

平成22年 6月 4日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18205005
 研究課題名 (和文) 高輝度コヒーレント光によるコンフォメーションダイナミックスの観測と制御
 研究課題名 (英文) Observation and control of conformation dynamics by intense coherent light
 研究代表者
 大島 康裕 (OHSHIMA YASUHIRO)
 分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授
 研究者番号：60213708

研究成果の概要 (和文)：フレキシブルに構造を変化しうる分子系についてコンフォメーション変化を量子論的現象として観測し制御することを目指して、高いコヒーレンスを有する光源を利用した周波数ならびに実時間領域の分光法によって研究を進めた。ベンゼンを含む各種クラスターにおいて大規模な配向変化運動を実験的に検証し、また、高強度非共鳴フェムト秒パルスによる分子間振動のコヒーレント励起を実現した。これらの成果は、構造異性化のコヒーレント制御に直結すると期待される。

研究成果の概要 (英文)： Coherent nonlinear spectroscopy both in frequency and real-time domains has been implemented for observation and control of conformational dynamics of molecular systems that can flexibly transform their structures. Large-amplitude orientational changes in several molecular clusters containing benzene have been identified in details, and coherent excitation of intermolecular vibrations has been realized by the irradiation of intense nonresonant ultrafast pulses. The present experimental attainments are expected to lead to coherent control of isomerization of flexible molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,100,000	3,930,000	17,030,000
2007年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
総計	35,200,000	10,560,000	45,760,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード： 分子分光

1. 研究開始当初の背景

「構造と機能の相関」＝「構造が機能を規定する」という認識は、分子レベルで物質を捉える研究において基幹的な概念である。ここで、対象の「構造」は固定的なものではなくダイナミカルに変化する。さらに、酵素

におけるコンフォメーションと反応活性との対応に代表されるように、構造変化が機能発現と直結する例も多い。この場合、構造変化は局所的なものではなく、分子全体が変形するような大局的なものであり、その変形を誘起する運動は必然的に大振幅で非調和な振動

となる。

光による異性化などは極めて長い歴史があり、固相低温マトリックス中の赤外光励起による基底状態での回転異性化誘起や、近年では、気相に単離したジペプチドの振動励起によって構造異性体間の変換が報告されている。ただし、これらはすべて熱励起もしくは高波数振動からのエネルギー移動による速度論的過程であり、非量子論的な制御法である。量子論に立脚した反応制御の研究は、1985年のTannorとRiceによる提案以来、理論的な研究が極めて盛んであり、近年になって実験的な検証例も報告されるようになった。ただし、光解離における生成物分岐比の制御に関する報告がもっぱらであり、異性化の制御例はない。また、多次元の反応座標に関する量子波束を操作して基底状態での反応の分岐比を制御するというTannorとRiceのオリジナルの方法論も実現されていないのが、研究開始時の現状であった。

2. 研究の目的

本研究は、フレキシブルに構造を変化しうる分子系について、そのコンフォメーションダイナミクスを量子力学的現象として観測し、さらにその制御を目指したものであった。対象としては、構成分子が内部で大きく配置を変えうる気相分子クラスターなどを取り上げ、以下のように、段階的に研究を進行させることを計画した。

(1) コンフォメーションの変化をもたらす一般には多次元の運動自由度について、振動準位構造を幅広いエネルギー領域で詳細に特定する。

(2) 上記の実験情報に基づいて、コンフォメーション変化に対応するポテンシャル曲面(Potential Energy Surface; PES)を決定し、運動状態の量子力学記述を確立する。

(3) 高励起量子準位へ内部状態分布を高い効率で移動する方法を開拓し、(2)の結果をもとにして構造異性化などのコンフォメーション制御を実現する。

本研究では、特に、電子基底状態におけるコンフォメーションダイナミクスに着目した。これは、室温程度の熱エネルギーで誘起される構造異性化などは、ほとんどが電子基底状態のPESで進行すること、さらに、実験的にPESを決定する上で分子軌道計算との比較は不可欠であるが、現時点では、電子基底状態に対してのみ定量的議論に耐える高精度の計算が可能であることによる。

上記目的を達成するために、高輝度のコヒーレント光の活用をキーテクノロジーとした。つまり、(1)においては「非線形高分解能コヒーレント分光」の適用によって、コヒーレンスの低い光源を利用した場合をはるかに凌駕

