

# 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

飛鳥樹喜<sup>A</sup>、小澤京平<sup>B</sup>、渡辺浩<sup>C,A</sup>、石谷治<sup>B</sup>、木村真一<sup>C,A,D</sup>

阪大院理<sup>A</sup>、東工大院理<sup>B</sup>、阪大院生命機能<sup>C</sup>、分子研<sup>D</sup>

## Observation of intermolecular vibrations of artificial photosynthetic materials in the terahertz region

T. Asuka<sup>A</sup>, K. Ozawa<sup>B</sup>, H. Watanabe<sup>C,A</sup>, O. Ishitani<sup>B</sup>, S. Kimura<sup>C,A,D</sup>

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University<sup>A</sup>

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology<sup>B</sup>

Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University<sup>C</sup>

Institute for Molecular Science<sup>D</sup>

### Abstract

The metal complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (RuH) and  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$  (OsMe), which are two of artificial photosynthetic substances, have different quantum efficiencies (QEs) despite having similar structure. The origin of the difference has not been revealed yet, so we suspect that the difference in the distance between the metal complex and a reducing molecule may be one of the reasons for the different QEs. Then, we observed an intermolecular oscillation mode between RuH/OsMe and a reducing molecule BIH using a THz-ATR method and revealed that the distance between OsMe and BIH is 6.6 times longer or more than that between RuH and BIH. The difference is concluded to be one of reasons for the difference of QEs.

### 1. 序論

近年、環境保全の観点から環境負荷の小さい新たな再生可能エネルギー源として人工光合成現象が注目されている。人工光合成現象とは、主に光触媒などの人工光合成系物質に光照射を行うことで、植物が行う光合成と同様に二酸化炭素を一酸化炭素、水素へと変換する現象を指す。図1は、人工光合成現象の一種である Re 錯体の光触媒反応過程である。[1] 図1のように一般的に金属錯体を用いた人工光合成過程は、環状の反応過程を示すことで、同じ化学反応を何度も繰り返すことが可能になる。

金属錯体による人工光合成現象の変換効率を表すパラメータに量子効率 $\phi$ (フォトン1個当たりの変換された分子数)がある。量子効率 $\phi$ には、初期過程の電子輸送が大きく影響していることが報告されている。[2]

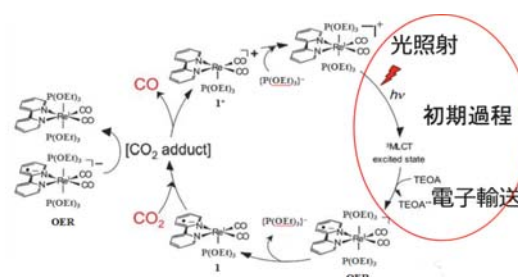


図1  $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ の光触媒反応過程 金属錯体へ光照射を行い、周囲の還元剤 (TEOA)からの電子輸送が起こる過程を初期過程と呼ぶ。(図中赤丸)[1]

電子輸送による量子効率の違いは、金属錯体と還元剤間の逆電子移動過程の起こりやすさや分子間距離に依存していると考えられている。しかし図2に示すような構造を持つ金属錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (以下、RuHと略す)と $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (OsMe)は、逆電子移動過程の起こりやすさを示すギブスの自由エネルギーが同程度であるにも関わらず、還元剤に BIH 溶液を用いた場合の量子効率がそれぞれ 1.1 と 0.014 と約 70 倍

も異なることが知られている。このことの原因の一つとして還元剤である BIH と金属錯体との間の距離に差があることが考えられるが、液体中の分子間の距離を測定することは困難である。

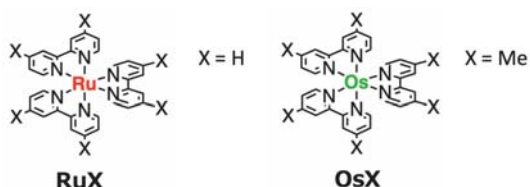


図 2  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (RuX, X = H)、 $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$  (OsX, X = Me)の分子構造。

