

# 理化学研究所 ニュース

Nov.—1977

No. 48

## レーザー誘起化学のためのレーザー分光

レーザーは20世紀最大の発明の一つともいわれ、現在非常に優れた道具としていろいろな分野の人々に利用されており、今後もこの応用範囲は広がるものと思います。これらはレーザー光が優れた性質、(1)単位面積当たりの光強度を極めて高くすることができる。(2)単色性が良い。(3)波として光の空間的位相制御ができる。(4)波の伝送に関する時間的位相制御ができる。を持っているからです。

理研においても、レーザー科学研究グループを設けてレーザー分光、レーザー光化学、新レーザー技術等レーザーに関する総合的な研究を行っています。

今回は、これらの研究のうち、レーザー分光に関する研究について紹介します。

試料となる物質にレーザー光を照射することによって、特定の化学反応を選択的に促進したり、場合によっては抑制したりすることができる。これがレーザー誘起化学とよばれる新しい学問分野であって、同位体や異性体の分離、新物質の合成、極微量物質の処理などに利用し得る新しい技術として注目しなければならないものである。

化学反応はいろいろな分子と他の分子との結合や分解であるが、すべての分子は、電子状態、振動状態、回転状態などの異なる無数のエネルギー状態をもっている。一般に、物質を加熱すると化学反応が促進されるが、これは、エネルギーの高い状態にある分子ほど速く反応する例が多いからである。しかしそれぞれの分子の個々のエネルギー状態によって、化学反応のときのふるまいには著しい相違がある。いま、レーザーを用いて、その発振周波数を試料分子の共鳴周波数に正確に同

調するならば、特定のエネルギー準位の分子だけを多数励起することができる。そこで、この励起分子の行う特定の化学反応だけを起こすことができる。たいていの物質はいろいろな種類の分子の混合であるが、レーザーを用いると、その中の1種類の分子だけを選んで励起し、他の分子はそのままにしておくことができるので、極めて優れた選択性をもつ化学反応を実現できるのである。

しかし、いろいろな分子の化学反応において、それぞれの分子のどの励起状態がどのようにふるまうのかという点については、これまでにはあまり知られていなかった。ある励起状態の分子が化学反応においてどんな役割を演じ、どのような反応中間体を生じて、最終的には何と何になるのかということを追求するのにも、波長分解能と時間分解能が高いレーザー分光測定が必須のものとなっている。

すなわち、レーザー誘起化学において、反応を起こすような励起状態の分子を選択的に用意するのにまず、レーザーが用いられ、次に、反応の過程を追跡し、反応中間体や反応生成物の状態を時間的に測定するのにもレーザーが用いられる。そこで、分子を選択的に効率よく励起するために高分解能レーザー分光測定のためのデータが必要であり、又、誘起された化学反応過程の研究にも高感度で高分解能レーザー分光をその他の分子レベルの検出器と共に使用する。そのために、反応に関与する諸分子のいろいろなエネルギー状態の分光学的研究方法を開発し、又、それに適したレーザーを作らなければならない。

