

論文審査の要旨及び担当者

論文題名

フェムト秒時間分解可視近赤外分光計の製作と電子の水和初期過程および溶液中のオリゴチオフェン励起状態の観測

論文審査の要旨

①論文の概要

分子を構成する電子は、引力によって原子核に強く束縛されている。しかし、分子や半導体の電子励起状態やイオン化後の分子では、原子核からの束縛が弱くなって非局在化した電子が生じることがある。このような「束縛の弱い電子」は、化学反応の進行に際して重要な役割を演ずる。学位申請者は、この束縛の弱い電子の典型例として水和電子とオリゴチオフェンの電子励起状態の電子を選び、これらの電子の特性を調べるための実験を行った。

非局在化した電子は、紫外・可視領域ではなく近赤外領域に電子遷移を示すことが多くある。これらの電子を観測するためには、近赤外領域での分光測定が有効である。さらに、これらの電子は、サブピコ秒からナノ秒の時間領域で緩和する。ゆえに、これらの電子を研究するためには、近赤外領域でフェムト秒時間分解吸収分光測定を行うことが必要になる。しかし、フェムト秒時間分解近赤外スペクトルの測定は容易ではない。学位申請者は、まず近赤外領域から可視領域で測定が可能なフェムト秒時間分解マルチチャンネル吸収分光計を製作した。次に、この自作の装置を用いて水和電子およびオリゴチオフェンの電子励起状態の電子の挙動を時間分解測定して、両者の特性について議論した。学位申請者は、自らが得た信頼性の高い実験データに立脚して、電子の水和過程やパイ共役系での励起電子について新たな興味深い知見を得た。

本学位論文は、5章から成る。各章の題目は、第1章「序」、第2章「フェムト秒時間分解可視近赤外分光計の製作」、第3章「電子の水和初期過程の観測」、第4章「溶液中のオリゴチオフェン励起状態の観測」、終章「本論文のまとめ」である。

第1章では、まず1-1節で各種の分光法の特徴と歴史的経緯が電磁波の波長領域ごとに概説されている。続いて、分光学における時間分解測定について解説されている。1-2節では、本学位論文の主題である「束縛の弱い電子」とその観測に最適な時間分解近赤外分光法について解説されている。高速の時間分解分光法は、1970年代から紫外および可視領域で開発され、1990年代からは中赤外領域でも発展した。しかし、可視領域と中赤外領域の中間に位置する近赤外領域での高速時間分解分光法の開発は遅れていた。現在は、この分光法を実現するための技術

的制約はほぼ解消されており、信頼性の高い実験装置を製作することが可能になっている。この章の1-3節と1-4節では、本学位論文が対象とする溶媒和電子とオリゴチオフェンの特性と重要性、およびこれまでの研究成果について述べられている。後に第3章で報告されるのは溶媒として水を用いたときの水和電子の実験的研究についてであるが、1-3節では他の溶媒分子を含むより一般的な溶媒和電子の研究背景について述べられている。

第2章では、フェムト秒時間分解可視近赤外分光計の製作について述べられている。2-1節では、ポンプ-プローブ法による高速時間分解分光測定の実験原理について解説されている。この方式では、まずポンプ光を試料に照射して光励起などの変化を誘起して、次にプローブ光を照射してその後の試料の変化を観測する。光速が $3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ であるから、ポンプ光が通る光路の長さとして水を用いたときの水和電子の実験的研究についてであるが、1-3節では他の溶媒分子を含むより一般的な溶媒和電子の研究背景について述べられている。

