綜説と解説

閃光法による分光学的研究

坪 村 宏*

(昭和38年8月8日受理)

Spectroscopic Studies by the Flash Method

Hiroshi TSUBOMURA

(Faculty of Engineering Science, Osaka University)

1. 序 論

一般の人が閃光 (Flash) という言葉を聞いたらその人はおそらく写真に用いられるフラッシュ管球あるいはストロボスコープを思いうかべるだろう。これらのものはいうまでもなく非常に高速度で運動している物体の時々刻々の姿を記録するために考えだされたものである。ここでフラッシュ管の光る時間が観測に要する時間であり、それが微少であればあるほど物体の運動をある時点においてシャープにとらえることができる。

分光学における閃光法も全く同じ原理に他ならない。ここでは分子が変化しつつある姿をとらえるのが目的である。ただし分子の姿は直接写真にとるわけにゆかないから分子の示すスペクトルを撮影する。

ところでわれわれが薬品棚から取り出す化合物はすべて安定状態におちついている。したがって分子が変化しつつある状態を掴めるためには、まず何らかの方法で変化をひきおこさなくてはならない。この変化ないし反応が非常に速い場合は観測手段のみならず、変化をひきおこす手段も瞬時的に完成せねばならない。たとえばAとBの二つの化合物をまぜて反応をおこさせたとする。反応が半分完了する時間を反応の時定数 τ とよぶとき、 τ が数秒以上であれば、すばやくその二つをまぜてその物理定数を測定することもできるだろう。しかし τ が1秒以下であればこんな悠長なことはできないことは明らかである。その際はまず観測手段の方をすべてセットした後、何らかの方法でその試料中に変化を瞬間的にひきおこさねばならない。これには次のような方法が考えられる。

- 1) 光による (紫外線, 可視線等)
- 2) X線, 電子線その他放射線を照射する
- 3) 放電による
- 4) Shock wave 等

これらがまず考えられるすべてであり、またそのすべてが実際に用いられている。さてこれらの瞬間的作用によって生じた不安定状態をつかまえるためにはどんな物理量をもとにしたらいだろうか。変化をひきおこす作用と探知法の時定数が短かいほど、速い現象をつかまえるわけである。また生じた不安定状態は微量であることが多いからその探知法は充分鋭敏なものでなくてはならない。この二つの条件を満足するものとして紫外・可視光による以外には現在ちょっとないように思われる。赤外線吸収による方法がこれにつづが、検光器の時定数は現在 m sec の桁にとどまる。

以上の一般的な考察で閃光法のもつ、時間を規制する手段としての意義が了解されたことと思う。

強力な閃光を用いて化合物に光化学的変化を起し、そのスペクトルを第2の閃光により測定するいわゆる閃光法 (Flash Photolysis) は1949年英国の G. Porter と R.G.W. Norrish により初めて用いられた。ついで両人とカナダの G. Herzberg, D.A. Ramsay らにより、多数のフリーラジカルが気相においてとらえられ、この方法のすぐれた点が世界の化学者に認識されるようになった。今日ではこの方法を用いて化学的研究を行なっている研究室は多数にのぼっている。

2. 閃光法の装置

装置は使用者により、また目的により細かい点は異なるが、大体1図に示したような構造よりなっている。こ

* 大阪大学基礎工学部 (豊中市北刀根山北谷)

Fig. 1

のもつとも重要な部分は photolysis 用と書かれたフラッシュ管でこれに直流高圧において充電された大容量のコンデンサがつながれている。図では2本、シリーズにつながっているが、1本だけ使用する人もあり、4本、8本と使う人もあり、またラセン状の放電管を用いる人もある。トリガースイッチにより高圧パルスを生じさせこの放電管にトリガー放電をおこさせると直ちにコンデンサに貯えられた電気が放電する。この主放電の信号をアンテナでひろってこれを電子回路で希望時間だけ遅延させ、増幅して高圧パルスとし、今度はスペクトル用フラッシュ管を放電させる。そして試料管に生じた不安定

