

高次高調波発生における複数活性軌道描像

—電子配置と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, 河野裕彦¹, 小山田隆行², 加藤毅³, 中井克典³, 小関史朗⁴

Analysis of high-order harmonic generation from activated orbitals

using the characteristic energies of electron configurations and orbitals

(Tohoku Univ.¹, Yokohama City Univ.², The Univ. of Tokyo³, Osaka Prefect. Univ.⁴)○S. Ohmura¹, H. Kono¹, T. Oyama², T. Kato³, K. Nakai³, S. Koseki⁴

【序】波長 $\lambda \sim 800$ nm、光強度 $I > 10^{12}$ W/cm² の近赤外強レーザー場に分子がさらされると、(i) トンネルイオン化、(ii) 電場の反転による電子波束の再加速、(iii) 親イオンとの再結合を経て高次の振動数の光を生成する。これが高次高調波発生で、アト秒スケールで起こる現象である[1]。高次高調波のスペクトルはイオン化した軌道の情報を反映しており、分子軌道イメージングなどの応用が期待されている[2]。高次高調波発生を記述する理論として、電子が独立に運動する single-active-electron model が広く用いられてきたが、近年複数軌道からの高次高調波発生が観測され[3]、軌道間の結合の効果などが議論されている[4]。そこで本研究では、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を用いて得られた結果を軌道間の遷移を含む多段経路に分解し[6]、高次高調波発生における軌道間の結合の効果調べた。さらに電子配置のエネルギーと軌道の化学ポテンシャル[7]を定義し、これらのエネルギー交換によってカップリングが生じていることを明らかにした。

【理論】高強度レーザー場中の電子ダイナミクスを高精度に求めるために、我々は MCTDHF 法を開発してきた。この手法では電子波動関数 $\Phi(t)$ を電子配置 I のスレーター行列式 $\Phi_I(t)$ で

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

と展開する。ここで M は展開に使う I の数、 $C_I(t)$ は $\Phi_I(t)$ の配置間相互作用 (configuration interaction, CI) 係数である。(1)式を Dirac-Frenkel の時間依存変分原理に代入すれば $\Phi_I(t)$ を構成する時間依存分子軌道 $\{|\varphi_i(t)\rangle\}$ と CI 係数の運動方程式が得られる。本研究では得られた時間発展軌道を自然軌道 $\{ |j(t)\rangle \}$ に変換している。自然軌道を用いると、一体の演算子である電気双極子演算子 \hat{d} の期待値 $d(t)$ を軌道ごとに分解できる。トンネルイオン化から再結合に至るまでの軌道間の結合を調べるために $d(t)$ を初期状態 $\{ |j'(0)\rangle \}$ に射影して

$$d(t) \approx \sum_j \sum_{j'} \text{Re}[n_j(t) \langle j'(0) | \hat{d} | j(t) \rangle \langle j(t) | j'(0) \rangle] \quad (2)$$

と表す。 $n_j(t)$ は $|j(t)\rangle$ の占有数である。(2)式右辺の各項は、 $|j'(0)\rangle$ から $|j(t)\rangle$ の連続成分に遷移し、高次高調波発生により $|j'(0)\rangle$ に戻る $j'_0 \rightarrow j_i \rightarrow j'_0$ という経路を表している。それぞれをフーリエ変換すれば経路ごとの高調波スペクトルを求めることができる。

(2)式のように、単一の軌道だけでなく異なる軌道同士が結合する経路が生成される原理を調べるために電子配置 $\Phi_I(t)$ の特性エネルギー $E_I(t)$ と自然軌道 j の化学ポテンシャル $\mu_j(t)$ を導入する。 $E_I(t)$ は単位時間あたりの $C_I(t)$ の位相変化として定義され、ハミルトニアン $\hat{H}(t)$ の行列要素 $H_{IJ}(t) = \langle \Phi_I(t) | \hat{H} | \Phi_J(t) \rangle$ と $\{C_I(t)\}$ を用いて

$$E_I(t) = H_U(t) + \text{Re} \left[\sum_J \frac{C_J}{C_I} H_U(t) \right] \quad (3)$$

と書くことができる。左辺第一項が平均場的なエネルギー、第二項が電子相関を表している
と解釈できる。軌道の化学ポテンシャルは $\mu_j(t) \equiv \partial E(t) / \partial n_j(t)$ と定義され、 $\{E_I(t)\}$ から計算
できる。時刻 t の全電子エネルギー $E(t)$ は

$$E(t) = \sum_I |C_I(t)|^2 E_I(t) = \sum_j n_j(t) \mu_j(t) \quad (4)$$

と $\{E_I(t)\}$ や $\{\mu_j(t)\}$ の和で表すことができる。 $\{E_I(t)\}$ と $\{\mu_j(t)\}$ は固有状態においてそれぞれ
縮退しているが、外場があると縮退が解けて、配置、あるいは軌道に特有のふるまいを示す。

【結果と考察】MCTDHF 法を LiH 分子に適用して数値シミュレーションを行った。3 軌道 (1σ 、
 2σ 、 3σ) 9 配置を用い、波長 $\lambda=1522$ nm、
ピーク光強度 $I_{\text{peak}} = 3.0 \times 10^{12}$ 、 8.2×10^{12}
 W/cm^2 の 2 サイクル電場を仮定して計算した。得られた双極子モーメントを(2)式にした
がって分解し各項のスペクトルを求めた。
 $I_{\text{peak}} = 3.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ の場合は
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ という単一軌道のみを
遷移する経路が支配的 ($>99\%$) であった。
一方 $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ の場合、それに
加えて $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ という異なる軌
道間でカップリングした経路が重要となる
ことがわかった。図 1 に $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12}$
 W/cm^2 の場合の全スペクトル (黒点線)、
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ のスペクトル (赤線)、
および $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ のスペクトル (緑
線) を示した。また、半古典計算によって
得られるカットオフエネルギー $\text{IE} + 3.17U_p$
の位置を比較のため示した。ここで IE 、は
イオン化エネルギー、 U_p はボンデロモーテ
ィブポテンシャルである。低次の領域では
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ が支配的であるが、カ
ットオフエネルギー付近の高次の領域では
 $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ も重要となっ
てくることを示している。

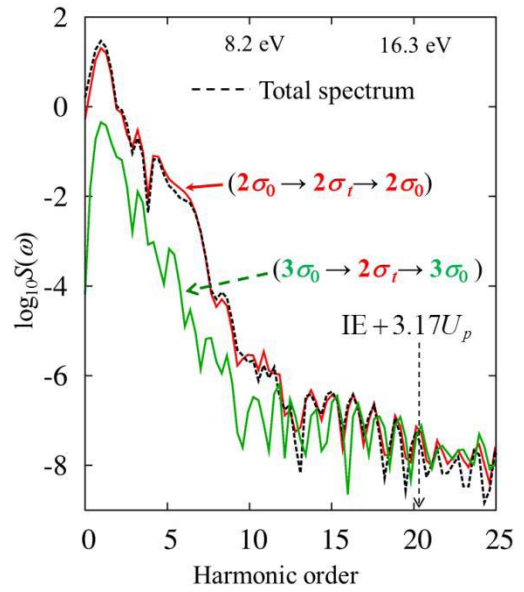


図 1 。 $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ の近赤外 2 サイ
クルパルスの場合の LiH の高調波スペクトル
(パワースペクトル $S(\omega)$ の常用対数)。全スペ
クトル (黒点線)、 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ のスペ
クトル (赤線)、 $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ のスペク
トル (緑線) を示した。高次の領域において異
なる軌道間で結合した経路の寄与が大きくな
っている。

異なる軌道間で結合した経路が生じる原理を調べるため、 $\{E_I(t)\}$ と $\{\mu_j(t)\}$ を計算し解析を
行った。その結果、電場存在下での軌道間のエネルギー交換に、(3)式左辺の第二項で表され
る相関項も寄与していることがわかった。これらのエネルギーが元の値に戻る時刻と双極子
モーメントが元に戻る時刻がほぼ一致しており、多電子ダイナミクスを解析するうえで非常
に有用であることを明らかにした。詳細は当日発表する。

【参考文献】 [1] P. B. Corkum, PRL **71**, 1994 (1993) [2] J. Itatani et al., Nature **432** (2004) 867 [3] B.K. McFarland et al.,
Science **322**, 1232 (2008) [4] A.E. Boguslavsky et al., Science **335**, 1336 (2012) [5] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett.
392, 533 (2004); J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008) [6] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. **1** 013087 (2014) [7]
T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009); T. Kato et. al., Prog. Theor. Phys. Suppl. **196** 16 (2012)