

「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28年度終了研究課題－

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. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 3件（内、5年型2件、5年大挑戦型1件）

※研究課題名、研究者3名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「光エネルギーと物質変換」領域の領域アドバイザー11名の協力を得て、最終的には研究総括が行った。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL：<http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、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重視した。
- 4) 審査に当たっては、これまでの研究実績というよりは研究者の個性「ひと」を重視した。提案の新規性、独創性はもちろん研究計画の発展性に加え、これまでに蓄積された科学技術やその組み合わせを超えて、将来のエネルギー問題解決のブレークスルーとなる可能性を秘めた挑戦的な研究提案を特に重視し、できるだけ多面的な評価を心がけ選考した。また、研究提案の利害関係者の関与を避け、他制度による助成状況等も留意し、公平厳正な審査を行った。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ2課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			13件	内訳	3年型	10件(0件)
対象数	123件	34件			13件	内訳

()内は大挑戦型としての採択数。

5. 研究実施期間

平成23年10月～平成29年3月(5年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:2回/年

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:3か所

7. 事後評価の手続き

別記3名の研究者には、個別ディスカッションの機会を設け、研究の進捗状況、現在の課題、今後の方針・展望などについて、研究総括、領域アドバイザー、技術参事との十分な質疑応答を行い、課題の解決や研究の進め方に対する助言・指導を行った。さらに評価会(領域会議等)において個別ディスカッションでの意見をふまえたその後の研究進展などについて、研究総括、領域アドバイザー、技術参事、研究者との質疑応答の意見などを総合して研究総括が最終的な評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成28年5、11月 評価会開催(於:領域会議)

平成29年1月 成果報告公開シンポジウム(新学術「人工光合成フォーラム」合同)

総括による事後評価

平成29年2月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1)研究課題等の研究目的の達成状況

(2)研究実施体制及び研究費執行状況

(3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4)外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

(5)得られた研究成果の科学技術への貢献

(6)今後の展開の可能性

(7)総合評価

(8)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についても評価項目とした。

9. 評価結果

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」(5年型)

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)領域の最先端研究者である。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解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、早期に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。一般に、化学計測はこれまで「観測できる条件に合う試料」のみについての測定に限られてきたが、本さがけ研究において恩田博士は、「他の方法では見えなかったものを見る」、「見ることができるものから見たいものへ」、「見たい実試料の測定」、「瞬間の構造変化を見る」に踏み込むことを可能にしたと言える。多くのさがけ研究者を始め新材料の開発、反応系の開発を進める多くの最先端研究者との共同研究も活発に進めている。物質の構造変化、結合変化について詳細で説得性のある観測を基礎にした反応機構をサブフェムト秒の時間分解能で解明することを可能にしたことは高く評価する。この分野の第1人者として今後の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」(5年型)

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—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、先駆的な観測事例を見出している。光電子移動初期過程の過渡吸収、誘導放射信号が特定の結合振動モードの関与を含む確かな証拠を得ることに成功している。始原系の特定振動モードから生成

系の特定振動モードへの遷移を実証す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も挑戦しつつあり、その進展がいつそう期待される。

3. 山方 啓 研究者「光励起キャリアーの動きとエネルギー制御」(5年型)

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の理解に焦点を絞り、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、種類の異なる欠陥に捕捉された電子が存在することや、正孔にも種類の異なる種が存在することをそれぞれの事例で、実際の光反応性や正孔捕捉剤、助触媒担持などの効果を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_x 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る極めて大であると評価される。欠陥にトラップされた電子を更に近赤外光で励起することにより活性化できることも見出すなど、半導体光触媒による人工光合成の実用化に向けて、従来の現象論を中心とする事例蓄積による反応系設計の限界を超えてキャリアーの種類とそのダイナミクスの詳細な理解に基づく学術的合理性のある反応系設計へのブレークスルーへの道を開く研究として一層の展開が期待される。

10. 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

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科・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 28 年 11 月末現在

(1) 外部発表件数

恩田 健

	国内	国際	計
論文	0	31	31
口頭	22	21	43
その他	6	4	10
合計	28	56	84

長澤 裕

	国内	国際	計
論文	0	13	13
口頭	15	10	25
その他	31	24	55
合計	46	47	93

山方 啓

	国内	国際	計
論文	4	23	27
口頭	81	31	112
その他	3	1	4
合計	88	55	143

特許出願件数

恩田 健

国内	国際	計
0	0	0

長澤 裕

国内	国際	計
0	0	0

山方 啓

国内	国際	計
1	0	1

(2)招待講演

・恩田 健

国際 2件

国内 11件

・長澤 裕

国際 5件

国内 0件

・山方 啓

国際 12件

国内 8件

別紙

「光エネルギーと物質変換」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成29年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
恩田 健	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)	科学技術振興機構 さきがけ研究者 (東京工業大学大学院総合理工学研究科 特任准教授)	90
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 (大阪大学、立命館大学)	立命館大学生命科学部応用化学科 教授 (大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授)	84
山方 啓	光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)	69

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や濃度の高い試料に限られていた。

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小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段を用いて、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

はじめに、複雑な光エネルギー変換系を実時間その場観測するため、フェムト秒レーザーを用いて高感度で溶媒吸収の影響を受けにくい時間分解赤外分光(TR-IR)装置の開発を行った。さらに励起状態における指紋領域($1000-1700\text{ cm}^{-1}$)のスペクトル解析法を確立するため、プロトタイプ的な金属錯体において、同領域の TR-IR スペクトル測定を行い、さらに量子化学計算、同位体置換などにより、得られた振動ピークの帰属に成功した(研究テーマ A)。その後、これらの装置、解析手法を用いて、これまで TR-IR 研究の対象になっていなかった様々な物質系の実時間その場観測に取り組み、現在までに 50 種類以上の物質の動的過程の解明を行ってきた。これらの成果は大きく分けると次の4つ研究テーマにまとめられる。

まず、従来の可視紫外光を用いた測定では観測が難しいダークな状態の観測を行った(研究テーマ B)。光エネルギー変換過程には、多くの電子励起状態が関与しているが、これまで観測されていたのは、主に可視紫外光で観測できる状態に限られていた。そこでTR-IRを用い、重要な役割を果たしているにもかかわらず観測例のなかった中心金属励起状態の観測に成功した。さらに多くの試料で、未知の電子状態に帰属されると思われる信号の検出にも成功した。同様に従来の可視紫外分光による研究では、励起状態の分子構造に関する議論は難しかった。一方、TR-IRの信号は、分子の微妙な構造変化に対応して大きく変化するため、励起状態においても分子構造を議論することが可能である。このことを利用して、電子状態が同じでも、分子構造の違いにより発光波長や寿命が大きく変化することを明らかにした(研究テーマ C)。さらに、実際の人工光合成過程は、多段階にわたる反応過程を経て起こる。このような過程における中間体の検出も、その状態を敏感に反映する振動ピークを選び、高感度なTR-IR装置を用いて検出すれば、実時間で可能になる。これにより、CO₂光還元過程における様々な Ru(II)-Re(I)複合体の電子移動過程の実時間観測などに成功した(研究テーマ D)。現在、人工光合成系の開発は、より高性能化を目指し、その構造、反応過程が益々複雑となっている。このような複雑な系においてもTR-IR測定および解析を可能とすることを目指し、これまで TR-IR による観測例のなかった様々なタイプの試料の測定も行った。その結果、それぞれの系で新しい電子状態の発見、その電荷分布、構造の同定などにも成功した(研究テーマ E)。

(2) 詳細

研究テーマ A「時間分解赤外振動分光装置の製作とスペクトル解析法の確立」

従来の時間分解赤外分光(TR-IR)装置を、光エネルギー変換系に応用する際に問題となる点として、次のことがあげられる。①多量の溶媒や担体に埋もれた微量な反応中間体の検出、②広い時間領域にわたる過程の検出、③紫外から近赤外にわたる広い波長の励起光、④微量な試料でも扱え、なおかつ耐薬性の試料セル。本研究では、高出力、高安定なフェムト秒レーザーを用い、さらに様々な工夫を施すことにより、これらの問題点を全て克服した装置を製作した(図 1)。この装置を用いることにより、濃度 0.1 mM オーダーの試料において、任意の波長の光で励起したときに生成する励起状態や中間体をフェムト秒からミリ秒の時間で検出することが可能となった。これによりこれまでできなかった多くの光エネルギー変換系における過程を実時間その場観測できるようになる。またこの装置は、現在、このような目的の時間分解赤外分光装置としては世界一の性能をもっている。

さらに得られた複雑な指紋領域(1000 - 1700 cm⁻¹)の振動スペクトルを解析する標準的な方法の確立も行った。これまで TR-IR を用いた光エネルギー変換系の研究では、リポーターバンドと呼ばれる CO 伸縮振動のような強い赤外吸収を持つピークをその観測対象としていた。しかし一般の光エネルギー変換系では、必ずしもそのような官能基があるとは限らない。そこで、より一般的な分子系を対象とすべく、プロトタイプ的な金属錯体[Ru(bpy)₃]²⁺およびその誘導体における準安定な光励起状態の振動スペクトル測定および振動の帰属を行った。そのために同位体置換、配位子置換した錯体の指紋領域のスペクトル測定およびそれらの量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較を行い、得られた全ての振動ピークの基準振動モードへの帰属に成功した。これにより、各振動ピークが具体的にどのような分子内振動から構成されるのかが明らかになった。これらの新たに確立した手法および知見を元にするれば、今後一般的な配位子をもつ金属錯体の振動スペクトルの解釈が容易となる。

