

強レーザー場誘起の多電子ダイナミクスと
複数活性分子軌道のエネルギー解析

(東北大院理¹, 横浜市大院生命ナノ², 東大院理³, 大阪府大院理⁴)

○大村周¹, 小山田隆行², 加藤毅³, 河野裕彦¹, 小関史朗⁴

Multielectron dynamics induced by intense laser fields:
Energy analysis of activated molecular orbitals

(Tohoku Univ.¹, Yokohama City Univ.², The Univ. of Tokyo³, Osaka Prefecture Univ.⁴)

○Shu Ohmura¹, Takayuki Oyamada², Tsuyoshi Kato³, Hirohiko Kono¹, Shiro Koseki⁴

【序】 分子が近赤外強レーザー場 ($\lambda \approx 800$ nm, $I > 10^{12}$ W/cm²) にさらされると、トンネルイオン化から再結合過程を経て、基本波の整数倍の振動数を持つ高調波が生成される高次高調波発生 (high-order harmonic generation, HHG) が起こる。HHG スペクトルはイオン化していった電子が属していた分子軌道の情報を反映しており、そこから分子構造[1]や電子ダイナミクス[2]を読み取ることができる。従来 HHG に関する理論研究は、単一軌道からのイオン化のみを考慮する single-active-electron モデルが中心であった。しかし近年になり、強レーザー場において複数の分子軌道からのイオン化が観測され[3]、多電子の相関を考慮した理論解明が求められている。我々は電子相関を考慮した多電子ダイナミクスを求めるために、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[4]を開発してきた。本研究では内殻軌道が多電子ダイナミクスに及ぼす影響を調べるために、内殻を持つ最小系である LiH 分子に MCTDHF 法を適用する。シミュレーションから得られた双極子モーメントを複数の分子軌道が関与する経路に分解し HHG のスペクトルを計算する。さらに、分子軌道のエネルギーを定義することで軌道間のエネルギー交換を定量化し、HHG の複数経路が生じる要因を明らかにする。

【理論】 MCTDHF 法では電子波動関数 $\Phi(t)$ を

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

と展開する。ここで $C_I(t)$ と $\Phi_I(t)$ はそれぞれ電子配置 I の時間依存係数とスレーター行列式である。(1) 式を Dirac-Frenkel の時間依存変分原理に代入すると、係数と分子軌道両方の運動方程式を得ることができる。これにより効率よく系の時間発展を記述することができる。

MCTDHF 法で得られた分子軌道は各時間ステップで 1 次の密度行列を対角化する自然軌道 $|j(t)\rangle, |k(t)\rangle, \dots$ に変換することができる。したがって 1 体の演算子である電気双極子モーメント演算子 \hat{d} の期待値 $d(t)$ は自然軌道ごとに分解することができ、これをさらに初期時刻の自然軌道 $|j(0)\rangle, |k(0)\rangle, \dots$ に射影する。

$$d(t) \approx \sum_j \sum_k \text{Re}[n_j(t) \langle k(0) | \hat{d} | j(t) \rangle \langle j(t) | k(0) \rangle] \quad (2)$$

$n_j(t)$ は $|j(t)\rangle$ の占有数である。(2)式右辺の各項は、 $|k(0)\rangle$ から $|j(t)\rangle$ に遷移し HHG 過程により $|k(0)\rangle$

に戻る $k(0) \rightarrow j(t) \rightarrow k(0)$ という経路を表している. 各項をフーリエ変換すれば経路ごとの HHG スペクトルを求めることができる.

(2)式のような複数経路が生成される原理を調べるために, 自然軌道のエネルギーとして

$$\mu_j(t) \equiv \frac{\partial E(t)}{\partial n_j(t)} \quad (3)$$

で定義される時間依存軌道化学ポテンシャル[5]を導入する. ここで $E(t)$ は全電子エネルギーであり, $\mu_j(t)$ を用いて $E(t) = \sum_j n_j(t) \mu_j(t)$ と表すことができる. 軌道ごとの化学ポテンシャルの時間変化 $\Delta\mu_j(t)$ を比べることで, 軌道間のエネルギー交換を定量化することができる.

【結果と考察】 MCTDHF 法を用いて LiH の近赤外強レーザー場 ($\lambda = 1,522 \text{ nm}$, $I = 3.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) におけるイオン化シミュレーションを行った. 分子軸偏光の 2 サイクル電場を仮定し, 3 軌道 (1σ , 2σ , 3σ) 9 配置 (基底電子配置: $1\sigma^2 2\sigma^2$) を考慮して計算した.

図 1 に全 HHG スペクトルと各経路に分解したスペクトルを示す. これを見ると, 今の場合基底配置の HOMO である 2σ 軌道のみを遷移する $2\sigma \rightarrow 2\sigma \rightarrow 2\sigma$ という経路が主要 (>99%) であることがわかる. 我々の定式化では, 異なる軌道を経由する経路のスペクトルも得ることができる (図には $2\sigma \rightarrow 1\sigma \rightarrow 2\sigma$ のみプロット). 図 2 は $\{\Delta\mu_j(t)\}$ と $E(t)$ の時間変化 $\Delta E(t)$ を表している. $\{\Delta\mu_j(t)\}$ は $\Delta E(t)$ よりも大きく変化しており, 価電子軌道と内殻軌道間でエネルギー交換していることがわかる. 異なる軌道を経由する HHG の経路はこの相互作用に起因していると考えられる.

本研究の MCTDHF 法を用いたシミュレーションと化学ポテンシャルを用いたエネルギー解析により, 電子相関を含んだ多電子ダイナミクス正しい理解へつながることが期待される.

【参考文献】 [1] J. Itatani et al., Nature **432** (2004) 867 [2] H. Niikura et al., Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 093004 [3] A. E. Boguslavskiy et al., Science **335** (2012) 1336 [4] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128** (2008) 184102 [5] T. Kato et. al., Prog. Theor. Phys. Suppl. **196** (2012) 16

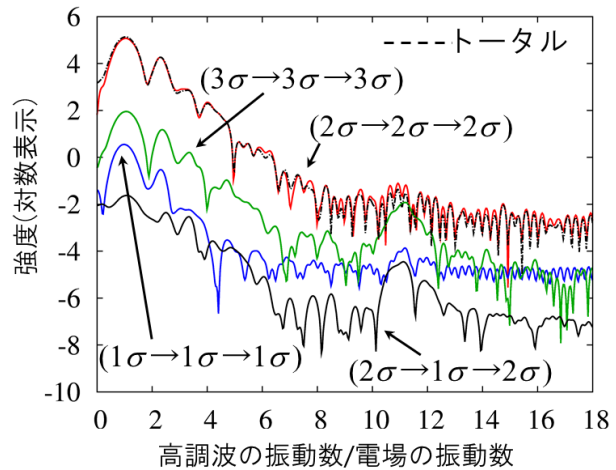


図 1: 複数経路及びトータルの HHG スペクトル. $2\sigma \rightarrow 2\sigma \rightarrow 2\sigma$ が主要な経路であるが, 異なる軌道を経由する経路も存在する.

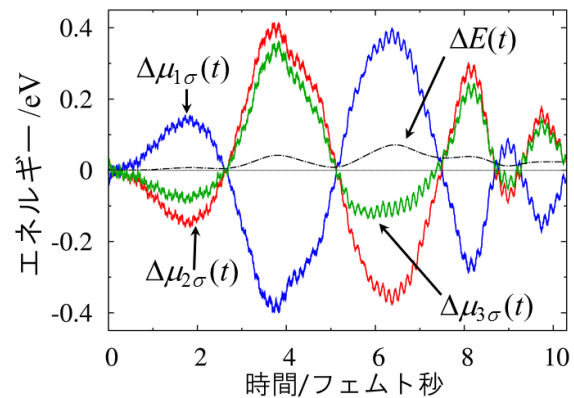


図 2: $\{\Delta\mu_j(t)\}$ と $E(t)$ の時間変化 $\Delta E(t)$. $\Delta E(t)$ と比べて $\Delta\mu_j(t)$ は大きく変化しており, 自然軌道間でエネルギー交換している.