

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340079

研究課題名（和文）波形整形パルスで励起した分子異性化ダイナミクスの実時間量子波束制御

研究課題名（英文）Real-time wave-packet engineering of molecular vibrational dynamics excited with femtosecond shaped pulses

研究代表者

三沢 和彦（MISAWA KAZUHIKO）

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80251396

研究成果の概要（和文）：

我々は、独自に開発した高速掃引型波束分光計を用いて、位相制御された光パルスで誘起される分子振動ダイナミクスを捕捉し、制御することに成功した。フェムト秒位相制御光源で生成した波形整形パルスを用い、3種類の異なるシアニン色素分子 DTTCI と DNTTCI および SMP-39 に対して、ねじれ運動あるいは曲げ運動を選択的に励起することができた。最適波形としてチャープパルス列が得られ、この波形は、シアニン色素系で共通にモード選択的な波束を生成することがわかった。本研究で示す方法は、物質の構造変化と関連した波束運動を制御することによって、化学反応を望ましい反応過程へと誘導するのに有望と考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Open-loop wave-packet engineering was demonstrated by full capture of the phase-controlled vibrational motions by means of our newly developed wave-packet spectrometer. Optimal parameters of tailored femtosecond pulses from a pulse shaper were obtained for selective excitation of either twisting or bending motion in two different cyanine dye molecules. Mode-selective wave-packet generation by chirped pulse sequences was found to be commonly effective for DTTCI, DNTTCI and SMP-39. These results suggest a promising step toward triggering chemical reactions to a desired target by guiding the wave-packet motions associated with conformational changes in the substances.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	7,100,000	2,130,000	9,230,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：波形整形パルス、異性化ダイナミクス、量子波束制御、シアニン系色素、振動選択励起

1. 研究開始当初の背景

今世紀初頭から、フェムト秒パルスを用いて単に光物性を測定するだけでなく、パルス光照射によって、物性を制御することが可能

となった。特に、有機分子の光異性化などに代表される光誘起構造変化を、光位相の操作により波形整形したパルス光をトリガーとして制御する手法をコヒーレント制御と呼

んでいる。

このような構造変化を起こす分子では、古典的に見て分子振動を励振することは、量子力学的には振動励起準位のコヒーレントな重ね合わせ状態である「量子波束」を生成していることに対応する。この量子波束は、分子振動の基準座標における励起状態のポテンシャル面上を運動するものと解釈され、励起されたときの量子波束の初期状態は、フェムト秒光パルスのスペクトル成分のもつ位相関係によって変化する。したがって、光位相の制御により、分子振動や格子振動などのダイナミクスの制御が可能となる。

コヒーレント制御の研究では、光誘起構造変化の反応経路を特定して、反応条件を最適化するためには、ポテンシャル面上にある量子波束の位置や広がりを追跡するのが重要である。言い換えれば、光照射後に時々刻々変化していく分子構造をコマ撮り写真で記録していくようなものである。にもかかわらず、従来の研究では、国内外を問わず、反応ダイナミクスを追跡せずに最終的な反応生成物の収量をモニターするだけで条件を探していた。そのために、反応制御のメカニズムは全くのブラックボックスとして扱われてきた。

これまで、コヒーレント制御の研究で光誘起構造変化のダイナミクスを測定できなかったのは、単に、波束ダイナミクスの情報を得るための時間分解ポンププローブ分光に長時間を要し、多数のパラメータ値を探す実験が不可能であったためである。そこで本研究提案者らは、従来は数時間必要としていた測定が1分程度で完了できる画期的な高速掃引波束分光計を独自に開発した。この装置は、世界で初めて、量子波束ダイナミクスを直接観察しながら、コヒーレント制御の条件探索することを可能にした装置として、独創的かつ先進的と評価されている。

2. 研究の目的

これらの成果を踏まえて、本研究提案では、様々な有機分子を対象に、光誘起構造変化のコヒーレント制御を実践する。

本研究では、我々が独自に開発した波束分光計を用いて、シアニン系有機色素分子中の量子波束ダイナミクスを観測する。既に実績のあるシアニン色素について、ジエチルチアトリカルボシアニン-ヨウ化物 (DTTCI) と骨格構造の1カ所に架橋をもつ DNTTCI など、構造の若干異なる分子構造に対する制御パラメータの違いを調べる。これにより、波形整形パルスによる光誘起構造変化のコヒーレント制御という方法の汎用性を検証する。

3. 研究の方法

本方法では時間分解波形を取得するのに、高速掃引遅延ステージを使用している。励起光で誘起された非線形信号は、遅延時間に依存するので、20Hz のスキャンと同期した交流信号として出力されてくる。ハイパスフィルタは、全体のプローブ信号から交流部分を抽出する。この高速掃引遅延ステージとハイパスフィルタの組み合わせによって、量子波束ダイナミクスを反映する非線形光学信号を選択して検出することが可能となる。また、32チャンネルのフォトダイオードアレイを備えるモノクロメータを用いて、スペクトル測定も可能とした。

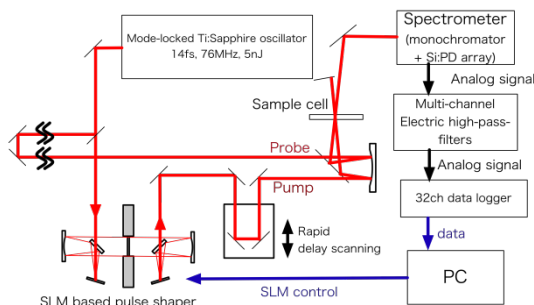


図1：高速掃引波束分光計の構成図

超短光パルスは、図のような位相変調器を通すことで任意のパルス波形に整形することができる。広いスペクトル成分を持つ超短パルス光を回折格子で分散させた後、各スペクトル成分を横一列に並んで集光させる。集光面には購入予定の液晶位相変調器を配置して、各スペクトル成分に相対的な位相差を任意に加える。最終的にもう1つの回折格子で全スペクトル成分をフーリエ合成して、所望の波形を得る。

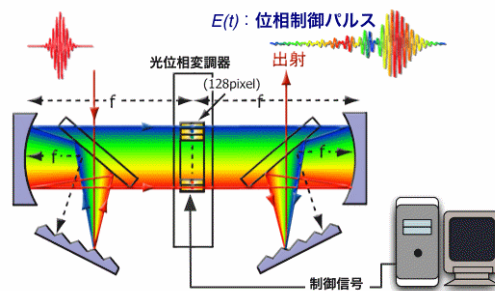


図2：位相変調器の構成

4. 研究成果

4.1 DTTCI 分子

ポンパルスの2次分散を +600 から -600 fs² の範囲において 50 fs² 間隔で変化させ、それぞれの2次分散の値ごとに周波数および時間分解された非線形透過率変化を測定した。図3 (a) と (b) は、2次分散の値が -200 および +200 fs² でチャープしたパルス励起の場合について、試料を DTTCI として得

られた時間分解スペクトログラムを示す。透過率は遅延時間全域にわたって誘導放出により増加しているが、励起状態の寿命を反映した遅い減衰成分に、分子振動波束ダイナミクスを起源とする振動構造が重畳している。振動構造は、長寿命の減衰成分を差し引くことによって抽出した。図3のスペクトログラムは、抽出した振動成分の増加分を白色、減少分を黒色の濃淡で表した3次元プロットである。縦軸が周波数分解したプローブ光子エネルギー、横軸がポンプパルスとプローブパルスの遅延時間になっている。

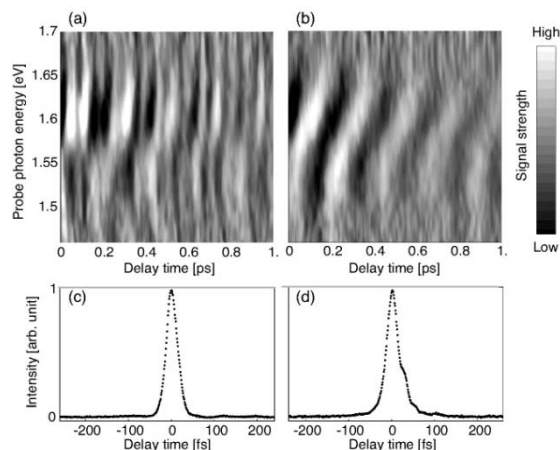


図3：時間分解スペクトログラム

光反応性の分子系においては、光誘起された後の励起状態における時間的発展が極めて重要である。電子基底状態における核配置の安定状態から、電子励起によって核の安定配置が変化し、分子振動が誘起される。図3 (a) (b)の時間分解スペクトログラムからは、電子励起状態のポテンシャルエネルギー面上で波束が周回運動していることが読み取れる。図3 (a) (b)で明るい部分が波束の局在している位置に対応し、この明るい部分は1.57eVを中心に、1.52eVから1.62eVの間を周期的に往復している様子がわかる。DTTCIの定常吸収と定常蛍光のピークはそれぞれ実測値で1.619eVと1.565eVであった。定常吸収におけるフランク-コンドン遷移エネルギーは周回運動の内側の転回点と一致し、さらに、蛍光ピークの光子エネルギーは周回運動の中心に一致している。周回運動の内側の転回点が定常吸収ピークに一致し、周回運動の中心が定常蛍光ピークに一致するという事実は、その波束が励起状態ポテンシャルエネルギー面上にあることの証明となる。

2次分散値 -200 fs^2 の負チャープパルスで励起した場合は、波束運動の周期が230fsと47fsになっている2つの振動成分が観測された。これらの振動周期は、それぞれ、4.5THzと15THzモード振動数に対応する。

4.5THzおよび15THzのモードは、それぞれDTTCI分子のねじれ運動と曲げ運動に関係がある。他方で、2次分散値 $+200 \text{ fs}^2$ の正チャープパルスで励起した場合は15THzの振動がほぼ完全に消滅することがわかる。励起パルスの和周波強度交差相関波形の半値幅は、図3 (c)と(d)で示すように負チャープと正チャープパルスの場合で、それぞれ30と31fsであった。パルス幅がほぼ等しいにもかかわらず、負チャープと正チャープのパルスで、非常に異なる信号を与えている。

図4 (a)と(b)は、波束運動による振動スペクトルの2次分散依存性を示す。各々の図は、それぞれの分光チャンネルにおける時間分解波形をフーリエ変換した後、分光チャンネルごとのフーリエスペクトルについて全32チャンネルにわたって総和をとり、 50 fs^2 おきに25本のフーリエスペクトルを並べて図示したものである。

図4 (a)で示す2次分散依存性は、15THzの振動モードが2次分散の値に敏感であることを表している。正チャープパルスによる励起では、15THzの振動が抑えられていることが図よりわかる。4.5THzの運動が -400 から $+400 \text{ fs}^2$ までほとんど全部の範囲で観測される一方で、15THzのダイナミクスは、 $+200 \text{ fs}^2$ より大きな2次分散で見られない。したがって、2次分散値が $+200$ と $+400 \text{ fs}^2$ の間であれば、4.5THzのダイナミクスを選択的に生成できることになる。ここでの重要な結果は、チャープによるダイナミクスの違いは、単にチャープによってパルス幅が広がったためではなく、スペクトル位相の違いだけによるということである。

基底状態と励起状態とで振動周波数が等しく、極小点に変位しただけの調和振動子モデルでは、フランク-コンドン遷移で励起される波束の初期状態は、チャープの向きに依存しない。したがって、この実験において、チャープの大きさが等しい条件でもチャープの向きによって励起された波束のダイナミクスが異なるのは、ポテンシャルエネルギー面に非調和性が現れる場合か、あるいは非調和性は小さくても基底状態と励起状態とで振動周波数が異なる場合が理由として考えられる。

