

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750016

 研究課題名（和文）高時間分解・空間分解能を有する分光装置の構築と
局所場での新奇光化学反応制御

 研究課題名（英文）Development of microspectroscopic system with time- and space-
resolutions and its application to novel photochemical reaction

研究代表者

石橋 千英（ISHIBASHI YUKIHIDE）

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10506447

研究成果の概要（和文）：サブマイクロメートルの固体有機試料や非可逆的な現象など従来の時間分解分光計測手法では対応できない試料を対象とした時間分解分光計測装置を構築した。構築した装置は、サブピコ秒の時間分解能（ ~ 800 fs）とサブマイクロメートルの空間分解能（ ~ 500 nm）を有し、短い測定時間で 10^{-4} 程度の微弱な過渡吸収信号の測定が可能であるので、試料を破壊することなく、数種の有機結晶の励起状態ダイナミクスの測定に成功した。加えて非可逆な過程を観測するために、ミラー型エシェロンを用いた単発励起による過渡吸収測定が可能で光学系も構築した。

研究成果の概要（英文）：The time-resolved microspectroscopic system was developed for organic solid samples and irreversible chemical reaction, which transient signals cannot be detected by using conventional spectroscopic system. The system possesses a time resolution of sub-picosecond (< 800 fs) and a space resolution of sub-micrometer (< 500 nm), and we can measure even weak transient signals with at least 10^{-4} OD in a short time (3 min.). These properties of the developed system permit us to measure the excited-state dynamics of organic crystals without photo-damages. In addition, in order to observe irreversible photochemical reactions, we also developed the transient spectroscopic system with stair-step echelon mirror, which allows us to detect the intermediate signals by a single shot.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：顕微分光計測、励起状態ダイナミクス、時間分解分光、光化学反応、ナノ粒子、高強度励起

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒やピコ秒レーザーを用いた時間分解計測手法は、多くの光科学研究分野において有効な手法として広く利用されている。なかでも過渡吸収測定は、一般的に高い時間分解能で、励起状態、基底状態、イオン、ラジカルなどのあらゆる過渡中間体の検出が可能であるので、この測定手法は光照射に

より反応が開始するフォトリソミック反応や電子・エネルギー移動反応などのサブピコ秒～ナノ秒の短い時間領域で起こる反応機構やメカニズムの解明に役立つ。これまでに研究代表者は、フォトリソミック化合物や光誘起電子・エネルギー移動を起こす人工光合成を模倣した有機化合物を対象に、時間分解分光計測により溶液中での反応挙動、機構解

明だけでなく、有機-無機ハイブリッドメソポーラス材料を対象に固体フィルム中における電子励起状態からの超高速緩和過程の解明を行ってきた。

上記の測定結果から、過渡中間体からの微弱な信号強度を高い精度で観測するためには、高繰り返し周波数で、長時間、多数回の積算が必要となる場合が多く、観測対象が固体試料となる場合、測定がより困難になることが示された。つまり、ここでの問題点は高繰り返し周波数のレーザー光による試料の光劣化である。試料が溶液系では、試料の循環により光劣化を極力抑えることが可能であるために、多数回の積算を長時間行える。一方、固体系における安定生成物を伴う化学反応やアブレーションのような非可逆な過程（単発現象）に対しては、十分な積算回数を得ることが難しく、溶液系や可逆な過程と同程度の高い時間分解能と 10^{-5} ~ 10^{-4} 程度の S/N 比を持った測定は困難であった。したがって、幾度も試料を励起することなしに、励起回数を減らして反応ダイナミクスを観測できる光学系の構築が必要である。加えて、測定対象となる固体系においては、その表面、内部、表面からの深さ、さらには分子配列などに依存して分子レベルの環境は大きく異なる。これらの情報を取得するためには、空間分解を従来の計測系に付加しつつ、上記の S/N 比を持ち測定計測装置が望まれる。

2. 研究の目的

上述の知見を踏まえ、さらに発展させるために本研究では、サブピコ秒の時間分解能とサブマイクロメートルの空間分解能を有する顕微過渡吸収測定装置の構築を目指す。以下に具体的な項目を示す。

