

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03677

研究課題名（和文）ベクトル電場波形整形パルスを用いた実時間動的キラル構造制御

研究課題名（英文）Real-time dynamic chiral structure control using electric vector field shaped pulses

研究代表者

三沢 和彦（Misawa, Kazuhiko）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：80251396

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,700,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、テラヘルツ周波数帯で電場波形を精密に操作した光を用いて、物質構造とくにキラリティーの制御を実現できるか試みた。光励起による配位子の傾斜角変化に伴って生じる金属-配位子電荷移動遷移の過渡的円二色性信号を検出した。偏光方向がテラヘルツ周波数で回転するポンプ-プローブパルスの回転方向、回転周波数、2つのパルスの時間間隔をそれぞれ独立に調整することに成功した。ベクトル波形整形パルスによって、半導体量子井戸構造の光電流の方向を切り替えることを実証した。このように、ベクトル電場波形整形パルスによる実時間動的キラル構造制御の新たな可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本提案の独創性は、独自に開発したベクトル電場波形整形技術を用い、キラリティーのある系との相互作用を光学的に制御しながら、その動的構造変化を測定できるという点にある。本研究は、固体物理学および分子科学に光科学の立場から新たな手法と視点を持ち込むものであり、さらにキラリ分子系を光で操作することで、生命科学分野での物質合成などに直接活用する可能性も拓けてくることから、普遍性が期待できる成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to control the structure, especially the chirality, of materials by using light with precisely manipulated electric field waveforms in the terahertz frequency range. As a result, we detected transient circular dichroism signals of metal-to-ligand charge-transfer transitions due to the change of ligand tilt angle caused by photoexcitation. We successfully tuned the rotation direction, rotation frequency, and time interval of the pump-probe pulse that rotates the polarization direction at terahertz frequency. We demonstrated that the direction of the photocurrent in a semiconductor quantum well structure can be switched by the vector waveform shaping pulses. Thus, we have demonstrated a new possibility of dynamic chiral structure control by vector electric field waveform shaped pulses.

研究分野：レーザー物理学、光物性物理学

キーワード：光電場波形整形

1. 研究開始当初の背景

本研究課題では、テラヘルツ周波数帯の電場波形を精密に操作した光を用いて、物質構造とくにキラリティーの制御を実現できるかという問題に挑戦する。本提案の独創性は、独自に開発したベクトル電場波形整形技術を用い、キラリティーのある系との相互作用を光学的に制御しながら、その動的構造変化を測定できるという点にある。

本研究代表者は、近赤外域フェムト秒パルスの電場ベクトルの時間変化を任意に制御し、かつ非線形光学効果を用いて波長変換することにより、テラヘルツ周波数帯での偏光状態を任意に設計し操作できることを世界に先駆けて実証した。本研究は、固体物理学および分子科学に光科学の立場から新たな手法と視点を持ち込むものであり、さらにキラル分子系を光で操作することで、生命科学分野での物質合成などに直接活用する可能性も拓けてくることから、普遍性が期待できる提案である。

2. 研究の目的

3年間の研究期間内においては、結晶キラリティーに依存した振動光学活性および生体関連分子の振動光学活性に対象を絞り、キラル電場波形パルスを物質に照射した際に、物質のキラリティーに依存した光学応答が観測されるか、さらには、物質のキラリティーが動的に誘起できるかの検証実験を行う。そのために本研究では、電場波形整形パルス励起による時間分解偏光分光法を用いて、試料内に動的に誘起されたキラリティーをプローブパルスの偏光回転の形で検出する。一方向のキラリティーを持つキラル電場波形パルスを照射することによって、右巻き構造と左巻き構造の存在比が変化するかを観測する。さらには、左右キラリティーの存在比を最大にするキラル電場波形の最適解を実験的に探索する。

