

結晶中の電子移動反応

— 錠剤法による過渡吸収測定 —



吉村 彰 雄*

Electron Transfer Reaction in Crystal

— Transient Absorption Measurement by Pressed Disk Method —

Key Words : electron transfer, crystal, transient absorption, pressed disk method, laser photolysis

1. はじめに

植物の光合成反応では、巧妙に構築された固相に近いシステムにおける光電子移動反応によって電荷分離状態を効率良く生成する。溶液中の電子移動反応については、反応の自由エネルギー変化と反応分子をとりまく極性溶媒分子の再配向エネルギーから古典的に R. A. マーカスによって予言された速度の検証、さらに生成物の励起状態の生成を考慮した量子論的解析が多くの研究者によってなされてきた。原子配列のはっきりした結晶中での反応解析は意味があるが、光吸収の測定が困難なので、発光の解析から行われるのが普通である。発光強度の測定から濃度の時間変化は求められるが、絶対量の決定は困難で極端な場合は不純物の影響を強く受ける。結晶の光吸収を測定するには、顕微分光による方法もあるが簡単ではない。溶媒をとばした微結晶中の環開閉反応に伴う吸収スペクトル変化¹⁾などについての報告もあるが、ここでは赤外吸収分光で用いられる錠剤法を用いて、ペレッ

トに微結晶を分散させ、その過渡差吸収を測定して反応を解析する比較的簡便な方法について述べる。

2. 過渡差吸収測定による反応解析

吸収の測定では次に示すよく知られたランベルト・ベールの法則により分子吸光係数(ϵ)が既知なら濃度(c)を求めることができる。

$$\text{吸光度} \equiv \log_{10}(I_0/I) = \epsilon cd$$

ここで I/I_0 は透過率、 d は光路長である。過渡差吸収では I_0 は励起前あるいは励起しないときの透過光強度、 I は励起後の透過光強度である。励起により基底状態の吸収が減少することによって過渡差吸収が負になることもある。ナノ秒領域のレーザーフォトリシスでは各波長毎に分光してフォトマルで透過光を検知し、励起

* Akio YOSHIMURA
1944年2月27日生
1972年大阪大学大学院理学研究科修了
現在、大阪大学大学院理学研究科、化学専攻、レーザー光化学研究室、助手、理博、光化学
TEL 06-850-5777
FAX 06-850-5785
E-Mail akio@ch.wani.
osaka-u.ac.jp

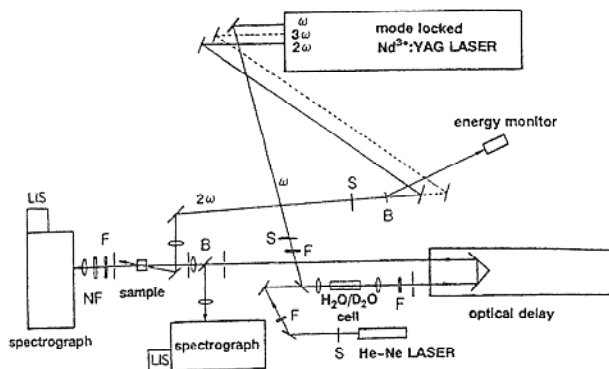


図1 ピコ秒 Nd^{2+} : YAG レーザーフォトリシシステム¹⁾
S, シャッター; B, ビーム分割板; F, フィルター;
NF, ノッチフィルター; LIS, リニアイメージセンサ。

前も含めてデジタルオシロスコープにとりこみ、励起前の透過光強度を基準にして励起後の過渡差吸収の時間変化を解析する。ピコ秒レーザーフォトリシスでは電氣的な時間追跡は無理なので、図1のようにモニター用白色光の光路長を変えることで時間分解を行う²⁾。励起後6 ns までを観測できる。この時間遅延6 ns は、光を1.8 m 進ませることで得られる。

