

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旨とし、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。

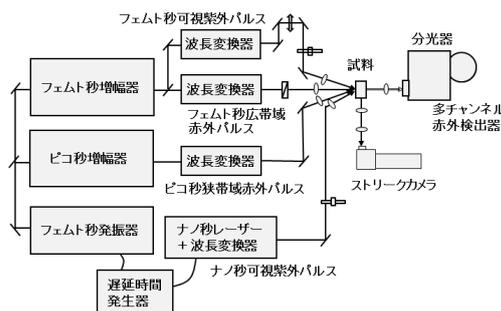


図 1. 開発した TR-IR 装置の概略図

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。

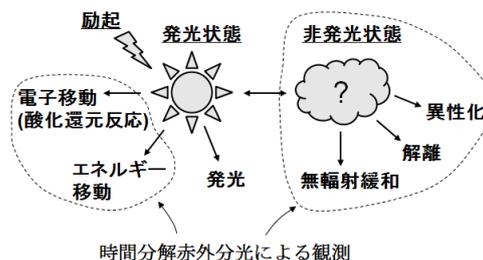


図 2. 光エネルギー変換系におけるダークな過程

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[Ru(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[Ru(tpy)(pynp)OH₂]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 CO₂ 還元触媒として知られる一連のアリールホスフィン Re(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

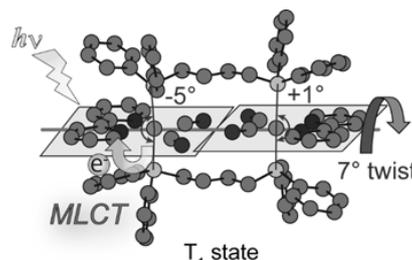


図 3. 解明した光励起構造変化の例

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接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ソ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