

レーザーによる新化学現象の探索：60年代後半から現在まで

増原 宏

台湾・国立交通大学・理学院・応用化学系及び分子科学研究所

Exploratory Research on New Molecular Phenomena Induced by laser

Irradiation: From Late 1960's to Present

Hiroshi MASUHARA (Masuhara@masuhara.jp)

National Chiao Tung University, Taiwan

Laser-induced photochemical reaction of molecular solids is interpreted as an evolution from molecular electronic excitation to morphological changes, where excited states, chemical intermediates, and products are coupled spatially and temporarily and cooperatively work. Photochromic reaction of spiro-naphthoxazine molecular crystals, surface protrusion of poly(thiophene) film, laser ablation of polymer films and organic crystals induced by pulsed laser and near-field irradiations are presented as typical examples, and their dynamics and mechanism are discussed. Early history of photochemistry studies utilizing pulsed lasers and future perspective of solid laser photochemistry are also briefly described.

1. はじめに

私は1965年に東北大理学部化学の小泉正夫先生の研究室で光化学の研究を始めたが、当時は生成物の解析から反応機構を考察する段階から、反応中間体を直接測定する時代に入るところであった。反応中間体分子の電子状態の計算をしていた私は、電子状態と結びつけて反応ダイナミクスを理解したいと考え、1968年に阪大基礎工合成化学の博士課程に進学した。そこでナノ秒レーザー分光による光化学反応ダイナミクスの研究をする機会に恵まれ、今日に至る。指導教官の又賀昇教授には、ナノ秒ルビーレーザーを購入するから、これを動かして新しい化学の研究をしたら学位をあげる、という趣旨のテーマを戴いた。私の生涯の研究スタイル、レーザーによる新現象探索ととの親密感を持ち続けている。ただこの親密感とは共同研究をするなどして光物性研究へ融合していくのではなく、むしろ光物性から如何に私の研究を区別化し、独自の光化学研究の道を切り開くかという方に働いてきた。

光物性研究に学びつつ、融合せず、独自

その分子論的電子論的解明は、ここに端を発している。

ナノ秒光化学からピコ秒レーザーの作製と光化学過程の分光計測に進んだが、70年代前半からだろうか、パルスレーザーを駆使して物理と化学の研究を展開していた東大物性研、理研を中心に、持ち回りで高速現象の研究会が行われた。物理側は理研の霜田先生、東大物性研の塩谷、矢島、豊沢先生が、化学側は東大物性研の長倉、東工大の田中郁三、阪大基礎工は又賀の各先生が中心となっておられた。私にとってこれが光物性の研究者とお会いし、議論を聞いた最初の機会であった。私のボスの又賀先生が基礎工の永宮先生、小谷正夫先生、名大の右衛門佐先生ら物理の先生とよく議論をしていた関係で、それ以来光物性研究者に進める研究として、初期の化学反応ダイナミクス解明を目指したナノ秒・ピコ秒時間分解分光から、フェムト秒反射分光、時間分解顕微分光、走査型電気化学顕微鏡などの手法開発と応用へ、その後はレーザーアブレーション、レーザー捕捉などレーザーを駆使してこそ可能になる分子新現象の

探索と解明へと発展させて来た。最初の測定対象は溶液であったが、高分子溶液、高分子フィルム、分子結晶、ナノ粒子、アミノ酸、タンパク質へとシフトしてきている。ここでは 60 年代後半から現在までの私の研究の中で、光物性研究に近く、しかし私ならではという想いがあるトピックスを中心に紹介する。1) 分子結晶はいかなる条

件のもとで光反応を起こすか、2) 分子固体の反応とその結果もたらされる形態変化、体積変化はどのような相関を示すか、3) 分子固体の反応としては極限とも言えるレーザーアブレーションを分子の光化学としてどう捉えるか、についてまとめ、分子固体の光反応ダイナミクスについて考えてみたい。

