

時間分解分光による凝縮相分子ダイナミクスの研究

極端紫外光科学研究系基礎光化学研究部門 田原 太平

つらつら思うに私自身の原初的な興味は大学学部時代に有機化学と量子化学の講義を聴講した時に抱いた問題意識にその源があると思う。それは、「(有機化学でいうところの)反応は(量子化学で言う見方において)どの様に進んでいるのか理解したい」という言葉で端的に言い表すことができる。この問いはきわめて簡単に聞こえるが実は奥が深く、自分の理解のレベルの深化に応じて異なるレベルの答えを要求してくるように思える。このような「根っこ」を持つ自分にとって、系の変化を実時間で分光学的に追跡する時間分解分光法は(少なくとも今までは)性に合った方法論で、これまでそれを使って凝縮相の研究をしてきた。分子研では、特にフェムト秒からピコ秒の時間領域に注目して研究を行っている。この時間領域は凝縮相において、いわゆる“高速な”反応だけでなく、エネルギーの散逸や揺動、電子緩和、振動緩和、核波束運動などの諸問題を直接的に実時間で調べられる時間領域である。このダイナミックな時間領域において典型的な問題をとりあげて研究を行い、それを通して背景にある一般的な問題を理解し、できるだけ凝縮相ダイナミクスの全体像を把握しようと心がけて研究を進めている。その意味で、同じ時間領域でも分光手段を変えると分子の異なる側面が見えてくるので、電子状態に対する分光、振動状態に対する分光、核波束運動(振動コヒーレンス)を時間領域で観測する分光、などを多角的に用いて研究を進めている。今回、分子研レターズに研究紹介を書く機会を与えていただいたので、これまでに分子研で行った研究をその経緯とともに紹介したいと思う。

1. フェムト秒蛍光分光による光化学ダイナミクスの研究

分子研で研究を始める際に、とにかくこれまでの単なる継続ではない研究をやろう、と思った。それまでラマン分光を用いた研究をよくしていたが、ラマン散乱測定では蛍光が大変大きな障害となる。蛍光にはいつも嫌な思いをさせられていたので、逆にこの機会にこれをとりあげてやることにした。そこで助手として赴任してきた竹内君と蛍光アップコンバージョン装置(時間分解能 ~ 200 fs)を製作してフェムト秒時間分解蛍光分光による研究を始めた。以前コヒーレントラマン分光を用いてレチナル(後でもでてくる)を研究した際、その蛍光の時間挙動がなにやら奇妙であることに気がついていた。そこで、まずこの問題をとりあげ、レチナルからの蛍光を高い分解能で時間分解測定してみたところ、その蛍光が実は3成分からなっていることがわかった。それぞれの寿命、スペクトル、振動子強度の見積もりから、この分子では最初に光励起で作られるのは S_3 状態(寿命 ~ 30 fs)で、それが S_2 (370 fs)、 S_1 (33 ps)状態へと順々に電子緩和しつつそれぞれの状態から蛍光が発していることが判明した。これには最初驚いた。なぜなら通常蛍光測定では、高い電子励起(S_n)状態に光励起しても、最低励起(S_1)状態からの蛍光しか観測されないのが常識だからである(Kasha則)。そのことからするとこのレチナルの蛍光挙動はきわめて特殊な例であると最初思えたが、その後、7-アザインドール二量体のプロトン移動を研究した際にも高い励起状態からの蛍光がフェムト秒領域で観測されたため(後述)、しだいに S_n 蛍光の検出はフェムト秒領域においては実は

