

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03766

研究課題名(和文) 量子状態制御が描く分子間相互作用ランドスケープの全貌

研究課題名(英文) Intermolecular interaction landscape explored with coherent control

研究代表者

大島 康裕 (Ohshima, Yasuhiro)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：60213708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：極短パルス光励起による量子状態のコヒーレンス制御法とイオンイメージング法を融合した新規計測の開発に取り組み、これまでに分光学的実験データが殆どない(N₂)₂を研究対象として、その振動ならびに回転量子波束の生成と観測を行った。本成果は「時間領域の高分解能分子分光」とでも呼ぶべき新規計測技術確立したものである。さらに、ベンゼンと水素分子から構成されるクラスターについて質量選別2波長2光子イオン化分光を適用し、分子間相互作用に関する最も重要な実験情報である結合エネルギーの決定を行い、スピン異性体の結合エネルギー差を初めて定量的に特定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new experimental procedure, which combines the coherent control by ultrashort pulse excitation with the ion imaging method, and applied it to the study on creation and observation of intermolecular and rotational wave packets of nitrogen molecule dimer, of which little information has been reported so far. This achievement can be regarded as the establishment of a new measurement technology named "high-resolution spectroscopy in time-domain." We have also determined the binding energies of several clusters composed with benzene and a few number of hydrogen (and deuterium) molecules by implementing mass-selected two-color two-photon ionization. This is the first experimental evaluation of the separation of the binding energies between two different spin isomers.

研究分野：化学

キーワード：物理化学 分子分光学 分子間相互作用 分子クラスター 強レーザー場科学 フェムト秒化学 コヒーレント制御

1. 研究開始当初の背景

分子間相互作用という概念は長い歴史を有する一方、タンパク質などの生体由来の高次機能性分子や現在活発に創製されている超分子構造において、その機能発現を決定付ける根源因子として極めて今日的な意味を有している。そもそも、溶液や固体のミクロな構造、さらに界面における物質輸送や化学反応性など、物質のほぼ全ての性質に分子間力は深く関わっている。定量的な信頼性をもって分子間相互作用を特定することは、分子レベルで物理/化学現象を理解する上で普遍的かつ本質的な意義を持つ。

その一方、実測データに基づいて分子間相互作用を定量化することは、極めて挑戦的な問題であり続けている。直線分子を除けば2体相互作用を記述するには6つの運動自由度が必要で、これらは非調和的に強く結合しているために次元の簡約化は不可能である。さらに、相互作用の大きさ自体が室温での熱エネルギーと同程度もしくはそれ以下であるために、分子間力に関する多次元ポテンシャル超曲面を広範囲な位相空間で規定することが不可欠となる。特に、しばしば複数の安定な分子間配置が存在し、それらポテンシャルの谷間を隔てる山や峠(ポテンシャル障壁)をも定量的に捉える必要がある。つまり、エネルギーランドスケープの大局的な描像を得て初めて、分子間相互作用の把握が可能となる。これらの困難を反映して、水分子という最も基本的な系についてすら真に定量的な分子間ポテンシャルが決定されたのは10年あまり前に過ぎない [Fellers, *et al.*, *Science* **284**, 945 (1999)]. より複雑な分子に関する相互作用の定量的な評価を可能とする、汎用性の高い実験的なアプローチの確立が希求されていた。

2. 研究の目的

本研究計画では、分子間相互作用解明の典型的なモデルとして気相分子クラスターを対象として取り上げ、先端的光源技術を利用した量子状態制御という独自の的方法論によって、分子間相互作用に関するエネルギーランドスケープの全貌を描くことを目的とした。具体的には、以下の2項目を相補的に進めた。1) 高強度極短パルス光によるインパルス・ラマン励起によって、分子間振動およびクラスター全体の回転運動に関する量子波束を生成した後、研究室独自開発の2次元イオンイメージング観測装置を用いて、波束の時間発展を空間イメージとして捉える手法を開発すること、および、2) 周波数分解能の高いナノ秒レーザー光を利用した多重共鳴分光と質量分析法を結合した計測を

