

## 3E02 電子ダイナミクスにおける断熱・非断熱経路の 電子配置・分子軌道エネルギー解析

(東北大院理<sup>1</sup>, 横浜市大院生命ナノ<sup>2</sup>, 東大院理<sup>3</sup>, 大阪府大院理<sup>4</sup>) 河野 裕彦<sup>1</sup>,  
小山田 隆行<sup>1</sup>, 大村 周<sup>1</sup>, 加藤 毅<sup>3</sup>, 小関 史朗<sup>4</sup>, 菅野 学<sup>1</sup>

Energy Analysis of Time-dependent Electron Configurations and Molecular  
Orbitals in Adiabatic and Nonadiabatic Electron Dynamics

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Yokohama City Univ.<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>, Osaka Prefecture Univ.<sup>4</sup>)  
Hirohiko Kono<sup>1</sup>, Takayuki Oyamada<sup>2</sup>, Shu Ohmura<sup>1</sup>, Tsuyoshi Kato<sup>3</sup>, Shiro Koseki<sup>4</sup>,  
Manabu Kanno<sup>1</sup>

【序】時間に依存したレーザー光などの外場と分子中の電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における電子のアト秒スケールの実時間運動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り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。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区別する実験が報告され[1]、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。本研究では、電子ダイナミクスを支配する要因を明らかにするため、電子配置や自然軌道に対して化学ポテンシャルなどを提案し、強い近赤外光と相互作用するH<sub>2</sub>やLiHに適用した結果について報告する。

【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る( $M$ は配置の数)。Slater行列式のなかの分子軌道 $\{\phi_k(t)\}$ は、イオン化の連続状態を記述できるように空間の格子点上の振幅(グリッド基底)で表現した。(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。

【電子配置の特性エネルギー】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。

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

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

和である。ある瞬間の決まった軌道に対する各電子配置  $\{\Phi_i(t)\}$  のエネルギーを  $E_i(t) \equiv \partial E(t) / \partial |C_i(t)|^2$  で定義すると、 $E(t)$  は次式のように  $\{E_i(t)\}$  の和で与えられる。

$$E(t) = \sum_i^M |C_i|^2 E_i(t) \quad (3)$$

この定義を使えば、配置間のエネルギー交換を定量化できる。また、電子ダイナミクスを外場に対して断熱か非断熱かに分類できる。つまり、すべての  $\{E_i(t)\}$  が同じ値  $E(t)$  をとる場合、電子状態変化は外場に対して断熱的であり、そうでなければ、非断熱的である。

一方、 $E(t)$  は「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  $\mu_j(t)$ 」にも分割できる[3,4]。

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

ここで、 $No$  は軌道の数、 $w_j(t)$  は  $\phi_j(t)$  の占有数で、 $\mu_j(t) \equiv \partial E(t) / \partial w_j(t)$  である。 $No=M$  の場合、 $\{\mu_j(t)\}$  は  $\{E_i(t)\}$  を使ってユニークに求まる。また、 $\phi_j(t)$  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  $S_j(t)$  を定義できる ( $\mathbf{d}_j$  は  $\phi_j$  の双極子モーメント) [3]。

$$S_j(t) = \int_0^t dt' \mathcal{E}(t') \cdot \mathbf{d}[\mathbf{d}_j(t')] / dt' \quad (5)$$

$E(t) = \sum w_j(t) \mu_j(t)$  であり、軌道間のエネルギー交換が無ければ、 $S_j(t) = \mu_j(t)$  である。

【MCTDHFによる計算結果：高強度近赤外光による分子のイオン化】ピーク強度  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  程度の近赤外光と相互作用する  $\text{H}_2$  分子のイオン化を調べた(核間距離は  $R=1.6 \text{ Bohr}$  に固定)。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。最も空間的に広がる自然軌道は  $2\sigma_g$  軌道である。 $\Delta\mu_j(t) = \mu_j(t) - \mu_j(0)$  で定義される化学ポテンシャルの変化量を使うと、 $\Delta\mu_j(t) > S_j(t)$  を満たすエネルギーアクセプタ軌道(例えば、 $\text{H}_2$  では、 $2\sigma_g$  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。 $\Delta\mu_j(t) > S_j(t)$  を生み出す他軌道とのエネルギーの交換には電子相関の変化、つまり、(2)式の第2項の変化が大きく寄与している。

3つの軌道  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$  を使った  $\text{LiH}$  の例を図1に示す。 $2\sigma$  の誘起双極子  $d_{2\sigma}(t)$  は、光の1.5サイクル以降は電場の変化に対して非断熱的に振る舞っているが、他軌道とのエネルギー交換を反映した化学ポテンシャルの変化  $\Delta\mu_{2\sigma}(t)$  とはきわめて良い相関を示している ( $d_{2\sigma}(t)$  と  $\Delta\mu_{2\sigma}(t)$  は同じ時刻でゼロになる)。各軌道の化学ポテンシャルが非定常過程に対しても定義でき、その変化が自然軌道を占有した電子の動きの指標になっていることが明らかになった。

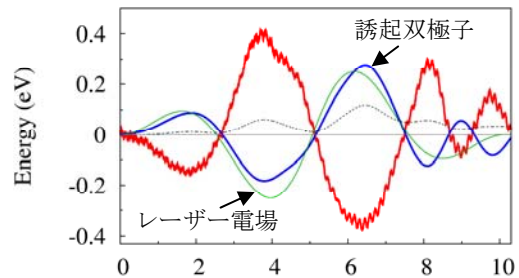


図1 ピーク強度  $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 、波長  $1522 \text{ nm}$  の 2 サイクルパルスと相互作用する  $\text{LiH}$  ( $R=3 \text{ Bohr}$ ) の  $2\sigma$  自然軌道  $\phi_{2\sigma}(t)$  に入ったエネルギー  $S_{2\sigma}(t)$  (点線) と  $\Delta\mu_{2\sigma}(t)$  (赤線)。両者とも双極子エネルギー  $d_{2\sigma}(t) \mathcal{E}(t)$  を基準値として加えている。偏光方向は分子軸に平行で、LiからHに向かう方向を正と定義している。誘起双極子モーメントの最大値は  $0.55 \text{ Debye}$  である。

[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).

[4] T. Kato, T. Oyama, H. Kono, and S. Koseki, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* (2012) in press.