

令和 5 年 4 月 24 日現在

機関番号：32607

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18938

研究課題名（和文）配向分子の超高速荷電粒子イメージングによる分子内電荷移動反応過程の研究

研究課題名（英文）Ultrafast charged-particle imaging study of intermolecular charge transfer reactions using oriented molecular beams

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）：本研究は、一般の多原子分子が、光に励起されたあとのダイナミクスを、実時間かつ直接的な原子空間分布測定によって追跡する手法を開発し、分子の動力学研究に応用するものである。多原子分子の運動、もしくは瞬時的な構造や配向を規定するには、2つ以上の原子核の相対位置を測定する必要がある。本研究では、多方向からの撮影を可能にする新規イメージング装置の開発に成功し、多原子系の代表であるキラル分子の光誘起ダイナミクスの実時間観測を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超高速な分子の運動を、原子核のレベルで明瞭に可視化することは、分子の動的挙動の理解に直結するとともに、分子の効率的な利活用や設計につながるため、物理化学の大きな目標の一つである。しかし、多原子分子の多次元的な運動を可視化するには、大きな困難があった。本研究で開発した手法は、分子から放出される複数の原子イオンを任意の撮影角度で画像化するものであり、配向技術と組み合わせ、分子ダイナミクス研究への広い応用が見込まれるものである。

研究成果の概要（英文）：We developed a method to track the dynamics of photo-excited general polyatomic molecules through a full characterization of spatiotemporal patterns of molecular motions. To determine the motion or instantaneous structure and orientation of polyatomic molecules, it is necessary to measure the relative positions of two or more atomic nuclei. In this study, a new ion imaging setup was successfully developed to enable imaging from multiple directions. Real-time observation of the photo-induced dynamics of chiral molecules, which are representative of polyatomic systems, was achieved.

研究分野：物理化学

キーワード：反応動力学 イオンイメージング フェムト秒化学 波束ダイナミクス 波動関数 分子分光学

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。

### 1. 研究開始当初の背景

分子の光励起に伴う構造や配向の変化を直接的に可視化することは、分子の動的挙動や物性を真に理解し、利活用する基盤となる。しかし、多原子分子における多次元な原子核の動きを、波動関数のレベルで明瞭に可視化した例は極めて限られている。近年の超短パルスレーザーや周辺技術の発展により、分子運動の時間スケールであるフェムト秒やピコ秒のダイナミクスを追跡することは可能になりつつある。しかし、そうした研究のほとんどは、スペクトルの時間変化としてダイナミクスを観測しており、直接的に原子核の動きに対応付けることは難しい。近年発達の進む、電子線パルスや X 線自由電子レーザーをもちいた回折法も有用と期待されているが、水素などの軽元素の検出効率が低く、化学的に重要な有機分子などの系への適用は容易ではない。また、空間的にランダム配向の分子アンサンブルを扱う場合が多く、平均化の効果が情報が失われうることも課題であろう。汎用的で、高い感度と時空間分解能をあわせもつ分子運動観測法を提案することは、希求され続けている課題といえる。

### 2. 研究の目的

研究代表者は 2 原子分子や直線分子に対して、超短パルスで励起した回転波束に対する時間分解・高解像度・高スループット画像観測を達成しており、回転波束中の整列配向ダイナミクスや、その中でみられる波の動きとしての波束ダイナミクスを可視化することに成功している。このような高精度観測を一般の分子系に適用することができれば、明瞭な観測だからこそ得られる知見をもとに、分子の理解や利活用が深まるはずである。本研究では、他原子分子系の光誘起ダイナミクスを、実時間かつ原子の動きレベルで可視化する手法の開発と、実際の分子系への適用を目的とした。

### 3. 研究の方法

観測に用いた手法はクーロン爆発イメージングと呼ばれるもので、超短パルス照射で分子から生じた原子イオンを画像検出するものである。イオン検出は高感度な手法であり、軽元素にも何の支障もなく適用することができる。そのため、汎用的なイメージング法を開発を目指す本研究でも採用することとした。

一般に、非直線の多原子分子の瞬間的な構造や配向を規定するには、分子中の複数の原子の位置を測定する必要がある。また、一般の分子には複数の原子種が含まれている。そのため、複数の質量電荷比のイオンの画像を撮像することが、本研究の目的達成の第一条件となる。また、分子のランダム配向による複雑化を解消する手法の一つに、配向分子線を用いる手法があげられる。分子軸の 1 つ、または 3 つすべてを空間的に配向または整列させることで、空間的な平均化を避けての観測が可能となる。分子の整列や配向には、静電場や光電場が用いられるが、電場ベクトルを含む平面、およびそれと直交する平面での画像観測をすることで、効率的に空間配向や構造の情報が求められる。そのような、2 つの角度での撮影を 1 回の測定、パルス照射で達成した例はなく、本研究で開発を行う。

本研究で新しく提案するイオンイメージング装置の概略図を図 1 に示す。図 1(a)は、研究代表者が独自に開発し、2 原子分子の回転波束や波動関数の高精度キャラクタリゼーションに応用してきた装置である。本研究ではこの装置に、複数のイオン種を自在な方向から観測する機構を導入する。図 1(b)が装置概略である。対象分子の例として、酸化プロピレン分子のクーロン爆発過程の場合を示している。クーロン爆発では多種の原子イオンが生じるが、分子骨格の情報をもち、重原子(炭素や酸素)の同定を試みる。放出された炭素イオンは、分子骨格の C-C-C 軸の情報をもっており、光電場による整列や光誘起ダイナミクスの多くでは、この軸が最大の配列配向を示す。そのため、炭素イオンの検出を、光電場と平行なカメラによって撮像することが理想的である。図 1(b)のカメラ 1 は、撮像面が任意のレーザー偏光に平行になるように設計されており、既存の図 1(a)同様に、最適撮影角度による高解像度イメージングが可能になる。一方、炭素イオンの測定だけでは、C-C-C 軸のまわりで酸素原子が動く成分を読み取ることができない。酸素の動きは炭素軸にほぼ直交するとみなせるため、カメラ 1 とは直交する方向でカメラ 2 を設置する。炭素イオンと酸素イオンは質量が異なるため、撮像のための高電圧印加をパルス化し、タイミングを最適化することで、炭素、酸素のそれぞれのイオン画像を取得することができる。この装置を、フェムト秒多重パルス光学系と組み合わせ、多原子分子ダイナミクスの観測を行った。

### 4. 研究成果

多原子分子の代表として、上述の通り、酸化プロピレンを取り上げ、その光誘起ダイナミクスを、クーロン爆発で生じる炭素イオン、酸素イオンの時間発展としてとらえる実験を行った。まず超音速分子線中で回転冷却された酸化プロピレンに対し、2 つの、時間的に遅延し、偏光面が互いに 45 度ずれた直線偏光パルスを照射し、酸化プロピレンの一方向回転ダイナミクスを誘起した。この過程において、古典的には、分子の C - C - C 軸が偏光面内を一方向に回転し、その C - C