3. 錠剤の調製

錠剤は以下のように赤外スペクトル測定の場合と同様にして作成した^{3,4)}。錯体(～0.1 mg)とKClまたはKBr(～400 mg)をめのお乳鉢ですり潰す。このときKClおよびKBrは予め十分めのお乳鉢ですり潰し一昼夜100℃で減圧乾燥しておいたものを用いる。KClおよびKBrは特級試薬よりましなものを使用している。錠剤成形器(日立あるいは島津の分光器付属品：直径0.5インチ用)を用いて5分間数mmHgで減圧した後、10トン/cm²程度で20分間以上加圧成形させることでほぼ透明な試料(直径1.3 cm, 厚さ～1.5 mm)を得ることができる。不透明になる場合の原因と処置は文献3にまとめられている。ポリプロピレン製の市販の名刺サイズの透明ホルダーに入れて加熱シールして保存する。この袋にいれたままでも測定できる。赤外分光には通常KBrが使用されるが、レーザー励起を繰り返すことによる錯体結晶の損傷を防ぐには熱伝導性のよりよいKClが優っている。KClのほうが硬いわけだがそれでもモース硬度は2にすぎない。KCl及びKBrの物性を表1に示す。

表1 KClおよびKBrの物性⁵⁾

	屈折率	密度 g/cm ³	融点 ℃	熱伝導率(0℃) mW/cm K
KCl	1.490	1.99	770	88
KBr	1.559	2.75	734	38

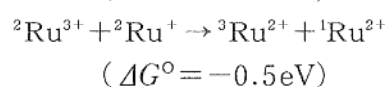
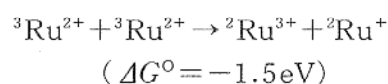
錠剤法による吸収測定には以下のような特徴がある。

1. 濃度, 光路長(厚さ)を変えるのが容易である。

2. 結晶の異方性が平均化されて等方的とみなせる。
3. 保存が容易なので、繰り返して測定できる。
4. 同じ励起条件下で、発光の測定ができる。
5. 微結晶の大きさによる違いが問題だが、基底状態の吸収から確認できる。
6. 対照不要の過渡吸収測定に適している。

4. Ru(II)錯塩結晶中の光電子移動反応

ルテニウム(II)のトリスビピリジン錯体(Ru(bpy)₃]²⁺)の励起三重項状態(³Ru²⁺)は結晶中で三重項-三重項反応を起こし、励起レーザー光強度を上げると発光の減衰が速くなる。水溶液中でも高濃度では三重項-三重項反応が観測され、三重項状態の減衰が速くなる。以下のような電子移動及び衝突錯体内ではほぼ起きてしまう逆戻り電子移動が起きる。反応に伴う自由エネルギー変化(ΔG⁰)を併せて示す。



光路長0.2 mmのセルを用いて6 mMの錯体水溶液で測定すると、三重項-三重項反応の結果遊離した電子移動反応生成物が約15%確認された。

結晶中では励起エネルギー移動によって三重項-三重項反応が起きるが、励起レーザー光が弱いときは過渡差吸収が小さすぎて測れない。隣接錯体も直接励起されるような強い励起条件(～50%励起)では三重項-三重項反応は励起レーザー光幅程度(～20 ps)で起きる。ピコ秒レーザーフォトリシス(532 nm励起)の結果を図2, 3に示す。³Ru²⁺は515 nm付近の過渡差吸収はほとんど0だが、²Ru⁺と²Ru³⁺では正の過渡差吸収(Δεはそれぞれ13000 M⁻¹ cm⁻¹と-1000 M⁻¹ cm⁻¹)を示すのでその生成と減衰が確認できる(図2)。遅い成分を差し引くと、逆戻り電子移動は～150 psで起きている(図3)。これはルテニウム(II)二核錯体中の速度⁶⁾とよく対応している。

