

平成 30 年 6 月 5 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：16K13927

研究課題名(和文)新規光電子・光イオン断層画像観測法を用いた分子ダイナミクス研究の展開

研究課題名(英文)Molecular dynamics studies by a newly developed photoelectron-photoion slice imaging apparatus

研究代表者

水瀬 賢太 (Mizuse, Kenta)

東京工業大学・理学院・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)：分子の光イオン化で生じる光電子やイオンの空間分布を測定する荷電粒子イメージング法はダイナミクス研究の強力な手法の一つである。既存の観測法では、レーザーや検出器の配置が制限され、観測困難な現象の存在が指摘されてきた。本研究では、光電子や光イオンの3次元的空间分布のうち、レーザーの偏光面内のみ断層像を直接撮像する新規イメージング装置を開発、設計し、分子や分子クラスターのダイナミクス研究に最適化した。開発した装置によって、分子運動を支配する波動関数(の2乗)を直接的に可視化することが可能となり、分子ダイナミクスを量子性・波動性を含めて理解するための新ツールたりえるものになったと考えている。

研究成果の概要(英文)：Charged-particle imaging for gas-phase molecular systems is one of the powerful tools to study molecular dynamics of interest. In a typical imaging method, however, there have been several dynamics which cannot be observed due to experimental limitations. In this study, to overcome difficulties in existing methods, we developed a new spatial slice imaging apparatus. In our method, only photoelectrons/ions in the polarization plane of laser pulses are directly selected by a mechanical slit and then imaged. We applied our method to laser-driven rotational wavepacket, and (the square of) rotational wavefunctions in electronic excited state molecules. In the observed image, wave, quantum nature of dynamics can be clearly seen. We believe our method opened a new way to probe the molecular dynamics.

研究分野：物理化学

キーワード：化学反応動力学 フェムト秒化学 クラスター化学 分子間相互作用 波束ダイナミクス クーロン爆発 イオンイメージング

1. 研究開始当初の背景

分子ダイナミクス研究において、分子や電子の静的・動的構造を直接的に可視化することは、研究の根本的な方法論であるとともに、実験化学における大きな目標の一つである。本研究で注目する、気相分子系に対する光電子・光イオン画像観測法は、その目的に対する強力なアプローチとなってきた。近年では分子クラスターや巨大分子といった複雑系への適用も進むほか、超高速計測により、さまざまな化学反応やダイナミクスの追跡が実現されつつあり、視覚的かつ決定論的に分子構造・電子状態の変化を理解しうる状況となっている。

一方、画像取得法自体の発展について考えると、2次元速度マップ型観測、時間スライス法、および3次元検出器の実用化といった発展以後、撮像法自体に大きな変化はなく、後述するような実験上問題となっていた点は依然として残っており(Whitaker 2003 など)、ダイナミクス研究発展の妨げになっていると考えている。主要な実験的問題点としては、2次元計測では光源などの配置が限定され、イメージング用レーザー照射と同軸(偏光面内)のダイナミクス観測が困難なこと、そして情報量が多いとされる3次元計測では計測効率が極めて下がることが挙げられる。こうした問題の克服が希求されてきた。

2. 研究の目的

本研究最大の目的は、上記の問題を克服する新しい画像観測法を開発・展開すること、そしてこれまでに得難かった観測量をもとに、分子ダイナミクスの理解を深めることである。これまで問題となってきた実験的困難に対して、研究者独自の方法論をもとに取り組み、解決を図る。そして、これまで観測できなかった分子ダイナミクスの詳細に迫る。

3. 研究の方法

広く普及している実験手法である荷電粒子の画像観測について、まったく新しい観測方法を提案し、手法と装置の開発、最適化、実際の分子系への応用を図った。

既存の画像観測では、光を分子に照射し、3次元的に放出されるイオンや電子の空間分布を2次元検出器に射影して観測する。そのため、観測画像そのものは、いわば潰れた画像になってしまう(図1a)。そこで射影画像から、詳細な解析が可能な断層画像への数学的再構築が行われるが、再構築のためには、実験系の対称性(偏光、分子配向、検出方向など)が制限され、観測できないダイナミクスが存在する。また、再構築できたとしても、特にレーザー進行と同軸平面について異方性情報が失われるケースも知られている(Rakitzis et al., JCP 1999)。本研究では、荷電粒子雲(Newton sphere)が空間的には数 cm に広がることに着目し、機械加工で容易に達成できるサブミリメートルオーダーの精密ス

