

業績紹介：電場の中におかれた光励起キャリアーの再結合過程

山方 啓 (北大触媒・A02 公募班)

論文題目：" Potential-Dependent Recombination Kinetics of Photogenerated Electrons in n- and p-Type GaN Photoelectrodes Studied by Time-Resolved IR Absorption Spectroscopy"

著者：Akira Yamakata*, Masaaki Yoshida, Jun Kubota, Masatoshi Osawa, and Kazunari Domen

雑誌巻号： *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11351-11357 (2011)

光エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒や光電極は、エネルギー問題や環境問題を解決する手段として注目されている。これらの触媒の活性は、光励起キャリアーの寿命や電荷移動速度に依存するため、そのメカニズムを調べるためには、光励起キャリアーの挙動を明らかにする必要がある。我々は、これまでに時間分解赤外分光法を用いると、光触媒の光励起キャリアーの挙動を明らかにできることを報告している¹⁾。本研究では、この手法を電極系にも応用し、バイアス電圧の印加で光励起キャリアーの挙動がどのように変化するかを調べた。光電極はバイアス電圧の印加で反応活性が変化する。そこで、本研究では、電気化学条件下での光励起キャリアーの挙動を時間分解赤外分光法と電位変化測定から追跡した。

水を光電気化学反応で分解できる GaN のバンドギャップを励起すると、図 1(A)のように中赤外域に干渉

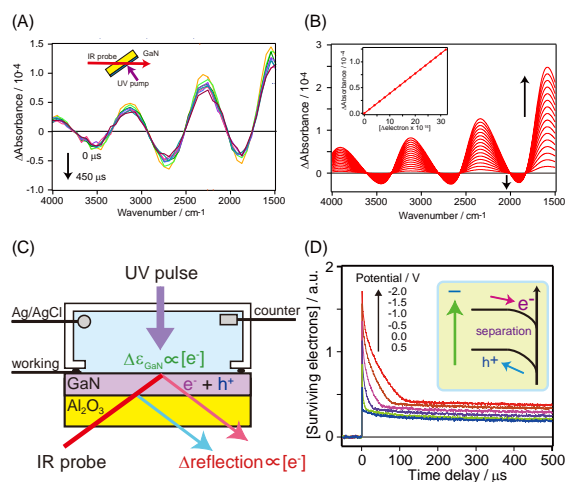


図 1

(A) GaN を光励起して観測された赤外域の干渉縞。(B) 光励起電子数に依存した GaN の屈折率を考慮し干渉縞を計算で再現。(C) 光電極系での時間分解赤外分光測定。(D) GaN に生成した光励起電子の再結合過程の測定例。

縞が現れた。バンドギャップを励起すると、光励起電子が生成し、屈折率が増加する。そこで、屈折率を変化させ、赤外スペクトルをシミュレーションすると、図 1(B)のように実験結果を良く再現できることが分かった。つまり、干渉縞の測定から薄膜半導体中の光励起電子の減衰過程を高感度観察できることが分かった。そこで、つぎに図 1(C)のような反射配置で光電極中に生成した光励起電子の減衰過程のバイアス依存性を調べた。

図 2A に p 型 GaN 電極に紫外パルス照射して測定した 2050 cm⁻¹における赤外反射率の時間変化を示す。光励起電子の生成により反射率が低下し、0-20 μs で減衰する成分とそれ以降に減衰しない長寿命の成分が観測された。この光励起電子の減衰速度は、電位が低くなるにつれて遅くなり、長寿命の成分も増加した。p 型半導体の場合、電位を低くするとバンドベンディングが大きくなり、電子・正孔の分離効率が促進される。

つぎに、電極電位の変化を直接測定したのが図 2B である。電位はまず負方向に変化し、それからゆっくりと正方向にシフトすることが分かった。この複雑な変化は半導体中の光励起電子の動きで説明できる。バルク中で伝導帯に励起された電子は、フェルミ準位を上げるため、まず電極電位を負方向に変化させる。しかし、バンドベンディングに沿って電子が表面に移動してくると、バルクのフェルミ準位は下がってくるため、電位は正方向に変化する。つまり、赤外分光測定と電位変化測定を直接比較することで、半導体中のキャリアーの複雑な動きを理解することができる。

1) A. Yamakata et al. *Chem. Phys. Lett.* **333**, 271 (2001), *J. Phys. Chem. B* **105**, 7258 (2001).