近年、我々は時間分解テラヘルツ波全反射減衰(THz-ATR)分光法という手法を用い、RuH や OsMe の類似物質である  $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ において THz 領域にある Re 錯体と還元剤である TEOA の間の分子間振動モードの変化から、光触媒反応の初期過程において、電荷輸送反応に金属錯体と還元剤の距離の変化が密接にかかわっていることを明らかにした。[3] この手法を用いることで RuH と OsMe においても還元剤との分子間の振動モードを観測し、錯体と還元剤の間の距離の情報を得られると考えられる。

そこで本研究では、この2つの金属錯体 RuH と OsMe の量子効率の差の起源を明らかにするため、テラヘルツ波全反射減衰分光法を用いて RuH-BIH、OsMe-BIH 間の振動モードの観測を行い、金属錯体と還元分子間の距離に関する情報を得た。その結果、分子間距離と量子効率に相関があることが分かったので報告する。

## 2. 実験方法

我々は図 3 に示すような光学系を構築した。強度 1 W、繰り返し 1 kHz、波長 800 nm

の Ti-Sapphire レーザーをポンプ、プローブ光として使用し、ZnTe(110)結晶によってテラヘルツ波の発生と検出を行なった。一般に溶液は THz 領域に強い吸収を持つため通常の透過測定は困難である。そこで溶液をプリズムの上に滴下し、プリズムと試料との間を全反射するスペクトルの変化を測定する THz-ATR 分光測定を行った。また本研究で用いた金属錯体 RuH と OsMe は、東京工業大学の石谷研究室によって作成されたものを使用した。金属錯体は還元剤である BIH と共に溶媒 DMA に溶かし、DMA 溶液を作成した。

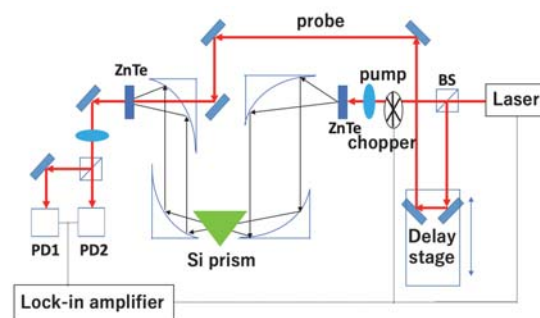


図 3 本研究で用いた THz-ATR の光学系。

## 3. 実験結果

RuH および OsMe の粉末及び DMA 溶液の THz-ATR 分光を行った。まずこれら金属錯体を少量の DMA 溶液に溶かすことで高濃度の RuH、OsMe 溶液を作成した。この RuH、OsMe 溶液を ATR プリズムに滴下し、自然乾燥させることでプリズムの表面に金属錯体の粉体を密着させ、粉体の ATR 分光を可能にした。さらにこの粉体に DMA 溶液を溶媒とした 0.3 mol/l の BIH 溶液を滴下し、ATR プリズム界面に高濃度の RuH、OsMe を含む BIH 溶液を作り出し THz-ATR 測定を行った。

図 4(a)にこの RuH と BIH の含まれた溶液

(RuH\_com)、RuH の粉体(RuH\_pow)、さらに 0.3 mol/l の BIH 溶液(BIH)、DMA 溶液(DMA)、何も乗せないリファレンス(Ref)の THz 電場時間波形を、図 4(b)にこの時間波形をフーリエ変換して取得した THz スペクトルを示す。

