

超短パルスを用いたシアニン色素の多光子退色反応機構の解明  
(神戸大学) ○冬木正紀、和田昭英

Multiphoton photodegradation of indocyanine green in condensed phase

(Kobe University) ○Masanori Fuyuki, Akihide WADA

Carbocyanine dyes have been extensively studied and synthesized for more than a century [1]. Among them, indocyanine green (ICG) is one of the most intensively investigated dyes and this near-infrared (NIR) laser dye has quite low quantum yields of isomerization and degradation from the  $S_1$  state [2,3]. Thus, ICG molecules are used to detect specific cancers in human bodies [4].

Recently, we found that the quantum yield of ICG trans-to-cis photoisomerization was drastically increased by femtosecond NIR multiphoton excitation [5,6]. However, the photodegradation dynamics of ICG molecules has not been investigated thoroughly. In this paper, we reveal that the main photodegraded species are ICG fragments and the timescale of the photodegradation is 14 ps. We also reveal that the optical order of NIR electronic excitation changes from two to four with increasing the pump fluence.

Fig. 1 shows the transient absorption spectrum of ICG pumped by NIR femtosecond pulse (800 nm, 70 fs, 40 mJ/cm<sup>2</sup>, 1 KHz) in ethanol. The details of experimental setup are described elsewhere [5]. In Fig. 1, transient signals observed around 560 nm, 790 nm, and 890 nm are assigned as transient absorption (TA) by ICG leuco forms, photobleaching (PB) of ICG in trans configuration, and TA by photo-produced cis isomers, respectively [6]. Note that leuco forms and cis isomers were produced within 2 ns [6] and the pump-probe delay for our transient absorption measurement was 2.5 ns.

Fig. 2 shows the NIR fluence dependence of absorbance change by ICG photoproducts and PB. In the fluence region lower than 3 mJ/cm<sup>2</sup>, the absolute of absorbance change by PB was proportional to the pump fluence to the second power; in the leuco forms, it was proportional to the third power; and in the cis isomers, it was proportional to the fourth power. These results indicate that the main photodegraded species were produced by the NIR two-photon process and the species were not the leuco forms but the photo-fragments.

Fig. 3 shows the absolute ratios of absorbance changes in Fig. 2. ICG leuco forms and cis isomers were produced by NIR three-photon and four-photon processes, respectively. The absolute ratio of absorbance change (open circles, leuco forms/photobleaching) increased with the increase of the pump fluence to 4 mJ/cm<sup>2</sup>. Then, the ratio decreased. On the other hand, the absolute ratio of absorbance change (closed squares, cis isomers/photobleaching) increased with the increase of the pump fluence to 10 mJ/cm<sup>2</sup> and leveled off thereafter. These results indicated that the optical order of the

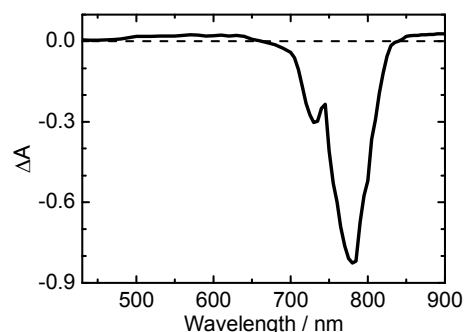


Fig. 1. Transient absorption spectrum of ICG in ethanol.

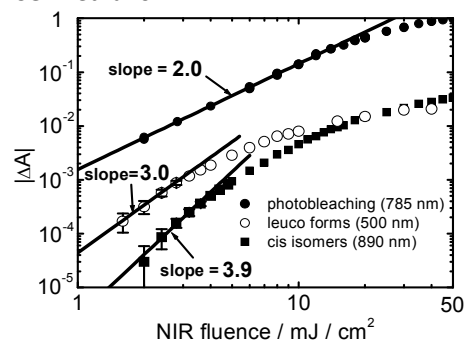


Fig. 2. NIR fluence dependence of absorbance change by ICG photoproducts.

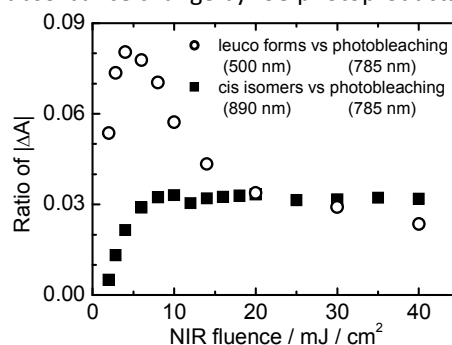


Fig. 3. Ratio of absorbance changes by ICG photoproducts to that of photobleaching.

electronic excitation by the NIR pump pulse in the main photodegradation reaction changed as  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  with the increase of pump fluence. However, the results did not mean that the main photodegraded species were ICG leuco forms or cis isomers in the high fluence region. The absolute of the absorbance change by PB is much larger than those by the ICG photoproducts in Fig. 1 where the fluence was  $40 \text{ mJ/cm}^2$ . This result indicates that the main photodegraded species were ICG fragments even in the high fluence region.

Fig. 4 shows the schematic diagram of the newly found multiphoton reaction paths of ICG molecules in ethanol. The timescales of the relaxation processes from the electronic excited states investigated by us and other groups are also described [2,3,5,6]. The timescale of ICG photodegradation from electronic excited states higher than  $S_1$  state has not been investigated. In the following, we investigated the relaxation process from high-order singlet states to the ground state of the photodegraded species by pump-probe measurement on PB.

Fig. 5 shows the absolute change by PB at 785 nm as a function of pump-probe delay. The pump fluence was  $10 \text{ mJ/cm}^2$ . Under the femtosecond NIR irradiation of  $10 \text{ mJ/cm}^2$ , the fragments were mainly produced by the NIR four-photon process as indicated above. With the increase of the delay time, the absolute of the absorbance change decreased. The temporal profile was reproduced well by the model function consisting of three exponential decay components and a constant background. The time constants of the three decay components were 1.4 ps, 14 ps, and 485 ps. The time constants of 1.4 ps and 485 ps were consistent with the lifetimes of ICG molecules at the  $S_n$  and  $S_1$  states, respectively. The lifetime of ICG molecules at singlet electronic excited states higher than the  $S_n$  state was shorter than that at  $S_n$  state of 1.4 ps [6]. Thus, the decay component of 14 ps was thought to represent the relaxation dynamics from the singlet system to other electronic systems or the dynamics at electronic excited states outside of the singlet system of trans configuration. In this study, we observed photoproducted ICG leuco forms, cis isomers, and fragments. The timescales for leuco form production and cis isomer productions were  $< 10 \text{ ps}$ , and  $1\text{-}2 \text{ ns}$ , respectively [6]. Moreover, the singlet system for the ICG cis isomer is expected to be similar to that for the ICG trans isomer [6,7]. Thus, newly found decay component of 14 ps should represent the relaxation dynamics in the multiphoton photodegradation process from the  $S_k$  state of the trans singlet system.

**References** [1] W. West, *Photograph. Sci. Eng.* 18 (1974) 35. [2] S. H. Ashworth et al., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5761. [3] H. Gratz et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 128 (1999) 101. [4] T. Sugie et al., *Cancers* 2 (2010) 713. [5] M. Fuyuki et al., *Chem. Phys. Lett.* 499 (2010) 121. [6] M. Fuyuki et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 252 (2013) 152; *RSC Adv.* 3 (2013) 7313. [7] M. Wittmann and A. Penzkofer, *Appl. Phys. B* 65 (1997) 761.

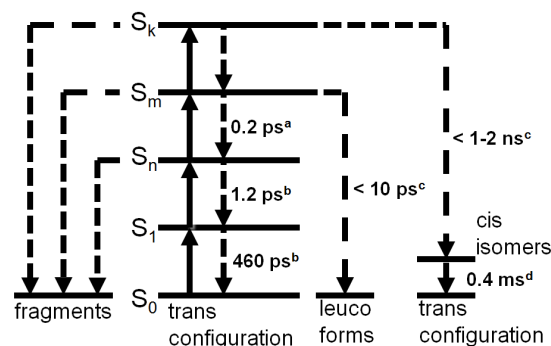


Fig. 4. Newly found ICG multiphoton reaction pathways. Arrows with straight line represent NIR pumping. Arrows with dashed line represent relaxation processes. <sup>a</sup>ref. 5, <sup>b</sup>ref. 2, <sup>c</sup>ref. 6, <sup>d</sup>ref. 3.

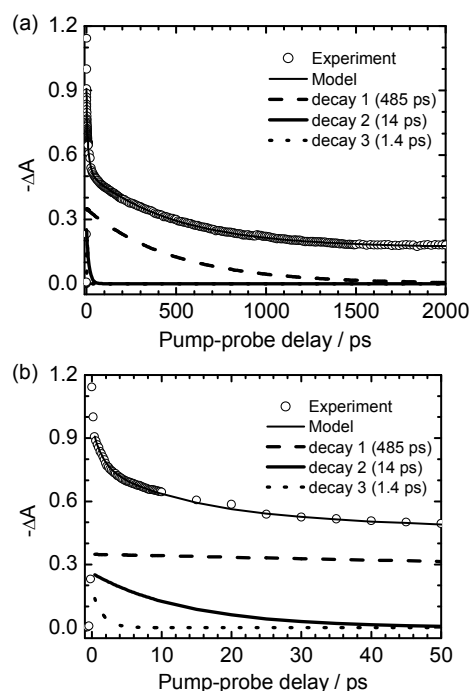


Fig. 5. Absorbance change by ICG photobleaching at 785 nm as a function of pump-probe delay. (b) Magnified view of (a). The pump fluence was  $10 \text{ mJ/cm}^2$ .

