

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月4日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009年度～2011年度

課題番号：21350013

研究課題名（和文）紫外可視ハイブリッド型量子制御法の開発と光化学への応用

研究課題名（英文）Development of UV-Vis Hybrid Quantum Control and Its Application to Photochemistry

研究代表者

和田 昭英 (WADA AKIHIDE)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：20202418

研究成果の概要（和文）：

本研究では紫外から近赤外に至る複数の波長の光パルスを用いて反応の制御を行うことを目標としており、実際に紫外パルスと近赤外パルスの組合せによりシアニン色素の光異性化反応を制御できることを明らかにした。さらにその制御過程についても2パルス相関法により検討した結果、1光子過程で反応が進むことが知られているシアニン色素の反応が、反応の分岐比を制御には多光子過程が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this project, reaction control by using two ultrafast pulses in the wavelength region from near-infrared to ultraviolet has been realized on the trans-cis photoisomerization of cyanine molecules. In addition, it was revealed that, on the control of trans-cis branching ratio in the photoisomerization, the multiphoton process played an important role by asymmetric two-pulse correlation method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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：反応制御，光異性化反応，ハイブリッド型波形整形法，紫外 - 可視2パルス相関，非対称2パルス相関，シアニン色素

## 1. 研究開始当初の背景

光を用いた励起状態・反応の制御は、これまでは主に波長と強度をパラメータとして検討されてきた。しかし、これまでのレーザーの持つ時間幅（～ナノ秒）が分子の持つ時間スケール（振動周期，エネルギー緩和時間，位相緩和時間等）よりも長い場合、振動も緩和も全てひっくるめた平均的な作用し

か分子系に及ぼすことが出来なかった。しかし、近年のレーザー技術の発達により、フェムト秒オーダーの光パルスが比較的容易に発生させられるようになり、その結果、緩和時間や分子間・分子内振動の周期よりも短い時間幅のパルスが発生させられるようになった。そのような超短光パルスを用いることで、緩和前の特殊な状態の分子の観測や、分

子振動において分子が伸びた状態と縮んだ状態の選別が出来るようになった。そのような超短光パルスの特徴を活かすと、系の複数の準位を特定の位相関係を保って同時に励起（コヒーレントに励起）することで系に振動核波束を形成させることが可能なる。また、その波束を逐次的に励起・脱励起させて系の時間発展を制御することで、これまでは出来なかった制御が出来るようになって来た。このような手法の一つとして波形整形法を用いた量子制御（コヒーレント制御）と呼ばれる手法がある。

この手法の特徴・長所としては、(1) 光パルスの全てのパラメータ（周波数、強度、位相）を用いた手法であり、(2) パルス列を用いることで、パルスの繰返し周波数に一致した低波数振動モード（遠赤外領域）の選択的励起が可能であり、(3) 従来の光化学では難しかった制御や反応選択性を実現できることなどが挙げられる。一方、短所として以下のような事柄が挙げられる、

(1) 凝縮系では、位相緩和の影響で系のコヒーレンスが破壊されて制御が困難になる。(2) 他の分子との遭遇を必要とする複数の分子の関与した多分子反応には適応しにくい。(3) 気相のようなコヒーレンスの保たれる系に関して主に研究が行われている。(4) 緩和過程を通じて生成される状態は扱えない。(5) コヒーレンスを利用しているため、光分解等の単分子過程の制御に限られている。(6) 多数のパラメータを同時に扱う必要があるため、絨毯爆撃的探索が困難である。この中で特に短所の(1)と(2)は化学への応用の際には致命的といえる。また、(3)～(5)は、衝突や緩和等によるコヒーレンスの消失に起因するので手法に内在する限界と思われてきた。(6)に関しては、情報工学分野で発達した様々な回帰的最適化法を併用することで、絨毯爆撃的探索をせずともある程度の制御は実現できる段階にある。

本研究は、こういった従来の量子制御の限界を克服して化学への応用の幅を広げることが目標としている。そのため始状態から終状態に至る経路全てをコヒーレントにつないでいく必要はないと考え、“励起パルスによるインコヒーレントな実励起による励起状態の生成”と“波長可変可視制御パルスによるコヒーレントな過程による制御”を組合せたハイブリッド型量子制御の有効性と制御メカニズムを様々な手法により検討する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、波形整形法を用いた励起状態・反応の量子制御（コヒーレント制御）の適用範囲を大幅に拡大し、従来の量子制御

