分子集合系における『励起』の移動とブラウン運動*

九州大学農学部**
生物物理学研究室

竹 山 尚 賢

太陽の光線が、暗い家の中へさし込む時、観察してみたまえ、多くの微細な物質が種々な工合に空間を、光線をあびて、騒然としているのを見るであろう。あたかも永遠の闘争にでもあるかのように、一瞬の休止もなく、群をなして戦い、格闘し、競り合い、頻繁に出合ったり、別れたりして飛んでいるのが見えるであろう。これによって物の原子が宏大なる空間の中で、間断なく飛び廻っている様が想像できる。正にこのように、些細なことが、大きな問題の例証を、知識への糸口を、与えて呉れることがあり得るものである。

[T. C. Lucretius (B. C. 94~50); De Rerum Natura, 114. 節口訳、物の本質について (岩波文庫67頁)]

1 ブラウン運動論序説

細胞核の発見者(1831)としても知られている R. Brown は、ケンビ鏡で花粉の懸濁液をのぞいて、個々の花粉粒が、たえず、活潑な、錯綜した軌跡をえがく運動を行っていることを見出した。1827年のことで、これが、“ブラウン運動”の発見とされている。

直径 4μ 以下の物体であれば、一般の現象であり、Chr. Wiener は、1863年に、ブラウン運動の原因を溶液の分子的な構造に求めた説明を与えている。現在でも、ほぼ正しいとみなしうる説明を与えたのは、Delsaulx (1877) である。分散媒中に浮遊する微小粒子はある短い時間の間に、周囲の液体の分子から、衝撃を受けるが、数多くの衝撃が、すべて同一方向にあるとは限られない。しかしながら、それらの合成されたものが、一つの方向をとることは生じうるであろう。媒体系から受ける運動量の合成されたものによって浮遊粒子は駆動され、ある瞬間には、一方向へ、次の瞬間には、別の方向へ、と錯雑したジグザグ運動を示すものとして解釈された。

ブラウン運動論が、物理学の理論として確立されるためには A. Einstein (1906), M. v. Smoluchowski (1906), P. Langevin (1908), そして、J. Perrin (1909) の研究をまたねばならなかった。分子の存在、実在性

の証明と考えられ、それらの主張が、一般に認容されるに至って、粗視的レベルにおける分子運動の理論と融合し分子物理学の部門としての巨歩が始まる。よく知られているように、同じ時期は、M. Planck (1900) の熱輻射論にはじまる量子論の発展の時期と重なり合っており、微視的レベルにおける新しい物理学の確立をもたらした。正しく、物理学の黄金の時期とよばれるにふさわしい時期である。

近代におけるブラウン運動論の分子物理学において果す役割は、molecular reality を遙かにこえて、非可逆過程の統計力学および、その熱力学に求められる。広い意味における、ブラウン運動は、位置座標、運動量、局所的なエネルギー密度および粒子密度などのゆらぎを通して、エネルギーの散逸と結びつき、非可逆過程をになっている。

ここで、私は、ことを一般的にかまえて、生物物理への応用を述べようとするものではない。重要な、しかも希望したいことであるに違いないが、とうてい私には及びもつかない、能力の限界を遙かにこえることである。

本稿の意図は、生体系の器官(例を光合成器官に求める)にみられる無週期的な分子集合系において、励起エネルギーが伝播する問題に対して、ブラウン運動論の見方が役立つのではないかという試論を述べるこ

* On the Migration of Excitation in the Molecular Assemblage from the point of view of the Theory of Brownian Motion.

** Naokata Takeyama, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka.
現在、九大工学部応用化学教室。

とにある。

分子集合系によって、とりこまれた『励起』を、局在性励起子として偽粒子的にとらえ、ブラウン粒子になぞらえる。そして、系内における『励起』の伝播を、局在性励起子のブラウン運動として表式し、結局は、拡散問題として取扱おうというわけである。

云うまでもなく、一つのモデルに基づいたアプローチであるから、諸々の実験データとの比較検討を並行せしめなければならない。また、この試論によって解釈しえない問題、あるいは、モデルのよって立っている基盤がゆすぶられる問題が、実験的研究によって提起されたときには、十分な改変が必要であることも、はじめに注意しておかなければならない。

いま、同種分子からなる分子集合系を等価に点滅しうる十分透明な電球の集まりでおきかえてみる。集まりの任意の位置の電球に励起がきたときに点灯するものとし、励起が隣接する電球に移動したとき、最初の球の光は消えて、隣接電球が点灯するものとする。この集まりが整然と配列されていて、完全な週期性をもっているときには、集まりのそれぞれの電球が、一つずつ点灯している状態は、すべて等価であり、電球1、電球2、……、電球Nのそれぞれ、一つ点灯している状態を、一次結合（共鳴）によって重畳しなければ、正しい全系の固有状態はえられない。それは、構成員である各電球の間に、相互作用があって励起の極めて速な共鳴移動が行われるからである。このような場合、われわれは、集まりの中の、どの電球が点灯していると指定することは、およそ不可能というべきであろう。

しかしながらその代りに集まりの全系が、あたかも一つの電球、空間的なイルミネーションのように光るという事態が起る。励起の波が全系に拡がり、波の重ね合せによって波群が形成される。この波群は系の週期性によって、伝播するが、その群速度は波群を物質粒子とみなした場合の力学的速度に等しくなる。見方をかえれば、励起波群の代りに、粒子的に振舞う偽粒子（quasi-particle）としての励起子（exciton）が登場する。

次に、もう少し細かくみることにする。電球は分子のモデルであるから、分子振動によって、毎秒 $10^{14} \sim 10^{13}$ 回という高い振動数でもって、振動している筈である。励起が分子間を、この振動数よりも十分速く移動している場合には、分子振動は問題にならない。しかしながら、励起の分子間移動の振動数が、分子振動

の振動数よりも、かなり小さい場合、励起の移動に先行して分子振動が生起する。とくに、集合系の配列がランダムな場合には、問題であり、構成分子の励起状態同志の位相関係がくずれて、干渉の範囲がせばめられてくる、と同時に、励起は系内における局在性を回復してくるに至る。その原因は、励起エネルギーの一部が、分子振動との相互作用によって、熱エネルギーに散逸することにある。この場合を、電球の集まりの模型で考えてみよう。集まりの中の一つの電球に、励起がきて点灯する。この励起は、 10^{-10} 秒よりは長く、球のフィラメントの寿命（励起分子の蛍光寿命 10^{-8} 秒にあたる）よりも短い時間の間に、相互間の作用によって隣接した電球に移って点灯せしめる。励起の移動は、3次元のどの方向へも同等に生起しうるものとする。系をつくる電球が、点滅をくり返して、励起は伝えられて行く。点滅の跡を、たどつてみると、錯綜していて、これを克明に追跡することなど、到底できないであろう。そこで、われわれは、観測の時間間隔を、予めきめておいて、ある観測の時刻に点灯した電球の位置を記録する。次の相続く観測時刻の点灯電球の位置もまた、同じ紙面上に記録する。この間は観測を止して、記録点間は直線で結ぶと、折線によって追跡された点灯の軌跡がえられるであろう。J. Perrin が、乳香粒子の軌道を、30秒毎に記録してえがいた図に類似していることであろう。Perrin は、ケンビ鏡下に、この仕事を遂行したのであったが、われわれの場合は、微視的な分子レベルでの問題である。従って、上述のモデル実験は、思考実験の域を出ない。

分子集合系における個々の分子の励起状態の干渉する範囲が、たかだか、格子定数程度にまで低下した局在性励起子を古典的ブラウン粒子になぞらえる。以下“粒子”とは、偽粒子である局在性励起子を言うことにする。逆説的であるが、ブラウン運動論の論法を、分子集合系における『励起』の伝播の問題に適用して矛盾なく、諸量（拡散定数、平均自由行程、有効質量）を計算しえて、実験データと比較しうる結果がえられるならば、偽粒子としての局在性励起子の reality が、保証されるであろう。ブラウン運動論と分子力学的理論の諸要求とが合致し、それが検証されて、分子の仮説が、reality を得たように。

“粒子”の拡散定数 D_e は、時間間隔 Δt の間のブラウン運動による“粒子”の変位 Δx の2乗平均によって

$$D_e = \frac{\overline{(dx)^2}}{2 \Delta t} \quad (1)$$

により与えられる。これによって、変位の2乗平均平方根としての位置の一次元のゆらぎは

$$\delta x = \{ \overline{(dx)^2} \}^{1/2} = (2D_e \cdot \Delta t)^{1/2}, \quad (2)$$

である。 x 方向における速度のゆらぎは、

$$\delta v_x = \frac{\delta x}{\Delta t} = \left(\frac{2D_e}{\Delta t} \right)^{1/2} \quad (3)$$

となる。(2)と(3)との積は、

$$\delta x \cdot \delta v_x = 2D_e = \text{一定} \quad (4 \cdot a)$$

であり、 Δt に依存しない。“粒子”の質量を m_e とすると、(4・a)は、次のように書きかえられる。

$$\delta x \cdot \delta p_x = 2m_e D_e = \text{一定}. \quad (4 \cdot b)$$

ここに p_x は、運動量の x 成分である。運動量のゆらぎと、位置座標のゆらぎとは、相補的な関係がある。

運動量のゆらぎは、

$$\delta p_x = m_e \cdot \delta v_x = m_e \left(\frac{2D_e}{\Delta t} \right)^{1/2} \quad (3')$$

であるから、 $\Delta t \rightarrow 0$ に従って、無限大のゆらぎを示すことになる。と同時に、 $\delta x \rightarrow 0$ となる筈である。このことは、エネルギーの等分配則によって生じえない。すなわち、 x, y, z の3方向を考えて、運動エネルギーの平均は

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m_e} \{ \overline{(\delta p_x)^2} + \overline{(\delta p_y)^2} + \overline{(\delta p_z)^2} \} &= \frac{3}{2m_e} \overline{(\delta p_v)^2} \\ &= \frac{3m_e D_e}{\Delta t} = \frac{3}{2} kT \end{aligned} \quad (5)$$

でなければならない。ここに、 p_v の v は x, y, z のどれでもよい。また、 k は Boltzmann の定数であり、 T は、系の平衡温度(°K)である。従って、(5)からの時間間隔

$$\Delta t_0 = \frac{2m_e D_e}{kT} \quad (6)$$

は、 Δt の下限を与え、有限である。

“粒子”の Δt_0 の間の拡散距離は

$$l_e = (D_e \cdot \Delta t_0)^{1/2} \quad (7)$$

であり、これに、(6)を用いると、次式がえられる。

$$l_e = \left(\frac{2m_e}{kT} \right)^{1/2} \cdot D_e \quad (8)$$

以上の処法を、分子集合系における局在性励起子の伝播の問題に適用しようというわけである。

2 励起エネルギーの分子間移動

一般の N 分子集合系における『励起』の移動の問題にすすむ前に、二分子間における励起エネルギーの移動の問題を考えよう。

はじめに、古典的振動子モデルに基づいて、問題の概略を述べる。いま、一つの分子内において、角振動数 ω でもって振動する振動子を取り、その双極子能率を $\vec{\mu}$ とする。この振動子が、 ω なる角振動数の光を放出する単位時間あたりの確率は、次式によって与えられる。

$$W_e = \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\vec{\mu}|^2, \quad (9)$$

ここに、 c は真空中における光速、 $\hbar$ は 2π でわった Planck 定数である。距離 R だけ、はなれた所に、同種分子があって、両分子間には、双極子・双極子相互作用

$$V = \frac{|\vec{\mu}|^2}{R^3} \quad (10)$$

が作用している。この相互作用によって、第一の分子から、第二の分子に、エネルギー $E = \hbar\omega$ が移る確率は、単位時間あたり、

$$W_t = \frac{V\omega}{E} = \frac{|\vec{\mu}|^2}{\hbar R^3} \quad (11)$$

である。 $W_e = W_t$ となる分子間距離 R_0 、すなわち、励起エネルギー移動の臨界距離は、(9)と(11)とを等置して次のように求まる。

$$R_0 = \frac{c}{\omega} = \frac{\lambda}{2\pi} \quad (12)$$

ただし、 λ は、光の波長である。(12)は、両分子間に厳密な共鳴条件が成立する場合にのみえられる関係であり、励起エネルギーの移動頻度 W_t には、分子間相互作用 V の一次項が関与する(一次効果)。

一般に分子の励起状態の寿命 $\tau_0 = 1/W_e$ は、 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ sec であり、分子振動の振動数は、 10^{13} sec $^{-1}$ の程度である。従って、分子の励起状態は、その発光寿命の間に、 10^4 回程度、振動によってゆすぶられる。この結果、励起状態は、一部の過剰振動エネルギーを失い、吸光と発光とのスペクトルがずれることが起る(Stokes 変位)。発光のエネルギーは、吸光のエネルギーよりも小さくなり、一つの分子上に励起エネルギーが、とどまっている時間が、分子振動の持続時間 10^{-13} sec より、かなり長いときには、先ず、Stokes 変