このようなレーザー誘起化学を目的としたレーザー分光で、我々のグループの研究計画でとくに重点を置いているのは、次の4課題である。

(1) 分子の選択的励起や反応の誘起、及び反応生成物の研究に適した性能をもつレーザーの開発。

(2) 分子の励起状態における過渡現象や反応の素過程を研究するのに適したレーザー分光法の開発。

(3) 励起分子のミクロな特性、すなわち、エネルギー単位ごとの衝突断面積、光吸収断面積、蛍光寿命、量子効率、エネルギー分布、交差緩和速度などの分光学的測定。

(4) レーザー光と物質との非線形コヒーレント相互作用によって起こる分光学的新現象の研究とその応用。

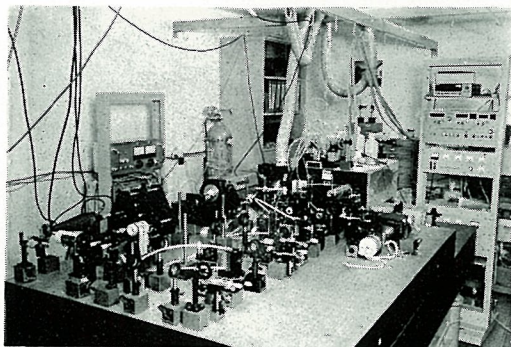


図1 分光用色素レーザー

一番うしろにあるのが窒素レーザーで、定盤の上に色素レーザー発振器、増幅器、波長制御装置、スペクトル分析器などが見える。

これらの研究課題を、具体的には次の3つの研究計画で進めている。

## 1. 色素レーザー光で電子準位に励起された分子の研究

いろいろな物質の可視域及び紫外域のスペクトルは主として電子状態の間の遷移によるものである。特に分子スペクトルでは、分子の振動と回転のために、複雑なバンドスペクトルを作っている。多数の振動電子状態の中の1つを選択的に励起するためには、波長がある程度可変で相当の出力をもつレーザーがなければならない。この目的に最も適しているのは、色素レーザー及びその出力を非線形光学効果によって周波数変換（光高調波発生）した紫外線である。

通常の色素レーザーは発振スペクトル幅が比較的広く、また出力の安定度がよくないので、我々の研究目的を達成するための高分解能色素レーザーとして、図1に示す装置を作った。この色素レーザーは高速くり返してパルス発振する窒素レーザー光で励起され、特殊プリズムのビームエクステンダーを回折格子共振器の中に入れることによって、高度の単色性と発振波長の安定性を実現している。色素の種類を変えることにより、赤、黄、緑、青など、可視域のほぼ全領域にわたって発振させることができるものである。

今後、このレーザーの波長駆動の自動化、波長マーカーの導入、増幅器と高調波発生器の制御、分光計測の自動化などを進める予定である。更に、周波数及び時間分解能の高い高性能レーザー分光計を、ミニコンによる制御計測システムとして完成し、可視と紫外の高分解能吸光スペクトル、蛍光励起スペクトル、時間分解蛍光スペクトル、各準位の寿命や励起確率などの分光学的研究を行うことにしている。これによって、分子の光吸収の過程、励起分子の量子状態、化学反応の素過程、蛍光や緩和過程の追跡など、分子の動的なふるまいを分光学的に捕らえようというのである。

## 2. 高出力赤外レーザーによる多原子分子の多光子解離

従来、光化学反応といえば、紫外線又は可視光

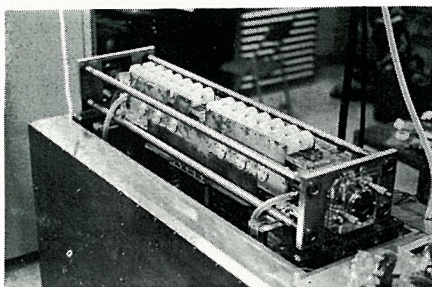


図2 横放電型炭酸ガスレーザー

このレーザーは小形であるが、10MW以上の尖頭出力で、波長  $10.6\mu\text{m}$  の赤外パルスを発振することができる。

によるものしか知られていなかった。それは、赤外線の光子エネルギーが1電子ボルト以下であるために、光化学反応を起こすのに必要なエネルギーに達しないからである。しかし、赤外レーザーの出力を集束すると、極めて高い光子密度が得られるので、1つの分子が多くの光子を同時に吸収して高い励起状態に達し、これによって分子の解離や反応を起こすことができる。特に、 $\text{CO}_2$  のパルスレーザーは、波長  $9\sim 11\mu\text{m}$  で連続可変ではないけれどもいろいろな波長の多数のスペクトル線で強く発振するので、このような多光子励起用の光源として適している。

図2は、我々の製作したいいわゆる TEA 型  $\text{CO}_2$  レーザーであって、瞬間的に高出力を得るために高い圧力の気体 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$  の混合) を用い、レーザー軸と垂直にパルス放電を行って励起するものである。上部に見える白いコンデンサーは予備電離を行うためのもので、主放電エネルギーを蓄えるコンデンサーは、高圧電源と共に下側の箱の中にある。出力は手前の丸い窓からとり出される。