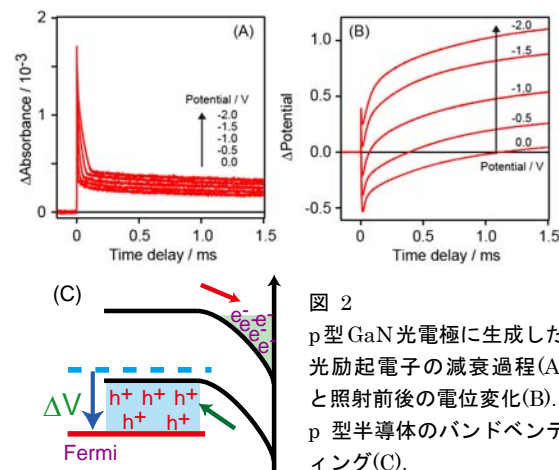


図 2

p 型 GaN 光電極に生成した光励起電子の減衰過程(A)と照射前後の電位変化(B)。p 型半導体のバンドベンディング(C)。

業績紹介：液体界面で見られるタンパク質の塩析現象

矢野陽子（近畿大理工・公募班研究代表者）

論文題目：" Protein Salting Out Observed at an Air-Water Interface "

著者：Yohko F. Yano, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Yasuko Terada and Hironari Yamada

雑誌巻号：J. Phys. Chem. letters, 2, 995-999 (2011)

タンパク質の結晶化は、タンパク質溶液の溶解度を変化させて高過飽和状態にして核が形成することによってはじまる。その時、添加剤として中性塩や有機溶媒を加えることで、タンパク質の溶解度を下げる。中性塩を添加する場合は、**塩析**(salting out)と呼ばれ、塩の水和によって、タンパク質表面の水が奪われ、タンパク質-溶媒間相互作用よりもタンパク質-タンパク質間の相互作用が打ち勝つために凝析する。イオンによる塩析効果は、古くから Hofmeister 系列として知られており、例えば陰イオンにおいては $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_3\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$

の順にタンパク質が凝析しやすくなる。一方、水に塩を加えると表面張力が上昇するが、上昇度はこの順番と一致する[1]ことから、気液界面でもタンパク質の塩析現象と同じことが起こっていることが期待される。ところが、これまで界面における塩析現象を取り扱った論文は無いように思える。本研究では SPring-8 の高輝度 X 線を使った時分割 X 線反射率法を用いて、高濃度 NaCl 存在下におけるリゾチーム（等電点 11.35）の気液界面吸着過程を追跡したところ、塩が存在しない状態[2]とはまったく異なる現象が起こることを見出した。

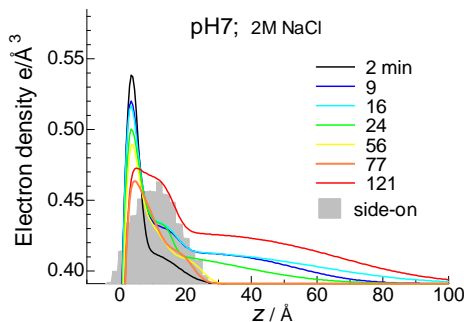


図 1 気液界面に吸着したリゾチームの電子密度分布

図 1 は、X 線反射率より計算した界面深さ方向(z)の

電子密度分布である。pH7, 2M の NaCl 溶液中にリゾチームを注入した時間を 0 としている。グレーの領域は、リゾチームがネイティブの状態では界面に吸着した場合に想定される電子密度分布である。注入 2 分後のリゾチームはネイティブよりも高密度かつ厚さが薄く変性していることがわかる。これは、水の表面をリゾチームが覆うことで界面エネルギーを下げるという、いわゆる界面活性剤としての振る舞いが表れるためである。

