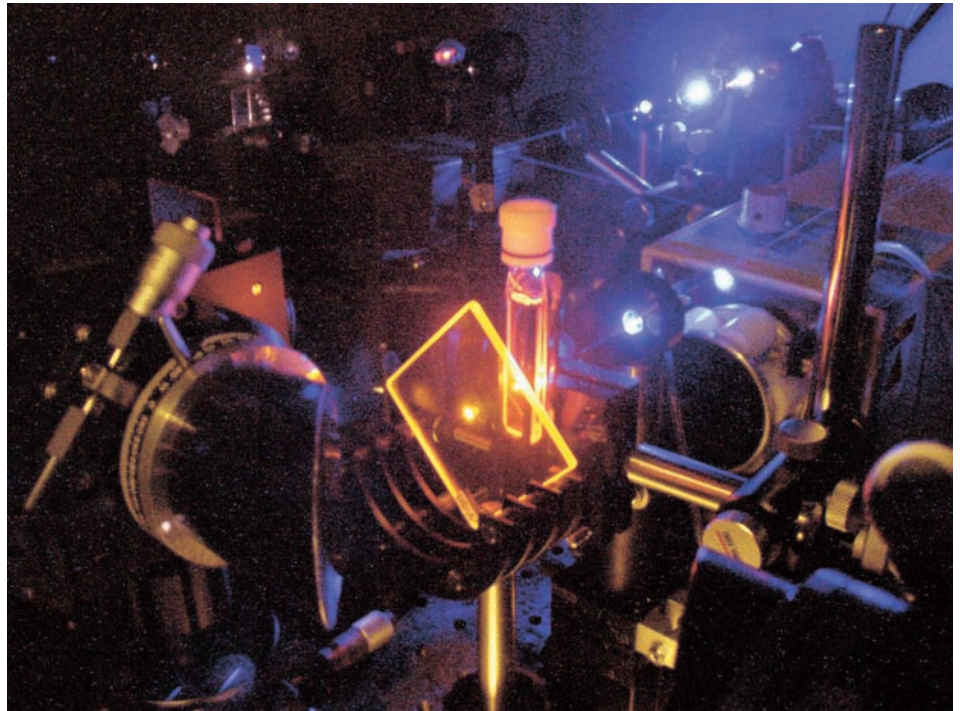


2003, May.

No. 182

CONTENTS

- 光合成モデル系の超高速電子移動
- 電気学会優秀論文発表賞受賞
- レーザー放電誘導実験の研究成果表彰される
- 『光と蔭』勝てば官軍
- 新入研究員紹介レーザービーム伝送研究チーム研究員 山浦道照



【写真】観測時の様子

光合成モデル系の超高速電子移動

レーザーバイオ科学研究チーム 谷口誠治

植物中で起こる光合成は太陽光エネルギーを化学的エネルギーに変換する効率の良い反応として知られている。その初期段階では、光合成反応中心と呼ばれる分子集合体内での光誘起電子移動反応により光エネルギーを電気的エネルギーに高効率に変換する過程が起こり、これによって得られる高い酸化還元力により有機物の合成など化学エネルギーへの変換が行われる。その意味でこの反応は生命の根幹を成す重要な過程である。われわれの研究チームでは、これら光誘起電子移動のメカニズムを、光合成モデル系を用いた超高速レーザー分光により調べる研究を行ってきた。以下にこれまでの研究について述べる。

光合成モデル系

電子移動のメカニズムを調べるための方策として光合成反応中心に類似した化合物(光合成モデル)を用いた研究がある。光合成モデルは基本的に光を受容して電子移動の起点となる分子と電子を受容(アクセプター)あるいは供給(ドナー)する分子に