このレーザーは波長  $10.6\mu\text{m}$  で10MW 以上の瞬間出力をもち、 $0.1\text{mm}$  位の大きさに集光すると、試料の各分子に対してパルス毎に10,000個以上の光子を照射し、多光子励起することができる。同時に数十という光子を吸収して励起された分子の多くは直ちに解離する。この選択的多光子解離の過程を、レーザー光の波長や強度あるいはパルス幅を変えて実験し、励起分子の発光、分解生成物の質量分析、時間分解赤外分光、非線形レーザー分光などを適用して、定量的に研究するこ

とにしている。将来、可変波長レーザー光とこの高出力 TEA 型  $\text{CO}_2$  レーザー光とを併せて照射するならば、より高い選択性をもち、しかもより高い収率で、レーザー誘起化学反応を実現できるであろう。

### 3. 不安定分子やラジカルのレーザー分光

多くの化学反応では、ラジカルなどの不安定化学種を反応中間体として生じ、そのふるまいによって反応の進行は支配されている。化学反応において重要な役割を演じるラジカルや不安定分子は寿命が短いので、これまで動的な研究はほとんど行われていなかった。レーザー分光は時間的分解能が高く、しかも感度が高いので、それらの研究に適している。分光計測によって、それらの化学活性の詳細な理解を得ようという研究である。

例えば、常温で緩慢な化学活性をもつ分子種 ( $\text{HClO}$  など) は、近赤外線励起で活性化されることが期待される。そこで、励起用及びプローブ用に余り出力の大きくない近赤外や赤外の各種レーザーを用い、高分解能の赤外励起で生じる分子の不安定特性を2重共鳴や過渡分光法を適用して研究する、これによって、励起振動モードによる解離速度の違い、解離や反応の生成物のエネルギー分布など、反応のミクロな機構を支配する因子を明らかにするのである。将来はより不安定なラジカルにまで研究対象の範囲を広げたいと思っている。

#### おわりに

レーザーは化学反応を選択的に誘起するのに極めて有力な道具であることは分ったが、どのような物質にどのようなレーザー光を当てれば、どのような化学反応が起こるのか、これから知りたいことは多い。レーザー誘起化学反応を思いのままに制御するには、どうしたらよいかを、見出して行くのが当面の重要な目標であろうと思う。

レーザー科学研究グループ

(マイクロ波物理研究室主任研究員)

霜田光一

## 開発テーマ

## エレクトレットの研究と応用

## エレクトレット

エレクトレットはマグネットに対応する言葉で、半永久的な電気分極をもつ絶縁体のことです。強いて訳せば電石と言えるでしょう。1919年に海軍大学の物理の教授であった江口元太郎が始めてエレクトレットを作りました。カルナウバ蠟と松脂の等量混合物を溶融し直流の高電圧を加えたまま冷却すると板状のエレクトレットが得られます。陽極に接していた面にはマイナスの表面電荷が陰極に接していた面にはプラスの表面電荷が観測され、これらはヘテロ電荷と名付けられました。数日あるいは数ヶ月の間に表面電荷は次第に減衰し、やがて反対符号になって増加し一定の値に落ち着きました。この安定な電荷はホモ電荷と名付けられました。

約50年前に作られた江口エレクトレットが2個上野の科学博物館に保存されています。表面電荷は作られた当時に比べると約15%に減少していますが、いまだに両面がプラス、マイナスに分れて分極しています。

生体高分子物理研究室には、約20年前理化学研究所で数元伊之助研究員が作成したカルナウバ蠟、松脂、それらの混合物の多数のエレクトレットが保存されており、長年月にわたる電荷減衰の追跡が行われています。

ヘテロ電荷の原因としては、高電界を与えた時不純物イオンが移動することと、双極子をもつ原子団が回転することの二つが考えられています。ホモ電荷の原因としては、高電界のために電極から電荷が注入されることと、電極と試料との隙間で放電が起こることの二つが考えられています。これら2種類の電荷の減衰時間が違うために、ヘテロ電荷からホモ電荷への反転が起こりません。

