



研究ノート

励起分子の動挙

—特に光電子移動現象をめぐって—

又 賀 昇*

光吸収によって生ずる励起分子の基本的な挙動、エネルギー緩和や電子移動等は、一般に光と物質の相互作用の諸問題、光化学の基礎であり、光生物学、放射線化学、量子エレクトロニクス、レーザー工学等種々の関連分野との接点でもあることは言うまでもない。筆者等は、これらの問題について、時間分割発光スペクトル測定、ナノ・ピコ秒レーザーホトリシスによる時間分割吸収スペクトル、レーザー誘起光電導測定等の手段を用いて研究を行ってきたが、ここでは特に励起分子と他分子の間の電子移動や励起分子からの電子放出に関係した光電子移動現象について二、三述べたい。これは勿論光酸化還元反応一般、生物の光合成、種々の光機能材料における光エネルギー変換過程等の基礎として極めて重要な問題である。溶液中の光電子移動は、蛍光の消光反応として、蛍光現象の研究がはじまって以来の古い問題であるが、実験手段や理論的概念の進歩あるいは新しい系の発見につれて常に新鮮さを失わない。 $M^*+Q\rightarrow M^++Q^-$ または $M^-+Q^+\rightarrow M+Q$ のような電子移動については、第2次大戦後、 $M^*+Q\rightarrow (M^{+\delta}Q^{-\delta})^*$ または $(M^{-\delta}Q^{+\delta})^*$ ($\delta\approx 1$) のような一重項エキサイプレックスの生成が蛍光測定により認められたことが、その後の研究の発展に影響を与えたが、一方また、このようなエキサイプレックスの相互作用とは別に、基底状態で形成される弱い電荷移動錯体の励起一重項状態も非常に強く電子移動した状態と考えられるが、いずれにしても筆者は、これらの系を手掛りにして光電子移動現象を調べるためには、いくつかの問題があるが、これらの系の励起状態の挙動に対する溶媒効果が一つの中心的役割を果すと考

え、この線に沿った研究を展開してきた。エキサイプレックスや励起電荷移動錯体の蛍光のストークスシフトに対する極性溶媒の大きな効果から、その電子構造が $(M^{+\delta}Q^{-\delta})$ ($\delta\approx 1$) に近いものであることを最初に明らかにしたが、その際極性溶媒とこれらの系の相互作用は蛍光の振動数のみならず、その収率にも顕著な影響を及ぼし、極性の増大とともに大きく減少するが寿命の方はそれ程減少しないことを示した。この結果は、溶媒の極性に依存した種々のエキサイプレックスや無蛍光性イオン対の生成を示唆し、その詳細を明らかにするため、ナノ秒ルビーレーザーによる過渡吸収スペクトルの直接測定および極性溶媒中の解離したイオンの検出のための過渡光電導測定を行った。その結果、弱い電荷移動錯体の蛍光状態の電子構造が Mulliken 理論で考えられるような接触イオン対状態であることをその吸収スペクトルの直接測定ではじめて証明した。また、これらナノ秒レーザーによる研究では極性溶媒中でのラジカルイオンの生成過程そのものを直接測定できるだけの時間分解能はなかったが、光イオン解離収率の溶媒の極性や電子供与体 (D) や受容体 (A) の性質への依存性がかなり明らかになった。しかしイオン解離過程そのものについては正しい描像は得られなかった。この問題や種々のエキサイプレックス、励起電荷移動錯体、それらを経る光化学反応中間体等の時間分割スペクトルの測定はピコ秒レーザーホトリシス法の確立によってはじめて可能になった。以下我々の研究結果の中から二、三の例について説明する。まず、エキサイプレックス系における電子移動過程に対する A, D 相互の配向や極性溶媒の効果を明らかにするため、A, D を種々の長さのメチレン鎖でつないだ系をピコ秒レーザー