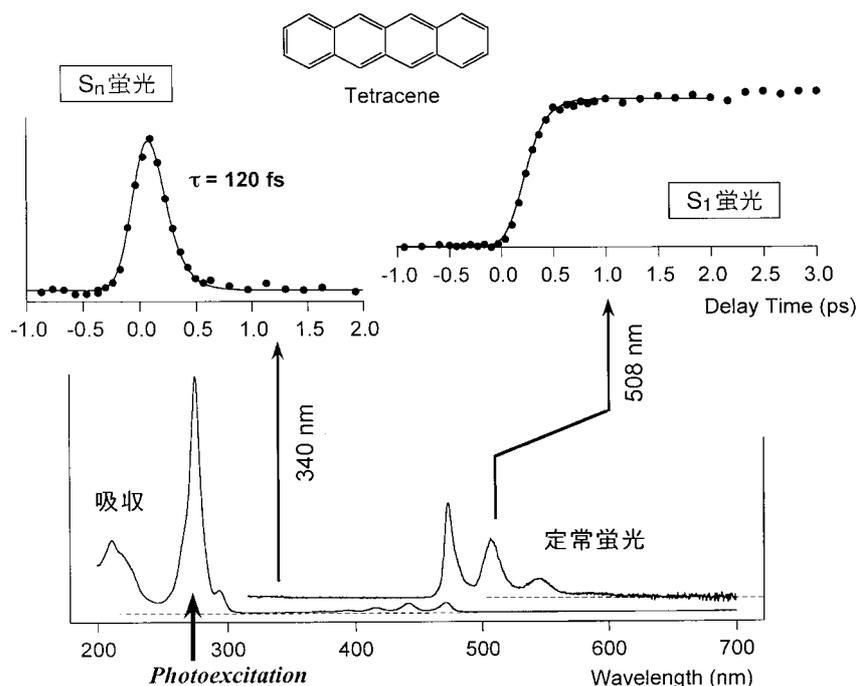


図1. テトラセンの吸収スペクトル・定常蛍光スペクトル（下段）と時間分解蛍光信号。定常蛍光では一見にもないような紫外領域（340 nm）に寿命の短い S_n 蛍光が観測されている。

普通のことなのだ、と考えるようになった。すなわち、 S_n 状態は寿命がきわめて短いために S_n 蛍光は「観測しにくい」のだが、その寿命より高い時間分解能で測定すれば失活前の S_n 状態からの蛍光は一般的に観測されるのだと思うようになった。 S_n 状態の寿命は大体数10 fsから数100 fsであると見積もられるから、これは蛍光分光がフェムト秒領域では S_n 状態やその緩和ダイナミクスを研究する重要な手段になりうることを意味している。この理解を確かめるための実験を、学振の博士研究員としてインドから来たSarkar君がテトラセンに対して行った。テトラセンは図1に示すように紫外部に S_n 吸収、可視部に S_1 吸収を示すが、紫外光で S_n 状態に分子を光励起しても通常の定常蛍光測定では S_n 蛍光は“見えず”、 S_1 蛍光のみが観測される。しかしフェムト秒時間分解測定すると、ちゃんと紫外部に寿命

約120 fsの S_n 状態からの蛍光が観測され、上に述べた理解が正しいことが検証された。このテトラセンの研究ではさらに偏光測定と組み合わせることで約120 fsでおこる $S_n \rightarrow S_1$ 電子緩和、に加えて、それに続く電子緩和直後の分子内振動再分配（IVR）過程、振動冷却、回転緩和など、溶液中で多原子分子を S_n 状態に励起したあとに一般的に起こると考えられる一連の緩和過程に対応する蛍光ダイナミクスを観測し、それぞれの過程の時間スケールを明らかにすることができた。

電子緩和ダイナミクスの研究と並行して、時間分解蛍光分光では光プロトン移動反応の研究を行っている。光プロトン移動は最も基本的な反応でありながら、きわめて高速（フェムト～ピコ秒）で進むためにそのダイナミクスは未だ明らかでない。そこでまず、分子間光プロトン移動反応の代表的な系であ