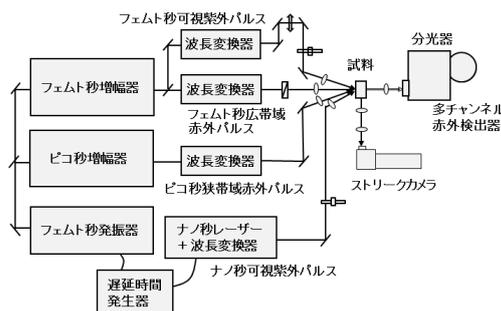


図 1. 開発した TR-IR 装置の概略図

研究テーマ B「可視・紫外光で観測されないダークな状態の観測」

光エネルギー変換系では、金属錯体をはじめとして多くの発光性分子が重要なコンポーネントとして使われている。これは、これらの分子が準安定な発光性の励起状態をもち、この状態を経由して起こる電子移動、エネルギー移動、化学反応などが様々な光エネルギー変換系の構築に有用だからである。そのためこれまでの研究は、測定しやすい発光状態を可視紫外光で観測することにより行われてきた。しかし、実際の分子の光励起過程では、同時に多くの非発光過程が存在し、発光状態と競合過程にある(図 2)。赤外振動分光は、電子遷移に基づく可視紫外分光とは遷移選択則が異なり、このようなダークな状態を観測するのに適している。

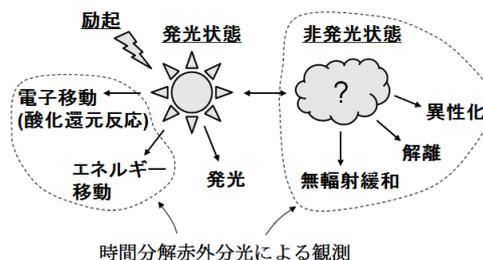


図 2. 光エネルギー変換系におけるダークな過程

そこで本テーマでは、金属錯体における各種非発光過程の観測を目指した。もし異なる電子励起状態に帰属される振動ピークがあれば、溶媒などの環境に依存して、異なる時間依存性を示す可能性が高い。そこで数多くの振動ピークの時間変化を様々な環境下で測定し、同一錯体内において異なる振る舞いをする振動ピークを見出した。特に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ において、遷移金属錯体における代表的な非発光性の励起状態である中心金属励起状態(^3MC)に帰属される振動ピークを同定し、その動的過程を明らかにした。これはこのような状態を初めて分光学的に観測した成果である。現在、他の様々な発光性試料において観測されているダークな状態に帰属される振動ピークの同定も行っている。

研究テーマ C「分子構造変化の観測と光物理、光化学的性質」

分子の光励起過程を理解するうえで、その電子状態変化と同時に分子構造変化を知ることでも重要である。しかし、これまでの可視紫外光を中心とした時間分解測定では、前者については詳細な議論ができるものの、後者の分子構造についての情報はほとんど得られなかった。赤外振動スペクトルは、各振動ピークの波数と強度が分子構造を敏感に反映して変化の上、十分な時間分解能をもつことから、実時間で分子構造変化を観測できる強力な手段である。しかし、そのためには複雑な振動スペクトルパターンと分子構造の関係を明らかにする必要がある。そこでテーマ A で確立した帰属法を用いて、人工光合成系に用いられる各種金属錯体の励起状態構造と光物理、光化学過程の関係を研究した。

まず、水の酸化触媒として知られる $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ における異性体間の光励起過程の違いを研究した。この錯体には、発光性で光反応性を示す異性体(distal 体)と非発光性で光反応を示さない異性体(proximal 体)が存在する。この励起状態における電荷分布と分子構造を TR-IR と量子化学計算により明らかにしたところ、pynp 配位子の大きな歪みの有無が、二つの異性体間の大きく異なる光物理、光化学的性質の原因であることが判明した。次に、高効率な CO_2 還元触媒として知られる一連のアリールホスフィン $\text{Re}(\text{I})$ 錯体の励起状態構造と光物理、光化学的性質の関係を調べた。この錯体では、フェニル基の数を変えたり、多核化にしたりが容易にでき、さらにそれにより励起状態の性質を制御できるという特徴がある。しかし、それら一連の錯体と光物理、光化学的性質との関係は明らかではなかった。そこで、同様の手段を用いて、配位子を系統的に変えながらその励起状態の電荷分布、分子構造を明らかにした。その結果、励起状態における立体的な効果が発光波長や発光寿命ひいてはその光反応性を決定づけていることが分かった。このような励起状態構造に関する知

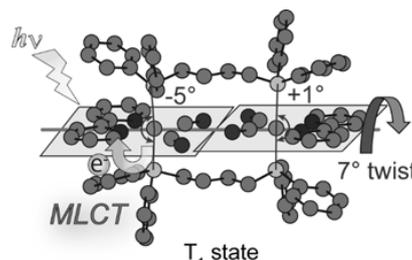


図 3. 解明した光励起構造変化の例

見を積み重ねれば、今後の光エネルギー変換系における分子設計の方針を明確にできることが期待される。

研究テーマD「多段階反応過程における反応中間体の直接観測」

実際の人工光合成系は多電子過程であるため、光励起後、多段階の反応過程を経て、CO₂の還元やH₂Oの酸化が起こる。そのため、これらの過程を最適化するためには、各段階における反応中間体を実時間その場観測する必要がある。TR-IRでは、電荷や構造を敏感に反映して変化する線幅の十分狭い振動ピークを観測しているため、実際に多段階反応が起こっている過程の特定の間体のみを区別して検出することが可能である。そこで、本研究で開発した高感度なTR-IR装置を用いて、人工光合成系に用いられる各種過程における反応中間体の実時間その場観測を試みた。

光増感剤となるRu(II)ジイミン錯体と反応中心となるRe(I)カルボニル錯体を架橋した超分子錯体は、効率のよいCO₂光還元錯体として知られている。実際のCO₂からCOが得られる光反応過程には5段階以上あるが、ここではRu(II)錯体の光励起後最初の犠牲還元剤からのRu(II)錯体への電子注入、Ru(II)錯体-Re(I)錯体間の電子移動過程までを対象にした。このような反応が実際に起こっている条件で、Re(I)錯体側のCO配位子の振動ピークの時間変化を観測し、さらに他の実験から得られた速度定数も利用して、Ru(II)錯体-Re(I)錯体間の電子移動の速度定数を決定した。さらに架橋部を様々に変えた測定結果を、マーカス理論を用いて解析したところ、この電子移動過程がアルキル鎖を介した電子移動であることが明らかになった。この他、カルベン配位子を有するRe(I)カルボニル錯体における光配位子交換反応をTR-IRで追跡することにより、他のRe(I)カルボニル錯体とは異なるメカニズムでこの反応が起こっていることも明らかにした。

研究テーマE「より複雑な系における光励起過程の観測」

ここまでの研究テーマでは、分子そのものは比較的単純な単核および2核金属錯体を対象にしたものであった。しかし、実際の光エネルギー変換系や光機能性物質では、より複雑な超分子や有機無機複合体、分子性固体などが用いられることも多い。そこで、このような複雑な系におけるTR-IR測定法および得られたスペクトルの解析法の確立にも取り組んだ。これまでに、従来TR-IRを用いた研究の対象となっていなかった以下の系を対象にし、光励起過程の実時間その場観測およびそのメカニズムの解明を行った。①各種分子性導体における光誘起過程、②粉体半導体と金属錯体の複合体における光キャリア移動、③Ru錯体を含むポリオキシメタレートにおける光電子移動、④フォトクロミック分子性結晶における遅い構造変化過程、⑤光機能性液晶における光励起構造変化など。これらの成果は、今後新たに開発されるより複雑な光エネルギー変換系の解析にも活用できると考えられる。

3. 今後の展開

本研究では、複雑な人工光合成過程をできるだけ実時間その場観測することを目指して、TR-IR装置の開発を行ってきた。そのため完成した装置は、これまで不可能だった数多くの物質系を測定できるものとなった。そこでこの新しい装置を十分活用するため、人工光合成系に限らず多くの物質開発のグループと共同で、新規機能性物質の動的過程の解明を行ってきた。しかしその分、現在でもデータが十分揃っていなかったり、解析が不十分だったりする研究対象も多い。そこで、まずはこれらの研究を完成させる。特に量子化学計算による励起状態の振動スペクトルシミュレーションは、データ解析のための強力な手段である一方、物質系によっては適用できないことも多い。そこで、複数の理論計算の専門家に協力を頂いて、適切に振動スペクトルを再現できる手法を開拓している。

さらにより複雑な物質系における複雑な振動スペクトルおよび動的過程を解明するために、

時間分解2次元赤外分光(TR-2DIR)装置の開発も行う。2DIRは、二つの中赤外パルスを用いることにより、振動ポテンシャルの非調和性や振動モード間の結合の情報を得られる分光手法で、2次元 NMR と同様に複雑なスペクトルパターンの解析適している。ここでは、可視紫外光による試料の励起後、エネルギー幅の狭いピコ秒赤外パルスにより特定の振動モードを励起したのち、エネルギー幅の広いフェムト秒赤外パルスにより振動スペクトルを得るポンプ・プローブ型の装置を製作する。これは本研究の初期の目的のひとつであったため、すでに主な装置開発は終了しているが、実際の信号を得られるまでには至っていない。今後、この装置を完成させ、これまで解析できていなかった複雑な人工光合成系の解析に取り組む。

