



## 人工光合成過程を実時間で解析する

九州大学 恩田 健

人工光合成過程は、光励起により生じる高いエネルギー状態を経由し、多電子が関与する酸化還元過程であることから非常に複雑なものになります。このような過程を解析するためには、高い時間分解能を有し、なおかつ多くの化学種の中から特定のものを選別して測定できる分析手段が必要となります。このような測定は実際に可能でしょうか？

まず高い時間分解能は光を使うことで可能になります。現在レーザーを用いた超短パルス光の発生はアト( $10^{-18}$ )秒のオーダーに達しています。一方、化学種の選別は中赤外(3-20  $\mu\text{m}$ )の光を用いた振動スペクトル測定が有力な手段となります。振動スペクトルは分子の指紋とも呼ばれ、各分子固有のスペクトルパターンを持つだけでなく、振動解析からは分子構造や電子状態など詳細な情報を得ることが可能です。そこで中赤外領域の十分短いパルス光を発生させ、時分割で振動スペクトル測定を行えば、人工光合成過程のような複雑な反応過程の実時間その場解析が可能になります。我々のグループではこのような測定装置、すなわち時間分解赤外分光(TR-IR)装置を開発し、これまで多くの人工光合成過程の解析を行ってきました。ここではそのような研究の一例を紹介します[1]。

ルテニウム(II)アコ錯体は、水を分解し水素と酸素を発生させる過程を促進する触媒として知られています。図1はそのような

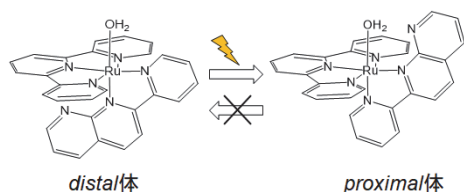


図1. [Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の異性体

錯体の一つである [Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> であり、高い触媒活性をしめす異性体 *distal* 体と活性の低い *proximal* 体が存在します。光照射下では前者から後者への異性化が不可逆に起こることから、光による活性低下が問題となります。そこで我々は TR-IR を用いてこの光異性化のメカニズム解明を行いました。

図2の上段は水溶液中で測った *proximal* 体の TR-IR スペクトルです。また下段はこのスペクトルを再現するように最適化した量子化学計算による振動スペクトルです。また各励起状態の寿命も測定したところ *distal* 体では 9.7 ナノ秒、*proximal* 体は 6.4 ピコ秒と大きな違いがありました。これらの結果から異なる光活性は、励起状態において pynp 配位子が *distal* 体では大きく歪み、*proximal* 体では歪みが無いことが原因であることが分かりました。このことは光励起状態における分子構造が反応活性を決める大きな要因になっていることを示しています。現在、このような構造変化の情報を得ることが出来る汎用的な手段は TR-IR しかありません。

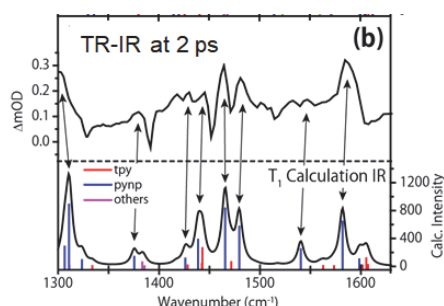


図2. *proximal* 体の光励起 2 ピコ秒後の赤外振動スペクトルと計算スペクトル

このほか我々は、光増感剤の励起状態解析、超分子錯体におけるエネルギー移動、電子移動、CO<sub>2</sub>還元光触媒過程の解明なども行っています。

[1] S. Tanaka, K. Takahashi, M. Hirata, M. Yagi, K. Onda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, 313, 87-98.