してこう工夫をなさっているとか、そういうことをぜひ積極的に教えてください、FDのポイントである、参加者全員でそこを共有できればと考えております。

もちろん3人の先生方に、時間をほとんど取ることができませんでしたので、どういうところからでも結構ですので、ご意見をいただけたらと思っております。どこからでも結構ですので、お願いいたします。ご発言の場合は、ご所属とお名前をお願いいたします。いかがでしょうか。

(国本) 金沢大学の国本です。

関谷先生の講演は非常に面白いというか、印象深い講演だったと思います。特にミクロの世界を説明するときに、古典論と量子論を並べながら説明するといいということで、非常にそうだなと思いました。

私は個人的に1~2年生ぐらいの化学結合論を講義するのですが、関谷先生は毎年のようにノートを書いておられるようですが、私はその講義が迫ると非常に気が重くなって、学校に行きたくなくなるのです。その一つの理由が、シュレーディンガーの波動方程式で非常に頭が重くなるのです。

なぜかという、私は講義をしなければならないのですが、その講義内容は実は、私が35~36年前に自分が受けた講義を学生にかみ砕いてしないといけない。それともう一つの理由は、シュレーディンガーの波動方程式は訳が分からないということがあって、もう一つは、時間を割いて教えても、あまり使い道がないですね。役に立たないという言い方は語弊があるのですが、将来的に、私は旧工学部の物質科学なのですが、学生にとってあまり重要でないかもしれないということなのです。せいぜい二原子分子、水素分子イオンなどを一生懸命教えたところで、結局、プラスチックの挙動については何も語れないわけです。そういうジレンマがあって、いつも気が重くなるのです。

そこのところを、どのようにバリアを超えたらいいのだろうかということで、何かアイデアがありましたらお教え願いたいのですが。

(関谷) 大変私も困っているところです。核心を突いた質問だと思います。

分かりやすい説明から言いますと、例えば私は、会社で半導体を作っていたのです。半導体のバンド理論を説明しようと思うと、2個の原子軌道の相互作用でさらに状態ができて、その状態がさらに原子と相互作用してバンドができる。最近、有機超伝導体とか、マテリアルサイエンスの方向としては、今はナノ物質は量子効果を抜きに語れない部分が非常に増えているのです。

それから、別の例ですが、実はフラーレンは、私と同じ分光学者、アメリカの Smalley という分光屋さんが、先ほどの講演でご説明しました Zewail が使った装置と全く同じように、レーザーアブレーションを使ってつくっています。レーザーでグラファイトをアブレーションして、本当は星間分子を作る予定だったのが、カーボン 60 ができてしまったのです。

ですから、私の持論としては、初めから研究プランを立てて発見することは、大抵の場合大したことないのです。量子現象には意外なことが生まれる最も可能性の高い部分だと思っているのです。

もう一つは、その元の問題ですが、例えばこういうことを考えられたことはありますか。なぜ s 軌道、p 軌道、d 軌道があるかこのような質問を学生にしてみるのです。大抵答えは何も返ってこないです。つまり、シュレーディンガー方程式を解くことに非常に一生懸命になっていて、なぜそのようになっているのか。今まで私が教えていただいた先生も、 π 軌道とか π^* とかを示されました。それは、イメージでいくと、例えばアパートを造って、1階、2階、3階と、そこに人を入れていきますと建物はどんどん大きくなっていくわけですね。ところが、電子は簡単なルールでは、2個までは同じ軌道に入れます。しかし、電子同士は反発し、電子と原子核は引き合うわけです。そういう力学的には単純なルールでハミルトニアンも書けるわけです。引力と斥力ですね。

最初のイメージとしては電子が入れ替わっても、できるだけ原子核に接近すればエネルギー的には安定です。しかしながら電子が接近すると、電子同士が衝突するのです。ですから、衝突を避けつつ、最もコンパクトな空間と安定なエネルギーを占めようと思うと、あのような形になっているのではないかと自分は想像しています。

もう一つは、恐らくシュレーディンガー方程式を解いたときに、まず期待値というものが出てきます。ある物理量はハミルトニアンを挟んだ波動関数の積の空間積分です。まずこれが何か分かりません。ですから、そこを量子論ではなくて、私は間を埋める工夫をしているのです。

例えば、ここに原子核があって電子があります。二つの粒子の引力によって生じるエネルギーは、電子が1個の場合、 $-e^2/R_1$ です。別のところにも電子があったら、引力によるエネルギーはやはり $-e^2/R_2$ です。全体のエネルギーはその和です。ところがそういうポイントが幾つもあった場合には、エネルギーの総和は足し算で表せます。次に、近いところと遠いところにいる電子のエネルギーについてウエートをかけてやるのです。F

1とかF 2とかですね。それを足してやって、平均すれば、平均値が出てくるわけです。

実は、ですから期待値は、あるエネルギーに対してある分布関数を掛けたという形になっているのです。その古典論と量子論の間を埋める工夫というのでしょうか。ですから、自分たちが今、知っている物理や古典力学、あるいは数学で、何とかそこにアプローチするようなモデルをやはり考えてやらないと、なかなか量子論を理解するのは難しいと思われれます。

(国本) あまり私だけ話しているのも何なのですが、少し霧を晴らしたいので。

私個人的には、量子論もモデルであって、古典論もモデルだと思うのです。ですから、私は実験化学者なので、実験事実を古典論で説明できるのであれば古典論で十分だし、量子論で説明できるのであれば、それを使う。量子論といっても広くて、要するに近似の度合いがピンからキリまであります。ある近似を使うと理論屋さんが怒ってきて、それでは駄目だ、もっと近似の高いもの、電子相関を入れなさいなどと言ってくるわけです。要するに、すべてがモデルであるのならば何で説明できるかは問わないという立場で、学生に接しているのです。

ですから、量子論だっていつどこかで崩れるかもしれないと思っているのですが、それは間違いでしょうか。

(関谷) それは考えられないですね。例えば1年生、2年生に教えるときに、電子相関はやはり少し早すぎる気がします。それは、原子価結合法とかMO法とか、要するに典型的なケースをきちんと理解してもらおうというのでしょうか。

学生の場合、あるところで摂動論を勉強して、あるところで変分法を勉強するというところで、やはり結び付かないのです。ですから、はじめの段階であまりにもアドバンスなことを、電子相関や摂動のような話をする、基本原理を理解するところがやはり少し弱くなってしまいます。

ですから、私が今日お話しした不確定性原理、トンネル効果などは、量子論でないと説明できない典型的な部分なのです。基本的な部分とアドバンスの部分というのは、アドバンスを使うときにはイメージをつかんでもらうために説明しますが、例えば先ほどのズウェイルの実験も、ウェーブパケットとか、非常に難しい概念がきちんと分からないと本当は分からないという部分がある程度私の場合は使い分けています。興味を持っていただく、

イメージを持ってもらうための部分と、基礎原理として欠かせない部分を使い分けて講義しているつもりです。

(西山) ほかにいかがでしょうか。

(久米田) 金沢大学電子情報学類の久米田と申します。

今、ワードやエクセルなどのマイクロソフトの商品ではないかと思っていたら、大学へ入ってきたら、リテラシーで全部やりなさいという時代になってきていたと思うのですが、今のお話で、分子軌道法などのソフトが結構出てきています。いろいろなソフトが多分あるのだと思いますが、そういうものを How to use というのですか、使いこなすようなスキルというのでしょうか。ソフトウェアがたくさんあって、どのソフトウェアを使いこなすかはそれごとに違うので大変でしょうけれども、ポピュラーなワードやエクセルに匹敵するようなものがあって、そういうものを化学の学生に学ばせるのだと、そういう方向はないのでしょうか。

(関谷) 私は計算屋さんではなくて、研究室では計算科学のMOなどをやっている学生は何人もいるのですが、実は中身をあまり知らないのです。九大では情報科学の講義があって、そこで一般的なプログラミングは教えております。それで、どのプログラムがいいかというのは時代やニーズによって変わってくるのです。金属の計算をすとか、有機分析の計算をすとかですね。

今、私の研究室で使っているのはほとんど Gaussian だけだと思います。というのは、私たちが今の分子科学で欲しいところの計算はほとんど網羅しているのです。私が今日お話ししたところで、FDとして問題点というのは、座標を入れ込めばエネルギーやスピン密度は出てくるけれども、何を計算しているかを学生は知らないのです。そうすると結局、原子軌道が何であって、分子軌道が何である、変分法は何であるか。つまり変分法が一番基本はLCAO、MO法やヒュッケル法ですね。それから、ハートリーフック、一電子近似。それから先ほども出ましたが、電子相関が入ってくるのですが、プログラムがどうかという問題と、計算で何をやっていて、どういう情報を求めたらいいのかということは少し別の問題のような気がします。もし計算されている方がおられたら・・・、その方にお伺いした方がよろしいと思います。

(久米田) 何年生ぐらいでそれは使いこなせているのでしょうか。

(関谷) Gaussian は、恐らく教えたら1年生でも2年生でも使えると思います。

(久米田) いや、そのアウトプットで数値がいろいろ出てきたときに、その読み方ですよ。今、結果は一応入れれば出てくるでしょうけれども。

(関谷) それは4年生で十分です。多分3年生でもできると思います。研究内容によるのですが、意外と必要とするパラメーターはそんなに多くないのです。エネルギー、コンフォメーション、電子密度などが重要です。例えばこのように座標を入れてこういう量が出ます、このように読むのですよということはすぐに理解できるのですが、一体何のために何を計算したらいいのか。それは、4年生、修士の学生になっても指示しないとほとんどできないことが多いように思います。

私のときはプログラミングをして、パンチで穴を開けて計算機センサーに入れ込むような、その前は手回しのコンピューターですから、1個1個の積分がどういう積分であるかを知らないとプログラムは作れなかったのです。今は座標だけ分かればできるのです。

(久米田) そういうものの有用性はどうでしょうか。

(関谷) それは、かなり有用です。例えば、先ほど遷移状態についての Zewail の実験を示したのですが、もしフェムト秒分光で実験データを出したら、時定数しか出てこないのです。どれだけの速さで反応しているかしか分からないのです。Zewail は何に成功したかという、それを結果をビジュアルに見せたということです。つまり途中のポテンシャルを計算したり、そのポテンシャルの中で結合はどれだけ伸びていくか、それを画像として見せる。だからあたかも、自分たちは見えない分子がどのように構造が変わって、どのように反応しているかを認識したように思えるのです。

もちろんそれ自身は間違いではないのですが、みんなに分かりやすく説明しようと思うと、シンプリファイしなければなりません。その部分で非常に彼は成功したのです。

ただし、遷移状態が実験的に求められる系は限られてしまいます。光をうまく吸収して、

始状態、中間状態、終状態がうまくつかめるという系でなければなりません。系としては有機反応などいろいろあるのですが、猪股先生が話されたような大きな系になってしまうと、さまざまな電子状態が入って、計算も実験も非常に苦しいのです。

でも、実験ができないところを、ポテンシャルやエネルギーを入れれば計算はできるのです。問題は、その計算した値が正しいかどうかは、実験結果が分からないと分からないケースが多いのです。典型的な例はベンゼンダイマーですね。ベンゼンダイマーというのは、ずっとサンドイッチ構造だと思われていたのです。計算でもサンドイッチ構造が正しいといわれていたのです。ところが、分光実験でT字型ということが分かったら、計算もT字型になったのです。

(久米田) 多分、計算自体はそういうものだと思うのですが、それにしても有用なものだとしたら、使い方のような教育があってもいいのかなと思うのですが、そういう方向は目指しておられないのでしょうか。

(関谷) ゆとりがないということですね。つまり、有機化学の研究室では最近計算されている方は多いのですが、有機化学でも、錯体などについても計算しています。つまり研究室でそれはニーズに応じて教育しているといえますか。例えば、分析化学や放射化学で多分MOなどをあまり知っている必要はないという学生もいます。それ以前に私たちが困っているのは、講義数が6コマ、7コマもあるけれども、なかなか授業についてこれないということです。それで、どこが分からないかといったら結局、先ほどあったように、波動関数が何だか分からない。エネルギーとは何か分からない、電子密度が何であるか分からない、結合次数が分からない、等初歩的なことが分からないのです。計算に関して言えば、大学院特論において有機化学の先生で、実際計算のデモンストレーションをされている先生もおられます。

(久米田) ありがとうございます。

(西山) いかがでしょうか。

(鈴木) 金沢大学の物質科学の鈴木です。

今、久米田先生のあれで、金沢大学では3年生のときに、実際に適当な化合物を与えて、それをまず分子力学で一応安定な形というものを求めさせて、それで生成エネルギーというものが出てきまして、先ほど言ったような、例えば四つの異性体でしたら、四つの異性体の熱分布で、ボルツマンを勉強させるためにどのようにするか。それを今度、簡単なモレキュラーオービタルで計算させます。そして、エネルギーと軌道がどのような形になっているかをコンピューターの上で課題として与えるということをやっています。

ところが問題は、先ほど関谷先生もおっしゃいましたように、その固有関数が何であるか分からない。アイゲンバリューが何なのか、いろいろな軌道の成分など、そういうことの意味が分かっていないので、ただ、エネルギーはこうなりました、形はこうなりましたというところのアウトプットだけなのです。中身も、計算の結果というのは、ビジュアライズしたら見るのですが、その中身を見るというのは3年生でもかなり難しいです。そういうソフトは学生用で比較的安くあるのです。

(久米田) やっておられるわけですね。

(鈴木) はい。

(西山) いかがでしょうか。

(鈴木) お二人の先生にお聞きしたいのですが、量子化学のかなりご専門ということで、私は全く素人です。

確かにシュレーディンガーの波動方程式から入るという方法、普通は本もそう書いてありますよね。それをずっと追っていくにはかなり根気が要ると思うのです。

昔、何か本を読みますと、例えばなぜ量子論が出てきたか、先ほどご説明もありましたが、例えば大砲をぼんぼん撃っているときに、黒体輻射などとの関係が非常に強いというものを讀んだような気もするのです。つまり、学生に量子論がなぜ必要かというモチベーションをどのように与えたらいいのか。そして、先ほどおっしゃいましたように、実際に4年生にそういうベーシックなところ、つまりシュレーディンガーから、軌道角運動量、エネルギー、固有関数、固有値。それと次に、1電子から2電子のときには今度、量子力学は近似を入れていかなければいけません。その近似の必然性と、ここからはもう近似

法はやり方なのだというように、納得させながらやります。

それから、研究のレベルになると今度はDFTとか、実際にもう私が考えて自分で計算できるようなレベルのものではないですよ。そういうものをうまく結び付ける何かいいアイデア、学生などに筋道を立てて、そして、学生が勉強しようというモチベーションになるようなものは何かありますか。

(中垣) お答えはなかなか難しいのですが、3次元で解こうとするからいけないのです。それは皆さんご存じだと思います。1次元でも厳密に解けて、しかも概念として定着できるところから、私はやっています。1次元の箱の中の粒子で、それは何に使えるかという、ポリエンとかレチナールとか、ああいうものに使えるのだと一応言っていますが、納得しているかどうかは分かりません。

シュレーディンガー方程式というのは、天下りです。私の時代でも天下りでした。「正しいから信じろ」でした。正しいから信じろ、解いてみろと言われてたって、大変ですよ。もう変数分離だけでものすごく大変です。そうすると数学ばかりになってしまって、化学が吹っ飛んでしまうのです。そこが一番いけないのだと思います。

1年生、2年生のときに数学はきちんと勉強していません。はっきり言います。偏微分方程式を解ける人などそんなにいません。1年、2年では無理だと思います。私も2年後半になって、ようやく「ああ、こういう解き方があるのか」と勉強したことを覚えています。けれども、数学の形式にこだわりすぎない方がよろしいのではないかと思います。特に私自身、薬学系統の学生ですから、あまり厳密なことを言っても駄目なので、出てきた結果がどう使えるのか、どういう概念で、何を見るときに使えたらいいのか、やや定性的なところでもいいと思います。

だから、例えば不確定性原理などで原子が安定に存在し得る、位置座標が決定したらエネルギーも決定するということはできないのだと、そのような概念的な説明をして、それから、式で書いてみるとこうだというように言った方がいいと思います。だから、私の授業はかなりいいかげんで、FT-NMRは不確定性原理があるからできるのだというような言い方をしています。要するに、フリークエンシードメインで広がっているから、一発の重ね書きでNMRが取れるわけですよ。

