

平成 23 年 3 月 31 日現在

機関番号：12612  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009 ～ 2010  
 課題番号：21740221  
 研究課題名（和文） 超短パルス誘導ラマン利得分光法の開発と分子振動制御への応用  
 研究課題名（英文） Development of ultrashort pulse stimulated Raman gain spectroscopy and application to the control of molecular vibration  
 研究代表者 寺本 高啓 （ Teramoto Takahiro）  
 電気通信大学・先端超高速レーザー研究センター・特任助教  
 研究者番号：40467056

## 研究成果の概要（和文）：

可視超広帯域・数サイクルパルス光源と狭帯域ピコ秒ラマン励起レーザーの同期による超短パルス誘導ラマン利得分光法の開発を行った。本研究のために紫外および深紫外領域の超短パルス光源の開発を行った。また Cy3 分子の実時間振動分光から、複数振動波束間の破壊的な干渉効果により自発ラマン分光においてラマン強度が小さいことを明らかにした。また電子励起状態にある分子の実時間振動分光を行った。

## 研究成果の概要（英文）：

Femtosecond stimulated Raman gain spectroscopy has been developed. UV and DUV few-cycle pulses also have been developed. The real-time vibrational spectroscopy of molecules in the excited state has been done.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：超高速分光、光物性

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ科学・技術の進展を図るためには、ナノ特有の現象の機構に関わる動力学をナノレベルのスケールで探求することが必要不可欠となる。原子・分子の空間サイズで起きるこのようなマイクロ現象は、必然的にフェムト・ピコ秒の超短時間スケールで起こる。従ってフェムト秒レーザーによる分子動力学の計測はナノ科学の根幹的手法であり、それによる精査はナノ技術へのフィードバックを促す。特に分子の超高速光応答特性は光スイッチなど産業面で応用が期待されている。

これまでに申請者らのグループでは超短パルス光源および多チャンネルロックイン検出器を独自開発し、フェムト秒スケールでの可視領域超広帯域・超高速実時間振動分光を実現してきた。超広帯域・超高速実時間振動分光法は分子のポテンシャル超曲面上での知見を与える。しかしながら電子遷移に共鳴させる超広帯域・超高速実時間振動分光法では、電子基底状態および電子励起状態の振動コヒーレンスがともに寄与するため、どちらの状態のコヒーレンスが見えているかがしばしば問題となる。また実時間振動分光法では振電相互作用により電子遷移の変調と

して分子振動を観測する。このため観測できる分子振動モードおよびその信号強度は、電子遷移に起因する遷移行列要素の振幅の大きさ、振電相互作用の大きさ、ラマン散乱断面積と同様の分子振動に由来する分極の程度に依存する。これらの分子固有の特性のため、必ずしも全ての分子の光誘起振動ダイナミクスが解明できるとは言えない。そのため分子固有の特性を克服する超高速分光法が渴望されている。

## 2. 研究の目的

本研究では超短パルス誘導ラマン利得分光法を開発することにより1.で述べた問題を解決することを目指す。またさらにはこの手法を発展させ分子振動の制御を目指す。

超短パルス誘導ラマン利得分光法とはポンプ光により分子を振電励起させ、ラマン励起用レーザー、プローブ光を同時照射することにより誘導ラマンを引き起こす手法である。超短パルスをポンプ光として用いることによる時間領域の超高分解能(5fs)が実現でき、かつプローブ光の超広帯域周波数特性およびラマン励起レーザーの狭帯域周波数特性により広帯域同時計測かつ超高分解能( $<20\text{cm}^{-1}$ )が同時に実現できる。また分子振動を強制励振するため、強いラマン信号強度による高いS/N比での実時間分光が可能となる。さらに誘導ラマン利得分光法には背景信号との干渉の効果がなく、従って自発ラマンと同一のスペクトルを与えかつバックグラウンドより高い信号を得ることができるといふ利点がある。

また超短パルス誘導ラマン利得分光法のさらなる発展として、光と分子の相互作用が非摂動論的になるために分子振動のハード化が引き起こされるような強いラマン励起レーザーにより、分子振動の制御を目指す。

超短パルス誘導ラマン利得分光法による分子のポテンシャル超曲面形状決定はナノスケールでの分子応答の指針を与え、また分子振動制御はその光応答特性を光スイッチや分子コンピューターなどへ積極的に展開するために有効であると期待できる。

