

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

自然科学研究科 化学専攻
博士後期課程 時田司

目次

1 章 序論	1
1-1. 分子構造情報に基づく化学反応の理解	3
1-1-1. 化学反応と分子構造	3
1-1-2. 反応機構解明のためのピコ秒時間分解ラマン分光法	4
1-2. 金属ナノ粒子の光学応答	7
1-2-1. 金属ナノ粒子のプラズモン共鳴	7
1-3. 化学反応場としての金属ナノ粒子	9
1-4. 本研究の位置づけ	11
2 章 実験	15
2-1. ピコ秒時間分解ラマン分光計の実際	17
2-2. 光パルス照射に耐える金属ナノ粒子の調製	20
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	23
3-1. 序論	26
3-2. 実験	28
3-2-1. フェムト秒レーザーを光源に用いたピコ秒時間分解ラマン分光計	28
3-2-2. 時間分解過渡吸収測定	30
3-2-3. 試料	30
3-3. 結果考察	31
3-3-1. プローブ光の特性	31
3-3-2. 出力安定性の評価	33
3-3-3. 装置の性能評価: S_1 <i>trans</i> -stilbene の測定	35
3-4. 結論	37

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	41
4-1. 序論	44
4-2. 実験	45
4-2-1. 試料	45
4-2-2. 試料の調製	45
4-2-3. ピコ秒時間分解蛍光分光法	46
4-2-4. ピコ秒時間分解ラマン分光法	46
4-3. 結果考察	47
4-3-1. 定常吸収測定	47
4-3-2. S_0 3T の表面増強ラマンスペクトル	48
4-3-3. ピコ秒時間分解蛍光分光法	49
4-3-4. 金属 NP 存在下における S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトル	50
4-3-5. 金属 NP 存在下における振動緩和過程	51
4-3-6. 励起波長依存性	54
4-3-7. S_1 3T と金属 NP の温度上昇	55
4-3-8. 振動モード選択的な高速エネルギー移動の推定機構	57
4-4. 結論	58

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	65
5-1. 序論	68
5-2. 実験	69
5-2-1. 試料の調製	69
5-2-2. ピコ秒時間分解ラマン分光法	69
5-3. 結果考察	70
5-3-1. 532 nm のラマンプローブ光の特性評価	70
5-3-2. 532 nm で観測される過渡種の帰属	71
5-3-3. 金属 NP 存在下の 3T ラジカルカチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトル.....	73
5-4. 結論	80
6 章 総括.....	85
謝辞	89

CONTENTS

1 GENERAL INTRODUCTION	1
1-1. Understanding of chemical reactions based on molecular structure information	3
1-1-1. Chemical reactions and molecular structure	3
1-1-2. Picosecond time-resolved Raman spectroscopy for understanding chemical mechanism ...	4
1-2. Optical properties of metal nanoparticles	7
1-2-1. Plasmon resonance of metal nanoparticles	7
1-3. Metal nanoparticles as a field of chemical reactions	9
1-4. Aims of this work	11
2 EXPERIMENT	15
2-1. Picosecond time-resolved Raman spectrometer in practice	17
2-2. Preparation of metal nanoparticles resistant to pulse irradiation	20
3 Development of a highly stable near Fourier-transform limited picosecond time-resolved Raman spectrometer	23
3-1. INTRODUCTION	26
3-2. EXPERIMENTAL	28
3-2-1. Picosecond time-resolved Raman spectrometer with femtosecond light source	28
3-2-2. Time-resolved absorption measurement	30
3-2-3. Samples	30
3-3. RESULTS AND DISCUSSION	31
3-3-1. Characterization of probe pulse	31
3-3-2. Estimation of pulse stability	33
3-3-3. Test measurement: <i>trans</i> -stilbene in the S ₁ state	35
3-4. Conclusions	37

4 Mode selective fast vibrational energy transfer between electronically excited molecule and metal nanoparticle	41
4-1. INTRODUCTION	44
4-2. EXPERIMENT	45
4-2-1. Materials	45
4-2-2. Sample preparation	45
4-2-3. Picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy	46
4-2-4. Picosecond time-resolved Raman spectroscopy	46
4-3. RESULTS AND DISCUSSION	47
4-3-1. Steady-state absorption spectra	47
4-3-2. Surface enhanced Raman spectra of S_0 3T	48
4-3-3. Picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy	49
4-3-4. Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 3T with metal NP	50
4-3-5. Vibrational relaxation kinetics with metal NP	51
4-3-6. Effect of excitation wavelength	54
4-3-7. Temperature rise of S_1 3T and metal NP	55
4-3-8. Possible mechanism for vibrational mode selective fast energy transfer	57
4-4. CONCLUSIONS	58

5 Mode selective acceleration of vibrational dephasing for radical cation with metal nanoparticle	65
5-1. INTRODUCTION	68
5-2. EXPERIMENT	69
5-2-1. Materials and sample preparation	69
5-2-2. Picosecond time-resolved Raman spectroscopy	69
5-3. RESULTS AND DISCUSSION	70
5-3-1. Characterization of Raman probe pulse at 532 nm	70
5-3-2. Characterization of transient species observed at 532 nm	71
5-3-3. Picosecond time-resolved Raman spectra of 3T radical cation with metal nanoparticle ..	73
5-4. CONCLUSIONS	80
6 Conclusions	85
Acknowledgement	89

1 章

序論

1-1 分子構造情報に基づく化学反応の理解

1-1-1. 化学反応と分子構造変化

分子は化学反応によって構造が変化し、その性質が大きく変化する。化学者は種々の化学反応を用いて、目的の機能を有する分子の設計および合成に取り組む。化学反応の多くは反応物が活性化障壁を越えて生成物へ変化する。反応座標を横軸に、エネルギーを縦軸に取ったポテンシャルエネルギー曲面による描像がよく用いられる(Figure 1-1)。この時反応物 A や生成物 B は多くの場合安定であり、吸収・発光スペクトルの測定など種々の分析手法で容易に分子の性質を調べることができる。例えば芳香族化合物やポリエンは、紫外可視吸収スペ

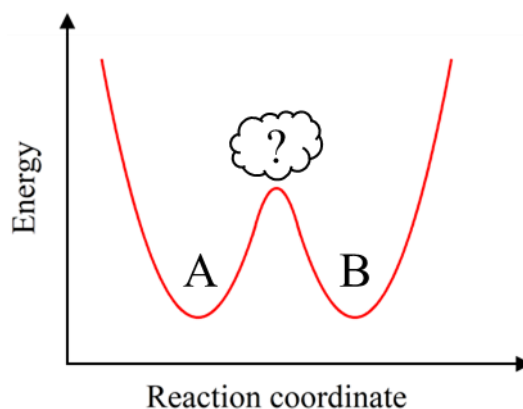


Figure 1-1. The chemical reaction described by the potential energy surface.

The reactant A become to the product B through the intermediate.

クトルの測定によって共役系の長さを推定することができる。ある分子の吸収波長に比べて長波長側に吸収帯が現れたならば、測定した分子は芳香環や二重結合が増加した分子構造になっていることが示唆される。一方分子は多くの原子からなり、それぞれの原子が並進運動の自由度を 3 つ持つため、構成原子の個数を n として分子は $3n$ の運動の自由度を持つ。分子全体の並進および回転の自由度を除いた残りは、分子振動の自由度に割り当てられる。分子振動は原子間の結合をばねとみなした伸縮運動でよく説明される。原子の組み合わせや結合の強さによって、それぞれ固有の振動数が現れることが予想されるように、分子の振動スペクトルを読み解くことによって、紫外可視吸収スペクトルからは得難い部分構造レベルで分子構造に関する知見を得ることができる。代表的な振動分光法として赤外吸収分光法とラマ

ン分光法があげられる。赤外吸収分光法では分子振動による双極モーメントの変化を、ラマン分光法では分極率変化を検出することができる。それぞれ検出される振動モードの選択率や適した試料および実験条件は異なり、相補的な振動分光法として確立している。本書では、溶液中の化学反応中間体を実時間計測し、反応機構を解明するという目的のためラマン分光法を用いて研究を行った。そのため以下ではラマン分光法によって、どのように分子構造情報に基づく化学反応の理解をするのかということについて述べる。

1-1-2. 反応機構解明のためのピコ秒時間分解ラマン分光法

化学反応は Figure 1-1 のように反応物 A が反応中間体を経て生成物 B へと変化する。どのようにして分子構造は変化したのか、なぜ反応が進行するのか、について理解するためには反応中に過渡的に現れる分子の情報が必要不可欠である。しかしこのような過渡分子種は不安定であり、直接検出し分子構造の知見まで得ることは容易でない。反応機構を理解するうえでひとつのゴールと言えるものは、化学反応を時々刻々と追跡して分子構造や性質の変化を記録した動画を作成することである。また分子の運動の時間スケールは、およそフェムトからナノ秒程度である。そのため化学反応の初期過程において、分子が動き構造が変化する様子を詳細に追跡するためには、フェムトからナノ秒の時間分解が可能な測定をしなければならない。時間分解測定に要求されることは、反応の開始および観測の時刻を正確に決定することである。光化学反応は分子の光励起によって反応が開始するため、光照射時に一斉に過渡分子種が発生する。近年は時間幅が 100 fs 程度の超短光パルスを比較的容易に得られるため、光反応開始から観測までの時間の不確かさをフェムト秒の時間スケールにすることができる。反応開始と反応過程の観測のどちらにも超短光パルスを用いたポンププローブ法によって、光反応の初期過程に何が起きているのか、リアルタイムで観測することが可能になる。

ラマン分光法は試料からの散乱光を測定するという以外に制限は無いため、試料の状態、光源および検出器の選定に加えて光学系の設計まで自由である。例えば光源にナノ秒以下の時間幅を有するパルス光源を用いれば、ナノ秒以下の時間分解測定が可能になる。ナノ

秒以上の時間分解測定でも同様だが、化学反応を追跡するうえで時間分解ラマン分光法は強力な実験手法のひとつとなる。分子構造に敏感なラマンスペクトルの時間変化は、反応の進行による分子構造の変化を鋭敏に反映するためである。

光化学反応の初期過程を観測するためには、時間幅の狭い光パルス光源を用いればよい。しかし光パルスの時間幅がピコ秒程度まで狭まるとある問題が生じる。それは光パルス電場のエネルギーと時間のフーリエ変換関係である。したがって光パルスの波数幅(エネルギー幅)と時間幅のどちらをも同時に無限に小さくすることはできない。光パルス電場をガウシアンと仮定した場合、波数幅と時間幅の積は 14.7 ps cm^{-1} 未満にはならない¹。例えば時間幅が 1 ps の光パルスを用いたならば 14.7 cm^{-1} 以上、 100 fs の光パルスならば 147 cm^{-1} 以上の波数幅にしかなりえない。

ラマンスペクトルの横軸は波数で表現される。ラマンバンドはローレンツ関数でよく再現される均一幅を持つ。ローレンツ関数のフーリエ変換で得られる関数は指数関数であり、ラマンバンドの幅はその分子振動の位相緩和時間に対応する。分子振動の位相緩和は、その分子周囲の環境によって鋭敏に変化する。例えば気体分子のように孤立系の分子の振動位相は乱れにくく、スペクトル幅の狭いラマンスペクトルが得られる。一方溶液中の分子のような複雑系においては、分子間の衝突などによって振動位相は乱され、ラマンバンドの幅は広がる。例えば光励起で駆動される溶液中の二分子反応において、反応物の特定の振動モードのみラマンバンド幅の増大が見られ、反応によって分子振動の位相が乱されたのではないかと考察されている²。他にも非共鳴の偏光ラマン分光法を用いれば、ラマンバンドの幅から分子の回転緩和時間を見積もることができ、分子周囲の環境に関する知見を得ることができる。このようにラマン分光法ではラマンバンドのピーク位置に加え、バンド幅もラマンスペクトルを詳細に読み解くうえで重要な情報源である。

振動モードによって異なるが、溶液中のラマンバンドは 10 cm^{-1} 程度の幅を持つ。ラマンプロブ光にフェムト秒の光パルスを用いたならば、全てのラマンバンドの幅は 100 cm^{-1} 以上

広がり、ラマンバンドの幅を評価すること、近接したラマンバンド同士を分解することは困難になる(Figure 1-2)。そのためラマンプローブ光に用いる光パルスの波数幅は 10 cm^{-1} 程度以下にする必要があり、フーリエ変換関係によって光パルスの時間幅は 1-2 ps 以上になってしまう。特別な分子を対象とする場合を除いて、自発ラマン分光法ではピコ秒が最も短い時間分解能となる。

ピコ秒時間分解ラマン分光法では、光反応開始のためのポンプ光およびラマン励起のためのプローブ光の両方にピコ秒光パルスを使用するポンププローブ法が適している。光パルス間の同期をとるという観点から、1 台のピコ秒光源から得られる出力を分割し、それぞれ測定対象に合わせて波長を変換してポンププローブ法を実行するのが便利である。ステッピング

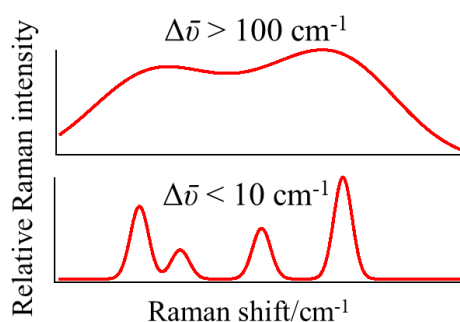


Figure 1-2. Simulated Raman spectra by light pulses different with the band width.

モーターによってポンプ光あるいはプローブ光の光路長を変化させることで、光パルス間に任意の遅延時間を発生させ時間分解測定を行う。例えば光路長を 0.3 mm 変化させると、1 ps の時間差を生み出すことができる。遅延機構に加えて、波長変換機構は重要である。溶液中の溶質分子の光化学反応を測定する場合、光励起で生じる過渡分子種の濃度は希薄である。通常ピコ秒時間分解ラマン分光法では、光励起の効率が高い波長のポンプ光を用いることに加えて、過渡分子種の吸収帯に共鳴する波長のプローブ光を用いた共鳴ラマン散乱を観測する。共鳴ラマン散乱によるラマン散乱強度の増大効果を用いることで、反応系中に存在する希薄な過渡分子種を高感度に検出することが可能になる。ピコ秒時間分解ラマン分光法は、一般的にピコ秒時間分解共鳴ラマン分光法であることが多い。代表的な Ti:sapphire 光源から得られるピコ秒光パルスに光パラメトリック増幅器(OPA)を用いた場合、光パルスの波長を紫

外から近赤外領域まで連続可変に発生させることができ便利である。測定可能な試料の選択肢が著しく拡大するため、超高速測定が可能な光学系を構築する際には OPA を導入することが多い。ピコ秒 OPA の波長変換は光パラメトリック発生に基づく非線形光学効果を利用する。これは 1 つの光子がエネルギー保存則を満たす任意の光子対に分かれる過程であり、入射光よりも長波長の光を波長連続的に発生させることが可能である。測定に使用できるほどの光子数まで増幅するため、光学系内にキャビティによる増幅機構が設計されていることが多い。非線形光学効果とキャビティが組み合わされた高度な設計であり、出力を安定に運用させるためには、使用者の高い技能が要求される。こうして得られたピコ秒 OPA 出力はフーリエ変換の極限值からは離れた、波数幅 15 cm^{-1} 程度かつ時間幅 2 ps 程度の特徴をもつ。目的に応じて、種々の光学系によってフーリエ変換限界ピコ秒光パルスへ変化させることも可能である。第三章にて、著者が開発した高安定フーリエ変換限界ピコ秒光パルスの発生手法について詳しく述べる。

1-2 金属ナノ粒子の光学応答

1-2-1. 金属ナノ粒子のプラズモン共鳴

銀や金のナノ粒子(NP)は、可視光領域にプラズモン共鳴を示す(Figure 1-3)。教会のステンドグラスの着色に使用されているように、古くから金属 NP は身近な存在とも言える。しかし金属のナノ構造体を示す光学現象に関する研究は、ここ 45 年間で急速に発展したと言える。

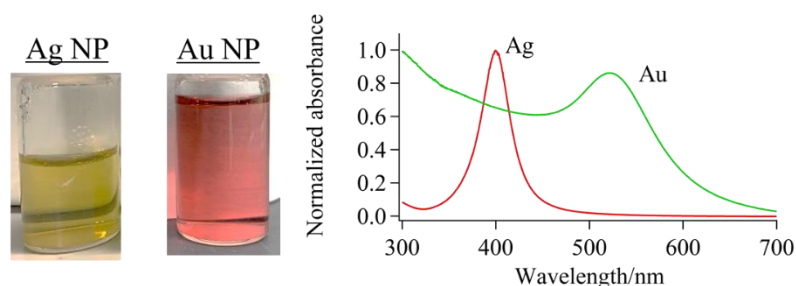


Figure 1-3. Photos and extinction spectra of AgNP and AuNP dispersed in solution.

きっかけは表面増強ラマン散乱(SERS)効果の発見である。電気化学の分光研究において、電極に使用した銀近傍でピリジン分子からのラマン散乱光が極めて強く観測されることが報告

された³。1974年に報告されたこの論文では銀電極付近にピリジンが濃縮されたことによって、ラマン散乱光が強く観測されたと記述されているが、実はこれがプラズモン共鳴によるSERSの初めての観測であった。その後 R. P. Van Duyne、J. A. Crighton らによって、分子の濃縮では説明ができないほどの増強効果の存在が明らかとなった^{4,5}。M. Moskovits によって金属表面のナノスケールの凹凸およびプラズモン共鳴がラマン散乱光の増大現象に関与するという理論モデルが提唱され⁶、新たな研究分野が確立された。

金属ナノ構造体によるラマン散乱光の増強現象は、電場増強機構および化学増強機構によって理解される。電場増強効果の理論的枠組みは G. C. Schatz らによって報告されている^{7,8}。単一の金属 NP 表面では、入射光の振動数がプラズマ周波数を引数に持つ特定の共鳴周波数に一致した時、入射光強度が 10^4 倍増大されることが導かれる。

電場増強効果の見積もりには光の電磁場の性質を扱うため、基本的には Maxwell 方程式を解く。近年では、パソコン処理の最適化などによって原子数 4×10^5 個以上の系における電場増強効果の計算が可能になってきた⁹。化学増強機構は、吸着分子と金属 NP 間の電荷移動や電子遷移による共鳴効果によって生じる。化学増強の寄与を電場増強と分離して見積もるため、Intermediate Neglect of Differential Overlap(INDO)法の半経験的手法が用いられている。INDO 法によってプラズモン共鳴が金属 NP のどのような電子状態から成るのかを計算することで、化学増強効果の見積もりが可能になってきた¹⁰。

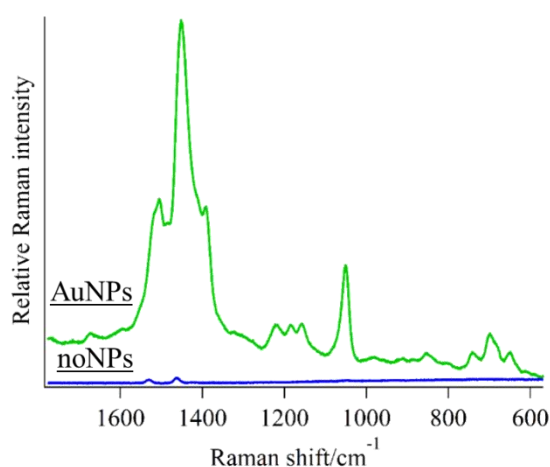


Figure 1-4. Surface enhanced Raman spectra of terthiophene (green trace) and without AuNP (blue trace).

SERS は金属 NP の表面に存在する分子の高感度検出を可能にする。実際に溶液中の溶質分子のラマンスペクトルを測定する時に、AuNP を加えて測定すると Figure 1-4 のような結果が得られる。AuNP の有無で目的分子であるターチオフェンの濃度を同じにし、He-Ne レーザーで測定したものである。図中の縦軸に特別なオフセットはしていないことを強調しておく。Figure 1-4 から明らかなように、SERS で得られる強度は極めて強く、通常のラマン散乱と比較して 10^2 - 10^6 倍になることがわかる。加えて表面増強効果は金属 NP の近傍で生じるため、SERS で観測されるスペクトルは金属表面から数ナノメートル程度の距離以内に存在する分子からであるという高い選択制がある。SERS による分光は、高い検出感度を活かした微量分析に加え、金属表面で起こる化学反応の分析に適した手法であると言える。

1-3 化学反応場としての金属ナノ粒子

固体触媒の表面で特異な化学反応が進行するように、金属ナノ構造体の表面でも特異な化学反応が進行するという報告がされている。これらは plasmon mediated chemical reactions (PMCR)などと呼ばれ、新たな光化学反応として関心を集めている。Au 蒸着 TiO₂ による可視光水分解¹¹、AuNP 上の H₂ の可視光分解¹²、吸着分子の重合および開裂反応¹³⁻¹⁵、吸着分子の異性化およびアニオン化¹⁶ が報告されている。反応機構の詳細は明らかでないが、プラズモンの光励起で発生する熱電子の関与の可能性が考えられている¹⁷。簡単のためにまずは孤立した金属 NP の光励起について考える。孤立系では光励起 100 fs 以内に熱電子が生成され、電子フォノン散乱によって数ピコ秒程度で金属の格子振動へとエネルギーが分配し熱電子は緩和する。その後は熱拡散に従って数十ピコ秒程度で金属 NP が持つ熱エネルギーは散逸していく。一方で、金属 NP の周辺に分子が存在し、熱電子が分子の空軌道に入り込む場合は電荷移動過程になる。電荷を受け取った分子はその後、結合の開裂や生成を伴って、あるいはアニオン種として安定な状態へ変化すると考えられる。

電荷移動のほかに、金属 NP と吸着分子間で熱エネルギー移動反応が進行することも報告されている。金属 NP に吸着した分子の表面増強アンチストークスラマン散乱の強度変化から、プラズモン励起によって吸着分子の温度は 100-400 K 程度上昇することが示唆されてい

る¹⁸⁻²⁰。この温度上昇は瞬間的で、数ピコ秒で緩和する。室温で安定な基底状態の分子であれば、数百ケルビン程度の温度上昇で新たな化学反応が進行する可能性は少ないかもしれない。しかし、電子励起状態分子のような過渡的に存在する分子種では、周囲の温度や保有する熱エネルギーによって反応性は変わりうる。例えばターチオフエン分子は、通常光励起によって最低励起一重項状態へと遷移したのち、最低励起三重項状態に変化する。この時、三重項状態の収率は光励起時の余剰エネルギーによって変化する。余剰エネルギーが 1600 cm^{-1} に達するまでは、余剰エネルギーの増加と共に三重項状態のターチオフエンの収率は単調に増加する。数百 cm^{-1} 程度の余剰エネルギーの存在によって、 T_2 状態のエネルギーに近付くことが収率増加の理由だと考えられている²¹。金属 NP の光励起で発生する温度上昇分 $100\text{-}400\text{ K}$ は、 $70\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ 程度のエネルギー上昇であり、過渡分子種の反応性を十分に変化させうる。

近年では光機能性材料にプラズモニクスを組み合わせることで、さらなる機能の向上を目指す取り組みが行われている。しかし電子基底状態分子の PMCR であってもその反応機構の全貌は解明されておらず、分子の光励起が含まれる複雑な反応系に関する知見は限られている。金属ナノ構造体が存在する場合の代表的な分子の光反応としては蛍光消光現象があげられる。これはナノ秒程度の蛍光寿命を示す分子の蛍光寿命が、金属 NP 等の存在によってフェムト秒やピコ秒スケールまで短くなる現象である。高速な消光過程の存在は、ストリークカメラによる時間分解蛍光測定²²、表面増強ラマン散乱強度と蛍光強度の比較²³ などによって観測されている。蛍光消光は色素分子と金属表面の距離に敏感であり、金属表面から 10 nm 以内では 95% 程度の消光率、 35 nm 離れると消光率は 40% 程度まで減少する²⁴。距離に敏感であるため、金属 NP による蛍光消光現象は、フェルスター共鳴エネルギー移動のモデルで説明されている。一方で、蛍光強度が金属 NP の存在によって増強される表面増強蛍光と呼ばれる現象も存在する²⁵。蛍光分光法を通じて、金属 NP 存在下における分子の電子状態変化の知見が蓄えられてきている。しかし著者の知る限り、分子構造的知見に基づいて金属 NP が分子の電子励起状態ダイナミクスに与える効果を検討している例は無い。

1-4 本研究の位置づけ

本研究では、主にピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて金属 NP 存在下で光励起された分子の研究を行った。これは金属 NP の存在によって引き起こされる PMCR の反応機構を明らかにする取り組みのひとつである。第一に、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た。その詳細は 3 章で詳細を述べるが、本装置の完成によって、エネルギー分解および時間分解の性能が極限に達したピコ秒時間分解ラマン分光計測が可能になった。さらに特色のひとつである出力の高い安定性によって、長時間の測定や複数の試料を同一条件で測定することが容易になった。装置の完成によって、従来報告例のなかった金属 NP 存在下で光励起された分子のラマンスペクトルおよびその時間発展の測定が可能になった。本研究は金属 NP がもたらす特異な反応場の性質を、反応中に現れる過渡分子種の振動スペクトルの情報に基づいて調査した初めての例である。

- (1) Iwata, K.; Yamaguchi, S.; Hamaguchi, H. Construction of a Transform-Limited Picosecond Time-Resolved Raman Spectrometer. *Review of Scientific Instruments* **1993**, *64* (8), 2140–2146. <https://doi.org/10.1063/1.1143951>.
- (2) Iwata, K. Ultrafast Bimolecular Radical Reaction between S 1 p -Terphenyl and Carbon Tetrachloride: Mode-Specific Acceleration of Vibrational Dephasing in Reactant Molecule. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, *39* (11), 1512–1517. <https://doi.org/10.1002/jrs.2104>.
- (3) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chemical Physics Letters* **1974**, *26* (2), 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- (4) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (15), 5215–5217. <https://doi.org/10.1021/ja00457a071>.
- (5) Jeanmaire, D. L.; Duyn, R. P. van. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic. *Journal Electroanal Chemistry* **1977**, *84*, 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6).
- (6) Moskovits, M. Surface Roughness and the Enhanced Intensity of Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Metals. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69* (9), 4159–4161. <https://doi.org/10.1063/1.437095>.
- (7) Schatz, G. C. *Theoretical Studies of Surface Enhanced Raman Scattering*; 1984; Vol. 17.
- (8) Schatz, G. C.; Young, M. A.; Duyn, R. P. Electromagnetic Mechanism of SERS. In *Surface-*

- Enhanced Raman Scattering*; Springer Berlin Heidelberg, 2006; pp 19–45.
https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_2.
- (9) Solís, D. M.; Taboada, J. M.; Obelleiro, F.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J. Optimization of Nanoparticle-Based SERS Substrates through Large-Scale Realistic Simulations. *ACS Photonics* **2017**, *4* (2), 329–337. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00786>.
 - (10) Giesekeing, R. L.; Ratner, M. A.; Schatz, G. C. Semiempirical Modeling of Ag Nanoclusters: New Parameters for Optical Property Studies Enable Determination of Double Excitation Contributions to Plasmonic Excitation. **2016**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b04520>.
 - (11) Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting under Visible Illumination. *Nano Letters* **2011**, *11* (3), 1111–1116. <https://doi.org/10.1021/nl104005n>.
 - (12) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. v.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Letters* **2013**, *13* (1), 240–247. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
 - (13) Alaverdyan, Y.; Johansson, P.; Käll, M. Photo-Induced Transformations in 2,2':5',2''-Terthiophene Thin Films on Silver. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (12), 1445. <https://doi.org/10.1039/b515379d>.
 - (14) Brooks, J. L.; Frontiera, R. R. Competition between Reaction and Degradation Pathways in Plasmon-Driven Photochemistry. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (37), 20869–20876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02314>.
 - (15) Brooks, J. L.; Chulhai, D. v.; Yu, Z.; Goodpaster, J. D.; Frontiera, R. R. Plasmon-Driven C–N Bond Cleavage Across a Series of Viologen Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (48), 29306–29313. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08179>.
 - (16) Sprague-Klein, E. A.; Negru, B.; Madison, L. R.; Coste, S. C.; Rugg, B. K.; Felts, A. M.; McAnally, M. O.; Banik, M.; Apkarian, V. A.; Wasielewski, M. R.; Ratner, M. A.; Seideman, T.; Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. Photoinduced Plasmon-Driven Chemistry in Trans-1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethylene Gold Nanosphere Oligomers. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (33), 10583–10592. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06347>.
 - (17) Zhang, Y.; He, S.; Guo, W.; Hu, Y.; Huang, J.; Mulcahy, J. R.; Wei, W. D. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (6), 2927–2954. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>.
 - (18) Kozich, V.; Werncke, W. The Vibrational Pumping Mechanism in Surface-Enhanced Raman Scattering: A Subpicosecond Time-Resolved Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (23), 10484–10488. <https://doi.org/10.1021/jp101219e>.
 - (19) Keller, E. L.; Frontiera, R. R. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis. *ACS Nano* **2018**, *12* (6), 5848–5855. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01809>.

