博士論文

サブピコ秒時間分解X線回折法及び過渡吸収分光法によって観測される凝縮相光励起状態ダイナミクス

五月女　光

平成26年

目次

第 1 章 序

1.1　　緒言

化学反応において反応物がどのような反応経路で生成物へ移り変わっていくかを理解することは非常に重要である。これは理学的見地のみならず現在我々が直面しているエネルギー問題、環境問題を解決する新規な物質の創造にもつながる。従来、凝縮相の光励起状態ダイナミクスは、紫外可視領域の過渡吸収分光法や時間分解蛍光分光法といったレーザー分光により調べられてきた。これにより光励起後フェムト秒以降の分子の振る舞いを調べ、吸収や発光の減衰から光励起状態や反応中間体の寿命を明らかにしてきた。この超高速分光の分野では、1999 年に A.H. Zewail がノーベル化学賞を受賞しフェムト秒という非常に短い時間スケールで化学反応の途中を捉える"Femtochemistry"という概念が一般化した。現在ではこれらの計測手法は十分に成熟し、もはや物理化学者だけの占める方法ではなく一般的な計測手法として確立されている。

これらの分光的手法は、分子の電子状態に共鳴する光吸収や発光に基づいているため電子励起状態のエネルギーや寿命についての情報が得られるが、分子構造に関しては豊富な情報は得られない。分光的に分子構造を調べるための手法としては、ラマン散乱分光法が挙げられるが、自発ラマン散乱に基づく方法ではその時間分解能は、フーリエ変換限界により波数分解能との兼ね合いから数ピコ秒程度に留まっている。フェムト秒の領域に迫るためには、時間領域で分子振動を観測するインパルシブラマン分光法、スペクトル領域で観測する誘導ラマン分光法が使われている。これらの方法により光励起後フェムト秒の領域で振動スペクトルが取得され、化学反応のマーカーとなる過渡ラマンバンドを追うことで、反応機構に関する知見が得られている。しかし、これらの振動スペクトルから分かるのは、分子振動の振動数とその時間発展であり、原子間距離や結合角といった分子構造に直結する情報を得ることは一般に難しい。

従来の分光的アプローチでは直接分かりにくい分子構造に迫るため、フェムト秒の時間分解能を有する電子・X 線回折の研究がなされている。これらは、分子中の原子間距離と同程度の波長の電子・X 線の回折に基づく方法であるから、分光法特有のあいまいさは全くなく、構造パラメータを決定することができる。その浸み込み深さの違いから、物質表面における光励起状態ダイナミクスは電子回折の適用できる範囲であり、バルクのダイナミクスに X 線回折が用いられる。その X 線源には高輝度を誇るシンクロトロン放射光施設が使われ、数十ピコ秒から 100 ps の時間分解能の測定が行われている。それ以上のフェムト秒からピコ秒の領域は、レーザープラズマ誘起 X 線や X 線自由電子レーザーを用い時間分解測定が行われているのが現状であるが、まだ汎用的に様々な試料系に適用できるようには至っていない。

このように種々の分光学的手法、回折法ともに、光励起状態や反応中間体の分子構造の

探求をフェムト秒・ピコ秒領域の次なるフロンティアに位置づけており、今後これまで不明瞭であった励起状態の分子構造を原子レベルで可視化することが可能になると期待される。

1.2　時間分解 X 線回折測定

時間分解 X 線回折法では、まず光パルスを試料に照射することにより光励起状態を作り出す。次に任意の遅延時間をおいた後、X 線パルスを照射し回折現象を誘起する。このとき、時間幅のより短い X 線パルスをプローブ X 線として用いることで、より高い時間分解能が達成され高速に進行する構造変化を観測することができる。現在利用できるパルス X 線源としては、大強度のシンクロトロン放射光や X 線自由電子レーザー、また実験室レベルで利用可能なレーザープラズマ誘起 X 線が挙げられる。

シンクロトロン放射光は、蓄積リングを周回する電子バンチの制動放射として発せられる高輝度 X 線であり、それを外部光学レーザー光と時間的に同期することで時間分解 X 線回折測定を行う。第三世代の放射光施設ではアンジュレータと呼ばれる挿入光源が設置されており、数十ピコ秒から百ピコ秒の時間幅の高輝度 X 線パルスが利用できる。シンクロトロン放射光はコヒーレントでない自発光であるのに対し、X 線自由電子レーザーで供給される X 線はコヒーレントなレーザー光である。そのパルス幅は 10 fs 程度であり、高輝度かつ超短パルスの X 線が実現されている。しかし、2014 年現在稼働している X 線自由電子レーザー施設は、アメリカの SLAC Linac Coherent Light Source と日本の SACLA の２つのみであり、世界的にビームタイムが不足している。また、シンクロトロン放射光と X 線自由電子レーザーの両方に共通しているが、励起パルスと X 線パルスを電気的に時間同期しているためジッターの影響を免れない。パルス幅が数十ピコ秒の場合は特に問題にならないが、10 fs 級パルスを供給する X 線自由電子レーザーを用いる際は、時間分解能が低下する原因になる。そのため、正確な遅延時間を割り出すための実験をユーザーの行う実験と合わせて行い、実験後にデータを遅延時間ごとに並べ直す必要がある。

それに対して、レーザープラズマ誘起 X 線は高強度レーザー光を金属や液膜表面に集光し生成したプラズマから発せられる X 線である。フェムト秒レーザーを用い X 線を発生させることで、サブピコ秒の時間幅の X 線パルスが発生することが知られている。時間分解測定では励起光パルスと X 線パルスが同一光源に由来するため、放射光施設や X 線自由電子レーザーで障害となるジッターがなく理想的に同期することができる。また、X 線を発生させるターゲットを選択することで、X 線回折だけでなく X 線吸収分光に用いるブロードな白色 X 線を発生させることも可能である。

これらのパルス X 線源を用い、単結晶、粉末、溶液といった様々な試料形態で時間分解 X 線回折測定が行われてきた。Rischel らは Langmuir-Blodgett 膜を測定しサブピコ秒で回

折強度の減少を観測している[1]。また、Chen らは金や銀といった金属膜にこの手法を適用し過渡的な結晶格子の膨張を意味する回折角度のシフトと回折幅の増大を報告している[2, 3]。その試料は単結晶にとどまらない。例えば、Techert らは時間幅 70 ps の X 線パルスを用い粉末のジメチルアミノベンゾニトリルを測り、光励起によって誘起されるジメチルアミノ基の回転について議論している[4]。Elsaesser のグループは硫酸アンモニウムやリン酸二水素カリウムといった強誘電体の粉末試料を測定している[5, 6]。これらの粉末試料の時間分解測定は、単結晶試料に比べ一度に複数の結晶面からの回折ピークを検出できるため、ある結晶面の面間隔だけでなく結晶格子中の電子密度を立体的に捉えることができる。近年では Ihee らは液相にこの方法を適用し、溶液中に存在する溶質分子の光解離反応をモニターしている[7]。また、液相であっても Cammarata らはヘモグロビンやミオグロビンといったタンパク質のコンフォメーション変化をナノ秒からミリ秒の時間スケールで観測している[8]。

1.3　本研究の目的

前項までに述べてきたように、光励起後フェムト秒・ピコ秒時間領域という光化学反応の初期段階において、どのように化学結合の開裂・組み換えが起こり原子が移動していくのかを知ることは反応メカニズムを理解する上で本質的に重要でありながら、未だに十分な知見が得られていない。本研究ではこの未踏の構造ダイナミクスの直接観測に重きを置き光励起状態ダイナミクスの研究を遂行した。すなわち、光励起により開始される電子状態ダイナミクスは従来法である過渡吸収分光法で調べ、それでは観測の難しい構造ダイナミクスについては時間分解 X 線回折法を用いて追跡した。これらの２つの計測手法から得られる情報は互いに相補的なものであり、それらの両方を駆使することで凝縮相の光励起状態ダイナミクスに関する包括的な理解が進むと期待される。

また、このように構造情報を与える有用な時間分解 X 線回折法であるが、レーザープラズマ誘起 X 線を用いた時間分解測定の問題のひとつはその輝度の低さである。放射光施設の輝度と比べると試料位置で単位時間当たり 7-8 桁ほど小さいため、レーザープラズマ誘起 X 線源による時間分解 X 線回折測定では適用できる試料系がたびたび限られる。この障害を超えて溶液のような非晶質試料に時間分解 X 線回折法を適用するため、様々な波長の X 線を含む白色 X 線を用い効率的に X 線回折像を取得する方法を開発することを目指した。

1.4　本論文の構成

本章では、これまでの紫外可視域の時間分解吸収分光・蛍光分光法や分子構造を反映したスペクトルを与える時間分解振動分光法の流れを概観し、それを踏まえ本論文で扱う時間分解 X 線回折法の優位性と現状の適用限界についてまとめた。そして過渡吸収分光法と時間分解 X 線回折法に基づく本論文の目的を述べた。第 2 章は、過渡吸収分光と時間分解 X 線回折の実験項である。時間分解 X 線回折装置の X 線源であるレーザープラズマ誘起 X 線の特長と発生法、それを組み込んだ測定装置について詳細に説明する。また、過渡吸収分光測定装置についても触れ、測定の仕組み・手順について述べる。第 3 章から第 5 章はそれぞれ独立した題目である。第 3 章ではナノ構造を有する金薄膜をマイカ基板に蒸着した系に過渡吸収分光と時間分解 X 線回折を適用し、金ナノ構造体の光励起後に起こるエネルギー緩和ダイナミクスについてナノ構造体周囲の媒質を含めて考察する。第 4 章では光異性化分子として有名なアゾベンゼンに着目し、溶液中における光異性化のメカニズム解明のため時間分解 X 線回折測定に向け予備的に行った試みについて述べる。第 5 章では限られた少ない X 線フォトンを使い効率的に X 線回折像を取得する方法として、角度-エネルギー分散型 X 線回折法という新規な X 線回折の手法について述べる。第 6 章では本研究の総括を行った。

参考文献

[1] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.A. Albouy, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, E. Forster, J.L. Martin, A. Antonetti, *Nature*, **390**, 490(1997).

[2] J. Chen, W.K. Chen, P.M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.*, **109**, 113522(2011).

[3] J. Chen, W.K. Chen, J. Tang, P.M. Rentzepis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 18887(2011).

[4] S. Techert, F. Schotte, M. Wulff, *Phys. Rev. Let.*, **86**, 2030(2001).

[5] F. Zamponi, Z. Ansari, M. Woerner, T. Elsaesser, *Opt. Express*, **18**, 947(2010).

[6] F. Zamponi, P. Rothhardt, J. Stingl, M. Woerner, T. Elsaesser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 5207(2012).

[7] H. Ihee, M. Lorenc, T.K. Kim, Q.Y. Kong, M. Cammarata, J.H. Lee, S. Bratos, M. Wulff, *Science*, **309**, 1223(2005).

[8] M. Cammarata, M. Levantino, F. Schotte, P.A. Anfinrud, F. Ewald, J. Choi, A. Cupane, M. Wulff, H. Ihee, *Nature Methods*, **5**, 881(2008).

第 2 章 実験原理

2.1　レーザープラズマ誘起 X 線

2.1.1　X 線発生

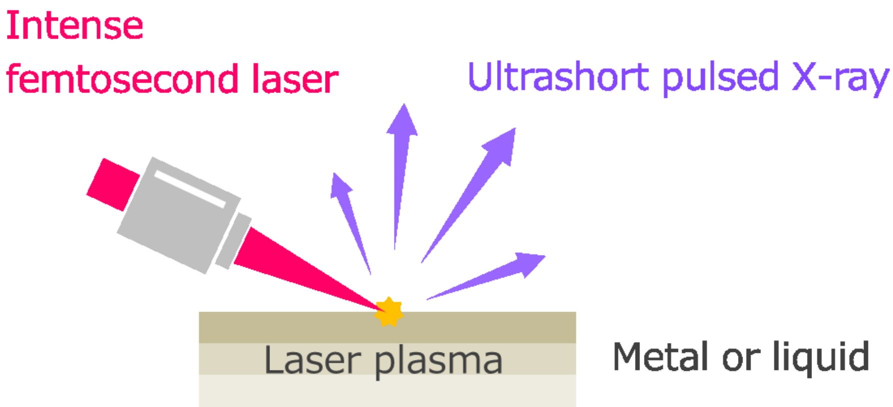


図 2.1. レーザープラズマ誘起 X 線発生の模式図

レーザープラズマ誘起 X 線は図 2.1 に示すように、高強度レーザー光を金属や液体ターゲット表面に集光照射し形成したレーザープラズマから発せられる X 線である。フェムト秒レーザー光を用い X 線を発生させることで、放出される X 線のパルス幅もサブピコ秒程度であることが知られている[1, 2]。レーザー光を照射するとまずトンネルイオン化や多光子イオン化によりターゲットの元素に由来するプラズマが生成し、続いてプラズマ内の電子による内殻励起や再結合や制動放射が起こり X 線が発生する。このようにして発生させた X 線は、輝線である特性 X 線とブロードな白色成分から成る。このうち特性 X 線は単色の入射 X 線が必要な時間分解 X 線回折測定に利用され、白色 X 線は幅のあるエネルギー領域の吸収を観る時間分解 X 線吸収分光測定に適している。時間分解 X 線回折測定のためのターゲットとして主にチタン、鉄、銅といった金属が用いられており、個々のレーザーパルスに対して新しいターゲット表面を供給するために回転する柱状やテープ状のターゲットの形で利用されている。それに対して、タングステンなどのターゲットを用いることで特性 X 線に加えてブロードな白色成分の多いスペクトルの X 線を発生させることも可能である。タングステンターゲットによる時間分解 X 線吸収分光測定は Rentzepis らによって報告されている[3, 4]。これらの固体ターゲットのほかに使われる X 線発生のターゲットとして、液体ターゲットをノズルより吐出させ作製した液膜ジェットを用いる方法がある。この方法で利用できるターゲットとして、室温付近で液体である水銀[5]やガリウム[6]、もしくは Hatanaka らによって報告されているアルカリ金属を含む水溶液が挙げられる[7, 8]。

本研究では、第3章の金蒸着マイカ基板の時間分解X線回折測定では鉄柱ターゲットを、第5章の角度-エネルギー分散型X線回折法では循環フローが可能な水を使い、X線を発生させX線回折の光源とした。図2.2にそれぞれのターゲットを用い発生させたX線発光スペクトルを示す。鉄柱ターゲットから発せられたX線のスペクトルには、シャープな鉄のKα線とKβ線が確認できる。それに対して、水ターゲットから放出されるX線は、広いエネルギーに渡る白色X線が観測された。

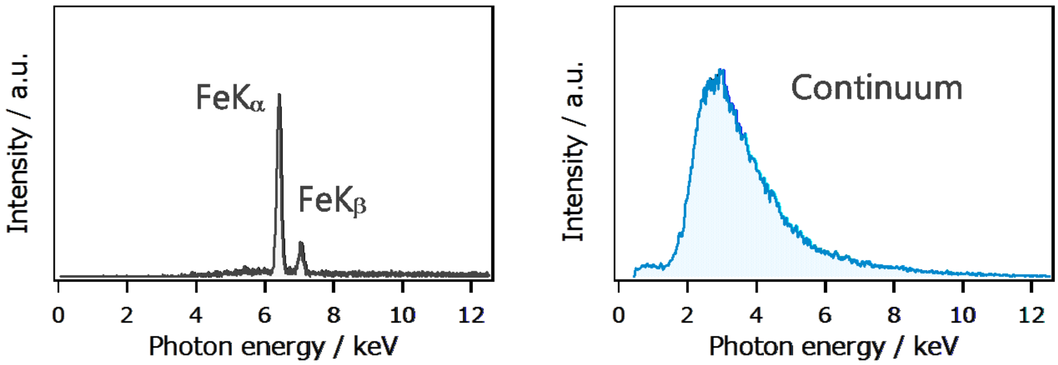


図 2.2. レーザープラズマ誘起X線の発光スペクトル
鉄ターゲットから発せられる特性X線(左) 水ターゲットから放出される制動放射(右)

2.1.2　ヘリウムガスの吹き付けによる発生強度の増強

レーザープラズマ誘起X線の輝度は他のパルスX線源に比べ格段に低い。これは”photon hungry”であることの多いX線の実験では致命的な問題である。本研究で用いた時間分解X線回折測定装置でも同様な状況であり、可能な限り輝度を上げる試みが望まれる。高いX線発生強度を達成するために、まずX線を発生させるための入射レーザー光強度に対する依存性を調べた。図2.3に入射レーザー光強度に対してX線発生強度をプロットしたものを示す。10倍と20倍の異なる倍率の対物レンズ(Mitsutoyo, M Plan Apo 10x, 20x)を用いてX線を発生させた。開口数はそれぞれ、0.28と0.42である。10倍の対物レンズを用いた場合では、入射光強度の増加に伴いX線発生強度は上昇したが500 μJ/pulse以上の領域では240 cps周辺でほぼ飽和した。20倍の対物レンズを用いた測定では、絶対強度は10倍の対物レンズのときよりおよそ30倍増加した。しかし、同様に500 μJ/pulse以上の領域では、その発生強度は飽和した。このX線発生強度の飽和は、レーザー光を集光照射した際に焦点付近の空気がイオン化し空気プラズマが発生し、レーザー光がそれ以上集光できないためと考えられる。そのため、空気中では入射レーザー光強度の増加によって、これ以上のX線発生強度の上昇は期待できないと判断した。

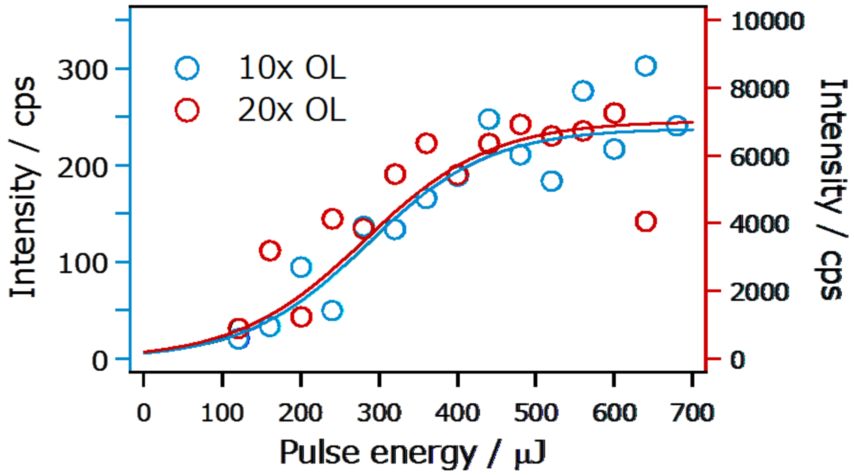


図 2.3. X 線発生強度の入射光強度依存性

そこで、空気中ではなく真空中またはヘリウム雰囲気下で X 線を発生させることを検討した。レーザープラズマ誘起 X 線の発生強度はレーザープラズマを形成する際の雰囲気に依存することが知られている[9, 10]。実際、レーザープラズマ誘起 X 線の発生または、それを用いた時間分解測定に関する先行研究では、真空チャンバー内で X 線を発生させているものもある[11]。真空中であれば、イオン化の恐れのある空気が少ないため、極限までレーザー光を絞ることができ高い X 線発生強度が期待できる。しかし、X 線発生部を真空中に導入するのは容易ではない。X 線を安定に発生させ続けるには、絶えず入射レーザー光に対して新しいターゲット表面を供給しなければならない。これを真空中で行うには、真空中で可動する並進ステージと回転ステージが必要になる。また、真空チャンバー内に X 線発生部を入れると、X 線の発生に問題があり発生部を確認する際に、アクセスが悪くなる。Hada らは真空の代わりにイオン化しにくいヘリウム雰囲気下で X 線を発生させ、空気中より高い発生強度を得ている[9]。本研究では、チャンバー内をヘリウムガスで満たしヘリウム雰囲気をつくる代わりに、焦点付近にキャピラリからヘリウムガスを噴出させ、ヘリウムガス流の中で X 線を発生させた。

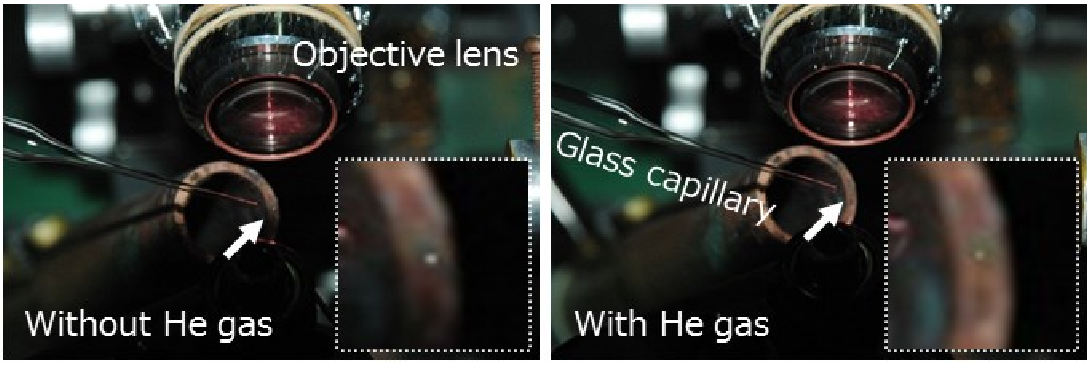


図 2.4. レーザープラズマの写真 ヘリウム吹き付けなし(左) ヘリウム吹き付けあり(右)
X 線発生用ターゲットは配置していない。インセットはレーザープラズマの拡大部

図 2.4 にヘリウム吹き付けのありとなしのレーザープラズマの写真を示す。レーザー光は写真上方の対物レンズから集光照射され、ヘリウムガスは左手のキャピラリから噴射される。ヘリウム吹き付けなしの焦点付近の拡大写真には、白色のレーザープラズマが見える。それに対して、右のヘリウム吹き付けありの拡大写真を見ると、プラズマの大きさが小さくオレンジ色を呈している。これは、ヘリウムガスの導入により空気プラズマの生成が抑制され、より効果的に集光されているためと考えられる。これにより X 線発生強度の増加が見込まれる。

次にこのヘリウム吹き付け条件で実際に X 線を発生させ、その強度をモニターした。X 線発生のターゲットは鉄柱ターゲットとした。図 2.5 に X 線発生強度の時間変化を示す。測定開始から 115 秒まではヘリウム吹き付けなしで X 線を発生させ、115 秒以降はヘリウム吹き付けを行った。ヘリウム吹き付けのないときは、平均して 77 cps であった。ヘリウム吹き付けを開始するとともに発生強度は急激に増加し、それ以降では平均強度 380 cps を得た。ヘリウム吹き付けの有無により約 5 倍増強されたことになる。これはヘリウム雰囲気下ではプラズマから放出される電子の平均自由行程が空気中より伸び、ターゲット表面において内殻励起による X 線発生に関与できる電子数が増えたためと考えられる[9]。以後の鉄柱ターゲットを用いた X 線の実験では、常時ヘリウムをフローし X 線発生強度を増加させた状態で、X 線回折測定を行った。

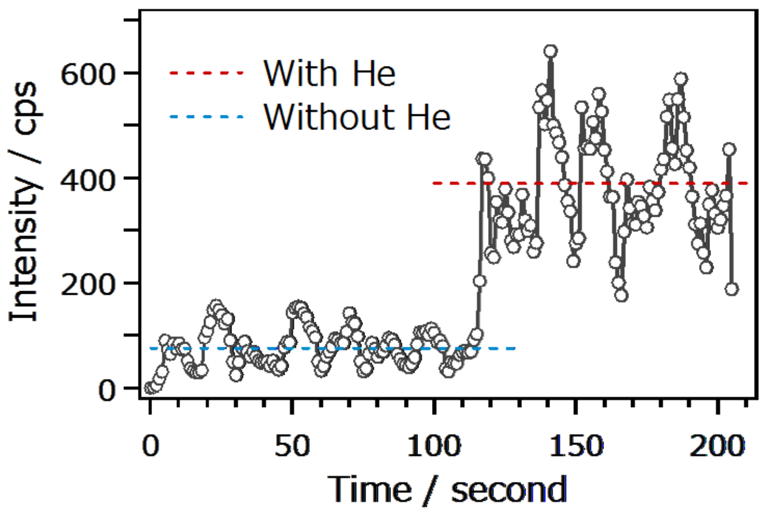


図 2.5. X 線発生強度の時間変化
測定開始から 115 秒の時点でヘリウム吹き付けを始めた。

2.1.3　プレパルスの影響

レーザープラズマ誘起 X 線の発生強度は、X 線を発生させるためのレーザーパルスに先行して、微弱なプレパルスを照射することにより増加することが報告されている[12]。Ono らは、このダブルパルスによる X 線発生におけるプレパルスの効果を調べるために、1 つのレーザーパルスを 2 つに分け、2 つのパルスに時間差をつけターゲットに照射し X 線発生強度の増強を観測している[12]。このように意図的にプレパルスを用意しなくとも、レーザーシステム内の増幅過程で増幅自然放出(Amplified Spontaneous Emission, ASE)プレパルスが生じ、これがプレパルスとして X 線発生に寄与する。このプレパルスと本来のメインパルスの強度の比は消光比と呼ばれ、市販のパルスレーザーでは 1000：1 程度である。

本研究で用いた Ti:Sapphire 再生増幅器についても、そのインストール時とメンテナンス時にはその出力の時間波形を測定し消光比を確認した。図 2.6 にフォトダイオードとオシロスコープを用い検出したレーザーパルスの時間波形を示す。左の波形は、ポッケルスセルの角度の調整不足のため数本のプレパルスがメインパルスの前に見られる。その消光比は約 700：1 であり、レーザースペックとしては悪くない。しかし、集光するとプレパルスの尖頭出力は TW/cm^2 に達しプラズマを生成してしまう恐れがある。この無視できないプレパルスを有するレーザーパルスを鉄ターゲットに集光し発生させた X 線のスペクトルを図 2.7 左に示す。このスペクトルには鉄の特性 X 線のほかに、数十 keV に及ぶ高エネルギーの白色 X 線が現れている。このように白色化してしまった X 線源では、X 線回折・散乱測定には適さない。そのため、Ti:Sapphire 再生増幅器のキャビティ内に設置されたポッケルスセルの角度とそれに電圧を印加するタイミングを微調整した。調整の結果、図 2.6 右に示

すようにプレパルスの強度を抑えることができた。このときの消光比はおよそ 2000：1 であった。この最適化されたレーザーパルスを用い発生させた X 線のスペクトルを図 2.7 右に示した。プレパルスが残存したレーザーパルスを用いたときに比べ、高エネルギーの白色成分は大幅に減少した。

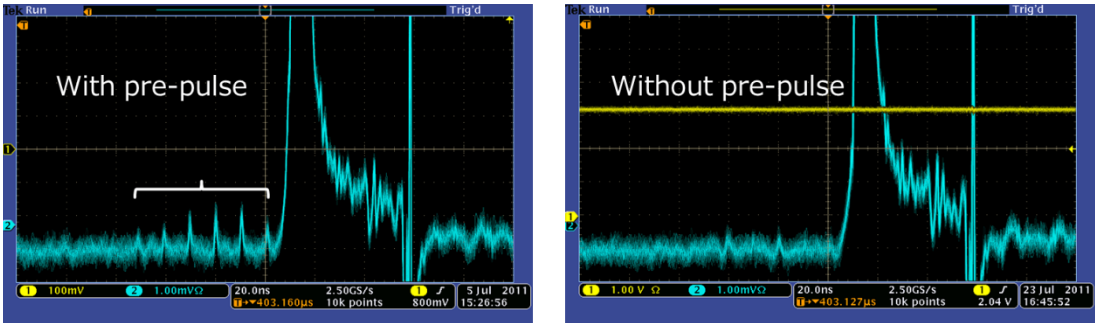


図 2.6. フォトダイオードとオシロスコープで測定したレーザーパルスの時間波形
プレパルスあり(左)　プレパルスなし(右)

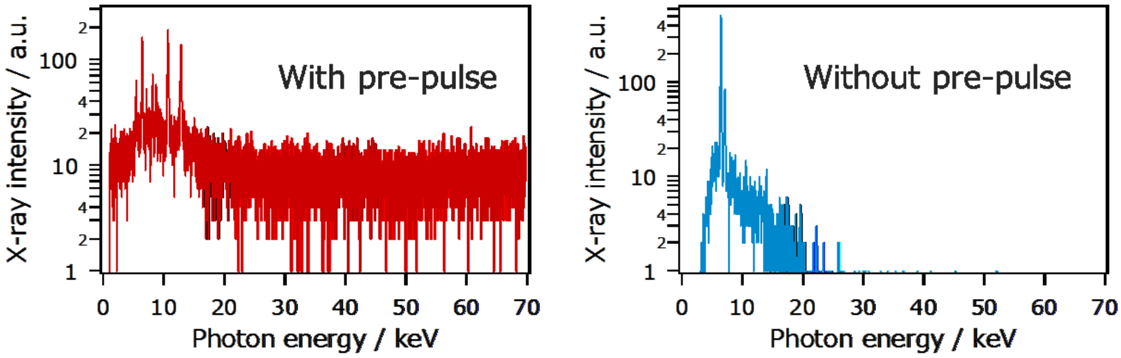


図 2.7. プレパルスの有無に伴う X 線発光スペクトル
プレパルスあり(左)　プレパルスなし(右)

このようにレーザープラズマ誘起 X 線の発生ではプレパルスの影響を受けやすいため、事前にプレパルスの有無を確認しておく必要がある。本研究で X 線を発生させる際は、消光比が 2000：1 程度になるように調整を行った後、実験を行った。最終的に設定した X 線発生のパラメータを表 2.1 にまとめる。

表 2.1. 最終的に設定した X 線発生のパラメータ

Incident laser parameters	
Wavelength	800 nm
Pulse energy	680 μJ
Polarization	p-polarized
Repetitive rate	2.5 kHz
Extinction ratio	≈ 2000 : 1
Atmosphere	Helium gas flow
Objective lens	20x (N.A. 0.42)
Target	Fe cylinder

2.2 時間分解 X 線回折法

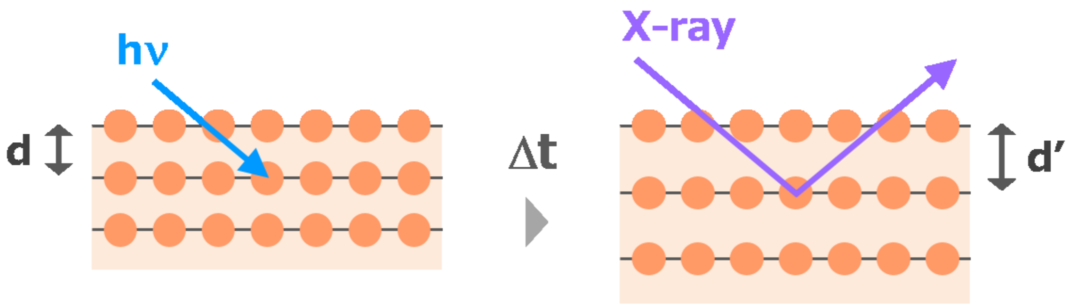


図 2.8. 時間分解 X 線回折の模式図

時間分解 X 線回折法はポンプ・プローブ法に基づく計測手法である。まず紫外可視光パルスを試料に照射し、光励起状態をつくりだす。次にある遅延時間をおいた後、X 線パルスを照射し X 線の回折現象を誘起する。ここで、光励起によって試料に分子構造・結晶構造に変化が起これば、それが回折強度や回折角度の変化として観測される。この測定の時間分解能は励起光及び X 線のパルス幅で決まり、前述のとおりレーザープラズマ誘起 X 線を用いることでサブピコ秒の時間分解能が達成される。その試料は単結晶のみならず近年では粉末試料や液体試料も、その対象になっている。単結晶試料の測定では、特定の結晶面

からの回折像を取得し、結晶構造を議論する[13]。それに対して、粉末試料の場合同時に複数の結晶面からの回折ピークを測定することができるため、結晶格子内の電子密度の変化を議論することが可能である[14, 15]。さらに、液体試料では溶質分子に重原子を導入する必要はあるが、多くの化学反応が起こる反応場である液相の分子構造の変化を観測することができる[16]。

図 2.9 に 2010 年現在における時間分解電子回折・X 線回折法の時間分解能を示す。気相と表面のダイナミクス研究では、浸み込み深さの短い電子が適しており、数ピコ秒の時間分解能が達成されている。それに対して、固相では X 線回折により 100 fs 弱の分解能が達成されているが、液相では放射光施設の高輝度 X 線のパルス幅で決まる数十ピコ秒程度に留まっている。今後、レーザープラズマ誘起 X 線や X 線自由電子レーザーのフェムト秒のパルス幅の X 線源により、フェムト秒・ピコ秒領域が開拓されると期待される。

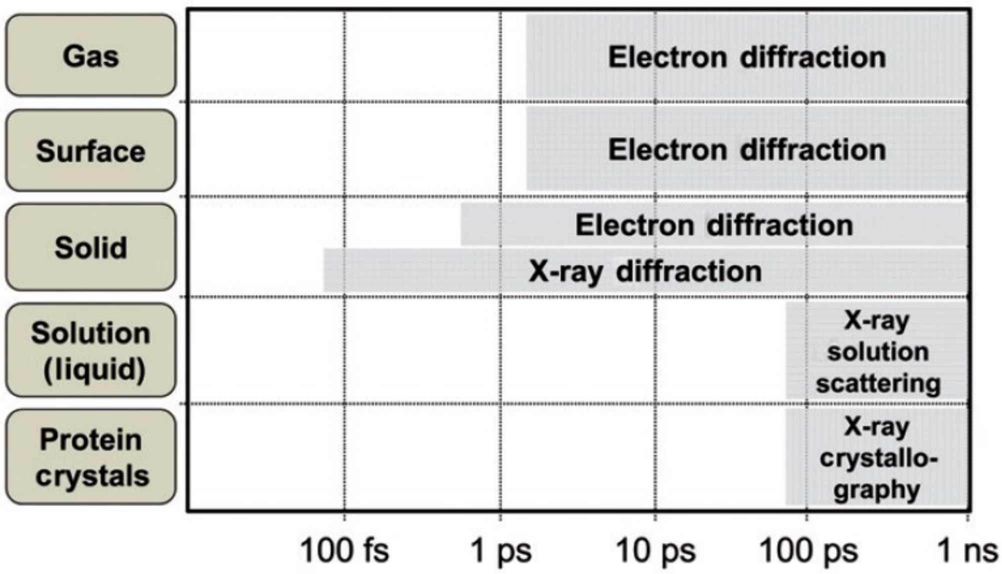


図 2.9. 気相、表面、固相、液相における時間分解電子回折・X 線回折法の時間分解能[17]

2.2.1　測定装置

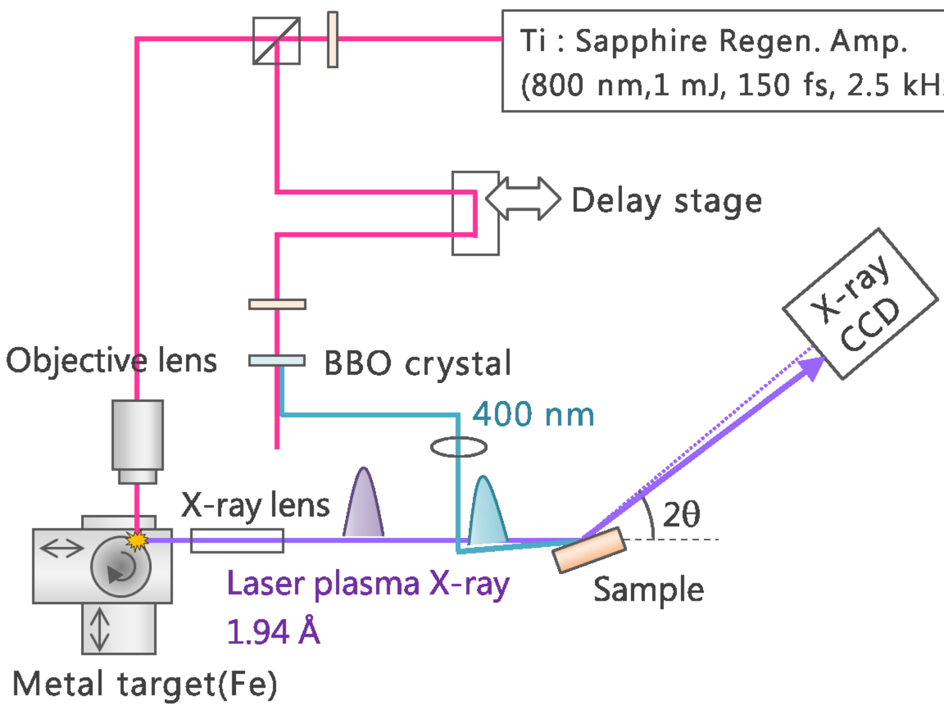


図 2.10. Ti:Sapphire 再生増幅器をベースに構築した時間分解 X 線回折測定装置

図 2.10 に Ti:Sapphire 再生増幅器をベースに構築した時間分解 X 線回折測定装置を示す。Ti:Sapphire 再生増幅器(Quantronics, IntegraC, 800 nm, 1 mJ, 150 fs, 2.5 kHz)の出力を 2 分の 1 波長板と偏光ビームスプリッターを用い 2 つに分け、一方を励起光用、もう一方を X 線発生用とした。励起光用のレーザー光はディレイステージを使い光学遅延をつけた後、基本波のまま、もしくは BBO 結晶を用い第 2 次高調波(400 nm)に変換して試料に照射する。このとき励起光の偏光は BBO 結晶の手前の 2 分の 1 波長板により調整することが可能である。X 線発生用に割いた基本波は 20 倍の対物レンズ(Mitsutoyo, M Plan Apo 20x)を用い鉄柱ターゲット表面に集光照射し X 線を発生させた。図 2.11 に試料位置で測定した入射 X 線のスペクトルを示す。このスペクトルには鉄の特性 X 線である Kα線(6.40 keV)と Kβ線(7.06 keV)が確認できる。このうち主に Kα線の波長で Bragg 条件が成立するように試料角度を調整した。X 線発生の際鉄柱ターゲットはターゲットの同一ヶ所にレーザー光が当たり続け X 線発生強度が低下することを防ぐために、常時回転している。xy 方向(紙面内 2 軸)には手動の微動ステージで、z 方向(紙面に垂直方向)には電動微動ステージで制御できる。また、レーザープラズマ付近には前項に示したように、ヘリウムガスをフローし X 線発生強度の増強に努めた。鉄ターゲット表面に生成したレーザープラズマから四方八方に発散する X 線の一部を X 線集光素子(IFG, MBI_02)を用いてコリメートし試料に照射する。この X 線

