

氏 名 上 杉 有 紀

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第314号

学位授与の日付 平成10年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Picosecond Time-Resolved Resonance Raman  
Spectroscopy : Developments of Light Sources  
and Studies on Photoexcited Dynamics of Nickel(II)  
Octaethylporphyrin in Coordinating Solvents

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 藤井 正明  
教 授 北川 禎三  
助 教 授 井上 克也  
助 教 授 見附 孝一郎  
教 授 濱口 宏夫（東京大学）

## 論文内容の要旨

ピコ秒時間分解共鳴ラマン (ps-TR<sup>3</sup>) 分光法は、光化学反応の初期過程 (振動緩和や内部変換など) やそこで生じる反応中間体の構造に関する情報を得る手段として優れ、溶液中における分子の光異性化や光解離、振動緩和などに関する興味深い研究がなされている。その一方で、これまでに報告されている2色の光パルスを用いたポンプ・プローブ法用の ps-TR<sup>3</sup> 分光計では、キロヘルツの高い繰り返しで2種類の波長を独立に変えられる光源がなかったため、ps-TR<sup>3</sup> 分光法による光化学反応初期過程の研究例は限られていた。ps-TR<sup>3</sup> 分光法を様々な系に応用するためには、分子の吸収帯の波長に合わせて自由に波長変換ができる光源の開発が重要である。そこでまず、本研究ではピコ秒チタンサファイアレーザーシステムの出力をもとに、高圧ガスや非線形光学結晶の非線形現象を利用して ps-TR<sup>3</sup> 分光法のための光源システムを開発した。さらに、この光源を用いた ps-TR<sup>3</sup> 分光計により、配位性溶媒中におけるニッケルオクタエチルポルフィリン (NiOEP) の光励起ダイナミクスを調べた。NiOEPは溶媒を変えることによって配位状態を変えることができ、さらに光励起して配位反応や配位子の脱離反応を自由に誘起させることができる。本研究では、光誘起される NiOEP と配位子との反応を ps-TR<sup>3</sup> 分光法を用いて実時間で追跡した。このことは広いネットワークを形成する様々な金属ポルフィリンと配位子との反応を考える上での基礎的、かつ重要なデータになると考えられる。またポルフィリンに限らず、このような2分子反応を ps-TR<sup>3</sup> 法で研究した例は他にはなく、広く溶液系での化学反応を考える上で新しい道を開くと期待される。

### ps-TR<sup>3</sup> 分光法のための光源システムの開発

光源の開発では2種類の非線形光学現象を利用して、チタンサファイアレーザーの出力を波長変換した。1つは非線形光学結晶による光パラメトリック現象、もう1つは水素やメタンガスの誘導ラマン散乱によるものである。

#### (1) 光パラメトリック現象による波長変換

この方法による波長変換は (a) 白色光発生と非線形光学結晶をもちいた光パラメトリック増幅、(b) 非線形光学結晶による光パラメトリック発生・増幅の2つの方法で行った。

(a) では、チタンサファイアレーザー (波長領域; 750-850nm、パルス幅; 2.0-2.7ps、スペクトル幅; 5-7cm<sup>-1</sup>、繰り返し; 1kHz) の基本波を重水の入ったセルに集光して白色光を発生させる。この白色光とチタンサファイアレーザーの2倍波を同期させ、同軸上に重ねてBBO結晶に入射し、白色光の一部の波長成分をパラメトリック増幅する。波長選択はBBOへの光の入射角度を変えて位相整合条件を変えることにより行う。(b) では、チタンサファイアレーザーの2倍波をLBO結晶に入射し、パラメトリック発生をおこなう。±0.1℃の精度で温度調節が可能なオープンの中に結晶を入れ、その温度を変化させることにより位相整合条件を変え、シグナル光の波長を制御する。発生したシグナル光とポンプ光を同軸上に重ね合せBBO結晶に入射し、シグナル光がもっともよく増幅されるようにBBOの角度を調節して増幅する。

以上の2つの方法によって、波長領域 550-660nm、パルス幅 1.3-2.4ps、パルスエネルギー 15-18μJ の光を安定に得ることができ、ps-TR<sup>3</sup> 分光法の光源として適することがわ

かった。

## (2) 誘導ラマン散乱による波長変換

この方法では、チタンサファイアレーザーの2倍波をメタンまたは水素を入れた高圧セルに集光して、誘導ラマン散乱を発生させる。それぞれの分子の振動数だけシフトした光への変換が可能である。出力パルスのスペクトル、エネルギー、パルス幅などのガス圧依存性やポンプエネルギー依存性を調べた。多くの理論的研究によって示されているように、ナノ秒より長いパルスではあまり問題にならなかった自己位相変調および群速度分散などの非線形効果による影響が、ピコ秒パルスでは無視できないほど大きいということが実験的に詳細に調べられた。その結果、ポンプエネルギーやガス圧などを最適化することによって、誘導ラマン法がps-TR<sup>3</sup>分光実験の優れた光源になることが示された。

## 配位性溶媒中におけるNiOEPの光励起ダイナミクス

### (1) ピリジン溶液中におけるダイナミクス

NiOEPはトルエンなどの非配位性溶媒中では、光励起状態でも(d, d)電子励起されたニッケルにポルフィリンのみが配位した4配位状態であるが、配位性のピリジン溶液中では光励起によってニッケルの(d, d)電子励起状態を経て、過渡的に2つのピリジンが配位した6配位状態になる。この光誘起配位子結合過程における、NiOEPの構造変化、特に4配位から6配位への過程で5配位の状態を経るのかという点に焦点を合わせてps-TR<sup>3</sup>の実験をおこなった。その結果、振動緩和過程をともなった(d, d)電子励起状態や6配位状態の生成過程を高いシグナル・ノイズ比で観測できた。特異値分解解析法を用いて、時間分解スペクトルをそれぞれの分子種のスペクトルおよび時間プロファイルに分離した結果、5配位状態は安定に生成されず、2つのピリジン分子が協奏的に配位するモデルで説明することができた。これはNiOEPは4配位および6配位ではポルフィリン環が平面を保ち構造的に安定であるが、1つのピリジンが配位した5配位状態は、平面を保てずにひずむことにより安定に存在できないためと考えられる。

### (2) ピペリジン溶液中におけるダイナミクス

ピリジンよりさらに配位性の高いピペリジン中では、NiOEPは基底状態において6配位の状態をとっている。光励起によって2つのピペリジンは解離し、NiOEPは過渡的に4配位になる。このピペリジン溶液中とは逆とも言える光励起ダイナミクスを、ps-TR<sup>3</sup>法および過渡吸収分光法で調べた。過渡吸収分光法においては、装置関数内でたちあがって減衰する395nmの吸収と430-490nmの領域でたちあがる吸収が観測された。前者の減衰と後者のたちあがりの時定数はおよそ15psでほぼ一致し、395nmの吸収は4配位一重項状態、430-490nmの吸収は4配位三重項状態の生成を示すものと推定された。さらにps-TR<sup>3</sup>法によって調べた結果、395nmの吸収が4配位一重項状態の生成を示すことが確認された。しかし三重項状態のラマンスペクトルは、過渡吸収強度が大きいにもかかわらず、ノイズレベルであった。このことは、三重項状態の電子状態や構造に関する情報を反映していると考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は4章からなる英語で書かれた論文で、この内第2章の内容はアメリカで発行されている実験装置製作の専門誌に既に掲載されており、第3章はその装置を用いて測定した実験データとその解析に関するもので、一部が海外の雑誌に投稿されている。

第1章は、分子の励起状態ダイナミクスの概説で、金属ポルフィリンに焦点を合わせて、これまでの研究状況とピコ秒時間分解共鳴ラマン分光法でそれを調べるときの長所と短所、特に従来の研究装置と手段に対する実験上の問題などの背景を説明しており、本研究のこの学問分野における意義と位置づけを適切に述べている。

