

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15235

研究課題名(和文)分子振動運動の精密実空間イメージング

研究課題名(英文)Precise real-space imaging of molecular dynamics

研究代表者

星野 翔麻 (Hoshino, Shoma)

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：20783616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題の目的は、イオンイメージング法とレーザー分光法を駆使した、分子ダイナミクスを観測し得る新規分光法の開発である。

まず、荷電粒子の飛行軌道のシミュレーションから、イオンイメージング分光装置の設計を行い、既存の超音速分子線飛行時間型質量分析・レーザー分光装置に改良を加えた。スクリーン付きMCP検出器、CMOSカメラ、高速パルス電源等を新たに既存装置に組み込むことで、イオンイメージング分光装置の開発を行った。構築した量子状態選別散乱イメージングシステムを利用して、臭素分子(Br₂)およびジメチルスルホキシド分子(DMSO)に関して、紫外光誘起解離反応に関して調査を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、新規量子状態選別散乱イメージングシステムを構築し、いくつかの気相分子の光化学反応ダイナミクスを調査した。特に、臭素分子の高励起状態はこれまで分光学的な解析のみが行われており、その反応ダイナミクスに関しては全くの未解明であった。本研究課題で開発したイメージングシステム・手法は、高エネルギー領域に存在する電子励起状態における反応過程を解明する上でロバストな手法となり得る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research project is to develop a novel spectroscopic method that can observe molecular dynamics using ion-imaging techniques and laser spectroscopy. First, we designed an ion-imaging spectrometer based on the simulation of the flight trajectory of charged particles, and improved the current supersonic molecular beam time-of-flight mass spectrometer and laser spectrometer system. A multi-channel plate detector with a phosphor screen, a CMOS camera, and a high-speed pulsed power supply were newly incorporated into the our system to develop the ion-imaging spectrometer. Using the constructed quantum state-selective scattering imaging system, the dissociation dynamics of molecular bromine (Br₂) and dimethyl sulfoxide molecules (DMSO) were investigated.

研究分野：物理化学

キーワード：イオンイメージング 化学反応動力学 励起状態素過程

1. 研究開始当初の背景

反応中間体や反応生成物の量子状態分布を実験的に調べることは、化学反応ダイナミクスを解明する上で非常に重要である。特に、反応中間体の構造情報や、反応生成物の空間分布、並進エネルギー分布からは、反応のメカニズムに関する情報を引き出すことが可能である。本研究課題では、高精度・高効率な量子状態の選択的励起と、イオンイメージング法の高い空間分解能を融合させ、気相分子の単分子反応ダイナミクスの実空間観測を行うことを目標とした。

2. 研究の目的

本研究課題の最大の目的は、分子運動や化学反応を可視化する手法を開拓することで、分子ダイナミクスを実空間観測し、そのメカニズムを解明することである。そのために、分子(反応生成フラグメント)を光イオン化し、その散乱分布を二次元画像として観測し得る、量子状態選別散乱イメージング装置の開発を行い、いくつかの系に適用することで、装置の性能評価を行なった。さらに、イメージング法とは相補的に、励起分子からの蛍光を観測する従来の分光学的手法を用いて、ハロゲン分子の電子励起状態における反応過程を調査した。

3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、まずは、図 X に示すような分子の反応ダイナミクスを観測し得る 2 次元画像観測装置の開発を行なった。この装置は 2 つの領域 (Source チャンバー・VMI チャンバー) から構成されている。Source チャンバー (図 X 右側) 内に設置されたパルスバルブから対象分子の希釈ガスを真空中に断熱膨張させ、冷えた超音速ジェットを形成する。その後、2 つのチャンバーの間に設置されたスキマーによってジェットの中心軸を切り出し、超音速分子線として、VMI チャンバー (左側) に導入される。超音速分子線を生成する高真空チャンバーである。2 つ目の領域 (左側) 内に設置した電極の中心で分子線にレーザー光を照射し、光化学反応/イオン化を行う。生成したフラグメントイオンは均一電場により加速され、VMI チャンバー後方に設置した蛍光スクリーン付き MCP に衝突する。蛍光スクリーンの発光を CMOS カメラで撮影することでイオンヒットの様子を観測し、生成されるフラグメントの散乱像を取得した。

