

# 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】ナフト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、溶媒と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3種類の分光法を用いた。

### 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  $561\text{ cm}^{-1}$  であり、他はすべて  $567\text{ cm}^{-1}$  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、 $561\text{ cm}^{-1}$  と  $567\text{ cm}^{-1}$  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  $6\text{ cm}^{-1}$  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  $6\text{ cm}^{-1}$  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  $561\text{ cm}^{-1}$  と  $567\text{ cm}^{-1}$  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  $180^\circ$  反転していた(図2)。このことから、わずか  $6\text{ cm}^{-1}$  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。

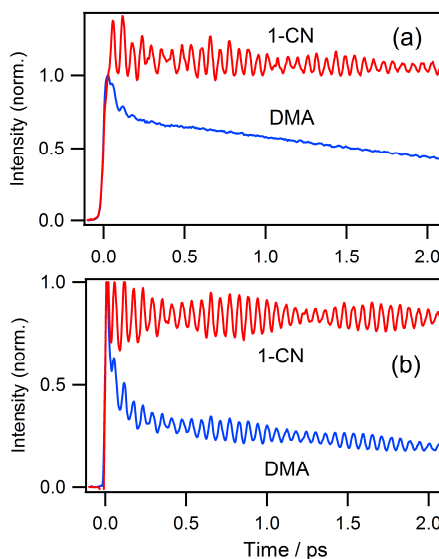


図1. (a) 中心波長 660 nm と(b) 620 nm で励起された Ox1 の 1-CN と DMA 溶液のフェムト秒 PP 信号。

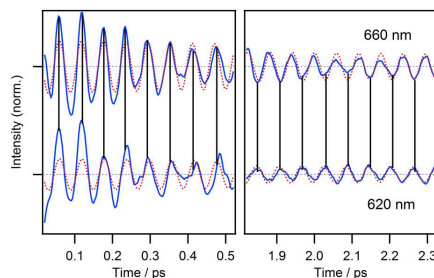


図2. 620 nm と 660 nm で励起された Ox1 の 1-CN 溶液の PP 信号の規格化された振動成分。赤い破線はそれぞれ時定数 3.0 ps で減衰する波数 560 と  $567\text{ cm}^{-1}$  のコサイン関数。

### 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  $310\text{ cm}^{-1}$ )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。

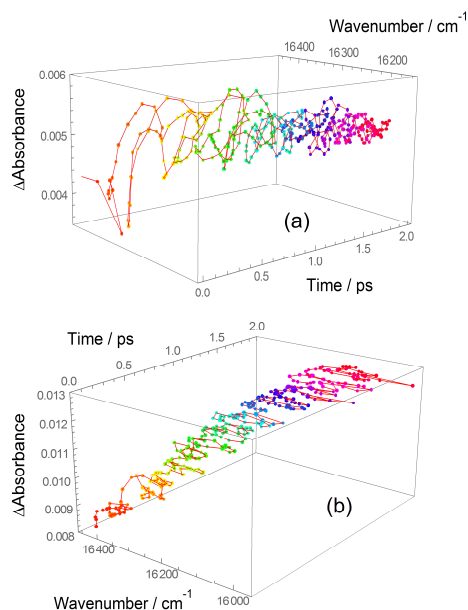


図3. BPN の(a) 1-CN 溶液と(b) DMA 溶液について、565 nm 付近に現れる誘導放出の極大の核波束運動。

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 imidazoliumbis(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

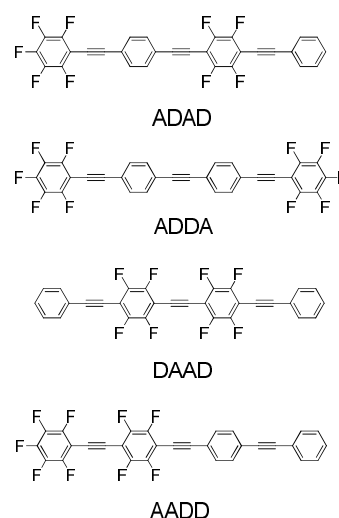


図4. PEN 誘導体の分子構造。



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、 $26000\text{ cm}^{-1}$  にあった極大が時間とともに減少し、代わりに  $24000\text{ cm}^{-1}$  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

