初期の ESR 研究の回想：ラジカルと励起三重項状態

Recollections of My Early ESR Research: Radicals and Excited Triplet States

廣田 襄

Noboru Hirota

1. はじめに

私は日本で大学を卒業してすぐに渡米し、アメリカの大学院で学び、博士研究員を経てアメリカの大学で職につき10年余り研究・教育に従事した。1975年に日本に帰り、京大理学部で25年近く勤めて2000年に定年退職した。ESRが化学の研究に使われ始めた初期の頃に研究をスタートし、主に凝縮系でのフリーラジカルと励起三重項状態のESRによる研究に携わった。アメリカと日本で研究・教育の経験をしているので、この回想では両方での研究・教育の環境の違いなども含め、私が関わった1960–70年代のESRや励起三重項状態の研究のことを中心に書く。出来るだけ事実を客観的に、また私の感じたことを率直に記したいと思うが、限られた経験に基づいているので記述が一面的であるかもしれない。

2. 電子スピン共鳴 (ESR) との出会い

1955年に私は京大理学部に入學した。大學進学に当たって京大理学部を選んだのには幾つかの理由があるが、湯川・朝永の伝統ある京大理学部に憧れを抱いたこともその一つである。専門を決めるに当たり色々迷ったが化学を専攻することにした。化学は物質を研究する学問の中心であり、量子力学や統計力学を基礎として、経験のみに頼る学問から脱皮して論理的で精緻な学問になり、これまで理解できなかった複雑な化学現象が理解できるようになると期待を持った。化学科に進学してみると、講義は面白くなく、教室は沈滞していて活気がないと感じた。しかし、私はここで当時まだ化学の研究に應用されて日の浅い電子スピン共鳴 (ESR) に出会った。

化学教室には磁性の研究をしておられた高木秀夫先生の研究室があった。高木先生は茅誠司先生（元東大総長）のお弟子さんで強磁性の研究をしておられたが、化学教室に物性物理の考え方や研究手法を導入する目的で京都に来られたと聞いた。戦後の厳しい時代で、新設の高木研は設備も貧弱で困難な状況にあったが、私は物性の研究に興味を持ち、高木研究室の自由な雰囲気にも魅力を感じた。4年生で研究室の配属を決める時に、高木研究室では新しく ESR

の研究を始めるという噂を聞いた。ESR について何も知らなかったが、私はそれに新鮮な魅力を感じて高木研を選び、卒論でぜひ ESR をやらせて下さいと高木先生に申し出た。こうして ESR との関わりが 58 年 4 月に始まった。

高木研での ESR 研究のリーダーは助手の出口安夫先生（後に京大教養部教授）であった。しかし、出口先生は7月にフルブライトの留学生としてセントルイスのワシントン大学（Washington University）の S. I. Weissman 教授の研究室に行かれ、私達二人の卒論生が残されて ESR の研究を続けることとなった。装置を組み立てて実験を始めると、マイクロ波キャビティには設計ミスがあって使えないことが判明した。キャビティを設計し直して島津製作所の工場で作って貰い、ようやく装置の性能を試す所までこぎつけた。その間、物理教室の端恒夫先生（当時助教授、後に教授）の研究室に出入りしてご指導を頂いた。とにかくオシロスコープ上で Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) の信号を観測するところまではいったが、それ以上どう研究を進めたらよいか分からなかった。当時の研究室ではレコーダーを買うお金もなかったし、研究室には ESR について知識のある人は誰もいなかった。大学院に進学しようと思っていたが、研究費もなく指導者もなく、これから一体どうしようかと思い悩んでいた。その時、Weissman 先生の研究室で院生を受け入れて貰えるかもしれないという話を聞き、出口先生に問い合わせ、ワシントン大学の大学院への願書を取り寄せて応募した。高木研での1年は、研究成果としては何もなかったが、装置作りから始めて、自分で考えて研究を進める習慣を身につけるという点では、大変に有意義であった。