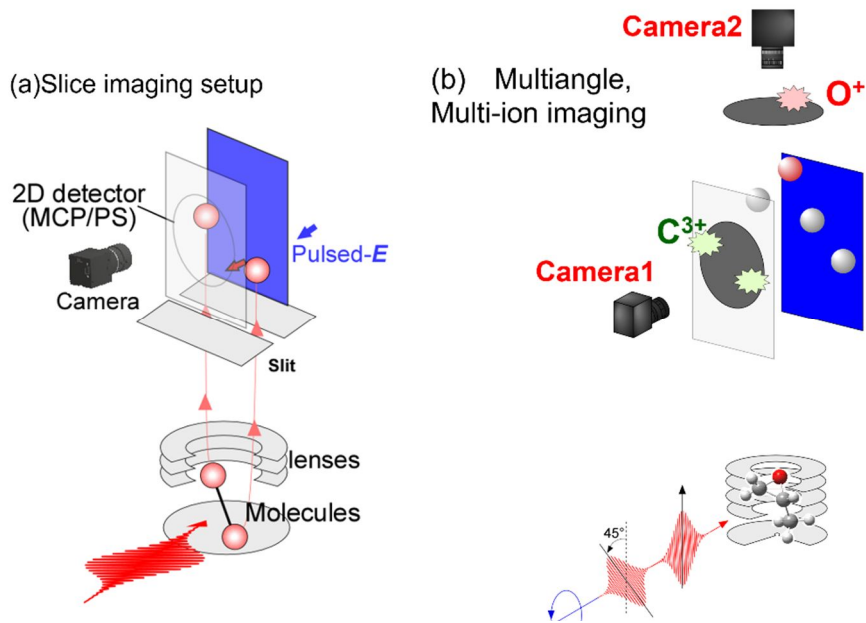


図 1 新規イオンイメージング装置の概略図。(a) 研究代表者独自の断層画像観測装置。(b) 新規に開発する多種イオン多重アングルイオン画像観測装置。

- C 軸の周りを酸素原子が回る描像となる。

回転ダイナミクスの観測するため、図 1b のカメラ 1 で炭素イオンの空間分布（角度分布）を測定した結果を図 2 に示す。図 2 上下はそれぞれ、酸化プロピレンの S 体および R 体の場合に対応する。いずれの場合も、時刻ゼロ以前の、回転励起パルス照射前は等方的な分布をしており、パルス照射後は、角度分布の最確値が時間とともに増える方向に変化している様子が、図中の右肩上がりの縞模様でしめされている。炭素イオンを見る限り、S 体と R 体の結果は、信号強度の揺らぎ程度であり、ダイナミクスとしての差はみられなかった。

ダイナミクスのより完全な観測のため、カメラ 2 の結果を同様に解析した。図 3 に酸素イオンの画像から求めた配向度の時間変化を示す。パルス照射時刻付近はノイズが激しく、判断が難しいが、20 ps 程度以降は、R 体と S 体の結果が鏡像的になっていることが見て取れる。特に時刻 40ps や 80 ps といった、分子回転周期に対応するタイミングでこうしたエナント選択的配向が観測された。図 2 の結果と複合的に考えれば、配向度最大の瞬間の分子の整列度が評価できるため、1 方向観測で得られる以上のダイナミクスに関する情報が得られたことになる。このように、多種イオンの多方向からの測定

