

4P105

分子の複数軌道の高次高調波発生への寄与と搬送波位相制御

(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

Control of contributions of multiple molecular orbitals on high harmonic generation
by changing the carrier envelop phase of an incident near-infrared pulse

(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

【序論】高強度 ($>10^{12}$ W/cm²) の近赤外 (~800 nm) レーザーパルスを原子・分子に照射すると、入射波の高次の振動数の光 (高次高調波) を発生する。高次高調波発生は (i) レーザーパルスによるトンネルイオン化、(ii) パルスの反転による電子の再加速、(iii) 電子と親イオンの再結合という 3 ステップモデル[1]によって解釈できる。観測される高調波スペクトルはイオン化した軌道の情報を含んでおり、分子軌道イメージング[2]などに応用されている。近年は複数軌道からの高次高調波発生[3]が観測され注目を集めている。本研究では時間依存多配置理論を用いて二原子分子の電子ダイナミクスを求め、得られた誘起双極子モーメントをフーリエ変換して高調波スペクトルを計算した。さらに高調波スペクトルにおける軌道ごとの寄与を調べるために双極子モーメントを各軌道 (自然軌道) に分解して、軌道の高調波スペクトルを求め解析した。CO など複数の価電子軌道を持つ分子の場合は、HOMO 以外の軌道も高次高調波発生に大きく寄与しうることがわかった。また、高調波スペクトルは入射波の搬送波位相を変えることで強度が変化することが知られている[4]。そこで我々も、搬送波位相を変えて高調波スペクトルを計算し、高次高調波発生過程を制御できるか検証した。

【理論】本研究では多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を用いて、非摂動領域のレーザー電場と相互作用する電子のダイナミクスを計算した。MCTDHF 法では N 電子波動関数 $\Phi(t)$ をスレーター行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ で

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

と展開する。ここで $\{C_I(t)\}$ は配置間相互作用 (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ると、 $\{\Phi_I(t)\}$ を構成する分子軌道と CI 係数の運動方程式が得られる。各時刻で一次の縮約密度行列を対角化して時間発展軌道を自然軌道 $\{\phi_j(t)\}$ に変換して以下の解析を行った。

高調波スペクトルのシグナル $S(\omega)$ は電気双極子演算子 \hat{d} の期待値 $\mathbf{d}(t)$ のパワースペクトルに比例する。高調波スペクトルにおける自然軌道ごとの寄与を評価するために、我々は $\mathbf{d}(t)$ を初期時刻 $t=0$ での基底状態の占有軌道 $\{\phi_{j_0}\}$ に射影して以下の表式を得た[6]。

$$\mathbf{d}(t) = \sum_j n_j(t) \langle \phi_j(t) | \hat{d} | \phi_j(t) \rangle \approx \sum_j \sum_{j'} \langle \phi_{j_0} | \hat{d} | \phi_{j'} \rangle n_j(t) \langle \phi_{j'}(t) | \phi_{j_0} \rangle \quad (2)$$

ここで $n_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数である。(2)式右辺の各項は時間発展して自然軌道 j から j' に遷移し、双極子相互作用によって元の軌道 j に戻ってくる ($j \rightarrow j' \rightarrow j$) という過程を表している。したがって(2)式右辺の各項をフーリエ変換すれば、異なる軌道間の遷移も含む軌道ごとの高調波スペクトルが求められる。

【結果と考察】LiH 分子と CO 分子に MCTDHF 法を適用して高調波スペクトルを求めた。電場は $\mathcal{E}(t) = \varepsilon_0 \hat{z} f(t) \sin(\omega_0 t - \varphi)$ という分子軸 z に沿った偏光の 2 サイクルパルスを仮定した。ここで ε_0 はピーク電場強度、 $f(t)$ は包絡線関数、 ω_0 は搬送波の振動数、 φ は搬送波位相である。

図 1 に LiH の全高調波スペクトルと(2)式右辺の主要項から得られた高調波スペクトルを

$\varphi=0$ と π の場合について示す。ただし電場のパラメータは $\varepsilon_0=1.0\times 10^{10}$ V/m、 $\lambda=2\pi/\omega_0=1,520$ nmとし、核間距離 3.0 bohr、3 軌道 (1σ , 2σ , 3σ) 9 配置を考慮して計算した。全スペクトルとの比較から、LiH の場合 ($2\sigma\rightarrow 2\sigma\rightarrow 2\sigma$) という過程が支配的であることがわかる。電場の搬送波位相を変えた高調波スペクトルを比較すると、 $\varphi=\pi$ の場合の方が全体的に強度が強くなっている。

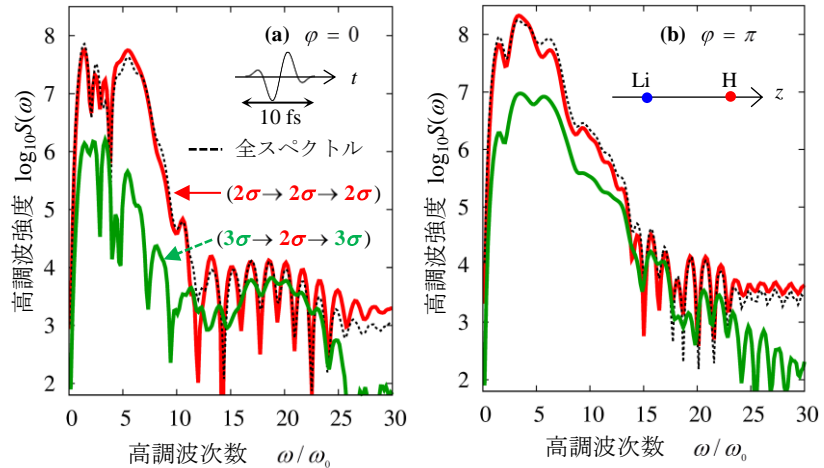


図1 LiHの(a) $\varphi=0$ 、(b) $\varphi=\pi$ における軌道ごとの高調波スペクトル。主要な過程である ($2\sigma\rightarrow 2\sigma\rightarrow 2\sigma$) と ($3\sigma\rightarrow 2\sigma\rightarrow 3\sigma$) についてそれぞれ赤線と緑線で示した。

これは HOMO である 2σ 軌道が主に H 原子核側に分布しているため、電子が Li 原子核側に動きやすいことに起因していると考えられる。実際に誘起双極子モーメントの時間変化を見ると、電場の一度目のピーク ($t\approx 4$ fs) で Li 側へ電子が動く $\varphi=\pi$ の方が全体的に振幅が大きくなっている。以上から、搬送波位相を変化させて電子の動く方向を変えることで、高次高調波発生の過程を制御できることがわかった。

次に複数の価電子軌道を持つ CO 分子の場合の結果を図2に示す。ただし、 $\varepsilon_0=2.0\times 10^{10}$ V/m、 $\lambda=2\pi/\omega_0=760$ nm とし、核間距離 2.1 bohr、9 軌道 (1σ , 2σ , 3σ , 4σ , 1π , 5σ , 2π) を使って計算した。 1π , 5σ 及び 2π 軌道を活性軌道として、100 配置を考慮した。LiH の場合と同様に全高調波スペクトルと(2)式の主要項から得られた高調波スペクトルを $\varphi=0, \pi$ それぞれについてプロットした。図から、7次以下の低振動数領域では HOMO である 5σ 軌道が支配的であり、 $\varphi=0, \pi$ のスペクトルを比べると、5次前後で全スペクトル強度が $\varphi=\pi$ の方が大きくなっている。強い搬送波位相依存性を示す 5σ 軌道は O 原子核側に偏って分布していることから、LiH の場合と同様に初めに電子が C 原子核側に動く $\varphi=\pi$ の場合に強度が増大していると考えられる。

7次よりも高振動数領域では、より強く束縛されている 4σ , 1π 軌道の方が大きく寄与することがわかった。これらの軌道はイオン化エネルギーが 5σ 軌道よりも大きいため、再結合時に放出する高調波のエネルギーが大きくなり高振動数側での寄与が大きくなると解釈できる。

CO のような複数の価電子軌道を持つ多電子系では、複数の軌道が高次高調波発生に関与し、HOMO からの寄与のみを仮定すると誤った結果を与えうることが、我々の MCTDHF 法によるシミュレーションによって確認できた。

[1] P. B. Corkum, PRL **71**, 1994 (1993) [2] J. Itatani et al., Nature **432** 867 (2004) [3] B.K. McFarland et al., Science **322**, 1232 (2008) [4] A. Baltuška and F. Krausz et al., Nature **412**, 611 (2003), [5] T. Kato and H. Kono, CPL **392**, 533 (2004) [6] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. **1** 013087 (2014)

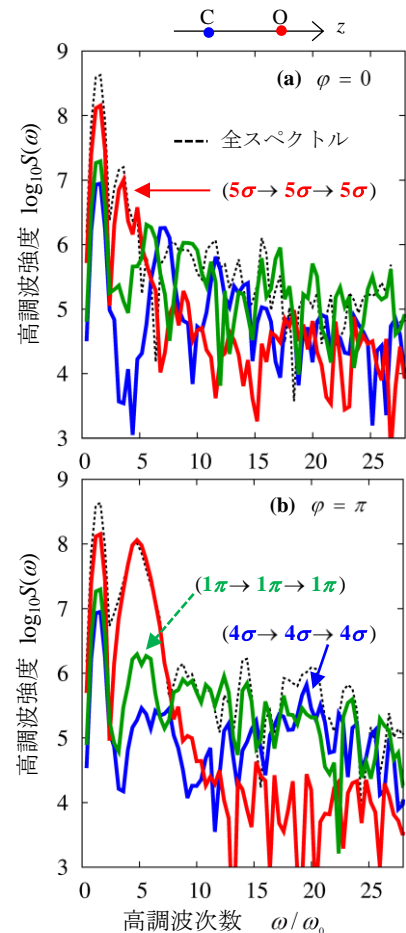


図2 COの(a) $\varphi=0$ 、(b) $\varphi=\pi$ における軌道ごとの高調波スペクトル。