

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20529

研究課題名(和文)量子状態選別および空間配向制御を利用した異核二原子分子の回転制御

研究課題名(英文)Rotational Control of heteronuclear diatomic molecule using state-selection and spatial orientation

研究代表者

中村 雅明(Nakamura, Masaaki)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：90909384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：異核二原子分子、一酸化窒素の状態選別と配向制御、さらに回転制御を行うためのシミュレーションと装置の開発を行った。他の分子も含めた実験結果との比較により、シミュレーションの精度が増し、また一酸化窒素分子の状態選別のためには実験装置のサイズをすこし大きくすることが必要であることがわかるなど、実験と相補的な役割を果たすレベルに到達した。実験装置の開発については、一部の物品の入手が遅れるなどのトラブルもあったが、実験の要となるイオン画像観測に必要な機材が揃った。現在は装置の延伸も含めて装置の組み立てが進んでいる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、レーザー技術の発展により分子の量子力学的な時間発展ダイナミクスを捉えることが可能になってきており、当研究室では分子回転の時間発展を可視化することに成功している。ただし、光を用いた分子回転制御は光電場の対称性から基本的に分子の軸方向は制御できても完全な配向を制御できない。これは例えば一酸化窒素のN側とO側の区別がつかないことに対応する。本研究ではシュタルク状態選別器をつかうことにより、配向を含めた回転ダイナミクスの可視化を目指す。分子配向は化学反応において重要な要素であるにもかかわらず、実験的に制御することは極めて難しい。本研究の成果は精密な化学反応制御の発展の一助となると期待される。

研究成果の概要(英文)：An experimental setup and a simulation program have been developed for state-selection, spatial orientation control, and rotational direction control of a heteronuclear diatomic molecule nitric monoxide. The accuracy of the simulation program has been modified by comparing experimental results with a few molecules to suggest a need of extension of the current vacuum chamber. Additionally, necessary equipment for the ion imaging have been already purchased although a part of those delivery dates has delayed accidentally. The experimental setup is being assembled currently.

研究分野：物理化学

キーワード：状態選別 配向制御 分子回転制御

1. 研究開始当初の背景

分子の運動を可視化し、さらには制御することは自然科学の微視的な理解のために重要な課題であり、究極的には化学反応の制御という化学者の夢につながっている。理論的には量子力学の目覚ましい発展によって微視的な分子の振る舞いに関する理解が進んでいる。他方で、実験的にもレーザー技術の発展により、分子の量子力学的な時間発展ダイナミクスを捉えることが可能になってきている。この分子運動の可視化や制御の研究に関しては世界的な競争が始まっており、当研究室でも分子の極短パルスレーザーをもちいた **pump-probe** 法や独自の画像観測法により、分子の回転波動関数の可視化や一方向回転の励起などの先進的な研究を発表している。

例えば、当研究室の分子が一方向に回転している様子を画像観測した研究では他グループによる類似の報告よりも構造の顕著な、すなわち情報の多い結果を得ることに成功した。この成功の一因として超音速分子線をつかって数 K 程度まで分子を冷やした点が挙げられる。真空中に気体分子を噴き出すことで、断熱的な膨張を経て極低温まで冷却することができる。その結果、分子の量子状態分布は最低エネルギー準位付近に集中し(図 1)、ごく限られた始状態からコヒーレントな分子回転を励起したためにより明瞭な画像が得られた。

ただし、超音速分子線技術自体は有用な手法であるが、冷却による方法のみでは統計力学的な機序に頼って分子の始状態を制限するために、常に最低準位が有利になり他の準位を選択的に得ることはできない。もし分子の始状態を選択的に準備する方法があれば、より明瞭な分子運動ダイナミクスの観測を可能にし、さらに高度な分子運動制御の基礎となる。

分子の回転状態選別は古くから研究があり、シュタルク効果を利用した状態選別器が有名である。この技法自体は電気双極子か磁気双極子かの違いこそあれども、実験的量子力学研究の有名なマイルストーンであるシュテルン=ゲルラッハの実験と類似の原理に基づいており、すでに成熟したものとみなすことができる。単純な二原子分子のような対象であれば、単一の回転量子状態を選択することも可能であり、分子の回転波動関数の観測あるいは運動制御の研究に関して有用な手段となりうる。(図 2)

