

課題別研究評価

1. 研究課題名： 交換相互作用検出によるナノメートル電子移動反応の状態と変革
2. 研究者氏名： 小堀 康博
3. 研究のねらい：

近年、分子エレクトロニクス素子や生体系のエネルギー変換機能の重要性から数ナノメートル程度の遠距離電子移動反応に多くの関心が集まっている。例えば植物中の光合成反応中心では、太陽光による励起がクロロフィルダイマーに集められると、電子励起状態から直ちに1ナノメートル以上離れたフィオフェチン、キノン分子へ次々と電子が移動し、伝達された電子が生命活動のエネルギー源として使われる。効率よく電子伝達を行うためには、数ナノメートルの分子間距離で電荷分離を促進させ、なおかつ電荷再結合を抑制させることが極めて重要である。マーカス理論によれば、電子移動反応速度は主に、1) 電子ドナーとアクセプターの電子軌道間の重なりや化学結合を介した電子間相互作用(電子的相互作用: V)、2) 媒体を含む系全状態の構造変化に必要なエネルギー(再配向エネルギー: λ)に依存する。すなわち、効率のよい「光化学エネルギー変換」を実現するには、 λ と V のエネルギーを巧みに制御することが必要である。これら両者のエネルギーは電子ドナーとアクセプターの構造や配向、距離に依存すると考えられている。このため遠距離電子移動の効率を正しく評価するには、ナノスケールの構造、配向、距離を特定した上で電子移動反応に対する λ と V を反応系に固有のものとして特徴付けなければならない。しかしながら例えば、液体中で1ナノメートル以上の中心間距離(r)を特定した上で分子間の電子移動反応に対する λ を分子種に固有の値として精密に測定した例は皆無である。このため、溶媒再配向エネルギーに対して、1956年にマーカスが提唱した連続誘電体モデルが実際にどこまで液体中の分子レベルの反応場に適用できるのか未だ明らかになっていない。

これまで電子移動過程はフラッシュホトリシス法に代表されるような過渡種の生成、失活速度をリアルタイムに追跡する方法で膨大な数の研究がなされてきた。このような方法を使って分子間電子移動反応を観測した場合、電荷分離や電荷再結合過程は拡散運動している様々な分子間距離での反応速度のアンサンブルを観測していることになる。このため従来の手法では、1ナノメートル以上のある特定の距離のみを選別してその分子間反応に対する λ を得ることは到底不可能であった。本さきがけ研究21では、時間分解電子スピン共鳴(EPR)法および、パルスEPR法を用いて光電荷分離状態(溶媒和ラジカルイオン対)の磁気的な性質(交換相互作用: J)のメカニズムを解明し、この磁性を制御、検出することによってナノスケール離れた様々な電荷分離状態の再配向エネルギーや電子的相互作用を分子種に固有の値として精密に測定することに初めて成功した。

4. 研究結果および自己評価：
- 4-1. 電荷分離状態の磁性メカニズム：電荷移動相互作用機構の構築

これまで、光電荷分離状態において、一重項状態が三重項状態よりも安定な電子スピン状態をとる反強磁性的な相互作用 ($J < 0$) と、これとは逆のエネルギー関係を持つ強磁性的な相互作用 ($J > 0$) の両者が知られていた。しかしながら長年にわたってこの磁性メカニズムは不明であった。本研究では、パルスEPR法や時間分解EPR法を用いて様々な分子において光誘起電子移動反応を観測し、 J の符号が電荷再結合自由エネルギー ($-G_{CR}$) に依存することを見出した。これらすべての磁性現象を統一的に説明する機構として電荷移動相互作用(J_{CT})機構を提案した(1,2)。観測しているラジカルイオン対状態(e)は、電荷再結合状態(g)から、電子的相互作用(V)によってスピン選択的な相互作用を受ける。このため、一重項や三重項の e 状態のスピン選択的なエネルギーシフトが起こり J が生じる。

J についての定量的な議論を行うため、量子力学的モデルとして溶質分子内の構造変化(分子内再配向エネルギー: ϵ_v)に対する量子効果と溶媒再配向エネルギー(ϵ_s)に対するラジカル中心間距離(r)の依存性、さらに V に対する r 依存性を同時に考慮した理論を考案し、摂動論を用いて、 J_{CT} の符号や大きさについて一般的な関係式を導いた。このモデルを用いることによって、様々な溶質、溶媒系における J の符号や大きさの距離依存性を具体的に予測することが初めて可能となった(3)。

