

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655011

研究課題名（和文）

縮退四光波混合によるコヒーレンスの増幅と制御

研究課題名（英文）

Enhancement and control of coherence by degenerate-four-wave-mixing

研究代表者

長澤 裕 (NAGASAWA YUTAKA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50294161

研究成果の概要（和文）：

縮退四光波混合 (DFWM) 測定系の高速化を図るため、高速移動可能な光学遅延ステージとして、ラピッドスキュン光学系を導入した。このシステムで 500 回程度の積算を行うのにかかる時間は約 2 分程度であり、測定の高速化に成功した。電子供与性溶媒である N,N-dimethylaniline (DMA) 中のオキサジン 1 (Ox1) の光励起ダイナミクスを超高速 DFWM (パルス幅 13 fs) で観測し、無反応性溶媒の 1-クロロナフタレン (1-CN) と比較した。その結果、1-CN 中では核波束運動による強い振動がピコ秒領域で観測された。これに対し、DMA 中では電荷移動 (CT) 反応による 100 fs 以内の超高速減衰成分が現れ、振動もすぐに緩和してしまうことがわかった。信号のフーリエ変換スペクトルを 1-CN と比較すると、DMA 中では振動数の変化しているバンドがあり、反応生成物である CT 状態の核波束運動が現れている可能性がある。

研究成果の概要（英文）：

To accelerate the degenerate four-wave-mixing (DFWM) measurement, rapid scanning stage was introduced to the experimental setup and the signal was monitored by an oscilloscope. With this system, integration of 500 times takes only 2 minutes and the acceleration of the measurement was successful. Ultrafast DFWM measurement (pulse duration: ca. 13 fs) of oxazine 1 (Ox1) in electron donating solvent, N,N-dimethylaniline (DMA), was carried out and compared with that in an inert solvent, 1-chloronaphthalene (1-CN). In 1-CN, strong oscillation due to the coherent nuclear wavepacket motion was observed. On the other hand, in DMA, ultrafast decay within 100 fs, which is due to the charge transfer (CT) reaction, was observed and the oscillation also dephased very rapidly. By comparing the Fourier transform spectra of the signals, it was concluded that wavepacket motion in the CT state could be appearing for Ox1 in DMA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：超高速分光・フェムト秒レーザー分光・縮退四光波混合・コヒーレント制御・核波束運動・コヒーレント分子振動・電荷移動反応・電子移動反応

1. 研究開始当初の背景

申請者は、縮退四光波混合 (DFWM) の一種である 3 パルスフォトンエコー (3PPE) を利用すると、特定の核波束運動を選択的に増幅できることを明らかにした。多原子分子には多数の分子内振動が存在するが、3PPE の最初の 2 つのパルス間隔を特定の振動の半周期に一致させると、その振動を選択的に増幅することができる。この増幅メカニズムの詳細はまだよく解明されておらず、さらなる検証が必要であるが、それと同時に、新規な分光法としての応用も期待できる。

2. 研究の目的

DFWM を用いると、特定の核波束運動をコヒーレントに増幅・抑制できる。この現象に基づき新規の分光法を開発する。さらに化学反応系に応用し、特定の核波束運動の増幅が反応に与える影響を検証することが、この研究の目的である。具体的には、電子供与性溶媒中の超高速電子移動・超高速の無輻射失活過程などに応用する。

3. 研究の方法

DFWM 測定系の高速化を図るため、高速移動可能な光学遅延ステージとして、ラピッドスキャンを光学系に導入する。分光器を通じ、複数の波長で時間変化を同時に高速積算測定する。システムの構築が完了次第、DFWM による核波束運動増幅の実験を始める。

具体的な系としては、まず電子供与性溶媒中で 100 フェムト秒以内に起こる超高速電子移動に応用する。DFWM により特定の核波束運動を増幅した場合に起こる現象を検証し、電子移動反応と核波束運動の相関を研究する

4. 研究成果

a) ラピッドスキャン測定系の構築

DFWM の測定系にラピッドスキャンを導入し、信号取得の高速掃引 (10 Hz 以上) による S/N 比の改善と測定時間の短縮を試みた。本測定系では、キャビティダンブ型自己モード同期

