

修士論文

論文題名

テラヘルツ波領域における
人工光合成系物質の分子間振動の観測

令和 3年 3月

専攻名 物理学専攻
氏名 飛鳥 樹喜

大阪大学大学院理学研究科

概要

近年、環境保全の観点から環境負荷の小さい新たな再生可能エネルギー源として人工光合成現象が注目されている。人工光合成現象とは、主に光触媒などの人工光合成系物質に光照射を行うことで、植物が行う光合成と同様に二酸化炭素を一酸化炭素、水素へと変換する現象を指す。

金属錯体による人工光合成現象の変換効率を表すパラメータに、量子効率 ϕ (フォトン1個当たりの変換された分子数)がある。量子効率 ϕ は、初期過程の電子輸送が大きく影響していることが報告されている。

電子輸送による量子効率の違いは、金属錯体と還元剤間の逆電子移動過程の起こりやすさや分子間距離に依存している。例えば、図1に示すような構造を持つ金属錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (以下、RuH と略す)と $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 OsMe)は、還元剤にBIH溶液を用いた場合の一電子還元種の量子効率 ϕ_{OER} がそれぞれ0.55と0.007と約70倍も異なることが知られている。これらの物質では、逆電子移動過程の起こりやすさが同程度であるため、量子効率の違いの原因の一つとして還元剤であるBIHと金属錯体との分子間距離に差があることが予想される。

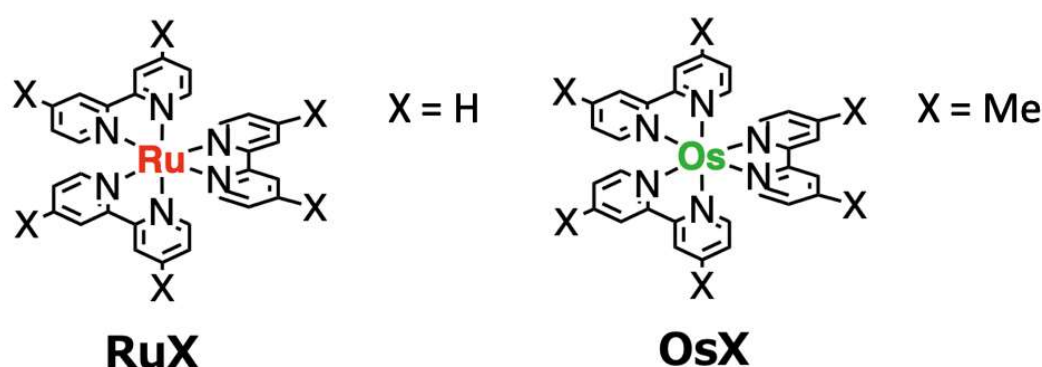


図1 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (RuX, X = H)、 $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (OsX, X = Me)の分子構造。

近年、我々は時間分解テラヘルツ波全反射減衰 (THz-ATR) 分光法という手法を用い、RuH や OsMe の類似物質である $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ (以下 Re 錯体)で、THz 領域にある Re 錯体と還元剤である TEOA の間の分子間振動モードの変化から、光触媒反応の初期過程において、電荷輸送反応に金属錯体と還元剤の距離の変化が密接にかかわっていることを明らかにした。この手法を用いることで RuH と OsMe においても還元剤との分子間の振動モードを観測し、金属錯体と還元剤の間の距離の情報を得られることが期待される。

そこで本研究では、2つの金属錯体 RuH と OsMe の量子効率の差の起源を明らかにすることを目的として、THz-ATR 測定を用いて RuH-BIH、OsMe-BIH 間の振動

モードの同定を行い、金属錯体と還元分子間の距離に関する情報を得た。その結果、分子間距離と量子効率に相関があることが分かった。

実験結果を図2に示す。この図から、RuH-BIH間の分子間振動に対応すると思われるピーク（青線）が0.66 THz近傍に現れた一方で、OsMe-BIH間の分子間振動の吸収を表す消衰係数の増加が0.3 THz付近かそれ以下の低エネルギー側に観測された（緑線）。また、BIH単独（BIH-DMA）は、測定された全領域で吸収ピークは観測されなかった（赤線）。

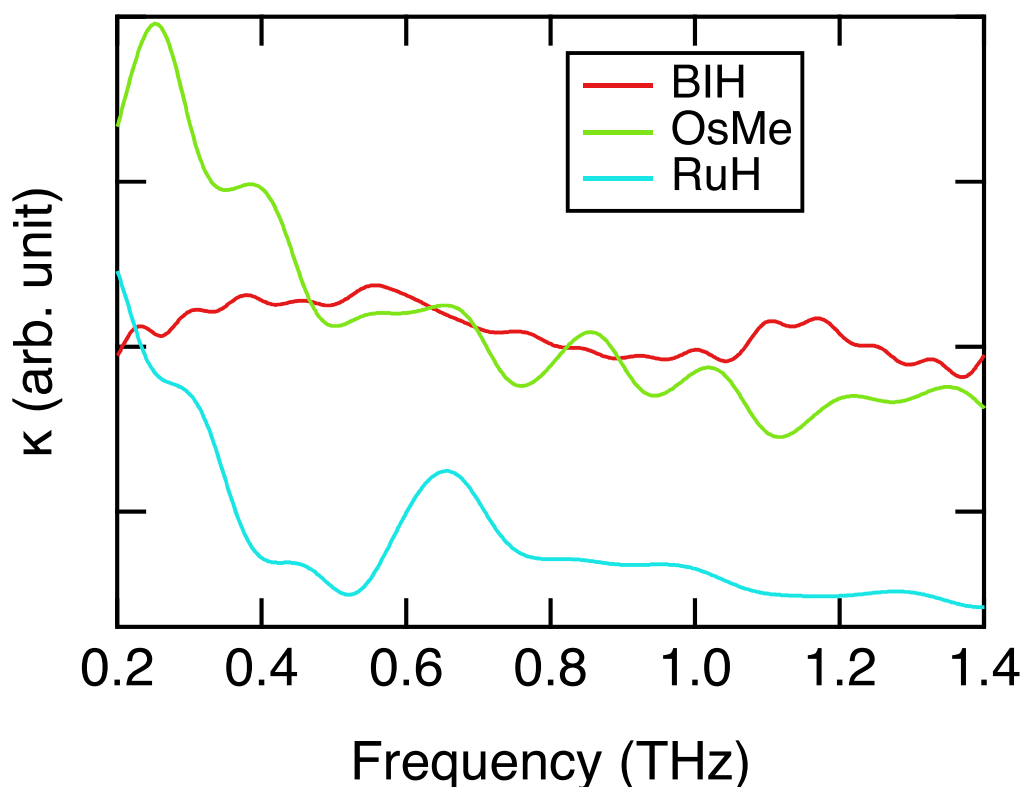


図2 消衰係数スペクトル BIHとDMAのスペクトル（赤）OsMe_comのスペクトル（緑）RuH_comのスペクトル（青）

ここで、RuH錯体と還元剤BIH間の分子間振動に対応する吸収ピーク（図2の青線）は、3章で行う実験結果に対する考察で0.66 THzのシングルピークと結論づけた。これらの結果から、二つの吸収の振動数の比から金属錯体と還元剤BIHとの間の距離を見積もるとRuHの方がOsMeよりも1.7倍以上も近いことになり、これが電荷輸送効率の差の原因の一つと考えている。量子効率 ϕ_{OER} と測定から求めた分子間距離 x の関係を図3に示す。

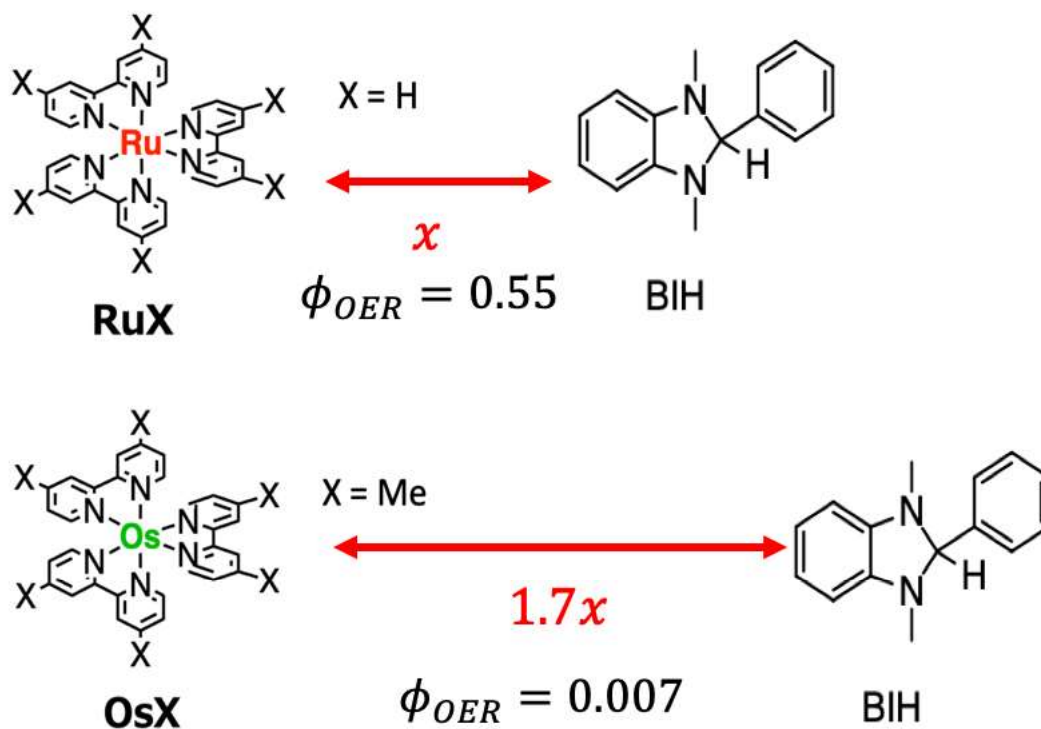


図 3 金属錯体と還元剤間の距離と量子効率

最後に本論文の構成について述べる。1章では、近年の研究や本研究の目的について述べる。2章では、本研究で用いた測定系の実験原理や各試料の測定方法について述べる。3章では、THz-ATR測定によって得られた溶媒DMA、還元剤BIH、RuH錯体、OsMe錯体の屈折率や消衰係数について述べる。4章では、3章で得られたRuH-BIH、OsMe-BIH間の分子間振動に対応する吸収から分子間距離を求め、量子効率への寄与について見解を述べる。5章では本研究のまとめを行う。

目次

1 序論	1
1.1 人工光合成現象について	1
1.1.1 光触媒反応の初期過程	2
1.1.2 Ru-Re 超分子錯体型光触媒	3
1.1.3 金属錯体の配位子と自由エネルギーの関係	5
1.2 テラヘルツ波領域分光	11
1.2.1 テラヘルツ波とは	11
1.2.2 テラヘルツ波全反射減衰分光法を用いた分子間振動の測定	11
1.3 研究目的	14
2 測定原理とその方法	15
2.1 テラヘルツ波時間領域分光法(THz-TDS)について	15
2.1.1 テラヘルツ波の発生法	15
2.1.2 差周波発生	15
2.1.3 励起レーザーの偏向方向と結晶の方位依存性	17
2.1.4 位相整合条件について	21
2.1.5 電気光学効果を用いたテラヘルツ波検出法	24
2.1.6 ポッケルス効果	24

2.1.7	バランス検出法	28
2.2	テラヘルツ波全反射減衰分光法(THz-ATR)について	31
2.2.1	典型的なテラヘルツ波時間領域分光法	31
2.2.2	遅延ステージ	33
2.2.3	チョッパーとロックインアンプ	34
2.2.4	透過型テラヘルツ波時間領域分光法における光学定数の導出	35
2.2.5	テラヘルツ波時間領域全反射減衰分光法における光学定数の導出	38
2.3	試料の作成方法	46
2.4	試料の測定方法の確立	50
3	実験結果	52
3.1	RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動の観測	52
3.1.1	RuH 錯体の THz-ATR 測定	52
3.1.2	RuH 錯体に関する実験のまとめ	58
3.2	OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動の観測	59
3.2.1	OsMe 錯体の THz-ATR 測定	59
3.2.2	OsMe 錯体の THz-ATR 測定の再実験	62
3.2.3	OsMe 錯体に関する実験のまとめ	65
4	考察	66

4.1 RuH, OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の距離比の導出	66
4.2 分子間距離と消光係数 η 、エスケープ収率 ϕ_{esc} の関係性	69
4.3 今後の展望	72
5 まとめ	75
参考文献	76

1 序論

本章では、本研究の目的である金属錯体 RuH, OsMe と還元剤 BIH との電子輸送について、本論文で不可欠な性質について述べる。まず初めに、1.1 節において一般的な金属錯体を用いた人工光合成現象のメカニズムについて簡易な説明を行う。また、金属錯体 RuH, OsMe それぞれの特徴や共通点について説明し、還元剤 BIH についてもその有意性について説明を行う。次に、1.2 節で金属錯体と還元剤との分子間振動を観測するために用いたテラヘルツ波やその分光法について言及する。最後に、1.3 節で本研究の目的を述べる。

1.1 人工光合成現象について

近年地球温暖化などの影響から環境に配慮したエネルギー源として人工光合成現象が注目されている。本研究における人工光合成現象とは、金属錯体に光照射を行った際 CO_2 を CO と水素などのエネルギー源に変換する現象である¹⁻⁸。金属錯体を用いた人工光合成現象の効率を表す物理量として、量子効率 ϕ があり、フォトン1個あたりの変換された分子数として定義される。量子効率 ϕ が高い光触媒として Re 錯体が知られており、人工光合成材料としての利用価値から盛んに研究がなされている⁹⁻¹⁴。ここでは、光触媒反応の詳細なメカニズムについて説明する。図 1-1-1 は、Re 錯体の一つである $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ で考えられている人工光合成過程である。

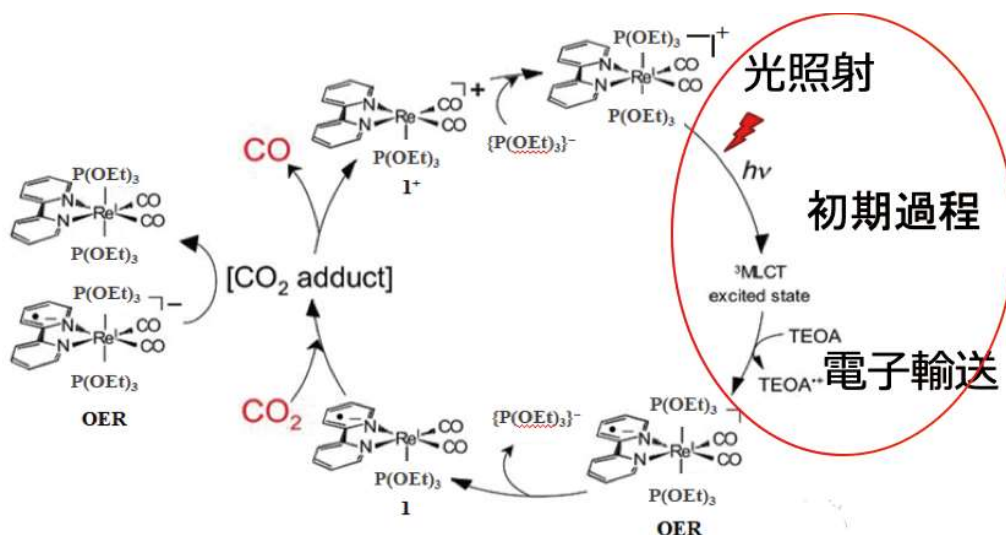


図 1-1-1 $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ の人工光合成反応過程¹⁵。図中 TEOA は還元剤である。

図 1-1-1 によると、金属錯体を用いた反応過程は、環状の反応過程を示し、光照射後、還元剤 TEOA からの電子輸送過程などを経て、CO₂ から CO への光触媒反応を示す。この時、光触媒反応の量子効率の大きさには、初期過程である光照射後から還元剤から金属錯体への電子輸送までの過程が大きな影響を与えていることが知られている¹⁶。

1. 1. 1 光触媒反応の初期過程

初期過程とは一般に、図 1-1-1 に示した光触媒反応における光照射によって金属錯体が励起状態に遷移し緩和した後、周囲の還元剤からの電子が輸送されるまで（図中の赤丸で囲った範囲）を指す。本節ではこの初期過程について説明を行う。図 1-1-2 は fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] における光照射後の電子緩和過程である¹⁷。

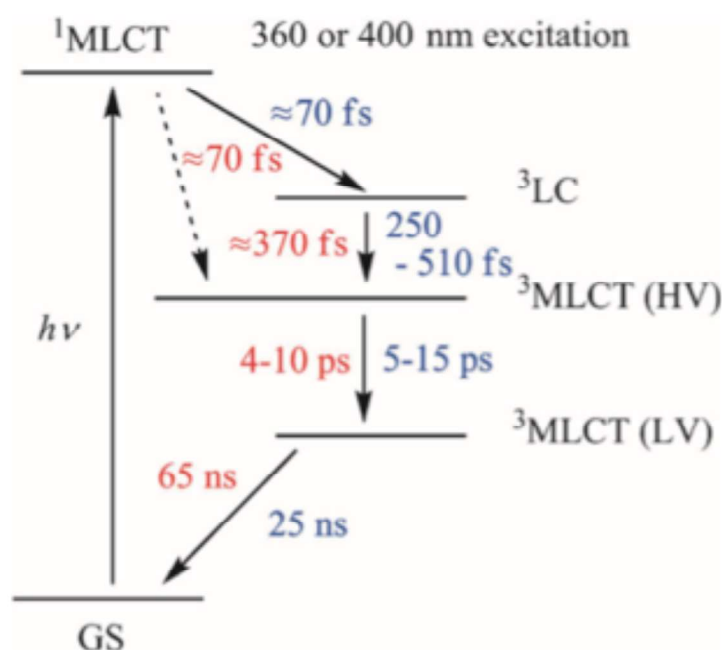


図 1-1-2 fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] の電子緩和過程 赤は 360 nm の光で励起した際の緩和時間であり、青は 400 nm の光で励起した際の緩和時間である。

GS は基底状態 (ground state) であり、MLCT とは金属から配位子への電子移動に伴う遷移 (metal-to-ligand charge transfer) であり、各添字はスピン多重度である。基底状態にある金属錯体は光照射によって $h\nu$ のエネルギーを得て一重項 MLCT (¹MLCT) の準位に遷移する。そして複数の準位を経て数 ps かけて三重項 MLCT (³MLCT (LV)) 準位に緩和する。³MLCT (HV)、³MLCT (LV) はそれぞれ高電

位、低電位である。この³MLCT(LV)準位が図 1-1-1 で還元剤から電子を受け取る準位であり、電子輸送に関わらなかった³MLCT(LV)準位の fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] は光触媒反応を起こさず ns スケールで基底状態 GS へ戻り、再度光照射が行われればもう一度同じ過程を繰り返す。電子輸送に関わった fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl]分子は図 1-1-1 に示すように反応過程が進むと光触媒反応を起こし、もう一度光照射前の基底状態に戻る。

1. 1. 2 Ru-Re 超分子錯体型光触媒

次に、Ru-Re 錯体における光照射から電子輸送が行われた後の反応について説明する。図 1-1-3 は、Ru-Re 錯体と還元剤 BIH, BNAH の構造式である。図 1-1-3 の緑色部分の Re 錯体は高い量子効率を持つ光触媒として盛んに研究されている。しかし可視領域に MLCT 準位を持たないため可視領域の光の利用が難しいという課題がある。一方で、図 1-1-3 の Ru-Re 錯体は可視領域に広い MLCT 準位を持つ Ru 錯体を光増感材として利用し、可視領域の量子効率を高めた金属錯体であるため超分子錯体型光触媒と呼ばれている。例えば、この Ru-Re 錯体は、還元剤に BIH を用いた場合の量子効率 ϕ_{CO} が 0.45 と非常に高くなる。図 1-1-4 は、Ru-Re 錯体に対して $\lambda > 500$ nm の光照射を行った光触媒反応の実験結果¹⁶である。

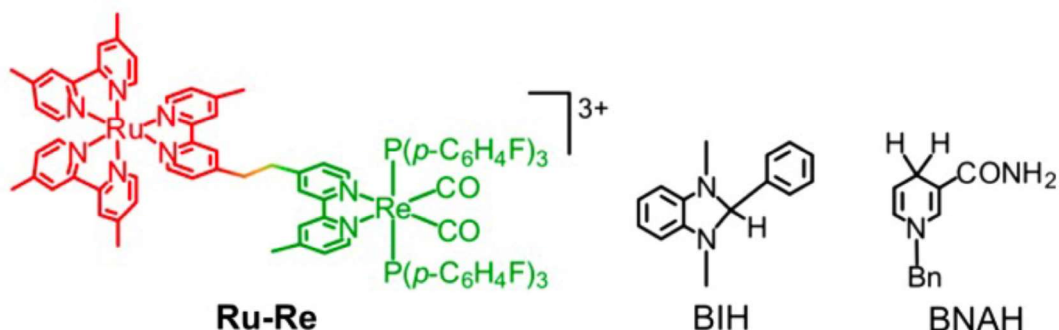


図 1-1-3 Ru-Re 錯体と還元剤 BIH, BNAH の構造式。

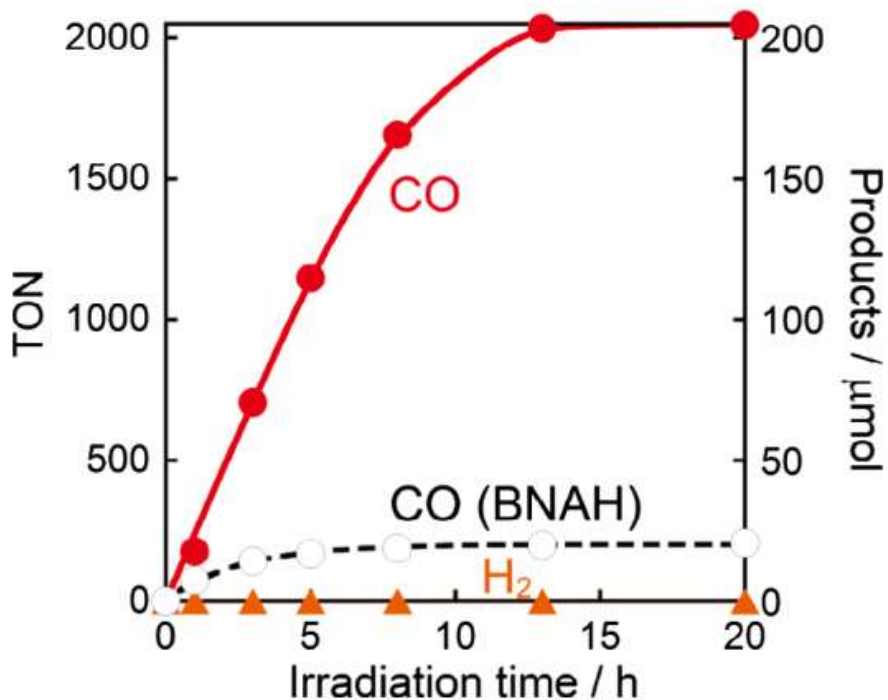


図 1-1-4 0.05 mM の Ru-Re 錯体に対して $\lambda > 500$ nm の光照射実験 還元剤に BIH(赤)、BNAH(破線)をそれぞれ使用したデータの比較。¹⁶

縦軸に示す TON はターンオーバー数 (Turnover number) の略であり、反応がなくなるまでに生成された分子数の総量である。図 1-1-4 を見ると還元剤には BIH を用いると BNAH よりもはるかに生成される分子数が多かった。これは、BIH が 2 電子を供与できることに対して、BNAH は 1 電子しか供与できないことが原因の一つである。図 1-1-5 に反応式を示す。

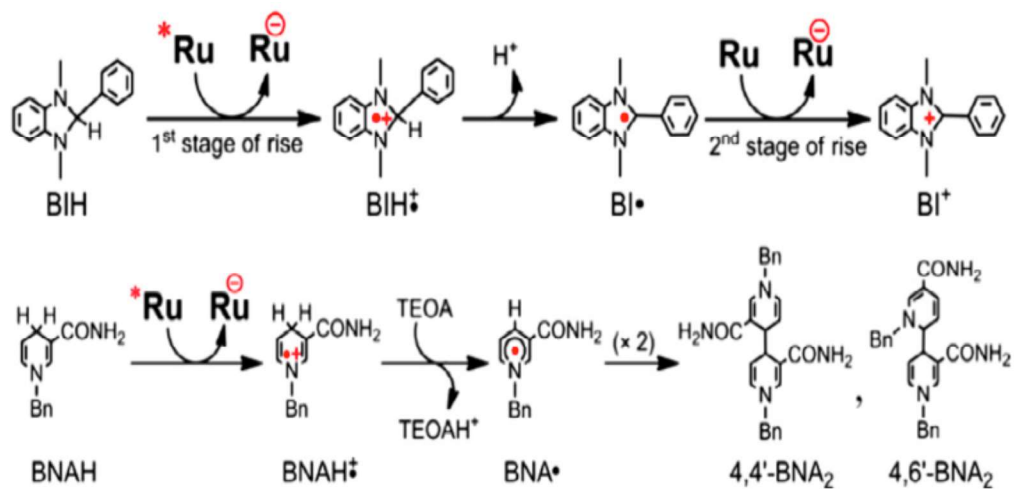


図 1-1-5 還元剤 BIH と BNAH の反応過程。¹⁶

このデータから、本研究では還元剤として BIH を用いた。次に、金属錯体が還元剤から電子を受け取った後の電子の動きについて考える。図 1-1-5 の Ru 錯体に注目すると、光照射により励起された Ru 錯体は、還元剤から電子を受け取る。金属錯体は図 1-1-6, 1-1-2 のように照射により還元剤から金属錯体へ電子を受け取り、次に金属錯体内の中心金属から金属錯体の配位子に電子を輸送し、その配位子が、 CO_2 から CO に変換するため、最後の電子輸送を施すものである。

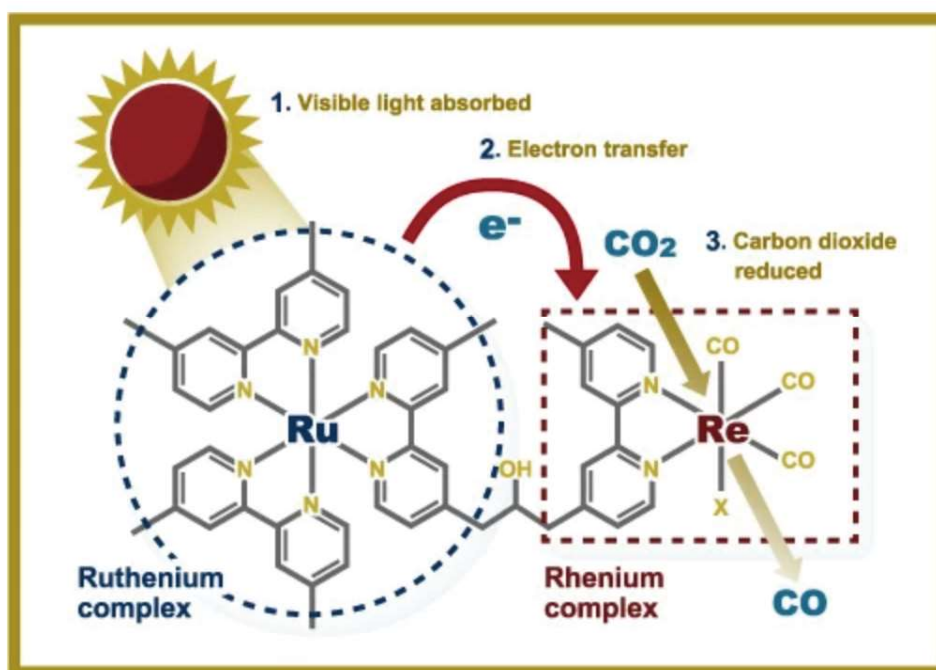


図 1-1-6 Ru-Re 錯体の光触媒反応の模式図。¹⁸

まとめると、金属錯体による人工光合成現象は光照射によって金属錯体を励起し、周囲の還元剤からの電子輸送を促す。その後電子を受け取った金属錯体は、配位子に分子内電子輸送を行い配位子が CO_2 を CO へ還元する現象である。次項では、本研究で用いた金属錯体を説明するために、光触媒反応の性能を示す物理量や電子輸送に関わる化学的性質についての説明を行う。

