高速掃引型波束分光計測による分子振動ダイナミクスの量子波束制御

三沢 和彦, 堀越 建吾

東京農工大学 共生科学技術研究院

Vibrational Wave-Packet Engineering by Rapid-Scanning Wave-Packet Spectroscopy

Kazuhiko MISAWA and Kengo HORIKOSHI

Tokyo University of Agriculture and Technology

(Received November 1, 2009)

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 both DTTCI and IR-140. 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.

Key Words: Vibrational wave packet, Coherent control, Pulse shaping, Rapid-scanning wave-packet spectroscopy, Chirped pulse sequence

1. はじめに:

これまでのコヒーレント制御実験における問題点

1.1 最適制御実験による反応制御メカニズム解明の限界

光解離あるいは光異性化といった多くの光化学反応過程は、フェムト秒の時間領域で観測される^{1,2)}。近年、モード同期超短パルスレーザーによって、これらの化学反応を観察するだけでなく、制御することも可能になった。分子振動の周期よりも短いフェムト秒パルスを用いれば、分子の核運動をコヒーレントに励起することができる。光励起された分子の核運動によって誘起される反応の生成収率は、光励起直後の系の初期状態に依存し、その初期状態は、励起パルスの時間波形に応じて変化させることができる。このように、化学反応に関連した超高速ダイナミクスを励起パルス波形によって制御しようという研究は、最近10年間で急速に進歩してきた³⁾。

この分野での最大の課題は、反応過程を望ましい生成物状態に導く最適パルス波形の探索方法を確立することである。最も成功した手法として、学習アルゴリズム⁴⁾によってパルス波形を最適化する「フィードバック制御」がある。このフィードバック制御では、主に最終生成物のみを指標として、反応過程を導くためのパルス波形が自動的に最適化される。このアプローチは、色素分子のポピュレーション移動⁵⁾、有機金属の光解離⁶⁾、生物系におけるエネルギー移動⁷⁾、ドレスト状態の選択的な励起⁸⁾、さらには半導体における光学的非線形性⁹⁾といった広範囲のコヒーレント制御実験において効果的である

ことを実証されてきた。

学習アルゴリズムは強力な手法ではあるが¹⁰⁾、フィードバックの結果として生じるパルス波形だけでは、どのようなメカニズムで最適パルス波形が決まるかを論じることが困難である。メカニズムを決定するには反応の初期状態から最終状態に至るまでの過渡的過程を直接観察することが必要である。ダイナミクスの直接観測の結果として、最適パルス波形を決定することが望ましい。

フェムト秒パルスを整形することによる反応制御は、ポテンシャルエネルギー面の上において波束運動を反応座標の方向へ誘導することによって実現する。したがって、望ましい目標に波束運動を誘導することのできる励起パルスの最適形を調べるのが直接の目的となる。実際には、学習アルゴリズムを用いた適応制御実験の最適パルス波形が、結果としてパルス列となっていることが多い^{7,8,11)}。そのような場合は、パルス列に同期した振動モードを選択的に励起したことが、反応制御のメカニズムである、と推測されている。

このような状況では、同期した振動モードを選択的に励起するというメカニズムを前提に、初めから、パルス列といった限られた数のパラメータで指定できるパルス波形に探索範囲を限定することが、物理的なメカニズムを絞り込むことにとって有意義である¹¹⁾。制御メカニズムを解明するためには、少数のパラメータを変化させながら、制御された波束運動を実時間で観察することを通して、最適パラメータを探索する戦略が、学習ループ実験より有利と考えられる。

1.2 従来のポンププローブ実験における測定の長時間化

波束運動の描像は、周波数分解かつ時間分解した透過率変化(時間分解透過率スペクトル)から抽出することができる¹²⁾。この透過率変化の測定には、励起光に依存しない大きなバックグラウンド信号に対して、励起光によって誘起されたプローブ強度の小さな変化を検出する必要があるため、従来の実験では、光学式チョッパーとロックイン増幅器の組み合わせが使われてきた。ロックイン検出では、信号雑音比を向上させるために、単一のデータ点でロックイン時定数の積分時間が必要となる。時間分解測定では、各々の遅延時間においてこの積分時間が必要となり、必然的にデータセット全体の収集時間が増えてしまう。測定が長時間にわたる場合は、時間遅延を掃引している間にレーザーのゆらぎやドリフトにより、データ全体の信頼性が低下してしまう。それゆえ、パルス波形パラメータを広範囲にわたって探索する実験を行うためには、1つのパラメータ条件における測定時間ができるだけ短時間であることが望まれる。

