

Nonadiabatic Electron Dynamics in Ionization Processes of Polyatomic Molecules in Intense Laser Fields

(FIFC, Kyoto U) Takahide Matsuoka, Kazuo Takatsuka

【序】これまでの高強度レーザー技術の発展により、多原子分子の励起電子波束状態の電子動力学を観測することが可能となり、今後の分子科学の変革が期待される。特に、強光子場中の多原子分子の charge resonance enhanced ionization や above-threshold ionization や interatomic Coulombic decay 機構が興味深い。これらの機構は、イオン化過程を考慮してはじめて説明される。これまでに我々は、複素自然軌道の flux を用いることで強光子場中分子のイオン化過程を電子波束理論で記述できることを見いだし[1]、電子—核非断熱動力学プログラムへの実装を行った。これにより、電子と外場、電子と核、電子間の動的相互作用を同等に考慮し、実在系における above-threshold ionization を考慮した角度分解光電子スペクトルの理論計算が可能となった。

【理論】分子領域から単位時間あたりに放出される電子は、電子 flux \vec{j} より境界面 ∂V に対する流束として与えられる。時々刻々と変化する電子波束 $\Psi(t)$ は複素関数であり、その電子波束状態の自然軌道 ϕ_λ もまた複素であるため各自然軌道の flux $\vec{j}^{(\lambda)}$ が与えられる[2]。

$$\vec{j}^{(\lambda)} = \frac{\hbar}{2i} [\phi_\lambda^* \vec{\nabla} \phi_\lambda - \phi_\lambda \vec{\nabla} \phi_\lambda^*]$$

各複素自然軌道 ϕ_λ から放出される電子数として、各々の flux $\vec{j}^{(\lambda)}$ より電子占有数 $n^{(\lambda)}$ の時間あたりの減少量が得られる。

$$\frac{\partial n^{(\lambda)}}{\partial t} = \int_{\partial V} \vec{j}^{(\lambda)} \cdot d\vec{S}$$

この方程式に従って複素自然軌道 ϕ_λ をスケーリングすることで、境界面外 ∂V へ放出された電子数だけ減じた電子波束を記述できる。すなわち、時々刻々と変化する電子波束 $\Psi(t)$ を、複素自然軌道を一電子軌道とした Slater 行列式 Φ_I で展開し、その展開係数 C_I をスケーリングすることでイオン化過程が記述できる[1]。

$$\Psi(t) = \sum_I C_I \Phi_I \rightarrow \Psi'(t) = \sum_I \left(\prod_i \sqrt{\frac{n_{I,i}(t')}{n_{I,i}(t)}} \right) C_I \Phi_I$$

イオン電子が分子領域に戻らない flux の閾値 j_{thresh} を設ける ($j^{(\lambda)} > j_{\text{thresh}}$) ことで、above-threshold ionization をあらわに扱うことが可能となる。本研究では、分子重心を中心とした球面を境界面に設定した。

【結果と考察】

(580 TW/cm² パルスレーザー中の H₂)

理論と実装を検証するため、基底状態 X¹Σ_g⁺の H₂ 分子に分子軸と平行のレーザー分極の強度 580 TW/cm² の 2 サイクルパルスレーザーを照射した場合について計算を行った。1¹Σ_u⁺と 4¹Σ_u⁺ 状態へ励起したのち、4¹Σ_u⁺ 状態から系の 20% がイオン化する (Fig.1(a))。パルス照射中は、振動電場の周期と同期した flux が振動することを確認した。パルス照射後の電子波束状態は 1¹Σ_g⁺ 状態と 1¹Σ_u⁺ 状態の重ね合わせであり、双極子モーメントが振動する (Fig.1(b))。

(100 TW/cm² パルスレーザー中の H₂O)

Fig. 2(a)の分子配向の 1¹B₁ 状態の H₂O に対して Fig. 2(b)の 2つのパルスを照射した場合、10 fs と 30 fs において直線構造となり、OH 結合方向に flux が最大となった (Fig. 3 (a))。角度方向の分布は OH 結合方向との相関が見られたが、各時刻における flux の最大値は外場と非断熱相互作用によって複雑な周期性を示した。詳細は講演において発表する。

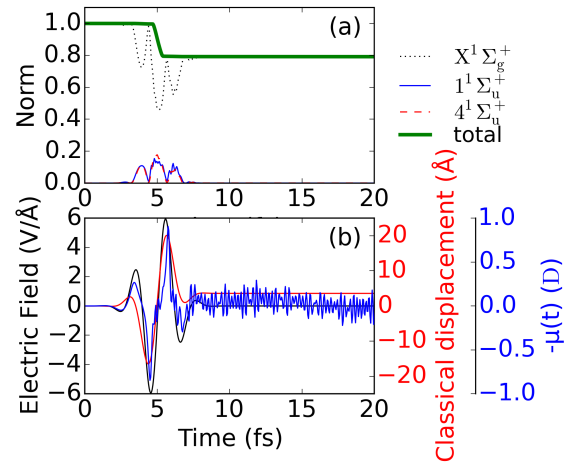


Figure 1. (a)各状態のノルムと(b)電場 (黒), 電子の古典運動 (赤), 双極子モーメント (青)。

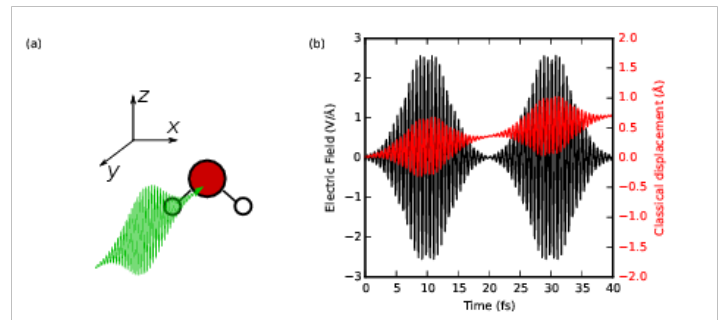


Figure 2. (a)分子の配向とレーザー分極方向と(b)パルスレーザー (黒)と電子の古典運動 (赤)。

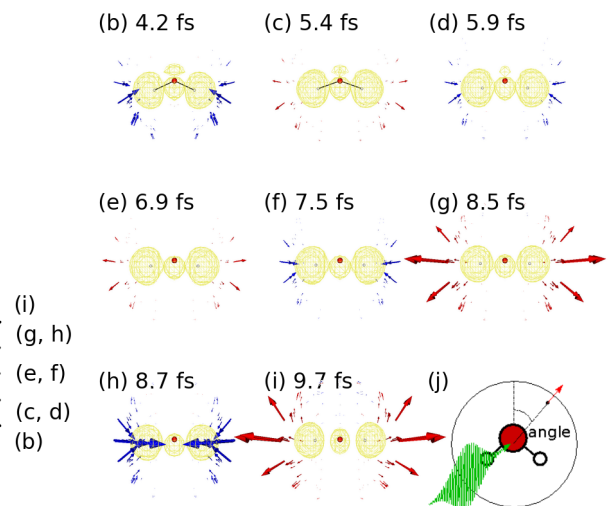
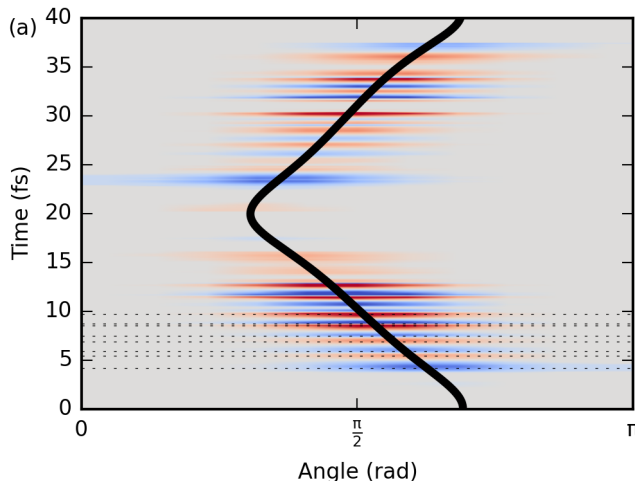


Figure 3. (a) 境界面における flux(青：内向き, 赤：外向き)と OH 結合方向 (黒), (b-i) 各時刻における flux (矢印) と電子密度 (黄色), (j) 分子配向とレーザー分極方向と天頂方向。

[1] K. Takatsuka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 47, 124038 (2014). [2] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, Chemical Theory Beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions (World Scientific, 2014).