

論文内容の要旨

論文題目 界面・ナノ空間領域における液体の超高速ダイナミクス計測法の開発

氏名 廣瀬 靖

【緒言】

化学反応の多くは水をはじめとする溶液中で起こる。溶液中の化学反応は気体などの孤立系とは異なり、周囲の溶媒分子と相互作用しながら協同的に進行する。これらの相互作用のダイナミクスを実験的に明らかにすることは溶液反応に溶媒が及ぼす効果を理解する上で非常に重要となる。本研究では周囲の溶媒環境が反応に及ぼす効果が特に重要な系として界面やナノ空間といった空間的に不均一な環境に注目し、不均一環境における溶液の超高速ダイナミクス計測法の開発に取り組んだ。

分子間相互作用が溶液反応に及ぼす影響を明らかにするためには、溶媒和や分子間エネルギー移動といった数十 fs~100 ps 程度の非常に高速な現象を観測する必要がある。そこで、溶媒分子のダイナミクスに伴う溶液の屈折率の変化に着目した。屈折率変化を fs~ps の時間領域で測定可能な超高速過渡レンズ (Ultrafast transient lens: UTL) 法を用いた計測法を提案し (研究 1)、ナノ空間中の溶液反応ダイナミクス測定に展開した (研究 2)。さらに、全反射 UTL 法を開発し、固/液・液/液界面での溶液反応測定に適用した (研究 3)。

また、溶液界面において、分子間相互作用を介した分子の集団的な運動を鋭敏に反映する低波数領域の振動スペクトル計測法の開発を試みた (研究 4)。

【研究 1. 屈折率変化を利用した分子ダイナミクス計測】

溶液中の分子が光励起されると、励起分子の反応や緩和に伴って溶液の屈折率が変化する。fs~ps の時間スケールでの屈折率変化は、溶質分子の電子準位や振動準位の変化に加えて、分子間エネルギー移動による溶媒分子の温度上昇や溶媒和構造の変化に起因する。そこで、UTL 法を用いて超高速時

間領域における溶液の屈折率変化を測定し、溶液反応に伴う溶媒環境の変化に関する情報を得ることを着想した。一方、溶質分子の状態変化が溶媒分子のダイナミクスと同程度の時間スケールで進行する系においては、屈折率変化に対する溶媒環境変化の寄与を実験的に明らかにした例はこれまでない。そこで、まず、溶液反応に伴う溶媒環境の変化をUTL法により測定可能であることを検証するために、代表的な光化学反応の一つであるアゾベンゼン誘導体(4-アミノアゾベンゼン:4-AAB)のアルコール溶液中における光異性化反応の測定を行った。

【UTL法の原理】 ガウス型の強度分布をもつパルス光(励起光)を試料に照射すると、光との相互作用によって試料中に励起光の強度分布に応じた空間的な屈折率勾配が生じる。この屈折率勾配は光学的にはレンズと等価にはたらく(過渡レンズ効果)。ここに時間遅延させたプローブパルスを入射し、過渡レンズ効果によるビーム広がりの変化から試料の屈折率変化を測定する(図1)。

【実験】 二種類の直鎖アルコール(エタノール、ヘプタノール)溶液について $S_2 \leftarrow S_0$ 励起条件で4-AABの trans \rightarrow cis 光異性化反応をUTL測定した。屈折率変化に対する4-AAB分子の寄与を検討するため、過渡吸収スペクトル測定も行った。

【結果と考察】 過渡吸収スペクトルを解析したところ、4-AABの光異性化は図2の経路で進行することが明らかになった。エタノール溶液とヘプタノール溶液の過渡吸収スペクトルは強度・時間変化ともよく一致するため、屈折率変化に対する4-AAB分子の寄与は溶媒に依存しないと考えた。一方、UTL測定の結果、 S_2 状態の生成・失活に伴う屈折率変化の大きさには明らかな溶媒依存性が観測された(図3)。溶媒分子のダイナミクスによる屈折率変化を検討し、この信号強度の差は S_2 状態への溶媒和に伴う溶媒和圏の分極率の変化を反映すると結論した。以上より、溶媒環境の変化に伴う屈折率変化をUTL法により測定可能であることを確認した。

【研究2. UTL法を用いたナノ空間中の分子ダイナミクス計測】

nm程度の微小空間に溶液を閉じ込めると、相互作用や長距離相互作用の空間的な制限によってその構造やダイナミクスが影響を受ける。このような特異的な環境が溶液中の分子のダイナミクスに与える影響に注目し、サイズ制御が可能なナノ空間である水/Aerosol-OT(AOT)/ヘプタン逆ミセル(図4)の中におけるオーラミンO(AuO)の光励起緩和過程をUTL法と過渡吸収法を用いて検討した。

【結果と考察】 UTL測定の結果、逆ミセル溶液ではAuOのね

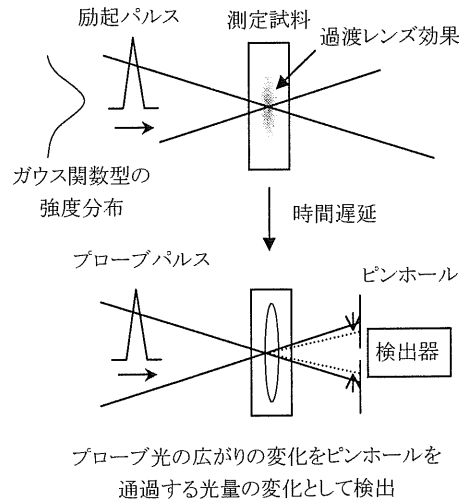


図1. 過渡レンズ法の原理

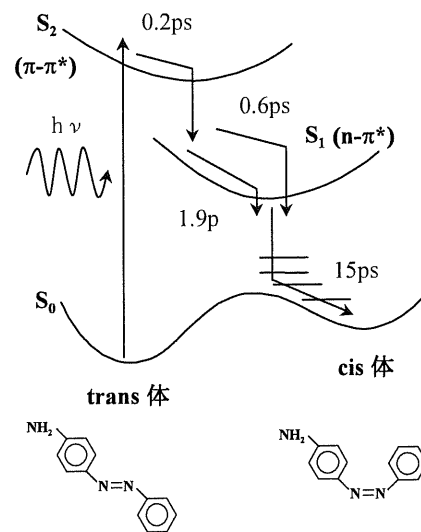


図2. 4-AABの光異性化ダイナミクス

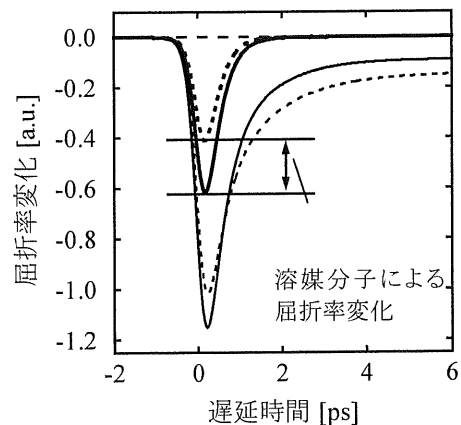


図3. UTL信号の溶媒依存性 (実線:エタノール溶液、破線:ヘプタノール溶液。フィッティング結果から光異性化に伴う屈折率変化を再計算したもの。太線は S_2 状態の生成に伴う屈折率変化)

解 SHG 法を用いてコヒーレント振動による $\chi^{(2)}$ の周期的な変化(ビート信号)を測定し、フーリエ変換することで液体界面の低波数振動スペクトルを得る(図 7b)。

[実験] 界面活性な色素分子であるクマリン 314 の空気/水溶液について測定を行ったところ、 $\chi^{(2)}$ の変化は検出されなかった。これはコヒーレント振動による $\chi^{(2)}$ の変化がバックグラウンドの SH 光の強度ゆらぎに比べて微弱であるためであると考え、過渡格子(TG)光学配置とよばれる光学系を用いることでバックグラウンドフリー検出による感度の向上を試みた(図 8)。改良の結果、S/B 比の大幅な改善がみられ $\chi^{(2)}$ の過渡変化が検出された(図 9)。検出された信号を、励起光の光電場に対するクマリン分子の電子の応答成分に帰属した。

【総括】

本研究では、界面およびナノ空間という不均一な環境における溶液反応ダイナミクス研究における新たな計測手法を提案した。はじめに、反応に露わには関与しない反応分子周囲の溶媒分子のダイナミクスを溶液の屈折率変化として測定することを着想し、UTL 法により 4-AAB の光異性化に伴う溶媒分子の溶媒和ダイナミクスを観測することに成功した。また、UTL 法を AOT 逆ミセル中の AuO 分子の光励起緩和ダイナミクス測定に適用し、TICT-like 状態の生成に伴う逆ミセルの屈折率変化を観測した。さらに、同軸全反射 UTL 法を開発し、石英/水界面において界面に存在する AuO 分子の緩和ダイナミクスの測定に成功した。溶液反応に伴う溶媒環境の変化を fs ~ ps 時間スケールで明らかにすることは、溶液反応のダイナミクスに対する溶媒の効果を解明する上で必要不可欠であり、定量的な評価を含めて屈折率変化のメカニズムをさらに検討することで、UTL 法は界面・ナノ空間領域における溶液反応ダイナミクス研究の有力な手法になると考える。

また、液体界面の低波数振動スペクトルを測定するための手法として、極短パルスレーザーを用いた界面コヒーレント振動分光法を提案した。過渡格子光学配置を用いた測定により、空気/水界面でクマリン 314 分子の励起光に対する電子応答による非線形感受率の変化を検出した。今後は S/N 比を改善していくことで界面における溶液分子の集団的な運動や、生体膜など分子集合体のメソスコピックな構造を実験的に明らかにできると期待する。

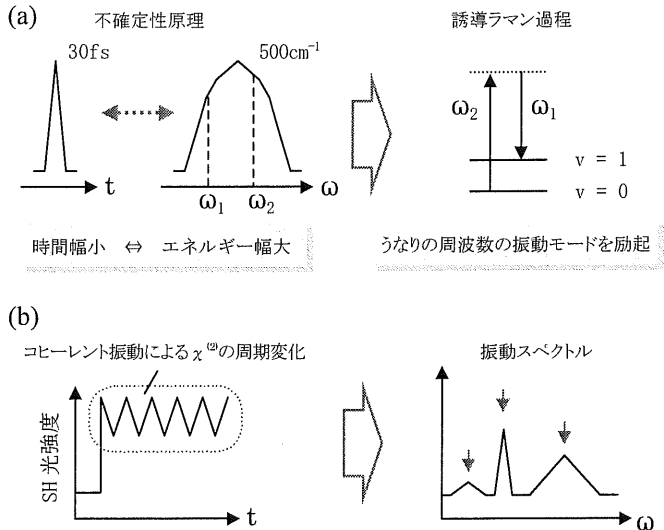


図 7. 界面低波数振動スペクトル測定法の原理

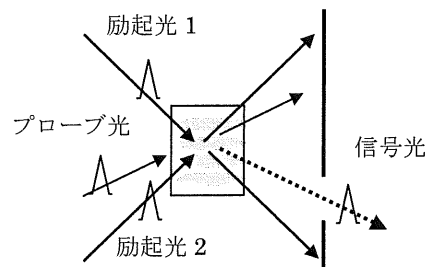


図 8. TG 光学配置による信号検出

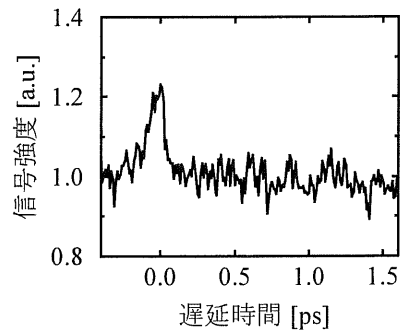


図 9. 空気/クマリン 314 水溶液界面の TG 配置による信号