



# 分子と光との相互作用

—市村研究室～化学科—



市村 禎二郎 助教授

光化学は原子や分子と光との相互作用を研究する学問である。原子や分子の構造の解明には、19世紀から20世紀にかけて確立した量子力学とともに光化学も大きな役割を果たしてきた。

では、光と原子や分子が相互作用をするとどのようなことが起こるのだろうか。今回、光化学の研究をしている市村研究室を訪ね、お話をうかがうことにした。



## 分子による光のエネルギー吸収と放出

分子と光との間で起きる相互作用には光の散乱や吸収がある。原子や分子は原子核と電子から構成されているのは周知であるが、光の吸収が行われるときは、原子あるいは分子内の電子が関与する。電子は光子を吸収すると軌道が変わり励起状態、すなわち高いエネルギーを持った状態へと変

化する。

この励起状態は基底状態に比べて、不安定な状態であり、何らかの形でエネルギーを放出することによって、原子や分子は安定した状態へ戻る。エネルギーを放出する過程はいくつかあり、それらをまとめて緩和過程と呼んでいる。

市村先生は光化学の中でもこれらの緩和過程を研究しておられる。緩和過程は図1にあげられるような変化に分類されるが、いくつかを簡単に説明しておこう。

項間交差は、ある多重項状態から別の多重項状態に移る変化である。多重項状態は電子のスピンの向きに関係している。スピンの向きは2つあり、それらは互いに逆向きになっていて、一方を $+1/2$ 、他方を $-1/2$ で表す。Sを考えている系における全電子のスピン量子数の和とすると、多重