そのように現実の装置が、例えば電子顕微鏡があります。電子顕微鏡というのは電子の波動性を使っているわけです。つまり、医療の現場でこれがあるとか、医療の現場でNM

Rがあるだろう。それはここから理解してくださいということになります。スピンのどうして出てくるかなど、厳密に言うのは無理です。そうではなくて、磁性というものがあって、それを担っているのが電子のスピンだよと、とにかく自分たちが経験したことをミクロにもう一度見直そうと、そういうきっかけを与えているだけであって、数学的には全然説明になっていないと思います。

けれども、みんな磁石の遊びをするのです。黒板にこれは引っ付くと思います。そうすると、磁氣的相互作用は重力の相互作用よりも強いのかといたら、そうではないのです。私自身が注目している*ハーバーバインド*というものは、室温のエネルギーにとってみればあってなきがごとしです。その辺のところのエネルギーのヒエラルキーが分かってほしいというのが、第一にあります。無視していいエネルギーと、無視してはいけないエネルギーと。本当はシュレーディンガーの方程式をきちんと解けといわれたら、磁氣的相互作用まで入れなければなりません。水素の原子核と電子スピンは相互作用しているのですから。だけど、そいつは最初からネグってしまって、解くという話ですよ。だから、後付けでもいいのではないかと思います。お答えにならないのですが。

もう一つ、黒体放射の場合、多分あれは製鉄業ではないですか。ドイツの製鉄業の需要といますか、今、何度であるかを職人芸で知るのではなく、割と厳密に放射温度計のようなものでやろうということだったと思います。一番大変なのはスピンです。スピンという存在を認めてもらって、どういう現象に出てくるのかを知ってもらう。その辺で満足しています。

(関谷) 大変難しい質問です。これはやはり学年によって説明を変えています。例えば、1年生に説明するときは、やはりもう少し漫画的なものを用います。先ほどの量子とは何かというところで、光と電子の二重性、それからボーア模型です。これも避けられない項目です。次にボーア模型の破綻です。それから水素原子に入っていくのですが、1次元の自由電子モデルというのは非常に誤解を与えやすいところがあるのです。そこをやはり十分私は伝えます。

1次元の自由電子モデルを解いていくと、エネルギーが、水素原子のシュレーディンガー方程式を解いたときとは解がかなり異なります。量子数 N^2 に対する依存性がひっくり返っているのです。モデルであるということを十分説明する必要があります。

あと、工夫していますのは、やはり先ほどお話があったように、黒体放射の話は必ず入

れています。そこから量子の概念が出てきたということですね。

スピンに関しては、先ほどのりん光の例ですか。シュテルン-ゲルラッハの実験がありますが、りん光の例はスピンの違いが観測される例として非常に分かりやすいので、実際にデモンストレーションをやっています。

あと、近似という話がありましたね。それは、交差項が入ってくると厳密には解けないかもしれない。では、どのように近似するのかということで一番分かりやすいのは、ハートリー-フォックです。1電子近似です。それぞれの電子のポテンシャルをすべて一様にしてしまう。1電子モデルで解いてやるとエネルギーについて観測値とのずれが生じます。

原子、分子が量子化されているということは、私の場合は分光屋ですから、先ほどのCOのスペクトル、あるいは回転状態が分かっているスペクトルを示します。

もう一つ、教科書で誤解を与えているのは、弦の振動です。あれが非常に、自分も誤解していましたが、学生に誤解を与えます。波動関数の形が同じということと、弦の振動と波動関数は、似ていますが、全く違います。ですから、古典的なモデルを入れるときには、その違いが、どこに問題があるか。この部分がモデルとしては有用だということを選別しないと、学生は相当混乱します。

(西山) それはピメンテルの教科書に出てくるモデルのことでしょうか。

(関谷) それが悪いというわけではありません。悪いわけではなくて、ボーアモデルでも定在波ができるわけです。でも、先ほどの水素原子の話にいくと、例えば、動径方向の電子分布を見ると、s軌道とかp軌道が重なる領域が存在します。すなわち見かけ上は同じ座標に電子が存在できるような分布関数になっているわけです。ここで、大切な概念は、位相と干渉です。実験結果と理論との対応を説明することが重要なことです。

(西山) 不完全な対応関係を使うべきでないということでしょうか。

(関谷) いやいや、使うなというわけではなくて、どこにアナロジーがあるけれども、どこが違うということをこだわらなければいけないと思います。

(西山) 分かりました。ほかはいかがでしょうか。

(磯邊) 物理化学の先生はおられなかったのですが、私は金沢大学理工学域の物質科学系の磯部と申します。1年、2年の無機化学、3年生の有機金属化学を教えています。

私が学部有的时候に、無機化学というのは教えるのが非常に難しいと先生がおっしゃっていて、先生の講義で一番印象に残ったのは、無機化学の先生なのですが、やはり周期表を教えるときに、量子論、あるいは量子力学が非常に結び付いているということ。それから、周期表と指標表の二つが人類の最大の業績だというようなことをおっしゃいました。実際、私は無機化学を教えていて、周期表と分子の対称や群論を引っかけた指標表のところが一番教えやすく、あとの各論を教えるのが非常に難しいのです。

ほかの先生方は無機化学の講義にどういう期待をされているのかなど。今、私は周期表と指標表に力を入れて講義をしているのですが、それは、非常に物理化学と似たような講義になっていて、それは少々まずいのかなと思いつつ講義をしてきたのです。ほかの分野の先生は無機化学の講義にどういうものを期待されているのかと、そういうことをいつも疑問に思っ講義をしていました。

学部の1年生、低学年には、周期表がきちんと頭に入ったらそれで免許皆伝です。高学年になると、指標表がきちんと使えるようになれば免許皆伝ですと、無機化学では言っているのですが、有機の先生や物理化学の先生は、無機化学の講義にどのようなことを期待されているのかということが、いつも頭の中にありました。

(西山) 例えば、猪股先生などはコメントなどありますか。

(猪股) 無機化学に対してですか。

(西山) はい。有機化学の方から、無機化学に対して期待していること。

(猪股) 昔、僕はホフマンの講義を聴いたことがあります。ホフマンはもともと無機化学者です。しかし、彼は分子軌道の話をするときに有機物との橋渡しとして話をしていたと思うのですが、周期表の元素を、これが無機です、有機ですとか、もし有機化学として何かコメントしろと言われたら、そういう感覚は人間が勝手にやっていることであって、元素に変わりはありません。炭素も含めて、どうぞ目いっぱい議論してくださいという気

がします。

金属だから特殊とか、あるいは、非金属でアニオン性の元素とか、炭素を中心としたら有機化学でしょうけど、それはわれわれがただ勝手にそう決めているだけではないかと思えます。今やそういう垣根を取り払う時期ではないかと思えます。

(西山) 中垣先生。

(中垣) 私はちょっと特殊なものですから、群論の授業はしません。対称性のいい化合物も扱いませんので、やっていることは生物化学に近いことです。例えばこれは海水の中にあって生物が利用しているミネラルだとか、そのような話はできますし、ヘモグロビンに対する親和性が、 O_2 とCOで全然違いますよね。COの場合は、HOMOもLUMOもカーボンのところはかなり局在していますから、あれは非常にバインディングが強いです。ところが、酸素の場合は、エンタイポンドオービタルが接面がたくさんあるということで関与していて、COのようながっちりとした範囲ができないのです。そのことから、呼吸毒の原因などというように説明するなど、そういう使い道はあると思えます。

ですから、無機物も有機物も、私の場合、どちらでも材料として面白ければ授業にしようと思っています。それで、今日も少しこだわって周期律の話をしたのですが、原子量の精度ということでも話はできます。例えばビスマスの隣に鉛がありますが、4けたぐらいしかないのです。ビスマスはうんざりするぐらいけたがあります。だから、同位体が何種類あるかということ。それから、もう一つ壊変系です。なれの果てにくるやつがありますから、鉛は全然場所によって違うのです。

そのようなことを地質なり何なりと関連しているのだということも、地球全体を見るときに周期律が実は要るのだと。原子量の精度からも、それからナチュラルアバンダンスでも、偶奇性がありますよね。奇数番が少ない、偶数番が多い、何の法則といいましたか、ありますよね。そのようなことを周期律、または周期表だけでも結構奥が深くて、数値の羅列ではないのです。その中に自然現象が入っているので、釈迦に説法ですが、面白い現象があったらそういうものも一つ、二つは、ヒントとして見せてあげることもいいのではないかと思えます。だから、化学に閉じるということではなく、地質なり何なり、例えば奥歯の話だって面白いかもしれませぬし、使い道はあるのではないかと思えます。

(関谷) 非常に難しい点は、実は私は柴田村治先生の錯体化学が分からなくて、不可をもらったのです。その理由が分かったのは随分後になってからなのです。つまり、結晶場理論などというものは、原子軌道や分子軌道が分かって、それに対して摂動が加わって、それで状態が分裂するという理屈ですね。ところが、私は原子軌道も分子軌道も全然理解していなかったのです。それが分かったのは10年も20年も後からなので、私は無機化学に関して発言する資格はないと思いますが。

物理化学から見たら、無機化学も有機化学も、物理化学から独立したものではなく、物理学は、熱力学、統計力学、量子力学を用いたすべての化学の底辺となります。ですから、自分の感じでは、例えば九大でも1年生のときから有機化学の講義をしています。そこで、例えば混成軌道とかそういう話が出ると思います。無機化学も恐らく結合の話が出てきますよね。それが、根本的な原理を分からないうちに出てくるわけです。しかも、専門用語が物理化学の先生と無機化学の先生は違います。特有な表現、特有な解釈があって、そこで学生が混乱しているということがしばしば起こります。

ですから、順番としては、物理化学をみっちりやって、無機、有機と学習するのが良いと思いますが、実際はそのようになっていません。無機化学は無機化学特有の面白い現象、面白さを伝えていただくしかない。自分にとっては、伝導であるとか、物性関係が面白いと思っております。

同じことが物理化学にもいえて、例えば私の知り合いのミュンヘン工科大学の先生の息子さんが今、ミュンヘン工科大学の物理の2年生です。今度3年生になるのですが。カリキュラムが全く日本と違って、1年間は数学しかやらないと。それで4分の1しか残れない。4分3は放校。それで、次の年に力学をやるのです。それで量子力学はいつやるか分からないと。つまり、数学や力学をみっちり鍛えて、初めて量子論が出てくるのだそうです。そういう話を聞くと、今、FDで私が発言したことは、かなりまずいのかなと思っ

ているのですが。
つまり、ものすごい時間をかけて、しかも、あるセンスを持った人だけが量子力学を理解できる。そういう性質のものを1年生、2年生に、必ずしも化学や物理が好きではない人にも理解させようというように日本の教育はしているのかなと。ドイツと比べたときに、そういう感想は持っています。

私自身は、制限されたカリキュラムの中で伝えるべき大切なことは何なのかと考えたときに、個々のエッセンスを十分伝える時間はありません。そうしたら、その中でもぜひ知っ

てほしいことを何度でも繰り返して伝えていく、それから自分たちの分野は非常に面白いのだと、魅力的だと、君たちが将来やる価値があるということを伝えるぐらいかと思っています。

(磯邊) ありがとうございます。無機化学の教科書のパターンは、最初、周期表が出るのです。周期表をきちんとやろうと思うと、中垣先生が言っておられたような量子力学のシュレーディンガー方程式を解いて、量子数が出て、こういう量子数から軌道の形が出てきます、d軌道も出てきますとなるのですが、それをきちんとやらないと理解できません。まだ初めの方ですから、周期表というのはものすごく始めに出てくるわけです。そうすると、物理化学の授業や、物理の授業も習っていないのに、教えないといけない。その次に出てくるのが、同核二原子分子、原子の詰まり方ですね。原子軌道が出て、それから、二原子分子の同核二原子分子、異核二原子分子と出てくるのですが、全然基礎がないところに教えていかなければいけないという、非常に難しいところが出ています。私としては物理化学を早めに教えてほしいといつも思うのですが。それは私のことで、ほかの大学、あるいはほかの学部ではどうされているのかと思いました。

(西山) まだもう少し時間がありますが、どなたかありませんでしょうか。どうぞ。

(藤波) 化学の藤波です。

先生方のおっしゃっていることは大変面白く感じました。数学が大切だということは、確かに量子力学を使っている人には分かるのですが、あまり量子力学を使わない人には、数学なんかどうでもいいことだという考えはあるのです、僕は。確かに工科大学に受かる人には数学が使えないと何もできませんから、確かに最初から数学をたたき込んだ方がいいですが、例えば生物に近いような分野など、だんだん数学から離れてくるわけですよ。そういう人に早いうちから数学を教えるというのは、かえってお門違いではないかと。やはりどういうことが問題になっているのかとか、そういうイメージを持ってもらうことがむしろ大切で、そういう意味で、先生方のおっしゃった視覚的ということは非常に重要だと思うのです。

例えば、スピンにしても、古典力学の知見で十分だと思うのです。そういう相対性理論的なことというのはなかなか大学院生でも分からない。ですから、やはり早いうちは、量

子力学的にはどういう問題があるのかというイメージを持ってもらうことが大切ではないかと最近感じているのですが。

(関谷) 私の講演は誤解を与えたかもしれませんが、数学が必要ないとは全く思っておりません。私が在籍しました理論化学の研究室は、数学しか使わないのです。青野先生は電子軌道とか分子軌道とかを黒板に書いたことは一度もないのです。例を出しますが、ベンゼンとかナフタリンとかアントラセンとかあります。ある波長に吸収があって、他の分子は別の波長に吸収があって、しかも吸収の大きさが違うのです。これをどうやって説明するか。例えば一般的に、芳香環を持っているものは可視光を吸収しやすい等の説明は、極めて不十分です。ですから本当によく理解しようと思ったら数学が必要です。つまり、ある現象がどういうパラメーターで構成されているのか、そのパラメーターをすべて網羅しているかどうか、そこから新しい発展の可能性があって、定性的な表現は、あるときはドライビングフォースになるかもしれませんが、きちんと測定するということは、恐らくそこから何か生まれたことは数え切れないぐらいあるのではないかと思います。

(藤波) 数学が大切なことは分かるのですけれども、それを早いうちからやる必要はないと僕は思うのです。

(関谷) いえいえ。

(藤波) 必要になったときにやればいいのです。

(関谷) そうではなくて、もし数学をなくすとすると、そういう数式から自然を見るところというセンスをなくしてしまうのです。

(藤波) それは分かるのです。要するに、われわれは数学を取っているわけではありません。シュレーディンガー方程式は、最初は解けなくてもいいと思うのです。

(関谷) そうなのですが、やはり最初に自然科学に触れたときにそういうセンスを持っていなくて、後から養成するのは結構難しいのではないかと僕は思っているのです。数式

を見たときに、何を伝えているかということです。私はたまたま理論化学の研究室にいましたから、訳も分からなく式をいじって何となく理解しましたが、もし、これが実験の研究室で、実験装置や結果のことだけを見ていたら、そういう見方はなかなかできなかったような気がするのです。

ですから、難しい特殊関数をすべて解くということは必要ないかもしれませんが、やはり数式から自然を眺めるという意識は、自然科学にとっては不可欠なことではないかと思います。

(西山) よろしいですか。

(山口) 大阪大学の山口です。

今の議論のところで、私も藤波先生のおっしゃることに近い考えがあるのです。というのは、私は工学部の電子情報通信の1年生に対して、化学の概論を教えています。そのときはその学生たちは、化学は最初で最後ということで、確かにシュレーディンガーからやればいいのですが、そうすると恐らく理学部の学生たちのように、それこそ同核二原子分子のところで止まってしまって、化学の本質のところまで教えられないということがあります。私のやり方は、シュレーディンガーを最初に見せます。こういうもので、このような形でこういう式ができて、波動関数とエネルギーでこういう関数が出てきてというような話を最初にしますが、それを中垣先生のように一次元で解くということもせずに、磯部先生がおっしゃったように、これを解くとこういうものが求められます、s軌道、p軌道、d軌道が求められて、方向性のある軌道が求められますというところから始めます。

