

# 研究終了報告書

## 「極限的電子分光法の開発による反応研究の革新」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：倉持光

### 1. 研究のねらい

光反応は生物が生命活動を維持する上で欠かすことができず、こうした光生物学的現象の機構を理解するためにこれに関わる分子と光の相互作用を研究することの重要性は論を待たない。特に、視覚や光合成の初期過程などに代表される生物学的に重要な光反応は非常に高い反応効率で進行するため、その機構を実験的・理論的に解明することは自然が創り出した最も洗練された“化学反応場”を分子論的に理解するために欠かすことができない。また、太陽電池や光スイッチングなどを始めとする光デバイスの機能性を最大化するにはその光反応(応答)機構をやはり分子論的に理解し、ボトムアップ的により優れた人工機能性分子の設計にフィードバックすることが鍵となる。このように光反応の研究はその始まりから半世紀を経た現代においても基礎・応用科学において重要な位置を占めている。

こうした光反応は多くの場合、反応座標(例えば分子内のある核座標)を横軸にとった単純化されたエネルギーダイアグラムや概念的な一次元ポテンシャル図を用いて議論される。このような記述は反応の進行に伴って変化していく分子の電子状態・構造の直感的な理解を与えるが、一方で実際の反応において光によって電子励起状態に生成された核波束が複雑な多次元ポテンシャル曲面上をどのように広がり、分岐し、伝播しながら生成物に至るかは自明ではない。このような励起状態ポテンシャル曲面上における核波束の複雑な発展過程を実験的に明らかにすることは反応を理解する上で重要かつ根源的な課題であるが、既存の方法論では困難である。これを実現するには、以下の要件が必要とされる。

- ・高い時間分解能で光反応を追跡できること。
- ・ポテンシャル曲面上の核波束の広がり、伝播過程を検出できること。
- ・核波束の広がりを反映した分子の構造情報を得られること。

本研究の狙いはこれらの要件を満たす、モノサイクルパルスを用いた極限的な超高速多次元分光法の開発に挑戦し、これまで実験的に未開拓であった、凝縮相多原子分子系の反応性励起状態ポテンシャル曲面上における核波束の発展過程の可視化を実現することである。これによって反応ダイナミクス研究に新しい潮流を引き起こすとともに、新たな光機能性物質の創製に向けたボトムアップ的アプローチの礎を築く。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では極短パルスを用いた2次元電子分光を反応中間状態に対して行う“過渡2次元電子分光法”を開発し、反応性電子励起状態における過渡的な不均一性と、それに付随した分子の構造情報をフェムト秒(fs)の時間スケールで追跡することに取り組んだ。図1に示すよう

に、この手法では反応開始光により電子励起状態を生成させた後、任意の遅延時間 $\Delta T$ においてパルス対からなる励起光(2D 励起光)と検出光の3つの極短パルスを用いて2次元電子分光を行う。得られる2つの周波数軸を持つ2次元電子スペクトルの変化を観測する事で、励起状態における不均一性(すなわち波束の広がり)とその変遷、さらにそれに付随した分子構造(ラマンスペクトル)の

