

放射線化学に夢中だった頃

(独)産業技術総合研究所 立矢 正典

私が最初に読んだ放射線化学の論文は L. Kevan の総説 (Prog. Solid State Chem. 2, 304 (1965)) であった。当時私は東京大学の原子力工学科の 4 年生であった。4 年生の春学期の授業に、教官が原子力工学の各分野から選んだ代表的な論文のリストの中から学生がそれぞれ 1 つの論文を選んでみんなの前で紹介するという授業があった。そのリストの中に上記の論文があった。私はそれを読んで紹介したのである。内容はほとんど忘れてしまったが、溶媒和電子に関するもので、polaron などという初めて見る言葉も出てきたように思う。この論文がきっかけになって溶媒和電子に興味を持ち始めた。

原子力工学科では当時 4 年生の秋学期から研究室に配属されることになっていた。私は放射線化学の研究室を希望してそこに配属された。そこで与えられた卒業論のテーマがイソプレンの放射線重合であった。当時 W. H. Hamill が有機ガラスに放射線照射すると trapped electron が生成することを発見して、ガラス状態の放射線化学が注目を浴びていた。このような流れの中で放射線重合でもガラス状態での重合に興味を持たれていた。イソプレンは冷却すると容易にガラス状態になる。そういう訳で田畑先生はこのテーマを考えたのであろう。

このテーマには難儀した。イソプレンは重合しにくい化合物である。照射には東大のコバルト 60 を用いていたが、強度が弱いのでイソプレンはなかなか重合しない。そこで原研高崎で照射してもらうことになった。ここで事件が起こった。イソプレンをアンプルに熔封し、デュワー瓶に入れて高崎に向かった。冬で列車は暖房していた。そのうち列車の中で変な匂いが始めた。回りの乗客が騒ぎ出した。アンプルが完全に熔封されていないでイソプレンの蒸気が漏れ出したのである。ほうほうの体で高崎駅にたどり着いた。このとき、実験はもう金輪際やるまいと決意した。

大学院に入ってまもなく対再結合に対するスキヤベンジャーの効果に関する G. R. Freeman の論文 (J. Chem. Phys. 46, 2822 (1967)) を読んで強い印象を受けた。その後大島先生が研究室の雑誌会でこの論文を詳しく紹介した。教授や助教授の方が雑誌会で原著論文を詳しく紹介するのは珍しいことであった。紹介の際に大島先生は対再結合の寿命分布とスキヤベンジング収率は関係があるのではないかとおっしゃった。何故かこの言葉が頭に残った。ある時学校をサボって喫茶店でコーヒーを飲んでいて、スカベンジャー濃度の関数としてのスキヤベンジング収率と寿命分布はラプラス変換で結びついていることに気付いた。実は原子力工学科では自動制御の講義があつてラプラス変換をさんざん勉強させられていた。実験で求められたスキヤベンジング収率をラプラス逆変換して寿命分布も計算してみた。この内容は修士論文に含めた。しかし、まだ論文の投稿の仕方も知らず、論文には投稿しなかった。それから 1 年程経って、A. Hummel の論文が出て、彼も同じように考えたことが分かった。後年光化学を勉強して、彼と私が発見した式は光化学でよく使われている Stern-Volmer 式を一般化したものであることが分かった。

Freeman の論文を読んで対再結合の逃散確率にも興味を持って、L. Onsager の論文 (Phys. Rev. 54, 554 (1938)) を読んだ。しかし、何度読んでも理解できなかった。なぜ理解できなかったかということ、彼はスモルコフスキー方程式から逃散確率の満たすべき微分方程式を導出しているのであるが、その説明としてたった 1 つの短い文しか記載していなかったからである。論文には、彼の学位論文が引用されていたので、導出の詳しい説明は学位論文に記載されているに違いないと考えて、学位論文を取り寄せて読んでみた。しかし学位論文は Mathieu 関数の数学的性質について書かれており、問題の解決には役立たなかった。この問題とは 10 年間格闘して漸く逃散確率の満たすべき微分方程式を導出することが出来た。

Onsager はノルウェイの工科大学の化学工学科の出身だが、数学の非常に得意な人であった。彼はしばしば導出を省いて結果だけを示した。最も有名な例が 2 次元のイジングモデルの解である。彼は 1944 年

Reflection
Masanori Tachiya (National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology)
〒305-8565 つくば市東 1-1-1
TEL: 029-861-4412, FAX: 029-861-6201
E-mail: m.tachiya@aist.go.jp

に解だけを示したが誰も理解できなかった。パリティの非保存の研究でノーベル賞を受賞した C. N. Yang が 1952 年に Onsager と同じ解を導出して初めて Onsager の解が正しいことが確認された。

逃散確率については、その後 Onsager の理論をより現実的な場合に拡張することも出来た。彼の論文では正負の電荷はその距離がゼロになったときに再結合すると仮定されている。しかしこの仮定は分子系では必ずしも現実的ではない。佐野尚武さんの協力を得て Onsager の理論を正負の電荷がゼロでない距離で有限の速度で再結合する場合に拡張した。この結果は最近有機太陽電池の分野で重宝されている。

