

4A15 レーザー場強度に依存した NO のイオン化チャネルの変化：
非断熱状態遷移ダイナミクスの観点から

(分子研¹, 総研大²) ○安池 智一^{1,2}, 松田 晃孝¹, 菱川 明栄^{1,2}

【序】強レーザー場中の分子のイオン化確率はレーザー偏光方向と分子軸のなす角 ϕ によって大きく変化し [1], その依存性は MO-ADK 理論 [2] によって最外殻軌道の形状に基づいて解釈することができる. 我々の実験で得られたレーザー場強度 1.13×10^{14} W/cm² の強レーザー場下で生じる N⁺ フラグメントの運動量画像 [図 1(a)] が $\phi = 45^\circ$ で極大を示すことは, NO の最外殻軌道が π 対称性であることとよく対応する. MO-ADK 理論によれば, レーザー場強度のさらなる増加に伴ってイオン化確率はすべての ϕ について 100 % となり等方的なイオン分布を与えると予想されるが, 我々の実験によれば, レーザー場強度の増加に伴って $\phi = 0^\circ$ 方向の成分が強く現れるようになる [図 1(b)-(d)]. 運動量画像の解析から, $\phi = 0^\circ$ の成分は中性の励起状態を経由した比較的長い核間

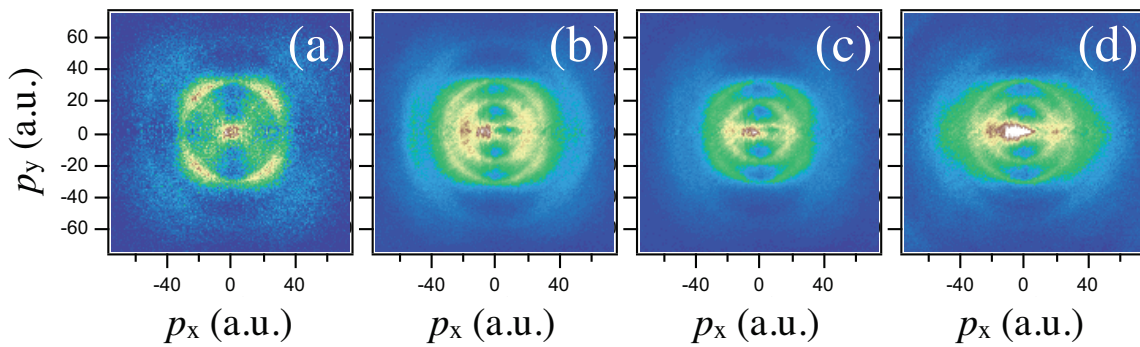


図 1. N⁺ フラグメントの運動量画像のレーザー場強度依存性 (レーザー偏光は横軸に平行).
レーザー場強度は (a) 1.13×10^{14} , (b) 3.55×10^{14} , (c) 4.19×10^{14} , (d) 6.45×10^{14} [W/cm²].

距離で起こるイオン化, それに引き続いて起こる解離によって生じたものであると解釈できる [3]. 本研究では, 強レーザー場下で起こる NO 分子の中性電子状態内の非断熱ポピュレーション移動ダイナミクスの解析によって, 中性励起状態の関与を理論的に検討する.

【時間依存断熱状態間の非断熱遷移】河野らの時間依存断熱状態の手法 [4] に従って, 強レーザー場下で起こる NO 分子の中性電子状態間の非断熱遷移を追跡した. この手法における各時刻での断熱状態は, 静電場下の分子ハミルトニアンによって定義され, 静電場 F が断熱パラメータとなる. 本研究では, Rydberg 軌道を含めた Dunning の DZ 基底関数を用いた静電場下の FOCI 計算により, この断熱状態を決定した. 一電子軌道は配置平均 SCF 法によって求め, 活性空間は原子価軌道 $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$ に $3s, 3p$ Rydberg 軌道を加えた 10 軌道を 7 電子が占有して生じる全配置関数で定義した. 得られた電子状態のエネルギー $E_i(F)$ と遷移モーメント $\mu_{ij}(F)$ の値を用いて, ポピュレーションの時間発展 $|c_i(t)|^2$ は

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{c}(t)}{\partial t} = (\mathbf{\Lambda} - i\hbar\mathbf{\Gamma})\mathbf{c}(t), \quad \Gamma_{ij} = \frac{\mu_{ij}(F(t))}{E_i(F(t)) - E_j(F(t))} \frac{dF(t)}{dt}, \quad \Lambda_{ij} = E_i(F(t))\delta_{ij} \quad (1)$$

を解くことによって求めることができる. $F(t)$ は実験で用いられたレーザーパルスを模して中心波長 800nm, 幅 9fs の時間振動電場を仮定した. 原子核は平衡構造に固定し, イオン化の効果は考慮していない.

