

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03581

研究課題名(和文) アト秒フーリエ分子分光による分子内電荷移動過程の解明

研究課題名(英文) Investigation on intramolecular charge migration of molecules with attosecond Fourier spectroscopy

研究代表者

沖野 友哉 (OKINO, TOMOYA)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・研究員

研究者番号：40431895

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：高強度アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測において、アミノ酸分子を含む多原子分子内の分子内電荷移動過程を実時間追跡するために有効な計測手法の開発を行った。レーザー誘起音響脱離法を用いた非揮発性分子の安定な真空導入手法の確立、非線形過程由来のフラグメントイオンの角度分布を抽出することができる周波数分解運動量画像法の開発および全フラグメントイオンの運動量画像を同時に観測することが可能なフラグメント分解運動量画像法の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Experimental setup for investigating the intramolecular charge transfer processes in polyatomic molecules including the amino acid molecules with the pump-probe measurement using the intense attosecond pulses is developed. The method for introducing the non-volatile molecules stably in the ultrahigh vacuum chamber with the laser-induced acoustic desorption method is established. The frequency-resolved momentum imaging method in which the angular distribution of fragment ions originated from the delay-dependent signals can be securely extracted is developed. Multi-mass momentum imaging method in which the momentum images of all kinds of fragment ions can be captured simultaneously is developed.

研究分野：物理化学

キーワード：アト秒 電荷移動 運動量画像法 イメージング フーリエ分光

1. 研究開始当初の背景

近年のレーザー技術の著しい進展によって、アト秒パルスの発生が可能となってきた。アト秒の時間分解能は、物質中の電子の運動および電子分布の変化を実時間追跡するために必要不可欠であり、アト秒パルスをポンプ光、アト秒パルス発生に用いる高強度の近赤外光をプローブ光として用いたポンププローブ計測で、原子分子内のアト秒時間スケールの電子ダイナミクスの計測が実現されつつある。

しかし、多光子吸収を誘起するに十分なアト秒光源は高繰り返し化が困難な状況にあり、十分な信号雑音比でアト秒領域の分子ダイナミクスを観測するためには、計測手法および装置の最適化が必要な状況であった。

また、ポンププローブ遅延時間に依存する非線形信号のみを選択的に抽出する新規計測手法の確立や低繰り返しのアト秒光源における計測手法の最適化およびアミノ酸やタンパク質を含む蒸気圧が低く従来手法で真空中に導入することが困難である多原子分子の高密度真空導入手法の確立が必要な状況であった。

2. 研究の目的

生体分子を含む多原子分子における分子内電荷移動過程の実時間観測を目標とするアト秒反応イメージング法を開発する。レーザー誘起音響脱離法により高密度の中性生体分子を、フラグメント化を回避し真空チャンバー中に導入手法の確立を行う。また、ポンププローブ光遅延時間に依存する信号由来のフラグメントイオンの運動量画像を抽出することが可能な周波数分解運動量画像法の開発およびその原理実証を行う。さらに、全フラグメントイオン種の運動量画像を同時に観測することが可能であるフラグメント分解運動量画像法の開発を行う。これらの開発装置を用いて、分子サイズの小さい炭化水素分子を用いて開発装置の性能評価を行うとともに、ポンプ光とプローブ光で波長の異なる高強度アト秒パルスを用いて、生体分子内の電荷移動過程のポンププローブ計測を行う。電子状態の変化に鋭敏なフラグメントイオンの角度分布の時間変化を計測することによって、電荷移動反応における電子状態変化の役割を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

当初の研究方法は以下の3つに分けて計画を行った。

(1) レーザー誘起音響脱離法による非揮発性多原子分子の真空導入

金属薄膜(厚さ数 $10 \mu\text{m}$)の片面に、スピンコーターを用いて溶媒に溶かした非揮発性分子をコートする。中空の超高真空対応XY自動ステージ上に設置を行い、コートを行っていない背面より脱離用レーザー光を照射する。金属薄膜自体を速度投影型運動量

画像計測装置のリペラー電極として用いる。

薄膜の厚みおよびレーザー照射条件を最適化することによって、発散角が小さくかつ高密度の中性状態の生体分子を生成する。発生量については、残留ガス分析装置および飛行時間型質量分析装置を用いて定量化する。

(2) 周波数分解運動量画像法の開発

アト秒パルスを用いたポンププローブ計測においては、ポンプ光またはプローブ光のみでフラグメントイオンが生成するため、観測される信号は、遅延時間に依存しない1光子過程と遅延時間に依存する多光子過程信号の重ね合わせとなる。計測装置の信号雑音比を向上させることで、各画素において信号強度のポンププローブ遅延時間依存性を観測することができる。フーリエ変換で得られる周波数スペクトルより、特定の周波数領域のみを抽出することによって、周波数分解の運動量画像を得ることができる。

(3) フラグメント分解運動量画像計測装置の開発

速度投影型運動量画像計測装置では、画像読み出しに用いる CCD または CMOS センサーの時間分解能が十分でないために、従来では MCP 検出器にゲート電圧を印加する等の手法を用いて単一のフラグメントイオン種を選択しその運動量画像を選択的に計測する手法がとられてきた。本研究では、蛍光寿命の短いフォスファースクリーンと2台の高ダイナミックレンジ科学計測用 CMOS (sCMOS) カメラおよび高速光強度変調素子を用いることで全フラグメントイオン種の運動量画像の同時計測を実現する。フォスファースクリーンからの蛍光をビームスプリッターで2分割したのち、片方のみ光強度変調素子を通す。これにより、透過率を時間とともに単調に変化させることができる。すなわち、2台の sCMOS カメラで記録される輝点の信号強度比より、フラグメントイオンの検出器への到達時間を復元し全フラグメントイオンの運動量画像の同時計測を可能とする。

4. 研究成果

(1) レーザー誘起音響脱離法による非揮発性多原子分子の真空導入

タンタル薄膜(厚さ $20 \mu\text{m}$)の片面に、スピンコーターを用いてグリシン水溶液のコートを行った。コート後の試料を超高真空対応の中空自動ステージ上に設置し、背面より脱離用レーザー(波長 532 nm または 527 nm)を照射し、グリシン分子の脱離を行った。残留ガス分析装置を用いてグリシン分子の分圧の変化を観測したところ、図1に示すように脱離用レーザーの強度増加とともに、グリシン分子およびグリシン分子由来のフラグメントイオンの分圧が増加することを確認した。

試料の同じ場所に脱離用レーザーが照射すると、試料に穴が開くことから、試料位置を走査することで同じ場所に長時間脱離用レーザーが照射されることを回避した。これによって、長時間安定に真空中にアミノ酸分子のグリシン分子を導入することが可能となった。

このレーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子を含む非揮発性分子の真空導入装置は、新たに開発を行った多層電極型速度投影運動量画像計測装置に組み込みを行った。このとき、タンタル薄膜はリペラー電極としても機能し、ほぼ設計通りの運動量分解能が得られることを確認した。

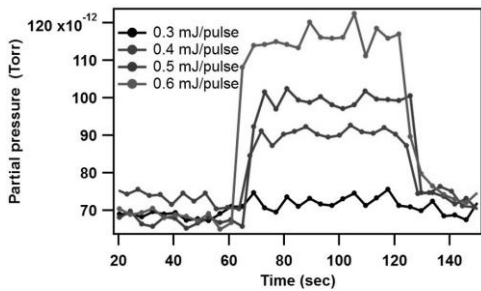


図 1: レーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子の真空導入。分圧の脱離レーザー強度依存性。

(2) 周波数分解運動量画像法の開発

速度投影型運動量画像計測装置において、ピエゾバルブをリペラー電極に統合した高密度分子導入および画像の高速読み出しが可能となる sCMOS カメラを用いた運動量画像のシングルショット取り込みおよび輝点カウンティング解析を新たに導入することによって、計測系の信号雑音比の改善を行った。リペラー電極統合型ピエゾバルブは、開口時間 10 μ s で動作することが可能であるため、真空システムへの負荷を大幅に低減しながら、集光領域における試料密度を上げることが可能となった。また、輝点カウンティング解析により、マイクロチャンネルプレートの電子増倍の空間不均一性を補償し、定量性の高いデータを得ることが可能となった。

この開発手法を用いて、高強度アト秒パルス列を用いたポンププローブ計測で窒素分子の振動波束の時間発展を観測し、図 2 に示すように中性分子の電子励起状態 $b^1\Sigma_u^+$ (振動周期~55 fs) と一価イオンの電子励起状態 $A^2\Pi_u$ 状態 (振動周期~18 fs) に起因する運動量画像を分離することが可能であることを実証した。本開発手法は、ポンププローブ遅延時間に依存するフラグメントイオンの角度分布を抽出することができる新規手法として位置づけられる。アト秒パルスを用いたポンププローブ計測においては、ポンプ光またはプローブ光の 1 光子吸収でフラグメントイオンが生成し背景信号となるため、本開発手法が相関信号の観測に極めて有効である。

