

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03525

研究課題名（和文）回転コヒーレンスと質量分析を組み合わせたアイソトポマー存在比計測法の開発

研究課題名（英文）Development of an isotopomer abundance ratio measurement method combining rotational coherence and mass spectrometry

研究代表者

赤木 浩 (Akagi, Hiroshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 光量子科学研究部・上席研究員（定常）

研究者番号：70354818

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,700,000 円

研究成果の概要（和文）：本代表者らが考案した、イオン化による回転コヒーレンス測定を利用したアイソトポマー（同位体分子種）存在比計測の有用性を実証するために、N₂O分子を対象として実験およびシミュレーションを実施した。fsレーザー2パルス照射による実験では、N₂O分子の回転コヒーレンスに由来するイオン収量の振幅をフーリエ変換することで、N₂Oの回転ラマンスペクトルが算出できた。分子回転波束計算によるシミュレーションでは、イオン収量の振幅をフーリエ変換して得られた回転ラマンスペクトルは、イオン化の角度依存性にほとんど影響されないため、レーザー照射条件の変動に対してロバストな、信頼性の高い手法であることを示せた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同じ質量数のアイソトポマーや、同位体の分子内位置だけが異なる同位体位置異性体を有する分子の存在比は、その物質の生成過程や物質循環に関する情報を豊富に含んでいるため、幅広い分野で注目され、活用が進められている。しかし、既存の計測手法では計測精度・感度に限界がある。本研究では、最先端のレーザー分子制御手法を適用することで、高い検出感度および質量識別能力を有する質量分析法と、同質量数のアイソトポマーや同位体位置異性体の識別能力を有する分子分光分析法の、双方の利点を兼ね備えたアイソトポマー存在比計測手法を確立し、その性能を定量的に評価した。

研究成果の概要（英文）：To demonstrate the usefulness of isotopomer (isotopic molecular species) abundance ratio measurement using rotational coherence, experiments and simulations were carried out for N₂O molecules. The experiments using two femtosecond-laser pulses showed that the rotational Raman spectrum of N₂O molecule can be obtained by Fourier transforming the amplitude of the ion yield. The simulations using molecular rotational wave packet calculations showed that the rotational Raman spectrum obtained by Fourier transforming the variation of the ion yield is almost unaffected by the angular dependence of N₂O ionization, indicating that the method is robust and reliable against variations in laser irradiation conditions.

研究分野：原子力学

キーワード：アイソトポマー分析 回転コヒーレンス 非共鳴多光子イオン化

1. 研究開始当初の背景

(1) 高精度・高感度のアイソトポマー存在比計測手法の重要性

アイソトポマー(同位体分子種)の存在比は、その物質の生成過程や物質循環に関する情報を豊富に含んでいるため、温暖化ガス発生機構の解明や、食品の産地判別など幅広い分野で注目され、活用が進められている。例えば、温暖化ガスの一つとされる一酸化二窒素 N_2O のアイソトポマー存在比計測の結果から、人類活動による N_2O 発生のうち、農業活動による寄与が大きいことが明らかにされた。

自然界での同位体比の変動は非常に小さいため、アイソトポマー存在比計測には高い精度が要求される。また、サンプル量に限りがある場合が多く、高い検出感度も必要となる。一般的には、高い検出感度を有する、電子衝撃イオン化による質量分析法が使用される。しかしながら、同じ質量数のアイソトポマー(N_2O 分子の場合、質量数 45 の $^{14}N^{15}N^{16}O$ と $^{14}N^{14}N^{17}O$ 等)を分別するには、微小な質量差を判別するための特殊なセットアップが必要であり、費用および計測時間が問題となる。さらに、同位体の分子内位置だけが異なる同位体位置異性体(N_2O 分子の場合、 $^{14}N^{15}N^{16}O$ と $^{15}N^{14}N^{16}O$ 等)を有する分子では、イオン化によって生成する解離イオンを同時に計測した上で、解離パターンを元にデータ処理を施す必要があるため、質量分析法では計測精度が極端に低下する。また、赤外吸収分光法を用いれば、回転定数の差により、同位体位置異性体の識別が可能である。しかし、赤外吸収は検出感度が低い。さらに、複数のアイソトポマー由来の吸収線が同じ波長領域に密集して現れるため、ピークの分離が容易ではなく、計測精度が高くない。従って、既存の手法では、高感度かつ高精度のアイソトポマー存在比計測が容易には実現しない。そのため、全く新しい原理に基づく手法の開発が必要である。