ESR の勉強を始めてみると、物性より分子構造や電子状態の研究に自然と目が向いていった。しかし、当時理学部の化学教室ではそのような研究は行われていなかった。4年の時に電子状態討論会が京大工学部で開かれ、私は色々な講演を聞いて刺激を受けたが、理学部化学教室からの参加はなく、教室の現状に不満を抱いた。また、岩波の「科学」に連載されていた長倉三郎先生による講座「化学反応とはなにか」を読んで、電子状態の研究に興味をそそられた。

そんな訳で、京大理学部化学教室からは何とかして飛び出たく思っており、アメリカ留学の可能性は千載一遇のチャンスと思った。

3. ワシントン大学における ESR 研究

59 年の 7 月に私は渡米した。アメリカで成功できるかどうか自信はなかったし、将来の見通しも全くなかったが、何よりもまともな研究がしたかった。また、新天地で冒険をしてみたいという気持ちも強かった。最初にワシントン大学に願書を出した時は、Teaching Assistant (TA) として採用された。しかし、Weissman 先生は初めから TA をするのは大変だろうと、Research Assistant (RA) に変更してくださった。そして、RA の義務は何かとお聞きすると、ただ研究をすれば良いと答えられた。さらに、お前はここでどんな研究をしたいか、どんな自分のテーマを持っているかと訊ねられた。日本の大学で学部を終えたばかりの一留学生をこのように扱われる先生の寛大さと御厚意に私は本当に感激した。Weissman 先生については他の所に書いているので¹、ここではこれ以上書かないが、この先生にめぐり会ったことは大変に幸運であった。アメリカの大学院では TA や RA の制度が整っていて、経済的にも自立してやっていける。これも本当に嬉しいことであった。大学院の充実が言われながら、未だに日本では院生の経済的なサポートが十分でないのは本当に残念なことである。

ESR の化学への応用は、52 年頃から始まり、ワシントン大学はその先頭にあった。ハーバード大学で NMR 創始者の一人 E. M. Purcell 先生の弟子であった G. E. Pake 先生が物理教室に着任し、物理、化学、生物の広い分野に亘る ESR 研究が 50 年代の初めにスタートした²。高感度の装置を物理教室の J. Townsend 先生が開発し、それを用いて Weissman 先生は有機ラジカルについての先駆的な研究を同僚の有機化学者 D. Lipkin 先生や J. Sowden 先生と共同で行われた。植物教室では B. Commoner 先生が光合成初期過程の研究へ ESR の応用を試みられていた。初期の化学における ESR 研究の最大の課題は、有機ラジカルで観測されるプロトンの超微細分裂の出現機構を明らかにすることであった。それが 56 年のいわゆる McConnell の式の出現で解決され³、私が ESR 研究に参入した頃にはすでに黎明期の研究が一段落して次の段階に入ろうとしていた。そこで多くの研究者が化学的に興味ある問題に ESR を応用しようと試みていた。(ESR の黎明期の研究については電子スピンスイェンス学会の会誌に書いた⁴)

当時は比較的安定な芳香族有機化合物のフリーラジカルやイオンラジカルのスペクトルが次々と観測されてスピン密度分布が決定され、分子軌道計算の結果と比較検討されていた。また、分子のダイナミクスが線幅に与える影響にも興味を持たれ、溶液中での緩和の問題に関して Kivelson, Freed, Fraenkel 等による論文が次々と発表されていた。放射

線照射などで生じる不安定なフリーラジカルも低温固体中にトラップされて盛んに研究されていた。また、励起三重項状態の ESR も 58 年に初めて観測されて話題となっていた。

私の大学院での研究テーマは芳香族ケトンのアルカリ金属による還元で生じる金属ケチルを中心とするアニオンラジカルの構造とダイナミクスに関してであった。最初はアニオンラジカルと中性の分子との間の速い電子移動反応の速度を ESR の線幅解析から決定していたが、金属ケチルのテトラヒドロフランの溶液を薄めてゆくと溶液の色が変化することに気づいた。そこで低温凍結状態での ESR スペクトルを可視吸収のスペクトルと比較しながら濃度を変えて調べ、アニオンラジカルのイオン対とイオンクラスターの間に平衡があり、イオンクラスターは 3 重項のラジカル対を形成していることを見出した。イオンクラスターの ESR スペクトルは明らかに $S = 1$ の電子スピン系が無秩序に配向していることを示していた。我々はこの結果をすぐに Mol. Phys. にレターとして報告したが⁵、それは後に有名になった Wasserman らによる無秩序に配向した励起三重項の ESR 検出に先んじるものであった。ESR 研究で私が好きだったのは、ESR の研究では構造・電子状態の研究と、ダイナミクスや化学反応の研究が密接に関連していることであった。それ以後私は構造とダイナミクス・反応の研究の両方にずっと興味を持ってきた。

