

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655015

研究課題名(和文)多光子光化学反応の観測・解析のための新規2パルス相関法の開発

研究課題名(英文)Development of new two-pulse correlation technique for observation and analysis of multiphoton reaction

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、多光子/多段階励起による励起・反応のダイナミクスを明らかにするための非対称2パルス相関法の確立と、励起・反応経路を明らかにするための白色光を用いたフーリエ変換型2次元励起スペクトル測定システムを作製した。後者はフーリエ変換方式2パルス相関法の基礎を成すシステムであり、本システムおよび非対称2パルス相関法が確立されたことで、両者を融合させた新たな励起・反応経路の観測法の確立が可能になったと考えられる。特に、フーリエ変換型2次元励起スペクトル測定システムにおいては、励起光の変調にタンデム型ファブリー・ペロー干渉計を用いることで変調強度を高めることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, two experimental techniques, namely asymmetric two-pulse correlation (as-2PC) technique for understanding excitation/reaction dynamics through multiphoton/multistep excitation process and Fourier transform two-dimensional excitation spectrum (FT-2DES) measurement system for clarify the excitation/reaction paths, were developed. The latter is the basis system of Fourier transform two-pulse correlation method. Then by combining the as-2PC method and the FT-2DES system, new observation and analysis technique for understanding the excitation/reaction pathways. In particular, in the FT-2DES measurement system, the increase of modulation depth was succeeded by using the tandem type Fabry-Pérot interferometer to a modulation of the excitation light.

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：多光子反応 多段階反応 フーリエ変換型2次元測定 非対称2パルス相関 励起・反応ダイナミクス 励起・反応経路 タンデム型干渉計変調器

### 1. 研究開始当初の背景

光化学反応では反応系に注入された光エネルギーが反応進行の駆動力であり、通常は1光子過程のみの狭い視野で考えがちになる。しかし、実際は1光子過程の経路だけではなく、複数の光子の関与した多光子/多段階の過程が存在する。そして、多光子・多段階過程で高励起状態を経由した場合の方が、反応効率が低い場合がある。また、反応の量子制御を考えた場合、複数の光子がコヒーレントに関与するため、1光子過程の経路の知識だけでは十分とは言えない。すなわち、反応を理解し制御するためには1光子過程だけでなく、その裏に隠された多光子過程も含めた励起・緩和の反応過程全体を俯瞰することが重要であることを意味している。光反応全体を俯瞰できる知見を得るためには、従来の単なるポンプ-プローブ法ではなく、多光子過程を選択的に観測・解析できる手法の開発が必要不可欠である。すなわち、白色光を照射して、その結果生じる励起や反応に関わる経路を全て検出できるような観測法の開発が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、多光子過程経由の反応を選択的にモニターするために、多光子過程選択性を持つ2パルス相関法[J. A. Misewich, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 100, 736 (1994)]を発展させて、(1)フーリエ変換方式2パルス相関法 [FT-2PC] および(2)非対称2パルス相関法 [as-2PC] の開発・確立を行う。前者は多光子反応経路に含まれる波長の組合せに関する情報が得られ、後者は各波長の光子数や中間準位の情報が得られる。これら測定法に通常の2パルス相関測定を組み合わせることで、多光子反応経路とその反応ダイナミクスを明らかにすることが出来る。

### 3. 研究の方法

(1)フーリエ変換型2パルス相関(FT-2PC)システムの作製と性能評価に関しては、①コヒーレント白色光源作製、②変調システム作製、③システム構築と性能評価の順番で行う。①コヒーレント白色光は再生増幅器の出力光を種光とした非同軸光パラメトリック増幅システム(NOPA)または水フローセルにフェムト秒パルスを集光して得られる白色光を用いる。②変調システムは、波長毎に異なる周波数で変調する必要があるため、 piezoelectric 駆動型の掃引型ファブリー・ペロー干渉計(FPI)を新たに構築する。インターフェログラムのフーリエ変換の際に発生する高次成分を出来るだけ低く抑えるために、変調パターンを正弦波に近付ける必要がある。また、S/N比を良くする為には変調振幅を出来るだけ大きくする必要がある。そのために干渉計のフィネスを2~10の間で変化させ最適な条件を検討する。③原理検証・性能評価はクマリン系色素やローダミン系色素を使った2光子励起発光やシアニン誘導体やアゾベンゼン誘導体を対象に

