

1A10

対称コマフリーラジカルにおける振動電子相互作用研究の新展開

(総研大) 廣田榮治、(広島市大) 福島勝

[序] 硝酸ラジカル NO_3 は単純な 4 原子分子であるが、分子科学だけでなく大気、環境、生物、材料等々の多くの分野において重要な役割を果たしている。その重要性に鑑み、川口、石渡、廣田および共同研究者¹⁾は赤外半導体レーザー分光、フーリエ変換赤外分光 (IR) により、電子基底状態における多数の振動状態の回転構造を始めて分離観測解析することに成功、振電基底状態の構造が平面正三角形 D_{3h} であることなど分子構造の基本的詳細を明らかにした。また福島、石渡²⁾はレーザー誘起蛍光分光法 (LIF) により、電子基底状態の振動状態をさらに広い範囲において観測記録した。これらの研究により、電子基底状態の振動帰属は、 1492 cm^{-1} バンドを ν_3 (N-O 縮重伸縮振動) とすることを始め、2000 年初頭には確立した (Assignment I という) ものとされた。ところが 2007 年、Stanton³⁾ は ab initio 計算により、 ν_3 は 1000 cm^{-1} 付近にあると指摘し、これを支持する Jacox ら⁴⁾ は 1492 cm^{-1} バンドを $\nu_3 + \nu_4$ に再帰属した (Assignment II という)。本研究は、まず IR, LIF の実験データに基づき、正しい振動帰属を確定することを目指した。さらに、Neumark ら⁵⁾ が光電子スペクトルに見出した異常な ν_4 プログレッションを説明するため従来仮定されていた Herzberg-Teller (H-T) mechanism には問題があり、これに代わる新しい振電相互作用を探索した。

[振動帰属]

(1) Stanton の ν_3 は spurious Stanton の提案を受けて、川口、石渡、廣田⁶⁾ は $700 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ にわたる領域を FTIR により丹念に掃引したが、強度が 1492 cm^{-1} バンドの 10 分の 1 を超える吸収は観測されなかった。福島、石渡²⁾ は LIF により 1000 cm^{-1} 領域の振動バンドを Table 1 のように観測記録した。 ν_1 の他に新しい (new) バンドが、

Table 1	ν_1	“new” (in cm^{-1})	$^{14}\text{NO}_3$ では ν_1 の約 4 cm^{-1} 上に、 $^{15}\text{NO}_3$ では
$^{14}\text{NO}_3$	1051	1055	約 15 cm^{-1} 下に観測された。さらに重要なのは
$^{15}\text{NO}_3$	1053	1038	$^{14}\text{NO}_3$ の ν_1 が $^{15}\text{NO}_3$ の ν_1 より 2 cm^{-1} <u>低い</u> こと

である。これらの観測事実は、 ν_1 と相互作用している新しいバンドは Stanton の ν_3 ではありえないこと、すなわち Stanton の ν_3 は観測されていないことを明確に示している。以下に示すように、new バンドは $3\nu_4$ (a_1' 成分) に帰属するのが妥当である。

(2) $Z-\nu_4$ ホットバンド (Z は 1492 cm^{-1} バンドの上の状態、Assignment I では ν_3 、Assignment II では $\nu_3 + \nu_4$) Assignment I では $e' - e'$ type 1 本、Assignment II は $a_1' - e'$, $a_2' - e'$, $e' - e'$ の 3 本が期待される。検出されたのは $e' - e'$ と $a' - e'$ それぞれ 1 本ずつで、Assignment II では、なぜ $a' - e'$ が 1 本しか観測されないかを説明するのが困難である。Assignment I では観測された $a' - e'$ は $2\nu_2 - \nu_4$ に帰属される⁷⁾。

(3) Assignment II を仮定して求めた Z 状態の分子定数⁸⁾ は異常 ℓ -type doubling constant q_4 は 0.001094 cm^{-1} と決定されたが、この値は、例えば ν_4 状態の値: 0.0133024

cm^{-1} ⁷⁾より1桁以上小さい。また Z, e' 成分状態の1次コリオリ結合定数は、理論的には0.0であるが、実測値は-0.19006とかなり大きな有限の値である。いずれの結果も Assignment II が妥当でないことを示している。

(4) 光電子スペクトルの異常な v_4 プログレッションを説明する H-T mechanism は電子基底状態の v_4 ポテンシャルに過大な寄与 Stanton が H-T mechanism に基づいて算定した v_4 に関する非調和振動ポテンシャル項は、廣田⁷⁾ が $\text{NO}_2, \text{NO}, \text{SO}_3$ についてのデータから推定した値の数倍ないし1桁大きく、実測の振動回転定数を再現しない。

(5) 結論 以上の結果から、Assignment II は誤りであり、Stanton が用いている ab initio ポテンシャル曲面は大幅に改訂する必要があると結論した。 NO_3 は、特有な高い対称性をもち、理論計算のチャレンジとなる稀有の分子である。

[振動電子相互作用 (振電相互作用)]

(1) 実験データ H-T mechanism に代わる機構の創出が不可欠である。高分解能 IR データはその存在を示唆する。(a) スピン・軌道相互作用項と (b) 1 次のコリオリ結合定数である。電子基底状態は A_2' 対称性で非縮重であるが、縮重振動励起状態の振動回転スペクトルの解析にはスピン・軌道相互作用項が不可欠である。またこれらの振動状態での1次のコリオリ相互作用定数の実測値は調和力場から計算した値と大きく異なる。ところが $v_4, v_1+v_4, v_3, v_1+v_3$ 状態での有効スピン・軌道相互作用定数と1次のコリオリ結合定数の間には強い相関があり、不對電子と振動の対称軸周りの角運動量が強く結合していることを示す。慣性欠損や遠心力歪定数の実測値も1次のコリオリ結合定数の実験値を用いて始めて再現され、不對電子の寄与を指示する。

(2) 新しい振電相互作用モデル 良く知られているように、 $^2\Sigma$ 電子基底状態の直線形多原子フリーラジカルは変角振動が励起されると、あたかも $^2\Pi$ ラジカルのように振舞う。対称コマフリーラジカルでも同様の状況が期待されるが、このような例はほとんど知られておらず、 NO_3 が最初のケースと思われる。

(3) 今後の取り扱い 不對電子・縮重振動の角運動量結合に対する理論の構築が必須である。その基礎となる実験データは $2v_4, 3v_4$ の回転構造からえられよう。前者は $v_2/2v_4$ コリオリ相互作用の解析から期待できるが、 $2v_4$ の回転線は未帰属である⁹⁾。後者のバンドオリジンは LIF により、 a_1', e', a_2' : 1055 (1038), 1177 (1160), 1214 (1194) (括弧内は $^{15}\text{NO}_3$ 、単位: cm^{-1}) と求められている。回転構造の観測が必須である。

[文献] ¹⁾ T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990).

²⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, WJ03.

³⁾ J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009).

⁴⁾ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009). ⁵⁾ A. Weaver *et al.*, *J. Chem. Phys.* **94**, 1740 (1991).

⁶⁾ 科学研究費 (C) No.21550009、報告 (代表者: 廣田榮治). ⁷⁾ 廣田榮治、未発表 (2011).

⁸⁾ K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013).

⁹⁾ R. Fujimori *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013).

1A11 $\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ システムの4光波混合スペクトル

(広島市大 情報) 福島 勝、石渡 孝

Four Wave Mixing Spectra of the $\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ system

(Hiroshima City Univ.) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】 NO_3 は比較的簡単な窒素酸化物 (NO_x) であり、赤の可視領域に光吸収をもち、大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味もたれてきた。 NO_3 の \tilde{X}^2A_2' 状態は、赤外高分解能分光から、その振動および回転構造の解析が進められ、分子構造が D_{3h} 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。その1つは ν_3 (非対称伸縮モード : e') 基音の帰属であり、従来からの $1,492 \text{ cm}^{-1}$ との帰属に対して、分子軌道計算より $1,050 \text{ cm}^{-1}$ との説が提出され [2]、現在でも、大きな論争となっている。我々は NO_3 を超音速自由噴流中に生成させ、その $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移にレーザー誘起ケイ光 (LIF : Laser Induced Fluorescence) 法を適用し、単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルを基に、 \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造に関する研究を進めてきた。その結果、 ν_1 (全対称伸縮モード : a_1) 基音や ν_4 (面内変角モード : e') プログレッションなど、 $1,800 \text{ cm}^{-1}$ 以下のエネルギー領域において、赤外高分解能分光や分子軌道計算からの結果と矛盾ない振動構造の帰属が得られている。 ν_3 基音に関しては $1,492 \text{ cm}^{-1}$ の帰属を支持する結果が得られている。 ν_3 基音が $1,050 \text{ cm}^{-1}$ との説に対応して、我々は ν_1 基音領域 ($1,050 \text{ cm}^{-1}$) の分散ケイ光スペクトルを 2 cm^{-1} 程度の分解能で測定し (通常は分解能 10 cm^{-1})、この領域に ν_1 基音以外に ν_1 基音バンドに近い遷移強度をもつ振動準位が存在することを明らかにした [3]。さらに、この新たな準位は $^{14}\text{NO}_3$ では ν_1 の高エネルギー領域にあるのに対して、 $^{15}\text{NO}_3$ では低領域に存在すること、および、 ν_1 基音に関しては $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ の同位体シフトが $+2 \text{ cm}^{-1}$ 程度 ($^{14}\text{NO}_3 < ^{15}\text{NO}_3$) であり、通常とは逆のシフトであることも見出した。 ν_1 プログレッションの2倍音、および、3倍音準位においては、それぞれ -4 、および、 -8 cm^{-1} の通常の“負”の同位体シフト ($^{14}\text{NO}_3 > ^{15}\text{NO}_3$) であることから、 ν_1 基音の同位体シフトは、常識的に期待される $-2.0 \sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$ 程度と推定され、 $+2 \text{ cm}^{-1}$ の測定値は、明らかに異常である。このため、新たに確認された振動準位は a_1 対称性準位であり、 ν_1 基音 (a_1) の異常な同位体シフトは、この a_1 準位と ν_1 との Fermi 型の相互作用によるため、と解釈した。この新たに確認された準位が ν_3 基音 (e') であるなら、赤外活性であるが、赤外高分解能分光では、この領域に振動バンドは観測されておらず、新たに確認された振動準位が赤外不活性の a_1 対称性準位であることを支持している。今回、上記の分散ケイ光スペクトルから得られた結論をより確実にするために、振電バンドの回転構造を分離したスペクトル測定を目指し、4光波混合 (4WM : Four Wave Mixing) 分光の適用を試みた。4MW とは、3つのコヒーレント光を試料に集光し、集光点での光混合により発生する第4のコヒーレント光を観測する分光法である。単色光を3つに分けて集光した場合、得られる 4WM スペクトルは、吸収スペクトルに対応する (縮退4波混合 : D4WM : Degenerate 4WM)。今回のように、 ν_1 領域に新たに観測された振動準位のスペクトルを得るには、2色のコヒーレント光を用いた測定が必要となる (2色4波混合 : 2C4WM : Two Color 4WM)。

