

非共鳴強レーザー場中の電子移動と分子ダイナミクス^{*})

東北大学大学院理学研究科化学専攻 河野裕彦

Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke 河田 功

(2001年7月4日受理)

1. はじめに

レーザーの応用から得られた成果は20世紀の科学全般の進展の中でも特筆すべきものであろう。単色性を生かした高分解スペクトルや、ノーベル化学賞を授賞したZewailのフェムト秒遷移分光のように極短パルス化による時間分解スペクトルなど枚挙にいとまがない。また、レーザーによる原子の冷却や捕捉が気体原子のボース-アインシュタイン凝縮の生成に果たした役割なども記憶に新しい。これらの精緻な実験は光と分子の相互作用を摂動論的に扱える程度（あるいは物質中の電子に及ぼす光の力がクーロン力に比べて小さい）の弱い光強度の領域で行われているが、レーザーの増幅技術の発達（chirped pulse amplification）にともない 10^{15} Wcm^{-2} 以上の出力を持つフェムト秒パルスが容易に得られるようになった^{1,2)}。そのような高出力レーザーは、原子・分子科学、高エネルギー宇宙現象³⁾などの基礎科学に新たな展開をもたらすのみならず、エネルギー変換や物質精密加工（アブレーション⁴⁾等）などの応用面も有しきわめて学際的・総合的な科学を構築する手段として認識されつつある。プラズマ波の生成、X線発生、粒子加速などの研究とそれらの基礎科学へのフィードバックも行われている²⁾。大型レーザーでは現在でも 10^{24} Wcm^{-2} の集束強度が得られ、電子-陽電子対を直接生成できると言われている 10^{30} Wcm^{-2} を目指している。短パルス化による波及効果も大きい。フェムト秒の時間分解が可能になったのみならず、瞬間的なピーク強度は大きい総エネルギーが小さいためにレーザーメスや生体蛍光顕微鏡などの医療への応用も広がった⁵⁾。

一方、光のコヒーレンスを利用して物質波の整形を行うことが現実に行われるようになってきた⁶⁾。化学反応や電子移動の制御などをレーザーの強度、パルス長、振動数、位相を最適化することによって行おうと言う試みも始まっている⁷⁾。このような研究は、過度の高エネルギー物質を生み出さないという観点から⁸⁾、物質中の電子に及ぼす光の力がクーロン力と同程度である光強度領域（ $\sim 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ ）に軸足を置くべきであると考えられる。800nmの波長領域の光を発信するチタンサファイア固体レーザーが普及してきているが、このレーザーを使えば $\sim 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ 程度の集光強度を容易に達成することができる。そのため電子的に共鳴していなくとも、電子状態は光の半周期ほどの短い時間（ ~ 1 フェムト秒）に劇的に変化し、新規な非摂動論的現象を生み出す。例えば、イオン化の閾値を越えてもさらに光子を吸収して高エネルギー電子を放出するAbove-Threshold Ionization (ATI)⁹⁾やコヒーレント

^{*}) 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

な軟X線光源として期待される高次高調波発生 (Higher-order Harmonic Generation, 略して HHG)¹⁰⁾ などの非線型現象である。多価イオン分子の生成とそのクーロン爆発解離^{11, 12)} など化学的に興味ある現象も起こる。また、電子的に非共鳴であることを利用して、安定な分子構造を保ちながら直線偏光方向に分子軸を揃えるという工学的にも興味あることが行われている。これらの問題を理解するには強光子場に置かれた原子・分子中の電子の「運動の法則」を電子・量子レベルで解き明かしていかなければならない。これには強レーザー場における電子状態の時間変化を解き明かす道具を開発する必要がある。このような電子ダイナミクスの本質を見極める土台を構築することによって、この本質を解き明かし次ぎなる発展をもたらす有効モデルや物質波操作の現実的シナリオを提出することが可能となろう。

“電子動力学”の土台は強レーザー場中の原子・分子の電子（そして核）に関する時間依存Schrödinger方程式 (TDSE) を精度良く高速で解ける方法の開発にかかっている。レーザー強度が 10^{18} Wcm^{-2} 以下の領域では磁場との相互作用や波束収縮などの相対論的な効果¹³⁾を無視でき、交番電場との相互作用を入れた非相対論的TDSEを用いればよい。我々はクーロンポテンシャル系の非相対論的TDSEを数値的に解く波束計算法の開発に携わってきた。その結果、最近では、強光子場中の電子・核動力学のab initio波束計算が H_2 のような小分子では可能になってきた¹⁴⁻¹⁶⁾。光子場中では電子相関はどのような様相を呈するのかは未知の分野であるが、2電子ダイナミクスに関してはその全貌が明らかになるのも間近い。原子のトンネル型イオン化¹⁷⁾やHHGの解析に高強度低振動数極限の準静的モデル¹⁸⁾が提案されているが、その妥当性がこのような量子論的数値計算によって検証されている¹⁹⁾。

ここでは、主に、電子的に非共鳴 ($\lambda > 700 \text{ nm}$) なレーザーによって誘起された分子内電子移動とそれに伴う核運動について述べる。非共鳴領域では、局所励起より核間の電子移動などの大域的変化が起こる。例えば、 H_2 では2電子が対になったイオン結合性状態が形成される。 H_2^+ と H_2 の計算結果は電子ダイナミクスがレーザーのサイクルに応じて電子が核間を行き来する断熱応答と移動が抑制される透熱応答に分類できることを示している。この2種類の分子内電子ダイナミクスはレーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ に追従する断熱電子状態（各瞬間の電場を静電場として扱った時の固有状態）とそれらの間の非断熱遷移（ $\mathcal{E}(t)$ の時間 t 依存性による）の考えによって説明できる。特定の断熱状態を通してトンネル型イオン化が始まる。

誘起された電子運動は核が感じる断熱ポテンシャルを変化させ、結合硬化や解離につながる結合軟化が起こる。さらに、分子構造の変化が電子の場に対する応答を変えるため、電子と核運動の間に強い相関が生まれる。その典型がここで採り上げる特定の核間距離で強光子場によってイオン化が促進されるEnhanced Ionizationである²⁰⁻²²⁾。電子と核の $\mathcal{E}(t)$ への応答の時間スケールに大きな差があるために、分子配列が起こり、強光子場の中でも“光誘起の安定な分子構造”が存在し得ることも示したい。断熱状態の考えに基づけば^{15, 23)}、多電子・多原子分子の電子と核のダイナミクスも最低及び主要な励起断熱電子状態を分子軌道法を使っ

て求めれば解析できる．その1例としてCO₂の構造変化とクーロン爆発にも言及したい²⁴⁾．以下，議論の対象が絞り切れていないところはお許し願いたい．

2. 強レーザー場中の電子ダイナミクス

レーザー場はその光子数 N の平均と揺らぎ ΔN が $\langle N \rangle \gg \Delta N \gg 1$ をみたし，位相と振幅が確定したコヒーレント状態と見なせる． $\langle N \rangle \gg 1$ の強レーザー光の場合，物質との相互作用による光子数の増減は無視でき，光を反作用場を含まない古典場として扱える．次のような z 軸偏光の空間的に均一なレーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ を考える．

$$\mathcal{E}(t) = f(t) \sin \omega t \quad (1)$$

ここで， $f(t)$ はパルス形に対応したゆっくりと変化する包絡関数， ω は振動数である．本稿ではすべての式を原子単位で表す．主だった換算は，波長 $\lambda = 45.6 / \omega \text{ nm}$ ，光強度 $I = 3.5 \times 10^{16} f^2(t) \text{ Wcm}^{-2}$ ，時間 $= 0.0242 t \text{ fs}$ である． $\omega = 0.06 \text{ a.u.}$ は波長 760 nm の光である．

2.1 原子のトンネル型のイオン化

強レーザー場によるトンネル型イオン化の機構を水素原子を例に説明する．H 原子の電子が感じるポテンシャル V_H は電子の座標を円柱座標 z と ρ で表すと

$$V_H(z, \rho) = -1 / \sqrt{\rho^2 + z^2} \quad (2)$$

となる．電場によって(2)式に双極子相互作用 $z\mathcal{E}(t)$ が加わるとその瞬間のポテンシャルは図1のように歪む．その結果，障壁の厚みが有限となり，トンネル効果でイオン化することができる．初期状態 $1s$ のイオン化ポテンシャルを I_p とすると，電子が障壁から抜け出る場所 z_f は $I_p / f(t)$ の付近である．大きなトンネル確率の時間域 $\sin \omega t \approx 1$ を想定している．トンネル過程に虚時間形式の運動方程式の解を対応させると， $z=0$ から障壁を抜け z_f に達するのに要する時間 t_{tun} は $\sqrt{2I_p} / f(t)$ と見積もれる．従って，電場の符号が変わる前に障壁を抜け出る必要条件は，Keldyshパラメータ²⁵⁾

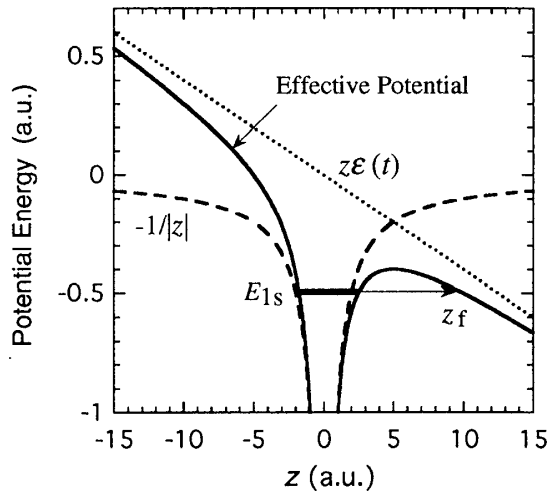


図1 電場 $\mathcal{E}(t) = -0.04 \text{ a.u.}$ の瞬間に水素原子の電子が感じるポテンシャル（実線）．偏光方向と平行な電子座標を z としている．破線はクーロンポテンシャル，点線は双極子相互作用 $z\mathcal{E}(t)$ である．イオン化のポテンシャル障壁が最も低くなる $\rho=0$ の場合を描いている（ ρ は z に垂直な円柱座標）．準静的モデルによれば，ポテンシャル障壁をトンネル効果で抜け出た電子は速度 $v=0$ で点 $z=z_f$ に現れる． E_{1s} は初期状態 $1s$ 軌道のエネルギーである．

$$\gamma = \omega \tau_{\text{tun}} = \omega \sqrt{2I_p} / f(t) \quad (3)$$

を用いて $\gamma < 1$ となる. このような準静的な過程のイオン化速度はほぼ静電場に対するトンネル速度の指数部 $\exp[-2(2I_p)^{3/2}/3f(t)]$ に比例する. レーザーによるイオン化の機構は, $\gamma < 1$ のトンネル型と $\gamma > 1$ の多光子型とに分けることが多い. 後者は主に光との相互作用を摂動論的に扱える領域であり, イオン化に要した光子数を N_i とすると, イオン化確率が光強度の N_i 乗に比例する. 障壁の高さが基底状態のエネルギー $-I_p$ まで低下すると, 電子は障壁の上を越えて容易に放出される. これは Barrier Suppression Ionization (BSI) と呼ばれる. いずれにしろ, 電場の符号が変わる前に障壁を抜け出る必要条件は, Keldysh パラメーター $\gamma < 1$ で与えられる.