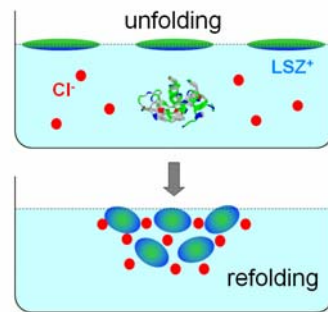


図 2 高塩濃度下におけるリゾチームの気液界面吸着過程

一方、吸着が進むにつれ、リゾチームの電子密度分布はネイティブなものに近づいた。この時、80 nm 程度の大きさの島状凝集体が存在することが散漫散乱強度よりわかった。すなわち、図 2 のようにリフォールドしたリゾチームが結晶核のようなものを形成していることが示唆される。塩添加なしの場合にはこのような現象が観測されないことから、吸着量が増加するにつれて、リゾチーム同士の静電反発を遮蔽するために Cl⁻イオンが近づき、その結果、リゾチーム同士の相互作用が強くなったと思われる。本研究で扱ったリゾチーム水溶液の濃度は 1 mg/mL であり、結晶化に用いる溶液濃度のたった数%にすぎない。ところが、界面吸着によって界面のリゾチーム濃度はバルクの数十倍となるため、塩析効果も顕著になることが初めて明らかになった。

なお、この論文は、溶媒効果に関する興味深い問題を取り上げた論文として、同誌の editorial で紹介されている[3]。

引用文献

[1] R. L. Baldwin, *Biophys. J.* **71**, 2056 (1996).

[2] Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada, M. Takagaki, and H. Yamada, *Langmuir*, **25**, 32 (2009).

[3] T. S. Zwiter, *J. Phys. Chem. letters*, **2**, 1227 (2011).

The 15th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS XV) 報告

鳥居 肇 (静岡大教育・A01 班)

標記会議は、平成 23 年 6 月 19 日 (日) から 24 日 (金) まで、スイス南部 Ascona の Monte Verità にある Centro Stefano Franscini にて行われた。この施設は、ETH Zurich の congress center となっている。今回の会議は、Peter Hamm 教授 (University of Zurich) がチェアマンを務められた。この会議シリーズは 1982 年に米国 Lake Placid で開催されたのに始まり、第 2 回以降は隔年に開催されている。

よく知られているように、スイスには (国の公用語のみ挙げると) ドイツ語圏、フランス語圏、イタリア語圏がある。Ascona はイタリア語圏に位置する。筆者は、他の多くの参加者と同様、Zurich から 3 時間余りの列車の旅で開催地に向かったが、列車内のアナウンスが最初は Nächster Halt ... であったのが、途中で突如として Prossima fermata ... に変わり、使用言語の境界 (経路上では Göschenen と Airolo の間) を強く意識させられたものであった。

今回はスイスでの開催であったが、参加者は米国から最も多く (33 名)、オランダから 20 名、ドイツから 19 名、スイスから 13 名、イギリスから 8 名など、15 ヶ国から計 128 名の参加があった。日本からは、本特定領域の田原太平先生 (理研)、水谷泰久先生 (阪大) ほか、中堅、若手を含めて計 11 名が参加した。

会議は、2 件の plenary lectures (各 40 分)、25 件の invited talks (各 30 分)、28 件の contributed talks (各 20 分) と 70 件のポスター発表により構成された。これまでと同様、口頭発表は全て 1 会場で行われた。うち 5 件が、日本からのものであった。ポスター発表は会議前半の 2 日間に亘り、夕食後の夜間に設定され、遅い時刻まで熱心な討論が行われた。宿泊は近隣の幾つかのホテルに分かれていたものの、昼・夕食は参加者全員が会場建物内の一室でとるスタイルだったため、ややゆったりとした昼・夕食の時間にも、さまざまな議論や情報交換がなされたように思う。

以下、個々の発表よりむしろ、計 55 件の口頭発表の全般的な傾向について、敢えて理論と実験を区別せずに述べることにする。

筆者が知る限りにおいて、この会議シリーズにおける最近の共通した傾向であるが、2 次元赤外分光に関わる発表が、かなり多かった (R. Hochstrasser の plenary lecture を含み、計 12 件)。対象として多く取り上げられているのは、蛋白質と、水および電解質等の水溶液である。蛋白質の 2 次元赤外では、分子中に多く存在するペプチド基から特定少数のものを選択的に観測するための同位体置換法 ($^{13}\text{C}=^{18}\text{O}$ など) が、少なからず利用されていた。2 次元分光の電子励起への適用についても、S. Mukamel の plenary lecture を含み、3 件の発表があった。水および水溶液に関連したものは、2 次元赤外のほか、バルク領域を対象とした THz および OKE、表面・界面を対象とした VSFG や、蛋白質と結合した水を対象としたものを含めると、16 件にものぼった。中には、座長の制止を振り切り質問を延々と続ける場面も見られ、白熱した議論が展開された。

