

論文内容要旨

氏 名	五月女 光	提出年	平成26年
学位論文の 題 目	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		

論文目次

- 第1章 序
- 第2章 実験原理
- 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
- 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
- 第5章 角度-エネルギー分散型 X 線回折法の開発
- 第6章 まとめ

論文内容要旨

化学反応において反応物がどのような反応経路を経て生成物へと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。これまで、凝縮相では過渡吸収分光法や時間分解蛍光分光法といった手法を用いて、光励起状態にある分子の挙動が研究されてきた。それにより光励起状態からどのような中間体を介しどのような速度で生成物へと移り変わっていくかが分かってきた。しかし、これらの方法では電子状態に共鳴する光吸収や発光をプローブとしているため電子状態に関する情報は得られるが、分子構造を直接的に捉えることは難しい。分光的に分子構造を調べる手段としてラマン分光法や赤外分光法が挙げられる。この種の振動分光法では化学反応のマーカーとなる過渡バンドを追うことにより反応機構に関する知見が得られるが、振動スペクトルから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容易ではない。このように種々の分光学的手法が、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、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強く望まれている。

そこで本博士論文では、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。光励起により開始される電子状態ダイナミクスは従来と同じく紫外可視領域の過渡吸収分光法で調べ、それだけ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 線回折法を適用した。時間分解 X 線回折法は、励起光により作り出された励起状態を X 線パルス

を用いてその構造を直接観測できる強力な手法である。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により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、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 線を用い効率的に回折像を取得する方法を開発することを目指した。

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、それを踏まえ本博士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 線回折法による本研究の目的を述べた。

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。時間分解 X 線回折装置の X 線源にはレーザープラズマ誘起 X 線を用いた。X 線発生の際にはヘリウムガスをフローし、X 線発生強度を増強させた。また、X 線を発生させるためのレーザーパルスとそれに付するプレパルスの消光比を注意深く調整することにより、単色性の良い X 線を発生させることができた。このようにして決められた X 線発生条件下で、時間分解 X 線回折測定が行われた。時間分解測定における励起光パルスとプローブ X 線との時間原点は、X 線と同一の光路を辿る基本波との相互相関をとることにより決定された。この測定には、800 nm に吸収をもつインドシアニンググリーンと呼ばれる色素溶液を用い、励起光照射に伴う基底状態のブリーチング信号を観測した。

過渡吸収分光装置では、Ti:Sapphire 再生増幅器の基本波、第2次高調波、第3次高調波を励起光として選択できるようにし、循環水セル中に基本波を集光照射して発生させた広帯域なフェムト秒白色光パルスをプローブ光とした。白色光パルスの分散については、過渡吸収分光測定と合わせて、標準試料の測定または光カーゲート測定を行い補正を行うプログラムを確立した。構築した装置の試験測定として、テトラフェニルポルフィリン亜鉛溶液の測定を行い、既報と同程度の寿命で S_2 状態が脱励起することを確認した。

第3章では、ナノ構造を有する金薄膜をマイカ基板上に蒸着した系を対象に、過渡吸収分光法と時間分解 X 線回折法を使って、金ナノ構造体中の高エネルギーの電子、つまり hot electron と周囲の媒質との相互作用に関する研究を行った。従来、金や銀といった貴金属のナノ構造体の光励起ダイナミクスは主に過渡吸収分光法により調べられてきた。その結果、光励起によって生成した hot electron は電子・フォノンカップリングにより数ピコ秒の時定数で結晶格子へエネルギーを分配し、その後数十ピコ秒のスケールでフォノン・フォノンカップリングと熱の拡散により周囲の媒質へエネルギーが緩和していくということが分かってきた。しかし、近年 hot electron が、このような逐次的な緩和過程ではなく、金ナノ構造体の近傍の分子や物質に影響を与えていることが報告されている。本章では、時間分解 X 線回折法により光励起によって金ナノ構造体の周りの媒質にどのような変化が誘起されているのかを調べた。金ナノ構造体のプラズモンバンドに着目し過渡吸収分光測定を行い、480 nm における吸光度変化の時間発展から、電子・フォノンカップリングの時定数が 13 ps であるという結果が得られた。それに対して、時間分解 X 線

回折法によりマイカ基板の結晶面間隔を観測した結果、光励起後 6 ps という非常に短い時間ですでに膨張しているということが分かった。この結果は従来の逐次的なエネルギー緩和モデルでは説明できず、金ナノ構造体中の hot electron が金の結晶格子を介さないで直接マイカ基板へ作用するような経路が存在することを強く示唆している。この高速格子膨張の原因として、金ナノ構造体からマイカ基板へ注入された電子による過渡的なピエゾ効果が考えられる。すなわち、マイカ表層に注入された電子の負電荷により、マイカ基板の深さ方向に渡って各単位格子中に電子分極が連鎖的に誘起され、それに伴いピエゾ効果によりその方向の格子膨張が引き起こされるというモデルである。このように考察すると、X 線で観測している 1.7 μm に及ぶマイカ層の高速な格子膨張を説明できる。マイカは誘電体でありピエゾ効果を示す SiO_3 のユニットが含まれていることも、この可能性を支持する因子のひとつである。

