

多電子系の断熱・非断熱応答の自然軌道解析

(東北大院理¹, 東大院理², 大阪府立大院理³)○河野 裕彦¹, 加藤 毅², 小山田 隆行¹, 小関 史朗³

【序】高強度近赤外光を原子・分子に照射すると、イオン化のエネルギー閾値を超えてもさらに光子を吸収して電子を放出する越閾イオン化と呼ばれる現象が起こる。また、イオン化によって放出された電子がレーザー電場で揺さぶられ親イオンに再接近する際に発生する軟X線領域の高次高調波を利用すると 100 アト秒以下のパルス幅を持つ光を作り出すことができる。これは電子の運動を捕らえることができる時代が近づきつつあることを意味している。

時間に依存した外場と分子との非摂動論的相互作用が引き起こす動力学過程の理論的記述は、分子分光のみならず化学反応などを理解する上でも極めて有用である。電磁場と電子との1体の相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーは、多電子間のエネルギー交換を経て、振動などの自由度に流れていく。このような1体の相互作用から多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかには、電子間の相互作用、つまり、電子相関が深く関わっていると考えられる。最近、近赤外レーザーによるイオン化において、一つの電子が連続的に多光子を吸収してイオン化するか、多くの電子がエネルギーを交換しながらイオン化するかを直線偏光と円偏光を使って区別する実験が報告され[1]、理論面からもこのような多電子間のエネルギー交換を定量化する必要がある。

【Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法の開発】本研究では、多電子系ダイナミクスを評価するために、時間 t に依存する Slater 行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ で展開された多配置波動関数 $\Phi(t)$ を用いた[2]。

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

ここで、 $C_I(t)$ は配置間相互作用係数であり、Slater 行列式のなかの分子軌道 $\{\phi_k(t)\}$ も時間とともに変化させる (M は配置の数)。 $\{\phi_k(t)\}$ に対しては、イオン化の連続状態を記述できるようにグリッド基底を採用した。(1)式を Dirac-Frenkel の時間依存の変分原理に代入すると、 $\{C_I(t)\}$ と $\{\phi_k(t)\}$ が従う運動方程式が求まる。この MCTDHF 法では、 $\{\phi_k(t)\}$ も時間発展させるので、少ない電子配置で多電子系の時間発展を効率的に近似できる。

【高強度近赤外パルスと分子の相互作用】パルスとの相互作用が始まってから 1 周期後の H_2 分子の波動関数を図 1 に示す。電子は主に分子軸と平行な z 軸に沿って大振幅の往復運動をするが (偏光面に垂直な ρ 方向にも広がっている)、最も空間的に広がってイオン化が進んでいるのは $2\sigma_g$ 軌道であり、最も大きい占有数を持つ $1\sigma_g$ がこれに続いている。これら 2 つの σ 軌道の連続状態成分がイオン化に大

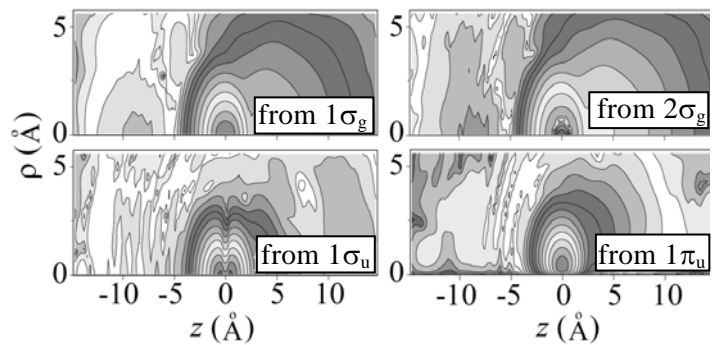


図 1 ピーク強度 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長 760 nm の光と相互作用している H_2 の主要な 4 つの自然軌道 (絶対値の対数表示) の時刻 $t=2.5 \text{ fs}$ でのスナップショット。9 つの分子軌道からなる全電子配置を考慮した計算結果である ($M=81$)。 z が分子軸 (偏光方向) に平行な電子座標であり、 $z=0$ の近傍部分はプロトン付近に束縛された電子の高い密度を表す。

大きく寄与していると考えられる。分子軸と平行な偏光では、 $1\pi_g$ や $1\pi_u$ などの π 軌道からのイオン化確率は軌道の各 lobe からのイオン化の波の間の相殺的干渉のために小さく、分子軌道の“個性”がその電子ダイナミクスに強く反映している。本 MCTDHF 法によって、束縛状態とイオン化を記述する連続状態とを同等に扱うことが可能となった。

【エネルギー変化の自然軌道解析】多配置波動関数 $\Phi(t)$ から得られる各時刻での自然軌道 $\phi_j(t)$ に対しては、レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ からの1体相互作用で直接得られるエネルギー $S_j(t)$ をユニークに定義できる。

$$S_j(t) = \int_0^t \mathcal{E}(t') \cdot d\mu_j(t') / dt' \quad (2)$$

μ_j は ϕ_j の双極子モーメントである。一方、自然軌道が持つエネルギー $\{\varepsilon_j(t)\}$ を考えることもできる。エネルギー保存より、 $\{\varepsilon_j(t)\}$ に全エネルギー $E(t)$ の分割要素であることを課す。

$$E(t) = \sum_j^{N_0} w_j(t) \varepsilon_j(t) \quad (3)$$

ここで、 $w_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数、 N_0 は軌道の数である。式(3)を満たす $\{\varepsilon_j(t)\}$ を求めるため、次式のような $E(t)$ の分割を考える。

$$E(t) = \langle \Phi(t) | \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle$$

$$= \sum_I^M |C_I(t)|^2 \left[\langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_I(t) \rangle + C_I(t)^{-1} \sum_{I'(\neq I)}^M C_{I'}(t) \langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_{I'}(t) \rangle \right] \quad (4)$$

第1項は各 $\phi_j(t)$ に対する平均場近似エネルギー $\bar{\varepsilon}_j(t)$ の和で、第2項は軌道間の対相関エネルギーの和で表される。したがって、 $\phi_i(t)$ と $\phi_j(t)$ の対相関エネルギーを $\varepsilon_{ij}(t)$ とすると

$$\varepsilon_j(t) = \bar{\varepsilon}_j(t) + \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij}(t) / 2$$

と表せる ($\bar{\varepsilon}_j(t)$ と $\varepsilon_{ij}(t)$ は $w_j(t)$ で規格化)。 $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t)$ と $S_j(t)$ を用いて自然軌道の $\mathcal{E}(t)$ に対する応答を分類できる。図2は3つの自然軌道 $1\sigma_g$ 、 $2\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ の $S_j(t)$ と $\Delta\varepsilon_j(t)$ を示している。 $1\sigma_g$ と $1\pi_u$ では、これらの量は $\mathcal{E}(t)$ に対して断熱的に変化するが、 $2\sigma_g$ では、 $t=3$ fs 以降非断熱的に変化する。 $2\sigma_g$ では、電子間エネルギー交換によって $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ となっており、エネルギーの変動の大きい「アクセプター軌道」が強レーザー場中での分子のイオン化に大きく寄与することがわかった。討論会では、 N_2 の TDHF や MCTDHF の結果についても報告する。

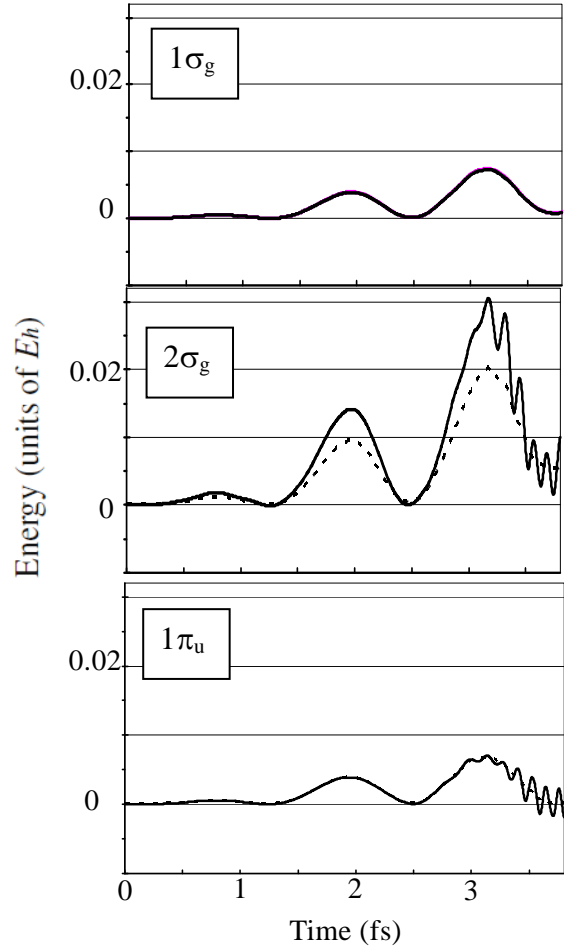


図2 ピーク強度 10^{14} W/cm²、波長 760 nm の光と相互作用する H₂ の自然軌道 $\phi_j(t)$ に外場より入ったエネルギー $S_j(t)$ (破線) と $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t)$ (実線)。 $1\sigma_g$ と $1\pi_u$ の場合、両者はほとんど重なる。