



## 「スピン化学」の創成

Hisaharu HAYASHI 林 久治 長光会, 理化学研究所名誉研究員

私は1964年に東京大学大学院の修士課程に進学し、長倉先生の研究室に入門した。当時、先生はまだ44歳であられたが、物性研究所と理化学研究所に研究室を持たれていた。私は「電子スピンの化学」に興味があったので、助手の伊藤公一博士の下で、ESR法を用いたラジカルやラジカル対の研究をさせていただいた。伊藤先生は1965年に阪大基礎工の助教授に栄転されたので、私は長倉先生の直接指導を受け「電荷移動錯体の励起三重項状態をESR法で検出する」ことを目指した。

長倉研では助手の田仲先生と院生の岩田さんが、TCNB (1,2,4,5-Tetracyanobenzene) 錯体を77 Kで凍結した状態で、秒単位の長い寿命を持つ発光を発見し、これを励起三重項状態からのりん光と同定した(1965年)。長倉先生は「これが三重項由来である」ことを確認するために、私にESR測定を命じられたのである。

長倉研にあったESR装置では、励起三重項状態の検出はいろいろと工夫しても成功しなかった。ちょうどその頃、「日本電子が光照射用の新ESR装置を開発した」というニュースを聞いた私は、同社の丸山博士に頼んで、新装置を使わせていただいた。効果はてき面で、TCNB錯体で励起三重項状態に特有な信号検出に成功した(1967年)。幸いなことに、伊藤先生が阪大でこの装置を購入されたので、私は自費で大阪に通い、伊藤先生の下宿に泊まって、本研究を遂行することができた。

さらに、私は「ESR信号の位置より、三重項状態における電荷移動の割合が定量的に求められる」ことを提唱した。長倉先生が米国から帰られて、「君の研究をMulliken先生に話したら、『おめでとう』と言ってくれたよ」と嬉しそうに話された。私は先生に感謝しつつ、大変励みに覚えた。1969年に博士課程を修了した私を、先生は理研の研究員に採用して下さった。

物性研には磁性分野の先生方が多数在籍し、大きな磁石が沢山あった。長倉先生はこれらの先生方と、「磁場で化学反応を変化できるか？」との問題を議論されていた。化学の常識では、「化学種が磁場で変化するエネルギーは熱エネルギーより著しく小さいので、磁場で反応を変えることは極めて困難である」と考えられていた。ところが、1973年に英国の有名な理論化学者であったAtkins博士が「電荷移動錯体の励起状態を経由する反応が室温で磁場の影響を受ける可能性があ

る」との理論を発表した。

長倉先生にとって、電荷移動反応は得意分野なので、「誰か化学反応の磁場効果を研究してみないか」と希望者を募集された。私は次の研究課題を探していたので、直ちに志願した。院生の谷本君(後に博士研究員)も応募したので、2人で実験を開始した。先生は種々の反応を指示されたが、磁場効果は現れなかった。

その間、院生の松崎君が「二硫化炭素気体の室温蛍光が1T程度の磁場で著しく消光される」現象を発見した(1974年)。本研究は、「磁性のない励起一重項状態からの蛍光が磁場の影響を受けることは新現象である」として世界的に注目を集めた。松崎君が外部に就職した後、院生の橋本君、折田君、物性研技官の森田博士、理研の中村博士たちが、本研究を担当した。

一方、東大理学部徳丸助教授と桜木博士が「過酸化ジベンゾイルの室温トルエン溶液で光化学反応を行うと、生成物収量は1.2 T以下の磁場では変化しなかった」との論文を発表した(1975年)。私と谷本君は「超伝導磁石を用いて、もっと高磁場下でこの反応をやってみよう」と先生に申し出た。当時は、室温空間で磁場を発生できる超伝導磁石がほとんどなかったが、岩田先輩が「花崎さんが理研の工作室で、室温用の小型超伝導磁石を作って貰っているよ」と教えて下さった。

このようにして徳丸先生との共同研究が始まった。我々は「超伝導磁石で駄目なら、磁場効果研究から撤退しよう」との覚悟で、本磁石の最高磁場(4.3 T)で上記の反応を行うと、かご生成物の収量が明らかに減少した(1976年)。その結果、「この種の磁場効果の原因は、電荷移動錯体ではなくラジカル対である」ことが判明した。以上が、長倉先生が「スピン化学」という新規研究領域を創成された経緯の概要である。

1981年に先生は物性研と理研を定年退職され分子研所長になられた。私は理研の先生の研究室を継承させていただき、院生の坂口君を採用して「スピン化学」を多角的に研究することができた。私は分子研でも客員教授として、分子研の中垣助手、理研の阿部博士、神戸大学の加藤教授たちと共同研究をさせていただいた。私の研究生活は、長倉先生の暖かいご指導・ご鞭撻のお陰と心から感謝している。