

氏名 長 澤 裕

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第79号

学位授与の日付 平成6年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on a New Type of Electron Transfer
Faster than Solvation Process

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 北 川 禎 三

教 授 吉 原 經 太 郎

助 教 授 森 田 紀 夫

助 教 授 鹿 野 田 一 司

教 授 岡 田 正（大阪大学）

1. 緒言

電子移動は酸化還元反応やそれに付随した化学反応、また植物における光合成の基礎となる重要な素過程であり、古くから盛んに研究が行われてきた。極性溶媒分子は電荷に配向して溶媒和状態を形成する。そこで、溶液中で電子移動が起こると溶媒の配向も変化しなくてはならない。この再配向過程は溶媒分子の拡散運動によるので、その応答時間は有限の値を持つ。反応系と生成系がadiabaticな相互作用を行っている場合、電子移動の反応時間は溶媒和時間に依存しなければならない。実際にこのような例はアルコール等の極性の高い溶媒中で観測されている。これに対し、低極性溶媒中では溶媒和によるエネルギー緩和の影響が小さいため、溶媒和過程より速い電子移動が観測される可能性がある。そこで、低極性溶媒自体が電子供与体(ドナー)となるアニリン(AN)、N,N-ジメチルアニリン(DMA)と種々の色素の間の電子移動の研究を行った。この系においてはドナー溶媒中にアクセプターとなる色素が溶質として存在するので拡散に律速されない超高速の電子移動が観測できる。

2. 非線型分光法によるフェトム秒蛍光減衰測定

用いた色素の蛍光寿命は通常の溶媒中では数ナノ秒程度あるが、ドナー溶媒中では光励起に伴う電子移動により数ピコ秒から数百フェトム秒にまで短縮される。そこでこの蛍光減衰を和周波発生法で測定し、その寿命の逆数を反応速度とした。光源としては同期励起型色素レーザー、もしくはTi:sapphireレーザーを用いた。色素レーザーの発振線としてローダミン6Gの605nmとスルフォローダミン101の675nmの2つを用いた。オキサジン色素の実験には主に605nmの光を利用し、励起波長依存性の実験では675nmの光も使用した。Ti:sapphireレーザーの発振線は790nmであり、クマリン色素の励起にはその倍波である395nmを用いた。

3. 実験結果

A. 温度依存性

色素オキサジン1(OX1)はDMA中で ~ 280 fsの指数関数的な蛍光減衰を示し、 $7^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の間で温度変化しないことを見いだした。AN中では非指数関数的な減衰を示し、これに3成分の指数関数をあてはめ、460fs(40%), 1.6ps(57%), 18ps(3%)の減衰時間を得た(室温)。OX1/ANの反応の第1成分は温度変化を示さなかったが、第2成分以降は変化を示し、1.0 kcal/mol程度の活性化過程があることがわかった。これら2つの溶媒中での反応の相違は溶媒のイオン化ポテンシャルに起因する。DMAのほうがANよりイオン化ポテンシャルが0.17eV低いと考えられる。

B. 励起波長依存性

605nmの光はOX1の吸収ピークの短波長側を励起するが、675nmの光はエネルギー的に0.21eV低い吸収ピークの長波長側を励起することになる。この励起波長を用いた実験を行った。その結果は3成分の指数関数で、400fs(42%), 1.7ps(51%), >10 ps(7%)となり、先に述べた605nm励起の時とほとんど変わらぬ結果を得た。このことにより反応は分子内振動緩和に影響されないことがわかる。

C. 動的ストークスシフト

OX1/ANについてその蛍光減衰を 680, 700, 725, 775, および 830nmの5点の波長について測定したが、ほとんど変化は見られず、蛍光のdynamic Stokes shiftはないことがわかった。

D. 分子間電子移動の置換基効果

クマリン色素はその置換基を変えることにより電子移動の反応時間がフェムト秒からピコ秒領域まで極めて大きく変化することを見いだした。4位の置換基は $-\text{CH}_3 < -\text{H} < -\text{CF}_3$ の順に反応を速くする。7位のアミノ基は $-\text{NH}_2 > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の順に炭素鎖を長くしていくと反応が遅くなり、アミノ基を6員環で固定するとさらに遅くなる。1番遅いのは両側から6員環で固定したものであった。アミノ基の何らかの振動が反応に影響を及ぼしている可能性がある。1番速い組み合わせの $-\text{NH}_2$ 基と $-\text{CF}_3$ 基の組み合わせを持つクマリン151 (C151)はDMA中で $\sim 210\text{fs}$ 程度の反応を示したのに対し、1番遅い組み合わせを持つC102はDMA中でも2.8nsの寿命があった。