2-2節では、学位申請者が製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計の構成が概説されており、2-3節ではこの分光計の詳細が述べられている。この装置では、チタンサファイア再生増幅器からの800 nmの出力光の波長を光パラメトリック増幅器で500 nmおよび250 nmに変換して、500 nmの光からプローブ光パルスをつくり、250 nmの光をポンプ光として用いている。500 nmの光からプローブ光パルスをつくる際には、この光をサファイア板に集光して自己位相変調によって白色光に変換する。他の研究で多く用いられているフェムト秒時間分解可視分光計では、白色光発生のために800 nmの光の自己位相変調を利用している。この場合は、白色光発生後のプローブ光の中に800 nmの波長成分が大きな強度で残っていて、800 nm付近でのスペクトル測定が不可能になる。水和電子の電子遷移のエネルギーは波長に換算しておよそ800 nmのため、電子の水和過程を観測するためには800 nm付近での時間分解吸収スペクトルを測定することが強く望まれていた。学位申請者は、白色光発生のために500 nmの光を利用する新たな方式を採用することで、電子の水和過程の観測に適した白色光を得ることに成功した。試料通過後のプローブ光をブレイズ波長800 nmの回折格子を搭載した焦点距離30 cmの分光器で分散させて、画素数が2000 x 256のCCD検出器でマルチチャンネル検出した。この分光計を利用することで、波長600から1000 nmの波長範囲の吸収スペクトルを0.32 nmの波長間隔で測定できるようになった。ポンプ光とプローブ光の相互相関時間で決まる装置応答時間は、140から200 fsであった。光学素子や試料の屈折率分散によって起こるプローブ光の波長に依存した群速度分散は、光カー効果を利用して補正した。

2-4節では、製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計を用いて、結果が既知である *trans*-stilbene と 2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene (チオフェン4量体)の過渡吸収スペクトルを測定した結果が報告されている。いずれのスペクトルも、既報の結果とよく一致した。

第3章では、電子の水和初期過程のフェムト秒時間分解可視近赤外分光法による測定について報告されている。3-1節の序論および3-2節の実験背景の解説では、最初に時間分解可視分光法などの実験法を利用した分子の溶媒和過程についての研究が概説されている。次に、電子の溶媒和に関する研究について述べられている。溶媒和電子を研究する際の有力な実験法は、

放射線照射によって液体分子をイオン化してからその変化を分光計測する「パルスラジオリシス」であった。パルスラジオリシスの実験によって、多くの液体中での溶媒和電子の吸収スペクトルが測定されてきた。パルスラジオリシスは、測定対象を選ばない優れた実験法である。しかし、パルスラジオリシスでフェムト秒の時間分解測定を行うことは技術的に困難であった。レーザーからの光パルスの照射によって液体分子を多光子イオン化する、あるいはIイオンなどの溶質から電子を放出させる、などの手段を使って余剰な電子を液体中に作り、その後の溶媒和過程を観測する時間分解分光測定は、溶媒和電子を研究する際のもう一つの有力な実験法である。学位申請者は、光照射による水分子の2光子イオン化によって余剰電子を発生させる実験を行うことを選択した。

水中での電子の溶媒和（水和）過程を説明するために、従来は2種類の異なる機構が提唱されていた。一方は、イオン化後すぐに生成する電子の状態がより安定な別の状態に緩和するという「二段階」の緩和モデルであり、もう一方は電子が連続的に緩和して水和が完成するという「連続」緩和モデルである。高速分光法による電子の水和過程が最初に報告されてから現在まで約30年が経過したが、その間に電子の水和過程に関する議論は決着していない。その主な原因は、これまでに提出された水和過程の時間分解スペクトルの波長軸上の測定点数が少なかったために、水和に伴って2個の異なる吸収帯の相対強度が変化するのか、あるいは1個の吸収帯の位置が連続的に変化するのか、を明白に区別できなかったことにある。学位申請者は、この問題を解決すべく、自らが製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計を用いて、電子の水和過程の吸収スペクトルを可視から近赤外の波長領域で測定した。

学位申請者は、水中に発生した電子の40 fsごとの吸収スペクトルを2000点の波長で0.32 nmの間隔で同時測定した。0.32 nmの波長間隔は、分光器の分光学的スリット幅よりも小さい。得られたスペクトルとその解析の結果について3-4節で詳述されている。水分子のイオン化の直後から、電子に由来する幅の広い過渡吸収帯が波長650から1000 nm (1.7から1.3 eV) にわたって観測された。200 fs以降になると吸収帯の形が変化して明確な吸収極大が見え始めた。続いて、吸収極大が短波長側（高エネルギー側）に移動して、励起後950 fsにおいては吸収極大が約750 nmに観測された。励起後3 psになると、吸収極大の位置は720 nm付近まで移動した。それ以降は、吸収帯は移動しなかった。等吸収点は見られなかった。吸収極大の位置が収束する720 nmは、これまでに報告された水和電子の吸収帯の位置と一致する。この結果は、水中で生成した電子が水和されるまでの間、その電子吸収帯の位置が連続的に高エネルギー側に移動することを示している。