一般に, 時間変化する場と相互作用する系の振舞を知るには TDSE を解かなければならない. しかし, 系のハミルトニアン H の時間変化が緩やかな場合, 各時刻 t での固有値問題 $H(t)\Phi_\ell(t) = E_\ell(t)\Phi_\ell(t)$ の解がわかればよい. この場合, $t=0$ で $\Phi_n(0)$ にあれば, その後の系の変化は同じ断熱面 n に沿った $\Phi_n(t)$ によって与えられる. 相互作用を $z\mathcal{E}(t)$ とすると, 他の状態 $\Phi_{n'}(t)$ への単位サイクルあたりの非断熱的な遷移確率は次の断熱パラメーター δ に支配される²⁶⁾.

$$\delta = \frac{[E_{n'}(0) - E_n(0)]^2}{\omega f(t) \langle \Phi_{n'}(0) | z | \Phi_n(0) \rangle} \quad (4)$$

電場が十分ゆるやかに変化すれば, $\delta \gg 1$ となって, 同じ断熱面上を移って行く. 例えば, H 原子の場合, $n=1s$ 状態, $n'=2p_z$ とすると, $\delta^{-1} = 5.3\omega f(t)$ となる. $\gamma < 1$ の場合, $\omega = 0.43$ 以上 (波長が 100nm 以上) でない限り $\delta \gg 1$ となって断熱性が保たれ, 最も低い断熱状態から中間状態を経ないでイオン化の連続状態 (Volkov 状態²⁷⁾ と呼ばれる電場中の自由電子の状態) に移る.

現在は 3 節で述べる量子力学的波束計算法を用いて 2 電子系までの TDSE を精密に解くことができる. 水素原子の例を見ると, トンネル型イオン化が $\gamma < 1$ の領域で起こっていることがわかる. 電子波束は束縛成分とイオン化した連続状態成分とに分かれ, 電場がピーク値になる $\omega t = (n+1/2)\pi$ のところから飛び出す確率が大きいこともわかる. トンネル型イオン化の特徴は, 束縛成分から連続状態成分が分かれて生成するプロセスが半サイクルで完結することにある (後で述べるように一部は再度核と衝突する). 電場の位相が変わるごとにこのプロセスが繰り返される. 半サイクルで生成した連続状態成分の波束が交番電場の中で何回も核と衝突する確率は小さく, 光電子スペクトルは電場の周期を反映することなく連続的なブロードなものになる. トンネル型イオン化が起こる領域より少し弱い光強度に対しては光電子スペクトルが離散的になる (ピークのエネルギー間隔は 1 光子分 $\hbar\omega$). つまり, 摂動論的な多光子イオン化とトンネル型イオン化の中間の領域では, ATI が起こる.

2.2 強レーザー場中の電子の運動と高次高調波発生

トンネルイオン化後のレーザー場中の電子運動準静的モデル⁵⁾で説明される。トンネル直後の電子の速度を零とし、その後の電場中の自由電子の運動は古典力学で求める。電子は主に偏光方向に動かされるので、要点を1次元 z の運動で説明する。光の波長が電子雲の広がり比べてずっと大きいとしよう。つまり、ベクトルポテンシャル $A(t)$ は座標に依存しないとする。束縛ポテンシャル $V(z)$ を加えた次のハミルトニアンから出発する。

$$H(z, p_z, t) = [p_z + A(t)]^2 / 2 + V(z) \quad (5)$$

p_z は電子の正準運動量であるが、実際に電子が空間を移動する速度 v は $p_z + A(t)$ である（双極子相互作用を使った表示では $v = p_z$ となる）。

後の量子力学的シミュレーションによって明らかにされるように、トンネル直後に $v=0$ で電子が束縛ポテンシャルから解放される¹⁸⁾。その後は、 $\partial V(z)/\partial z = 0$ と見なせる。この条件では正準運動量 p_z は一定である。対応する量子状態がVolkov状態²⁷⁾であり、 p_z が一定の平面波である。定常場 $f(t) = f_0$ に対して、時刻 t_i に $v_i = 0$ で電子が飛び出す準静的トンネルモデル¹⁸⁾を適用する。トンネル後の電子の動く空間スケールに比べると z_f の値は小さいので初期位置 z_i は $z_i = z_f \approx 0$ としておく。電場中の自由電子の扱いは古典論でも量子論でも本質的な違いはない。トンネル時の電場の位相 $\eta = \omega t_i$ を使うと、

$$v = (f_0 / \omega)(\cos \omega t - \cos \eta) \quad (6)$$

$$z = (f_0 / \omega^2)[(\sin \omega t - \sin \eta) - (\omega t - \eta) \cos \eta] \quad (7)$$

となる。(7)式は電場の周期に応じて f_0 / ω^2 のquiver (jitter)半径を持って行き来しながらも平均的には核から離れていく運動を表している。quiver運動の平均エネルギー $U_p \equiv (f_0 / \omega)^2 / 4$ はponderomotive potential²⁸⁾と呼ばれ、レーザービームの内外のポテンシャルの差に相当する。

トンネル後、電子は電場の符号が変わることによって再び核の近くに戻ってくることが出来る（再散乱）。この時、電子はクーロン場によって加速・減速を受け、その際、電子の運動エネルギーが軟X線領域の高次高調波に変換される¹⁰⁾。HHGスペクトルに於て、最高振動数のところをHHGのカットオフとよぶが、X線源としてはカットオフエネルギー I_H が出来る限り大きいことが望まれる。HHGは電子の運動エネルギーが光エネルギーに変換される現象なので、 I_H は電子が核と再衝突する $z=0$ での最高速度 v_h に対応する。 v_h を求めるため、 $z=0$ の拘束条件の下で v を最大にするトンネル時の電場位相 η_c を決める。この解は $\eta_c \approx 0.6\pi + n\pi$ で、電場が極大をとる位相を少し過ぎたところでトンネルする成分である。この成分は $\omega t \approx 1.9\pi + n\pi$ で再び核の上を速度 $v_h = 1.26(f_0 / \omega)$ で通過する。運動エネルギーに換算すると、 I_H は次の実験的にも確認されている3.17則で与えられる²⁹⁾。

$$I_H = I_p + 3.17 f_0^2 / 4 \omega^2 \quad (8)$$

基底状態への遷移を考慮して束縛エネルギー I_p が加わっている。

(5)式の p_z はポテンシャル散乱によって電子が得る速度であり、 $A(t)$ はレーザー場が直接電子に与える速度と解釈できる。滑らかに変化するフェムト秒パルスではレーザーが切れた後は $A(t)=0$ となって [$A(t=0)=0$ ととった場合]，自由電子の速度は運動量と等しくなる。トンネルイオン化では $v=0$ で束縛ポテンシャルから自由になるので，その際 $p_z = -A(t_i)$ を得る。従って，自由電子の最大速度は $A(t_i)$ の最大値が与える f_{peak}/ω となる。これが自由電子の最大エネルギーになるとすると，ATIの光電子スペクトルの最大エネルギーは $2U_p$ を越えることはない（核との高次の散乱過程を無視した場合）。長いパルス（>ps）では，電子は平均的には U_p の余剰運動エネルギーをもって $f(t)=0$ となる前にレーザービームの外に放出されるので，ATIのピークは U_p だけ高エネルギー側にシフトする⁹⁾。

量子力学的波束計算法で得られた各時刻の電子波動関数を有限の解像度を持つ位相空間に射影すれば（例えば，伏見表示），量子力学的に電子の運動の経路を同定できる¹⁹⁾。 $\gamma < 1$ の場合の水素原子の伏見表示を計算した結果， $\omega t_i = 0.6\pi + n\pi$ の時に飛び出した成分がほぼ速度 v_c で $z=0$ に帰還し，3.17則が成立していることがわかった¹⁹⁾。 $\gamma < 1$ の場合には，準静的モデルと量子論の結果とが極めて良く一致する。

3 量子力学的シミュレーション — Dual Transformation (DT) 法¹⁴⁾

HHG強度やATI確率などを定量的に議論しようとする電子の動力学を規定する時間依存シュレディンガー方程式を解かなければならない。また，強レーザー場中の分子の動的挙動は，少なくとも2つ中心が存在することや核運動の効果のため，原子に比べてはるかに多様である。本節では，原子のみならず，分子の電子・核波束も精度よく時間発展させるDT法を H_2^+ を例として概説する。 H_2^+ の電子座標を2つの核の重心から測った円柱座標 (ρ, z, φ) で表わす。偏光方向 z 軸と分子軸が平行になっているとすると（この強レーザー場中の分子の配列については後で述べていく），電子-核クーロン引力のエネルギー $V_{\text{H}_2^+}$ は次式で与えられる。

$$V_{\text{H}_2^+}(\rho, z, R) = -\frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z - R/2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + R/2)^2}} \quad (9)$$

R は核間距離であり，核運動に関しては振動自由度 R のみを考慮する。偏光軸回りの角運動量 $m\hbar$ は保存するので波動関数は $\Phi(\rho, z, R)e^{im\varphi}/\sqrt{2\pi}$ と書け， $\Phi(\rho, z, R)$ は以下のTDSEに従う。

$$i \frac{\partial \Phi(\rho, z, R)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Phi(\rho, z, R) \quad (10)$$

ここで，波動関数は次の規格化条件を満たし

$$\int_0^\infty dR \int_0^\infty d\rho \int_{-\infty}^\infty dz \rho |\Phi(\rho, z, R)|^2 = 1 \quad (11)$$

m_p を核の質量とするとハミルトニアンは

$$\hat{H}(t) = -\frac{1}{m_p} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{m^2}{2\rho^2} + \frac{1}{R} + V_{H_2^+}(\rho, z, R) + z\mathcal{E}(t) \quad (12)$$

と表せる。最後の項は光と分子の相互作用であり、ここでは双極子相互作用の形で表している。電子-核相関を見るために、核と電子の運動を分離するBom-Oppenheimer近似など一切の近似を使わないで(10)式を解く。

クーロンポテンシャルの長距離性及び核の位置での特異性（数値的発散）のため、通常の円柱座標を使ったグリッド法では、空間刻みを細かくしても誤差が小さくならない。この困難を克服するためDT法では、ある座標変換 $\rho = f(\xi)$ と $z = g(\zeta)$ を導入し、波動関数とハミルトニアンを以下の3点を満たすように変換する。条件1 Φ をポテンシャルの特異点で零になるような関数 $\psi(\xi, \zeta, R)$ に変換する（この境界条件によって数値的な発散が避けられる）。条件2 ハミルトニアン中の微分の変換波動関数 ψ への作用が差分（通常5点差分）で適切に評価できるように ψ に解析性を要求する。条件3 核近傍の高い運動量を効率よく再現するため、核近傍の座標刻みをより細かくとる。さらに、差分を使って近似してもハミルトニアンのエルミート性を保持できるように新しい規格化条件を設定する。

$$\int_0^\infty dR \int_0^\infty d\xi \int_{-\infty}^\infty d\zeta |\psi(\xi, \zeta, R)|^2 = 1 \quad (13)$$

(11)式と(13)式を比べると、次の関係を得る。

$$\psi(\xi, \zeta, R) = \sqrt{f(\xi)f'(\xi)g'(\zeta)} \Phi(\rho, z, R) \quad (14)$$

(14)式を(10)式に代入すると ψ が従う新たな変換ハミルトニアン $\hat{H}^T$ を得る。

次に、微小時間刻みに対してAlternating-Direction Implicit (ADI) 法³⁰⁾を適用して、 $\hat{H}^T$ に対するTDSE方程式を解く。まず、 Δt^2 の精度をもつ t_n から $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ への時間発展演算子 $\exp[-i\hat{H}^T(t_{n+1/2})\Delta t]$ の波動関数への作用を考える。 $t_{n+1/2}$ は中点 $t_n + \Delta t/2$ である。 $\hat{H}(t_{n+1/2})$ 中の R , ρ , z の微分演算子をそれぞれ A , B , C に別々に振り分けて、次式の右辺のような Δt^2 の精度を保つ時間発展演算子を構築する。

$$e^{-i(A+B+C)\Delta t} \approx \frac{1}{1+iC\Delta t/2} \frac{1}{1+iB\Delta t/2} \frac{1-iA\Delta t/2}{1+iA\Delta t/2} (1-iB\Delta t/2)(1-iC\Delta t/2). \quad (15)$$

右辺の時間発展演算子の波動関数 ψ^n への作用は2つの人為的な中間状態 $\psi^{n+1/3}$ と $\psi^{n+2/3}$ を使って三段階に分ける。座標に関する微分に差分を使うと、結局、1次元問題と等価な帯行列を係数とする代数方程式の集合に還元される。それらをLU分解などを用いて順次解いていけばよい。上記3条件を満たす f と g を選べば、 ψ は電子-核カスプのようなものが無い滑らかな関数となり、高速・高精度の電子波束計算ができる。以下で示すように、DT法によって強光子場中の電子と核の運動の相関を精密に解析することができるようになった。フェムト秒スケールの時間追跡を可能にするこの直接TDSEを解く方法は振幅一定の定常的な光に対して有効なFloquet法³¹⁾と相補的な関係にある。

4. 分子の電子・核ダイナミクスのシミュレーションとその解析

輻射場と荷電粒子の相互作用ハミルトニアンはユニタリー変換によって様々な形式に変換される．length gaugeあるいはElectric field gauge (E-gauge)と呼ばれる双極子相互作用のハミルトニアン

$$H(t) = p^2/2 - e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} + V(\mathbf{r}) \quad (16)$$

では，正準運動量と力学的運動量（質量×速度）が等しい（ $\dot{\mathbf{r}} = \partial H_2 / \partial \mathbf{p} = \mathbf{p} / \mu$ ）．このE-gaugeには大きな利点がある．(16)式のunperturbed Hamiltonian $H_{mol} = p^2/2 + V(\mathbf{r})$ はゲージ不変で物理的な量を表している．従って， H_{mol} の固有関数も，その展開係数で定義される遷移確率もゲージに依存しない³²⁾．式の展開の簡便性や数値計算が容易だという理由で，ゲージに依存する量を扱わざるを得ない場合は，ゲージに依存しない表現への変換に留意する必要がある．高強度高周波数の領域ではspace-translation変換（Bloch-NordsieckあるいはKramers-Henneberger変換）²⁷⁾を使うことが多い． $\alpha(t) = -\int^t \mathbf{A}(t') dt'$ とすると，この変換のハミルトニアンは $H = p^2/2 + V(\mathbf{r} - \alpha(t))$ となる．

核が α に応じて動く場の中の電子に相当する．多粒子系での重心の分離を行ったハミルトニアンに対する上記の変換については，文献27に詳しい記述がある．

光の周期が電子応答の時間スケールより長い場合（低振動数領域），断熱的な描像が成り立つ．時間依存断熱状態は固有値方程式 $H(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle$ を解くことによって得られるが，対角化の基底として H_{mol} の束縛状態だけを使う^{15, 23)}．このようにして得られた断熱状態をつかってトンネル型イオン化のdoorway状態を同定することができる．また，核のダイナミクスは時間に依存した断熱ポテンシャル上の運動として理解できる．以下で H_2^+ と H_2 のダイナミクスのシミュレーションと解析の結果を述べる．

4.1 水素分子イオン H_2^+

準静的モデルで強レーザー場によるトンネルイオン化後の電子の運動を説明できることをすでに2節で述べた．それ以前のイ

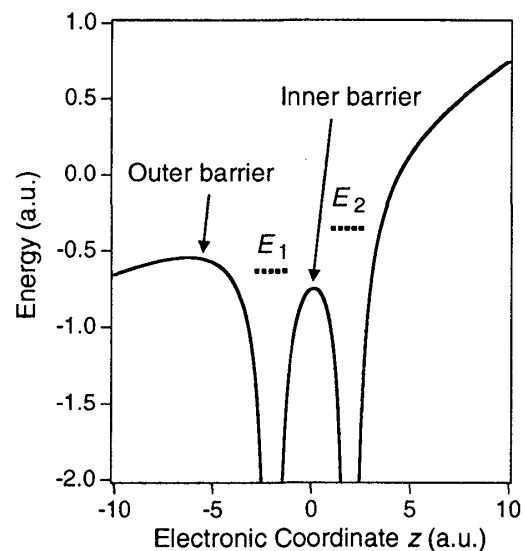


図2 レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ 中の水素分子イオン H_2^+ の電子が感じる瞬間ポテンシャル(9)式 $+z\mathcal{E}(t)$ ． z は分子軸と平行な電子座標で，分子軸に沿ってポテンシャルを描いている（ $\rho=0$ ）． R は4a.u.に固定し，電場の分子軸成分 $\mathcal{E}(t)$ は0.07a.u.とした． E_1 と E_2 は $1s\sigma_g$ と $2p\sigma_u$ につながる2つの断熱状態のエネルギーである．ポテンシャルが双極子相互作用で歪められ，内部に加えて外部にポテンシャル障壁ができる．

オン化に至るまでの束縛電子の運動はレーザー電場に追従する断熱状態とそれらの間の非断熱遷移のレベルダイナミクスで説明できる。まず、束縛電子の動きについて R を固定して説明する。まず、 $R \leq 4$ a.u.の核間距離が短い領域を考える。場がかかって $\mathcal{E}(t) > 0$ の時刻では（分子軸は偏光方向に平行）、電子が感じるポテンシャルは図2の実線ように傾く。電子遷移より光の振動数が低いような領域では、最初、電子が基底状態 $1s\sigma_g$ にあれば、 $\mathcal{E}(t) > 0$ の時、電子雲は左の核（低い井戸）に片寄る（ $\mathcal{E}(t) < 0$ になれば右の核に寄る）^{15, 23)}。 $2p\sigma_u$ から出

発すれば、逆に、右の高い井戸に片寄る。この例が図3に示されている。図3のレーザー条件では、 $1s\sigma_g$ は瞬間的なポテンシャルの基底状態に、 $2p\sigma_u$ はその励起状態につながる。つまり、電子は断熱的に場に追従している。

次に、このような2つの核の電子密度の偏りを説明し、イオン化との関連を明らかにして行く。図3に示された電子密度の偏りは、 H_2^+ の $1s\sigma_g$ と $2p\sigma_u$ の2つの束縛状態（以下 $|g\rangle$ と $|u\rangle$ で表す）だけで説明できる。これは2つの核に付随した $1s$ 軌道 $|L\rangle$ と $|R\rangle$ の線形結合 $(|R\rangle \pm |L\rangle)/\sqrt{2}$ で近似できる両状態が大きな遷移双極子モーメント $\langle g|z|u\rangle \approx R/2$ で光によって強く結ばれるからである（charge resonance transition³³⁾と呼ばれているが、核間距離が大きくなるにつれ電子が核間を移動し難くなることと対応している）。2つの状態 $|g\rangle$ と $|u\rangle$ を基底として $z\mathcal{E}(t)$ が加わった電子ハミルトニアンを対角化すると、 $|g\rangle$ と $|u\rangle$ から断熱的につながるレーザー場中の時間依存断熱電子状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ が求められる^{15, 23)}。

$$|1\rangle = \cos\theta|g\rangle - \sin\theta|u\rangle \quad (17a)$$

$$|2\rangle = \cos\theta|u\rangle + \sin\theta|g\rangle \quad (17b)$$

ここで、

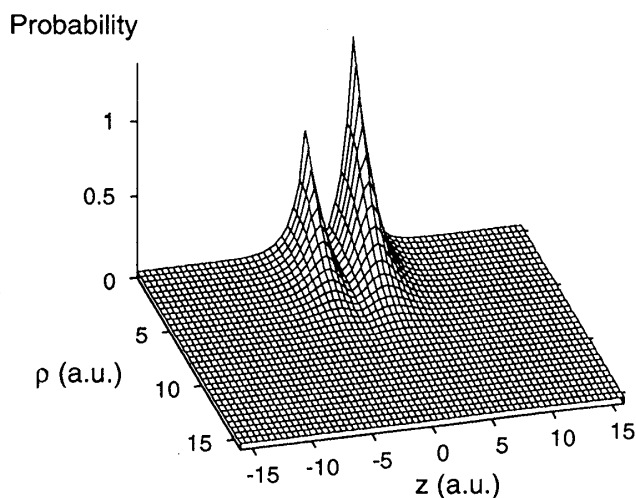


図3 初期状態を励起状態 $2p\sigma_u$ とした場合のレーザー場中の H_2^+ の電子波束スナップショット。 $\omega = 0.052$ a.u.であり、 $t = 0$ から1/4周期後の時刻 $t = 30$ a.u.での存在確率を表している。この時刻で $\mathcal{E}(t)$ は 0.023 a.u.である。分子軸は偏光方向 z に平行とし、 R は 4 a.u.に固定してある。 ρ は分子軸に垂直な円柱座標系の電子座標である。 $z\mathcal{E}(t) > 0$ であるが、電子密度は $z = 2$ a.u.に対応する右の核に偏っている。

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\langle g|z|u \rangle \mathcal{E}(t)}{E_u(R) - E_g(R)} \right] \quad (18)$$

であり, E_g と E_u は $1\sigma_g$ と $2p\sigma_u$ の断熱ポテンシャルである. これらと次式で与えられる時間依存の固有値

$$E_{2,1}(R, t) = \frac{1}{2} \left[E_g(R) + E_u(R) \pm \sqrt{[E_u(R) - E_g(R)]^2 + 4\langle g|z|u \rangle^2 \mathcal{E}(t)^2} \right] \quad (19)$$

を図4に示しておく. 低エネルギー側の状態 $|1\rangle$ は常に低い井戸の電子密度が高く, 状態 $|2\rangle$ は高い井戸の電子密度が高い. 断熱領域では, レーザーの周期に応じて電子雲は核間を行き来する. 例えば, 状態 $|1\rangle$ が保たれていれば, 電子雲は電場の符号が変わっても常に低い井戸に片寄るので, 核間を移行することになる. R が大きくなると, (19)式の平方根は片方の井戸に局在した状態に対応して $\pm R\mathcal{E}(t)/2$ で近似できるようになる. この系の断熱性の尺度 δ を得るには, (4)式の n と n' に $|g\rangle$ と $|u\rangle$ を対応させればよい. $R=4\text{a.u.}$ では, $E_u(R) - E_g(R) = 0.1\text{a.u.}$, $\langle g|z|u \rangle = 1.8\text{a.u.}$ である. $\omega f(t) < 0.005\text{a.u.}$ 以下なら, $\delta > 1.1$ となって断熱領域である.

R が大きくなると ($> 4\text{a.u.}$), 大きな非断熱遷移確率を持つ $\delta < 1$ の透熱領域に移行する ($E_u - E_g$ が小さく, 遷移双極子モーメントが大きい). $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 間の非断熱遷移は両状態が最も近づく $\mathcal{E}(t) = 0$ の擬交差時間領域で起こる. その確率はLandau-Zener公式を使えば $\exp(-\pi\delta/4)$ となる³⁴⁾. 周波数や光強度を上げても透熱領域に移行する.

次に, H_2^+ が $f(t) = 0.12\text{a.u.}$, $\omega = 0.06\text{a.u.}$ のイオン化を起こしうる光と相互作用する例を示す. 分子振動 R も量子論的に扱う. H_2^+ は H_2 からの垂直遷移によって生成し³⁵⁾, H_2 の基底電子状態における最低振動準位の波動関数 $\chi_{v=0}^{\text{H}_2}(R)$ を初期振動状態と仮定する (妥当性については4.2節の H_2 のイオン化を参照). 電子的には, $t=0$ で $1\sigma_g$ にあるとする. つまり, $t=0$ で $\Phi = \chi_{v=0}^{\text{H}_2}(R)|g\rangle$ である. 図2からわかるように, 有限の厚みの障壁は内部のみならず, $\mathcal{E}(t) > 0$ なら z の負側にも存在する (内部・外部障壁). これらの障壁を通して (越えて) イオン化が起こり得るが, 2周期辺りまで ($t \approx 200$

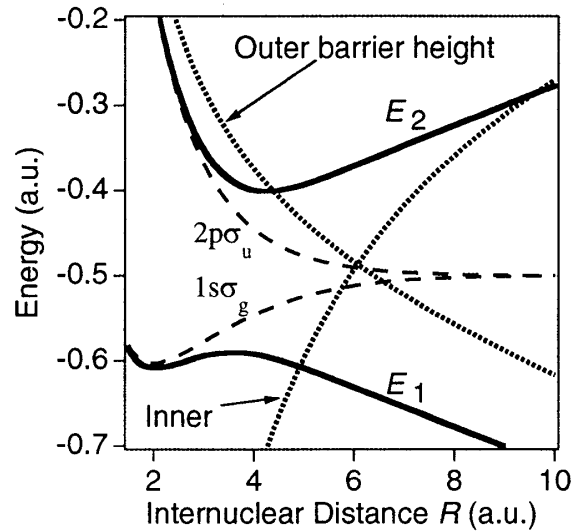


図4 $\mathcal{E}(t) = 0.045\text{a.u.}$ の瞬間の H_2^+ の断熱状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ のポテンシャルエネルギー (実線) 及び内部・外部障壁の高さ (点線). 核間距離 $R \approx 6\text{a.u.}$ で, E_2 は両障壁の高さを越え, $|2\rangle$ からイオン化し易いことがわかる. 破線は $1\sigma_g$ と $2p\sigma_u$ のポテンシャルエネルギーである.

a.u.) にイオン化した確率は0.5%しかない。一方、核間距離 R に関する分布は H_2 の平衡核間距離1.4a.u.から解離する方向に動いていく。3周期目に入ると ($R \approx 3$ a.u.を越えると), $f(t)$ が一定にも関わらず、イオン化が顕著になる。時刻 $t=458$ a.u.

($4\frac{3}{8}$ 周期後) での電子・核波束 $|\Phi(\rho, z, R)|$ をボリュームレンダリングで図5に示す (x は分子軸に垂直な電子座標)。破線の円で囲んだ領域の成分は負の z 方向へのイオン化に対応している (この時刻での電場の値は正である)。 $z = \pm R/2$ に沿って核近傍の束縛状態成分が存在する。

電子と振動自由度 R の相関を解析するために、得られた Φ を2つの断熱状態に射影する。

$$\Phi(\rho, z, R) \approx \chi_1(R)|1\rangle + \chi_2(R)|2\rangle \quad (20)$$

Φ を $|1\rangle$ と $|2\rangle$ に射影して求めた核波束 χ_1 と χ_2 は図6のような動きを示す。

縦線は擬準位交差が起こる $\mathcal{E}(t)=0$ の時刻を示している。まず、初期波束の中心は $1s\sigma_g$ の平衡核間距離より内側にあり、図4からわかるように、 E_1 上を滑り落ちていく。 E_1 上の解離障壁は電場によって下がり、図6aで示されているように核間距離が伸びて、結合軟化 (Bond Softening) が起こる³⁶⁾。 R が大きくなると、(19)式からわかるように、 E_1 の形状は解離的な $-R|\mathcal{E}(t)|/2$ で支配される。 E_2 上では上り勾配のため解離運動が遅くなる結合硬化 (Bond Hardening) が起こる。図6bからわかるように、 R が4 a.u.近くまで達すると、擬準位交差が起こる時刻で E_2 上への分岐 (非断熱遷移) が起こる。例えば、 $t \sim 260$ a.u. (2.5周期目) で、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への遷移が起こっている。その後、 χ_2 は、次の擬準位交差が起こる時刻までイオン化のために減少する (図7で詳しく説明する)。図6bの $R \approx 5$ a.u. の太線枠で囲んだ空隙構造は井戸間のトンネリングの抑制あるいは断熱状態間のdestructiveな干渉として説明できる³⁷⁾。この核間距離の所では χ_1 が主成分であり、電子は低い井戸に偏っている。非断熱遷移確率を transfer matrix を使って表せば、干渉条件を与える解析的な公式 (核の速度や電場強度の関数) を導出できる^{37, 38)}。

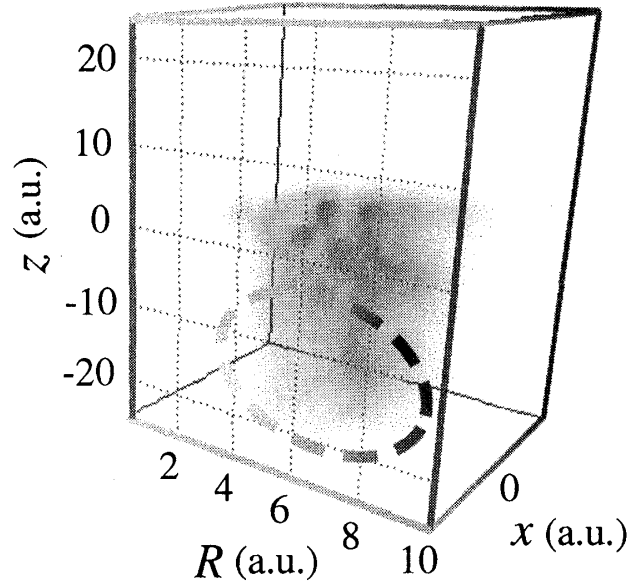


図5 H_2^+ の電子・核波束 $|\Phi(\rho, z, R)|$ の時刻 $t = 4\frac{3}{8}$ 周期 (458 a.u.) でボリュームレンダリング (x は分子軸に垂直な電子座標)。初期状態は $1s\sigma_g$ と H_2 の最低振動準位の波動関数の積で表される H_2 から垂直遷移によって生成した状態であり、 $f(t) = 0.12$ a.u., $\omega = 0.06$ a.u. の光と相互作用している。破線の円で囲んだイオン化成分が明瞭なように一部の再散乱を故意に消し去っている。

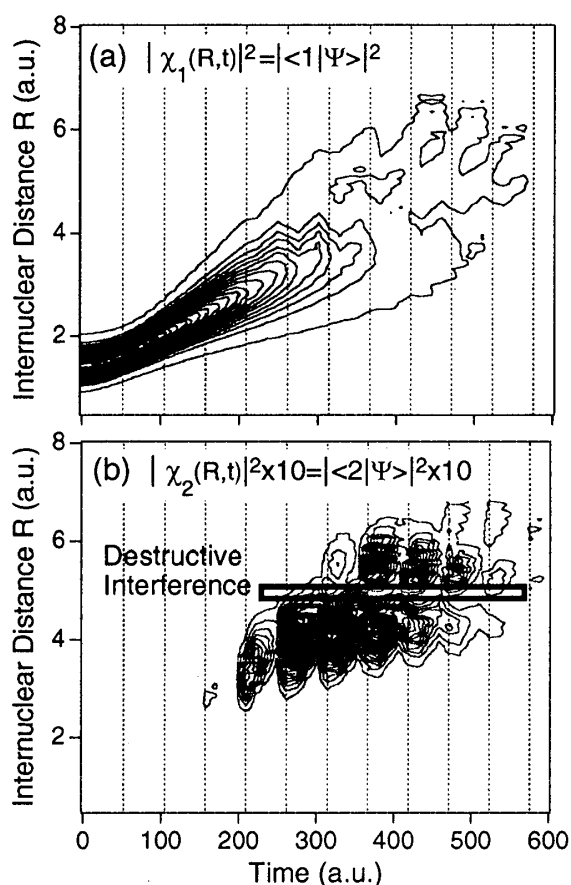


図6 H_2^+ の断熱状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ に対する核座標方向分布関数 $|\chi_1(R)|^2$ と $|\chi_2(R)|^2$ のレーザー場中の時間発展. 初期条件及びレーザー条件は図5と同一である. 縦の点線は電場 $\mathcal{E}(t)$ が零となる時刻を示している. $R=3\text{a.u.}$ を越え始めると $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間の非断熱遷移が $\mathcal{E}(t)=0$ の時に起こる. 太線枠中の存在確率の減少は断熱状態間のdestructiveな干渉による.

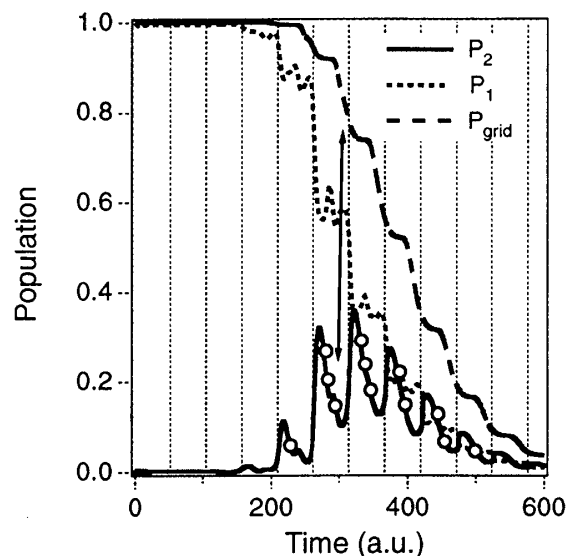


図7 図6の場合の総分布数 $P_1 = \int |\chi_1(R)|^2 dR$ と $P_2 = \int |\chi_2(R)|^2 dR$ (縦の点線は電場 $\mathcal{E}(t)$ が零となる時刻). $\mathcal{E}(t)=0$ の時に起こる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への非断熱遷移の後, 丸印で示された $|\mathcal{E}(t)| \neq 0$ の領域でイオン化のために P_2 が減少する. absorbing boundary内の総確率 P_{grid} (破線)のイオン化による減少量と P_2 の減少の対応が矢印で示されている.

$|1\rangle$ と $|2\rangle$ の分布数 $P_1 = \int |\chi_1(R)|^2 dR$ と $P_2 = \int |\chi_2(R)|^2 dR$ の時間変化を図7に示した. 擬交差時間域で, $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への非断熱遷移が起こる. その後次の擬交差まで, P_1 はほぼ一定だが, P_2 は確かに減少している. E_2 と E_1 の差が大きい連続する2つの擬交差間では両断熱状態間の遷移はきわめて小さいので, この P_2 の減少は $|2\rangle$ からVolkov状態への遷移にともなうイオン化のためと考えられる. 実際, 原子核から十分離れたところに人工的なabsorbing boundaryを置いてイオン化成分を消して行くと図7の P_{grid} (破線)が得られ, その減少量と P_2 の減少が例えば図7の矢印で示したように見事に対応している.

|2>がイオン化のdoorway状態になっていることは以下の考察と一致する。図4には、 $\mathcal{E}(t)=0.045$ a.u.の瞬間の内部・外部障壁の高さも R の関数として表されている。 E_1 が外部障壁より低いような $\mathcal{E}(t)$ の場合でも、 E_2 は $R \approx 6$ a.u.あたりで内部・外部両障壁より高くなっていることがわかる。この場合、高い井戸に局在した|2>のイオン化はイオン化確率の高いBSI型になっている。 R が大きい原子様の領域を除くと、|2>からの方が|1>からよりはるかにイオン化し易いわけである。電場に隣の核の引力が加わって高い井戸に在る電子をイオン化方向に引く力が強くなるからである。分子軸に垂直な偏光の場合はこの効果はなく相対的にイオン化し難い²⁰⁻²²⁾ (原子様イオン化)。結局、 $1s\sigma_g$ の I_p は $R=\infty$ で最も低いにも関わらず、初期状態が $1s\sigma_g$ のイオン化確率は|1>から|2>への非断熱遷移のため、 R が6から8 a.u.の領域で極大をとる(平衡核間距離付近でのイオン化確率は2, 3桁小さい)²²⁾。分子のイオン化を単純にKeldyshパラメーターで特徴づけることは難しい。

レーザーが切れた後では、 P_1 と P_2 の和はグリッドの端に吸収端をつけてイオン化した成分を除いた量 P_{grid} に等しい(図7参照)。つまり、|1>と|2>以外の束縛成分はほとんど残らない。これは束縛状態としてはこれら2状態以外はほとんど関与していないことを示唆している。この2状態解析の有効性を調べるために、さらに4つの束縛状態 $2s\sigma_g$, $3p\sigma_u$, $3d\sigma_g$, $4f\sigma_u$ を加えて作った6つの断熱基底{|1>, |2>, ..., |6>}を使った解析を行った。その結果、 P_1 から P_6 の和は P_1+P_2 にほぼ等しいことがわかった。つまり、|1>と|2>以外の束縛状態に分布することはほとんどない(より高い断熱状態に分布した微量分は半サイクルの間にすぐにイオン化してしまう)。

6準位はレーザー場の中で複雑な準位交差を示すが、長波長の強レーザー場中では実質的にイオン化に至る電子ダイナミクスに関与する束縛状態は|1>と|2>だけである(|2>が連続イオン化状態へのdoorway状態)。その理由をまとめると以下ようになる。 $\mathcal{E}(t)=0$ の近傍では、|1>と|2>はもちろん非断熱的に結合するが、エネルギー差があるのでそれら以外の他の断熱状態へは遷移しない。 $|\mathcal{E}(t)|R > \Delta E_{\text{ug}}$ の時は、各断熱状態は上昇あるいは下降井戸どちらかにほぼ局在している(他の状態との交差点の近傍を除いて)。異なった井戸に局在する2状態は $\mathcal{E}(t) \neq 0$ でエネルギー交差し得るが、両者のエネルギーは上下逆方向から接近するのでエネルギー差の時間変化が大きく、高速で交差点を通過する透熱的な状況になる。さらに、その間では R に比例するような大きな遷移双極子モーメントを持たない。そのような2状態は異なった空間を占有する上に、異なった原子軌道を成分に持つからである(格子間隔の大きな超格子では静電場によってバンド間のLandau-Zener tunnelingを起こすことができる)。つまり、 $|\mathcal{E}(t)|R > \Delta E_{\text{ug}}$ 時に起こるエネルギー交差のギャップは小さく、電子状態の特性を保持した透熱的な交差が起こる。その際他方の井戸への移動はなく、異なった井戸に属する断熱状態は互いに独立とみなせる。一つの井戸に局在した断熱状態は対応する単一井戸型ポテンシャルに対する固有関数で近似できるので、同じ井戸に属する断熱状態間の遷移も

起こりにくい。従って、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の2状態からなるグループとそれ以外の状態のグループは長波長の強レーザー場中では混ざりあわない。例外は、2つの準位が偶然その電場 $|\mathcal{E}(t)|$ のピークで接近し、両者の相互作用時間が長くなった場合だけである。

電子的束縛成分のイオン化による減少を解析することによって、 H_2^{2+} から生まれるプロトンのエネルギーが決定づけられる瞬間の物理を見ることができる。例えば、 χ_2 のイオン化による減少から、クーロン爆発が起こる時刻と核間距離 R_c がわかる。 χ_2 のフーリエ変換よりクーロン爆発直前の K_R がわかり、生成する H^+ の運動エネルギー $(K_R + 1/R_c)/2$ を見積もることができる。図5の例では K_R は最大2eVに達する。光強度を 10^{14}W/cm^2 より弱くしていくとクーロン爆発は減少し、これに対応する H^+ の運動エネルギースペクトルのピークは低エネルギー側にシフトしながら広がっていく（結合軟化の際に得られる運動エネルギーが低くなる）。生成する H^+ の主要機構は複数光子の余剰エネルギーを得て解離極限を越えるAbove-Threshold Dissociation (ATD)³⁹⁾となる（ $\text{H} + \text{H}^+$ に解離）。非断熱遷移によって $|1\rangle$ と $|2\rangle$ に分岐し、運動量の離散化がはじまる。透熱領域の核間距離（ここでは運動量のサイクル平均はもはや変化しない）に達する前に何度も非断熱遷移を繰り返すことによって、 H と H^+ の相対運動エネルギースペクトルに $\hbar\omega$ の間隔で複数のピークが現れる。このような解離エネルギーの離散化は分子の状態に N 光子が結合したドレスト状態 $|1s\sigma_g, N\rangle$ や $|2p\sigma_u, N\rangle$ によって理解できる。例えば $|1s\sigma_g, N\rangle$ と $|2p\sigma_u, N-1\rangle$ は核間距離の関数として交差するが、そのような交差点を断熱あるいは非断熱的に通過していくことによって、 $\hbar\omega$ だけエネルギーの異なった解離チャンネルが開いてくる。このような定常ドレスト状態の描像は数学的にはFloquet法と等価である^{31, 40)}。

4.2 水素分子 H_2 －2電子ダイナミクスのプロトタイプ¹⁶⁾

多電子系のトンネル型イオン化における重要な問題は電子間反発がどのような役割を演じているかである。そのため、困難とされている3次元空間での2電子波束計算法を開発し、2電子系 H_2 でも1電子分子とは違った機構で増強イオン化が起こることを明らかにした。計算法の概略と結果を以下にまとめる。分子軸がレーザーの偏光方向と平行な最も確率の高い配置を仮定する。この場合、2電子の全角運動量の分子軸 z 軸方向成分は保存するので、内部ハミルトニアン H は円柱座標を使って5つの自由度 $\rho_1, z_1, \rho_2, z_2, \phi = \varphi_1 - \varphi_2$ で表すことができる。添字 j は電子 j の座標を表している。核は固定する。得られた H は次の3つに分けられる。核及びレーザー場との相互作用を含む電子1の1電子部分（ $\hat{H}_1$ ）、電子2の1電子部分（ $\hat{H}_2$ ）、電子の分子軸回りの全角運動量と電子-電子間の相互作用の部分（ $\hat{H}_{12}$ ）である。時間発展演算子 $e^{-i\Delta t \hat{H}}$ は次のようにして作用させる。

$$\exp(-i\Delta t \hat{H}) = (1 + i\hat{H}_{12}\Delta t/2)^{-1} U(\hat{H}_1) U(\hat{H}_2) (1 - i\hat{H}_{12}\Delta t/2) + O(\Delta t^3) \quad (21)$$

ここで、 $U(\hat{H}_j)$ は電子 j を持つ H_2^+ の時間発展演算子と同じあり、3節で述べたDT法による

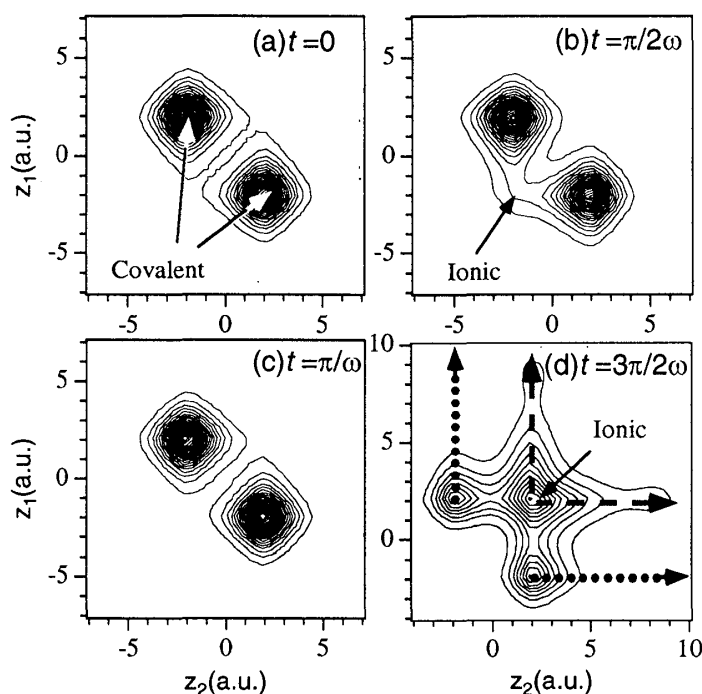


図8 図9のレーザー電場と相互作用する H_2 分子の1/4周期ごとの時刻 (a, b, c, d) における2電子相関分布. H_2 の電子波動関数の2乗を偏光方向の z_1 と z_2 以外で積分した表示 $\bar{P}(z_1, z_2)$ を等高線図にしている. 核間距離は $R=4\text{a.u.}$ に固定している. $z_1=z_2=\pm R/2$ にある成分は2電子が1つの核に存在するイオン結合性, $z_1=-z_2=\pm R/2$ にある成分は共有結合性とみなせる. 1/2周期までは電子のレーザー場への応答は断熱的である. 3/4周期の時点で $\mathcal{E}(t)=-0.09\text{a.u.}$ と強くなり, 図8dの破線で示されたように, 低い井戸のイオン結合性の成分の一部がイオン化し始める. 点線で想定される共有結合性状態からのイオン化確率は小さい.

表現を用いる. $\hat{H}_{12}$ は5変数を含むが, 微分演算子は ϕ に関するものだけである. 従って, 右辺の時間発展演算子を1回作用させることは, 5つの帯行列代数方程式の集合を順次解くことに還元される. 核を固定しているので1電子部分の作用は2段からなり, ADIの2次元版Peaceman-Rachford解法を使う³⁰⁾. 最後の $(1+i\hat{H}_{12}\Delta t/2)^{-1}$ の作用にはCrank-Nicholson型の陰解法を適用すればよく, これにより電子間反発を厳密に取り込むことができる.

5次元空間の波動関数の特徴を引き出すために, 波動関数の2乗を偏光方向の z_1 と z_2 以外で積分した表示 $\bar{P}(z_1, z_2)$ を用いる. この表示を用いれば, 電子の偏光方向への動きと2電子の相関の様子がわかる⁴¹⁾. 例えば, $R=4\text{a.u.}$ の基底電子状態に対する $\bar{P}(z_1, z_2)$ の等高線図は図8aに示されたようになる. $z_1=z_2=\pm R/2$ にある成分は2電子が1つの核に存在するイオン結合性, $z_1=-z_2=\pm R/2$ にある成分は共有結合性とみなせる. $R=4\text{a.u.}$ の基底電子状態は主に共有結合成分からなり, 対角線上に現れるイオン結合性の成分は少ない. 局在したイオン結合性成分 H^+H^- と H^-H^+ をそれぞれの核を中心とした電子相関も入った H^- で定義す

ると、 $\langle \text{H}^-\text{H}^+ | \psi \rangle^2 = 0.19$ である。

レーザー場中の2電子ダイナミクスの1例として、 $R = 4 \text{ a.u.}$ での基底電子状態を初期状態とする H_2 が図9のレーザー場と相互作用するとする。電場の振動数は $\omega = 0.06 \text{ a.u.}$ 、包絡関数 $f(t)$ は1サイクルの終わりまで線形で増加し、その後一定値 $f(t) = 0.12 \text{ a.u.}$ としている。レーザー電場の1/4周期ごとの時刻(a, b, c, d)における $\bar{P}(z_1, z_2)$ を図8に示す。時刻 $t = 0$ から1/4周期進んだところで、

電場強度は $\mathcal{E}(t) = 0.03 \text{ a.u.}$ になる。初期状態の共有結合性の状態からレーザーによって右の核にある電子が左の核に移動して行く。電場は正であるので左の核の方が電子に対するポテンシャルが低く、そこにイオン結合性の成分ができていく。その成分の2電子の立体配置を解析すると、左の核を中心とした H^- のそれとほぼ同じであることが明らかになった(H^- の主要立体配置では2電子が核を中心に対座している¹⁶⁾)。従って、 H^-H^+ の様に表記することはレーザーで生成した局在イオン結合性状態の実体を的確に捉えていることになる(2つの電子が両方ともある原子核の1s軌道に入っている状態とは違って、 H^-H^+ には電子相関が考慮されている)。

さらに半サイクル進んで電場が零に戻った時刻cの $\bar{P}(z_1, z_2)$ を見ると、初期波動関数とほとんど同じである(初期状態との重なりは0.99)。つまり、ここまでの電子の動きは場に対して断熱的である。さらに、1/4周期進むと $\mathcal{E}(t) = -0.09 \text{ a.u.}$ と強くなり、図8dで示されているように、波動関数は大きく変化しトンネル型イオン化が始まる。イオン結合性の成分は $\langle \text{H}^-\text{H}^+ | \psi \rangle^2 = 0.54$ にも達している。破線で示されたように、低い井戸のイオン結合性の成分の一部がイオン化し始める(H_2^+ と違って低い井戸から)。これは1電子イオン化であり、低い井戸に1電子残った、つまり、低い断熱状態|1)の H_2^+ ができる。点線で想定される共有結合性状態からのイオン化確率は小さい。

R が平衡核間距離 $R_e = 1.4 \text{ a.u.}$ 程度に短い場合、時刻dのところではまだイオン化しない。5/4周期の $\mathcal{E}(t) = 0.12 \text{ a.u.}$ と強くなったところで、ようやく、低い井戸のイオン結合性の成分の一部がイオン化し始める。 R が大きな領域では($> 8 \text{ a.u.}$)、不安定なイオン結合性成分はほとんど生成せず、2つの水素原子に分かれたような共有結合性状態からイオン化するだけである(3/4周期の時点ではイオン化しない)。その際起こる2電子同時イオン化については後述する。

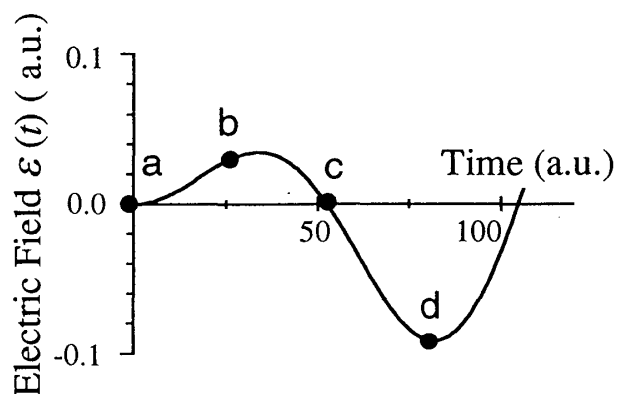


図9 H_2 分子に照射される光の交番電場の強度。 $\omega = 0.06 \text{ a.u.}$ であり、1/4周期の図8aからdの時刻における強度が記号aからdで示されている。

以上の H_2 のシミュレーション結果をまとめる。第一に、トンネル型イオン化には二つの機構がある。共有結合性状態からのイオン化とレーザーで低い井戸 ($zE(t) < 0$) に生成したイオン結合性状態 H^-H^+ からのイオン化である。第二に、前者のイオン化は原子的であり、 R 依存性は小さい。後者のイオン化確率はその電子間反発のため前者より大きい。従って、イオン化確率の R 依存性はイオン結合性状態の生成確率(R とともに減少)とそこからのイオン化確率(R とともに増大)に支配される。 $R \approx 4$ から6 a.u.の中間領域では、電場の周期に応じて2電子が対となった状態が生成し、その H^-H^+ 配置からは容易にイオン化が進む。 R が小さな領域では電場によって大きなイオン結合性成分 H^- ができるが、もう一方の近接した核 H^+ が電子に対してイオン化と反対方向に力を及ぼしイオン化を妨げる。結局、 $R \sim 4$ から6 a.u.の中間領域でイオン化確率は極大をとる。 $R = 6$ a.u.の場合、イオン結合性の成分は $R = 4$ a.u.の場合に比べて少ないが、生成したイオン結合性成分は次の1/4周期ですべてイオン化する。このように、イオン化確率の核間距離依存性はイオン結合性状態の生成効率とその安定性によって決まっている。 H_2 のイオン化確率の核間距離依存性は実験的には未解明であるが、すでに I_2 などではポンプ・プローブ法を用いて増強イオン化が定量的に検証されている^{20, 21)}。

分子軸方向の電子の運動だけを許した H_2 に分子振動を付加した1次元モデルを使って(3次元 H_2 の電子ダイナミクスを定性的に再現できる)、 H_2 の1電子イオン化の際の核の状態、つまり、生成した H_2^+ の振動状態を推定することができる。 $f(t) > 0.06$ a.u.であれば、 H_2 の平衡核間距離 R_e 辺りからイオン化する量が絶対的に多い。イオン化直後の H_2^+ の振動波束は H_2 の初期振動波動関数(基底振動波動関数 $\chi_{v=0}^{H_2}(R)$)にほぼ等しい。第一近似としては、垂直遷移が成り立っているとしてよい。 R_e 付近では、 $\chi_{v=0}^{H_2}(R)$ の核座標依存性の方がイオン化確率のそれよりも大きいからである。反対に場が弱くなると、 R_e よりずっと長い R に中心を持った H_2^+ の核波束が生成する。 $f(t)$ が小さくなるにつれ、 R_e での H_2 のイオン化確率は $R = 4$ –6 a.u.での最大値に比べてますます小さくなるからである。この核座標に依存したイオン化確率と $|\chi_{v=0}^{H_2}(R)|^2$ の積は $R > R_e$ にピークを持つ。従って、生成した H_2^+ の核波束も $R > R_e$ にピークを持つことになる。実験で生成される H_2^+ の振動波束は場の強さによって大きく異なっているはずである。

5. 2電子ダイナミクスとレベル交差

4.2節の2電子ダイナミクスを準位交差の観点から見ると以下のようなになる。分子中心に対して対称と反対称のイオン結合性成分 $|I_{g,u}\rangle \propto (H^+H^- \pm H^-H^+)$ 間の遷移双極子モーメントはほぼ R になり、非常に大きい(charge transfer transition³³⁾)。従って、これらの成分を持つ状態間は光で強く結合し、 $|I_g\rangle$ と $|I_u\rangle$ の線形結合で表せる局在イオン結合性状態 H^+H^- (あるいは H^-H^+)が現れてくる。結局、強レーザー場中では実効電荷の大きい電子対が電子間

反発に抗して生成し得る。電場 $|\mathcal{E}(t)|$ が大きくなると、 $-R|\mathcal{E}(t)|$ のエネルギー低下を示す一方の局在イオン結合性状態が断熱基底状態に接近してくる。

R が4a.u.程度より短いと、基底状態とイオン結合性成分 $|I_g\rangle$ との重なり積分の二乗は0.2以上になってくる。局在イオン結合性状態は $|I_g\rangle$ と $|I_u\rangle$ 成分を1:1で含むようになるので、基底状態と局在イオン結合性状態との間の遷移双極子モーメントは R に比例した形で大きくなる。このために交差点のエネルギーギャップは非常に大きく図10aの様な状況になる⁴²⁾。従って、非断熱遷移は起こらず、 $|\mathcal{E}(t)|$ が大きくなるにつれイオン結合性が増す一番下の断熱面を辿って行くことになる。

もう少し核間距離が長くなって $R=6$ a.u. 辺りになると、 $|I_g\rangle$ の基底状態への混入量は小さくなる。従って、その断熱基底状態とエネルギー的に下がってくる局在イオン結合性状態との間の反発交差ギャップは小さくなってくる。その結果、図10bに示したように、共有結合性成分を主とする断熱状態とイオン結合性を主とする状態に分かれる。イオン結合性と共有結合性の状態間の非断熱遷移は、 H_2^+ と違って、 $\mathcal{E}(t) \neq 0$ で起こる。Landau-

Zener公式などで予言できるように、電場振幅 $f(t)$ や波長 λ が大きくなると、図10の一番下のイオン化のdoorway状態への1回当たりの断熱遷移の確率は大きくなる⁴³⁾。 $R=6$ a.u.では、図10bの破線で示されたように、共有結合性状態への非断熱遷移が起こるので、生成する局在イオン結合性成分は $R=4$ a.u.の場合に比べて少なくなる。しかし、生成した局在イオン結合性成分は、 R が大きくなったために、ほとんどすべてイオン化してしまう。

$R > 4$ a.u.以上の核間距離が大きな領域では交差の条件は静電的な考察から導くことができる^{16, 43)}。共有結合性状態を主成分とする断熱状態のエネルギー $E(H \cdot H)$ の電場依存性は小さ

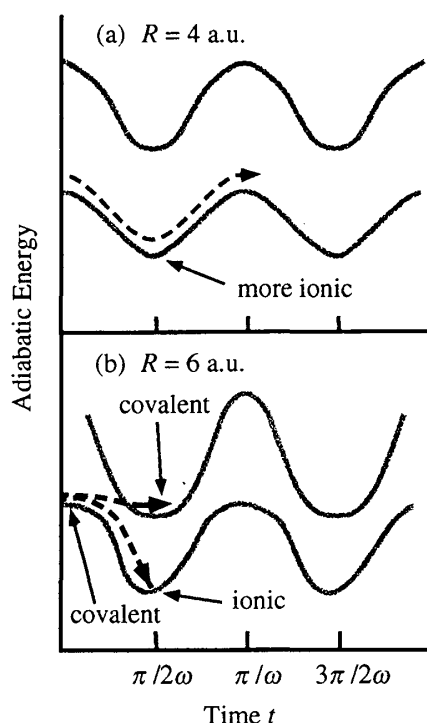


図10 レーザー場中の H_2 の主要2準位の断熱エネルギー（灰色線）。2つの核間距離(a) $R=4$ a.u.と(b) $R=6$ a.u.での時間変化を模式的に表している。(a)では共有結合性状態とイオン結合性状態の交差のギャップが大きく最低断熱準位を矢印付破線のように辿って行く。(b)ではギャップが小さく、交差に際してイオン結合性状態への断熱的な経路（下の矢印付破線）に加えて共有結合性状態への非断熱な経路（上の矢印付破線）も開く。

く（後の議論を参照）， $E(\text{H}-\text{H}) \approx -2I_p(\text{H})$ と近似できる．ここで， $I_p(\text{H})$ は水素原子のイオン化エネルギーである．イオン結合性状態のエネルギー $E(\text{H}^+\text{H}^-)$ は $E(\text{H}^+\text{H}^-) \approx -I_p(\text{H}) - I_p(\text{H}^-) - 1/R - |\mathcal{E}(t)|R$ と表せる． $I_p(\text{H}^-)$ は H^- イオンのイオン化ポテンシャルであり0.028a.u.程度の大きさしかない． $E(\text{H}-\text{H}) = E(\text{H}^+\text{H}^-)$ の等号が成立するところで交差が起こり，その時の電場強度は次式で与えられる．

$$\mathcal{E}_t = [I_p(\text{H}) - I_p(\text{H}^-) - 1/R] / R \quad (22)$$

これがイオン結合性の状態を作り出すための必要条件になる．

R が大きな領域 (>8 a.u.) では，局在イオン結合性状態 H^+H^- と基底断熱状態は比較的弱い電場でも準位交差するが，両者の光による結合は小さい (R が大きいところの基底状態は共有結合性で $|I_g\rangle$ を含まず， $|I_u\rangle$ と光で結合しない)．準位交差のギャップが小さいので，共有結合性状態を透熱的に辿っていくことになる．

以上のように2準位のレベル交差の観点から核間距離によってイオン化の機構が異なることが理解できる．共有結合性かイオン結合性どちらかの成分を持った少数の断熱状態で2電子分子の電子（及び核）ダイナミクスが記述できるのは，相互作用時間が長くなる ($|\mathcal{E}(t)|$ のピーク時に断熱状態が交差する) 場合を除いて，それら以外の準位との交差が透熱的だからである (H_2^+ の場合の議論も参考にしてほしい)．これは H_2 の断熱状態の電子構造を調べると理解できる．まず， R が小さな領域では，基底電子状態と励起電子状態のギャップが大きく，基底断熱状態の変化だけを考えればよい．

$R > 8$ a.u.の領域では基底状態は共有結合性であるが， H_2 の増強イオン化が起こる中間の核間距離領域では基底状態にイオン結合性成分が混じっていることを指摘した．このため反発交差がおこり， R が6a.u.程度あっても，図10bのように基底状態とそれと交差するイオン結合性状態の間に断熱的な行き来が可能になってくる．増強イオン化を引き起こすこのような“大振幅”の電子移行の“存在”を定量化できないであろうか？興味深いことに，最大のイオン化確率を与える中間核間距離領域でイオン結合性状態 $|\text{H}^-\text{H}^+\rangle$ と結びつく他の電子状態の数が最大になっている⁴⁴⁾（レーザー場がない条件で）．この R の領域の特徴は，イオン結合性成分が主に共有結合性の多くの状態にも分散していることにある．混入したイオン結合性成分のために，どの状態間の交差もある程度のギャップを持つ大域的な反発交差が起こっている． N が最大となる R で，外部摂動によって容易に核間を電子が移動し，他のシステムに電子を最も効率的に供与することができると考えられる．トンネル型イオン化は分子内の電子エネルギー再配分過程を反映していることになる．

R が大きな領域では，2つの核に対応するポテンシャル井戸間の電位差が，井戸間相互作用より大きくなる．前者は双極子相互作用 $R|\mathcal{E}(t)|$ で与えられ，後者は最大で $1/R$ とみなせる． $R|\mathcal{E}(t)| > 1/R$ の場合，独立な2つの井戸に1つずつ電子が配置されると，電子と遠隔サイトの核との間の相互作用及び電子間相互作用が無視できる．その実効的なポテンシャルは次の

ような1電子1中心型の和になる.

$$\left\{-1/\sqrt{\rho_1^2+(z_1-R/2)^2}+(z_1-R/2)\mathcal{E}(t)\right\}+\left\{-1/\sqrt{\rho_2^2+(z_2+R/2)^2}+(z_2+R/2)\mathcal{E}(t)\right\} \quad (23)$$

対角化より得られる断熱状態は、低い井戸に局在した1電子の状態と高い井戸に局在化した1電子の状態との積で表せる. 共有結合性の断熱状態では、電場によるエネルギー変化は原子のStarkシフトに相当する(分子のイオン結合性状態のような大きな変化はない). 2電子を一つの井戸に局在させた電子配置, つまり, イオン結合性状態も H^- と H^+ の原子の断熱状態からなっているとみなせる. いずれにせよ, 分子の断熱状態はレーザー場中の原子の断熱状態を基底とする1つの電子配置で表せるようになる. 結局, 分子を原子に分けて考えることができる. H_2 では, 各断熱状態がある電荷を持った原子に分けられ, しかもダイナミクスに関与する電子状態は実質的には2つだけである. また, より高い断熱状態が生成してもすぐイオン化する. 異核2原子分子の電子ダイナミクスも少数のイオン結合性と共有結合性の断熱状態状態に支配されていると考えられるが, $|\mathcal{E}(t)| \neq 0$ の時に化学結合が強くなるなど新規な現象が期待できる. 我々は一般の多電子多原子分子でもその電子と核のダイナミクスをきわめて少ない数の断熱状態だけで議論できると考えている²⁴⁾. この考えに基づいた CO_2 の分子変形の解析について9節で述べる.

6. 多電子系のイオン化の諸問題

トンネル型イオン化の今後の問題として2点ほど挙げておく. 1つは, スピン多重度のトンネル型イオン化及ぼす影響である. これは, 電子相関の動的過程における役割を明らかにする上でも重要であろう. R が4から6a.u.の中間領域では, 基底一重項状態と励起三重項状態 $b^3\Sigma_u^+$ の間のエネルギー差は小さく, 両者のイオン化ポテンシャルはほぼ同じである. しかし, R が4a.u.の場合を例に取ると, 励起三重項状態のイオン化速度は少なくとも基底一重項の半分以下と言う結果を得た. 励起三重項から出発すると, 強レーザー場によっても図8dとは違って2電子を一つの核に同時に接近させることはできない. これはPauliの排他原理による要請と見なせるが, 励起三重項状態と光で結びつくべき三重項イオン結合性状態が存在しないからとも言える. このようなスピン多重度の違いがトンネル型イオン化に及ぼす効果が三重項 O_2 などの多電子分子でもあるのかは興味深いところである⁴⁵⁾.

もう一つの問題は, 非段階的2電子イオン化の機構を解明することである. R が大きな領域(>8a.u.)では, イオン化は主に共有結合性配置から始まる. 高い井戸から連続状態(Volkov状態)に飛び出した電子が低い井戸の電子に衝突すると, 1電子イオン化とともに2電子同時イオン化も起こる⁴³⁾. 分子内に準静的モデルを適用すると, 高い井戸から飛び出した電子が衝突までに稼ぐ運動エネルギーはほぼ $Rf(t)$ となり, 標的になる低い井戸の水素原子のイオン化ポテンシャルより大きくなり得るからである. R が大きな領域で $z_1=z_2$ の空間配置をとるのは, イオン結合性状態の生成によるものではなく, 高い運動エネルギーを持つ

たVolkov状態の電子が低い井戸の電子と衝突するからである。これは断熱状態の分布数解析によって明らかになった。一方、配位空間や運動量空間上の解析だけでは、電子移行が（束縛）断熱状態で記述できる過程か連続状態（Volkov状態）経由の過程かを区別することは難しい。衝突機構が関与する例としては、結合長が伸びた分子、 C_{60} など大きな分子^{11, 46)}、超強レーザー場中（ $>10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ ）のイオン化などが挙げられる。

多電子原子系でも複数の電子が同時にイオン化する非段階的な過程が観測されている。その機構としてトンネルイオン化で飛び出した電子が再散乱によって親イオンの電子をたたき出す過程やシェークオフ過程などが提案されている^{47, 48)}。また、Beckerらはコアイオンの引力が強い領域でも電子が十分に大きなエネルギーを電場から得ることができ、backscatteringによってもう一つの電子とエネルギーを共有しながら同時にイオン化するというenergy-sharingの機構を提案している⁴⁹⁾。Th. Weber et al., らは、同方向に飛び出す2電子の存在から再散乱過程によるとしているが⁵⁰⁾、非段階的多重イオン化の包括的な解明は今後の問題である⁵¹⁾。

7. 電子と核の運動の時間スケールの差と分子変形

電子の動きに応じて核の断熱ポテンシャルが変化する。イオン化の閾値より低い光の強さに対しては、 $\omega_{\text{elec}} > \omega$ であれば、核の運動は基底断熱状態のポテンシャル $V(R, t)$

$$V(R, t) = V_0(R) + V_{\text{int}}(R, \mathcal{E}(t)) \quad (24)$$

によって支配される。ここで、 $V_0(R)$ は零電場での断熱ポテンシャル、 $V_{\text{int}}(R, \mathcal{E}(t))$ は電場の瞬間的な値 $\mathcal{E}(t)$ だけで決まる相互作用項であるこれは電子のレーザー場への断熱的な応答（例えば図8aからcの間の核間の電子移動）を反映している。 ω が分子振動の振動数 ω_{vib} より大きい場合（ $\lambda \approx 800 \text{ nm}$ の光）、(24)式の右边を光サイクルの平均で置き換えることができる。

$$\bar{V}(R, t) = V_0(R) + \langle V_{\text{int}}(R, \mathcal{E}(t)) \rangle_{\text{cycle}} \quad (25)$$

条件 $\omega_{\text{elec}} > \omega > \omega_{\text{vib}}$ が成立する場合、核運動はゆっくり変化するパルス振幅 $f(t)$ に支配されることになる。さらに、 $\omega_{\text{vib}} > \dot{f}(t)/f(t) \sim 1/T_{\text{pulse}}$ 、つまり、 $f(t)$ が振動の周期に比べてゆっくり変化する様なパルスに対して、 $\bar{V}(R, t)$ がまだ束縛型と見なせる程度の光強度であれば、核波束は $f(t)$ に断熱的に追従することになる。つまり、 $t=0$ の零電場で基底振動状態にあれば、時刻 t では有効ポテンシャル $\bar{V}(R, t)$ の基底振動状態に断熱的に移行する。この結論は複数の振動モードを持つ多原子分子にも当てはまる。

