

## プロトン化酸素 $\text{O}_2\text{H}^+$ の極低温イオントラップ高分解能赤外分光

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>産総研, <sup>3</sup>ケルン大学

○高口博志<sup>1</sup>, 山田耕一<sup>2</sup>, Pavol Jusko<sup>3</sup>, Stephan Schlemmer<sup>3</sup>, Oskar Asvany<sup>3</sup>

### High-Resolution Infrared Spectroscopy of $\text{O}_2\text{H}^+$ in a Cold Trap

○Hiroshi Kohguchi<sup>1</sup>, Koichi M.T. Yamada<sup>2</sup>, Pavol Jusko<sup>3</sup>, Stephan Schlemmer<sup>3</sup>,  
and Oskar Asvany<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> AIST, Japan

<sup>3</sup> Physics Institute I, Cologne University, Germany

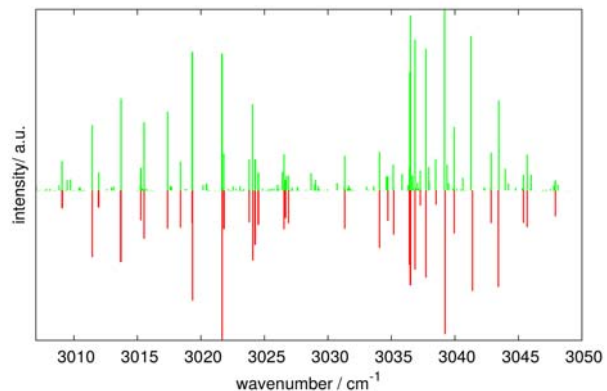
**【Abstract】** The protonated oxygen molecule,  $\text{O}_2\text{H}^+$ , and its helium complex,  $\text{He-O}_2\text{H}^+$ , have been investigated by vibrational action spectroscopy in a cryogenic 22-pole ion trap. For the  $\text{He-O}_2\text{H}^+$  complex, the frequencies of all three vibrational bands have been determined by predissociation spectroscopy. The elusive  $\text{O}_2\text{H}^+$  has been characterized for the first time by high-resolution rovibrational spectroscopy via its  $\nu_1$  OH-stretching band. Thirty-eight rovibrational fine structure transitions with partly resolved hyperfine satellites were measured. Spectroscopic parameters were determined by fitting the observed lines with an effective Hamiltonian for an asymmetric top rotor in a triplet electronic ground state,  $X^3A''$ , yielding a band origin at  $3016.73\text{ cm}^{-1}$ . Based on these spectroscopic parameters, the rotational spectrum is predicted.

**【序】** プロトン化はイオン化学において最も重要な化学過程の一つであり、プロトン付着により、中性分子から分子構造と電子構造がどのように修飾されるかは、イオン種の安定性と反応性を決定づける。酸素分子は、ほとんどの分子種に対してプロトン供与体となることから星間化学における最重要イオン種とされている  $\text{H}_3^+$ と同程度に小さなプロトン親和力を持つ[1]。このため、プロトン化酸素分子  $\text{O}_2\text{H}^+$ は分光学的実験に十分な密度を生成することが困難であり[2]、これまでいずれの波長領域でも分光的測定が行われてこなかった。 $\text{O}_2$  分子に対してプロトンがどこに付着するか、酸素分子の低い励起一重項状態がプロトン化によりどのように電子的性質を変化させるか、といった量子化学的問題に加えて、 $\text{O}_2\text{H}^+$ の星間分子としての可能性といった視点から、 $\text{O}_2\text{H}^+$ に関する多くの理論的研究が行われてきた[3]。本研究では  $\text{O}_2\text{H}^+$ の初めての分光検出を目指して、極低温イオントラップを用いた高分解能赤外スペクトル測定を行った[4]。

**【方法】** 実験はケルン大学の 22 極 RF イオントラップ装置を用いて行った。過酸化水素・尿素付加体を試料として、RF ストレージ式イオン源により  $\text{O}_2\text{H}^+$ を生成した。質量選別した  $\text{O}_2\text{H}^+$ を 4 K に冷却された He バッファーガスで充填されたイオントラップに導入した。700 ms 程度のトラップ時間中に  $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  クラスタが生成され、 $\text{O}_2\text{H}^+$  単体との濃度比が平衡に達する。イオントラップに入射している赤外レーザー光が振動・回転状態に共鳴すると、平衡条件が乱された結果として  $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  数が変化する。レーザー波長を掃引しながら、 $\text{O}_2\text{H}^+$ 注入・トラップの各サイクルごとに  $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  数

をモニターすることでスペクトルを得た。この錯形成抑制分光法 (LIICG: Laser-Induced Inhibition of Complex-Growth) は、分子イオン単体の高分解能分光を実現する有力な手段である。また、赤外自由電子レーザー施設 (FELIX、オランダ・ナイメーゲン) において同型のイオントラップ装置を用いて、赤外光解離吸収 (IRPD: InfraRed PhotoDissociation) スペクトルの測定も行った。LIICG 分光法と同様に共鳴条件での  $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  数の減少量をモニターするが、IRPD 法では  $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  クラスターの振動スペクトルが得られる。

**【結果・考察】** 高分解能 cw-OPO レーザー ( $3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) を用いて測定された OH 伸縮振動 ( $\nu_1$ ) 領域の LIICG スペクトルを Fig.1 に示す。およそ  $20 \text{ cm}^{-1}$  ほど分裂したバンド構造の中に、合計 56 本のスペクトル線が観測された。スペクトル間隔に明確な規則性が見られなかったことから電子スピンの影響が示唆され、量子化学計算による微細構造定数[3]を参照しながら三重項非対称コマ分子としてスペクトル解析を行い、 $\nu_1$  振動数とともに微細・超微細構造相互作用定数を含む分光定数を決定した。赤外自由電子レーザーによる IRPD 測定では、



**Fig. 1.** Laser-induced inhibition of complex-growth (LIICG) spectrum of  $\text{O}_2\text{H}^+$  in a cold ion trap.  
 (→) Observed spectrum by cw-OPO laser.  
 (←) Simulated lines.

$1100 \text{ cm}^{-1}$  および  $1400 \text{ cm}^{-1}$  領域にピークが現れた。これらは  $\text{O}_2\text{H}^+$  の  $\nu_2$  および  $\nu_3$  振動数の近似値を与える。得られた回転定数は、 $\text{O}_2$  単体がプロトン化することで O-O 結合が有意に伸びていることを示しており、また、スピン・スピン相互作用定数は  $\text{O}_2$  単体より 2 倍以上大きくなっていました。 $\text{O}_2$  単体では基底状態 ( $X^3\Sigma_g^-$ ) より  $8000 \text{ cm}^{-1}$  ほどエネルギーの高い一重項電子励起状態 ( $a^1\Delta_g$ ) が、プロトン付着により  $1500 \text{ cm}^{-1}$  程度まで安定化されることが理論計算で示されている。この低い電子励起状態の影響が分子構造と微細構造定数に現れていると考えられる。決定した分子定数のデータセットによるスペクトル解析において、 $\nu_1 = 1$  振動励起状態 ( $\nu_1 = 3016 \text{ cm}^{-1}$ ) の各エネルギー準位が、 $\nu = 0$  基底状態と比べて精度よく再現できなかったことも、 $\text{O}_2$  ( $a^1\Delta_g$ ) に相関する低い電子励起状態からの強い摂動が作用していることを示している。

電波天文観測の指標となるスペクトルデータを得るために、LIICG 法にマイクロ波分光を適用した。赤外スペクトルの解析によって決定した基底状態の分子定数をもとに純回転遷移周波数を予測して、光源が整備されている  $1_{012} \leftarrow 0_{001}$  および  $3_{034} \leftarrow 2_{023}$  遷移に対応する  $\sim 83 \text{ GHz}$  および  $\sim 225 \text{ GHz}$  領域を掃引したが、回転スペクトルは観測されなかった。周波数の予測精度が十分高いことを考えると、今回の結果は、回転遷移によって誘起される  $\text{O}_2\text{H}^+ + \text{He} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$  平衡の変化が、赤外振動遷移に比べて 2 桁以上小さいことを示している。

#### 【参考文献】

- [1] T. Oka, *PNAS* **103**, 12235 (2006).
- [2] L. Kluge, S. Gärtner, S. Brünken, O. Asvany, D. Gerlich, S. Schlemmer, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **370** (2012)
- [3] S. L. W. Weaver, D. E. Woon, B. Ruscic, B. J. McCall, *Astrophys. J.* **697** 601 (2009).
- [4] H. Kohguchi, K.M.T. Yamada, P. Jusko, S. Schlemmer, O. Asvany, *J. Chem. Phys.* **148**, 144303 (2018)

## パラH<sub>2</sub>O分子を用いて作製した氷から光脱離した H<sub>2</sub>O分子のオルソ/パラ比

<sup>1</sup>北大低温研

○羽馬哲也<sup>1</sup>, 香内 晃<sup>1</sup>, 渡部直樹<sup>1</sup>

### The Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Photodesorbed from Ice Made from Para-water Monomers

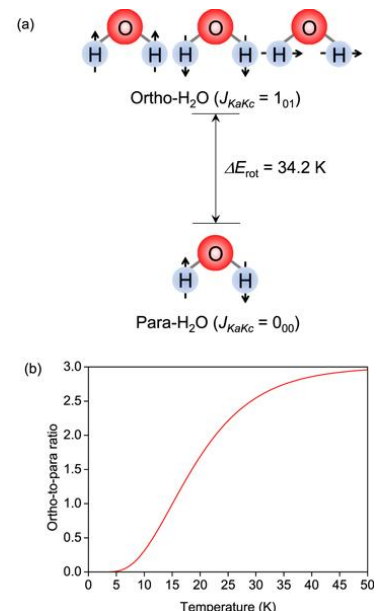
○Tetsuya Hama<sup>1</sup>, Akira Kouchi<sup>1</sup>, Naoki Watanabe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** Recent observations of interstellar space and cometary comae have reported the existence of gaseous H<sub>2</sub>O molecules with anomalous ortho-to-para ratios (OPRs) less than the statistical value of 3. This has been used to estimate the formation temperature of ice on dust, which is inferred to be below 50 K. However, the mechanism that determines the OPR of H<sub>2</sub>O desorbed from ice is unclear, and the true meaning of the observed OPRs remains debated. We measure the OPR of H<sub>2</sub>O photodesorbed from ice made from para-H<sub>2</sub>O monomers at 11 K, which was prepared by the sublimation of Ne from a para-H<sub>2</sub>O/Ne matrix. The photodesorbed H<sub>2</sub>O molecules have the statistical OPR value of 3, demonstrating the immediate nuclear-spin-state mixing of H<sub>2</sub>O toward the statistical value. Our results indicate that the OPR of H<sub>2</sub>O desorbed from interstellar ice cannot be used to deduce the ice-formation temperature. This study highlights the importance of gas-phase processes in understanding anomalous abundance ratios of nuclear-spin isomers of interstellar H<sub>2</sub>O molecules.

**【序】** H<sub>2</sub>O には、核スピン状態が三重項状態であるオルソ H<sub>2</sub>O と、一重項状態であるパラ H<sub>2</sub>O の二種類の核スピン異性体が存在する。光放出や非反応性衝突による気相での核スピン転換は極めて遅い。また、気相でのオルソ・パラ H<sub>2</sub>O の最低回転準位(それぞれ  $J_{KaKc} = 1_{01}$  と  $0_{00}$ )のエネルギー差(温度にして 34.2 K)から、熱力学平衡を仮定すると 50 K 以下では OPR は 3 より小さくなる(Fig. 1)。OPR を熱力学的平衡で表した温度のことを核スピン温度と呼ぶ。

天文学では、H<sub>2</sub>O の核スピン転換が気相では遅いことと、OPR が温度に焼き直せることから「宇宙の H<sub>2</sub>O の OPR は、H<sub>2</sub>O が塵表面で氷として生成した時点で決まり、OPR を観測することで氷生成時の塵の温度を知ることができる」と考えられてきた [1]。しかし、近年の発表者らの実験により「10 K の氷から放出された H<sub>2</sub>O の OPR は統計重率比である 3 であり、氷生成時の温度を反映しない」ことがわかった [2]。しかし、氷から脱離した H<sub>2</sub>O の OPR を決定するメカニズムについては未だに不明である。そこで本研究では、パラ H<sub>2</sub>O を用いて 11 K で氷を作製し、光脱離した H<sub>2</sub>O の OPR を直接測定する実験を行った。



**Fig. 1.** (a) Rotational energy levels of H<sub>2</sub>O in the gas phase. The energy difference between the lowest ortho- ( $J_{KaKc} = 1_{01}$ ) and para- ( $J_{KaKc} = 0_{00}$ ) rotational levels is  $\Delta E_{\text{rot}} = 34.2$  K ( $23.8 \text{ cm}^{-1}$ ). (b) OPR of H<sub>2</sub>O as a function of temperature. Note that this temperature curve only applies to H<sub>2</sub>O in the gas phase (free rotors) [4].

## 【実験方法】

真空槽( $10^{-8}$  Pa)内に設置した 6 K のアルミニウム基板に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne} = 1/1000$  の混合ガスを蒸着し、 $\text{H}_2\text{O}$  モノマーを含んだ Ne マトリックスを作製した。気相とは異なり、Ne マトリックス内では  $\text{H}_2\text{O}$  の核スピン転換がおこることが知られている。およそ 8 時間ほどで 6 K の Ne マトリックス内の  $\text{H}_2\text{O}$  モノマーはほぼパラ状態に変化した(OPR=0.03)。その後、Ne マトリックスを 11 K に加熱すると Ne のみが脱離をおこし、パラ  $\text{H}_2\text{O}$  の凝集により氷が生成する [3]。その後 157 nm エキシマーレーザーを氷に照射し、光脱離した  $\text{H}_2\text{O}$  の OPR を共鳴多光子イオン化(REMPI)法により測定した。REMPI では、回転準位まで区別した  $\tilde{C}^1\text{B}_1(v'=0, J'_{Ka'Kc'}) \leftarrow \tilde{X}^1\text{A}_1(v=0, J_{KaKc})$  遷移に相当する波長の光を  $\text{H}_2\text{O}$  が吸収したときにイオン化がおきるため、 $\text{H}_2\text{O}$  の回転(核スピン)状態を選択的に検出できる。得られたオルソ  $\text{H}_2\text{O}$  とパラ  $\text{H}_2\text{O}$  の信号強度比(REMPI スペクトル)から OPR を測定した(Fig. 2)。

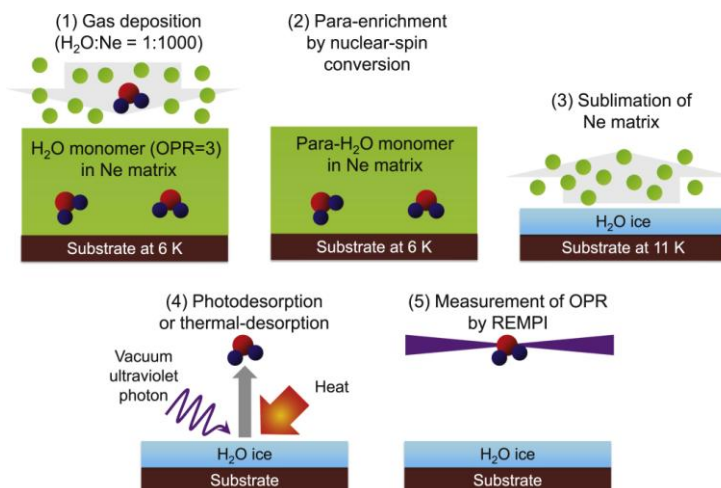


Fig. 2. (a) Schematic illustration of the experiment [4].

## 【結果・考察】

Fig. 3 は、(a) パラ  $\text{H}_2\text{O}$  を用いて作製した 11 K の氷から光脱離した  $\text{H}_2\text{O}$  の REMPI スペクトル、(b) 回転温度( $T_{\text{rot}}$ )と核スピン温度( $T_{\text{spin}}$ )を 150 K(OPR = 3)としたときのシミュレーション、(c)  $T_{\text{rot}}$  を 150 K,  $T_{\text{spin}}$  を 6 K(OPR = 0.03, black), または 11 K(OPR = 0.43, gray)としたときのシミュレーションである。パラ  $\text{H}_2\text{O}$  から氷を作ったにも関わらず、実験で得られたスペクトル(a)は、 $T_{\text{spin}} = 6$  K または 11 K としたときのシミュレーション(c)とは合わず、 $T_{\text{spin}} = 150$  K(OPR=3)としたときのシミュレーション(b)と良く一致することがわかった。

本研究で得られた結果は、宇宙の  $\text{H}_2\text{O}$  の OPR から氷生成時の星間塵の温度を知ることはできないことを示している。発表では、気相と固相における  $\text{H}_2\text{O}$  の回転・核スピン状態の違いに着目しながら、実験結果について議論する。また、宇宙の  $\text{H}_2\text{O}$  の OPR が何によって決まっているのかを理解するためには、気相化学反応が重要であることについても議論する予定である。

## 【参考文献】

- [1] T. Hama *et al.*, *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 264 (2017) (in Japanese). [2] T. Hama *et al.*, *Science* **351**, 65 (2016). [3] T. Hama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 17677 (2017). [4] T. Hama *et al.*, *Astrophys. J. Lett.* **857**, L13 (2018).

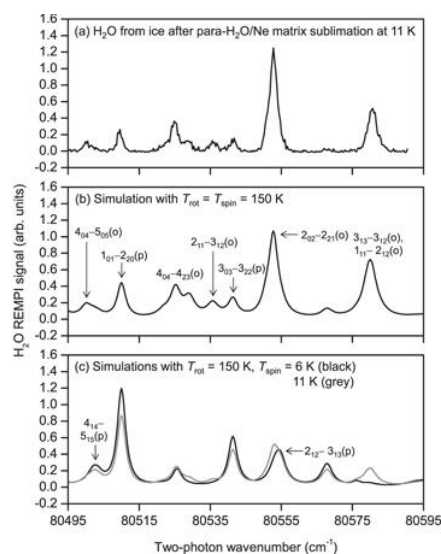


Fig. 3. (a) The 2 + 1 REMPI spectrum of photodesorbed  $\text{H}_2\text{O}$  after 157 nm photoirradiation of ice obtained after the para- $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$  matrix sublimation at 11 K. (b) Simulated spectrum with  $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 150$  K. (c) Reference simulations with  $T_{\text{rot}} = 150$  K and  $T_{\text{spin}} = 6$  K (black), and 11 K (gray). Indications ( $J'_{Ka'Kc'} - J_{KaKc}$ ) are rotational assignments of the two-photon

$\tilde{C}^1\text{B}_1(v'=0, J'_{Ka'Kc'}) \leftarrow \tilde{X}^1\text{A}_1(v=0, J_{KaKc})$  transition in  $\text{H}_2\text{O}$ , where “o” and “p” represent ortho and para, respectively [4].

## 液体メタノールの光イオン化と溶媒和電子生成過程の光電子分光

京大院理

原彩乃, 山本遥一, ○鈴木俊法

### Photoelectron spectroscopy of photoionization of liquid methanol and solvated electron formation

Ayano Hara, Yo-ichi Yamamoto, ○Toshinori Suzuki  
*Department of Chemistry, Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** A microjet of liquid methanol was photoexcited with femtosecond 133-nm laser pulses, and subsequent solvated electron formation was explored using time-resolved photoelectron spectroscopy using 267-nm laser pulses. The photoelectron signal diminished in the subpicosecond time region, which was followed by spectral evolution due to solvation and vibrational relaxation in the ground state of solvated electron. In order to characterize the initial state within 1 ps after photoexcitation, we have performed scavenging experiment using  $\text{NO}_3^-$ . Addition of  $\text{NO}_3^-$  has reduced the entire photoemission signal intensity but not altered the time profile noticeably. Since the 133-nm photoexcitation is not expected to reach the conduction band of methanol, the initial trapping state is likely to be the ground electronic state created by an adiabatic charge transfer to solvent reaction. Comparison with previous transient absorption spectroscopy is also discussed.

**【序】** 放射線による遺伝子損傷は、細胞内の水のイオン化によって生成する活性化学種の反応が主たる原因である。そのため、水和電子の発生機構に関する研究が、放射線化学・医学の観点から精力的に行われてきた。Pulse Radiolysis (電子線) による実験は時間分解能が 10 ps 程度に限られるため、サブピコ秒のダイナミクスを明らかにする目的で、超高速レーザーによる光イオン化と過渡吸収測定が行われてきたが、こうした実験は光励起過程・過渡吸収スペクトル解析の両面で不明な点が多い。その中で、興味深い研究の一つに Laubereau らが行ったメタノール中での溶媒和電子生成実験がある[1]。彼らは、272 nm の二光子吸収でメタノールを光イオン化した後、近赤外から赤外領域の過渡吸収分光を行った結果、溶媒和電子の励起状態が過渡化学種として生成したと報告している。そして、様々な動力学的時定数を報告している。本研究では、液体マイクロジェットの時間分解光電子分光と真空紫外レーザーを用いて、Laubereau らの実験を新たに検討した。

**【実験】** 紫外レーザーによる二光子励起は、三光子以上の多光子過程が起こる可能性があるため、実験に曖昧さが残る。そこで、当研究室で開発したチタンサファイアレーザーの 6 倍波(133 nm)光源を利用してメタノールの一光子励起を行った。メタノールは直径 15 ミクロンの連続液体流として真空チャンバー内に導入し、光励起後のダイナミクスを 267 nm の probe 光を用いた光電子分光で追跡した。

**【結果・考察】** 図 1 が得られた光電子運動エネルギー(PKE)スペクトルの 2 次元マップである。図 1 (a)が、液体流をイオン化して観測した光電子信号であり、(b)は液体流をイオン化点から 0.2 mm 移動させて、液体流から揮発した気体のみをイオン化して観測した場合の信号である。(b)のスペクトルは基本的に、メタノール気体の pump-



probe 光電子信号になっており, (a)のスペクトルから(b)を適切な倍率を掛けて差し引くと, 液体だけの光電子信号が得られる. メタノール分子の光イオン化信号は, 真空紫外吸収スペクトル[2]との比較から, 3p, 3d Rydberg 状態や価電子状態の生成と失活に容易に帰属できる. 液体の信号は, 励起直後に観測される強い信号と 100 fs 程度の早い減衰, さらにピコ秒領域のスペクトル発展が見て取れる.

各光電子運動エネルギーにおける時間プロファイルの解析や2次元マップ全体のグローバルフィットを総合した結果, 時定数としては  $75 \pm 10$  fs,  $480 \pm 40$  fs,  $12 \pm 5$  ps,  $30 \pm 10$  ps, および  $\gg 5$  ns が得られた. こうして得られたサブピコ秒の時定数は, Laubereau らの得た定数とあまり一致しない. 遅いスペクトル変化は, 基底電子状態の溶媒和電子の solvation と振動緩和に帰属できるが, 早い変化が問題である.

過去の実験研究では, 紫外二光子励起はメタノールの伝導帯に到達すると解釈されたが, 最近の液体の水の電子構造に関する計算も加味すると疑問が残る. むしろ, メタノール分子の励起状態からの CTTS(charge transfer to solvent)反応と見なしても良さそうである. 断熱的 CTTS 反応なら基底電子状態の溶媒和電子を主に生成すると考えられる. もし溶媒和電子が直接基底電子状態に生成するなら Laubereau らの過渡吸収の結果と矛盾が生じる. 講演では過渡吸収信号の偏光特性の疑問点についても述べる予定である.

### 【参考文献】

- [1] A. Thaller, R. Laenen, and A. Laubereau, JCP **124**, 024515 (2006).  
 [2] B.-M. Cheng, M. Bahou, W.-C. Chen, C.-h. Yui, Y.P. Lee, and L. C. Lee, JCP **117**, 1633 (2002).

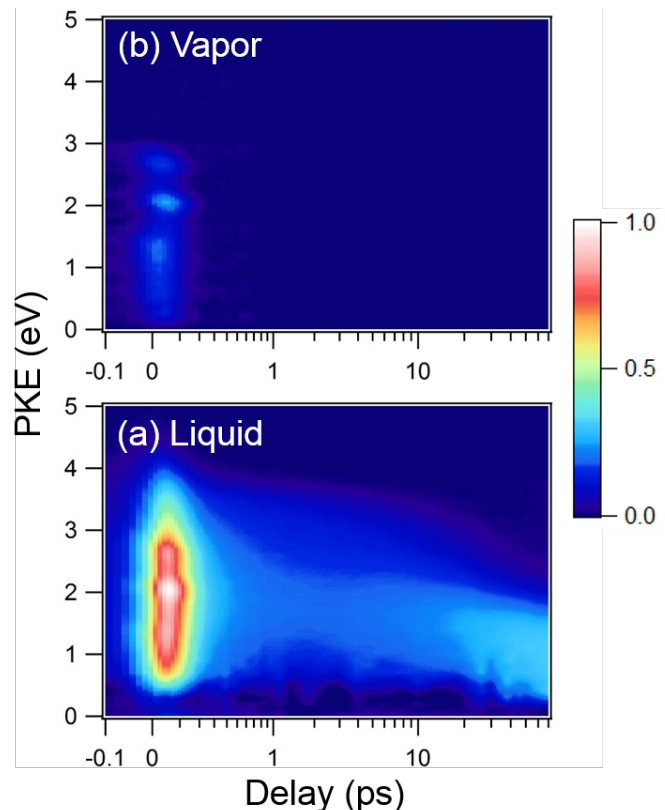


Figure 1 (a) Time-resolved photoemission spectra of liquid methanol measured as a function of the pump (133 nm) – probe (267 nm) delay time. NaCl was added at the concentration of 30 mM to reduce electrokinetic charging. (b) Similar spectra of methanol vapor measured by placing the liquid microjet 0.2 mm away from the ionization region. A constant has been added to the actual delay ( $t_{\text{plot}} = t_{\text{true}} + 0.2$  ps) to shift the entire distribution and display the data around  $t = 0$ . The time label and grids are presented for  $t_{\text{true}}$ .

## 縮重軌道についての光電子非対称性パラメータ $\beta$ : 光イオン化における 時間反転対称性の役割

北海道医療大学・薬学部

鈴木喜一

### Photoelectron asymmetry parameter of degenerate orbitals: The role of time-reversal symmetry

Yoshi-ichi Suzuki

*School of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido, Japan*

**【Abstract】** The photoelectron asymmetry parameter  $\beta$  characterizes the direction of electrons ejected from a randomly oriented molecular ensemble by linearly polarized light. Symmetry properties of  $\beta$  is investigated in effective operator formalism. We show that  $\beta$  is totally symmetric under the symmetry operation of the point group of a molecule, and it has mixed properties under time reversal. Therefore, all degenerate molecular orbitals, except for the case of degeneracy due to time reversal, have the same  $\beta$  due to the Wigner-Eckart theorem. The exceptions are  $e$ -type complex orbitals of the  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $T$ , and  $T_h$  point groups. However, including those point groups, all degenerate real orbitals have the same  $\beta$ . We discuss the implications of this operator formalism for molecular alignment and photoelectron circular dichroism.

**【序】** ランダムに配向した分子について、直線偏光による光イオン化での光電子角度分布は、光電子非対称性パラメータ  $\beta(E)$  を使って表すことができる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma(E)}{4\pi} \left[ 1 + \beta(E) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\sigma(E)$  は積分断面積、 $\theta$  は光の電場ベクトルと光電子の運動量方向がなす角、 $E$  は光電子の運動エネルギーである。独立電子近似や Dyson 軌道使った近似では、 $\beta(E)$  は軌道ごとに定義できる。一般に、縮重軌道については、 $\beta(E)$  は平均値として定義される。しかし、多くの場合  $\beta(E)$  は縮重軌道のどれを選んでも等しい。この同一性は、回転平均による結果と考えられるが、我々の知る限り、厳密に説明されたことはない。閉殻分子の場合、縮重軌道についての光イオン化では、残されたイオンも電子的に縮重している。 $\beta(E)$  が異なれば、反跳イオンの運動量方向が異なるということである。そのため、反跳イオンの電子状態を運動量の関数として調べることで、 $\beta(E)$  の違いは検証できると考えている。このような物理過程は、Fano 効果によるスピン偏極光電子のように、縮重状態を選別した粒子線の生成に利用できるであろう。例えば、Tia らは円偏光による光イオン化で、ラセミ混合物の分離を提案している[1]。円偏光を使った光電子円二色性についての異方性因子  $b_1(E)$  は、縮重軌道同士でも異なる例がすでに知られている[2]。本研究は、縮重軌道の  $\beta(E)$  を対称性の観点から解析した。その結果、「時間反転対称性が理由で縮重している複素軌道 ( $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $T$ ,  $T_h$  点群の  $e$  対称性)」は  $\beta(E)$  の値が異なることを示すことに成功した[3]。

**【理論】** 光イオン化や光脱離の計算において、点群対称性はすでに多くの研究で利用されてきた。ほとんどの研究では一般調和関数による球面調和関数の展開公式を利用

している[4]。しかし、多面体群では、その公式が存在しないため、対称性を使った一般的な議論が不可能である。我々は、その代わりに $\beta(E)$ の有効演算子[5]を解析した。その結果、点群対称性について、 $\beta(E)$ は全対称であることが示された。この結果は、公式(1)を光偏光の state multipole  $\rho_{lm}$  と球面調和関数  $Y_{lm}$  で展開すると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_l b_l(E) \sum_m \rho_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2)$$

と、できることから予想できた。二次の異方性因子  $b_2(E)$  が  $\beta(E)$  に対応する。また、 $\rho_{lm}$  は空間反転に関して符号を変えない。よって、(2)式を座標の回転と反転で不変に保つためには、 $b_2(E)$  が  $Y_{00}$  と同じように変換される必要がある。すべての点群において、 $Y_{00}$  は全対称である。そのため、点群対称性が理由で縮重している軌道について、実軌道であるか複素軌道であるかにかかわらず、 $\hat{\beta}(E)$  の期待値は等しい。

$$\langle \phi^{\Gamma, \gamma} | \hat{\beta}(E) | \phi^{\Gamma, \gamma} \rangle = \langle \phi^{\Gamma} | \hat{\beta}(E) | \phi^{\Gamma} \rangle \delta_{\gamma\gamma'} \quad (3)$$

この式は、全対称演算子についての Wigner-Eckart の定理[6]から得られる。ここで、 $\gamma, \gamma'$  は対称性  $\Gamma$  の成分で、直積  $\Gamma \times \Gamma$  は全対称表現をただ一つ含む[7]。一方、時間反転対称性が理由で縮重している軌道の対称性  $\Gamma_T$  には、式(3)は適用できない。

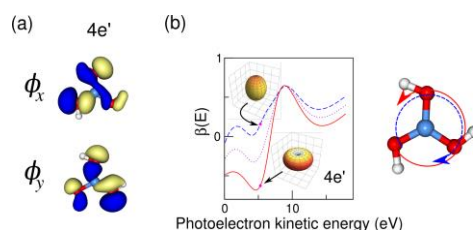
時間反転について、 $\beta(E)$  は対称でも反対称でもないという結果が得られた。反対称成分は、軌道対称性の反対称積  $\{\Gamma_T \times \Gamma_T\}$  が全対称を含めば、有限である[8]。また、複素軌道  $\phi$  について、 $\phi$  とその複素共役  $\phi^*$  で値が異なる[9]。実際、点群  $C_{3h}$  (ホウ酸) の計算例から、 $\phi$  と  $\phi^*$  についての  $\beta(E)$  に大きな違いがあることがわかる(Fig. 1)。

**【考察】** 式(3)は、対称性の異なる軌道は、 $\hat{\beta}(E)$  に関して干渉項を持たないということを示している。よって、電子相関などが理由で Dyson 軌道が対称性の異なる軌道を含んでいても、ランダムに配向した分子の光イオン化では、その干渉項を観測できないことがわかる。これは、分子を整列させることで干渉項を観測できるという、以前の我々の解析結果と矛盾しない[10]。

$\sigma(E)$  と  $b_1(E)$  についても、有効演算子を解析できる(Table 1)。式(2)では  $Y_{1m}$  が空間反転で符号を変えるので、 $b_1(E)$  は擬スカラーと予想できる。 $b_1(E)$  も時間の反対称成分をもつ。この成分は磁気単極子[6]と同じ対称性であり興味深い。また、この成分のために、円二色性の有効演算子[6]とは対称性が異なる。実際、 $b_1(E)$  は false-chirality 状態についても有限である[2]。

### 【参考文献】

- [1] M. Tia, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2698 (2013).
- [2] 鈴木, 第 11 回分子科学討論会, 4A01 (2017).
- [3] Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **148**, 151101 (2018).
- [4] S. L. Altmann & A. P. Cracknell, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 19 (1965). P.G. Burke, et al., *J. Phys. B* **5**, 2122 (1972).
- [5] L. Barron, *Mol. Phys.* **43**, 1395 (1981). L. D. Barron and A. D. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* **34**, 781 (2001).
- [6] R. McWeeny, *Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications*, (Dover, 2002), Sec. 8.6.
- [7] M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problem* (Dover, 1989), Sec. 5.6.
- [8] L.D. Landau and E. M. Lifshits, 量子力学 (下) (東京図書, 1983) 97 節.
- [9] J. J. Sakurai & S. F. Tuan, 現代の量子力学 (下) (吉岡書店, 1989) 4 章.
- [10] Y. Suzuki & T. Suzuki, *Phys. Rev. A* **91**, 053413 (2015).



**Fig. 1** (a) Molecular orbitals of boric acid, from which complex orbitals  $\phi_{\pm} = 2^{-1/2}(\phi_x \pm i\phi_y)$  are defined to be  $C_3\phi_{\pm} = \exp[\pm 2i\pi/3]\phi_{\pm}$ . (b) Photoelectron asymmetry parameters for  $4e'$  orbitals of boric acid for  $\phi_+$  (solid),  $\phi_-$  (dashed), and average (dotted). Photoelectron angular distributions are plotted at 5.3 eV.

**Table 1.** Symmetries of the integral cross section  $\sigma(E)$ , the first  $b_1(E)$  and second  $\beta(E)$  order anisotropy parameters.

	Time reversal	Point group
$\sigma(E)$	even	true scalar
$b_1(E)$	mixed	pseudo scalar
$\beta(E)$	mixed	true scalar



## 分子トンネルイオン化の量子制御を利用した フェムト秒レーザー場フーリエ合成

産総研

○大村英樹, 吉田剛, 齋藤直昭

### Fourier synthesis of femtosecond laser fields using quantum control of molecular tunneling ionization

○Hideki Ohmura, Tsuyoshi Yoshida, Naoaki Saito  
*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*

**【Abstract】** We have investigated Fourier synthesis of femtosecond laser fields consisting of fundamental, second harmonic, and third harmonic light with a duration of 130 femtosecond and an intensity of  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  using quantum control of molecular tunneling ionization. We will propose a methodology to estimate relative phase differences between the fundamental light and each harmonic light from the phase-dependent behaviors of orientation-selective molecular tunneling ionization.

**【序】** レーザー位相制御技術の進展により、アト秒領域における電子の動力学的な制御が可能となりつつある。その中でもトンネルイオン化はアト秒領域の電子運動が関与した高次非線形光学応答であることから、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； $\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ）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。

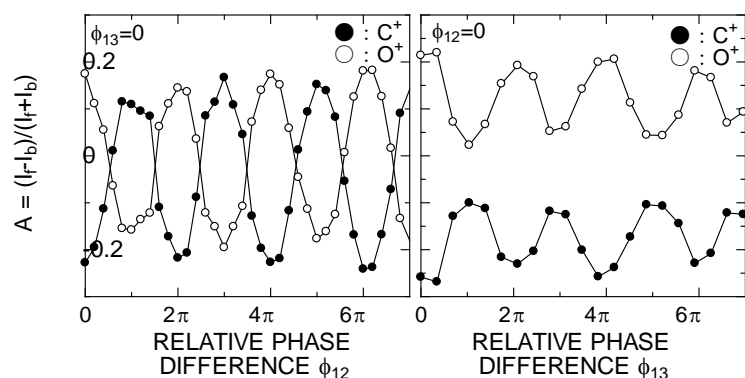
前回までに4色( $\omega + 2\omega + 3\omega + 4\omega$ )によってフーリエ合成されたナノ秒レーザーパルスを発生させ、分子の異方性トンネルイオン化に関する実験結果を報告してきた[8,9]。今回はフェムト秒レーザーパルスでもフーリエ合成を行い、配向選択的にイオン化された分子の相対位相差依存性から各周波数成分の相対位相差を決定する方法を議論するとともに、分子の高次非線形光学応答を利用したフーリエ合成レーザー光電場波形の計測や制御に対する新しい方法を提案する。

**【方法 (実験)】** 励起光には、再生増幅されたチタンファイヤレーザー（強度： $\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ，時間幅：130フェムト秒，繰り返し：10Hz）の基本波(800nm)とその高調波(400nm, 266nm)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、多重Mach-Zehnder干渉計に配置されたピエゾステージによって、基本波と各高調波間の相対位相差( $\phi_{12}$ ,  $\phi_{13}$ )を制御した。フーリエ合成されたフェムト秒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・考察】** 一酸化炭素 (CO) を対象として実験を行った。強いフェムト秒フーリエ合成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  $\text{CO}^+$  と、解離生成物イオンである炭素イオン  $\text{C}^+$ 、酸素イオン  $\text{O}^+$  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、 $\text{C}^+$  と  $\text{O}^+$  は、解離によって検出器方向に放出される成分 (前方放出成分:  $I_f$ ) 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:  $I_b$ ) のピーク対として観測された。

まず基本波と第二高調波から構成される 2 色フェムト秒フーリエ合成パルス ( $\omega+2\omega$ ) で実験を行った。ピエゾステージで基本波と第二高調波の相対位相差  $\phi_{12}$  を制御すると  $\text{C}^+$  の前方放出成分が大きく観測され  $\text{O}^+$  は後方放出成分が大きく観測される場合や、その逆の振る舞いが観測された。これらの結果は、以前に報告したように、OC 分子が配向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]。



**Fig. 1.** Phase-dependence of Asymmetric photofragment emission.

既に報告されている OC 分子の位相依存性から  $\phi_{12}=0$  を決定して [4]、3 色 ( $\omega+2\omega+3\omega$ ) の実験を行った。放出イオンの異方性を  $A=(I_f-I_b)/(I_f+I_b)$  で定義し、相対位相差  $\phi_{12}$ 、 $\phi_{13}$  のして関数としてプロットしたものが図 1 である。 $\phi_{12}$  と  $\phi_{13}$  に対して、 $\text{C}^+$  (黒丸) と  $\text{O}^+$  (白丸) は振動的な振舞いを示しお互いに逆位相である

ことから OC 分子が配向選択的にイオン化され、その配向方向が相対位相差によって制御されていることを示している[1-6]。さらに、 $\phi_{12}$  依存性は、A 値がプラスマイナスで反転している (選択された配向方向が反転している) のに対して、 $\phi_{13}$  依存性は、A 値が反転しないことが分かった。図から明らか通りの通り、 $\phi_{12}$  と  $\phi_{13}$  のそれぞれの相対位相差依存性が異なることが分かった。

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、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する方法を議論する。

本研究は科学費補助金 基盤 B (No. 24340097, 16H0413), NEDO 「高効率・輝度次世代レーザー技術 高効率・輝度次世代レーザー技術開発」の支援を受けた。

#### 【参考文献】

- [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, and T. Morishita, *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).
- [9] T. Yoshida, N. Saito, and H. Ohmura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 065601 (2018)

## フェムト秒レーザーフィラメントにおける気相C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>の会合反応： レーザーパラメーター依存性

<sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>名大物国セ

○松田晃孝<sup>1</sup>, 橋ヶ谷かすみ<sup>1</sup>, 澤木美里<sup>1</sup>, 菱川明栄<sup>1,2</sup>

## Association reaction of gaseous C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> in femtosecond laser filament: Laser-field parameter dependence

○Akitaka Matsuda<sup>1</sup>, Kasumi Hashigaya<sup>1</sup>, Misato Sawaki<sup>1</sup>, Akiyoshi Hishikawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan

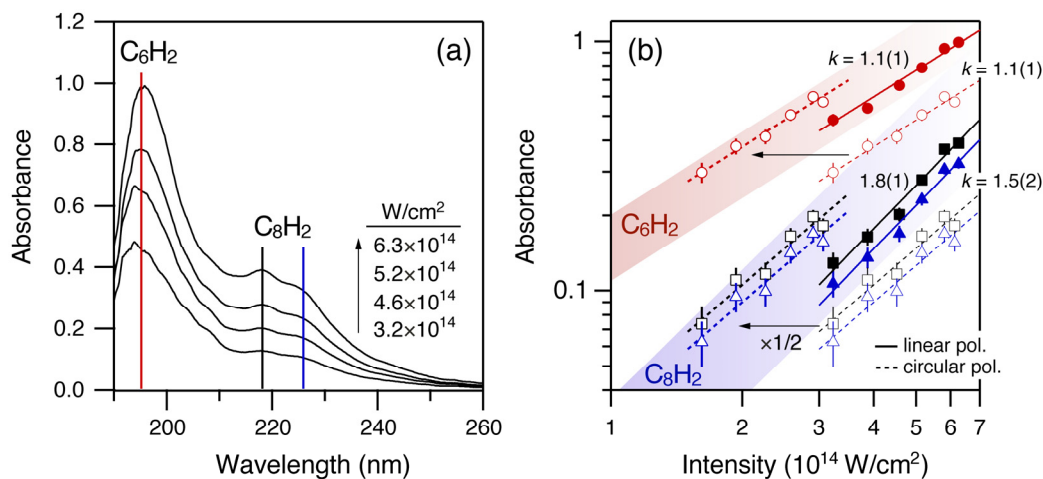
**【Abstract】** Laser-field parameter dependence of the association reactions of gaseous C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> in femtosecond laser filaments is studied. Characterization of the products has shown that short polyynes, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, are formed from C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> by the strong interaction with intense laser fields. The intensity dependence of the polyyne yield shows that C<sub>8</sub>H<sub>2</sub> has larger non-linearity compared to C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. Besides, decrease in the polyyne yield was observed when circular polarized laser pulse was used instead of linear polarization. It is suggested that the polyynes are formed among collision between fragments, thus leading to higher nonlinearity for C<sub>8</sub>H<sub>2</sub> production in which larger number of fragments are required. The polarization dependence is well interpreted by considering the difference in electric field strength achieved by linear and circular polarization for the same pulse energy. Therefore, it is suggested that the electric field strength is the key parameter to understand the association reaction in femtosecond laser filament.

**【序】** 強レーザー場 (~10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>) における分子ダイナミクスの研究はこれまで単分子反応を中心に進められ、弱い光の場では見られない様々な現象が見出されてきた。最近では、気相会合反応に関する研究も行われ始めており、CH<sub>4</sub>からのアモルファスカーボンナノスフィアの生成[1]やC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>からのポリイン生成[2]が報告されている。強レーザー場における分子過程は強い非線形性を示すことから、レーザーパラメーターに応じて会合反応が敏感に変化することが予想される。実際、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>から生成される水素化アモルファスカーボンの sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 炭素比がレーザー場強度の変化に伴って顕著に変化することが見出されている[3]。本研究では、フェムト秒レーザー光を緩やかに集光することで得られるレーザーフィラメントを反応場とし、レーザーパラメーターのうち強度および偏光が多体反応に与える影響を調べることで、強レーザー場における気相 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> の会合反応機構の理解を目指した。

**【実験】** チタンサファイアレーザー再生増幅器 (800 nm, 45 fs, 1 kHz) から出力されたレーザー光を、平凸レンズ ( $f = 750$  mm) を用いてガスセル内に集光することで、レーザーフィラメントを発生させた。ガスセルへの試料の供給は、Ar をキャリアガスとした C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (25°Cにおける蒸気圧 0.2 atm) のバブリングによって、流量 150 mL/min で連続的に行い、実験中はガスセル内の圧力を 1 atm に保った。反応後の試料ガスは冷却トラップ (-72°C) により液体として回収し、紫外吸収分光測定により生成物の分析を行った。レーザー光の出力を 0.5~1 W の範囲で変化させ、偏光は  $\lambda/4$  波長板を用いて直線偏光および円偏光に関して測定を行った。

**【結果・考察】**直線偏光レーザー光を用いて異なるレーザー場強度において得られた生成物の紫外吸収スペクトルを図1(a)に示す。スペクトルには波長196 nmに強いピーク、218, 226 nmに弱いピークが観測され、それぞれ炭素数6および8のポリイン( $C_nH_2$ )に帰属された[2]。ポリイン生成量のレーザー場強度依存性(図1(b))から、ポリインの生成量はレーザー場強度に伴って増加することが明らかとなった。最小2乗法による解析の結果、 $C_6H_2$ および $C_8H_2$ の非線形係数はそれぞれ $k = 1.1(1)$ および $1.8(1)$ と求められ、 $C_6H_2$ よりも $C_8H_2$ の方が非線形性が大きいことが示された。キャリアガスをHeとした場合も同様の傾向が見られたことから、反応物の生成が主として $C_6H_{14}$ の強レーザー場過程に由来することがわかった。強レーザー場にさらされた $C_6H_{14}$ は、単分子反応によって多くの解離イオンが生成され、レーザー場強度と共に非線形的に増加することが報告されている[4]。このことから、ポリインの生成過程の一つとして、強レーザー場における $C_6H_{14}$ の解離反応によって生成されたフラグメントと親分子の衝突による経路の存在が示唆される。 $C_8H_2$ の生成においては、より多くのフラグメントが必要となることから、より大きな非線形性を示すと考えられる。

円偏光を用いて同様の計測を行ったところ、直線偏光の場合と比較して、いずれのレーザー場強度においてもポリイン生成量が $C_6H_2$ 、 $C_8H_2$ ともに減少することが見出された(図1(b))。円偏光では、直線偏光と同じエネルギーのレーザー光に対して電場振幅が $1/\sqrt{2}$ 倍になることを考慮して、レーザー場強度を1/2倍した場合の結果も図1(b)に示した。直線偏光と円偏光のプロットはほぼ直線上に見られることから、単位時間、単位面積あたりの光のエネルギーよりも、光電場振幅が反応過程により重要なパラメーターであることが示された。厳密には円偏光の方がわずかに収量は多いが、これは直線偏光から円偏光にすることによって解離反応によるフラグメントの生成量が増加する[5]ことに由来すると考えられる。



**Fig. 1.** (a) UV absorption spectra of the product solution. (b) Laser intensity and polarization dependence of the production of the polyynes.

### 【参考文献】

- [1] S. L. Shumlas *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **156**, 47 (2015).
- [2] Y. Taguchi *et al.*, *Carbon* **115**, 169 (2017).
- [3] A. Matsuda *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 1426 (2017).
- [4] M. Castillejo *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 373 (1999).
- [5] M. Murakami *et al.*, *J. Phys. Chem.* **126**, 104304 (2007).

## キラル分子からの円偏光高次高調波発生

北大院工

原田要一, 原口英介, 金島圭佑, ○関川太郎

## Circularly polarized high harmonic generation from chiral molecules

○Yoichi Harada, Eisuke Haraguchi, Keisuke Kaneshima, Taro Sekikawa  
*Department of Applied Physics, Hokkaido University, Japan*

**【Abstract】** The enantiomers of chiral molecules have been distinguished by circular dichroism of photoabsorption and optical rotation using circularly polarized (CP) light. In this study, we found a new chiroptical property; CP high harmonic generation (CP-HHG) from a chiral molecule, limonene, by a CP counter-rotating two-color laser field possesses circular dichroism. A high harmonic spectrum from a limonene enantiomer depends on the combination of the chirality of the enantiomer and the rotation direction of the superimposed two-color laser field in comparison with that of an achiral atom, helium. From *R*-enantiomer, the harmonic orders with clockwise polarization are generated more efficiently than those with counterclockwise polarization and vice versa. CP-HHG can be a sensitive probe of the chirality of biomolecules on the femtosecond and attosecond timescales.

**【序】** キラル分子は自身の鏡像と重ね合わせることが出来ない鏡像異性体をもつ。鏡像異性体同士の物理的性質は同じであるが、化学的性質は大きく異なる場合がある。特に、生命体は一方の鏡像異性体により構成されているため、生命活動においてキラリティーに対する選択性が顕著に表れる場合がある。医薬品に含まれる分子がキラリティーを有する理由の一つである。パストゥールによる酒石酸の鏡像異性体の判別以来、円偏光は鏡像異性体を区別するための有力な手段である。現在では高強度レーザー光を用いることができ、円偏光とキラル分子の非線形相互作用を研究できる。特に高次高調波発生は未開拓の現象である。

スピン角運動量保存のため単一の円偏光からは高次高調波は発生しない。しかし、角周波数 $\omega$ の円偏光とそれ直交する円偏光をもつ第二高調波 $2\omega$ 光による合成電場からは円偏光高次高調波が発生する[1]。合成電場は3回対称性をもつため $\omega$ の3m次高調波は発生しない。3m+1次と3m+2次は互いに直交する円偏光をもち、発生効率の比は相互作用する原子の最外殻軌道の磁気量子数に依存することが最近指摘されている[2]。このことから、キラル分子から高調波を発生させた場合、キラリティーに応じて高調波スペクトルが変化することが期待される。本研究では、香料として知られる limonene (Fig. 1 挿入図) からの高次高調波スペクトルの鏡像異性体依存性を観測した。

**【方法】** 合成電場は次のように発生した (Fig. 1)。直線偏光のチタンサファイアレーザー (中心波長 800 nm, パルスエネルギー 1.4 mJ, 繰り返し 1 kHz) を BBO 結晶により一部を基本波に直交する偏光の第二次高調波に変換した。方解石結晶により群遅延を調整し、超広帯域 $\lambda/4$ 板により円偏光に変換する。ここで、互いに偏光が直交しているため、変換後の円偏光も互いに逆回転である。 $\omega$ と $2\omega$ 光線は同軸に発生しているため光波面の精度で二色の電場は重なっている。偏光板を 90 度回転することにより、円偏光の回転方向を逆向きにすることができる。この合成電場を気体ヘリウムとともに真空中に噴出させた limonene 分子に集光し、高次高調波を発生した。高次高調波は気体 Kr により光電子に変換し光電子分光器によりスペクトルを観測した。



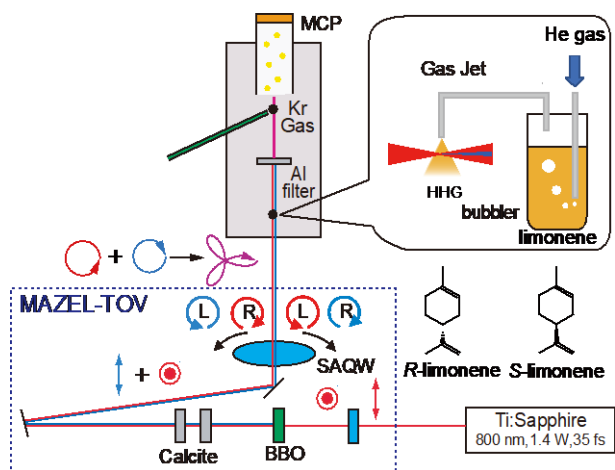


Fig. 1. Experimental setup.

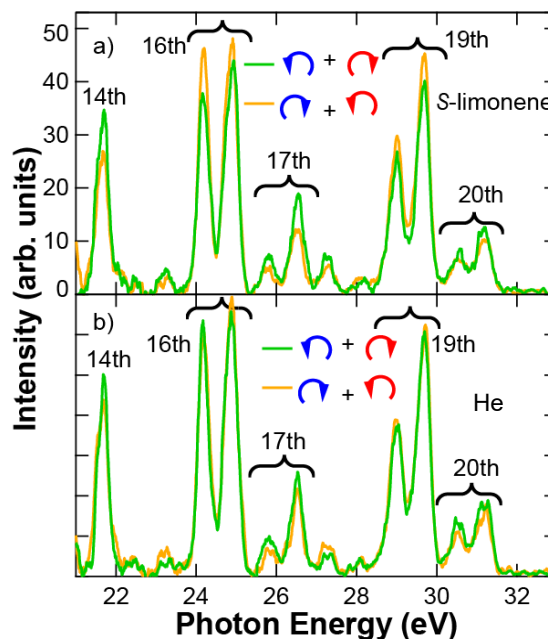


Fig. 2. High harmonics spectra from (a) He, (b) S-limonene, and (c) R-limonene, generated by the synthesized laser field by the CP  $\omega$  and  $2\omega$ .

**【結果・考察】** Figure 2にa) S-limoneneとb) ヘリウムからの高次高調波スペクトルを示す。Kr<sup>+</sup>におけるスピン軌道相互作用により、各次数に2つのピークが観測されるが、本研究では積分強度のみが重要である。図に挿入された矢印の向きが示すように、黄緑色(オレンジ)は時計回(反時計回)の $\omega$ と反時計回(時計回)の $2\omega$ の合成電場により発生したスペクトルである。特徴は1) ヘリウムのスペクトルは、偏光の向き依らずほぼ同じスペクトルである。2) S-limoneneからのスペクトルは、黄緑色の条件では $3m+2$ 次、オレンジの条件では $3m+1$ 次が比較的強く発生した。3) 本要旨には示していないが、R-limoneneでは、偏光の向きと高調波の強度の関係はS-limoneneと逆になった。4) S-limoneneは反時計回の偏光をもつ高調波をより強く発生する一方、R-limoneneは時計回の偏光を持つ高調波を発生する。これらの特徴は鏡像異性体に応じて円偏光に対する応答が異なることを示しており、これまでに報告例のない新たなキラルな現象である。

発現機構の一つとして、以下のような過程が考えられる[3]。高次高調波発生過程において、トンネルイオン化で生じた電子がレーザー電場により加速される。その間、イオンにおいて磁気双極子遷移により他の状態への遷移が起こる。遷移先は分子のキラリティーと偏光に依存する。その結果、高調波の偏光と分子のキラリティーに応じて電子とイオンの再結合確率が変化し、スペクトルが変化する。 $3m+1$ 次と $3m+2$ 次は互いに直交する円偏光をもつので、互いに逆の応答を示す。線形吸収における円二色性に比べ大きな応答が観測されており、今後、定量的な検討が必要である。また、波長200 nmにおいて、R-(S-)limoneneは(反)時計回の円偏光に相対的に大きな吸収係数を持っており、共鳴による非線形性の増強効果も原因として考えられる。

### 【参考文献】

- [1] O. Kfir, P. Grychtol, E. Turgut, R. Knut, D. Zusin, D. Popmintchev, T. Popmintchev, H. Nembach, J. M. Shaw, A. Fleischer *et al.*, Nature Photon. **9**, 99 (2015).
- [2] D. Baykusheva, M. S. Ahsan, N. Lin, and H. J. Wörner, Phys. Rev. Lett. **116**, 123001 (2016).
- [3] R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez *et al.*, Nature Phys. **11**, 654 (2015).

## 解離イオン同時計測EELSを用いたO<sub>2</sub>のinner-valenceイオン化の研究

東北大多元研

○渡邊 昇, 山田 聡, 高橋 正彦

### Electron-induced dissociative ionization of O<sub>2</sub> studied by electron-ion coincidence spectroscopy

○Noboru Watanabe, So Yamada, and Masahiko Takahashi

IMRAM, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** We report an ( $e, e^+$ ion) spectroscopy study on electron induced dissociative ionization of O<sub>2</sub>. Vector correlation between the scattered electron and the fragment O<sup>+</sup> ion has been measured at incident electron energy of 1.4 keV for the inner-valence ionization of O<sub>2</sub>. By analyzing the data, fragment-ion yield spectra have been obtained for transitions to the B <sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> and c <sup>4</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> ion states, allowing us to examine the state-specific momentum transfer dependence of dissociative ionization. The angular distributions of O<sup>+</sup> have subsequently been examined for the c <sup>4</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> ionization in order to explore momentum-transfer-dependent stereodynamics in electron-O<sub>2</sub> collision processes.

**【序】** 電子衝突で誘起される O<sub>2</sub> の解離性イオン化反応は、惑星大気中やプラズマ中の反応を牽引する主要な過程の一つであり、その重要性から多くの研究者の興味を集めてきた。我々は、分子の電子衝撃解離性イオン化の詳細な理解を目的に、非弾性散乱電子と解離イオン間の運動量ベクトル相関を測定する、解離イオン同時計測電子エネルギー損失分光の開発を進めてきた[1-3]。( $e, e^+$ ion)分光とも呼ばれる本手法によれば、入射電子から標的分子へ移行する運動量の大きさに応じたイオン化ダイナミクスの変化をとらえることができる。また、分子の回転に比べて十分速く解離が起こる axial recoil 条件下では、解離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、( $e, e^+$ ion)実験により分子軸方向を規定した電子散乱断面積を測定でき、既存の電子エネルギー損失分光 (EELS) では窺い知ることのできなかつた電子-分子立体衝突の詳細についても調べることが可能となる。本研究ではこの新しい測定法を用い、O<sub>2</sub> の inner-valence 領域における解離性イオン化過程を調べたので、報告する。

**【実験】** 実験装置[1]の模式図を Fig. 1 に示す。繰り返し周期 62.5 kHz のパルス電子線を試料ガスと交差させ、角度  $\theta$  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 (PSD) で計測する。電子検出後、直ちにパルス電圧を反応領域へ印加し、解離イオンを画像観測型イオン分析器へ引き込む。イオンの飛行時間と検出器上の到達位置から解離時の反跳運動量を決定できる。入射電子エネルギー 1.4 keV を用い、異なる三つの散乱角  $\theta$  ( $= 2.2, 4.2, 8.2^\circ$ ) において測定を行うことで、イオン化断面積の移行運動量依存性を調べた。

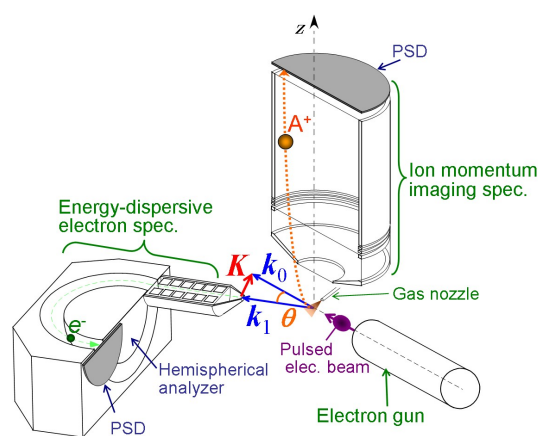


Fig. 1. Experimental set up.

**【結果・考察】** 散乱電子と  $O^+$  の同時計測数を励起エネルギー  $E$  の関数としてプロットすることで、イオン収量スペクトルを求めた (Fig. 2(a)). 測定した  $E$  領域には複数のイオン化閾値が含まれており、得られたスペクトルはそれら閾値に立ち上がりをもつ連続バンドの足し合わせとなっている. 更なる解析のため、生成した  $O_2^+$  状態に応じて  $O^+$  が異なる運動エネルギー分布を示す性質を利用し、イオン化遷移の分離を試みた. 結果を Figs. 2(b), (c) に示す.  $B^2\Sigma_g^-$  および  $c^4\Sigma_u^-$  イオン化の寄与がそれぞれ支配的となるよう、 $0.46 \sim 1.15$  eV と  $1.8 \sim 2.5$  eV の運動エネルギー (KE) をもつ  $O^+$  が検出された事象を抽出し、スペクトルを求めた. どちらの遷移においても  $\theta$  の増加に伴いスペクトル形状が大きく変化しており、イオン化ダイナミクスが移行運動量に強く依存していることが分かる.

次に  $O^+$  イオンの放出角度分布について考察する. Fig. 3 は、 $c^4\Sigma_u^-$  イオン化に対する結果であり、 $E = 27\text{--}29$  eV の領域におけるイオン化強度を  $O^+$  の反跳運動量と移行運動量ベクトル  $\mathbf{K}$  とが成す角  $\phi_K$  の関数として極座標表示することで求めた.  $c^4\Sigma_u^-$  状態は前期解離性であり、有限の解離寿命に伴う分子回転の効果を見逃すことができないが、実験結果は明確な  $\phi_K$  依存性を示している. このことは、分子回転の影響にもかかわらず、電子-分子立体衝突の情報が角度分布の異方性として保持されていることを強く示唆している. 双極子遷移の寄与が大きな低散乱角において、角度分布は  $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  で最大値をもち、分子軸方向と  $\mathbf{K}$  とが平行な時に  $c^4\Sigma_u^-$  イオン化が促進されることが分かる. この結果は、光イオン角度分布の測定結果とも矛盾がない. 一方、 $\theta = 8^\circ$  になると分布形状が大きく変化し、 $\phi_K \sim 45^\circ$  と  $135^\circ$  で最大値をもち. 得られた角度分布は、 $\theta = 8^\circ$  のイオン収量スペクトル中にブロードなピークとしてに観測された  $E \sim 28$  eV の  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起を考えると理解できる. この双極子遷移禁制な一電子励起で生成する中性励起状態は、短時間で自動電離した後解離することで  $O^+$  を生じる. 詳細な解析により、角度分布で見られた  $\phi_K \sim 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  の極小は励起先である  $1\pi_g$  軌道の節を反映していることが明らかとなり、(e, e+ion) 実験より電子遷移に関与する空軌道の形状についての情報が抽出できることが示された.

**【参考文献】** [1] N. Watanabe *et al*, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 043105 (2018).

[2] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **95**, 060702(R) (2017).

[3] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1063 (2018).

[4] J. A. R. Samson *et al*, *J. Chem. Phys.* **76**, 393 (1982).

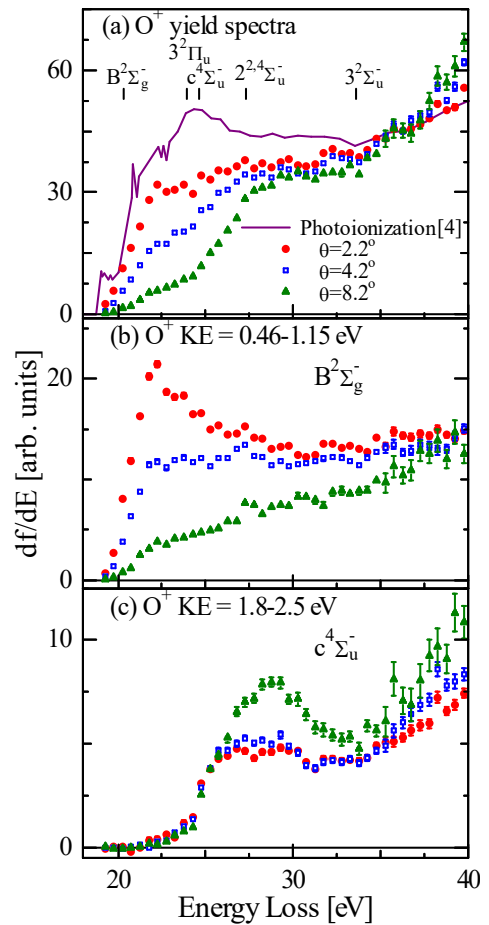


Fig. 2:  $O^+$  yield spectra of  $O_2$ .

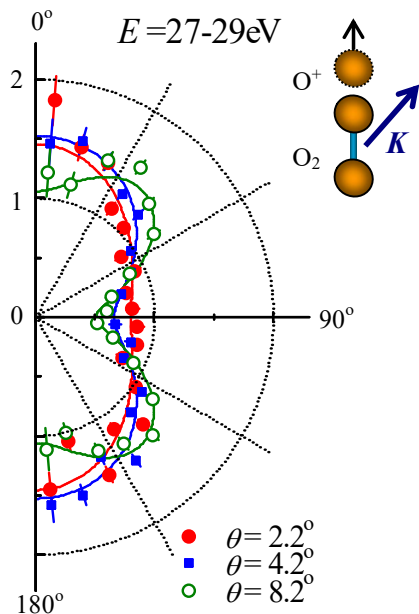


Fig. 3: Angular distributions of  $O^+$  emission for the  $c^4\Sigma_u^+$  ionization.

## 希ガス原子と二原子分子の原子運動量分光： 反応中の物質内原子運動の可視化へ向けて

東北大多元研

○山崎優一，立花佑一，高橋正彦

## Atomic momentum spectroscopy of rare gas atoms and diatomic molecules: Towards visualization of atomic motions during a chemical reaction

○Masakazu Yamazaki, Yuichi Tachibana, Masahiko Takahashi

*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan*

### 【Abstract】

We report quasi-elastic electron backscattering spectroscopy studies on rare gas atoms and diatomic molecules to develop a protocol to extract information on intramolecular atomic motion from the observed electron energy loss spectra. The observed band shape measured for He, Ne, Ar, Kr, Xe were almost indistinguishable from each other and hence we have found that the spectra of rare gas atoms can be used as the instrumental response function. Furthermore, it was found that, by using the instrumental response function, the band profiles measured for diatomic molecules can be well described by the spherically-averaged atomic momentum distribution due to molecular vibration. Based on this achievement, together with the developments of the highly-sensitive spectrometer, we are now attempting to extend this type of experiments from the static to the time-resolved regime.

【序】我々は、化学反応とは分子内電子運動の変化による原子核運動の変化であるとの観点に立ち、反応の駆動力である分子軌道形状の変化を運動量空間で実時間観測する新規手法の開発を進めてきている[1-3]。最近では、その駆動力によって誘起される原子核運動の変化を運動量空間で捉える手法の開発にも並行して取り組んでいる。その実験的基盤として着目したのが、高速電子と分子内の一つの原子とのコンプトン散乱を利用して、散乱原子の運動量分布を調べる原子運動量分光 (Atomic Momentum Spectroscopy; AMS) [4]である。しかしながら、本手法によって分子内原子運動の情報を得るためには、並進運動の寄与を実験データから取り除く必要がある。そこで本研究では、希ガス原子を対象として、標的ビームの速度分布が実測スペクトルに及ぼす影響を明らかにした。さらにその結果を踏まえ、基底状態の二原子分子のスペクトル形状を分子振動の波動関数形状と直接関係づけることを試みた。

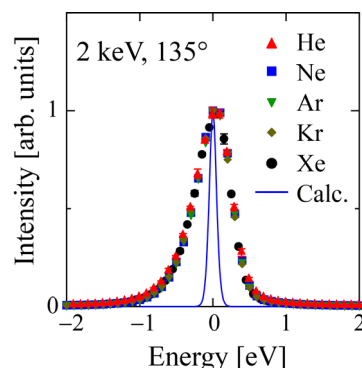
【理論と実験方法】平面波撃力近似によれば、原子運動量分光が対象とする散乱過程は、入射電子と分子中のある一つの原子との二体衝突として記述される[4]。よって、質量  $m$ 、運動量  $p$  で分子内を運動する標的原子は、 $E_{\text{rec}} = q^2/2m + \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}/m$  で表される反跳エネルギーを得る。ここで  $\mathbf{q}$  は、入射電子および散乱電子の運動量の差として定義される移行運動量である。第一項は、衝突前に静止していた原子が受ける平均反跳エネルギーに相当し、第二項は標的原子の運動量分布に起因したドップラー広がりに対応している。この反跳エネルギー分布は、入射電子のエネルギー損失として観測することができる。

実験は、我々が開発した高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置[5]を用いて行った。入射電子エネルギー2 keV の電子線を漏れ出し分子線と衝突させ、散乱角  $\theta =$



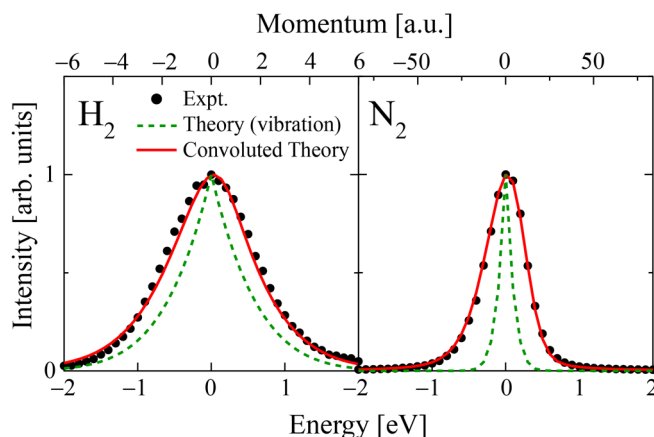
135°±0.4°で方位角 $\phi = -72.5^\circ \sim 72.5^\circ$ および 107.5°~252.5°の範囲に散乱した電子をスリットで選別し、球型アナライザーに導いた。アナライザーを通過した電子は、位置敏感型二次元検出器によって検出した。球型アナライザーの特性により、二次元検出器上の検出位置から散乱電子のエネルギーと散乱方位角を決定することができる。

**【結果と考察】** Figure 1 は、希ガスの AMS 電子エネルギー損失スペクトルを、ピーク位置の方位角依存性を補正して方位角に対して積分して得たものである。図から、希ガスのバンド形状が標的原子に依存しないことが見て取れる。図中の青の実線は、平均速度が最も大きな He に対して漏れ出し原子線の速度分布を考慮して得た理論的スペクトルであり、その線幅は実験分解能に比べて無視できるほど小さく、実験結果と矛盾がない。これらの結果から、希ガス原子のスペクトルは装置関数として利用できることが分かった。



**Fig. 1.** Comparison of AMS spectra between rare gas atoms

Figure 2 は、H<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> の AMS スペクトルを、Fig. 1 と同様にして得たものである。希ガスの場合と異なり、二原子分子のバンドは各分子に固有の幅を示している。図中の破線は、調和振動子の運動量空間波動関数の二乗振幅で与えられる原子運動量分布を、ランダムな分子軸の方向に対して空間平均したものであり[6]、それを先の希ガスの実験で得た装置関数で畳み込んだ理論的スペクトルが赤の実線である。こうして得た理論スペクトルはいずれの分子についても実験結果を良く再現していることが見て取れる。H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> のバンド形状の違いは、振動波動関数の形状（振動数）の違いを直接反映しており、よって、本手法によって分子振動による原子運動を抽出できることを、強く示唆する結果が得られた。



**Fig. 2.** AMS spectra of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>.

**【結論】** 本研究によって、標的原子分子の並進運動が原子運動量分光の実験データに及ぼす影響を調べ、希ガス原子のスペクトル形状が装置関数として利用できることを明らかにした。さらにその装置関数を用いることで、二原子分子のスペクトル形状を分子振動に起因した原子運動量分布（すなわち、振動波動関数の二乗振幅の形状）と直接結びつけることに成功した。この成果を受けて現在、不安定過渡状態の分子内原子運動を運動量空間で実時間追跡するための時間分解型 AMS の開発を進めている。

### 【参考文献】

- [1] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [2] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C.-Y. Zhu, M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103005 (2015).
- [3] M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **94**, 052509 (2016).
- [4] M. Vos, G. Cooper, C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **183**, 81 (2005).
- [5] M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 063103 (2017).
- [6] E. B. Karlsson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **694**, 286 (2012).