

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 ω の円偏光とそれ直交する円偏光をもつ第二高調波 2ω 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 ω 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。 ω と 2ω 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。

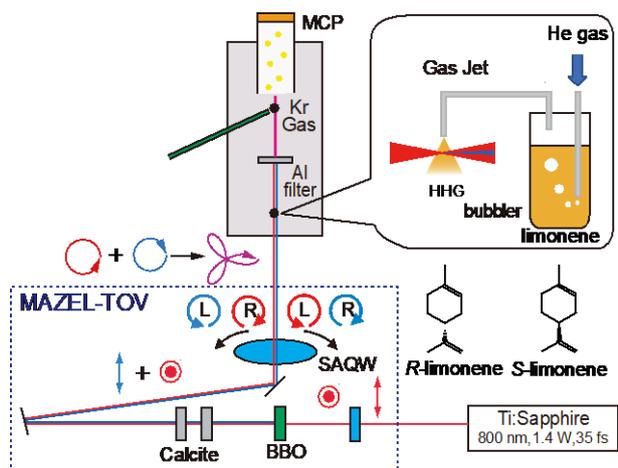


Fig. 1. Experimental setup.

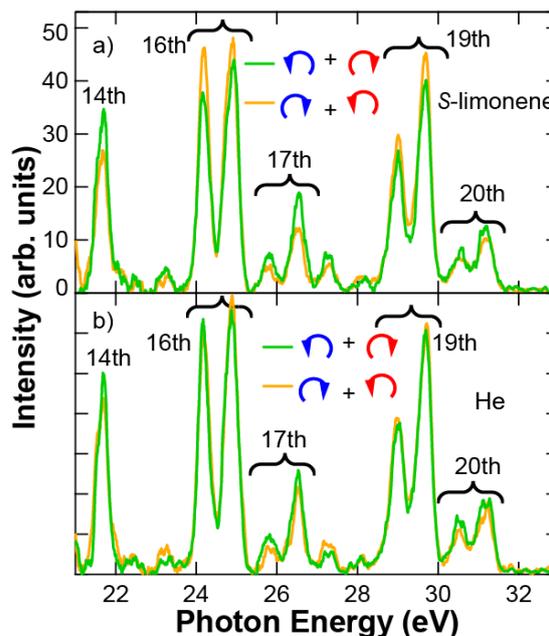


Fig. 2. High harmonics spectra from (a) He, (b) S-limonene, and (c) R-limonene, generated by the synthesized laser field by the CP ω and 2ω .

【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^+ 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 ω と反時計回 (時計回) の 2ω 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).