対再結合だけでなくバルク再結合についても研究した。バルク再結合に対する外部電場効果について研究し、反応分子のいずれかが電荷を持っていれば再結合速度は外部電場に依存するという論文を書いた。ところが、ある時 W. Schmidt と話していたら、「Onsager は再結合速度に対する外部電場効果はゼロであると言っている」と言われた。この時は真っ青になった。Onsager の論文 (J. Chem. Phys. 2, 599 (1934)) を読んでみると確かにそう書いてある。しかし、彼の論文を詳細に検討してみると、彼が何故このような結論を得たのかが分かった。彼はバルク再結合でも、対再結合の場合と同じく、正負の電荷はその距離がゼロになったときに再結合すると仮定していたのである。正負の電荷がゼロでない距離で再結合する場合には再結合速度は外部電場に依存する。

大学院の博士課程では溶媒和電子について研究した。当時溶媒和電子に関する最も大きな疑問は何故溶媒和電子の吸収スペクトルはあのように幅広いのかということであった。まだ電子計算機も十分発達しておらず、溶媒和電子の理論は溶媒に対して連続誘電体モデルを用いて構築されていた。連続誘電体モデルでは、溶媒の双極子の配向は分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ を用いて表される。分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} を中心とした単位体積当たりの双極子の大きさと方向を表す。電磁気学の教科書によれば、分極 \mathbf{P} 、電場 \mathbf{E} 、電気変位 \mathbf{D} の間には 2 つの関係式があり、例えば電気変位 \mathbf{D} が与えられれば、分極 \mathbf{P} は一義的に決まってしまう。分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ が決まれば、電子に対するポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が決まる。ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が決まれば、シュレーディンガー方程式によって溶媒和電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ 、エネルギー準位 E が決まる。一方、溶媒和電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ が決まれば、溶媒和電子の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ が決まり、電気変位 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ が決まる。J. Jortner らはこのように考えて、溶媒和電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ と分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ は self-consistent でなければならぬと主張した。

もし溶媒和電子の波動関数と分極が self-consistent でなければならぬなら、溶媒和電子の基底状態に対して分極は一義的に決まってしまう。従って、もし溶媒和電子の光学遷移がフランク・コンドン原理によって起こるとすれば、吸収エネルギーも一義的に決まってしまうはずである。即ち、溶媒和電子の幅広い吸収スペクトルは説明できない。そこで Jortner らは、溶媒和電子の中心に溶媒が存在しない領域 (cavity) が存在し、cavity の半径が分布しているために幅広い吸収スペクトルが現れると主張した。

しかし Jortner の議論はどこかおかしいと感じた。溶媒を分子論的に考えると、溶媒和電子の周囲の溶媒分子の配向は一つの構造をしているわけではなく、ある構造を中心としてその周りで揺らいでいると想像される。一方、連続誘電体モデルによると、溶媒分子の配向を表す分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ は上で述べたように一義的に決まってしまう。この矛盾はどうして生じるのであろうか？この矛盾の原因を一生懸命考えた。結論は、電磁気学における分極 \mathbf{P} 、電場 \mathbf{E} 、電気変位 \mathbf{D} の間の 2 つの関係式は電場と平衡にある分極 \mathbf{P} に対して成り立つ式であり、実際には \mathbf{P} は平衡値の周りで揺らいでおり、揺らぎの過程で 2 つの関係式を満たさない値を取りうるということである。2 つの関係式を満たさない分極を「非平衡な分極」と呼ぶことにする。

電磁気学の教科書は平衡な分極についてしか記述してないので、非平衡な分極を作るのに要するエネルギーを計算しようと思っても電磁気学の教科書に出てくる式は使えない。根本から考え直して非平衡な分極を扱うための理論を作った。それに基づいて溶媒和電子の理論を構築し、溶媒和電子の吸収スペクトルが異常に幅広い理由を説明することが出来た。

後年 R. A. Marcus の電子移動理論を勉強して、彼も電子移動の理論を構築するのに非平衡な分極を考え、私と同じように非平衡な分極を作るのに要するエネルギーを計算していたことがわかった。1980年代当時電子移動に関する最も大きな疑問は何故 Marcus の理論で予言された逆転領域が観測されないかということであった。彼は電子移動の速度を計算するのに電子移動する前と後の自由エネルギー曲線はどちらも同じ曲率の放物線で表されると仮定している。1980年代半ばに垣谷さんらは両者の曲率が異なると仮定すれば逆転領域が観測されないことを説明できると主張した。私は溶媒和電子の理論を構築する際に非平衡な分極とそのエネルギーについていやというほど考察していたので、彼らの論文を読んで直感的におかしいと感じた。電子移動する前と後の自由エネルギー曲線はどちらも一般的には放物線ではない。その場合でも両者の間には非常に簡単な関係が存在することを理論的に