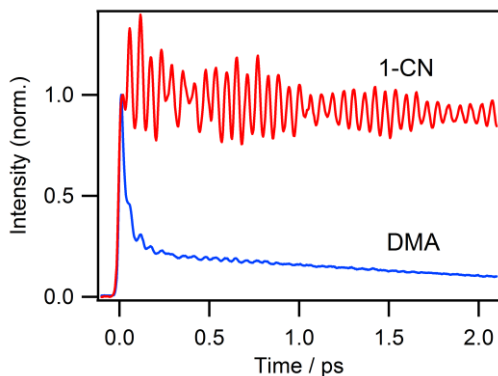


図 1. 1-CN および DMA 中の 0x1 の DFWM 信号。

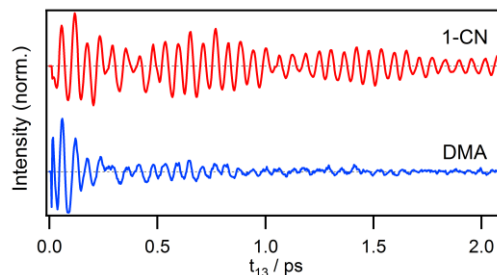


図 2. 1-CN および DMA 中の 0x1 の DFWM 信号から減衰成分を差し引いたもの。

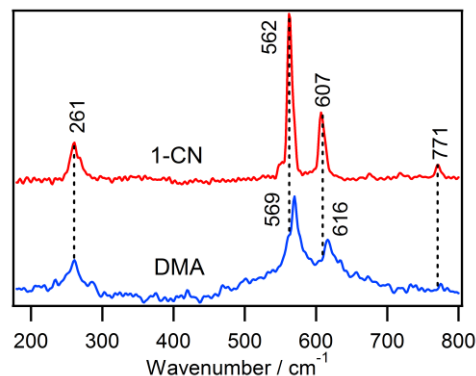


図 3. 1-CN および DMA 中の 0x1 の残差のフーリエ変換スペクトルの実数部。

フェムト秒 Cr:forsterite レーザー (繰返し周波数: 100 kHz) を光源とし、信号を分光器により波長分解した後、4 ch デジタルオシロスコープで検出した。データ取得のトリガーは、ディレイの原点を示す信号が検出された直後のキャビティダンパーのタイミング信号を基準にしている。これにより検出ジッタを 10 μ s (=100 kHz) 以内に収めつつ、信号のピークが揃うようにしている。このシステムで 500 回程度の積算を行うのにかかる時間は約 2 分程度であり、通常のスティングモータ・システムで同程度の S/N 比を取得するには 5~10 分程度かかることから、測定の高速度に成功した。

しかし、バックグラウンドに対して信号光強度が微弱な場合はオシロのデジタル変換の bit 数の問題から、ロックインアンプを用いるほうが高い S/N 比で測定可能となる。また、再生増幅器システムを光源とする場合、繰返し周波数は 1 kHz に低下するため、さらなる改良が必要である。

b) 超高速電子移動系への DFWM の応用

電子供与性溶媒である N,N-dimethylaniline (DMA) にオキサジン色素やポルフィリンを溶解すると、数百フェムト秒という超短時間で、溶媒・溶質間で超高速の電子移動 (CT) 反応が起こる。今回は、パルス幅 13 fs の時間分解能で、対照溶媒の 1-クロロナフタレン

