

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02660

研究課題名（和文）波長可変円偏光数サイクルパルスを用いた分子内超高速電荷・水素移動過程の解明

研究課題名（英文）Investigation of intramolecular ultrafast charge migration and proton migration with wavelength-tunable few-cycle circularly polarized light pulses

研究代表者

沖野 友哉 (Okino, Tomoya)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・研究員

研究者番号：40431895

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：円偏光数サイクルパルスを用いた多原子分子の分子内電荷移動過程を実時間追跡するための円偏光数サイクルパルスの発生と各フラグメントイオンの3次元運動量画像を同時に観測することが可能なフラグメント分解3次元運動量画像法の開発を行った。偏光-時間写像法と輝点強度と波形ピーク強度の相関関係の併用で、1 nsの時間分解能で荷電粒子の検出器到達時間を復元することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で開発したフラグメント分解3次元運動量画像法は、超高速過程をポンプ・プローブ計測を実施するために必要な光源の条件を大幅に緩和することができる。同時に全イオン種の3次元運動量画像が観測できることから、同一の実験条件で全フラグメントイオンの運動量画像を計測することができる。特に、分子サイズが大きくなり、解離過程の数が増加した場合および、ポンプ・プローブ計測において非線形フーリエ分光のため、ポンプ・プローブ遅延時間を細かく計測する必要がある場合には、本開発手法は極めて有効である。

研究成果の概要（英文）：Light sources with circularly polarized few-cycle pulses and fragment-resolved 3D momentum imaging are developed for investigating the intramolecular charge transfer processes of polyatomic molecules in a real-time manner. 1 ns temporal resolution is realized in the fragment-resolved 3D momentum imaging by combining polarization-time mapping method and the intensity correlation between the spot intensity captured by a CMOS camera and the waveform peak intensity recorded with the high-speed digitizer.

研究分野：物理化学

キーワード：電荷マイグレーション 水素マイグレーション 数サイクルパルス 円偏光 数サイクルパルス

1. 研究開始当初の背景

近年の超短パルスレーザー技術の著しい進展によって、サブフェムト秒の分子ダイナミクスの実時間追跡が可能となってきた。アト秒の時間分解能は、原子・分子中の電子の運動を電子分布の変化として実時間追跡するために不可欠である。特に、分子中の原子核位置の移動が始まる前に誘起される電子相関由来の電荷移動過程である電荷マイグレーション過程は、化学反応の本質を理解する上で観測および制御することが求められる超高速過程の一つである。電子コヒーレンスを有する電荷マイグレーション過程が、多原子分子内の長距離電荷移動および水素原子移動を通じて化学結合の切断または組替に繋がるかを統一的に理解することは、あらゆる分子系における気相化学反応素過程を理解する上で不可欠である。

一般的には分子サイズが大きくなるにつれてイオン化に伴う解離過程は複雑に分岐する。単一分子から生成した全フラグメントイオン種を同時計測することで分子ダイナミクスの詳細を調べることは可能ではあるが、高繰り返しかつ高安定なレーザー光源を必要とする。特に、分子ダイナミクスを実時間追跡する上では、ポンプ・プローブ計測を行う必要があり、微小な信号量変化を捉えるには、同時計測条件下では困難を伴う場合がある。

特に、アト秒パルス発生過程は、高次の非線形過程である高次高調波発生過程に基づくため、高繰り返し、高出力および高安定性を兼備することは現時点でも容易ではない。

2. 研究の目的

本研究課題では、多原子分子の一価イオンからの解離性イオン化過程を計測対象とする。また、キラル選択的な計測および直線偏光パルスでは禁制となる励起過程を誘起することが可能な光源である円偏光パルスに着目する。円偏光パルスを用いて全てのフラグメントイオン種の 3 次元運動量画像を同時に観測することを可能とする、イオン運動量画像計測装置を開発する。

円偏光数サイクルパルスの発生と 3 次元イオン運動量画像計測装置の開発により、炭化水素分子およびアミノ酸分子等の多原子分子におけるアト秒時間スケールで誘起される電荷マイグレーションから、フェムト秒時間スケールで誘起される長距離電荷トランスファー過程・分子内の水素マイグレーション過程を介して結合解離に至るまでのダイナミクスの統一的な理解を目指す。特に、分子の中性の電子励起状態および一価イオンの電子状態における分子内電荷移動過程およびプロトン移動過程に着目し、それらの開発に必要な計測系の開発を行う。偏光-時間写像を利用した 3 次元イオン運動量画像法の開発を行い、円偏光数サイクルパルスと組み合わせることで電子分布および核分布の時間変化をポンプ・プローブ追跡する。

