

Title	超高速レーザーフォトリシスによる光誘起電子移動過 程 およびラジカル対のダイナミックス
Author(s)	又賀,昇
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 61, p. 14-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10959
rights	
Note	

## Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

## 超高速レーザーフォトリシスによる光誘起電子

## 移動過程およびラジカル対のダイナミックス

基礎工学部 又 賀 曻(豊中4540)

液体、溶液、固体、あるいはミセル、ベシクル、ポリマー等の種々の分子組織体や生体系における励 起エネルギー移動や光誘起電子移動現象は、凝縮系の光化学反応初期過程の最も重要な基本であり、そ のダイナミックスとメカニズムの解明は種々の観点から極めて重要である。

特に光誘起電子移動とその関連現象は光化学反応、生体における光反応の基礎である。このような研 究の最近の進歩には著しいものがあるが、これは一つには超高速レーザー分光のような実験技術の進展 による所が大きい。"

励起エネルギーの分子間移動現象について言えば、そのダイナミックスの詳細の解明には、ピコ秒色 素レーザーを励起光源とし時間相関単一光子計数による蛍光減衰曲線の測定とその詳細な解析が極めて 強力な手段であることはよく知られている。一例として我々が最近行った結果について言えば、細胞膜 類似のベシクル表面に吸着した色素分子間の励起移動についてそのような測定を行った結果、ロダミン 6GまたはロダミンBから同じベシクル上に吸着したマラカイトグリーンへのsingle step の移動がみ られるが、それによる蛍光減衰曲線の形は、色素のペシクル上での分布が均一と考えたのでは説明でき ず、マラカイトグリーンの分布がフラクタル的であるとして極めてよく説明できる。2 また同じくベシ クルに吸着したポルフィリン系分子では、ある濃度範囲の所で、励起はポルフィリン系分子のモノマー 間をmigrateしてダイマーサイトに来たときトラップされるが、このときの蛍光減衰曲線は励起が migrate するモノマーの分布がフラクタル的であると考えてはじめて満足に説明できる。"上の場合にはマラカ イトグリーンの分布に関するフラクタル次元 d= 1.3と求まり、下の場合は励起が migrateするポル フィリンモノマーのスペクトル次元 d=1.65と求まっている。現在フラクタルの考え"は種々の分野で 広く使われつつあるが、これもその一例である。また、ピコ秒色素レーザーと単一光子計数測定の方法 は、蛍光の消光過程の測定で電子移動のダイナミックスの詳細を調べるのにも同様に有用でしる。しか し、分子間電子移動や水素原子移動、高い励起状態からのイオン化により生成したイオン対やラジカル 対、電子-カチオン対乃至電子-正孔対の挙動やそこからの反応過程の直接的な観測はこの方法では不 可能であり、超高速レーザーによる励起やイオン化とそれに続いて起こる反応過程の時間分割吸収スペ クトル(イオンラジカルやその他反応中間体の可視・紫外領域の電子遷移によるもの、赤外領域の振動 状態間遷移によるもの等)や時間分割ラマンスペクトル等の測定による研究が必要になることは明らか である。

我々は、この方面の研究のための高速乃至超高速レーザーパルスを利用した測定手法の開発と確立を 行ってきた。その結果、以下にそれによる研究結果の二,三の例に述べるような、ピコ秒(10ピコ秒) レーザーフォトリシスによる時間分割過渡吸収スペクトル測定の現在標準的な方法になっているものを

-14-

確立し、さらにサブピコ秒~フェムト秒領域の測定に向かって研究を進めつつある。ここでは極性溶液 中における光誘起電子移動に関係した問題と、ピコ秒紫外多光子レーザーフォトリシスによるイオン化 状態の研究について若干述べさせていただく。

