

## エタノールのトンネルイオン化における分子軌道の混合・反転現象

量研、関西光科学研究所  
○乙部 智仁, 赤木浩, 板倉 隆二

### Effect of the mixture and flip of the molecular orbitals of ethanol on tunnel ionization under intense laser field

○Tomohito Otobe, Hiroshi Akagi, Ryuji Itakura  
*Kansai Photon Science Institute, QST, Japan*

**【Abstract】** We numerically investigate the tunnel ionization process of the ethanol molecule under an intense laser field. We use the density functional theory with KLI-SIC potential, which reproduces the binding energy of the HOMO. We solve the complex eigen energy of the Kohn-Sham Hamiltonian under static electric field and absorbing potential far outside of the molecule. Our results for the HOMO-1 show reasonable agreement with experimental results measured under an intense circularly polarized laser field at  $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . We reveal that the orientation dependence of tunnel ionization rate of the HOMO-1 of ethanol cannot be described if we take account of only a single molecular orbital. The orientation dependence results from mixture and/or flip of the molecular orbitals under the intense electric field. The effect of the mixture and flip depends significantly on the orientation direction with respect to the electric field.

**【序】** 分子のトンネルイオン化は強レーザー場中での非線形ダイナミクスを理解する上で最も重要な過程である。これまでに、トンネルイオン化率は最外殻電子の束縛エネルギーと波動関数の形状により決定されることが分かっている。しかしこれら知見は原子及び対称性の良い 2,3 原子分子についての実験及び理論から得られたものであり[1-3]、より複雑な分子についての研究は進んでいない。

最近、9 原子からなりかつ対称性の低いエタノール分子の円偏光によるイオン化実験において、既存のトンネルイオン化過程に対する一般的理解では説明できない現象が見られた[4]。これは分子構造及び電子波動関数の非線形応答に起因する新たな非線形現象の可能性が高い。

本研究ではエタノールのトンネルイオン化過程について、密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算[3]を用いて解析することによって、分子のトンネルイオン化のより根本的理解を目指している。

**【計算方法】** 多電子系の電子状態は密度汎関数理論(DFT)により計算することができる。DFT における電子波動関数は一般に Kohn-Sham 方程式

$$\varepsilon\phi = [\hat{p}^2/2m + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ion}(\vec{r})] \phi$$

により記述される。レーザー場が非常に強く、電子ダイナミクスが各時刻での電場強度で決定される場合、トンネルイオン化が起きている電子状態は

$$\tilde{\varepsilon}\tilde{\phi} = [\hat{p}^2/2m + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ion}(\vec{r}) - e\vec{E} \cdot \vec{r}] \tilde{\phi}$$

となる。この時エネルギー固有値は複素数となりその虚部が電子流密度、つまり電子の流出率を与える。

実際の計算は二つのステップを踏んで $\tilde{\varepsilon}$ を求めている。最初のステップではポテンシャル障壁の外側に十分大きなポテンシャル $V_{wall}$ を含んだ Kohn-Sham 方程式

$$\varepsilon\phi = [\hat{p}^2/2m + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ion}(\vec{r}) - e\vec{E} \cdot \vec{r} + V_{wall}] \phi$$

を解く。この時得られた Hartree ポテンシャル $V_H[\rho]$ と相関交換ポテンシャル $V_{xc}(\vec{r})$ を用いて

$$\tilde{\epsilon}\tilde{\phi} = [\vec{p}^2/2m + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ion}(\vec{r}) - e\vec{E} \cdot \vec{r} + W_{abc}]\tilde{\phi}$$

を固有値問題として解く。 $W_{abc}$ は虚数ポテンシャルであり、波動関数を分子の外側で減衰させ固有値 $\tilde{\epsilon}$ を複素数にするために用いる。得られた $\tilde{\epsilon}$ からイオン化率を計算する。電場 $\vec{E}$ の方向を変化させることでイオン化率の電場方向依存性を調べることができる。

この手法の特徴は平均場に電場による遮蔽効果が含まれる事と、波動関数の直交性が保たれ分子軌道の概念が適応できる事にある。

### 【結果・考察】

エタノールのトンネルイオン化率の電場方向依存性を計算した結果、実験を定性的に再現している事が確認できた[4]。更に計算結果の詳細を調べて見ると、分子軌道の混合や反転がイオン化率を大きく変化させている事が分かった。

一例として、電場ベクトルが C-C-O 面内かつ C-C 軸に対し $\theta=22.5^\circ$ に向いている場合の各分子軌道からのイオン化率を、レーザー強度(電場強度)の関数として計算した結果を図 1 に示した。電場強度は円偏光であると仮定した時の値である。電場が弱い時はほぼ分子軌道の束縛エネルギーに従ったイオン化確率を示しているのに対し、 $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 以上に強度を上げると HOMO-1(a')と HOMO-2(a'')のイオン化率が逆転しているのが分かる。更に興味深い事に、高強度では HOMO より HOMO-2 の方がイオン化し易くなっている。 $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 以上の場合の各分子軌道波動関数を電場が無い場合の分子軌道に射影すると、HOMO-1 と HOMO-2 が入れ替わっている事が明らかとなった。これは電場による軌道反転がイオン化率を決定していることを示している。電場方向を変化させると、反転ではなく HOMO-1 と HOMO-3 の混合状態が生成されるなど分子軌道の特性が大きく変化する。

このような電場による分子軌道の変化がイオン化率に与える影響を明確に示すことができた。これまで考えられている束縛エネルギー、分子軌道形状に加えて、今回明らかにした動的な分子軌道変化も分子制御に効果的であることが示された。

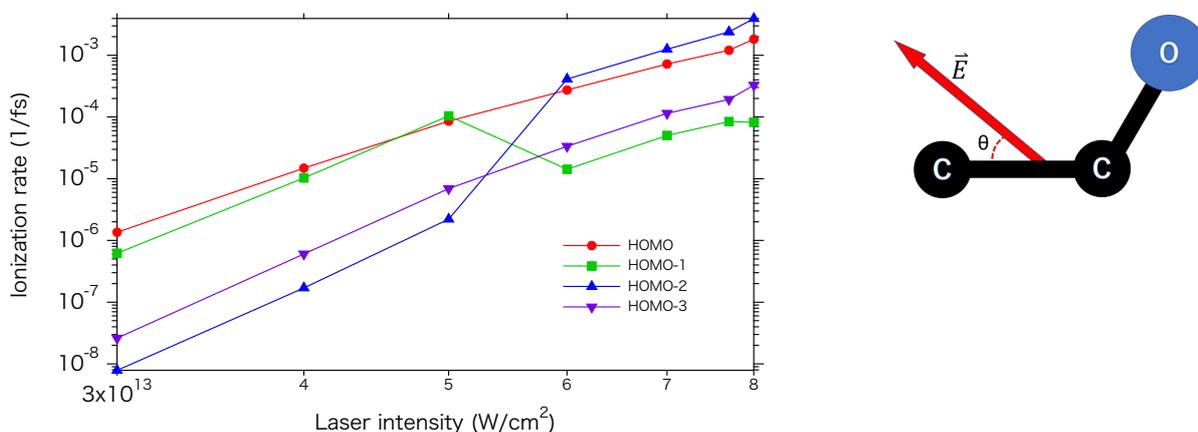


図 1 エタノールの各分子軌道からのイオン化確率のレーザー強度依存性

### 【参考文献】

- [1] C. Guo et al., *Phys. Rev. A* **58**, R4272 (1998)
- [2] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **66**, 033402 (2002)
- [3] T. Otobe, K. Yabana, and J. -I. Iwata, *Phys. Rev. A* **69**, 053404 (2004)
- [4] 赤木浩、乙部智仁、板倉隆二、分子科学討論会概要 3A01 (2017)