
 解説

電子スピンによる化学反応の解析

— 時間分解およびパルス ESR 法 —

山内清語

(受取日：1999年2月15日，受理日：1999年3月1日)

Analyses of Chemical Reactions by means of Electron Paramagnetic Resonance — Time-resolved and Pulsed Methods —

Seigo Yamauchi

(Received February 15, 1999, Accepted March 1, 1999)

New types of electron paramagnetic resonance (EPR) techniques have been developed in the last two decades and utility of EPR is extending in various fields. In this commentary, advantages of these new techniques are described on the basis of studies of chemical reactions in the photosynthesis and the model system. EPR provides unique information on electronic structures of reaction intermediate species in solution, now has a time resolution of 10 ns, and develops in a multi-dimensional mode. The technique is still developing as a high frequency (high field) EPR and a combination with other spectroscopic methods such as fluorescence- and UV-vis absorption-detected EPR.

1. 緒言

電子スピンといえば、磁石などの磁性を思い浮かべる人が多いであろうか？ スピンとは“こま”のような自転をイメージすれば良いと聞いたことがあるかも知れない。また、朝永さんの「スピンは巡る」という本の題名を思い出す人がいるかもしれない。いずれも正しい認識である。しかし、“電子スピン”で ESR (electron spin resonance：電子スピン共鳴) 法を思い浮かべる人は何人ぐらいいるであろうか？ ESR は、電子スピンを通して物質、分子の世界を探る学問である。主に磁性などの物性を扱う物性化学、生体中のヘム(鉄)タンパク等を扱う生物化学、金属錯体を扱う無機化学、化学反応や電子励起状態などを扱う有機化学、物理化学、

と化学のほぼ全領域をカバーしている研究手段である。そのわりに ESR は、特殊な学問領域という印象を与えているように思われる。NMR (nuclear magnetic resonance) も核スピン共鳴ということで同じ原理の上に成り立っているが、こちらは多くの分子の同定や MRI などの医学機器として、より一般的に利用されている。ESR は、対象が安定な常磁性物質であったり、適用条件が極低温などに限定されているなどの理由で、特殊な機器と考えられているように思われる。ESR スペクトルの形や信号の減衰に、原因の特定が難しい種々のスピンの異常分極(スピン準位の分布の熱分布からのずれ)やスピンの緩和(スピン準位間の位相や分布の平衡状態への時間変化)などのスピンダイナミクスが関与しているのも、ESR の一般的な利用を困難にして

いる原因かもしれない。

しかし、最近のESRは性能が向上し新しい方法も開発されて、常温の溶液中でも短寿命常磁性種のESR信号を観測することが可能になった。これによって、分子の反応や分子運動ダイナミクスも直接解析できるようになり、対象とする領域が著しく広がっている。本解説では、これらの新しいESR法の性能を最も良く表わす例として化学反応の解析を取り上げて、ESR法の効用をできるだけ分かり易く紹介する。さらに、ESR法の新たな展開についても述べたい。

ここで、ESRとEPR (electron paramagnetic resonance: 電子常磁性共鳴)の違いについて述べておく。ESRは電子スピン分光の総称で、EPRは磁性体の一つである常磁性種 (paramagnetic species) を扱うESRである。この解説で扱うのはEPRであるが、日本では伝統的にESRを使うことが多いので、私は日本語ではESR、英語ではEPRと使い分けしている。

2. 化学反応と分光法

化学反応の典型的な例として、次のような簡単な反応を考える。



ここで \cdot は不対電子を表わす。これらの反応において最初の反応中間体 ($A \cdot \cdot B$ など) は、ラジカル対と呼ばれるもので、これらが反応の経過とともに第二の中間体、孤立ラジカル ($A \cdot$ 、 $B \cdot$ など) へと分離していく。これらはいずれも磁場の存在のもとで磁性をもつ常磁性種で、ESRで観測が可能である。反応物の $A-B$ 、 A 、 AH 、 B などが電子励起状態であれば、これらの状態が光励起によって生成されるので、反応は光化学反応と呼ばれる。(1)、(2)、(3)は、それぞれ開裂反応、電子移動反応、水素引き抜き反応と呼ばれる最も基本的な化学反応である。化学反応の機構を解明するためには、励起状態を含めた反応中間体の(電子)構造とダイナミクスの解析が不可欠である。これらの化学反応を分光学的に研究する代表的な手段は、光の発光と吸収である。前者は感度の点で著しく優れており、特に反応前駆体で発光を持つ励起状態の性質調べるのに有用である。しかしこの方法は、ラジカル対やラジカルのように、多くの場合発光を示さない反応中間体には適用できない。一方、分子はどんな状態であってもいずれかの波長領域に吸収を持つので、吸収法は反応解析の最も一般的な方法となる。さらに、解析の重要な要素である時間分解能が他のどの方法よりも優れており、現在フェムト秒 (10^{-15} s) の領域にまで達している。実際に多くの系で最もよく用いられているのが、時間の因子まで含めた吸収法、過渡吸収

法である。しかしこの方法では、スペクトルが一般にブロードで、観測された中間体の電子構造を定量的に反映するような情報は得られない。分子種の同定は、中間体と思われる分子を合成してスペクトルの観測を行い、それらの相似性を用いて行われるが、中間体が安定に存在しない場合も多く、この場合にはスペクトルの同定も非常に困難となる。

これに対してESR法は、電子スピンと核スピンの相互作用によるスペクトルの超微細構造と、軌道運動とスピンの相互作用によるピーク位置のシフト、電子スピン間の相互作用による微細構造などにより、中間体の同定はもとより分子構造、電子構造も定量的に得られるという優れたものである。しかも上で述べたように、反応中間体は多くの場合常磁性でありESRの格好の対象である。しかし、この方法には時間分解能 (ミリ秒程度) と感度が著しく低いという、反応解析には決定的な欠点があった。10数年前までのESRによる溶液中の反応の研究には、反応の途中で系を冷却し反応を止めて、低温固相中で中間体を観測するという定常法しかなかった。この事態を打破したのが時間分解ESR法である。この方法では、レーザーを用いて多量の常磁性種を作るとともに瞬間的にできる2つのスピン準位 (α と β) 間の異常な分布数の差 (異常分極) を利用して、大き

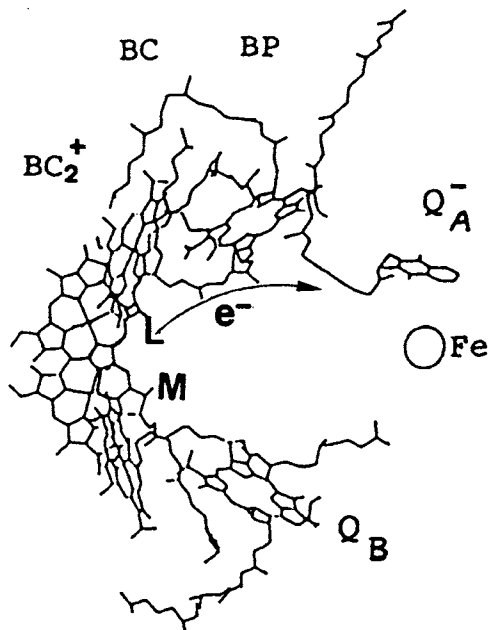


Fig.1 Schematic representation of an ion pair in the photosynthetic reaction center. BC, bacterio-chlorophyll; BC₂⁺, BC dimer; BP, bacterio-pheophytin; Q, quinone.

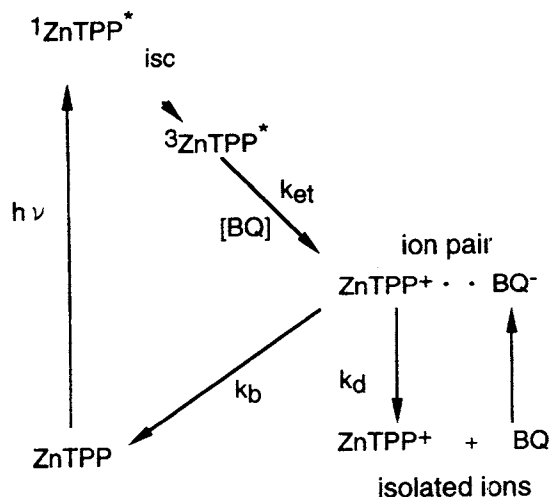


Fig.2 Reaction scheme of a model system of the reaction center.

なESR信号を得ることができる。時間分解能も100ナノ秒の領域まで向上して、十分に溶液中の化学反応を追跡できるまでになった。最近では、NMRと同様にESRでもパルス化が進み、感度がさらに向上して時間分解能も10ナノ秒を実現するに至った。¹⁻⁸⁾パルス法では、多次元法への展開などの質的な発展も見られている。さらに高周波を用いたESRも現実のものとなり、新たな展開が始まっている。

具体的な化学反応の例として、光合成およびそのモデル系の光誘起電子移動反応を取り上げ、種々のESR法の有用性を示していく。実際の光合成系は、X線回折からFig.1のような構造をとることが知られている。この系で重要な分子種は、光の吸収体であり、かつ電子の供与体であるクロロフィルダイマーの励起状態、電子移動直後のイオン対状態、最終的なイオン状態である。Fig.2は光合成のモデルとして用いられるポルフィリン-キノン系の反応スキームである。