そこで、我々は、高速遅延掃引装置および、分光器、フォトダイオードアレイ、電気ハイパスフィルタのセットと組み合わせることによって、信号雑音比にきわめて優れた波束分光計を開発した¹³⁾。この波束分光計は、ひとつの励起パルス条件における時間分解透過率変化スペクトルを、わずか1分で取得できる。この1分の測定時間では、 10^{-5} の信号検出限界が達成でき、位相制御された波束運動についての詳細な情報を読み取るのに十分な信号雑音比が得られる。

本論文では、シアニン色素分子を試料として、この高速掃引型波束分光計を用いた分子振動核波束のコヒーレント制御を実証する。チャープパルス列によって光励起した波束のダイナミクスを観測し、パルス列におけるパルスチャープとサブパルス間隔について最適値を探索した。その結果、シアニン分子のねじれ運動あるいは曲げ運動と関連した振動モードの波束を選択的に励起することに成功した。

2. 高速掃引型波束分光計を用いた波束ダイナミクスの測定

2.1 高速掃引型波束分光計

開発した分光計は、パルス整形器と高速掃引型の遅延時間装置の両方がポンプパルスの光路に挿入されたポンププローブ装置である。チタンサファイヤレーザー発振器(Femto Source Pro, Femto Lasers)からは、パルス幅14 fs、パルスエネルギー5 nJ、繰返周波数78 MHzのパルス列が出力される。このパルスをポンプパルスとプローブパルスの2つに分けた。それぞれのパルスエネルギーは、試料位置において370 pJおよび80 pJであった。この励起パルスのパルス面積は、 $\pi/8$ 程度に相当し、弱励起の条件であるとみなしてよい。プローブパルスの時間幅はすべての実験で14 fsである。試料を透過したプローブパルスは分光器でスペクトル分解され、各スペクトル成

分の強度を35チャンネルのフォトダイオードアレイで測定した。同時に測定できる波長範囲は140 nmにわたり、波長分解能は4 nm程度であった。この波長分解能は、プローブ光子エネルギーに換算すると、0.01 eVの分解能にあたる。

遅延時間装置の掃引周波数は、最大20 Hzであるが、今回の実験では、A/D変換後のデータ取り込みレートの制限から、6.1 Hzとした。ポンプパルスによって誘起されたプローブ光強度の変化は、遅延時間の掃引周波数に同期しているため、フォトダイオードからの出力信号も掃引周波数の整数倍の交流成分から成っている。この交流成分は、電氣的ハイパスフィルターを用いて、ポンプパルスに依存しないバックグラウンドから分離できる。各々の波長におけるプローブ強度は、32チャンネルのAD変換器(Compact DAQ, National Instruments)により遅延時間の関数として記録した。

2.2 フェムト秒位相制御パルス光源

パルス整形器は2対の回折格子と凹面鏡からなるゼロ分散光学系である¹⁵⁾。このゼロ分散光学系には、一列に128個の画素を含む液晶空間光位相変調器(SLM-256, CRI)が組みこまれている。それぞれの画素はチャンネルごとの電圧信号によって、屈折率を変化させることができ、結果として各画素を通過したスペクトル成分に位相シフトを与える。この装置を使って、我々はチャープパルス、パルス列およびチャープパルス列を生成した。チャープパルスは、周波数に対して2次関数となる位相シフトをSLMに加えることで発生させた。ポンプパルスに与えた2次分散の範囲は、+600から-600 fs²までとした。また、パルス列は、正弦関数型位相変調によって発生させた。サブパルス間隔は、正弦関数の周期を変えることによって調整し、パルス列におけるサブパルスの数とサブパルス間の振幅比は、正弦関数型変調の深さによって制御できる。正弦関数型変調の深さを1.9ラジアンに設定した結果、入射したフーリエ変換限界パルスは、ほとんど等しい振幅の3つのパルスに分けられた。さらに、すべてのサブパルスが等しくチャープしたようなチャープパルス列は、2次関数と正弦関数の位相シフトをSLMで重ね合わせて生成した。本実験においては、波束制御のためのパラメータとして、2次分散とサブパルス間隔の2つに制限して、最適条件を探索した。

