

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750023

研究課題名(和文)近赤外マルチプレックス逆ラマン分光計の開発と光導電機構の解明

研究課題名(英文)Development of near-IR multiplex inverse Raman spectrometer and its application to elucidation of mechanism of photoconductivity

研究代表者

高屋 智久(TAKAYA, TOMOHISA)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：70466796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：試料の構造を分子レベルで観測できるラマン分光を、試料を傷める可能性が小さい近赤外光を用いて感度良く行うための新しい手法を開発した。この手法を用いて、 β -カロテン分子が吸収した光のエネルギーがどのように分子の内部または周囲に散逸するかを明らかにした。光を吸収すると電気を伝える性質を持つ有機高分子(光導電性高分子)化合物を試料とし、青色光を吸収した光導電性高分子のラマンスペクトルを観測した。溶液中において、正電荷を持った状態にある光導電性高分子が検出された。信号の時間変化の解析結果から、正電荷を持った状態の構造および生成機構を提示した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a near-IR Raman spectrometer for observing structures of samples at molecular level without photodamage. The mechanism of energy dissipation from photoexcited beta-carotene has been revealed with the spectrometer. Stimulated Raman spectra of photoconductive polymers photoexcited with blue light have been recorded. The results strongly indicate that positively charged states are formed in the polymer in solutions. We have suggested the structure of the charged states and the mechanism of their formation from the peak position of the Raman signal and its time dependence.

研究分野：物理化学，分子分光学

キーワード：時間分解分光 逆ラマン分光 近赤外分光 光電子移動 導電性高分子

1. 研究開始当初の背景

(1) 現代の基礎物理化学は、基本的な分子にとどまらず、ナノ構造体や機能性高分子から生きた細胞まで多様な試料の構造、反応性、物性を明らかにすることを命題とする。ラマン分光法は、これらの試料の構造を分子レベルで直接観測できるきわめて有用な手法のひとつである。

(2) 近赤外ラマン分光法はラマン分光法の中でもきわめて汎用的かつ優れた手法となりうる。ラマン分光では、試料に比較的高強度の光を照射し、発生した散乱光のうち照射光の波長と異なる波長を持った成分(ラマン散乱光)を集める。ラマン散乱光の波長を分析することで分子の振動様式を決定し、分子の構造情報を得る。ラマン分光を適用するうえで大きな問題となるのは、試料からの強い蛍光による測定妨害、および照射光による試料の損傷である。そこで、照射光の波長を近赤外光とすれば、小さな光子エネルギーのために試料が蛍光を発する状態にまで励起されず、また試料の損傷の可能性が小さくなる。一方、近赤外ラマン分光で問題となる点は、可視・紫外光を照射した場合に比べてはるかに散乱光強度が微弱になること、および近赤外光検出器の感度が可視・紫外光検出器に比べてはるかに低いことである。

(3) 本課題では、非線形ラマン効果のひとつである「逆ラマン散乱」に着目した。逆ラマン散乱は決まった方向にのみ発生するために高感度かつ短時間で検出できる。実際に、水や有機溶媒に2本の近赤外光パルス(ラマンポンプ光:波長1740 nmの単色光,プロープ光:1100~1600 nmの白色光)を照射したところ、強い逆ラマン信号が観測された。そこで、逆ラマン散乱を用いた近赤外ラマン分光計を開発し、電荷移動反応系や光導電性有機高分子化合物などの蛍光性試料を対象として、これまで観測が困難であった励起状態の構造とその時間変化を明らかにする研究を着想した。

2. 研究の目的

(1) 本課題では、非線形ラマン効果を利用し、高感度かつ高い蛍光除去能を有する近赤外ラマン分光計を開発することを第一の目的とした。

(2) 開発した分光計を超高速度時間分解分光の手法と組み合わせ、逆ラマン散乱の共鳴増強効果を利用することで、電荷移動反応に伴う分子構造変化や、光導電性高分子化合物の励起状態の分子構造を時間分解して直接観測し、電荷移動や光伝導の機構を明らかにすることを本課題の第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 近赤外光による逆ラマン散乱を利用し

たフェムト秒時間分解近赤外マルチプレックス逆ラマン分光計を開発し、波数分解能および時間分解能の評価を行った。

(2) β -カロテンの短寿命励起種の逆ラマンスペクトルを測定し、分子振動の振動数を決定した。逆ラマンバンドの強度および極大波数の時間変化を調べ、 β -カロテンの励起緩和機構を詳細に検討した。

(3) 代表的な光導電性有機高分子化合物であるポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)を溶液とし、光生成する過渡種のフェムト秒時間分解近赤外逆ラマンスペクトルを測定した。測定結果から、光導電性有機高分子化合物中における電荷担体の生成と分子構造との関係を検討した。

