



多光子イオン化過程を利用する新反応開発

岩倉 いずみ* 赤井 昭二** 太田 佳宏***

Development of Novel Reaction using Multiphoton Ionization

Izumi IWAKURA* Shoji AKAI** Yoshihiro Ota***

1. 緒言

化学反応は、化合物が光エネルギーを吸収することで電子励起状態において反応が進行する光反応と、化合物が熱エネルギーを吸収することで電子基底状態において反応が進行する熱反応とに大別できる。ところが、1980年代後半からチタンサファイアレーザーの開発が急速に進み、さらなるレーザーパルス幅の最短化、および、レーザーパルス光の高強度化に伴い¹⁻⁵、レーザー光の高強度性や、単色性に着目した従来の光反応・熱反応とは異なる新反応開発が試みられるようになった^{6,7}。本研究では、可視-極限的超短パルスレーザー光の発生と可視-極限的超短パルスレーザー光の特徴を活かした新反応開発を目指した。

2. 可視-極限的超短パルスレーザー光の安定性評価

昨年度、可視-極限的超短パルスレーザー光照射により、光反応とも熱反応とも異なる反応が進行することを見いだした。ところが、再現性に問題が生じた。そこで、発生させた可視-極限的超短パルスレーザー光の安定性をポンプ・プローブ測定により評価することにした。ポンプ・プローブ測定を試料としては、7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) のメタノール溶液を用いた。TCNQは1960年にDu Pont社から合成が報告されて以来⁸、そのアクセプター性に注目した様々な研究が行われており、有機半導体の一種として有名である。

TCNQをメタノールに溶解させ、飽和溶液を調製した。調製した黄色い溶液を、ガラス製容器に入れ自然光下に静置すると、ガラス容器から溶け出すNa⁺イオンと反応し、徐々に濃い緑色の溶液に変化する(図1a)。約5週間後には、Na₂[TCNQ]₂由来の電荷移動帯が650 nm付近に現れた⁹⁻¹³。調製直後と5週間後の溶液の紫外・可視吸収スペクトルを図1bに示す。

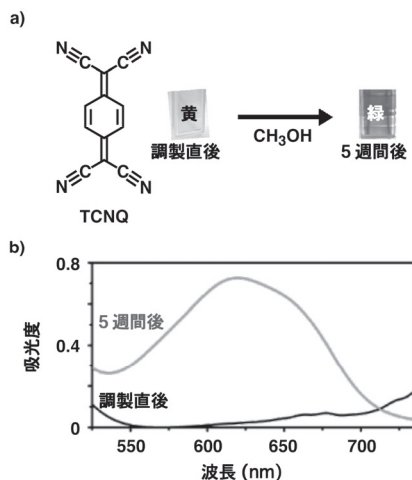


図1. a) 調製試料の色の変化. b) 調製試料の紫外・可視吸収スペクトル。(黒線:調製直後, 緑線:5週間後)

測定に用いた可視-極限的超短パルスレーザー光のスペクトル(図2)は、Na₂[TCNQ]₂の電荷移動帯(図1b)と良く重なっており、可視-極限的超短パルスレーザー光照射によりこの電荷移動帯を1光子励起することが可能である。そこで、可視-極限的超短パルスレーザー光を用いてポンプ・プローブ測定を試みることにした。ポンプ・プローブ測定の概略図を図3に示す。ポンプ光の光路に

*准教授 化学教室
Associate Professor, Dept. of Chemistry

**准教授 物質生命化学科
Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***特別助教 物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

チョッパーを挿入することで、基底状態の試料を透過したプローブ光のスペクトル (Tスペクトル) とポンプ光で励起された試料を透過したプローブ光のスペクトル (T' スペクトル) とを測定する (図3a) . 計測された T' スペクトルとTスペクトルの差を ΔT スペクトルとし、Tスペクトル及び ΔT スペクトルを用いて差吸収スペクトル (ΔA スペクトル; $\Delta A = -\log(1+\Delta T/T)$) を算出する. 図3b に示すように、ポンプ光で試料を励起し、そこにプローブ光を照射することで、プローブ光のエネルギーにより第一励起状態から高励起状態へ叩き上げられることによる誘起吸収過程と、逆にプローブ光のエネルギーにより第一励起状態から基底状態に叩き落とされることによる誘導放出過程、さらに基底状態の試料が第一励起状態に励起される吸収飽和過程が計測される. 誘起吸収の減衰成分に由来する ΔA スペクトルは正に、誘導放出の減衰成分に由来する ΔA スペクトルは負に現れる.

