

# 変化を観る



若者

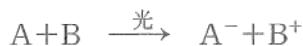
朝日 剛\*

## 1. はじめに

「1兆分の1秒という、あっという間に起こる変化を光を使って調べている」。大学院の学生だったころ、帰省した折に叔父や従兄弟たちから「いったい大学では何を研究しているの」と聞かれ、窮した末の答である。一人前の研究者ならば自分の研究を平易な言葉で説明できなくてはと思っていたが、出来はあまりよくない。しかし、当時の私にとって1兆分の1秒、つまりピコ秒であるが、この時間に起こる現象が測定できるということは、何ととっても驚きであった。学部の4年生になって研究室に配属されたころ聞いた説明(ピコ秒がどれほど一瞬なのか)は、「1秒間に地球を7周半回る光が、1ピコ秒ではたった0.3mmしか進むことが出来ない」というものであった。

## 2. 光誘起電子移動反応

学部4年生と大学院生の時、在籍していた基礎工学部合成化学科の又賀研究室での私の研究テーマは、光によって誘起される溶液中の分子と分子の間の電子移動(酸化還元)反応を超高速レーザー分光法を使って調べることであった。



この反応ではA分子とB分子を溶液中に混在させておいて(但し、そのままでは反応は起こら

ない)、これに光を照射すると初めて電子移動が起こる。その典型的な例が、A(またはB)が光を吸収して電子励起状態となり、これとB(またはA)との間で電子が移動するものである。A,B分子が何であっても反応が進むというわけではなく、またこの反応は周りの環境、つまり溶媒によっても強く影響される。

では、この反応が起こる条件、あるいは反応の速さを決めている要因は何であろうか。それを実験的に知るためには、電子移動反応によってAとBからA<sup>-</sup>とB<sup>+</sup>へ変化する過程を直接観測出来れば、後は色々と条件を変えて電子移動反応の速度を調べるだけである。この「調べるだけ」というところに、実は汗と泪の苦労が込められている。その時、測定手段として用いた手法が超高速レーザー分光法であった。

## 3. 超高速レーザー分光

いうまでもなく、ピコ秒さらにはフェムト秒(10<sup>-15</sup>秒)の時間幅をもつ超短パルスレーザーの出現によって、このような時間スケールでの化学反応を時々刻々の変化として追跡することが可能となった。

超高速レーザー分光法には過渡吸収分光法、過渡ラマン分光法、時間分解蛍光分光法など、基となる分光法によって種々様々なものがある。しかし基本としては、試料(例えば、上述の溶液)に超短パルスレーザーを照射することによって瞬時にA分子の励起状態を生成する。これを時間の起点として、その後の系の時間発展をいずれかの分光手法によって追跡する。これがパルスレーザーを用いた時間分解分光法の原理である。私自身がこれまで研究によく使ってきた過渡吸収分光法では、初めのレーザーパルスの照射後、ある時間をおいてもうひとつのパルス

\*Tsuayoshi ASAHI  
1964年6月19日生  
大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了  
現在、大阪大学工学部応用物理学科、助手、工学博士、光物理・光化学  
TEL 06-879-7839



レーザー光(白色光)を透過させ、その吸収度の変化を時間の関数として測定する。いわばストロボ連続写真と同じようなもので、画像を撮る代わりに色の変化を測定する。色の変化(吸収スペクトル)から生成した中間体の種類が、一方、色の濃さ(吸収度)からその量がわかる。

超高速レーザー分光法がすべての化学反応の研究に適用できるわけではなく、当然、光によって誘起される反応、すなわち光化学反応(結合の組みかえを伴うような一般的な意味での化学反応だけではなく、励起状態分子が基底状態へ失活する過程や励起エネルギー移動なども含めて考えていただきたい)に限られる。しかし、例えば光誘起電子移動のように、反応は光照射によって初めて進行するが、励起分子と他の基底状態分子との間の電子移動自体には光が関与しているわけではない。その意味では多くの場合、光反応といっても決して特別なものではない。また、この分光法では、光の摂動によって試料に屈折率変化が生ずれば、それを時間分解して検出することが原理的には可能である。吸収された光エネルギーが熱へ変換する過程や、その生成した熱の伝播というような反応以外の情報も得られる。

#### 4. 新たな対象を求めて

一例として説明した過渡吸収分光法はポンプ・プローブ法のひとつで、その時間分解能は用いるパルスレーザーのパルス幅によって決まる。現在では数フェムト秒の時間分解能での測定例もある。時間分解能としては、恐らくこれ以上の向上は今後望めないレベルにまで達している。

私の学生時代がちょうど溶液中での電子移動反応や、光異性化反応、プロトン移動反応の研究に超高速レーザー分光がかなり用いられるようになり、さらにある意味でのピークを迎えていた時期にも思われる。私の専門とは少し異なるのでこれまで触れてこなかったが、超高速分光法は半導体、金属を測定試料とした研究をはじめ、気相での化学反応にも適用されていることを付け加えておく。むしろ、無機物の結晶、アモルファスなどの分野の方が技術的には先行している。ちょうど同じ時期、生体の光化学反応

の超高速分光も行われはじめた。生体の光化学反応といえば光合成反応があまりに有名であるが、その初期過程では光誘起電子移動反応によって電荷の分離が生じ、その結果として生成した電子が後に続く光合成反応サイクルのエネルギー源となっている。ある種の光合成細菌について、実際に光合成反応中心の電荷分離初期過程が時間分解測定されている。

今、超高速レーザー分光法の応用が、ある転換期を迎えているように思われる。その理由としては、普通に溶液試料や、あるいは半導体結晶などを調べることが一応の終わりを見、実験的に新しい現象、概念が発見されにくくなったこと、さらにTi:サファイアレーザーという非常に優れたレーザーの出現が何といても大きいであろう。100フェムト秒のパルス幅のレーザー光がいとやすくと得られるというのだから、今後、ただちに超高速レーザー分光法が簡便な分析手法となるとは考えにくい、その方向へ向かってゆくと思われる。

現在の方向としては、固/液や、気/液の界面、または固体表面、さらには生体タンパク質中といったヘテロな環境における光化学、物理過程の時間分解測定がある。もうひとつは、パルスレーザー光を顕微鏡下に集光することで、マイクロメートルオーダーの空間分解も同時に行う方法がある。観測領域を小さくしてゆくことは、究極には分子1個1個を判別し、区別しながらの時間分解測定となる。化学者にとっては夢のある話である。

#### 5. おわりに

超高速レーザー分光を実験手法とした研究をはじめ今年で9年目になる。今は溶液を離れ、有機薄膜や固/液界面での光化学反応、光物理現象に興味をもって研究を進めている。変化を観るということはあくまでも手段であって、薄膜、固/液界面に特有な光化学反応や特異な物性を見出し、そこから何か新たな概念が創り出せることこそが目標である。

最後に本稿の執筆を勧めていただいた大阪大学工学部応用物理学科一岡芳樹教授に感謝申し上げます。