現在は絶縁性の良い高分子フィルムがエレクト

レットの材料として広く使われています。テフロンやマイラーのフィルムに高電界を加えながら高温から冷却するとか、コロナ放電を行うとか、電子線を照射するとかいろいろな方法が用いられます。エレクトレットは、電池として使うことは出来ませんが、その安定な静電界を利用する種々の応用があります。小型で性能の良いコンデンサー・マイクロホンの振動板にエレクトレットフィルムを用いると直流バイアス電圧は不必要になります。現在カセットレコーダ等に内蔵されているマイクロホンはほとんどが高分子のエレクトレットフィルムを用いています。エレクトレットフィルムやエレクトレットモーターなど新しい応用も試みられています。

エレクトレットを加熱すると、凍結された空間電荷や双極子は分子の熱運動のために解放されて次第に分極が消えてゆきます。試料をまずエレクトレット化し、両面を高感度の電流計で短絡してから加熱すると短絡回路に電流が流れます。この電流は高分子に固有の種々の軟化温度で極大値を示します。これを熱刺激電流又は脱分極電流とよんでいますが、高分子や油脂などの温度特性を測定する簡単で敏感な方法です。

当研究室ではこの方法を発展させて、エレクトレット熱分析装置を開発しました(図1)。一例として塩素化ポリエチレンフィルムの熱刺激電流の温度スペクトルを図2に示しました。 $-115^{\circ}\text{C}$ 、 $-25^{\circ}\text{C}$ 、 $+25^{\circ}\text{C}$ に存在する電流の極大値は、分子の部分的な回転運動の始まる温度、分子全体の熱運動の始まる温度(ガラス温度)、結晶内の分子の運動の始まる温度にそれぞれ対応しています。

特許702810「高分子物質の転移温度の測定法」  
特許806732「高分子物質を除いた誘電体物質の転移温度の測定法」

米国特許3680358「誘電体の転移温度の測定法」

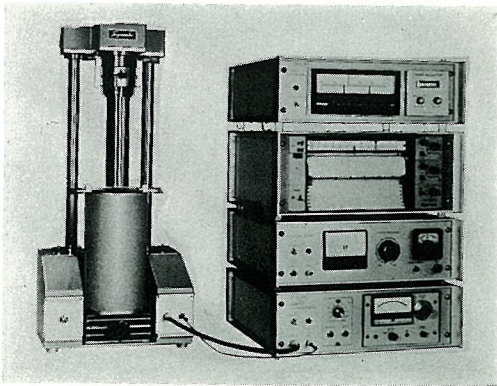


図1 エレクトレット熱分析装置

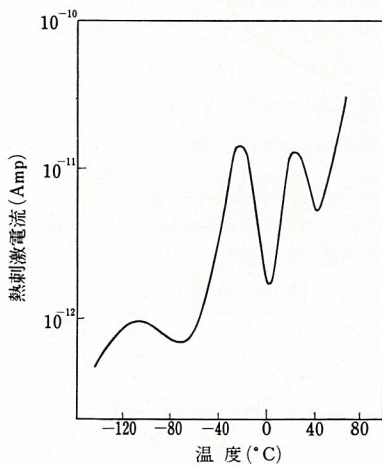


図2 塩素化ポリエチレンの熱刺激電流の温度スペクトル。

## ピエゾ電気

もともと高分子のピエゾ電気又は圧電気はセルロース、コラーゲン、ポリペプチドなどの光学活性高分子の配向系で見出され、当研究室で活発に研究されています。1969年に当研究室の研究嘱託の河合平司博士はポリ弗化ビニリデン (PVDF) やポリ塩化ビニルなどの合成高分子のエレクトレットが高い圧電率を示すことを見出しました。

PVDF の分子は図3のように  $\text{CH}_2$  と  $\text{CF}_2$  が交互につながっています。このフィルムを数倍に延伸すると分子はジグザグ型になってフィルムの面内にならび、そこで高温でフィルム面に垂直に高い電界を加えると、 $\text{CH}_2$  と  $\text{CF}_2$  の双極子が分