*又賀 昇 (Noboru MATAGA), 大阪大学, 基礎工学部合成化学, 教授, 理博, 物理化学, 光化学

分光により調べ、A, D間距離, 相互の向き, 極性溶媒との相互作用の程度により種々のエキサイプレックス状態が存在することを明らかにし, エキサイプレックス研究の最も初期に提出した描像が定性的には正しいことを示した. さらに, ピレン-ジメチルアニリン, ピレン-ジシアノベンゼンのような典型的エキサイプレックス系の極性溶媒中の電荷分離過程をピコ秒からナノ秒さらにマイクロ秒にわたる過渡吸収測定, 光電導測定によって調べ, A, Dの性質, 溶媒の極性に依存して種々のエキサイプレックス, geminate イオン対が存在し, 自由なイオンに解離するものの他に逆電子移動によって失活するものが別々に存在する場合があることを明らかにした. 例えば, ピレン-ジメチルアニリン系ではアセトニリル中で生成した geminate イオン対は失活することなく解離するが, アセトン中ではイオン解離時定数 ($\tau_{r^{10n}}=7\text{ns}$) より長寿命 ($\tau=30\text{ns}$) で失活するイオン対がかなり存在し, またピレン-p-ジシアノベンゼン系の場合はアセトニリル中でも, $\tau_{r^{10n}} < 1\text{ns}$ よりはるかに長寿命 ($\tau \sim 30\text{ns}$) で失活する geminate イオン対がかなり存在する. このような結果は, ps から100ns にわたる時間分割吸収スペクトル, 光電導の定量的測定ではじめて明らかになったものであり, 光化学初期過程の解明のみにとどまらずこれらイオン性極性溶液のミクロ動的構造の解明という点からも重要ではないかと考えている. 以上のようなエキサイプレックス系の挙動に対して, 基底状態でも安定な錯体を励起してイオン解離が起こる場合もピコ秒レーザーによる詳しい研究を行った結果, その挙動はもう少し単純であり, 何種類ものイオン対や錯体を考える必要はないようである.

以上のような問題と関連が深い若干異なったものとして光励起分子から溶媒への電子放出がある. これも光化学や光生物学の重要な基本過程の一つであるが, ピコ秒レーザーによる多光子励起によって芳香族炭化水素液体のみならず脂肪族炭化水素液体も高い励起状態やイオン化状態に容易に上げることができ, ピコ秒の時間分解能でそれらの状態の動的挙動の研究を行

っている. これは光化学と高エネルギー放射線化学の境界領域の開拓という見地から重要と考えられる. 一方, 古くから調べられてきた系として TMPD (N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン) のような低イオン化電圧分子の極性溶媒中の光イオン化については従来の結果は混乱したままで不明であったが, 定量的ピコ秒レーザーホトリシス法によって, 350 nm 附近の励起による一光子イオン化であり, しかも蛍光放出と競争してゆっくりしたイオン化が起こり, S_1 状態において溶媒とのエキサイプレックス的相互作用によるという描像で説明され, 上記の励起錯体やエキサイプレックス系の場合とともに統一的に考察できることを明らかにした.

最初に述べたように, 光電子移動と電荷分離は生物の光合成反応中心における最も重要な基本過程である. しかし, 生体物質として重要なポルフィリン(D)とキノン(A)の分子間エキサイプレックス系では, 極性の高い溶媒中における励起一重項状態からのイオン解離は観測されず, 光電子移動直後に逆電子移動による超高速失活が起こる. これは超高速, 高効率電荷分離が起こる生体系の場合とも, また, 極性の高い溶媒中で高い効率の電荷分離が起こる上記の典型的エキサイプレックス系の場合とも極めて対照的である. これらのポルフィリン-キノン系と通常のエキサイプレックス系や生体系との間の関係を明らかにし, 適当な生体類似系をデザインするための基礎原理を確立するため, ピコ秒レーザーホトリシスによる詳細な研究をポルフィリン-キノン分子間, 分子内エキサイプレックス系について行っている. その結果, 無極性乃至極性の低い溶媒中では短寿命 (約40ps) のポルフィリン-キノンエキサイプレックスが観測されるが, 極性溶媒中で溶媒和された状態からは超高速失活が起こることが明らかとなった. またこのような超高速失活は, ポルフィリンとキノンをメチレン鎖で結んで分子の動きを制限し, 分子間相互作用を弱くし, かつ極性溶媒による強い溶媒和をおさえた系においては, かなり減少し, 電子移動状態の寿命は長くなる. さらに, 電子親和力の大きいもう一つのキノンを

シリーズにつないだ系では2段階電子移動によりさらに長寿命の電子移動状態を生成することが明らかになった。

以上のような光電子移動過程と生成したイオン対における逆電子移動過程の量子力学的理論による統一的説明も現在行っているが、実験的

にはさらに短い光パルス（サブピコ秒～フェムト秒）による電子移動過程そのもののより詳細な測定や、時間分割 ESR, 時間分割吸収スペクトルの磁場効果等の異なった手段も併用してイオン対の構造と動的挙動をより詳細に研究することも必要であろう。

