

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：32607

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22164

研究課題名（和文）振動回転波束イメージングに基づく広帯域・高分解能分子分光法の開発

研究課題名（英文）Development of broad bandwidth, high-resolution molecular spectroscopy using vibrational and rotational wave packet imaging

研究代表者

水瀬 賢太（Mizuse, Kenta）

北里大学・理学部・講師

研究者番号：70613157

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子の振動や回転のダイナミクスを直接可視化することで、振動回転スペクトルの情報を抽出する、新しい分光法の開発と展開を目指した。具体的な成果として、まずダイナミクス観測のための高分解能・高精度イオンイメージング装置を完成させ、新規デザインのものとして国際誌に発表した。開発した装置を用いて、ファンデルワールス分子クラスターに対する振動回転波束観測を成功させた。観測した動画をもとに、高分解能分光データが取得可能となり、新しい分光手法として展開が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の性質を解明するための高分解能分子分光計測は、これまでおもに極性分子系のみが対象となってきた。また、測定波長範囲によって手法や装置を変える困難もあった。本研究で開発した手法は、イオンイメージングに基づく汎用的なものであり、非極性分子系を含めた測定が容易である。また、広帯域光源を用いることで、広い波長範囲の測定を一挙に可能とする。新たな手法によって、これまで測定できなかった分子系の性質解明が可能となり、分析技術として、また分子技術の発展にも寄与できるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, I have developed a new broad bandwidth, high-resolution molecular spectroscopic technique. The present method relies on high-precision real-time imaging of molecular rotational and vibrational wave packet dynamics. High-resolution spectra can be obtained as Fourier transform of observed molecular movie. I have developed a new ion imaging apparatus for this purpose. I have applied our method to van der Waals molecular clusters, and succeeded in measuring high-resolution rotational and vibrational spectra for the first time.

研究分野：物理化学

キーワード：分子分光学 レーザー化学 フェムト秒化学 クラスター化学 分子間相互作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロ波～テラヘルツ波領域の分光実験は、物質内の分子間相互作用(分子同士の結びつき)や分子回転の情報を与えるものであり、基礎研究から物性解析まで広く用いられている研究のツールである。例えば、気相分子系のマイクロ波スペクトルを十分な分解能で測定することは、高精度な分子分光定数の決定につながり、分子の静的動的構造を解明する上で重要な情報となる。しかし、こうした分光法は万能とは言い難い。マイクロ波分光は永久双極子をもつ分子系のみが対象となり、ベンゼンや窒素といった基本的かつ重要な分子やその集合体が対象外となる。さらに、極性分子系であっても、対称的に集合体を形成した場合(カルボン酸2量体など)も適応外となり、マイクロ波による分光分析で発見・同定できない化学種の存在が問題となることが多々生じている。また、テラヘルツ波を用いた分光は分子間振動を鋭敏に捉えるものであるが、高強度テラヘルツ光源が限られていることに加え、マイクロ波帯とは異なった実験セットアップになるため、例えば両帯域のスペクトルを同時に測定し、回転遷移による構造論を抑えた上で分子間振動を精査するような実験は困難となってきた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、永久双極子の有無に縛られずに、かつ分子系の純回転(マイクロ波域)～分子間振動(テラヘルツ域)のスペクトルを一挙に測定可能な分光手法、「波束イメージング分光法」の開発・展開である。手法としては、広帯域の非共鳴フェムト秒レーザーパルスを用いて対象分子系の回転や振動を Raman 励起し、その後の波束ダイナミクスを独自の撮像技術に基づくフェムト秒強電場イオン化イメージングによって可視化・実時間追跡を行うものである。振動、回転の時間周期が画像の時間変化(分子動画)としてとらえられるため、動画のフーリエ変換によって振動回転スペクトルを取得する、時間領域(フーリエ変換)分光として提案する。本手法では、振動回転励起に非共鳴広帯域パルスによるラマン散乱過程を用いるため、(超)分極率異方性さえあれば永久双極子がなくとも励起が可能となり、対象分子種に例外はほぼなくなる。さらに、波束(時間発展する波動関数)の2乗を直接的に観測しているため、振動回転スペクトルの各ピークがどのような量子状態間の遷移かを波動関数の形状として帰属することも可能となる、新しい切り口の分光法として期待できる。本研究では下記の手法により、波束イメージング分光の原理実証、およびこれまで測定困難だった系の分光測定を行った。