更に、本研究で提案したモデルの妥当性を検討するため、EPR 信号を J の距離依存性を用いて確率リュービル方程式により理論的に再現した。その結果、ラジカルイオン対の J が電荷移動相互作用に支配されることが定量的に明らかとなった。さらに、 $J=0$ を与える条件下では、 $-G_{CR}$ が「中心間距離 $r=1.2$ nm の電子移動反応に対する全再配向エネルギー」と等しいことが明らかとなった(3)。

4-2. 磁性スイッチングとナノメートル電子移動の再配向エネルギー

様々なドナーアクセプター系の分子間の光電荷分離過程をパルスEPRや時間分解EPR法で観測し、「 $J=0$ の磁性」を測定した。 $J=0$ を満たす条件下での酸化還元電位の測定から $-G_{CR}$ を得、1.2 nm離れた分子間電荷分離状態の全再配向エネルギーを決定することに初めて成功した。密度汎関数法によって ϵ_v を計算し、値からの差をとることによって $r=1.2$ nmの電子移動に対する溶媒再配向エネルギー(ϵ_s)を得た。それぞれの分子系に対して得られた ϵ_s 値をマーカーの誘電体理論の値に対してプロットした。得られた結果は中心間距離 $r=1.2$ nmの理論値と極めて良い一致を示した(4)。特に、光合成反応中心モデルの金属ポルフィリンキノン系で最も小さな ϵ_s 値を示した原因は、ポルフィリン分子の電子軌道が分子全体に大きく非局在化している効果によることが明らかとなった。このような光合成系に特有の小さな溶媒再配向エネルギーが光電荷分離を促進させ、さらには電荷再結合反応を抑制する効果を与えているものと考えられる。

様々な溶質分子系において、分子間電子移動に対する溶媒再配向エネルギーが誘電体理論に支配されることを実験的に示したのは本研究が初めてである。この結果は、分子動力学計算等の理論計算結果ともよい対応を示した。この研究では液体中で1.2 nm離れた分子間で起こる

遠距離電子移動過程において、初めて溶媒和状態の変化を分子固有の性質を表すエネルギーとして特徴づけることができた。この成果は、電子移動を通して液体中の反応場の分子論的な理解を目指すための第一歩となる(4)。

4-3. 人工光合成モデル分子の二段階光電荷分離過程

分子エレクトロニクスを構成する物質として最近注目を集めているポルフィリンおよびフラレーンを実用なアミド結合スペーサーで連結した光合成反応中心モデル化合物($\text{ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$)の二段階の分子内光電荷分離過程を時間分解 EPR 法で観測した。

二段階の電荷分離状態それぞれでラジカルイオン対のスピン状態 r の運動に対する連立積分方程式を立て、数値解析法によって EPR スペクトル信号をシミュレーションした。スペクトルシミュレーションから、電荷分離状態のナノスケール構造が特定され、D 値を得た。点双極子近似により、D 値からラジカル中心間距離を決定した。これらの距離は分子力場計算で得られた値とほぼ一致する。またスペクトルパターンはラジカル部位の g テンソルの主軸にも依存するため、電荷分離状態におけるフラレーンやポルフィリン部分のそれぞれの分子配向が決まる。さらに、得られた J 値とこの連結化合物系で報告されている再配向エネルギーの値から、電荷移動相互作用機構を用いることによって両者の電荷分離状態の電荷再結合反応に対する電子的相互作用 V を得た。電荷分離状態の電子的相互作用の値はこの連結分子系の電荷再結合速度の解析によって得られた値とよい一致が得られた。以上から分子内電荷分離状態の J が電荷移動相互作用に支配されることを改めて示し、J の符号、大きさを測定することによって電荷分離状態の電子的相互作用を決定することが可能であることを実験的に示した。J の値から直接 V を決定したのは本研究が初めてである。二段階目の電荷分離過程が電荷再結合反応よりも優先的に起こる場合、光検出法では電子的相互作用を決定することは出来なかった。今回、時間分解 EPR 法を用いることによって初めて中間状態の電荷再結合に対する電子的相互作用を直接的に得ることが出来た。得られた値は、最初の電荷分離に対する値に比べて 1/10 程度と非常に小さいことが分かった。このことから、電荷分離過程ではバクテリア光合成反応中心で知られているようなスペーサーを介した電子的相互作用が有効に働いているため、電荷分離が電荷再結合過程よりも効率よく起こることが明らかとなった。

