

レーザーで見る分子の世界 -レーザーで拓く分子の新たな性質



研究室紹介

宮坂 博*

Exploration of dynamics and properties of electronically excited molecules by using lasers.

Key Words : Photochemistry, Laser chemistry, Ultrafast spectroscopy, Single molecule imaging

1. はじめに

電子励起状態分子は、生物系における視覚や光合成、太陽電池などの光エネルギー変換、光触媒などの機能性反応など多くの系において重要な役割を果たしている。また基礎的な反応化学の観点からは、電子励起状態分子の反応過程（光化学反応）は光照射という時間原点を有するので、時間分解計測手法を応用することによって詳細な反応機構の決定や素過程の抽出、媒体との相互作用やその時間発展を直接的に計測可能であるという特徴を持つ。我々は主に後者の基礎的な化学反応ダイナミクスの観点から、計測システムの開発も含め電子励起状態分子のダイナミクスの研究を行っている。これらの研究にはパルスレーザーが重要な役割を果たす。特にパルス時間幅の短縮化と共に光化学反応を高い時間分解能で観測し解明するだけでなく、通常の光では起こらないような非線形過程の利用やコヒーレント状態の生成と制御に関する研究も、最近の研究テーマとしては重要なものとなっている。また、多くの化学反応の詳細な理解のためには、反応分子の熱平衡位置の近傍における構造やエネルギーの揺らぎのダイナミクスを知る必要もある。このためには、単一分子や単一粒子レベルの測定とその解析も有効となる。これらの観点から、我々の研究室では超高速パルスレーザーを用いた時間分解分光チーム（長澤 裕 准

教授）単一分子・粒子レベル計測チーム（伊都将司 助教）とともに、光化学反応の機構解明・制御に向けた研究を行っている。

2. 超短パルスで分子振動を観測し制御する

溶液や固体等の凝縮系で起こる化学反応は、分子内振動や周囲の媒体の揺らぎと強く相関して進行する。分子の振動は10 fs（1フェムト秒 = 10^{-15} 秒）から100 fs程度の周期時間、溶液中の分子衝突は100 fsに1回程度、また分子回転や並進拡散は数百 fsから数 ps（1ピコ秒 = 10^{-12} 秒）という非常に短い時間領域で起こる。これらの揺らぎによって分子の配向や構造、エネルギーは時々刻々と様々な状態を取り、その中で反応条件を満足する状態の出現回数が反応速度として定義される。その出現時刻の期待値は反応速度と関連するが、個々の分子が実際に反応する時刻を決定することは一般にはできない。しかし、フェムト秒程度の時間幅の短いレーザーを用いれば揺らぎの位相を制御し、多くの分子の分子振動の位相をそろえることもできる。非線形分光手法の1つであるフォトンエコー測定は分子系のコヒーレンスや振動、電子位相緩和を直接観測できる方法であり、コヒーレントコントロールやその基本情報の取得にも有効な分光法である。下図にはナイルブルー（色素）をドーブしたポリマーガラス（PMMA）からのフォトンエコー信号を示す。測定には自作のCr: フォルステライトレーザーの第2高調波（中心波長635 nm、パルス幅25 fs）を用いた。規則的に現れている色の濃淡が分子振動に対応している。3パルスフォトンエコーでは、3つのレーザーパルスを用いるが、このパルス間の時間間隔を変化させることによって、特定の分子振動に対応した信号を消したり、強めたりすることも可能となっている。



*Hiroshi MIYASAKA

1957年9月生
大阪大学 大学院基礎工学研究科化学系
専攻 博士後期課程修了（1985年）
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻未来物質領域 教授 工学
博士 物理化学、レーザー光化学
TEL : 06-6850-6241
FAX : 06-6850-6244
E-mail : miyasaka@chem.es.osaka-u.ac.jp