## 3. 研究の方法

超短パルス誘導ラマン利得分光を行うために、次のシステムが必要となる。

(1)光源システムの構築(超広帯域超短パルスと狭帯域ラマン励起パルスおよびそれらの同期)

(2)検出システムの構築(超広帯域超高感度検出器)

以下に詳細を示す。

### (1)光源システムの構築

申請者のグループでは非共直線パラメト

リック増幅法により分光実験を行うために十分な平滑性を有するスペクトルを持つ可視超短パルス光源を開発し、これを用いた超高速実時間分光を行っている。この超短パルス光源の波長範囲は520~760nmと広帯域である。

一方、本研究で使用する狭帯域ラマン励起レーザーとしてはピコ秒再生増幅器から出力されるパルスを用いる。これはピコ秒レーザーであるため再生増幅器からの出力はすでに十分な狭帯域特性( $<1\text{nm}$ )を有しており、かつ出力強度(1W)が十分であるためである。再生増幅器からの出力光は中心波長が800nmで、超短パルス光源の波長範囲よりも長波長側にある。誘導ラマンを起こすためにはストークス光を用いるほうが信号強度を稼げるため、このままでは適切ではない。そのためピコ秒光源を2倍波、3倍波に変換することを行う。また可視領域に吸収を持つ分子はその分子構造が複雑となる。以上の結論からホローファイバーを用いた400nmおよび266nm付近にスペクトルを持つ超短パルス光源の開発を行った。

また2台のレーザーシステムの同期の実現を行った。

## (2)検出システムの構築

申請者らのグループでは128チャンネルロックイン検出器を開発したことにより超短パルス光源のスペクトル全帯域の吸光度変化データを同時取得することが可能となった。これにより単一波長検出器に比して、同じ実験時間であれば一桁高いS/N比を実現している。

本研究では超広帯域超短パルス励起レーザーおよび狭帯域ラマン励起レーザーと2種類がプローブ光に寄与する。そのためそれぞれの励起レーザーに対し異なる周波数で分周することによりプローブ光に2重変調させ、その2重変調成分のみを検波するダブルロックイン検波法の確立を行った。

## 4. 研究成果

以下に3.で行った研究方法に則った研究成果を報告する。詳細は以下のカテゴリーに分類される。これらの成果により超短パルス誘導ラマン利得分光を開始した。

- (1)光源開発
- (2)検出器開発
- (3)超高速実時間振動分光

### (1)光源開発

①ホローコアファイバーを用いた紫外超短パルス光源の開発

これまでに申請者らのグループでは非共軸パラメトリック増幅法により可視領域(520-760nm)の超短パルス( $<10\text{fs}$ )光源の開

発に成功し、分光実験を行っている。しかしながら対象とする分子は可視領域に吸収を持つ必要性があり、分子構造が複雑な分子のみが研究対象であった。一方でより分子構造が簡易な分子は紫外より短波長領域に吸収を持つ。そのため紫外領域(350-450nm)における光源の開発が望まれる。

これまでの研究報告例としてはフェムト秒再生増幅器からの出力を直接周波数変換することが行われている。しかしながら実時間振動分光を行うための超短パルスの発生に関しては報告がない。それは周波数変換により超短パルスとなりうる帯域が稼げていないためである。本研究では、再生増幅器の出力を400nm付近にスペクトルを持つ光に周波数変換し、ホローファイバーに導入することによりスペクトルの広帯域化を行った。結果としてスペクトル領域(350-450nm)の光を得ることに成功した。また生成した超広帯域光はプリズム対、可変形鏡により高次分散の補償を行うことにより、サブ8fsの超短パルス光源とすることに成功した。

#### ②ホローコアファイバー内における4波混合法による深紫外超短パルス光源の開発

①と同様より分子構造が簡易な分子は紫外より短波長領域に吸収を持つ。そのため深紫外領域(260-280nm)における光源の開発が望まれる。

中空ファイバー中を近赤外パルス(800nm,  $2 \times 10^{-12}$ s)と近紫外パルス(400nm,  $2 \times 10^{-12}$ s)を伝搬させることにより引き起こされる四波混合(.....)を利用した手法は広帯域紫外光を発生させる有力な手段であるが、これまでの手法ではそのバンド幅は限られていた。また、屈折率の大きい紫外域の群速度分散を完全に補償できず、超短パルス光を発生させることは極めて困難である。広帯域の近赤外光を中空ファイバー中の自己位相変調を利用して発生させ、更なるその位相を透明媒質中の群速度分散を利用して制御した。加えて近紫外光の位相をプリズム対を用いて制御し、これらにより、四波混合により発生する深紫外光の位相を間接的に制御した。広帯域深紫外光の位相を容易かつ緻密に制御することが可能となり、サブ10フェムト秒の深紫外超短パルス光が得られた。