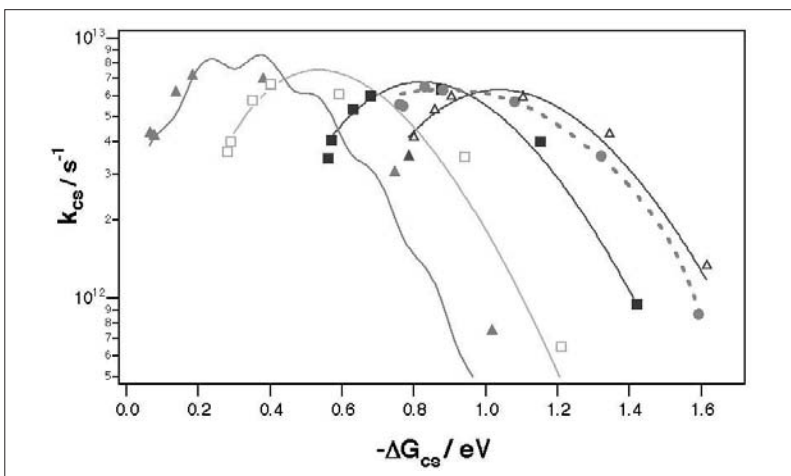
より構成され、分子の組み合わせやこれらの分子間の距離、配向などを変化させた分子設計が可能である。

高次 S_2 励起状態からの電子移動過程

電子移動の基本的な理論にR.A.Marcusらによる電子移動のエネルギーギャップ則がある。エネルギーギャップとは光励

次ページへつづく▶

起状態と電子移動により電荷が分離した状態の持つエネルギーの差であり、電子移動の速度はこのエネルギーの差によって変化する。この理論ではエネルギーギャップと共に電子移動速度は増加するもの (normal region) あるところで速度の増加は止まり (top region) さらにエネルギーギャップが増加すると逆に今度は電子移動速度は減少方向に転ずる (inverted region) “ベル型”の依存性)。しかし実際のモデル系の実験では、観測される電荷分離速度のエネルギーギャップ依存性はnormal regionからtop region、また電荷再結合による逆電子移動の速度はinverted regionのみであり、このような依存性を明確に示した報告はなかった。そこでわれわれは、亜鉛ポルフィリン(Zinc-5,15-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-porphyrin, ZP)を用いたモデル系を設計した。この構造を持つポルフィリンは第二電子励起状態 (S_2 励起エネルギーは約2.9eV) を持ち、 S_2 状態からの電子移動を観測することでこれまでより大きなエネルギーギャップ条件下での実験データが得られる。電子アクセプターにはフタルイミドおよびその誘導体を用い、各分子の還元力の違いによりエネルギーギャップは変化する(図1)。

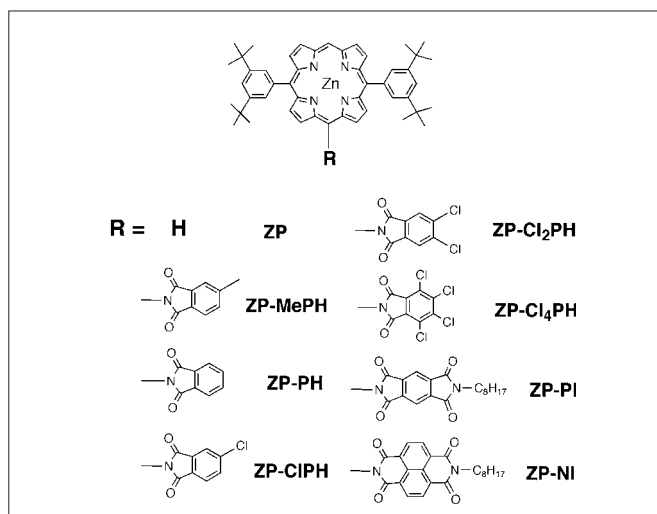


【図2】 S_2 状態からの電荷分離速度のエネルギーギャップ依存性。実線は理論式によるfitting、なお破線は目線によるもの。
 溶媒： \blacktriangle : MCH、 \square : Tol、 \circ : THF、 \blacklozenge : MeCN、 \times : EtOH