集光素子は鉛ガラス製のキャピラリでありその内部は回転楕円体の形状をもち、そこで入射 X 線の全反射が起こることで焦点位置に集光される。図 2.12 に試料に照射される X 線スポット像を示す。この X 線スポットは数ミリ径の強度の低い部分と半値全幅約 160 μm の強度の大きな部分からなる。強度の低い領域は X 線集光素子内部で全反射されずそのまま通過した成分であり、中心付近の強度の大きな領域は全反射により集光される成分であると考えられる。励起光と X 線の空間的オーバーラップは、試料位置にピンホールを置きそれを通り抜けることを、励起光は目視で X 線は X 線 CCD で確認することにより確認した。

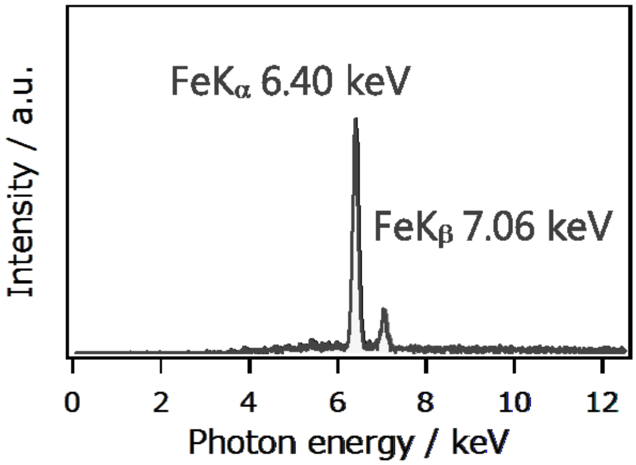


図 2.11. 試料位置における入射 X 線のスペクトル

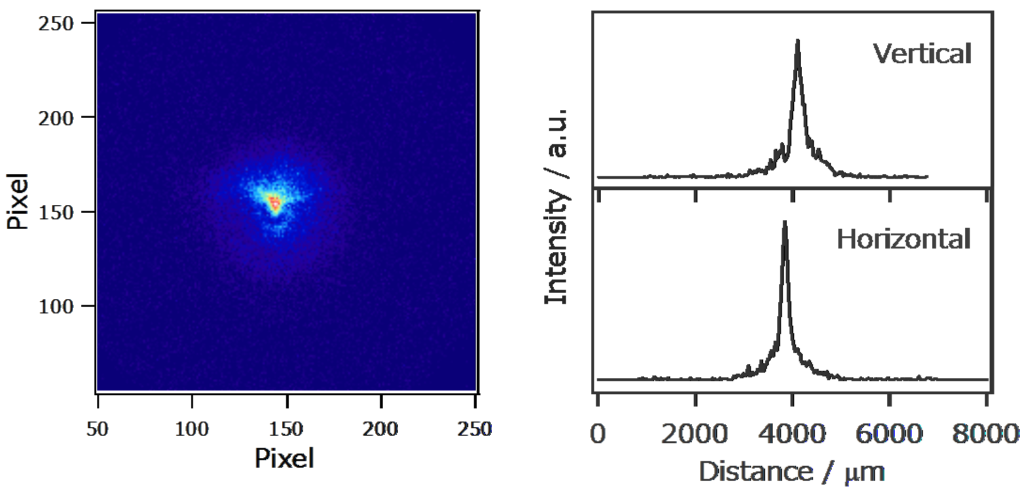


図 2.12. 試料位置でのダイレクトビームのスポット像(左) ピーク位置での断面図(右)

試料より回折された X 線は、-60˚C に冷却された X 線 CCD(Andor, DY420-FI-DD-9FZ)で検出した。試料から X 線 CCD までのカメラ長は 300 mm である。この光学系では、一

般的な X 線回折装置のように試料の角度と検出器の角度を同時に掃引しながら測定する2θ/θスキャンができないが、入射 X 線は試料に集光される際の見込み角度が 0.15 deg.と幅をもつため、X 線 CCD のような面積検出器を使い回折像を測定することで$\Delta 2\theta = 0.15$ deg.の範囲をスキャンしたことに相当する回折像が取得できる。この測定装置で計測される回折角度は Bragg の式により結晶の面間隔に直接変換できるため、光励起後の結晶の過渡的膨張または圧縮をあいまいさなく議論することができる。

測定では、まず xyz, θ軸ステージにのっている試料を Bragg 回折条件をみたすような角度でセットする。この際、少しずつ試料角度を変化させながら回折像が X 線 CCD の視野内に現れるかを確認する。回折像が見つかったら、X 線 CCD を試料から離し、規定のカメラ長に設定する。典型的なカメラ長は、300 mm であり、このときの X 線 CCD1 素子あたりに割り振られる角度は 0.006 deg.となる。実際の時間分解 X 線回折測定は、2 台の PC を用い測定装置の制御を行う。1 台は X 線発生強度をモニターするガイガー・ミュラー計数管(Health Physics Instruments, Model 5000)と回折像を計測する X 線 CCD の制御に用い、もう 1 台は鉄柱ターゲットの回転と遅延時間を制御するディレイステージの操作に用いた。またこれらとは別に手動でコントローラを操作することにより、鉄柱ターゲットの上下方向の移動を制御した。上下方向の移動は典型的には 15 秒から 20 秒に一度行った。得られた回折像の読み込み・解析は全ての Igor Pro(Wavemetrics)上で行った。

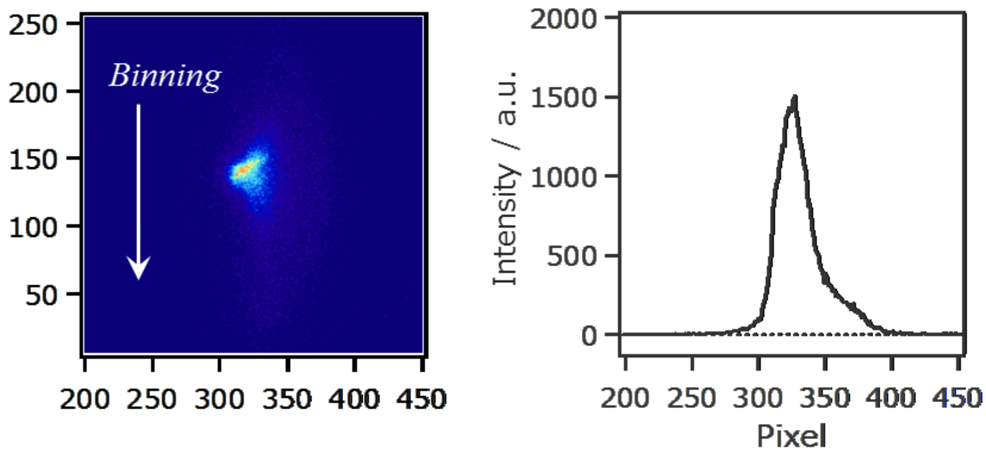


図 2.13. 酸化亜鉛単結晶の XRD パターン X 線 CCD で検出された 2 次元回折像(左)
縦方向に積算し得た 1 次元回折像(右)

図 2.13 に酸化亜鉛単結晶(002)面の典型的な X 線回折像を示す。左の回折像は X 線 CCD で検出された生の 2 次元回折像である。水平方向が回折角度に対応しているので縦方向に積算することにより、右に示すような 1 次元回折像が得られる。

2.2.2　　時間原点の決定

ポンプ－プローブ法に基づく時間分解測定では光励起後どれだけ時間が経過した後の状態を観測しているのかを知るために、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を正しく制御する必要がある。紫外可視域や赤外領域の光を利用する分光法では、この時間原点はポンプ光とプローブ光の和周波発生といった非線形光学現象を利用し決定されるが、TR-XRD 測定ではプローブ光が X 線であるため、このような方法で時間原点を決定することは困難である。そのため本研究で構築した TR-XRD 測定装置では、プローブ X 線の代わりに X 線パルスと同一の光路を辿る光パルスとの相互相関を測定することにより時間原点を決定した。

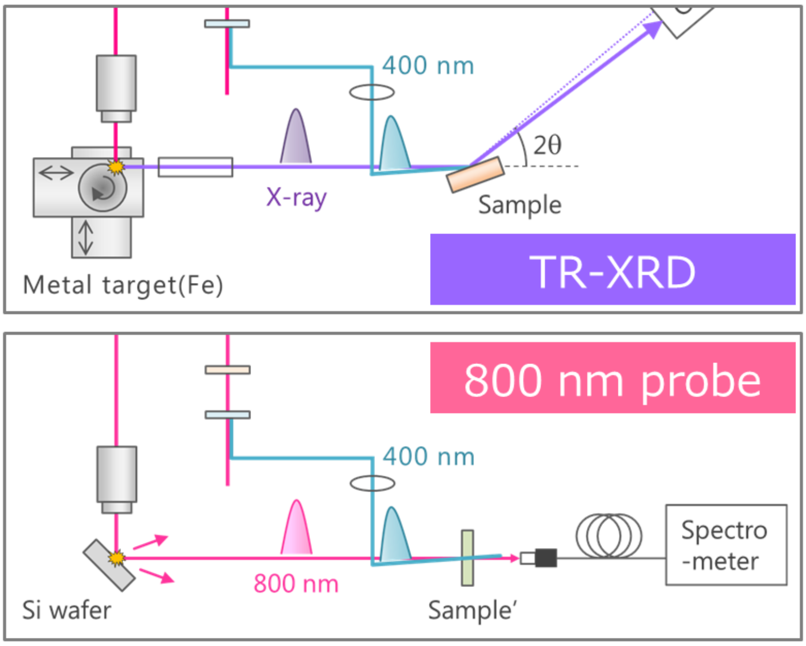


図 2.14. 時間分解 X 線回折測定のセットアップ(上)
時間原点決定のための 800 nm プローブの過渡吸収測定のセットアップ(下)

図 2.14 に TR-XRD 測定装置の一部と時間原点決定のために組み換えたセットアップを示す。励起光パルスとプローブ X 線パルスとの時間原点決定の手順は次のとおりである。まず、組み立てた TR-XRD 測定装置において、試料へ照射される X 線の光路に試料位置をまたぐように 2 つの 1 mm 径ピンホールを挿入し X 線の光路をガイドする。次に、X 線を発生させるための鉄柱ターゲットをシリコンウェハーに変え、X 線発生用の基本波を散乱させる。このときシリコンウェハーに変えるのは、鉄柱ターゲットのままだと散乱光の強度が大きくゆらぎ相互相関が測りにくいからである。800 nm の光のうち、2 つのピンホールを抜けてきた散乱光をシングルチャンネルのファイバー分光器(OceanOptics, USB2000)で検出する。このようにして、TR-XRD 測定における励起光を共有して、800 nm の散乱光をプ

ローブ光とする過渡吸収を測定することで、相互相関をとった。

この方法で過渡吸収を測定するためには、プローブ光である 800 nm において過渡吸収またはブリーチングによる吸光度変化が起こることが望まれる。また、このセットアップではシングルチャンネルで過渡吸収を測定することになるので、プローブ光の強度ゆらぎの影響を強く受ける。そのため、過渡吸収にしろブリーチングにしろ観測されうる吸光度変化は十分大きい方が好ましい。このような条件を満たす試料として、図 2.15 に構造式を示すインドシアニングリーン(ICG)のエタノール溶液を試料とした。この ICG 溶液は図 1 に定常吸収スペクトルを示すように、800 nm 付近に強い吸収を示す。この色素を 400 nm または 800 nm において光励起すれば、基底状態のもつ 800 nm の吸収は退色し、吸光度が大幅に減少することが期待される。時間原点決定のための過渡吸収測定では、ICG 溶液の濃度は 2.0×10^{-5} M とし、励起光である 400 nm における吸光度が 0.4 となり概ね 1 mm 長の試料溶液を均一励起できるように配慮した。

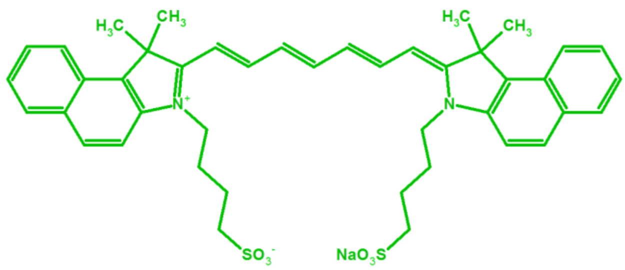


図 2.15. インドシアニングリーン(ICG)の構造式

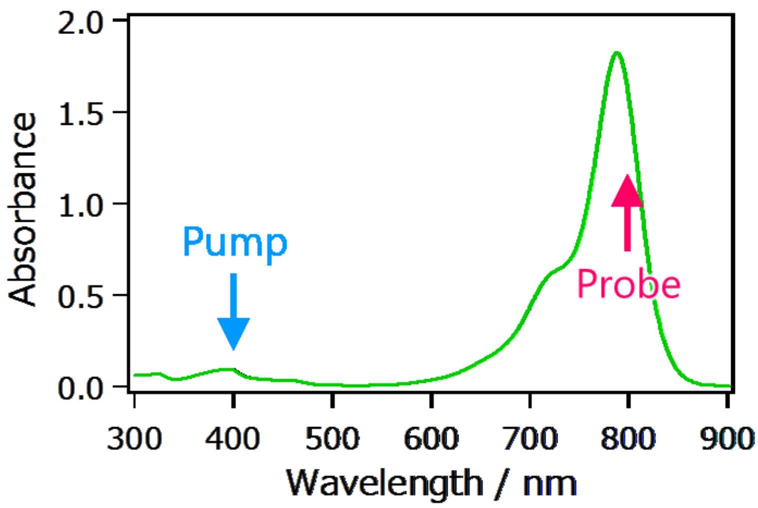


図 2.16. ICG 溶液の定常吸収スペクトル

時間原点決定のための 400 nm 励起 800 nm プローブ測定の前に、事前に ICG 溶液の過渡吸収分光測定を行い、予想される吸光度変化やその時間発展を考察した。図 2.17 に 400 nm 励起による ICG 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。光励起後に有限の立ち上がり時間をもって、555 nm 中心とする過渡吸収バンドが確認できる。この過渡バンドは図 2.18 に示すように、1.3 ps の時定数で立ち上がることが分かる。先行研究[18, 19]によれば、この時定数は高励起状態 S_n から S_1 状態への内部転換の速度(1.2 ps)に対応し、555 nm の吸収は S_1 状態の過渡吸収に帰属される。

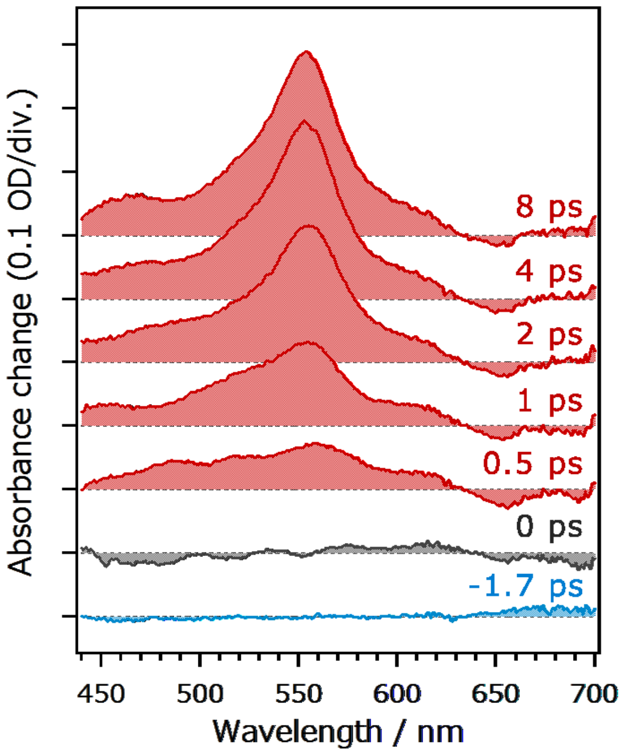


図 2.17. ICG 溶液の過渡吸収スペクトル(400 nm 励起)

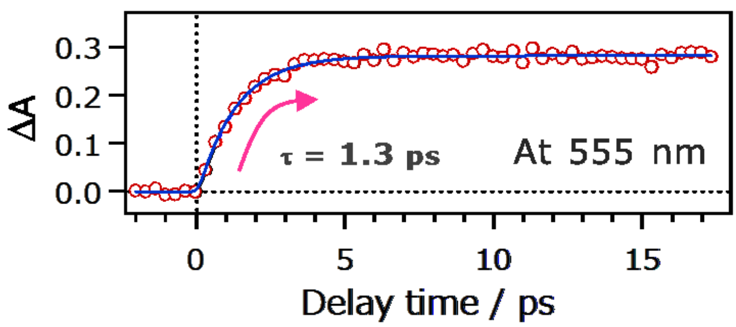


図 2.18. ICG 溶液の 555 nm における吸光度変化の時間発展

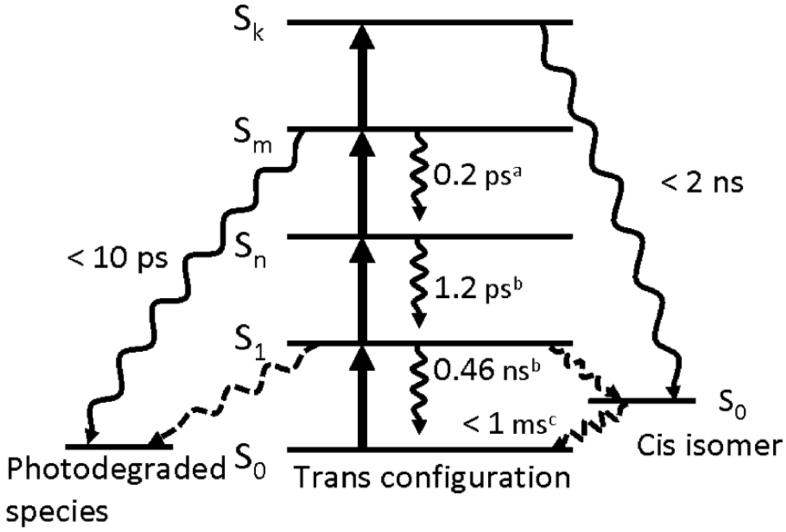


図 2.19. 報告されているインドシアニングリーンの緩和経路[18]

この結果から、本測定条件では ICG は 400 nm 励起により高励起状態に遷移し、その後 1.3 ps の時定数で S_1 状態へ内部転換が起こると結論される。これを踏まえて、時間原点決定のための 400 nm 励起 800 nm プローブ測定を行った。

図 2.20 に 400 nm 励起 800 nm プローブで測定した、ICG 溶液の吸光度の時間発展を示す。光励起直後に吸光度の減少が確認され、それに続き有限の立ち上がりをもってさらに吸光度が減少していく様子が見られた。ひとつ目の吸光度の減少は装置関数と同程度で変化したため、基底状態の分子の減少に帰属されると考えられる。後続のブリーチングの立ち上がりをカーブフィッティングした結果得られた時定数は 1.1 ps であった。この時定数は先に示した内部転換の速度(1.3 ps)に近いため、図 2.19 の S_m->S_1 の内部転換に対応すると考えられる。ブリーチングの立ち上がりの形で見えるのは、800 nm における S_1 状態の吸光係数が S_m 状態の吸光係数より小さいためと思われる。このように吸光度変化をフィッティングすることにより、励起光である 400 nm と X 線と同一光路を通る 800 nm との相互相関をとり、時間原点を決定した。その後、微動ステージ上の X 線レンズを元の位置に戻しレーザープラズマから発せられる X 線が以前と同じように 2 つのピンホールを通り抜けてくることを確かめ光路が変わっていないことを確認した。

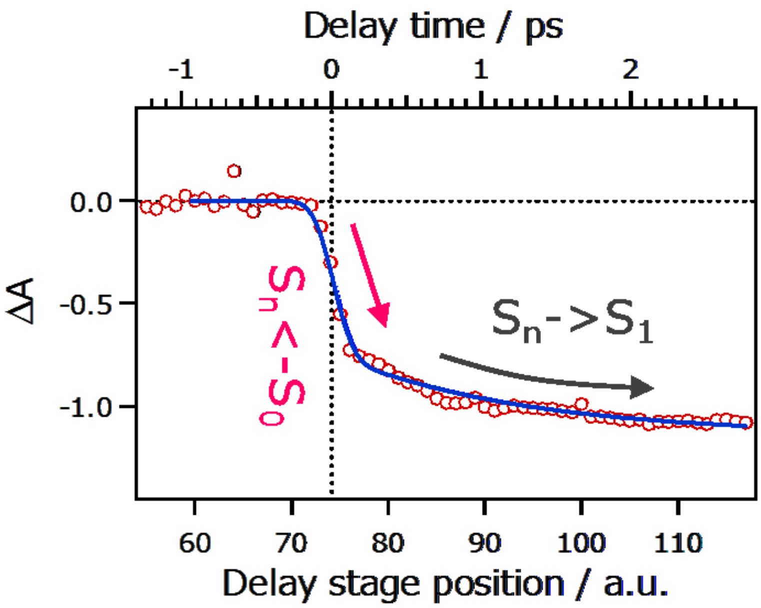


図 2.20. 400 nm 励起 800 nm プローブ測定による吸光度変化の時間発展

以上の方法で時間原点が決定されるが、その精度にはいくつかの原理的、実験的な誤差が伴う。起こりうる時間原点の誤差の原因を列挙すると、(1) 空気中の X 線と 800 nm の光速の違い (2) X 線レンズの有無に伴う X 線と 800 nm の光路長の違い (3) X 線発生に要する時間 (4) ミスアライメントが挙げられる。

(1)の X 線と 800 nm の光速の違いは、空気の屈折率が X 線領域と 800 nm でわずかに異なることに由来する。800 nm における空気の屈折率は 1.000274 であり[20]、X 線領域では 1 に非常に近くなる。その差はわずかであるが、レーザープラズマから試料までの距離 380 mm を X 線と 800 nm の光が進むうちにおよそ 380 fs の時間差がつく。つまり X 線の方が 800 nm の光より 380 fs 早く試料に到達するという計算になる。

(2)の X 線レンズの有無による光路長の違いは、X 線レンズを通らない 800 nm の光はレーザープラズマの位置から直進し試料まで到達するが、X 線レンズによって試料位置に集光される X 線の光路は直線形からわずかに湾曲しておりそれにより光路長の違いが生じる。このときの光路長の違いは高々5 μm であり、これは 800 nm の光の方が X 線より早く進む方向に-17 fs の時間差となる。

(3)は、X 線の発生に余計に時間を要する可能性である。レーザープラズマ誘起 X 線の発生原理は、入射レーザー光の照射によりトンネルイオン化または多光子イオン化が引き起こされプラズマが生成しその後内殻励起やプラズマ中の電子の制動放射により X 線が放出される。このため、X 線の発生は、非線形過程を利用する波長変換やラマン散乱のような即時的な過程ではないと考えられる。そのため、X 線が 800 nm の光より遅れをとる恐れがある。X 線発生の素過程の中に X 線のパルス幅を超えるような律速段階がなければ、X 線と

800 nm のパルスのタイムラグは最大で X 線のパルス幅の半分になると見積もられる。X 線のパルス幅は 1 ps 以下と考えられるので、起こり得る時間差は-500 fs となる。

最後の(4)の光学系を組み替えに伴うミスアライメントが最も誤差としては大きい。これは X 線と 800 nm の光が同一光路を通過することを保証しているピンホールの径が 1 mm と有限であるため、1 mm の範囲内では X 線と 800 nm の光の光路がずれてしまうことによる。ずれうる光路の長さは±500 μm であり、時間差に換算すると±1.7 ps となる。

2.3　　過渡吸収分光法

2.3.1　　測定装置

過渡吸収分光法は、励起光照射に伴い生成した励起状態の吸収スペクトルを測定する分光法である。図 2.21 に示すように、まず励起光を試料に照射し分子を励起状態に遷移させ、適切な遅延時間をつけた後プローブ光である広帯域な白色光により、その変化を基底状態との吸光度の差分の形で計測する。観測されうる吸光度変化には、基底状態のブリーチングや励起状態の吸収、励起状態からの誘導放出がある。過渡吸収スペクトル上に現れるこれらの吸光度変化を適切に帰属しその時間変化に着目することにより、電子励起状態ダイナミクスを追跡することが可能である。

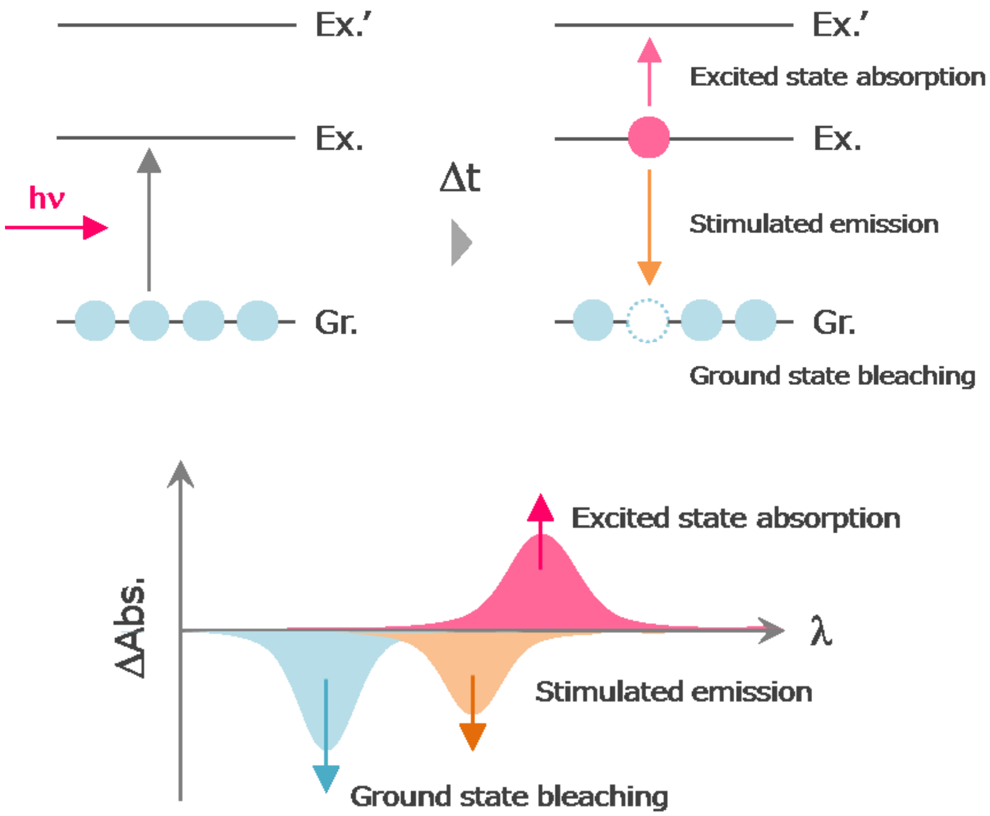


図 2.21. 過渡吸収分光測定における電子状態ダイナミクス(上)
過渡吸収スペクトルの模式図(下)

図 2.22 に Ti:Sapphire 再生増幅器をベースに構築した過渡吸収分光装置のセットアップを示す。Ti:Sapphire 再生増幅器(Quantronics, IntegraC, 800 nm, 150 fs, 1 mJ, 2.5 kHz)の出力を偏光ビームスプリッターを用い２つに分け、励起光とプローブ光のラインとした。励起光用のレーザー光は遅延時間をつけるためディレイステージに通した後、必要に応じ

て波長を変換し試料に照射した。プローブ光のラインに割いたレーザー光は、10 mm 長の循環水セル中に集光し自己位相変調を誘起することで、フェムト秒白色光を発生させた。このとき大きさ可変のアパチャーと可変 ND フィルターを使い、入射光の強度と集光する際の開口数を微調整し安定な白色光の発生に努めた。水セル通過後の白色光は、色収差を防ぐため凹面鏡でコリメートし、ノッチフィルターを通すことで 800 nm における強度の強い基本波の成分を除去した。この白色光をハーフミラーを用い試料へ照射する観測光と試料を通らずに記録する参照光の 2 つに分けた。観測光を試料へ照射する際も凹面鏡を使い試料上の励起光と同じスポットに照射した。試料を通過した白色光はそのまま分光器に導き、参照光の方はファイバーを用い同じ分光器に導入した。ファイバーを通すと白色光にスペクトル領域でノイズがのるため、参照光のみファイバーで分光器に伝送しファイバーの使用を最小限にとどめた。励起光の有りと無しで吸光度を測定し、各遅延時間において吸光度変化を算出して一連の過渡吸収スペクトルを取得した。励起光の偏光は光学定盤に対して平行または垂直であり、観測光の偏光は偏光子により制御可能である。

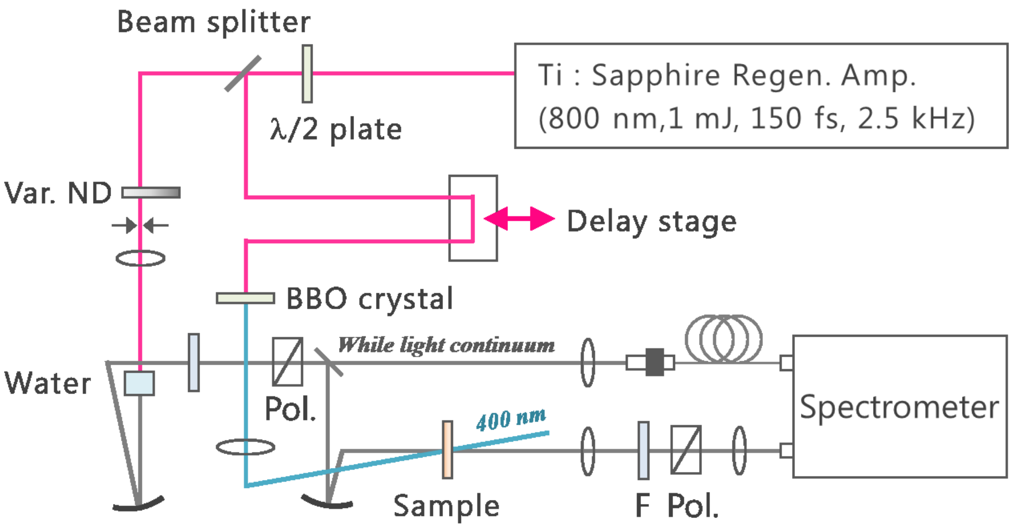


図 2.22. 構築した過渡吸収分光装置のセットアップ

試料を励起する励起光は、基本波である 800 nm とそれぞれ第 2 次高調波と第 3 次高調波である 400 nm と 267 nm を選択できるようにした。観測光は広帯域な白色光であるが、フィルターの透過率や検出器の感度から、測定可能な領域は 400 nm-700 nm の間である。使用した分光器は、Avantes 社の AvaSpec-2048-2 であり、付属の分光器制御ソフト Avasoft によりデータ取得を行った。1 つの過渡吸収スペクトルは、10 ms の露光を 100 回平均し得たスペクトルから励起光非照射のスペクトルを差し引くことにより得た。この操作を各遅延時間において行い、一連の過渡吸収スペクトルを得た。励起光と観測光の遅延時間はディレイステージの長さに応じて、負の遅延時間から+2 ns 程度まで測定可能である。取得

したデータは Wavemetrics 社の Igor Pro を用い、縦軸が遅延時間、横軸が波長の行列に集約した。次項で説明する白色光の分散の影響を補正した後、ある遅延時間における過渡吸収スペクトルまたは、ある波長における吸光度変化の時間発展を導出した。

2.3.2　白色光のチャープ補正

過渡吸収分光でプローブ光として用いるフェムト秒白色光にはチャープ、つまりレーザーパルス内の時間的な周波数の変化がある。このため、励起光とプローブ光が試料に同着する時間原点は波長によってチャープの分だけ異なることになる。この白色光のチャープの影響を補正するため、測定では過渡吸収分光測定と一緒にチャープ補正のための測定を合わせて行った。チャープ補正の方法としては、(1)標準試料の過渡吸収分光測定 (2)相互位相変調 (3)光カーゲート法の 3 つを試行した。(1)の標準試料を用いる方法では、テトラフェニルポルフィリン亜鉛(ZnTPP)のエタノール溶液を用いた。ZnTPP は可視域の広い範囲に過渡吸収を示すことが知られている[21]。(2)の相互位相変調(Cross phase modulation, XPM)では、純溶媒を媒質として励起光によるプローブ光の強度の変調を測定した。(3)の光カーゲート法では、図 2.23 に示すように白色光の通過する試料位置の前後に直交配置の偏光子を挿入しておく。このとき試料セルにカー媒質である四塩化炭素を入れておく。白色光は直交した偏光子を通過することができないが、励起光照射によってカー媒質に複屈折が誘起されると白色光の偏光が回り 2 枚目の偏光子を通過できるようになる。すなわち、このカー効果が持続している間だけ開くゲートとして利用できる。この方法により異なる時間領域に通り抜けてくる白色光を検出し、波長ごとに時間原点を決めることができる。

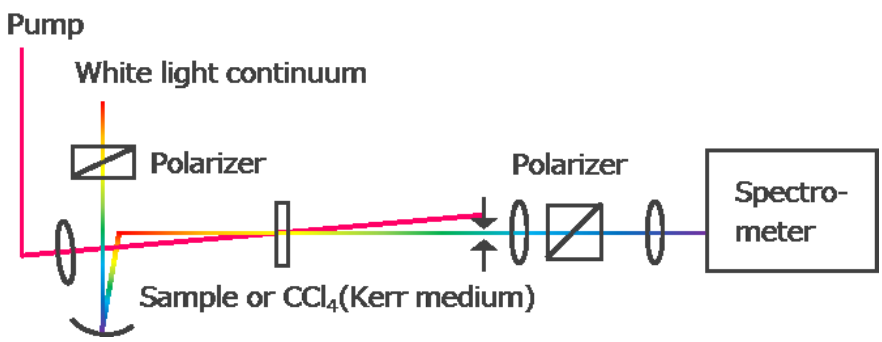


図 2.23. 光カーゲート法により白色光のチャープ補正のセットアップ

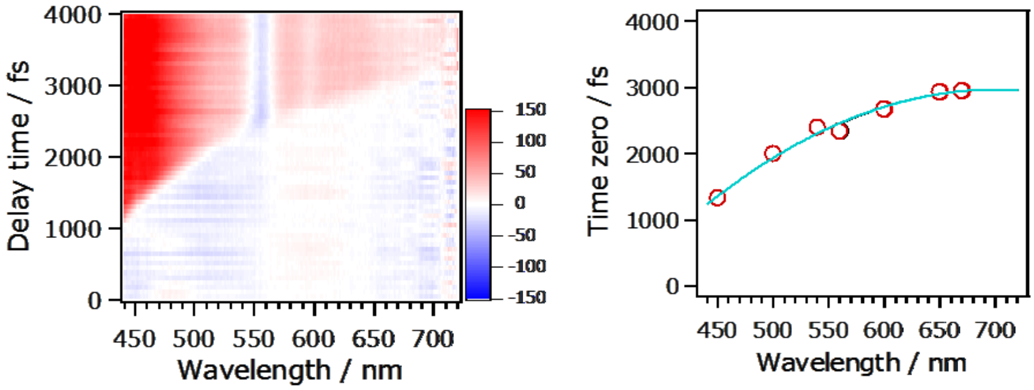


図 2.24. 標準試料(ZnTPP 溶液)の過渡吸収によるチャープ補正
過渡吸収スペクトルのイメージプロット(左) 過渡吸収またはブリーチングの立ち上がりから求めた異なる波長における時間原点(右)

まず、(1)ZnTPP 溶液の過渡吸収分光測定によるチャープ補正について説明する。図 2.24(左)に過渡吸収分光の標準試料として用いた 2.0×10^{-4} M ZnTPP 溶液の過渡吸収スペクトルをイメージプロットの形で示す。縦軸が遅延時間を意味し、横軸が波長に対応する。吸光度変化が観測される時間原点が波長とともに遅れていく様子が見られ、白色光のチャープの影響を受けていることが分かる。観測波長領域で、2 ps ほどチャープがついている。この過渡吸収スペクトルから吸光度変化の時間発展を導出し、過渡吸収またはブリーチングの立ち上がりをカーブフィッティングすることにより、時間原点を算出した。この操作をいくつかの波長で行い時間原点を求め、それらを波長に対し便宜的に 3 次多項式でフィッティングすることにより、図 2.24(右)に示すような測定範囲全域にわたる時間原点を得た。この方法で決めた各波長における時間原点はあまり良くフィッティングされておらずばらつきが大きい。また、時間原点の位置は過渡吸収の立ち上がりのフィッティングの精度にも左右されると考えられる。

次に、(2)XPM によるチャープ補正の結果を示す。図 2.25 に XPM により変調を受けた白色光強度の時間変化、それより求めた各波長における時間原点の位置及びいくつかの波長における強度の時間変化を示す。白色光強度の時間発展は、図 2.25(C)から分かるように、一度強度が増加しその後減少し再び増加するという挙動を示している。図 2.25(B)に示したのは、このうち減少に転じた後の極小点の時間依存性である。XPM に基づく方法では、(1)の標準試料の過渡吸収に基づく方法より、各波長における時間原点を精度よく 3 次多項式でフィッティングすることができた。この方法で白色光のチャープを補正できるが、白色光の強度変調を表す関数を使ってカーブフィッティングを行わなければ、正確に時間原点を決定することはできないと思われる。

最後に、(3)光カーゲート法による補正の結果を示す。図 2.25 にこの方法で測定したカーゲート通過後の白色光強度の時間変化、それより求めた各波長における時間原点の位置及

び、いくつかの波長における白色光強度の時間変化を示す。透過光強度が波長に依存して時間とともに増加する様子が見て取れる。その強度は、元々の白色光の強度分布を反映し、短波長ほど小さかった。620 nm 付近の強度の落ち込みは、この波長における分光器の感度が低下しているためと思われる。この方法で得られる時間波形は単一のガウス関数でフィッティングできたため、Igor Pro 上のマクロにより自動でカーブフィッティングを行うことが可能であった。導出された各波長における時間原点は、３次多項式で非常に良くフィッティングできた。

これらの３つの方法を比較した結果、最も精度よく白色光のチャープ補正と時間原点の決定が行えるのは、光カーゲート法であると結論できる。ただ(3)光カーゲートによる補正法を確立したのは本研究の中盤であったため、初期の過渡吸収分光測定では(1)ZnTPP 溶液の過渡吸収による方法でチャープの補正を行った。