分子の吸収スペクトルを分光器によって写真法で測定するというのがこの装置の大意である。

以上はスペクトル写真をとるのが目的の場合で、反応径路において何ができていのかをしらべるためにまずやるべき仕事である。つぎにこの問題が片づき、遷移状態の分子やラジカルが決定したら、この状態の寿命をしらべる要求がでてくる。この場合はスペクトル用放電管のかわりに連続して光る光源（クセノンランプ、水銀ランプ、ジルコニウムランプ、タングステンランプ等）をおき、分光器のかわりにモノクロメータをおいてあらかじめ

Fig. 2

Table 1. 光分解用閃光管の例

著 者	文献	$\tau, \mu\text{sec}$	電圧, kv	容量, μF	総出力 Joule	管の材料と形状	内径 mm	極間隔 mm	気体	圧力 mmHg
Claesson, Lindqvist	1	100	5	800	10,000	石英, 直円筒	24	610	A	20
" "	2	17	5	275	3440	石英と真鍮	70	90	air	不明
Breitschwert, Weller	3	8	20	0.5	2000 ~4500	石英, 6個の直円筒 をシリーズにつなぐ	~20 (不明 太い)	全部で ~600	Xe	120
Linschitz	4	2	11	0.5	30	石英, 直円筒		40	air H ₂ 少量	760
Davidson	5	200	16	4		パイレックス, 直円筒	13	360	Xe	50
Berry	6	20	6	60	1080	石英, 直円筒	15	—	A	—
Rand, Strong	7	40	—	—	—	石英	—	120	—	—
Porter	8	30	10	10	500	石英, 直円筒, スパー クギャップ付	—	—	Kr	50
Porter	9	2	20	1	200	石英, 直円筒, 石英 片で満す	10	200	A	70
Ramsay, Herzberg	10	1000	4	600	4800	石英, 直円筒	—	—	Xe	—
Ramsay, Herzberg	10	10~20	7~8	40	640	石英, 直円筒	15	<250	Xe	70
Malmberg	11	0.002	—	—	10 ⁻⁹	パイレックス	7	0.5	H ₂	50
Kerns	12	0.0008	—	2.8×10 ⁻⁶	6×10 ⁻⁶	—	—	—	Hg	—
Porter	13	0.012	—	7×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	同軸ケーブル+エアー ギャップ	—	—	air	760
Fischer	14	0.2	—	0.1	0.5	—	—	—	air	—

め出てくる光の波長を、不安定分子の吸収極大の所に合わせておく、そして出てくる光を光電子増倍管でうけ、その出力を増幅してシンクロスコープにとる (Fig. 2). 吸収スペクトルのかわりに螢光スペクトルを使う場合は光源を要しない. その他いろいろな変形が考えられる. たとえば分解用放電管を一定周期でくりかえして放電させ、この放電に同期してシンクロスコープをスイープさせる. この方法を用いればオシロスコープには吸収強度の時間的変化を固定して示させることができる. あるいは記録計に記録させ、分光器の波長をかってスペクトルの自記録も可能であろう*.

つぎに装置の細部について説明する.

1) 光分解用放電管

この管に課せられる要求はなるべく多くの光エネルギーをなるべく短時間に放出することにある. 放電の全エネルギーはコンデンサの容量を C , 電圧を V とすると, 当然 $(1/2) CV^2$ で与えられるが, その過半は熱エネルギーとなり, 光エネルギーの中でも実験に必要な部分となるとその一割以下であろう. さらにそのうち試料管に到達する部分は何分の一になる. こう考えるとこの放電管としてはなるべく大出力のものがほしいわけである. Table 1 に光分解用として用いられた閃光管の代表的なものをあげる. なおこの表の後半には後にのべる低出力の速い閃光管もあげておく.

出力をふやすには C , V をふやすか, 中につめる気体を適当にえらぶかの三つによる. C をふやすことは時定数 τ をふやすことになり, 速い現象をしらべるのには望ましくない. V をふやす方がよいが, これには限度があり, あまり高いとコロナ放電をおこしたり, 放電管を大きくしないと break down する等, いろいろ問題を生ずる. 現在使われているものは最高 20 KV くらいである. 気体としてはクセノン, アルゴン, 酸素, 空気などが用いられる. 可視部ではクセノンが一番出力が大きい. 分子量が小さいほど放電の時定数が小さくなるといわれ, その目的で水素を少量まぜたりする人もいるが, その効果については明らかでない. 放電管の形状としてはあまり長かったり, スパイラルになっているものは自己インダクタンスが大きくなり時定数も長くすると考えられるので, 速い現象には好ましくない. レーザー用の放電管にはスパイラルのものが多く用いられるようである.