位をうける。しかしながら (154), 励起エネルギーの分子間移動頻度が, 発光頻度 W_e よりも大きい場合には, 発光して失活する前に, 励起エネルギーは, 隣接分子に移動する。このような「ゆるやかな」励起エネルギーの移動の場合には, 厳密な共鳴条件が成立しない。エネルギー保存則から問題になるのは, 吸光帯と発光帯との重なり合うエネルギーの範囲である。

吸光および発光のスペクトルを, 幅 Ω なる長方形によっておきかえ, 両者の重なり合いの領域の幅を $\Delta\Omega$ とする。吸光によって励起を受けた第一の分子が $\Delta\Omega$ の範囲内で振動し, 第二の分子が, 第一の分子の $V/\hbar$ 内の振動数をとる割合は

$$f = \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right) \cdot \left(\frac{V}{\hbar\Omega}\right)$$

である。「ゆるやかな」エネルギー移動の単位時間あたりの確率は, (11) のうち, f だけの割合のものが有効であり, 次式によって与えられる。

$$W'_e = fW_e = \frac{|\mu|^4}{\hbar^2 R^6 \Omega^2} \quad (13)$$

この場合には, 分子間相互作用 V の二次の項が効いてくることがわかる (二次効果)。

$W_e = W'_e$ となる分子間距離は, (11) と (13) とを等置して,

$$R_0 = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right) \left(\frac{\Delta\Omega}{\tau_0 \Omega^2}\right)^{1/6} \quad (14)$$

である。ここに, $\tau_0 = 1/W_e$ である。分子間励起エネルギー移動が行われるためには, 条件 $W'_e \tau_0 \geq 1$ が必要である。

次に, 上述のことがらを量子力学的に考察しておきたい。分子間相互作用 V を無視して分子 1 は励起状態 Ψ'_1 にあり, 分子 2 は基底状態 Ψ_2 にある状態を

$$\Phi_1 = \Psi_1 \Psi'_2 \quad (15 \cdot a)$$

と書く。また, 分子 1 は基底状態 Ψ_1 , 分子 2 は励起状態 Ψ'_2 にある状態を

$$\Phi_2 = \Psi'_1 \Psi_2 \quad (15 \cdot b)$$

と書く。全系のハミルトニアンを

$$H = H_1 + H_2 + V(t) \quad (16)$$

として, Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H\Phi \quad (17)$$

の解を, 次の形に求めようとする。

$$\Phi = a_1(t)\Phi_1 + a_2(t)\Phi_2 \quad (18)$$

H_1, H_2 は, それぞれ, 分子 1, 2 のハミルトニアン

で, Φ_1, Φ_2 両状態のエネルギーはそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= \langle \Phi_1 | H_1 + H_2 | \Phi_1 \rangle, \\ \epsilon_2 &= \langle \Phi_2 | H_1 + H_2 | \Phi_2 \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

によって与えられ, 分子 1, 2 は同種であるが振動状態の違いによって,

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = \hbar\Delta \quad (20)$$

だけのエネルギーの差異が生じているものとする。相互作用 $V(t)$ は, 角振動数

$$\omega = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2 - \hbar\Delta)}{\hbar} \quad (21)$$

によって, 次のような週期的時間依存性をもつとする。

$$V(t) = v \exp(-i\omega t) + v^* \exp(i\omega t). \quad (22)$$

ここに, v^* は, v の複素共轭量である。

(18) を (17) に代入して, 次の連立方程式をうる。

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{a}_1 &= v_{12} \cdot \exp(i\Delta \cdot t) \cdot a_2, \\ i\hbar \dot{a}_2 &= v_{11} \cdot \exp(-i\Delta \cdot t) \cdot a_1. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

ここに $v_{12} = \langle \Phi_1 | v | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | v^* | \Phi_1 \rangle$ である。

$a_2 \cdot \exp(i\Delta \cdot t) = b_2$ において, a_1 を消去すると, 時間に関する二次微分方程式

$$\ddot{b}_2 - i\Delta \cdot \dot{b}_2 + (|v_{12}|^2/\hbar^2) \cdot b_2 = 0, \quad (23')$$

がえられる。(23), (23') において $\cdot$ は時間に関する微分を示す。

初期条件: $t=0$ において, 励起エネルギーは分子 1 上にある状態 Φ_1 にあるものとする。この条件をみたす (23') の解は,

$$b_2 = B \cdot \exp\{i(\Delta + \gamma_2)t\}, \quad (23 \cdot a)$$

ここに,

$$\gamma_2 = \left\{ \frac{1}{4} \Delta^2 + \frac{|v_{12}|^2}{\hbar^2} \right\}^{1/2} - \frac{1}{2} \Delta \quad (23 \cdot b)$$

である。あるいは,

$$a_2 = b_2 \cdot \exp(-i\Delta \cdot t) = B \cdot \exp(i\gamma_2 t), \quad (23 \cdot c)$$

これを, (23) の一つに用いて,

$$a_1 = -(B\hbar\gamma_2/v_{11}) \cdot \exp(i\gamma_1 t), \quad (23 \cdot d)$$

ここに,

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \Delta + \gamma_2 \\ &= \left\{ \frac{1}{4} \Delta^2 + \frac{|v_{12}|^2}{\hbar^2} \right\}^{1/2} + \frac{1}{2} \Delta, \end{aligned} \quad (23 \cdot e)$$

B は, 規格化の条件から決められる定数である。(23 \cdot c), (23 \cdot d) を, (18) に代入して, 規格化したものは, 次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} \varnothing = & \left\{ \exp\left(i \frac{d}{2} \cdot t\right) \cdot \cos(\delta\omega \cdot t) \right. \\ & - \frac{i}{2} \cdot \frac{d \cdot \exp\left(i \frac{d}{2} \cdot t\right)}{\delta\omega} \cdot \sin(\delta\omega \cdot t) \left. \right\} \varnothing_1 \\ & - \left\{ \frac{i v_{12}}{\delta\omega} \cdot \exp\left(-i \frac{d}{2} \cdot t\right) \cdot \sin(\delta\omega \cdot t) \right\} \varnothing_2. \end{aligned} \quad (24)$$

ここに、

$$\delta\omega = \left\{ \frac{1}{4} \cdot d^2 + \frac{|v_{12}|^2}{\hbar^2} \right\}^{1/2} \quad (24 \cdot a)$$

(24) は、 $t=0$ において、状態 $\varnothing_1$ にあったとき、 $t=t$ における全系の状態を与える。従って、時刻 t において、状態 $\varnothing_2$ に励起エネルギーが移動している確率は、(24) の $\varnothing_2$ の係数の 2 乗によって、

$$\begin{aligned} |a_2(t)|^2 &= \frac{2|v_{12}|^2}{\hbar^2 d^2 + 4|v_{12}|^2} \cdot \left[1 - \cos\left\{ \left(d^2 + \frac{4|v_{12}|^2}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot t \right\} \right], \end{aligned} \quad (25)$$

である。これは、 $2\pi/(d^2 + 4|v_{12}|^2/\hbar^2)^{1/2}$ を週期とする週期函数になっている。

(25) において、次の二つの極限の場合、すなわち、

$$\hbar|d| \ll 2|v_{12}|, \quad (26 \cdot a)$$

$$\hbar|d| \gg 2|v_{12}| \quad (26 \cdot b)$$

の場合を考える。

まず、(26・a) の意味における強い相互作用の場合、(25) は、

$$|a_2(t)|^2 \cong \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2|v_{12}|}{\hbar} \cdot t\right) \right\} \quad (27 \cdot a)$$

となり、これは、厳密な共鳴条件の場合に、正しく等しい。週期 $\pi\hbar/|v_{12}|$ でもって、0 と 1 との間を行ったりきたりしている。 $2|v_{12}|$ は、 $\varnothing_1$ 状態と $\varnothing_2$ 状態との“共鳴分離”のエネルギーであり、相互作用の一次が効いている一次効果の場合である。

一方、(26・b) の意味における弱い相互作用の場合には、

$$\begin{aligned} |a_2(t)|^2 &\cong \frac{2|v_{12}|^2}{\hbar^2 d^2} \{ 1 - \cos(d \cdot t) \} \\ &= \frac{4|v_{12}|^2}{\hbar^2 d^2} \cdot \sin^2\left(\frac{d}{2} \cdot t\right) \end{aligned} \quad (27 \cdot b)$$

となる。(27・b) の長い時間に対する振舞いを調べる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\xi t)}{t^2} = \pi \delta(\xi),$$

$$\delta(\xi) = \begin{cases} 0 \cdots \cdots \xi \neq 0 & \text{に対して,} \\ 1 \cdots \cdots \xi = 0 & \text{に対して,} \end{cases}$$

なる関係に注意すれば、十分である。これにより、 d^{-1}

よりも大きな t に対して (27・b) は、

$$\begin{aligned} |a_2(t)|^2 &\cong \frac{\pi}{\hbar^2} \cdot |v_{12}|^2 \cdot t \cdot \delta\left(\frac{d}{2}\right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot |v_{12}|^2 \cdot t \cdot \delta(d) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |v_{12}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot t \end{aligned} \quad (27 \cdot b')$$

により、時間に比例する振舞いを示すに至る。ここに、 $\delta(a\xi) = (1/a)\delta(\xi)$ 、および (20) が用いられた。

$$W_t = \frac{|a_2(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |v_{12}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (28)$$

は、分子間相互作用 V を摂動とする単位時間あたりの遷移確率、いかえると分子 1 から分子 2 への励起エネルギー移動確率である。言うまでもなく、デルタ函数 $\delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ は、 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ において、1 をとり、 $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ において 0 をとる、エネルギー移動過程に対するエネルギー保存則の要求を意味する。最後に述べた場合が、二次効果の場合であることは、明らかであろう。

一次効果と二次効果とに関する判別基準、(26・a および b) は、W. T. Simpson, D. L. Peterlin (1957) によって指摘された、分子結晶の吸収スペクトルの問題における強いカップリングと弱いカップリングとに関する判別基準に類似している。

3 非局在性励起子と局在性励起子

前節の議論から、この同種分子からなる分子集合系に拡張する。

個々の構成分子の最低励起一重項状態によって形成される集合系の励起状態を問題にする。まず、集合系が完全な週期性をもつ場合（分子結晶系）、どの構成分子上に『励起』が存在しても、相互に全く同等である。このために、個々の分子の励起状態は、全系の固有状態でありえない。あるいは、個々の分子の励起状態の波動函数は、全集合系についての Schrödinger 方程式の解ではない。この解は、個々の構成分子上に『励起』が存在する状態を適当な一次結合によって重畳してえられる筈である。集合系の一部にとりこまれた『励起』は、いずれの構成分子上にも局在しえず、バンドを形成して系内に拡がる。

J. Frenkel (1931) は、結晶全系の Schrödinger 方程式の解を、波数ベクトル $\vec{k}$ によって特長づけられた位相因子をもつ波動函数の干渉和の形に与えた。この“正しい”固有函数のエネルギーは、バンドに分離する。干渉の範囲は、全系に及ぶので、系が完全な週期性をもつ限り、局在化した励起状態の存在は排除され

¹⁰⁾ このようにして生じた非局在性の励起の波群が、励起子 (exciton) である。波群を、物質粒子化した場合に、偽粒子としての励起子が登場し、偽粒子は、波群の群速度でもって伝播しているという描像が成立する。励起子のエネルギー帯は、励起子帯とよばれ、帯 (バンド) への分離は、励起子分離とよばれる。前節における二分子間の共鳴状態 (一次効果による) を N 分子系に拡張した場合と考えるとよいのであるが、 N 分子よりなる結晶系では、一般に、励起子帯は N 単位に分離している。

分子集合系の基底状態は、

$$\Phi_0 = \prod_{j=1}^N \Psi_j \quad (29)$$

によって与えられる。 Ψ_j は、系内の位置 $\vec{R}_j$ を占める分子の基底状態である。

全系のハミルトニアンを、次のようにとる。

$$H = \sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} V_{jk} \quad (30)$$

ここに、 H_j は、分子 j のハミルトニアン、 V_{jk} は、 j, k 分子間の相互作用、 $\sum_{j,k}$ は、 $j=k$ を除いて、 j, k についての和をとることを意味する。

全系の基底状態のエネルギーは、

$$\epsilon_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \\ = NE_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \iint |\Psi_j|^2 V_{jk} |\Psi_k|^2 dv_j dv_k \quad (31)$$

である。ここに、

$$\langle \Psi_j | H_j | \Psi_j \rangle = E_0 \quad (31 \cdot a)$$

であり、 $j=1, 2, \dots, N$ について、すべて等しい。分子間相互作用としては、以下、すべて双極子・双極子相互作用、

$$V_{jk} = \frac{1}{\kappa R_{jk}^3} \left\{ \vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k - 3 \frac{(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R}_{jk})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{R}_{jk})}{R_{jk}^2} \right\} \quad (32)$$