最後に、これら開発した装置や測定法、得られた成果を活かし、実際に人工光合成系を開発しているグループと緊密な協力のもと、励起状態、動的過程の基礎的な理解に基づいた人工光合成系を開発をめざす。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の目標に基づいて順調に TR-IR 装置の開発、人工光合成関連試料の計測、解析を進められた。特に装置の開発では予想以上の性能を得られ、これまで TR-IR 測定が不可能だった多くの試料の測定に成功した。測定試料に関しては、多くの領域内の研究者に協力を頂いて、これまで扱ったことなかった試料に精通することができ、今後、研究の幅を広げてゆくのに有効な知識を得ることができた。これにより、比較的単純な単核、2核の金属錯体については、大抵の試料において望みの状態の測定、解析が行えるようになったと考えている。一方で当初予定していた粉体半導体-金属錯体複合体や多段階反応過程の解析については、信号は得られるものの、そこから人工光合成系開発に役立つ十分な情報が得られておらず、さらに研究を進める必要がある。今後は、本研究で得られた経験を元に、さらに時間分解赤外分光を中心とした時間分解計測、理論計算、機能性物質開発の融合を進めることにより、これまで基底状態の静的情報に頼っていた物質開発を、励起状態の動的情報に基づくものに発展させたい。これにより様々な機能性物質の開発が加速され、これらの分野に大きなインパクトを与えるようになることを確信している。

(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)領域の最先端研究者である。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解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、早期に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。一般に、化学計測はこれまで「観測できる条件に合う試料」のみについての測定に限られてきたが、本さがけ研究において恩田博士は、「他の方法では見えなかったものを見る」、「見ることができるものから見たいものへ」、「見たい実試料の測定」、「瞬間の構造変化を見る」に踏み込むことを可能にしたと言える。多くのさがけ研究者を始め新材料の開発、反応系の開発を進める多くの最先端研究者との共同研究も活発に進めている。物質の構造変化、結合変化について詳細で説得性のある観測を基礎にした反応機構をサブフェムト秒の時間分解能で解明することを可能にしたことは研究総括としても高く評価する。この分野の第一人者として今後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

1. Sei'ichi Tanaka, Yoshitaka Matsubara, Tsuyoshi Asatani, Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, Ken Onda, "Structural Deformation of a Ring-shaped Re(I) Diimine Dinuclear Complex in the Excited State", *Chem. Phys. Lett.* 2016, 662, 120-126.
2. Tatsuhiko Mukuta, Sei'ichi Tanaka, Akiko Inagaki, Shin-ya Koshihara, Ken Onda, "Direct Observation of the Triplet Metal Centered State in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Using Time-resolved Infrared Spectroscopy", *ChemistrySelect*, 2016, 1, 2802-2807.
3. Sei'ichi Tanaka, Kosuke Takahashi, Masanari Hirata, Masayuki Yagi, Ken Onda, "Characterization of the Excited States of *Distal*- and *Proximal*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ in Aqueous Solution Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy", *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 2015, 313, 87-98.
4. Tatsuhiko Mukuta, Naoto Fukazawa, Kei Murata, Akiko Inagaki, Munetaka Akita, Sei'ichi Tanaka, Shin-ya Koshihara, Ken Onda, "Infrared Vibrational Spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the Excited Triplet State", *Inorg. Chem.* 2014, 53, 2481-2490.
5. Naoto Fukazawa, Takahiro Tanaka, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takashi Yamamoto, Masafumi Tamura, Reizo Kato, Ken Onda, "Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy of the Photoinduced Phase Transition of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ Salts Having Different Orders of Phase Transition", *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 13187-13196.

(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

[4] The 2015 IUPAC 48th General Assembly and 45th World Chemistry Congress

(IUPAC-2015), Aug. 12, 2015, BEXCO, Busan, Korea,

“Observation of charge and structure changes in photofunctional materials studied by time-resolved infrared vibrational spectroscopy” 招待講演

[5] The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Dec. 17, 2015, Honolulu, Hawaii, USA, “Photoenergy conversion processes studied by time-resolved infrared spectroscopy” 招待講演

[6] 2nd International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-2), May 24, 2016, Kyushu University, Fukuoka, Japan, “Time-resolved vibrational studies on metal complexes used in solar energy conversion” 招待講演

[7] 恩田健, “不均一環境における分子の超高速分光”, 分光研究, 62, 213-227 (2013). 総説

[8] 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

[9] 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つがあると考えられる。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、これらを利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、白色 super continuum による過渡吸収スペクトル、フォトンエコー(縮退四光波混合)測定等を行う。

(2) 電子移動反応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)反応における核波束運動

新規に開発した測定システムによる超精密測定で、色素 oxazine 1 の N,N-dimethylaniline 溶液において、溶質・溶媒間の超高速電子移動(ET)反応にともなう核波束運動の観測を行った。【原著論文 8, 10】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い、ET 反応の経路が開くことにより、非反応性の溶媒と比べて、核波束運動の挙動が異なることを見出した。【原著論文 5, 6】

2. 直線状の分子、対称・非対称分子の超高速電荷分離(CS)反応

イオン液体中の直線的な phenyleneethynylene 誘導体の光誘起電荷分離(CS)過程について、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 9, 11】これらの観測結果より、CS 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 CS 状態は擬似的な平衡に達するが、その後、CS 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 CS 状態へと偏っていくことが示唆された。また、同様な実験を非対称な分子構造の 9,9'-bianthryl 誘導体について行った結果、超高速電子移動により生じた CS 状態の電気双極子モーメントが、溶媒和により若干増加する現象を見出した。【原著論文 3, 7】

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 647 を、紅色細菌の光捕集アンテナ複合体 LH2 に付加したバイオハイブリッド結合体を合成し、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 647 から LH2 内の bacteriochlorophyll への、一部のエネルギー移動速度がサブピコ秒で起こることを実証した。【原著論文 4】

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 (PSII) について、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た。その結果、超高速のエネルギー移動により、高光強度励起条件下で過剰に発生した励起子間で annihilation が起こり、ダイマーでも CS 状態が 1 つしか生成しないことを見出した。【原著論文 1, 2】

(2) 詳細

1. 電子移動反応における核波束運動

電子移動(ET)はもともと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、単波長ポンププローブ(PP)法、白色 super continuum による過渡吸収測定の種類3の分光法を用いた。

1a. 色素 Oxazine 1

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 8, 10】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(OPA)を用いた。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 溶液中で 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。核波束運動の振動数は、励起波長 620 nm のとき、1-CN 溶液のみ 561 cm^{-1} であり、他はすべて 567 cm^{-1} であった。620 nm では、励起状態と基底状態の吸収帯が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} の振動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。DMA 溶液では 620 nm 励起であっても、電子移動により急速に励起状態の振動が失われてしまうので、基底状態の振動しか観測されない。両振動の差はわずか 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。この 6 cm^{-1} の波数差が実験誤差ではない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2)。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。

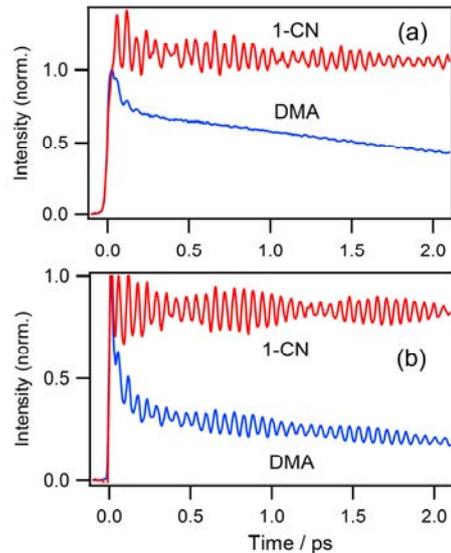


図1. (a) 中心波長 660 nm と(b) 620 nm で励起された Ox1 の 1-CN と DMA 溶液のフェムト秒 PP 信号。

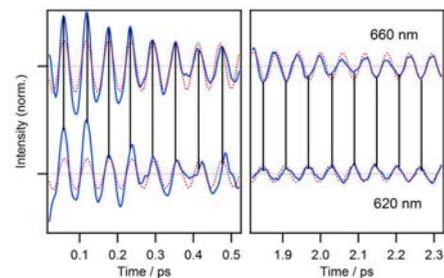


図2. 620 nm と 660 nm で励起された Ox1 の 1-CN 溶液の PP 信号の規格化された振動成分。赤い破線はそれぞれ時定数 3.0 ps で減衰する波数 560 cm^{-1} と 567 cm^{-1} のコサイン関数。

1b. ナフタセン誘導体

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。【原著論文 5, 6】 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})を観測することに成功した。この振動は、ナフタセンの長軸方向の伸縮振動であり、電子遷移と強くカップリングしている。

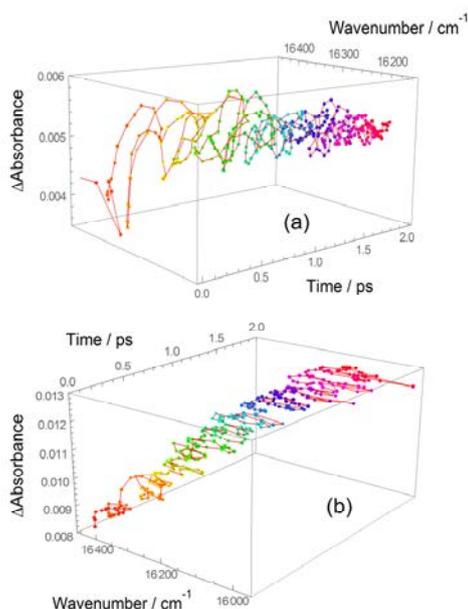


図3. BPN の(a) 1-CN 溶液と(b) DMA 溶液について、565 nm 付近に現れる誘導放出の極大の核波束運動。

誘導放出の極大における吸光度差とピーク波数を時間に対して3次元プロットしたのが図3である。図3(a)の 1-CN 溶液では、吸光度差とピーク波数の両方が周期的に振動し、Franck-Condon 状態近傍の短波長側で誘導放出の強度が極大になることがわかる。これに対し、DMA 溶液では、ピーク波数は振動するものの、吸光度差に振動はほとんど観測されない。この結果は、DMA 溶液では電子移動の経路が開くことによりポテンシャルエネルギー曲面が変化し、遷移断面積が大きなFranck-Condon 状態付近の分布が急速に喪失し、核波束運動だけでは誘導放出の強度が回復しないことを示唆している。また、ピーク波数の振幅が時間とともに大きくなっていくようにも見え、反応生成物のポテンシャル曲面上でも核波束運動が持続している可能性を示唆している。今後は、この実験結果をもとに、理論的な解析を行い、そのダイナミクスのメカニズムを解明していく必要がある。