観測時の様子)。

電荷分離速度のエネルギーギャップ依存性と溶媒効果

測定の結果、 S_2 蛍光は指数関数で減衰し、電子アクセプターを結合した系ではその寿命はアクセプターの種類により約130fsから800fsまで変化し、 S_2 状態からも超高速電荷分離反応が起こることが分かった。これらの寿命の変化から求めた電荷分離速度を計算により見積もったエネルギーギャップについてプロットした図を示す(図2)。溶媒として極性の異なるメチルシクロヘキサン(MCH)、トルエン(Tol)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル(MeCN)を用いた。また、水素結合性溶媒であるエタノール(EtOH)を用い、周囲の環境場による電荷分離速度のエネルギーギャップ依存性についても検討した。エタノールを除く全ての溶媒で依存性はベル型を示していることが明確となっていることが分かる。比較的高い極性のTHF、MeCNについてはこの種の研究によく用いられるMarcus-Jortner式(図中実線)との比較的良好一致が認められるが、極性が低くなる(Tol、MCH)につれ理論式との不一致が認められるようになる。一方EtOHでは、normal regionでの電荷分離が明確ではなく、他の溶媒とは依存性が異なっている。これらについてさらに調べるため、normal regionで電荷分離するZP-MePHのEtOHとMCHの混合溶媒中での S_2 蛍光の観測を行った。その結果、EtOH/MCH : 1/10 ~ 1/100 v/v中で約130fsの減衰を示し、それぞれの純溶媒中での減衰寿命(EtOH中で170fs、MCH中で210fs)に比べ寿命が短くなることから、混合溶媒中では電荷分離がある程度促進されている可能性がある。これらの結果は電子移動の促進に分子系とアルコールの水素結合相互作用が関連している(純アルコールの場合は溶媒同士の水素結合により分子系との相互作用がやや弱くなる)といった描像を示唆しているが、アルコールの溶媒和過程は局所的なものを含め複雑であり、これらの挙動を説明するため現在さらに詳細に研究を行っている。なお、図1のモデル系は京都大学大学院理学研究科大須賀研究室で合成されたものであり、御協力に感謝する。



【図1】光合成モデル系

蛍光アップコンバージョン法による時間分解測定

この構造のポルフィリンは S_2 状態からの蛍光がみられることから、この蛍光を実時間観測できれば、電荷分離による蛍光寿命の変化を観測することで電子移動速度を算出できる。ただし亜鉛ポルフィリンの S_2 状態からの寿命は約2.5ピコ (10^{-12})秒であり、蛍光の実時間観測には高い時間分解能が必要とされる。われわれはこの観測に対しフェムト秒レーザーパルスを用いた蛍光アップコンバージョン法を用いている。この方法はフェムト秒 (10^{-15} 秒、fs) の時間分解能での蛍光の実時間観測が可能である現在ほぼ唯一の方法である。われわれの作成したシステムでは最高で約110fsの時間分解能での観測が可能である(写真は