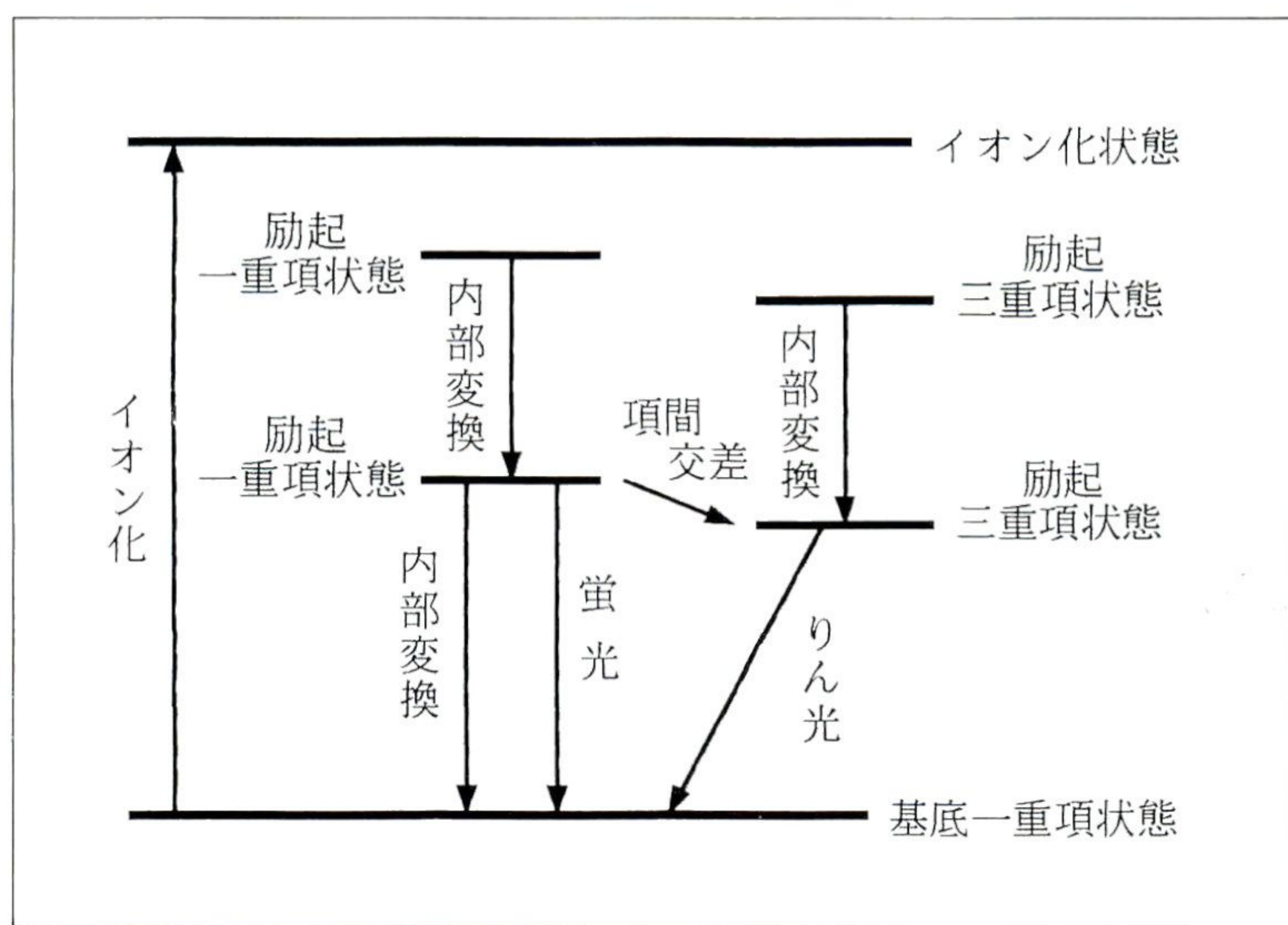


図1 さまざまな緩和過程



度は $2S+1$ で定義される。例えば、電子が2つある系を考えてみることにする。スピンの向きが互いに逆ならば、 $S=+1/2-1/2=0$ となり多重度は1である。これを一重項状態と呼ぶ。これに対しスピンの向きが2つとも同じであるとき、 $S=+1/2+1/2=1$ になり、多重度は3になる。これを三重項状態と呼んでいる。

分子に光を当てて電子励起させると発光するが



## ベンゼン分子の特殊緩和過程

市村先生は緩和過程の研究対象としてベンゼン分子を扱っている。

分子には蛍光を出す第一チャネルと、一重項から三重項への異なった多重項状態へ変わる項間交差の第二チャネルという緩和過程がある。そして、芳香族の代表的な分子であるベンゼンには、第三チャネルという特殊な緩和過程がある。

緩和過程にはいろいろな組み合わせがあるが、そのひとつに光を当て励起させると蛍光が急に弱くなり、項間交差が増える緩和過程がある。しかしベンゼン分子の場合には蛍光が急に弱くなるのにもかかわらず、項間交差も増えないということが起こる。これが第三チャネルと呼ばれている緩和過程である。この緩和過程が確認された当初は、分子中でどのような変化が起きているのかわからなかった。

やがて第三チャネルは次のように考えられるようになった。ベンゼン分子に5.1eVのエネルギーの光を当てると、 $\nu_7$ 振動と呼ばれるC-H間の結合の伸縮振動が励起される。この $\nu_7$ 振動より少し低いエネルギーで第三チャネルは起きるので、 $\nu_7$ 振動が第三チャネルと関係しているのではないかと考えられた。

$\nu_7$ 振動と第三チャネルの関係は発光スペクトルの分布を調べることにより裏づけられた。励起分子にはIVR（分子内振動再分配）という変化がある。分子内のある励起振動エネルギーが他のいくつかの振動に分配されるというものだ。ひとつの振動バンドからの発光スペクトルは線スペクトルになるのだが、複数の振動からの発光スペクトルは各々の線スペクトルが重なり合い、全体としては広いスペクトル分布になる。 $\nu_7$ 振動が起るエネルギー領域では発光スペクトルが広く分布して