1. 1. 3 Ru, Os 錯体の配位子と光触媒反応過程

1. 1. 1, 1. 1. 2 では人工光合成現象の一つである光触媒反応メカニズムについて説明を行った。ここでは本研究でも用いた金属錯体の一種 Ru 錯体と Os 錯体についての関連する研究について紹介する。金属錯体の一種である RuH, OsMe ではそれぞれ 0. 55 (RuH), 0. 007 (OsME) と 70 倍も量子効率 ϕ_{OER} が違う¹⁹ ことが知

られているが、その原因は現在解明されていない。ここで量子効率 ϕ_{OER} は一電子還元種に対する量子効率である。しかし、中心金属に 0s を用いた金属錯体は広い可視領域で励起する事が可能なため、人工光合成系物質として強く期待されている。本項ではこの 70 倍もの量子効率 ϕ_{OER} の違いの原因の起源や各反応過程のパラメータを整理し、配位子による量子効率の違いや金属錯体と還元剤間の照射後からの電子輸送のメカニズムについて説明する。ここで図 1-1-7 に照射から一電子還元種までの光触媒反応過程の模式図を示す。

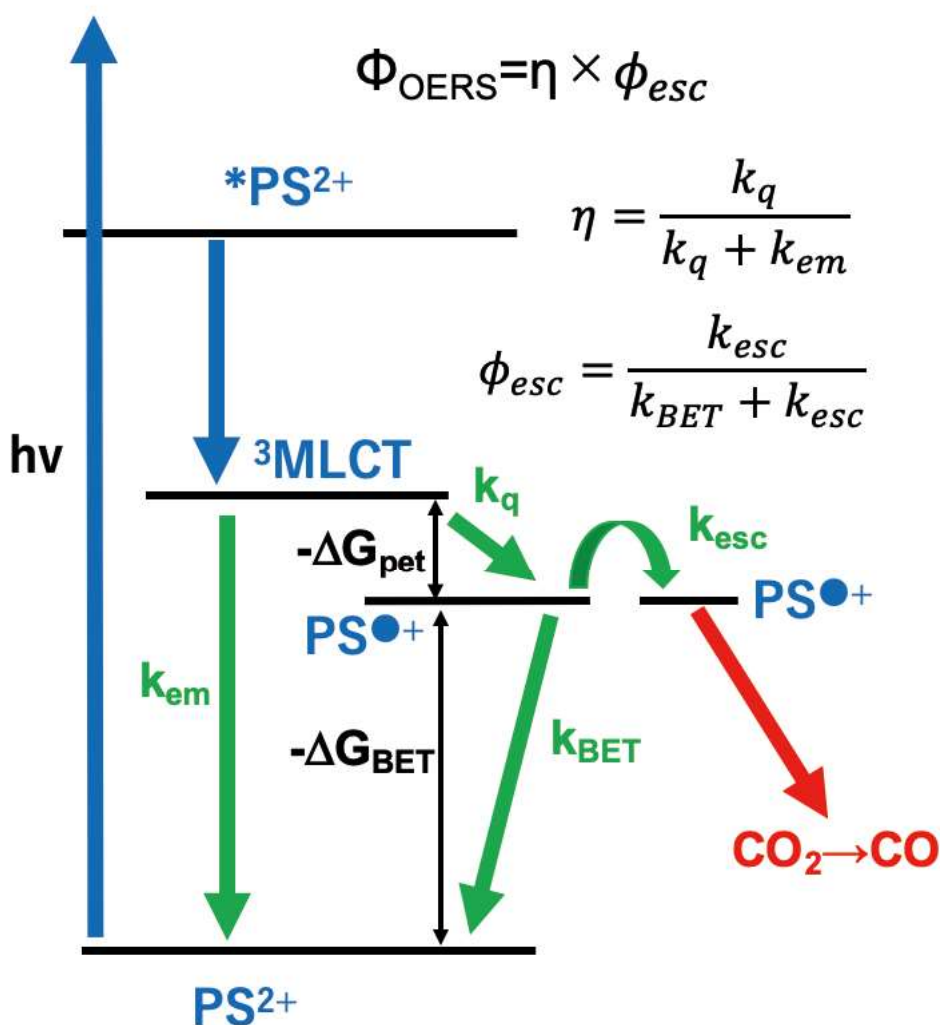


図 1-1-7 照射後の、金属錯体の各準位と対応する、電子移動反応速度の模式図。

図 1-1-7 における青字は各準位の状態を表し、緑字はそれぞれの緩和過程の反応速度を表す。まず初めにエネルギー $h\nu$ の光子が金属錯体に照射されると溶液中の金属錯体 PS^{2+} は励起され $*PS^{2+}$ となる。ここで PS は PhotoSensitizers

の略で光増感剤を表し、 $^{2+}$ は2価であることを表し、*は金属錯体の励起状態を表す。その後 ps の時間スケールで $^3\text{MLCT}$ 準位へと緩和する。金属錯体が $^3\text{MLCT}$ 準位に存在し金属錯体の周囲に還元剤(図中 BIH)が存在する場合、金属錯体は還元剤から電子移動反応速度 k_q で電子を受け取り $\text{PS}^{\bullet+}$ となる。この際の自由エネルギー変化量を $-\Delta G_{\text{pet}}$ とする。ここで電子移動が行われず PS^{2+} 準位に緩和する際の反応速度が k_{em} であり、消光係数 η は

$$\eta = \frac{k_q}{k_q + k_{em}} \quad (1-1-1)$$

で定義される。ここで k_q , k_{em} は、還元剤か金属錯体への電子移動反応速度と輻射、無輻射緩和に対する反応速度である。消光係数 η とは光照射によって励起された金属錯体が還元剤から電子を受け取る確率を表す。

ここで表 1-1 に Ru 錯体、Os 錯体の消光係数 η や電子移動反応速度 k_q 等¹⁹を示す。また表 1-1 中の各分子式は、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 RuOMe)、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (RuMe)、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (RuH)、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CO}_2\text{Me})_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (RuCO₂Me)、 $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (OsMe)、 $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (OsH)である。

Complex	$\Phi_{\text{OERS}(\text{total})}$	$K_{\text{SV}} (\text{M}^{-1})$	$k_q (10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	η_q	$-\Delta G_{\text{pet}} (\text{eV})^a$
RuCO₂Me²⁺	1.7	6.7×10^3	6.4×10^2	1.00	0.75
RuH²⁺	1.1	2.4×10^3	2.6×10^2	1.00	0.51
RuMe²⁺	1.0	1.4×10^3	1.9×10^2	0.99	0.31
RuOMe²⁺	1.0	1.8×10^2	9.4×10	0.95	0.27
OsH²⁺	0.16	2.6×10	6.2×10	0.72	0.20
OsMe²⁺	~0.01	1.8	7.5	0.15	0.05

表 1-1 Ru, Os 錯体の量子効率 ϕ_{OER} 、シュテルンフォルマー定数 K_{SV} 、電子移動反応速度 k_q 、消光係数 η 、自由エネルギー $-\Delta G_{\text{pet}}$ の値¹⁹

本研究で用いた金属錯体 RuH, OsMe の消光係数 η は、表 1-1-1によると消光係数 η は RuH(1.0), OsMe(0.15)であり、6倍以上も RuH 錯体の方が大きいことがわかる。

次に、図 1-1-7 中の還元剤から金属錯体へ電子移動が行われた金属錯体 $\text{PS}^{\bullet+}$ は、主に2つ反応過程を示す。一つは、逆電子移動過程と呼ばれる物で、金属錯体から還元剤に電子を返し PS^{2+} 準位に緩和する過程(図中 k_{BET})である。この際の自由エネルギー変化量を $-\Delta G_{\text{BET}}$ とする。もう一つは、金属錯体から還元剤へ電子を返さず逆電子移動過程が起こらない範囲までクーロン反発により金属錯体と還元剤間の分子間距離が離れる過程であり、この状態は一電子還元種と呼ばれる。この移動反応速度を k_{esc} と呼び、効率を、式(1-1-2)のようにエスケープ

収率 ϕ_{esc} と定義する。

$$\phi_{esc} = \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_{BET}} \quad (1-1-2)$$

最後に図右上の一電子還元種に対する量子効率 ϕ_{OER} は式(1-1-3)のように定義される。

$$\phi_{OER} = \eta \times \phi_{esc} \quad (1-1-3)$$

式(1-1-2)から、一電子還元種に対する量子効率 ϕ_{OER} は消光係数 η とエスケープ収率 ϕ_{esc} の積で表される。

図 1-1-8 は、各配位子に対する Ru, Os 錯体のエスケープ収率とギブスの自由エネルギーの関係である¹⁹。

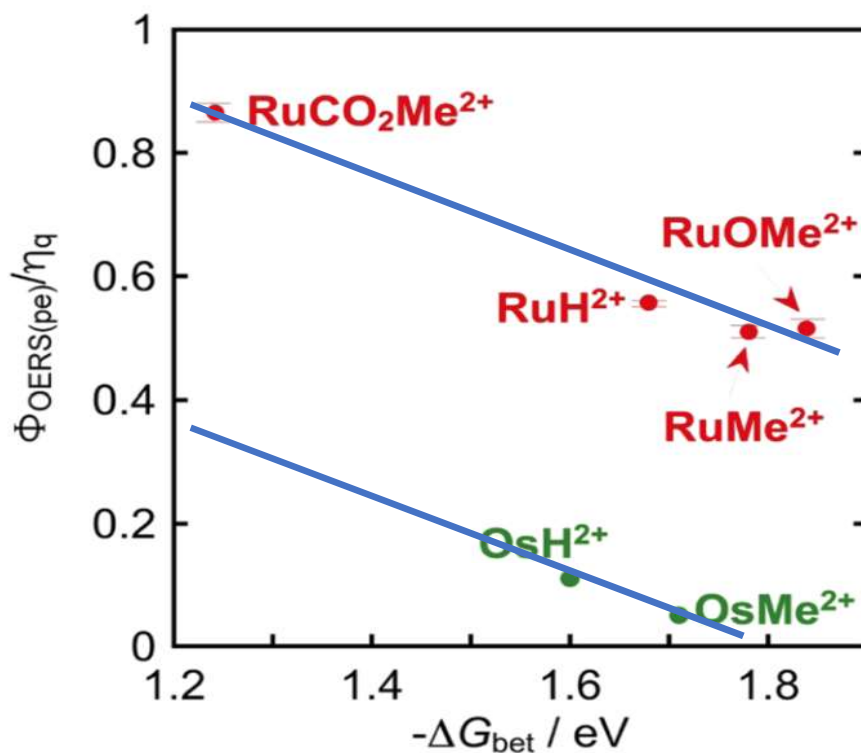


図 1-1-8 各配位子を持つ Ru, Os の量子効率と自由エネルギーの差の関係¹⁹ 2本の平行な青直線は $-\Delta G_{BET}$ の増加に伴ってエスケープ収率が減少していることを表す。

図 1-1-8 の縦軸は式(1-1-2)よりエスケープ収率 ϕ_{esc} である。図 1-1-8 によると

ギブスの自由エネルギー $-\Delta G_{BET}$ が小さいほどエスケープ収率 ϕ_{esc} が高くなっていることがわかる。エスケープ収率 ϕ_{esc} は式(1-1-2)と書けるので、逆電子移動反応速度 k_{BET} が小さいほど上昇する。逆電子移動反応速度 k_{BET} は式(1-1-4)で表される。

$$k_{BET} \propto \exp(-r) \exp\left[-\frac{(\Delta G_{BET} + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right] \quad (1-1-4)$$

ここで r は金属錯体と還元剤間の分子間距離であり、 λ は再配向エネルギーであり定数である。式(1-1-4)は逆電子移動反応速度 k_{BET} が分子間距離 r 、自由エネルギー $-\Delta G_{BET}$ の増加に伴って減少することを表す。図 1-1-8 の実験データは $-\Delta G_{BET}$ の増加に伴ってエスケープ収率 ϕ_{esc} が減少していることから式(1-1-2), (1-1-4)の関係を満たしている。

しかし、中心金属が Ru と Os で比較した場合は、エスケープ収率 ϕ_{esc} は大きく異なっている。RuH, OsMe 錯体は同程度のギブスの自由エネルギー $-\Delta G_{BET}$ を持つにも関わらず、エスケープ収率 ϕ_{esc} は 10 倍程度異なる。この理由として、重原子効果と分子間距離の差などが考えられている。この重原子効果とは、Os などの重い原子系に対してスピン軌道相互作用が大きくなり、スピン禁制則が弱くなる効果である。金属錯体から還元剤への逆電子移動過程は、本来スピン禁制であるため本来ほとんど起こらないが、Os の方が Ru よりも重い為、重原子効果で逆電子移動過程が Ru より起こりやすく、エスケープ収率 ϕ_{esc} が小さくなっている可能性がある。

また分子間距離の差による影響としては、RuH と OsMe は $-\Delta G_{BET}$ がほぼ等しいことから、式(1-1-4)から逆電子移動過程が起こる確率はほぼ等しいと考えられる。しかし、その前段階の反応である電荷移動は、 ΔG_{pet} が 0.51 eV (RuH), 0.05 eV (OsMe) と異なるために、OsMe のほうが起こる確率が低い。その為、分子間距離 r を短くすることで $\exp(-r)$ の値大きくして、反応確率を上げて電荷移動が起こっていると考えられる。このことから、OsMe 錯体は RuH 錯体よりも電荷移動時に還元剤との距離が小さくなると考えられる。その場合は、分子間距離の差によって、OsMe のほうが RuH より逆電子過程が起こる確率が上がり、エスケープ収率が下がると考えられる。この過程の模式図を図 1-1-9 に示す。¹⁹

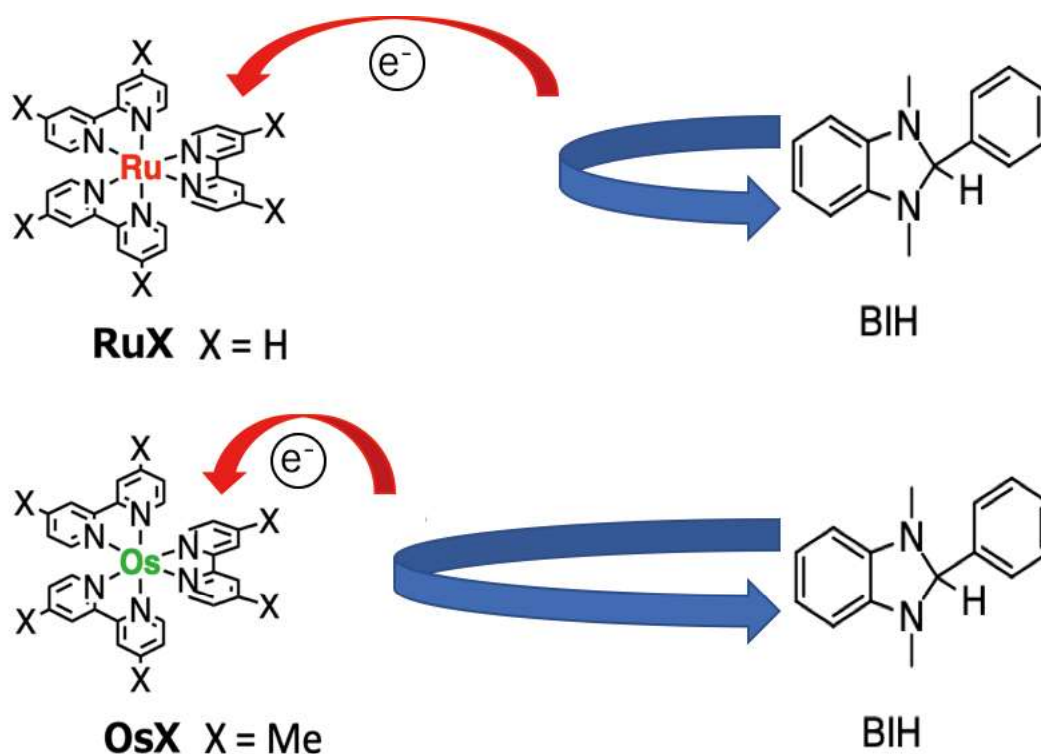


図 1-1-9 還元剤 BIH から RuH, OsMe 錯体への電子移動時の分子間距離の違い。

図 1-1-9 は、還元剤が金属錯体への電子移動時の分子間距離の違いを表す。ここで電子移動後、金属錯体と還元剤の分子間距離が大きくなるのは、金属錯体と還元剤が共に 1 価となりクーロン斥力が生じるからである。

以上のことから、分子間距離の時間変化を測定することで、分子間距離の差による効果か重原子効果のどちらが原因であるかを特定できると考えている。次節では、テラヘルツ波領域で金属錯体と還元剤間の分子間振動に対応した吸収ピークの観測と時間分解測定によって還元剤から金属錯体への電子移動を行う際に金属錯体と還元剤間の距離の変化を観測した例について紹介する。

1.2 テラヘルツ波領域分光

1.2.1 テラヘルツ波とは

本項では、テラヘルツ波領域で実際に金属錯体と還元剤間の分子間振動モードを観測した例を紹介する。まず初めに、テラヘルツ波とその周辺の電磁波に対応する振動モードを確認する。そこで図 1-2-1 は各電磁波の周波数と波長の対応と振動モードの対応である。分子の回転振動は主に広義のマイクロ波領域に、分子内振動は主に赤外領域に、そして分子間振動はテラヘルツ波領域に存在することが知られている。

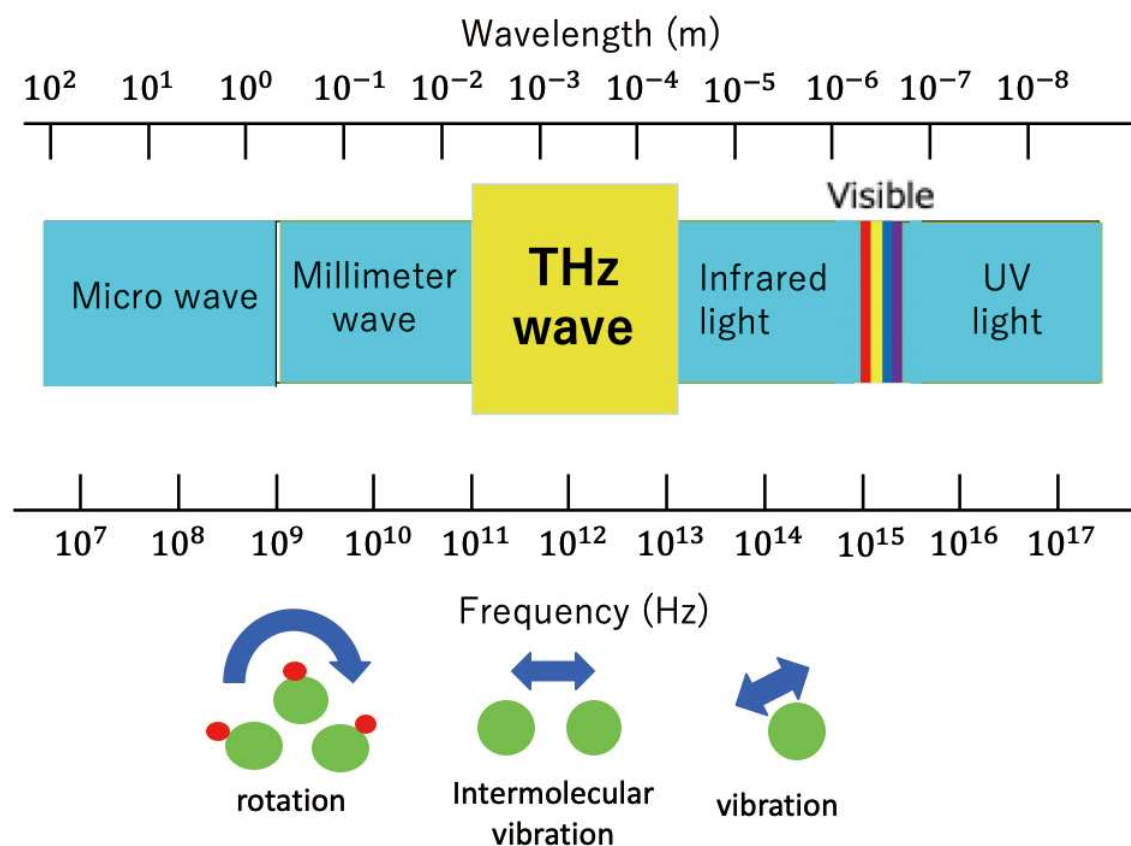


図 1-2-1 電磁波の周波数と波長の対応と対応する振動モード。²⁰

1.2.2 テラヘルツ波全反射減衰分光法を用いた分子間振動の測定

本項では、先行研究でテラヘルツ波全反射減衰分光法を用いて分子間振動モードの時間変化を観測することで金属錯体と還元剤間の電荷輸送を伴う光触媒反応のダイナミクスを観測した先行研究を紹介する²¹。テラヘルツ波全反射減衰

分光法は、プリズム上にある物質の光学定数をエバネッセント波による吸収を利用して求める手法である。本研究や先行研究のようにテラヘルツ波が透過しにくい液状の物質でも光学定数を同定できるため適している。先行研究では、金属錯体への光照射から電荷輸送が行われるまでの詳細なダイナミクスが観測されている。具体的には、金属錯体と還元剤の間の距離が一度近づき電荷輸送が行われた後遠ざかるという結果が得られている。また粉体試料と還元剤中のテラヘルツスペクトルを比較することでそれぞれのピーク同定を行っている。図 1-2-2 は、テラヘルツ波全反射減衰分光法で測定された粉体の金属錯体 $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ (以下 Re 錯体) (a) と Re 錯体と還元剤 TEOA を含む溶液 (b) の吸収率である。

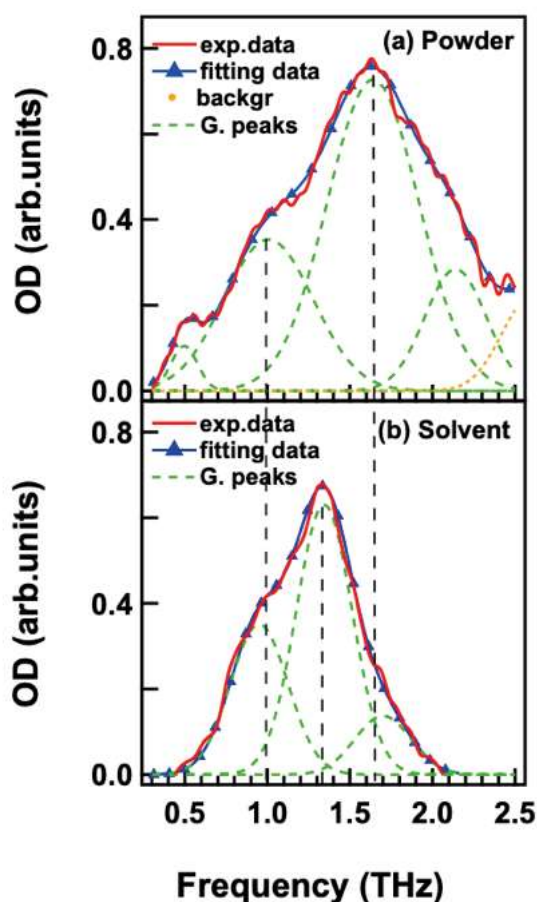


図 1-2-2 (a) $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ 粉末のテラヘルツ吸収スペクトル。
 (b) $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{bpy})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2](\text{PF}_6)$ を還元剤 TEOA に入れた試料のテラヘルツ吸収スペクトル。

図 1-2-2(a) と (b) を比較すると 1.35 THz の吸収が (b) でのみ現れていることから Re 錯体と還元剤 TEOA の分子間振動に対応する吸収であることがわかる。

また他の振動は、Re 錯体と PF₆ の分子間振動と Re 錯体の分子内振動であると考えられている。次に図 1-2-3 に光照射後金属錯体と還元剤間の距離が近づく様子が観測された時間分解測定の実験データを示す。

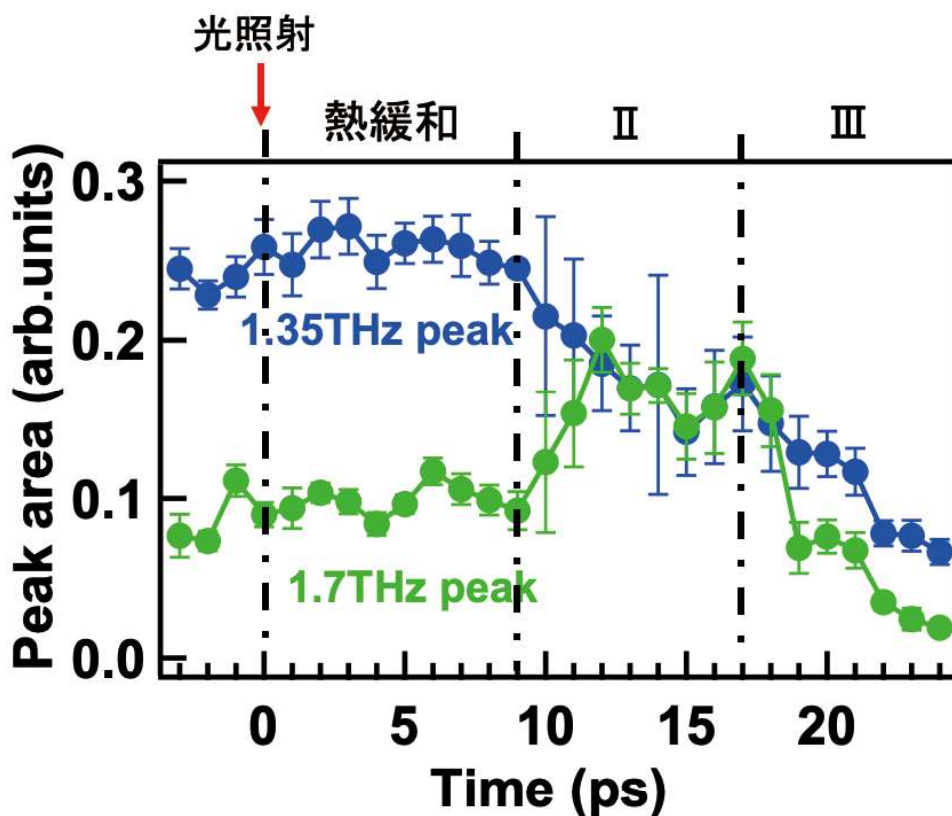


図 1-2-3 光照射前の Re 錯体と還元剤 TEOA 間の分子間振動モードのピーク強度の変化。

図 1-2-3 は 0 ps に光照射を行ったデータである。0-9 ps の熱緩和は光照射後金属錯体が電子移動反応前の ³MLCT 準位にある状態である。その後 9-17 ps の領域 II では 1.35 THz のピーク強度が減少し 1.7 THz の強度が増加している事がわかる。これは還元剤から金属錯体への電子移動が行われる際に還元剤と金属錯体の分子間距離が小さくなっていることを表す。その後領域 III では 1.35 THz, 1.7 THz 両方のピーク強度が減少している。これは電子移動後クーロン斥力によって分子間距離が大きくなっていることを表している。このデータから本研究でもテラヘルツ波全反射減衰分光法を行うことで金属錯体と還元剤間の分子間距離に対応した分子間振動を観測できると考えられる。また時間分解測定を行うことで RuH, OsMe 錯体の電子移動過程における分子間距離の変化について観測する予定である。

1.3 研究目的

近年、環境保全の観点から環境負荷の小さい新たな再生可能エネルギー源として人工光合成現象が注目されている。人工光合成現象とは、主に光触媒などの人工光合成系物質に光照射を行うことで、植物が行う光合成と同様に二酸化炭素を一酸化炭素へと変換する現象を指す。本研究では、中でも2つの金属錯体、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 RuH と略す)、 $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 OsMe) に着目した。RuH, OsMe 錯体は構造が非常によく似ているにも関わらず一電子還元種に対する量子効率 ϕ_{OER} が70倍以上も異なる。この理由として還元剤から金属錯体への電子移動が起こる際の距離に違いや中心金属の重原子効果などが考えられているが現在解明されていない。そこで私は、還元剤と金属錯体の間の分子間距離の時間変化を、時間分解 THz-ATR により観測される分子間振動のピークの時間変化から調査したいと考えた。しかしこれらの物質での THz スペクトルの観測例はない為、時間分解測定の前段階として本研究では定常状態の THz-ATR 分光測定を行い、RuH, OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動モードの同定を試みる。また、光照射前の分子間振動モードのエネルギー差から定常状態における金属錯体と還元剤の距離差を観測可能であり、この差も量子効率に影響していると考えられる。