2. 直線状の分子、対称・非対称分子の超高速電荷分離(CS)反応

2a. 直線状に donor と acceptor を並べた分子

イオン液体は室温近傍で溶融した有機塩であり、高いイオン電導性、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 9, 11】

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ダイナミクス

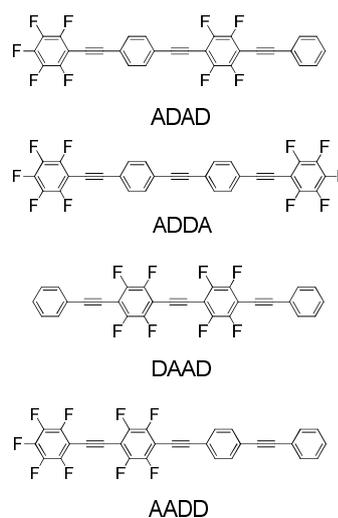


図4. PEN 誘導体の分子構造。

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。

2b. 対称と非対称な分子

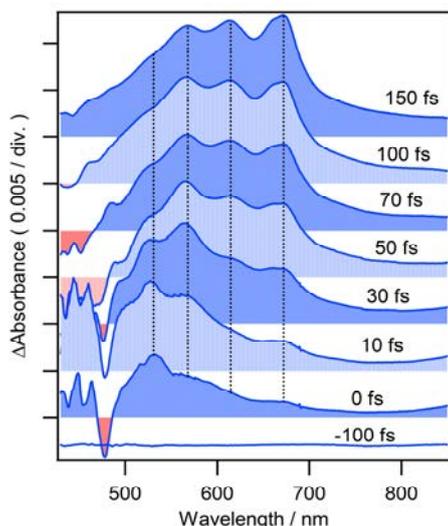


図5. CBA のイオン液体中のフェムト秒過渡吸収スペクトル。励起波長:420 nm。

たとえられる。さらに CBA は基底状態で約 5 Debye の電気双極子モーメントを有するため、最初からある程度溶媒和しているため、溶媒和ダイナミクスの影響が低いとも考えられる。

イオン液体中の CBA の過渡吸収スペクトルを時間と波長に対して等高線プロットしたものを図6に示す。これを見ると、440-500 nm にかけて核波束運動による振動が現れていることがわかる。この振動は CS 反応の時定数より長い 1.0 ps 以上も続いたため、LE 状態ではなく CS 状態における核波束運動が誘起されていることがわかる。440-500 nm にはイオン液体の遅い拡散的溶媒和が起こる前の誘導放

対称型分子 9,9'-bianthryl (BA)とその非対称な誘導体である 10-cyano-9,9'-bianthryl (CBA)の分子内電荷分離(CS)反応ダイナミクスの比較をイオン液体中で行っている。その結果、BA よりも CBA のほうが圧倒的に速く CS 反応が起こり、しかもその速度は溶媒和に依存しないということが判明した。【原著論文 3, 7】図5にイオン液体中の CBA の過渡吸収スペクトルを示す。時間原点では 530 nm に局在励起(LE)状態の過渡吸収バンドが現れているが、わずか 150 fs 後には 670 nm に CS 状態のバンドが現れていることがわかる。この CS 反応の時定数は 50-60 fs 程度であり、溶媒粘度に依存しないことが判明した。このことは、CBA の CS 反応は溶媒和ダイナミクスに律速されず、分子内核配置の再配向によって超高速に誘導されることを示唆している。CBA は電子吸引性のシアノ基を有するため、BA よりもエネルギーギャップが大きくなり、分子内振動準位の寄与が増大し

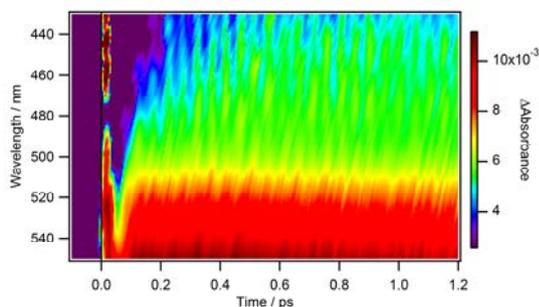


図6. CBA のイオン液体中のフェムト秒過渡吸収スペクトルの波長と時間に対する等高線プロット。

出が現れていると考えられ、核波束運動による振動の位相は波長に依存せず誘導放出の強度を変調している。通常、CS 状態よりも LE 状態からの蛍光のほうが強度が強いので、CS 状態と LE 状態の振電相互作用により、核波束運動による「dynamic intensity borrowing」が起こっていると考えられる。

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

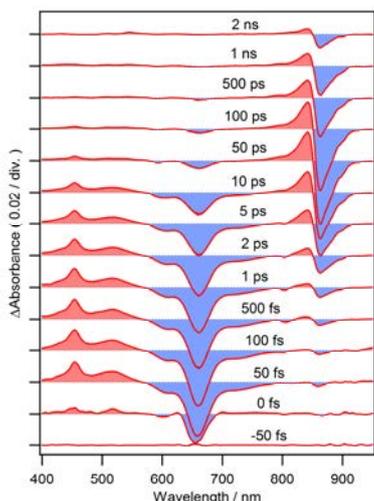


図7. LH2-Alexa 結合体の過渡吸収スペクトル。励起波長: 650 nm。

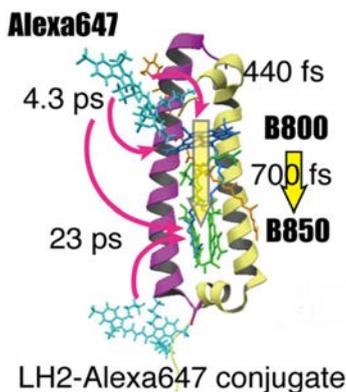


図8. Alexa と LH2 サブユニット間で起こるエネルギー移動の時定数。

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 結合体は 650 nm 付近に Alexa 由来の強い吸収帯を有し、ポンプ光スペクトルと重なることが確認できる。図7に示した 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、440 fs、4.3 ps と 23 ps の3つの時定数が求められた(図8)。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

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いる。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。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に評価した。【原著論文 4】

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、 α -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。

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。また、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。Förster 理論をもとに検証した結果、時定数 440 fs と 4.3 ps のエネルギー移動は、Alexa→B800→B850 と B800 経由で起こり、23 ps のものは、Alexa→B850 とダイレクトに起こることが判明した。

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。

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(図9)。PSII は dimer として単離しやすく、生体内のチラコイド膜中でも dimer として存在すると考えられるが、光合成初期過程において dimer である利点は明確ではない。そこで、PSII の dimer と monomer 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。【原著論文 1, 2】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 dimer および monomer 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し、dimer と monomer では、ほとんど差が見られない。

本研究では、PSII の monomer と dimer のフェムト秒過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性を観測し、dimer 中のサブユニット(monomer)間でエネルギー移動が起こっていることを明らかにした。図 10 には、Chl の基底状態ブリーチ(波長:680 nm)の時間変化の励起光強度依存性が示してある。この波長において過渡吸光度の増加は、Chl の基底状態の回復を示している。励起光強度が増加すると、ピコ秒の減衰成分が増加するのは、過剰励起により蛋白質複体内に複数生じた励起子同士の衝突による singlet-singlet annihilation で基底状態が回復しているためである。この減衰の程度は dimer のほうが明らかに大きく、dimer を構成するユニット間で、エネルギー移動が進行していることを示している。この結果は、dimer を形成したほうが、エネルギー捕集過程において余剰エネルギーを処理する能力が高いことを示唆する。

さらに、二項定理に基づく確率論的解析を行い、各励起光強度において、1つの蛋白質複合体(1個の monomer または dimer)にいくつの励起子が生成し、その励起子が最終的にいく

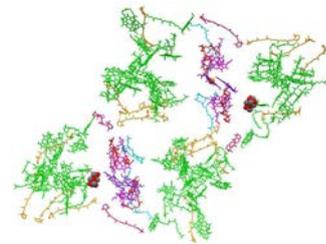


図9. PSII の dimer の色素の配置。

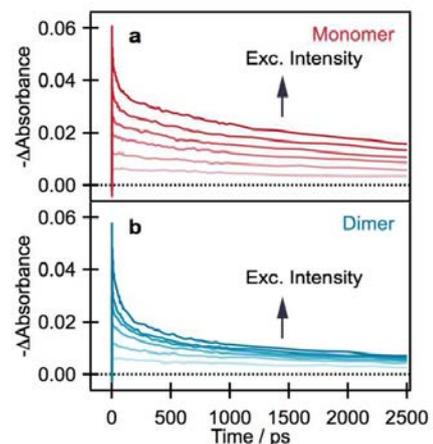


図 10. PSII の monomer と dimer の励起光強度依存性。(観測波長:680 nm)

つまで減少するか検討した。図 11 において、赤と青の closed circles はそれぞれ、0 fs と 2 ns のときの過渡吸光度から求めた、最初に1つの蛋白質複合体(monomer と dimer)に生じた励起子のうち何割が生き残るか、という生存比である。