2. 分子固体の光化学反応：協同的光異性化反応

ダイナミクスやメカニズムの解明を念頭に置いた光化学の研究は、気相から始まり、

希薄溶液へと発展してきたが、固相ではそもそも反応は起こりにくい。最近ではデバイス、電池、触媒、センサーなど材料光化学とも言うべき分野が伸びているが、界面

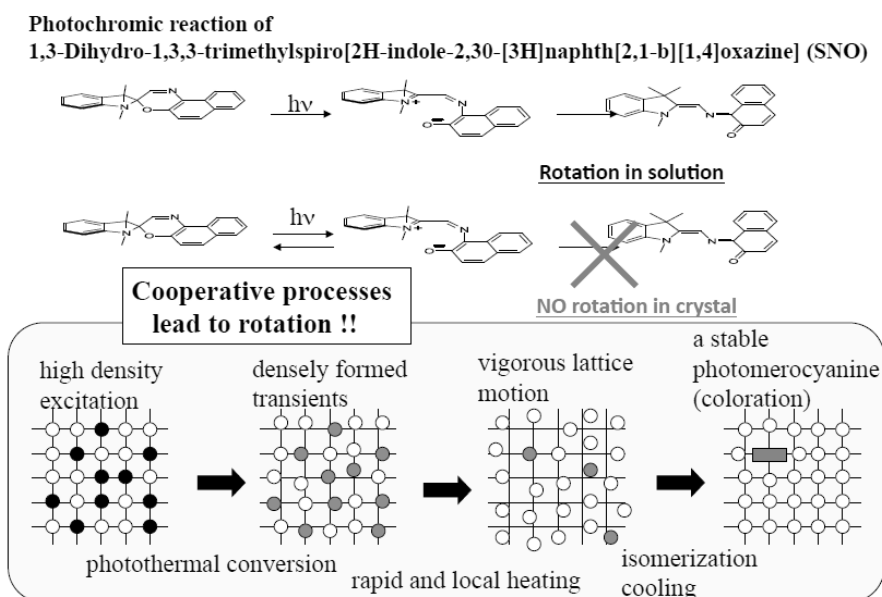


図 1. 結晶におけるフェムト秒パルス励起光異性化反応の模式図

電子移動、界面エネルギー移動が主役の場合が多く、固体あるいは結晶における光化学反応ダイナミクスの研究例はなお少ない。それは反応に伴う分子構造の変化が結晶中では押さえられているからで、言い換えれば大きい活性化エネルギーを要し、反応速度が小さくなるので、競争する分子振動・格子緩和にエネルギーが散逸し、元の状態に戻ってしまうからである。我々の目的の一つは、時間分解分光法によりそれを目の当たりに見せ、分子固体反応ダイナミクス

とその制御について新しい切り口を示すことにあったが、典型的なフォトクロミズムを示す分子で、その直接証明に成功している。

図 1 に示すようなスピロ化合物は、溶液あるいは自由体積が分布する高分子フィルム中において光異性化を起こし着色するが、その結晶中では起こらない。我々はフェムト秒拡散反射分光により、これらの系の化合物の多結晶粉末の励起緩和過程を測定した。その結果、化学結合は溶液中と同様切

断されているが、着色体に至らないことが示された。これは切断に続く構造変化が周囲の分子の配向により妨げられるためと考えられる。次にフェムト秒レーザーパルス励起強度を上げていくと、切断された反応中間体の濃度が高くなり、近接した位置でお互いが同じタイムスケールで回転しようとし、そのカップリングで着色体を形成す

る。中間体同士の相互作用で格子の大振幅運動が誘起され、構造変化が可能になったものと考えられる。励起状態が素早く中間体に変化し、励起子・励起子消失を避けることが出来れば、このような結晶反応は一般的に起こるものと我々は考え、これを分子結晶における協同的光化学反応と名付けた。このスキームを図1にまとめる。

3. 形状変化をもたらす分子固体反応

化学反応が起これば形の違う分子ができるわけであるから、もし結晶で反応が起これば、形と体積が変化するはずである。しかし反応と形状変化を直接結びつけて議論している実験報告は多くない。それは避けがたい理由にもとづくもので、一つは固体全体に同時に一様に反応を引き起こすのは容易でない、また反応が起きても反応前後の分子構造の違いから結晶が壊れてしまうからである。しかしナノテク時代に入りナノフィルム、ナノ結晶の形状観察、分光測定が容易になり、またナノ物質では固体全体を均一に光励起できるため反応は固体中に一様に起こすことができる。さらにナノ物

質は柔軟なようで形状変化により破壊に至ることは少ない。したがって現在では光反応にもとづく分子構造の変化の結果を形態変化として観察することが可能になり、反応情報を与える分光測定と合わせて考察することが行われている。

具体的な例として、ポリチオフェン誘導体のナノフィルムの光誘起形状変化の例を模式的に図2に示す。この高分子は伝導体としても注目されているが、その π 電子共役長、すなわち π 電子の広がりには高分子のコンホメーションに依存する。高分子のコンホメーションが伸びた形になれば共役も長くなり、吸収及び蛍光スペクトルは長波長にシフトする。長く伸びた高分子が

