

光 化 学 と そ の 周 辺

Topics of Photochemistry and Related Problems

鋤 柄 光 則*

Mitsunori SUKIGARA

分子のルミネッセンスに関する国際会議と、23回目の分子構造と分光学のシンポジウムが、1968年の夏の終りから初秋にかけて Chicago と Columbus で相次いで開催された。筆者は折よくこれらの会議に参加できたのでそこで行なわれた発表を中心に、筆者の滞在していたオハイオ州立大学の様子などもとり混ぜながら、光化学とその周辺の問題などを話題にしていきたいと思う。あらかじめお断りしておくことは、話題が筆者のランダムな見聞に基づいているために、この小文は体系的に問題点をえぐり出すというような性質のものではなく、むしろ、個々の研究や人物の印象記のごときものになるだろうということです。

筆者は 1967 年 10 月初旬から、Ohio 州立大学物理学科の Nelson 教授のグループに加わった。Nelson 教授の主な関心は電子的な励起エネルギーの移動にあり、たとえば、半導体とその表面に吸着した色素の電子的な励起状態との相互作用とか、クロロフィル集合体の内部での電子やホールあるいは励起子の移動等にあるようであった。しかし、これらはなかなか明解な答が出るというようなものでもないらしく、少くとも筆者が滞在した約 15 カ月間は、むしろその周辺をさぐるのに大わらわという状態であったように感じられた。研究室のメンバは、assistant professor の Nick、ドクター・コースの学生が、Ron、慶応から来た竹田君、Jack、Josanne と、筆者の帰国直前に加わった、韓国の Choi 君の 5 人であった。Nick と竹田君と Jack は色素の光伝導を、Ron は分子の電子状態の計算と吸着した色素のイオン化ポテンシャルを、Josanne は吸着色素の電子親和力をテーマにしていた。研究室では Nelson 教授の実験技術が卓越しているようであり、他のメンバの使っている実験装置はほとんど Nelson 教授の手作りになるものであった。長身で一見はにかみ屋の教授は議論をはじめると、学生に言語障害だなどと悪口をいわれる程話は下手らしいのであるが、信念には忠実であるらしく、実に執りようであった。筆者なども、その日に議論は片づいたと信じていると、翌朝になって、「きのうの話だが、私はやはりそうは思わない」と、議論をむしろ返されることがときにはあったものである。海外からの訪問者も多く、東工大の井上教授が、11月の珍しく大雪の降る中を訪ねられて、酸化亜鉛とその表面に吸着した色素との間の相互作用に



Nelson 研究室のメンバー

ついて話をされ、ドイツからは Kuhn 教授が見えて、臭化銀表面に脂肪酸の薄膜をつくり、その上に色素を置くことによって色素と臭化銀との距離を変化させて色素増感の機構を検討した、Kuhn 教授最近の芸術作について話をされた。物理学科では、天文学科と共同で週一回コロキウムを開いていた。講師は学外から招くことが多く、たとえば、Yang 教授はプロトンの幾何学的な形について語り、Lande 教授はいまだに波力学に疑問を持っておられるような口振りで不確定性原理について語った。この老教授には、量子力学とはその誕生以来の付き合いだという自信があるようであった。光化学といえば化学科の方がどうしても話題が豊富である。化学科では東工大から奥田氏が酸化亜鉛に吸着した気体、特に酸素の光化学を研究しておられ、同じく荒井氏（現在理研）は不活性ガスに電子線をパルス照射してできた中間体を、主としてスペクトル的な手法で研究しておられた。この大学の化学科は規模も大きく、また水準も高いといわれており、錯塩をやっておられた東大の落合氏の他、10名前後の日本人が活発な研究を行っていた。大学のキャンパスと隣り合って Battell Memorial Institute という研究専門の会社があり、化学科と共同で毎週 Chemical Physics Seminar を開いていた。ここでは、なりふり一恰にかまわぬ Chicago の Jortner 教授が、得意の分子性結晶で、naphthalene-10d-naphthalene 混合結晶の励起子バンドについて、自信満々の口調で語った。話題の主な部分は、確か二・三年以前に発表したアントラセン結晶に関するものとよく似たものであったと思うが、理論にはグリーン関数を、実験にはレーザーを使い、相変わらずこの分野では流行の先端を切っているという感じ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

であった。同じ Chicago 大学の Berry 教授は、静かな調子で水素分子の低エネルギーイオン化の過程について語った。このような簡単な系でも本質的な困難に変わりはなく、分子から出て行く一つの電子だけを自由電子の波動関数を使って表わし、他の電子はせいぜい pseudo potential として、ややはっきりしないものになっていた。pseudo potential といえば、数年前メチレン鎖でつながった2つのベンゼン環の間の電子の交換の問題で、相互作用項の内に入ってくるように思われるメチレン鎖のポテンシャルを、pseudo potential として計算した McConnell 教授が同じ Chicago であったことを思い出す。余談が続くのを許していただくと、一つの近似とかモデルとかには、大胆なものかささいなものは問わず、それが生れて育つ一つの系統のようなものがあるように筆者には感じられる。さて、分子軌道法はまだまだ PPP 法が主流の地位を失っていないように見えるが、その最後の P の Pople 教授は、ツイードの背広にパイプの煙をくゆらせながら堂々としゃべる英国紳士である。セミナーではアルデヒドなどの電子状態の σ 電子も考慮した計算について話したが、電子間の反撥積分の計算には点電荷近似が回転に関して不変であるから都合が良いなど、やや自画自讃の感もなくはなかった。学生の人気は同じく原子・分子の計算で有名な、切れ者の Chicago の Roothaan 教授の方にあったように見えた。いずれにせよ、現在指導的な位置にいる人々の話を直接聞ける学生、幼ちな質問を堂々と彼らにはなつことのできる学生たちは、良い環境にいるといつてよいのであろう。