1D02

超高速電子移動と核波束運動：縮退四光波混合による観測

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・極限研セ<sup>2</sup>・さきがけ<sup>3</sup>) ○長澤 裕<sup>1,2,3</sup>、竹内英介<sup>1</sup>、米田勇祐<sup>1</sup>、  
南部翔平<sup>1</sup>、村松正康<sup>1</sup>、宮坂 博<sup>1,2</sup>

Ultrafast electron transfer and coherent nuclear wavepacket motion  
studied by femtosecond degenerate four-wave-mixing

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Kyokugen<sup>2</sup>, JST PRESTO<sup>3</sup>)

○Yutaka Nagasawa<sup>1,2,3</sup>, Eisuke, Takeuchi<sup>1</sup>, Yusuke Yoneda<sup>1</sup>, Shohei Nanbu<sup>1</sup>,  
Masayasu Muramatsu<sup>1</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1,2</sup>

**【序】** 時間分解分光法は、短パルスレーザーの進歩とともに時間分解測定がピコ秒、フェムト秒と時間分解能が向上し、溶液中の電子移動(ET)反応については、エネルギーギャップ則で有名な Marcus の理論モデル(1956年)が大きな成功を収めた。しかし、この理論は、溶媒和を中心とした絶対反応速度論の範疇にあり、溶媒和をドライビングフォースとしているため、断熱極限では溶媒和ダイナミクスが律速過程となる。超高速で高効率な新規の光エネルギー変換デバイスの構築をめざすためには、Marcus理論の観点を超え、溶媒和に依存しない高速なドライビング・フォースで起こる ET系を構築する必要がある。一般に分子内核配置の再配向は、溶媒和よりも超高速で起こるとされ、分子内振動は量子化しているため、フェムト秒超短パルスレーザーを使用すれば、コヒーレントな核波束運動を誘起することができる。そこで、ET と分子振動のカップリングを探求するため、分子振動をコヒーレントに制御できる波長可変フェムト秒縮退四光波混合 (DFWM) 測定系を構築し、電子供与性の溶媒中で起こる溶媒・溶質間超高速 ET 反応に応用した。

**【実験】** フェムト秒 DFWM 測定用の光源としては、チタンサファイアレーザーの再生増幅システム (Solstice, Spectra Physics) で励起した非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA, TOPAS-White, Light Conversion) を使用した。NOPA からのパルスは ND フィルターで3分割され、それぞれエネルギーが約 5-10 nJ となるように回転式可変 ND フィルターで調整した。ロックインアンプ (EG&G Princeton Applied Research, Model 5210) を使用して DFWM 測定が行われた(励起波長は 620 nm と 660 nm)。サファイア板を用いた非共鳴回折光測定により求めた自己相関関数より、パルス幅は、約 12-14 fs と見積もられた。電子供与性溶媒として N,N-dimethylaniline (DMA) を使用し、比較用の非反応性溶媒としては、極性が DMA と同様な 1-chloronaphthalene (1-CN) を使用した。溶質として、レーザー色素の oxazine 1 (Ox1) や rhodamine 700 (Rh700) を使用した。

**【結果と考察】** 図1a に 1-CN 中の Ox1 のフェムト秒 DFWM 信号を示す。1, 2 番目のパルス間隔  $t_{12}$  を -13, 0, +13 fs と変化させ、1, 3 番目のパルス間隔  $t_{13}$  を掃引して測定した。1-CN は非反応性の溶媒なので、この時間領域で信号はほとんど減衰せず、Ox1 の分子内振動が強く現れている。振幅の大きな振動成分としては、振動数が 261, 562, 607  $\text{cm}^{-1}$  の3つが現れている。 $t_{12} = +13$  fs のとき、時間原点付近の振動(スパイク)が強くなっている理由は、光子エコー的な信号の寄与が増加しているためである。図1bには、DFWM 信号から減衰成分を差し引いた残差である振動成分が示してある。この場合も  $t_{12} = +13$  fs のときのみ、時間減点付近で振幅が大きくなっている。 $t_{12} = -13$  fs のときにはスパイクが現れておらず、 $t_{12} \geq 0$  fs ではエコー的な信号が若干寄与していると考えられる。一方、Ox1/DMA の DFWM 信号(図2a)では、ET による超高速の減衰が現れ、Ox1 の分子内振動も弱くなっている。減衰の時定数は約 70 fs であるが、DFWM はヘテロダイン検出であることを考慮すると、実際の寿命は倍の約 140 fs となるが、これは蛍光 up-conversion 法により報告された寿命約 280 fs (Nagasawa et al., *JPC* **101** (1994) 5717) よりも短い。up-conversion の実験は、605 nm 励起、700 nm プローブで行われたため、観測波長等の実験条件の相違が原因かもしれない。これらの信号についても減衰成分を差し引いて振動成分のみを抽出した(図2b)。その結果、1-CN 中で約 1.5 ps だった振動の位相緩和時間は、DMA 中で約 530 ps と短くなっていることが判明した。ただし、振動数は、261, 570, 616  $\text{cm}^{-1}$  であり、1-CN の場合と大差なかった。

これらの実験では Ox1 の基底状態の吸収帯に共鳴した 620 nm の光を利用しているため、信号に現れている核波束運動は主に共鳴ラマン過程で誘起された基底状態のものであると考えられるが、励起状態や反応生成物の核波束運動も混入している可能性もある。基底状態の振動は、励起状態で起こる ET 反応の影響を受けないはずなので、DMA 中で位相緩和時間が短くなっている振動は、励起状態の核波束運動の可能性もある。また、減衰成分の時定数約 70 fs よりも振動緩和の時定数が約 530 ps と有意に長いのは、ET と同時に位相緩和が起こるのではなく、その後も核波束運動が継続していることを示唆している。

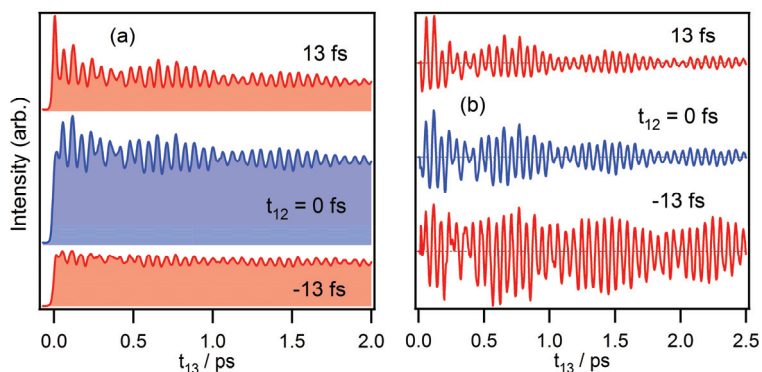


図1. (a) Ox1/1-CN の DFWM 信号 (励起波長: 620 nm)。 (b) DFWM 信号から抽出した振動成分 (規格化してある)。

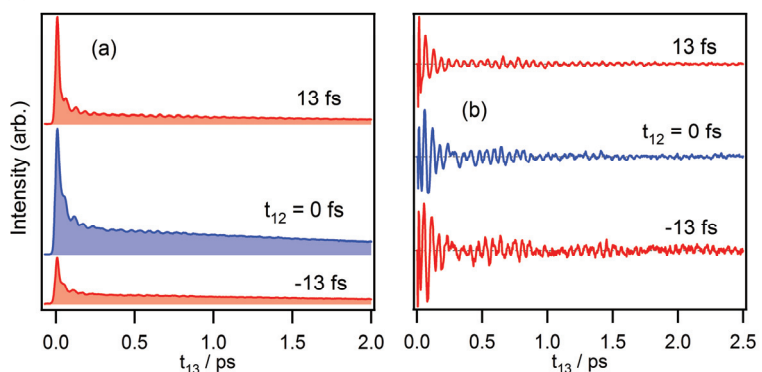


図2. (a) Ox1/DMA の DFWM 信号 (励起波長: 620 nm)。 (b) DFWM 信号から抽出した振動成分 (規格化してある)。

## 軟 X 線吸収分光法による硫酸鉄水溶液の電気化学反応のその場観測

(分子研,<sup>1</sup> 総研大,<sup>2</sup> McMaster Univ.<sup>3</sup>) ○長坂将成,<sup>1,2</sup> 湯沢勇人,<sup>1</sup> 堀米利夫,<sup>1</sup>  
A. P. Hitchcock,<sup>3</sup> 小杉信博<sup>1,2</sup>

### In-situ observation of electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solution by soft X-ray absorption spectroscopy

(IMS,<sup>1</sup> SOKENDAI,<sup>2</sup> McMaster Univ.<sup>3</sup>) M. Nagasaka,<sup>1,2</sup> H. Yuzawa,<sup>1</sup> T. Horigome,<sup>1</sup>  
A. P. Hitchcock,<sup>3</sup> and N. Kosugi<sup>1,2</sup>

**【序】** 溶液中の電気化学反応を理解するうえで、電気二重層を含む電極の固液界面と電解質溶液の局所構造を調べることが重要である。X 線吸収分光法(XAS)は溶液中の分子の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法であり、特に軟 X 線を用いると有機溶媒や水を観測するのに重要な、C, N, O などの軽元素周りの構造を調べることが可能である。しかし溶液による軟 X 線の吸収が大きいため、透過法で XAS 測定するには、液体層の厚さを 1  $\mu\text{m}$  以下にする必要があり、これまで測定が困難であった。最近、我々は透過法による液体の XAS 測定を可能にする液体セルを開発した[1]。そして様々な液体・水溶液の局所構造を明らかにした。本研究では、この液体セルに電極を備えることにより、電位変化による電解質溶液の局所構造変化をその場観測できる XAS 測定システムを開発した。そして硫酸鉄水溶液の電気化学反応における、鉄イオンの価数変動を Fe-L XAS 測定により調べた[2]。

**【実験】** 実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。図 1 に透過法 XAS 測定のための液体セルの模式図を示す。液体薄層(III)は 2 枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン(100 nm)を重ね合わせて作成した。この厚さは周り(II, IV)を流通する常圧のヘリウムの圧力を調整することで、20 – 2000 nm の範囲で調整できる[1]。領域 I は真空であり、小さい窓(200×200  $\mu\text{m}^2$ )の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレンで領域 II と分けている。軟 X 線は領域 I, II, 液体層 III を経て、領域 IV のフォトダイオードで検出される。

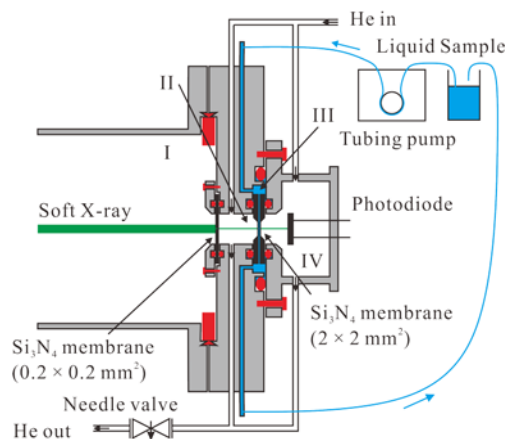


図 1. 液体セルの模式図。

この液体層に電位変化のための電極を設置した。液体層を構成する1枚の $\text{Si}_3\text{N}_4$ メンブレンを、金を蒸着した $\text{Si}_3\text{N}_4$ メンブレンにして作用極とした。対極には白金メッシュを用いた。参照極には飽和KCl溶液で満たしたAg/AgCl電極を用いた。参照極をテフロンで覆うことにより、飽和KCl溶液を試料溶液と分離した。

**【結果と考察】** 図2(a), (b)に異なる電位における硫酸鉄水溶液(0.5 M, pH = 2.2)のFe-L XASスペクトルを示す。それぞれのスペクトルは一定の電位で測定しているため、電位の掃引速度は0.08 mV/secとなる。図2(a)に示すように、電位を上げると、Fe(II)からFe(III)への酸化が進行する。一方、電位を下げると、Fe(III)からFe(II)への還元が起こる。還元過程ではXASスペクトルが、電位に対して線形に変化するのに対して、酸化過程では非線形に変化することが分かった。そこでそれぞれのXASスペクトルをFe(II)とFe(III)の標準スペクトルでフィッティングすることにより、溶液中のFe(II)とFe(III)の存在比率を求めた。

図2(c)にXASスペクトルから得られた、異なる電極電位における溶液中のFe(II)イオンの存在比率を示す。電位上昇によるFe(II)の酸化過程により、Fe(II)の割合が減少する。一方、電位降下によるFe(III)の還元過程により、Fe(II)の割合が増える。還元過程は1つの過程(0.29 V)であるのに対して、酸化過程には2つの過程(0.34 V, 0.72 V)があることが分かった。

以上の酸化還元過程を調べるために、異なる掃引速度(5 mV/sec, 20 mV/sec)でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。還元過程については、速度を変えてもピーク値はほとんどXASの結果と変わらなかった。この過程は単純なFe(III)の還元過程であり、20 mV/secでも平衡に達している。一方、酸化過程を調べたところ、0.72 Vの酸化過程はCVにおいてもピーク値がほとんど変わらず、単純なFe(II)の酸化過程であることが分かる。しかし0.08 mV/sec (XAS)において、0.34 Vにみられた酸化過程は、5 mV/secでは0.57 Vのピーク値となり、20 mV/secでは見られなかった。この酸化過程は硫酸イオンが関わっていて、硫酸イオンによりその反応速度が非常に遅くなる。それにより異なる掃引速度でピーク値が変動したと考えられる。以上のように、電気化学反応中の硫酸鉄水溶液の鉄イオンの価数変動をFe-L XASによりその場観測して、得られた結果がCVの結果と矛盾しないことを明らかにした。

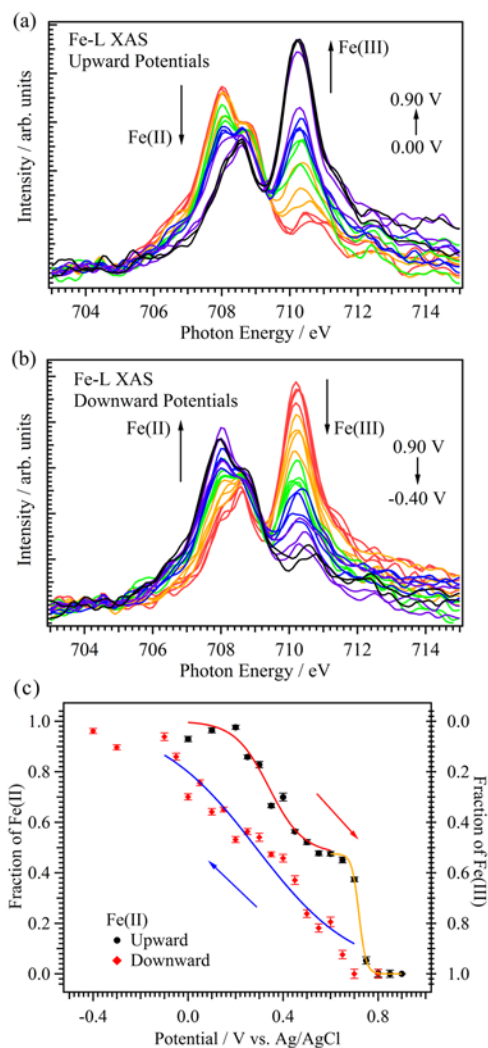


図 2. 異なる電位における硫酸鉄水溶液の Fe-L XAS スペクトル。(a) 0.0 V から 0.9 V まで電位上昇、(b) 0.9 V から -0.4 V まで電位降下。(c) Fe-L XAS から得られた異なる電位における Fe(II) の存在比率。

[1] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. C, *in press*. DOI: 10.1021/jp405112r

## 酸化チタン触媒を用いたニトリル水和反応の軟 X 線吸収分光 によるその場観察

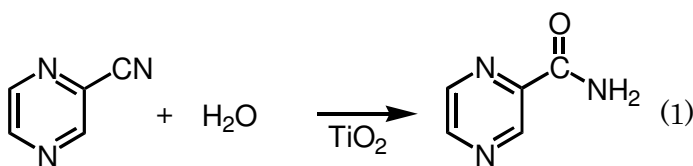
(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

### In-situ observation of hydration of nitrile on titanium oxide catalyst by soft X-ray absorption spectroscopy

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

**【序】** 触媒反応のメカニズムを解析するうえで、分光学的手法による反応のその場観察は非常に有効な方法である。しかし、固-液相不均一系触媒反応のその場観察は一般的に困難であり、新たな方法論の開発が望まれる。

軟 X 線吸収分光は触媒反応の基質となる有機物分子を構成する C, N, O などの軽元素の測定に有効であり、得られたスペクトルからは分子の局所構造を検討することが可能である。また、近年当研究室では透過法による液体の軟 X 線吸収分光セル(図 1)を開発し、これまで軟 X 線領域における透過法の問題点となっていた液体層の厚み制御( $< 1 \mu\text{m}$ )を可能にした[1]。この液体セルを用いることによって様々な液体の局所構造解明が可能になった。そこで本研究では、 $\text{TiO}_2$  を用いたシアノピラジンの水和反応(式 1)をプローブ反応として、このシステムを固-液相不均一系触媒反応のその場観察への応用を検討した。



**【実験】** 実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った。液体セル周りの構造を図 1 に示す。液体薄層(領域 III)は、2 枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン(厚さ 100 nm)の間に 2 枚のテフロンシート(厚さ 100  $\mu\text{m}$ )を挟んで作成したセルに液体を満たしたものである。この厚みは、液体セルの外側(領域 II, IV)に流通させた He ガス圧の調整で 20 - 2000 nm の範囲に制御できる[1]。このシステムはビームラインの真空領域(領域 I)と一枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン( $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ )で隔てられている。

触媒反応の懸濁液はシアノピラジン 3 ml (0.78 M), エタノール(5 ml), 水(35 ml),  $\text{TiO}_2$  (JRC-TIO-4)粉末 0.15 g (3.5 mg/ml)を混合して調製した。液体セルを所定の温度に加熱しながら懸濁液をポンプでセルに流通し、ポンプを止めると同時に軟 X 線吸収分光測定を開始し水和反応のその場観察を試みた。

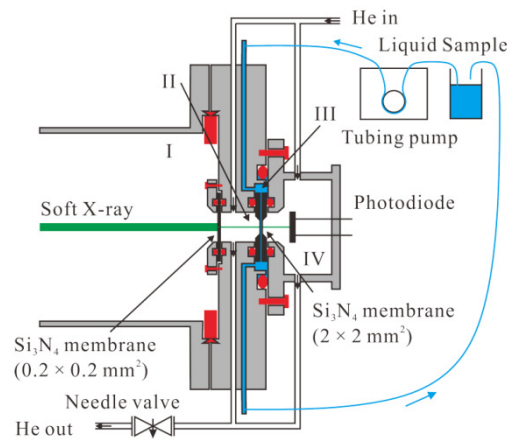


図 1. 液体セル周りの構造

**【結果と考察】** 図 2 に  $\text{TiO}_2$  触媒を導入せず室温下で測定したシアノピラジンおよび生成物のピラジナミド溶液の炭素 K 殻吸収スペクトルを示す。シアノピラジン(赤線)は三つの吸収ピーク(285.4, 286.0, 286.6 eV), ピラジナミド(青線)は一つの吸収ピーク(285.3 eV)が観察され, これらの吸収は  $1s-\pi^*$  励起に対応している。図 3 にシアノピラジン水和反応(58.5°C, 0 ~ 2.1 h)のスペクトルを示す。得られたスペクトルは反応時間によらず, 285.4 eV の吸収強度がわずかに減少したのに対し, 他の二つの吸収強度は大きく減少した。この変化はピラジナミドの生成とよく対応している。

そこで, このスペクトル(図 3)に対してシアノピラジンとピラジナミドのスペクトル(図 2)でフィッティングを行った。図 4 はこの解析によって得られたシアノピラジンの相対強度を反応時間に対して対数プロットしたものである。このプロットは良い直線関係を示しており, 本反応が一次反応であることが示唆された。窒素の K 殻吸収スペクトルを測定して解析を行っても同様の結果が得られた。次に, この結果の妥当性を評価するために, 種々の反応温度において図 4 と同様の解析を行い, 得られた直線の傾きの値を反応速度定数としてアレニウスプロットをとった(図 5)。その結果, このプロットは直線関係が得られ, 活性化エネルギーは 47.3 kJ/mol と見積もられた。以上の検討より本測定が妥当であり, 透過法による軟 X 線吸収分光を固-液相不均一系触媒反応に応用が可能であると結論づけた。

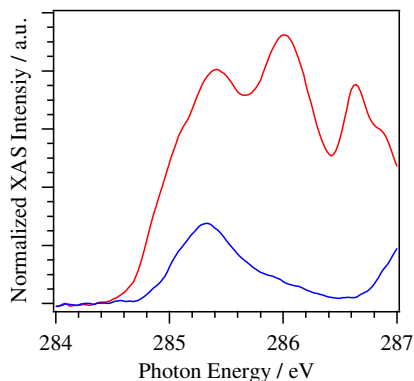


図 2. シアノピラジン(赤線)とピラジナミド(青線)の炭素 K 殻吸収スペクトル

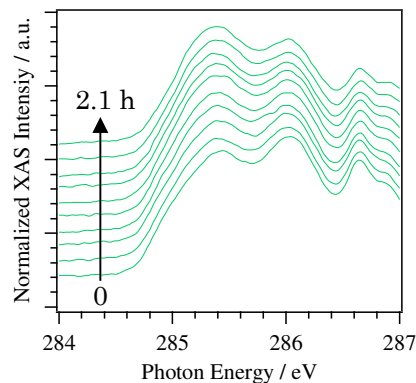


図 3. シアノピラジン水和反応(58.5°C)の炭素 K 殻吸収スペクトル

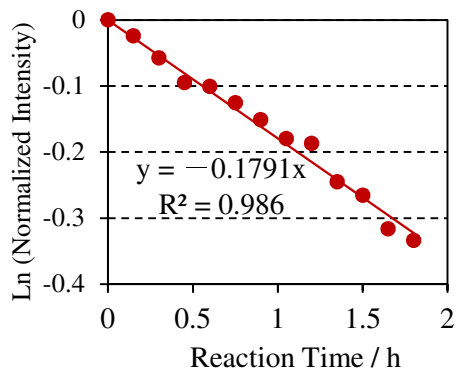


図 4. 水和反応過程(58.5°C)におけるシアノピラジンの相対吸収強度の対数プロット

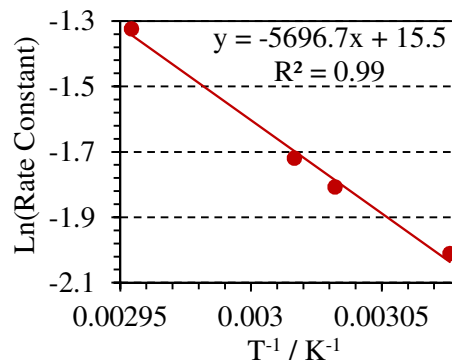


図 5. 炭素 K 殻吸収スペクトルに基づくシアノピラジン水和反応のアレニウスプロット

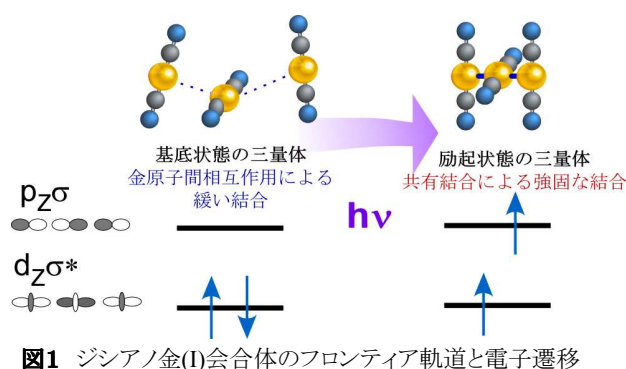


## 1D-06

## ジシアノ金(I)錯体会合体の励起会合体における金属間結合生成に伴う核波束運動と構造変化

(富山大院理<sup>1</sup>・理研田原分子分光<sup>2</sup>) ○岩村宗高<sup>1</sup>・野崎浩一<sup>1</sup>・竹内佐年<sup>2</sup>・田原太平<sup>2</sup>Coherent nuclear wave-packet motions and structural change induced by metal-metal bond formation in excited state oligomer of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (Toyama Univ.<sup>1</sup>, Mol. Spectros. Lab., Riken<sup>2</sup>) ○Munetaka Iwamura,<sup>1</sup> Koichi Nozaki,<sup>1</sup> Satoshi Takeuchi<sup>2</sup> and Tahei Tahara<sup>2</sup>

**【序】**近接する金(I)イオン同士は金原子相互作用により弱い結合が生成することが知られている。このため $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ は、水溶液中で水素結合と同程度の弱い金—金間結合による会合体を形成する。この会合体は、可視域に会合数に応じた様々な波長の発光を示すことから、光化学の分野で注目されている<sup>1</sup>。また、会合体の最低励起状態では金—金



原子間の  $P_z\sigma$  結合性軌道が占有され、より強固な金原子間結合が生成すると考えられている(図1)。本研究は、超高速時間分解分光を用いて、光励起により会合体中の金原子間に結合を生成させたときの、会合体の構造変化を含む緩和過程、およびこれに伴う核波束運動を観測することを目的とした。得られたスペクトル変化を与える構造変化と金—金間伸縮振動を、量子化学計算に基づいて明らかにした<sup>2</sup>。

**【実験】**市販の  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (乾庄貴金属) を数回再結晶して測定に用いた。これの水溶液 ( $\sim 0.3 \text{ mol/dm}^3$ ) に対して、ストリークカメラを用いたピコ～ナノ秒領域の時間分解発光スペクトルおよびフェムト秒パルスと白色光を用いたフェムト秒過渡吸収スペクトルの観測を行った。チタンサファイアレーザーの基本波 (800nm) から波長変換器(TOPAS)を用いて波長 310nm のレーザーパルスを作り、励起光とした。DFT 計算は Gaussian09 C01 を用いて行った。

**【結果と考察】**図2に  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  水溶液 ( $[\text{Au}] = 0.27 \text{ mol/dm}^3$ ) について観測された励起会合体の時間分解発光スペクトルを示す。励起直後、波長 400 nm 以下に、蛍光と思われる強い短寿命発光 (寿命 0.5ps: 蛍光アップコンバージョン法による) が観測された。この減衰後、400 nm 付近に比較的弱い発光帯が現れ、2ns の時定数で減衰するのが観測された。この減衰に対応して 460 nm を中心とした発光が立ち上がり、13 ns の発光寿命で減衰した。文献<sup>1</sup>によれば、400 nm の発光は三量体のリン光、460 nm は四量体以上の励起

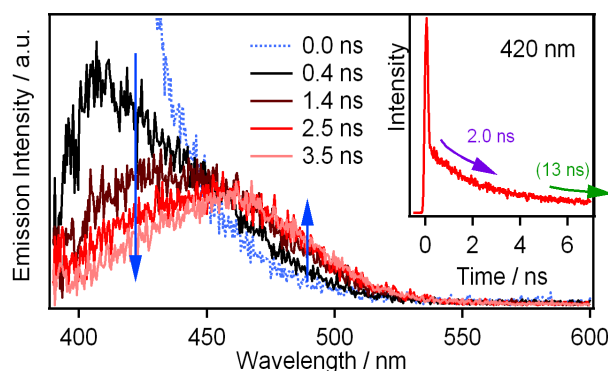


図2 ジシアノ金(I)水溶液の時間分解発光スペクトル ( $[\text{Au}] = 0.27 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ) 内枠: 波長 420 nm における発光時間変化

会合体のリン光である。したがって、時定数 2 ns は励起三量体と基底状態の単量体との会合による励起四量体の生成速度に帰属される。これは、三量体と単量体の拡散会合速度として Debye-Smoluchowski の式から計算される時定数 1.2 ns に近い。これらの実験結果から、励起直後から数十 ps 以内の時間領域に存在する励起種は、おもに励起三量体であることが明らかとなった。

図 3 に、0.1~10 ps に観測された過渡吸収スペクトル([Au] = 0.28 mol/dm<sup>3</sup>)を示す。時間経過とともに過渡吸収が大きく増加するのが観測された。過渡吸収の立ち上がりから、0.3 ps と 2.1 ps の時定数が得られた。前者は観測された蛍光寿命(0.5 ps)に近く、項間交差が示唆される。後者は典型的な内部変換の時定数より非常に大きいことから、励起三重項状態の三量体の構造変化に対応すると考えられる。

過渡吸収の変化を与える構造変化を推定するため、DFT 計算により金錯体励起三量体の構造と吸収スペクトルの関係を調べた。T-T 吸収スペクトルの金原子間距離依存性を図 4a に示す。600 nm 付近の強い吸収が、金原子間距離の増大に伴い大きく長波長シフトするが、吸収強度は距離に対して殆ど変化しなかった。一方、金-金原子間の結合角度には吸収強度が大きく依存することが分かった(図 4b)。このことから、励起直後に観測される過渡吸収帯の増大過程(2.4 ps)は、基底状態で分布していた結合角度が励起状態で 180 度に収束していく過程に帰属されると考えられる。さらに励起直後から 3 ps 程度までの時間領域で、過渡吸収の強度、およびピーク波長の振動が観測された(図 3 内枠)。ピーク波長の振動はコヒーレントな核運動に伴って過渡吸収の遷移エネルギーが変化することを意味し、全対称振動がこの変化を与えていることが強く示唆される。そこで、結合角度 140-180° の間で会合体の基準振動解析を行うと、この振動数(~70cm<sup>-1</sup>)に対応する全対称振動は、金-金結合間伸縮振動のみであることが分かった。すなわち、このビート信号は会合体に対する光励起による金-金間結合生成の際生じた金-金原子間伸縮振動による核波束運動を示すと考えられる。

#### 【参考文献】

1. M. Rawashdeh-Omary, M. Omary, H. Patterson, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11237-11247.
2. M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 538-541.

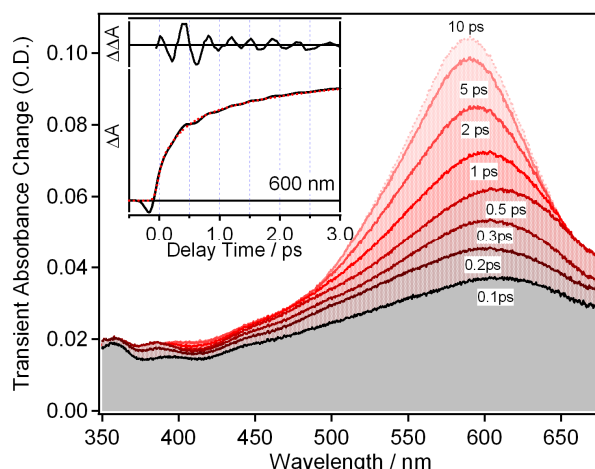


図 3 [Au(CN)<sub>2</sub>] 水溶液の過渡吸収スペクトル ([Au]=0.28mol/dm<sup>3</sup>, λ<sub>ex</sub> = 310 nm) 内枠:波長 600nm における過渡吸収の時間変化と振動成分

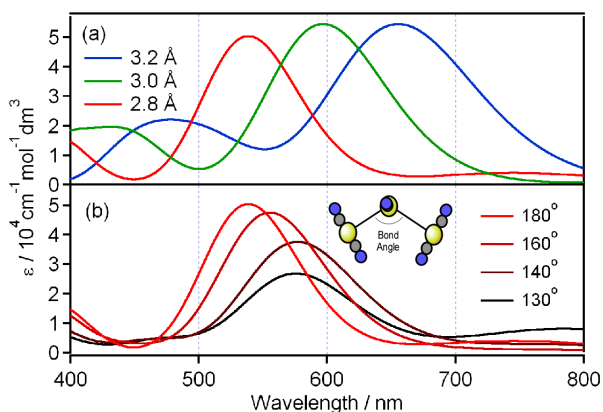


図 4 TDDFT 計算によるジシアノ金(I)三量体励起三重項状態の T-T 吸収スペクトル (a)Au-Au 距離依存性 (b)Au-Au-Au 結合角依存性

## 整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御 II

(<sup>1</sup>農工大(光ナノ), <sup>2</sup>農工大(工)) 田山 純平<sup>1</sup>, 若林 直樹<sup>2</sup>, 芦原 聡<sup>2</sup>

### Vibrational Coherent Control of Metal Di-Carbonyl using Shaped Mid-IR Pulses II (Photon-Nano Science, Tokyo Univ. of Agri. & Technol.<sup>\*</sup>, Dept. of Applied Physics, Tokyo

Univ. of Agri. & Technol.<sup>\*\*</sup>) J. Tayama<sup>\*</sup>, N. Wakabayashi<sup>\*\*</sup>, and S. Ashihara<sup>\*\*</sup>

E-mail: [tayama@cc.tuat.ac.jp](mailto:tayama@cc.tuat.ac.jp)

**【序】** コヒーレント制御とは、レーザー光によって物質の波動関数の振幅および位相を制御する手法である。整形中赤外パルスで分子振動をコヒーレント制御すれば、基準振動座標に沿ってコヒーレントに核波束の運動が誘起される(振動コヒーレント制御)。我々のグループの目標は、反応座標に沿った振動モードについてコヒーレント制御を実行し、核波束に反応の活性障壁を乗り越えさせて化学反応を誘起・制御することである。<sup>1</sup>

一般に化学反応の反応座標は複数の振動モードの和で表現されるため、こういった反応を制御するには複数の振動モードに沿った核波束の運動を制御する技術が必要である。複数の振動モードの重ね合わせで表現される反応座標に沿った化学反応の制御をするには、高振動励起により波束を作る技術と、複数経路を通して生成する波動関数同士を強め合うように干渉させる技術が必要である。本研究では複数の振動モードのコヒーレント制御のためのモデル系として、2自由度系、ロジウムジカルボニル(RDC)のCO伸縮の対称モード・反対称モードの結合モードをターゲットとし、この結合モードのコヒーレント制御を行った。前回までの発表では、励起光の位相変調によって励起経路間の干渉が制御できることまでを報告した。<sup>2</sup>今回は、結合モード生成に寄与する2つの経路それぞれで群遅延量最適化により2段階励起効率を最大化した後、それぞれの経路から生成した波動関数同士を位相遅延量を最適化することで強めあうように干渉させ、結合モードの波動関数の振幅を最大化することを試みた。

**【実験】** 図1に実験装置の概略を示す。中赤外パルスを回折格子で周波数成分ごとに空間的に分散し、音響光学素子(AOM)で各波長成分に位相変調および振幅変調を与え、回折格子で周波数成分ごとの空間的な分散を除いて整形中赤外パルスを得た。波形整形器の振幅・位相変

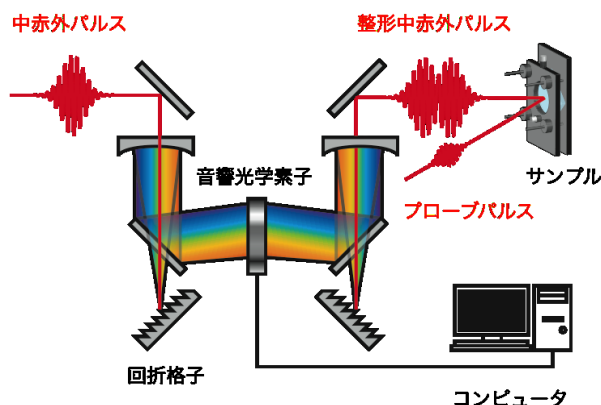


図1 波形整形ポンプ-プローブ測定装置の概略

調の波数分解能は  $8.7 \text{ cm}^{-1}$  であった。

**【結果と考察】** 図 2(a)に RDC の構造及びエネルギー準位図を示す。表記  $|i_s j_A\rangle$  は分子の固有状態を表し、 $i_s$  および  $j_A$  はそれぞれ 2 つのカルボニル基の対称・反対称伸縮振動モードの  $\nu = i$ ,  $\nu = j$  状態を表す。

図 2(c) は、図 2(a) 中の青で示した励起経路 ( $|0_s 0_A\rangle \rightarrow |0_s 1_A\rangle \rightarrow |1_s 1_A\rangle$ ) で結合モード  $|1_s 1_A\rangle$  を生成し、 $|1_s 1_A\rangle \rightarrow |2_s 1_A\rangle$  遷移で結合モードの占有数をプローブした際のヘキササン中 RDC 分子のポンプ-プローブ信号である (プローブ波数は  $1975 \text{ cm}^{-1}$ )。  $|1_s 1_A\rangle$  の占有数を最大化するには、 $|0_s 1_A\rangle$  の占有数が十分に大きくなった後に  $|0_s 1_A\rangle \rightarrow |1_s 1_A\rangle$  遷移を行う必要があるため、ポンプ光の  $2058 \text{ cm}^{-1}$  の成分と  $2015 \text{ cm}^{-1}$  の成分の間に群遅延  $T_{\text{GD}}$  を付加した。その結果、 $T_{\text{GD}} = 0.75 \text{ ps}$  のとき (図 2(b) に時間-周波数スペクトルを示した) に結合モードの占有数が最大になり、ポンププローブ信号の振幅はフーリエ限界パルス ( $T_{\text{GD}} = 0 \text{ ps}$ , 図 2(c) 黒線) に比べ、ポンプ-プローブ遅延時間  $1.5 \text{ ps}$  (ポンプパルスが試料を通り過ぎた直後の時刻) において約 2 倍になった。

次に、図 2(a) に緑線で示した経路についても同様の群遅延最適化を行い、最後に群遅延最適化した 2 つの経路を同時に使って励起し、2 経路間の干渉を片方の経路の励起パルスに位相遅延を付加することで制御して結合モードの占有数を最大化することを試みた。詳細は講演にて紹介する。

#### 【参考文献】

<sup>1</sup> Y. Ohtsuki, M. Sugawara, H. Kono, and Y. Fujimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1167 (2001)

<sup>2</sup> 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, 分子科学討論会 2012, 1D19

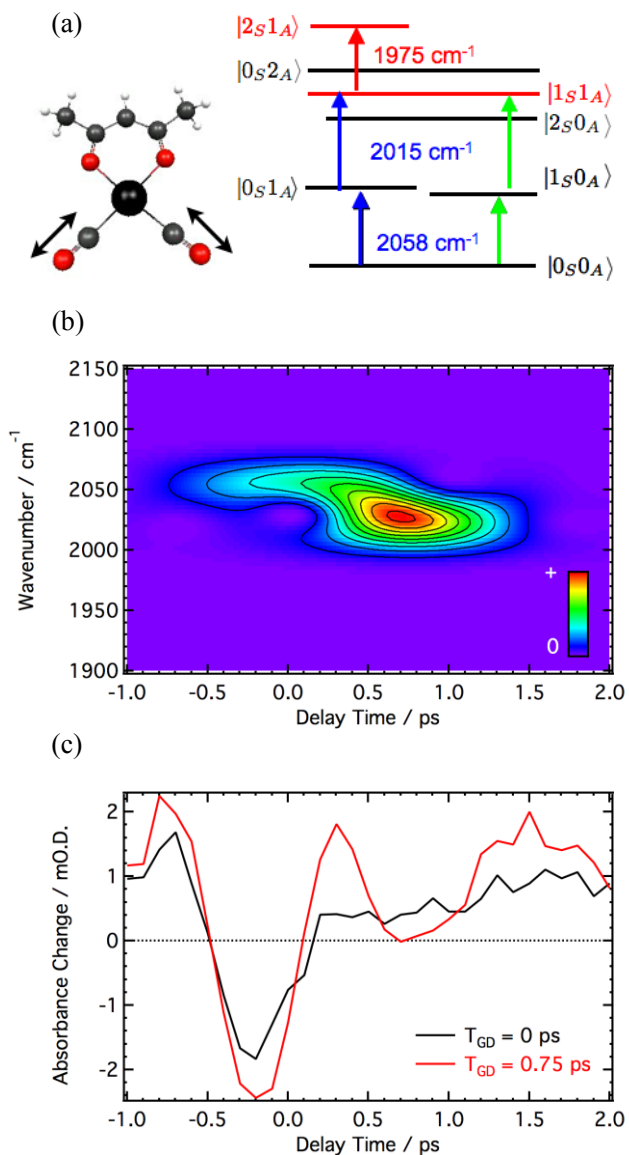


図 2 (a)RDC の構造とエネルギー準位. (b)整形ポンプパルスの時間-周波数波形( $2058 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2015 \text{ cm}^{-1}$  成分間の群遅延  $T_{\text{GD}}$  は  $0.75 \text{ ps}$ ) (c)ポンププローブシグナル(プローブ周波数  $1975 \text{ cm}^{-1}$ ).

1D08

## 中赤外光パルスを用いた $W(CO)_6$ 分子における振動ラダークライミングの効率化

(農工大院 (工)<sup>1</sup> 農工大 (光ナノ)<sup>2</sup>) ○平山 喜隆<sup>1</sup>, 田山 純平<sup>2</sup>, 芦原 聡<sup>1</sup>

### Efficient vibrational ladder climbing of $W(CO)_6$ by mid infrared pulses

(Dept. Appl. Phys. Tokyo Univ. of Agri. & Technol.<sup>1</sup>, Photon-Nano Science, Tokyo Univ. of Agri. & Technol.<sup>2</sup>) Yoshitaka Hirayama<sup>1</sup>, Jumpei Tayama<sup>2</sup>, Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

**[序]** レーザーコヒーレント制御とは、光の振幅と位相を制御して、物質の波動関数の振幅と位相を操作する技術である。この技術により、化学結合の解離や構造異性化、プロトン移動などの化学反応を誘導できる可能性がある。これまでは、紫外から可視領域のパルスを用いて、電子励起状態を介した反応制御の研究が主に行われてきた。これに対して、中赤外光による振動励起を用いて電子的基底状態で反応を誘導できれば、新しい反応制御ツールになると考えられる[1][2]。

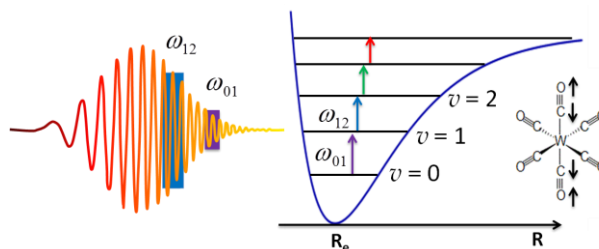


図1 振動ラダークライミングの概念図

上述した反応の中で、化学結合の解離は最も基本的な反応の一つである。過去に、気相中で赤外多光子解離に成功した例はある[3]が、液相中での実現例はない。本研究では、中赤外光パルスにより液相中で  $W(CO)_6$  分子の解離反応を起こすことを目標としている。反応を起こすためには、 $W(CO)_6$  分子の反対称 CO 伸縮振動モードの振動量子数を段階的に上昇させて、高振動準位に励起する必要がある。通常、振動ポテンシャルには非調和性があり、また、ポピュレーションの移動には有限の時間がかかる。そのため、照射パルスにダウンチャープを付加することにより多段階励起効率が向上することが期待できる(図 1)。そこで、数値計算と実験の両面から、照射パルスに付加する 2 次分散量の最適値を求め、これを決定する要因を明らかにすることを目的とした。

**[実験]** 波形整形器によってチャープを付加した中赤外光パルスをポンプ光とし、チャープを付加していないパルスをプローブ光とするポンプ・プローブ吸収分光測定を行った。溶媒として、トリデカンを用いた。図 2 は、得られた吸収変化スペクトルである。負の 2 次分散量を付加することにより  $v = 5$  準位のポピュレーションを明確に観測できる程度まで多段階励起の効率を向上することができた。フーリエ限界パルスでは  $v = 5$  準位のポピュレーションはノイズレベル以下(0.9 mOD)であるが、負の 2 次分散量を  $-50000$  [ $fs^2$ ]まで付加したときに励起効率が 0.21%まで向上した。この結果から、 $0$  [ $fs^2$ ]~ $-50000$  [ $fs^2$ ]

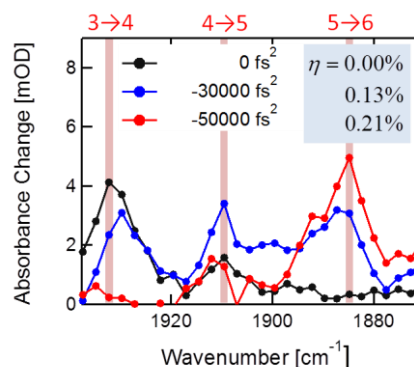


図2 プローブ光の吸収変化

の範囲内では、負の 2 次分散量を増やすにつれて、多段階の励起効率が向上することが分かった。

**[計算]** ルンゲ・クッタ法を用いて密度行列の時間発展を数値計算した。遷移双極子モーメントは  $W(CO)_6$  の線形吸収スペクトルから  $3.44 \times 10^{-30}$  [ $C \cdot m$ ]と見積もった。 $v = 1$  準位のポピュレーション

緩和時間として文献値 150 [ps]を用い[4]、この値の  $1/n$  倍を第  $n$  励起準位のポピュレーション緩和時間と仮定した。コヒーレンス緩和時間は、全ての準位間で 5 [ps]と仮定した[5]。解離反応を起こすために励起することが必要な  $v = 7$  準位[3]への励起効率を最大化する 2 次分散量を求めた。その結果、パルスエネルギー 0.3  $\mu\text{J}$  の場合、2 次分散量が  $-1.7 \times 10^5$  [ $\text{fs}^2$ ]のときに  $v = 7$  準位への励起効率が最大となった。このときの各準位のポピュレーションの時間発展を図 3 に示す。ポピュレーションが各準位を段階的に移行していることが分かる。

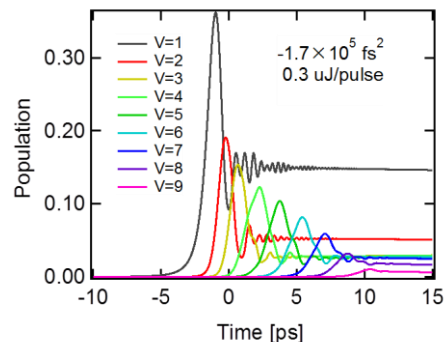


図 3 ポピュレーションの時間発展

次に、 $v = 7$  準位への励起効率を最大化する 2 次分散量(最適 2 次分散量)がコヒーレンス緩和時間と光強度にどのように依存するかを調べた。図 4 にコヒーレンス緩和時間がそれぞれ 10 ps, 5 ps, 1 ps の場合における励起効率の 2 次分散依存性を示す。この結果から、コヒーレンス緩和時間が短くなるにつれて、最適 2 次分散量が小さくなることが分かる。2 次分散を付加する程、各準位間に共鳴する周波数成分同士の群遅延が長くなる。この群遅延がポピュレーション移動にかかる時間よりも長い場合、ポピュレーションが効率良く上準位に移行する。しかし、群遅延がコヒーレンス緩和時間と同程度かそれ以上になると、インコヒーレントな励起に近づくため、励起効率が下がる。したがって、コヒーレンス緩和時間とパルスエネルギーに応じて 2 次分散量の最適値が決まると考えられる。パルスエネルギーを変えた場合にも同様の計算を行った結果を図 5 に示す。光強度が大きいほど最適 2 次分散量が小さくなる傾向は、上述した考察と合致する。

**[まとめ]** 本研究では、多段階励起効率を最大にする 2 次分散量を実験と計算の両面から調べた。また、最適な 2 次分散量を決める要因を考察した。今後は、スペクトル位相をより自由に制御することにより、多段階励起効率のさらなる向上を図る。

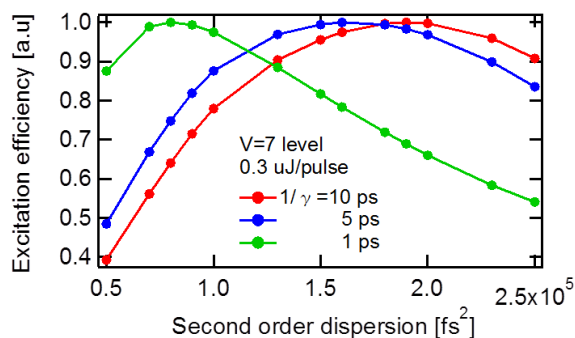


図 4 第 7 準位励起効率の 2 次分散依存性

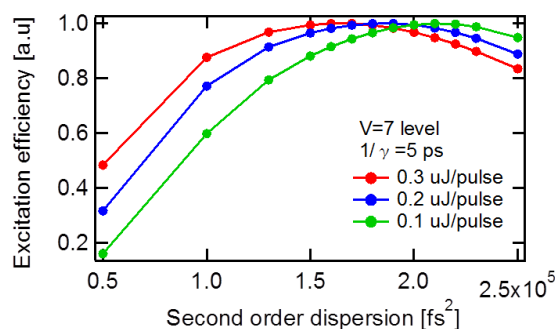


図 5 第 7 準位励起効率の 2 次分散依存性

**[参考文献]**

[1] Y.Ohtsuki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 74,(2001)1167-1191.  
 [2] S.Ashihara et al., Ultrafast Phenomena XVIII, Mon4A.4 (2012).  
 [3] L.Windhorn et al., Chem. Phys. Lett. 357 (2002) 85-96.  
 [4] K.Iwata et al., Chem. Phys. Lett. 412 (2005) 464-469.  
 [5] E.J. Heilweil et al., Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 156-161.

# 1D09 フェムト秒時間領域ラマン分光による銅(I)錯体の光誘起構造変形ダイナミクスの観測

(<sup>1</sup>理研・田原分子分光、<sup>2</sup>富山大院・理工)

○竹内佐年<sup>1</sup>、岩村宗高<sup>2</sup>、渡邊秀和<sup>1</sup>、田原太平<sup>1</sup>

## Femtosecond time-domain Raman study of photoinduced structural distortion of Cu(I) complex

(<sup>1</sup>Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN, <sup>2</sup>Univ. of Toyama)

Satoshi Takeuchi<sup>1</sup>, Munetaka Iwamura<sup>2</sup>, Hidekazu Watanabe<sup>1</sup>, Tahei Tahara<sup>1</sup>

### はじめに

電子配置(3d)<sup>10</sup>の銅一価イオンに2つのジイミン系配位子が結合した構造をもつ銅(I)錯体 [Cu(dmphen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) は、可視領域に金属から配位子への電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 遷移に帰属される強い吸収と長寿命の燐光を示す。このような光化学的性質から、この錯体は光触媒や太陽電池の光増感剤などの応用面で注目されている。一方、基礎的見地からは、この銅(I)錯体の励起状態で起こる

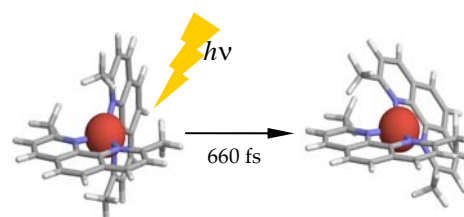


図1. [Cu(dmphen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>のMLCT励起状態における構造変化。2つの配位子の間の二面角が90°から小さくなる。

と考えられている大きな構造変形に興味を持たれている (図1) [1]。すなわち、基底状態では配位子間の立体障害の小さい正四面体型の配位構造 (2つの配位子面が直交) をとるのに対し、MLCT状態では銅の酸化状態が1価から2価に変化するため、銅(II)錯体に典型的な平面型配位構造に向かって構造変形が起こると考えられている。

我々は以前、この銅(I)錯体の最低励起MLCT状態 (S<sub>1</sub>状態) のダイナミクスをフェムト秒発光分光により研究し、発光スペクトル形状の顕著な変化やその時定数の溶媒粘度依存性から、S<sub>1</sub>状態において約0.7 psの時定数で構造変形が起こると結論した[2]。また極短パルスを用いた吸収分光により、光励起直後の直交配位構造をもつS<sub>1</sub>状態での振動構造も明らかにした[3]。しかし、図1に示すような変形をより明確に示すためには、より直接的な構造知見が必要である。

そこで今回われわれは、フェムト秒領域での振動構造変化を追跡することのできる独自の時間分解インパルス・ラマン分光[4,5]を用いて、この錯体のMLCT状態での構造について研究した。特に、初期の低波数振動スペクトル変化を正確に観測するための注意深い実験を試みた。この結果、構造変形に対応するサブピコ秒の振動スペクトル変化とMLCT状態での非調和振動結合が明らかとなったので、その詳細について報告する。

### 結果と考察

実験では、まず418.5 nmのポンプ光 (P<sub>1</sub>光) を照射して銅(I)錯体をS<sub>2</sub>状態に光励起した。すばやいS<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>内部転換によりS<sub>1</sub>状態が生成した後、S<sub>n</sub>←S<sub>1</sub>吸収に共鳴した極短パルス (P<sub>2</sub>光、630 nm、15 fs) を遅延時刻ΔTに照射し、インパルスラマン過程によりS<sub>1</sub>分子のラマン活性振動を励振した。このコヒーレントな振動をS<sub>n</sub>←S<sub>1</sub>吸収変化に含まれる変調成分 (ビ

ート成分)として時間領域で観測した。最近の研究で、ラマン活性の強い振動 ( $125\text{ cm}^{-1}$  モードなど) が  $P_1$  光によりコヒーレントに励起され、それが  $P_2$  光による励振過程と結合し信号に現れてしまう、という問題が明らかになった。遅延時刻  $\Delta T$  での振動構造を反映しないこの成分を除くため、今回、注意深く狭帯域化した  $P_1$  光 (帯域幅  $63\text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅  $430\text{ fs}$ ) を用いて実験を行った。

図2に遅延時間  $\Delta T$  を変えた場合に観測された  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液の時間分解インパルス・ラマン信号を示す。 $P_2$  光によって励振された振動がビート成分の形で明瞭に観測されている。従って、そのフーリエ変換 (図3) は光励起から  $\Delta T$  後に励振された振動のスペクトルを与える。この図から分かるように、スペクトル形状はフェムト秒領域で大きく変化している。特に、銅と配位子間の対称伸縮振動に対応する  $125\text{ cm}^{-1}$  バンドは光励起直後には観測されないが、 $1\sim 2\text{ ps}$  にかけて立ち上がってくる。この時間スケールは、構造変形が約  $0.7\text{ ps}$  で起こることを示唆したフェムト秒発光・吸収分光の結果<sup>[2,3]</sup>とよく対応しており、これは有機金属錯体のフェムト秒時間スケールで起こる構造変形を振動スペクトル変化の形で明確に示した結果といえる。さらに興味深いことに、このバンドのピーク振動数が周期およそ  $1.5\text{ ps}$  で振動するよう見え、これは配位子間の二面角が変化する flattening モードと  $125\text{ cm}^{-1}$  モードとの非調和結合を示唆している。講演では、量子化学計算結果との比較にもとづいて銅(I)錯体の振動構造とそのダイナミクスの詳細を議論する。

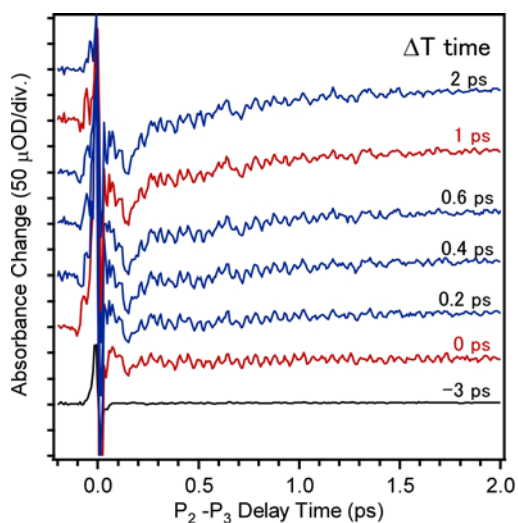


図2. 異なる遅延時刻  $\Delta T$  に対する  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  の時間分解インパルス・ラマン信号。(  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液、  $P_1$ :  $418.5\text{ nm}$ 、  $P_2/P_3$ :  $630\text{ nm}$  )

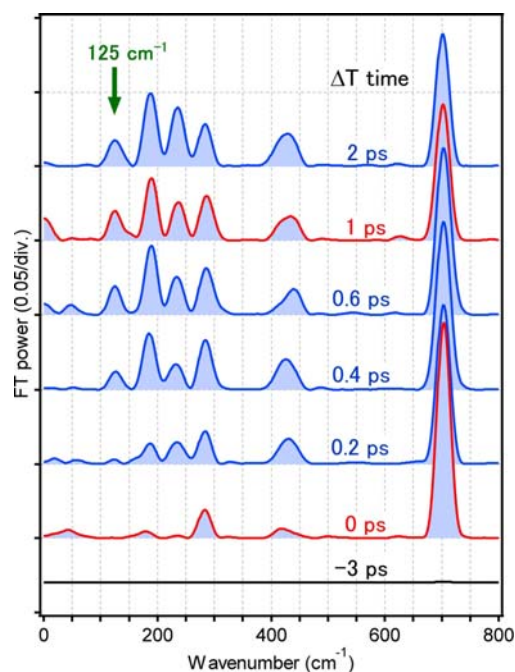


図3. 異なる遅延時刻  $\Delta T$  で観測されたビート成分のフーリエ変換パワースペクトル。

#### 参考文献

- [1] L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7022 (2003).
- [2] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5248 (2007).
- [3] M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7728 (2011).
- [4] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem A*, **107**, 494 (2003).
- [5] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).



