

● 多くの化学種、状態が関与する人工光合成過程を解析するために

公募B班 恩田 健

人工光合成は、様々な化学種、状態が関与する多段階の光化学反応過程である。このような過程を理解するためには、光励起後、時々刻々と変化する化学種およびその状態を選別して観測することが必要となる。このような目的において時間分解振動分光法は、非破壊的で十分な時間分解能を得られる、高いエネルギー分解能により化学種や状態を選別して測定できるなど、原理的には理想的な解析手段である。しかし、以前の時間分解振動分光装置は、低い検出感度、溶媒や空気の影響、限られた測定時間領域など欠点も多くあり、実際の人工光合成過程の解析には使えなかった。筆者等はこれらの問題を克服するため広帯域フェムト秒レーザー(120 fs, 150 cm⁻¹)、ナノ秒レーザー、多チャンネル赤外検出器などを用い、高感度($\Delta\text{Abs} < 10^{-5}$)かつ広い時間範囲(100 fs - 4 ms)で測定出来る時間分解赤外分光装置を開発した。これを用いて、多くの物質開発のグループと共同で、光増感作用[1-3]、触媒機構[4-6]、光増感剤-触媒間電子移動[7,8]、半導体-触媒間電子移動[9]など人工光合成に関係する多くの重要な過程を明らかにすることに成功した。その一例として図1に、超分子CO₂光還元触媒の一連の過程において、触媒部の一電子還元種のみを選択的に観測した結果を示した[8]。

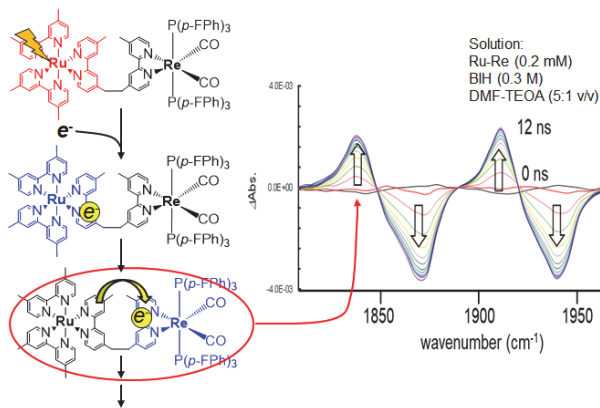


図1. 超分子CO₂光還元触媒過程の時間分解振動スペクトル

このように時間分解赤外分光法は、複雑な反応過程において過渡的な化学種、状態を検出できる強力な手段であるが、この手法にも限界がある。例えば、粉体のように不均一性が高い試料、あるいは均一系においても振動ピークが重なりあった系、さらに 1000 cm⁻¹

以下の低波数の分子振動、赤外不活性な振動などである。これらの問題に対処するため、筆者等は新たな時間分解振動分光手段の開発も行っている。その装置の概略を図2に示した。ここでは、これまで用いてきた広帯域フェムト秒レーザーを用いた装置に加え、狭帯域ピコ秒レーザー(3 ps, 10 cm⁻¹)を導入することにより以下の測定を可能にしている。①粉体試料など散乱光の強い試料の測定を可能にする、波長掃引型赤外振動分光[10]、②赤外分光と相補的情報が得られ、1000 cm⁻¹以下の低波数も測れる、時間分解ラマン分光、③重なり合った振動ピークを分離可能でなおかつ振動準位間の結合、エネルギー移動の情報が見られる、時間分解2次元赤外分光。今後は、これらの装置を活用し、これまで不可能であった複雑な人工光合成および天然光合成過程のメカニズム解明を行い、本領域に貢献して行きたいと考えている。

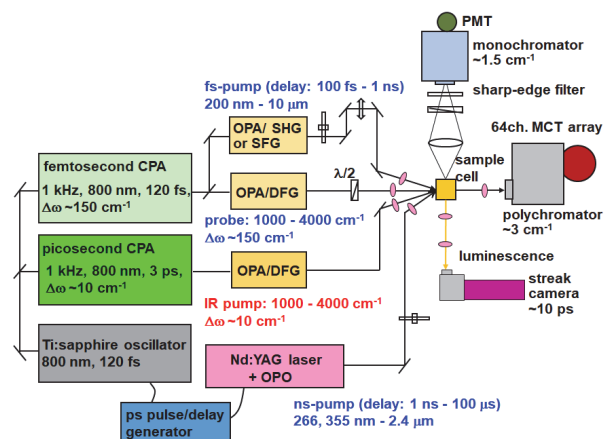


図2. 様々な人工光合成過程に対応可能な時間分解振動分光装置

参考文献

- [1] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014).
- [2] T. Mukuta, et al. *ChemSelect.* **1**, 2802 (2016).
- [3] S. Tanaka, et al. *Chem. Phys. Lett.* **662**, 120 (2016).
- [4] S. Sato, et al. *Chem. Eur. J.* **18**, 15722 (2012).
- [5] S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **313**, 87 (2015).
- [6] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* **56**, 3404 (2017).
- [7] K. Koike, et al. *Chem. Sci.* **9**, 2961 (2018).
- [8] Y. Yamazaki, et al. *Inorg. Chem.* **58**, 11480 (2019).
- [9] S. Sato, et al. submitted for publication.
- [10] K. Onda, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456 (2001).