#### ③ラマン励起用狭帯域ピコ秒光源の開発

超短パルスラマン利得分光のために、ピコ秒再生増幅器出力の周波数変換を行った。BBO結晶のTypeIの位相整合条件により2倍波を生成し、基本波および2倍波をBBO結晶のTypeIの位相整合条件により3倍波を発生させた。それぞれの周波数光の線幅は1nm以下であった。

#### ④2台のレーザーシステムの同期

また2台のレーザーシステムの同期の実現を行った。2台の発振器に関してはフェム

ト秒発振器をマスターとし、ピコ秒発振器をスレーブとしたPhase Lock Loop systemを構築した。再生増幅器に関しては、フェムト秒発振器の繰り返し周波数76MHzを1kHzに分周し、1kHzの信号によりポンプレーザーのQスイッチのタイミングおよび再生増幅器の出力の切り出しを行った。このシステムによりCross correlation計測の結果700fsというタイミングジッターで同期できることが確認できた。

#### (2)検出器開発

本研究では極微弱信号検出のため128チャンネルロックイン検出器の改良およびタンデムダブルロックイン検波法の確立を行った。

従来の128チャンネルロックインシステムでは、数Vの信号高さを持つ信号がロックインに入力されると、内部のAC結合器が飽和してしまい、参照周波数と同一成分の検出が困難であった。そのため、予め参照周波数より高周波数成分を除去するためにローパスフィルターの制作を行った。パルスレーザーを用いた実時間振動分光実験では、レーザーの繰り返し周波数の半分の周波数で光チョッパーを駆動し、ポンプ光の有無を制限する。そのためプローブ光にはレーザーの繰り返し周波数の半分の周波数の変調周波数が含まれる。ロックイン検波する際はこの変調周波数を参照周波数として使用し、レーザーの繰り返し周波数以上の成分の除去が必要となる。すなわち1オクターヴで出来る限りの周波数除去フィルタが必要となる。そのため本研究では、抵抗同調フィルタを用いたアクティブローパスフィルタの設計・制作を行った。これにより1オクターヴで40dBの減衰を実現することに成功した。

また2重変調を検波するため、タンデムダブルロックイン検波法の確立を行った。テストとして超短パルス光源のポンプ光およびプローブ光それぞれに光チョッパー、シャッターを用いて周波数変調をかけ、transポリアセチレンの超高速実時間振動分光を行った。

#### (3)超高速実時間振動分光

超短パルス誘導ラマン利得分光法を開始するため、そのターゲットとしてラマン断面積が小さくかつ医学的応用がなされているCy3分子の超高速実時間分光を行った。また2台のレーザーの同期実証のために電子励起状態にある分子の超高速実時間振動分光を行った。これらの研究を経て、超短パルス誘導ラマン利得分光を開始した。

①Cy3分子における多重振動モード結合の観測

近年、生化学・医療分野では、in vitro、in vivo な環境における細胞イメージングを行うため、色素分子が標識として多用されている。これまでにレーザー照射後の標識色素分子からの蛍光をモニターすることにより回折限界を超える高空間分解能が達成されたという報告がなされている。

このような用途においては、色素分子には高い蛍光の量子収率に加え、フォトクロミック効果や Förster resonance energy transfer (FRET) 効果といった現象を利用した光スイッチ特性が求められている。Cy3 分子は高い蛍光効率および Cy5 分子との組み合わせによる FRET に起因する光スイッチ特性を示す代表的な色素分子であり、バイオ分野において広く使用されているにも関わらず、これまでに励起状態ダイナミクスを含む基礎的な光化学特性の理解が殆どなされていない。本研究では、Cy3 分子の励起状態ダイナミクスの解明を行うことを目的として、超短パルス光源を用いた実時間振動分光法を行った。定常状態吸収、蛍光、実時間振動スペクトルから、Cy3 分子の吸収スペクトルにおける電子位相緩和の均一、不均一緩和成分の比の決定を行った。また MIME 効果を考慮することにより励起状態における Cy3 分子の多重振動モード結合の解明を行った。Cy3 分子の定常状態吸収スペクトル (赤線) および蛍光スペクトル (青線)、レーザースペクトル (黒線) を図 1 に示す。吸収スペクトルと蛍光スペクトルは各々  $1160\text{cm}^{-1}$ 、 $807\text{cm}^{-1}$  に対応する振動のプログレッションを持ち、 $2.21\text{eV}$  を中心に擬鏡面对称な構造を示すことがわかった。定常吸収、蛍光スペクトルに現れる振動のプログレッションはそれぞれの振動モードの振電結合強度に依存する。Cy3 分子の場合、光励起後において  $S_1$  電子励起状態ポテンシャル超曲面上において構造変形を伴う Duschinsky rotation が起こるため、異なる振動モードが吸収スペクトルと蛍光スペクトルで寄与していると考えられる。

Cy3 分子の実時間振動分光法による  $A(\vec{r}, t)$  の実時間追跡の 2 次元表示を図 2 に示す。プローブ遅延時間  $0\sim 100\text{fs}$  に現れる信号は coherent artifact によるものである。遅延時間  $100\text{fs}\sim 1100\text{fs}$  においてはスペクトル形状および信号強度の変化は見られなかった。負の遅延時間、すなわちプローブ光がポンプ光よりも先に試料に到達する時刻の信号を見ると、指数関数的に減衰しているのがわかる。これは Perturbative free-induction decay によるものであり、プローブ光により引き起こされる励起状態分子の分極に起因している。この時間領域の過渡吸収信号のプローブ波長依存性から最も長い寿命を求めると、 $27\pm 1\text{fs}$  であることがわかった。これはレーザースペクトルと吸収

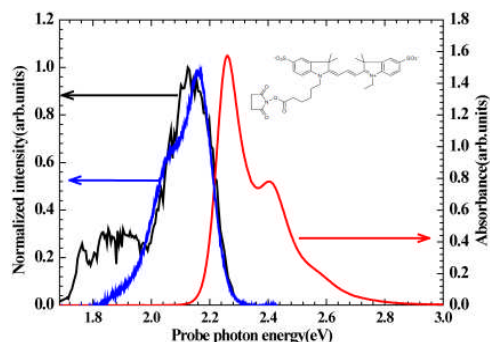


図 1. Cy3 分子の定常状態吸収スペクトル (赤線)、蛍光スペクトル (青線)、レーザースペクトル (黒線)。内挿図は Cy3 の分子構造式

スペクトルの重ね合わせより、均一緩和が寄与する電子位相緩和時間と考えられる。また一方で定常状態の吸収スペクトルをフーリエ変換することにより、位相緩和時間を求めると、 $15\pm 2\text{fs}$  となった。このことから、Cy3 分子の定常状態吸収スペクトルにおける均一、不均一緩和成分の比はそれぞれ 55%、45% であることがわかった。

$A(\vec{r}, t)$  の実時間追跡をフーリエ変換することにより得た振動パワースペクトルの 2 次元表示を図 3 に示す。定常吸収、蛍光スペクトルと実時間振動分光により得られた振動スペクトルの違いを調べるため、Missing Mode effect (MIME) を考慮した解析を行った。MIME モデルにおいては、励起状態ポテンシャル超曲面上の波束運動は以下の相関関数で記述される。

$$\langle \phi_0 | \phi(t) \rangle = \prod_k \left( \langle \phi_{0k} | \phi_k(t) \rangle \right) \exp(-iE_0 t / \hbar - \Gamma^2 t^2)$$

$$\langle \phi_{0k} | \phi_k(t) \rangle = \exp(-(\Delta_k^2 / 2)(1 - e^{-i\omega_k t}) + i\omega_k t / 2)$$

ここで  $\phi_{0k}$ 、 $\phi_k(t)$  は  $k$  番目のモードの基底状態と励起状態のポテンシャル曲面の最小位置におけるエネルギー差  $E_0$  および変位  $\phi_k$  における波束を表している。蛍光スペクトルから得られた振動モード  $807\text{cm}^{-1}$  と位相緩和時間  $15\text{fs}$  から、MIME 効果による damped oscillator を再現することができる。Duschinsky rotation により  $1170\text{cm}^{-1}$  が  $807\text{cm}^{-1}$  とモード間結合しているということから、MIME 効果による damped oscillator を構成している他の結合モードを求めると図 3(c) に示す結果が得られた。振動スペクトル (図 3(b)) との比較から  $350, 480, 1170, 1480, 1600, 2000\text{cm}^{-1}$  が Cy3 分子の  $S_1$  ポテンシャル超曲面上において多重振動モード結合しているということが明らかとなった。