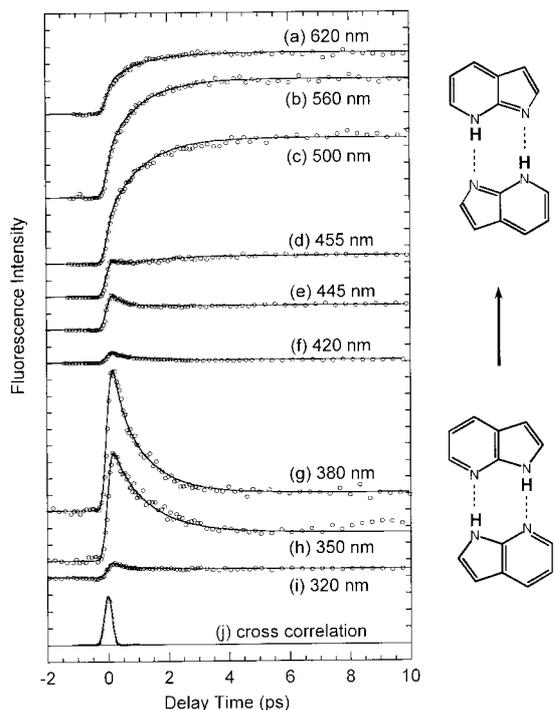


図2. 7-アザインドール2量体からのフェムト秒時間分解蛍光信号。短波長側の減衰する蛍光は前駆体励起状態のもの、長波長側の立ちあがる蛍光は生成物の互変異性体励起状態のもの。

り、塩基対のモデルとしても重要な7-アザインドール二量体の研究を竹内君が行った。図2に測定された時間分解蛍光信号を示す。ここに見られるように、プロトン移動の前駆体である二量体励起状態からの減衰する蛍光が短波長側に、また生成物である立ちあがってくる互変異性体からの蛍光が長波長側に観測され、その時間挙動からプロトン移動が約1ピコ秒で進行することが明らかになった。さらにこの蛍光の時間挙動の定量的な解析から、前駆体の二量体励起状態からの蛍光は実は2成分からなることを初めて見出した。遷移エネルギーの評価・振動子強度の見積り・蛍光偏光異方性の測定をもとにこの2成分を S_2 蛍光と S_1 蛍光であると帰属した。すなわち、この光プロトン移動反応では、光励起後まず2量体の $S_2(L_b)$ 状態から $S_1(L_a)$ 状態への電子緩和が約200 fsで起こり、その後 S_1 状態において(少なくとも実験的に見る限りは)協奏的にプロトン移動が進むのが見えてると結論した。奇しくもこの研究は米国のZewail教授のグループに追われる形になり、

現在、反応が協奏的(2つのプロトンが同時に移動する)か、段階的(2つのプロトンが一つずつに移動する)か、という問題に関して論争がおきている。(これに関してはきわめて最近自分たちの結論をサポートする新しいデータがでて喜んでいる。)7-アザインドールに関する分子間プロトン移動反応の研究の後、さらに速い分子内のプロトン移動反応の研究へ進み、学振の博士研究員としてロシアから来たArzhantsev君がアントラキノンのジヒドロ誘導体に対する系統的な研究を行った。彼の研究ではいくつかの分子(例えば1,8-ジヒドロアントラキノン)ではプロトン移動が光励起後なんと50 fs以下で起こることが見出されている。この異常なほどの速さは、この種の分子内プロトン移動が通常の意味でのA-Bという反応というよりは、励起状態での波動関数の非局在化を反映した変化だとして理解する方が適当であることを意味していると考えている。

2. ピコ秒時間分解自発ラマン分光による光化学反応の研究

分子研で研究を始めてしばらくして、凝縮相の研究には分子構造に対する情報が得られる分光法がやはり必要であるということ強く感じるようになった。そこで、IMSフェローの下島君とピコ秒時間分解自発ラマン分光システム(時間分解能2~3ピコ秒)を製作した。これには新しいレーザーであるチタンサファイアレーザーをベースにして時間分解ラマン分光の装置を作りたいと強く思ったことも動機となった。下島君は製作した装置を用いてレチナールの光異性化反応の研究をした。レチナール

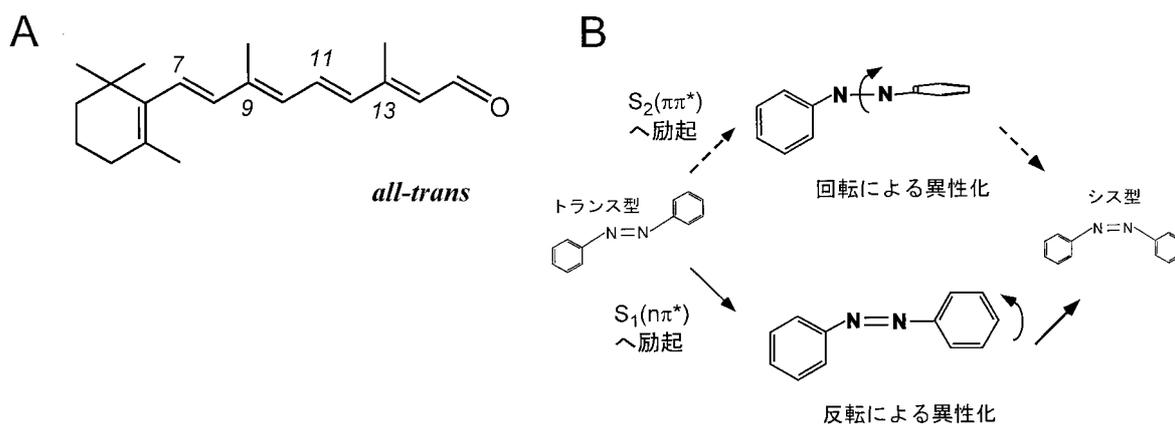


図3 . (A)レチナル。7-8、9-10、11-12、13-14位の4つの二重結合に関するシストランス異性がある。
(B)アゾベンゼンのこれまでいわれてきた二種類の異性化機構。

は、視覚の初期過程に關するタンパクであるロドプシン、および高度好塩菌に含まれ光駆動プロトンポンプとして働くバクテリオロドプシンにおける発色団で、そのシストランス異性は生化学的にも重要である。この分子には図3Aに示すように4ヶ所シス-トランス異性を起こしうる二重結合があり、この位置の違いで反応機構が違ふのか否かという点に光化学的観点から興味を持たれていた。これを調べるには異性体の違いに敏感な分光手法を用いる必要があるが、吸収分光や蛍光分光では異性体の区別が付きにくく、振動分光で研究する必要がある。効率良く異性化する9-シス体、13-シス体についてピコ秒領域でラマン測定を行ったところ、9-シス体全トランス体の構造変化は最低三重項(T₁)状態でおこるのに対し、13-シス体全トランス体の異性化は系間交差の前に一重項状態でおこっていることがわかった。これにより、確かに二重結合の位置で異性化機構が違ふことが初めて明らかになった。

時間分解ラマン分光は特定の問題に關しては、時間分解吸収分光や時間分解蛍光分光ではわからないことを極めて明確にすることができる。学振博士研究員の藤野君は、アゾベンゼンの異性化に關してラ

マン分光法の長所を最大限に生かした研究をした。アゾベンゼンの異性化反応は基本反応として重要であるだけでなく応用の観点からも注目されている。これまで、この異性化反応の機構は励起エネルギーで大きく異なり、エネルギーの高いππ*型のS₂状態ではN=N二重結合の周りの回転(回転機構)によって、またエネルギーの低いnπ*型のS₁状態ではN原子に關する反転(反転機構)で異性化が起るとされていた(図3B)。この反応の研究は、この反応がきわめて高速(数ピコ秒内)に進行してしまうため遅れていたが、ようやく数年前にフェムト秒吸収分光による研究が初めて報告された。その研究で、S₂励起後、寿命約1ピコ秒と16ピコ秒の2成分の吸光度変化が400nm付近に観測され、これまで言われている反応機構にしたがって、これらの寿命成分は回転異性化の途中に現れる「ねじれた励起状態」に対応するものである、という解釈がされた。ところが、われわれがこの400nmの過渡吸収に共鳴させてラマンスペクトルを測定し、この過渡種のNN伸縮振動数を¹⁵N同位体シフトを使って決定してみると、その振動数はS₀状態と過渡種でほとんど変わっていなかった(図4)。つまりNN結合は二重

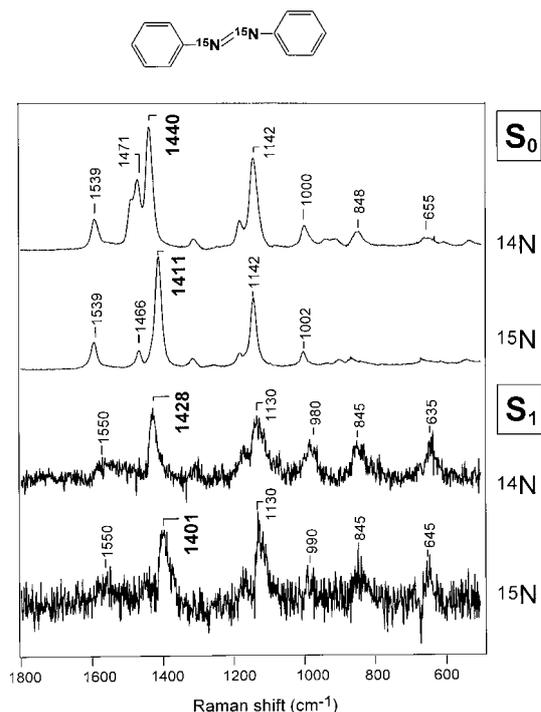


図4. アゾベンゼンの電子基底 (S_0) 状態と電子励起 (S_1) 状態のラマンスペクトル。 ^{15}N 置換で振動数が変化するラマンバンド (1440 cm^{-1} 1411 cm^{-1} in S_0 ; 1428 cm^{-1} 1401 cm^{-1} in S_1) が $\text{N}=\text{N}$ 伸縮振動に帰属できる。この二つの状態で振動数はあまり変わっていない。

3. フェムト秒時間領域分光による振動コヒーレンスの研究

数 10 フェムト秒級の極短パルスを用いて分子を光励起すると、そのエネルギー不確定性幅内で多数の振動準位をコヒーレントに励起することができる。このコヒーレントな状態は固有状態でないので時間発展をするが、これがいわゆる核波束運動と呼ばれるもので、この観測は分子の核の運動を実時間で観測することに対応している (時間領域分光)。この振動コヒーレンスが観測されることはフェムト秒領域の分光実験の重要な特徴の一つである。分子研で研究をスタートする際に、フェムト秒蛍光分光とともにこの時間領域分光の研究を始めた。まず、電子基底状態の振動コヒーレンス (核波束運動) を観測するための何か手法的に新しいことをやろう、ということで、IMS フェローの松尾君と話してインパルス誘導ラマン散乱測定へのヘテロダイン検出にトライすることにした。基底状態にある分子の振動コヒーレンスを観測する方法はいくつかあるが、そのうち最も自由度が高いのがインパルス誘導ラマン散乱測定である。この方法では交差する 2 つのレーザー光を試料に照射してカー効果によって屈折率のグレーティングを作り、それが振動コヒーレンスを反映して時間変化するのをプローブ光の回折光強度変化として検出する。この方法は偏光条件を自由に变えて測定ができ強力であるが、その反面、新たな方向に発する信号の光強度 (電場の自乗) を検出するので、系の応答 (これは電場に比例する) の位相 (符号) 情報が失われてしまう。この問題を解決するた

結合性を保っていて分子は全然ねじれてなどいない。さらに、振動励起状態からのラマン散乱が現れるアンチストークス側の測定を行ってみると、この平面型の過渡種 (最終的に S_1 状態に帰属された) が約 1 ps で消失するとともに、 S_0 状態の振動励起状態が現れ、それが 16 ps で消失していくことがわかった。すなわち、分光学的に見ているのは、分子が平面を保ったままの電子緩和と振動緩和であることがわかった。 S_2 励起後に平面型の $n\pi^*$ 型 S_1 状態が生成しているということは、 $\pi\pi^*$ 励起の場合も異性化は一度 S_1 状態に緩和してから反転機構で起きていることを強く示唆していて、これまで信じられていた S_2 から直接おこる回転機構による異性化経路は重要でないことを意味している。(これはその後の研究によりさらに裏付けつつある。) 分光はときにその最も得意とする問題に適用すると、議論を必要としない明確なデータを与えることがあるが、これはその一つの例になっているのではないかと思う。