さらに、以前の研究ではコヒーレントな分子運動の観測のために極短パルスレーザーを用いた分子配列を用いていた。これは光の電場による撃力的なトルクを加えることで、ある時間に分子軸が同じ方向にそろう、という現象である。このような光を用いた方法でも分子軸を配列させることはできる。しかし、異核二原子分子、たとえば一酸化窒素 NO の O 原子側、N 原子側といった違いを区別することはできない。対してシュタルク効果を用いた方法では、この分子の向きの違いに相当する量子状態もまた選別の対象となるために、分子の向きも区別した分子配向が可能となる。すなわちこれは過去の研究の単なる改良ではなく、本研究の推進によって実現する全く新しい観測結果、すなわち N 原子と O 原子の区別をつけた分子回転の観測が可能となることを示唆する。

2. 研究の目的

本研究では対象分子として一酸化窒素(NO)をつかい、その回転状態選別、空間配向制御、さらにその分子が一方向に回転する様子を、クーロン爆発画像観測法を用いて可視化することを目指す。

3. 研究の方法

1. 一酸化窒素分子の単一回転状態選別を行い、統計的な分布とは全く異なる状態分布を達成する。これは不均一電場を通過した分子の軌道が曲がっていること、さらにそれがシミュレーションと一致していることから確認できる。あるいは共鳴多光子イオン化法のように状態選択的な観測方法によっても確認できる。
2. 状態選別した一酸化窒素分子を量子化軸となる電場の中に導き、空間的に配向しているこ

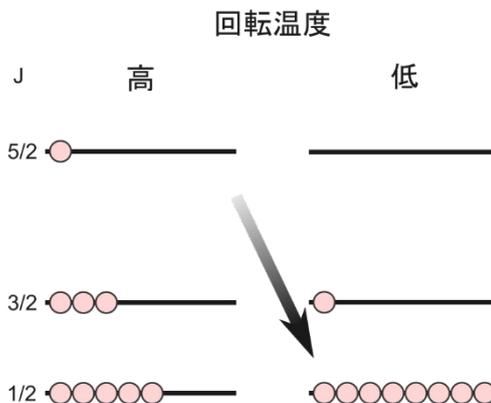


図 1 冷却による始状態の制限

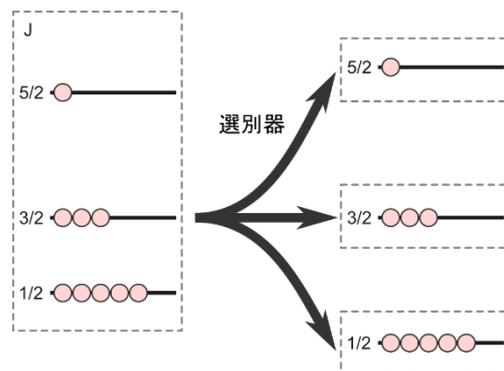


図 2 シュタルク効果を用いた状態選別

とを確認する。分子が空間配向していることはクーロン爆発画像観測法によって酸素原子イオンと窒素イオンの解離生成物散乱分布を観測することによって確認できる。

- 空間配向した分子に配向軸からすこし傾けた直線偏光の光を入射し、非共鳴ラマン散乱過程により分子の一方方向回転を励起する。さらに遅れて入射させるイオン化光によってクーロン爆発を引き起こし、各解離生成物の散乱分布を観測する。イオン化光の遅延時間を掃引する pump-probe 観測により分子の回転する様子を可視化する。

4. 研究成果

実験装置については必要な物品の納入が遅れたために現在も組み立て作業が続いている。真空チャンバーについては、画像観測部分を除いてすでに動作しており、 3.0×10^{-9} Torr (2.7×10^{-7} Pa) の真空度に到達している。これは計画の開始時期に比べて一桁程度よい真空度であり、真空ポンプの修理と真空チャンバー分解・整備によって実現した。

