

キセノン原子のサブドップラー二光子励起スペクトルにみられる  
微細構造と同位体シフト

(豪州国立大<sup>1</sup>, Macquarie大<sup>2</sup>, 関学千里国際<sup>3</sup>) ◦河野光彦<sup>1,3</sup>, He Yabai<sup>2</sup>, Orr Brian<sup>2</sup>, Baldwin Kenneth<sup>1</sup>

Hyperfine structure and isotope shifts in sub-Doppler two-photon-excitation  
Rydberg spectra of xenon

(ANU<sup>1</sup>, Macquarie Univ<sup>2</sup>, SOIS<sup>3</sup>) ◦Mitsuhiko Kono<sup>1,3</sup>, Yabai He<sup>2</sup>, Brian J Orr<sup>2</sup>, Kenneth G H Baldwin<sup>1</sup>

### 1. Introduction

We have observed high-resolution spectra concerning two-photon transitions of xenon (Xe) from the  $5p^6 \ ^1S_0$  ground state to 33 high-energy Rydberg levels ranging from 97300 to 94100  $\text{cm}^{-1}$ . Diverse hyperfine-structure (hfs) and isotope-shift effects are revealed in the atomic spectra that are recorded in these experiments. The spectra also provide performance tests for a versatile high-performance all-solid-state coherent tunable ultraviolet (UV) light source ranging from 205 to 213 nm that has been developed to improve the accuracy of a previous determination [1] of the absolute frequency for the  $1 \ ^1S \rightarrow 2 \ ^1S$  two-photon transition of helium (He). The Lamb shift in ground-state He is a significant test of quantum-electrodynamic theory. We have previously used this instrument for two-photon excitation (TPE) spectroscopy of atoms such as cesium at  $\sim 822.5$  nm [2] and krypton at  $\sim 212.5$  nm [3]. Many earlier experiments on isotope energy shifts in Xe include a sub-Doppler TPE study of its  $5p^6 \rightarrow 5p^5 6p$  transitions [4]. The energetics of Xe and its ions has been surveyed [5]. Analysis of the observed sub-Doppler atomic spectra in the present study yields isotope energy shifts and (for 28 of the 33 Rydberg levels) associated hyperfine structure (hfs), which has only rarely been resolved at optical excitation energies as high as 94 000  $\text{cm}^{-1}$  [6].

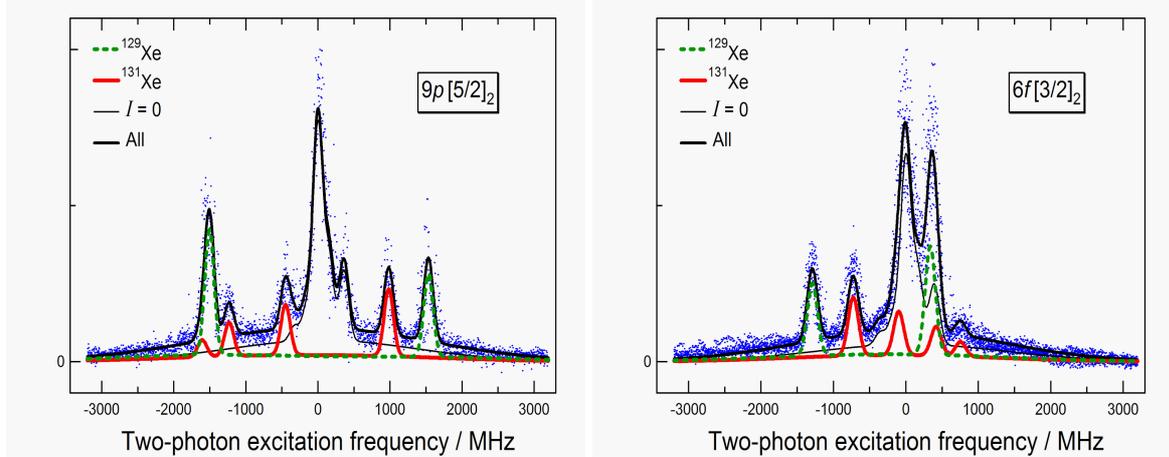
### 2. Experimental

Tunable SLM coherent light pulses are generated by a chirp-controllable pulsed optical parametric oscillator (OPO) based on a periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$  crystal in a compact ring cavity. The OPO is injection-seeded by a cw Ti:sapphire ring laser and pumped at 532 nm by long-duration pulsed radiation from a Nd:YAG laser. A multipass Ti:sapphire amplifier system boosts the OPO output pulse energy to  $\sim 45$  mJ. NLO upconversion of fundamental optical pulses at 820–850 nm then yield  $\sim 1$  mJ of tunable pulsed coherent UV light at 205–213 nm, with a transform-limited spectral bandwidth of  $\sim 100$  MHz [3,6]. The UV pulsed beam enters an ionization cell containing a sample gas of pure Xe at room temperature and 0.10 Torr (0.13 mbar); these conditions avoid signal saturation and pressure broadening. The UV beam is expanded, collimated, and retro-reflected back through the ionization cell. This counter-propagating optical geometry yields sub-Doppler TPE spectra of the Xe atoms, with the ionization signal recorded by means of a 36-volt biased electrode and gated boxcar integrator.

### 3. Results and discussion

Our TPE spectra entail resonant excitation of a  $5p$  electron from the  $5s^2 5p^6$  valence shell of Xe (which corresponds to its  $^1S_0$  ground level) to Rydberg levels. Two representative examples (each with angular momentum quantum number  $J > 0$  and therefore exhibiting hyperfine splitting) are shown in Fig 1. The assorted TPE spectra depend subtly on the respective contributions of the isotopes of Xe, of which the six most prominent (with natural isotopic abundances) are:  $^{132}\text{Xe}$  (26.9%),  $^{129}\text{Xe}$  (26.4%),  $^{131}\text{Xe}$  (21.2%),  $^{134}\text{Xe}$  (10.4%),  $^{136}\text{Xe}$  (8.9%), and  $^{130}\text{Xe}$  (4.1%). Xe has only two stable magnetic isotopes with non-zero nuclear spin  $I$  and the possibility of hyperfine splitting, namely:  $^{129}\text{Xe}$  ( $I = 1/2$ ) and  $^{131}\text{Xe}$  ( $I = 3/2$ ). Least-squares fits to isotope energy shifts for  $I = 0$  isotopes and/or levels with  $J = 0$  are referenced to the  $6p [1/2]_0$  transition [4] at a TPE energy of  $\sim 80\,119 \text{ cm}^{-1}$  [5], via a scaling factor  $PSF$ . The spectra of two stable magnetic isotopes,  $^{129}\text{Xe}$

( $I = 1/2$ ) and  $^{131}\text{Xe}$  ( $I = 3/2$ ), exhibit hfs (apart from  $J = 0$  levels), depending on coupling parameters,  $A^{129}$  and  $A^{131}$  (both magnetic-dipole) and  $B^{131}$  (electric-quadrupole). Parameters that are needed to fit our 33 Rydberg levels of Xe are summarised in Table 1, where numerical values are averages for unconstrained least-squares fits to our spectra for each of five sets of Xe Rydberg levels.



**Fig. 1.** Sub-Doppler two-photon excitation spectra for Xe  $5p^6\ ^1S_0 \rightarrow 5p^5\ 9p[5/2]_2$  (left panel) and Xe  $5p^6\ ^1S_0 \rightarrow 5p^5\ 6f[3/2]_2$  (right panel) transitions, with the UV wavelengths at  $\sim 212.5$  nm and  $\sim 211.1$  nm, respectively. Their origins arbitrarily are set at the  $^{132}\text{Xe}$ -isotope peaks. The solid red trace is a simulated curve of best fit to the blue experimental data points, as explained in the text.

In ongoing research, we have adapted the atomic-beam apparatus employed previously in early experiments on the  $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$  TPE transition in He [1]. This provides isotopic mass selectivity to distinguish spectral contributions from individual Xe isotopes and thereby to resolve some of the heavily overlapped spectra that were previously recorded in natural isotopic abundance [6]. This approach is expected to help to reduce the uncertainties, particularly for the  $nf\ [5/2]_2$  ( $n = 6-10$ ) levels where remarkably small hyperfine coupling parameters  $A^{129}$  and  $A^{131}$  are found and best-fit values of  $B^{131}$  are ambiguous [6].

**Table 1.** Isotope-shift and hfs fits for 33 Rydberg levels of Xe

Excited Xe Rydberg levels	Scaling factor $PSF$	$A^{129}$ / MHz †	$B^{131}$ / MHz
$np\ [1/2]_0$ ( $n = 9-13$ )	$1.16 \pm 0.03$	(no hfs for $J = 0$ levels)	
$np\ [3/2]_2$ ( $n = 9-13$ )	$1.16 \pm 0.02$	$-828 \pm 13$	$-21 \pm 12$
$nf\ [3/2]_2$ ( $n = 6-14$ )	$1.24 \pm 0.09$	$644 \pm 25$	$48 \pm 52$
$np\ [5/2]_2$ ( $n = 9-17$ )	$1.20 \pm 0.09$	$-1205 \pm 11$	$210 \pm 42$
$nf\ [5/2]_2$ ( $n = 6-10$ )	$1.17_5 \pm 0.09$	$0 \pm 50$	$\pm (150 \pm 100)$

† Theoretically predicted value of  $(A^{129} / A^{131}) = -3.3734$

We acknowledge support from the Australian Research Council.

