

## 論文内容の要旨

論文題目	<b>Development of a Femtosecond Time-Resolved Near-Infrared Absorption Spectrometer and Its Application to Photoinduced Electron Transfer in Solutions and Microparticles</b> フェムト秒時間分解近赤外吸収分光装置の開発と 溶液および微粒子系の光電子移動反応機構の研究
氏名	高屋 智久

光電子移動過程は、光触媒反応や光合成を含む多くの光反応における素過程である。分子内において起こる光電子移動反応の時間スケールはフェムト秒～ピコ秒であり、このような超高速現象を理解するには、新しい超高速時間分解分光手法の開発が不可欠となる。

近赤外領域の光は物質による散乱が小さいため、試料の形状として液体・溶液・固体・粉末を問わず、さまざまな系でフェムト秒時間分解吸収スペクトルを測定することができる。また、多くの分子は基底状態において近赤外領域に電子吸収を示さないため、光励起後の吸収測定において基底状態の分布数の減少に伴う信号が現れない。したがって、光励起された分子の吸収スペクトルを正確に測定できる。

本研究では、850–1600 nm の波長領域でフェムト秒時間分解吸収スペクトルを一度に測定可能な装置を製作し、高い検出感度を達成した。この装置を 9,9'-ビアントリルの分子内光電子移動反応および二酸化チタン (IV) ナノ微粒子の電荷担体の移動過程に適用し、その機構に関する新しい知見を得ることをめざした。以下にその内容を述べる。

### (1) フェムト秒時間分解近赤外吸収分光装置の開発

ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収分光装置を製作した。装置のブロック図を図 1 に示す。再生増幅器により増幅された Ti:sapphire レーザーの出力 (785 nm, 120 fs, 1 kHz, 500 mW) を 2 つに分割した。一方を 1 mm 厚の BBO 結晶により第二高調波 (393 nm) に変換して励起光とした。残る一方を 3.5 mm 厚のサファイア板に集光し、波長 850–1600 nm の広帯域にわたって十分な強度をもつプローブ光を発生させた。試料を透過したプローブ光を分光器で分散させ、InGaAs フォトダイオードアレイ (256 素子) で検出した。プローブ光強度の時間変動を補正するために、プローブ光の一部を分けとり、同様に波長分散させマルチチャンネル検出した。プローブ光の発生および検出に関する上述の

ような工夫により, 吸光度変化として  $10^{-4}$  程度の微小な信号を検出することが可能になった. 時間分解能は約 300 fs 以下と見積もられた.

## (2) 9,9'-ビアントリルの分子内光電子移動反応の観測

9,9'-ビアントリル (BA, 図 2) の分子内光電子移動反応は, 溶液中における光電子移動反応素過程のプロトタイプである. BA は 2 つのアントラセン環から成り, 環を含む平面は基底状態において互いに垂直である. この分子が極性溶媒中において紫外光で励起されると, 一方の環が励起された状態 (LE 状態) に遷移し, 時間とともに, 分子内で電荷分離した状態 (CT 状態) へ遷移する. BA の分子内光電子移動の機構として, 溶媒和による CT 状態の安定化や, 分子中央の C-C 結合に関するねじれによる環どうしの相互作用の増大が提唱されている. その機構を解明することは, 光化学反応の理解に不可欠である.

そこで, アセトニトリルに溶解した BA のフェムト秒時間分解近赤外過渡吸収スペクトルを測定し, LE 状態および CT 状態からの特徴的な吸収バンドを同時に観測することに成功した. 得られた近赤外過渡吸収スペクトルを図 3 に示す. 光励起直後において, 波長 1020 nm を中心とするアントラセン類に特有の吸収バンド (LE バンド) が観測された. LE バンドは時間とともに減衰し, 光励起後 3 ps 以降には非常に幅広い吸収バンド (CT バンド) が 900–1500 nm の波長域全体で観測された.

次に, 互いに重なり合っている LE バンドと CT バンドの振る舞いを区別するため, 吸収異方性の測定を行った. 吸収異方性  $r$  は次式で定義され, さらに基底状態および励起状態の吸収を与える遷移双極子のなす角  $\theta$  と関連づけられる.

$$r \equiv \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} = \frac{1}{5}(3\cos^2\theta - 1) \quad (1)$$

LE および CT バンドの吸収異方性はそれぞれ  $r_{LE} = -0.2$ ,  $r_{CT} = 0.4$  であった. 励起光の吸収を与える遷移双極子はアントラセン環の短軸に平行である (図 2). (1) により, 近赤外域に LE および CT バンドを与える遷移双極子の方向はそれぞれ環の長軸および短軸に平行であることが分かった.