法だけでは困難な凝縮系の制御が可能な現実的な量子制御手法を構築することである。そのために主に励起を担うパルスとして紫外パルス、励起後の最適化制御を担うパルスとして可視-近赤外パルスの2つのパルスを用いた紫外・可視ハイブリッド型量子制御法の開発とその実際の光化学反応系への応用を行う。励起状態や反応の新しい制御法として注目されている量子制御法は、これまで十分に考慮されなかった分子や反応系のコヒーレンスを利用する方法であり、周波数のみを主パラメータとした従来の光化学的手法では困難な励起状態制御や反応制御を実現しうる手法である。しかし、この手法は始状態-終状態間をコヒーレントに誘導・制御するため、後で述べるように長所と共に短所も持ち合わせている。

本研究では、溶媒分子など周囲からの揺動が強くコヒーレンスを喪失しやすい（位相緩和の早い）凝縮系での制御や、光励起した後の緩和によって生成される状態からの制御、そして反応物同士の遭遇に時間を要する多分子反応までにも量子制御の特徴を活かした制御を実現させて、化学への応用の幅を広げることを目的とした。そのためには、(1) 紫外可視の光パルス（励起パルス）による実励起と制御パルスによる制御の併用、(2) 量子制御を行う制御パルス（波形整形パルス）に可視～近赤外の波長可変性を付与、(3) 制御パルスと励起パルスに含まれるパラメータ（波長、波形、入射タイミング等）に関する回帰的最適化、を3本の柱として、凝縮系において特定の励起状態への選択的励起や反応の制御を実験的に実現する。さらに、得られた各パラメータから得られる情報を基礎にして各種時間分解分光法を行い制御メカニズムを検討することで、新規の光化学的手法・方法論の開発と実際の光化学反応系への応用を目指すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は、2つのパルスを使って制御を行うことが1つの眼目である。そのための(1) 原理検証実験→(2) システムの構築→(3) 制御の実現→(4) 観測によるメカニズムの検討→(5) 手法・システムの改良というフィードバックループで進めていく。全体の研究の流れとして、

初年度は主に(1)原理検証実験、(2)可視領域制御パルスを用いたシステムの構築を行った。その結果、(1)原理検証実験は成功し、2つのパルスを使って制御が可能であることを実験的に示すことに成功した。そして(2)システムの構築に関しても、NOPAシステムを構築し、波長可変領域500nm～700nm、バンド幅70nm(中心波長560nm)、最大出力5  $\mu$  J/pulse(中心波長520nm)が得られ、可変域・

出力・線幅に関しては、本研究遂行において十分な性能を達成できた。しかし、pulse-to-pulse の安定性に関しては、回帰的最適化を行うには不十分なものであった。また、反応の量子制御を行うためには、2つのパルス間隔を、光の波長制度で制御できるシステムが必要である。そのために、新規光学配置によりアト秒オーダーでパルス間隔を制御する方法を開発し、その有効性を示すことができた。

次年度においては、NOPA の安定性の改善を試みたが、どうしても回帰的最適化を行うに足る安定性を実現することが出来なかったため、検出方法を変えることでS/N比の改善を試みた。その結果、位相シフト変調法 (PPM 法) を新たに開発し、この手法が2つのパルスの交差項信号を選択的に抽出できること、そして、単一项の信号を除去できる分だけバックグラウンド揺らぎによるS/N比の低下を抑えることが出来てその分だけS/N比が向上することを見出した。しかし、NOPA を用いたハイブリッド型で回帰的最適化を行うために開発した PPM 法であったが、PPM 法を用いた場合でも NOPA 出力を用いた場合は回帰的最適化に十分な S/N 比は得られなかった。そこで、まずは紫外パルス (400nm) と近赤外パルス (800nm) の2つのパルスの時間間隔を掃引することで、UV パルスと NIR パルスの時間的前後関係や時間間隔に依存した制御による紫外励起・近赤外制御によるハイブリッド型制御を試みた。その結果、紫外光と近赤外光との組合せにより、シアニン色素の光異性化反応を制御することに成功した。また、励起強度依存性から、制御メカニズムに関しては多光子励起過程が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) NIR 2 パルスによる制御

ハイブリッド型のプロトタイプとして、再生増幅器出力光を光源としてシアニン色素 (Indocyanine Green ; ICG) の過渡吸収・ブリーチの時間分解分光と 2 パルス相関の測定を行った。その結果、2本の励起パルスのフェムト秒オーダーの時間間隔の違いによって生じるダイナミクスの変化を、ナノ秒の時間遅延をつけたプローブ光により実準位の変化としてモニターできることを明らかにした。また 784nm に観測される過渡的な退色と異性体の吸収に帰属される 866nm に観測される過渡吸収とで2つの励起パルスの時間間隔に対する挙動が異なることを見出した。これは、2パルスの間隔によって、励起効率に対する異性体の生成効率が変化すること、すなわち2パルスの時間間隔を変えることで異性体の生成効率の制御が出来ることを意味している。

さらに 866nm の過渡吸収に関して2つの励起

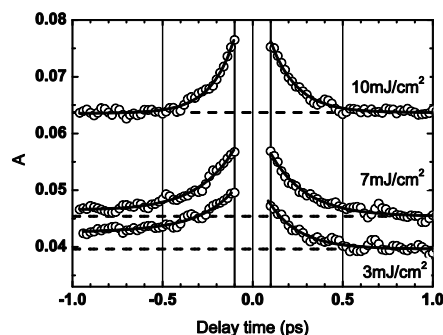


図 1-1. 過渡吸収の非対称 2 パルス相関

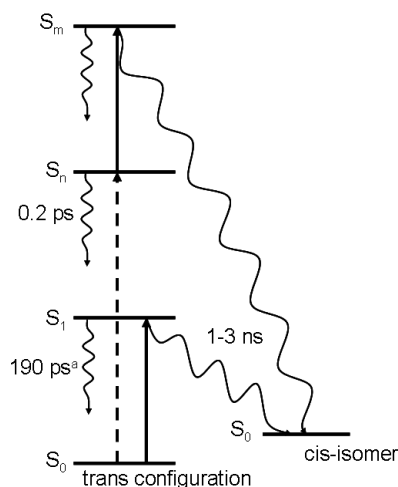


図 1-2. 異性化に至る励起過程

パルスの強度バランスを変えた非対称 2 パルス相関の測定を行った結果 (図 1-1), 時間トレースが左右で非対称になることを見出し, 図 1-2 に示すような励起過程によって異性化が進行しているモデルを提唱した。

##### (2) W 型光学回路による屈折率変化の測定

反応の量子制御を行うためには、2つのパルス間隔を、光の波長制度で制御する必要がある。そのために、図 2-1 に示すような光学配置によりアト秒オーダーでパルス間隔を制御する方法を開発し、その有効性を示すために屈折率の測定を行った。図 2-1 に示した光学遅延回路において、ハーフミラー (HM1) によりビームを2つに分けた後、それぞれのアームにセルを設置して 2 次元 (遅延時間-波長) のインターフェログラムの測定を行った。図 2-2 (a) は2つのセルに両方ともメタノールを入れた場合のインターフェログラムで、(b) は片方のセルにのみ 530nm 付近に吸収を持つ色素 (Rhodamine 6G ; R6G) を滴下した場合のインターフェログラムである。図より、吸収波長を中心にして逆方向の位相のズレが起きていることが見てとれる。この 2 次元インターフェログラムを用いて R6G の屈折率スペクトルを求めた結果を図

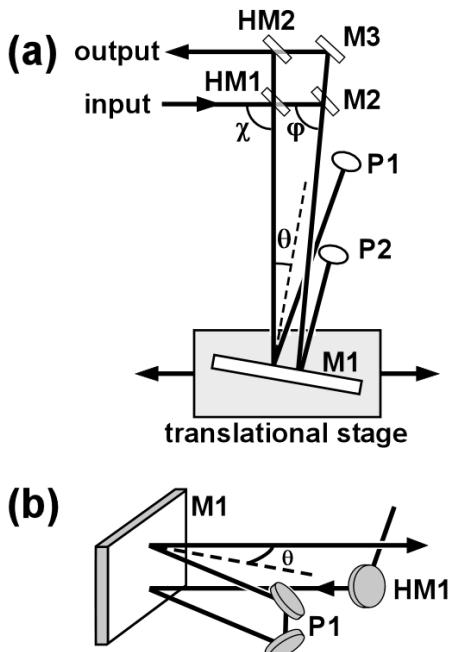


図 2-1. W 型光学遅延回路

2-3 に示す。黒線が測定から求めた屈折率スペクトルで、赤線が吸収スペクトル(400nm~800nm)に関してクラマース・クローニッヒ変換により得られた屈折率スペクトルである。スペクトル形状が相似的に良く一致していることが分った。この結果から、W 型光学遅延回路が波長オーダーでの 2 パルスの時間間隔の制御に有効であることが分った。