研究が順調に進んで学位取得の目途が立ってくると、次はポスドクとしてアメリカで研究を続けたいとなった。ラジカル対の研究⁶から三重項状態に興味を持ち、シカゴ大学の C. A. Hutchison 教授の研究室に、ワシントン大学で Ph.D の最終試験に合格した直後の 62 年 12 月に移った。

4. シカゴ大学における励起三重項状態の研究

励起三重項状態の本格的な研究は、44 年に JACS に報告された G. N. Lewis と M. Kasha による研究に始まる⁷。りん光状態の三重項状態説は、最初は多くの一流の化学者から疑いの目で見られたが、その後の十年間の研究であらかたの疑念は払拭された。その間のことについては、光化学協会の会誌に紹介してある⁸。そして、三重項状態説に決定的な証拠を与えたのが ESR による研究であった。三重項状態の ESR 検出は 50 年代の初めから多くの研究者によって試みられたがなかなか成功せず、ナフタレンをデュレンの結晶に薄めた混晶の単結晶を用いて Hutchison と Mangum が 58 年に初めて成功した⁹。シカゴ大学に移って私が最初に取り組んだのは、ナフタレンの励起三重項状態における電子スピン密度の決定であった。すでに Hutchison と Mangum の論文で 4 つの等価なプロトンによる超微細分裂は報告されていたが、分子内のスピン密度分布の詳細は決定されていなかった。私は不対電子とプロトンとの双極子-双極子相互作用に着目し、種々の重水素置換したナフタレンで観測される超微細分裂を解析して、スピン密度分布の詳細を

明らかにした¹⁰。

当時 Hutchison 研究室での三重項状態の研究には二つの新しいトピックがあった。一つは有機化学の G. Closs 教授との共同研究で始まったカルベン基底三重項状態の研究で、もう一つは励起三重項状態でのエネルギー移動に関するものであった。また、ナフタレンの三重項状態での寿命が重水素化によって著しく長くなることが見出され、無輻射遷移との関連で興味を持たれていた。無輻射遷移や分子性結晶におけるエネルギー移動は当時の物理化学で注目のトピックであった。シカゴ大学では、S. Rice の研究室で分子性結晶の電子状態やダイナミクスの理論的研究が行われており、博士研究員の J. Jortner がこれに関与して活躍していた。CalTech の G. W. Robinson のグループの活躍も目立ち、無輻射遷移に関して Robinson-Frosch^{11,12} の論文が発表されて注目を集めていた。このような状況のもとで私も励起三重項状態のダイナミクスに興味を抱いた。すでに Hutchison 研究室では、ピフェニールの結晶中でフェナントレンからナフタレンに三重項エネルギー移動が液体ヘリウム温度で起こることが見出されていたが、その機構は明らかでなかった。

