

大 島 康 裕 (教 授)(2004 年 9 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子分光学，化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 非断熱相互作用による状態分布や量子波束の制御
- b) 超高速分子回転制御に関する実験的および理論的検討
- c) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- d) ベンゼンを含む分子クラスターの高分解能レーザー分光
- e) 高分解能非線形コヒーレント分光の開発
- f) 分子配向分布の実時間観測法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高強度な極短パルス光と分子との相互作用によって量子状態分布を非断熱的に移動する手法の開発を行なってきた。特に，状態選択的プローブを利用した独自の実験的方法論により，回転運動に関する励起プロセスの詳細な追跡に利用してきている。ベンゼンや NO 分子を対象とした研究において，量子波束の位相・振幅情報の実験的決定，パルス対励起による回転状態分布の高速制御を実現し，縮重状態におけるコヒーレント励起過程に特有な波動関数の位相関係を明らかにする等の結果を得ている。
- b) 偏光面と遅延間隔を適切に設定した高強度極短パルス対による非断熱回転励起によって，右もしくは左回りに回転する波動関数を生成しうることを理論・実験の両面から明らかにしている。この研究の理論的な発展としてイスラエルのグループと共同研究を行い，古典力学的解析が厳密な量子力学的記述を良く再現することを示した。
- c) 上記 a) の非断熱励起は振動に関しても実現可能である。これまで既に，ベンゼン 2-3 量体や NO-Ar において分子間振動分布に関する非断熱移動を実現し，振動波束干渉を実時間領域で観測することにも成功している。NO-Ar については，系統的に時間領域のデータを取得するとともに，2 次元振動量子波束の時間発展を厳密に解くためのプログラム整備を行ない，実測データを良く再現することを確認した。
- d) 芳香環の関与する分子間相互作用を詳細に特定する目的で，ベンゼンを含む分子クラスターに関して，単一縦モードナノ秒パルス光源を利用した高分解能電子スペクトルの測定を行っている。最も結合の弱いベンゼン-He 系については，分子間振動励起状態への振電遷移を初めて観測することに成功し，特に，He 原子が 1 個ついた系では大規模な構造変形運動によるトンネル分裂を見出した。H₂ とのクラスターでは，H₂ の 2 つの水素が入れ替わる運動が存在することを明らかにし，クラスター内での H₂ 分子の平均的な配向が振動状態によって大きく異なることを示唆する結果を得た。また，励起状態において振動前期解離などの緩和過程が存在することも明らかにした。
- e) コヒーレント状態分布移動の新技术としてチャープパルスを利用した非共鳴誘導ラマン分光を提案し，当分光法を実現しうる新奇なコヒーレント光源として，半導体レーザー出力をシード光とするパラメトリック発振レーザーの製作を進めている。現在 単一縦モードを保持したまま広範囲に波長掃引が可能な半導体レーザーや，チャープしたシード光を増幅するためのファイバーアンプを自作中である。
- f) 分子運動の状態確率分布の時間発展を追跡する「時空間 4 次元イメージング」のための装置の設計と製作を行った。極低温 (< 1 K) のパルス分子ビームを高繰り返し (500 Hz) で生成するノズルソース部，極短パルス光を短焦点で

集光可能な相互作用部，および，解離イオンの速度ベクトルを3次元的に計測するイオンイメージング検出部から構成される真空チャンバーの組み上げをほぼ終了した。

B-1) 学術論文

Y. KHODORKOVSKY, K. KITANO, H. HASEGAWA, Y. OHSHIMA and I. Sh. AVERBUKH, “Controlling the Sense of Molecular Rotation: Classical vs Quantum Analysis,” *Phys. Rev. A* **83**, 023423 (10 pages) (2011).

D. BAEK, H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Unveiling the Nonadiabatic Rotational Excitation Process in a Symmetric-Top Molecule Induced by Two Intense Laser Pulses,” *J. Chem. Phys.* **134**, 224302 (10 pages) (2011).

A. MIZOGUHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “The Study for the Incipient Solvation Process of NaCl in Water: The Observation of the $\text{NaCl}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2,$ and 3) Complexes by Using Fourier-Transform Microwave Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **135**, 064307 (11 pages) (2011).

K. MIZUSE and A. FUJII, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{M}_m$ ($\text{M} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{H}_2, \text{N}_2,$ and CH_4): Messenger-Dependent Balance between H_3O^+ and H_5O_2^+ Core Isomers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098–7104 (2011).

K. MIZUSE, J. -L. KUO and A. FUJII, “Structural Trends of Ionized Water Networks: Infrared Spectroscopy of Water Cluster Radical Cations $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 3-11$),” *Chem. Sci.* **2**, 868–876 (2011).

K. MIZUSE, Y. SUZUKI, N. MIKAMI and A. FUJII, “Solvation-Induced σ -Complex Structure Formation in the Gas Phase: A Revisit to the Infrared Spectroscopy of $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 11156–11161 (2011).