画像観測システムはまだ稼働していないが、通常イオン強度観測をつかった予備実験としてナノ秒パルス波長可変紫外レーザーを使った共鳴二光子イオン化スペクトルの測定を行った。使用した試料ガスは NO ガスをヘリウムガス (He) で約 3% の濃度に希釈したものをを用いた。図 3 に示す結果はレーザー波長の選択により NO 分子を各回転状態に関して状態選択的に観測ができていていることを示している。このような状態選択的の検出法は状態選別器の確実な動作確認の手段として有用である。状態選別器は各回転状態にある分子を空間的に分離するため、その機能が期待通りに働いていればイオン化レーザーを空間的に移動することが異なる回転状態を観測することに対応することとなる。すなわち、状態選別器の動作確認のためにはあるレーザーの検出点においてスペクトルを測定し、特定の始状態に由来するピークのみが観測されることを確かめればよい。なお、得られたスペクトルから分子の回転温度を計算すると約 30 K と超音速分子線としては比較的高温を示す結果を得たが、これはスペクトルの一部が飽和効果によって強度が正しく反映されていないことに起因すると思われる。

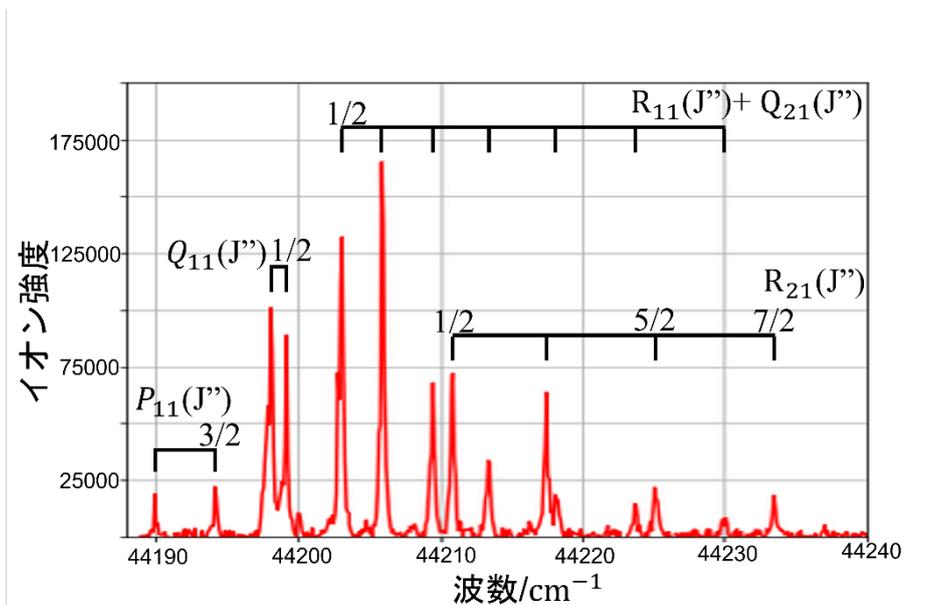


図 3 NO ($A, J' \leftarrow X, J''$) の共鳴二光子イオン化スペクトル

続いて、同じ試料ガスを用いて上に記述したような状態選別器の動作確認を行った。しかし、結果として状態選別を確認できなかった。これは He で希釈した場合の分子線の速度が速すぎて、状態選別器が十分に作用しなかったためと考えられる。He 希釈を選択したのは回転温度の効果的な冷却を狙ったものであったが、状態選別が難しいのであれば条件を変えざるを得ない。これについては希釈に用いるガスをより重いものに変えればよい。入手性やコストの観点からアルゴンガス (Ar) の使用が有力となる。

あるいは対象とする分子を NO よりも大きな作用を持ちうる分子に変更することも考えられる。シュタルク状態選別器との作用は分子の永久双極子が大きいほど大きくなる。この点においてはヨウ化メチル (CH_3I) は NO の約 10 倍の永久双極子をもつため有力な候補といえる。ただし、ヨウ化メチルの回転スペクトルの測定は容易ではなく、NO と同じ方法はとれない。状態選別器の動作に関してはより正確なシミュレーションを要求されると考えられる。

回転状態選別に関しては実験装置の配置の検討や動作検証の目的でシミュレーションとの比較が不可欠となる。使用しているプログラムは以前の課題 (シュタルク効果を用いた分子クラスターの空間的分離とその分光学的研究、研究課題番号 20J01021) で実装されたものであるが、

並行して行っているアンモニアを用いた状態選別実験の結果をうけたフィードバックにより性能が向上している。NO に関しては実験の結果を受けて Ar で希釈したガスをもちいた場合に近くなるよう条件を設定してシミュレーションを行った。実験装置の構成要素およびその配置は図 4 に示すとおりになっている。