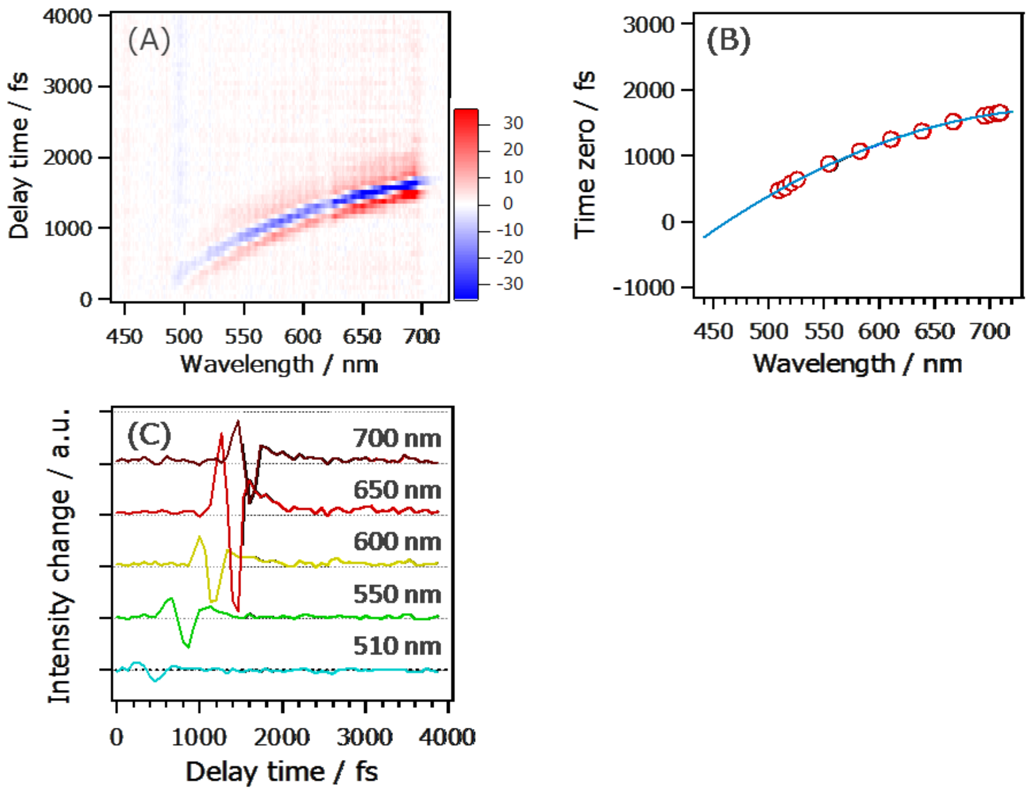


図 2.25. 相互位相変調(XPM)によるチャープ補正

(A)白色光の強度変化のイメージプロット (B)白色光強度の時間変化から求めた時間原点

(C)各波長における白色光強度の時間変化

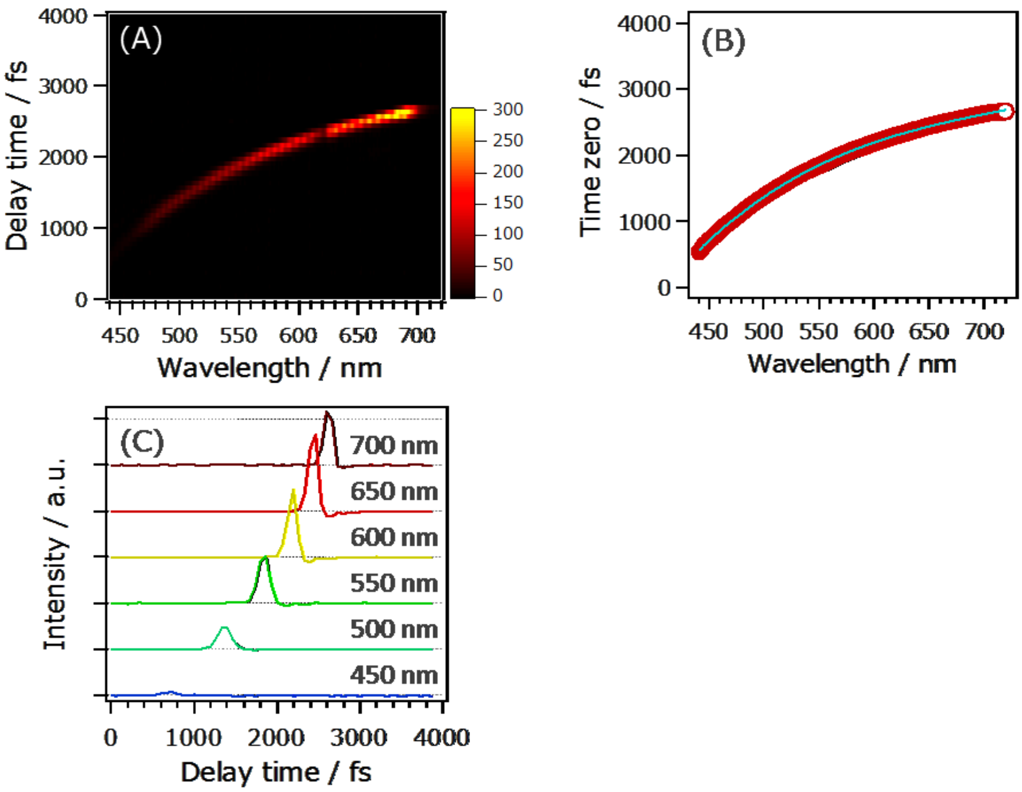


図 2.26. 光カーゲート法によるチャープ補正
(A)白色光の透過光強度 (B)透過光強度の時間変化から求めた時間原点 (C)各波長における白色光の透過光強度の時間変化

2.3.3　標準試料の過渡吸収分光測定

構築した過渡吸収分光測定装置の試験測定として、ZnTPP のエタノール溶液の測定を行った。測定に用いた ZnTPP 溶液の濃度は 2.0×10^{-4} M であった。

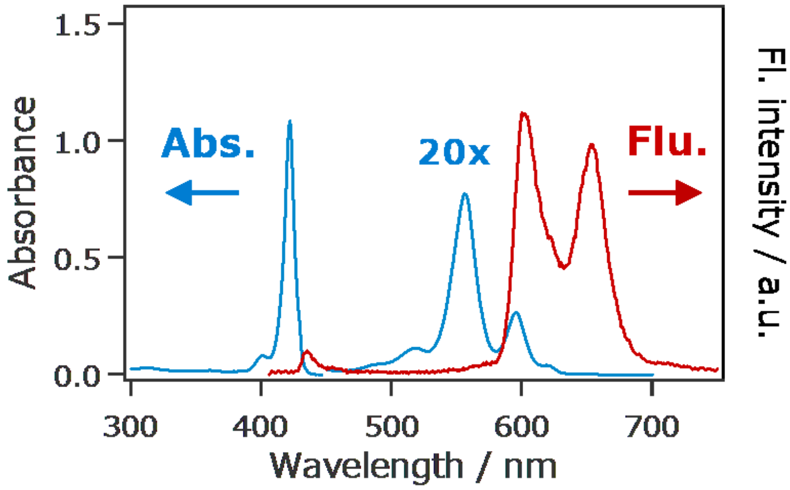


図 2.27. ZnTPP/EtOH 溶液(2×10^{-6} M)の吸収スペクトルと蛍光スペクトル(400 nm 励起)

図 2.27 に ZnTPP 溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。吸収スペクトルには、500 nm - 600nm の Q バンドと 410 nm 周辺の Soret バンドの２つの吸収帯が確認できる。これらはそれぞれ S_1<-S_0 吸収と S_2<-S_0 吸収に対応する。また、400 nm 励起に伴う蛍光スペクトルを見ると、435 nm 付近と 600 nm から 700 nm に蛍光ピークが観測された。435 nm の蛍光ピークは S_2 状態からの蛍光に帰属される。ZnTPP は、蛍光は最低励起一重項から発せられるという Kasha 則に反して、S_2 蛍光を発することが知られている。600 nm から 700 nm にわたる蛍光ピークは S_1 状態からの蛍光である。過渡吸収スペクトル測定では、400 nm において励起しその後に現れる過渡的な吸光度変化を検出する。

図 2.28 に 400 nm 励起に伴う ZnTPP 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。光励起直後に観測範囲である 415 nm から 700 nm にわたるブロードな過渡吸収バンドが観測された。この過渡吸収とともに、540 nm から 620 nm には吸光度の減少が観測されている。これは基底状態の吸収を反転したような形をしており、基底状態のブリーチングに帰属される。また、S_2 蛍光が確認された 435 nm においても吸光度の減少が見て取れ、これは S_2 状態からの誘導放出信号と考えられる。図 2.29 に 432 nm における吸光度変化の時間発展を示す。この時間発展は 2.1 ps の時定数の単一指数関数でフィットでき、この変化は S_2->S_1 の内部転換に対応すると考えられる。この S_2 状態の寿命は、時間分解蛍光分光によって測定された 2.3 ps[22]とよく一致している。遅延時間 4 ps 以降で吸光度変化が正に転じているのは、

S_2 状態からの誘導放出とともに光励起直後に現れる過渡吸収がのっているためと考えられる。

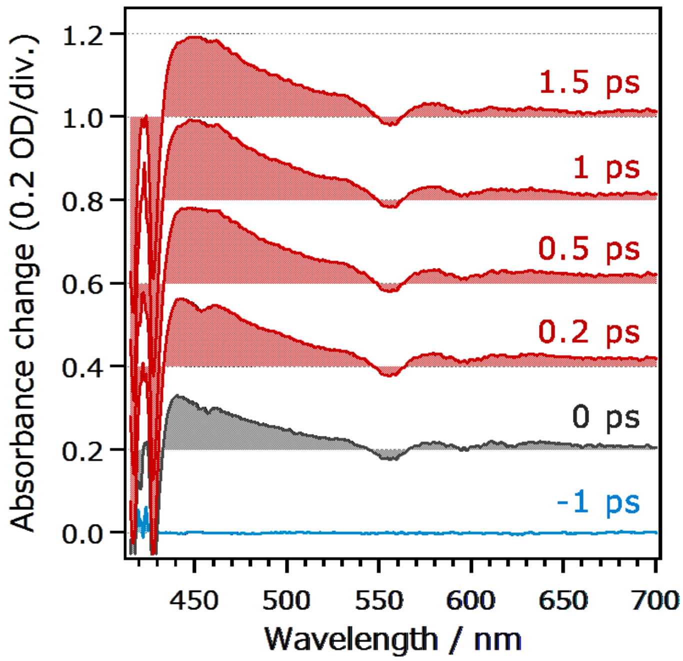


図 2.28. ZnTPP/EtOH 溶液(2×10^{-4} M)の過渡吸収スペクトル(400 nm 励起)

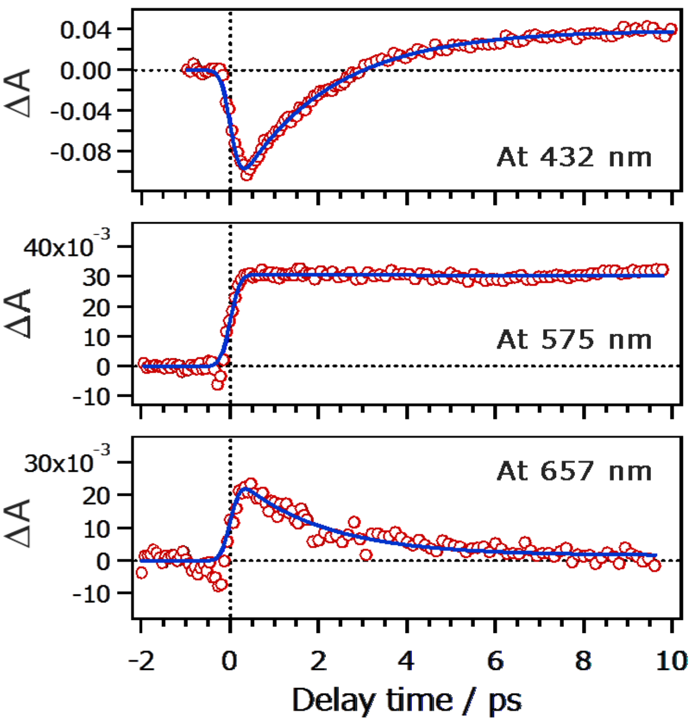


図 2.29. ZnTPP 溶液の 432 nm, 575 nm, 657 nm における吸光度変化の時間発展

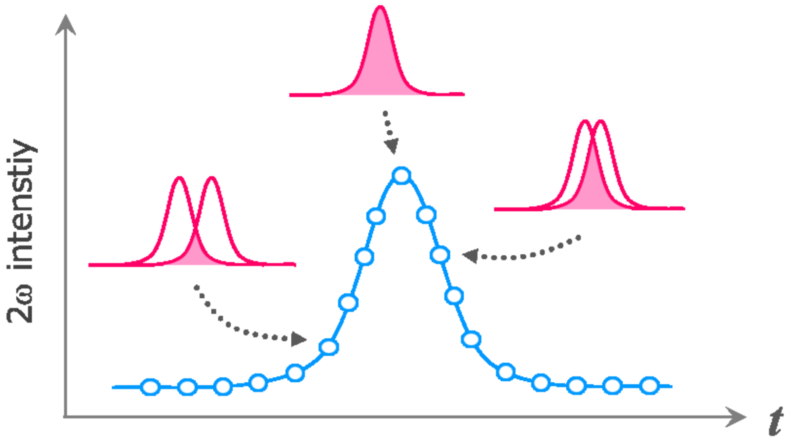


図 2.30. 第２次高調波発生による自己相関測定の模式図

時間分解測定の前にレーザー光のパルス幅を知っておくことは、その測定の時間分解能を見積もるうえで重要である。フェムト秒レーザーのパルス幅は、フォトダイオードのような光検出器で電気信号に変換しその波形をオシロスコープで確認する方法では応答が遅いため測ることは困難である。このような超短パルスのパルス幅を測定する方法として、自己相関法が広く用いられている。この方法ではレーザーパルスとそれ自体との自己相関幅を測定することで、元々のパルス幅を求めることができる。自己相関測定では、和周波発生や二光子イオン化といったレーザー光の電場に対し、即時的な応答を示す現象が使われる。本研究では、第２次高調波発生に基づく自己相関測定を行った。図 2.30 に自己相関測定の模式図を示す。レーザーパルスを２つに分け非線形光学結晶に照射すると、時間的に２つの光パルスが重なったときのみ第２次高調波が発生する。ディレイステージを使いこれらの光パルスのタイミングを徐々に変えながら、第２次高調波の強度を測定することにより図 2.30 のような曲線が得られる。これは、同一のレーザーパルス同士の自己相関であるため、その波形をガウス関数と仮定すると元のレーザーパルスのパルス幅は自己相関幅を $\sqrt{2}$ で除した値となる。このようにして、レーザー光のパルス幅を求めることができる。

図 2.31 に構築したオートコリレータのセットアップを示す。オートコリレータに導いた Ti：Sapphire 再生増幅器の基本波は、まず$\lambda/2$ 波長板により p 偏光と s 偏光の比を調整し、直後の偏光ビームスプリッターで２つに分ける際の強度比をおよそ１：１となるようにした。２つに分けたうちの一方をディレイステージを通し光路長を調節し、もう一方と BBO 結晶上で時間的、空間的に合波させた。BBO 結晶により２つの基本波の２等分線方向に第２次高調波を発生させ、基本波をカットするためのフィルターを通した後フォトダイオードでその強度を検出した。ディレイステージ上のミラーのペアをスキャンしながら第２次

高調波の強度を測定し自己相関関数を取得しカーブフィッティングにより、自己相関幅を得た。検出器をフォトダイオードから分光器に変えれば、第2次高調波による周波数分解光ゲート法(Frequency-resolved optical gating, FROG)の光学系となり、パルス幅だけでなくレーザーパルスのスペクトル分布や位相も同時に測定可能となる。

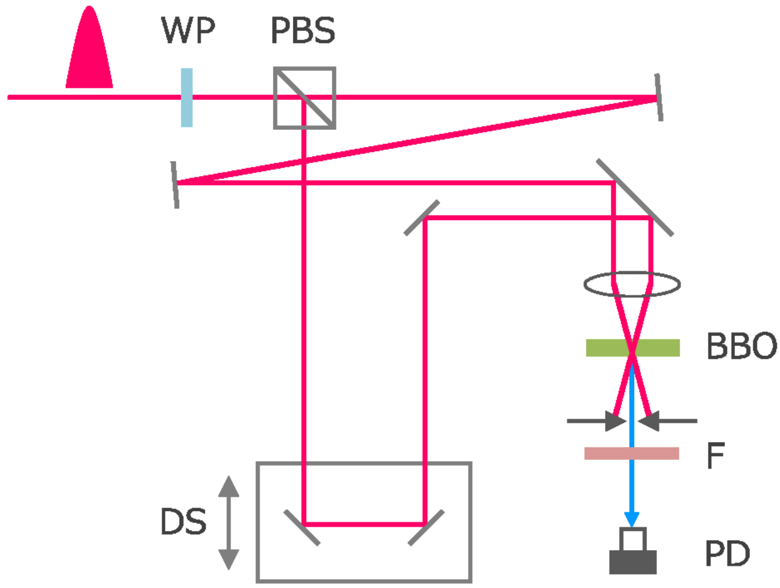


図 2.31. 第二次高調波発生によるオートコリレータのセットアップ
WP：λ/2 波長板, PBS： 偏光ビームスプリッター, DS： ディレイステージ, BBO：1 mm 厚 BBO 結晶, F： 基本波カットフィルタ, PD： フォトダイオード

図 2.32 に測定した Ti:Sapphire 再生増幅器のレーザーパルスの自己相関関数を示す。この波形をガウス関数でフィッティングすることにより半値全幅(FWHM)を求めた。この自己相関関数の半値全幅(Full width at half maximum, FWHM)は 230 fs であったので、元のレーザー光のパルス幅は 165 fs と計算される。

レーザーパルスのパルス幅は単に測定の時間分解能に影響するだけでなく、レーザープラズマ誘起 X 線を発生させるための重要なパラメータのひとつとなる。Hatanaka らの水ターゲットを用いた X 線発生に関する研究から、X 線の発生には必ずしも最短パルスが好ましいわけではなく、正または負にチャープのついたレーザーパルスの方が有利であることが示されている[23]。本研究でも、X 線発生強度を優先し Ti:Sapphire 再生増幅器内のパルス幅を圧縮するコンプレッサーを調整することにより、パルス幅を調整し X 線発生強度の増加に努めた。調整の結果得られた最終的なレーザーパルスは、最短の 130 fs より少し長く、負にチャープした 160 fs 程度のパルスであった。

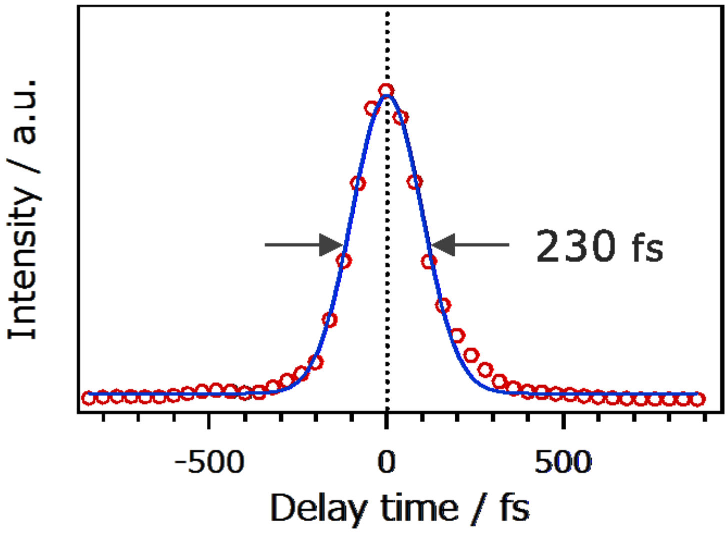


図 2.32. 第 2 次高調波発生により取得したレーザーパルスの自己相関関数

参考文献

[1] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.A. Albouy, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, E. Forster, J.L. Martin, A. Antonetti, *Nature*, **390**, 490(1997).

[2] F. Zamponi, Z. Ansari, M. Woerner, T. Elsaesser, *Opt. Express*, **18**, 947(2010).

[3] A.O. Er, J. Chen, P.M. Rentzepis, *J. Appl. Phys.*, **112**, 031101(2012).

[4] W.K. Chen, J. Chen, P.M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 4332(2013).

[5] C.M. Laperle, P. Wintermeyer, J.R. Wands, D. Shi, M.A. Anastasio, X..Li, B. Ahr, G.J. Diebold, C. Rose-Petruck, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 173901(2007).

[6] G. Korn, A. Thoss, H. Stiel, U. Vogt, M. Richardson, T. Elsaesser, M. Faubel, *Opt. Lett.*, **27**, 866(2002).

[7] K. Hatanaka, T. Miura, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3925(2002).

[8] K. Hatanaka, T. Miura, H. Fukumura, *Chem. Phys.*, **299**, 265(2004).

[9] M. Hada, J. Matsuo, *Appl. Phys. B*, **99**, 173(2010).

[10] M. Hagedorn, J. Kutzner, G. Tsilimis, H. Zacharias, *Appl. Phys. B*, **77**, 49(2003).

[11] F. Zamponi, Z Ansari, C. v. Korff Schmising, P. Rothhardt, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, T. Trobitzsch-Ryll, M. Haschke, *Appl. Phys. A*, **96**, 51(2009).

[12] K. Hatanaka, H. Ono, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 064103(2008).

[13] M. Silies, H. Witte, S. Linden, J. Kutzner, I. Uschmann, E. Forster, H. Zacharias, *Appl. Phys. A*, **96**, 59(2009).

[14] S. Techert, K.A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5593(2004).

[15] J. Stingl, F. Zamponi, B. Freyer, M. Woerner, T. Elsaesser, A. Borgschulte, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 147402(2012).

[16] T.K. Kim, J.H. Lee, M. Wulff, Q. Kong, H. Ihee, *ChemPhysChem*, **10**, 1958(2009).

[17] H. Ihee, M. Wulff, J. Kim, S. Adachi, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 453(2010).

[18] M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A*, **252**, 152(2013).

[19] S.H. Ashworth, T. Hasche, M. Woerner, E. Riedle, T. Elsaesser, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5761(1996).

[20] 化学便覧基礎編Ⅱ, 丸善

[21] T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, K. Hamanoue, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4364(1997).

[22] N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4001(2000).

[23] K. Hatanaka, T. Ida, H. Ono, S. Matsushima, H. Fukumura, S. Juodkazis, H. Misawa, *Opt. Express*, **16**, 12650(2008).

第 3 章 金ナノ構造体の光励起に伴うマイカ基板の超高速格子膨張

3.1 緒言

金属ナノ構造体はバルク金属とは異なり、表面プラズモン共鳴と呼ばれる特異な光学的性質を示す。表面プラズモンとは、金属表面における自由電子の集団的振動であり、これに共鳴する光を照射することにより誘起することができる。この表面プラズモン共鳴のため、図 3.1 に示すように金属ナノ構造体はその大きさや形状、また周囲の環境に応じて様々な色を示す[1-3]。この特異な性質は基礎研究の観点からだけでなく応用の面からも注目されており、現在で高感度バイオセンサーや太陽電池において光を集めるアンテナとして広範な分野で研究がなされている[4, 5]。

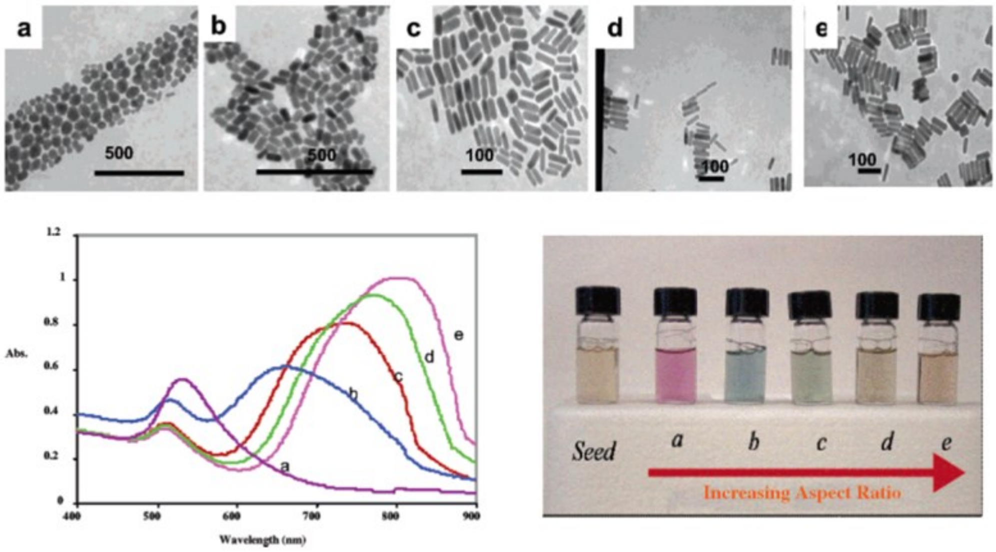


図 3.1. 形状・大きさの異なる金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像(上)
吸収スペクトルと水溶液の写真(下)[3]

この表面プラズモンの吸収バンドを過渡吸収分光法により時間分解測定することで、金属ナノ構造体の光励起ダイナミクスを観測することができる。過渡吸収分光による先行研究では、特に金や銀といった貴金属ナノ構造体のダイナミクスの観測に注力した。図 3.2 に Logunov らによって報告された水溶液中の直径 30 nm の金ナノ粒子の過渡吸収スペクトルを示す[6]。この過渡吸収スペクトルには、プラズモン吸収バンドのブリーチングとその短波長側と長波長側の 2 つの過渡吸収バンドが現れている。この研究では、このうちプラズモン吸収のブリーチング領域の吸光度変化の時間発展から、光励起後に金ナノ粒子で進行するエネルギー緩和ダイナミクスを議論している。その結果によれば、プラズモン励起ま

たは 5d バンドから 6sp バンドへのバンド間遷移によりまず hot electron と呼ばれる高エネルギーの電子が生成する。金ナノ粒子中の hot electron は電子-フォノンカップリングを介して数ピコ秒の時定数で、そのエネルギーを金の格子へ分配していく。それに引き続き、フォノン-フォノンカップリングまたは熱の拡散過程を通じて、熱くなった金ナノ粒子の格子のエネルギーが周囲に存在する溶媒やマトリックスといった媒質へと緩和していく。この過程は励起光強度にも依存するが、数十ピコ秒の時間スケールで進行することが知られている。このように過渡吸収分光に基づく研究では、電子から格子、そして格子から周囲の媒質へという逐次的なエネルギー緩和モデルを導出している。

近年、この逐次緩和モデルの枠に収まらない hot electron の振る舞いが報告されている。図 3.3 に模式図を示すように、金ナノ粒子に生成した hot electron がそれに吸着している水素分子の解離性の軌道に入り水素分子の解離反応を誘起するという報告が Mukherjee らによってなされた[7]。これは一例であるが、このように hot electron が金属ナノ粒子に近接する分子や物質に影響を与えるという報告がなされている。これは従来のエネルギー緩和モデルでは扱っていない hot electron の緩和経路であり、今一度、金ナノ構造体中の hot electron とその周囲の媒質との相互作用を調べ直す必要があると考えられる。

本章では、この金属ナノ構造体の hot electron が周囲の媒質へ及ぼす影響をより詳細に調べるため、従来の紫外可視領域の過渡吸収分光法に加え新たに時間分解 X 線回折法を適用した。金属ナノ構造体で進行する電子状態や結晶格子のダイナミクスを過渡吸収分光により観測し、その周囲の媒質で展開するダイナミクスを時間分解 X 線回折法によって調べるということである。時間分解 X 線回折測定で観測できる物理量は、見たままの原子と原子の間の距離であり、この直接観測により金属ナノ構造体内のダイナミクスとは別個に周囲の媒質のダイナミクスを観測することが可能になる。

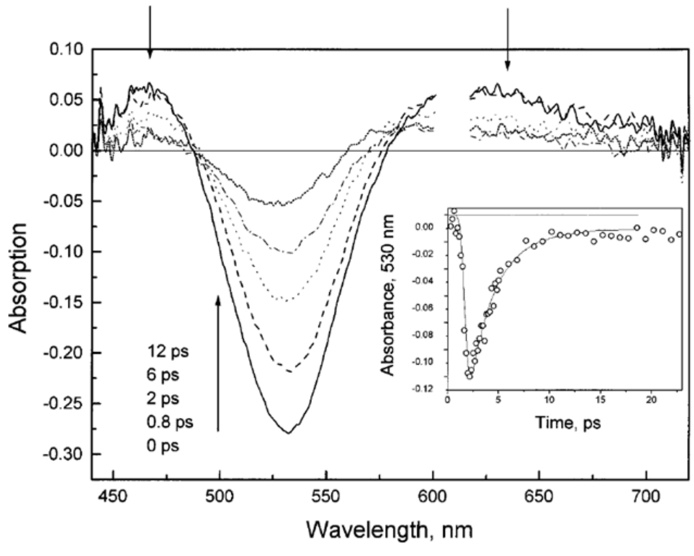


図 3.2. 水溶液中に存在する直径 30 nm の金ナノ粒子の
過渡吸収スペクトル(600 nm 励起)[6]

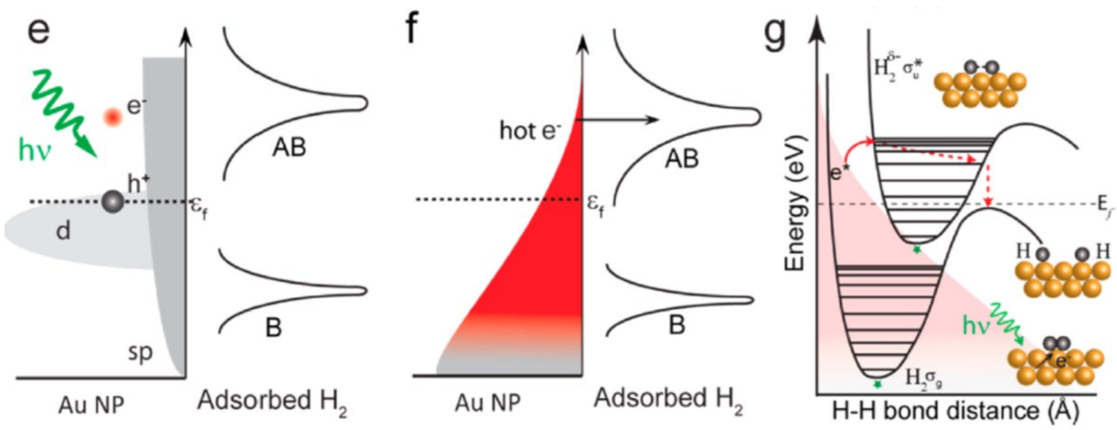


図 3.3. 金ナノ粒子表面に吸着した H_2 分子の解離反応[7]

3.2　　試料

金ナノ構造体とその周囲の媒質からなる系として、マイカ基板上に作製した金薄膜を試料とした。真空蒸着装置を用い、マイカ(ニラコ製、白雲母)基板上に蒸着した。蒸着時のマイカ基板の温度は 300 °C、金薄膜の平均厚さは 5 nm であった。このような方法で作製した金薄膜は、真空蒸着の条件に応じて島状のナノ構造を有することが知られている[8]。 上記の条件で作製した金蒸着マイカ基板がどのような島状のナノ構造を持っているかを確認するため、まず始めに定常消衰スペクトルと原子間力顕微鏡(AFM)像を測定した。図 3.4 に AFM 像を、図 3.5 に消衰スペクトルを示す

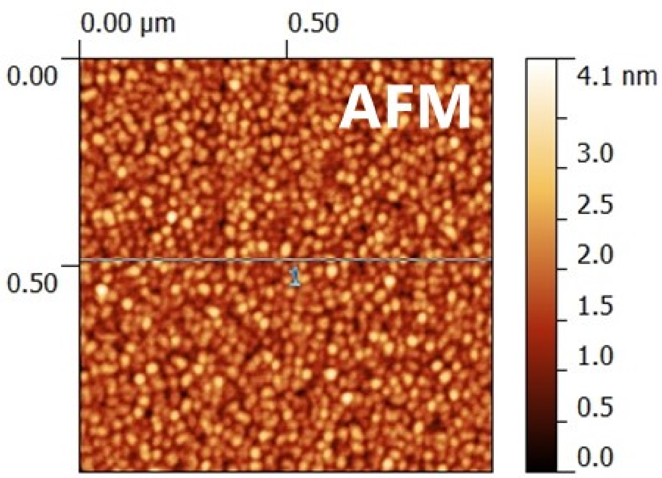


図 3.4. 作製した金蒸着マイカ基板の原子間力顕微鏡像

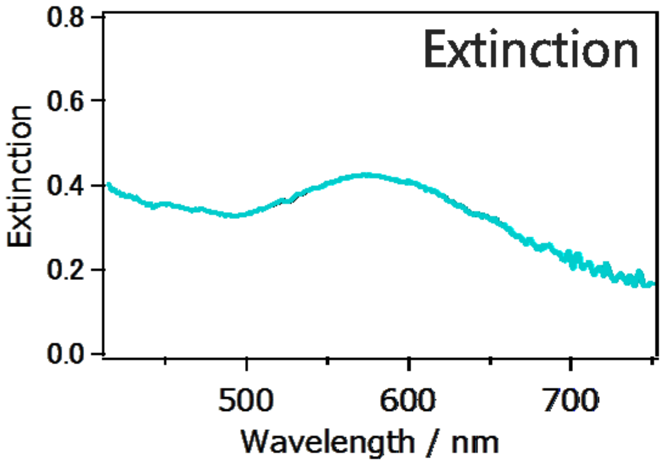


図 3.5. 金蒸着マイカ基板の消衰スペクトル(過渡吸収分光装置で測定)

AFM 像から島状構造が確認でき、その大きさは直径約 20 nm であり表面の凹凸は 1-2 nm であった。このナノ構造を反映し、消衰スペクトルには 580 nm 付近にプラズモンの吸収帯が現れている。このプラズモン吸収バンドは単分散の金ナノ粒子に比べるとブロードであるため、生成した金島状構造は AFM 像からも分かるように、ある程度粒径に広がりのある分布を持っていると言える。過渡吸収分光の実験では、このプラズモンの吸収に注目して測定を行った。

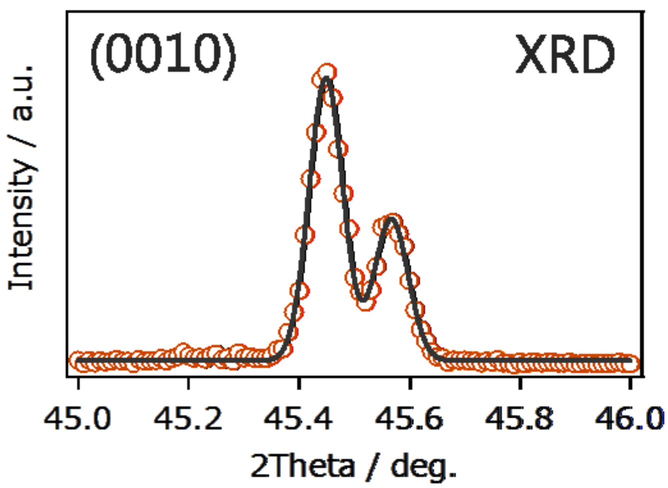


図 3.6. 金蒸着マイカ基板の X 線回折像

金ナノ構造の下にあるマイカ基板は、図 3.6 に示すように 45.5 deg.付近に(0010)面に由来する回折ピークを示した。回折ピークが 2 つに分裂しているのは、入射 X 線である銅の Kα線が Kα1 線と Kα2 線の 2 つの波長を含んでいるためである。時間分解 X 線回折測定で

は、このマイカの回折ピークをモニターし、金ナノ構造の光励起に伴うマイカ基板の結晶格子のダイナミクスを追った。

3.3　　過渡吸収分光測定

金ナノ構造体の hot electron の減衰の速度を見積もるために、マイカ上に作製した金島状膜の過渡吸収分光測定を行った。励起光は 400 nm とし、これは金の 5d バンドから 6sp バンドへのバンド間遷移を誘起する。図 3.7 にピコ秒スケールの過渡吸収スペクトルを示す。

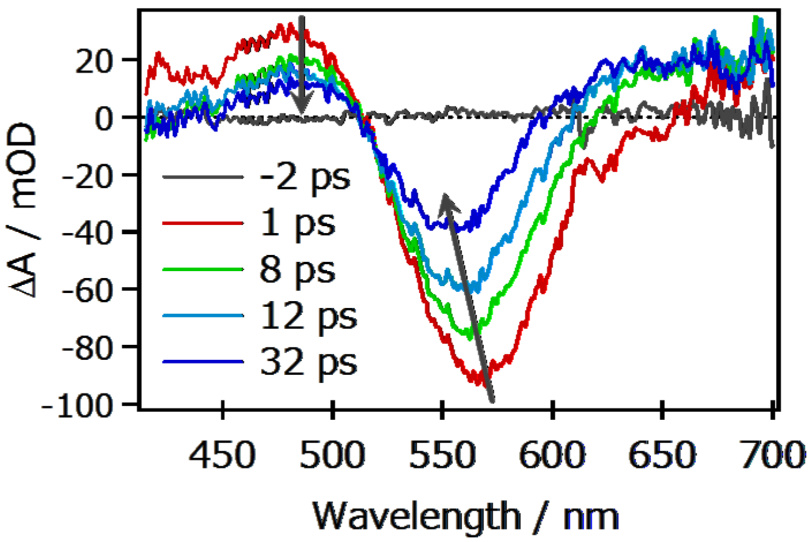


図 3.7. 400 nm 励起に伴う金島状膜の過渡吸収スペクトル

この過渡吸収スペクトルには 560 nm 付近のプラズモンバンドのブリーチング及び、その短波長側と長波長側に過渡吸収バンドが確認できる。図 3.8 に示すように、480 nm の過渡吸収は光励起直後に現れ、その後 13 ps の時定数で減衰した。560 nm のブリーチング信号も同様の時定数で回復する様子が見られた。これらの過渡吸収スペクトルの減衰は、光励起直後の高い電子温度が電子-フォノンカップリングにより冷えていく過程に対応すると考えられる。13 ps という電子-フォノンカップリングによる緩和時間は Logunov らや Hodak らの報告している 1-4 ps[6, 9]の時間スケールと比べて長い。これは本研究の光励起条件が先行研究と異なることに起因すると考えられる。Hodak らが観測しているように、電子-フォノンカップリングによる緩和時間は励起光強度の上昇とともに長くなることが知られている[9]。本研究の励起光強度は mJ/cm^2 のオーダーであり、過渡吸収分光による既存の研究より 2 ケタほど高い。そのため、今回 13 ps もの長いカップリングによる緩和時間が観測されたと思われる。