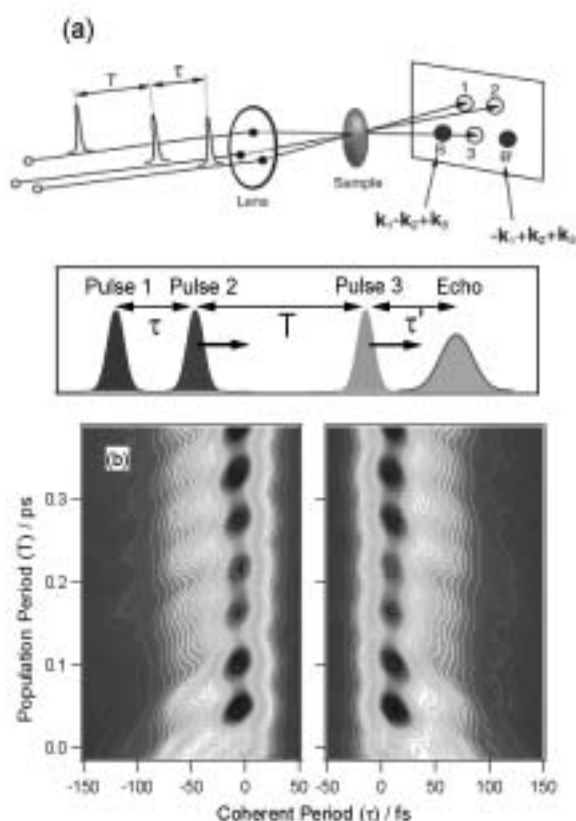


図1 (a) 複数のパルスによるフォトンエコーの測定原理。(b) Nile blue/PMMA (30K) のフォトンエコー信号。

3. レーザーで探る分子の新たな性質、反応性 - 光機能性分子への応用

光照射によって分子内で化学結合の組み替えが起こり（光異性化）、吸収スペクトルの可逆的な変化が生じる現象はフォトクロミズムと呼ばれる。両異性体が熱的に安定である場合には分子光記録素子への応用も可能であり、現在の記録密度を格段に向上

させることも期待されている。ピコ秒程度の非常に早い時間で進行するフォトクロミック反応をレーザー分光法によって直接観測し、新規分子の設計指針を材料開発の研究グループに提供することも重要な研究の一つであるが、レーザー光を用いたときに初めて起こる新規現象を開拓することも重要な課題である。我々はレーザー光の短パルス性と高輝度性を利用した共鳴逐次二光子吸収を利用するとフォトクロミック分子の反応が著しく促進（100 - 1000 倍）されることを見出し、種々のパルス幅のレーザーを用いた反応制御を行っている。高い光化学反応収率を持つことは分子メモリーとして必須の条件ではあるが、逆に光照射によって記録が消えてしまうため、読み出しには屈折率変化や IR 光を用いる方法が提案されてきた。しかし上記のような多光子反応手法を用いると、読み出しのときには CW 光あるいは長い時間幅のパルス光を用い記録の保持を行い、強度の高い（あるいはパルス幅の短い）レーザー光では記録の消去が可能となる。したがって光消去可能な rewritable 分子メモリーへの応用も可能となると考えられる。また、このような応用的側面のみならず、二光子吸収により生成する電子状態は、一般に一光子吸収で遷移可能な状態とは異なるので、通常は“隠れた”電子状態を顕在化させ、新たな反応性や物性を開拓することも期待できる。その意味で基礎的な観点からも重要な課題であり、2でも述べたような分子振動の位相の制御も含めた多光子反応への展開を行っている。また逐次二光子吸収過程だけでなく、自作のフェムト秒近赤外顕微鏡（パルス幅 35 fs、波長 1.28 μm ）を用いて、非共鳴条件におけ

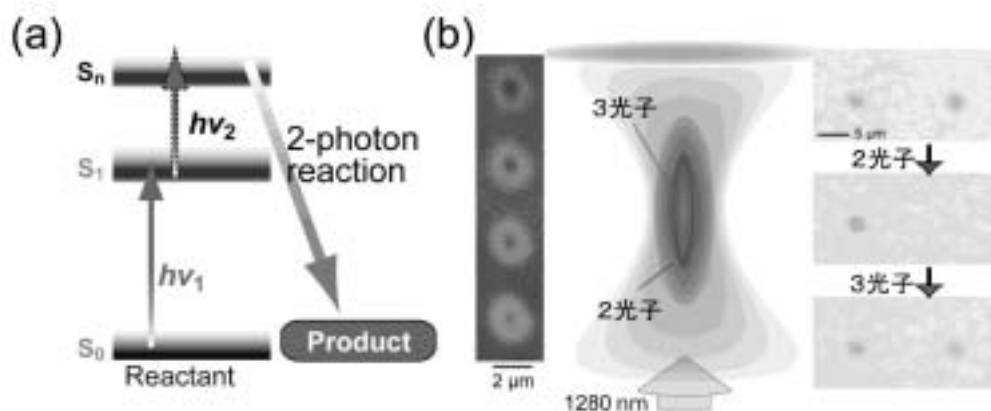


図2 (a) 共鳴逐次二光子吸収を利用した多光子フォトクロミック反応のスキーム、(b) 近赤外非共鳴高次多光子過程による有機化合物薄膜におけるフォトクロミック反応

る同時二光子吸収による消色反応、三光子吸収による着色過程、これらの組み合わせによる1パルス中のマスクレスパターンニングへの応用など、レーザー多光子過程を積極的に用いた新規光化学過程の開拓にも挑戦している。

4. 単一分子・粒子レベルの計測 - 揺らぎの観測

フェムト秒やピコ秒レーザーを用いた測定は、励起パルスにより作成された非平衡状態からの緩和過程のダイナミクスに対しては有力な観測手法となるが、熱平衡位置付近の揺らぎを直接的に検出することはできない。平衡点近傍の揺らぎは多くの生物系などにおいて有効に利用されており、省エネルギー、低エネルギーシステムの実現に積極的に利用する試みも提案されている。このような平衡点近傍の揺らぎを直接測定するためには、観測対象を小さくしその時間発展を解析する必要があり、化学系では単一分子や単一粒子レベルの測定とその解析が有効な手法となる。我々は溶液中の単一分子からの発光光子の時間相関、単一分子レベルの発光画像解析による高分子薄膜やメソポーラス材料中の並進・回転拡散の計測などを行い、超高速過程のみならず長い時間領域で進行する反応や分子揺らぎのダイナミクス測

定に対しても、研究を展開している。

6. 終わりに

我々の研究室は学部レベルでは基礎工学部化学応用科学科合成化学コースに所属しているが、大学院では化学系2研究室と協力講座を含め物理系4研究室の学際領域である物質創成専攻未来物質領域に所属している。このような環境の中で、大学院生達は、化学や物理また個人のテーマだけに対する興味のみならず、比較的幅広い位置づけや異なる領域における研究のアウトラインを理解できる(少なくとも理解しようとする姿勢を持つ)ようになってきており、それは頼もしいことと思っている。また同じ領域の光物性物理の研究室(伊藤研、2010年からは芦田研)とは、積極的に年に1, 2回、半日から1日をかけて合同の研究発表会を行い、相互の研究の紹介を行うとともに大学院生や助教レベルが活発に議論に参加できるように心がけている。専門とする領域で優れた研究者であると共に、広い種々の領域をカバーしつつ今後の科学技術をリードできる優秀な人材が、多数育っていくような研究室となることを願っている。

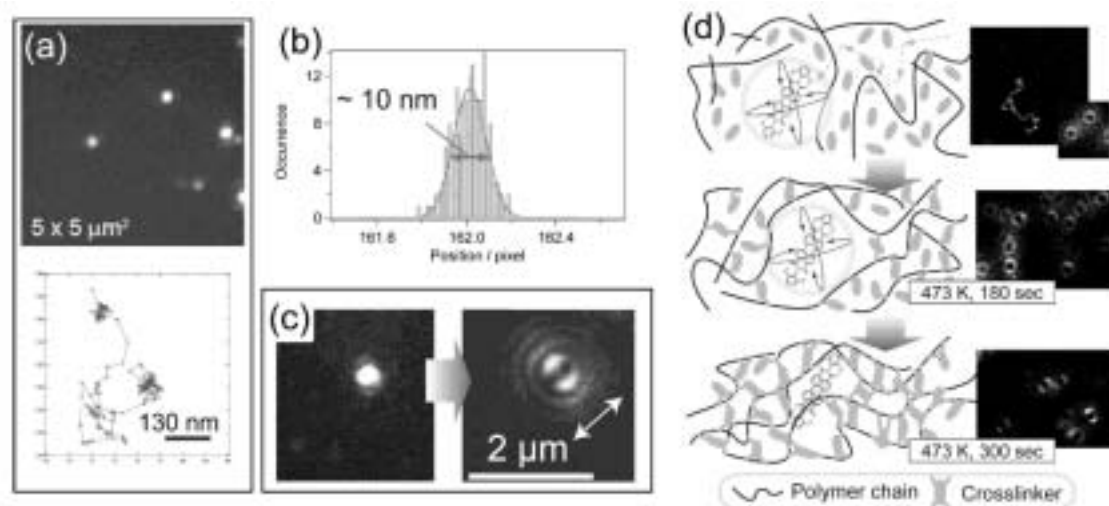


図3 (a) 高分子薄膜中のゲスト分子の単一分子蛍光像とその並進拡散過程の追跡例。(b) 単一分子蛍光像の解析から得られる位置決め精度を示すヒストグラム。(c) デフォーカスイメージングによる単一分子の配向測定例。(d) 高分子薄膜の架橋に伴うゲスト分子の並進、回転拡散過程の変化。