【電気学会優秀論文発表賞受賞】

レーザー放電誘導実験の研究成果表章される

レーザービーム伝送チーム 研究員 島田義則

ストリーマー進展に必要なプラズマ密度

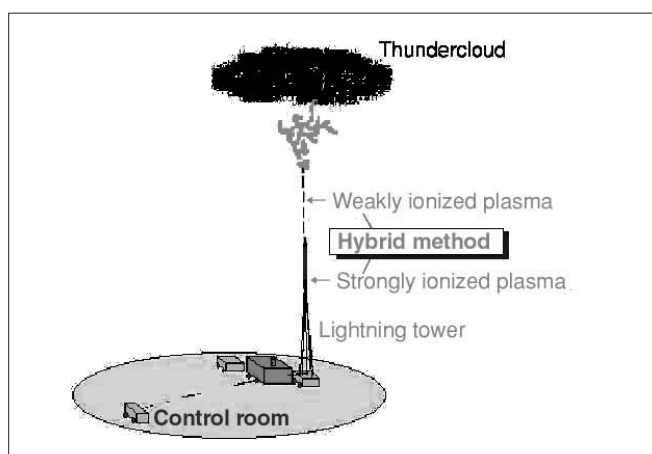
当研究所で実験を行っている江坂知久君(大阪大学大学院工学研究科)が「レーザー誘雷における高出力紫外光レーザーを用いた放電誘導実験」で平成14年度優秀論文発表賞を受賞した。この賞は研究会などにおいて優秀な発表に対して贈られる賞であり、受賞資格は35才以下の若手研究者を対象とするものである。

江坂君は島田義則研究員、内田成明主任研究員と共にレーザー誘雷の研究を行っており、今回は強電離、弱電離プラズマを用いたハイブリッド放電実験で、ストリーマーの先端電界計測によってストリーマー進展に必要なプラズマ密度を評価したことによる受賞である。

レーザー誘雷概念

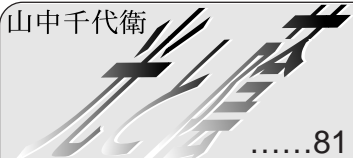
レーザー誘雷は、レーザーにより生成されるプラズマを雷雲へ向け直線状に生成することで、雷を意図した場所へ安全に放電させるという避雷技術の一つである。われわれ研究グループでは赤外、紫外域レーザーを用いて生成される、強電離・弱電離プラズマチャンネルを直列に繋ぎ合わせたハイブリッド方式を用いてレーザー誘雷の実用化を目指して実験を行っている。

強電離プラズマは放電をトリガーするために用いられ、弱電離プラズマは低エネルギーで進展した放電を誘導することに用いられる。この方式を用いることにより、少ないエネルギーで長尺にわたって放電を誘導することができる利点がある。(図1)



【図1】強電離・弱電離プラズマチャンネルを用いたレーザー誘雷の概念図

山中千代衛



勝てば官軍

道理に合わなくても勝てば正義になり、道理に合っても負ければ不正なものにされる戦の現実をいう。その典型は明治10年(1877年)の日本最後の内戦、西南の

役であろう。明治政府に対する不平士族の最大にして絶後の蜂起である。西郷隆盛が征韓論に敗れて官職を辞し、鹿児島に設立した私学校の生徒が中心になって2月に挙兵したが、熊本城の攻略に手間どっている間に、かつての薩摩の同僚大久保利通らの指揮する政府軍の反撃にあって敗れ、9月に隆盛が自刃して終わった。

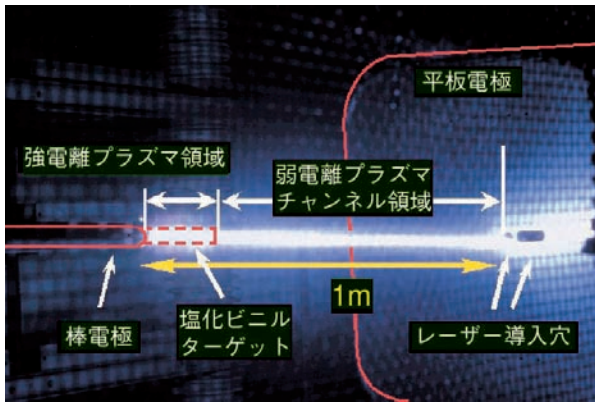
以来国内で人びとが相戦う内戦は終止符がうたれ、自由民権運動に移行したのである。この「勝てば官軍」というパターンは無言の圧力を持ってわれわれに迫ってくるものがある。そんな論理はいけ好かないという識者もおられるようだが戦という凶器が機能する場合は正に結果がすべてとなる。