(1-CN) および DMA 中のオキサジン 1 (Ox1) の光励起ダイナミクスを超高速 DFWM で観測した。その信号を最初の極大で規格化したものを図 1 に示す。1-CN 中ではコヒーレントな核波束運動により信号強度が激しく変動している様子がわかる。ところが、DMA 中では CT 反応によるものと思われる 100 fs 以内に減衰する超高速成分が現れ、振動強度も弱くなっている。これらの信号を多指数関数フィッティングし、減衰成分を差し引いた残差(規格化してある)を図 2 に示す。これを見るとわかるように、1-CN 中では数ピコ秒にわたって振動が続くが、DMA 中ではすぐに減衰してしまう。DMA 中では CT 反応により励起状態が減衰してしまうので、反応後に残っている振動は基底状態か CT 状態のものである可能性がある。これに対し、1-CN 中では励起・基底状態の両方の振動が現れていると考えられる。そこで、図 2 の残差のフーリエ変換スペクトルの実数部を図 3 に示す。261 cm^{-1} の弱いバンドは両溶媒で振動数が変化しないが、1-CN で 562 cm^{-1} のバンドは DMA 中で 569 cm^{-1} と若干シフトしている。1-CN で 607 cm^{-1} のバンドは DMA 中で 616 cm^{-1} まで変化している。今後これらのバンドの詳細を調べ、帰属を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. 長澤裕、村松正康、宮坂博、「イオン液体中における超高速緩和ダイナミクス」低温生物工学会誌、査読有、58(2)、(2012) 141-145.
2. M. Muramatsu, Y. Nagasawa, and H. Miyasaka, "Ultrafast Solvation Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids Observed by Three-Pulse Photon Echo Peak Shift Measurements." *J. Phys. Chem. A*, 査読有、115[16] (2011) 3886-3894.
3. Y. Nagasawa, S. Ito, M. Muramatsu, and H. Miyasaka, "Enhancement of Vibrational Coherence by Femtosecond Degenerate Four-Wave-Mixing for a Chromophore in 1-Propanol Glass." *Photochem. Photobiol. Sci.*, 査読有、10 (2011) 1436-1440
4. K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, and H. Miyasaka, "One-Color Reversible Control of Photochromic Reactions in a Diarylethene Derivative: Three-photon Cyclization and Two-Photon Cycloreversion by Near IR Femtosecond Laser Pulse at 1.28 μm ." *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、133[8] (2011) 2621-2625.

5. Y. Nagasawa, "Ultrafast photon echo experiments in condensed phase: Detection of solvation dynamics, coherent wavepacket motions and static inhomogeneity." *J. Photochem. Photobiol. C*, 査読有、12, (2011)31-45

6. 長澤裕、片山元気、浅川奈緒美、宮坂博、「Red-edge 効果によるトレハロースガラスの不均一性の評価」低温生物工学会誌、査読有、57, (2011) 121-124.

[学会発表] (計 24 件)

1. 村松正康、津森央輝、長澤裕、宮坂博、「波長分解高速スキャン縮退四光波混合測定系による核波束運動の観測」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学
2. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, and H. Miyasaka, "Intramolecular charge transfer in ionic liquids: Comparing transient absorption and time-resolved fluorescence spectra." Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, October 19 - 21, 2012, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia
3. M. Muramatsu, S. Morishima, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, "The Effect of the Pre-oriented Solvent Molecules on Solvation Dynamics in Ionic Liquids." 7th Asian Photochemistry Conference 2012, November 12-15, 2012, Osaka University
4. Y. Nagasawa, S. Morishima, M. Muramatsu, T. Katayama, H. Miyasaka, "Intramolecular Charge Transfer in Ionic Liquids." 7th Asian Photochemistry Conference 2012, November 12-15, 2012, Osaka University
5. Y. Nagasawa, M. Muramatsu, S. Morishima, T. Katayama, and H. Miyasaka, "Multi-dimensional intramolecular charge transfer in ionic liquids." 17th Malaysian Chemical Congress, October 15-17, 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia
6. 長澤裕、森嶋里恵、村松正康、片山哲郎、伊都将司、宮坂博、「イオン液体中における対称・非対称分子の電荷移動反応」第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日~9 月 21 日、東京大学
7. 村松正康、片山哲郎、伊都将司、長澤裕、

宮坂博、松尾大輔、鈴間喜教、折田明浩、大寺純蔵、「フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中での光誘起電荷移動反応・CT状態のエネルギーレベルによるダイナミクスの変化」第6回分子科学討論会、2012年9月18日～9月21日、東京大学

8. 村松正康、森嶋里恵、伊都将司、長澤裕、宮坂博、「イオン液体中の溶媒とダイナミクスに対する溶質の基底状態での分極の影響」2012年光科学討論会、2012年9月12日～14日、東京工業大学

9. 村松正康、森嶋里恵、伊都将司、長澤裕、宮坂博、「イオン液体中の溶媒とダイナミクスに対する溶質の基底状態での分極の影響」2012年光科学討論会、2012年9月12日～14日、東京工業大学

10. 津森央輝、村松正康、長澤裕、宮坂博、「フェムト秒縮退四光波混合による室温液相中の核波束運動の増幅と抑制」2012年光科学討論会、2012年9月12日～14日、東京工業大学