過渡吸収スペクトルおよび吸収異方性の測定結果から, LE バンドと CT バンドを一意に分離することができた. LE 状態および CT 状態の吸光度をそれぞれ  $A_{LE}$ ,  $A_{CT}$  とすると,

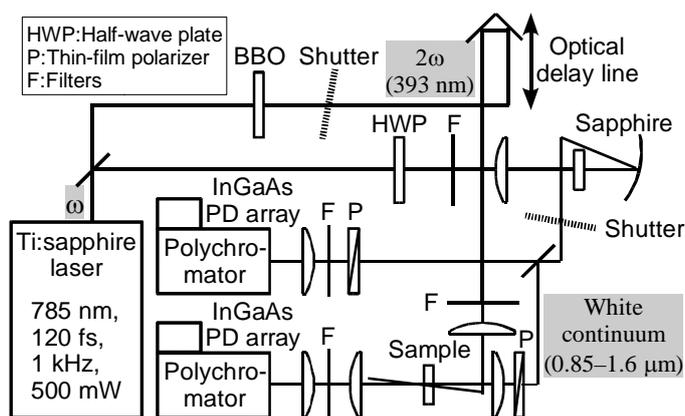


図 1 本研究で製作したフェムト秒時間分解近赤外吸収分光装置のブロック図.

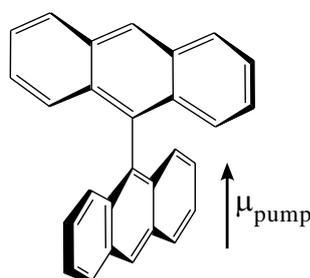


図 2 9,9'-ビアントリルの構造.  $\mu_{\text{pump}}$  は励起光の吸収を与える遷移双極子.

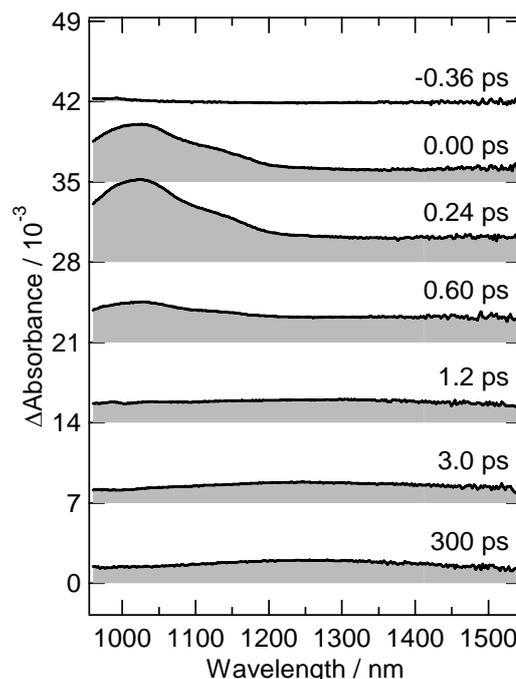


図 3 アセトニトリルに溶解した BA の近赤外過渡吸収スペクトル.