2 測定原理とその方法

本章では、主に光学系の測定原理や試料についての説明を行う。また使用した各試料(DMA 溶液、還元剤 BIH、金属錯体 RuH, 0sMe)の説明および作成方法について説明する。また試料の測定方法に関しては、実際の実験結果を紹介しながら確立した方法について説明を行う。

2.1 テラヘルツ波時間領域分光法 (THz-TDS) について

2.1.1 テラヘルツ波の発生法

超短パルスレーザーを用いたテラヘルツ波の主な発生方法として、光伝導アンテナと非線形光学結晶を用いた方法がある。光伝導アンテナを用いたテラヘルツ波発生では、半導体基板上に平行伝送線路とアンテナを接続しアンテナ中央部に開いた数マイクロメートル程のギャップ部に電圧を印加し、バンドギャップ以上のフォトンエネルギーを有したパルスレーザーを照射することで、自由キャリアが生成されてパルス電流が流れる。そのパルス電流が電磁波に変換されテラヘルツ波を発生させる仕組みである。また、光伝導アンテナはテラヘルツ波の検出も行うことができる。

本研究では、非線形光学結晶を用いたテラヘルツ波発生を行ったため、以下非線形光学結晶を用いたテラヘルツ波発生について説明を行う^{22,23}。

2.1.2 差周波発生

本研究で用いた ZnTe は、非線形光学結晶として知られている。本項では、非線形光学効果の中でもテラヘルツ波発生に最も関係する 2 次の非線形光学過程である差周波発生について説明する。

2 次の非線形光学過程には、角周波数 $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$ の電場が発生するものがある。これを、それぞれ和周波発生 (SFG)、差周波発生 (DFG) という。まず入射レーザーの電場が周波数 ω の単色波の時、次のように表現する。

$$\tilde{E}(t) = E \exp(-i\omega t) + c. c. \quad (2-1-1)$$

E は入射レーザー電場のスカラーであり、 \tilde{E} は、光の周波数で振動していることを表す。また $c. c.$ は、複素共役を表す。ここで \tilde{E} はスペクトル分布を持つと仮定すると、フーリエ展開形でかけるので、

$$\tilde{E}(t) = \int_0^{\infty} d\omega E(\omega) \exp(-i\omega t) + c. c.$$

となる。ここで $E(-\omega) = E^*(\omega)$ とすると、

$$\tilde{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (2-1-2)$$

と書くことができる。非線形分極は入射波が (2-1-1) 式で与えられるスペクトル分布を持つとき、

$$\begin{aligned} \widetilde{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \widetilde{E}^2(t) \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 d\omega_1 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 + \omega_2)t) \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 d\omega_1 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) \end{aligned}$$

と表せる。ここで第1項は SFG、第2項は DFG に対応している。しかし位相整合条件は2つの非線形光学過程では同時に満たさないため、ここでは第2項目のみを考える。

$$\widetilde{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 d\omega_1 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) \quad (2-1-3)$$

ここで、 $\widetilde{P}^{(2)}(t)$ を周波数成分 $P(\Omega)$ に分解して書くと、フーリエ変換の定義より、(以下 P に関する添字を省略する。)

$$P(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega P(\Omega) \exp(-i\Omega t)$$

$$P(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt P(t) \exp(i\Omega t) \quad (2-1-4)$$

ここで式 (2-1-4) に式 (2-1-3) を代入すると、

$$P(\Omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt d\omega_2 d\omega_1 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(i(\Omega + \omega_1 - \omega_2)t)$$

となる。ここで時間に関する積分は、 $\Omega + \omega_1 - \omega_2 = 0$ 以外ゼロになるので、

$$P(\Omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 d\omega_1 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \delta(\Omega + \omega_1 - \omega_2)$$

$$= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 E(\omega_1 = \Omega - \omega_2) E^*(\omega_2)$$

となる。ここで $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 E(\omega_1 = \Omega - \omega_2) E^*(\omega_2)$ は、 $E(\omega)$ の自己相関関数である。

自己相関関数は同じ周期を持つ周期関数であるためフーリエ変換の定理より、 $F(f * g) = f(t)g(t)$ とかけるので、

$$\begin{aligned} P(t) &= F(P(\Omega)) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} F(E * E^*) \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(t) E^*(t) \end{aligned} \quad (2-1-5)$$

となる。

よって差周波発生によって生じた 2 次の非線形分極は、入射レーザー電場の 2 乗に比例し、2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ に比例することがわかった。そのため、差周波発生には 2 次の非線形感受率の大きい非線形光学結晶を用いることが重要であると言える。本研究で用いた ZnTe (110) 結晶の 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は、452 であり、テラヘルツ波発生でよく用いられる GaP の 408 と比較しても大きな非線形感受率を持つと言える²⁴。

またテラヘルツ波放射にフェムト秒パルスレーザーを用いるのは、パルスの周波数スペクトルの幅が広いためにテラヘルツ波を放射させることに適しているからだといえる。例えばパルス幅 100 fs のパルスレーザーであれば最大周波数は 10 THz であり、50 fs のパルスレーザーであれば最大周波数は 20 THz である。しかし実際のテラヘルツ波発生では電磁パルスは位相整合条件を満たす必要があるため位相整合条件に従った周波数変換が行われ、最大周波数まで発生するとは限らない。

2.1.3 励起レーザーの偏向方向と結晶の方位依存性

本研究では、ZnTe (110) 結晶を用いて差周波発生によるテラヘルツ波放射を行った。ZnTe 結晶は、閃亜鉛鉱型で $\bar{4}3m$ の結晶対称性を持ち、バンドギャップは室温で 2.26 eV である。また高い 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を持つことが知られて

おり、そのテンソル成分 d_{ijk} は、 $2d_{14} = 2d_{25} = 2d_{36} = \chi_{123}^{(2)} = \chi_{132}^{(2)} = \chi_{231}^{(2)} = \chi_{213}^{(2)} = \chi_{312}^{(2)} = \chi_{321}^{(2)} = 452$ である²⁴。よって非線形分極 $P^{(2)}$ は、

$$\begin{aligned}
P^{(2)} = \begin{bmatrix} P_x(\Omega) \\ P_y(\Omega) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} &= 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x E_x^* \\ E_y E_y^* \\ E_z E_z^* \\ E_y E_z^* + E_z E_y^* \\ E_z E_x^* + E_x E_z^* \\ E_x E_y^* + E_y E_x^* \end{bmatrix} \\
&= 2\varepsilon_0 d_{14} \begin{bmatrix} E_y E_z^* + E_z E_y^* \\ E_z E_x^* + E_x E_z^* \\ E_x E_y^* + E_y E_x^* \end{bmatrix} \quad (2-1-6)
\end{aligned}$$

となる。

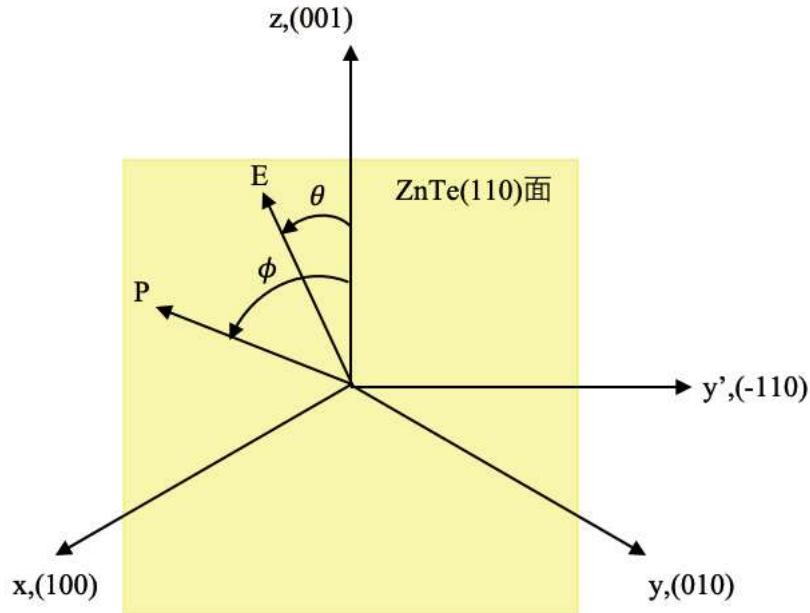


図 2-1-1 ZnTe(110)面に対して紙面垂直方向に電場が入射した様子。z 軸に対し角度 θ で入射し、非線形分極 P は、角度 ϕ で生じる。

ここで、本研究で行った実験に合わせて図 2-1-1 のように ZnTe(110)面に対し、紙面垂直 (x' 方向) に電磁波を入射する状況を考える。また z, z' 軸は共通とすると、入射レーザー電場は、

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_{y'} \\ E_z \end{pmatrix}$$

となるので結晶座標系 (x, y, z) では、

$$\tilde{E}(t) = \begin{pmatrix} E_x(t) \\ E_y(t) \\ E_z(t) \end{pmatrix} = E(t) \begin{pmatrix} \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ -\sin\theta \\ \frac{\sqrt{2}}{\cos\theta} \end{pmatrix}$$

$$|\tilde{E}(t)| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2 + E_z^2} = E(t)$$

となる。

この時生じる非線形分極 $P^{(2)}$ は、結晶座標系で(2-1-5), (2-1-6)式より

$$P^{(2)} = \begin{bmatrix} P_x(\Omega) \\ P_y(\Omega) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 d_{14} \begin{bmatrix} E_y E_z^* + E_z E_y^* \\ E_z E_x^* + E_x E_z^* \\ E_x E_y^* + E_y E_x^* \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 d_{14} E(t) E^*(t) \begin{bmatrix} -\sqrt{2} \sin\theta \cos\theta \\ \sqrt{2} \sin\theta \cos\theta \\ -\sin^2\theta \end{bmatrix}$$

$$= \frac{d_{14} I(\Omega)}{cn} \begin{bmatrix} -\sqrt{2} \sin\theta \cos\theta \\ \sqrt{2} \sin\theta \cos\theta \\ -\sin^2\theta \end{bmatrix}$$

となる。ここで実験室系 (x', y', z') を図2-1-1のようにとると、

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(x+y) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-x+y) \\ z \end{pmatrix}$$

となるため非線形分極は実験室系で、

$$P^{(2)} = \begin{bmatrix} P_{x'}(\Omega) \\ P_{y'}(\Omega) \\ P_{z'}(\Omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x(\Omega) + P_y(\Omega)) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-P_x(\Omega) + P_y(\Omega)) \\ P_z(\Omega) \end{bmatrix} = \frac{d_{14} I(\Omega)}{cn} \begin{bmatrix} 0 \\ 2\sin\theta \cos\theta \\ -\sin^2\theta \end{bmatrix}$$

$$= \frac{d_{14} I(\Omega)}{cn} \begin{bmatrix} 0 \\ \sin 2\theta \\ -\frac{1}{2}(1 - \cos 2\theta) \end{bmatrix} = P_0 + P_1(\theta) \quad (2-1-7)$$

となる。

式(2-1-7)によると、2次の非線形分極は、入射レーザー電場の偏光方向によらない分極 P_0 と入射レーザー電場の偏光方向に依存する分極 $P_1(\theta)$ の和で表される。入射レーザー電場の振動方向が $\theta = 0$ 、すなわち z 軸と重なる偏光角の時、 $P_0 + P_1(\theta) = 0$ となり非線形分極 P はゼロとなる。またこの非線形分極を図示したものを図2-1-2に示す。

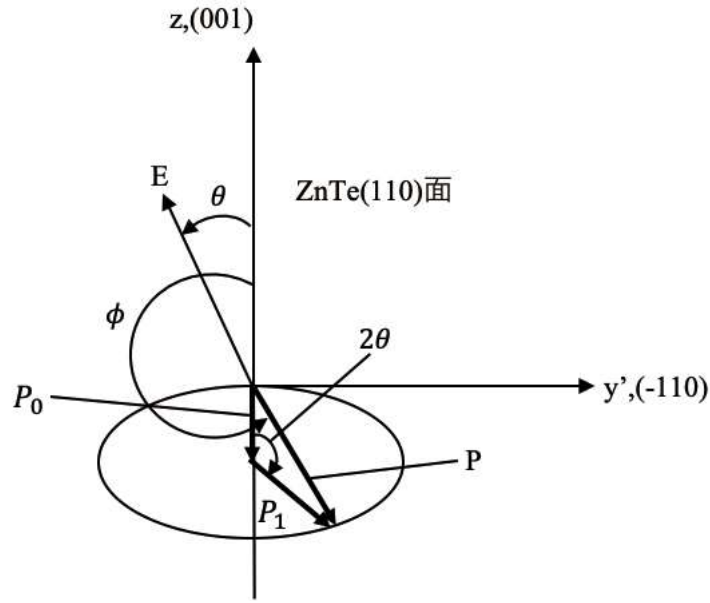


図 2-1-2 入射レーザー電場 E によって生じる非線形分極 P の模式図。 P_0 、 P_1 はそれぞれ偏光に依存しない非線形分極と依存する非線形分極である。

入射レーザー電場の偏光方向を z 軸から反時計回りに θ をとると非線形分極の角度依存成分 $P_1(\theta)$ は、式 (2-1-7) から、 P_0 を中心に z 軸方向に短軸、 y' 軸方向に長軸を持つ楕円率 $1/2$ の楕円上の z 軸から 2θ をなす方向に回転することがわかる。この角度関係を式で表すと

$$\frac{-P_{y'}}{P_{z'}} = \tan\phi = 2\cot\theta$$

ϕ は z 軸と P のなす角である。また、非線形分極 P の大きさ (2-1-7) 式より、

$$\begin{aligned} |P| &= \frac{d_{14}I(\Omega)}{cn} (4\sin^2\theta\cos^2\theta + \sin^4\theta)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{d_{14}I(\Omega)}{cn} \{\sin^2\theta(1 + 3\cos^2\theta)\}^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{d_{14}I(\Omega)}{cn} \{\sin^2\theta(4 - 3\sin^2\theta)\}^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{d_{14}I(\Omega)}{cn} \left\{ -3\left(\sin^2\theta - \frac{2}{3}\right)^2 + \frac{4}{3} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

となるので、 $\sin^2\theta = \frac{2}{3}$ となる角、すなわち $\theta_{max} = \pm 54.7^\circ$ で非線形分極は最大値

$$|P_{max}| = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{d_{14} I(\Omega)}{cn}}$$

をとる。またその時、

$$\tan\phi_{max} = 2\cot\theta_{max} = \pm 2 \sqrt{\frac{1/3}{2/3}} = \pm\sqrt{2} = \tan\theta_{max}$$

であることから非線形分極 P は、入射レーザー電場の偏光方向と非線形分極の方向が等しい時最大値をとる。

実験のための光学系の調整においては、ZnTe の角度を回すことで発生するテラヘルツ波の強度が最大値をとる角度に最適化した。

2. 1. 4 位相整合条件について

差周波発生によるテラヘルツ波発生は、2 次の非線形光学効果によるものであるため、励起レーザーと発生するテラヘルツ波との間で位相整合条件を満たす必要がある。位相整合条件とは、励起レーザーが非線形光学結晶中を伝播するとき、波長変換された電磁波との屈折率が一致している状態である。しかし屈折率は、周波数依存性を持つため、完全には一致しない。その為、分厚い非線形結晶を用いると発生したテラヘルツ波の位相が反転し打ち消しあうことが起こる。例えば、本研究のように差周波発生の場合、変換された電磁波の周波数は、変換前の電磁波と異なる周波数を持つので、図 2-1-3 のように位相速度に差がある場合、干渉を起こす。このように干渉による減衰が起こらない伝播距離をコヒーレンス長と呼ぶ。このときの位相差は π である。よって位相整合条件は、コヒーレンス長以下の結晶の厚さで満たす。

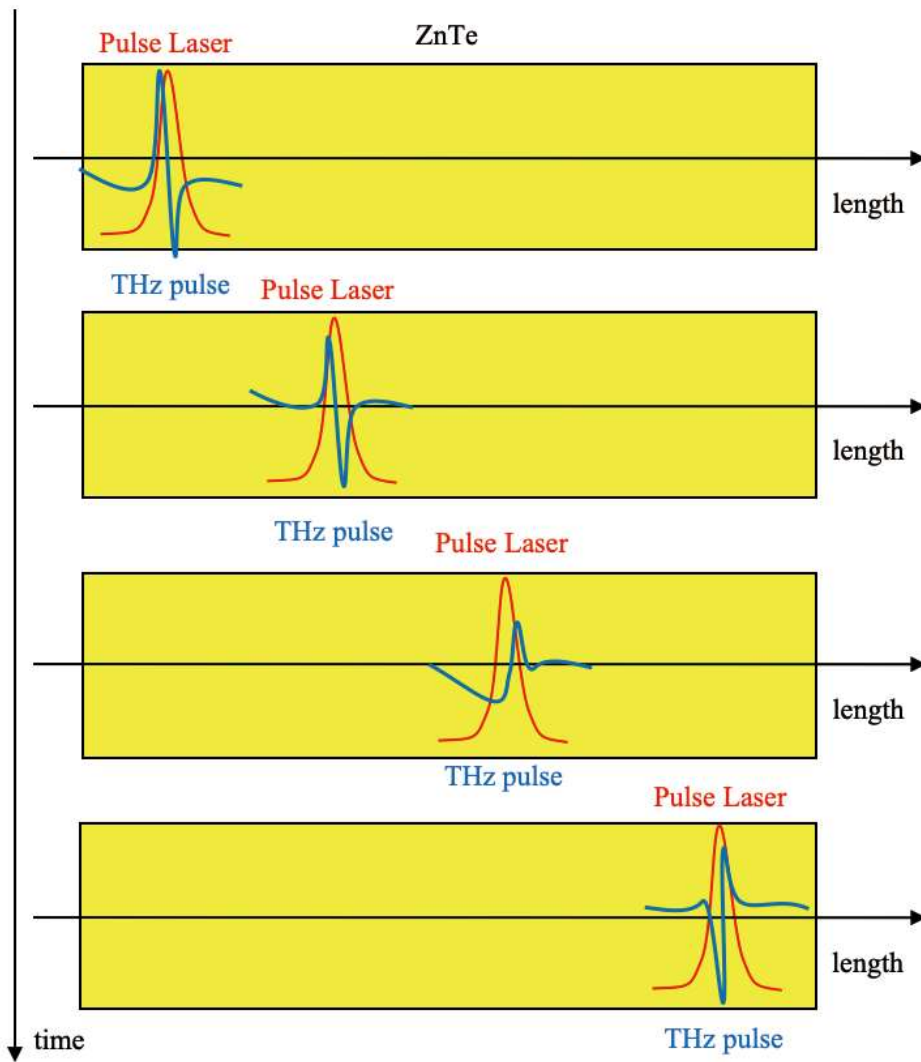


図 2-1-3 ZnTe 結晶中で位相整合条件を満たさない場合。波長変換されたテラヘルツ波の位相が時間が経つにつれて変化している様子がわかる。テラヘルツ波とパルスレーザーの大きさは無視するものとする。

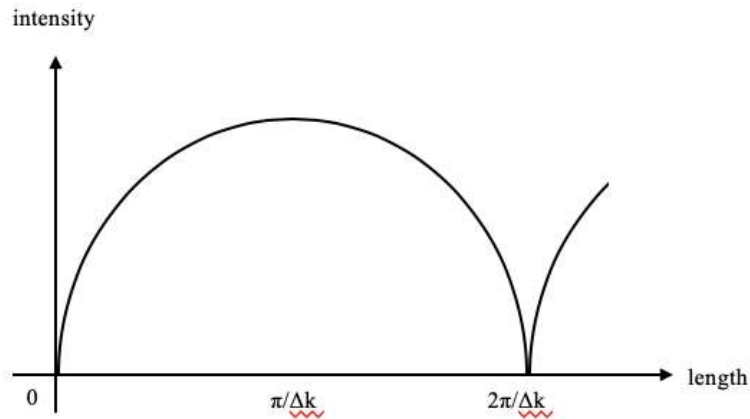


図 2-1-4 結晶中の伝播距離と変換された電磁波の強度の関係図。 $\pi/\Delta k$ の時光強度が最大となることがわかる。

ここでコヒーレンス長 L_c は、次のように与えられる。

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\pi}{|k_1 - k_2 - k_3|} = \frac{\pi}{\left| \frac{\Omega}{v_g} - k_3 \right|} = \frac{\pi}{\left| \frac{2\pi c}{v_g \lambda_{THZ}} - \frac{2\pi n_{THZ}}{\lambda_{THZ}} \right|}$$

$$= \frac{\lambda_{THZ}}{2 \left| \frac{c}{v_g} - n_{THZ} \right|} = \frac{\lambda_{THZ}}{2 |n_g - n_{THZ}|}$$

となる。ここで、 k_1 、 k_2 、 k_3 はそれぞれ ω_1 、 ω_2 、 Ω の波数であり、 $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ である。また、 v_g 、 λ_{THZ} 、 n_{THZ} 、 n_g はそれぞれレーザーパルスにおける群速度、テラヘルツ波の波長、屈折率、群速度の屈折率である。

図 2-1-5 は ZnTe におけるコヒーレンス長 L_c の THz 周波数依存性の図である。

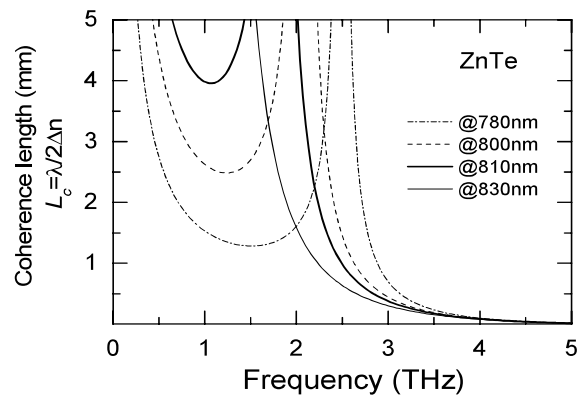


図 2-1-5 ZnTe 結晶における入射波長に対する各周波数におけるコヒーレンス長

図 2-1-5 から入射レーザーパルスを中心波長が 800 nm 付近で 0-2 THz におけるコヒーレンス長は 2 mm 程度であることがわかる。

また主な非線形光学結晶の 2 THz へのコヒーレンス長の励起レーザー波長依存性は、図 2-1-6 のようになる。

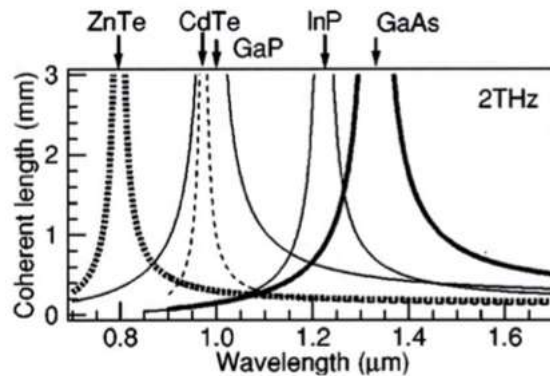


図 2-1-6 2 THz に対する各結晶のコヒーレンス長の入射レーザー波長依存性

図 2-1-6 より ZnTe 結晶は他の物質と比べ本研究で用いた励起レーザー波長である 800 nm 付近のコヒーレンス長が長い為、本研究に用いるのに適した非線形光学結晶であるといえる。

2. 1. 5 電気光学効果を用いたテラヘルツ波検出法

2. 1. 1 項でも記述したが、光伝導アンテナは、検出も行うことができる。この仕組みは、本研究と関連が薄いため割愛するが、非線形光学結晶でもテラヘルツ波の検出を行うことができる。以下その方法を述べる。

電気光学効果の電場由来の効果として、主なものにポッケルス効果とカー効果がある。前者は、中心対称性を持たない結晶において、印加された静電場に比例した屈折率の歪み(複屈折)を示すものである。後者は、中心対称性を持つ結晶において、印加された静電場の 2 乗に比例した複屈折を示すものである。本研究で用いた非線形光学結晶は、ZnTe 結晶であり、閃亜鉛構造を持つので電場中でポッケルス効果を示す。

2. 1. 6 ポッケルス効果

ポッケルス効果とは、一次の電気光学効果である。電気光学効果とは、等方的な誘電体物質に電場をかけた場合複屈折が生じる現象である。ポッケルス効果

はこの複屈折が電場の 1 乗に比例するものである。ここで ZnTe 結晶のような閃亜鉛構造を持つ物質の屈折率楕円体は、式(2-1-8)で表される。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2r_{41}E_x yz + 2r_{41}E_y zx + 2r_{41}E_z xy = 1 \quad (2-1-8)$$

ここで、 n_0, r_{41}, E は、それぞれ屈折率、E0 係数、印加電場であり、屈折率楕円体とは、結晶座標系における各軸方向の屈折率を表した楕円関数である。例えば、球体であれば各軸の屈折率は同じ等方性媒質であると言える。また、印加電場 E は、テラヘルツ波電場である。これは、800 nm の超短パルスレーザーに対してテラヘルツ波電場は非常に遅い振動であるため、近似的に静電場とみなせるからである。

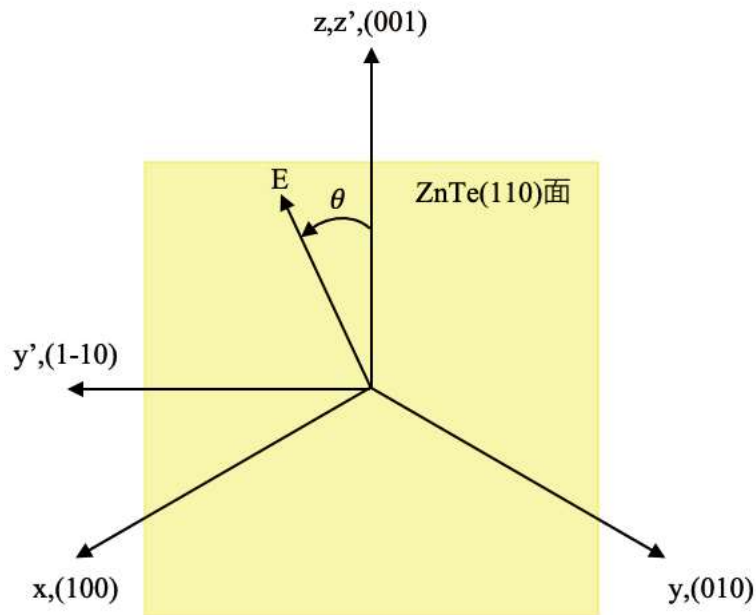


図 2-1-7 ZnTe(110)結晶面に対する結晶座標系 $(x, y, z) = ((100), (010), (001))$ と実験室座標系 $(x', y', z') = ((-1-10), (1-10), (001))$ の模式図

結晶座標系 (x, y, z) と実験室座標系 (x', y', z') を図 2-1-7 のように定義する。また、図 2-1-7 中の E は印加電場(テラヘルツ波電場)である。このとき結晶座標系での電場は、

$$E = E_0 \begin{pmatrix} \frac{-\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$|E| = E_0$$

となる。このとき(2-1-8)式の屈折率楕円体は、

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} - \frac{2r_{41}E_0 \sin\theta}{\sqrt{2}}yz + \frac{2r_{41}E_0 \sin\theta}{\sqrt{2}}zx + 2r_{41}E_0 \cos\theta xy = 1$$

となる。今実験室座標系図 2-1-7 中、ZnTe(110)面に垂直方向な方向に x' 軸、 y' 軸は(1-10)方向、 $z'=z$ となるように軸をとると、

$$\begin{aligned} x &= \frac{x'}{\sqrt{2}} - \frac{y'}{\sqrt{2}} \\ y &= \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \\ z &= z' \end{aligned}$$

となる。

ここで屈折率楕円体は、実験室座標系において

$$\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin\theta y'z' + r_{41}E_0 \cos\theta (x'^2 - y'^2) = 1$$

となる。ここで入射レーザーが感じる屈折率は、ZnTe(110)方向の面内成分なので $x'=0$ を代入すると、

$$\frac{y'^2 + z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin\theta y'z' - r_{41}E_0 \cos\theta y'^2 = 1$$

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos\theta\right)y'^2 + \frac{z'^2}{n_0^2} - 2r_{41}E_0 \sin\theta y'z' = 1 \quad (2-1-9)$$