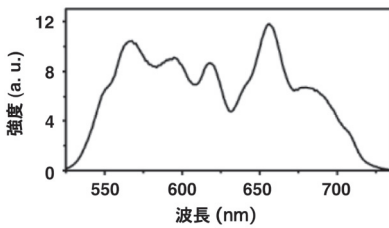


図2. 可視-極限的超短パルスレーザー光のスペクトル.

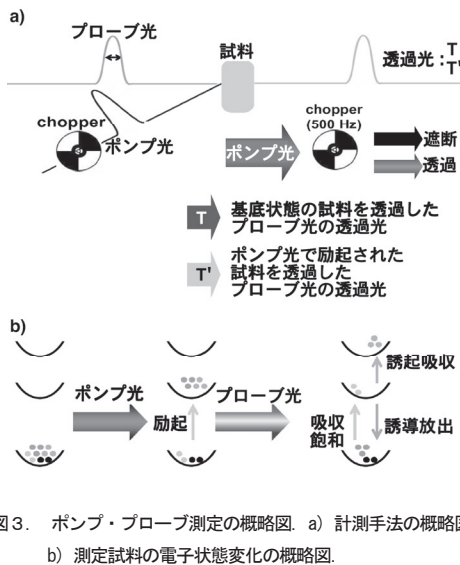


図3. ポンプ・プローブ測定の手順図. a) 計測手法の概略図. b) 測定試料の電子状態変化の概略図.

調製した $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ メタノール溶液を測定することで得られた、Tスペクトル及び ΔT スペクトルを用いて差吸収スペクトル (ΔA スペクトル) を算出した. ところが、横軸にプローブ光遅延時間、縦軸に ΔA の信号強度をプロットした結果、図4に示すようにプローブ光の短波長側においても、長波長側においても実時間吸光度変化にノイズが大きく現れ、発生させた可視-極限的超短パルスレーザー光が不安定であることが示された.

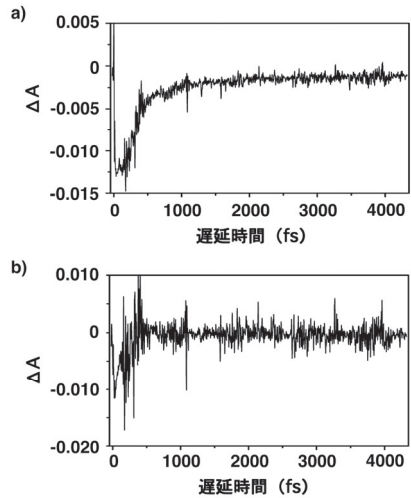


図4. 実時間吸光度変化. a) プロブ光波長 575 nm. b) プロブ光波長 700 nm.

3. レーザールームの温度・湿度制御

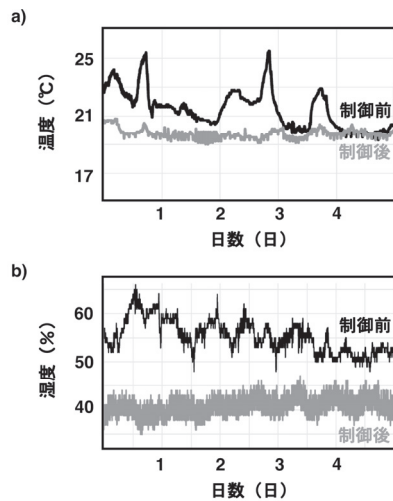


図5. レーザールーム内の温・湿度変化. a) 温度. b) 湿度.