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。アゾベンゼンの光異性化のメカニズムとして大きく分けて、フェニル基が $\text{N}=\text{N}$ 二重結合周りに回転する”回転機構”と分子平面内を移動する”反転機構”が提案されてきた。これまでの分光学的研究から、励起波長により異性化の収率が異なることや異性化が進行する S_1 状態は $\text{N}=\text{N}$ 二重結合性を保っていることが分かっているが、反応機構に関する統一的な見解は未だに得られていない。そこで本章では溶液中に存在するアゾベンゼン分子に対して時間分解 X 線散乱法が適用できれば、断片的にしか分かっていなかった光異性化の反応機構が分かる可能性がある。アゾベンゼン骨格に 2 つのヨウ素原子を導入したアゾベンゼン誘導体を 1-メチルナフタレンに溶解させることで、X 線散乱測定用の高濃度溶液を調製した。この溶液の定常 X 線散乱測定を行った結果、シス体からトランス体への異性化の前後でヨウ素原子間距離の変化を観測した。次に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、過渡吸収分光法を適用し光異性化の鍵となる中間体(S_1 状態)の寿命が 1.1 ps であることを突き止めた。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確かめるために、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。ヨウ素置換により S_2 状態の安定化が見られたが、異性化が進む S_1 状態についてはそのエネルギーや形状にはほぼ変化がなかった。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、最後に定常測定の結果に基づき、時間分解 X 線散乱測定において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数の X 線フォトンを使い効率的に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(AED-XRD)法と名付けた新規な X 線回折の手法について述べた。一般的な角度分散型の X 線回折法では単色 X 線しか利用できなかったが、開発した AED-XRD 法では様々なエネルギーの X 線を含む白色 X 線が利用できるため、測定効率の向上が期待できる。この方法では、X 線 CCD の素子ひとつひとつを X 線スペクトルを計測する半導体検出器として用いることが特長である。その際、素子に生成した電荷が周囲の素子へ分散してしまう電荷共有現象が問題となるが、広がってしまった電荷を足し合わせるプログラムを構築し正しいフォトンエネルギーを算出できるようにした。実際にポリマーフィルム試料に AED-XRD 法を適用し回折像を取得することにより、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 線散乱測定に

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。

論文審査の結果の要旨

化学反応において分子をつくる原子がどのように動き生成物へと移り変わっていくかを捉えることは、反応のメカニズムを解明する上で非常に重要である。これは、理学的見地のみならず我々の直面するエネルギー問題や環境問題を解決する新規な物質の創製にもつながる。しかし、従来の過渡吸収分光法や時間分解蛍光分光法では電子状態に共鳴する光吸収や発光を検出とするため、反応途中の過渡種の分子構造を直接的に観測することは容易ではなかった。そこで本研究は過渡吸収分光法に加えて、それだけでは観測の難しい構造ダイナミクスに迫るために、時間分解 X 線回折法を用いて凝縮相の光励起ダイナミクスの研究を行った。

過渡吸収分光装置と時間分解 X 線回折装置を開発し、ナノ構造を有する金薄膜をマイカ基板上に蒸着した系に適用した。その結果、金ナノ構造体中の hot electron が金の結晶格子へエネルギーを分配するよりも早く、マイカ基板の結晶格子が膨張することが明らかになった。これは一般的なエネルギー緩和過程と異なり、hot electron が金の結晶格子を介さないで直接マイカ基板に作用する新たな現象が存在することを示している。このように金ナノ構造体の光励起に伴い、その近傍の本来光吸収の起こらない物質に過渡的变化が起こることは、本研究のように時間分解 X 線回折法を適用した結果、見出すことのできた新しい現象である。

また、時間分解 X 線回折装置の X 線源としているレーザープラズマ誘起 X 線の輝度の低さを補う目的で、「角度-エネルギー分散型 X 線回折法」という計測手法を独自に開発した。この方法では、一般的な X 線回折法である角度分散方式では利用されてこなかった白色 X 線を利用できる点が特長である。実際に微弱な強度のレーザープラズマ誘起 X 線を用い測定を行った結果、ポリマーフィルムからの回折パターンの取得に成功しており、測定の実行可能性も検証している。

このように、先端的計測手法を用いた新しい現象の観測及び、独創的な装置開発を行っており、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、五月女光提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。