(2) イオン化による回転コヒーレンス測定を用いる理由

本研究代表者は、回転コヒーレンスを用いたレーザー同位体分離を考案し、その原理を N_2 アイソトポマー混合ガス($^{14}N_2$ と $^{15}N_2$)に対するイオン化によって実証した。この回転コヒーレンス同位体分離を応用することで、同位体位置異性体の識別が可能で、かつ高い検出感度を有するアイソトポマー存在比計測を実現することが、本研究の目的である。

回転コヒーレンス同位体分離では、異なるアイソトポマーが回転周期に僅かな差を持つことを利用する(図1)。直線偏光したフェムト秒(fs)レーザーパルス(分子整列パルス)を混合ガスに照射すると、コヒーレント回転ラマン励起によって回転波束が生成し、その結果として分子軸の揃った“分子整列”状態が、回転周期ごとに現れる。もう1パルス、直線偏光・fsレーザーパルス(イオン化パルス)を、遅延時間 t を変えながら照射すると、 N_2 のイオン化異方性のため、分子軸の向きに依存して各イオン収量が変化する。遅延時間を選ぶことで、一方のアイソトポマーを優先的にイオン化できることを実証した。

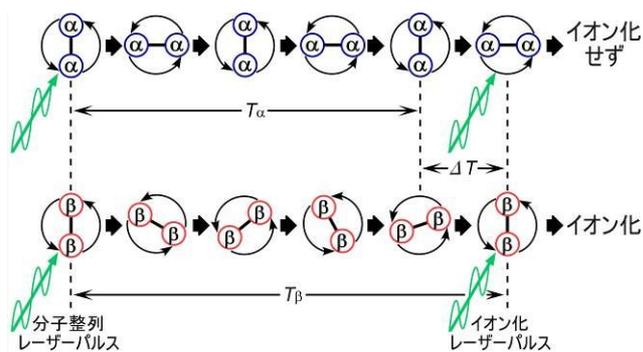


図1. 回転コヒーレンス同位体分離の概念図

本研究では、各質量数 m/z に対するイオン収量の遅延時間 t 依存性をフーリエ変換することで、周波数成分分布を抽出する。イオン収量の遅延時間依存性は、親分子のコヒーレント回転ラマン励起に起因するため、フーリエ変換して得られた周波数成分分布は、各 m/z ごとに分けられた回転ラマンスpekトルに相当する。

本手法は、イオン検出法の利点である(a)高い検出感度、(b)異なる質量数(m/z)を持つ分子の識別能力、を有したまま、分子分光手法の利点である、(c)同質量数のアイソトポマーや同位体位置異性体の識別能力、も同時に有する。言い換えれば、「質量分析法」と「分子分光分析法」の双方の利点を兼ね備えた手法である。既に、 CS_2 分子、 C_2H_2 分子 に対して同様の手法を用いた実験が実施されている。異なる質量数の識別能力を有する高感度の回転分光手法としての性能を生かすことで、極微量しか存在しない $^{32}S^{13}C^{36}S$ (アイソトポマー存在比~2 ppm) の回転定数が初めて決定された。複数の利点を有する本手法を利用することで、同位体位置異性体を含むアイソトポマーの存在比計測を高い精度で実現できる。

2. 研究の目的

本研究は、 N_2O アイソトポマー混合ガスを研究対象として、イオン化による回転コヒーレンス測定を利用したアイソトポマー存在比計測を実証し、その有用性を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