#### 4. References

- [1] S.D. Bergeson, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3475–3478 (1998); S.D. Bergeson, *et al.*, *Physica Scripta* **T83** 76–82 (1999); S.D. Bergeson, *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1599–1606 (2000).
- [2] M. Kono, K.G.H. Baldwin, Y. He, R.T. White, and B.J. Orr, *Opt. Lett.* **30**, 3413–3415 (2005); *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 1181–1189 (2006).
- [3] Y. He, M. Kono, R.T. White, M.J. Sellars, K.G.H. Baldwin, and B.J. Orr, *Appl. Phys. B* **99**, 609–612 (2010).
- [4] M.D. Plimmer, P.E.G. Baird, C.J. Foot, D.N. Stacey, J.B. Swan, and G.K. Woodgate, *J. Phys. B* **22**, L241 (1989).
- [5] E.B. Saloman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33** 765–921 (2004).
- [6] M. Kono, Y. He, K.G.H. Baldwin, R.T. White, and B.J. Orr, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 035401 (2013).

# 4A02 イオン蓄積実験による孤立負イオンの内部エネルギー分布測定

(首都大院<sup>1</sup>, イエテボリ大<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>)

古川 武<sup>1</sup>, 松本 淳<sup>1</sup>, 田沼 肇<sup>1</sup>, Klavs Hansen<sup>2</sup>, 東 俊行<sup>3</sup>, 城丸 春夫<sup>1</sup>

## Internal energy distribution of isolated ions measured by ion storage experiments

(Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, Gothenburg Univ.<sup>2</sup>, RIKEN<sup>3</sup>)

T. Furukawa<sup>1</sup>, J. Matsumoto<sup>1</sup>, H. Tanuma<sup>1</sup>, K. Hansen<sup>2</sup>, T. Azuma<sup>3</sup>, H. Shiromaru<sup>1</sup>

我々は高温の直鎖型炭素クラスター負イオンおよびポリリン負イオンを静電型イオン蓄積リングに蓄積し、1光子吸収による再加熱で誘起された遅延電子脱離過程を観察して内部エネルギー分布の測定を行っている[1]。今回はC<sub>6</sub>H<sup>-</sup>とC<sub>6</sub><sup>-</sup>の冷却に関するシミュレーションの結果およびC<sub>4</sub><sup>-</sup>の冷却ダイナミクスについて報告する。孤立イオンの内部エネルギー分布の時間変化は、イオン蓄積以外の実験では得られない新しい情報である。またC<sub>4</sub><sup>-</sup>は電子遷移(Poincare ケイ光)による輻射冷却が予想されている最小サイズの負イオンである。

詳細釣り合いの原理に基づき、内部エネルギーの関数として概算したC<sub>6</sub>H<sup>-</sup>とC<sub>6</sub><sup>-</sup>の電子脱離速度定数( $k_d$ )を図1(a)に示す。負イオンの比熱が小さいため、 $k_d$ は電子脱離のしきいエネルギー近傍から急激に立ち上がる関数となっている。従って特定の範囲の $k_d$ を持つイオンを検出すれば、ごく狭いエネルギー範囲に存在するイオンの分布を測定することができる。C<sub>6</sub>H<sup>-</sup>, C<sub>6</sub><sup>-</sup>の場合、リング一周後に中性粒子として検出される負イオンの $k_d$ は約 $3 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ であり、対応する内部エネルギーはそれぞれ4.15, 4.44eV, 半値幅は約0.1eVである。このような検出可能範囲をenergy windowとよび、検出効率のピーク値 $E_0$ により表記する。一般的にサイズの小さい分子の $E_0$ はしきい値のごく近傍にあるが、大きい分子になると、相当の過剰エネルギーが必要である[2]。

孤立イオンは $k_d$ に支配されるdepletion coolingと速度定数 $k_v$ ,  $k_e$ にそれぞれ支配される振動遷移, 電子遷移(輻射冷却)により冷却される。各イオンの基本振動数, 電子励起エネルギー, 遷移モーメントは文献に与えられているので、調和振動子を仮定して強引に計算すれば $k_v$ ,  $k_e$ を求めることができる。C<sub>6</sub><sup>-</sup>について、このようにして求めた速度定数を図1(b)に示す。本実験で検出の対象となるしきい値近傍のイオンでは $k_e$ が支配的である。これはさらに小さいクラスター負イオンC<sub>4</sub><sup>-</sup>でも同様であることを後述する。光励起遅延過程の収率は光吸収の断面積と、光吸収前のエネルギーが $E_0 - h\nu$ 近傍の負イオンの分布 $g(E_0 - h\nu)dE$ に比例する。波長を固定して光励起のタイミングを走査すれば、光吸収の断面積が内部エネルギーによらないという近似のもと、 $g(E_0 - h\nu)dE$ の時間変化を観察することができる。本研究ではさらに $h\nu$ を変化させ、輻射冷却によるエネルギー分布の時間発展を追跡した。

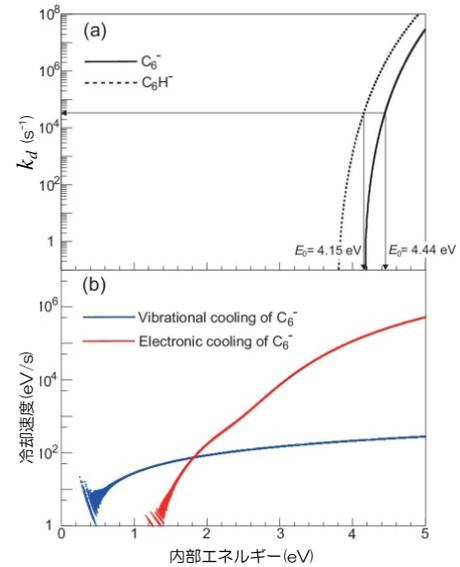


図1 電子脱離と輻射冷却の速度の計算値。(a)C<sub>6</sub><sup>-</sup>とC<sub>6</sub>H<sup>-</sup>の電子脱離速度定数( $k_d$ )。一周後の検出に対応する $k_d$ と $E_0$ を図中に示す。(b)C<sub>6</sub><sup>-</sup>の輻射冷却速度( $k_v$ ,  $k_e$ )。低エネルギーでは個々の振動準位を反映した構造が現れる。 $k_e$ に見られる2.5eV近傍の構造は、A<sup>2</sup> $\Sigma_g^+$ とC<sup>2</sup> $\Pi_g$ 状態の寄与による。

### I 高温C<sub>6</sub>H<sup>-</sup>, C<sub>6</sub><sup>-</sup>の輻射冷却と遅延電子脱離のシミュレーション

C<sub>6</sub><sup>-</sup>のレーザー誘起信号は、Poincare ケイ光による高速の冷却により、 $\mu$ 秒オーダーの異常に早

い減衰を示すが、 $C_6H^-$ ではレーザー照射後ミリ秒領域まで遅延信号が得られており、両者の冷却過程は大きく異なる。また、 $g(E_0 - hv)dE$ の時間変化から、リング内の $C_6^-$ は $C_6H^-$ よりもかなり低温であることが示唆されており、このことも $C_6^-$ がPoincareケイ光により冷却されていることを示している。この状態を視覚化するために、イオン生成から光励起後の冷却過程までのエネルギー分布の時間変化を $k_d$ ,  $k_v$ ,  $k_e$ をもとにシミュレートした。図2(a)-(e)に $C_6H^-$ 、(f)-(j)に $C_6^-$ の内部エネルギー分布の変化を示す。(a), (f)中の点線は、初期温度5000Kのボルツマン分布を仮定した分布で、イオン源から引き出された直後の状態を想定している。1 $\mu$ 秒後、 $C_6H^-$ の高温成分のほとんどは電子脱離によって失われる((a)の実線)が、 $C_6^-$ では高速の輻射冷却により一部が生き残り、低エネルギー側のピークを構成する((f)の実線)。その後イオンは振動冷却により徐冷され((b) $\rightarrow$ (c)の点線, (g) $\rightarrow$ (h)の点線)。大きく変形した分布は徐々にボルツマン分布に戻る。この間 $C_6^-$ のエネルギー分布の方が低エネルギー側に寄っており、実験結果と矛盾のない結果である。355nmレーザーによる光励起で一部のイオンはその内部エネルギーを高エネルギー側にシフトし((c)実線, (h)実線)、再度電子脱離が起こる((d)実線, (i)実線)。ここでも $C_6H^-$ ではほとんどの高エネルギー成分が脱離によって失われるが、 $C_6^-$ では逆にほとんどが生き残り、低エネルギー側のピークを形成する。実験では脱離によって失われる成分を検出しているため、図2の結果は $C_6^-$ の遅延電子脱離の減衰が非常に早く、 $C_6H^-$ では遅いという事実と一致している。

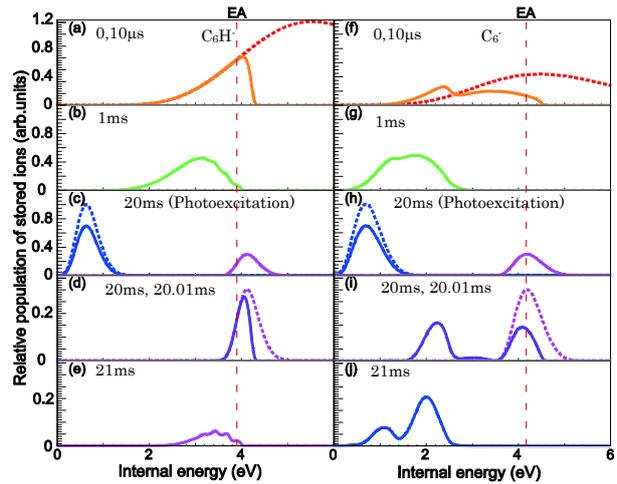


図2 電子脱離と輻射冷却をシミュレートして求めたエネルギー分布の時間変化。(a)-(e)  $C_6H^-$ 、(f)-(j)  $C_6^-$ 。イオン引出後の経過時間は図中に示す。

