



Newsletter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「革新的光物質変換」領域番号 4906
 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的
 光-物質変換系の創製
 Innovations for Light-Energy Conversion (I⁴LEC)

分子動画撮影法を用いた人工光合成研究

B02 班 野澤 俊介

植物の光合成反応を模倣して光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成技術では「光の捕集」・「原子間のエネルギー伝搬」・「触媒部位における化学エネルギーへの変換」が重要な開発要素となっています。人工光合成の実用化のためには、結合状態や分子構造が変化する光励起直後の高エネルギー状態においてこれらの要素を高効率に駆動させる必要があります。

これまで我々は放射光や X 線自由電子レーザー (XFEL) といった極めて短時間だけ発光するストロボ X 線光源を使うことにより、高速な反応中の一瞬の状態を切り取って観測するための測定手法である分子動画撮影法を開発してきました[1,2]。分子動画撮影法は、原子サイズの波長をもつ X 線を用いることで、光化学反応に伴う構造変化を原子レベルで精密に調べることができます。

分子動画撮影法は人工光合成の技術開発において基盤的観測技術となる手法です。B02 班では高効率な人工光合成システムの開発に向けて、その設計指針を提示するために分子動画撮影法を駆使して研究を行っています。

ここで、人工光合成技術に関する X 線時間分解測定を用いた最近の応用研究を紹介します。半導体光触媒の活性度を決める一つの要素として光励起キャリアの移動度やキャリア・トラップといったキャリア・ダイナミクスの影響が考えられます。しかし、このキャリア・トラップサイトの構造解析は、そのキャリア・トラップが無秩序で過渡的に起こるため、観測の難しさから、これまでほとんど行われていませんでした。先日、代表的な半導体光触媒である ZnO のキャリア・ダイナミクスを、時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) によって測定した研究が報告され、そこでは、時間分解測定によってキャリアがトラップされている過渡情報を切り出し、X 線による内殻吸収過程を用いて、特定元素周りの構造・電子状態変化を抽出することで、キャリアがトラップされたサイトの構造変化を可視化する試みが行われました[3]。この研究では光励起によって酸素欠損サイトに正孔がトラップされることで生じる構造歪みと、Zn の電子状態変化が、測定結果を良く再現しています。また、通常の構造解析では埋もれてしまう、欠損サイト周辺の基底状態構造を同時に可視化しているところも注目すべき点です。

B02 班においても研究分担者の山下晃一先生による計算化学的アプローチと連携し、本領域で新規合成された半導体光触媒に対して X 線時間分解測定を実施

することで、より高精度な動的構造解析を実施し、キャリア・ダイナミクスと触媒活性度の関係性を詳細に議論していく予定です。

研究活動の報告

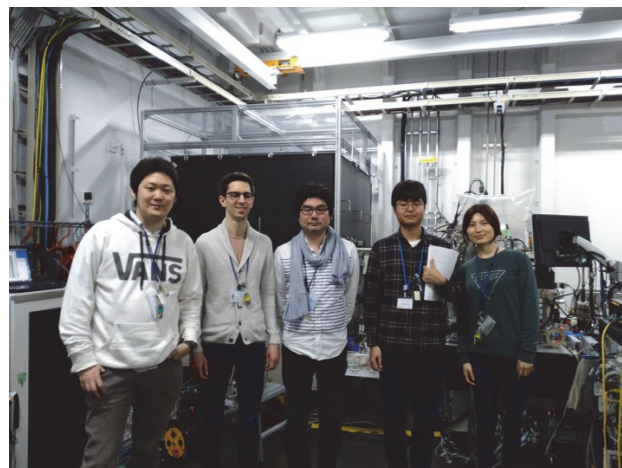


図 1. 2018 年 3 月に理研・播磨の XFEL 施設 (SACLA) において、国際共同研究の元に、フェムト秒スケールの分子動画撮影法の測定が行われました。

光励起直後の超高速な分子変形を追跡するには超短パルス X 線を利用する必要がありますが、この条件を満たす光源として XFEL 施設「SACLA」が供給する波長 83 ピコメートル、発光時間 ~10 フェムト秒という最先端の X 線ストロボ光源が挙げられます。SACLA において人工光合成系サンプルのフェムト秒分子動画撮影を実施するために 2017 年 11 月に課題を申請し (2018A8054)、測定を 2018 年の 3 月に行なってきました。この実験は本領域の国際共同研究の枠組みで実施され、実施期間に合わせて、ドイツ・European XFEL、韓国・釜山大学から 4 名の研究者が来日し、世界最先端の X 線測定技術を導入した測定を行いました。測定結果については今後、班会議等で随時紹介していく予定です。どうぞご期待ください。

[1] S. Nozawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 61-63.

[2] K. H. Kim, *et al.*, *Nature*, **518**, (2015) 385-389.

[3] T. J. Penfold, *et al.*, *Nat. Commun.* DOI: 10.1038/s41467-018-02870-4 (2018).

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第 1 巻・第 5 号 (通算第 5 号) 平成 30 年 5 月 1 日発行

発行責任者: 沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)

編集責任者: 八木政行 (新潟大学 自然科学系)

<http://photoenergy-conv.net/>