

日本学士院賞 受賞者 また 賀 が のほろ 昇



専攻学科目 光物理化学

生年月日 昭和二年五月二〇日

略 歴 昭和二六年 三月

同 二六年 四月

同 三三年 四月

同 三四年 一月

同 三七年一〇月

同 三九年 八月

同 六一年 四月

平成 三年 四月

同 四年 七月

東京大学理学部化学科卒業

大阪市立大学理工学部助手

大阪市立大学理工学部講師

理学博士

大阪市立大学理学部助教授

大阪大学基礎工学部教授（平成三年三月まで）

岡崎国立共同研究機構分子科学研究所教授（併任、昭和六三年三月まで）

大阪大学名誉教授

（財）レーザー技術総合研究所チームリーダー（現在に至る）

鈴木興太郎、二〇〇〇、厚生経済学の情報的基礎・厚生主義的帰結主義・機会の内在的価値・手続きの衡平性。岡田他編『現代経済学の潮流2000』、東洋経済新報社、二一四二頁。

## 理学博士又賀 昇氏の「光励起分子の分子間相互作用と化学反応ダイナミクスの研究」に対する授賞審査要旨

光励起分子の化学反応は、分子の電子励起とそれに続く他分子や媒体分子との相互作用を重要な因子として進行する。又賀 昇氏は、溶液等凝縮系における光誘起電子移動を中心とした光化学反応に関して、光励起分子ならびに分子錯体の構造と反応性、溶媒分子との相互作用を、ナノ秒からフェムト秒にかけての超高速分光装置を開発しつつそれを用いて研究し、独創的な洞察に基づき、広く光化学諸過程の解明・基本概念の確立に寄与した。この手法と概念は、光化学反応の研究における指導原理として世界的に広く受け入れられている。これらの卓越した成果は次の二項目に分けられる。

一、溶液中の光励起分子の電子構造と溶媒分子との相互作用に関する研究——又賀・リットの式の提出——

溶液中の溶質分子の蛍光スペクトルは、溶媒極性の増加と共に、長波長側に移動する。又賀氏はこの現象を溶質分子の光励起による

双極子モーメントの変化と、それに伴う溶媒分子との相互作用の変化に注目して、理論及び実験の両面から解明し、広範囲に適用出来る定量的な一般式を提唱した(一九五五年)。この式はその後独立にリップパート博士(独)によっても提案され(一九五六年)、又賀・リップパートの式として五〇年経った現在でも広く利用されており、溶媒和や化学反応ダイナミクス研究の原点となっている。

また、これに関連し一九五七年に又賀氏は西本博士と協力して分子軌道理論計算において重要な近似式(西本・又賀の式)を提案した。この式は高速大型計算機のなかった時代に、分子の吸収スペクトルや遷移双極子モーメントの実験結果をよく再現する手法として、国際的に広く利用され、その後の半経験的分子軌道計算手法の発展に多大な貢献を果たした。

## 二、エキサイプレックス化学の展開と化学反応の基礎概念の確立

光励起分子と基底状態分子の間の電荷移動相互作用により形成される分子錯体をエキサイプレックスという。又賀氏は溶液中のエキサイプレックスの幾何構造や電子状態と溶媒の極性との関連に注目し、溶媒の極性が小さいときには分子間距離が短く、両者の電子軌道の重なりも大きくなり、分子間の電子交換相互作用が強い構造をとるが、逆に溶媒の極性が大きいときには、錯体を形成する分子間

の距離も大きく相互の配向もルーズとなり、交換相互作用のほとんど作用しないイオン対に近い電子状態を持つことを、一九六七年に提唱した。その後、自ら開発した超高速レーザー分光装置を用い、反応ダイナミクスの直接検出による研究を展開し、エキサイプレックスとその関連分子錯体系、反応系に対する系統的研究によって上記の提案を検討した。その結果、エキサイプレックスの幾何構造と電子状態が、溶媒の極性、また更に電荷移動状態のエネルギーレベルに依存して連続的に変化することを実証し、溶媒効果はもはや摂動ではなく、溶媒が直接関与して錯体の構造と電子状態を決めるとする新しい溶液系錯体の概念を確立した。

さらに又賀氏は、この概念を電子移動反応のみならず、電荷分離状態を経由する水素原子移動や陽子移動の過程に対しても適用し、電荷移動した分子性錯体の構造とその後の反応性を合理的に説明できることを示した。加えて、励起水素結合体の電子移動、光イオン化、高分子や分子集合体系さらには蛋白質系のエネルギー移動や電子移動などの研究を、新しい溶液系錯体の観点から展開してきた。又賀氏のこの概念は、今では化学反応一般の反応性、反応の溶媒効果の理解にも重要な指針となっている。

以上のように、又賀氏は独創的な研究によって、光励起分子なら

びにエキサイプレックスの構造とダイナミックスの体系的研究に道を開き、その基礎を確立している。これらの研究を中心とする広く国際的に知られた卓越した業績により、又賀氏は国内においては日本化学会賞、藤原賞、国際的には優れた光化学研究者に与えられるPorter Medalを受賞している。

#### 参考文献

- [1] The Solvent Effect on Fluorescence Spectrum. Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule. N. Mataga, Y. Kaitu, and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 690-691 (1955).
- [2] Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipole-moments of Excited Molecules. N. Mataga, Y. Kaitu, and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 465-470 (1956).
- [3] Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles. N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem., N. F.*, **13**, 140-157 (1957).
- [4] Electron Donor-Acceptor Interactions in the Fluorescent State of Tetracyanobenzene-Aromatic Hydrocarbon Complexes. N. Mataga and Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3144-3152 (1969).
- [5] Fluorescence Spectra and Excited Singlet-Singlet Absorption Spectra of s-Tetracyanobenzene EDA Complexes by Laser Excitation. H. Masuhara and N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 608-610 (1970).
- [6] Intramolecular Electron Donor-Acceptor Interactions in the Excited State of (Anthracene)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(N,N-Dimethylaniline) Systems. T. Okada, T. Fujita, M. Kubota, S. Masaki, N. Mataga, R. Ide, M. Sakata, and S. Misumi, *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 563-568 (1972).
- [7] Picosecond Flash Spectroscopy of Solvent-Induced Intramolecular Electron Transfer in the Excited 9,9-Bianthryl. N. Nakashima, M. Murakawa, and N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 854-858 (1976).
- [8] The Bell-Shaped Energy Gap Dependence of the Charge Recombination Reaction of Geminate Radical Ion Pairs Produced by Fluorescence Quenching Reaction in Acetonitrile Solution. N. Mataga, T. Asahi, Y. Kanda, T. Okada, and T. Kakitani, *Chem. Phys.*, **127**, 249-261 (1988).
- [9] Charge Recombination Process of Ion Pair State Produced by Excitation of CT Complex in Acetonitrile Solution—Essentially Different Character of Its Energy Gap Dependence from That of Geminate Ion Pair Formed by Encounter between Fluorescer and Quencher. T. Asahi and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6575-6578 (1989).
- [10] Effect of the Donor-Acceptor Distance Distribution on the Energy Gap Laws of Charge Separation and Charge Recombination Reactions in Polar Solutions. T. Kakitani, A. Yoshimori, and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5385-5392 (1992).
- [11] Femtosecond-Picosecond Laser Photolysis Studies on the Mechanisms of Electron Transfer Induced by Hydrogen Bonding Interactions in Nonpolar Solution-1-Aminopyrene-Pyridine Systems. H. Miyasaka, A. Tabata, K. Kamada, and N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7335-7342 (1993).
- [12] Electron Transfer and Exciplex Chemistry. N. Mataga and H. Miyasaka, *Adv. Chem. Phys.*, **107**, 431-496 (1999).
- [13] First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from S<sub>2</sub> Excited State of Directly Linked Porphyrin-Imide Dyads and Its Solvent Polarity Dependences. N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Kitazawa, and T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12422-12423 (2001).
- [14] Ultrafast Charge Separation and Radiationless Relaxation Processes from

Higher Excited Electronic States of Directly Linked Porphyrin-Acceptor Dyads. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, and N. Yoshida, *Photochem. Photobiol. Sci.* (Dedicated to Nobel Laureate Lord George Porter), **2**, 493-500 (2003).

[15] Low Frequency Vibrations and Their Role in Ultrafast Photoisomerization Reaction Dynamics of Photoactive Yellow Protein. H. Chosrowjan, N. Mataga, S. Taniguchi, M. Ueno, S. Yamachi, N. Hamada, M. Kumachi, and F. Tokunaga, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2686-2698 (2004).

[16] Ultrafast Charge-Transfer in the Excited States and Investigations into Fundamental Problems of Exciplex Chemistry: Early Studies and Recent Development. N. Mataga, H. Chosrowjan, and S. Taniguchi, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **6**, 37-79 (2005).

## 理学博士大隅良典氏の「オートファジーの分子機構と生理機能の研究」に対する授賞審査要旨

分子生物学では、セントラルドグマ確立以来、遺伝子発現すなわちタンパク質の「合成」のしくみの解明に多くの努力が割かれ、タンパク質の「分解」の問題は、受動的でそれほど大きな生物学的な意味を持たないのではなかったかと長らく考えられてきた。しかし近年、生命を持つ遺伝子の相当な部分がタンパク質やその複合体の分解に関わっており、分解も、合成に匹敵するほど大切であることが認識されつつある。生命が絶えざる合成と分解のバランスの上に成り立っていることから考えればむしろ当然のことであろう。五〇数年前に細胞内小器官「リソソーム」が発見されて以来、タンパク質の分解はこのコンパートメントの中で行われていると一般的に考えられてきた。しかし現在では、細胞内タンパク質分解は、ユビキチン／プロテアソーム系とリソソーム系の二つに大別することができ、両者が機能分担を行っていることが明確になっている。前者が厳密な識別に基づく選択性の高い分解であるのに対し、後者はむしろ非選