

励起状態の電極反応

Electrochemical Reactions of Excited Molecules

本 多 健 一*・谷 忠 昭*

Kenichi HONDA and Tadaaki TANI

光を吸収して生成する励起状態の分子の電気化学的挙動について考察した。感光色素類を例にとり、これら化合物の電子エネルギー準位とポーラログラフ法で測定した還元電位との間、さらに電子エネルギー準位—励起エネルギー—酸化還元電位の3者の間に一定の関係の成立することを確かめた。

他方これら色素類と特定の半導体との間の電子移行に関する傾向は、その励起エネルギー—還元電位ダイアグラム上にはっきり類別されることがわかった。この結果より励起分子種の電子移行すなわち酸化還元反応の挙動を示すパラメータとしてハイパー酸化還元電位なる新しい概念を導入した。

1. ま え が き

有機化合物の電極反応は古くから広範な研究の対象となってきた。しかし励起状態における有機分子の電解、すなわち電極反応についての知見はきわめて乏しいのが現状である。

電極反応とは、基本的には電極金属(あるいは半導体)と反応物質との間の電子移行反応であり、すなわち酸化還元反応にはかならない。一般の化学反応では、反応を論ずるパラメータとして反応種の濃度、温度、圧力などがあるが、電極反応では反応進行に直接関係するパラメータとして、測定の容易な電流と電位があり、またこれらのパラメータを基礎として、反応の理論的取り扱いが可能である。本研究では以上の見地から、励起状態の酸化還元反応を電極反応と類似して考え、電気化学的に考察して見たい。

なお、励起状態としては、ここでは熱的、その他の励起ではなく、有機分子の固有吸収波長域の光の吸収による電子遷移にもとづくもの、すなわち光吸収による電子的励起状態を考察することとする。

さて、そもそもこのような分野を追求する意義はエネルギー的立場より次のように考えられる。

電極反応は電解製造工業として化学工業において重要な立場を占めているが、実際に電解に要する電圧はせいぜい1単位あたり $\pm 3V$ 位までである。それ以上の電圧は所定の電極反応以外の反応を起こしたり、無駄な熱エネルギーとして散逸する。一方、光エネルギーは可視光であれば $2\sim 4eV$ であり、光を吸収した分子の励起エネルギー状態は温度にして数万度の状態に匹敵する。したがって吸収波長域の光照射下における電極反応は両エネルギーの加わった状態となり、その結果、1)エネルギー利用の有効な方式となる可能性があり。また、2)光化学反応と電極反応の加わった新しい型の反応、新しい反応生成物が

えられる可能性がある。

以上のような展望のもとに、筆者らは次の二つの方向より研究を進めている。

1) 励起分子の電子エネルギー状態の考察に基づき、その電子移行過程を酸化還元電位の導入により統一的に追求する。

2) 可視域に吸収を有する有機化合物、すなわち色素類の溶液を光照射下で電解し分極特性の変化を実験的に確かめる。

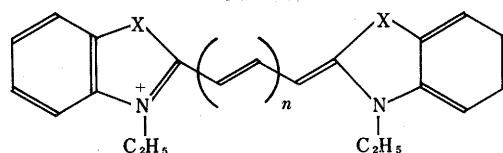
本報では、1)の場合について現在までえられた結果を略述したい。すなわち筆者の一人谷と菊池は写真用増感色素および減感色素類の写真作用について研究し、これら色素の電子エネルギー状態を理論的に導き、これにもとづき増減感機構を色素とハロゲン銀半導体結晶との間の電子移行によることを明らかにした。

筆者らは、以上の結果にもとづき、ポーラログラフ法で色素の還元電位を測定し、電位と電子エネルギー準位、さらに電位—励起エネルギー—電子エネルギー準位の間に一定の関係の成立することを確かめた。このような関係の考察から励起分子の電子移行過程を統一的に論じようような新しいパラメータとして、ハイパー酸化還元電位なる因子を提案したい。

2. 感光性色素の構造

本研究で取り扱った感光性色素の構造は次のとおりである。

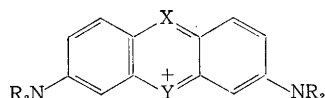
[シアニン色素]



X: $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{Se}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
n: 0, 1, 2, 3, 4, 5

* 東京大学生産技術研究所第4部

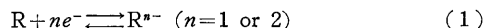
〔塩基性色素〕

X: $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{N}=\text{}$ Y: $-\text{NCH}_2=\text{}$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ R: H, C_2H_5

3. 感光性色素のポーラログラフ半波電位と電子エネルギー準位の関係

種々の化合物、とくに芳香族炭化水素について、多くの研究者が、フロンティア電子エネルギー準位（最低空電子エネルギー準位 ϵ_{iv} と最高被占準位 ϵ_{ho} ）とポーラログラフ半波電位との間に直線関係が成立することを確かめている¹⁾。最低空準位とポーラログラフ還元半波電位 $E_{1/2}$ との関係を例にとり、以下に理論的考察を加える。