それを始めて、分子軌道のLCAO法を書いて、分子の同核、異核ができます。これが何の意味があるかという、これが分かると、皆さんの専門の電気が分かります。それから、光、色が分かります。それから、磁性、磁石が分かりますと教えています。

実際に、電気に関しては、先ほどおっしゃられたようにバンド理論のところを持っていくのですが、バンド理論も式は使いません。申し訳ないのですが、漫画で書いて、バンドで導電性軌道と、二つの電場のギャップがあって、導体と半導体と絶縁体でこうやって区別できますよ。それで、電気は分かります。それから、光はHOMO-LUMO遷移のところから話を、この遷移のところ、その軌道の分裂の具合によって可視光が観測できますよ。エネルギーがそれに対応しています。発光の話もそこでしまして、磁性に

関しては、分子軌道でいうと不対電子がありますので、分子レベルでいったら不対電子です。だから、酸素は磁性を持っていますという話をして、あと、常磁性の話をして。先ほどのプラスチックの方の話では、導電性プラスチックというのは、 π 軌道がずっとあって、ヨウ素が入ってきたら、そこで電子のとびとびのものが出てきてというような話をして、それで目いっぱい時間は終わってしまうのです。

確かに物理化学の先生から見られたら、こんなざっくりした話はとても駄目だと思われるかもしれませんが、私、専門は無機化学なのですが、そうすると、一応他部局の化学は関係ないと言っている学生でも、化学というのは分子のレベルから話していくのだなと分かってもらえるかなと。そうすると、60人ぐらいのクラスなのですが、みんな80点か90点ぐらいは最後に取りってくれるので、しょうもない話ですが、本当に詳しいところはやりませんが、化学というものを理解してもらえるかなと思います。

当然、理学部の専門、工学部の専門、化学を専門としている学生には、そんないいかげんな授業はいけないと思うのですが、そういう方法もあるのではないかと、そこでは数学は一切使わず漫画ばかりという授業もあってもいいのではないかとということです。

(猪股) 今のご発言は非常に示唆に富んでいると思います。有機合成の立場から言うと、毎日計算してから実験をやっていたら、これも間尺に合わないのです。ですから、かなりイメージできるような教育は非常にありがたいですし、それから、計算もできた方ができないよりいいのです。できるような教育をしてほしいと思いますが、それを押し付けたために、食わず嫌いで化学を嫌いになってしまうということでは、元も子もありません。

どうするかというと、例えば今はツールとしてのソフトを使って分子軌道計算なり何なりして、それを視覚に訴えるような形で結果が出てくるわけです。ただ、当面はそれでいいと思うのですが、われわれが使っているソフトはブラックボックスですよね。ただ計算して、こういう結果が出てきました。例えば有効数字など関係なく計算して、こういう結果が出ました。いくらでも数字はざらっと並べることができるように。

問題は、そのブラックボックスでなくすためには数学が多分必要だと思うのですが、そういう場面が生じたときに、ハードルが高くないような状態にしておくにはどうしたらいいかということだと思うのです。それを、数学的に、最初から正確に解けなければ駄目なのだとやってしまうと、自分はもう化学の学生に向いていないのではないかと思う学生が出てくるとすると、教育としていかがかなと。

ミュンヘン大学、あるいはミュンヘン工科大学、僕はヨーロッパにいましたからよく分かっているのですが、彼らは非常にエリートですから、日本の教育の仕方と違います。教授といっても一握りの人しかいないので、アメリカの教授と違いますよね。Habilitationを通らないと教授になれないのですから、全然日本と違うわけです。日本の教育はやはりマスプロですね。

それから、ついでに先ほどのミュンヘンの話と関連させて一言言っておきたいのですが、日本は、入学試験で入れたら、学部だったら4年間で卒業させなければなりません。卒業できなかったらその教育が悪いのだと、こういう大学の評価の仕方はおかしいと思います。入学試験だけでその後の4年間のその学生がどういう軌跡をたどるかを予想するのは困難です。現実に勉強しなかったらどんどん落とす。そのことが結局、出口を厳しくすることですし、社会が本当は大学に求めていることだと思います。

ですから、入り口を広くして、出口を非常に厳格にするというシステムにしないと、日本の教育は駄目になってしまうのではないかと、個人的には思っています。入学試験を通ったのだから、4年後にはきちんと通しなさい。マスターも、入れたのだったら出さなければ教育が悪いというのは、乱暴な議論だと思います。

(関谷) 意見を変えるわけではなくて、実は、工学部の先生がおっしゃられたように、化学結合論ではそういう教え方をしているのです。例えば、井戸型ポテンシャルは解きませんが、水素原子の方程式は解きません。調和振動子の方程式も解かないのです。それは数学的に非常に不利があります。それから、そもそも最初のシュレーディンガー方程式なるものがよく分からない。ですから、やはり与えられた時間とバックグラウンドに応じた教え方があって、それ自体が悪いと言っているわけではありません。ですから、ゴールをどこに設定するか。私が一番気にしているのは、例えば九州大学で、自分たちの研究室の分野で、この学会に残れる人がどれぐらいいるのか。一方、企業で活躍してくれる人はどれぐらいいるのか。特に上位の方が減っていることをかなり気にしているのです。

それは、学部の底辺を非常に小さくしますよね。ですから、私が先ほどミュンヘンの例を出したのは、それぐらいきちんと理解するのは、あるいは国際的に競争していくのは大変だということを言いたいわけです。

猪股先生が言われたことに対しては、非常に今、疑問を持っています。全く私も同感で、入ったら全員を卒業させなければいけない。それで単位に対して厳しい先生もいるのです

が、例えば 30%ぐらい通さないと、「あの先生は教え方がおかしい」「厳しすぎる」とむしろ批判を浴びます。学生の学力がどんどん低下していくと、どんどん親切にきなさいと言うのです。親切にしない先生は悪い先生という、何となくそういう風潮があって、そこに関して非常に残念に思っています。

(猪股) これは声にしないと駄目ですよ。そして、学生に対して、われわれが情熱を持って接したら、何とかハラというスイッチが入って、途端に一生懸命やる先生が悪い先生だみたいになってしまうのです。こんなのは日本はおかしいですよ。大学を駄目にしますよ。

(西山) ありがとうございます。どうぞ。

(中垣) ちょっと化学の話に、戻らせていただきたいのですが、先ほど藤波先生から数学不要論というような、あまり厳密な不要論ではないと思うのですが。私どもの部局は国家試験がありまして、薬剤師になるためのトレーニングとして、薬物が体内にどれぐらいの時間存在しているかを微分方程式でやらされるのです。それがあって、微分方程式におじけづくなどということは言っています。それで、理学部の化学科より少し先に縛りがあるのだということで、数学を使いやすいという面があると思います。

それから、私自身も数学の使い方は概念の方に偏っています。例えば膜の振動だったら、節面が多いとか少ないとか。そういうものを見て、限界はありますが、そのアナロジーの利く範囲では数学は十分使えるのだと思います。

スピン・オービット・カップリングというのは大変難しいのですが、そんなところでディラックの方程式など持ち出す必要は全くないというのが私の考え方です。学生諸君は、希ガスの名前は結構覚えているのです。こういう場では言いにくいのですが、面白い暗記の仕方があるらしいのです。希ガスを光電子分光でイオン化すると、軌道角運動量を持っている p 軌道に不対電子が残りますからスピン軌道相互作用が見えるのです。その分裂幅が原子番号により大きくなります。ナトリウムの D 線を持ちだすと、励起状態と基底状態の 2 つを考えなくてはなりません。それよりは、基底状態だけで話が済む方が楽です。希ガスから原子価電子が 1 個減って、ハロゲンと同じ電子配置になったときのスピン・オービット・カップリングが光電子分光スペクトルの中に見えるのです。しかも、それが原子

番号の関数ですから、実験事実の側から入っていただけます。数式で書くと、これは大体Zの何乗だよという言い方ができます。

もう一つ、先ほど、弦とか膜の話があったのですが、ピメンテルも使っていますが、朝永振一郎の教科書の最初の方に、四角い膜の振動が載っています。あれはあれで示唆に富むものだと思うので、いいのではないかと思います。振動や波動は化学独自の問題ではないのです。物理なのです。自分たちが見ているマクロの世界の現象とどうつながっているのかを知ってほしいと思って、最低限の数学は使いましょうという意見です。

(西山) ありがとうございます。非常に活発なご議論をいただきまして大変良かったと思います。もう時間が来ましたので、これでディスカッションは終わりたいと思います。ありがとうございました。

閉会挨拶

西山 宣昭（金沢大学大学教育開発・支援センター教授）

最後に私の方から閉会の挨拶を一言述べさせていただきたいと思います。

関谷先生、中垣先生、猪股先生、このセミナーのために貴重なお時間をいただきまして大変ありがとうございました。それから、ご参加いただいた先生方も3連休の1日をこのセミナーに使っていただきまして、企画した私どもとしましては、各先生方の授業で本日のセミナーが参考になれば幸いです。

もともと私も化学なのですが、大学教育開発・支援センターに着任して5年ぐらいたちます。この間、学外・学内のFDと呼ばれる活動、セミナーなどをいろいろ見聞きしてきましたが、いまだに非常に違和感があります。授業内容、授業方法の組織的な改善がFDの狭義の定義ですが、その定義に沿ったFDの取組は極めて限られていると思います。今このセミナーが終わりまして、あらためて今回のセミナーの内容が、まさにFDであるという気持ちを強くいたしました。

ただ、私もそうですが、皆さんもそうだと思いますが、先生方が大学院で教育を受けられる段階では、「人に聞くな」「自分で考えろ」という教育を徹底的にたたき込まれて教員になっておられるのですから、FDでお互いの教員がノウハウを知る、共有するということにはかなり違和感があるということも、恐らくFDが進まない一つだと思うのです。

今回取り上げさせていただいた化学については、量子論、それから今回、若干中垣先生からコメントいただきましたが、熱力学がFDとして取り上げるに相応しい部分だと思います。量子論や熱力学を専門にされている先生以外の化学の教員が、例えば一般化学のようなところで授業をするにはすごくポテンシャルが高いと思うのです。そういう非常に難しいところについては今後ともこういう会を続けまして、引き続き情報を共有していきたいと考えております。今後ともどうぞよろしく願いいたします。本日は、どうもありがとうございました（拍手）。

（渡辺） 長時間、ありがとうございました。

簡単な事務連絡をいたします。画面にも出ていますが、もうこの時間以降、外に一度出てしまいますと入館できなくなります。お荷物など忘れませんようにお気を付けください。

二つ目ですが、このセミナーに参加された方にFD研修修了証明書を発行させていただきます。配布資料の中に申込書がありますので、そちらにご所属、お名前、連絡先をご記入ください。

三つ目ですが、議論の前に少し使いましたクリッカーですが、これは後ろの方にクリッカーと札が書いてあるところがありますので、そちらの方にお戻しいただければ幸いです。

最後にですが、やはり配布資料中にアンケート用紙がありますので、そちらも後ろの方に回収ボックスがあります。入れてください。

最後に、懇親会に参加される方はそのまま着けていただきたいのですが、お帰りになる方は、名札をやはり回収ボックスの方に入れていただければと思います。ありがとうございました。

量子化学の基礎理論と分光実験 からの分子科学の理解



九州大学大学院理学研究院
関谷 博

九大理学部化学科の量子化学関連科目 学生数 60~70名

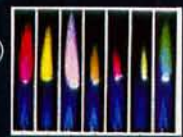
基礎化学結合論	1年後期	2単位	選択A
量子化学序論	2年前期	2単位	選択A
量子化学Ⅰ	2年後期	2単位	選択A
量子化学Ⅱ	3年前期	2単位	選択A
量子化学Ⅲ	3年後期	2単位	選択B
分子構造論	3年前期	2単位	選択B
化学数学	2年後期	2単位	選択B

量子化学はなぜ難しい？

量子		?
波動関数	ψ	?
離散的状態		?
不確定性原理	$\Delta P_x \cdot \Delta X \sim h/2\pi$?
角運動量	P_x, P_y, P_z	?
日常的感觉と違う		◎

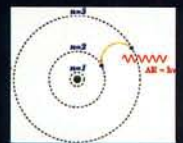
炎色反応

■ Li(赤色) Na(黄色) K(紫色)
リアカー無きケー村



■ 色を暗記しないで、観察した色を書かせると
どのように答えるであろうか？

電子遷移を説明するための良
い例ではあるが。

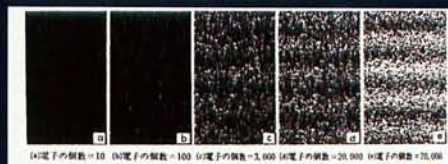
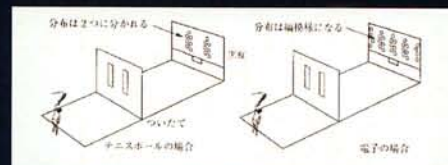


量子化学理解に重要な項目

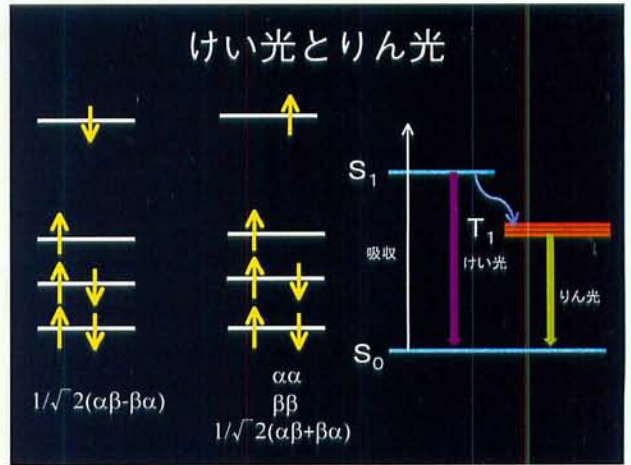
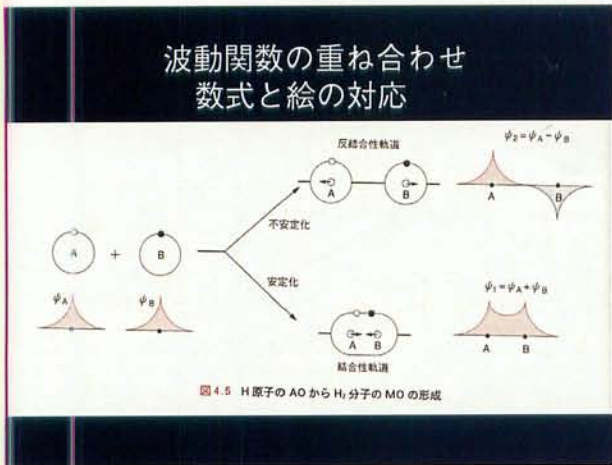
- 基礎物理学
- 古典論と量子論の対応
(量子論を古典論をベースにしてイメージする)
- 原子・分子を理解するためのコンポーネント
(量子化学と分光実験の結果と対応させながら理解)
- コンポーネントの組み合わせとその応用