- (20) Keller, E. L.; Kang, H.; Haynes, C. L.; Frontiera, R. R. Effect of Silica Supports on Plasmonic Heating of Molecular Adsorbates as Measured by Ultrafast Surface-Enhanced Raman Thermometry. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10* (47), 40577–40584. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14858>.
- (21) Yang, J. P.; Paa, W.; Rentsch, S. Femtosecond Investigations of Photophysics of Ultrafast Intersystem Crossing in Terthiophene by Wavelength Dependent Excitation. *Chemical Physics Letters* **2000**, *320* (5–6), 665–672. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00264-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00264-5).
- (22) Leitner, A.; Lippitsch, M. E.; Draxler, S.; Riegler, M.; Aussenegg, F. R. Fluorescence Properties of Dyes Adsorbed to Silver Islands, Investigated by Picosecond Techniques. *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry* **1985**, *36* (2), 105–109. <https://doi.org/10.1007/BF00694696>.
- (23) Galloway, C. M.; Etchegoin, P. G.; le Ru, E. C. Ultrafast Nonradiative Decay Rates on Metallic Surfaces by Comparing Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Signals of Single Molecules. *Physical Review Letters* **2009**, *103* (6), 063003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.063003>.
- (24) Deng, H.; Ray, P. C.; Ghann, W. E.; Uddin, J.; Samokhvalov, A.; Yu, H. Distance-Dependent Fluorescence Quenching on a Silver Nanoparticle Surface. **2019**. <https://doi.org/10.1246/cl.190684>.
- (25) Itoh, T.; Yamamoto, Y. S.; Ozaki, Y. Plasmon-Enhanced Spectroscopy of Absorption and Spontaneous Emissions Explained Using Cavity Quantum Optics †. *This journal is Cite this: Chem. Soc. Rev* **2017**, *46*, 3904. <https://doi.org/10.1039/c7cs00155j>.

2 章 実験

2-1. ピコ秒時間分解ラマン分光計の実際

3 章で、製作した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性能評価を取り扱う。そのため本章では製作で気を使った部分や実際の操作について紹介し、新たに装置を製作する者および本装置を引き継ぐ者の役に立つことを願う。

Figure 2-1 に現実の光学配置に近い装置図を示す。ラマンプローブ光の光路を赤線で、ポンプ光の光路を青線で示した。ラマンプローブ光では、体積グレーティングノッチフィルターによるフーリエ変換限界ピコ秒光パルスの発生と試料前のプレ集光が重要な機構である。まず光パラメトリック増幅器(OPA)から得られたフェムト秒光パルスの光軸を調整する。OPA 内

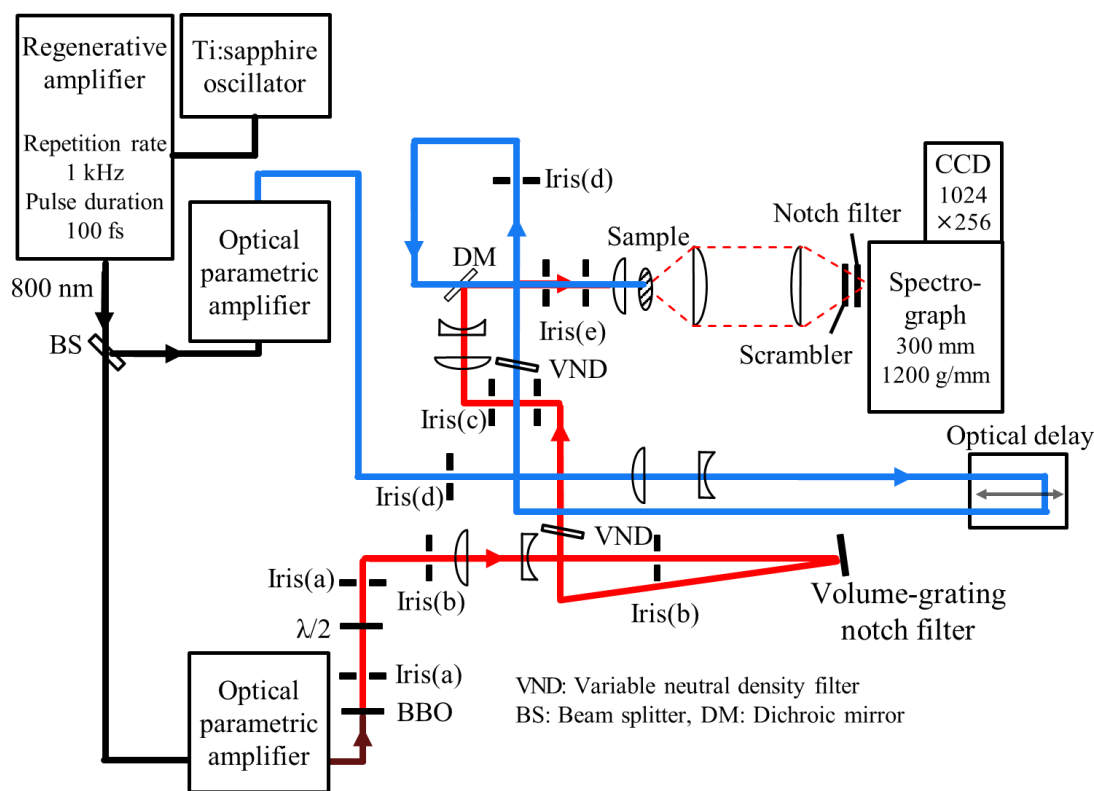


Figure 2-1. Optical setup of highly stable Fourier transform limited picosecond time-resolved Raman spectrometer.

のエンドミラーと OPA 外一枚目のミラーを用いて Iris(a) 対の調整を行う。この操作によって OPA 出射後の光路が保証され、これ以降の調整の基盤が固まる。次に Iris(b) 対の調整を行う。Iris(b) 対は体積グレーティングノッチフィルターによる狭帯域化の最適化のために存在する。体積グレーティングノッチフィルターの性能は、ビームの入射角によって左右されるため、ここでは凸レンズ及び凹レンズから成るコリメーターによってビームを平行光線にしている。

次に Iris(c) 対の調整を行う。この後にコリメーターのレンズ間距離をあえてずらし、緩く試料に向かって集光されるような機構に導入する。これを導入する理由はポンプ光とプローブ光の波長が倍近く異なるために、一つのレンズで試料に集光すると色収差が生まれてしまい、空間的な重なりが不利になるからである。次に Iris(e) 対の調整を行うことで、最終的に試料へ照射される光路の最適化が達成される。次にポンプ光の光路は、Iris(d) 対の調整でほぼ完了する。Iris(d) 対は、光学遅延ステージの入り口および出口に設置している。加えて Iris(d) 対は長い光路長を設けて設置されているため、通常時間のかかりがちな遅延ステージの調整が数分で完了する。最終的には遅延ステージの移動によって光軸が変動しないか確認して次の工程に進む。ポンプ光はダイクロイックミラーによってプローブ光と同軸上に重ねられる。すでに調整を終えたプローブ光と重なるようにポンプ光の入射角を調整することでポンププローブの空間的一致が達成される。本装置では光学ギミックの前後に Iris を導入したこと、必要最小限のミラー配置数にしたことによって高い実験の再現性が実現された。いくつかのミラーは製作から 2-3 年間調整無しで運用できている。またラマンプローブ光の波長を変換するためには、体積グレーティングノッチフィルターを別の波長用のものに差し替えるだけで良い。

2021 年現在、532 nm ($\Delta\nu=8.6\text{ cm}^{-1}$, $\Delta t=2.0\text{ ps}$) と 633 nm ($\Delta\nu=6.0\text{ cm}^{-1}$, $\Delta t=3.2\text{ ps}$) のフーリエ変換限界ピコ秒光パルスが発生可能である。これら以外の波長が必要になった場合は、488 nm, 514 nm, 785 nm に対応する体積グレーティングノッチフィルター(Ondax, SureBlock)の購入を検討するのが良い。高性能な体積グレーティングノッチフィルターを販売しているメーカーとして OptiGrate があるが、反射光を取り出す用途には向いていない。Ondax は多層体積グレーティングノッチフィルター、OptiGrate は単層体積グレーティングノッチフィルターであるためである。単層のものでは狭帯域化された反射光の光軸上にフェムト秒光パルスの正反射光が混ざってしまい、空間的に分離することが困難になってしまう。Ondax の多層構造の場合、ブラッグ回折光は中心波数が数波数程度異なる複数が得られる。これら回折光のそれぞれおよび正反射光は空間的にはっきり分かれて得られる。任意の回折光を選び、ラマンプローブ光として用いることができる。中心波数がいくつか選択可能であることを利用すると、

得られたスペクトルがラマン散乱に由来する信号であるかどうかを確かめることができる。

新たな波長として 488 nm や 514 nm のような短波長を選択した場合、得られるラマンプローブ光の波数幅は広くなることが予想される。ブラッグ回折は波数ではなく波長に依存していること、短波長ほどエネルギーは密であることに由来する。488 nm を選択した場合、ラマンプローブ光の波数幅は 10 cm^{-1} 程度になる可能性がある。一方、本手法で得られるラマンプローブ光の時間幅はほぼフーリエ変換で決定されるため、488 nm のラマンプローブ光は 1 ps 程度の時間幅になると考えられる。凝縮相の測定ではラマンプローブ光の波数幅は 10 cm^{-1} 程度で十分な場合も多く、より速い装置応答時間を求めて短波長の設計に取り組むのも良いと考えられる。785 nm のような長波長を選択する場合、波数幅が 4 cm^{-1} 程度のラマンプローブ光が得られると考えられる。分光器の設定によるが、高い波数分解が可能で蛍光による影響を受けにくいという利点がある一方で、ストークス散乱光の場合は CCD の感度が無くなる範囲でもある。ラマンプローブに 785 nm および通常の CCD 検出器を用いた場合、 3000 cm^{-1} 程度のラマンシフト以上で感度が無くなる。そのため水分子が示すような O-H 伸縮振動の領域は測定不可能になると考えられる。以上ラマンプローブ光の波長可変性について述べたが、実際に実験者が行う操作は体積グレーティングノッチフィルターの入れ替え作業のみである。ノッチフィルターさえ保有していれば、比較的簡単にラマンプローブ光の波長を変更することができる。488 nm や 785 nm のように既存の気体レーザーや半導体レーザーでよく使用される波長ならば、数十万円程度で体積グレーティングノッチフィルターが購入できる。オーダーメイドの波長で設計する場合、数倍以上の価格が提示されるため要検討である。

2-2. 光パルス照射に耐える金属ナノ粒子の調製

金属ナノ粒子(NP)は、高強度の光照射で簡単に融解および失活する¹⁻³。これを軽減するために、高繰り返しレーザ光源の使用⁴やシリカ等による金属NPの保護が行われてきた²。金属NPの保護剤はNP同士の凝集を防ぐためにも用いられており、界面活性剤やクエン酸、チオール基修飾のポリマー等が使用される^{3,5,6}。本研究では金属NP近傍に有機分子を可溶化でき、凝集を抑える効果の高い界面活性剤であるDodecyltrimethylammonium chloride (DTAC)を用いた。NP同士の凝集やNPの変形をより抑えるために、Polyethylene glycol (PEG、average Mw ~8000)も保護剤として用いた。調製手順の詳細は4章で述べる。

本研究で使用した金属NPを含むコロイド水溶液の光耐久性を述べる。フェムト秒誘導ラマン分光法による先行研究では、ビーム径 55 μm 、時間幅 1 ps のラマンポンプ光 5 nJ、時間幅 30 fs のプローブ光 0.01 nJ を 30 分使用すると、得られる表面増強ラマン散乱光が 60%ほど低下した⁴。試料はシリカシェルで保護されていた。本研究では、ビーム径 100 μm 、時間幅 2-3 ps のラマンプローブ光 200 nJ、時間幅 100 fs のポンプ光 2000 nJ を 60 分程度照射した。照射前後に測定したターチオフエン(3T)を含むAuNPの紫外可視吸収スペクトルを Figure 2-2 に示す。赤線が光パルス照射前、青線が照射後のスペクトルである。300-400 nm 付近の吸収は 3T の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移によるものである。530 nm 付近のバンドは AuNP のプラズモン共鳴に由

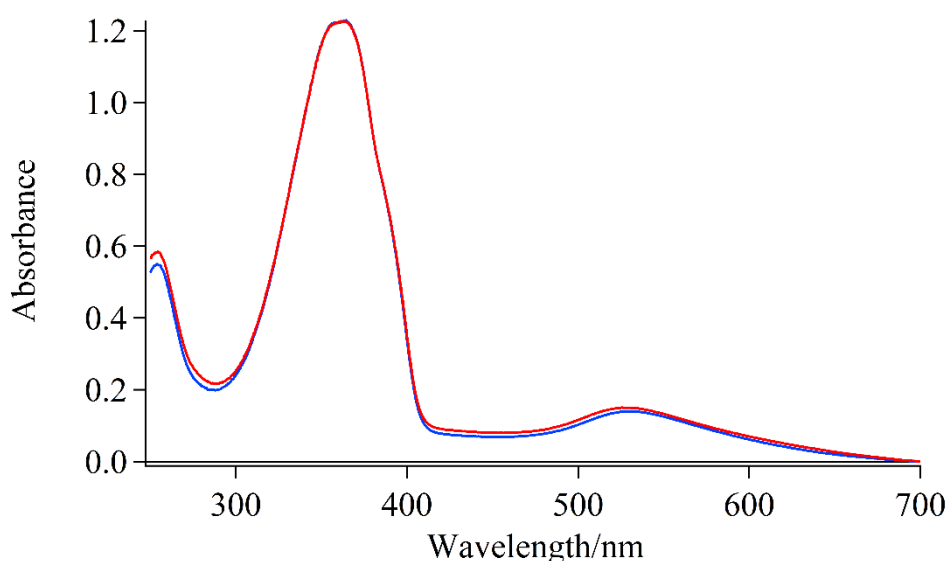


Figure 2-2. UV-Vis absorption spectra of AuNP include 3T. Before and after 60 min pulse irradiation is shown with the red trace and the blue trace.

来する。3T は光パルスの照射前後で吸光度に変化は無い。AuNP のプラズモン共鳴は光パルスの照射によって 6%程強度が低下した。先行研究と比較して本研究ではビーム径が 2 倍程度広かったため、単位面積当たりの光強度は 1/4 である。本研究で使用したラマンポンプ光のエネルギーは 40 倍高く、時間幅は 2-3 倍程度であるため、単位時間当たりのエネルギーで見積もるとおよそ 20 倍高い計算になる。ラマンポンプ光に加えて使用した光パルスについて考えると、誘導ラマンのプローブ光に対して、20 万倍強いパルスエネルギーと 3 倍程度広い時間幅のポンプ光を使用した。先行研究では 800-900 nm の光パルスを用いており、紫外可視領域で測定した本研究と直接比較することは難しい。しかし Figure 2-2 から明らかなように、強い光パルス照射に対して本手法で調製した AuNP は長時間安定である。このような金属 NP の調製法が確立したことによって、金属 NP 存在下におけるピコ秒時間分解ラマン分光計測が実現した。

- (1) Eah, S. K.; Jaeger, H. M.; Scherer, N. F.; Lin, X. M.; Wiederrecht, G. P. Femtosecond Transient Absorption Dynamics of Close-Packed Gold Nanocrystal Monolayer Arrays. *Chemical Physics Letters* **2004**, 386 (4-6), 390-395. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.056>.
- (2) Frontiera, R. R.; Henry, A. I.; Gruenke, N. L.; van Duyne, R. P. Surface-Enhanced Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2 (10), 1199-1203. <https://doi.org/10.1021/jz200498z>.
- (3) Liu, J. L.; Yang, Y. T.; Lin, C. te; Yu, Y. J.; Chen, J. K.; Chu, L. K. Monitoring the Transient Thermal Infrared Emission of Gold Nanoparticles upon Photoexcitation with a Step-Scan Fourier-Transform Spectrometer. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121 (1), 878-885. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10044>.
- (4) Buchanan, L. E.; Gruenke, N. L.; McAnally, M. O.; Negru, B.; Mayhew, H. E.; Apkarian, V. A.; Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. Surface-Enhanced Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy at 1 MHz Repetition Rates. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7 (22), 4629-4634. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02175>.
- (5) Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86 (17), 3391-3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
- (6) Skoglund, S.; Blomberg, E.; Wallinder, I. O.; Grillo, I.; Pedersen, J. S.; Bergström, L. M. A Novel Explanation for the Enhanced Colloidal Stability of Silver Nanoparticles in the Presence of an Oppositely Charged Surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (41), 28037-28043. <https://doi.org/10.1039/c7cp04662f>.

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

Abstract

ピコ秒時間分解ラマン分光法は、短寿命の過渡的に存在する分子の構造と時間発展を研究するうえで強力な実験手法のひとつである。 10 cm^{-1} よりも狭い波数分解が可能であること、高い出力安定性をもつことは、得られた時間分解ラマンスペクトルから過渡分子の構造とその時間変化の詳細な情報を抽出するうえでどちらも極めて重要である。しかし時として 10 cm^{-1} よりも狭い波数特性もつ安定なピコ秒光パルスを得ることは、技術的に挑戦的な試みである。時間とエネルギー幅のフーリエ変換限界に近い性能をもつピコ秒光パルスの発生は、ピコ秒光源の利用によってのみ達成されてきた。本章では高い出力安定性をもつフェムト秒レーザー光源を用いた、新たな手法によるピコ秒時間分解ラマン分光計の詳細を記す。フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルターによって、高安定なピコ秒光パルスに変換できた。ピコ秒光パルスの波数幅と時間幅はそれぞれ 6.0 cm^{-1} と 3.2 ps であり、ガウシアン of フーリエ変換限界に近い性能であった。製作した新たなピコ秒時間分解ラマン分光計の性能評価として、 316 nm または 266 nm で光励起して発生させた S_1 *trans*-stilbene の振動冷却ダイナミクスを観測した。

3-1 序論

化学反応において、反応物、反応中間体および生成物に関する情報は、詳細な反応機構を明らかにするうえで重要である。ラマンスペクトルは分子構造について豊富な情報を与えるため、時間分解ラマン分光法は短寿命の化学反応中間体や生成物の分子構造とその時間発展を研究するうえで強力な手法のひとつである。化学反応に伴い時々刻々と変化する事象を詳細に観測するために、時間分解ラマン分光計には極めて速い時間応答が要求される。分光計の時間分解能は、反応の開始およびラマン過程に用いる光パルスの時間幅が短くなるほど向上する。しかし、実際には光パルスの時間幅は短くとも数ピコ秒程度に制限される場合が多い。なぜならば、光電場の時間軸波形および波数軸の波形はフーリエ変換の関係にあるためである。使用する光パルスの性能のひとつに、例えば半値全幅で 10 cm^{-1} の性能を要求したとする。この程度の性能があれば、液体など凝縮相の分子種のラマンスペクトルを測定した際に、詳細な分子構造情報を抽出することが可能になる。しかしこの波数幅を要求したならば、 sech^2 またはガウシアンと仮定した時の光パルスの時間幅は 1 ps かそれ以上でなければならない¹。フェムト秒時間分解自発ラマン分光法は、数 cm^{-1} 程度の波数分解を要求されるラマン分光法において、 100 cm^{-1} かそれ以上の波数広がりが生じてしまうために、いくつかの限定的な分子への適応にとどまっている^{2,3}。

ピコ秒時間分解ラマン分光法は、ピコ秒レーザーの導入によって多くの重要な短寿命分子種へ適用することに成功してきた。なかでも色素レーザーはピコ秒時間分解ラマン分光計の光源として一般的に用いられてきた。色素レーザーの出力は、キャビティダンプ Ar^+ レーザー⁴⁻⁶ や cw mode-locked Nd:YAG⁷⁻¹¹ または Nd:YLF レーザー¹²、あるいは銅蒸気レーザー^{13,14} で励起された増幅器によって増幅され使用された。色素レーザーの増幅出力は、ピコ秒時間分解ラマン分光法に適した時間幅と波数幅を持つプローブ光を与えたため、多くの高速な化学反応の研究に適用され成功をおさめてきた。また、色素レーザーの増幅出力を光源に、時間幅 3.2 ps かつ波数幅 3.5 cm^{-1} のフーリエ変換限界パルスの発生が実現された¹。しかし多くの場合、色素レーザーの出力揺らぎは色素溶液の液膜の安定性によって決まる。色素レーザーを適切な性能で長時間安定に稼働することは、必ずしも容易ではなかった。

全固体型で扱いやすいピコ秒 Ti:sapphire の増幅出力から得られるピコ秒光パルスは、色素レーザーにとって代わって広く用いられるようになった¹⁵⁻²³。ピコ秒 Ti:sapphire の増幅出力で励起した波長可変光パラメトリック増幅器(OPA)は、ピコ秒時間分解ラマン分光法に適した光源のひとつとなった^{15,16,18-21,23}。ピコ秒時間分解ラマン分光法で用いるポンプ光とプローブ光には、対象分子の基底状態と励起状態のそれぞれに共鳴した条件になるような波長可変性が要求されるためである。ピコ秒 Ti:sapphire レーザーと OPA から成る分光計は優れた波長可変性を有する一方で、典型的に得られる光パルスの特性は波数幅 15 cm^{-1} かつ時間幅 2-4 ps であった^{17,20,22}。 15 cm^{-1} 程度の波数幅では、分子構造の詳細を議論できるほど十分に狭帯域だとは言えない。

色素レーザーの時もそうであったように、Ti:sapphire レーザーについてもその出力安定性の評価は重要である。電子共鳴条件下で測定した分子のラマンバンドの幅やピーク位置は、フェムト秒やピコ秒の光パルス照射で生じる強い光電場によって変形する可能性がある²⁴。ラマンスpekトルの時間変化を議論するためには、測定中に光パルスの出力は可能な限り一定でなければならない。今日ではフェムト秒 Ti:sapphire レーザーでシードした OPA 出力の安定性は、ピコ秒 OPA から得られる光パルスよりも一桁以上安定な場合が多いが、数 100 cm^{-1} 程度の広い波数幅をもつためにその波数幅は狭帯域化されなければならない。フェムト秒光パルスをピコ秒光パルスに変換する手法はいくつか考案されている。逆向きにチャープをかけた二つのフェムト秒光パルスの和周波発生によって、ピコ秒光パルスを得る手法^{25,26}。得られたピコ秒の和周波光の波長は、OPA によって波長変換して用いることも可能である²⁶。ピコ秒光パルス励起の OPA を含む装置では洗練された光学系を要求されてしまう一方で、白色光発生が比較的容易なフェムト秒の OPA システムはよく確立されている。非線形光学効果や複雑な光学系を必要としない、フェムト秒光パルスの狭帯域化法も提案されている。同一焦点距離に配置された回折格子対、レンズ対とスリットから成る 4f フィルターを用いた波長可変狭帯域バンドフィルターによる光パルスの狭帯域化である²³。このフィルターの透過率は回折効率の波長依存性や、光学素子の透過反射率によって決定される。波長可変な狭帯域化フィルターではあるものの、回折格子のブレイズ波長から離れると光パルスの透過率は低下