【実験】 ジェット内に NO_3 を生成させる手法は、従来と同様であり、Ar にシードした N_2O_5

の熱分解で生成させた。熱分解はノズルオリフィス直下の約 30 mm 長のセラミック管で行った。D4WM では、Nd³⁺ YAG レーザーの第2高調波励起の色素レーザーの出力を、まず、中央に $\phi = 100 \mu\text{m}$ のピンホールを置いたケプラー型望遠鏡で整形した後に、3:1 ついで 1:1 のビームスプリッターを用いて、ほぼ等しい強度の3つの光に分け、励起コヒーレント光とした。2C4WM では、1台の Nd³⁺ YAG レーザーで2台の色素レーザーを励起し、一方の出力を 1:1 に分け、他方と合わせ3つのコヒーレント光とした。いずれの実験でも、3つの光は、熱分解管出口の下流、約 10 mm の1点に照射し、光混合を行った。この際、発生する NO₃ $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移のケイ光を観測し、レーザー誘起ケイ光 (LIF: Laser Induced Fluorescence) も同時に測定した。光混合で発生したコヒーレント光は、約 6 m 離れた地点で $\phi = 100 \mu\text{m}$ のピンホールを通した後に光電子増倍管で検出した。

【結果】現時点では、測定されたスペクトルは D4WM に限られている。0₀⁰ バンドの D4WM スペクトルは LIF スペクトルと同様にブロードであり、明確な回転構造は観測されていない。この 0₀⁰ バンドはいくつかのサブバンドから成っている。2種のスペクトルは、良く似ているが、サブバンドの強度分布は両者で異なっている。この強度のサブバンド依存性については、サブバンドの帰属が不明ということもあり、その理由は不明である。なお、4WM と LIF の信号強度は、その励起光強度依存より、LIF で強く観測される信号ほど、4WM で強調されて観測されるという一般的な傾向がある。さらに、D4MW の信号強度は、サンプル濃度の2乗に比例するのに対して、LIF 強度は正比例である。

【4光波混合分光法の必要性】4 光波混合分光法は 20 年ほど前に、かなり盛んに報告例があったものの、最近では稀である (先の ISMS2014 [4] でも 500 件以上の発表の中で 4 件のみ)。この理由として、4 光波混合分光法が、コヒーレントラマン分光の1種の非線形分光であり、かなりの実験的ノウハウを要する分光法であることが挙げられる。今回の NO₃ の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移のように、ケイ光が観測可能な系で分散ケイ光スペクトルの分解能向上を試みるには SEP (Stimulated Emission Pumping) 分光法が採用されることが多い。これは SEP 分光法が LIF 分光法とほとんど同じ実験セットアップで実行可能だからである。ところが今回の NO₃ の系では、 B^2E' 状態での Douglas 効果により、SEP 分光法は適用できず、4光波混合分光法を試みるに至った。(我々は、NO₃ の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移に SEP 法を試みてはいないが、ISMS2014 にて、実際に試みたが、不成功であったとの情報を得た [5])。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007).

3) 福島、石渡、第 13 回分子分光研究会 L17 (2013)、第 7 回分子科学討論会 2A20 (2013)、および、68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03.

4) 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2014).

5) T. A. Miller, private communication.

1A12

高次高調波を用いた窒素分子の振動波束の生成および観測

(理研光量子工学*, 東大院理**) ◦沖野 友哉*, 古川 裕介*, アamani イランル*, 鍋川 康夫*,
高橋 栄治*, 山内 薫**, 緑川 克美*

Generation and observation of vibrational wavepacket in nitrogen molecule by high harmonic pulses

(RIKEN RAP*, Univ. Tokyo**) ◦Tomoya Okino*, Yusuke Furukawa*, A. Amani Eilanlou*,

Yasuo Nabekawa*, Eiji J Takahashi*, Kaoru Yamanouchi**, Katsumi Midorikawa*

【序】分子内の核・電子ダイナミクスを調べるためには、アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測が有効である[1]。アト秒パルスは、広帯域の真空紫外から軟 X 線領域の光であるため、振動波束・電子波束の生成および観測に適した光源である。振動波束および電子波束の同時観測は、実時間領域での分子内の電子状態間電荷移動および多原子分子における核と電子の運動相関を理解する上で不可欠である[2]。これまで振動波束は、振動周期よりも短いパルス幅を持つ短波長光で生成後、その時間発展を高強度近赤外数サイクルパルスによるイオン化で生じたフラグメントイオンおよび光電子の運動エネルギー分布の時間変化を観測することで行われてきた。しかしながら、高強度近赤外数サイクルパルスを用いた振動波束の観測については、アト秒パルスと比べパルス幅の長い高強度近赤外パルスによる分子ポテンシャルの擾乱を避けることができない問題がある。そこで本研究では、ポンプ光およびプローブ光ともに、包絡線のパルス幅が 5 フェムト秒以下の高強度アト秒パルス列 (APT) を用いて窒素分子の振動波束生成および観測を行った。

【実験】フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 12 fs, 15 mJ/pulse, 100 Hz) [3]をキセノンガスセルに凹面鏡 ($f=5$ m) を用いて集光照射することによって高強度 APT の発生を行った。APT は 19 次までの高調波で構成されており、包絡線のパルス幅は、5 フェムト秒以下である。また APT を構成する各々のアト秒パルスのパルス幅は、400 as 程度である。発生した APT は、2 枚のシリコン平面鏡によって空間分割し、速度投影型運動量画像計測装置に導入した。2 分割された APT を、SiC 凹面鏡 ($f=100$ mm) を用いてピエゾバルブを用いて導入された窒素分子線 (N_2) に集光照射し、生成した窒素原子イオン N^+ をマイクロチャンネルプレートおよび蛍光スクリーンから構成される 2 次元位置検出器を用いて、2 次元運動量画像として計測した。2 枚の Si 平面鏡のうちの片側を 1120 nm 刻み動かすことによって、2 つの APT の遅延時間 Δt を 2 fs 刻みで -10 fs から +400 fs まで走査した。

【結果と考察】窒素原子イオン N^+ の運動エネルギー分布の遅延時間依存性 $I(E, \Delta t)$ を図 1(a) に示す。窒素原子イオン N^+ は、1 光子吸収および 2 光子吸収過程のいずれでも生成する。2 光子吸収過程で生成した窒素原子イオンのみが、遅延時間 Δt に依存する。運動エネルギーによって異なる信号量の変調が確認された。この信号量変調を定量的に評価するためにフーリエ変換を行い、図 1(b) に示す運動エネルギー分解周波数スペクトルを得た。

振動周期が 15-20 fs に確認されたピークについては、窒素分子イオン (N_2^+) の電子状態 ($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$) に生成した振動波束として帰属される。すなわち、11 次以上の高調波によって、 $X^2\Sigma_g^+$ 状態および $A^2\Pi_u$ 状態の場合に振動波束が生成される。一方、13 次以上の高調波によって、 $B^2\Sigma_u^+$ 状態の場合に、振動波束の生成が可能である。

振動周期が 55 fs 付近に確認されたピークについては、中性窒素分子の電子励起状態 ($b^1\Pi_u$) に生成した振動波束の量子ビート ($\Delta v=1$) として帰属される。この中性電子状態における振動波束の生成には、主に 9 次の高調波が関与する。なお、振動周期が 28 fs 付近に確認されたピークについては、中性窒素分子の電子励起状態 ($b^1\Pi_u$) に生成した振動波束の量子ビート ($\Delta v=2$) に帰属される。プローブ光の波長および窒素分子イオンの解離性ポテンシャルによって、生成する窒素フラグメントイオンの運動エネルギーが決定される。振動波束の生成および観測に関連するポテンシャルは図 2 にまとめられる[4]。

次に、フラグメントイオンの角度分布の遅延時間依存性 $J(E, \Delta t)$ について議論を行う。角度分布は電子遷移の対称性に関する情報を与える。2光子吸収過程で生成するフラグメントイオンの角度分布は一般的に、 $P(\theta) = 1 + \beta_2 P_2(\cos\theta) + \beta_4 P_4(\cos\theta)$ で表記される。ここでは、 $\langle \cos^2\theta \rangle = \int P(\theta) \cos^2\theta \sin\theta d\theta / \int P(\theta) \sin\theta d\theta$ で角度分布を定量的に評価した結果を図 1(c) に示す。さらに、この信号量変調を定量的に評価するためにフーリエ変換を行い、図 1(d) に示す運動エネルギー分解周波数スペクトルを得た。

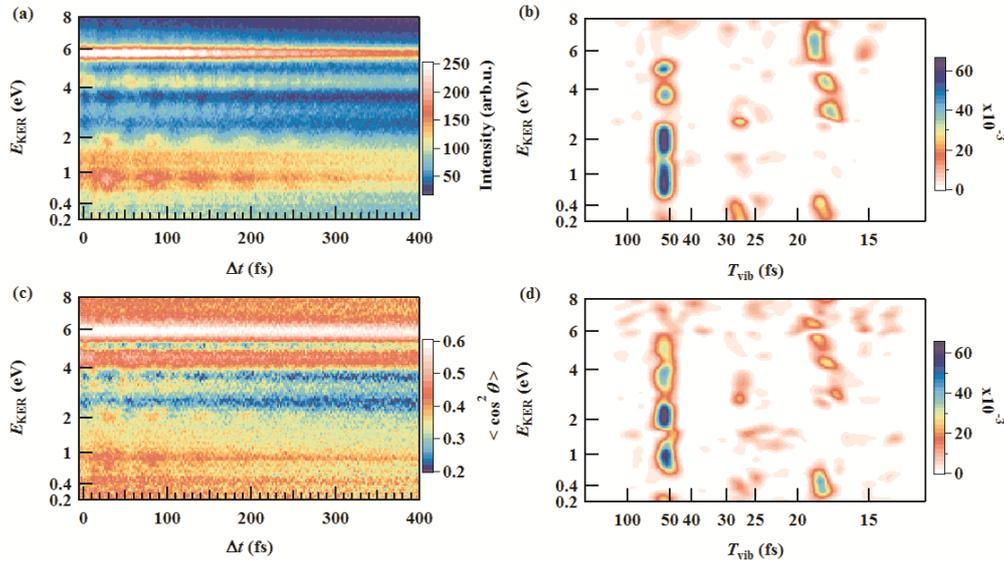


図 1: (a) 窒素原子イオンの運動エネルギー分布の遅延時間依存性: $I(E, \Delta t)$, (b) (a) のフーリエ変換運動エネルギー分解周波数スペクトル, (c) 窒素原子イオンの異方性パラメータ $\langle \cos^2\theta \rangle$ の運動エネルギー・遅延時間依存性 $J(E, \Delta t)$, (d) (c) のフーリエ変換運動エネルギー分解周波数スペクトル。周波数スペクトルは、各運動エネルギーについて規格化。

