

共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法の開発と励起状態振動の研究

著者	阿部 健太
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2671号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56822

氏名・(本籍)	あ べ けん た 阿 部 健 太
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第 2 6 7 1 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法の開発と励起状態振動の研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩 井 伸一郎 教授 石 原 照 也 教授 齋 藤 理一郎 教授 須 藤 彰 三 教授 吉 澤 雅 幸

論 文 目 次

1. はじめに	1
2. 研究背景	3
2.1. 光合成初期過程と振動励起状態	3
2.1.1. 光合成初期過程	3
2.1.2. 励起エネルギー移動	6
2.1.3. カロテノイド	7
2.1.4. 光合成色素蛋白複合体 (LH1) 中のエネルギー移動	11
2.1.5. Hot S ₁ に関する疑問点	14
2.2. フェムト秒誘導ラマン分光	15
2.2.1. 時間分解自発ラマン分光とその限界	15
2.2.2. フェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS)	18
2.2.3. 既存のフェムト秒誘導ラマン分光装置の問題点	22
2.2.4. FSRS に関連する研究動向	23
2.2.5. FSRS 以外の時間分解振動分光	27
2.3. 研究目的	30
3. 実験装置開発	31
3.1. 開発目標	31
3.2. フェムト秒吸収・誘導ラマン分光装置の高感度化	32
3.2.1. 原理	32
3.2.2. 1 kHz 同期検出による高感度分光装置開発	34
3.2.3. 装置性能	40
3.3. 波長可変ラマン励起光	43

3.3.1. 基本原理	43
3.3.2. 狭帯域 IR-OPA と SHG	46
3.3.3. 狭帯域可視 OPA と 0 分散フィルター	48
3.3.4. 出力特性	51
3.4. 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置	53
4. 結果と考察	55
4.1. 試料と実験条件	55
4.2. Offset の除去	57
4.3. S_2 励起後の遅延時間依存性	62
4.4. 共鳴効果	65
4.4.1. 実験結果	65
4.4.2. 信号の反転	68
4.4.3. Hot S_1 信号のスペクトル	70
4.4.4. Anti-Stokes 側の共鳴信号	72
4.5. エネルギー移動における hot S_1 の役割	74
5. まとめ	77
付録 A. 数値シミュレーション	79
A.1. はじめに	79
A.2. 計算方法	79
A.2.1. 密度行列による誘導ラマン散乱の計算	79
A.2.2. 計算モデル	85
A.2.3. プログラム (Visual C++)	87
A.2.4. 計算精度	88
A.2.5. 信号とファイマンダイアグラム	90
A.3. 3 準位モデルのシミュレーション結果	92
A.3.1. 共鳴効果	92
A.3.2. ラマン励起光遅延時間依存性	94
A.3.3. 時間分解能	97
A.3.4. Offset の除去	100
A.3.5. コヒーレント振動の観測	104
A.4. β -カロテンの計算モデル	105
A.5. 高次効果	106
参考文献	108

論文内容要旨

振動分光は振動スペクトルを測定することにより、物質の構造に関する情報を得る手法である。過渡的な状態の振動スペクトルを測定する時間分解振動分光では、物質の構造変化ダイナミクスなどの情報が得られる。従来からの時間分解自発ラマン分光では、フーリエ変換限界によりラマン分光に必要な高い周波数分解能が得られるのはピコ秒までである。2000年に開発されたフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) では、時間分解能は励起光と検索光の交差相関幅、周波数分解能はラマン励起光のスペクトル幅で決まるため、光パルスのフーリエ変換限界を超えて信号が得られる。本研究ではFSRSをさらに発展させることを目的として、高感度共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置開発を行い、励起状態の振動ダイナミクスが注目されているカロテノイドに応用した。

既存のFSRS装置の改良として、高感度化を行った。励起状態のラマン信号は 10^{-4} 以下と非常に小さい値になる。CCDを検出器とした既存装置の検出精度はおおよそ 10^{-3} であったため、レーザーの繰り返し(1 kHz)に同期した検出システムを構築した。赤外領域にも高い感度を持つInGaAsのMCPDを用いることで、測定波長域を拡大するとともにノイズレベルを 10^{-5} - 10^{-4} と大幅に改善した。このシステムはFSRSだけでなく通常のフェムト秒吸収分光にも応用され大きな成果をあげている[1-4]。さらに可視OPAを用いた狭帯域波長可変ラマン励起光を開発して、共鳴FSRSによる励起状態振動の測定を可能にした[5]。20-25 cm^{-1} の波数分解能は波長可変ラマン励起光としては世界最高性能である。

共鳴FSRS測定モデル試料として β -カロテンを用いた。 β -カロテンにおいては、可視光の吸収により作られる S_2 から光学禁制準位である S_1 への超高速(150 fs)の緩和が起きる。緩和した直後の S_1 は振動励起状態hot S_1 であり、振動基底状態の S_1 に振動緩和すると報告されている。しかも、1800 cm^{-1} 付近に現れる S_1 の ν_1 モード(C=C伸縮振動)は、基底状態 S_0 の ν_1 モードと異なる周波数をもつため区別して検出できる。本研究では β -カロテンのFSRSにおける共鳴効果を調べ、FSRSの有用性を確かめた。