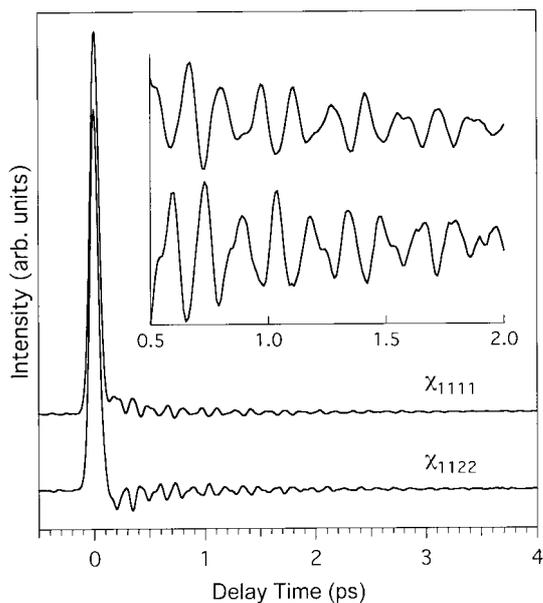


図5．四塩化炭素からの光ヘテロダイン検出インパルス誘導ラマン散乱。基底状態のラマン活性な振動コヒーレンスが観測されている。偏光条件の違い (χ_{1111} 、 χ_{1122}) で振動ビートの位相が逆転して見えていることに注意されたい。

めには、別なところからもう一つフェムト秒光をもってきて、光の位相を制御しながら信号光と重ね合わせ、その干渉成分を検出すれば良い(これを光ヘテロダイン検出という)。この実験では光の位相を制御する必要があるため、きわめて高い精度で光学系の光路長を制御しなければならない。そこで、これをアクティブに安定化させるトリックを考えて、図5に示すような液体試料の振動コヒーレンスによるビート信号を観測することができた。最近、世界的にフェムト秒分光のヘテロダイン化が多くされるようになったが、われわれの研究はその引きがねの一つになったと思う。

インパルスラマンの研究は自分にとって振動コヒーレンスの研究の初めてのものであって思い入れもあったが、落ち着いて考えてみるとこれで観測できるのはあくまで基底状態の振動コヒーレンスであって、(光) 化学反応とコヒーレンスの関係を論じ