フラグメントイオン角度分布の遅延時間依存性 $J(E, \Delta t)$ の解析より、振動波束のプロープ過程の帰属が可能となる。例えば、 $E_{\text{KER}} = 0.5$ eV の場合、 $A^2\Pi_u$ 状態から解離性の $D^2\Pi_g$ 状態へ 5 次高調波で励起され (π - π 遷移)、 L_1 解離限界で解離が進行し生成した窒素原子イオンと帰属される。

一方、 $E_{\text{KER}} = 1.4$ eV の場合、 $A^2\Pi_u$ 状態から解離性の $F^2\Sigma_g^+$ 状態へ 7 次高調波で励起され (π - σ 遷移)、 L_3 解離限界で解離が進行し生成した窒素原子イオンと帰属される。

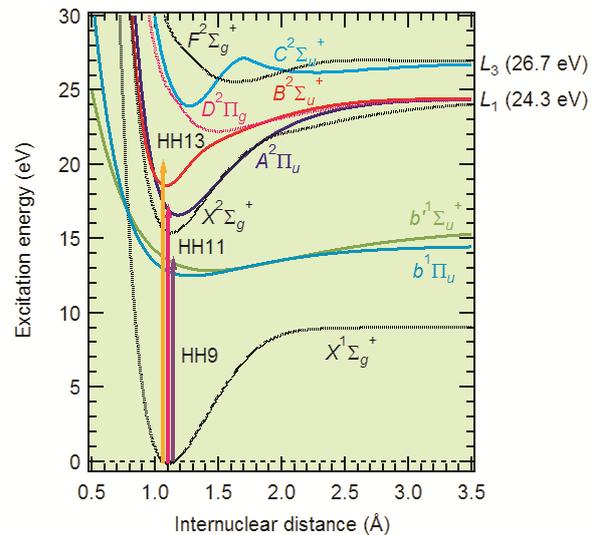


図 2: 振動波束生成に関与する窒素分子および窒素分子イオンのポテンシャル図

[1] F. Lépine, M.Y. Ivanov, M.J.J. Vrakking, *Nat. Photon.* **8**, 195 (2014).
 [2] F. Remacle, R.D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 3793 (2006).
 [3] Y. Nabekawa *et al.*, *Appl. Phys. B*, **101**, 523 (2010).
 [4] T. Aoto *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 234306 (2006).

超高速光電子回折法の開発

(高エネルギー加速器研究機構・物構研¹, 立命館大・理工², 東京大・院理³,
 京都大・量子理工学教育研究センター⁴, 日本原子力開発機構・量子ビーム応用研究部門⁵)
 ○中嶋 享¹, 寺本 高啓², 峰本 紳一郎³, 間嶋 拓也⁴, 赤木 浩⁵, 和田 健¹, 柳下 明¹

Development of Ultrafast Photoelectron Diffraction

(High Energy Accelerator Research Organization¹, Ritsumeikan University²,
 The University of Tokyo³, Kyoto University⁴, Japan Atomic Energy Agency⁵)

○Kyo Nakajima¹, Takahiro Teramoto², Shinichiro Minemoto³, Takuya Majima⁴,
 Hiroshi Akagi⁵, Ken Wada¹, Akira Yagishita¹

【序】

超高速時間スケールでの分子の幾何学的構造を決定するために、X線自由電子レーザー(XFEL)の大強度・超短パルスを用いたポンプ-プローブ法によるX線光電子回折(XPD)測定は有望な手法である。この手法では、原子の内殻で生成した光電子波と近傍の原子で弾性散乱した波による干渉効果が支配的となる100 eV程度以上の運動エネルギーでXPD画像を測定することが重要である[1]。また、気相分子の構造を決定するためにはサンプル中の分子をあらかじめ配列・配向しておくことが不可欠である。本研究では、XFELを用いてXPD測定を行うために、これまでに構築してきた光電子およびイオンの運動量画像測定装置を用いて、レーザー配列させたI₂分子からのI 2p光電子回折像をXFELパルスをプローブ光として初めて測定することに成功した。

【実験】

図1に実験装置の概略図を示す。実験装置は主として、対向する2つのvelocity map imaging spectrometer(VMI)と超音速パルス分子ビーム、分子を配列させるためのNd:YAGレーザーで構成される。超音速パルスビームは~0.04 barのI₂サンプルガスと35 barのヘリウムキャリアガスの混合ガスをEven-Lavieバルブから真空チャンバー中に導入して生成する。Nd:YAGレーザーパルス(時間幅~10 ns)は相互作用領域で~80 μmのスポットサイズに集光させ、超音速パルスビーム中のI₂分子を断熱的に配列制御する。

光電子と解離イオンの2次元運動量画像はフォスファースクリーン付きのmicro-channel plate(MCP)を備えたVMIで検出する。フォスファースクリーン上の光電子画像はXFELパル

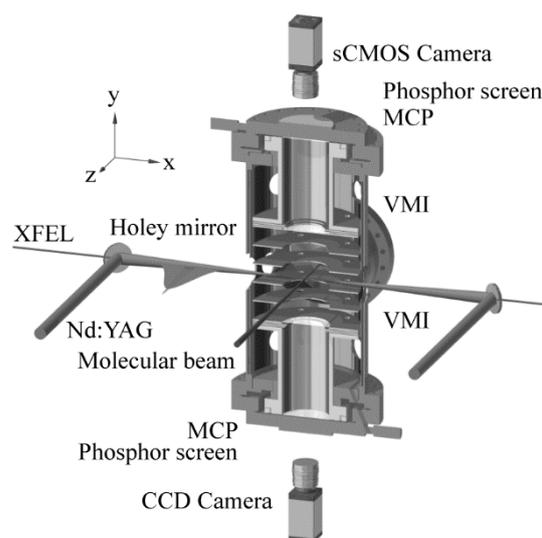


図1. VMI分光器の概略図。並進する光学レーザーとXFELパルスはVMI中心で超音速分子ビームと交差する。

スに同期 (30 Hz) した sCMOS カメラで測定し、解離イオン画像は同様に CCD カメラで測定する。XFEL 実験に先立って VMI の動作確認のため、Xe 3d 光電子の 2 次元運動量画像を KEK Photon Factory のアンジュレーター軟 X 線放射光を用いて測定した。その結果、開発した VMI は運動エネルギー 100~150 eV の光電子に対して最適化されていることを確認した。

XFEL 実験は理化学研究所播磨研究所の SPring-8 Angstrom Compact Free-Electron Laser (SACLA) で行った。プローブ光である XFEL パルスの光子エネルギーを 4697 eV とすることにより、運動エネルギー 140 eV の I 2p 光電子を生成した。分子配列用の Nd:YAG レーザーのオン・オフで、配列した I₂ 分子およびランダム配向した I₂ 分子の I 2p 光電子の XPD 画像の測定を行った。

【結果と考察】

図 2 に Nd:YAG レーザーの偏光ベクトルの向きを XFEL の偏光ベクトルの向きと一致させた場合の I 2p 光電子とイオンの 2 次元運動量画像を示す。イオン画像の中心部分には Nd:YAG レーザーによって生成した解離 I⁺ イオンが現れており、その周辺の領域が XFEL パルスによって生成した解離イオン対の分布である。解離イオン対の分布は、Nd:YAG レーザーをオーバーラップさせないランダム配向した I₂ 分子の場合と明らかに異なっており、I₂ 分子が Nd:YAG レーザーの偏光方向に沿って配列している。一方、光電子画像の中心部は Auger 遷移に伴う shake-off 過程で生成された低エネルギー電子によるもので、外側のリングの領域が I 2p 光電子由来のものである。XFEL パルスの光子エネルギーのバンド幅 ($\Delta E \sim 24$ eV) および方位角分布により I 2p 光電子のリングはぼやけてはいるが、これが光電子の 2 次元回折像である。実際、ランダム配向した I₂ 分子の光電子画像とは異なる分布を示している。始状態として縮退の無い軌道を選び、分子の配列度を向上し、バンド幅が狭い軟 X 線領域の XFEL を利用すれば、2 次元回折像に濃淡の干渉パターンを直接観測することが出来るであろう。

現在、得られた I 2p 光電子回折像に多重散乱 X 線光電子回折理論を適用した解析を試みている。本講演ではこれらの超高速光電子回折法の開発状況について報告する。

【謝辞】

理化学研究所 SACLABL3 における本研究の XFEL 実験は、SACLA 利用研究課題として実施いたしました(課題番号 2013B8022、2014A8012)。

【参考文献】

[1] M. Kazama *et al.*, Phys. Rev. A **87**, 063417 (2013).

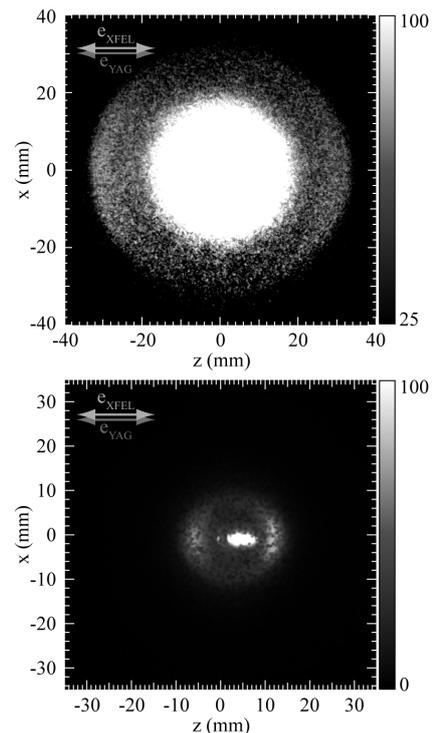


図 2. レーザー配列した I₂ 分子からの I 2p 光電子(上図)および解離イオン(下図)の 2 次元運動量画像。Nd:YAG レーザーと XFEL パルスの偏光方向をそれぞれ矢印で示す。

高次高調波時間分解分光による水素分子イオンの振動波束運動の観測

(理研光量子工学*, 東大院理**) ○古川裕介*, 沖野友哉*, アamani・イランル*,
鍋川康夫*, 高橋栄治*, 山内薫**,*, 緑川克美*

High-harmonics Time-Resolved Spectroscopy to Observe Vibrational Wavepacket Motion of H_2^+

(RIKEN RAP*, Univ. Tokyo**) ○Yusuke Furukawa*, Tomoya Okino*, A. Amani Eilanlou*,
Yasuo Nabekawa*, Eiji J. Takahashi*, Kaoru Yamanouchi**,*, Katsumi Midorikawa*

【序】短パルスレーザーの高次高調波発生によって極端紫外領域におよぶ短波長超短パルスを生じることができる。しかしながら極端紫外領域における分子のフェムト秒ダイナミクスの観測には、近赤外超短パルスの強レーザー電場による非線形過程がしばしば用いられる。水素分子イオンの振動波束・回転波束の時間発展の観測では、量子波束の生成に強レーザー電場を用いた実験の他にアト秒パルスを用いた実験が報告されている[1,2]。我々は、高次高調波パルス対を用いたポンプ・プローブ測定によって水素分子イオンの振動波束の時間発展の時間分解測定について報告している[3]。図1に水素分子イオンの振動波束の時間分解測定の励起スキームを示す。水素分子イオンの振動波束の生成には、11次以上の高次高調波が作用しているが、プローブ過程では励起状態が反発型ポテンシャルであるため、高調波の次数が高いほど短い核間距離での水素分子イオンの観測が可能である。これまでは5次高調波 ($E_{hv} = 7.7$ eV) までのプローブ過程としてポテンシャルの外側転回点の水素分子イオンを観測していた。本研究では、高次高調波パルス対を用いたポンプ・プローブ時間分解分光において核間距離の短い水素分子イオンを選択的に励起できると予測される高次の高調波によるプローブ過程に注目した。特に中性水素分子の Franck-Condon 領域にある水素分子イオンの検出を試みた。本予稿では、重水素分子(D_2)を試料としたときの結果について述べる。

【実験】15 フェムト秒以下のパルス幅を持つチタンサファイアレーザーパルス ($E_{hv} = 1.55$ eV) を凹面ミラー ($f = 5$ m) で Xe ガスセル中に集光し、高次高調波発生をおこなった。発生した高次高調波パルス対を2枚のSi平面ミラーからなる高調波ビームスプリッターで反射して空間的に二分された高次高調波パルス対を生成した。ピエゾ駆動ステージに載せた片方のSi平面ミラーの位置を制御してパルス対に相対遅延を与えそれぞれポンプ光とプローブ光とした。高次高調波パルス対はSiC凹面ミラー ($f = 10$ cm) を用いてピエゾ駆動パルスバルブによって導入した D_2 分子線に集光した。ポンプ光の吸収によって D_2 はイオン化して D_2^+ の $1s\sigma_g$ に振動波束が生成する。ある時間遅延の後に照射されるプローブ光によって D_2^+ は解離性ポテンシャル $2p\sigma_u$ に励起されて解離する。イオン運動量画像計測装置を用いて生成した D^+ の角度分解運動エネルギー分布を測定した。ポンプ光とプローブ光の相

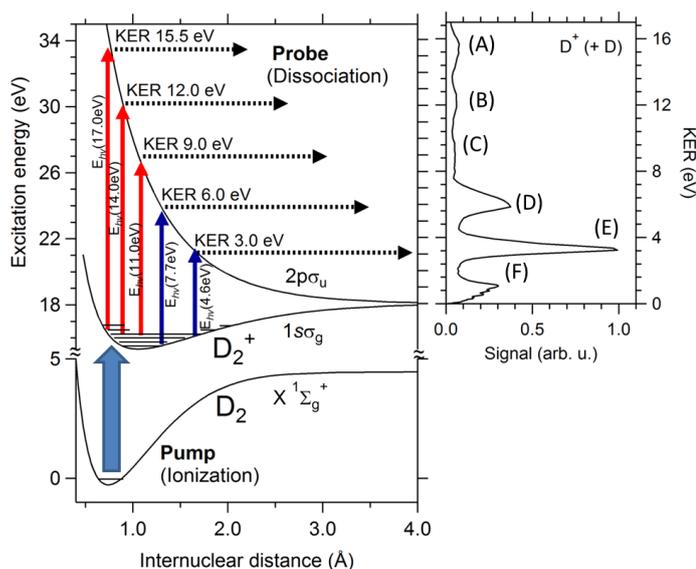


図1. 水素分子イオン(D_2^+)の振動波束の時間分解測定の励起スキーム。これまでに観測されているプローブ過程(青矢印)と本研究で報告するプローブ過程(赤矢印)。右図は、解離生成物イオン(D^+)の運動エネルギー分布。

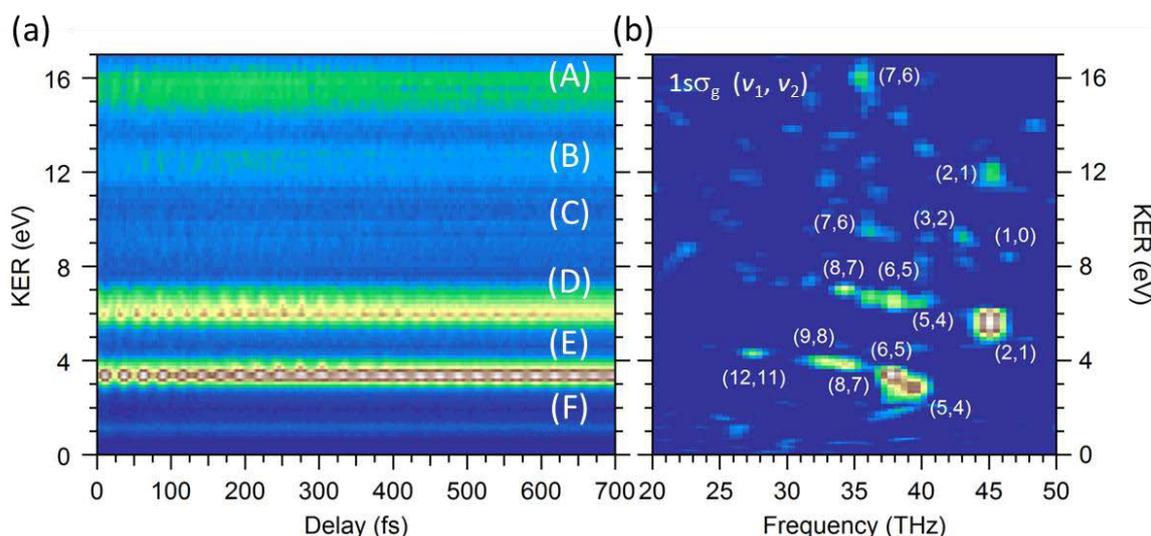


図 2. (a) D_2^+ 解離の運動エネルギー分布(KER)の高次高調波パルス対の遅延時間依存性と(b) その遅延時間依存性のフーリエ変換周波数スペクトル。図 1 右図の KER 分布の帰属(A)-(F)に対応するピークは遅延時間に対して周期的な信号変化が観測される。これらの信号変化をフーリエ変換して得た周波数ピークに対応する量子ビートを生じる D_2^+ の $1s\sigma_g$ の振動準位の組み合わせ (v_1, v_2)。

対遅延を掃引することによって、 D^+ の時間分解運動エネルギー分布を得た。

【結果と考察】図 1 右図に解離した D_2^+ の運動エネルギー(KER)分布を示す。KER は解離生成物 D^+ の持つ運動エネルギーの 2 倍の値である。KER 分布には、6 つのピーク(A)-(F)が観測された。低エネルギーの 3 つのピーク(D)-(F)は、5 次高調波($E_{h\nu} = 7.7$ eV)、3 次高調波($E_{h\nu} = 4.6$ eV)、基本波($E_{h\nu} = 1.55$ eV)による $2p\sigma_u-1s\sigma_g$ 遷移による解離過程と帰属されている [3]。KER の最大値は 16 eV に達し、高調波次数にして 10 次を超える高い光子エネルギーによって励起された解離過程の観測ができたことが分かる。それぞれの解離過程に関与している高調波次数を知るためにポンプ光とプローブ光が時間的に重なる遅延時間の小さな範囲(-7 fs ~ +7fs)について非線形フーリエ変換分光をおこなった[4]。KER ピーク(A)-(F)のすべてに高調波の各次数に対応する周波数ピークが観測され、KER ピーク(A)-(F)の解離過程は KER の高いピークから順に 11 次から 1 次(基本波)までの高調波による一光子吸収過程であることが確認された。

高次高調波パルス対の遅延時間をパルス幅よりも大きくしていくと、ポンプ・プローブ時間分解測定となる。図 1 に示したプローブ光での $2p\sigma_u-1s\sigma_g$ 遷移による解離過程により振動波束の時間発展が運動エネルギーの時間依存性として観測される。図 2(a)に示した KER 分布の遅延時間依存性に見られる KER ピーク(A)-(E)には、それぞれ振動量子ビート周波数に対応する周期的な信号変化が観測された。これらの周期構造を詳細に解析するためにフーリエ変換によって図 2(b)のような KER 分解周波数スペクトルを得た。周波数スペクトルに観測されたピークは、 D_2^+ の振動準位間のエネルギー差に相当する量子ビート周波数であり、その帰属を(v_1, v_2)として図 2(b)に示した。高い KER ピーク(A)-(C)の周波数ピークは、元の信号量が弱く振動準位の組がわずかしこ現れていないが、数値シミュレーション結果との比較も行い図 1 左図のように核間距離の短い D_2^+ の振動波束を励起した解離過程であると結論できる。高次高調波フーリエ分光によって、極端紫外短パルスのポンプ・プローブ過程の検出に成功するとともに、水素分子イオンの振動波束の時間発展を 3 次高調波から 11 次高調波までの広範囲にわたる波長のプローブ光によって核間距離選別して同時計測した。

【参考文献】

- [1] C.R. Calvert, W.A. Bryan, W.R. Newell, and I.D. Williams, Phys. Rep. **491**, 1 (2010).
- [2] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 123005 (2009).
- [3] Y. Furukawa, Y. Nabekawa, T. Okino *et al.*, Opt. Lett. **37**, 2922 (2012).
- [4] T. Okino, K. Yamanouchi, T. Shimizu *et al.*, J. Chem. Phys. **129**, 161103(2008).

