

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810011

研究課題名(和文)水和クラスターにおける水素結合ダイナミクスの光制御と実時間観測

研究課題名(英文)Optical control and real-time observation of hydrogen bonding dynamics in hydrated clusters

研究代表者

水瀬 賢太 (Mizuse, Kenta)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70613157

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)：本研究は気相中の分子クラスターにおいて、分子間相互作用ダイナミクスの観測によって、低エネルギー領域でも生じる分子の低振動大規模構造変化ダイナミクスの詳細に迫ろうとするものである。目的のダイナミクスは低温でもランダムに誘起されてしまうため、光を用いた能動的な制御と、ピコ秒以下の時間スケールで周期運動する超高速ダイナミクスを明瞭に観測するための新しい実時間画像観測装置の開発を行った。独自設計に基づく装置を用いることで、初めて分子クラスターの振動回転ダイナミクスの実時間画像観測に成功し、ダイナミクス情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to understand the details of low frequency structural dynamic of molecular system via clear observations of intermolecular interaction dynamics. For this, we developed a method to selectively initiate such a low frequency dynamics and a new apparatus for real-time imaging of molecular cluster dynamics. With the use of our new approach, we succeeded in detecting ion images of molecular clusters and in tracking vibrational and rotational dynamics for the first time.

研究分野：物理化学

キーワード：フェムト秒化学 レーザー化学 クラスター化学 コヒーレント制御 超高速ダイナミクス 分子ダイナミクス イオン画像観測

1. 研究開始当初の背景

水素結合のような非共有結合性分子間相互作用は、我々人類にとって最も身近な“水”の特異的な物性の要因であるとともに、多くの生体反応、水溶液中反応において触媒的な役割をするなど、多くの化学現象を理解する際に、水素結合を考慮することが必要不可欠である。こうした重要性から、これまで、X線/中性子回折をはじめとするあらゆる分光法や理論計算によって、水素結合の物理的、化学的本質に迫る研究が盛んに行われてきた。

研究代表者は、水素結合のつくるネットワークの構造や構造変化のダイナミクスを分子レベルで解明することが、化学における水素結合研究の究極の目標の一つと考えている。この目的に対する強力なアプローチの一つは、気相中の水素結合クラスターを対象とした研究である。水和クラスター $M-(H_2O)_n$ (M は溶質)は水や水溶液の微視的モデルであり、分子数が有限個であるため、水素結合ネットワークを分子レベルで研究できるという利点をもつ系である。これまでに、赤外分光を主とした研究により、10分子程度以下の水和ネットワークに関する構造論が確立されてきた。さらに近年、10分子以上の系に対しても分光実験が行われるようになり、応募者らは数百分子にも及ぶ大規模なクラスターの構造解析を報告している。こうした研究により、水2分子間のポテンシャル、水のリング構造、3次元構造、水和構造に関して詳細な知見が得られてきた。しかし、これらの研究は低温における静的構造に関するものであり、水素結合の重要な性質、つまり、室温程度のエネルギーで容易に解離し、また再生成するといったダイナミクスに関する研究は極めてまれである。

2. 研究の目的

分子のダイナミクスの観測に関して、興味ある運動を直接的に可視化し、実時間で追跡することは研究における根本的な方法論であるとともに大きな目的である。しかし、通常の気相分子のアンサンブルにおいて、それぞれの分子はランダムに配向、運動しているため、観測したいダイナミクスを可視化することは容易でない。近年研究の進むコヒーレント制御法を適用し、分子集団が揃って運動している状況を実現すれば、画像観測法によって、観測したい運動を明瞭に可視化できると期待される。分子間相互作用が支配する分子系の構造の多様性と構造間ダイナミクスを解明することは、系が室温程度の低いエネルギー領域において構造を変えると分子生来の柔らかさの理解と、動的機能発現機構の理解に通じる。本研究では、分子レベルの構造研究が可能な分子クラスターを対象とし、系がエネルギー障壁を超えてその構造を変えるダイナミクスをより直接的に観測すること、および、明瞭な観測のためにダイ

ナミクスを自在に制御することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の方法論としては、分子クラスターのダイナミクスを照射によって制御すること、その上で、誘起したダイナミクスを明瞭に追跡、観測することの両面の開発が必要である。

まず、ダイナミクス制御に関しては、超音速ジェット中の分子クラスターに対して広帯域フェムト秒パルス照射し、インパルス誘導ラマン散乱過程による低振動モードの誘起を行った。過去の研究例から、ダイナミクスの周期に合わせた多重パルス照射によって、多次元ポテンシャル曲面上のダイナミクス制御の選択性が得られる。本研究ではダイナミクスの非調和性にも対応可能な、独立遅延時間4パルス光学系を構築し、分子間振動の選択的励起を行う。

