

「光エネルギーと物質変換」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成26年度中間評価実施研究課題－

研究総括 井上晴夫

1. 研究領域の概要

本研究領域では、人類にとって理想的なエネルギー源である太陽光による広義の物質変換を介して、光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵・有効利用し得る高効率システムの構築を目指した独創的で挑戦的な研究を対象とした。具体的には、半導体触媒や有機金属錯体による光水素発生、二酸化炭素の光還元、高効率な光捕集・電子移動・電荷分離・電子リレー系、光化学反応場の制御、水分子を組み込んだ酸化還元系、ナノテクノロジーを駆使した光電変換材料、高効率光合成能を有する植物、藻類、菌類などの利用技術、光を利用したバイオマスからのエネルギー生産、光合成メカニズムの解明などが含まれる。光化学、有機化学、材料科学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど幅広い分野から、将来のエネルギーシステムへの展開を目指した革新的技術に新しい発想で挑戦する研究を対象とした。

2. 中間評価対象の研究課題・研究者名

件数： 3件(うち、通常型 2 件、大挑戦型 1 件)
※研究課題名、研究者3名は別紙一覧表参照

3. 研究実施期間

平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月(※平成 29 年 3 月終了予定)

4. 中間評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成 26 年 5, 11 月 評価会開催(於: 領域会議)

平成 27 年 1 月 研究総括による中間評価

平成 27 年 1 月 被評価者への結果通知、研究計画見直し

5. 中間評価項目

(1) 研究の進捗状況と課題

(2) 研究成果の発表状況

(3) 今後の展開の可能性

(4) 総合評価

(5) 大挑戦型については、さらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展を加味した。

6. 評価結果

恩田博士は、化学反応の進行に伴う構造変化、微小構造変化を個別の結合状態の時間変化として文字通り直接観察することができる時間分解振動分光(TR-IR)で実績のある研究者である。人工光合成研究における分子触媒の光励起後の分子内緩和過程、分子間エネルギー移動過程、電子移動過程などの直接観察を通して分子触媒の機能評価、分子触媒機構の解明を目指すという意欲的な研究提案により採択された

長澤博士は、超高速科学計測領域で先端の実績を有する研究者であり、目標として光合成反応中心の超高速緩和、エネルギー移動、電子移動過程などについて、どの結合振動モードがそれぞれの過程に参与しているかを含めた分子過程の超精密解析を超高速時間分解振動構造解析から切り込もうとする意欲的研究提案で採択された。

山方博士は、半導体触媒による水の光分解について半導体調製、定常光照射実験、など Bulk Photolysis においても多くの研究実績があり、かつ超高速過渡吸収測定にも実績を有する研究者である。半導体光触媒において、如何にして可視光を利用するか、近赤外光を利用し得るか、電荷分離効率を上げて還元末端、酸化末端の反応効率を上げるか、という解決すべき主要課題に対して、半導体内における電子、正孔などのキャリアーの動的挙動、欠陥へのキャリアー捕捉に焦点を絞り、特に伝導帯電子キャリアーへの赤外光照射により薄膜絶縁層を超え

て異種半導体の伝導帯への不可逆的な電子注入に挑戦するという通常は想定困難な課題に関する極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして採択された。以下、研究者ごとにその中間評価を報告する。

1. 恩田 健 研究者「新しい時間分解赤外振動分光法を用いた複雑な光エネルギー変換過程の解明」

恩田博士は、化学反応の進行に伴う構造変化、微小構造変化を個別の結合状態の時間変化として文字通り直接観察することができる時間分解振動分光(TR-IR)で実績のある研究者である。人工光合成研究における分子触媒の光励起後の分子内緩和過程、分子間エネルギー移動過程、電子移動過程などの直接観察を通して分子触媒の機能評価、分子触媒機構の解明を目指すという意欲的な研究提案により採択された。期待通り、分子内の結合状態の時間変化を直接捉えるに最も強力な手段としての時間分赤外振動分光測定系を世界最高レベルの時間分解能(10^{-13} s)と検出限界(10^{-5} OD)で極めて早期に構築・立ち上げすることに成功した。人工光合成系でのベンチマーク分子錯体である Ru 錯体を始め、次々と分子触媒の電子励起直後の緩和過程を解明している。特に、通常の観測では対称性の制約などから「見えない」Dark stateなどを振動分光で観察するなど、従来の測定の世界を超えて「状態」の解析に切り込みつつある。多くのさきがけ研究者との共同研究も活発に進めており、一層の展開が期待される。

2. 長澤 裕 研究者「超高速電子移動のドライビング・フォースと反応場の解明」

長澤博士は超高速科学計測領域で先端の実績を有する研究者であり、目標として光合成反応中心の超高速緩和、エネルギー移動、電子移動過程などについて、どの結合振動モードがそれぞれの過程に関与しているかを含めた分子過程の超精密解析を超高速時間分解振動構造解析から切り込もうとする意欲的な研究提案が採択された。研究開始より超高速時間分解スペクトル測定系の構築・立ち上げには若干の誘導期間があったが、順調に世界最高レベルの縮退四光波混合、単波長ポンププローブ(PP)法、白色光による過渡吸収測定等のフェムト秒時間分解分光システムを構築した(波長可変領域:500-790 nm、810-1000 nm、パルス幅:12-30 fs)。タンパク質環境中に埋め込まれたクロモフォアー同士の励起エネルギー移動や電子移動過程は、本質的に超高速過程であることに加えて、通常溶液中のような溶媒分子の配向緩和挙動、時間領域に重なる現象としてではなく、むしろ溶媒分子の慣性応答領域(分子全体の動きや配向などがほとんど起きない程の短時間)の時間領域でも進行し得る過程として捉えることができる。そのような微小環境、時間領域では、溶媒配向緩和に隠れて観測が困難であった振動モードの関与が検出できる可能性がある。このような視点から、長澤博士は、単分子同士の電子移動過程について、エネルギー受容体を溶媒とすることにより溶媒の慣性応答時間領域での超高速現象を観測する方法と、溶媒の配向緩和を極端に遅くできるイオン溶液中の挙動を観察する二つのアプローチを採用し、前者では大変興味深い特定の分子の結合振動モードが関与している確かな証拠を得ることに成功している。事例として極めて貴重な発見であり、今後次々と新しい事例の発見とデータ蓄積が進むと期待される。測定装置、解析手法が整いつつある段階で研究総括による強い推奨で、さきがけ領域内での出羽博士、梅名博士との共同研究により光合成反応中心に関する超精密分子過程への切り込みに挑戦しつつあり、その進展が期待される。

3. 山方 啓 研究者「励起キャリアーの動きとエネルギー制御」(大挑戦型)

山方博士は、半導体触媒による水の光分解について半導体調製、定常光照射実験、など Bulk Photolysis においても多くの研究実績があり、かつ超高速過渡吸収測定にも実績を有する、いわば反応の実際から反応機構解析まで幅広い視野と解析能力を兼ね備えた研究者である。半導体光触媒において、如何にして可視光を利用するか、近赤外光を利用し得るか、電荷分離効率を上げて還元末端、酸化末端の反応効率を上げるか、という解決すべき主要課題に対して、半導体内における電子、正孔などのキャリアーの動的挙動、欠陥へのキャリアー捕捉に焦点を絞り、特に伝導帯電子キャリアーへの赤外光照射により薄膜絶縁層を超えて異種半導体の伝導帯への不可逆的な電子注入に挑戦するという通常は想定困難な課題に関する極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして採択された。山方博士は、若干の誘導期間はあったものの、フェムト秒パルスレーザーによる超高速過渡吸収測定を近赤外領域まで可能な系を早期に立ち上げ、多くの半導体事例について、キャリアー(電子と正孔)観測に成功している。伝導帯電子は単に自由電子のみではなく、欠陥に捕捉された電子や正孔にもそれぞれの事例で異なる吸収帯を有することなどを、実際の光反応性や正孔補足剤、助触媒担持など多面的に検証しながら信頼感のある観測に成功している。特に、可視光感受性半導体の LaTiO_2N 系では、伝導帯電子よりもむしろ正孔が助触媒の CoO に数ピコ秒で捕捉されることを発見するなど、事例によりキャリアーダイナミクスが異なることを見出したことは今後の半導体設計などに資するところ大であると評価される。伝導帯電子への近赤外光または赤色光照射の効果については極めて興味深い現象を見出しており、現在進行中の研究の一層の展開が期待される。

7. 評価者

研究総括

井上 晴夫 首都大学東京 人工光合成研究センターセンター長・特任教授

International Advisor

徳丸 克己 筑波大学名誉教授

朴 鐘震 韓国・高麗大学材料化学部門教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 26 年 12 月末現在)

石谷 治 東京工業大学大学院理工学研究科・教授

伊藤 攻 東北大学名誉教授

伊藤 繁 名古屋大学名誉教授

喜多村 昇 北海道大学大学院理学研究院・教授

工藤 昭彦 東京理科大学理学部応用化学科・教授

瀬戸山 亨 三菱化学(株)フェロー・執行役員兼(株)三菱化学科学技術研究センター合成技術研究所
所長

嶋田 敬三 首都大学東京大学院理工学研究科・客員教授

沈 建 仁 岡山大学大学院自然科学研究科・教授

高木 克彦 (財)神奈川科学技術アカデミー・研究顧問兼有機系太陽電池評価プロジェクトリーダー

民秋 均 立命館大学大学院生命科学研究所・教授

堂免 一成 東京大学大学院工学系研究科・教授

藤田恵津子 Brookhaven National Laboratory 化学部門・Senior Chemist

真嶋 哲朗 大阪大学産業科学研究所・教授

宮坂 博 大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

(参考)

件数はいずれも、平成 26 年 12 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	3	37	40
口頭	73	42	115
その他	35	23	58
合計	111	102	213

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
0	0	0

(3) 受賞等

・山方 啓

第 13 回日本表面科学会中部支部学術講演会講演奨励賞(平成 25 年 12 月)

第 14 回日本表面科学会中部支部学術講演会講演奨励賞(平成 26 年 12 月)

平成 25 年度豊田奨学基金研究奨励賞(平成 26 年 3 月)

平成 24 年度前期豊田工業大学教育優秀賞(平成 24 年 10 月)

平成 25 年度前期豊田工業大学教育優秀賞(平成 25 年 10 月)

(4) 招待講演

国際 11 件

国内 1 件

別紙

「光エネルギーと物質変換」領域 中間評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年1月末現在) (応募時所属)	研究費(3年間) (百万円)
恩田 健 (専任)	新しい時間分解赤外振動分光法を用いた複雑な光エネルギー変換過程の解明 (東京工業大学)	東京工業大学大学院理工学研究科理学研究流動機構研究員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科特任准教授)	63
長澤 裕 (兼任)	超高速電子移動のドライビング・フォースと反応場の解明 (大阪大学)	大阪大学大学院基礎工学研究科准教授 (同上)	59
山方 啓 (兼任)	励起キャリアーの動きとエネルギー制御 (豊田工業大学)	豊田工業大学大学院工学研究科准教授 (同上)	52

研究報告書

「新しい時間分解赤外振動分光法を用いた複雑な光エネルギー変換過程の解明」

研究タイプ：通常型

研究期間：平成23年10月～平成29年3月

研究者：恩田 健

1. 研究のねらい

太陽光から高エネルギーの化学物質を得る人工光合成は、エネルギー問題を解決するための理想的な手段である。しかしその実用的な系の構築には、依然として多くの困難が伴っている。その理由の一つとして、光吸収後、高エネルギーの化学物質を得るまでの光物理、光化学過程が多段階なおかつ広い時間領域にわたるため、その解析が困難なことがあげられる。そこで本研究では、そのような複雑な光エネルギー変換過程を実時間、その場観察可能な時間分解赤外振動分光(TR-IR)装置を新たに開発し、さらにそれを利用して実用的な人工光合成系開発に役立つ情報を得ることを目的とする。TR-IR法は、得られる過渡振動スペクトルから、複雑な分子系における構造や電荷の局所的な時間変化をサブピコ秒(10^{-13} 秒)の時間分解能で明らかにできるため、分子の光物理、光化学過程を解析する強力な手段である。しかしながら従来の装置では、その感度の低さやスペクトル解析の困難さから、その応用は単純な分子に限られていた。そこで本研究では、人工光合成系でしばしば用いられる金属錯体や粉体半導体の光過程をその場観測できる TR-IR 装置を開発し、さらにその測定手法、解析手法の確立をはじめに行う。そのために、強い溶媒の吸収に隠れた微細な吸光度変化が観測可能で、なおかつ広い時間にわたる過程を観測できる時間範囲、様々な光励起過程を誘起できる広い励起波長をもつ装置の製作を行う。さらにモデル的な光エネルギー変換系を用いて、その測定手法の開拓を行い、また得られた励起状態スペクトルの解析手段の確立を量子化学計算や同位体置換などを用いて行う。次に、これらの新規開発した装置および解析手法を用いて、具体的な人工光合成系の解析を、物質開発を行っているグループと共同で取り組む。それにより得られた光エネルギー変換過程における実時間、状態選択的な情報を活用して、より実用的な人工光合成系の開発につなげる。またここで開発した複雑系を解析するための装置は、同様に複雑な構造をもつ他の多くの光機能性物質解析にも適用可能であると考えられるため、そのような系への応用も将来的に行っていく。

2. 研究成果

(1) 概要

これまでの時間分解赤外分光を用いた金属錯体の光励起過程の研究では、主にカルボニル基やシアノ基を含む錯体しか扱っていなかった。これは、これらの基の吸光係数が大きく、スペクトル中に孤立したピークを与えるため、その測定、解析が容易になるためである。しかし、実際の人工光合成系がこれらの基を含むとは限らないため、その光励起過程の研究にはより一般的な配位子の振動スペクトル測定を行う必要がある。そのためには 1700 cm^{-1} 以下の指紋領域と呼ばれる波数範囲を、これまでより2桁ほど高感度に観測する必要がある。

また測定時間領域も従来の手法では、光エネルギー変換で重要な 1 から100ナノ秒の間の時間領域が技術的問題で測ることができていなかった。そこで、高出力、高安定なフェムト秒チタンサファイア再生増幅器、サブナノ秒 YAGレーザー、多チャンネル赤外検出器を組み合わせ、これらの問題を解消した時間分解赤外分光装置の開発を行った(研究テーマ A)。さらに、この装置により測定した指紋領域のスペクトルには多くの振動ピークが密集して存在するため、そこから励起状態の情報得るためには、それらの振動ピークの帰属および励起状態でのピーク変化と電荷移動、構造変化との関係を明らかにする必要がある。そこで比較的単純なモデル系を用い、さらに一部の原子を同位体や他の原子で置換した系の測定、励起状態の量子化学計算も用いてそれらの関係を明らかにした(研究テーマB)。次にこれらの装置および解析手段を駆使して、人工光合成系やそれに類する物質系を開発している多くのグループと共同で、それらの系における光物理、光化学過程の解明を行った。例えば、複雑な配位子をもつ金属錯体の励起状態構造決定および励起状態における構造、電荷分布変化の解明、光反応生成物の実時間観測などを行った(研究テーマC)。さらに、TR-IR と相補的な他の時間分解解析手段を組み合わせることにより、光エネルギー変換過程に関してより詳細な情報を得ることができる。そこで、従来型の可視紫外過渡吸収、発光寿命測定装置も製作し、同一試料を同一条件での測定を可能にした。さらに、近年開発の進む X 線や電子線を用いた時間分解測定を行うグループとの共同研究も行った(研究テーマD)。

(2) 詳細

研究テーマ A 「新規時間分解赤外分光装置の開発」

多くの人工光合成系では金属錯体が、その光吸収体や反応中心、光酸化還元剤として用いられている。このような金属錯体の光励起状態は、金属の d 電子と配位子の π 電子の重なりや重金属の相対論的效果により、一般の有機分子とは異なる独特のものとなっている。従来、このような光励起状態の電子構造、分子構造、動的過程の観測には、発光寿命、発光スペクトル測定、可視紫外過渡吸収分光が主に用いられてきた。しかし、これらの手法を用いて得られる情報は、限られており、光励起過程の詳細な議論には新たな時間分解分光手段の開発が必要とされてきた。そのような目的にとって、時間分赤外解振動分光(TR-IR)は、指紋領域にある複雑な振動パターンを解析することによって、詳細な分子構造に関する情報を得られるため、強力な手段となりうる。しかしこれまでの TR-IR の金属錯体光励起状態への応用は、強い吸収強度をもつカルボニル基、ニトリル基の観測に限られており、指紋領域のスペクトルを活用した例は限られていた。これは、変化の小さい指紋領域のスペクトル変化を観測できる TR-IR 装置がなかったこと、さらにその複雑なスペクトルを解析する指針がなかったためである。そこで最初のテーマでこのような測定を可能にする高感度な TR-IR 装置の開発を行い、次のテーマでその解析手段の確立を行った。

本研究で新たに開発した装置の概略図を図1に示す。高出力のフェムト秒チタンサファイアチャープパルス増幅器(fs-CPA)を光源とし、この出力をビームスプリッターで二つに分け、一方を励起光、他方を検出光とした。励起光は、光パラメトリック増幅(OPA)、第2高調波発生(SHG)、和周波発生(SFG)など

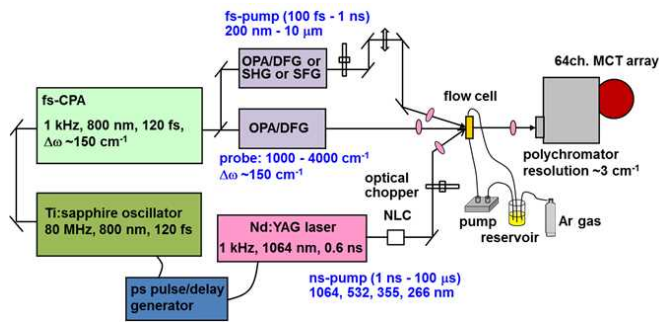


図1. 新規開発した時間分解赤外分光装置の概略図

により 266 nm, 400 - 800 nm の波長のパルス光を得た。一方、検出光は、OPA および差周波発生(DFG)により、時間幅 120 fs、スペクトル幅 150 cm^{-1} 、掃引範囲 $1000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ の中赤外パルスを得た。この検出光を試料に通した後、19 cm の分光器で分散させ、64 チャンネルの赤外検出器(MCT)でスペクトルの同時測定を行った。ここで検出光として高パルスエネルギー、高安定な赤外パルス光を発生させることにより、指紋領域に存在する空気中の水の吸収や試料溶媒の吸収の影響を受けないスペクトル測定を可能とした。また検出感度を上げるため、測定上の様々な工夫を行い、吸光度変化で 10^{-5} 以下まで短時間で測れるような装置を完成させた。さらに、通常の光学的遅延回路を用いた時間分解測定では、最大1ナノ秒程度までしか測れない一方、金属錯体の光エネルギー変換過程で重要な時間領域はナノ秒以上の領域にも存在するため、そのような時間領域を測定できる工夫も行った。光源の fs-CPA と独立なサブナノ秒の YAG レーザーを用意し、このレーザーと CPA から出力されるパルスの時間差を、ピコ秒パルスジェネレーターによって制御することにより、0.6 ps の時間分解能で 100 マイクロ秒までの測定を可能とした。一方で、新規に合成される貴重な試料を、なるべく少量で測定可能にするために、赤外試料セルおよび溶液フローシステムも工夫し、試料溶液 25 mL 以下でも測れるようにした。これにより、共同研究先から提供されるほぼ全ての試料のスペクトルを得られるようになった。その1例として図2に $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の TR-IR および FT-IR スペクトル

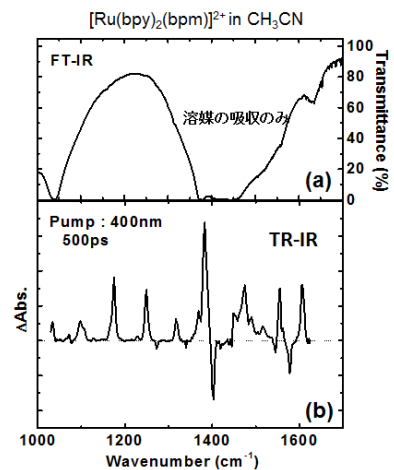


図2. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の TR-IR および FT-IR スペクトル

を示した。このように通常の FT-IR では、溶媒の吸収が強く錯体のスペクトルがほとんど見えない条件でも、本装置を用いることによりきれいな振動スペクトル測定が可能であることを確認した。

研究テーマB「モデル化合物における励起状態振動スペクトル解析手段の確立」

新たに開発した装置を用いることにより、金属錯体の励起状態においてこれまでほとんど注目されてこなかった指紋領域($1000 - 1700\text{ cm}^{-1}$)のスペクトル測定が、多くの試料で可能になった。しかしそこから金属錯体の光物理、光化学的過程についての情報得るためには、複

雑なスペクトルを解釈する手段を新たに確立する必要がある。そこでいくつかのモデル的化合物を用いて、その振動ピークの基準振動モードへの帰属およびスペクトル変化と電荷移動や構造変化との関係を明らかにする研究を行った。対象としては、人工光合成系や各種光機能性物質で頻りに用いられているヘテロ共役環状分子を含む系を取り上げた。

1. 電荷移動錯体における電荷移動、構造変化過程

電荷移動錯体は、ヘテロ共役環状分子を含む分子性結晶であり、構成分子間のイオン化エネルギー、電気陰性度の違いを利用して分子間電荷移動を起こさせることにより、電気伝導性、磁性などの機能を持たせたものである。このような物質は、光励起によって大きな電荷移動、構造変化が期待できる上、分子密度が高く分光的観測がしやすいという特徴をもつ。さらに私自身がすでにこのような物質の動的過程を TR-IR 以外の様々な時間分解分光手段で解明してきたことから、最初のモデル化合物として選んだ。図 3.には、金属錯体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit} = 1,3\text{-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate}$) を含む電荷移動錯体の(a) 定常状態と(b)光励起した後の振動スペクトル変化を示した。本装置を用いることにより、指紋領域 $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ における振動スペクトルが、時間と共に徐々に変化する様子が捉えられた。このように時々刻々と変化するスペクトルの解析を、定常状態における金属錯体の電荷、構造との関係を元に行った。その結果、光励起後、電荷分布変化が 1 ps 以内で起こり、一方、分子構造、結晶構造変化に 70 ps ほど掛かることが判明した。さらに様々な電荷移動錯体について、同様な測定、解析を行ったところ、主に構造変化に立体障害がある場合に、電荷分布変化と分子構造変化に 100 ps 程度の遅れが見いだされることが明らかになった。これらの結果は、指紋領域に存在する環状共役分子内の $\text{C}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}$) 二重結合伸縮振動が、電荷移動、構造変化の良いプローブとなることを示している。このことは π 電子を含む共役結合振動が、他の振動モードに比べて特に電荷や構造の変化に敏感なためと考えられる。

2. ジイミン配位子をもつ遷移金属錯体の励起状態

ヘテロ共役環状分子は遷移金属錯体の配位子としてもよく使われている。にもかかわらず、その TR-IR 測定およびそれを利用した光励起過程の解明はほとんど行われていなかった。そこで、上述の電荷移動錯体において確立した $\text{C}=\text{X}$ 伸縮振動をプローブとした電荷移動、構造変化の観測手法を、ヘテロ共役環状分子を配位子としてもつ遷移金属錯体の光物

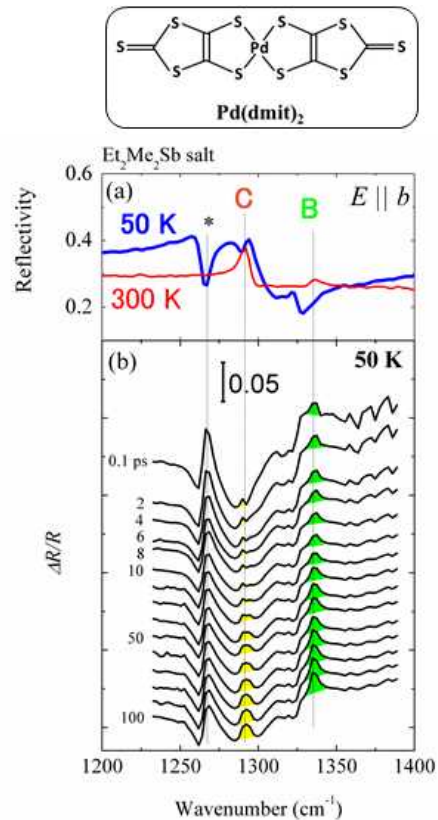


図 3. $\text{Et}_2\text{Me}_2[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の FT-IR、TR-IR スペクトル

理、光化学過程の解明に利用することを試みた。最初の対象として、金属錯体の配位子として最も使われているビピリジン(bpy = 2,2'-bipyridine)、ビピミリジン(bpm = 2,2'-bipyrimidine)などの環状ジイミンを選んだ。特に配位子がビピリジンのみからなる[Ru(bpy)₃]²⁺は、それ自身、光吸収体や触媒反応中心、光酸化還元試薬として広く使われているだけでなく、様々な金属錯体のプロトタイプとしてその基本的な性質が詳しく調べられている。そこで、このような錯体の指紋領域の TR-IR スペクトル測定を行い、さらに各ピークの基準振動モードへの帰属、光励起過程の解明を行った。

図 4(a)には、この錯体の光励起後 500 ps における 1000–1700 cm⁻¹ の TR-IR スペクトルを示した。このように複雑な振動スペクトルのピークの帰属を行うため、配位子を一つビピミリジンに入れ替えた[Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺およびその bpy 配位子、bpm 配位子それぞれの水素原子を重水素化した錯体 [Ru(bpy-d₈)₂(bpm)]²⁺、[Ru(bpy)₂(bpm-d₈)]²⁺ の TR-IR スペクトルも測定した。得られたスペクトルの比較から各振動ピークを、励起状態において電荷が中心金属から移動した配位子および励起状態でも電荷が変化しない配位子に分類した。次に Gaussian を用いた量子化学計算を用いて、各ピークの基準振動モードへの帰属を試みた。通常、量子化学計算による電子励起状態の計算は信頼性が低いこと

が多い。しかし、遷移金属錯体における光励起状態は、三重項状態が長い寿命をもつことから、計算により最低三重項状態の構造安定化を行い、その構造における振動スペクトル計算を行ったところ TR-IR スペクトルと比較的合うことを見いだした。そこで、さらに計算精度を上げるため基底関数の選択、分極関数の導入、溶媒効果などの考慮を行い、TR-IR スペクトルと比較した。その結果、錯体の準安定な光励起状態を表す最も適切な計算手段を見いだすことに成功した。図 4(b)はその計算によって得られた励起状態のスペクトル、図 4(c)は基準振動モードの一例である。このように、複雑なパターンをもつ TR-IR スペクトルと比較する手法は、一般に難しいとされる量子化学計算による励起状態の構造決定を精度良く行うことができる新たな方法としても期待できる。

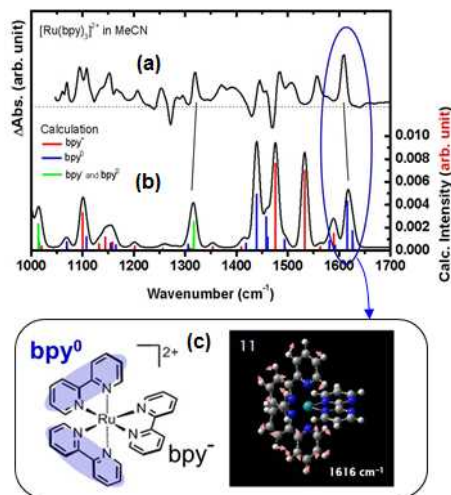


図 4. [Ru(bpy)₃]²⁺の(a)TR-IR スペクトル、(b) 計算スペクトル、(c)振動モード帰属の一例

次に、これらの振動ピーク帰属を踏まえて観測した全てのピーク形状の時間変化を測定したところ、 1600 cm^{-1} 付近にある特定のピークのみ、他のピークと異なる時間変化を示すことを見いだした(図 5 左)。このようにピーク強度や中心周波数の時間的振る舞いが、他とのピークと異なることは、そのピークの帰属される電子状態も異なる可能性が高い。そこで、この 1600 cm^{-1} ピークの帰属を明らかにするための TR-IR 測定を以下の二つの条件

で行った。①励起波長を変えた測定、②光励起反応が起こる条件での測定。前者はこのピークが、他のエネルギーが異なる電子励起状態に帰属されるかどうか、後者は、その電子状態が反応に関わるかどうかを確かめる測定である。その結果、 1600 cm^{-1} のピークは、他の全てのピークが帰属される三重項電荷移動状態(${}^3\text{MLCT}$)よりも、 3000 cm^{-1} ほど高いエネルギーに位置する電子状態に帰属され、さらにその電子状態を経由して、配位子交換反応が起こることが判明した。このような条件を満たす電子状態として考えられるのは、三重項中心金属励起状態(${}^3\text{MC}$, ${}^3(d-d)$)である(図 5 右)。この状態は、これまで様々な状況証拠から金属錯体励起状態における無輻射失活や配位子解離反応の鍵となる電子状態と考えられていながら、これまで分光学的に観測されていなかったものであり、本研究で初めて直接観測した成功したといえる。

以上の結果から、指紋領域における TR-IR スペクトルの時間変化を丁寧に見てゆけば、発光や可視紫外過渡吸収など他の分光手段で観測される準安定な励起状態だけでなく、他の比較的マイナーな非発光性状態の観測が可能であることが分かった。特に、配位子の振動スペクトルから、中心金属の電子状態が観測できることは、TR-IR の金属錯体励起状態観測 手段としての可能性を大きく広げるものとなる。そこで、ピリジン配位子の振動ピークと中心金属電子状態との関係をより詳細に調べるため $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR 測定も行った。この錯体は、基底状態で $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同じ電子配置を取りながら、準安定な電子励起状態は異なることが知られている。またこの

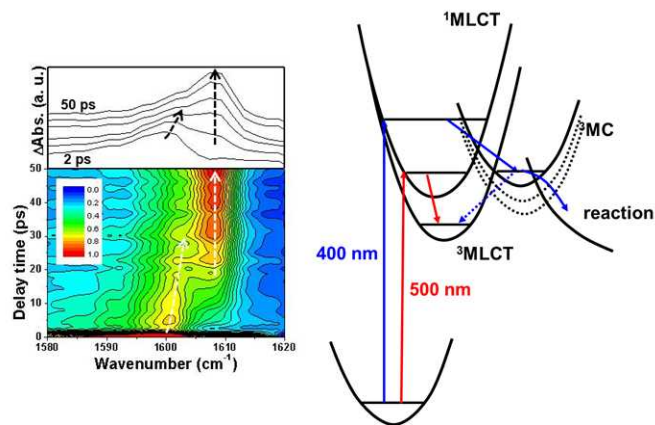


図 5. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ における 1600 cm^{-1} のピークの時間依存と模式的なポテンシャルエネルギー曲線

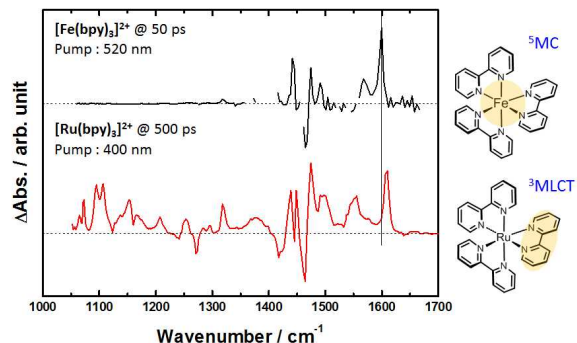


図 6. $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の準安定状態における TR-IR スペクトル

準安定な電子状態は、高スピン状態(HS)と呼ばれ、五重項中心金属励起状態に対応する。そのため、TR-IR スペクトルと中心金属状態の関係を明らかにするために最適な試料である。図 6 は $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のそれぞれ光励起後 50 ps、500ps 後の TR-IR スペクトルを比較したものである。これらの遅延時間で各錯体はスペクトルの右隣に示すように、電荷がそれぞれ中心金属、配位子に局在化した準安定状態にある。これらの錯体が同じ配位子を持つことを反映して、おおむねスペクトルパターンは互いに一致しているが、そのピークの強度比が 1400 cm^{-1} を境に大きく異なっている。すなわち、Fe 錯体において 1400 cm^{-1} より低波数側の吸収変化が高波数側に比べて著しく小さくなっている。Fe 錯体の状態が、中心金属励起状態であることを考慮にいと、 1400 cm^{-1} より高波数の振動モードは特に中心金属の励起を反映してその強度を変化させる振動モードであると結論づけられる。またこのことは最低五重項状態を仮定した量子化学計算でも確かめられた。さらに詳細にみると、強度比だけでなくピーク位置も2つの錯体で良く一致している。しかし、 1600 cm^{-1} 付近のピークのみ Ru 錯体に比べて Fe 錯体の方が低波数シフトしていることがわかる。このことは、Ru 錯体における 20 ps 以下の早い時間で、三重項金属励起状態に帰属されるピークがより低波数に観測されることと良い一致を示す。言い換えると、 1600 cm^{-1} の振動ピークが金属中心励起状態を検出する良いプローブとなることを示している。