### 3. 研究の方法

上記の課題設定を踏まえ、本研究は全く新しい、分子間振動と回転運動の実時間イメージングに基づく時間領域分光法を開発・展開・最適化するものである。具体的には、振動・回転運動のコヒーレント励起と、独自の实時間イオンイメージングを組み合わせた手法を提案する。まず、対象となる分子クラスターに広帯域フェムト秒パルスを照射し、インパルス誘導ラマン散乱過程により錯体全体の回転および分子間振動を励起する(pump 過程)。その後、遅延時間をつけて強いフェムト秒 probe パルスを照射し、単量体イオンを放出させる(クーロン爆発)。放出された単量体イオンの空間分布を断層型高分解能イオンイメージング装置によって画像観測することで、probe 照射時点でのクラスターの配向と内部構造の情報を抽出する。また、画像の時間変化(画像パラメータの時間トレース)を時間軸でフーリエ変換することで、回転・振動スペクトルが観測できる。

本提案手法のメリットとして、1) 吸収分光が困難な系であってもコヒーレントラマン散乱で励起しうること、そして2) probe 過程においてフェムト秒強電場イオン化を用いているため、紫外・可視に吸収帯がない窒素分子系に対しても適用できることが挙げられる。さらに、3) 画像観測法のもつ空間情報を活用することで、周波数情報のみならず、対応する振動モードの形状についても考察できることが通常の周波数領域分光を上回る点である。4) pump 過程において多重パルス照射を用い、波束干渉法と組み合わせることで、異性体選択的、振動モード選択的な励起、多段階の励起が可能となり、分光法として発展性が大きいことや、分子間相互作用ポテンシャル曲面の広範な領域を探索することも強調したい。

本実験手法において、スペクトルの周波数分解能は、pump-probe の最大遅延時間の逆数となる。そこで本研究では、最大光路 6 m におよぶ長光路光学系を構築し、50 MHz 級の分解能達成を目指す。スペクトルの最大周波数帯域は、pump 光の帯域によって決定される。現有のフェムト秒レーザーによって 10 THz までの観測が可能であり、水素結合などをふくめた分子間振動の領域を十分にカバーすることが可能である。

### 4. 研究成果

分子回転波束の観測において、分子の瞬時配向を可視化する手法としては、分子への超短パルス照射で多価イオン化を誘起し、即座に放出される解離原子イオンの放出角度分布を画像観測する手法(クーロン爆発イメージング法)が強力な手法の一つとして広く用いられてきた。しかし、既存の典型的な実験装置では、入射レーザー光の偏光面内におけるダイナミクスの観測が困難

とされ、レーザー照射で生成された回転波束について、波動性がわかるような明瞭な可視化は達成されていなかった。そこでレーザー照射に伴って3次元的に放出されるイオンのうち、光の偏光面成分のみを精密スリットによって機械的に抽出したうえで、その断層面を正面から観測する、独自の装置を開発し(図1)、さらに最適化を施すことで問題を解決した。その装置の設計を国際誌にて発表した。検出面をレーザー偏光面に平行にすることで、2次元検出器の利用を可能にし、高精度かつ高効率なイオン放出角度分布の測定を実現した。なお、開発した装置は回転波束観測のみならず、衝突反応や解離ダイナミクスといった様々な観測においても、既存の数学的画像断層化処理が不要になるとともに、これまで適用困難だったあらゆる偏光の利用が可能になる、新しい観測手法であることを付記する。また、本手法と状態選択的励起光を組み合わせることで、電子励起状態における分子配向分布の測定に成功している。