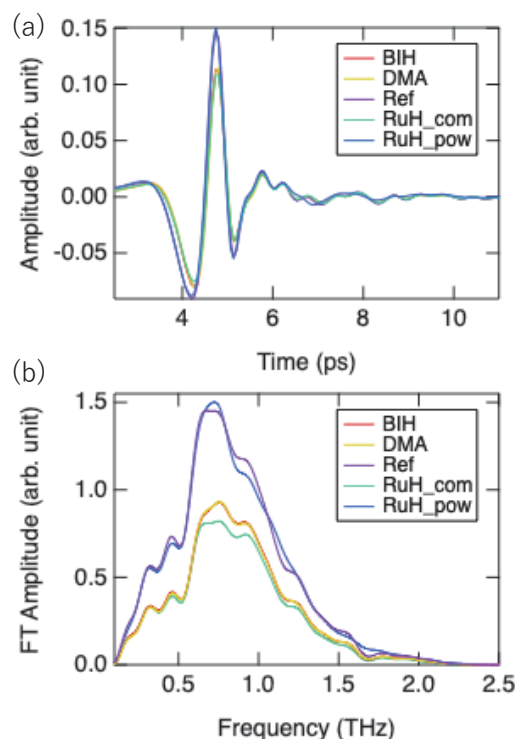


図4 THz-ATR 分光測定によって得られた THz 電場の時間波形(a)およびそのフーリエスペクトルの振幅(b)。Ref は 15 回、RuH\_com は 11 回、それ以外は 6 回測定しその平均をとった。

図 4 (b)から、液体である DMA を含む BIH、DMA、RuH\_com は、強度が下がっている為 DMA 溶液が今回測定された領域で吸収を持つことが確認できる。なお、約 1.7 THz にある吸収は空気中の水分子によるものである。

次に図 4 (a)のフーリエスペクトルの振幅と位相から、屈折率 $n$ 、消衰係数 $\kappa$ を求めた。その結果を図 5 の(a)および(b)に示す。図 5(b)から RuH\_pow は $\kappa$ が他の試料に比べてほぼ 0 であるため、THz 光をほとんど吸収

しないことがわかる。また DMA 溶液は、0.3-0.55 THz に吸収ピークがあることが確認できる。

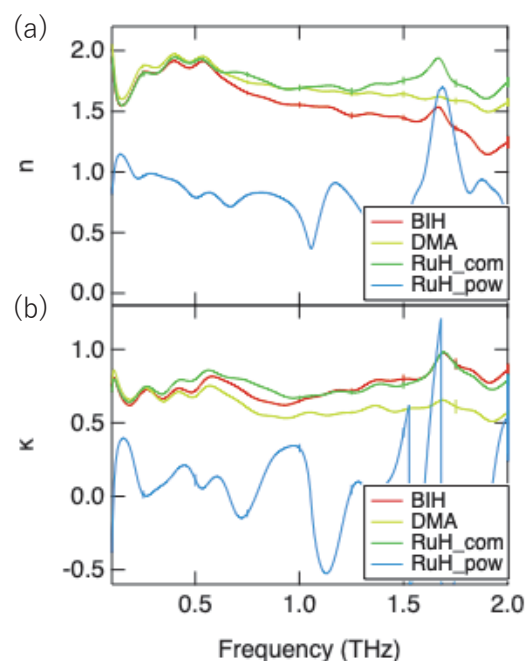


図5 各試料の屈折率(a)、消衰係数(b)の周波数特性。それぞれ 4 回行った測定のバラツキから誤差を見積もり、0.25THz ごとにエラーバーに示した。

#### 4. 考察

DMA 溶液に溶かした BIH から DMA のスペクトルを引くことで BIH の分子内振動が、BIH に溶かした金属錯体から BIH 溶液のスペクトルを引くことで金属錯体と BIH 間の分子間振動が観測されると期待される。OsMe に対しても RuH と同様の実験を行い、BIH の分子内振動および RuH-BIH 間と OsMe-BIH 間の分子間振動のスペクトルを求めた。その結果を図 6 に示す。RuH-BIH 間の分子間振動に対応すると思われるピークが 0.5, 0.8 THz 近傍に現れた一方で、OsMe-BIH 間の分子間振動の吸収と思われる消衰係数の増加が 0.3 THz 付近の低エネルギー側に観測された。この 0.3 THz の構