ここまでの成果から、従来不可能であった金属錯体ジイミン配位子の TR-IR スペクトル測定手段、得られた振動ピークの帰属方法を確立し、さらにこれらを利用して励起状態の電子分布、構造変化およびそれらの動的過程の解明が行えることが示された。

研究テーマ C 「様々な人工光合成系における光エネルギー変換過程の解明」

次に、これまでの研究テーマで確立した測定手段、解析手段を、より実用的な金属錯体へ応用する試みを、実際に人工光合成系の開発を行っているグループと共同で行った。以下にその各成果についてまとめた。

1. Ru アコ錯体の励起状態および異性化反応

Ru 錯体に水が配位した Ru アコ錯体は、水の酸化触媒として注目を集めている物質である。そこでこのような錯体における光励起状態の電子構造、分子構造の解明を TR-IR を利用して行った。このようなアコ錯体は、強い赤外吸収をもつ水の中で測定する必要があるため、測定のためにはさらなる工夫が必要である。そこでこれまでの手法に加えて、光路長 0.1mm の薄いセルを用いる、赤外吸収の大きい水を透過するほど強い赤外光を用いる、溶媒として吸収波長領域の異なる軽水 H_2O と重水 D_2O を使い分けるなどの工夫を行い、 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{OH}_2]^{2+}$ (tpy = 2,2',6',2''-terpyridine)における光励起後の TR-IR スペクトルを $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定することに成功した。さらに同位体置換体の測定、量子化学計算により、励起状態の詳細な同定に成功した。この結果、光励起により電荷が Ru から tpy へ移動し MLCT 状態を形成すること、その寿命が 250 ps であることを明らかにした。さらに $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ (pynp = 2-(2-pyridyl)-1,8-naphthyridine)では、シス体とトランス体で励起状態の寿命が大きく異なることを見だし、これらの違いが励起状態の分子構造の違いに起因することを示した。

2. Re トリスカルボニル錯体の光反応過程

[Re(bpy)(CO)₃Cl] は人工光合成を実現する上で重要な CO₂ 還元反応を起こす代表的な錯体である。また単体では光励起により、溶媒に依存した配位子交換反応や光異性化反応を示すことも知られている。そこで、これらの光反応過程を TR-IR で観測した。その結果、長波長励起では ³MLCT 状態への複数の状態を経由した緩和過程、短波長励起では CO 配位子が一つはずれた5配位中間体の生成過程の実時間観測に成功した。また bpy をヘテロ環状カルベンに変えた錯体は、同様に配位子交換反応を起こすがそのメカニズムは大きく異なることが予想されている。そこで、この錯体の光反応過程も TR-IR で追跡した。その結果、同様に、溶媒によって大きく変化する緩和過程、数ナノ秒で生成する配位子交換生成物の実時間観測に成功した。

3. フェニルフォスフィン Re ジイミンビスカルボニル錯体の励起状態

前述の Re ジイミンカルボニル錯体にフェニルフォスフィン基を導入した錯体は、リン同士の結合により直鎖状、リング状錯体の合成が可能のため、CO₂ 還元反応をさらに高効率化した反応系開発のためのユニットとして注目を集めている。またこの錯体は、単体でも励起状態の安定化やCO₂還元反応性の向上などが報告されており、その原因としてフェニル基とジイミン配位子とのπ-π相互作用が提案されている。そこで、そのフェニル基の励起状態における役割を明らかにするために、フェニル基の数、フェニル基に付く官能基の種類を変えた錯体における励起状態の構造と動的過程を TR-IR および量子化学計算を用いて解明した。その結果、これまでの錯体と同様、準安定励起状態の構造を明らかにしただけでなく、フェニル基にフッ素がついた錯体だけ他の錯体と全く異なる構造変化を示すことを見いだした。さらにその構造変化に 20 ps という比較的遅い時間を要することもわかり、これまであまり注目されてこなかった官能基が励起状態の構造変化に大きな影響を及ぼすことを初めて示した。

4. アリールホウ素 Ru 錯体の励起状態

Ru(bpy)₃ や Ru(phen)₃ (phen = 1,10-phenanthroline) にエチニルホウ素基がついた錯体も光励起により CO₂ 還元反応を起こすことが知られている。しかし、その励起状態は複雑で、どのような励起状態がその反応性や寿命を決定づけているのかは分かっていない。そこで、これまでと同様に TR-IR 測定および量子化学計算を利用して、図7に示す3種類の錯体の励起状態の電子構造の決定を行った。その結果、励起状態の構造は、主にエチニルフェニル基の部位が決定づけており、ホウ素の存在は余り関係ないこ

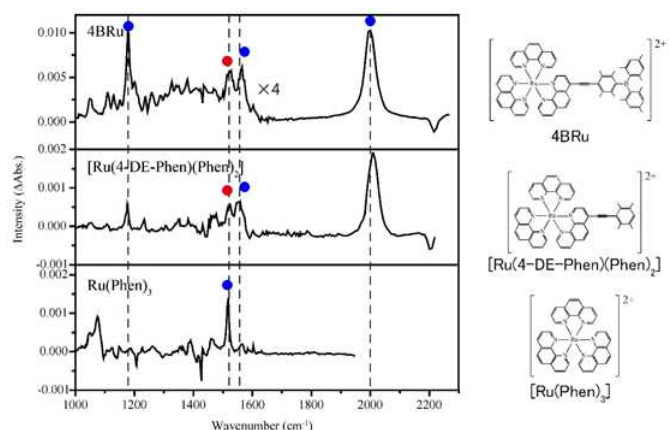


図7. アリールホウ素 Ru 錯体(4BRu)とその類似錯体の TR-IR スペクトル

構造は、主にエチニルフェニル基の部位が決定づけており、ホウ素の存在は余り関係ないこ

とが判明した。さらに各振動ピークの時間変化から、もう一つの三重項励起状態がより高いエネルギーに存在することも明らかになった。これらの結果は、発光寿命の試料依存性、温度依存性とも良く一致した。一方で、CO₂還元反応の効率自体は、明らかにホウ素の存在が影響を与えていることから、CO₂還元反応に影響を与えているのは、励起状態の電子構造よりは、CO₂の配位など分子構造的な要因によるものと推測された。

5. イリジウム錯体の電子励起状態

フェニルピリジン(ppy = 2-phenylpyridine)を配位子にもつ Ir 錯体は、有機 EL 素子の発光体として使われているだけでなく、Ru ジイミン錯体や Re ジイミン錯体と同様に光吸収体や光触媒としても使われている。しかしその電子励起状態の構造は、これらの錯体と比べても複雑であるためにほとんど分かっていない。そこで、TR-IR を用いてその励起状態の構造を調べる研究を行った。また新たに発光寿命を 50 ps 以下の時間分解能で測れる装置も製作し、TR-IR 測定と同一条件で発光寿命測定も行った。その結果、一つの ppy 配位子を bpm に変えた Ir 錯体において、数ナノ秒、数百ナノ秒、数マイクロ秒と寿命の大きく異なる 3 重発光性を示すことを見いだした。さらに TR-IR と量子化学計算から、もっとも短い寿命もつ状態が三重項配位子間電荷移動状態(³LLCT)であることも明らかにした。

研究テーマ D「他の時間分解分光手段との併用による多面的な解析手法の開発」

これまで示して来たように TR-IR は、金属錯体の励起状態を探るための強力なツールである。しかし、複雑な光励起過程を理解するためには他の時間分解手段との併用による多面的な解析も必要となる。しかし、測定、解析ともに困難な時間分解測定では、異なる手段同士で互いに矛盾する結果を得ることも少なくない。このような問題を解決するため、同一試料、同一条件で、TR-IR と他の時間分解解析手段を用いた測定を自ら開発した装置あるいは共同研究により行い、得られる結果の比較検討も行った。まず行ったのは発光寿命測定との比較である。市販の発光寿命測定装置の時間分解能は 1 ナノ秒程度であるため、まず装置関数 50 ps の発光寿命測定装置を、ピコ秒ダイオードレーザーを用いた時間相関単一光子計測法により製作した。この装置を用いて、上述のイリジウム錯体において、TR-IR と発光寿命の比較を行ったところ、3重発光のうち最も短い寿命をもつ状態が TR-IR の結果と一致した。このような発光寿命測定は比較的容易にできるため、今後は、他の錯体においても適宜 TR-IR との比較を行ってゆく予定である。また、可視紫外過渡吸収スペクトル測定(TR-UV/vis)もよく利用される時間分解解析手段である。しかし、これまで経験から、時間分解振動分光とは一致しない結果を得ることも少なくない。これまで主にヘテロ共役環状分子からなる有機結晶における光励起電荷移動、構造変化過程について、これらの測定結果の比較を行ったところ、研究テーマ B で述べたように、遅い構造変化が見られる場合、TR-IR のみ特有のスペクトル変化が観測された。また金属錯体においても、これまで我々が測定した TR-IR と文献による TR-UV/vis の結果を比較すると、振動緩和過程や観測される電子状態が必ずしも一致していない。現在のところこれらの違いは TR-IR が TR-UV/vis に比べて、局所的な電荷変化や構造変化に対して敏感であるためと考えているが、今後、同一試料、同一条件での観測により明らかにしてゆくつもりである。

一方、近年は、赤外から紫外の通常の光に加えて、超短パルス X 線や電子線を用いた時

間分析解析手段の開発も盛んに行われている。そこで、これらの手段と TR-IR との比較も行った。電子線の回折強度は、炭素のような軽元素においても十分大きく、X 線よりも有機分子の解析に適している。そこで、超短パルス電子線回折装置を開発している海外のグループと共同で、ヘテロ共役環状分子からなる有機結晶の光励起過程を、時間分解の電子線回折と赤外振動分光で測定し、結果を比較した。その結果、全く異なるプローブ手段を用いているにもかかわらず、その時間変化は良い一致を示した。その一方で、同様に測定した赤外から可視における過渡電子スペクトルとは大きく異なった結果が得られた。この結果は、TR-IR が TR-UV/vis に比べて、より局所的な構造変化に敏感な手法であるという予想を支持している。また X 線吸収分光は、TR-IR と相補的な中心金属の状態やその近傍原子の構造情報を得られる手法であるため、TR-IR との併用にするのに適した手法である。そこで、放射光を用いた時間分解測定を行っているグループと共同で、同一試料、同一条件で金属錯体の観測し、それぞれのデータを量子化学計算で得られたシミュレーションと比較することにより、金属錯体の励起状態に関する詳細な情報を得る研究を現在計画している。

3. 今後の展開

新たに開発した TR-IR 装置を用いることにより、単分子金属錯体ならばかなり複雑なものでも過渡振動スペクトルを測定でき、またその振動ピークの帰属をする手法も確立した。しかし、実用的な人工光合成実現のためには、より複雑な分子系を構築する必要があり、実際にそのような開発も進んでいる。そこで、今後は、単分子錯体で得られたノウハウをもとに、より複雑な分子系へ対象を広げて行くつもりである。たとえば複数の金属錯体が結合した超分子錯体、金属錯体と半導体からなる複合体などがあげられる。これらの系では、これまで単分子錯体の励起状態、光反応において確立した測定、解析手段がそのままでは利用できない。そこで、新たな試料調整法や赤外セルの工夫、励起強度、励起波長などの条件の割り出しなどを行ってゆく。また解析手法についても、これまでの単分子系で得られた成果が参考になるものの、単純な量子化学計算の適用もできないなどの制約があることから、物質やその環境を系統的に変えるなどにより、新たな手法を開拓するつもりである。

一方、高感度で TR-IR 測定が可能になったことにより、複数の試薬を混合した系など、より実際の人工光合成系に近い条件での測定も可能になると考えられる。すなわち実際の反応系では光吸収、電子注入、触媒など別々の役割をもつ複数の試薬を特定の割合で混合し、多段階の反応過程により CO₂ の還元、H₂O の酸化などを起こさせる。このような過程の観測のためには、観測すべき試薬の濃度が決まっている、時間と共に消費される試薬があるなどの理由で、やはり単分子系と同じ手法で測定することは難しい。そこで、このような系を測定するための手法の開拓も行ってゆく。さらにこれまでの研究成果の最後に述べた TR-UV/vis や X 線吸収など他の手法との組み合わせた解析法も開拓する。

これら新規開発した技術を駆使し、実際に人工光合成系を製作しているグループと共同で様々な光エネルギー変換過程の詳細な解明を行い、実用的な人工光合成系の開発に寄与してゆく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

最初の目標とした複雑な系に応用可能な時間分解赤外分光装置の開発については、ほぼ予定通り終了し、複雑な光エネルギー変換過程をその場観測するために十分な性能をもつ装置を完成させた。またその測定データの解釈には、予想外に多くの時間が掛かったが、同位体置換体の合成など、物質合成を行っているグループとの共同作業により、金属錯体における励起状態を解析する標準的な手法を確立することができたと考えている。現在は、これらの成果を元に、単分子錯体ならば、共同研究先から提供されるほぼ全ての試料で、時間分解赤外スペクトルの測定および励起スペクトルの帰属が可能となっている。今後は、領域の目標である実用的な人工光合成系の開発に貢献するために、さらに、複数の分子の混合系で多段階にわたる光エネルギー変換過程の測定が行える手法の開発を、実際に物質開発を行っているグループとの緊密な協力の下、行ってゆく予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

恩田博士は、化学反応の進行に伴う構造変化、微小構造変化を個別の結合状態の時間変化として文字通り直接観察することができる時間分解振動分光(TR-IR)で実績のある研究者である。人工光合成研究における分子触媒の光励起後の分子内緩和過程、分子間エネルギー移動過程、電子移動過程などの直接観察を通して分子触媒の機能評価、分子触媒機構の解明を目指すという意欲的な研究提案により採択された。期待通り、分子内の結合状態の時間変化を直接捉えるに最も強力な手段としての時間分赤外振動分光測定系を世界最高レベルの時間分解能(10^{-13} s)と検出限界(10^{-5} OD)で極めて早期に構築・立ち上げすることに成功した。人工光合成系でのベンチマーク分子錯体であるRu錯体を始め、次々と分子触媒の電子励起直後の緩和過程を解明している。特に、通常の観測では対称性の制約などから「見えない」Dark stateなどを振動分光で観察するなど、従来の測定の限界を超えて「状態」の解析に切り込みつつある。多くのさきがけ研究者との共同研究も活発に進めており、一層の展開が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Onda, "Charge and structural dynamics in photoinduced phase transition of (EDO-TTF)₂PF₆ examined by picosecond time-resolved vibrational spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5892–5899 (2012).
2. S. Sato, Y. Matubara, K. Koike, M. Falkenström, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Fukazawa, S. Koshihara, K. Onda, and O. Ishitani, "Photochemistry of *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl", *Chem. Eur. J.* **18**, 15722–15734 (2012).

