

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-4. 励起状態の初期過程
小項目	1-4-1. 電子移動

概要（200字以内）							
<p>光誘起電子移動過程は、① 電子移動理論との対応を探るための実験的研究、② 光合成などの光エネルギー変換過程の基礎過程、③ 光機能分子の機能発現過程、④ 光還元・酸化剤としての利用など多くの観点から光化学領域で長年にわたり研究がなされてきた。特に長寿命電荷分離状態の生成は、②、③、④ に共通した重要な課題であり、①の基礎的な観点からの電子移動反応の最適化に対する知見を基に、分子設計、合成、検証が活発に行われている。</p>	<p>光誘起電子移動反応 (電荷分離、電荷再結合、電荷シフト)</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">人工光合成系の構築</td> <td style="width: 50%;">長寿命電荷分離状態の生成</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・)</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;"> 新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築 </td> </tr> </table>	人工光合成系の構築	長寿命電荷分離状態の生成	基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・)		新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築	
人工光合成系の構築	長寿命電荷分離状態の生成						
基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・)							
新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築							
現状と最前線							
<p>光誘起電子移動過程は、上に示したように種々の観点から多くの研究がなされてきた分野である。古くから蛍光消光機構の1つとして電子移動反応が考えられてきており、エキサイプレックスやCT錯体の励起状態に関する蛍光測定、時間分解過渡吸収測定などの研究も多く行われてきた。また光照射によって反応が開始する光誘起電子移動は、時間原点を持って進行する反応であり、時間分解測定によりこれらの反応速度を詳細に決定可能な系である。そのため反応速度と始終状態間のエネルギー差に関する Marcus の電子移動理論の提出後、これら理論との対応を探るため、多く系を対象に実験的研究がなされた。現在では Marcus 理論が成り立つような電子移動系も実験的に確認されているが、必ずしも、電荷分離、電荷再結合、電荷シフトのそれぞれの反応に対して広いエネルギー差領域を対象に正常領域から逆転領域双方を観測し、Marcus 理論で予測されるようなベル型の速度定数－エネルギー差依存性がきちんと実験的に確認された系は多くはない。たとえば極性溶媒中での分子間電荷分離反応速度定数 (Rehm-Weller の実験) のように、逆転領域での速度定数の減少が全く観測されない系も存在している。特にこの系において逆転領域的振る舞いが観測されない理由については、30 年以上にわたり多くの実験やモデルが提出されており、(1) ラジカルイオン対の励起状態の生成し実質的なエネルギー差の変化、(2) 電荷分離時の電子供与体－受容体間の距離の変化による再配向エネルギーの変化、といった大別して2つの考え方から多くの議論が続いている。</p>							

また電子移動反応の基礎過程に関連した問題として、溶媒和ダイナミクスといった溶媒の動的な応答挙動に関する実験的また理論的な研究も1980年代から1990年代において活発に行われた。特に溶媒揺らぎは、極性溶媒中の電子移動反応に対しては重要な役割を果たしており、単純な電子移動反応理論から考えれば、反応速度の上限を決定する因子である。この溶媒和ダイナミクスについては、液体論などとも密接に関連し現在でも多くの研究が行われている。

光合成などの光エネルギー変換過程の基礎過程としての光誘起電子移動反応についての研究例は膨大な数に上る。その初期にはドナーアクセプター分子系による電子移動理論の検証が多くなされた。その後、単純なドナーアクセプター系から複雑な多量体系が合成されるようになり、電子移動反応機構の理解の深化と共に、電子移動反応の原理を応用した分子内での電荷シフトを伴う人工光合成の研究へと発展している。特に我が国では、非常に多くの研究者がこれらの人工光合成分野を牽引してきた。ポルフィリン・フラレン連結分子系では秒のオーダーに達する電荷分離も実現している。特に最近では、天然の光合成初期過程を模倣した励起エネルギー移動や多段階電子移動を可能とするような複合化された分子系も多数報告されている。これらの中には超分子組織化法を用いて、生体の根幹機能を発現するシステムを人工的に構築することを目指し、光合成アンテナ、光電荷分離中心と電子伝達鎖の各ユニットを構築し、最終的に光合成機能発現系を完成させる試みへと発展しているものもある。また有機分子だけでなく、半導体や金属ドットを電子供与体や受容体として用いた系の開発も行われている。

その他、生体分子系の電子移動反応や、電子供与体－電子受容体間の相互作用が非常に大きい系、界面における電子移動反応等、それぞれにおいて未だ詳細が解明されていない系も数多く存在する。最初にも述べたが、Marcusの電子移動理論はこれらの研究においては重要な指導的な役割を果たしてきた。しかし一方、必ずしもMarcus理論で全ての電子移動反応が説明できるわけではなく、その適用範囲については理論的な観点からも研究が望まれるとともに、より一般化された電子移動理論の確立も重要である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
新規電子移動反応理論の確立
光誘起電子移動を律する因子の完全解明
より効率的かつ安定な分子集団系の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
光誘起電子移動反応を利用した微小エレクトロニクス素子の開発
人工光合成系の構築と利用可能なデバイスへの発展

キーワード

電荷分離、電荷再結合、電荷シフト、溶媒和ダイナミクス、長寿命電荷分離状態

(執筆者: 宮坂 博)