する。加えて回折格子の回折効率 は 80%程度である場合が多く、回折格子対を用いることで目的の波長成分の光強度は 60%程度まで低下しうる。

例えば幅広い波長に電子吸収帯をもつ電子励起状態のような分子を対象とする時などには、ラマンプローブ光には必ずしも波長の連続可変性がなくてもよい場合が多い。もしもラマンプローブ光に波長可変を要求しないならば、狭帯域な干渉フィルターを用いてスペクトル幅を狭めることができる。近年ではガラス材に体積グレーティングを刻印する技術が発展し、それを狭帯域フィルターとして使用できるようになった。体積グレーティングノッチフィルターは、設計した波長において 10 cm^{-1} 以下の狭い範囲の光成分のみを 99%以上の効率で反射することができる^{27,28}。これは自発ラマン分光法においてレイリー散乱を除去するための理想的なフィルターと言える。また体積グレーティングノッチフィルターは、フェムト秒近赤外誘導ラマン分光計において 1190 nm を中心波長とした波数幅 5 cm^{-1} 以下のラマンポンプ光の発生に使用できることが示された²⁹⁻³¹。体積グレーティングノッチフィルターの反射で得られる光パルスは、可視光領域のピコ秒時間分解自発ラマン分光法においても適切なラマンプローブ光として使用できることが期待される。本章ではフェムト秒光源と体積グレーティングノッチフィルターによって、高い出力安定性を有するフェムト秒光パルスからフーリエ変換限界に近い性能を有するピコ秒光パルスへ変換する手法、および自作のピコ秒時間分解ラマン分光計の詳細を記す。本装置を用いて測定した、266 nm または 316 nm で光励起して発生させた最低励起一重項状態の *trans-stilbene* の振動冷却ダイナミクスの結果についても示す。

3-2 実験

3-2-1. フェムト秒レーザーを光源に用いたピコ秒時間分解ラマン分光計

本節ではフェムト秒 Ti:sapphire レーザーを光源に用いたピコ秒時間分解ラマン分光計の詳細を記す。Figure 3-1 に分光計のブロック配置図を示す。Ti:sapphire 発振器(Vitesse, Coherent)から得られた出力を Ti:sapphire 再生増幅器(Legend Elite-HE, Coherent, 800 nm, 100 fs, 1 kHz)に導入し出力を増幅させた。再生増幅出力は二つに分けてそれぞれポンプ光とプローブ光の発

生に用いた。再生増幅出力(1.1 mJ)をフェムト秒 OPA(OPerA, Coherent)に導入し、得られたシグナル光(1264 nm, 80 μ J)を厚さ 1 mm の type1 BBO 結晶を用いて倍波を得た。シグナル光の第二高調波(632 nm, 44 μ J)を体積グレーティングノッチフィルター(Sure Block, Ondax)で反射させることで狭帯域のピコ秒光パルスを発生させた。体積グレーティングノッチフィルターを透過した出力を type1 BBO 結晶に照射して得た紫外光(316 nm 3.0 μ J)はポンプ光として用いた。二つに分けた再生増幅出力のうちもう一方の出力(370 μ J)は、厚さ 0.2 mm の type1 BBO 結晶に緩く集光し第二高調波発生に用いた。第二高調波と基本波を厚さ 1 mm の type2 BBO 結晶に導入することで第三高調波を得た。この時二番目の BBO 結晶を一番目の BBO 結晶と 30 mm ほどの距離まで近接させることで、第三高調波発生に用いる二つの光パルスの空間的な重なりが大きくずれないようにしている。得られた第三高調波(266 nm, 4.0 μ J)はポンプ光として用いた。ポンプ光とプローブ光の偏光角は半波長板を用いて 54.7° にした。ポンプ光とプローブ光はダイクロイックミラーを用いて同軸上に重ね合わされ、焦点距離 50 mm のレンズによって薄い液膜状の試料溶液に集光された。入射光に対して 90° 方向の散乱光をアクロマートレンズ(直径 50 mm, 焦点距離 80 mm)によって集め、アクロマートレンズ(直径 50 mm,

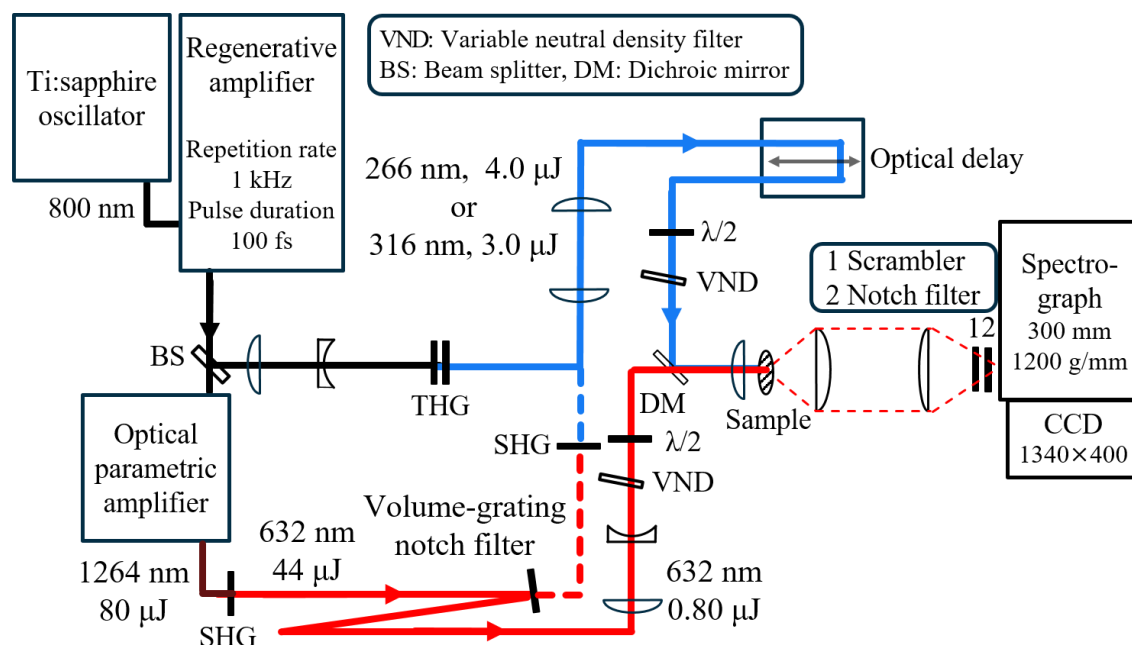


Figure 3-1. Block diagram of time-resolved Raman spectrometer constructed with femtosecond light source.

焦点距離 200 mm)によって分光器((SpectraPro HRS- 300, Princeton Instruments, blaze wavelength: 500 nm, 1200 lines/mm)のスリット上に結像した。散乱光は偏光解消板によって偏光解消し分光器に導入された。レイリー散乱光はホログラフィックノッチフィルター(632 nm, Stopline, Semrock)によって取り除いた。カラーフィルター(O-54, HOYA)によってポンプ光照射で発生しうる試料からの蛍光を取り除いた。分光器で分散された光は液体窒素冷却型の CCD 検出器 (Spec-10:400B, Princeton Instruments, 1340×400 pixels)で検出した。分光器の波長構成は Ne ランプの輝線を用いて校正を行った。ピコ秒光パルスのスペクトルはこの分光器で測定した。体積グレーティングノッチフィルターで狭帯域化する前の光の一部をファイバースペクトル分光器 (USB4000, Ocean Optics)に導入することで、フェムト秒 OPA 出力のスペクトル幅を見積もった。

3-2-2. 時間分解過渡吸収測定

分光計の装置応答時間の見積もり、ポンプ光とプローブ光の空間重なり最適化のため、ラマンプローブ光の波長における過渡吸収測定を行った。試料は光学チョッパー(3501, New Focus)によって 500 Hz に変調したポンプ光によって光励起し、試料を透過したプローブ光をシリコンフォトダイオードで検出した。ポンプ光照射によって引き起こされるプローブ光の強度変化 ΔI をロックインアンプ(LI-5640, NF Corp)によって記録した。吸光度変化 ΔA は以下の式で計算した。

$$\Delta A = -\log\left(\frac{I - \Delta I}{I}\right), \quad (1)$$

ここで I は 500 Hz のチョッパーをプローブ光の光路に挿入して記録したプローブ光の強度である。(1)式の $I - \Delta I$ が光励起分子に吸収されたプローブ光の強度を示す。

3-2-3. 試料

ヘプタン(HPLC grade)と *trans*-stilbene は関東化学および和光純薬から購入しそのまま使用した。試料溶液の *trans*-stilbene の濃度は $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に調製して全ての実験を行った。

3-3 結果考察

3-3-1. プローブ光の特性

プローブ光のバンド幅を見積もるために、体積グレーティングノッチフィルターによる反射前後の光パルスのスペクトルを測定した。得られた結果を Figure 3-2a に示す。フェムト秒 OPA 出力のバンド幅 290 cm^{-1} (半値全幅)が、体積グレーティングノッチフィルターによる反射で劇的に狭まったことがわかる。反射後のスペクトルのバンド幅は、ガウス関数による最小二乗フィッティングの解析によって半値全幅で 7.0 cm^{-1} であることがわかった(Figure 3-2b)。分光器のスリット関数をガウシアンと仮定して見積もると 3.6 cm^{-1} であったため、スリット

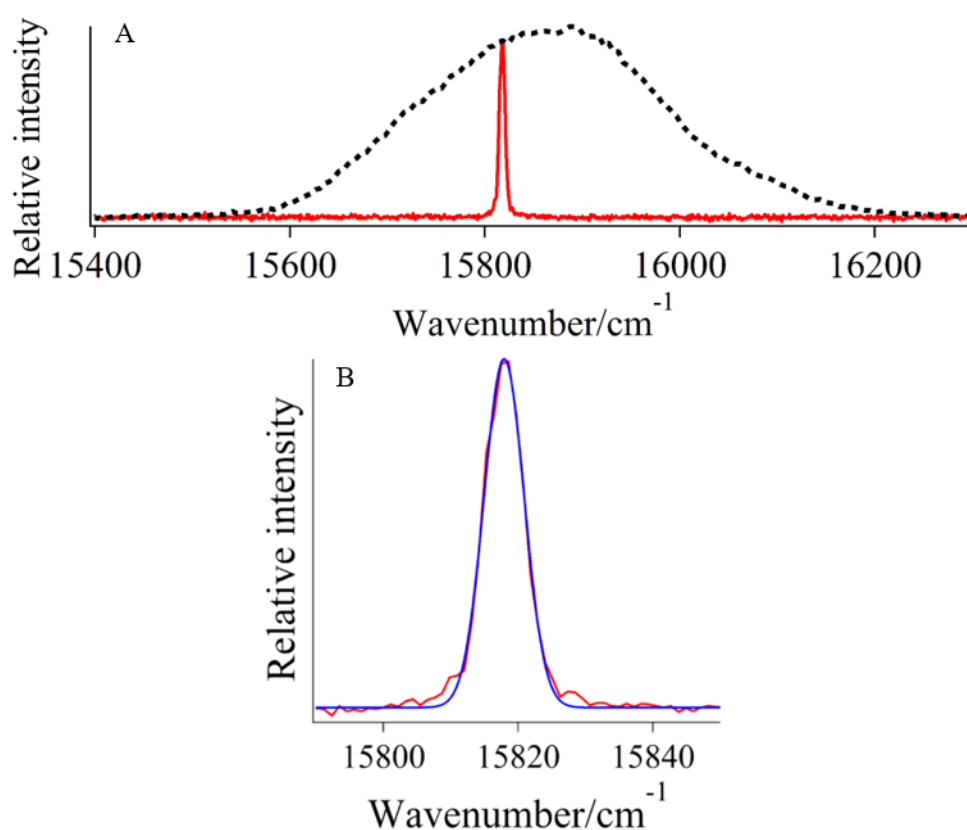


Figure 3-3. Time evolution of the transient absorption of *trans*-stilbene in heptane recorded at 632 nm with photoexcitation at 266 nm. The energy of the pump and probe pulses was 3.0 and 0.40 μJ , respectively. The result of the least-squares fitting analysis is shown with a blue trace. See text for further details of the analysis.

関数を除いたラマンプロブ光のバンド幅は 6.0 cm^{-1} であることがわかった。得られたラマンプロブ光の波数特性は、ピコ秒時間分解ラマンスペクトルから得られる過渡種の詳細な構造情報を引き出すのに十分な性能である。プロブ光の出力はノッチフィルターによる反射によって $44 \text{ } \mu\text{J}$ から $0.80 \text{ } \mu\text{J}$ に減少したため、一見このバンドパスフィルターの透過率は 1.8%と考えられる。しかしノッチフィルターの反射率は 632 nm 付近で最適化されているため、フェムト秒光パルスの 632 nm 付近の半値全幅 7.0 cm^{-1} 分の強度の透過率を計算すると 93%と高い数値であることがわかった。

プロブ光の時間幅は、ヘプタン中で光励起された *trans*-stilbene の時間分解吸収分光測定で見積もった。過渡吸収信号の初期の増加は波長 266 nm のポンプ光によって生成された S_1 *trans*-stilbene によるもので、その立ち上がりは装置の応答時間によって決定される。得られた過渡吸収信号の時間発展を Figure 3-3 に示した。 S_1 *trans*-stilbene の過渡吸収信号は -5 ps から 5 ps の間で立ち上がっていることがわかる。その後 S_1 *trans*-stilbene の減衰に応じて吸光度変化の値も減少した。

過渡吸収信号時間変化から装置の応答時間を見積もるため、次のようなガウス関数と単一指数関数の畳み込み積分から得られるモデル関数を用いて解析を行った。

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau} + \frac{\tau_1}{16\ln 2 \cdot \tau}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(-\frac{2\sqrt{\ln 2} \cdot t}{\tau_1} + \frac{\tau_1}{4\sqrt{\ln 2} \cdot \tau}\right), \quad (2)$$

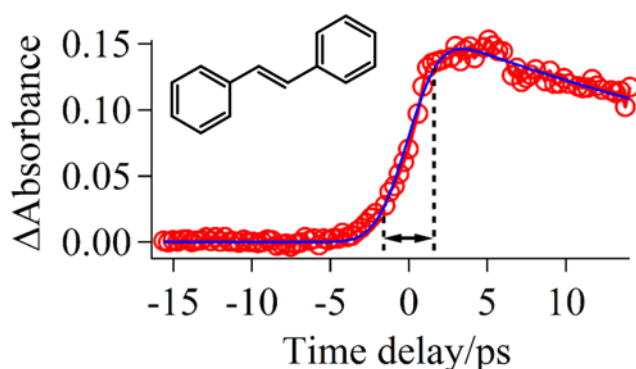


Figure 3-2. (a) Spectra of the probe pulse before reflected by a volume-grating notch filter (black, broken trace) and after the reflection (red, solid trace). (b) Probe pulse spectrum with an expanded scale after the volume-grating notch filter (red, solid trace) and the best fit function obtained by the least-squares fitting analysis with a Gaussian function (blue, solid trace).

ここで ΔA_0 は時間原点での吸光度変化であり、 τ は S_1 *trans*-stilbene の寿命、 τ_1 は装置応答関数の半値全幅を示し、 $\text{erfc}(t)$ は相補誤差関数である。この関数によるフィッティング結果を Figure 3-3 の青実線で示した。 τ_1 の値は 3.2 ps と見積もられた。装置応答時間はポンプ光とプローブ光の相関関数で決定される。ポンプ光に用いたフェムト秒の光パルスはプローブ光に比べて極めて短い時間幅であるため、得られた装置応答時間の値はプローブ光の時間特性をそのまま反映していると考えられる。そのため体積グレーティングノッチフィルタによる反射で発生させたプローブ光の時間幅は 3.2 ps であることがわかった。

吉田らはピコ秒 OPA 出力と 4-f 配置のバンドパスフィルタを用いてピコ秒時間分解ラマン分光計のプローブ光を発生させた²³。彼らはバンド幅と時間幅がそれぞれ 8 cm^{-1} と 4 ps のプローブ光を得ていた。フェムト秒光源と体積グレーティングノッチフィルタを用いて得られたラマンプローブ光は、バンド幅 6.0 cm^{-1} かつ時間幅 3.2 ps の性能を有しており、これまでピコ秒光源によって得られていたものと十分比較可能な性能であることがわかる。バンド幅と時間幅の積から得られる 19.2 ps cm^{-1} という値は、ガウス形の FT 限界¹である 14.7 ps cm^{-1} の 1.3 倍であった。このことからフェムト秒光源を用いた本装置のラマンプローブ光は、ガウス形の FT 限界に近い性能であることが示された。

3-3-2. 出力安定性の評価

プローブ光の出力安定性を評価するために、再生増幅出力とフェムト秒 OPA 出力およびプローブ光の出力を 6000 秒間測定し平均二乗平方根(RMS)を用いて比較した。測定結果を Figure 3-4 に示す。フェムト秒 OPA に導入する前の再生増幅出力を 6000 秒間測定した結果、その出力揺らぎは RMS で 0.3%であった(Figure 3-4a)。OPA および第二高調波発生による波長変換後のフェムト秒 OPA 出力の RMS 値は 0.7%に上昇した(Figure 3-4b)。これらフェムト秒光パルスで得られた RMS 値は光源として十分な安定性である。体積グレーティングノッチフィルタによる反射後に得られた FT 限界ピコ秒光パルスの RMS 値は 0.8%となった(Figure 3-4c)。これらの結果から、フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルタで反射する本手法は、少なくとも 6000 秒間プローブ光の出力を特別不安定化させないことが示唆された。FT 限界ピコ秒光パルスの出力安定性は、狭帯域化前のフェムト秒光パルスの非線形

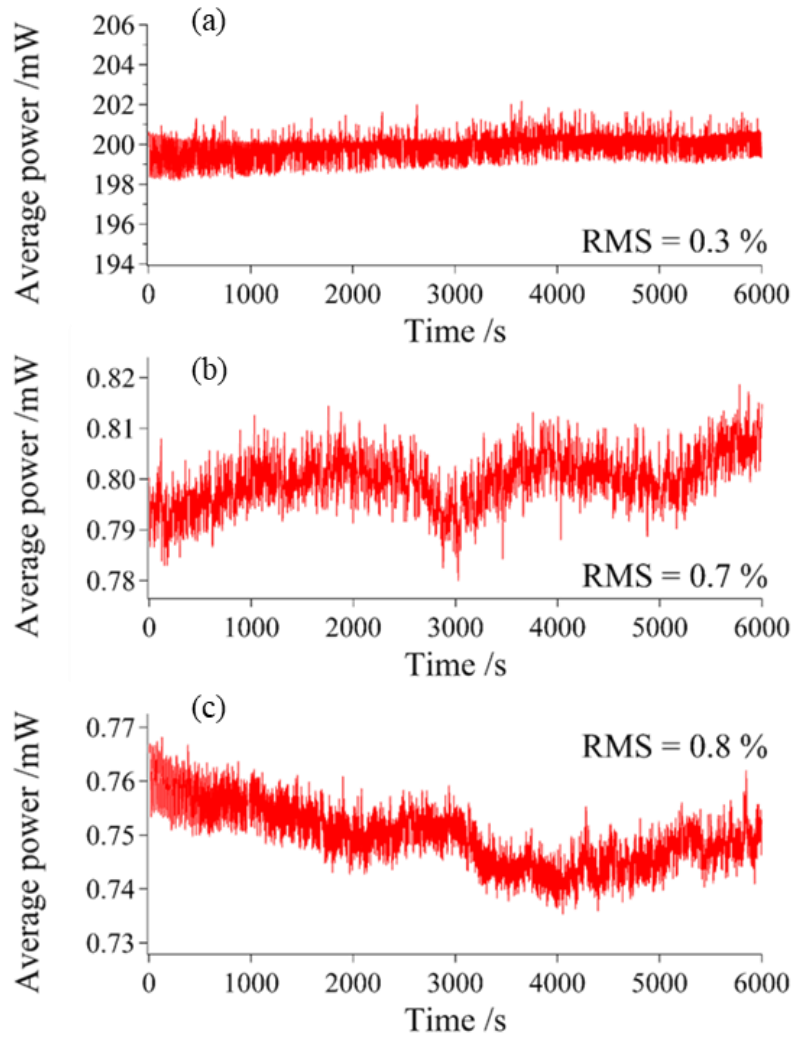


Figure 3-4. (a) Power fluctuation of the femtosecond Ti:sapphire regenerative amplifier output recorded for 6000 s. The root-mean-square (RMS) deviation was 0.3%. (b) Power fluctuation of the frequency-doubled optical parametric amplifier (OPA) output. The RMS deviation was 0.7%. (c) Power fluctuation of the picosecond probe pulses prepared by the volume-grating notch filter. The RMS deviation was 0.8%. The Ti:sapphire regenerative amplifier output and frequency-doubled OPA output were sufficiently attenuated for the power measurement for avoiding the thermal drift.

光学過程によって決定されると言える。正常に機能している従来のピコ秒 OPA 出力の RMS 値は多くの場合で 10%前後のため、本手法で得られたピコ秒光パルスは FT 限界の性能でありながら出力安定性能が一桁程度向上する結果になった。

3-3-3.装置の性能評価: S_1 *trans*-stilbene の測定

製作したピコ秒時間分解ラマン分光計を用いて、ヘプタン溶液中の S_1 *trans*-stilbene の振動冷却ダイナミクスを測定した。 S_1 *trans*-stilbene の 1570 cm^{-1} 付近に現れる中央 C=C 伸縮振動バンドのピーク位置は、stilbene 周囲の温度を敏感に反映する^{10,11,21,23,32,33}。ポンプ光の波長が 294 nm、 S_1 *trans*-stilbene へ与えた余剰エネルギーが 2800 cm^{-1} の時、観測されたピーク位置の時間発展の様子は溶媒の熱拡散方程式と良い一致を示した¹⁰。本研究では 316 nm と 266 nm を用いることで、先行研究と比較して少ないあるいは多い余剰エネルギーを S_1 *trans*-stilbene に与えた。Figure 3-5 に、製作した新たな分光計で測定したヘプタン中の S_1 *trans*-stilbene の

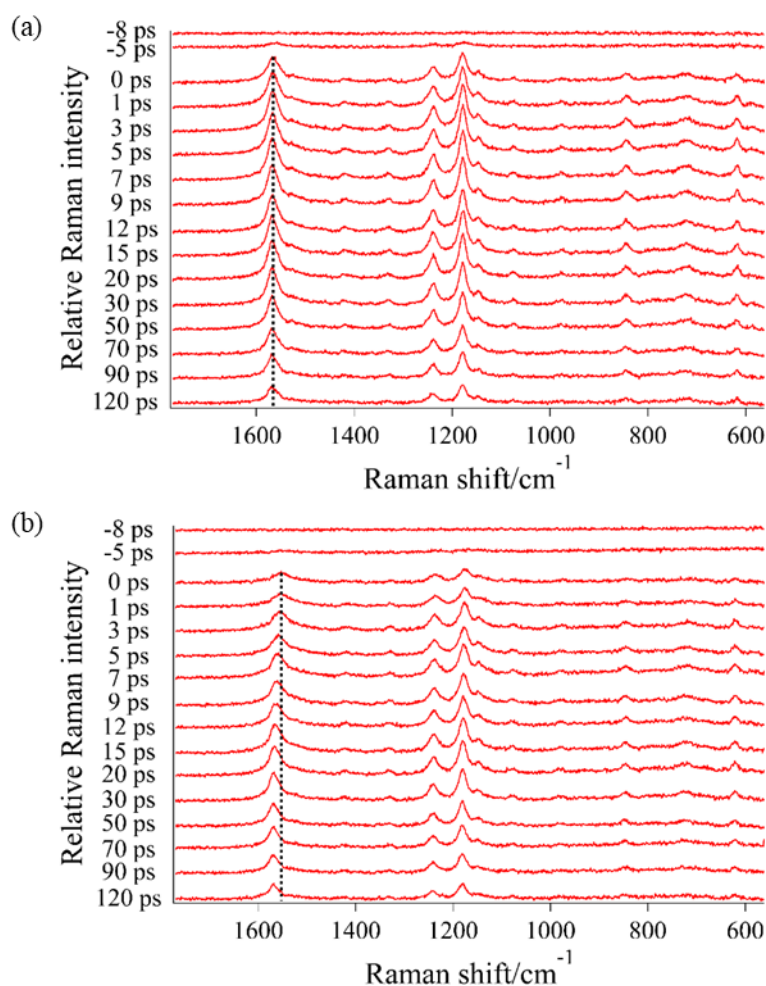


Figure 3-5. Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 *trans*-stilbene in heptane with photoexcitation at (a) 316 and (b) 266 nm. The energy of the pump and probe pulses was (a) 2.0 and 0.45 μJ and (b) 3.6 and 0.45 μJ , respectively. The exposure time of the charge-coupled device (CCD) detector was 120 s. The broken lines represent the peak position of the 1570 cm^{-1} Raman band at 0 ps.

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルを遅延時間-8 ps から 120 ps まで 2 セット示した。この時、測定するスペクトルの遅延時間の順番はランダムにしたが、図中のラマン散乱強度は遅延時間によって大きく揺らいでいないことがわかる。このことは本装置の出力が測定を通して十分安定であることを意味している。観測されたラマンバンド、1150, 1180, 1240 そして 1570 cm^{-1} は S_1 *trans*-stilbene に由来する振動と帰属されている²¹。 S_1 *trans*-stilbene のラマンバンドは 0 ps で現れ、装置応答のために 3 ps 程度までその強度は増加するということが見て取れる。そして全てのラマンバンドは時間減衰し、120 ps の時刻ではおおむね消失した。

Figure 3-5b に示した 266 nm で光励起した場合、1570 cm^{-1} のラマンバンドのピーク位置は 0 ps から 120 ps の間であきらかに高波数シフトしている。一方で Figure 3-5b で示したポンプ光の波長が 316 nm の条件では、0 ps から 120 ps の間でほとんどピークの位置は変化しなかった。波長 316 nm と 266 nm で光励起して生成した S_1 *trans*-stilbene の振動冷却ダイナミクスを解析するために、各遅延時間に対するピーク位置をプロットした結果を Figure 3-6 に示す。白抜きの四角で示した 316 nm 励起の時、このラマンバンドのピーク位置は、0 ps から 3 ps にかけて 1568 cm^{-1} から 1569 cm^{-1} に高波数シフトし、遅延時間 3 ps 以降は 1569 cm^{-1} であった。過渡ラマンバンドは、ポンプ光とプローブ光が重なっている時間領域において、ピークシフトして見えることがあると報告されている²⁴。この現象は数ピコ秒のポンプ光とプローブ光

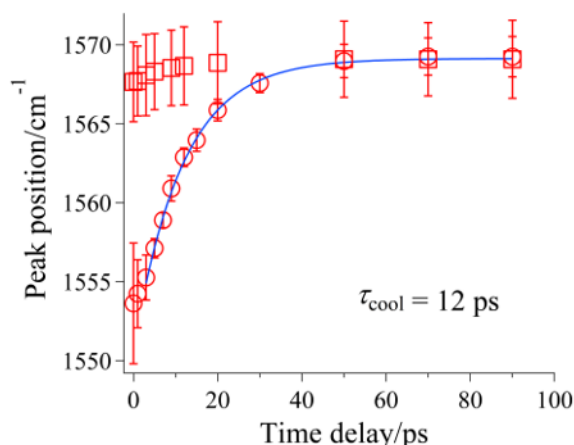


Figure 3-6. Time dependence of the peak position of the 1570 cm^{-1} band of S_1 *trans*-stilbene with the photoexcitation at 316 (open square) and 266 nm (open circle). The solid trace represents the best fitted curve obtained by the least-squares fitting analysis with an exponential function.

によって生じる瞬間的な強い光電場の影響あるいは、プローブ光のチャープによるものと説明されている。本実験で用いた時間幅 100 fs のポンプ光は、3 ps のポンプ光²⁴と比較してより強い尖頭出力を持つ。そのため今回観測された 0 ps から 3 ps にかけての高波数シフトは、プローブ光のチャープの可能性もあるが、おそらくポンプ光とプローブ光が重なった時間領域で発生する強い電場の影響だと考えられる。白抜きの丸で示したプロットは波長 266 nm で光励起した際の結果であり、3 ps から 90 ps にかけて 1555 cm^{-1} から 1569 cm^{-1} に高波数シフトしている。ピークシフトの時定数は、指数関数による減衰で再現すると 12 ps と見積もられた。得られた時定数は波長 294 nm で光励起した先行研究の 13 ps¹⁰ と良い一致を示した。しかしわずかに早い時定数が得られた。ここで指数関数による近似は最良のものではない可能性が考えられる。先行研究で用いられた 294 nm よりも、波長 266 nm による光励起は *S*₁ *trans*-stilbene に多くの余剰エネルギーを与える。溶液の熱拡散方程式からは、振動冷却過程は初期温度の上昇によって加速されることが予想される。得られた時定数のわずかな差は、熱拡散方程式に基づく考え方によって矛盾なく説明できる。

3-4. 結論

フェムト秒 Ti:sapphire レーザーを光源として用いて、ピコ秒時間分解ラマン分光計を製作した。体積グレーティングノッチフィルターによる狭帯域化で、波数幅 6.0 cm^{-1} かつ時間幅 3.2 ps のピコ秒光パルスを得ることに成功した。時間とエネルギーの幅の積は、ガウシアン FT 限界に近い性能であった。光パルスの出力揺らぎの指標である RMS 値は 0.8% であった。体積グレーティングをガラス材に刻印した素子によるバンドパスフィルターは、時間分解ラマン分光法に適したピコ秒光パルスを簡便かつ高安定に発生させられることが示された。

*S*₁ *trans*-stilbene のピコ秒時間分解ラマンスペクトルを、316 nm および 266 nm のポンプ光を用いて観測した。得られた結果は、光励起で得られる余剰エネルギーが増加した時、*S*₁ *trans*-stilbene の冷却が加速されることを示唆した。

3-5. References

- (1) Iwata, K.; Yamaguchi, S.; Hamaguchi, H. O. Construction of a Transform-Limited Picosecond Time-Resolved Raman Spectrometer. *Review of Scientific Instruments* **1993**, *64* (8), 2140–2146. <https://doi.org/10.1063/1.1143951>.
- (2) Petrich, J. W.; Poyart, C.; Martin, J. L.; Houde, D.; Orszag, A. Time-Resolved Raman Spectroscopy with Subpicosecond Resolution: Vibrational Cooling and Delocalization of Strain Energy in Photodissociated (Carbonmonoxy Hemoglobin. *Biochemistry* **1987**, *26* (24), 7914–7923. <https://doi.org/10.1021/bi00398a056>.
- (3) Yoshizawa, M.; Hattori, Y.; Kobayashi, T. Femtosecond Time-Resolved Resonance Raman Gain Spectroscopy in Polydiacetylene. *Physical Review B* **1994**, *49* (18), 13259–13262. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.13259>.
- (4) Gustafson, T. L.; Roberts, D. M.; Chernoff, D. A. Picosecond Transient Raman Spectroscopy: The Photoisomerization of Trans-Stilbene. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79* (4), 1559–1564. <https://doi.org/10.1063/1.446027>.
- (5) Gustafson, T. L.; Roberts, D. M.; Chernoff, D. A. The Structure of Electronic Excited States in t r a n s -stilbene: Picosecond Transient Stokes and Anti-Stokes Raman Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81* (8), 3438–3443. <https://doi.org/10.1063/1.448068>.
- (6) Weaver, W. L.; Huston, L. A.; Iwata, K.; Gustafson, T. L. Solvent/Solute Interactions Probed by Picosecond Transient Raman Spectroscopy: Mode-Specific Vibrational Dynamics in S1trans-Stilbene. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (22), 8956–8961. <https://doi.org/10.1021/j100201a047>.
- (7) van den Berg, R.; Du-Jeon-Jang; Bitting, H. C.; El-Sayed, M. A. Subpicosecond Resonance Raman Spectra of the Early Intermediates in the Photocycle of Bacteriorhodopsin. *Biophysical Journal* **1990**, *58* (1), 135–141. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(90\)82359-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(90)82359-6).
- (8) Hamaguchi, H. o.; Iwata, K. Exchange Model of Vibrational Dephasing in S1 Trans-Stilbene in Solution and Its Possible Correlation with the Isomerization Reaction. *Chemical Physics Letters* **1993**, *208* (5–6), 465–470. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)87174-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87174-2).
- (9) Nakabayashi, T.; Okamoto, H.; Tasumi, M. Probe-Wavelength Dependency of Picosecond Anti-Stokes Raman Spectra of Trans-Stilbene in the S1 State. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (39), 7189–7193. <https://doi.org/10.1021/jp971495q>.
- (10) Iwata, K.; Hamaguchi, H. O. Microscopic Mechanism of Solute-Solvent Energy Dissipation Probed by Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (4), 632–637. <https://doi.org/10.1021/jp962010l>.
- (11) Iwata, K.; Hamaguchi, H. O. Vibrational Cooling Kinetics of S1 Trans-Stilbene in Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solution Observed with Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, *29* (10–11), 914–918. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4555\(199810/11\)29:10/11<915::aid-jrs329>3.3.co;2-b](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4555(199810/11)29:10/11<915::aid-jrs329>3.3.co;2-b).
- (12) Schultz, S. L.; Qian, J.; Jean, J. M. Separability of Intra- and Intermolecular Vibrational

- Relaxation Processes in the S1 State of Trans-Stilbene. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (6), 1000–1006. <https://doi.org/10.1021/jp962454h>.
- (13) Hopkins, J. B.; Rentzepis, P. M. Picosecond Transient Raman Spectroscopy of Excited-State Dynamics. *Chemical Physics Letters* **1986**, *124* (1), 79–83. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)85017-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)85017-5).
 - (14) Towrie, M.; Gaborel, G.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Shaikh, W.; Bisby, R. H. Tunable Picosecond Optical Parametric Amplifiers for Time Resolved Resonance Raman Spectroscopy. *Laser Chemistry* **1999**, *19* (1–4), 153–159. <https://doi.org/10.1155/1999/89715>.
 - (15) Rossetti, R.; Brus, L. E. Picosecond Time Resolved Raman Scattering Study of Hydrogen Abstraction by Triplet Excited Benzoquinone. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (16), 4718–4720. <https://doi.org/10.1021/ja00276a006>.
 - (16) Mizutani, Y. Direct Observation of Cooling of Heme Upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin. *Science* **1997**, *278* (5337), 443–446. <https://doi.org/10.1126/science.278.5337.443>.
 - (17) Zhu, L.; Kim, J.; Mathies, R. A. Picosecond Time-Resolved Raman System for Studying Photochemical Reaction Dynamics: Application to the Primary Events in Vision. *Journal of Raman Spectroscopy* **1999**, *30* (9), 777–783. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199909\)30:9<777::AID-JRS449>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199909)30:9<777::AID-JRS449>3.0.CO;2-C).
 - (18) Shimojima, A.; Tahara, T. Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Study of the Photoisomerization of Retinal. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (39), 9288–9300. <https://doi.org/10.1021/jp000873f>.
 - (19) Matousek, P.; Towrie, M.; Ma, C.; Kwok, W. M.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Parker, A. W. Fluorescence Suppression in Resonance Raman Spectroscopy Using a High-Performance Picosecond Kerr Gate. *Journal of Raman Spectroscopy* **2001**, *32* (12), 983–988. <https://doi.org/10.1002/jrs.784>.
 - (20) Mizutani, Y.; Kitagawa, T. Mode Dependence of Vibrational Energy Redistribution in Nickel Tetraphenylporphyrin Probed by Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy: Slow IVR to Phenyl Peripherals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75* (5), 965–971. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.965>.
 - (21) Hamaguchi, H.; Iwata, K. Physical Chemistry of the Lowest Excited Singlet State of Trans - Stilbene in Solution as Studied by Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75* (5), 883–897. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.883>.
 - (22) Ma, C.; Chan, W. S.; Kwok, W. M.; Zuo, P.; Phillips, D. L. Time-Resolved Resonance Raman Study of the Triplet State of the p-Hydroxyphenacyl Acetate Model Phototrigger Compound. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (26), 9264–9276. <https://doi.org/10.1021/jp0376020>.
 - (23) Yoshida, K.; Iwata, K.; Nishiyama, Y.; Kimura, Y.; Hamaguchi, H. O. Local Structures in Ionic Liquids Probed and Characterized by Microscopic Thermal Diffusion Monitored with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (10). <https://doi.org/10.1063/1.3691839>.

- (24) Iwata, K. Effect of Pump and Probe Light Field on Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectra of S1trans-Stilbene. Disagreement between Stokes- and Anti-Stokes Scattering Frequencies. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75 (5), 1075–1082. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.1075>.
- (25) Raoult, F.; Boscheron, A. C. L.; Husson, D.; Sauteret, C.; Modena, A.; Malka, V.; Dorchies, F.; Migus, A. Efficient Generation of Narrow-Bandwidth Picosecond Pulses by Frequency Doubling of Femtosecond Chirped Pulses. *Optics Letters* **1998**, 23 (14), 1117. <https://doi.org/10.1364/OL.23.001117>.
- (26) Ishibashi, T. A.; Onishi, H. A Multiplex Infrared-Visible Sum-Frequency Spectrometer with Wavelength Tunability of the Visible Probe. *Applied Physics Letters* **2002**, 81 (7), 1338–1340. <https://doi.org/10.1063/1.1499986>.
- (27) Moser, C.; Havermeyer, F. Ultra-Narrow-Band Tunable Laserline Notch Filter. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2009**, 95 (3), 597–601. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3447-6>.
- (28) Glebov, A. L.; Mokhun, O.; Rapaport, A.; Vergnole, S.; Smirnov, V.; Glebov, L. B. Volume Bragg Gratings as Ultra-Narrow and Multiband Optical Filters; Thienpont, H., Mohr, J., Zappe, H., Nakajima, H., Eds.; 2012; p 84280C. <https://doi.org/10.1117/12.923575>.
- (29) Takaya, T.; Iwata, K. Relaxation Mechanism of β -Carotene from S 2 (1B u +) State to S 1 (2A g –) State: Femtosecond Time-Resolved Near-IR Absorption and Stimulated Resonance Raman Studies in 900–1550 Nm Region. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118 (23), 4071–4078. <https://doi.org/10.1021/jp504272h>.
- (30) Takaya, T.; Iwata, K. Development of a Femtosecond Time-Resolved near-IR Multiplex Stimulated Raman Spectrometer in Resonance with Transitions in the 900–1550 Nm Region. *The Analyst* **2016**, 141 (14), 4283–4292. <https://doi.org/10.1039/C6AN01051B>.
- (31) Takaya, T.; Anan, M.; Iwata, K. Vibrational Relaxation Dynamics of β -Carotene and Its Derivatives with Substituents on Terminal Rings in Electronically Excited States as Studied by Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy in the near-IR Region. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20 (5), 3320–3327. <https://doi.org/10.1039/c7cp06343a>.
- (32) Iwata, K.; Yoshida, K.; Takada, Y.; Hamaguchi, H. Vibrational Cooling Process of S1 Trans-Stilbene in Ionic Liquids Observed with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Chemistry Letters* **2007**, 36 (4), 504–505. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.504>.
- (33) Iwata, K.; Okajima, H.; Saha, S.; Hamaguchi, H. O. Local Structure Formation in Alkyl-Imidazolium-Based Ionic Liquids as Revealed by Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40 (11), 1174–1181. <https://doi.org/10.1021/ar700074c>.

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

Abstract

金属ナノ粒子(NP)がもたらす表面増強ラマン散乱は、ナノ構造近傍の分子の高感度検出を実現した。金属 NP の存在はときに近傍の分子に新たな光化学反応の経路をもたらし。しかし光反応中の中間体のような過渡分子を化学反応の時間スケールで追跡することは容易ではない。本研究では、フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン分光計によって、AgNP または AuNP 近傍の S_1 α -tethiophene (3T)を観測した。得られた S_1 3T のラマンスペクトルは NP の有無で良い一致を示した。しかし S_1 3T の振動冷却過程は NP の存在によって大きく異なった。ピーク位置が 670 cm^{-1} のラマンバンドにおいて、金属 NP との間で高速な振動エネルギー移動を観測した。このラマンバンドは S_1 3T の環伸縮(C-S 伸縮)と考えられる。エネルギー移動の方向は、 S_1 3T と金属 NP がもつ熱エネルギーの勾配によって変化した。光励起によって熱を持った NP から S_1 3T への熱エネルギー移動、反対に熱を持った S_1 3T から光励起されていない NP への熱エネルギー移動が起こった。振動モード選択的なエネルギー移動は、装置の応答時間である 3.2 ps 以内に完了する高速な過程であった。 S_0 3T の表面増強ラマンスペクトルの測定からは、3T の S 原子と Ag 原子あるいは Au 原子が化学結合していることが明らかになった。そこで金属-S 伸縮と C-S 伸縮の振動カップリングが効率的なエネルギー流路になるモデルを考案した。金属 NP と分子の化学結合の形成と振動カップリングが、振動モード選択的な高速エネルギー移動過程において重要であると考えられる。

4-1 序論

金属ナノ粒子(NP)は形状・構成原子・凝集の違いによって、紫外から近赤外の波長領域にまたがって特有の共鳴波長を示す¹⁻³。これはプラズモン共鳴と呼ばれる。プラズモン共鳴は入射光と散乱光の強度を増大させ、表面増強ラマン散乱(SERS)と呼ばれる現象を引き起こす⁴⁻⁶。表面増強効果によって得られるラマンスペクトルは、金属表面近傍の分子に関する情報を豊富に含んでいる。SERSの測定は、高い感度で金属表面の分子の情報が得られるため、分子と金属の相互作用を解明するうえで強力な分光手法となった。SERSによるラマン散乱の増強効果は、条件によっては一分子を検出可能なレベルにまで達する^{7,8}。金属NPはSERSによって、ラマン散乱光の高感度化をもたらすと同時に、NP近傍の分子に新たな光化学反応の経路をももたらした。近年ではNPの存在によって引き起こされる化学反応が多く報告されている⁸⁻¹³。例えばプラズモンあるいは電荷移動共鳴の光励起によって、吸着分子の重合や開裂が観測された^{9,12,13}。これらの報告は基本的に電子基底状態の分子と金属NPの相互作用に関する研究である。従来の光化学反応では分子の光励起によって反応が開始する。電子励起状態の分子は、反応機構に関する豊富な情報をもち、その性質によって反応経路は決定する。電子励起状態分子のような光反応中に過渡的に存在する分子は、多くの場合時間分解共鳴分光法によってその反応ダイナミクスが追跡されてきた。しかし金属NPと分子の系に対する光励起については、定常吸収¹⁴あるいは定常蛍光^{15,16}、時間分解蛍光分光法^{17,18}のような分子の電子状態の変化として観測されてきた。過渡的に存在する分子の構造やその変化に基づいた知見は、反応機構を正しく理解するうえで欠かせない情報である。しかし、NP存在下で光励起された分子の過渡ラマンスペクトルの報告は知る限りない。

ピコ秒時間分解ラマン分光法は、過渡分子の構造やその時間変化をピコ秒の時間スケールで追跡することを可能にする。また、過渡分子の振動冷却過程は光励起によって発生した瞬間的な温度変化を反映する。ピコ秒時間分解ラマン分光法は”ピコ秒時間分解ラマン温度計”とも呼ばれ¹⁹、分子振動の温度変化を通じて過渡分子近傍の微視的な環境情報を抽出できる²⁰⁻²³。自作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²⁴を用いて、金属NPと分子の系を光励起した際に発生する電子励起状態分子を追跡した。金属NP近傍の分子の構造

および振動冷却過程の知見を用いて、金属 NP がもたらす光化学反応場の特性を明らかにする。

プローブ分子には α -tethiophene (3T)を用いた。最低励起一重項(S_1)状態の 3T は可視域に吸収帯を持つため²⁵、共鳴ラマン効果と金属 NP のプラズモン共鳴効果による高感度検出ができる可能性がある。 S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトルでは振動冷却過程が観測されている²⁰。加えて S_0 3T のラマンバンドはよく知られ²⁶⁻²⁹、分子内の S 原子が金属 NP と強く相互作用することも知られている^{9,30}。

本章では、金属 NP 存在下で測定した S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトルおよび振動冷却過程から、電子励起状態分子と金属 NP の間の相互作用の機構解明に向けた研究の詳細を記す。

4-2 実験

4-2-1. 試料

3T は TCI、 $AgNO_3$ 、 $HAuCl_4$ 、 $NaBH_4$ は和光から購入した。Polyethylene glycol (PEG、average Mw ~8000) は ALDRICH、Dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) は富士フィルムから購入した。

4-2-2. 試料の調製

AgNP または AuNP は、金属イオン水溶液の還元によって調製した¹。金属 NP の保護剤として PEG と DTAC を用いた。手順の詳細を以下に記す。濃度 2.5 mM の $AgNO_3$ または $HAuCl_4$ の水溶液 5 mL を、氷冷しつつ激しく攪拌した 2 mM $NaBH_4$ 水溶液 20 mL (PEG と DTAC を 2-4 g/100 mL の濃度で含む)に注入した。得られた金属 NP のコロイド溶液を沸騰させ、余分な $NaBH_4$ を取り除いた。室温まで冷却したコロイド溶液に 3T を溶解させた。蛍光測定では 0.1-0.5 mM、ラマンの測定では 0.5 mM の濃度で 3T を溶解させた。ナノ粒子がない条件の溶液は、濃度 2.5 mM の $AgNO_3$ または $HAuCl_4$ の水溶液の代わりに純水 5 mL を用いて調製した。

4-2-3. ピコ秒時間分解蛍光分光法

ピコ秒時間分解蛍光分光法は、先行研究^{31,32}と同じ装置構成で実施した。Ti:sapphire 再生増幅器(Micra/Legend Elite-HE, Coherent, wavelength 800 nm, repetition 1 kHz, pulse duration 40 fs)を光源に用いた。光パラメトリック増幅器(Opera Solo, Coherent)で波長変換して得た 320 nm の紫外光を蛍光測定のための励起光として用いた。試料からの蛍光は、励起光の偏光に対して 54.7°の角度の成分が抜き出され、偏光解消させられたのちに分光器(SpectraPro SP-2300, Princeton Instruments, blaze wavelength: 600 nm, 50 lines/mm)の入りロスリットへ集光された。回折格子で分散された蛍光を、ストリークカメラ(Hamamatsu C10627, Hamamatsu Photonics)で検出した。

4-2-4. ピコ秒時間分解ラマン分光法

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用いて、AgNP または AuNP 存在下における S_1 3T のラマンスペクトルとその時間発展の様子を測定した。装置の詳細はすでに報告している²⁴。分光計は Ti:sapphire 再生増幅器(Vitesse/Legend Elite-HE, Coherent)に基づいて構築した。増幅出力(wavelength 800 nm, repetition 1 kHz, pulse duration < 100 fs)を二つに分割し、励起光とラマンプロブ光の発生にそれぞれ用いた。励起光については、分割した増幅出力(1 mJ)を光パラメトリック増幅器(TOPAS prime, Coherent)に導入して、波長 320 nm または 390 nm の紫外光(1 μ J)を得た。もう一方の増幅出力(1 mJ)は光パラメトリック増幅器(OPerA, Coherent)によって 632 nm のフェムト秒光パルスへと波長変換した。得られたフェムト秒の可視光パルスを、体積グレーティングノッチフィルター(SureBlock, Ondax)で反射した。入射光の一部が反射され、フーリエ変換限界に近い性能を持つピコ秒光パルス(0.3 μ J, wavelength 632 nm, band width 6.0 cm^{-1} , pulse duration 3.2 ps)へと変換される。ピコ秒光パルスの出力揺らぎは 0.8%(root-mean-square)である。フェムト秒の励起光とピコ秒のラマンプロブ光は、ダイクロイックミラーによって重ね合わせ、ビーム径 200 μm 程度に集光して試料液に照射した。二つの光パルスの偏光は平行にした。ポンププロブの遅延時間はステッピングモーターで制御した。ラマン散乱光は 90°散乱のものを対になったアクロマートレンズで集光し、分光器

(SpectraPro HRS-300, Princeton Instruments, blaze wavelength: 500 nm, 1200 lines/mm)へ導入した。分散されたラマン散乱光は液体窒素冷却の CCD (Spec-10:400B, Princeton Instruments, 1340 × 400 pixels)で検出した。カラーフィルター(O-54, HOYA)とノッチフィルター(632 nm Stopline, Semrock)を用いて、試料からの蛍光とレイリー散乱光を取り除いた。定常のラマンスペクトル測定には He-Ne レーザーを用いて、時間分解ラマン分光計と同じ分光器と検出器で測定した。

4-3 結果考察

4-3-1. 定常吸収測定

電子基底状態(S_0)の 3T の吸収スペクトルと AgNP、AuNP の消光スペクトルを Figure 4-1 に示す。青線は DTAC ミセル溶液中の 3T の $S_1 \leftarrow S_0$ の吸収であり、波長 364 nm が極大の紫外域に吸収帯が現れた。プラズモン共鳴による消光は AgNP で 400 nm(赤線)、AuNP では 524 nm(緑線)をピークトップとして現れた。図中の破線はポンプ光に用いた 320 nm と 390 nm を示している。ポンプ光が 320 nm の時、3T の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に余剰なエネルギーを与える。余剰エネルギーの量は、390 nm 付近に見られる 3T の吸収帯の肩を 0-0 遷移とすれば、 5600 cm^{-1} 程度と

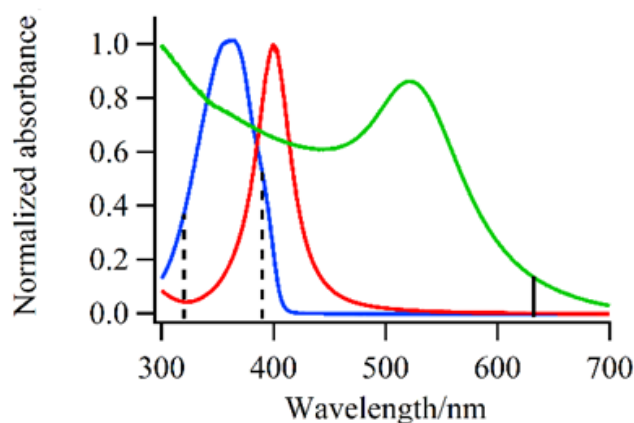


Figure 4-1. The UV-Vis absorption spectra of S_0 3T, AgNPs and AuNPs (blue, red and green trace). Broken lines indicate the pump wavelength for 390 nm and 320 nm. The solid line indicates the Raman probe wavelength.

