

## 論文審査の要旨及び担当者

### 論文題名

高安定フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン分光計の製作と金属ナノ粒子近傍の過渡分子種の時間分解分光研究

### 論文審査の要旨

#### ①論文の概要

ラマン分光法を使うと、分子の振動準位のエネルギーを観測することができる。振動ラマンバンドの位置は分子の構造を敏感に反映して変化するので、ラマンスペクトルを解析すると観測対象の分子の構造について詳しく知ることができる。自発ラマン散乱を測定するために照射する光がピコ秒の時間幅しか持たない光パルスである場合は、得られるラマンスペクトルはその光パルスが持続する時間あるいは観測対象となる振動準位の位相緩和時間の短い方の時間に関する情報しか持たない。ゆえに、ピコ秒の光パルスを用いたピコ秒時間分解ラマン分光測定を利用すると、ピコ秒の時間領域で刻々と変化する分子の動きを観察することができる。ピコ秒時間分解ラマン分光法は、溶液中の化学反応の機構を研究するとききわめて有効な実験法となっている。

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルからは化学反応の研究にとって有力な情報を得られるが、一方でその測定は容易ではない。ピコ秒時間分解自発ラマン分光計を製作してその実験データを報告しているのは現在世界で数グループにすぎない。ピコ秒時間分解ラマン分光測定を実現するときには、ラマン分光測定に最適な時間幅、エネルギー幅、平均出力およびパルスあたりの出力、および出力安定性を有する光源を設定してその性能を維持することが必要となる。学位申請者は、新たな方式によるピコ秒時間分解ラマン分光計を製作して、これらの課題を克服することに成功した。

銀や金などの金属のコロイドナノ粒子あるいは乱れた金属表面の近傍にある分子のラマンスペクトルの強度が顕著に増大する現象である表面増強ラマン散乱 (SERS) は、1970 年代に最初に報告された。それ以来、SERS に関する膨大な研究が積み重なってきた。SERS を使って低分子 1 個からのスペクトルを得られたという主張もなされ、その当否についての検証が続いている。この現象を利用した先端増強ラマン散乱 (TERS) を用いると数ナノメートルの空間分解でラマンスペクトルを測定できる。溶液中に金属ナノ粒子が存在すると、通常とは異なる光化学反応が効率的に進行することも、近年注目を集めている。この現象は、金属ナノ粒子の近傍で光電場が顕著に増大することがその原因であろうと考えられているが、その

機構は明らかでない。申請者は、自らが製作した高安定なピコ秒時間分解ラマン分光計を用いて、金属ナノ粒子近傍で光照射された分子が示す高速現象を観測する実験を行った。

本学位論文は6章から成る。各章の題目は、第1章「序論」、第2章「実験」、第3章「高安定フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン分光計の開発」、第4章「金属ナノ粒子と電子励起状態分子の振動モード選択的な高速振動エネルギー移動」、第5章「金属ナノ粒子とラジカル分子種の振動モード選択的な振動位相緩和の加速」、第6章「総括」である。

第1章の序論は、「1-1 分子構造情報に基づく化学反応の理解」、「1-2 金属ナノ粒子の光学応答」、「1-3 化学反応場としての金属ナノ粒子」、「1-4 本研究の位置づけ」の4節から成る。申請者は、1-1節でまず化学反応に伴う分子構造の変化を定量的に取り扱うための方法について概説している。次にラマン分光法の特徴についてまとめ、化学反応の機構解明のためにピコ秒時間分解ラマン分光法が果たせる役割について論じている。続いて金属ナノ粒子が示す光吸収の特性とプラズモン共鳴について論じ、表面増強ラマン散乱の散乱断面積が通常のラマン散乱の $10^2$ から $10^6$ 倍になることやその強度増大が電場増強機構および化学増強機構で説明されることを解説している。金属ナノ粒子近傍では光照射によって水や水素分子の分解、吸着分子の結合解列および重合、イオン化などの特異な化学反応が起こることを述べている。最後に、本博士論文の構成を記し、本研究の位置づけについて論じている。

第2章で申請者は、自らが製作したピコ秒時間分解ラマン分光計を利用した実験について簡潔に述べている。申請者はこの装置の動作原理や性能評価について次章で詳細に論じており、この章では実験操作の実際とこの分光計の特性について言及している。

第3章では、申請者が開発した新たな方式での高安定フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン分光計について述べている。「3-1 序論」では、まず光パルスの強度の時間幅とエネルギー幅（周波数幅）の積を一定の値よりも小さくはできないこと、両者の積は光電場の時間領域と周波数領域での包絡線が互いにフーリエ変換の関係にあるときに最小となる（「フーリエ変換限界」）ことを説明して、振動ラマン分光法の光源に要請される時間幅と周波数幅について論じている。従来からの光源ではフーリエ変換限界の光パルスを与える点で同期励起の色素レーザーが優れているが出力安定性に難があること、逆に固体レーザーの出力を光パラメトリック増幅器で変換して得たフェムト秒光パルスは出力安定性に優れているが、周波数幅が要求される値よりも10倍程度大きいことを指摘している。光パラメトリック増幅器からのフェムト秒光パルスを狭帯域化して安定なピコ秒光パルスを得る方法はこれまでも複数提案されていたが、これらの方法は複雑で、ピコ秒時間分解ラマン分光計に導入することは容易でなかった。申請者は、近年開発された体積グレーティングノッチフィルターを反射配置で用いてフェムト秒光パルスを狭帯域化する簡単な方法を利用することで、光パラメトリック増幅器から得られるフェムト秒光パルスを安定したピコ秒パルスに変換して、これをプローブ光源としてピコ秒時間分解ラマン分光計を製作した。この方式では、同じレーザーの出力から別途準備したフェムト秒光パルスをポンプ光として利用することで、ポンプ光とプローブ光の間のタイミングジッターを光パルスの時間幅に対して無視できる程度に小さくできる。

「3-2 実験」の節では、新たに製作したピコ秒時間分解ラマン分光計の構成を詳細に説明している。それに続いて、性能評価のために行った過渡吸収測定の方法について記している。「3-3

結果考察」では、まずプローブ光の周波数特性を評価している。プローブ光のスペクトル形としてガウス関数を仮定した場合は、プローブ光の半値全幅はスリット関数の影響を除くと  $6.0 \text{ cm}^{-1}$  であった。プローブ光の時間幅は、*trans*-スチルベン分子の最低励起 1 重項 ( $S_1$ ) 状態を始状態とする吸収の立ち上がりの微分から  $3.2 \text{ ps}$  と見積もられた。時間幅と周波数幅の積である  $19.2 \text{ ps cm}^{-1}$  は、ガウス関数の場合のフーリエ変換限界である  $14.7 \text{ ps cm}^{-1}$  の約 1.3 倍であった。プローブ光の安定性を評価するために、プローブ光の強度を 6000 秒間測定したところ、その平均二乗平方根 (RMS) は 0.8% であった。この結果は、従来法での安定性を 10 倍程度向上させられたことを示す。申請者は、新たなピコ秒時間分解ラマン分光計を用いてヘプタン溶液中での *trans*-スチルベンの  $S_1$  状態でのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを 316 および  $266 \text{ nm}$  の励起波長で測定した。「3-4 結論」では、体積グレーティングノッチフィルターを利用することで、フーリエ変換限界に近い時間および周波数特性をもち、従来よりも格段に安定なピコ秒時間分解ラマン分光測定を実現できたことを述べている。

第 4 章では、銀および金のナノ粒子近傍にある  $\alpha$ -ターチオフェンの  $S_1$  状態のピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定し、金属ナノ粒子と  $\alpha$ -ターチオフェンとの間の振動モード選択的な高速エネルギー移動過程を観測したことを述べている。「4-1 序論」では、金属ナノ粒子への光照射で誘起される表面プラズモン共鳴の現象と近傍の分子が受ける影響について述べている。金属ナノ粒子の存在下でピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定して金属ナノ粒子近傍の分子の光照射後の構造変化および振動冷却過程を観測して、金属ナノ粒子が提供する化学反応場の特性を明らかにすることが本章の目的であることを述べている。「4-2 実験」では、実験に用いた試料の調製、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルの測定、およびピコ秒時間分解ラマンスペクトルの測定についてそれぞれ説明している。大きな尖頭出力をもつ超短光パルスで金属ナノ粒子に照射すると、多くの場合に金属ナノ粒子が光損傷を受ける。これは、金属ナノ粒子の存在下での高速時間分光測定がこれまで実現していなかったことの主要な原因となっていた。申請者は、金属ナノ粒子をポリマーや界面活性剤で保護することで超短光パルスに伴う試料の損傷を実験的に問題ない程度にまで抑制することに成功した。申請者は「4-3 結果考察」で、 $\alpha$ -ターチオフェンと作成した銀および金のナノ粒子の定常吸収スペクトルを示している。次に  $\alpha$ -ターチオフェン基底状態の表面増強ラマンスペクトルを銀および金ナノ粒子存在下で測定した結果をしめしている。 $230 \text{ cm}^{-1}$  に  $\alpha$ -ターチオフェンの S 原子と銀原子の伸縮振動が、 $260 \text{ cm}^{-1}$  には S 原子と金原子との伸縮振動が観測された。 $\alpha$ -ターチオフェン  $S_1$  状態のピコ秒時間分解ラマンスペクトルで得たラマンバンドの位置と相対強度は、銀あるいは金のナノ粒子が存在しても大きく異ならなかった。金属ナノ粒子の存在下であっても光励起後数十ピコ秒まで  $S_1$  状態が存在することも併せて考えて、ラマン分光法で観測された  $S_1$   $\alpha$ -ターチオフェンは金属表面に直接吸着した分子ではないと結論した。これらの分子の時間分解ラマンスペクトルでは、測定条件によって  $670 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドの位置が時間経過とともに高波数シフトする。 $670 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは、 $\alpha$ -ターチオフェンの 5 員環の C-S 伸縮振動が大きな寄与をする振動モードに帰属される。このラマンバンドが示す時間変化の有無は、金属の種類や励起光の波長によって異なった。他のラマンバンドには顕著な時間変化は観測されなかった。これらの実験結果にもとづいて、申請者は  $\alpha$ -ターチオフェン分子と金