を用いる。ここに $R_{jk} = |\vec{R}_{jk}| = |\vec{R}_j - \vec{R}_k|$ は j, k 分子間の距離、 μ_j は、分子 j に属する双極子能率 (演算子) であり、 κ は、媒質の誘電率である。

系内の分子 j が励起を受けた状態は、

$$\Phi_j = \Psi_j' \prod_{j \neq k} \Psi_k \quad (33)$$

と書かれる。この状態のエネルギーは、

$$\epsilon_j = \langle \Phi_j | H | \Phi_j \rangle \\ = \epsilon_0 + \Delta E \\ + \sum_{j \neq k} \iint (|\Psi_j'|^2 - |\Psi_j|^2) V_{jk} |\Psi_k|^2 dv_j dv_k \quad (34)$$

である。ここに、 ΔE は単独分子一つの励起エネルギーである。分子集合系における一つの分子の励起エネルギー $\Delta \epsilon_j = \epsilon_j - \epsilon_0$ は ΔE に比して、(34) の右辺第 3 項だけのエネルギーのシフトを受ける。シフトの物理的内容は、相互作用 (32) をとるとき、分子 j の励起状態の永久双極子能率と j を除いた他の分子の基底状態の永久双極子能率との相互作用エネルギー、これと、“昇華熱” との差である。 Φ_j は、分子集合系に関する励起状態の従うべき、Schrödinger 方程式、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = H \Phi \quad (35)$$

の解ではない。この解を、次の一次結合の形に求めようとする。

$$\Phi = \sum_j a_j(t) \cdot \Phi_j \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \epsilon_j t\right) \quad (36)$$

$a_j(t)$ は、確率振幅であり、実際には、(36) が、(35) を満すように、決められる。そこで (35) に (36) を代入して、次式がえられる。

$$i\hbar \frac{da_j(t)}{dt} = \sum'_k \langle \Phi_j | V_{jk} | \Phi_k \rangle \cdot \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} (\epsilon_k - \epsilon_j) t\right\} \\ \times a_k(t) \quad (37)$$

完全な週期性をもつ結晶系の場合には、(37) の解として、

$$a_j(t) = N^{-1/2} \cdot \exp\left\{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_j) - \frac{i}{\hbar} \epsilon(\vec{k}) t\right\} \quad (38)$$

がえられる。ここに、

$$\epsilon(\vec{k}) = \sum'_k \langle \Phi_j | V_{jk} | \Phi_k \rangle \cdot \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_k - \vec{R}_j)\} \quad (39)$$

であり、バンドの分離をもたらす因子である。結局、(38) を (36) に用いて、波数ベクトル $\vec{k}$ によって特長づけられる全系の状態として、励起子状態は、次のように、干渉和の形に与えられる。

$$\Phi_{\vec{k}} = N^{-1/2} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \{\epsilon + \epsilon(\vec{k})\} t\right] \\ \times \sum_j \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_j)\} \cdot \Phi_j \quad (40)$$

ただし、 $\epsilon = \epsilon_j$ ($j=1, 2, \dots, N$) である。この励起子状態の位相因子は、一つの $\vec{k}$ によって規定されていて、干渉の範囲は、全系に及ぶ。 $\vec{k}$ 空間における $\epsilon(\vec{k})$ の極小値を $\epsilon(k_0)$ として、励起子状態のエネルギー $E(\vec{k}) = \epsilon + \epsilon(\vec{k})$ を、 $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ についてべき級数に展開する。

$$E(\vec{k}) = \epsilon + \epsilon(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \right\} \cdot \vec{k}^2 + O(\vec{k}^4) \quad (41)$$

$\vec{k}$ の 2 次までの近似で、

(112)

分子集合系における「励起」の移動とブラウン運動

$$\hbar^{-2} \frac{\partial^2 \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} = \frac{1}{m_e} \quad (41.a)$$

によって、励起子の有効質量 m_e を導入する。ここに、系は等方的であるものとしている。これによって、(41)の右辺第3項は、質量 m_e なる“粒子”の運動エネルギー

$$\frac{\hbar}{2m_e} \vec{k}^2 = \frac{m_e}{2} V^2 \quad (41.b)$$

である。励起の波群としての励起子は、群速度、

$$\vec{V} = \hbar^{-1} \cdot \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m_e} \vec{k} \quad (41.b')$$

でもって、系内を伝播していると解釈される。励起子状態は、確率振幅によって記述される状態であり、励起子分離 (39) は、分子間相互作用 V_{jk} の一次効果の結果である。

このようにして、単体化された偽粒子である非局在性の励起子の登場をみるのであるが、この粒子は、非電導性であって、電場によって加速されない。いま、一つの構成分子が励起された場合を考えてみよう。エネルギーを吸収して、一コの電子は、最高占有準位から最低空準位にとび上る。この遷移により、最高占有準位には、一つの空孔が生じ、同時に、最低空準位には、一コの電子がつまる。分子内において、遷移双極子能率が生じ、他の分子の同様な遷移によって生ずる筈の双極子能率とカップルして励起の移動が生起する。

従って、電子あるいは、空孔は、分子間を移動せず、励起のエネルギーのみが変位して行く。見方を変え、最高占有準位に生じた空孔の正電荷と、最低空準位にとび込んだ電子の負電荷とは、周囲の影響下におけるクーロン力によって引き合い、【電子+空孔】の対をなしたまま、分子から分子へ移動するものと解釈される。先に単体化されてしまっている励起子は、この可動性【電子+空孔】対である。分子結晶系における最も単純で、基本的な励起子は、非局在性分子内励起子 (non-localized intra-molecular exciton) とでも呼べるべきであろうか。

多くの有機分子集合系について、分子間相互作用のエネルギーは $\Delta E_{\text{int}} = 10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の程度であり、 $(\hbar/\Delta E_{\text{int}}) \sim 10^{-13} \text{ sec}$ 程度の励起移動時間である。従って、分子内励起子が、 10^{-13} sec を週期とする分子振動によって、ゆすぶられる効果は、十分考慮されなければならない。“Stokes 変位”程度のエネルギーは、分子振動との相互作用を通して、熱エネルギーへ散逸する。しかしながら、多くの有機結晶では、単位格子

細胞中に、2つの分子が含まれ、この分子対については、前節の (26.a) の条件が成立する場合が、しばしば、みられる。

π 電子系をもつ有機分子の2量体分離のエネルギーが、多くの場合に、 $10^8 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の程度で、励起の移動時間は、 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ sec}$ の程度になることに原因がある。2分子対を単位格子細胞中に含む結晶の場合にも、分子対間の速い励起移動が“Davydov 分離”をもたらすものと解釈される。¹²⁾

われわれは、一次効果と二次効果とに関する判別基準 (26.a, b) を、次のように、いくらかゆるめて書き直しておこう。

$$10^{-13} \text{ sec} > \tau_b, \quad (42.a)$$

$$10^{-13} \text{ sec} < \tau_e < 10^{-8} \text{ sec}, \quad (42.b)$$

ここに、 τ_e (sec) は、励起の移動時間、 10^{-8} sec は、励起の発光寿命である。(42.a) を速い励起移動の条件 (42.b) を、おそい励起移動の条件と、それぞれ、呼ぶことにする。

本節における、いま一つの目的は、(26.b) あるいは、(42.b) の条件下にあらわれる局在性分子内励起子 (localized intra-molecular exciton) の概念をえておくことである。励起の波群の干渉の範囲がせばめられることを局在化ということが出来る。分子内励起子は、条件 (42.b) のもとで、隣接分子に移るまえに、分子振動によってゆすぶれ、いくらかのエネルギーは散逸する。しかしながら、発光によって、励起エネルギーの全部を失う前に分子間相互作用によって、励起の移動が行われる。分子振動との相互作用は、励起子の可動性の範囲をせばめ、遂には、その平均自由行程が格子定数程度に低下する場合がみられるであろう。

$\vec{k}$ 、さらに一般的には遷移双極子能率 $\vec{\mu}$ が変り、一つの定まった $\vec{k}$ によって励起の波群の位相関係を特長づけることはできなくなる。また、『無週期的』分子集合系を対象にする場合には、励起波の位相は、全くランダムに変動すると思えなければならない。従って、励起子帯、励起子分離は見られないであろう。局在性励起子の移動を、とり扱うための出発点は、依然、(37) に求められる。

時刻 $t=0$ における確率振幅 $a_k(0)$ を用いて、 $t=\tau$ における (37) の解は、一般に次の形に求めることができる。

$$a_j(\tau) = \sum_k U_{jk}(\tau) a_k(0). \quad (43)$$

ここに, $U(\tau)$ は, 時間をすすめるユニタリー演算子であり,

$$U(\tau) = 1 - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^\tau V(t') U(t') dt' \quad (43 \cdot a)$$

によって与えられる. $V(t')$ のマトリックス要素は,

$$V_{jk}(t') = \langle \theta_j | V_{jk} | \theta_k \rangle \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_j)t'\right] \quad (43 \cdot b)$$

である.

時刻 $t=\tau$ において, 系内の位置 $\vec{R}_i$ の分子の上に励起が見出される確率は,

$$|a_j(\tau)|^2 = \sum_k |U_{jk}(\tau)|^2 \cdot |a_k(0)|^2 + \sum_{k \neq l} U_{jl}^*(\tau) U_{jk}(\tau) a_l^*(0) a_k(0), \quad (44)$$

である. $t=0$ において, ランダムな位相について平均をとる.

$$a_k^*(0) a_l(0) = |a_k(0)|^2 \cdot \delta_{kl} \quad (44 \cdot a)$$

ここに, δ_{kl} は, $k=l$ において, 1 をとり, $k \neq l$ において, 0 をとる Kronecker 記号である.

$$|a_j(\tau)|^2 = P_j(\tau), \quad |a_k(0)|^2 = P_k(0) \quad (44 \cdot b)$$

と書くと, (44) は次のようになる.

$$P_j(\tau) = \sum_k |U_{jk}(\tau)|^2 \cdot P_k(0). \quad (45)$$

一次の摂動論によって,

$$|U_{jk}(\tau)|^2 = \delta_{jk} + \tau \cdot W_{jk}, \quad (45 \cdot a)$$

ここに, W_{jk} は V_{jk} を摂動とする単位時間あたりの遷移確率であり,

$$W_{jk} = W_{kj} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \theta_j | V_{jk} | \theta_k \rangle|^2 \rho(\epsilon_j) \delta(\epsilon_j - \epsilon_k), \quad (45 \cdot b)$$

$\rho(\epsilon_j)$ は状態密度である.

(45 \cdot a), (45 \cdot b) によって, (45) は,

$$\frac{P_j(\tau) - P_j(0)}{\tau} = \sum_k W_{jk} \{P_k(0) - P_j(0)\}, \quad (46)$$

となり, これは, 局在性励起子の確率論的な伝播を記述する運動方程式である.

分子間相互作用として, (32) を用いて, 単位時間あたりの遷移確率の具体的表現は, 次のように求められる.

$$W_{jk} = \frac{9}{8\pi} \left(\frac{\hbar c}{n}\right)^4 \cdot \frac{Q}{\tau_0} \cdot \frac{\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2}{R_{jk}^6} \cdot \int \frac{f(E) A(E)}{E^4} dE, \quad (47 \cdot D)$$

$$= \frac{9\hbar}{8\pi^3} \left(\frac{cQ}{n}\right)^2 \cdot \frac{\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2}{R_{jk}^6} \cdot \int \frac{f(E) A(E)}{E^2} dE, \quad (47 \cdot D')$$

$$W_{jk} = \frac{9 \cdot 10^3 \cdot \ln 10}{128\pi^6 n^4 N_0 \tau_0} \cdot \frac{\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2}{R_{jk}^6} \cdot \int \frac{f(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \quad (47 \cdot F)$$

$$\cong \frac{9 \cdot 10^3 \cdot (\ln 10)^2 \cdot c}{16\pi^4 n^2 N_0^2 \nu_0^2} \cdot \frac{\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2}{R_{jk}^6} \cdot \int \epsilon(\bar{\nu}) \epsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (47 \cdot F')$$

$$W_{jk} = \frac{9}{8\pi} \left(\frac{\bar{\lambda}}{2\pi n}\right)^4 \cdot \frac{\bar{\sigma}}{\tau_0} \cdot \frac{\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2}{R_{jk}^6}, \quad (47 \cdot G)$$

ここに, n は, 媒質の屈折率であり, τ_0 は励起の光学的寿命, Q は吸収帯の全光吸収断面積, $f(E)$ は, 発光帯のエネルギー分布をあらわし, $\int f(E) dE = 1$ に規格化されているものとする. $A(E)$ は吸収帯のエネルギー分布で, $\int A(E) dE = 1$ に規格化されているものとする.

$$\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k) = \cos\theta - 3\cos\theta_j \cdot \cos\theta_k, \quad (47 \cdot a)$$

で, 遷移双極子能率 $\vec{\mu}_j, \vec{\mu}_k$ の相互配向に関する因子である. θ は $\vec{\mu}_j, \vec{\mu}_k$ のなす角, θ_j および θ_k は, それぞれ, $\vec{R}_{jk}$ と $\vec{\mu}_j$ および $\vec{\mu}_k$ とのなす角である. 遷移双極子の相互配向が, ランダムであるときには, 配向に関して平均することによって, 次のようになる.

$$\{\mathcal{Q}(\theta, \theta_j, \theta_k)\}^2 = \frac{2}{3}. \quad (47 \cdot b)$$

エネルギー E は,

$$E = \hbar\omega = h\nu = hc\bar{\nu}$$

であり, $\bar{\nu}$ は, cm^{-1} 単位の波数である. $\epsilon(\bar{\nu})$ は, $\bar{\nu}$ における実用上の分子吸光係数で,

$$QA(E) = \sigma(E) = \frac{10^3 \cdot \ln 10}{\pi N_0} \epsilon(\bar{\nu}) \quad (47 \cdot c)$$

の関係により, E における光吸収断面積 $\sigma(E)$ になる. N_0 は Avogadro 数である. ν_0 は, “0-0 遷移” (電子単位の間の遷移) の波数であり, (47 \cdot F') は, $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0$ を軸とする吸収帯と発光帯との鏡像関係を使っているという意味で, 近似的である.

$$\left(\frac{\hbar c}{E}\right)^4 Q \int f(E) A(E) dE = \left(\frac{\bar{\lambda}}{2\pi}\right)^4 \cdot \bar{\sigma} \quad (47 \cdot d)$$

によって, 吸収帯と発光帯との重なり領域における平均エネルギー $\bar{E}$, 平均波長 $\bar{\lambda}$, および, 同じ領域における平均光吸収断面積 $\bar{\sigma}$ を用いて, (47 \cdot G) がえられる.

