

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18929

研究課題名(和文) 強レーザー場円二色性によるキラリティ検出法の開拓

研究課題名(英文) Development of chirality detection methods using intense laser field circular dichroism

研究代表者

菱川 明栄 (Hishikawa, Akiyoshi)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号：50262100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：強レーザー場におけるキララル分子について、高繰返しフェムト秒レーザーを用いた電子イオンコインシデンス3次元運動量画像計測を行った。その結果、トンネルイオン化によって生成したトンネル電子の運動量分布は円偏光強レーザーパルスの回転方向によって明瞭な違いを示すことが見出された。この円二色性の符号およびその大きさは、トンネル電子と対生成したイオン種によっても異なることが明らかとなり、レーザートンネルイオン化が分子のキララル構造を反映するだけでなく、(2)イオン化に関与する電子状態(分子軌道)によって、キララルポテンシャルの効果が異なることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、強レーザー場におけるトンネルイオン化によって生成した電子の運動量分布から分子のキララル構造に由来する性質が読みだせること、またイオン化経路によってその円二色性が異なることを示したもので、レーザートンネルイオン化の基礎的な理解に貢献するものである。トンネルイオン化は、イオン化に際して電子状態間遷移への共鳴を必要としないことから、様々な分子に対して適用が可能であり、広い汎用性を備えた新しいキラリティ高感度検出法の構築への足がかりになるものである。また、その高い時間分解能を利用することで、反応過程におけるキラリティ変化を捉えるための時間分解計測に向けた展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Electron-ion coincidence 3D momentum imaging of chiral molecules in intense laser fields using a high repetition femtosecond laser has been performed. It was found that the momentum distribution of tunneling electrons produced by laser tunnel ionization shows distinct differences depending on the direction of rotation (or helicity) of the circularly polarized laser fields. The tunneling electron circular dichroism was found to vary in its amplitude and sign by the ion species produced by the tunneling electrons. This indicates that (1) laser tunnel ionization reflects the chiral structure of the molecule, and that (2) the effect of the chiral potential varies depending on the electronic state (molecular orbital) involved in the ionization.

研究分野：光物理化学

キーワード：レーザートンネルイオン化 強レーザー場 光電子円二色性 キラル分子 電子-イオンコインシデンス 運動量分光

## 1. 研究開始当初の背景

キラル分子の光学応答は、古くから旋光分散 (ORD) や光吸収円二色性 (CD) として知られ、光学純度あるいは鏡像体過剰率 (ee) を決定する手法として広く用いられている。円二色性は光イオン化において生成した光電子の空間分布にも現れる。弱い磁気双極子遷移を介しておこる光吸収 CD に対して、光電子円二色性 (PECD) は電気双極子遷移に基づくため、3-4桁程度大きな円二色性信号が得られる。これはキラル分子の非対称ポテンシャルが、ランダムに配向した分子について平均した後も実験室系での大きな分布の違いとして反映されるためである。1光子イオン化で分子の PECD を計測するには真空紫外域の光が必要であり、レーザー高次高調波やシンクロトロン放射光などの利用が必須である。これに対して近年、紫外域レーザーを用いた研究が進められ、多光子イオン化による PECD が観測されている。条件によっては 10% を超える大きな円二色性が観測されるものの、中間の共鳴状態の性質に敏感であり、その理解には対象分子の電子状態構造についての知識が必要である。

レーザートンネルイオン化は強いレーザー電場によって生成したポテンシャル障壁を電子がトンネル透過する現象であり、アト秒パルス発生や電子再衝突など強レーザー場における現象を特徴づける分子ダイナミクスの中核となる基礎過程の一つである。これまでの研究で、トンネル電子の運動量分布に分子軌道形状やイオン化ポテンシャルの効果が現れることが示され、トンネル電子分光が標的分子のダイナミクスを捉える手法として有用であることが見出されつつある。トンネルイオン化はイオン化に際して電子状態間遷移への共鳴を必要としないことから、その PECD 計測への応用によって適応範囲の広いキラリティ検出法の展開が期待される。

## 2. 研究の目的

上記を踏まえて本研究では、レーザートンネルイオン化を利用した超高速分子キラリティー検出法の開拓を目指した。特に強レーザー場において生成したトンネル電子の運動量分布からどのようにキラル構造に由来する性質が読みだせるかを明らかにし、トンネルイオン化の基礎的な理解を深めることとした。これによって広い汎用性を備えた新しいキラリティー高感度検出法の開拓とその時間分解計測への展開に向けた足がかりを得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

