

氏 名 藤 芳 暁

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第656号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 時間分解インパルス誘導ラマン分光法の開発と電子励起

状態分子の構造化学への応用

論文審査委員 主査教授 西 信之
教授 岡本 裕巳
助教授 冨田 博一
助教授 鈴木 俊法
教授 富永 圭介 (神戸大学)
主任研究員 田原 太平 (理化学研究所)

論文内容の要旨

時間分解自発ラマン分光法は、光化学反応の途中に現れる過渡種の構造やダイナミクスを研究するための強力な手段である。しかし、分子内の大振幅振動や分子間振動などの重要な振動モードが現れる低波数(テラヘルツ)領域をこの手法によって測定することは、レイリー散乱の妨害のために、非常に困難なのが現状である。本研究では、時間分解ラマン測定のプロブ過程として時間領域でのラマン測定を行うことにより、過渡種の低波数振動スペクトルの観測を行うことができる時間分解インパルス誘導ラマン散乱(TR-ISRS)法の開発を行った。開発した分光法を用いて1,1'-ピナフチルの電子励起状態における構造変化の研究を行った。

1. TR-ISRS 分光法の開発:測定原理と測定装置の製作

時間分解測定は、一般に、過渡種を生成するポンプ過程と、生成した過渡種を分光測定するプロブ過程によって行われる。本法では、このプロブ過程に時間領域ラマン法の一つである ISRS 法を用いる。図1に測定原理を示す。まず、ポンプ光によって過渡種を生成する。次に、遅延時間 ΔT 後、三つのフェムト秒パルス(P_1 , P_2 , P_3)を用いて光生成した過渡種の ISRS 測定を行う。ISRS 測定では、 P_1 , P_2 光を同時に入射することにより、二つの振動固有状態 (f , i) 間にコヒーレンスを誘起し、誘起した振動コヒーレンスを P_3 光によって時間領域で観測する。用いた光パルス(P_1 , P_2 , P_3)の時間幅が振動周期よりも十分に短い場合、時間差 t_d に対するビート信号としてラマン活性な振動のコヒーレンスを観測できる。フェムト秒チタンサファイア再生増幅器で励起した光パラメトリック発信器の出力光(時間幅 40 fs)を光源として、この原理に基づいた TR-ISRS 測定装置を製作した。

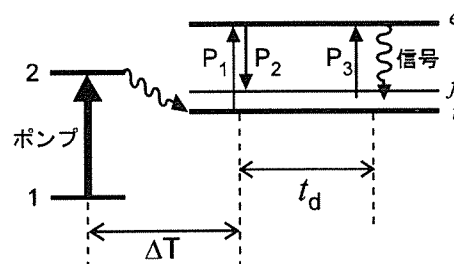


図1. 時間分解ISRS法の測定原理図。

2. TR-ISRS 測定の実現: S_1 トランススチルベン[1] TR-ISRS 法

は新しい方法であり、測定によって得られる信号の性質と起源を明らかにする必要がある。そこで、分光学的データの蓄積のあるトランススチルベンの最低励起一重項(S_1)状態を対象に選び、TR-ISRS 測定を行った。図 2A に測定結果をしめす。TR-ISRS 信号は、ラマン過程に由来するビート信号(図2B)以外に、共鳴の電子応答成分と実励起に伴う過渡回折格子信号からなることが分かった。また、ラマン過程に由来するビート信号が同時に観測される過渡回折格子信号によって実効的に光ヘテロダイン化されることが分かった。この光ヘテロダイン化のため、ビート信号のフーリエ変換によって得られるスペクトル(図2C)は、周波数領域で測定したラマンスペクトルと等価な情報を与える。図2Cから明らかなように、本法では、周波数領域の方法で測定が困難な波数0 cm^{-1} からのラマンスペクトルが得られていることが分かる。過渡回折信号の起源を明らかにするために、三つの光パルスを用いた時間分解吸収実験を行い、それが S_1 スチルベンの振動エネルギー散逸と占位数減少とに由来することを明らかにした。