行うことによって、分子クラスターの結合エネルギーを精密に決定すること。

3. 研究の方法

(1) 分子クラスターの振動・回転量子波束の時空間イメージング

本研究では、分子クラスターの超高速量子波束ダイナミクスを観測するために、荷電粒子の画像観測法を適用した。画像観測法の典型的な実験では、レーザーを分子に照射し、生じたイオンや光電子を2次元検出器(MCP + スクリーン + カメラ)に向かって加速し、その空間分布を2次元射影として画像化する。ここで、実際の荷電粒子は、一般には3次元的に分布しており、観測した2次元画像から3次元の情報を引き出すためには、数学的処理が必要なうえ、空間分布が軸対称であることなどの条件が課され、実験データの質や実験の配置がしばしば制限されてきた。当研究グループは、既存の手法を根本から見直し、2次元検出器を用いながら、3次元分布の情報を余分な演算なしに抽出しうる、独自の画像観測装置のデザインを着想し、実用化するに至った。(科研費・基盤研究A #22245004「分子運動量子状態のデザインと再構築」ならびに、主な発表論文②④参照。)

本画像観測装置を用いて、回転波束や分子間振動波束の時空間イメージングを行った。ここでは、まず直線偏光 pump パルス(800 nm, 100 fs ~ 1 ps) やパルス列による励起によって波束の生成を行い、適当な遅延時間の後に、円偏光の probe 光(400 nm, 100 fs) によってクーロン爆発を引き起こし、生成する解離イオンの空間分布の時間変化から、波束ダイナミクスの追跡を行った(図1)。

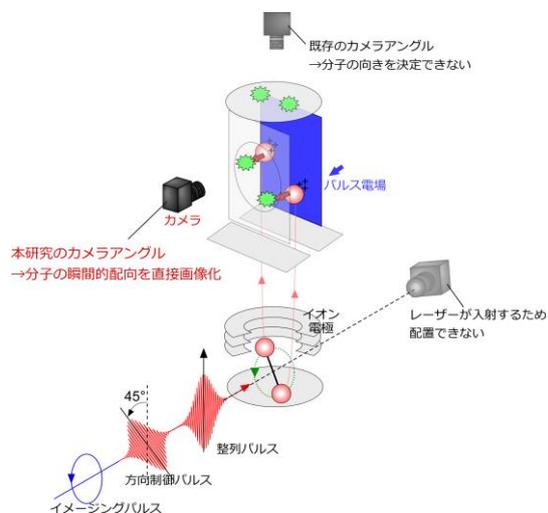


図1. 独自開発イオンイメージング観測装置による波束観測の模式図

(2) 2波長共鳴2光子イオン化による分子クラスターの結合エネルギーの決定

共鳴2波長レーザーイオン化を行うことによって、中性クラスターのイオン化しきい値および解離しきい値を測定し、そのデータから、クラスターの結合エネルギーを決定することができる。Bz-(H₂)_nを例として、以下に実験の概要を説明する(図2)。

ここでは、色素レーザー出力の第二高調波 ω_1, ω_2 を用いて測定を行った。励起光 ω_1 の波長を各クラスター種の $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 遷移に固定することで、特定のクラスター種のみを選択的に励起する。続いてイオン化光 ω_2 を掃引することでイオン化効率曲線およびフラグメントイオン生成曲線を得る。各クラスター種はベンゼンをH₂/He混合ガスで希釈し、パルスバルブにより真空槽中に噴出することで生成した。上記の方法によりイオン化したクラスターを飛行時間型質量分析器によって質量選別し、生成イオンBz⁺-(H₂)_nとフラグメントイオンBz⁺-(H₂)_{n-1}の同時観測を行った。

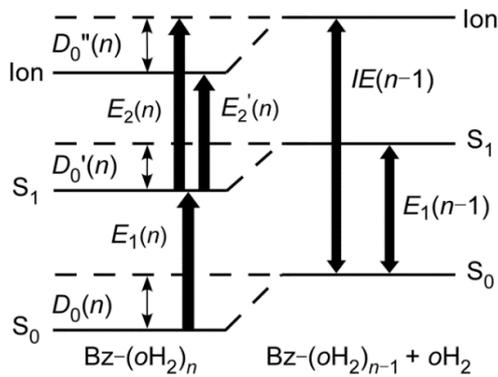


図2. 結合エネルギー決定の模式図

4. 研究成果

(1) 窒素分子2量体における分子間振動・回転量子波束の時空間イメージング

He中に微量の窒素分子を希釈した試料ガスを超音速ジェットとして噴出することにより、窒素分子2量体を生成させ、そのクーロン爆発イメージングを行った。2量体から生成したN₂⁺イオンは、クーロン爆発による反跳速度を持つために、画像上では単量体由来のイオンとは明確に区別することが可能であることを用いて、2量体のみ起因するイオン信号を観測した(図3)。

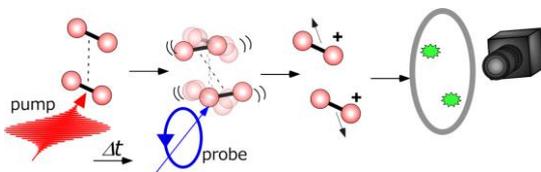


図3. (N₂)₂の波束ダイナミックスの計測

N₂⁺イオンの空間分布から配列度($\cos^2\theta$)を算出し(ここで、 θ は励起パルスの偏光ベクトルと解離イオンの放出方向とがなす角を示す)、pumpとprobeパルス間の遅延時間に対する配列度の依存性を求め、この時間領域のデータをフーリエ変換することによって、周波数領域のパワースペクトルを得た(図4)。

実測スペクトル中には、等間隔のシリーズをなすピークの組が幾つか観測された。これらのシリーズは、クラスター中での窒素分子の内部回転状態が異なる準位のものとして帰属される。最も強いシリーズは基底状態由来であり、内部回転角運動量のクラスター軸への射影 K は0に対応する。 $K=1$ に対応する励起状態のシリーズでは、顕著なコリオリ相互作用の影響が見出された。

¹⁴N₂に対する観測に加えて、同位体種¹⁵N₂を用いた観測も行い、内部回転状態の帰属の確定を行った。決定された回転定数から、クラスター中における窒素分子間距離を見積もることができた。この結果は、窒素分子2量体に関する構造に関する初めての実験情報であり、これまでに多数報告例がある量子化学計算について、その妥当性を検証する上で大きな意義を持つと期待される。

より時間分解能の高い測定においては、~ps程度の周期を持つ高速な振動成分が観測された。この振動成分は、クラスター内での窒素分子の内部回転に直接対応するものと考えられる。励起光強度に対する依存性、励起光とプローブ光を共に直線偏光を用いた場合の偏光依存性の検討、さらに、遅延時間差をつけたパルス対を励起に用いた実験から、複数の振動成分の存在が示唆されている。分子間振動に関する情報は、分子間相互作用ポテンシャルの形状を直接反映するものであり、量子化学計算との対比は興味深い。

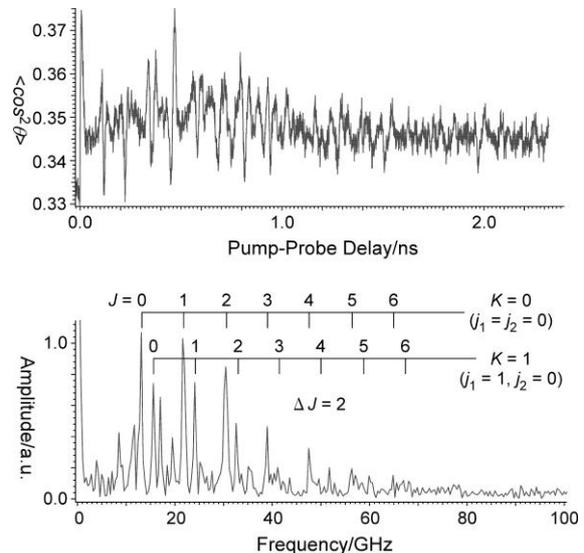


図4. (N₂)₂の時間依存配列度 $\langle \cos^2\theta \rangle$ (上)とそのパワースペクトル(下)

2) ベンゼン-水素クラスターの結合エネルギーの決定

ノルマル水素を試料ガスに用いた場合は、オルソ水素のクラスター $Bz-(oH_2)_n$ ($n = 1 - 3$) のみが観測された。 $n = 1$ に対する (a) イオン化効率曲線と (b) フラグメントイオン生成曲線は図5のようであった。イオン化効率曲線の立ち上がり前後をそれぞれ最小二乗法で直線フィットし、その交点をイオン化しきい値とした。同様にしてフラグメントイオン生成曲線から解離しきい値を決定した。