滴水水銀電極表面における芳香族炭化水素の還元反応の電位決定段階は、可逆であり次式で示される。



ここで、R は芳香族炭化水素分子である。したがって、標準酸化還元電位 E_0 および $E_{1/2}$ は近似的に

$$E_0 \cong E_{1/2} \cong -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{nF} \quad (2)$$

で与えられる。また、 ΔH^0 と ΔS^0 は近似的に

$$\Delta H^0 \cong E(\text{R}^{n-}) - E(\text{R}) + \Delta E_{\text{solv}} \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{solv}} \cong \text{constant} \quad (4)$$

$$\Delta S^0 \cong \text{constant} \quad (5)$$

ここで、 $E(\text{R}^{n-})$ と $E(\text{R})$ は R^{n-} と R の真空中での電子エネルギーであり、 ΔE_{solv} は R^{n-} と R の溶媒和エネルギー差である。HMO 法の近似の範囲では、

$$E(\text{R}^{n-}) = E(\text{R}) + n\epsilon_{\text{iv}} \quad (6)$$

であるから、(2)~(6)より、

$$E_{1/2} = -\epsilon_{\text{iv}} + C \quad (7)$$

ただし C は定数である。

感光性色素の電極反応は、種々の点で芳香族炭化水素と類似している²⁾、(7) は感光性色素についても成立することが期待される。この点について、以下に考察を加えた。

感光性色素の電極反応の可逆性については、直接的には確かめられていないが、波形解析や、良好な交流ポーラログラフ波が得られることから、可逆度は高いものと考えられる。したがって、(2)式の妥当性は十分であると思われる^{2,3)}。

(4)式については、Peover が、種々の化合物について、 ΔE_{solv} がほぼ一定であることを確かめている⁴⁾。

Gurney によれば⁵⁾、25°C の水中における球状の導体に電荷を与えるに要する自由エネルギーに対する $T\Delta S^0$ の寄与の大きさは 2% 以下であるという。したがって、感光性色素の場合にも、(5)は成立つものと考えてさし

つかえない。

以上の考察から、(7)は感光性色素についても適用できるものと期待される、HMO 法で計算したシアニン色素の最低空準位⁶⁾をポーラログラフ半波電位について目盛り図 1 に、また、他の塩基性色素^{3,6)}について目盛り図 2 に示す。いずれの場合も両者の間に良い直線関係が認められ、感光性色素についても最低空準位とポーラログラフ半波電位との間に、(7)で示されるような関係が成立することが確かめられた。

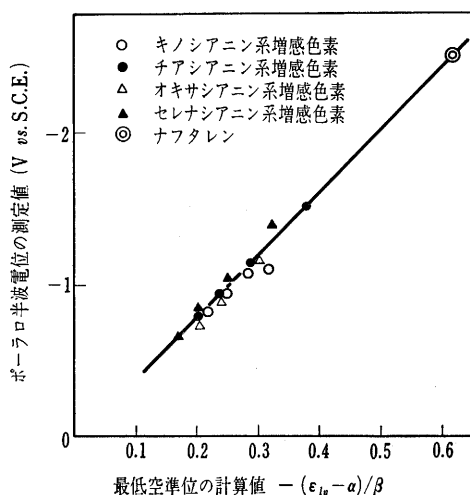


図 1 シアニン色素のポーラログラフ還元半波電位と最低空準位の関係

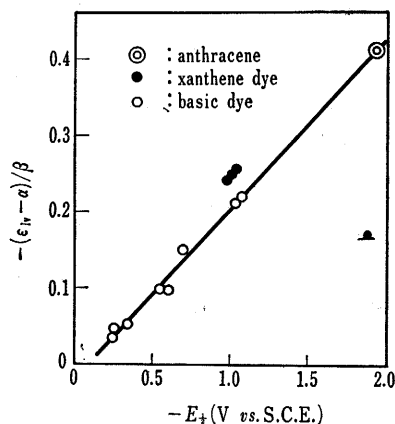


図 2 塩基性色素のポーラログラフ還元半波電位と最低空準位の関係

4. 半波電位と励起エネルギーにもとづく色素の電子エネルギー準位の考察

前節の結果は、感光性色素についても、電子エネルギー準位とポーラログラフ半波電位との間に直接の対応関係があることを示しており、半波電位などを知ることにより、感光性色素の電子エネルギー準位についての知見を得ることができることを示唆している。