前述したように、発生させた可視-極限的超短パルスレーザー光が不安定であったため、次にレーザールームの温度と湿度をより厳密に制御することを試みた。大型空調設備を導入し、窓の断熱材を補強した結果、図5に示すように、レーザールーム内の温度、および湿度の変化が小さくなった。

4. 可視-極限的超短パルスレーザー光の安定性の再評価

レーザールーム内の温度と湿度が安定したため、再度、 $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ メタノール溶液を試料に用いて可視-極限的超短パルスレーザー光によるポンプ・プローブ測定を試みた。ポンプ・プローブ測定の結果得られたTスペクトルおよび ΔT スペクトルの2次元スペクトルを図6に示す。2次元スペクトルの横軸はプローブ光波長、縦軸はプローブ光遅延時間、カラーマップは強度を示す。計測されたTスペクトルの時間変化はパルスレーザー光の安定性を示している。そのため、T-2Dスペクトル(図6a)が一定であることから、測定時間(約5-6時間)内においては、パルスレーザー光のスペクトルと強度が安定していることが確認できた。また、T'スペクトルとTスペクトルとの差である ΔT スペクトルの強度はプローブ光遅延時間と共に減衰していることから(図6b)、 $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ の電子励起状態における動的過程が計測されていると考えられる。

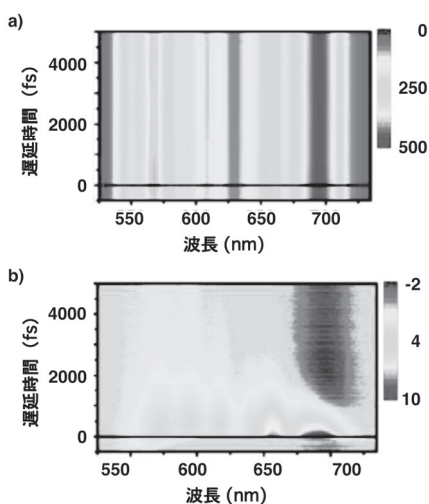


図6. 可視-極限的超短パルスレーザー光を用いたポンプ・プローブ測定結果¹⁾. a) T-2Dスペクトル. b) ΔT -2Dスペクトル.

次に、計測されたTスペクトル及び ΔT スペクトルを用いて差吸収スペクトル(ΔA スペクトル)を算出した。その結果、図7に示す実時間吸光度変化が得られた。図4と比較するとプローブ光の短波長側においても、長波長側においてもノイズが減少した。また、分子振動変化を反映していると思われる細かな振動が現れた。そこで、実時間吸光度変化に現れるこの細かな振動をフーリエ変換することで解析した。

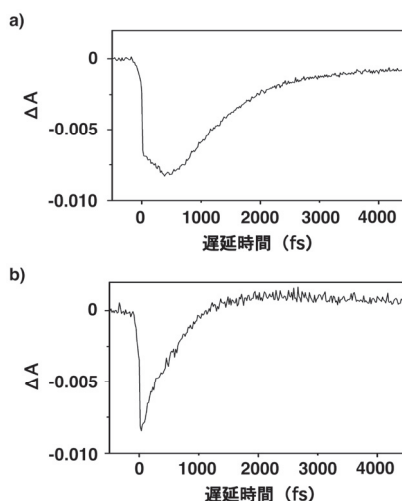


図7. 実時間吸光度変化¹⁾. a) プローブ光波長 575 nm. b) プローブ光波長 700 nm.

図8に示すように、TCNQはラマン活性な分子振動として、 1208 cm^{-1} にキノジメタン骨格のCH変角振動(δ_{CH})、 1456 cm^{-1} にキノジメタン末端のC=C伸縮振動($\nu_{\text{C=C}}$)、 1604 cm^{-1} にキノジメタン6員環部位のC=C伸縮振動($\nu_{\text{C=C}}$)、 2227 cm^{-1} にCN伸縮振動(ν_{CN})を有している。例えば、 1604 cm^{-1} に現れる $\nu_{\text{C=C}}$ 伸縮振動は約20 fs周期の振動であり、 1208 cm^{-1} に現れる δ_{CH} 変角振動は約30 fs周期の振動である。そのため、分子振動周期よりも十分に短いパルス幅を有する可視-極限的超短パルスレーザー光を用いると、結合長が一度伸びてから縮むまでの1周期内に、約5点計測することができる。そのため、正弦波を描くことができ、分子振動を振動の実時間で計測することが可能である。そこで、プローブ光の短波長側(575 nm)と長波長側(700 nm)の実時間吸光度変化を、プローブ光遅延時間30 - 580 fsの時間領域においてhanning窓関数を用いてフーリエ変換した。

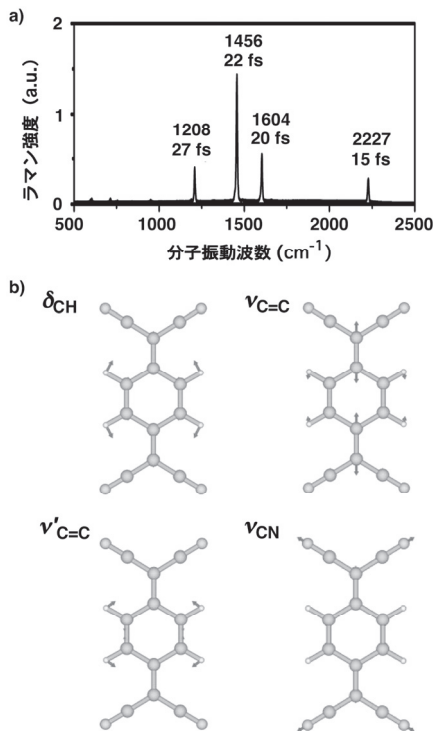


図8. a) TCNQのラマンスペクトル¹⁴. b) 密度反関数法 (B3LYP/6-31+G*)を用いた分子振動モードの計算結果

その結果得られたFFTスペクトルを図9に示す。プローブ光波長 575 nm のFFTスペクトルでは、1030 cm^{-1} 、1205 cm^{-1} 、1350 cm^{-1} 、1605 cm^{-1} 、2205 cm^{-1} にピークが現れた (図9a)。一方、プローブ光波長 700 nm のFFTスペクトルでは、1030 cm^{-1} 、1205 cm^{-1} 、1400 cm^{-1} 、1595 cm^{-1} 、2215 cm^{-1} にピークが現れた (図9b)。これら5種類の分子振動の中で、1200~2215 cm^{-1} に現れる4種類の分子振動は溶質 (TCNQアニオン) に由来する分子振動に帰属できるのに対し、1030 cm^{-1} に現れるピークは、メタノールの C—O 伸縮振動 ($\nu_{\text{C-O}}$) に帰属できる。また、TCNQの最低空軌道はキノジメタン末端 C=C の反結合性軌道であるため (図10), TCNQ, TCNQ⁻, TCNQ²⁻ と TCNQの最低空軌道 (ϕ_{53}) に電子が一つずつ増えると、キノジメタン末端 C=C の結合次数が低下する。図9に示すようにプローブ光波長に依存して $\nu_{\text{C=C}}$ 伸縮振動由来のピークが大きくシフトしていることから、プローブ光波長 575 nm の実時間吸光度変化には TCNQ²⁻ の分子振動が反映されているのに対し、プローブ光波長 700 nm の実時間吸光度変化には TCNQ の分子振動が反映されていることが

示唆された。確認のため、混合密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G*)¹⁵ を用いて TCNQ と TCNQ²⁻ の分子振動を計算した結果 (表1), 測定結果と良い一致を示した。

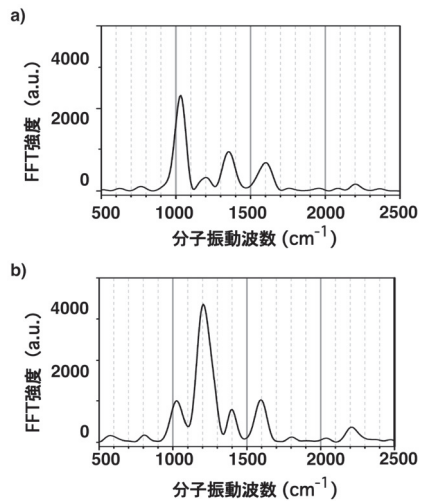


図9. FFTスペクトル¹⁴. a) プローブ光波長 575 nm. b) プローブ光波長 700 nm

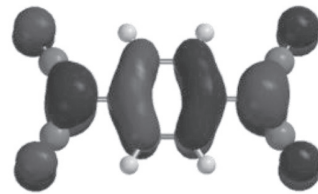


図10. TCNQの最低空軌道 (ϕ_{53})¹⁴.

表1. 計算された分子振動周波数 (cm^{-1})¹⁴

	δ_{CH}	$\nu'_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CN}
TCNQ	1240	1493	1675	2324
TCNQ ⁻	1230	1396	1654	2279
TCNQ ²⁻	1223	1318	1654	2239

5. 可視-極限的超短パルスレーザー光を利用するポンプ・プローブ測定

プローブ光の短波長側と長波長側で計測された分子振動が異なったため (図9), 次に電子状態の変化を解析した。各プローブ光波長における実時間吸光度変化を式1に示す3次の指数関数式を用いてフィッティングすることで、時定数を求めた (図11)。求められた時定数の平

均値は、 $\tau_1 = 10$ fs, $\tau_2 = 350$ fs, $\tau_3 = 900$ fs と算出された。

$$\Delta A = \Delta A_1 \exp(-t/\tau_1) + \Delta A_2 \exp(-t/\tau_2) + \Delta A_3 \exp(-t/\tau_3) + \Delta A_0 \quad (\text{式1})$$

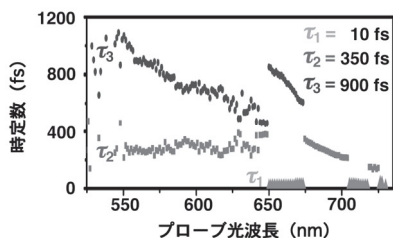


図1.1. 各プローブ光波長ごとに求められた時定数¹⁴.

計算された τ_1 , τ_2 , τ_3 を式1に代入することで得られる式2を用いて、各寿命成分の成分量である ΔA_1 , ΔA_2 , ΔA_3 および、定常的に存在する成分 ΔA_0 を各プローブ光波長で求めた(図1.2a). 寿命900 fsの成分を示す ΔA_3 スペクトルは負の領域に現れたことから、誘導放出に帰属できると推定した. 原形の $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ は、760 nmに発光極大(図1.2c 灰色線)を示し、生成物であるTCNQの発光極大は430 nm¹³, TCNQ^{2-} の発光極大は608 nm(図1.2b 黒線)に現れる. 図1.2bに示すように、 ΔA_1 スペクトルと TCNQ^{2-} の定常状態における蛍光スペクトルが重なることから、 ΔA_1 スペクトルは TCNQ^{2-} の励起一重項状態からの誘導放出であると帰属した.

$$\Delta A = \Delta A_1 \exp(-t/10) + \Delta A_2 \exp(-t/350) + \Delta A_3 \exp(-t/900) + \Delta A_0 \quad (\text{式2})$$

一方、寿命350 fsの成分を示す ΔA_2 スペクトルでは、短波長領域では正の領域に、長波長領域では負の領域に信号が現れた. 図7aに示したようにプローブ光波長が575 nmの実時間吸光度変化は、励起後一度成分が増加してから減衰している. 式1を用いてフィッティングすると誘導放出の減衰成分は ΔA の符号が負となり、誘導放出の増加成分は ΔA の符号が正となる. そのため、正の ΔA_2 スペクトルは TCNQ^{2-} の誘導放出の立ち上がりに帰属できると推測した. 一方、負の ΔA_2 スペクトルは原系である $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ の誘導放出の減衰に帰属できると推定し、 $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ および TCNQ^{2-} の蛍光スペクトルを足し合わせた

スペクトル(図1.2c ピンク線)と ΔA_2 スペクトル(図1.2c 緑線)とを比較した. その結果、図1.2c ピンクの線と緑線が重なっていることから、原系である $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ の不均化反応に伴い TCNQ^{2-} が増加する過程が計測できていると考察した.

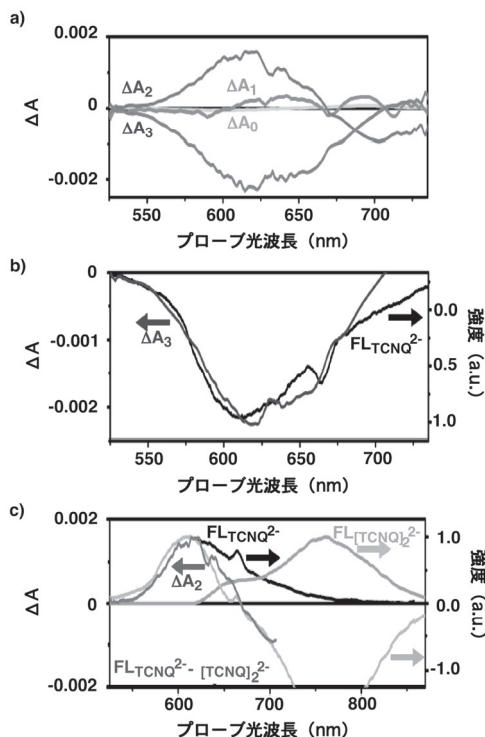


図1.2. a) ΔA_0 , ΔA_1 , ΔA_2 , ΔA_3 スペクトル¹⁴.
b) ΔA_3 スペクトルと TCNQ^{2-} の蛍光スペクトルとの比較.
c) ΔA_2 スペクトルと $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ の蛍光スペクトルと TCNQ^{2-} の蛍光スペクトルとの比較.

また、寿命10 fsの成分スペクトルは、ゼロ不均に現れた. この信号が $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ 由来であるか、ポンプ光とプローブ光の干渉縞であるかを確認するため、次にメタノール溶媒のみのポンプ・プローブ測定結果と比較した. 図1.3aに示すように、可視-極限的超短パルスレーザー光で電子状態を励起することが不可能であるメタノール溶媒を測定すると波長ごとに波打つポンプ光とプローブ光の干渉縞が現れた. これに対し、 $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ のポンプ・プローブ測定結果にはプローブ光の遅延時間に伴い減衰する信号が現れており、光励起直後の電子の動きを反映していると考えられる.

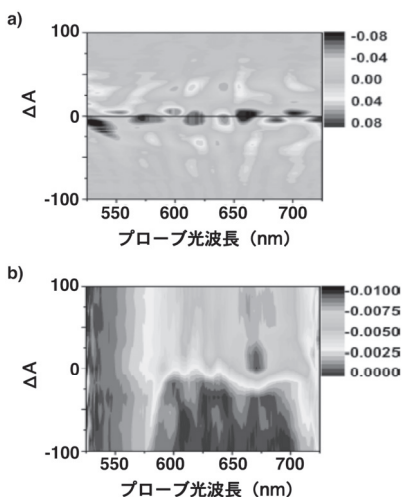


図13. 2D- ΔA スペクトル¹⁴. a) メタノール.
b) $\text{Na}_2[\text{TCNQ}]_2$ メタノール溶液.

以上の結果から TCNQ^{2-} の励起1重項状態の寿命は900 fsであることが示された。また、 $[\text{TCNQ}_2]^{2-}$ の不均化反応は350 fsで進行することが示された¹⁴。これらの結果から、可視光励起に伴い $[\text{TCNQ}_2]^{2-}$ が TCNQ と TCNQ^{2-} に不均化するため、プローブ光波長575 nmの実時間吸光度変化(図7a)には TCNQ^{2-} の分子振動が反映されているのに対し、プローブ光波長700 nmの実時間吸光度変化(図7b)には TCNQ の分子振動が反映されていることが確認できた。

以上、温度・湿度条件を再検討することで、可視-極限的超短パルスレーザー光の安定性が向上し、分子振動の実時間計測も可能になった。このように、安定した可視-極限的超短パルスレーザー光を発生できたので、次に、可視-極限的超短パルスレーザー光を利用する新反応開発を試みた。