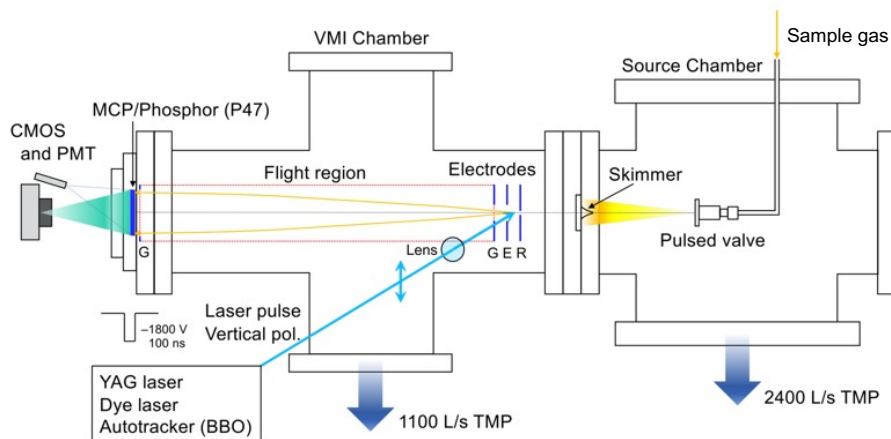


図 X. 開発した画像観測装置の概略図

4. 研究成果

(1) 臭素分子の Rydberg 状態における前期解離ダイナミクスの観測

構築した 2 次元画像観測装置の評価を行うため、臭素分子の高 Rydberg 状態における前期解離ダイナミクスを観測した。基底状態から 81000 cm^{-1} 程度のエネルギー領域に存在する $[^2\Pi_{1/2}]_c5d; 0_g^+$ および $[^2\Pi_{3/2}]_c6d; 0_g^+$ Rydberg 状態を二光子吸収によって励起した。図 X 上段は Br_2^+ イオンをモニターして観測した励起スペクトルである。低波数側から、 $[^2\Pi_{1/2}]_c5d; 0_g^+ (\nu = 0)$, $[^2\Pi_{3/2}]_c6d; 2_g (\nu = 2)$, $[^2\Pi_{3/2}]_c6d; 0_g^+ (\nu = 2)$, and $[^2\Pi_{1/2}]_c5d; 0_g^+ (\nu = 1)$ 状態への遷移と帰属される。図 X の下段は Br^+ マスをモニターして取得した励起スペクトルであるが、 $[^2\Pi_{1/2}]_c5d; 0_g^+$ 状態および $[^2\Pi_{3/2}]_c6d; 0_g^+$ 状態に共鳴した際に強いシグナルが観測されている。これは、これらの励起状態において何らかの解離過程が存在していることを示している。