3. 研究の方法

主に以下の 2 項目に分けて研究を実施した。

(1) 円偏光数サイクルパルスの発生とキャラクタリゼーション

フェムト秒レーザーの出力を、アルゴンガスを充填したガスセルに集光照射することで誘起されるフィラメンテーション過程を誘起する。安定した出力を得るため、ビームポインティング制御のためにレーザービーム位置自動制御装置を用いる。スペクトルを広帯域化後、負分散ミラーおよび可変光路長ウェッジペアを用いた分散補償を行うことで数サイクルパルスの発生を行う。時間幅の計測には SPIDER 法を利用する。また、円偏光パルスを発生させるためには、超広帯域 1/4 波長板を利用する。超広帯域 1/4 波長板の透過で生じる分散も考慮し、チャープミラーを用いた分散補償を実施する。偏光度については、複屈折ウェッジを用いたフルストークス偏光カメラを用いてフルストークス計測を実施する。数サイクルパルスにおいては、搬送波包絡線位相 (CEP) によって誘起されるダイナミクスが大きく異なってくる。本課題では、CEP のロックまでは実施しないが、CEP のタグ付けについては、Phasemeter の利用もしくは、新たに偏光イメージセンサーを用いた CEP 観測手法を開発する。

(2) 3 次元イオン運動量画像計測法の開発

光源として直線偏光のレーザーパルスを用いる場合には、レーザー電場の円筒対称性から、アーベル逆変換によって 2 次元運動量画像から 3 次元運動量画像を再構築することが可能である。一方、円偏光もしくは楕円偏光のレーザーパルスを用いる場合には、レーザー電場の円筒対称性が失われることから、3 次元運動量画像を直接観測する必要がある。速度投影型イオン運動量画像法においては、集光領域で生成した分子からのフラグメントイオンを静電場で引き出し、MCP とフォスファースクリーンから構成される 2 次元検出器に投影し、フォスファースクリーン上の蛍光を CMOS カメラ等で撮像することで、イオン運動量画像として観測する。しかしながら、本手法においては、電荷積分型検出器である CMOS カメラによって時間情報が失われる。時間情報は偏光-時間写像によって復元する。偏光-時間写像法で復元できる時間分解能は偏光変調に用いる電気光学光変調器の時間応答で制限されるため約 100 ns であり、3 次元運動量画像を直接観測するに必要な時間分解能 1 ns には及ばない。MCP の時間分解能はサブ ns であり、新たに、蛍光寿命が 1 ns 以下の高速蛍光体を用いたフォスファースクリーンを用いることで 2 次

元荷電粒子計測器としては約 1 ns の時間分解能を実現する。CMOS カメラでの画像計測とは並行して、高速デジタイザーを用いてフォスファースクリーンから発せられる各輝点の時間信号を記録する。偏光-時間写像によって、輝点を選別することで、

4. 研究成果

(1) 円偏光数サイクルパルスの発生とキャラクタリゼーション

フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 1 mJ, 35 fs, 1 kHz) を、アルゴンガスを充填したガラスガスセル ($L = 1000$ mm) に集光照射することで、フィラメンテーション過程を誘起し、スペクトルの広帯域化を行った。分散については、後段に 6 枚の負分散ミラー (PC1332, Ultrafast Innovations) および光路長を可変とできるウェッジペアを設置することで補償を行った。パルス幅および分散補償状況の計測には、SPIDER 法を用いた。その結果、直線偏光の場合で、約 5 fs の時間幅を有する光パルスが発生できていることが確認された。また、超広帯域 1/4 波長板を挿入し、円偏光パルスとした場合は、波長板分の分散を考慮し補償を行った。

円偏光度については、複屈折ウェッジを用いた偏光カメラを用いてキャラクタリゼーションを行った。CEP については、図 1 に示す 4 方位ワイヤグリッド偏光子アレイを用いた計測手法の開発を行った。なお、計測装置は研究期間内には完成しなかった。