リットで粒子雲を切りだす(中心平面のみを

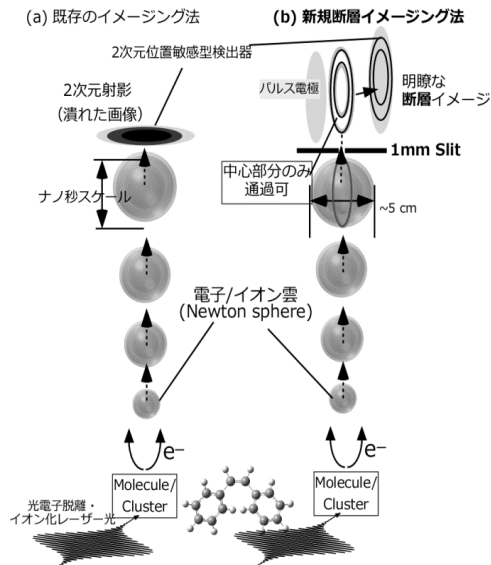


図1 既存の画像観測装置 a と、本研究で開発した断層画像観測装置 b の比較

通過させる)という単純な着想によって、平面断層画像の抽出を行った(図1b)

4. 研究成果

・分子ダイナミクスの高解像度観測に向けた新規イメージング法の開発

気相分子系ダイナミクスの強力な可視化法である、荷電粒子イメージング法に対して、研究方法項に記載の、独自の視点に基づく観測原理を導入し、高分解能かつ高スループットの画像観測装置を設計・開発した。既存の2次元計測では、系に軸対称性がない場合の分布算出が不可能であった。本研究では、そのような困難を取り除くため、空間断層画像化法を組み込み、さらに精密スリットの製作によって分解能の向上を図った(図2)。開発した手法の最初の適用例として、電子基底状態および励起状態における分子回転波束に適用することで、量子力学に支配される分子の回転を初めて可視化することに成功した。今後は分子機械といった、運動が機能と結びついている分子系において、ダイナミクスの直接観測による機能評価・理解へと展開する。

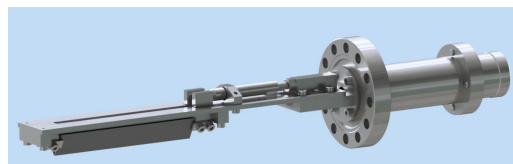


図2 開発した精密スリット

・励起状態分子種選択的イメージング法の開発

本研究で開発したイメージング装置はイオン化検出を用いているため、イオン化されやすい状態を選択的に検出する。ここで、光反応で重要な電子励起状態は、基底状態よりもはるかにイオン化されやすいため、たとえ残存する基底状態が大多数な状況であっても、励起状態分子のイメージングが実現することが分かってきた。原理検証として、紫外レーザーで励起した一酸化炭素分子の励起状態回転波動関数の直接イメージング法を行い、励起波長による関数形の違いを検出することに成功した。この分子は不対電子をもつラジカル種であるため、全角運動量が半整数となり、その固有関数は、よく知られた球面調和関数とは異なる。本手法では関数形の仮定なく波動関数の2乗を、状態選択的に測定できたことも重要な成果の一つといえる。(図3)

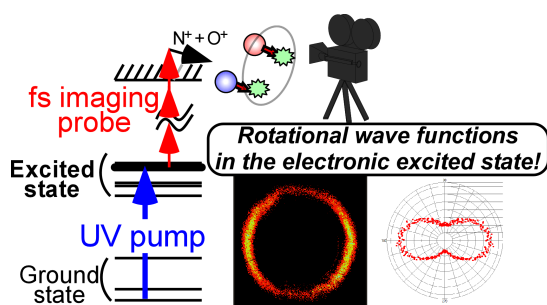


図3 励起状態イオンイメージングのエネルギーダイアグラムと代表的画像

ルギーダイアグラムと代表的画像

・新規イメージング法を用いた分子クラスターの構造とダイナミクスの解明

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成功した。窒素分子クラスター(N_2)_nをはじめの研究対象として、その構造とダイナミクスを精査した。窒素分子は永久双極子モーメントがゼロの等核2原子分子であり、基本的にマイクロ波～赤外線の領域における吸収帯をもたない。しかし、周囲の分子と相互作用することで誘起双極子による遷移が許容されるため、窒素分子の関与する分子間相互作用は大気化学における重要性をもつ。地球大気の主成分は窒素であるので、窒素分子同士の相互作用を研究することが、地球の放射・吸収によるエネルギー収支を精査するうえでも重要な課題となっているが、その直接的なモデルである窒素クラスターに関する研究例は、セル中の衝突誘起スペクトル測定といったわずかなものに限られてきた。前述のような光学不活性さから、マイクロ波分光のような直接吸収遷移を捉える手法の適用も困難といえる。