3. 電子スピン (ESR) 共鳴法

ESR法は、多くの分光法と同じように系と電磁波との相互作用をモニターして物質の性質を探る電磁波分光法の一つである。しかし、この方法には電磁波のほかに磁場を必要とするという特徴がある。もちろん、磁場としては他の電子や核スピンによるものでも良いが、一般的には外部磁場を用いる。これは電子スピンの状態が、磁場を加えて初めて異なる性質を持つ α スピン ($m_s = 1/2$) と β スピン ($m_s = -1/2$) という2つの状態からなることによる。これらの状態は磁場の下ではZeemann分裂を起こし、それらのエネルギー差が磁場 B の大きさとともに広がっていく

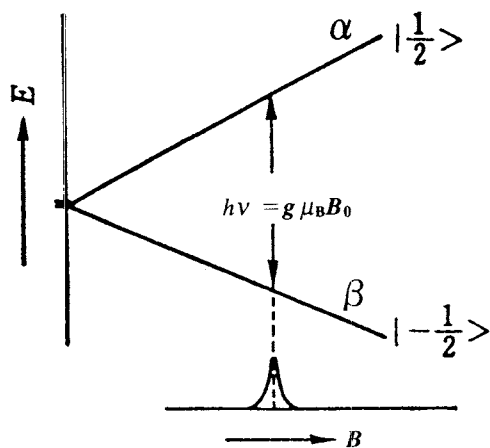


Fig.3 Energy level diagram of two spin states under the external magnetic field and an EPR method.

(Fig.3)。このエネルギー差が分子の電子状態や構造を反映しているのを、これを電磁波(ここではマイクロ波)で追跡する。これがESR法であるが、他の分光法と少し異なり、ESRでは電磁波の周波数(エネルギー)を変えのではなく、磁場を変えてこのエネルギー差を観測する。したがって、ESRスペクトルの横軸は一般に磁場の強さである。これは、NMRとともにスピン分光法の特徴であり、観測手段として電磁波の共振器を使うためである。共振器内には一つの周波数のマイクロ波しか定常波として立たないので、磁場を変えて種々の分子や状態のエネルギー差(=共鳴周波数)を観測する必要がある。共振器を使うのは高い感度が必要なためであり、これは遷移を起こす状態間のエネルギー差が著しく小さく($0.33 \text{ cm}^{-1} = 0.5 \text{ K}$)、遷移強度が小さいためである。最も良く使われているマイクロ波の周波数は9 GHz($= 0.3 \text{ cm}^{-1}$; Xバンド)であるが、最近では種々の目的のためにこれより高周波(32 GHz, Qバンド; 95 GHz, Wバンド)および低周波のESR(3 GHz, Sバンド; 1 GHz, Lバンド)も使われている。Xバンドでは、330 mT(3300 G)付近が有機ラジカル信号の中心となる。

ここで、ESRの解析に用いる3つのパラメータについて説明する。いずれも電子スピンと種々の磁場との相互作用の比例定数として表わされる。第一に g 値で、これは電子軌道の磁場による外部磁場の遮蔽を表わしており、NMRの化学シフト(δ / ppm)に相当する量である。この値により、スピン準位 α と β のエネルギー差($\langle H_{ze} \rangle = \text{Zeemann分裂の大きさ}$)が決まる。 g の大きさは有機ラジカルでは、自由電子の $g = 2.0023$ 付近(± 0.01)であるが、重金属の鉄を含む系では $g = 6$ などの大きな値をもつことがある。

$$H_{ze} = g \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (4)$$

第二が核スピンの相互作用 H_{hfs} を表わす超微細相互作用パラメータ a であり、この大きさから、各原子上への電子スピンの分布がわかる。大きさは 0 から 50 mT (水素原子) まで、各原子によって種々の大きさをもつ。

$$H_{hfs} = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (5)$$

三番目が、別の電子スピンとの相互作用 H_{dd} を表わすパラメータ D , E で、これらの値から、2 つ以上の不対電子をもつ系の電子状態、電子分布がわかる。 D , E の大きさは次式で表わされ、励起三重項状態では、0 ~ 10 GHz 程度である。

$$H_{dd} = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (6)$$

ここで \mathbf{B} , \mathbf{S} , \mathbf{I} は、それぞれ外部磁場、電子スピン、核スピンを表わす。これらのパラメータは分子およびそれらの置かれた状態を直接的に反映するので、これらの大きさを測定して解析すれば電子および分子構造がわかることになる。

