

外場中における電子-原子核系に対する量子古典結合動力学の理論：
強レーザー場による電子動力学と化学反応の制御：
Force matrix dynamics 法の適用に向けて

(東大院総合文化) ○米原 丈博・高塚和夫

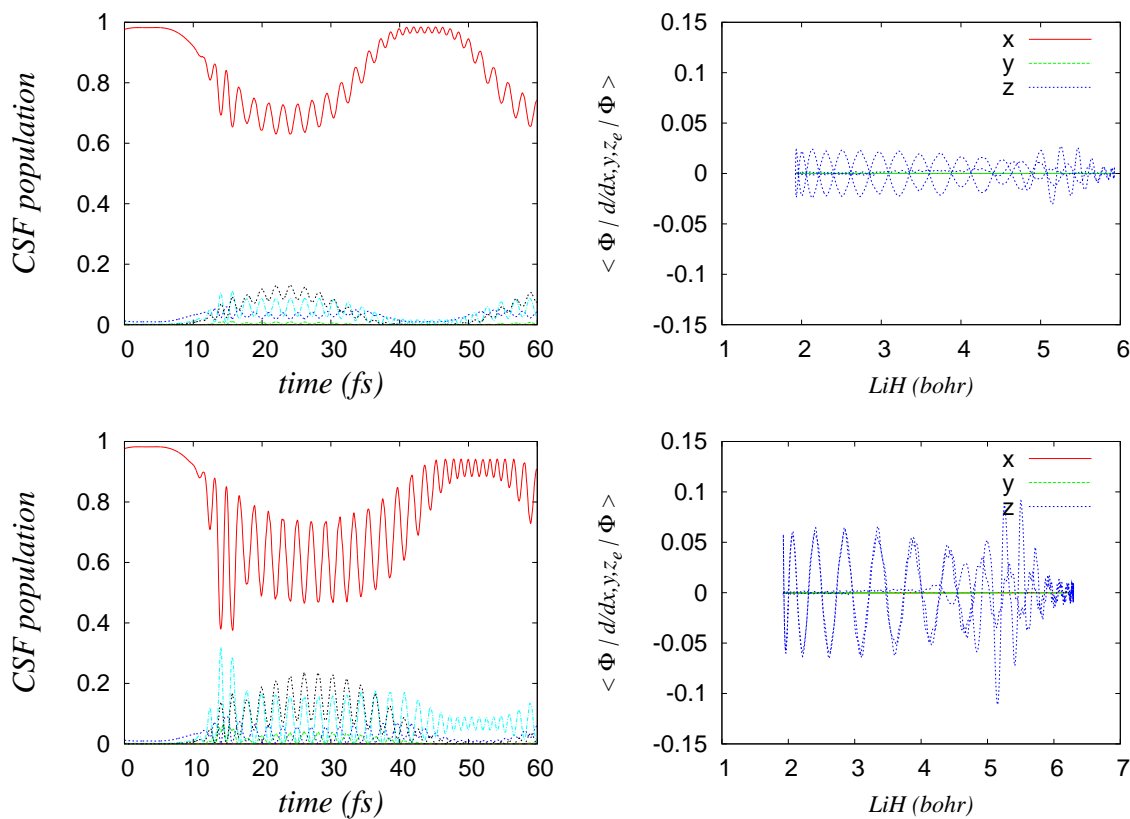
[序]

短パルス整形技術の急速な発展に伴い、アト秒時間スケールでの動力学の実時間計測が可能になりつつある。これは電子状態制御を通じた化学動力学の基礎研究に繋がる。フェムト秒オーダーでの核の動力学を越え、アト秒オーダーの電子動力学の追跡を通じて化学動力学の基礎的理解を得るためには、これまでに増して理論化学による予測、解釈が求められている。一般に強レーザー場により電子状態は大きく揺籃され、また極短パルス光は動力学の実際の時間スケールに沿う情報を含むスペクトルを生み出す。実験では今までにない新しい超高速化学動力学が調べられつつある。我々は、電子動力学とレーザー場の結合を化学反応動力学と結び付けて記述する為の理論的方法論を開発している。電子状態変化が主要な役割を担う化学反応動力学では、要所で非断熱電子遷移が重要になる。そこでは原子核が単一断熱面上を走る **Born-Oppenheimer** 描像を超えた扱いは必要となる。こうした背景を踏まえ、量子古典混合法の枠組で、強レーザー場中での電子核結合動力学を扱う。

