

レーザー電場中エタノール分子の 分子軌道変形の実証

量子科学技術研究開発機構
関西光科学研究所



赤木 浩

共同研究者 & 研究費



共同研究者 QST-KPSI

理論計算

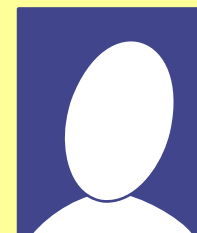


乙部 智仁

実験・データ解析



板倉 隆二



H.A.

研究費

★ JSPS科研費 **科研費** KAKENHI

- ・ 若手研究(A) (JP22685004)
- ・ 基盤研究(B) (JP23350013)
- ・ 基盤研究(B) (JP26288013)
- ・ 基盤研究(B) (JP17H03525)

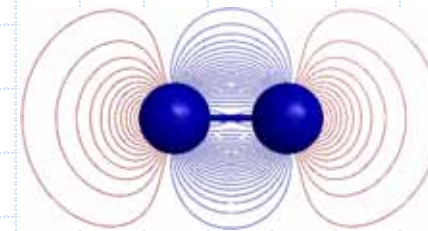


★ 融合光新創生ネットワーク (C-PhoST)

分子軌道(Molecular Orbital)

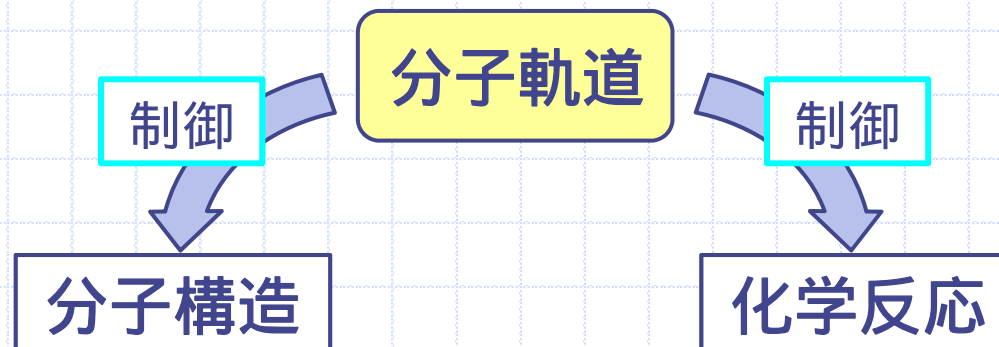
分子軌道 (MO) ?

分子軌道は分子中の**各電子の空間分布**を記述する
一電子波動関数のこと。(Wikipedia.orgより)



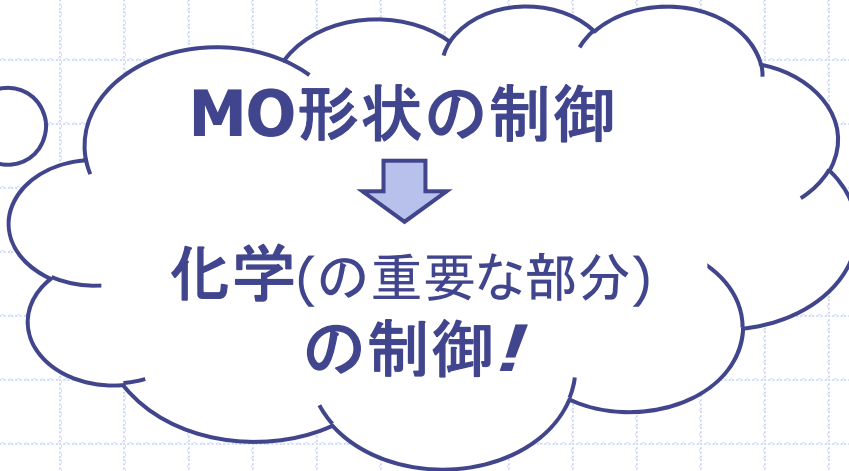
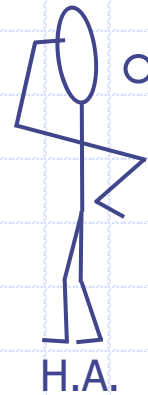
例: N₂分子のHOMO
(最も不安定な占有軌道)

電子(MO)が化学結合を形成



**分子軌道が化学
(の重要な部分)を制御!**

分子軌道(MO)の制御?

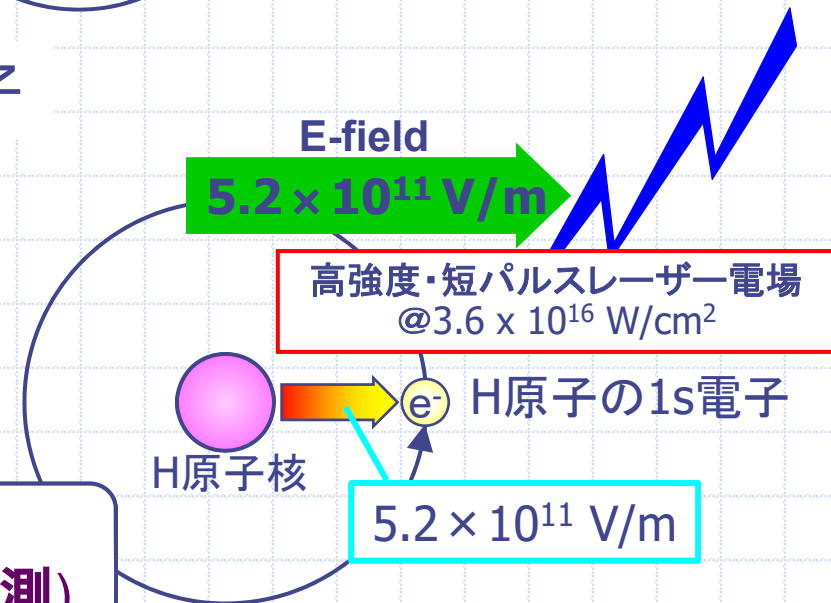


MO(電子) 電荷をもった粒子

(レーザー)電場の利用...?

