

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550001

研究課題名 (和文) シクロデキストリン包接による電子位相緩和抑制

研究課題名 (英文) Suppression of Electronic Dephasing of Guest by Cyclodextrin Encapsulation

研究代表者

佐藤 信一郎 (SATO SHINICHIRO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10262601

研究成果の概要 (和文)：超分子ナノ空間内への分子の包接現象をデコヒーレンス抑制の手段として確立させ、凝縮系における分子波動関数の量子制御の効率化を図ることが本提案のねらいである。近年、化学反応のコヒーレント制御や、分子の電子・振動状態を量子ビットとして用いた量子コンピューティングなど、超短パルスレーザーを用いて原子分子の波動関数を直接制御しようとする試みが報告されている。これらの量子制御を実現するにあたって、原子分子の波動関数がどれだけ長い間コヒーレンス (可干渉性) を保持できるかが重要となる。したがって、コヒーレンスが失われてゆく過程—デコヒーレンス (位相緩和) —の機構やダイナミクスの解明、さらにはその抑制を目指す。

ペリレン/ γ -CD 系をはじめとして、アントラセン誘導体/ β -CD 系においてナノキャビティ包接効果によって、電子状態の分子波動関数が保護され、電子位相緩和時間が延びることを見出した。この保護効果発現には CD キャビティとゲスト分子の空隙をを埋めるスペーサー分子が必須であり、スペーサー分子として、アルコール・ケトン類が有効であることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：Cyclodextrins (CD) are cyclic oligosaccharides consisting of six or more D-glucopyranose units, the interior of which forms a hydrophobic cavity. CDs are well-known in their ability to form inclusion complexes with hydrophobic molecules in aqueous solution and a number of studies have been performed about photochemical properties of various guests in the CD nanocavities. In this research, we employed the CD confinement effects as a tool to suppress an electronic decoherence of the guest wavefunction by reducing intermolecular interactions between a guest molecule and the surrounding environment. Decoherence suppression was observed as a spectral narrowing of the electronic transitions of the guests in the frequency domain or as a quantum interference signal in the time domain.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学物理、光物性、超分子化学、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

近年、化学反応のコヒーレント制御(M. Dantus et al., Chem. Rev. 104, 1813 (2004))や、分子の電子・振動状態を量子ビットとして用いた量子コンピューティング(Y. Ohtsuki, Chem. Phys. Lett. 404, 126 (2005))など、超短パルスレーザーを用いて原子分子の波動関数を直接制御しようとする試みが報告されている。これらの量子制御を実現するにあたって、原子分子の波動関数がどれだけ長い間コヒーレンス(可干渉性)を保持できるかが重要となる。したがって、コヒーレンスが失われてゆく過程—デコヒーレンス(位相緩和)—の機構やダイナミクスの解明、さらにはその抑制が必要とされている。しかし気相に比べ、凝縮系でのコヒーレント制御に関する実験的な研究はまだ数少ない。これは、凝縮系においては外界からの相互作用が多様であり、高速でデコヒーレンスが起ることが原因となっている。

提案者はこれまでに、分子の波動関数のコヒーレンスを最もシンプルに測定・制御する手段として、光学位相が制御されたフェムト秒ダブルパルス励起による波束干渉法を開発してきた(S. i. Sato et al., J. Phys. Chem. A 107, 10019-10025 (2003))。この量子干渉測定システムを用いて、常温・溶液中のペリレン、亜鉛テトラフェニルポルフィリンなどに対して量子干渉実験を行い、分子の電子状態のデコヒーレンス過程の観測に成功している。

これらの観測結果より、溶液中での多原子分子のデコヒーレンスは非常に速く(数 10 fs)、波動関数の量子制御を視野に入れた場合にはデコヒーレンスを抑制する何らかの対策が必要であることがわかった。溶液中で位相緩和の原因となる外界(溶媒分子)との相互作用を軽減し、少しでもデコヒーレンスを抑制できる超分子系を構築する目的で、シクロデキストリン(CD)に代表される、超分子ナノスペース内への分子の包接現象に着目した。直感的にはナノスペース内包接によるゲスト分子の運動や配向の制限、溶媒分子からの隔離により、デコヒーレンス過程の抑制が期待される。提案者はすでに予備実験として、典型的な芳香族分子であるペリレンを CD ナノキャビティ内に包接させた系に対して蛍光量子干渉測定を行い、CD 包接によるデコヒーレンス抑制効果の有無についての検証を行った。

