

3A06

励起状態 NO の解離性イオン化過程におけるフラグメント空間異方性：
軌道対称性の効果

(名大院・理) 遠藤 友随、伏谷 瑞穂、松田 晃孝、菱川 明栄

Fragment anisotropy of dissociative ionization of electronically excited NO :
Effects of molecular orbital symmetry

(Nagoya Univ.) Tomoyuki Endo, Mizuho Fushitani, Akitaka Matsuda, Akiyoshi Hishikawa

【序】近年、反応過程における電子ダイナミクスを分子内の電子空間分布の変化として直接捉える試みとして、高次高調波発生 [1] やクーロン爆発 [2] などの強レーザー場中でのトンネルイオン化による現象を利用したアプローチが提案されている。トンネルイオン化の速度は、レーザー偏光方向に対する電子軌道の形状によって決定付けられるため、高調波のスペクトルや生成したフラグメントイオンの異方性から電子軌道の形状を復元することができる。これまでフラグメント異方性を利用した電子軌道の可視化は電子基底状態の分子を対象として進められ、最高被占有軌道 (HOMO) の情報が得られることが示されている[2, 3]。この手法を反応追跡に適用するためには、軌道対称性の変化がどのように空間異方性に反映されるかを明らかにすることが必要である。そこで本研究では、HOMO に π 対称性、最低空軌道 (LUMO) に σ 対称性を持つ NO 分子 (図 1(a)) に着目し、極短パルス強レーザー場 (8 fs, 1.5×10^{14} W/cm²) における解離性イオン化過程によって生成したフラグメントの異方性が電子励起によってどのように変化するかを調べた。

【実験】チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力を用いて、(1) NO A²Σ⁺-X²Π 遷移の (0,0) バンドを励起するためのフェムト秒 UV パルス (波長 226 nm), (2) 数サイクル強レーザーパルス (パルス幅 8 fs, 波長 800 nm) を発生させた。これら 2 つのレーザーを、それぞれポンプ光およびプローブ光として NO 分子に集光した。時間遅延は 150 ps とした。解離性イオン化過程, NO → NO⁺ + e⁻ → N⁺ + O + e⁻, によって生成した N⁺ フラグメントイオンの三次元運動量 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は位置敏感型粒子検出器で測定した。励起状態のみに由来する運動量画像を得るために、光学チョッパーを用いてポンプ光を 1 パルスおきにブロックし、その差分を積算した。また、MO-ADK 理論 [4] に基づいてトンネルイオン化レートを分子軸とレーザー偏光方向のなす角の関数として計算した。計算に必要な 2π, 6σ 軌道関数 (基底関数 6-31G*) は GAMESS パッケージによって求めた。

【結果と考察】レーザー場強度 1.5×10^{14} W/cm² によって生成した N⁺ フラグメントイオンの運動量画像を図 1(b) に示す。基底状態 (X²Π) からの解離性イオン化によって生成したフラグメントイオンは、2π 軌道の π 対称性を反映し、45° 方向に強い異方性を持つことがわかる。これに対して、励起状態 (A²Σ⁺) からの解離性イオン化では、平衡核間距離の変化を反映して、基底状態の場合とは異なる運動量分布が観測され、0° 方向に弱い異方性を示すことが明らかとなった。これは A²Σ⁺ 状態の最外殻軌道 (6σ) の σ 対称性を反映していると考え

えられ、実際に MO-ADK 理論に基づいて計算したトンネルイオン化レートの角度分布とよい一致を示している (図 1(c))。これらの結果から、NO 分子の電子軌道の対称性が、数サイクル強レーザーパルスによって生成するフラグメントイオンの空間異方性に反映されることが示された。

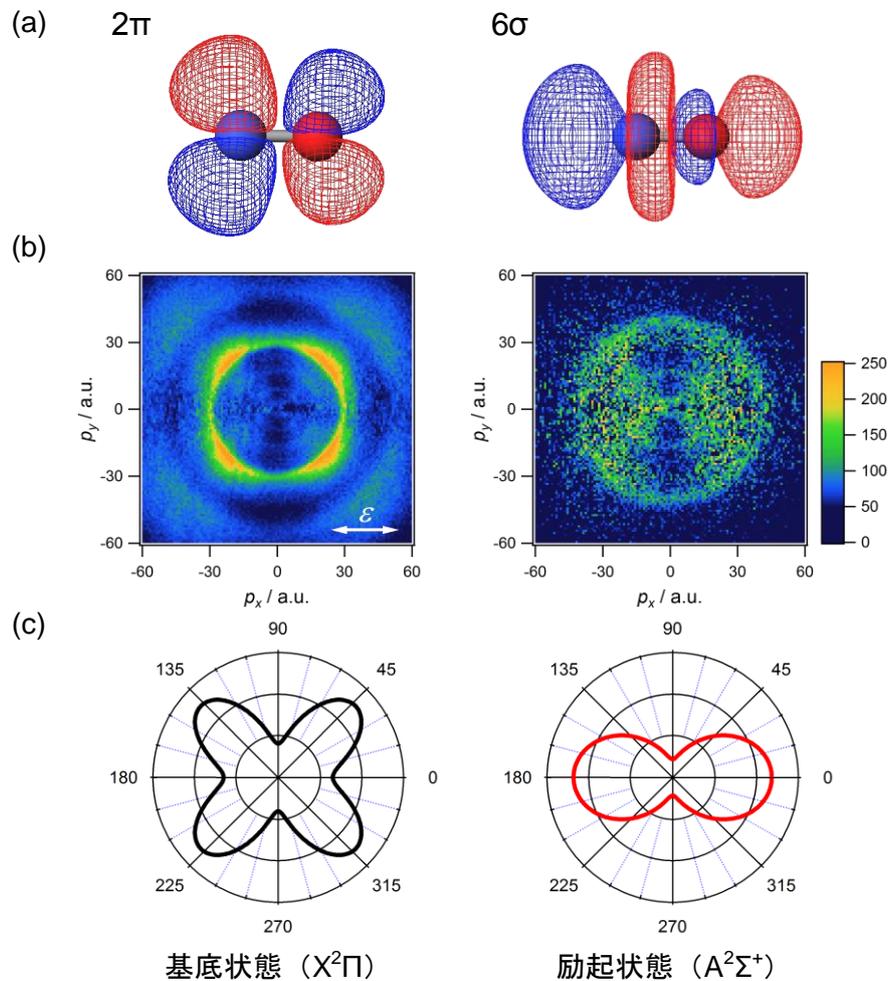


図 1. 基底状態 (左) および励起状態 (右) の NO の (a) 電子軌道形状, (b) 強レーザー場 ($1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 中、解離性イオン化によって生成した N^+ フラグメントイオンの運動量画像 (ϵ はレーザー偏光方向), (c) MO-ADK 理論によるトンネルイオン化レートの極表示。

【参考文献】

- [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [2] A. S. Alnaser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 113003 (2004).
- [3] 安池ら, 4P15, 第3回分子科学討論会 (2009).
- [4] X.M. Tong *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002).