(47 \cdot D, D') は, D. L. Dexter (1953) によって,

(47・F, F') は, Th. Förster (1948) によって, 導入された諸量による遷移確率の表現であり, (47・G) は, M. D. Galanin (1955) によって, 導入された諸平均量¹⁴⁾による表現であるが, いずれも同等なものである。

励起エネルギーの分子間移動過程に対するエネルギー保存則から, 問題になるのは, 吸光と発光とのスペクトル分布が重なり合う領域であることが知られよう。

(46) には, 発光によって励起子が消滅する過程は考慮されていない。励起子の平均寿命を τ_e として, 輻射を伴って消滅する過程まで含めると, (46) は次のようになる。

$$\frac{P_j(\tau) - P_j(0)}{\tau} = \sum_k W_{jk} \{P_k(0) - P_j(0)\} - \frac{P_j(\tau)}{\tau_e}, \quad (48)$$

従って, 左辺の差分商 (粗視的時間微分) は τ_e より, 短かい時間間隔 τ をとらなければならない。すでに, 前節において調べたように, (45・a) の時間に比例する事情が生ずるためには,

$$\tau \cdot \Delta \epsilon \gg \hbar$$

なる程, 十分長い時間 τ である必要がある。 τ として, 励起子の移動時間 τ_t

$$\tau_e > \tau \approx \tau_t \approx 1 / \sum_k W_{jk}$$

をえらぶと,

$$\frac{\Delta \epsilon}{\hbar} \gg \sum_k W_{jk} > \frac{1}{\tau_e} \quad (49 \cdot a)$$

でなければならない。局在性励起子の描像と矛盾なしに, $\Delta \epsilon / \hbar \approx 1 / \tau_{\text{vib}}$ としてよい。 τ_{vib} は, 分子振動の週期で 10^{-13} sec 程度である。これによって, (49・a) は,

$$1 / \tau_{\text{vib}} > 1 / \tau_t > 1 / \tau_e, \quad (49 \cdot b)$$

すなわち, 局在性励起子の存在条件 (42・b) に他ならない。換言すれば, 前提条件とした (42・b) あるいは, (26・b) と無矛盾な, 励起子の伝播に対する運動方程式が表式された。

とは言っても, 局在性励起子の運動は, 極めて錯雑としていて, われわれの粗視的観測手段でもって, その振舞いの詳細を, 追跡することはできないであろう。Perrin が, ブラウン粒子の運動を, 適当な時間間隔を予め設定しておいて, ケンビ鏡下にとらえたように, いま少し, 目を粗くして, 局在性励起子の運動を調べる必要がある。

4 局在性励起子の拡散

構成分子の配向は, 全く無秩序であり, 分子集合系は全系として無週期的であるものとする。単位体積 (cm^3) あたり, 分子密度 ρ_m でもって, 均一な分布をなしているとして,

$$\rho_m^{-1} = \frac{4\pi}{3} \cdot R_u^3 \quad (50)$$

なる単位球の半径 R_u を導入する。 R_u は, 分子集合系の有効格子定数である。われわれは, 分子集合系を連続体によっておきかえるとき, 単位球 ρ_m^{-1} 内に局在性励起子が存在する確率を指定しよう。時刻 t において, 系内の位置 $\vec{R}$ に励起子が存在する確率を, $P(\vec{R}, t)$ と書く。適当な時間間隔 Δt の間に励起子が, 位置 $\vec{R}$ から, $\vec{R}'$ に変位する確率を, $W(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta t)$ として, 3 節の (45) に相当して,

$$P(\vec{R}, \Delta t) = \int_{R_u} W(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta t) P(\vec{R}', 0) d\vec{v}, \quad (51)$$

が成立する。ただし, $|\vec{R} - \vec{R}'| \geq R_u$ とし, $d\vec{v}$ は, 体積要素である。単位時間あたりの遷移確率 (47) の諸式によると,

$$\begin{aligned} W(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta t) &= \frac{\Delta t}{\tau_0} \cdot \frac{R_0^6}{|\vec{R} - \vec{R}'|^6} \cdot \rho_m \\ &= W(\vec{R}', \vec{R}; \Delta t), \end{aligned} \quad (52)$$

である。ここに, R_0^6 は (47) の諸式, それぞれにおいて, 遷移双極子能率の配向をランダムとして, (47・b) を用い次のように書くことができる定数である。

$$R_0^6 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\hbar c}{n} \right)^4 \cdot Q \cdot \int \frac{f(E) A(E)}{E^4} dE, \quad (53 \cdot D)$$

$$= \frac{3}{4\pi} \left(\frac{cQ}{\pi n} \right)^2 \cdot \hbar \tau_0 \int \frac{f(E) A(E)}{E^2} dE, \quad (53 \cdot D')$$

$$R_0^6 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{10^3 \cdot \ln 10}{16\pi^3 n^4 N_0} \right) \int \frac{f(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \quad (53 \cdot F)$$

$$\cong \frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{10^6 \cdot (\ln 10)^2 c}{2\pi^3 n^2 N_0^2} \right\} \cdot \frac{\tau_0}{\bar{\nu}_0^2} \int \epsilon(\bar{\nu}) \epsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (53 \cdot F')$$

$$R_0^6 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\bar{\lambda}}{2\pi n} \right)^4 \cdot \bar{\sigma} \quad (53 \cdot G)$$

R_0 の物理的意味は, (47) の励起移動頻度が $W_{jk} = (1/\tau_0) \cdot (R_0/R_{jk})^6$ であることから, 分子間距離 $R_{jk} = R_0$ において, $W_{jk} = 1/\tau_0$ (=発光頻度) となる“励起移動の臨界距離”である。¹⁵⁾

励起子の変位の確率 (52) は, 次のように規格化される。

$$\int_{R_u}^{\infty} W(\vec{R}, \vec{R}'; dt) dv = 1 \quad (54)$$

変位を $|\vec{R} - \vec{R}'| = R$ とおくと、 $dv = 4\pi R^2 dR$ である。規格化の条件 (54) に、(52) を用いて、具体化する、

$$\begin{aligned} & \frac{dt}{\tau_0} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \cdot R_0^6 \cdot \rho_m^2 \\ &= \frac{dt}{\tau_0} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \cdot R_0^6 \cdot N_0^2 \cdot 10^{-6} \cdot [C_m]^2 = 1, \quad (54 \cdot a) \end{aligned}$$

であるから、

$$\frac{1}{dt} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \cdot \frac{R_0^6}{\tau_0} \cdot N_0^2 \cdot 10^{-6} \cdot [C_m]^2 \equiv \frac{1}{\tau_t} \quad (54 \cdot b)$$

がえられる。ここに、 $[C_m]$ は、mole/l 単位の構成分子の濃度である。(54・b)において、 τ_t は、局在性励起子の移動時間と解釈される。これまで、 dt は、任意にえらばれてきているが決して、そうではなく、

$$\tau_t \leq dt \leq \tau_0 \quad (55)$$

なる時間間隔でなければならない。 dt ことの相継起する局在性励起子の変位が、相互に、それらの方向に関して全く独立になる。そのような dt をえらばなければならない。 τ_t は、その下限を与えるものである。

$$W(\vec{R}, \vec{R}'; dt) = W(R; dt) \quad (56)$$

と書けることに注意して、(51) から“拡散方程式”をうることは容易である。(51) の左辺を dt 、右辺を変位 R についてのべき級数に展開し、 dt については一次、 R については、二次の項が問題になる。

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{R}, t) = \frac{\langle R^2 \rangle}{6 \cdot dt} \cdot \nabla^2 P(\vec{R}, t). \quad (57)$$

これは、

$$D_e = \frac{\langle R^2 \rangle}{6 \cdot dt} \quad (57 \cdot a)$$

を拡散定数とする拡散方程式である。ただし、 $\langle R^2 \rangle$ は、 dt の間の局在性励起子の変位の 2 乗平均であり、次式によって与えられる。

$$\langle R^2 \rangle = \int_{R_u}^{\infty} R^2 W(R; dt) dv. \quad (57 \cdot b)$$

言うまでもなく、一次元を問題にすると、

$$2D_e = \frac{\langle R^2 \rangle}{3dt} = \frac{\langle x^2 \rangle}{dt},$$

これは、(1) にほかならない。(57・a) は、(57・b) および (52) によって、次のように求まる。

$$D_e = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{4/3} \cdot \frac{R_0^6}{\tau_0} \cdot \rho_m^{4/3} \quad (57 \cdot a')$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_t} \right) \cdot R_u^2. \quad (57 \cdot a'')$$

局在性励起子の拡散定数は、極めて平凡な物理的内容をもっていることが、わかる。

$$\text{拡散定数} = \frac{1}{2} \cdot (\text{移動頻度}) \cdot (\text{格子定数})^2.$$

3 節の (48) に対応して、局在性励起子の平均寿命 τ_e を考慮し、位置 $\vec{R}$ における励起子の密度を、この場合 $\rho(\vec{R}, t)$ と書くと、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{R}, t) = D_e \nabla^2 \rho(\vec{R}, t) - \frac{\rho(\vec{R}, t)}{\tau_e}, \quad (58)$$

によって、時間変化が記述される。ここで、

$$\rho(\vec{R}, t) = P(\vec{R}, t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (58')$$

とおけば $P(\vec{R}, t)$ に対して、(57) がえられる。

次に、(58) を、一次元において考えよう。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = D_e \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho - \frac{\rho}{\tau_e} \quad (58 \cdot a)$$

において、定常条件 $\partial \rho / \partial t = 0$ の下で、境界条件として、

$$\left. \begin{array}{l} x=0 \text{ で } \rho = \rho_0 \\ x \rightarrow \infty \text{ で } \rho = 0 \end{array} \right\} \quad (58 \cdot b)$$

をとると、(58・a) の解は、

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{l_e}\right) \quad (58 \cdot c)$$

である。ここに、

$$l_e = (D_e \cdot \tau_e)^{1/2} \quad (58 \cdot d)$$

は、拡散距離であり、局在性励起子の拡散流束の空間的減衰の尺度である。(58・d) に (58・a'') を用いると、次式がえられる。

$$l_e = 2^{-1/2} \cdot R_u \cdot \left(\frac{\tau_e}{\tau_t} \right)^{1/2} \quad (58 \cdot e)$$

ここで、

$$\left(\frac{\tau_e}{\tau_t} \right)^{1/2} = (\langle n_t^2 \rangle)^{1/2} = \overline{n_t} \quad (59)$$

は、局在性励起子の平均寿命 τ_e の間の跳躍間数 n_t の 2 乗平均平方根 $\overline{n_t}$ と解釈される。これによると、(58・e) は、

$$l_e = 2^{-1/2} \cdot R_u \cdot \overline{n_t} \quad (58 \cdot e')$$

である。

分子内励起子の他分子への移動を考えずに単分子過程のみによる寿命を問題にしてみよう。

一つの分子の上の励起は、(i) 単位時間あたり、 $1/\tau_0$ の頻度で発光を伴って消滅し、基底分子に復帰する。(ii) また、他の電子状態（例えば、最低3重項状態、あるいは、基底状態）へ、断熱ポテンシャル面の交わりを通して、発光を伴うことなく無輻射的に移行する。その単位時間あたりの移行頻度を、ひっくり返して、 $1/\tau'$ とする。(i) および (ii) の単分子過程によって、励起の密度 $\rho(\vec{R}, t)$ は、

$$\frac{d\rho(\vec{R}, t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau'}\right)\rho(\vec{R}, t), \quad (60 \cdot a)$$

$$\rho(\vec{R}, t) = \rho(\vec{R}, 0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau'}\right)t\right], \quad (60 \cdot b)$$

