

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：32702

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22174

研究課題名(和文) 光反応とも熱反応とも異なるコヒーレント分子振動励起反応を利用する新反応開発

研究課題名(英文) Development of a novel reaction by coherent molecular vibration different from conventional photoreactions and thermal reactions

研究代表者

岩倉 いずみ (Iwakura, Izumi)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：40517083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子の分子振動周期よりも閃光時間が短いサブ10-fs光を用いると、振動位相を揃えて(コヒーレントに)ラマン活性な分子振動を励起できる。その結果、分子振動位相が揃った反応が誘起され、反応も反応位相を揃えた状態で進行する。本研究では、コヒーレント分子振動励起を応用することで、ピアントリルの光反応制御を検討した。まず、ピアントリルの光励起後の動的過程を可視化した。さらに、二段階励起によりピアントリルの解離反応を誘起した結果、二パルス間の時間差に依存して、解離生成物の生成量が変化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー光の特徴を活かした化学反応制御は新しい研究分野になり得ると、半世紀以上に渡り様々な研究がなされてきた。本研究では、有機分子の分子振動周期よりも閃光時間が短いサブ10-fs光を用いる「コヒーレント分子振動励起」を応用することで、ピアントリルの光反応を制御した。数年、もしくは十数年後、さらにサブ10-fs光が安定化し、レーザー光の専門家以外でも日常的に扱えるようになった暁には、レーザー光の特徴を活かした化学反応制御が合成手法の一つとして利用されることを期待する。

研究成果の概要(英文)：The Raman active molecular vibrational modes are coherently excited by sub-10-fs pulse laser whose duration is shorter than the molecular vibrational period, which triggers the reaction while maintaining coherence between the molecular vibrational modes. Thus, all of the excited molecules participate in the reaction in phase, which induces coherence in the reaction. In this work, by applying the coherent molecular vibrational excitation, control of a photochemical reaction was studied. The reaction dynamics after photoexcitation of biantril was analyzed. As a result of inducing the dissociation of biantril by two-step excitation, the dissociation product amount changed depending on the time difference between the two pulses.

研究分野：レーザー化学

キーワード：フェムト秒レーザー光 極限的超短パルス光 振動励起

1. 研究開始当初の背景

一般的な有機分子は、15~20 フェムト秒 (fs) 周期で振動するフェニル基やアントリル基等の様々な官能基を有している。これらの分子振動周期よりも閃光時間が短いサブ 10-fs パルスレーザー光を液体試料に照射すると、分子振動位相 (分子が振動するタイミング) を揃えた状態で分子振動を励起できる (コヒーレント分子振動励起)。これは、サブ 10-fs パルスレーザー光を分子に照射すると、パルスレーザー光電場の方向に分極した化学結合が牽引される等の効果による (図1)。この時、分子振動位相が揃った反応が誘起され、反応も反応位相 (分子が反応するタイミング) を揃えた状態で進行する (コヒーレント反応: 全反応分子が同時に反応)。さらにコヒーレント反応に伴い、分子振動のコヒーレンスが伝搬され、反応終了時まで分子振動コヒーレンスが保持される。有機分子の電子状態を一光子励起可能な光子エネルギーを有するパルスレーザー光を照射すれば、電子励起状態において反応が進行する。他方、有機分子の電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーのパルスレーザー光を照射すれば、瞬時に電子基底状態において反応が進行する (*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **89**, 296 (2016))。