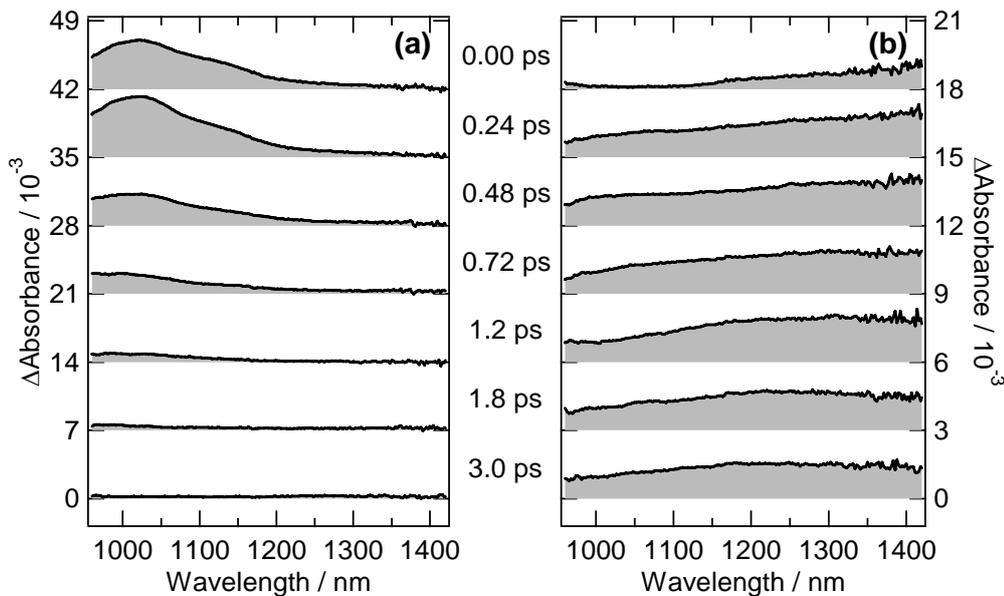


図4 吸収異方性スペクトルの解析によって得た BA (アセトニトリル溶液) の (a) LE バンドと (b) CT バンド.

観測された吸光度変化  $A_{\text{obs}}$  および吸収異方性  $r_{\text{obs}}$  は次のように表される.

$$\begin{aligned}
 A_{\text{obs}}(t) &= A_{\text{LE}}(t) + A_{\text{CT}}(t) \\
 r_{\text{obs}}(t) &= (A_{\text{obs}}(t))^{-1} (r_{\text{LE}} A_{\text{LE}}(t) + r_{\text{CT}} A_{\text{CT}}(t))
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

(2) を用いてスペクトルを分離した結果を図 4 に示す. LE バンドが時間とともに減衰するのに対し, CT バンドの上昇が見られる. 光励起直後において LE バンドと異なる成分が現れていることから, 溶液中において溶媒分子との相互作用のために, BA のもつ 2 つの環は常に等価でない環境に置かれていることが示唆された. この段階において, 電荷分離した状態の寄与がわずかながら存在すると考えられる. 光励起後 0 ps と 3 ps において CT 成分の形状が異なっているが, この変化は生成した CT 状態が安定化する過程を反映していると考えられる.

### (3) ピアントリル誘導体の分子内光電子移動反応において対称性の破れが及ぼす効果の検討

時間分解近赤外吸収分光により, BA の LE 状態と CT 状態が同時に観測された. 次に, BA のもつアントラセン環に置換基を対称または非対称に導入し, 分子内光電子移動反応過程に分子の対称性がどのように関わるかを検討した. 測定した BA 誘導体は, 無置換の BA, および 10-シアノ置換体, 10,10'-ジシアノ置換体, 一方のアントラセン環をカルバゾール環に置換した誘導体の 4 種である.

光励起直後に, 4 種の BA 誘導体のそれぞれについて, アントラセン類に特有の吸収バンドが観測された. したがって, すべての誘導体がまず LE 状態に遷移することが分かった. これは励起直後において環どうしの相互作用がほとんどないことを示唆している. 励起後 3 ps における吸収スペクトルは, 誘導体の対称性によって顕著な違いがみられた. BA のスペクトルに現れた CT バンドが対称置換体のみ観測されたことから, このバンドが電荷共鳴に由来すると考えた. したがって, 対称な BA において, CT 状態が電荷共鳴によって安定化されていることが示唆された.

### (4) 二酸化チタン (IV) 微粒子中に生成した電荷担体のダイナミクスの研究

二酸化チタン (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) 微粒子に紫外光を照射すると, 電子・正孔対が生成し, それぞれ物質内部を移動する. とくに表面へと移動した電荷担体は, 表面における光触媒反応にあずかることになる. 微粒子中において, 光によって生成した電荷担体のダイナミクスを明らかにすることは, 半導体の光物理および光触媒反応の両面から重要な意味を持つ. 微粒子からなる試料は, 可視光を強く散乱するために, 可視域で直接吸収を観測することは容易ではない. これまで用いられてきた拡散反射法では, 試料

中において多重の拡散反射が起こるため、サブピコ秒の時間分解能を実現することが困難であった。

本研究では、近赤外域で吸収分光を行うことで、300 fs 以下の時間分解能で直接吸収測定が可能となり、電荷担体のダイナミクスに関する新たな情報が得られた。TiO<sub>2</sub> 光触媒の時間分解近赤外過渡吸収スペクトルを図 5 に示す。光励起直後に、波長に対して右下がりの形状を持ったスペクトルが、波長 900–1500 nm にわたり観測された。光励起後 0.6 ps 以降では全観測域で平坦なスペクトルが得られた。電荷を定常的に注入した実験の報告と比較し、本実験で観測された信号は主に電子に由来すると結論した。図 6 に示す減衰曲線から、速いスペクトル形の変化の時定数は約 0.2 ps と見積もられた。この減衰は主に電子のトラップ過程を反映していると考えられる。

