



溶媒和の速度に依存しない 超高速の電荷分離反応

立命館大学 長澤 裕

光誘起電荷分離(CS)反応は、光合成の反応中心で起こる一番最初の素過程でもあり、その速度がどのような要因によって決定されるか、多くの関心を集め、様々な研究がなされてきた。電子は軽いフェルミ粒子なので、金属中などでは非常に速く動き回ることができるが、凝縮系で分子から分子へ電子が飛び移る際には、その速度に様々な制約がかかる。とくに、電子移動に関する Marcus の理論では、極性溶媒による溶媒和が反応の driving force となるため、溶媒の揺動により CS 反応が律速される。よって、高粘度の溶液や緩和の遅い蛋白質中では、高効率の CS 反応は起こり難くなる。

しかし、多原子分子系には、溶媒の熱揺動のような分子外の自由度だけではなく、分子内の自由度も存在し、原子核運動(分子振動)が関与すれば、溶媒揺動よりも速く CS 反応が進行可能となる。とくに、Marcus の bell 型 energy gap 則の逆転領域においては、生成物の分子内高振動準位を介することにより、溶媒からの誘電摩擦に阻害されることなく、電子移動が起こり得る。そこで我々は、コヒーレントな核波束運動を driving force とする CS 反応の探索と研究を行ってきた。今回は、高粘度のイオン液体中で起こる 10-cyano-9,9'-bianthryl (CBA) の分子内 CS 反応について紹介する[1]。

9,9'-bianthryl (BA)は、ふたつの anthracene が中央で結合した対称的な構造の分子であり、電気双極子モーメントを持たない。そのため、BA の分子内 CS 反応は強い溶媒依存性を示す。これに対し、非対称な CBA は基底状態で電気双極子を持ち、最初からある程度溶媒和している(pre-solvation)。さらに、電子供与性の cyano 基の影響で、BA よりも energy gap が大きく、その CS 反応は逆転領域にあるため、生成物の高振動準位を

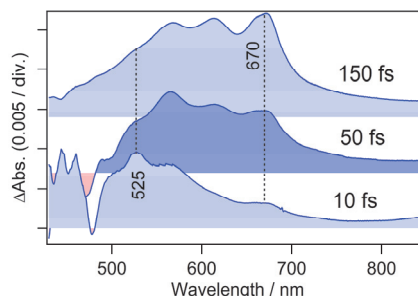


図1. イオン液体中の CBA のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル[1]。

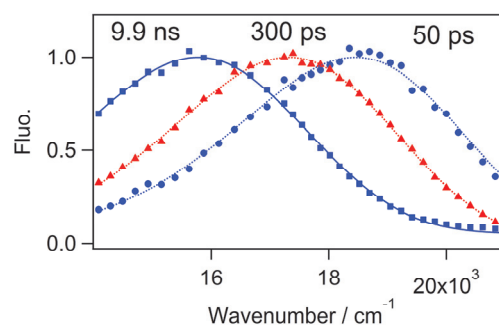


図2. イオン液体中の CBA の規格化したピコ秒時間分解蛍光スペクトル[1]。

介して CS 反応が進行すると考えた。そこで、高粘度のイオン液体中で CBA のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、図1に示すような超高速の CS 反応が観測できた[1]。わずか 150 fs のあいだに、525 nm 付近にあった局在励起(LE)状態の吸収が、670 nm の CS 状態の吸収に置き換わっている。この実験に使用したイオン液体は非常に高粘度(590 cP)で、溶媒和がピコ秒～ナノ秒の領域で起こることが、図2に示す時間分解蛍光スペクトルの低波数シフトからもわかる。これらの実験結果より、CBA の CS 反応は、イオン液体の遅い溶媒和速度に依存せず、圧倒的に速く起こることが確認できた[1]。つまり、CS 状態の振動準位を介して、あっという間(≤100 fs)に CS 反応が起こり、その後、ピコ秒～ナノ秒にかけて、ゆっくりとイオン液体による溶媒和が CS 状態で進行するのである。[1] E. Takeuchi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 14502 -14512.