

## 分子配向を利用した分子の強光子場二電子イオン化制御 に関する理論的研究

東大院理、東北大院理\* 加藤毅、河野裕彦\*、山内薫

[序] 高光強度 ( $3.5 \times 10^{16} \text{W/cm}^2$ ) のレーザー電場中にある電子は、水素原子の電子が感じる電子-核間クーロン相互作用に匹敵する大きさの力を受ける。原子・分子は光強度  $\geq 10^{12} \text{W/cm}^2$  程度以上の近赤外 ( $\sim 800 \text{nm}$ ) レーザー光との相互作用によって越閾イオン化やトンネルイオン化、高次高調波発生などの非摂動的な電子応答を示すことが知られている。アト秒パルスの発生技術の進展 [1] や、分子軌道関数の断層面の再構成 [2] など、最近の計測技術の進歩によって、強光子場が誘起するアト秒電子ダイナミクスの直接的な観測が期待されている。

原子・分子における非摂動的電子ダイナミクスを理論的に解明するためには、多電子ダイナミクスの計算手法の確立と、電子相関効果を動的に定量化できる理論的枠組みの構築が必要であると考えられる。我々は強レーザー場と分子との相互作用によって誘起される非摂動的な多電子ダイナミクス (波動関数) を記述できる手法として、時間に依存した多配置波動関数理論を提案した (TDMCSCF) [3]。すなわち、変分法から導かれる運動方程式を使って CI 係数と軌道関数双方の時間発展を求め、時間依存の波動関数を表現する。強光子場によって誘起される、水素分子の分子内電子移動過程に対する LCAO 基底関数を使った検証計算から、この手法によって少ない配置関数を使って多電子波動関数の時間発展を正確に近似できることが示された。

[目的] 本研究の目的は、数値基底関数を利用するための理論の定式化 (MCTDHF) と、その数値解法の開発・応用にある。数値基底関数を使うことで、束縛軌道と連続軌道とを同等に扱うことができる。したがって、トンネルイオン化など、空間的に大きく広がった波動関数が要求される多電子ダイナミクスの量子化学計算が可能となる。本研究では特に、強光子場における (多) 電子イオン化率に関して詳細な実験的情報が得られている二原子分子を考察の対象としている。

強光子場中 ( $1.2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ,  $800 \text{nm}$ ,  $40 \text{fs}$ ) におかれた窒素分子の 2 電子イオン化過程に関して、プローブ光 (直線偏光) に対する分子の配向依存性が実験的に調べられた [4]。それによると、分子軸とプローブ光の偏光方向とが平行な場合、2 電子は偏光方向と同一方向の運動量をもってイオン化されやすい。一方で、分子軸と偏光方向とが垂直な場合、2 電子は互いに逆方向にイオン化されやすい。本研究では、強光子場中にある水素分子について、異なる分子配向をとる分子の 2 電子ダイナミクスを計算し、2 電子イオン化機構の違いを分子軌道論的な観点から議論することを目的とする。

[理論] 時間依存変分原理から、スピン軌道  $\psi_k$  ( $1 \leq k \leq N_o$ ) は次式で表される時間に依存した連立非線形シュレーディンガー方程式に従う:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{X}(t) = [\hat{h}(t)\mathbf{1} + \mathbf{A}^{-1}(t) \{ \hat{V}(t) - \mathbf{\Lambda}(t) \}] \vec{X}(t) \quad (1)$$

ここで、 $\vec{X}(t)$  は占有軌道関数を並べた列ベクトルであり ( $N_o$  次元)、 $\hat{h}(t)$  は全ハミルトニアンの一電子部分、 $\mathbf{A}(t)$  は一次の縮約密度行列 ( $N_o \times N_o$ )、 $\hat{V}(t)$  は二電子相互作用に由来する演算子を要素とする行列、 $\mathbf{\Lambda}(t)$  は占有軌道関数を直交基底に保つための未定乗数を要素とする行列である。直線形の分子を考える場合、軌道関数の角運動量の軸方向の成分  $m$  を保持することは合理的である。一般に、式 (1) は各軌道関数の  $m$  を保存しない。式 (1) を再構成してスピン軌道  $\psi_k$  ( $m = m_k$ )

の従う運動方程式を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k = \underbrace{\hat{P}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j \left[ \sum_{nl}^{\text{occ}} \tilde{v}_{kj}^{(nl)'} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}'_{kj} \right]}_{\text{(I)}} \psi_j + \underbrace{\hat{Q}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j \left[ \sum_{nl}^{\text{occ}} \tilde{v}_{kj}^{(nl)''} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}''_{kj} \right]}_{\text{(II)}} \psi_j \quad (2)$$

と書く。ここで、項 (I) と (II) はそれぞれ、スピン軌道  $\psi_k$  の変化率のうち、軌道角運動量が保存される部分とそうでない部分との寄与を区別している。明示された項 (II) を無視することで、スピン軌道関数を  $\hat{l}_z$  の固有関数として時間発展させることが可能となる電場の  $z$  方向成分  $\mathcal{E}_z$  の効果は (I) の第一項で考慮される。分子軸に垂直方向の電場成分  $\mathcal{E}_\perp$  の効果は、軌道に対する運動方程式と連立して時間積分される CI 係数の時間変化を通して、項 (I) の第二項で考慮される。

[計算と解析法] 空間軌道関数は分子軸を  $z$  軸とする円柱座標  $(\rho, z)$  を使って二次元表示する:

$$\psi_k(\vec{r}, t) = \psi_k(\rho, z, t) e^{im_k \phi} \quad (3)$$

$\psi_k(\rho, z, t)$  の時間発展は dual transformation 法 [5] と種々の時間発展アルゴリズムとを組み合わせることで精度良く計算できる。

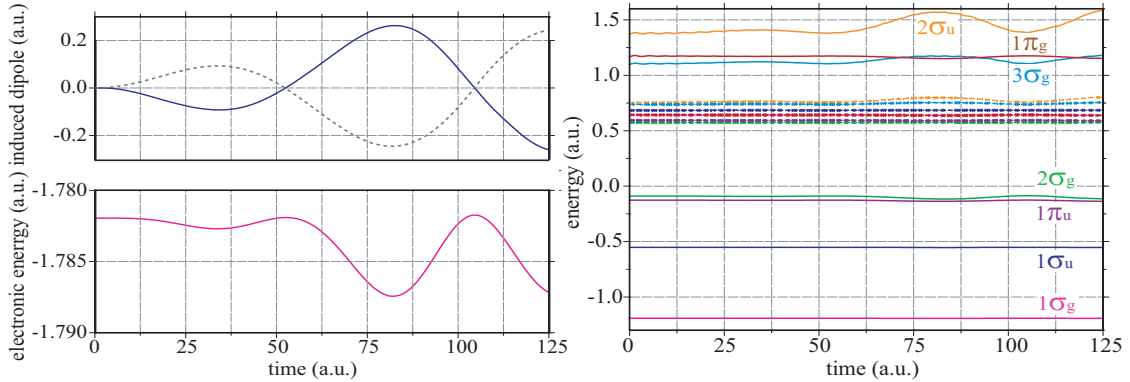


図1 誘起双極子 (上: 破線は任意単位の電場) 図2 軌道エネルギーの時間変化 (実線: 一体場、破線: 二体場からの寄与に分割)

核間距離を  $R = 1.6 \text{ a.u.}$  に固定した場合の水素分子に対する計算結果を図に示す。9つの空間軌道関数 ( $3 \times \sigma_g, 2 \times \sigma_u, 1 \times \pi_u, 1 \times \pi_g$ ) を仮定している。平面偏光を持つ電場 (波長  $\lambda = 760 \text{ nm}$ 、強度  $I \sim 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、分子軸  $\hat{z}$  に平行な偏光) との相互作用によって系に電荷の偏りが生じ (図1上)、電子エネルギーは偏った電荷の静電ポテンシャルを反映したのとなる (図1下)。時刻  $t = 82 \text{ a.u.}$  近傍では2電子イオン化振幅が有意な値をとる。図2は

$$\tilde{\epsilon}_j = h_{jj} + \sum_{i(\neq j)}^{N_o} \left\{ [ii|jj] - [ji|ij] \right\} \sum_I^{(ij)} |C_I|^2 / w_j, \quad (4)$$

で定義される自然軌道の軌道ポテンシャル  $\tilde{\epsilon}_j$  を一体部分 ((4) 式第一項)、二体部分 ((4) 式第二項) に分割してプロットしたものである。ただし、 $w_j$  は軌道占有数である ( $0 \leq \sum_I^{(ij)} |C_I|^2 / w_j = \langle \Phi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i | \Phi \rangle / \langle \Phi | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j | \Phi \rangle \leq 1$ )。図から、初期に  $2\sigma_g$  軌道を占める電子の一体部分と  $3\sigma_g$  を占める電子の感じる二体ポテンシャルの間の相関を読み取ることができる。自然軌道の軌道ポテンシャルは分子内電子ダイナミクスを古典的な描像で解釈する試みとして導入した。

[まとめ] 現在、電子間相互作用の効果を見積もる目的で、電場成分  $\mathcal{E}_\perp$  を取り入れたコードの開発と、軌道エネルギーダイナミクスの解析を行っている。

- [1] M. Drescher *et al.*, Nature **419**, 803 (2002). [2] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004). [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004). [4] D. Zeidler *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** 203003 (2005). [5] I. Kawata and H. Kono, J. Chem. Phys. **111** 9488 (1999).