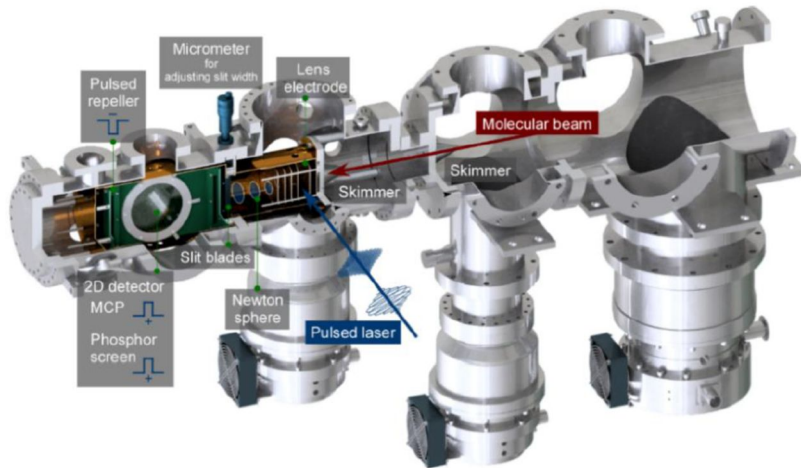


図1 イメージング分光のための画像観測装置概略図。

上記のように開発した装置を用い、既存の実験よりも高い時空間分解能で窒素分子に対する直線偏光フェムト秒パルス照射で生じた回転波束のクーロン爆発画像観測をおこなった。観測したイオン画像とその極座標表示には、波動性に基づく複雑な節構造とその時間発展がはっきりと捉えられ、分子運動の量子性を含めた可視化が可能になったといえる。また、波束(の2乗)の時間発展からは、固有関数の積の形状が抽出できる。観測画像の時間変化から抽出した関数は、球面調和関数の形状を示しており、高精度に波束を測定できさえすれば、波束を構成する固有関数の形状を、関数形の仮定なしに、位相を含めて実験的にキャラクタライズできることが実証できた。回転波束のイメージング結果について、国際誌に2報報告を行った。

波束の高精度なイメージングを未知の系に適用すれば、分光情報の取得(波束の時間発展周波数から固有エネルギー差を算出)と、波動関数形に基づいたスペクトル帰属が可能で、新しい切り口による分光法になると期待できる。本研究でははじめての研究対象として、窒素分子2量体( $N_2$ )<sub>2</sub>を取り上げ、回転および分子間振動波束の画像観測をおこなった。ここで、( $N_2$ )<sub>2</sub>は、地球大気中の相互作用誘起赤外吸収を理解するうえでも重要な系であるが、許容な双極子遷移がほとんどないために、これまで分光研究が極めて困難とされてきた。本研究では、波束生成にラマン散乱過程を、観測には分子種によらない検出が可能で、通常の高周波数領域分光よりも高い汎用性をもった測定を行った。波束ダイナミクスの実時間観測で得られた画像(パラメータ)の時間発展には、数100psの周期信号がはっきりあらわれており、その時間トレースのフーリエ変換により、( $N_2$ )<sub>2</sub>の振動回転スペクトルの取得にはじめて成功した(図2)。観測された画像パラメータの変化はせいぜい数%の範囲内であり、高精度な画像測定だからこそ、周期性の観測が可能となっている。波束生成について言えば、励起パルスに時間幅30fs程度のものを用いることで、周波数帯域10THz(~300cm<sup>-1</sup>)以上をカバーできるため、今回、回転のみならず分子間振動(~30cm<sup>-1</sup>)に由来する周期をも観測することができた。

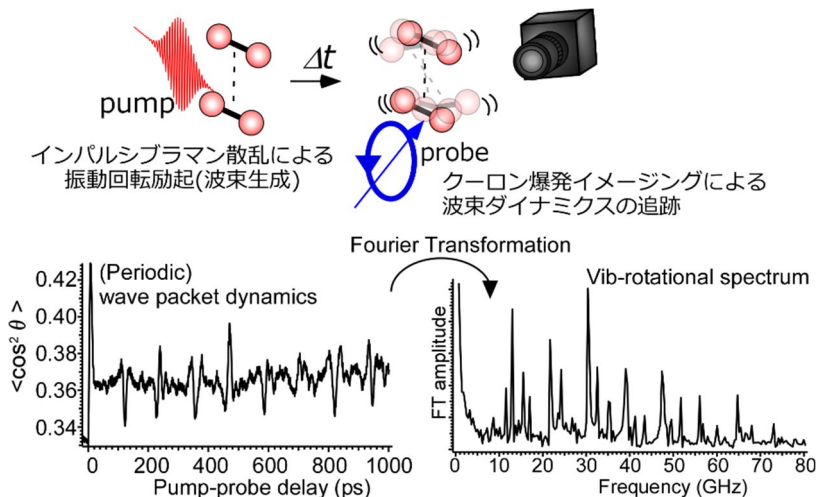


図2 波束イメージング分光のスキーム、画像パラメータの時間発展、およびフーリエ変換で得られた振動回転スペクトルの例。

本手法のような時間領域分光における周波数分解能は、測定時間の逆数であるため、原理的に

上限がなく、例えば本研究において、5 ns のダイナミクス測定で、 $(\text{N}_2)_2$  の回転分光に十分な 50 MHz の周波数分解能を達成している。さらに、前述のような波動関数形の情報をもとにピークの帰属を行うことで、回転定数と構造(分子間距離)を決定することができ、新手法の有効性が示されたものと考えている。