Ru(II), 錯アニオンとCo(III)錯カチオンか

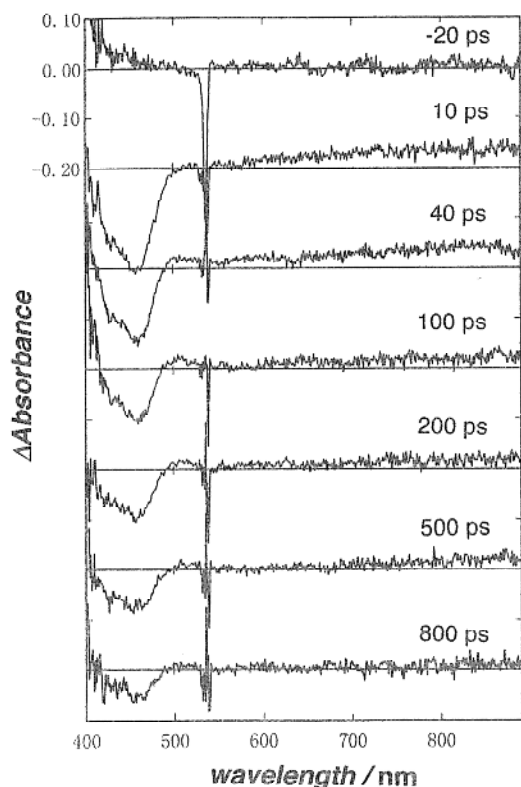


図2 [Ru(bpy)₃](PF₆)₂結晶のKCl錠剤中の過渡差吸収スペクトル

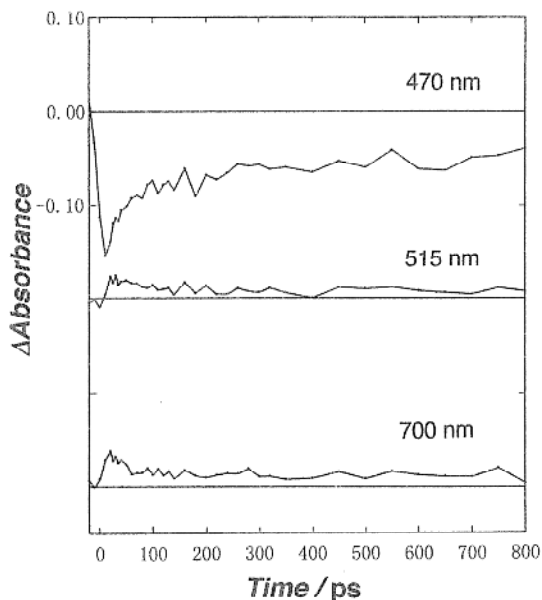


図3 [Ru(bpy)₃](PF₆)₂結晶のKCl錠剤中の過渡差吸収の時間変化

ら生じる複錯塩結晶中の光電子移動反応においても、隣りあったRu(II)の三重項-三重項反応が優先する強い励起下で生成したRu(III)とCo(II)からの遅い逆戻り反応の速度が観測されている(〜250 ns).

ゾルゲル法(オルトケイ酸テトラメチルの水・アルコール・ブタノール溶液をゲル化させ、ゆっくり溶媒を除く)で得られるシリカゲル板状試料でも過渡吸収が観測できる. ルテニウム(II)錯体を予め溶かしておくことで、シリカゲルに吸着させた状態が得られる. この場合は単分散で、三重項-三重項反応は全く観測されない.

5. おわりに

この錠剤を用いる吸収測定法は古くから赤外分光で用いられてきたものであるが、比較的容易に過渡的な光吸収の測定ができる方法でもあったことがわかった. まだ試行錯誤の段階ではあるが、ここで挙げた他にも各種の系で利用できよう.

最後に本研究の遂行ならびに本誌への寄稿にあたり、大野健教授に感謝いたします.

参考文献

- 1) H. Miyasaka, T. Nobuto, A. Itaya, N. Tamai, and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 281 (1997).
- 2) A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda, and T. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1630 (1996).
- 3) 中西香爾, 実験化学講座1, 基礎技術I (上), 日本化学会編, 丸善, P291, (1957).
- 4) D. N. Ingebrigtsen and A. L. Smith, *Anal. Chem.*, **26**, 1765 (1954).
- 5) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition, Ed. D. R. Lide, CRC Press, Inc., (1991).
- 6) K. Nozaki, N. Ikeda, and T. Ohno, *New. J. Chem.*, **20**, 739 (1996).