

研 究 報 告 書

「超高速電荷マイグレーションによる反応制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 沖野 友哉

1. 研究のねらい

化学反応は物質内の電子の運動によって駆動されるため、反応素過程を理解および制御するためには、電子の運動を実時間で観測および制御する必要がある。現時点で、究極の時間分解能を有するアト秒パルスは、短波長領域における超広帯域光であり、分子の複数の電子状態をコヒーレントに励起し、電子状態の重ね合わせ状態を生成することができる。このことは、分子の本来のもつ電子分布に大きな擾乱を与えることが可能であることを意味し、分子内の核が動く前に電子相関に起因する電荷移動過程である電荷マイグレーション過程を誘起することで電子分布を動的に変化させ、電子分布の変化に追従して誘起される化学結合の組み換えや切断過程を制御する可能性を示唆している。しかしながら、従来のアト秒光源を用いた研究においては、励起もしくはプローブ過程で非摂動的な光と分子の相互作用が含まれていたため、反応に関与する電子状態の特定が難しく、反応機構の解明および反応制御につながるには十分には至っていない。

本研究課題では、適度な中心波長とスペクトル帯域および時間幅を有した真空紫外～極端紫外領域のアト秒パルスと、生体分子の運動量画像観測までに対応する新規運動量画像法を用いたアト秒非線形フーリエ分光法を用いることで従来の問題を解決し、2 原子分子から生体分子までの分子内超高速電荷マイグレーション過程の解明およびそれを利用した化学反応制御を行う。

電荷マイグレーション過程を誘起および観測するためには、中性分子の電子励起状態における電子・核ダイナミクスと一価イオンの電子状態における電子・核ダイナミクスを観測することが必要であることから、フラグメントイオンの運動量画像を観測量とする。一般に、分子サイズが大きくなるにつれて生成するフラグメントイオンの種類が増加し、計測時間の増加や信号雑音比の低下につながるため、対象とする分子から生成する全フラグメントイオン種の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運動量画像法の開発を行う。また、2 原子分子のみならず、アミノ酸・タンパク質を含む生体分子における電荷マイグレーション過程の観測を可能とするため、生体分子を超高真空へ中性かつ解離することなく、ありのままの形で長時間導入することが可能な装置の開発を行う。

2. 研究成果

(1) 概要

高強度アト秒パルスを用いた多原子分子におけるポンプ・プローブ計測において不可欠となる、全フラグメントイオンの運動量画像が同時に観測することが可能なフラグメント分解運動量画像計測装置の開発を行った。イオンを検出する MCP/phosphor 検出器の phosphor の時間応答(約 100 ns)でフラグメントイオンの検出器への到達時間を復元することが可能とな

った。従来の運動量画像計測装置の有する高い空間分解能を保持することが可能な手法であるため、類似手法よりも高い空間分解能を確保することができている。

開発したフラグメント分解運動量画像計測装置を用いて、二酸化炭素分子の解離性イオン化過程を、高強度アト秒パルス列を用いたポンプ・プローブ計測で調べた。装置の設計通りに、全フラグメントイオンの運動量画像の同時観測を実現し、各フラグメントイオンの運動量画像のポンプ・プローブ遅延時間依存性から二酸化炭素分子の複数の振動モードに対応する振動波束の時間発展の観測に成功した。

アミノ酸分子やタンパク質分子のように蒸気圧が低く熱分解しやすい分子において、電荷マイグレーション過程の実時間追跡を行うためには、中性状態かつフラグメント化しない状況で真空中に導入する手法の確立が必要であった。レーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子の真空導入装置の開発を行った。レーザー誘起音響脱離が起こる条件を見出したのち、速度投影型運動量画像計測装置のリペラー電極部にアミノ酸分子の真空導入装置を組み込んだ。反応を誘起および観測するためのレーザー光はリペラー電極近傍を通過するため、リペラー電極をアミノ酸分子が脱離する金属薄膜そのものとする事で、脱離直後の場所で高い分子密度を保ちながらアミノ酸分子を真空導入することが可能となった。長時間の繰り返し計測に対応するために、薄膜を自動 XY 中空ステージに設置し、ラスタ走査することで薄膜を熱破壊することなくアミノ酸分子を真空中に供給し続けることが可能にした。