このようにブリーチング信号と 480 nm の過渡吸収の減衰から電子-フォノンカップリン

グ定数を得ることができるが、長波長側の過渡吸収はそれらに比べ非常に複雑な時間挙動を示す。図 3.9 に長波長側のいくつかの波長における吸光度変化の時間発展を示す。600 nm, 625 nm, 650 nm では、光励起直後に負の吸光度変化を示し 30 ps 程度まで吸光度変化は増加し正に転じる。その後、徐々に減少していくように見える。先に求めたように、この時間領域では電子温度は単調に低下していくことから、吸光度変化と電子温度の間に比例関係がないと考えられる。

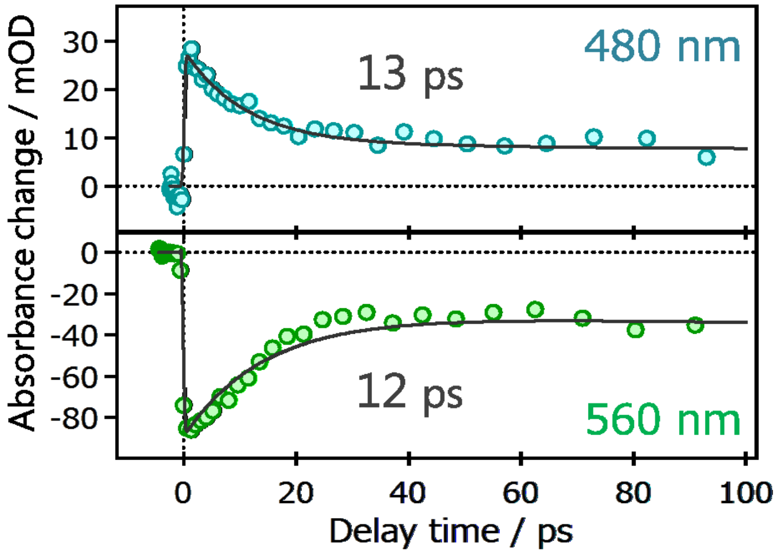


図 3.8. 480 nm と 560 nm における吸光度変化の時間発展

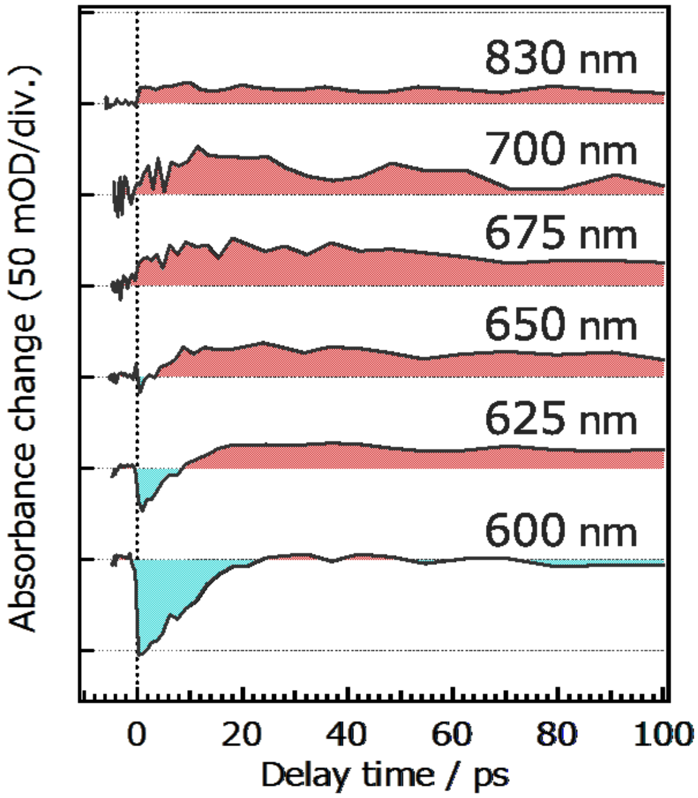


図 3.9. 長波長領域における吸光度変化の時間発展

Hodak らも励起光強度が高い条件で特に、吸光度変化が電子温度に対して非線形に変化することを理論的に示している[9]。図 3.10 にいくつかの波長における金の電子温度と吸光度変化の関係を示す。

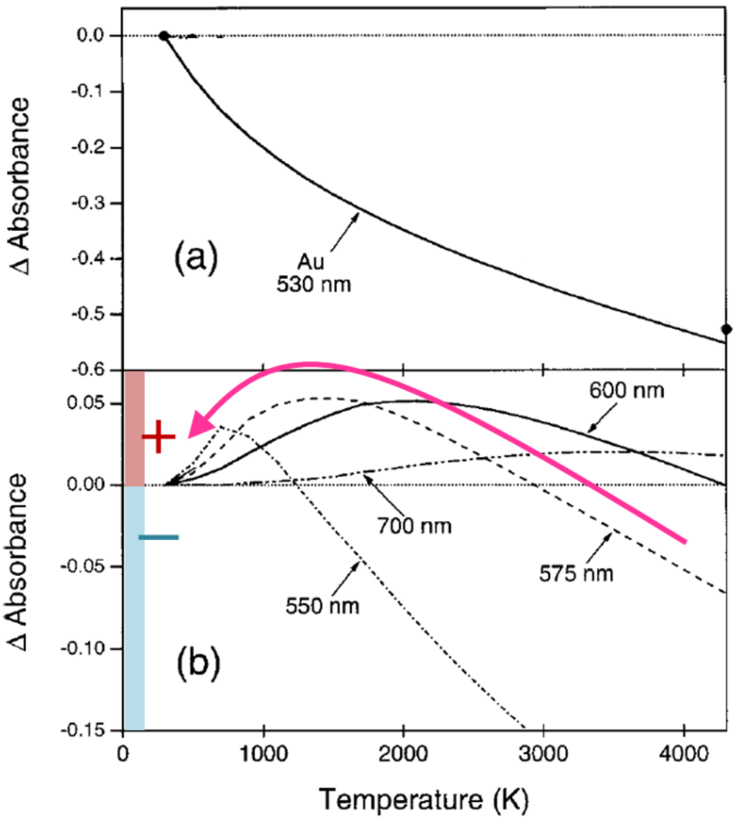


図 3.10. Hodak らによって計算された電子温度と吸光度変化の関係[9]

530 nm の依存性では吸光度変化と電子温度は 1 対 1 で対応しているが、数千 K に及ぶ高い電子温度では吸光度変化は徐々に飽和していく様子が見て取れる。長波長側の 550 nm, 575 nm, 600 nm では、例えば初期電子温度 4000 K から hot electron の減衰が始まったとすると、吸光度変化は増加してマイナスからプラスに転じ、その後さらに 1000 K 以下に冷えていく過程では減少し光励起前の温度へ近づいていく。この様子は、図 3.8 の実験から得られた吸光度変化の挙動と一致している。また、さらに長波長側の 700 nm では数千 K のときの吸光度変化は正であり、光励起直後に過渡吸収が現れると予想できる。実際、図 3.8 の長波長の 700 nm や 830 nm の吸光度変化には励起直後に、吸収が立ち上がる様子が確認できる。このように長波長側の過渡バンドの時間変化が吸光度の電子温度依存性から説明できたことから、長波長側の吸収は高い温度にある hot electron のプラズモン吸収であると考えられる。

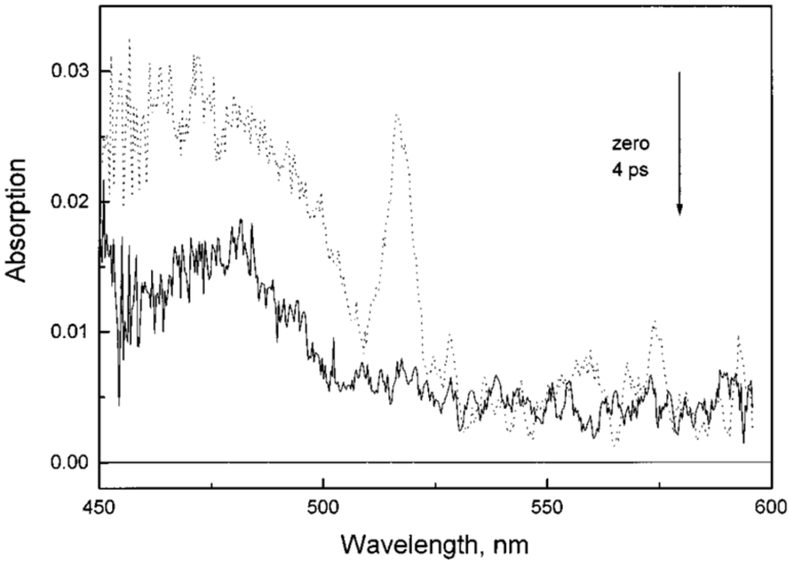


図 3.11. 直径 1.9 nm の金ナノ粒子の過渡吸収スペクトル[6]

短波長側に観測されている過渡吸収の起源を考える。Logunov らはこの過渡吸収がプラズモン吸収に関連があるのかどうかを調べるために、プラズモン吸収を示さないほど小さい直径 1.9 nm の金ナノ粒子の過渡吸収スペクトルを測定した[6]。その結果によれば、400 nm から 500 nm の波長に過渡吸収が現れるため、Logunov らはこの短波長側の過渡吸収をバンド間遷移によるものであると帰属した。

ここまで長波長側と短波長側の過渡吸収の由来について述べてきた。金属ナノ粒子の吸光係数$\sigma(\omega, T)$は式(3.1)で与えられる。ε_1, ε_2, ε_m はそれぞれ金属の誘電率の実部と虚部、ナノ粒子の存在する媒質の誘電率を意味する。ε_m には波長依存性、温度依存性は仮定していない。ε_1, ε_2 はそれぞれ自由電子を扱う Drude モデルから計算される項とバンド間遷移に由来する項の和で表される。

$$\sigma(\omega,T) \propto \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega\varepsilon_2(\omega,T)}{[\varepsilon_1(\omega,T)+2\varepsilon_m]^2+\varepsilon_2(\omega,T)^2} \tag{3.1}$$

$$\varepsilon_1(\omega,T)=\varepsilon_1^D(\omega,T)+\varepsilon_1^{IB}(\omega,T) \tag{3.2}$$

$$\varepsilon_2(\omega,T)=\varepsilon_2^D(\omega,T)+\varepsilon_2^{IB}(\omega,T) \tag{3.3}$$

上記の式(3.1), (3.2), (3.3)から分かるように吸光係数$\sigma(\omega, T)$は、自由電子による誘電率とバンド間遷移による誘電率に依存するが、これら 2 つの積の項が現れる。このため、どちら

か一方の誘電率に変化が起こったとしても、もう一方の誘電率の波長依存性を示す形のスペクトル変化が起こる可能性がある。このように分子系とは異なり、バンド構造を有する金属では過渡吸収の起源が観測されるスペクトル変化がうまく対応しないと考えられる。

3.4 時間分解 X 線回折測定

次に金ナノ構造体励起後のマイカ基板への影響を調べるために、同じ試料に対して時間分解 X 線回折測定を行った。励起波長は過渡吸収分光測定と同じく、400 nm であった。

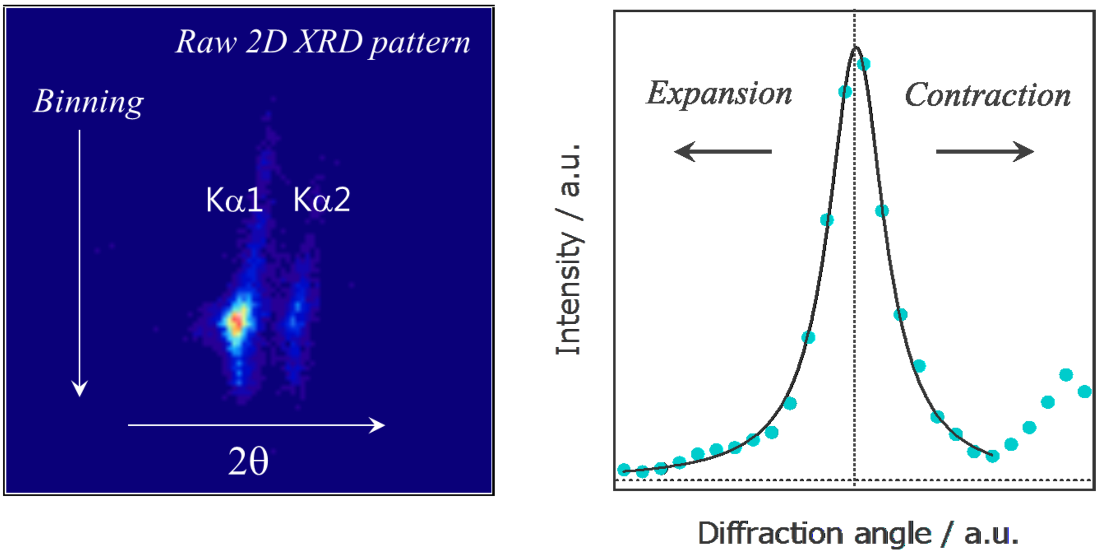


図 3.12. マイカ(0010)面の 2 次元 XRD パターン(左)
縦方向に積算して得られた 1 次元 XRD パターン(右)

図 3.12 に測定されたマイカ(0010)面の XRD パターンを示す。X 線 CCD で検出される XRD パターンは図 3.12(左)のような 2 次元のパターンである。Kα1 線と Kα2 線による回折ピークが確認できる。水平方向が回折角度を意味するため、縦にビニングすることにより図 3.12(右)に示すような 1 次元のパターンを得た。測定では回折強度の大きい Kα1 線によるピークの回折角度の変化を追った。励起光強度は 2.5 mJ/cm^2 とした。この励起光強度は金ナノ粒子の過渡吸収分光の研究に比べると 2 ケタ程度高いが、典型的な時間分解 X 線回折実験の励起光強度より 1 ケタ小さい値である。時間分解測定の前後では励起光非照射の条件で定常測定を行い、試料に恒久的な損傷がないかどうかを確かめた。

図 3.13 に時間分解 X 線回折パターンを示す。遅延時間 0 ps を過ぎると回折ピーク位置が負の遅延時間に比べ低角度側にシフトした。このシフト量は X 線 CCD の 1 ピクセル程度

であり、カメラ長と CCD の素子の大きさから見積もると回折角度にしておよそ 0.006 deg. に相当する。Bragg の式から実空間の距離に換算すると、これは 20 fm の結晶格子の膨張となる。この観測結果は、金ナノ構造体を光励起すると、その下にあるマイカ基板の結晶格子がピコ秒の時間スケールで膨張することを意味している。

この過渡的な格子膨張の時間スケールを知るために、回折ピーク位置を遅延時間に対してプロットした。回折ピーク位置は、回折ピークを単一の Lorentz 関数を用いフィッティングすることにより算出した。図 3.14 に回折ピーク位置の時間変化を示す。インセットには励起後 100 ps までの時間変化も合わせて示した。

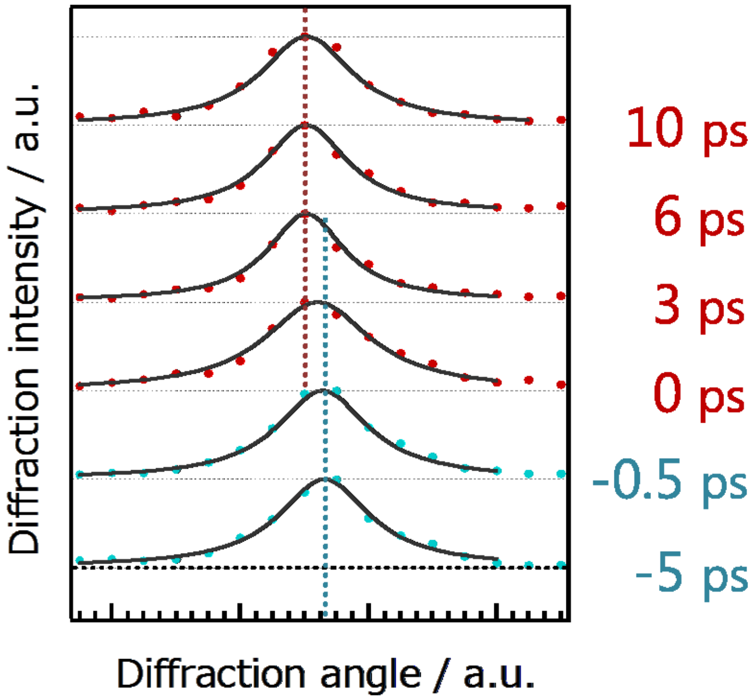


図 3.13. マイカ(0010)面の時間分解 X 線回折パターン

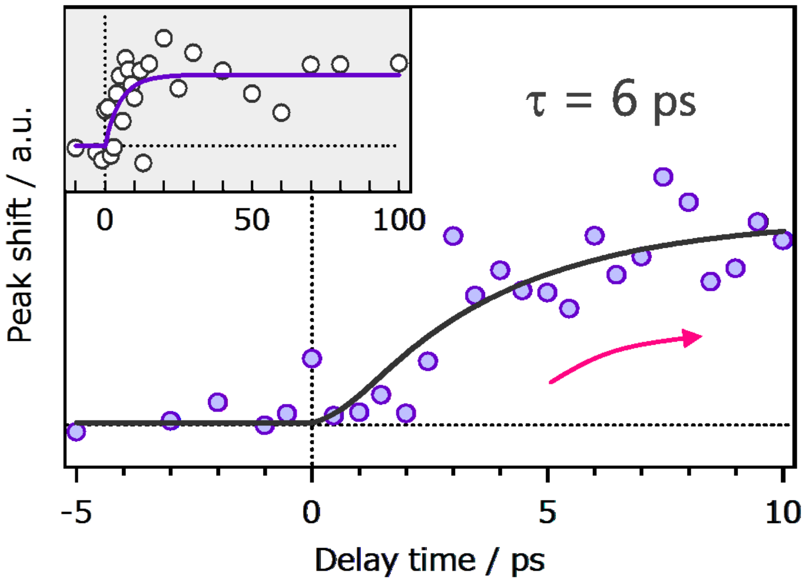


図 3.14. マイカ(0010)面の回折角度の時間発展

この回折ピークのシフトは 6 ps の時定数の指数関数でフィッティングすることができた。その後、少なくとも 100 ps までは一定値をとった。また、測定した遅延時間内では回折ピークの幅に変化はなかった。バルクのマイカ基板への浸み込み深さは 43 μm[10]と計算されるが、X 線回折が起こる Bragg 条件では X 線の侵入長はバルクに比べて 1 ケタ落ちることが知られている。この効果と入射 X 線が入射角度をもってマイカ基板に照射されることを考慮すると、本測定における X 線のマイカ基板への浸み込み深さは 1.7 μm と算出される。回折幅に変化が起こらず回折角度のみが低角度側に変化したことから、X 線で観測している表面から深さ 1.7 μm の領域が均一に膨張したと考えられる。

3.5　マイカ基板の超高速格子膨張

時間分解 X 線回折測定において観測されたマイカ基板の超高速格子膨張の原因を考察する。その可能性として、熱拡散の影響、超高速フォノン-フォノンカップリング、マイカ基板への電子注入、またそれに伴う圧電効果を挙げ、それらの妥当性を検証した。

3.5.1　熱拡散の影響

励起光照射により金ナノ構造体中に hot electron が生成し、電子-フォノンカップリングにより金の結晶格子にエネルギーが受け渡され、格子温度が上昇する。まず、この格子温度の上昇幅を見積もるために、電子温度と格子温度の関係を扱う二温度モデルに基づくシ

ミュレーションを行った。

二温度モデルでは、式(3.4)と(3.5)に示すように電子温度 T_e と格子温度 T_l のレート方程式を扱う[9, 11]。

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e - T_l) \tag{3.4}$$

$$C_l\frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l) \tag{3.5}$$

$$C_e = \gamma T_e \tag{3.6}$$

ここで、T_e と T_l は電子温度と格子温度であり、C_e と C_l はそれぞれ電子比熱(電子比熱の電子温度に対する比例定数γ : 66 $\mathrm{Jm^{-3}K^{-2}}$)と格子比熱(2.4×10^6 $\mathrm{JK^{-1}m^{-3}}$)を表す[9]。g は電子-フォノンカップリング定数(3.0×10^{16} $\mathrm{Wm^{-3}K^{-1}}$)である[9]。結晶格子の有する比熱は一定値としたが、電子比熱は電子温度に比例するようにした。電子比熱が一定とすると、式(3.4)と(3.5)は分子系のレート方程式と同じである。

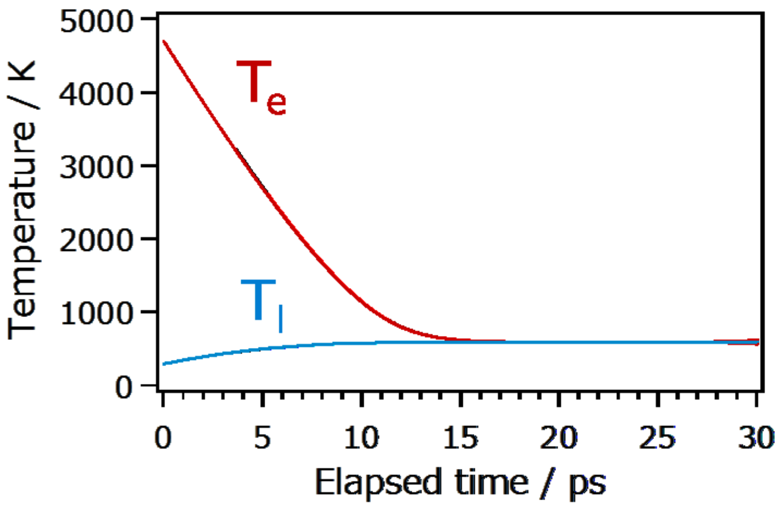


図 3.15. 二温度モデルに基づくシミュレーションより得られた
金の電子温度と格子温度の時間変化

図 3.15 に二温度モデルに基づくシミュレーションから得られた金の電子温度と格子温度の時間変化を示す。初期電子温度は、励起光強度 2.5 $\mathrm{mJ/cm^2}$ と金薄膜の吸光度、そして金の

電子比熱から計算された 4700 K とした。光励起直後のこの 4700 K の温度は、15 ps 程度で格子温度との間で平衡に至っている。このときの格子温度は 597 K であった。

597 K の金からそれに接しているマイカ側に熱が伝わったことにより、マイカ基板の結晶格子が膨張したと仮定し、ピコ秒のスケールでどれほどの深さまで影響を与えるのかを考察した。マイカの熱拡散係数から、時間分解 X 線回折測定において格子膨張が観測された 6 ps では、金とマイカの界面から 10 nm の深さまで熱が伝播すると計算された。この 10 nm という深さは X 線回折で観測している 1.7 μm の領域よりはるかに小さい。そのため、本研究で観測された高速な格子膨張への寄与は無視できるほど小さいと結論できる。

3.5.2 超高速フォノン-フォノンカップリング

他の格子膨張の原因として、金からマイカ基板へのフォノン-フォノンカップリングにより音波としてエネルギーが緩和したという可能性が考えられる。励起光強度にも依存するが一般的なフォノン-フォノンカップリングの時間スケールは数十ピコ秒であると報告されている。これは金とその周囲の媒質のフォノンモードの振動数の不一致に原因すると思われる。言い換えれば、金と周囲の媒質との間に、近い振動数のフォノンモードが存在すれば、金から媒質へ隔たりなく光速にエネルギーが音波として伝搬することができるかもしれない。この可能性を検証するために、音波として伝わった場合の速度を計算した。X 線の侵み込み深さ 1.7 μm まで 6 ps で音波が伝わったとすると、その速度は 2.8×10^5 m/s と算出される。この速度は音波、もしくは衝撃波としても速過ぎるため、少なくとも本研究で観測している時間領域では、この超高速フォノン-フォノンカップリングの影響は小さいと考えられる。

3.5.3 マイカ基板への電子注入

3.5.1 と 3.5.2 で確認したように、熱や音波の形で金からマイカ基板へエネルギーが緩和したとすると、その時間スケールが合わない。そのため、金ナノ構造体中に生成した hot electron が直接マイカ基板に作用するような新たな緩和過程を導入する必要がある。その可能性のひとつとして、金からマイカ基板への電子注入を提案する。

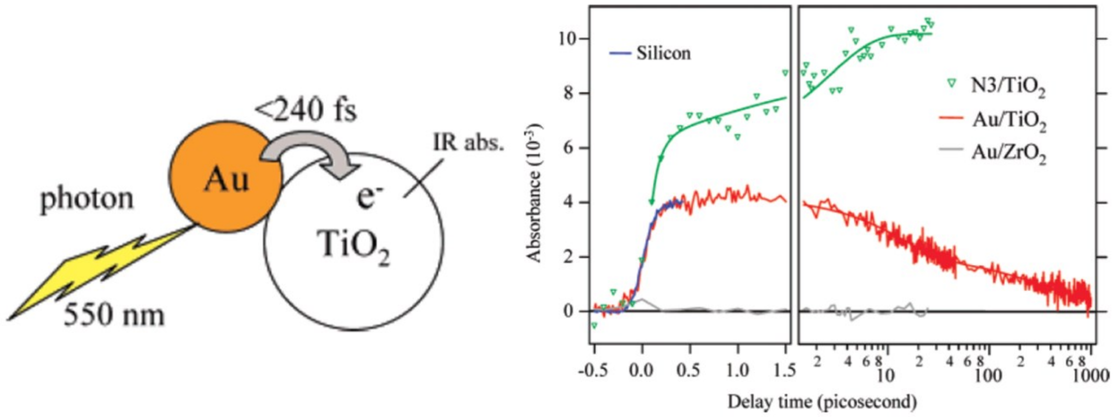


図 3.16. プラズモン励起に伴う金ナノ粒子から TiO2 粒子への電子注入の模式図(左)
注入された電子の中赤外吸収の時間変化(右)[12]

図 3.16 に既報の光励起された金ナノ粒子から酸化チタン粒子への電子注入と、酸化チタンに注入された電子の中赤外領域の吸収の時間変化を示す[12]。この測定では、表面プラズモン吸収に共鳴する 550 nm の光で hot electron を生成し、酸化チタンに注入された電子の吸光度変化を 3500 nm の中赤外光で検出している。Furube らの報告によれば、この電子注入は数百フェムト秒という非常に短い時間で起こる。本研究の金ナノ構造体とマイカ基板からなる系でも同様の現象が起こったとすると、部分的に観測結果を解釈することができる。すなわち、光励起により金ナノ構造体中に生成した hot electron は電子-フォノンカップリングにより金の格子へエネルギーを受け渡すプロセスより早く、マイカの伝導帯に注入され、そして注入された電子に対する応答として、6 ps の時定数で格子膨張が観測されたと考えることができる。このようなプロセスを Furube らは中赤外領域に現れる過渡吸収の形で検出しているが、本研究では周辺媒質の格子膨張の形で X 線回折により検出したのではないかと考えられる。

しかし、上記の電子注入による解釈では、注入された電子の影響を及ぼす範囲をうまく説明することができない。酸化チタンの場合は 1 eV のエネルギーの弾道電子の平均自由行程は 20-150 nm と報告されている[13]。これは X 線で観測している 1.7 μm の数十分の 1 に過ぎず、その寄与は小さい。また、回折幅に変化がなかったことから、観測範囲が均一に格子膨張したということにも反する。しかし、電子による直接的なエネルギーの伝搬は高速な格子膨張を説明できることから、部分的には注入された電子による過渡的格子膨張の可能性は排除できないと考えた。

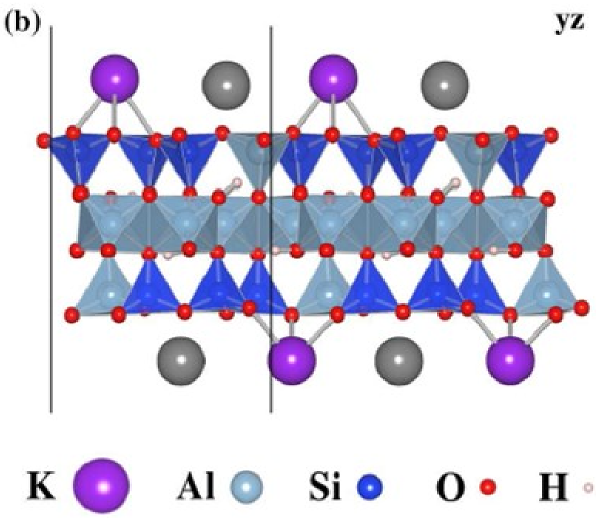


図 3.17. (100)面方向から見たマイカの結晶構造[14]

3.5.4　界面に発生した電荷による圧電効果

前項で提案した電子注入による解釈では、電子の作用する厚みと X 線で観測した厚みに相違があったため、完全に起こった現象を説明できたとは言えない。そこで、本項では圧電効果によりマイカ基板の膨張を考察した。金ナノ構造体から放出された hot electron はマイカにそれほど侵み込まず、金とマイカの界面に留まるとすると、マイカの表面には負の電荷が生じることになる。この負電荷の発生により、界面のマイカの単位格子には電子分極が引き起こされ、それが図 3.17 に示したマイカの結晶の深さ方向にドミノ倒し的に分極が進行する。マイカは比誘電率 5.4 の誘電体[15]であり、圧電効果を示す可能性がある。強誘電体の時間分解 X 線回折測定は、Elsaesser のグループによって行われて励起後ピコ秒のスケールで回折角度の増減を観測している[16, 17]。これらの研究では、圧電効果ではなく光励起に伴う光学フォノンの伝播として説明している。この光誘起圧電効果による格子膨張と考えれば、6 ps の非常に短い時間内に 1.7 μm 厚のマイカが膨張したことを説明できる。金とマイカの界面に侵み出した hot electron により連鎖的に引き起こされる格子内の分極が起こる。この分極の進行は、電場の伝わる速度に匹敵すると考えられるため、衝撃波や熱より極めて速く結晶中を進行すると考えられる。

この圧電効果による解釈を検証するためには、より圧電性の高い石英基板を用い、本研究と同じ実験をすればよい。すなわち、同程度の島状ナノ構造の金薄膜を石英基板状に蒸着し作製した金蒸着石英基板を時間分解 X 線回折測定で測ればよい。圧電効果による解釈が妥当であるならば、石英基板の結晶格子はマイカの場合に見られたよりも顕著な格子膨張が観測できると期待される。

参考文献

[1] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668(2003).

[2] K.A. Willets, R.P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267(2007).

[3] C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857(2005).

[4] J. Homola, *Chem. Rev.* **108**, 462(2008).

[5] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2834(2007).

[6] S. Logunov, T. Ahmadi, M. El-Sayed, J. Khoury, R. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3713(1997).

[7] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L.V. Brown, J. Cheng, J.B. Lassiter, E.A. Carter, P. Nordlander, N.J. Halas, *Nano Lett.*, **13**, 240(2013).

[8] T. Karakouz, D. Holder, M. Goomanovsky, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Chem. Mater.*, **21**, 5875(2009).

[9] J.H. Hodak, I. Martini, G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6958(1998).

[10] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**, 181(1993).

[11] R.H.M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagedijk, *Phys. Rev. B*, **51**, 11433(1995).

[12] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14852(2007).

[13] E.W. McFarland, J. Tang, *Nature*, **421**, 616(2003).

[14] A.N. Rudenko, F.J. Keil, M.I.Katsnelson, A.I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **83**, 045409(2011).

[15] 化学便覧基礎編Ⅱ，丸善

[16] F. Zamponi, J. Stingl, M. Woerner, T. Elsaesser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 6156(2012).

[17] M. Woerner, F. Zamponi, Z. Ansari, J. Dreyer, B. Freyer, M. Premont-Schwarz, T. Elsaesser, *J. Chem. Phys.*, **133**, 064509(2010).

第 4 章 溶液内アゾベンゼンの光異性化過程の観測の試み

4.1 緒言

ある種の分子は光照射に伴い、分子構造を変え別の異性体へと変化する。この現象は光異性化と呼ばれ、生物学的にも工学的にも重要な光化学反応である。例えば、網膜の視細胞に存在するロドプシンはレチナールという発色団をもち、このレチナールの光異性化に始まるロドプシンの構造変化により我々は光を知覚することができる。また、光照射により可逆的に異性体間で反応が起こることから、分子ひとつひとつを記憶媒体として利用する分子メモリへの応用も期待されている。光異性化を示す代表的な分子のひとつにアゾベンゼンがある。図 4.1 に示すように、アゾベンゼンにはトランス体とシス体の 2 種類が存在する。トランス体に紫外光を照射するとシス体へ異性化し、逆にシス体は可視光照射に伴いまたは熱的にエネルギー的に安定なトランス体へと異性化する。このアゾベンゼンの光異性化を調べるため、過渡吸収分光法や時間分解蛍光分光法による研究がなされ数ピコ秒という非常に短い時間内に光異性化反応が完了するという結果が得られている。しかし、光励起状態における構造変化の時間発展を直接的に観測した例はなく、いまだに議論の余地が残るところである。

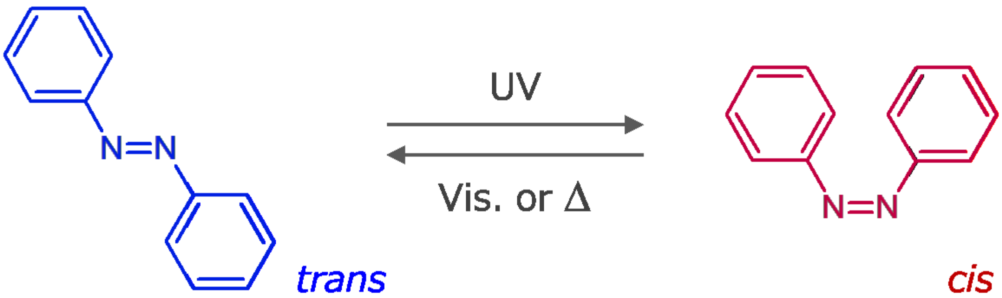


図 4.1. アゾベンゼンの光異性化反応

溶液中に存在するアゾベンゼンに対して時間分解 X 線散乱測定を適用し、光異性化途中の中間体の分子構造を直接観測できれば、その反応機構の解明につながると期待される。本章では時間分解測定に先立ち、定常状態におけるトランス体とシス体のアゾベンゼン誘導体の分子構造の観測、過渡吸収分光測定による光異性化中間体の寿命の測定、そして量子化学計算によるアゾベンゼン誘導体のポテンシャルエネルギー表面の探索を行った。そして最後に、時間分解 X 線散乱測定において期待される信号強度を見積もった。

4.2　アゾベンゼンの光異性化に関する先行研究

アゾベンゼンには前述のようにN=N二重結合に関してトランス体とシス体の2種類の異性体が存在する。図4.2にこれらの異性体の吸収スペクトルを示す。トランス体の吸収スペクトルには400 - 500 nmの可視域の弱い吸収と250 - 350 nmの紫外域に強い吸収が確認できる。可視域の吸収はn-π*遷移に、紫外域の吸収はπ-π*遷移に対応する。それに対して、シス体のスペクトルでは可視域の弱い吸収が増大し、紫外域の吸収が減少する。これはトランス体からシス体への構造変化に伴い、本来禁制である n-π*遷移のモル吸光係数が増加するためであると考えられる。

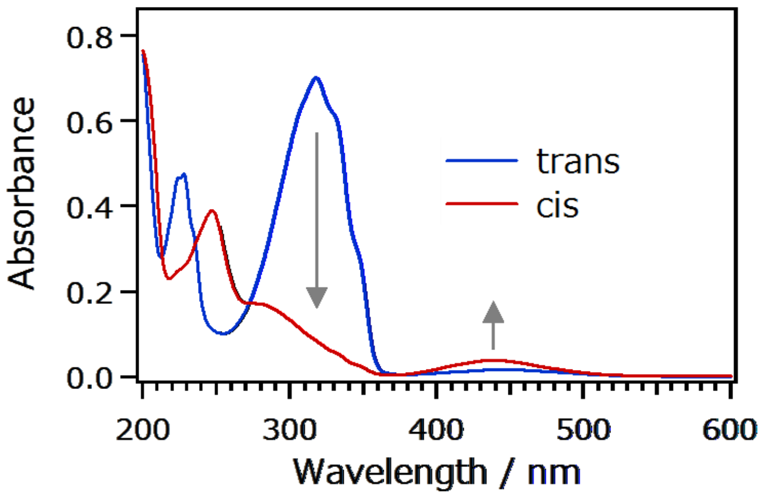


図4.2. アゾベンゼンの吸収スペクトル(溶媒：シクロヘキサン)

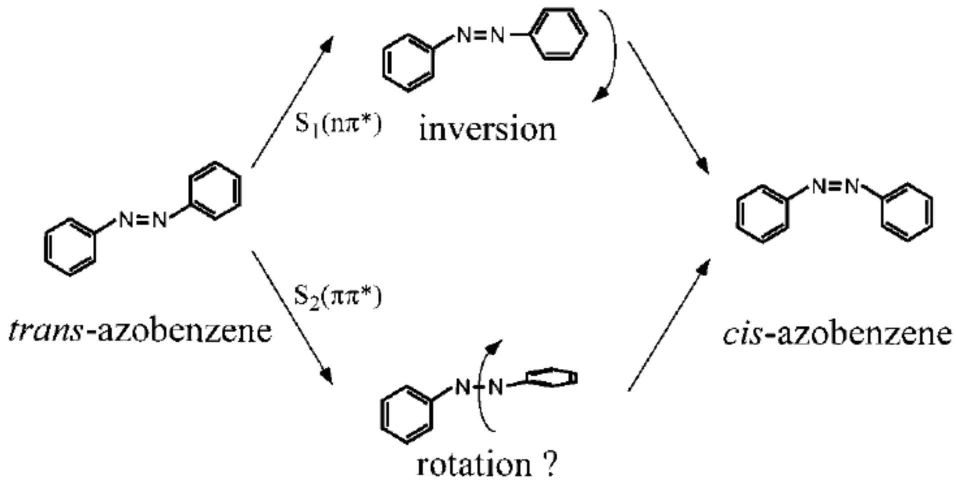


図4.3. 先行研究より提案されているアゾベンゼンの反転機構と回転機構[1]

アゾベンゼンの光異性化反応は古くから興味関心をもたれており、その反応メカニズムについても議論がなされてきた。図 4.3 に示すように、これまで大きく分けて回転機構と反転機構の２つが提案されている。回転機構では、N=N 二重結合が単結合にほどけそれを軸にフェニル基が回転し光異性化が進行する。対して、反転機構は、二重結合性を保ったままフェニル基が分子平面内を平行移動することシス体へ移り変わるというものである。