第2章はピコ秒時間分解共鳴ラマン分光の光源の開発と、その光パルスの性質に関する記述で、本論文の主要パートである。ポンプ/プローブ時間分解ラマン分光では、最初に分子を励起するポンプ光と、短寿命の励起分子の共鳴ラマン散乱を測定するプローブ光の2種のパルス光を用いるが、その2種のパルス光の波長を望みの波長に独立に変換でき、しかもキロヘルツの高繰り返しで得ることが重要であり、従来の装置では容易に実現できなかった条件である。申請者は、問題解決のため(1)光パラメトリック発振と光パラメトリック増幅の組合せ、(2)白色光発生とその一部の光パラメトリック増幅、(3)誘導ラマン散乱、の3つの方法を用いた。チタンサファイアレーザー(波長領域 750~850nm、パルス幅 2.0-2.7ps、スペクトル幅  $5-7\text{cm}^{-1}$ 、繰り返し 1kHz)を基本光として実験した。

(1)では基本光の2倍波をLBO結晶に入れて光パラメトリック発振させ、LBO結晶の温度を変えることによってシグナル波の波長を変え、それを基本光の2倍波で同軸にパラメトリック増幅させるもの、(2)では基本光を重水の入ったセルに集光して白色光を発生させ、白色光の一部を基本光の2倍波でBBO結晶中でパラメトリック増幅させるもので、BBO結晶の角度を変えて増幅される波長を変えていく。この2つの方法で波長領域 500~660nm、パルス幅 1.3-2.4ps、パルスエネルギー 15-18  $\mu\text{J}$ のパルス光を安定に得ることに成功したが、時間幅やスペクトル幅は波長依存性を示すことが実験で明らかになった。(3)では基本光の2倍波を、高圧メタンまたは水素ガス(長さ 1m)に入れて誘導ラマン散乱を起こさせるもので、出力パルスのエネルギー、スペクトル幅、時間幅のガス圧及び基本光強度依存性を詳しく調べた。

この結果、ナノ秒パルスではあまり問題にならなかった自己位相変調や群速度分散などの非線形光学効果がピコ秒パルスでは大きく影響することを明らかにし、基本光のパワーかガス圧を最適化すれば、この方法で得た光がピコ秒ラマンの優れた光源になることを示した。

第3章は製作した光源を用い、Ni-ポルフィリンの配位性溶媒中における励起状態ダイナミクスを調べたもので、ピリジン中とピペリジン中の結果が述べられているが、前者については詳しい解析がなされている。すなわち0~1000psの遅延時間に99本のスペクトルを解測し、それを特異値分解法で解析した結果、基底状態で4配位のものが励起状態で6配位になるが、その途中に5配位状態のものがスペクトルとしては検出されないこと、それらの反応速度定数を決めたことなど、この分子に関して新しい情報を得た。第4章は第2、3章のまとめである。

以上、本研究は標題の研究分野で国際的にも認められる新しい効果をあげており、学位

論文としては十分であることに全員の意見が一致した。

また口述試験では、本人に1時間で研究成果を説明させた後、約2時間質疑応答を行った。成果を決められた時間内に分かりやすく説明するために十分な準備がしてあり、発表は満足なものであった。非線形光学現象については、論文に書かれていないこともよく勉強しており、事象によってはテスト実験も行っていることが質疑応答により分かった。Niポルフィリンの測定結果の解釈に関する質問に対しては十分説得力のある応答が得られない部分もあったが、その部分は研究が未完成であることを本人も承知しており、装置製作につき込んだ努力が高く評価されるので、その点は許容される範囲であると判断した。論文は分かりやすい英語で書かれており、英語力も十分であると判断した。公開発表会でも成果を時間内に分かりやすく説明し、質疑に対する応答も適切であったので、試験には合格と判断した。