に従って、時間変化する。これによって、励起の平均寿命は、

$$\tau_e = \frac{\int_{t=0}^{t=\infty} t d\rho(\vec{R}, t)}{\int_{t=0}^{t=\infty} d\rho(\vec{R}, t)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau'}\right)} \quad (60 \cdot c)$$

によって与えられる。また、発光を伴って消滅する励起の総数は、

$$\frac{1}{\tau_0} \int_{t=0}^{\infty} \rho(\vec{R}, t) dt = \frac{\tau_e}{\tau_0} \rho(\vec{R}, 0),$$

従って、発光の量子収率は、

$$\eta_{em} = \frac{\tau_e}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau_0}{\tau'}\right)} \quad (60 \cdot d)$$

である。(60・d) により

$$\tau_e = \eta_{em} \tau_0, \quad (60 \cdot e)$$

これは、よく知られている関係である。

局在性励起子の存在に対する判別基準 (49・b) の下限から、

$$(\tau_e/\tau_l) \geq 1 \quad (61)$$

でなければならない。(54・b), (60・e) によって、

(61) の下限、

$$\frac{\tau_e}{\tau_l} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \cdot \eta_{em} \cdot R_0^6 \cdot N_0^2 \cdot 10^{-6} \cdot [C_m]^2 = 1$$

となる励起移動の臨界濃度は、

$$[C_m^0] = \frac{3 \cdot 10^3}{4\pi\eta_{em}^{1/2} R_0^3 N_0} (\text{mole/l}) \quad (62)$$

である。これは、Förster の消光式にあらわれる臨界

濃度と同じ量である。¹⁵⁾ (61) によって、局在性励起子が存在するためには、臨界濃度 (62) より大なる濃度の体系であることが必要である。

W. R. Heller, A. Marcus (1951) に従って、局在性励起子の最大拡散距離を見積ると、次のようになる。励起子の速度を熱電子の速度、 $v_{th} = 10^{-7} \text{cm/sec}$ 程度とし、熱振動の持続時間を $\tau_{th} = 10^{-14} \text{sec}$ 、励起の寿命を $\tau_e = 10^{-8} \text{sec}$ の程度とする。このような励起子の拡散定数は、

$$D_e = \langle v^2 \rangle \tau_{th} = 1 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

であり、拡散距離は、

$$l_e = (D_e \cdot \tau_e)^{1/2} = 10^{-4} \text{cm}$$

である。励起子の有効質量 m_e を、1節の (8) によって、見積ると、

$$10^4 (\text{cm/sec}) = \left(\frac{kT}{2m_e}\right)^{1/2}$$

から、 $T = 300^\circ \text{K}$ において、

$$m_e \cong 2.3 \times 10^6 m_0$$

となる。ただし、 m_0 は電子の質量である。プロトンの質量は m_0 の1837倍であるから、プロトンより、さらに 10^2 倍重いブラウン粒子としての励起子が動いていることがわかる。O. Simpson (1955) は anthracene 結晶 (単結晶ではない) について、第1図 [b] の方法に従って、励起子の拡散距離を測定した。Anthracene 層 (吸収母体) の厚さは、 $0.01 \sim 0.6 \mu$ のものが使われ、励起子検出体は、naphthacene を含ませた anthracene 層が使われている。両者を合わせて 1.50μ の厚さに調整される。anthracene から、naphthacene への励起の移動収率は、殆んど100%であるから、励起子検出体に達した anthracene 母体の励起子は naphthacene の螢光を誘発して検出される。

(58・a) に、励起子の生成の項まで含めると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\tau_e} + \kappa I \cdot \exp(-\kappa x), \quad (63)$$

となる。ここに、 I は励起光の強度であり、 κ は、吸収母体の吸収係数である。吸収母体の厚さを d として、(63) から $\partial \rho / \partial t = 0$ 、および境界条件

$$\begin{cases} x=0 \text{ において } D_e \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \\ x=d \text{ において } \rho = 0, \end{cases}$$

の下で、 $J_e = -D_e (\partial \rho / \partial x)$ を求める。

[a]

[b]

第1図. 励起子の拡散を測定するための模型図.

[a] 光吸収の領域とはなれた部分に励起子が拡散した後、発光する。定常状態における発光強度の空間的分布から、励起子の拡散距離がえられる。

[b] 吸収母体から拡散によって伝達した励起子は、検出体に捕えられて発光する。励起子検出体の発光強度を測定することにより、吸収母体内における励起子の拡散距離がえられる。この場合吸収母体層の厚さ d を変えて、吸収母体の励起光に対する透過率と励起子検出体を通しての透過率とによって励起子の拡散距離が計算される。

$$J_e = \frac{I(\kappa l_e)^2}{(\kappa l_e)^2 - 1} \cdot \left\{ \operatorname{sech} \left(\frac{d}{l_e} \right) - \exp(-\kappa d) \left(1 + \frac{\tanh \left(\frac{d}{l_e} \right)}{\kappa l_e} \right) \right\} \quad (64)$$

ここに、 J_e は、励起子の拡散流束である。

$\kappa l_e < 1$ である場合には、漸近的に、

$$J_e \cong I \left(\frac{\kappa l_e}{1 - \kappa l_e} \right) \cdot \exp(-\kappa d) \quad (64 \cdot a)$$

が成立する。

Anthracene 母体の層の厚さ d を変えて、入射光の吸収係数 κ を求める。次に、励起子検出体の層を重ねて、同じ励起光を、吸収母体層の片面にあって、検出体の発光強度を測定し、全透過率として、 $\{(J_e/I) + \exp(-\kappa d)\}$ がえられる。第2図において、(1)と(2)との差は励起子の拡散流束の項 (J_e/I) の存在によるもので励起子の伝播による母体増感作用 (host sensitization) を示している。この場合、 $\kappa = 8.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $l_e = 4.6 \times 10^{-6} \text{ cm}$ を用いて、(64・a)により、実験値によく合う曲線がえられる。

いま、anthracene の発光寿命を $\tau_e \sim 10^{-9} \text{ sec}$ として、¹⁹⁾ (58・d) により励起子の拡散定数を求めると、 $D_e \sim 2.1$

$\times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。(8)によって、励起子の有効質量を見積ると、 $T = 300^\circ \text{K}$ において、

$$m_e \cong 1.1 \times 10^6 \cdot m_0$$

であり、先述のものより一層重い“粒子”が拡散していることがわかる。

M. D. Borisov, V. N. Vishnevskii (1957) によると anthracene の場合、 $l_e = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ の値がえられている。¹⁹⁾ これによると、 $D_e \sim 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $m_e \sim 2.3 \times 10^3 \cdot m_0$ の程度になる。この研究における測定手段の詳細は、わからないのであるが、Simpson の試料より大きなもの (厚さ 0.5 cm) を用いているようである。従って、系内における発光の再吸収による見かけ上の発光寿命の伸びが問題になると思われる。

5 クロロフィルA分子集合系における『励起』の伝播

4節において準備された処法を、最も素朴なレベルで単純化されたグラナの模型—クロロフィルA分子集合系に適用して、諸々の実験データとの比較検討を行うことにする。²⁰⁾ 光合成系について、問題のおこりは、R. Emerson,

第2図. アントラセン層の励起子検出体を通しての透過率(1)とアントラセン層のみの場合の透過率(2). (1)と(2)との差は、励起子の拡散による。

$1/(\text{吸光係数}) = 0.122 \mu$; $(\text{吸光係数}) \times (\text{励起子の拡散距離}) = 0.38$ が実験データに適合し、これから励起子の拡散距離 $l_e = 460 \text{ \AA}$ がえられる。[O. Simpson (1955) による]

第3図. *Chlorella pyrenoidosa* のクロロフィル含量 [Chl] と一閃光あたりの最大光合成収量 $P_{\max}^*$ との関係. $P_{\max}^* = [\text{Chl}]/2470$ によく適合する.
[R. Emerson, W. Arnold (1932)]

W. Arnold (1932) の閃光実験にある。²¹⁾

Chlorella pyrenoidosa について、 $4 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ sec 程度の持続時間の閃光を用いて、一閃光あたりの光合成量 (O_2 発生量) を調べ、次のような結果をえた。第3図に示されているように、光合成系のクロロフィル含量 [Chl] と、一閃光あたりの最大光合成収量 $P_{\max}^*$ との比は、 $[\text{Chl}]/P_{\max}^* \cong 2500$ となり、一定である。

Chlorella 以外の植物についても、この比は、ほぼ2000~3000の値をとる。²²⁾ 近年のB. Kok (1956) の*Chlorella* についての詳細な閃光実験においても、この比の値は、1500~4000である。²³⁾ 光合成最大収量は、藻体の前処理の条件によって、約3倍程度の変動が見られる。

Emerson, Arnold の実験結果に対して、W. Arnold (1934) および H. Gaffron, K. Wohl (1936) は、クロロフィル集団説 (あるいは、光合成単位説) を提唱している。²⁴⁾ それによると、最大光合成収量 $P_{\max}^*$ は、光合成器官における CO_2 還元固定反応起点の数 (moles/gm) に対応し、 $[\text{Chl}]/P_{\max}^*$ は、一つの反応起点あたりに協力的に存在するクロロフィル分子数、あるいは、光合成反応に対して単位集団を形成するクロロフィル分子数、と解釈される。

現在、光合成反応に要する光子数 n^* の値は6~12といわれ、定説はないが、いま $n^* = 10$ とする。 $([\text{Chl}]/P_{\max}^*/n^*)$ の値、すなわち、150~400は、一光子あたりの光合成単位集団のクロロフィル分子数と言えよう。²⁵⁾

この値に相当する量は、異種の実験によってもえられている。H. I. Kohn (1936) は、既知エネルギーの

短い閃光を用いて、 O_2 発生量を尺度として、光合成の光吸収断面積を測定している。その値は、 $9.7 \times 10^{-14} \text{cm}^2$ であり、同じ波長領域の光に対するクロロフィル分子の最大吸収断面積に比較して、360倍程大きい。このことは、一光子あたり、360分子のクロロフィルが、有効単位となって、励起エネルギーのとり込みに関与していることを示す。

これらの実験事実は、いずれも、200~400分子のクロロフィル集団の一角にとり込まれた、励起は、何等かのメカニズムによって、損失なく光合成反応の起点に運ばれ、反応を惹起するものと解釈される。このような協力的クロロフィル分子集団が、“励起”の移動のみによって形成されているとは考えられない。一部は、電子あるいは空孔の移動も関与しているであろう。しかしながら、まず、系内における励起の伝播が、単位集団形成に対して重要な役割を演じていると考えることは許されてよい。

光合成系の主要色素であるクロロフィル A (以下 Chl. A と略す) は、グラナ中に、 $0.06 \sim 0.2 \text{ mole/l}$ の比較的高濃度でもって局在している。²⁷⁾ われわれは、グラナが、薄い円板体の積層構造をもち、Chl. A は、円板体の内壁に単分子層ないしは2分子層をなして含まれている事実を知っている。最も素朴なレベルの近似として、このグラナ以下の分子形態学的微細構造を無視し、微細構造を考慮に入れなければ理解しえない実験データの出現を待つことにする。²⁸⁾

次に、グラナ内部における Chl. A 分子の存在状態である。主に、Chl. 分子の相互配向を問題にする。この問題に対するアプローチには、二つの方向がある。その一つは、光合成系自体に対する分子光学の研究であり、いま一つは、再構成の方向の研究である。

Chl. A は、溶液系において、赤色吸収帯の吸収極大の波長 (波数) は、 $660 \text{ m}\mu$ ($15,150 \text{ cm}^{-1}$) であり、蛍光極大の波長 (波数) は $665 \text{ m}\mu$ ($15,040 \text{ cm}^{-1}$) にある。生体系における Chl. A の吸収極大は、 $675 \sim 680 \text{ m}\mu$ にずれ、蛍光極大の波長は、 $685 \sim 690 \text{ m}\mu$ にずれる。E. E. Jacobs, A. S. Holt, E. Rabinowitch (1954) の研究によると、²⁹⁾ コロイド状 Chl. A 単分子層は、 $670 \text{ m}\mu$ ($14,900 \text{ cm}^{-1}$) に吸収極大を示す。しかるに、 Ca^{2+} イオンが 10^{-4} mole/l 以上存在する溶液系からの Chl. A 単分子層には、 $735 \text{ m}\mu$ ($13,600 \text{ cm}^{-1}$) に極大を示す吸収帯が現われる。生体系の Chl. A の吸収極大に最も近い値を示す状態が、コロイド状単分子 (あるいは二分子) 層である事実から、光合成器官にお