Rau らは図 4.4 に示すようなアゾベンゼン誘導体を合成し、その光異性化の量子収率を調べた。このアゾベンゼン誘導体は２つのアゾベンゼン骨格がスルフィド基によってつながれ、回転機構が制限されている。しかし、この分子は光異性化を示したことから、Rau らは、アゾベンゼンはスチルベンのような C=C 二重結合周りの回転機構の他に、フェニル基が分子内平面を平行移動する反転機構が存在することを示した。また、その量子収率は、S_1 励起のアゾベンゼンのそれと変わらなかったため、アゾベンゼンの S_1 励起で開始される光異性化は反転機構で進むとした。

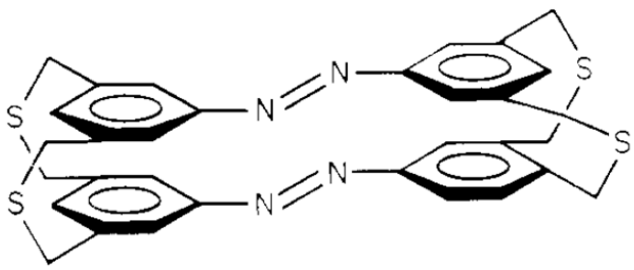


図 4.4. Rau らによって合成された
回転機構による光異性化が阻害されたアゾベンゼン誘導体[2]

このような定常状態の測定に基づく議論に対して、Lednev らはアゾベンゼンの紫外可視領域の過渡吸収スペクトル測定から、アゾベンゼンの光異性化の時間スケールに関する情報を得た[3, 4]。図 4.5 に Monti らが計算したアゾベンゼンのポテンシャル面をもとに、Lednev らの過渡吸収スペクトル測定の結果を対応させ得られた反応スキームを示す。Lednev らは S_2 励起では S_2 状態から緩和し回転機構で生じたねじれた S_1 状態を経て、S_0-S_1 の円錐交差(Conical intersection, CI)を介してシス体が生成し、S_1 励起では反転機構の S_1 ポテンシャル面に沿って異性化が進行すると考えた。この反応スキームは S_1 励起と S_2 励起の場合で異性化収率が異なることを説明できる。

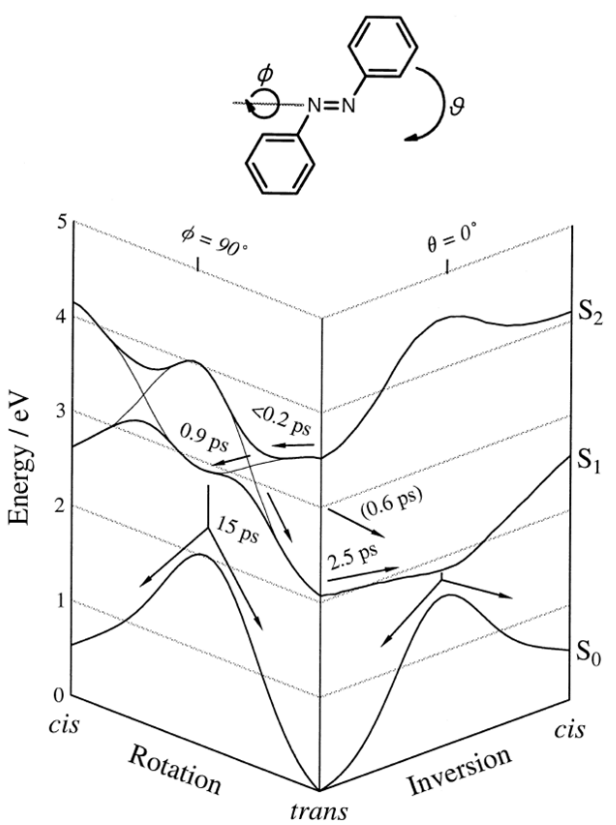


図 4.5. Monti らが計算したアゾベンゼンのポテンシャル面をもとに Lednev らが過渡吸収分光測定の結果を対応させ得られた光異性化の反応スキーム[3]

Fujino らは過渡吸収分光に加えて、励起状態の分子構造に関する情報が得られる時間分解ラマン分光法を用い、エチレングリコール中のアゾベンゼンの光異性化に関して新たな知見を得た[5]。図 4.6 に示すように、S_2 励起後高速な内部転換により生じた S_1 状態に共鳴させた時間分解ラマンスペクトルには、N=N 二重結合の伸縮に帰属される振動モードが観測された。これは基底状態である S_0 状態の振動数とほとんど変化がない。この観測結果から、Fujino らは光異性化の進行する S_1 状態においても N=N 結合は依然として二重結合性を保っており、S_1 状態が”Twisted S_1”ではないことを示した。また、時間分解蛍光分光法の結果から、S_2 状態から S_1 状態への内部転換の量子収率がほぼ 1 であることを突き止めた。これらの結果に基づき、S_2 励起で起こると考えられていた回転機構は主な異性化の経路ではなく、図 4.7 に示すように S_1 状態への緩和した後反転機構により異性化が起こると結論した。

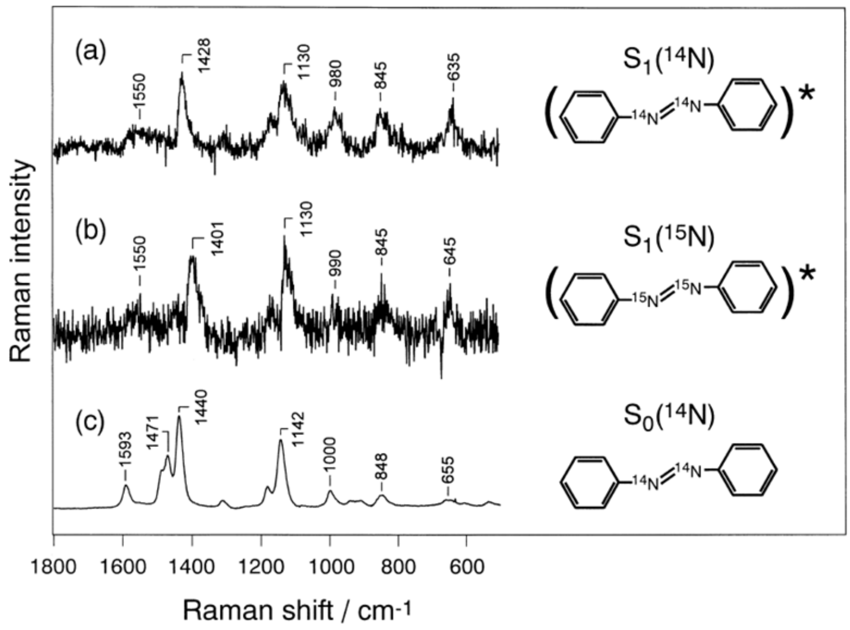


図 4.6. Fujino らによって報告されているエチレングリコール中の S_1 状態と S_0 状態のアゾベンゼンの自発ラマンスペクトル(S_1 状態は遅延時間 0 ps で測定)[5]

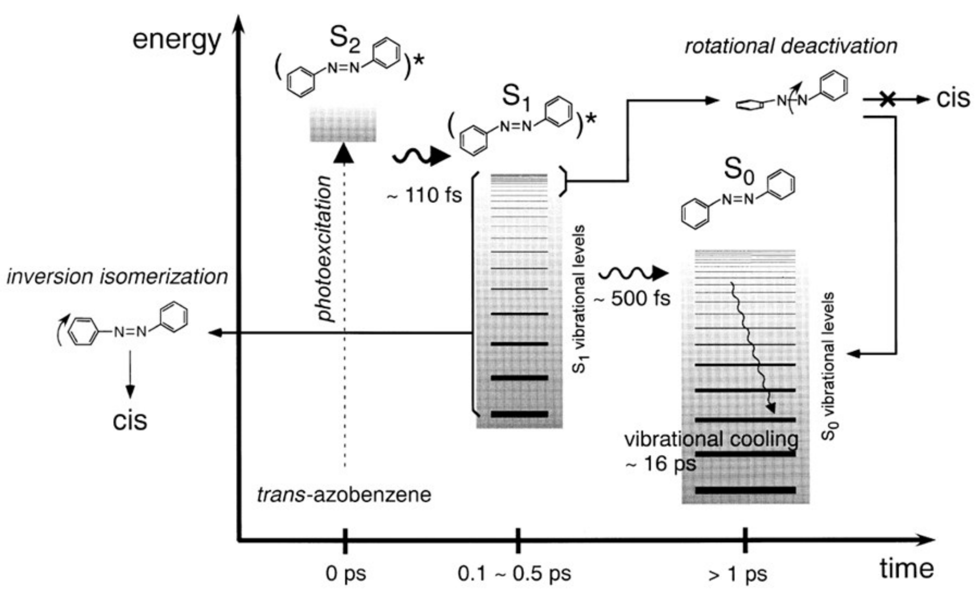


図 4.7. Fujino らの提案したアゾベンゼンの光異性化の反応スキーム[5]

これらの分光学的研究から、アゾベンゼンの光異性化は S_1状態から進行すること、その異性化中間体は N=N 二重結合を維持していることが確かめられた。近年、Diau らは量子化学計算によるポテンシャル面の探索から、図 4.8 に示すような協奏的反転機構と呼ばれる反応メカニズムを提案した[6]。これは、アゾベンゼン分子の C, N, N, C 原子が一直線上に並ぶ CI を経て光異性化が進行するというモデルである。従来の反転機構に沿って S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル面を計算してもその間には CI は確認できず、計算化学からは S_0 状態と S_1 状態の間に明確な CI が存在する回転機構が優位であった。しかし、この協奏的反転機構ではそれが説明でき、なおかつ N=N 二重結合を保持しながら異性化が進む。

このようにアゾベンゼンは簡単な構造の基本的な分子であるにもかかわらず、その光異性化の反応機構について様々な議論がなされている。これまでの先行研究では電子状態に共鳴する光吸収や発光に基づく手法による観測結果から議論がなされており、Fujino らの時間分解ラマン分光による N=N 二重結合の議論のほかには、光異性化中間体の構造に関する直接的かつ実験的な論拠はない。スペクトルから導き出せる構造情報にも限界があるという感がある。また、量子化学計算によるポテンシャル面は、異性化経路を特徴づける 1 つのパラメータに沿ったものであり、様々な構造的自由度の存在する異性化の描像に迫ることは難しい。そのため、原子間距離を直接的に観測できる X 線を用いた構造解析からアゾベンゼン誘導体のトランス体、シス体また、時間分解測定により光異性化で生じる中間体の構造をあいまいさなく捉えることが強く望まれる。

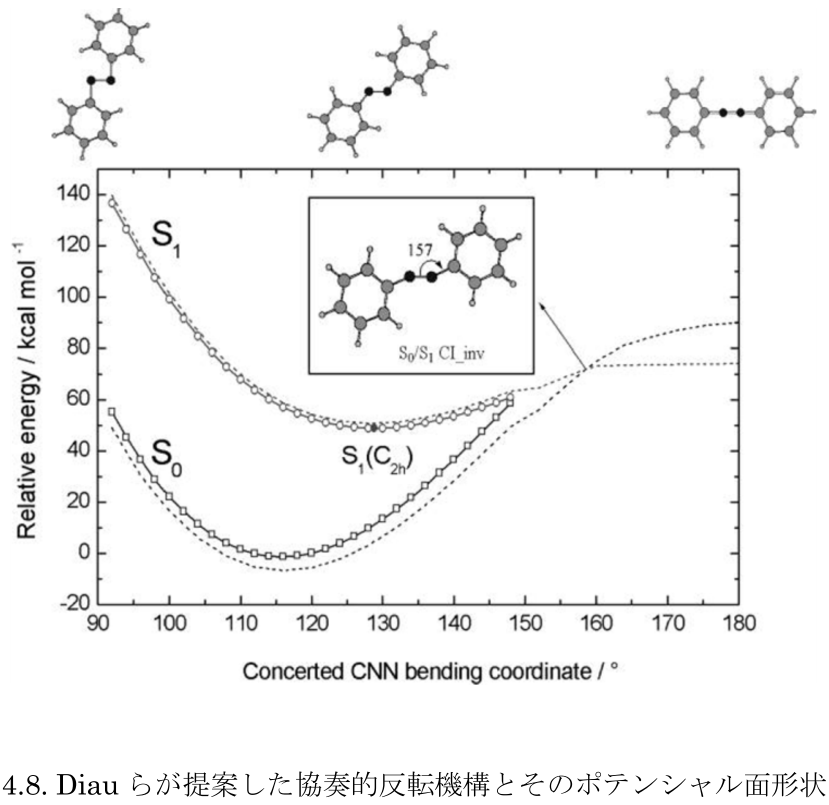


図 4.8. Diau らが提案した協奏的反転機構とそのポテンシャル面形状[6]

4.3 試料

溶液の X 線散乱測定では溶質分子だけでなく溶媒分子も観測することができ、溶質分子の周りの溶媒和の様子を捉えることが可能である。時間分解測定では、光励起による溶質分子の構造変化に伴って溶媒分子の配向の変化が観測されている。これらの溶媒和の変化は従来の時間分解蛍光分光法では動的ストークスシフトとして観測されているが、距離情報として直接得られる点が X 線散乱測定の特長である。しかし、X 線散乱能に応じて溶媒分子にも感度があるということは相対的に溶質分子が観えにくくなるということでもある。溶質分子の構造を十分なコントラストで観測するには、溶質分子への重原子の導入と高い溶質濃度が必要になる。X 線回折・散乱において X 線を散乱するのは電子であるため、電子数の多い重原子を導入することにより溶質分子に対する選択性を上げることができる。また、溶媒分子数に対する溶質分子数を増やすことも重要である。一般的なバルクの有機溶媒の濃度が 10 M 前後だとすると、分光的手法で用いられるような 10^{-4} - 10^{-5} M の濃度の希薄溶液では溶質と溶媒の比は 1：10^5 以下となり、X 線散乱強度における溶質分子の寄与はほぼない。溶液の時間分解 X 線散乱の先行研究では、通常数十 mM の濃度の溶液試料が測定の対象となっている[7]。この濃度では、溶媒分子の数に対して数百分の 1 の溶質分子が溶液内に存在することになる。

本研究では､X 線散乱測定において溶液中の大多数の溶媒分子に対してアゾベンゼンの分子構造を観測しやすくするため、ハロゲン原子を導入したアゾベンゼン誘導体を試料対象とした。図 4.9 に候補としたアゾベンゼン誘導体の分子構造を示す。それぞれフェニル基のパラ位に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を導入した誘導体である。これらの誘導体は龍谷大学理工学部内田欣吾教授に合成・提供して頂いた。これらのハロゲン化アゾベンゼンは無置換のアゾベンゼンと同様にトランス体が熱的に安定であり、光非照射時は大多数のアゾベンゼン分子がトランス体である。

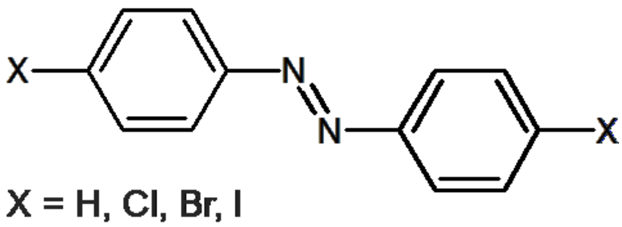


図 4.9. アゾベンゼン誘導体の分子構造

まず、これらの基底状態のアゾベンゼン誘導体の電子構造を理解するために、定常吸収スペクトルを測定した。図 4.10 にトランス体のアゾベンゼン誘導体のシクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを示す。このスペクトルには、400 nm から 500 nm にわたる S_1<-S_0 吸

収と紫外領域の S_2<-S_0 吸収及び S_n<-S_0 吸収が観測された。

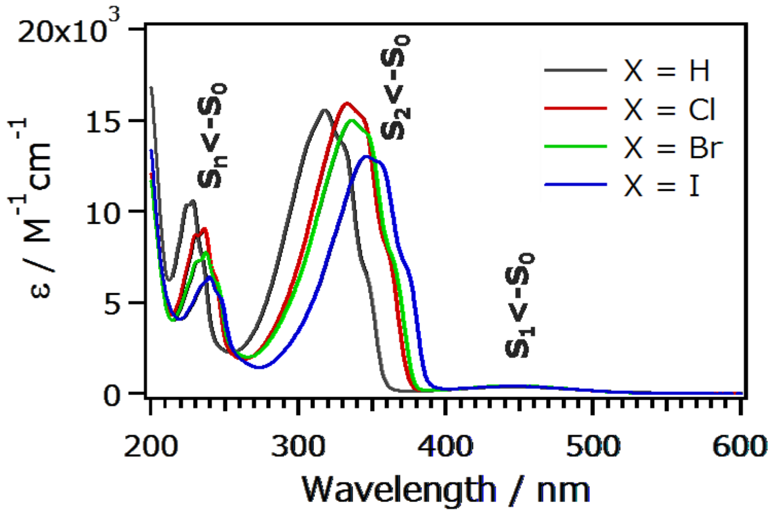


図 4.10. アゾベンゼン誘導体(トランス体)の吸収スペクトル

これらの吸収ピークの置換基依存性を考察するために、図 4.11 に置換基の電子吸引性または電子供与性を表す Hammett の置換基定数に対して、S_1<-S_0, S_2<-S_0, S_n<-S_0 吸収の極大吸収波長をプロットしたものを示す。Hammett の置換基定数は、無置換の安息香酸と置換基を導入した安息香酸の酸解離定数の違いから置換基の電子吸引性または電子供与性を数値化したものである。図 4.11 を見ると 400 nm - 500 nm に広がる S_1<-S_0 遷移(nπ*)に対応する弱い吸収は 4 種類の置換基に対してその極大吸収波長はほぼ変わらない。それに対して、S_2<-S_0 遷移(ππ*), S_n<-S_0 遷移に対応する吸収極大波長は置換基の電子吸引性(H < Cl < Br < I)が増すにつれて徐々に長波長側にシフトすることが確認できる。

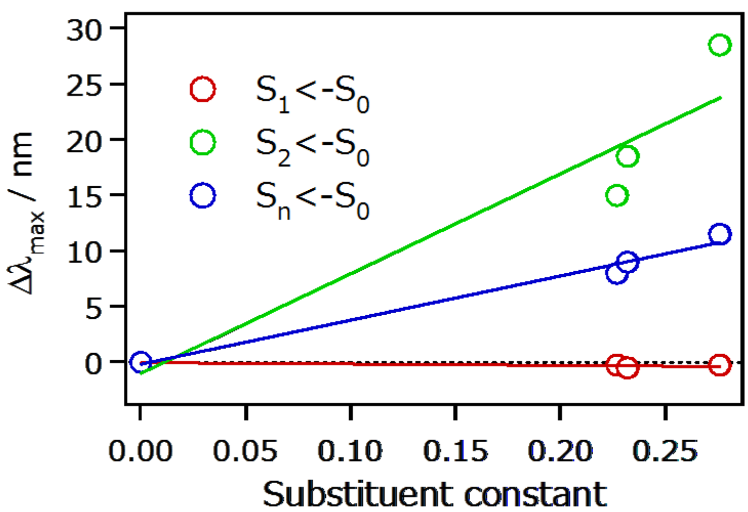


図 4.11. 電子吸引性置換基の変化に伴うトランス体誘導体の極大吸収波長シフト

次にトランス体のアゾベンゼン誘導体に紫外光(365 nm)を照射して得られたシス体のアゾベンゼン誘導体の吸収スペクトルを図 4.12 に示す。

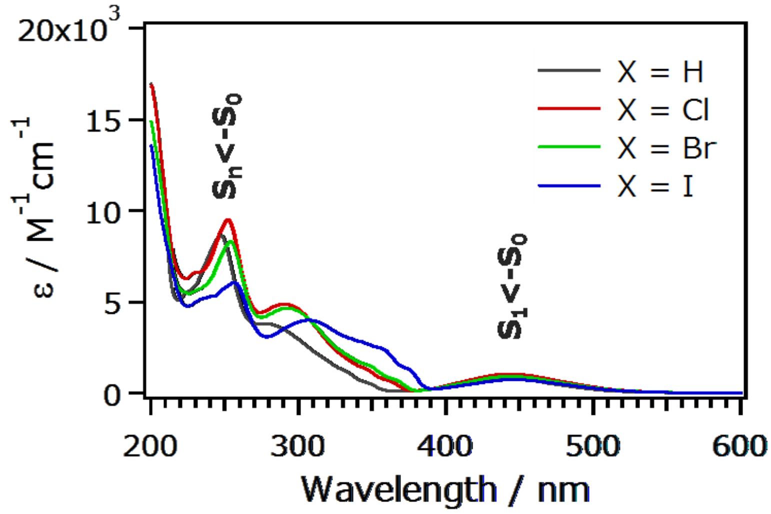


図 4.12.アゾベンゼン誘導体(シス体)の吸収スペクトル(紫外光照射飽和状態)

トランス体の場合と同様にその吸収ピークの極大吸収波長を比べると、S_1<-S_0 遷移(ππ*), S_n<-S_0 遷移ともに置換基の電子吸引性の増加とともに長波長シフトを示した。図 4.13 にこれらのシス体誘導体の置換基定数に対する極大吸収波長の変化を示す。シス体も同様に吸収ピークは長波長側にシフトしたが、その程度はトランス体の場合に比べて小さかった。

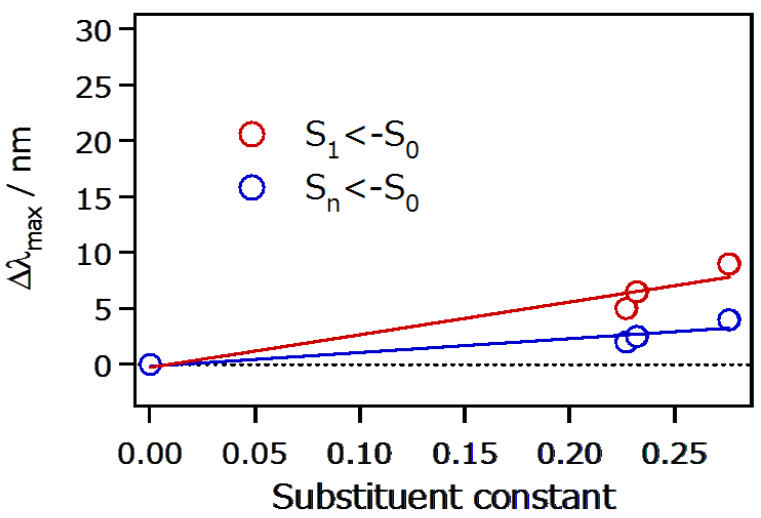


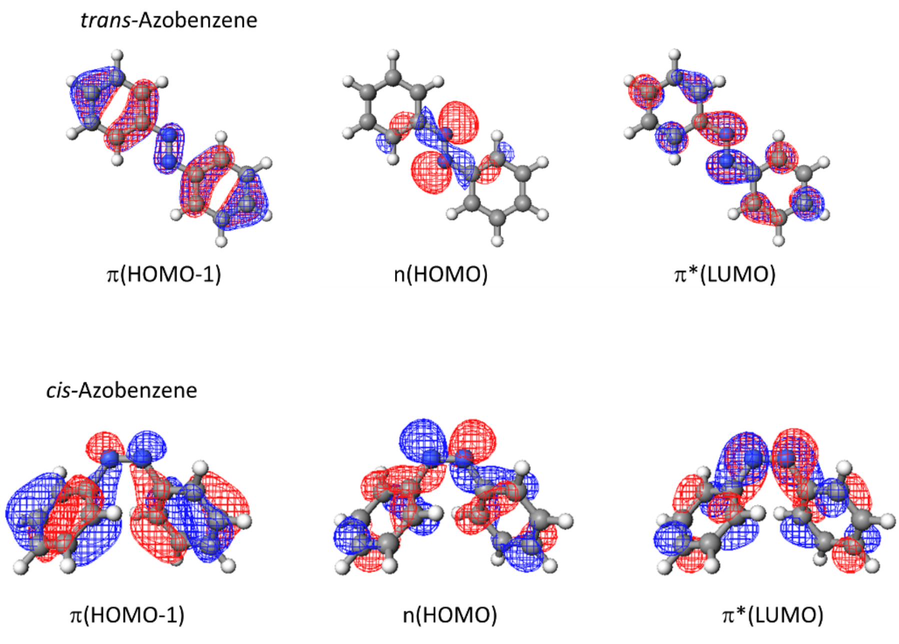
図 4.13. 電子吸引性置換基の変化に伴うシス体誘導体の極大吸収波長シフト

トランス体とシス体のこれらの吸収ピークのシフトについて量子化学計算をもとに考察

する。図 4.14 にアゾベンゼンとヨウ素置換体であるジヨードアゾベンゼンの量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d) for H, C, N, LanL2dz for I)から得られた最適化構造を用いて計算した HOMO-1, HOMO, LUMO の分子軌道を示す。Christina らの報告から p 軌道は HOMO-1 に n 軌道は HOMO にπ^*軌道は LUMO に帰属した。[8] つまり、S_1<-S_0 遷移($n\pi^*$)は HOMO から LUMO への遷移であり、S_2<-S_0 遷移($\pi\pi^*$)は HOMO-1 から LUMO への遷移である。図 4.14 のトランス体のアゾベンゼンとジヨードアゾベンゼンの HOMO-1 を比べると、ジヨードアゾベンゼンでは導入されたヨウ素原子の軌道がベンゼン環の軌道と互いに逆位相の関係にありジヨードアゾベンゼンの HOMO-1 がアゾベンゼンの HOMO-1 に比べて不安定化されることが予想される。それに対してこれらの HOMO は N=N 結合周辺に分布しており、パラ位の置換基の影響を受けにくいと考えられる。

この効果の模式図を図 4.15 に示す。置換基の電子吸引性が H<Cl<Br<I の順に増すにつれて HOMO-1 が不安定化し LUMO<-HOMO-1 間のエネルギー差が小さくなり、S_2<-S_0 吸収の吸収ピークが長波長シフトしたと考えられる。また、置換基を導入しても HOMO のエネルギーはあまり変わらないため、LUMO<-HOMO 間のエネルギー差もほとんど変わらず S_1<-S_0 吸収の極大吸収波長はシフトしなかったと考えられる。

シス体のアゾベンゼンとの HOMO-1, HOMO, LUMO を見てみると、トランス体の場合とは異なり HOMO-1, HOMO ともに電子密度が非局在化している。このため、置換基の導入で HOMO は不安定化され LUMO<-HOMO の遷移エネルギーは小さくなり S_1<-S_0 吸収の極大吸収波長は長波長シフトしたと考えられる。



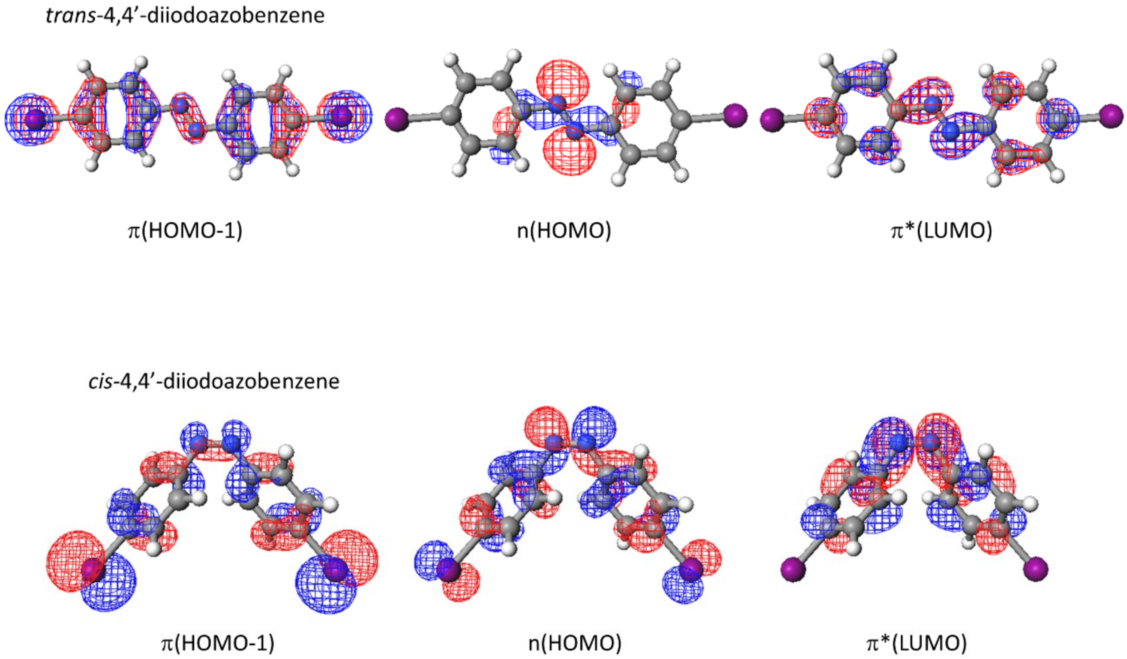


図 4.14. アゾベンゼンとジヨードアゾベンゼンのフロンティア軌道

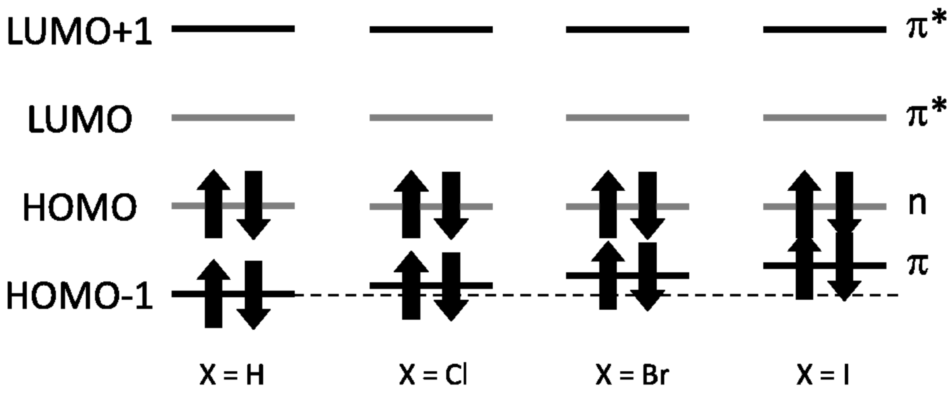


図 4.15. 置換基の導入に伴う分子軌道の変化

4.4　　定常 X 線散乱測定

4.4.1　　粉末 X 線回折装置

定常状態のアゾベンゼン誘導体溶液の X 線散乱測定は、市販の粉末 X 線回折装置(MacScience, M03XHF)を利用し行った。図 4.16 に X 線回折装置図を示す。X 線管より発生した銅の Kα線(1.541 Å)は発散スリット(DS)を通り試料に照射される。試料において回折・散乱された X 線は散乱スリット(SS)と受光スリット(RS)を通りシンチレーション計数管で検出される。S_1 と S_2 はソーラスリットと呼ばれ、紙面に対して垂直な方向の X 線の広がりを抑えるためのものである。また、散乱スリットの手前にはβフィルターが挿入されており、入射 X 線に含まれる Kβ線によるピークのブロード化を防いでいる。測定は、透過型の配置で行われた。

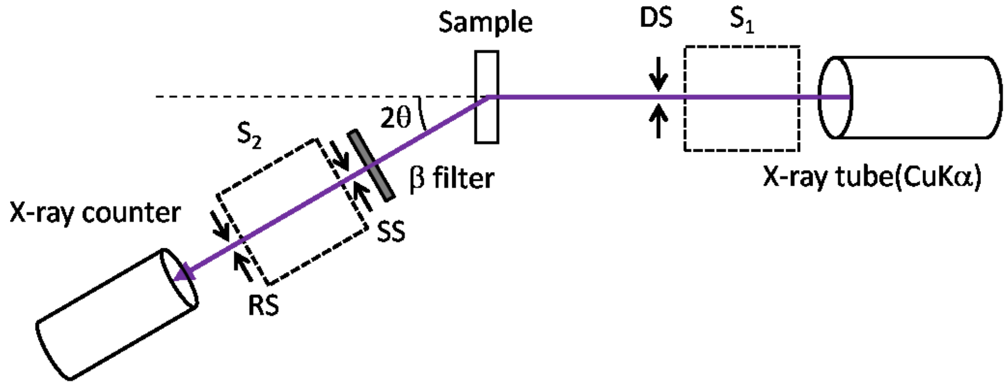


図 4.16. 粉末 X 線回折装置図

DS, SS, RS のスリット幅などの測定条件を表 4.1 にまとめる。液体試料の X 線散乱測定における DS, SS, RS のスリット幅、X 線計数管の掃引速度、散乱角度のサンプリング間隔といった条件については Ono による報告をもとに決定した。[9]

表 4.1. X 線散乱測定の測定条件

管電圧 / 管電流	40 kV / 30 mA
発散スリット(DS)	0.60 deg.
散乱スリット(SS)	0.60 deg.
受光スリット(RS)	0.50 mm
スキャン速度	20 deg./min
サンプリング間隔	0.1 deg.