3. Naoto Fukazawa, Takahiro Tanaka, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takashi Yamamoto, Masafumi Tamura, Reizo Kato, and Ken Onda, "Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy of the Photoinduced Phase Transition of Pd(dmit)₂ Salts Having Different Orders of Phase Transition", *J. Phys. Chem. C*, 117, 13187-13196 (2013).
4. Tatsuhiko Mukuta, Naoto Fukazawa, Kei Murata, Akiko Inagaki, Munetaka Akita, Sei'ichi Tanaka, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda, "Infrared Vibrational Spectroscopy of [Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺ and [Ru(bpy)₃]²⁺ in the Excited Triplet State", *Inorg. Chem.* 53, 2481-2490 (2014).
5. Yoshitaka Matsubara, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, Ken Onda, "Coherent dynamics of photoinduced phase formation in a strongly correlated organic crystal", *Phys. Rev. B*, 89, 161102(R) (2014).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[1] 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Aug. 26, 2013, Kobe, Japan, "Different photoinduced dynamics of charge and structure in organic crystals using time-resolved vibrational spectroscopy" 招待講演

[2] 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP 2014), Nov. 28, 2014, Awaji, Japan, "Time-resolved infrared spectroscopy for studying photo-energy conversion systems" 招待講演

[3] 恩田健, "不均一な環境における分子の超高速分光", *分光研究*, 62, 213-227 (2013). 総説

[4] 恩田健, 腰原伸也, 矢持秀起, "強い電子格子相互作用をもつ有機結晶の多彩な光誘起ダイナミクス", *日本物理学会誌*, 69, 531-540 (2014). 総説

[5] Ken Onda, Hideki Yamochi, Shin-ya Koshihara, "Diverse Photoinduced Dynamics in an Organic Charge-Transfer Complex Having Strong Electron-Phonon Interactions", *Acc. Chem. Res.* in press. 総説

研究報告書

「超高速電子移動のドライビング・フォースと反応場の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成29年3月

研究者: 長澤 裕

1. 研究のねらい

人工光合成実現のための研究アプローチとしては、(1)単純な人工系における現象を理解し、これを元に徐々に複雑な人工光合成系を組み上げていくボトムアップ型の研究と、(2)天然の光合成系を理解し、これを人工的に改良し応用していくトップダウン型の研究の2つがある。そのために、フェムト秒レーザーを利用した新規な時間分解分光システムを構築し、これらを活用して単純な人工系や天然の光合成系における電子移動やエネルギー移動素過程ダイナミクスの研究を行う。高効率な光エネルギー変換システムを構築するためには、超高速の電子移動やエネルギー移動が起こる環境を理解し、コヒーレントな核波束運動や溶媒応答といった反応のドライビング・フォースを観測・制御する必要がある。具体的には以下のような研究を行う。

(1) 新規な波長可変パルスレーザー測定系の構築

再生増幅器付き Ti:sapphire レーザーと非同軸光パラメトリック増幅器(OPA)を2台使用した波長可変レーザー光源を利用したフェムト秒時間分解分光システムを構築する。具体的には、単波長ポンププローブ(PP)法、白色光による過渡吸収スペクトル測定、フォトンエコー(縮退四光波混合)等を行う。

(2) 電子移動反応中におけるコヒーレント現象の解明

電子移動(ET)はもっとも基本的な化学反応素過程のひとつである。とくに極性溶媒中の ET 反応では、生成物の電荷や電気双極子モーメントが溶媒和によって安定化され、溶媒分子の揺らぎが反応のドライビング・フォースとなる。これがいわゆる Marcus の理論モデルの描像であるが、この場合、ET 反応が溶媒和ダイナミクスに律速されてしまう。そこで高効率な光エネルギー変換には、コヒーレントな分子内核波束運動等が超高速のドライビング・フォースとなる ET 反応の理解と応用が重要となる。

(3) 天然の光合成系における初期課程ダイナミクスの解明と応用

天然の光合成系は極めて複雑な分子ナノマシン集合体であり、現代の科学では構築不可能である。たとえば、シアノバクテリアの光化学系 II (PSII) 中には、クロロフィル a だけで 35 個も存在し、その中で光エネルギー伝達や電子移動がどのように起こるか解明するのは非常に重要である。また、すべてを人工的に作り上げるより、こうした天然物を人為的に加工して利用すれば、より簡単な人工光合成実現の可能性もあり、いわゆるバイオハイブリット素材における反応素過程ダイナミクスの解明も重要になる。

2. 研究成果

(1) 概要

光合成の初期課程である電子移動・エネルギー移動の詳細を解明するため、縮退四光波混合、単波長ポンププローブ(PP)法、白色光による過渡吸収測定等のフェムト秒時間分解分光システムを構築し、以下の実験結果を得た。すべての実験には、レーザー光源として再生増幅器付き Ti:sapphire レーザーと非同軸光パラメトリック増幅器を用いた。(波長可変領域: 500-790 nm、810-1000 nm、パルス幅: 12-30 fs)

1. 電子移動(ET)反応中の核波束運動

色素 oxazine 1 (Ox1)の N,N-dimethylaniline (DMA)溶液において、溶質・溶媒間の超高速 ET 反応にともなう核波束運動の観測を行った。【原著論文2と4】新規に開発した測定システムによる超精密測定で、Ox1 の DMA 溶液では時定数 60-80 fs で ET 反応が起こり、励起状態の核波束運動が超高速で緩和する様子が観測された。ナフタセン誘導体の超高速 ET 反応についても、同様な測定を行った。【主要な学会発表: 11, 16, 著作物: 1】

2. イオン液体中の超高速電子移動

イオン液体中の直線的な phenyleneethynylene (PEN) 誘導体の光誘起電荷分離(CS)過程について、ピコ秒過渡吸収スペクトルと時間分解蛍光スペクトル測定により検証した。【原著論文3と5】これらの観測結果より、電荷分離反応自体はイオン液体の粘度と無関係に超高速で起こり、LE 状態と CT 状態は擬似的な平衡に達するが、その後、CT 状態が溶媒和により安定化するにつれ、化学平衡が LE 状態から CT 状態へと偏っていくことが示唆された。また、同様な実験を 9,9'-bianthryl と 4-(9-anthryl)-N,N-dimethylaniline (ADMA)の分子内電荷分離 (CS)反応にも行った結果、これらの CS 反応も溶媒和よりも速く起こることが観測された。【原著論文: 1】

3. 人工的な色素を付加した光捕集アンテナ複合体の超高速エネルギー移動

650 nm 付近に強い吸収帯を持つ人工色素 Alexa Fluor 647 を、紅色細菌の光捕集アンテナ複合体 LH2 に付加した LH2-Alexa 結合体を合成し、その光捕集波長領域の拡張を試みた。フェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行い、Alexa から LH2 内のバクテリオクロロフィルへのエネルギー移動速度が天然のものに匹敵するほど超高速なことを実証した。【主要な学会発表: 8, 9, 10, 12, 14】

4. 光化学系 II 反応中心における光合成初期過程ダイナミクス

高等植物やシアノバクテリアが持つ光化学系 II (PSII)は、通常チラコイド膜上にダイマーとして存在していると考えられている。そこで PSII のダイマーとモノマーをフェムト秒時間分解過渡吸収測定により比較し、ダイマーとなることの励起エネルギー・電子移動過程に対する利点を検証した。【主要な学会発表: 5, 13】

(2) 詳細

1. 電子移動反応中の核波束運動

電子移動(ET)はもっとも基本的な化学反応素過程のひとつであり、さまざまな基礎的研究が行われている。とくに極性溶媒中の ET 反応では、生成物の電荷や電気双極子モーメントが溶媒和によって安定化されるため、溶媒分子の揺らぎが反応のドライビング・フォースとなることが知られている。ところが、溶媒和ダイナミクスに律速されない超高速の ET 反応も報告

されており、この場合、分子内の原子核配置の再配向がドライビング・フォースであると考えられている。そこで、フェムト秒時間分解分光により、ET 反応にともなうコヒーレントな核波束運動を観測することを目的に実験を行った。実験手法としては、縮退四光波混合、単波長ポンプローブ(PP)法、白色光スーパーコンティナムによる過渡吸収測定の種類3の分光法を用いた。

1. a 電子供与性溶媒中の超高速電子移動

色素 oxazine 1 (Ox1) の N,N-dimethylaniline (DMA) 溶液において、溶質・溶媒間の超高速 ET 反応にともなう核波束運動の観測を行った。【原著論文2と4】 レーザー光源として再生増幅器付き Ti:sapphire レーザーと非同軸光パラメトリック増幅器を用いた。励起波長は 620 nm と 660

nm であり、パルス幅は 12~14 fs 程度であった。1-chloronaphthalene (1-CN) は極性が DMA とよく似た非反応性の有機溶媒であり、比較用に測定した。1-CN 溶液で Ox1 は極めて強い蛍光を発するが、DMA 溶液では ET 反応のため、蛍光がほぼ完全に消光してしまう。

図1(a)と(b)に 620 nm と 660 nm 励起で測定した PP 信号を示す。どちらの波長でも 1-CN 溶液中の信号(赤の実線)は核波束運動によって激しく振動していることがわかる。これに対し、DMA 溶液の信号には ET 反応による超高速の減衰が現れている。これらの減衰から、こ

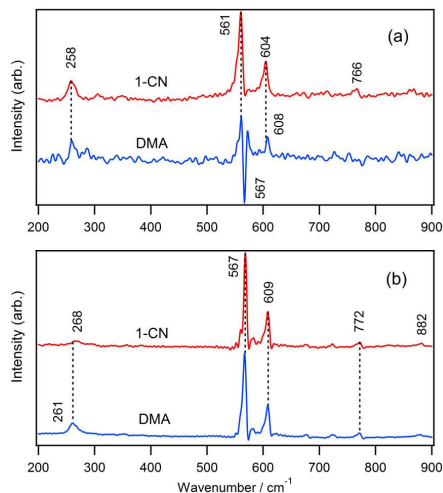


図2. (a) 中心波長 620 nm と(b) 660 nm で測定された Ox1 の 1-CN 溶液(赤線)と DMA 溶液(青線)の PP 信号のフーリエ変換スペクトルの実数部。

の系における ET 反応の時定数は 60-80 fs 程度であることがわかった。1-CN 溶液で核波束運動による振動は、どちらの波長でも数ピコ秒にわたって持続していることがわかる。これに対し、DMA 溶液の 660 nm における振動は、数ピコ秒に渡って持続しているが、620 nm の振動は急速に減衰している(時定数: 160-240 fs)。よって、620 nm と 660 nm で観測された振動は別々の状態に帰属されることがわかる。

これらの PP 信号から抽出した振動成分をフーリエ変換して得られた振動スペクトル(実数部)を図2に示す。620 nm 励起のスペクトル(図2(a))を見てみると、1-CN 溶液では 561 cm^{-1} に一番強い振動バンドがあることがわかるが、DMA 溶液では負の方向に強いバンドが 567 cm^{-1} に現れている。負のバンドの位相は、他の振動に比べて 180° 反転している。さらにこの負のバンドは、より幅の広い(位相緩和時間の短い)正のバンドの上に重なっているように見える。また、660 nm 励起のスペクトル(図2(b))ではどちらの溶液でも

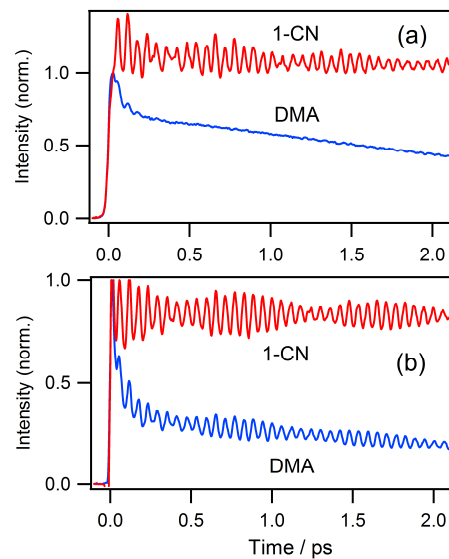


図1. (a) 中心波長 660 nm と(b) 620 nm で励起された Ox1 の 1-CN と DMA 溶液のフェムト秒 PP 信号。

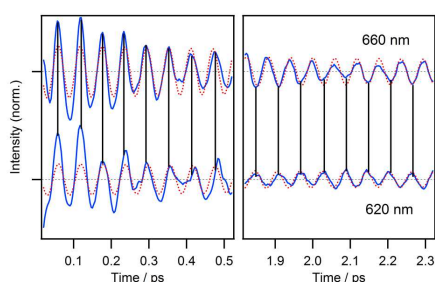


図3. 620 nmと660 nmで励起されたOx1の1-CN溶液のPP信号の規格化された振動成分。赤い破線はそれぞれ時定数3.0 psで減衰する波数560と567 cm⁻¹のコサイン関数。

一番強い振動は567 cm⁻¹に現れている。561 cm⁻¹の振動は、1-CN溶液で励起波長が620 nmのときのみを観測された。この波長では、励起状態の吸収帯が基底状態のそれと重なっていることが報告されている。そこで、561 cm⁻¹と567 cm⁻¹のバンドをそれぞれ励起状態および基底状態における核波束運動に帰属した。その波数差はわずか6 cm⁻¹であり、分子構造も基底・励起状態で大きく変化していないことを示唆している。DMA溶液中では、波数561 cm⁻¹の振動は、電子移動により急速に消失し、その時定数は160–240 fsであった。この振動の消失後、波数567 cm⁻¹の振動が現れているが、これは基底状態の振動か、ET反応後の振動もあまり波数が変化していないことを示している。6 cm⁻¹の波数差が実験誤差ではなく、両状態の波数差であることを確認するため、1-CN溶液中で620 nmと660 nm励起の振動位相の時間依存性を比較した。波数561 cm⁻¹と567 cm⁻¹の振動の周期は59.5 fsと58.8 fsであり、その差はわずか0.7 fsしかない。しかし、40周期ほど振動すれば、その差は30 fs弱となり既存の測定系で検出可能となる。620 nmと660 nm励起の振動の時間変化を、1-CN溶液で比較すると、最初のうちは両振動の位相がそろっていたが、2ピコ秒ほど経つと、位相が180°反転していた(図3)。このことから、わずか6 cm⁻¹の波数差が誤差ではなく現実のものであることが確認された。

なお、DMA溶液中の励起状態の振動モードの位相緩和時間は、160–240 fs程度であり、電子移動の時定数60–80 fsよりも長かった。この実験結果は、ET反応と同時にコヒーレントな振動が消失するのではなく、電子移動状態においても非常に短い時間のあいだだけ、振動が継続している可能性を示唆している。

また、DMA中のナフタセン誘導体5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPN)の超高速ET反応についても、フェムト秒過渡吸収測定を行った。【主要な学会発表:11, 16, 著作物:文献1】BPNは吸収スペクトルに明確な振動構造を持つため、励起波長を変化させることにより、励起状態の分子振動を選択的に誘起することができる。その結果、誘導放出中に励起状態のコヒーレントな核波束運動(振動数310 cm⁻¹)を観測し、その位相緩和速度がET反応によって加速されていることを見出した。

2. イオン液体中の超高速電子移動

イオン液体は室温近傍で熔融した有機塩であり、高イオン電導性、ほぼゼロの蒸気圧、非燃性等の特異な物性を有し、新規な溶媒として注目されている。また、正と負の電荷が独立に存在しているので、通常の極性溶媒とは異なる溶媒和状態を形成する可能性がある。そのため、イオン

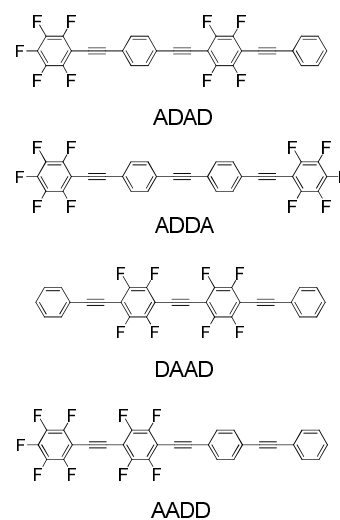


図4. PEN誘導体の分子構造。

液体中の直線的な phenyleneethynylene (PEN) 誘導体の光誘起電荷分離過程について、ピコ秒過渡吸収スペクトルと時間分解蛍光スペクトル測定により検証した。【原著論文3と5】イオン液体としては、1-butyl-3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, (BmimTFSI) を使用し、PEN 誘導体については、図4のように、電子供与性の phenyl 基(D)と受容性の perfluorophenyl 基(A)の順序を入れ替えたもの(ADAD, ADDA, DAAD, AADD)を使用し、電荷分離反応の制御を試みた。

時間分解分光測定の結果、誘導体 AADD については、10 ps 以内に超高速光誘起電荷分離反応が起こり、続いてイオン液体の溶媒和とダイナミクスによる電荷移動(CT)状態の安定化が起こることが判明した。BmimTFSI 溶液中の AADD の時間分解蛍光スペクトルでは、イオン液体の溶媒和による CT 状態の安定化が、蛍光の長波長シフトとして観測された。蛍光のピークシフトの時定数は、溶媒和による dynamic Stokes shift と同様な値が得られており、スペクトルの形状も時間変化していない。単一光子計数法の時間分解能は20ピコ秒程度なので、超高速の電荷分離反応自体は観測できなかった。