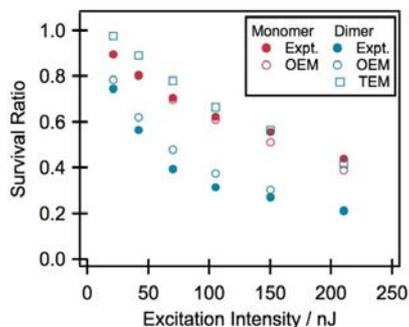


図 11. PSII の monomer と dimer における励起子の生存比。実験値(red and blue closed circles) と二項定理より求めた理論値 (red and blue open circles and squares)の比較。

また、赤と青の open circles と open squares は、生じた励起子のうち1つが生き残る場合(one exciton model, OEM)と2個が生き残る場合(two exciton model, TEM)の計算結果である。monomer の場合、reaction center (RC)はひとつしか含有しないので、実験値は OEM の結果とよい一致を示している。ところが興味深いことに、RC を2つ有する dimer においても、TEM よりも OEM のほうが実験値とよい一致を示している。この結果は、エネルギー移動が最終的な不可逆電荷分離(CS)反応よりも速く起こり、dimer においても CS 反応以前に annihilation により励起子が1個まで減少していることを示唆している。

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二波長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でサンプルを急速冷却し、常温から 100 K までの温度範囲で測定を行い、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を行う。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

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四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。【原著論文：3,5,6-10】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、その成果も論文として発表した。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。【原著論文：4】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を行った。【原著論文：1,2】ただし、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。後期は、阪大から立命館大学への装置の移転があり、十分に成果を出せなかった実験もあった。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、二波長四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、先駆的な観測事例を見出している。光電子移動初期過程の過渡吸収、誘導放射信号が特定の結合振動モードの関与を含む確かな証拠を得ることに成功している。始原系の特定振動モードから生成系の特定振動モードへの遷移を実証す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も挑戦しつつあり、その進展がいつそう期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, and Y. Umena,
"Energy Transfer between Subunits of Photosystem II Dimer Observed by Femtosecond Transient Absorption"
International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest (online), paper UTu4A.40, <https://doi.org/10.1364/UP.2016.UTu4A.40>, ISBN: 978-1-943580-18-7
2. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, and Y. Umena,
"Dynamics of Excitation Energy Transfer Between the Subunits of Photosystem II Dimer."
J. Am. Chem. Soc., (2016) **138**, 11599-11605.
3. E. Takeuchi, M. Muramatsu, T. Katayama, Y. Yoneda, S. Ito, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka,
"Sub-100 fs Charge Separation and Subsequent Diffusive Solvation Observed for Asymmetric Bianthryl Derivative in Ionic Liquid."
J. Phys. Chem. C, (2016) **120**, 14502-14512.
4. Y. Yoneda, T. Noji, T. Katayama, N. Mizutani, D. Komori, M. Nango, H. Miyasaka, S. Itoh, Y. Nagasawa, and T. Dewa,
"Extension of Light-Harvesting Ability of Photosynthetic Light-Harvesting Complex 2 (LH2) through Ultrafast Energy Transfer from Covalently Attached Artificial Chromophores."
J. Am. Chem. Soc., (2015) **137**(40), 13121-13129.
5. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa and H. Miyasaka,
"Coherent Wavepacket Motion in Ultrafast Intermolecular Electron Transfer in Electron-Donating Solvent."
Ultrafast Phenomena XIX: Proceedings of the 19th International Conference. Okinawa Convention Center, Okinawa, Japan, July 7-11, 2014, Eds., K. Yamanouchi, et al., Springer Proceedings in Physics, (2015) 411-414.
6. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa, H. Miyasaka,
"Femtosecond coherent wavepacket motion in an ultrafast electrontransfer system composed of naphthacene derivative in an electron-donating solvent."
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., (2015) **313**, 79-86.
7. 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) **43**(9), 1550-1560.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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., (2014) **5** 1296-1304.
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., (2014) **5** 1296-1304.

主要な学会発表

1. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、梅名 泰史
「光化学系 II コア複合体 dimer の分子内エネルギー移動ダイナミクス」
第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 13~15 日、神戸ファッションマート
口頭
大長 理子、松本 誠史、中川 博史、尾崎 洋介、長澤 裕
「非同軸型 OPA を利用したフェムト秒過渡吸収測定によるインジゴ誘導体の励起状態ダイナミクス」
2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6~9 月 8 日、東京大学駒場第一キャンパス
ポスター
2. Y. Yoneda, H. Miyasaka, N. Mizutani, D. Mori, T. Noji, M. Kondo, S. Ito, T. Dewa, Y. Nagasawa
"The excitation energy transfer mechanism of hybrid photosynthetic antenna complex system."
2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6~9 月 8 日、東京大学駒場第一キャンパス
口頭
3. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, Y. Umena
"Energy Transfer between Subunits of Photosystem II Dimer Observed by Femtosecond

Transient Absorption.”

International Conference on Ultrafast Phenomena, 17–22 July 2016, Santa Fe Community Convention Center, Santa Fe, New Mexico, USA

ポスター・国際会議

4. A. Matsumoto, A. Daicho, H. Nakagawa, Y. Nagasawa

“Generation of white-light supercontinuum by NOPA driven by regeneratively amplified Ti:sapphire laser and its application to femtosecond ultrafast transient absorption spectroscopy.”

Twelfth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP16), June 17–19, 2016, Biwako–Kusatsu Campus, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan

ポスター・国際会議

5. H. Nakagawa, A. Matsumoto, A. Daicho, Y. Ozaki, Y. Nagasawa

“Photochromism of N,N’-diacetylidigo studied by femtosecond transient absorption spectroscopy.”

Twelfth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP16), June 17–19, 2016, Biwako–Kusatsu Campus, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan

ポスター・国際会議

6. Y. Nagasawa

“Direct observation of femtosecond coherent vibrational wavepacket motions in electron transfer systems.”

1st International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2014–2018), MEXT, Japan, 大阪大学豊中キャンパス、2016年6月2～4日

ポスター・国際会議

7. 森 太幹、水谷 尚登、米田 勇祐、近藤 政晴、野地 智康、片山 哲郎、南後 守、宮坂 博、伊藤 繁、長澤 裕、出羽 毅久

「諸種の蛍光色素を付加した光合成アンテナ系複合体(LH2)の分子内エネルギー移動」
日本化学会第96春季年会、2016年3月24～27日、同志社大学 京田辺キャンパス
口頭

8. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、梅名 泰史

「光化学系II(PSII)ダイマーの励起子-励起子 annihilation ダイナミクス」
日本化学会第96春季年会、2016年3月24～27日、同志社大学 京田辺キャンパス
口頭

9. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Eisuke, H. Miyasaka

“Vibrational assignment of nuclear wavepacket motion that modulates the fluorescence intensity in a solvent-solute ultrafast electron transfer system.”

日本化学会第96春季年会、2016年3月24～27日、同志社大学 京田辺キャンパス

ポスター

10. Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, Y. Umena
"Energy transfer between subunits of dimeric photosystem II monitored by femtosecond transient absorption spectroscopy."
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, December 15–20, 2015

ポスター・国際会議

11. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, H. Miyasaka
"Real time observation of vibrational wavepacket motions in ultrafast electron transfer systems."
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, December 15–20, 2015

ポスター・国際会議

12. 長澤裕、米田勇祐、南部翔平、竹内英介、宮坂博
「溶媒・溶質間超高速電子移動系におけるコヒーレント核波束運動」
2015年光化学討論会、2015年9月9日(水)～11日(金)、会場:大阪市立大学杉本キャンパス

口頭

13. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、梅名 泰史
光化学系 II (PSII)ダイマー中のユニット間エネルギー移動ダイナミクス
2015年光化学討論会、2015年9月9日(水)～11日(金)、会場:大阪市立大学杉本キャンパス

ポスター

14. 長澤 裕、竹内 英介、村松 正康、片山 哲郎、米田 勇祐、宮坂 博
「ピアントリル誘導体の分子内電荷分離反応で観測される超高速核波束運動」
第9回分子科学討論会、2015年9月16～19日、東京工業大学 大岡山キャンパス

口頭

15. 米田 勇祐、南部 翔平、竹内 英介、長澤 裕、宮坂 博
「超高速電子移動反応と分子内核波束運動によるダイナミックスペクトル変調」
第9回分子科学討論会、2015年9月16～19日、東京工業大学 大岡山キャンパス

口頭

16. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka
"Dynamic Spectral Modulation by Coherent Nuclear Wavepacket Motion in an Ultrafast Intermolecular Electron Transfer System."
27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015), Jeju Island, Korea, from June 28 to July 3, 2015

口頭・国際会議

17. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka
"Dynamic Spectral Modulation by Coherent Nuclear Wavepacket Motion in an Ultrafast

Intermolecular Electron Transfer System.”

