

補助事業番号 2021M-215

補助事業名 2021年度 5fs光による広帯域fs-nsポンプ・プローブ測定装置の開発 補助事業

補助事業者名 神奈川大学 工学部 化学教室 反応機構解析研究室 岩倉いずみ

1 研究の概要

化学反応過程を可視化できれば、より合理的な新反応や新機能性材料の開発が可能になる。有機光反応には、フェムト秒 (fs : 10^{-15} 秒) 領域で進行する超高速な過程と、ピコ秒 (ps : 10^{-12} 秒) ~ ナノ秒 (ns : 10^{-9} 秒) 領域で進行する緩やかな過程が含まれる。本研究では、これらの全反応過程を同一装置で計測するために、新たに広帯域fs-nsポンプ・プローブ測定装置を構築した。

2 研究の目的と背景

化学反応過程をみようとする超高速分光の世界では、1949年に、マイクロ秒 (μs : 10^{-6} 秒) 閃光パルスを用いる時間分解計測をPorterらが報告して以来、様々な光反応が計測されてきた。有機化合物のC-C伸縮振動は約30 fs周期、C≡C伸縮振動は約15 fs周期の振動である。これらの分子振動周期よりも閃光時間が十分に短い5-fs光を用いると、化学反応に伴う分子構造変化を、分子振動の周波数変化として計測できる。本研究では、fs領域の超高速な反応遷移過程と、ps ~ ns領域の遅い反応過程とを同一装置で計測することを目指した。

3 研究内容

(1) 5fs光による広帯域fs-nsポンプ・プローブ測定装置の開発

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/iwakuralab/data/JKA-202304-Seika-Iwakura.pdf>

本研究では、10 ns以上の光学遅延が可能な、リトロフレクターを分解した構造の光学遅延路を構築した。稼働距離が500 mmの直線移動ステージ上を4往復させ、ステージ移動距離の8倍の光学遅延 (最大13 ns相当) を生じさせた。レーザー光は、光学遅延路内を約4 m進む。そのため、鏡の並行度は、光学遅延路で使用する鏡で反射した光を10 m先で検出し、位置のずれから評価した。さらに、鏡とマウントとの間にアルミ箔を挿入し、楔角が60 μ ラジアン以下になるよう、平行度を補正した。

チタンサファイアレーザー光源から発振される近赤外光 (800-nm光) を、ビームスプリッターで二分し、波長変換することで、一方はポンプ光発生に、他方はプローブ光発生に用いた。ポンプ光に用いる紫外5-fs光は以下のように発生させた。光源からの800-nm光を非線形結晶 (BBO結晶) に集光し、400-nm光に波長変換した。次に、発生させた400-nm光を、1.4気圧のアルゴンガスで満たしたガラス管に通し、自己位相変調により400-nm光のスペクトル帯域幅を広げ、広帯域紫外光 (350~450 nm) を得た。さらに、群遅延補償鏡、及び回折格子と可変形鏡を用いるパルス時間幅圧縮系を構築し、パルス時間幅を約5 fsに圧縮することで、広帯域紫外5-fs光とした。

他方、プローブ光に用いる可視光は以下のように発生させた。光源から発振される800-nm光を、サファイア板に集光し、自己位相変調により帯域を広げ、白色光(500-750 nm)とした。次に、発生させた白色光の強度を、非共直線光パラメトリック増幅器(NOPA)により増幅した。

波長変換により得たこれらの光を用いて構築したポンプ・プローブ装置を図1に示す。遅延路を最大限に伸縮させても、プローブ光のスペクトル形状、及び強度に大きな変化がないことを確認し、構築した装置を用いて、光脱保護反応過程や、光異性化過程を計測した。



図1 構築したポンプ・プローブ装置

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

紫外、及び可視域の5-fs光による反応経路の可視化は、数年、もしくは十数年後、レーザーの専門家以外でも5-fs光を日常的に扱えるようになった暁には、新反応、新機能性材料合成の為の有機反応機構解析ツールの一種“遷移状態分光法”として幅広く定着すると期待できる。その結果、様々な高性能材料や医薬品等が、実験による直接観測によって得られる遷移状態構造・詳細な分子情報を基に設計されるような時代を迎えるであろう。さらに、理論計算と組み合わせることで、より高効率的な開発が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

有機化合物の分子振動周期よりも閃光時間が短い5-fs光を用いて、有機化学反応に伴う分子構造変化を分子振動の周波数変化として可視化してきた。これまでに、熱反応の可視化手法や、分子間反応の可視化手法を開発してきた。しかし、これまでの装置では、数フェムト秒領域の反応初期過程しか計測できなかった。本研究では、有機光化学反応の全過程の可視化を目的に、新たにフェムト秒領域からナノ秒領域まで、計測時間領域を拡張した。また、ナノ秒領域の計測は、電子状態の動的過程を計測するため、検出光波長も拡張した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. “fs-nsポンプ・プローブ測定装置の開発”
第19回 JST・さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」
発展研究会（オンライン, 2021. 12. 11）
岩倉いずみ
2. “5-fsパルス光によるコヒーレント反応の誘起と可視化”
レーザー学会学術講演会第42回年次大会（オンライン, 2022. 1. 14）
岩倉いずみ（招待講演）
3. “フェムト秒-ナノ秒ポンプ・プローブ測定装置の構築と
光脱保護過程の計測”
日本化学会第102春季年会（オンライン, 2022. 3. 25）
岩倉いずみ・橋本征奈・岡村幸太郎・青木優太
4. “5-fsパルス光を用いるアゾ化合物の光異性化機構解析”
2022年光化学討論会（京都, 2022. 9）
岩倉いずみ・橋本征奈・小林孝嘉・高橋明・亀山敦
5. “フェムト秒-ナノ秒ポンプ・プローブ計測による
水素引抜反応に対する置換基効果”
日本女性科学者の会 第14回学術大会（ZOOM, 2022. 12. 4）
岩倉いずみ
6. “紫外および可視超短パルス分光による異性化機構解析”
日本化学会第102春季年会（千葉, 2022. 3. 23）
岩倉いずみ・橋本征奈・岡村幸太郎

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

5fs光による広帯域fs-nsポンプ・プローブ測定装置

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/iwakuralab/data/JKA-202304-Seika-Iwakura.pdf>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 神奈川大学 化学生命学部 (カナガワダイガク カガクセイメイガクブ)

住 所: 〒221-8686

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1

担 当 者: 教授 岩倉 いずみ(イワクラ イズミ)

担 当 部 署: 同上

E - m a i l: izumi@kanagawa-u.ac.jp

U R L: <http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/iwakuralab/>