

大阪大学理学研究科化学専攻・レーザー光化学研究室



研究室紹介

大野 健*

Laser Photochemistry, Department of Chemistry,
Graduate School of Science, Osaka University

Key Words : 光反応, 電子移動反応, レーザー, 時間分解光吸収スペクトル,
時間相関単一光子計数, ドナー・アクセプター化合物
Photochemical Reaction, Electron-Transfer Reaction, Laser,
Time-Resolved Absorption Spectrum, Time-Correlated Single
Photon Counting, Donor-Acceptor Compound

1. はじめに

人類にとって光は生命を維持するためのエネルギーの源であり, 最も精緻な感覚・認識の手段である. この光と物質の関わり合いは, 19世紀から生物学, 化学, 物理学などの自然科学や工学, 農学にとって最も興味ある問題の一つであった. 20世紀の初頭から, 光は物質の状態を知らせると同時に物質変化-化学反応を引き起こす一人二役を担うことが次から次へと明らかにされた. すなわち, 光スペクトルによって原子内の電子や結合した原子間の振動が量子的なエネルギー構造を持つこと, 緑葉植物の光合成では水と二酸化炭素からブドウ糖を生むこと, 視覚ではロドプシンなどの分子の光反応が電気パルスを発生させること, などが明らかにされた. 1970年代に波長(エネルギー)と位相, 進行方向が揃った光-レーザーが利用されるようになって, 状態選択的に励起された物質が起こす反応の研究がレーザー光化学の名で行われるようになった. 光化学が化学の一分野となった1987年に理学研究科担当として光化学研究室を継承した私は, 1994年に理学部化学科へ移籍して研究室名をレーザー光化学と変更した.

レーザー光化学研究室はスタッフの池田憲昭, 吉

村彰雄と野崎浩一, 理学研究科の博士課程前・後期の学生, 学部四年生と一緒にレーザーを用いた光化学反応の研究をすすめてきた. 以下に, 装置と解析法を開発しながら行っている電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)間の光電子移動反応と励起エネルギー移動反応の研究概要を示す.

2. 研究の概要

2.1 極性溶液中のD-A化合物が起こす電子移動反応($D-A^* \rightarrow D^+ \cdot A^- \rightarrow D-A$)

DとAが結合したD-A化合物が極性溶媒中で電子移動反応を起こすと分子内の電荷分布が変化するために溶媒の分極が大きく変わる. 横軸に溶媒分極の程度をとって, 電子移動生成物($D^+ \cdot A^-$)のポテンシャル・エネルギー曲面(PES)を描くと, それは励起されたD-A化合物($D-A^*$)や励起されていない

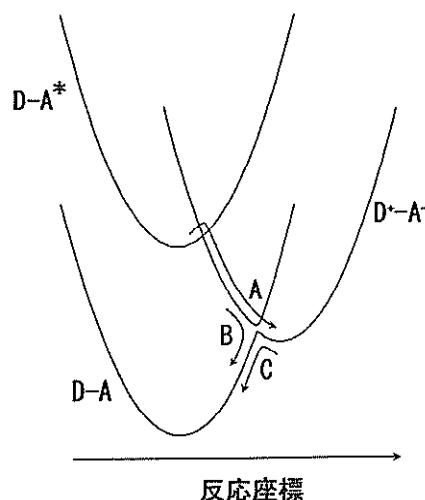


図1 D-A化合物の光電子移動反応と逆電子移動反応の経路



* Takeshi OHNO
1940年6月10日生
大阪大学大学院博士課程無機物理化学専攻修了
現在, 大阪大学大学院理学研究科,
教授, 理学博士, 物理化学, 光化学
TEL 06-6850-5776
FAX 06-6850-5785
E-Mail ohno@ch.wani.osaka-u.
ac.jp

D-A化合物(D-A)のPESとは異なった溶媒分極状態に極小点を持つ(図1)。移動する電子が分子内の原子-原子結合に参与している場合には電子移動反応に伴って分子構造も変化するので、電子-原子結合距離を横軸にとって描くと D^+A^- のPESはD-Aや $D-A^*$ とは異なった位置で極小をとる。