2.3 試料

試料分子は、2種類のシアニン色素、3,3'-Diethylthiatri-carbocyanine Iodide(DTTCI)とIR-140である。これらの分子には、電子励起に結合した2つの主な振動モードがあり、分子軌道計算からは、これらのモードが分子のねじれ運動と曲げ運動に対応することが確かめられている¹⁶⁾。この2つのモードに関連する振動量子波束の運動を、最適に整形されたパルスによってどちらか一方の配位座標に沿って励振されうるかどうかが調べた。試料は、濃度50 μ Mのエタノール溶液である。励起の蓄積を避けるために、マグネットギヤポンプ(RegloZ, Isomatec)を

用いてセル厚0.5 mmの石英フローセル内を循環させた。散乱によりプローブ光の強度変動の原因となる試料溶液中のゴミを除去するために、セルに通す前にメンブレンフィルター(Millex-AP50, ミリポア)によってろ過した。

3. チャープパルス列による 分子振動波束のモード選択励起

3.1 DTTCI分子

ポンプパルスの2次分散を $+600$ から -600 fs^2 の範囲において 50 fs^2 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。Fig. 1 (a)と1 (b)は、2次分散の値が -200 および $+200$ fs^2 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。Fig. 1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。

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发展が極めて重要である¹⁷⁾。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。Fig. 1 (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。Fig. 1 (a) (b)で明るい部

Fig. 1 Frequency- and time-resolved nonlinear susceptibility spectrograms representing vibrational wave-packet dynamics in DTTCI for (a) negatively (-200 fs^2) and (b) positively ($+200$ fs^2) chirped excitations. Sum-frequency intensity cross-correlation traces of the excitation pulses are also depicted in (c) and (d).

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 1.57 eVを中心に、 1.52 eVから 1.62 eV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 1.619 eVと 1.565 eV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、Fig. 2で示すように、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。

Fig. 2は1次元ポテンシャルでのモデル図であるが、2次元ポテンシャルでも同様の議論が成り立つ¹⁶⁾。

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 230 fsと 47 fs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、 4.5 THzと 15 THzモード振動数に対応する。 4.5 THzおよび 15 THz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 $+200$ fs^2 の正チャープパルスで励起した場合は 15 THz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、Fig. 1 (c)と1 (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 31 fs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。

Fig. 3 (a)と3 (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。分光チャンネルの総和をとらずに、振動構造が最も明瞭に観測される定常吸収ピークエネルギーに相当するチャ

Fig. 2 Potential energy surfaces of shifted harmonic oscillators.

Fig. 3 Second-order-dispersion dependence of the vibrational spectra of the wave-packet motion in DTTCI for (a) a single chirped pulse and (b) triplet chirped-pulse sequence.

ネルだけをプロットしても等価な図が描けるが、結果は大きく変わらない。しかしながら、Fig. 3の結果は、プローブパルス分光せずにパルス全体の透過率を計測し、フーリエスペクトルに換算したものとは等価でない。なぜなら、Fig. 1でわかるように、プローブパルスのスペクトル内で同じ振動周波数であっても、波束運動の両側の転回点では振動構造の位相が逆転しており、スペクトル全体にわたって積分した透過率変化では逆振動がキャンセルされてしまうからである。本方法は、時間分解透過率変化スペクトルを測定することによって、分子振動に伴う透過率変化の振幅と位相とを独立に求めることができる点で優れている。

Fig. 3 (a)で示す2次分散依存性は、15 THz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、15 THzの振動が抑えられていることが図よりわかる¹⁸⁾。4.5 THzの運動が-400から+400 fs²までほとんど全部の範囲で観測される一方で、15 THzのダイナミクスは、+200 fs²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 fs²の間であれば、4.5 THz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と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。ただし、すでに筆者らが報告したように¹⁶⁾、DTTCIではポテンシャルの変位が小さく、非調和性の影響は無視できる程度であることがわかっている。現在、基底状態と励起状態とで振動周波数が異なる条件で、実験結果の解釈を試みているところである。