4. 研究成果

(1) ラマンポンプ光波長を1740 nmとしたフェムト秒時間分解近赤外マルチプレックス逆ラマン分光計を開発し、時間分解能約240 fs、波数分解能約 10 cm^{-1} を達成した。本分光計を用いて β -カロテンのシクロヘキサソル溶液のフェムト秒時間分解近赤外逆ラマンスペクトルを記録した。 β -カロテンは光励起によって第二励起一重項(S_2 , $1B_u^+$)状態に遷移したのち、内部転換によって最低励起一重項(S_1 , $2A_g^-$)状態へと遷移する。測定されたスペクトルには、 S_1 状態の同位相C=C伸縮振動による逆ラマンバンドが波数約 1800 cm^{-1} に現れた。同位相C=C伸縮振動バンドは約 $1 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$ の速度定数で高波数シフトした。この高波数シフトは S_1 状態の β -カロテンの振動冷却過程に帰属される。すなわち、 β -カロテン励起状態の高速な振動冷却過程が本分光計により明らかとなった。

(2) ラマンポンプ光の波長を1740 nmから1190 nmへ変更し、試料による逆ラマン散乱と誘導ラマン散乱を同時に観測する分光計を開発した。(1)で開発した分光計は試料による蛍光の影響をほぼ全く受けない反面、逆ラマンバンドの形が共鳴増強効果のために歪むことが多く、極大波数や幅などを詳細に解析することが困難であった。体積グレーティングを用いた反射型バンドパスフィルターでラマンポンプ光を狭帯域化することにより、波数分解能が約 5 cm^{-1} に向上した。時間分解能は約300 fsであった。

(3) ラマンポンプ光の波長を1190 nmとしたことで β -カロテンの S_1 状態に加えて S_2 状態の詳細な振動スペクトル計測が可能となった(図1)。 S_2 状態は波数1580, 1240, 1050 cm^{-1} に強い誘導ラマンバンドを示した。 β -カロテン基底状態のラマンスペクトル(文献)からの類推により、3本のバンドをそれぞれ同位相C=C伸縮振動、同位相C-C伸縮振動、および CH_3 横揺れ振動に帰属した。これまで

に β -カロテン S_2 状態のラマンスペクトル(非線形ラマンスペクトルを含む)は2件報告されていたが(文献 ,), 本分光計による測定結果はそのいずれとも合致しなかった. これは既報のスペクトルが分子振動の非調和性などの影響を受けていたためである. 本研究により, β -カロテン S_2 状態の分子振動の振動数がはじめて正しく見積もられた.

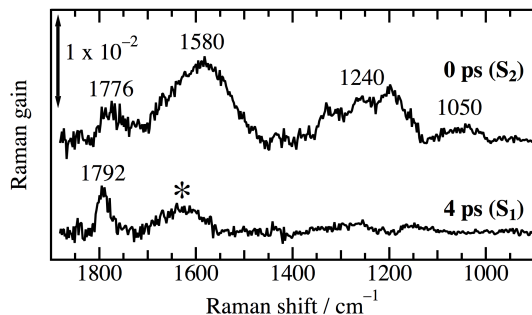


図1. β -カロテンの光励起後 0 ps および 4 ps における近赤外誘導ラマンスペクトル. 励起波長およびラマンポンプ光の波長はそれぞれ 480 nm および 1190 nm である. *はバックグラウンド信号.

(4) β -カロテン S_1 状態の時間分解誘導ラマンスペクトル測定の結果から, β -カロテンの緩和機構に関する直接的な情報が引き出された. β -カロテンを基底状態から S_2 状態へ光励起する際に, これらのエネルギー差よりも 4000 cm^{-1} だけ余剰な光子エネルギーを持つ光(波長 403 nm)を用いると, S_1 状態の同位相 C=C 伸縮バンドが 0.2 ps および 1.2 ps の時定数を持つ 2 段階の高波数シフトを示した(図2). この結果は, S_1 状態における振動緩和が 2 段階で起こることを強く示唆する(図3). すなわち, 余剰なエネルギーは内部転換直後の S_1 状態において同位相 C=C 伸縮振動を含む Franck-Condon 活性な振動のみに分配されており, 時定数 0.2 ps で他のすべての振動に再分配される. 次いで, 振動冷却過程が時定数 1.2 ps で進行する. β -カロテンの内部転換後の振動緩和が中間状態を経て進行することが, 本研究によって直接的に示された.

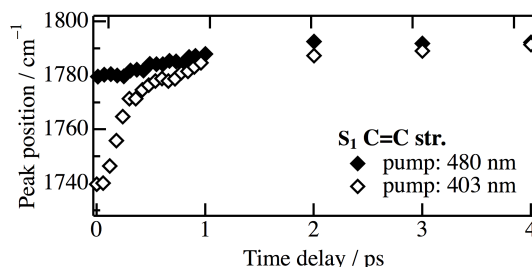


図2. β -カロテン S_1 状態の同位相 C=C 伸縮振動バンドが示す極大波数の時間変化. は励起波長 480 nm (余剰エネルギー 0 cm^{-1}), は励起波長 403 nm (余剰エネルギー 4000 cm^{-1}) における観測結果である.

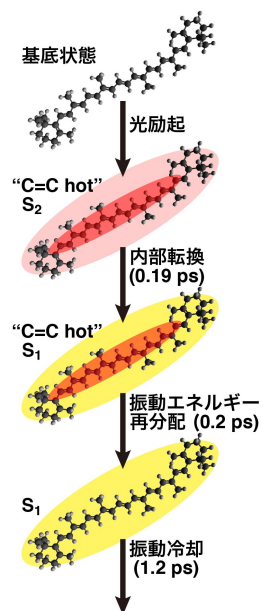


図3. 本研究により明らかとなった β -カロテンの緩和過程.

(5) P3AT 溶液のフェムト秒時間分解近赤外逆ラマン・誘導ラマンスペクトル計測により, 溶液中における P3AT の光電荷分離を明らかにした. ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)をトルエン溶液として励起状態の誘導ラマンスペクトルを計測したところ, チオフェン環の伸縮および変角振動による強い誘導ラマンバンドが観測された(図4). 環伸縮振動のうち最も強度の大きいバンドは励起直後において 1417 cm^{-1} に現れ, 100 ps の間に約 50 cm^{-1} の低波数シフトを示した. また, 環変角振動バンド(710 cm^{-1})の強度が励起後 100 ps の間に顕著な増大を示した. P3HT を電気化学的に酸化すると, 環伸縮振動バンドが低波数シフトし, 環変角振動の強度が増大すると報告されている(文献). したがって, 時間分解誘導ラマン計測の結果は溶液中において P3HT の正に帯電した励起状態が生成することを強く示唆する. 誘導ラマンスペクトルの時間変化は2種類の励起種を仮定することでよく再現された. 励起直後に生成する過渡種は電気的に中性な一重項励起子

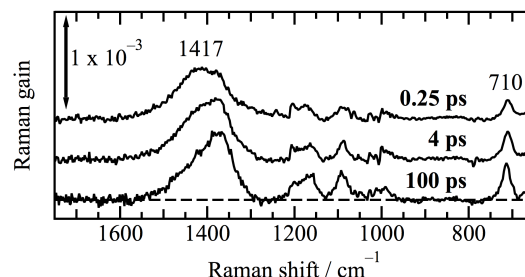


図4. ポリ(3-ヘキシルチオフェン)トルエン溶液の光励起後 0.25 ps, 4 ps, 100 ps における近赤外誘導ラマンスペクトル. 励起波長およびラマンポンプ光の波長はそれぞれ 480 nm および 1190 nm である.

状態であるから、観測された時間変化は一重項励起子状態と荷電状態が互いに平衡に達する過程に帰属される。溶媒にクロロホルムを用いるとトルエン溶液と同様のスペクトルの時間変化が観測されたが、その速度はトルエン溶液に比べ大きく見積もられた。溶液中では溶質-溶媒間の相互作用によってチオフェン鎖間の距離あるいはチオフェン鎖の内部回転角が変化しうる。すなわち、チオフェン鎖の立体配座の動的変化によって荷電状態が制御されることが見出された。

(6) 3~8個のチオフェン環からなるオリゴチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。観測された吸収帯の極大波数から、最低励起一重項(S_1)状態から近接した別の電子励起状態への遷移エネルギーを決定し、 S_1 状態における π 電子の非同在化範囲を見積もった。得られた遷移エネルギーは7量体までチオフェン環の数の逆数に対して直線的に減少したが、8量体はこの直線関係に従わなかった。本測定結果は、 S_1 状態において π 電子が7個のチオフェン環まで非同在化しうることを直接的に示している。

(7) 以上、近赤外領域における超高速ラマン分光手法が、大きな π 共役構造を持つ生体分子および光導電性高分子の励起状態動力学に関する新しい知見を引き出すきわめて有用であることが本研究によって実証された。(1)~(6)の成果について論文および学会発表を積極的に行い、先駆的かつ独創的な研究として国際的に高い評価を得た。今後、近赤外領域における超高速振動分光を新規光導電性有機高分子化合物の光導電機構の解明、生体中の π 共役分子の励起緩和動力学の解明などに応用することで、材料科学から生物物理化学まで広範な学問領域の発展に貢献できると期待される。

<引用文献>

S. Saito and M. Tasumi, Normal-Coordinate Analysis of β -Carotene Isomers and Assignments of the Raman and Infrared Bands, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 14, No. 5, 1983, pp. 310-321.

