

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2018～2020
課題番号：18K04836
研究課題名(和文) 時間分解テラヘルツ全反射分光法を用いた光触媒反応における励起電子のダイナミクス
研究課題名(英文) Photo-excited carrier dynamics in the photo-catalyst phenomena by time-resolved terahertz attenuated total reflection spectroscopy
研究代表者
渡邊 浩 (Watanabe, Hiroshi)
大阪大学・生命機能研究科・助教
研究者番号：50625316
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々は光触媒 $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ における時間分解テラヘルツ全反射分光測定を行い、光照射後の還元剤であるTEOAからRe錯体への電荷移動ダイナミクスを観測した。1.35THzにあるTEOAとRe錯体との間の分子間振動モードが光照射後9ps経過後に1.7THzへとシフトすることが観測された。このことはTEOAからRe錯体への電荷移動の前駆現象としてTEOAがRe錯体へと近づいて行っていることを示していると考えられ、時間分解テラヘルツ全反射分光という新しい手法を用いることで電荷移動反応だけでなくその前駆現象である分子移動の観測に成功したといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年人類が直面しているエネルギーにかかわる2つの大きな問題、化石燃料の枯渇、および二酸化炭素の増加に伴う地球温暖化の問題を同時に解決する手段として人工光合成などの光触媒反応の研究が進んでいる。人工光合成反応において二酸化炭素の還元反応の高効率化が最も重要な課題であり、その為には光励起された電子ダイナミクスを明らかにする必要がある。我々が行った時間分解THz全反射分光という手法は液体中の分子間距離の時間変化を知ることができ、光反応過程において電荷移動反応の前駆現象として金属分子と還元剤の距離が縮まる様子を観測した。このことは触媒反応の高効率化する上で重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We measured time-resolved terahertz attenuated total reflection (THz-ATR) spectroscopy measurements on the photocatalyst $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ and observed charge transfer dynamics from the reducing agent TEOA to the Re complex after laser irradiation. The intermolecular vibration mode between TEOA and Re complex at 1.35 THz shifted to 1.7 THz 9 ps after light irradiation. This indicates that we succeeded in observing that TEOA approaches the Re complex as a precursor phenomenon of charge transfer from TEOA to the Re complex. As the results, we succeeded in observing not only the charge transfer phenomena but also the molecular movement of TEOA before the charge transfer by using a new method called time-resolved THz-ATR spectroscopy.

研究分野：光物性

キーワード：光触媒 時間分解分光 THz分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、次世代のクリーンエネルギーの候補として光触媒反応が注目を浴びている。特に二酸化炭素を還元する反応は人工光合成ともいわれ盛んに研究が行われているが、いまだ実用化には至っていない。実用化に向けて高耐久かつ高効率な触媒の開発が必要だが、本研究で研究を行った Re 錯体は最も高効率な触媒反応を起こす物質の一つとして知られている。より高効率な触媒の探索の為にその触媒反応、特に光触媒反応の初期過程である光吸収および還元剤からの電荷移動過程のメカニズムを明らかにすることが求められており、その反応はピコ秒からナノ秒の時間スケールで起こる為に超高速時間分解測定の手法が必要とされる。しかし既存の超高速時間分解測定は固体を対象として物がほとんどであり、溶液中で起こる光触媒反応に適応するのは困難であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は金属錯体を用いた光触媒反応における励起電子のダイナミクスをテラヘルツ (THz) 領域の分光測定を用いて明らかにすることである。金属錯体における光触媒現象は光励起直後、還元剤から金属錯体へと電荷が移動することによって起こる為、ピコ秒領域の時間分解測定を行う必要がある。そのため金属錯体と還元剤の間の分子間相互作用が重要となり、それらを検出するためには THz 領域の光が適している。しかし THz 領域の光は溶媒の吸収が大きく金属錯体のスペクトルを得るのが困難であるという問題があった。そこで本研究では液体での分光測定が可能な全反射分光の技術を用いて時間分解 THz 全反射分光の測定装置の構築を行い、それを用いて光触媒反応における励起電子のダイナミクスの測定を試みた。