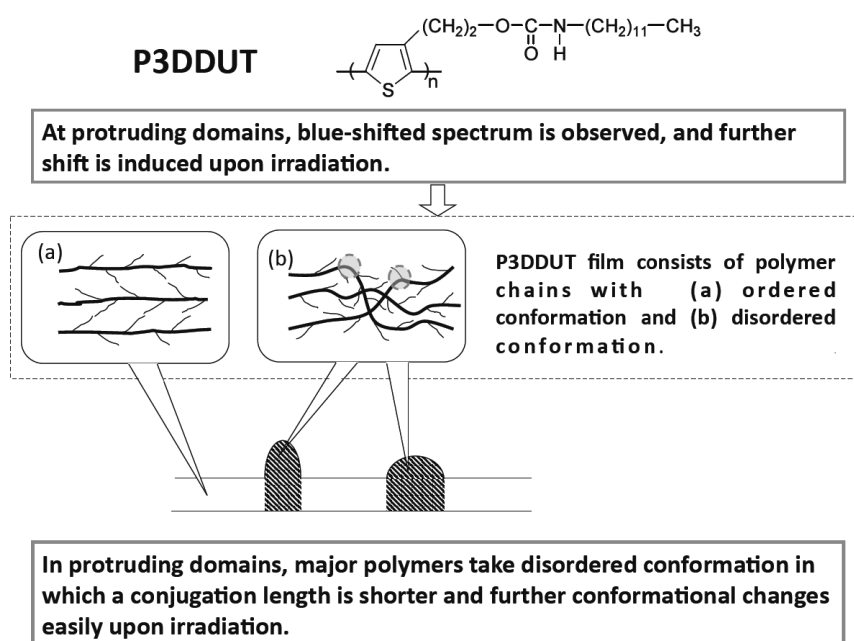
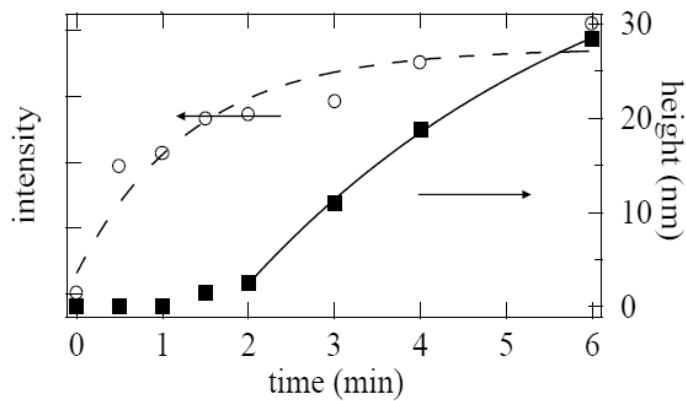


図2 ポリチオフェンのコンホメーションと表面形状

Exposure-time dependence



An accumulation of coil-like conformations above a certain density

cooperative

surface protrusion with a certain delay

図3 ポリチオフェンの蛍光強度変化と表面に形成された凸の高さ変化の関係

フィルムが多くなれば、お互いの重なりが良くなり、自由体積が減り、その分だけ体積が小さくなると考えられる。我々はこの高分子をスピコートし、近接場光学顕微鏡のチップを通し局所励起した。励起すると光熱変換が起こり、その局所が加熱され分子・格子運動が激しくなり、 π 電子共役鎖が切断され電子スペクトルは短波長シフトするとともに、自由体積が増え、局所的に膨張する。

反応ダイナミクスとしてこの電子スペクトル変化と局所膨張の時間変化を調べた結果を図3に示すが、形態変化は大きく遅れ

ることが特徴である。電子状態の変化に比べ光励起により高分子の構造が変わると電子スペクトルはその分だけ変化するが、少数分子の構造変化では形状変化は観察されない。構造変化がある程度以上おこった時に初めて形状変化として観察される。これは光反応誘起形状変化が本質的に協同現象であることを示している。また形態変化が時間遅れをもって現れることが、反応に伴う形態変化の本質と考えており、細胞を含めあらゆるソフトマターに共通な現象と思われる。

4. 分子固体のレーザーアブレーションダイナミクス

レーザーアブレーションはレーザー発振が報告された直後から、新しい微細加工法として多方面から注目された。まずは半導体の次世代加工技術として、ついで医療にお

ける手術法として登場するが、その分子系アブレーションのメカニズム研究は大幅に遅れていた。現象的にはプラズマ発光を伴うことから、強い励起によりイオン化が起こり、雪崩現象的に増幅し、物質の飛散放出に至るとされていたが、金属や半導体に

