

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550004

研究課題名(和文)ダブルパルスインパルシブ共鳴ラマン励起による分子振動制御

研究課題名(英文)Control of molecular vibrations by double impulsive resonance Raman excitation

研究代表者

佐藤 信一郎(Sato, Shin-ichiro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10262601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：化学反応のコヒーレント制御や、分子の電子・振動状態を量子ビットとして用いた量子コンピューティングなど、超短レーザーパルスを用いて原子・分子の波動関数を直接制御しようとする試みがなされている。これらの量子制御を実現するにあたって、原子分子の波動関数がどれだけ長い間コヒーレンス(可干渉性)を保持できるかが重要となる。量子制御を可能とする第一条件としてデコヒーレンスの抑制がある。そこで本研究ではデコヒーレンスの要因となる溶質-溶媒間相互作用のゆらぎのメカニズムについて実験および計算化学的に追及した。

研究成果の概要(英文)：In the last decade, the direct control of quantum wave functions of molecular electronic and vibrational states has been developed in the areas of coherent control of chemical reactions and quantum computing by using ultrafast femtosecond laser. For the achievement of quantum control, the suppression of decoherence of wavefunctions are obviously important. Therefore, we studied the decoherence process of molecular wavefunctions of polycondensed aromatic molecules in the cyclodextrin nanocavity in aqueous/alcohol or aqueous/keton solvents with the deconvolution method by using Voigt function fitting. We also studied fluctuation of polymers motions in aqueous solution by using molecular dynamics simulations.

研究分野：物理化学

キーワード：脱位相緩和抑制 量子制御 シクロデキストリン 分子動力学 高分子 熱運動

1. 研究開始当初の背景

近年、化学反応のコヒーレント制御(M. Dantus et al., Chem. Rev. 104, 1813 (2004))や、分子の電子・振動状態を量子ビットとして用いた量子コンピューティング(Y. Ohtsuki, Chem. Phys. Lett. 404, 126 (2005))など、超短レーザーパルスを用いて原子・分子の波動関数を直接制御しようとする試みがなされている。これらの量子制御を実現するにあたって、原子分子の波動関数がどれだけ長い間コヒーレンス(可干渉性)を保持できるかが重要となる。したがって、コヒーレンスが失われてゆく過程(デコヒーレンス(位相緩和))のダイナミクスの解明、さらにはその抑制が必要とされている。しかし気相に比べて凝縮系でのコヒーレント制御に関する実験的な研究はまだ数少ない。これは、凝縮系においては外界からの相互作用が多様であり、高速でデコヒーレンスが起こることが原因となっている。

我々はこれまでに、分子の波動関数のコヒーレンスを最もシンプルに測定・制御する手段として、光学位相が制御されたフェムト秒ダブルパルス励起による波束干渉法を開発してきた(S. Sato et al., J. Phys. Chem. A 107, 10019-10025 (2003))。この量子干渉測定システムを用いて、常温・溶液中のペリレン、亜鉛テトラフェニルポルフィリンなどに対して量子干渉実験を行い、分子の電子状態のデコヒーレンス過程の観測に成功している。これらの観測結果より、溶液中での多原子分子のデコヒーレンスは非常に速く(数 10 fs)、波動関数の量子制御を視野に入れた場合にはデコヒーレンス時間の長い分子系の構築が必要であることが明らかとなったので、そのための方策として「シクロデキストリン包接に電子位相緩和時間の抑制法の開発(T. Kiba et al., ChemPhysChem 9, 241-244 (2008))等に取り組むと同時に、電子状態と比較して位相緩和時間の長い分子振動の量子制御法の開発もおこなってきた。

図1は我々が開発したダブルパルス RIKES 装

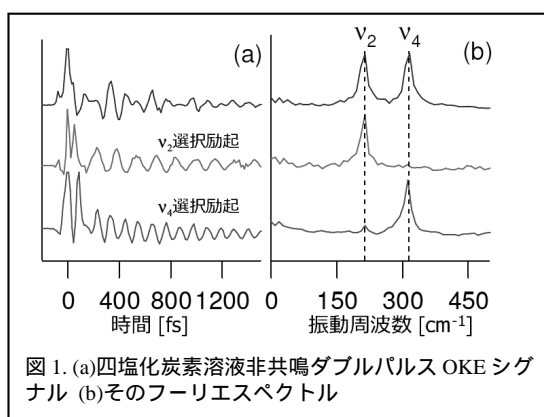


図1. (a)四塩化炭素溶液非共鳴ダブルパルス OKE シグナル (b)そのフーリエスペクトル

置で測定した四塩化炭素溶液の非共鳴 RIKES シグナルとそのフーリエスペクトルである。シングルパルス励起では二つの振動モード(v₂, v₄)が impulsive に同時励起されるのに対して、ダブルパルス励起ではダブル

パルスの遅延時間を特定の振動モードの波動関数を逆位相で重ね合わせるように調整することにより、もう一方の振動モードのみを選択的に励起するという、もっとも単純な量子制御が可能であることを示している。

2. 研究の目的

量子制御を可能とする第一条件としてデコヒーレンスの抑制がある。そこで本研究ではデコヒーレンスの要因となる溶質-溶媒間相互作用のゆらぎのメカニズムについて実験および計算化学的に追及することを目的とした。

3. 研究の方法

実験的研究として、種々の水 アルコール・

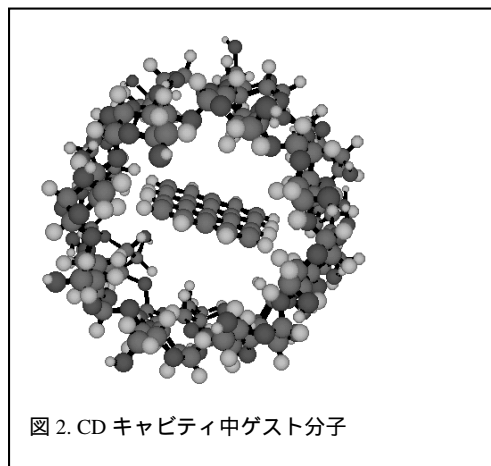


図2. CD キャビティ中ゲスト分子

ケトン混合溶媒中でのシクロデキストリン包接された多環芳香族分子(図2)のスペクトルを Voigt 関数によりフィッティングをおこなうことで、位相緩和時間 T₂ の詳細な検討をおこなった。また、溶質-溶媒間相互作用の

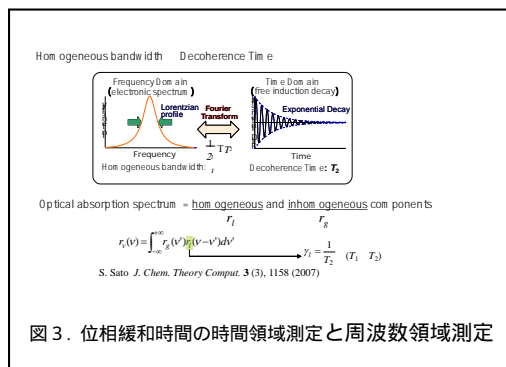


図3. 位相緩和時間の時間領域測定と周波数領域測定

ゆらぎの検討をおこなうことを目的として、分子動力学法の導入をおこなった。分子動力学法については、まったくの素人であったので、比較的研究例の多い、高分子水溶液の形態変化(コイル-グロブユール構造転移)を題材として、使用法について慣熟することをファーストステップとした。分子動力学プログラムとして、北大大型計算機センターでライセンス保有している AMBER を用いた。

4. 研究成果

シクロデキストリン中での多環芳香族分子の T₂ 測定:

シクロデキストリン中での多環芳香族分子の

T₂測定として、我々は量子干渉法による直接

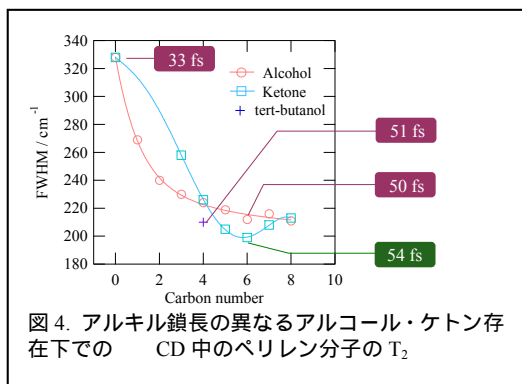


図4. アルキル鎖長の異なるアルコール・ケトン存在下での CD 中のペリレン分子の T₂

測定をおこない voigt 関数のデコンボリューションから得られる T₂ と対応することを見出している。

この結果に基づいて、定常蛍光励起スペクトルから、鎖長の異なる (C1 ~ C8) アルコールまたはケトンと水の混合溶媒中での T₂ を求めた (図4)。アルコール(ケトン)は、デキストリン分子と芳香族分子間の隙間に入り込んでいる水分子を追い出すことで、芳香族分子に近接する水分子のゆらぎを抑え、T₂ を伸ばす働きをしている。アルキル鎖長が伸びるにつれて、C6 までは T₂ が増加した。またわずかではあるが、C5 ~ C6 ではケトンのほうが T₂ の増加が大きかった。これは、アルコールにはある極性の水酸基のゆらぎがないことが原因と想定される。これについては今後、分子動力学法を使って、より詳細な検討をおこないたい。

乳酸および酪酸ポリマーの水溶液中での運動のゆらぎについての分子動力学シミュレーション:

水溶液中での分子の揺らぎについて、分子動力学 (MD) 法を使って検討する題材として、乳酸 (PDLA) および酪酸ポリマー (PD3HB) に注目した。この二種のポリマーは生分解性ポリマーとして知られているが、その生分解性は酪酸ポリマーのほうが高い。また、生分解性に対する重合度依存性が酪酸ポリマーではほとんど無いのに対して、乳酸ポリマーでは重

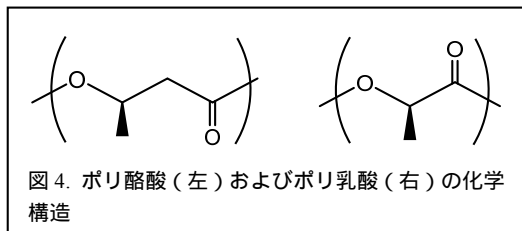


図4. ポリ酪酸 (左) およびポリ乳酸 (右) の化学構造

合度依存性が大きく、30 量体以下の低重合度ポリマー (オリゴマー) のみが生分解されるという特徴がある。同じポリマー分解酵素を用いて、低重合度では二種のポリマーともに分解されることから、酵素の活性中心には選択性は無いと考えられる。そこで、酵素近傍水溶液中でのポリマーの運動性、即ち揺らぎに差があるのではないかと推測した。この推測の裏付けを得るために、MD シミュレーシ

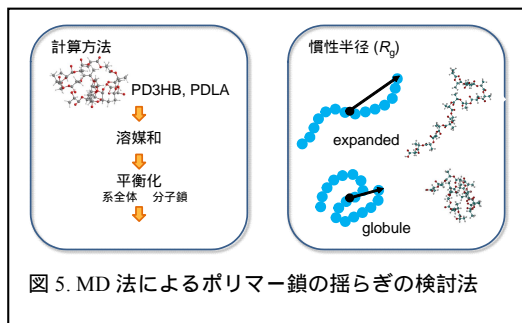


図5. MD 法によるポリマー鎖の揺らぎの検討法

ンをおこない、揺らぎの尺度として、ポリマーの慣性半径分布の線幅について調べた。その結果、ポリ乳酸のみ、重合度によって慣性半径の揺らぎが大きく変化する現象が見出された。この揺らぎの変化の差異が、生分解性の差異につながっていると想像されるが、具体的な詳細については更なる検討が必要である。

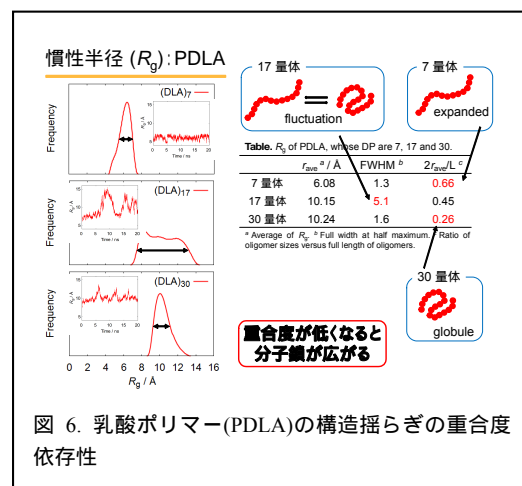


図6. 乳酸ポリマー (PDLA) の構造揺らぎの重合度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Yuji Mikata, Risa Ohnishi, Anna Ugai, Hideo Kohno, Yasushi Nakata, Ikuo Hamagami, Shin-ichiro Sato, "OFF-ON-OFF fluorescent response of N,N,N',N' -tetrakis (1-isoquinolylmethyl)-2-hydroxyl-1,3-propanediamine (1-isoHTQHPN) toward Zn^{2+} ", Dalton Trans. 45 7250-7257 (2016). (査読有り)
2. Seiya Kikuch, Yougen Chen, Kodai Kitano, Shin-ichiro Sato, Toshifumi Satoh, and Toyoji Kakuchi, "B(C₆F₅)₃-Catalyzed Group Transfer Polymerization of N,N -Disubstituted Acrylamide Using Hydrosilane: Effect of Hydrosilane and Monomer Structures, Polymerization Mechanism, and Synthesis of α -End-Functionalized Polyacrylamides", Macromolecules 49, 3049-3060 (2016). (査読有り)
3. Ofosu-Twum Eric, Yougen Chen, Kenji Takada, Shin-ichiro Sato, Toshifumi Satoh and Toyoji Kakuchi, "Synthesis of AB block and A₂B₂ and A₃B₃ miktoarm star-shaped copolymers using ω -end-functionalized poly(methyl methacrylate) with a hydroxyl group prepared by organocatalyzed group transfer polymerization", Poly. Chem. 6, 7841-7850 (2015)

4. Y. Mikata, S. Takeuchi, E. Higuchi, A. Ochi, H. Konno, K. Yanai, S.-i. Sato, “Zinc-specific intramolecular excimer formation in TQEN derivatives: fluorescence and zinc binding properties of TPEN-based hexadentate ligands”, Dalton Trans. 43, 16377-16386 (2014). (査読有り)

5. T. Isono, Y. Kondo, S. Ozawa, Y. Chen, R. Sakai, S.-i. Sato, K. Tajima, T. Kakuchi, T. Satoh, “Stereoblock-like Brush Copolymers Consisting of Poly(l-lactide) and Poly(d-lactide) Side Chains along Poly(norbornene) Backbone: Synthesis, Stereocomplex Formation, and Structure–Property Relationship”, Macromolecules 47, 7118-7127 (2014). (査読有り)

6. K. Makiguchi, S. Kikuchi, K. Yanai, Y. Ogasawara, S.-i. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi, “Diphenyl phosphate/4-dimethylaminopyridine as an efficient binary organocatalyst system for controlled/living ring-opening polymerization of L-lactide leading to diblock and end-functionalized poly(L-lactide)s”, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 52, 1047-1054 (2014). (査読有り)

7. N. Sakai, M. Jin, S.-i. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi, “Synthesis of Water-Soluble Polyisocyanate with Oligo(ethylene glycol) Side-Chain as a New Thermoresponsive Polymer” Poly. Chem. 5, 1057-1062 (2014). (査読有り)

8. K. Yanai, S.-i. Sato “Theoretical Study of Intramolecular Charge Transfer Turn-off Switching of N-(4-Dimethylaminobenzoyl) Thiourea Induced by Anion Recognition”, Mol. Cry. Liq. Cry. 580, 15-21 (2013). (査読有り)

9. T. Kiba, T. Hirota, A. Maruyama, S.-i. Sato, “Structure and Intermolecular Dynamics of Carbon Disulfide/Alcohols Binary Solution”, Mol. Cry. Liq. Cry. 579, 103-109 (2013). (査読有り)

10. S. Abe, T. Hirota, T. Kiba, N. Miyakawa, F. Watari, A. Maruyama, S.-i. Sato, “Photophysical Properties of Self-assembled Cyanine-dye Dimmer Formation Assisted by Cyclodextrin Inclusion Complexation”, Mol. Cry. Liq. Cry. 579, 22-29 (2013). (査読有り)

11. T. Isono, K. Kamoshida, Y. Satoh, T. Takaoka, S.-i. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi, “Synthesis of Star- and Figure-Eight-Shaped Polyethers by t-Bu-P4-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Butylene Oxide”, Macromolecules 45, 8821-8827 (2013).

[学会発表] (計 7 件)

Shin-ichiro Sato, Mingoo Jin, Tomoaki Satoh, Erika Terada, Shunsuke Mizutani, Toyoji Kakuchi, “Molecular dynamics study on star-shaped thermoresponsive polymers in aqueous solution”, Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, Dec. 15, 2015.

Shin-ichiro Sato, “Molecular Dynamics Simulation on Phase-Transition Dynamics for Aqueous Solution of Thermoresponsive Polyisocyanate with Oligoethyleneoxide Sidechains”, The 4th Joint Symposium between Hokkaido University and Harbin Engineering University, Sapporo, Japan, Sept. 1, 2015.

Shin-ichiro Sato, Kazuma Yanai, “Computational Study of Fluorescent Anion-Sensing Molecules: Effects of Conformational Change in the Electronic Excited State”, 17th SNU-HU Symposium, Sapporo, Japan, Nov. 28, 2014.

Shin-ichiro Sato, “In silico study of fluorescent anion-sensing molecules: effects of conformational change in the electronic excited state”, AGH-HU Joint Symposium, Krakow, Poland, Sept. 5, 2014.

Shin-ichiro Sato, Yuuki Yoshizumi, Kazuma Yanai, Seiya Sawajiri, Shigeaki Abe, “Small-size self-assembly of porphyrins in water-alcohol binary solution.

Dimer-like electronic spectral splitting”, NanoKorea 2014, Seoul, Korea, July 4, 2014

Shin-ichiro Sato, “Selective vibronic switching of fluorescence output from urea-functionalized poly(*p*-phenylene) induced by anion recognition”, 20th SPACC Symposium, Changchun, China, Sept. 12, 2013.

Shin-ichiro Sato, “Vibronic Switching of Fluorescence Output from Urea-Functionalized Poly(*p*-Phenylene) Receptor by Fluoride-Anion Recognition”, HU-AGH Joint Symposium, Sapporo, Japan, July 18, 2013.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~i21441/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤信一郎 (SATO, Shin-ichiro)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 1 0 2 6 2 6 0 1