* この方法は一見非常に有利なように聞こえるが, 実際は光分解生成物がだんだんたまってゆく等都合のわるいこともある. また毎回の放電が一定の強度と時間特性をもたねばならないがこれも技術的に問題である.

Fig. 3

変り形としては試料管が分解用閃光管の中に同軸に入ったものがある. これは光が有効に使われうること, 自己インダクタンスが小さいことからいってなかなかよいと思われるが, 製作がやや厄介であろうと思われる.

Fig. 2 に 2, 3 の閃光管の例を示す. なおこの外, 真空紫外用の閃光管も考案されている.

電極はタングステン, ステンレススチール, アルミ, モリブデン等が用いられる. 管は石英, 硬質ガラスが用いられる. 石英は紫外線を通すために必要であるが, そうでなくても機械的につよい特長がある. 一回の放電における発熱量は計算するとわずかなもので (1000 J とすると約 250 cal) 管球の温度上昇はほとんど感じない程度であるが, 硬質ガラス製のものは使用を重ねると原因不明の亀裂を生ずることがある.

トリガーには Fig. 2 にかいたように主放電の電極を使うのが良いと思われるが, 管の外側に針金をまきつけ, それにパルスを与える外部トリガーも可能である. この際はピーク 10 KV 程度のパルスを与える必要がある.

Fig. 4

なお, この外に管の break down 電圧以上の電圧をかけるため, スパークギャップを入れることがある. (Fig. 4). この場合はギャップかあるいは管にパルスをかけて

トリガーする。ギャップによる出力のロス は 20% 以下といわれる。また水素サイクロンを通してあらかじめ break down 電圧以上の電圧をかけておきサイクロンをショートして放電させる方式もある。

2) スペクトル用閃光管

これは光分解用のものほど大きいエネルギーを必要としないので一般に 20 J くらいのものが用いられる。したがって管も小形となる。この管はスペクトル光源として用いるため連続スペクトルを与えるものでなくてはならない。光分解用のものは紫外から可視にわたり細線状発光スペクトルを与えるのが普通である。これを連続化するには放電の電流密度を大きくすれば良い由である。そのため多くの場合、中央部をキャピラリーにしたものが用いられる。Fig. 5(a) に代表的な一例を示す。変わったものでは金属製のものもある³⁾ Fig. 5(b)。これは τ を特に短くするため設計されたもので大体 $\tau=1 \mu \text{sec}$ といわれる。

(a)

(b)

Fig. 5

3) コンデンサ

これは高圧大容量なので相当大きなものになる。(10 KV, 5 μF で大体 30×40×20 cm くらい)。絶縁性はもちろんのこと、自己誘導もなるべく小さくする必要があ

る。また放電回路全体も浮遊誘導および直流抵抗を充分小さくしてやらねば、時定数の小さい放電をうることはできない。また安全性に配慮することも、もちろん必要である。

3. 気相におけるラジカルの研究

Table 2 にこの分野における現在までの主な研究をあげる。生じるラジカルが 2 原子または 3 原子からなる場合は高分散の分光器を用いると回転構造の解析が可能となる場合があり、それから基底および励起状態でのラジカルの構造が決定される。完全な解析ができない場合でも、直線状か、まがっているかという程度のことはスペクトルの構造から判定できる場合がある。Herzberg のところで用いている分光器は 21 フィートの真空凹面格子回折分光器で、目的に応じ、いろんな次数の回折像を用いている。分散は 1 次で 2.5 Å/mm である。一方試料管には White の鏡系を用い、実長 30 m の光学径路をえられるようにしている。(これは真空紫外部にはつかえないかもしれない)。このように不安定ラジカルの種類のみならず構造まで精密に決定されることは驚ろくべきであり、反応機構の研究に今後大きい役割を果すことと思われる。実験そのものは決して容易なものでないことがうかがわれるが、Herzberg のところでは今後さ