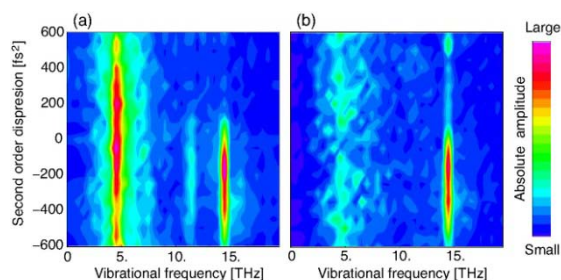


図4：振動スペクトルの2次分散依存性

15THz モードの選択励起は、単にチャープしたポンプパルスだけでは可能でなく、正弦型位相変調によって発生されるパルス列を用いることによって実現した。このとき、パルス列のパルス間隔は、分子振動周期に同期させる目的で、15THz の逆数に相当する 67fs に合わせた。今回の実験では、パルス列で同期的に励起された 15THz の振動成分の振幅は、正弦型位相変調にさらに負の 2 次分散を加えることによって増強された。そこで、単一のチャープパルスと同様に、チャープした 3 連パルスの 2 次分散パラメータの関数として、振動スペクトルを測定した。このとき、サブパルスの間隔は 67fs で固定してある。測定された振動スペクトルの 2 次分散依存性を図 4 (b) に示す。2 次分散値のすべての範囲で、4.5THz のモードが弱くなっているのは、パルス列の破壊的干渉の効果である。15THz モードのフーリエ振幅は、2 次分散 -150 fs^2 で最大になり、単一のチャープパルスの場合と類似している。また、正チャープの領域では、単一チャープパルス励起と同様に消滅している。図 5 (a) と (b) は、 -150 fs^2 の負チャープの 3 連パルスの場合における時間分解スペクトログラムと、励起パルスの和周波強度相互相関波形を表す。 -150 fs^2 のチャープがかかったパルスでも、ひとつのサブパルスの幅は 30fs 程度であり、67fs の振動周期に対しても 広がりすぎてはいない。したがって、2 次分散値 -150 fs^2 は、ポテンシャルエネルギー面の形状に対して最適な条件に相当すると予測されるが、詳しい理由は考察中である。このように、高速掃引型波束分光計を用いることにより、位相制御された波束運動を完全に捕捉しながら、波束運動を最適化できたといえる。

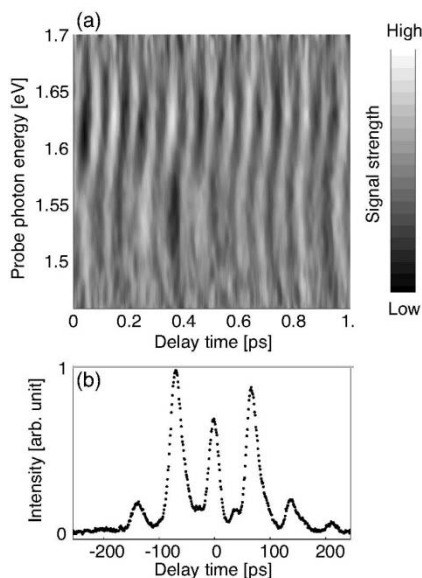


図 5 : 負チャープ量 -150 fs^2 の 3 連パルスの場合における時間分解スペクトログラム

4.2 DNTTCI および SMP-39 分子

チャープしたパルス列のモード選択性が、シアニン系有機分子において一般的な現象であるかどうかを確かめるために、他のシアニン色素 (DNTTCI および SMP-39) を試料として、波束の位相制御を試みた。DNTTCI および SMP-39 分子は DTTCI を基本構造としているが、分子の共役主鎖の中央に六員環が架橋されている。これにより、ねじれ運動と曲げ運動は制限されると予測されるため、DNTTCI および SMP-39 の波束生成および制御の結果を DTTCI と比較するのは有益である。

図 6 には、DNTTCI および SMP-39 に対する振動スペクトルのチャープ依存性を示す。DNTTCI および SMP-39 分子に対するチャープパルス列を用いたモード選択波束生成は、DTTCI の場合ときわめて類似しており、負チャープしたパルスは 5THz 付近と 15THz 付近の 2 つの振動モードを励起する。15THz 付近のモード振幅は、DTTCI 分子同様に、2 次分散の -200 fs^2 付近で増強されている。図 6 からは、15THz 付近のモード増強が起こる 2 次分散は比較的狭い範囲に限定されていることもわかる。他方、5THz の運動は 2 次分散値にあまり依存せず、一様に観測された。このように、DTTCI だけでなく DNTTCI および SMP-39 分子についても 5THz 付近のモードと関連した波束を選択的に発生させることができた。DTTCI と同様に、3 連チャープパルスを用いた場合には、サブパルス間隔が 15THz 付近に同期したときに、15THz モードの選択励起が実現した。このように、波形整形パルスによるモード選択的波束励起は、シアニン色素分子のねじれ運動および曲げ運動に関して共通した現象であると考えられる。

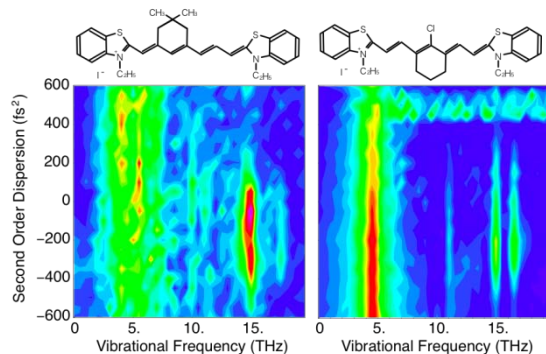


図 6 : DNTTCI および SMP-39 に対する振動スペクトルのチャープ依存性

感光性有機色素分子の実空間での振動運動の様子を特定するために、分子軌道計算を新たに採用した。実験的に得た DTTCI と DNTTCI および SMP-39 分子の系統的な結果とそれぞれの分子種に対する分子軌道計算を相補的に利用することにより、高い信頼度で

具体的な分子の動きを特定した。まず、DTTCI の 4.5-THz モードがモード番号 15 の振動モードであると同定した。励起した振動モードは、ベンゾチアゾール基が大きく動き、炭素鎖は分子の重心系に固定された、屈曲振動であることが分かった。

次に、炭素鎖に架橋がついている DNTTCI および SMP-39 分子の 5THz 付近の振動モードを同定した。DNTTCI および SMP-39 分子のすべての振動モードに対して、DTTCI のもつ 54 原子と共通する原子の変位ベクトルとのスカラー積を計算した。その結果、DNTTCI および SMP-39 分子のどちらについても、観測しているのはモード番号 17 の振動モードであるとわかった。

選択励起されたねじれ振動における実際のねじれ位置は分子骨格の両端である。これは、共役鎖に架橋が付加されて運動が制限されている分子でも同様のモード選択的な波束を生成することと符合する。

4 結論

我々は、フェムト秒位相制御光源で波形整形したフェムト秒パルスを用いて、振動量子波束の制御を実証した。制御パラメータの探索においては、1 分程度の短時間で波束ダイナミクスについての詳細な情報を捕捉できる高速掃引型波束分光計を新しく開発し、この高速掃引型波束分光計によって、波束ダイナミクスの直接観測と制御とを実現した。2 つの異なるシアニン色素分子 DTTCI と DNTTCI および SMP-39 を対象に、正チャープした単一パルスあるいは負チャープした 3 連パルスを用いることで、それぞれ、ねじれ運動あるいは曲げ運動の選択励起に成功した。この結果により、物質の構造変化と関連した波束運動を制御することによって、化学反応を望ましい反応過程へと誘導する手法の可能性が示されたといえよう。

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 6 件)

1) "Efficient heterodyne CARS measurement by combining spectral phase modulation with temporal delay technique," (査読有)

Takayuki Suzuki and Kazuhiko Misawa
Opt. Express 19, 11463-11470 (2011)

2) "In vivo molecular labeling of halogenated volatile anesthetics via intrinsic molecular vibrations using nonlinear Raman spectroscopy" (査読有)

Yu Nagashima, Takayuki Suzuki, Sumio Terada,

Shoji Tsuji, and Kazuhiko Misawa
J. Chem. Phys. 134, 024525 (2011)

3) "Full control of polarization shaped pulses using a phase-locked Mach-Zehnder interferometer" (査読有)

Masaaki Sato, Takayuki Suzuki, and Kazuhiko Misawa
Ultrafast Phenomena XVII, 844-846 (2010)

4) "Improved signal extraction method for single-pulse heterodyne CARS spectroscopy" (査読有)

Yu Nagashima, Takayuki Suzuki, Sumio Terada, Shoji Tsuji, and Kazuhiko Misawa
SPIE Proceedings, 7376, 73760S (2010)

5) "Vibrational wave-packet engineering by rapid-scanning wave-packet spectroscopy" (査読有)

Kazuhiko Misawa and Kengo Horikoshi
Review of Laser Engineering, 38(2) (2010)