K. MIZUSE and A. FUJII, “Structural Origin of the Antimagic Number in Protonated Water Clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$: Spectroscopic Observation of the “Missing” Water Molecule in the Outermost Hydration Shell,” *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2130–2134 (2011).

B-4) 招待講演

大島康裕, 「気相分子集団の空間配向制御」 Chemistry and Fundamental Science, 東京大学, 東京都目黒区, 2011年5月.

Y. OHSHIMA, “Quantum-state manipulation of molecular rotation and vibration,” 2011 Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Pusan (Korea), July 2011.

Y. OHSHIMA, “Spinning and deforming gas-phase molecules by intense ultra-short laser pulses,” The 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok (Thailand), September 2011.

K. MIZUSE, “Infrared spectroscopic characterization of hydrogen-bonded water networks in gas-phase hydrated clusters,” Workshop on Dynamics and Structure of Water: From Gas Phase Clusters to Condensed Phase, Taipei (Taiwan), October 2011.

B-6) 受賞, 表彰

大島康裕, 分子科学研究奨励森野基金 (1994).

北野健太, 第23回化学反応討論会ベストポスター賞 (2007).

北野健太, 平成21年度分子科学会優秀講演賞 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本分光学会装置部会企画委員 (1995–1999).
日本化学会近畿支部幹事 (2001–2003).
日本化学会東海支部幹事 (2005–2006).
分子科学研究会委員 (2004–2006).
分子科学総合討論会運営委員 (2004–2006).
分子科学会運営委員 (2006–2010, 2012–).
分子科学会幹事 (2008–2010).
日本分光学会先端レーザー分光部会幹事 (2006–).
日本化学会物理化学ディビジョン主査 (2010–2012).
日本分光学会理事 (2011–).

学会の組織委員等

The East Asian Workshop on Chemical Reactions, Local Executive Committee (1999).
分子構造総合討論会実行委員 (2002–2003).
化学反応討論会実行委員 (2005–2006).
分子科学討論会実行委員 (2008–2009).

学会誌編集委員

日本化学会誌(化学と工業化学)編集委員 (2001–2002).

その他

総研大アジア冬の学校実行委員 (2006–2007, 2010–2011).

B-10) 競争的資金

日本原子力研究所黎明研究,「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」大島康裕 (2002年).
住友財団基礎科学研究助成,「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」大島康裕 (2002年).
科研費基盤研究(B),「孤立少数自由度系における構造相転移の実験的探索」大島康裕 (2002年–2004年).
光科学技術振興財団研究助成,「コヒーレント光による分子運動の量子操作」大島康裕 (2003年–2004年).
科研費特定領域研究「強光子場分子制御」(公募研究)「強光子場による分子配列・変形の分光学的キャラクタリゼーション」大島康裕 (2003年–2005年).
科研費基盤研究(A),「高輝度コヒーレント光によるコンフォメーションダイナミックスの観測と制御」大島康裕 (2006年–2009年).
三菱財団自然科学研究助成,「量子準位分布制御を利用した分子間相互作用の精密決定」大島康裕 (2006年–2007年).
科研費若手研究(B),「気相分子の回転固有状態の波動関数イメージング」長谷川宗良 (2006年–2007年).
科研費萌芽研究,「マルチカラー同時発振レーザーの開発とコヒーレント分子科学への展開」大島康裕 (2008年–2009年).
科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究)「非線形コヒーレント分光による分子間相互作用の精密決定」大島康裕 (2008年–2011年).

科研費若手研究(B),「高強度レーザー場を用いた新しい振動分光法による孤立分子クラスター研究の新展開」長谷川宗良 (2009年-2010年).

科研費基盤研究(A),「分子運動量子状態のデザインと再構築」大島康裕 (2010年-2013年).

科研費研究活動スタート支援,「水とクラスターのコヒーレント分光による動的水素結合構造の研究」,水瀬賢太 (2011年-2012年).

C) 研究活動の課題と展望

非共鳴な高強度極短パルス光による非断熱回転励起においては,高度なコヒーレント制御・観測が実現できる体制が整ったので,イオンイメージング技術と結合した回転運動の画像化等への展開を目指す。また,非断熱励起を振動自由度へ適用する研究も順調に進行しており,分子回転で発展させてきた様々な方法論を利用して,高振動励起分子の生成や構造異性化の誘起などへ繋げたい。

ナノ秒コヒーレント光源を利用した周波数領域分光では,実験システムの整備は完了した。今後は,水素結合の典型であるベンゼン-水など,順次,研究対象を拡大する。その際,複雑かつ不規則な回転構造の帰属を確定させるために,複数の高分解能ナノ秒パルス光源を利用した非線形分光を活用する。また,現在,開発の最終局面にあるナノ秒チャープ光源が完成次第,新規な断熱分布移動の実現に着手する。これによって,クラスターの内部運動に関する振動準位構造を詳細に特定することが可能となる。