TiO<sub>2</sub> に白金を担持すると、触媒活性が増加することが知られている。そこで、白金の担持により電子の挙動がどのように変わるかを調べた。得られたスペクトル形は TiO<sub>2</sub> と同様であったが、吸収の時間依存性 (図 7) について、白金を担持すると時定数約 2 ps の減衰成分が新たに現れた。この減衰は電子が TiO<sub>2</sub> から白金へ移動する過程に対応していると考えられる。TiO<sub>2</sub> から白金への電子移動は、電子と正孔の再結合を遅らせ、触媒活性を増加させるとされている。本研究によって、この仮説を支持する直接的な証拠が得られた。

#### (5) まとめ

吸光度変化として 10<sup>-4</sup> まで検出可能なフェムト秒時間分解近赤外吸収分光装置を製作し、BA の分子内光電子移動に関して溶質と溶媒との強い相互作用の存在を提唱した。また TiO<sub>2</sub> の測定結果からは、微粒子中における電子移動のダイナミクス、および電子移動と触媒活性との関連について新たな知見が得られた。以上の結果から、光化学において重要な素過程である光電子移動反応の機構を明らかにするうえで、本手法がきわめて有用であることが示された。

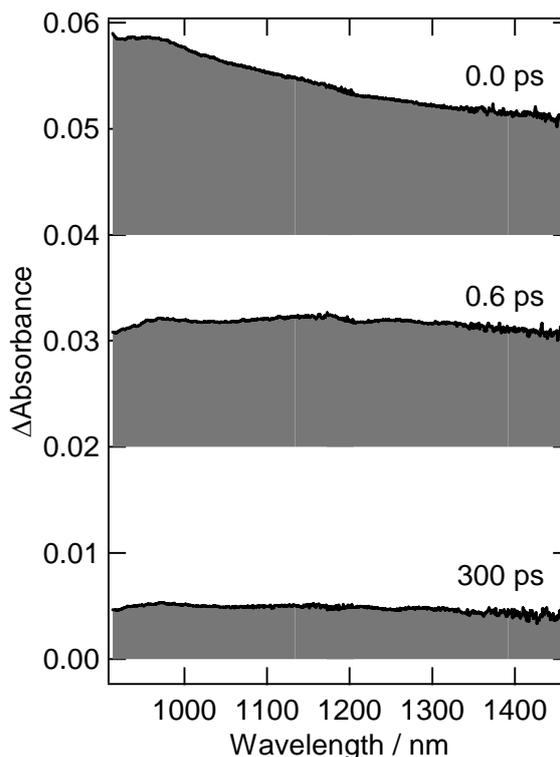


図 5 TiO<sub>2</sub> の近赤外過渡吸収スペクトル。

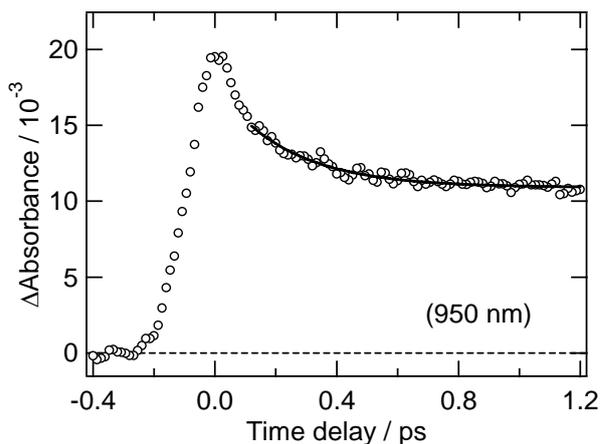


図 6 TiO<sub>2</sub> の吸光度変化の時間依存性。

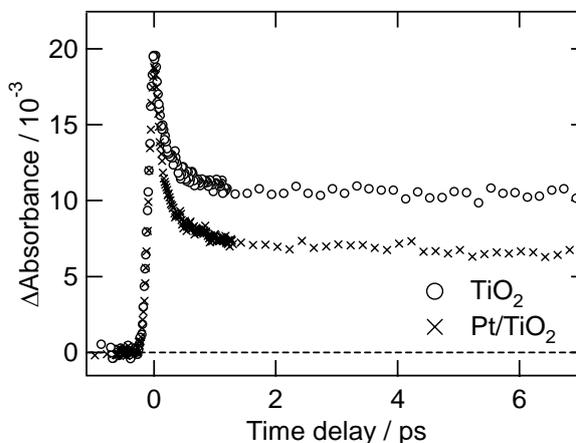


図 7 白金の担持による過渡吸収強度の時間依存性の変化。