私は分子性結晶の混晶での三重項状態の寿命に注目して研究すれば面白いことが見つかるのではないかと考え、広い温度領域で ESR を用いて寿命を測定することを計画した。ナフタレンやフェナントレンをゲストとしてピフェニールのホストに溶かした 2 成分系での ESR 信号の寿命はある温度から急激に短くなったが、この領域での寿命の減衰は 1 次の過程で表されず、2 次の消滅過程の存在を示唆していた。これは熱励起されたゲスト分子の三重項状態からホストの励起子帯にエネルギー移動が起こり、そこで三重項-三重項 (T-T) 消滅が起こるためと推測された。それを証明するには、T-T 消滅で生じる励起一重項状態からの遅延蛍光を観測すれば良いと考えた。Hutchison 研にはりん光の測定装置はなかったので、D. S. McClure 教授の研究室で測定させてもらった。McClure 先生は三重項状態研究の初期にりん光の重原子効果で重要な仕事をされており、快く装置を使わせて下さった。私の予想通りに遅延蛍光が観測された時には大変感激した。つぎにフェナントレンとナフタレンをゲストとする混晶では、温度を上げると励起子帯を介してフェナントレンからナフタレンにエネルギー移動が起こることが明瞭に示された。私は簡単なモデルを用いてエネルギー移動に要する活性化エネルギーや隣接分子間の移動速度を推定した^{13,14}。これらの研究は Hutchison 先生がスタンフォード大学に行っておられた 63 年の春学期に始めたので、最初先生は私の研究を御存じなく、結果の解釈にも懐疑的であった。しかし、結果を確信されてからは私を信頼してずっと自由に研究させていただき、色々とサポートして頂いた。(Hutchison 先生についても電子スピンスサイエンス学会誌に書いた¹。)

シカゴでの仕事には当時どうしても理解できないことが一つあった。それはデュレン結晶中のナフタレンや重水素ナフタレンの三重項状態の寿命の温度変化で、T-T 消滅では説明できず、無輻射遷移の温度変化として説明しようとしたがうまくいかなかった。これは後になって、ホスト-ゲスト分子間の水素原子移動反応でうまく説明できたが、この点にもっと早く気づくべきであった。

渡米した時には、私はアメリカに長く滞在することを考えていなかった。しかし、シカゴでの滞在が 1 年半を過ぎる頃からその後のことを考えねばならなくなった。ポストドクを 2 年以上続けることはアメリカでは望ましいこととは考えられていなかった。Hutchison 先生はどこか適当な大学に職が見つかるだろうからアメリカで独立してやって見ないかと言われた。同じ世代のアメリカ人が職を見つけて独立してやっていくのを見ると自分も挑戦したい気持ちになった。それに日本で適当な職の見つかる見込みはあまりなさそうに思えた。そのうち Hutchison 先生から幾つかの大学がお前に興味を持っているからインタビューに行ってみないかと話を持ちかけられた。そこで話のあった三つの大学にインタビューに出かけ、ニューヨーク州立大学・ストーニーブルック校に助教授 (Assistant Professor) として移った。65 年 2 月、28 歳の時のことであった。

5. ストーニーブルックにおける研究者としての独立

アメリカの大学では助教授でも完全に独立している。研究費の獲得や大学院生の教育、研究指導に関しては、教授も准教授も助教授も全く平等の立場にある。若い時に独立して、気兼ねなく自由に研究・教育ができるというのは素晴らしいことであるが、競争は厳しい。新任の助教授の場合、普通は当初予算が限られているので (私の場合たしか 5000 ドルくらいであった) 最初に使える装置は学科共通のものしかなく、外部から研究費を獲得するまではお金のかかる研究はできない。(大学によっては相当高額の当初予算を用意した場合もあるが。) そして 5 年以内に成果を出さないとテニユアが取れず、別の場所に職を探さねばならない。能力がありながら、最初にうまく研究を軌道に乗せることができなくてテニユアを取れなかった人を私は何人も知っている。テニユアが取れなくても、再チャレンジのチャンスはあるが、良い職を得るのは難しくなる。私の頃と違って、最近では研究をスタートするのに格段にお金がかかるので、新任の助教授にも多額の研究費を最初から用意しなければならない。助教授の採用は学科にとっても大きな賭けになる。

当時ストーニーブルックはニューヨーク州が公立大学のシステムを整備しようとして新しく設立した州立大学のキャンパスの一つで、教官を集めていた。化学教室には私が着任する以前に、後年 MRI の開発でノーベル医学・生理学賞を受賞した NMR の Paul Lauterbur がすでに着任してい