属ナノ粒子の間の振動モード選択的な高速エネルギー移動過程が存在すると結論している。このエネルギー移動は装置の応答時間である 3.2 ps 以内に完了し、エネルギーは  $S_1$   $\alpha$ -ターチオフエンと銀あるいは金のナノ粒子との間で余剰エネルギーを持つ方から持たない方に移動する。申請者は最後に $\alpha$ -ターチオフエンの類縁化合物である伝導性高分子 P3HT における電荷移動状態の生成過程において振動モード選択的な励起エネルギー移動が関与する可能性について論じている。

第 5 章では、申請者は $\alpha$ -ターチオフエンのラジカルカチオンと銀および金のナノ粒子との相互作用についてピコ秒時間分解ラマンスペクトル測定をもとに議論している。「5-1 序論」では、まず金属ナノ粒子あるいはプラズモンの存在によって進行する光化学反応である **plasmon mediated chemical reaction** について概説している。次に、芳香族分子と四塩化炭素分子の間の光誘起ラジカル反応を例にとり、二分子反応が誘起されるときに特定の振動モードの位相緩和速度が増加する現象について論じている。最後に化学反応に伴う振動モード特異的な位相緩和をピコ秒時間分解ラマン分光法によって検出できることを指摘している。「5-2 実験」では、ピコ秒時間分解ラマン分光測定の方法と用いた試料について述べている。「5-3 結果考察」では、320 nm のポンプ光と 532 nm のプローブ光を用いて $\alpha$ -ターチオフエンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定すると、 $\alpha$ -ターチオフエンの  $S_1$  状態に加えてそのラジカルカチオンのラマンバンドも観測されることを示している。金属のナノ粒子が存在するときは、 $\alpha$ -ターチオフエンラジカルカチオンの  $680\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドの幅が増加する。この幅の増大量は最大で約  $50\text{ cm}^{-1}$  である。この振動モードにはターチオフエン環の C-S 伸縮振動が大きな寄与をもつ。申請者は、金属ナノ粒子の存在によって引き起こされるこの振動ラマンバンドの幅の増大を説明できる 2 種類の機構について論じている。金属ナノ粒子によってターチオフエン環の歪みや隣接するターチオフエン環同士の二面角が変化して、これらの分子構造の変化を反映するラマンバンドの不均一幅が観測された可能性と、金属原子とターチオフエン環の S 原子との間の化学結合が 0.2 ps の時定数で形成された可能性である。申請者はこのような解析と議論はフーリエ変換限界に近いプローブ光をもつピコ秒時間分解ラマン分光計を利用することで可能になったことを指摘している。

第 6 章では、申請者は博士論文全体を総括している。

## 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、令和 4 年 2 月 15 日午後 3 時から同 4 時 10 分まで博士論文公聴会をオンラインで開催して、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、新たな方法による高安定フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン分光計を製作して、その性能を評価した。さらに、自ら製作したこの分光計を用いて、金属ナノ粒子

近傍にある分子が光照射されたときに起きる高速現象を観測して、その現象を説明する機構を提案した。金属ナノ粒子近傍にある分子を対象としたピコ秒時間分解ラマン分光測定は、高安定の時間分解ラマン分光計を製作することと尖頭出力が大きいパルス光の照射から金属ナノ粒子を保護する方法を見出すことの両方が達成されたことで初めて可能になった。申請者による研究は基礎的な学術研究として重要性が高く、分光学および物理化学の分野に対する顕著な貢献となった。

#### 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り、論文審査に合格したと認める。

論文審査主査 岩田 耕一 教授  
河野 淳也 教授  
齊藤 結花 教授