1A15

SACLA の X 線自由電子レーザー照射により生成したナノプラズマの プラズモン共鳴励起過程の実時間計測

(東北大学・多元研¹, 理研・放射光科学総合研究センター², 京都大学・院理³,
広島大学・院理⁴, Synchrotron SOLEIL⁵, 高輝度光科学研究センター⁶, CFEL, DESY⁷,
Hamburg Center for Ultrafast Imaging⁸, Institute of Nuclear Physics, PAS⁹,
Dept. of Phys., Univ. of Hamburg¹⁰)

○熊谷 嘉晃¹, Xu Weiqing¹, 福澤 宏宣^{1,2}, 本村 幸治¹, 永谷 清信^{2,3}, 和田 真一^{2,4},
Mondal Subhendu¹, 立花 徹也¹, 伊藤 雄太¹, 酒井 司³, 松波 健司³, 西山 俊幸³, 梅本 嵩之⁴,
Nicolas Christophe⁵, Miron Catalin⁵, 富樫 格⁶, 小川 奏², 大和田 成起², 登野 健介⁶, 矢橋 牧名²,
Jurek Zoltan^{7,8}, Son Sang-Kil⁷, Ziaja Beata^{7,8,9}, 八尾 誠³, Santra Robin^{7,8,10}, 上田 潔^{1,2}

Probing in real time the plasmon resonance heating in the nanoplasma produced by XFEL irradiation at SACLA

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RIKEN SPring-8 Center², Dept. of Phys., Kyoto Univ.³,
Dept. of Physical Science, Hiroshima Univ.⁴, Synchrotron SOLEIL⁵, JASRI⁶, CFEL, DESY⁷,
Hamburg Center for Ultrafast Imaging⁸, Institute of Nuclear Physics, PAS⁹,
Dept. of Phys., Univ. of Hamburg¹⁰)

○Yoshiaki Kumagai¹, Weiqing Xu¹, Hironobu Fukuzawa^{1,2}, Koji Motomura¹, Kiyonobu Nagaya^{2,3},
Shin-ichi Wada^{2,4}, Subhendu Mondal¹, Tetsuya Tachibana¹, Yuta Ito¹, Tsukasa Sakai³, Kenji Matsunami³,
Toshiyuki Nishiyama³, Takayuki Umemoto⁴, Christophe Nicolas⁵, Catalin Miron⁵, Tadashi Togashi⁶,
Kanade Ogawa², Shigeki Owada², Kensuke Tono⁶, Makina Yabashi², Zoltan Jurek^{7,8}, Sang-Kil Son⁷,
Beata Ziaja^{7,8,9}, Makoto Yao³, Robin Santra^{7,8,10}, Kiyoshi Ueda^{1,2}

【序】物質内の原子および分子の強光子場における励起および崩壊のダイナミクスは興味深い研究対象であり、それらを理解する上で、構成原子数が容易に調整可能であり、周辺媒質によるエネルギー緩和が生じないクラスターは理想的な系の一つである。本研究グループは日本の X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設, SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser (SACLA) [1] から得られる高強度かつ短パルスの X 線を用いて、X 線領域における原子・分子・クラスターの多光子吸収多重イオン化過程を研究してきた[2].

本研究では、X 線領域における希ガスクラスターの多光子吸収多重イオン化により生じるナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクスに着目し、5.5 keV の XFEL をポンプ光、800 nm の近赤外(NIR)レーザーをプローブ光として用い、フェムト秒スケールの実時間計測を行った。

【実験】実験は SACLA の BL3, EH3 にて行った。平均サイズ ~1000 のアルゴンクラスターおよび ~5000 のキセノンクラスターを超音速ジェット法によりパルス分子線として衝突領域へ導入し、XFEL と交差させた。XFEL のパルス幅は 10 フェムト秒(fs)以下であり、Kirkpatrick-Baez ミラーによりスポットサイズ ~1 μm (FWHM)まで集光した。NIRレーザーのパルス幅は 80 fs であり、集光サイズは ~200 μm である。位置敏感検出器を備えた飛行時間型イオンスペクトロメータ[3]および Velocity Map Imaging (VMI)型電子スペク

トロメータ[4]を用い, XFEL 照射により生じたナノプラズマから放出されるイオン収量と電子エネルギースペクトルを XFEL パルスに対する NIR レーザーパルスの到達時間差(Delay time)の関数として測定した. 【結果と考察】Delay time の関数として測定したキセノンクラスターから放出されたイオンの飛行時間スペクトルを図 1(a)に示す. 図 1(b)は XFEL のみを照射した時の飛行時間スペクトルである. Delay time の関数として Xe^+ , Xe^{2+} , Xe^{3+} , Xe^{4+} イオン収量の急激な増加および Xe_2^+ , Xe_3^+ イオン収量の減少が観測された. これらの Delay time 依存性は, XFEL 照射により生成したナノプラズマがプラズモン共鳴励起過程によって NIR パルスからエネルギーを吸収したことを示している. 一方で, Delay time に依存した低エネルギー電子の急激な増大が時間分解された電子エネルギースペクトル上で観測された. この低エネルギー電子の増加もプラズモン共鳴励起過程に由来している.

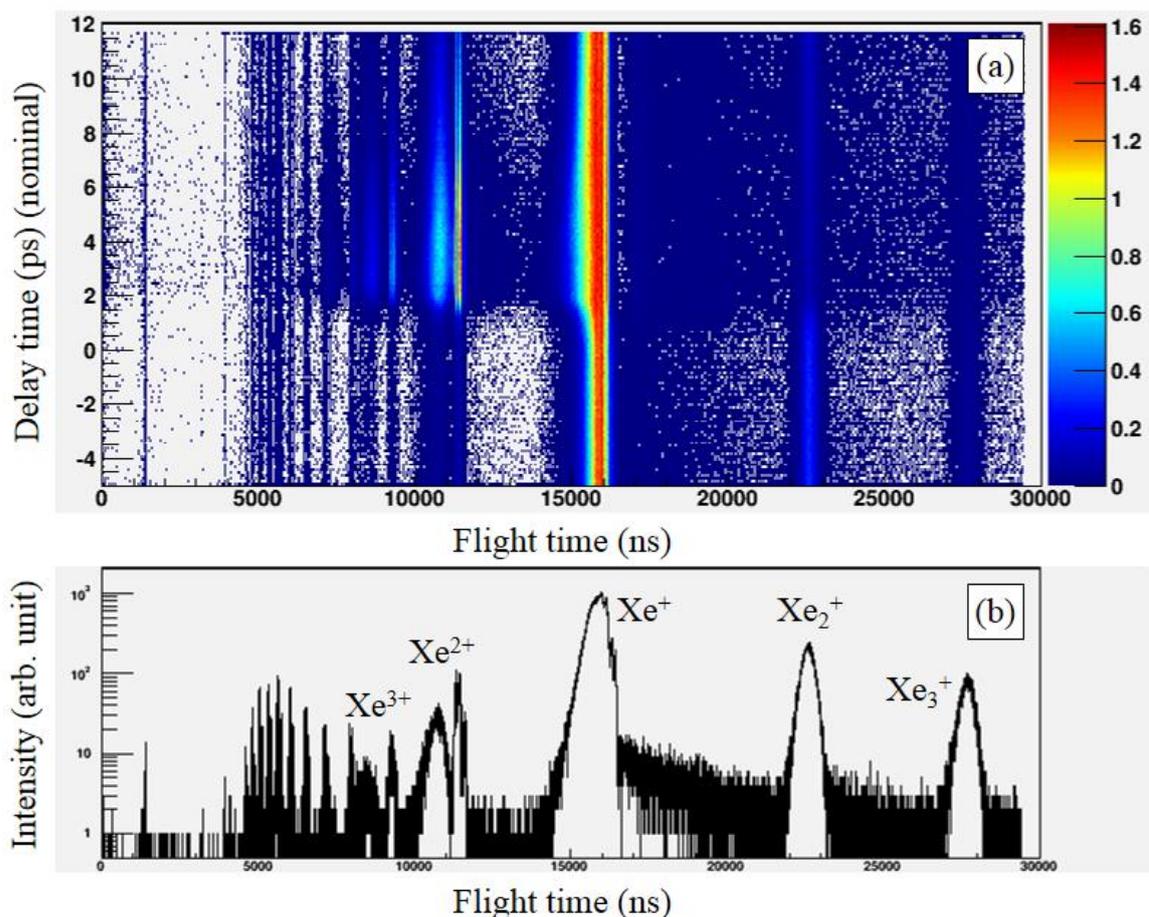


図 1 (a) XFEL パルスに対する NIR パルスの到達時間差(Delay time)の関数として測定したキセノンクラスターから放出されるイオンの飛行時間スペクトル. (b) XFEL のみを照射した時のキセノンクラスターから放出されるイオンの飛行時間スペクトル.

【謝辞】本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題として援助を受け行われました.

[1] K. Tono *et al.*, *New J. Phys.* **15**, 083035 (2013); T. Ishikawa *et al.*, *Nature Photonics* **6**, 540 (2012).

[2] H. Fukuzawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 173005 (2013); T. Tachibana *et al.*, submitted.

