

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：12701

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15512

研究課題名(和文)ダブルピーク型5-fsパルス光発生による分子振動位相を揃えた選択励起手法の開発

研究課題名(英文) Development of selective excitation method with in-phase molecular vibration using double-peak spectrum 5-fs laser pulse

研究代表者

橋本 征奈 (Hashimoto, Sena)

横浜国立大学・大学院工学研究院・日本学術振興会特別研究員

研究者番号：30824932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子振動周期よりも閃光時間が短い広帯域5-fsパルスレーザー光を用いると、分子が振動するタイミング(分子振動位相)を揃えた状態で、ラマン活性な複数の分子振動を同時に励起できる。本研究では、任意の分子振動モードに対応したピーク間のエネルギー差を有するダブルピーク型5-fsパルスレーザー光を発生させ、特定の分子振動モードのみに波束を生成させることで、振動位相を揃えた状態で分子振動を選択励起した。次に、分子振動の実時間変化を計測することで分子振動コヒーレンスの緩和過程を解析した。さらに、選択励起した分子振動準位に依存する化学反応を誘起した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー発振が報告されて以来、レーザー光の特長を活かした化学反応制御が種々試みられてきた。本研究では、有機分子の特定の分子振動モードのみを選択的に励起可能な新規ダブルピーク型5-fsパルスレーザー光を発生させた。さらに、選択的に分子振動準位を励起することで、反応性を制御した。本手法が新たな反応制御手法になることを期待する。

研究成果の概要(英文)：Using broadband 5-fs laser pulse whose duration is shorter than the molecular vibrational period, several modes of Raman active molecular vibrational modes can be simultaneously excited and the excited molecular vibrations starts with the same timing (initial phase of molecular vibration). In the present work, we have generated 5-fs laser pulse with spectrum of double peak whose energy gap is matched with a specific molecular vibrational mode. It enabled us to produce a wave packet only for the specific molecular vibration which selectively excite keeping the molecular vibration in phase. Then, we have measured time development of the molecular vibration to analyze relaxation process of molecular vibration. The selective excitation of the molecular vibration level has induced a corresponding chemical reaction.

研究分野：レーザー化学

キーワード：フェムト秒パルスレーザー光 分子振動励起 分子振動実時間分光 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

有機分子の炭素-炭素単結合伸縮振動は 26 fs 周期 (1250 cm⁻¹)、炭素-炭素二重結合伸縮振動は 21 fs 周期 (1600 cm⁻¹)、炭素-炭素三重結合伸縮振動は 15 fs 周期 (2200 cm⁻¹)、炭素-水素結合伸縮振動は 12 fs 周期 (2800 cm⁻¹) である。これらの分子振動周期よりも閃光時間が短い 5-fs パルスレーザー光を用いると、分子が振動するタイミング (分子振動位相) を揃えた状態で分子振動を励起できる。フーリエ限界の式 ($\Delta t \Delta \nu \geq k$) が示すように、レーザー光のパルス時間幅 (Δt) とスペクトル幅 ($\Delta \nu$) の積は一定値 (k) 以上になるという物理的な制約があり、パルス時間幅が 5 fs のレーザー光は、スペクトル幅が 4000 cm⁻¹ 以上に広がる。その為、広帯域な 5-fs パルスレーザー光を用いると、分子振動位相を揃えた状態で、ラマン活性な複数の分子振動モードを同時に励起できる。

2. 研究の目的

本研究では、任意の分子振動モードに対応したピーク間エネルギー差を有するダブルピーク型 5-fs パルスレーザー光を発生させ、特定の分子振動モードのみに波束を生成させることで、分子振動位相を揃えた状態で分子振動を選択励起する。さらに、分子振動を選択励起することで、化学反応を制御する。

