

Title	溶液中の光誘起電子移動過程のダイナミクスとエネルギーギャップ依存性の研究
Author(s)	朝日, 剛
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38597
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	朝 日 剛
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 8 5 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 6 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	溶液中の光誘起電子移動過程のダイナミクスと エネルギーギャップ依存性の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増 原 宏 教 授 興 地 斐 男 教 授 後 藤 誠 一 教 授 城 田 靖 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、溶液中における分子間の光誘起電子移動ダイナミクスと電子移動に伴う自由エネルギー変化の關係に関する、ピコ秒、フェムト秒レーザー分光法を用いた実験的研究をまとめたものである。本論文は9章から構成されている。第1章は序論であり、光誘起電子移動とその関連過程を概観し、電子移動速度と自由エネルギー変化の關係(以下これをエネルギーギャップ則と呼ぶ)に関する理論的、実験的背景をまとめた。

第2章から6章では、エネルギーギャップ則を実験的に明らかにすることによって、一般的な電子移動理論の問題点を指摘し、溶液中における電子移動過程の機構について検討した。第7章から9章では、光合成反応中心における電子移動過程の機構解明に重要な種々の光合成モデル化合物をとりあげ、エネルギーギャップ則の観点から考察を行い、あわせて電子を授受する分子間の距離、配向と電子移動速度の關係について調べた。

第2章では、イオン対状態から中性状態となる電子移動の速度については、理論的予測と一致したベル型のエネルギーギャップ則が成り立つことを示した。

第3章では、励起分子と基底状態分子の間で起こる電子移動の場合、第2章の結果とエネルギーギャップ則が異なることを実験的に明らかにし、その相違について考察した。

第4章では、分子間の距離を固定した系についてエネルギーギャップ則を調べた。電子移動速度の温度依存性や溶媒効果の測定結果から、実測のエネルギーギャップ則と理論的な予測との相違について考察した。

第5章、6章では、分子間相互作用の強さの違いがエネルギーギャップ則に与える影響を検討した。相互作用の強い場合は理論的な予測と異なり、自由エネルギー変化の増大とともに電子移動速度が単調に減少する新たなエネルギーギャップ則を見いだした。

第7章、8章では、二つの異なる π 電子系の距離と配置を固定した光合成モデル化合物について、電子移動速度に対する距離、配置の効果を検討した。

第9章では、逐次的な電子移動が期待される三つの π 電子系からなる光合成モデル化合物の光誘起電荷分離過程の機構を調べ、効率のよい電荷分離状態の生成が実現されるモデル化合物の分子設計について、エネルギーギャップ則

および距離、配置の効果の観点から考察を行った。

論文審査の結果の要旨

溶液や固体等凝縮系におけるエネルギー緩和過程として、電子移動は最も基本的な素過程であり、また化学反応の初期過程として重要である。電子移動の速度と電子移動に伴う自由エネルギー変化との関係(以下 エネルギーギャップ則と呼ぶ)を理論的、実験的に明らかにすることは、1950年代に最初の理論的枠組みが作られて以来、多くの研究者の注目する課題となっている。

本論文はパルスレーザーを使った時間分解分光法を駆使して、光励起により分子間に電子移動を誘起させ、ナノ秒からフェムト秒の時間領域で電子移動過程を直接測定する実験的研究を扱っている。対象としては芳香族分子の電子供与体および受容体の系、化学結合によりそれらの距離と相対配置を固定した系、ならびに光合成を担うポルフィリンを電子供与体として含む光合成モデル化合物の系を取り上げ、溶液中において電荷が分離する過程と生じた電荷が再結合する過程を統一的に電子移動過程として明らかにし、エネルギーギャップ則を考察したものである。主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 分子間の電荷分離過程およびそれによって生成したイオン対の電荷再結合過程を調べ、前者においては従来の理論から導かれていた、自由エネルギーの変化量が増加しても減少しても速度定数が小さくなるベル型のエネルギーギャップ則は成立しないが、後者の場合自由エネルギー変化の広い範囲に渡って成り立つことを示し、同じ系統の分子間でも電荷分離と電荷再結合では電子移動の挙動が異なることを初めて明らかにしている。
- (2) 電子供与体と受容体を化学結合でつなぎ分子間の距離と配置を固定した系について、溶媒効果と温度効果の詳細な検討を行い、ベル型のエネルギーギャップ則で電荷分離過程はほぼ説明できるが、逆に電荷再結合の場合は説明できないことを示している。
- (3) 電子供与体と受容体が会合した錯体を光励起することによって生じるイオン対における電荷再結合過程について、自由エネルギー変化の増加に対して電子移動速度が指数関数に従って減少する新たなエネルギーギャップ則を提案している。
- (4) 光合成モデル化合物としてポルフィリンと電子受容体であるキノンを化学結合によりつないだ化合物、亜鉛ポルフィリンと鉄ポルフィリンをつないだ化合物、数個の分子を直線状につないだ電子伝達系化合物を取り上げ、それらにおける電荷分離、電荷再結合過程を解析し、長寿命の電荷分離状態を実現する光合成モデル化合物の設計指針を明らかにしている。

以上のように、本論文は分子系の光誘起電子移動過程および生成したイオン対状態の電荷再結合過程のダイナミクスとエネルギーギャップ則を明らかにしたもので、応用物理学、特に光物理学、分子工学の基礎的問題の解明に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認められる。