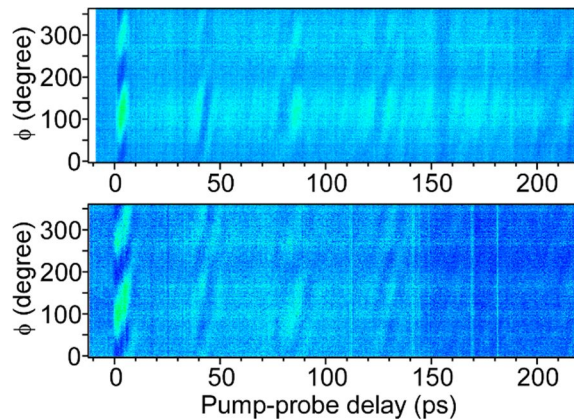


図 2 多重アングルイメージング装置（図 1b）のカメラ 1 で撮影した炭素イオンの角度分布の時間発展。(上)S-酸化プロピレン、(下)R-酸化プロピレン。

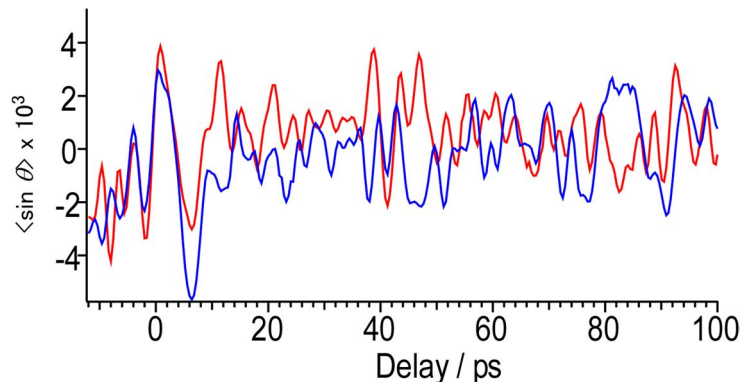


図 3 酸素イオン画像から求めた、酸素の配向度（レーザー進行方向を 0 度）の時間変化。青が S 体、赤が R 体に対応。

を始めて成功させた。本装置は、多様な整列配向制御法との組み合わせが可能であり、静電ディフレクターや、2波長位相制御合成光による配向制御をしたうえで同様の実験をすることで、配向度の上昇やダイナミクスの精密解析も可能になっていく。現在様々な系への適用を進めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Ikeda Dai, Mizuse Kenta, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 107
2. 論文標題 Direct imaging of the hyperfine depolarization in electronically excited NO molecules	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 43116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.107.043116	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 Ohshima Yasuhiro, Tobata Yuya, Mizuse Kenta	4. 巻 803
2. 論文標題 Rotational wave-packet imaging spectroscopy of the ethylene dimer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139850 ~ 139850
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2022.139850	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 Mizuse Kenta, Sato Urara, Tobata Yuya, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Rotational spectroscopy of the argon dimer by time-resolved Coulomb explosion imaging of rotational wave packets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 11014 ~ 11022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP01113A	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21件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 14件）

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プロピレン二量体の回転分光
3. 学会等名 第22回分子分光研究会
4. 発表年 2022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プロピレン二量体の回転分光
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Dai Ikeda, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Imaging Hyperfine Depolarization of Electronically Excited Nitric Oxide
3. 学会等名 Free Radical Symposium 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Nikaido, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Population control of torsional vibration in biphenyl derivatives using wave-packet interference
3. 学会等名 第37回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Tobata, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Rotational spectroscopy of propylene dimers by time-resolved Coulomb explosion imaging
3. 学会等名 3rd International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柿崎 依里, 水瀬 賢太, 佐藤 うらら, 戸畑 佑哉, 石川 春樹, 大島 康裕
2. 発表標題 クーロン爆発イメージングを用いたクリプトンダイマーの回転分光
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水瀬賢太
2. 発表標題 分子振動・回転波束ダイナミクスの高精度イメージングと分光応用
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenta Mizuse
2. 発表標題 Pure rotational spectroscopy of rare gas dimers based on rotational wave packet imaging
3. 学会等名 75th International Symposium on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Mizuse, Y. Tobata, E. Kakizaki, N. Hosokawa, Y. Ohshima
2. 発表標題 Development of molecular movie-based high-resolution spectroscopic technique for molecular complexes and ionic species
3. 学会等名 Symposium on Next Generation Astrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenta Mizuse
2. 発表標題 Rotational and vibrational wave packet imaging spectroscopy of molecular clusters
3. 学会等名 4th International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Mizuse
2. 発表標題 Direct imaging of rotational wave packets in molecular clusters and chiral molecules
3. 学会等名 26th International Workshop on Theory for Attosecond Quantum Dynamics (IWTAQD)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022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誘導体におけるねじれ振動波束の生成・制御
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 Kenta Mizuse, Yuhei Oyagi, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Rotational wave packet imaging spectroscopy of methane dimer
3. 学会等名 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 Nikaido Makoto, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Coherent control of torsional vibration in biphenyl derivatives by impulsive stimulated Raman scattering
3. 学会等名 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2021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不飽和炭化水素二量体の回転分光
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 馬 顔玉, 佐々木 徹, 中村 雅明, 水瀬 賢太, 大島 康裕
2. 発表標題 レーザー分光および量子化学計算によるベンゼン-水素クラスターにおける結合エネルギーの決定
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 Kenta Mizuse
2. 発表標題 Rotational wave packet imaging of molecular clusters and chiral molecules”
3. 学会等名 Kick-off International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on “Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules” (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuya Tobata, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Rotational spectroscopy of unsaturated hydrocarbon clusters by time-resolved Coulomb explosion imaging
3. 学会等名 Kick-off International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Nikaido, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Experimental and theoretical study on population control of torsional vibration in biphenyl derivatives using ultrashort laser pulses
3. 学会等名 Kick-off International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yanyu Ma, Toru Sasaki, Masaaki Nakamura, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima
2. 発表標題 Determination of binding energies in the benzene-H <sub>2</sub> van der Waals complex by laser spectroscopy and quantum chemical calculation
3. 学会等名 Kick-off International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenta Mizuse
2. 発表標題 Rotational wave packet imaging of molecular clusters and chiral molecules"
3. 学会等名 2nd International Symposium on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/>  
<https://researchmap.jp/70613157>

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