3. 研究の方法

(1) 時間分解円偏光二色性分光装置の製作

異なるキラル分子にレーザーパルスを照射し、そのエナンチオマーの変換を観察するために、構造変化を生じさせるための光学系に加えて、構造変化を検出するための時間分解円二色性 (TRCD) 分光装置を製作した。円偏光二色性 (CD) の測定は、主にポッケルスセルを用いてプローブ光の偏光状態を右円偏光から左円偏光に変調して吸収を測定する方法と、直線偏光の光を試料に照射して透過光の楕円率を測定する方法が用いられてきた。前者の方法では、偏光変調が不完全なため擬似信号が発生する。一方、後者の方法では、楕円率の測定に時間がかかる。本研究では、差分検出方式を採用した新しい TRCD 分光器を開発した。

図1に、開発した TRCD 分光装置の構成を示す。CD 信号の検出には、強度が等しい左右の円偏光の重ね合わせとして直線偏光のプローブパルスを用いた。Glan-laser 偏光子により消光比は $10^5:1$ である。試料を通過した入射プローブパルスは、 $\lambda/4$ 波長板と偏光ビームスプリッターによって、左右逆回りの円偏光成分を独立な直交直線偏光成分へ変換される。左右円偏光成分の強度差が、差動検出器によって CD 信号として検出できる。

時間分解測定には、ポンププローブ分光法を用いた。ポンプパルスとプローブパルスは、それぞれチタンサファイア再生増幅器出力 (10kHz, 35fs, 800nm, 0.6mJ) の第2高調波と第3高調波を発生させた。試料の CD の変化は、光チョッパーで 5kHz の強度変調した励起光によって引き起こされ、プローブ光検出器からの出力変調信号のうち光チョッパー周波数に同期した成分を、ロックインアンプを用いて取得した。

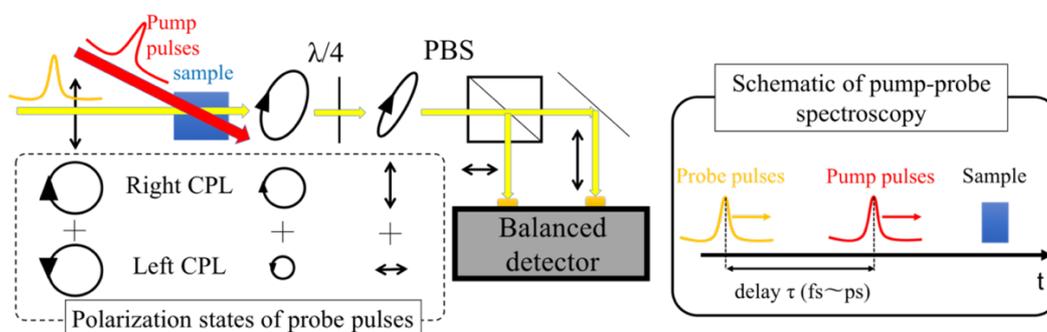


図1. TRCD 分光装置の構成

(2) 時間分解テラヘルツ帯振動光学活性測定装置の製作

再生増幅器を光源としたベクトル電場波形整形技術を時間分解ポンププローブ測定に利用するために、テラヘルツ周波数で分子や電子を振動させる波形整形ポンプパルスと、振動を経過観察することができる波形整形プローブパルスにダブルパルス化する技術を開発した。2つのパルスの偏光回転方向、偏光回転周波数、パルス間隔を独立に操作することができる。図2に開発したレーザーパルス制御機構を示す。この装置は、マイケルソン干渉計を利用して偏光ビームスプリッターでレーザーパルスをVとHの2方向の成分に分離する。VアームとHアームの終端のミラー V_2 、 H_2 によってそれぞれのレーザーパルスのタイミングを調整し、テラヘルツ周波数で偏光方向が回転するプローブパルスが生成する。さらに各終端鏡の手前に半透鏡 V_1 、 H_1 を設置することで、同様の原理により偏光方向が回転するポンプパルスが生成する。