P. Kukura, D. W. McCamant, and R. A. Mathies, Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy of the S_2 ($1B_u^+$) Excited State of β -Carotene, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 108, No. 28, 2004, pp. 5921-5925.

A. Sakamoto, S. Matsuno, and M. Tasumi, Construction of Picosecond Time-Resolved Raman Spectrometers with Near-Infrared Excitation, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 37, No. 1-3, 2006, pp. 429-435.

G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, and S. Lefrant, Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes), *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 30, 1996, pp. 12532-12539.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Shunosuke Okino, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy of oligothiophenes and polythiophene: Energy location and effective conjugation length of their low-lying excited states, *Chemistry Letters*, 査読有, in press. DOI: 10.1246/cl.150330

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Relaxation Mechanism of β -Carotene from S_2 ($1B_u^+$) State to S_1 ($2A_g^-$) State: Femtosecond Time-Resolved Near-IR Absorption and Stimulated Resonance Raman Studies in 900-1550 nm Region, *Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, Vol. 118, No. 23, 2014, pp. 4071-4078. DOI: 10.1021/jp504272h

〔学会発表〕(計15件)

高屋智久, 岩田耕一, ポリ(3-ヘキシルチオフェン)溶液のフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルと特異値分解バンド解析, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月29日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)。

Tomohisa Takaya, Structure and Dynamics of Self-Localized Excitations in Photoconductive Polymers Studied by Femtosecond Near-IR Stimulated Raman Spectroscopy, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月27日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)。[招待講演]

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Femtosecond multiplex stimulated Raman spectroscopy in near-IR, SciX 2014, 2014年10月2日, ネバダ州リノ市(アメリカ合衆国)。[招待講演]

高屋智久, 榎田一平, 岩田耕一, 古川行夫, ポリ(3-ヘキシルチオフェン)混合物薄膜中に光生成した電荷担体の近赤外共鳴誘導ラマンスペクトル, 第8回分子科学討論会, 2014年9月24日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)。

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Vibrational relaxation dynamics of carotenoids photoexcited with excess energy: A femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman study, The XXIVth International Conference on Raman Spectroscopy, 2014年8月14日, イェーナ市(ドイツ)。

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Ultrafast multiplex near-IR resonance stimulated Raman spectroscopy in 1.0–1.6 μm region, The 5th International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy, 2014 年 7 月 12 日, トリヴァンドラム市 (インド). [招待講演]

高屋智久, 超高速時間分解近赤外吸収および異方性分光法の開発と凝縮相ダイナミクスへの応用, 平成 26 年度日本分光学会年次講演会, 2014 年 5 月 26 日, 理化学研究所鈴木梅太郎ホール (埼玉県和光市). [招待講演]

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Structure and dynamics of π -conjugated systems studied by femtosecond near-IR absorption and stimulated Raman spectroscopy, Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry 2014, 2014 年 1 月 8 日, ムンバイ市 (インド). [招待講演]

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Construction of ultrafast time-resolved near-IR multiplex stimulated Raman spectrometer and observation of excited-state dynamics of photoconductive polymer, 平成 25 年度日本分光学会年次講演会, 2013 年 11 月 21 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府豊中市).

高屋智久, 岩田耕一, フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光による β -カロテン S_2 状態の振動緩和ダイナミクスの観測, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 25 日, 京都テルサ (京都府京都市).

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Structure and dynamics of photoexcited polythiophene as studied by femtosecond time-resolved near-IR inverse Raman spectroscopy, The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2013 年 8 月 26 日, 神戸国際会議場 (兵庫県神戸市).

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Femtosecond near-IR multiplex stimulated Raman gain and loss spectroscopy of β -carotene in 1.0–1.6 μm region, The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, 2013 年 5 月 21 日, 別府湾ロイヤルホテル (大分県別府市).

高屋智久, 岩田耕一, β -カロテン S_2 状態の時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市).

高屋智久, 岩田耕一, β -カロテン励起状態の近赤外共鳴逆ラマンスペクトルおよび二重共鳴 2 光子スペクトルの同時測定, 第 6 回

分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日, 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区).

Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Development of femtosecond near-IR multiplex inverse Raman spectrometer: Raman spectra of β -carotene in resonance with near-IR transitions in 1.3–1.6 μm region, The XXIIIrd International Conference on Raman Spectroscopy, 2012 年 8 月 13 日, ベンガルール市 (インド).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
出願状況 (計 0 件)
取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20040130/reseach.deta/femtoNIRraman.htm>
http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20040130/reseach.deta/femtoNIRraman_e.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高屋 智久 (TAKAYA, Tomohisa)
学習院大学・理学部・助教
研究者番号: 70466796