さて、International Conference on Molecular Luminescence は1968年8月20日～23日、Chicago の Loyola University で開かれた。Columbus, Ohio から700マイル余り、半日かかって到着した Chicago は数年ぶりの暑さということであった。Loyola University は Chicago の西の端近く Michigan 湖の岸にあるカトリック系の小さな大学である。この大学の化学科に韓国系の Lim 教授がおり、この会議の世話を一切されていたようであった。Lim 氏は、常にニコニコして丸顔の若手教授であった。次に会議で報告された研究のうち筆者の記憶に残ったものをいくつか紹介したいと思う。ピラジンの $n-\pi^*$ 三重項に関する報告がいくつかあったが、UCLA の El-Sayed 教授は、リン光寿命は 77°K では 18 msec のものが1つしか観測されないが、 1.6°K にすると 6 msec のものと 120 msec のものの二種類が観測されること、また、この機構としては各 sub-level からの発光と、最も発光し易い sub-level へ一旦移った後の発光とが考えられるが、リン光の polarization を測定すればこれらのいずれかがはっきりするだろうといっていた。ピラジン結晶内の $n-\pi^*$ 励起子の移動については、Chicago の (現

在 Princeton) McClure 教授らと、Lim 教授のところに丁度おられた九大の神田教授の、共に重水素化した試料を使つての報告があった。神田教授は、励起子の移動速度を 10^{10}sec^{-1} と見つめておられたが、独特の迫力ある発表ぶりであった。有機結晶では、その他に芳香族炭化水素の励起子についての報告がいくつかあったが、共にホスト及びゲストからの発光の寿命の温度依存性についてのものであり、特に新しい手法とか考え方というものは出ていないように思われた。芳香族炭化水素のエキシトンバンドについては、既に数年前に Jortner らの計算があり、実験は精密化していくものの、根本的な問題は現在模索しているところといった印象である。励起子の問題は field theoretical な手法を最も適用し易いものの一つであろうから、その点では面白いかも知れない。励起子のトラップなどを、理論にどのように組込んでいくかが今後の課題の一つであろう。その他のエネルギー移動の問題に関しては、稀土類キレートのリガンドの励起状態から中心金属へのエネルギー移動の研究が数報あり、また、もう一つの話は、1つの分子内の互に共役していない2つの π 電子系間のそれであった。このような実験事実の発表にどのような意味があるのかよくわからないのであるが、この現象を分子内運動の解析に使うとか、あるいはスピロ結合で2つの π 電子系がつながったような、rigid な分子を使った場合は、計算の確かさをチェックするには便利なモデルとなるのではないかと思われた。螢リン光の溶媒効果に関する研究も相変わらず盛んであるらしく、同位元素の効果とか、温度圧力を変化させたりして、特に発光寿命に注目している報告が多かった。この分野でも、徐々にではあるが、研究の大勢は静的なものから動的なものへと移ってきているという印象であった。これとやや関連して、excimer に関する報告もいくつかあった。Minnesota 大学におられる平山氏や前出の Lim 教授は、芳香族炭化水素のサンドイッチ型 excimer について報告した。フランスの Lefebvre 教授は dimer の振電状態について報告し、振動エネルギーよりも電子準位の分裂の方が大きいときには、Born-Oppenheimer 近似で広い範囲で相当に良い結果が得られると云っておられた。実におとなしそうな感じの教授は、どの講演にも黙々とノートをとっておられた。三重項では磁気的な手法が使える利点があるが、東大物性研の安積氏(長倉教授が代読)は、ピラジン結晶で三重項の Zeemann 効果を 4.2°K で観測し、準位の分裂は 15,000 gauss で 1.4cm^{-1} 、10,000 gauss で 1cm^{-1} であったこと、また、寿命に対する磁場の効果も報告した。長倉教授の報告は、TCNB-芳香族炭化水素電荷移動錯体の三重項の、ESR を使った研究に関するものであった。ESR から三重項の zero-field splitting constant (D^*) と寿命とを求め、 D^* から電荷移動電子配置の寄