(1) 従来のフェムト秒レーザーによる単一波長での過渡吸光度の時間変化測定は、励起光に対して遅延時間発生装置により観測光に遅延時間を徐々に加えていき、光検出器により観測光の強度変化の時間依存性を検出する。この測定では、高繰り返しレーザー発振周波数 (>1 kHz) で多数回積算を行うために、試料の劣化が激しくなるが、精度の良い測定が行える。試料の劣化が著しい場合、正確な測定が行えない。そこで、励起回数を減らした状態で試料からの微弱光を観測可能な光学系を構築する。

(2) (1) で対策した励起回数を減らした状態での測定光学系に、空間分解能を付加するために試料測定系として光学顕微鏡を用い、測定を試みる。ただし、従来の過渡吸収測定においては、試料からの微弱信号を検出するために、再生増幅器により 1 パルスあたりの光強度を増大しているの、試料の劣化が著しく、光散乱により信号検出が不可能な場合も予測できる。実際に計測を行った上で

観測ができない場合には、再生増幅器を用いず、フェムト秒チタンサファイアレーザー発振器のみを光源とした測定装置を構築する。

(3) (2) で構築した測定装置を用いて、実際に有機固体試料の励起状態ダイナミクスの解明を行い、測定結果から必要な場合は、測定装置の改良を行う。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料は、市販の有機固体試料を用いた。特に、ペリレンやアントラセンなどの芳香族有機化合物やフラレン類、1,2,4-トリメトキシベンゼン-ピロメトリック酸無水物 (124TMB-PMDA) に代表される電荷移動型 (Charge-Transfer, CT) 有機結晶、及び代表的なフォトクロミック化合物の一つであるジアリールエテン誘導体を中心に研究を行った。顕微過渡吸収測定を行うために、ガラス基板上に試料溶液を滴下し、再結晶法により有機微結晶を作製した。また固体試料に関する励起状態ダイナミクスを含めた予備的な知見を獲得するために、上記の化合物のコロイド分散液を液中レーザーアブレーション方法および再沈殿法により作製し、従来の過渡吸収測定装置を用いて測定も行った。

(2) 測定装置

本研究では二つの測定光学系を構築した。一つ目は、1 回の励起で反応ダイナミクスの測定を目指した可能な光学系を構築した。励起回数を減らす手段として Stair-step Echelon ミラーと高感度 CCD カメラを用いた。図 1a に示すように、本研究の Echelon ミラーを用いた測定は、従来の測定とは異なり、1 パルスのビームプロファイルの中に複数

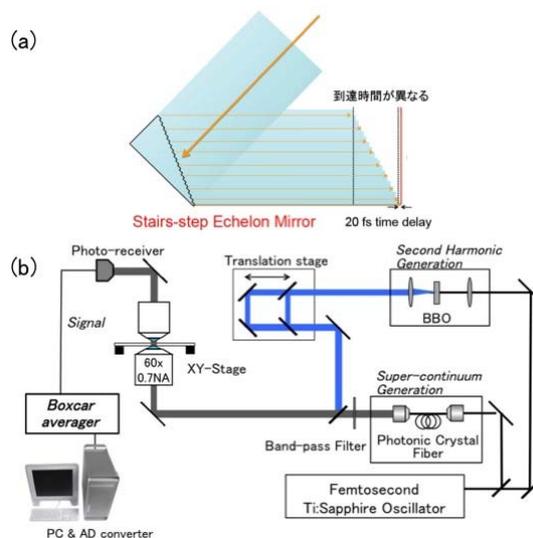


図 1 (a) Stair-step echelon ミラーによる遅延時間発生概念図と (b) レーザー発振器のみを光源とした顕微過渡吸収測定装置の光学系

の遅延時間を発生させることができる。その後、試料を透過した光のビームプロファイル

を画像として高感度 CCD カメラにより撮影することで、1 パルスの励起光で複数の遅延時間における過渡吸収信号を一挙に観測できる。後述するが、空間分解能を付加するために光学顕微鏡に導入したところ、試料の劣化が著しく参照試料でさえも過渡信号を観測できなかった。