たし、物理有機化学者の Ed. Kosower, 有機化学者の Faust Ramirez などすでに相当名前の知られた人もいた。物理教室はノーベル物理学賞の C. N. Yang 教授をプリンストンから看板教授に引き抜いて、もっと積極的に教官集めに乗り出していた。新設間もない大学で、大学院生の獲得には苦慮していたが、古いしがらみがなく自由な雰囲気であり、私には大変居心地の良いところであった。その後ストーニーブルックの化学教室には、物理化学の分野では溶液論の Harold Friedman, 高分子物理化学の Ben Chu, 分光学の Phil Johnson と Dave Hanson, 理論の Jerry Whitten と Dick Porter らのメンバーも加わって 相当充実した教室になった。一流の大学ではなかったが、設立後 40 年の間にノーベル賞の対象となった研究も含めて、色々な分野で注目されるような研究成果もでた。Harvard や Berkeley のような超一流の大学でなくてもこのような研究のできる大学が数多くあることがアメリカの強みである。最近の日本では特定の大学に研究費と人の集中化が進んで、多くの大学は苦境に陥っているが、このような傾向は学問の進歩にとって望ましいこととは思えない。

シカゴを去る時には、三重項状態の研究に関してアイデアもあったが、ストーニーブルックでの限られた条件下で、それをすぐに実行するのは難しいと思った。幸い、化学教室には学科新設の時に購入した一般的な分析機器 (ESR を含む) が共用の装置として揃っていたので、とりあえずそれを用いて出来る研究を開始し、少し成果が出てきたからもっと野心的な研究にチャレンジしようと考えた。しかし、この考えは日本的で、アメリカで本当に成功しようと思ったら、若くてチャンスが与えられた時に、野心的な研究に挑戦することが求められていると後で思った。

シカゴ大学に移る前に、ワシントン大学でアニオンラジカルについて私は色々と予備的な実験を行っていた。その一つとして、アントラセンをテトラヒドロフラン中でナトリウム還元により作ったラジカルイオン対の ESR スペクトルが奇妙な挙動を示すことに気づいていた。そこに何かあると直感して、この問題からスタートすることにした。スペクトルの温度変化を調べてゆくと、ナトリウム核 ($I=3/2$) による 4 本の分裂が、核スピン状態に依存して線幅が異なっていることがすぐに分かった。これがイオン対のダイナミクスを反映していることは明白であった。当時イオン対の研究は化学の色々な分野で興味を持たれていた。物理有機化学では Solvolysis の過程でイオン対の構造に興味を持たれており、高分子化学でもイオンラジカルによる重合開始に関連していた。無機化学や分析化学でも興味ある課題であった。シラキュース大学の J. Smid らは可視吸収の実験から、接触イオン対と溶媒分離イオン対の二種のイオン対の存在を提唱していた¹⁵。私は ESR の結果は二種のイオン対間の動的な平衡でうまく説明できることを示し、二種のイオン対間の交換の速度、平衡と反応の熱力学などの詳細

を明らかにすることに成功した。最初の結果を JACS に速報として送ったのは 65 年の秋であった¹⁶。その後、大学院生も入ってきて研究を拡張し、イオン対の構造、イオン対とイオンクラスター間の平衡や、電子移動反応に対するイオン対の構造、溶媒和との関連なども含めて数年間研究を続けた。これらの私の研究は、M.Szwarc 編の *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*¹⁷ という本に詳しく紹介されている。私の仕事はかなりの国際的な評価を得たが、何もない所から出発してこれらの仕事ができしたのは、幸運と若き日の集中力のお陰であったと思う。

6. ストーニーブルックにおける三重項状態の研究

ストーニーブルックでの最初の 5 年間は、ラジカルアニオンの研究を中心に仕事をした。その間、励起三重項状態の研究も一方で細々と続けていた。67 年に M. Sharnoff による励起三重項状態の ESR 光検出 (Optical Detection of Magnetic Resonance-ODMR) 成功の報告があり¹⁸, A. Kwiram¹⁹, J. H. van der Waals ら²⁰ による報告が続いた。私はこれらの研究に衝撃を受けた。残念ながら私には ODMR のアイデアはなかった。励起状態の光検出のアイデアは 49 年の Brossel と Kastler の論文に始まり²¹, 59 年には Geschwind らにより無機イオンを用いて凝縮系でも行われていた²²。これらの文献を知り、励起三重項状態の副準位の性質を深く理解していれば、ODMR のアイデアに到達したかもしれない。私がそれに思い至らなかったのは、私の知識の狭さにあると思った。とにかく私がアニオンラジカルの仕事をしている間に、励起三重項状態の研究は新しい段階に入っていた。この状況に対して、私には三つの選択肢があった。一つは、もはや新しい流れに遅れたのであるから、励起三重項状態の研究は諦めて新しい道を探ることであった。第二は、三重項状態の研究を続けるにしても流行は追わず、独自の研究方法を考えることであった。そして第三は、たとえ遅れたとしても興味ある問題は多く残されているので、違った視点で ODMR に取り組むことであった。本当にオリジナリティーを追求するのであれば、第一、第二の道を選ぶべきであった。しかし、私は三重項状態の研究を諦められず、ODMR の魅力にも抗しきれずに、第三の道を選択した。