具体的には、以下を実施した。

- (1) 回転波束計算を用いた数値シミュレーションによる理論予測
- (2) アイソトプマー存在比計測システムの構築、および実証試験

4. 研究成果

- (1) 回転波束計算を用いた数値シミュレーションによる理論予測

本手法の有用性を理論的に評価するために、時間依存シュレーディンガー方程式に基づく回転波束計算を実施した。図2は、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (赤実線) および $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (青破線) に対して得られた、イオン化確率の分子整列パルスからイオン化パルスまでの間の遅延時間に対する依存性を計算した結果である。この計算では、イオン化確率の角度依存性として、 $\cos^2\theta$ を仮定した(図2下図参照)。この時間波形の高速フーリエ変換により、周波数成分に分解したものが、図3である。高周波数側では、2つのアイソトプマーのピークが充分に分離していることがわかる。

図4(a)は、2つのアイソトプマーの1:1混合ガスに対して算出されたイオン収量の遅延時間依存性、図4(b)はそのフーリエ変換結果である。混合ガスの場合でも、フーリエ変換すれば、アイソトプマーごとにピークは分離しており、ピーク形状も、個別に算出された結果(図4(b)の赤線網かけおよび青線網かけ)と変化がないことが示された。したがって、本手法により、 N_2O アイソトプマー混合比の定量評価が可能であることが示された。

さらに、異なるイオン化の角度依存性を仮定した数値シミュレーションを計6種類($\sin^2\theta$, $\sin^4\theta$, $\cos^4\theta$, $\sin^4\theta+\cos^4\theta$, IBr 分子で理論予測されたイオン化角度依存性 など)実施し、フーリエ変換の結果を比較した。イオン化角度依存性の違いは、フーリエ変換結果によって得られる回転ラマンスペクトルの形状にほとんど影響しないことが示された。イオン化の角度依存性は、レーザー強度条件によって変化する可能性があるが、フーリエ変換の結果は、レーザー強度による影響をほぼ受けないことを意味している。すなわち、レーザー強度に対する本手法のロバスト性を実証した。