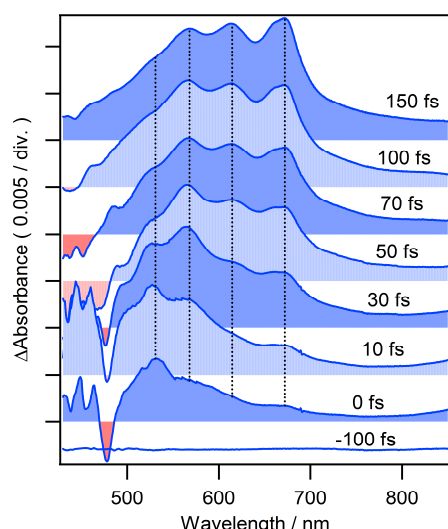


図5. CBA のイオン液体中のフェムト秒過渡吸収スペクトル。励起波長: 420 nm。

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

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

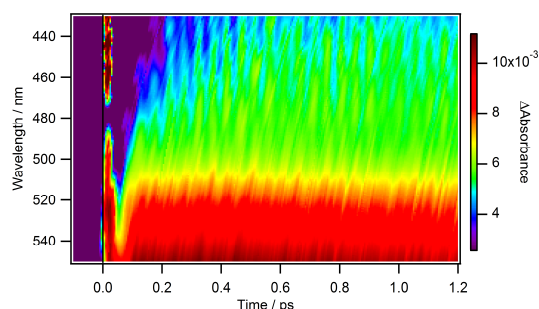


図6. CBA のイオン液体中のフェムト秒過渡吸収スペクトルの波長と時間に対する等高線プロット。

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」が起き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

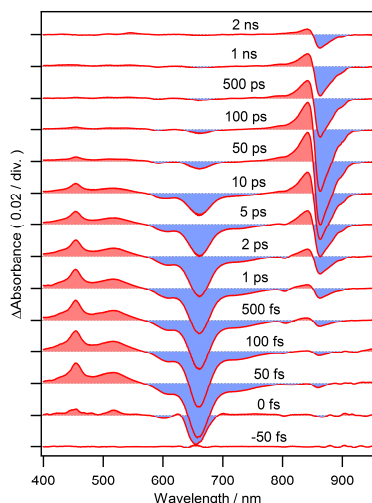
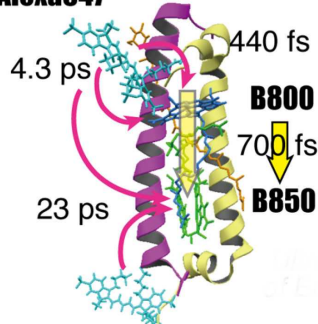


図7. LH2-Alexa 結合体の過渡吸収スペクトル。励起波長: 650 nm。

#### Alexa647



LH2-Alexa647 conjugate

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。

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、 $\alpha$ -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き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つの時定数が求まった(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

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 の配向が一樣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  $\beta$ 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

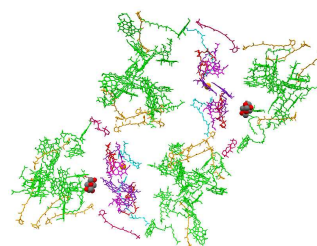


図9. PSII の dimer の色素の配置。

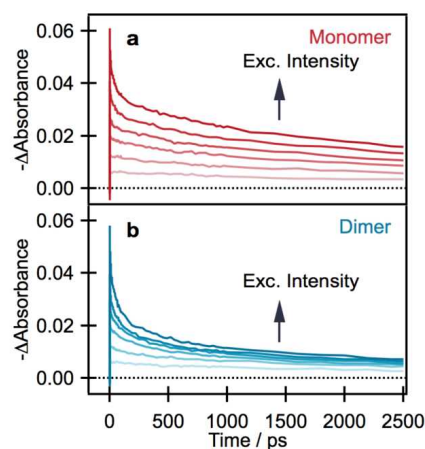


図10. PSII の monomer と dimer の励起光強度依存性。(観測波長:680 nm)



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。

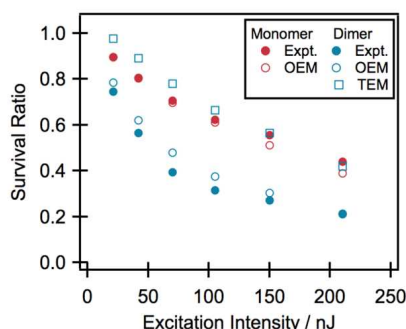


図 11. PSII の monomer と dimer における励起子の生存比。実験値(red and blue closed circles)と二項定理より求めた理論値(red and blue open circles and squares)の比較。

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分光測定系の構築・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と挙動、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 electrondonating solvent."  
*J. Photochem. Photobio. 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’-diacetylmindigo 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 Photosynthesis, 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:  $\beta$ -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 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

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ビ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ビアントリルとシアノビ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ビ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).