私が ODMR に魅力を感じたのは、それが ESR と分光学を結びつける点にあった。励起三重項状態の ESR による研究に携わるうちに、励起三重項状態の分光学にも興味を持った。Hochstrasser や El-Sayed がこの分野で盛んに活躍していた時代である。ODMR を用いて ESR と共に分光学が出来ることは、私にとって新鮮で大変興味があった。当時、通常の ESR では 100 ミリ秒以下の短寿命の励起三重項状態の検出は困難であった。一方、ODMR では ESR 信号をりん光で検出するので、りん光さえ強ければ短寿命の励起状態でも検出できて、ESR の観点からも大変魅力があった。しかし、ゼロ磁場での ODMR が開発されて、前述の ODMR

の開拓者に加え、M.A. El-Sayed, A. H. Maki, C. B. Harris 等の有力なグループも加わり ODMR は大変競争の激しい流行の分野になっていた。私は化学者としてのセンスを生かして化学的に興味がある問題を取り上げようと思い、有機光化学で興味を持っていたカルボニル化合物を中心に研究を行った。カルボニル化合物の中でも、ベンズアルデヒドやアセトフェノンは $^3n\pi^*$ 状態と $^3\pi\pi^*$ 状態が近接しており、これらの混合により性質が大きく変化して興味があった。分子の対称性が低いので、群論に重きを置く研究者はこれらの分子は研究に適しないと考えていたが、私は分子全体の対称性よりも軌道の局所的な対称性に注目すれば面白い研究ができると考えた。一連の分子を異なったホスト中で調べることにより、ゼロ磁場分裂やりん光スペクトルなどが $^3n\pi^*$ 状態と $^3\pi\pi^*$ 状態間のエネルギー差と関連して大きく変化することを見出して詳しく調べた。ストーニーブルックにおける後半の数年は、励起三重項状態の ODMR と ESR を中心に研究を行って色々興味ある結果を得たが、画期的な成果を得るまでには至らなかった。

ストーニーブルックでの生活が7年を過ぎて、私には Sabbatical Year を取る権利が生じた。初期に入ってきた学生も大部分学位をとり、これまでの研究も一段落つき、リフレッシュして新しい研究の方向を考える必要を感じた。そこで、日本で Sabbatical Year を取ることにし、長倉先生にお願いして72年の9月から73年の8月までの間東大物性研で過ごさせて頂いた。長倉先生を初めとして、長倉研の皆さんには色々とお世話になった。また、この1年間に多くの日本の学界の方々と知り合いになることができて、私にとっては大变得る所が多かった。70年代の初めはレーザーが化学の研究に使われるようになって、成果があがりつつある時代であった。長倉研ではそのような状況を色々勉強させて頂いた。

7. 京都における再出発

日本から帰って研究を再開したが、アメリカで研究を続けるには新しい展開をはかる必要があった。その時思いがけなく京大理学部化学教室に帰る機会を与えられ、日本に帰る決断をした。その決断をしたのには幾つかの理由があるが、定常的に優秀な学生の得られる京大の魅力は大きかった。ストーニーブルックでは学科全体が常に大学院生の獲得に苦慮しており、それが好転する見通しはなかった。60年代の中頃にストーニーブルックに赴任した時には、アメリカの大学はまだ成長期にあったが、ベトナム戦争の影響もあって研究費は伸びなくなり、研究費獲得の競争は激しくなっていて、競争社会の悪い面が出てきているように感じた。たとえ少なくとも安定した校費のある日本の大学に魅力を感じた。また、不遜ではあったが、京大理学部の化学教室で私が貢献できることが多くあるとも感じた。