これも緩和過程の一種である。分子の発光には2種類あり、同じ多重項間で起きる発光は蛍光といい、異なった多重項間で起きる発光のことをりん光という。

内部変換も緩和過程のひとつで、これは発光せずに同じ多重項間で電子の軌道が変わるというものである。

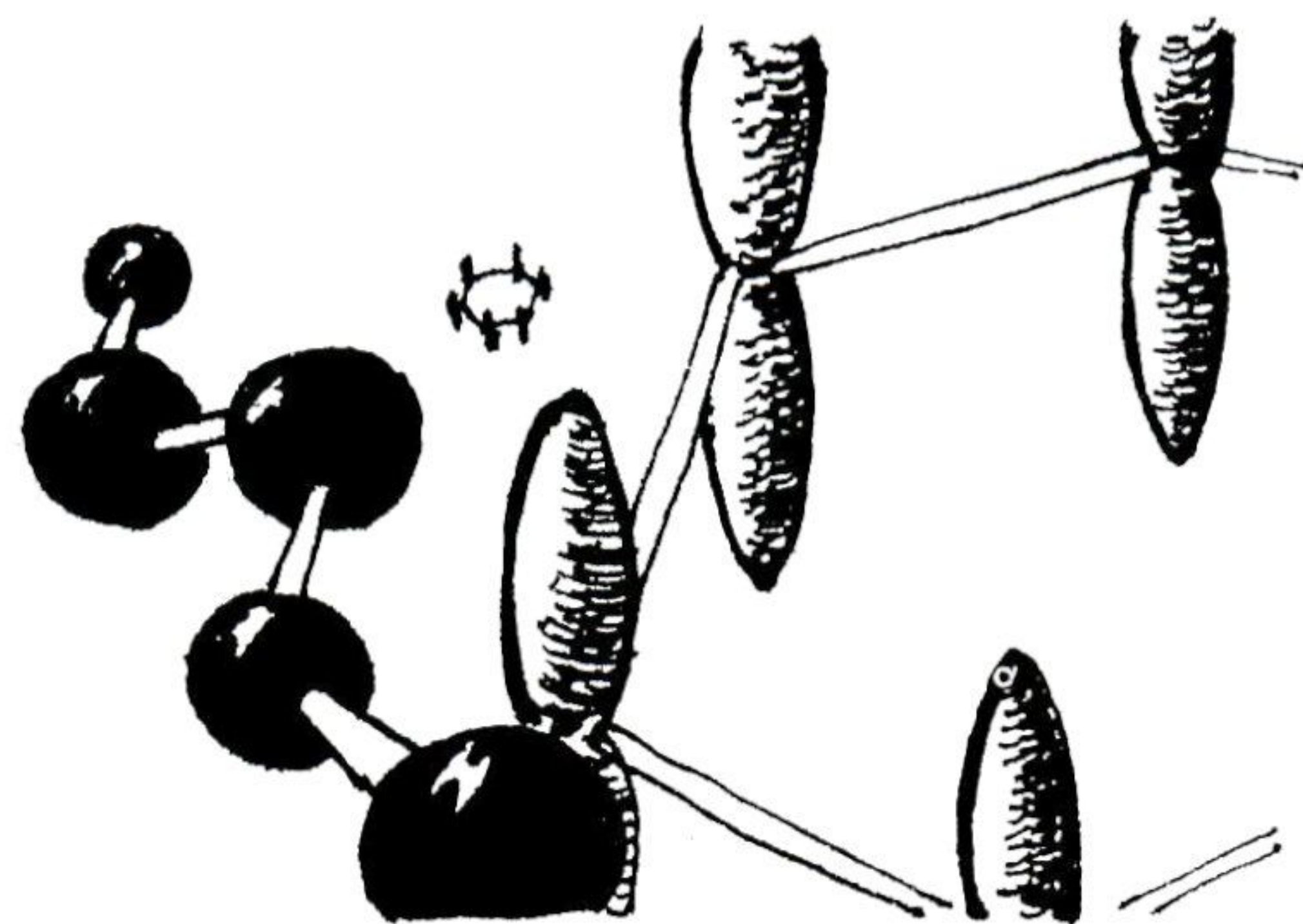
いるのである。このことから $\nu_7$ 振動ではIVRが起きており、このIVRが第三チャネルではないかと考えられている。

市村先生は共鳴二光子イオン化法を使った別の方法でこの第三チャネルを研究なさっている。

波長が262nmの光子2つのエネルギーは約9.4 eVであり、ベンゼンのイオン化に必要な9.2eVよりも大きい。このため、ベンゼン分子は波長が262 nmの光子を2個吸収するとイオン化され、 $C_6H_6^+$ になる。このイオンになった $C_6H_6^+$ の量は簡単に測定することができる。もしベンゼン分子が光子をひとつ吸収した状態で短時間のうちに緩和過程が起きれば、2つめの光子を吸収できずにイオン化されない。そのためにイオン化されるベンゼン分子の数が減少する。この減少率を調べれば第三チャネルが起きているかがわかる。このことを利用したのが共鳴二光子イオン化法である。

先生はこの中でも特に二色共鳴二光子イオン化法を使って研究している。この方法では、波長の異なるレーザー光をふたつ用いる。

はじめに、ひとつのレーザーパルス光をベンゼン分子に当てる。これより数ナノ秒遅延させて、





波長を272.5nm（この波長を二光子吸収しても基底状態のベンゼン分子はイオン化できない）に固定したレーザーパルス光を照射する。ここで注意したいのは、はじめのレーザーパルス光の強度を十分弱くして、二光子イオン化が起こらないように調整することである。

そして、ひとつめのレーザーパルス光の波長を262nmから短くさせていき、ベンゼン分子をいろいろな振動状態に励起する。この励起したベンゼ

ン分子を272.5nmの光でイオン化する。 $C_6H_6^+$ の量を測定しながら波長を短くしていくと、ひとつめのレーザーパルス光が $\nu_1$ 振動を励起させる波長になる。そこで $C_6H_6^+$ の相対収量が急に数10%減少することがわかった。 $\nu_1$ 振動しているベンゼンの一部にIVRが起きているために、イオンの収量が減少したのである。このことから、市村先生は $\nu_1$ 振動と第三チャンネルとの関係を実験により確認された。