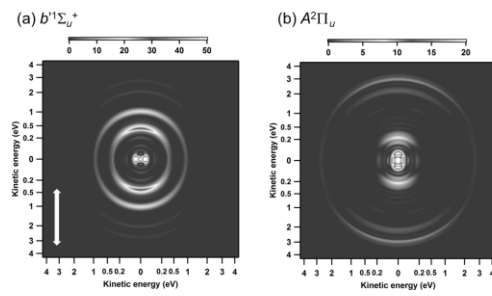


図 2: 窒素分子の周波数分解運動量画像 (a) $b^1\Sigma_u^+$ 状態 (b) $A^2\Pi_u$ 状態

(3) フラグメント分解運動量画像計測装置の開発

従来の運動量画像計測装置では、イメージセンサーが電荷積分型であるため、フラグメントイオンの検出器への到達時間に関する情報が失われる問題があった。図 3 に示すように蛍光強度とフラグメントイオンの飛行時間を一対一対応させることで、時間情報を復元することができることに着目し、全フラグメントイオンの運動量画像が同時に観測することが可能な装置の開発を行った。

蛍光強度をフラグメントイオンの飛行時間の関数として単調に変調させるために、透光性セラミックス PLZT を用いた高速光強度変調素子の導入を行った。この素子では、数マイクロ秒の時間で蛍光強度の透過率を 10% から 90% まで変調することが可能である。

開発装置の原理実証のため、二酸化炭素分子を試料として用いて、アト秒パルス照射時の解離性イオン化過程を観測し、蛍光の透過 PLZT 光強度変調素子の透過率で観測信号を分類することによって、フラグメントイオンの検出器への到達時間を復元し、全フラグメントイオン (C^+ , O^+ , CO^+) の運動量画像が同時に観測できることを確認した。

国外で開発されているハイブリッドピクセル検出器を用いた手法と比べて廉価であることおよび、イメージセンサーの画素数が多いため高い運動量分解能が得られることが特徴である。

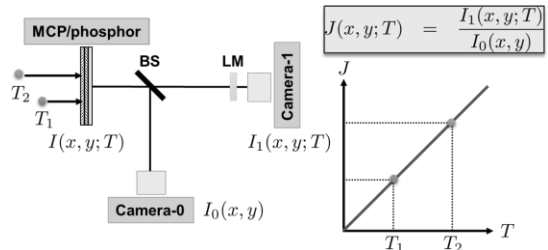


図 3: フラグメント分解運動量画像計測の原理

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

(全て査読有り)

1. 沖野 友哉、鍋川 康夫、緑川 克美、「高強度パルスアト秒パルス列を用いたアト秒電子波束の観測」、レーザー研究、45、212-216 (2017).
2. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高次高調波によるアト秒量子波束計測」、分光研究、65、81-91 (2016).
3. Y. Nabekawa, Y. Furukawa, T. Okino, A. A. Eilanlou, E.J. Takahashi, K. Yamanouchi, K. Midorikawa, “Sub-10-fs control of dissociation pathways in hydrogen molecular ion with a-few-pulse attosecond pulse train”, *Nat. Commun.* 7, 12835 (2016). DOI: 10.1038/ncomms12835
4. 鍋川康夫、古川裕介、沖野友哉、山内 薫、緑川克美、「高強度アト秒パルス列を用いた水素イオン振動波束の研究」、レーザー研究、43、823-827 (2015).
5. 沖野友哉、古川裕介、鍋川康夫、山内 薫、緑川克美、「アト秒非線形フーリエ分子分光」、レーザー研究、43、217-221 (2015).
6. T. Okino, Y. Furukawa, Y. Nabekawa, S. Miyabe, A. Amani Eilanlou, E. J. Takahashi, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, “Direct observation of an attosecond electron wave packet in a nitrogen molecule”, *Sci. Adv.* 1, e1500356 (2015). DOI: 10.1126/sciadv.1500356
7. Y. Nabekawa, Y. Furukawa, T. Okino, A. Amani Eilanlou, E. J. Takahashi, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, “Settling time of a vibrational wavepacket in ionization”, *Nat. Commun.* 6, 8197 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9197
8. Y. Nabekawa, Y. Furukawa, T. Okino, A. Amani Eilanlou, E. J. Takahashi, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, “Frequency-resolved optical gating technique for retrieving the amplitude of a vibrational wavepacket”, *Sci. Rep.* 5, 11366 (2015). DOI: 10.1038/srep11366

[学会発表] (計 22 件)

1. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa “Observation of ultrafast molecular dynamics with a-few-pulse attosecond pulse train”, 14th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2018), 2018.3.18, Thessaloniki (Greece).
2. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Attosecond molecular dynamics investigated with a-few-pulse attosecond pulse train”, The 10th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS10), 2018.3.12, Sharjah (UAE).
3. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高強度アト秒パルス列を用いた分子ダイナミクス計測」、第 10 回 文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プロ

- グラム」シンポジウム、2018.1.23、京都大学 (京都) .
4. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「アト秒科学の進展：パルス計測から分子ダイナミクス計測へ」、光量子科学連携研究機構・レーザーアライアンス合同シンポジウム/第 37 回先端光量子科学アライアンスセミナー、2017.12.14、東京大学 (東京) .
5. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Multi-fragment momentum imaging for investigating attosecond molecular dynamics of polyatomic molecules”, 14th International Conference on Multiphoton Processes, 2017.9.27, Budapest (Hungary).
6. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Dissociative ionization processes of D₂ investigated with a-few-pulse attosecond pulse train”, 14th International Conference on Multiphoton Processes, 2017.9.26, Budapest (Hungary).
7. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高強度アト秒パルス列を用いた重水素分子における自動イオン化過程の観測」、第 11 回分子科学討論会、2017.9.17、東北大学、仙台.
8. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高強度パルスアト秒パルス列を用いた重水素分子における解離性イオン化過程の観測」、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017.9.5、福岡国際会議場、福岡.
9. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Dissociative ionization processes of D₂ molecule investigated with a-few-pulse attosecond pulse train”, The 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2017), 2017.7.28, Cairns (Australia).
10. T. Okino, Y. Furukawa, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Multi-photon dissociative ionization of D₂ probed by a-few-pulse attosecond pulse train”, CLEO/Europe-EQEC 2017, 2017.6.27, Munich (Germany).
11. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Autoionization processes in D₂ molecule investigated with a-few-pulse attosecond pulse train”, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017.6.7, Nagoya (Japan).
12. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Development of multi-fragment 2D momentum imaging for investigating attosecond molecular dynamics of amino acids”, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017.6.7, Nagoya (Japan).
13. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Development of Multi-fragment Momentum Imaging Method for Attosecond-Pump Attosecond-Probe of Ultrafast Dynamics of Polyatomic Molecules”, The 6th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS17), 2017.4.21, Yokohama (Japan) .
14. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa,

“Observation of Quantum Wavepackets in Molecules with Intense Attosecond Pulse Trains”, IOP Publishing Young Researchers' Meeting; Frontiers in Fundamental and Applied Physics, 2017.2.21, Tokyo (Japan).

15. T. Okino, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, “Real-time Observation of Quantum Wavepackets of Molecules with a-Few-Pulse Attosecond Pulse Train”, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS15), 2016.10.3, Cassis (France).

16. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高強度アト秒パルス列を用いた超高速分子ダイナミクスの観測」、光・量子デバイス研究会、2016年9月20日、産業総合研究所、つくば。

17. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「分子内超高速電荷マイグレーションを用いた化学反応制御実現への取り組み」、光・量子デバイス研究会、2016.1.24、氷見市ふれあいスポーツセンター、富山。

18. 沖野友哉、古川裕介、鍋川康夫、宮部俊吾、アマニイランル、高橋栄治、山内薫、緑川克美、「周波数分解運動量画像法を用いた窒素分子における振動波束の観測」、第36回レーザー学会年次大会、2016.1.11、名城大学、愛知。

19. 沖野友哉、古川裕介、鍋川康夫、宮部俊吾、アマニイランル、高橋栄治、山内薫、緑川克美、「高強度アト秒パルス列を用いた窒素分子におけるアト秒電子波束の観測」、第9回分子科学討論会、2015.9.18、東京工業大学、東京。

20. T. Okino, “Observation of Attosecond Electron Wavepacket in a Nitrogen Molecule with Nonlinear Fourier Transform Spectroscopy”, The 7th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation, 2015.9.1, Gwangju (Korea).

21. T. Okino, "Attosecond nonlinear Fourier transform spectroscopy of molecule with intense a-few-pulse attosecond pulse train: observation of vibrational and electron wavepackets", Attosecond Physics 2015, 2015.7.9, Quebec (Canada).

22. T. Okino, Y. Furukawa, A. A. Eilanlou, Y. Nabekawa, S. Miyabe, E. J. Takahashi, K. Yamanouchi, K. Midorikawa, "Direct observation of attosecond electron wavepacket in nitrogen molecule with a-few-pulse attosecond pulse train", CLEO/Europe-EQEC2015, 2015.6.24, Munich (Germany).

[その他]

ホームページ等

http://www.riken.jp/ExtremePhotonics/attosec/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖野 友哉 (OKINO, Tomoya)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・研究員

研究者番号：40431895