すなわち、感光性色素については、励起エネルギー E_{\max} および吸収極大波長 λ_{\max} は

$$E_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ho} \quad (8)$$

で与えられることを考慮に入ると⁶⁾、感光性色素のフロンティア電子エネルギー準位、すなわち ε_{iv} と ε_{ho} を半波電位と励起エネルギーから推定することができることが示唆される。すなわち

$$\varepsilon_{iv} = -E_{1/2} + C \quad (9)$$

$$\varepsilon_{ho} = -E_{1/2} - E_{\max} + C \quad (10)$$

(9) および (10) で与えられる、チアシアニン色素の電子エネルギー準位図を図 3 に示す。これらは、HMO 法の計算で得られたエネルギー準位図³⁾⁶⁾ と良い一致を示しており、(9) および (10) が、感光性色素の電子エネルギー準位図を求めるうえで有用であることを示している。

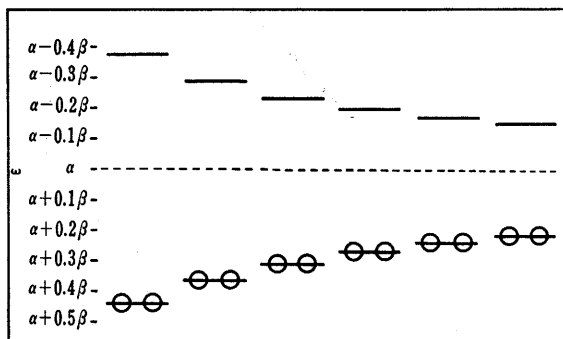


図 3 還元電位および励起エネルギーより導いたチアシアニン色素の電子エネルギー準位

以上のような結果は、半波電位と励起エネルギーが感光性色素のフロンティア電子エネルギーの様子を敏感に反映するものであることを示唆している。この関係を利用して半波電位と励起エネルギーの関係を検討することにより、感光性色素のフロンティア電子エネルギー準位の構造の特長を明らかにすることが可能であると考えられる。

シアニン色素の励起エネルギーと還元半波電位との関係を図 4 に示した。図にみるように、両者の関係は

$$E_{\max} = -2E_{1/2} + \text{const.} \quad (11)$$

で与えられる。(7) と (8) を用いて変形すると

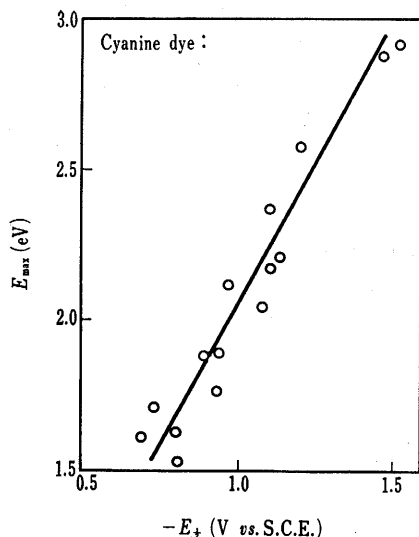
$$E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{\max} = -\frac{\varepsilon_{iv} + \varepsilon_{ho}}{2} + C = \text{const.} \quad (12)$$

C はほぼ一定と考えられるので、(12) は、種々のシアニン色素について、 $(\varepsilon_{iv} + \varepsilon_{ho})/2$ がほぼ一定であることを示している。これは、HMO 法の計算結果と良く一致する⁶⁾。

他の塩基性色素についての、励起エネルギーと還元半波電位との関係を図 5 に示す。図に示すように、両者の関係は

$$E_{\max} = -E_{1/2} + \text{const.} \quad (13)$$

で与えられ、(7) および (8) を用いることにより、



$$E_{1/2} + \frac{E_{\max}}{2} = -\frac{\varepsilon_{iv} + \varepsilon_{ho}}{2} + C = \text{const.}$$

図 4 シアニン色素の励起エネルギーとポーラログラフ半波電位との関係

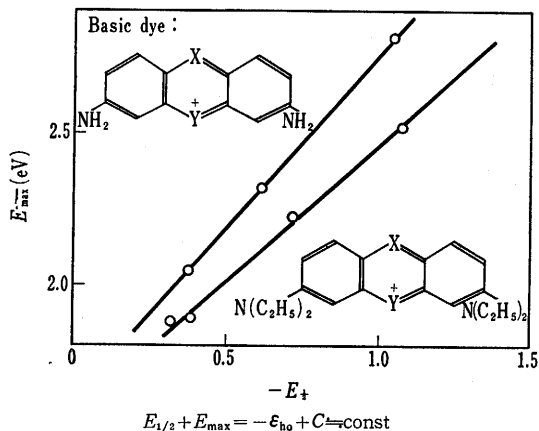


図 5 塩基性色素の励起エネルギーとポーラログラフ半波電位の関係

$$E_{1/2} + E_{\max} = -\varepsilon_{ho} + C = \text{const.} \quad (14)$$

すなわち、これらの塩基性色素は、HMO 法の計算からも示されているように³⁾⁶⁾、 ε_{ho} がほぼ一定であるという、特長的なフロンティア電子エネルギー準位を有することが明らかにされた。