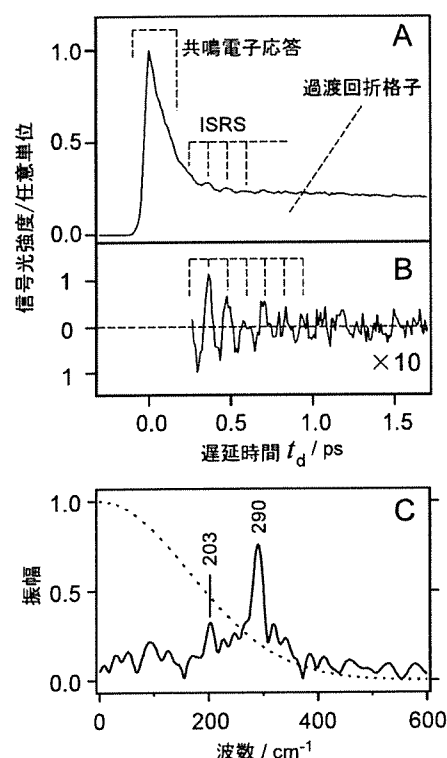


図2. (A) 紫外励起後20 ps後の S_1 トランススチルベンからのTR-ISRS信号. (B) ビート信号. (C) TR-ISRS信号のフーリエ振幅スペクトル。

3. TR-ISRS 分光法の応用:ビナフチル S_1 状態における構造変化の研究 [2] 1,1'-ビナフチルは二つのナフタレン環が C-C 単結合で結合した分子である。この分子を光励起すると、二つの環の配置がより平面に近づくことが示唆されている。そこで、時間分解吸収測定と開発した TR-ISRS 法を併用して励起状態の構造変化の研究を行った。

シクロヘキサン中の 1,1'-ビナフチルの時間分解吸収スペクトルを測定した。その結果、装置分解能(<0.5 ps)以内に第一の過渡種(Fast 種)が生成し、これが数十ピコ秒で第二の過渡種(Slow 種)へ変化する様子が吸収スペクトル変化として観測された。両者は、構造の異なる S_1 種であると言われているが、構造に関する直接的な研究はこれまでに無い。そこで、数十ピコ秒で生成する Slow 種に注目し、その構造を調べるために、TR-ISRS 測定をおこなった。

光励起後 200 ps の 1,1'-ビナフチル・シクロヘキサン溶液の TR-ISRS 測定を行った。得られた信号の ISRS 成分を図 3A に示し、フーリエスペクトルを図 3B に示す。172 cm^{-1} のバンドは

Slow 種の振動に由来し、800 cm^{-1} のバンドは溶媒の振動に帰属される。得られた Slow 種のスペクトルと溶液相および結晶相の S_0 ラマンスペクトルとの比較を行った。Slow 種のスペクトルと平面的な配置の結晶のラマンスペクトルとが高い類似性を示した。基底状態の溶液のラマンスペクトルと垂直に近い構造の結晶のラマンスペクトルと良く一致する。よって、Slow 種の環同士の二面角が、基底状態の配置に比べて、より平面的な配置であると結論できる。以上から、1,1'-ビナフチルを光励起すると、ナフタレン環同士がより平面的な配置へ変化すると結論できる。

本研究によって、TR-ISRS 法が実際に可能であり、過渡種の低波数ラマン測定する方法として高い可能性を持つことが示された。

参考文献

- [1] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, and T. Tahara; *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 494.
- [2] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, and T. Tahara; in preparation.

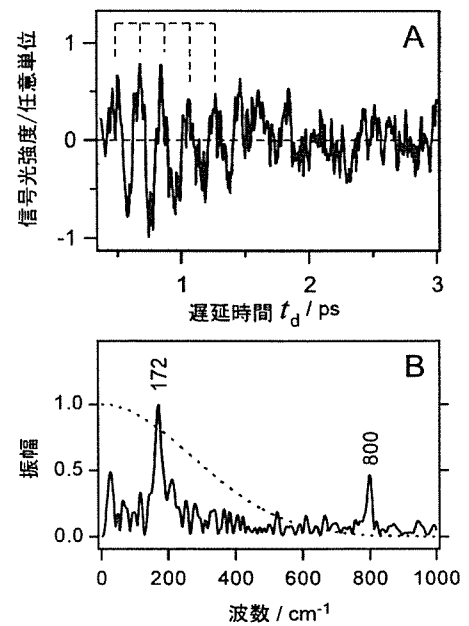


図3. (A)光励起後200 psの1,1'-ビナフチル S_1 状態からのISRS成分. (B)フーリエ振幅スペクトル.