そこで上記の劣化を避けるために、二つ目に、Echelon ミラーを用いずに励起回数を減らしつつ、空間分解能を付加するために図 1 b に示す顕微過渡分光測定装置を新たに構築した。光源としては再生増幅器を用いず、微弱な光強度のフェムト秒パルスレーザー発振器のみを用いた。レーザー発振器の基本波を同じエネルギーになるように二つに分け、一方を BBO 結晶に集光することで第二高調波 (395 nm) を発生させ、励起光とした。励起光は、遅延時間発生装置を通した後、光学顕微鏡へ導入し、60 倍対物レンズで試料に集光した。もう一方の分割した基本波は、フォトニッククリスタルファイバーに集光し、フェムト秒白色光を発生させ、観測光とした。フェムト秒白色光はバンドパスフィルターにより適切な波長選択を行った後、励起光と同軸で光学顕微鏡に導入し、同じ対物レンズで試料に集光した。試料を透過した観測光を高感度の光検出器により検出した。加えて、データ取得及び解析用プログラムも新たに開発した。

4. 研究成果

(1) 単発励起による過渡吸収信号の測定可能な光学系の評価

図 1 a に示した Stair-step Echelon ミラーは、段数及び段高を変えることにより、観測可能な遅延時間と 1 step あたりの遅延時間を計算することができる。本研究では、段数は 320 step、段の高さは $5 \cdot \mu\text{m}$ のミラーを特注し、1 step で約 70 fs の時間のズレが生じるようにした。また各 step の反射光による干渉の影響を抑えるために、段の面の幅は $250 \cdot \mu\text{m}$ と大きくしてある。ミラーに照射す

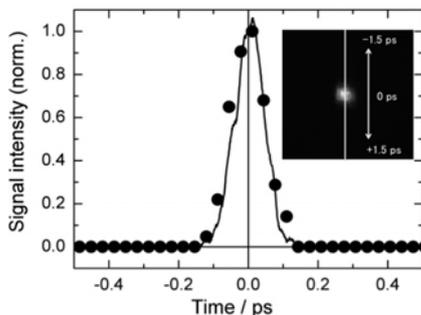


図 2 Echelon ミラーを利用した SHG 信号と CCD カメラに結像した画像。実線は断面プロファイル、黒丸はミラーの平面の幅を考慮した SHG 信号を示す。このビーム径にも依存するが、10 mm 程度のビ

ーム径で Stair-step Echelon ミラー一つで再最大で 2.8 ps までの遅延時間が得られる。Echelon ミラーの性能を評価するために、基本波の第二高調波発生によるパルス幅を見積もった。その結果を図 2 に示す。ここではビームプロファイルを観測するために、発生した第二高調波を適切なレンズ系で集め、CCD カメラの画素面に結像した (図 2 中の inset)。ビームプロファイル画像の断面プロファイルから見積もられるパルス幅は 120 fs であり、従来の測定手法とほぼ同じ精度で測定が可能であることがわかった。

次に空間分解能を付加するために、光学顕微鏡を構築した光学系に導入し、参照試料として過渡信号強度が非常に高いペリレン微結晶を用いた。その結果、信号取得と同時に試料の劣化が起こった。1 回の励起で微弱信号を観測するためには、1 パルスあたりの光強度を高める必要があるが、試料破壊の閾値を容易に超え、さらに試料からの光散乱強度が増大し、真の吸収信号が隠れてしまうことが原因であると考えられる。

(2) 時間分解能と空間分解能を併せ持つ顕微過渡吸収測定装置の構築

上記の問題点を克服するために、再生増幅器による 1 パルスあたりの光強度を増大せずに、パルスレーザー発振器のみを光源とした顕微過渡吸収測定装置の構築を試みた。この装置は、図 1 b に示すように励起光は基本波の第二高調波に限られるが、観測光は 450 nm~900 nm と幅広い領域での観測が可能である。参照試料として DCM/DMSO 溶液を用いた。図 3 に観測波長 690 nm における過渡吸光度