2. 研究の目的

本研究では、超短パルスレーザーによる量子状態のコヒーレント制御を実現するために、

- ・分子波動関数をデコヒーレンス過程から保護する環境の探索・構築
- ・基底電子状態における振動位相緩和過程の

観測・制御技術の開発の2つを軸に研究を行う

これまでの研究から、シクロデキストリンのナノキャビティ内に分子を包接させ、周囲の溶媒分子との相互作用を軽減させることで、ターゲット分子のデコヒーレンス過程を抑制できる可能性があることが明らかとなった。CD ナノキャビティ包接現象を分子波動関数の保護手法として確立させるためには、この保護効果が、すべての CD 包接錯体系に共通して起こる現象なのか? 特定のホスト-ゲストの組み合わせにしか現れない効果なのか? という点を明らかにしなければならない。CD 系のみならず、他の超分子ナノスペースにも視野を広げ、これらの環境下でゲスト分子のデコヒーレンス過程がどのような影響を受けるのかを解明し、量子制御に最適な環境の設計指針を定める。

また、当研究室ではこれまでに、蛍光量子波束干渉法を用いて、電子状態のデコヒーレンス過程を観測する手法を確立してきた。現在の測定系では、電子状態のデコヒーレンス過程のメカニズムの解明が出来るという点で有用である。しかし「量子状態の制御」段階までの発展を考えた場合、電子状態を対象とする限りはそのデコヒーレンスの速さ(数 10 フェムト秒)がネックとなり、制御に際して困難な部分が多い。一方、分子の振動状態においては、室温でも数ピコ秒の間はコヒーレンスを保っているということが報告されている。したがって、「量子状態の制御」を視野に入れた場合には、振動状態をターゲットとした方がより現実的であると考えられる。

そこで本研究提案では、振動波束の生成法としてインパルス誘導ラマン散乱(ISRS)励起に着目する。ISRS は時間領域におけるラマン分光法の一つとして、振動波束の運動をモニターするのに用いられている(S. Matsuo et al., Chem. Phys. Lett. 264, 636 (1997))。既存の量子干渉測定系を改良し、ISRS 励起を可能にすることで、電子基底状態に振動波束を生成し、振動状態のデコヒーレンス過程の観測を行う。さらには波束運動の制御への応用も視野に入れて装置の開発を行う。

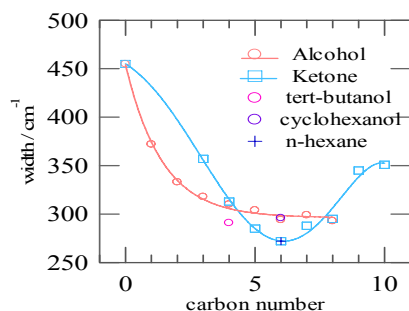
3. 研究の方法

種々の芳香族ゲスト分子系と CD の包接錯体について、蛍光、蛍光励起スペクトルの線幅先鋭化の測定をおこなった。CD 濃度を変化させることで、スペクトル先鋭化に最適な濃度比を求めると同時にホスト/ゲストの組成比も決定した。更にスパーサー分子の濃度変化から CD 中のスパーサー分子数を見積もった。スペクトルの線幅解析は、Voigt 関数を仮定したマルチピークフィッティングによりおこなった。ガウスローレンツの比率につい

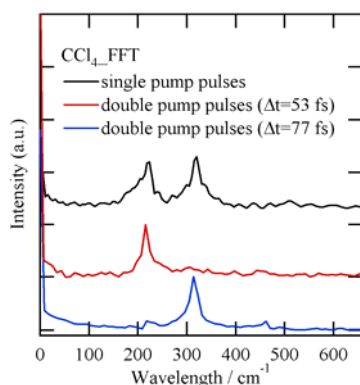
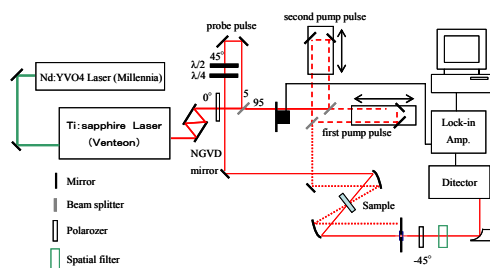
では、量子干渉測定と線幅測定の同時フィッティング法により求めた値を用いた。

4. 研究成果

(1)アントラセン誘導体/ β -CD 系およびペリレン/ γ -CD 系で電子スペクトル先鋭化がおきることを見出した。スペクトル先鋭化は、ゲスト:ホスト比が1:2のときのみ起き、1:1の場合は起きないことを確認した。アルコール、ケトン、DMSO分子がスペーサー分子として機能することを見出した。アルコールよりもケトンのほうが先鋭化の度合は大きいことを見出した。



(2)ラマン誘起カー効果 (RIKES) 分光装置の開発をおこなった。ポンプ光部分をダブルパルス化することにより、振動波束制御に成功した。



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 6 件)

①N. Miyakawa, T. Kiba, S. Sato, Self-Assembled Anthracene Dimers Formed in Aqueous Solution in the Presence of γ -Cyclodextrin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* Vol.520 PP.469-476 (2010).

②H. Kobayashi, T. Kiba, S. Sato, Enhancement of J Aggregation of Zinc Tetrphenylporphyrin in Water/Ethanol Binary Solution in the Presence of Cyclodextrin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* Vol.520 PP.448-454 (2010).

③T. Kiba, H. Suzuki, K. Hosokawa, H. Kobayashi, S. Baba, T. Kakuchi, S. Sato, Supramolecular J-aggregate assembly of a covalently linked zinc porphyrin- β -cyclodextrin conjugate in a water/ethanol binary mixture, *Journal of Physical Chemistry B* Vol.113 No.34 PP.11560-11563 (2009).

④S. Baba, Y. Enomoto, Q. Duan, T. Kiba, T. Kakuchi, S. Sato, Temperature-Sensitive Association Properties of End-Functionalized Poly(N-isopropylacrylamide) in Dilute Aqueous Solutions, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* Vol.505 PP.247-256 (2009).

⑤K. Hosokawa, Y. Miura, T. Kiba, T. Kakuchi, S. Sato, Fluorescence Resonance Energy Transfer in Host-Guest Inclusion Complexes of Cyclodextrin-Porphyrin Composite in Aqueous Solution, *Chemistry Letters* Vol.38 No.1 PP.60-61 (2008).

⑥T. Kiba, T. Kasajima, Y. Nishimura, S. Sato, Cyclodextrin Nanocavity Caging Effect on Electronic Dephasing, *ChemPhysChem* Vol.9 No.2, 241-244 (2008)

[学会発表] (計 14 件)

1. Study of intermolecular dynamics of carbon disulfide/alcohols binary solutions investigated by Raman-induced Kerr-effect spectroscopy, Shin-ichiro Sato, Takashi Hirota, Takayuki Kiba, *Pacificchem 2010* (2010.12.17 Honolulu, USA)

2. Photophysical characterization of cumarin doped poly (lactic acid) micro particles and its fabrication for bioimaging, Shigeaki Abe, Iosif D. Rosca, Takayuki Kiba, Kiyotada Hosokawa, Hirohisa Kobayashi, Satoru Nitobe, Takashi

Hirota, Tsukasa Akasaka, Motohiro Uo, Yoshinori Kuboki, Shin-Ichiro Sato and Fumio Watari, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Surface (2009.10.6 Nara, Japan).

3. Enhancement of J-aggregation of Zinc Tetraphenylporphyrin in water/ethanol binary solution in the presence of cyclodextrin encapsulation, Hirohisa Kobayashi, Takayuki Kiba, Shin-ichiro Sato

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2009) (2009.8.23-26 Jeju, Korea)

4. Self-assembled anthracene dimers formed in aqueous solution in the presence of γ -cyclodextrin, Naoyuki Miyakawa, Takayuki Kiba, Shin-ichiro Sato

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2009) (2009.8.23-26 Jeju, Korea)

5. Spectroscopic analysis of self-assembled carbocyanine-dye dimer formed in a cyclodextrin nanocavity, Takashi Hirota, Takayuki Kiba, Naoyuki Miyakawa, Shin-ichiro Sato

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2009) (2009.8.23-26 Jeju, Korea)

6. Thermally Induced cis-trans Isomerization of an End-Amide Group in Poly(N-isopropylacrylamide) as Probed by Fluorescence Spectroscopy, Shin-ichiro Sato
2009 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (2009.4.24 Taipei, Taiwan)

7. Fluorescence-Detected Quantum Interference Measurements: Electronic Dephasing of Aromatic Molecules in Solution
Takayuki Kiba, Recent Advances in Fluorescence Spectroscopic Methods for Biological and Chemical Systems, (2009.2.27 Sapporo, Japan)

8. An Extension of Redfield Theory: Inclusion of Non-Elastic Collisions, Shin-ichiro Sato
Korea-Japan Joint Forum (KJF) 2008 on Organic Materials for Electronics and Photonics (2008.10.23-25 Chitose, Japan)

9. Aggregation Behavior of Tetraphenylporphyrins in the presence of Cyclodextrins
Takayuki Kiba, Kiyotada Hosokawa, Takashi Hirota, Hirohisa Kobayashi, Shin-ichiro Sato
Korea-Japan Joint Forum (KJF) 2008 on Organic Materials for Electronics and Photonics

(2008.10.23-25 Chitose, Japan)

10. Temperature-Sensitive Association Properties of End-Functionalized Poly(N-isopropylacrylamide) in Dilute Aqueous Solutions, Shingo Baba, Yoshinobu Enomoto, Qian Duan, Takayuki Kiba, Shin-ichiro Sato, Toyoji Kakuchi, Korea-Japan Joint Forum (KJF) 2008 on Organic Materials for Electronics and Photonics (2008.10.23-25 Chitose, Japan)

11. Supramolecular J-aggregate Assembly of β -Cyclodextrin Linked Zinc Porphyrin Conjugates in Water/Ethanol Binary Mixture
Takayuki Kiba, Kiyotada Hosokawa, Hiroki Suzuki, Seiji Akimoto, Toyoji Kakuchi, Shin-ichiro Sato
XXIIInd IUPAC Symposium on Photochemistry (2008.7.28-8.1 Gothenburg, Sweden)

12. Photoinduced Electron Transfer and Aggregation Behaviour of a Zinc Porphyrin- β -Cyclodextrin Conjugates
Takayuki Kiba, Hiroki Suzuki, Kiyotada Hosokawa, Seiji Akimoto, Toyoji Kakuchi, Shin-ichiro Sato
14th International Cyclodextrins Symposium (CD 2008) (2008.5.9 Kyoto, Japan)

13. Alcohol Addition Effect on Electronic Spectral Narrowing of Perylene/ γ -Cyclodextrin complex
Megumi Sano, Takayuki Kiba, Satoru Nitobe, Kiyotada Hosokawa, Shin-ichiro Sato
14th International Cyclodextrins Symposium (CD 2008) (2008.5.8-11 Kyoto, Japan)

14. Spectroscopic study of carbocyanine-dye aggregates formed in a cyclodextrin nanocavity
Takashi Hirota, Takayuki Kiba, Shin-ichiro Sato
14th International Cyclodextrins Symposium (CD 2008) (2008.5.8-11 Kyoto, Japan)

〔図書〕 (計 1 件)

Quantum interference signal from an inhomogeneously broadened system excited by an optically phase-controlled laser-pulse pair (Coherence and Ultrashort Pulsed Laser Emission), Shin-ichiro Sato, Takayuki Kiba, INTECH (2010).

〔その他〕

ホームページ等

<http://nlm-mc.eng.hokudai.ac.jp/sp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 信一郎 (SATO SHINICHIRO)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10262601

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし