

## 化学ポテンシャルによる多電子ダイナミクス解析: LiH 分子の強レーザー場によるイオン化

(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>) 大村周<sup>1</sup>, 小山田隆行<sup>2</sup>,  
河野裕彦<sup>1</sup>, 加藤毅<sup>3</sup>, 小関史朗<sup>4</sup>

### A Chemical Potential Analysis of Multielectron Dynamics: Intense-Field Induced Ionization of the LiH Molecule

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

【序】 近年のレーザー技術の発達により、高出力(光強度 $\sim 10^{20}$  W/cm<sup>2</sup>)かつ超短(フェムトからアト秒)のレーザーパルスが得られるようになってきた。このようなレーザー光を分子に照射すると、トンネルイオン化や高次高調波発生といった興味深い現象が観測される。最近では、近赤外強レーザー場において HOMO よりも下の軌道からのトンネルイオン化を示す実験報告もなされ注目を集めている[1]。このような非摂動的な電子のダイナミクスを求めるための第一原理計算手法として、我々は多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法を開発してきた[2][3]。さらに詳細な解析のために、非線形、非定常の問題にも適用できる時間依存の化学ポテンシャル $\mu(t)$ などを導入している[4]。H<sub>2</sub>分子の場合、各軌道からのイオン化効率とその軌道の $\mu(t)$ の上昇が相関しており、電子ダイナミクスを理解する上で時間依存の化学ポテンシャルが有用であることが明らかになってきた。本研究では化学ポテンシャルによる解析の応用として内殻を持つ最小系である LiH 分子の強レーザー場に対する応答を計算し、 $\mu(t)$ を用いた解析を行った。

【理論】 MCTDHF 法では、多電子波動関数 $\Phi(t)$ は時間依存分子軌道で構成されるスレーター一行列式 $\Phi_I(t)$ の線形結合

$$\Phi(t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

で表される。ここで $C_I(t)$ は時間依存の展開係数(CI 係数)である。この波動関数に Dirac-Frenkel の時間依存変分原理を適用することによって、軌道関数と CI 係数の両に対する運動方程式が導出される。係数だけでなく軌道の最適化も行うことで、より少ない配置数で電子波束の時間発展を追うことができる。また開発した MCTDHF 法では数値軌道関数を用いるので、束縛状態と連続状態を等価に扱うことができ、イオン化のような大振幅の現象を記述することが可能となっている。この MCTDHF 法を用いて、 $\mu(t)$ を計算した。自然軌道 $j$ の化学ポテンシャル $\mu_j(t)$ は、その軌道の占有数 $w_j(t)$ と全エネルギー $E(t)$ によって $\mu(t) \equiv \partial E / \partial w_j$ と定義され、

$$E(t) = \sum_j w_j(t) \mu_j(t) \quad (2)$$

という関係が成り立つ。この $\mu_j(t)$ を用いて自然軌道ごとのエネルギーの時間変化を定量化することができる。

【結論と考察】 本研究では分子軸  $z$  偏光の 2 サイクル電場 (波長  $\lambda=1520$  nm、最大強度  $I \sim 3.0 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) と相互作用する LiH 分子をとりあげる。1 $\sigma$ 、2 $\sigma$ 、3 $\sigma$  軌道を用い、9 配置考慮した。Li $\rightarrow$ H の方向を電場の正の向きとしている。図 1 は各時刻での系のエネルギー変化と双極子変化を示している。電場が切れた時点で全エネルギーは上昇しており、励起状態の混入がみられる。エネルギーや双極子の変化は初めの約 1.5 サイクルは断熱的だが、徐々に電場に対して非断熱的

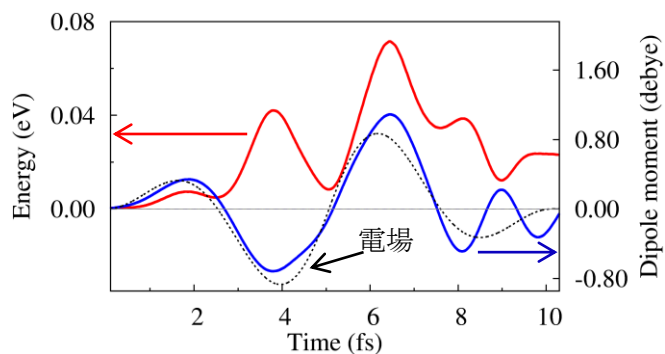


図 1 : トータルエネルギーの変化量(赤線)と誘起双極子変化(青線)、及び用いた電場(破線、arb. unit)

な応答を示すようになる。このようなふるまいをより詳しくみるために(3)式に従って全エネルギーを分解し、軌道ごとの寄与を調べた。その結果、各軌道の双極子モーメントが初めの約 1.5 周期の間、電場に対し断熱的に変化していることがわかった。この様子は各軌道の時間発展のスナップショットでも確認できる。たとえば、2 $\sigma$  軌道のスナップショットをみると (図 2(a)-(c))、分子軌道が電場の変化に応じて左右に振られていることがわかる。このような双極子の変化に対して、2 $\sigma$  軌道の化学ポテンシャルの変化はよい相関を示す。すなわち化学ポテンシャルが、電子相関を伴う電子の動きと対応して変化しており、多電子ダイナミクスを理解する重要なツールとなることがわかった。詳細は当日発表する。

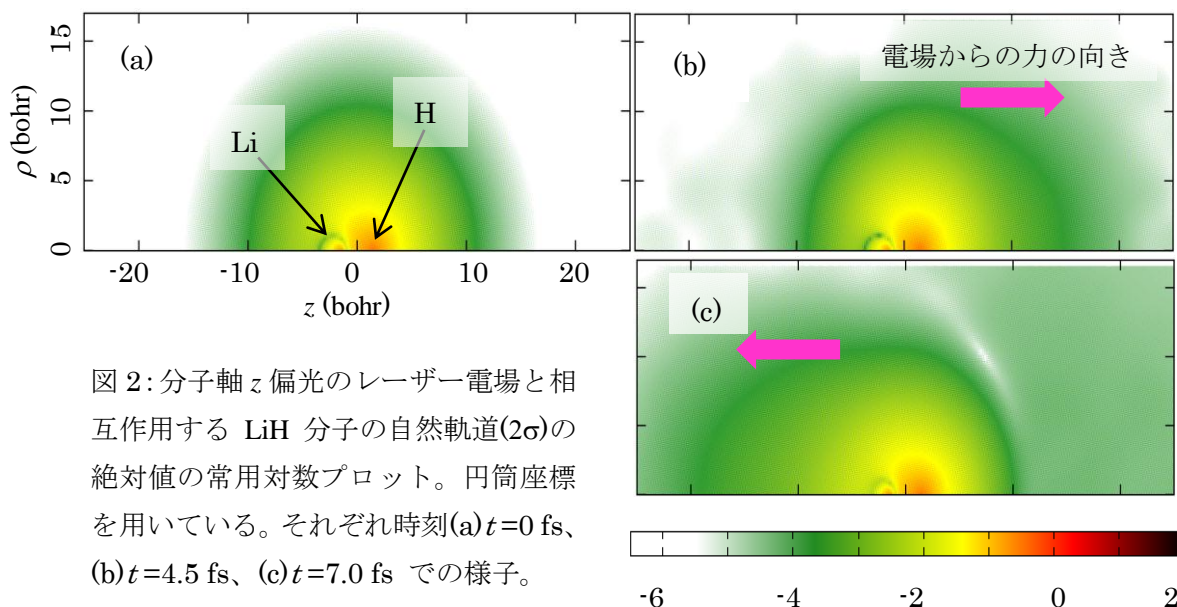


図 2: 分子軸  $z$  偏光のレーザー電場と相互作用する LiH 分子の自然軌道(2 $\sigma$ )の絶対値の常用対数プロット。円筒座標を用いている。それぞれ時刻(a)  $t=0$  fs、(b)  $t=4.5$  fs、(c)  $t=7.0$  fs での様子。

#### 【参照論文】

- [1] H. Akagi et al., Science **325** 1364 (2009).
- [2] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392** 533 (2004).
- [3] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008).
- [4] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009).