## ②電子励起状態分子の実時間振動分光



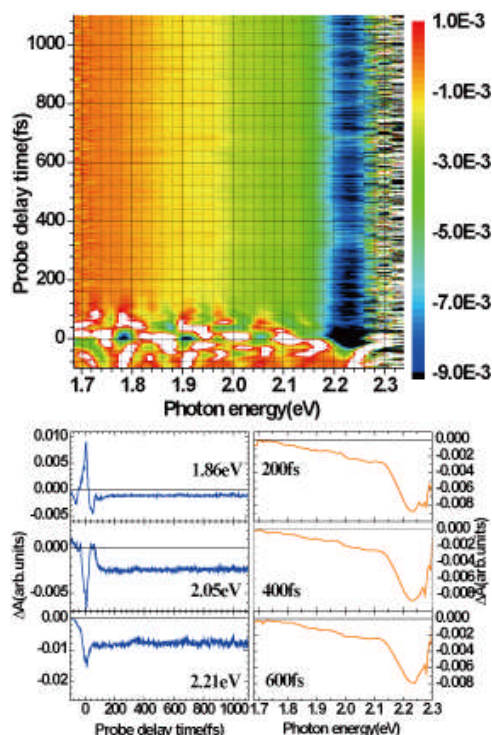


図 2. Cy3 分子の吸光度変化 ( $\Delta A(\omega, t)$ ) 実時間追跡スペクトル(a) Cy3 の  $\Delta A(\omega, t)$  の 2 次元表示 (b) プロブ光子エネルギー 1.86, 2.05, 2.21eV における  $\Delta A$  の実時間追跡 (c) 遅延時間 200, 400, 600fs における  $\Delta A$  のプロブ光子エネルギー依存性

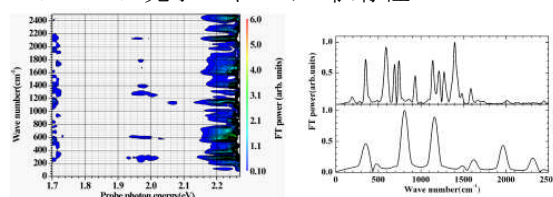


図 3. Cy3 分子の振動パワースペクトル (a) Cy3 の FFT パワースペクトルの 2 次元表示 (b) 1.85~2.2eV 領域を積分したパワースペクトル (c) MIMM モデルより得た振動スペクトル

本研究ではさまざまな電子励起状態にある分子の実時間振動分光を行うことを目指して電子遷移用紫外ピコ秒ポンプ光および振電励起用可視超短パルスポンプ光、電子緩和・振動力学プローブ用可視パルス光による電子・振電ダブルポンプ・プローブの実験系の構築を行った。測定対象としては定常吸収スペクトルで可視領域に吸収がなく紫外領域に吸収があり、3 重項-3 重項吸収スペクトルにおいて可視領域に吸収がある Chrysenes 分子を選んだ。

図 1 に Chrysenes 分子の定常状態吸収スペクトル(黒線)、深紫外波長領域ピコ秒レーザー(紫線)、可視領域 NOPA スペクトル(青線)を示す。ピコ秒レーザー、NOPA パルスをそれぞれポンプ・プローブパルスとして使い、遅延時間 100ns において  $T_1-T_n$  遷移に由来する吸

光度変化スペクトル ( $\Delta A(\omega, t)$ ) の観測に成功した (図 1: 赤線)。この状態に NOPA 励起レーザーを導入して最低 3 重項励起状態にある Chrysenes 分子の超高速実時間分光を行った (図 2)。

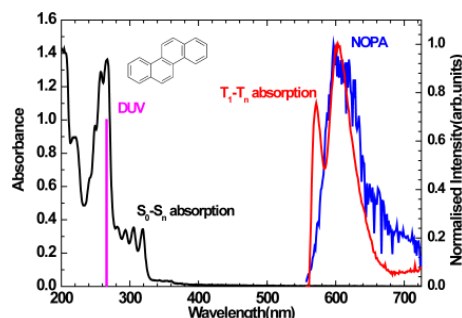


図 1. Chrysenes 分子の定常吸収スペクトル(黒線)、ピコ秒レーザー(紫線)、NOPA スペクトル(青線)、 $T_1-T_n$  吸収スペクトル(赤線)。内挿図は Chrysenes 分子の分子構造式

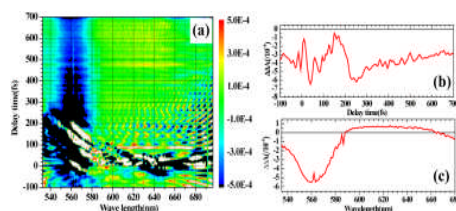


図 2. 最低 3 重項励起状態 Chrysenes 分子の吸光度変化 ( $\Delta A(\omega, t)$ ) 実時間追跡スペクトル

## 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 7 件)

- ① T. Teramoto, J. Du, Z. Wang, J. Liu, E. Tokunaga and T. Kobayashi 『Development of real-time spectroscopy of molecules in the excited state: Toward mapping molecular potential hyper surface』 Journal of Optical Society of America .B., 査読有, *accepted*
- ② T. Teramoto and T. Kobayashi 『Multiple mode coupling in Cy3 molecules by impulsive coherent vibrational spectroscopy using a few-cycle laser pulse』 Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, **12**, 13515-13518 (2010)
- ③ J. Liu, K. Okamura, Y. Kida, T. Teramoto, and T. Kobayashi 『Clean sub-8-fs pulses at 400 nm generated by a hollow fiber compressor for ultraviolet ultrafast pump-probe spectroscopy』 Optics Express,

査読有, **18**, 20645-20650 (2010)

- ④Y. Kida, J. Liu, T. Teramoto and T. Kobayashi 『Generation of Sub-10-fs Deep-Ultraviolet Pulses By Broadband Chirped-Pulse Four-Wave Mixing』 *Optics Letters*, 査読有, **35**, 1807-1809 (2010)
- ⑤J. Liu, Y. Kida, T. Teramoto and T. Kobayashi 『Generation of stable sub-10 fs pulses at 400 nm in a hollow fiber for UV pump-probe experiment』 *OPTICS EXPRESS*, 査読有, **18**, 4664-4672 (2010)
- ⑥J. Liu, Y. Kida, T. Teramoto and T. Kobayashi 『Simultaneous compression and amplification of a laser pulse in a glass plate』 *OPTICS EXPRESS*, 査読有, **18**, 2495-2502 (2010)
- ⑦T. Kobayashi, T. Teramoto, V.M. Kobryanskii, T. Taneichi 『Ultrafast real-time vibronic coupling dynamics of a breather soliton in *trans*-polyacetylene with a few-optical-cycle-pulse laser』 *Synthetic Metal*, 査読有, **159**, 1751-1756 (2009)

[学会発表] (計 8 件)

- ①寺本高啓『ピコ秒UV光源と超短パルスNOPAの同期による電子励起状態分子の実時間振動分光法の開発』第26回レーザー学会、2011年1月9日(電気通信大学)
- ②寺本高啓『Real-time vibrational spectroscopy combined a-few-cycle visible pulse laser with picosecond UV pulse: Toward mapping molecular potential energy hypersurface』ICORP「超短パルス」プロジェクト 終了シンポジウム、2010年9月18日(電気通信大学)
- ③寺本高啓『ピコ秒UV光源と超短パルスNOPAの同期による電子励起状態分子の実時間振動分光』第4回分子科学討論会、2010年9月16日(大阪大学)
- ④寺本高啓『超短パルスレーザーによるCy3分子における多重振動モード結合の観測』第4回分子科学討論会、2010年9月14日(大阪大学)
- ⑤寺本高啓『Real-time vibrational spectroscopy of electronic excited

state molecules by synchronization between picosecond UV light source and ultrashort NOPA pulse』第26回化学反応討論会 2010年6月3日(広島大学)

- ⑥寺本高啓『ピコ秒UV光源と超短パルスNOPAの同期による電子励起状態超高速分光法の開発』第65回日本物理学会年会、2010年3月20日(岡山大学)
- ⑦寺本高啓『The direct observation of IVR in a Cy3 molecule by using a few-cycle pulse』International Symposium on "Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems"、2009年6月22日(京都大学)
- ⑧寺本高啓『The ultrafast spectroscopy of a Cy3 molecule by using a few-cycle pulse laser』第25回化学反応討論会、2009年6月2日(大宮ソニックシティ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺本 高啓 (Teramoto Takahiro )  
電気通信大学・先端超高速レーザー研究センター・特任助教  
研究者番号：40467056