次節では、定常状態法に始まり、時間分解法からパルス法へと発展してきた ESR の歩みをたどり、それぞれの特徴を述べる。

4. ESR 法による化学反応の解析

4.1 定常状態の ESR

安定な常磁性種または不安定な常磁性種を安定な状態にして、マイクロ波の連続的 (cw) な照射により、それらの ESR 信号を観測するのが通常の定常状態 ESR 法である。前者は、常磁性金属錯体や例外的に安定なラジカルが対象である。後者は、本解説のテーマである反応中間体などが対象で、ここではこれについて説明する。不安定種を安定化するのに 2 つの方法がある。一つは、安定分子または安定ラジカル (トラップ剤と呼ばれる) と反応させて別の安定なラジカルを生成し、その解析から間接的に元の不安定ラジカルの情報を得る方法で、ラジカルトラップ法と呼ばれる。この方法は反応系に直接トラップ剤を添加するのでその状態で信号を解析できる利点があるが、一方で見たい中間体の構造が間接的にしか観測できないという欠点がある。2 つめは、系の反応を低温で凍結させることによって中間体を安定化し、解析する方法である。低温で観測する利点は中間体を安定化させることに加え、ESR の遷移を起こす 2 つの準位間の分布数差を増大させて信号を大きくすることである。この方法では、反応系のラジカルを直接観測することはできるが、一般に溶液中で不安定なラジカルは見えない。光合成系では、Fig. 4 のような ESR スペクトルが観測されており、chlorophyll カチオンの存在が確認されて

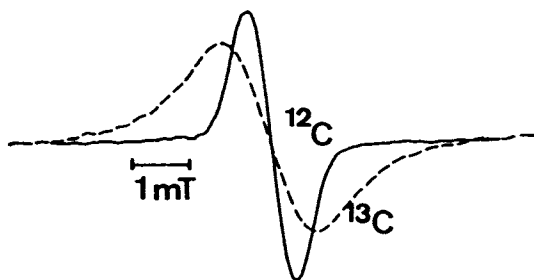


Fig. 4 Steady state EPR spectrum of the reaction center in living *Synechococcus lividus* at 23 °C.

いる。定常状態 ESR 法では感度をあげるために磁場変調 (ΔB) という方法を用いるので、信号の線型は図のように微分形 ($\Delta I / \Delta B$) になる。

この定常法には、系のダイナミクスを実時間で追跡できないという化学反応の研究には決定的となる欠点がある。この方法では、時間変化に関する情報を信号の線幅から得ているが、時間の範囲が限定される上に、線幅がこの不確定原理に由来するという特定が難しいという困難がある。

4.2 時間分解 ESR

時間分解 ESR 法は、これらの欠点の多くを一挙に解決する画期的な方法である。ESR で定常法を使わなければならなかった最大の理由は、感度の問題であった。信号が弱いので、磁場を周期的に変調 (100 kHz) させて信号の S/N 比の向上を図っていた。これはもともと遷移を起こす 2 つの準位 (α , β スピン準位) 間のエネルギー差が小さいため、分布数の差が小さいことが原因である。しかしレーザーを用いて光反応を起こしてみると、ほとんどの場合反応直後には、スピン準位の分布は熱分布ではなく異常分布をしており、2 つの準位間の分布差が非常に大きくなることがわかった。これを化学反応に伴う電子スピンの異常分極 (chemically induced dynamic electron spin polarization: CIDEP) 効果と呼ぶ。これはほとんどの化学反応に伴って起こる一般的な現象であり、パル的に反応を誘起してやると定常励起に比べて著しい信号強度の増加が観測された。さらにレーザーを用いることで瞬間的に多くの常磁性反応中間体を作ることができ、感度の問題が一挙に解決した。こうなると定常法を支えていた磁場の変調の必要がなくなり、時間軸方向の信号観測、つまり信号の時間分解が可能となった。これによって時間分解法の信号は、微分形ではなく、マイクロ波の吸収、放出を反映するゼロ次型となる。

信号の強度を決めているものに、共振器の感度 (Q 値と呼ぶ) があり、これは系の時間分解能と反比例の関係にある。信号が強い場合には、感度 (Q) を小さくすれば時間分解能を 50 ナノ秒まで上げることができる。一般的に、時間

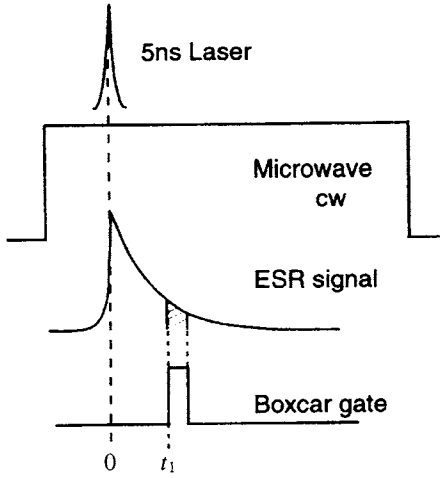


Fig. 5 Time-resolved EPR method.