Photothermal Conversion Processes and Morphological Changes

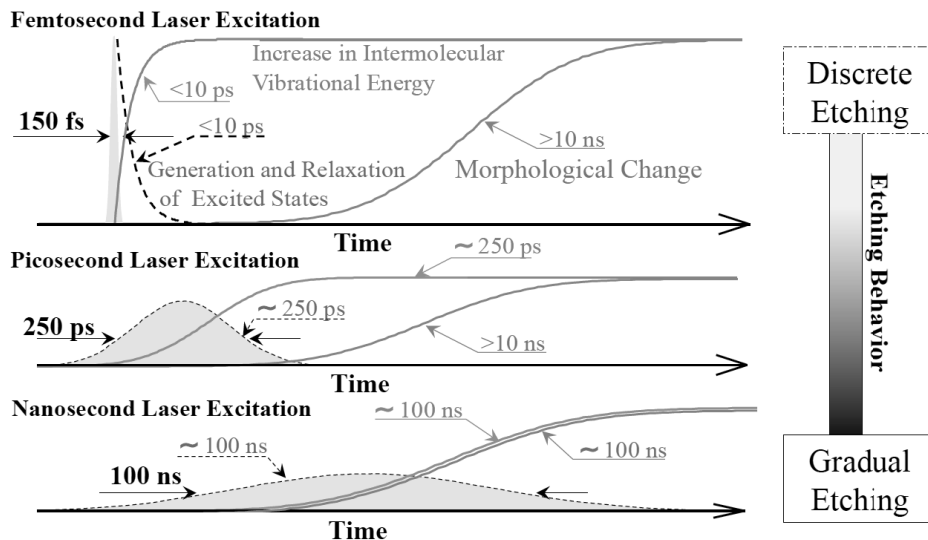


図4 フェムト秒、ピコ秒、ナノ秒パルス励起の電子緩和、局所振動運動の活性化、物質飛散の時間相関

この説明は当てはまっても、分子や分子固体の電子論からは程遠い理解であった。我々は励起状態の分光データの揃った芳香族系の分子を取り上げ、その固体のレーザーアブレーションを時間分解分光法と時間分解イメージング法で調べた。その結果アブレーション閾値付近のレーザーフルエンスではプラズマ発光は観察されなかった。又検出される場合でも、それは分解物から発する二次的な過程であり、さらに物質飛散が起こるのかなり遅い時間であることを確認した。言い換えると励起直後からその時間までは光学条件もよく分光測定が可能で、事実励起状態、中間体も直接検出された。結論として、レーザーアブレーションの初期過程は、Jablonski ダイアグラムで表される通常のエネルギーダイアグラムで理解できることを証明し、ナノ秒レーザーアブレーションとして「繰返し多光子吸収メカニズム」を、フェムト秒アブレーションとして「過渡圧力メカニズム」を提案することができた。後者のメカニズムの模式図を図4に示すが、電子励起状態がエ

キシトン・エキシトン消失した後に、局所的分子振動、格子振動が激しくなり、それが周囲に温度上昇として伝わる前に、物質飛散に至ることが示された。これが非熱的プロセスであると言われているフェムト秒アブレーションの分子論的電子論的理解である。

5. まとめ

光反応に伴う形態変化は、広い意味での励起状態、中間体、生成物同士の相互作用に由来するダイナミクスであり、いずれも協同現象としてこそ理解できるものと考えている。アブレーション過程については、時間分解分光とイメージングによる直接測定により、分子の電子励起から固体の形態変化への時間発展を実証することができた。我々はこのような視点を確認しつつ、系統的に具体的にレーザー誘起分子現象を探索し、高分子フィルムの膨張収縮ダイナミクス、光分解的物質飛散、液中有機ナノ粒子作製、タンパク質結晶化、細胞操作などの手法開発に大きく貢献してきた。