1. 極性溶液中における光誘起電荷分離(charge separation, CS)とラジカルイオン対(RIP)の再

結合 (charge recombination, CR) 50

A\*…D→A<sup>-</sup>…D<sup>+</sup>のような光誘起C S過程のダイナミックスは、A\*からの蛍 光がCSによって消光する減衰曲線の詳細 な測定によって調べることもできるが、R I P状態A-…D+は一般に無蛍光性であ り、それがいかに振舞うかは、超高速レー ザーによる時間分割過渡吸収スペクトルの 測定による研究が必要である。この問題は 光化学反応の最も重要な基礎であるのみな らず、よく知られている生物の光合成反応 中心における非常に高効率で超高速の光誘 起CSに関係した最も重要な基礎であり、 RIPのCR過程を何が支配しているかが 問題である。またこれは、2.で述べるピコ 秒紫外多光子レーザーフォトリシスによる カチオソー電子対乃至正孔ー電子対のCR ダイナミックスとも密接に関連した問題で ある。ここでは、一例として、アセトニト リル溶液中における励起一重項のペリレン (Per)とテトラシアノエチレン(TCNE) の間の光誘起CS反応、Per\*+TCNE→ Per\* …TCNE kcs Per\*…TCNE-、で生成 したRIPの挙動を示す。 Per+…TCNE-<sup>k</sup>⊆™ Per+TCNEのようにCRで基底状態 にかえるのと競争して Per+…TCNE-Raiss Per++TCNE-のように互いの引力圏を脱 して解離する反応が起こるために図1に示 すように Per<sup>+</sup>の吸収スペクトルの強度は 数 100ピコ秒の時定数で減衰しながら一定 値に収歛する。このようにしてkcrやkdiss



図1 励起一重項ペリレン(Per)とTCNEのアセトニ トリル中における電子移動 Per\*+TCNE→Per\* …TCNE→Per\*…TCNE<sup>-</sup>で生成したイオンラジ カル対の再結合失活と解離過程のピコ秒時間分 割過渡吸収スペクトルによる観測。700nm附近 の吸収帯:Per\*, 530nm附近の吸収帯:Per\*.

-15-

を実験的に求められる。上にも述べたように、種々の観点から、RIPにおけるCR過程を支配する 因子の解明が重要な問題であり、その一つは、RIP状態と基底状態の間の自由エネルギーギャップ  $-\Delta G^{o}_{CR}$  と $k_{CR}$ の関係である。図1のと同様の測定を種々のA, D系について行い、 $-\Delta G^{o}_{CR}$ を広 範に変化させて $k_{cr}$ のそれへの依存性を調べると、 $-\Delta G^{\circ}_{cr}$ が非常に大きい所では $k_{cr}$ は小さく、- $\Delta G^{\circ}_{CR}$ の減少とともに大きくなるが、ある程度以上 $-\Delta G^{\circ}_{CR}$ が小さくなるとその減少とともに $k_{CR}$ も減少する。このような傾向は理論的に予測されていたことであるが、励起一重項状態から生成した  $RIPにおけるCR反応については、 <math>-\Delta G^{\circ}_{cr}$ の全領域にわたる $k_{cr}$ の実験値は存在せず、我々の ピコ秒分光による詳細な測定ではじめて明らかになった。所がこの研究では、生物学的にも重要で、 種々の観点からよく研究されているポリフィリンとキノン(ベンゾキノン、トルキノン等)の系は、kcB ポリフィリンーキノンRIPは、数ピコ秒以内に超高速CR失活をするわけであり、光エネルギーの 高効率利用という観点からは極めてまずい系である。実際の生体系の光合成細菌の反応中心では、ク ロロフィルダイマーからモノマーを経てフェオフィチンに電子移動する超高速CSが起こり、それか らさらにキノンへ移動するため、+の中心と-の中心の間の距離が大きくなり、またそれらの間の配 向も関係して、CR失活を支配するもう一つの重要な因子であるそれらの間の電子的相互作用のマト リックスエレメントが非常に小さくなって簡単にCRできなくなると考えられる。ポルフィリンとキ ノンが生体の光合成反応中心の重要な構成要素として使われているのは、それがCR失活の問題で都 合のいい系だからではなく、何か他の理由があったものと私は考える。