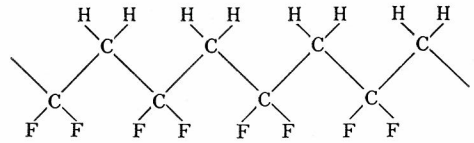


図3 ポリ弗化ビニリデン (PVDF) の分子構造

子鎖と直角方向に配向して、双極子配向による残留分極を生じます。同時に高電界下でのイオンの移動により空間電荷の分布が起こり、そのためにも残留分極が生じます。この状態でフィルムを変形させると、残留分極の変化が起こり、フィルムの両面間に電圧の変化が起これと考えられます。

PVDF エレクトレットの圧電率は水晶の10倍もあり、1 gram の力で約100mV の電圧が生じます。又広い面積のフィルムに加工できるという利点もあります。これを使ったヘッドホンや高音域スピーカーが既に市場に現れており、超音波トランスデューサー、プッシュホンやタイプライターの入力変換器など多くの応用が試みられています。

## パイロ電気

エレクトレットを加熱したり冷却したりすると表面電荷が変化します。これはパイロ電気又は焦電気とよばれています。電気石の焦電率は  $4 \times 10^{-10} \text{Coulomb/cm}^2\text{°C}$  ですが、PVDF エレクトレットの焦電率はその約6倍の大きさがあります。焦電気は残留分極が温度によって可逆的に変化するために起こります。PVDF エレクトレットを赤外線検出器や温度センサなどに利用する研究が進められています。

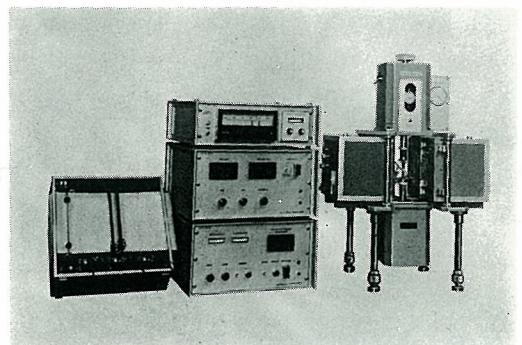


図4 複素圧電率、複素弾性率、複素誘電率の温度スペクトルの自動記録装置

### 電気力学複素量の自動記録装置

ピエゾ電気やパイロ電気をもつ高分子の物性を研究するためには、弾性率、誘電率、圧電率などの温度特性や振動数特性を詳しく調べる必要があります。高分子の特色として、弾性や誘電性の測定の場合には、刺激と応答の間に時間遅れを生ずる粘性の寄与を考慮しなくてはなりません。当研究室では、この粘性項を取り入れた複素弾性率、複素誘電率、複素圧電率の実数部と虚数部を同時に直読し、温度の関数として自動記録できる新しい装置を試作開発しました(図4)。一例としてポリ弗化ビニリデンエレクトレットフィルムの種類複素圧電率、複素弾性率及び複素誘電率の10 Hz での温度変化を測定した結果を図5に示しました。

特開昭51-75490「複素伝達関数の測定装置」

### 骨の電気成長

骨は変形すると電気を起こします。骨が応力を支えるのに都合のよい形に成長するのは骨のピエゾ電気によっています。当研究室研究嘱託の保田岩夫博士は1953年に約1  $\mu\text{A}$  の電流刺激によって骨の増殖が起こることを見出しました。骨折の接合が困難な場合、数  $\mu\text{A}$  の電流を流しておくこと治療が早められるので、現在では、臨床にも用いられ始めました。

最近当研究室では保田博士と協力してテフロンのエレクトレットフィルムを兎やラットの骨のまわりに巻いておくと新しい骨が成長し、フィルムを取り去るとそれが消失することを見出しました。ピエゾ電気をもつ合成ポリペプチドやPVDFエレクトレットのフィルムを骨の近くの筋肉に縫合しておくと、やはり骨の増殖が起こります。これはエレクトレットの分極の減衰による電流や、動物の運動によって起こるピエゾ分極のための電流が骨細胞の増殖を促進すると考えられます。