[3] Motomura *et al.*, *J. Phys. B* **46**, 164024 (2013)

[4] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997)

1A16

分子座標系における電子散乱断面積測定法の開発： 解離イオン同時計測 EELS

(東北大・多元研) ○渡邊 昇、山田 聡、平山 司、関 淳志、鈴木 大介、高橋 正彦

Development of a method to observe EELS cross sections in molecular frame: electron-ion coincidence spectroscopy

(IMRAM, Tohoku University) ○Noboru Watanabe, So Yamada, Tsukasa Hirayama, Atsushi Seki,
Daisuke Suzuki, and Masahiko Takahashi

【序】 大気中の光化学反応に代表されるように、自然界における多くの反応は光や荷電粒子と分子との衝突によって誘起される電子励起を引き金としており、その進行は生成励起分子の電子状態に強く依存する。多様な反応の出発点と位置づけられる励起分子の電子状態を理解するため、我々は電子エネルギー損失分光(EELS) [1]を用いた研究を進めてきた[2-4]。高速電子の散乱実験から得られるEELS断面積は、励起分子の電子状態を反映した特徴的な移行運動量依存性を示すため、その分布形状より励起電子軌道の形などについて議論することができる。しかしながら、通常のEELS実験では励起電子軌道の対称性や空間的な広がりについては調査できるものの、標的気体分子のランダムな配向により実験結果が空間平均され、軌道形状の異方性に関する情報は失われてしまう。もし、電子衝突時における分子方向を規定した測定を実現できれば、励起電子軌道の異方的な形状についてまで実験的なアプローチが可能となり、得られる情報が格段に増える。そこで我々は、空間平均の実験的困難を克服すべく、分子座標系においてEELS断面積を測定する手法の開発を試みた。本講演では製作した装置の詳細を紹介するとともに、二原子分子の内殻励起を対象とした予備的実験の結果について報告する。

【解離イオン同時計測 EELS 装置】 電子衝突により励起した分子は、しばしば不安定となり解離する。分子の回転に比べて十分速やかに解離する axial recoil 条件下では、イオンの飛行方向が電子衝突時における分子軸方向と一致するため [5, 6]、散乱電子と解離イオンとを同時計測することで分子配向を規定したEELS実験が可能となる。

本原理に基づき製作した実験装置の模式図を図1に示す。電子銃で生成した高速電子線を散乱点で試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に非弾性散乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー分析した後、位置敏感型検出器で検出する。さらに、散乱点上方に設置した画像観測型イオン分析器を用いて励起分子の後続解離過程で生じた解離イオンを計測する。分析器内に入射した解離イオンは平行電場によって散乱面に対し垂直方向へ加速され、飛行管を通過した後、二次元検出器に到達する。イオンの飛行時間と二次元検出器上の到達位置から、その初期運動量を決定でき、電子衝突時における分子軸の方向がわかる。

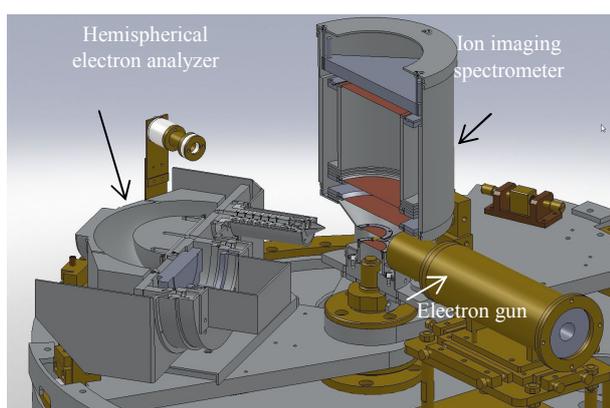


図1. 装置模式図

【実験】 散乱電子と解離イオンとの同時計測実験から得られる測定結果には、一つの事象で生成した二粒子を検出した真の同時計測信号だけでなく、異なる事象で生成した電子とイオンとが偶然に短い時間間隔で検出される偶発信号も含まれる。同時計測実験では、同じ事象で生成した荷電粒子同士を正確に対応づけ、偶発信号の割合を減らすことがその成功の鍵となる。本研究では N_2 の内殻励起を対象とした実験を行うことで、最適な測定条件を模索した。内殻励起分子は、オージェ過程を経由して分子の回転周期よりはるかに短時間でほぼ 100%イオン解離するため、本実験手法のテストに絶好である。パルス電子を試料ガスに照射し、特定の散乱角方向に非弾性散乱された電子を検出すると同時に散乱点下部に設置した電極にイオン引き込み電圧を印加し、電子衝突により生成したイオンを捕集した。以上の手順で検出された電子とイオンは共通の入射電子パルスで生成したものに限定されるため、連続電子線を用いた場合に比べて偶発信号の割合を大幅に減少させることができる。

【結果と考察】 例として、入射電子エネルギー1.5 keV, $\theta = 6^\circ$ で測定した N_2 の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する結果を示す。図 2 は散乱電子とともに計測された生成イオンの飛行時間(TOF)スペクトルである。測定結果に含まれる偶発信号の寄与を見積もるため、散乱電子が検出された直後に散乱点を通じた電子パルスによって生成されたイオンも同時に計測した(図中青点)。どちらのスペクトルにおいても N^+ 解離イオンは 5 μs 付近に中心をもつブロードな分布として観測されているが、検出電子と同じ電子パルスにより生成された N^+ は、異なるパルスで生成されたものよりも強度が強い。この差異が、真の同時計測信号の寄与である。

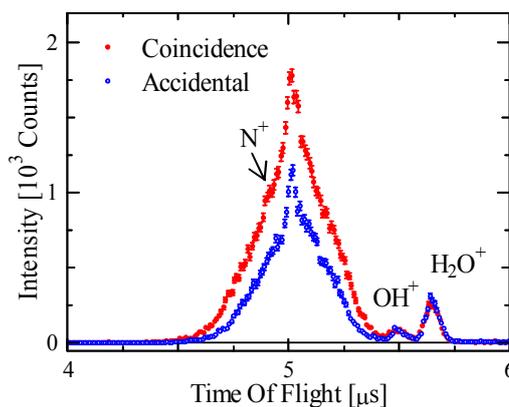


図 2. 生成イオンの TOF スペクトル.

真の同時計測信号を用い、分子座標系における EELS 断面積の強度分布を求めた(図 3)。電子衝突時において N_2 の分子軸が散乱面内にあった事象を選別し、分子軸と移行運動量ベクトル \mathbf{K} とが成す角 ϕ_K の関数として結果を示している。本測定条件においては双極子近似が成り立ち、光吸収実験と等価な測定結果が得られることが期待される。散乱理論によれば、このときの EELS 断面積は $\sin^2 \phi_K$ に比例する。実験結果は、図中に点線で示す理論予測と実験誤差の範囲内でよく一致しており、本測定手法により分子軸方向に依存した EELS 断面積の測定に成功したことを明確に示している。

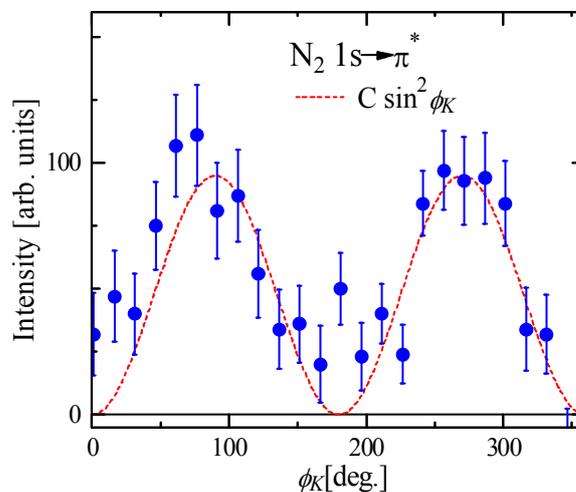


図 3. N_2 の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する分子座標系での EELS 断面積.

【参考文献】 [1] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).

[2] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011).

[3] N. Watanabe, T. Hirayama, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **138**, 184311 (2013).

[4] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011).

[5] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).

[6] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).

レーザーアシステッド電子散乱による
強レーザー場中 Xe 原子内電荷分布の超高速応答

(東京大学) ○森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫

Ultrafast Responses of an Electron Distribution in Xe to
Intense Laser Fields by Laser-Assisted Electron Scattering

(The University of Tokyo) ○Yuya Morimoto, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

【序】レーザー場中での電子と原子の散乱により、電子の運動エネルギーが光子エネルギーの整数倍だけ変化する現象は、レーザーアシステッド電子散乱 (laser-assisted electron scattering, 以下 LAES と省略) 過程と呼ばれている。これまでの理論的な研究により、強レーザー場中 ($\geq 10^{12}$ W/cm²) での LAES 過程では、レーザー場と原子が強く相互作用した光ドレスト電子状態の形成によって、LAES 信号の小角散乱に特徴的なピーク構造が現れることが予想されている [1]。しかしながら、従来の LAES 過程の観測実験 [2]においては、集光強度が比較的小さい ($\leq 10^9$ W/cm²) 中赤外域のレーザーを用いて行われてきたため、光ドレスト電子状態の効果を観測することはできなかった。

我々は、2010年に近赤外域のフェムト秒レーザー ($\lambda = 800$ nm, $I = 1.8 \times 10^{12}$ W/cm²) を使用することによって、高強度超短レーザー場中での LAES 過程の観測に初めて成功した [3]。このように高強度レーザー場中での LAES 過程の観測実験が可能となったため、理論研究によって予想されてきた小角散乱パターン中に現れるピーク構造の観測が可能となり、その構造を通じて、強レーザー場に対する原子内電子の超高速応答の様子を明らかにすることができると期待されている [3]。そこで、本研究では、高強度レーザー場 ($I = 1.5 \times 10^{12}$ W/cm²) 中での Xe 原子による LAES 過程の小角散乱 ($\theta \geq 0.1^\circ$) を観測することによって、光ドレスト電子状態に由来するピーク構造の観測を試みた。さらに、得られた LAES 過程の散乱角度分布から、Xe 原子内電子の強レーザー場に対する応答を考察した。

【実験】図1に実験装置の概略を示す。光陰極型電子銃で生成された単色電子パルス ($E_0 = 1$ keV, $\tau = 19$ ps) は、散乱点にて、Xe 原子線およびレーザーパルス ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 970$ fs, $I = 1.5 \times 10^{12}$ W/cm²) と直交する。散乱電子は分析器入口のスリットで切り出された後、運動エネルギーおよび散乱角度分布が分析され、2次元検出器に投影される。非散乱電子は、エネルギー分析器の直前に設置された直径 0.35 mm の Mo ワイヤに衝突するため、分析器内には侵入しない。本装置で観測可能な散乱角度の範囲は $0.1^\circ \leq \theta \leq 10.0^\circ$ であり、散乱角度の分解能は、1光子分だけエネルギーが変化した ($\Delta E = \pm \hbar\omega$) 散乱電子の場合、0.3 deg (FWHM) である。

【結果と考察】図2(a)に $\Delta E = +\hbar\omega$, (b)に $\Delta E = -\hbar\omega$ だけ運動エネルギーが変化した散乱電子の散乱角度分布を赤丸で示す。

(a) $\Delta E = +\hbar\omega$ と (b) $\Delta E = -\hbar\omega$ の散乱角度分布は、誤差の範囲内で一致しており、共に $\theta \leq 0.5^\circ$ において明確なピーク構造を示している。観測されたピーク構造が原子の光ドレスト電子状態に由来していることを確認するために、Kroll-Watson 近似 [4] を用いて計算した散乱角度分布との比較を行った。Kroll-