27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015), Jeju Island, Korea, from June 28 to July 3, 2015

ポスター・国際会議

18. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、梅名 泰史
「PS II における超高速励起エネルギー移動ダイナミクス: β -カロテンの選択励起による移動経路の検討」
日本化学会 第95春季年会、2015年3月26~29日 日本大学 理工学部船橋キャンパス
口頭
19. Y. Nagasawa
“Elucidation of the driving force of ultrafast electron transfer and its reaction field.”
日本化学会 第95春季年会、2015年3月26~29日 日本大学 理工学部船橋キャンパス
口頭
20. 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
21. 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
22. 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
23. 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
24. 米田 勇祐、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博、梅名 泰史
「光化学系 II (PSII)モノマーとダイマーの光エネルギー捕集ダイナミクス」
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
ポスター
25. 竹内 英介、村松 正康、片山 哲郎、伊都 将司、長澤 裕、宮坂 博

- 「イオン液体中の超高速分子内電荷移動反応に対するコヒーレント核波束運動の影響」
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
ポスター
26. 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21～24日
口頭
27. 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21～24日
口頭
28. 米田 勇祐、南部 翔平、竹内 英介、長澤 裕、宮坂 博
「電子供与性溶媒中における Naphthacene 誘導体の超高速電子移動に対する核波束運動の寄与」
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21～24日
ポスター
29. 小池 洋輔、米田 勇祐、竹内 英介、長澤 裕、宮坂 博、山下 裕明、小林 洋一、阿部 二郎
「新規なプロトン移動型ソルバトクロミズムを示すイミダゾール・フェノール連結体の励起状態ダイナミクス」
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21～24日
ポスター
30. 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
31. 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
32. 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

33. 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

34. Y. Nagasawa, Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, H. Miyasaka

“Vibrational coherence and ultrafast dynamic Stokes shift observed for naphthalene 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

35. 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

36. 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

37. 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

38. 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

39. 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

40. 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

41. 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

42. 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

43. 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

44. 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

45. 竹内 英介、村松 正康、片山 哲郎、伊都 将司、長澤 裕、宮坂 博
「超高速分子内電荷移動反応に対するイオン液体の初期溶媒和状態の影響」
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

ポスター

46. 長澤 裕

「Elucidation of the driving force of ultrafast electron transfer and its reaction field」

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

ポスター

47. 出羽毅久、野地智康、水谷尚登、南後 守、米田勇祐、片山哲郎、長澤 裕、宮坂 博

「化学修飾による光合成アンテナ膜タンパク質(LH2)の機能改変」

第4回フォーラム「人工光合成」、2014 年 3 月 26 日 名古屋大学東山キャンパス

ポスター

48. 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

「電子・エネルギー移動ダイナミクスのフェムト秒時間分解分光による直接観測」

第4回フォーラム「人工光合成」、2014 年 3 月 26 日 名古屋大学東山キャンパス

ポスター

49. 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

50. 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

51. 米田 勇祐、南部 翔平、津森 央輝、竹内 英介、村松 正康、長澤 裕、宮坂 博

「波長可変超高速縮退四光波混合測定系の構築と超高速電子移動の観測」

第7回分子科学討論会、京都テルサ、2013 年 9 月 24～27 日

ポスター

52. 竹内 英介、村松 正康、伊都 将司、長澤 裕、宮坂 博

「極性有機溶媒におけるシアノピアントリルの光誘起超高速分子内電荷分離過程」

第7回分子科学討論会、京都テルサ、2013 年 9 月 24～27 日

ポスター

53. 村松 正康、津森 央輝、長澤 裕、宮坂 博

「波長分解フェムト秒縮退四光波混合法による核波束運動制御」

2013 年光化学討論 2013 年 9 月 11～13 日、愛媛大学 城北地区

ポスター

54. 竹内 英介、村松 正康、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博

「イオン液体中におけるピアントリルとシアノピアントリルの超高速分子内電荷移動反応」

2013 年光化学討論 2013 年 9 月 11～13 日、愛媛大学 城北地区

ポスター

55. 長澤 裕、竹内 英介、村松 正康、南部 翔平、米田 勇祐、宮坂 博
「超高速電子移動系における核波束運動のフェムト秒縮退四光波混合による観測」
2013年光化学討論 2013年9月11～13日、愛媛大学 城北地区
ポスター
56. 長澤 裕、南部 翔平、米田 勇祐、宮坂 博
「超高速電子移動系における核波束運動」
新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第2回公開シンポジウム 2013年10月26～27日、立命館朱雀キャンパス
ポスター
57. 竹内英介、村松正康、片山哲郎、伊都将司、長澤 裕、宮坂 博
「イオン液体中におけるシアノピアントリルの光誘起超高速分子内電荷分離過程」
第3回CSJ化学フェスタ、2013年10月21～23日、タワーホール船堀、東京
ポスター
58. 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
59. 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
60. 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
61. 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

62. 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研究」
日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22～25 日 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
ポスター
63. 村松 正康、津森 央輝、長澤 裕、宮坂 博
「波長分解高速スキャン縮退四光波混合測定系による核波束運動の観測」
日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22～25 日 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
ポスター
64. 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
65. 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
66. 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
67. 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
68. 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
69. 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・国際会議

70. 長澤 裕、森嶋 里恵、村松 正康、片山 哲郎、伊都 将司、宮坂 博
「イオン液体中における対称・非対称分子の電荷移動反応」
第6回分子化学討論会、2012年9月18～21日、東京
71. 村松 正康、片山 哲郎、伊都 将司、長澤 裕、宮坂 博、松尾 大輔、鈴間 喜教、折田 明浩、大寺 純蔵
「フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中での光誘起電荷移動反応・CT状態のエネルギーレベルによるダイナミクスの変化」
第6回分子化学討論会、2012年9月18～21日、東京
72. 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年光化学討論会、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012年9月12～14日
口頭
73. 津森 央輝、村松 正康、長澤 裕、宮坂 博
「フェムト秒縮退四光波混合法による室温液相中の核波束運動の増幅と抑制」
2012年光化学討論会、東京工業大学 大岡山キャンパス、2012年9月12～14日
ポスター
74. 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
75. 村松 正康、森嶋 里恵、片山 哲郎、長澤 裕、宮坂 博
「イオン液体中での光誘起分子内電荷移動ダイナミクスに対する分子の対称性の影響」
日本化学会第92春季年会、2012年3月25～28日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
ポスター
76. 津森 央輝、村松 正康、長澤 裕、宮坂 博
「イオン液体中のフェムト秒縮退四光波混合による核波束運動の増幅」
日本化学会第92春季年会、2012年3月25～28日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
ポスター
77. 長澤 裕、長谷川 暢也、村松 正康、片山 哲郎、宮坂 博
「2,2'-Spiro[2H-1-benzopyran]のフォトクロミック反応と過渡的金属錯体の形成」
日本化学会第92春季年会、2012年3月25～28日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
ポスター

著作物

1. 長澤 裕
「フoton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).
2. 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).
3. 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).

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(※大挑戦型課題として延長無/増額無)

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、太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒が注目されている。しかし、工業的に用いるためには、活性をさらに向上させる必要がある。太陽電池をはじめとする半導体デバイスは、表面欠陥が効率を低下させるため、いかにして欠陥が少ない大きな単結晶を製造するかが重要なテーマであった。光触媒の場合にも、表面欠陥は光励起キャリアーの再結合を促進すると考えられており、いかにして欠陥を少なくするかということが重要な課題であった。しかし、つい最近我々はTiO₂やSrTiO₃の場合には、欠陥の少ない単結晶よりも欠陥の多い粉末の方が光励起キャリアーの寿命が著しく長いことを見いだした。これは、電子が欠陥にトラップされると、電子と正孔の衝突確率が低下するためである。欠陥に捕捉された電子のエネルギー準位が低すぎれば反応活性は低下するが、それが適度な場合には、反応活性はそれほど低下しない。むしろ反応物質を選択的に吸着させることができるため、反応活性は逆に向上する。これらの結果は光触媒粒子の表面欠陥の幾何学的構造と電子構造を制御すれば光励起キャリアーの挙動を制御することができ、光触媒活性を向上できることを示唆している。つまり、粉末系の光触媒の活性を向上させるためには、光触媒粒子の表面にある欠陥の影響を解明し、これを制御することが鍵となる。粉末粒子の表面には多くの欠陥が存在し、その欠陥が光触媒活性に影響を及ぼすことは従来から指摘されていた。しかし、これらの欠陥における光励起電子や正孔の挙動を詳しく分析する方法がなかったため、これまで深い理解が及んでいなかったのが実情である。そこで我々は最新のレーザー分光装置を用いて、欠陥におけるキャリアーの挙動を調べる方法を確立することから研究を始めた。可視から中赤外域の過渡吸収スペクトルをフェムト秒から秒の時間領域で測定すれば、自由電子やトラップ電子、正孔の減衰過程とそれらのエネルギー準位の変化を独立に調べることができることを明らかにした。この新しい分析手法を用いて様々な光触媒材料における光励起キャリアーの挙動を明らかにし、太陽光をより有効に利用して高い活性で水を分解できる光触媒を実現することが本研究の最終的な目標である。

2. 研究成果

(1)概要

光触媒活性を向上させるには、光励起キャリアーの動きを良く理解し、それを制御することが重要である。そこで本研究では微粒子の中に生成した電子や正孔の動きを詳しく解析する分析手法を確立することから始めた。そしてまず、この手法を用いて光触媒に担持した助触媒への電荷移動過程を解明した。LaTiO₂N は CoO_x 助触媒を担持すると、可視光を用いて 30%に迫る量子効率で水を酸化することができる。しかし、水素生成助触媒である Pt を担持しても水素生成