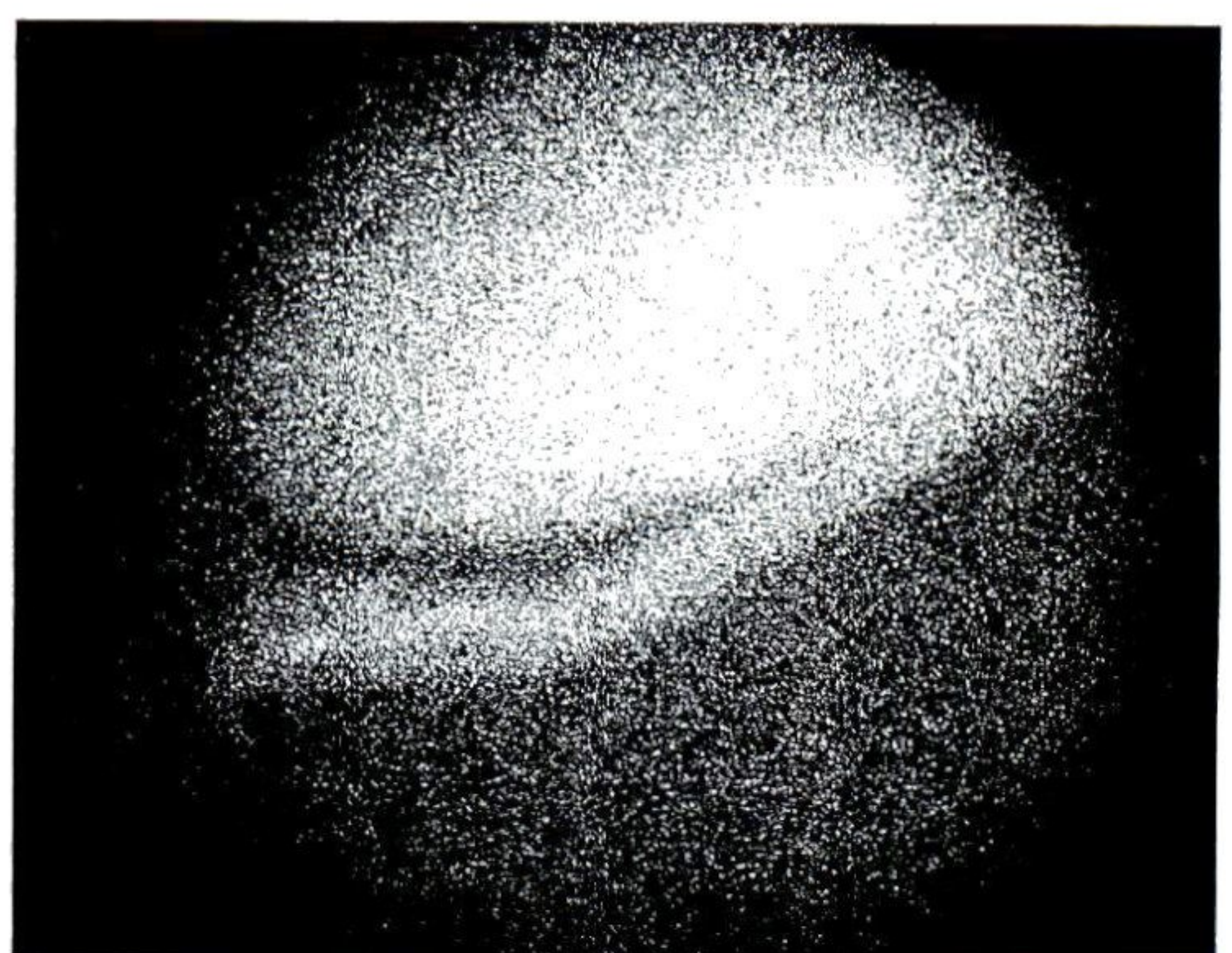
## 分光技術を植物に応用する

市村先生は、大豆の発芽根に関するユニークな研究もなさっている。大豆の発芽根からは非常に微弱ではあるが発光が観測される。先生は光化学の技術を発芽根の研究に応用し、この発光を光電子増倍管という装置を使って撮影している。ふだん私たちが使っている写真機では、発芽根からの発光があまりにも弱いので撮ることができないそうである。しかし先生は感度を上げて普通の写真におさめようと試みている。

下の写真を見てみると、発光は発芽根から起きており胚乳からは起きていないことがわかる。さらに細かく調べてみると、根の部分でも特に先端の成長点付近で強く光っていることが観察された。また実験の中で、この発芽根の発光は酸素に関係していることがわかった。酸素の量が多いと発光が強くなり、酸素の量が減ると発光も弱くなるの

である。このことから結論として、根の成長のメカニズムと酸素に関係した何かが光っていると考えられる。その他にこの発芽根の発光スペクトルを測定した結果、その波長は400～650nmであり、ピークは550nmにあることもわかった。

生物が体細胞分裂をする直前、その組織の中には炭素と炭素の二重結合が多く存在する。その二重結合の部分に酸素が結合して、体細胞分裂をするときに酸素原子はエネルギーを吸収して結合からはずれるが、このとき酸素分子は一重項状態になっている。一重項状態の酸素分子には励起状態で一番エネルギーの低い $^1\Delta_g$ （シングレットデルタゲラード）というものがある。この $^1\Delta_g$ が2個結合したような状態のダイマー（二量体）は人工的に作ることができる。そのダイマーの発光スペクトルを測定すると、波長はちょうど550nmで発芽