観測された吸収帯の位置および形状の変化を定量化するために、学位申請者は非線形最小2乗法でモデル関数を吸収帯に当てはめた。実測の吸収帯が低エネルギー側と高エネルギー側で異なる形状を示したので、モデル関数にも非対称な関数を採用した。それぞれ異なる日に測定した8セットの測定データの解析は、200 fs以降の吸収極大の位置の時間変化が単一指数関数でよく記述されることを示していた。変化の時定数は 510 ± 30 fsであり、吸収帯の位置が収束するのは 1.73 ± 0.01 eVにおいてだった。200 fsにおける吸収極大の位置は 1.45 ± 0.05 eVと見積もられた。この解析の結果および時間分解吸収スペクトルで等吸収点が見られなかったことは、

200 fs 以降の電子の水和の進行に伴って電子による吸収帯の位置が連続的に変化することを明瞭に示している。

学位申請者は、電子による吸収帯の立ち上がりの挙動を議論するために、吸収極大における吸光度の大きさを電子発生後の時間に対してプロットした。その強度変化に、単一指数関数による立ち上がりと装置応答に相当するガウス関数の畳み込み積分で得られたモデル関数を当てはめると、立ち上がりの時定数として 200 ± 10 fs を得た。吸収極大における吸光度ではなく吸収帯の面積によって立ち上がり挙動を評価した場合も、時定数として 170 ± 40 fs を得た。これらの結果は、200 fs 以前に溶媒和電子の「前駆体」が存在する可能性を示している。

今回の実験から、電子の水和過程について次の結論が得られた。電子の生成後 200 fs 以降の水和過程においては、電子遷移のエネルギーが時定数 510 ± 30 fs で連続的に変化する。電子の生成後に電子遷移の大きさは約 200 fs の時定数で増加しており、200 fs 以前に溶媒和電子の「前駆体」が存在する可能性がある。

第 4 章では、オリゴチオフェンの電子励起状態のフェムト秒時間分解近赤外分光法による研究について報告されている。4-1 節では、オリゴチオフェンに関する研究の背景と先行研究における成果について述べられている。白川らがポリアセチレンの合成に成功して以来、 π 電子の共役系をもつ高分子化合物が有機物の導体あるいは半導体として活発に研究されてきた。硫黄原子を含む五員環ヘテロ芳香族化合物であるチオフェンの重合体であるポリチオフェンおよびその誘導体は、その化学的安定性と合成の自由度の大きさから、基礎から応用までの多くの研究における好適な研究対象となっている。化学ドーピングされたポリチオフェンあるいは光照射されたポリチオフェンでは、その π 電子共役系の中に非局在化した電子が発生する。この非局在した電子の性質を解明することは、ポリチオフェンに関する重要な研究課題となっている。有機物から構成される導体あるいは半導体は、無機結晶から作られたものに比べてより柔軟な構造をもつことが多い。周期構造を形成するのはチオフェンのような有機分子であり、たとえば隣り合うチオフェン環の二面角が変化するとチオフェン環同士の相互作用の大きさが変化する。チオフェン間同士の相互作用が変化しやすいポリチオフェンにおいて、電子がどの程度非局在化できるかは興味深い問題である。この問題を考えるときに、電子状態の計算は重要な情報を与える。しかし、電子数が多い硫黄原子を含むポリチオフェンの電子状態の計算は容易でない。特に、ポリチオフェン電子励起状態の高精度の計算は、現在でも困難である。光照射によって生成するポリチオフェンの電子励起種の寿命はピコ秒からマイクロ秒であるので、これを観測するためには時間分解測定が必要となる。

学位申請者は、ポリチオフェンにおける電子励起状態の特性を解明するために、チオフェンが直線状に結合したチオフェンのオリゴマー（オリゴチオフェン）とポリチオフェンの電子励起状態を時間分解近赤外分光法で測定した。4-2 節および 4-3 節においては、実験条件の設定と実験操作の詳細が記載されている。測定対象とする試料には、重合度が 3 から 8 までのオリゴチオフェン（3T から 8T）とポリチオフェンの計 7 種類とした。長さの異なるオリゴチオフェンの分光測定の結果とポリチオフェンの結果とを比較することで、最低励起 1 重項 (S_1) 状態およびその上の励起状態のエネルギーの鎖長依存性を明らかにした。実験の結果から、オリ