この研究は液体中でナノメートルスケールの分子内光電荷分離状態の構造、配向、距離を特定し、その上で電荷再結合反応に対する電子的相互作用の値を決定することに成功した初めての例である。このことはナノメートルサイズの電子伝達効率を評価し、さらに制御する上において極めて意義が大きい。今後、電子スピンをプローブとした本測定手法が分子エレクトロニクス構築や生体系のエネルギー変換プロセス機構の解明などに大きな役割を果たすものと期待される。

4-4. 今後の展開

A. 液体反応の分子論的理解を目指した溶媒再配向エネルギー測定

様々な溶質や溶媒についてナノメートル電子移動に対する溶媒再配向エネルギー (ϵ_s) を測

定することが可能になった。今後も様々な溶媒、溶質種において同様の方法で ρ_s を測定することが必要である。局所的な溶媒和構造や溶媒和エネルギーの変化が溶質の特異的な立体構造の変化や電子軌道の性質とカップルすれば、誘電体モデルとは全く異なった ρ_s が得られるはずである。このような効果が観測されれば、液体反応場における分子論的な描像を得ることができる。例えば現在の我々の研究では、プロトン性溶媒中におけるキノン分子の ρ_s が誘電体モデルより大きな値を示すことが明らかになってきている。現在、溶質-溶媒分子間の局所的な水素結合の効果であると考えており、詳しい解析を進めている段階である。

B. DNA 分子の電子伝達機能の解明

最近、DNA などの生体系の長鎖分子が電子伝達能力に優れていることが明らかにされてきている。また、カーボンナノチューブ等の炭素クラスター分子なども分子エレクトロニクスへの利用に期待が集まっている。時間分解EPR法を用いて、このような分子ワイヤーにおけるJの符号、大きさを測定することによって電子移動に対する電子的相互作用や再配向エネルギーを定量することができれば、電子伝達機能の評価やメカニズムの解明につながるものと期待される。

5. 領域総括の見解

無機材料に比べて遥かに複雑な多原子構造を有する有機分子の電子状態は、経験的に分子内の局所的原子配置や外部環境などの強い影響を受けていることが知られている。本研究は、分子集合体や溶液中で接近した2つの分子間での電子移動反応の微視的機構を、時間分解電子スピン共鳴法によって定量的に解明し、分子場での“状態と変革”現象に精密科学的な知見を与えることを目的とするものであった。この研究課題は、分子化学と分子物理学との境界領域に属する性格のものであるが、我が国では制度的・心理的制約の影響でこの分野での若手研究者の活躍が乏しい状況にあった。本研究者は、本研究領域の多様な分野の研究者との学際的交流の機会を通して、従来の既成概念を超えた新しい視点から、将来の常識を破る新規な分子間電子移動系を開拓する野心的試みへの挑戦を期待したい。

6. 主な論文等

- 1) S. Sekiguchi, Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : “ Marcus Free Energy Dependence of the Sign of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions ” , J. Am. Chem. Soc., 120, 1325-1326 (1998).
- 2) Y. Kobori, S. Sekiguchi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Chemically Induced Dynamic Electron Polarization Study on the Mechanism of Exchange Interactions in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions “ , J. Phys. Chem.A, 103, 5416-5424 (1999).
- 3) Y. Kobori, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Theoretical Analysis of Singlet-Triplet Energy Splitting Generated by Charge-Transfer Interaction in Electron Donor-Acceptor Radical Pair Systems “ , J. Chem. Phys., 113, 465-468 (2000).

- 4) Y. Kobori, T. Yago, K. Akiyama, S. Tero-Kubota : "Determination of Electron-Transfer Reorganization Energy in Nanometer-Separated Radical Ion Pair by Time-Resolved EPR Spectroscopy " , J. Am. Chem. Soc., 123, 9722-9723 (2001).