


(様式 5)

指導教員 承認印	
-------------	---

平成29年12月15日  
Year Month Day

## 学位（博士）論文要旨

(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 (Ph. D. candidate)	工学府博士後期課程 電子情報工学 専攻 (major) 平成 26 年度入学 (Admission year) 学籍番号 14834101 氏名 千葉雄平 (student ID No.) (Name)  (Seal)
主指導教員氏名 (Name of supervisor)	三沢和彦教授
論文題目 (Title)	可視域超短パルスファイバーレーザー光源の開発と 有機分子における光誘起核波束運動の観測
論文要旨 化学反応の制御に関する研究は数多くの手法を用いて進められているが、多くの場合において反応の中間状態はブラックボックスとなっており、反応の間で分子がどのような変化を経ているかはわからない。体系的な反応制御の確立にはその中間状態の知見が必要であるが、反応途中における分子の構造変化はピコ秒以下の極めて短い時間スケールの現象であり、その観測は難しかった。しかし、近年の超短パルスレーザー技術の発展によって、光誘起化学反応における分子の振動や解離等の中間状態を実時間で観測することが可能になった。現在ではその知見を活かして特定の構造変化を選択的に助長させて反応制御を行う研究も行われている。このような研究では主に Ti:Sapphire レーザーが光源として用いられているが産業利用等の広い分野を見据えた場合、次世代光源であるファイバーレーザーに置き換わることが期待される。しかし、応用実験の時間分解能を決める波長帯域、パルス幅という特性において既存の光源に劣っているため、広く利用されているとは言い難い。 そこで、本研究では広帯域ファイバー光源の開発を第一の目的とした。本研究で製作した光源は光増幅による波長帯域の狭窄化を克服し、中間状態観測を行うに十分なパルスエネルギー、パルス幅を有している。また、波長帯域において既存の Ti:Sapphire レーザーの基本波や第二高調波がカバーしていない 500nm の可視域という点、非線形性利用が少なく、スペクトルが安定している点、柔軟な分散補償ができる点に優位性がある。そして、第二の目的を製作した光源を用いた有機分子の中間状態観測とした。具体的には分子の振動に対応する核波束運動を観測した。構造の似た分子に対して先行研究の成されているシアニン系分子 DTCl、純粋なアゾベンゼンに比べてまだ超高速現象の研究が進んでいない push-pull 型アゾベンゼン系分子 DR1 に対して実験を行い、光励起直後におけるそれぞれ	

の分子の核波束運動の観測に成功した。それらを第一原理計算の結果や先行研究と比較し、測定された結果がどのような分子振動に対応しているかという予測や分子構造による振動への影響を考察した。

第1章では化学反応における中間状態の観測や制御に関する背景、本研究の目的について述べる。

第2章では製作した可視域超短パルスファイバーレーザー光源について述べる。増幅器光源を製作する上で問題となる波長帯域の狭窄化を誘電体多層膜フィルターで補正し、液晶型空間光変調器が組み込まれた4-f光学系を導入することで柔軟な分散補償を行った。これらにより既存の非線形性利用の少ないファイバー増幅器光源では到達の難しい可視域で50fs以下のパルス幅を持った光源が可能になった。その結果、波長500nm帯でパルスエネルギー35nJ、パルス幅41fsの光源の開発に成功した。

第3章では核波束運動観測法の原理や実験に使用した試料、光学系、測定系について述べる。

第4章ではシアニン系分子DTCI、アゾベンゼン系分子DR1に対して行った核波束運動観測の結果、第一原理計算による振動モードの予測、先行研究との比較について述べる。実験ではどちらの分子でも複数の周波数帯の核波束運動が観測できた。DTCIでは実験結果を計算結果と対応付けることで炭素鎖や六員環由来の振動が観測されたと予測され、この結果を炭素鎖長の異なる分子で行われた先行研究と比較すると一部の炭素鎖由来の振動は炭素鎖長が短いと強く観測できると推定された。DR1では実験と計算の対応付けにより、観測できた周波数帯では主に平面的な振動や置換基の動きが測定されたと考えられる。この結果よりDR1の異性化メカニズムにおいて置換基の平面異性化への影響が実験的に示唆される。これら、シアニン系分子における構造による特定振動の観測割合の違いやpush-pull型アゾベンゼン系分子の超高速ダイナミクスは本研究で開発した非線形性利用の少ない、安定したスペクトル形状の超短パルス可視域光源により観測が可能になった。

第5章では本論文の総括を述べる。

(英訳) ※和文要旨の場合(400 words)

In most controlling methods of the chemical reaction of molecules, the detailed picture of molecular structures in the transition states cannot be understood. The establishment of systematic control of the reaction needs the knowledge about the transient change of molecular structures. However, the time scale of the change in molecular structures during the reaction is less than 1 ps, which makes it difficult to observe molecules in the transition states. The evolution of ultrashort pulsed lasers enabled us to observe the real-time transient structural change during the photo-induced chemical reactions. Ti:Sapphire lasers have been widely used for these researches, but fiber lasers, which have advantages for many applications, are expected to replace with Ti:Sapphire lasers. However, due to the narrower bandwidths and longer pulse durations of fiber lasers, it was difficult to utilize them for the observation of ultrafast phenomena.

The first purpose of this research is to develop a fiber laser system that has a wide bandwidth and a short pulse duration. Developed light source by this research overcomes the bandwidth narrowing during the amplification and has enough pulse energy (35 nJ) and pulse duration (41 fs) that enables the observation of the transient change of molecules. In addition, this light source has an advantage of

the tuning range around 500nm which cannot be covered by the fundamental and the second harmonics of Ti:Sapphire lasers.

The second purpose is to observe nuclear wave-packet motions in organic molecules by using the developed light source. Wave-packet motions of cyanine and azobenzene molecules were successfully captured, and comparing these experimental results with theoretical predictions by first-principles calculations actual molecular vibrational modes can be identified. In the case of cyanine molecules, it is inferred that some of the carbon chain motions are remarkably observed in the cyanine molecules with a shorter conjugated chain in comparison to the cyanine molecules with a longer conjugated chain. In the case of azobenzene molecules, the results of this work suggest that side groups in an azobenzene may enhance the isomerization by inversion rather than by rotation.