我々は窒素分子間の相互作用を直接的に研究することを目的とし、窒素2量体に対して超短パルス非共鳴光を用いた時間領域実験を試みた。具体的には、インパルス誘導ラマン散乱による振動回転ダイナミクスの誘起と、クーロン爆発イメージングという瞬

時的空間情報を引き出す手法を組み合わせたフェムト秒 pump-probe 実験により、窒素2量体の構造とダイナミクスについて検討を行った。まず、probe 光のみの照射によって生じた N_2^+ の空間分布 (イオン画像) を測定した。画像外側の同心円が、2量体のクーロン爆発で生じた N_2^+ の信号に帰属される。一般的な飛行時間質量分析では、2量体由来の微弱なイオン信号は同時に検出される分子単体由来の強い信号に埋もれてしまう。本研究では、検出器の中心から外側方向に反跳されたイオンを位置感的に検出することで、クラスター種由来の信号のみを効率的に観測することができた。このようなイオン画像が pump 光照射後にどのように変化するかを実時間追跡した、連続スナップショットにおいて、画像の時間変化の周期から、振動、回転周期、つまり回転定数と固有振動数の直接測定に成功した。本手法で得られる情報から、これまで測定困難だった双極子をもたないクラスター種についても、構造とダイナミクスの理解が可能となる。

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3件)

1) Mizuke.K ; Chizuwa.N ; Ikeda.D, Imajo.T ; Ohshima.Y

Visualizing rotational wave functions of electronically excited nitric oxide molecules by using ion imaging technique

Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 3303 – 3309

DOI: 10.1039/C7CP06347D

査読有

2) Mizuse.K ; Fujimoto.R ; Mizutani.N ; Ohshima.Y

Direct Imaging of Laser-driven Ultrafast Molecular Rotation

J. Vis. Exp. 2017, 120, e54917

DOI: 10.3791/54917

査読有

3) 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 2017 66(2) 54-57

DOI:なし

査読有

[学会発表](計26件)

1) Mizuse.K & Ohshima.Y

Real-time ion imaging-based rotational/vibrational spectroscopy of nitrogen dimer

The 2nd Asian Workshop on Molecular Spectroscopy, A4, Mar.9-10, 2018, Department of Physics, National Central University, Taiwan

(招待講演)

2)水瀬 賢太, 大島 康裕
超高速分子ダイナミクスの光制御と高分解能実時間イメージング
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, W1, Jan.23, 2018, 京都大学 国際科学イノベーション棟, 京都

3) Mizuse.K & Ohshima.Y
High-resolution Ion Imaging Study of Ultrafast Molecular Rotational & Vibrational Dynamics
Asian Conference on Ultrafast Phenomena 2018, IT-25, Jan.7-10, 2018, The University of Hong Kong, Hong Kong
(招待講演)

4) Ikeda.D, Mizuse.K, & Ohshima.Y
Imaging of rotational eigenstates of nitric oxide in the electronic excited state
WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems, P03, Oct.6, 2017, Tokyo Institute of Technology, Yokohama

5) Marusawa.S, Mizuse.K, & Ohshima.Y
Control of molecular rotational wave packet by double-pulse excitation
WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems, P02, Oct.6, 2017, Tokyo Institute of Technology, Yokohama

6) Ishibashi.G, Mizuse.K, Sato.H, Ishikawa.H, & Ohshima.Y
Real-time imaging of intermolecular vibration dynamics in nitrogen dimer
WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems, P01, Oct.6, 2017, Tokyo Institute of Technology, Yokohama

7) 藤本 路夢, 水瀬 賢太, 大島 康裕
分子ダイナミクス観測に向けた新規光イオン・光電子空間断層イメージング装置の設計と開発
第11回 分子科学討論会, 3P001, Sep.17, 2017, 東北大学川内北キャンパス, 宮城

8) 石橋 玄規, 水瀬 賢太, 佐藤 光, 石川 春樹, 大島 康裕
窒素二量体における分子間振動ダイナミクスの実時間イメージング
第11回 分子科学討論会, 3P002, Sep.17, 2017, 東北大学川内北キャンパス, 宮城

9) 上野 一樹, 水瀬 賢太, 大島 康裕
イオンイメージング実験をもとにした分子回転波束の再構築
第11回 分子科学討論会, 2A08, Sep.16, 2017,