となる。式(2-1-9)をさらに実験室座標系の x' 軸を回転軸とし回転させ、この屈折率楕円体の主軸に一致させるように主軸座標系(y'' , z'')をとると

$$\frac{y''^2}{n_y^2} + \frac{z''^2}{n_z^2} = ay''^2 + bz''^2 = 1 \quad (2-1-10)$$

となるはずである。 $\left(a = \frac{1}{n_y^2}, b = \frac{1}{n_z^2}\right)$

ここで実験室座標系と主軸座標系との間の回転角を ϕ とすると、

$$\begin{aligned} y'' &= y' \cos\phi + z' \sin\phi \\ z'' &= -y' \sin\phi + z' \cos\phi \end{aligned}$$

とかけるのでこれを式(2-1-10)に代入すると、

$$(a \cos^2\phi + b \sin^2\phi)y'^2 + (a \sin^2\phi + b \cos^2\phi)z'^2 - 2(a-b) \cos\phi \sin\phi y'z' = 1 \quad (2-1-11)$$

ここで式(2-1-9)と式(2-1-11)を見比べると

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos\theta\right) = (a \cos^2\phi + b \sin^2\phi) \quad (2-1-12)$$

$$\frac{1}{n_0^2} = a \sin^2 \phi + b \cos^2 \phi \quad (2-1-13)$$

$$2r_{41}E_0 \sin \theta = 2(a-b) \cos \phi \sin \phi = (a-b) \sin 2\phi \quad (2-1-14)$$

となる。

ここで(2-1-12)+(2-1-13), (2-1-13)-(2-1-12), $\{(2-1-13)-(2-1-12)\}^2+(2-1-14)^2$ を計算すると、それぞれ

$$\left(\frac{2}{n_0^2} - r_{41}E_0 \cos \theta\right) = a + b = \frac{1}{n_y^2} + \frac{1}{n_z^2}$$

$$r_{41}E_0 \cos \theta = (b-a)(\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = (b-a) \cos 2\phi$$

$$r_{41}E_0(\cos^2 \theta + 4\sin^2 \theta) = (a-b)^2(\cos^2 2\phi + \sin^2 2\phi) = (a-b)^2$$

となる。ここで $b > a$ ($n_y > n_z$) と仮定すると

$$b - a = \frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_y^2} = \Delta \left(\frac{1}{n^2}\right) = r_{41}E_0 \sqrt{\cos^2 \theta + 4\sin^2 \theta} = r_{41}E_0 \sqrt{\frac{5 - 3\cos \theta}{2}}$$

となる。ここで $\Delta n = n_y - n_z \ll n_y \cong n_z \cong n_0$ とすると

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2}\right) = -2 \left(\frac{\Delta n}{n_0^3}\right) = \pm r_{41}E_0 \sqrt{\frac{5 - 3\cos \theta}{2}} \quad (2-1-15)$$

を得る。

また(2-1-14) / $\{(2-1-13)-(2-1-12)\}$ を計算すると、

$$2 \tan \theta = \tan 2\phi \quad (2-1-16)$$

となり、楕円体の主軸方向がわかる。式(2-1-15)、(2-1-16)を見ると、電磁波の偏光が z 軸に垂直となる $\theta = \frac{\pi}{2}$ のとき $\phi = \pm \frac{\pi}{4}$ で、屈折率楕円の主軸は z 軸に平行である。このとき屈折率の変化 Δn は最大となり、

$$|n_{max}| = n_0^3 r_{41} E_0 \left(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \pm \frac{\pi}{4} \right) \quad (2-1-17)$$

となる。ここで電磁波の偏光が z 軸に平行となる $\theta = 0$ のとき $\phi = 0$ で、屈折率楕円体の主軸は z 軸に対して 45° の方向を向いている。そのときの屈折率変化は最小となり、

$$|n_{min}| = \frac{n_0^3 r_{41} E_0}{2} \quad (\theta = 0, \phi = 0)$$

で与えられる。

ここでこの複屈折によって生じる位相差について考える。入射レーザー波長を λ 、結晶の厚みを d とするとこの結晶中を進む電磁波の各軸同士の位相差 $\Delta \Gamma$ は次の式で表される。

$$\Delta\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta nd = \frac{\omega}{c} \Delta nd \quad (2-1-18)$$

ここで $\Delta\Gamma$ は、テラヘルツ波電場の偏光方向が(-110)方向に平行なとき最大値をとるので式(2-1-16), (2-1-18)より、

$$\Delta\Gamma = \frac{\omega}{c} r_{41} E_{THz} d n_0^3$$

となる。この位相差 $\Delta\Gamma$ によって次に説明するバランス検出によってテラヘルツ波の時間電場波形を取得する。ここで入射レーザーパルスと THz 電場は ZnTe 結晶内で位相整合条件を満たすものとする。

2.1.7 バランス検出法

本節では先に説明したポッケルス効果による位相遅延を用いてテラヘルツ波電場パルスの時間波形を測定する方法を説明する。図 2-1-8 は、用いた光学系の検出部を表したものである。

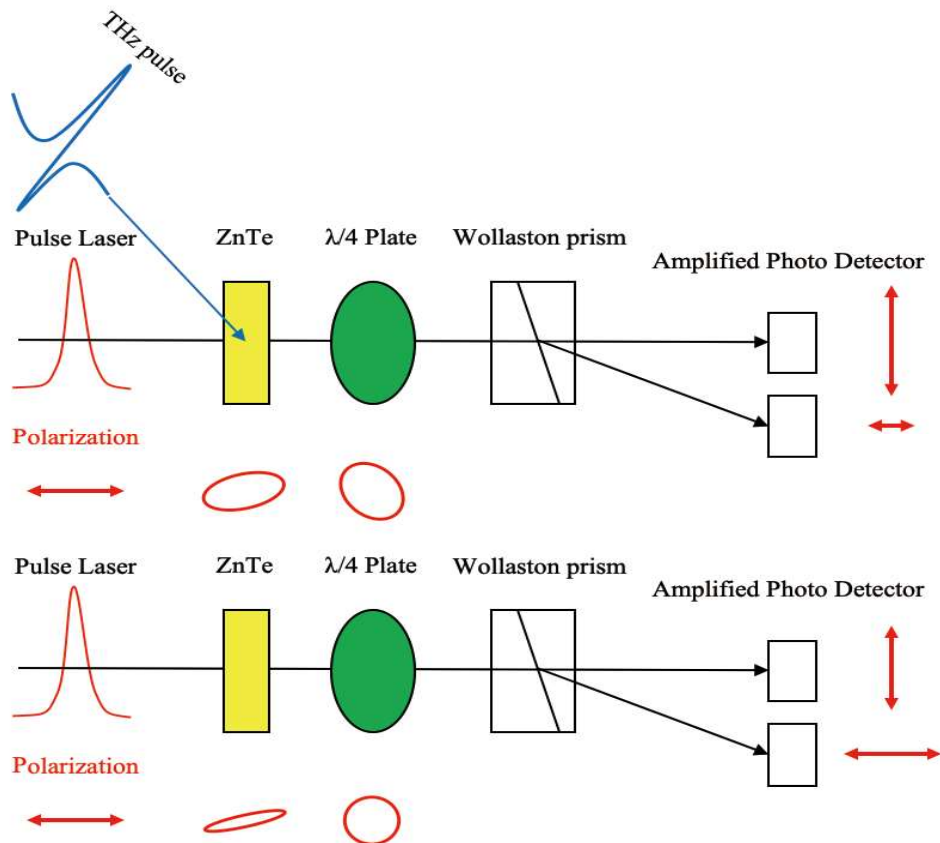


図 2-1-8 テラヘルツ波電場パルスが存在するとき(上段)とないとき(下段)

テラヘルツ波を検出する準備として、まず図 2-1-8(下段)のようなテラヘルツ

波電場パルスが存在しない場合を考える。直線に偏光した 800 nm の超短パルスレーザーは、ZnTe 結晶に集光される。ここで超短パルスレーザーは、ZnTe 結晶の持つ複屈折によって直線偏光から楕円偏光に変化する。次に $\lambda/4$ 板の角度を調節し円偏光に変化させる。その後ウォラストンプリズムによって縦偏光、横偏光に分け、それぞれバイアスフォトディテクタで検出する。ウォラストンプリズムは、縦横偏光に分ける光学素子であるため、今回のように円偏光を入射した場合、各ディテクタで検出した値の差が 0 になる。

次に実際にテラヘルツ波電場パルスの時間波形を測定する場合について説明を行う。図 2-1-8(上段)のように 800 nm の直線偏光の超短パルスレーザーが ZnTe 結晶に入射したタイミングで、テラヘルツ波電場も入射しているとする。

ここで、800 nm のレーザーに対して 1THz のテラヘルツ波電場がどのように作用するのかを考える。800 nm は、周波数に直すと約 375 THz である。375/1=375 であるので 800 nm のレーザーからすればテラヘルツ波電場は、375 倍遅く振動しているため、近似的に静電場とみなすことができる。ここで、前節のポッケルス効果は、複屈折を持つ ZnTe のような結晶に静電場が印加されているとき電場に比例した複屈折を持つというものであるため図 2-1-8 のような実験系のとき ZnTe 結晶を適切な角度に設定することで入射した 800 nm の直線偏光のレーザーは、

$$\Delta\Gamma = \frac{\omega}{c} r_{41} E_{THz} d n_0^3$$

の位相差を持つ。これによって 2 つのディテクタのシグナル強度の差は、テラヘルツ波が入射しているとき、テラヘルツ波の電場振幅 E_{THz} に比例する値を持つ。

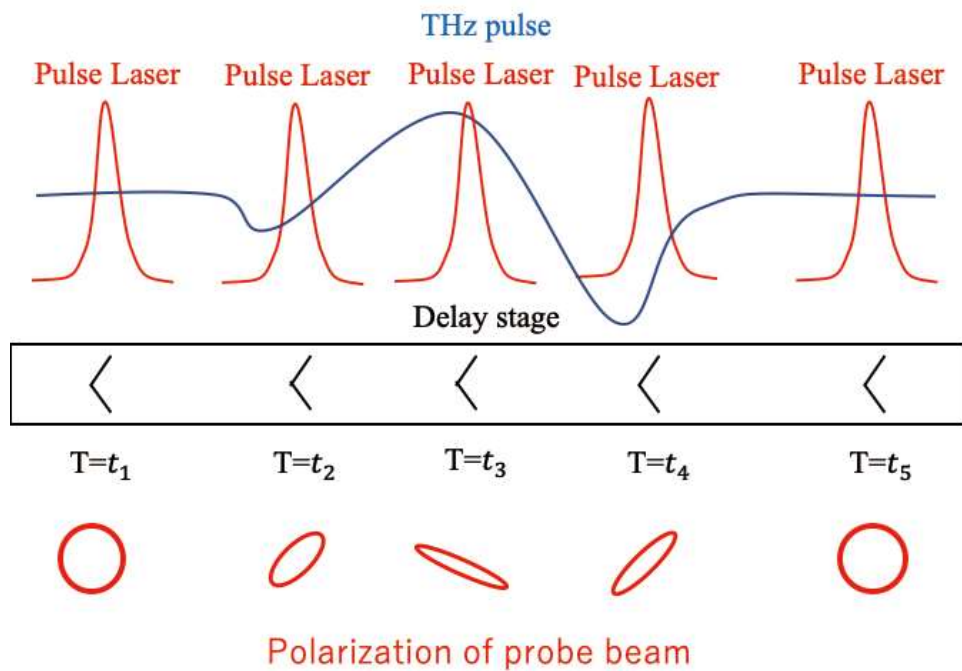


図 2-1-9 ポンプ・プローブ分光法の模式図。遅延ステージの変化に応じてパルスレーザーの到着タイミングが変化していることがわかる。

図 2-1-9 のように遅延ステージを用いてプローブパルスの到着時刻をずらしながらテラヘルツ波電場の時間波形を取得することでテラヘルツ波電場強度の絶対値の時間変化を観測することができる。

2.2 テラヘルツ波全反射減衰分光法 (THz-ATR) について

2.2.1 典型的なテラヘルツ波時間領域分光法

本項では、初めに 2.1 節のテラヘルツ波の発生と検出法を踏まえて測定の基礎となるテラヘルツ波時間領域分光法 (THz-TDS) についてその仕組みや測定原理について説明を行う。次に本研究で試料の測定を行ったテラヘルツ波時間領域全反射減衰分光法 (THz-ATR) について光の反射や透過に関するフレネルの法則などについても触れながら説明する。最後に THz-ATR 測定によって得られた電場の時間波形から光学定数を求める方法について説明する。

THz-TDS は、pump-probe 分光法的一种である。図 2-2-1 は、典型的な THz-TDS の模式図である。

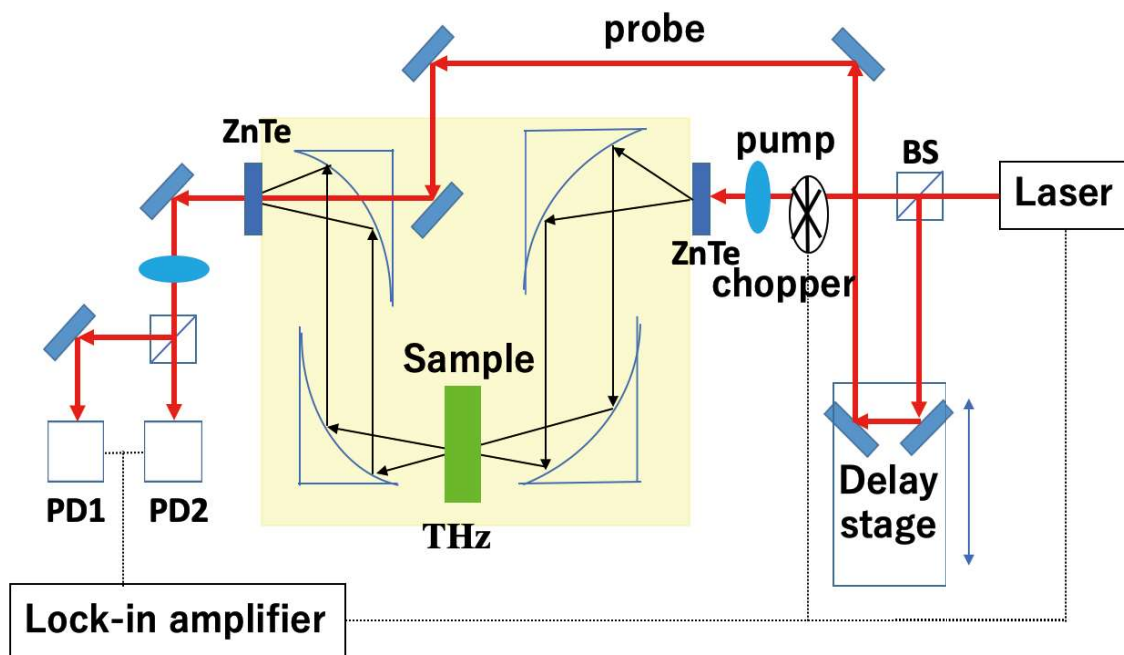


図 2-2-1 透過型 THz-TDS の光学系の概略図。

図 2-2-1 中の Laser には、波長 800 nm、繰り返し周波数 1 kHz の Ti-sapphire レーザーを用いた。BS は、ビームスプリッターであり、それぞれ遅延ステージに向かう probe 光と ZnTe に入射しテラヘルツ波を発生させる pump 光へと分けられる。発生したテラヘルツ波は、放物面鏡を介し測定試料に集光され、検出側の ZnTe に集光される。このとき、probe 光が検出側の ZnTe に入射するタイミングを遅延ステージで変化させることで時間領域測定を可能にしている。最後にロックインアンプで検出信号を増幅させテラヘルツ波の電場の時間波形を取得する。

図 2-2-2 に典型的なテラヘルツ波の時間波形とそのフーリエ変換を示す。

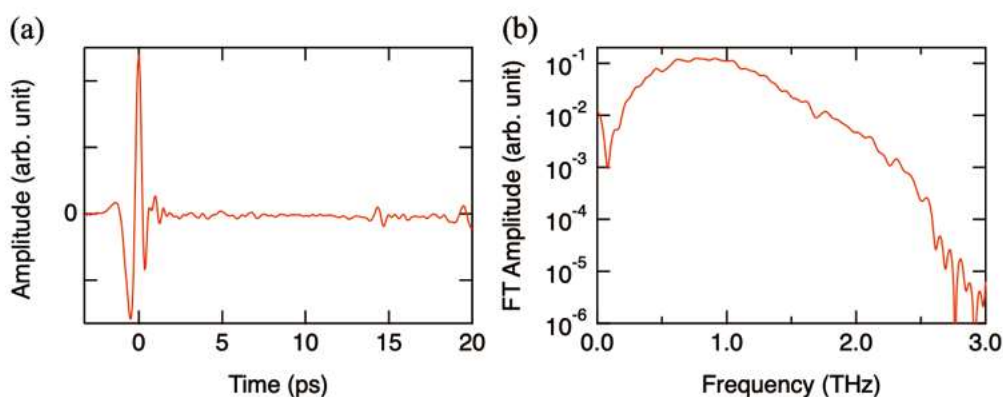


図 2-2-2 典型的なテラヘルツ電場の時間波形(a)と周波数スペクトル(b)。

図 2-2-2(a)の 3 ps 付近にピークを持つ信号が THz 波の電場時間波形である。また 18ps 付近にあるシグナルのようなものは、ZnTe 結晶を通過する際に起こる多重反射である。

そこで長い時間領域で測定したテラヘルツ波を図 2-2-3 に示す。

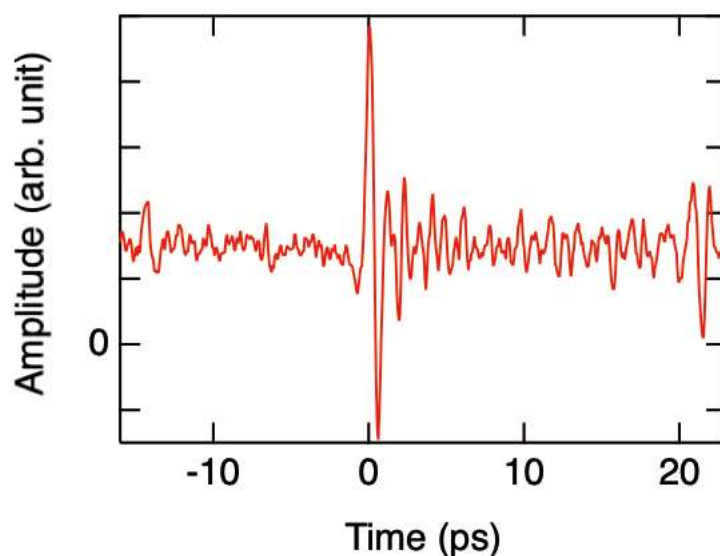


図 2-2-3 テラヘルツ波の多重反射(-15 ps, 22ps)

図 2-2-3 から多重反射と思われるシグナルが確認できる。多重反射のシグナルはシグナル(0 ps)の前(-15 ps)後(22 ps)に生じ、それぞれ probe, pump 側に対応する多重反射であると仮定する。シグナルと後方の多重反射の間隔はおよそ 20ps でありこれを距離に直すとおよそ 6 mm である。また本実験で用いた ZnTe の厚さは 1 mm であるため位相整合条件を満たすため、1 THz での ZnTe の屈折率

3. 17²⁵を用いると、テラヘルツ波の裏面反射(ポンプ側)による光路差は 6.34 mm となり一致することから、多重反射によるものと思われる。

2.2.2 遅延ステージ

遅延ステージとは、光学系を構成する装置の一種である。THz-TDS では、プローブ光の到着時刻を操作するために用いる。ここで少なくとも本研究に必要な周波数分解能は 0.1 THz である。時間にすると 10 ps の測定が必要があり、距離にして 3 mm となる。また遅延ステージ上で光は折り返すため 1.5 mm 以上の長さがあれば十分だといえる。そこで本研究では 2 cm の遅延ステージを用いた。

ここで遅延ステージの移動量がテラヘルツ波の時間波形の時間分解能に与える影響を考える。本論文では、特に断りがない限り遅延ステージの単位移動量を 10 μm として実験を行った。図 2-2-1 の光学系の遅延ステージ部分からもわかる通り、遅延ステージにはミラーがついており、ビームを折り返しているため光学距離は遅延ステージの移動量の 2 倍となる。よって時間分解能 Δt は、

$$\Delta t = \frac{2 \times L}{c} = \frac{2 \times 10 \times 10^{-6}}{3 \times 10^8} \cong 0.067 \text{ [ps]}$$

となる。ここで L は単位移動量であり、 c は光速である。より細かい時間分解能が必要であれば、1 測定ごとの移動量を小さくすれば良い。

またサンプリング定理から本研究の測定可能な周波数の最大値は、

$$f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} = 7.5 \text{ [THz]}$$

となる。しかし実際には 2.5 THz 以上のエネルギー領域は、用いた非線形光学結晶である ZnTe(110) の吸収によって観測することができない。本研究で用いた遅延ステージの実際の写真は図 2-2-4 である。

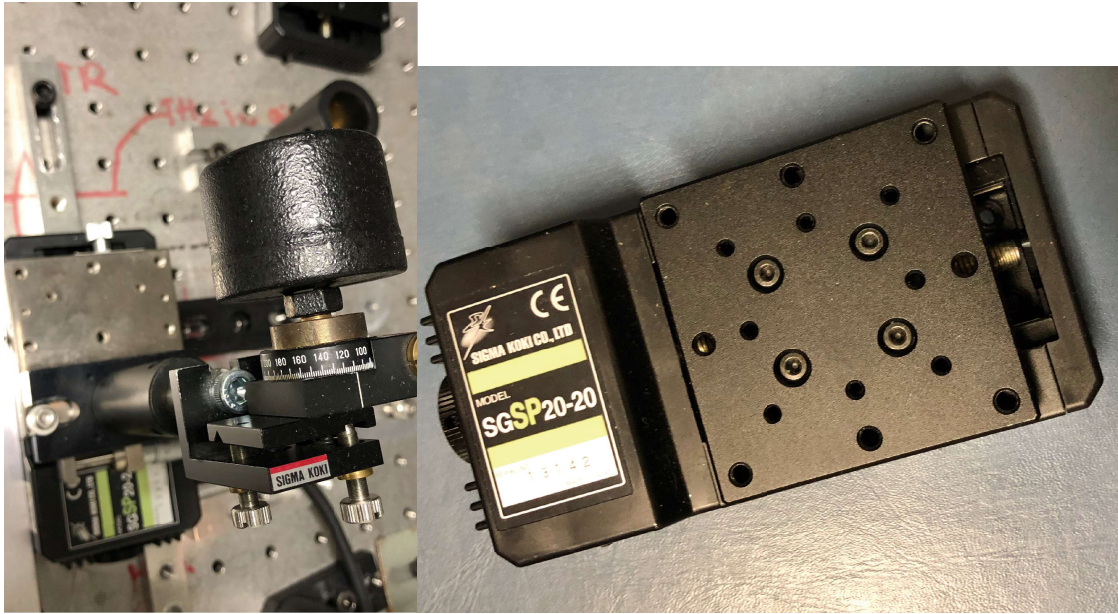


図 2-2-4 遅延ステージとその上に設置したコーナーキューブミラー

2.2.3 チョッパーとロックインアンプ

本項ではテラヘルツ波を検出する上で重要なチョッパーとロックインアンプの関係について簡単に触れる。特にロックインアンプは、様々な種類があり複雑であるため重要な箇所のみ説明する。チョッパーは、特定の周波数でレーザーを切るように回転する素子である。チョッパーを用いてポンプ光を 500 Hz に変調した場合としていない場合のロックインアンプの出力信号の概略図を図 2-2-5 に示す。

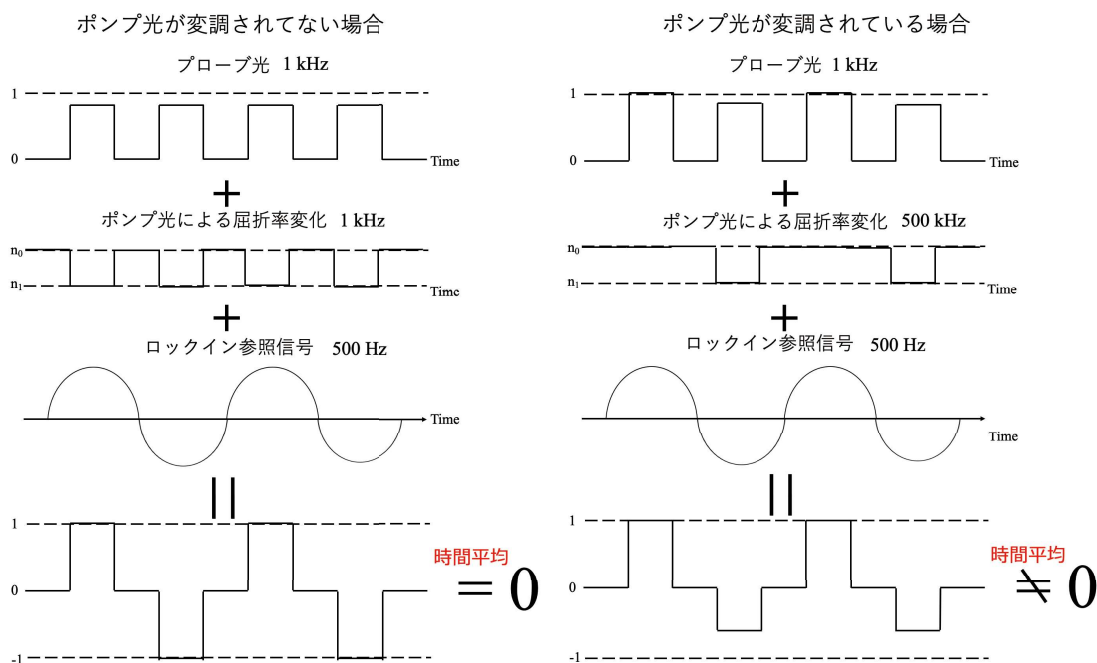


図 2-2-5 ロックインアンプを用いたバランス検出の仕組み

初めに図 2-2-5 左図のポンプ光が変調されていない場合についての説明を行う。ポンプ光、プローブ光は、繰り返し周波数 1 kHz で受光している。このような場合、ポンプ光であるテラヘルツ波によってプローブ光と同じ周期(1 kHz)で検出部に用いている ZnTe 結晶に屈折率変化が生じる。その結果時間平均を取った際ロックインアンプの値は 0 となりシグナルは取得できない。

一方、図 2-2-5 の右図のようにポンプ光が変調されている場合、繰り返し周波数はポンプ光が 500 Hz に変調され、プローブ光は 1 kHz となっている。このような場合には、左図と同様にポンプ光によって ZnTe の屈折率が変化しプローブ光の強度を変化させる。その結果、時間平均を取ると、ロックインアンプでポンプ光のテラヘルツ波電場強度に比例したシグナルを取得できる。本研究では、入力および参照信号の周波数を 500 Hz に変調した。またロックインアンプの時定数は特に記述がなければ 1 s として測定を行った。

2.2.4 透過型テラヘルツ波時間領域分光法における光学定数の導出

まず一般的な THz-TDS における透過型測定の場合の光学定数の導出について行う。一般的に物質中を伝播する電磁波は、以下のように記述される。

$$E = E_0 \exp\{i(\tilde{n}kx - \omega t)\} \quad (2-2-1)$$

ここで \tilde{n} は、複素屈折率と呼ばれ

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2-2-2)$$

と表される。ここで n は屈折率の実部であり、電磁波の伝わりにくさを表すパラメータである。また \tilde{n} の虚部である κ は消衰係数と呼ばれ、式(2-2-1)に式(2-2-2)を代入すると x の増加に応じて減衰することがわかる。このことから消衰係数は物質の吸収に基づくパラメータであるといえる。

屈折率は、誘電率と透磁率の積の平方根であるが、透磁率を1とすると

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$$

となる。 $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ とすると n 、 κ はそれぞれ

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2}}$$

となる。ここで測定したテラヘルツ波の時間波形を $E(t)$ とするとそのフーリエ変換は

$$\tilde{E}(\omega) = E(\omega)e^{i\phi(\omega)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt$$

であるため周波数スペクトル $E(\omega)$ と位相スペクトル $\phi(\omega)$ が得られる。

ここで一般的な THz-TDS の場合試料のある場合とない場合の時間波形を取得比較することで光学定数を求める。そこで試料がある場合の電場振幅を $E_{sig}(\omega)$ 、位相を $\phi_{sig}(\omega)$ とし、ない場合をそれぞれ $E_{Ref}(\omega)$ 、 $\phi_{Ref}(\omega)$ とする。まず屈折率の実部は、図 2-2-6 のように試料の有無による位相差から求めることができる。

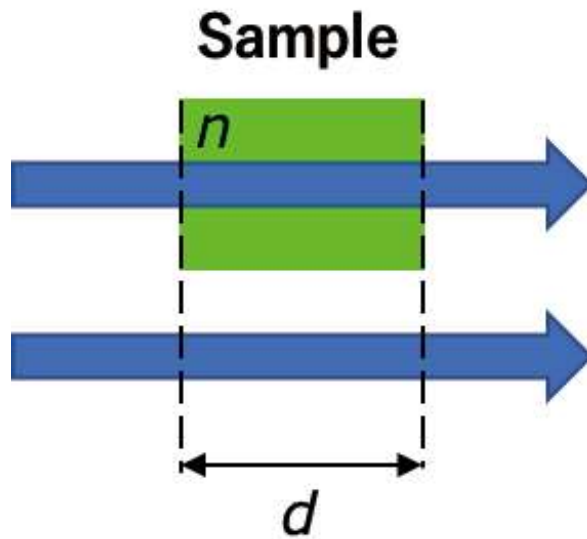


図 2-2-6 厚さ d の物質を電磁波が通過する様子と空気を通過する場合

ここで試料の厚さを d とすると、厚さ d を伝播する電磁波の位相差 $\Delta\phi$ は、

$$\Delta\phi = \phi_{sig} - \phi_{Ref} = nkd - kd = (n - 1)kd = \frac{2\pi(n - 1)d}{\lambda}$$

と表せる。これを複素屈折率 \tilde{n} の実部である n について解くと、

$$n = 1 + \frac{\phi_{sig} - \phi_{Ref}}{2\pi d} \lambda$$

となる。

次に複素屈折率の虚部 κ について考える。 κ を物質の単位長さ当たりの吸収率 α に変換すると

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

と表せる。また透過する試料の厚さを d とするとランベルト・ベールの法則より

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2-2-3)$$

と表せる。

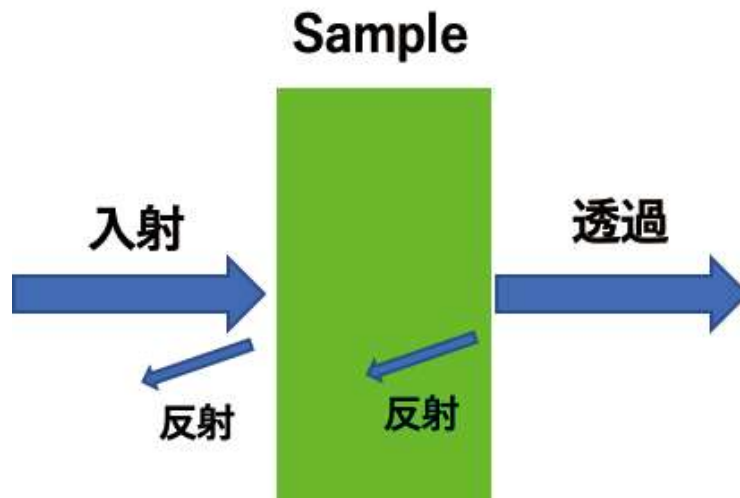


図 2-2-7 試料に垂直入射時の反射と透過

次に図 2-2-7 のような屈折率 n の物質にテラヘルツ波が入射し透過する場合を考える。フレネルの式より垂直入射時の反射率 R は、

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

となる。また透過率 T は、 $T = 1 - R$ であり、図の場合 2 回透過するため電場の 2 乗は、

$$\begin{aligned} E_{sig}^2 &= T^2 E_{Ref}^2 e^{-\alpha d} \\ &= (1 - R)^2 E_{Ref}^2 e^{-\alpha d} \end{aligned}$$

となる。

これを α について解くと、

$$\alpha = -\frac{2}{d} \log \left(\frac{E_{sig}}{(1 - R) E_{Ref}} \right)$$

となる。

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

であるため消衰係数 κ について整理すると

$$\kappa = -\frac{\lambda}{2\pi d} \log \left(\frac{E_{sig}}{(1 - R) E_{Ref}} \right)$$

が得られる。

2.2.5 テラヘルツ波全反射減衰分光法における光学定数の導出

テラヘルツ波領域で液体などの吸収が大きく測定難度の高い試料を測定する

方法に、図 2-2-8 のような光学系で構成されるテラヘルツ波時間領域全反射減衰分光法 (THz-ATR)²⁶⁻³² がある。THz-ATR の場合、ATR プリズムによって THz-TDS のように屈折率や消衰係数を導くことはできない。これは、THz-ATR の場合、試料を電磁波が透過するわけではなく、試料と ATR プリズムとの界面に滲み出たエバネッセント波による吸収によって光学定数を求めるため垂直入射ではないからである。

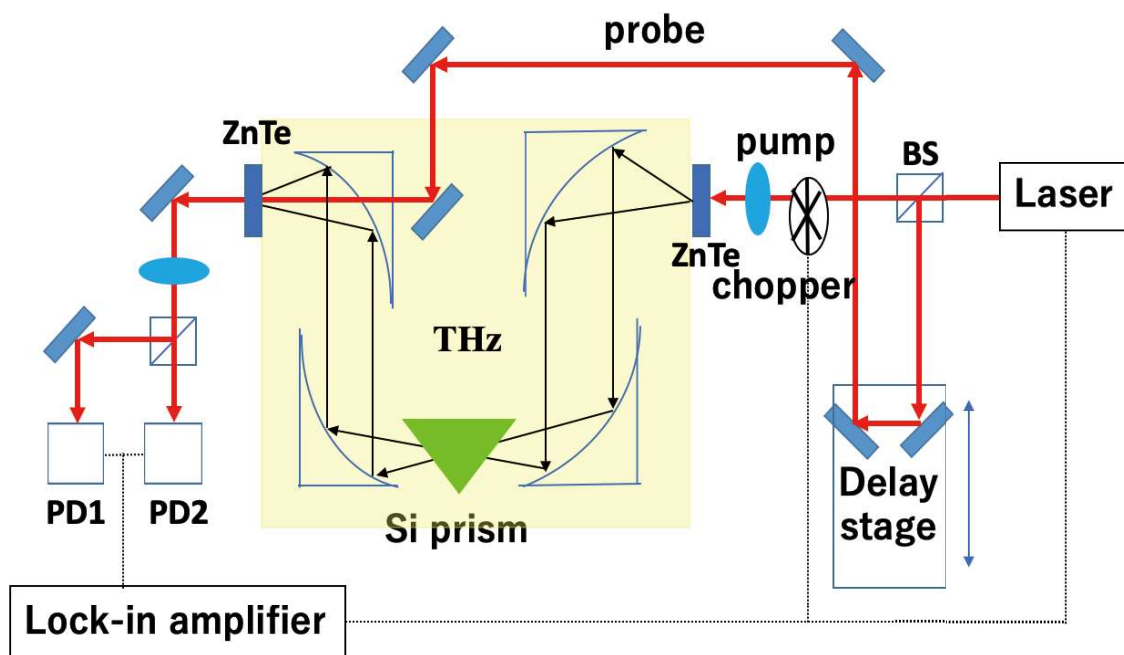


図 2-2-8 THz-ATR の光学系の略図

そこでまず初めにフレネル反射について説明を行い、ATR プリズムの中のテラヘルツ波の光路について考える。また ATR プリズムの通過後のテラヘルツ波強度を見積もる。フレネルの式とは異なる屈折率を有する物質に電磁波が入射した場合の入射波に対する反射率、透過率を表す式である。異なる偏光方向に対して電磁波の振る舞いを表現するために図 2-2-9 のように s 偏光、p 偏光それぞれについて考える。

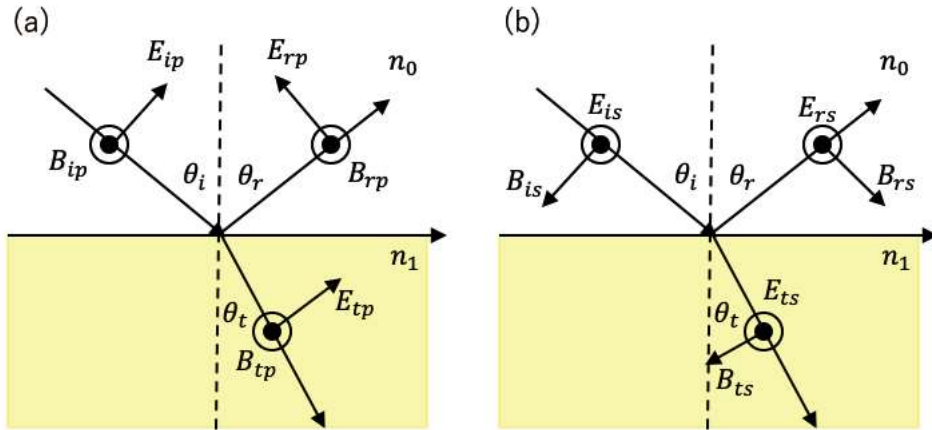


図 2-2-9 (a) p 偏光の場合 (b) s 偏光の場合

図 2-2-9 のような状況を考える。屈折率 n_0, n_1 を持つ物質の界面に平行な方向の電場、磁場は保存するので、電場と磁場の境界条件は次の 4 式にまとめられる。

p 偏光

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t \quad (2-2-4)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (2-2-5)$$

s 偏光

$$E_{ip} + E_{rp} = E_{tp} \quad (2-2-6)$$

$$-B_{ip} \cos \theta_i + B_{rp} \cos \theta_r = -B_{tp} \cos \theta_t \quad (2-2-7)$$

ここで一般に平坦な界面に対する入射角と反射角は等しい。 $(\theta_i = \theta_r)$ また電場と磁場の間には次の関係式が成り立つ。

$$E = \frac{c}{n} B \quad (2-2-8)$$

ここで n, c はそれぞれ物質の屈折率と光速である。式(2-2-8)を式(2-2-5)、(2-2-7)に代入し整理すると、

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_0 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_t + n_1 \cos \theta_i} \quad (2-2-9)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_0 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_t + n_1 \cos \theta_i} \quad (2-2-10)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_0 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_0 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (2-2-11)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_0 \cos \theta_i}{n_0 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (2-2-12)$$

となる。ここで r_p, t_p, r_s, t_s はそれぞれ p 偏光における振幅反射係数、透過係

数、s 偏光における振幅反射係数、透過係数である。また式中の屈折率 n は吸収のある場合の複素屈折率に置き換えても成り立つ。

本研究で使用したレーザー光は p 偏光であるため以後 p 偏光について議論する。また溶液のようなテラヘルツ波に対して吸収のある物質について議論するため、式(2-2-9)，(2-2-10)は、式(2-2-13)，(2-2-14)のような複素屈折率を用いた複素振幅反射係数、複素振幅透過係数を用いる。

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_i - \tilde{n}_0 \cos \theta_t}{\tilde{n}_0 \cos \theta_t + \tilde{n}_1 \cos \theta_i} \quad (2-2-13)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \theta_i}{\tilde{n}_0 \cos \theta_t + \tilde{n}_1 \cos \theta_i} \quad (2-2-14)$$

本研究で用いた ATR プリズムの各パラメータは図 2-2-10 の通りであるプリズムの切り出し角は 37.5° であり、 $\theta_{atr} = 51^\circ$ 、プリズムは Si 製でそのテラヘルツ波に対する屈折率は 3.41 である。

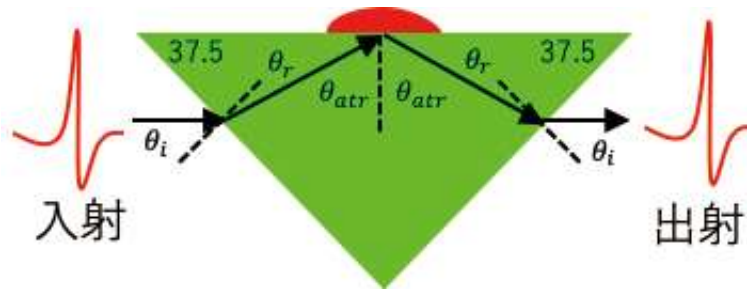


図 2-2-10 本研究で用いた ATR プリズム

初めにこの ATR プリズムが THz-ATR 分光に適しているかを調べるため、スネルの法則から全反射を起こすために必要な臨界角 θ_c を求める。全反射は、電磁波が高屈折率媒質から低屈折率媒質へ入射する際に起こる現象である。スネルの法則によると、界面に入射する電磁波と透過する電磁波には式(2-2-15)の関係式が成り立つことが知られている。

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2-2-15)$$

全反射を起こす条件を考えるので $\theta_i = \theta_c$ 、 $\theta_t = 90^\circ$ とし、 θ_c について解くと、

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_t}{n_i}$$

となる。ここで空気中の水分子を考慮し空気中のテラヘルツ波に対する屈折率を 1.5、Si の屈折率を 3.41 とすると臨界角 θ_c は、

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_t}{n_i} = \sin^{-1} \frac{1.5}{3.41} \cong 26^\circ$$

となる。本研究で用いた ATR プリズムの全反射角 θ_{atr} は、臨界角 θ_c を超えているため適していると言える。

$$\theta_{ATR} = 51^\circ > \theta_c \cong 26^\circ$$

THz-ATR 分光法は、界面の反対側に滲み出るエバネッセント波による吸収によって物質の光学定数を見積もる分光法である。臨界角以上の入射角で電磁波が入射した際、界面に平行な方向にエバネッセント波が伝搬する。エバネッセント波の振幅強度は、境界面で最大値をとり、低屈折率側の界面からの距離 x に対して e^{-x} で減衰する。一般にエバネッセント波の界面に対して垂直方向の電磁波の侵入長 d_p は、電場振幅が $1/e$ になる値と定義され次のように表される。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2\theta - n_t^2}}$$

n_i は入射側(低屈折媒質側)の屈折率であり、 n_t は透過側(高屈折媒質側)の屈折率である。 θ は入射角であり、本研究における θ_{ATR} である。THz-ATR 分光は、ATR プリズム表面に染み出したエバネッセント波がプリズム上の試料に侵入長だけ染み出す。試料は、この染み出したテラヘルツ波を吸収するため、エバネッセント波にエネルギー損失が生じる。この全反射波は、入射波と異なり、試料の光学的性質を反映する。

まずテラヘルツ波振幅が ATR プリズムを通過前後でどれほど変化するかを考え、系のセットアップが正しく行えているかを検証する。本測定では、空気からプリズム、プリズム内での全反射、最後にプリズムから空気への計三回の透過または反射が生じる。また簡単のため、多重反射やそれに伴う干渉は起こらないものとする。式(2-2-13)、(2-2-14)は、スネルの法則式(2-2-15)を用いると以下のように書き換えることができる。

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i - \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}} \quad (2-2-16)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_0\tilde{n}_1 \cos\theta_i}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}}$$

\tilde{n}_0 , \tilde{n}_1 , θ_i は、それぞれ入射側の複素屈折率、透過側の複素屈折率、そして入射角である。今、空気の複素屈折率を1、プリズムの複素屈折率を3.41とする。また試料は RuH の粉体であり屈折率を1.2である。この場合全反射するので、ATR プリズム透過前後でのテラヘルツ波透過強度は、およそ75.5%透過する。図2-2-13は実際に ATA プリズムの有無の電場強度の時間波形である。

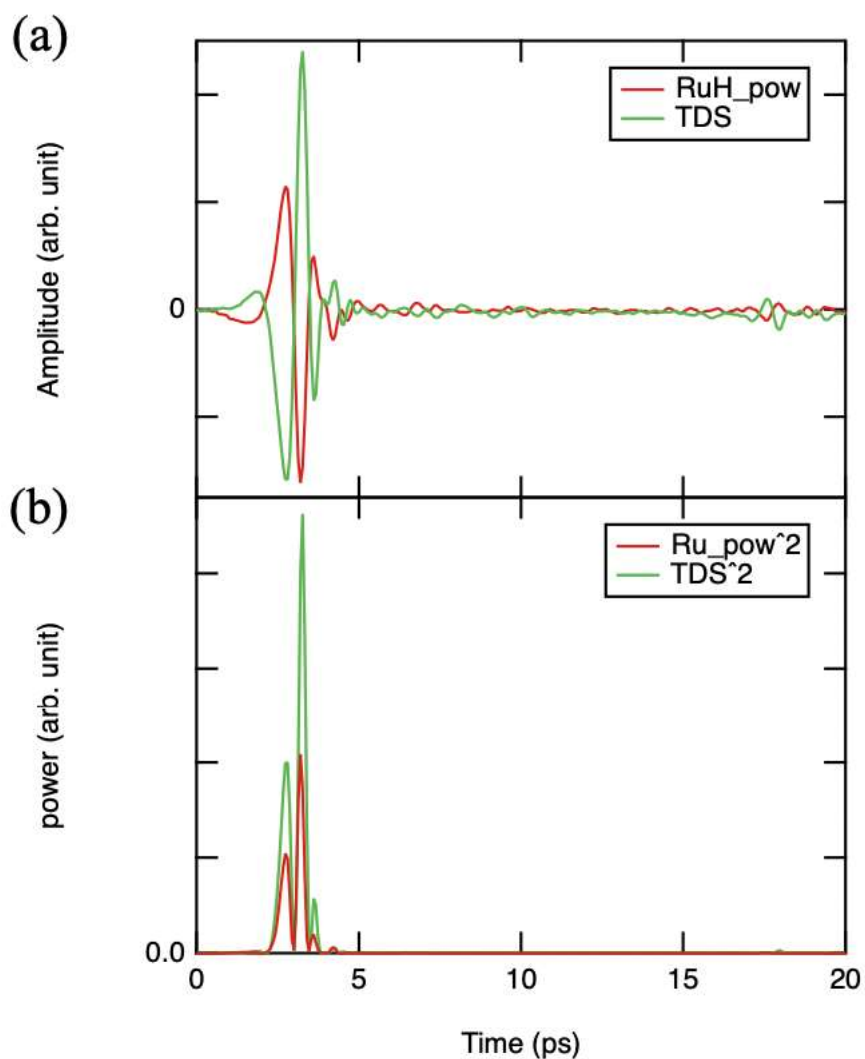


図 2-2-11 (a)ATR 有り(赤)と無し(緑)の時間波形 (b) (a) を 2 乗し強度の時間波形

ここで図 2-2-11(b)について 0.4 ps から 17.2 ps までを積分し (a) のエネルギー強度を計算すると ATR 設置前の強度は 0.015 であり、ATR 設置後の強度は 0.0068 であった。ここから透過率を計算すると 0.46 であった。本研究における ATR プリズムの設置は、一般的に ATR プリズムに傾きがあることや真空でないとき空気の屈折率が 1 でないことから、透過率の理論値である 0.6 と比較して妥当であると考えられる。

次に、THz-ATR 分光測定から実際に光学定数を見積もる方法について説明する。この系における複素反射率 $\tilde{r}(\omega)$ は、試料のエバネッセント波からの吸収を反映するので以下のように表される。

$$\tilde{r}(\omega) = \frac{\tilde{r}_{Sig}(\omega)}{\tilde{r}_{Ref}(\omega)} = \frac{\tilde{E}_{Sig}(\omega)}{\tilde{E}_{Ref}(\omega)} = \sqrt{R(\omega)} e^{i\Delta\phi} \quad (2-2-17)$$

ここで $\tilde{E}_{Sig}(\omega)$ 、 $\tilde{E}_{Ref}(\omega)$ 、 $R(\omega)$ 、 $\Delta\phi$ は、それぞれ試料の電場フーリエスペクトル、試料の無い時の電場フーリエスペクトル、強度反射率、位相差である。また $R(\omega)$ 、 $\Delta\phi$ は、式(2-2-18)、(2-2-19)のように定義される。

$$R(\omega) = \left| \frac{E_{Sig}(\omega)}{E_{Ref}(\omega)} \right|^2 \quad (2-2-18)$$

$$\Delta\phi = \phi_{Sig}(\omega) - \phi_{Ref}(\omega) \quad (2-2-19)$$

$R(\omega)$ 、 $\Delta\phi$ は、共に測定した電場時間波形のフーリエ変換から得られる。また式(2-2-17)より $\tilde{r}_{Sig}(\omega)$ は次のように表される。

$$\tilde{r}_{Sig}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{Sig}(\omega)}{\tilde{E}_{Ref}(\omega)} \tilde{r}_{Ref}(\omega)$$

ここで $\tilde{r}_{Ref}(\omega)$ は空気とシリコンプリズム間の反射率なので、式(2-2-16)に各パラメータを代入すると、

$$\tilde{r}_{Ref} = \tilde{r}_{air} = \frac{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i - \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}}$$

$$\tilde{r}_{air} = -0.988 - 0.155i$$

と求まる。 $(\tilde{n}_0 = 3.41, \tilde{n}_1 = 1, \theta_i = 51^\circ)$ また試料と ATR プリズムとの相互作用である $\tilde{r}_{Sig}(\omega)$ は、フレネルの式を用いると、

$$\tilde{r}_{Sig} = \frac{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i - \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_i}} = \frac{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i - \tilde{n}_0 \sqrt{1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2\theta_i}}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2\theta_i}}$$

と書ける。 $(\tilde{n}_0 = 3.41, \tilde{n}_1 = n_1 + i\kappa, \theta_i = 51^\circ)$ である。)ここで n_1 、 κ はそれぞれ試料の屈折率の実部と虚部である。ここでAとBを次のように定義する。

$$A = (1 + \tilde{r}_{Sig})^2 = \left(\frac{\tilde{n}_1 \cos\theta_i}{\tilde{n}_1^2 \cos\theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2\theta_i}} \right)^2$$

$$B = (1 - \tilde{r}_{sig})^2 = \left(\frac{-\tilde{n}_0 \sqrt{1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2 \theta_i}}{\tilde{n}_1^2 \cos \theta_i + \tilde{n}_0 \sqrt{1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2 \theta_i}} \right)^2$$

$$\frac{A}{B} = \frac{\tilde{n}_1^2 \cos^2 \theta_i}{\tilde{n}_0^2 \left(1 - \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1^2} \sin^2 \theta_i \right)} \quad (2-2-20)$$

ここで式(2-2-20)を \tilde{n}_1 について整理すると、

$$\tilde{n}_1^4 - \frac{A \tilde{n}_1^2 \tilde{n}_0^2}{B \cos^2 \theta_i} + \frac{A}{B} \tilde{n}_0^4 \tan^2 \theta_i = 0$$

となり、 \tilde{n}_1^2 について解の公式を用いると、

$$\tilde{n}_1^2 = \frac{A}{2B} \frac{\tilde{n}_0^2}{\cos^2 \theta_i} \pm \frac{1}{2} \tilde{n}_0^2 \sqrt{\frac{A^2}{B^2} \frac{1}{\cos^4 \theta_i} - \frac{4A}{B} \tan^2 \theta_i} \quad (2-2-21)$$

となり、式(2-2-21)が n_1 、 κ が実数となる解を持つように解くことで試料の光学定数を特定する。また複素屈折率は、次のように物質の複素誘電率 $\tilde{\epsilon}_1$ と関係しており、吸収率 α は以下のように表される。

$$\tilde{n}_1(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}_1(\omega)}$$

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \quad (2-2-22)$$

c は光速度である。これらの式(2-2-21)、(2-2-22)を用いて本論文では、測定試料の屈折率、消衰係数、 n, κ を求めた。

2.3 試料の作成方法

本研究で用いた試料として、各粉末試料を溶かすための溶媒 DMA (N, N-ジメチルアセトアミド)、金属錯体に電子を供給する還元剤として BIH (1, 3-ジメチル-2-フェニル-2, 3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール)、最後に本研究の目的である似た構造を持ち、ギブスの自由エネルギーが非常に近いにも関わらず大きく量子効率が異なる二つの金属錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 RuH と略す), $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 OsMe) を用いた。それぞれの試料の写真を図 2-1-1 に示す。各物質の分子量(MW)は、RuH (MW 859.5), OsMe (MW 1032.9), BIH (MW 224.2), DMA (MW 87.1) であり、この値を用いて任意の溶液の作成や、考察の計算を行った。詳しくは後述する。また、BIH, RuH, OsMe は共同研究先である東京工業大学の石谷研究室に作成していただいた。

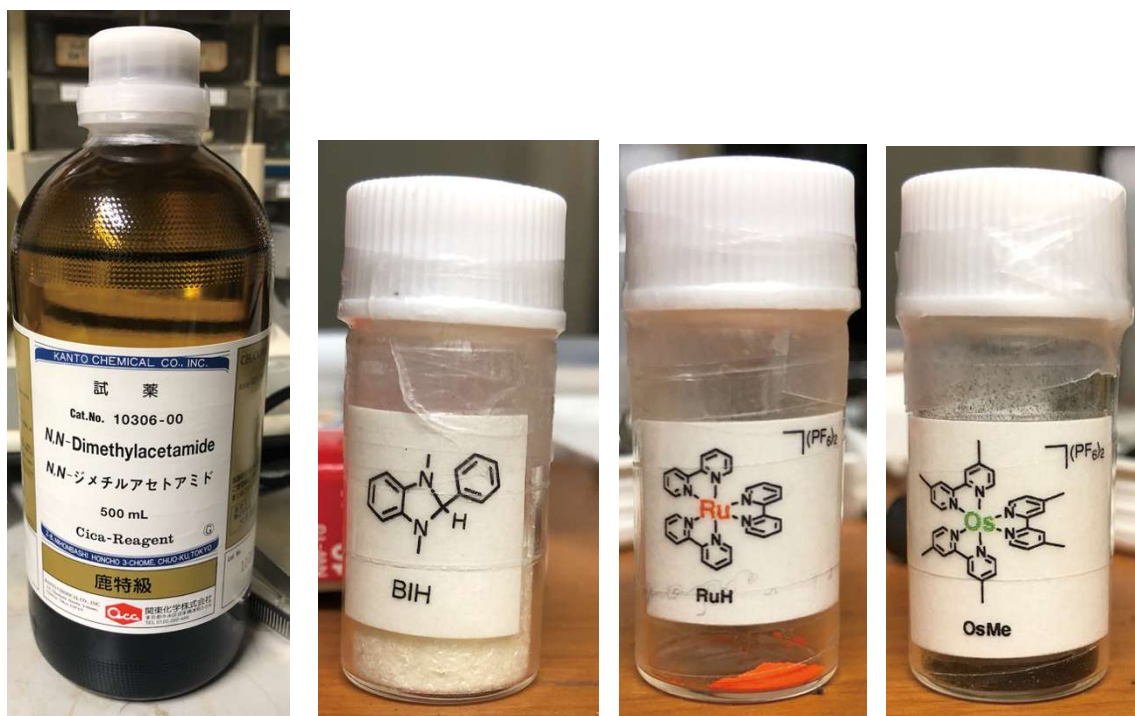


図 2-3-1 試料の写真、左から溶媒 DMA、還元剤 BIH、金属錯体 RuH、金属錯体 OsMe。

実験に用いた試料の還元剤は、溶媒 DMA に BIH を溶かし BIH 溶液(図 2-3-2 左)を作成し用いた。この溶液に金属錯体を溶かすことで、金属錯体と還元剤との分子間振動を観測できる。

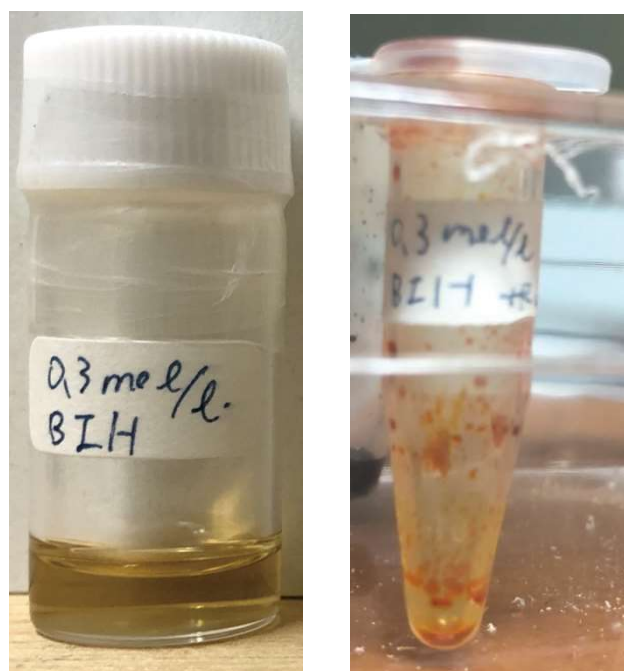


図 2-3-2 0.3 mol/l の BIH 溶液(左)および 0.3 mol/l の BIH 溶液に粉体の RuH を溶かし攪拌した物(右)。

具体的な濃度は、0.3 mol/l の BIH 溶液を作成したため、DMA 溶液 0.5 ml 当たり 33.4 mg の BIH を加えることで作成した。次に 2 つの実験方法を考える。

1 つ目の方法は、作成した 0.3 mol/l の BIH 溶液を 100 μ l 取り出し RuH を加え攪拌する事で DMA 溶液に BIH, RuH が溶けている状態を作った(図 2-3-2 右)。この溶液を ATR プリズム表面に滴下し金属錯体 RuH と還元剤 BIH の分子間振動モードの観測を試みた。OsMe についても同様の手順でサンプルの作成を行った。この実験結果として時間波形とフーリエスペクトルを図 2-3-3 に消衰係数とその差を図 2-3-4 示す。

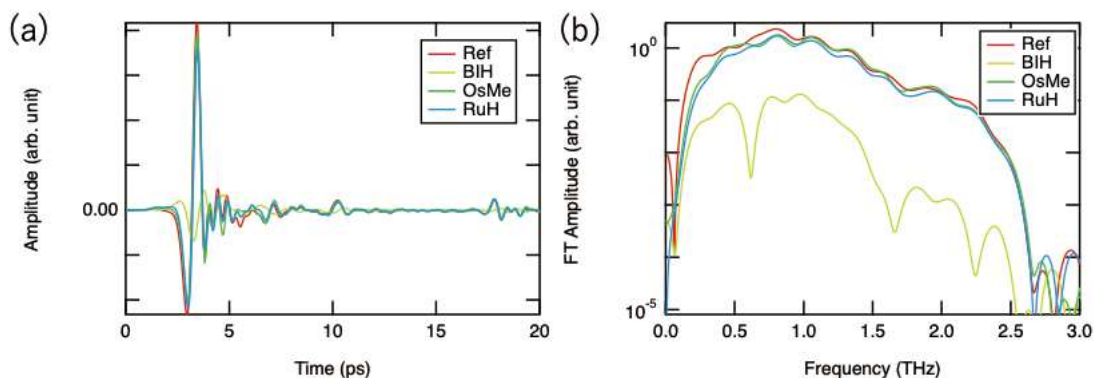


図 2-3-3 (a) 電場の時間波形 (b) (a) のフーリエスペクトル。

図 2-3-3 を見ると BIH の強度が 1/10 程度になっていることがわかる。これは 1.7 THz の水の吸収が顕著であるためパージ不足が原因であると考えられる。

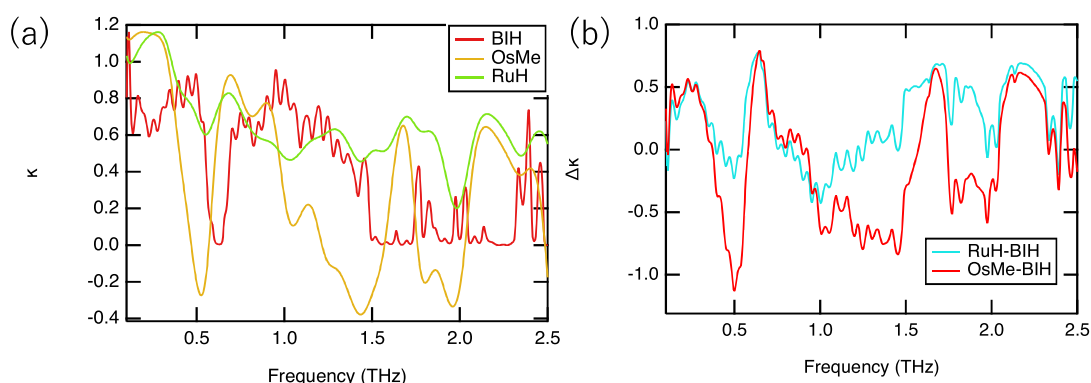


図 2-3-4 (a) 図 2-3-3 から求めた消衰係数と (b) 金属錯体と BIH の消衰係数の差。

図 2-3-4 は、図 2-3-3 を基に消衰係数を求め比較したグラフである。図 2-3-4(a)を見ると、OsMe、BIH に関しては消衰係数の強度幅が大きく比較にならない。ATR 測定では試料の測定が正しく行えなかった時、このように消衰係数の強度幅が大きくなる。RuH に関しては、消衰係数の測定は行えているが、図 2-3-4(b)を見ると、RuH-BIH 間の分子間振動モードと思われる吸収ピークの観測はできなかった。THz-ATR の測定系では、ATR プリズム表面に染み出したエバネッセント波によって試料の光学定数を見積もる方法である。そのため、試料の状態によっては測定がうまく行かない場合がある。

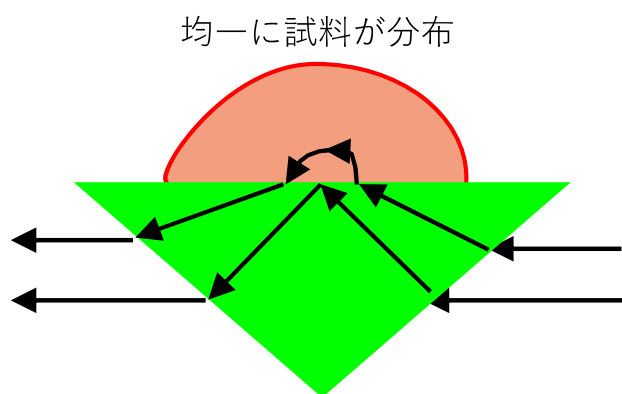


図 2-3-5 予め BIH 溶液に金属錯体を溶かし滴下した模式図。RuH が均一の濃度で分布している。

RuH-BIH の場合、図 2-3-5 のように試料を滴下し測定した際には、試料が液滴の状態になった。この液滴の中に均一に RuH, BIH 分子が分布していると考えられるが、エバネッセント波は、プリズムからわずかに染み出さないため、エバ

ネッセント波が到達して観測可能な範囲に、観測したい分子が十分に存在しなかった可能性が考えられる。また、BIH 溶液は、作成直後には無色透明だったが、作成後 2 日程経過した図 2-3-2(左)の BIH 溶液は、黄色く変色した。その後、さらに日が経過した後、黒っぽく変色していた。その原因は、酸化が進行したためだと考えられる。このことが測定に与える影響は不明であるが、念のため作成直後の試料を使用することにした。

2.4 試料の測定方法の確立

前節の問題点を改善するため、2つ目の測定方法として、まず初めに溶媒 DMA に各金属錯体を溶かし、予め ATR プリズムに滴下し、自然乾燥させる(図 2-4-1)。

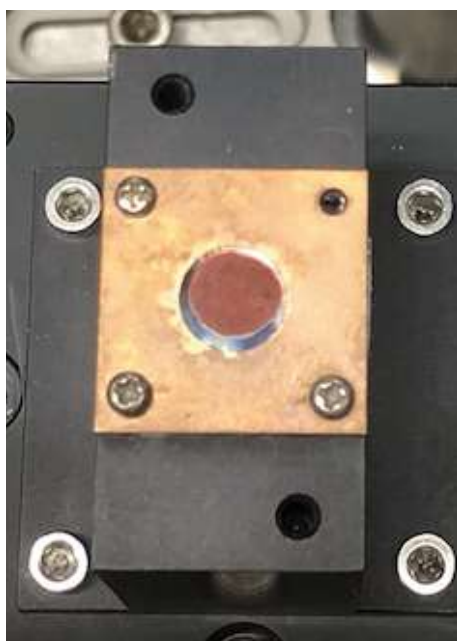


図 2-4-1 自然乾燥後の RuH(中央の赤褐色部)。ATR を平面で固定するための銅板 (RuH 周辺の黄色部)。

図 2-4-1 のように溶媒 DMA に溶かした金属錯体を滴下し自然乾燥させる作業を 2-4 回行い ATR プリズムの表面に RuH の層を作る。そしてこの粉体状の金属錯体に前述の BIH 溶液を滴下し粉体の金属錯体が溶けて行くことで図 2-4-2、図 2-4-3 のように ATR プリズム表面に高濃度な金属錯体を有する BIH 溶液を作成する。

プリズム表面で高濃度

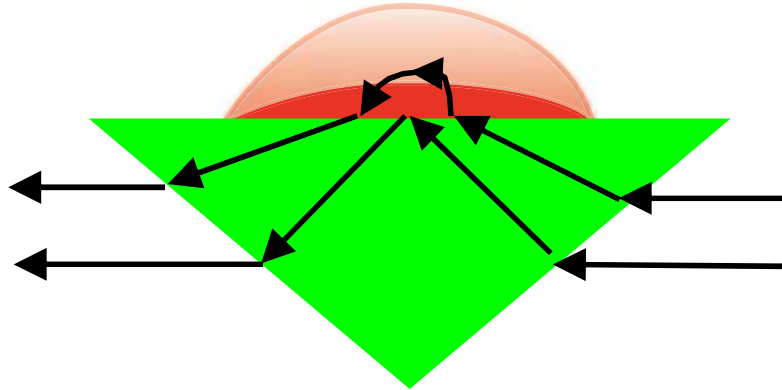


図 2-4-2 粉体の金属錯体に BIH 滴下後の模式図。プリズム表面に高濃度の金属錯体が分布している。

図 2-4-1, 2, 3 の方法の利点は、図 2-3-5 の方法に比べてエバネッセント波の到達する範囲に、高濃度の金属錯体-BIH 溶液を安易に作成することが可能である点である。またこの方法を採用することで、BIH 溶液を作成直後に滴下することが可能となり、BIH 溶液の酸化の影響が低減することが期待できる。次章以降の実験結果では、この方法を用いて各金属錯体-BIH 間の分子間振動モードの観測を行った。

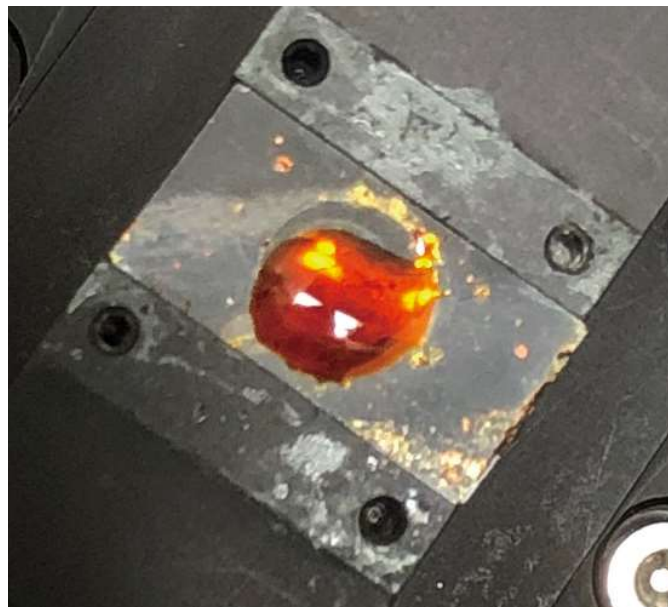


図 2-4-3 図 2-2-2 の実際の測定風景。ATR プリズム表面に赤色の RuH 溶液が滴下されている。

3 実験結果

本章では、THz-ATR 測定で得られた溶媒 DMA, 還元剤 BIH, RuH, OsMe 錯体の時間波形、フーリエスペクトル、屈折率、消衰係数の周波数依存性について示す。本章では、3.1 節で溶媒 DMA, 還元剤 BIH, RuH 錯体について述べ 3.2 節では OsMe 錯体について得られたデータを示す。

3.1 RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動の観測

本節では、RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動を観測するために、THz-ATR 測定を行った実験結果を示す。また BIH 単独の吸収や RuH-BIH 間の分子間振動について言及する。

3.1.1 RuH 錯体の THz-ATR 測定

RuH 錯体と BIH 間の分子間振動を観測するために、THz-ATR 分光測定を行った。RuH 錯体と BIH 間の分子間振動を特定するために、溶媒 DMA のみ、溶媒 DMA に還元剤 BIH を溶かしたもの、RuH 錯体の粉末、RuH 錯体の粉末に BIH 溶液を滴下したもの、および何も試料を置かないリファレンスのスペクトルの測定を行った。その結果を図 3-1-1 に示す。図 3-1-1 (a) は電場の時間波形、(b) はそのフーリエスペクトル、(c) (d) はそれぞれ式 (2-2-21) を用いて算出した屈折率と実部と虚部を示している。

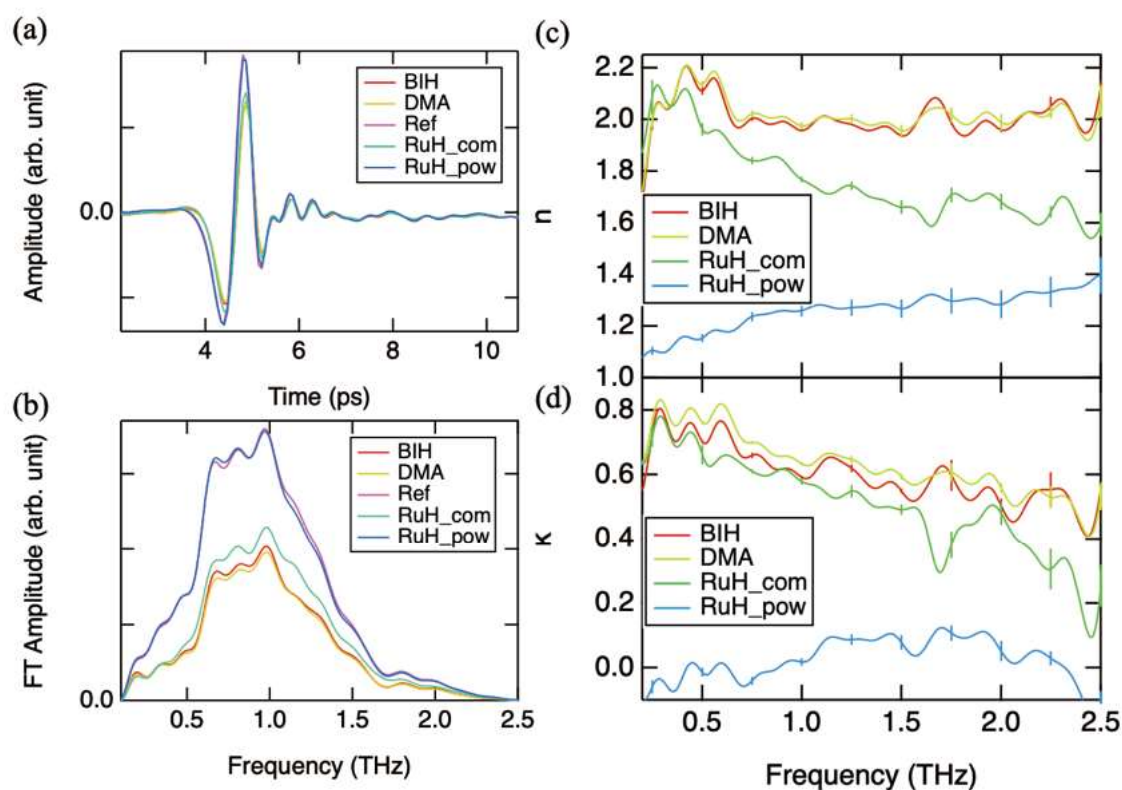


図 3-1-1 2-4 節で説明した方法で観測した RuH 錯体の THz スペクトル測定の結果。(a) 電場時間波形、(b) 周波数スペクトル、(c) 屈折率の実部、(d) 屈折率の虚部。

各レジェンドの示す試料は、

“Ref” : 試料のない ATR プリズムのみを測定

“DMA” : 溶媒 DMA

“BIH” : 試料の作成方法で述べた DMA を溶媒とした 0.3 mol/l の BIH 溶液

“RuH_pow” : DMA に溶かした RuH を ATR プリズムに滴下し自然乾燥させた物

“RuH_com” : “RuH_pow” に “BIH “を滴下したもの

である。以下実験データは “BIH” のようにセミコロンで囲い、試料そのものを示す場合 BIH のように記述する。滴下した溶液の量は全て 20 μl である。積算回数はそれぞれ、” Ref” 15 回, “RuH_com” 10 回, それ以外は 6 回測定を行った。図 3-1-1 (c) (d) に示したエラーバーは式 (3-1-1) で導出し 0.25 THz ごとにプロットした。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - m_N)^2}{N - 1}} \quad (3-1-1)$$

σ は標準偏差、 N は測定回数、 m は N 回測定時の平均値である。

図 3-1-1 (a) (b)によると溶媒 DMA の含まれる “BIH” , “DMA” , “RuH_com” は強度が低くなっており、溶媒 DMA はテラヘルツ波を透過しにくく、0.3-0.5 THz 近傍に吸収を持つことが確認できる。図 3-1-1(c) (d)に示した屈折率の実部、虚部の両方で “RuH_pow” は他の試料よりも低い値を示す。これは RuH 錯体の粉体がテラヘルツ波に対して屈折率が低く、強い吸収を持たないことを示している。また “RuH_pow” の屈折率は 1.2 前後の値を持ち、消衰係数も 0 程度の値を持つ。ここで消衰係数が一部 0 を下回っている。このことは一般的にこの波長領域で光を発光していることを意味するが、図 3-1-1(a) (b)をみると “RuH_pow” が “Ref” の強度を上回っており、実際にこの波長の光が強くなっている。しかしこれは 1.7 THz 近傍にある水の吸収の大きさから “Ref” 測定時に窒素パーズが充分でなく、測定された “Ref” の強度が低く出ていると考えられ、実際には消衰係数は 0 を下回っていないと考えられる。

ここで図 3-1-2 に測定時の “RuH_pow” の様子を示す。このように ATR プリズムの中心に厚みのある RuH_pow を形成することが重要である。



図 3-1-2 図 3-1-1 の実験日に撮影した “RuH_pow” の様子。

ここで “RuH_com” には RuH と BIH の分子間振動以外にも多数の振動モードの寄与が含まれている。そこでそれぞれの振動モードの形状について議論をしていく。ここで RuH-BIH 間の分子間振動モードは “RuH_com” から “BIH” のスペク

トルを引くことで観測できるはずである。

次に図 3-1-3 は、“RuH_pow” に 0.3 mol/l の BIH 溶液を滴下した “RuH_com” と “BIH” の差をとることで求めた RuH-BIH 間の分子間振動のスペクトルである。同様に再度自然乾燥後、もう一度 0.5 mol/l の BIH 溶液を滴下し、測定を行ったスペクトルについても解析を行った。また還元剤 BIH の固有の振動モードは BIH を溶媒 DMA に溶かした溶液である “BIH” と DMA 溶媒単体である “DMA” の差で算出でき図 3-1-3 に合わせて示す。

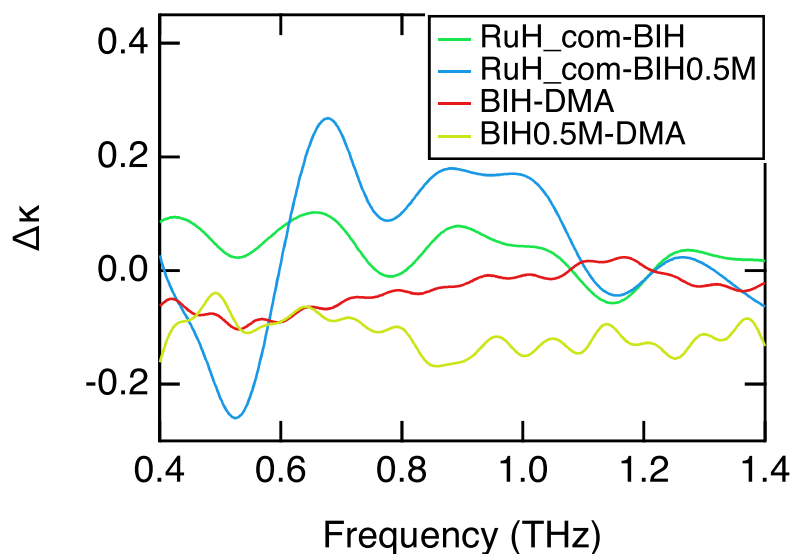


図 3-1-3 濃度の異なる BIH 溶液を滴下した場合の “RuH_com” と “BIH” の消衰係数の差と “BIH” と “DMA” の差。

図 3-1-3 を見ると測定範囲内に BIH 単体の振動モードは確認できなかった。また RuH-BIH 間の分子間振動に対応する振動モードも同様に確認できなかった。この原因の一つとして考えられることは、図 3-1-4 に示した測定時のスペクトルの時間変化のように、テラヘルツ電場強度があまり安定していなかったことである。また図 3-1-3 の消衰係数の差が負になっているのは、図 3-1-4 に示すように本測定中にレーザーの強度が図 3-1-3 の実験の時にピーク強度が大きくふらついていることが原因であると考えられる。

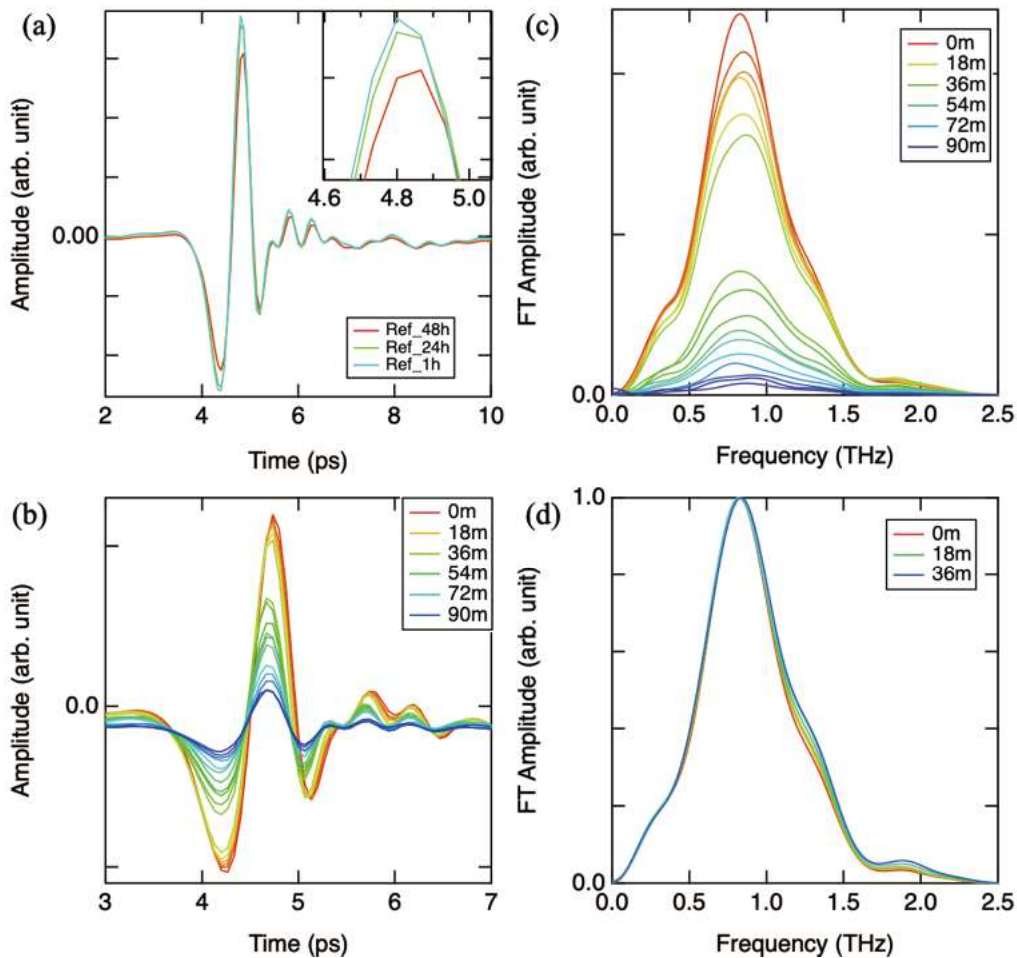


図 3-1-4 (a), (b) テラヘルツ波の時間変化。突然大きく強度が揺らいでいることがわかる。(c) (b) のフーリエ変換。(d) (c) を 0.8 THz での強度で規格化したもの。

図 3-1-4(a) に示す 48 時間測定ではピーク強度でおよそ 20% も異なっており、テラヘルツ波電場強度の安定性があまり良くない。しかし図 3-1-4(b) の測定開始前のテラヘルツ波電場強度の時間変化は、試料測定時のテラヘルツ電場の時間変化はピーク強度で 20% と大きく異なる。そこで図 3-1-4(b) のフーリエスペクトルである図 3-1-4(c) のうち、ピーク強度が 20% 程度の変化の範囲でスペクトル形状に変化がないことを確認することで、図 3-1-5 に示すスペクトル形状の変化がレーザー強度の揺らぎによるものでないことを確認する。

ここで図 3-1-4(d) は図 3-1-4(c) のうち、ピーク強度が 20% 程度の変化が生じた 0-36 分の範囲で 0.8 THz で規格化したフーリエスペクトル d) である。図 3-1-4(d) によると、電場強度のみの変化でスペクトル形状は大きく変わっていないことがわかる。このことから図 3-1-5 に示すスペクトル形状の変化はレーザー

一強度の揺らぎによるものではないと考えられる。また図 3-1-3 で用いたデータは、図 3-1-5 に示すような“RuH_com”と“BIH”の連続測定の平均値を用いて計算したものである。

次に、図 3-1-5 は、“RuH_com”の消衰係数の連続測定実験の結果である。

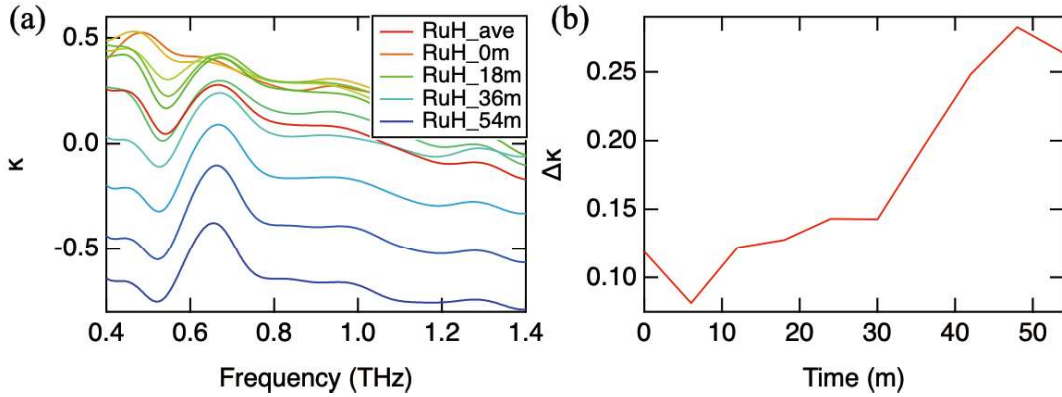


図 3-1-5(a) 0.3 mol/l の BIH 滴下後の RuH_com の時間変化で、時間は 0 分～54 分後での測定 (b) ピーク強度の時間変化 (0.66 THz と 0.8 THz の差)。

図 3-1-5(a) から、時間経過によって 0.66 THz 付近に強い吸収ピークが出現することが確認できる。図 3-1-5(b) は 0.66 THz の吸収ピークと 0.8 THz のバックグラウンドの差を縦軸、横軸は測定開始時間である。0.66 THz 付近の吸収ピークが時間経過とともに増加しているのは、時間が経つにしたがって DMA が蒸発していき RuH と BIH の濃度が非常に高くなったため、吸収強度が増加、つまりピークが高くなったためと考えられる。同様に 0.5 mol/l の BIH 溶液を滴下した RuH_com の実験データを図 3-1-6 に示す。

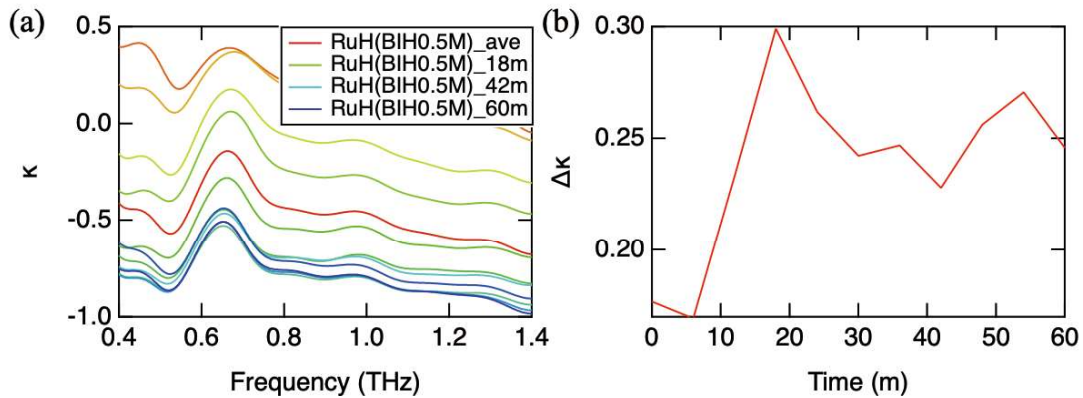


図 3-1-6 (a) 0.5 mol/l の BIH 滴下後の RuH_com の時間変化で、時間は 0 分～66 分後での測定 (b) ピーク強度の時間変化 (0.66 THz と 0.8 THz の差)。

図 3-1-6 をみると、図 3-1-5 と同様に時間経過に伴って 0.66 THz 近傍の吸収ピ

ークが増加している。図 3-1-5, 図 3-1-6 によると 0.3 mol/l、0.5 mol/l であっても RuH-BIH 間の分子間振動モードを観測できることが確認できた。よって今後の測定では 0.3 mol/l の BIH 溶液を用いることにした。

3.1.2 RuH 錯体に関する実験のまとめ

本項では、3.1.1 項で述べた RuH 錯体に関する測定結果についてのまとめを行う。

まず初めに還元剤 BIH の固有の振動モードであるが、図 3-1-3 から測定範囲内に有意な吸収は確認されなかった。このことから還元剤 BIH は本研究において吸収がないものとして扱う。

次に RuH-BIH 間の分子間振動モードであるが、図 3-1-5, 6 の 0.66 THz の吸収ピークが、時間経過に伴い、明らかに吸収ピークが高くなっている。これは溶媒 DMA が時間の経過に従って蒸発し RuH 錯体と還元剤 BIH を含む溶液 “RuH_com” の濃度が高くなっていることと対応しており RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収ピークとして信頼できると考えられる。

以上より RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収ピークは 0.66 THz であると結論づける。

3.2 OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動の観測

前節では、RuH 錯体について、RuH 錯体と還元剤 BIH との分子間振動モードについて述べた。本節では、前節の RuH 錯体の測定と同様にして OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動を観測するために THz-ATR 測定を行った、実験結果について説明する。

3.2.1 OsMe 錯体の THz-ATR 測定

本項では前節と同様にして、OsMe 錯体と BIH 間の分子間振動を観測するために、THz-ATR 分光測定を行った。OsMe 錯体と BIH 間の分子間振動を特定するために、溶媒 DMA のみ、溶媒 DMA に還元剤 BIH を溶かしたもの、OsMe 錯体の粉末、OsMe 錯体の粉末に BIH 溶液を滴下したもの、および何も試料を置かないリファレンスのスペクトルの測定を行った。その結果を図 3-2-1 に示す。図 3-2-1(a) は電場の時間波形、(b) はそのフーリエスペクトル、(c) (d) はそれぞれ式(2-2-21)を用いて算出した屈折率と実部と虚部を示している。

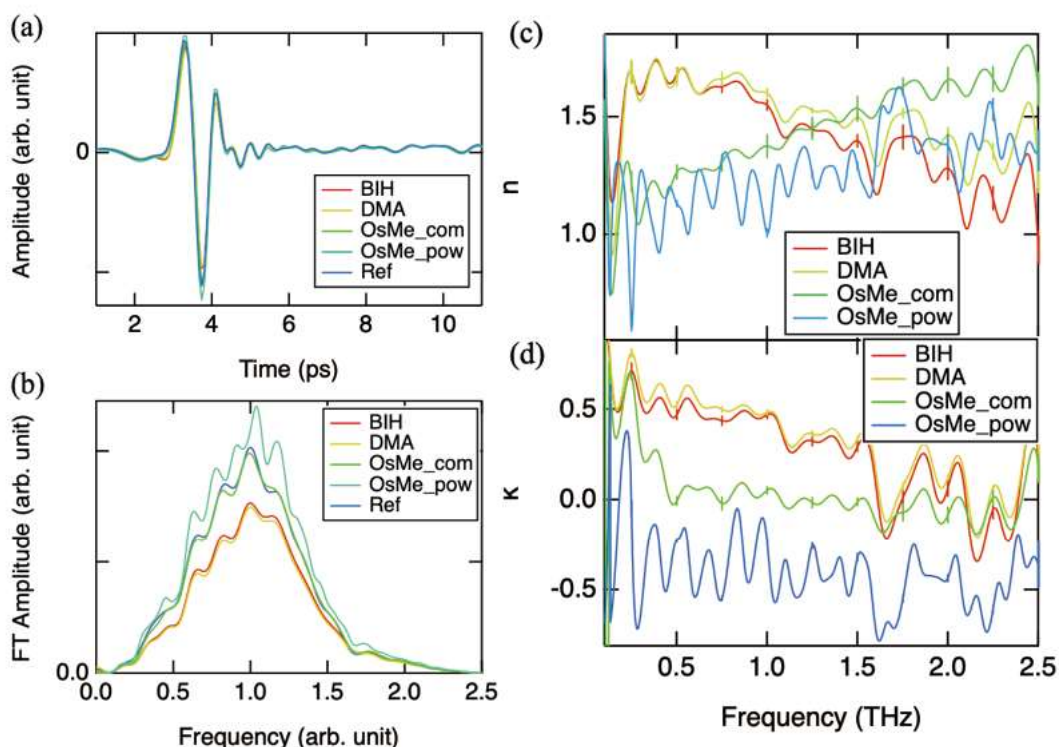


図 3-2-1 OsMe の THz スペクトル測定の実験結果。(a) 電場時間波形、(b) 周波数スペクトル、(c) 屈折率の実部、(d) 屈折率の虚部。

図 3-2-1 の各レジェンドを以下にまとめておく。

- “Ref” : 試料のないATRプリズムのみを測定
- “DMA” : 溶媒DMA
- “BIH” : 試料の作成方法で述べたDMAを溶媒とした0.3 mol/lのBIH溶液
- “OsMe_pow” : DMAに溶かしたOsMeをATRプリズムに滴下し自然乾燥させた物
- “OsMe_com” : “OsMe_pow”に“BIH”を滴下したもの

図 3-2-1(c), (d) の “OsMe_pow” は屈折率の実部が 1 以下をとり、虚部が負になっていることが確認できる。これは図 3-2-1(b) を見ると “Ref” の強度が “OsMe_pow” よりも下がっているからである。これは、テラヘルツ波電場強度が実験中にふらついていることが原因である。テラヘルツ波電場強度のふらつきを図 3-2-2 に示す。図 3-2-2 から本測定におけるテラヘルツ波のピーク強度の変化は 7.1 %であった。またテラヘルツ波電場のピーク位置が変化しているのは、図 3-2-2 測定中の窒素ページの流量が一定でなく窒素濃度が変化したためと考えられる。

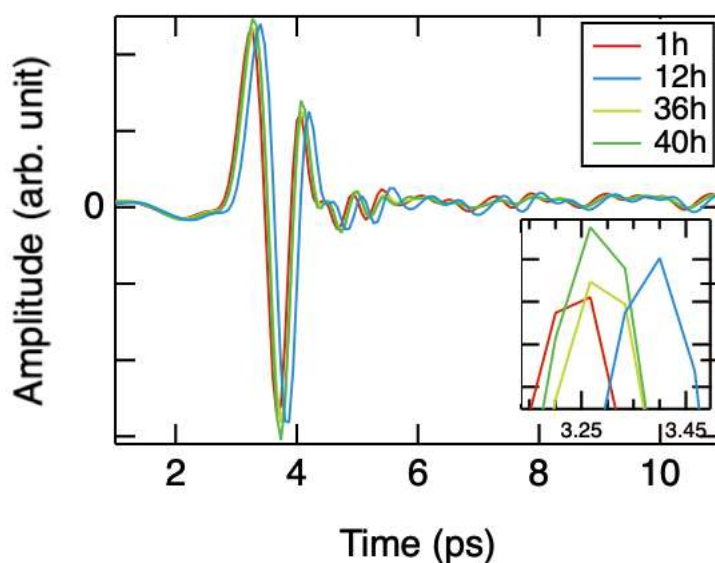


図 3-2-2 テラヘルツ波の時間波形の経過時間変化。

次に “OsMe_com” - “BIH” の吸収と還元剤 BIH の吸収がないことを再確認する目的で、OsMe 錯体と還元剤 BIH との分子間振動モードを明確にするため、“BIH” - “DMA” のグラフを図 3-2-3 に記す。

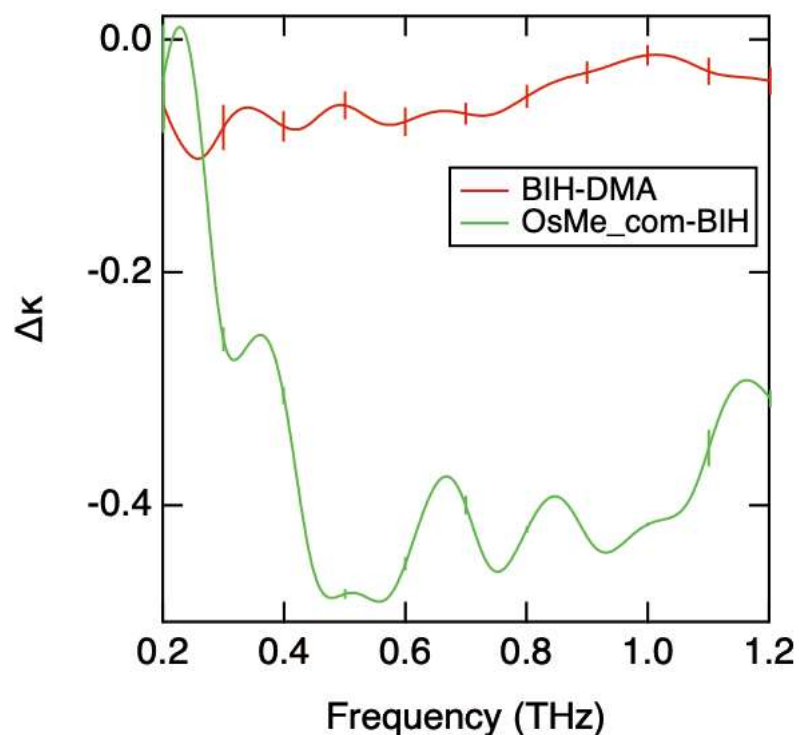


図 3-2-3 還元剤 BIH と DMA の差(赤)、OsMe 錯体と BIH の差(緑)のグラフ。

図 3-2-3 中の“BIH-DMA”，“OsMe_com-BIH”の $\Delta\kappa$ が負となっている。これは各試料を測定する際のテラヘルツ波電場強度の大きさの違いによるもので絶対値は意味を持たない。そこで以後相対的な変化にのみ言及する。ここで図 3-2-3 を見ると図 3-1-3 と同様に還元剤 BIH の吸収はない。また図 3-2-3 中の“OsMe_com-BIH”を見ると、0.3 THz 以下に強い吸収が見える。また図 3-2-3 で用いたデータは、“OsMe_com”と“BIH”の連続測定の平均値を用いている。

そこで、3.1 節の RuH 錯体と同様に OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収を考えるため、図 3-2-4 は、“OsMe_com”の消衰係数の連続測定実験の結果を示す。

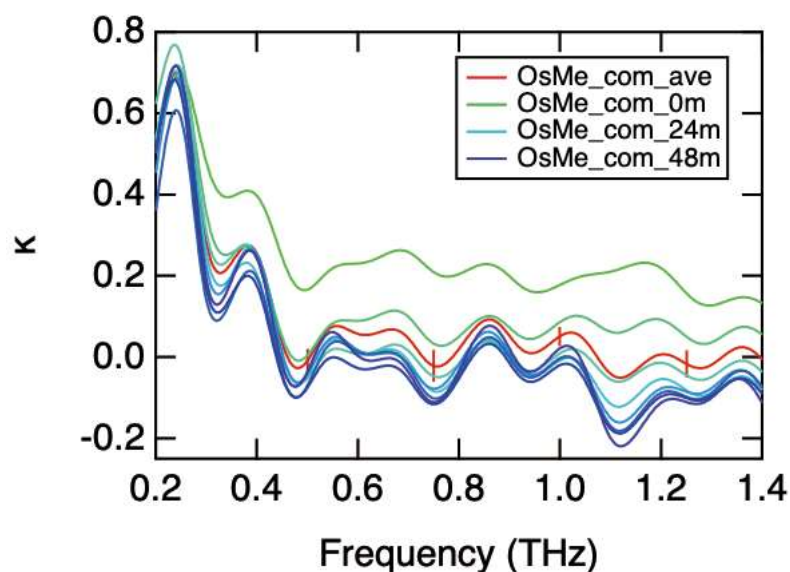


図 3-2-4 OsMe_com の時間変化 (0m-48m)

図 3-2-4 を見ると、図 3-2-3 と同様に大きな吸収が 0.3 THz 以下に確認できる。また 0.3-1.4 THz の消衰係数が時間の経過に従って減少している。これは溶媒 DMA が蒸発し、溶媒からのバックグラウンド信号が減少したことが原因である。対して 0.3 THz 以下の消衰係数が時間経過に伴ってほとんど減少していない。このことは、溶媒 DMA の吸収が減少することと、OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収が溶液量の減少に伴って増加したことにより妨げられているからだと考えられる。

このことから、0.3 THz 以下の吸収が OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収であると考えられる。次項では、本測定 of 0.3 THz 以下の吸収ピークが同様に観測されることを確認するために、再現実験を行った結果について述べる。

3.2.2 OsMe 錯体の THz-ATR 測定の再実験

前節では、OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動が 0.3 THz 以下にあることを観測した。そこで本節では、この測定結果をより確かなものとするために再現実験を行ったためその結果を示す。

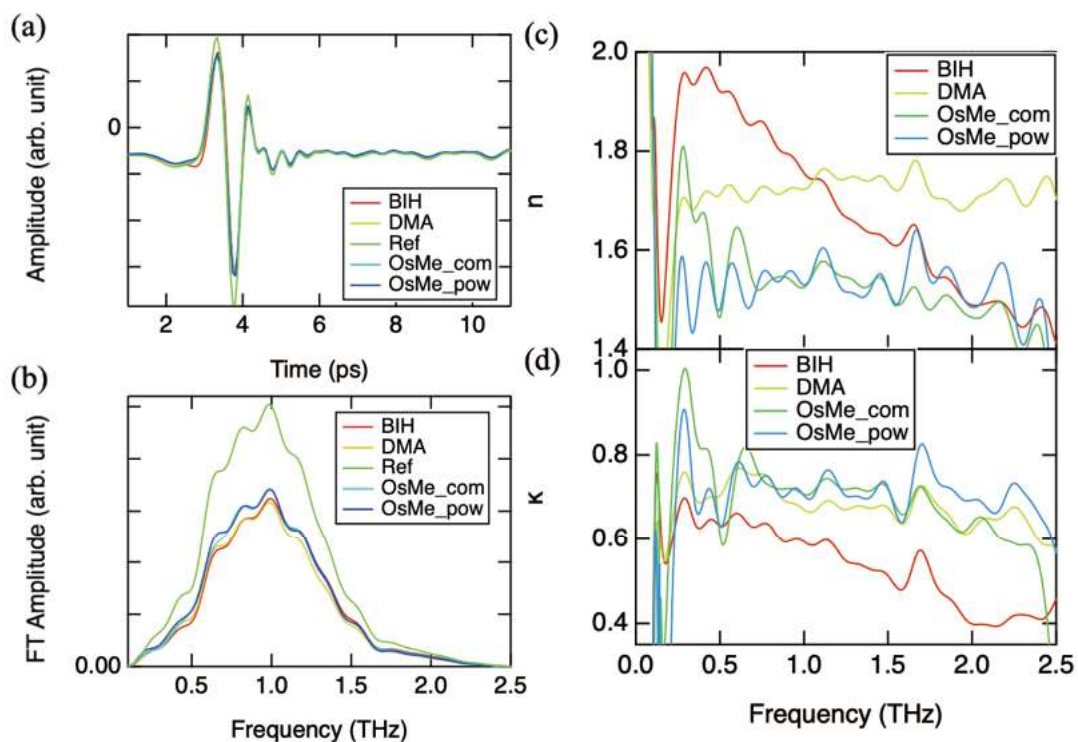


図 3-2-5 OsMe の THz スペクトル測定の実験結果。(a) 電場時間波形、(b) 周波数スペクトル、(c) 屈折率の実部、(d) 屈折率の虚部。

図 3-2-5 の各レジェンドは図 3-2-1 と同様であるが以下にまとめておく。

- “Ref” : 試料のない ATR プリズムのみを測定
- “DMA” : 溶媒 DMA
- “BIH” : 試料の作成方法で述べた DMA を溶媒とした 0.3 mol/l の BIH 溶液
- “OsMe_pow” : DMA に溶かした OsMe を ATR プリズムに滴下し自然乾燥させた物
- “OsMe_com” : “OsMe_pow” に “BIH” を滴下したもの

図 3-2-5(c) (d) の BIH(赤)の屈折率の実部と虚部の振る舞いが 3.1.1, 3.2.1 項では “DMA” と同様の値をとることと比較しておかしな振る舞いをしていることがわかる。これはおそらく BIH 測定時にレーザー強度がふらつき強度が下がったためと考えられる。測定日のレーザー強度によるテラヘルツ波のふらつきを図 3-2-6 に示す。

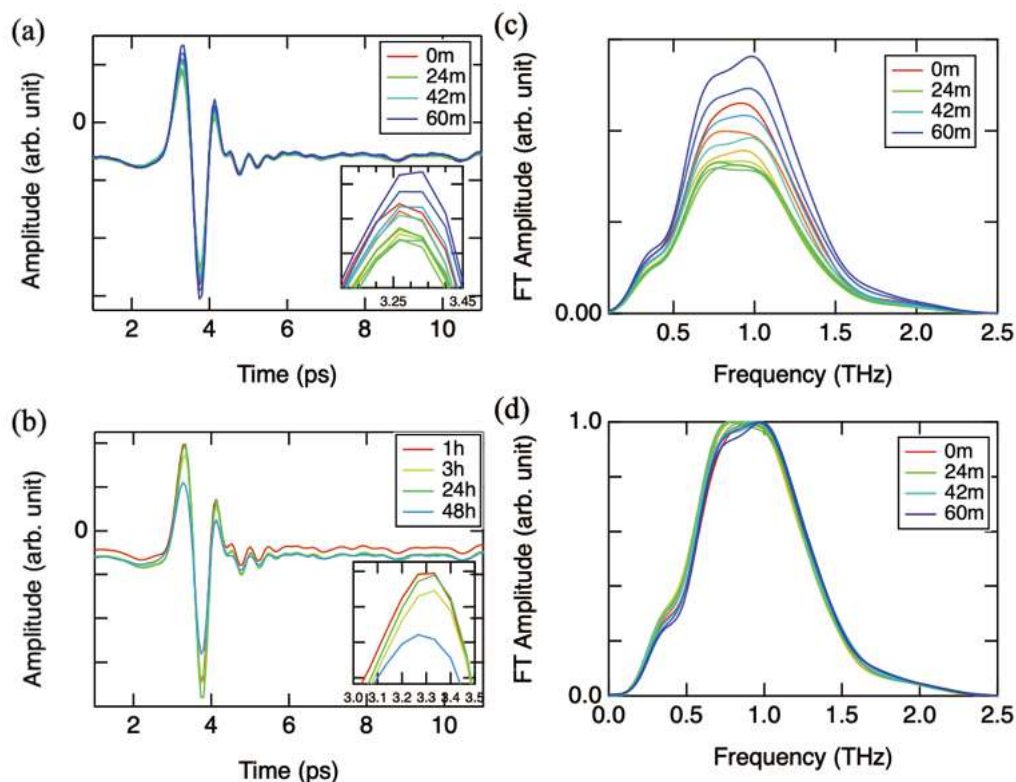


図 3-2-6 (a)テラヘルツ波電場の時間変化(0-60m) (b)テラヘルツ波電場の長時間変化(1-48h) (c) (a) のフーリエスペクトル(d) (c) の規格化。

図 3-2-6(a)は、0-60 分間のレーザー強度のふらつきによるテラヘルツ波電場振幅強度である。60 分間で最大約 37 %の強度差が存在した。また図 3-2-6(b)は、測定 1 時間後から 48 時間後のレーザー強度のふらつきによるテラヘルツ波電場振幅強度である。測定範囲内で最大約 44 %の強度差が存在した。この大きなテラヘルツ波電場強度のふらつきにより、本再現実験の屈折率の実部と虚部の絶対値の信頼性は担保できない。しかし各試料の測定時間はおよそ 1 時間程度であるため、1 時間程度の測定時間内にスペクトル形状に変化がなければ相対的な値は信用できると考えられる。また図 3-2-6(c)は(a)のフーリエスペクトルである。図 3-2-6(d)は図 3-2-6(c)を最大値で規格化したものである。図 3-2-6(d)を見ると 1 時間程度の測定では、強度変化のみでスペクトル形状に大きな変化がないことがわかる。そのため前節と同様に $0sMe_{com}$ の時間変化を考え、消衰係数の相対強度から $0sMe$ と BIH 間の分子間振動による吸収ピークを見積もる。図 3-2-7 は $0sMe_{com}$ の消衰係数の時間変化である。

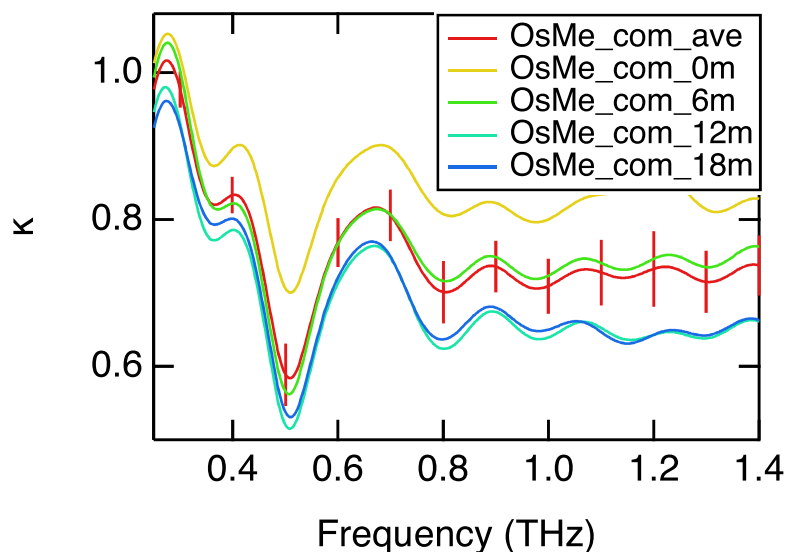


図 3-2-7 OsMe_com のテラヘルツ領域の消衰係数スペクトルの時間変化。

図 3-2-7 の消衰係数スペクトルでは、0.3 THz 以下と 0.63 THz に吸収ピークが現れ、0.5 THz 近傍にディップが見られる。この 0.5 THz 近傍のディップは DMA 溶液による吸収が OsMe 錯体や BIH が入ることで抑えられたためと考えられる。また 0.63 THz にピーク構造が確認できるが、平均値である“OsMe_com_ave”につけたエラーバーの幅を考慮すると、この 0.63 THz に吸収があるとは断言できない。よって OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収は 0.3 THz 以下にだけであると考えられる。

3.2.3 OsMe 錯体に関する実験のまとめ

本研究では、3.2.1, 3.2.2 の 2 回の測定結果をもとに、OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する振動モードの観測に成功した。図 3-2-4, 図 3-2-7 から OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収は、0.3 THz 以下に存在することがわかった。

4 考察

3章の RuH, OsMe 錯体に関する実験結果では、RuH 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する振動ピークが 0.66 THz、OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応する吸収が 0.3 THz 以下に存在することを観測した。そこで本章では、二つの金属錯体と還元剤間の分子間振動モードの周波数の比から RuH, OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の距離の比を見積もり量子効率との関連性を考える。

4.1 RuH, OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の距離比の導出

本節では、各金属錯体 (RuH 錯体、OsMe 錯体) と還元剤 BIH 間の分子間振動に対応すると考えられる吸収のピーク位置の比から、各分子の分子数から各金属錯体と還元剤 BIH との分子間距離の比を導出する。分子間振動にはいくつかの種類があるが、その種類により観測されるエネルギー領域が異なる。共有結合によって結びついた原子間の振動モードである分子内振動は主に中赤外領域、気相や液相における分子の回転に体操する回転モードは主にマイクロ波領域に存在することが知られているが、本研究の目的である分子間振動は、主にテラヘルツ領域に存在する。

本節で行う考察では、RuH-BIH 間の分子間振動を 2 物体 (金属錯体と還元剤) の単振動であると仮定し、観測された振動モードの比から、分子間距離の比の導出を試みる。本研究で用いた二つの金属錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 RuH) および $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy}(\text{CH}_3)_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (以下 OsMe) は、1.1 節で述べたように配位子 (H, Me) と中心金属 (Ru, Os) の違いがあるだけで非常に構造が似ている。このことから、金属錯体と還元剤の間を結合するバネ定数 k は同一であると仮定する (図 4-1-1)。また本研究で用いた金属錯体のイオン状態である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{bpy}(\text{Me})_2)_3]^{2+}$ 、還元剤 BIH の各分子量は、それぞれ 569.6、743.0、224.2 であり、前章で RuH-BIH 間の振動モード、OsMe-BIH 間の振動モードに起因する吸収ピーク位置は 0.66 THz (RuH)、0.3 THz 以下 (OsMe) に存在した。

。

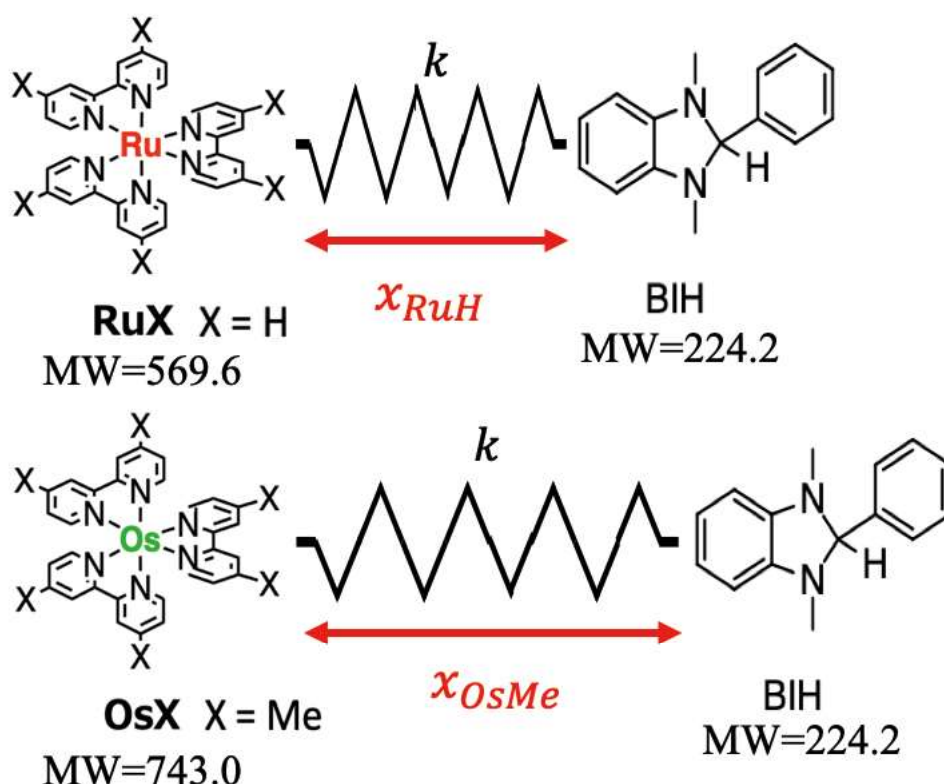


図 4-1-1 RuH, OsMe と BIH の分子間振動のモデル図。

ここで金属錯体と還元剤の間の運動方程式を考える。金属錯体を 2 価の点電荷、還元剤 BIH の電荷の偏りから双極子とみなすと、両者の間には、点電荷と双極子間に働く配向力が作用していると考えられ、バネ定数 k はこの配向力に比例すると考えられる。ここでこの配向力は、

$$F = \frac{q\mu}{2r_0^3} \quad (4-1-1)$$

とかける。ここで金属錯体の電荷を q とし、還元剤の双極子モーメントを μ 、両者の分子間距離を r_0 とする。この配向力が分子間振動の起源と仮定するとバネ定数 k は (4-1-2) 式のようにかける。

$$k \propto \frac{q\mu}{2r_0^3} \quad (4-1-2)$$

また一般に単振動の振動数は、以下の運動方程式を解くことで式 (4-1-3) のようにかける。

$$M\ddot{x} = -kx$$

$$\omega \propto \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (4-1-3)$$

ここで、 ω , M は、それぞれ共振周波数、換算質量である。RuH と OsMe は共に 2 価であり、配向力の式(4-1-1)における電荷 q はほぼ等しいとするとバネ定数 k は分子間距離 r_0 の 3 乗に反比例するため

$$\omega \propto \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{1}{Mr_0}} \quad (4-1-4)$$

