

最近の技術から

時間分解測定による化学反応の研究

平田 善則・岡田 正

大阪大学基礎工学部 〒560 豊中市待兼山町 1-3

1. まえがき

最近の化学反応の研究は反応のダイナミクスをよりミクロスコピックに捉える方向に向かっていると考えられる。すなわち反応過程をいくつかの素過程に分解し、それぞれの素過程を、ある限定された微視的状態にある分子について調べてゆこうとするものである。このような意味では分子線等を用いた希薄気体での研究が進んでいく。凝縮相では溶媒とその周囲の熱浴となる分子の相互作用により状態選択性的研究は容易ではない。しかし、多くの化学反応が、特に実用的な反応が凝縮相で起こっていることを考えるとそこでの反応過程を解明することは極めて重要である。また、さきほどは熱浴と書いたが、周囲の溶媒分子はそれにとどまらずさらに重要な役割を果たしており、溶媒により誘起される反応が多数知られていることを考えると凝縮系の反応過程の解明は極めて重要である。

反応とはなんらかの方法で活性化された分子が、その結合状態を変えてゆく過程であるが、このような観点からはある時間に瞬間に活性種を作り、時間の経過とともに系がどのように変化してゆくかを追跡するのが有効な研究方法であると考えられる。活性化の方法としては熱的励起、光励起、放射線励起等多くのものがあるが、光励起は超短レーザーパルスを用いることにより容易に時間の原点が得られ、高時間分解能が得られるという利点があり、多く用いられている。以下では液相の化学反応に関する基本的過程、特に溶媒和ダイナミクス、光合成モデル化合物の電子移動、およびジェミネート過程を、レーザーを用いた時間分解測定法により調べた最近の研究例を紹介する。

2. 溶媒和ダイナミクス

基底状態の分子と電子的励起状態にある分子ではその性質は全く異なり、一般には別の分子と考えたほうが良い。例えば非常に大きな双極子モーメントが電子励起に

より生じることもしばしば見られることである。このような場合、励起前には基底状態の小さな双極子モーメントに対して安定な配置をとっていた周囲の溶媒分子は、励起後の溶質分子の大きな双極子モーメントに対してその配向を変えることにより新しい安定状態に移る。これが溶媒和ダイナミクスであり、現在液相光化学で最も精力的に研究されている分野の一つであり、溶媒分子の運動のミクロダイナミクスを知る上で重要である。このような過程を調べる方法はいくつかあるが、一つは溶質分子の蛍光スペクトルが時間とともにどのように変化するか（ダイナミクストークシフト）を調べることである。また、強い単色光を用いて分子を励起することにより、基底状態の吸収スペクトルに穴を開け、この穴が動いてゆく様子および穴が埋まってゆく様子を追跡する方法もある。前者は低温高粘度溶媒等の溶媒分子運動が抑制された系であれば時間相關单一光子計数法等によって調べができるが、さらに高分解能が必要な場合は和周波発生法のような非線形光学効果を利用することになる。後者はピコ秒¹⁾・フェムト秒の過渡吸収測定法による。これらの結果は溶媒分子の揺らぎを反映したものになるが、光カ一効果等から得られる溶媒の緩和過程と比較することも興味深い²⁾。一方、過渡ホールバーニング分光は高速・高密度の光メモリの基礎ともなるもので応用的な方面からも重要である。

3. 光合成モデル化合物の電子移動

生体内の光誘起電子移動は非常に高効率であることが知られているが、そのメカニズムを解明するためのモデル化合物を用いた研究がピコ秒過渡吸収測定法により行われてきた。特に、吸収帯に近い複数のポルフィリン分子を含む系で選択的励起を行なうために色素レーザーを用いた研究も増加してきた。最近では、クロモファ間の距離、配置を固定し、さらにクロモファの励起エネルギー、エネルギーギャップ、電子的相互作用等を考慮の上設計された化合物を用いることにより、電荷分離速度、

効率を支配する因子が明らかにされてきた。その結果、ポルフィリンダイマー→モノマー→電子受容体と段階的に電子移動を起こし、中間状態、最終電荷分離状態からの電荷再結合を抑制することにより、光合成反応中心で起きていると同様の高収率で長寿命電荷分離状態を生成することも可能になった。