4.4.2　試料ホルダー

試料ホルダーは Nishikawa らの使用しているホルダーを参考に作製した[10]。液体試料をポリエチレンテレフタラート(PET)フィルム(帝人デュポンフィルム)を窓材(厚さ前面 75 μm、後面 25 μm)、スペーサー(厚さ 75 μm)として挟み込んだ。保持した液体試料及び窓材を真鍮製の試料ホルダーにセットし X 線回折装置の試料ステージに設置し、X 線散乱測定を行った。図 4.17 に試料ホルダー概略図を示す。

液体試料を PET フィルムで挟む作業には注意が必要である。液体試料を挟み込む際に液体試料と一緒に空気も挟み込んでしまうことがある。すると液体試料中に気泡が入り X 線散乱測定を行うと散乱強度が低下してしまう。このような事態を防ぐために液体試料を挟み込む際には気泡が入り込まないように注意すべきである。また、気泡が入らなかった場合でも散乱強度が変動することもあり、個々の測定において液体試料の厚さが一定でないことが示唆された。これは窓材として用いた PET フィルムが反り返ったり膨らんだりしているためであると考えられる。実際の測定では最低限、気泡が液体試料中に入らないようにし、液体試料の厚さの精確でない点については散乱強度曲線をそれ自体の積分強度で規格化することにより個々の試料の散乱強度曲線を比較した。また、散乱強度曲線から動径分布関数を導出する際には、全散乱強度中の自己散乱の寄与を差し引くためのパラメータを調整することで、この試料厚みが一定でない影響をある程度補正した。

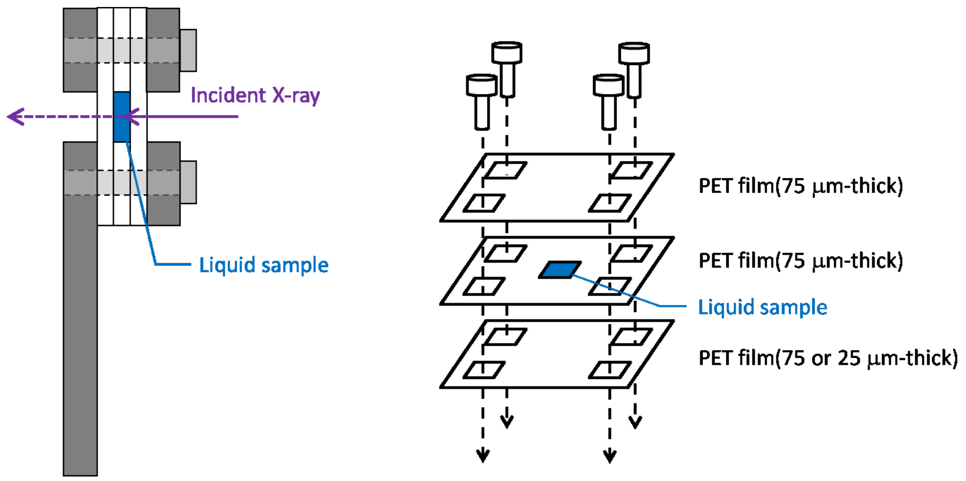


図 4.17. 試料ホルダー(左)と PET フィルムで挟み込む工程(右)

4.4.3　ハロゲン原子間距離

X 線散乱測定において動径分布関数上のどの距離に、アゾベンゼン構造に導入された２つのハロゲン原子間距離が現れるかをあらかじめ知っておくために、ハロゲン原子間距離を計算した。各誘導体のトランス体とシス体について、量子化学計算により構造最適化を行った。計算手法と基底関数は Crecca らの報告[8]を参考に、密度汎関数 B3LYP を使い、H, C, N 原子には 6-31+G(d)、ハロゲン原子には LanL2DZ を用いた。表 4.2 と表 4.3 にトランス体とシス体のハロゲン原子間距離を、無置換のアゾベンゼンの 4 位の水素原子間距離と合わせて示す。

表 4.2. トランス体のアゾベンゼン誘導体のパラ位の２つの原子間距離

Derivative	Distance / Å
Azobenzene (H-H)	**11.26**
4,4'-Dichloroazobenzene (Cl-Cl)	**12.62**
4,4'-Dibromoazobenzene (Br-Br)	**12.95**
4,4'-Diiodoazobenzene (I-I)	**13.32**

表 4.3. シス体のアゾベンゼン誘導体のパラ位の２つの原子間距離

Derivative	Distance / Å
Azobenzene (H-H)	**7.97**
4,4'-Dichloroazobenzene (Cl-Cl)	**8.87**
4,4'-Dibromoazobenzene (Br-Br)	**9.10**
4,4'-Diiodoazobenzene (I-I)	**9.38**

トランス体、シス体ともに H, Cl, Br, I の順に、ハロゲン原子間距離が伸びていることが分かる。これは主に 4 位炭素原子とハロゲン原子との距離の増大によるもので、アゾベンゼン骨格にはほぼ変化はなかった。

4.4.4　トランス体溶液と純溶媒の比較

アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴う X 線散乱強度曲線、それより導かれる動径分布関数の変化を観測するため、X 線散乱能の最も高いジョードアゾベンゼン(DIAB)の 1-メチルナフタレン溶液(10 mM)の X 線散乱測定を行った。まず、トランス体溶液と純溶媒の測定結果を比較し、２つのヨウ素原子間距離の動径分布が増加しているかどうかを確認した。図 4.18 に DIAB 溶液と純溶媒である 1-メチルナフタレンの散乱強度曲線と、それらの差分を示す。横軸は逆空間におけるパラメータである Q である。散乱強度曲線の差分を見るとノイズがやや大きいが、アイガイドで示した周期的な振動成分が観測された。特に $Q = 1.8$ より Q が大きい領域でその一致が良い。Q が小さい領域で一致が良くないのは溶媒、溶質-溶媒間に分類される散乱強度の変化が重なっているためと考えられる。各々の散乱強度曲線から原子散乱の寄与を差し引きフーリエ変換した結果、動径分布関数を得た。図 4.19 にそれぞれの動径分布関数とそれらの差分を示す。

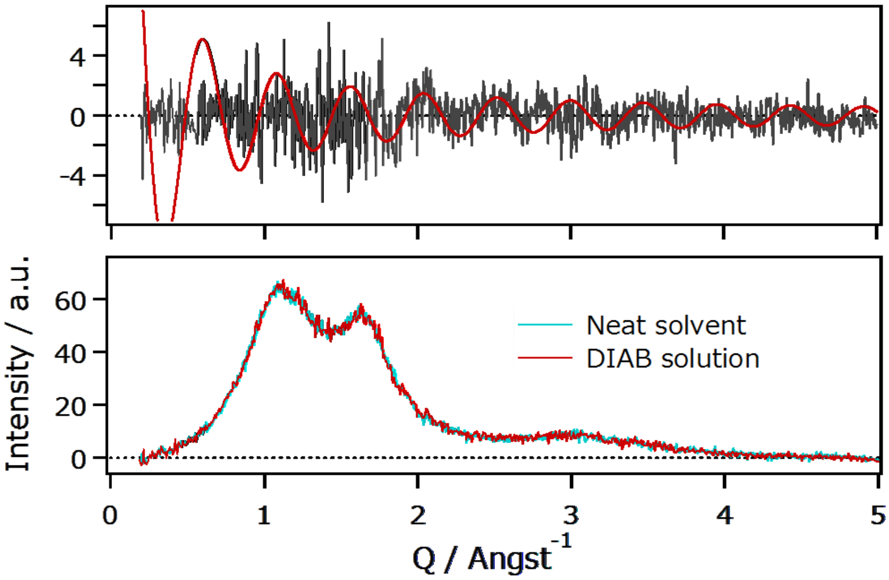


図 4.18. DIAB 溶液と純溶媒の散乱強度曲線(下)とそれらの差分(上)
差分には、13.1 Å の距離の分布から予想される振動成分をアイガイドとして表示した。

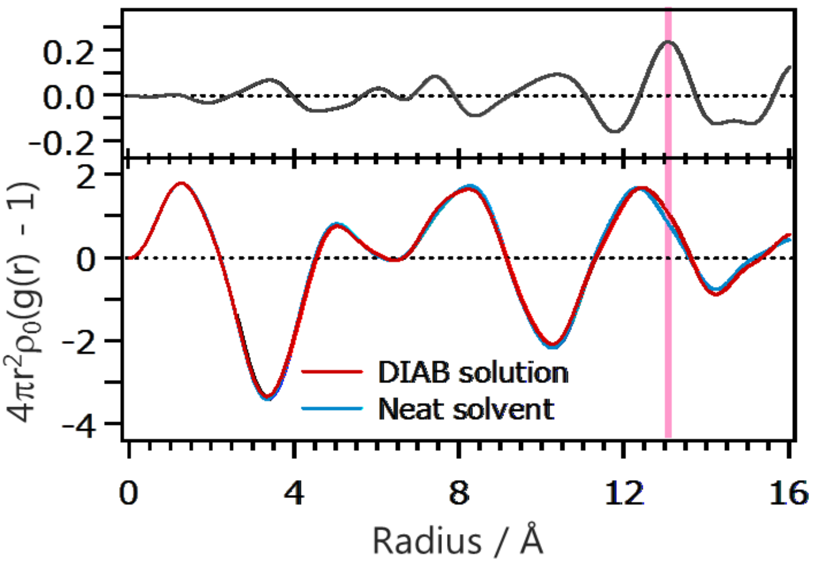


図 4.19. DIAB 溶液と純溶媒の動径分布関数(下)とそれらの差分(上)

動径分布関数が散乱強度曲線に比べて滑らかであるのは、フーリエ変換により高周波成分のノイズが除去されているためである。それぞれの動径分布関数を比較すると、わずかではあるが変化が確認できる。動径分布関数の差分を見るとトランス体の 2 つの I 原子間距離に対応する 13.1 Å にピークが観測された。この結果から溶液中のトランス体の 2 つのヨウ素原子間距離の観測に成功したと言える。13.1 Å 周辺の他にも、広範囲の距離に対しても動径分布関数の変化が観測された。これは溶媒、溶質-溶媒間の成分に帰属されると考えられる。これらの溶媒分子が絡む動径分布関数の変化は、分子動力学シミュレーションに基づき成分分離を行うことで、より明瞭に溶質分子の動径分布関数に対する寄与を確認できると期待される。

4.4.5　トランス体溶液とシス体溶液の比較

次に、定常状態においてトランス体とシス体のヨウ素原子間距離を区別するために、トランス体溶液とシス体溶液の X 線散乱測定を行い、両者の散乱強度曲線を比較した。予想される散乱強度の変化量は数%であり、極めて微小である。そのため、個々の測定に対して測定誤差を考慮しなければならない。4.4.2 で述べたように液体試料を窓材で挟み込む作業には不確定さが伴い、個々の測定で数%の散乱強度の増減が起こる。この測定誤差は、Q によって一様でないため規格化によって補正することは難しい。このため、注意深くトランス体溶液とシス体溶液の散乱強度曲線の差分をとる必要がある。そこで本測定では、始めに紫外光照射により光異性化させたシス体溶液の X 線散乱測定を行い、次に 1 日放置し熱

的にトランス体に異性化した溶液の X 線散乱強度測定を行った。このような方法により測定の度に液体試料を挟み込む必要はなくなり、それに起因する測定誤差がなくなる。

図 4.20 に DIAB 溶液のトランス体とシス体の散乱強度曲線の差分を示す。差分はシス体の強度からトランス体の強度を差し引いた。ピンク色の曲線はトランス体とシス体の最適化構造から導出される散乱強度曲線の差分である。トランス体溶液とシス体溶液の散乱強度曲線はほぼ一致しているが、差分をとると $Q = 0.3 - 1$ の領域ではピンク色の計算の散乱強度曲線の変化と形状の近い変化が観測された。この散乱強度曲線の変化をそのままフーリエ変換することで、トランス体溶液とシス体溶液の動径分布関数の差分を得た。この場合、液体試料の組成は異性化前後で変化しておらず、フーリエ変換は和や差について閉じた演算であるから、散乱強度曲線の差分のフーリエ変換がそのまま動径分布関数の差分となる。

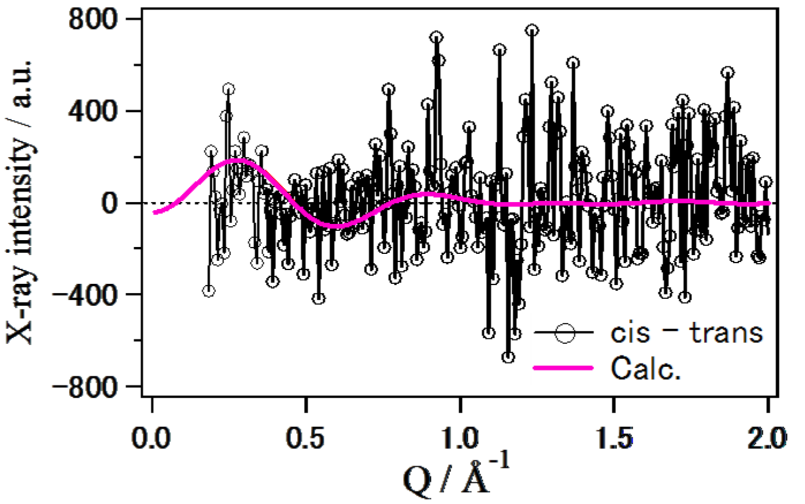


図 4.20. DIAB 溶液のトランス体とシス体の散乱強度曲線の差分

図 4.21 にトランス体溶液とシス体溶液の動径分布関数の差分を示す。動径分布関数の差分には、トランス体に対応する 13.3 Å の負のピークが観測された。これは、シス体溶液ではトランス体溶液に比べて 13.3 Å だけ離れた原子ペアが減少していることを示し、トランス体の減少を意味する。シス体の 2 つのヨウ素原子間距離に対応する 9.4 Å は正のピークとなることが期待されたが、9.4 Å の原子間距離は特別ピークにはなっていなかった。シス体の 2 つのヨウ素原子間距離がピークにならなかった原因として、溶質分子以外の溶媒、溶質-溶媒間の寄与が考えられる。つまり、この領域には溶媒、溶質-溶媒間の動径分布関数の成分が重なっているため、9.4 Å の原子間距離でピークにならなかった可能性が考えられる。このような溶質、溶媒、溶質-溶媒間の寄与が重なってしまい構造が評価しにくい問題は、分子動力学シミュレーションを用いた成分分離を行うことでより明瞭に溶質分子の構造変化を観測できると期待される。

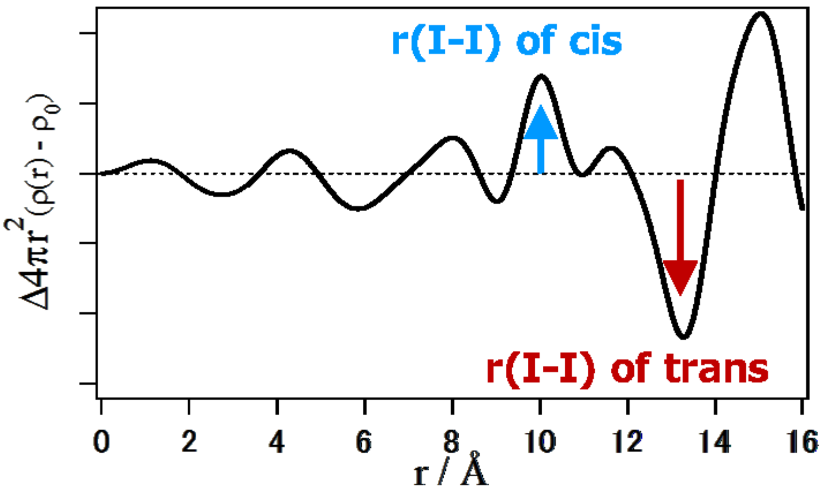


図 4.21. DIAB 溶液のトランス体とシス体の動径分布関数の差分

4.5　　過渡吸収分光測定

時間分解 X 線回折測定に用いる 4,4'-ジョードアゾベンゼン(DIAB)の光異性化の速度を確かめるために、過渡吸収分光測定を行った。まず始めに、励起波長である 400 nm の光が DIAB のどのような遷移に対応するかを調べるために、DIAB 溶液の定常吸収スペクトルを測定した。図 4.22 に DIAB の MN 溶液の吸収スペクトルを示す。比較のため、アゾベンゼン(AB)の MN 溶液とヘキサン溶液のスペクトルも合わせて示した。

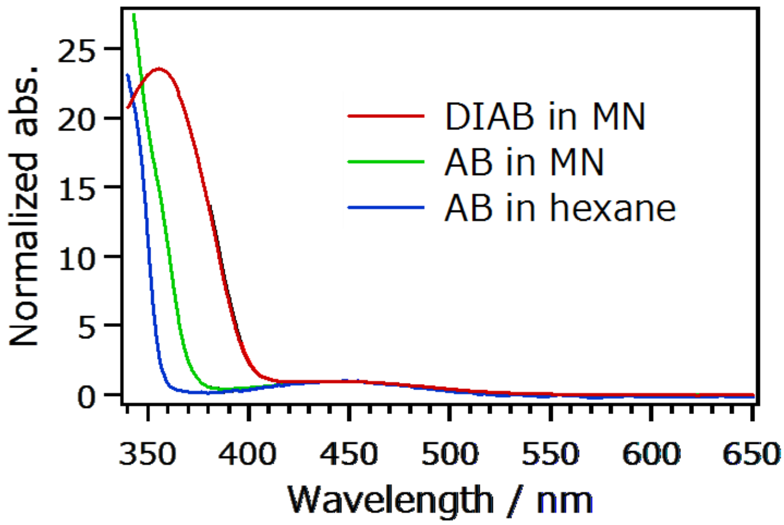


図 4.22. DIAB/MN 溶液, AB/MN 溶液, AB/ヘキサン溶液の定常吸収スペクトル
(S_1<-S_0 吸収のピークで規格化した)

可視域の S_1<-S_0 吸収帯と紫外域の S_2<-S_0 吸収帯が確認できる。AB の吸収スペクトルは、溶媒をヘキサンから MN に変えると S_2<-S_0 吸収バンドはレッドシフトしたが、S_1<-S_0 遷移の吸収波長に変化はなかった。また、同じ MN 溶媒中では、DIAB の S_2<-S_0 吸収帯は AB のそれよりもさらに長波長側にシフトしたが、S_1<-S_0 吸収帯の波長は依然として変化はなかった。

400 nm における光励起が S_1<-S_0 遷移と S_2<-S_0 遷移のどちらを誘起するかを確認するために、これらの吸収帯をそれぞれガウス関数でフィッティングした。図 4.23 に横軸をエネルギーに比例する波数に変換した吸収スペクトルを、フィッティングカーブと並べて示す。これを見ると AB/MN 溶液では、400 nm (25000 cm^{-1})における励起は、S_1<-S_0 吸収帯に重なりがあることが分かる。一方、DIAB/MN 溶液の吸収スペクトル中の 400 nm (25000 cm^{-1})における吸収には、S_2<-S_0 吸収と S_1<-S_0 吸収の両方の寄与がある。その吸光度の内訳から、S_2<-S_0 遷移の寄与の方が比較的大きいと考えられる。

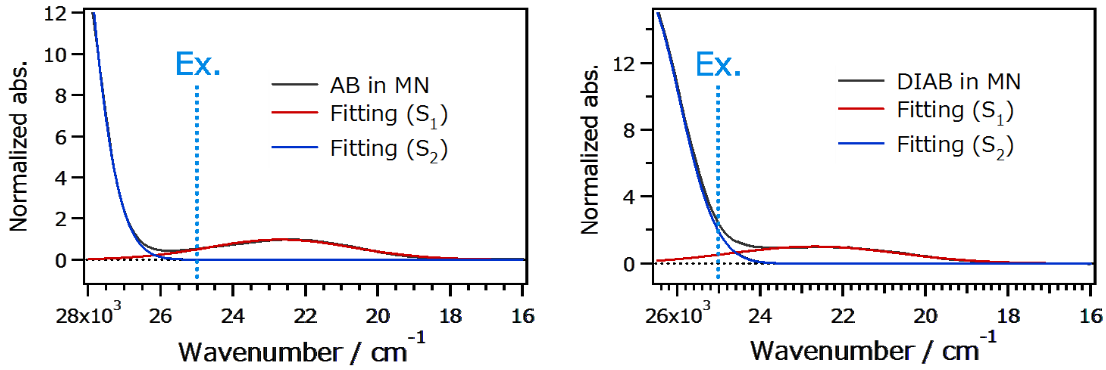


図 4.23. AB/MN 溶液と DIAB/MN 溶液の定常吸収スペクトル

(各吸収帯をガウス関数を用い、カーブフィッティングした)

これを踏まえて、DIAB/MN 溶液の過渡吸収分光の結果について説明する。過渡吸収分光測定では、X 線散乱測定と同じ 10 mM の濃度の DIAB/MN 溶液を用いた。この濃度で 400 nm における吸光度はおよそ 0.3 であり、試料溶液を均一に励起可能である。図 4.24 に 400 nm 励起に伴う DIAB/MN 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。

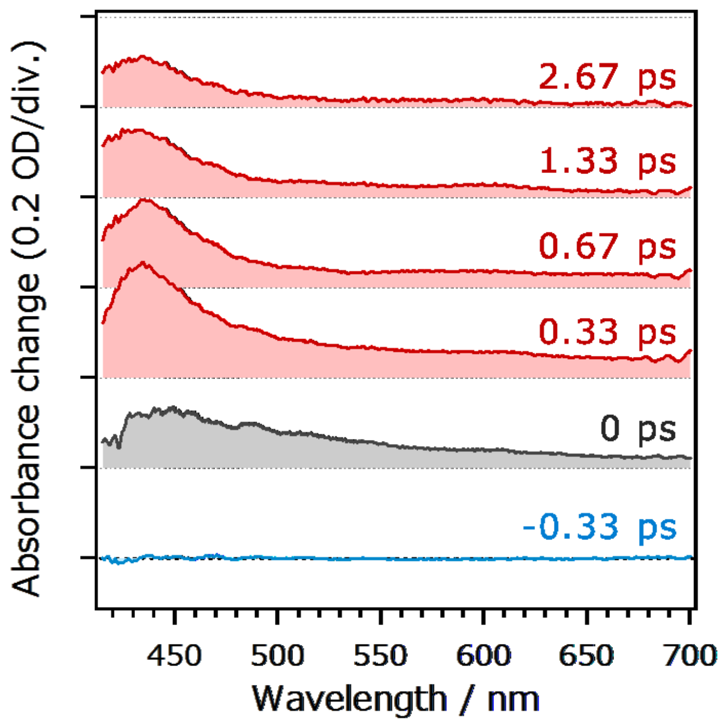


図 4.24. DIAB/MN 溶液の過渡吸収スペクトル(400 nm 励起)

光励起直後に測定波長全域に過渡吸収が現れた。この過渡吸収は数百フェムト秒のうちに

減衰し、430 nm 付近をピークとする過渡吸収が残った。Fujino らは S_1 励起と S_2 励起でヘキサン中のアゾベンゼンの過渡吸収スペクトルを測定した[5]。その結果によれば、図 4.25 に示すように、S_2 励起では S_1 励起よりもブロードでオフセット状の過渡吸収が現れる。本研究で観測されたスペクトルも同様にブロードであり、S_2 励起のスペクトルの特徴を示している。このことから、400 nm 励起では、S_2<-S_0 遷移を優位に誘起していると言える。Fujino らの報告したアゾベンゼンの過渡吸収と異なる点は、過渡吸収スペクトルのピーク波長である。ヘキサン中のアゾベンゼンの場合、410 nm 付近をピークとする過渡吸収バンドであるが、本研究では同じ 1 ps の遅延時間でのピーク波長は 430 nm であった。図 4.22 の定常吸収スペクトルから確認したように S_1 状態のエネルギーが変わらないことから、このピーク波長のシフトは過渡吸収の終状態が安定化していると思われる。

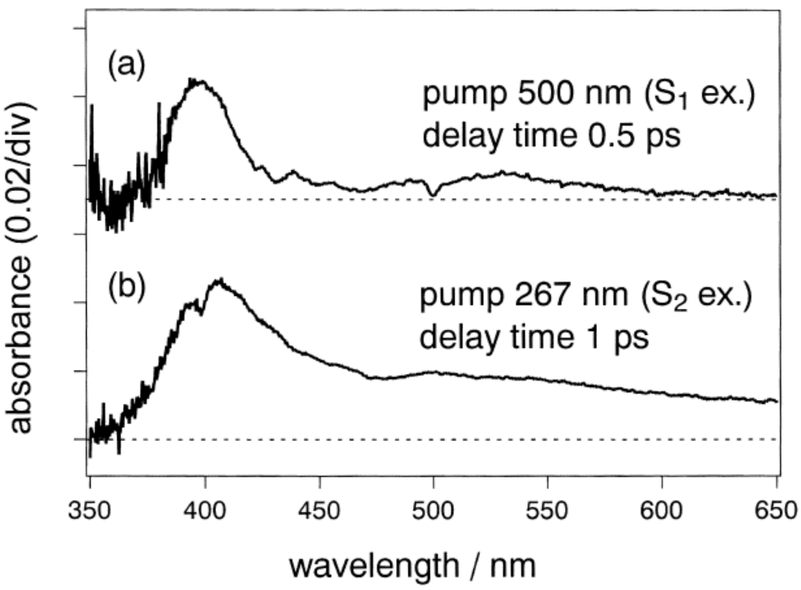


図 4.25. Fujino らによって報告されている
ヘキサン中のアゾベンゼンの過渡吸収スペクトル[5]

この過渡吸収の減衰から励起状態の寿命や異性化速度を見積もるために、吸光度変化の時間発展を調べた。図 4.26 に光励起後 150 ps までの 433 nm における吸光度変化を示す。この吸光度変化は、この時間領域では単一の指数関数でフィッティングでき、その時定数は 10.8 ps であった。この減衰の後、吸光度変化は 0 に至らず、わずかに正の吸光度変化に落ち着いた。これは、光異性化によって生成したシス体の吸収によるもので、シス体と光励起前のトランス体の吸光度の差に対応すると考えられる。この時間スケールでは、すでに光異性化が完了しているということが確認できる。光異性化の時間スケールに迫るために、光励起後のさらに早い時間領域の吸光度変化を調べた。図 4.27 に 20 ps までの吸光度変化の時間発展を示す。

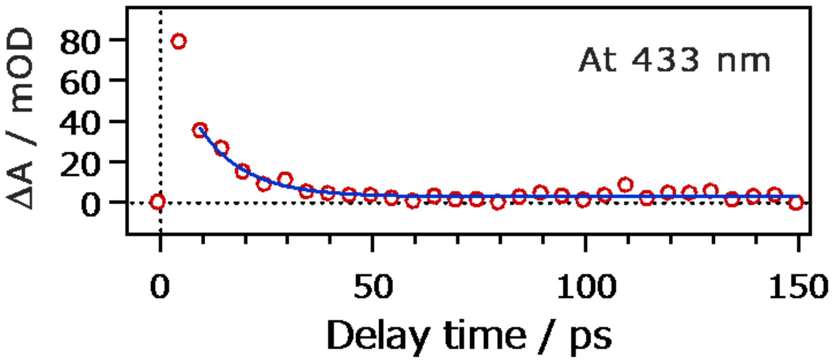


図 4.26. 400 nm 励起に伴う DIAB/MN 溶液の過渡吸収スペクトル(150 ps まで)

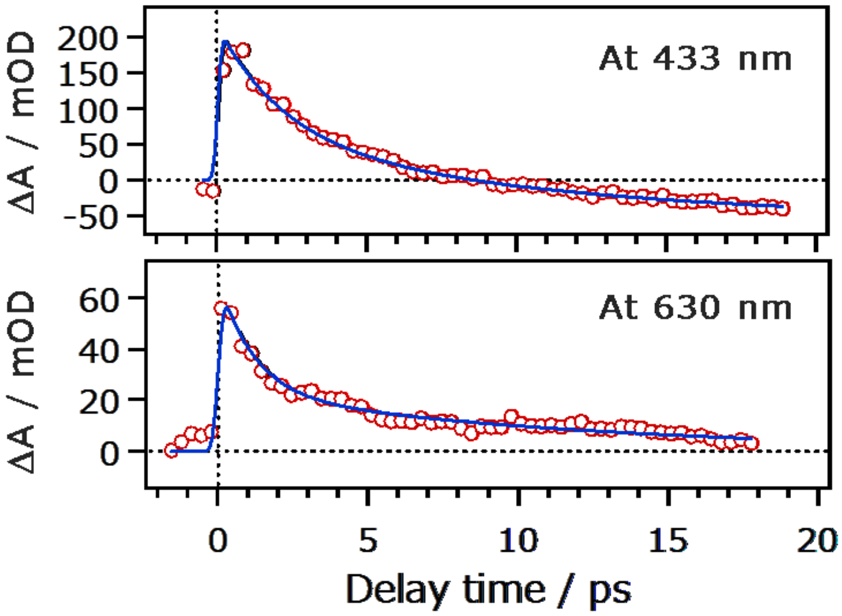


図 4.27. 400 nm 励起に伴う DIAB/MN 溶液の過渡吸収スペクトル(20 ps まで)

433 nm における吸光度変化は遅延時間の増加とともに減衰し、10 ps 付近で負に転じている。これは先ほどの 150 ps までの時間変化では観測されておらず、異性化によって生じたシス体の蓄積のような測定上の問題と思われる。そのため、代わりに 630 nm の吸光度変化から、減衰のスピードを導出した。630 nm における吸光度変化は、2 成分の指数関数でカーブフィッティングを行った。2 成分のうち、1 成分は 150 ps までの時間変化から求めた 10.8 ps の時定数で固定しフィッティングした。その結果、新たに 1.1 ps の時定数を得た。さらに、早い時間領域に過渡種を示す吸光度変化がないか確かめるために、フェムト秒の領域の測定を行った。図 4.28 に光励起後サブピコ秒領域の吸光度変化を示す。遅延時間の間隔は、ディレイステージの最小目盛りである 67 fs である。

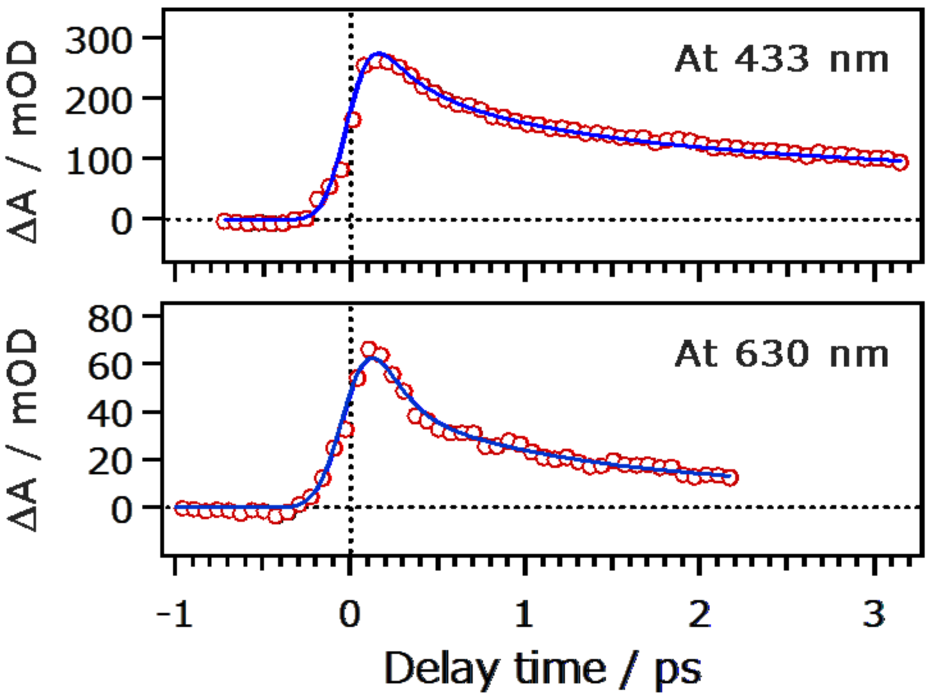


図 4.28. DIAB/MN 溶液の吸光度変化の時間発展

これらの 433 nm と 630 nm における吸光度変化の時間発展は、先に求めた 10.8 ps と 1.1 ps の時定数を含む 3 成分の指数関数でフィッティングした。フィッティングの結果、未定の時定数として 200 fs という値が得られた。一連のカーブフィッティングから、10.8 ps, 1.1 ps, 200 fs の 3 つの時定数が得られたことになる。

最も長い 10.8 ps の時定数は、S_1<-S_0 励起のアゾベンゼンでは観測されず S_2<-S_0 励起の過渡吸収分光で見られ、ヘキサン中で Lednev らは 9.6 ps[4]、Fujino らは 16.9 ps[5]と報告している。このことからも、本研究の 400 nm における光励起では、S_2<-S_0 遷移が誘起されていると言える。Fujino らは時間分解ラマン分光測定を適用し、anti-Stokes 側において S_0 状態と同じに 1440 cm^{-1} に N=N 二重結合の伸縮モードのラマン強度の増大を観測した[5]。この観測結果は、S_2<-S_0 励起によって生成する過渡種のひとつに、Hot S_0 状態があるということを意味している。本研究で観測された 10.8 ps の時定数も、その励起条件と寿命の長さから Hot S_0 状態の寿命に対応すると考えられる。

2 つ目と 3 つ目の時定数である 1.1 ps と 200 fs は、それぞれ Hot S_1 状態と S_2 状態の寿命に帰属されると考えられる。図 4.24 に示したように、0.33 ps と 0.67 ps で観測された過渡吸収スペクトルは、430 nm 付近をピークに長波長側に尾を引く形をしているため、S_1 のホットバンドと思われる。S_2 励起により生成した Hot S_1 の寿命は過渡吸収分光では 0.94 ps と報告されており[5]、今回観測できた 1.1 ps とよく一致している。3 つ目の 200 fs は光励起直後に生成した S_2 状態の寿命に対応すると思われる。これらの過渡吸収分光測定の結

果から推定される DIAB の光励起状態ダイナミクスを図 4.29 にまとめた。400 nm 励起により生成する過渡種は主に S_2 状態であり、この S_2 状態は 200 fs の時定数で S_1 状態の振動英気状態に内部転換する。この Hot S_1 状態は寿命 1.1 ps で減衰し、光異性化によりシス体へ変換され一部はトランス体の S_0 状態の振動励起状態へ緩和する。その後、Hot S_0 状態は 10.8 ps で振動緩和によりもとの振動基底状態に戻るというスキームである。

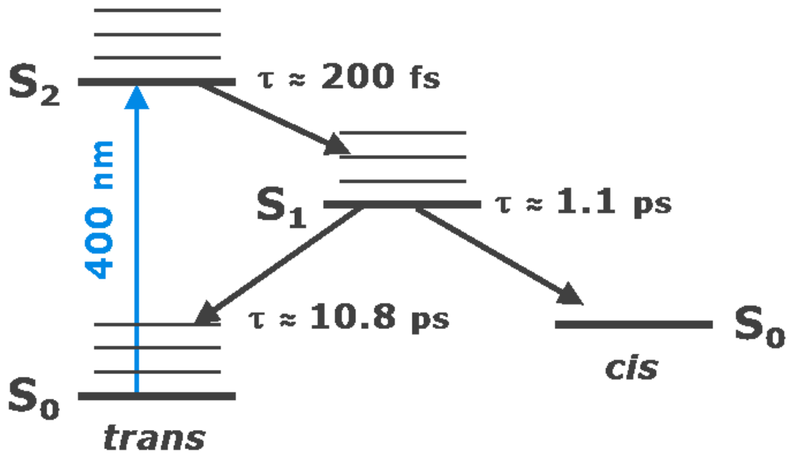


図 4.29. 過渡吸収分光の結果から導出される DIAB の光異性化反応スキーム

図 4.29 に現れる過渡種の中で、光異性化の反応メカニズムを解明するうえで重要な中間体は Hot S_1 状態であり、本研究の過渡吸収分光測定の結果からその寿命が 1.1 ps であることが明らかになった。そのため、時間分解 X 線散乱測定では光励起後 1 ps の前後の構造ダイナミクスを追えば良いことになる。

4.6　量子化学計算によるポテンシャル面の導出

アゾベンゼン骨格にヨウ素原子を導入したことにより、光異性化反応が進行すると考えられる S_1 状態の PES が影響を受け異性化経路が異なる可能性がある。そのため、あらかじめ時間分解 X 線散乱測定に用いるヨウ素置換アゾベンゼン誘導体の光異性化過程が無置換のアゾベンゼンと同一であるかを確かめる必要がある。そこで、量子化学計算によりアゾベンゼンとジヨードアゾベンゼンの S_0, S_1, S_2 状態のポテンシャルエネルギー表面(Potential energy surface, PES)を探索した。光異性化のメカニズムとして反転経路と回転経路を考慮し、それらの経路に沿った PES を計算した。

PES は以下の流れで計算した。まず、基底状態において反応経路を特徴づける構造パラメータを少しずつ変えながら、その他の構造パラメータで構造最適化を行った。すなわち、反転経路では CNN の結合角を 100 deg.から 260 deg.まで、回転経路では CNNC の二面角を 200 deg.から-20 deg.まで変化させながら部分的に構造最適化を行った。次に得られた最適化構造をもとに、時間依存密度汎関数法(Time-dependent density function theory, TD-DFT)を用いて電子励起状態への遷移エネルギーを計算した。密度汎関数として B3LYP を用い、基底関数として H, C, N 原子には 6-31G(d)、I 原子には LanL2DZ を用いた。すべての量子化学計算は Gaussian03 を用い行った。

図 4.30 に DIAB のトランス体とシス体の最適化構造を示す。トランス体はすべての原子が同一平面上にあり、D_{2h} 対称な構造をとっているため双極子モーメントは 0 debye である。一方、シス体はフェニル基どうしの立体障害のためフェニル基がねじれた構造であり、双極子モーメントは 1.34 debye と極性がある。また、トランス体は CNNC の二面角が 180 deg. で安定であるのに対し、シス体はフェニル基の反発のため 10.1 deg.の二面角で安定となる。

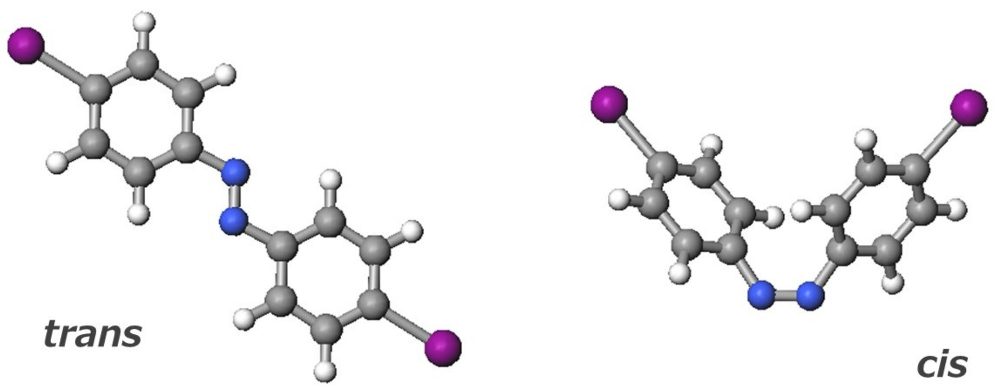


図 4.30. ジヨードアゾベンゼンの最適化構造(B3LYP/6-31+G(d))
トランス体(左)　シス体(右)

図 4.31 にアゾベンゼン(AB)と DIAB の反転経路に沿った PES を示す。S_0 状態の PES の極小点であるトランス体とシス体の CNN 角の大きさはそれぞれ 115.2 deg.と 124.1 deg.(図 4.31 では 235.9 deg.と表記)である。AB と DIAB ともに S_0 状態と S_1 状態の PES の間には CI はなく、これは光異性化は反転機構では進行しないとする量子計算に基づく先行研究の結果を一致している。S_0 状態と S_1 状態の PES は、AB と DIAB ではほとんど変化がないが、S_2 状態の PES は DIAB の方が AB より安定化している。この安定化は図 4.22 の DIAB の吸収スペクトルに見られる S_2<-S_0 吸収帯のレッドシフトと合致する。

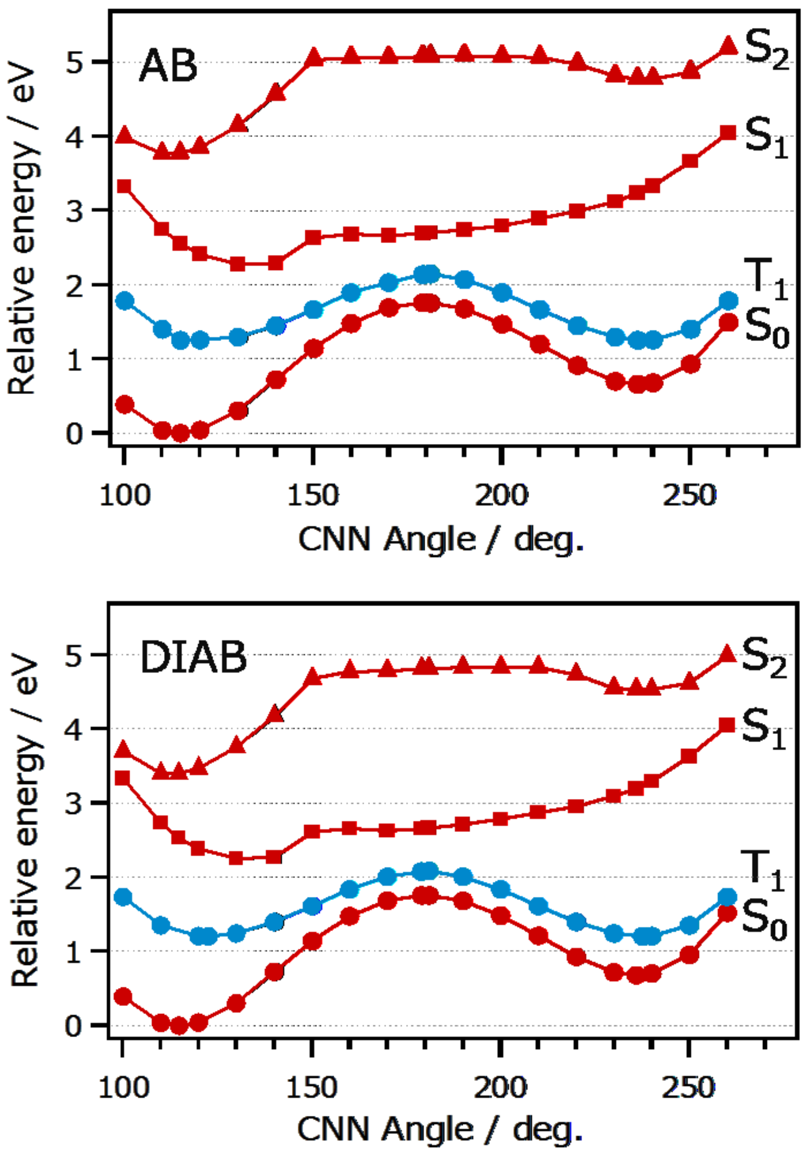


図 4.31. 量子化学計算から得られたアゾベンゼン(AB)とジヨードアゾベンゼン(DIAB)の反転機構に沿った座標のポテンシャルエネルギー表面

続いて回転機構に沿った座標の PES を図 4.32 に示す。反転機構の場合と同様に、S2 状態の PES の安定化が見られ、特に CNNC の二面角が 90 deg.から離れるところで顕著である。S_0 状態と S_1 状態の PES は形状、エネルギーともにほぼ変化がなく、AB と DIAB の両方で CNNC = 90 deg.付近に CI が観測された。

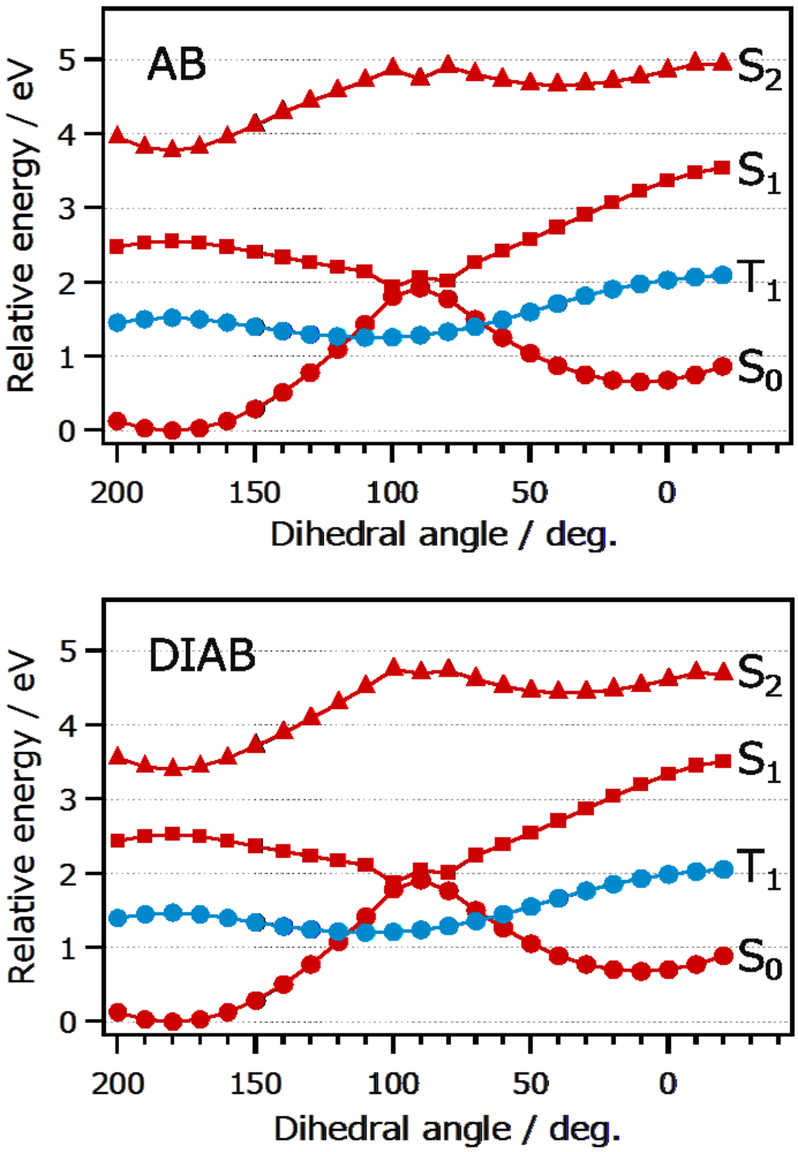


図 4.32. 量子化学計算から得られたアゾベンゼン(AB)とジヨードアゾベンゼン(DIAB)の回転機構に沿った座標のポテンシャルエネルギー表面

反転機構と回転機構の両方の反応経路で、光異性化が進行する S_1 状態の PES の形状やエネルギーの変化はなかった。PES は実際には多くの自由度を持っており、簡略化された 1

次元の PES ではないが、少なくともここで見た 2 つの経路に関して S_1 状態の PES はほとんど変化がなかったため、それ以外の反応座標に対しても劇的な変化はないと思われる。

4.7 時間分解 X 線散乱測定における散乱強度変化の見積もり

10 mM の DIAB の MN 溶液の定常 X 線散乱測定の結果をもとに、時間分解測定において期待される散乱強度の変化量を見積もる。4.4 の定常測定の変化量は $Q = 0.3$ Å^{-1} 付近で 1-2%であった。この測定に用いたシス体溶液はトランス体溶液に紫外光を照射し異性化をシス側に飽和させたものであり、数 10%のトランス体が共存する状態であった。アゾベンゼン誘導体の異性化収率は 0.15(エタノール溶液 S_2 励起)[11]であり、時間分解測定において DIAB の 1%を励起できると仮定すると、光異性化に伴う散乱強度の変化量は全体の 0.0015%程度と見積もられる。

参考文献

[1] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8123(2001).