波動関数の導入部分が特に重要！

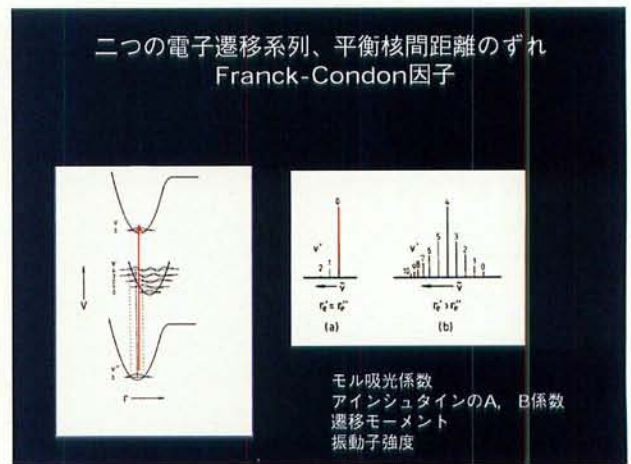
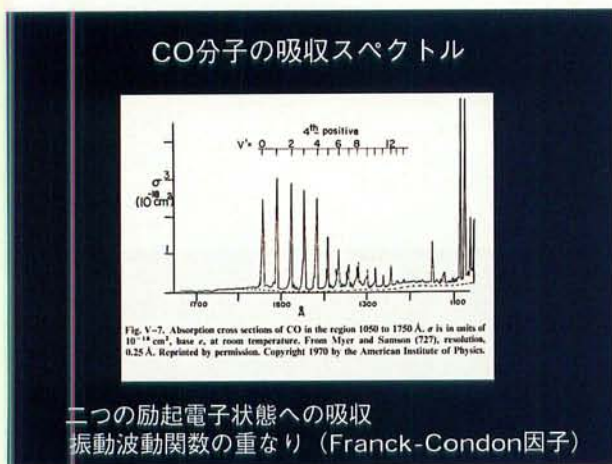
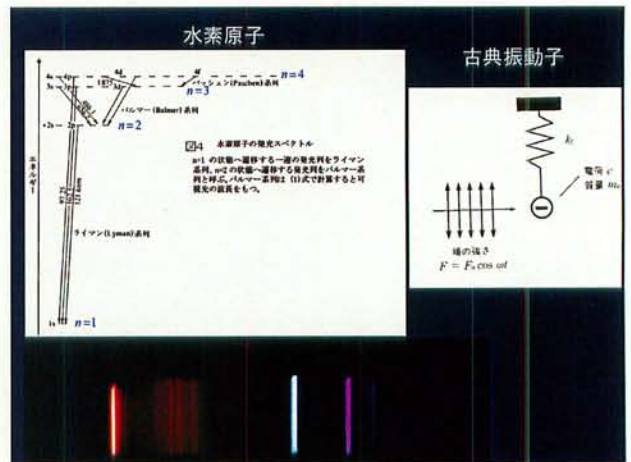
電子の干渉と確率論的な考えの導入

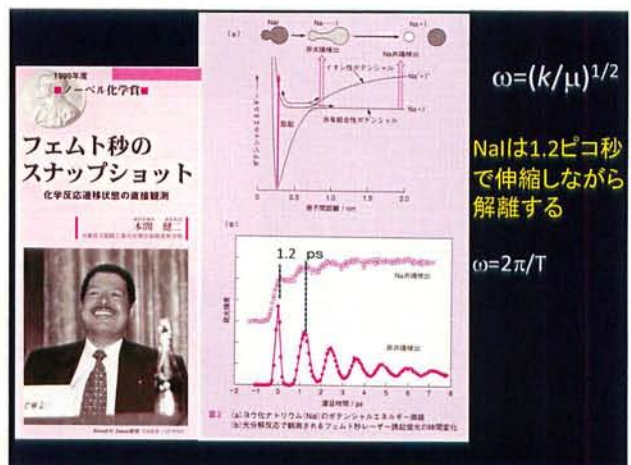
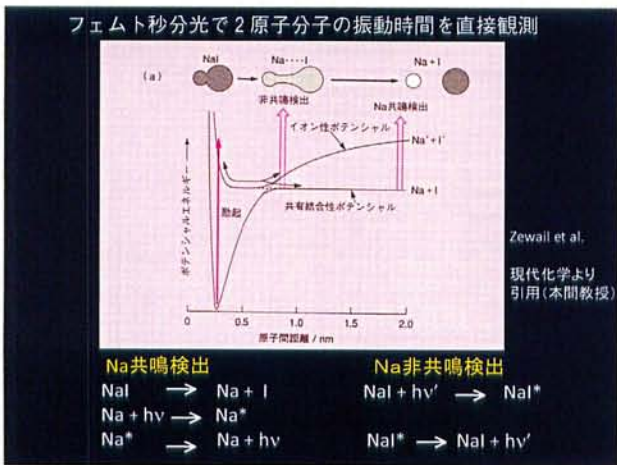
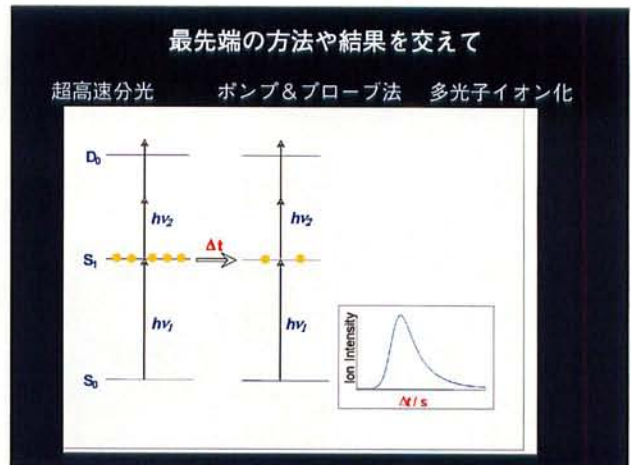
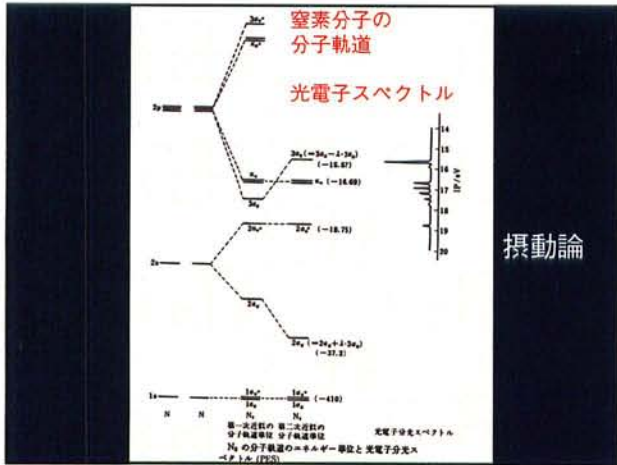


(a)電子の個数=10 (b)電子の個数=100 (c)電子の個数=1,000 (d)電子の個数=20,000 (e)電子の個数=20,000

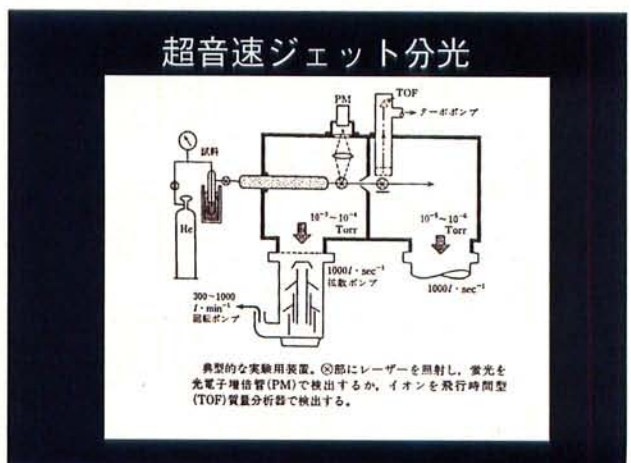


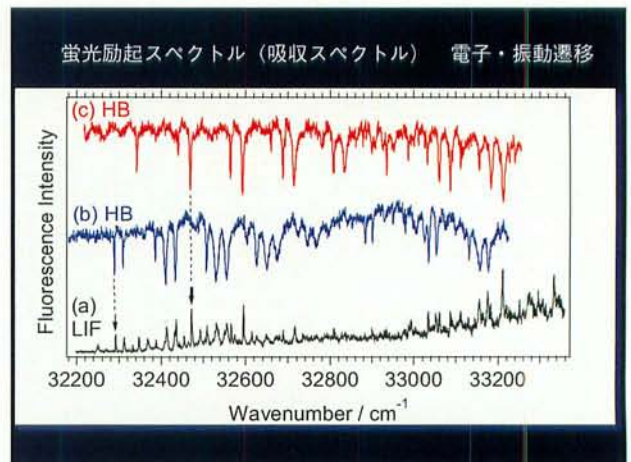
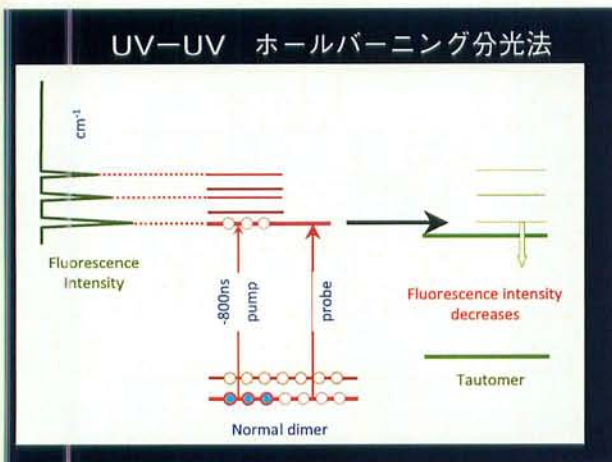
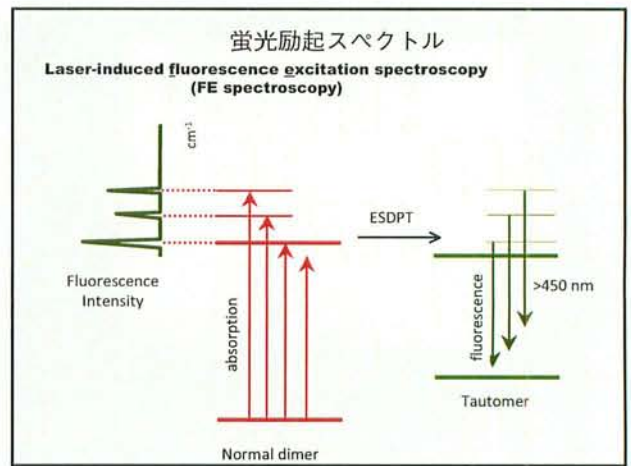
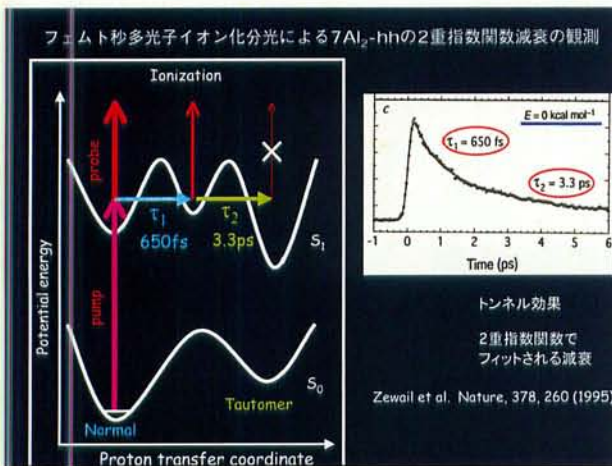
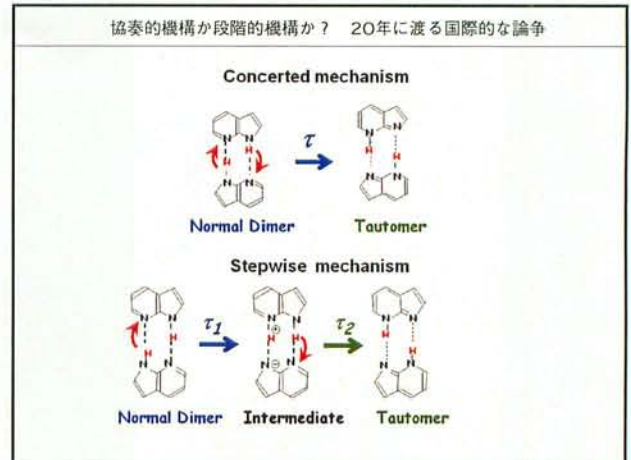
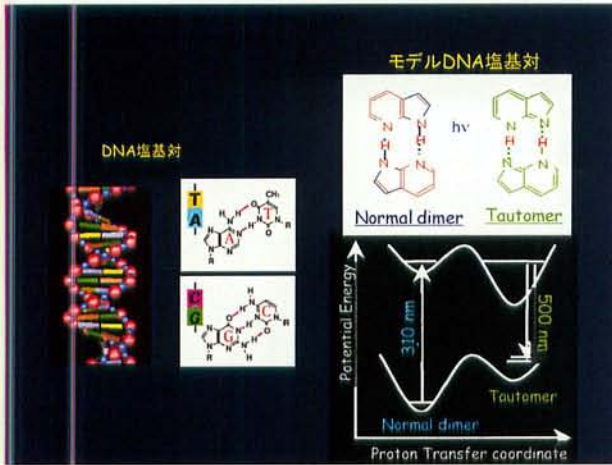
- ### 実験との対応例
- 原子軌道と離散的な電子状態：
水素原子の発光スペクトル
 - 分子軌道： 電子スペクトル
光電子スペクトル
 - 分子の振動： 赤外・ラマンスペクトル





- 7-アザインドール 2量体のダブルプロトン移動
- 理解するためのコンポーネント
- 分子構造
 - 原子軌道
 - 分子軌道 (結合性軌道、反結合性軌道)
 - 水素結合
 - 電子状態
 - 振動状態
 - 電子遷移 (光吸収、蛍光)
 - 反応速度
 - ポテンシャル曲線
 - 不確定性原理
- トンネル効果
ホールバーニング分光 (複数の分子のスペクトルを識別)





トンネル効果

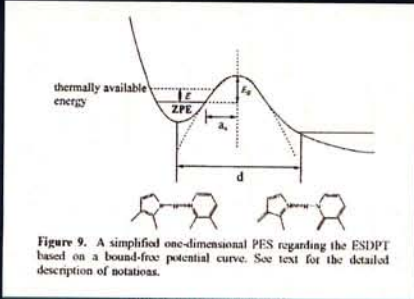


Figure 9. A simplified one-dimensional PES regarding the ESDPT based on a bound-free potential curve. See text for the detailed description of notations.

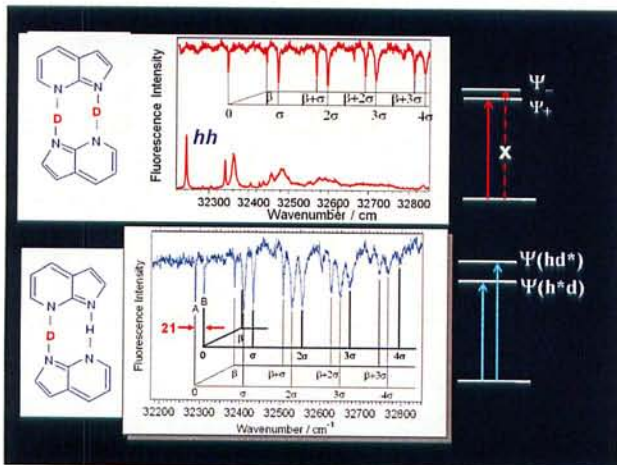
$$V(x) = E_0(1 - x^2/a_0^2)$$

E_0 , a_0 , m (トンネル換算質量) の増加
トンネル確率が減少

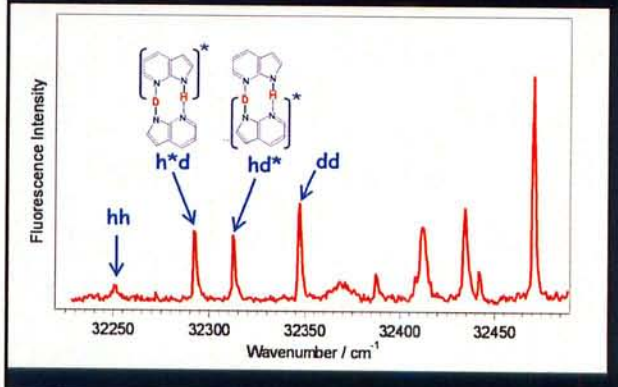
不確定性原理

$$\Delta P_x \cdot \Delta X \sim h/2\pi$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h/2\pi$$

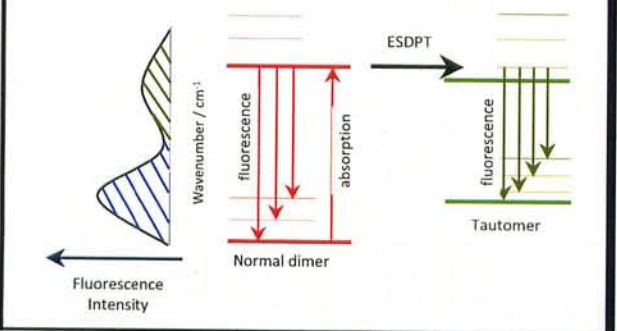


重水素置換した7Al₂の蛍光励起スペクトル (吸収スペクトル)