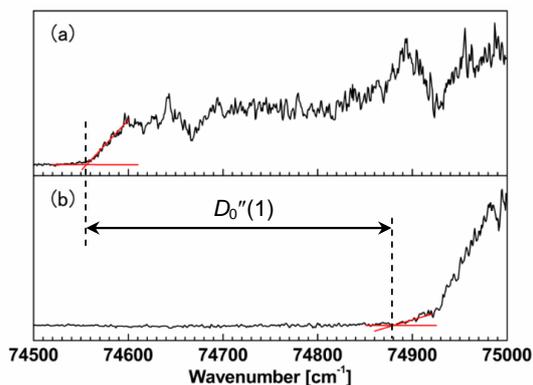


図5. $Bz-oH_2$ における (a) イオン化効率曲線, (b) フラグメントイオン生成曲線

上記の方法で求めたイオン化しきい値および解離しきい値を用いて、図2に示すエネルギーサイクルから結合エネルギーを決定した。 $Bz-(oH_2)_n$ におけるイオン化状態の結合エネルギー $D_0''(n)$ は、解離しきい値 $E_2(n)$ とイオン化しきい値 $E_2'(n)$ の差として求められる。また、第一励起状態の結合エネルギー $D_0'(n)$ は、 $D_0'(n) = E_1(n) + E_1(n-1) - IE(n-1)$ である。ここで、 $E_1(n)$ は $Bz-(oH_2)_n$ の $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 励起エネルギー、 $IE(n-1)$ は $Bz-(oH_2)_{n-1}$ のイオン化エネルギーであり、 $IE(n-1) = E_1(n-1) + E_2'(n-1)$ の関係にある。基底状態の結合エネルギー $D_0(n)$ は、 $D_0(n) = E_1(n) + E_2(n) - IE(n-1)$ によって求められる。以上より決定された $Bz-(oH_2)_n$ ($n = 1 - 3$) の結合エネルギーを表1に示す。

$Bz-oH_2$ と $Bz-(oH_2)_2$ の結合エネルギー $D_0(n)$ はほぼ同程度である一方で、 $Bz-(oH_2)_3$ の結合エネルギーは $Bz-oH_2$ や $Bz-(oH_2)_2$ と比較して 100 cm^{-1} 程度小さい。解離する水素の結合環境の違いが $Bz-(oH_2)_n$ の結合エネルギーに反映していると考えられる。

$Bz-oH_2$ と $Bz-(oH_2)_2$ の結合エネルギーは基底状態とイオン化状態ではほぼ等しい。この結

表1 $Bz-(oH_2)_n$ ($n = 1 - 3$) の結合エネルギー

[cm^{-1}]	$Bz-oH_2$	$Bz-(oH_2)_2$	$Bz-(oH_2)_3$
$D_0(n)$	306 ± 11	323 ± 12	190 ± 60
$D_0'(n)$	285 ± 11	303 ± 12	200 ± 60
$D_0''(n)$	307 ± 13	312 ± 13	290 ± 60

果は、イオン化状態が基底状態より安定になるという、一般的なファンデルワールスクラスターのケースと対比的である。 oH_2 の最低回転準位は $j = 1$ であることから、クラスター中における水素の内部回転が影響していると考えられる。一方で、ベンゼンと解離する oH_2 との相互作用が小さい $Bz-(oH_2)_3$ の結合エネルギーは、一般的なクラスターでの傾向に合致した。

さらに、 D_2 同位体を試料ガスに用いた測定も行った。この場合は、オルソ・パラ両方の核スピン異性体由来の信号を観測することができた。その結果、 $Bz-oD_2$ と $Bz-pD_2$ における結合エネルギー差を直接決定することに成功した。この結果は、水素を含むクラスターにおいて、核スピン異性体間の結合エネルギー差を実験的に明らかにした初めての成果であり、広い分野にインパクトを有する。

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)