電子励起した系の高速な挙動に関わる発表も、多く見られた (計 17 件)。ナノ粒子系 (フラーレン誘導体と共役高分子のブレンド系、など) や光合成系の電子移動、色素蛋白質系 (ヘム蛋白や GFP) の振動エネルギー緩和やプロトン移動、などが議論された。

ポスター発表では、若手の発表の中から優秀なもの 2 件に、ポスター賞が授与された。これについては、別記事を参照されたい。

次回は、平成 25 年 5 月に、田原太平先生がチェアマンとなり、大分県にて開催される予定である。多くの皆様のご参加をお願いしたい。



田原グループの倉持光君が The 15th Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS XV) 最優秀ポスター賞を受賞

田原太平（理研・A02 計画研究代表者）

理研の田原グループ（A02 計画班）で研究を行っている大学院生の倉持光 君（東京工業大学 大学院博士課程 2 年）が、2011 年 6 月 19 日（日）から 24 日（金）までスイスの Ascona で開催された The 15th Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS XV) において最優秀ポスター賞を受賞しました。TRVS は参加者が 100~150 名のコンパクトな国際学会ですが、時間分解振動分光分野の世界のトップが集う会議として著名です。今回も会期中にレベルの高い 70 件前後のポスター発表があり、そのうち 2 名がポスター賞を受賞しました。倉持君の受賞対象となった研究題目は、「Ultrafast Excited-State Structural Dynamics in Photoactive Yellow Protein Chromophore Revealed by Tunable UV-Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy」です。

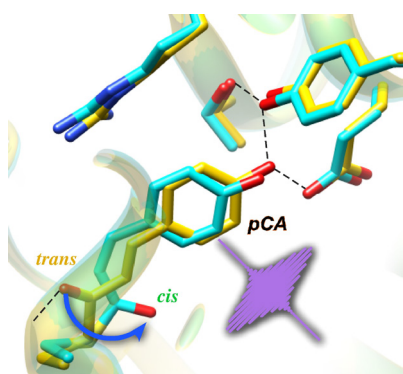


図 1. PYP 中における p-クマル酸の trans-cis 光異性化。

倉持君の受賞発表の概要を紹介したい。Photoactive Yellow Protein (PYP) は紫色バクテリア *Halorhodospira halophila* から単離された青色光受容蛋白質の一つであり、負の走行性を担う。この機能は発色団 p-クマル酸 (pCA) の trans-cis 光異性化 (図 1) によって誘起される光サイクルを通じて発現すると提唱されているが、未だに明らかでない点も多い。特に最



も重要な初期過程である pCA の trans-cis 異性化を実時間で観測した報告はこれまでにない。倉持君は、先ず単分子レベルにおける知見を得ることを目的とし、pCA の水溶液中における励起状態構造ダイナミクスを、新たに開発した紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法(UV-FSRS)を用いて観測した。pCA の励起状態吸収に共鳴させて UV-FSRS スペクトルを測定したところ、励起直後における過渡ラマンスペクトルは励起後 1 ps のものと大きく異なり、1 ps 以内にすでに pCA の励起分子が大きく構造を変えていることが明らかとなった (図 2)。特に指紋領域の変化は顕著であり、異性化に向けた初期構造変化を捉えているものと考えられる。

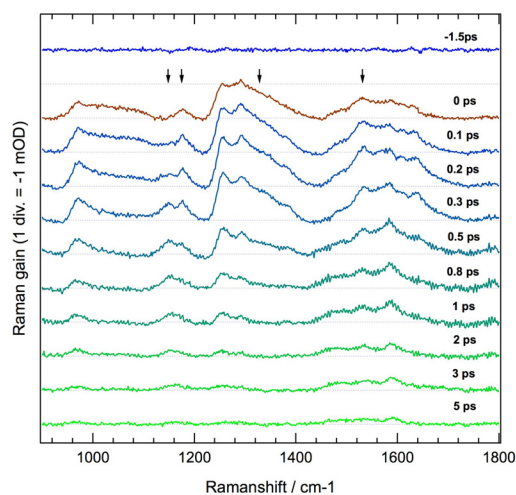


図 2. trans-p-クマル酸のリン酸緩衝溶液中 (pH7) における UV-FSRS スペクトル。