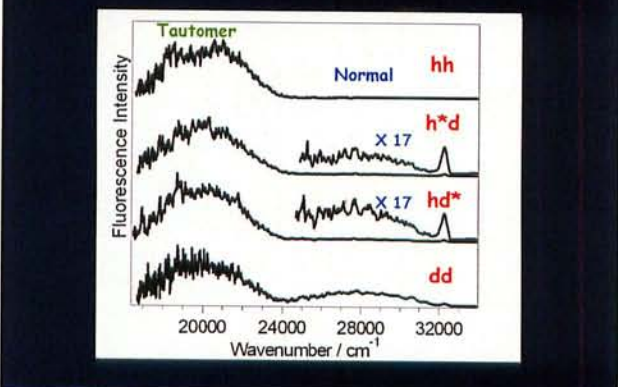


分散蛍光分光

Dispersed fluorescence spectroscopy (DF spectroscopy)

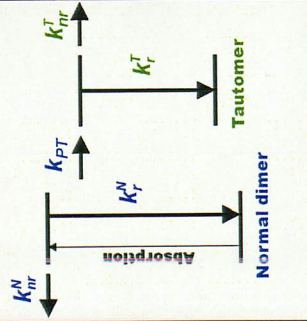


7Al₂ の重水素置換体のO-O遷移を励起した分散蛍光スペクトル



分散蛍光スペクトルから速度論的にプロトン移動速度を見積る

Kinetic Model

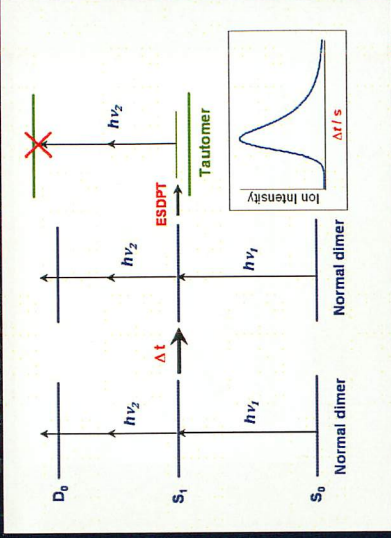


Intensity (I) is converted to relative photon numbers

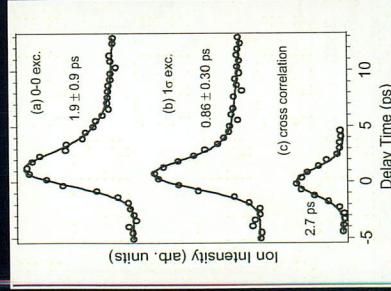
$$\frac{I(\text{Normal})}{I(\text{Tautomer})} = \frac{\Phi^N}{\Phi^T}$$

$$k_{PT} = \frac{k_{tr}^N \cdot (k_{tr}^T + k_{nr}^T)}{k_{tr}^T \cdot \left(\frac{\Phi^N}{\Phi^T}\right)}$$

ピコ秒多光子共鳴イオン化時間分解分光



7Al₂-hhのピコ時間分解分光一振動状態を選別した減衰曲線



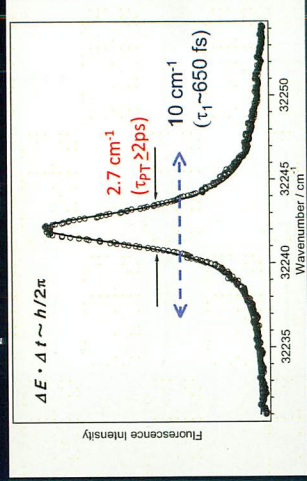
単一指数関数の減衰



Zewailの結果と矛盾

K. Saketa, H. Sekiyi, J. Phys. Chem A 109, 3245 (2005).

7Al₂-hh のO-O 遷移のバンド幅



$\tau_{PT} \geq 2 \text{ ps}$

Contradicts to $\tau_1 = 650 \text{ fs}$

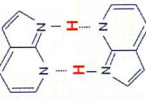
Quantum yield of ESDPT in 7Al₂-hh is nearly unity*.

ESDPT速度の同位体効果 (KIE)

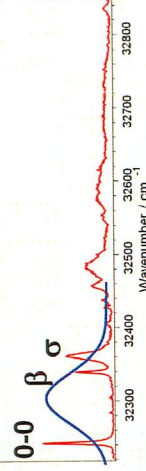
1. Asymmetric KIE



2. Anomaly large KIE



青線はフェムト秒レーザーの励起光のフロアフィル



Zewailらは何を観測したか？

寿命の異なる複数のバンドを同時に励起

まとめ

- 量子化学の講義の理解が、困難となっている傾向が見られる
- 分子科学だけでなく様々な分野で量子論など物理化学の基礎知識が必要とされている。
(ナノ、量子コンピュータ、生体の分子レベルの理解)
- 古典論との対応についての説明が重要
- 分かり易い実験結果 (分光実験データetc.)
を基礎原理の説明に用いるとバリアは低下する

元素の周期律と量子論

金沢大学・医薬保健研究域
中垣 良一
Nov. 22, 2008

メンデレーエフの周期表(1860年代)

60余りの元素を原子量順に配列
一部は、原子量の順序を無視
 • ${}_{53}\text{I}$ (126.9045)と ${}_{52}\text{Te}$ (127.60)
 • ${}_{28}\text{Ni}$ (58.6934)と ${}_{27}\text{Co}$ (58.9332)

短周期型周期表の先駆(さきがけ)。

原子番号に正しい意味づけがなされていないのに、未知元素の存在を予言できた。



朝日新聞「be on Saturday」2003年10月25日



原子容の周期性

(Lothar Meyer, *Ann. Chem.*, 1870)

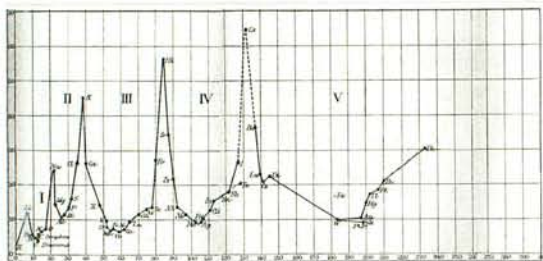
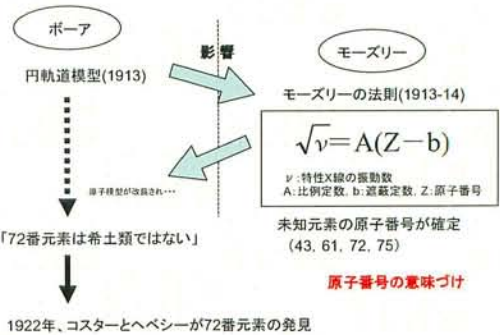
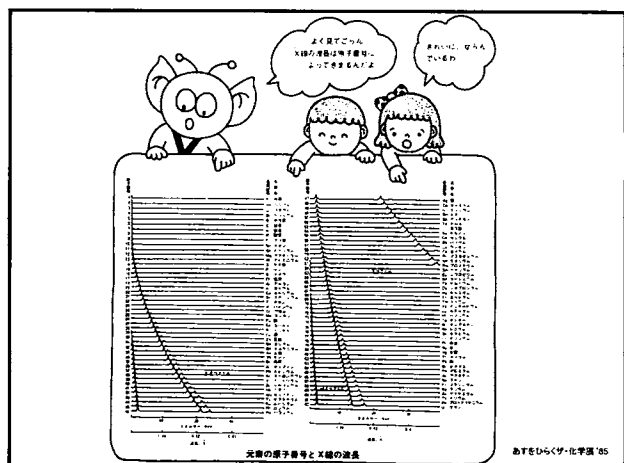
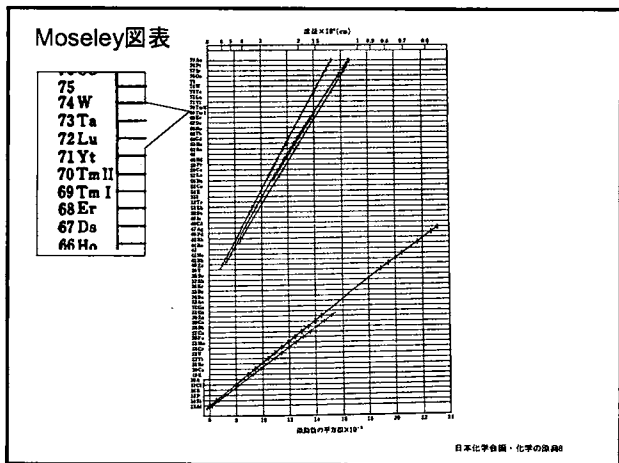


FIGURE 3.19 Plot of atomic volume versus atomic weight. J. Lothar Meyer, *Ann. Chem.*, 1870. Reprinted by T. Dostler, *Philosophical Magazine*, 13, 26-37, 1852, p. 26.

ボーアの原子模型(1913)とモーゼリーの法則(1913-14)



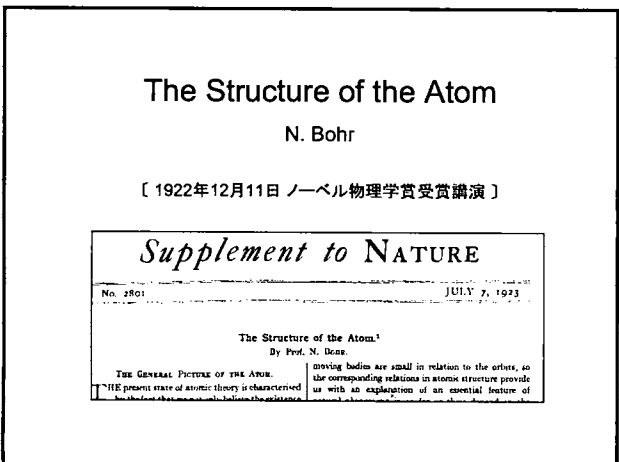


ボーアの研究所における 物理学者と化学者の国際協力

- コスター(オランダ)とヘベシー(ハンガリー)
(X線分光分析により、72番元素を発見)
- 仁科芳雄(理論物理学, 加速器科学)
- 木村健二郎(無機化学, 放射化学)
- 堀 健夫(分光学)
- 青山新一(低温化学)

ボーアの前期量子論

- 閉殻の電子配置(希ガス元素)
He(2), Ne(10), Ar(18), Kr(36), Xe(54)
Rn(86)
- 同族元素の繰り返し間隔 (2, 8, 18, 32)
 - $2 = 1 \times 2$
 - $8 = 4 + 4 = 2 \times 4$
 - $18 = 6 + 6 + 6 = 3 \times 6$
 - $32 = 8 + 8 + 8 + 8 = 4 \times 8$



The Structure of the Atom

(最後から2番目の文)

I have attempted to show how the development of the atomic theory has contributed to the classification of extensive fields of observation, and by its prediction has pointed out the way to the completion of this classification.

The Structure of the Atom

(最後の一文)

It is scarcely necessary, however, to emphasise that the theory is yet in a very preliminary stage, and many fundamental questions still await solution.

同族元素の繰り返し間隔(N)

現代の解釈：原子軌道(ns, np, nd, nf)

$$N = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$$

(具体例)

$$\begin{aligned} 8 &= 2 \times 1 + 2 \times 3 \\ 18 &= 2 \times 1 + 2 \times 3 + 2 \times 5 \\ 32 &= 2 \times 1 + 2 \times 3 + 2 \times 5 + 2 \times 7 \end{aligned}$$

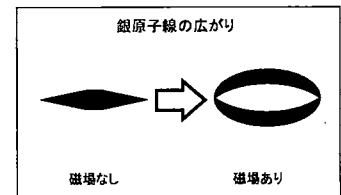
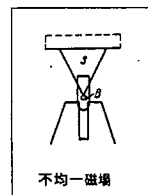
パウリの排他原理と電子スピン

- パウリの原理(1925)
 - 第4の量子数(古典論では解釈不可能)
 - 2つの自由度(2価性): スピン量子数
 - [一般化]フェルミ粒子(半奇数のスピンをもつ粒子)の統計
- 異常ゼーマン効果の解析
- シュテルン・ゲルラッハの実験
 - (銀の原子線を不均一磁場内に通す)

Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld.

Von Walther Gerlach in Frankfurt a. M. und Otto Stern in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Zitiergegangen aus 1. März 1922.)



シュテルン - ゲルラッハ の実験 (1922年)

周期律の発見と物理学者の意見

- 小野健一「量子力学」三省堂(1973)
 - 化学者に対する敬意(極めて稀な例)
 - 「化学的、現象論的に組み立てられた元素の周期表が、原子構造に関する量子力学の結論を、あまりにも正確に先取りしていることに、ただただ驚くばかりである。化学者たちの強靱な実証精神と犀利な帰納力に脱帽して敬意を表したく思う。」(p.118-119)

量子論と熱現象, 熱力学

真空の比熱

空洞放射(黒体放射)

固体の比熱

古典論... Dulong-Petitの法則
量子論... Einstein理論, Debye理論

気体の比熱

一般論... 分子構造と運動の自由度
水素分子... オルト水素とパラ水素(核スピンの多重度)
水素分子気体の比熱を解析することにより、陽子の核スピンの1/2であると結論された。

朝永振一郎「スピンはめぐる」中央公論(1974)

量子論と無機化学

- 「未知元素の探索」と「周期表の完成」
 - 典型元素
 - 遷移金属元素
 - 希土類元素
- その他
 - 希ガス化合物の結合 (XeF_n ; $n=2, 4, 6$)

八隅説(古典的結合論)の破綻

- 水素結合錯体
- 分子錯体(電荷移動錯体など)
- 超原子価化合物(PF_5 , SF_6)
- 希ガス化合物(XeF_n)の化学結合



高校の化学で詳しく扱われることのない事項

不完全な理論による正しい予言

メンデレーフの予言(原子量, 密度など)

- Eka-B(Sc), Eka-Si(Ge), Eka-Al(Ga)

ボーアの予言(希土類元素の範囲)

- 72番元素: Hf(ハフニウム)は非希土類元素

• 低いレベルの近似であっても, 正しい予言ができた.

(余談) すべて地名に因んで命名されている

自然科学の歩み

- 作用量子の発見(1900) Planck
- 熱力学第3法則(1906) Nernst
- 熱力学(古典物理学)が未完成の段階のうちに, 量子論が始まっている.
- 飛行機が実現してから, 流体力学が発展した.
- 自然科学の発展は, 複雑な道筋をたどる.

自然科学の歩み

作用量子の発見(1900) Planck

熱力学第3法則(1906) Nernst

熱力学(古典物理学)が
未完成の段階のうちに,
量子論が始まっている.

飛行機が実現してから,
流体力学が発展した.

自然科学の発展は, 複雑な道筋をたどる.