一方、ADAD と ADDA について電荷分離反応は起こらず、局在励起(LE)状態のみからの蛍光が観測された。DAAD については、アセトニトリル溶液では蛍光スペクトルの時間変化は観測されなかったが、BmimTFSI 溶液では時間変化が観測された。これは、アセトニトリルに比べ、BmimTFSI は高粘度なイオン液体であるため、溶媒和とダイナミクスが遅くなったためと考えられる。スペクトルの形状は、 26000 cm^{-1} にあった極大が時間とともに減少し、代わりに 24000 cm^{-1} の極大が増大していき、溶媒和の進行とともに LE 状態から CT 状態へ化学平衡が偏っていく様子が観測された。

これらの観測結果より、電荷分離反応自体はイオン液体の粘度と無関係に超高速で起こり、LE 状態と CT 状態は擬似的な平衡に達するが、その後、CT 状態が溶媒和により安定化するにつれ、化学平衡が LE 状態から CT 状態へと偏っていくことが示唆された。また、同様な実験を 9,9'-bianthryl と 4-(9-anthryl)-N,N-dimethylaniline (ADMA) の分子内電荷分離(CS)反応にも行った結果、これらの CS 反応も溶媒和よりも速く起こり、反応生成物である CS 状態における拡散的な遅い溶媒和とダイナミクスが観測された。【原著論文:1】

3. 人工的な色素を付加した光捕集アンテナ複合体の超高速エネルギー移動

紅色細菌の光合成系は、2種の光捕集アンテナ複合体 light harvesting complex 1 (LH1)と 2 (LH2)、そして反応中心 reaction center (RC)からなる。LH2 は 8~9 個のサブユニットがリング状に会合した構造をしており、LH1 は 15 から 16 個のサブユニットからなるさらに大きなリング構造をしており、その中に RC が取り込まれている。エネルギー移動は LH2→LH1→RC の順にピコ秒時間領域で起こり、その効率は 100%に近い。LH2 は、カロチノイドと 2 種のバクテリオクロフィル(BChl) B800 と B850 を光捕集色素として含有し、400-600 nm と 750-900 nm の光を吸収するが、その間の 600-750 nm の吸光度は小さい。このような LH2 の波長特性は、紅色細菌の生息環境によるものと考えられるが、これをバイオハイブリッド材料として人工的な環境に応用しようとした場合、吸収波長領域を拡張する必要が生じる可能性がある。そこで、650 nm 付近に強い吸収帯を持つ人工色素 Alexa Fluor 647 を LH2 に付加した LH2-Alexa 結合体を合成し、光捕集領域を拡張することができるか検証した。そのために、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行い、Alexa から LH2 内の BChl へのエネルギー移動速度を直接的

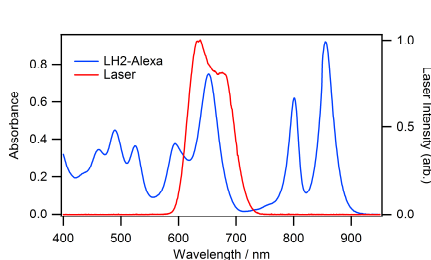


図5. LH2-Alexa 複合体の吸収スペクトル (青線) と中心波長 650 nm の励起パルスのスペクトル (赤線)。

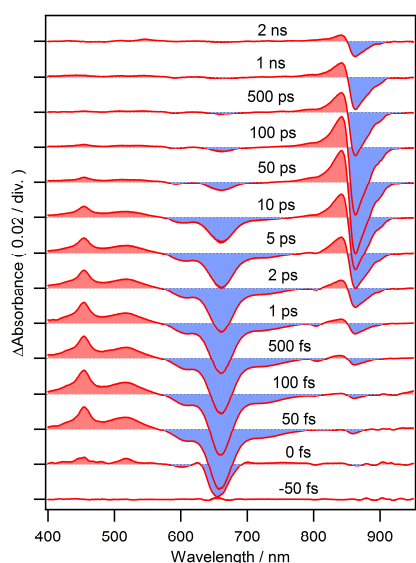


図6. LH2-Alexa 結合体の過渡吸収スペクトル。励起波長：650 nm。

来の信号は減衰していき、代わりに 800–850 nm と 850–910 nm に B850 励起子の吸収と誘導放出の信号が現れてくる。このことから Alexa から B850 へ超高速なエネルギー移動が起こっていることが確認でき、グローバル解析の結果、260 fs、4.3 ps と 23 ps の3つの時定数が求められた。また、エネルギー移動をまったく起こさない Alexa も若干確認された (約 10%) が、これらは LH2 から遊離したものではないことがわかっている。このように、エネルギー移動の時定数に分布があるということは、LH2 に対する Alexa の配向が一様ではないことを示している。500 fs~1.0 ps の過渡吸収スペクトルを確認すると、800 nm 付近に弱い負のバンドがあることがわかる。これは B800 由来のものと考えられ、Alexa→B850 のエネルギー移動の中間体として B800 の寄与が示唆される。

なお、励起光強度依存性を確認したところ、Alexa 由来のバンドの吸光度は強度に対し線形であるが、B850 由来のものは強度増大とともに飽和傾向にあることがわかった。このことは、Alexa 同士のあいだにエネルギー移動は存在しないが、B850 内ではエネルギー移動による励起子・励起子 annihilation が起こっていることを示唆している。つまり、Alexa 付加後も B850 のリング状会合体構造は保持されている。また、カロチノイドや B800 を励起した場合も B850 へのエネルギー移動は、天然の LH2 と同様にそれぞれ時定数約 140 fs と 700 fs で起こり、すべての光エネルギー捕集機能が LH2-Alexa 結合体でも保持されていることが確認できた。

に評価した。【主要な学会発表：8, 9, 10, 12, 14】

フェムト秒過渡吸収スペクトル測定用の光源は、再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーで励起された2つの非同軸型光パラメトリック増幅器(NOPA)である。ポンプ光の中心波長は 650 nm、パルス幅は約 17 fs であり、プローブ光は中心波長 1000 nm のパルスをつ化カルシウム板に集光して発生させた白色光であった。LH2 は *Rhodospseudomonas acidophila* 由来のものであり、-ポリペプチドのリシン残基を SH 化し、これに Alexa Fluor 647 maleimide を付加した。1つの LH2 に付加した Alexa は約9個と推定されるが、その正確な配向はまだ不明である。

LH2-Alexa 結合体の定常吸収スペクトルとポンプ光のスペクトルを図5に示す。結合体は 650 nm 付近に Alexa 由来の強い吸収を有し、ポンプ光スペクトルと重なっていることが確認できる。図6に示された LH2-Alexa 結合体の過渡吸収スペクトルを見ると、650 nm のポンプ光によりまず Alexa が主に励起され、1 ps 以内では 580–770 nm の領域に、Alexa の基底状態ブリーチと誘導放出に由来する負のバンドが強く表れることがわかる。また、450 nm と 520 nm に見られる正のバンドは、Alexa の励起状態に由来するものである。時間とともにこれら Alexa 由来の

4. 光化学系 II 反応中心における光合成初期過程ダイナミクス

高等植物やシアノバクテリアの光化学系 II (Photosystem II, PSII) は、光エネルギーを捕集し、電荷を生成し水を酸化する重要な役割を担う。PSII は 20 のサブユニットからなる蛋白質複合体で、35 個のクロロフィル a (Chl)、2 個のフェオフィチン(Phe)、11 個の β カロテン (Car)、そして 1 個の Mn_4Ca クラスターを持つことが知られている。現在 PSII がチラコイド膜上にモノマーとダイマーのどちらで存在しているか議論が進行中であるが、両者の初期過程が比較されたことはない。そこで PSII ダイマーとモノマーの励起エネルギー移動過程に相違があるか確認するため、フェムト秒時間分解過渡吸収測定を行った。【主要な学会発表: 5, 13】

PSII は好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus vulcanus* より単離されたものを使用した。PSII ダイマーおよびモノマーの定常状態の吸収スペクトルには、420 nm と 680 nm 付近にそれぞれ Chl の B バンドと Q バンドに由来する吸収、490 nm 付近には Car に由来する吸収が存在する。ダイマーとモノマーの定常状態吸収スペクトルにはほとんど違いは見られない。

640 nm 励起の PSII ダイマーおよびモノマーの過渡吸収スペクトルを図 7 に示す。どちらも励起直後は 680 nm 付近に Chl の Q バンドの強いブリーチ信号が、400–550 nm に Chl の B バンドのブリーチ信号が見られる。約 100 fs と 1 ps の二成分の時定数で 680 nm のブリーチが若干長波長シフトし、またそれに伴いブリーチのスペクトル幅も狭くなっている。このことから、1 ps 程度の時間スケールで Chl 間の励起エネルギー移動が進行し、反応中心の Chl ダイマーへと集約されていることが確認できる。Chl の励起状態の吸収は可視光全域に広がっており、740 nm 付近には Chl の誘導放出に起因すると考えられる構造が見られる。約 10 ps 後から 455 nm に Phe アニオンの正の吸収が現れ、これに伴い Phe の減少によるブリーチ由来の構造が 540 nm に現れる。同時に Chl の誘導放出に起因する構造も消失していき、Chl から Phe への電荷移動反応が進行していることが確認された。また、モノマーとダイマーの過渡吸収スペクトルはほぼ同じであるが、励起直後は 415 nm 付近の Chl の Q バンドのブリーチは、モノマーよりダイマーの信号のほうが明らかに大きいことから、基底状態の吸光度のわずかな差はクロロフィルの相互作用の違いに起因するものだと考えられる。数十ピコ秒の領域でも、モノマーとダイマーのダイナミクスでも有意な差が観測されたので、今後はその再現性の確認と原因の究明が必要である。

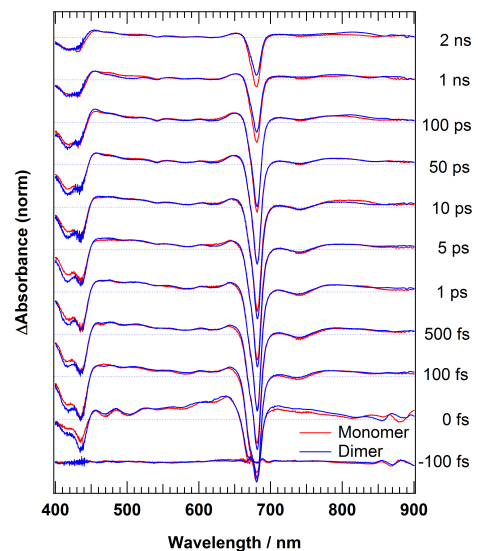


図 7. PSII モノマー (赤線) とダイマー (青線) のフェムト秒過渡吸収スペクトル。励起波長: 630 nm。

3. 今後の展開

電子移動や光エネルギー伝達といった光合成初期課程の理解をさらに深めるため、新規な測定系の構築を継続する。現在までの白色光による過渡吸収スペクトル測定は、400–900 nm の可視光領域に限定されている。そこで、その測定波長領域を 1000–1500 nm の近赤外領域まで広

げる。この領域では電荷共鳴吸収帯のダイナミクスが測定可能である。近赤外白色光発生にはサファイア板を使用する必要があり、その光学系を構築する。また、ポンプ光とプローブ光の波長をそれぞれ可変にした二波長可変ポンププローブやフォトンエコー（縮退四光波混合）等の測定も行う。これにより反応物から生成物へ核波束運動がどのように移動していくか、その詳細が観測できる。さらに、励起光を連続的に変化させ過渡吸収を測定する2次元過渡吸収測定系も構築する。このための測定系は完成しているので、あとは時間をかけて積算測定するだけだが、そのためにはレーザーシステムの長時間安定化が課題となる。こうした分光測定系は光合成の光捕集アンテナ複合体や反応中心のように多数の色素が会合し、その吸収帯が複雑に重なり合っている系の光エネルギー移動や電子移動ダイナミクスの解明に有効である。また、窒素ガス吹き付け型の冷却装置を使用した温度可変測定系も構築する。これにより常温から 100 K までの温度範囲で測定可能となり、エネルギー障壁の評価、溶媒粘度依存性、デコヒーレンスの抑制等の実験が可能となる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

計画初期は、レーザーシステム納入の遅れや実施研究体制の人員(学生)の少なさ等からかなり苦労したが、なんとかデータが出せるところまで来た。再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーで励起された2つの非同軸型光パラメトリック増幅器(NOPA)を利用することにより、最高 10 fs 程度の時間分解能で、およそ 400-1000 nm の範囲でフェムト秒縮退 4 光波混合や過渡吸収測定等が可能となった。このシステムを利用すると、可視光全体をカバーする波長範囲でコヒーレントな分子内核波束運動を観測することが可能で、単一波長のみでの測定に比べ圧倒的に多くの情報を一度に得ることができる。その結果、当初目的としてきた超高速電子移動と結合した核波束運動も観測できた。また、他のさきがけ研究者との共同研究によって研究対象が広がり、その成果も出始めている。名工大の出羽グループとの共同研究では、紅色細菌の光合成光捕集アンテナ複合体 LHII に人工色素を付加した系で、天然系に匹敵するほど高速なエネルギー移動を観測した。阪市大梅名グループとの共同研究では、シアノバクテリアの光化学系 II 反応中心における光合成初期過程ダイナミクスの測定も行っている。今後は、現在完成しているフェムト秒時間分解分光測定系を改良することにより、二波長可変縮退 4 光波混合や二次元励起過渡吸収スペクトル測定系を構築し、観測対象を広げていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

長澤博士は超高速科学計測領域で先端の実績を有する研究者であり、目標として光合成反応中心の超高速緩和、エネルギー移動、電子移動過程などについて、どの結合振動モードがそれぞれの過程に関与しているかを含めた分子過程の超精密解析を超高速時間分解振動構造解析から切り込もうとする意欲的研究提案が採択された。研究開始より超高速時間分解スペクトル測定系の構築・立ち上げには若干の誘導期間があったが、順調に世界最高レベルの縮退四光波混合、単波長ポンププローブ(PP)法、白色光による過渡吸収測定等のフェムト秒時間分解分

光システムを構築した(波長可変領域:500–790 nm、810–1000 nm、パルス幅:12–30 fs)。タンパク質環境中に埋め込まれたクロモフォア—同士の励起エネルギー移動や電子移動過程は、本質的に超高速過程であることに加えて、通常溶液中のような溶媒分子の配向緩和挙動、時間領域に重なる現象としてではなく、むしろ溶媒分子の慣性応答領域(分子全体の動きや配向などがほとんど起きない程の短時間)の時間領域でも進行し得る過程として捉えることができる。そのような微小環境、時間領域では、溶媒配向緩和に隠れて観測が困難であった振動モードの関与が検出できる可能性がある。このような視点から、長澤博士は、単分子同士の電子移動過程について、エネルギー受容体を溶媒とすることにより溶媒の慣性応答時間領域での超高速現象を観測する方法と、溶媒の配向緩和を極端に遅くできるイオン溶液中の挙動を観察する二つのアプローチを採用し、前者では大変興味深い特定の分子の結合振動モードが関与している確かな証拠を得ることに成功している。事例として極めて貴重な発見であり、今後次々と新しい事例の発見とデータ蓄積が進むと期待される。測定装置、解析手法が整いつつある段階で研究総括による強い推奨で、さきがけ領域内での出羽博士、梅名博士との共同研究により光合成反応中心に関する超精密分子過程への切り込みに挑戦しつつあり、その進展が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka,
 "The effect of pre-solvation in the ground state upon photoinduced electron transfer in ionic liquids." *J. Sol. Chem.*, (2014) accepted, DOI 10.1007/s10953-014-0227-7.
2. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, M. Muramatsu, E. Takeuchi, H. Tsumori, S. Morikawa, T. Katayama, and H. Miyasaka,
 "Coherent wavepacket motion in an ultrafast electron transfer system monitored by femtosecond degenerate four-wave-mixing and pump-probe spectroscopy." *Chem. Phys.*, (2014) **442**, 68–76.
3. Y. Nagasawa and H. Miyasaka,
 "Ultrafast solvation dynamics and charge transfer reactions in room temperature ionic liquids." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (Perspective) (2014) **16**, 13008–13026.
4. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, M. Muramatsu, E. Takeuchi, H. Tsumori, H. Miyasaka,
 "Femtosecond degenerate four-wave-mixing measurements of coherent intramolecular vibrations in an ultrafast electron transfer system." *Vibrational Spectroscopy*, (2014) **70** 58–62.
5. M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, D. Matsuo, Y. Suzuma, L. Peng, A. Orita, J. Otera and H. Miyasaka,
 "Photoinduced charge-transfer dynamics of sequentially aligned donor-acceptor systems in an ionic liquid." *Photochem. Photobiol. Sci.*, (2013) **12**, 1885–1894.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

その他の論文

1. C. V. Suneesh, B. Balan, H. Ozawa, Y. Nakamura, T. Katayama, M. Muramatsu, Y. Nagasawa, H. Miyasaka and K. Sakai,
"Mechanistic studies of photoinduced intramolecular and intermolecular electron transfer processes in RuPt-centred photo-hydrogen-evolving molecular devices."
Phys. Chem. Chem. Phys., **5** 1296-1304 (2014).
2. T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irie, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, S. Yamaguchi,
"Constraint-induced structural deformation of planarized triphenylboranes in the excited state."
Chem. Sci., **5** 1296-1304 (2014).