## II. 電子遷移による $C_4^-$ の輻射冷却の観察

リングに蓄積した $C_4^-$ にレーザーを照射し、リング半周後以降の遅延電子脱離によって生成した中性粒子の収量を測定した。レーザー誘起信号は $C_6^-$ の場合と同様、電子遷移による $\mu$ 秒オーダーの早い減衰を示した(図3)。減衰はdepletion coolingの特徴である「べき乗則」に従わずに指数関数的であり、 $C_4^-$ もPoincareケイ光により冷却されていることを示している。レーザーの波長を変えながら電子脱離効率の蓄積時間依存性を測定し、 $g(E_0 - hv)dE$ の時間変化を観察した結果を図4に示す。全波長領域で収量は単調減少しており、 $C_4^-$ が生成後に急速に冷却したことを示している。励起エネルギーが小さい場合は、より高いエネルギー状態のイオンを検出するため、 $g(E_0 - hv)dE$ の減衰が非常に速くなる。ミリ秒オーダーでは、高エネルギー成分が振動輻射により比較的速やかに冷却されることがわかった。

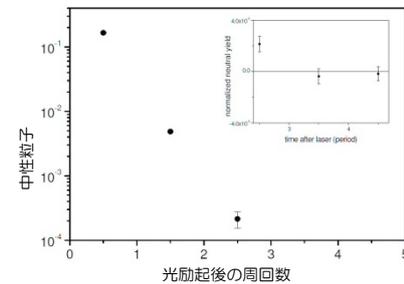


図3  $C_4^-$ の遅延電子脱離生成物のレーザー照射後の減衰。リング1周(32 $\mu$ s)で2桁近く減衰する。

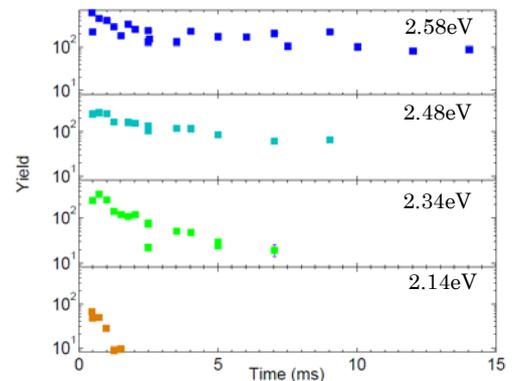


図4  $C_4^-$ の遅延電子脱離信号強度の蓄積時間依存性。光励起エネルギーを図中に示す。

[1] G. Ito et al., *Phys. Rev. Lett.*, 112, 183001 (2014); M. Goto et al., *J. Chem. Phys.*, 139, 054306 (2013).など。[2]銅フタロシアニン負イオンの場合、過剰エネルギーは10eV以上, M. Goto et al., *Phys. Rev. A*, 87 033406 (2013).

## 4A03

真空紫外一光子イオン化により生成したアルコール正イオンの赤外分光

(東北大院・理<sup>1</sup>, 東北大・高教機構<sup>2</sup>) ○針谷裕行<sup>1</sup>, 松田欣之<sup>1,2</sup>, 藤井朱鳥<sup>1</sup>

### Infrared spectroscopy of alcohol cations

### generated by vacuum-ultraviolet one-photon ionization

(Graduate School of Science, Tohoku University<sup>1</sup>, Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University<sup>2</sup>) ○Hiroyuki Harigaya<sup>1</sup>, Yoshiyuki Matsuda<sup>1,2</sup>, Asuka Fujii<sup>1</sup>

【序】近年我々は、真空紫外光イオン化で生成される分子やクラスターの赤外分光研究を行ってきた。その結果、正イオンの OH 結合や NH 結合の酸性度が、中性状態に比べて大きく増大していることを見出した。[1] 一方中性分子の CH 結合は、通常酸性度が低いため非プロトン性とみなされる。しかしながら OH や NH と同様に、CH の酸性度もイオン化により増加することが予想される。最近我々はジエチルエーテル正イオンの赤外スペクトルの CH 伸縮振動領域において、CH 結合の高い酸性度を示す証拠を見出した。これは、酸素原子の SOMO(Singly Occupied Molecular Orbital)と CH の $\sigma$ 軌道が超共役することにより、CH の $\sigma$ 電子が非局在化することに起因する。この結果は、ラジカル正イオンの CH の酸性度が SOMO との相互作用によって大きく変化することを示唆している。

そこで本研究ではアルコール単量体正イオンを対象とし、アルキル鎖長の違いによるアルキル基と SOMO との相互作用の変化を調べることを目的とした。アルキル鎖の長さの異なる、エタノール正イオン、プロパノール正イオン、ブタノール正イオンの赤外分光の結果と、量子化学計算や基準振動計算の結果をもとに、これらのアルコール正イオンの CH の酸性度について議論する。

【実験および計算法】超音速ジェット中のアルコール分子を 118 nm の真空紫外光により光イオン化する。真空紫外光イオン化より遅延させて赤外光を照射し、対象正イオンの赤外解離によって生じるフラグメントイオンを観測することにより、正イオンの赤外スペクトルを観測した。

構造最適化と振動計算には Gaussian 09 プログラムを用いた。アルコール分子の光イオン化後の異性化反応経路の探索には GRRM 計算[2]を適用した。

【結果】図 1 にエタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造の基準振動計算の結果を示す。基準振動計算の結果は実測のスペクトルをよく再現しており、エタノール正イオンは図に示される構造を形成していると結論した。この構造では、C-C 結合の距離が 1.69 Å と、通常の結合よりもはるかに長くなっている。これは酸素原子の SOMO と C-C 結合との超共役により、C-C 結合の結合性 $\sigma$ 電子の分布が減少するためである。

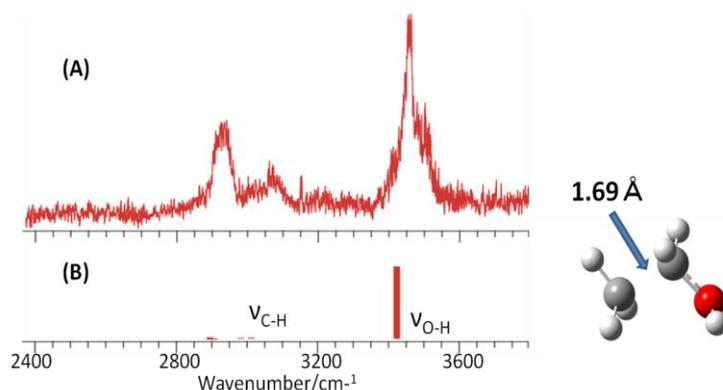


図 1 エタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと  
(B)最安定構造についての基準振動計算の結果

図2にプロパノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。基準振動計算の結果が実測のスペクトルをよく再現しているため、プロパノール正イオンは図に示される構造を形成していると結論した。最も低波数に観測された  $2873\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、図中の丸で囲まれた末端のメチル基のCH伸縮振動に帰属される。このCHとエチレン部分のC-C結合が超共役し、さらにC-C結合が酸素原子のSOMOと超共役する。この多段階の超共役により、C-C結合の $\sigma$ 電子とCH結合の $\sigma$ 電子がSOMOへ非局在化し、それらの結合が弱くなる。このためCH結合の伸縮振動のバンドが低波数シフトし、そのバンド強度が増大して観測される。このCH伸縮振動バンドのシフトと強度の増大は、CH結合の酸性度の増加を示唆している。

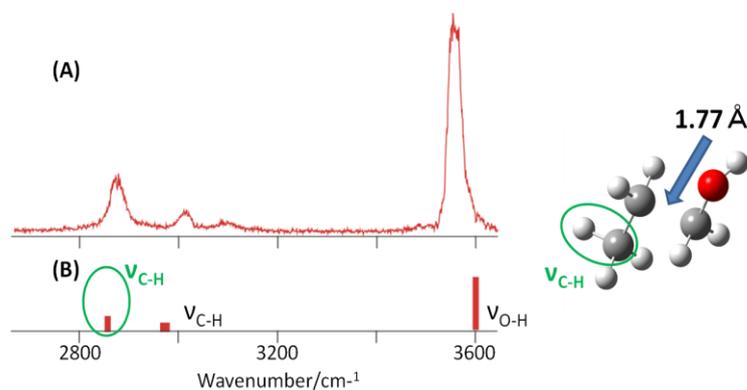


図2 プロパノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)最安定構造について基準振動計算の結果

図3にブタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測のスペクトルには、 $3572\text{ cm}^{-1}$ の自由OH伸縮振動バンドと、 $3200\text{ cm}^{-1}$ から低波数域に広がるブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、水素結合した官能基の伸縮振動と帰属され、図に示される最安定構造の基準振動計算によってのみ再現される。よってブタノール正イオンはこの構造を形成すると結論した。この構造では、末端のメチル基のプロトンが酸素原子に移動し、炭素原子と酸素原子間でプロトンを共有している。この結果は、アルキル鎖が長いアルコールのイオン化において分子内でプロトン移動が起こることを示している。またこの構造において形成される、炭素原子がプロトン受容基として作用する水素結合は、極めて特異的な相互作用である。