活性はそれほど向上しない。このメカニズムを調べたところ、 CoO_x は数ピコ秒という非常に速い速度で正孔を捕捉し再結合を著しく抑制していることが分かった。しかし、Pt の場合にはこの電荷分離効果はそれほど顕著ではない。これは LaTiO_2N の場合、表面に酸素欠損が多数形成されており、この欠陥に電子が深くトラップされることが原因であることを明らかにした。次に、この表面欠陥の影響について詳しく調べるために、光触媒として良く用いられてきた SrTiO_3 の単結晶と粉末を用いて光励起キャリアーの動きを調べた。その結果、予想と反して欠陥の少ない単結晶よりも欠陥が多い粉末の方がキャリアーの寿命が著しく長いことが分かった。これは欠陥に電子がトラップされると電子の移動度が低下するためである。電子の移動度が低下すると、電子が正孔と衝突する確率が減少するので再結合速度が遅くなる。つまり、欠陥は再結合を抑制し、光触媒活性の向上に役立つ場合があることを明らかにした。 TiO_2 の場合にも酸素欠陥は重要であることがわかった。ルチルはアナターゼより還元活性は低い酸化活性は高い。この原因はよく分かっていなかったが、電子トラップ準位の深さがアナターゼよりルチルの方が深いことが原因であることを明らかにした。つまり、光触媒活性は良くも悪くも欠陥準位の深さに支配されることが分かった。この欠陥準位の深さは、粒子の表面処理により制御できることを明らかにした。また、欠陥に深くトラップされた電子は近赤外光を用いて再び励起し、反応に利用できることを明らかにした。つまり、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動きを制御する必要があるが、そのためには、光触媒粒子の表面に多数存在する欠陥の構造を制御し、その欠陥における光励起キャリアーのエネルギー状態を制御することが最も重要であることを明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A【電子と正孔を個別観察する新しい分光手法の開発と助触媒の担持効果】

光触媒反応の活性を理解するためには、光励起キャリアーの動きを理解する必要がある。そこで、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程を調べることができる。これらは、図1に示すように主に中赤外域、近赤外域、可視域に過渡吸収スペクトルを与える。さらに、吸収される光のエネルギーから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。しかし、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可能になり、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ようになった。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。

この新しい分光装置を用いてまず助触媒の担持効果を調べた。 LaTiO_2N は、600 nm 以下の可視光を吸収し、 CoO_x を担持すると約 30% の量子効率で水を酸化できる。しかし、Pt を担持しても水素発生はそれほど促進されない。時間分解測定の結果、 LaTiO_2N の表面には酸素欠損が多数存在し、光励起電子の大部分は欠陥周辺の Ti

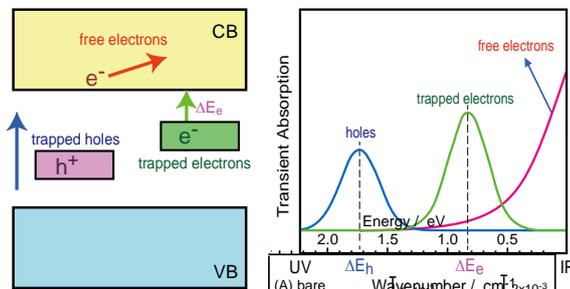


図1 光触媒のバンドギャップを励起して生成した自由電子とトラップ電子、正孔を与える典型的な過渡吸収スペクトル。

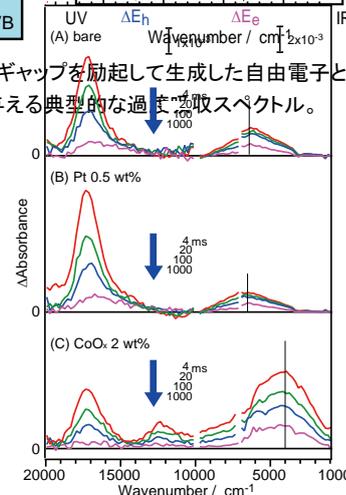


図2 助触媒の担持による電子と正孔の減少と増加。(A) Bare LaTiO_2N , (B) Pt-loaded LaTiO_2N , (C) CoO_x -loaded LaTiO_2N .

原子に深くトラップされることが分かった。すなわち、電子の反応活性が低いために水素生成活性が低いことが分かった。表面に Pt を担持すると、Pt に電子が移動し触媒中の正孔の寿命が長くなる。しかし、電子が深くトラップされているので、Pt への電子移動は遅く、Pt の担持効果はそれほど大きくない。一方、CoO_x を担持すると、正孔は数ピコ秒以内に CoO_x へ移動し、その結果電子の寿命が秒領域まで著しく長くなることが分かった。また、トラップ電子の吸収波長が 6000 cm⁻¹ から 4000 cm⁻¹ にシフトすることが分かる。これは電子トラップが浅くなることを意味している。つまり、CoO_x を担持すると電子と正孔が効率的に分離し、電子の反応活性も向上するので定常反応活性が飛躍的に向上することが分かった。

研究テーマ B【光触媒粒子表面欠陥が光触媒活性に与える影響の解明】

次に、光触媒として最も良く用いられて来た TiO₂ のルチルとアナターゼ、ブルッカイトの反応活性が異なるメカニズムを調べた。一般にアナターゼはルチルより高い還元活性を持ち、ルチルはアナターゼより高い酸化活性を有しているがその原因はよく分かっていなかった。そこで電子と正孔の挙動を調べることで活性が異なる原因を明らかにした。

時間分解測定の結果、アナターゼの中で励起された自由電子はミリ秒以上の長い寿命を有しているが、ルチルの場合には数ピコ秒で深い欠陥サイトにトラップされることが分かった。深くトラップされた電子は反応活性が低い。したがってアナターゼはルチルより高い活性を有していることが分かった。一方、電子が深くトラップされると動きが遅くなり、正孔と再結合する確率が低下する。その結果、正孔の寿命はアナターゼより、ルチルの方が長いことが分かった。水の酸化のような多電子酸化反応では、光触媒粒子の中に残存する正孔の数が反応活性を支配する。したがってルチルの方がアナターゼより高い酸化活性を示すことが分かった。

一方、ブルッカイトはしばしばアナターゼより高い光触媒活性を有することが報告されている。時間分解測定の結果、ルチルと同様ブルッカイトの場合にも光励起電子は数ピコ秒で欠陥にトラップされ、正孔はアナターゼより長い寿命を有することが分かった。しかし、欠陥の深さはルチルほど深くなく、電子は比較的高い還元活性を維持していた。これらの相乗効果によりブルッカイトは高い活性を有することが分かった。

電子トラップサイトの深さは、アナターゼ<ブルッカイト<ルチルの順番に深くなる。これらの深さの違いは電子を捕捉することによる酸素欠陥付近の構造緩和のしやすさに依存する。この欠陥が深ければ電子の反応活性はほとんど無くなるが、適度に深い場合には再結合速度を遅くする役割があり、光触媒活性の向上に役立つ場合があることを明らかにした。

研究テーマ C【表面欠陥の制御と光触媒活性の向上】

粉末表面に存在する欠陥は光励起キャリアーを捕捉し、そのエネルギーを低下させる。したがって、活性を向上させるためには欠陥の構造を制御してキャリアーの反応活性を制御することが有効に働く。そこで本研究では、様々な方法を用いて欠陥構造を制御する研究を行った。最初の方法は熔融塩によるフラックス処理である。金属酸化物粉末を金属塩化物の熔融塩の中で加熱すると、粒子の再結晶化が進行し、表面欠陥を減少させることができる。そこで、水を分解できる光触媒として最も良く使われる SrTiO₃ 粉末を SrCl₂ 熔融塩で処理してその効果を調

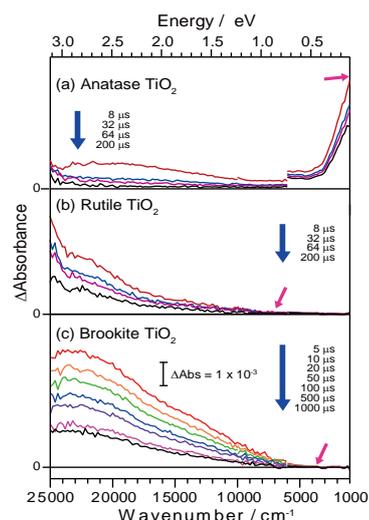


図3 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト TiO₂ の光励起キャリアーの過渡吸収スペクトル

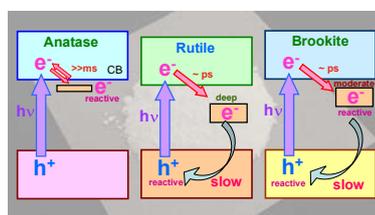


図4 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト TiO₂ の電子と正孔の挙動

べた。市販の SrTiO₃ 粉末をフラックス処理すると、フラックスの量を増やすに従って水分解の定常反応活性が向上することが分かった。走査型電子顕微鏡で粒形を観察すると、市販の粉末は一次粒子が凝集し、いびつな形状をしていたが、フラックス処理するに従い綺麗な結晶が形成することが分かった。そしてこれらの粉末の光励起キャリアの挙動を調べると、市販の粉末では光励起キャリアが深くトラップされ、自由電子はほとんど存在しないが、フラックス処理を行うにつれて深くトラップされた電子の数が減少し、自由電子あるいは浅くトラップされた電子の数が增加することが分かった。つまり、フラックス処理により、反応活性の高い電子の数が增加するので定常反応活性が向上することが分かった。つまり、フラックス処理により表面欠陥を少なくすると、トラップの深さを低減することができ、定常反応活性を向上させることができることが分かった。

また、粉末表面の欠陥部分に、他の材料を挿入させることで欠陥構造を制御する研究を行った。

研究テーマ D【近赤外光を利用した活性向上】

欠陥に深くトラップされた電子は、近赤外光を照射することで再び伝導帯に励起できれば反応に利用できるはずである。そこで、このような過程が起こりえるのか実験を行った。ここでは、Ni/Ta をドーブした SrTiO₃ を光触媒に用い、可視光と近赤外光

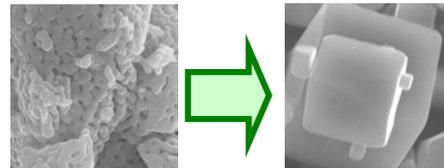


図5 市販の SrTiO₃ 粉末を SrCl₂ 溶融塩で処理すると再結晶化が促進され欠陥が減少する

の2発のポンプ光を時間差をおいて触媒に照射し、伝導帯に励起された光励起電子を中赤外光でプローブした。

まず、この光触媒に 850 nm の近赤外パルス照射しても、中赤外域に過渡吸収は観測されないことを確認した。次に、450 nm の可視光パルス照射し、その 100 μs 後に 850 nm の近赤外光パルス照射したところ、850 nm のレーザーパルスによって伝導帯に励起された電子の数が增加することが分かった。この結果は、深くトラップされた電子は近赤外光を照射することで再び伝導帯に励起されることを意味している。この寿命は 10 μs 程度と短い、反応によっては十分に長い寿命を有しているとも考えられる。実際に、可視光と近赤外光を同時に照射すると、活性が向上する反応系も見つかり、近赤外光は光触媒活性の向上に役立つことを確認した。

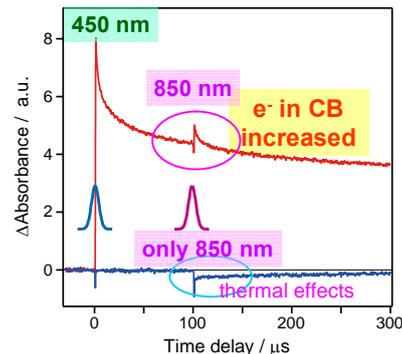


図6 Ni/Ta をドーブした SrTiO₃ に 450 nm のポンプ光を照射した 100 μs 後に 850 nm のポンプ光を照射し測定した 2000 cm⁻¹ の過渡吸収強度の変化。

3. 今後の展開

光触媒の活性を向上させるためには、これまでにない新しい原理で動作する光触媒を開発する必要がある。そのためには、これまでに開発されてきた様々な光触媒における光励起キャリアの挙動を良く理解する必要がある。特に粉末表面に多数存在する欠陥における光励起キャリアの動きは重要である。欠陥に電子が捕捉されれば電子の反応活性は低下するが、再結合を抑制する働きをする。したがって、反応活性を保ちつつ適度な深さの欠陥準位を導入することができれば定常反応活性をさらに向上させることができる。電子トラップの深さは欠陥構造に依存するので、表面欠陥の構造を制御すれば光励起キャリアの寿命と反応性を制御でき、光触媒活性をさらに向上させることができると考えられる。

光触媒の分野にはいくつもの“定説”が存在する。しかし、その“定説”は必ずしも科学的な

裏付けがある物ばかりではない。たとえば、これまでに述べてきたように粒子の表面欠陥は光触媒活性を低下させると考えられてきた。しかし、我々はむしろ光触媒活性を向上させるのに役立つ場合があることを発見した。したがって、このような“定説”を一つずつ検証すればこれまで見過ごされてきた新しい原理を発見できる可能性がある。我々は、触媒探索とメカニズムの解明を同時に進めることでこれまでにない新しい原理で動作する光触媒を実現することが可能であると考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、まず、光励起電子や正孔の減衰過程とこれらのエネルギー状態を解析できる新しい分光学的分析手法を確立した。そして、この分析方法を用いて様々な光触媒反応のメカニズムを解明した。特に同じ組成の材料でも欠陥が少ない単結晶と欠陥が多い粉末とではキャリアの挙動が全く異なることを明らかにした。粉末の場合、大部分の光励起キャリアーは欠陥に捕捉される。そしてその欠陥準位の深さは、キャリアーの捕捉に伴う欠陥構造の緩和しやすさに依存することを実証した。これまで、光触媒粉末の表面には欠陥が多数存在し、これらがキャリアーを捕捉することは分かっていた。しかし、欠陥にキャリアーが捕捉されると光触媒活性は向上するのか、あるいは低下するのか、統一的な見解が得られていなかった。この最も大きな原因は、欠陥における光励起キャリアーの挙動を調べることができなかったことにある。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により、欠陥における光励起キャリアーの挙動を詳しく調べることを可能にした。その結果、これまで解明されていなかったTiO₂粉末光触媒のアナターゼとルチル、ブルッカイトの特異的な活性の違いを説明することができた。これらの粉末には酸素欠損が存在し、欠陥周辺のTiが電子を捕捉する。この電子の束縛エネルギーは結晶格子の歪みやすさに依存するため、同じ酸素欠損といえども周辺の構造が異なれば電子トラップの深さは異なる。この電子トラップ準位の違いが電子の反応活性だけではなく、正孔の減衰速度と反応活性をも支配していることを明らかにした。

すなわち、表面欠陥の構造がトラップ電子の反応性を決定する。しかし、逆に、表面欠陥の構造を制御することで電子の反応性を制御することができる。光触媒の場合、多くの半導体電子デバイスと異なり、適度な深さの欠陥は存在した方が良い。光触媒反応のメカニズムを調べる研究から得られたこれらの知見は、光触媒活性を向上させるうえで重要な設計指針を与える。したがって、本研究で開発した新しい分析手法を触媒開発の現場で用いれば、より戦略的に高性能光触媒を実現できると期待される。

(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)

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の理解に焦点を絞り、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、種類の異なる欠陥に捕捉された電子が存在することや、正孔にも種類の異なる種が存在することをそれぞれの事例で、実際の光反応性や正孔捕捉剤、助触媒担持などの効果を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 LaTiO₂N 系では、伝導帯電子よりもむしろ正孔が助触媒の CoO_x 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極めて大であると評価される。欠陥にトラップされた電子を更に近赤外光で励起することにより活性化できることも見出すなど、半導体光触媒による人工光合成の実用化に向けて、従来の現象論を中心とする事例蓄積による反応系設計の限界を超えてキャリアーの種類とそのダイナミクスの詳細な理解に基づく学術的合理性のある反応系設計へのブレークスルーへの道を開く研究として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. Akira Yamakata*, Junie Jhon M. Vequizo, Hironori Matsunaga, “Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO₂ Powders” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24538–24545 (2015).
2. Akira Yamakata*, Junie Jhon M. Vequizo, Masayuki Kawaguchi, “Behavior and Energy State of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder SrTiO₃ Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy in the Visible to Mid-Infrared Region” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1880–1885 (2015).
3. 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 LaTiO₂N Photocatalysts: Time-Resolved Visible to Mid-Infrared Absorption Study” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 23897–23906 (2014).
4. Akira Yamakata*, Eiji Soeta, Tatsuya Ishiyama, Masatoshi Osawa, Akihiro Morita*, “Real-Time Observation of the Destruction of Hydration Shells under Electrochemical Force” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15033–15039 (2013).
5. Fuxiang Zhang, Akira Yamakata, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Kazunari Domen*, “Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline LaTiO₂N for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8348–8351 (2012).

(2)特許出願

研究期間累積件数:1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)

【主要な学会発表】

- (1) (Invited) ○Akira Yamakata, “Curious Behaviors of Photogenerated e^- and h^+ in Anatase and Rutile TiO_2 Powders”, 『IKM International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016』, Borneo Convention Centre Kuching, Kuching, Malaysia (2016.8)
- (2) (Invited) ○ Akira Yamakata, “Behaviors of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder $SrTiO_3$ ”, 『2015 EMN Meeting on Photocatalysis (Energy Materials Nanotechnology)』, New York-New York Hotel & Casino, Las Vegas, USA (2015.11)
- (3) (Plenary) ○Akira Yamakata, “Charge Carrier Dynamics on Visible-Light Responsive Water-Splitting Photocatalysts”, 『16th Samahang Pisika ng Visayas at Mindanao (SPVM) National Physics Conference, 2014 International Conference on Applied Physics and Materials Science (ICAMS 2014)』, Xavier University, Cagayan de Oro City, Philippines (2014.10)
- (4) (Invited) ○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 (2014.9)
- (5) (Invited) ○Akira Yamakata, Masaaki Yoshida, Jun Kubota, Masatoshi Osawa, Kazunari Domen, “Time-resolved IR absorption study on water-splitting photoelectrodes”, 『Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012』, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia (2012.10)

【受賞】

- (1) 山方啓:H25 年度豊田奨学基金研究奨励賞 “時間分解赤外分光法を用いた触媒表面反応の解析”学校法人トヨタ学園 2014 年 3 月 7 日
- (2) 山方啓:H26 年度永井科学技術財団学術賞 “光励起キャリアーの動きの解明と制御による光触媒の高性能化” 永井科学技術財団 2015 年 3 月 6 日
- (3) 高木将樹, 川口雅之, 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 “銅化合物で修飾した酸化タングステンの光触媒活性” 日本表面科学会中部支部 2013 年 12 月 21 日
- (4) Junie Jhon M. Vequizo, 山方啓:第 14 回日本表面科学会中部支部学術講演会講演奨励賞 “Dynamics of Photocarriers in $SrTiO_3$ Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy” 日本表面科学会中部支部 2014 年 12 月 20 日

【著作物】

- (1) 山方啓: 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
- (2) 山方啓: 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
- (3) 山方啓: 第3編第5節「光半導体による水分解の反応機構」, 『光合成・人工光合成研究最前線～先端科学が繋げるGreen Sustainable Technology～』(株)エヌ・ティー・エス, 2016年発刊予定
- (4) “光励起キャリアーの動きとエネルギー制御” 山方啓*, 化学経済, P75, 2011年12月号

【プレスリリース】

- (1) 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
- (2) 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

【アウトリーチ活動】

- (1) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年7月30日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:愛知県立豊田西高校12名、教員1名
- (2) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年8月24日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:名古屋市立向陽高校13名、教員1名
- (3) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年11月2日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:三重県立桑名高校15名、教員1名