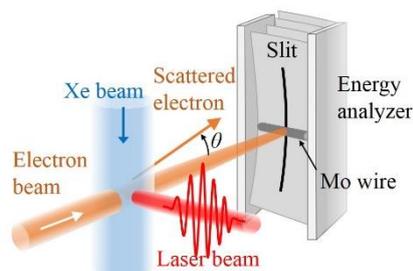


図 1. 実験装置概略

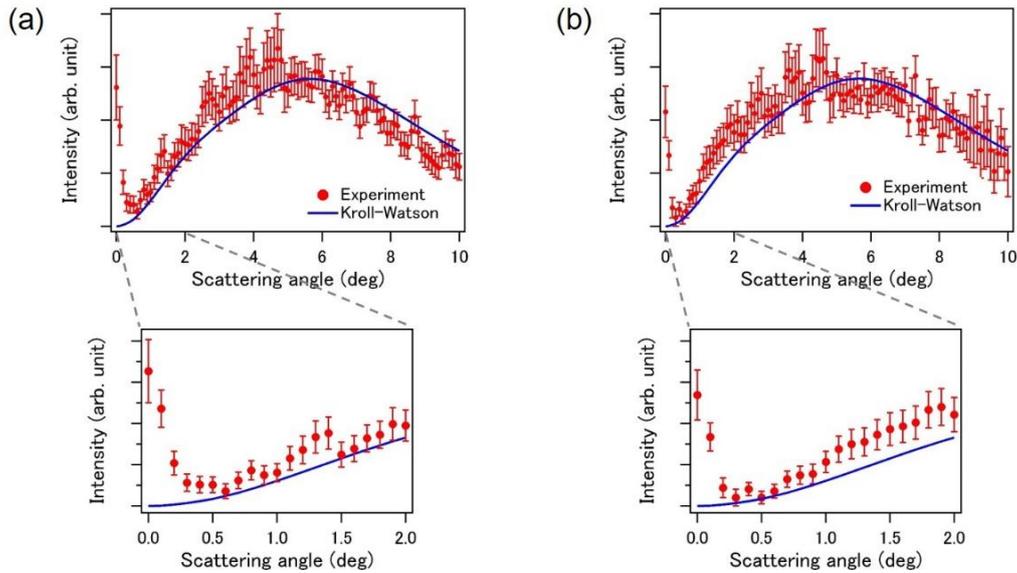


図 2. Xe による LAES 過程の散乱角度分布. 赤丸は実験値, 青色実線は Kroll-Watson 近似によるシミュレーションの結果. (a), (b)はそれぞれ $\Delta E = +\hbar\omega$, $\Delta E = -\hbar\omega$ の散乱角度分布を表している.

Watson 近似は, 従来の低いレーザー場強度における LAES 実験の結果を非常に良く再現することが知られているが, レーザー場と原子の相互作用は考慮されていない. 従って, Kroll-Watson 近似に基づく計算結果と一致しなければ, その不一致は光ドレスト電子状態の形成に由来するものと考えられる. 図 2 中に青色実線で示した Kroll-Watson 近似によるシミュレーションの結果には, 小角散乱のピーク構造が現れず, 観測された小角のピーク構造が, 光ドレスト電子状態に由来する信号であることが確かめられた.

実験結果とシミュレーション結果をさらに詳細に比較すると, ピーク構造が現れた散乱角度以外においても有意な差が見られ, 特に 0.5° から 5.0° の広い散乱角度範囲において, 実験結果の方が高い信号強度を示していることがわかる. 同様の傾向は我々の過去の実験においても観測されている [5]. より広い散乱角度分布に影響する効果ほど, 原子核のより近くに局在した電子に由来することが知られている. したがって, この 0.5° から 5.0° の広い角度範囲の散乱に寄与している電子は, 小角のピーク構造に寄与している電子よりも, 原子核により近い領域に存在していることになる. 光ドレスト電子状態の効果によって, LAES 信号強度が増強されるか抑制されるかどうかは, レーザー電場に対して電子が変位する方向で決定される [6]. 本研究の実験条件において, 0.5° から 5.0° の散乱角において電子がレーザー電場と同じ方向に変位する場合には, LAES 信号強度が増強されるが, 電子がレーザー電場とは逆方向に変位した場合は LAES 信号強度が抑制される [1]と予想される. 本実験結果は LAES 信号強度が Kroll-Watson 近似によって得られる信号強度よりも大きいため, Xe 原子核近傍の電子は, レーザー電場と同じ方向に変位していると予想される. 本研究で得られた LAES 散乱角度分布は, レーザー電場中で起こる通常の方極のように, レーザー電場とは逆方向に変位する Xe 原子内電子に加えて, レーザー電場と同じ方向に変位する原子核近傍の電子が存在することを示している.

- [1] F. W. Byron Jr and C. J. Joachain, *J. Phys. B* **17**, L295 (1984).
- [2] N. J. Mason, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1275 (1993).
- [3] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [4] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).
- [5] Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
- [6] B. A. Zon, *Sov. Phys. JETP* **46**, 65 (1977).

新規画像観測法を用いた分子回転波束ダイナミクスの実時間イメージング
(分子研, 総研大) ○ 水瀬 賢太, 大島 康裕

Real-time observation of molecular rotational wavepacket dynamics using a
newly developed ion imaging apparatus
(IMS, SOKENDAI) ○ Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【序】分子のダイナミクスを直接的に可視化し、実時間で追跡することはダイナミクス研究における基本的な目的である。しかし、通常の気相分子のアンサンブルにおいて、それぞれの分子はランダムに配向、運動しているため、観測したいダイナミクスを可視化することは容易でない。近年研究の進むコヒーレント制御法を適用し、分子集団が揃って運動している状況を実現すれば、画像観測法によって、観測したい運動を明瞭に可視化できるはずである。分子の回転に関しては、超短パルスレーザー場の偏光面に分子がトルクを感じることを利用した制御法が確立され、回転方向まで含めた制御が達成されている¹。過去の研究では、生成された単一方向回転波束を分光的手法（紫外 CD 分光、回転ドップラー測定など）によって確認、観測してきたが、回転波束ダイナミクスの詳細な理解・キャラクタライズのため、画像観測による直接的な空間情報の可視化が求められてきた。しかし、既存の典型的な画像観測法は、後述する実験上の困難のため、単一方向回転波束への適用が困難であった。本講演では、我々が独自の装置設計により問題を克服し、分子が単一方向に回転しているダイナミクスを極めて明瞭に観測することに成功したことを報告する。

単一方向回転波束の画像観測における困難として、光電場を用いた回転方向制御では、分子回転軸がレーザーの進行方向と一致してしまうことが挙げられる。そのため、回転軸方向に検出器を配置することが困難である（レーザー光が検出器に入射してしまう）。画像観測を用いているほとんどの研究グループでは、レーザーの入射を避けて、検出器の面をレーザー進行と平行に配置する手法を採用しているが（図 1 模式図）、2次元検出器では、例えば図 1 のように、左右どちらを向いている分子でも同一の射影画像を与えるため、回転波束の明瞭な観測が不可能となる。

我々は装置設計の中で、検出器に向かう途中のイオンを、紙面を読む方向から観測すれば、レーザーの進行方向（回転軸）から回転を観測できることに気付いた（図 1, New window）。この基本概念をもとに装置を製作し、 N_2 分子の回転波束に対する時間分解クーロン爆発画像観測実験を行った。

【実験】装置は図 1 の New window の位置に、2次元検出器（MCP/スクリーン/カメラ）と、対向する平行平板パルス電極を設置したものである。超音速ジェット中の N_2 分子にフェムト秒レーザー（円偏光, 400 nm, 100 fs,

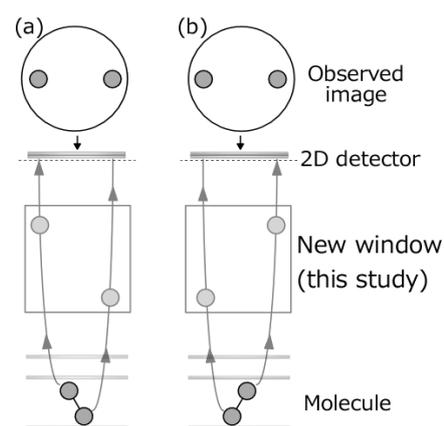


図 1 典型的な画像観測(上方の検出器利用)、および本研究で提案する手法の模式図。回転制御、イオン化用レーザーは紙面に垂直に入射し、回転面は紙面と考える。New windowの導入により、(a), (b)両者を区別しうる画像観測が可能となる。

0.3 mJ) を照射し、クーロン爆発過程で生じた N^{3+} イオンを光の進行と垂直方向に(通常の TOF のように) 加速した。目的イオンが検出器前方に到達したタイミングで高速パルス高電圧を電極に印加し、初期加速方向と直交した電場によって検出器に射影した。イオン衝突に伴って生じるスクリーン上の蛍光像をカメラによって撮像し、分子の空間分布の測定 (probe) とした。ここで、probe 光を円偏光とすることで、偏光面内における全角度方向(2π)の分子を検出している。回転制御の pump としては、45 度偏光の異なる直線偏光パルス対 (800 nm, 120 fs, 0.18 mJ, ~4000 fs 間隔) を用いた。^{1c} ここでは、1 発目のパルス照射で分子を偏光軸に沿って整列させ、その瞬間に整列軸から 45 度傾いた 2 発目のパルスを照射することで非対称的なトルクを誘起し、単一方向に回転する波束を生成させた。

【結果と考察】

(1) 1 パルス照射後の回転波束ダイナミクス

図 3 に、直線偏光 1 パルス照射後の回転波束ダイナミクスのスナップショット(一部)を示す。ここでは、角度に依存した輝度情報を極座標で表示している。Pump 光照射前(-700 fs)は等方的(円)であった空間分布が、回転波束生成によって時間的に変化していることが観測された。

Dooley らの 3 次元計測を用いた先行実験²と同様、分子回転の周期に応じて分子軸の整列する様子を示すとともに、既報では不明瞭だった、波束の節面などの詳細な構造が観測され、装置の有効性が示された。

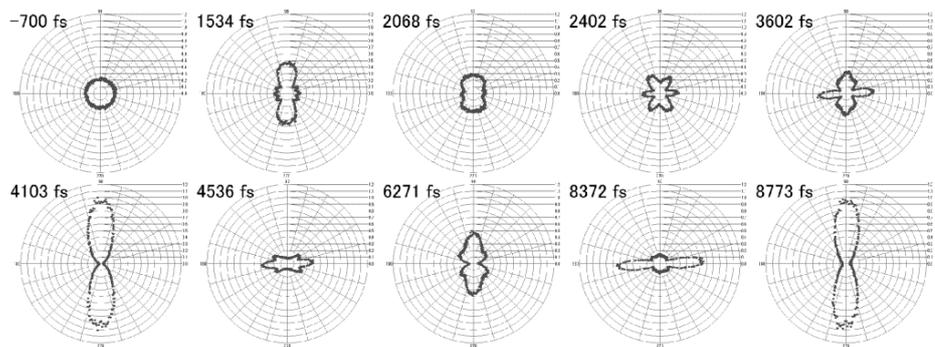


図 2 直線偏光 pump パルスに誘起された N_2 分子回転波束ダイナミクスのスナップショット例。Pump 光の偏光は図の上下方向である。

(2) 2 パルス照射後の単一方向回転ダイナミクス

図 2 のダイナミクスは 1 発の直線偏光 pump 光に誘起されるものであり、左右の回転が同程度に含まれているため、古典的回転のようには認識できない。異方的トルク発生のための 2nd パルスを照射した場合の観測例が図 3 である。図にみられるように、分子が一方向に回転している様子の詳細な観測に、はじめて成功した。

