

レーザー場誘起の多電子ダイナミクスにおける 自然軌道のエネルギー交換

(¹ 東北大院理, ² 東大院理, ³ 大阪府大院理)

○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し、軟X線領域の高次高調波を発生する。現在では、この広いスペクトルを持つ高次高調波を利用して100 アト秒以下のパルス幅を持つ光が作り出されている。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中の電子との非摂動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。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あるいは軌道間のエネルギー交換を定量化する手法の開発が必要とされている。

【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。

【高強度近赤外光による分子のイオン化】ピーク強度 10^{14} W/cm² 程度の近赤外光と相互作用するH₂分子のイオン化を調べた。9つの分子軌道を考慮して、81個のSlater行列式の時間発展を求めた。偏光軸が分子軸 z と平行な場合、 z 軸に沿って大振幅の往復運動をするが(偏光面に垂直な方向にも広がっている)、最も空間的に広がる自然軌道は $2\sigma_g$ 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。係数 $C_I(t)$ の大きさも考慮すると、 $1\sigma_g$ の連続状態成分がイオン化に最も大きく寄与していた。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。

【自然軌道間のエネルギー交換】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。

次に、電磁場と電子との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を定量化する。(1)式を使うと、外場と相互作用する系の全エネルギー $E(t)$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E(t) &= \langle \Phi(t) | \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle \\ &= \sum_I^M |C_I(t)|^2 \left[\langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_I(t) \rangle \right. \\ &\quad \left. + C_I(t)^{-1} \sum_{I'(\neq I)}^M C_{I'}(t) \langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_{I'}(t) \rangle \right] \quad (3) \end{aligned}$$

第1項は各軌道に対する平均場近似エネルギーの和で、第2項は軌道間の対相関エネルギーの和で表されるので、 $E(t)$ を「電子相関エネルギーを含んだ瞬間的な自然軌道 $\phi_j(t)$ の時間依存化学ポテンシャル $\varepsilon_j(t)$ 」に次のように分割できる[3]。

$$E(t) = \sum_j^{No} w_j(t) \varepsilon_j(t) \quad (4)$$

ここで、 $w_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数、 No は軌道の数である。図1に示されているように、 $\varepsilon_j(t)$ と $S_j(t)$ を比較することによって軌道間のエネルギーの交換を解析できる。近赤外光によるイオン化では、 $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ を満たすアクセプタ軌道（例えば、 H_2 では、図1に示されている $2\sigma_g$ 軌道）に分類される軌道が分子のイオン化において重要であることがわかった。 $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ を生み出す他軌道とのエネルギーの交換は電子相関、つまり、(3)式第2項による。

[1] I.V. Hertel et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023003 (2009).

[2] T. Kato and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **128**, 184102 (2008).

[3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys.* **366**, 46 (2009).

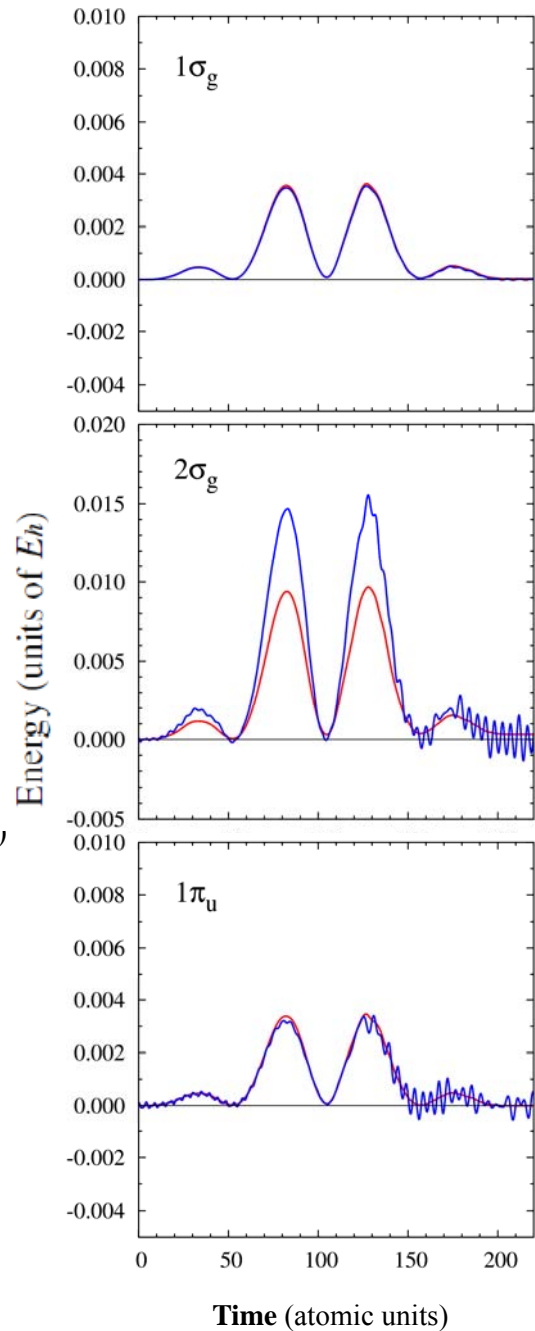


図1 ピーク強度 10^{14} W/cm^2 、波長 760 nm の2サイクルパルスから H_2 の自然軌道 $\phi_j(t)$ に入ったエネルギー $S_j(t)$ (赤線) と $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t) = \varepsilon_j(t) - \varepsilon_j(0)$ (青線)。時間の原子単位は 0.024 fs 。 $1\sigma_g$ の場合、両者はほとんど重なり、他の軌道とのエネルギー交換が小さい。