

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13925

研究課題名(和文)位相安定化レーザーによって誘起されたキラル分子からのマイクロ波輻射の位相敏感検出

研究課題名(英文)Phase detection of MW radiation from a chiral molecule excited by phase-locked lasers

研究代表者

金森 英人(Kanamori, Hideto)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：00204545

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究は位相安定化レーザーやマイクロ波によって誘起されたキラル分子からのマイクロ波輻射を位相敏感検出する分光法の開発として、以下の研究をおこなった。

1) 2色の単一モードcw-IRレーザーを光源とする誘導ラマン過程を用い、CH₄分子の振動回転準位の共鳴信号の検出に成功した。2) 位相敏感MW検出部としては150 GHz帯のSISミキサーを導入し、位相検出能力を確認・評価した。3) Chirped FTMW分光装置を用いてキラル分子であるS₂C₁₂分子のミリ波帯での発光分光をおこない、分子定数を決定した。4) またS₂C₁₂分子のFID測定によって、オルト-パラ遷移を世界で初めて観測することに成功した。

研究成果の概要(英文): In this research projects, we have developed a phase-sensitive detection system for the MW radiation induced by coherent excitations using a phase-locked laser and MW radiation as following subjects.

1) Detection of the induced Raman process in the rovibrational states of CH₄ using two single mode cw-IR lasers. 2) Evaluation for the phase sensitive detection system based on a SIS mixer in 150 GHz region. 3) Measuring the mm-wave spectrum of a chiral S₂C₁₂ molecule using a chirped FTMW spectrometer, and determination of the rotational molecular constants. 4) The first detection of ortho-para transitions in the S₂C₁₂ molecule by using high-sensitive FTMW spectrometer.

研究分野：分子分光学

キーワード：マイクロ波発光分光 SISミキサー キラル分子 オルト-パラ遷移 量子位相の検出

1. 研究開始当初の背景

点群 C_1 対称性に属するキラル分子の遷移モーメントベクトルは、3つの回転主軸射影成分 (μ_a, μ_b, μ_c) を有しているため、非対称コマ回転状態を $|J_{K_a, K_c}\rangle$ と表すと、図1a)に示すように $|0_{0,0}\rangle, |1_{1,1}\rangle, |1_{1,0}\rangle$ の間は許容遷移で結ばれている。このことは最近 Doyle 等グループによって μ_c, μ_a を同時励起した状態からの μ_b 遷移に相当する自由誘導放出 (FID) の観測によって確かめられた [Nature, 497, 475(2013)]。しかしながら、この結果は光学遷移におけるパリティに関するラポール則と矛盾していることから、キラル分子の3準位間の光学許容の問題を理解するためには、キラル分子の持つ縮重度を認識する必要がある。図2はハロゲン化メタン¹のエネルギーをHの位置を横軸にとった時のもので、光学異性のS体あるいはR体のときに極小値をとる。HがCを通り抜ける瞬間に極大値をとる対称な2極性ポテンシャル関数として表すことができる。このような状況はNH₃の反転運動と全く同じである。つまり、固有状態は対称(+)と反対称(-)の2つの状態から成っており、R/S状態はその重ね合わせ状態と認識できる。

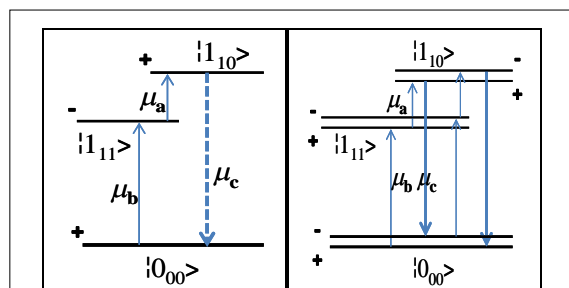


図1) 3つの回転準位間の光学遷移
左 a) 3準位系モデル。右 b) 6準位系モデル

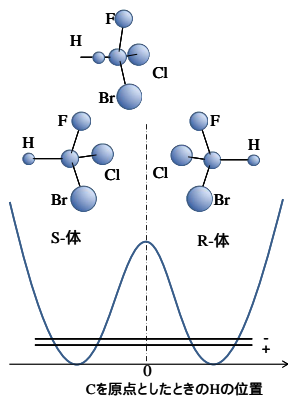


図2) ハロゲン化メタンの2極性対称ポテンシャル R/S 体で最安定となり、対称(+)と反対称(-)状態の2重縮重となっている。

ハロゲン化メタン¹の場合はポテンシャル障壁が極めて高いので、相互交換の確率は無視できるので、光学異性体が互いに別の分子として認識しても問題ない。この縮重度を認めれば、キラル分子の3準位間の遷移については図1b)のように6準位系として取り扱うことができ、ラポール則と矛盾しない。しかし、ここで改めて Doyle 等の実験を考えてみると、3光子過程は始状態に戻っていない開放系である。我々はキラル分子の位相状態を完全に制御するためには、閉じた系での量子重ね合わせ状態を前提とし、その量子位相状態をモニターするための、分極放射の位相を測定する必要があるとして、本提案に至った。