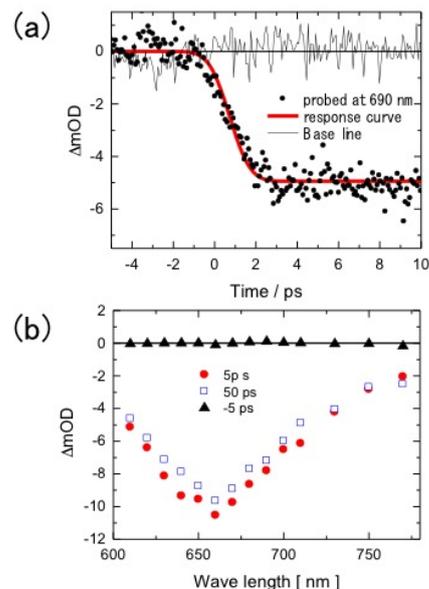


図 3 顕微過渡吸収測定装置により得られた DCM/DMSO 溶液の 690 nm における過渡吸光度の時間変化 (a) と過渡吸収スペクトル (b)

の時間変化を示す。励起直後に DCM 誘導蛍光に由来する負の信号が観測された。この立ち

上がりから時間分解能を見積もると、800 fs と見積もられた。この結果から、構築した装置がサブピコ秒の時間分解能を有することが明らかになった。また各観測波長での時間変化測定を統合することで、スペクトル構築を行った結果、従来の方法で観測した形状とほぼ一致した。つまり、過渡吸収スペクトル測定にも成功した。一方、空間分解能を見積もるために、サイズ 50 nm 蛍光ビーズからの 690 nm における発光をイメージング計測した。60 倍の対物レンズ (N.A.: 0.7) を用いた場合の蛍光画像の断面プロファイルから空間分解能を見積もると、約 500 nm 程度であった。過渡吸収測定においてもほぼ同程度まで集光できていると仮定すると、回折限界の式から 500 nm と見積もられ、先の実験結果とほぼ一致した。これらの結果から、空間分解能は約 500 nm 程度であることが明らかになった。つまり、サブピコ秒の時間分解能とサブマイクロメートルの空間分解能を併せ持ちつつ、パルスレーザー発振器のみを光源とした簡便な顕微過渡吸収測定装置の構築に成功した。

(3) 顕微過渡吸収測定手法を用いた有機固体試料の励起状態ダイナミクスの解明

既に構築した装置を用いて、「研究方法の試料」の項で述べた有機固体試料の測定を行った。ここでは、124TMB-PMDA の CT 有機結晶に対する結果について詳述する。図 4 に 124TMB-PMDA 単一微結晶 (サイズ 10 \cdot m) の各観測波長 (620 nm \sim 710 nm で 10 nm おき) における過渡吸光度の時間変化から再構築

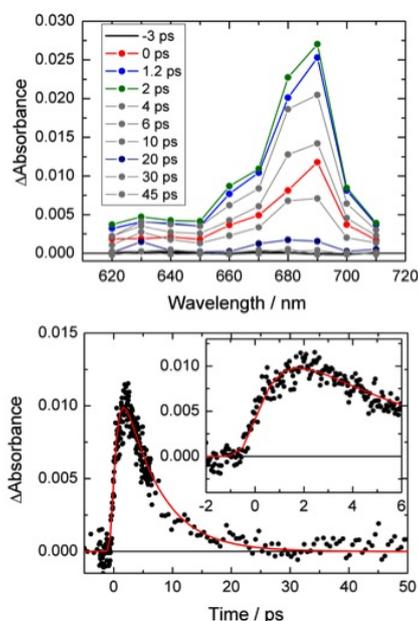


図 2 124TMB-PMDA 単一微結晶の過渡吸収スペクトルと 690 nm における過渡吸光度の時間変化. 実線はパルス幅 (600 fs) と二次の指数関数 (800 fs & 6.5 ps) を考慮に入れたコンボリューションカーブである。