3. 研究の方法

本研究では Re 錯体における光触媒反応の初期過程である光励起直後の還元剤から金属錯体への電荷移動過程を観測するために、還元剤と金属錯体との間の分子間振動に着目した。この分子間振動を用いれば、電荷移動による電子状態変化だけでなく、その前駆現象である、還元剤と金属錯体との間の相対位置の変化の情報も得ることができると考えられる。この振動のエネルギーは THz 領域にあると考えられるが、この領域は溶媒による吸収が大きく通常の投下配置での測定は困難である。そこで我々は主に赤外領域において溶液の分光に使われている全反射分光の手法を用いて、時間分解 THz 全反射分光の実験系を構築し、光照射後の THz 全反射スペクトルの時間発展を観測した。本研究において構築した実験装置図を図 1 に示す。光源は波長 800nm、繰り返し 1kHz、強度 1mJ の Ti-sapphire レーザーを用い、ビームスプリッターで 2 つに分けて、ポンプおよびプローブ光として用いた。ポンプ光は非線形結晶 (BBO) を用いて波長 400nm の 2 次高調波へと変換し、試料へと照射した。プローブ光は非線形結晶 ZnTe へと 800nm のレーザーを照射し 0.3~2.5THz のブロードな THz 波を発生させ、それを放物面鏡を用いて Si プリズムへと照射し、全反射させた。Si プリズム上にのせた液体試料と全反射面から染み出たエバネッセント光が相互作用し、全反射スペクトルが得られる。THz 電場の検出には非線形結晶 ZnTe の E0 効果を用いて行った。水の吸収の影響を取り除く為、実験系は窒素ガスを用いてパージを行った。

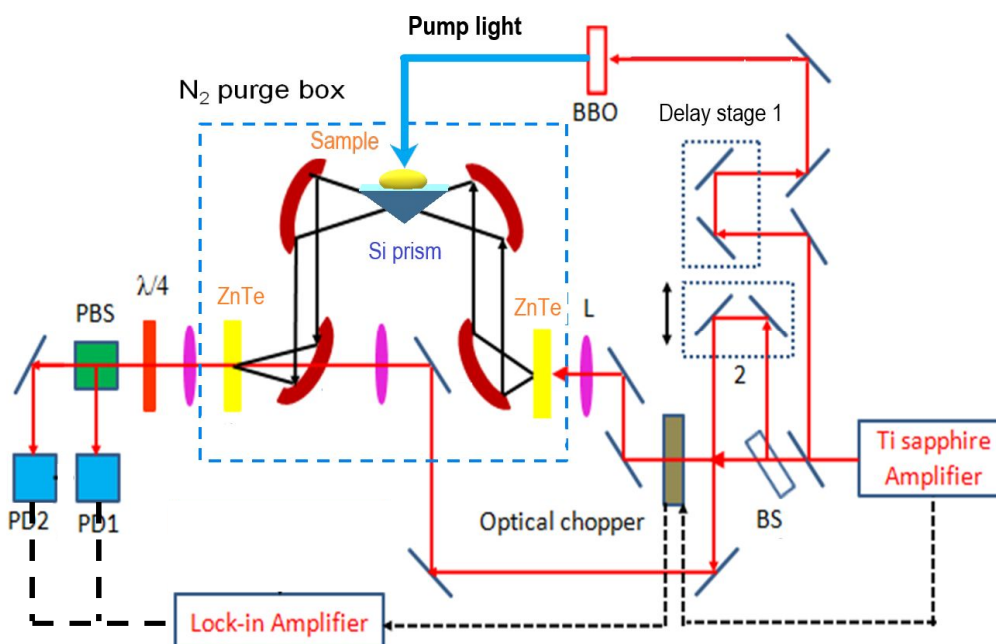


図 1、時間分解 THz 全反射分光の実験配置図

試料は東京工業大学石谷研究室から提供された高効率な光触媒反応を起こすことが知られている $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ を用い、その粉末試料を還元剤である TEOA へと溶かし、Si プリズム上へと滴下し、全反射スペクトルの測定を行った。