上記の光制御によって誘起したダイナミクスは低振動領域とはいえ、フェムト秒~ピコ秒程度の周期をもつダイナミクスとなる。そのような超高速ダイナミクスを直接的に観測するため、本研究では新規のフェムト秒時間分解クーロン爆発イメージング装置を開発する。一般に分子クラスター研究において、分子線中には単量体が大多数であるため、微弱な分子クラスター由来の信号を得ることは容易ではない。しかし、研究者独自の空間断層型画像観測装置を用いることで、クラスター由来の信号を選択的に得ることができる。さらに、超短パルス光源を用いた、pump-probe 実験により、クラスターの構造とダイナミクスの情報を得ることができる。

4. 研究成果

図1に本研究で開発した光学系の概要を示す。一般に用いられるマイケルソン型干渉計ベースの光学系よりも複雑さが増すが、パルス間隔を独立に制御できるため、たとえば振動の非調和性によって振動周期が徐々に長くなる場合にも対応が可能となる。また、各パルスが独立の経路を通過するため、適切な波長板の設置により、偏光条件も自在となる。

図1の光学系を用いて誘起したダイナミクスの実時間観測のため、新規クーロン爆発イメージング装置を開発した(図2)。装置は典型的な飛行時間型質量分析器に、2次元検出器(MCP/スクリーン/カメラ)と、対向する平行平板パルス電極を設置したものである。超音速ジェット中の分子クラスターにフェムト秒レーザーパルス(円偏光, 400 nm, 100 fs, ~600 TW/cm²)を照射し、クーロン爆発過程で生じた分子イオンを光の進行と垂直方向に(通常の飛行時間質量分析のように)加速した。目的イオンが検出器前方に到達したタイミングで高速パルス高電圧を電極に印加し、初期加速方向と直交した電場によって検出器に射影した。イオン衝突に伴って生じ

るスクリーン上の蛍光像をカメラによって撮像し、分子の空間分布の測定 (probe) とした。ここで、probe 光を円偏光とすることで、偏光面内における全角度方向 (2π) の分子を検出している。回転制御の pump としては、45 度偏光の異なる直線偏光パルス対 (800 nm, 100 fs, ~ 30 TW/cm², ~ 4000 fs 間隔) を用いた。ここで、観測したイオンはクラスター由来のもののみが画像の外側に現れ、ジェット中に大過剰にある分子単体由来の極めて強い信号とは空間的に違った位置に現れるために、クラスター選択的観測が可能となる。

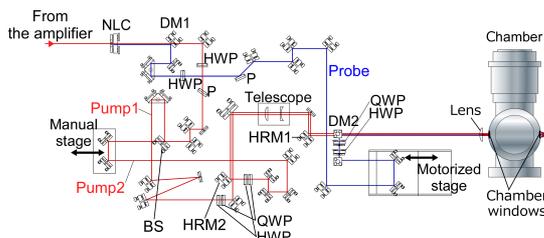


図 1 フェムト秒 4 pulse pump-probe 光学系模式図。

新規イメージング法を分子クラスター種に適用することで、微弱なクラスター由来のイオン信号の検出に初めて成功した。図 3 に分子クラスター由来の画像を示す。画像の外側に明瞭な円として信号が観測され、マスクで覆った中心部分から分離しての検出が確認された。この手法は今後、分子クラスター

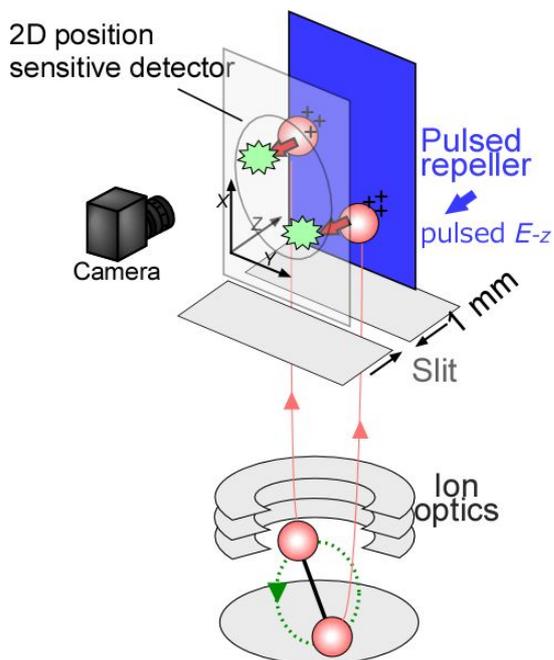


図 2 分子クラスター研究に向けた新規クーロン爆発画像観測装置模式図。

をはじめとする分子科学研究のツールたりえると考えられる。ダイナミクス研究については、超音速ジェット中の分子多量体を対象とし、フェムト秒レーザー照射による、ラマン活性な低振動の回転、振動モードのコヒーレント励起を行った。誘起したダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で画像観測することで、振動、回転周期の直接測定に成功した。得られた情報から、分子クラスターの回転定数の情報がまず得られ、加えて、振動コヒーレンスの情報から構造変化ダイナミクスや、それにつながるポテンシャルエネルギー曲面の情報が得られるようになった。