主要な学会発表

1. Y. Nagasawa
"Ultrafast Charge Separation of Asymmetric 9,9-Bianthryl Derivatives in Ionic Liquids."
Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) , Hanoi, Vietnam, November 7-9, 2014. 招待講演・国際会議
2. Y. Nagasawa
"Coherent Wavepacket Motions in Ultrafast Electron Transfer Systems."
18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC) , Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia, November 3-5, 2014. 招待講演・国際会議
3. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
"Coherent Wavepacket Motion in Ultrafast Intermolecular Electron Transfer Reaction in Electron-Donating Solvent"
2nd KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, The Congrès Convention Center, Osaka, Japan, December 10-11, 2014 ポスター・国際会議
4. 長澤裕、米田 勇祐、片山哲郎、宮坂 博、水谷 尚登、野地 智康、出羽 毅久
「光合成アンテナ複合体 LH2 に付加した人工色素からの超高速エネルギー移動ダイナミクス」2014 年光化学討論会、北海道大学 札幌キャンパス、2014 年 10 月 11~13 日 口頭
5. 片山 哲郎、米田 勇祐、梅名 泰史、長澤 裕、宮坂 博
「フェムト秒可視-近赤外過渡吸収スペクトル測定による光化学系 II(PSII)モノマーおよびダイマーにおける励起状態反応ダイナミクス」

第8回分子科学討論会、広島大学 東広島キャンパス、2014年9月21日(日)–24日(水)
口頭

6. 長澤 裕、米田 勇祐、片山 哲郎、宮坂 博、水谷 尚登、野地 智康、出羽 毅久
「バイオハイブリッド光合成アンテナ複合体 LH2-Alexa における超高速エネルギー移動」
第8回分子科学討論会、広島大学 東広島キャンパス、2014年9月21日(日)–24日(水)
口頭
7. 出羽 毅久、水谷 尚登、野地 智康、米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、伊藤 繁、南後 守、「蛍光色素を結合した光合成アンテナ複合体 LH2 の光収穫機能」
第8回バイオ関連化学シンポジウム、岡山大学津島キャンパス、2014年9月11~13日
口頭
8. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, T. Katayama, H. Miyasaka, N. Mizutani, T. Noji, T. Dewa
“Ultrafast Energy Transfer in LH2 Photosynthetic Antenna Conjugated with Artificial Fluorescent Dyes.” 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, Okinawa Convention Center, July 7– 11, 2014.口頭・国際会議
9. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, N. Mizutani, T. Noji, T. Dewa
“Direct observation of ultrafast energy transfer in light-harvesting antenna complex conjugated with artificial dye.” The International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, November 24–28, 2014 ポスター・国際会議
10. T. Dewa, T. Noji, N. Mizutani, Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, S. Itoh, M. Nango
“Functional modulation of light-harvesting complex 2 (LH2) by conjugated artificial fluorophores: Intra- and inter-complex energy transfer and photocurrent generation.”
The International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, November 24–28, 2014 ポスター・国際会議
11. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, H. Miyasaka
“Vibrational coherence and ultrafast dynamic Stokes shift observed for naphthacene derivative in inert and electron donating solvents.”
The International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, November 24–28, 2014 ポスター・国際会議
12. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, N. Mizutani, T. Noji, T. Dewa
“Ultrafast Energy Transfer in LH2 Complex Conjugated with Artificial Dyes.”
The 1st International Symposium Interactive Materials Science Cadet Program, Hotel

Hankyu Expo Park, Osaka, November 16–19, 2014 ポスター・国際会議

13. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, T. Katayama, H. Miyasaka, Y. Umena
“Ultrafast light-harvesting dynamics of photosystem II monomer and dimer observed by white-light super-continuum in the visible to near-infrared range.”
UK–Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, British Embassy Tokyo, September 18–19, 2014. ポスター・国際会議
14. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, N. Mizutani, T. Noji, T. Dewa
“Ultrafast energy transfer from conjugated artificial dyes to light-harvesting complex 2 of photosynthetic purple bacteria.”
The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Palais des Congrès in Bordeaux, France, July 13 – 18, 2014.ポスター・国際会議
15. Y. Nagasawa, N. Hasegawa, E. Takeuchi, M. Muramatsu, T. Katayama, and H. Miyasaka
“Transient Complex Formation of Photochromic Bisbenzospiropyrans with Metal Ion Studied by Transient Absorption Spectroscopy.”
XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan on July 13–18, 2014. ポスター・国際会議
16. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
“Coherent Wavepacket Motion in Ultrafast Intermolecular Electron Transfer in Electron-Donating Solvent.”
19th International Conference on Ultrafast Phenomena, Okinawa Convention Center, July 7– 11, 2014. ポスター・国際会議
17. E. Takeuchi, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
“Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Process of Asymmetric 9,9’-Bianthryl derivative in Ionic Liquid.”
19th International Conference on Ultrafast Phenomena, Okinawa Convention Center, July 7– 11, 2014. ポスター・国際会議
18. E. Takeuchi, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka
“Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Reaction of Bianthryl and Its Derivatives in Ionic Liquid.”
8th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2014) , Kobe, Japan , January 20–22, 2014. ポスター・国際会議
19. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, H. Tsumori, M. Muramatsu, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka
“Wavelength-dependent femtosecond degenerate four-wave-mixing measurement:

Observation of coherent wavepacket motion in an ultrafast intermolecular electron transfer system”

8th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2014), Kobe, Japan, January 20–22, 2014. ポスター・国際会議

20. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、水谷 尚登、野地 智康、出羽 毅久
「人工色素を付加した光合成アンテナ複合体 LH2 における超高速エネルギー移動」
日本化学会第 94 回春季年会(2014)、名古屋大学 東山キャンパス、2014 年 3 月 27～30 日 口頭
21. 水谷 尚登、野地 智康、小森 大輔、米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、南後 守、出羽 毅久
「蛍光色素の付加による光合成アンテナ系複合体(LH2)の機能改変」
日本化学会第 94 回春季年会(2014)、名古屋大学 東山キャンパス、2014 年 3 月 27～30 日 口頭
22. Y. Nagasawa
“Coherent nuclear wavepacket motions in ultrafast electron transfer systems.”
DAE – BRNS Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP – 2014), Training School Hostel, Anushaktinagar, Mumbai, January 6 – 9, 2014. 招待講演・国際会議
23. 長澤 裕、竹内 英介、南部 翔平、米田 勇祐、村松 正康、宮坂 博
「超高速電子移動と核波束運動:フェムト秒縮退四光波混合による観測」
第 7 回分子科学討論会、京都テルサ、2013 年 9 月 24～27 日 口頭
24. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, E. Takeuchi, H. Tsumori, Y. Yoneda, S. Nanbu, and H. Miyasaka
“Coherent Wavepacket Motion in Ultrafast Electron Transfer System Monitored by Femtosecond Degenerate Four-Wave-Mixing Spectroscopy.”
7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Kobe International Convention Center, August 25–30, 2013. 口頭・国際会議
25. M. Muramatsu, H. Tsumori, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
“Coherent control of the nuclear wave packet motion as revealed by the wavelength-resolved rapid-scanning degenerate-four-wave-mixing method”
26th International Conference on Photochemistry (ICP 2013), Leuven, Belgium, July 21 – 26, 2013 ポスター・国際会議
26. M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
“The effect of the solvent pre-orientation in the ground state for the photoinduced electron transfer in ionic liquids.”

33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto Terrsa, Japan, July 7–12, 2013.
ポスター・国際会議

27. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, E. Takeuchi, H. Tsumori, S. Nanbu, Y. Yoneda, and H. Miyasaka
“Coherent vibrational motion in ultrafast charge transfer reaction studied by femtosecond degenerate four-wave-mixing”
11th Edition of the Femtochemistry Conference – Frontiers of ultrafast phenomena in Chemistry, Biology, and Physics –, Copenhagen, Denmark, July 7–12, 2013 ポスター・国際会議
28. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, and H. Miyasaka
“Multi-dimensional intramolecular charge transfer in ionic liquids.”
17th Malaysian Chemical Congress (17MCC) , Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia, October 15–17, 2012. 招待講演・国際会議
29. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, and H. Miyasaka
“Intramolecular charge transfer in ionic liquids: Comparing transient absorption and time-resolved fluorescence spectra.”
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia, October 19 – 21, 2012. 招待講演・国際会議
30. Y. Nagasawa, S. Morishima, M. Muramatsu, T. Katayama, H. Miyasaka
“Intramolecular Charge Transfer in Ionic Liquids.”
7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Ichō Kaikan, Osaka University, November 12–15, 2012. ポスター・国際会議
31. M. Muramatsu, S. Morishima, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka
“The Effect of the Pre-oriented Solvent Molecules on Solvation Dynamics in Ionic Liquids.”
7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012) , Ichō Kaikan, Osaka University, November 12–15, 2012. ポスター・国際会議
32. Y. Nagasawa
“Ultrafast Electron Transfer in Ionic Liquids: Symmetric and Asymmetric Molecules.”
JST-PRESTO International Joint Symposium on Photo-Science Leading to a Sustainable Society: Environment, Energy, Functional Materials, Keio University Hiyoshi Campus, March 26–27, 2012. ポスター・国際会議
33. M. Muramatsu, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, D. Matsuo, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera
“Charge-transfer dynamics of phenyleneethynylenes with conjugated fluoro-phenyl groups

in ionic liquids.”

XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra (Portugal) , 15–20 July 2012. ポスター
一・国際会議

34. 村松正康、森嶋里恵、伊都将司、長澤裕、宮坂博
「イオン液体中の溶媒和ダイナミクスに対する溶質の基底状態での分極の影響」
2012 年光科学討論会、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012 年 9 月 12～ 14 日
口頭
35. 長澤裕、村松正康、宮坂博
「イオン液体中における超高速緩和ダイナミクス」
第 57 回低温生物工学会大会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 31 日～6 月 1 日 口頭

著作物

1. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa and H. Miyasaka
“Coherent Wavepacket Motion in Ultrafast Intermolecular Electron Transfer in
Electron-Donating Solvent.”
K. Yamanouchi et al. (eds.), Ultrafast Phenomena XIX, Springer Proceedings in Physics
162, DOI 10.1007/978-3-319-13242-6_100, 2015.
2. 長澤 裕
「フォトンエコー—時間領域の高速光記録」光化学の事典」、光化学協会 光化学の辞
典編集委員会 編、朝倉書店、224-225, 2014.
3. 長澤裕、村松正康、宮坂博
「イオン液体中における超高速緩和ダイナミクス」低温生物工学会誌、58, 141-145,
2012.
4. 長澤 裕
「超高速電子移動のドライビング・フォースと反応場の解明」化学工業「特集 人工光
合成の最前線」、2012 年 9 月号、63(9), [657]1-[663]7, 2012.
5. 長澤 裕
「フォトンエコー—時間領域の高速光記録」
“光化学の事典—誰でもわかる光化学の初歩”、(光化学協会編)、朝倉書店 2012 年.

研究報告書

「光励起キャリアーの動きとエネルギー制御」

研究タイプ: 大挑戦型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 山方 啓

1. 研究のねらい

エネルギー問題や環境問題を解決するために太陽光を用いて水を水素に分解し、汚染物質を分解して無害化する光触媒が注目されている。酸化チタンをはじめとする従来の光触媒は紫外光にしか応答しなかったが、これに窒素や金属イオンなどの不純物をドーピングすると可視光応答性を示すことが実証されて以降、この方法で可視光応答型光触媒を開発する研究が進んでいる。しかし、実用化するためには活性をさらに向上させることが必要である。紫外光応答型光触媒の中には 50%を超える量子効率で水を分解できる光触媒がいくつか開発されているが、可視光応答型の場合、その最高活性は 5% 程度とまだ不十分である。可視光応答型光触媒の活性が低いことの原因は、ドーピングした異原子が光励起キャリアーの再結合中心になるため光励起キャリアーの寿命が低下することと、形成された欠陥などの準位に光励起キャリアーがトラップされ、キャリアーの反応活性が低下するためであると考えられている。光触媒の活性は、バンドギャップを励起して生成する光励起キャリアーの再結合速度と反応分子への電荷移動速度の比で決まる。したがって、高い反応量子効率をもつ光触媒を開発するには、光触媒の中に生成した光励起キャリアーの再結合速度だけでなく、それらが有するエネルギー状態を理解し、制御する必要がある。そこで我々はまず様々な分光学的手法を駆使して、光触媒反応の活性を支配する光励起キャリアーの挙動を解析する手法を確立する。そして、この手法を用いて、光触媒粒子の組成や形状の違いによって再結合速度がどのように変化するかを理解することで、光励起キャリアーが長い寿命を持つ光触媒粒子の調製方法を確立する。次に、個々の光励起キャリアーが有する反応活性を向上させる。電子や正孔の反応活性を向上させるためには、特に、これらが有するエネルギー状態を制御することが有効である。バンド構造の異なる半導体を接合し、接合界面における電荷移動を制御し、あるいは、ドーピングにより形成された不純物準位間の可視光あるいは近赤外光を利用した光学遷移を駆使することで、光励起キャリアーが有するエネルギーを高めることで光励起キャリアーの反応活性を向上させ、太陽光を利用して水から水素を製造できる光触媒の実現に貢献することを目標としている。

2. 研究成果

(1) 概要

光触媒の活性を向上させるためには、光励起キャリアーの挙動を良く理解し、その動きを制御することが重要である。我々は、可視から中赤外領域における過渡吸収測定をフェムト秒から秒の時間領域で行うことで様々な光触媒の中に生成した光励起キャリアーの挙動を理

解することからはじめた。しかし、光触媒として古くから利用されてきた SrTiO₃ という材料でさえ、単結晶と粉末では光励起キャリアの挙動が全く異なるという現実と直面した。単結晶の場合、自由電子が少数キャリアのほとんどを占めているが再結合速度が速いため分子と反応する前に消滅してしまう。一方、粉末の場合、キャリアはほとんどトラップされているが、再結合寿命は長い。そして、そのトラップの深さによって反応活性が大きく異なり、表面欠陥におけるキャリアのトラップ状態が定常反応活性を支配することを明らかにした。

つまり、光触媒活性を向上させるためには、キャリアのトラップ状態を制御することが重要であることがわかった。我々は、この問題を解決するために、深いトラップを持たない異種半導体を接合する方法と、深くトラップされた光励起キャリアを再び励起する方法を試みた。その結果、遷移金属をドーピングして調製した SrTiO₃ は電子が深くトラップされるため反応活性が低いと、深いトラップを持たない TiO₂ を接合すると、トラップが抑制され、電子の反応活性が向上することが時間分解分光測定の結果から明らかになった。その結果、電子の消費が律速となる酢酸分解などの反応は実際に定常反応活性が大幅に向上することが分かった。そして、この手法は粉末の光触媒系だけではなく、光電極系にも適用できることが分かった。

我々は、さらに、深くトラップされた電子に近赤外光を照射して再び励起する方法を試みた。その結果、深くトラップされた電子に近赤外レーザーパルス照射すると、トラップ電子は伝導帯に再び励起できることが分かった。

すなわち、光触媒の活性を向上させるためには、光励起キャリアのエネルギー状態と動きを制御する必要があるが、光触媒の組成や構造を制御することで、これらを制御できることが分かった。これらの原理をうまく利用することで、光触媒の活性をさらに向上させることができる可能性を示した。

