

3C15 強光子場における分子の光電子スペクトル表式とその応用

東北大院理, [†]Univ. Bielefeld 加藤毅・河野裕彦・藤村勇一・F.H.M. Faisal[†]

1. 序 強光子場との相互作用によって誘起される原子の一電子イオン化速度は、一電子近似に基づいた、いわゆる ADF 公式や KFR 公式によって説明されてきた。近年、波長 $\lambda \simeq 800\text{nm}$ の強レーザーによる O_2 分子のイオン化が、イオン化ポテンシャルのほぼ等しい (12.1eV)Xe 原子のイオン化に比べて抑制されていることが実験的に見出された (ADK、KFR 公式では説明できない)[1]。これを契機に、強光子場における分子のイオン化現象の解析は新たな展開を見せ、分子版の MO-ADK あるいは MO-KFR 公式が導かれ、 O_2 分子のイオン化の抑制は価電子軌道の対称性 (π_g) によって説明出来るとされた [2,3]。しかし、一方で、Ar 原子と比べた時に MO-KFR 公式から予想される F_2 分子のイオン化の抑制が実験では確認されず、波長 $\lambda \simeq 1.05\mu\text{m}$ の強レーザーを使った場合には O_2 分子のイオン化の抑制が観測されなかった事実がある [4]。イオン化に引き続いて起こる化学反応や多価イオン化状態への遷移経路を決定する上でも、強光子場中での一電子イオン化の問題は重要である。本研究では、断熱状態近似を用いて、強光子場中での分子の一電子イオン化速度を求めるための新たな理論を提案する。

2. 理論 分子の一電子イオン化速度式に関する、IMST(intense-field many-body S-matrix theory) における定式化を簡単に要約する [5]。定常レーザー場と相互作用する N 電子系の、時間に依存するハミルトニアンを次のように分解する (原子単位系)。

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{fin}(t) + \hat{H}'_f, \quad (1)$$

ここで、零次のハミルトニアンを

$$\hat{H}_{fin}(t) = \left[\frac{1}{2} \hat{p}_1^2 + \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r}_1 \right] + \sum_{j=2}^N \left[\frac{1}{2} \hat{p}_j^2 + \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r}_j \right] - \sum_{j=2}^N \sum_J \frac{Z_J}{R_{jJ}} + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

と採り、残りの部分を

$$\hat{H}'_f \equiv \hat{H}(t) - \hat{H}_{fin}(t) = - \sum_J \frac{Z_J}{R_{1J}} + \sum_{j=2}^N \frac{1}{r_{1j}}, \quad (3)$$

と書いた。 $\vec{\mathcal{E}}(t)$ は外部電場である。式 (2) の分割は終状態に対応する。即ち、第一項は外部電場中でのイオン化された電子 (Volkov 状態) を表し、第二三項は外部電場中にあるイオンコアの束縛されている $N-1$ 電子系を表す。式 (3) はイオン化された電子の感じる核引力ポテンシャルと、イオン化された電子と束縛電子との間のクーロンポテンシャルである。S 行列理論から、始状態 $\Phi_i(t_o)$ (中性分子に束縛された電子の状態) から終状態 $\Phi_f(t)$ (イオン化電子+イオンコアに束縛された電子の状態) への遷移振幅は次式で与えられる。

$$S_{fi}(t, t_o) = \langle \Phi_f(t) | \Phi_i(t_o) \rangle - i \int_{t_o}^t d\tau \langle \Phi_f(t_o) | \hat{U}_{fin}^\dagger(\tau, t_o) \hat{H}'_f \hat{U}(\tau, t_o) | \Phi_i(t_o) \rangle, \quad (4)$$

ここで、 $\hat{U}_{fin}(t, t_o)$ と $\hat{U}(t, t_o)$ はそれぞれ、 $\hat{H}_{fin}(t)$ と $\hat{H}(t)$ で定義される時間発展演算子である。IMST による分割 (式 (1)) では、中性状態とイオン化状態とは時間に依存しない摂動 (式 (3)) によって結合することが分かる。この分割の物理的な意味は、イオン化された電子に関して、イオンコアとの相互作用よりも、外部電場との相互作用を重要視したことにある (strong field approximation)。外部電場との相互作用は式 (2) に見られるように零次ハミルトニアンに組み込まれている。

我々は式 (4) に現れる

$$|\Phi_i(\tau)\rangle = \hat{U}(\tau, t_o) |\Phi_i(t_o)\rangle \text{ and } |\Phi_f(\tau)\rangle = \hat{U}_{fin}(\tau, t_o) |\Phi_f(t_o)\rangle,$$

を評価するために、時間依存断熱状態近似を用いる。即ち、系の時間発展を次式で定義される、外部電場に断熱的に追従する状態で近似する。

$$\hat{H}(\tau) |\Phi_i(\tau)\rangle = E_i(\vec{\mathcal{E}}(\tau)) \Psi_i(\vec{\mathcal{E}}(\tau)) \text{ and } \hat{H}_{fin}(\tau) |\Phi_f(\tau)\rangle = E_f(\vec{\mathcal{E}}(\tau)) \Psi_f(\vec{\mathcal{E}}(\tau)),$$

終状態 $|\Phi_f(\tau)\rangle$ はカチオンと Volkov 電子とのハートリー積で表す。束縛電子に関する断熱状態は LCAO-MO 法で計算できる。時間依存断熱状態は外部電場と同じ振動周期 $T = 2\pi/\Omega_L$ を持つことを注意する。

二原子分子の分子軸方向 (\hat{z}) に直線偏光の電場が照射される場合の全イオン化速度 R は次式で与えられる。

$$R = \frac{\Omega_L^2}{(2\pi\hbar)^4} \sum_{F,I} \sum_{n=n_o} k_n \int d\Omega \left| \int_0^T d\tau e^{in\Omega_L\tau} \mathcal{F}_{\vec{k}_n, FI}(\tau) \right|^2, \quad (5)$$

$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ は微分立体角であり、 I と F とはそれぞれ、中性分子とカチオンの電子状態を示す。

$$k_n^2/2 = n\hbar\Omega_L - [\text{終-始状態間のエネルギー差の時間平均}] > 0,$$

は電子の運動エネルギーである。式 (5) は光電子エネルギー $E_k = k^2/2$ に対する光電子スペクトルと読み替えることも出来る。式中の量 $\mathcal{F}_{\vec{k}_n, FI}(\tau)$ は二つの摂動、即ち、核引力部分と電子反発部分とに分割される (式 (3))。

具体例として水素分子に対する計算結果を図 1、2 に示す。核間距離は $1.6a_0$ 、基底関数は [2s1p] (6-31G**) を用いた。外部電場波長は $\lambda = 760\text{nm}$ 、強度は $I = 3.51 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ とした (分子軸方向 \hat{z} に直線偏光)。イオン化速度は $R = 0.47 \text{fs}^{-1}$ と計算された。図から、イオン化は分子軸方向に偏った最低エネルギーの光電子の放出に支配されている事が分かる。

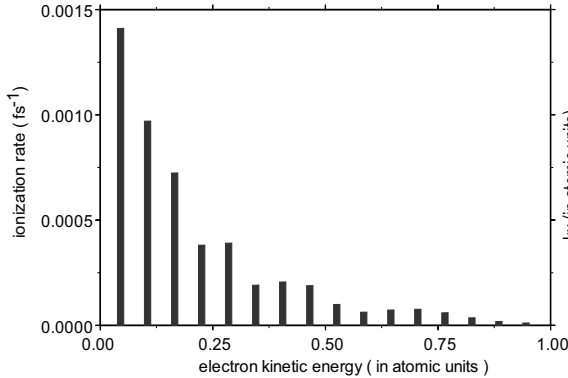


図 1 水素分子における光電子スペクトル

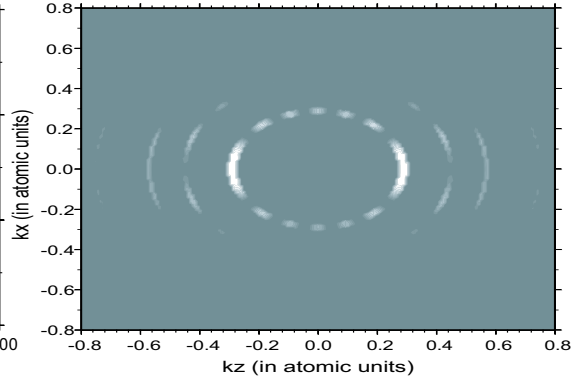


図 2 光電子の角度分布

3. まとめ 強光子場中での分子のイオン化速度公式を、断熱状態近似を使った IMST によって求めた。速度式は KFR 公式の多電子系への一般化にあたる。本稿の定式化は length-gauge を使っで行われたが、velocity-gauge を使っても式 (5) と同様の公式を得る。ただし、その場合には、断熱状態の定義と $\mathcal{F}_{\vec{k}_n, FI}(\tau)$ に現れる Volkov 電子の空間位相部分に変更される。

定式化の詳細と水素分子のイオン化速度に対する一電子近似の結果との比較、光電子の角度分布等を報告する。

参考文献 [1] A. Talebpoury, C.Y. Chien and S.L. Chin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, L677 (1996). [2] X.M. Tong, Z.X. Zhao and C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **66**, 033402 (2002). [3] J. Muth-Böhm, A. Becker and F.H.M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2280 (2000). [4] T.D.G. Walsh, F.A. Ilkov, J.E. Decker and S.L. Chin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 3767 (1994). [5] A. Becker and F.H.M. Faisal, *Optics Express* **8**, 383 (2001).