見積もれる。余剰エネルギーは、 S_1 3T の振動の自由度に分配される。 S_0 3T は 320 nm の光励起によって、電子励起に加えて振動励起されて熱を持った”hot S_1 3T”となる。ポンプ光に 390 nm を用いた場合には、ほとんど余剰エネルギーをもたない S_1 3T が生成される。 S_0 3T の光励起と同時に、紫外光のポンプパルスは金属 NP をも光励起する。金属 NP の光励起によって発生する熱電子とフォノン振動の間で起きる電子フォノン散乱によって、金属 NP の温度は数百フェムト秒から数ピコ秒の時間で上昇する³³。ポンプ光の波長が 320 nm の場合は”hot AuNP”が、390 nm の場合は”hot AuNP”と”hot AgNP”が生成されることが考えられる。光励起によって発生する熱エネルギーの移動過程は、ピコ秒時間分解ラマン分光法によって追跡できると期待される。

4-3-2. S_0 3T の表面増強ラマンスペクトル

AgNP または AuNP 存在下で測定した S_0 3T の表面増強ラマンスペクトルとナノ粒子が無い場合のスペクトルを Figure 4-2a (赤線、緑線、青線)に示す。溶媒や界面活性剤のラマン散乱は差し引いた。ピーク位置 1450 cm^{-1} の最も強いラマンバンドは C=C の対称伸縮振動^{26-28,34}であ

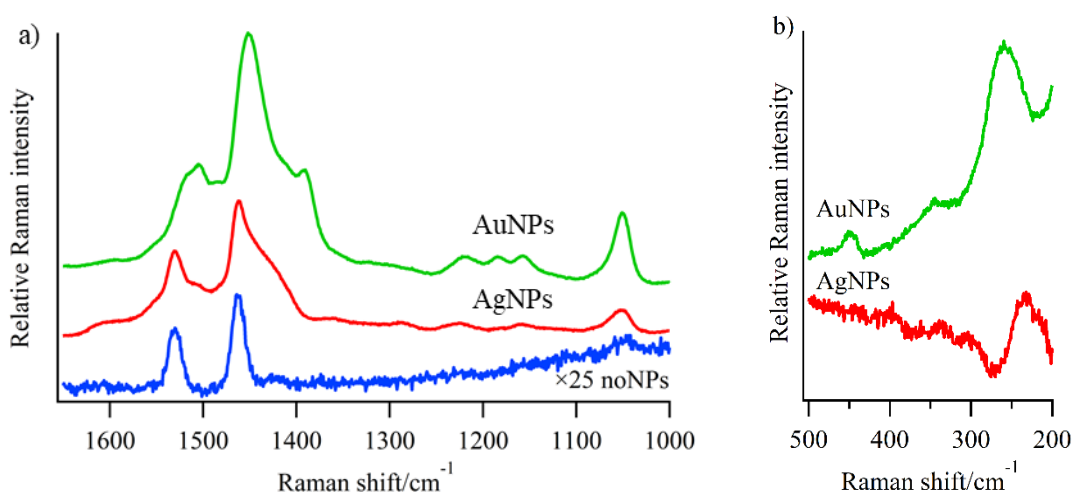


Figure 4-2. a) Surface enhanced Raman spectra of S_0 3T with Ag or AuNPs (red, green solid traces) and noNPs (blue trace). b) Low frequency surface enhanced Raman spectra of 3T with Ag or AuNPs (red, green solid traces).

り、ナノ粒子の存在によって 10-30 倍増強された。今回用いた 3T の量は、金属 NP の表面積に対して過剰な条件である。そのため 3T は金属 NP 表面の DTAC 内で、重なって存在する可能性が考えられる。金属表面第一層の 3T は、SERS 効果によってより強いラマン散乱光を放出するが、金属表面から離れた位置にいる 3T は SERS 効果による増強の寄与が少なくなる。また Figure 4-1 に示した金属 NP の紫外可視消光スペクトルからは、NP 同士が凝集したものではなく単分散した特徴が現れている。SERS によるラマン散乱光の増強効果は、金属 NP 凝集体などに存在する微小な隙間、ホットスポットでより強く得られる。今回観測された 10-30 倍程度の比較的小さな増強は、以上の原因によるものだと考えられる。

Figure 4-2b では 3T の表面増強ラマンスペクトルの低波数側を示した。AuNP では 260 cm^{-1} に、AgNP では 230 cm^{-1} に強いラマンバンドを観測した。3T の基準振動の範囲ではこの波数領域に振動モードは存在しない²⁸。しかし S 原子と金属原子が化学結合したことで現れる金属-S 伸縮振動は Au 原子で 250 cm^{-1} 、Ag 原子では $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ に観測される³⁴⁻³⁶。Figure 4-2b で現れた低波数のラマンバンドは、金属表面の 3T の S 原子が金属原子と化学結合を形成していることを示している。

4-3-3. ピコ秒時間分解蛍光分光法

S_1 3T の時間特性を調べるため、ピコ秒時間分解蛍光分光法を用いて S_1 状態の寿命を測定した。ストリークカメラを用いた分光計では、各波長における蛍光強度の時間変化の情報をもつ 3D 画像が得られる。時間窓の全領域で積分して得た 3T の蛍光スペクトルを Figure 4-3a に示す。青線、赤線そして緑線はそれぞれ NP 無し、AgNP、AuNP 存在下で測定した。金属 NP 存在下で測定した場合、NP 無しと比較して得られる蛍光強度が低い結果が得られた。蛍光スペクトルの形状はどの条件で比較しても良い一致を示したため、プラズモン共鳴による蛍光の再吸収の影響はほとんどないと考えられる。波長 $400\text{-}500\text{ nm}$ の範囲を積分して得た 3T の蛍光減衰曲線を Figure 4-3b に示す。全ての減衰は、装置応答としてガウス関数(半値全幅 30 ps)を畳み込まれた単一の指数関数減衰でよく再現することができた(点線)。得られた S_1 3T の寿命はどの条件に対しても 180 ps であった。金属表面近傍の分子から放出される蛍光は、NP

へのエネルギー移動によって消光される^{17,37-39}。消光過程によって分子の蛍光寿命は数十フェムト秒から数十ピコ秒程度まで加速される^{17,37}。本研究で得られた結果は、観測された S_1 3T の蛍光は金属表面から一定の距離をとった分子から放出されたものであり、金属表面近傍の

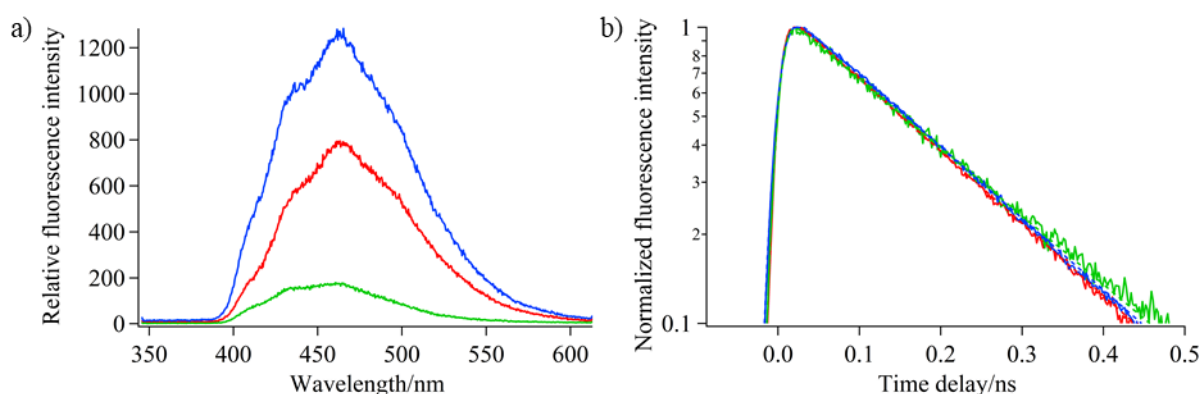


Figure 4-3. a) Fluorescence spectra integrated by the full time range of 3T without NPs (blue trace) and with AgNPs or AuNPs (red, green traces). b) Fluorescence decay curves integrated by spectrum of 400-500 nm (solid traces). Fitting functions for decay kinetics are indicated by broken traces.

分子からの蛍光は装置応答時間内に消光されたことを示唆している。

4-3-4. 金属 NP 存在下における S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトル

AuNP 存在下(緑線)、AgNP 存在下(赤線)、NP 無し(青線)で測定した S_1 3T の過渡ラマンスペクトルを Figure 4-4 に示す。これらのスペクトルはポンプ光に 320 nm を用い、ラマンプロブ光に 632 nm を用いて測定したピコ秒時間分解ラマンスペクトルの 0-70 ps の各遅延時間で得られたラマンスペクトルを平均した結果である。 S_0 3T の表面増強ラマンスペクトルとは異なり、 S_1 3T のラマンバンドの相対強度やスペクトル形状は、全ての条件で良い一致を示した。そのため得られた S_1 3T のラマンスペクトルは、プラズモン共鳴による表面増強効果よりも通常の共鳴ラマン効果による増強効果を受けている。プラズモン共鳴による光電場の増強効果は金属表面から距離が離れるほど減少する。金属 NP によるスペクトルの変調がほとんどないことから、観測されたラマンスペクトルは金属表面から一定の距離離れた位置に存在する S_1 3T に由来すると考えられる。これは、ピコ秒時間分解蛍光分光法で示唆された結果と矛盾のない結果である。

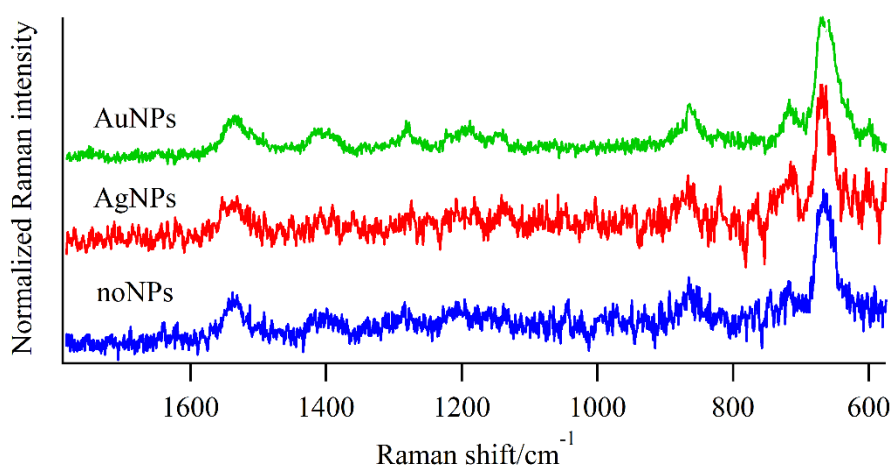


Figure 1-4. Transient Raman spectra of S_1 3T with Au, Ag and noNPs (green, red and blue traces). Time delays of 0-70 ps were averaged. The pump pulse of 320 nm and the probe pulse of 632 nm were used.

4-3-5. 金属 NP 存在下における振動緩和過程

Figure 4-5a にポンプ光に 320 nm を用い、AuNP 存在下で測定した S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトルを示す。余剰エネルギーをもつ S_1 3T の振動冷却過程として、いくつかのラマンバンドのピーク位置の時間変化を観測した。ピーク位置が 670 cm^{-1} のラマンバンドおよび、 1540 cm^{-1} のラマンバンドの位置の時間変化を Figure 4-5b, 5c に示した。AuNP 存在下は緑丸、AgNP 存在下は赤丸、NP 無しは青丸で示した。過渡ラマンバンドのピーク位置は、入射光の光電場の強さによっても変化する⁴⁰。ポンプ光とプローブ光が時間的に重なった領域で発生する強い光電場は、 S_1 3T のラマンバンドのピーク位置を歪めてしまう可能性がある。そのためピーク位置の時間変化の解析では、光励起直後を除いた 5 ps 以降のデータを用いた。また、ポンプ光に 294 nm を用いて測定したシクロヘキサン中の S_1 3T の 670 cm^{-1} のラマンバンドは 18 ps の時定数で振動冷却すると報告されている²⁰。単一の指数関数をモデル関数に用いて S_1 3T の 670 cm^{-1} のラマンバンドの振動冷却の時定数を見積もると、AuNP 存在下と NP 無しではそれぞれ 9 ps と 7 ps であった。得られた時定数は、溶媒にシクロヘキサンを用いた先行研究の 18 ps と比較してはるかに早い値であった。ピコ秒時間分解ラマン分光法を用い

た先行研究において、ドデシル硫酸ナトリウムミセル溶液中またはドデカン溶液中の S_1 *trans*-stilbene の振動冷却速度が比較されている²¹。どちらも同じアルキル鎖長を有するが、近傍に水分子が存在するミセル溶液中の振動冷却速度の方が、ドデカン中よりも大きな値を示す。これは S_1 *trans*-stilbene の振動冷却速度が、溶媒の熱拡散定数に相関を持つためである。大き

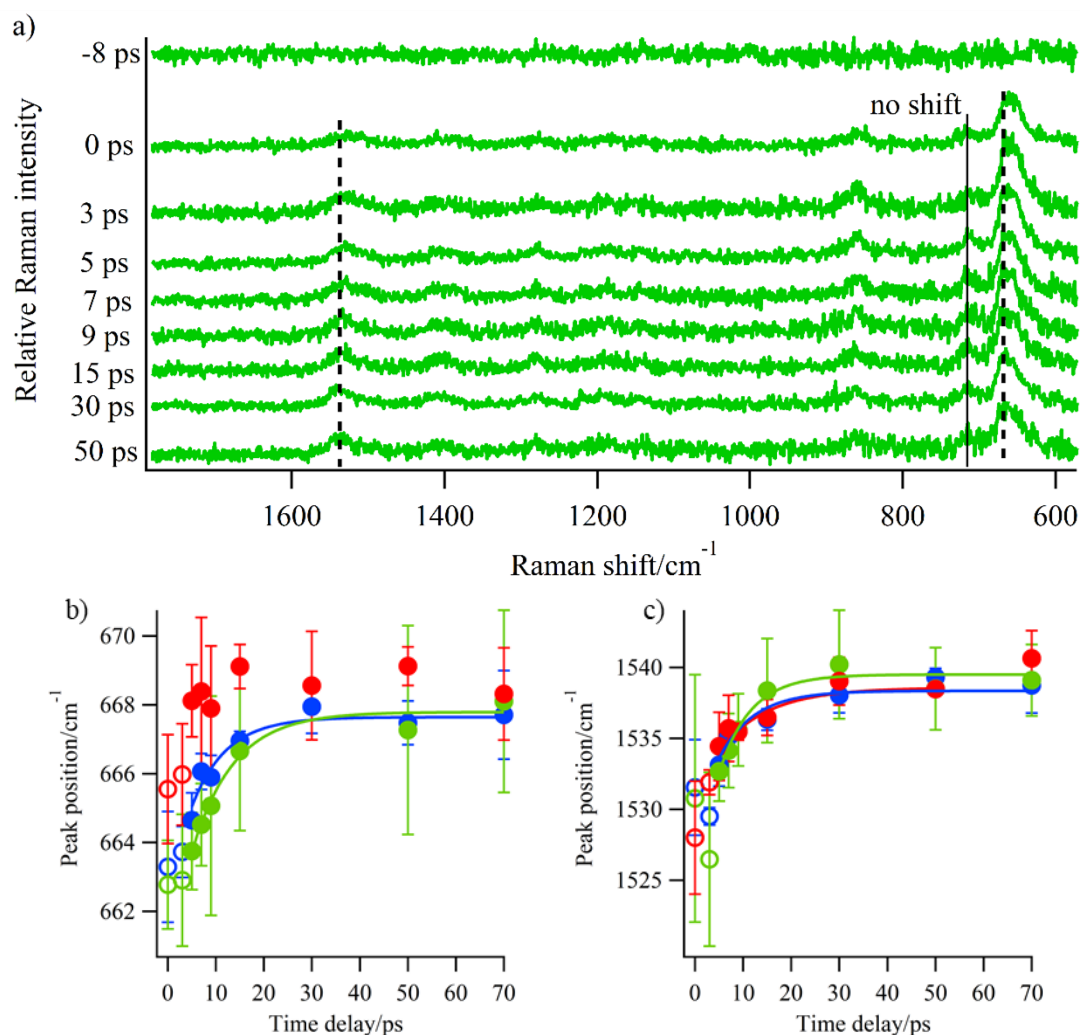


Figure 4-2. a) Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 3T with AuNPs. Lines indicate peak position at 50 ps. The time-dependent peak shift by the vibrational cooling process of S_1 3T is shown for b) 670 cm^{-1} and c) 1540 cm^{-1} (red, green and blue for Ag, Au and noNPs). Vibrational cooling rate constants were 9, 7 ps for the 670 cm^{-1} band with AuNPs, noNPs. The fast vibrational cooling, within instrumental response of 3.2 ps, was observed for the 670 cm^{-1} band with AgNPs. Time constants obtained with the 1540 cm^{-1} band were 7, 7 and 10 ps for no, Au and AgNPs.

な熱拡散定数をもつ水分子の存在によって、溶媒溶媒間の振動エネルギー伝達が加速される。本研究でも同様に、S₁ 3T は DTAC のアルキル鎖に溶解され近傍に水分子が存在する環境下であるため、振動冷却は先行研究と比較して加速されたと説明できる。一方 AgNP 存在条件では、S₁ 3T の 670 cm⁻¹ のラマンバンドの位置が光励起後 5 ps 以降で変化しなかった。加えて 5 ps 時点で、他の条件と比較して高波数側にこのラマンバンドは現れている。これらのことは、AgNP が存在するとき、S₁ 3T の 670 cm⁻¹ のラマンバンドの振動冷却は装置応答時間の 3.2 ps 以内に完了していることを意味する。S₁ 3T が AgNP の存在によって高速な振動緩和経路を獲得するということは、知る限り初めて明らかとなった。

1540 cm⁻¹ のラマンバンドの位置の時間変化を Figure 4-5c に示した。このラマンバンドでは AuNP 存在下、NP 無しに加えて AgNP 存在下においても大きなピーク位置の変化を観測した。振動冷却の時定数はそれぞれ 7 ps, 7 ps, 10 ps であった。AuNP と NP 無しで得られた 670 cm⁻¹、1540 cm⁻¹ のラマンバンドの振動冷却の時定数は良い一致を示した。ここで光励起によって与えられる余剰エネルギーは、分子内振動エネルギー再分配(IVR)によって急速に分子全体に広がる。本研究で観測した振動冷却過程は溶質溶媒間のエネルギー移動であり、IVR よりも遅い振動エネルギーの緩和過程である。そのため振動冷却の時定数は通常、ピークシフトを示すどのラマンバンドについても同程度に観測される。AgNP 存在下では、1540 cm⁻¹ のラマンバンドは他と同じ振動冷却を示したが、670 cm⁻¹ のラマンバンドでは 3.2 ps 以内に完了する高速な振動冷却過程を観測した。

S₁ 3T の振動冷却過程は AgNP の存在によって、C-S 伸縮を含む環伸縮と考えられる 670 cm⁻¹ の振動モードと C=C 伸縮に由来すると考えられる 1540 cm⁻¹ の振動モードで異なる振る舞いを見せた。時間分解蛍光分光法や過渡ラマンスペクトルから、S₁ 3T は金属表面から一定の距離をとっていることが示唆されたのにも関わらず、振動モード選択的かつ高速な振動エネルギー移動過程を示した。

4-3-6. 励起波長依存性

S_1 3T に余剰エネルギーを与えず、NP を光励起可能な 390 nm のポンプ光を用いて、ピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定した。得られた S_1 3T のラマンスペクトルをそれぞれ

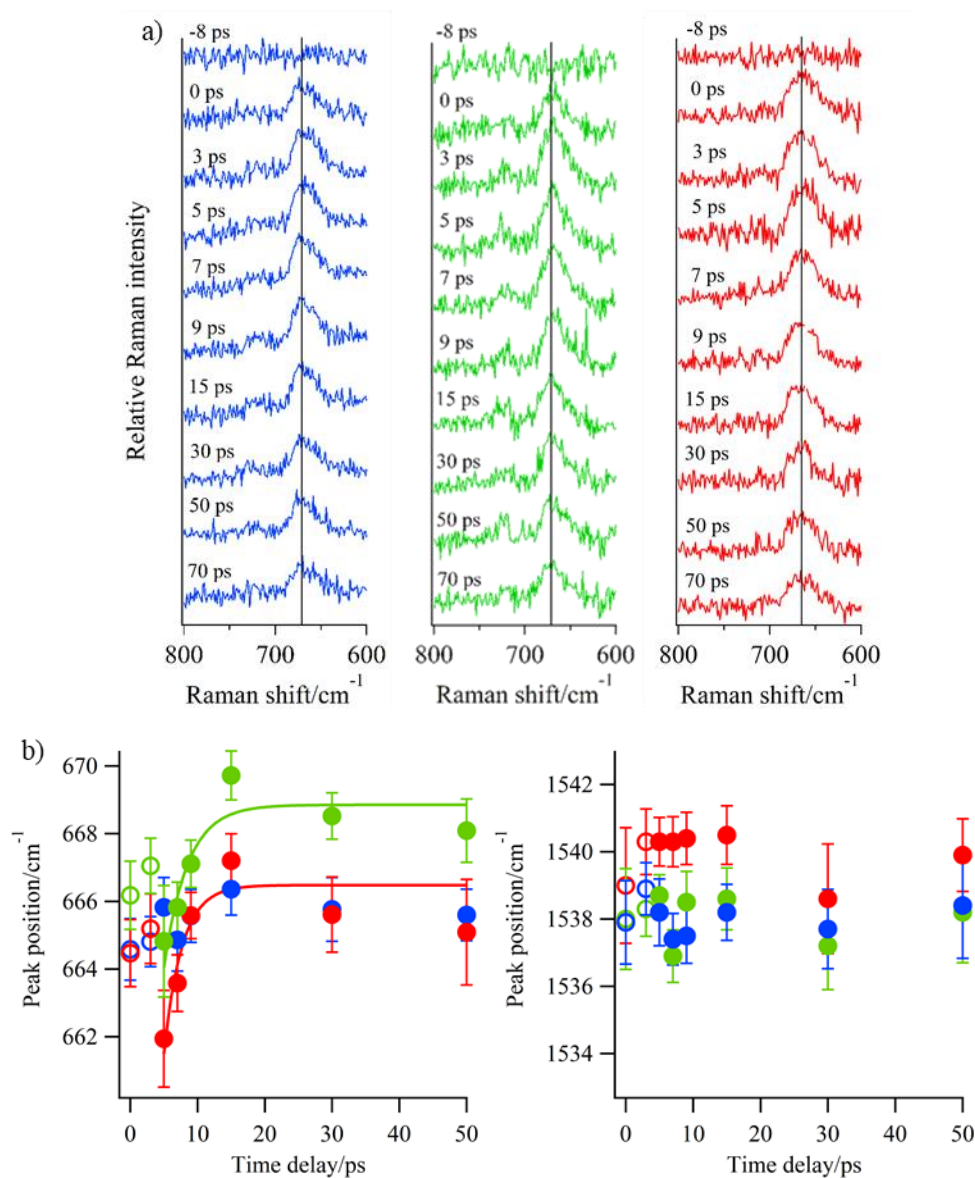


Figure 4-6. a) Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 3T excited with the 390 nm pump pulse for noNPs, Ag and AuNPs (blue, red and green traces). Solid lines indicate the peak position at 70 ps. b) Time-dependent peak shifts for 670 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} band. The solid curve is a single exponential function with the time constant of 3 ps for AgNPs and 4 ps for AuNPs.

AgNP(赤線)、AuNP(緑線)、noNP(青線)の条件について Figure 4-6a に示した。実線が示しているのは光励起から 70 ps 後のラマンバンドのピーク位置である。S₁ 3T は 390 nm の光励起によってほとんど余剰エネルギーを得ていないため、NP 無しの 670 cm⁻¹ のラマンバンドの位置は時間変化していない。このラマンバンドのピーク位置は金属 NP が存在する場合、光励起から 5 ps や 7 ps といった時刻で実線よりも低波数側に現れた。その後時間経過によって高波数側へピークシフトした。それぞれの条件で得られた 670 cm⁻¹ のラマンバンドの位置の時間変化を Figure 4-6b の左図に示した。金属 NP が存在する条件では、320 nm のポンプ光を用いた時に観測された S₁ 3T の通常の振動冷却過程とよく似たピーク位置の時間変化を得た。単一の指数関数で近似して得たピークシフトの時定数は AgNP 存在下では 3 ps、AuNP 存在下では 4 ps であった。通常の振動冷却とよく似たピーク位置の時間変化は、390 nm のポンプ光は S₁ 3T に余剰エネルギーを与えていないにもかかわらず、金属 NP の存在によって装置応答時間内に S₁ 3T が熱エネルギーを得たことを示唆する。そして 670 cm⁻¹ の振動モードに分配された熱エネルギーは、3-4 ps の時定数で周囲へとそのエネルギーを移動させたと考えられる。Figure 4-6b の右図では 1540 cm⁻¹ のラマンバンドの位置の時間変化を示した。このラマンバンドでは、金属 NP の有無によらず 5 ps から 70 ps にかけてピーク位置は同じであった。したがってポンプ光に 390 nm を用いた場合でも、S₁ 3T と金属 NP 間の振動エネルギー移動は振動モード選択的かつ高速であることが判明した。選択された振動モードも同様に、C-S 伸縮を含む環伸縮であった。

4-3-7. S₁ 3T と金属 NP の温度上昇

観測された熱エネルギー移動過程を詳しく考察するために、紫外光励起によって上昇する S₁ 3T と金属 NP の温度について議論する。チオフェンの熱容量は室温で 123.4 J/K mol である⁴¹。3T の熱容量をチオフェン環 3 つ分と仮定し、3T の熱容量を 370.2 J/K mol とする。S₁ 3T に与えた余剰エネルギーは、320 nm と 390 nm のエネルギー差として 5600 cm⁻¹ 程度である。全ての余剰エネルギーが S₁ 3T の温度上昇にのみ使われた場合、光励起直後に S₁ 3T は 180 K 程度温度上昇すると予想される。ここで、ピコ秒の紫外光を用いて生成された S₁ *trans*-stilbene

の瞬間的な温度上昇について調べた先行研究がある⁴²。 S_1 *trans*-stilbene のラマンスペクトルの温度依存性から、光励起直後は 65 K 程度温度が上昇していることがわかった。しかし全ての余剰エネルギーが S_1 *trans*-stilbene の温度上昇に使われた場合には 140 K の温度上昇が生じると予想される。これは、余剰エネルギーの一部は数ピコ秒以内に周囲の溶媒分子にも分配されているためだと理解された。先行研究と同様に周囲の溶媒にも余剰エネルギーが分配されると考えると、おおまかに余剰エネルギーの半分が S_1 3T の温度上昇に関わり、実質的には 80 K 程度の温度上昇が生じたと考えられる。

次に金属 NP の光励起によって生じる温度変化について考える。プラズモン励起で生じる AuNP 近傍の過渡的な温度変化について、ピコ秒時間分解表面増強アンチストークスラマン分光法による報告がある^{43,44}。これはプラズモンを光励起した直後の吸着物のアンチストークス散乱を、表面増強効果によって検出する手法である。ストークス・アンチストークス散乱の強度比を吸着分子の温度変化と考えた時、数ピコ秒以内に 100 K 程度の温度上昇が生じると報告されている。そのため金属 NP は光励起によって、NP 周辺の温度を数十ケルビン以上上昇させられる特性を有していると考えられる。波長 320 nm のポンプ光は、3T の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に共鳴していた(Figure 4-1)。しかし AuNP もまた 320 nm に共鳴する吸収帯を有していることに着目したい。そして 390 nm 付近では AuNP と AgNP の両方が吸収帯を持っている。

用いたポンプ光のフォトンフラックスから、3T と NP が光パルス内で励起される確率はそれぞれ 30% と 100% であることがわかり、 S_1 3T が生成された時には金属 NP も光励起されている可能性が高い。そのため 320 nm の光励起では 80 K 程度の熱エネルギーを持った S_1 3T と、100 K 程度の熱エネルギーを持った AuNP、光励起されていない AgNP がそれぞれ光励起直後に生成されることが考えられる。ポンプ光に 390 nm を用いた場合は、余剰エネルギーを持たない S_1 3T と、100 K 程度の熱エネルギーを持つ AuNP および AgNP が光励起直後に発生すると考えられる。本研究で観測した振動モード選択的かつ高速な熱エネルギーの移動過程は、320 nm のポンプ光では S_1 3T から AgNP へ、390 nm では AuNP および AgNP から S_1 3T へ流れる方向でエネルギーが移動した。これらのことから、熱エネルギーが移動する際には両者の間に熱エネルギーの勾配が生じていたと考えられる。

4-3-8. 振動モード選択的な高速エネルギー移動の推定機構

ここまでに明らかとなった、 S_1 3T の 670 cm^{-1} のラマンバンドに観測された高速な振動エネルギー移動過程の機構を Figure 4-7 に示す。光励起によって、 S_1 3T と金属 NP との間に熱エネルギーの勾配が生じた時、装置応答時間である 3.2 ps 以内に低エネルギー側へエネルギーが移動する。 S_0 3T の SERS スペクトルからは、3T の S 原子と金属原子の間に化学結合が形成されていることがわかった。ピコ秒時間分解蛍光分光法およびラマン分光法からは、観測された S_1 3T は金属 NP の表面から一定の距離離れた位置に存在することが示唆された。振動モードの選択性はおそらく S_0 3T と金属 NP の化学結合に由来すると考えられる。 S_0 3T の C-S 伸縮と Au-S または Ag-S 伸縮では、どちらも同じ S 原子の運動を含む振動であるため非調和カップリングが生じやすいと考えられる。二つの振動のカップリングは、その振動モード間に効率的なエネルギー流路を形成する。これによって S_0 3T と金属 NP との間で、S 原子の運動を含む振動モードでのみエネルギー移動が生じると考えられる。 S_0 3T の SERS スペクトルでは、 $620\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ の領域に C-S 伸縮と考えられるラマンバンドが観測された。 S_1 3T では 670 cm^{-1} にラマンバンドが現れており、 S_0 3T と似た振動数を持つ。 S_1 3T と S_0 3T の C-S 伸縮振動間でも振動カップリングによる熱エネルギー移動が起こるならば、金属 NP に吸着した

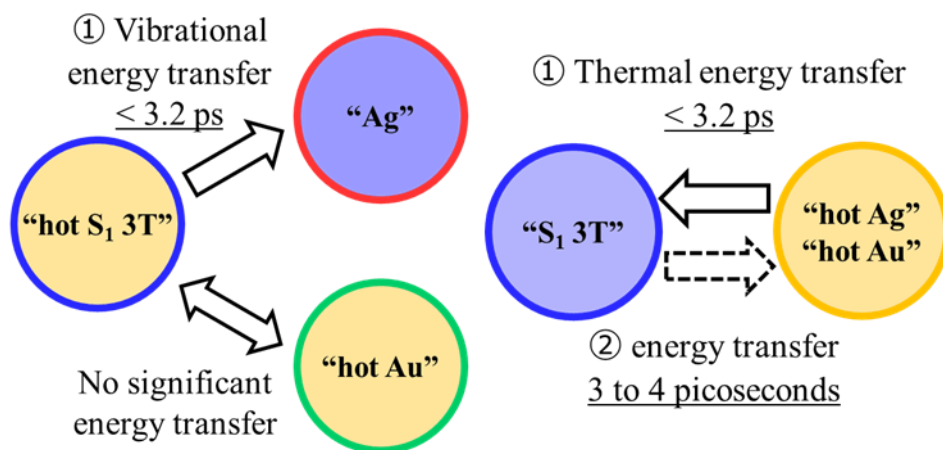


Figure 4-7. Schematic diagrams of mode selective vibrational energy transfer. Left and right panels show photoexcitation at 320 nm and 390 nm respectively. Energy transfer observed with thermal energy gradient.

3T を通じて S_1 3T と金属 NP 間でエネルギー移動が可能だと考えられる。本実験条件では、DTAC が溶解できる飽和量に近い濃度で 3T を加えている。金属 NP の表面積に対しては数層から数十層覆うのに十分な量の 3T が存在している。そのため 3T は金属 NP 近傍に濃縮されて存在し、振動カップリングによる 3T 分子間のエネルギー移動は起こると考えられる。したがって、本研究で観測された金属 NP 存在下における S_1 3T の C-S 伸縮振動領域でのみ観測された高速な熱エネルギー移動機構では、金属と分子の化学結合の形成および分子振動カップリングが重要であると結論づける。

電子励起状態分子のような反応性の高い分子種を、振動モード選択的に加熱および冷却可能なことについて考える。例えば導電性高分子 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)は光起電力材料としてよく用いられている。しかし P3HT の電子励起状態における特性の詳細については未知の部分も多く、盛んに研究が行われている。P3HT の電子励起状態はいくつかの振動モードの重ね合わせで変調されることが判明した^{45,46}。電子励起状態における振動波束は、機能発現において重要な電荷分離状態の生成に関与するとも考えられている。また P3HT の基本構造である poly-thiophene(PT)は、Ag の SERS 基盤に吸着した 3T の光励起によって合成可能であるとも報告されている⁹。本研究ではまさに、金属 NP 存在下における S_1 3T の振動モード選択的な振る舞いを観測した。 S_1 3T のように、P3HT や PT もまた電子励起状態において金属と高速かつ振動モード選択的なエネルギー移動を示す可能性がある。本研究で明らかになった 3T の特異な電子状態ダイナミクスに関する知見は、プラズモニックデバイスと光機能材料を組み合わせる近年の取り組みの中で重要な位置づけになると考えられる。

4-4 結論

本研究では、AgNP または AuNP 存在下における S_1 3T のピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定した。 S_1 3T では振動冷却によって、ラマンバンドのピーク位置の時間変化が観測された。振動モード選択的かつ高速な振動冷却過程を S_1 3T の C-S 伸縮振動の領域で観測し、C=C 伸縮領域では通常の振動冷却過程を観測した。 S_0 3T の低波数の SERS スペクトルから、AgNP と AuNP のどちらにおいても金属-S 伸縮の存在を観測した。 S_0 3T と金属間の新たな化学結

合による振動モードは、 S_0 3T の C-S 伸縮と振動カップリングを通じた効率的なエネルギー流路を形成したと思われる。振動励起された”hot S_1 3T”と光励起されていない AgNP 間において、C-S 伸縮振動領域の振動冷却は 3.2 ps 以内に完了した。光励起によって生成された”hot metal NP”と余剰エネルギーを与えていない S_1 3T 間においては、 S_1 3T の C-S 伸縮振動が 3.2 ps 以内に金属 NP から熱エネルギーを受け取ったことが示唆された。これらのエネルギー移動機構は、 S_0 3T を間に挟んだ振動カップリングによって説明できると考えた。本研究で提案した機構では、金属と分子の化学結合の形成および分子振動カップリングが重要である。金属 NP 近傍の光励起状態分子がもつ振動エネルギーを、振動モード選択的かつ高速に制御可能であるということは、プラズモニックデバイスと光機能性材料を組み合わせる機能の向上を試みる昨今の取り組みにおいて重要な知見を与えるとともに、光励起状態分子と金属 NP の相互作用といういまだ明らかでない基礎科学的な観点においても価値ある知見だと考えられる。

- (1) Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86 (17), 3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
- (2) Tyler, T. P.; Henry, A. I.; van Duyne, R. P.; Hersam, M. C. Improved Monodispersity of Plasmonic Nanoantennas via Centrifugal Processing. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2 (3), 218–222. <https://doi.org/10.1021/jz101690f>.
- (3) Solís, D. M.; Taboada, J. M.; Obelleiro, F.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J. Optimization of Nanoparticle-Based SERS Substrates through Large-Scale Realistic Simulations. *ACS Photonics* **2017**, 4 (2), 329–337. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00786>.
- (4) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26 (2), 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- (5) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (15), 5215–5217. <https://doi.org/10.1021/ja00457a071>.
- (6) Jeanmaire, D. L.; Duyne, R. P. van. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic. *Journal Electroanal Chemistry* **1977**, 84, 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6).
- (7) Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **1997**, 275 (5303), 1102–1106.

<https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>.

- (8) Sprague-Klein, E. A.; Negru, B.; Madison, L. R.; Coste, S. C.; Rugg, B. K.; Felts, A. M.; McAnally, M. O.; Banik, M.; Apkarian, V. A.; Wasielewski, M. R.; Ratner, M. A.; Seideman, T.; Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. Photoinduced Plasmon-Driven Chemistry in Trans-1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethylene Gold Nanosphere Oligomers. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (33), 10583–10592. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06347>.
- (9) Alaverdyan, Y.; Johansson, P.; Käll, M. Photo-Induced Transformations in 2,2':5',2''-Terthiophene Thin Films on Silver. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (12), 1445. <https://doi.org/10.1039/b515379d>.
- (10) Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting under Visible Illumination. *Nano Letters* **2011**, *11* (3), 1111–1116. <https://doi.org/10.1021/nl104005n>.
- (11) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. v.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Letters* **2013**, *13* (1), 240–247. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- (12) Brooks, J. L.; Frontiera, R. R. Competition between Reaction and Degradation Pathways in Plasmon-Driven Photochemistry. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (37), 20869–20876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02314>.
- (13) Brooks, J. L.; Chulhai, D. v.; Yu, Z.; Goodpaster, J. D.; Frontiera, R. R. Plasmon-Driven C–N Bond Cleavage Across a Series of Viologen Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (48), 29306–29313. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08179>.
- (14) Darby, B. L.; Auguié, B.; Meyer, M.; Pantoja, A. E.; le Ru, E. C. Modified Optical Absorption of Molecules on Metallic Nanoparticles at Sub-Monolayer Coverage. *Nature Photonics* **2016**, *10* (1), 40–45. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.205>.
- (15) Itoh, T.; Yamamoto, Y. S. Reproduction of Surface-Enhanced Resonant Raman Scattering and Fluorescence Spectra of a Strong Coupling System Composed of a Single Silver Nanoparticle Dimer and a Few Dye Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149* (24), 244701. <https://doi.org/10.1063/1.5061816>.
- (16) Bohlen, J.; Cuartero-González, Á.; Pibiri, E.; Ruhlandt, D.; Fernández-Domínguez, A. I.; Tinnefeld, P.; Acuna, G. P. Plasmon-Assisted Förster Resonance Energy Transfer at the Single-Molecule Level in the Moderate Quenching Regime. *Nanoscale* **2019**, *11* (16), 7674–7681. <https://doi.org/10.1039/C9NR01204D>.
- (17) Leitner, A.; Lippitsch, M. E.; Draxler, S.; Riegler, M.; Aussenegg, F. R. Fluorescence Properties of Dyes Adsorbed to Silver Islands, Investigated by Picosecond Techniques. *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry* **1985**, *36* (2), 105–109. <https://doi.org/10.1007/BF00694696>.
- (18) Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D.; Gryczynski, I.; Malicka, J.; Gryczynski, Z.; Aslan, K.; Lukomska, J.; Matveeva, E.; Zhang, J.; Badugu, R.; Huang, J. Advances in Surface-Enhanced Fluorescence.

- Journal of Fluorescence* **2004**, *14* (4), 425–441. <https://doi.org/10.1023/B:JOFL.0000031824.48401.5c>.
- (19) Iwata, K.; Hamaguchi, H. O. Microscopic Mechanism of Solute-Solvent Energy Dissipation Probed by Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (4), 632–637. <https://doi.org/10.1021/jp962010l>.
 - (20) Yamaguchi, S.; Hamaguchi, H.-O. Ultrafast Vibrational Relaxation in Photogenerated S1 α -Terthiophene in Solution by Femtosecond Time-Resolved Absorption/Emission and Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1994**, *227* (3), 255–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00832-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00832-9).
 - (21) Iwata, K.; Hamaguchi, H. Vibrational Cooling Kinetics of S1trans-Stilbene in Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solution Observed with Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, *29* (10–11), 915–918. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199810/11\)29:10/11<915::AID-JRS329>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199810/11)29:10/11<915::AID-JRS329>3.0.CO;2-K).
 - (22) Yoshida, K.; Iwata, K.; Nishiyama, Y.; Kimura, Y.; Hamaguchi, H. Local Structures in Ionic Liquids Probed and Characterized by Microscopic Thermal Diffusion Monitored with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.3691839>.
 - (23) Takaya, T.; Anan, M.; Iwata, K. Vibrational Relaxation Dynamics of β -Carotene and Its Derivatives with Substituents on Terminal Rings in Electronically Excited States as Studied by Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy in the near-IR Region. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (5), 3320–3327. <https://doi.org/10.1039/c7cp06343a>.
 - (24) Tokita, T.; Takaya, T.; Iwata, K. Development of a Highly Stable Picosecond Time-resolved Raman Spectrometer near Fourier-transform Limit with a Femtosecond Light Source. *Journal of Raman Spectroscopy* **2021**, *52* (12), 2051–2057. <https://doi.org/10.1002/jrs.6232>.
 - (25) Grebner, D.; Helbig, M.; Rentsch, S. Size-Dependent Properties of Oligothiophenes by Picosecond Time-Resolved Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (46), 16991–16998. <https://doi.org/10.1021/j100046a027>.
 - (26) Furukawa, Y.; Akimoto, M.; Harada, I. Vibrational Key Bands and Electrical Conductivity of Polythiophene. *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1), 151–156. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90870-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90870-8).
 - (27) Zerbi, G.; Chierichetti, B.; Ingänas, O. Vibrational Spectra of Oligothiophenes as Model of Polythiophenes. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94* (6), 4637–4645. <https://doi.org/10.1063/1.460592>.
 - (28) Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Fichou, D. Vibrational Studies of a Series of α -Oligothiophenes as Model Systems of Polythiophene. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (29), 11399–11404. <https://doi.org/10.1021/j100029a016>.
 - (29) Becker, R. S.; de Melo, J. S.; Macanita, A. L.; Elisei, F. Comprehensive Investigation of the Solution Photophysics and Theoretical Aspects of Oligothiophenes of 1-7 Rings. *Pure and*

- Applied Chemistry* **1995**, 67 (1), 9–16. <https://doi.org/10.1351/pac199567010009>.
- (30) Compagnini, G.; de Bonis, A.; Cataliotti, R. S.; Marletta, G. Spectroscopic Evidence for Adsorption-Induced Polymerisation of Terthiophene at Silver Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, 2 (22), 5298–5301. <https://doi.org/10.1039/b005892k>.
- (31) Nojima, Y.; Iwata, K. Viscosity Heterogeneity inside Lipid Bilayers of Single-Component Phosphatidylcholine Liposomes Observed with Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118 (29), 8631–8641. <https://doi.org/10.1021/jp503921e>.
- (32) Ohtani, R.; Tokita, T.; Takaya, T.; Iwata, K.; Kinoshita, M.; Matsumori, N.; Nakamura, M.; Lindoy, L. F.; Hayami, S. The Impact of Metal Complex Lipids on Viscosity and Curvature of Hybrid Liposomes. *Chemical Communications* **2017**, 53 (99). <https://doi.org/10.1039/c7cc07944c>.
- (33) Zhang, Y.; He, S.; Guo, W.; Hu, Y.; Huang, J.; Mulcahy, J. R.; David Wei, W. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>.
- (34) Sang, L.; Matz, D. L.; Pemberton, J. E. Understanding the Reaction Chemistry of 2,2':5',2''-Terthiophene Films with Vapor-Deposited Ag, Al, and Ca. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 34. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08127>.
- (35) Fletcher, M. C.; Vivoni, A.; Moore, M. M.; Lui, J.; Caldwell, J.; Prokes, S. M.; Glembocki, O.; Hosten, C. M. NIR-FT-SERS of 4''-Trimethylsilylethylsulfanyl-4,4'-Di(Phenyleneethynylene)Benzenethiol on Au Nanospheres. *Surface Science* **2008**, 602 (9), 1614–1621. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.038>.
- (36) Mukherjee, K.; Bhattacharjee, D.; Misra, T. N. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study of Isomeric Formylthiophenes in Silver Colloid. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 193 (2), 286–290. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5040>.
- (37) Galloway, C. M.; Etchegoin, P. G.; le Ru, E. C. Ultrafast Nonradiative Decay Rates on Metallic Surfaces by Comparing Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Signals of Single Molecules. *Physical Review Letters* **2009**, 103 (6), 063003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.063003>.
- (38) Koppal, V. v.; Patil, P. G.; Melavanki, R. M.; Kusanur, R. A.; Afi, U. O.; Patil, N. R. Exploring the Influence of Silver Nanoparticles on the Mechanism of Fluorescence Quenching of Coumarin Dye Using FRET. *Journal of Molecular Liquids* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111419>.
- (39) Deng, H.; Ray, P. C.; Ghann, W. E.; Uddin, J.; Samokhvalov, A.; Yu, H. Distance-Dependent Fluorescence Quenching on a Silver Nanoparticle Surface. **2019**. <https://doi.org/10.1246/cl.190684>.
- (40) Iwata, K. Effect of Pump and Probe Light Field on Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectra of S1trans-Stilbene. Disagreement between Stokes- and Anti-Stokes Scattering Frequencies. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75 (5), 1075–1082.

<https://doi.org/10.1246/bcsj.75.1075>.

- (41) Waddington, G.; Knowlton, J. W.; Scott, D. W.; Oliver, G. D.; Todd, S. S.; Hubbard, W. N.; Smith, J. C.; Huffman, H. M. Thermodynamic Properties of Thiophene. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71* (3), 797–808. <https://doi.org/10.1021/ja01171a010>.
- (42) Hamaguchi, H.; Iwata, K. Physical Chemistry of the Lowest Excited Singlet State of Trans - Stilbene in Solution as Studied by Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75* (5), 883–897. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.883>.
- (43) Keller, E. L.; Frontiera, R. R. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis. *ACS Nano* **2018**, *12* (6), 5848–5855. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01809>.
- (44) Keller, E. L.; Kang, H.; Haynes, C. L.; Frontiera, R. R. Effect of Silica Supports on Plasmonic Heating of Molecular Adsorbates as Measured by Ultrafast Surface-Enhanced Raman Thermometry. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14858>.
- (45) de Sio, A.; Troiani, F.; Maiuri, M.; Réhault, J.; Sommer, E.; Lim, J.; Huelga, S. F.; Plenio, M. B.; Rozzi, C. A.; Cerullo, G.; Molinari, E.; Lienau, C. Tracking the Coherent Generation of Polaron Pairs in Conjugated Polymers. *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 13742. <https://doi.org/10.1038/ncomms13742>.
- (46) Popp, W.; Polkehn, M.; Binder, R.; Burghardt, I. Coherent Charge Transfer Exciton Formation in Regioregular P3HT: A Quantum Dynamical Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (12), 3326–3332. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01105>.

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

Abstract

金属ナノ粒子(NP)は特異な光化学反応の場を提供する。従来の光反応に金属 NP を組み合わせることで、新たな光反応や光機能の向上を目指すという応用的な取り組みが行われている。しかし金属 NP の存在によって、光反応で生じる過渡分子種の反応ダイナミクスがどのような影響を受けるのか明らかではない。反応ダイナミクスの性質は、分子の構造や周囲とのエネルギー移動によって左右される。本研究では AgNP または AuNP 存在下において、過渡種であるターチオフエン(3T)ラジカルカチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定した。金属 NP が存在する場合、3T ラジカルカチオンの C-S 伸縮振動においてのみラマンバンド幅の増大が観測された。バンド幅は金属 NP 無しのものと比較して 50 cm^{-1} 増大していた。バンド幅の増大はその分子振動の位相緩和時間の加速に対応するため、3T ラジカルカチオンの C-S 伸縮振動の位相緩和は 0.2 ps 加速されたことがわかった。振動モード選択的な位相緩和時間の加速は光励起から 5 ps 程度までで観測され、それ以降では金属 NP が存在しない条件と一致した。考えられる可能性として2つの機構を提案した。ひとつは3T ラジカルカチオンの分子構造の歪みによってラマンバンドが分裂し、一見バンド幅の増大に観測されたという可能性である。3T の C-S 伸縮振動の領域は、骨格の歪みやねじれによってバンドの分裂が生じるため、金属 NP 存在下の S_0 3T の分子構造が3T ラジカルカチオンの安定構造に変化する過程が観測されたと考えられる。あるいは、金属原子と3T ラジカルカチオンの S 原子間における結合形成反応が生じている可能性である。3T ラジカルカチオンの生成直後、金属原子との結合形成に伴って、分子振動の位相が乱され 0.2 ps 加速されたと考えられる。現時点ではどのような機構に従って 3T ラジカルカチオンの振動モード選択的な位相緩和時間の加速が生じたのか明らかではない。しかし金属 NP の存在によって、反応過渡種は光励起から数ピコ秒以内に進行するような新たな反応経路を獲得していることが示唆された。

5-1 序論

金属ナノ粒子(NP)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は plasmon mediated chemical reactions (PMCR)と呼ばれ、特異な反応機構の存在が示唆されている¹⁻¹³。可視光照射による水の分解反応²や、導電性高分子の基本骨格であるターチオフェン(3T)の重合および開裂反応¹などが報告されている。近年ではさらに光機能性材料の性能をプラズモン共鳴によって向上させる試みが行われている^{14,15}。しかし光励起によって生成される過渡分子種の電子状態および構造変化ダイナミクスに金属 NP が与える影響は明らかでなく、機能性の向上はわずかにとどまっている。PMCR の反応機構を理解するうえで、光反応の初期過程に関する情報は重要である。単一の金属 NP に関して、フェムト秒時間分解散乱測定¹⁶、フェムト秒時間分解吸収測定¹⁷⁻¹⁹が行われている。プラズモン光励起時に NP 近傍に存在する電子基底状態分子に対して、ピコ秒時間分解表面増強ラマン分光法^{20,21}、フェムト秒誘導ラマン分光法²²などが行われている。一方で光励起によって生じた過渡分子種に関する超高速分光測定、特にラマン分光法による報告は知る限り存在しない。本研究では金属 NP という特異な反応場において、過渡分子種の光反応ダイナミクスを分子構造情報とともに実験的に追跡し、その反応場の性質解明を目指す。

分子構造に関する情報を豊富に含み、光反応の追跡に適した手法としてピコ秒時間分解ラマン分光法がある。この分光法によって種々の反応機構に関する知見が得られてきた。例えば *p*-ターフェニルと四塩化炭素の超高速二分子ラジカル反応を紹介する²³。*p*-ターフェニルの S_1 状態は通常 1-2 ns 程度の寿命であるが、四塩化炭素中では 5.6 ps にまで加速される。この時の S_1 ターフェニルのラマンスペクトルでは、特定の振動モードが選択的にブロードに観測された。ラマンバンド幅の増大は分子振動の位相緩和時間の加速に対応するため、ブロードになった振動モードが支配的な部位において、塩素ラジカルとの衝突反応が進行する可能性がある」と論じられた。

凝縮相の過渡種のラマンバンドの幅はたいてい数十波数程度であるため、それよりも狭い波数幅のラマンプローブ光を用いることで詳細な解析が可能になる。光電場のフーリエ変換関係によって、 10 cm^{-1} 以下の波数幅を要求するならば時間幅は数ピコ秒以上に制限される。

また過渡種の共鳴ラマン散乱を誘起するために、ラマンプロブ光の波長可変性は重要である。

本研究では既報のピコ秒時間分解ラマン分光計を拡張して新たな波長のフーリエ変換限界狭帯域ピコ秒光パルスを使用できるようにし、性能評価を行った。新たに得られたラマンプロブ光によって、金属 NP 存在下における 3T ラジカルカチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定し、金属 NP という光反応場の性質解明に取り組んだ。

5-2 実験

5-2-1. 試料の調製

試料は 4 章で作成したものと同一ものを用いた。

5-2-2. ピコ秒時間分解ラマン分光法

既報の装置²⁴を改良し、新たなラマンプロブ光の発生および性能評価を行った。ラマンプロブ光の光源には Ti:sapphire 再生増幅器(wavelength 800 nm, repetition 1 kHz, pulse duration < 100 fs)の基本波を波長変換して得た 532 nm のフェムト秒光パルスを用いた。得られたフェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルター(Sureblock, Ondax)で反射させることで狭帯域化を行った。反射後の光パルスのレイリー散乱光を分光器(SpectraPro HRS-300, Princeton Instruments, blaze wavelength: 500 nm, 1200 lines/mm)および電子冷却型 CCD 検出器(PIXIS-256E-SP, Princeton Instruments, 1024 × 256 pixels)の組み合わせで測定した。スリット関数を評価するために、Ne の輝線を同装置で測定した。ポンプ光には光パラメトリック増幅器を用いて得た紫外光を使用した。ラマンプロブ光は 0.2 μ J、ポンプ光は 2.0 μ J の出力で使用した。時間幅の評価には過渡吸収信号の立ち上がりを用いた。光学チョッパー(3501, New Focus)によって 500 Hz に変調したポンプ光で試料を光励起し、プロブ光の透過光をシリコンフォトダイオードで検出した。プロブ光の強度変化をロックインアンプ(LI-5640, NF Corp)によって記録した。

5-3 結果考察

5-3-1. 532 nm のラマンプロブ光の特性評価

フェムト秒 OPA 出力から得られた 532 nm の光パルス自体を体積グレーティングノッチフィルタで反射して得た光パルスの特性を評価するために、レイリー散乱光および Ne ランプの輝線、3T の過渡吸収測定を行った(Figure 5-1)。得られたレイリー散乱の波数幅をガウス関数による再現で見積もったところ、半値全幅で $9.2(6) \text{ cm}^{-1}$ であることがわかった。ただしこの幅にはスリット関数が含まれるため、Ne の輝線を測定した。Ne の輝線の波数幅は $3.3(4) \text{ cm}^{-1}$ であり、これがスリット関数である。スリット関数を除いたレイリー散乱の波数幅は、 8.6 cm^{-1} であることがわかった。時間幅を評価するために、3T の過渡吸収信号の立ち上がり時間を見積もった。この測定の装置応答時間をガウス関数と仮定すると、半値全幅で 2.0 ps であることがわかった。装置応答時間はポンプ光とプローブ光の相関関数によって決定されるが、ポンプ光には 100 fs 程度のフェムト秒光パルスを用いているため、得られた装置応答時間はプローブ光の時間幅で決まっていることがわかる。そのため体積グレーティングノッチフィル

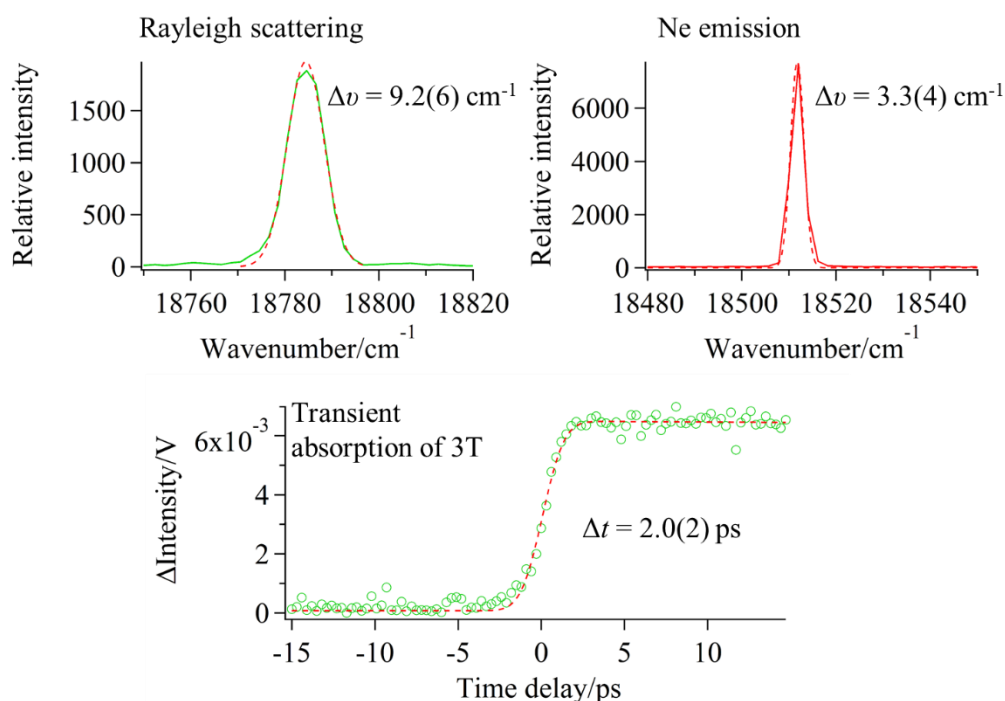


Figure 5-1. The Rayleigh scattering of the light pulse after the reflection by the volume grating notch filter, Ne emission line and transient absorption of S₁ 3T pumped at 320 nm.

ターによる反射で得た光パルスの時間幅は 2.0 ps である。波数幅 8.6 cm^{-1} かつ時間幅 2.0 ps のラマンプロブ光の特性は、ガウシアンの一変換限界 14.7 ps cm^{-1} に対して 1.2 倍であり、一変換限界に極めて近い性能であることが明らかになった。同様の手法で発生させた波長 632 nm の一変換限界ピコ秒光パルスは、波数幅 6.0 cm^{-1} かつ時間幅 3.2 ps の性能であった²⁴。体積グレーティングノッチフィルターが反射する成分は、波長で設計されている。同様のバンド幅の成分を反射した場合、短波長の設計になるほどエネルギー(波数)幅は広くなることが予想される。本研究で得られた 532 nm および 632 nm の波数幅の関係は妥当であり、対応する時間幅はほとんど波数成分の一変換関係によって生じていると考えられる。

5-3-2. 532 nm で観測される過渡種の帰属

Figure 5-2 に 3T の紫外可視吸収スペクトルを示す。光励起によって 3T は最低励起一重項状態へ遷移したのち、最低励起三重項状態へとその電子状態を変化させる。加えて 3T は多光子吸収によるイオン化反応でラジカルカチオン種を生じる可能性がある。S₁ 3T および T₁ 3T、そして 3T のラジカルカチオンの吸収帯は、可視域に幅広く存在し 532 nm のラマンプロブ光によってどの過渡種が観測されるかは定かでない。そこで 3T の過渡種のピコ秒時間分解ラマンスペクトルのポンプ光波長依存性を測定した。

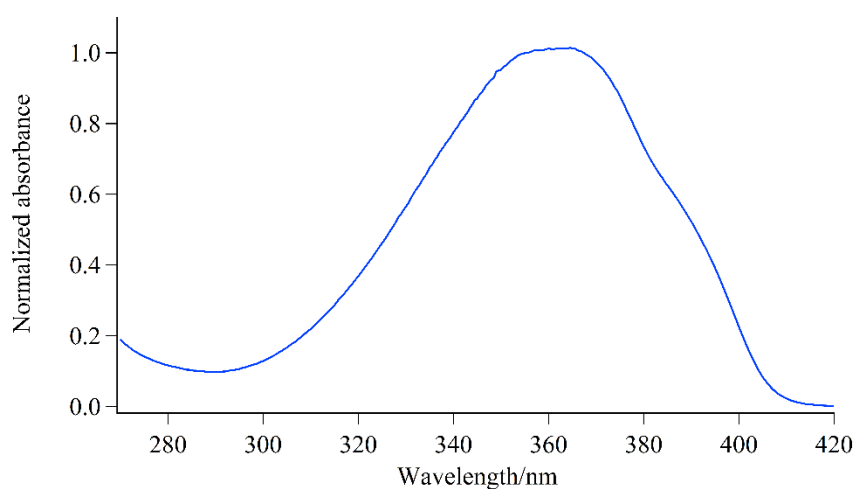


Figure 5-2. UV-Vis absorption spectra of 3T.

Figure 5-3 に 532 nm のラマンプロブ光で測定した 3T の過渡種のピコ秒時間分解ラマンスペクトルを示す。 溶媒にはエタノールを用いた。 3T の吸収極大に近い 350 nm をポンプ光に用いた場合、光励起直後から 200 ps 後までラマンバンドが観測された(Figure 5-3a)。 S₁ 3T

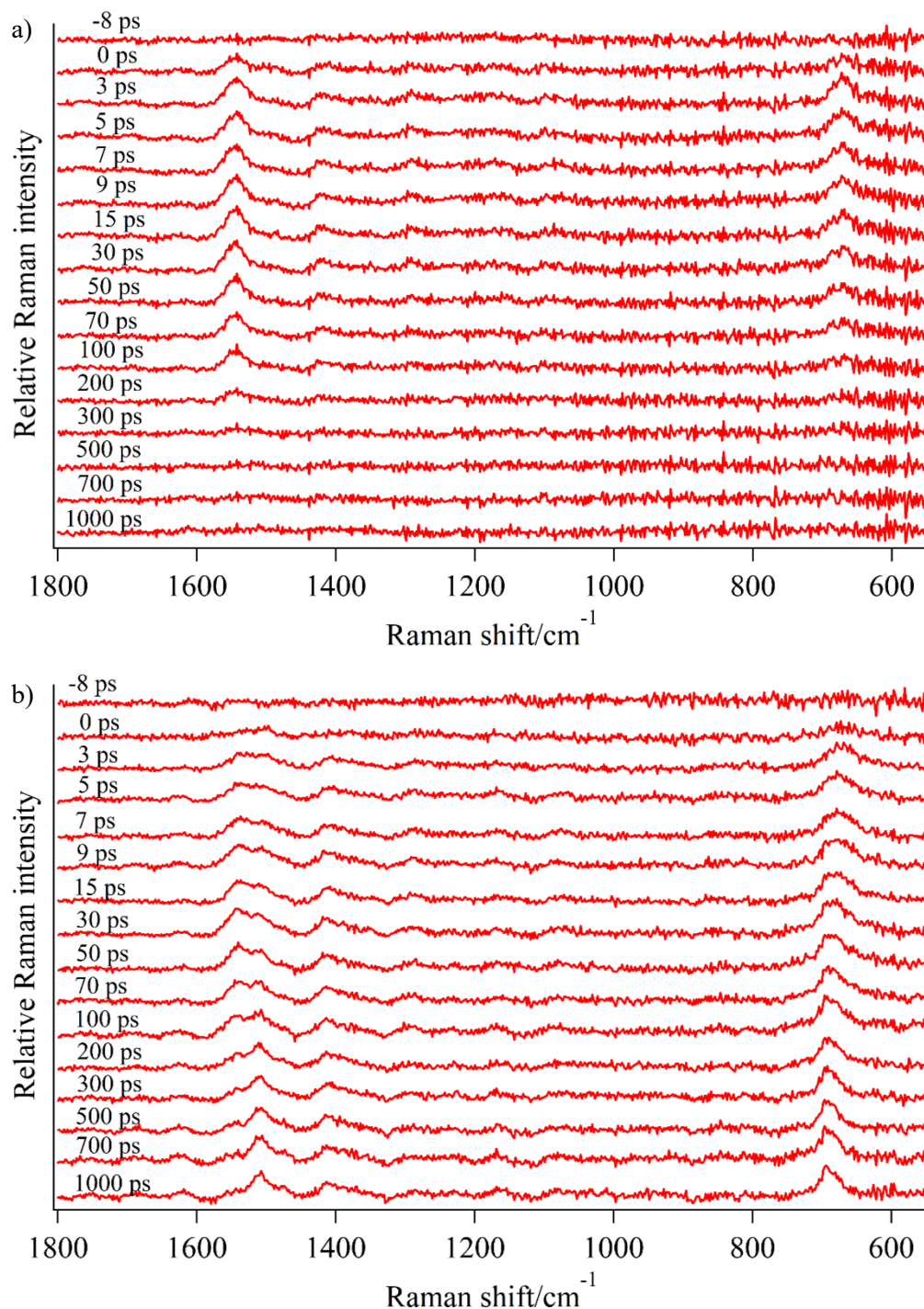


Figure 5-3. Picosecond time-resolved Raman spectra of photoexcited 3T at a) 350 nm, b)

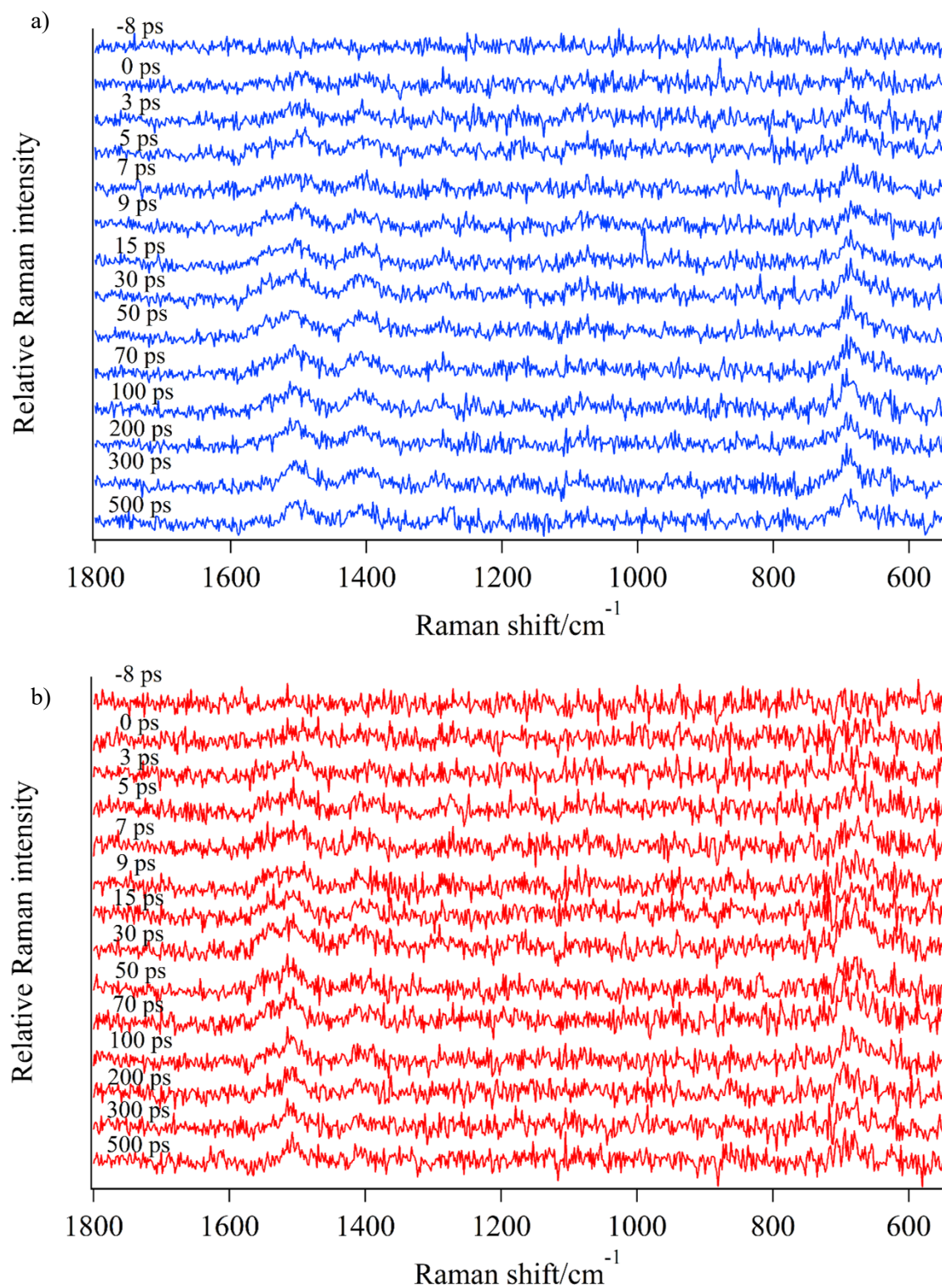
320 nm probed at 532 nm.

から $T_1 3T$ への転換は 180 ps 程度で進行すること、既報の $S_1 3T$ のスペクトルと良い一致を示すこと²⁵から 350 nm 励起で観測されたラマンバンドは $S_1 3T$ であると帰属した。一方で 200 ps 以降にラマンバンドは現れていないことから、転換後の $T_1 3T$ は 532 nm のラマンプロブ光で観測されないことが判明した。次に、波長の短い 320 nm をポンプ光に用いた同様の結果を Figure 5-3b に示した。光励起 0 ps から 1000 ps までの遅延時間の全てでラマンバンドが観測された。350 nm 励起時のラマンスペクトルとは形状が異なっていること、その形状は時間経過に伴って変化することがわかった。Figure 5-3b の 1540 cm^{-1} 付近に現れたラマンバンドは 200 ps 程度で消失しており、 $S_1 3T$ の減衰に対応している。 $3T$ の光励起で生じる過渡種として、1000 ps 以上の寿命を持つ種は $T_1 3T$ またはラジカルカチオンである。波長の短いポンプ光を用いた場合に観測されたこと、光励起直後から $S_1 3T$ とともにラマンバンドが生じているといったことから、 $3T$ のラジカルカチオンが観測された可能性が考えられる。波長 320 nm のポンプ光による光励起から 1000 ps 後のラマンバンドの位置を算出すると、低波数側から 692 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} であった。ナノ秒レーザーを光源とした 266 nm のポンプ光および 532 nm のプロブ光を用いて、アセトニトリル溶液中で測定された光励起から 10 ns 後の $3T$ のラジカルカチオンのピーク位置は、 697 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} であった²⁶。測定条件は異なるが、ラマンバンドの位置は良い一致を示した。これらのことから $3T$ を短波長の紫外光で光励起し 532 nm のラマンプロブ光で観測した場合、 $S_1 3T$ とともにラジカルカチオンが観測されることがわかった。

5-3-3. 金属 NP 存在下の $3T$ ラジカルカチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトル

4 章では、plasmon mediated chemical reactions(PMCR)の機構を解明すべく、過渡種として $S_1 3T$ を追跡した。本章では、過渡種であるラジカルカチオンが PMCR でどのような反応ダイナミクスを示す可能性があるのかを検討する。そのため以降では $S_1 3T$ の信号を軽減し、 $3T$ のラジカルカチオンに由来する信号を明瞭に観察するため、 $3T$ の吸収極大から短波長に離れた 283 nm をポンプ光に用いて測定した。Figure 5-4 に金属 NP 無し(DTAC ミセル水溶液中)、AgNP および AuNP 存在下で測定した $3T$ ラジカルカチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトル

ルを示す。AgNP および AuNP 存在下であっても、3T ラジカルカチオンの信号が観測された (Figure 5-4b, c)。また NP 無しのものと比較して、観測されるラマンバンドの本数や位置が類



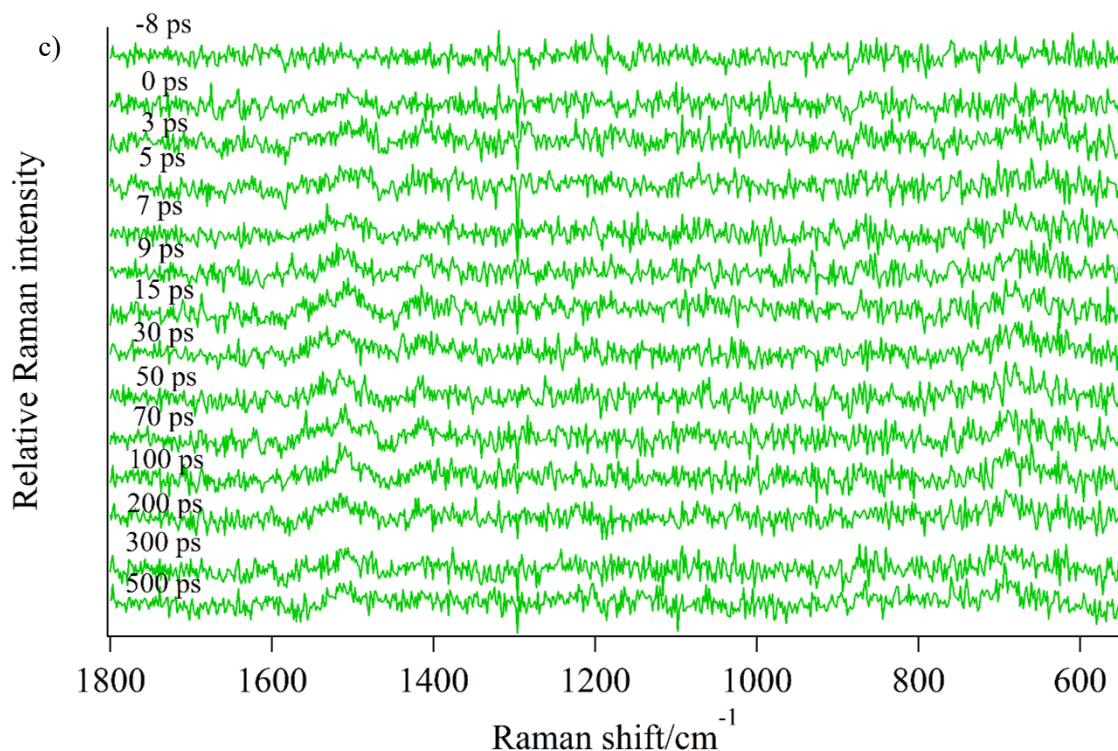


Figure 5-4. Picosecond time-resolved Raman spectra of 3T photoexcited at 286 nm a) without NP, b) with AgNP and c) with AuNP.

似していることがわかった。そのため 3T ラジカルカチオンは、金属 NP と化学結合を形成していないこと、分子の対称性が変化するほど構造変化していないことが示唆された。一方で、 680 cm^{-1} 付近のラマンバンドの幅は金属 NP の存在によって広がっていることがわかる。特に光励起から数ピコ秒の早い時刻で顕著である。その他の 1410 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} のラマンバンドではそのようなバンド幅の増大は一見見られない。ここで各条件におけるラマンバンドの位置の時間変化およびバンド幅の時間変化を Figure 5-5 および Figure 5-6 に示す。ラマンバンドの位置の時間変化は振動冷却過程や分子構造の変化を反映しうる。しかし 3T ラジカルカチオンのピーク位置の時間特性は金属 NP の有無で変化しないことがわかった。ピーク位置の詳細な解析によって、3T ラジカルカチオンは金属 NP と直接的な接触をしていないことが確かめられた。次に Figure 5-6 の各ラマンバンドの半値全幅の時間変化について考察する。NP がいない場合、どのラマンバンドもおおよそ 50 cm^{-1} の半値全幅を持つ。 1410 cm^{-1} および 1510 cm^{-1} のラマンバンドでは AgNP と AuNP のどちらであっても 50 cm^{-1} 程度のバンド幅で一致している。しかし光励起直後の 680 cm^{-1} のラマンバンドでは、金属 NP の存在によってバンド幅は

100 cm^{-1} 程度まで広がった。その後光励起から 10 ps 程度で NP 無しのバンド幅と同じ値になった。ラマンスペクトルからも明らかなように、光励起から 5 ps 以内で顕著に 680 cm^{-1} のラマンバンドの幅は金属 NP の存在によって広がった。ラマンバンドの幅は振動位相の緩和時間に相当する。これはローレンツ関数のフーリエ変換が指数関数であることから理解することができる。過渡種の分子振動の位相緩和時間は、数ピコ秒で進行する高速な構造変化が起きる場合に加速される。あるいは凝縮相においては、周辺分子との衝突や衝突による化学反応によって加速されうる²³。どの場合でも分子構造の特定の箇所に局在化された基準振動について、その分子振動が周辺環境からの位相変調を受けやすいならば、振動位相緩和は加速されラマンバンド幅は増大する。このような理解に基づいて、3T ラジカルカチオンの光励起初期に 680 cm^{-1} のラマンバンド幅の増大を考察する。光励起から 3-5 ps の半値全幅を平均すると、NP 無しでは 34 cm^{-1} 、AgNP および AuNP 存在下では 84 cm^{-1} および 92 cm^{-1} であった。NP 無しのものと比較すると、金属 NP の存在によってバンド幅は 50 cm^{-1} 程度広がった。複数のローレンツ関数の畳み込みはローレンツ関数であり、新たに得られた関数の半値全幅はもとの半値全幅の和で表される。そのため金属 NP によって発生した新たな緩和過程の影響は、NP 無しで得られたバンド幅との差である 50 cm^{-1} に反映されている。ローレンツ関数のフーリエ変換ではバンド幅と位相緩和時間の積が 10 cm^{-1} ps 程度であるため、50 cm^{-1} のバンド幅の増大は 0.2 ps の振動位相緩和に相当する。3T ラジカルカチオンの 680 cm^{-1} のラマンバンドは C-S 伸縮であり²⁶、金属 NP の存在によってこの振動モードの位相緩和が 0.2 ps 加速されたことが判明した。位相緩和の加速は振動モード選択的に観測されたことから、3T ラジカルカチオンの C-S 伸縮周りでなんらかの位相変調を金属 NP が与えていると考えられる。現在この現象の詳細な機構は判明していないが、いくつかの可能性を考えてみる。

ひとつはチオフェン環の歪みの影響である。S₀3T およびその他のオリゴチオフェン類では、C-S 伸縮振動の領域はチオフェン環の歪みによってバンドが分裂する²⁷。3T ラジカルカチオンでも同様にチオフェン環の歪みによって C-S 伸縮バンドの分裂が起こると考えられるならば、光励起から 3-5 ps において 680 cm^{-1} のバンドは分裂していたがプローブ光の波数幅 8.6 cm^{-1} によって分割されずに観測された可能性が考えられる。いくつかのバンドが分割されな

かったことで、一見バンド幅が広がったように観測された可能性がある。チオフェン環の歪

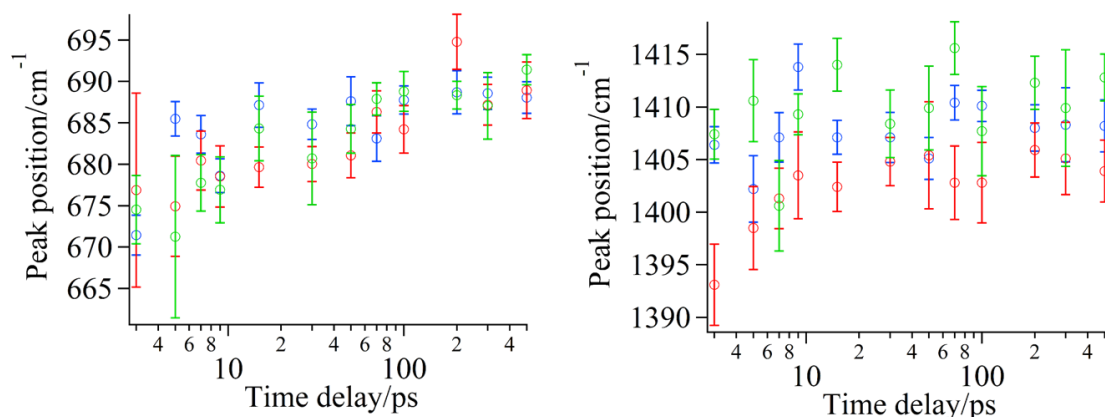


Figure 5-5. The time-dependence of peak positions for Raman bands of 3T radical cation. Blue circles are without metal NP, red circles are with AgNP and green circles are with AuNP.