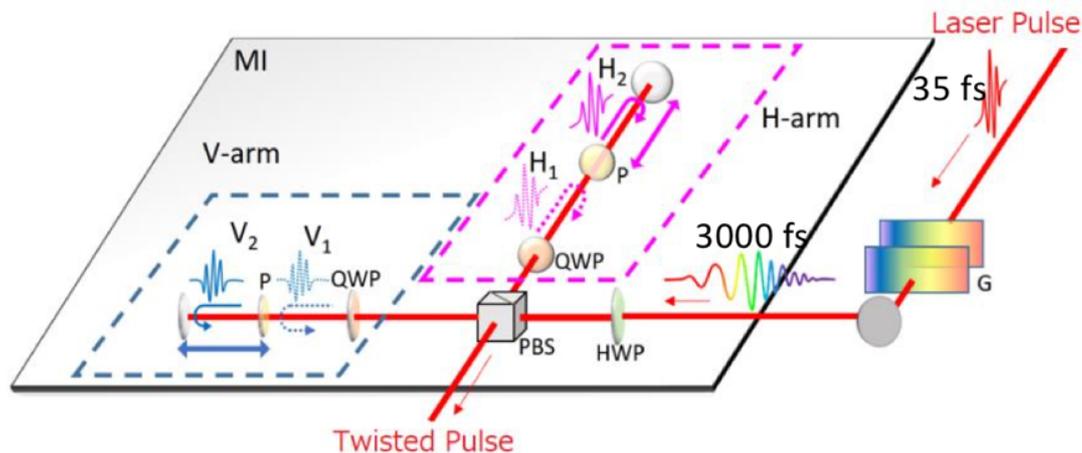


図2：開発したテラヘルツ周波数で偏光が回転するポンプ-プローブパルスの生成機構

4. 研究成果

(1) キラル電場波形パルス照射による分子キラリティー誘起の実験的検証

3. (1)で開発した装置を用いて、水溶液中のルテニウムビピリジル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の過渡的なエナンチオマー変換を検出した。それに先立ち、下の図3(a)は、水溶液中のエナンチオマー的に純粋なカンファースルホン酸（+または-CSA）の選択された混合比について、TRCD分光器のプローブパルスのみを用いて測定された透過率の差を示している。キラルなCSAは266nmに強いCD信号を示す。したがって、光学系を用いたCD信号の検出は、キラルなCSAで評価することができる。左CPLと右CPLの透過光の差分強度は、エナンチオマーの混合比にほぼ比例した。

続けて同じ装置で、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液を対象に、時間分解CD検出を行なった。この錯体は、光励起されると配位子の傾斜角が変化することが知られており、その際に金属-配位子電荷移動遷移（MLCT）によってCD信号が変化する。図3(b)に示すように、正の遅延領域で明瞭な信号が得られた。