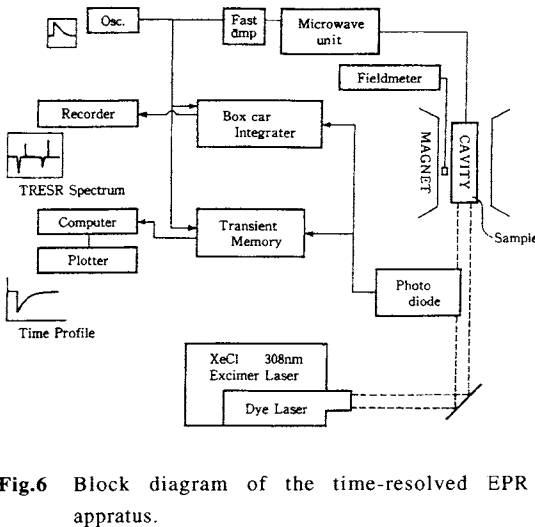


Fig. 6 Block diagram of the time-resolved EPR apparatus.

分解ESR法の時間分解能は100ナノ秒程度といわれている。時間分解法では、常磁性種を瞬間的に作ることだけが重要であり、観測用の電磁波(マイクロ波)は連続(cw)的である。これらの時間軸の関係をFig.5にまとめる。さらに実験のブロック図をFig.6に示す。我々の研究室では、時間分解スペクトルを観測する場合にはボックスカー積分器を、信号の時間変化を観測する場合にはトランジエントメモリを用いている。後者だけを用いて各磁場で減衰を観測し、時間と磁場方向の2次元スペクトルを観測することも可能である。

Fig.7に光合成モデル系(Fig.2)で観測される時間分解ESRスペクトルを示す。図から、ポルフィリンの励起三重

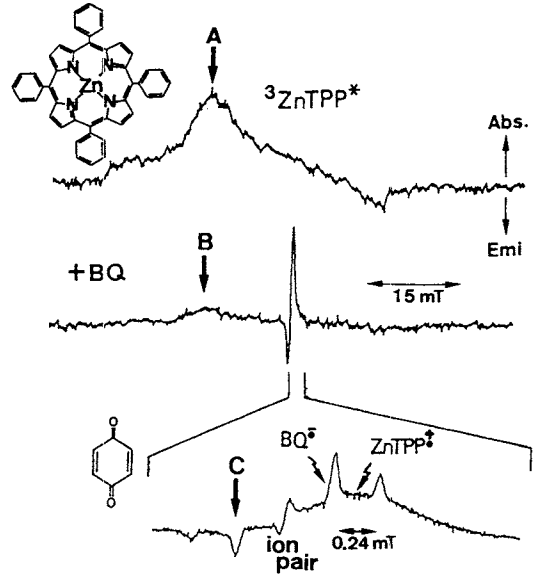


Fig. 7 Time-resolved EPR spectra of the intermediate species for porphyrin-quinone in $C_6H_{11}OH$ at $1 \mu s$ and $25^\circ C$.

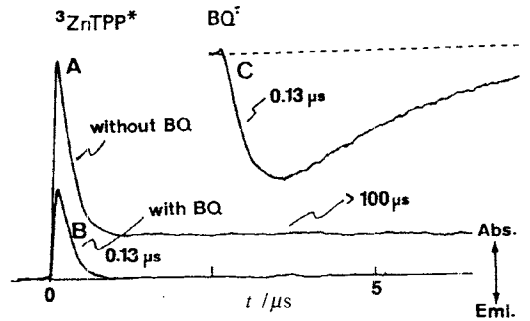


Fig. 8 Time-profiles of the EPR signals for triplet porphyrin (A and B) and the quinone anion (C).

項状態、ポルフィリンカチオンとキノンアニオンのイオン対とそれぞれのイオンと、予想されるすべての反応中間体が観測されていることがわかる。これらの中間体の同定は、3章で述べたESRパラメータを用いて、一義的に行うことができる。この系において、溶媒、塩、軸配位子などの反応を制御する種々のパラメータを変化させて、全ての中間体の振舞いを追跡すれば、それぞれの制御因子は反応のどの過程に影響を及ぼすのかが容易にわかる。解析の結果、軸配位子はイオン対の生成過程で重要であり、塩は孤立イオンを生成する過程にきいていることがわかった。Fig.8のような信号の時間変化からは、励起三重項の減衰とキノン