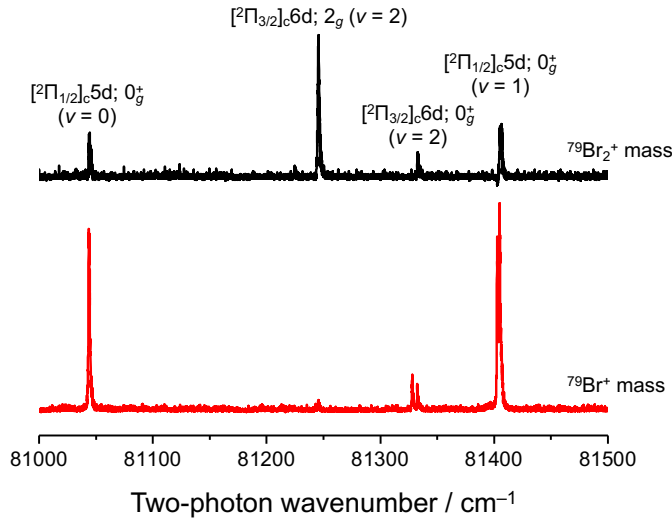


図 X. 二光子励起スペクトル（上段: Br_2^+ 検出、下段: Br^+ 検出）

Rydberg 状態における前期解離ダイナミクスを調べるため、MCP に対して 100 ns 程度の高圧パルスを印加して、解離生成した臭素原子の散乱イメージを測定した (図 X)。各イメージの右半分は数学的処理 (pBASEX 法) によって得られた断層図である。非共鳴レーザー波数においても画像中央に観測されている信号が検出されたことから、この中央部は非共鳴 3 光子 (以上) 吸収から発生した Br_2^+ カチオン (あるいは Br_2 の超励起状態) の解離に由来すると考えられる。 $^2\Pi_{1/2}c5d; 0_g^+$ 状態、 $^2\Pi_{3/2}c6d; 0_g^+$ 状態どちらの Rydberg 状態においても、2 つの異なる運動エネルギーを持つ等方的なリング (異方性パラメータ $\beta \approx 0$) が観測された。得られた画像を全角度にわたって積分し、動径方向の強度分布を求めたところ、図 X のようになった。

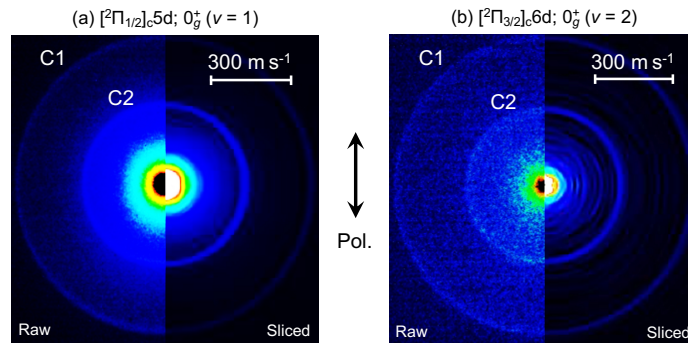


図 X. Br 原子の散乱イメージ (a) $^2\Pi_{1/2}c5d; 0_g^+$ 状態, (b) $^2\Pi_{3/2}c6d; 0_g^+$ 状態

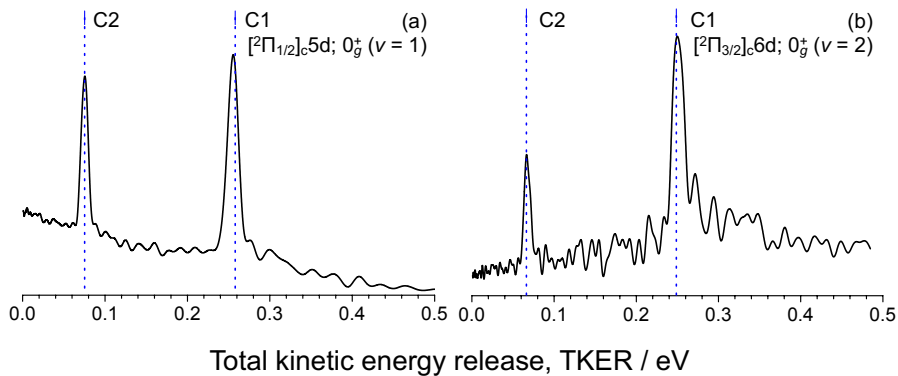
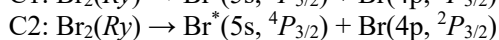
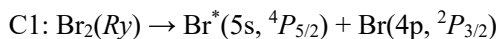


図 X. フラグメントの運動エネルギー分布 (a) $^2\Pi_{1/2}c5d; 0_g^+$ 状態, (b) $^2\Pi_{3/2}c6d; 0_g^+$ 状態

この運動エネルギー分布の解析から、 $[^2\Pi_{1/2}]_c5d; 0_g^+$ 状態および $[^2\Pi_{3/2}]_c6d; 0_g^+$ 状態から共通の解離限界（最低 Rydberg 配置）への前期解離過程