示した。この関係を用いれば、垣谷さんらが仮定したことは原理的に起こりえないことを示した。

この仕事をした後、志田さんが主催する研究会に呼んでいただいた。そこで彼から、「立矢さんの電子移動の話は20年前に溶媒和電子の研究をしていた時に言っていたことと基本的に同じだ。しかし20年経ってもまだ通用するというのはさすがである。」というコメントをいただいた。垣谷さんらの理論が出たとき、Marcusはそれを非常に気にしていたが、どこがおかしいか分からなかったようである。私の論文が出たとき、Marcusは非常に喜んでいたら後でM. D. Newtonから聞いた。

溶媒和電子に戻って、溶媒和電子の生成で過剰電子が溶媒和を完成させるのにどのくらいの時間がかかるかは大いに興味のあることであり、高速分光法が発達すると恰好の研究対象になった。誘電体の緩和には2種類の緩和時間が考えられる。1つは電場を一定に保ったときに観測されるもので横緩和時間と呼ばれる。もう1つは電気変位を一定に保ったときに観測されるもので縦緩和時間と呼ばれる。縦緩和時間の方が横緩和時間より短い。

溶媒和電子の生成の場合には、過剰電子の電荷は一定であるから電気変位は一定であり、溶媒和の時間は縦緩和時間で決まるという議論がある。しかし、これは正しくない。過剰電子の電荷は確かに一定であるが、溶媒和が進むとともに過剰電子の波動関数(電荷分布)が変化するので、電気変位は時間とともに変化する。このことを考慮して溶媒和電子における溶媒和のダイナミクスを理論的に研究し、溶媒和は溶媒和電子の中心から離れたところで最初に完成し、中心に向かって進んでいくという結論を得た。

この研究は私が米国留学中に始めて、帰国してから完成させた。幸いにもJ. Chem. Phys.にacceptされたが、帰国後就職浪人をしていたので出版費が出せない。そこで留学中に滞在していたノートルダム大学放射線研究所の所長のR. H. Schulerに出版費を出してくれと頼んだ。しかし、彼は「溶媒和が外側から起こるというのは直感に反する」と言って、出版費を出すことを拒否した。しばらくしてFreemanがカナダのバンフで"Electrons in Fluids"という国際会議を開催した。この会議に放射線研究所から船橋さんが出席した。彼は研究所に戻ってきて、Schulerに「会議でOnsagerは立矢と同じことを言っていた」と報告した。それでSchulerは出版費を出すことに同意した。

残念ながら私この会議には出席出来なかったが、この会議のProceedingsは質疑応答も含めてCan. J.

Chem. 55, No. 11 (1977)に掲載されているので、Onsagerの発言内容の要旨を読むことが出来る。それによると、Jortnerが電子の溶媒和に関して講演し、それに対してOnsagerが私の結論と同じことを言っている。彼はこの会議の直後に亡くなった。後でJortnerと話したところによれば、Onsagerがどのようにしてこの結論に至ったかは会場の誰も理解できなかったそうである。しかし、彼はOnsagerのコメントを広く学界に知らせ、この現象はinverted snowball effect (逆雪だるま効果)と呼ばれるようになった。

人々は逆雪だるま効果をイオンの溶媒和に適用した。最初、逆雪だるま効果を支持する結果が得られた。しかし、さらに詳しく調べると、実験でもシミュレーションでも全て、逆雪だるま効果と正反対の結果が得られた。そこで大混乱が起こった。この騒動にはP. G. WolynesやG. R. Fleming等、当代有数の物理化学者の多くが巻き込まれた。しかしOnsagerはもういない。そこで彼のコメントを理解するためのヒントを得ようとして彼の最後の学生のところまで聞きに行った者もいた。しかしヒントは得られなかった。J. KlafterとI. Ripsは「今度こそOnsagerは間違えたかどうか」で賭けをしたそうである。

この混乱は私がJ. Chem. Phys.に発表した論文を示すことによって収まった。私の結論もOnsagerのコメントも「電子」の溶媒和に対してなされたものであり、逆雪だるま効果は「イオン」の溶媒和には当てはまらない。「イオン」の溶媒和では電荷は常に中心に局在化されているが、「電子」の溶媒和では電荷は最初かなり広く非局在化されていて、溶媒和が進むにつれて中心に局在化されていくと考えられる。「電子」の溶媒和で中心からかなり離れた点を考えると、過剰電子の電荷は、最初からすべて、その点を通る球面の内側にあり、時間とともに過剰電子の電荷分布が変わっても電気変位は変化しない。従って溶媒の分極は縦緩和時間で起こる。一方、中心から近い距離を考えると、最初は一部の電荷しか、その点を通る球面の内側に存在していないが、溶媒和が進むとともに外側から電荷が流れ込んでくるので、電気変位は時間とともに増加する。従って、溶媒の分極が電気変位と平衡になるまでには縦緩和時間以上の時間がかかることになる。これが逆雪だるま効果の原因である。