アニオンの立ち上がりが一致しており、後者は電子移動反応により前者から生成することがわかる。

4.3 パルス ESR

パルス ESR 法は、与えるマイクロ波をパルス化する方法である。同じ磁気共鳴法である NMR のほとんどすべての市販品がすでにパルス NMR になっていることで、その有効性が図り知れる。しかし、ESR ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ s}^{-1}$) では NMR (10^6 s^{-1}) に比べて周波数が3桁大きいことで電子部品やデータ解析法の開発が遅れ、ようやく5年ほど前に市販品が売り出されたところである。この方法では、時間分解法 ($< 10 \text{ mW}$) に比べて著しく強い (1 kW) マイクロ波を瞬間的に ($10 \sim 20 \text{ ns}$) かける。パルス法には、時間分解法と比べて、次のような大きな利点がある。

- 1) 感度が一桁程度高い。
- 2) マイクロ波によってスピン系のダイナミクスが乱されない。
- 3) 時間分解能が10ナノ秒で高分解である。
- 4) スペクトル分解能が高い。
- 5) 多次元法への展開ができる。

ただし、マイクロ波の増幅器などの部品が高く高価な装置である。我々の研究室では自作のパルス ESR 装置を使っているが、パルス装置の市販品の値段は現在 cw 装置の3倍程度である。さらに、与えるマイクロ波系列の選択と信号の処理などは今のところ専門家任せにせざるを得ないという短所もある。しかし将来的に研究用の ESR が、NMR と同様にパルス ESR になるのは間違いがなく、近い将来これら

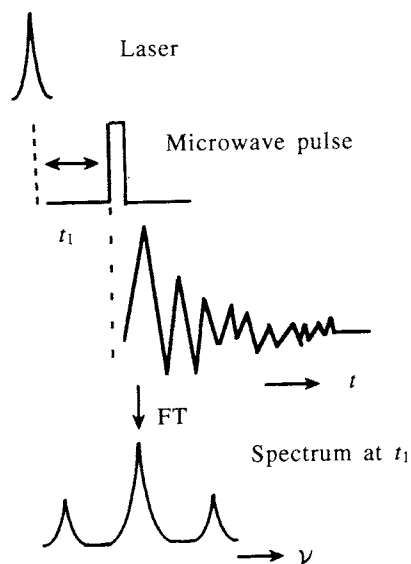


Fig.9 Pulsed EPR method.

の問題も解決されると思われる。

前節で示したように時間分解 ESR により、電子移動過程を詳細に決定することができたが、反応速度やスピン緩和速度などを正確に決定するのは困難である。一つには時間分解能 (100 ナノ秒) の問題があり、他には連続的な (cw) マイクロ波照射によるスピン系との相互作用の効果がある。この問題を解決するのがパルス法で、この方法では Fig.9 のようにパルスの (10 ナノ秒) に強力な (1 kW 程度) マイクロ波を照射する。これによって、時間分解能も10ナノ秒となる。パルス法では感度の向上も著しく、Fig.10 のように広い時間範囲で信号を観測することができ、比較的遅い過程の逆電子移動反応のデータも得られる。信号の時間変化の解析から、反応制御パラメータごとにラジカル対とラジカルの生成・消滅速度定数が求められた (Table 1)。これらの結果から、時間分解法で得られた反応の制御因子に関する結論が、パルス法によって定量的に支持された。

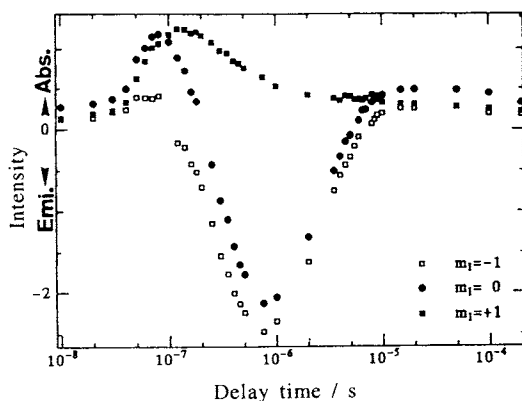


Fig.10 Time-profiles of the pulsed EPR signals for three hf lines of the quinone anion in the same system as that in Fig.7.