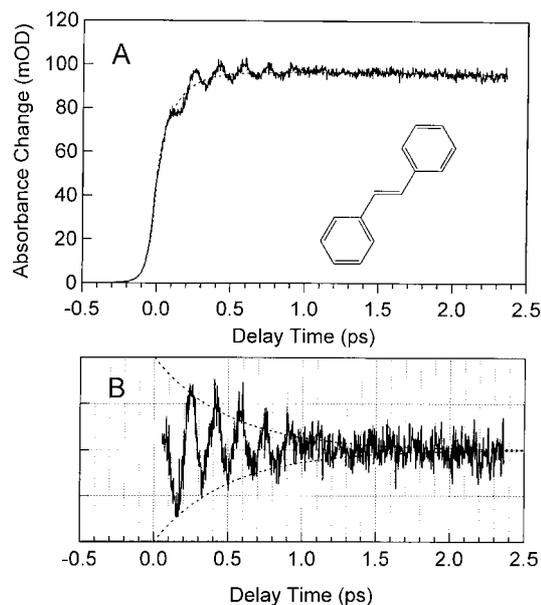


図6．トランススチルベンの過渡吸収に現れる S_1 状態の振動コヒーレンスに由来するビート信号(A)。ビート成分だけを取り出したもの(B)。

るといふ観点ではそこにとどまらず電子励起状態の振動コヒーレンスの研究へむかわなければならない。そこで、ちょうど時間分解蛍光の研究を一段落させて次を模索していた竹内君と相談し、励起状態の振動コヒーレンスに向けて研究を進めた。凝縮相で励起状態の振動コヒーレンスを観測するためには測定の時間分解能を極限的に上げる必要がある。いろいろ試した結果、光パラメトリック増幅(OPA)を用いて500 nm - 750 nmの範囲で波長可変なサブ10 fsの光パルスを発生させることができ、それをベースとして2波長ポンプ-プローブ時間分解吸収測定システム(時間分解能数10 fs)を製作できた。これを用いて図6に示すようなスチルベン分子の光励起直後の電子励起状態の振動コヒーレンスの観測をした。多原子分子の場合には、振動モードは多数あるので、このような実験でどのような核運動が見えるのか(そもそも本当に重要な振動モードのコヒーレ

ンスが見えるのか!?) という点が問題になる。このスチルベンの研究を通して、 S_0 、 S_1 、 S_n 状態のポテンシャルがある特定の振動座標に関してずれているときに対応する振動モードのコヒーレンスが強く現れるのだ、ということを実験的に明らかにすることができた。

4. 現在行いつつある研究

以上述べた研究はある意味すでに終了した研究であるので、現在進行しつつある研究についても 2 ~ 3 簡単に述べる。まず、竹内君は電子励起状態の振動コヒーレンスの研究をすすめて、超高速光解離反応をおこす分子の核波束運動の観測を行っている。反応における核運動の効果を議論したり、さらに成形した光パルス(列)を用いて反応を制御する試みへとつなげたいと考えている。また、技官の水野さんは最近、溶媒和電子の電子吸収に共鳴させてピコ秒時間分解ラマン測定をして、電子に溶媒和した局所的な水分子のラマン強度が選択的に著しく増大することを見いだした。これはある意味で新しい現象とも言えると思う。この効果をうまく利用すれば、これまで全くわかっていないバルクの中での溶媒和電子周りの溶媒局所構造の知見が得られる可能性がある。さらに、電子励起状態分子のテラヘルツ領域のスペクトルを得るために時間領域分光とポンププローブ法を組み合わせた「時間分解時間領域分光」の開発を総研大生の藤芳君が行っている。これは新しいコンセプトに基づく分光手法の開発でずいぶん試行錯誤したが、1年以上の模索ののち先日意味のあるデータが初めてとれた。励起状態分子の大振幅

運動を研究する分光手法に発展させられるかもしれない。

本稿でこれまでわれわれが行った研究を説明してきたが、時間分解能とエネルギー分解能を選んで実験を行うことで、反応はもちろん、エネルギーの散逸、電子緩和、振動緩和、振動コヒーレンス(核波束運動)など、いろいろな分子のダイナミクスが観えるようになってきたことがわかっていただけたかと思う。私自身はこれまでの研究で凝縮相の分子を総合的に研究する準備がようやく整ったと想着いて、(いつもそうだけれど)これからが問題だと思っている。新しい方法論を考え、新しい問題を模索し、できるならばそれらによって新しい現象を観てみたいと思っている。

分子研に来る前までは助手時代の1年間をのぞいて実験等をずっと基本的に一人でやっていたので、少なくともある時期、傲慢にも「研究は一人でやる方が速いし、クオリティも高くなる」と半ば本気で思っていた。分子研で研究をしてきて、それはたぶん間違いである、と思うようになった。ここに書いたように分子研での研究は仲間との合作であって、明らかに自分一人ではできなかった。皆と「お!? これはいけるんじゃないの?」と思いつきで言い合って始めた事の方がむしろ後から考えて本質的であったりしている。この気持ちの変化を研究者の成長とみるべきか、あるいは老化とみるべきかは自分ではよくわからないのだけれど(おそらくその両方なのだと思う) 少なくとも共同研究者への感謝の意をこめてここに明記しておきたいと思う。