手法をさらに発展させることを目的に、より広帯域励起での実験により、分子間振動を直接励起する実験を行った。アルゴン 2 量体という、最も基本的なファンデルワールスクラスターに対して、初めて基底状態の振動波束生成・観測を実現した。このことから、本手法によって、回転のみならず、分子間相互作用を直接反映する分子間振動の計測にも利用できることが実証された。そこで、上記の窒素 2 量体やメタン二量体の分子間振動分光を行った。結果として、およそ 350 GHz 帯の振動モードを確認することができ、分子間振動の時間領域分光法としての展開が期待できる成果を得ている。今後は開発した手法を用いて、これまで観測が困難だった分子系の研究を進めるとともに、波束制御と組みわせることで高振動回転状態までカバーし、分子間ポテンシャルを広範囲に探索するような、分光法の高度化へとつなげていく。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima	4. 巻 103
2. 論文標題 Quantum-state reconstruction of unidirectional molecular rotations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 53104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.103.053104	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 Kenta Mizuse, Naoya Sakamoto, Romu Fujimoto, Yasuhiro Ohshima	4. 巻 22
2. 論文標題 Direct imaging of direction-controlled molecular rotational wave packet created by polarization-skewed double-pulse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10853-10862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP01084G	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 Kenta Mizuse, Romu Fujimoto, Yasuhiro Ohshima	4. 巻 vol. 90
2. 論文標題 Space-slice ion imaging: High slice resolution imaging in the polarization plane of arbitrarily polarized ionizing light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Rev. Sci. Instrum.	6. 最初と最後の頁 103107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5110690	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 Kenta Mizuse, Naoya Sakamoto, Romu Fujimoto, Yasuhiro Ohshima	4. 巻 vol. 48
2. 論文標題 Acceleration and deceleration of unidirectional molecular rotation by a femtosecond laser pulse	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1371-1374
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5110690	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 水瀬賢太	4. 巻 vol.13
2. 論文標題 分子回転波束の高精度時空間イメージング	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mol.Sci.	6. 最初と最後の頁 A0104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.13.A0104	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 -

[学会発表] 計15件(うち招待講演 3件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 水瀬賢太
2. 発表標題 クーロン爆発を用いた分子運動波束イメージングによる位相分解波動関数キャラクタリゼーション
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Mizuse
2. 発表標題 High-precision rotational wave packet imaging study of dynamics and structures of molecular clusters
3. 学会等名 Manchester International Symposium "Highly Excited States (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水瀬賢太
2. 発表標題 高精度核波束イメージングによる気相分子および分子クラスターの構造とダイナミクスの研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野一樹, 水瀬賢太, 大島康裕
2. 発表標題 Stark デフレクターによる実空間でのアンモニアの量子状態分離
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄井仁, 水瀬賢太, 大島康裕
2. 発表標題 2波長レーザーイオン化によるベンゼン-重水素クラスターの結合エネルギーの決定
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 戸畑佑哉, 水瀬賢太, 大島康裕
2. 発表標題 時間分解クーロン爆発イメージングによるメタン二量体の回転分光
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 二階堂 誠, 水瀬 賢太, 大島 康裕
2. 発表標題 極短パルスレーザーを用いたピフェニルおよびピフェニル誘導体における大振幅振動のコヒーレント制御
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村井 友海, 水瀬 賢太, 大島 康裕
2. 発表標題 ベンゼン3量体における低周波数分子間振動ダイナミクスの実時間観測
3. 学会等名 第11回 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nikaido Makoto, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Control of large amplitude vibration and rotation of biphenyl and its derivatives by ultrashort laser pulses
3. 学会等名 第35回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dai Ikeda, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Spatiotemporal observation of the hyperfine depolarization in NO (A2Sigma+)
3. 学会等名 第35回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Sakamoto, Kenta Mizuse, Romu Fujimoto, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Creation and control of unidirectional molecular rotational wave packets using ultrashort pulses
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Yuya Tobata, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Structure and intermolecular interaction of methane dimer studied by coulomb explosion imaging
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomomi Mrai, Kenta Mizuse, Hirokazu Hasegawa, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Unexpected low frequency intermolecular vibration in benzene trimers revealed by time-domain approach
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dai Ikeda, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Direct Visualization of the Hyperfine Depolarization in Electronically Excited Nitric Oxide
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Toward spatio-temporal observation of ammonia inversion motion
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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

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
---------	---------