レーザー光化学研究室にある装置では200フェムト秒のパルス幅を持つレーザー光で $D-A^*$ を作った後、数百フェムトあるいは数ピコ秒後に白色レーザー光を当て、その時点での光スペクトル、時間分解光吸収スペクトル、を観測することができる。 $D-A^*$ の時間分解光吸収スペクトルが D^+A^- の時間分解光吸収スペクトルに変化する時間から遷移Aの反応時間が決められる。化学反応 $D-A^* \rightarrow D^+A^-$ のエネルギー変化がそれほど大きくない時には、 $D-A^*$ と D^+A^- のPES間の遷移Aの速度はPESがある程度強く相互作用すれば、PES間を乗り移る速度が溶媒の分極が変化する速度、即ち溶媒の誘電緩和時間で決まることが多い。このような溶媒緩和律速の反応では、電子移動速度がD-A化合物の化学的な性質にさほど左右されない¹⁾。

次いで D^+A^- のPESに沿って熱エネルギー緩和をしていく途中で今度はD-AのPESとの交差点を通過する。いくつかの反応系で観測された D^+A^- 生成の小さな収量^{1), 2)}は遷移Bが起きてPESの底に到達する D^+A^- が減少した可能性がある。遷移Bが起こるには、 D^+A^- とD-Aの相互作用が不可欠である。

エネルギー緩和した D^+A^- がD-Aへ移る遷移Cの速度は D^+A^- とD-Aの自由エネルギー差が大きくなるほど遅くなる。これは、遷移Cが起こるには反応の自由エネルギー差が大きくなり過ぎると溶媒の再配列だけでは不十分なために、起こりにくい分子内振動を励起する必要があるからである。このようないわゆる「マーカスの逆転領域」にある電子移動反応の速度は電子状態のちょっとした変化や水素結合などの微視的な環境の変化に大変敏感であり、分子認識や分子センサーとしての利用価値がある。この領域にある反応速度を評価するのに不可欠な反応に伴う溶媒の再配列や原子間距離の変化についての詳細な情報は、一般に、実験的には得難い。そこで、密度汎関数理論に基づいた量子化学計算の手法を用いて、電子移動やエネルギー移動に伴う電子状態や原子間距離の変化から反応に伴う溶媒分極変化

や反応の自由エネルギー差を受け取る分子内振動モードなどが計算された。これらの情報をもとに、電子移動が起こる際に D^+A^- とD-AのPESの差が如何に溶媒の再配列とD-A分子の振動に分配されるかを見積もって遷移確率を評価した³⁾。このような手法を用いた研究には構造異性体などがなく決まった構造をもつD-A化合物が必要である。Ru(II)錯体にナフトレンジイミドやナフトキノンを結合させた化合物、平面共役配位子であるtpphzなどで架橋したRu(II)-Co(III)やRu(II)-Os(III)などの二核錯体を合成し反応速度の研究をしている(図2)。

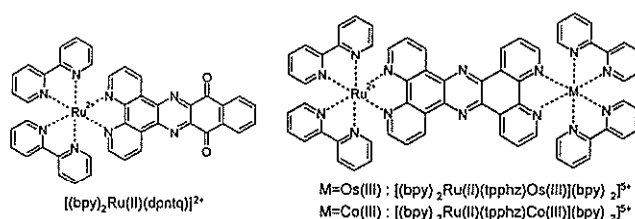


図2 D-A化合物の例

2.2 結晶中の電子移動反応とエネルギー移動反応 ($D^+A^- \rightarrow D-A^*$)

結晶中では反応物のPESと電子移動生成物のPESが交差点を持ちにくくなる。溶媒和している分子数は少ないために溶媒分極座標の変化が少なくなり、分子内振動座標の変化が重要になる。電荷分離状態のPESが反応物のPESと交差点を持たないと反応は核トンネルを伴ってゆっくりと起こる筈だが観測が困難であるから研究例が少ない。蛋白中の光合成活性中心の電子移動反応は分極する溶媒がない環境での反応である。

研究室で開発した時間相関単一光子計数装置は発光する状態を調べるのに大いに役立っている。この装置ではパルスレーザー光で試料を励起し、試料が励起されてから光子が出てくるまでの時間を記録する。この観測を繰り返すと発光するまでの時間の度数分布が得られ、これは励起状態の濃度の時間減衰曲線に相当する。光検出器からの光電子はパルス波高で選別することで熱的なノイズと区別されているので、発光の検出感度は非常に高い。