以上の結果から、ポーラログラフ半波電位と励起エネルギーは、基底状態および励起状態の感光性色素のフロンティア電子エネルギー準位に直接に対応することが示された。

5. 励起状態の感光性色素の酸化還元電位の推定

最近の光化学の進歩に伴い、分子の励起状態に関する知識の重要性は、日増しに増大している。ところで、前節までの結果は、感光性色素のポーラログラフ半波電位

と励起エネルギーを知ることにより、基底状態および励起状態の色素の電子エネルギー準位のみならず、励起状態の酸化還元電位についての知見をも得られることを暗示している。この分野での興味の中心は、おもに、励起分子の酸化還元電位と、励起分子の引き起こす酸化還元反応を決定する因子を求める問題に向けられている。

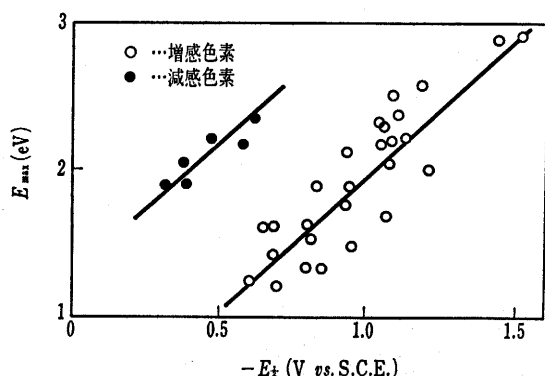


図 6 各種色素類の励起エネルギーと還元電位の関係

ところで、写真過程の分光増減作用は、励起色素によるハロゲン化銀の還元反応であり、その機構を解明することにより、励起分子の引き起こす酸化還元反応に関してなんらかの知見が得られるものと期待される。著者らは前節に示した手法にもとづき、色素の電子構造の特長を明らかにし、増感能力と比較することにより、励起分子の挙動を知ろうと試みた⁷⁾。図 6 に示したように、種々の写真用色素の E_{\max} を $E_{1/2}$ に対して目盛ると、増感色素と減感色素は、それぞれ、 -2 の傾きをもつ別々の直線上にのる。すなわち、増感色素では

$$E_{1/2}(V, \text{S.C.E.}) + \frac{1}{2}E_{\max}(\text{eV}) = -\frac{\epsilon_{iv} + \epsilon_{ho}}{2} + C \approx 0 \quad (15)$$

減感色素では、

$$E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{\max} = -\frac{\epsilon_{iv} + \epsilon_{ho}}{2} + C \approx 0.6 \quad (16)$$

(15)および(16)から明らかなように、 $E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{\max}$ あ

るいは $(\epsilon_{iv} + \epsilon_{ho})/2$ が、色素の分光増感能力、したがって、励起色素の還元能力、を決定する因子である。そこで、前者をハイパー酸化還元電位 (Hyper-redox potential) E_{hyper} 、後者を準フェルミ準位 (Quasi-Fermi level) E_{q-F} と名づけた⁷⁾。すなわち、

$$E_{\text{hyper}} = E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{\max} \quad (17)$$

$$\epsilon_{q-F} = \frac{\epsilon_{iv} + \epsilon_{ho}}{2} \quad (18)$$

ところで、写真乳剤の感光母体である臭化銀の酸化還元電位は、増感色素と減感色素のハイパー酸化還元電位の中間に位置しており⁷⁾、上記の結果とも考えあわせると(17)で与えられる色素のハイパー酸化還元電位は、励起色素の酸化還元電位に相当することを暗示している。

ハイパー酸化還元電位が、他の有機化合物の励起状態における酸化還元電位の推定にも有用であるが、現在検討中である。

(1968 年 1 月 31 日受理)

文 献

- 1) 小出真次, ポーラログラフー, 第 3 集, 南江堂, p. 83 (1965)
- 2) 谷忠昭, 菊池眞一, 工化, **69**, 2053 (1966)
- 3) 谷忠昭, 本多健一, 河村恭子, 菊池眞一, 工化, **71**, 37, (1968)
- 4) M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., **58**, 1656 (1962)
- 5) R. W. Gurney, “イオン溶液論”, 産業図書, 東京, p. 1~16 (1966)
- 6) 谷忠昭, 菊池眞一, 工化, **69**, 2049 (1966); T. Tani, S. Kikuchi, Phot. Sci. Eng., **11**, 129 (1967)
- 7) 谷忠昭, 本多健一, 菊池眞一, 工化, **71**, 42 (1968)