トンネルイオン化におけるキラル効果の検出に向けて、右回り偏光と左回り偏光に対するトンネル電子運動量分布の差、すなわちトンネル電子円二色性 (PECD) の計測を行った。高精度で計測を行うために、高繰返しレーザーパルス (50 kHz, <40 fs) の左右円偏光方向を高速で切り替える光学系を備えた PECD 計測システムを構築した。長波長 Yb レーザー (1035 nm) の利用に加えて、メチルオキシラン (MOX) など十分高いイオン化ポテンシャル (>10 eV) をもつ分子を対象とし、イオン化がトンネル過程でおこること (Keldysh パラメータ:  $\gamma < 1$ ) を担保したうえで、円偏光強レーザー場において生成したトンネル電子について 3次元運動量画像計測を行った。

トンネルイオン化は分子軌道の形状を鋭敏に反映し、電気双極子モーメントが十分小さい場合には、軌道の広がった方向にレーザー電場が印加された場合に最もイオン化が起こりやすい。イオン化される軌道に応じて、トンネル電子は分子内で異なる方向に放出されるため、円二色性に違いが現れると期待される。そこで本研究では親イオンあるいは解離生成イオンとトンネル電子のコインシデンス計測を行い、イオン化経路による電子運動量分布の違いを調べた。また、解離生成イオンの運動量計測によって、分子座標系 (反跳座標系) における円二色性計測を試み、その理解を進めることとした。

## 4. 研究成果

(電子-イオンコインシデンス運動量画像計測系の構築・整備)

超短パルス強レーザー場におけるキラル分子のレーザートンネル電子円二色性 (PECD) の観測に向けて、実験室系および分子座標系におけるトンネル電子の 3次元運動量分布を計測するための電子-イオンコインシデンス運動量計測系、および高繰返し Yb レーザーシステム (波長 1035 nm, 繰返し周波数 50 kHz, パルス幅 35 fs) の整備を進めた。また並進運動量の拡がりを抑えるため、冷却分

子ビーム源を新たに設計・製作した。

イオン化軌道の違いがトンネル電子運動量分布に与える効果について明らかにするため、同程度のイオン化ポテンシャルをもつ Ar および H<sub>2</sub> を対象とし、トンネル電子の運動量分布の計測を行った。精密な運動量計測を実現し、円偏光面に沿ったトーラス状の電子運動量分布の主半径およびトーラス断面に現れる「垂直運動量分布」には明瞭な違いが現れることを見出した。高強度場近似 (SFA) に基づく理論計算を行い、実験で観測された Ar と H<sub>2</sub> の光電子分布の違いは価電子軌道がもつ特徴の違い、特に軌道角運動量の差に起因していることを明らかとした[1]。

また、強レーザー場における CF<sub>4</sub> 分子の解離性トンネルイオン化過程 CF<sub>4</sub> → CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F + e<sup>-</sup>において、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンの運動量をもとに反跳座標系を定義し、この座標系における光電子角度分布 (RFPAD) の計測を行った。得られた RFPAD は CF<sub>3</sub><sup>+</sup> イオン放出方向に対して伸長した分布を示し、主に CF<sub>4</sub> 分子の HOMO-1 からのトンネルイオン化が支配的であることが見出された。また RFPAD の形状は明確な円偏光回転方向 (ヘリシティ) 依存性を示すことも明らかになった[2]。ヘリシティ依存性は類似した電子状態構造をもつ CCl<sub>4</sub> 分子についても観測され、レーザー場によるイオン化と分子解離の相関[3]に由来することが示唆された。

#### (レーザートンネル電子円 2 色性の観測)

標的分子に円偏光フェムト秒強レーザーパルス (~10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>) を照射して観測されたトンネル電子は、レーザー場の対称性を反映してトーラス (ドーナツ) 状の運動量分布を示した。トーラス断面の運動量分布を調べたところ、右回り(RCP)と左回り(LCP)円偏光とした場合の分布強度 Y<sub>RCP</sub> および Y<sub>LCP</sub> に有意な差が見られた。親分子イオンとコインシデンス計測されたトンネル電子について、PECD パラメータ  $A_{\text{PECD}} = (Y_{\text{RCP}} - Y_{\text{LCP}}) / (Y_{\text{RCP}} + Y_{\text{LCP}})$  を用いてこの差を評価したところ、MOX 分子については最大で 10% を超える PECD が観測された。フラグメントイオンと同時計測したトンネル電子についても同程度の PECD が観測されたが、イオン種によって符号が反転する場合があることも明らかとなった。これらの結果は、(1)レーザートンネルイオン化が分子のキラル構造を反映するだけでなく、(2)イオン化に関与する電子状態 (分子軌道) によって、キラルポテンシャルの効果が異なることを示している。

#### 参考文献

- [1] Orbital effects on tunnel-electron momentum distributions: Ar and H<sub>2</sub> studied by electron-ion coincidence momentum imaging, D. Ikeya, H. Fujise, S. Inaba, M. Takahashi, M. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Nagao, A. Matsuda, M. Fushitani, A. Hishikawa, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 262 (2023) 147280
- [2] Helicity-dependent dissociative tunneling ionization of CF<sub>4</sub> in multicycle circularly polarized intense laser fields, H. Fujise, M. Uemura, H. Hasegawa, D. Ikeya, A. Matsuda, T. Morishita, L. B. Madsen, F. Jensen, O. I. Tolstikhin, A. Hishikawa. Phys. Chem. Chem. Phys. 24 (2022) 8962-8969
- [3] Asymmetric dissociative tunneling ionization of tetrafluoromethane in  $\omega$ -2 $\omega$  intense laser fields. H. Hasegawa, T. Walmsley, A. Matsuda, T. Morishita, L. B. Madsen, F. Jensen, O. I. Tolstikhin, A. Hishikawa, Front. Chem. 10 (2022) 857863

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ikeya Daimu, Fujise Hikaru, Inaba Shinnosuke, Takahashi Minami, Yamamoto Masateru, Nakamura Takeru, Nagao Yu, Matsuda Akitaka, Fushitani Mizuho, Hishikawa Akiyoshi	4. 巻 262
2. 論文標題 Orbital effects on tunnel-electron momentum distributions: Ar and H <sub>2</sub> studied by electron-ion coincidence momentum imaging	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147280 ~ 147280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2022.147280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Hiroka, Walmsley Tiffany, Matsuda Akitaka, Morishita Toru, Madsen Lars Bojer, Jensen Frank, Tolstikhin Oleg I., Hishikawa Akiyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Asymmetric Dissociative Tunneling Ionization of Tetrafluoromethane in $\lambda = 2$ Intense Laser Fields	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 857863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2022.857863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Fujise H., Uemura M., Hasegawa H., Ikeya D., Matsuda A., Morishita T., Madsen L. B., Jensen F., Tolstikhin O. I., Hishikawa A.	4. 巻 24
2. 論文標題 Helicity-dependent dissociative tunneling ionization of CF <sub>4</sub> in multicycle circularly polarized intense laser fields	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 8962 ~ 8969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05858D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hasegawa H., Matsuda A., Morishita T., Madsen L. B., Jensen F., Tolstikhin O. I., Hishikawa A.	4. 巻 25
2. 論文標題 Dissociative ionization and Coulomb explosion of CH <sub>4</sub> in two-color asymmetric intense laser fields	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25408 ~ 25419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP02337K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 A. Hishikawa
2. 発表標題 Tunnel electron spectroscopy of small molecules in circularly polarized laser fields
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 27 Chofu, Japan, April 19-20, 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Hishikawa
2. 発表標題 Ultrafast electron-ion coincidence spectroscopy with XUV FEL
3. 学会等名 XXXIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菱川明栄
2. 発表標題 強レーザー場分子科学の基礎と応用：反応する分子の可視化と制御
3. 学会等名 第62回分子科学若手の会夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菱川明栄
2. 発表標題 強レーザーパルスを用いた化学反応の可視化と制御
3. 学会等名 第52回東海地区高校化学教育セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菱川明栄
2. 発表標題 電子ダイナミクス可視化に向けたトンネル電子分光法の開拓
3. 学会等名 学際統合物質科学研究機構 (IRCCS) 成果報告会・産学ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akiyoshi Hishikawa
2. 発表標題 Helicity-dependent dissociative tunneling ionization of tetrahedral molecules in multicycle circularly polarized intense laser fields
3. 学会等名 The 12th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akiyoshi Hishikawa
2. 発表標題 Dissociative tunneling-ionization imaging of diatomic molecules in intense laser fields
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ロシア連邦	モスクワ物理工科大学			
デンマーク	オーフス大学			