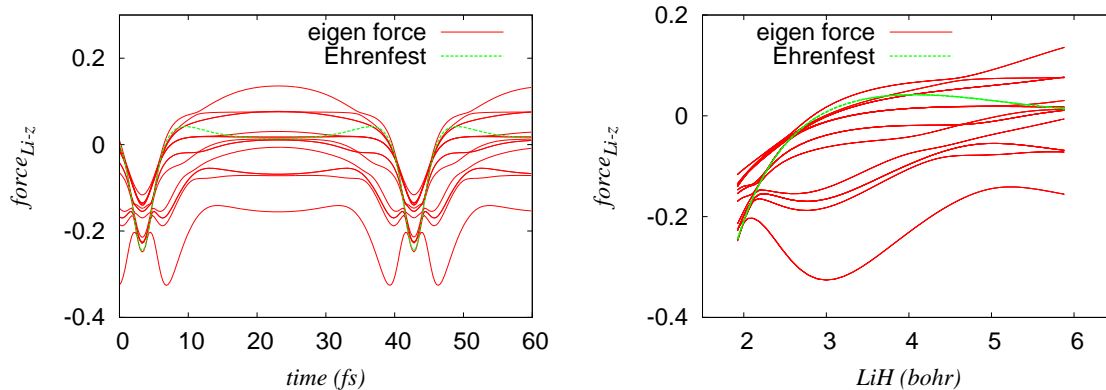
[本論]

我々は、外場ベクトルポテンシャル中における電子・原子核結合動力学を記述する為の量子古典混合ハミルトニアンを構築した。これは、電子状態に関する平均ポテンシャル描像、複数の電子状態間の分岐・合流を含む核の古典動力学の自然な拡張と位置付けられる **force matrix dynamics** 描像いずれにも対応可能であり、このハミルトニアン演算子から正準方程式、時間依存変分原理に基づき、結合動力学を記述する上で同時に解かれるべき電子、原子核の運動方程式が統一的に導出される。強いレーザー場を用いた電子動力学の制御を通じ化学反応動力学を操作することを最終的な目的とする。電子動力学を記述するための電子状態基底は、分子軌道法等の電子状態計算により求められる。当理論の特徴の一つは、強度、周波数、分極方向に任意の時間依存性を持つ一般の外場ベクトルポテンシャルを扱うことができる点にある。核の動力学については、通常平均ポテンシャル場動力学と比べ、本研究で提示される修正平均ポテンシャルに従う動力学では原子核座標微分結合に帰因する付加項が現れる。また、我々は、呈示するハミルトニアン中での外場項の一般形を示し、それと双極子近似との関係を示す。特に、電子波動関数に関するゲージ変換を通じた、**velocity form** と **length form** の関係が議論される。

- LiH に対する、外場下での修正平均ポテンシャル場動力学による計算結果。分子軸方向に印加した外場強度を大きくしていった場合の **configuration state function (CSF)** 占有率の比較及び、双極子速度モーメントの時間変化の図。下に向かって外場の強度は大きい。左図で横軸は時間、縦軸は **CSF** 占有数、右図で横軸は核間距離、縦軸は双極子速度モーメント。レーザー場により電子占有率が干渉的に変化し、新たな電子動力学が誘導されることを直感的に見て取ることができる。また、外場の強度を変えることで、電子応答位相に顕著な違いを起こすことができている。



- 修正平均ポテンシャル場動力学で得た古典軌道上で計算した **Force matrix** 固有値の図を載せる。横軸は、左図においては時間、右図では核間距離である。比較の為に、各図において修正平均ポテンシャル場に対応する力を併せてプロットした。



詳細については、当日発表する。