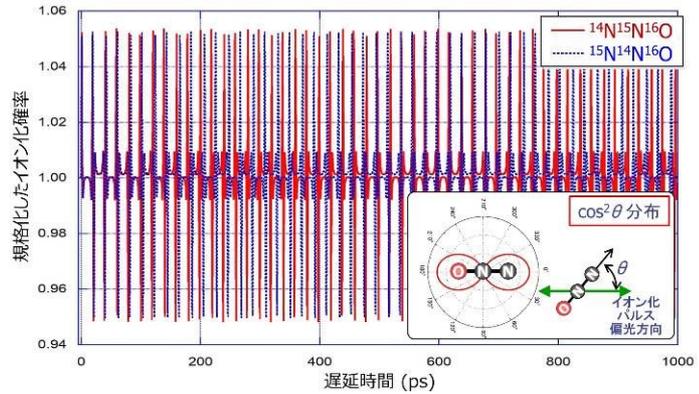


図2. 回転波束計算による N_2O アイソトプマーのイオン収量の遅延時間依存性

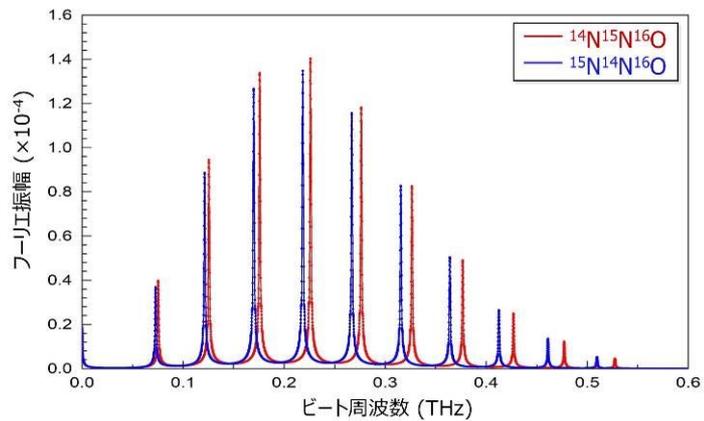


図3. 回転波束計算で得られたイオン収量の遅延時間依存性をフーリエ変換した結果

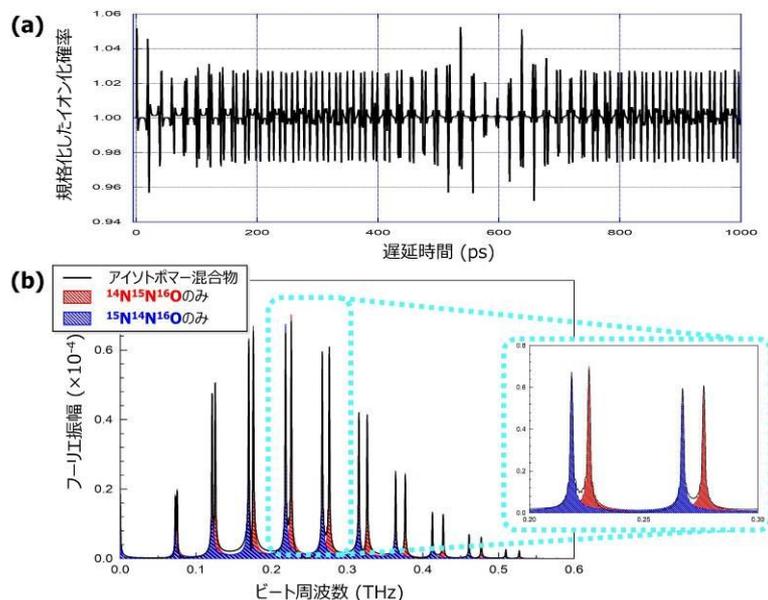


図4. N_2O アイソトプマー1:1混合ガスに対する回転波束計算で得られた(a)イオン収量の遅延時間依存性および(b)フーリエ変換結果

(2) アイソトプマー存在比計測システムの構築、および実証試験

本手法を実証するために、まずは回転コヒーレンス同位体分離に使用した実験装置を改良することで、アイソトプマー存在比計測のためのシステムを構築した(図5)。アイソトプマー分別のためには、高いエネルギー分解能が必要となるが、そのためには計測時間の短縮化が必須であった。既存の計測システムでは、ガス導入の繰り返しが 10 Hz であるが、例えば室温での N_2O のドップラー幅(波長 795 nm の場合

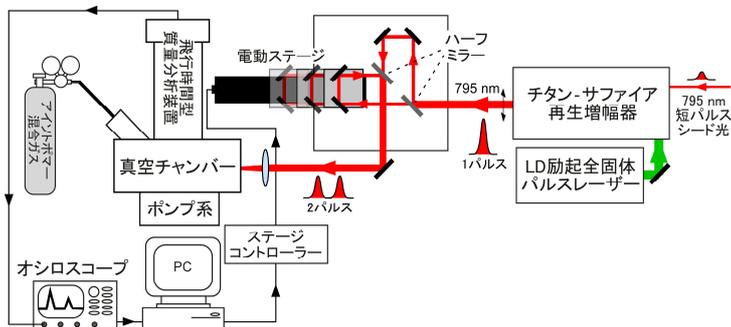


図5. アイソトプマー存在比計測のために構築したシステムの概要

で $\sim 0.025 \text{ cm}^{-1}$ 程度まで分解能を上げる場合、そのままでは約 7 時間の長時間計測が必要となる(400 fs 刻み、1 点 100 回積算で 0~1 ns の遅延時間範囲で計算)。そこで、高繰り返しパルスパルプを購入・整備し、さらに高速データ取得・データ処理用プログラム開発、高繰り返し化による真空チャンバー内圧力上昇に対応するための真空チャンバーの改良など、計測システム全体の高繰り返し化を実施した。それにより、高繰り返しパルスパルプの動作周波数上限に近い 250 Hz での安定したデータ取得ができるようになった。