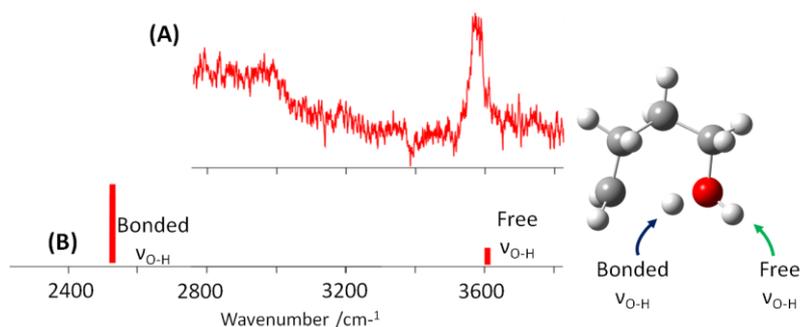


図3 ブタノール正イオンの(A)赤外スペクトルと(B)最安定構造の基準振動計算の結果

中性分子では通常アルキル鎖の長さの違いによって、アルキル基の電子押し出し効果の増加など系統的な性質の変化が見られるが、大きな性質変化は通常起こらない。一方、本研究結果のアルコール正イオンの場合、アルキル基の長さにより大きく性質が異なることが見出された。

【参考文献】

- [1] Matsuda et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1279 (2009).
- [2] Maeda and Ohno. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 177 (2003)

## C<sub>60</sub> における近赤外誘起コヒーレント振動の 時間分解クーロン爆発イメージング

(<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>産総研, <sup>3</sup>De La Salle 大, <sup>4</sup>東北大多元研)

○山崎 馨<sup>1</sup>, 新津 直幸<sup>2</sup>, Wilfredo Chung<sup>1,3</sup>, 菅野 学<sup>1</sup>, 上田 潔<sup>4</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>

### Time-resolved Coulomb explosion ion imaging of the NIR-induced coherent vibration of C<sub>60</sub>

(<sup>1</sup>Dept. Chemistry, Tohoku Univ.; <sup>2</sup>AIST; <sup>3</sup>De La Salle Univ.; <sup>4</sup>IMRAM, Tohoku Univ.)

○Kaoru Yamazaki<sup>1</sup>, Naoyuki Niitsu<sup>2</sup>, Wilfredo Chung<sup>1,3</sup>, Manabu Kanno<sup>1</sup>, Kiyoshi Ueda<sup>4</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>

#### 1. 序論

近年、適切な形状に整形された  $10^{15}$  W/cm<sup>-2</sup> オーダーのピーク強度を持つ近赤外フェムト秒(fs)パルス列を用いることで、次世代の分子デバイスの素材として期待されているフラーレン C<sub>60</sub> などのナノカーボンにおけるコヒーレント振動やそれに引き続いて起きる炭素フラグメントの脱離などの構造変換反応を制御できることが明らかになってきた[1,2]。このため、C<sub>60</sub>の近赤外誘起コヒーレント振動の動力学を直接画像として観測することができれば、ナノカーボンの光誘起構造変換反応の制御機構の解明やナノカーボンの光・電子デバイスへの新たな精密加工法開拓に繋がると期待される。それでは、どのような実験を行えばC<sub>60</sub>のコヒーレント振動を画像として直接観測できるのでしょうか？

我々が提案する手法は、近赤外ポンプ・X線自由電子レーザー (XFEL) プローブを使った時間分解クーロン爆発イメージング法である。この手法では、波形を整形した近赤外パルスをポンプ光としてコヒーレント振動を誘起し[1,2]、XFEL をプローブ光としてイオン化・クーロン爆発させ [3,4]、生成したフラグメントの空間分布を 2 次元イオンイメージとして追跡する [5,6]。本発表では C<sub>60</sub> のコヒーレント振動を時間分解クーロン爆発イメージングで観測できるかどうかを原理検証するために、C<sub>60</sub>の  $h_g(1)$  偏長・扁平振動の時間分解 2 次元イオンイメージを *on-the-fly* 古典動力学計算に基づいてシミュレーションした結果を報告する。

#### 2. 計算手法

まず、波長 1800 nm の  $z$  軸偏光ガウス関数型パルス 2 つからなる照射パルス列のパルス幅と単パルスの間隔を適切に調節して[2]、 $h_g(1)$ モードを選択的に impulsive Raman 励起した(図 1 参照)。次に、近赤外パルス列の 2 つめのパルスの強度が最大になってから  $t$  fs に C<sub>60</sub> を C<sub>60</sub><sup>60+</sup> に垂直イオン化させ、その後のクーロン爆発過程を追跡した[4]。そして、イオン化から 10 ps 経過した時点のフラグメントの空間座標を  $x$ - $z$  平面に射影することで 2 次元イオンイメージを得た。トラジェクトリ計算には、C<sub>60</sub> 超多価イオンにおけるクーロン爆発の動力学と生成したフラグメントの運動エネルギー  $K_T$  を高速かつ正確に計算できる[4] self-consistent charge density functional based tight binding 法 [7]を用いた。また、レーザー電場と C<sub>60</sub>の相互作用は、時間依存断熱状態法 [8]によって考慮した。

### 3. 結果と考察

励起した  $h_g(1)$  モードのコヒーレント振動のスナップショットと対応する2次元イオンイメージを図1に示す.  $C_{60}$  が偏長・扁平構造を取る  $t = 107$  fs および  $239$  fs に  $C_{60}^{60+}$  へ垂直イオンさせた場合には, 高速な  $C^{2+}$  と低速な  $C^+$  が分子の長軸方向と短軸方向へそれぞれ非等方的に放出されることが分かった. その一方で,  $C_{60}$  が球形に近い構造を取る  $t = 174$  fs にイオンさせた場合には  $C^{2+}$  は観測されず,  $C^+$  の空間分布はほぼ球対称であった. また生成する原子フラグメント ( $C^{2+}$ ,  $C^+$ ) の平均運動エネルギー  $\langle K_T \rangle$  は  $C_{60}$  が偏長・扁平構造を取っている場合には  $120$  eV 以上, 球対称に近い構造の場合は  $90$  eV 程度というように, 分子振動周期の半分でその値が振動することが分かった. 以上の結果より, 近赤外パルスによって誘起された  $C_{60}$  の  $h_g(1)$  モードのコヒーレント振動を, XFEL パルスをプローブ光とするクーロン爆発イオンイメージングで直接観測できることが原理的に示された.

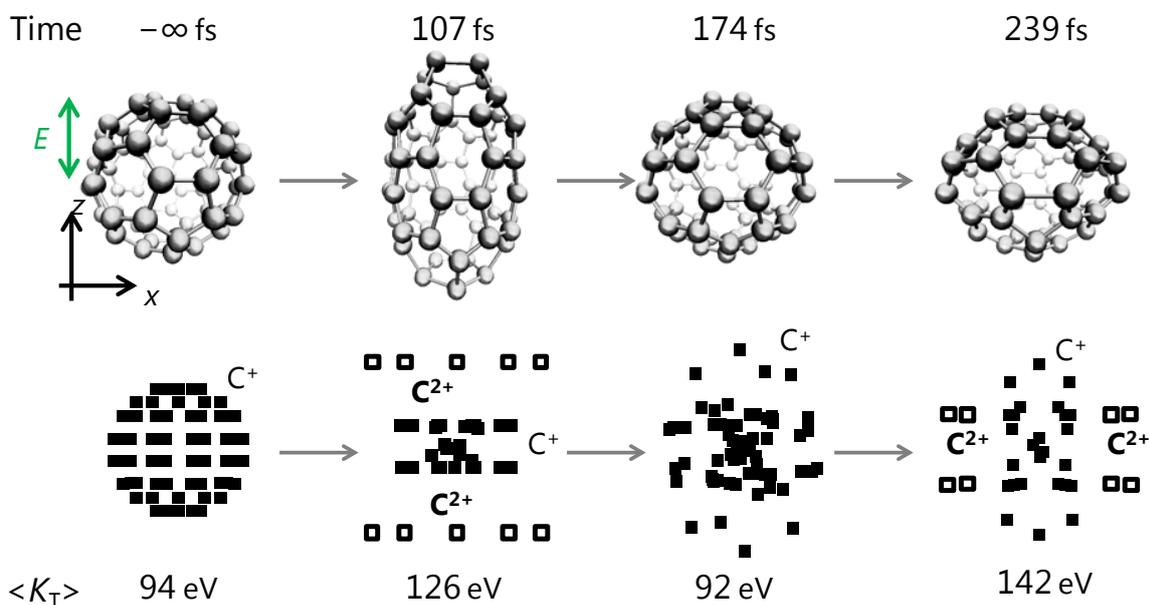


図1  $C_{60}$  の近赤外誘起  $h_g(1)$  コヒーレント振動のスナップショットと対応する2次元イオンイメージ. ■と□はそれぞれ  $C^+$  と  $C^{2+}$  を表す. また, 近赤外パルス列の2つめのパルスの強度が最大になった時刻を  $t = 0$  fs とした. (単パルスの幅  $70$  fs, パルス間隔  $134$  fs, ピーク強度  $7 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.)