4. 研究成果

(1) Re 錯体と TEOA の間の分子間振動モードの同定を行う為に、光照射を行わず TEOA に溶かした試料と粉末試料の THz スペクトルを測定し比較を行った。その結果 1.35THz 中心の吸収ピークが TEOA 溶液に溶かした時のみ現れた。その為 1.35THz の吸収ピークを Re 錯体と TEOA の間の分子間振動であると見積もった。

(2) 400nm の光照射後の TEOA 溶液へと溶かした Re 錯体試料の THz 全反射スペクトルの時間変化を測定した。その結果を図 2(a)へと示す。光照射によりピーク位置が減少し、9ps かけて元の位置へと戻っていった。続いて 9ps 以降は 1.35THz の吸収ピークが約 1.7THz へとシフトしつつピーク強度が減少していく様子が観測された。得られた吸収スペクトルを 0.5THz、1.35THz、1.7THz、2.2THz の 4 つのガウス関数を用いてフィッティングを行った。そのうち大きな変化が見られた 1.35THz のピーク位置および 1.35THz と 1.7THz のピーク強度の時間変化を図 2(b)に示す。1.35THz の吸収ピークは光照射直後に 1 割ほど低エネルギー側へとシフトし、9ps かけて元の位置へと緩和し、その後はピーク位置の変化は見られなかった。ピーク強度は 1.35THz と 1.7THz 共に光照射直後の 9ps では変化が見られなかった。しかし 9ps 経過後 1.35THz のピーク強度が減少し、1.7THz のピーク強度が増加する様子が観測された。この二つのピーク強度の和は 16ps までの間ではほぼ一定であったが、16ps 以降は 1.35THz と 1.7THz のピーク強度が共に減少した。このように光照射後の THz スペクトルにおいて 0~9ps(領域 I)、9~16ps(領域 II)、16ps(領域 III)の 3 段階の緩和が観測された。

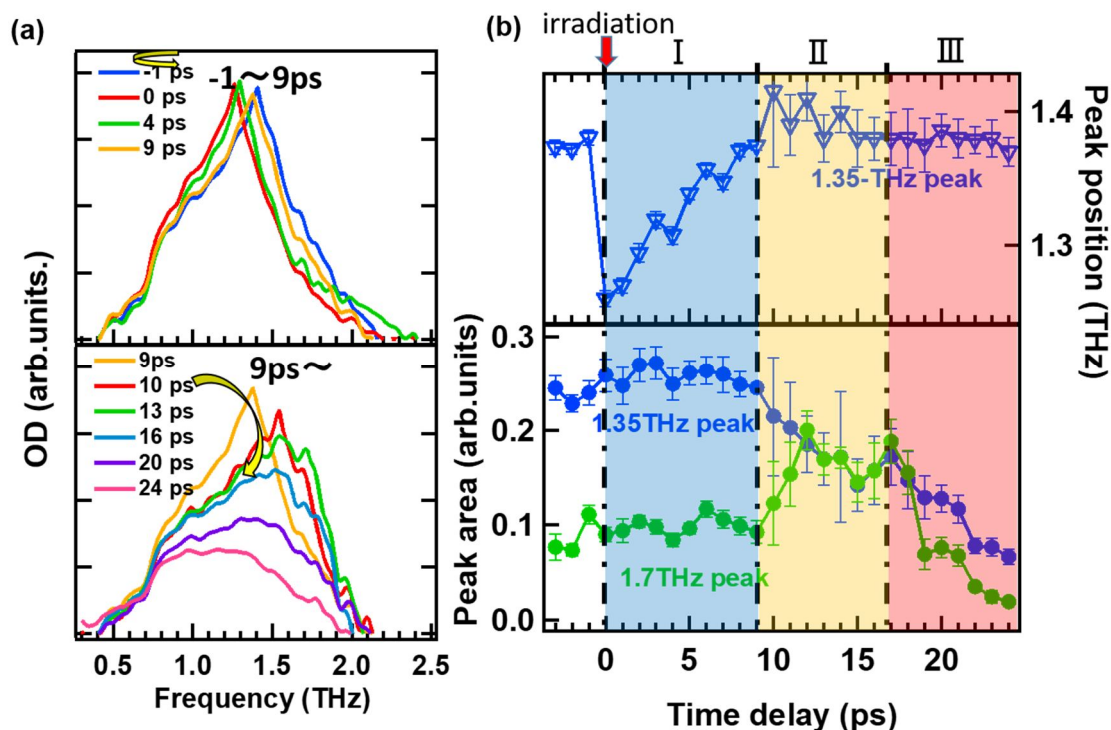
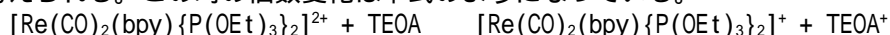