した過渡吸収スペクトルと、690 nm における

過渡吸光度の時間変化を示す。励起直後に 690 nm に極大を持つブロードな正の吸収信号が観測された。このスペクトル形状は、124TMB-PMDA 微粉末の結果と類似しており、CT 励起状態に帰属できる。遅延時間の経過につれ、信号強度は単調にゼロまで減少した。690 nm における時間変化を詳細に解析すると、6.5 ps の減衰成分に加えて、0.80 ps のライズ成分が新たに観測された。減衰成分は既報の結果と一致したことから、CT 励起状態の緩和に帰属できる。一方、ライズ成分は、励起後 1 ps 以内に CT 励起状態のスペクトルが観測されていることから、励起フランク-コンドン状態から CT 励起状態への迅速な緩和に帰属できる。このライズ成分は既報の装置では観測されておらず、本研究で構築した装置で初めて観測された。

上記の CT 結晶に加えて、ペリレンやアントラセンの微結晶に対しても同様に計測を行った。ペリレン微結晶においては 3.0 ps 程度のモノマー由来の電子状態からエキシマー由来の電子状態への緩和過程が起こることが明らかになった。アントラセン微結晶においては、1.0 ps 以内に励起状態の高振動準位からの振動緩和現象が観測された。

一方、ジアーリールエテン誘導体に対しては、上記の計測をする前段階に新奇性の高い結果を得た。結晶状態では定常光によりフォトリソミック反応を示さない系が、ナノコロイド溶液ではわずかに反応を示した。これは、固液界面の電子状態と分子配列を理解する上で重要な要素を含む。現在、このナノ粒子表面の電子状態を解明するために、ナノコロイド溶液の時間分解分光計測可能な光学系を構築中である。

本研究では、励起回数を減らした状態で、サブピコ秒の時間分解能とサブマイクロメートルの空間分解能を併せ持つ顕微過渡吸収測定装置の構築に成功した。これにより単一の有機微結晶に対する励起状態ダイナミクスの計測が可能になり、微小領域での新奇な物性の創出につながるものであり、当初の目的を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Yukihide Ishibashi, Miya Arinishi, Tetsuro Katayama, Hiroshi Miyasaka, and Tsuyoshi Asahi, Excited-state Dynamics of Fullerene Nanoparticles Dispersed in Pure Water, *Chem. Lett.*, 査読有, 41[10], 2012, 1104-1106.

DOI: 10.1246/cl.2012.1104

〔学会発表〕(計7件)

①石橋千英、宇高修、朝日剛、単一微結晶のサブピコ秒過渡吸収顕微分光、2013年日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月25日

②石橋千英・宮坂博、フェムト秒時間分解分光計測による有機フォトクロミック反応ダイナミクス の 解 明、レーザ ー 学 会 第 4 3 8 回 研 究 会「新レーザ ー 技 術」 愛媛大学城北地区、2012年12月19日

③Y. Ishibashi, M. Arinishi, T. Katayama, H. Miyasaka, and T. Asahi, Excited-state Relaxation Process of C60 Nanoparticles Dispersed in Water、7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Suita, Osaka, Japan、2012年11月15日

④宇高修・石橋千英・朝日剛、フェムト秒ポンプ-プローブ顕微分光装置の開発、第6回分子科学討論会2012東京 東京大学本郷キャンパス、2012年9月21日

⑤石橋千英・有西未耶・片山哲郎・宮坂博・朝日剛、C60 ナノコロイドの励起状態ダイナミクス、第6回分子科学討論会2012東京 東京大学本郷キャンパス、2012年9月20日

⑥ Yukihide ISHIBASHI, Miya ARINISHI, Tsuyoshi ASAH, Tetsuro KATAYAMA, and Hiroshi MIYASAKA, Ultrafast Excited-state Dynamics of Aqueous Colloid of C60 Nanoparticles、IACIS 2012.

International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference, Sendai, Japan、2012年5月16日

⑦石橋千英・有西未耶・朝日剛・片山哲郎・宮坂博、液中レーザ ー アブレーション法で作製したC60 ナノコロイドの励起状態ダイナミクス、第92日本化学会春季年会、慶応大学日吉キャンパス、2012年3月27日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~achem/anachem/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

石橋 千英 (ISHIBASHI YUKIHIDE)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10506447