#### 参考文献

- [1] T. Laarmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058302 (2007)
- [2] N. Niitsu, K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012)
- [3] B. F. Murphy, K. Ueda *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4281 (2014)
- [4] K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* submitted (2014)
- [5] A. Hishikawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 258302 (2007)
- [6] J. Kou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **112**, 5012 (2000)
- [7] M. Elstner, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **58**, 7260 (1998).
- [8] Y. Sato, H. Kono *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019 (2003)

## アキラル分子の多光子イオン化光電子角度分布における円二色性

(京大院理, 理研) ○鈴木喜一, 鈴木俊法

## Circular dichroism in photoelectron angular distributions of achiral molecules upon multiphoton ionization

(Kyoto Univ, RIKEN) ○Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki

一般に、光電子分光は遷移の選択性が低いため解釈が難しい場合が多い。そのため、円偏光を利用して情報を増やすことは重要な課題の一つである。これまでの円偏光を使ったイオン化スキームは一段階イオン化と二段階イオン化の二つである(図 1a,1b)。どちらも、光電子角度分布に左右の円偏光での違いが観測される(circular dichroism in photoelectron angular distribution: CDAD\*)。一段階の場合はキラルな分子に限定される[1]。二段階の場合は励起光で分子軸を整列させることで、アキラルな分子に関しても CDAD が観測される[2]。この場合、イオン化連続状態の縮退が起源とされるので、すべての分子について観測可能で、選択制が低い。本研究では、励起光に円偏光を利用した、新しい共鳴二光子イオン化スキームでも CDAD が発現することを示す(図 1c)。新しいスキームでは、遷移双極子がコマの慣性主軸に関して二つ以上の成分を持つことが必要であり(いわゆるハイブリッド[3])、点群および波動関数対称性の種類が限定される。このように対象が限定されるので、新しい CDAD では存在自体が分子構造および電子状態の理解に役立つと考えられる。

【光電子角度分布の公式と従来の CDAD】一般に、光電子角度分布は球面調和関数で展開される。

$$I(\theta, \varphi) = \sum_{0 \leq L} \sum_{|M_L| \leq L} B_{LM_L} Y_{LM_L}(\theta, \varphi), \quad B_{LM_L}^* = (-1)^{M_L} B_{L, -M_L} \quad (1)$$

$B_{LM_L}$  は異方性因子で複素数である。 $B_{LM_L}$  はイオン化の遷移双極子で表現できるが、光の偏光状態は球面テンソルで表現すると見通しが良い。振動電子波動関数と回転波動関数が分離すると仮定し、終状態イオンの回転状態に関して和をとると、異方性因子は一般に、次のように表現できる[4]。

$$B_{LM_L} = \sum_{KQ\Lambda p} \sum_{k_2 q_2} (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} K & L & k_2 \\ Q & -M_L & q_2 \end{pmatrix} \rho_{k_2 q_2}^{(2)} A_{KQ\Lambda p} b_{KLk_2\Lambda p} \quad (2)$$

$\rho_{k_2 q_2}^{(2)}$  はイオン化光の統計テンソル、 $A_{KQ\Lambda p}$  は分子軸の整列因子である。 $b_{KLk_2\Lambda p}$  は電子因子でイオン化の

選択則を反映する。それらの添え字は、3j 記号の取りうる範囲および  $K \geq \Lambda \geq 0, p = 0, 1$  に制限される。従来の CDAD について、左右の円偏光は、 $\rho_{1,0}^{(2)}$  の符号で区別される。一段階イオン化(図 1a)の場合、式(2)から  $A_{0000} b_{01100}$  がゼロでないことが必要であり、ここから分子がキラルに限るという条件が得られる。一方、従来の二段階イオン化(図 1b) の場合の CDAD には分子に対する条件は特にない。

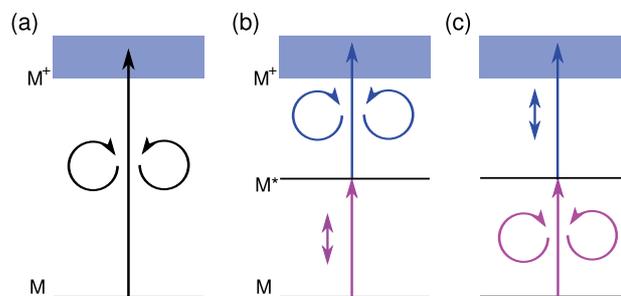


図1: 光電子角度分布における円偏光二色性を観測する際のイオン化スキーム。(a)一光子イオン化(キラル分子のみ)。(b)中間状態を経由した共鳴二光子イオン化。(c)円偏光を励起光に使った共鳴二光子イオン化。

**【新しい CDAD】**二段階イオン化の場合、整列因子を励起光の統計テンソルで表現できる。

$$A_{KQ\Lambda p} = \rho_{KQ}^{(1)} a_{K\Lambda p} \quad (3)$$

$a_{K\Lambda p}$  は励起の遷移双極子の方向に依存したパラメータである。整列因子の定義は分子軸分布を回転波動関数で展開した時の展開係数である。よって、 $a_{K\Lambda p}$  を回転波動関数の対称性の観点から分類でき、 $K+p$ ,  $\Lambda$  の偶奇を元に、**ee**, および **eo**, **oe**, **oo** と分類される。新しい CDAD(図 1c)は、励起光の左右の円偏光に依存し、 $\rho_{i,0}^{(1)}$  の符号で区別される。そのため、CDAD の必要条件は、 $a_{1\Lambda p}$  および  $b_{1L2\Lambda p}$  がゼロでないことである。まず、 $a_{1\Lambda p}$  は、 $a_{100}$  および  $a_{110}$ ,  $a_{111}$  の3種類が可能であり、それぞれ **oe**, **oo**, **eo** と分類され、**ee** は含まれない。このことは、励起過程で二種類の異なるタイプの回転波動関数を同時に可干渉に励起する必要があることを意味している。なぜなら、回転の励起状態の波動関数も、角運動量の **a** 軸, **c** 軸への射影成分 ( $K_a K_c$ ) の偶奇で、**(ee)(oe)(eo)(oo)** と分類され、同じタイプの回転波動関数からできる軸分布関数は **ee** に限られるからである。すなわち、遷移双極子は複数の回転主軸に成分を持たなければならない。よって、分子の点群は、非対称コマの場合には  $C_1$   $C_i$   $C_s$   $C_2$   $C_{2h}$  に限られる[3]。また、 $b_{1L2\Lambda p}$  がゼロにならない条件は電気双極子選択則から得られる[4,5]。いずれの点群でも  $b_{12200}$  はゼロではなく、その場合式(2)を使うと  $\text{Im}[B_{22}]$  が左右の円偏光で符号を変えることがわかる。このように、例えばスチルベンの場合トランス体は CDAD を示すが、シス体は示さないと予想される。対称コマの場合も遷移双極子の向きが複数ある場合に、新しい CDAD が観測されると期待される。図 2 に、シクロプロパン(点群  $D_{3h}$ )の  $2^1E'$  状態経由のイオン化の計算例を示した[6]。 $D_{3h}$  点群で基底状態が  $^1A'$  なら  $^1A''$  状態経由もあり得るが、こちらは遷移双極子の方向が、一つの慣性主軸と重なるので CDAD が現れない。

**【回転コヒーレンスと遅延時間】**さて、新しい CDAD をフェムト秒レーザーで実験したとしよう。その場合、時刻の原点付近でも CDAD が観測されるだろうか？観測されれば、「非対称コマ分子の慣性主軸と遷移双極子の向きのずれ」を任意の短い時間で判定することが可能になる。これは、時間とエネルギーの不確定性関係から不可能であろう。実際には、ある程度の遅延時間を経ないと CDAD は観測されない。対称コマ分子の場合は、このような制約はないので、時刻の原点付近でも CDAD が観測されると期待される。

**【ボルン-オッペンハイマー近似の破れ】**分子の一部を同位体置換することで、慣性主軸を操作することが可能である。この場合に、分子が例えば  $C_{2v}$  点群に属していても CDAD が観測可能であろうか？ボルン-オッペンハイマー近似に基づけば、電子部分は変化がない。そのため、 $b_{KLk_2\Lambda p}$  に関しては、 $C_{2v}$  点群での条件が適用され、 $b_{12200}$  がゼロとなる。よって CDAD は観測されないと予想される。このことは逆に、新しい CDAD をボルン-オッペンハイマー近似の破れ[7]の観測に使えることを示唆している。

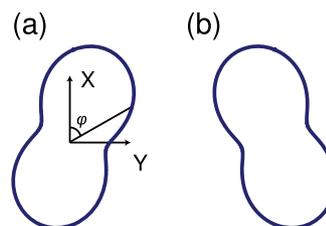


図 2:シクロプロパンの二段階イオン化(図 1c)による CDAD。光の進行方向に垂直な面内の光電子角度分布の計算値。

(a)左円偏光, (b)右円偏。

**【ボルン-オッペンハイマー近似の破れ】**分子の一部を同位体置換することで、慣性主軸を操作することが可能である。この場合に、分子が例えば  $C_{2v}$  点群に属していても CDAD が観測可能であろうか？ボルン-オッペンハイマー近似に基づけば、電子部分は変化がない。そのため、 $b_{KLk_2\Lambda p}$  に関しては、 $C_{2v}$  点群での条件が適用され、 $b_{12200}$  がゼロとなる。よって CDAD は観測されないと予想される。このことは逆に、新しい CDAD をボルン-オッペンハイマー近似の破れ[7]の観測に使えることを示唆している。

\*吸収分光では、円二色性(CD)は左右の円偏光での吸光度の違いとして定義される。CD は、キラル分子の磁気双極子遷移に基づいており、吸収全体のごく一部である。一方、CDAD は、電気双極子遷移なので顕著な違いが期待されている。

- 1 G.A. Garcia *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2132(2013).
- 2 J. R. Appling, M. G. White, R. L. Dubs, S. N. Dixit, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **87**, 6927 (1987).
- 3 Herzberg, "*Molecular spectra and molecular structure III*", p. 260, (D. Van Nostrand, New York) 1966.
- 4 Y.-I. Suzuki and T. Suzuki, *Mol. Phys.* **105**, 1675 (2007).
- 5 Y.-I. Suzuki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 215204 (2008).
- 6 計算方法は、Y.-I. Suzuki and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **137**, 194314 (2012).
- 7 D. Rolles *et al.*, *Nature* **437**, 711 (2005).