が存在していることが明らかとなった。この最低 Rydberg 配置への前期解離過程は以下の図 X に示すようなメカニズムで進行することが推定される。

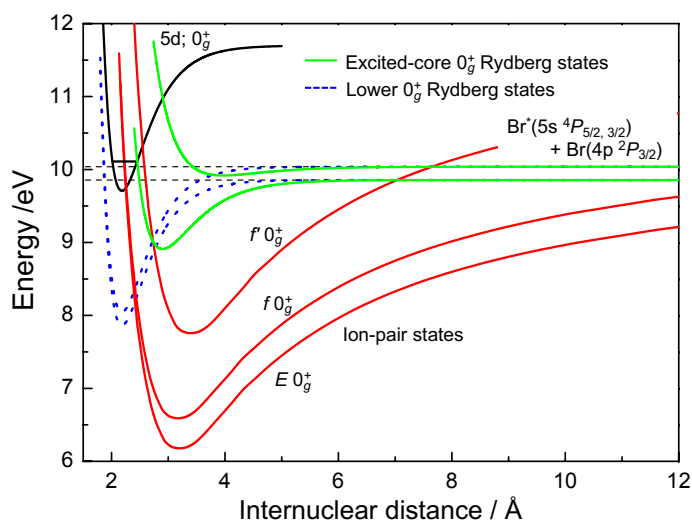


図 X. 前期解離過程に関与する電子状態のポテンシャルエネルギー曲線

励起された Rydberg 状態にある分子は、Rydberg/ion-pair 相互作用を通じてイオン対状態へ移り変わる。その後、核間距離の長い領域で他の Rydberg 状態（低エネルギー領域に存在する Rydberg 状態あるいは、イオンコアが励起された Rydberg 状態）との相互作用を通じて、 $\text{Br}^*(5s, ^4P_{5/2, 3/2}) + \text{Br}(4p, ^2P_{3/2})$ 限界へ解離する。イオン対状態は Rydberg 状態と比較して長い寿命 ($\sim \text{ns}$) を持っていることから、イオン対状態を経由する解離メカニズムのモデルは等方的な散乱像が得られた実験的事実を矛盾なく説明することができる。現在この研究成果を投稿論文として投稿中である。また、他の分子種、特に有機分子を対象としてその光解離過程の観測を行なっている。

(2) ハロゲン分子の電子励起状態における構造論と反応ダイナミクス

量子状態選別散乱イメージングとは相補的に、電子励起状態における分子構造および反応過程を蛍光検出をベースとした手法を用いて観測した。主要な研究成果としては以下の4つの項目が挙げられる。なお、これらの研究成果は既に投稿論文として報告済みである。

- 1: ハロゲン分子 ($\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$) のイオン対状態の蛍光寿命と自己消光定数の決定 (*Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **271**, 107722 (2021))
- 2: 塩素分子のイオン対状態間自然放射増幅光の観測 (*Journal of Molecular Spectroscopy*, **380**, 111513 (2021), **Cover Art** に選定)
- 3: 一塩化ヨウ素分子 (ICl) の $f' 0_g^+$ (1D_2) イオン対状態および $H' 1$ (1D_2) イオン対状態の分光学的解析と、価電子状態への遷移双極子モーメント関数の決定 (Hoshino *et al.*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **277**, 107992 (2021), Hoshino *et al.*, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **387**, 111644 (2022))
- 4: ヨウ素分子の 2_u (1D_2) イオン対状態における、希ガス原子との反応速度の決定とそのメカニズムの推定 (Hoshino *et al.*, *ACS Omega*, **7**, 3605 (2022))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hoshino Shoma, Yamamoto Oji, Abe Rin, Nishimichi Daichi, Nakano Yukio, Ishiwata Takashi, Tsukiyama Koichi	4. 巻 271
2. 論文標題 Radiative lifetimes and self-quenching rate constants of the ion-pair states of halogen molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer	6. 最初と最後の頁 107722-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jqsrt.2021.107722	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 Hoshino Shoma, Yamamoto Oji, Tsukiyama Koichi	4. 巻 380
2. 論文標題 Laser induced amplified spontaneous emission between the ion-pair states of Cl ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 111513-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jms.2021.111513	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 Hoshino Shoma, Alekseev Vadim A., Ishii Kento, Tsukiyama Koichi	4. 巻 277
2. 論文標題 Electronic transition dipole moment function of the f' 0+ (1D ₂) - X ₁ + transition of ICl	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer	6. 最初と最後の頁 107992-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jqsrt.2021.107992	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 該当する
1. 著者名 Hoshino Shoma, Yamamoto Oji, Tsukiyama Koichi	4. 巻 7
2. 論文標題 Energy Transfer in the 2u (1D ₂) Ion-Pair State of I ₂ by Inelastic Collisions with Noble Gas Atoms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 3605~3612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06185	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 Araki Mitsunori, Sato Takeru, Oyama Takahiro, Hoshino Shoma, Tsukiyama Koichi	4. 巻 796
2. 論文標題 Gas-phase CH-Overtone band spectra of methyl acetate and ethyl acetate via incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139568-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139568	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 Hoshino Shoma, Yamamoto Oji, Sakamoto Aoi, Shibuya Kosuke, Tsukiyama Koichi	4. 巻 387
2. 論文標題 Optical?optical double resonance study of the H' 1 (1D2) ion-pair state of I35Cl: Rovibrational structure and electronic transition dipole moment function	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 111644-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jms.2022.111644	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13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 石井 健斗, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 イオンイメージング法による臭素分子のRydberg状態における光解離ダイナミックスの解明
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 武, 福田 生鵬, 荒木 光典, 小山 貴裕, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 キャビティー増幅吸収分光装置の開発と近赤外領域での伸縮振動高次倍音の検出
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 桜路, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 塩素分子の $F\ 0u+ (3P0) - E\ 0g+ (3P2)$ イオン対状態間のレーザー誘起自然放射増幅過程
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 桜路, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子の $H\ 1 (1D2)$ イオン対 状態の高分解能レーザー分光
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Oji Yamamoto, Shoma Hoshino, and Koichi Tsukiyama
2. 発表標題 Amplified spontaneous emission from the $F\ 0u+ (3P0)$ ion-pair state of Cl_2
3. 学会等名 The 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Izuru Fukuda, Mitsunori Araki, Takeru Sato, Takahiro Oyama, Shoma Hoshino, and Koichi Tsukiyama
2. 発表標題 Development of Cavity Enhanced Absorption Spectrometer Aiming to Measure Optical Absorption Bands of Interstellar Molecules
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 拓実, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 Rydberg原子からの赤外自然放射増幅過程
3. 学会等名 第21回分子分光研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 桜路, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子のH' 1 (1D2)イオン対状態の光-光二重共鳴分光
3. 学会等名 第21回分子分光研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 桜路, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 電子励起ヨウ素分子-希ガス原子間の電子移動反応
3. 学会等名 2020年日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井 健斗, 星野 翔麻, V. A. Alekseev, 武藤 由樹, 築山 光一
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子のf'イオン対状態における遷移双極子モーメント関数の実験的決定
3. 学会等名 2020年日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 拓海, 荒木 光典, 星野 翔麻, 築山 光一, 濱野 哲史
2. 発表標題 星間未同定吸収線におけるベンゾニトリルカチオンB-X電子遷移の可能性調査
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 桜路, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 ヨウ素分子のイオン対状態における衝突誘起エネルギー移動過程: 希ガス原子との電子移動反応
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井 健斗, 星野 翔麻, V. A. Alekseev, 築山 光一, 武藤 由樹
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子の f'_{0+} (1D2)イオン対状態の高分解能分光: 分光定数と遷移双極子モーメント関数
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 築山 光一, 星野 翔麻	4. 発行年 2021年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 336
3. 書名 紫外可視・蛍光分光法	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学築山研究室ホームページ
<https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/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
---------	---------