となる。また OsMe の吸収ピークは 0.3 THz 以下に存在すると考えられるが、計算上 0.3 THz とし、式(4-1-3)を分子間距離に変形し RuH, OsMe の距離比を求めると、

$$x_{OsMe} \geq 1.7x_{RuH} \quad (4-1-5)$$

となる。 x_{OsMe} , x_{RuH} は各金属錯体と還元剤 BIH との距離である。よって式(4-1-5)によると OsMe 錯体と還元剤 BIH の分子間距離は RuH 錯体と還元剤 BIH の分子間距離と比較しておよそ 1.7 倍以上離れていることがわかった(図 4-1-2)。次節ではこの分子間距離の違いがどのように量子効率に寄与するのかを検討する。

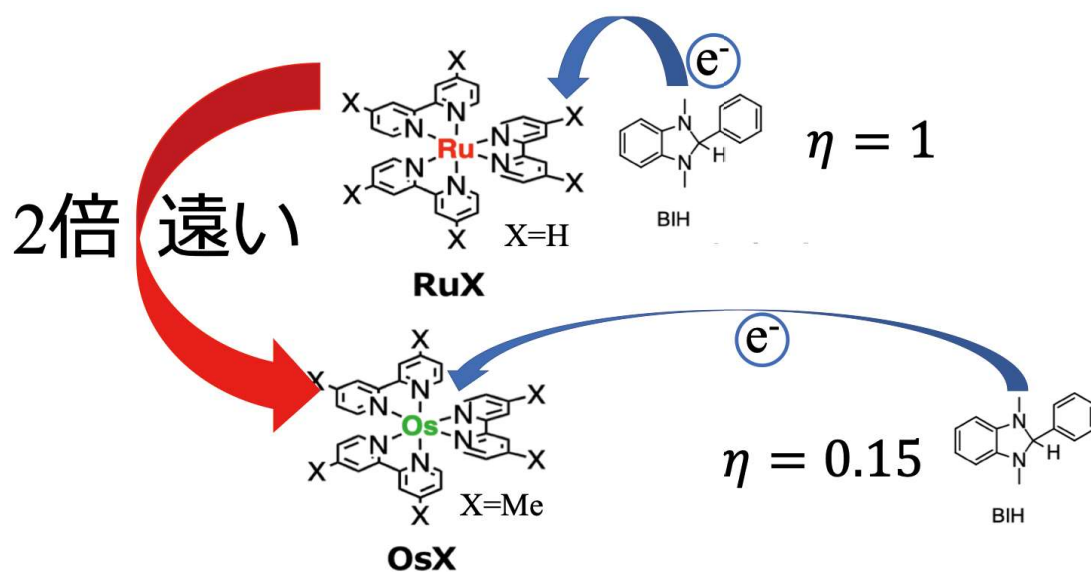


図 4-1-2 金属錯体と還元剤間の分子間距離と量子効率の関係。

4.2 分子間距離と消光係数 η 、エスケープ収率 ϕ_{esc} の関係性

本節では分子間距離と消光係数 η やエスケープ収率 ϕ_{esc} の関係について議論する。

初めに消光係数 η に対して説明するために図 4-3-1 に RuH, OsMe 錯体の光照射から一電子還元種 (OER) までの反応過程と各パラメータを示す。

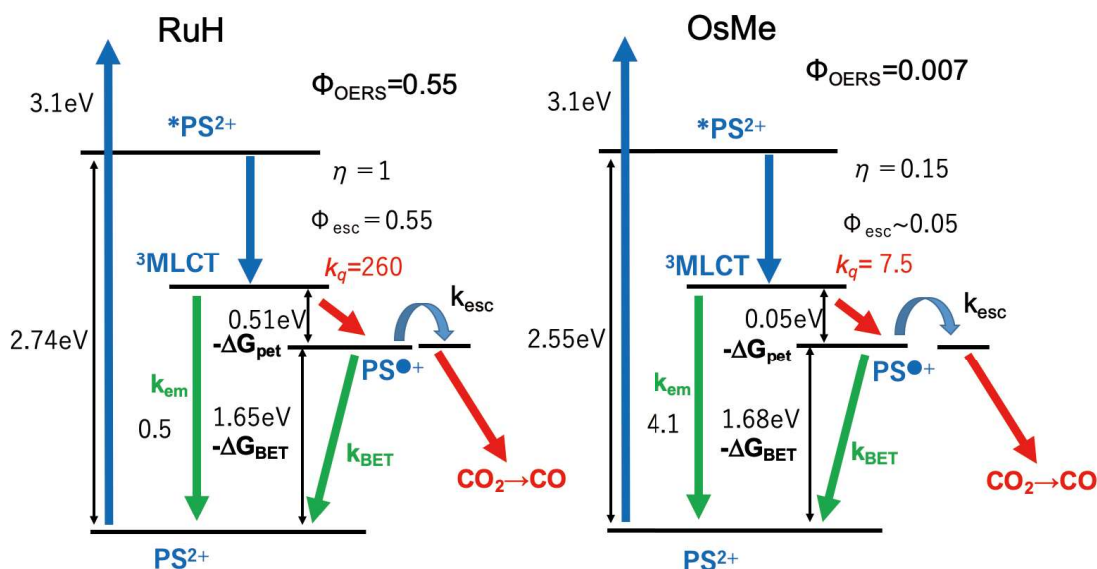


図 4-3-1 RuH, OsMe 錯体に関する各準位と量子効率¹⁹

図 4-3-1 に示した各過程について量子効率 ϕ_{OER} の差に特に重要な消光係数 η 、エスケープ収率 ϕ_{esc} について説明する。RuH, OsMe 錯体は光励起後 3MLCT 準位まで遷移し周囲の還元剤から金属錯体への電荷輸送が行われ、その確率を表す消光係数 η は6倍以上異なる。またこの還元剤から電子を受け取るためには、金属錯体と還元剤間の距離が小さくなる必要があることが先行研究で確認されている²¹。消光係数 η は式(1-1-1)のように書け、還元剤から金属錯体が電子を受け取る確率を表す。

ここで消光係数 η の大きさを決定づけるパラメータに電子移動反応速度 k_q がある。電子移動反応速度 k_q は古典的マラス理論によって式(4-2-1)のように求められる。

$$k_q = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\hat{\mathcal{H}}_{DA}|^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{pet} + \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (4-2-1)$$

ここで $k_q, \hat{\mathcal{H}}_{DA}, \Delta G_{pet}, \lambda$ はそれぞれ電子移動反応速度、電子的相互作用項、ギブスの自由エネルギー、再配向エネルギーである。また RuH, OsMe 錯体は溶媒、分子

の電荷、形状が同一であるため λ は同一とみなすことができる。よって本研究の場合、電子移動速度 k は主に $\hat{\mathcal{H}}_{DA}$, ΔG_{pet} の2つのパラメータにのみ依存すると考えられる。ここで電氣的相互作用項 $\hat{\mathcal{H}}_{DA}$ は、

$$\hat{\mathcal{H}}_{DA}(r_{DA}) = \hat{\mathcal{H}}_{DA}^{\circ} \exp \left[-\beta \frac{r_{DA} - r_{DA}^{\circ}}{2} \right] \quad (4-2-2)$$

とかける。ここで $\hat{\mathcal{H}}_{DA}^{\circ}$, r_{DA}° , β は反応過程によって決まる定数であり、分子の構造や電荷が同一であることや反応過程が同一であることから RuH, OsMe 錯体において同一とみなすことができるものとする。 r_{DA} はドナーとアクセプタ間の分子間距離である。ここで距離減衰因子 β はおよそ 10 nm^{-1} 程度の大きさである事が知られている⁽³³⁾。このことから溶液中の分子間距離は1-10 nmのオーダーであると考えられる。そこで測定結果から RuH, OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の距離の関係は式(4-1-2)で示したようにおおよそ1.7倍以上の差がある。ここで分子間距離をそれぞれ20 nm, 34 nmとしこの値を式(4-2-2)に代入すると、

$$\hat{\mathcal{H}}_{DA,RuH} \approx 2\hat{\mathcal{H}}_{DA,OsMe} \quad (4-2-3)$$

となり、電子移動反応速度に対して $\hat{\mathcal{H}}_{DA}$ の寄与のみを考えると、

$$k_{RuH} \approx 4k_{OsMe} \quad (4-2-4)$$

となる。

ここで表 1-1 によると RuH 錯体の電子移動反応速度 k_q は260/7.5とOsMe 錯体よりも約35倍大きい事がわかる。今回の実験結果の分子間振動数の比を用いて電子移動反応速度式(4-2-4)から算出した RuH 錯体と OsMe 錯体の k_q の比が約4倍であるので、定性的には一致している。しかしながら、まだ約9倍異なっている。この原因は、 k_q の式(4-2-1)からもわかるように、 k_q には $-\Delta G_{pet}$ の値が関係しているためと考えられる。式(1-1-1)より消光係数 η は k_q に關係することから、消光係数 η の違いに分子間距離が關係していると考えられる。

次にエスケープ収率 ϕ_{esc} と分子間距離の關係について議論する。表 4-1 に示した光照射後の還元剤から金属錯体への電子移動反応過程の起こりやすさを表す $-\Delta G_{pet}$ が RuH 錯体の方が OsMe 錯体よりも10倍以上も大きく、式(4-2-4)からもわかるように RuH 錯体の電子移動反応速度 k_q は OsMe 錯体よりも約35倍大きい。このことから還元剤から金属錯体への電子移動の際、還元剤と金属錯体の分子間距離が小さくなる必要があることがわかる。つまり、図 4-2-1 の模式図に示すように、RuH 錯体と還元剤間の距離は OsMe 錯体と比較して短くなっていることが推察できる。

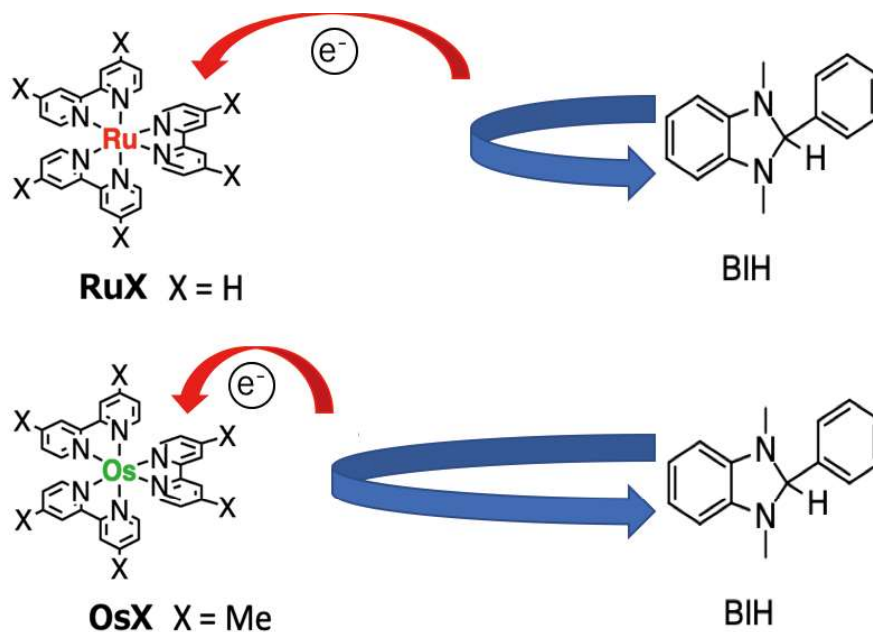


図 4-2-1 還元剤 BIH から RuH, OsMe 錯体への電子移動時の分子間距離の違い。

RuH 錯体のエスケープ収率 ϕ_{esc} の値は OsMe 錯体のものに比べて 10 倍以上高い。エスケープ収率 ϕ_{esc} は式 (1-1-2) で定義され、エスケープする際の反応速度 k_{esc} は RuH, OsMe 錯体で同程度¹⁹であるため、この 10 倍以上のエスケープ収率の差は逆電子移動反応速度 k_{BET} に依存していると考えられる。ここで逆電子移動反応速度 k_{BET} は、

$$k_{BET} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\hat{\mathcal{H}}_{DA}|^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{BET} + \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (4-3-1)$$

で表される。ここで用いられているパラメータのうち、図 1-1-8 に示されているように、RuH 錯体と OsMe 錯体の $-\Delta G_{BET}$ は同程度 (RuH 1.65, OsMe 1.68) であるため、 k_{BET} に違いが生じるためには、金属錯体と還元剤間の分子間距離が変化する必要がある。これらの議論から光触媒反応中の分子間距離の変化を観測できれば、量子効率と距離の関係性が分かると推察される。そこで次節では分子間距離が RuH, OsMe 錯体のエスケープ収率 ϕ_{esc} の差の起源であることを確かめるためにどのような実験を行えばよいかについて次節で紹介する。

4.3 今後の展望

本研究は、本節で紹介する還元剤 BIH から RuH, OsMe 錯体への電子移動メカニズムの解明のため、測定可能なテラヘルツ波領域に金属錯体と還元剤間の分子間振動モードの観測に成功した。本節では今後の時間分解測定に用いる光学系とそこから得られるべきスペクトルとの対応を示す。

1.2.2 項で紹介した先行研究から、本研究においても金属錯体への光照射を行う時間分解 THz-ATR 分光によって 3 章で述べた実験結果で得られた RuH-BIH, OsMe-BIH 間の分子間振動(0.3 THz 以下, 0.66 THz)に対応する振動モードが高周波数側にシフトする現象が観測できると考えている。そのために用いる、時間分解 THz-ATR 分光の光学系を図 4-3-1 に示す。

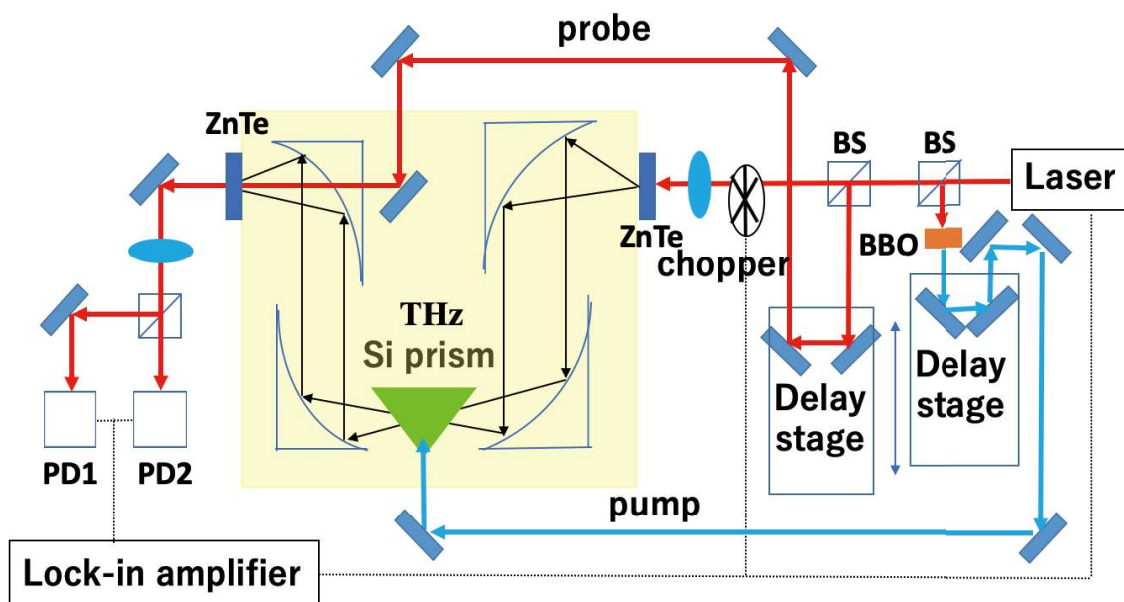


図 4-3-1 時間分解 THz-ATR の光学系の概略図。

図 4-3-1 に示した時間分解 THz-ATR の光学系は、図 2-2-8 に示した THz-ATR の光学系に、BBO 結晶を用い 800 nm のビームを 400 nm に波長変換し遅延ステージを制御することで、Si プリズム表面の試料を励起する時間を制御する機構を追加したものである。遅延ステージで試料の励起タイミングを制御することで、サブ ps スケールの光励起後のテラヘルツ波電場の時間変化を取得することができる。還元剤から金属錯体への電子移動反応中の分子間距離に対応した振動モードの時間発展を観測することで、金属錯体、還元剤間の電子移動前後の分子間距離の変化を観測できると考えられる。

ここで図 4-3-1 の光学系を用いると、図 4-3-2 のような測定結果が得られると考えられる。0.3 THz 以下に観測された観測されていた OsMe 錯体と還元剤間

の振動モードのシフト後の振動モードは、OsMe 錯体の電子移動反応速度 k_q が RuH 錯体よりも 1/35 倍程度小さいことから、OsMe 錯体が RuH 錯体と比較して還元剤により大きく近づく必要があると考えられる。そのため RuH 錯体の振動ピークのシフト後の振動モードよりも、OsMe 錯体の振動モードのシフト後の振動モードは高周波数にあることが予想される。

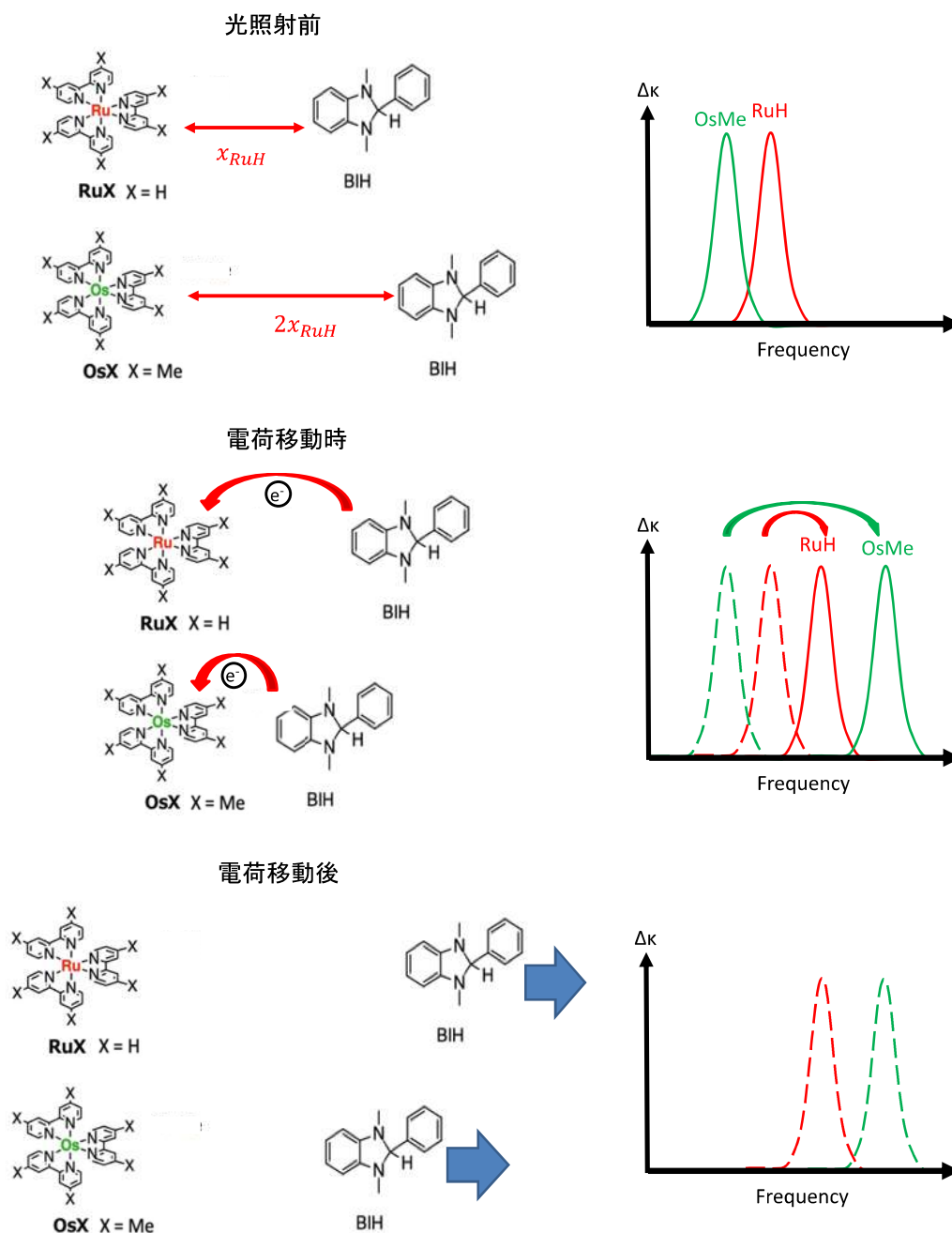


図 4-3-2 光照射前後の金属錯体と還元剤間の位置関係と対応する吸収スペクトルの予想される模式図(スペクトル形状は任意である)。

このような実験結果が得られた場合、RuH 錯体が OsMe 錯体に比べて 10 倍以上 エスケープ収率が高い原因が、還元剤から金属錯体への電子移動が行われる際の分子間距離に差があると結論付けることができる。このことによって、同程度の $-\Delta G_{BET}$ を持つにも関わらず OsMe 錯体の方が RuH 錯体よりも逆電子移動過程が起こりやすくなっており、Ru 錯体と Os 錯体の量子効率が大きく異なる原因の一つといえることになる。

5 まとめ

人工光合成系物質である二つの金属錯体 RuH, OsMe 錯体は、非常に似た構造を持つにも関わらず、量子効率 ϕ_{OER} ($\phi_{OER} = \eta_q \times \phi_{esc}$)が約 70 倍もの違いがある。量子効率 ϕ_{OER} の中でも、還元剤から金属錯体への電子移動後の金属錯体が一電子還元種となる割合を表す、エスケープ収率 ϕ_{esc} が 10 倍程度異なる。本研究では、この原因の一つとして、還元剤から金属錯体への電子移動反応過程が行われる際の分子間距離の変化に差があると考え、テラヘルツ波全反射減衰分光によって分子間振動モードのピークを観測し、その吸収ピークの振動数から分子間距離の比を導出した。実験の結果、RuH 錯体と還元剤 BIH との分子間振動に対応する吸収ピークが 0.66 THz、OsMe 錯体と還元剤 BIH 間の吸収ピークが 0.3 THz 以下にあることがわかった。

この分子間振動モードの振動数の比から、金属錯体と還元剤間の分子間距離の比は、RuH 錯体の方が OsMe 錯体より約 1/1.7 になっているという結果が得られた。導出した金属錯体と還元剤の距離の比から電子移動過程の起こりやすさを調べると、4 倍程度 RuH 錯体の方が OsMe 錯体よりも電子移動過程を起こしやすいことがわかった。このことから 2 つの非常によく似た金属錯体 RuH, OsMe 錯体が 70 倍もの量子効率の差の原因の 1 つは、光照射前の金属錯体と還元剤の分子間距離に差があることと結論づけられた。

今後は時間分解測定を行うことで光照射後の金属錯体と還元剤間の分子間距離の変化を観測することでより詳細に電子移動反応過程を調べる予定である。

参考文献

- (1) H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru and O. Ishitani, *Adv. Inorg. Chem.* **63**, 137 (2011).
- (2) T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa, and O. Ishitani, *Top. Curr. Chem.* **303**, 151 (2011).
- (3) T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16825 (2013).
- (4) N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 15729 (2006).
- (5) T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **110**, 6474 (2010).
- (6) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Sus. Chem.* **1**, 26 (2008).
- (7) D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **45**, 767 (2012).
- (8) H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 346 (2010).
- (9) J. Hawecker, J. M. Lehn, and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta.* **69**, 1065 (1986).
- (10) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **46**, 159 (1982).
- (11) C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi and D. Geiger, *Organometallics* **4**, 2161 (1985).
- (12) C. Kutal, A. J. Corbin and G. Ferraudi, *Organometallics* **6**, 553 (1987).
- (13) P. Kurz , B. Probst, B. Spingler and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **15**, 2966 (2006).
- (14) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023 (2008).
- (15) G. Sahara and O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **54**, 5096 (2014).
- (16) Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto and O. Ishitani, *J. Catal.* **22**, 304 (2013).
- (17) S. Sato, Y. Matubara, K. Koike, M. Falkenström, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Fukazawa, S. Koshihara, K. Onda and O. Ishitani, *Chem. A. Eur. J.* **18**, 15722 (2012).
- (18) https://www.titech.ac.jp/english/research/stories/faces15_ishitani.html.
- (19) K. Ozawa, Y. Tamaki, K. Kamogawa, K. Koike, and O. Ishitani, *J. Chem. Phys.* **153**, 154302 (2020)
- (20) http://www2.riken.jp/lab/THz-img/annual_gas.htm.
- (21) P. N. Nguyen, H. Watanabe, Y. Tamaki, O. Ishitani and S. Kimura, *Sci. Rep.* **9**, 11772 (2019).
- (22) http://fir.u-fukui.ac.jp/thzlab/files/Lectures/Tani/THz_note.pdf
- (23) P. C. M. Planken, H. K. Nienhuys, H. J. Bakker and T. Wenckebach, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** 18 (2001).
- (24) *CRC Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology*, pp. 497-505.
- (25) A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2321 (1996).
- (26) Uffe Møller, D. G. Cooke, K. Tanaka, and P. U. Jepsen, *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 9

- (2009).
- (27) D. A. Newnham and P. F. Taday, *Appl. Spectrosc.* **62**, 4 (2008).
 - (28) K. Shiraga, Y. Ogawa, N. Kondo, A. Irisawa and M. Imamura, *Food. Chem.* **140**, 315 (2013).
 - (29) G. Takebe, Y. Kawada, K. Akiyama, H. Takamoto and M. Hiramatsu, *J. Pharm. Sci.* **102**, 4065 (2013).
 - (30) M. Nagai, H. Yada, T. Arikawa and K. Tanaka, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **27**, 4 (2006).
 - (31) N. Palka, M. Szala and E. Czerwinska, *Appl. Opt.* **55**, 4575 (2016).
 - (32) A. Soltani, D. Jahn, L. Duschek, E. Castro-Camus, M. Koch and W. Withayachumnankul, *IEEE. Trans. Terahertz. Sci. Technol.* Vol. **6**, 32 (2016).
 - (33) 佐々木陽一、石谷治編著、金属錯体の光化学、三共出版 (2007).

謝辞

本研究は多くの方々のご協力で遂行されました。まず初めに、東京工業大学の石谷治教授、小澤京平博士には、本研究で用いた試料を作成頂き、大変感謝しています。

木村研究室の木村真一先生には、日頃のセミナーや本論文の執筆にあたりご指導頂き、大変お世話になりました。自身が気づかなかった鋭いご指摘を頂き、より深く考察する大切さを教わり、大変感謝しています。また本研究を遂行するにあたり、直接ご指導いただいた渡邊浩先生には、研究に対するアドバイスや物理的な考え方など多くのことをご指導いただき、大変感謝しています。研究や考察で行き詰まった際にも一緒に考え納得できるまで議論してくださり、より楽しく研究することができました。大坪嘉之先生には、物質の構造などのミクロな物性に対する質問に丁寧に答えて頂き、大変感謝しています。渡辺純二先生には、自身が気になった測定方法の原理や仕組みについてご教授頂き、大変感謝しています。

他の学生の皆様や秘書の橋本朋子さんには、公私共に多くの場面で支えて頂きました。大変感謝しています。

最後になりますが、自身の修士2年間で実りある充実した時間になったのは、関わった全ての方のおかげであると実感しており、大変感謝しています。