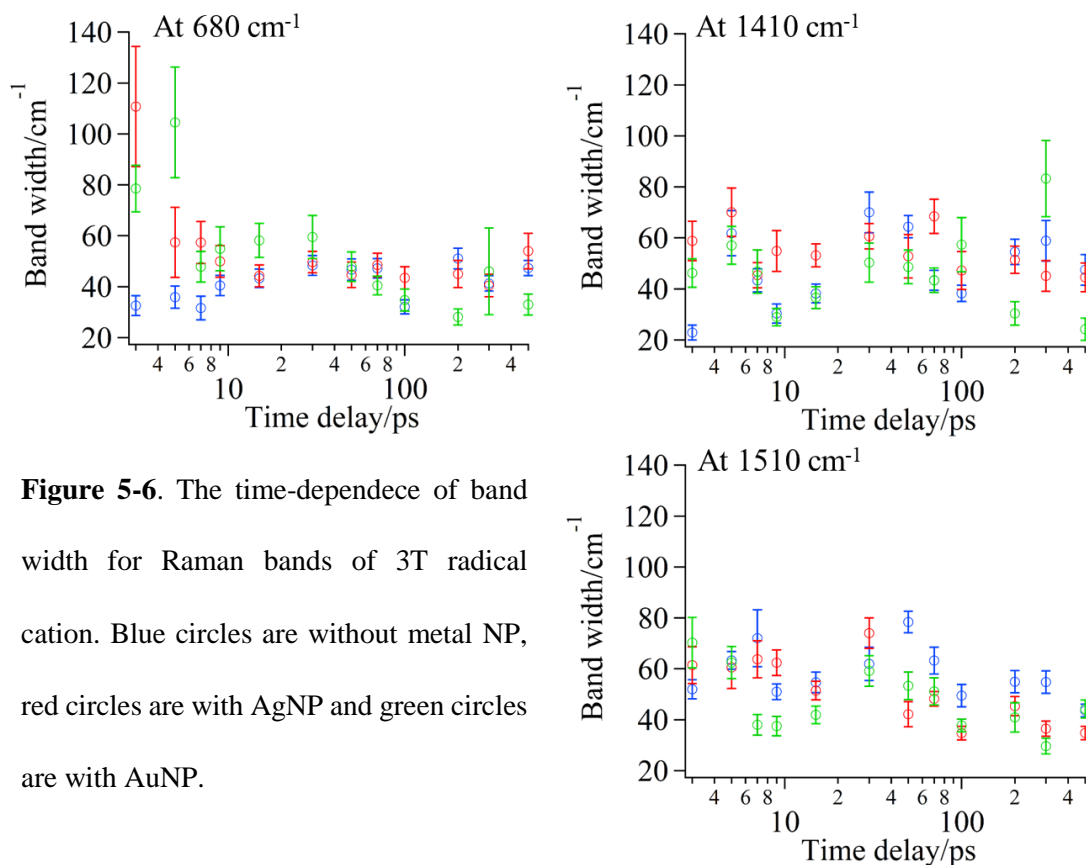


Figure 5-6. The time-dependence of band width for Raman bands of 3T radical cation. Blue circles are without metal NP, red circles are with AgNP and green circles are with AuNP.

みが数ピコ秒で解消されたことで、最終的には NP 無しのものと同程度のバンド幅に観測されたと解釈できる。この考えでは、光励起直後に 3T ラジカルカチオンのチオフェン環に歪みがあることを仮定した。ここで S_0 3T の表面増強ラマンスペクトルを読み解くことは、この解釈の助けになると考えられる。Figure 5-7 に He-Ne レーザーで測定した S_0 3T の表面増強ラマンスペクトルを示す。DTAC に可溶化された S_0 3T は通常の溶液中と同様に 680 cm^{-1} 付近に複数のラマンバンドが確認された。信号雑音比の影響で、Figure 5-7 上ではブロードに見えている。結晶やフィルムのような固体ではこの範囲にひとつのラマンバンドしか現れないが、溶液中では 3T のねじれ等によって複数のラマンバンドが現れる。赤および緑線で示した表面増強ラマンスペクトルにおいても、 $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ の範囲で複数のラマンバンドが確認された。このことから、 S_0 3T は金属 NP 存在下においてもねじれた構造や歪んだ構造を示すことがわかった。一方で 3T ラジカルカチオンの安定構造もまたねじれた構造である。溶液中の S_0 3T はいくつかのねじれた構造間をほとんど自由に行き来できるが、ラジカルカチオンではいくつかのねじれた構造間にエネルギー障壁があり、自由に構造変化できないことが計算されている²⁸。そのため S_0 状態の 3T が金属 NP の影響で特定のねじれた構造をとるならば、光励起直

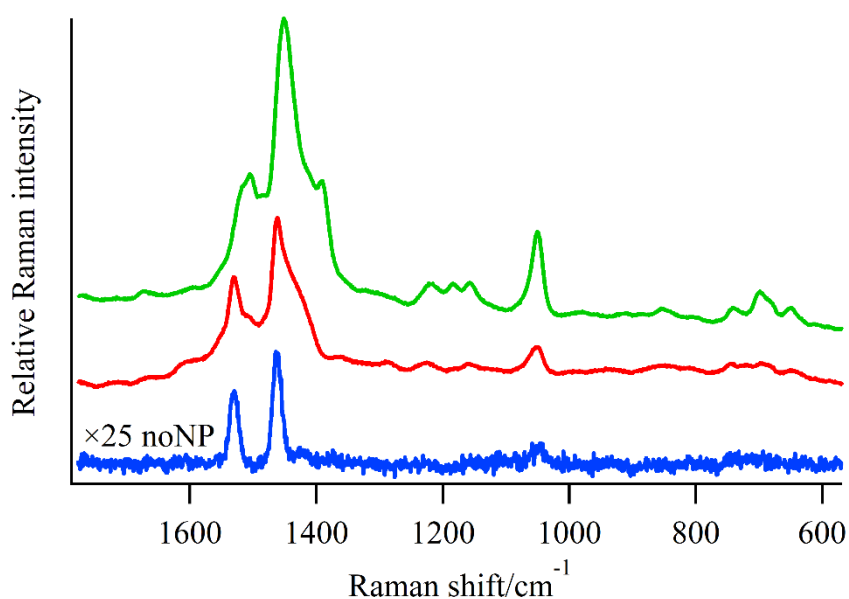


Figure 5-7. Surface enhanced Raman spectra of S_0 3T without NP (blue trace), with AgNP (red trace) and with AuNP (green trace).

後はラジカルカチオンの安定構造と異なる可能性があり、過渡ラマンスペクトルにおいてラマンバンドの分裂として観測されることが考えられる。この場合、ピコ秒時間分解ラマンスペクトルで観測されたバンド幅の時間変化はバンド分裂の解消であり、3T ラジカルカチオンのねじれ構造の緩和に対応すると考えられる。金属 NP の存在によって生じた 3T ラジカルカチオンのねじれ構造緩和は 5 ps 程度で進行すると言える。

異なる可能性として、金属原子と S 原子の親和性の高さに由来する影響を考える。表面増強ラマンスペクトルの測定によって、 S_0 3T は AgNP および AuNP のどちらであっても金属-S 伸縮を示すことがわかった。 S_0 3T は S 原子を通じて金属 NP と化学結合を形成する。 S_1 3T の場合とは異なり、3T ラジカルカチオンは電子基底状態である。そのため 3T ラジカルカチオンは金属表面近傍であっても蛍光消光現象のような失活をしないと考えられる。つまり 3T ラジカルカチオンは金属表面近傍に発生しうる。観測されたピコ秒時間分解ラマンスペクトルには、金属表面近傍と離れた位置の両方に存在する分子種が反映されていると考えられる。光励起直後、金属表面近傍の 3T ラジカルカチオンが金属原子と化学結合を形成する反応経路が存在する場合、S 原子の運動を含む分子振動の位相が乱れることが予想される。この位相乱れが、0.2 ps の振動位相緩和の加速に対応すると考えられる。数ピコ秒の時間経過に伴ってバンド幅が減少する原因として、化学結合の形成によってプローブ光の共鳴波長から外れた可能性、振動冷却に伴って結合反応の活性化エネルギーを越えられなくなった可能性を考えている。どちらであっても 3T ラジカルカチオンと金属原子の結合反応は数ピコ秒で進行する高速な反応であると言える。

上記 2 つの機構あるいはその他の機構も組み合わさった複合的な要因によって、3T ラジカルカチオンの光励起直後、C-S 伸縮振動のバンドでのみバンド幅の増大が現れたのだと考えている。振動モード選択的なバンド幅の増大、つまり位相緩和時間の加速は、その基準振動が支配的な分子内の反応活性部位の推定に役立つ。3T は金属 NP の存在によって進行する新たな光化学反応を示す分子の一種であるが、それら反応は 3T の S 原子近傍で数ピコ秒というスケールで進行している可能性が考えられる。ラマンバンドの幅を議論するためには狭帯域なラマンプローブ光が必要である。フーリエ変換限界の極限に達する性能を持つラマンブ

ローブ光を用いたピコ秒時間分解ラマン分光計の実現によって、このような反応機構の推定が可能になった。

5-4. 結論

金属 NP がもたらす特異な光化学反応の場の詳細を明らかにするため、光励起で生じる過渡分子種のピコ秒時間分解ラマンスペクトルの測定を行った。ピコ秒時間分解ラマン分光計で用いるラマンプローブ光として、新たに波長 532 nm のフーリエ変換限界パルスの発生および性能評価を行った。PMCR を示す分子として知られる 3T をプローブとして、金属 NP 存在下で 3T の過渡種を測定することにした。ポンプ光の波長依存性によって、波長 532 nm のラマンプローブ光で測定される過渡種は S_1 3T と 3T ラジカルカチオンであることを示した。DTAC ミセル溶液中および、AgNP または AuNP 存在下でも同様に 3T ラジカルカチオンのラマン信号が観測された。3 本のラマンバンド、 680 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} の位置の時間変化の様子は NP の有無によらないことがわかった。しかし光励起から 5 ps 後程度まで 680 cm^{-1} のラマンバンドの幅は、金属 NP の存在によって NP 無しの場合と比べて 50 cm^{-1} 程度広がった。ラマンバンドの幅は、ローレンツ関数のフーリエ変換から考えると振動位相緩和時間に対応する。バンド幅の 50 cm^{-1} の広がり、分子振動の位相緩和が 0.2 ps 加速されたことを意味する。この現象について 2 つの可能性を議論した。ひとつはバンド幅の広がり、ラマンバンドの分裂によって一見広がったように見えている可能性である。これは、3T ラジカルカチオンのねじれ構造の緩和と関連付けて議論した。もうひとつは、3T ラジカルカチオンの S 原子周りで金属 NP との結合形成反応が進行する可能性である。反応によって、分子振動の位相が乱れたことが、位相緩和時間の加速に相当すると議論した。その他の可能性も否定はしていない。しかしどの場合であっても、3T ラジカルカチオンは光励起から 5 ps 秒程度の間に金属 NP の存在によって新たな反応ダイナミクスを獲得したことは確かである。

- (1) Alaverdyan, Y.; Johansson, P.; Käll, M. Photo-Induced Transformations in 2,2':5',2''-Terthiophene Thin Films on Silver. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8 (12), 1445. <https://doi.org/10.1039/b515379d>.
- (2) Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting under Visible Illumination. *Nano Letters* **2011**, 11 (3), 1111–1116. <https://doi.org/10.1021/nl104005n>.
- (3) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. v.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Letters* **2013**, 13 (1), 240–247. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- (4) Brooks, J. L.; Frontiera, R. R. Competition between Reaction and Degradation Pathways in Plasmon-Driven Photochemistry. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (37), 20869–20876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02314>.
- (5) Brandt, N. C.; Keller, E. L.; Frontiera, R. R. Ultrafast Surface-Enhanced Raman Probing of the Role of Hot Electrons in Plasmon-Driven Chemistry. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7 (16), 3178–3185. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01453>.
- (6) Zhan, C.; Chen, X.-J.; Yi, J.; Li, J.-F.; Wu, D.-Y.; Tian, Z.-Q. From Plasmon-Enhanced Molecular Spectroscopy to Plasmon-Mediated Chemical Reactions. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, 2 (9), 216–230. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0031-9>.
- (7) Crampton, K. T.; Fast, A.; Potma, E. O.; Apkarian, V. A. Junction Plasmon Driven Population Inversion of Molecular Vibrations: A Picosecond Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study. *Nano Lett* **2018**, 18, 5791–5796. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02438>.
- (8) Keller, E. L.; Frontiera, R. R. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis. *ACS Nano* **2018**, 12 (6), 5848–5855. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01809>.
- (9) Zhang, Y.; He, S.; Guo, W.; Hu, Y.; Huang, J.; Mulcahy, J. R.; Wei, W. D. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chemical Reviews* **2018**, 118 (6), 2927–2954. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>.
- (10) Keller, E. L.; Kang, H.; Haynes, C. L.; Frontiera, R. R. Effect of Silica Supports on Plasmonic Heating of Molecular Adsorbates as Measured by Ultrafast Surface-Enhanced Raman Thermometry. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14858>.
- (11) Brooks, J. L.; Chulhai, D. v; Yu, Z.; Goodpaster, J. D.; Frontiera, R. R. Plasmon-Driven C–N Bond Cleavage Across a Series of Viologen Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123 (48), 29306–29313. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08179>.
- (12) Gan, X. Y.; Keller, E. L.; Warkentin, C. L.; Crawford, S. E.; Frontiera, R. R.; Millstone, J. E. Plasmon-Enhanced Chemical Conversion Using Copper Selenide Nanoparticles. *Nano Letters* **2019**, 19 (4), 2384–2388. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05088>.
- (13) Kherbouche, I.; Luo, Y.; Félidj, N.; Mangeney, C. Plasmon-Mediated Surface Functionalization:

- New Horizons for the Control of Surface Chemistry on the Nanoscale. *Chemistry of Materials* **2020**, 32 (13), 5442–5454. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00921>.
- (14) Wang, D. H.; Kim, D. Y.; Choi, K. W.; Seo, J. H.; Im, S. H.; Park, J. H.; Park, O. O.; Heeger, A. J. Enhancement of Donor - Acceptor Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, 50 (24), 5519–5523. <https://doi.org/10.1002/anie.201101021>.
 - (15) Kishore Kumar, D.; Kříž, J.; Bennett, N.; Chen, B.; Upadhayaya, H.; Reddy, K. R.; Sadhu, V. Functionalized Metal Oxide Nanoparticles for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): A Review. *Materials Science for Energy Technologies* **2020**, 3, 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.03.003>.
 - (16) Itoh, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. Femtosecond Light Scattering Spectroscopy of Single Gold Nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2001**, 79 (11), 1667–1669. <https://doi.org/10.1063/1.1402962>.
 - (17) Logunov, S. L.; Ahmadi, T. S.; El-Sayed, M. A.; Khoury, J. T.; Whetten, R. L. *Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy*; 1997.
 - (18) Zhang, J. Z. Ultrafast Studies of Electron Dynamics in Semiconductor and Metal Colloidal Nanoparticles: Effects of Size and Surface. **1997**.
 - (19) Zhang, X.; Huang, C.; Wang, M.; Huang, P.; He, X.; Wei, Z. Transient Localized Surface Plasmon Induced by Femtosecond Interband Excitation in Gold Nanoparticles. *Scientific Reports* **2018**, 8 (1), 10499. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28909-6>.
 - (20) Kozich, V.; Werncke, W. The Vibrational Pumping Mechanism in Surface-Enhanced Raman Scattering: A Subpicosecond Time-Resolved Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (23), 10484–10488. <https://doi.org/10.1021/jp101219e>.
 - (21) Brandt, N. C.; Keller, E. L.; Frontiera, R. R. Ultrafast Surface-Enhanced Raman Probing of the Role of Hot Electrons in Plasmon-Driven Chemistry. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7 (16), 3178–3185. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01453>.
 - (22) Frontiera, R. R.; Henry, A. I.; Gruenke, N. L.; van Duyne, R. P. Surface-Enhanced Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2 (10), 1199–1203. <https://doi.org/10.1021/jz200498z>.
 - (23) Iwata, K. Ultrafast Bimolecular Radical Reaction between S¹ p-Terphenyl and Carbon Tetrachloride: Mode-Specific Acceleration of Vibrational Dephasing in Reactant Molecule. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39 (11), 1512–1517. <https://doi.org/10.1002/jrs.2104>.
 - (24) Tokita, T.; Takaya, T.; Iwata, K. Development of a Highly Stable Picosecond Time-resolved Raman Spectrometer near Fourier-transform Limit with a Femtosecond Light Source. *Journal of Raman Spectroscopy* **2021**, 52 (12), 2051–2057. <https://doi.org/10.1002/jrs.6232>.
 - (25) Yamaguchi, S.; Hamaguchi, H.-O. Ultrafast Vibrational Relaxation in Photogenerated S¹ α -Terthiophene in Solution by Femtosecond Time-Resolved Absorption/Emission and Picosecond

- Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1994**, 227 (3), 255–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00832-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00832-9).
- (26) Clarke, T. M.; Gordon, K. C.; Wing, S. C.; Phillips, D. L.; Wagner, P.; Officer, D. L. Raman Spectroscopy of Short-Lived Terthiophene Radical Cations Generated by Photochemical and Chemical Oxidation. *ChemPhysChem* **2006**, 7 (6), 1276–1285. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500680>.
- (27) Furukawa, Y.; Akimoto, M.; Harada, I. Vibrational Key Bands and Electrical Conductivity of Polythiophene. *Synthetic Metals* **1987**, 18 (1), 151–156. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90870-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90870-8).
- (28) Emmi, S. S.; Poggi, G.; D'Angelantonio, M.; Russo, M.; Favaretto, L. The Solvatochromic Effect on Some Oligothiophene Radical Cations: A Pulse Radiolysis and Semiempirical Investigation. In *Radiation Physics and Chemistry*; 2003. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00047-1).

6 章 総括

本研究ではフェムト秒レーザーを光源に用いた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、金属ナノ粒子(NP)がもたらす特異な光化学反応場の性質解明に取り組んだ。第三章で製作し第五章で改良を施した本装置によって、中心波長 632 nm の光パルス($\Delta\nu = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta t = 3.2 \text{ ps}$)と 532 nm の光パルス($\Delta\nu = 8.6 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta t = 2.0 \text{ ps}$)を得ることに成功した。これら極限的な性能を持つラマンプロブ光によって、金属 NP 存在下で発生させた過渡種の詳細なラマンスペクトルの測定が可能になった。第四章では電子励起状態分子である S_1 terthiophene(3T)の振動モード選択的な高速振動エネルギー移動過程について述べた。過渡種の振動冷却過程は通常、どの振動モードにおいても同様である。しかし金属 NP の存在によって装置の応答時間内に完了する高速なエネルギー移動過程が観測された。励起波長の依存性によって、 S_1 3T と金属 NP の間で進行するエネルギー移動の方向を制御できることが明らかになった。 S_1 3T の C-S 伸縮振動でのみ進行すること、 S_0 3T の S 原子が金属原子と化学結合を形成しているという実験事実から、以下の反応機構を提案した。金属と結合した S_0 3T は金属 NP との効率的なエネルギー流路を形成し、 S_1 3T の C-S 伸縮と振動カップリングを通じたエネルギー移動経路を形成することで、金属 NP と S_1 3T の振動モード選択的な高速振動エネルギー移動過程を引き起こしたというモデルである。金属 NP と直接接触していないにも関わらず、 S_1 3T は金属 NP と高速な振動エネルギー移動経路を獲得した。第五章では過渡種として 3T ラジカルカチオンを測定した。光励起から 3, 5 ps 後の C-S 伸縮のラマンバンドの幅が、金属 NP の存在によって 50 cm^{-1} 広がる現象を観測した。ラマンバンドの幅の増加は、その分子振動の位相緩和時間の加速に対応するため、3T ラジカルカチオンの C-S 伸縮の振動位相緩和時間は金属 NP によって 0.2 ps 加速されたことが明らかになった。3T ラジカルカチオンの高速なねじれ構造の変化に起因する機構と、金属と 3T ラジカルカチオンの S 原子が化学結合を形成する機構の二つのモデルを提案した。金属 NP 近傍で、3T ラジカルカチオンは高速な分子構造変化の反応経路を獲得した。 S_1 3T および 3T ラジカルカチオンといった異なる性質の過渡種を測定することで、金属 NP は反応過渡種に対してエネルギー移動反応および構造変化反応を引き起こすことが実験的に明らかになった。

謝辞

本論文は著者が学習院大学大学院 自然科学研究科 化学専攻 博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

指導教員である学習院大学 理学部 岩田耕一 教授には、学部修士博士と計 6 年間素晴らしい研究環境を提供していただいたことに深く感謝する。またどのようなアイデアであっても受け止め議論していただいたこと、主体性を尊重していただいたことによって研究の楽しみ方も教えていただいたように思い、深く感謝している。岩田研究室で過ごした経験は今後の研究者人生において根幹をなすと確信している。

学習院大学 理学部 河野淳也 教授、学習院大学 理学部 齊藤結花 教授には、物理化学研究室の一員としてご指導ご鞭撻いただいたことに深く感謝する。卒業研究発表会、修士論文審査会、博士の中間報告会など様々な場面でいただいたご指摘によって研究を洗練することができ、深く感謝している。大輪講や予聴会などの休憩時間には、研究や研究以外のお話をしていただいたことも深く記憶に残っている。

富山県立大学 工学部 高屋智久 准教授には、学部および修士 1 年の間岩田研究室の助教として大変お世話していただいた。謝辞の執筆にあたり思い返したところ、研究室では 2 年間しか被っていなかったということに驚きを隠せない。もっと長い期間過ごしたと思うほどのご指導をいただいたことに深く感謝する。

学習院大学 理学部 浅見祐也 助教には、研究の意義や伝え方を学ばせていただき感謝している。隣の研究室ということもあり、物化研合同イベントや学生教員が集うイベントでは大変よくしていただいた。「新規性を考える会」や「浅見会」では、ざっくばらんに研究者として必要な危機感や将来を考える機会をいただき、深く感謝している。

学習院大学 理学部 近藤崇博 助教には、金属ナノ粒子やプラズモンの性質について議論していただいたことに深く感謝している。独学的に始めたプラズモン関連の研究に取り組むうえで身近な専門家と議論できることは大変心の励みになり、研究を推進することができた、深く感謝する。

学習院大学 理学部 高門輝 助教には、修士 2 年から博士まで岩田研究室の助教として大変お世話していただき、深く感謝している。修士も博士も至らぬ点が多々ある学生であったと思われるが、広い心で受け止めていただいた。生体関連の研究の出身ということで、今までにない新たな視点や知識を共有していただいたことは大きな財産になった、深く感謝している。おかげさまで来年度から従事する生体関連分子の研究活動に思い切り飛び込んでいくことができる。

ここに記しきれない多くの方々の支えがあって、本論文を執筆することができた。奇跡的にも学部から博士まで常に研究の楽しさや自身の能力の向上を実感しながら駆け抜けることができた。これは関わってくださった方々に恵まれたからである、深く感謝している。

最後に、自分のやりたいことは好きなだけやりきってくれと自由にさせていただいた両親に深く感謝している。家に帰れば温かく迎えていただいたり、研究についても雰囲気把握しようとしていただいたり、何も否定することなく育てていただいたりしたことに対して深く感謝している。