電荷マイグレーション過程を中性分子の電子励起状態または一価イオンの電子状態において誘起するために真空紫外領域から極端紫外領域に中心波長を有する波長可変高次高調波の発生を目的に可視および近赤外における数サイクルパルス発生光源の開発を行った。

(2) 詳細

研究テーマ A「フラグメント分解運動量画像計測装置の開発」

従来のイオン運動量画像計測装置では、最終段で用いる 2 次元イメージセンサーが時間分解能を持たないため、観測されるイオン運動量画像は全フラグメントイオン種の運動量画像の重ね合わせとなり、イオン種の情報を失う問題があった。運動量画像計測装置で用いられる MCP/phosphor 検出器からの蛍光強度を時間とともに単調に変調させ、変調度と飛行時間を一対一対応させることで、フラグメントイオンの飛行時間を復元できることに着目し、「フラグメント分解運動量画像計測装置」の開発を行った。各フラグメントイオンの運動量球のサイズに対応する時間広がりよりも高い時間分解時間分解能 (100 ns) でフラグメントイオンの飛行時間を復元することを目指した。

開発装置の構成を図 1(a)、(b)に示す。図 1(c)に示すように、飛行時間を方式(a)では強度比とタグ付けし、方式(b)では偏光角度とタグ付けを行った。本装置の鍵となる構成部品の一つは、透光性セラミックス

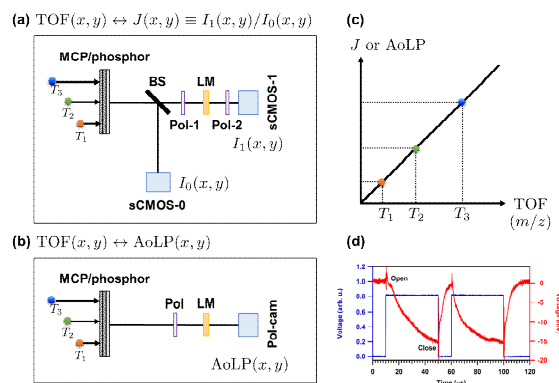


図1: フラグメント分解運動量画像法
(a) 飛行時間と強度比のタグ付け法、(b) 飛行時間と偏光角度のタグ付け法、
(c) 飛行時間の復元、(d) 電気光学空間光強度変調器の変調特性 (青: 駆動電圧、赤: 変調強度)
BS: Beam splitter, LM: 電気光学空間光強度変調器, Pol: 偏光子, Pol-cam: 偏光カメラ

PMN-PT を用いた電気光学空間光強度変調器であり、電圧を印加することで複屈折を生成し、光の偏光を回転させることが可能で、図 1(d)に示すように蛍光強度を時間とともに単調に変調させることが可能である。消光比が 100:1 以上、時間応答が $1 \mu\text{s}$ 以下を達成できるように、電極構造の設計を行った。方式 (a)では、蛍光強度をビームスプリッターで 2 分割し、片方を参照画像とし、変調器透過側を信号画像とする。信号画像と参照画像の強度比より、各画素におけるフラグメントイオンの飛行時間を復元する。一方、方式(b)では、偏光カメラを用いて電気光学空間光強度変調器で与えられるフラグメントイオン種ごとの偏光角度を直接計測することで、各画素におけるフラグメントイオンの飛行時間を復元する。

フラグメント分解運動量画像計測装置の原理実証として、高強度アト秒パルス列照射時に二酸化炭素(CO_2)分子から生成する全フラグメントイオンの運動量画像の同時計測を行った。PMN-PT 空間光強度変調器の時間応答は図 2(a)に示す通りで、フラグメントイオン C^+ , O^+ , CO^+ の飛行時間と透過光強度を一对一对応させるに十分である。図 2(b)は、強度比分布の検出器の中心からの距離依存性を示したもので装置の応答関数に対応する。この応答関数を考慮することによって、図 2(c)に示す通り、一価イオン CO_2^+ から生成する全種類のフラグメントイオン C^+ , O^+ , CO^+ の運動量画像を分離計測することが可能であることを実証した。