2. 超高速レーザー紫外多光子フォトリシスによる極短寿命カチオンー電子対の研究。®

ピコ秒レーザーの高い尖頭出力を利用し、溶液、純液体、ポリマーその他の分子集合体の多光子励 起を行い、真空紫外部の励起に相当する高い励起状態やイオン化状態を生成し、そこからの反応ダイ ナミックスを定量的時間分割吸収スペクトル測定で調べる方法の開発とそれによる研究を行っている。 これには二つの目的がある。一つは凝縮系の高い励起状態、イオン化状態からの挙動を直接時間分割 吸収スペクトル測定により調べることで、これは現在の所シンクロトロン放射光では時間分解能、光 強度の点で困難である。今一つは、純液体、ポリマー等の高濃度クロモフォア系の励起状態やイオン 化状態のダイナミックスを調べるため、基底状態の吸収のない波長領域でのピコ秒多光子吸収により 均一に励起して定量的な時間分割過渡吸収スペクトルの測定を行うことである。このような方法によっ て、液体アルコールのピコ秒 266nm 2 光子イオン化による溶媒和電子の生成過程の直接測定<sup>60</sup>、純 液体ベンゼン類のピコ秒 355nm2光子イオン化とその再結合に続くエキシマー生成<sup>60</sup>、液体アルカ ンのピコ秒 266nm多光子励起<sup>®®</sup> で生成する電子-正孔対や無極性溶媒中の溶質のピコ秒紫外多光子 イオン化 🕫 により生成する電子-カチオン対のダイナミックスの直接的な測定等を行っている。こ のような研究は従来はピコ秒パルスラジオリシスによって主に行われていたが、ラジオリシスの場合 とこのピコ秒レーザー多光子フォトリシスの比較検討はイオン化により生ずる電子ー正孔対乃至電子 ーカチオン対の初期分布に関する基本的問題の解明に極めて有意義と考えられる。アルカン液体の 266nm 2光子イオン化により生成した電子-正孔対は再結合によってアルカンのS」状態を生成し、この状

-16-

態のブロードな吸収スペクトルが観測される。この再結合過程は極めて速く数ps以内と見積られる。 無極性溶媒中の溶質分子の多光子励起によるイオン化の場合も同様であって、再結合過程の主要な部 分は数psの領域あるいはそれ以下にあると思われる。これら極短寿命対のダイナミックスの詳細の解 明には今後サブピコ秒~フェトム秒レーザーフォトリシスによる研究が大きく貢献するであろう。

ここでは述べる余裕はなかったが、この他、電子移動とともに光化学反応の最も重要な基本過程である水素移動、励起電荷移動錯体の超高速無輻射遷移、光合成系や種々の色素蛋白、種々の生体モデル系等における超高速電子移動過程とそれに続く反応過程の解明にも、サブピコ秒~フェムト秒レーザーフォトリシス法による研究の発展が期待される。

## 参考文献

1) 例えば、N.Mataga, Pure& Appl. Chem.56, 1255(1984).

- N. Tamai, T. Yamazaki, I. Yamazaki and N. Mataga, "Ultrafast Phenomena V", G. R. Fleming and A. E. Siegman, Eds, Springer Verlag, Berlin, 1986, p.449.
- 3) A. Takami ad N. Mataga, J. Phys Chem. 91, 618(1987).
- B. B. Mandellrot, The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, 1982. 広中平 祐監訳「フラクタル幾何学」日経サイエンス社(1985).
- (a)N.Mataga, Acta Phys. Polon. A71, 767(1987).
  (b)N.Mataga, Y.Kanda and T.Okada, J. Phys. Chem. 90, 3880(1986).
  (c)T.Kakitani and N.Mataga, J. Phys. Chem. 90, 993(1986).
  (d)T.Asahi, N.Mataga, Y.Kanda and T.Okada, to be published.
- (a)H.Miyasaka, H.Masuhara and N.Mataga, Laser Chem. 7, 119(1987).
  (b)H.Miyasaka, H.Masuhara and N.Mataga, J. Phys. Chem. 89, 1631(1983).
  (c)H.Miyasaka and N.Mataga, Chem. Phys. Lett., 126, 219(1986), 134, 480(1987).
  (d)Y.Hirata, N.Mataga, Y.Sakata and S.Misumi, J. Phys. Chem, 90, 6065(1986).