共鳴条件を変えた場合のStokes側のFSRS信号を、hot S_1 と S_1 について比較すると、1800 cm^{-1} の ν_1 モードの信号形状が異なっていた。非共鳴条件の場合は、hot S_1 では反転信号が高周波側の負の信号として現れていた。また、共鳴条件では負の信号はなく、小さな高周波シフトが見られた。

振動励起状態hot S_1 と振動基底状態 S_1 のStokes側のFSRS信号について、数値計算によるシミュレーションとの比較を行った。その結果、共鳴条件での小さな高周波シフトと非共鳴条件での反転信号が、振動励起状態から振動基底状態へのラマン過程による遷移でよく再現された。これらの特徴によりhot S_1 が振動励起状態であることが初めて明確に示され、 β -カロテンの緩和過程においてhot S_1 が重要な役割を果たすという従来の報告が正しかったことが確かめられた。

本研究では、kHz同期検出システムによる検出装置の高精度化と、狭帯域波長可変ラマン励起光の構築により、共鳴FSRS装置を開発した。また、試料の緩和ダイナミクスを取り入れた誘導ラマン信号の数値シミュレーションプログラムを開発し、 β -カロテンのFSRSにおける共鳴効果を調べた。その結果hot S_1 と S_1 を、共鳴効果によって信号形状に現れる影響の違いから区別することに成功した。以上により、FSRSが励起状態の振動ダイナミクスの測定に有用であることが明らかになり、そのデータ解析法が確立された。

参考文献

- [1] K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa, "Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes explored by femtosecond absorption spectroscopy", Phys. Rev. B 77,

165436/1-6 (2008).

- [2] K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, M. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa, "Ultrafast excited energy transfer from β -carotene inside single-walled carbon nanotubes", *Carotenoid Science*, **13**, 46-48 (2008).
- [3] K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, M. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa, "Ultrafast energy transfer between single-walled carbon nanotubes and encapsulated β -carotene", *Carotenoid Science* **14**, 50-53 (2009).
- [4] D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Ultrafast Relaxation Kinetics of the Dark S₁ State in All-trans- β -Carotene Explored by One- and Two-Photon Pump-Probe Spectroscopy", *Chem. Phys.* **373**, 33-37 (2010).
- [5] M. Yoshizawa, R. Nakamura, O. Yoshimatsu, K. Abe, S. Sakai, K. Nakagawa, R. Fujii, M. Nango, H. Hashimoto, "Femtosecond stimulated Raman spectroscopy of the dark S₁ excited state of carotenoid in photosynthetic light harvesting complex", *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica*, in press. 他

論文審査の結果の要旨

光合成の初期過程は、基礎科学として古くから興味をもたれてきただけでなく、光エネルギー変換の新規な機構の探索の観点から広く研究が行われている。阿部健太氏提出の博士論文は、光合成の高効率化の鍵として問題となっているカロテノイドの振動状態について研究したものである。光合成初期過程ではカロテノイドが可視光を効率よく集める光捕集作用を担っている。近年になってカロテノイド中に発見された hot S_1 と名付けられた励起状態は、バクテリオクロフィルへのエネルギー移動に重要な役割を果たしていることが明らかとなっている。しかし、それが S_1 電子状態であるか、他の電子励起状態であるかが問題となっていた。本論文では、共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法を用いて hot S_1 の起源を明らかにすることを目的としている。

本論文の特徴は、共鳴・非共鳴条件のフェムト秒誘導ラマン分光によりカロテノイドの hot S_1 および S_1 の振動を観測している点である。試料としては代表的カロテノイドである β -カロテンを用いており、hot S_1 によるラマン信号を明確に観測することに初めて成功した。これは、波長可変ラマン励起光の開発および測定感度の大幅な向上を行い、非常に難易度の高い実験法を駆使することにより達成されたものである。また、密度行列を用いた詳細な数値解析により誘導ラマン信号をシミュレーションし、共鳴条件と非共鳴条件によるスペクトルの違い、特に非共鳴条件における信号反転が極めて重要であることを明らかにした。これらの結果から、hot S_1 と呼ばれる状態が、電子準位は S_1 であり、振動的には炭素原子 2 重結合の伸縮振動モード (ν_1 モード) の励起状態であることが決定された。

本論文の内容は、阿部氏が自ら製作、改良の大部分を行った実験装置によって初めて得られたものであり、光合成初期過程に新たな知見を与えた。この成果により、励起状態が不明で理論的枠組みの構築すらできない状況であった光合成初期過程の研究が大きく進展することが期待される。さらに、開発した共鳴フェムト秒誘導ラマン分光法は、励起状態の振動を調べるための新たな手法として広く用いられることが予想される。

申請者がこの研究を遂行したことは、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。従って阿部健太提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。