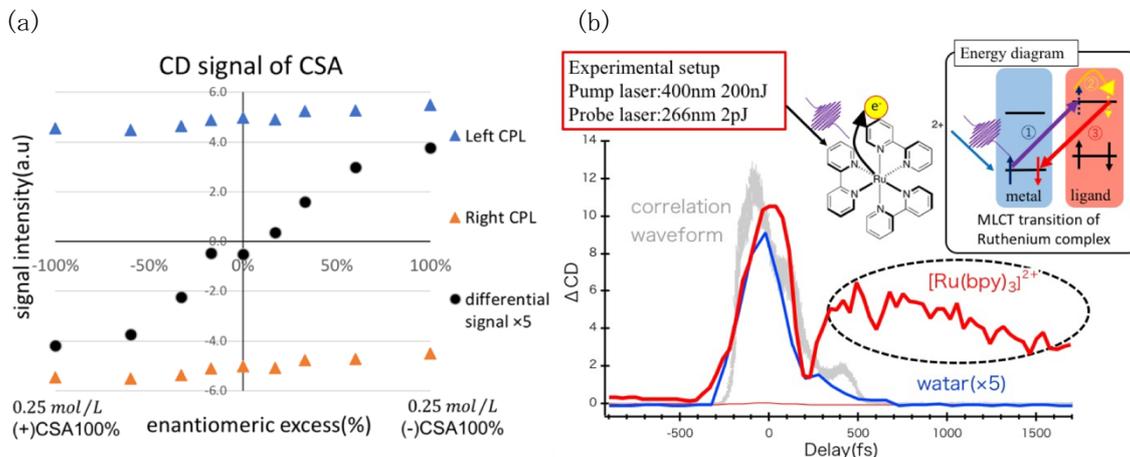


図3(a)キラルなカンファースルホン酸水溶液の定常的CD信号、(b)キラルな $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の時間分解CD信号。(400nm励起、266nmプローブ)

(2) 時間分解テラヘルツ帯振動光学活性測定装置の評価

3. (2) で開発した装置を用いたポンプ-プローブパルス制御例を図 4 に示す。先頭に位置するポンプパルスは青矢印で示すように 2.0 テラヘルツで強度方向が回転し、プローブパルスの強度方向は赤矢印で示したようにより遅い 0.7 テラヘルツで回転をしている。V₁ と V₂ の位置関係からポンプ-プローブパルスの時間間隔が決定され、この例においては 9 ピコ秒に設定されている。図 4(a) ではポンプパルスとプローブパルスは同一の時計回りの対し、V₂ の位置を動かすことで図 4(b) では逆時計回りとなることを確認された。このように、4 枚のミラーの位置を調整するだけで、偏光方向がテラヘルツ周波数で回転するポンプ-プローブパルスの回転方向、回転周波数、2 つのパルスの時間間隔をそれぞれ独立に調整することに成功した。

今回開発したレーザーパルスの偏光回転調整機構は、空間位相変調器を使用した従来の手法と比べると、設定できるパルス間隔がフェムト秒からナノ秒までと広く、また mJ クラスのレーザーパルス強度にも耐えうるもので、より広い物質や現象を研究対象とできる。

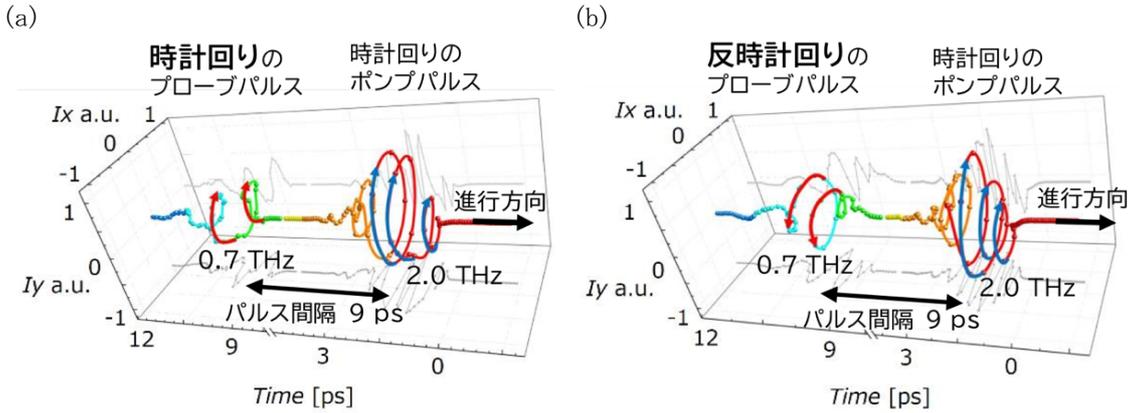


図 4：本装置で生成されたポンプ-プローブパルスの制御例

(3) ベクトル電場波形整形パルスによる伝導電子の実時間動的ヘリシティ制御

本研究では、ベクトル波形整形パルスによって、n 型 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 変調ドープ量子井戸構造の光電流の方向を切り替えることを実証した。図 5 に示すように THz 領域の偏光回転周波数を持つ右および左の偏光ねじりパルスを変調ドープ量子井戸構造に入射してスピン偏極を発生させ、スピン軌道相互作用によって軌道が曲げられた方向を光キャリアの電圧の正負として観測した。結晶や分子の構造が右手系か左手系かを示すキラリティに対し、本実験は伝導電子の持つスピンという物理量が右巻きか左巻きかを示すヘリシティを対象とし、その実時間動的制御を試みた。