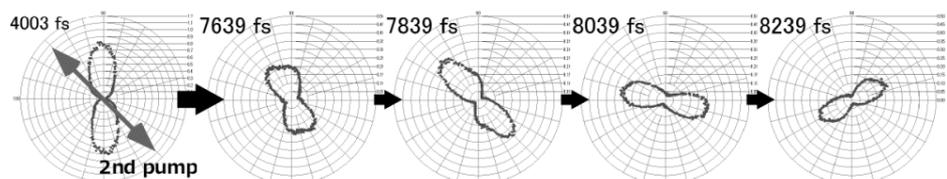


図 3 方向まで制御された分子回転波束ダイナミクスの実時間観測例。

講演では、独自装置の詳細を報告するとともに、図 3 を含む観測結果を molecular movie として上映、明示する。

- 1 (a) H. Stapelfeldt, T. Seideman, Rev. Mod. Phys. **75**, 543-557 (2003); (b) Y. Ohshima, H. Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 619-663 (2010); (c) K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, Phys. Rev. Lett. **103**, 223002 (2009).
2. P. W. Dooley et al., Phys. Rev. A **68**, 023406 (2003)

1A19

130nm 極短パルスを用いたピラジンの励起状態ダイナミクスの研究

(京大院理) ○堀尾 琢哉, Spesyvtsev Roman, 鈴木 俊法

Excited-state dynamics of pyrazine studied using 130nm ultrashort pulses

(Kyoto Univ.) ○Horio Takuya, Spesyvtsev Roman, and Suzuki Toshinori

【序】分子の光化学や光物理過程には、内部転換や項間交差など様々な非断熱遷移が含まれている。その全容解明のため、我々は真空紫外光を利用した時間分解光電子イメージングを開拓している。今回、我々はチタンサファイアレーザーの基本波(ω)と第二高調波(2ω)を用いたフィラメンテーション四光波混合[1]により、この手法としては過去最短波長の第六高調波(6ω)を発生し[2] (中心波長 133 nm, 0.01 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 図 1 に実測スペクトルを示す)、第三高調波 3ω (264 nm, 10 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)と合わせて、時間分解能 25 fs の光電子イメージングに成功した。 6ω の光子エネルギーは 9.3 eV であり、ほぼ全ての有機分子を一光子イオン化することができる。本講演では、円錐交差を経由したピラジン($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$)の超高速非断熱遷移の結果を報告する。

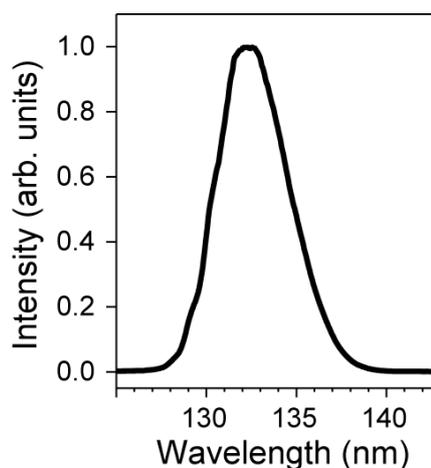


図 1. 6ω パルスの実測スペクトル

【実験】既報[2]のフィラメンテーション深紫外・真空紫外極短パルス光源および光電子イメージング装置を用いた。フィラメンテーション光源から出力された光パルスを、貫通孔の空いたアルミ鏡により、二つに分割した。その後、誘電体多層膜ミラーを用いて、それぞれの波長を純化し、ポンプおよびプローブ光とした。

励起スキームを図 2 に示す。ピラジンに 3ω パルス (<500 nJ/pulse)を照射し、 $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$ 状態のオリジンバンド付近に励起した後、遅延をつけた 6ω パルス (<5 nJ/pulse)により光イオン化した。発生した光電子を電場で加速し、MCP と CCD カメラから構成される二次元検出器に投影し、光電子運動量ベクトル分布の二次元射影像を撮像した。この射影像を p -BASEX 法で解析して光電子エネルギー分布および光電子角度分布の時間発展を決定した。ポンプ・プローブの時刻原点は、クリプトンの($1+1'$)非共鳴多光子イオン化により観測した相互相関関数(半地全幅 25 fs)で決定した。

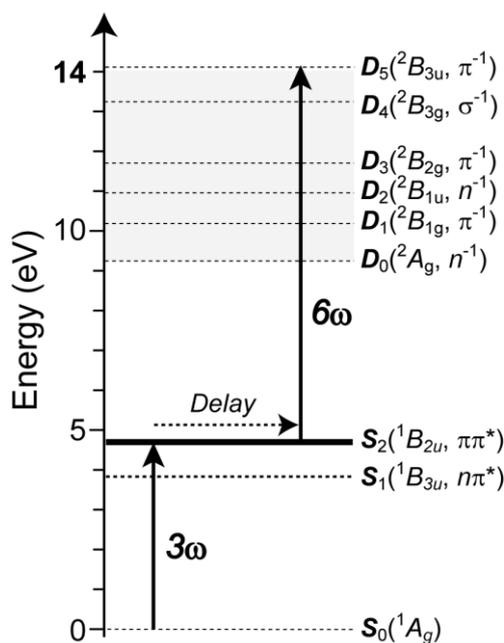


図 2. 本実験における励起スキーム

【結果と考察】 前回の研究[3]で我々は、フィラメンテーション四光波混合で発生した 3ω と 4ω による時間分解光電子分光を行い、 $D_1(^2B_{1g}, \pi^-) \leftarrow S_2(^1B_{2u}, \pi\pi^*)$ および $D_0(^2A_g, n^-) \leftarrow S_1(^1B_{3u}, n\pi^*)$ を利用して、ピラジンの $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換を観測した。今回の実験では、この同じイオン化遷移が $PKE = 3 \sim 4$ eV に現れる。図3に観測された光電子運動エネルギー(PKE)分布の Time-Energy map の一部を示す。プローブ波長が短波長化されたため、前回よりも PKE が大きくなっているが、前回と同様の特徴(異方性因子の変化)が観測された。

さらに、 6ω を用いたことで 4ω を用いた以前の研究では観測できなかった信号が $PKE = 1.6 \sim 2.6$ eV 付近に現れている。この信号は時刻原点で出現し、低エネルギー側にシフトしながら 20 fs 程度で消失する。ピラジンの S_2 状態は、フランク-コンドン近傍において S_1 状態と円錐交差を起こすことが知られており[4]、 S_2 状態に励起直後、22 fs 以内に $S_1(n\pi^*)$ 状態に内部転換する[3]。このことから、この短寿命成分は $D_3(^2B_{2g}, \pi^-) \leftarrow S_2$ 遷移と考えられる。観測された光電子エネルギー分布のシフトは、まさにフランク-コンドン領域から円錐交差付近に向かう高速の核波束運動を表している。

ところで、 $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換後には何が起こるのであろうか。先行研究[5,6]により、生成する振動励起したホットな $S_1(n\pi^*)$ 状態は 22 ps を時定数として失活すると報告されている。さらに本研究では、1.5 eV 以下の低 PKE 領域に、 $S_1(n\pi^*)$ 状態の寿命 22 ps よりも遥かに長寿命の成分を観測した。この低 PKE 領域に出現した新たな成分の帰属について、現在更なる実験と解析を行っており、その詳細は講演にて報告する。

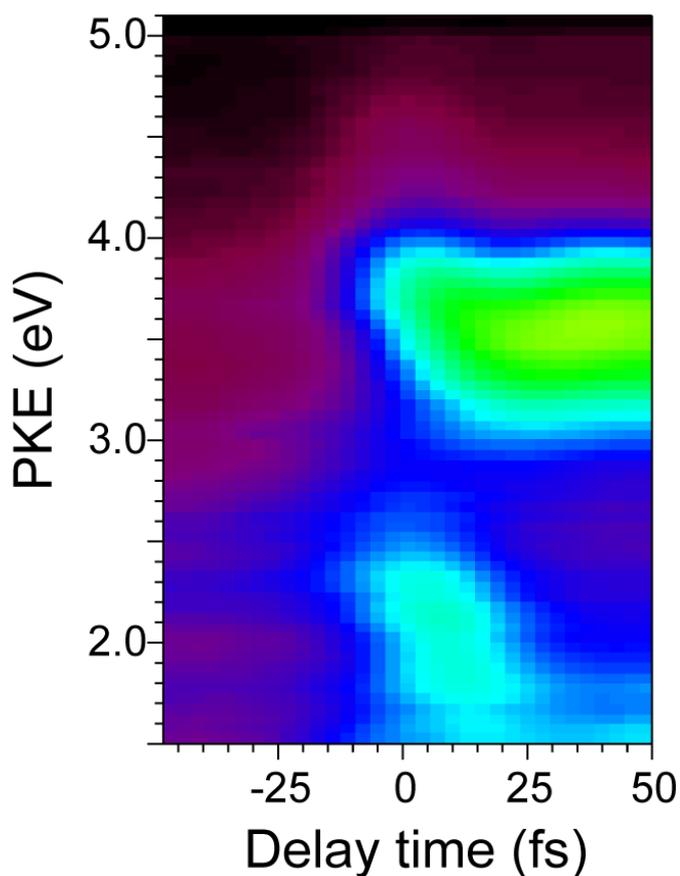


図3. 3ω ポンプ - 6ω プローブで観測された、遅延時間-50 から+50 fs における光電子運動エネルギー分布の時間発展。遅延時間 6 fs のステップで、合計 17 枚の光電子射影像を測定して得られたデータである(図では、遅延時間が 3 fs となるよう遅延時間方向に補間して表示してある)。

参考文献

- [1] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *Opt. Express*. **21**, 22423 (2013).
- [2] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *submitted*.
- [3] Y. -I. Suzuki, T. Fujii, T. Horio, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).
- [4] R. Schneider and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 235 (1988).
- [5] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- [6] V. Stert, P. Farmanara, and W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **112**, 4460 (2000).