する測定感度を実現し、従来はゼロ点振動準位からのアクセスが不可能であったような、最安定構造から大きく変位した配置に存在確率を持つ状態の検出を目指した。ここで、高い波長分解能は、準位密度が増大する高エネルギー領域での測定に不可欠である。(3)においては「超高速非断熱過程による分布操作」の開発を目指した。これは、非共鳴な高強度フェムト秒パルスとの相互作用によって「瞬間的に」分子に撃力を加え、コンフォメーション変化をコヒーレントに誘起するものである。

3. 研究の方法

「非線形高分解能コヒーレント分光」に関しては、コヒーレント相互作用の実現に不可欠なフリーエ境界ナノ秒パルス光源の開発を進めた。具体的には、1 MHz程度の分解能を持つ連続発振リングチタンサファイアレーザーをシード光源として、その光をパルスの増幅するシステムを導入した。このレーザー光源によって、発振波長としては800 nm付近、~5 nsの時間幅、~200 MHzの周波数幅、~20 mJ/pulseのエネルギーの出力が得られた。また、単一縦モードパラメトリック増幅(OPA)システムを独自に製作した。本光源は、BBO結晶を非線形媒体として、単一縦モードナノ秒パルスNd³⁺:YAGレーザーの3倍波による励起でOPAを行うものである。その際、外部共振器型の連続発振半導体レーザーの出力を導入してインジェクションシードした。シード光の波長 ~1.05 μm 、出力 ≤ 100 mW、励起光エネルギー 50 mJ/pulseの条件で、シグナル光(~535 nm)で 2 mJ/pulse、アイドラー光(~1.05 μm)は 1 mJ/pulse程度の出力が達成できた。パルス幅は ≤ 4 ns、周波数幅は ~200 MHz程度と見積もられ、ほぼフリーエ境界パルスの条件が実現できた。さらに、シグナル光を倍周して0.2 mJ/pulse程度の紫外光(~268 nm)が得られた。

「超高速非断熱過程による分布操作」に関する新規な方法論として、再生増幅チタンサファイアレーザーの基本波出力を短焦点のレンズで希ガスシードの分子線に集光し、適当な遅延時間の後に色素レーザーの倍波によって2光子共鳴イオン化を行い、極短パルスによる分子の回転や振動の励起を状態選択的に検出する手法を開発した。そのために、飛行時間型質量分析が可能な真空チャンバーを新規に制作し、また、チタンサファイアレーザーならびに色素レーザーを整備した。特に、2008年度より、高圧パルスバルブを導入して分子の内部温度を1 K以下に冷却することが可能となった。また、1 kHzの繰り返しでデータ取得が行えるように、真空チャンバーと色素レーザーシステムを再整備した。これによって、大幅な(30倍以上)実験効率の向上が

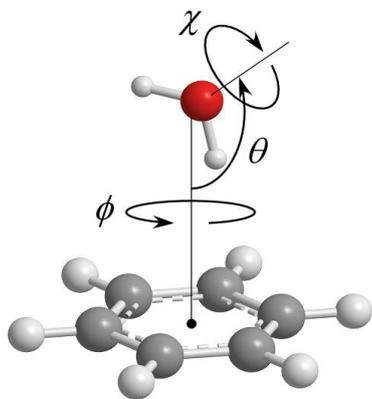
実現できた。

4. 研究成果

(1) ベンゼン-水クラスターにおける分子間振動準位構造の解明

芳香環が関与する水素結合系のプロトタイプであるベンゼン-水1:1クラスターに対して、レーザー多重共鳴の一種であるホールバーニング(HB)分光により、電子励起状態における分子間振動モードを高感度で検出した。本手法により、他の分子・クラスター由来のバンドによる障害を受けることなく、1:1クラスターの振電バンドのみを選択的に検出することができた。比較的強いポンプ光を用いることにより遷移強度の小さいバンドもS/N良く観測でき、 200 cm^{-1} の範囲にわたって10個以上のバンドが検出された。

ベンゼン-水1:1クラスターは、芳香環への π 水素結合を形成する構造(図1)であることが明らかになっている。このクラスターにおける分子間振動は、ベンゼン-水間距離の伸縮、ベンゼン平面上での水分子の横ずれ、および、水分子の内部回転の6自由度である。HBスペクトルで明瞭に観測された極めて低波数($\sim 7\text{ cm}^{-1}$)のバンドは、自由回転では縮重する準位間のエネルギー差に対応し、分子間ポテンシャルの異方性が極めて小さいことを示している。