前期量子論の終焉(1922)

1922年: 量子力学構築の前夜

- (1) Stern-Gerlachの実験(方向量子化)
銀の原子線と不均一磁場
- (2) Hfの発見(希土類元素の範囲)
- (3) Bohr: ノーベル物理学賞受賞
「原子の構造とその放射に関する研究」
- (4) 半整数の量子数
- (5) He原子への応用(不成功)

1925年: 行列力学

1926年: 波動力学

古典理論の破綻とその克服

- 古典的結合論から原子軌道・分子軌道へ
- 古典物理学から量子物理学へ

[私の主張]

- 古典物理学をしっかり学ぼう。
- 統計力学と熱力学
- 統計力学で学んだ内容は、量子論でも有用
- 確率振幅, 密度行列

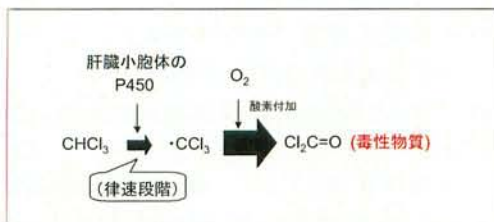
量子論による解釈が必要な現象(1)

質量同位体効果(零点振動エネルギー)

(例) クロロホルムの肝毒性は、重水素化で低下する。

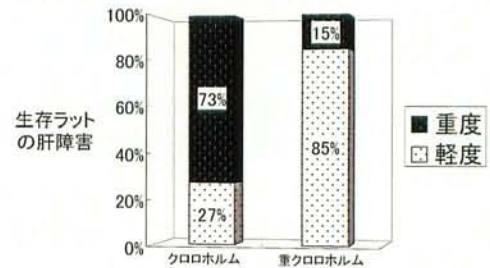
- (1) クロロホルムの脱水素酸化と酸素付加によりホスゲン(ジクロロカルボニル)が生成する。
- (2) 脱水素酸化が律速段階なので、重水素化により活性化エネルギーが増加する。
- (3) ホスゲン生成の速度が低下する。

クロロホルムの代謝反応



零点振動エネルギー: $E_0 = (1/2)h\nu$
 調和振動子: $2\pi\nu = \sqrt{k/m}$

クロロホルムと重クロロホルムの肝毒性
(投与量 4.98mmol/kg体重)



クロロホルムと重クロロホルムの肝毒性

投与量	クロロホルム	重クロロホルム
2.49mmol/kg		
4.98mmol/kg		

量子論による解釈が必要な現象(2)

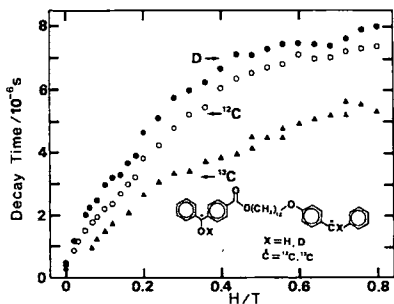
磁気同位体効果(超微細相互作用)

→ 電子スピンと核磁気モーメントの相互作用

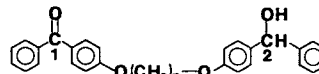
(例) ラジカル反応における反応中間体の寿命が同位体標識により変化する。

- ラジカル中心が、 ^{12}C (非磁性核)か ^{13}C (磁性核)かで顕著な違いが現れる。
- 同位体標識により反応性を制御できる。

磁気同位体効果



同位体標識化合物



- 3(n) n = 3, 4
- 3-a C₁=C₂=¹²C
 - 3-b C₁=¹³C, C₂=¹²C
 - 3-c C₁=¹²C, C₂=¹³C
 - 3-d C₁=C₂=¹³C

化学は、特殊な言語である

化学は、物質の挙動を記述するための言語体系である。

- 周期表(元素)－単語帳(Vocabulary)
- 周期律や量子化学－文法規則(Grammar)
- 化合物や超分子錯体－統語法(Syntax)

[語学学習の大原則]

- *Aller Anfang ist schwer.*
- *Einmal ist keinmal.*

自然科学と自然哲学

歴史的事実を重視する。

- *Scientist*(科学者)
- *Natural Philosopher*(自然哲学者): Faraday
- *Philosopher*[(古語)錬金術師]

- 自然哲学から数学、物理学、化学が分岐してきた。
- 自然科学は、分野を分けずに総合的に学ぶ必要がある。
- 根幹(過去の蓄積)を把握しておかないと、枝葉の知識は理解できない。

授業内容の提案

－ 原子から分子へ(1) －

元素と原子(6-7回)

- (1) 周期表と周期律
- (2) 特性X線と原子番号
- (3) 原子模型と原子スペクトル
- (4) 原子構造と原子軌道関数
- (5) 原子軌道関数の3種の量子数(n, l, m_l)とスピン量子数(m_s)
- (6) イオン化エネルギーと電子親和力
- (7) 電気陰性度(ポーリングとマリケン)

授業内容の提案

－ 原子から分子へ(2) －

分子(7-8回)

- (1) 水素分子イオン(H_2^+)の結合
- (2) 等核2原子分子および異核2原子分子
- (3) 分子軌道関数と結合次数
- (4) 共有結合の方向性(混成軌道)
- (5) 配位結合
- (6) 水素結合と生体高分子
- (7) 分子間力

有機合成化学と分子構造

(理工研究域・物質化学系)
猪股勝彦

Kanazawa Univ.

分子のミクロな世界をいかに理解させるか
— 化学分野FDモデルの構築に向けて —

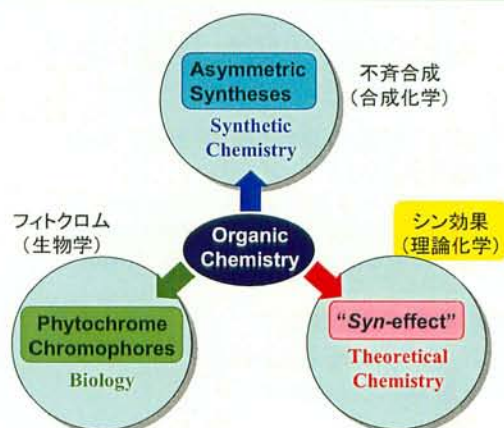
- 専門分野別の具体的な授業内容・方法改善に向けた議論の場を提供
- 新しい専門分野別FDモデルの構築を目指す
- 教育と研究との接点に焦点を当て、具体的な例示に基づいて見解を述べる

Kanazawa Univ.

新しい合成反応の開発研究

- 1) 合成中間体としてのビニルオキシボランの発見
- 2) 天然フラン化合物の一般合成法の開発
- 3) パラジウム触媒を用いたアシル型スルホンの合成と反応
- 4) ペプチド及びマクロライド合成のための新しい脱水縮合剤の開発
- 5) シン効果の本質解明を目指した実験的研究
- 6) 光受容色素蛋白質フィトクロムの構造と機能の解明
- 7) 新規不斉合成反応の開発

Kanazawa Univ.



Kanazawa Univ.

シン効果の本質解明を 目指した実験的研究

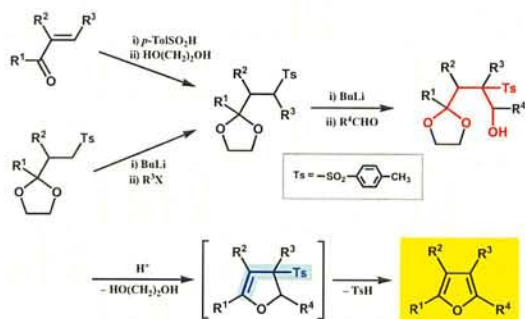
Kanazawa Univ.

新しい合成反応の開発研究

- 1) 合成中間体としてのビニルオキシボランの発見
- 2) 天然フラン化合物の一般合成法の開発
- 3) パラジウム触媒を用いたアシル型スルホンの合成と反応
- 4) ペプチド及びマクロライド合成のための新しい脱水縮合剤の開発
- 5) シン効果の本質解明を目指した実験的研究
- 6) 光受容色素蛋白質フィトクロムの構造と機能の解明
- 7) 新規不斉合成反応の開発

Kanazawa Univ.

A General Method for the Preparation of Substituted Furans



Komatsu Etsu

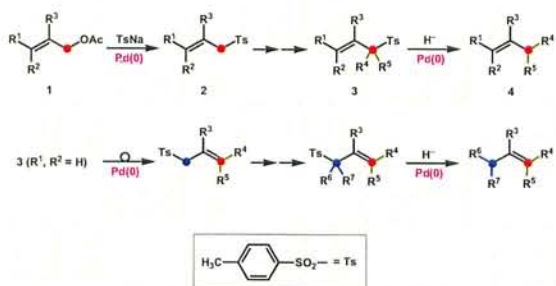


X = OAc, OPh, Cl, Br, etc.

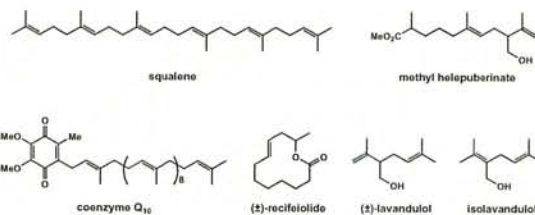
X = OAc
Nu = $\beta\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$

X = $\beta\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$
Nu = H

Komatsu Etsu



Komatsu Etsu



Komatsu Etsu



D. E. O'Connor and W. I. Lyness, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3840 (1964)

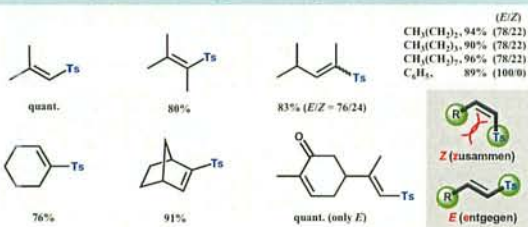
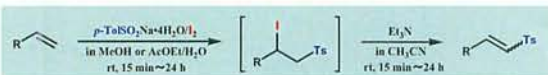
Komatsu Etsu

オレフィンの立体異性体 (幾何異性体) の安定性



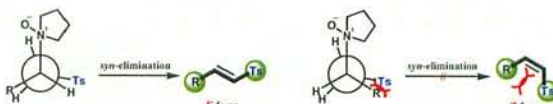
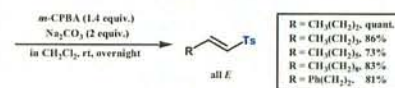
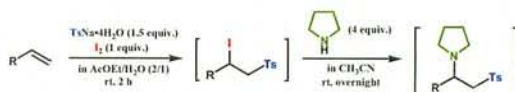
Komatsu Etsu

Preparation of Vinyl Sulfones from Alkenes via Iodosulfonation



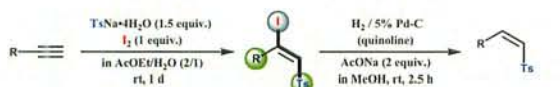
Kanazawa Univ.

Regio- and Stereoselective Synthesis of (E)-Vinyl Sulfones

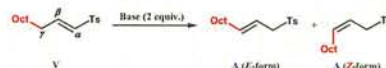


Kanazawa Univ.

Regio- and Stereoselective Synthesis of (Z)-Vinyl Sulfones

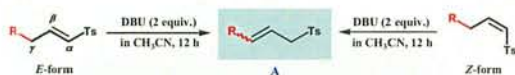


Kanazawa Univ.



Entry	Base	Conditions	Products ratio	
			V	A (E/Z)
1	^t BuOK	^t BuOH, 30 °C, 0.5 h	5	95 (41/59)
2	"	" 2 h	3	97 (63/37)
3	"	" 15 h	<1	>99 (86/14)
4	DBU	CH ₃ CN, rt, 12 h	3	97 (36/76)
5	"	DME, rt, 12 h	5	95 (27/73)
6	"	THF, rt, 12 h	29	71 (18/82)
7	"	CH ₂ Cl ₂ , rt, 12 h	36	64 (22/78)
8	"	dioxane, rt, 12 h	54	46 (21/79)
9	"	benzene, rt, 12 h	68	32 (10/90)
10	"	CHCl ₃ , rt, 12 h	94	6 (20/80)
11	"	CH ₃ CN, -20 °C, 48 h	77	23 (3/97)
12	"	CH ₃ CN, 0 °C, 30 h	4	96 (22/78)
13	"	CH ₃ CN, reflux, 1.5 h	2	98 (78/22)

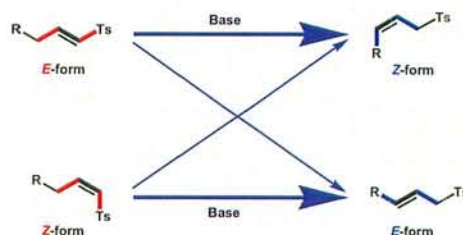
Kanazawa Univ.



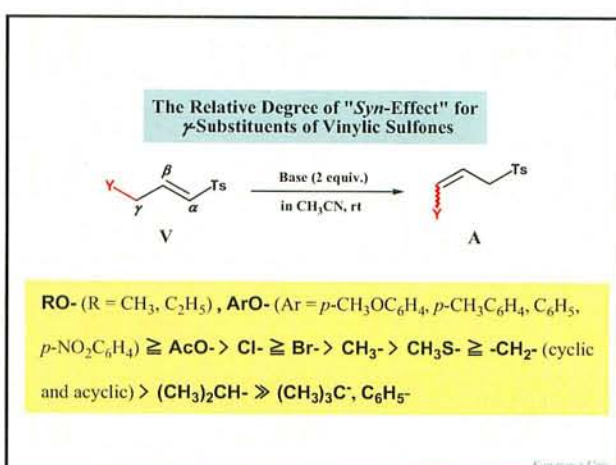
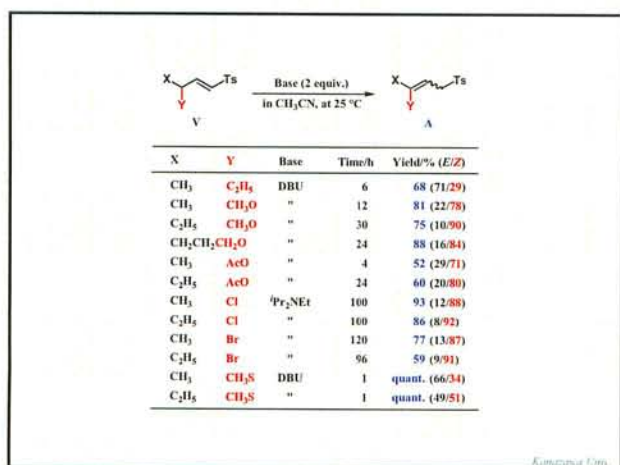
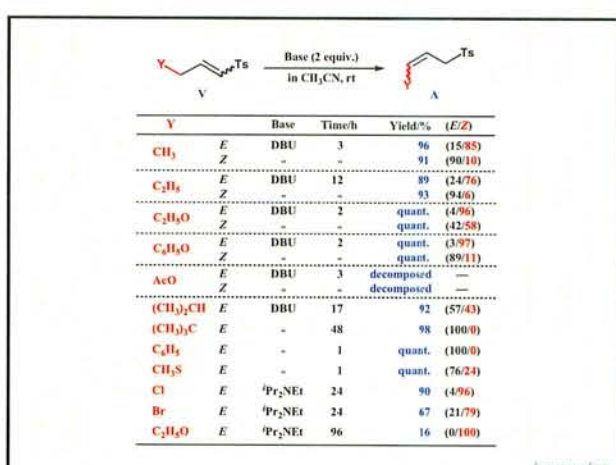
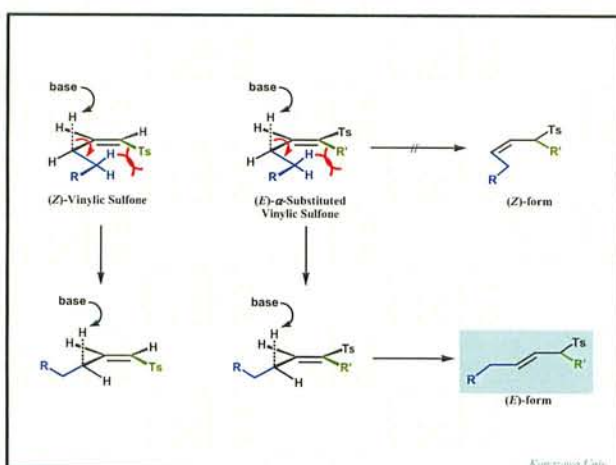
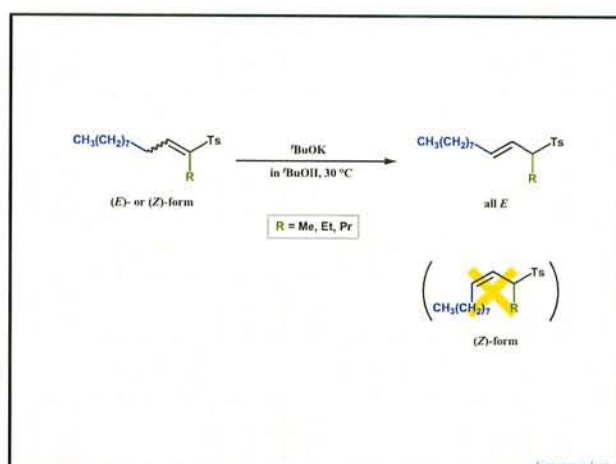
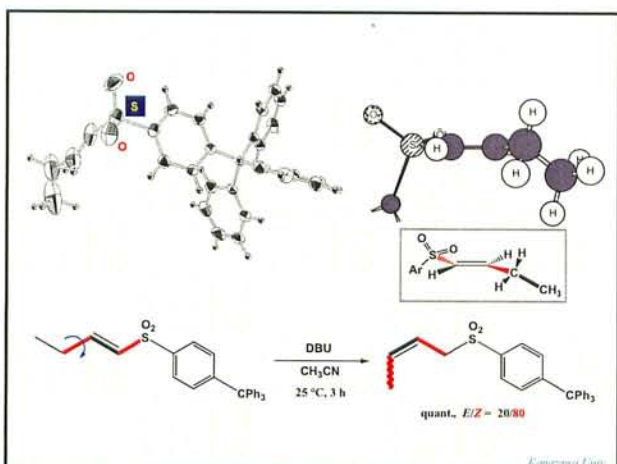
R	Temp. °C	Yield of A (%) (Recovery %)	E/Z ratio of A	Temp. °C	Yield of A (%) (Recovery %)	E/Z ratio of A
CH_3CH_2	E 10	89 (7)	24/76	Z 10	93 (7)	94/6
	25	95 (5)	34/66	25	96 (1)	93/7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	" 10	96 (4)	26/74	" 25	96 (1)	93/7
	25	96 (4)	35/65			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	" 10	93 (4)	24/76	" 25	96 (1)	94/6
	25	97 (3)	30/70			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	" 10	95 (5)	25/75	" 25	97 (1)	95/5
	25	97 (3)	32/68			
PhCH_2	" 10	98 (2)	44/56	" 25	94 (1)	90/10
	25	98 (1)	70/30			