## 電子衝突で挑む分子科学

(東北大・多元研) ○高橋正彦

## Molecular Science with Electron Collisions

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○Masahiko Takahashi

十分に大きなエネルギーをもつ電子を原子分子に衝突させると励起やイオン化が起こり、非弾性散乱電子が生成する。こうした電子衝突の物理的内容は一般に、移行運動量  $K$  (入射電子の散乱前後の運動量ベクトルの変化) の大きさに依存して著しく異なる。このことを鳥瞰的に表す例として、He 原子の Bethe 面[1]を図 1 に示す。移行運動量  $K$  がゼロの極限では、電子衝突の相互作用を表す行列要素が双極子遷移のそれと等価になり、電子エネルギー損失スペクトルは光学的吸収スペクトルを与える。 $K$  が大きくなると、束縛励起状態への遷移を表す鋭敏なピークの強度が減少する一方で、イオン化遷移を表すスペクトルの連続部分は高エネルギー損失側にシフトすると共にブロードになり、その高エネルギー極限では X 線コンプトン・プロファイルを与える。このように、高速電子の衝突イオン化を支配する相互作用は移行運動量  $K$  が大きくなるにつれ、光電効果からコンプトン効果へと次第に移り変わっていく[1]。これら二つの効果の物理的性質は互いに大きく異なるので、原子分子の電子構造の違う側面を見せてくれるはずである。我々は、そうした電子衝突の物理的性質を活かした電子エネルギー損失分光と電子運動量分光の 2 つの手法、あるいはそれらの発展形を用いて、分子科学の研究を進めてきている。

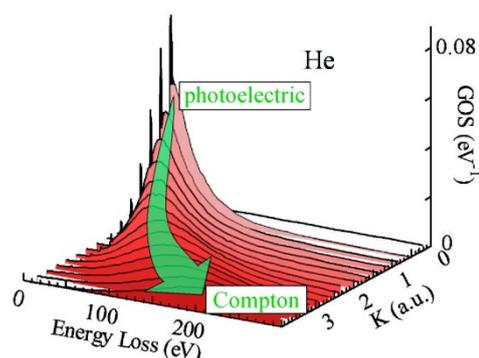


図 1: He 原子の Bethe 面。これは、電子エネルギー損失と移行運動量  $K$  の双方をパラメータとする一般化振動子強度(GOS)の 3 次元プロットである。

電子エネルギー損失分光は、非弾性散乱電子のエネルギー分布を散乱角度の関数として測定する手法で、様々な  $K$  での一般化振動子強度分布を絶対値で与えることが最大の特徴である。水分子の Bethe 面の測定[2]に始まり、近年では共同研究者の渡邊昇博士が中心になって、振電相互作用の研究[3]、更には(非弾性散乱電子・解離イオン)同時計測による分子座標系での電子エネルギー損失分光の開発[4]を進めている。

一方、電子運動量分光はコンプトン散乱条件下での電子衝突イオン化の運動学的完全実験であり、(非弾性散乱電子・電離電子)同時計測により異なるイオン化エネルギー準位毎の電子に分けてコンプトン・プロファイルを測定、ないしは運動量空間波動関数の二乗振幅として分子軌道一つ一つの形状を観測することがユニークな特徴である。しかし、我々が本研究分野に参画した 1990 年代初頭当時は、一か月の積算を重ねてもなお測定データの統計は極めて劣悪に止まる等の実験的困難があった。

そこで、信号強度の桁違いの改善を図る一連のマルチチャンネル装置の開発[5, 6]を行い、最終的には従前と比較して約 50 万倍の検出効率の向上[6]を果たした。その成果を順次踏まえて、スルースペース・スルーボンド相互作用[7]、電子構造と電子相関[8]、二電子励起過程の電子衝突立体ダイナミクス[9, 10]、(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン) 三重同時計測による分子軌道の運動量空間 3 次元観測[11]、電子散乱理論の実験的検証[12]、内殻電子イオン化[13]、分子振動による電子波動関数の歪み[14]、運動量空間波動関数における原子軌道間の干渉効果[15]などの研究を行ってきた。

現在挑んでいる開拓的試みの一つが、共同研究者の山崎優一博士らと共に進める、超短パルス電子線を励起源とする時間分解電子運動量分光の開発[16]である。これにより、(1)回転コヒーレンスを利用した分子軌道の自由自在な運動量空間 3 次元観測、(2)レーザー電場下の原子分子の電子運動量分光[17]、(3)化学反応の進行につれ時々刻々変わっていく分子軌道の形状のスナップショット的撮影を目指している。開発した装置の性能は現時点では甚だ満足すべきものではないが、アセトン分子の光誘起三体解離反応を対象とした時間分解実験[18]では化学反応におけるフロンティア電子の運動の可視化という目的に対して幸いにも一定の成果を世界に先駆けて得た。

講演では、電子運動量分光の有する特質のうちイオン化遷移強度を支配する物理量の pole strength (spectroscopic factor)を絶対値で与える性質に焦点を当て、電子運動量分光と高エネルギー光電子分光のイオン化エネルギースペクトルの比較[10]やトルエン分子の  $S_1$  電子励起状態からの電子運動量分光[19]などの研究成果を例にとって、我々の電子衝突を用いた分子科学研究の来し方行く末を概説する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [2] M. Takahashi et al., *J. Electron Spectrosc.* **112**, 107 (2000).
- [3] N. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011); *ibid.* **137**, 114310 (2012); *ibid.* **138**, 184311 (2013).
- [4] 渡邊昇ら、第 8 回分子科学討論会、1A16 (2014).
- [5] M. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 528 (1997); *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2242 (2002); *J. Electron Spectrosc.* **141**, 83 (2004).
- [6] M. Yamazaki et al., *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).
- [7] M. Takahashi et al., *Chem. Phys. Lett.* **288**, 714 (1998); *ibid.* **308**, 195 (1999); *J. Phys. B* **36**, 2539 (2003).
- [8] M. Takahashi et al., *Chem. Phys.* **227**, 375 (1998); *Chem. Phys. Lett.* **288**, 821 (1998); Y. Khajuria et al., *J. Electron Spectrosc.* **133**, 113 (2003); N. Watanabe et al., *J. Electron Spectrosc.* **142**, 325 (2005); M. Ehara et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 234319 (2005); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **72**, 32705 (2005); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **83**, 012704 (2011); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **86**, 062707 (2012).
- [9] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (2003); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **77**, 032705 (2008).
- [10] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 013201 (2007).
- [11] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 213202 (2005); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **87**, 022714 (2013).
- [12] Y. Miyake et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3022 (2006).
- [13] N. Watanabe and M. Takahashi, *J. Phys. B* **44**, 105201 (2011); M. Yamazaki et al., in preparation.
- [14] N. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 184311 (2013); F. Morini et al., in preparation.
- [15] N. Watanabe et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201 (2012); M. Yamazaki et al., in preparation; 中島功雄ら、第 8 回分子科学討論会、2P022 (2014).
- [16] M. Yamazaki et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [17] K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **82**, 023410 (2010).
- [18] 山崎優一ら、第 8 回分子科学討論会、4A12 (2014); M. Yamazaki et al., in preparation.
- [19] Y. Tang, M. Yamazaki, and M. Takahashi, 原子衝突学会第 39 回年会 (2014).

## 近赤外強レーザー場における He 原子の超高速 2 光子ラビ振動過程

(名大院理<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, Fu-Jen Catholic Univ.<sup>3</sup>, JASRI<sup>4</sup>, 新潟大理<sup>5</sup>, 電通大<sup>6</sup>)

○伏谷瑞穂<sup>1,2</sup>, Chien-Nan Liu<sup>3</sup>, 松田晃孝<sup>1</sup>, 遠藤友随<sup>1</sup>, 樋田裕斗<sup>1</sup>, 永園充<sup>2</sup>, 富樫格<sup>4</sup>,  
彦坂泰正<sup>2,5</sup>, 森下亨<sup>6</sup>, 菱川明栄<sup>1,2</sup>

### Ultrafast Two-Photon Rabi Oscillation Processes of He Atoms in Intense NIR Laser Fields

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, RIKEN<sup>2</sup>, Fu-Jen Catholic Univ.<sup>3</sup>, JASRI<sup>4</sup>, Niigata Univ.<sup>5</sup>, UEC Tokyo<sup>6</sup>)

○Mizuho Fushitani<sup>1,2</sup>, Chien-Nan Liu<sup>3</sup>, Akitaka Matsuda<sup>1</sup>, Tomoyuki Endo<sup>1</sup>,  
Yuto Toida<sup>1</sup>, Mitsuru Nagasono<sup>2</sup>, Tadashi Togashi<sup>4</sup>, Yasumasa Hikosaka<sup>2,5</sup>,  
Toru Morishita<sup>6</sup>, and Akiyoshi Hishikawa<sup>1,2</sup>

【序】近赤外高強度レーザー ( $>10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) にさらされた原子分子は多光子吸収によるイオン化を起こす。レーザー場との相互作用によりエネルギーシフトしたリユードベリ準位が共鳴に近づくと、イオン化速度の促進とともに初期状態からのコヒーレントな励起が起こると期待される。最近、我々の研究によって、偏極した励起 He 原子(2<sup>1</sup>P,1s2p)の 3 光子イオン化過程において 1snf(n=5,6)リユードベリ準位に共鳴した光電子信号が周期的な強度変化を示すことが見いだされ、この周期構造は 1s2p と 1snf(n=5,6)状態間の 2 光子結合によるコヒーレント相互作用によるものと解釈された[1]。この結果はリユードベリ状態からの 1 光子イオン化よりも下準位(1s2p)との 2 光子結合によるラビ振動が効率よく進行することを示しており、この 2 光子ラビ遷移が極めて高速に起きていることが示唆された。本研究では、強レーザー場における He\*原子の 2 光子ラビ振動機構を理解することを目的として、モデル解析を行った。

【結果と考察】実験で観測された偏極 He 原子(2<sup>1</sup>P)の近赤外 3 光子イオン化における 1s6f 光電子ピークのレーザー場強度依存性を図 1 (a)に示す。この結果は時間依存シュレディンガー方程式に基づく理論計算でも再現され、ポピュレーション解析から 1s2p および 1s6p 状態間で 2 光子ラビ振動が起きていることが明らかになった[2]。一方、1s6f 光電子ピークの信号強度は 1.7 および 3.6 TW/cm<sup>2</sup>で極大値、2.5 および 6.3 TW/cm<sup>2</sup>で極小値を示し、光強度ともに周期が増大していることが見いだされた。摂動論では 2 光子ラビ振動周波数はレーザー場強度に対して線形変化を示すため[3]、単純な 2 準位モデルでは実験結果を理解することができない。

観測された超高速 2 光子ラビ振動機構を理解するため、図 1 (b)および(c)に示す 4 準位モデルを用いた解析を行った。強レーザーパルス (795 nm, 45 fs) の下で時間依存シュレディンガー方程式を解いて得られた結果 (図 1 (d)) は実験結果をよく再現しており、このモデルが定性的に正しいことを示している。レーザー場強度 10 TW/cm<sup>2</sup>における各状態のポピュレーションの時間変化 (図 1 (e)) は、(i)1s2p から 1s3d および 1s5f 状態へポピュレーション移動が過渡的に起こるものの、レーザーとの相互作用後には主に 1s2p と 1s6f 状態となること、(ii) 2 光子ラビ振動の周期が 40 fs 程度であり、これまでに観測された 2 光子ラビ振動に比べて 10<sup>6</sup>倍以上高速であること、を示している。

図 1(f)にドレスト状態エネルギー固有値[4]の光強度依存性を示す。2 p-6f 状態間のラビ周波数は光強度に対して緩やかに増加するものの、ほぼ一定の値( $\Omega_{2p-6f} \sim 4 \times 10^{-3}$  au)を示していること

が見いだされ、このために摂動2光子遷移によるラビ振動からの予想とは大きく異なる振舞いとなることがわかった。こうした振舞いは  $1s2p, 1s5f, 1s6f$  あるいは  $1s2p, 1s3d, 1s6f$  などの3準位モデルでは見いだされず、 $1s3d$  および  $1s5f$  状態を含む4準位間のコヒーレントな相互作用によって、 $2p$ - $6f$  状態間に超高速2光子ラビ振動が現れていることが示された。

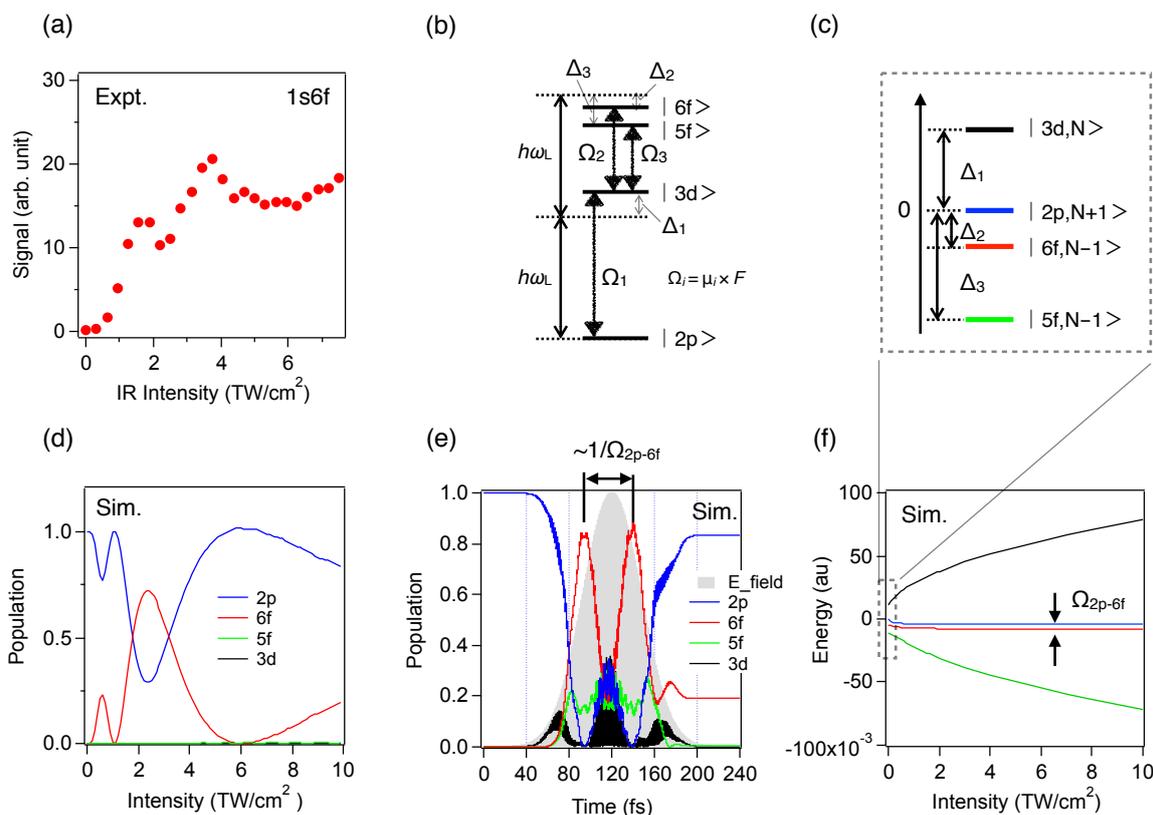


図1 (a): 偏極 He 原子( $2^1P$ )の近赤外 3 光子イオン化における  $1s6f$  光電子ピークの光強度依存性[1]  
 (b): 4 準位モデル ( $1s2p, 1s3d, 1s5f, 1s6f$ ) における He 原子のエネルギー図。  $\Omega$ : 共鳴ラビ周波数,  $\Delta$ : 共鳴からのエネルギー差,  $\hbar\omega_L$ ; 光子エネルギー(1.56 eV),  $\mu$ : 双極子モーメント,  $F$ : レーザー電場。  
 (c): ドレスト状態描像におけるエネルギー準位。  $N$ : 光子数。  
 (d):  $1s2p, 1s3d, 1s5f$  および  $1s6f$  状態のポピュレーションの光強度依存性  
 (e):  $1s2p, 1s3d, 1s5f$  および  $1s6f$  状態のポピュレーションの時間変化 (レーザー場強度:  $10 \text{ TW/cm}^2$ )  
 (f): ドレスト状態描像でのエネルギー準位の光強度依存性

### 【参考文献】

- [1] 伏谷ら, 2013 年 第 7 回分子科学討論会 2A17.
- [2] Fushitani *et al.*, to be published.
- [3] Linskens *et al.*, Phys. Rev. A **54**, 4854 (1996).
- [4] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, “Atom- Photon Interactions” (Wiley, 1993)

振動励起  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$  の He および Ar による緩和過程の速度論的研究(広島大院・理<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>)○門築ちひろ<sup>1</sup>, 河野七瀬<sup>2</sup>, 篠原美夜<sup>1</sup>, 高口博志<sup>1</sup>, 山崎勝義<sup>1</sup>Kinetic Study on Vibrational Relaxation of  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$  by He and Ar(Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup>)○C. Kadochiku<sup>1</sup>, N. Kohno<sup>2</sup>, M. Shinohara<sup>1</sup>, H. Kohguchi<sup>1</sup>, and K. Yamasaki<sup>1</sup>

## 1. はじめに

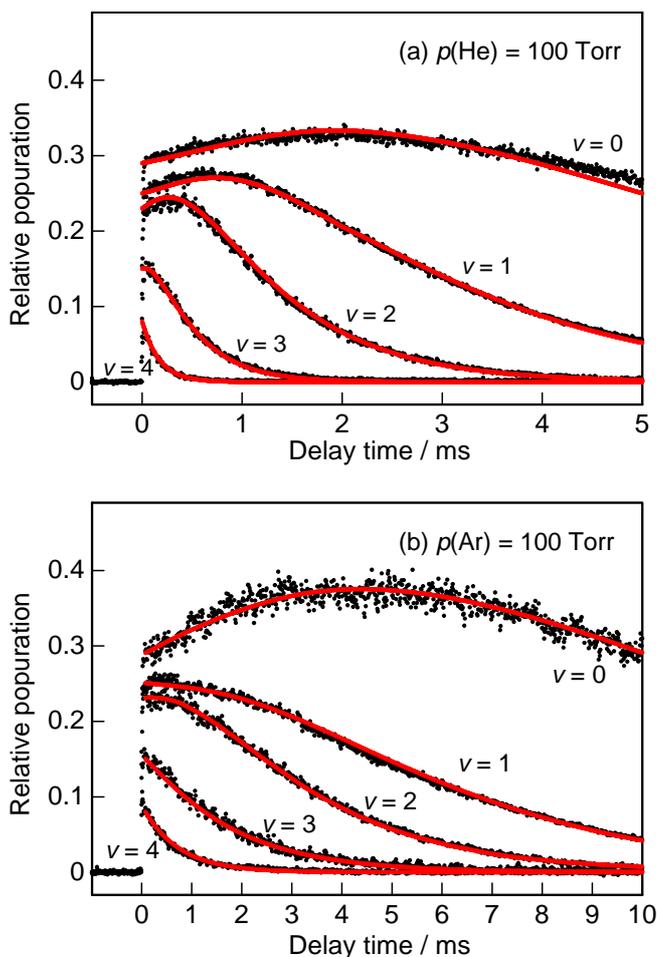
ヒドロキシラジカル(OH)は大気化学および燃焼化学分野で最も重要なラジカルの1つであり、炭化水素の酸化過程など多くの反応素過程が研究されている。振動励起 OH の希ガスによる緩和速度はきわめて遅く、報告例は上限値<sup>1</sup>のみであるが、高压の希ガスをバッファーガスとして用いる場合、緩和の影響を無視することができない。本研究では、振動励起 OH の He および Ar による緩和速度定数を決定することを目的として実験を行った。

## 2. 実験

フローセル(298 K)中の  $\text{O}_3(0.01 \sim 0.1 \text{ mTorr})/\text{H}_2(180 \text{ mTorr})/\text{He}(70 \sim 130 \text{ Torr})$  または  $\text{Ar}(100 \text{ Torr})$  混合気に  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザ第4倍高調波(266 nm)を照射して  $\text{O}_3$  を光解離し( $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ )、引き続き  $\text{H}_2$  との反応  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$  により振動励起  $\text{OH}(v=0 \sim 4)$  を生成した。 $\text{OH}(v)$  を  $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$  遷移により励起し、レーザー誘起蛍光(LIF)をバンドパスフィルタ(UV-D35, 1 ~ 2枚)および光電子増倍管を用いて検出した。振動準位  $v=0 \sim 2$  の検出には Franck-Condon 因子の大きい  $\Delta v=0$  遷移を、 $v=3$  および  $4$  の検出には  $\text{A}^2\Sigma^+(v' \geq 3)$  状態での前期解離を回避するために  $\Delta v = -2$  遷移を励起した。0-0, 1-1, 2-2バンドの回転線  $\text{P}_1(N=2)$ 、および1-3, 2-4バンドの回転線  $\text{Q}_{21}(N=2)$  に検出レーザー波長を固定し、光解離・検出レーザーの照射時間間隔を掃引して  $\text{OH}(v)$  の LIF 強度経時変化を観測した(図1)。

## 3. 結果および考察

図1に見られる  $\text{OH}(v \geq 1)$  の占有数の減衰は下位振動準位への緩和過程を、 $\text{OH}(v=0)$  の占有数の増加は振動励起準位から  $v=0$  への緩和過程を示している。また、 $\text{OH}(v=1, 2)$  の減衰開始までの誘導時間は上位準位からの緩和

図1.  $\text{OH}(v \leq 4)$  の LIF 強度経時変化

黒点：実測データ，赤点：フィッティング。 $t=0$  での相対強度は初期振動状態分布比(文献2)に合わせて描いてある。(a)と(b)の横軸の幅の違いに注意。

を表している。OH( $v \leq 4$ )の濃度経時変化を、1量子緩和過程( $v+1 \rightarrow v$ )を仮定した Profile 積分法(IPM)

$$y(t) = -k_v x(t) + k_{v+1}$$

$$y(t) \equiv ([v] - [v]_0) / \int_0^t [v+1] dt', \quad x(t) \equiv \int_0^t [v] dt' / \int_0^t [v+1] dt'$$

を用いて解析した。式中の $[v]$ は振動準位  $v$  の占有数,  $[v]_0$ は振動準位  $v$  の解離レーザー照射直後の占有数である。 $y(t)$ 対  $x(t)$ プロットの勾配(図 2)から準位  $v$  の 1 次減衰(=振動緩和+拡散消失)速度  $k_v$  を得た。IPM 解析で得られた速度定数を用いたシミュレーション計算は各振動準位の LIF 強度経時変化を完璧に再現した(図 1, 赤線)。各振動準位の拡散速度が同じであると仮定すると, 図 1 の各振動準位の占有数の和

$$\sum_{v=0}^4 [v] = \left( \sum_{v=0}^4 [v]_0 \right) e^{-k_d t}$$

により OH の総濃度の拡散消失による減衰を表すことができる(図 3)。図 3 の減衰から決定したバッファーガスごとの拡散消失速度  $k_d$  (He :  $240 \text{ s}^{-1}$ , Ar :  $110 \text{ s}^{-1}$ )を  $k_v$  から差し引き, OH( $v \leq 4$ )の振動緩和速度定数を決定した(表 1)。

表 1. OH( $v=1 \sim 4$ )の He および Ar による振動緩和速度定数

$v$	OH + He <sup>3</sup>	OH + Ar	OH + He, Ar <sup>1</sup>
1	$2.9 \times 10^{-17}$	$7 \times 10^{-17}$	—
2	$1.4 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-16}$	$< 1.0 \times 10^{-10}$
3	$5.2 \times 10^{-16}$	$2 \times 10^{-16}$	—
4	$1.6 \times 10^{-15}$	$4 \times 10^{-16}$	—

(単位:  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

### 【文献】

1. Rensberger et al. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2174–2181.
2. Liu et al. *Science* **2000**, *289*, 1536–1538.
3. Kohno et al. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 3253–3259.

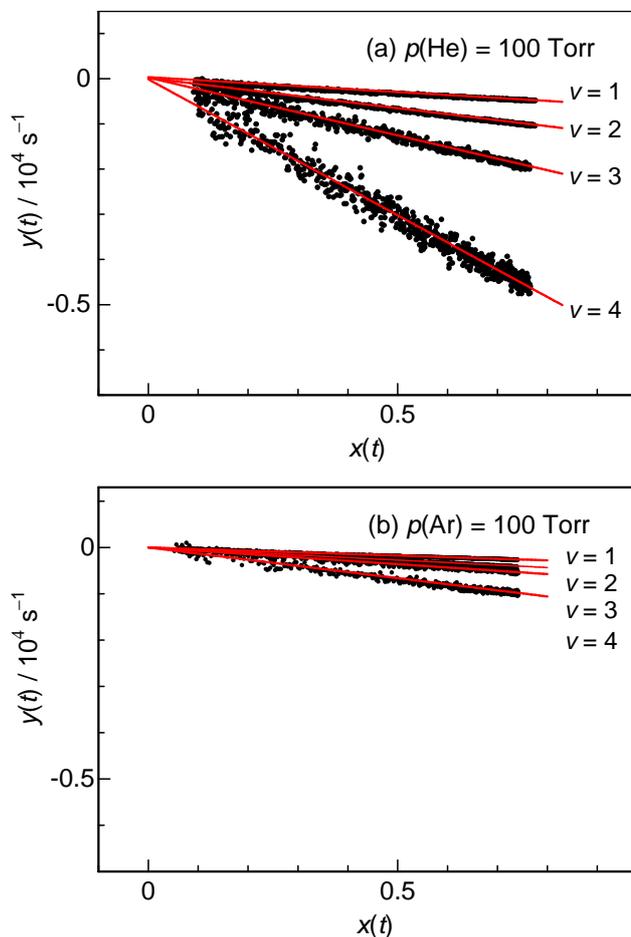


図 2. IPM 解析プロット

$\text{Int}(I_v)$ : 準位  $v$  の時刻  $0 \sim t$  の profile 面積, (a) と (b)の横軸・縦軸のスケールは同一。

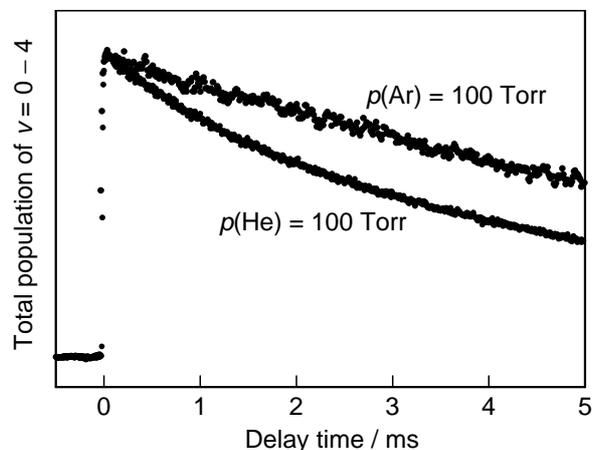


図 3. OH の総濃度の経時変化