3. 研究の方法

(1) ダブルピーク型 5-fs パルスレーザー光の発生

紫外 5-fs パルスレーザー光は以下のように発生させた (図 1)。チタンサファイア再生増幅器から発振される 800-nm 光 (パルス幅: 35 fs, 繰り返し周期: 1 kHz) のビーム径をレンズ (L1) で絞り、凸面鏡 (C1) でビームを平行化して BBO 結晶 (B) に通すことで第二高調波 (中心波長: 400 nm) を発生させた。発生させた 400-nm 光を凹面鏡 (C2) で反射し、内径が 140 μm、光路長が 600 mm の中空石英管 (HF) 端面に集光した。中空石英管は、1.4 気圧のアルゴンガスで満たしたチャンバー内に設置されており、ファイバー内で自己位相変調によりスペクトル幅を拡張 (350 ~ 450 nm) した。発生させた広帯域紫外光 (BBL-光) の短波長端と長波長端とでは媒質に対する屈折率が異なるため、媒質を透過する際の速度差により波長毎に時間差が生じる。この波長毎の時間分散を補償し、全波長域の光が試料表面に同時に到達した場合に、パルス幅が 5 fs の励起光として機能する。そこで、BBL-光を凹面鏡 (C3) で再び平行化した後、この時間分散を群速度分散補償鏡対 (Cm1, 2) と、反射型回折格子 (G) と可変形鏡 (DM) を用いるパルス時間幅圧縮系 (G, C4, DM) により補償した。

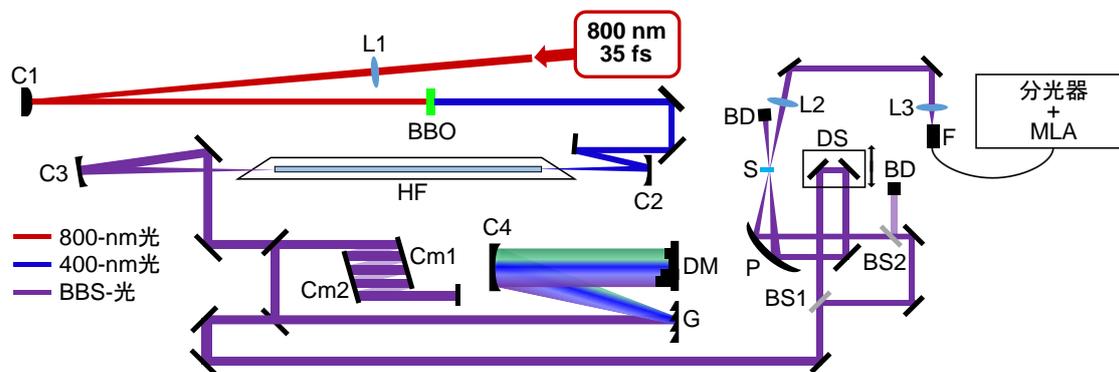


図1. ダブルピーク型 5-fs パルスレーザー光発生装置

発生させた BBL-光のパルス幅は、自己回折光-周波数分解光ゲート法 (SD-FROG) により評価した。図 2 に示す様に、パルス圧縮系から出射された BBL-光を、ビームスプリッター (BS1) で強度比 1 対 1 に二分し、透過光を励起光 (ポンプ光)、反射光を検出光 (プローブ光) とした。励起光と検出光の媒質透過量を等しくするために、検出光の光路内にも BS1 と同一のビームスプリッター (BS2) を挿入した。さらに、励起光の光路内には検出光との光路長差を調整するために遅延ステージ (DS) を導入した。励起光と検出光を、試料 (図 1 S) 位置に設置した厚さ 0.07 mm の BBO 結晶 (BBO-2) に放物面鏡 (P) で集光し、励起光と検出光の相互作用により生じる自己回折光 (SD) を分光計で計測した。この時、ポンプ・プローブ測定時の試料表面でのパルス幅を評価するために、試料セルの側板と同じ厚みの石英板 (QP) を、BS1 で励起光と検出光とに分岐する前の光路内に挿入した。励起光と検出光との光路長差が等しくなるよう遅延ステージを調整した。この状態で、自己回折光の強度を最大化する様に分散補償鏡対 (Cm1, 2) の反射回数と、反射型回折格子 (G) と可変形鏡 (DM) の位置関係を調整し、BBL-光に生じた線形分散を補償した。

さらに分散補償鏡対 (Cm1, 2) の分散特性や、その他の光学部品の特性により生じた高次の分散を可変形鏡 (DM) の鏡面を微調整することで補償し、再び自己回折光の強度を最大化した。遅延ステージを用いて励起光と検出光との光路長差 (遅延時間) を掃引しながら、各遅延時間における自己回折光のスペクトル形状および強度を計測した。

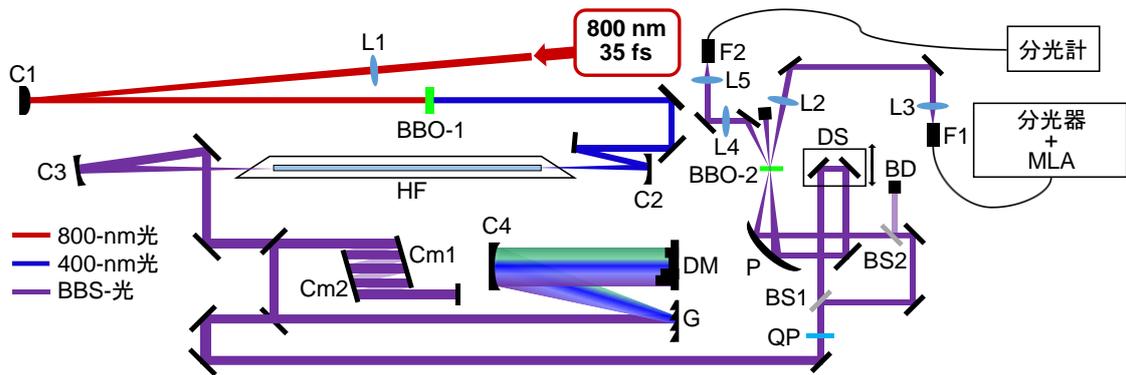


図2. SD-FROG 測定時の光学配置

パルス幅圧縮系内は、反射型回折格子 (図1 G) により水平面内で波長毎に分散された BBL-光が進行している。圧縮系内に金属板を挿入し、任意の波長域の光を遮断することで、BBL-光のスペクトル形状を整形した。金属板は、光軸に対して垂直方向に移動するステージと、鉛直軸に対して回転するステージを組合わせた二軸の移動ステージ上に設置し、光軸に対する左右位置と、光軸に対する金属板の幅を無段階で調整可能にした。この様に、無段階でスペクトル形状を調整可能にし、ピーク間のエネルギー差が有機分子 (測定対象) の任意の分子振動エネルギーと等しくなる様に、ダブルピーク型に整形した。

(2) 分子振動の選択励起

発生させた BBL-光と整形光を用いて、小分子かつ、純物質であるベンゼンとアセトニトリルの分子振動モードを、分子振動位相を揃えた状態で選択的に励起した。選択励起した分子振動の位相が揃っていることを、ポンプ・プローブ測定により確認した。ポンプ・プローブ測定は、図1に示す光学装置を用いて、以下の様に計測した。

励起光の光路に挿入したメカニカルチョッパー (Ch) により励起光の繰り返し周期を 500 Hz に半減させ、励起光と検出光を放物面鏡 (P) で試料 (S) に集光し、二つのビームの焦点が試料表面で重なるように光軸を調整した。試料を透過した励起光はビームダンパー (BD) で遮断し、試料を透過した検出光はレンズ (L2) で平行化した後、レンズ (L3) で光ファイバー (F) に集光した。光ファイバーの出射端を分光器に接続し、分光器により分光された光を 128 チャンネルのロックインアンプ (MLA) で 500 Hz 周期で変調する検出光の強度をロックイン検出し、励起光の照射有無により生じる検出光の透過光強度差を計測した。

(3) 分子振動準位の選択励起による化学反応制御

発生させた整形光を用いて、9, 9'-ビアントラセンの分子振動準位を、電子励起状態において分子振動位相を揃えた状態で選択的に励起した。また、選択励起後の動的過程を比較した。

4. 研究成果

(1) ダブルピーク型 5-fs パルスレーザー光の発生

まず、前述した手法で BBL-光を発生させ、試料セルの側板と同じ厚みの石英板 (図2 QP) を挿入した状態で、群速度分散補償鏡対 (Cm1, 2) と反射型回折格子 (G) と可変形鏡 (DM) を用いるパルス幅圧縮系 (G, C4, DM) を用いて時間分散を補償した。試料測定時と同じ媒質分散を持つ (QP を挿入した状態の) BBL-光のパルス幅を SD-FROG により評価したところ、5.8 fs であった。発生させた BBL-光のスペクトル形 (図3 BBL) をフーリエ変換することで得られる理論限界値は 5.3 fs であり、BBL-光のパルス幅が理論限界近くまで圧縮されていることを確認した。

次に、パルス幅圧縮系内に金属板を設置した 2 軸ステージを挿入し、調整することで、BBL-光のスペクトルをダブルピーク型に整形した (図3 DPL₂₀₀₀, DPL₃₀₀₀)。発生させた整形光のパルス幅を、BBL-光と同様に、SD-FROG により評価したところ、理論限界近くまで圧縮されていることを確認した。

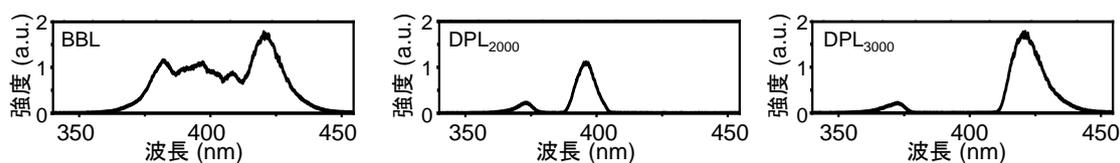


図3. 発生させた 5-fs パルスレーザー光のスペクトル

(2) 分子振動の選択励起

まず、ベンゼンとアセトニトリルに BBL-光を照射し、ポンプ・プローブ測定した。測定の結果得られた実時間差吸光度 (ΔA) 変化 (図 4) は、 $\Delta A=0$ を中心に現れ、電子状態が励起されていないことが示された。実時間差吸光度変化に現れる振動は雑音ではなく、振動位相を揃えて励起された分子振動を反映しているため、実時間差吸光度変化をフーリエ変換することで、振動位相を揃えて励起された分子振動モードを確認した (図 5)。その結果、ベンゼンでは、 3064 cm^{-1} に C-H 伸縮振動、 1000 cm^{-1} にベンゼン環の伸縮振動が現れた。他方、アセトニトリルでは、 2945 cm^{-1} に C-H 伸縮振動、 2260 cm^{-1} に C \equiv N 伸縮振動、 920 cm^{-1} に C-H 変角振動が現れた。この様に、BBL-光を用いるとラマン活性な複数の分子振動が振動位相を揃えて励起されることを確認した。