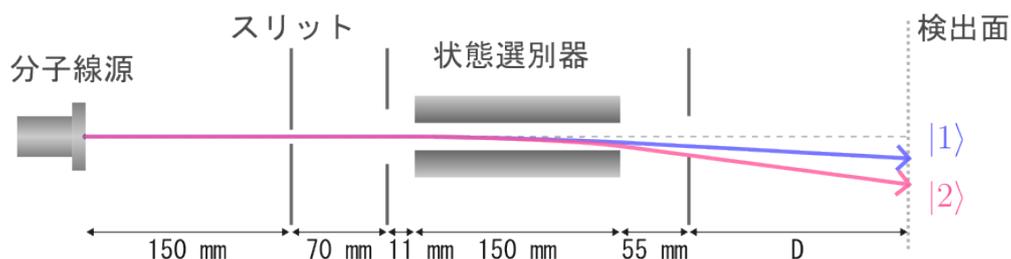


図 4 シミュレーション上の装置モデル

図 4 の上下が実験室固定座標系における鉛直方向となっており、状態選別器を通過する分子はその回転状態に応じて鉛直方向に飛行軌道を曲げる。すなわち鉛直方向に検出点を移動することで検出する回転状態を選択することができる。NO 分子の回転状態の中でも $|J, \Omega, M\rangle = |1/2, 1/2, 1/2\rangle$ は回転基底状態であり、超音速分子線のような低温条件下で分布が多く、また状態選別器による偏向作用も比較的大きい。この状態について行ったシミュレーションの結果が図 5 である。橙色の線は偏向しない分子の分布を、青色の線は偏向した分子の位置分布を表す。右と左の図はそれぞれ、図 4 に示される距離 D を 160 mm および 460 mm に設定した場合の結果を表す。距離 D を現在の装置と同じく 160 mm に設定した左の図から、検出された NO の空間分布のピークが 0.5 mm ほどシフトしていることがわかる。この結果より確かに実験的に偏向することが示された。しかし、通常数十～数百 μm と見積もられるレーザーの集光径に対しては同程度しかピークがシフトしていない。この分離能は十分とは言えないのでより分離を進めるために真空チャンバーの延伸を仮定してシミュレーションを行う。距離 D を 460 mm にしたシミュレーションの結果が図 5 右図である。距離 D を単純に伸ばすことにより、ピークの偏向距離がおおきくなっており分離能が改善したことがわかる。この装置の延伸も近日中に実施予定である。

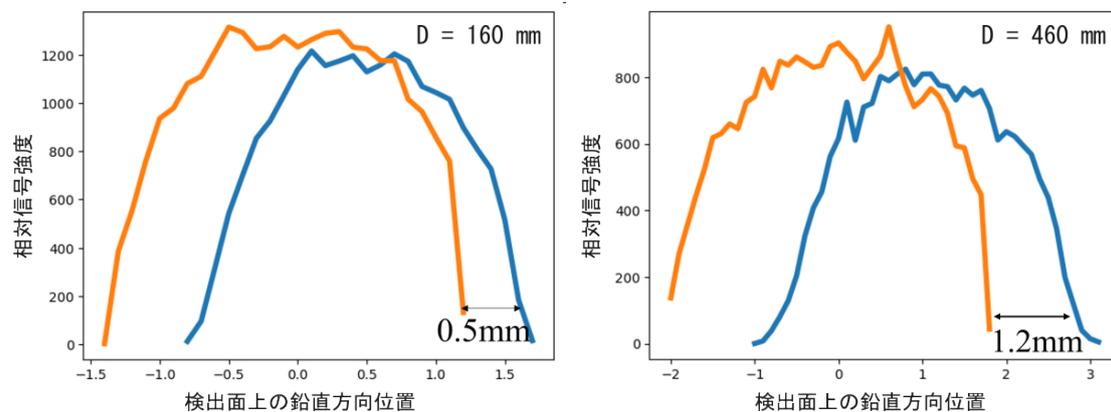


図 5 シミュレーションの結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 齋田涼太, 上野一樹, 中村雅明, 大島康裕
2. 発表標題 Development of Coulomb Explosion Imaging Apparatus Equipped with Molecule-Deflection Quantum-State Selector
3. 学会等名 第37回化学反応討論会（国際学会）（国際学会）
4. 発表年 2022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
---------	---------