6. 可視-極限的超短パルスレーザー光を利用する反応開発

昨年度合成したベンジル基、カルバメート基、フェニルチオ基を有する糖基質¹⁶(図14)の飽和メタノール溶液を原料として用いた。可視-極限的超短パルスレーザー光のスペクトル・強度・パルス幅が安定した結果、再現よく針状結晶(図15)が析出するようになった。得られた針状結晶のX線結晶解析結果を図16に示す。

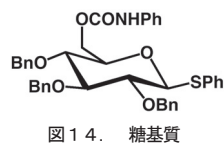


図14. 糖基質

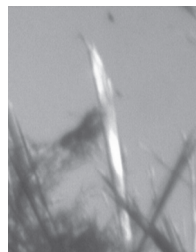


図15. 析出した結晶

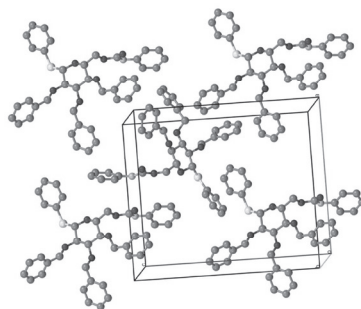


図16. 析出した結晶のX線解析結果

次にpH条件を検討したところ、昨年度報告したカビ状結晶¹⁷と、上述した針状結晶、どちらの結晶が生成するかは酸の濃度に依存することが示された。また、メタノールを溶媒として用いた場合と重メタノール溶媒として用いた場合とでは、結晶生成の様子が異なることも示された。

現状では、結晶の析出過程に、多光子イオン化過程、コヒーレント分子振動励起過程、レーザーアブレーション過程など、様々な過程の寄与が示唆されており詳細な反応過程は特定できていない。しかし、分子振動周期よりも十分にパルス幅が短い可視-極限的超短パルスレーザー光を利用することで、従来の光反応とも熱反応とも異なる新反応が進行していることは確認できた。今後は、この反応機構を明らかにしていく予定である。

参考文献

- (1) P. C. Becker, R. L. Fork, C. H. B. Cruz, J. P. Gordon, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2462 (1988).
- (2) A. Stügl, C. Spielmann, F. Krausz, R. Szipocs, *Opt. Lett.*, **19**, 204 (1994).
- (3) J. Zhou, C. P. Huang, C. Shi, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Opt. Lett.*, **19**, 126 (1994).
- (4) A. Baltuska, Z. Wei, S. Pshenichnikov, D. Wiersma, *Opt. Lett.*, **22**, 102 (1997).
- (5) M. Nisoli, De S. Silvestri, O. Svelto, R. Szipocs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, F. Krausz, *Opt. Lett.*, **22**, 522 (1997).
- (6) T. Yatsuhashi, N. Nakashima, J. Azuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 1393 (2013).
- (7) I. Iwakura, S. Kato, R. Hino, A. Fukumoto, K. K.-Orisaku, Y. Koide, *RSC Advances* **3**, 5354 (2013).
- (8) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochele, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 6408 (1960).
- (9) R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2927 (1965).
- (10) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B*, **19**, 730 (1979).
- (11) A. Łapinski, R. Świetlik, H. Strzelecka, M. Veber, *A. Phys. Pol. A* **87** 835 (1995).
- (12) E. Faulques, A. Leblanc, P. Molinie, M. Decoster, F. Conan, J. Sala-Pala, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1561 (1997).
- (13) H. T. Jonkman, J. Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.* **15** 496 (1972).
- (14) S. Hashimoto, A. Yabushita, T. Kobayashi, I. Iwakura, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 47 (2016).
- (15) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision, D. 02.; Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2004.
- (16) S. Akai, R. Tanaka, H. Hoshi, K.-I. Sato, *J. Org. Chem.* **78**, 8802 (2013).
- (17) 岩倉 いずみ, 赤井 昭二, *神奈川大学工学研究所報* **38**, 45 (2015).