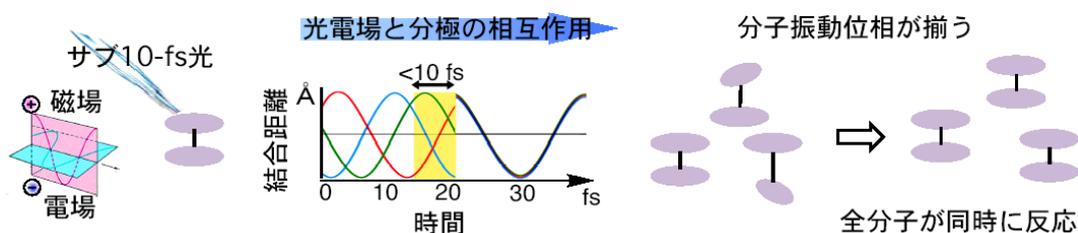


図1. サブ 10-fs パルスレーザー照射によるコヒーレント分子振動励起反応

2. 研究の目的

本研究では、前述した“コヒーレント分子振動励起”を応用し、光反応とも熱反応とも異なる新反応を開発する。

3. 研究の方法

これまでの研究において構築した近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光発生装置 (図2) を利用した。近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光は以下のように発生させた。まず、チタンサファイア再生増幅器から発振する中心波長 800 nm のパルスレーザー光を非線形結晶に通すことで 400 nm に波長変換し、アルゴンで満たしたホローファイバー (内径 140 μm、光路長 600 mm) に通してスペクトル帯域幅を 350~460 nm に広げた。発生させた広帯域近紫外パルスレーザー光は、回折格子、凹面鏡、可変形鏡を組み合わせたパルス幅圧縮系により、パルス時間幅をサブ 10 fs まで圧縮した。この様に発生させた近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光を用いて、二段階励起による新反応開発を検討した。

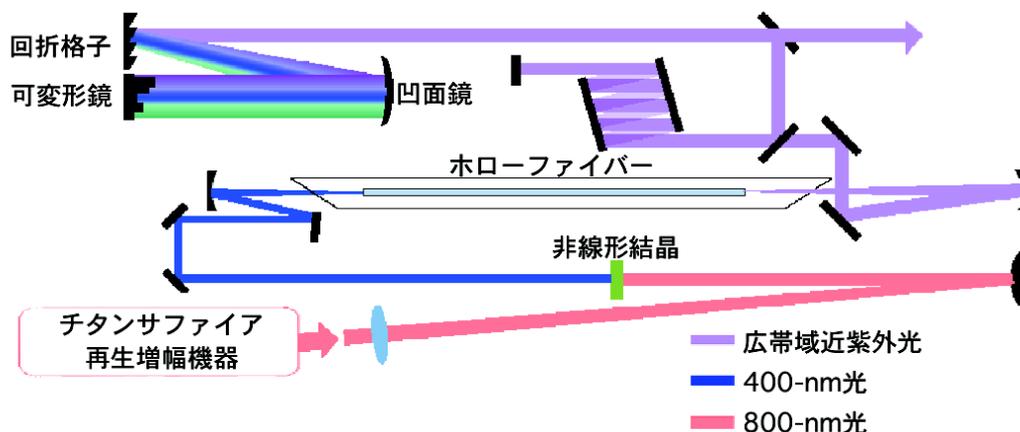


図2. 近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光発生装置

#### 4. 研究成果

近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光の二パルス照射による二段階励起反応を検討するために、まず、一段階励起後の動的過程を解析した。近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光は 350~460 nm に広がる広帯域光である。近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光照射により化合物を一光子励起するために、この波長域に分子振動の微細構造が現れるビアントリルを用いて検討した。まず、近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光をスペクトル整形し、振動準位の選択励起により誘起される初期反応を比較した。近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光は広帯域であり、可変形鏡を用いて波長毎の分散を補正し、パルス時間幅を圧縮している。そのため、可変形鏡の直前にフィルターを挿入し、任意の波長成分を遮断することで特定の振動準位のみを選択励起可能なスペクトルに整形した。整形した近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光を用いてビアントリルの 0-0 吸収帯、および、0-1 吸収帯を選択的に励起した。ポンプ・プローブ測定により得られた実時間差吸光度変化から光励起後の電子状態の変化を解析し、初期反応を比較した。この装置では、ポンプ光とプローブ光の光強度比を任意に設定できる様に、発生させた近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光を、D 型鏡を用いて二分している。この D 型鏡の位置を調節することで、ポンプ光とプローブ光の光強度比を 10:1 にして測定した結果、0-0 吸収帯を励起するよりも 0-1 吸収帯を励起した場合に、電荷移動反応の時定数が大きくなった。また、広帯域近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光を用いて 0-0 吸収帯と 0-1 吸収帯を共に励起すると、励起した割合に対応して、電荷移動反応の時定数が変化した（論文投稿中）。