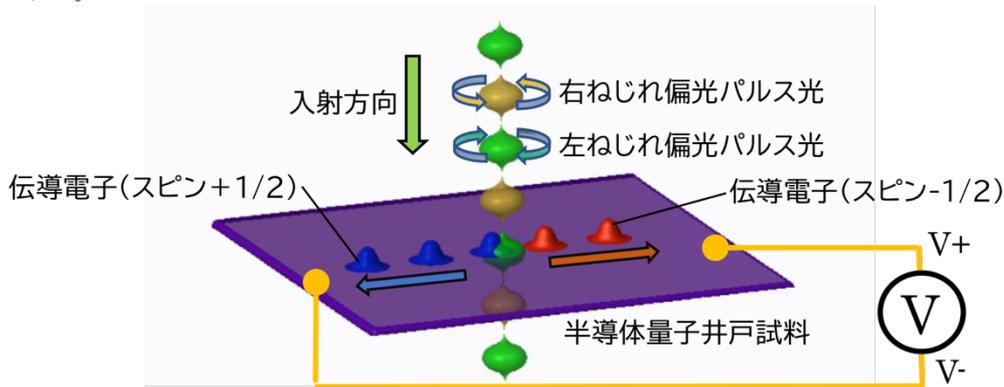


図 5：ベクトル波形整形パルスを用いた半導体量子井戸構造中のキラリティ動的制御の模式図

結晶が 3 回対称の場合、その回転対称性から要求される角運動量を物質に付加することになる。そのため、角運動量が $+\hbar$ ($-\hbar$) のベクトル場の回転を、 $-2\hbar$ ($+2\hbar$) を用いて選択的に励起することができる。これはベクトル波形整形によって生成された偏光が回転していくねじれ偏光パルスを用いたラマン過程において実現される。本実験では、入射したねじれ偏光パルスからのラマン励起の周波数を 0 から 50 THz まで変化させた。光弾性変調器 (PEM) を用いて、ねじれ偏光パルスのヘリシティを 50 kHz で変調した。光弾性変調器を通過した後の強度変調はパルスの入射強度の 10^{-5} 以下であることから、観測した現象がヘリシティ依存であることを確かめた。ヘリシティに依存する光電圧を、ロックインアンプを用いて 2 位相検出した。

図 6 に本実験に向けて構築したベクトル波形整形及び計測システムを示す。ベクトル電場波形整形されたパルスは、He クライオスタット内で 5K に保温された (001)GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 変調ドープ量子井戸構造に形成されたホールバー構造の表面に入射した。試料表面のレーザースポットの直径は約 100 μm であった。

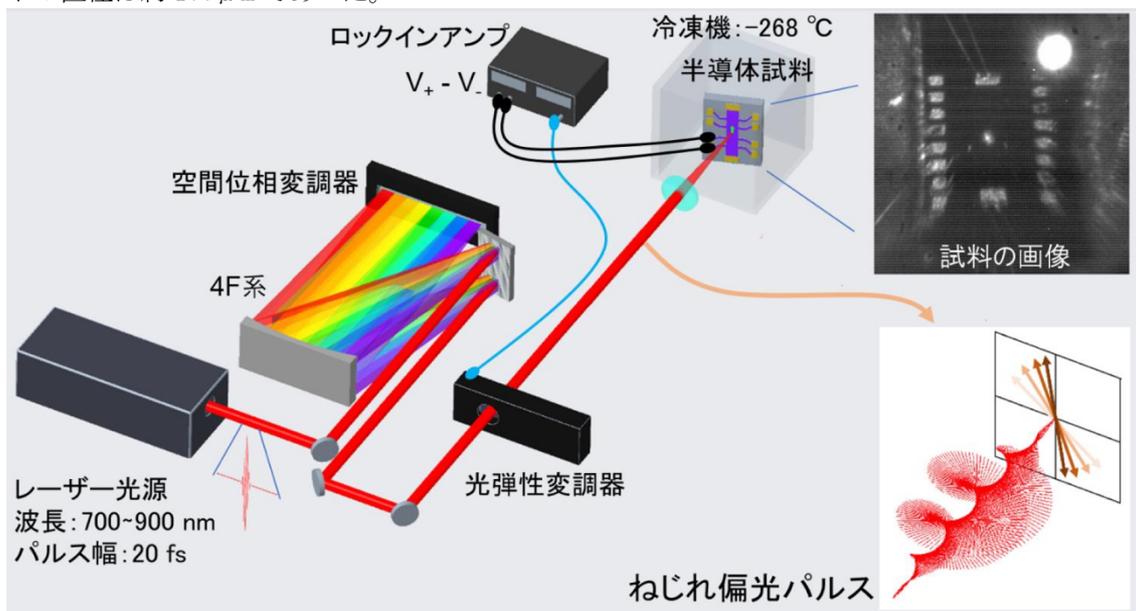


図 6: 本研究で開発された光電場波形の制御機構と実験配置図。

図 7 に示すようにねじれの周波数が電子の持つ周波数差である 50THz に近づくほど、照射する光のねじれる方向に応じて電子の持つ磁石の向きが反転し、電子の進む方向が反転する様子を捉えることに成功した。その結果、SLM の設定を変えてねじれ偏光パルスの包絡線のヘリシティを逆にすることで、光起電力の変化の符号は反転した。なお、光電圧の変化は、斜入射の場合にのみ生じ、正入射の場合には生じなかった。この結果は、ホールバー構造試料の光電流の方向が、ねじれ偏光パルスのエンベロップヘリシティによって制御されていることを明確に示している。

本研究で観測された現象は、パルスを構成する波長帯域に含まれる複数波長成分を用いたラマン過程である。さらに、価電子帯の実準位を経由した共鳴ラマン過程とすることにより、スピン偏極から生じる光電圧信号が 4 桁増強されるなど、本研究では、ラマン過程特有の現象が観測されている。

このように、ベクトル電場波形整形パルスによる実時間動的キラル構造制御は、固体物理学および分子科学に光科学の立場から新たな手法と視点を持ち込む強力な手法であると言えよう。

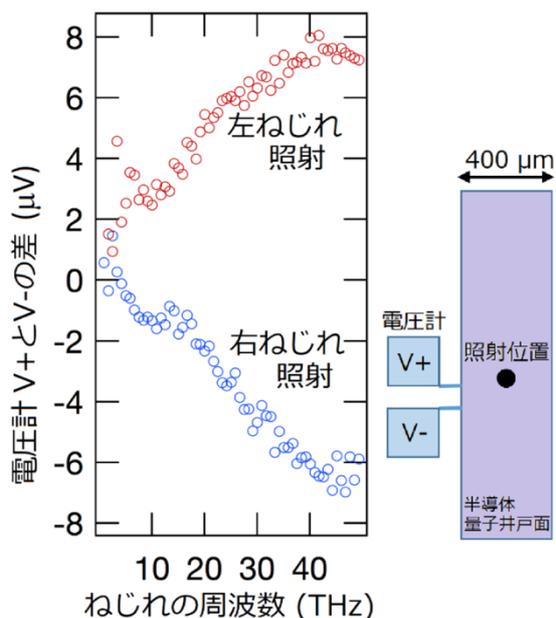


図 7: 光起電力信号のねじれ偏光パルスのストークス周波数依存性。照射するねじれ偏光パルスのねじれの向き (赤と青) を反転させると発生した電圧の符号が反転している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Wei Hao-Keng, Ito Hironori, Misawa Kazuhiko, Luo Chih-Wei	4. 巻 45
2. 論文標題 Generation and manipulation of polarization-twisting dual pulses with a high degree of freedom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 6663 ~ 6663
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.409672	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 D.Kinschel, C.Bacellar, O.Cannelli, B.Sorokin, T.Katayama, G.F.Mancini, J.R.Rouxel, Y.Obara, J.Nishitani, H.Ito, T.Ito, N.Kurahashi, C.Higashimura, S.Kudo, T.Keane, F.A.Lima, W.Gawelda, P.Zalden, S.Schulz, J.M.Budarz, D.Khakhulin, A.Galler, C.Bressler, C.J.Milne, T.Penfold, M.Yabashi, T.Suzuki, K.Misawa, M.Chergui	4. 巻 11
2. 論文標題 Femtosecond X-ray emission study of the spin cross-over dynamics in haem proteins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17923-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ito Terumasa, Iritani Miyako, Matsuoka Fumiaki, Misawa Kazuhiko	4. 巻 11656
2. 論文標題 Time-resolved stimulated Raman scattering microscopy for robust quantitative chemical measurements in tissue	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of Advanced Chemical Microscopy for Life Science and Translational Medicine 2021;	6. 最初と最後の頁 116560G
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2582564	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 -
1. 著者名 Hironori Ito, Tetsuo Nakano, Shintaro Nomura, and Kazuhiko Misawa	4. 巻 27
2. 論文標題 Polarization envelope helicity dependent photovoltage in GaAs/Al0.3Ga0.7As modulation-doped quantum well	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 28091 ~ 28091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.27.028091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ito Terumasa, Obara Yuki, Misawa Kazuhiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Invited Article: Spectral focusing with asymmetric pulses for high-contrast pump-probe stimulated Raman scattering microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 APL Photonics	6. 最初と最後の頁 092405 ~ 092405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5030053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 H. Ito, T. Nakano, S. Nomura and K. Misawa
2. 発表標題 Polarization envelope helicity dependent photocurrents in GaAs/AlGaAs modulation-doped quantum well
3. 学会等名 International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS34) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Iwata Katsuya
2. 発表標題 High-Pressure Gas Measurement Using Time-Resolved Rotational CARS with Temporally Asymmetric Pulses
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ito Terumasa
2. 発表標題 High-Contrast Depth Imaging of Skin Moisturizing Agent Using Phase-Modulated Stimulated Raman Scattering
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ito Terumasa
2. 発表標題 Time-resolved stimulated Raman scattering microscopy for robust quantitative chemical measurements in tissue
3. 学会等名 Advanced Chemical Microscopy for Life Science and Translational Medicine 2021; (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuma Saito, Hironori Ito, and Kazuhiko Misawa
2. 発表標題 Time-resolved circular-dichroism spectrometer for coherent control experiments,
3. 学会等名 CLEO Pacific Rim Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Okano, K. Goto, A. Kuramata, S. Yamakoshi, H. Murakami, B. Monemar, Y. Obara, Y. Kumagai, and K. Misawa
2. 発表標題 Coherent Raman Microspectroscopy for Non-Contact and Non-Destructive Measurements of Carrier Concentrations in Wide-Bandgap Semiconductors
3. 学会等名 CLEO Pacific Rim Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hao-Keng Wei, Leona Isogai, Hironori Ito, Kazuhiko Misawa, and Chih-Wei Luo
2. 発表標題 Twisted double-pulse generation via Michelson interferometer
3. 学会等名 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironori Ito, Tetsuo Nakano, Shintaro Nomura and Kazuhiko Misawa
2. 発表標題 Polarization envelope helicity dependent photocurrents in GaAs/AlGaAs modulation-doped quantum well
3. 学会等名 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究分担者	小原 祐樹 (Yuki Obara) (10752032)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・産学官連携研究員 (12605)	
研究分担者	伊藤 宙陞 (Hironori Ito) (60724127)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教 (12605)	
研究分担者	伊藤 輝将 (Terumasa Ito) (60783371)	東京農工大学・工学府・特任准教授 (12605)	

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		
その他の国・地域(台湾)	国立交通大学		