

# 1G10

搬送波位相制御による分子軌道選択的高次高調波発生の電子動力学シミュレーション

(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>, 河野 裕彦<sup>1</sup>, 小山田 隆行<sup>2</sup>, 加藤 毅<sup>3</sup>, 中井 克典<sup>3</sup>, 小関 史朗<sup>4</sup>

Electron dynamics simulation of the molecular-orbital-selective high-order harmonic generation controlled by the carrier envelope phase of the driving pulse

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Yokohama City Univ.<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>, Osaka Prefect. Univ.)

○Shu Ohmura<sup>1</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>, Takayuki Oyamada<sup>2</sup>, Tsuyoshi Kato<sup>3</sup>, Katsunori Nakai<sup>3</sup>, Shiro Koseki<sup>4</sup>

**序** 近赤外強レーザー場 (光強度  $I > 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) は電子的に非共鳴であっても、分子内電子移動やトンネルイオン化などの電子ダイナミクスを誘起する。トンネルイオン化後、電場の反転によって電子が親イオンと再結合する際に発生する高次高調波は、分子軌道イメージング[1]やアト秒パルス生成[2]などの応用に用いられ、その発生機構や制御は分子科学的にも大きな関心を集めている。強レーザー場中では、HOMO-1 や HOMO-2 などからもイオン化することが知られており[3]、二原子分子などの少数粒子系においても、高次高調波発生に複数分子軌道がどのように寄与するのかは解明すべき重要な問題になっている[4]。

本研究では、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を CO 分子に適用して、近赤外強レーザー場中のイオン化のシミュレーションを行った。得られた電子波束の動きから高次高調波スペクトルを計算し、複数分子軌道の寄与を求めた。搬送波位相を変えた計算から、CO 分子のイオン化の異方性を利用して分子軌道選択的に寄与を制御できることを明らかにした。

**理論** MCTDHF 法では、多電子波動関数  $|\Phi(t)\rangle$  を分子軌道  $\{|\phi_j(t)\rangle\}$  で構成されるスレーター行列式  $\{|\Phi_I(t)\rangle\}$  を用いて

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

と展開する。ここで  $M$  は行列式の数、 $\{C_I(t)\}$  は時間依存の 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ことにより、 $\{C_I(t)\}$  と  $\{|\phi_j(t)\rangle\}$  の運動方程式が導かれる。時間発展とともに、 $\{|\phi_j(t)\rangle\}$  に連続状態の情報も取り込まれる。

高次高調波スペクトル  $S(\omega)$  は双極子モーメント  $d(t)$  のフーリエ変換  $\tilde{d}(\omega)$  を用いて  $S(\omega) = |\omega^2 \tilde{d}(\omega)|^2$  と表せる。本研究では  $S(\omega)$  における軌道の寄与を評価するために、各時刻で  $\{|\phi_j(t)\rangle\}$  を自然軌道  $\{|\phi_j(t)\rangle\}$  に変換して、 $d(t)$  を各自然軌道からの寄与の和として表す[6]。

$$d(t) = \sum_j n_j(t) \langle \phi_j(t) | \hat{d} | \phi_j(t) \rangle d(t) \approx \sum_j \sum_{j'} n_{j'}(t) \text{Re} \langle \phi_j(0) | \hat{d} | \phi_{j'}(t) \rangle \langle \phi_{j'}(t) | \phi_j(0) \rangle \quad (2)$$

ここで、 $n_j(t)$  は  $|\phi_j(t)\rangle$  の占有数である。最後の変形で、 $t=0$  における非占有軌道の寄与を無視した。(2)式の最右辺の各項は時間発展  $0 \rightarrow t$  で  $|\phi_j(0)\rangle \rightarrow |\phi_{j'}(t)\rangle$  と遷移し、双極子相互作用で高調波を発生して  $|\phi_{j'}(t)\rangle \rightarrow |\phi_j(0)\rangle$  と元の軌道に戻る経路を表している。以降、この経路を  $(j \rightarrow j' \rightarrow j)$  と表記する。各項をフーリエ変換すれば、全スペクトルにおける経路ごとの寄与を定量化できる。