6) "Interferometric Polarization Pulse Shaper Stabilized by an External Laser Diode for Arbitrary Vector Field Shaping" (査読有)

M. Sato, T. Suzuki, and K. Misawa
Rev. Sci. Instrum., 80:123107 (2009)

[学会発表] (計 15 件)

1) "Extreme Nonresonant Background Reduction for Rapid Phase-modulation CARS Spectroscopy by Phase Sensitive Detection"

Takayuki Suzuki, and Kazuhiko Misawa
CLEO Pacific-Rim 2011, 3420-CT-1 (Sydney, Australia, August 28, 2011)

2) "Heterodyne CARS Measurement of Inhalational Anesthetic Molecules Using Adaptively Phase-Modulated Femtosecond Pulses"

Kazuhiko Misawa, Yu Nagashima, Takayuki Suzuki, and Sumio Terada
CLEO/Europe-EQEC 2011, EG.P.4 (Munich, Germany, May 24, 2011)

3) "Full Control of Polarization Shaped Pulses Using a Phase-Locked Mach-Zehnder Interferometer"

Masaaki Sato, Takayuki Suzuki, and Kazuhiko Misawa

17th International Conference on Ultrafast Phenomena, ME32 (Snowmass Village, USA, July 18, 2010)

4) "Nonlinear Raman spectrometry of halogenated volatile anesthetics"

Y. Nagashima, T. Suzuki, S. Terada, A. Iwata, S. Tsuji, and K. Misawa

XII International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2010, 131 (Oulu, Finland, June 11, 2010)

5) "Phase-Contrast CARS Spectroscopy with Rapid Phase Modulation "

Takayuki Suzuki and Kazuhiko Misawa
CLEO/QELS 2010, JThE85 (San Jose, USA, May 16, 2010)

6) "Rapid motion capture and phase control of vibrational wave-packets" (招待講演)

Kazuhiko Misawa
Pacifichem 2010 (Honolulu, USA, December 18, 2010)

7) "Nonlinear spectroscopy using tailored femtosecond pulses" (招待講演)

Kazuhiko Misawa
International Symposium on General Aspects of Graphene, Carbon Nanotube and Ultrafast Phenomena of Nanomaterials (Taipei, Taiwan, November 16, 2010)

8) "Rapid motion capture of phase-controlled vibrational wave-packets associated with free and bridged molecular backbones" (招待講演)

Kazuhiko Misawa
Symposium on the development of ultrafast pulse lasers and ultrafast spectroscopy (Tokyo, September 17, 2010)

9) "Sensitive detection of inhalational anesthetic molecules by heterodyne-detected single-beam CARS using adaptively phase-modulated femtosecond pulses" (招待講演)

Kazuhiko Misawa
The 40th Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics (Snowbird, USA, January 6, 2010)

10) "超短光パルスの内部位相制御とその応用" (招待講演)

三沢和彦
超高速フォトンクスシンポジウム、11月4日、早稲田大学 西早稲田 (2010)

11) "時空間光波束の位相制御と物性研究への応用" (招待講演)

三沢和彦
物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」6月22日、東京大学柏キャンパス (2010)

12) "Arbitrary Vector Shaping of Femtosecond

Pulses by a Phase-locked Mach-Zehnder Interferometer"

Masaaki Sato, Takayuki Suzuki, and Kazuhiko Misawa

CLEO Pacific-Rim 2009, (Shanghai, China, August 30, 2009)

13) "Vibrational wave-packet control in cyanine dye molecules with free and restricted conjugated backbones"

Kengo Horikoshi, Tomotaka Tsukamoto, Kazuhiko Misawa

CLEO/Europe-EQEC 2009, EG2.2 (Munich, Germany, June 14, 2009)

14) "量子波束制御エンジニアリング" (招待講演)

三沢和彦
第6回電通大・農工大合同シンポジウム、12月5日、東京農工大学 (2009)

15) "時空間波形制御技術の開拓" (招待講演)

三沢和彦
ワークショップ「超高速過程における量子コヒーレンスの観測と制御」12月4日、東北大学 (2009)

[その他]
ホームページ等
<http://www.femto.tuat.ac.jp/jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
三沢 和彦 (MISAWA KAZUHIKO)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80251396

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし