

## 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。

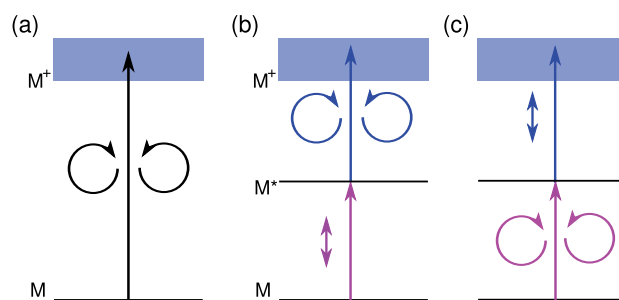


図1: 光電子角度分布における円偏光二色性を観測する際のイオン化スキーム。(a)一光子イオン化(キラル分子のみ)。(b)中間状態を経由した共鳴二光子イオン化。(c)円偏光を励起光に使った共鳴二光子イオン化。

**【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。

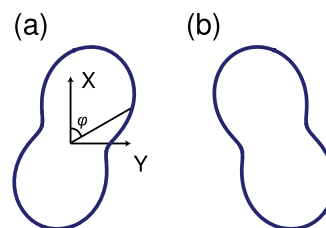


図 2:シクロプロパンの二段階イオン化(図 1c)による CDAD。光の進行方向に垂直な面内の光電子角度分布の計算値。

(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).