る Chl. A の存在状態は、不規則な、単分子層状態であると推測されている。なお、735 $m\mu$ の吸収帯は、結晶状 Chl. A 分子層の特性吸収帯である。この方向の研究を追いつめて行くなれば、再構成の道を進むことになるであろう。

光合成系それ自体についての分子光学的研究としては、系の示す異方性を問題にする研究をあげることができる。光合成器官における色素分子集団の複屈折、あるいは、二色性を調べることで、光合成色素とくに Chl. A が、蛍光性であることに着目して、蛍光の偏光度を調べることで、この方向の研究に属する。

Mougeotia, *Funaria* のクロロプラストについて、見事な複屈折異常分散の研究を遂行したのは、J. C. Goedheer (1955) である。この研究によると、波長 680 $m\mu$ の光に対して、その電気ベクトルがクロロプラスト面に平行に振動する場合の方が、垂直に振動する場合よりも、10~15% 多く吸収される。Chl. A のホルフィン面が、ある程度、クロロプラスト面に平行に配向していることを示す。カロチノイド色素もまた、クロロプラスト面に平行な配向を保っていることが知られている。ただし、その程度は Chl. に比して、更に低い。形状複屈折から、脂質類は、クロロプラスト面に垂直な配向を保っていることも明らかである。しかしながら、配向の程度は、高いものではなく、局所的である。

光合成系における Chl. A からの蛍光について、偏光度の減少を見出したのは、W. Arnold, E. S. Meek (1956) である。³¹⁾ 600~630 $m\mu$ の波長域において、蛍光の偏光度は、Chl. ヒマシ油溶液、Chl. 蛋白質複合体の水溶液、*Chlorella* 懸濁液の順に低下する。蛍光の偏りの減少をもたらし効果には、励起分子の回転ブラウン運動と、配向の異った同種分子間の励起移動とがある。前者は、“分子内”に励起がとどまっているのに対して、後者は、“分子間”を励起が動くので、濃度効果の原因 (self-depolarization) として知られている。上述の場合、回転ブラウン運動には、その原因を求めない。吸光の振動子と、発光の振動子との配向が、その間に、励起の移動をはさむために異って、偏りの減少が生起するものと解釈される。もし、*Chlorella* 内の Chl. が、高度の配向を保っているとするならば、多段階の励起移動が生起しても、蛍光の偏りは変化しないであろう。

F. W. J. Teale (1960) は、*Chlorella* について、³²⁾ 波長 670 $m\mu$ において、蛍光の偏光度 $p=0.06$ をえて

いる。Chl. A の cyclohexanol 溶液系については、670 $m\mu$ において、 $p_0=0.43$ であり、この値は、吸光振動子と発光振動子との向きが一致する場合の値 $p=0.5$ に近い。蛍光の偏り p が、0.43 から、0.06 に低下する機構として励起の移動が問題になる。

Chl. A の蛍光収率は、溶液系において、 $\eta_0 \cong 0.3$ であるが、正常な光合成系においては、 $\eta \cong 0.03$ と一桁下る。この原因は、光合成系において本来の機能である光合成反応の方へ、励起のエネルギー転換が行われていることにある。この差異を考慮に入れて、分子の配向がランダムである場合 Weber の式、³³⁾

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{3}{5} \overline{n_r} \right), \quad (65)$$

を用いて、蛍光の偏光度減少を調べる。ここに、 p は蛍光の偏光度、 p_0 は高粘度無限希釈溶液系における p 値、 $\overline{n_r}$ は、分子の相互配向を不規則とした場合の励起移動の平均回数である。(65) は、分子の回転ブラウン運動の項を無視している。 $p_0=0.43$, $p=0.06$, および $\eta/\eta_0=0.1$ を代入して、

$$\overline{n_r} = 120 \quad (65 \cdot a)$$

がえられる。なお $\eta/\eta_0=1$ の未補正值は、 $\overline{n_r}=12$ である。一方、Chl. A の cyclohexanol 溶液系について、 $1/p$ と、Chl. A 濃度との直線関係を、0.1 mole/l まで、外挿すると、

$$\overline{n_r} = 177 \quad (65 \cdot b)$$

という値がえられる。この場合は、 $\eta/\eta_0=1$ である。(65-a) と (65-b) とが、同程度であることは、[i] 光合成系における Chl. A の配向は、殆んど、無秩序であること、[ii] 光合成系において、蛍光の濃度消光は、殆んど、起っていないことを示している。

生体系における Chl. A の蛍光の平均寿命は S. S. Brody, E. Robinowitch (1957),³⁴⁾ および、O. D. Dimitrievsky, B. L. Ermolaev, A. N. Terenin (1957) の³⁵⁾ 測定によると、多くの系について、

$$\tau_e = 1.5 \sim 2.0 \times 10^{-9} \text{ sec}$$

の程度である。これによって、励起の移動時間を求めると、

$$\tau_t = \tau_e / \overline{n_r} \sim 10^{-11} \text{ sec},$$

あるいは、励起の移動頻度として、

$$1/\tau_t \sim 10^{11} \text{ sec}^{-1}, \quad (66)$$

の程度である。従って、局在性励起子の存在に対する判別基準

$$10^{13} \text{ sec}^{-1} > 1/\tau_t > 10^8 \text{ sec}^{-1}, \quad (67)$$

に、適合している。

われわれの目的は、無秩序であり、無週期性の Chl. A 分子集合系に対して、4 節の局在性励起子の拡散モデルを応用し、諸々の実験データとの比較検討を通して、モデルの有効性を調べることである。最も素朴な意味で Chl. A 濃度 0.06~0.2 mole/l の無週期性分子集合系は、グラナ模型である。勿論、焦点は、励起の移動のみにしぼることにして。

Chl. A 溶液系について、吸収と蛍光とのスペクトルの重なり領域を、図積分によって求め、

$$\int_0^{\infty} \epsilon(\bar{\nu}) \epsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}) d\bar{\nu} = 2.15 \times 10^{12} \text{ cm}^3$$

がえられる。 $\bar{\nu}_0 = 15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、媒質の屈折率 $n = 1.5$ 、および $\tau_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ sec}$ の値を (53・F') に用いて、Chl. A 相互間の励起移動の臨界距離は、

$$R_0 = 6.31 \times 10^{-7} \text{ cm}, \quad (68 \cdot a)$$

と求まる。この値は、溶液系についてのデータを用いているので、このまま、生体系に対するモデルとしての議論を進めることは許されない。そこで、次のようにして、生体系に対する値を評価する。

W. Arnold, J. R. Oppenheimer (1950) ³⁶⁾ によると、光合成系 (*in vivo*) における Chl. A の赤色吸収帯の全光吸収有効断面積は、

$$Q = 0.5 \sim 1.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

である。蛍光帯との重なり領域における平均の光吸収断面積として、

$$\bar{\sigma} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

同じ領域における平均波長として、

$$\bar{\lambda} = 68 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

を用いて、(53・G) により、

$$R_0 = 6.33 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad (68 \cdot b)$$

なる値がえられる。ただし、 $n = 1.5$ である。(68・a)、(68・b) の一致は、十分よいので、 $R_0 = 63 \text{ \AA}$ の値を用いて考察を進めることは、許される。

(54・b) によって、励起の移動頻度 $1/\tau_e$ は、Chl. A 濃度 $[C_m]$ mole/l のみをパラメータとして計算できる。そこで、局在性励起子の存在許容域 (67) を、Chl. A 濃度でもって書き直し、次の不等式がえられる。

$$5.0 \times 10^{-3} \text{ mole/l} > [C_m] > 1.6 \times 10^{-3} \text{ mole/l.} \quad (69)$$

グラナにおける Chl. A の局所濃度 $6 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$

mole/l は、この許容濃度域に含まれる。このことにより、局在性励起子モデルのグラナに対する適用可能性が、一応、保証される。

(69) の下限は (62) の臨界濃度であるが、G. Weber の実験データによると、 $[C_m^0] = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ ³⁷⁾ であり、一致は比較的よい。

4 節 (54・b), (57・a'), および (58・d) によって、それぞれ、局在性励起子の移動頻度 $1/\tau_e (\text{sec}^{-1})$ 、拡散定数 $D_e (\text{cm}^2/\text{sec})$ 、および拡散距離 $l_e (\text{cm})$ を、すべて、Chl. A 濃度のみのパラメータでもって計算し、第 4 図および、第 5 図にまとめる。(59) によって、光合成系における Chl. A の蛍光寿命 $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$ の間の局在性励起子の跳躍回数 (2 乗平均平方根

第 4 図 クロロフィル A 分子集合系における局在性励起子の移動頻度 $1/\tau_e (\text{sec}^{-1})$ の対数とクロロフィル A 濃度との関係。

第 5 図. クロロフィル A 分子集合系における局在性励起子の拡散定数 (D_e) と拡散距離 (l_e).

(1): クロロフィル A の蛍光の光学的寿命 $\tau_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ sec}$ の間の拡散距離。

(2): 光合成系における蛍光寿命 $\tau_e = 1.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$ の間の拡散距離。

第6図. クロロフィルA分子集合系における局在性励起子の寿命 $\tau_e = 1.5 \times 10^{-9}$ 秒の間の跳躍回数の2乗平均平方根値 $\bar{n}_t$ とクロロフィルA濃度との関係.

(1): $\bar{n}_t = (\tau_e / \tau_t)^{1/2}$ の値.

(2): $\bar{n}_t' = \{(\tau_e / \tau_t) \cdot (\eta_0 / \eta)\}^{1/2}$ の値

ただし, τ_t は励起子の移動時間, η_0 は Chl. A の溶液系における蛍光収率, η は光合成系における蛍光収率である.

実験値はクロレラの蛍光の偏り減少の測定値からのものである.

の値) $\bar{n}_t$ を計算し, 第6図にまとめる. Chl. A 濃度 0.06~0.2 mole/l の集合系について, 局在性励起子の移動頻度は,

$$1/\tau_t = 1.46 \sim 16.3 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}, \quad (70)$$

であり, この値は *Chlorella* の蛍光の偏り減少によってえられた (66) の値と, オーダにおいて一致する.

次に, 同じ系について, 生体系における蛍光寿命 $\tau_e = 1.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$ の間の局在性励起子の跳躍回数 (2乗平均平方根値) を, 計算すると,

$$\bar{n}_t \cong 15 \sim 49, \quad (71 \cdot a)$$

となる. この値は G. Weber (1960) が, (65) 式において, $(\eta/\eta_0) = 1$ のもとで, 光合成系の蛍光の偏り減少測定からえられている値, $\bar{n}_t = 12 \sim 15$ と, はほぼ一致する. Teale が, (65) に, (η/η_0) の補正を加えたの

と同様な意味で,

$$\bar{n}_t' = \left\{ \left(\frac{\tau_e}{\tau_t} \right) \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right) \right\}^{1/2} \quad (71 \cdot b)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \eta_0: \text{溶液系における Chl. A の蛍光収率,} \\ \eta: \text{生体系における Chl. A の蛍光収率,} \end{array} \right.$

を計算する. これによって, 次の値がえられる.

$$\bar{n}_t' \cong 48 \sim 155, \quad (71 \cdot b')$$

(65 \cdot a, b) と, 殆んど一致する.

同じ Chl. A 濃度領域に対して, 局在性励起子の拡散定数は,

$$D_e = 2.6 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad (72)$$

$\tau_e = 1.5 \times 10^{-9} \text{ sec}$ の間の拡散距離は,

$$l_e = 200 \sim 430 \text{ \AA}, \quad (73)$$

となる. (72), (73) を, 1 節の (8) に代入して $T = 300^\circ \text{K}$ において, 局在性励起子の質量は,

$$m_e \cong 1.3 \sim 2.9 \times 10^6 \cdot m_0, \quad (74)$$

の程度である. ここに m_0 は電子の質量である. (74) は, 局在性励起子の質量が, 分子量 10^3 の“分子”と同程度, 更に具体的に言えば分子量 982 の Chl. A 一分子と同程度の有効質量であることを示している. この意味で, “重い”局在性励起子を, 分子性励起子 (molecular exciton) と呼ぶことは, 極めて適切であろう. しかしながら, 分子集合系において, 励起が分子に乗ったまま, 系内をさまよい歩くということではない. 系の構成分子は動かずに, 励起のみが, 分子から分子へと渡り歩くのである. 分子振動との相互作用によって, $T = 300^\circ \text{K}$ において,

$$\begin{aligned} \zeta_e &= \frac{kT}{D_e} (= \text{抵抗係数}) \\ &= 3.5 \times 10^{-12} \sim 1.6 \times 10^{-11} \text{ erg} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2, \quad (75) \end{aligned}$$

の抵抗を受け, 見かけ上, 重くなる言うべきである. このオーダの抵抗係数は, 恐らく, 分子集合系の局所的な変形をも伴っていることによって生ずるのであろう.