論文の審査結果の要旨

分子は電子励起に伴ってその構造を変化させ、これによって異性化や化学反応を誘起することがある。藤芳暁氏は、この問題に対してより明確な情報を与える「時間分解インパルス誘導ラマン分光 (TR-ISRS) 法」を開発し、いくつかの分子系についてその励起状態における構造変化のダイナミックスの観測に成功した。

藤芳暁氏は、ポンプ光で生成した励起過渡種の構造変化を、遅延時間を置いて三つのフェムト秒パルスを用いて観測する TR-ISRS 装置を制作した。これは、ポンプ光によって生成した短寿命種の二つの振動固有状態間にコヒーレンスを誘起し、誘起したコヒーレンスを最後のフェムト秒パルスによって時間領域で観測するものである。用いるレーザーパルスの時間幅が分子振動の周期よりよりも十分に短い時、同時に入れられる第1・第2パルスと最後に投入される第3のパルスとの時間差に対するビート信号としてラマン活性な振動のコヒーレンスを観測できる。この測定法は、これまで短寿命分子種では2原子分子であるヨウ素分子イオンに対してのみ行われているだけで、分子の電子励起状態に対しては成功していなかった。藤芳氏はこの手法をまず、励起状態で回転異性化を起こすトランススチルベン分子の最低励起一重項状態の研究に適用し、TR-ISRS 信号の観測に成功した。この信号には共鳴による電子応答成分と、励起に伴う励起状態への分布による過渡回折格子信号とラマン過程に由来するビート信号から構成されていることが解った。ビート信号のフーリエ変換スペクトルには、最低励起一重項状態の活性な低振動数バンドが観測された。また、三つのフェムト秒パルスを用いた時間分解吸収スペクトルを測定し、過渡回折信号が励起状態での振動エネルギーの散逸と分布の減少とに由来することを明らかにした。

次に、2個のナフタレン環が炭素—炭素結合で結ばれた1,1'ピナフチルの励起状態での構造変化を調べるためにTR-ISRS法を適用した。シクロヘキサン中で測定された時間分解過渡吸収スペクトルには、0.5ピコ秒以内に減衰する成分と、これが数十ピコ秒で変化して生成する第2の成分が存在し、それぞれ異なった構造を持つ中間励起種によることが解っている。光励起後200ピコ秒のTR-ISRS信号のフーリエスペクトルには第2の成分の低振動モードが明確に観測され、構造の明らかな2種の結晶のスペクトルとの比較から、2個のナフタレン環の面間隔が基底状態に比べてより平面に近づいている可能性が高いことを指摘した。このように、本研究は多原子分子の寿命の短い励起状態のTR-ISRSを初めて観測することに成功し、その構造に対する明確な情報を与えるTR-ISRS法の有効性を実証したと言え、高く評価される。この成果は米国化学会の物理化学雑誌に掲載された。

博士論文の英文要旨および英文で書かれた参考論文から判断して、英語力も十分であると判断される。また、修士課程から博士課程にかけて幅広い分野での経験と知識を積んでおり、研究者としても十分な学力を身につけたことが博士論文ににじみ出ている。

以上のことから、本申請論文は学位論文として十分に質の高いものであると、審査員全員の意見が一致した。

2時間半に及んだ口述試験では、申請者が研究手法の開発およびそれを用いた研究内容を原理から結果に至るまで分かり易く説明し、内部・外部の審査員からの様々な質疑に対して的確に答えた。審査員からは、極めて困難とされた時間分解インパルス誘導ラマン

分光 (TR-ISRS) 法の開発に粘り強く取り組み、これを成功させた能力が高く評価された。

また、学位論文英文要旨および参考論文の英語から判断して、学位取得に十分な語学力を備えていると判断された。公開発表会においても、手法の開発から測定結果に至る内容を分かり易く説明し、質問にも的確な返答をしていた。以上を総合的に判断して、全審査員が申請者は最終試験に合格であるということで意見の一致をみた。