Table 1 Kinetic parameters in a model system of the reaction center; zinc porphyrin (ZnTPP) and benzoquinone (BQ) in 2-butanol^{1,2)}

System	$k_{et}[\text{BQ}] / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_d / 10^6 \text{ s}^{-1}$
ZnTPP-BQ	2.2	3.6
+ LiClO ₄ ³⁾	2.9	5.6
+ pyridine ⁴⁾	3.0	3.6

1) For the definition, refer to Fig.2. 2) $k_b \ll k_d$
 3) salt 4) axial ligand

5. 新たな展開

5.1 多次元ESR

パルスESR法のcw法との質的な違いは、多次元法への展開である。多次元法の大きな利点は、1次元では重なっていた性質の分離観測である。NMRでは分子の中で、ある原子と相互作用する原子を特定する方法などとして一般的に用いられている。ESRでも核スピンの他電子スピンの相互作用の違いを利用して分子種の分離などが行われている。我々は最近、ESR法の最大の特徴であるスピン多重度(S)の決定と異なるスピン種の分離に使える2次元ESR法を開発した。この方法は、スピン数によってマイクロ波との相互作用の大きさが異なることに着目して、ESR信号の強度を磁場 B_0 の軸方向の他に、マイクロ波との相互作用をもう一つの軸 B_1 (ニュートーション周波数: ω_1) 方向に展開した2次元法である。¹⁰⁾ Fig.11にミセル中のポルフィリンキノン系の2次元スペクトルを示した。図から、これまでの1次元スペクトル (Fig.7) では混在していたイオン対とイオンが、 ω_1 方向にきれいに分離されていることがわかる。

5.2 高周波 (高磁場) ESR

ESRパラメータの1つである g 値はスペクトルの中心を与える量である。2つ以上の常磁性種が混じっている場合には、この g 値によってそれぞれの分別が可能である。しかし線幅に比べて g 値の差が小さい場合は、この分離が困難となる。式(4)を参照すると、このような場合には高いマイクロ波周波数(ν)を使えば分離が容易であることがわかる。最近、周波数が通常のXバンド(9 GHz)の10倍のW

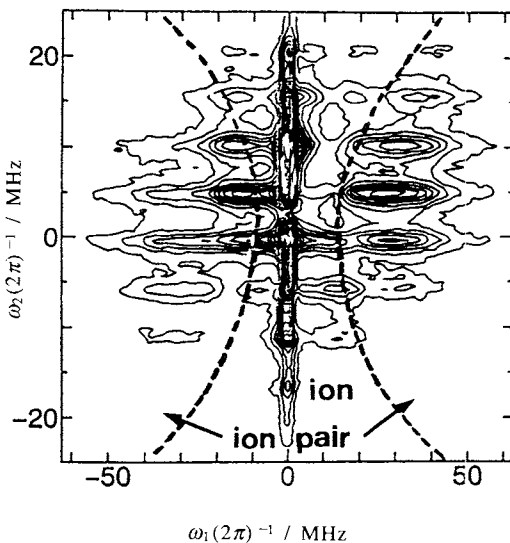


Fig.11 Two-dimensional EPR spectrum for porphyrin-quinone in micellar solution.

バンド(90 GHz) ESRが開発された。この方法によって多くの中間体の g 値が正確に測定されるとともに分離・観測が可能になった。高周波ESRには、1) 混在する常磁性種が容易に分離されるほかに、2) 共振器のサイズが著しく小さくなることで極少量のサンプルでも感度良く観測されること、3) 時間分解能がさらに1桁上がること、4) パルス化が容易であることなどの大きな利点がある。したがって、高周波ESRは、今後著しい発展が期待されるESRの一つであり、実際に世界各地で開発が進められている。

光合成系のイオン対の時間分解ESR信号の観測にも高周波法が適用され、Fig.12のようにイオン対における2つのイオンの寄与が見事に分離された。このスペクトルから、クロロフィルダイマーカチオンの配向、電子状態に関する詳しい情報がFig.13のように得られた。¹¹⁾

我々は、高周波法と多次元法を励起多重項の研究に用いて、生成する多重項励起状態の同定や分離を行っている。^{12), 13)}

5.3 光分光検出ESR

これまで見てきたように、ESR法は20年前の定常法に比べると格段の進歩を示している。さらに、他の分光法と合体させて、マイクロ波以外の電磁波をモニターするとESRのみでは得られなかった質の高い情報が得られることがある。古くは、励起状態の性質を解明するために開発された

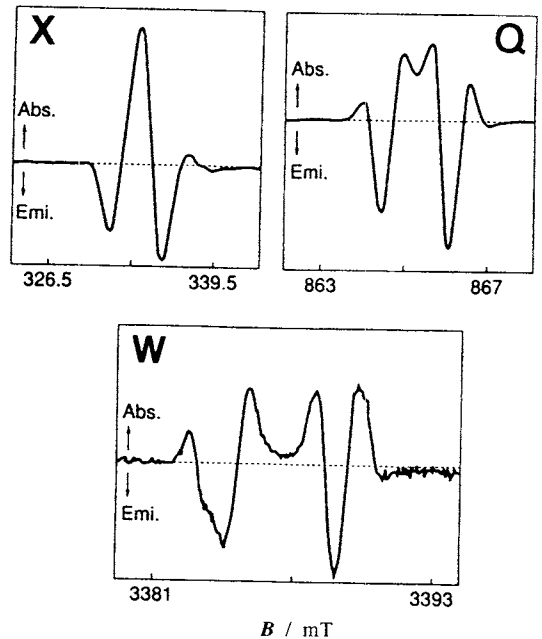


Fig.12 X (9), Q (35), and W (95 GHz) band transient EPR spectra of the photosynthetic reaction center in *Rb sphaeroides*.