- ① H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Isotope-selective ionization utilizing field-free alignment of isotopologues with a train of femtosecond laser pulse," *Phys. Rev. A* **91**, 063416-1-7 (2015). 査読あり。DOI: 10.1103/PhysRevA.91.063416
- ② K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Quantum unidirectional rotation directly imaged with molecules," *Sci. Adv.* **1**, e1400185-1-8 (2015). 査読あり。DOI: 10.1126/sciadv.1400185
- ③ S. Kunishige, T. Katori, M. Baba, M. Hayashi, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, "Spectroscopic study on deuterated benzenes. II. High-resolution laser spectroscopy and rotational structure in the S_1 state," *J. Chem. Phys.* **143**, 244303-1-8 (2015). 査読あり。DOI: 10.1063/1.4937950
- ④ K. Mizuse, R. Fujimoto, N. Mizutani, and Y. Ohshima, "Direct imaging of laser-driven ultrafast molecular rotation," *J. Vis. Exp.* **120**, e54917 (2017). 査読あり。DOI: 10.3791/54917
- ⑤ C. Harthcock, J. Zhang, W. Kong, M. Mitsui, and Y. Ohshima, "Electronic spectra and excited-state dynamics of acridine and its hydrated clusters," *J. Chem. Phys.* **146**, 134311-1-8 (2017). 査読あり。DOI: 10.1063/1.4979631
- ⑥ 大島康裕, 「レーザーによる分子回転制御」、*分光研究*, **66**, 214-232 (2017). 査読あり。

- ⑦ 水瀬賢太、上野一樹、大島康裕、「普及型3Dプリンターを用いた光学マウントの作成とその性能評価」、分光研究、**66**, 54–57 (2017). 査読あり。
- ⑧ K. Mizuse, N. Chizuwa, D. Ikeda, T. Imajo, and Y. Ohshima, “Visualizing rotational wave functions of electronically excited nitric oxide molecules by using ion imaging technique,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3303–9 (2018). 査読あり。DOI: 10.1039/c7cp06347d
- [学会発表] (計49件)
- ① Y. Ohshima, “Coherent nonlinear optical manipulation of molecular vibration and rotation,” *5th Asian Spectroscopy Conference*, Univ. Sydney, Sydney, Australia, 2015.9.29-10.2. (Invited)
- ② 大島康裕、「レーザー光で分子の運動を操作する」、日本女子大学平成27年度第10回理学セミナー、日本女子大学、東京都文京区、2015.11.20。(招待講演)
- ③ Y. Ohshima, “Frequency- and time-domain investigation on intermolecular vibrations of molecular clusters,” *PACIFICHEM 2015*, Honolulu, Hawaii, USA, 2015.12.15–20. (Invited)
- ④ K. Mizuse and Y. Ohshima, “High-resolution spatiotemporal imaging of molecular rotational wave packets,” *Computational Chemistry (CC) Symposium-The main symposium of ICCMSE 2016-*, Metropolitan Hotel, Athens, Greece, 2016.3.17-20. (Invited)
- ⑤ Y. Ohshima, “Creating and observing coherently rotating/vibrating molecular ensembles,” *24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech, 2016.8.30-9.3. (Plenary)
- ⑥ Y. Ohshima, “High-resolution UV laser spectroscopic study of vdW clusters containing benzene,” *WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular systems*, Suzukake-Campus, Tokyo Tech, Yokohama, Japan, 2016.9.26. (Invited)
- ⑦ Y. Ohshima, “Creating and observing coherently rotating/vibrating molecular ensembles,” *Indo-Japan Discussion Meeting on ‘Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications on Material Science and Biology’*, Indian Institute of Technology, Kanpur, India, 2016.11.13-17. (Invited)
- ⑧ 大島康裕、「気相分子のキラル選別」、豊田理研ワークショップ「キラル対象系の電磁応答」、トヨタ産業技術記念館、名古屋市、2016.11.18–20。(招待講演)
- ⑨ Y. Ohshima, “High-resolution spatiotemporal imaging of molecular rotational wave packets,” *FRISNO 14*, Ein Gedi Hotel, Israel, 2017.3.5-10.
- ⑩ 大島康裕、「分子運動量子波束の生成・制御・観測」、第24回原子衝突セミナー、日本大学、東京都千代田区、2017.3.27–28。(招待講演)
- ⑪ Y. Ohshima, “Spatiotemporal imaging of rotational/vibrational motion of molecules and clusters,” *International Symposium on “Diversity of Chemical Reaction Dynamics”*, Jibasan Building, Himeji, Japan, 2017.7.14-15. (Invited)
- [その他]
- (1) 東京工業大学 理学院 化学系 大島グループ
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/index.html>
- (2) Ohshima Group, Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/index_e.html
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
大島 康裕 (OHSHIMA, Yasuhiro)
東京工業大学・理学院・教授
研究者番号：60213708
- (2) 研究分担者
水瀬 賢太 (MIZUSE, Kenta)
東京工業大学・理学院・助教
研究者番号：70613157