ゴチオフェンおよびポリチオフェンにおける励起状態の非局在化の範囲について議論した。

通常の紫外・可視吸収スペクトルは市販の装置によって測定し(4-4節)、励起状態の吸収スペクトルはフェムト秒時間分解近赤外分光計で測定した(4-5節)。後者の測定の際には、チタンサファイア再生増幅器の出力光から400 nmのポンプ光と900から1580 nmの白色プローブ光を得た。試料を通過したプローブ光をブレイズ波長1200 nmの回折格子を搭載した焦点距離32 cmの分光器で分散して、512点の波長での光強度をInGaAsアレイ検出器で同時に検出した。3Tから8Tまで6種類のオリゴチオフェンの時間分解分光測定の結果、それぞれのオリゴマーについて2個あるいは3個の過渡吸収帯を見出した。吸収帯の位置は、オリゴチオフェンの鎖長に依存して変化した。

定常分光と時間分解分光の実験からそれぞれ得た結果をもとに、6種類のオリゴチオフェンとポリチオフェンの複数の電子励起状態と基底状態とのエネルギー差を決定することができた。そのエネルギー差は、鎖長の逆数に対して直線的に変化することが分かった。このエネルギーの鎖長依存性は、箱の中の粒子を使った簡単なモデルでよく説明できる。この方法による説明は、1949年にKuhnがシアニン色素の吸収帯の位置を説明したときに用いられていた。

オリゴチオフェンの電子励起状態のエネルギーは、重合度が3から7の3Tから7Tまでについては上記のように重合度の逆数に対して直線的に変化した。しかし、重合度8の8TのS₁状態からの吸収スペクトルは、6Tのスペクトルと類似していた。オリゴチオフェンの電子励起状態が非局在化する範囲がチオフェン環の増加に伴って伸長するのは、チオフェン環7個分程度までである。ポリチオフェン励起状態の過渡吸収スペクトルは、5Tあるいは6TのS₁状態からの吸収スペクトルと類似していた。ポリチオフェンの π 電子共役系で励起種が非局在化する範囲は、チオフェン環5個から6個分であることが強く示唆される。

終章では、本学位論文の内容がまとめられている。

②審査の方法

論文審査担当者3名が提出された当該学位論文を書面で審査した。その後、平成31年2月1日午後4時から午後5時20分まで学習院大学中央教育研究棟12階国際会議場で博士論文公聴会を開催して、学位申請者の発表とその後の質疑応答を通じて当該学位論文の内容を改めて審査した。引き続き、上記3名の論文審査担当者と学位申請者による審査会を学習院大学南7号館セミナー室6で開催し、学位論文の内容についてさらに詳細な質疑応答による口頭試問を行った。

③内容の評価

学位申請者は、水中に発生した電子とオリゴチオフェン励起状態の電子とに注目し、これらの非局在化した電子の挙動を高速の時間分解分光法を利用して観測した。学位申請者は、この実験を行うためにフェムト秒時間分解可視近赤外分光計を製作した。この分光計において白色光を発生させるために新たな方法を採用することで、波長650から1000 nmにおける吸収スペ

クトルを 2000 点の波長において 140 から 200 fs の装置応答時間で同時測定することに成功した。学位申請者は、水の二光子イオン化で発生させた電子の溶媒和過程をこの分光計を用いて観測して、水中での 200 fs 以降の溶媒和が連続的に進行することを明らかにした。さらに、ポリチオフェンとオリゴチオフェンの時間分解分光測定から、オリゴチオフェンおよびポリチオフェンの電子励起状態が非局在化する範囲がそれぞれチオフェン環 7 個分および 5 から 6 個分程度であることを見出した。これらは未知の現象の発見であり、学術的価値が高い。この発見を得るためには不可欠であった実験装置を自ら製作したことも、学位申請者の業績として高く評価できる。本学位論文では、これらの一連の研究について詳細に論じられている。

④結論

本学位論文は、博士(理学)の学位を授与するに相応しい内容をもった論文であると認める。

論文審査主査	岩 田 耕 一	教授
	河 野 淳 也	教授
	齊 藤 結 花	教授