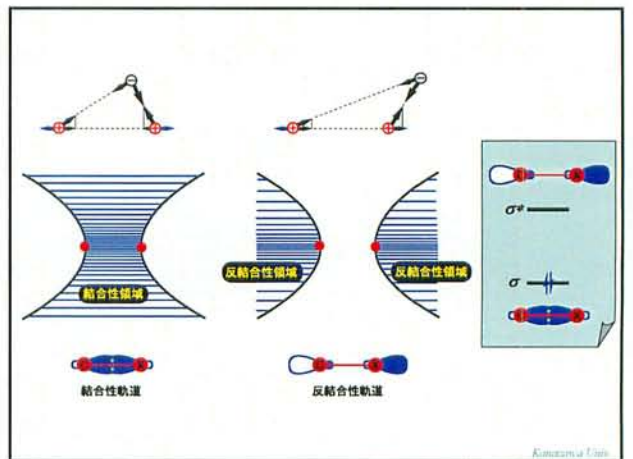
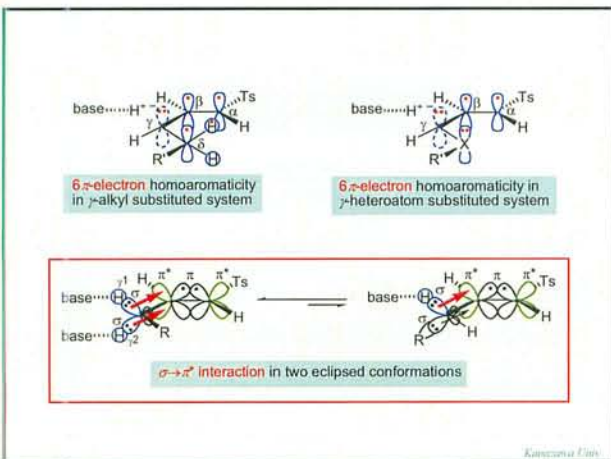
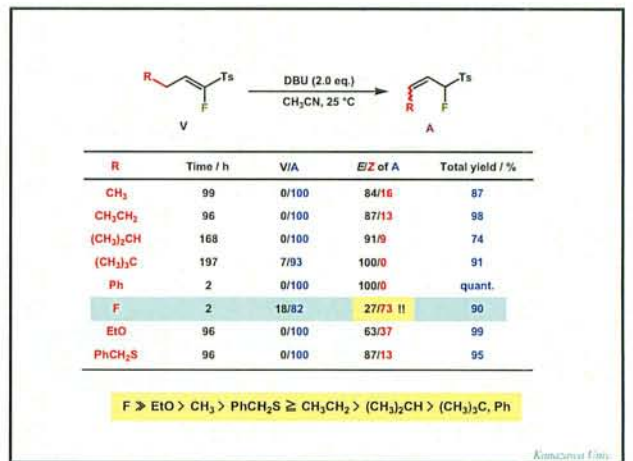
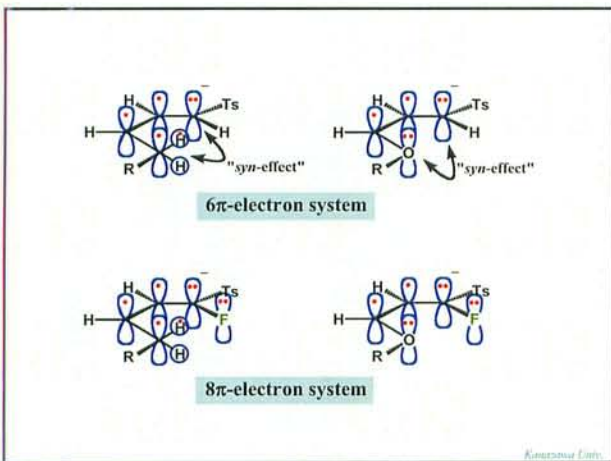
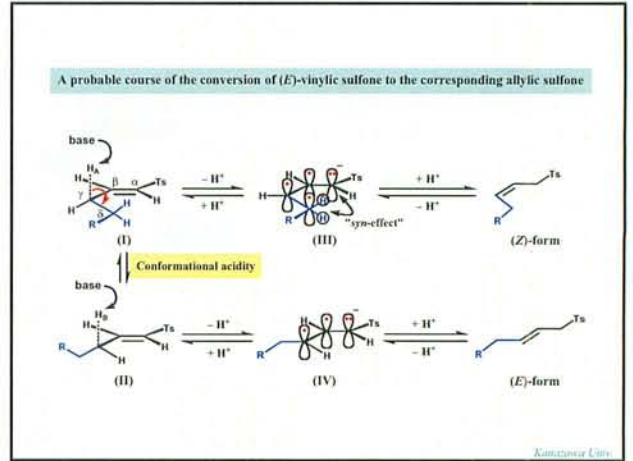
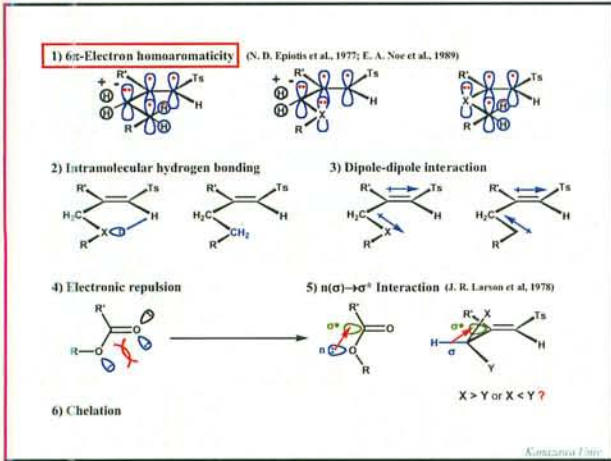
Kanazawa Univ.

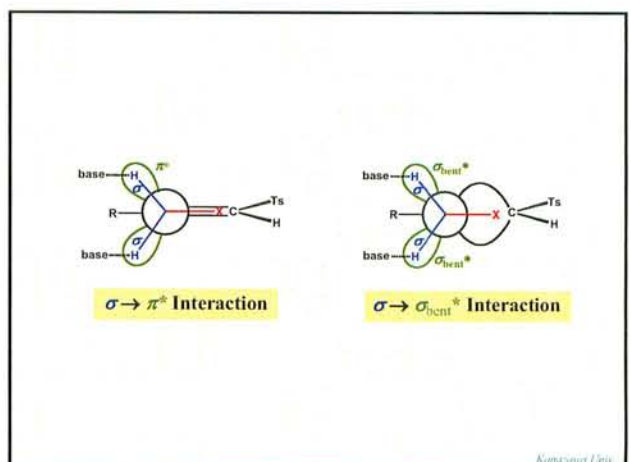
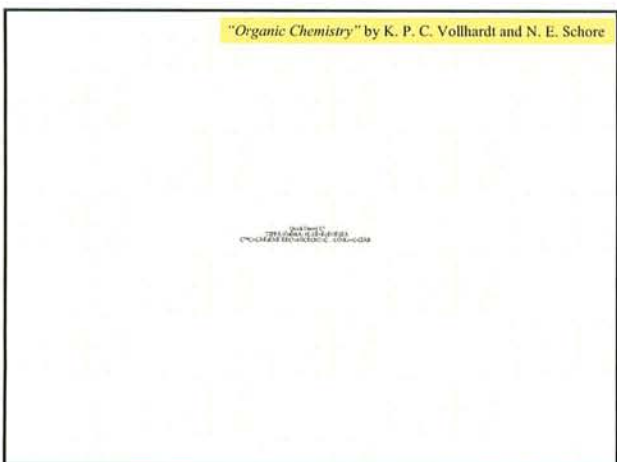
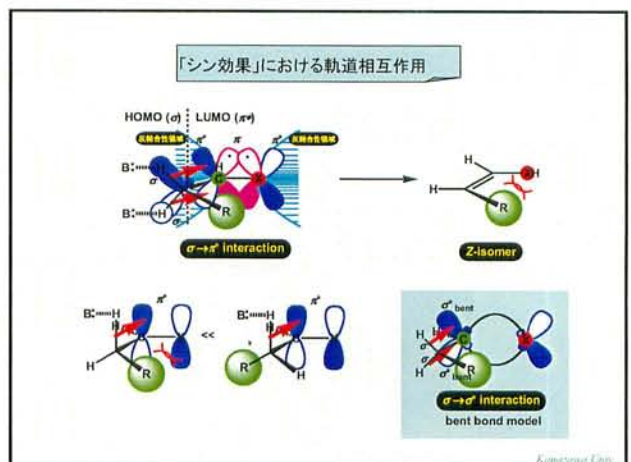
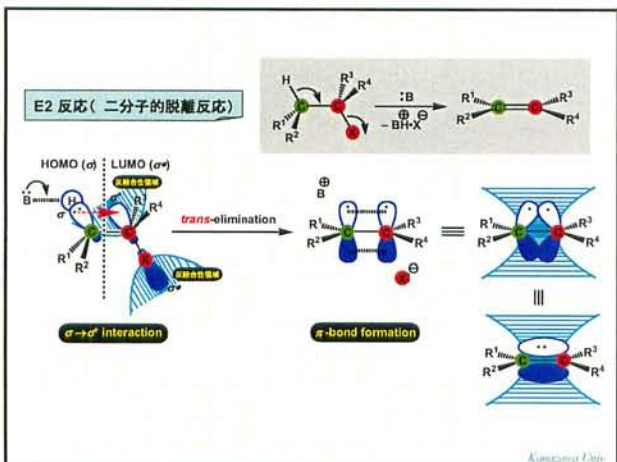
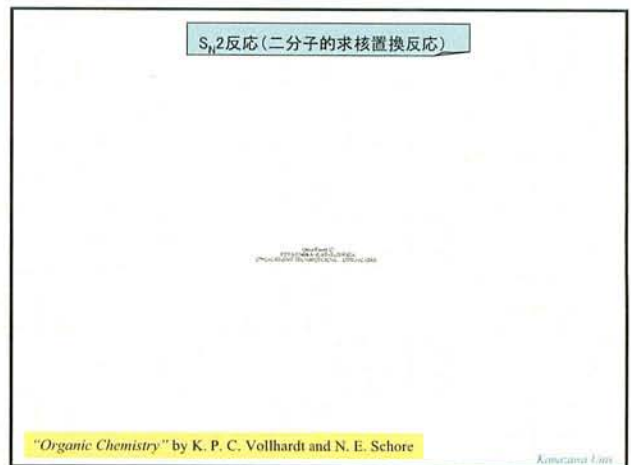
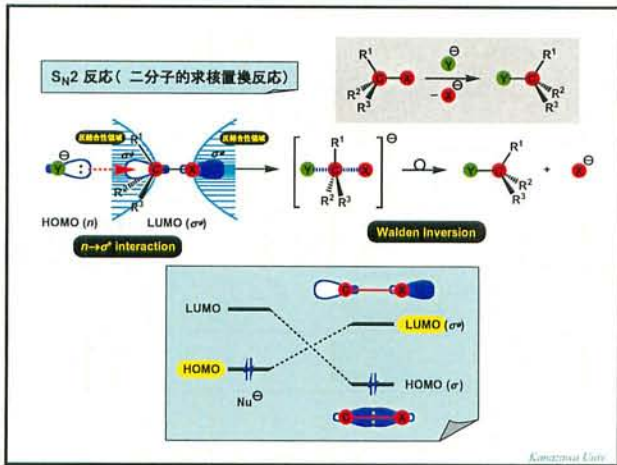
シン効果の本質解明を目指した研究



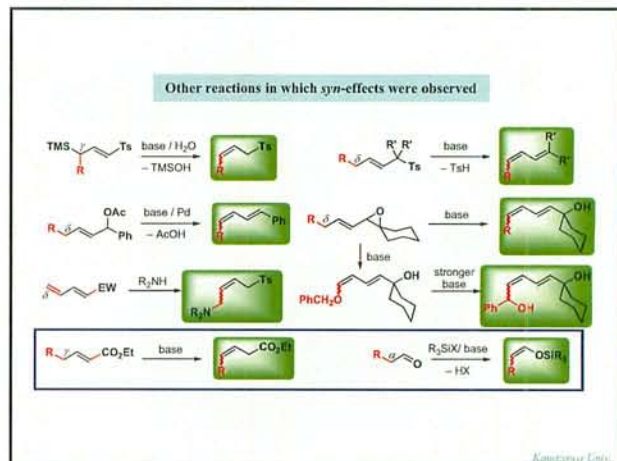
Kanazawa Univ.





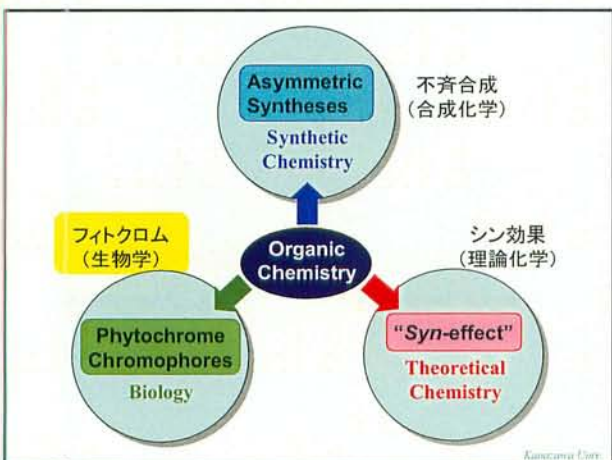
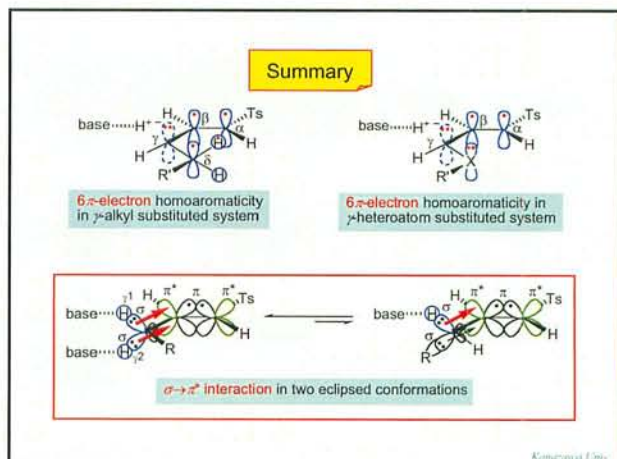