75年の9月に私は京大に赴任した。しかし、新しいス

タッフは採用できず、研究に使用できるスペース、設備も大変厳しい状況であった。ストーニーブルックでの残務整理もあり、実際に京都で研究を再開できたのは76年の後半からで、一人の院生と一人の4年生とでの再出発であった。本来ならば新しいテーマで再出発すべきであったが、状況を考えてとりあえず ODMR で研究を再開した。当時私が一番興味を持っていたのはレーザーと ESR を組み合わせた時間分解 ESR であった。世界的に見ればそのような試みはすでに70年代の初めから行われており、それまでの研究の流れから、私が時間分解 ESR に進むのはごく自然であった。励起三重項状態の研究に関して言えば、比較的長寿命の分子は通常の ESR で研究された。短寿命でもりん光の強いものは ODMR で研究された。しかし、りん光も出さない非常に短寿命で興味ある三重項状態の研究は残されており、時間分解 ESR の応用に期待が持たれた。また、それまでの安定ラジカルの研究の発展として、Chemically Induced Electron Polarization (CIDEP) を利用して短寿命ラジカルを研究することは見込みのあるテーマと思われた。しかし、すぐに専用の ESR と適当なレーザー光源の両方を手に入れることは難しく、やむなく ODMR で研究を再開したが、そのために時間分解 ESR に着手するのが80年代まで遅れた。色々な困難はあったにしても、もっと早い時期に時間分解 ESR をスタートしていればと残念に思う。

8. 日本の大学における研究・教育

京都に帰ってきて、あらためて日米の大学での研究・教育に関する違いに戸惑うことが多かった。76年頃の京大理学部化学教室では、建物の劣悪さ、スペースの狭隘さといった物理的な研究環境の悪さと、事務や工作などの研究補助体制の不備、研究費の絶対的不足は深刻であった。それに加えて、講座制のヒエラルキーのもとでの研究者の上下関係の意識の強さと講座の閉鎖性、それによる研究者間（とくに年令や分野の違った研究者間）の自由な交流の欠如を強く感じた。アメリカの大学ではどこの大学でも教室のコロキウムがあり、分野を超えて教官、大学院生が参加して最新のトピックについて聞き、討論する機会があった。また、異なった分野、年令の教官が親しく自由に交流できる場所や機会が多かった。シカゴ大学では Quadrangle Club の食堂で、化学の教官がいつも座る大きなテーブルがあり、昼食時にはここで色んな議論が交わされていた。そこでは他分野の教官も時々加わって交流していた。京都ではこのような機会はなく、多くの人は講座の枠の中での活動に満足しているように思えた。学生の教育にしても専門化が早く、大学院生の教育は幅が狭く、自分の専門領域以外に視野を広げる機会が少なく感じた。このような状況で育つ研究者は、たとえ専門分野では優れていても、視野が狭くなり、革新的な研究ができ難くなるのではないかとの懸念を持った。このような状況を変えようと多少努力はしたが、

私の力不足であり何もできなかった。

私が日本に帰った76年に、イギリスの物理学者で社会と科学について多くの著書のある John Ziman は、日本の科学が質の点で国際的な水準に十分達していて、多くの分野で日本の科学者は世界の第一線の指導者に伍していると評価したうえでこう述べている²³。「日本の研究の特質が、慎重な観察者、熟練した職人、勤勉な技術者、色々な知識を持った批評家のそれであることは特筆に値する。日本人の学究生活は、地理上、言語上の障壁に守られて、アメリカ人の知的社会の非形式主義や自発性に染まらずに、明らかに芸術的、直感的、思索的な研究のスタイルに重きをおいていない。……」(松井卷之助訳)このような問題を一般化して議論することは危険であるが、Ziman の結論は大筋において当たっていると私は思った。