2. 研究の目的

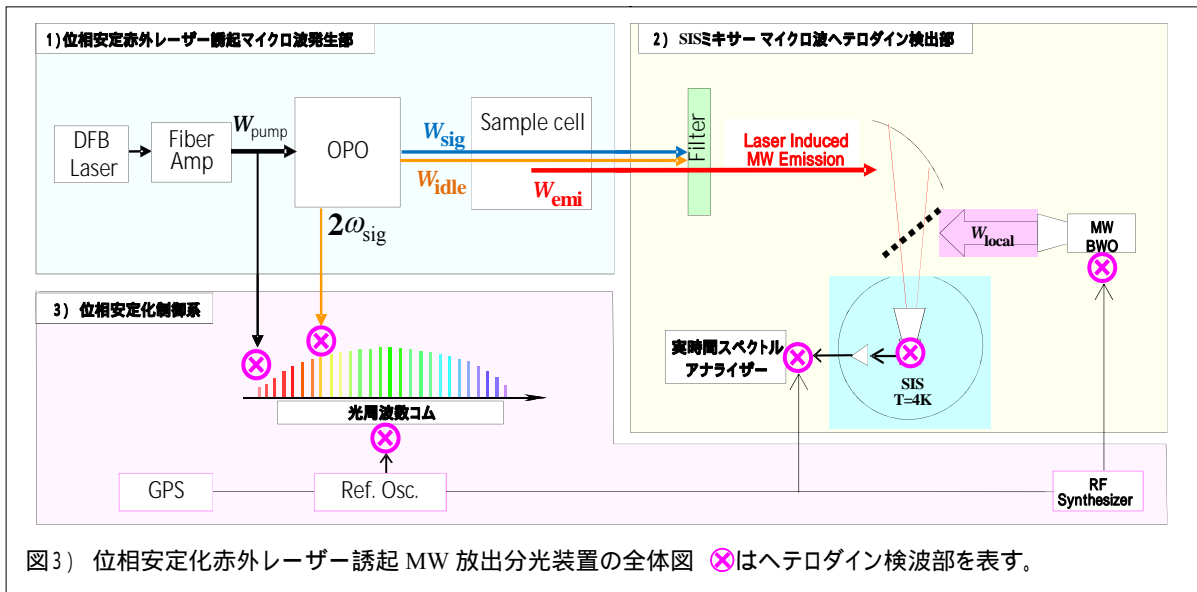
本研究は「位相安定化レーザーによって誘起されたキラル分子からのマイクロ波放射の位相敏感検出」と題して、スペクトルを極限まで狭窄化した2台のレーザー光源を用いた分子の誘導ラマン過程で発生するコヒーレントなマイクロ波を、量子限界の検出感度を有する超伝導 (SIS) ミキサーを用いて位相敏感検出する分光システムを開発し、キラル分子の量子状態の位相をモニターする手段を開発し、積極的に制御する技術確立することを目標とする。

また、本研究では測定対象となるキラル分子を選択し、必要となる精度の高い分子分光データを集積し、観測ターゲットとして最適な遷移を選択することも目標とする。

3. 研究の方法

本研究で製作する位相安定化赤外レーザー誘起マイクロ波発光分光システムは図3に示すように、位相安定化赤外レーザー誘起マイクロ波発生部と SIS ミキサーマイクロ波ヘテロダイン検出部、および両者をマスタクロックを介して結合する位相安定化制御系から構成される。本研究では1)で を、2)で の開発を平行に進めた。

一方、キラル分子としてのターゲットとして S₂Cl₂ 分子を選択し、その分光基礎データを得るために、3)でマイクロ波の発光分光法である Chirped-MW 法を用いて、ミリ波 75-110GHz の全領域で回転遷移を測定した、精度の高い分子分光定数を決定した。さらに、4)として、より高感度な発光分光法である FTMW 分光法とを用いて、オルト-パラ準位間の禁制遷移の観