さらに、ポンプ・プローブ計測を行い、 CO_2 分子の解離性イオン化過程の観測を行った。フラグメントごとに異なる運動量分布のポンプ・プローブ遅延時間依存性が観測され、 O^+ と CO^+ の生成には、主に対称伸縮振動モードの励起が関与していることが明らかとなった。すなわち、一価イオンの $B^2 \Sigma^+_{g,u}$ 状態に生成した振動波束の時間発展をプローブ光で $C^2 \Sigma^+_{g,u}$ 状態に励起し解離過程を誘起し観測したことに対応する。一方、 C^+ の生成過程では、対称伸縮モードに対応する周波数成分に加えて、非対称伸縮モードおよび変角モードに対応する運動量分布の遅延時間依存性が観測された。これは、 C^+ の生成を伴う解離過程が直線型から屈曲型への分子構造変形を経て誘起されていることを示唆している。

複数種のフラグメントイオンの運動量画像を同時に観測することは、特に低繰り返しのアト秒光源を利用する場合に有用であり、計測時間の短縮、光強度等の経時変化の影響を最小化することが可能な計測装置が開発できたことを意味する。

研究テーマ B「レーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子の真空導入」

アミノ酸分子は一般的に蒸気圧が低く、加熱によって熱分解する。そのため、通常の気相実験で用いられるパルスバルブとスキマーを用いた分子線として真空中に導入する手法を用いることができない。本研究では、中性かつフラグメント化を回避し真空中に蒸気圧が低い分子を導入することが可能である手法として知られているレーザー誘起音響脱離法を用いてアミノ酸分子の真空導入装置の開発を行った。

また、アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測においては、光子エネルギーが分子のイオン化エネルギーよりも高いため、1 光子吸収であらゆる分子がイオン化するため、超高真空

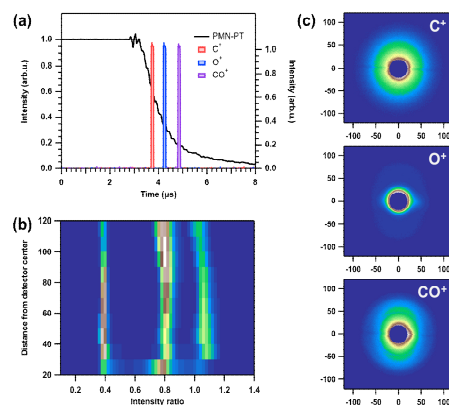


図2: CO_2 分子の運動量画像の同時計測
(a) PMN-PT空間光強度変調器の時間応答とフラグメントイオンの飛行時間
(b) 検出システム応答関数：強度比の検出器中心からの距離依存性
(c) フラグメントイオンの運動量画像

を達成できる速度投影型運動量画像計測装置にレーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子の導入装置を組み込んだ。

レーザー誘起音響脱離の誘起される条件を調べるために、図 3(a)に示す装置を製作し、残留ガス分析器を用いて、アミノ酸分子由来の信号に対応する分圧の時間変化を調べた。アミノ酸分子は溶液としたものを Ta 薄膜にスピコーターを用いて堆積させた。

Ta 薄膜の背面から波長 532 nm のナノ秒レーザー光を照射し、アミノ酸分子の脱離を誘起した。図 3(b)はグリシン分子の場合における脱離用レーザーのエネルギー依存性であり、レーザー強度の増加とともに脱離量が増加することが確認された。エネルギー1 mJ/pulse 以上では、薄膜に穴が開き計測が困難となることが明らかとなった。

レーザー音響脱離に必要な条件を見出したのち、図 3(c)に示す、超高真空対応の速度投影型運動量画像計測装置にアミノ酸分子導入部を統合した。Ta 電極部は、最大 1 kHz の繰り返し周波数での真空中に連続的に試料を導入することを可能とするため、リペラー電極として作用する金属薄膜を超高真空対応の中空 XY ステージ上に設置し、ラスタ走査を可能とした。これにより、同じ場所を脱離用レーザーが照射し続けることで誘起される、脱離量不安定化および薄膜の破壊を回避し、連続的に試料を真空中に導入することが可能となった。

真空紫外または極端紫外領域の高次高調波を光源とする場合、装置の到達真空度が悪いと、残留ガスが 1 光子吸収でイオン化し膨大なバックグラウンド信号となる。これを回避するために、超高真空対応の光学マウントおよび自動ステージを導入し、ベーク無しで、 10^{-7} Pa 前半の真空度に到達可能であることが確認された。

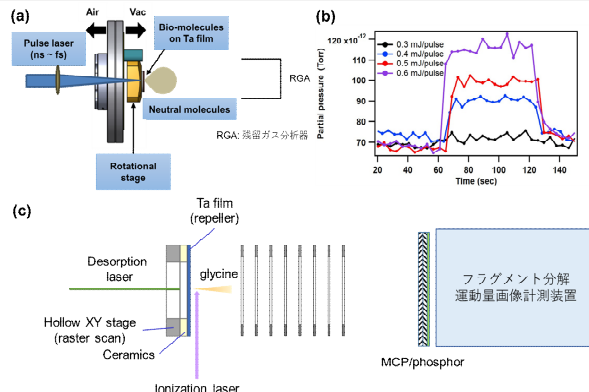


図3: アミノ酸分子の超高真空導入装置の開発
(a) レーザー誘起音響脱離法によるアミノ酸分子の脱離、(b) 脱離分子量のレーザー強度依存性、
(c) アミノ酸導入部の超高真空対応速度投影型運動量画像計測装置への統合

研究テーマ C「真空紫外から極端紫外領域で波長可変なアト秒パルスの発生」

電荷マイグレーション過程を中性分子の励起状態または一価イオンの電子励起状態で誘起するために、1 光子吸収で 2 価イオンが生成しない波長域 (60–160 nm) で波長可変なアト秒パルスの発生を目指し、光源の開発を行った。図 4(a)に示す通り、可視域 (500–800 nm) または、近赤外域 (1100–1500 nm) で数サイクルパルスが発生しその出力を用いたアト秒パルス発生を行う。図 4(b)に示す通り、近赤外域ではフィラメンテーション過程を用いて数サイクルパルスを発生するに十分なスペクトル帯域を得ることができた。

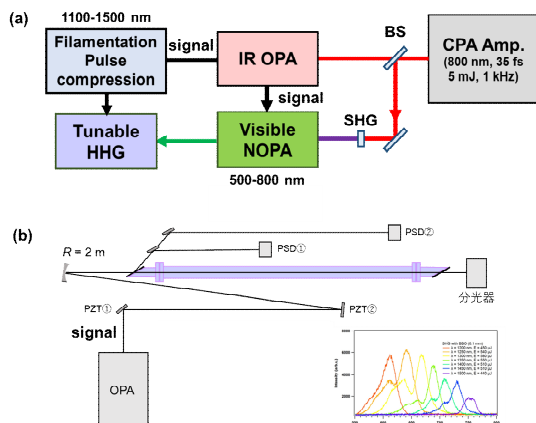


図4: 波長可変高次高調波の発生
(a) 発生スキーム、(b) フィラメンテーション過程を用いた信号光の広帯域化

3. 今後の展開

本研究課題では、高強度アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測で不可欠となるフラグメントイオン分解運動量画像計測法を開発した。現時点の時間分解能は、フォスファーの蛍光寿命および電気光学空間光強度変調器の時間応答による制限で約 100 ns であるが、高速電気光学空間光強度変調器の開発および高速蛍光体付き MCP 検出器の導入によって数 ns まで向上させる。これにより、全フラグメントイオン種の 3 次元運動量画像の同時計測を実現し、直線偏光以外のレーザー電場が円筒対称性を有さない任意の偏光を有する光源に対して、3 次元運動量画像の直接観測を可能とする。

また、アミノ酸分子には複数のコンフォーマーが天然に存在し、コンフォーマーによって分子内の水素原子の初期位置が異なるため、分子内の電荷移動過程が大きく異なってくることが近年の理論計算によって報告されている。すなわち、アミノ酸分子における電荷移動過程の本質を理解するためには、コンフォーマーの選別が不可欠であることを示唆しており、新たにコンフォーマーの選別手法の開発を行う。

さらに、真空紫外領域から極端紫外領域で中心波長が可変となるアト秒光源を開発するとともに、本研究課題で開発した装置群を用いて、ポンプ・プローブ計測により分子内の電荷マイグレーション過程の解明および反応制御を行う。

4. 自己評価

研究開始時に目標としていた全フラグメントイオン種の運動量画像を同時に計測することが可能な装置とレーザー誘起音響脱離法を用いたアミノ酸分子の導入装置を統合した速度投影型運動量画像計測装置の開発は達成することができたが、波長可変高次高調波発生装置の開発には至らなかった。光源の開発が完了していないため、電荷マイグレーション過程を用いた反応制御の実現には至っていない。しかしながら、開発を完了した装置は、高強度アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測において今後不可欠となる装置であると位置づけられると考える。

また、フラグメント分解運動量画像計測装置の中心となるアイデアは、失われたフラグメントイオンの飛行時間情報を光の偏光角度にタグ付けして復元するということであり、電荷積分型の検出器を用いているあらゆるイメージング法で応用可能であり、新しい多次元イメージング手法の開発に関する研究に展開することができるものと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

該当なし

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(主要な学会発表: 招待講演)

1. "Real-time Observation of Quantum Wavepackets of Molecules with a Few-Pulse Attosecond

Pulse Train”, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 15 (ISUILS15), Cassis, France, Oct. 3–7 (2016).

2. “Observation of Quantum Wavepackets in Molecules with Intense Attosecond Pulse Trains”, IOP Publishing Young Researchers’ Meeting; Frontiers in Fundamental and Applied Physics, Tokyo, Japan, Feb. 21 (2017).

3. 「アト秒科学の進展：パルス計測から分子ダイナミクス計測へ」 光量子科学連携研究機構・レーザーアライアンス合同シンポジウム／第 37 回先端光量子科学アライアンスセミナー、東京、2017 年 12 月

4. “Attosecond molecular dynamics investigated with a-few-pulse attosecond pulse train”, The 10th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS10)”, Mar. 2018.

5. “Observation of ultrafast molecular dynamics with a-few-pulse attosecond pulse train”, 14th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2018), Mar. 2018.

(受賞)

1. レーザー学会奨励賞「アト秒非線形フーリエ分子分光」(2017 年 5 月)

2. 平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 文部科学省若手科学者賞「アト秒パルスを用いた超高速分子ダイナミクスに関する研究」(2018 年 4 月)

(著作物)

1. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高次高調波によるアト秒量子波束計測」、分光研究、第 65 巻、第 2 号、81–91 (2016).

2. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「高強度数パルスアト秒パルス列を用いたアト秒電子波束の観測」、レーザー研究、第 45 巻第 4 号、212–216 (2017).

3. 沖野友哉、鍋川康夫、緑川克美、「アト秒科学の進展」、光技術コンタクト、第 55 巻、第 3 号、24–30 (2017).

4. Tomoya Okino, Yasuo Nabekawa, Katsumi Midorikawa, “Real-Time Observation of Vibrational Wavepackets of Nitrogen Molecule Using A-Few-Pulse Attosecond Pulse Train”, Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV (Yamanouchi, K., Martin, P., Sentis, M., Ruxin, L., Normand, D. (Eds.), Springer, 2019 年 1 月発刊予定)

(国際シンポジウムの開催)

第 1 回アト秒科学に関する国際シンポジウムの開催(2016 年 7 月 30 日)

第 2 回アト秒科学に関する国際シンポジウムの開催(2017 年 8 月 26 日)