(2) 詳細

(1) 研究テーマA 【光励起キャリアの動きとエネルギー状態の観察】

・テーマ A-1: 時間分解可視近赤外中赤外分光測定による光励起キャリアのエネルギー状態と再結合過程の評価方法の確立

光触媒反応の活性を理解するためには、光励起キャリアの動きを理解する必要がある。そこで、本研究ではまず、可視から中赤外域の過渡吸収をフェムト秒から秒の時間領域で測定することができる時間分解分光装置を立ち上げることから始めた。この装置を用いると、半導体のバンドギャップを励起して生成した自由電子やトラップ電子、トラップ正孔が有するエネルギー状態や減衰過

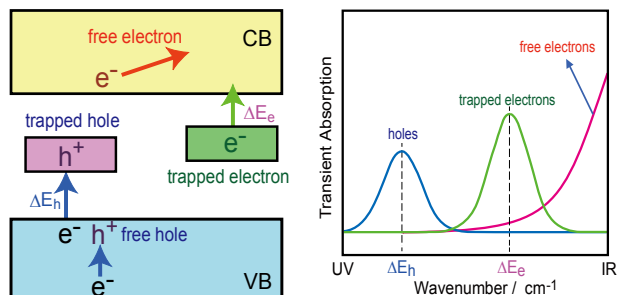


図 1 光触媒のバンドギャップを励起して生成した自由電子とトラップ電子、正孔が与える典型的な過渡吸収スペクトル。

程を調べることができる。これらのキャリアーは、図1に示すように主に中赤外域、近赤外域、可視域に過渡吸収を与える。さらに、トラップ電子はトラップ準位から伝導帯のエネルギー差に相当する波数に吸収ピークを与えるため、トラップの深さを見積もることができる。従来、このような可視、近赤外、中赤外域の分光は別の研究グループにより別個に行われてきた。可視から中赤外域の過渡吸収を同じ実験条件で測定することで自由電子、トラップ電子、正孔の動きを独立に観測することができ、光励起キャリアーの挙動をより詳しく調べることができる。本研究では、この手法を用いて様々な光触媒における光励起キャリアーの動きを解析した。

・テーマ A-2: 単結晶と粉末の光触媒材料における光励起キャリアーのエネルギー状態と反応活性

ここではまず、光触媒材料の粉体と単結晶における光励起キャリアーの動きを比較した。粉体はバルクの単結晶より欠陥や不純物が多いため、これらがトラップとして働き、光励起キャリアーの再結合寿命が短くなり、反応活性も低下すると考えられている。しかし、光触媒には一般に粉末が用いられる。そこで、この矛盾を解明するために単結晶と粉末の SrTiO_3 の光励起キャリアーの挙動を調べ、欠陥が光触媒作用にどのような影響を与えるのかを調べた。

市販の SrTiO_3 単結晶のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトルを図2Aに示す。その結果、 $25000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ において、自由電子あるいは浅いトラップ電子特有の右肩上がりの単調な過渡吸収が観測された。しかし、再結合速度が速く、装置の時間分解能 (50 ns) 以内に消滅することが分かった。一方、粉体の場合には 20000 と 11000 cm^{-1} 付近にトラップキャリアー特有のピークが現れ、大部分のキャリアーは欠陥にトラップされることが分かった。

次に、光励起キャリアーの反応活性を調べた。単結晶の場合、気相に酸素やメタノールを導入しても吸収強度に変化が無い。これは、単結晶の場合、キャリアーの寿命が短い上、表面積も小さいため、分子と反応する機会に乏しいためと考えられる。一方、粉体の場合、キャリアーはトラップされるにもかかわらず、酸素やメタノールと反応することが分かった。表面の欠陥サイトはキャリアーをトラップし、少なからず反応活性を低下させるはずである。しかし、そのトラップの深さによっては光励起キャリアーの寿命を延ばす効果があり、定常反応活性はむしろ向上する場合があることが分かった。

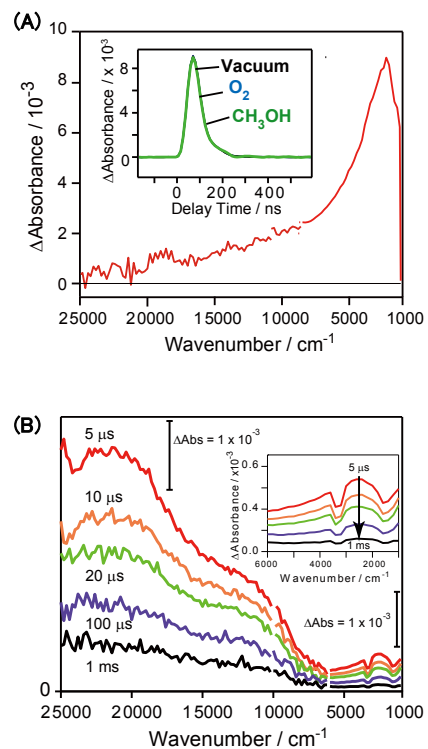


図2 SrTiO_3 の単結晶(100 面)と市販の粉末 (A 社、粒径 100 nm) のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトル。

・テーマ A-3: 助触媒を担持した光触媒材料における光励起キャリアーのエネルギー状態と反応活性

光触媒に助触媒を担持すると定常反応活性は一般に向上する。しかし、その組み合わせには相性が有り、活性が著しく向上する場合と向上しない場合とがある。LaTiO₂N は 600 nm の可視光を吸収する光触媒であり、これに CoO_x を担持すると、約 30% という非常に高い量子効率で水を酸化することができる。しかし、Pt を担持しても水素生成活性はそれほど向上しない。そこで、本研究では、CoO_x と Pt を担持して、光励起電子と正孔の動きを調べた。

LaTiO₂N に 355 nm のレーザーパルス照射し、マイクロ秒領域で過渡吸収スペクトルを測定すると、図3A のように 17000 cm⁻¹ と 6000 cm⁻¹ にブロードな過渡吸収が観測された。この触媒に Pt を担持すると、図3B のように 17000 cm⁻¹ の吸収がわずかに増加し 6000 cm⁻¹ の吸収がわずかに減少する。しかし、CoO_x を担持すると、図3C のように 17000 cm⁻¹ の吸収が明らかに減少し、6000 cm⁻¹ の吸収が増加することが分かった。17000 cm⁻¹ と 6000 cm⁻¹ の吸収は、それぞれ正孔とトラップ電子に帰属される。したがって、Pt は電子を捕捉し、CoO_x は正孔を捕捉することが分かった。

次に、Pt による電子の捕捉と CoO_x による正孔の捕捉の初期過程をフェムト秒時間分解赤外分光装置を用いて調べた。これまでの実験より、2000 cm⁻¹ の自由電子による吸収がより大きな変化を与えることが分かったので、ここでは、2000 cm⁻¹ における強度変化を調べた。図4に結果を示すが、LaTiO₂N に Pt を 0.5, 2 wt% 担持しても 0~1000 ps における電子の減衰曲線は、無担持の曲線とほぼ重なり合っており、区別できない。この結果は、Pt への電子移動は 1000 ps より遅い時間領域で起こっていることを示唆している。TiO₂ の場合には、担持した Pt への電子移動は 10 ps 以内に起こっていることが報告されている。したがって、これらの結果は、Pt への電子移動速度は、担持する触媒の材料によって異なることを示している。LaTiO₂N の場合には TiO₂ より電子移動が遅いが、これは LaTiO₂N 中に生成した光励起電子のほとんどは、6000 cm⁻¹ に吸収を与える深いトラップサイトに捕捉されたためであると考えられる。LaTiO₂N は Pt を担持しても水素発生は高い活性を

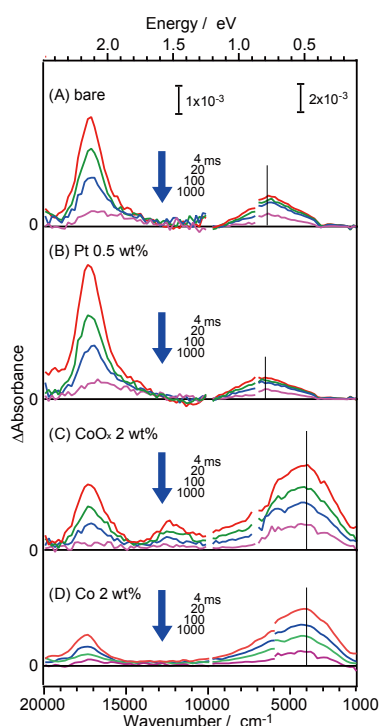


図3 助触媒の担持による電子と正孔の減少と増加。(A) Bare LaTiO₂N, (B) Pt-loaded LaTiO₂N, (C) CoO_x-loaded LaTiO₂N, and (D) Co-loaded LaTiO₂N.

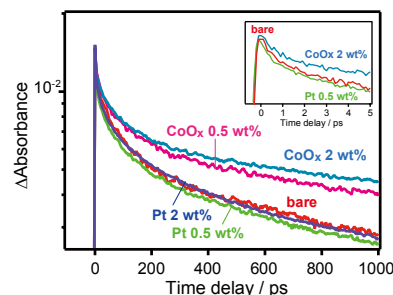


図4 Pt と CoO_x を担持した LaTiO₂N 光触媒中の自由電子の減衰過程。

示さないが、これは、電子の深くトラップされるために、Pt への電子移動が遅いためであると考えられる。

一方、 CoO_x を担持すると、電子の減衰速度が遅くなる。光照射 0 fs における 2000 cm^{-1} の吸収強度は、無担持の物とほぼ同じであるが、 CoO_x を担持させると数ピコ秒以内に電子の減衰速度が遅くなり、電子の寿命が長くなることがわかった。これらの結果は、 CoO_x への正孔移動は数ピコ秒以内に起こっていることを示している。さらに、図3に示すように CoO_x を担持すると、トラップ電子の吸収ピークが 6000 cm^{-1} (0.74 eV) から 4000 cm^{-1} (0.49 eV) にシフトする。この結果は、 CoO_x を担持すると、電子のトラップの深さが浅くなり、トラップ電子の反応活性が向上することを意味している。これらの効果により CoO_x を担持した LaTiO_2N は高い反応活性を有することが分かった。

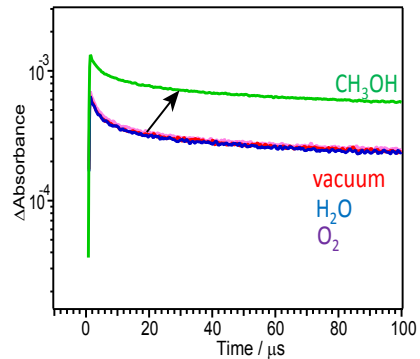


図6 様々な遷移金属をドーピングした SrTiO_3 光触媒中の自由電子の再結合失活過程。

(2) 研究テーマ B 【光励起キャリアの再結合速度の抑制】

・テーマ B-1: ドーピングによる光励起電子の長寿命化

SrTiO_3 に遷移金属をドーピングして可視光応答型光触媒を調製する研究が活発に行われている。しかし、ドーピングにより、もともとの紫外光領域における活性が低下することが問題となっている。一般に光触媒に不純物をドーピングすると、これらが電子と正孔の再結合中心となるため光励起キャリアの寿命は短くなると考えられている。そこで本研究では、 SrTiO_3 に様々な遷移金属をドーピングすると、光励起キャリアの再結合速度や反応分子への電荷移動速度がどのように変化するか調べることで活性低下の原因を調べることを目的とした。

本研究では、不純物を意図的にドーピングしない SrTiO_3 と様々な遷移金属をドーピングした SrTiO_3 を固相法で合成し、光励起電子の減衰過程を調べた。図5に示すように、 SrTiO_3 に Ni や Cr, Rh などを単独でドーピングすると、何もドーピングしない触媒に比べて再結合が促進されることが分かった。しかし、これらの遷移金属と Sb^{5+} や Ta^{5+} を共ドーピングすると、何もドーピングしない物に比べて再結合速度はむしろ遅くなること分かった。そして、 Ni^{2+} と二倍量の Ta^{5+} を共ドーピングしたときに最も電子の寿命が長いことが分かった。しかし、電子の寿命は長いにも関わらず、紫外光照射による定常反応活性はドーピングすることで低下する。そこで、この原因を明らかにするために光励起電子と正孔の反応活性を調べた。

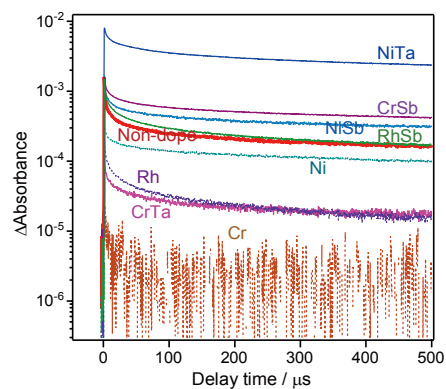


図5 様々な遷移金属をドーピングした SrTiO_3 光触媒中の自由電子の再結合失活過程。

図6に $\text{Ni}/\text{Ta}-\text{SrTiO}_3$ に生成した光励起電子と正孔の反応活性を調べた結果を示す。その結果、気

相にメタノールガスを導入すると、電子の減衰速度が真空中よりも遅くなった。この結果は、生成した正孔はメタノールと反応して消費されることを意味している。つまり、正孔が消費されることで再結合が抑制され、電子の寿命が伸びたと解釈される。一方、気相に酸素や水蒸気を導入しても電子の減衰速度は変化しない。これは、Ni/Ta-SrTiO₃に生成した光励起電子は酸素や水蒸気と反応しないことを意味している。すなわち、SrTiO₃に遷移金属をドーピングすると、光励起キャリアの寿命はドーピングの前よりも伸びるが、電子の反応活性が低下するために定常反応活性が低下することが分かった。

(3) 研究テーマ C 【光励起キャリアの反応活性の向上】

・テーマ C-1: 異種半導体接合による光励起キャリアのエネルギー向上

遷移金属を共ドーピングした SrTiO₃ 中に生成した光励起電子はドーピングの前よりも長い寿命を持つが、電子の反応活性が低いために紫外光活性が低下してしまうことが分かった。これは、不純物をドーピングすることにより形成された深い欠陥準位に電子がトラップされたためであると考えられる。そこで本研究では、深いトラップ準位を持たない酸化チタンを複合化することで、光励起電子のトラップによる活性低下を抑えることを試みた。ここでは、光励起電子が最も長い寿命を有する Ni と Ta を共ドーピングした SrTiO₃ に、酸化チタンを接合することで、Ni/Ta ドープ SrTiO₃ から酸化チタンへキャリアを移動させることで反応活性を向上させようと考えた。

図 7 に Ni と Ta を共ドーピングした SrTiO₃ のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトルを示す。その結果、過渡吸収スペクトルには図 2 で示した粉末の SrTiO₃ のスペクトルと同様に、いくつかのピークが検出され、光励起キャリアはトラップされていることが分かった。次に、この光触媒の表面に 30wt% の酸化チタンを接合し、TiO₂ が吸収しない 450nm の可視光で励起して測定した過渡吸収スペクトルを図 8 に示す。その結果、酸化チタンを接合することでトラップキャリア由来の吸収ピークが大幅に減少し、5000 cm⁻¹ 以下に強く表れる自由電子由来の吸収強度が大きくなった。この結果は、酸化チタンを接合することで電子や正孔のトラップが抑制され、反応活性の高い自由電子の数が増えたことを示唆している。実際に、気相に酸素や水蒸気を導入して電子の減衰過程を調べたところ、酸化チタンを接合することで電子の反応活性が向上することが分かった。

次に、酸化チタンを接合することによる定常反応活性への影響を調べた。ここでは、酢酸の分解反応を利用し、生成した CO₂ の量を定量した。図 9 に結果を示すが、酸化チタンを 30wt% 接合し