現在のところ, 計算値 (72) あるいは (73) を直接, 実験値と比較することができない. ここでは, 間接的であるが, グラナには, 長さの次元で, 局在性励起子の拡散距離 (73) と同じオーダ, $10^2 \text{ \AA}$ 近傍に, 機能の臨界的限界が存在する事実を指摘しておきたい. 第7図は, J. B. Thomas, O. H. Blaauw および L. N. M. Duysens (1953) の実験データをプロットし直したものである. グラナ碎片の行く Hill 反応 (1 光

第7図. ホウレンソウのグラナ碎片の大きさと Hill 反応の活性度との関係. 臨界容積 10^6Å^3 中には 40~120分子のクロロフィルAが含まれる. Hill 反応の酸化剤はキノンである.

[J. B. Thomas, O. H. Blaauw, & L. N. M. Duysens (1953) のデータによる]

量子反応),

の光触媒活性度には、粒度 $1.1 \times 10^6 \text{Å}^3$ に明瞭な臨界点がある。この臨界体積は、長さの次元に直して、 10^3Å の近傍に臨界値をもつことを示す。これは、(73)と同じオーダーであり、Chl. A 集合系における局在性励起子の拡散流束の空間的減衰の尺度 l_0 が、グラナの光化学反応性を、その大きさにおいて制限づけている。なお、臨界粒度のグラナ碎片には、40~120分子の Chl. A が含まれる。この分子数が局在性励起子の跳躍回数 ($71 \cdot b'$) と、よく合っていることも、決して偶然ではあるまい。

問題にしている Chl. A 分子集合系において励起の発光寿命の間に、局在性励起子は、2乗平均平方根値で、約50~150回、ピョンピョンとび歩き、200~400 Å 程度の減衰距離をもっている。これらの値をもって制限される大きさは、一次のコロイド粒子程度のものであり、“分子集団”と呼ぶことのできる大きさである。分子集団の大きさが、光触媒としての反応活性の発現に反映する可能性を指摘しうる。それは分子集団として関与する母体増感作用を通してであり、実は、その増感作用の主役として登場するのが、局在性励起子である。われわれの目標である光合成器官の機能は、励起エネルギーの化学エネルギーへの変換にあることは言うまでもないが、そこにおける Chl. A 分子集団の役割は、光増感酸化還元反応系における増感剤であり、光触媒である。従って、系には、反応起点が存在

し、一般的に言えば、酸化反応中心 (oxidative reaction centre) と、還元反応中心 (reductive reaction centre) とが、存在する。反応起点の数は、母体を構成する Chl. A 分子の数に比較して、一光量子あたり、 $1/200 \sim 1/400$ 程度で、系内に、空間的に隔離して存在すると考えられる。拡散模型に立つならば、各反応起点は Chl. A 分子集合系内を拡散している局在性励起子に対して“吸いこみ” (sink) として作用する見方が成り立つであろう。光合成系における励起の寿命の間の局在性励起子の拡散距離 200~400 Å 以内に反応起点は存在するものと考えられる。反応起点一つあたりの Chl. A 分子数は50~150の程度であろう。

反応起点を形成する実体については、未だ明らかでないが、酸化反応中心は cytochrome 系分子、還元反応中心は ubiquinone 分子により、それぞれ形成されているものと考え、これらは、Chl. A 集合系に接し、互いに空間的に離れて存在するものと考えよう。局在性励起子がそれらの反応起点に到達し、“吸いこまれた”場合、それぞれ、還元反応、酸化反応を惹起する。光合成初期反応系が、閉じた増感酸化還元反応系を形成するためには、両反応中心間は、電子（あるいは空孔）の移動によって連結されることが必要である。一つは、Chl. 分子集合系における電子および空孔の移動であり、いま一つは、磷酸化反応と結びついている“光合成電子伝達系”である。

本節のはじめに述べた光合成反応の収量を尺度にした場合の光合成単位 Chl. A 分子数200~400と、局在性励起子の跳躍回数 $\bar{n}'$ 値 50~150 との差異が有意であるとするならば、Chl. A 分子集合系内において電子あるいは空孔が移動し、「光合成単位」の形成に

関与することを示すものと考えられる。Chl. A 分子集団の増感作用は、局在性励起子の伝播と、酸化還元反応の伝播とによって成り立ち、両者は殆んど同程度の寄与により、「光合成単位」を形成すると考えられ、各光合成単位には、酸化反応中心と還元反応中心とが、一つずつ含まれるものと推測される。さらに、グラナ以下の微細構造—“disc”の積層構造の意義とともに明らかにされなければならない問題である。

6. むすび—反省と議論

第1節から第4節まで、われわれは、極めて楽観的な立場に立って局在性励起子の概念を導入し、分子集合系における励起の伝播の問題に対して、古典的ブラウン運動論の処法を適用し、とくに、第4節においては、単純に、ある意味では大胆に、拡散模型を展開した。第5節では、それらを足場にして、光合成系における励起の伝播の問題を考察し、最も素朴なレベルのモデルについてではあるが、ある程度、有用な具体的情報がえられている。従って、局在性励起子の拡散の描像は、有効な見方であるように思われる。

時間スケールの問題に関しては、かなり注意して取扱いを進め、本稿を通して、一応無矛盾な形に、おさまっているように思われる。

【i】 物理的反省

分子振動を調和振動子の集まりとして、量子数 n_v の熱平衡値は、

$$\langle n_v \rangle = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega_v}{kT}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad (76)$$

である。そこで、高温近似が成立するものとして、

$$\left\langle n_v \right\rangle + \frac{1}{2} \cong \frac{kT}{\hbar\omega_v} \geq 1 \quad (76 \cdot a)$$

とする。 $T=300^\circ\text{K}$ において、

$$\frac{kT}{\hbar} \cong \nu_v \cong 10^{13} \text{sec}^{-1}, \quad (76 \cdot b)$$

この分子振動の振動数 ν_v はどの場合にも上限、あるいは、分子振動の持続時間 $\tau_v = 1/\nu_v$

$$\tau_v \cong \frac{\hbar}{kT} \cong 10^{-13} \text{sec}, \quad (76 \cdot c)$$

は、どの場合にも下限である。

高温近似が成り立つ限り Einstein の関係

$$D_e = \frac{kT}{\zeta_e} \quad (77)$$

は成立する。ここに、 ζ_e は、ブラウン粒子としての局在性励起子に対する抵抗係数である。位置空間のみに

おける拡散方程式 (57) —Smoluchowski の拡散方程式—が成立するためには、運動量の緩和時間

$$\tau_p = \frac{m_e}{\zeta_e} \quad (78)$$

が、拡散の見方を成立せしめる時間 Δt に比して十分小なることが必要である。このことによって、粒子の運動エネルギーに対して、エネルギー等分配則 (5) を適用することができる。いま、かりに、 τ_p として、われわれの時間スケールの下限値をとり、

$$\tau_p = \tau_v = \frac{\hbar}{kT}, \quad (79)$$

としてみよう。(77), (78) により、

$$D_e = \frac{\hbar}{m_e} \quad (80)$$

となる。このとき、粒子の位置の平均のゆらぎ δx と運動量の平均のゆらぎ δp_x との積に関する相補性

$$\delta x \cdot \delta p_x = 2m_e D_e, \quad (5 \cdot b)$$

は、(80) により、

$$\delta x \cdot \delta p_x = 2\hbar, \quad (81 \cdot a)$$

これは“平均の不正確さ”に対応しているから、力学量の不正確さとしては、

$$\left. \begin{aligned} \delta x' &= (1/\sqrt{2}) \cdot \delta x, \\ \delta p_x' &= (1/\sqrt{2}) \cdot \delta p_x, \end{aligned} \right\}$$

を用いるべきである。これによって、(81·a) は

$$\delta x' \cdot \delta p_x' = \hbar \quad (81 \cdot b)$$

となり、正しく、量子力学における不確定性関係となる。ブラウン運動論は、ここにおいて量子力学に移行する。 τ_v を時間スケールの下限として、 $\tau_v \ll \Delta t$ の時間スケールをえらぶことは、

$$\delta x \cdot \delta p_x \gg \hbar,$$

すなわち、古典力学の性格を、粒子に賦与することにもなることがわかる。

(80) により、

$$m_e = (\hbar/D_e)$$

は、局在性励起子の有効質量の低限值である。 $D_e \sim 1 \text{cm}^2/\text{sec}$ の励起子であれば、 $m_e \geq 7.2 \cdot m_0$, $D_e \sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ の励起子であれば $m_e \geq 7.2 \times 10^3 \cdot m_0$ が低限值となる。われわれは、(78) の低限值として、分子振動の緩和時間 $\tau_v \sim 10^{-13} \text{sec}$ を用いると (77) は、

$$D_e = \frac{kT\tau_v}{m_e} \quad (82)$$

となる。これによって、励起子の有効質量を評価する

と、 $T=300^\circ\text{K}$ において、 $D_e \sim 1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の励起子に対して $m_e \sim 4.5 \times 10^{-4} m_0$ 、 $D_e \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の励起子に対して $m_e \sim 4.5 \times 10^{-4} m_0$ の程度となる。

$m_e/\tau_e \cong \tau_e$ によって、励起子の有効質量を見積ることは許されない。位置空間のみにおける拡散が残されるためには、運動量空間についての、局所平衡が成立しなければならないからである。従って、本文中における局在性励起子の有効質量は、一桁から二桁過大に評価されている。この点を明確にするためには、励起子移動過程の詳細な機構に立ち入ることができる理論の構築が必要である。

【ii】素朴なグラナ模型に対する反省

すでに、第5節において検討したように、現在までのところ、光合成系の分子レベルにおける異方性をとり上げて、分子形態学的微細構造と機能との関係について研究を進めなければならぬことを示す実験データは、極めて乏しい。この問題へのアプローチの一つの方向として、光合成系における Chl. A 2量体の問題を検討しておきたい。

J. Lavorel (1957) は、Chl. A の濃い溶液系について、赤色吸収帯 $660 \text{ m}\mu$ の長波長側 $685 \text{ m}\mu$ ($14,600 \text{ cm}^{-1}$) に新しい吸収帯を見出し、Chl. A 2量体の形成によるものと考えた。Chl. A の濃い溶液系（エタ

ノール）では、 $665 \text{ m}\mu$ の正現蛍光の外に、 $715 \text{ m}\mu$ ($14,000 \text{ cm}^{-1}$) に極大をもつ2量体蛍光が見出され、温度低下とともに蛍光強度が増し、 80°K では、正現蛍光とおきかわることが知られた。[S. S. Brody (1958)]。温度による蛍光波長分布の変化は、緑藻について知られている。いずれも、 77°K で、 $720 \text{ m}\mu$ ($13,900 \text{ cm}^{-1}$) に蛍光極大が認められ、この強度に対して、 $690 \text{ m}\mu$ ($14,500 \text{ cm}^{-1}$) の生体における Chl. A の正現蛍光の強度は、著しく減少する。これらのことから、生細胞中において Chl. A 分子の一部は2量体の状態で存在し、Chl. A 赤色吸収帯の長波長側の肩は、2量体によるものとされた。と同時に、S. S. Brody, M. Brody (1961) は、単純なモデルに基いて2量体含量を見積り、光合成反応における役割を強調している。

J. C. Goedheer (1961) は、黄白化したマメの葉について、緑化の進行とともに、常温 (296°K) および低温 (79°K) における蛍光スペクトルの変化を調べた。第8図は、その実験データによって、まとめたものである。40時間の光照射によって十分緑化した葉について、2量体蛍光と単量体蛍光との強度比は、常温系について、1.0であるが、低温系では、5.4である。蛍光強度比が常温、低温の両系で、殆んど変らない2.5時間

第8図. 黄白化された豆の葉の光照射による緑化とともに変動する蛍光強度の比。

F_{720} ; $720 \text{ m}\mu$ の蛍光強度 (2量体蛍光)。

F_{685} ; $685 \text{ m}\mu$ の蛍光強度 (単量体蛍光)。

但し、40 hr のものは $735 \text{ m}\mu$ の蛍光強度と $692 \text{ m}\mu$ の蛍光強度との比である。

—●—: 23°C のもとにおける蛍光強度比。

—○—: -196°C のもとにおける蛍光強度比。

(J. C. Goedheer, 1961, のデータによる。)

間までは、新しい protochlorophyll の生成も進まず、光合成による O_2 発生もみられない。光照射後2.5~3.5時間の間に、Chl. 含量は2倍になり、蛍光強度比に、常温と低温とで差異が現われ、光合成能が発現する。以後は、Chl. 含量が増し、40時間後には、50倍になる。 O_2 発生、低温における蛍光強度比とともに増大する。 $720 \text{ m}\mu$ 蛍光が Chl. A 2量体によるものであれば、光合成能の発現はChl A 2量体形成に相關すると言える。黄白化クロロプラストは、グリッド状構造をもっているが、緑化とともに、層状構造が形成される。Chl. A 2量体形成は、その帰結であるとも言える。

いま、励起 Chl. A* 分子と、基底 Chl. A 分子とによって、励起2量体分子 (Chl. A...Chl. A* が形成される平衡を考える。

生細胞系における Chl. A 単量体の蛍光極大を $\bar{\nu}_{fl}^m$ 、2量体の蛍光極大を $\bar{\nu}_{fl}^d$ とするとき、両状態の蛍光強度比は、

$$\frac{F_{720}}{F_{685}} \propto \exp\left\{ + \frac{hc(\tilde{\nu}_{fl}^m - \tilde{\nu}_{fl}^l)}{kT} \right\}$$

に比例する筈である。 $(\tilde{\nu}_{fl}^m - \tilde{\nu}_{fl}^l) \cong 700 \text{ cm}^{-1}$ を用いて、 $T = 80^\circ\text{K}$, 300°K における (F_{720}/F_{685}) の比を問題にすると、

$$\frac{(F_{720}/F_{685}) \text{ at } 80^\circ\text{K}}{(F_{720}/F_{685}) \text{ at } 300^\circ\text{K}} \sim 10^4$$

であるに対して、実験値は、5.4 にすぎない。この著しい差異は、2量体形成の平衡を否定することによるか、あるいは Chl. A 2量体に、蛍光性のものと非蛍光性のものとが存在すると考えることによって理解される。Chl. A 2量体形成は、Chl. A の単量体蛍光の濃度消光の原因であり、2量体解離の平衡定数は、液体パラフィン溶液系で、 $7.7 \times 10^{-3} (\text{mole/l})$ 、エーテル溶液系で、 $2.2 \times 10^{-1} (\text{mole/l})$ の程度である。いずれも常温における値であり、蛍光の self-depolarization、濃度消光の実験データをよく説明する。(G. Weber, 1960)。このことは、溶液系において、Chl. A が2量体化し易い色素であることを示している。生体系についても、単量体蛍光と2量体蛍光とのエネルギー差によって、Chl. A 2量体の解離定数を計算すると、Chl. A 単位濃度あたり、 $3.5 \times 10^{-3} (300^\circ\text{K})$, $3.4 \times 10^{-6} (80^\circ\text{K})$ の程度の筈である。常温系と低温系とを比較して、実験的に認められる量は、計算値の 10^{-3} にすぎない。第5節に述べた実験データ、とくに蛍光の偏り減少の測定結果は、2量体形成などによる濃度消光は、殆んど、認められないことを示している(生体系では、0.1 mole/l 程度の高濃度であるにもかかわらず)。従って生細胞についての Chl. A 2量体の問題は、2量体形成によって行われる励起の無輻射的な散逸を、防止している何等かのメカニズムが存在するであろうという点にある。このことは、恐らく、光合成器官の分子形態学的微細構造によってのみ、説明される事柄であろう。

Chl. A 2量体の励起状態が、局在性励起子の捕捉中心 (trapping centre) として役立ち、さらに、その励起エネルギーが、光合成反応に利用されるとしても、依然、残される問題である。Goedheer の研究は、光合成能発現と Chl. A 2量体それ自体との直接的相関というよりも、低温系においてさえ Chl. A 2量体を僅かの量にとどまらせているクロロプラスト構造の反映との相関とみる方がよいように思われる。

光合成反応における第1および第2 Emerson 効果を考えるならば、Chl. A が生体系においてすべて均

一な物理的条件下にあると見ることは、許されない。⁴⁰⁾ しかしながら、不均一であり、無週期的であり、さらに、化学反応系との接触のもとにある『Chl. A 分子集合系』である限り、励起の波の位相特異性を失って安定化された励起の伝播形式と、その機構とが要請される。従って、局在性励起子の拡散モデルは、第0次近似におけるアプローチとして、有用であろう。少くとも、検討する価値のあるモデルであると考えられる。本稿をむすぶにあたり、わたくしは、多くの方々に深く感謝しなければならない。

東大・小谷正雄先生には、この問題にとりくむ機会を与えて下さったことに対し、小林理研・押田勇雄先生には、昭和30年の研究会(京大基研)以来、たえず暖かいおはげましを頂いたことに対し、厚く御礼申し上げたい。農学部生物物理研究室をはなれるに際し、長い間、楽しく勉強させて頂いたことに対し、大森恭輔先生、ならびに、富田義一先生に深く感謝したいと思う。本稿の至らざる点は、すべて私自身の非力のせいであることは申すまでもない。

1962年2月20日

文 献

- 1) Chr. Wiener, Ann. d. Phys. u. Chem., 118, 79 (1863).
- 2) Delsaulx, Revue des questions scientifiques (Louvain) 2, 319 (1877).
- 3) A. Einstein, Ann. d. Phys., 19, 371 (1906); *The Brownian Movement*, Mathuen (1926). M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys., 21, 756 (1906); *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, B. G. Teubner, Leipzig, S. 87~121 (1914). P. Langevin, Comptes rendus 146, 530 (1908). J. Perrin, Ann. chim. phys., 8th ser., (1909); *Les preuves de la réalité moléculaire*, Paris (1912). Th. Svedberg, *Die Existenz der Moleküle* Leipzig (1912).
- 4) Max Planck, *Über die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität*, Ann. d. Phys., 4, 564 (1901). 天野清, 量子力学史, 日本科学社, 京都(1948).
- 5) 山本常徳, 理論物理学新講座(朝永, 伏見編), 14, 1, 弘文堂, 東京(1954). 原島鮮, 戸田盛和, 市村浩, 橋爪夏樹, 統計力学(下) 第12~14章, 現代物理学(菊池, 小谷, 朝永, 湯川, 武谷編), 岩波, 東京(1954). R. Eisenschitz, *Statistical Theory of Irreversible Processes*, Oxford Univ. Press, London (1958).
- 6) F. Perrin, Ann. phys. [10] 17, 283 (1932).
- 7) 例えば, W. Heisenberg, *Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie*, Verlag von S. Hirzel, Leipzig (1930); 玉木英彦, 遠藤真二, 小出昭一郎訳, 量子論の物理的基礎, 97~102頁, みすず, 東京(1954) 参照。
- 8) W. T. Simpson & D. L. Peterson, J. Chem. Phys., 26, 588 (1957); A. Witkowski & W. Moffitt, J. Chem. Phys., 33, 872 (1960).
- 9) J. Frenkel, Phys. Rev., 37, 17 & 1276 (1931); R. E. Peierls, Ann. d. Phys., 905 (1932).
- 10) H. Haken, Z. Naturforsch., 10a, 253 (1955).
- 11) D. S. McClure, *Solid State Physics* (ed. F. Seitz & D. Turnbull) 8, 1, Academic Press Inc., New York (1958); H. C. Wolf, ibid. 10, 1 (1960). S. C. Ganguly & N. K. Chaud-

- hury, *Energy Transport in Organic Phosphors*, Rev. Modern Phys., 31, 990 (1959) 参照.
- 12) 田中二郎, 物性 2, 189, 横書店, 東京 (1961).
- 13) 正しくは, L. van Hove, Physica, 21, 517 (1955); *ibid.*, 23, 441 (1957) に従って表式されるべきである.
- 14) Th. Förster, Ann. d. Phys., [6] 2, 55 (1947); D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953); M. D. Galanin, Zhur. Eksptl. i. Teoret. Fiz., 28, 485 (1955).
- 15) Th. Förster, Discussions Faraday Soc., 27, 7 (1959), Radiation Research, supplement 2, 326, Academic Press, Inc., New York (1960).
- 16) W. R. Heller & A. Marcus, Phys. Rev. 84, 809 (1951).
- 17) O. Simpson, Proc. Roy. Soc. A238, 402 (1957).
- 18) A. Schmillen, Z. Naturforsch., 8, 213 (1953).
- 19) M. D. Borisov & V. N. Vishnevskii, Ukrain. Fiz. Zhur., 1, 371 (1957); A. A. Kazzaz & A. A. Zahlan, Phys. Rev. 124, 90 (1961).
- 20) N. Takeyama, Experientia, 17, 43 (1961); 化学の領域, 15, 172 (1961); Experientia, 18, May or June (1962).
- 21) R. Emerson & W. Arnold, J. Gen. Physiol., 15, 391 (1932); *ibid.*, 16, 191 (1933). 田宮博, 光合成の機構, IV, XI 章, 岩波書店, 東京 (1943).
- 22) W. Arnold & H. I. Kohn, J. Gen. Physiol., 18, 109 (1934).
- 23) B. Kok, Biochim. Biophys. Acta, 21, 245 (1956).
- 24) W. Arnold, J. Gen. Physiol., 17, 135, 145 (1934); H. Gaffron & K. Wohl, Naturwissenschaften, 24, 81 (1936); K. Wohl, Z. phys. Chem., B37, 105, 122, 186, 209 (1937).
- 25) E. Rabinowitch, J. Phys. Chem., 61, 870 (1957).
- 26) H. I. Kohn, Nature, 137, 706 (1936).
- 27) E. Rabinowitch, *Photosynthesis*, vol. I, 412, Interscience Publ. Inc., New York (1945).
- 28) E. Rabinowitch, Discussions Faraday Soc., 27, 161 (1959).
- 29) E. E. Jacobs, A. S. Holt & E. Rabinowitch, J. Chem. Phys., 22, 142 (1954); E. E. Jacobs, A. S. Holt, R. Kromhout & E. Rabinowitch, Arch. Biochem. Biophys., 72, 495 (1957).
- 30) J. C. Goedheer, Biochim. Biophys. Acta, 16, 471 (1955).
- 31) W. Arnold & E. S. Meek, Arch. Biochem. Biophys., 60, 82 (1956).
- 32) F. W. J. Teale, Biochim. Biophys. Acta, 42, 69 (1960).
- 33) G. Weber, Trans. Faraday Soc., 50, 552 (1954).
- 34) S. S. Brody & E. Rabinowitch, Science, 125, 565 (1957); *Proc. 1st Natl. Biophys. Conf.*, ed. H. Quastler & H. J. Morowitz, Yale Univ. Press, p. 110 (1959).
- 35) O. D. Dimitrievsky, B. L. Ermolaev & A. N. Terenin, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 14, 751 (1957).
- 36) W. Arnold & J. R. Oppenheimer, J. Gen. Physiol., 33, 423 (1950).
- 37) G. Weber, *Comparative Biochemistry of Photoreactive Systems*, ed. M. B. Allen, Chap. 26, pp. 395-411, Academic Press, Inc., New York (1960).
- 38) J. B. Thomas, O. H. Blaauw & L. N. M. Duysens, Biochim. Biophys. Acta, 10, 230 (1953).
- 39) W. Heisenberg, 玉木, 遠藤, 小出訳, 量子論の物理的基礎, 20-21頁 [前出 7].
- 40) J. Ravorel, J. Phys. Chem., 61, 1600 (1957).
- 41) S. S. Brody, Science, 128, 838 (1958).
- 42) S. S. Brody & M. Brody, Nature, 189, 547 (1961).
- 43) J. C. Goedheer, Biochim. Biophys. Acta, 53, 420 (1961).
- 44) 市村昭二, 生物物理, 1, 180 (1961).

本稿の一部, 5 節の内容は, 1962 年 2 月 1 日, 大阪大学蛋白質研究所「生体内における電子過程」研究会において報告された。

好評・増刷出来

量子化学入門

B 5 判 154 ページ 定価 300 円 (〒50 円)

- I. 量子化学の基礎 量子化学の歴史と概観/量子力学のくみたち/水素, ヘリウムのとりあつかい/電子スピンについて/原子の電子構造/水素分子についてのあらまし
- II. 分子軌道とその計算法 原子価・混成軌道/分子軌道法のあらまし/共役化合物の LCAO MO 法/電子計算機による計算
- III. 分子構造論と分子軌道法 飽和化合物の分子軌道法的取扱/イオン化ポテンシャル, 電子親和力/共鳴エネルギーと芳香族性/酸化還元電位/全電子密度と結合次数/双極子能率/酸, 塩基度と解離定数/ハメットのシグマ定数
- IV. 有機化合物の反応性 緒論/有機反応の経験的理論/反応性指数/共役化合物の反応性/飽和化合物の反応性/化学反応論の展望
- V. 生物量子化学 緒論/発癌性物質と制癌化合物/植物ホルモン/薬理作用/殺虫剤/酵素および補酵素/防癌性物質/生体内の高エネルギー物質/核酸と蛋白質/ポルフィリン化合物
- VI. 光と分子 まえがき/単純 LCAO MO 法による電子スペクトルの解釈/自由電子模型の応用/近似をすすめた取扱/興味あるいろいろの問題について
- VII. 磁場と分子(I) 磁気化学一般/電子スピン共鳴吸収
- VIII. 磁場と分子(II) 核磁気共鳴吸収 (NMR)/核四極共鳴吸収
- IX. 分子間に働く力 緒論/van der Waals 力/交換斥力/電荷移動力/水素結合/化学反応と分子間に働く力/いろいろのスペクトルと分子間に働く力

米沢貞次郎 永田 親義
加藤 博史 今村 詮
諸熊 奎治 共同執筆

京都市中京区柳馬場御池下ル 電話 3937 振替京都 5702

化学同人