[2] H. Rau, E. Luddeke, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1617(1982).

[3] I.K. Lednev, T.Q. Ye, R.E. Hester, J.N. Moore, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13338(1996).

[4] I. K. Lednev, T.Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F.V.R. Neuwahl, S. Umapathy, R.E. Hester, J.N. Moore, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 68(1998).

[5] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1031(2002).

[6] E.W.G. Diau, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 950(2004).

[7] H. Ihee, M. Wulff, J. Kim, S. Adachi, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 453(2010).

[8] C.R. Crecca, A.E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 8188(2006).

[9] 小野林季, 溶液 X 線散乱レポート(2009)

[10] K. Nishikawa, Y. Sakamoto, T. Iijima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1303(1991).

[11] P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.*, **83**, 648(1979).

第 5 章 角度-エネルギー分散型 X 線回折法の開発

5.1 緒言

ラウエが 1912 年に X 線回折(XRD)を発見して以降、XRD 法は低分子の無機物、有機物から複雑なタンパク質に至るまでその構造決定に大きく貢献してきた。特に生体分子の構造決定に関してはその功績によりこれまで三度ノーベル賞を受賞している。今日では物質の結晶構造・分子構造を決めるうえで、汎用的に利用される欠かせない計測手法として定着している。その対象は静的構造にとどまらず、パルス X 線源による時間分解 X 線回折法を用いることで、光励起に伴い生成した過渡種の構造を同定することも可能となる。この時間分解 X 線回折の光源のひとつとしてレーザープラズマ誘起 X 線が利用されており、大型放射光施設なしでサブピコ秒の時間分解能が達成されている[1]。励起光パルスと X 線パルスが同一の光源に由来するため、ジッターがなく時間的同期をとることが容易いことも大きな利点である。しかし、その輝度は放射光施設や X 線自由電子レーザーに比べ格段に低く、”photon hungry”であることの多い X 線の実験において致命的な問題である。そこでこの X 線フォトン数の少なさを補う目的で、角度-エネルギー分散型 X 線回折法(Angular- and energy-dispersive X-ray diffraction, AED-XRD)という新規な X 線回折法を開発した。この AED-XRD では、入射 X 線として単色 X 線だけでなく従来利用されてこなかった白色成分も利用できるため、測定効率の向上が見込め効率的に X 線回折像が取得できると期待される。本章では、この AED-XRD の測定原理と実際に用いた実験装置、そして記録された AED-XRD パターンの解析手順について述べる。

5.2　　測定原理

X 線回折では回折現象を通じて、逆空間における構造情報を得る。そしてこれをフーリエ変換することで実空間における分子構造を得られる。この逆空間は散乱ベクトルの大きさ Q と呼ばれるパラメータで特徴づけられ、Q を掃引しながら回折強度を測定することで逆空間における構造情報を得ることができる。この Q は散乱角度 2θと入射 X 線の波長λを用いて式(5.1)のように表されるので、Q を掃引するには 2θまたはλを掃引することになる。

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{5.1}$$

このとき、角度 2θを掃引すれば一般的な X 線回折法である角度分散型 XRD となり、白色 X 線を用いλを掃引すればエネルギー分散型 XRD となる。ところが、図 5.1 に示すように、AED-XRD では X 線検出器として角度掃引するシンチレーション検出器または X 線 CCD のような面積検出器が使われこれらの検出器は回折強度のみをモニターするため、入射 X 線は単色である必要がある。それに対し、エネルギー分散型 XRD では検出器としてエネルギー分解能を有する半導体検出器を用いるため、入射 X 線として白色 X 線を使うことができる。しかしこのとき検出できるのは特定の角度に散乱される X 線に限られ、他の角度に散乱されるフォトンは検出できず無駄になってしまう。

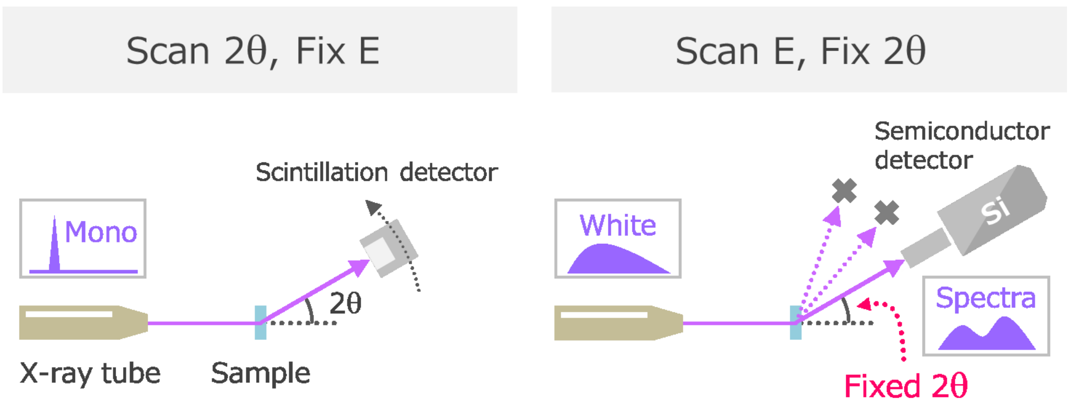


図 5.1. 角度分散型 X 線回折(左)とエネルギー分散型 X 線回折(右)の模式図

エネルギー分散型XRDにおいて検出できる散乱角度が限られる問題はX線の散乱されうる様々な方向に半導体検出器を配置すれば解決できるが、検出器の数で稼ぐのにも限度がある。そこで AED-XRD では半導体検出器の代わりに X 線 CCD を利用する。X 線 CCD はシリコンからなる素子が縦横に並んだ 2 次元検出器である。この X 線 CCD を、X 線フォト

ンがまばらに入射する条件、つまりフォトンカウンティングできる条件で使用することで、そのひとつひとつの素子を半導体検出器として用いることができる。本研究で用いた X 線 CCD(Andor, DY420-FI-DD-9FZ)は 1024x255 のピクセルからなるため、図 5.2 に示すようにこれはおよそ 26 万台の半導体検出器があることに匹敵する。

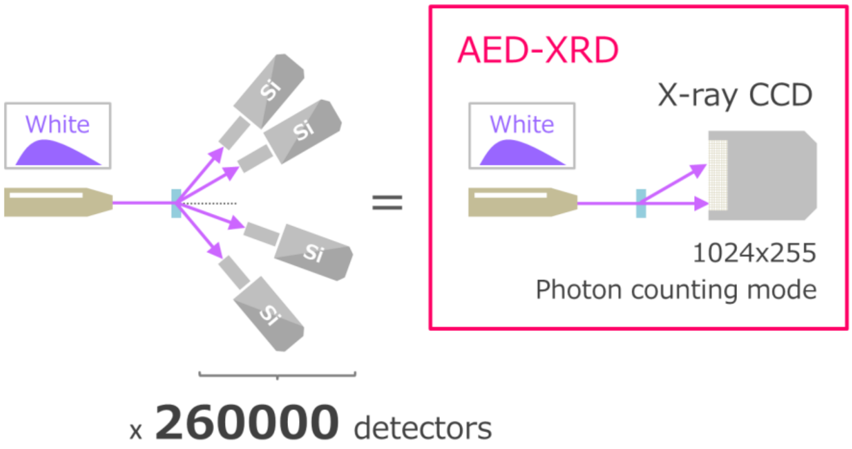


図 5.2. X 線 CCD を用いた AED-XRD 測定の概念図

図 5.3 に AED-XRD の測定と解析の手順を示す。AED-XRD ではエネルギー分散型と同様に白色 X 線を入射 X 線として用いることができる。これを試料に照射し散乱された X 線フォトンを X 線 CCD で検出する。このとき注意すべき点は X 線 CCD で取得する画像において 1 ピクセルに複数のフォトンが入らないようなカウントレートでデータ取得を行うことである。半導体検出器をはじめとする X 線検出器は、フォトンカウンティング法に基づきその強度やエネルギーを計測する。例えば、半導体検出器では X 線フォトンの入射に伴い発生した電子とホールの電荷の量を数えることで、そのフォトンのエネルギーを見積もる。このときもしフォトンが同時に 2 つ以上入射したとすると、半導体検出器は高エネルギーのフォトンひとつが入射したと誤ってエネルギーを測定してしまう。このため、正しく X 線フォトンのエネルギーを計測するには、検出器に入射する平均のフォトンの数を抑えフォトンがまばらに入るような条件で測定を行う必要がある。このような稀な確率でフォトンが検出器に入射する場合、 1 ピクセルに 2 つ以上のフォトンが入射する確率はポアソン分布により与えられる。

このように AED-XRD では 1 つのピクセルに複数のフォトンが入射しないように、短い露光時間の画像を繰り返し測定していく。そして、取得した画像においてフォトンひとつひとつについてその散乱角度 2θ とエネルギーE から Q の値を算出する。この操作を全てのフォトン、全ての画像について行い、それらを集計し Q に対するフォトンのヒストグラムを作成すると、これが AED-XRD パターンとなる。このような方法で AED-XRD パターンを得ることができる。

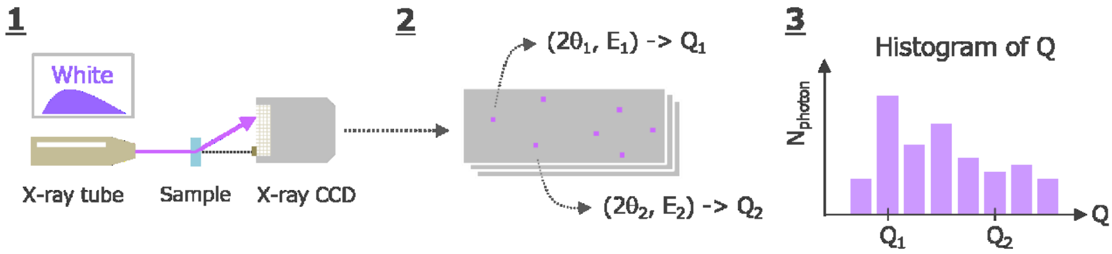


図 5.3. AED-XRD の測定・解析手順

5.3　　測定装置

5.3.1　　定常 X 線管による AED-XRD 測定装置

レーザープラズマ誘起 X 線源による AED-XRD 測定に先立ち、定常 X 線管を用いて試験的に AED-XRD 測定を行い解析の流れを確認した。図 5.4 に定常 X 線源による AED-XRD 測定のセットアップを示す。X 線源にはロジウムターゲット X 線管を用いた。この出力は図 5.5 に示すように、ブロードな白色 X 線である。2.7 keV 付近の輝線はロジウムの L 線であるが、AED-XRD 測定に用いられるのは、空気や試料の吸収のため 4 keV 以上の硬 X 線である。X 線管より放射される X 線ビームを幅 500 μm の鉄製スリットでコリメートし試料に照射した。試料により散乱された X 線を光子計数法により X 線 CCD で検出した。試料を透過したダイレクトビームは X 線回折測定において迷光となる恐れがあるので、X 線 CCD に取り付けた鉛製のビームダンパーによりダンプした。

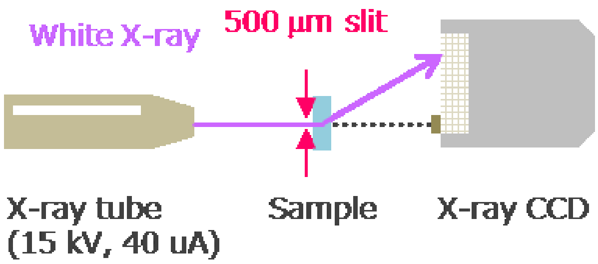


図 5.4. 定常 X 線管を用いた AED-XRD 測定のセットアップ

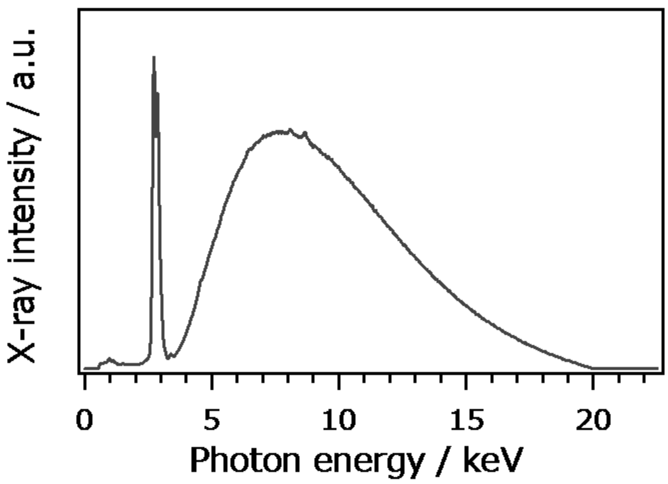


図 5.5. ロジウムターゲット X 線管のスペクトル(印加電圧 20 kV)

5.3.2　レーザープラズマ誘起 X 線源による AED-XRD 測定装置

図 5.6 にレーザープラズマ誘起 X 線による AED-XRD 測定のセットアップを示す。Ti:Sapphire 再生増幅器(800 nm, 150 fs, 1 mJ, 2.5 kHz)の出力を減光した後、対物レンズ(Mitsutoyo, M Plan Apo 10x, N.A. 0.28)で水膜表面に集光照射しレーザープラズマを形成した。この水膜は、チタン製ノズルから吐出させ作製したものであり、その厚さは 100 μm である。このノズルは xyz の３軸の微動ステージ上に設置されており、液膜の位置をレーザー光に対して微調整することができる。生成したレーザープラズマから発せられる X 線のうち、図 5.6 向かって左方向に放射される X 線はガイガー・ミュラー計数管(Health Physics Instrument, Model 5000)を用いその発生強度をモニターした。向かって右側に放出される X 線は２つのピンホールを使ってコリメートし試料に照射した。試料は２つ目のピンホールに固定してあり、試料より散乱された X 線を X 線 CCD で検出した。水膜ターゲットは循環フローすることが可能であり、金属ターゲットを用いる場合より長時間にわたり安定して X 線を発生させることができる。

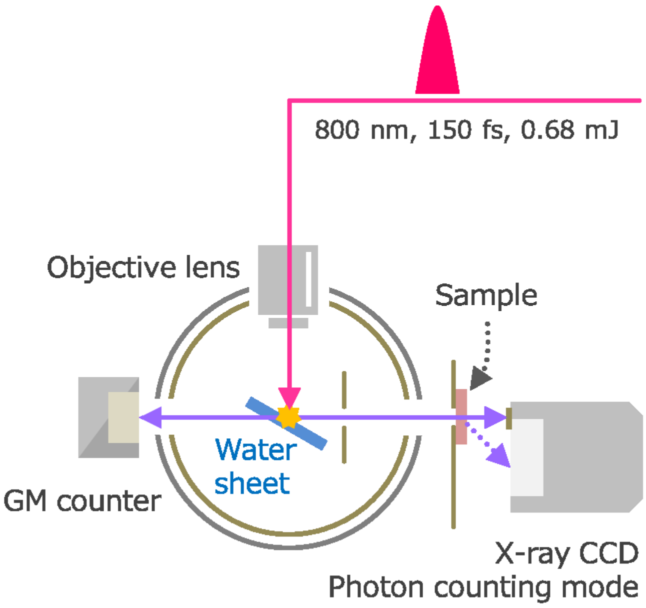


図 5.6. AED-XRD 測定のセットアップ

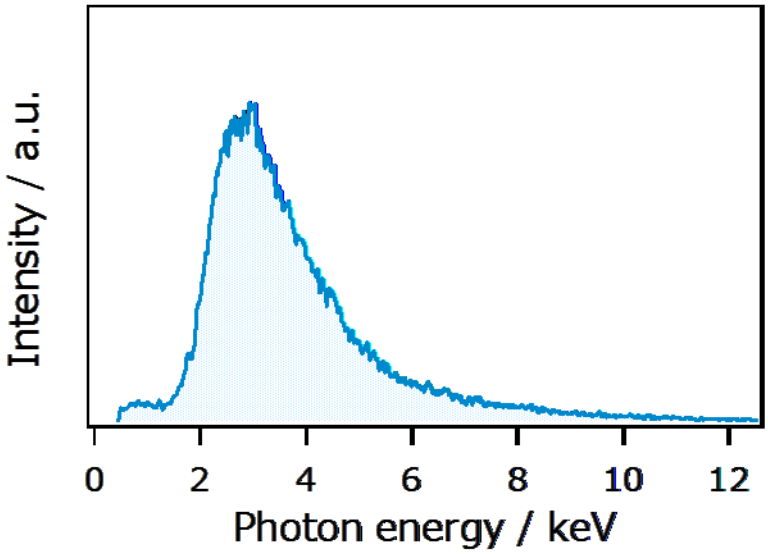


図 5.7. 水をターゲットとした X 線のスペクトル

5.3.3　X 線 CCD のエネルギー校正

AED-XRD 方式で回折像を取得するには、X 線 CCD を使って X 線スペクトルが測定できることが必要条件である。X 線 CCD を半導体検出器と同じように X 線分光器として用いるためには、X 線照射に伴い発生した電荷量とそれが示すエネルギーとの校正曲線をあらかじめ作成しておく必要がある。X 線 CCD のエネルギー校正には、鉄やタングステンに由来する輝線を発する光励起型 X 線管を用いた。この X 線管の出力を光子計数条件で X 線 CCD で検出し生成した電荷量のヒストグラムをとり、図 5.8 に示すように X 線スペクトルが得られる。このスペクトル導出の過程では、後述する電荷共有現象の補正を行い、アーティファクトを軽減した電荷量のヒストグラムから校正曲線を求めた。図 5.9 に電荷量とエネルギーの関係を表す校正曲線を示す。校正に用いた特性 X 線は、FeKα(6.40 keV), FeKβ(7.06 keV), NiKα(7.47 keV), WLα(8.40 keV), WLβ$_1$(9.67 keV), WLβ$_2$(9.96 keV), WLγ(11.28 keV)である。これらの特性線のデータ点を 3 次多項式でフィッティングすることにより校正曲線を得た。図 5.9 にエネルギー校正曲線を示す。

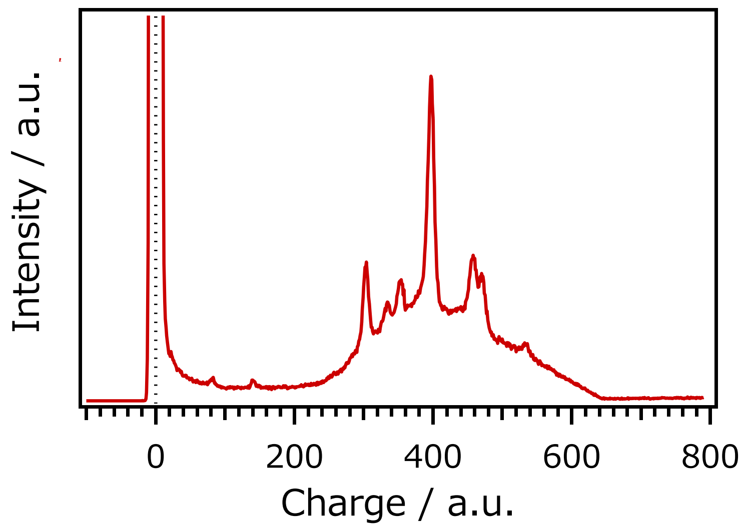


図 5.8. 光励起型 X 線管の X 線スペクトル

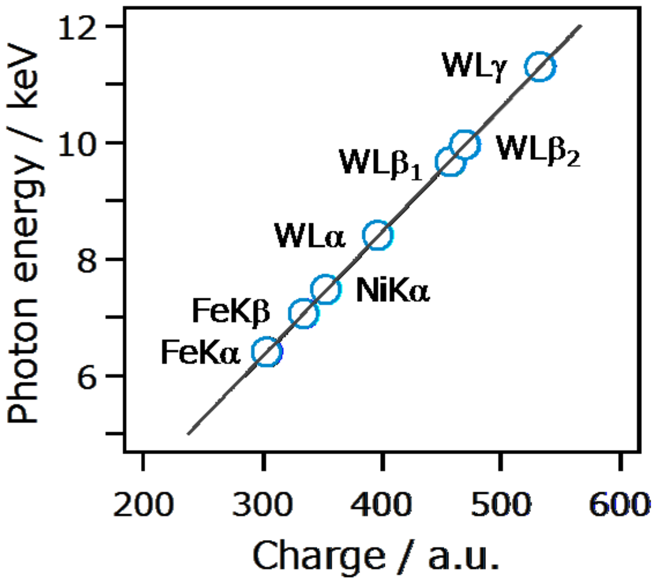


図 5.9. X 線 CCD のエネルギー校正曲線

フォトンエネルギーは電荷量に対してほぼ線形に変化していることが分かる。AED-XRD 測定では、この校正曲線をもとにして電荷量をフォトンエネルギーに変換した。

エネルギー校正を行うとともにこれらの特性 X 線のピークを使い X 線 CCD のエネルギー分解能も見積もった。図 5.10 に得られたスペクトルの輝線の幅から算出したエネルギー分解能を示す。観測された特性 X 線の幅はフォトンエネルギーの増加とともに増大し、200 eV から 350 eV の値をとった。AED-XRD において Q 分解能に直結する$\Delta E/E$ の形式で見ると、その値は 0.03%程度であった。

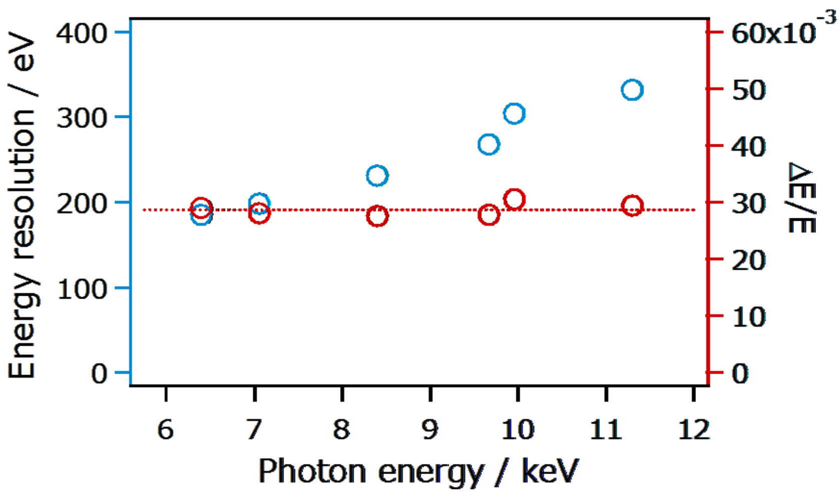


図 5.10. X 線 CCD のエネルギー分解能

5.4　　電荷共有現象とその補正

検出器である X 線 CCD に X 線フォトンが入射すると、電離作用により素子に電子とホールが生成する。これらの電荷を捕集し数えることにより、検出したフォトンのエネルギーを見積もる仕組みになっている。このとき 1 つのフォトンが隣接する複数のピクセルに渡って電荷を与える現象が起こる。これは電荷共有現象と呼ばれ、光子計数法でスペクトルを測定する際にたびたび問題になる[2]。AED-XRD で X 線回折像を取得するためには散乱された X 線のスペクトルを測定できることが必要条件であるが、この現象が起こると複数の素子に生じた電荷が 1 つのフォトンによるのか複数のフォトンによるのか判別つかず正しくフォトンエネルギーを算出することができない。AED-XRD 測定を行うには、電荷共有現象の起こる頻度やどれほど広い範囲の素子に電荷が広がるかをあらかじめ調べておき、必要に応じてその影響を補正しなければならない。

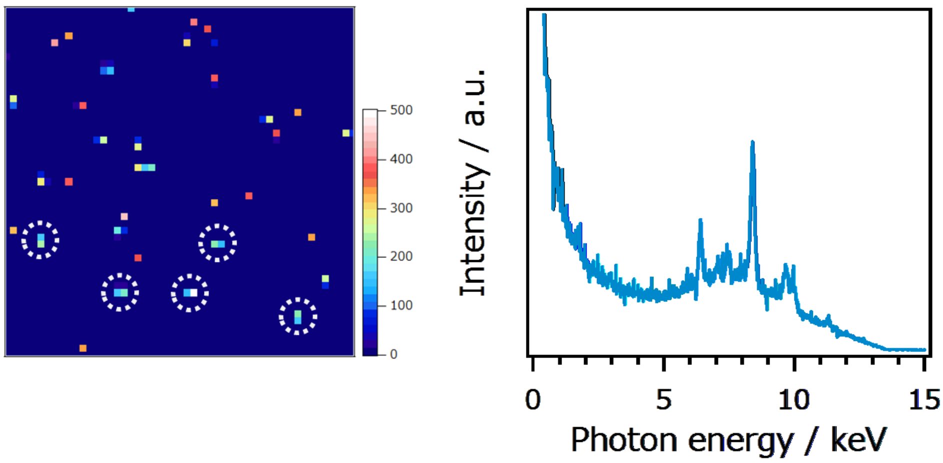


図 5.11. 生の X 線 CCD 画像(左)とそれより導出した X 線スペクトル(右)

図 5.11 に X 線を直接 X 線 CCD に照射し取得した CCD 画像と、それより算出したスペクトルを示す。この測定では X 線源には出力を弱めた光励起型 X 線管を用いた。CCD 画像には、孤立した 1 つのピクセルのみ電荷を有するものが見受けられるが、２つ以上のピクセルに渡って電荷が生じているヶ所もあり電荷共有現象が起きていることが分かる。この測定を 100 回繰り返し、1 つのピクセルのみに電荷が生じる場合、2 つ以上のピクセルに電荷が生じる場合をカウントしたものを図 5.12 に示す。 1 ピクセルのみが電荷をもつ場合が最も多いが、電荷が生じたピクセルの半分以上が複数のピクセルに電荷が生じたことが見て取れる。この電荷共有現象の影響は CCD 画像から算出した X 線スペクトルにも現れており、図 5.11(右)に示すように低エネルギー側に尾を引くような形状をしている。4 keV 以下の領域は検出器の窓材や空気の吸収のため本来 X 線のカウントは存在しないはずである

から、これは電荷共有現象により高エネルギーのフォトン１つが２つ以上の低エネルギーのフォトンとして数えられたため発生したアーティファクトであると考えられる。

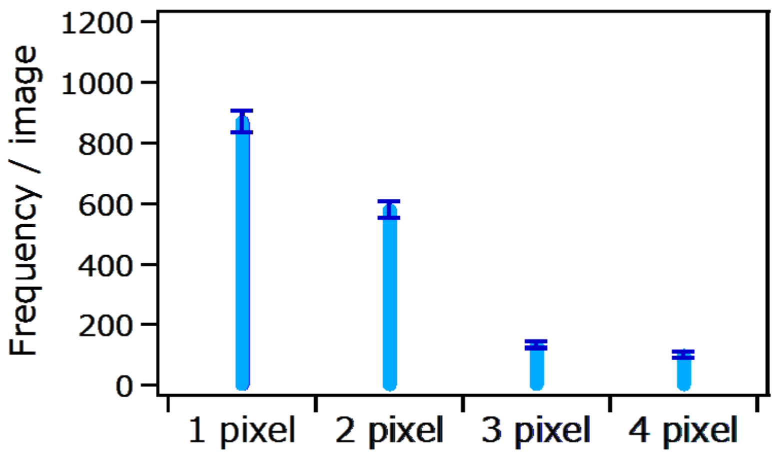


図 5.12. 電荷が生じた隣り合うピクセルの数のヒストグラム

これらの複数のピクセルへの電荷発生が偶然隣り合うピクセルに複数の X 線フォトンが入射したのではなく、電荷共有現象によるものであることを確かめるために、隣り合うピクセルどうしのもつ電荷の２次元ヒストグラムを計算した。図 5.13 にそれを示す。縦軸と横軸はそれぞれピクセルに生じた電荷量を表しており、そのような電荷をもつピクセルのペアが多ければ、２次元ヒストグラム上の値が大きくなる。このヒストグラムを見ると、数本の反対角線が確認できる。これらは光励起 X 線管から発せられる特性 X 線に由来するものであり、隣り合うピクセルに生成した電荷量の和が一定であることを意味している。つまり、もともと１つのフォトンのエネルギーが２つのピクセルに電荷として分布しているということである。この２次元ヒストグラムから、確かに電荷共有現象により２つのピクセルへ電荷が分かれていることが示された。

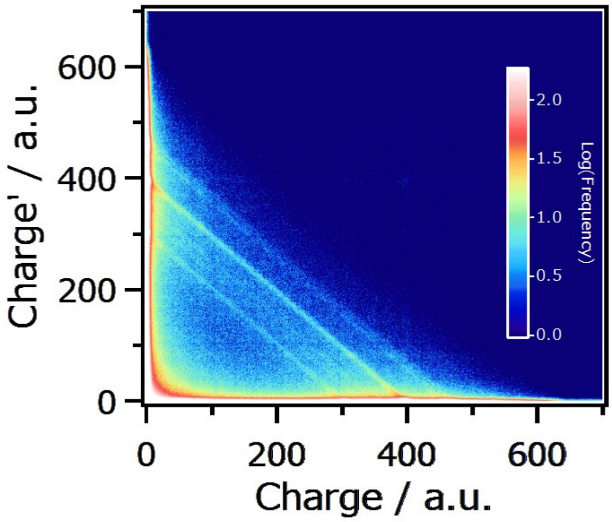


図 5.13. 電荷をもつ隣り合うピクセルどうしの２次元ヒストグラム

次にこの電荷共有現象の影響を軽減するための補正法について説明する。電荷共有現象では 1 つのフォトンのエネルギーが複数のピクセルに電荷として分配されることが問題であるから、分配された電荷をひとつにまとめ直せば正しいフォトンエネルギーが導き出せると考えられる。実際に施した補正のスキームを図 5.14 に示す。

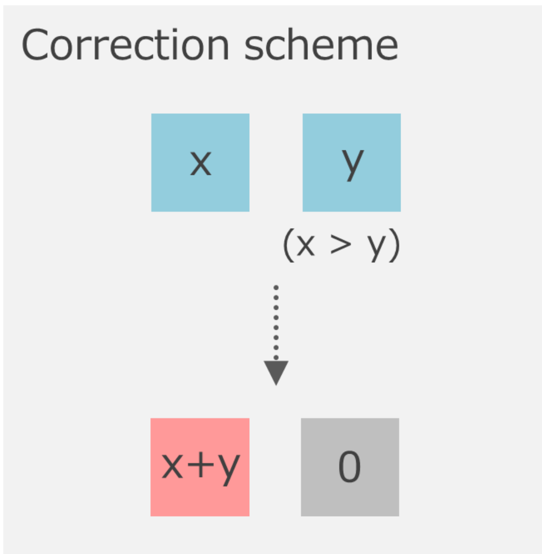


図 5.14. 電荷共有現象補正のためのスキーム

図 5.14 は電荷を有するピクセルが２つ隣接した場合であるが、この場合電荷量の大きい方のピクセルに少ない方のピクセルの電荷を移し替えた。３つまたは４つのピクセルの場合は図 5.15 に示すようなピクセルの配置が考えられる。これらの場合では、電荷量の重み

を付け計算した重心のピクセルに電荷を集約した。５ピクセル以上の隣り合う場合はその頻度が少なく、偶然に隣り合うピクセルにフォトンが入射し生成した電荷を足し合わせてしまう可能性が高いため補正しなかった。

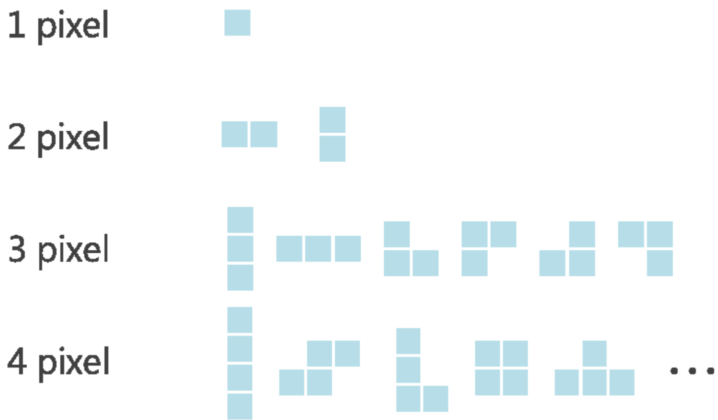


図 5.15. 電荷共有現象を補正した隣り合った電荷をもつピクセルの配置

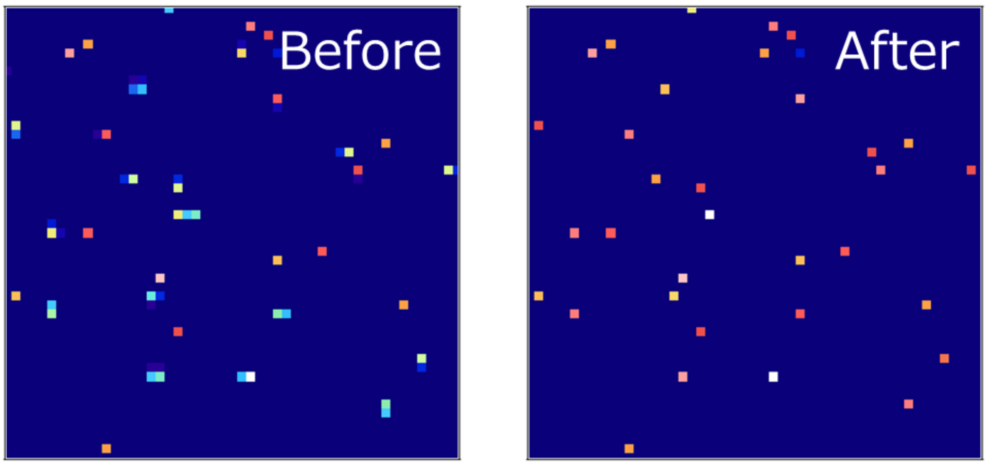


図 5.16. 電荷共有現象の補正前後での X 線 CCD 画像

この補正を施す前後での CCD 画像を図 5.16 に示す。補正前の画像では、電荷共有現象の影響を受け２つまたは３つのピクセルに電荷が分配されている部分が目立つが、補正後ではそれらのピクセルの電荷は１つのピクセルにまとめられ、電荷をもつピクセルが隣り合っているヶ所は消えた。この補正前後での X 線スペクトルを図 5.17 に示す。補正前に低エネルギー領域に見られたアーティファクトは大幅に減少し、スペクトル測定に広く使われる半導体検出器(Amptek, X-123SDD)を用い取得したものと遜色ないスペクトルが得られた。なお、9 keV 以上のエネルギー領域で一致が良くないのは、X 線 CCD と半導体検出器の感度の違いによると思われる。この処理により X 線 CCD を用い光子計数法でスペクト