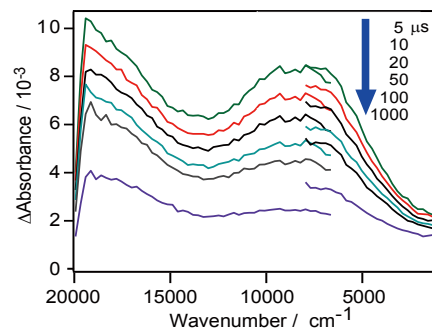


図 7 Ni/Ta ドープ SrTiO₃ を 450 nm で励起して測定した過渡吸収スペクトル

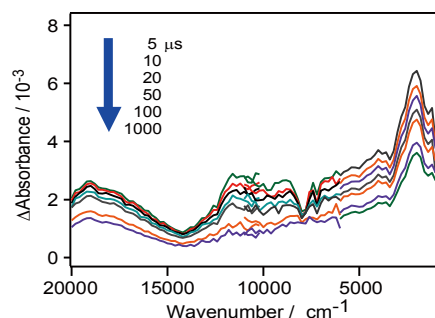


図 8 TiO₂ を 30wt% 担持した Ni/Ta ドープ SrTiO₃ を 450 nm で励起して測定した過渡吸収スペクトル

たときに、活性が最大 5 倍向上することが分かった。また、酸化チタンの焼成温度を変化させると、400°Cで焼成したときが最も活性が高く、温度を上げるに従い活性が低下することが分かった。酢酸分解の律速過程は触媒中に蓄積された電子の消費反応にある。したがって酸化チタンを接合することで電子の消費が促進され、その結果定常反応が向上したと考えられる。

この酸化チタンを接合し活性を向上させる方法は、Ni/Ta-SrTiO₃ だけでは無く、Cr/Sb-SrTiO₃ や Ta₃N₅ など、他の可視光応答型光触媒に対しても

有効に働くことが分かった。しかし、メタノール水溶液からの水素発生に対しては、逆に活性が低下してしまった。これは、水素発生を促進するためには Pt などの助触媒を担持する必要があるが、TiO₂ の上に選択的に担持できなかったことにあると考えている。Pt の担持方法を工夫することで水素生成反応の活性向上に結びつけたいと考えている。

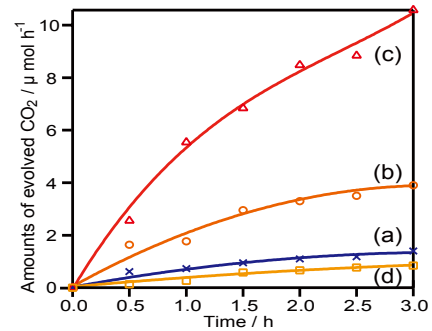


図9 TiO₂を0wt% (a), 10wt% (b), 30wt%(c), 50wt%(d) 担持した Ni/Ta ドープ SrTiO₃ に酢酸水溶液の中で可視光を照射して生成した CO₂ の生成量。

・テーマ C-2: 近赤外光を用いたトラップ電子の再励起

Ni/Ta をドープした SrTiO₃ に生成した光励起電子は長い寿命を有するが、トラップされるために反応活性が低下することが分かった。この電子の反応活性を向上させるためには、異種半導体を接合する方法の他に、近赤外光を用いてもう一度励起する方法がある。そこで、本研究では、まず、このような二段階励起が実際に起こりうるのかどうかを実験で確かめた。この実験を行うために、波長可変 Nd:YAG レーザーを二台用い、可視光と近赤外光の2発を時間差をおいて照射し、伝導帯に励起された光励起電子を 2000 cm⁻¹ の中赤外光でプローブした。

図10に実験結果を示す。まず、Ni/Ta をドープした SrTiO₃ に 850 nm の近赤外パルスを単独で照射しても、中赤外域に過渡吸収は観測されないことから、850 nm の近赤外光だけでは伝導帯に電子を励起できないことを確認した。次に、450 nm の可視光パルスを照射し、伝導帯に電子を励起した 100 μs 後に 850 nm の近赤外光パルスを照射したところ、850 nm のレーザーパルスを照射すると中赤外域の信号強度が増加することがわかった。この結果は、可視光で励起された電子はトラップされてしまうが、近赤外光で再び伝導帯に励起できることを意味している。

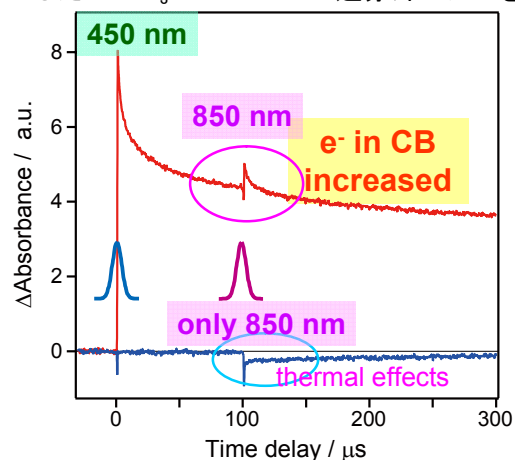


図10 Ni/Ta をドープした SrTiO₃ に 450 nm のポンプ光を照射した 100 μs 後に 850 nm のポンプ光を照射し測定した 2000 cm⁻¹ の過渡吸収強度の変化。

可視光で励起された電子は一般にエネルギーが低いため反応活性に乏しい。しかし、可視光で励起した電子を近赤外光などで再び励起できれば、電子の反応活性をさらに向上させることができる。本研究の時間分解分光測定の結果は、このような可視-近赤外光による二段階励起が原理的には可能であることを示している。現在のところ、粉末の光触媒の系において可視光と近赤外光を組み合わせて定常反応活性の向上までは実現できていない。この最大の問題は、近赤外光で励起された電子は再びトラップ準位に落ち込んでしまうことである。この問題を解決するためには、深いトラップを持たない TiO_2 などの異種半導体を接合し、励起された電子を移動させることや助触媒を担持して速やかに反応に利用することが有効である。今後はこの問題の解決に尽力したい。

3. 今後の展開

水分解光触媒を実用化するためには、定常反応活性をさらに向上させる必要がある。定常反応活性を向上させるためには、異種半導体を接合させることで光励起キャリアーを分離し、それらのもつエネルギーをコントロールすることが有効である。しかし、接合する半導体材料のどのような組み合わせの時に光励起キャリアーがどのような振る舞いをするのかは全く分かっていない。p-n 接合を作成した太陽電池の場合には、光励起電子は p から n に流れるが、光触媒の場合は必ずしもそうでは無い。接合界面の構造、反応条件によっては n から p への z-スキーム型の電子移動が誘起される場合がある。どのようなメカニズムによってこのような電子の流れが反転するのかその原因はまだほとんどわかっていない。そこで、本研究では、今後1年をめどに様々な異種光触媒接合界面における電荷移動過程を解析することでそのメカニズムを解明し、さらに1年かけて界面電荷移動を制御する研究を試みる。このような研究を通して、界面電子移動を制御し、高い活性を有する光触媒の設計に貢献する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

時間分解分光手法を用いて様々な光触媒における光励起キャリアーの動きを調べてきた。粉末は単結晶に比べて欠陥や不純物が多いはずであるが、これらの欠陥に光励起キャリアーがトラップされることで再結合は逆に抑制され、定常反応活性はむしろ向上する場面があることを明らかにした。さらに、Pt や CoO_x といった助触媒を担持すると、これらがそれぞれ電子や正孔を捕捉することで電荷分離が促進され、再結合を抑制することを実時間観察した。特に CoO_x を担持した LaTiO_2N は可視光で約30%という非常に高い量子効率で水を酸化できるが、これは CoO_x が数ピコ秒以内に正孔を捕捉するためであることを初めて明らかにした。また、助触媒の担持は、単に電子や正孔を捕捉するだけでは無く、表面欠陥の電子構造に摂動を与え、トラップ電子のエネルギー準位をも変化させうることを見いだした。これらの情報は、光触媒の活性向上に不可欠

な情報であるにも関わらず、これまで確かな実験的証拠は得られていなかったものである。我々は、可視から中赤外領域の過渡吸収測定をフェムト秒から秒の時間領域で行うことで、光触媒中に生成した自由電子、トラップ電子、トラップ正孔の挙動をそれぞれ独立に観測することにより、光触媒活性を支配する光励起キャリアーの挙動を詳しく解析することに成功した。

さらに、時間分解分光測定で得られた情報を基にして、さまざまな触媒開発にも挑戦した。特に遷移金属などの不純物をドーピングすると光励起キャリアーの寿命はむしろ長くなることを見いだした。そして、光励起キャリアーの寿命は長いにもかかわらず定常反応活性がふるわない光触媒の活性を向上させるために様々な表面修飾を施した。一つの方法は異種光触媒の接合である。この方法によって光励起キャリアーの寿命はさらに長くなり、トラップ電子の反応活性も向上した。これらの効果により、ある種の光触媒反応活性は劇的に向上した。しかし、この方法は万能では無く、別の反応の定常反応は逆に活性が低下することがわかった。しかし、この原因が未だに不明である。接合する光触媒の組み合わせを系統的にいくつか変えてみることで、この原因を解明できると考えている。原因を解明することで、より高い活性を有する光触媒の設計指針が得られると期待している。

また、トラップされた光励起電子を近赤外光で再び励起できることを実験的に実証した。この現象は物理化学的にも大変興味深いものであり、光触媒活性の向上に役立つ新しい原理となりうることを期待される。現在のところ、定常反応活性の大幅な向上にはまだ役立っていないが、触媒の組成や構造、接合の組み合わせ、あるいは、電場の印加、などの方法を駆使することで、活性向上に役立つことを実証したいと考えている。

以上のように、時間分解分光測定を基盤にして、光励起キャリアーの挙動を理解する研究から触媒探索まで行ってきた。分光学的手法を用いて光励起キャリアーの挙動を理解する研究に関しては飛躍的な進歩があったと確信する。しかし、ここで発見した新しい現象を光触媒の高活性化に結びつける研究に関してはまだ満足がいかない。この主な原因は、これまで粉末系での定常反応活性の向上に重心を置いてきたため、還元反応と酸化反応への効果を独立して評価できなかったことにあると考えている。光電極系を用いれば、還元反応と酸化反応への影響を別個に、しかも高感度に評価できる。今後は、光電極系における光励起キャリアーの挙動を評価できる実験設備を整え、光励起キャリアーの動きを観察しながら新しい光触媒の開発に取り組みたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

山方博士は、半導体触媒による水の光分解について半導体調製、定常光照射実験、など Bulk Photolysis においても多くの研究実績があり、かつ超高速過渡吸収測定にも実績を有する、いわば反応の実際から反応機構解析まで幅広い視野と解析能力を兼ね備えた研究者である。半導体光触媒において、如何にして可視光を利用するか、近赤外光を利用し得るか、電荷分離効率を上げて還元末端、酸化末端の反応効率を上げるか、という解決すべき主要課題に対して、半導体内における電子、正孔などのキャリアーの動的挙動、欠陥へのキャリアー捕捉に焦点を絞り、特に伝導帯電子キャリアーへの赤外光照射により薄膜絶縁層を超えて異種半導体の伝導帯への不可逆的な電子注入に挑戦するという通常は想定困難な課題に関する

る極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして採択された。山方博士は、若干の誘導期間はあったものの、フェムト秒パルスレーザーによる超高速過渡吸収測定を近赤外領域まで可能な系を早期に立ち上げ、多くの半導体事例について、キャリア（電子と正孔）観測に成功している。伝導体電子は単に自由電子のみではなく、欠陥に捕捉された電子や正孔にもそれぞれの事例で異なる吸収帯を有することなどを、実際の光反応性や正孔補足剤、助触媒担持など多面的に検証しながら信頼感のある観測に成功している。特に、可視光感受性半導体の LaTiO_2N 系では、伝導体電子よりもむしろ正孔が助触媒の CoO に数ピコ秒で捕捉されることを発見するなど、事例によりキャリアダイナミクスが異なることを見出したことは今後の半導体設計などに資するところ大であると評価される。伝導体電子への近赤外光または赤色光照射の効果については極めて興味深い現象を見出しており、現在進行中の研究の一層の展開が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| <p>1. Akira Yamakata, Junie Jhon M. Vequizo, Masayuki Kawaguchi.
 “Behavior and Energy State of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder SrTiO_3 Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy in the Visible to Mid-Infrared Region”
 The Journal of Physical Chemistry C. in press (DOI: 10.1021/jp510647b).</p> |
| <p>2. Akira Yamakata, Masayuki Kawaguchi, Naoyuki Nishimura, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen.
 “Behavior and Energy States of Photogenerated Charge Carriers on Pt- or CoO_x Loaded LaTiO_2N Photocatalysts: Time-Resolved Visible to Mid-Infrared Absorption Study”.
 The Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118, 23897-23906</p> |
| <p>3. Fumiaki Amano, Eri Ishinaga, Akira Yamakata.
 “Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO_3 Particles for Water Oxidation”.
 The Journal of Physical Chemistry C. 2013, 117, 22584-22590</p> |
| <p>4. Akira Yamakata, Eiji Soeta, Tatsuya Ishiyama, Masatoshi Osawa, Akihiro Morita.
 “Real-Time Observation of the Destruction of Hydration Shells under Electrochemical Force”.
 Journal of the American Chemical Society. 2013, 135, 15033-15039</p> |
| <p>5. Fuxiang Zhang, Akira Yamakata, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Kazunari Domen.
 “Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline LaTiO_2N for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light”.
 Journal of the American Chemical Society. 2012, 134, 20, 8348-8351</p> |

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

Akira Yamakata, “Behavior of Photogenerated Charge Carriers in the Visible Light Responsive Water Splitting LaTiO_2N Photocatalysts Studied by Time-Resolved Visible to mid-IR Absorption Spectroscopy”, 『UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design』, British Embassy, Tokyo, Japan, 2014/09/18 (招待発表)

Akira Yamakata, Masayuki Kawaguchi, Jun Kubota, Kazunari Domen, “Behavior of Photogenerated Charge Carriers in Water Splitting Photocatalysts Studied by Time-resolved Absorption Spectroscopy”, 『EMN Spring Meeting (Energy Materials Nanotechnology) 2014』, Red Rock Casino, Resort & Spa ,Las Vegas, USA, 2014/3/1 (招待講演)

Akira Yamakata, “Real-time observation of destruction of hydration shells around several cations at electrochemical interface”, 『Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7)』, Kobe Convention Center, Kobe, Japan, 2013/8/29 (招待講演)

山方 啓, “光触媒反応の時間分解赤外分光観察”, 『第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会』, 名古屋工業大学, 愛知県, 2012/11/10 (招待講演)

Akira Yamakata, Masaaki Yoshida, Jun Kubota, Masatoshi Osawa, Kazunari Domen, “Dynamics of photogenerated electrons in GaN photoelectrochemical systems”, 『17th Malaysian Chemical Congress (17MCC)』, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, 2012/10/15 (招待講演)

【受賞】

Junie Jhon M. Vequizo, 山方啓,

“Dynamics of Photocarriers in SrTiO_3 Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy”

『第 14 回日本表面科学会中部支部学術講演会 講演奨励賞』 2014/12/20

高木将樹, 川口雅之, 山方啓

“銅化合物で修飾した酸化タンゲステンの光触媒活性”,

『第 13 回日本表面科学会中部支部学術講演会 講演奨励賞』, 2013/12/21

山方啓

“時間分解赤外分光法を用いた触媒表面反応の解析”,

『平成 25 年度豊田奨学基金 研究奨励賞』 2014/3/7

山方 啓

“H24 年度前期教育優秀賞(受講者30人以上の部)”

豊田工業大学 2012/10/29

山方 啓

“H25 年度前期教育優秀賞(受講者30人以上の部)”

豊田工業大学 2013/10/21

【著作物】

山方啓 (分担執筆), 第 8 節「赤外分光法を用いた光触媒・光電極反応の解析」

『触媒の設計・反応制御 事例集—高活性、長寿命、低コスト化の実現—』

(株)技術情報協会、p761-769, 2013 年 4 月発刊

山方啓 (分担執筆), 第 6 章第 3 節「光励起キャリアーの動きから見る水分解光触媒と水素貯蔵」

『人工光合成 実用化に向けた最新技術～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO2 還元～』

(株)情報機構、p235-247, 2013 年 3 月発刊

【その他】

日刊工業新聞 2014 年 5 月 28 日

「拓く研究人」【光触媒で水素安く合成】山方 啓

中部経済新聞 2014 年 9 月 2 日 朝刊

「研究現場発」【光触媒を使って水素を製造する】山方 啓

山方 啓 「私の授業実践-教育現場の最前線から 数学の授業を通して教えたいこと」

大学時報(日本私立大学連盟) 2014 年 359 巻 p 110-111