## CARS 分光干渉法によるラマン光学活性の観測

(東大院・理<sup>1</sup>, 筑波大・数理<sup>2</sup>, 東大院・総合<sup>3</sup>)

平松 光太郎<sup>1</sup>, 加納 英明<sup>2</sup>, 永田 敬<sup>3</sup>

### Raman optical activity measured by CARS spectral interferometry

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>)

Kotaro Hiramatsu<sup>1</sup>, Hideaki Kano<sup>2</sup>, Takashi Nagata<sup>3</sup>

【序】 ラマン光学活性 (ROA) 分光法はタンパク質等の生体分子の 3 次元的構造を鋭敏に反映したスペクトルを与えるため、生体分子の構造解析に広く用いられている。ROA 分光法は X 線結晶構造解析や NMR 分光法と比べ、より多種の生体分子を水溶液として簡便に測定できる上、速い化学交換速度を持つ系に関してもそれぞれの化学種を区別して測定できるという利点を有している。ROA 分光法をポンプ・プローブ法等の時間分解測定法と組み合わせる事ができれば、ピコ秒～マイクロ秒の時間で構造変化する生体分子のダイナミクスが研究可能となる。しかしながら、その信号強度の弱さから時間分解 ROA 測定はこれまでのところ実現していない。我々は、これまでの研究でコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)を用いた ROA 分光法(CARS-ROA)を開発し、時間分解 ROA への端緒を開いた[1]。当初、我々はサンプルから生じる双極子許容な CARS 光をローカルオシレータ (LO) として用いたヘテロダイン検出法により CARS-ROA 測定を行った。本研究では、外部リファレンスで発生させた CARS 光を LO として用いる手法を新たに開発し、従来法との比較を行った。

【理論と手法】 本研究で開発した CARS 分光干渉計を図 1 に示す。Nd:YAG マイクロチップレーザー (浜松ホトニクス, パルス幅: 400 ps, 波長: 1064 nm, 繰り返し: 25 kHz, 出力: 600 mW) からの出力を 2 つに分け、一方はそのまま狭帯域な  $\omega_1$  光として、他方はフォトニック結晶ファイバーに導入し得られるスーパーコンティニューム光を  $\omega_2$  光として用いた。これらの入射光を偏光ビームスプリッターで 2 つのアームに分岐し、Mach-Zehnder 型の干渉計を構築した。それぞれのアームでの偏光配置は図 2 に示す通りである。サンプルとリファレンスで発生した CARS 光はピエゾステージで一定の光学遅延  $\tau$  を経たのち、ビームスプリッターで合波した。ビームスプリッターの透過成分と反射成分を CCD カメラの別のビニングエリアで同時に測定した。サンプルとリファレンスから発生した CARS 光同士が干渉することによってスペクトル上に干渉縞が観測される。干渉縞が  $\text{Re}[\exp(i\omega\tau)]$  によって決まることに注意し、以下の手順で干渉成分を抽出した。

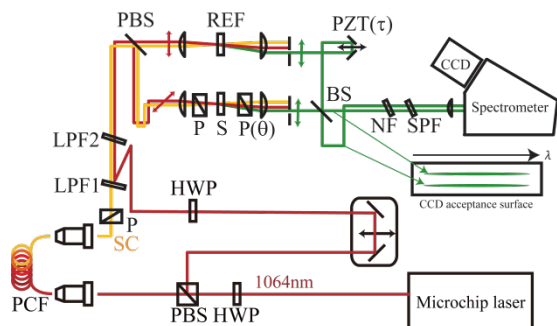


図 1: interferometric CARS-ROA 装置図

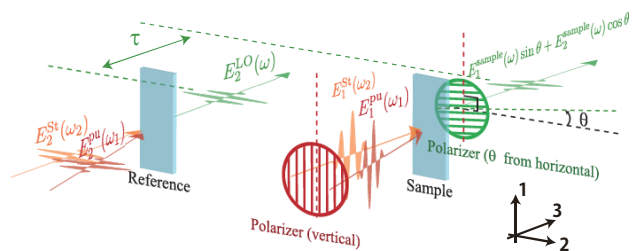


図 2: サンプル周辺の偏光配置

1. ビームスプリッターの透過、反射成分の差スペクトルをとる 2.  $\tau = \tau_0 + \Delta rn$ のように遅延時間を変調して測定を繰り返し、データ番号 $n$ でフーリエ変換を行い変調成分を抽出する 3. スペクトル領域で逆フーリエ変換を行い、 $t = \tau_0$ 成分のみをフィルター関数で抽出し、フーリエ変換でスペクトルを得る。上記の手順によって $S(\omega, \theta) = [\sin \theta \chi_{1111}^{\text{sample}}(\omega) + \cos \theta \chi_{2111}^{\text{sample}}(\omega)] e^{i\omega\tau_0}$ の複素スペクトルを得ることができる。ここで $\omega$ は測定される CARS 光の角周波数、 $\theta$ は図 2 で定義される検光子の角度、 $\chi_{ijkl}^{\text{sample}}(\omega)$  はサンプルの 3 次非線形感受率テンソルである。

【結果と考察】 装置の原理検証として、(-)- $\beta$ -pinene をサンプルとして測定を行った。 $\theta = 0.000^\circ, \theta = \pm 0.125^\circ$ のときの干渉項スペクトルの絶対値を図 3 にそれぞれ示す。 $\theta = \pm 0.125^\circ$ のとき、絶対値のスペクトルは $|\chi_{1111}^{\text{sample}}|$ に比例していると考えてよく、通常の CARS 強度の平方根のスペクトルに等しい。一方 $\theta = 0.000^\circ$ のとき、絶対値のスペクトルは $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ に比例しており、分子がキラルの場合のみゼロでないスペクトルが観測される。 $|\chi_{1111}^{\text{sample}}|$ スペクトルでは全てのピークが同じ分散型をしているのに対し、 $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ スペクトルでは分散型の符号がピークによって異なって観測された。磁気双極子及び電気四重極子相互作用を考慮して感受率を計算すると $\chi_{2111} = \chi_{2111}^{\text{NR}} - \frac{i\Delta(0^\circ)}{2} \chi_{1111}^{\text{R}}$ となることが知られている [1]。ここで $\Delta(0^\circ)$ は前方散乱の ROA で観測される CID(circular intensity difference)である。このこと

ことから、 $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ スペクトルのピークによるバンド形の違いは $\Delta(0^\circ)$ の正負に対応していることが分かる。分子のキラリティーに由来する $\chi_{2111}^{\text{sample}}$ スペクトルを直接観測したのは本研究が初めてである [2]。また、 $\text{Im}(\chi_{2111}^{\text{sample}})$ 及び $\pm \text{Im}(\chi_{1111}^{\text{sample}})$ スペクトルを比較することによって、振動共鳴の無い部分においては、干渉縞の位相が $\mp \pi/2$ ずれていることがわかった。これは、 $\chi_{2111}^{\text{NR}}$ が虚数であることを示しており、また、その振幅から $\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}} \approx -9 \times 10^{-5}i$ と見積もられる。振動共鳴部の 1111 成分と 2111 成分で $\pm \pi/2$ の位相のずれがあることを考えると非共鳴部分においても同様の位相ずれがあるとするこの結果は妥当である。ただ、実際には光学旋光分散(ORD)によって $\chi_{2111}$ の測定に $\chi_{1111}$ が多少混入してくるため、観測される

$\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}}$ は純虚数とはならない。ORD による $\chi_{1111}$ の混入は ROA スペクトルを計算する際、図 4 上のスペクトルに見られるようなブロードなバックグラウンドを与える。そこで、上記の物理的考察から $\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}}$ が純虚数であると仮定することで、ORD 由来のバックグラウンドを定量的に補正し、フラットなベースラインを持つ ROA スペクトルを得ることができた。(図 4 下)

## 参考文献

- [1] K. Hiramatsu, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 083901 (2012).  
 [2] K. Hiramatsu, H. Kano, and T. Nagata, *Optics Express*, **21**, 13515 (2013).

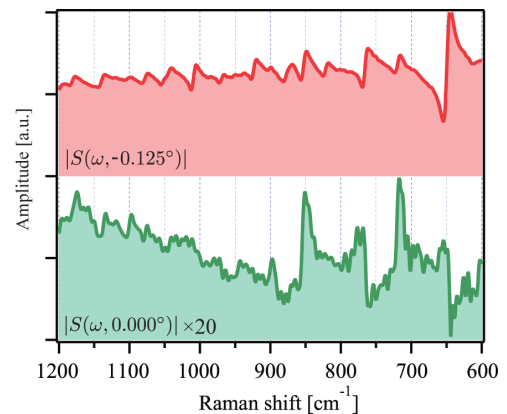


図 3:  $\theta = 0.000^\circ, \pm 0.125^\circ$ のときに得られる(-)- $\beta$ -pinene の干渉成分のスペクトルの絶対値

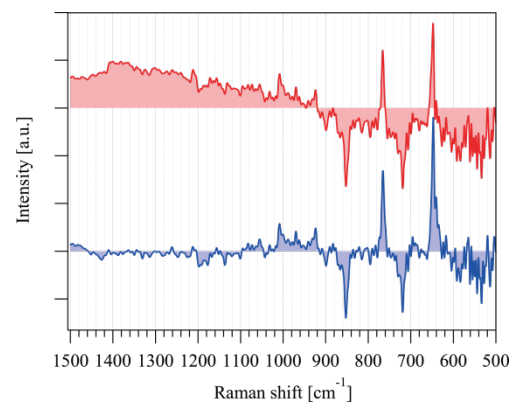


図 4: 得られた ROA スペクトル, ORD 由来のバックグラウンドの上:補正前, 下:補正後