東北大学川内北キャンパス, 宮城

10) 池田 大, 水瀬 賢太, 大島 康裕
電子励起一酸化窒素分子における回転固有状態イメージング
第11回 分子科学討論会, 2A09, Sep.16, 2017, 東北大学川内北キャンパス, 宮城

11) 林 岐, 星野 翔麻, 水瀬 賢太, 大島 康裕
2波長レーザーイオン化を用いたベンゼン-水素クラスターにおける結合エネルギーの決定
第11回 分子科学討論会, 1P001, Sep.15, 2017, 東北大学川内北キャンパス, 宮城

12) 丸澤 舜, 水瀬 賢太, 大島 康裕
ダブルパルス励起による回転量子波束の制御
第11回 分子科学討論会, 1P002, Sep.15, 2017, 東北大学川内北キャンパス, 宮城

13) Mizuse.K, Sato.H, Ishikawa.H & Ohshima.Y
Real-time Imaging-based Spectroscopy of Nitrogen Dimer
34th International Symposium on Free Radicals, HT4, Aug. 29, 2017, Hayama,

14) 水瀬 賢太, 大島 康裕
新規振動回転イメージング分光法による窒素分子クラスターの構造とダイナミクスの研究
第7回光科学異分野横断萌芽研究会, 講 9, Aug.10, 2017, 関西セミナーハウス, 京都

15) Fujimoto.R, Mizuse.K, & Ohshima.Y
Development of photoion/photoelectron spatial sliced imaging apparatus for molecular dynamics studies
KAKENHI International Symposium on "Studying the Function of Soft Molecular Systems", P-75, Jun. 28, 2017, Sapporo

16) Mizuse.K & Ohshima.Y
Study of intermolecular dynamics on the basis of optical control, spectroscopy, & direct imaging of molecular clusters
KAKENHI International Symposium on "Studying the Function of Soft Molecular Systems", O-13, Jun. 27, 2017, Sapporo

17) Ikeda.D, Mizuse.K, Tsukiyama.K & Ohshima.Y
Imaging rotational wave functions of NO in the electronic excited state
第33回化学反応討論会, 2P03, Jun. 7-9, 2017, 名古屋大学, 愛知

18) Ueno.K, Mizuse.K, & Ohshima.Y
Observation & reconstruction of rotational wave-packet of CO molecules from the J = 0

initial state

第 33 回化学反応討論会, 2P21, Jun. 7-9, 2017,
名古屋大学, 愛知

19)佐藤 光, 水瀬 賢太, 石川 春樹, 大島 康裕

窒素二量体における回転・振動波束の実時間イメージング

第 17 回分子分光研究会, F03, May.19, 2017,
京都大学北部キャンパス, 京都

20)Mizuse.K., Satoh,H, Ishikawa.H. & Ohshima.Y.

Time-domain study on the structure & dynamics of the nitrogen dimer using a newly developed imaging technique

日本化学会 第 97 春季年会, 2B1-32, Mar.17, 2017, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 横浜

21)水瀬 賢太 & 大島 康裕

高分解能イメージング法を用いた超高速分子ダイナミクスの研究

第 9 回「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, Jan. 24, 2017, 弘済会館, 東京

22)Mizuse.K. & Ohshima.Y

High-resolution ion imaging study of molecular dynamics: Application of newly developed space-slice technique

Stereodynamics2016, P.32, Nov. 6-11, 2016, Institute of Atomic & Molecular Sciences Academia Sinica, Taiwan

23)Ueno.K., Mizuse.K., & Ohshima.Y

Rotational Wave-Packet Reconstruction Based on Ion-Imaging

Stereodynamics2016, P.33, Nov. 6-11, 2016, Institute of Atomic & Molecular Sciences Academia Sinica, Taiwan

24)上野 一樹, 水瀬 賢太, 大島 康裕

イオンイメージングを利用した分子回転量子波束再構築法の開発

第 10 回分子科学討論会, 3P009, Sep. 15, 2016, 神戸ファッションマート, 兵庫

25)藤本 路夢, 水瀬 賢太, 佐藤 光, 石川 春樹, 大島 康裕

高分解能断層画像観測装置を用いた分子回転量子波束ダイナミクスの実時間イメージング

第 10 回分子科学討論会, 2P011, Sep. 14, 2016, 神戸ファッションマート, 兵庫

26)水瀬 賢太, 大島 康裕

窒素分子二量体における振動回転コヒーレントダイナミクスの実時間イメージング

第 10 回 分子科学討論会, 2A12, Sep.14, 2016, 神戸ファッションマート, 兵庫

〔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・理学院・助教

研究者番号 : 70613157