

電子および解離イオンの相関実験による HCl 分子の トンネルイオン化確率の角度分布測定

(¹原子力機構東海, ²National Research Council of Canada, ³Univ. Waterloo)

○赤木 浩^{1,2}, A. Staudte², A. Shiner², F. Turner³, D.M. Villeneuve², M.Yu. Ivanov, P.B. Corkum²

【序】 トンネルイオン化確率の分子座標系角度分布の測定は、分子のさまざまな方向に光電場を掛けておいて、そのトンネル確率を測ることに相当する。これは丁度、固体サンプル表面に対し、さまざまな部分に静電場を掛けておいて、そのトンネル確率を測定する、走査型トンネル顕微鏡 (STM) に非常に良く似た手法であると言える。STM では固体表面の電子軌道の形状に関する情報が得られることが分かっている。一方、分子に対するトンネルイオン化確率の角度分布測定では、STM と同様に、分子軌道の形状に関する詳細な情報が得られるのではないかと考えられる。事実、 N_2 、 O_2 などの対称直線分子に対して、レーザー光による分子配列制御を利用することでトンネルイオン化の分子配列依存性が測定されており、電子が放出される HOMO の形状を直接的に反映したものとなることが示されている [1]。しかし、非対称直線分子の“頭”と“お尻”を区別した、分子配向依存性の測定例は過去に無い。これは、非対称直線分子の分子配向制御が困難なことが原因である。そのため、分子配向に対する依存性が本当に存在するのかどうかは明確ではなかった。

本研究では、分子配向制御を利用せず、超短パルスレーザーを照射して生成する電子と解離イオンを同時計測することで、非対称直線分子の配向依存性を測定した (Fig. 1)。直線偏光光では分子配向が揃う効果が生じてしまい、分子配向・配列依存性を導くことは難しいため、円偏光レーザーを利用した。代表的な非対称直線分子である HCl 分子を対象とし、円偏光レーザーを照射して生成する電子の 3 次元運動量を測定することで、その放出方向からトンネルイオン化の起きた方向を決定した。他方、解離イオンの放出方向から、元々の HCl 分子の向きを決定した。

HOMO からのトンネルイオン化で生成した HCl^+ イオンの電子基底 $X^2\Pi$ 状態は、本実験で利用した波長 (800 nm) の光に対して安定である。一方、HOMO-1 からのイオン化で生成する第 1 電子励起 $A^2\Sigma^+$ 状態は、光電場中で $2^2\Sigma^+$ 状態と強く相互作用することにより、bond softening (結合柔化) 過程で H-Cl 結合解離が起きる。本研究では、解離イオンを検出しているため、HOMO-1 からのイオン化を観測していることになる。

【実験方法】 電子およびイオンの 3 次元運動量を同時計測することが可能な実験チャンバーに、He と HCl の混合ガス (5% HCl) を直径 6 μm のピンホールを通して導入した。円偏光レーザー光 (波長 800 nm、パルス幅 50~60 fs、レーザー強度 $1.0\sim 4.0\times 10^{14}$ W/cm^2) を分子ビームに集光して照射し、解離生成する H^+ イオン、 $^{35}\text{Cl}^+$ イオン、および電子を観測した。解離イオンと電子の同時計測イベントに対し、イオンと電子の相対放出角度分布を求め、イオン化確率の分子座標系角度分布を決定した。

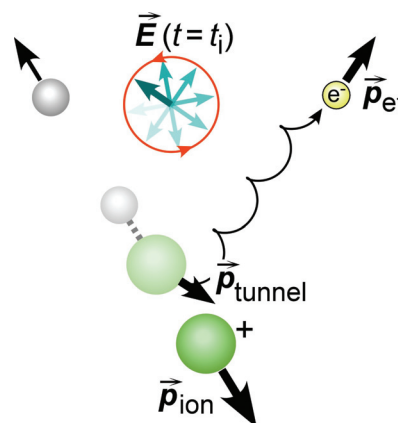


Fig. 1 円偏光を用いたトンネルイオン化の分子配向・配列依存性測定概念図。

【結果と考察】 Bond softening過程によって生成したH⁺イオンおよび³⁵Cl⁺イオンに対して得られたイオン化確率の角度分布をFig. 2(a)および2(b)に示す。まず、2つの解離チャンネルに対して、その分布が良く一致している。これは、測定が非常に精度良く行えている、ということを示している。また、いずれのイオン生成チャンネルに対しても、イオン化は主に分子軸方向に、特にH原子側から起きている。また、分子軸に対して垂直な方向には、イオン化の極小が現れている。