【図1】ベンゼン-水の構造と座標

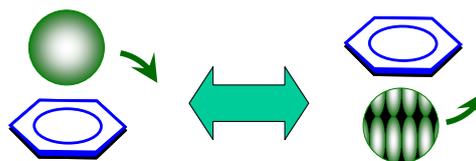
電子励起状態に比べて基底状態での分子間振動に関する情報は少ないが、紫外・赤外2重共鳴分光や誘導ラマン分光により、横ずれ基音は 44 cm^{-1} 、さらに 8 cm^{-1} にバンドの存在が明らかになっている。これらは $S_1\ 6^1$ 状態での周波数と大差なく、電子励起による分子間ポテンシャルの変化は顕著でないことが示唆された。これまでに、分子間振動の全自由度を取り入れた解析が報告されているが、本研究結果との定量的な一致は悪く、計算に用いられたモデルポテンシャルを大幅に改良する必要があることが明らかとなった。

(2) ベンゼン-ヘリウムクラスターの高分解能電子スペクトル

ベンゼンを含むような比較的大きなクラスターにおいて回転構造を明確に分離して観測するためには、ドップラーフリーの高分解能観測が不可欠である。そこで、連続発振リングチタンファイアレーザーの出力をパルス的に増幅するシステムを光源として、2波長共鳴2光子イオン化によってベンゼンならびにそのクラスターの高分解能電子スペクトルを測定した。特に、最も結合エネルギーが小さい、ヘリウムとのクラスターについて詳細な検討を行った。

観測された遷移の線幅は最小値で $\sim 250\text{ MHz}$ であり、ほぼフーリエ限界の周波数分解能が実現されていることが確認できた。また、高圧パルスノズルの利用により回転温度を 0.3 K まで冷却することが可能となったために、強度を持つ回転線の本数を大幅に制限することができ、ほぼ完全に回転構造を分離したスペクトルを得ることができた。これらの実験上の改善によって、ベンゼン-ヘリウムの1:1ならびに1:2クラスターについて、従来までの報告よりも1ケタ以上高い精度で分子定数を決定することができた。

さらに、1:1クラスターにおいては、分子間振動励起状態への振電バンドも幾つか、今回初めて観測することができた。これらのバンドは $S_1\ 6^1$ 状態へのバンドと比較すると1/100程度の強度しかなく、十分なS/Nを得るためには長時間の積算が必要であった。分子間振動が励起したバンドは、特徴的な回転線の分裂を示した。この分裂は、図2で示すような、ベンゼン環の上下をHe原子が移動する極めて大振幅な構造変形運動に関するトンネル効果に起因すると考えられる。ベンゼンとHeとの分子間相互作用ポテンシャルについては高精度の分子軌道計算が行われており、トンネル分裂の存在が予想されていたが、今回の結果によって初めて実験的な検証が得られた。なお、対応する1:2クラスターのバンドでは測定分解能を超える分裂は観測されなかった。この結果は、移動する原子数が増加するとトンネル分裂は顕著に小さくなるという理論的予想と良く一致しており、1:1クラスターで観測された回転線の分裂がトンネル効果に由来することをサポートするものである。



【図2】ベンゼン-Heのトンネル運動

(3) ナノ秒コヒーレント光源によるチャープ断熱ラマン透過法の開発

コヒーレント分布移動と呼ばれる、始状態から終状態へ 100%分布を移動する方法としては、 π パルスを用いる方法や、断熱透過と呼ばれるチャープパルス法、誘導ラマン断熱透過法 (STIRAP) 等が広く知られている。しかし、単一縦モードの光源を利用できる波長領域が限定されていることが、幅広い応用への障害となってきた。付け加えて各方法の問題点として、 π パルス法では高精度な光強度の制御、STIRAP は緩和の遅い適当な中間状態の必要性が挙げられる。本研究では、チャープパルス法を非共鳴ラマンに適用することで、光強度変動に鈍感であり、光源の波長範囲によって分子系が限定されず、容易に広い範囲の波長掃引を実現できる、チャープ断熱ラマン透過法 (CARP) を検討した。

まず、光学的 Bloch 方程式を用いた理論的解析を行った。光パルスを位相変調することで、断熱透過に適した周波数チャープが実現できることを見出し、NO 分子の回転ラマン遷移を対象としてモデル計算を行った。その結果、実験的にそれほど困難なく実現可能な光パルス条件下で、ほぼ 100%の状態分布移動が行えること、かつ、分布の効率が光強度に対して大きな依存性を有さないことが確認できた。

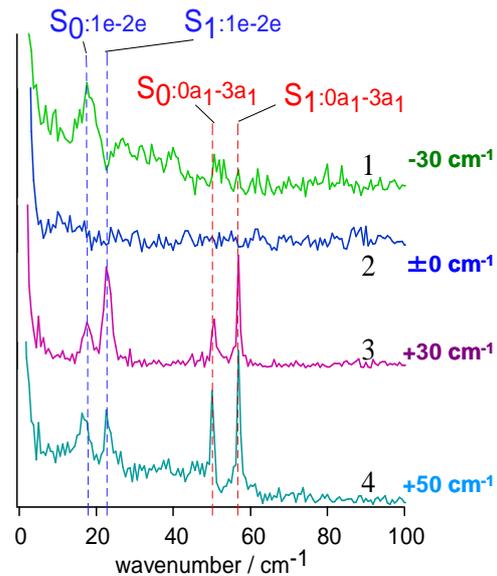
そこで、既に動作確認していた単一縦モード OPA システムを、Nd:YAG 第二高調波励起の OPA に改良した。この OPA では、外部共振器半導体レーザーからの単一縦モードの出力を、縮退近辺でシグナルもしくはアイドラーにシード光として注入することで、ラマン遷移の周波数差を持ったコヒーレントな光が同時に得られる。シード光は、励起レーザーのパルスと同期した変調波を印加した変調器に入射して位相変調することで、周波数チャープを加える。位相変調された光はポッケルスセルにより適当なパルス幅に切り出し、OPA で増幅を行うのに適切な強度までファイバー増幅器で増幅する。この 1 μm 帯の増幅には、975 nm 半導体レーザー励起の Yb 添加ファイバーを利用する。このように全システムを固体素子から構成することにより、簡便な操作性と安定な動作性能が実現できると期待される。

(4) 内部回転に関する振動量子波束の実時間観測

単結合軸周りのねじれ運動は、非調和性が高い大振幅な振動であり、コンフォーマー間の異性化や電荷移動反応と緊密に関連する場合も多い。そこで、ねじれ運動のプロトタイプであるメチル基の内部回転に着目して、大振幅な振動波束運動を実時間領域で観測する研究を行った。ここでは、2次の非線形光

学過程を利用する時間分解蛍光ディップ法 (TRFD) の開発と適用を行った。当手法は同一波長のパルス対を用いる pump-probe 分光の 1 種であるが、電子励起状態もしくは基底状態における準位間のコヒーレンスが観測される。なお、フェムト秒領域での TRFD 測定は本研究が初めてである。

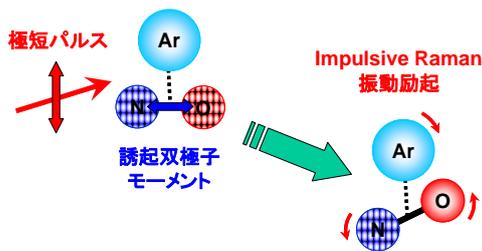
対象として、電子励起によって内部回転のポテンシャルが大きく変化するトルエン誘導体、特に、メタトルニトリルについて重点的に研究を行った。励起波長に対して TRFD スペクトルがどのような変化を示すかを系統的に検討し、電子遷移のオリジンバンドに対して長波長側を励起すると、基底状態のコヒーレンスのみが選択的に生成することなどを確認した (図 3)。これらの観測結果は、時間依存の Louville 方程式を用いた解析によって定量的に説明することができた。また、波動関数の対称性によってコヒーレンスの減衰に顕著な差異が存在することが明らかになった。この現象は、内部回転と分子全体の回転とのカップリングに起因すると考えられ、量子波束の緩和に対する外部運動自由度の影響を明確に示した例として興味深い。



【図 3】メタトルニトリルの内部回転量子波束のビート信号 (右の値は、励起波長のオリジンバンドからのずれを示す)