して異性化過程の解析への有効性を検証する。

(2)非対称2パルス相関(as-2PC)システムの構築・性能評価に関しては、非対称を付与する励起パルスのパラメータをパルス強度、チャープ、偏光、波長の4種類のパラメータとし、各パラメータを独立に制御できるような相関システムを構築し性能評価を行う。非対称性の効力は、例えば1光子+2光子の2段階励起過程の場合、pump-2の強度をpump-1よりも低く設定しておくこと、左右非対称な相関ピークが得られ、励起過程の知見が得られる。また、この場合であれば波長に非対称性(pump1=基本波, pump-2=第2高調波)を付与しても同様に相関ピークの非対称性が生じ、励起過程の構造がわかる。原理検証・性能評価はクマリン系色素やローダミン系色素を使った2光子励起発光を用いて行う。

### 4. 研究成果

#### (1)フーリエ変換型2パルス相関(FT-2PC)システムの作製

コヒーレント白色光光源に関しては、非同軸光パラメトリック増幅システム(NOPA)よりも水フローセルにフェムト秒パルスを集光して得られるコヒーレント白色光の方が波長領域や強度・安定性等において目的に合致していることが分かった。

白色光を励起光源として用いているので、励起や反応に関与する波長をマーキングする必要がある。その為に励起白色光を掃引型ファブリー・ペロー干渉計(FPI)に通して波長ごとに異なる変調をかけ、得られた励起信号をフーリエ変換することで、励起波長と観測波長の2次元スペクトルを得る。しかし、凝縮系における通常の吸収スペクトル幅から考えて、励起に変調を掛けるにはフリッジ間隔を100THz以上にする必要があり、その為には $0\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲で共振器長を掃引する必要がある。そのような共振器長を持ったFPIの作成・調整は困難であることが明らかになった。そこで、他の干渉計(マイケルソン干渉計、マッハ・ツェンダー干渉計)を試作したが、これらの干渉計では白色光源の空間的コヒーレンスが低いために安定で効率の良い干渉スペクトルを得ることが困難であることが判明した。本研究では、FPIを直列につないだタンデム型(図1)にすることでこの問題を解決した。この場合、図1において、片方の干渉計(FP-1)の鏡の間隔(ギャップ長)を固定して、もう片方の干渉計(FP-2)のギャップ長を掃引することで生じる2つの干渉計のビート成分

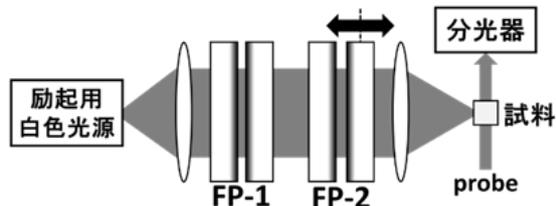


図1. タンデム型ファブリー・ペロー干渉計(TFPI)を用いた変調器の概略図

を使用する。この方式にすることでギャップ長が $-2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ に相当する範囲での光の変調が可能になった。

作成したタンデムファブリー・ペロー干渉計(TFPI)を使って測定した白色光(Xeランプ)の2次元インターフェログラムを図2に示す。

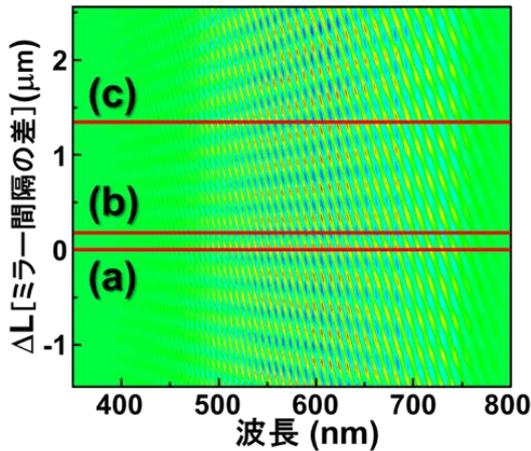


図2. タンデムファブリー・ペロー干渉計による白色光の2次元インターフェログラム。横軸：モニター波長、縦軸：FP-1とFDP-2のギャップ長の差( $\Delta L$ )。FP-1のギャップ長を $30\mu\text{m}$ に固定したままでFP-2のギャップ長を $28.5\mu\text{m}$ から $32.5\mu\text{m}$ まで掃引。

図では、横軸がモニター波長、縦軸がFP-1とFDP-2のギャップ長差( $\Delta L$ )である。FP-1のギャップ長は $30\mu\text{m}$ に固定してFP-2のギャップ長を $28.5\mu\text{m}$ から $32.5\mu\text{m}$ まで掃引している。図よりインターフェログラムの基本構造がFP-1のギャップ長で決まるフリッジ構造を持ち、FP-2のギャップ長を掃引することでその構造の下に波長ごとに異なる周期で変調を受けていることが分かる。

図には、ギャップ長差( $\Delta L$ )を変えた場合の透過スペクトルの変化を示す。 $\Delta L=0\mu\text{m}$ の場合(a)は全ての波長においてFP-1で決まる

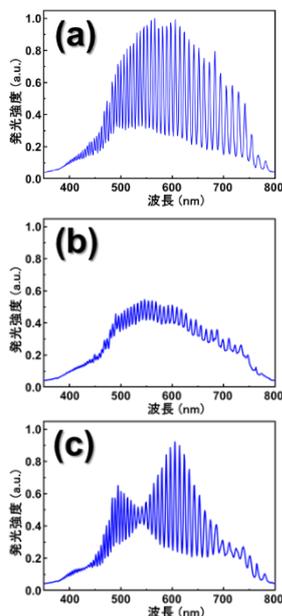


図3. タンデム型ファブリー・ペロー干渉計(TFPI)を用いた変調器の透過スペクトル。(a)~(b)はFP-1とFDP-2のギャップ長差( $\Delta L$ )を変えた場合の透過スペクトルの変化を示す。FP-1のギャップ長は $30\mu\text{m}$ に固定し、FP-2のギャップ長を変化させ、以下の $\Delta L$ になるように設定した。  
(a)  $\Delta L = 0\mu\text{m}$   
(b)  $\Delta L = 0.12\mu\text{m}$   
(c)  $\Delta L = 1.34\mu\text{m}$

基本構造が保たれているが、 $\Delta L=0.12\mu\text{m}$ の場合(b)ではすべての波長域においてフリッジが弱くなっている。さらにFP-2のギャップ長を広げて $\Delta L = 0.34\mu\text{m}$ にした場合(c)では、スペクトル構造が(a)とは異なり、これは二つのFPIのビートによるものである。図2の2次元インターフェログラムをギャップ長の逆数を使ってフーリエ変換することで図4に示すような2次元発光スペクトルが得られる。

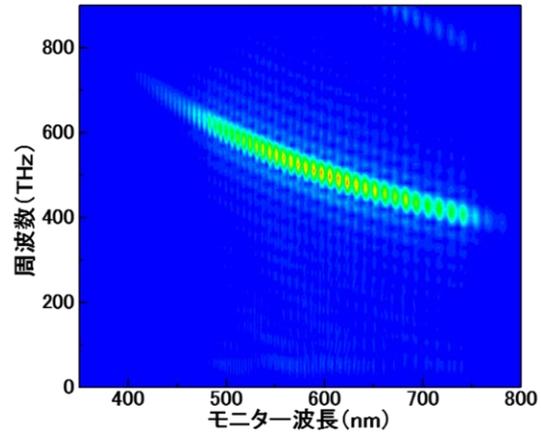


図4. 2次元発光スペクトル。

図5に、作成した変調器を用いて観測したCoumarin480(C480)とDCMの混合メタノール溶液に関する2次元励起スペクトルを示す。この2次元スペクトルは、励起白色光を試料に照射して得られる発光の2次元インターフェログラムをフーリエ変換して得られる。図5において、モニター波長 $495\text{nm}$ に観測される信号は $695\text{THz}$ ( $432\text{nm}$ )の光で励起されたC480の発光であり、モニター波長 $613\text{nm}$ 、周波数 $602\text{THz}$ ( $498\text{nm}$ )に観測される信号は $498\text{nm}$ 光で励起されたDCMの発光である。スペクトル下部の斜めの信号は励起光の迷光の