与の大きさを計算しておられた。ところで会場での討論は、白熱したと云えるようなものは少なかったが比較的活発であったように思われた。Stevens 教授のような大家でも、理解し易い間違いを云ったりすると、たちまち、その点に対する集中攻撃にあつておられた。会場には、前出の Jortner 教授、白髪で柔らかな感じの Mulliken 教授、Louisiana の McGlynn 教授、Pennsylvania 大の Hochstrasser 教授らの顔が見えた。また Michigan 大から帰国途中の現在お茶の水大助教授の細矢氏、Chicago に滞在中の伊東氏など日本人の顔も何人か見られた。この会議の出席者の多くは無輻射遷移に関心を持っていたらしく、夕刻大学の男子寮のロビーで開かれた無輻射遷移に関するセミナーは超満員の盛況であった。缶ビールを飲みながら、議論は夜の更けるまで続いたが、Quantum Beat Spectroscopy を発表したばかりの、例の自信あふる Jortner 教授の独演会の感なきにもしもあらずであった。昼間、無輻射遷移の速度の理論的な計算について報告した、一寸はにかみ屋の感じのする Canada の Dr. Siebrand には、なかなか発言のチャンスがなかったようであった。無輻射遷移は、いくつかの準位の間の、あるいは、いくつかのポテンシャル曲面の間の遷移確率を問題としているという点において、励起状態が関与するような問題、特に動的な問題を扱うには誠に重要な要素であり、今後の発展が最も期待されるものの一つであろう。

Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy は、この学会の本部がある Ohio 州立大学で毎年開催されている。分光学の Nielsen 教授と Rao 教授が世話役を引受けておられるが、総老体の Nielsen 教授の方はあまりそういった仕事はしないらしく、もっぱら若い Rao 教授の一手引受であるらしい。23回目のシンポジウムは1968年9月3日～7日に行なわれたが、分野がスピ、回転、振動、電子状態と相当に広いためか、発表件数は250を越えていた。これらのすべての分野にわたって紹介することは、筆者の能力の外にあるので、目についた報告を二、三紹介することにとどめたい。California 工科大の Robinson 教授のところで研究していたという台湾の Dr. Ting は、無輻射遷移の理論を radiation perturbation の立場で扱い、Robinson の扱い方には批判的なようであった。電子状態の計算では、大阪市大の西本助教授が、芳香族の N-オキサイドなどの電子状態の σ -core の分極を考慮した計算と、芳香族化合物の open-shell の計算の2報を、quantum theory は日本語では簡単な理論である等、シャレをまじえて発表された。Nelson の研究室の学生である Selsby は、同じく open-shell の計算をもとに、吸着したシアニン色素のイオン化エネルギーについて報告した。西本氏の報告同様、あるいは数年前の Hoyland の論文と同様に、 σ -core の分極を考慮し

ないと良い値は得られないが、シアニン色素のように電荷を持っているものは、その他に相手のイオンを考えなければならないことは、当然である。このシンポジウムには、前出の神田教授、西本助教授の他に、東大の広田助教授、Battell Mem. Inst. の三川氏、小さい分子の分光学で有名な、AFCRL の田中氏、吉野氏等が出席されていた。

以上で2つの会議の紹介は終りたいと思うが、光化学にはこれまで述べたような分野の他に、光化学反応という大きな分野があることはいうまでもない。光化学反応が光化学の主流とするならば、筆者はその周辺ばかりを述べていることになるようである。それはひとまず許していただくこととして、これらの会議やセミナーで報告された研究を振返って、まず感じることは、他の分野でも同様ではあろうが、実験はますます多様化、精密化してきたことである。温度は 1°K 前後を使い、時間はレーザをモードロックすることによって nsec から psec へと縮まっている。Canada の Ramsey 教授のところでは 100 m の光路長を持つ大型の紫外分光器を製作した。また、分子に与える perturbation も、超伝導マグネットの強磁場や、強電場が使われる。小さな相互作用を実験的に求めようとすれば、装置の方は大型化するのはどうやら宿命なのかも知れないし、また、精密な情報を得ようとして、精製し易く単結晶が作り易い試料に集中することも、無理からぬ場合もあるようである。計算に関しては、光化学の分野では電子状態の計算が多いのはごく自然であろう。しかし、 π 電子系の、例えば PPP 法等ごくありふれた計算はほぼ完全にルーチン化されてきたような印象であり、計算屋の興味の相当部分は、 σ -電子、d-電子へと、あるいは、原子間距離が大きなところでの相互作用の計算へと移ってきているであろう。そして誰もがその重要性を認めながらも、遅々たる発展にとどまってきた動的現象の理論は、今後どのように展開して行くであろうか。相互作用の小さい、従って遷移確率の小さいいくつかの状態の間の動的な問題を扱う場合は、いろいろと複雑な項が余分に入ってくることが多い。しかし、たとえばどんな分子の励起状態でも、いつかは Hartree Fock から解放されて、有限の寿命を持つことを認められるべきであろう。

以上、周辺の話に終始してしまったようである。また人物の印象等、筆者の記憶のみに頼った部分も少ない。誤りがあればおわびする次第である。

最後に、筆者の出張を快く許可された菊池名誉教授、本多助教授をはじめ、本研究所第4部の皆様深く感謝いたします。また、筆者の滞米中にお世話になった Nelson 教授とその研究室の方々にも心から感謝する次第です。

(1969年5月10日受理)