次に、ポンプ・プローブ測定により得られた実時間差吸光度変化から光励起後の分子振動状態の変化を解析した。例として、広帯域近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光を用いた場合の結果を図 3 に示す。図 3 に示す様に、光励起後、中心の炭素-炭素伸縮振動数が約 500 fs 周期で変化する様子が可視化された。

ビアントリルの電子基底状態における最安定構造は、二つのアントリル基のなす角が 90 度の構造である。他方、電子励起状態における最安定構造は、二つのアントリル基のなす角が 120 度の構造である。紫外光照射によりビアントリルの電子状態を励起すると、二つのアントリル基のなす角が 90° から 120° に変化するため、中心の炭素-炭素単結合長がわずかに短くなるのが分子軌道計算から示唆された。電子基底状態において互いに直交しているアントリル基の軌道は重ならない。ところが、電子状態を励起するとなす角が 120° に変化し、二つのアントリル基の軌道間に重なりが生じるため、中心の炭素-炭素単結合長がわずかに短くなると説明できる。図 3 に示す分子振動数の周期的な変化は、二つのアントリル基同士のねじれ運動に伴い、中心の炭素-炭素単結合長が 500 fs 周期で伸縮することに由来すると推測される。

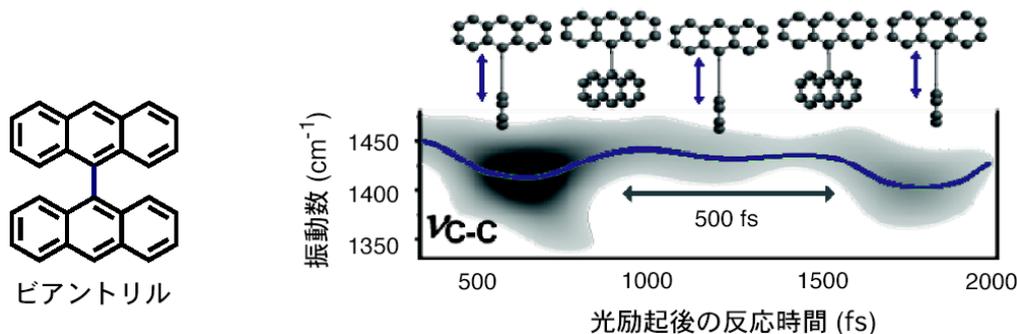


図3. 光励起後の分子振動数変化

さらに、D 型鏡の位置を調節し、二パルスの強度比を 1:1 にし、二段階反応の誘起を試みた。可視化した中心の炭素-炭素単結合長の変化に基づき、広帯域近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光二パルスに、数百フェムト秒の時間差をつけてビアントリル溶液に一日照射し続けたところ、溶液の色が変化した。広帯域近紫外サブ 10-fs パルスレーザー光二パルスの時間差を変化させ、複数回実験を行い、照射した二パルスの時間差に依存した反応性を <sup>1</sup>H-NMR を用いて解析した。その結果、時間差に依存してビアントリルの解離生成物の生成量が変化した。解離生成物の生成量の変化を電子励起状態における構造変化と比較したところ、中心の炭素-炭素単結合長が延びている時に二パルス目を照射すると生成量が増加し、中心の炭素-炭素単結合長が縮んでいる時に二パルス目を照射すると生成量が減少する傾向が示された（論文執筆中）。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岩倉いずみ	4. 巻 51
2. 論文標題 コヒーレント分子振動励起による熱反応遷移状態の可視化と新奇化学反応の創出	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 15-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩倉いずみ
2. 発表標題 5-fsパルス光によるコヒーレント反応の誘起と可視化
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本征奈, 藪下篤史, 岩倉いずみ
2. 発表標題 スペクトル整形パルス光による光反応の選択誘起
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本征奈, 藪下篤史, 岡村幸太郎, 岩倉いずみ
2. 発表標題 紫外5-fsパルス光の安定化と振動実時間分光
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------