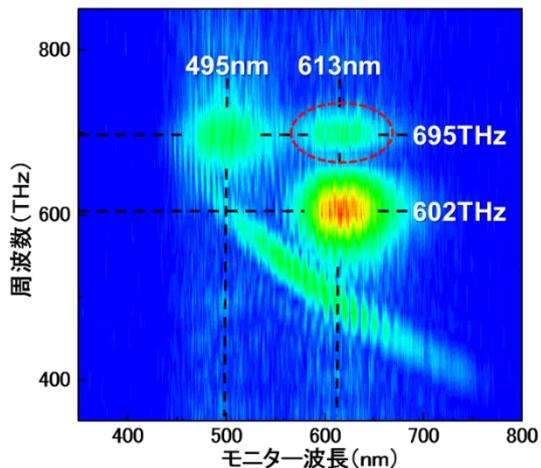


図5. Coumarin480(C480)とDCMの混合メタノール溶液の2次元励起スペクトル

信号である。一方、スペクトル右上の赤破線で囲んだ信号に関しては、C480の発光領域とDCMの吸収領域が重なっていることから、C480の発光を吸収して励起されたDCMからの発光か、またはC480の励起状態からの直接のエネルギー移動によるDCMからの発光によるもの

と考えられる。

以上の結果から、本研究で構築したシステムにより、励起状態における段階的なエネルギー移動を含んだ2通りの励起経路を同時に観測し解析することが可能であることが示された。また、この結果は、本研究の目的である複数の光子が関与した段階的な励起・脱励起過程の観測の可能性を示唆するものであり、次に述べる非対称2パルス相関法との組み合わせにより、本システムが励起・反応の様々な経路の観測に有効であることを示していると考えられる。

## (2) 非対称2パルス相関システムの作製

2パルス相関法(2PC法)自体はほぼ確立された手法である。本研究では2PC法に強度の非対称性を導入することで励起メカニズムの解明に有効であることを明らかにした。

試料としてローダミン6G(R6G)を用い、光源として波長800nmのフェムト秒パルスを2つ(pump-1, pump-2)使ってR6Gの発光強度に関する2PCトレースを測定した。得られた結果を図6に示す。図において、横軸はpump-2に対するpump-1の遅延時間( $\tau$ )である。個々のパルス強度は、pump-1に対してpump-2の強度を図中に示した相対比で変化させてある。図6において、 $\tau = 0$  fsに相関ピークが観測されたことから、発光が多光子過程で生じていることが分かる。なお、図6のトレースは交差項成分のみを抽出しており、個々のパルスの2光子吸収により生じる発光は除去してある。

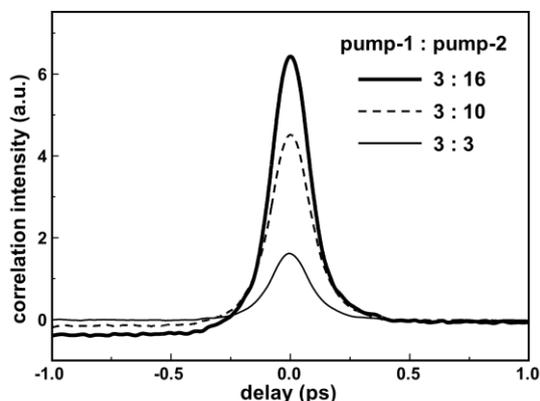


図6. ローダミン6Gの発光の非対称2パルス相関トレース。

観測されたトレースにおいて、左右に非対称性が観測されている。これは励起において1発目のパルスと2発目のパルスとで異なる励起過程が含まれていることを意味している。負の遅延時間領域で負の信号、すなわち発光の減少(退色)が観測されている。この非対称な励起メカニズムを明らかにするために、この負の信号強度に関するpump-2の強度依存性を測定した、その結果を図7に示す。図より、負のバックグラウンド信号の強度は、遅れてくるパルスの強度には1次に比例して、先に来るパルスに関しては2次に比例していることが分かる。また、バックグラウンド信号と