**結果と考察** CO 分子の高次高調波スペクトルの結果を示す。レーザー電場  $\varepsilon(t)$  は次式で表した。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 f(t) \sin(\omega_0 t - \varphi) \quad (3)$$

ここで、 $\varepsilon_0$  はピーク電場強度、 $f(t)$  は包絡線関数、 $\omega_0$  は搬送波の振動数、 $\varphi$  は搬送波位相である。偏光軸は分子軸に平行とし、2サイクルのパルスを仮定した。図1の円筒座標  $(\rho, z)$  を用いて計算した。核間距離は平衡核間距離の 2.1 bohr に固定している。10 軌道 ( $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$ ) を時間発展軌道として用い、そのうち活性軌道を 6 軌道 ( $1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$ ) とし、6 電子の配置すべてを取り入れた。すなわち、(1)式において  $M = 400$  となっている。

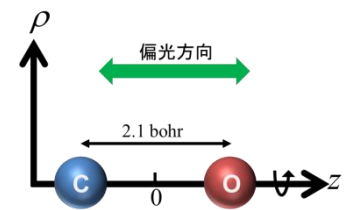


図1 C と O 原子と円筒座標。

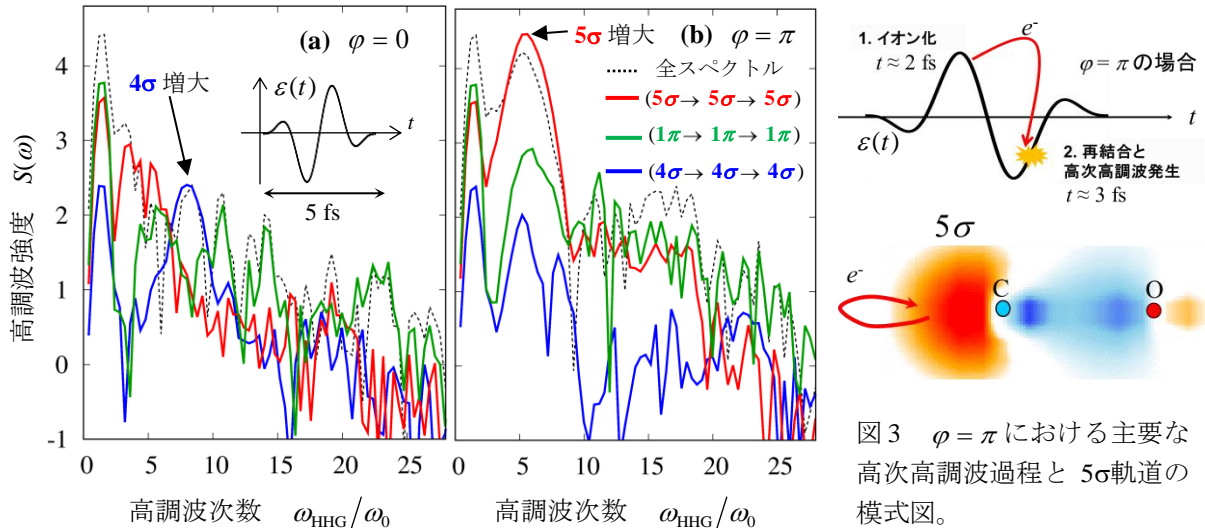


図2  $\varphi=0, \pi$ におけるCO分子の高次高調波スペクトル。

図2に  $\epsilon_0 = 3.1 \times 10^{10}$  V/m、 $\lambda = 2\pi / \omega_0 = 760$  nm、 $\varphi = 0, \pi$ における全高次高調波スペクトルと、(2)式の主要項のスペクトルを示した。この図から、価電子占有軌道である  $4\sigma$ 、 $1\pi$ 、 $5\sigma$  軌道が主に高次高調波発生に寄与していることがわかる。図2(a)と(b)を比較すると、 $\varphi = 0$  のとき高調波次数  $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 8$  で  $4\sigma$  の寄与が、 $\varphi = \pi$  では  $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 5$  で  $5\sigma$  の寄与が増大している。この増大は、分子軌道の異方性によるものと考えられる。本研究で用いた2サイクルパルスの場合、図3に示したように  $t \approx 2$  fs のピークでイオン化し、電場反転後の  $t \approx 3$  fs 付近で再結合するのが半古典的に予想される主要な高次高調波発生過程である。したがって  $\varphi = 0$  のとき電子は  $t \approx 2$  fs で O 原子核側に動くため、O 側に広がる  $4\sigma$  軌道からのイオン化が増大し、その高調波強度が大きくなる。逆に  $\varphi = \pi$  のときは  $t \approx 2$  fs で C 原子核側に動くため、C 側に広がる  $5\sigma$  軌道の高調波強度が増大すると解釈できる。

以上の考察を裏付けるため、wavelet 変換によって高次高調波発生の時間 - 振動数解析を行った。

$$d(\omega, t) = \sqrt{\omega/\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\omega^2(t'-t)^2/2\sigma^2} e^{i\omega(t'-t)} \ddot{d}(t') dt' \quad (4)$$

ここで、 $\sigma$  は時間分解能を指定するパラメータ、 $\ddot{d}(t)$  は双極子加速度である。 $(5\sigma \rightarrow 5\sigma \rightarrow 5\sigma)$  の経路に関して得られた結果を図4に示す。図より確かに  $\varphi = \pi$  において、 $t \approx 3$  fs のとき  $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 5$  の強度が増大している。 $4\sigma$  軌道の場合は  $\varphi = 0$  において、 $t \approx 3$  fs のとき  $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 8$  の強度が増大することが確認できた。以上の結果は搬送波位相と高調波次数によって寄与する分子軌道を選択できることを示しており、複数軌道のイメージングなどへの応用が期待される。

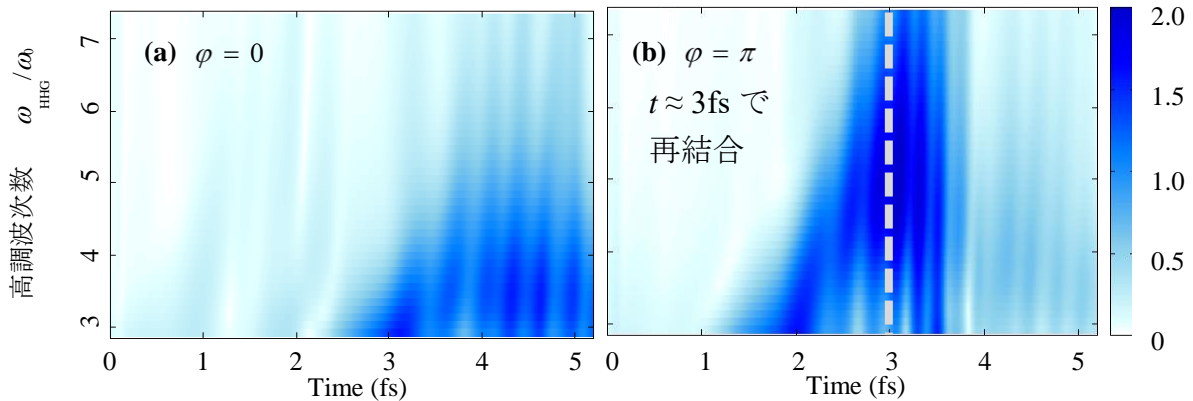


図4  $\varphi=0, \pi$ における  $d_{5\sigma}(\omega, t)$  の絶対値。

参考文献 [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004) [2] M. Hentschel *et al.*, Nature **414**, 509 (2001) [3] A. E. Boguslavskiy *et al.*, Science **335**, 1340 (2012) [4] O. Smirnova *et al.*, Nature **460**, 972 (2009) [5] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004) [6] S. Ohmura and H. Kono *et al.*, JPS Conf. Proc. **1**, 013087 (2014)