- 4) H. Linschitz and K. Sarkanen: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4826 (1958).
- 5) D.L. Bunker and N. Davidson: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5085 (1958).
- 6) R.S. Berry, G.N. Spokes and M. Stiles: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3570 (1962).
- 7) S.J. Rand and R.L. Strong: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5 (1960).
- 8) G. Porter and M.W. Windsor: *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 178 (1954).
- 9) G. Porter and E.R. Wooding: *Kurzzeit photographie*. Verlag Dr. Othmar Helwich Darmstadt, 1959.
- 10) D.A. Ramsay: *An. New York. Acad. Sci.*, **67**, 485 (1957).
- 11) J.H. Malmberg: *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1027 (1957).
- 12) Q.A. Kerns, F. Kirsten and G.C. Cox: *Rev. Sci., Instruments* **30**, 31 (1959).
- 13) G. Porter and R.E. Wooding: *J. Sci. Instr.*, **36**, 147 (1959).
- 14) H. Fischer: *J. Opt. Soc. America*, **47**, 981 (1957).
- 15) G. Porter: *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 284 (1950), *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 60 (1950); **14**, 23 (1954).

- 1) S. Claesson and L. Lindqvist: *Arkiv. Kemi*, **11**, 535 (1957).
- 2) S. Claesson and L. Lindqvist: *Arkiv. Kemi*, **12**, 1 (1957).
- 3) K. Breitschwerdt u. A. Weller: *Z. Phys. Chem. N.F.*, **20**, 353 (1959).

Table 2. 閃光法による気相でのラジカルの研究

反 応	ラジカルの 吸 収 波 長	研 究 内 容 と 成 果	文 献
A. Porter らによる			
1. $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ClO}\cdot$	2800 Å	band analysis	15
2. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ $\longrightarrow \text{C}_2, \text{OH}, \text{CN}, \text{CH}, \text{NH}$	—	炎光スペクトルとの比較により同定した	16
3.	3053 Å	chemical および多数の化合物から同一のラジカルをうるということから同定した	17
2920 Å		
4. $\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{I}\cdot \rightsquigarrow \text{I}_2$		再結合反応の速度におよぼす第2物質の影響	18
5. $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H} + \text{OH}, 2\text{OH} \rightsquigarrow \text{H}_2\text{O}_2$		真空紫外線照射, D置換	81 a
B. Herzberg, Ramsay らによる			
1. $\text{RCHO} \longrightarrow \dot{\text{C}} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	7500—4500 Å	$^2\text{A}''$ 状態 (低エネルギー)	10
		$^2\Sigma^+$ 状態
2. $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\cdot$ $\text{NH}_2\text{OH} \nearrow$	8300—4000 Å	低い状態	10
		高い状態 直線	
3. $\text{PH}_3 \longrightarrow \text{PH}_2\cdot$	8600—5500 Å	D置換により同定	10
4. $\text{CH}_2\text{N}_2 \begin{cases} \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \text{C}_3 \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{cases}$	4050 Å	$\angle \text{HNC } 125^\circ, \text{RC}-\text{N } 1.235\text{Å}$ 直線	19
5. $\text{CH}_3\text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}$		低エネルギー, 高エネルギー状態とも bent	19
6. $\text{H}_3\text{SiCl} \longrightarrow \text{HSiCl}$		両状態とも bent	
7. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg} \longrightarrow \text{CH}_3\cdot$	$<1500\text{Å}$ 2100 Å	Rydberg series, $I_p = 9.843\text{ eV}$ 重水素化物 $\text{CD}_3\cdot$ では微細構造. これから平面構造, $^2\text{A}_2$ $\text{RCH} = 1.079\text{Å}$	19
8. $\text{H}_2\text{CN}_2 + \text{不活性ガス} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}\cdot$	$<1400\text{Å}$	Rydberg series, $I_p = 10.396\text{ eV}$ 1st Rydberg band $\left\{ \begin{array}{l} \text{低エネルギー状態 } ^3\Sigma_g^- \text{ 直線} \\ (\text{多分基底状態}) \text{ RCH} = 1.03\text{Å} \\ \text{高エネルギー状態 直線} \end{array} \right.$	19
	赤い領域	$\left\{ \begin{array}{l} \text{低エネルギー状態} \\ \text{一重項} \\ \text{高エネルギー状態 直線} \end{array} \right.$