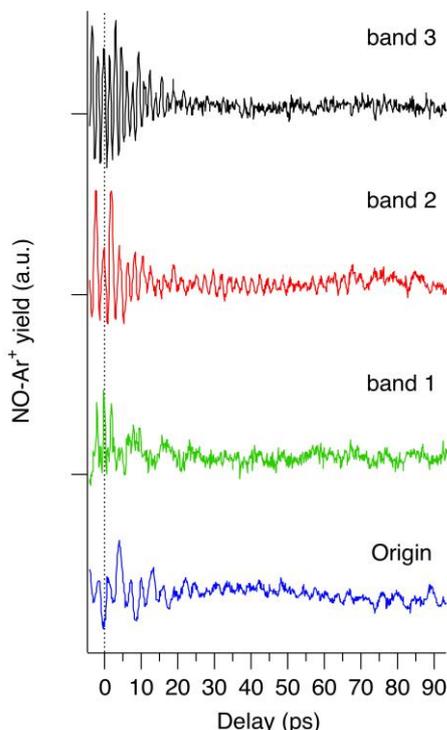
(5) 高強度非共鳴極短パルス光励起による分子間振動量子波束の生成と観測

本研究において、高強度非共鳴フェムト秒パルスを用いたインパルス的なラマン励起によってクラスターの分子間振動をコヒーレントに励起し、ナノ秒色素レーザーを用いた共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) 測定によって振動分布を状態選択的にプローブする手法を新規に開発した (図 4)。



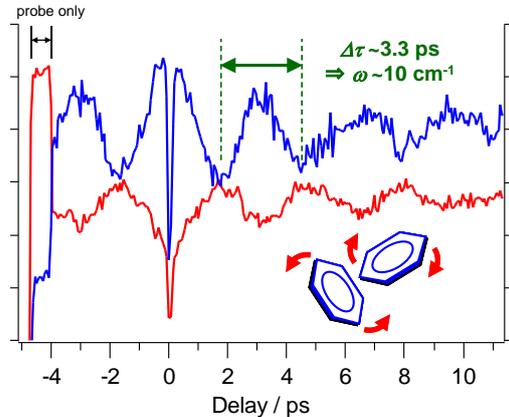
【図4】 高強度非共鳴極短パルスによる分子間振動のコヒーレント励起

具体的な対象としては、分子間相互作用ポテンシャルが精度良く決定されているNO-Ar クラスタを取り上げた。NO のA-X(0,0)遷移に対応する NO-Ar のスペクトルを測定したところ、フェムト秒パンプによって多数のホットバンドが出現した。これらは、4 ~ 30 cm^{-1} の励起エネルギーを持つ分子間振動励起状態からの遷移と帰属できた。NO-Ar の結合エネルギーは 90 cm^{-1} と見積もられており、その 1/3 にあたる領域までの分子間振動準位を実験的に検出できたことになる。さらに、振電バンドの強度をプローブしながらフェムト秒パルス対によって励起を行ったところ、明確な量子ビートが観測された(図5)。ビートの周期は、分子間振動準位間のエネルギー差に直接対応しており、プローブする振電バンドを適切に選択することによって、これまで観測されていない分子間振動励起状態を多数検出することができた。



【図5】 NO-Ar の分子間振動量子波束に関する実時間信号

同様の実験をベンゼン 2・3 量体についても行い、分子間振動量子波束に由来するビート信号を観測することができた(図6)。特に、3 量体については、分子間振動に関する初めての実験データである。観測された分子間振動はどれも低波数で、クラスター構造が大きく変化する運動に対応している。



【図6】 ベンゼン 2 量体の分子間振動

通常のプロンプ-プローブ法ではイオン化後の解離によって中性クラスターのサイズ選別が困難であるのに対して、本手法では状態選択的プローブの利点を活用することにより、クラスターサイズを明確に分離して測定することができる。このように、本手法は多様な分子系への適用の可能性を有しており、分子クラスターにおける分子間振動の実時間ダイナミクスの研究に威力を発揮すると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① M. Baba, M. Saitoh, Y. Kowaka, K. Taguma, K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, Y. Ohshima, Y.-C. Hsu, and S. H. Lin, "Vibrational and rotational structure and excited-state dynamics of pyrene," *J. Chem. Phys.* **131**, 224318-1-10 (2009). 査読有
- ② K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Ultrafast angular-momentum orientation by linearly polarized laser fields," *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223003-1-4 (2009). 査読有
- ③ Y. Semba, K. Yoshida, S. Kasahara, C.-K. Ni, Y.-C. Hsu, S. H. Lin, Y. Ohshima, and M. Baba, "Rotationally resolved ultrahigh-resolution laser spectroscopy of the $S_2 \ ^1A_1 \leftarrow S_0 \ ^1A_1$ transition of azulene," *J. Chem. Phys.* **131**, 024303-1-6 (2009). 査読有
- ④ H. Hasegawa and Y. Ohshima, "Quantum

state reconstruction of a rotational wave packet created by a nonresonant intense femtosecond laser field,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002-1-4 (2008). 査読有