E. 溶媒和過程の測定

クマリン色素C102を用いてAN, DMAの溶媒和時間の測定を行った。10程度の異なる波長で蛍光減衰を測定し、log normal関数を用いて時間分解蛍光スペクトルを再構成し、そのピークのシフトより時間相関関数を求めた。この相関関数に2成分の指数関数をあてはめると、C102/DMAについては7.9psと18.7ps、C102/ANは6.7psと13.3psというそれぞれ2つの溶媒和時間が得られた。つまり、電子移動のなかには溶媒和過程より40倍も速く起きているものもあるということがわかった。

4. 結論

測定した電子移動はフェムト秒からピコ秒までの幅広い領域で起こっており、なかには溶媒和過程の40倍も速く起きているものもある。このような電子移動を説明するには溶媒の効果だけではなく、分子内振動の効果も取り入れた新しい機構を考えねばならない。

この新しいモデルにおいては電子移動の反応座標を2つに分割して考える。1つは溶媒和過程を記述する溶媒座標であり、もう1つは分子構造の変化を記述する分子内核座標である。溶媒配向によるエネルギー緩和の大きい極性溶媒中では溶媒座標が重要となり、反応は溶媒の緩和速度に依存するようになる。ところが、低極性溶媒中では溶媒配向の影響は小さくなり、反応は主に分子内核座標で記述できるようになる。分子構造の変化は原子の振動によって起こるので、反応は溶媒和過程より圧倒的に速く起こることができるようになるのである。

論文の審査結果の要旨

本論文は溶媒和過程より速く起こる新しい型の超高速電子移動を、溶媒が電子供与体、溶質の色素が電子受容体となる系を対象に、フェムト秒レーザーを用いて調べた意欲的な研究である。申請者はこのテーマに関して共同研究を含めて5報の論文を報告している。

溶媒兼電子供与体（ドナー）としては、アニリン（AN）とN,N-ジメチルアニリン（DMA）、電子受容体（アクセプター）としてはオキサジン1（OX1）とクマリン誘導体を用いた。色素の蛍光寿命を観測してその逆数を電子移動速度と考える。寿命測定は励起光より Δt 遅延した光と蛍光との和周波発生法にもとづく。得られた成果の主な点は次のとおりである。

1. 温度依存性：OX1はDMA中で ~ 280 fsの指数関数的な蛍光減衰を示し、7 \sim 80 $^{\circ}$ Cの間で温度変化しなかった。一方AN中では非指数関数的な減衰を示し、これは3つの指数関数の和で表現できた。第1成分は温度変化を示さないが第2成分は温度依存であった。これら2つの溶媒中の反応性の相違は溶媒のイオン化ポテンシャルの違いによる。
2. 励起波長依存性：OX1を吸収ピークの短波長側(605nm)と長波長側(675nm)で励起したところ、ともに3成分の減衰を示し、結果は似ていたため、電子移動は分子内振動緩和に影響されないと結論した。
3. 動的ストークスシフト：OX1/ANの蛍光減衰を5つの波長で測定したが差がなかったため、蛍光の動的ストークスシフトはないと結論した。
4. 分子間電子移動の置換基効果：クマリン色素の4位と7位の置換基を置換することにより電子移動の速度がフェムト秒からピコ秒まで大きく変わることを見つけた。これよりアミノ基の関与する分子内振動が電子移動に関与すると考えた。
5. 溶媒和過程：クマリン色素C102を用い、ANとDMAの溶媒和時間を、それぞれ ~ 10 種の異なる波長で蛍光減衰を測定してfittingにより時間相関関数を決めて溶媒和時間を得た。これより溶媒和より電子移動の方が40倍も速いものがあることが明らかになった。

以上本研究は低極性溶媒中での電子移動が、溶媒和より速い場合があることを見つけ、電子移動が分子内振動に依存する場合を具体的に示した点は国際的にも評価される成果であり、学位論文として十分であるということに審査員の意見の一致をみた。

平成5年12月28日（火）午後に全審査員の出席のもと面接試験を実施した。まず申請者に学位論文の内容を約1時間かけて話させ、それに対する質疑応答を1時間30分を行った。申請者の発表はよく準備された分かりやすいものであった。実験の詳細や解析法についていろいろな質問があったが、それに対して本研究から云える点については明確に答え、今後の課題はそれとして正しく認識していることが分かった。更に30分ほどかけて、本研究分野の一般的知識について質問したが、十分広い知識をもっていることがわかった。論文は英語で分かりやすく書かれており、英語力も十分であると判断した。論文公開発表会における発表、質疑応答についても問題はなかった。したがって申請者は理学博士の称号にあたいすると全員一致の結論を得た。