15 THzモードの選択励起は、単にチャープしたポン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、15 THzの逆数に相当する67 fsに合わせた。以前の適応制御実験では、最適パルス波形を探索すると、結果としてパルス列になったものが多い。今回の実験では、パルス列で同期的に励起された15 THz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67 fs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Fig. 3 (b)に示す。2次分散値のすべての範囲で、4.5 THz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。15 THzモードのフーリエ振幅は、2次分散-150 fs²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。Fig. 4 (a)と4 (b)は、-150 fs²の負チャープの3連パルス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 fs²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30 fs程度であり、67 fsの振動周期に対しても広がりすぎではない。したがって、2次分散値-150 fs²は、ポテンシャルエ

Fig. 4 (a) Frequency- and time-resolved nonlinear susceptibility spectrograms for DTTCI in case of negatively chirped triplet pulses at -150 fs², and (b) sum-frequency intensity cross-correlation trace of the excitation pulse sequence.

Fig. 5 Second-order-dispersion dependence of the vibrational spectra of the wave-packet motion in IR-140 for a single chirped pulse.

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。

3.2 IR-140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認するために、もう1種のシアニン色素(IR-140²⁰)を試料として、波束の位相制御を試みた。定常吸収および蛍光ピークは、それぞれ、1.534 eVと1.471 eVであり、DTTCIと比較して低エネルギーシフトしている。IR-140分子はDTTCI同様にカルボシアニンであるが、分子の共役主鎖の中央に五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、IR-140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。

チャープパルス列を用いたモード選択波束生成は、IR-140分子に対しても効果がみられた。IR-140分子の波束運動の応答は、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3.8と17 THzの2つの振動モードを励起する。Fig. 5には、IR-140に対する振動スペクトルのチャープ依存性を示す。17 THzのモード振幅は、DTTCI分子同様に、2次分散の -150 fs^2 付近で増強されている。Fig. 5からは、17 THz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、3.8 THz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IR-140分子についても3.8 THz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17 THzに同期したときに、17 THz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。

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IR-140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。

謝 辞

本実験結果の理論的解釈に関して、東芝研究開発センターの石田 邦夫氏に有益な助言をいただきました。

参考文献

- 1) A. H. Zewail: J. Phys. Chem. A **104**(2000) 5660.
- 2) F. C. D. Schryver, S. D. Feyter, G. Schweitzer, eds.: *Femtochemistry: With the Nobel Lecture of A. Zewail* (Wiley-VCH, 2001).
- 3) S. A. Rice and M. Zhao: *Optical Control of Molecular Dynamics* (Wiley, 2000).
- 4) R. S. Judson and H. Rabitz: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1500.
- 5) C. J. Bardeen, et al.: Chem. Phys. Lett. **280** (1997) 151.
- 6) A. Assion, et al.: Science **282** (1998) 919.
- 7) J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus: Nature **417** (2002) 533.
- 8) M. Wollenhaupt, D. Liese, A. Prakeit, C. Sarpe-Tudoran, and T. Baumert: Chem. Phys. Lett. **419** (2006) 184.
- 9) J. Kunde, et al.: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 924.
- 10) H. Rabitz, M. Hsieh, and C. Rosenthal: J. Chem. Phys. **124** (2006) 204107.
- 11) T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus: Chem. Phys. Lett. **326** (2000) 445.
- 12) W. T. Pollard, S.-Y. Lee, and R. A. Mathies: J. Chem. Phys. **92** (1990) 4012.
- 13) K. Horikoshi, K. Misawa, R. Lang, and K. Ishida: Opt. Commun. **259** (2006) 723.
- 14) K. Misawa and T. Kobayashi: J. Chem. Phys. **113** (2000) 7546.
- 15) A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert: Opt. Lett. **15** (1990) 326.
- 16) K. Ishida, F. Aiga, and K. Misawa: J. Chem. Phys. **127** (2007) 194304.
- 17) J. Hauer, T. Buckup, and M. Motzkus: Chem. Phys. **350** (2008) 220.
- 18) K. Horikoshi, K. Misawa, and R. Lang: J. Chem. Phys. **127** (2007) 054104.
- 19) G. Vogt, P. Nuernberger, R. Selle, F. Dimler, T. Brixner, and G. Gerber: Phys. Rev. A **74** (2006) 033413.