- ⑤ H. Hasegawa and Y. Ohshima, “Nonadiabatic rotational excitation of benzene by nonresonant intense femtosecond laser fields,” *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148-152 (2008). 査読有
- ⑥ E. Hirota, A. Mizoguchi, Y. Ohshima, K. Katoh, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, “Interplay of methyl-group internal rotation and fine and hyperfine interaction in a free radical: Fourier transform microwave spectroscopy of acetyl radical,” *Mol. Phys.* **105**, 455-466 (2007). 査読有
- ⑦ H. Hasegawa and Y. Ohshima, “Decoding the state distribution in a nonadiabatic rotational excitation by a nonresonant intense laser field,” *Phys. Rev. A* **74**, 061401-1-4 (R) (2006). 査読有

[学会発表] (計 48 件)

- ① Y. Ohshima, Coherent rotational/vibrational dynamics of gas-phase molecules induced by intense ultrafast laser fields, *Seminar*, National Chiao Tung Univ., Hsinchu, Taiwan, 2010.3.3. (Invited)
- ② 大島康裕, 強度レーザー場によって誘起される分子振動・回転のコヒーレント光ダイナミクス, レーザー学会第30回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 大阪府豊中市, 2010. 2. 2. (招待講演)
- ③ H. Hasegawa and Y. Ohshima, “Coherent molecular rotational and vibrational dynamics induced by nonresonant intense short laser pulses,” *4th Winter School of Asian CORE Program*, Seoul National Univ., Seoul, Korea, 2009.12.14-15.
- ④ M. Hayashi and Y. Ohshima, “UV laser spectroscopy of He-benzene,” *4th Winter School of Asian CORE Program*, Seoul National Univ., Seoul, Korea, 2009.12.14-15.
- ⑤ S. Miyake and Y. Ohshima, “Chirped ns-pulse light source for adiabatic Raman passage,” *4th Winter School of Asian CORE Program*, Seoul National Univ., Seoul, Korea, 2009.12.14-15.
- ⑥ K. Kitano and Y. Ohshima, “Wavepacket manipulation of methyl-internal rotation,” *3rd Winter School of Asian CORE Program*, National Taiwan Univ., Taipei, Taiwan, 2009.1.16-19.
- ⑦ S. Miyake and Y. Ohshima, “Construction of a single-mode nanosecond optical parametric amplifier seeded by an external cavity diode laser,” *3rd Winter School of Asian CORE*

Program, National Taiwan Univ., Taipei, Taiwan, 2009.1.16-19.

- ⑧ Y. Ohshima, “Coherent rotational/vibrational dynamics of molecules induced by intense ultrafast laser fields,” *8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics*, Univ. of Western Australia, Perth, Australia, 2008.11.28. (Invited)
- ⑨ Y. Ohshima, “Coherent rotational dynamics of molecules in intense laser field,” *The 15th International School on Quantum Electronics “Laser Physics and Applications”*, Bourgas, Bulgaria, 2008.9.18. (Invited)
- ⑩ Y. Ohshima, “Nonadiabatic rotational excitation by nonresonant intense ultrafast laser fields,” *The 2nd Canada-Japan SRO-COAST Symposium on Ultrafast Intense Laser Science*, Laval Univ., Quebec, Canada, 2007.3.8. (Invited)
- ⑪ 大島康裕, クールな原子・分子の科学, 分子科学研究会シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2006. 6. 2. (招待講演)

[その他]

ホームページ

<http://www.ims.ac.jp/known/light/oshima/oshima.html>

新聞報道

雑誌論文②が下記の記事で紹介された。
科学新聞 (2010年1月1日付け)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島 康裕 (OHSHIMA YASUHIRO)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
教授
研究者番号：60213708

(2) 研究分担者

長谷川 宗良 (HASEGAWA HIROKAZU)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
助教
研究者番号：20373350