今後は顕微鏡下の微小領域の時間分解分光とイメージングの研究が益々盛んになるに違いないが、その励起および観察条件下では本稿で述べたような協同現象が極めて

起こりやすい。したがってそれらの測定解析に伴い、材料系、生体系において益々興味ある新分子現象が見つかるものと期待している。

6. 文献

1. “Cooperative Photochemical Reaction in Molecular Crystal Induced by Intense Femtosecond Laser Excitation: Photochromism of Spironaphthooxazine”, Tsuyoshi Asahi, Mototsugu Suzuki, and Hiroshi Masuhara, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 2335-2340
2. “Photothermally Induced Conformational Changes in Poly(substituted Thiophene) Film Leading to Nanometer Surface Protrusion: A Near-Field Fluorescence Microspectroscopic Study”, Naonori Kurokawa, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara, Nobuaki Hirota, and Kenji Hyoudo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 10782-10785
3. “The Mechanism of Dopant-induced Laser Ablation. Possibility of Cyclic Multiphotonic Absorption in Excited States”, Hiroshi Fukumura and Hiroshi Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221, 373-378
4. “Photothermal Conversion Dynamics in Femtosecond and Picosecond Discrete Laser Etching of Cu-Phthalocyanine Amorphous Film Analyzed by Ultrafast UV-VIS Absorption Spectroscopy”, Yoichiroh Hosokawa, Masaki Yashiro, Tsuyoshi Asahi, and Hiroshi Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 142, 197-207
5. “Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles”, Tsuyoshi Asahi, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1790-1798
6. “Laser-induced crystallization and crystal growth”, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara, *Chem. Asian J.* 2011, 6, 2878-2889
7. “Morphological evaluation of cell differentiation after the isolation of single cells by a femtosecond laser-induced impulsive force”, Yasuyo Maezawa, Kazunori Okano, Mie Matsubara, Hiroshi Masuhara, and Yoichiroh Hosokawa, *Biomed Microdevices*, 2011, 13, 117-122

高強度テラヘルツ波が拓く新しい物性科学

田中耕一郎

京都大学 物質-細胞統合システム拠点, CREST (JST)

New aspects of solid state physics opened by the intense terahertz wave

Koichiro Tanaka

iCeMS, Kyoto University and CREST(JST)

We present a review of the recent progress in the intense terahertz pulse generation and application to the terahertz nonlinear spectroscopy in solids. Especially we pay special attention to large amplitude oscillation of the soft optical phonon mode and hot carrier generation with carrier multiplication process in semiconductors.

1. はじめに

テラヘルツ (THz) 領域の光は、波長が「電波」と「光」の境界に位置し、これまで発生・制御・検出が困難であった¹⁾。それが、超短パルス光技術を基礎にした THz 光パルスの発生・検出技術の開発をきっかけとして、現在目覚ましい発展をとげている²⁾。なかでも、フェムト秒レーザーをもちいた THz 光発生と検出法は、高い S/N とダイナミックレンジを有する測定手法である「時間領域分光 (Time-Domain Spectroscopy: TDS)」と相俟って、多くの研究者に採用されている³⁾。THz-TDS をもちいると、これまで技術的に難しかった THz 領域の物性、特に複素誘電率や複素透磁率を決定できる。THz 領域には、分子の回転スペクトル、巨大分子の振動モード、強誘電体等のソフトモード、超伝導ギャップ、半導体中の励起子の束縛エネルギーなどといった数々の励起モードが存在することから、THz-TDS はこれらの励起モードの研究に欠かすことのできない手法となっている。以上の話はいわゆる線型応答の内容であるが、最近 1 MV/cm に達するようなピーク電場を有する THz パルスが生成可能となり、物質の THz 領域の光学非線形性が次々と明らかになってきている⁴⁻⁷⁾。本稿で

は、このような高強度の THz 光の発生法を解説するとともに、最近の非線形分光の結果を紹介する。

2. 高強度 THz 光発生 of 進展

THz 領域の非線形分光に関しては 2000 年までは目立った進展はなかった⁸⁾。これは偏に高強度の THz 光源が存在しなかったからである。しかし、現在では 1MV/cm を超える電場強度の THz 光の発生と検出が、相対論的電子ビームによる制動放⁹⁾や高出力フェムト秒レーザーによる光整流効果 (OR)¹⁰⁾、パラメトリック波長変換 (OPA) / 差周波発生 (DFG) などの方法により可能になってきた。OPA/DFG の場合は、積極的に 2 つの中心周波数のパルス (もしくは CW) 光源を用意し、差周波を取る。それに対し、OR の場合はパルス光によって DC 電場を発生させるので、発生された電場は DC ではなくパルス包絡関数の 2 回微分で与えられる時間波形をもつ。したがって、発生された THz 光のスペクトルは励起レーザーのスペクトル帯域に制限を受けることになる。励起レーザーのパルス自身の差周波発生と考えても良い。GaSe 結晶を用いた OPA/DFG は高強度 THz 光を 15-75 THz の領域で発生できるので、非線形光学の観点から大いに注目されている¹¹⁾。実際、数