図 2 時間分解 THz 全反射分光測定から見積もった、THz 領域の吸収スペクトルの時間変化 (a) および吸収スペクトルを 4 つのガウス関数を用いてフィッティングを行った時のピーク位置と強度の時間変化(b)。

(3) Re 錯体の時間分解 THz 全反射分光の結果 3 段階の緩和過程が観測された。図 2(b)に示す I~III の領域において、それぞれどのような現象が起こっているかについて考察を行う。領域 I においては、光照射による 1.35THz の吸収ピークシフトとその緩和が見られた。この変化は Re 錯体の分子内振動の一つである C-O 伸縮モードを用いた時間分解中赤外分光の実験でも観測されており、光照射による Re 錯体の温度上昇による振動モードのシフトとその緩和過程であると考えられている [1]。我々の実験と緩和の時定数もほぼ同じであることから同じ現象を見ていると考えられる。領域 II においては 1.35THz のピーク強度が減少し、1.7THz のピーク強度が増加した。2 つのピーク面積の和は保存していることから 1.35THz から 1.7THz へのピークシフトが起こったと考えられ、このことは Re 錯体と TEOA の分子間振動の距離の減少による高エネルギーシフトを示唆する。Re 錯体と TEOA の距離が縮まると電荷輸送が起こり、光触媒反応が進むと

考えられる。この時の価数変化は下式のようにになっている。



分子間に働く力が電荷移動反応の前後で正に帯電した Re 錯体と中性である TEOA の間の弱い分子間力による引力から共に正に帯電した強いクーロン斥力へと変化する。その為領域 III では THz 領域の分子間振動のピークが消え、1.35THz、1.7THz のピーク強度が共に減少したと考えられる。以上の緩和過程のイメージ図を図 3 に示す。領域 I では光照射によって上昇した Re 錯体の温度が TEOA へと拡散していっていると考えられる。TEOA の温度が上昇したことにより、TEOA の分子運動が活性化し、領域 II において TEOA が Re 錯体へと接近する。TEOA と Re 錯体の距離が縮まったことにより電荷移動が起こり、その結果として Re 錯体と TEOA の間にクーロン反発が働き分子間振動が消えたのではないかと考えられる。

以上のように時間分解 THz 全反射分光測定を行うことで光触媒反応の効率を決めるうえで重要な電荷移動現象だけでなく、その前駆現象である分子間の距離の変化を観測したことに成功したと考えられる。また興味深い点として領域 II で見られた分子間距離の変化は本来、図 3 の左図のエネルギーダイアグラムに示すように光照射直後から起こっているはずであるが、最初の 9ps はほとんど見られなかったことである。このことは TEOA の位置が変化し、Re 錯体へと近づくためには、領域 I で起こった Re 錯体から TEOA への熱拡散が必要であることを意味する。太陽電池などの他の光を用いたエネルギー変換機構においては、光励起時の余剰エネルギーはエネルギーロスに繋がるとしてできるだけ共鳴に近いエネルギーで励起を行うことが望ましいと考えられている。しかしこの光触媒反応においては余剰エネルギーによる局所的な熱励起が光触媒反応を駆動し変換効率の上昇に寄与しているのではないかとと思われる。