ル測定が可能であることが確認された。

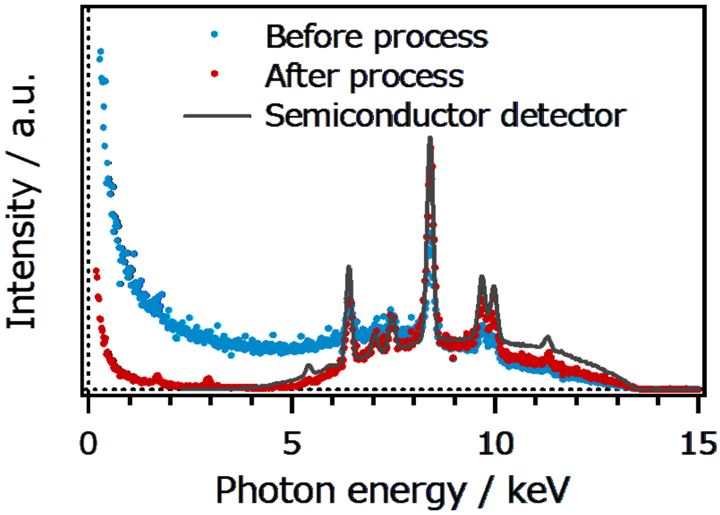


図 5.17. 電荷共有現象の補正前後での X 線スペクトル

5.5　　原理検証測定

AED-XRD 方式の原理検証測定のため、まず定常 X 線源を用い測定を行い従来の方法と同様の回折像が得られるかを確かめた。次に、レーザープラズマ誘起 X 線源を使い本測定を行い、その発生フォトン数で実際に回折像が取得することができるかを確認した。

5.5.1　　定常 X 線源による AED-XRD 測定

定常 X 線源による AED-XRD 測定では、試料として 500 μm 厚ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた。PET フィルムは非晶質であり、液体と同じようにブロードな回折像を示す。また、窓材が不要で、液体試料より固定が容易であることから検証実験の試料とした。

表 5.1. 定常 X 線源による AED-XRD 測定の条件

X-ray tube	15 kV, 40 μA
Exposure time	1 s
Readout time	1 ms/pixel(1.3 s/image)
Integration	300
Measurement time	20 min
Sample	500 μm-thick PET film

表 5.1 に測定条件をまとめた。X 線管の出力は 15 kV, 40 μA に設定した。この 15 kV の印加電圧で発生する最大のフォトンエネルギーは 15 keV である。印加電圧をさらに上げることでより多くの X 線フォトンを発生させることが望めるが、15 keV を超える高エネルギー領域では X 線 CCD の感度が低いため､回折像を構成する実効的なフォトン数はあまり増えないと考えられる。また、高エネルギーのフォトンは先に述べた電荷共有現象において多くのピクセルにわたり電荷を与えるため、補正が難しくなるという問題もある。

X 線 CCD の露光時間は 1 s とし、1 μs/pixel(1.3 s/image)の速度で生成した電荷を読みだした。測定ではこれを 300 回繰り返し回折パターンを取得した。得られた 300 枚のパターン 1 つ 1 つについて前述のデータ処理を行い、最終的に 1 枚の AED-XRD パターンを構築した。

図 5.18 に測定から得られた PET フィルムの生の XRD パターンを示す。図 5.18(a)は取得した XRD パターンのうちの 1 枚である。1 枚 1 枚に散乱 X 線フォトンはまばらにしか入射していないのが確認できる。図 5.18(b)は 100 枚の XRD パターンすべてを積算して得た

XRD パターンである。画像の左端に照射されているダイレクトビームを中心として狭いながら同心円状の XRD パターンの一部が観測されており、これは非晶質からの散乱像であることを反映している。図 5.19 は(b)のパターンを垂直方向に積算し求めた擬似的な角度分散型のパターンである。様々な波長の X 線を含む白色 X 線を入射 X 線としているため、ひとつのブロードなピークしか持たない形をしている。

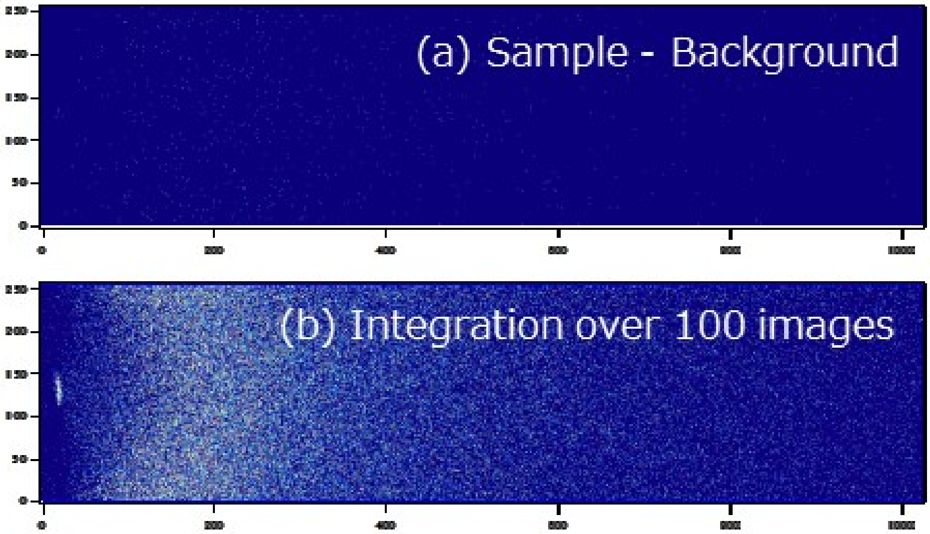


図 5.18. バックグラウンドを差し引いた XRD パターン (a) 積算数 1 (b) 積算数 100

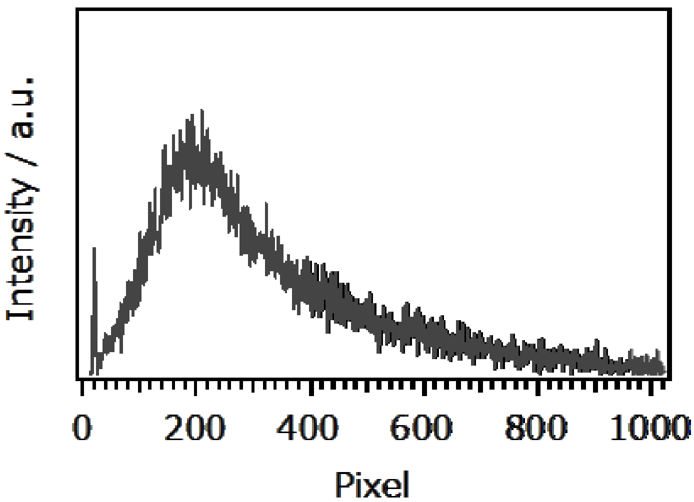


図 5.19. 垂直方向に積算した XRD パターン

AED-XRD では試料からの散乱 X 線の散乱角度とエネルギーを同時に記録しているため、散乱フォトンのスペクトルを導出することも可能である。スペクトルを知ることにより、検出器に迷光が入っていないか確認することができる。図 5.20 に 300 枚のパターンから構

築した散乱 X 線のスペクトルを示す。このスペクトルには入射 X 線の強度分布を反映した白色成分に加えて、2 本の輝線が見て取れる。これらの輝線はそれぞれ 6.40 keV と 7.06 keV のエネルギーであり、鉄の特性 X 線に帰属される。これは入射 X 線をコリメートするのに用いた鉄製のピンホールから発せられる蛍光 X 線と考えられる。この蛍光 X 線は X 線管から放出された X 線ビームのように指向性がないため、発生した蛍光 X 線がそのまま検出器に入射している恐れがある。そのため、AED-XRD パターンを構築する際にはこれらのエネルギーのフォトンは除く必要がある。このように散乱 X 線のスペクトルから試料からの信号ではなく迷光であると判断できることは、AED-XRD 法の大きな特長である。

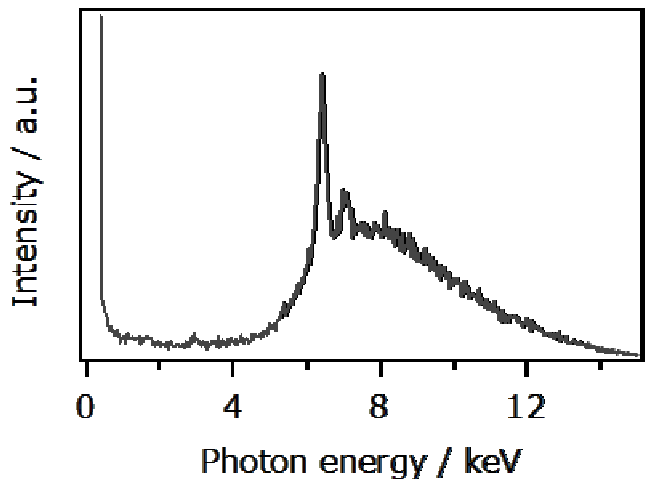


図 5.20. XRD パターンから再構築した散乱 X 線のスペクトル

図 5.21 に 300 枚のパターンのフォトンから構築した AED-XRD パターンを示す。迷光となっている鉄の特性線のエネルギーのフォトンは使わずに、AED-XRD パターンを作った。4 keV 以下のフォトンは空気や試料、検出器の窓材の吸収により検出素子まで届かないので、有意な信号ではないと判断できる。また、15 keV 以上の X 線は入射 X 線に含まれていないため、これも試料から散乱 X 線ではない。図 5.21 には、このように 4 keV から 15 keV の区間でエネルギー選別を事前に行い作成したパターンも合わせて示した。エネルギー選別していないパターンと比較すると、Q が 1 より小さな領域で差が出ていることが分かる。Q が小さな領域は、波長の長い、つまりエネルギーの小さな領域のフォトンによるものであるから、4 keV 以下のエネルギーの成分を除去したことを反映していると考えられる。また、エネルギー選別が行われていないパターンで見られる Q = 0 付近の強度の大きな成分は、検出器の読み出しノイズによるものである。このように導出された AED-XRD パターンは、図 5.19 の単に縦方向に積算したパターンとは異なり構造をもっており、Q = 1.15 $Å^{-1}$ に最も大きな回折ピークが確認できる。

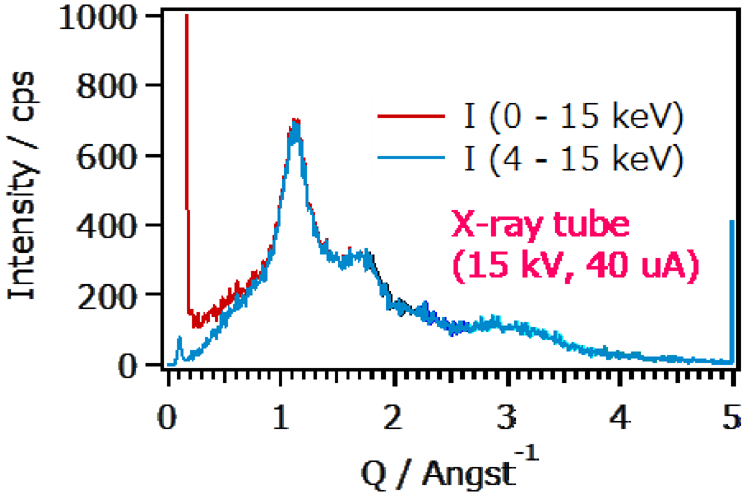


図 5.21. PET フィルムの AED-XRD パターン
(赤)検出したフォトンのうち 0-15 keV のフォトンを使い構築したパターン
(青)4-15 keV のフォトンを使い構築したパターン

この AED-XRD パターンを、市販の粉末 X 線回折装置を用い測定したパターンと比較する。図 5.22 に角度分散型で測定した PET フィルムの XRD パターンを示す。最も大きな回折ピークの位置は Q = 1.16 $Å^{-1}$であり、AED-XRD 方式で得られた位置とよい一致を示した。ただ、回折ピークの幅を比べると、AED-XRD パターンは Q 全域で幅広であることが分かる。そのため、1.5 $Å^{-1}$から 4 $Å^{-1}$の領域の微細な構造が AED-XRD パターンではよく見えていない。

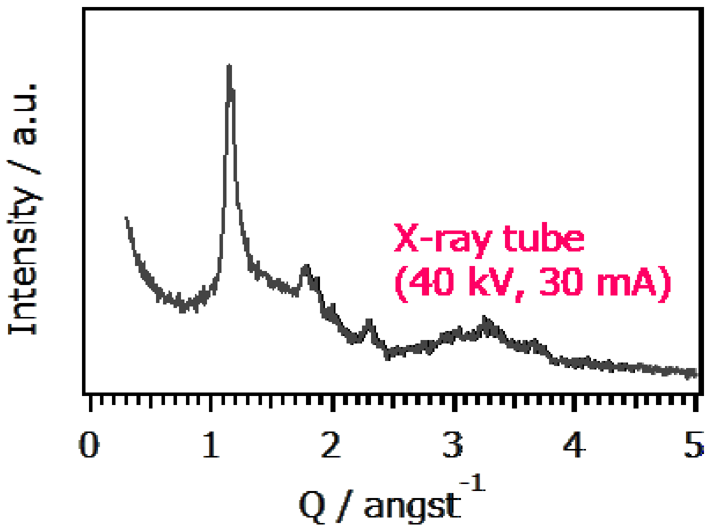


図 5.22. 市販の粉末 X 線回折装置で測定された PET フィルムの XRD パターン

これらの結果から、AED-XRD 方式では角度分散型に比べて逆空間における分解能が低いと考えられる。そのため、単結晶や粉末試料の時間分解 X 線回折測定において回折角度のシフトの観測には向かず、むしろ回折強度の増減の観測に適していると言える。液体試料の時間分解 X 線散乱測定では、逆空間において周期的な散乱強度の増減が現れる。また、微結晶からなる粉末試料の実験でも、例えば光学フォノンの伝播は回折強度の変化として出現するため、開発した AED-XRD 法はこのような回折・散乱強度の変調の観測に資することができると考えられる。

5.5.2 レーザープラズマ誘起 X 線による AED-XRD 測定

レーザープラズマ誘起 X 線源による測定では、250 μm 厚ポリイミドフィルムと 300 μm 厚 PET フィルムを試料とした。ポリイミドフィルムは、PET フィルムとは異なる Q 値の領域で測定を試行するために選択した。測定条件を表 5.2 に示す。

表 5.2. レーザープラズマ誘起 X 線源による AED-XRD 測定の条件

X-ray generation	0.68 mJ/pulse, water-target
Exposure time	10 s
Readout time	1 ms/pixel(1.3 s/image)
Integration	300
Measurement time	55 min
Sample#1	250 μm-thick polyimide film
Sample#2	300 μm-thick PET film

定常 X 線源による測定と同様に、検出器の読み出し時間は 1 μs/pixel(1.3 s/image)であるが、露光時間は 10 s とした。これは、レーザープラズマ誘起 X 線の輝度が低いため露光時間を長くとっても、十分フォトンカウンティング可能な条件であったためである。この場合、露光回数で稼ぐより、1 回の露光時間を長くした方が不感時間が短くなる。取得した XRD パターンは 300 枚であり、要した時間は 55 分程度であった。

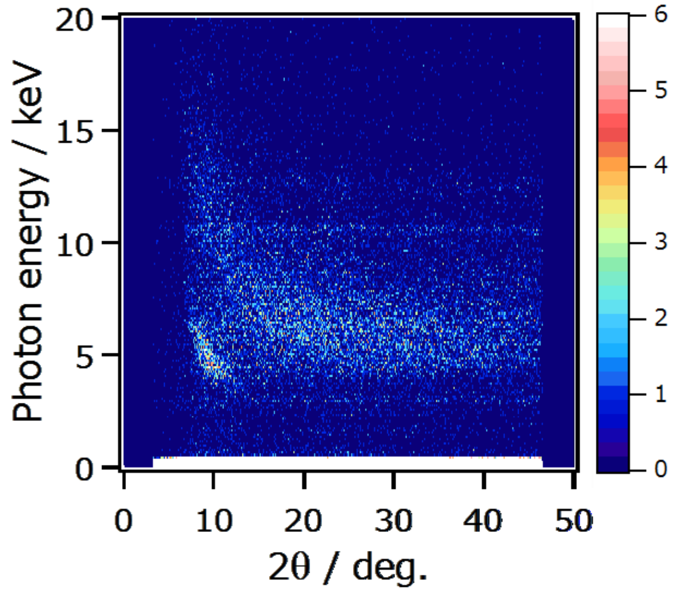


図 5.23. ポリイミドフィルムより散乱されたフォトンの
角度-エネルギー２次元ヒストグラム

図 5.23 に AED-XRD 測定から得られた角度-エネルギー２次元ヒストグラムを示す。縦軸は散乱角度を、横軸はエネルギーを示し、そのような散乱フォトンがどれほど存在するかを表すものである。これを見ると、$(2\theta, E) = (10\text{ deg.}, 5\text{ keV})$付近にフォトンカウントが大きなエリアがあることが分かる。この領域も含め、エネルギーが 4 keV 以下の領域にはほとんどカウントがない。これは空気や検出器の窓材の吸収のため 4 keV 以下のフォトンが検出できないためである。この２次元ヒストグラムをもとに、回折パターンを再構築した。図 5.24(上)に２次元ヒストグラム上のフォトンをそのままサンプリングして作成した AED-XRD パターンを示す。図 5.24(下)に粉末 X 線回折装置で測定したパターンを Reference として示した。AED-XRD パターンには、Reference と同じ $Q = 0.4$ Å^{-1} 付近にポリイミドフィルムの回折ピークが観測された。しかし、$Q > 0.6$ Å^{-1} の範囲では Reference のパターンよりも大きな散乱強度を示した。この不一致は偏った Q 値のサンプリングによるものであると考えられる。図 5.23 の２次元ヒストグラム上では、$4\text{ keV} < E < 20\text{ keV}$, 8 deg. < 2θ < 47 deg.の四角い領域のフォトンがサンプリングされるが、それらの(2θ, E)の組み合わせから計算される Q 値には偏りがある。例えば、5 Å^{-1} を超える Q 値は 2θ, E ともに大きな領域からしかサンプリングされない。この影響のため単に得られたフォトンをサンプリングしただけでは、角度分散方式で測定された XRD パターンと比較可能な AED-XRD パターンは得られない。この偏りのある Q 値のサンプリングを補正する必要がある。

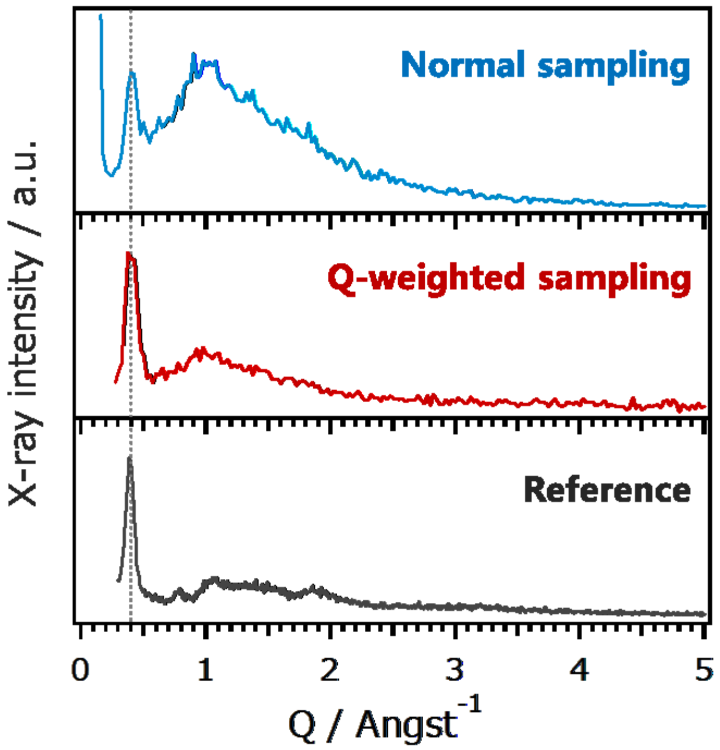


図 5.24. ポリイミドフィルムの XRD パターン
通常のサンプリングで集計した AED-XRD パターン(上) 測定可能な Q の範囲の重みを付けた AED-XRD パターン(中) 粉末 X 線回折装置で測定した XRD パターン(下)

図 5.25 にポリイミドフィルム測定時の Q 値のサンプリング数を示す。Q = 1.2 Å^{-1} 周辺まではサンプリング数は増加する。その後、高い Q 値に対して徐々にサンプリング数は減少していく。この Q 値に依存したサンプリング数で図 5.24(上)の AED-XRD パターンを割ることで、サンプリングの偏りの影響を除いたパターンを得ることができる。この補正過程では、散乱 X 線の通過する空気や試料自体の吸収因子の補正も同時に補正した。このような処理を行った結果得られた AED-XRD パターンを図 5.24(中)に示す。Q > 0.6 Å^{-1} の範囲の増大していた散乱強度は減少し、Reference のパターンにより近い Q = 0.4 Å^{-1} のピークが際立つ形になった。ただ依然として Q > 0.6 Å^{-1} の領域は Reference のパターンをあまり再現していない。これは AED-XRD 測定では空気の散乱がのっているためと考えらえる。Reference のパターンを測るのに使用した粉末 X 線回折装置では、検出器の前に 2 つのス

リットが挿入されており空間的に限られた領域からの散乱強度のみを検出することができる。それに対して、AED-XRD 測定では X 線 CCD を検出器として用いているため試料位置ではないヶ所からの空気の散乱の寄与が含まれる。時間分解測定においては、光励起の有無または光励起の前後で XRD パターンの差分をとるため、この空気の散乱の影響は相殺されると考えられる。

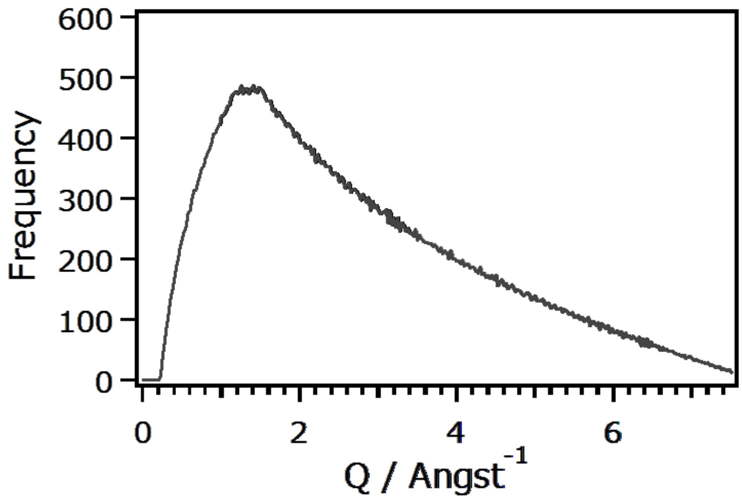


図 5.25. Q 値のサンプリング周波数

次に、定常 X 線源による AED-XRD でも測定した PET フィルムの AED-XRD 測定の結果を示す。図 5.26 に PET フィルムによって散乱されたフォトンの角度-エネルギー 2 次元ヒストグラムを示す。このヒストグラムには、PET の散乱ピークがエネルギーに応じて円弧上にシフトしていく様子が見て取れる。これは X 線のエネルギーに依存した回折像が取得できていることを意味する。図 5.27 にこのヒストグラムから、エネルギーを区切って積分した XRD パターンを示す。X 線のエネルギーが低下するにつれて、回折ピークが徐々に高角度側に移動していくことが分かる。

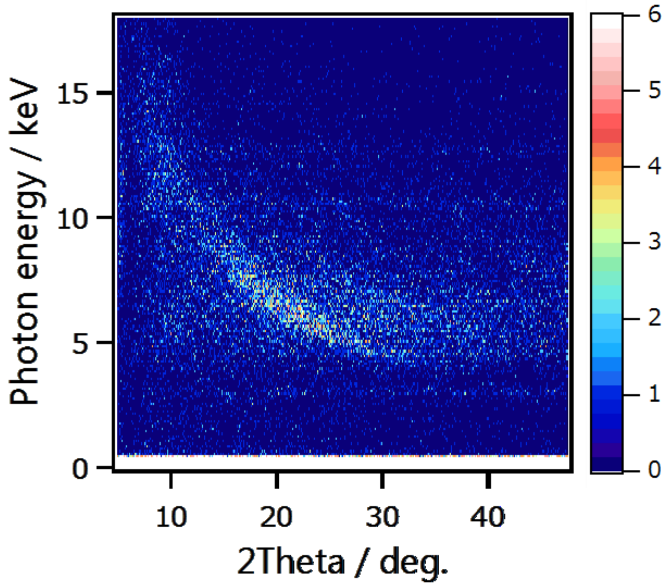


図 5.26. PET フィルムより散乱されたフォトンの角度-エネルギー２次元ヒストグラム

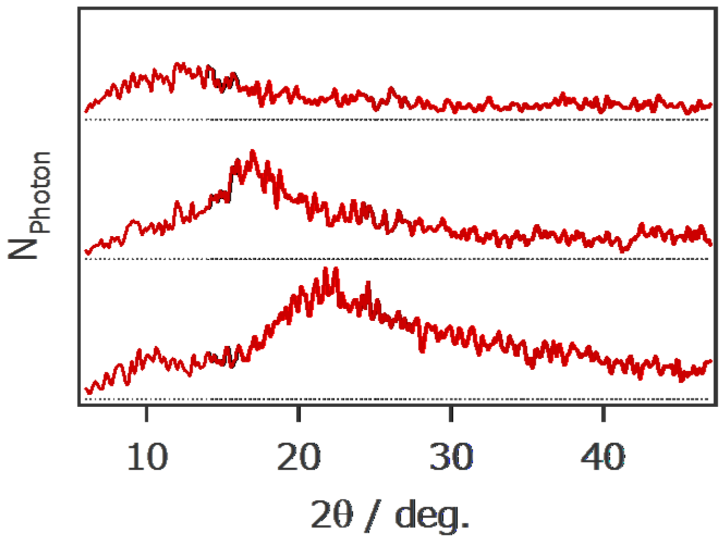


図 5.27. エネルギーごとに区切って積分した XRD パターン

このPETフィルムのヒストグラムから前述のQ値のサンプリングを考慮して再構築したAED-XRD パターンを図 5.28 に示す。図 5.28(下)に Reference として示したのは、粉末 X 線回折装置で測定した PET フィルムの XRD パターンである。ポリイミドフィルムの場合と同様に、AED-XRD パターンは Reference のパターンに比べてブロードであったが、ほぼ同じ Q 値に最も強い回折ピークを示した。これらのポリイミドフィルムと PET フィルムの測定の結果から、本研究で提案する AED-XRD が実験的に可能であることが示された。

そのQ分解能は角度分散型XRDに比べ悪いが、液体試料や回折強度の変化のみをモニターする時間分解X線回折測定で威力を発揮すると期待される。

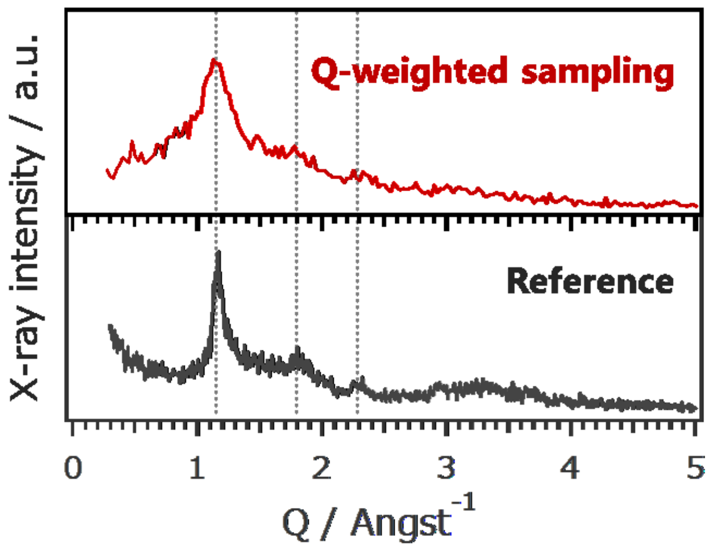


図5.28. PETフィルムのAED-XRDパターン(上)
粉末X線回折装置で測定したPETフィルムのXRDパターン(下)

5.5.3 AED-XRD測定のQ分解能

一般にX線回折の逆空間における分解能は式(5.2)のようにθとEに関する全微分で表される[3]。

$$\Delta Q = \frac{\partial Q}{\partial \theta}\Delta\theta + \frac{\partial Q}{\partial E}\Delta E \tag{5.2}$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} + \frac{\Delta E}{E} \tag{5.3}$$

これをΔQ/Qの形式で書くと、式(5.3)ようになる。第1項は回折角度の不確定さに由来するものであり、入射X線の広がり角や検出器の素子の大きさ、試料の厚さといった測定条件に依存する。第2項は試料より散乱されたフォトンのエネルギーの不確定さを意味し、検出器のエネルギー分解能に左右される。単一エネルギーのX線を用いる角度分散型XRDでは、第2項は十分小さくなり、高いQ分解能で測定を行うことができる。エネルギー分散型の場合、第1項の大きさは角度分散型と同程度であるが、第2項は半導体検出器のエネルギー分解能で直接決まり数%の値になる。そのため、高い分解能の不要な液体やアモルフ

ァスの XRD に適している。

AED-XRD でも Q 分解能は式(5.3)で与えられる。現状のセットアップを用いてどの程度の Q 分解能が達成されているか調べるために、ポリイミドフィルムの回折ピークの幅を計測した。図 5.29 にポリイミドフィルムの AED-XRD パターンの Q = 0 - 1 Å^{-1} の領域の拡大図を示す。Q = 0.4 Å^{-1} 付近の回折ピークの幅は AED-XRD パターンの方が粉末 X 線回折装置で測定したものより幅広に見える。この回折ピークをガウス関数 1 つでフィッティングした結果、AED-XRD パターンではΔQ = 0.11 Å^{-1} であったのに対し、Reference のパターンではそれより小さなΔQ = 0.081 Å^{-1} であった。

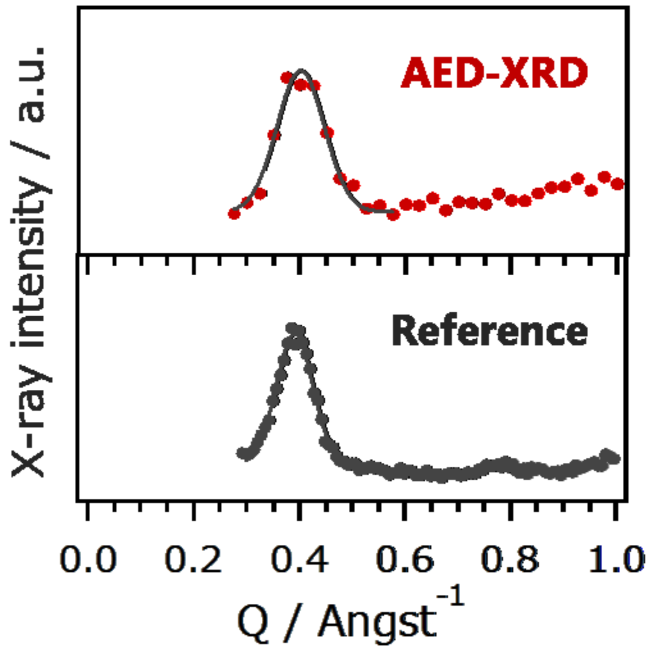


図 5.29. 図 5.24 に示したポリイミドフィルムのパターンの Q = 0 - 1 Å^{-1} の拡大図

Reference のパターンを測定した装置の Q 分解能はΔQ = 0.003 Å^{-1} と十分高いため、ΔQ = 0.081 Å^{-1} の幅の大部分は試料由来の回折幅であると考えられる。そのため、この回折幅を AED-XRD パターンの回折幅と比較することにより、AED-XRD 測定の Q 分解能を見積もることができる。Q 値に対する散乱強度の不確定さが正規分布に従うと仮定すると、AED-XRD 測定の Q 分解能はΔQ = 0.074 Å^{-1} と計算される。ΔQ/Q の形で表すと、0.19 となる。X 線 CCD のエネルギー分解能はΔE/E = 0.03 であったから、残りの 0.16 が測定系の角度分解能に起因する値であると考えられる。現状、入射 X 線のスポットサイズがおよそ 1 mm であるため、θ/tanθで与えられる角度分解能はそれほど高くない。今後、スポットサイズを決めるピンホールの穴径を 100 μm 程度まで小さくすることにより、さらなる Q 分解能の向上が期待できる。

参考文献

[1] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, *ChemPhysChem*, **7**, 783(2006).

[2] C. Fourment, N. Arazam, C. Bonte, T. Caillaud, D. Descamps, F. Dorchies, M. Harmand, S. Hulin, S. Petit, J.J. Santos, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 083505(2009).

[3] Y. Murata, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 411(1978).

第 6 章 まとめ

本研究では、電子状態ダイナミクスの観測のために過渡吸収分光法を用い、それのみでは観測の難しい構造ダイナミクスに迫るため時間分解 X 線回折法を用いた。これらの２つの方法を駆使し、フェムト秒・ピコ秒時間領域の光励起状態ダイナミクスの研究を行った。

第 1 章ではこれまでの時間分解吸収分光・蛍光分光や時間分解振動分光法の流れを概観し、それを踏まえ本論文で扱う時間分解 X 線回折法の優位性とその適用限界についてまとめた。そして、過渡吸収分光法と時間分解 X 線回折法に基づく本論文の目的を述べた。

第 2 章は実験項であり、時間分解 X 線回折法と過渡吸収分光法の原理・測定装置についてまとめた。レーザープラズマ誘起 X 線の特長・発生法とそれを組み込んだ時間分解 X 線回折測定装置について述べた。また、新規に構築した過渡吸収分光測定装置の測定の仕組み・手順について確認した。

第 3 章ではナノ構造を有する金薄膜をマイカ基板に蒸着した系を対象に、金ナノ構造体の光励起によって誘起されるマイカ基板の超高速格子膨張について述べた。過渡吸収分光の結果から金ナノ構造体中の hot electron が電子-フォノンカップリングにより減衰するのに、13 ps ほど要することが分かった。しかし、時間分解 X 線回折の実験から、金ナノ構造体の下にあるマイカ基板の結晶格子は 6 ps というそれよりも早い時間スケールで膨張していることが示された。これらの観測事実から、金に生成した hot electron がマイカ基板へ直接的に作用するような新たな緩和過程が存在することが明らかになった。

第 4 章では光異性化分子として有名なアゾベンゼン分子に着目し、溶液中における光異性化反応のメカニズム解明のための時間分解 X 線散乱測定に向け行った試みについて述べた。定常 X 線散乱測定では、アゾベンゼン骨格に導入した２つのヨウ素原子間距離を計測し、異性化の前後のトランス体とシス体の原子間距離の変化を観測した。このヨウ素置換アゾベンゼンの光異性化の時間スケールを知るために、同一の系に対し過渡吸収分光法を適用し光異性化過程の鍵となる反応中間体の寿命が 1.1 ps であることが分かった。また、ヨウ素原子の導入が異性化経路に影響を与える可能性を排除するために、無置換のアゾベンゼンとヨウ素置換体のポテンシャルエネルギー表面(PES)を量子化学計算により求めた。光異性化が進行する S_1 状態の PES は回転機構､反転機構ともにそのエネルギーや形状にほぼ変化はなかった。これはヨウ素原子を導入しても異性化の反応経路が変化しないことを支持する結果である。そして最後に時間分解 X 線散乱測定で光異性化に伴う散乱強度の変化量を見積もり、実際の時間分解測定に向けた端緒を開いた。

第 5 章では限られた少ない X 線フォトンを使い効率的に X 線回折像を取得する方法として、角度-エネルギー分散型 X 線回折法(Angular- and energy-dispersive X-ray diffraction, AED-XRD)という新規な X 線回折の手法について述べた｡X 線 CCD を用いたフォトンエネルギーの算出及び、AED-XRD 測定を行うにあたり問題となる検出器の電荷共有現象の補正法を確立した。開発した方法を実際にポリマーフィルム試料に適用し X 線回折像を取得

し、AED-XRD の実現可能性を実験的に示した。この測定方法はレーザープラズマ誘起 X 線源を用いる実験のみならず、一般的な液体や非晶質の X 線回折測定にそのまま応用できるため、高速読み出し検出器と組み合わせればよりいっそう強力な手法になると期待される。

謝辞

本研究は、平成 24 年から 3 年にわたり、東北大学大学院理学研究科化学専攻において福村裕史教授のご指導のもと行われたものである。その間、多くの方々にご指導またご支援を頂きました。

本研究を進めるにあたって、福村裕史先生にはいつも温かい目で見守り熱心にご指導を頂きました。実験・研究を行う中で、壁にぶつかったときにも根気強くご指導を続けて頂き、ここまで研究を進めることができました。また、本研究室に所属させて頂くことで、多くの海外の研究者との交流・議論の機会を頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。

本学位論文を作成するにあたって、論文内容について貴重なご意見を頂きました本学理学研究科化学専攻 上田潔先生、美齊津文典先生、柴田穣先生に厚く御礼申し上げます。特に、上田潔先生には X 線自由電子レーザーにおける実験にて貴重な経験をさせて頂きましたことを重ねて御礼申し上げます。

本学理学研究科化学専攻助教 梶本真司先生には実験及び研究を進めるにあたり、実験計画やデータの検討などの様々な面で相談にのって頂き貴重なご意見を頂きました。心より御礼申し上げます。

本学理学研究科化学専攻助教(現在 理化学研究所超分子機能化学部門創発ソフトマター機能研究グループ) 堀本訓子先生には、研究を進めていく中で陰に陽にご支援頂きました。心より御礼申し上げます。

本学理学研究科化学専攻准教授 Izabela I. Rzeźnicka 先生には、マイカの低振動数領域の振動モードについて貴重なご意見を頂きました。心より御礼申し上げます。

本学理学研究科化学専攻講師(現在 本学国際高等研究教育機構准教授) Nurbosyn Zhanpeisov 先生には、アゾベンゼン誘導体の量子化学計算について相談にのって頂きました。心より御礼申し上げます。

龍谷大学理工学部物質化学科 内田欣吾先生、大西和樹さん、西川康明さんには、本研究において X 線散乱測定の対象試料としてアゾベンゼン誘導体を合成して頂きました。心より御礼申し上げます。

研究室配属以来、本研究室の X 線グループの皆様にはお世話になりました。松島進一先輩には、X 線回折測定、光学系調整について昼夜問わずご指導頂きました。小野林季先輩には、溶液の X 線散乱測定の実験・解析方法についてご指導頂きました。また、中国からの留学生の Zeng Peng さんには､水ターゲットを用いた X 線発生についてご指導頂きました。福村研究室の皆様に御礼申し上げます。研究室生活を続ける上で、精神的な支えとなり励ましてくれた志を同じくする友人に心より御礼申し上げます。

最後に 9 年もの長い間自分を支え、大学で学ぶ機会を与えてくださった家族に深く感謝致します。有難うございました。

2015 年 1 月　五月女　光