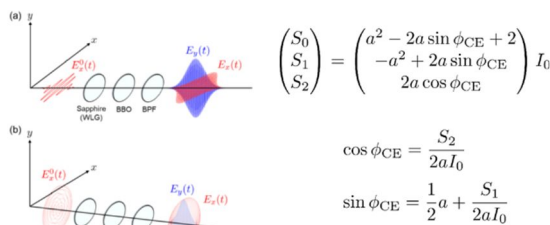


図 1: 偏光イメージセンサーを用いた CEP 計測法
(左) (a) 直線偏光の場合、(b) 円偏光の場合、
(右) 円偏光の場合の CEP の算出

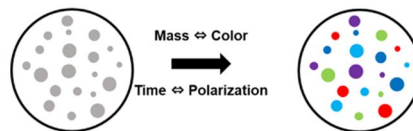
(2) 3 次元イオン運動量画像計測法の開発

開発手法の概要を図 2 に示す。イオンの 3 次元運動量画像を同時に観測するためには、フラグメントイオンの 2 次元検出器上への投影位置 (x, y) とフラグメントイオンの検出器への到着時間 (t) を 1 ns で記録する必要がある。研究代表者が開発を進めてきた偏光-時間写像法を用いることで、電荷積分型検出器である CMOS カメラで失われる時間情報を復元することができる。従来は、MCP/フォスファースクリーン検出器の蛍光体として P47 (蛍光寿命: 約 100 ns) を用いていたため、時間分解能が蛍光寿命の約 100 ns で制限されていた。新たに蛍光寿命が 720 ps と 1 ns よりも短い蛍光体 (J15519, 浜松ホトニクス) を利用した MCP/フォスファースクリーン検出器 (F2225-21PGF-Y024, 浜松ホトニクス) を導入し、1 ns の時間分解能を得るに必要な条件を満たした。なお、電気光学光変調器における偏光の回転角度は波長の逆数に比例するため、発光スペクトルは単色であることが望ましいが、高速蛍光体は単色性についても優れた蛍光体である。

PLZT を用いた電気光学光変調器 PLZT-EOLM (PLZT-TypeC-III, フルウチ化学) は、2 次の Kerr 効果を利用するものであり、有効面積が 25 mm 角の図 3 に示した構造を有するものを特注した。櫛形の電極構造を有する。電極部 (80 μm 幅) は金コートされているため、電極数が多くなると開口率が低下する。開口率の低下を低減するため、電極間隔を 1 mm とした。半波電位 V_{π} (偏光を 90 度回転させるために必要な電圧) は 660 V となった。フラグメントイオンの飛行時間と 1 対 1 対応するように PLZT-EOLM に時間依存の電圧を印加することで偏光角度を回転させた。各フラグメントイオンに対応する偏光角度は、4 方位ワイヤグリッド偏光子アレイから構成される偏光 CMOS イメージセンサー (IMX250MZR, Sony) を用いて計測を行った。偏光イメージセンサーについては、積分球を用

Step1: Time-polarization mapping: Multifragment 2D momentum images

Minute hand: $T_{\text{coarse}} = 100$ ns, Recovering color (or mass)



Step2: Intensity correlation: Multifragment 3D momentum images

Second hand: $T_{\text{fine}} = 1$ ns, Secure spatial sparseness

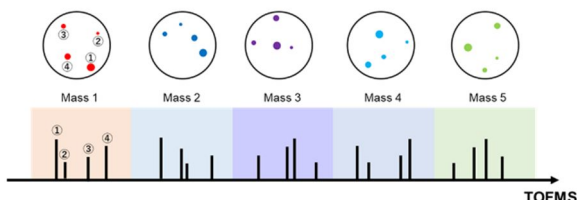


図 2: フラグメント分解 3 次元運動量画像法の概要
偏光-時間写像と強度相関を利用し 1 ns の時間分解能を実現。

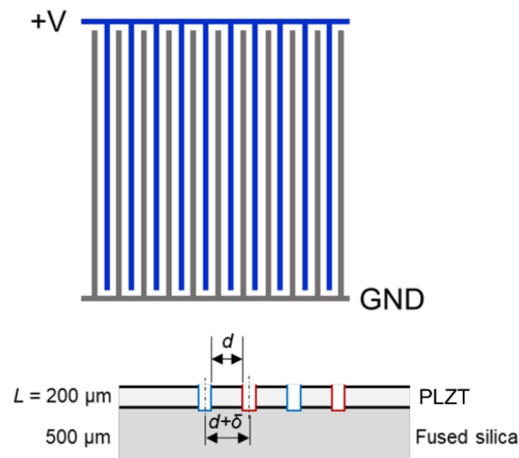


図 3: PLZT-EOLM の概要
電極間隔 $d = 1$ mm, 電極幅 = 83 μm

いた均一照明により画素毎の特性を評価し、オフセットおよびゲインのキャリブレーションを実施し、偏光角度の決定精度を向上させた。なお、高速蛍光体を用いた MCP/フォスファースクリーン検出器（有効径が 40 mm）を用いるにあたっては、従来と比べて有効径が半分となったため、速度投影型運動量画像装置に多段電極を用意し、所望の運動エネルギーの信号が検出器の範囲内に入るようにイメージ倍率を調整可能とした。

偏光-時間写像法を用いることで、シングルレーザーショットで得られる各フラグメントイオンについてその質量を帰属することが可能となった。一方、EOLM の時間応答速度および、EOLM の消光比（約 100:1）および偏光イメージセンサーの消光比（約 250:1）による制限から、1 ns の時間分解能を得ることはできない。そこで、蛍光から発せられる時間信号を別途、光電子増倍管で観測し、高速デジタイザー（100 ps 分解能）を用いて保存する手法を採用することで 1 ns の時間分解能を担保した。イメージセンサーにおける輝点の強度とデジタイザーで計測を行った波形のピーク強度は相関を有するため、各輝点について、デジタイザーで計測される蛍光信号から、高速蛍光体の蛍光寿命と同程度の時間分解能が達成できる。あらかじめ、偏光情報を用いて質量選別の画像を取得し、質量選別した画像についてイメージセンサーにおける輝点強度とデジタイザーで計測される波形のピーク強度を参照するのが本手法の強みであり、対応付けをロバストに実現することができる。

5. 主な発表論文等

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

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 沖野 友哉 | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 超高速電荷マイグレーションによる反応制御へ向けた運動量画像法の開発 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 レーザー研究 | 6. 最初と最後の頁 339-343 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 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 Okino Tomoya, Midorikawa Katsumi | 4. 巻 102 |
| 2. 論文標題 Characterization of polarization gating parameters for attosecond pulse generation using an imaging polarimeter | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review A | 6. 最初と最後の頁 23116 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.102.023116 | 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 沖野友哉、深堀信一、松原卓也、鍋川康夫、緑川克美、山内薫 | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 アト秒パルス列による二原子分子の解離性イオン化の追跡 | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 OPTRONICS | 6. 最初と最後の頁 159-164 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| 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11件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa |
| 2. 発表標題 Single-shot spatially-resolved carrier-envelope phase measurement of femtosecond laser pulses using an imaging polarimeter |
| 3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa |
| 2. 発表標題 Development of M-cubed momentum imaging for investigating ultrafast molecular dynamics of polyatomic molecules |
| 3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 沖野 友哉, 緑川 克美 |
| 2. 発表標題 多原子分子の超高速ダイナミクス追跡のためのマルチフラグメント運動量画像法の開発 |
| 3. 学会等名 光・量子デバイス研究会「革新的材料の創出とデバイス応用」(招待講演)(招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa |
| 2. 発表標題 Multi-fragment momentum imaging of polyatomic molecules using an electro-optic light modulator and an imaging polarimeter |
| 3. 学会等名 International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 沖野 友哉, 緑川 克美 |
| 2. 発表標題 マルチフラグメント3次元運動量画像法の開発 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 沖野 友哉 |
| 2. 発表標題 アト秒レーザーで物質内の電子の運動を観る アト秒物理からアト秒化学へ |
| 3. 学会等名 第60回分子科学若手の会夏の学校（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 沖野 友哉、緑川 克美 |
| 2. 発表標題 偏光-時間写像を用いた投影型イメージング質量分析装置の開発 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino |
| 2. 発表標題 Development of multiplex ion momentum imaging methods for investigating ultrafast molecular dynamics of polyatomic molecules |
| 3. 学会等名 International Symposium on Recent Development in Atomic, Molecular, and Optical Science 2022（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 沖野友哉、緑川克美 |
| 2. 発表標題 ストークスパラメーター計測による偏光ゲート法の特性評価 |
| 3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa |
| 2. 発表標題 Multifragment 3D Ion Momentum Imaging for Investigating Ultrafast Dynamics of Polyatomic Molecules |
| 3. 学会等名 The 12th Asia-Pacific Laser Symposium (APLS 2023) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Okino |
| 2. 発表標題 Multiscale Ion Momentum Imaging for Investigating Ultrafast Molecular Dynamics |
| 3. 学会等名 The 14th International Conference on Information Optics and Photonics (CIOP2023) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|---------|---------|
| | |