(3) 位相シフト変調法による交差項抽出

本研究の初期段階で 2 つの近赤外パルスの時間間隔を変えることでシアニン色素である ICG の異性化の制御が出来ることを見出

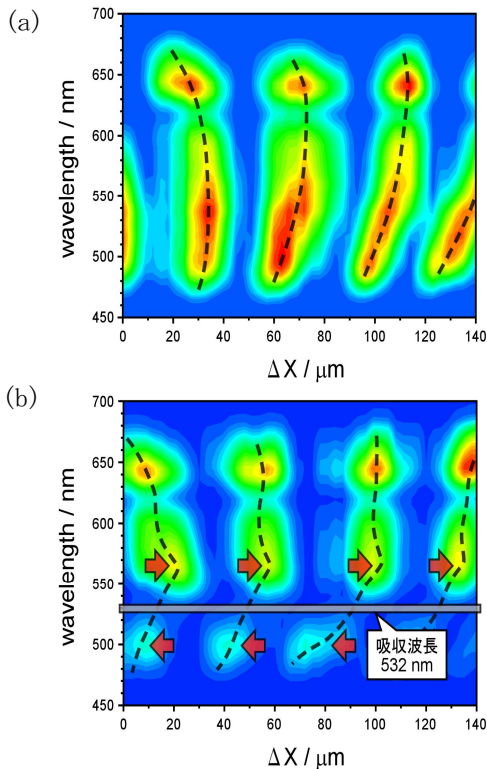


図 2-2. インターフェログラム

した。そこで、ハイブリッド型量子制御を行うために非同軸型光パラメトリック増幅(NOPA)システムを構築し、回帰的最適化による制御を試みたところ、回帰的最適化を行うためには十分な NOPA 出力の安定性を得ることがどうしても出来なかった。そこで S/N 比の向上を目的として、励起パルスと制御パルスの交差項信号のみを抽出する新規変調法(位相シフト変調法, PPM 法)を開発しその有効性を示した。

図 3-1 に本研究で開発した手法の測定配置図を示し、図 3-2 に信号をゲート検出して矩形波にした時の各信号のタイミングダイアグラムを示す。測定は、繰返し周波数 1 kHz の再生増幅器出力(波長 800nm, 繰返し 1kHz)を 2 つに分けた後に、メカニカルチョッパーにより両方とも 250Hz で変調することにより、2 パルスを 1 組とした ON/OFF を行った。このとき、片方のポンプパルスの ON/OFF は、もう片方のポンプパルスの ON/OFF に対して 1 パルス分 ( $\pi/2$ ) だけ位相をずらしてある。このような変調を行うことで、4 回に 1 回の割合でポンプパルスが重なることになる。試料からの信号(発光等)をボックスカーでピーク検出することで、個々のポンプパルスによる信号は周波数 250Hz で時比

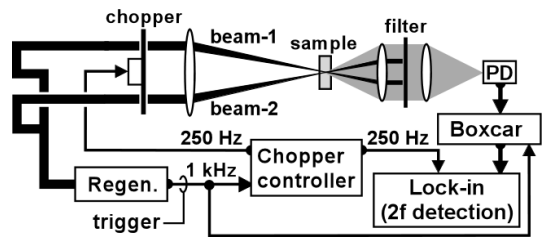


図 3-1. 測定配置

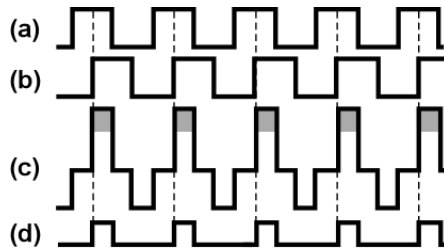


図 3-2. タイミングダイアグラム

率 (duty ratio) が 0.5 の矩形波になる(図 3-2(a), (b))。ここで 2 個のポンプパルスの両方が関与する信号がある場合、その信号は 2 個のパルスが重なった場合にのみ表れる(図 3-2(c)の灰色部分)。従って、交叉項信号は周波数 250Hz で時比率が 0.25 の矩形波になる(図 3-2(d))。時比率が 0.5 で周波数 250Hz の矩形波のフーリエ級数には 500Hz の周波数成分は含まれないが、時比率が 0.25 場合には 500Hz の周波数成分が含まれる。したがって、500Hz で位相敏感検波を行うことで交叉項成分のみを抽出することが出来る。

PPM 法の有効性を確認するために、波長 800nm のフェムト秒パルスを用いて、Rhodamine 6G の 2 光子励起蛍光の 2 パルス相関を測定した。結果を図 3-4 に示す。通常の変調法 (2 つのビームを同位相で変調) で測定した結果 (図 3-3(a)) と PPM 法により測定した結果 (図 3-3(b)) とを比べると、PPM 法により交差項のみを抽出できていることが分る。また、拡大した図 3-3(c), (d) を比べると、S/N 比が向上しているのが分る。また、図 3-3(d) の負のバックグラウンド成分は励起状態からの吸収に起因する信号であり、寿命の長い交差項も PPM 法により抽出できることが分った。

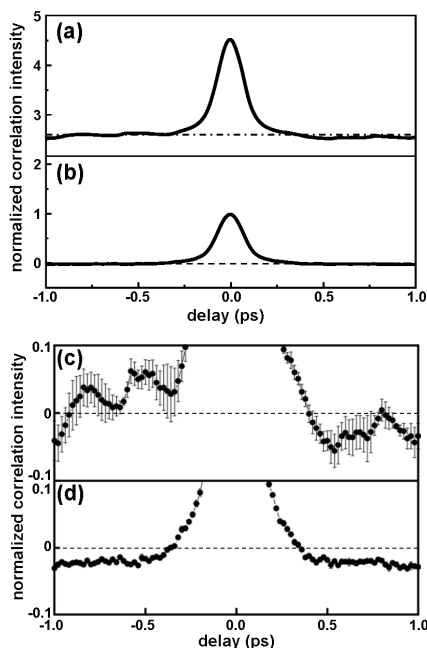


図 3-3. R6G の 2 光子蛍光の 2 パルス相関

#### (4) 紫外 - 近赤外 2 パルスによる制御

NOPA を用いたハイブリッド型で回帰的最適化を行うために開発した PPM 法であったが、PPM 法を用いた場合でも NOPA 出力を用いた場合は回帰的最適化に十分な S/N 比は得られなかった。そこで、まずは紫外パルス (400nm) と近赤外パルス (800nm) の 2 つのパルスの時間間隔を掃引することで、UV パルスと NIR パルスの時間的前後関係や時間間隔に依存した制御による紫外励起・近赤外制御によるハイブリッド型制御を試みた。

図 4-1 には ICG に関して近赤外パルスの強度を変えて得られる退色領域 ((a), 790nm) と過渡吸収領域 ((b), 870nm) における UV-NIR 2 パルス相関波形を示してある。紫外光で先に励起してから近赤外光で励起した場合 (delay<0) と、逆に近赤外光で先に励起してから紫外光で励起した場合 (delay>0) とで応答が異なることが分る。すなわち、紫外光と近赤外光とで光異性化反応における役割が異なることを意味しており、両者の前後関係

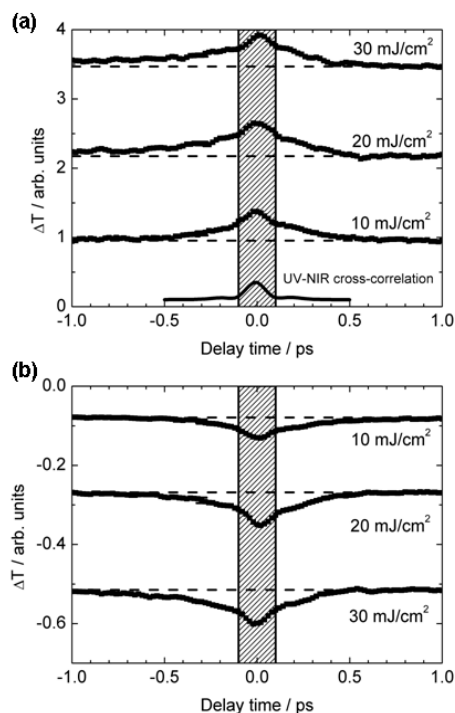


図 4-1. 振幅スペクトル

や時間間隔を変えることで光異性化効率を制御できることを意味している。そのことを明示するために、退色の強度と過渡吸収の強度の比を近赤外パルスからの紫外パルスの遅延時間に対してプロットしたものを図 4-2 に示す。図より、近赤外光強度が増加するにつれ負の遅延時間の信号強度が正の遅延時間の信号強度に比べて増加していることが分る。すなわち、紫外→近赤外励起 (delay<0) における反応過程が、逆の近赤外→紫外励起 (delay>0) の反応過程に比べて近赤外強度に敏感であり、励起に関わる近赤外光の次数が異なることを意味している。この結果を応用すれば、紫外光と近赤外光の励起の組合せにより、詳細な光異性化反応の制御が出来ることを示唆している。

この結果をより詳細に検討するために、モニター領域を可視全域に広げた実験を行った結果、560nm 付近に水素付加により共役

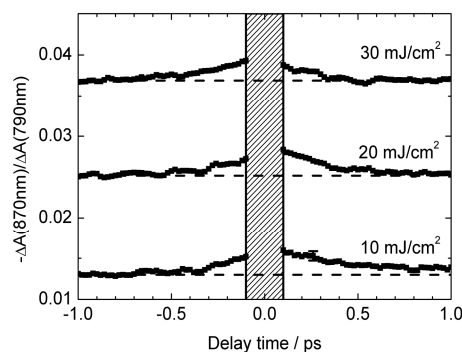


図 4-2. 振幅スペクトル

鎖が途切れたロイコ体による吸収が観測された。光異性体とロイコ体に起因する信号強度に対して近赤外光強度依存性を測定した

結果, 光異性体の信号は近赤外光の4次に比例する一方, ロイコ体は3次に比例することが明らかになった。この結果から, 励起光強度を変えるだけで, ロイコ体と光異性体(cis体)の生成割合を制御できることが分った。

#### 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4件) (総計5件)

① M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, "Control of Reaction Efficiency by Two-color Two-pulse Excitation: Photoisomerization of Indocyanine Green in Condensed Phase", *Chemical Physics Letters*(査読有り), 511, 45-50(2011)

② M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, "New photo-isomerization path of indocyanine green in condensed phase investigated by two-pump excitation", *Chemical Physics Letters*(査読有り), 499, 121-125(2010)

③ 高島月子, 冬木正紀, 和田昭英, "webカメラを用いた簡易型ビームプロファイラーの作製" *分光研究*(査読有り), 59, 20-21, (2010)

④ J. Chen, J. Kubota, A. Wada, J. N. Kondo, K. Domen, "Time-Resolved Sum Frequency Generation Reveals Adsorbate Migration between Different Surface Active Sites on Titanium Oxide/Pt(111)", *J. Am. Chem. Soc.*(査読有り), 131, 4580-4582 (2009)

[学会発表] (計9件) (総計19件)

① M. Fuyuki, "New Photo-Isomerization Path of Indocyanine Green in Condensed Phase Investigated by Two-color Two-pulse Excitation" 7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, (2012/2/4), 韓国

② 冬木正紀, 古田康一, 和田昭英, "2色2パルス励起による光異性化反応の制御と新規反応経路の開拓" 第5回分子科学討論会 (2011/9/20) 札幌

③ M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, "New Photo-Isomerization Path of Indocyanine Green in Condensed Phase Investigated by Two-pump Excitation", *New Horizon of Cluster Chemistry* (2010/10/9) 神戸

④ K. Hashimoto, M. Fuyuki, S. S. Kano, A. Wada, "Direct Measurement of Refractive Index based on 2D Interferogram", *New Horizon of Cluster Chemistry* (2010/10/9) 神戸

⑤ 橋本恭平, 冬木正紀, 狩野覚, 和田昭英, "アト秒間隔で掃引可能な干渉計を用いた2次元インターフェログラムの観測と屈折率測定", 第4回分子科学討論会 (2010/9/15) 大阪

⑥ Akihide Wada, "Optical Control of Excited State Dynamics of DTTCI by Femtosecond Shaped Pulse", *Ultrafast Dynamics Symposium* (2010/1/14) 台湾

⑦ Kyohei Hashimoto, Satoru Kano, Akihide Wada "Optical delay line for sub-femtosecond measurement", 6th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (2010/1/12) 台湾

⑧ Akihide Wada, Koichi Furuta "Two-pulse Correlation and Pulse Shaping Effect on Photoisomerization of DTTCI" 6th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (2010/1/12) 台湾

⑨ 和田昭英, 古田康一 "最適化波形整形法を用いたDTTCIの励起状態制御" 化学反応討論会 (2009/6/2) 大宮

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

和田昭英 (WADA AKIHIDE)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号: 20202418

##### (2) 研究分担者

冬木正紀 (FUYUKI MASANORI)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環重点研究部・助教

研究者番号: 40564787

##### (3) 連携研究者

狩野覚 (KANO SATORU)

法政大学・情報科学部・教授

研究者番号: 30107700