

強レーザー場中における H_2^+ 分子のトンネリオン化

(台湾 原分所*, 台湾大学**) 長屋州宣*, 峯尾浩文*, 林倫年**, S. H. Lin*

【序】 強いレーザー場中で起こる分子の非線形現象は、原子間の自由度のために原子よりも複雑であり、結合軟化・硬化、解離イオン化やクーロン爆発などの興味深い現象が数多く報告されている¹。本研究では、そのような分子特有の非線形現象の1つである enhanced ionization (平衡核間距離よりも大きい核間距離でイオン化が促進される現象)²⁻⁴ に着目し、分子のトンネリオン化を記述するための近似理論である分子 Keldysh 理論⁵ を用いて、そのメカニズムを理論的に考察する。通常、そのような近似理論では、最高被占軌道(HOMO)からのイオン化のみを取り扱う。我々はこの仮定を取り払い、最低空軌道(LUMO)をも考慮して H_2^+ 分子のトンネリオン化速度を定式化する。

【分子 Keldysh 理論】 強い外部電場の下では、 1_g (HOMO) は最早 H_2^+ の真の基底電子状態ではない。そのような状況下では、電子は近似的に 1_g と 1_u (LUMO) が強く混ざった状態で表わされるはずである。我々はこの 1_g と 1_u の混合を考慮し、分子 Keldysh 理論を用いて強レーザー場 $\vec{F} \cos(\omega t)$ 中に置かれた H_2^+ 分子のトンネリオン化速度を定式化する。Keldysh 理論⁶ によると、強レーザー場中の H_2^+ 分子 (核間距離は R に固定) の電子波動関数は次式で表わされる:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \left[\sum_{k=g,u} c_k \Psi_k(\vec{r}) \right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \tilde{E}_g t\right) + \int d\vec{p} c_{\vec{p}}(t) \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{R} t\right) \quad (1)$$

(1) 式の右辺第 1 項は 1_g と 1_u の混合状態を表わしており、 \tilde{E}_g はそのエネルギー、 $A = 1/\sqrt{c_g^2 + c_u^2}$ は規格化定数である。 c_k はレーザー場のパラメータ (強度、分極の方向など) に依存して決まる。 1_k の電子状態 $\Psi_k(\vec{r})$ は、各水素原子の $1s$ 原子軌道 $c_m(\vec{r}_m)$ の線形結合 $\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{m=1}^2 a_{k,m} c_m(\vec{r}_m)$ によって記述される。 \vec{r} は原点 (2つの水素原子の中間点) から電子へのベクトル、 $\vec{r}_m = \vec{r} - \vec{R}_m$ は水素原子 m から電子へのベクトル、 \vec{R}_m は原点から水素原子 m へのベクトルである。また、 $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ は length gauge における Volkov 関数を、 \vec{p} はイオン化した電子の運動量を表わす。1次の摂動理論を用いると、(1) 式の $c_{\vec{p}}(T)$ は次式で与えられる:

$$c_{\vec{p}}(T) = \sum_{k=g,u} \frac{i}{\hbar} A c_k \int_0^T \cos(\omega t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \tilde{I}_0 t\right) \left\langle \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) \left| e^{\vec{r} \cdot \vec{F}} \right| \Psi_k(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} dt. \quad (2)$$

$\tilde{I}_0 = 1/R - \tilde{E}_g$ は混合状態のイオン化ポテンシャルであり、 $e (= -1)$ は電子の電荷である。 $c_{\vec{p}}(T)$ が得られれば、イオン化速度 W は $W = \int d\vec{p} \lim_{T \rightarrow \infty} d|c_{\vec{p}}(T)|^2 / dT$ から求められる。簡単な代数計算の結果、 W は

$$W = \sum_{k=g,u} W_k + W_{gu}, \quad (3)$$

$$W_k = \frac{1}{(2p\hbar)^3} \frac{2mp}{\hbar} A^2 c_k^2 \sum_{N=N_{\min}}^{\infty} p_N \sum_{m,\mu=1}^2 \mathbf{a}_{k,m} \mathbf{a}_{k,\mu} \int_0^p d\mathbf{q} \sin \mathbf{q} \int_0^{2p} df \Re [L_m^*(\vec{p}_N) L_n(\vec{p}_N)], \quad (4)$$

$$W_{gu} = \frac{1}{(2p\hbar)^3} \frac{2mp}{\hbar} 2A^2 c_g c_u \sum_{N=N_{\min}}^{\infty} p_N \sum_{m=1}^2 \mathbf{a}_{g,m} \mathbf{a}_{u,m} \int_0^p d\mathbf{q} \sin \mathbf{q} \int_0^{2p} df |L_m(\vec{p}_N)|^2 \quad (5)$$

与えられる。ここで、 m は電子の質量、 \vec{p}_N は大きさが $p_N = \sqrt{2m(N\hbar\omega - \tilde{I}_0 - U_p)}$ の運動量ベクトル、 $U_p = (eF)^2 / (4m\omega^2)$ は ponderomotive energy (周期電場中の自由電子の平均エネルギー)、 \mathbf{q} は \vec{p}_N と \vec{F} のなす角、 f は \vec{F} のまわりの回転角、 N_{\min} は $N \geq (\tilde{I}_0 + U_p) / (\hbar\omega)$ を満たす最小の光子数である。(4),(5) 式中の L_m は次式で定義される複素積分であり、留数定理を用いて計算される：

$$L_m(\vec{p}) = \frac{1}{2p} \oint_{\vec{r}_m} \left\langle e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} - \frac{e\vec{F}}{\omega}u) \cdot \vec{r}_m} \left| e^{i(\vec{r}_m + \vec{R}_m) \cdot \vec{F}} \right| \mathbf{c}_m(\vec{r}_m) \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p} - \frac{e\vec{F}}{\omega}u) \cdot \vec{R}_m} e^{\frac{i}{\hbar\omega} \int_0^m \left[\tilde{I}_0 + \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e\vec{F}}{\omega}u' \right)^2 \right] \frac{du'}{\sqrt{1-u'^2}}} du \quad (6)$$

W_k は 1_k からのイオン化を、 W_{gu} は 1_g からのイオン化と 1_u からのイオン化の間の量子干渉を表わしている。電子のイオン化状態を記述する Volkov 関数は、原子核とイオン化した電子の間のクーロン相互作用の影響を含んでいない。その欠点を補うために W に Keldysh のクーロン補正定数 $\tilde{I}_0 g_0 / (\hbar\omega\sqrt{1+g_0^2})$ を掛ける必要がある⁶。 $g_0 = \omega\sqrt{2m\tilde{I}_0} / (|e|F)$ は H_2^+ 分子に対する Keldysh パラメータである。

【結果と考察】 核間距離が大きい ($R > 6a_0$) 場合には、我々の理論は他のグループの計算結果^{2,4} を定性的に良く再現した。 1_g からのイオン化と 1_u からのイオン化の間で起こる破壊的な量子干渉が、 H_2^+ 分子のトンネライオン化において重要な役割を担っていることが明らかになった。一方、核間距離が小さい場合には、我々の理論から計算されたイオン化速度は他のグループの計算結果よりも1桁以上も小さかった。これは、我々の理論で使われている 1_g と 1_u の電子状態が 1_s 原子軌道の線形結合で構成されていて、核間距離が小さいところでは実際の電子状態から大きくずれているためであると考えられる⁷。

【参考文献】

1. A. D. Bandrauk, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, 1994), J. Posthumus, *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields* (Cambridge University Press, 2001).
2. T. Zuo and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* 52, R2511 (1995).
3. G. N. Gibson, M. Li, C. Guo, and J. Neira, *Phys. Rev. Lett.* 79, 2022 (1997).
4. X. Chu, and S.-I. Chu, *Phys. Rev. A* 63, 013414 (2000).
5. K. Nagaya et al., *Chem. Phys. Lett.* 424, 34 (2006).
6. L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* 20, 1307 (1965).
7. 中島威・藤村勇一、*現代量子化学の基礎* p.135 (共立出版、2003)