レーザーによるMO制御が
すでに実現

そもそも...
レーザー電場によるMO変形?(未観測)



本日のメニュー

レーザー電場によるMO変形？の実証

レーザー場中のエタノール分子($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$)
からのイオン化

実験：イオン化の分子座標系角度分布測定

理論計算との比較

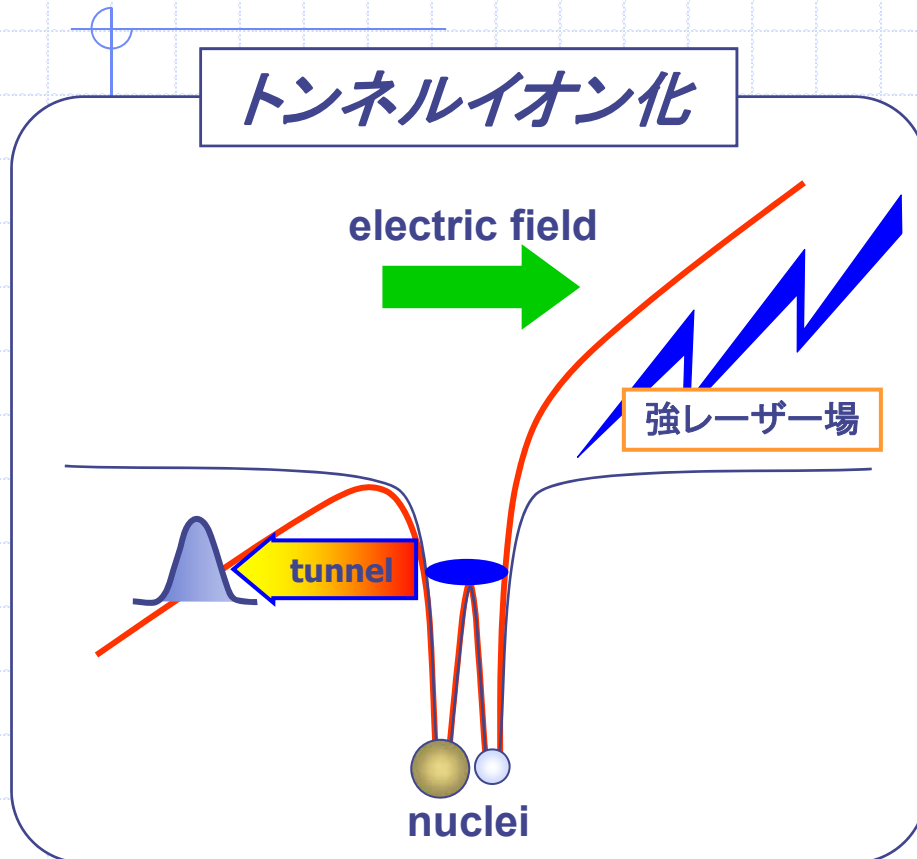
実験結果の信頼性

レーザー電場中のMO挙動

レーザー電場中分子からの イオン化確率の分子座標系角度分布



トンネルイオン化



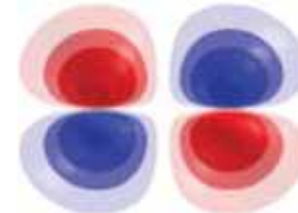
イオン化確率

分子軌道(MO)の広がり依存

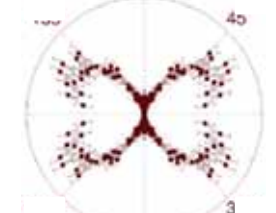
小さな分子(2~3原子程度)

CO₂

A.S. Alnaser et al., *Phys. Rev. A* 71, 031403(R) (2005)



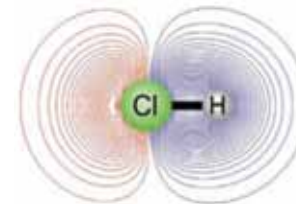
分子軌道 (HOMO, π_g)



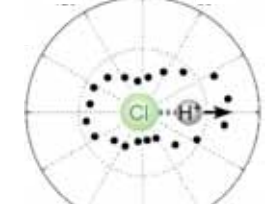
イオン化確率

HCl

H. Akagi, T. Otobe et al., *Science* 325, 1364 (2007)



分子軌道 (HOMO-1, 5σ)



イオン化確率

イオン化確率の分子座標系角度分布:

MO形状の良い指標

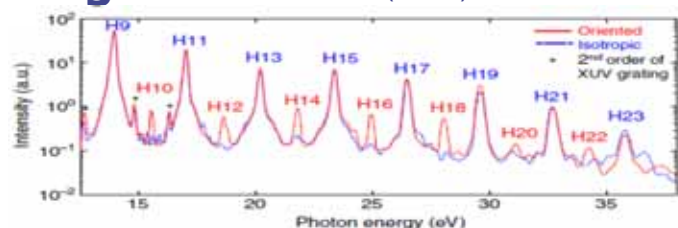
より大きな分子系： レーザー電場中でのMO形状変化？



より大きな分子(4原子以上)



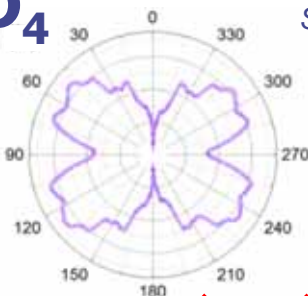
P.M. Kraus *et al.*, *Nat. Comm.*
6, 7039 (2015)



高次高調波スペクトル



B. Jochim *et al.*,
Sci. Rep. 7, 4441 (2017)



C₂D₃⁺解離イオンの
放出角度分布

イオン化確率



結果を説明できず...

(電場フリーの)MO形状

より大きな分子

分子軌道間のエネルギー間隔：減少

光電場による分子軌道間の相互作用

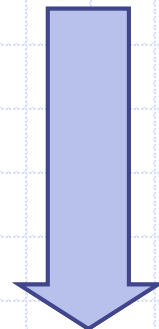
MO形状：
電場フリーの形状から変化？

結果を
説明可能？

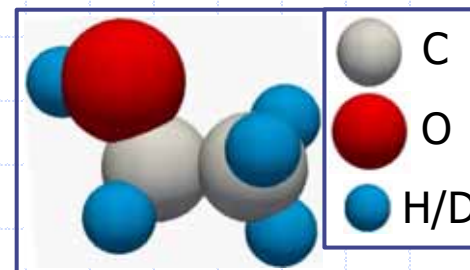
MO形状変化に対する
**直接的な証拠
ではない...☹**

本研究の目的

レーザー電場による
MO形状変化の直接的な証拠?



エタノール分子 ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$)



光電子検出による、イオン化確率の
分子座標系角度分布の測定

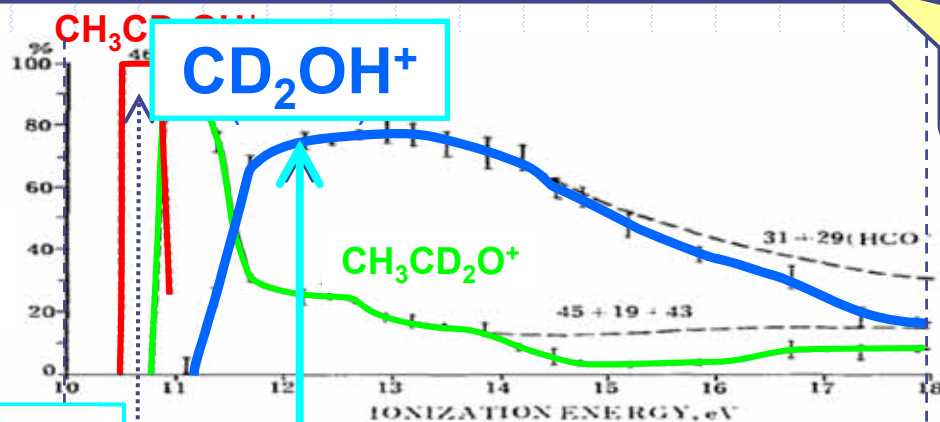
より直接的な観測方法

エタノール(CH₃CD₂OH)

- ★ 9原子分子(HOMO-1~HOMO-4 3 eVの間に存在)
- ★ 生成イオン種の同定により、イオン化軌道を推定可能

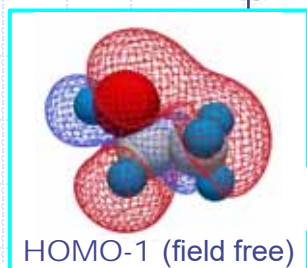
イオン収量曲線
by PEPICO with He(I)

Niwa et al.,
Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. **42**, 91 (1982)



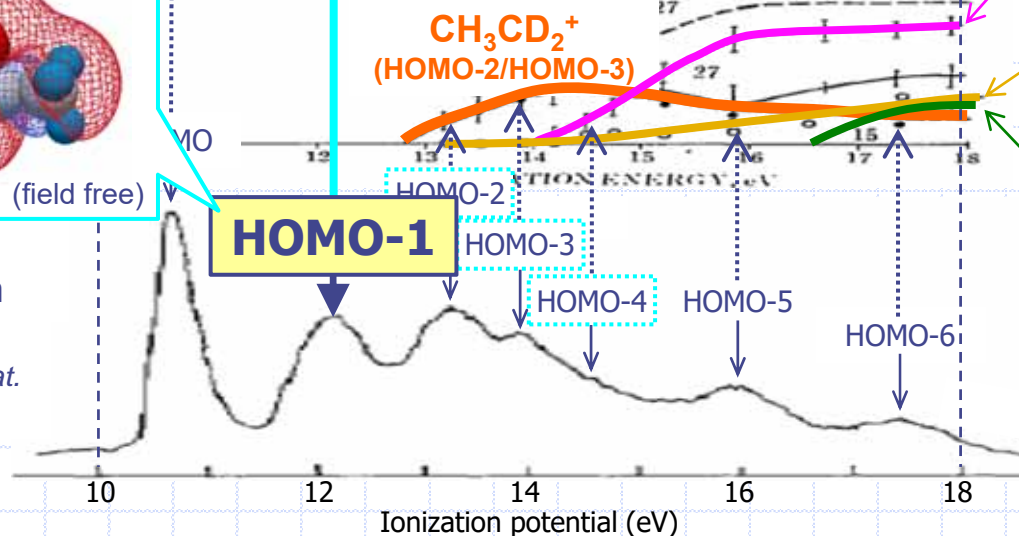
分子軌道を選別した
イオン化確率の
分子座標系角度分布測定

K. Hosaka et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 204301 (2013).
T. Ikuta et al., *J. Phys. B* **44**, 191002 (2011).



光電子スペクトル
with He(I) @58.4 nm

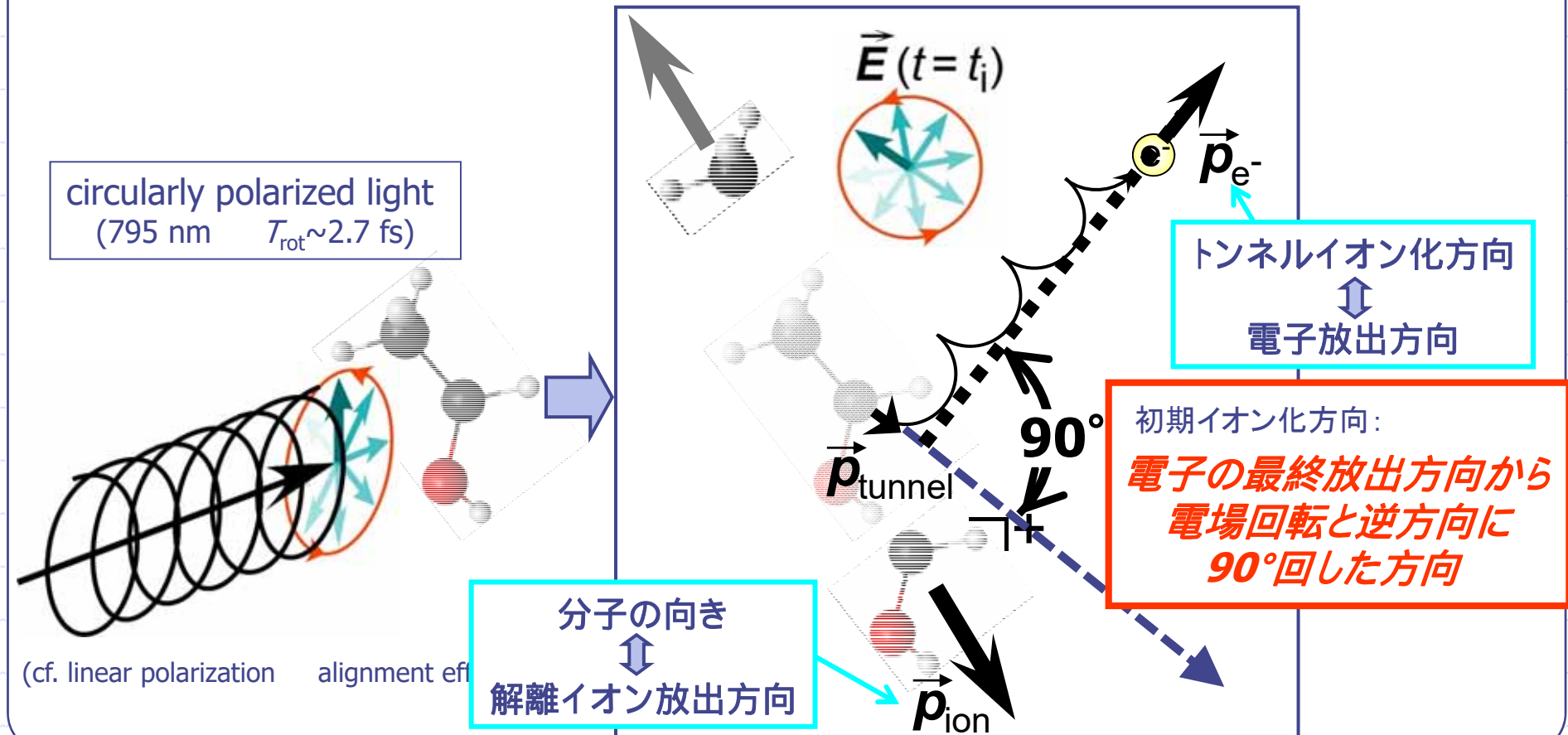
Robin and Kuebler,
J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 13 (1973)



イオン化確率の分子座標系 角度分布の決定方法

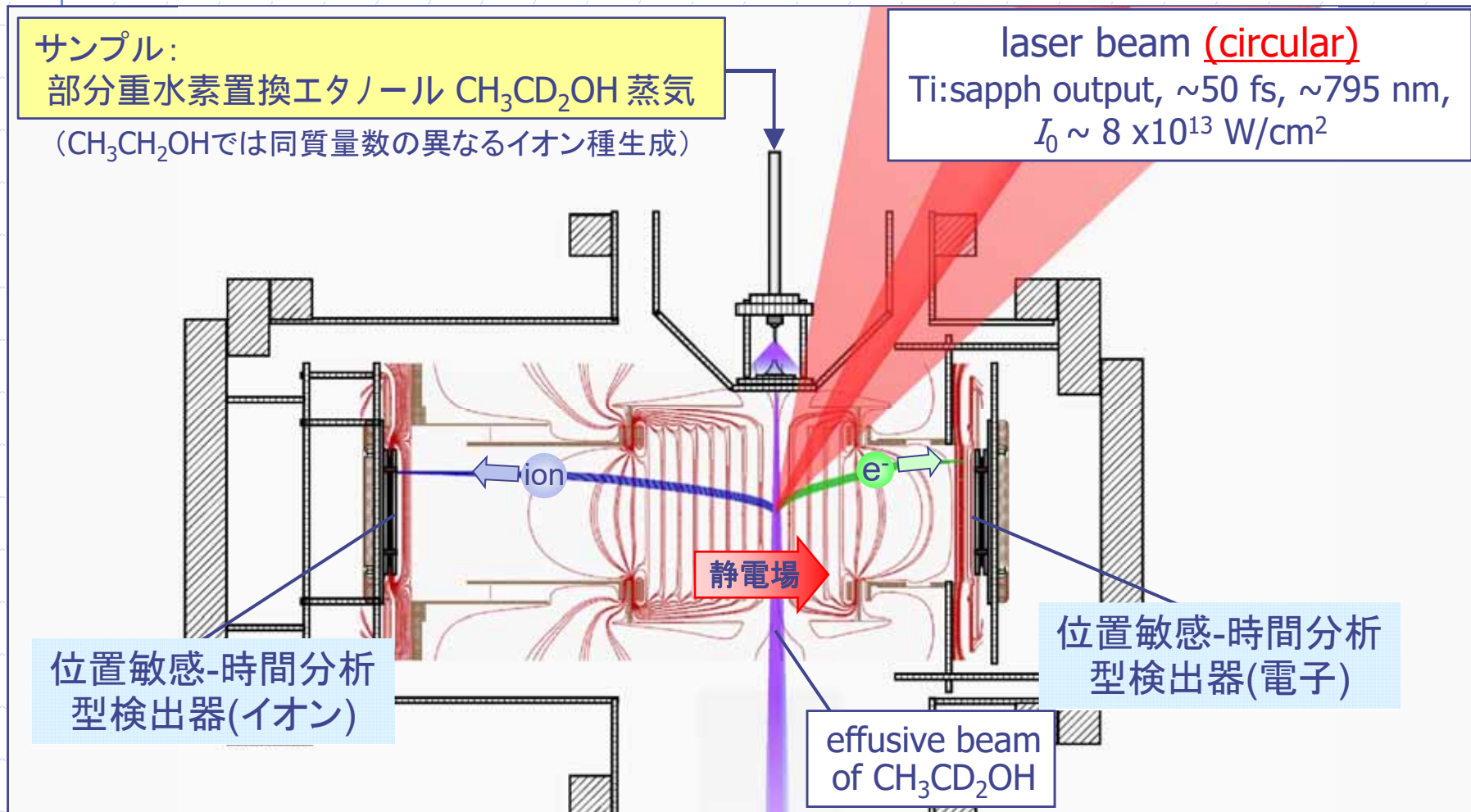
電子と解離イオンの同時計測による相対放出角度分布測定

A. Staudte *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 033004 (2009); H. Akagi, T. Otobe *et al.*, *Science* **325**, 1364 (2009)



実験装置

(PEPICO-MI chamber@QST・KPSI)

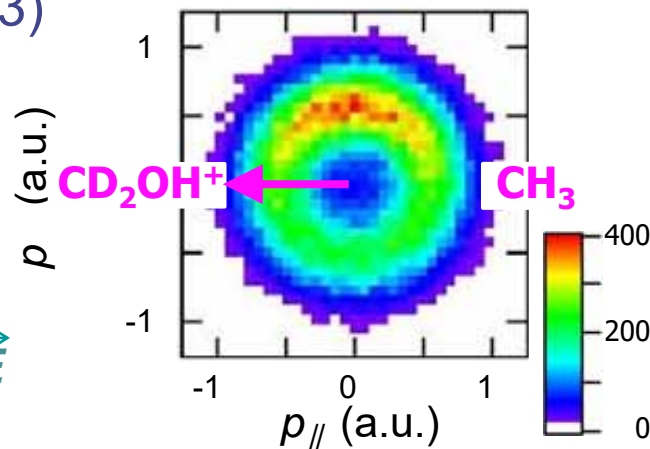


電子の運動量分布 および放出角度分布 (分子座標系)

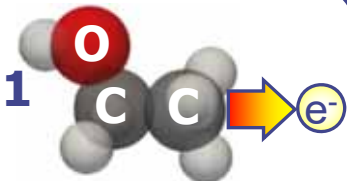
H. Akagi, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw1885 (2019)

CD₂OH⁺
(m/z=33)

電子運動量分布
(分子座標系)



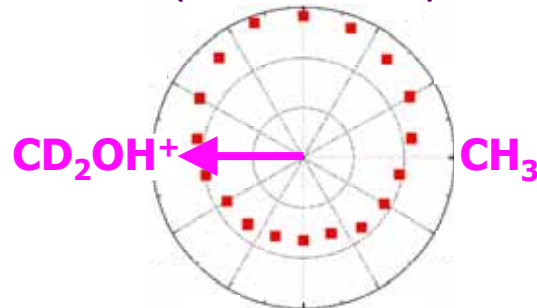
HOMO-1
(10a')



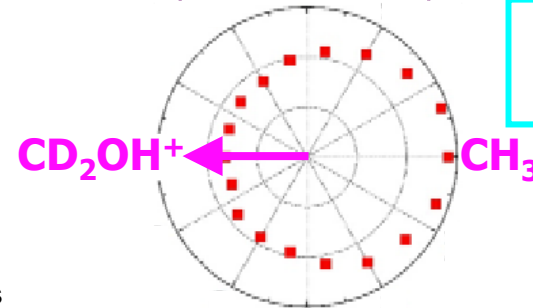
CH₃側から
優先的にイオン化



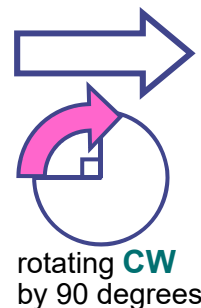
最終電子放出角度分布
(分子座標系)



初期イオン化角度分布
(分子座標系)



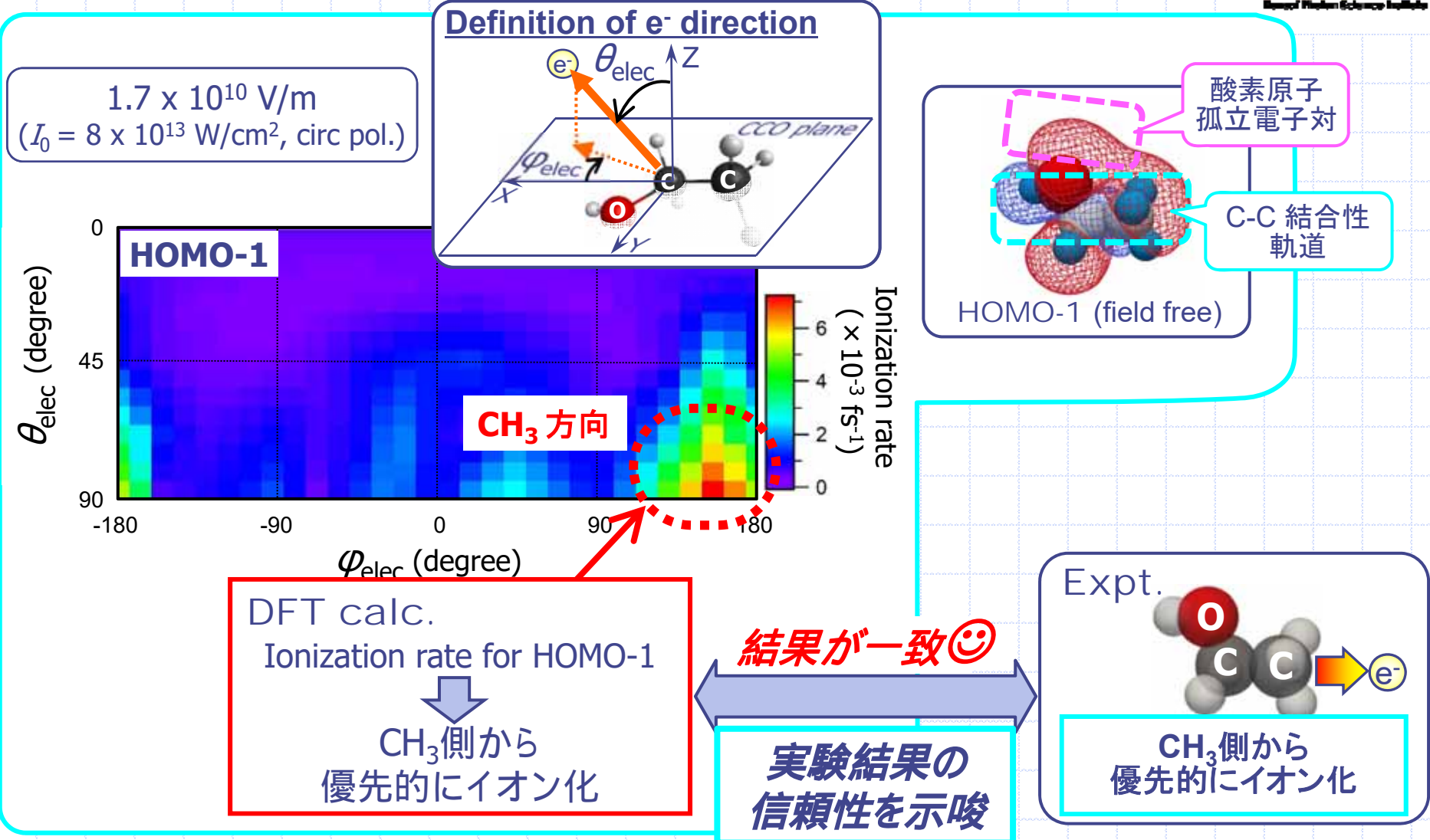
CH₃側
にピーク



エタノールのHOMO-1からのトンネルイオン化速度の角度依存性 (DFT calc.)



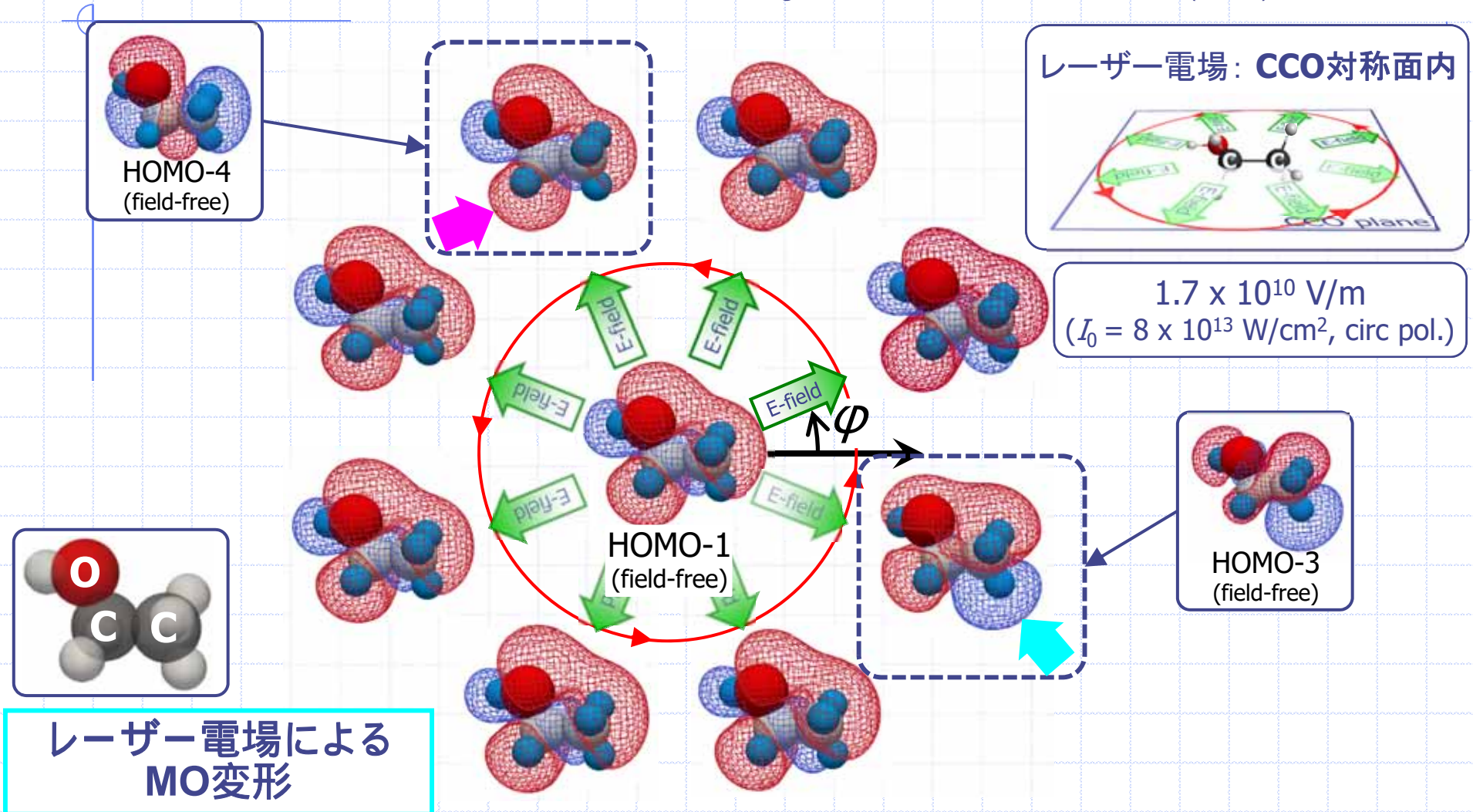
H. Akagi, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw1885 (2019)



レーザー電場中のHOMO-1構造： 電場方向依存性 (DFT calc.)



H. Akagi, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw1885 (2019)



エタノールHOMO-1からのトンネルイオン化速度: レーザー電場によるMO変形の影響

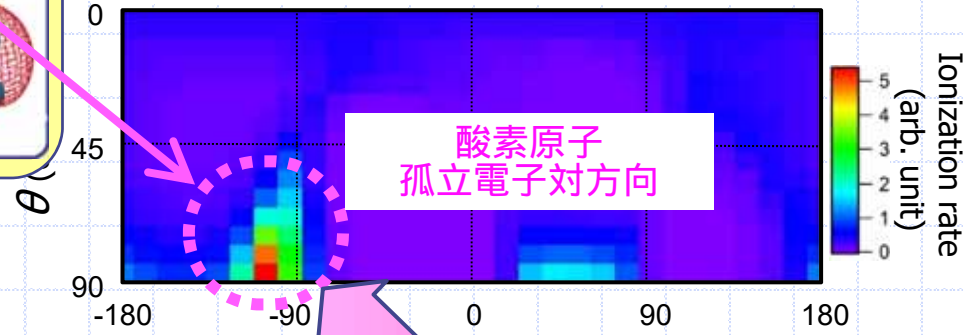


H. Akagi, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw1885 (2019)

仮定:
電場中HOMO-1が
電場無しの形状を
維持する

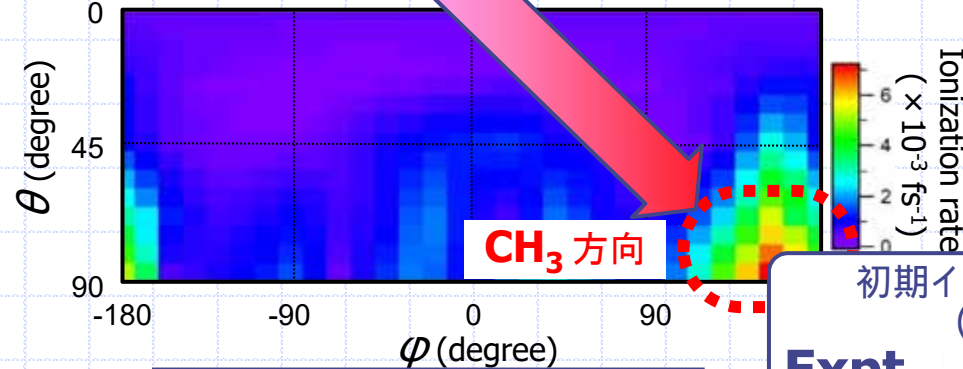
HOMO-1
(field-free)

Field-free MO (MO変形の影響なし)



HOMO-1
(field-free)

MO in E-field (MO変形の影響含む)



レーザー電場による
MO変形

イオン化速度
ピーク位置の変化

初期イオン化角度分布
(CD_2OH^+)

Expt.

イオン放出方向に対する初期イオン化角度分布

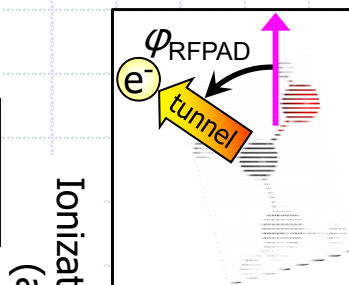
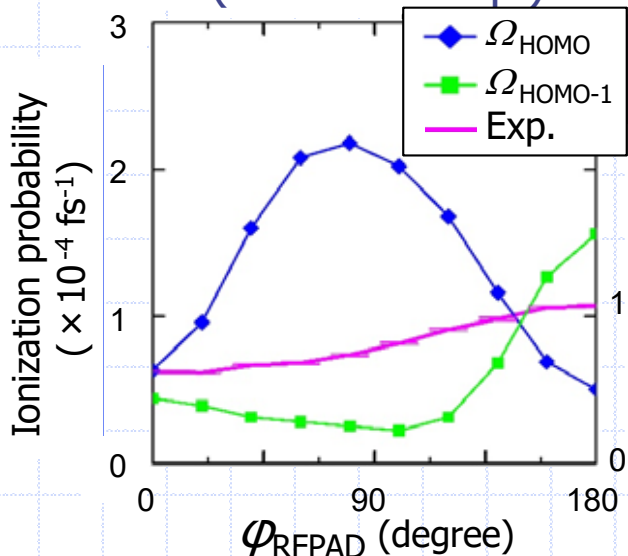
DFT計算と実験結果の定量的な比較



H. Akagi, et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw1885 (2019)

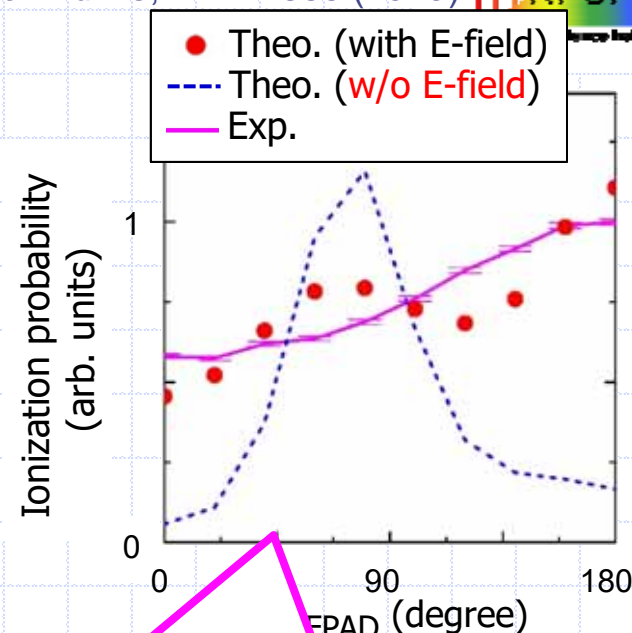


初期イオン化角度分布
(Theo. vs. Exp.)



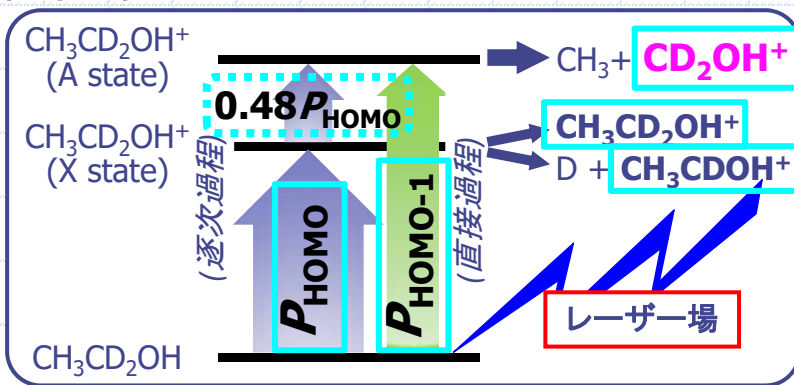
Ionization probability (arb. units)

HOMOの寄与を考慮
 $\Omega_{\text{HOMO-1}} + 0.48 \Omega_{\text{HOMO}}$



HOMOの寄与を含む理論計算
実験結果をよく再現

HOMOの寄与を含む理論計算
(MO変形の影響なし)
実験結果を再現しない



K. Hosaka et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 204301 (2013).
T. Ikuta et al., *J. Phys. B* **44**, 191002 (2011).

レーザー電場によるMO変形をイオン化角度分布として観測!

まとめ

電子と解離イオンの
同時計測

DFT計算

エタノール分子のHOMO-1からの
トンネルイオン化の分子座標系角度分布

レーザー電場による分子軌道の変形の実証

超高速のMO変形 (レーザー電場周期: ~ 2.7 fs)

レーザーによる分子内電子の直接制御の可能性
(新しい分子制御の開発)

Thank you for your attention !