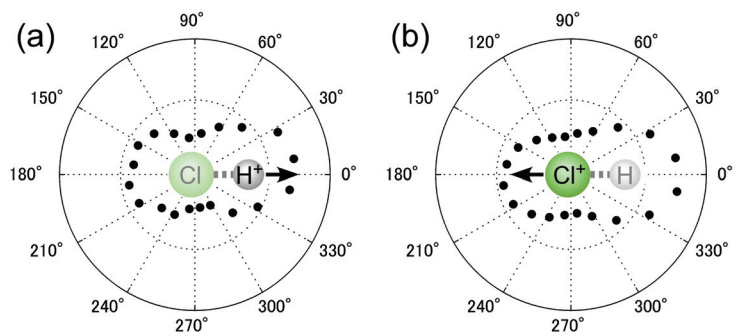


Fig. 2 (a) H⁺イオン (b) ³⁵Cl⁺イオンに対するトンネルイオン化確率の分子座標系角度分布 (レーザー強度: 4.0×10^{14} W/cm²)。

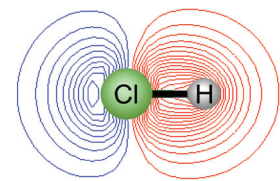


Fig. 3 HCl の HOMO-1。
[CAS(8,5)SCF/TZV+pol]

これらの特徴は、HOMO-1 (Fig. 3) の形状にも見られる。HOMO-1も分子軸方向に広がっており、特にH原子側にその広がりが大きい。また、分子軸の垂直方向に分子軌道の節面が通っており、電子密度の極小が存在する。従って、トンネルイオン化確率の角度分布は、イオン化の起きる分子軌道の形状をそのまま反映しているように見える。

また、イオン化確率が、H側の方がCl側からより1.6倍ほど高くなった。このことは、非対称直線分子のトンネルイオン化において分子配向依存性があることを意味している。これまでの一般的なトンネルイオン化理論では分子配向依存性を表すことはできないため、新たな理論の構築が必要となる。非対称分子の持つ双極子モーメントを考慮することで、実験結果の解釈を試みた。双極子モーメントによって、HOMO-1 準位のシュタルクシフト、エネルギー障壁高さ、の2つがイオン化の方向で変化することになり、実効的なイオン化ポテンシャルに分子配向依存性を生じる (Fig. 4)。これらの効果について、永久双極子だけを考慮し、またエネルギー障壁の位置が双極子モーメントの効果で変化しない、の2つの近似を行うことで、次の実効的イオン化ポテンシャルの式を得た。

$$I_p(E_0, \mu_{\text{mol}}) \approx I_p(E_0 = 0) + \frac{\mu_{\text{mol}} E_0}{q_n}$$

この式を用いることで、H側およびCl側からのイオン化に対し、実効的イオン化ポテンシャルを、15.82 および16.71 eVと算出した (レーザー強度 1×10^{14} W/cm²)。すなわち、双極子モーメントを考慮すれば、H側からのイオン化の促進を説明することが出来ることが分かった。

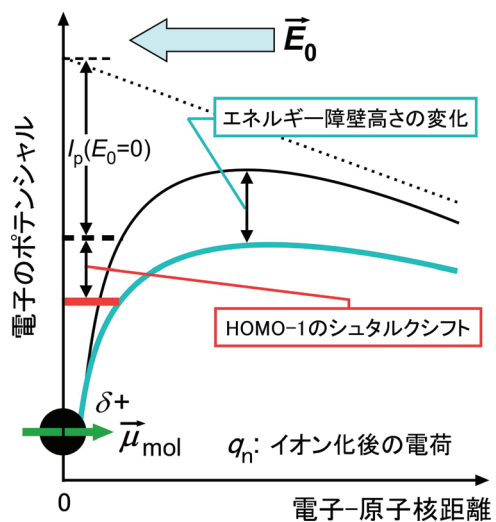


Fig. 4 . 双極子モーメントを考慮した場合の実効的イオン化ポテンシャル。

【参考文献】

[1] D. Pavičić, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, and D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007).