造の他に、0.65 THz 付近に吸収ピークのような構造が観測され再現しているが、干渉の効果の可能性もあり、現時点では明確に吸収があるとは言えない。また、BIH 単独 (BIH-DMA) は、測定された全領域で吸収ピークは観測されなかった。なお、図中には、測定のバラツキから見積もった誤差を 0.1THz ごとにエラーバーに示した。

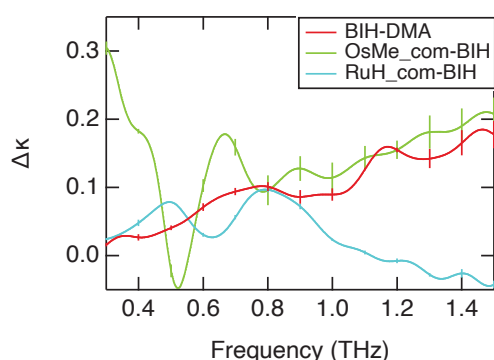


図6 BIHとDMAの差分スペクトル (赤) OsMe\_comとBIHの差分スペクトル (緑) RuH\_comとBIHの差分スペクトル (青) それぞれ BIH-DMA は6回、OsMe\_com-BIH は4回、RuH\_com-BIH は11回積算を行った。

2つの金属錯体の吸収ピークは異なる特性を持つ。RuHは0.8 THz 近傍の高エネルギー側のピーク強度が高いのに対し、OsMeは0.3 THz 以下の低エネルギー側の強度が高く OsMeは0.3 THz 以下の測定範囲外にピークが現れることが期待される。この結果は、RuH-BIH間の振動の周波数が高いことから、これらの分子間の距離が近く、OsMe-BIH間の振動は、RuH-BIH間の振動よりも低周波数で振動しているため、分子間の距離が遠いことを示唆している。

ここで、二つの吸収ピークのエネルギー差の起源について考察する。分子間振動が2分子の単振動によって起こると仮定すると、距離、質量、振動数は次のような関係式で表される。それぞれの中心周波数は強度

が高い0.8 THzと0.3 THz以下とする。

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu x}}$$

$\omega, k, \mu, x$ は、それぞれ共振周波数、バネ定数、換算質量、2分子間の距離である。また金属錯体、還元剤のイオン状態である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Os}(\text{bpy}(\text{Me})_2)_3]^{2+}$ , BIHの各分子量は、それぞれ569.6、743.0、224.2である。これらの情報から各金属錯体と還元剤との距離の関係を求めると、

$$x_{\text{OsMe}} \geq 6.6x_{\text{RuH}}$$

が得られる。よってOsMeの方がRuHよりもBIH分子との距離が6.6倍以上も遠いことになり、これが電荷輸送の量子効率の差に影響を及ぼしていると推測できる。

## 5.まとめ

我々は、THz-ATRを用いて金属錯体  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (RuH) および  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$  (OsMe) と還元剤 BIH との間の分子間振動モードの観測に成功した。各分子間振動モードは、0.8 THz, 0.3 THz 以下であった。この振動数の比から金属錯体と還元剤 BIH との間の距離を見積もると RuHの方がOsMeよりも6.6倍以上も近いことになり、これが電荷輸送効率の差の原因の一つと考えられる。今後は、時間分解測定を行い電荷輸送過程の時間発展を観測することで、電荷輸送における金属錯体と還元剤との距離の変化と電荷輸送の関係をより詳細に調べていく予定である。

## 参考文献リスト

- [1] G. Sahara *et al.*, *Inorg. Chem.* **54**, 5096 (2014).
- [2] Y. Tamaki *et al.*, *J. Catal.* **22**, 304 (2013).
- [3] P. N. Nguyen *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 11772 (2019).