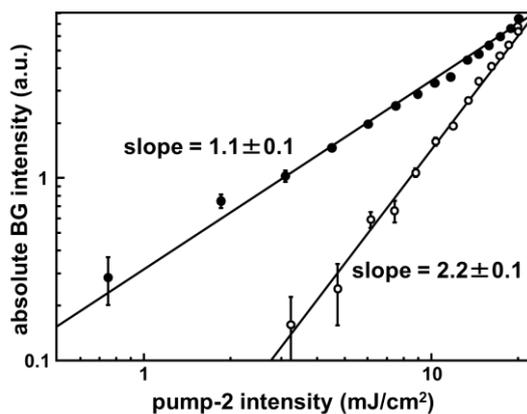


図7. 負の相関信号(絶対値)のpump-2強度依存性。図中のプロットは、pump-2の遅延時間が1 ps(黒丸)と-1 ps(白丸)の場合を示す。

して表れていることから、数10ps以上の長い寿命を持った状態が関与していることが分かる。以上の結果から、図8に示すような励起・退色の過程が起きていることが分かった。すなわち、1発目のパルスの2光子吸収により励起状態( $S_n$ )に上がった分子が、そのまま第1励起状態( $S_1$ )に緩和して発光する場合と、2発目のパルスによりさらに高い励起状態( $S_m$ )へと励起されるため発光に寄与しない分子が生じる場合の2通りの経路が存在することが分かった。

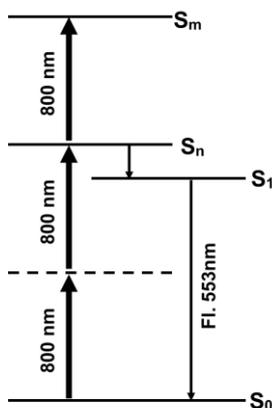


図8. ローダミン6Gの800nmフェムト秒パルス励起における励起・退色メカニズム。

以上に示したように、非対称2パルス相関法が、単なる多光子励起だけでなく、様々な励起や緩和過程の検出や、そのメカニズムの解析に有効な手法であることを明らかにした。

## 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3件)

- (1) “Polarity Controlled Reaction Path and Kinetics of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of 4-Aminoazobenzene”, N. K. Neeraj, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Phys. Chem. B*, **118**, pp. 1891-1899 (2014) (DOI: 10.1021/jp4125205) (査読有).

(2) "Multiphoton reaction of DTTCI observed by femtosecond pump-probe and two-pulse correlation measurements", K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Chem. Phys.*, **418**, pp. 42-46 (2013) (DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.04.010) (査読有).

(3) "Cross-Term Selective, Two-Pulse Correlation Measurements by Phase-Shifted Parallel Modulation for Analysis of a Multi-Photon Process", K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Applied Spectroscopy*, **66**, pp. 1475-1479 (2012) (DOI:10.1366/12-06657) (査読有).

[学会発表] (計6件)

(1) "タンデムファブリー・ペロー干渉計を用いた2次元励起スペクトルの観測"、和田昭英、冬木正紀、応用物理学会 (2014・3月17日) (神奈川)

(2) "Photoisomerization Dynamics of DTTCI Studied by Pump-probe and Two-pulse Correlation Measurements", K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, Asian Conference on Ultrafast Phenomena (2014・1月21日) (神戸)

(3) "Kinetics and Equilibrium of cis-trans Isomers in the Ground State of 4-Amino Azobenzene", Neeraj K. Joshi, 和田昭英、分子科学討論会 (2013年9月25日) (京都)

(4) "Dynamics of two-photon isomerization of DTTCI observed by femtosecond two-pulse correlation measurements", K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2013・6月4日) (仙台)

(5) "Dynamics of two-photon isomerization of DTTCI observed by femtosecond pump-probe and two-pulse correlation measurements", K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, (2013年5月20日) (大分)

(6) "DTTCIの2光子励起反応の観測", 古田康一、冬木正紀、和田昭英、分子科学討論会 (2012年9月21日) (東京)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

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・助教

研究者番号: 40564787

(3) 連携研究者

無し ( )

研究者番号: