

分子トンネルイオン化の量子制御を利用した レーザー場フーリエ合成 4

(¹産総研、²電通大) ○大村 英樹¹、齋藤 直昭¹、森下 亨²

Laser-field Fourier synthesis by quantum control of molecular tunneling ionization 4

(AIST¹、UEC²) Hideki Ohmura¹, Naoaki Saito¹, Toru Morishita²

【はじめに】

高出力極短レーザーパルス発生技術の急速な進歩により、高次非線形光学応答の一つである分子のトンネルイオン化を容易に観測することが可能になった。トンネルイオン化はアト秒領域の電子運動が関与した光学現象であることから、アト秒光科学の中で最も基本的な現象の一つとして精力的に研究が行われている。我々はこれまでに波長の異なる 2 色のフェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス（時間幅；130 フェムト秒，波長；400nm/800nm，光強度； $10^{12}\sim 10^{13}\text{W/cm}^2$ ）による気体分子の異方性光トンネルイオン化の量子制御と、その結果として起こる分子配向操作（配向選択分子イオン化）の研究を行ってきた[1-6]。

2 色のレーザーパルスによる制御を発展させて、多色 ($\omega+2\omega+3\omega+\dots$) 位相制御レーザーの各周波数成分の強度と相対位相差を制御してフーリエ合成すれば、任意の光電場波形を合成することができる[7]。波形制御された光電場波形のレーザーパルスを分子に照射すれば、単に振動させるだけの電子励起でなく、精密な電子運動制御が期待される。

前回までに、4 色 ($\omega+2\omega+3\omega+4\omega$) 位相制御レーザーパルスを発生させ、分子の異方性トンネルイオン化に関する実験結果を報告した。配向選択的にイオン化された分子の相対位相差依存性から各周波数成分の相対位相差を決定し、フーリエ合成されたレーザー光電場波形の計測や制御に対する新しい方法を提示してきた[8]。

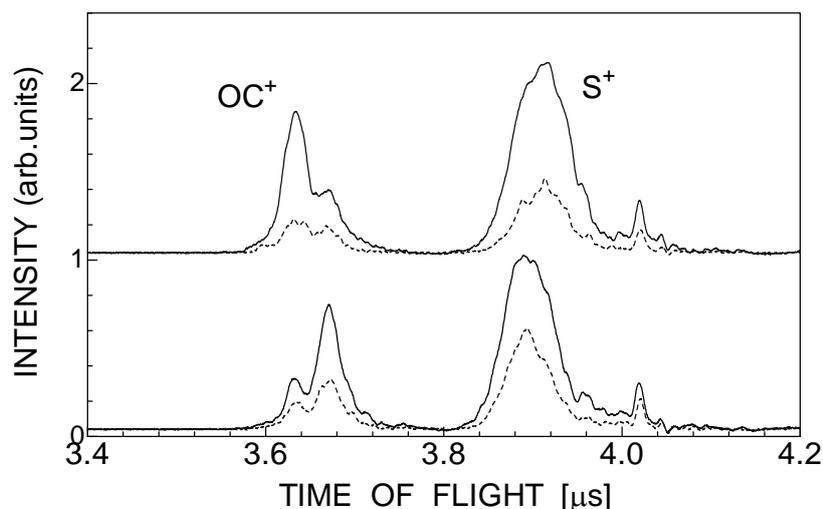
今回は、安定に発生させたフーリエ合成位相制御レーザーパルスを用いた気体分子の新しい光化学反応の探索を行ったので、その結果の詳細について報告する。

【実験方法】

励起光には、ナノ秒 Q-switch YAG 秒レーザー（強度： $10^{12}\sim 10^{13}\text{W/cm}^2$ ，時間幅：10ns，繰り返し：10Hz）の基本波(1064nm)とその高調波(532nm, 355nm)を用いた。高調波を非線形光学結晶によって発生させた後、特定の直線偏光成分だけを偏光素子で選択した。基本波と各高調波間の相対位相差の制御には、位相板を使用した。回転させることのできる位相板の波長分散を利用することによって、各周波数間の相対位相差を変化させた。フーリエ合成された位相制御レーザーパルスを、He で希釈した試料分子を含む超音速分子線に照射して光イオン化を起こし、光解離生成物イオンを飛行時間型質量分析装置にて測定した。

【結果および考察】

硫化カルボニル (OCS) を対象として実験を行った。強いナノ秒フーリエ合成位相制御レーザーパルスによって引き起こされる解離性イオン化反応によって、親分子イオンと様々な光解離生成物イオンが観測された。飛行時間の関数としてプロットした time-of-flight スペク



トル (TOF スペクトル) において、光解離生成物である OC^+ と S^+ は、検出器方向に放出される成分 (前方放出成分) と検出器方向と反対側に放出された後、検出器に導かれる成分 (後方放出成分) の対として観測された (図)。基本波と第二高調波、基本波と第三高調波の相対位相差の組み合わせによって、様々な状態が観測された。 OC^+ の前方放出成分が大きく観測され、 S^+ は後方放出成分が大きく観測される場合 (図の上段) やその逆の振る舞い (図の下段) が観測された。これらの結果は、これまでに基本波と第二高調波から構成される 2 色の位相制御レーザーパルスの結果で報告してきたように、配向した OCS 分子が選択的にイオン化されて、相対位相差のよってその配向方向が制御されていることを示している[1-6]。

これに加えて、3 色のフーリエ合成位相制御レーザーパルスでは、位相制御レーザーパルスの相対位相差の組み合わせに依存して、解離生成物イオンの収量が大きく増減することが分かった (図の実線と点線)。この解離生成物イオンの収量の変化は、基本波と第二高調波から構成される 2 色の位相制御レーザーパルスの照射では観測されないことから、3 色フーリエ合成位相制御レーザーパルスで特有の現象であると考えられる。

講演では、3 色フーリエ合成位相制御レーザーパルスの相対位相差依存性の詳細と解析結果について報告し、フーリエ合成位相制御レーザーパルスによる新しい光化学反応探索や新しい分子操作法について議論する予定である。

[1] H. Ohmura, T. Nakanaga, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **92**, 113002(2004).

[2] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **96**, 173001(2006).

[3] H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **77**, 053405(2008).

[4] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita, Phys. Rev. A **83**, 063407(2011).

[5] H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **89**, 013405(2014).

[6] H. Ohmura, Review: Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy (Vol.21), Chapter 2 (p55-103), ISBN:978-981-4518-33-8 (2014)

[7] 最近の総説は、吉富大、応用物理 78、141 (2008) を参照。

[8] H. Ohmura and N. Saito, Phys. Rev. A **92**, 053408(2015).

2A12

窒素分子二量体における振動回転コヒーレントダイナミクスの 実時間イメージング

(¹東京工業大・理, ²分子研) ○ 水瀬 賢太¹, 大島 康裕^{1,2}

Real-time imaging study on coherent vibrational and rotational dynamics in the nitrogen dimer

(¹Tokyo Tech, ²IMS) ○ Kenta Mizuse¹, Yasuhiro Ohshima^{1,2}

【序】窒素分子は永久双極子モーメントがゼロの等核 2 原子分子であり、基本的にマイクロ波～赤外線領域における吸収帯をもたない。しかし、周囲の分子と相互作用することで誘起双極子による遷移が許容されうるため、窒素分子の関与する分子間相互作用は大気化学における重要性をもつ。地球大気の主成分は窒素であるので、窒素分子同士の相互作用を研究することが、地球の放射・吸収によるエネルギー収支を精査するうえでも重要な課題となっているが¹、その直接的なモデルである窒素クラスターに関する研究例は、セル中の衝突誘起スペクトル測定²といったわずかなものに限られてきた。前述のような光学不活性さから、マイクロ波分光のような直接吸収遷移を捉える手法の適用も困難といえる。

我々は窒素分子間の相互作用を直接的に研究することを目的とし、窒素 2 量体に対して超短パルス非共鳴光を用いた時間領域実験を試みた。具体的には、インパルス誘導ラマン散乱による振動回転ダイナミクスの誘起と、クーロン爆発イメージングという瞬時的空間情報を引き出す手法を組み合わせたフェムト秒 pump-probe 実験により、窒素 2 量体の構造とダイナミクスについて検討を行った。

【実験】実験には我々が独自に開発した空間断層型イオン画像観測装置³、およびフェムト秒 pump-probe 光学系を用いた。超音速ジェット中に生成させた窒素 2 量体に対して pump 光(直線偏光, 820 nm, <1 ps, 0.1 mJ/pulse)を照射し、Raman 活性化振動・回転をコヒーレントに励起した。その後、遅延時間においてフェムト秒強レーザー probe 光(円偏光, 407 nm, ~80 fs, 0.3 mJ/pulse)を照射し、 $(\text{N}_2)_2^{2+}$ を経由したクーロン爆発過程によって N_2^+ を放出させた。 N_2^+ の放出角度分布を 2 次元イオン画像として撮像することで、Pump 光誘起のダイナミクスを追跡した。なお、独自の断層画像観測を行うことで、あらゆる入射偏光に対して検出面が平行となり、空間分布の効率的かつ直接的な測定が可能となっている³。

【結果と考察】図 1 に probe 光のみの照射によって生じた N_2^+ の空間分布(イオン画像)を示す。画像の中心付近(マスクした部分)には分子線中の窒素分子単

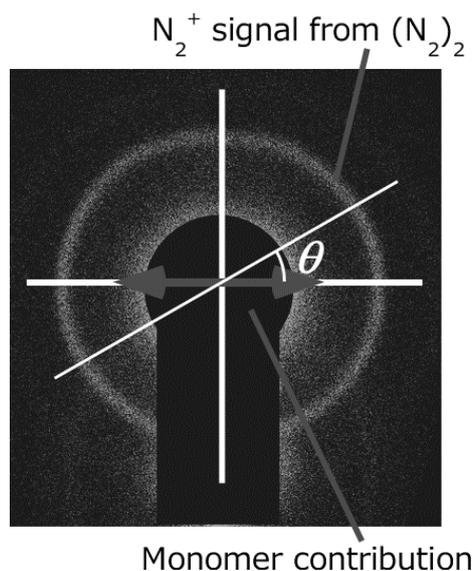


図 1 高強度超短 probe パルス照射で生じた N_2^+ の 2 次元イオン画像。

体がイオン化された成分が極めて大きな強度で観測された。画像外側の同心円が、2量体のクーロン爆発で生じた N_2^+ の信号に帰属される。一般的な飛行時間質量分析では、2量体由来の微弱なイオン信号は同時に検出される分子単体由来の強い信号に埋もれてしまう。本研究では、検出器の中心から外側方向に反跳されたイオンを位置敏感的に検出することで、クラスター種由来の信号のみを効率的に観測することができた。

図2に、Pump 光照射後の画像におけるイオン角度分布の時間変化を示す。ここでは pump 光の偏光方向に対して θ を定義し (図1)、整列パラメータ $\langle \cos^2 \theta \rangle$ としてプロットしている。図2において、pump 光照射直後に極大 (分子間を結ぶ軸が偏光軸方向に揃う) が現れ、その後、周期およそ 230 ps の規則的なダイナミクスが観測された。

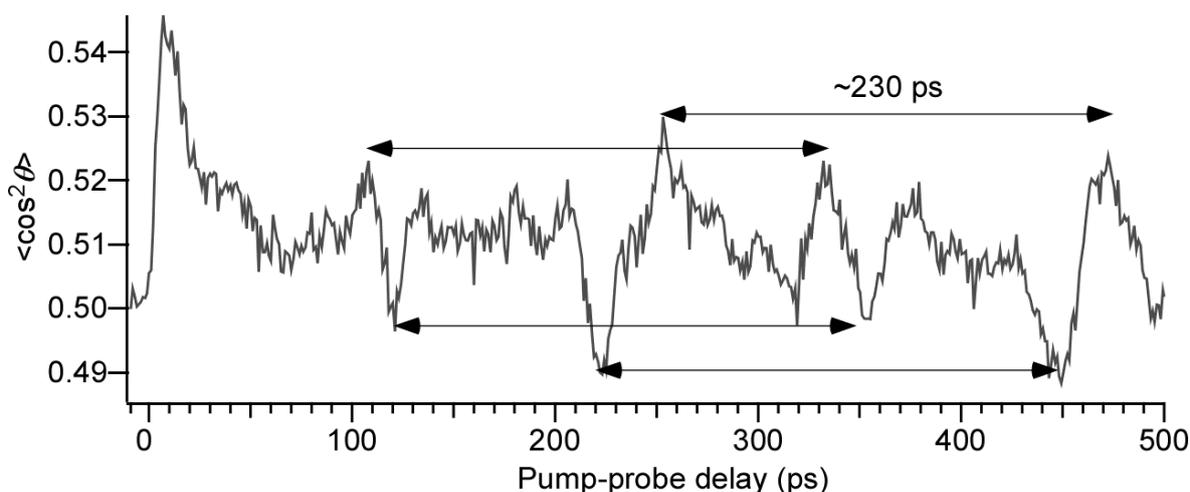


図2 $(N_2)_2$ 由来のイオン画像から算出した整列パラメータ $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の時間発展。

観測された周期的時間発展は、 $(N_2)_2$ の回転ダイナミクスに対応する。類似の時間トレースが観測される回転コヒーレンス分光法⁴と同様の考察から、観測された 230 ps の周期は、窒素 2 量体を偏長対称コマとみなした場合 (図3) の回転定数 $B(\sim C)$ を用いて $(2B)^{-1}$ と表せる。得られた回転定数 2.17 GHz から、 $(N_2)_2$ における実効的な分子の重心間距離が 4.1 Å と見積もられた。このように、画像観測を利用した時間領域実験により、これまで分光学的に捉えることが困難だった窒素 2 量体に対する、初めての直接的な構造情報を得ることに成功した。

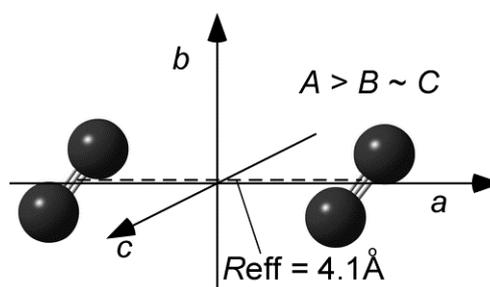


図3 $(N_2)_2$ における慣性主軸と実験から求めた実効的な分子間距離。

本研究におけるフェムト秒時間分解イメージングの実験では、過去の回転コヒーレンス分光のような回転定数の見積もりに加えて、分子間振動ダイナミクスの情報を得ることに成功している。講演では本手法と得られた結果の詳細を報告する。

- 1 W. S. Edward et al., *Astrophys. J.* **810**, 57 (2015).
- 2 C. A. Long, G. Henderson, G. E. Ewing, *Chem. Phys.* **2**, 485 (1973).
- 3 K. Mizuse et al., *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015); K. Mizuse et al., *J. Vis. Exp.* submitted.
- 4 P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96**, 7844 (1992).

非対称コマ分子に対するレーザー誘起の最適整列制御と
時間分解 X 線回折像のシミュレーション

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Laser-induced optimal alignment control of asymmetric top molecules
and simulation of the time-resolved X-ray diffraction patterns

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Yukiyoishi Ohtsuki, Hirohiko Kono

【序】高い光子フラックスの超短X-FELパルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を時間分解X線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]。しかし、繰り返し測定を行う際に試料分子の初期状態を向きも含め揃えなければ、高い分解能で分子構造を追跡することは難しい。分子配向を特定の空間固定系に対して揃える整列制御には高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。

赤外レーザーパルスは整形技術が進んでおり、制御に十分な強度（～GV/m）のパルスを得ることが容易であるという利点がある。特にレーザーパルスを用いた直線分子の整列制御は既に十分に発達しており、分子軌道の測定などの応用実験が報告されている[3]。しかし非直線分子の場合、全ての空間固定軸に対して分子を整列させるのに最適な制御機構は、明らかになっていない。それに向けた最初の試みとして、非対称コマ分子の慣性主軸のうち1つを特定方向にそろえる、1次元整列制御について考える。

【目的】本研究ではSO₂分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列ダイナミクスの観測法の1つとして時間分解X線回折に着目し、回折パターンと回転波束の時間変化の関係をシミュレーションにより考察する。

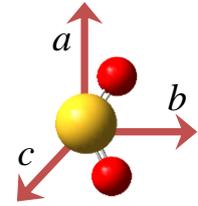


図1: SO₂の慣性主軸

【理論】剛体モデル化したSO₂分子に、直線偏光したレーザーパルスを照射する。パルス電場を $\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{e}}\varepsilon(t) \cos \omega t$ と表す。ここで、 $\varepsilon(t)$ と ω はレーザーパルスの包絡線と振動数である。各慣性主軸（図1）とパルスの偏光方向 $\hat{\mathbf{e}}$ のなす角をそれぞれ $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ とすると、整列度合いはそれぞれ $\cos^2 \theta_{a\sim c}$ の期待値で評価する。レーザーパルスの振動数 ω は回転遷移振動数に比べて非常に大きいため、ハミルトニアンは ω に関してサイクル平均することができ、次式で与えられる。

$$H = H_0 - \frac{1}{4} \{ \alpha_a \cos^2 \theta_a + \alpha_b \cos^2 \theta_b + \alpha_c \cos^2 \theta_c \} [\varepsilon(t)]^2 \quad (1)$$

$\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ は分極率テンソルの a, b, c 軸方向成分である。また H_0 は Field-free における回転のハミルトニアンであり、次式で与えられる。

$$H_0 = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 = \frac{A+C}{2} J^2 + \frac{2B-A-C}{2} J_b^2 + \frac{A-C}{4} (J_+^2 + J_-^2) \quad (2)$$

A, B, C はそれぞれ a, b, c 軸周りの回転に対応する回転定数、 J_a^2, J_b^2, J_c^2 はそれぞれ a, b, c 軸周りの角運動量演算子である。またハミルトニアンを、回転行列 $|JKM\rangle$ を基底として展開すると、 J_+^2, J_-^2 の作用により $|JKM\rangle$ は定常状態にならず、 $\Delta K = \pm 2$ の遷移が起きる。また、レーザーパルスによる分極相互作用は、 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0, \pm 2, \Delta M = 0$ の遷移を誘起する。

系の時間発展は以下の量子力学的 Liouville 方程式により求められる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (3)$$

ここで $\rho(t)$ は密度演算子である。整列度合いを最大にするパルスを設計するために、まず制御目

的汎関数 F を以下のように設定する。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos^2 \theta_a] \quad (4)$$

これは目的時刻 t_f における a 軸の整列度合いの最大化を目的としている。この目的汎関数 F を Liouville 方程式(3)の拘束条件下で変分法により解くことで、レーザーパルス設計方程式が導出される。

$$0 = \text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\{\alpha_a \cos^2 \theta_a + \alpha_b \cos^2 \theta_b + \alpha_c \cos^2 \theta_c\}\rho(t)]\} \quad (5)$$

ただし Lagrange 未定乗数 $\mathcal{E}(t)$ は運動方程式による拘束条件であり、時間発展演算子 $U(t, 0)$ を用いれば $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f) \mathcal{E}(t_f) U^\dagger(t, t_f) = U(t, t_f) \cos^2 \theta_a U^\dagger(t, t_f)$ で与えられる。最適制御シミュレーションでは、最適パルスを求めながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーが一定になるようペナルティパラメータをステップごとに変えながら、結果が収束するまで繰り返し計算を行う。

また、以下の微分散乱断面積 $\partial\sigma/\partial\Omega$ を用いて X 線パルスの整列パルスに対する遅延時間の関数として回折パターンの変化をシミュレーションする。

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d\sigma_{\text{th}}}{d\Omega} j_X(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (6)$$

ここで \mathbf{Q} は運動量移行ベクトルである。また、 $F_m(\mathbf{Q})$, \mathbf{R}_m はそれぞれの原子についての原子形状因子および核座標であり、 $j_X(t)$ は X 線パルスの光子フラックス、 $d\sigma_{\text{th}}/d\Omega$ は Thomson 散乱の微分散乱断面積を表している。 $\rho(t)$ に最適化シミュレーションで得られた情報を代入することで、時間分解 X 線回折のシミュレーションを行う。

【結果】 目的時刻は、回転定数 $2(B + C)$ の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=26.1$ ps を用いて、 $t_f = 4T_{\text{rot}}$ とした。このときの最適なレーザーパルス波形を図 2(a)に示す。なお回転温度を 1 K、レーザーパルスのフルエンスを 300 mJ/cm^2 とした。この時、 a, b, c 軸方向に対するそれぞれの整列度合いを図 2(b)に示す。等方分布状態における整列度合いはいずれも 0.33 であるが、最適なレーザーパルス照射することで a 軸方向の整列度合いを 0.84 まで高めることができた。最適パルスは a 軸方向の整列度合いが増加するタイミングに照射され、より高い準位への遷移を効果的に誘起している(図 2(c))。レーザーパルスのフルエンスを異なる値に指定した最適化シミュレーションも行ったが、最適なレーザーパルスの照射時刻はいずれの場合も図 2(a)に示した構造と同様であった。これより、最適なレーザーパルス波形はパルスのフルエンスにより変化しないことが分かる。

また、目的時刻に X 線パルス照射して得られる時間分解 X 線回折像を図 3 に示す。X 線パルスの光子エネルギーは 20 keV、時間幅は 100 fs、伝播方向は Y 軸方向、分子の整列方向は Z 軸方向とした。この時、時間分解 X 線回折像には分子の整列方向に対して明瞭な異方性が現れることから、角度分布の異方性を鋭敏に捉えられることが分かる。

【参考文献】

- [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* 114, 255501 (2015).
- [2] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012).
- [3] J. Itatani et al., *Nature* **432**, 867 (2004).
- [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014).

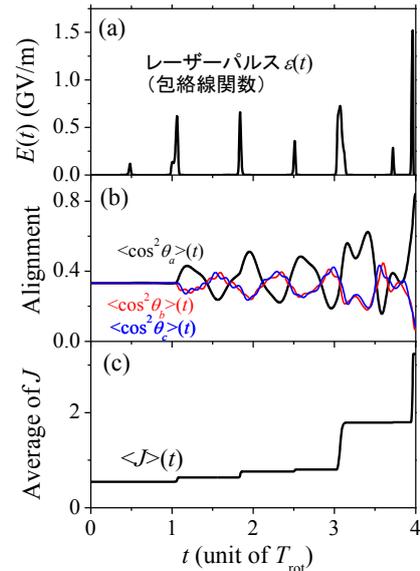


図 2 : 最適化シミュレーションの結果
(a)最適なレーザーパルス波形
(b)整列度合いの時間発展
(c)量子数 J の期待値の時間発展

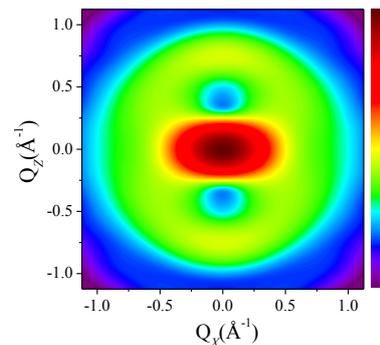


図 3 : 目的時刻での時間分解 X 線回折像

respectively. The OODR excitation spectra of both $^{132}\text{Xe}^+$ and $^{84}\text{Kr}^+$ are recorded using a time-of-flight mass spectrometer by scanning the wavelength of the second laser (see Fig. 1).

【Result and Discussion】 As a result of the analysis of the OODR spectra, it is assigned that the observed two Rydberg series are correlated to the $\text{Xe } ns[3/2]_1$ states ($10 \leq n \leq 28$) and $\text{Xe } nd[7/2]_3$ states ($8 \leq n \leq 27$), respectively, and converge to the $\text{Xe}^+\text{Kr } A^2\Pi_{3/2}$ state. The interatomic potential parameters and the quantum defects of the high Rydberg states are evaluated (not shown). The spectroscopic dissociation energy D_0^{**} of the high Rydberg states for s-series shows notable irregularity at $n=10$ due to a perturbation from $\text{Xe}^{**} 7s'[1/2]_1$ state correlating to the $\text{Kr } ({}^1S_0) + \text{Xe}^+ ({}^2P_{1/2})$ limit (not shown).

In the time-of-flight mass spectra, atomic ions of both $^{132}\text{Xe}^+$ and $^{84}\text{Kr}^+$, produced by ionizing Xe^{**} and Kr^{**} fragments formed via the predissociation from the high Rydberg states Xe^{**}Kr , are identified, showing the evidence of ion-core switching, i.e. both $(\text{XeKr})^{**} \rightarrow \text{Xe}^{**} + \text{Kr}$ and $(\text{XeKr})^{**} \rightarrow \text{Xe} + \text{Kr}^{**}$ occurs (see Fig. 2). Moreover, it is found that $^{84}\text{Kr}^+$ peaks appear in the same energy position as $^{132}\text{Xe}^+$ peaks below $96,500 \text{ cm}^{-1}$, while Kr^+ peaks dominate above $96,500 \text{ cm}^{-1}$.

From the analysis of kinetic energy release observed in the mass peak split of the $^n\text{Kr}^+$ signal in the TOF spectra, it can be concluded that ion core switching occurs because of the interaction between bound potentials of high Rydberg states Xe^{**}Kr converging to the $A^2\Pi_{3/2}$ state and a repulsive potential of XeKr^{**} correlating to the $\text{Xe } ({}^1S_0) + \text{Kr}^{**} (5s[3/2]_1)$ limit ($81,067.3 \text{ cm}^{-1}$).

In order to gain insight into the possible non-adiabatic processes being responsible for the ion-core switching process, we carried out theoretical calculations, which show that the observed energy dependence of the ion core switching ratio can be explained by the possible mechanism of population transfer from the high-lying Rydberg states of the $A^2\Pi_{3/2}$ ion core to that of the $X^2\Sigma_{1/2}^+$ ion core (see Fig. 3).

[1] L. Piticco, F. Merkt, Journal of Molecular Spectroscopy **37**, 284 (2013).

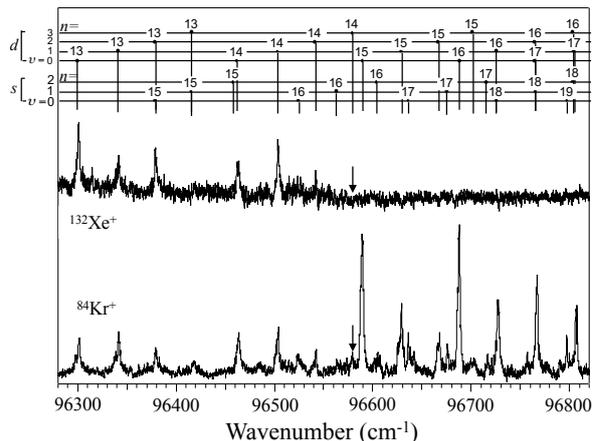


Fig. 2 The OODR mass spectra for $^{132}\text{Xe}^+$ and $^{84}\text{Kr}^+$ in an energy range $96,280\text{-}96,820 \text{ cm}^{-1}$ measured when XeKr was excited to $v^*=0$ of the intermediate excited state of Xe^*Kr . The $^{132}\text{Xe}^+$ signal disappears, i.e. the complete ion core switching occurs, at $v^*=3$ vibrational level of Xe^{**}Kr ($96,578.5 \text{ cm}^{-1}$) as indicated by an arrow.

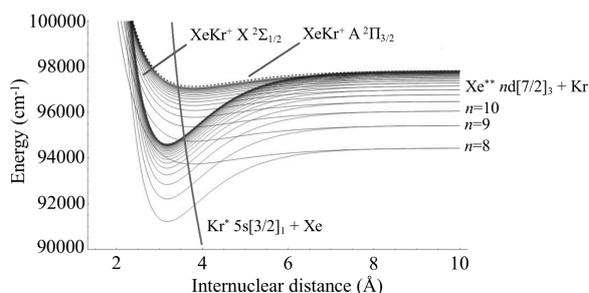


Fig. 3 The calculated potential energy curves (PECs) for Rydberg states of the $A^2\Pi_{3/2}$ ion core and the $X^2\Sigma_{1/2}^+$ ion-core. The PEC correlating to $\text{Xe} + \text{Kr } 5s[3/2]_1$ most likely intersects the two Rydberg-series around 3.5 \AA .

Nonadiabatic Electron Dynamics in Ionization Processes of Polyatomic Molecules in Intense Laser Fields

(FIFC, Kyoto U) Takahide Matsuoka, Kazuo Takatsuka

【序】これまでの高強度レーザー技術の発展により、多原子分子の励起電子波束状態の電子動力学を観測することが可能となり、今後の分子科学の変革が期待される。特に、強光子場中の多原子分子の charge resonance enhanced ionization や above-threshold ionization や interatomic Coulombic decay 機構が興味深い。これらの機構は、イオン化過程を考慮してはじめて説明される。これまでに我々は、複素自然軌道の flux を用いることで強光子場中分子のイオン化過程を電子波束理論で記述できることを見だし[1]、電子—核非断熱動力学プログラムへの実装を行った。これにより、電子と外場、電子と核、電子間の動的相互作用を同等に考慮し、実在系における above-threshold ionization を考慮した角度分解光電子スペクトルの理論計算が可能となった。

【理論】分子領域から単位時間あたりに放出される電子は、電子 flux \vec{j} より境界面 ∂V に対する流束として与えられる。時々刻々と変化する電子波束 $\Psi(t)$ は複素関数であり、その電子波束状態の自然軌道 ϕ_λ もまた複素であるため各自然軌道の flux $\vec{j}^{(\lambda)}$ が与えられる[2]。

$$\vec{j}^{(\lambda)} = \frac{\hbar}{2i} [\phi_\lambda^* \vec{\nabla} \phi_\lambda - \phi_\lambda \vec{\nabla} \phi_\lambda^*]$$

各複素自然軌道 ϕ_λ から放出される電子数として、各々の flux $\vec{j}^{(\lambda)}$ より電子占有数 $n^{(\lambda)}$ の時間あたりの減少量が得られる。

$$\frac{\partial n^{(\lambda)}}{\partial t} = \int_{\partial V} \vec{j}^{(\lambda)} \cdot d\vec{S}$$

この方程式に従って複素自然軌道 ϕ_λ をスケーリングすることで、境界面外 ∂V へ放出された電子数だけ減じた電子波束を記述できる。すなわち、時々刻々と変化する電子波束 $\Psi(t)$ を、複素自然軌道を一電子軌道とした Slater 行列式 Φ_I で展開し、その展開係数 C_I をスケーリングすることでイオン化過程が記述できる[1]。

$$\Psi(t) = \sum_I C_I \Phi_I \rightarrow \Psi'(t) = \sum_I \left(\prod_i \sqrt{\frac{n_{I,i}(t')}{n_{I,i}(t)}} \right) C_I \Phi_I$$

イオン電子が分子領域に戻らない flux の閾値 j_{thresh} を設ける ($j^{(\lambda)} > j_{\text{thresh}}$) ことで、above-threshold ionization をあらわに扱うことが可能となる。本研究では、分子重心を中心とした球面を境界面に設定した。

【結果と考察】

(580 TW/cm² パルスレーザー中の H₂)

理論と実装を検証するため、基底状態 X¹Σ_g⁺の H₂ 分子に分子軸と平行のレーザー分極の強度 580 TW/cm² の 2 サイクルパルスレーザーを照射した場合について計算を行った。1¹Σ_u⁺と 4¹Σ_u⁺ 状態へ励起したのち、4¹Σ_u⁺ 状態から系の 20% がイオン化する (Fig.1(a))。パルス照射中は、振動電場の周期と同期した flux が振動することを確認した。パルス照射後の電子波束状態は 1¹Σ_g⁺ 状態と 1¹Σ_u⁺ 状態の重ね合わせであり、双極子モーメントが振動する (Fig.1(b))。

(100 TW/cm² パルスレーザー中の H₂O)

Fig. 2(a)の分子配向の 1¹B₁ 状態の H₂O に対して Fig. 2(b)の 2つのパルスを照射した場合、10 fs と 30 fs において直線構造となり、OH 結合方向に flux が最大となった (Fig. 3 (a))。角度方向の分布は OH 結合方向との相関が見られたが、各時刻における flux の最大値は外場と非断熱相互作用によって複雑な周期性を示した。詳細は講演において発表する。

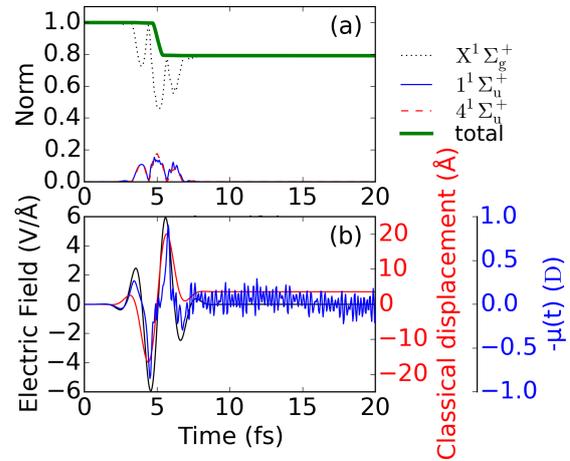


Figure 1. (a)各状態のノルムと(b)電場 (黒), 電子の古典運動 (赤), 双極子モーメント (青)。

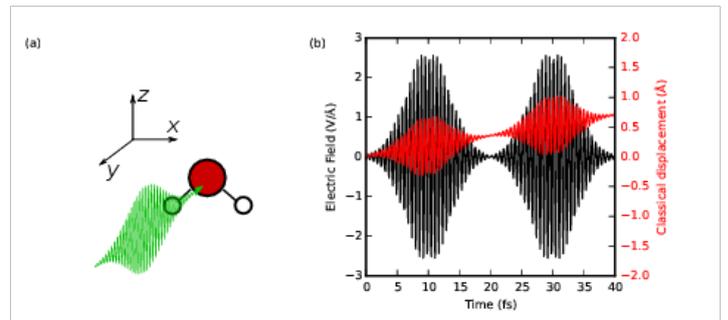


Figure 2. (a)分子の配向とレーザー分極方向と(b)パルスレーザー (黒)と電子の古典運動 (赤)。

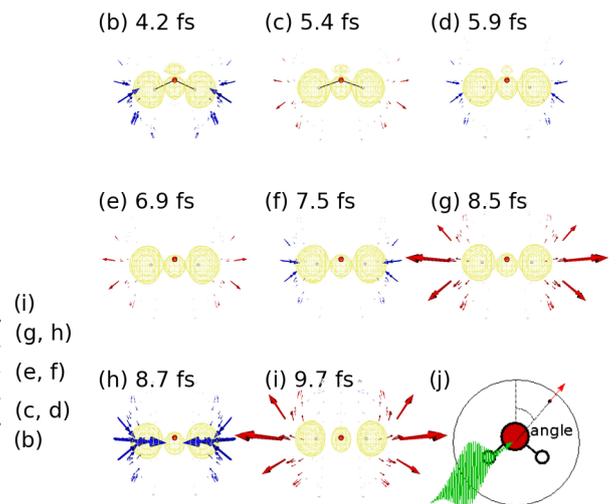
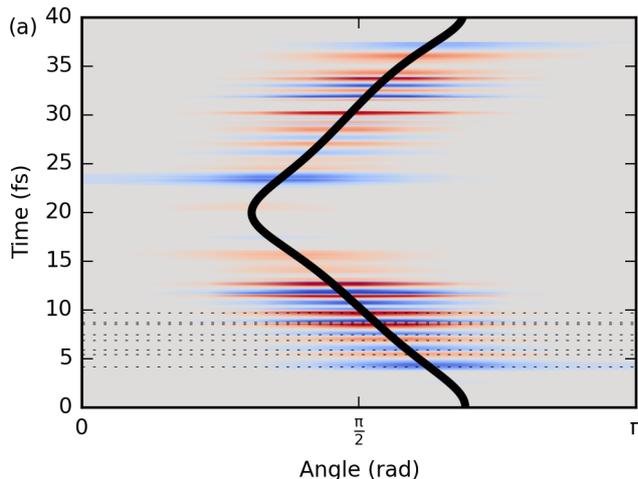


Figure 3. (a) 境界面における flux(青：内向き, 赤：外向き)と OH 結合方向 (黒), (b-i) 各時刻における flux (矢印) と電子密度 (黄色), (j) 分子配向とレーザー分極方向と天頂方向。

[1] K. Takatsuka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 47, 124038 (2014). [2] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, Chemical Theory Beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions (World Scientific, 2014).

2A16

キャビティリングダウン分光法による NH_2 可視スペクトルの研究

(岡山大院, 自然科学) ○赤塚貴宏, 川口建太郎, 唐健

Study of visible spectrum for NH_2 by cavity ring-down spectroscopy

(Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ)

Akatsuka Takahiro, Kawaguchi Kentarou, Tang Jian

【序】

DIBs は可視および近赤外領域に観測された数百本の星間未同定線であり、その多くは 100 年近く謎のままであるが、2015 年が近赤外領域での数本の DIBs が C_{60}^+ に帰属されたように解明が進展している。可視領域の 680 nm 付近にはほぼ 35 cm^{-1} の間隔で 5 本のシリーズの DIBs が観測され^[1]、一つの分子種による吸収線であると考えられた^[2]。この DIBs シリーズを実験室分光で解明するため、キャビティリングダウン分光法 (CRDS) を用いて様々な混合ガスの放電での吸収スペクトルの観測を試みた。

我々は窒素と水素を含む化合物の放電で、この DIBs シリーズの 3 本の場所にスペクトル線を確認できたが、その領域には他にも多くのスペクトル線も存在し、おそらく NH_2 ラジカルによる未帰属な振電遷移の可能性がある。この放電スペクトルが DIBs シリーズとの関係を判断するため、本研究ではまずこの領域での NH_2 のスペクトル線の帰属を行った。

【実験観測】

CRDS 分光器は、ナノ秒パルス色素レーザーの光が 2 枚の高反射率(最大 99.9935%)ミラーで構成したキャビティに入射し、吸収光を PMT によって検出した後に、リングダウン信号をデジタルオシロスコープとコンピュータープログラムによって解析した。

キャビティ内にパルス放電で様々な分子種を生成した。ヒドラジン水和物 60 mTorr とアルゴン 200 mTorr の放電で 680 nm 付近の $14560\text{-}14700 \text{ cm}^{-1}$ の領域にスペクトルを測定した結果、DIBs シリーズの 3 本の場所 : $14577.1 (\lambda 6860.10)$, $14611.7 (\lambda 6843.84)$, $14647.0 (\lambda 6827.35) \text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ 0.2 cm^{-1} の許容範囲でスペクトル線の存在を確認できた。(図 1) アンモニアとアルゴンの放電、あるいはアンモニアのみの放電によっても類似なスペクトルが得られ、DIBs シリーズの 3 本線との一致も観測された。図 1 のスペクトル範囲にはほかにも多くのスペクトル線が存在し、その中に NH_2 ラジカルのスペクトル線も含まれると考えられる。

【スペクトル帰属】

NH_2 ラジカルの $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ 振電バンドは可視領域および近赤外領域に広く観測さ

れている。Ross ら^[3]は 14730-18550 cm^{-1} の範囲で、Hadj Bachir ら^[4]は 11300-14300 cm^{-1} の範囲でその振電スペクトルを観測し、帰属解析を行った。しかし、14300-14730 cm^{-1} の範囲においては NH_2 スペクトルの帰属が報告されていない。

Ross らの結果には $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ の $(v_1, v_2, v_3) = (0, 3, 0) - (0, 0, 0)$ 振電バンドの帰属があり、そのスペクトルの構造から、 \tilde{A}^2A_1 の $(0, 3, 0)$ と $(0, 2, 0)$ の項値を使って、図 1 の観測領域にいくつかのスペクトル線を $(0, 2, 0) - (0, 0, 0)$ バンドの P-branch $K_a = 2-3$ 遷移に帰属した。その他、 $(0, 2, 0) - (0, 0, 0)$ バンドの R-branch $K_a = 1-2$ 遷移、 $(1, 0, 0) - (0, 0, 0)$ バンドの遷移、および \tilde{X}^2B_1 の $(0, 11, 0) - (0, 0, 0)$ バンドの遷移もこの領域にあると考えられるが、具体的な帰属は現在進行中である。

【考察】

窒素と水素系の放電によって、680 nm 付近の DIBs シリーズの中に 3 本の位置と一致したスペクトル線が確認できたが、その周辺には多数のスペクトル線も観測され、その一致は偶然の可能性がかなりある。これらのスペクトル線の一部が NH_2 に帰属できるが、完全な帰属は高い回転状態まで考慮しなければならない。この問題を単純化するため、低い温度の実験が有効だと考えられる。しかし、現段階ではアンモニアおよびヒドラジンを使うことで、液体窒素で冷やすのが不可能であり、窒素と水素の放電では同じスペクトルをまだ再現できていない状態である。

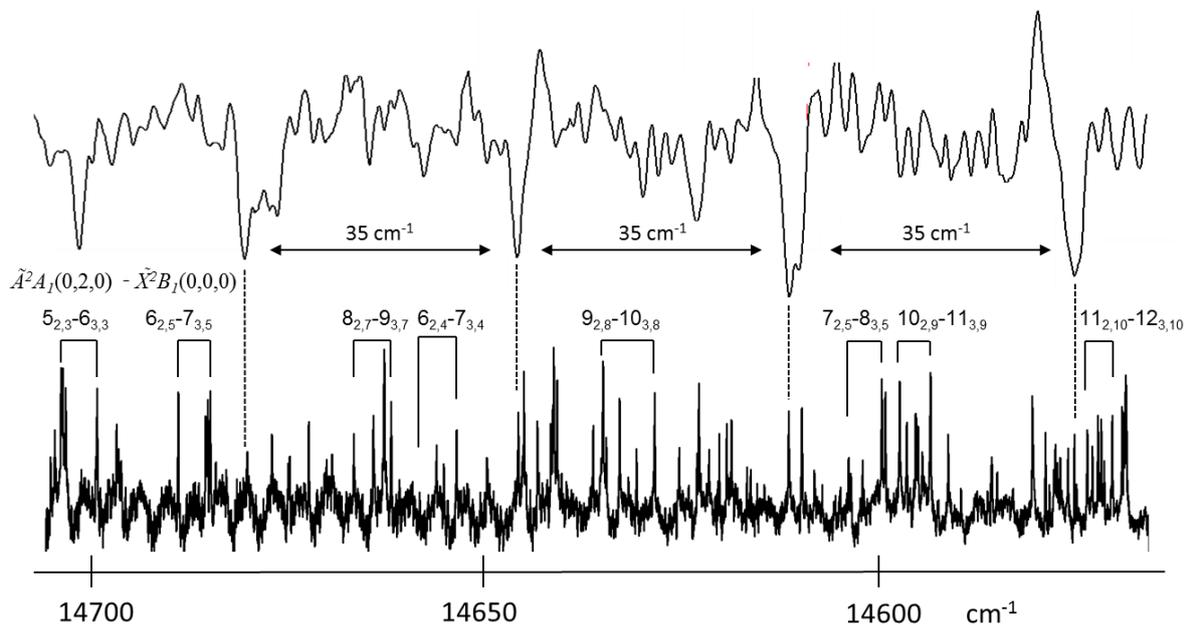


図 1. 天体 HD41117 の DIBs スペクトル (上部) と実験室 NH_3/Ar 放電での CRDS 吸収スペクトル (下部) の比較。 NH_2 スペクトルの部分的な帰属は下部に示す。

【参考文献】

- [1] G. H. Herbig, *Astrophys. J.* **331**, 999 (1988). [2] H. Tada, K. Kawaguchi, H. Izumiura, S. Civis, and T. Šedivcová, *AIP Proc.* **855**, pp219 (2006). [3] S. C. Ross et al., *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 436 (1988). [4] I. Hadj Bachir et al., *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 326 (1999).

大質量星形成領域 Sgr B2(M)における HC₃N の同位体比の高精度決定

(東京理科大学¹、日本大学²、上智大学³、群馬大学⁴、国立交通大学⁵)

○小山 貴裕¹、安部 凜¹、宮崎 彩音¹、荒木 光典¹、高野 秀路²、
久世 信彦³、住吉 吉英⁴、築山 光一¹、遠藤 泰樹⁵

Precise determination of the isotopic ratios of HC₃N in the massive star-forming region Sgr B2(M)

(Tokyo Univ. of Science,¹ Nihon Univ.,² Sophia Univ.,³

Gunma Univ.,⁴ National Chiao Tung Univ.⁵)

○Takahiro Oyama,¹ Rin Abe,¹ Ayane Miyazaki,¹ Mitsunori Araki,¹ Shuro Takano,²
Nobuhiko Kuze,³ Yoshihiro Sumiyoshi,⁴ Koichi Tsukiyama,¹ Yasuki Endo⁵

【序】星間空間での元素同位体比の研究は、銀河の化学進化 (GCE) を明らかにする上で強力な武器となる。特に星間分子の四割を占める炭素鎖分子の ¹³C 同位体比は、その炭素鎖の伸長過程を考える上で大変興味深い。しかし、これら炭素鎖分子が多数報告されている我々の銀河の中心領域において、炭素鎖分子の ¹³C 同位体比の高精度な値はこれまで報告されておらず、炭素鎖分子の生成過程についても不明な点が多い。そこでは我々は、炭素鎖分子の生成過程の解明を目指して、比較的単純な炭素鎖分子である HC₃N を用いて、銀河中心領域での ¹³C 同位体種の高精度測定を行った。観測領域は、銀河中心領域に位置する大質量星形成領域 SgrB2(M)とした。さらに今回、振動励起状態での純回転遷移が多数観測されたことから、HC₃N の振動基底と励起状態についての回転温度の違いが明らかになった。また、銀河中心でほとんど観測報告が無い HC₃¹⁵N が観測され、¹⁴N/¹⁵N 比についての知見が得られた。

【観測】国立天文台野辺山宇宙電波観測所の 45 m ミリ波望遠鏡を用いて、Sgr B2(M) (17^h47^m20.3^s, -28°23'07.3") に対して、2016年4月9～11日に3 mm 帯 (87.5–91.5, 99.6–103.6 GHz)、5月23～24日に7 mm 帯 (42.5–45.5 GHz) で観測を行った。分光計にはデジタル型の電波分光計 (SAM45) を、受信機には3 mm 帯で両偏波同時受信の SIS 素子を用いたものを、7 mm 帯で冷却 HEMT アンプを用いたものをそれぞれ使用した。ビーム幅は、それぞれ18."2 ± 0.1、38."7 ± 0.1であった。実質的な積算時間 (総 ON 点時間) は3 mm 帯が約4時間、7 mm 帯が約1時間である。

【結果と考察】図1に今回観測された HC₃N ($J=10-9$) と、その三つの ¹³C 同位体種、H¹³CCCN、HC¹³CCN、HCC¹³CN のスペクトルを示す。これらのラインの帰属には、ケルン大学のデータベースを用いた¹。HC₃N については、他にも $J=11-10$ のラ

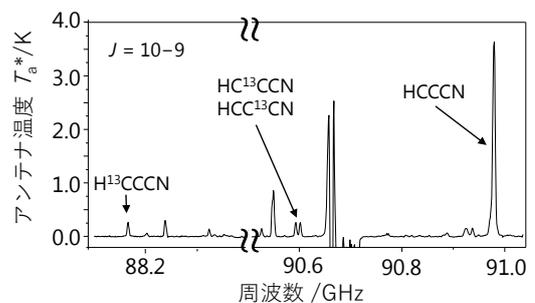


図1. 観測された HC₃N のライン。

インが観測された。これら二つのラインを用いて、回転ダイアグラム法²から HC₃N の回転温度と柱密度が、163 K、 $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と求めた。ここで、双極子モーメントは報告されている実験値、3.73172 D に固定した³。三つの ¹³C 同位体種が観測されたのは、 $J=10-9$ 遷移だけだったことから、回転温度を HC₃N の値に固定することで柱密度をそれぞれ算出した。そこから炭素同位体比は $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 20$ 、各同位体種の存在比は $[\text{H}^{13}\text{CCCN}]:[\text{HC}^{13}\text{CCN}]:[\text{HCC}^{13}\text{CN}] = 1:1.04(4):1.01(4)$ と求まり、全ての炭素でほぼ同じであることが明らかになった。おうし座暗黒星雲 TMC-1 などの Starless dark cloud では窒素原子と隣り合った炭素原子について ¹³C の同位体濃縮が起こることが報告されているが⁴、Sgr B2(M)ではそのような傾向は見られなかった。これは Sgr B2(M)が TMC-1 (運動温度約 10 K) より高温であり、発熱過程である同位体交換反応が起こりにくいためだと考えられる。

HC₃N の ν_4 、 ν_6 、 ν_7 、 $3\nu_7$ (or ν_5)、 $4\nu_7$ (or $\nu_5 + \nu_7$)振動励起状態についても $J=10-9$ 、 $11-10$ のラインが観測された。図 2 にその回転ダイアグラムを示す。ここから振動励起状態の回転温度は 362 K と算出された。この値は、上で求めた振動基底状態の値、163 K よりかなり大きい。実際、振動励起状態の値が全て直線に乗るのに対して、振動基底状態は明らかに異なる値を示している。このことは振動励起状態が異なる物理環境にあることを意味している。HC₃N の振動励起は分子雲中にある星形成で温められた領域 (ホットコア) からの赤外放射によってのみ起こると考えられており⁵、振動励起状態はこの周りに局在化していると思われる。

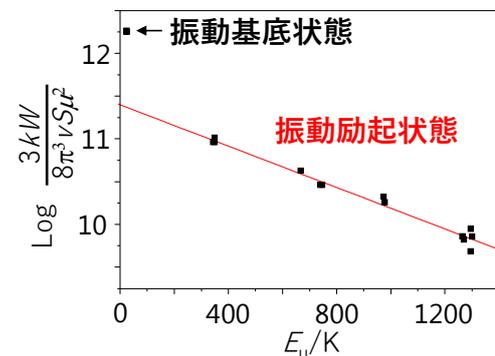


図 2. 振動励起状態の回転ダイアグラム。基底状態のプロットは二点の差が小さいので重なって見える。

最後に ¹⁵N 同位体種についても柱密度求め、同位体比を算出した。図 3 に今回観測された HC₃¹⁵N の $J=10-9$ 遷移を示す。星間空間でのこのラインの観測は今回が初である。回転温度を 163 K に固定することで、柱密度は $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と算出された。これより銀河中心領域での窒素同位体比が $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} \approx 99$ と見積もられた。この比は、¹⁴N および ¹⁵N 原子の生成過程の違いを反映したものであり、銀河中心からの距離に比例して大きくなることが知られている^{6,7}。しかし、銀河中心近傍での値は、まだ不明瞭な点が多い。これは、¹⁵N 同位体種の正確な観測データがこの領域で少ないためだと考えられる。今回の観測結果は、¹⁴N/¹⁵N に対する HC₃N のトレーサーとして有用性を示すものであり、今後この同位体種について更なる観測が必要だと思われる。

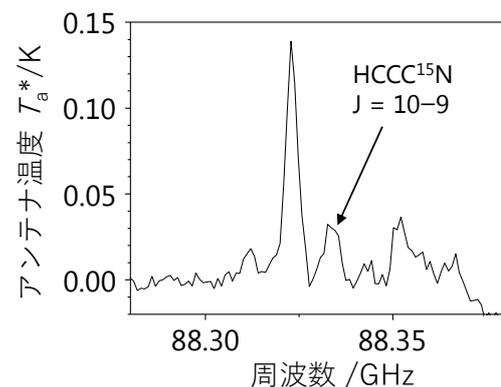


図 3. 観測された HC₃¹⁵N のライン。

References: [1] <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms>. [2] B. E. Turner, *ApJS* **76**, 617 (1991). [3] R. L. DeLeon *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 1702 (1985). [4] S. Takano *et al.*, *Astron. Astrophys.* **329**, 1156 (1998). [5] P. D. Vicente *et al.*, *Astron. Astrophys.* **361**, 1058 (2000). [6] G. Dahmen *et al.*, *Astron. Astrophys.* **295**, 197 (1995). [7] G. R. Adande *et al.*, *ApJ* **744**, 194 (2012).

低質量星形成領域 L1527 における
長鎖炭素鎖分子 CH₃CCCCH, C₆H, *l*-C₆H₂, C₇H の検出

(東京理科大学¹, 日本大学², 理研³, 東京大学⁴, 上智大学⁵)

○荒木 光典¹, 高野 秀路², 坂井 南美³, 山本 智⁴, 小山 貴裕¹, 久世 信彦⁵, 築山 光一¹

Detection of long carbon chains CH₃CCCCH, C₆H, *l*-C₆H₂ and C₇H
in the low-mass star forming region L1527

(Tokyo Univ. of Science,¹ Nihon Univ.,² RIKEN,³ Univ. of Tokyo,⁴ Sophia Univ.⁵)

○Mitsunori Araki,¹ Shuro Takano,² Nami Sakai,³ Satoshi Yamamoto,⁴ Takahiro Oyama,¹
Nobuhiko Kuze,⁵ Koichi Tsukiyama¹

【序】炭素鎖分子は、黒鉛、ダイヤモンドに次ぐ炭素の第3の形態であるといわれる。そして、これまで晩期星周辺雲と暗黒星雲で多く発見されてきた。近年、暗黒星雲だけでなく星形成領域でも検出されている。その代表例が低質量星形成領域 L1527 である。しかし、長い炭素鎖分子については、L1527 での検出は、晩期星周辺雲 IRC+10216 およびおうし座暗黒星雲 TMC-1 より遅れている。そこで今回、L1527 での長い炭素鎖分子の存在量調査を行なった。本調査は、アメリカ国立電波天文台の GBT 100 m 電波望遠鏡を用いて、42–44 GHz 帯にて行なわれた。2015 年 3

月から 5 月の観測結果は、昨年の本討論会 3P006 で報告した。この時点で、CH₃CCCCH (CH₃C₄H) と *l*-C₆H₂ (CCCCCCH₂) の本天体における初の検出ができた。さらに、同年 9 月から 10 月までの、追加観測の採択により、積算を加えた。その結果、C₇H の検出と C₆H の ²Π_{1/2} 成分の検出も行うことができた。また、*l*-C₆H₂ の para 種、CH₃C₄H について、より精度の高い結果をえることができた。

【結果】CH₃C₄H : J = 11–10, K = 0, 1, 2 の回転遷移の追加積算を行った。その結果これら遷移から分子軸回りの回転温度 (K 温度) を求めたところ、20 ± 2 K となった。このことから、L1527 における衝突温度を 20 ± 2 K と求めることができた。同じ温度を分子全体の回転温度においても仮定し、柱密度 (視線方向の存在量) は 5.61(16) × 10¹² cm⁻² と求められた。

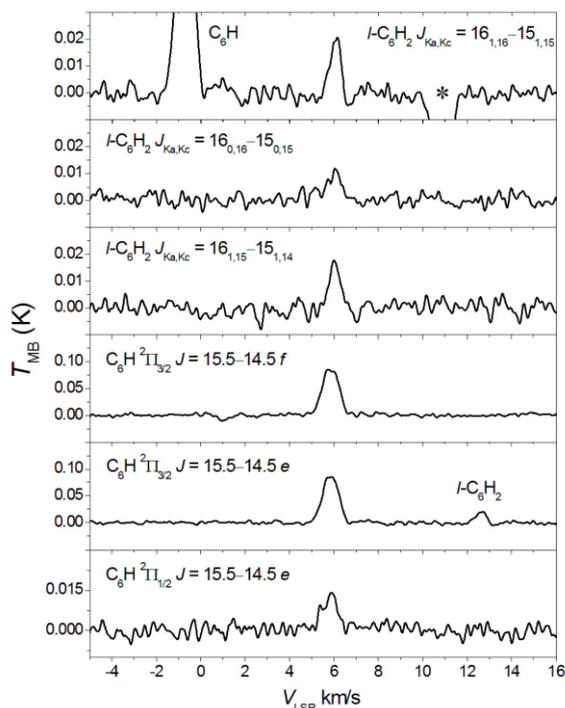


図 1、低質量星形成領域 L1527 における *l*-C₆H₂ と C₆H の回転遷移 *周波数スイッチングによる妨害成分。

$l\text{-C}_6\text{H}_2$: $J = 16\text{--}15$ に属する $K_a = 0$ と 1 の回転遷移の追加積算を行った (図 1)。励起温度を 12 K と仮定し 3 本の遷移から柱密度を求めると、ortho 種と para 種でそれぞれ $1.31(4)\times 10^{11}$ と $5.5(3)\times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ となり、ortho-para 比は 2.4 ± 0.2 となった。

C_6H : ${}^2\Pi_{1/2}$ 成分の検出を行うことができた。 ${}^2\Pi_{1/2}$ 成分は ${}^2\Pi_{3/2}$ 成分よりも、 15.04 cm^{-1} 高いエネルギー準位に位置している。 ${}^2\Pi_{1/2}$ 成分はこれまで、晩期星周辺雲でしか観測されてこなかった。今回初めて、星形成領域で検出することができた。柱密度をそれぞれ $1.08(2)\times 10^{12}$ と $1.58(4)\times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ と求めた。

C_7H : この分子はこれまで、晩期星周辺雲でしか観測されてこなかった。今回初めて、星形成領域で検出することができた (図 2)。異なる周波数に現れる 4 本のピークを平均化することで、明確に検出することができた (図 2 下)。柱密度を $6(1)\times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ と求めた。

【考察】TMC-1 と L1527 の炭素鎖分子の柱密度 (存在量) を比較した (図 3)。一般に炭素鎖が長くなると、L1527 での柱密度が少なくなる。 $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ と $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$ の間では、この傾向が表れている。これまで報告されている HC_nN ($n = 5, 7, 9$) と同様であるⁱ。しかし、 C_6H_2 と C_7H の場合、その傾向からずれ、著しく L1527 での存在量が多い。UMIST Databaseⁱⁱ によれば、より小さい分子からの C_7H の成長生成経路には次の 2 つがある^{iii, iv}。

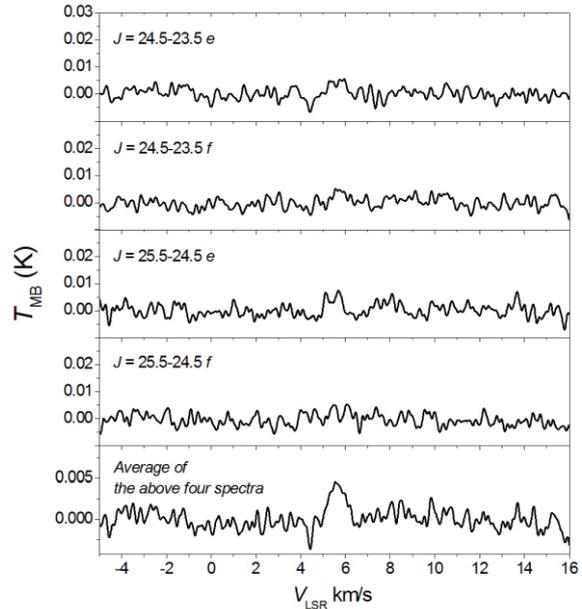


図 2、低質量星形成領域 L1527 における C_7H の回転遷移検出

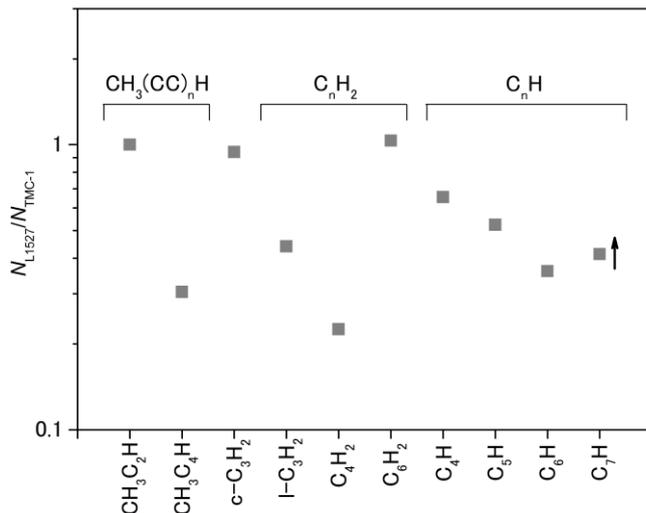
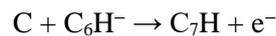
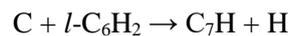


図 3、各炭素鎖分子の暗黒星雲 TMC-1 と低質量星形成領域 L1527 における柱密度比 $N_{\text{L1527}}/N_{\text{TMC-1}}$ 矢印は下限値を示す。



ここで、 C_7H の前駆体として、 $l\text{-C}_6\text{H}_2$ だけでなく C_6H^- でも、L1527 での存在量が多いことが報告されている^v。そこで、これら生成経路と C_7H 、 C_6H_2 、 C_6H^- の存在量の相対的優位性は相互に矛盾しない。

ⁱ Sakai et al. 2008, ApJ, 672, 371

ⁱⁱ McElroy et al. 2013, A&A, 550, A36

ⁱⁱⁱ Walsh et al. 2009, ApJ, 700, 752

^{iv} Smith et al. 2004, MNRAS, 350, 323

^v Sakai et al. 2007, ApJ, 667, L65