【 F で定義された断熱状態における交差および擬交差】今回用いた手法において、レーザー場によるポピュレーション移動は F の時間変動に誘起される非断熱遷移として表現される。非断熱遷移の起こる F の領域はしばしば擬交差付近に局在するため、ポピュレーション移動の起こりやすさは、断熱エネルギー曲線のふるまいから見当をつけることができる。図2(a),(b)はそれぞれ、 $\phi = 0^\circ, 45^\circ$ に対する断熱状態のエネルギーの F 依存性である。 $F = 0$ a.u. で X, B, C 状態は $^2\Pi$, A, D 状態は $^2\Sigma$ の対称性を持つ。 $F = \pm 0.1$ a.u. 付近で X 状態と A 状態のエネルギーが接近するが、対称性から $\phi = 0^\circ$ の場合は交差、 $\phi = 45^\circ$ では擬交差となる。つまり、 $|F|$ が最大で 0.1 a.u. 程度のレーザー場のもとでは、 $\phi = 45^\circ$ の場合には A 状態への励起が顕著であることが予想され、これは MO-ADK の予測、過去の実験とも対応する。一方で、 $F = \pm 0.2$ a.u. 付近には $\phi = 0^\circ$ の場合にのみ、赤い丸で示された X 状態と C 状態の間での擬交差が存在する。このことから、レーザー場強度を増した際には、 $\phi = 0^\circ$ で C 状態へのポピュレーション移動が顕著となることが予想される。

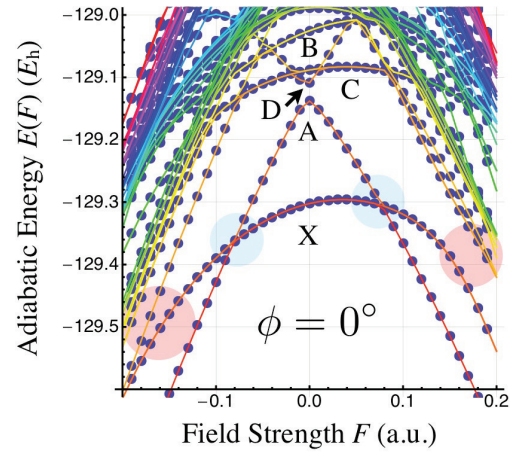


図 2a. 静電場下の断熱エネルギー曲線 ($\phi = 0^\circ$)

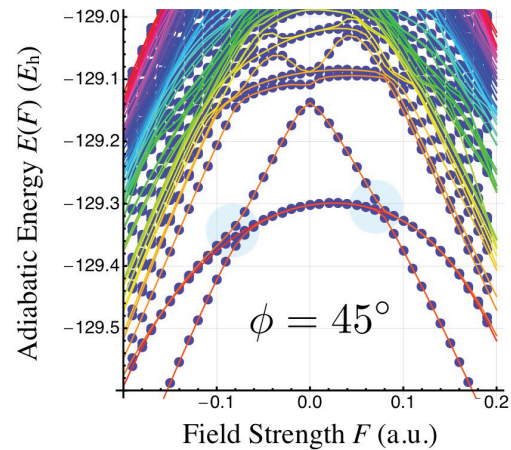


図 2b. 静電場下の断熱エネルギー曲線 ($\phi = 45^\circ$)

【 ϕ に依存した基底状態の減少】実際に (1) 式を数値的に解いた結果、レーザー場強度 I が $10^{13.5} \text{ W/cm}^2$ を越えると非共鳴レーザーによっても実励起が起こり、さらに $10^{14.5}$ から 10^{15} へとレーザー場強度が増加するに伴って、上記の予想通り、支配的な遷移が $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ から $X^2\Pi \rightarrow C^2\Pi$ へと変化することが明らかとなった。図3は基底状態ポピュレーションの減少の ϕ 分布のレーザー場強度依存性を示したものであるが、図1とよく相関していることが見て取れる。このことは、強レーザー場下の NO のイオン化が、基底電子状態の最外殻電子の電場イオン化のみならず、中性励起状態からの電場イオン化を経て起こることを示唆すると考えられる。

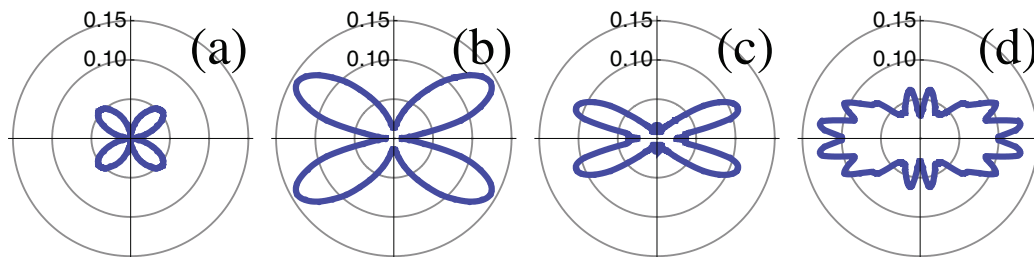


図 3. 基底状態のポピュレーション減少の ϕ 依存性

レーザー場強度は (a) 3.16×10^{14} , (b) 5.01×10^{14} , (c) 1.00×10^{15} , (d) 1.41×10^{15} [W/cm^2].

【参考文献】 [1] D. Pavičić et. al., PRL **98** (2007) 243001. [2] X.M. Tong et. al., PRA **66** (2002) 033402. [3] 松田ら, 1P37, 第 22 回化学反応討論会 [4] H. Kono et. al, CP **304** (2004) 203.