ライナス・ポーリング
「化学結合論入門」
共立出版社株式会社

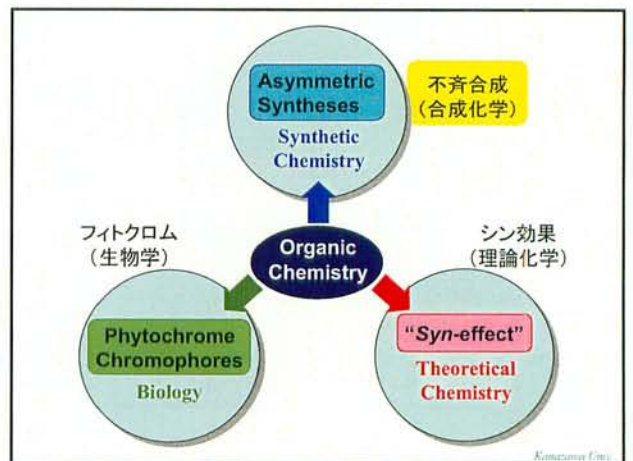
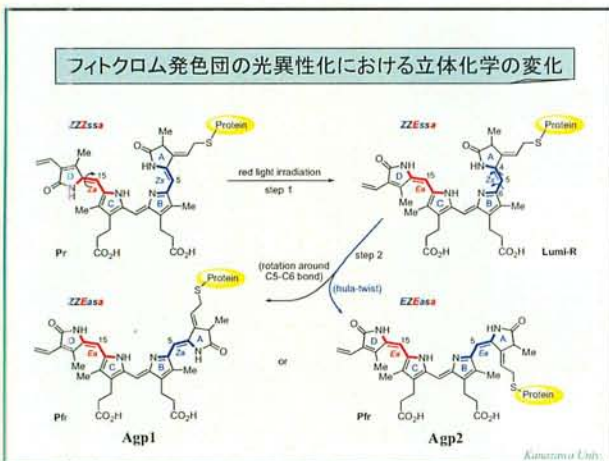
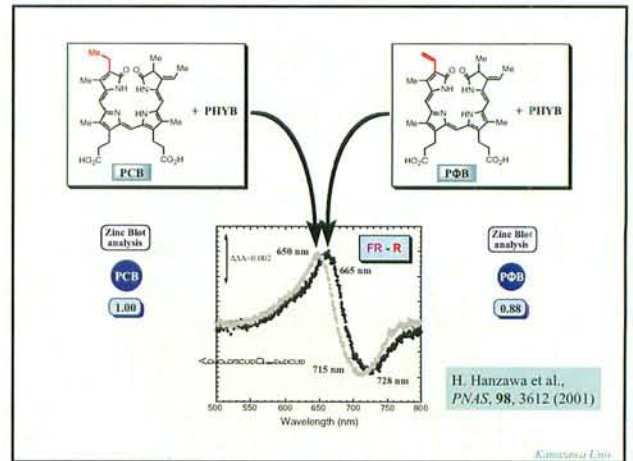
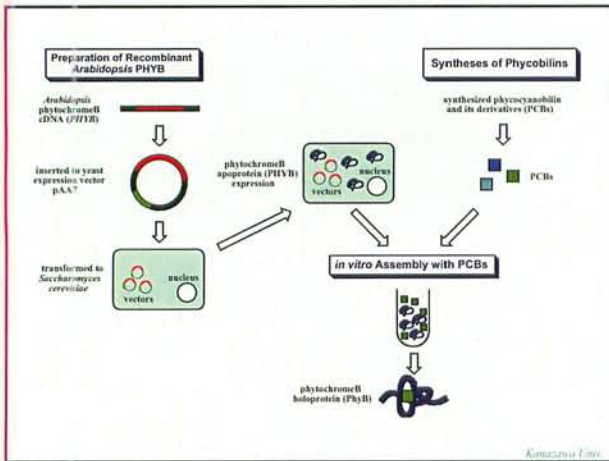


"Syn-Effect" in the Conversion of (*E*)- α,β -Unsaturated Esters into the Corresponding β,γ -Unsaturated Esters and Aldehydes into Silyl Enol Ethers
S. K. Guha, A. Shibayama, D. Abe, M. Sakaguchi, Y. Ukaji, and K. Inomata
Bull. Chem. Soc. Jpn., **77**, 2147-2157 (2004)

BCSJ賞受賞, 2004

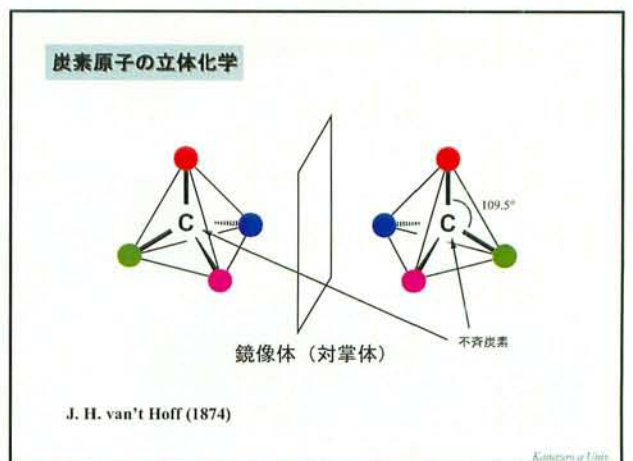


光受容色素蛋白質フィトクロムの
構造と機能の解明

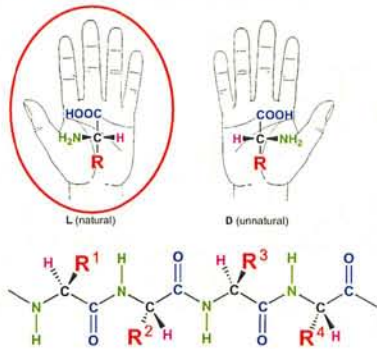


酒石酸ジエステルを不斉源として活用する不斉合成反応の開発

Kanazawa Univ.

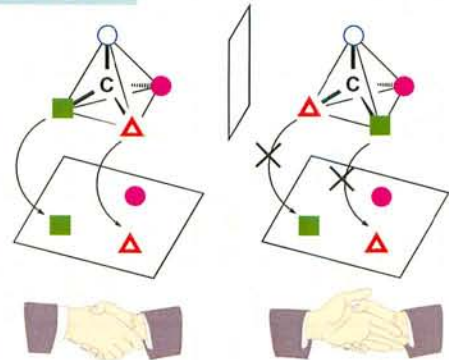


アミノ酸とペプチド、たんぱく質、酵素



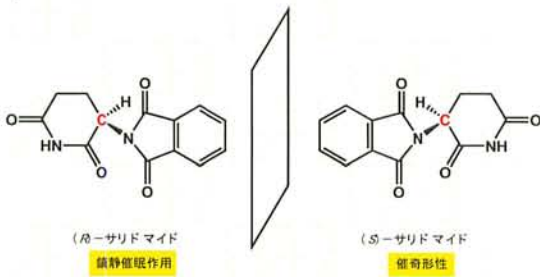
Kanazawa Univ.

鏡像体の分子認識



Kanazawa Univ.

サリドマイド



Kanazawa Univ.

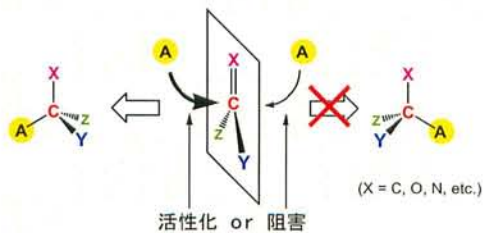
鏡像体のうち一方（光学活性化合物）のみを立体選択的に得る手法の開発が必要不可欠

光学活性化合物の入手法

- 1) 天然物の利用：アミノ酸、糖、アルカロイド等
- 2) 天然物からの化学的誘導
- 3) 光学分割
- 4) **不斉合成 = 不斉炭素の化学的構築**

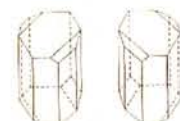
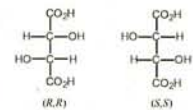
Kanazawa Univ.

不斉炭素の化学的構築



Kanazawa Univ.

酒石酸

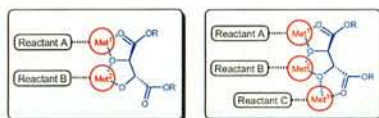


酒石酸アンモニウムナトリウムの結晶

Kanazawa Univ.

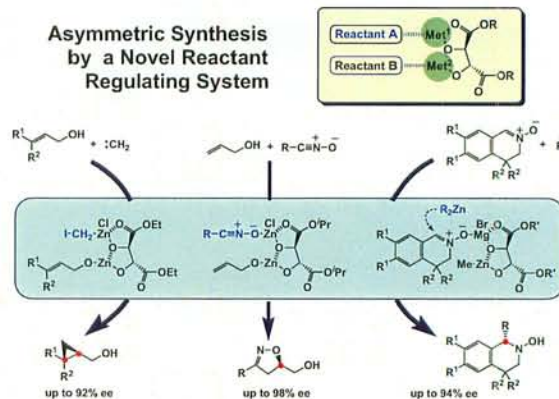
酒石酸エステルを活用する複核キラル反応場の創生

- 1) 個々に特徴ある金属複数を一つの反応場集積して複合化
- 2) (R,R)体、(S,S)体ともに入手容易
- 3) 二つの水酸基部分を活用
- 4) 構造の修飾が容易



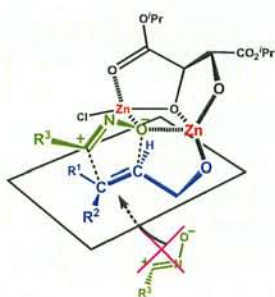
Kawamura Tetsu

Asymmetric Synthesis by a Novel Reactant Regulating System



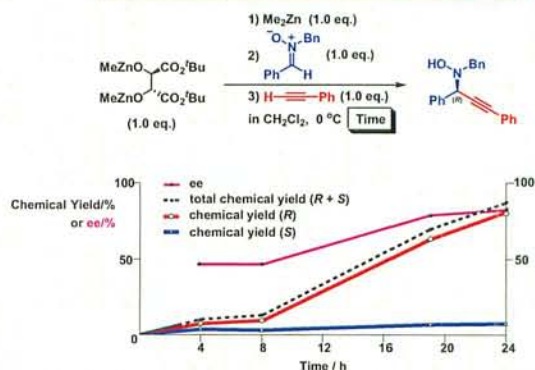
Kawamura Tetsu

Proposed Transition State Model



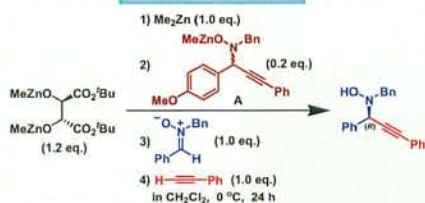
Kawamura Tetsu

Time Course of the Stoichiometric Reaction



Kawamura Tetsu

Effect of Additive A

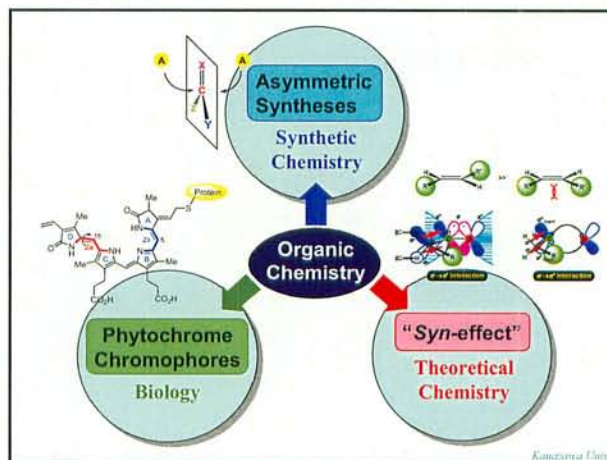


Entry	Additive A	Yield / %	ee / % ^b
1	(S)-A	70	85
2	Racemic-A	75	94
3	(R)-A	80	80
4 ^b	---	89	82

^aEnantiomer ratios were determined by HPLC analysis (Daicel Chiralcel OD-H).

^bReaction was carried out without additive.

Kawamura Tetsu



Kawamura Tetsu

<編者紹介> 西山 宣昭 (にしやま のぶあき)

1961年福岡県生まれ。九州大学農学部卒、同大学院農学研究科農芸化学専攻修士課程修了。工学博士。九州大学中央分析センター助手、福岡教育大学化学教室助教授、北海道大学電子科学研究所助教授、理化学研究所脳科学総合研究センター研究員を経て、現在、金沢大学大学教育開発・支援センター教授。主にカリキュラムを中心とする大学教育に関する調査研究に従事する一方、細胞内化学反応系の非線形特性に関する実験およびその実験教材化を行っている。

TESK ライブラリー 3

『学士課程教育における化学 FD モデルの構築に向けて』

2009年3月31日 発行

編者 西山 宣昭

企画 金沢大学 大学教育開発・支援センター

発行者 西山 宣昭

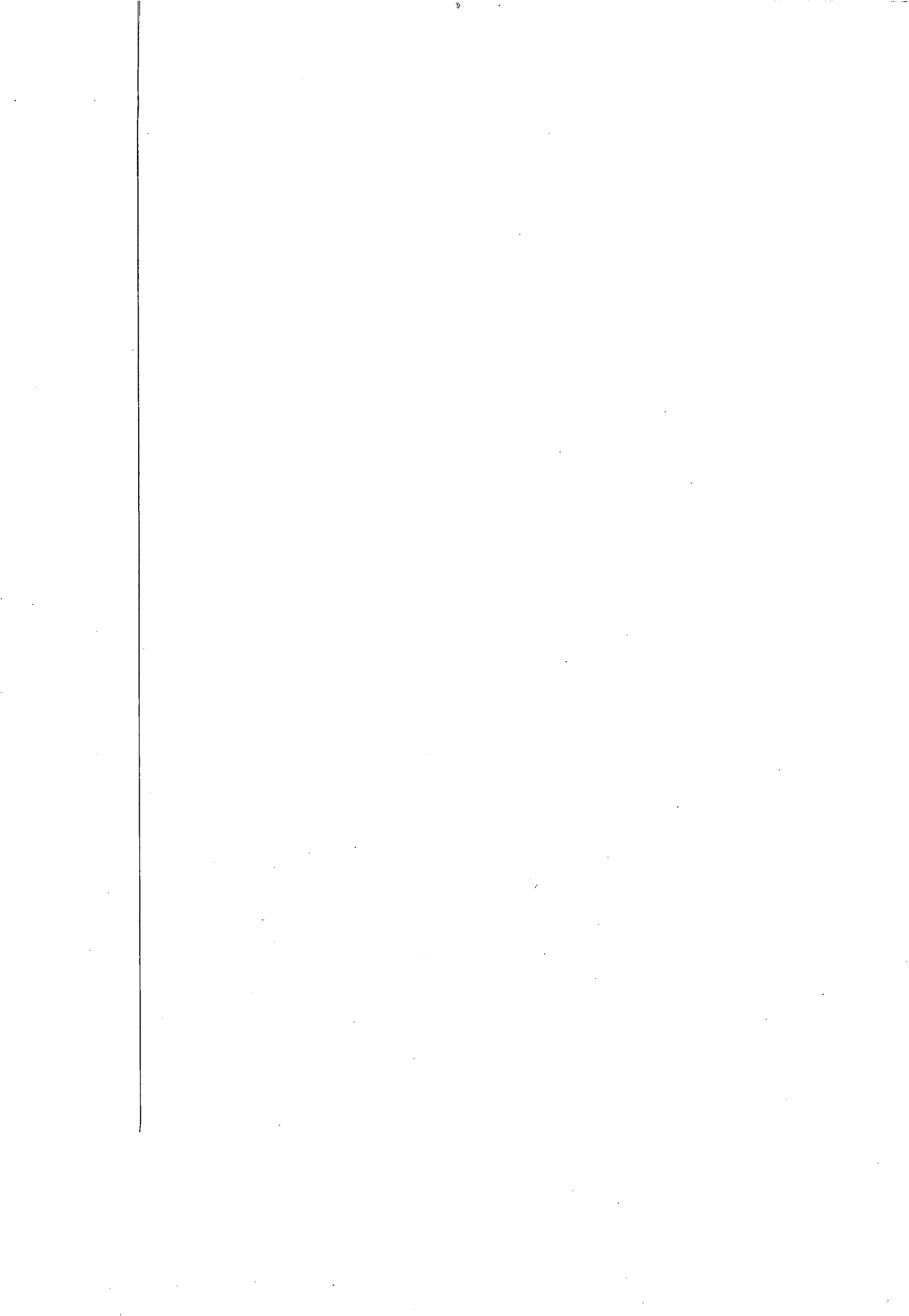
発行所 金沢大学 大学教育開発・支援センター

〒920-1192 石川県金沢市角間町

電話 076-264-5837

FAX 076-234-4172

© Kanazawa University Research Center for Higher Education



ISSN 1881-3569

Tertiary

Student

Support

Education

Evaluation

Kanazawa University