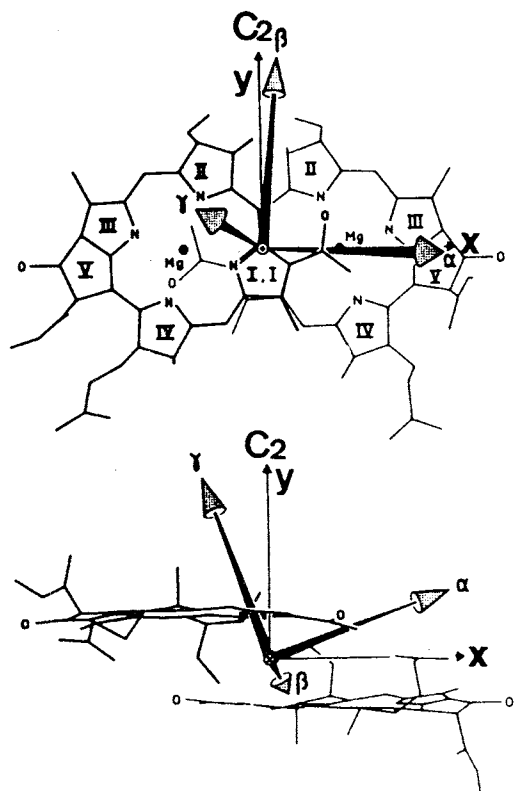


Fig.13 Obtained electronic structure of BC_2^+ in Fig.1.

りん光検出 ESR 法があり、これは低温固相で発光をもつ系に対して有用な方法であった。しかし最近では、常温溶液中で使用可能なけい光検出 ESR、過渡吸収検出 ESR およびラマン検出 ESR などの方法が開発されており、ラジカル対などの観測に用いられている。¹⁴ これらの方法には、ESR 法が適用できないような条件下で ESR 信号が観測される利点があり、さらに ESR 法の適用範囲が広がることが期待される。

文 献

- 1) 吉田 宏、広田 襄、“新しい磁気共鳴と化学への応用” 化学総説 49, 学術出版センター, 93 (1986).

- 2) 山内清語, “バイオ高分子における物理化学計測とその応用”, 学術出版センター, 135 (1992).
- 3) 山内清語, 広田 襄, 実験化学講座 8, 分光 III, 丸善, 541-559 (1993).
- 4) 磯谷順一, 山崎 聡, 分光研究 43(5), 247 (1994).
- 5) 手老省三, 分光研究 43(5), 266 (1994).
- 6) 山内清語, 化学, 化学同人 51, 62 (1996).
- 7) N. Hirota and S. Yamauchi, "Dynamics of Excited Molecules", Elsevier, 513 (1994).
- 8) N. Hirota and S. Yamauchi, "Dynamic Spin Chemistry", Kodansha, 187 (1998).
- 9) J. R. Norris, R. A. Uphaus, and J. J. Katz, *Biochim. Biophys. Acta* 275, 161 (1972).
- 10) R. Hanaishi, Y. Ohba, S. Yamauchi, and M. Iwaizumi, *J. Chem. Phys.* 103, 4819 (1995).
- 11) T. F. Prisner, M. Rohrer, and K. Möbius, *Appl. Magn. Reson.* 7, 167 (1994).
- 12) J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, and K. Möbius, *J. Phys. Chem. A.* 101, 5869 (1997).
- 13) N. Mizuoichi, Y. Ohba, and S. Yamauchi, *J. Phys. Chem., A.* 101, 5966 (1997).
- 14) 村井久雄, “光化学の基礎と先端研究”, 季刊・化学総説 36, 学術出版センター, 102 (1998).

要 旨

この15年間に新しい電子スピン共鳴 (ESR) 法が次々と開発されて、ESR の有用性が種々の領域に拡大している。この解説では、新しい ESR 法を光合成とそのモデル系の光化学反応に適用した例を示し、それらの長所と短所を整理した。ESR はもともと反応中間体の電子構造に特異な情報を与える手段として用いられていたが、装置の進歩により時間分解能も10ナノ秒と短くなり、多次元法への展開も進んで、溶液中の反応の“その場観測”も可能になっている。ESR 法の開発は現在も続いており、高周波 ESR やけい光および過渡吸収検出 ESR などの他の手段による ESR の検出法へと展開している。