

超短パルスレーザーによる凝縮相分子系の多重光子応答過程の研究

Studies on Multiple-Photon Responses of Molecules in Condensed Phase by Ultrashort Pulsed Lasers



電子励起状態分子は、エネルギー変換や人工・天然光合成などの多くの光機能発現過程において重要な役割を果たしている。宮坂博氏は光化学反応ダイナミクスの研究に有効な高い定量性を持つ超短時間パルスレーザー測定システムを開発・応用し、凝縮相における基礎的光化学反応素過程や機能発現過程の詳細な機構解明を行うとともに、これらの知見を基に多光子励起や多重励起などの手法を駆使して、従来は困難とされてきた凝縮相分子系の高位電子励起状態からの新規光化学応答の開拓へと研究を展開した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 凝縮相における光化学反応・光機能発現過程の直接的解明

同氏の時間分解計測による研究成果の例として、有機固体系の光電導初期過程の解明があげられる。芳香族化合物を含む固体系には、ゲスト電子受容体分子 A と芳香族分子（あるいは基）D の間の光誘起電荷分離によるイオン対生成と、続く芳香族分子間のカチオン状態の電荷シフトによるホッピング光電導を示すものが多い。この電導初期過程では電荷分離後、イオン対の対内再結合と競争するカチオンの電荷シフト反応 ($A^- D^+ D \rightarrow A^- D D^+$) によりキャリアが生成する。この過程はクーロン引力に逆らう吸熱過程であるにもかかわらず、実際の系では高効率に進行する。同氏は、この過程には、電子移動反応における従来の速度のエネルギーギャップ依存性による制限を超える、重要な因子が存在すると考え、同種 D 間の電荷シフト過程の選択的検出を可能とする過渡吸収二色性測定を考案・応用し、フェムト秒からマイクロ秒に至るダイナミクスを測定した。その結果、光誘起電荷分離後、100 fs から数 ps で進行するカチオンの非局在化過程を見だし、この過程による実効的な対間クーロン引力の軽減、電子移動反応の再配向エネルギーの低下により、数百 ps から数 ns と高速に電荷シフトが可能となることを明らかにした。さらにこの知見に基づき、芳香族高分子を用いて電荷シフトによる対間距離の増大とカチオン状態の捕捉が可能な不均一吸着系試料を作製し、定常光照射、室温においても 8 時間以上生存する電荷分離状態を実現した。これにより、電子移動反応における従来のエネルギーギャップ依存性の制限を超える分子系の存在を実証した。過渡二色性測定による同種分子間の特定電子状態の移動過程の検出は、同氏の報告以降国際的にも同種分子間の励起移動などの超高速直接検出に有効な手法として利用されており、高く評価されている。

さらに超高速時間領域で進行する基本的な陽子移動や電子移動過程に対しては、過渡吸収の時間変化に現れるビート信号の解析から、反応を支配する分子内振動の特定、特異高位励起状態からの約 10 ps 程度の特定数で進行する遅延光イオン化、溶媒より遙かに高速な超高速電荷分離過程の機構解明などへと研究を発展させ、反応に深く関わる分子内振動や特異電子状態、また媒体の応答に関する詳細な知見を

提出した。

2. 多光子・多重励起によるイオン化とその応用

同氏は紫外レーザーによる 2 光子励起を用いて、凝縮系におけるイオン化レベルと同程度のエネルギーにある高位励起状態の反応挙動を詳細に決定し、液相におけるイオン化と再結合による励起状態の生成過程、溶媒和電子生成過程などのダイナミクスを明らかにした。これらの知見を基に、逐次 2 光子励起を用いて溶質分子の選択的な高位励起状態を生成し、イオン化直後の電子を超高速 (<100 fs) に捕捉することで、最低励起一重項状態より高エネルギーかつ数マイクロ秒以上の長寿命電荷分離状態が生成されることを示した。これにより、Z スキームとは異なる方法でも、高エネルギーかつ再結合の抑制された長寿命電荷分離状態が実現可能であることを実証した。

3. 多光子・多重励起による異性化反応と新規光機能への展開

同氏は、フォトクロミック材料の典型例として知られる、光誘起 6π 電子系環開閉異性化反応を示すジアリールエテンやフルギド誘導体の光異性化反応の研究において、逐次 2 光子吸収により生成した高位励起状態から 50~90% 程度の高い収量で開環異性化が進行することを、一方、紫外 1 光子吸収ではこのような反応の増強は起こらないことを見いだした。この 2 光子選択反応の機構解明のため、多くの誘導体の 2 光子反応挙動を測定するとともに、フェムト秒 2 波長 2 パルス励起による反応収率測定法を開発し適用した。その結果、高効率で反応が進行する高位電子励起状態も基本的には軌道対称性でその反応挙動が理解できることを示した。また誘導放出を利用した反応の抑制も行い、高度な反応制御をも可能とした。さらに非共鳴多光子吸収による異性化反応にも研究を展開し、禁制電子励起状態からの新たな反応経路を見いだすと同時に、近赤外 1.28 μm フェムト秒レーザー光による非共鳴 1 波長 2 光子および 3 光子吸収を用いた環開閉の双方向反応制御を実現した。これらの研究は Kasha 則を超克する光応答の実現に対する基礎的指針としての意義に加え、閾値光応答機能分子系、非破壊的光読み出しと光消去可能な分子光メモリー材料、レーザー光強度分布を用いた 1 波長着脱色空間パターンニングなどの機能展開にも重要な視点を与えた。

以上のように、超短パルスレーザーを用いた測定手法の開発・確立と凝縮系の光化学反応素過程の解明に基づき、多重光子過程を巧みに利用した従来の光化学の限界を超える光応答系の実現とその詳細な機構解明は、国際的にも高く評価されるとともに、今後の電子励起状態分子を用いた新規分子および分子集合体の研究の発展、機能開拓に大きく寄与するものである。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。