11. M. Muramatsu, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, D. Matsuo, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, "Charge-transfer dynamics of phenyleneethynyls with conjugated fluoro-phenyl groups in ionic liquid." XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry 15-20 July 2012, Coimbra (Portugal)

12. 長澤裕、村松正康、宮坂博、「イオン液体中における超高速緩和とダイナミクス」第57回低温生物工学会大会、2012年5月31日～6月1日、つくば国際会議場

13. 村松正康、森嶋里恵、片山哲郎、長澤裕、宮坂博、「イオン液体中での光誘起分子内電荷移動ダイナミクスに対する分子の対称性の影響」日本化学会第92春季年会、2012年3月25～28日、慶應義塾大学

14. 津森央輝、村松正康、長澤裕、宮坂博、「イオン液体中のフェムト秒縮退四光波混合による核波束運動の増幅」日本化学会第92春季年会、2012年3月25～28日、慶應義塾大学

15. 長澤裕、長谷川暢也、村松正康、片山哲郎、宮坂博「2,2'-Spiro[2H-1-benzopyran]のフォトリソミック反応と過渡的金属錯体の形成」日本化学会第92春季年会、2012年3月25日～28日、慶應義塾大学

16. Y. Nagasawa, "Solvation dynamics of

a betaine derivative in ionic liquids." Les journées d'automne 2011 du GFP2P (Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences) 28-29 Novembre 2011, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Université de Paris-Sud

17. 津森 央輝, 村松正康, 長澤裕, 宮坂博、「フェムト秒縮退四光波混合によるイオン液体中のコヒーレント振動の増幅」第5回分子科学討論会 2011年9月20日～23日 札幌コンベンションセンター

18. 村松 正康, 伊都将司, 長澤裕, 宮坂博, 松尾大輔, 鈴間喜教, 折田明浩, 大寺純蔵、「フェニレンエチニレン誘導体の光誘起分子内電荷移動反応に対するアクセプター配置の効果」第5回分子科学討論会 2011年9月20日～23日 札幌コンベンションセンター

19. 長澤裕、近藤慎、村松正康、宮坂博、「ベタイン誘導体の光励起状態とイオン液体の溶媒とダイナミクス」2011年光化学討論会 2011年9月6日～8日宮崎市河畔コンベンションエリア

20. 森嶋里恵、村松正康、長澤裕、宮坂博、「イオン液体中における対称・非対称分子の分子内電荷移動ダイナミクスの比較」2011年光化学討論会 2011年9月6日～8日宮崎市河畔コンベンションエリア

21. Y. Nagasawa, "Solvation Dynamics and Charge Transfer in Ionic Liquids." 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC) September 5-8, Bangkok

22. Y. Nagasawa, "Intramolecular Charge Transfer and Solvation Dynamics in Ionic Liquids." XXV International Conference on Photochemistry-ICP2011, August 7-12, 2011, Beijing, China

23. M. Muramatsu, S. Kondo, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, "Solvation Dynamics of Ionic Liquids Probed by Betaine Derivative." XXV International Conference on Photochemistry-ICP2011, August 7-12, 2011, Beijing, China

24. 長澤裕、片山元気、浅川奈緒美、宮坂博、「Red-edge 効果によるトレハロースガラスの不均一性の評価」第56回低温生物工学会大会(セミナー及び年会)2011年7月7日～8日、いわて県民情報交流センター

〔図書〕（計3件）

1. 長澤裕、「超高速電子移動のドライビング・フォースと反応場の解明」 化学工業「特集 人工光合成の最前線」、2012年9月号、63(9), (2012) [657]1-[663]7,

2. 長澤裕、「フォトンエコー—時間領域の高速光記録」 “光化学の事典—誰でもわかる光化学の初歩”、(光化学協会編)、朝倉書店(2012)

3. Y. Nagasawa and M. Muramatsu “Photoexcited Ultrafast Electron Transfer and Molecular Dynamics in Condensed Phase.” Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy (Vol. 20), Chapter 6, edited by S. H. Lin, A. A. Vallaey, and Y. Fujimura, World Scientific, London, (2011) 211-246.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.laser.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長澤 裕 (NAGASAWA YUTAKA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50294161