米国特許3968790「エレクトレットによる骨増殖材」

### 生体エレクトレット

髪の毛や羊毛を毛先と根元をそろえて束にして

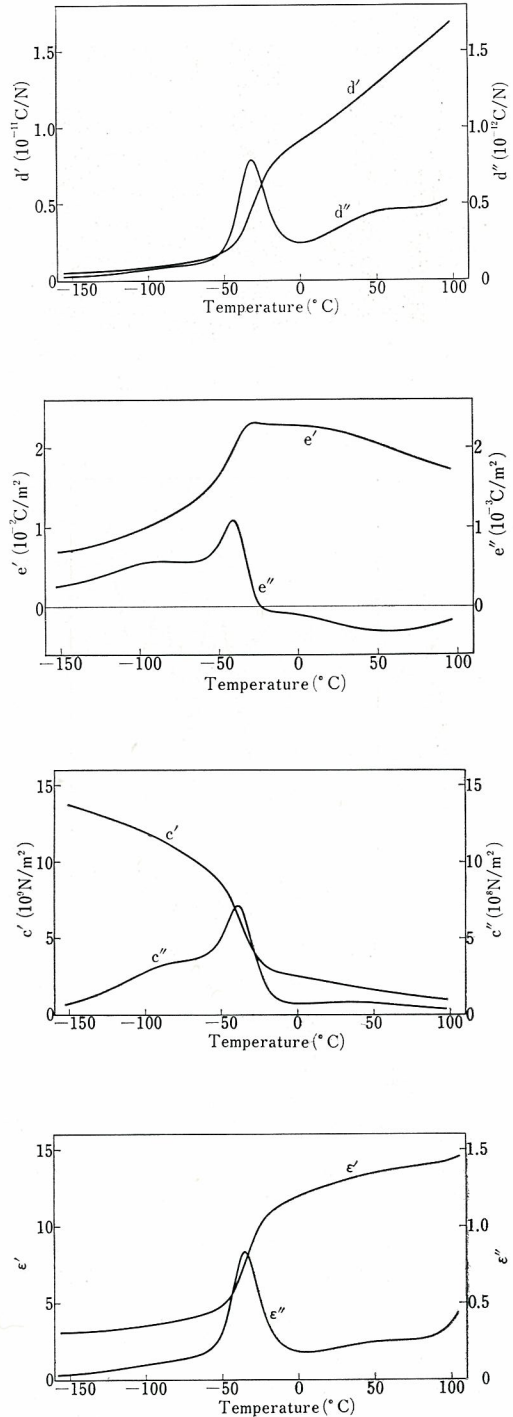


図5 ポリ弗化ビニリデンのエレクトレットフィルムの複素圧電率  $d=d'-id$  及び  $e=e'-ie''$ 、複素弾性率  $c=c'+ic''$ 、複素誘電率  $\epsilon=e'-ie''$  の温度変化の自動記録のグラフ

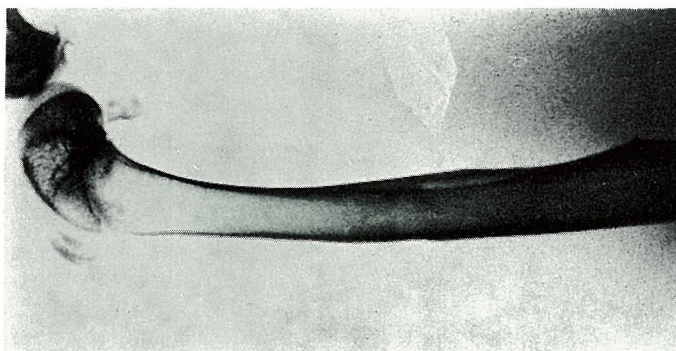


図6 兎の大腿骨のまわりにテフロンのエレクトレットフィルムを巻きつけてから1ヶ月後のX線写真。フィルムを囲んで固い骨が作られています。

固め、急に温めたり冷したりすると、毛先と根元  
の間に電圧が発生します。これは毛を作る蛋白質  
のケラチンがパイロ電気をもつからです。ケラチ  
ンの分子は多くのアミノ酸がつながって  $\alpha$ -ヘリ  
ックスというらせんの形を作っています。アミノ  
酸をつなぐペプチド結合 CONH の双極子がヘリ  
ックスの軸の方向にそろってならんでいるので、  
分子は全体として大きな双極子能率をもってい  
ることになります。この極性のある分子が集まって  
配向しているため毛には残留分極が存在します。  
変形や温度変化によって残留分極が変化すれば、  
ピエゾ電気やパイロ電気が起こります。蛋白質分  
子の配向状態では残留分極がなくても、ずり変形  
によって大きなピエゾ電気の現れることも知られ  
ています。