発芽根の発光写真 左は、暗黒で光を2時間かけて集め、撮影したもの。右は、大豆の全体像で、上部が胚乳、その下に出ているのが発芽根である。左右の写真を比較すると、発芽根のみが発光していることがわかる。



根の波長のピークと一致するのである。

先生は、発芽根の発光に関して酸素が発光していることは確実であるが、発光スペクトルの分布から、酸素だけではなくカルボニル化合物やその他の酸素を含む物質も発光しているのではないかと考えておられる。つまり、酸素を含む化合物が体細胞分裂の際に二重結合からはずれて発光しているのではないかと、というのである。しかし、現時点では発光があまりにも弱いためにどの物質が発光しているのかを突き止めるのには困難があるそうだ。

発芽根の極微弱発光について先生は笑いながら次のように話された。「一見この実験は無意味のように思える。しかし植物というのは人間よりもず



っと歴史が長く、およそ無駄をしていない。光合成にしてみても、動物と比べるととても効率がいい。その植物がただ無意味に発光しているとは思えない。私としては、植物が何か目的を持って発光していると思うし、そうであってほしいと考えている」



## 科学教育と東工大の学生へ

日本では現在、中学生や高校生の理科離れが騒がれている。市村先生はこのような状態に大変危機感を持っておられる。日本は資源のない国であるから、技術力で経済を維持していかななくてはならない。このまま理科離れが進めば、技術力は当然下がり、日本は今の状態を維持できなくなるとおっしゃる。このような懸念から市村先生自身、理科教育に積極的に関わっておられる。

160年以上も前からイギリスの王立研究所では科学への好奇心を持って欲しいと、著名な科学者が青少年の前で実験をしてみせる、クリスマス・レクチャーを行っている。4年前から日本でもクリスマス・レクチャーを開くことになり、市村先生は王立研究所を何度か訪ねている関係で、日本でのクリスマス・レクチャーに協力しておられる。これをきっかけに青少年に少しでも科学に興味を持ってもらおうと願っているのである。

このようなことをしておられる市村先生にどうして科学の道に進むことになったのかをうかがってみた。

先生は中学生のときに、効率のよい新しいエンジンを考案された。残念ながらこのエンジンは物理的な困難があったが、その頃から理科に対して強い関心を抱いていたということが、科学の道へ進むことになった一番の理由であるそうだ。本当の科学の楽しさを先生は知っているのである。特に理学に進まれたのは、工学が直接人間の文化に

貢献するものであるのに対し、理学は利害を抜きにした個性的な研究ができるからだという。先生としては、個性的な研究ができる基礎科学を選んだのである。大豆の発芽根の発光も個性的な研究であるといえるのではないだろうか。

次に、研究における心構えとして大切なものは何か尋ねてみた。

研究者は常にチャレンジする精神を持ち、ある意味でロマンチストでなければならないという。実際の研究では報われないことが多く、新しい発見はまれにしかない。そういう意味で、研究者はチャレンジ精神とともに楽観的な見方も必要なのである。

先生はまた、将来研究職につく人が多い東工大生が昔に比べて勉強しなくなったと心配しておられる。「高校までの勉強と大学の勉強とは全然違うものである。大学に入学してようやく本当の科学に触れられるようになったのに、急に勉強しなくなる学生が多い。甘えがあったり、向学心の薄れていく学生が多いのだ。若い時は目的意識をしっかり持ち、サークルなどいろいろなことにチャレンジし、勉学に励んでもらいたい」と先生は言われた。後に独自の研究ができるようになるために、その準備期間としての学部の勉強にも力をいれて欲しい、と現在の東工大生に強く希望されている。

(高橋)