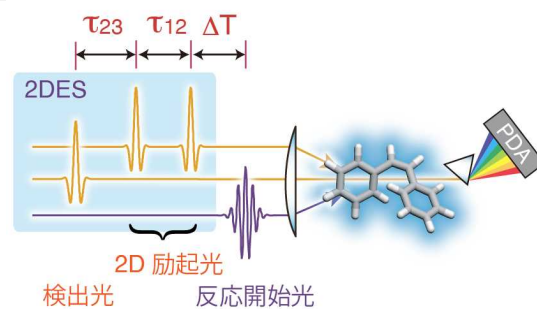


図1 過渡2次元電子分光の実験スキーム。

変化をフェムト秒の時間分解能で追跡することが出来る。本研究ではまず、サブ8 fs パルスを用いた過渡2次元電子分光装置の開発を行った。自作の非同軸光パラメトリック増幅器の出力をベースに、複屈折性媒質 $\alpha$ -BBOで作られたウェッジペアを用いパルス対を同軸光路上で発生させ、これを2D 励起光とすることで高い位相安定性をもって反応過渡種の2次元電子分光を実現した。実際に構築した装置を超高速光反応を示すモデル分子系に対して応用した所、励起状態における不均一性の存在を意味する2次元電子スペクトルの対角線方向への伸長が観測され、その傾きが不均一性の消失に伴いピコ秒スケールで失われていく様子が観測された。この結果は励起状態における過渡的な構造不均一性とその平衡化過程が直接観測されていることを示唆する。また、ペリレン色素を対象とした過渡2次元電子分光測定を行い、極短パルスによって電子励起状態で誘起されたコヒーレントな分子振動を過渡2次元電子スペクトルの強度変調として観測する事に成功した。この変調信号のフーリエ変換からは励起状態分子のラマンスペクトルが得られることから、過渡2次元電子分光法を用いれば反応中間状態における過渡的な不均一性だけではなく、それに付随した分子構造もフェムト秒のスケールで追跡できることが明らかとなった。さらに、極限時間分解能を有する過渡2次元電子分光測定を実現するべく、近紫外-近赤外モノサイクルパルス発生のための新規光源開発を行った。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「アト秒精度で制御されたパルス対による過渡2次元電子分光装置の開発」

本研究で構築した過渡2次元電子分光装置の概略図を図2aに示す。反応開始光には基本波の第2, 3, 4高調波、または非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)の出力を用いた。パルスペアから成る2D 励起光、検出光にはもう一台のNOPAの出力を分岐して用いた。2次元分光を実現する上で重要なことは、励起パルス対間の相対遅延時間の揺らぎはパルスの電場周期より遙かに小さく、また相対遅延時間はパルスの電場周期より遙かに高い精度で制御されなければならないことであり、これは光の周波数領域では一般的には極めて困難である。そこで、本研究では複屈折性媒質 $\alpha$ -BBOで作られたウェッジペアを用いて同軸光路上でパルス対を発生させた(*Opt. Lett.* (2012))。これにより、長時間に渡って極めて高い位相安定性( $< \lambda / 780, \sim 3$  as(アト秒))を得るとともに、パルス対間の遅延時間を2.2 asの精度で操作することを可能にした(図2b)。これら媒質によって加わる2D 励起光、および検出光の群遅延分散はチャープミラーと可変形鏡をフーリエ面に取り入れた4f光学系で補償し、試料位置において $< 8$  fsのパルス幅を得た。以上のようにして発生させた4つのパルス(反応開始光、2D 励起光、検出光)

を自作のフローセル中を循環する試料に集光し、透過した検出光のスペクトルを分光器、フォトダイオードアレイ検出器でレーザーショット毎に測定した。(高強度または紫外波長の反応開始光を用いる際にはセルのダメージや発光が問題となるため、ワイヤーガイド液膜ジェットを自作し、用いた(図 2c)。) 溶媒由来の電子非共鳴信号を取り除き、反応過渡種由来の 2 次元電子スペクトルを選択的に得るため、2D 励起光だけでは無く反応開始光もチョッパーにより変調させ、4 位相の信号から差分検出を行うことで測定を行った。また、反応過渡種由来の信号が非常に小さいため、2D 励起光の散乱光がプローブ光と干渉することにより現れるアーティファクト信号が 2 次元電子スペクトルを解析する上で大きな妨げとなることが分かった。そのため、2D 励起光の光路長をピエゾステージによりレーザーと同期して連続的に $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ( $\sim 1 \text{fs}$ )程変調させ、逆位相の干渉成分を足し込むことでアーティファクト信号を擬似的に取り除いた。

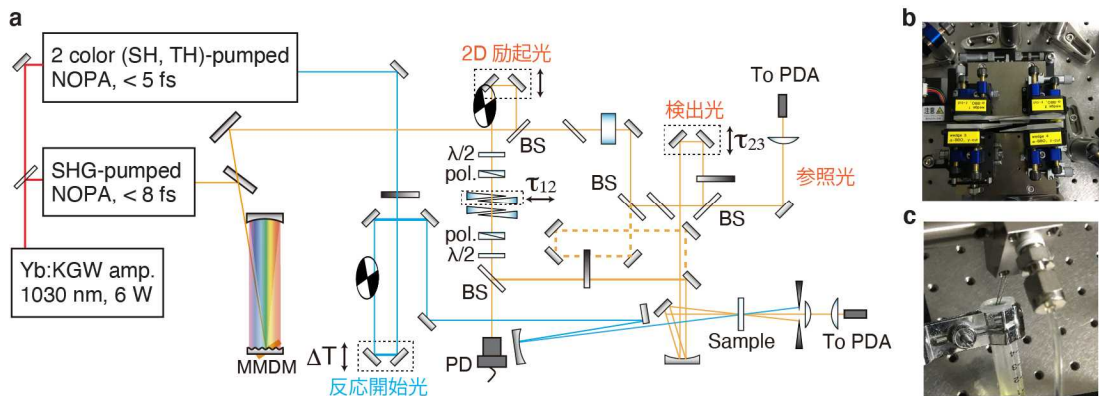


図 2 (a) 過渡 2 次元電子分光装置の概略図。(b)  $\alpha$ -BBO ウェッジペアによるパルスペアの発生。(c) 試料循環用の液膜ジェットシステム。

## 研究テーマ B 「モノサイクルパルス光源の開発」

極限的な時間分解能を有する過渡 2 次元電子分光測定を実現するべく、2 色 2 段増幅非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の開発を行い、近紫外から近赤外に渡る超広帯域モノサイクルパルス発生に取り組んだ (図 3a)。まず、Yb:KGW 再生増幅器 (1030 nm) の

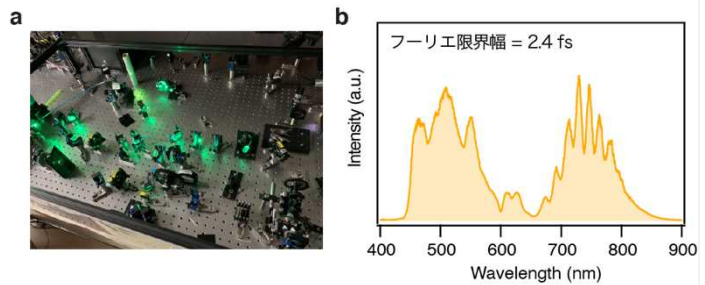


図 3 (a) 2 色 2 段増幅非同軸光パラメトリック増幅器の概略図。(b) 2 段増幅後の出力のスペクトルの例。

出力の一部を用いサファイア結晶からフーリエ限界幅 2.3 fs を有する白色光 (450-900 nm) を発生させ、NOPA の種光とした。再生増幅器の出力の残りをさらに分岐し、それぞれ 2 段増幅用の第 2 高調波 (514 nm)、第 3 高調波 (343 nm) に変換した。白色種光を非同軸配置で、まず第 3 高調波により可視光領域で増幅し、続いて第 2 高調波で近赤外領域を増幅した。図 3b に 2 段増幅後のスペクトルの例を示す。白色光の全帯域が増幅されており、フーリエ限界幅 2.4 fs のパルスが得られている。この出力はチャープミラー、および可変形鏡をフーリエ面に配置した 4f 光学系を用いることで分散を補償した。分散補償後のパルスの時間幅を self-diffraction frequency-resolved optical gating (SD-FROG) 法により測定したところ、パルス幅は 4.8 fs (約 2.2 サイクル) であり、モノサイクルパルスまでは至らなかった。フーリエ限界パルスが得られて

いないその主たる要因として、2 段増幅後のビームの顕著な空間チャープが考えられる。今後、それぞれの増幅過程における空間特性の劣化を軽減すれば、フーリエ限界モノサイクルパルス発生は十分に可能である。

### 研究テーマ C 「基本分子・複雑分子系の過渡 2 次元電子分光」

サブ 8 fs パルスを用いて過渡 2 次元電子分光の原理検証実験を行った。まず超高速光反応を示すモデル分子を対象として測定を行った。反応開始光の照射から 400 fs 後に、励起状態からの誘導放出遷移に共鳴する 8 fs パルス (620–860 nm) を用いて測定を行い得られた過渡 2 次元電子スペクトルを図 4 に示す。遅延時間  $\tau_{23} = 0$  fs において 2 次元電子スペクトル上のピークが対角線に沿って傾き延長しており、電子励起状態において大きな不均一性があることを示している。また、この傾きはピコ秒の時間スケールで失われていった。これらの観測は、反応性電子励起状態において構造不均一性が存在すること、そして異なる構造を持つ分子間の交換 (平衡化) が起こっていることを示唆している。つまり、これまで理論研究でしか観ることが出来なかった、過渡的な構造分布を伴って不均一に進む化学反応の描像を実験的に捉えることに成功した。

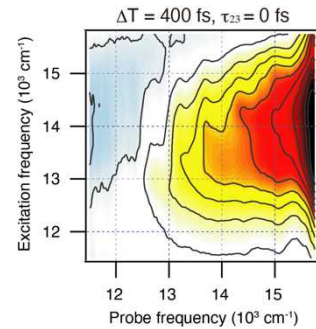


図 4 超高速光反応を示すモデル色素分子の過渡 2 次元電子スペクトル。

また、ペリレン色素を対象とした過渡 2 次元電子分光を行い、本手法が励起状態分子の構造情報も与えることを実証した。図 5a に反応開始光 (525 nm, 130 fs) による励起後 10 ps において  $S_n \leftarrow S_1$  遷移を用い得られたジクロロメタン中のペリレン色素の過渡 2 次元電子スペクトルを示す。ペリレン色素の励起状態吸収に由来するピークが明瞭に観測されている。さらに 2D 励起光と検出光の遅延時間  $\tau_{23}$  を掃引しながら測定を行ったところ、2 次元電子スペクトルには励起状態分子のコヒーレントな振動に由来するビート信号が明瞭に観測された (図 5b)。このビート信号のフーリエ変換からは遅延時刻  $\Delta T$  における励起状態分子のラマンスペクトルが得られる (図 5c)。すなわち、本実験によって過渡 2 次元電子分光法が反応性電子励起状態の過渡的な不均一性だけではなく、それに付随した分子の構造情報もフェムト秒の時間スケールで追跡できる、強力な手法であることが示された。

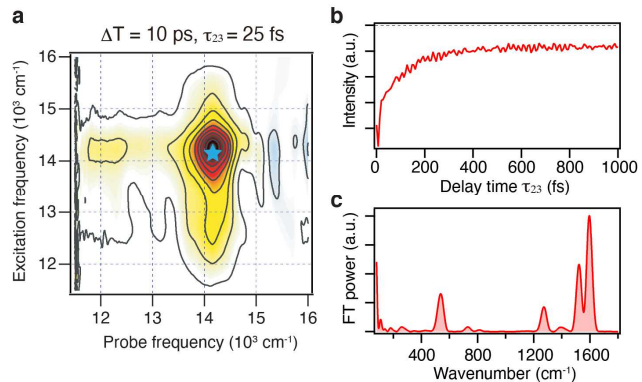


図 5 (a) ペリレン色素の過渡 2 次元電子スペクトル。(b) ★の位置における過渡 2 次元電子スペクトルの強度の時間変化。分子のコヒーレント振動に由来する変調が観測されている。(c) 変調成分のフーリエ変換パワースペクトル。遅延時刻  $\Delta T$  における励起状態のラマンスペクトルを与える。

### 3. 今後の展開

本研究課題ではサブ 8 fs 秒パルスを用いた過渡 2 次元電子分光法を開発し、本手法が反応性電子励起状態における過渡的な不均一性と、それに付随した構造情報を与える強力な手法である事を示した。現在その応用対象は実験が比較的容易な、強い信号を示す基本分

子系に限られているが、今後は光応答性タンパク質などを含む、より複雑な分子系や実在材料系の測定へと展開する。また、本手法をより汎用性ある極限計測手法とするには、2次元電子分光に用いる光のスペクトル領域を拡張し、測定可能な分子系の幅を広げることが最重要課題であり、そのためにも、超広帯域モノサイクルパルス光を用いた過渡2次元電子分光の実現が望まれる。本研究で開発した2色2段増幅非同軸光パラメトリック増幅器の更なる開発・最適化を推し進め、超広帯域モノサイクルパルス発生を実現する。

#### 4. 自己評価

##### 研究目的の達成状況

本研究の目的として①高い時間分解能で光反応を追跡できること、②ポテンシャル曲面上の核波束の広がり、伝播過程を検出できること、③核波束の広がり(伝播過程)を反映した分子の構造情報を得られること、の3つを掲げた。①に関してはモノサイクルパルス発生による極限時間分解能の実現を具体的な目標としていたが、今のところモノサイクルパルス発生には至っていない。しかし、その発生に十分なスペクトル幅を有する増幅光の発生には成功しており、今後十分に実現可能な段階にあると考えている。②③に関しては本研究期間に得た実験結果を通じ概ね実証することができたと言え、本研究の開始当初の狙いを達成できた。タンパク質などの複雑分子系への応用も視野に入れていたが、装置開発に多大な時間を要したために本研究期間内には測定までたどり着かなかった。装置開発と基本分子に対する原理検証実験は完了しているため、今後実験に取り組んでいきたい。

##### 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本研究は、研究代表者自らがほぼ全ての装置開発・実験を遂行したため、思うように研究が進められず苦勞する場面はいくつかあった。しかし、人手不足を念頭に入れ、調整に時間を費やさない比較的シンプルな光学系・検出系を構築したことで、大きな遅滞なく研究を遂行できた。研究費はフェムト秒レーザー再生増幅器など、研究を進める上での主要機器の購入に充て、効率的かつ適性に執行した。

##### 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

本研究によって、励起状態において“過渡的な構造分布(不均一性)を伴いながら反応が連続的に進む”、というこれまで理論計算によってしか観ることができなかった反応の描像に初めて実験的に迫ることが出来た。本研究によりもたらされる反応ダイナミクスに関する新たな基礎科学的知見は光反応だけにとどまらず、より一般的な熱的に進行する反応の理解にも極めて重要であり、今後の反応ダイナミクスの実験・理論研究への大きな波及効果が期待される。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. H. Kuramochi, G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, S. Kanegawa, O. Sato, S. Takeuchi, T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 15865–15869.

[CrCo]二核錯体は、可視光照射により結晶レベルで分極スイッチングを起こすことから分子

性デバイス材料として注目を集める。しかし、その機構の詳細は明らかではなく、励起状態ダイナミクスに関する情報が望まれていた。そこでサブ 10 fs パルスを用いた時間分解分光測定を行い、[CrCo]二核錯体結晶の励起状態ダイナミクスを調べた。その結果、光誘起分極スイッチングがわずか 280 fs で完了する超高速過程であり、準安定状態を利用した分極スイッチングとして世界最速であることを明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件(特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主な学会発表】

1. H. Kuramochi and T. Tahara, "Mapping Ultrafast Chemical Reaction Dynamics with Femtosecond Time-Resolved Time-Domain Raman Spectroscopy using Few-Cycle Pulses", The 19th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS2019), Auckland, New Zealand (2019). (招待講演)
2. H. Kuramochi and T. Tahara, "Ultrafast Time-Domain Raman Spectroscopy of Complex Molecular Systems", The tenth meeting of the International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS), Auckland, New Zealand (2019). (招待講演)

【主な受賞】

- |                     |            |
|---------------------|------------|
| 1. 分子科学会奨励賞         | 2020 年 9 月 |
| 2. 公益信託分子科学研究奨励森野基金 | 2020 年 8 月 |
| 3. 文部科学大臣表彰 若手科学者賞  | 2020 年 4 月 |
| 4. 英国王立化学会 PCCP 賞   | 2019 年 3 月 |

【プレスリリース】

1. 「わずかな粘度の違いを感じとる「羽ばたく蛍光分子」を開発」, 2020 年 6 月 12 日  
※「光極限」2期生齊藤尚平准教授との共同研究