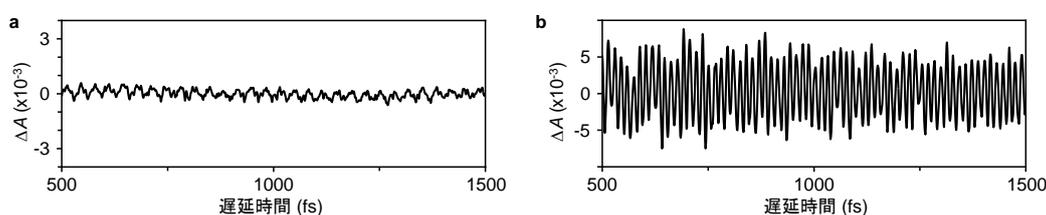


図4. 実時間差吸光度変化 (a) ベンゼン (b) アセトニトリル

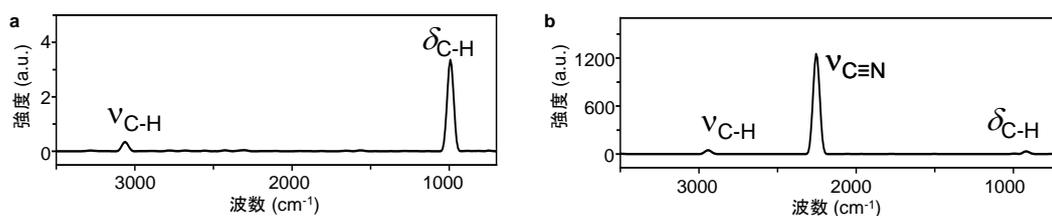


図5. フーリエパワースペクトル (a) ベンゼン (b) アセトニトリル

次に、整形光を照射し、分子振動モードの選択励起を試みた。二つのピーク間のエネルギー差が 2000 cm^{-1} になる様に整形した整形光 (図 3 DPL₂₀₀₀) を用いて、同様に測定した。得られた実時間差吸光度変化をフーリエ変換したところ、ベンゼンでは信号が現れず振動位相を揃えた状態で励起された分子振動モードが無いことが示された。これは、ベンゼンは、 2000 cm^{-1} 付近にラマン活性な分子振動を有していないためである。他方、アセトニトリルでは、 2260 cm^{-1} の C \equiv N 伸縮振動のみが振動位相を揃えた状態で励起されていることを確認した。

さらに、二つのピーク間のエネルギー差が 3000 cm^{-1} になる様に整形した整形光 (図 3 DPL₃₀₀₀) を用いて、同様に測定した。その結果、ベンゼン、アセトニトリルともに、 3000 cm^{-1} 付近に現れる C-H 伸縮振動のみが振動位相を揃えた状態で励起されていることを確認した。以上、ダブルピーク型に整形した整形光を用いれば、振動位相を揃えた状態で分子振動を選択的に励起可能なることを確認した (論文投稿中)。

(3) 分子振動準位の選択励起による化学反応制御

定常吸収スペクトルに、C-C 結合伸縮振動由来の微細構造が現れる 9,9'-ビアントラセンを用いて、分子振動準位の選択励起による化学反応制御を試みた。極性溶媒中で紫外光照射により 9,9'-ビアントラセンを局所励起状態へと電子励起すると、より安定な電荷移動状態へと遷移する。そこで、9,9'-ビアントラセンのアセトニトリル溶液を試料として用い、電子励起-振動基底準位へ選択的に励起した場合と、電子励起-振動第一励起準位へ選択的に励起した場合との、反応ダイナミクスを比較した。ポンプ・プローブ測定の結果得られた実時間差吸光度変化から、電子状態の動的過程を解析した結果、振動基底準位に励起した場合には、振動第一励起準位に励起した場合よりも遷移速度が速くなることが示された。さらに振動状態の動的過程を解析した結果、振動基底準位に励起した場合には、振動第一励起準位に励起した場合よりも、分子振動位相の緩和時間が長いことが示された (論文投稿中)。

また、9,9'-ビアントラセンよりも対称性が低い有機化合物として、レーザー色素 DCM の電子励起状態における反応ダイナミクスを解析した (Chemical Physics, 551, 111326 (2021))。

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 Hashimoto Sena, Takagi Rikako, Okamura Kotaro, Yabushita Atsushi, Kobayashi Takayoshi, Iwakura Izumi	4. 巻 551
2. 論文標題 Ultrafast charge transfer dynamics in the excited state of DCM measured by a 6-fs UV pulse laser	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 111326 ~ 111326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemphys.2021.111326	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 橋本征奈・藪下篤史・岩倉いずみ
2. 発表標題 Selective excitation to vibrational first excited level studied by real-time vibrational spectroscopy
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本征奈・藪下篤史・岩倉いずみ
2. 発表標題 Selective Photoreaction Induced by Spectrally Shaped Pulse Laser
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------