測に挑戦した。

4. 研究成果

1) 誘導ラマン過程に用いる2色の赤外レーザー光源として、2台の単一モード波長可変量子井戸半導体レーザー(QCL)光 ω_1 , ω_2 をファイバーアンプで20Wまで増幅後、1個のOPO結晶を励起し、signal光： ω_{sig} を共通とすることによって、波長可変の2色のidle光 $\omega_{id1}(=\omega_1 - \omega_{sig})$ と $\omega_{id2}(=\omega_2 - \omega_{sig})$ を同時発生させることに成功した。この2本の $3\mu\text{m}$ 帯の赤外光を使って、 CH_4 分子の ν_3 バンドの振動回転準位の2重共鳴分光を試み、図4に示すように、180MHzのドップラー幅のスペクトル線の中に、4.7MHz幅の共鳴信号の検出に成功した。これは $J=0$ と $J=2$ の回転準位の間に重ね合わせ状態を作ったことになるので、マイクロ波の分極発光のための第1段階を達成したといえる。

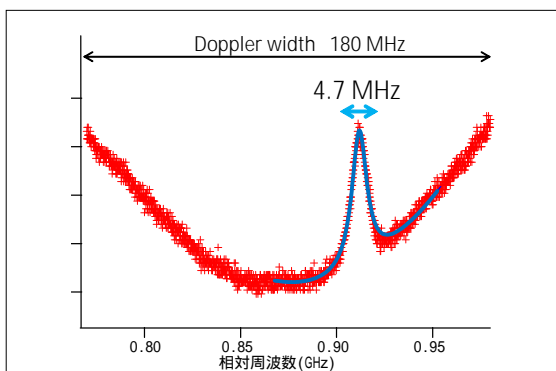


図4) CH_4 分子の $\nu_3 = 1 - 0 R(1)$ と同 $P(1)$ 遷移を用いた2重共鳴信号
圧力：100mTorr、光路長15cm

2) 位相敏感検出を可能とするマイクロ波検出部として、国立天文台の協力を得て150GHz帯のSISミキサーを導入した。このSISミキサー素子を $T=4\text{K}$ の液体Heクライオスタット内にマウントし、Local光としては既存の位相安定化したミリ波光源を用いたヘテロダイン検出システムを構築した。IFの信号帯域は1~2GHzとし、10Kステージ上のHEMTアンプで増幅後、外部に取り出し、さらにdown conversion後、実時間スペクトラムアナライザーで処理し、結果をコンピュータに取り込むようにした。SISミキサーのLocal光強度の最適化をおこない、Yファクターとして、2.24、雑音指数として99Kを得た。

位相検出の評価実験のために、共通の周波数標準に位相安定化した2台の150GHz帯のGunn発振器からのマイクロ波ビームをグリッド偏光子で同軸となるように結合し、一方を局部発振波、他方を信号波に見立ててSISミキサーに導

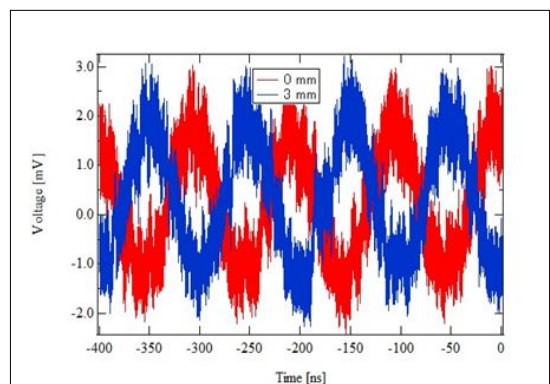


図5) SISミキサーによる位相シフトの検出
空間遅延量3mmによるビート信号の変化

入し、ヘテロダイナミック信号をオシロスコープを使って時間軸で直接観測できるように。その結果、2台の Gunn 発振器からの空間光路長差による位相変化を直接観測することに成功した。図5は Gunn 発振器の差周波を 10MHz とし、空間光路差を 3mm 変えた時のビート波形で、位相が π だけずれたことが分かる。

3) Chirped FTMW 分光装置による S_2Cl_2 のミリ波領域での発光分光

これまでの研究 1) 2) により、位相敏感分光システムを構築するための基盤技術に目途がたったので、今後の研究で実際に測定対象とする具体的なキラル分子を選定する必要がある。様々な観点から検討した結果、 S_2Cl_2 分子を選択した。その理由はハロゲン化メタンに比べて、超微細構造を含めたエネルギー準位構造が単純であり、単一量子状態をスペクトルとして分光検出することが可能なこと、2極性ポテンシャル障壁が十分高く、トンネリング分裂が無視できること、遷移選択率が *b*-type のみで単純であること等である。

分子が決まったので、必要な分光分子定数をできるだけ精度よく決定するために、Chirped

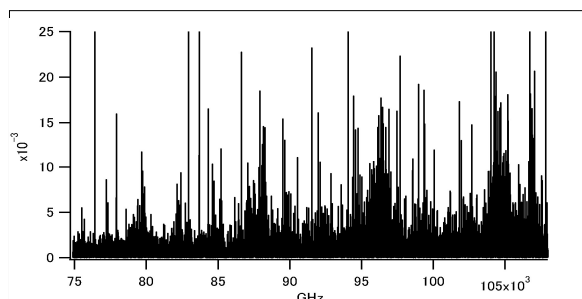


図6) S_2Cl_2 分子の Chirped-FTMW スペクトル

表 決定した分子定数

A	/MHz	5533.907(4)
B	/MHz	1393.833(2)
C	/MHz	1232.667(2)
Δ_J	/kHz	0.556(1)
Δ_{JK}	/kHz	-5.119(3)
Δ_K	/kHz	24.23(5)
δ_J	/kHz	0.12832(5)
δ_K	/kHz	1.362(4)
H_J	/Hz	0.0005(3)
H_{JK}	/Hz	0.0021(7)
H_{KJ}	/Hz	-0.09(1)
H_K	/Hz	0.9(2)
σ_{fit}	/kHz	24.2

FTMW 分光装置を用いて S_2Cl_2 のミリ波領域での発光分光を行った。この分光システムは最新の市販の装置であるが、従来の光路長 2m の吸収セルを用いた吸収分光法に対して、光路長 50cm と短いにもかかわらず、バックグラウンド雑音の影響がほとんど無いことから、微弱な遷移スペクトルを観測することができた。新たに観測した 500 本の遷移周波数と以前の吸収分光観測の結果を合わせた同時最小二乗解析をすることで、信頼性の高い分子分光定数を決定することができた。結果を表にまとめた。

4) S_2Cl_2 分子の高感度 FTMW 分光によるオルト-パラ遷移の測定

S_2Cl_2 分子はキラル分子であると共に、 C_2 回転軸を持つので、オルト-パラ対称性を有する。これまでの分子スペクトルの解析結果を用いて、非常に強く禁制されているオルト-パラ遷移の周波数を予想し、FTMW 分光：すなわち共振器内でのマイクロ波励起後の自由誘導放出 (FID) を長時間積算測定することによって、図7に示すようなオルト-パラ遷移を世界で初めて観測することに成功した。この成果は本研究の副産物として位置付けられるものであるが、基礎物理学、特に分子科学の分野では非常に重要な成果と言える。

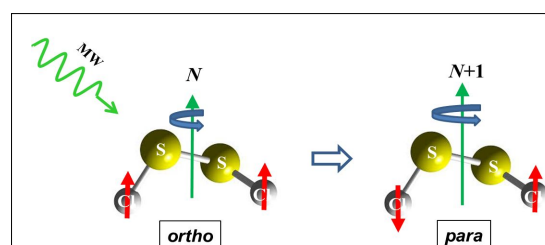


図7) マイクロ波との相互作用による S_2Cl_2 のオルト-パラ遷移

C_2 軸周りの回転量子数が奇 (交換反対称) で核スピン関数が対称のオルト状態が MW 光子 1 個を吸収して、回転量子数が偶 (対称) で核スピン関数が反対称のパラ状態への遷移する様子

謝辞：

本研究 1) 2) では国立天文台(三鷹)との協力的体制をつくりの SIS ミキサー開発グループの全面的支援を得ることができた。SIS ミキサーの取り扱い技術についても、本実験を担当する大学院生共々指導をうけることができた。また、実験結果についての研究打ち合わせを通して、多くのことを修得することができた。本研究 3) においては、上智大学：久世教授の協力を得た。

また、4)においては、台湾国立交通大学：遠藤教授の協力を得た。ここに深く感謝いたします。

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 1 件)

1) Hideto Kanamori, Zeinab T. Dehghani, Asao Mizoguchi, and Yasuki Endo, “Detection of MW transitions between ortho and para states in a free isolated molecule“, Phys. Rev. Lett. **119**, 173401 (2017) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

1) “Detection of the MW transition between ortho and para states”. Hideto Kanamori, Zeinab. T. Dehghani, Asao Mizoguchi, and Yasuki Endo, The 72nd international symposium on molecular spectroscopy, Illinois USA.(2017)

2) 金森英人, Zeinab Dehghani, 溝口麻雄, 遠藤泰樹, “分子のオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の検出”, 分子科学討論会, 東北大学 (2017)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://physics.aps.org/synopsis-for/10.1103/PhysRevLett.119.173401>

<https://www.titech.ac.jp/news/2017/039659.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

金森 英人 (KANAMORI HIDETO)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：00204545

(4) 研究協力者

溝口 麻雄 (Mizoguchi, Asao)

遠藤 泰樹 (Endo, Yasuki)

久世 信彦 (Kuze, Nobuhiko)