それから30年が経過して、状況は変わったであろうか。キャンパスには多くの新しい建物がたち、スペースの狭隘さも以前に比べれば大分改善された。研究費は競争的資金が格段に潤沢になり、競争力に優れた研究者は高額の研究費を得ている。若い研究者も独立して多額の研究費が得られるようになった。国際的に一流の学術雑誌には、日本発の論文が数多く掲載され、研究の質も確かに向上した。私が30年前に感じた講座の閉鎖性や研究者の自由な交流の欠如といった点でもかなり改善されたであろう。しかし、Ziman の指摘する日本の研究の特質といった点ではあまり変わっていないように思う。それは日本の社会や文化に根ざしたものであるから簡単には変わらないし、研究の特質が国によって異なることは必ずしも否定すべきことではなかろう。それでも日本の科学が本当に一流になるには、この特質を超えて創造的精神にあふれるものになることが必要であると私は感じている。

9. おわりに

私がラジカルや励起状態の ESR による研究を始めた頃は、それらの研究は初期の段階にあって新鮮な魅力に富んでいた。振り返ってみると反省する点は多々あるが、幸運に恵まれ、良い師に出会い、色々な人に巡り会い助けられて、楽しい研究をすることができた。その頃と比べると、現在では分子科学が包含する分野も拡大し、分子科学の研究者も格段に増えて研究活動は盛んである。しかし、分子科学の多くの分野は成熟して精密になり、専門外の人にアピー

ルし難くなっている。分子科学を広い視野で考えれば、物質科学、生命科学の根幹をなす分野として、まだまだ未解決の問題は多く、将来に大きな期待をもつことができよう。伝統にとらわれることなく、次代の分子科学を開拓するような新しい魅力ある研究に、若い研究者の方々が果敢に挑まれることを私は期待する。

引用文献

- (1) 廣田 襄, 電子スピンサイエンス **2006**, 4, 138–141.
- (2) Pake, G. E.; Townsend, J.; Weissman, S. I. *Phys. Rev.* **1953**, 85, 682–683.
- (3) McConnell, H. J. *Chem. Phys.* **1956**, 24, 764–765.
- (4) 廣田 襄, 電子スピンサイエンス **2005**, 3, 143–146.
- (5) Hirota, N.; Weissman, S. I. *Mol. Phys.* **1962**, 5, 537–538.
- (6) Hirota, N.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2438–2545.
- (7) Lewis, G. N.; Kasha M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 2100–2116.
- (8) 廣田 襄, 光化学 **2005**, 36, 143–152.
- (9) Hutchison, C. A.; Mungam, B. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 952–953.
- (10) Hirota, N.; Hutchison, C. A.; Palmer, P. J. *Chem. Phys.* **1964**, 40, 3717–3725.
- (11) Robinson, G. W.; Frosch, P. W. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1962.
- (12) Robinson, G. W.; Frosch, P. W. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1187.
- (13) Hirota, N.; Hutchison, C. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2869–2871.
- (14) Hirota, N. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 3354–3364.
- (15) Hogen-Esch, T. E.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 669–670.
- (16) Hirota, N.; Kreilick, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 614–615.
- (17) M. Szwarc, ed., *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley Interscience, New York, 1972.
- (18) Sharnoff, M. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3263–3264.
- (19) Kwiram, A. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1, 272–275.
- (20) Schmidt, J.; Hesselmann, I. A. M.; van der Waals, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1, 434–436.
- (21) Brossel, J.; Kastler, A. *Compt. Rend.* **1949**, 229, 1213–1215.
- (22) Geschwind, S.; Collins, R. J.; Schawlow, A. L. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 3, 545–548.
- (23) ジョン・ザイマン, 社会における科学; 草思社: 東京, 1981; 下巻, pp 310 (原題: “The Force of Knowledge” by John Ziman, Cambridge Univ. Press, 1976).

(受理日 2007 年 10 月 20 日)

廣田 襄 (ひろた のぼる)

所属: 京都大学名誉教授

専門分野: ESR の化学への応用, 凝縮系での光励起ダイナミクス

連絡先: 〒 614-8363 八幡市男山吉井 19-6

電子メール: hirotan@chem.mbox.media.kyoto-u.ac.jp