これまでは観測できなかった金属錯体の強い燐光に重なった微弱な蛍光スペクトルを撮るのにも有効であった。また、この装置の広いダイナミックレンジは減衰の速度を正確に観測するのに役立っている。*trans*-[Rh(ethylenediamine)₂Cl₂](PF₆)の

発光スペクトルを解析して、励起状態PESの極小点が基底状態に比べ如何に変位しているかを推定し、正確に減衰の速度を測定して遷移速度を知ることができる。分子内座標に関して大きく変位した励起状態から基底状態への遷移は350-550Kの高温では熱励起されてPESの交差点を通り、低温では高振動数で振動するN-Hの水素と低振動数で振動するRh-Nの窒素がトンネルすることが解った⁴⁾。

Dの一部をランダムにAで置換したD/A結晶, $[\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, のD($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)を極短光パルスで励起すると、近くにA($[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$)を持つ *D はエネルギー移動を速く行い、遠くにAを持つ *D は励起マイグレーションを行ってAに近づいてエネルギー移動を起こして減衰する。時間相関型単一光子計数法を用いて正確に観測した発光強度の減衰はマルチ指数関数型であるが、モンテカルロ・シミュレーションを用いた解析に成功した。様々な距離のサイトにあるAへの励起移動速度が決定された⁵⁾。

結晶内の連続的な2つの反応 $^*D-A \rightarrow D^+-A^- \rightarrow D-A$ を観測するためには、D-A化合物結晶やDAイオン結晶の透過型光スペクトルや拡散反射光スペク

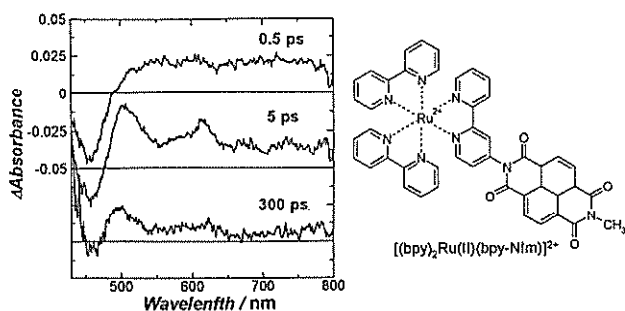


図3 D-A化合物の光反応の時間分解光吸収スペクトル (時間はレーザー励起後の時間)

トルを撮っている。透過型スペクトルを撮るには、厚さ100 μ の結晶やKCl結晶と加圧下で混合したペレットを試料としている⁶⁾。吸収スペクトルの変化から判断すると、D-A化合物結晶では励起状態 $^*D-A$ が数psで D^+-A^- を生成する(図3)。電子やホールがマイグレーションするために、電荷再結合反応、 $D^+-A^- \rightarrow D-A$ は単一指数関数減衰を示さない。

3. ま と め

レーザー光化学研究室は、物質に光をあてて起こる光吸収スペクトルと発光スペクトルの時間変化を解釈して分子の形や結合状態、酸化状態が変化する状態遷移を明らかにする研究を行っている。光強度スペクトルと遷移速度の両方に注目した研究が苦手によって一層発展していくことを願っている。

4. 文 献

- 1) Gholamkhash, B. Nozaki, K. ; Ohno, T. *J. Phys. Chem. B*, 1996, *101*, 9010-21.
- 2) 鳥枝浩彰, 吉村彰雄, 大野 健, 第50回錯体化学討論会講演要旨集 2000, 370.
- 3) 中津川雄二, 宮脇一嘉, 野崎浩一, 大野 健, 日本化学会第78春季年回要旨集 2000, 438, 中津川雄二, 野崎浩一, 大野 健, 光化学討論会講演要旨集 2000, 300.
- 4) Islam, A. ; Ikeda, N. ; Nozaki, K. ; Ohno, T. *J. Chem. Phys.*, 1998, *109*, 4900-4910.
- 5) Tsushima, M. ; Ikeda, N. ; Nozaki, K. ; Ohno, T. *J. Phys. Chem. A*, 2000, *104*, 5176-80.
- 6) Ikeda, N. ; Yoshimura, A. ; Tsushima, M. ; Ohno, T. *J. Phys. Chem. A*, 2000, *104*, 6158-64.