完成した計測システムを使用して、同位体濃縮をしていない N_2O ガスを対象に、fs レーザーの 2 パルス照射を用いた回転コヒーレンス・イオン計測実験を開始した。fs レーザーパルスの各パラメータ(パルスエネルギー、ビーム径、パルス幅)や光学系の最適化、さらにはガス導入パラメータの条件最適化を進めた。図 6(a) が、その結果得られた $^{14}N^{14}N^{16}O^+$ イオン収量の遅延時間依存性、図 6(b) がそのフーリエ変換の結果である。回転波束計算結果(水色)との比較により、 $^{14}N^{14}N^{16}O$ の回転コヒーレンス信号、およびそのフーリエ変換によって回転ラマンスペクトルが取得できることを示した。アイソトプマー混合ガスをサンプルとして同様の計測を行うことで、アイソトプマー存在比の計測が可能であることを、実験的に示すことができた。

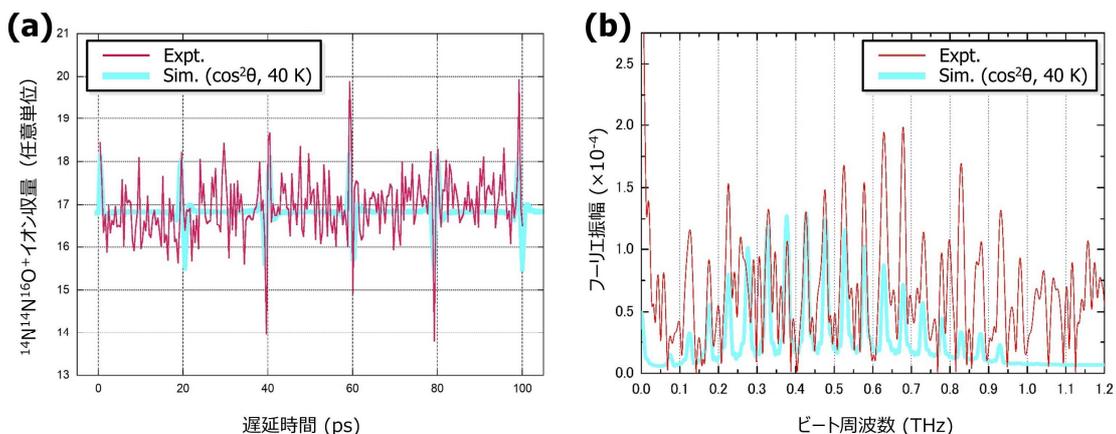


図6. $^{14}N^{14}N^{16}O$ をサンプルにした計測で得られた(a)イオン収量遅延時間依存性および(b)フーリエ変換の結果

< 引用文献 >

- 日本化学会編「第5版 実験化学講座 20-2 環境化学」丸善株式会社(2007). 赤木ら、特許 4953274 号(出願 2006/01、登録 2012/03).
- H. Akagi *et al.*, *Appl. Phys. B*, **109**, 75 (2012).
- T. Otobe *et al.*, *Phys. Rev. A* **69**, 053404 (2004).
- P. Dooley *et al.*, *Phys. Rev. A* **68**, 023406 (2003).
- C. Schröter *et al.*, *Science* **333**, 1011 (2011).
- H. Hasegawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **662**, 235 (2016).
- H. Akagi *et al.*, *Appl. Phys. B*, **124**, 14 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Akagi Hiroshi, Kumada Takayuki, Otobe Tomohito, Itakura Ryuji, Hasegawa Hirokazu, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Bromine-isotope Selective Ionization Using Field-free Alignment of IBr Isotopologues with a Switched Nanosecond Laser Pulse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 416 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akagi H, Otobe T, Itakura R	4. 巻 1412
2. 論文標題 Laser-induced deformation of an inner valence molecular orbital in ethanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 152047 ~ 152047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1412/15/152047	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akagi Hiroshi, Otobe Tomohito, Itakura Ryuji	4. 巻 5
2. 論文標題 Deformation of an inner valence molecular orbital in ethanol by an intense laser field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaaw1885
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aaw1885	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akagi Hiroshi, Kumada Takayuki, Otobe Tomohito, Itakura Ryuji, Hasegawa Hirokazu, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Isotope-selective ionization utilizing field-free alignment of isotopologues using a switched nanosecond laser pulse	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics B	6. 最初と最後の頁 14-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00340-017-6884-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 赤木 浩、乙部智仁、板倉隆二、江頭和宏、長谷川宗良、大島康裕
2. 発表標題 分子整列制御と質量分析を組み合わせたアイソトポマー存在比計測
3. 学会等名 第18回同位体科学研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤木浩
2. 発表標題 レーザー電場中エタノール分子の分子軌道変形の実証
3. 学会等名 光・量子ビーム科学合同シンポジウム2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Akagi
2. 発表標題 Laser induced deformation of a molecular orbital in ethanol on a suboptical cycle time scale
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Molecular Dynamics (UMD2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Akagi, T. Otobe, R. Itakura
2. 発表標題 Laser-induced deformation of an inner valence molecular orbital in ethanol
3. 学会等名 XXXIst International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC2019)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Akagi
2. 発表標題 Molecular frame angular distribution of tunnel ionization probability from molecular orbitals: HCl and ethanol cases
3. 学会等名 Symposium on Recollision Physics 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Akagi, Tomohito Otobe, Ryuji Itakura
2. 発表標題 Molecular frame photoelectron angular distribution of multichannel dissociative ionization of ethanol in a circularly-polarized intense laser field
3. 学会等名 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 浩
2. 発表標題 光電子・イオン運動量同時計測から明らかにする強レーザー場中分子軌道変形
3. 学会等名 日本分光学会関西支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 浩、熊田高之、乙部智仁、板倉隆二、長谷川宗良、大島康裕
2. 発表標題 波形整形ナノ秒パルスによる分子整列制御を用いたIBr同位体選択的イオン化
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 浩、熊田高之、乙部智仁、板倉隆二、長谷川宗良、大島康裕
2. 発表標題 分子整列制御を利用した同位体選択イオン化： IBr同位体分離の分子整列パルス依存性
3. 学会等名 第17回同位体科学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akagi Hiroshi、Kumada Takayuki、Otohe Tomohito、Itakura Ryuji、Yokoyama Atsushi、Hasegawa Hirokazu、Ohshima Yasuhiro
2. 発表標題 Isotope-selective ionization utilizing molecular alignment with a switched nanosecond pulse: Theoretical prediction of IBr isotope separation
3. 学会等名 33th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Akagi
2. 発表標題 Isotope-selective ionization utilizing molecular alignment and angular dependent ionization induced by femtosecond laser pulses
3. 学会等名 International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤木 浩、熊田高之、乙部智仁、板倉隆二、長谷川宗良、大島康裕
2. 発表標題 分子整列制御を利用した同位体選択イオン化：波形整形ナノ秒パルスによる重元素同位体分子の分子整列
3. 学会等名 第16回同位体科学研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 光量子科学研究部 超高速光物性研究グループホームページ
<https://www.qst.go.jp/site/kansai-dapr/2657.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	乙部 智仁 (OTOBE Tomohito) (60421442)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 光量子科学研究部・上席研究員(定常) (82502)	
連携研究者	板倉 隆二 (ITAKURA Ryuji) (80334241)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 光量子科学研究部・グループリーダー(定常) (82502)	
連携研究者	江頭 和宏 (EGASHIRA Kazuhiro) (10557747)	株式会社コンボン研究所・研究部・研究員 (93903)	
連携研究者	長谷川 宗良 (HASEGAWA Hirokazu) (20373350)	東京大学・総合文化研究科・准教授 (12601)	
連携研究者	大島 康裕 (OHSHIMA Yasuhiro) (60213708)	東京工業大学・理学院・教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------