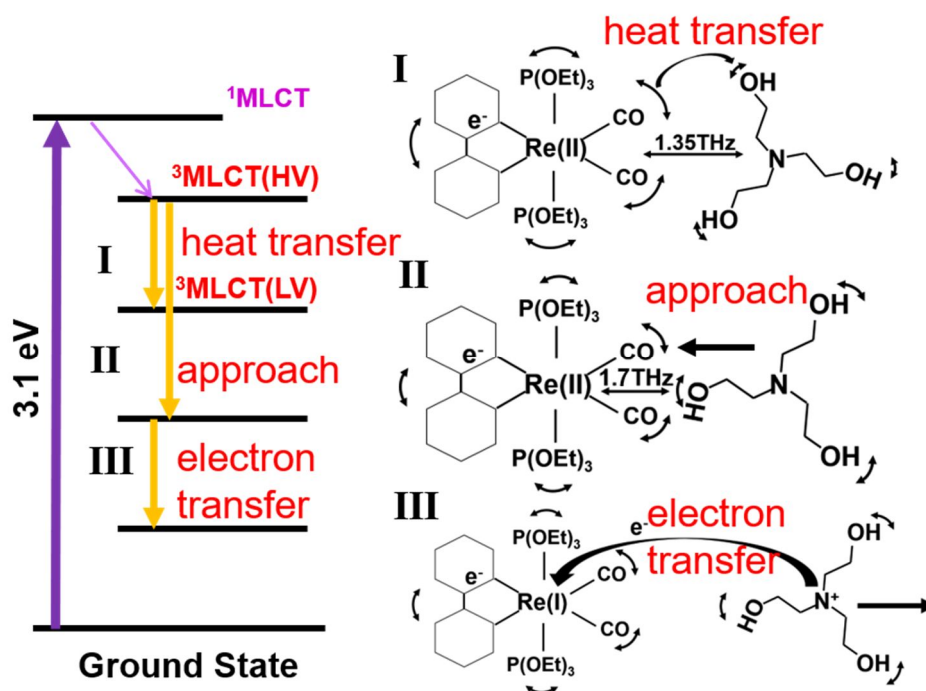


図 3 光照射後のエネルギー緩和過程(左)、およびそれぞれの緩和過程での Re 錯体と TEOA 錯体の相対位置の変化(右)のイメージ図。

(4) 光励起後の緩和過程の研究は超高速分光という分野でこれまでも数多く研究がなされてきたが、その対象は主に固体であった。我々の身の回りで起こる化学・生物反応の多くは液体中で起こる。本研究で確立した時間分解 THz 全反射分光は液体中の分子間振動を観測することで、光触媒反応だけでなく、数多くの複数の分子間で起こる反応過程の研究に応用できると期待される。

< 引用文献 >

[1] S. Sato et al., Chem. A Eur. J. 18, 15722 (2012)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nguyen Phuong Ngoc, Watanabe Hiroshi, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu, Kimura Shin-ichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Relaxation dynamics of $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ in TEOA solvent measured by time-resolved attenuated total reflection terahertz spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11772
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-48191-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Phuong Ngoc Nguyen, Hiroshi Watanabe, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani, Shin-ichi Kimura
2. 発表標題 Relaxation dynamics in $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]+(\text{PF}_6)^-$ in TEOA solvent measured by time-resolved ATR THz spectroscopy
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊浩、Phuong Ngoc Nguyen,、玉置悠祐、石谷治、木村真一
2. 発表標題 光触媒 $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})(\text{P}(\text{OEt})_3)_2](\text{PF}_6)$ における超高速テラヘルツ分光
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe, PN. Nguyen, Y. Tamaki, O. Ishitani, and S. Kimura
2. 発表標題 Time resolved attenuated total reflection spectroscopy on photo catalyst $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$
3. 学会等名 LSC 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飛鳥樹喜、小澤京平、渡辺 浩、石谷 治、木村真一
2. 発表標題 テラヘルツ領域における人工光合成系物質の分子間振動の観測
3. 学会等名 第31回光物性研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

光触媒反応中の電子と分子の超高速な動きを世界初観測
https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20190828_ishitani_1_pg41w1ow.pdf
 光触媒反応中の電子と分子の超高速な動きを世界初観測
<https://www.titech.ac.jp/news/2019/045055.html>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関