第一次世界大戦然り、大東亜戦争然り、イラク戦争に至っても然りとなる。

負者はすべての罪が問われ、勝者の正義の名で裁かれ、一方的な断罪が下される。勝者はすべて免責される。歴史を繙けば火を見るより明らかな事実である。

人間はまこと愚かな存在である。とくに政治がからむ世界は権力が決め手となる。それが「勝てば官軍、負ければ賊軍」のおきてである。そこで一言つけ加えたいのが非理法権天の旗印だ。非は理に勝つこと能わず、理は法に勝たず、法は権に勝たず、されど権も天あるを如何にせんという。だが現実には厳しい。やはり勝てば官軍、負ければ賊軍だろう。

【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】



【写真】強電離・弱電離プラズマチャンネルを用いた放電誘導写真実験装置

レーザー生成プラズマを用いた放電誘導実験を行うために、放電電極には野外におけるレーザー誘雷を模擬した棒 - 平板電極を用い、レーザーシステムは大阪大学の激光 号ガラスレーザーの1ビームを利用して、ロッド増幅器3台、KDP非線形結晶を用い赤外光レーザー約80J、4倍高調波の紫外光レーザー約8Jが得られるシステムを構築した。

弱電離プラズマ内のストリーマー進展モデル

上述のハイブリッド方式による放電誘導は、いかに少ないエネルギーで長尺のプラズマチャンネルを生成し、放電を誘導させるかがカギとなる。この課題解決のために放電誘導に必要な最低限の初期生成弱電離プラズマ密度を決定することが挙げられる。初期生成プラズマ密度と外部印加電界を変化させた場合

電気学会優秀論文発表賞
江坂知久殿

平成14年における優秀論文発表の功績を顕揚するため、創立100周年記念基金学術振興助成規程により電気学会優秀論文発表賞を贈呈します。

平成 15 年 3 月 31 日
社団法人 電 気 学 会
会 長 種 市 健



電気学会優秀論文発表賞受賞

上：賞状
左：受賞メダル

のストリーマー先端の電界密度をポッケルス電界変化計を用いて測定し、また、ストリーマー進展速度をストリークカメラを用いて計測することでストリーマー進展条件を明らかにして、それから導かれるストリーマー進展モデルを構築した。

今後の課題

今後は弱電離プラズマ密度の寿命、放電におけるストリーマー進展速度など、さらなる詳細な検討を行うことで、レーザー誘雷に必要とされるプラズマ長を達成させるためのレーザー誘雷システムを構築できると考えている。また、この賞を励みとして今後ともさらに研究に取り組み、ますますの活躍を期待する。

【新入研究員紹介】

EUV光源の研究開発を担当

レーザービーム伝送研究チーム 研究員 **山浦道照**



初めまして。今年3月に佐賀大学大学院工学系研究科博士後期課程を修了して4月1日付でレーザー技術総合研究所のレーザービーム伝送研究チームでお世話になることになりました山浦道照と申します。出身は長崎県です。佐賀大学では、山部長兵衛教授の下でレーザー誘雷技術の基礎的研究として、高繰り返しエキシマレーザーを用いて、放電誘導実験、レーザープラズマ密度の測定を主に研究致しました。

こちらの研究所ではEUV光源の研究開発を主に担当させていただくことになりました。次世代の半導体リソグラフィ光源として、非常に期待されている国家プロジェクトであり、その一員として参加させていただくことを光栄に思いつつ、今は、その期待に応えなければならないという気持ちであります。

27年間、生まれ育った九州を離れ、大阪の地に足を踏み入れたわけですが、大阪は、学会、研究会、プライベートでよく足を運んでいたのも、非常になじみがありましたし、その上、自分の好きなレーザープラズマの研究に携わることができて、まさに一石二鳥です。

まだまだ研究歴も浅く、勉強不足で何かとご迷惑をお掛けすることもあります。山中千代衛所長をはじめ、レーザー技術総合研究所の先輩研究員、阪大レーザー研の教職員の皆様、温かい御指導のほど宜しくお願い申し上げます。