4. 光解離とジェミネート過程

光のエネルギーを利用して化学結合を切断するような反応は数多く知られている。このような反応がどのような状態から起こるかを明らかにする研究もいくつかの系について行われているが、テトラフェニルヒドラジンの光分解過程はピコ秒・フェムト秒レーザーを用いていくつかの研究グループにより調べられてきた。ピコ秒レーザーを用いた研究により可視部全体にわたる過渡吸収スペクトルの変化が詳細に調べられ、テトラフェニルヒドラジンの最低励起一重項状態で結合が切れ、ジフェニルアミニルラジカルが生成していくことが示された³⁾。一方、フェムト秒レーザーによる研究では短寿命の非緩和な励起状態からのラジカル生成過程が存在することが示された⁴⁾。さらに温度効果等の研究も行われたが、この非緩和な状態がどのようなものであるかは不明である。

以上に述べたような過程が起こると接近した位置に1対のラジカルが生成する。このようなラジカル対はジェミネート対と呼ばれその一部は短時間の内に再結合（あるいは反応）し、残りは再結合を逃れ十分遠方まで拡散してゆく。このようなジェミネート過程は凝縮系に特有のものであり、そのため凝縮系では解離ラジカル収量は希薄気体の光解離に比べて小さくなることが知られている（カゴ効果）。このような過程を明らかにすることは光解離過程にとどまらず一般的な二分子化学反応を解明する上でも重要であるが、実験的な困難さのため、これまで十分理解されてきたとはいえない。アミノフェニルジスルフィドの光解離過程はその中でも詳しく調べられてきたものであるが、無極性溶媒中ではサンドイッチ型のラジカルダイマーがジェミネート過程で生成すること、ジェミネート再結合が他の系に比べ極めて遅いことなどが明らかにされた⁵⁾。これらが観測された原因としては生成したアミノフェニルチルラジカルが大きな双極子モーメントをもっていることが考えられる。すなわち、双極子間の反癒のために硫黄原子同士の衝突による再結合が抑制され、ジェミネート対の寿命が長くなる。その

結果、ラジカル間の配向が重要であり、より遅い反応であるダイマー生成が観測されるようになったものであろう。励起直後に観測されたジェミネート対の吸収スペクトルが解離ラジカルのものと比べてブロードであること重要な点である。ジェミネート対を作るラジカル間の相互作用は一般には非常に弱く、電子スペクトルの観測から解離ラジカルとジェミネート対を区別することはこれまでできなかった。この系は例外的にその区別が可能になったものであり、ジェミネート過程を詳細に調べる対象として得難いものと考えられる。この系については、拡散過程のシミュレーション、対ラジカルの回転拡散の測定等の研究が進行中である。こうしたジェミネート過程の詳細な研究からは反応の配向因子、ジェミネート領域の拡散過程に関する知見が得られるが、これは二分子化学反応をマイクロにコントロールし、反応系を設計するための基礎を与えるであろう。

5. む　す　び

凝縮系の化学反応もこれまで以上にマイクロスコピックな理解が要求されるようになってきた。このような研究はレーザー技術の発展により可能になってきたが、凝縮系は希薄気体と比べると本質的に不均一であり、状態選択性的研究を行うには分子集団ではなく、単一分子を対象としたダイナミクスの研究を行うことが期待される。

文　献

- 1) H. Murakami, S. Kinoshita, Y. Hirata, T. Okada and N. Mataga : "Transient hole-burning and time-resolved fluorescence spectra of dye molecules in solution: Evidence for ground-state relaxation and hole-filling effect," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 7881-7888.
- 2) M. Cho, S. J. Rosenthal, N. F. Scherer, L. D. Ziegler and G. R. Fleming : "Ultrafast solvent dynamics: Connection between time resolved fluorescence and optical Kerr measurements," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 5033-5038.
- 3) Y. Hirata, N. Ohta, T. Okada and N. Mataga : "Direct observation of photodissociation of tetraphenylhydrazine and its derivatives in the solution phase: picosecond study of N-N bond rupture in the fluorescence state," *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1517-1520.
- 4) E. Lenderink, K. Duppens and D. A. Wiersma : "Femtosecond fragmentation of tetraphenylhydrazine in solution," *Chem. Phys. Lett.*, **194** (1992) 403-409.
- 5) Y. Hirata, Y. Niga and T. Okada : "Photodissociation of aminophenyl disulfide and aminophenyl thiol in the liquid phase. Geminate recombination and the dimer formation of p-aminophenylthiyl radical," *Chem. Phys. Lett.*, **221** (1994) 283-288.

(1995年3月16日受理)