毛は自然の状態ではエレクトレットであると言う

ことができます。この場合には配向双極子による  
ヘテロ電荷が存在するだけであって、合成高分子  
エレクトレットに見られるような空間電荷の分布  
は存在しません。高温で蛋白質分子が変性し、ヘ  
リックスの双極子が消滅するときには大きな熱刺  
激電流の極大値が観測されます。自然状態での双  
極子の配向は角や針(ケラケン)、骨や腱(コラー  
ゲン)、えびやかにの殻(キチン)などの動植物  
の種々の組織に存在し、生体のピエゾ電気やパイ  
ロ電気の原因になっています。又この極性配向が  
生体組織の生長の方向と関連をもっています。

生体高分子物理研究室  
主任研究員 深田 栄一

(開発テーマの欄に対するお問い合わせは開発調査室  
へお寄せください。)



## 「とらえどころのない話」

先日30年ぶりに宝塚歌劇を観る機会があった。30年ぶりであるから奮発して一番良い席を買った。2階最前列の舞台全体をみわたせる場所から

みた、創立50周年記念というモン・パリは華麗でなかなかのものであった。現在の花組のトップスターは安奈淳をはじめとする3人であるらしかった。これは華やかな衣裳の踊り手たちの中でも一きわキンキラキンの格好をしていていつも中心にいるからすぐわかった。ところがその他の出演者となるともうわからない。次から次へと現れる。ときには一度に30人位の踊り手達が全く同じ衣裳で現れると、その個々の区別が非常につきにくい。数年にわたる養成所とその後の厳しい訓練の賜物か、皆同じ様に歌がうまく、同じ様にきびきびと踊り、同じ様なメイクアップとプロポーションで、脚だって同じ様にスラリとしているのである。おまけに彼女達は、早いテンポの音楽のときには相当に激しく舞台の上を踊り回ってお互いの位置をたえずいれかえるからややこしい。普通ならここで、美女を識別する自分の能力の低さにガッカリするところだろうが、私は平気であった。こんな事は最近の有機金属化学の分野では日常茶飯事なのだから。

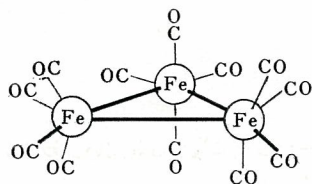


図 a

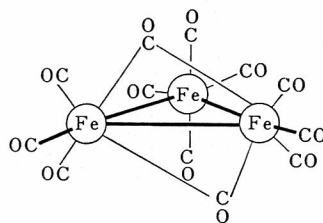


図 b

一つだけ例を挙げさせて戴く。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  という、昔からよく知られた鉄の一酸化炭素錯体があるが、その構造は最近になってやっと明らかになってきた。溶液中では基本的には(a)図のような骨格をもっている。その不規則性の故に困難であった結晶のX線解析も最近成功し、固体状態では(b)図の構造であって、トップスターの間で二人の踊り子が位置をいれかえる、その途中の状態がキャッチされた。すなわち、三角形底辺の右の鉄に所属していた一酸化炭素の中1ケが左のFeに移り同時に左のFeに属していたCOの1ケが右のFeへと移りつつある状態と考えられる。溶液中ではこの位置のいれかえが次々と非常な速さでおこり結果的には12ケのCOすべてが全く同じにみえて区別がつかなくなってしまう。この素速い位置交換は $-160^\circ\text{C}$ に冷却してもさして衰えをみせないというからすごい。従って溶液中の本当の構造となると(a)や(b)やそして恐らくはさらに別の構造の重ね合わさったものであり、とても単純明快な構造式で示される性質のものではない。Fictileと呼ばれるこれら一連の現象は、あわただしくゆれ動いてとらえどころのない現代の世相を反映しているかのようである。

有機化学第1研究室  
研究員 若槻康雄