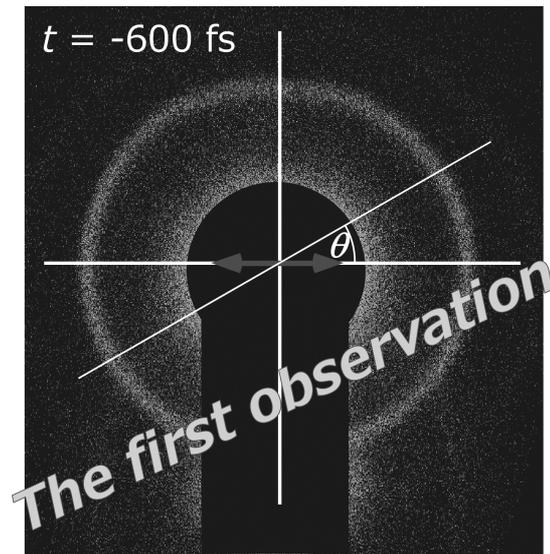


図 3 本研究で初めて観測した分子クラスター由来の高分解能クーロン爆発画像

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 2 件)

1) Mizuse, K.; Kitano, K.; Hasegawa, H.; Ohshima, Y.
Quantum unidirectional rotation directly imaged with molecules.
Sci. Adv. 2015, 1 (6), e1400185.
DOI: 10.1126/sciadv.1400185
査読有

2) Li, Y.-C.; Hamashima, T.; Yamazaki, R.; Kobayashi, T.; Suzuki, Y.; Mizuse, K.; Fujii, A.; Kuo, J.-L.
Hydrogen-bonded ring closing and opening of protonated methanol clusters $H^+(CH_3OH)_n$ ($n = 4-8$) with the inert gas tagging.
Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17 (34), 22042-22053.
DOI: 10.1039/C5CP03379A
査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

1) Mizuse, K & Ohshima, Y

Direct and detailed characterization of unidirectional molecular rotation using a newly developed ion imaging apparatus

Pacificchem2015, Dec. 16, 2015, Honolulu, Hawaii

2) 藤本 路夢、水瀬 賢太、今城 尚志、大島 康裕

分子回転波束ダイナミクス of マルチパルス制御と実時間イメージング

第 9 回分子科学討論会, 3P011, Sep. 18, 2015, 東京工業大学大岡山キャンパス、東京

3) K. Mizuse & Y. Ohshima

Real-time imaging of one-way molecular rotation dynamics: Making the molecular movie

IUPAC2015, Aug.13, 2015, BUSAN, Korea
(招待講演)

4) Mizuse, K. & Ohshima, Y.

Control and real-time imaging of molecular rotational wave-packet dynamics

Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy, University of Tokyo, P17, Jul. 19, 2015, Tokyo

5) 水瀬 賢太、大島 康裕

Singlet sigma および doublet pi 分子における回転波束ダイナミクス of 直接イメージング

平成 27 年度日本分光学会年次講演会, P09, Jun. 2, 2015, 東京工業大学大岡山キャンパス、東京

6) 水瀬賢太

気相分子・分子クラスターの分光、制御、画像観測によるダイナミクス研究

第 4 回分光イノベーションシンポジウム-分光光学夢シンポジウム, Jun. 4, 2015, 東京工業大学大岡山
(招待講演)

7) 水瀬 賢太

新規画像観測装置を用いた分子回転波束ダイナミクス of 実時間イメージング

レーザー学会第 35 回年次大会, Jan.11-12, 2015, 東海大学高輪校舎
(招待講演)

8) 水瀬賢太

"超高速分子回転ダイナミクス of 光制御と実時間イメージング"

先端的レーザー分光の若手シンポジウム, Dec.2, 2014, 横浜市
(招待講演)

9) 水瀬 賢太、大島 康裕

新規画像観測法を用いた分子回転波束ダイ

ナミクスの実時間イメージング

第 8 回 分子科学討論会, 1A18, Sep.21, 2014, 広島大学, 東広島市

10) 水瀬 賢太、大島 康裕

新規画像観測法を用いた分子回転ダイナミクス of 実時間イメージング

第 4 回光科学異分野横断萌芽研究会, Aug. 5-7, 2014, 下呂市

11) Mizuse, K. & Ohshima, Y.

Unidirectional molecular rotation dynamics probed with a newly developed ion imaging apparatus

第 30 回化学反応討論会, 3E02, Jun. 6, 2014, イーグレひめじ、姫路

12) Mizuse, K. & Ohshima, Y.

Control and Real-time Imaging of Unidirectional Molecular Rotation

平成 26 年度 日本分光学会年次講演会, The Forefront of Ultrafast Spectroscopy, May 27, 2014, 理化学研究所、和光

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水瀬 賢太 (MIZUSE KENTA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：70613157

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：