らに新しいラジカルの精密測定が行なわれることと期待される。

4. 溶液におけるラジカルやイオンの研究

溶液においては前節にみられたような回転構造の解析はどんな分子についてもできない。それはスペクトルが常に連続帯となるからである。そのかわり溶液ではもっと多様な研究の場がある。ラジカルだけでなく、イオン類も不安定中間体として登場する。また気体になりにくい分子——色素、生体物質、合成高分子、金属錯塩等を研究することもできる。また不安定物質と他分子との反応は、不安定物質そのものを調べる目的には厄介なことであるが、ある場合には逆に興味の中心となりうる。実験上からみた溶液の特長はその外に二つある。一つは励起分子と溶媒の間に熱交換がおこるため、分子は“低温”に保たれること（三重項状態が凝集相においてのみつかまることはこれが一因と考えられる）。もう一つは結合がきれる場合は、溶媒にとりかまれているため、生じたラジカルは互いに遠く離れることができず、再結合の確

率がふえることである。これは solvent cage effect ともいわれている。その外、生じたラジカルが溶媒と反応する場合もおこりうる。これらの理由から溶液では気相で見られるような反応性に富んだラジカルはつかまえにくいと考えられる。しかし生成したラジカルが共鳴等により安定化したものであればつかまえられる可能性がある。Porter はベンジルラジカルを流動パラフィン中でとらえ²⁰⁾、また最近ベンゾフェノンを励起するとまわりの溶媒（エタノール、エチレングリコール、ヘキサン等）から水素原子を奪ってケチルを作ると主張している。

このケチルはエチレングリコール中では 80 m sec の寿命をもっている。強アルカリ性溶液では

を生ずる²¹⁾。同じくデュロキノンアルコールやパラフィン溶液中で閃光照射するとセミキノンを生ずる。これは次の過程でおこる。

すなわち脱水素反応はキノンの一重項励起状態でおこると考えている。しかし一部は三重項状態に移行するが、そこでは大部分は脱水素反応をおこさず、基底状態へもどる²²⁾。

分子内でプロトン移動による photoisomerization を行なう例が、二、三要出されている。一例として O-ニトロトルエンでは

- 16) R.G.W. Norrish, G. Porter and B.A. Thrush: *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 165 (1953).
- 17) G. Porter and F.J. Wright: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1469 (1955).
- 18) G. Porter and J.A. Smith: *Proc. Roy. Soc.*, **A261**, 28 (1961); Porter 外, *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 493 (1962).
- 18a) G. Black and G. Porter: *Proc. Roy. Soc.*, **A266**, 185 (1962).

- 19) G. Herzberg: Abstracts from the International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Section A.
- 20) G. Porter and M.W. Windsor: *Nature*, **180**, 187 (1957).
- 21) G. Porter and F. Wilkinson: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1686 (1961).
- 22) N.K. Bridge and G. Porter: *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 259, 276 (1958).

この中間体 [I] は 3800 Å に吸収をもつ。逆反応は 10 ないし 100 μ sec の速さでおこり、溶媒の性質や pH により異なる。アルカリ性溶媒では II の方が多くなり、これも結局もとの状態へもどるが、非常に時間がかかる²³⁾。また閃光法ではしられていないがサリチルアルデヒド

でも光により水素原子の移動した状態があると考えられている。

無機物ではヨウ素分子の解離がもっともくわしく調べられている。ヨウ素原子の気相における再結合反応においてベンゼンが異常に大きい促進作用をもったことから、何らかのコンプレックス生成が大分前から考えられていた。多量ヨウ素分子が多く有機化合物と電荷移動に

よる錯体を作ることはいくわしく知られており、理論的にはヨウ素原子はさらに強い相互作用をもつことが帰結されていた。Rand と Strong はヨウ素を上記芳香族炭化水素にとりこみ常温で閃光をあて、5000 Å から 6000 Å に至る吸収帯をつかまえた²⁴⁾。これはベンゼン、トルエン、メシチレンの順に遷移状態の波長が長くなる点より見てヨウ素原子とこれら化合物との電荷移動帯とみなし得るように思われるが、なお確実を期するためには実験を重ねる必要があるように思われる。

Weller らはペリレンとアニリンをアセトニトリルにとりこみ閃光によってペリレンを励起するとペリレンの陰イオンを生ずることを見出した。この変化は次のようにおこると考えられる。

すなわち励起されたペリレンは電子親和力が大きくなりアニリンとの間で電荷移動錯合体をつくる。溶媒が適当な極性をもっているときは各イオンに分解する。ここまではおそらく $10^{-9} \sim 10^{-8}$ sec 程度のはやさでおこると思われる。つぎに溶媒和された各イオンは結局もとの中性分子にもどるのであるが、その寿命がマイクロ秒以上あるため閃光で (ペリレン)⁻ の吸収スペクトルがつか

まるという結果になる (Fig. 6)²⁵⁾。ここで一番左の曲線の上の点々には閃光で測定した (ペリレン)⁻ の吸収強度 (写真法による)、この曲線はペリレンにナトリウムを加えてできた陰イオンの吸収スペクトルで、両者は良く一致している。

似たような現象としてフェノールを水、エタノール、シクロヘキサン等にとりこみ閃光をあてると 400 m μ 附近に吸収を生ずる ($\tau < 50 \mu$ sec)。またフェノール溶液にエオシンを加えエオシンの吸収する光をあてても同じ吸収を生ずる。Grossweiner らはこれをフェノールから電子のとびだした陽イオンによるものと考えているが果してそうかについてはまだ検討の余地があるように思われる。

メチレンブルー

酸性水溶液

Fig. 6. ペリレンと 0.15 M ジメチルアニリンのアセトニトリル溶液。

- P: ペリレンの吸収スペクトル
 PT: ペリレン三重項の吸収スペクトル
 A: フィルターの吸収
 P⁻: ペリレン陰イオンの吸収
 点: 同、閃光スペクトルよりえられたもの

- 23) G. Wettermark: *Nature*, **194**, 677 (1962); *J. Phys. Chem.*, **66**, 2560 (1962).
 24) R.S. Strong, S.J. Rand and J.A. Britt: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5053 (1960).
 25) H. Leonhardt and A. Weller: *Z. phys. Chem. N.F.*, **29**, 277 (1961).

は可視光で三重項となり、($\tau=15\sim 20\ \mu\text{sec}$) 紫外光で水から電子をとってセミキノンとなる ($\tau=400\ \mu\text{sec}$)。ただしこれもまだ仮説の域を出ない²⁶⁾。エオシン

アルコール溶液

は脱酸素した状態で閃光をあてると脱色し 3730, 4100, 4500Å に吸収を生ずる。これらは少なくとも二つの遷移状態よりなっており、一つはセミキノンと考えられる²⁷⁾。このような光吸収による分子間の電子ないしプロトンの移動は光合成とも関連し、非常に興味をもたれており、今後も研究が発展すると考えられる。

ややこれと異なるが、有機酸 (3-オキシピレン-トリスルフォネートなど) の水溶液中での解離平衡は同酸を励起すると当然やぶられるわけで、励起状態では酸性がつよくなるからイオン化した酸の濃度がずっとふえる。分子が基底状態にもどるとこんどはもとの平衡濃度にもどろうとするから、イオンの吸収強度をモニターすると

の反応速度定数が測られる^{3, 27a)}。

5. 三重項状態

閃光による三重項状態の研究は、はなはだ盛んである。その理由は三重項状態が反応論的に、また生物学的に重要であることに由来するが、一つは大部分の三重項状態の寿命が閃光法でつかまえる範囲内にあることによると思われる。ほとんどすべての安定分子は基底状態が一重項であるから、光によって直接三重項へ遷移をおこさせることは非常に困難である。しかし一重項へ励起させると、かなり高い効率をもってそれより低い三重項に移行するので、この過程によって三重項状態をつくりだすことができる。

三重項から一重項基底状態への遷移は輻射を伴う過程 (リン光過程) と無輻射過程とある。前者はスピン禁制のため非常におそく、半減期 τ は芳香族炭化水素で 20

秒くらい、ヘテロ原子を含む化合物で m sec の桁である。一方無輻射過程は状態によって異なり、溶媒の剛性が大きいほど時定数は長くなる。常温の流動性の大きい溶媒では一般に無輻射過程の方がはやく、したがってリン光は観測されない。

以前は三重項状態の寿命をしらべるにはリン光の強度減衰度ををはかる方法と、強力な光で励起しつつ、これと直角に進む光で三重項状態 (T) からさらに上の三重項状態 (T') への遷移によるスペクトルの減衰度を測る方法とが用いられた。また受磁率を測る方法ももちろん併用しうるが、いずれにしても連続光で充分な三重項状態の濃度をうるには、低温で固化した溶媒 (たとえば EPA すなわちエーテル、ペンタン、アルコールの混合物) を用いる必要があった。しかし閃光法は常温での多種の溶媒の使用を可能にした。

1954 年 Porter と Windsor はヘキサンを溶媒とし、脱空気した状態で、フルオレン、ナフタリン、アントラセンその他の芳香族炭化水素の $T \rightarrow T'$ 吸収帯 (4000~5000 Å) を閃光法で見つけ、アントラセンについては三重項の τ として $5.8 \times 10^{-6}\text{sec}$ を得た。 τ は溶媒の粘度が大きくなるにつれふえる⁸⁾。

光合成の初期過程としてクロロフィルが光によって励起された後、準安定状態に達するということが古くから考えられてきたが Livingston らは閃光法を用いてこれを立証した²⁸⁾。この研究は Linschitz らによってさらにくわしく行なわれ、その減衰度の動力学的考察も行なわれた⁴⁾。この状態は三重項と考えられている。

Porter らはまた三重項状態の寿命に対する常磁性物質の影響をしらべ、アントラセンとナフタリンの三重項の τ が酸素と一酸化窒素とにより著しく小さくなること、一方常磁性金属イオンの影響もみられるが、その影響は必ずしもその磁気モーメントと関係がないことを示した²⁹⁾。Linschitz も同様の研究を行ない、三重項分子と常磁性 Quencher との間の電荷移動が重要な役割を果すのでないかと推論した³⁰⁾。

Porter は最近また芳香族分子の三重項状態がそのエネルギーを他の分子へうつし、これを三重項へあげるこ

26) C.A. Parker: *J. Phys. Chem.*, **63**, 26 (1959).

27) S. Kato, T. Watanabe, S. Nagaki and M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 262 (1960).

27a) K. Breitschwert and A. Weller: *Z. Elektrochem.*, **64**, 395 (1960).

28) R. Livingston and V.A. Ryan: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2176 (1953).

Livingston, Porter, Windsor: *Nature*, **173**, 485 (1954).

29) G. Porter and M.R. Wright: *J. Chem. Phys.*, **55**, 705 (1958).

30) H. Linschitz and L. Pekkarinen: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2411 (1960).

Fig. 7

とを閃光法で立証した³¹⁾。たとえばナフタリンとフェナントレンをヘキサンまたはエチレングリコールにとかし、フィルターを用いてフェナントレンのみが吸収する波長の閃光をあてるとフェナントレンの $T \rightarrow T'$ 吸収帯は出ず、ナフタリンの $T \rightarrow T'$ 吸収帯のみが観測される。これはナフタリンの T 状態の方がフェナントレンの T 状態よりひくいいため後者のエネルギーが前者に移ると考えて説明できる。全過程を模式的にかくと Fig. 7 のようになる。Porter によるとエネルギーをうけとる分子の T 状態が充分低いときはこのような変化は非常にはやく溶液中の溶質の拡散によって速度がきまる程度のものである。

Porter はまた β -ナフトール (Oc1ccc2ccccc2cc1) その他の芳香族分子を三重項に励起したときその解離定数がどう変るかをしらべた³²⁾。これらの分子は流動性溶媒中では非常にはやくプロトンの交換を行なうので、一重項励起状態においてもその寿命 (10^{-8} sec ていど) のうちに解離平衡に達することが蛍光スペクトルによって知られている。その結果一重項励起状態では基底状態に比し、ずっと解離定数が大きいことが分っている。一方三重項状態では基底状態とほとんど変らぬ解離定数になることが分った。このようにして閃光法により三重項状態の性質は一步一步明らかにされて行くことを感じる。

6. 励起一重項状態

一方励起一重項状態の寿命は 10^{-7} sec 以下であり、Table 1 のはじめにあげたような閃光管では時定数が大きくて測れない。励起一重項状態の寿命は Kerr 効果あるいは水晶に超音波をかける等の方法により、非常に速

いシャッターをつくり光を開閉して測るのがふつうである。しかし単に励起状態をつくり出すだけなら、光分解とちがって収量が良いので、特に大出力の閃光管を必要としない。出力の小さなものなら時定数の小さい閃光管をつくることのできるわけで、Table 1 後半にはそのような低出力の速い閃光管の例があげてある。いずれも試作でいどであってそのうち、何かの研究が行なわれたものは Malmberg の閃光管をつかって Brody がクロロフィルその他の励起一重項の τ ($5 \sim 8 \text{ m } \mu \text{ sec}$) をえた例があるだけである³³⁾。この場合は水素閃光管を 60 サイクルで継続して光らせ、光電子増倍管も同じサイクルで電場をかけて感度を高めている。測定値は前述の古い方法によるものと良く一致している。将来こういう速い閃光管も発展するように思われる。

7. その他の用途

閃光法は固体物理学の研究 (たとえば単結晶に格子欠陥を作り、または他の方法で作った格子欠陥を変化させその挙動を追求する) 等にも用いられている由であるが、著者はこの面には専門外なので、ここでは触れない。有機物の結晶や固体においても励起子や光電子の挙動をしらべる等、極めて興味深い問題が存在することは考えられる。これにややよく似た問題として、いわゆる solvated electron の研究が少数行なわれている³⁴⁾。

閃光法はいままでもなくレーザーの光源として用いられている。この場合原理的には閃光である必要はないわけだが、いわゆるメーザー作用の限界に達するだけの強力な光出力を連続して出すことは、電源やランプの点からいってむづかしいし、また仮りに出せたとしてもレーザー物質の方がやけてしまうから、どうしても閃光のくりかえしをとらざるをえないわけである。

有機化合物を使ったレーザーが果して可能かどうか。先にのべた Porter のしらべた T 状態のエネルギー遷移などを、うまくつかうとレーザーができるような気もする。たとえば古くから知られたベンゾフェノンとナフタリンの混合溶液を低温で固ませた系ではベンゾフェノンを励起することにより、ナフタリンの三重項がたまってくると考えられる。この際ナフタリンよりベンゾフェノンの方が吸収強度からいっても波長からいっても励起しやすく、一方ナフタリンの三重項の方がベンゾフェノ

31) G. Porter and F. Wilkinson: *Proc. Roy. Soc. A* **264**, 1 (1961).

32) G. Jackson and G. Porter: *Proc. Roy. Soc. A* **260**, 13 (1961).

33) S.S. Brody: *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1021 (1957); *Z. Elektrochem.*, **64**, 187 (1960).

34) H. Linschitz and J. Floranta: *Z. Elektrochem.*, **64**, 169 (1960).

ンより寿命が長いからたまりやすいわけで、したがって両者別々に使うより、その混合物の方が有利と考えられる。事実この系を用いてレーザー作用に成功したと発表した人があるが、あまり信用されていないようである^{*,35)}。

* この著者らによるとナフタリン、ベンゾフェノン別々でもレーザー作用をする。

- 35) D.J. Morantz, B.G. White and A.J.C. Wright: *Phys. Rev. Letter*, **8**, 23 (1962).

最後に閃光法を光励起のためでなく単に瞬間的に加熱する用途に使うこともできる。たとえばプラスチックの小片や鉱油の少量に、集中した閃光をあてることにより瞬間的に2000°まで温度をあげうる由である³⁶⁾。これほど高温でなくても、反応系の温度を急上昇させその速度定数の変化を追跡するような応用も可能かもしれない。

-
- 36) L. S. Nelson and J. L. Lundberg: *J. Phys. Chem.*, **63**, 433 (1959).