具体的なハミルトニアンを使って話を進めてみよう。等核二原子分子の平衡核間距離 R_e 付近の基底断熱状態のポテンシャル $V(R, t)$ は、

$$V(R, t) = V_0(R) - \frac{\alpha(R)}{2} |\mathcal{E}(t)|^2 \quad (26)$$

で記述できる。ここで、 $\alpha(R)$ は分極率で R の関数である。 $|\mathcal{E}(t)|^2$ をその光サイクル平均 $f^2(t)/2$ で置き換えると、

$$\bar{V}(R, t) = V_0(R) - \frac{\alpha(R)}{4} f^2(t) \quad (27)$$

となる．パルス振幅への断熱追従の必要条件

$$\omega_{\text{elec}} > \omega > \omega_{\text{vib}} > \dot{f}(t)/f(t) \quad (28)$$

が成立する場合，分極率を $\alpha(R) = \alpha(R_e) + a \times (R - R_e)$ と展開して運動方程式を解くと，光誘起の結合伸長は，

$$\langle R - R_e \rangle = af^2(t)/2\mu\omega_{\text{vib}}^2 \quad (29)$$

で表される（ μ は振動モードの換算質量）．これは $\bar{V}(R, t)$ と $V_0(R)$ の極小点の差であり， $\bar{V}(R, t)$ が束縛型であるような光強度の範囲で成り立つ． $f(t)$ への断熱追従によって核間距離を変化させることができる． $\omega_{\text{vib}} > \dot{f}(t)/f(t)$ の条件が成り立たない場合，パルスが切れた後も分子振動（振動のコヒーレント励起）が誘起されたまま残る．共鳴条件 $\omega \approx \omega_{\text{vib}}/2$ が成り立つ場合（サイクル平均は成り立たない），もちろん大振幅振動を誘起することができる．

8. 分子配列の制御

レーザー場振幅 $f(t)$ に対する核の断熱追従を使えば，分子配列(分子軸の向きだけが揃う alignment)や配向(orientation)を制御できる．等核二原子分子の分子回転に対して， $\omega >$ 回転定数 B サイクル平均の条件が成立している場合，回転の有効ポテンシャルは

$$-(\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta) [f^2(t)/2] \quad (30)$$

となる．ここで， θ は分子軸と偏光軸のなす角度である． $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ なので，分子は偏光方向（ $\theta = 0$ か π ）に整列しようとする． 10^{12} Wcm^{-2} 程度の場合に対して， I_2 分子の回転障壁 $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})f^2(t)/4$ は $0.01 \text{ eV} \approx 80 \text{ cm}^{-1}$ 程度になり，超音速分子線中の回転温度より大きい．束縛振子状態は pendular state と呼ばれている⁵²⁾． I_2 の $B = 0.037 \text{ cm}^{-1}$ であるから，回転が $f(t)$ に断熱的に追従するには，パルス長 $T_{\text{pulse}} \sim f(t)/\dot{f}(t)$ は $2\pi/B \sim 1 \text{ ns}$ より長くなければならない⁵³⁾．実際， $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ であるいろいろな扁平分子をナノ秒パルスを使って配列させる実験が行われており⁵⁴⁻⁵⁶⁾，配列の度合い $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{sample}}$ が $f(t)$ とともに増大することが証明されている⁵⁵⁾． B が大きな軽い分子ほど短いパルスで分子配列を起こすことができる．パルスが短くて $f(t)$ に回転が断熱的に追従できない場合は $\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{sample}}$ が $f(t)$ の増大よりは遅れて大きくなり，パルスが切れた後も振動する．さらに，最近，偏光軸をゆっくり回転させ，それに応じて断熱的に分子を回転させることが行われた⁵⁷⁾．右回りと左回りの円偏光パルスを用意し，それぞれの振動数を $\omega(t) = \omega_0 \pm \beta t/2$ の様にチャープさせる．合成された光の偏光面は加速度 β をもって回転する．生み出された遠心力による Cl_2 分子の解離も観測されている．また，楕円偏光ベンゼン環を含むような平面分子の面の回転も抑えることが行われている⁵⁸⁾．非共鳴光を使って凝縮相中で分子を集める集合構造制御なども行われている⁴⁾．今後の応用が楽しみな領域である．

9. 多電子多原子分子の電子運動²⁴⁾

最近クーロン爆発に至るまでに多原子分子が大きく変形することが実験的に明らかになってきている^{11, 12)}. 例えば, CO_2 とそのカチオンの基底電子状態では直線構造が最安定であるが, 山内らは質量選別運動量画像法を用いて, CO_2 多価イオンのクーロン爆発時の変角分布が平均振幅 40° になるほどの広がりを持っていることを報告している⁵⁹⁾. C-O間の平衡核間距離は中性 CO_2 (光がない場合) では 2.3a.u. 程度であるが, 実験的に観測される多価イオンでは 3a.u. 辺りまで伸びている. 中性あるいはどの価数のカチオンの段階で分子変形が起こっているかという問題に答える必要がある.

多原子分子においても, 電子の動きは $\varepsilon(t)$ に追従する時間依存断熱電子状態とそれらの間の非断熱遷移の考えによって説明できるはずである. そのような分子の断熱状態を計算する最も実用的な方法は静電場を取り込んだ分子軌道法である. 対応する時間依存断熱ポテンシャル上を核が動くという考えに基づけば, 大きな分子の $\varepsilon(t)$ による変形も基底及び主要な励起電子状態を分子軌道法で求めれば解析できる. 光誘起分子内電子移動によって最も電子密度が高くなった原子からトンネル型イオン化が起こると考えられる. これはレーザー場の強さや核間距離などによって決まるはずである. 例えば, 正と負に帯電した核の間の距離が空いた方がイオン化しやすい. 分子軌道法を使えば, Mulliken電子密度解析などによって各原子の電荷も求めることができ, イオン化確率を推定することができる. このようなアプローチは非常に単純であるが, 「イオン化が先か分子変形が先か」という問題に答え得る実践的な方法である.

山内らの実験では, 波長 800nm , パルス長 100fs , ピーク強度 10^{15} Wcm^{-2} の光が使われている. 中性の CO_2 では, $I = 4 \times 10^{14}\text{ Wcm}^{-2}$ 辺りで電子 1 個分に相当する電子密度が高い井戸の O 原子から低い井戸の O 原子に移動する. $\text{O}^- - \text{C} - \text{O}^+$ の様な状態ができる. O-O間の核間距離は 4.5a.u. と広く, O^- の不安定性のためにイオン化する. 実験で使われたパルスに対しては, パルス振幅への断熱追従の必要条件 $\omega_{\text{electro}} > \omega > \omega_{\text{vib}} > \dot{f}(t)/f(t)$ が成り立ち (CO_2 の対称伸縮モードは $1,300\text{cm}^{-1}$ 程度), しかもこの強度では基底断熱状態のポテンシャルはレーザー場がない場合に比べてそれほど歪んでおらず束縛型である. 従って, 中性の CO_2 の段階では, 分極率が大きくなる対称伸縮方向に $f(t)$ に断熱的に追従した分子変形が起こることになるが, $4 \times 10^{14}\text{ Wcm}^{-2}$ 程度の強度ではその変位は極めて小さい. イオン化によって生成した CO_2^+ の段階でもイオン化が起こり分子変形はまだ小さい.

これに対して, CO_2^{2+} ではイオン化よりも結合伸長が先に起こる. CO_2^{2+} では 2 価の正電荷のために $4 \times 10^{14}\text{ Wcm}^{-2}$ 程度ではすべての原子サイトの電荷は正でありイオン化しない. 一方, 基底断熱状態のポテンシャルは大きく変形し, 電場のピークでは解離型になる. 従って, C-Oの結合距離は 3a.u. あたりまで容易に伸びる. それに伴って大振幅の変角振動が誘起され

るからである。この機構は山内らの実験結果をうまく説明する。C-Oの距離が伸びると CO_2^{2+} はイオン化し（低い井戸側に少し負に帯電したO原子ができ、正に帯電した他の原子からの距離がイオン化し易いように長くなっている）、同じ構造を持った $\text{O}^+ - \text{C}^+ - \text{O}^+$ がクーロン爆発を起こす。フラグメントカチオンの運動量はこの構造を反映することになる。

10. おわりに

高密度パルス光 ($\sim 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, $\lambda > 700 \text{ nm}$) と相互作用する原子・分子の電子と核の量子力学的ダイナミクスを解説してきた。系の波動関数とハミルトニアンの変換する Dual Transformation 法を開発し、レーザー場中の H_2^+ や H_2 の電子・核波束ダイナミクスに適用した。 H_2^+ では、レーザー場によって結合が伸び、高い井戸からトンネル型イオン化が起こるようになる。 H_2 ではイオン結合性の状態 $\text{H}^+ \text{H}^-$ と $\text{H}^- \text{H}^+$ が電場の周期に応じて交互に生成することを明らかにし、その2電子相関ダイナミクスが引き起こすトンネル型イオン化を解明した。2電子ダイナミクスを見ることが可能になった。トンネル型イオン化確率は特定の核間距離でピークを持つ。電子と核の間の相関及び電子間相関によって決定づけられる分子内電子移動過程が解離やイオン化を支配することが明らかになってきた。

誘起された分子内電子移動はレーザー電場に追従する時間依存断熱電子状態とそれらの間の非断熱遷移の考えによって説明できる。実質的にイオン化に至る電子ダイナミクスに関与する断熱状態は、 H_2^+ で2つ (|1)と|2))、 H_2 でも共有結合性状態とイオン結合性状態の2つだけである。長波長の強レーザー場中では、電子はどちらかの核に局在してからイオン化する過程が主である。そのような局在状態は連続状態ではなく特定の断熱状態で表され、それがイオン化のdoorway状態と見なせる。低振動数の強レーザー場では結合する束縛断熱状態の数は多電子・多原子系でも少ないことが期待できる。関与する断熱状態の数が少なければLandau-Zenerなどの非断熱遷移確率公式を容易に適用できるなど現象の記述・解析の上で断熱状態を使う利点は計り知れない。

時間依存断熱ポテンシャル上を核が動くという考えに基づけば、大きな分子のレーザー場中の変形も最低及び主要な励起電子状態を求めて解析できる。 CO_2 多価イオンの結合伸長とそれに伴うレーザー場誘起大振幅変角振動の機構などが解明された。これは電子遷移と振動遷移の中間程度の振動数の光（電子と核のレーザー場に対する応答時間の差）による分子構造の制御とも見なせる。波長や強度を最適化してブタジエンなどの線形共役系分子の結合長を調整することなども考えられる。

等核二原子分子では、結合性分子軌道を作るほぼ同じエネルギーを持つ原子軌道の $\varepsilon(t)$ による静電エネルギーが核の位置によって大きく異なる（原子軌道間の相互作用の大きさはおよそ1eVのオーダーであり、 $Rf(t) \gg 0.1 \text{ a.u.}$ なら原子様）。従って、分子の1つの断熱状態はレーザー場中の原子の断熱状態を基底とする1つの電子配置で表せ、分子を電荷を持った

原子に分けて考えることができる。異核分子の場合は、逆に、 $|\mathcal{E}(t)| \neq 0$ の時に化学結合が強くなるなど新規な現象が期待できる。各原子サイトを電荷で特徴づける静電的描像は多電子・多原子分子でも成り立っていると考えられる。多サイト間電子移動やレーザー誘起化学結合の制御なども考えられる。振動数や光強度を調整して最も負に帯電する原子サイトを変えれば異なった原子サイトからトンネル型イオン化が起こるはずである。負に帯電した原子サイトからイオン化するからである。随伴するクーロン爆発によって切断される結合も変わる。

多電子・多原子分子系に適用できる断熱描像及び静電的描像は低振動数領域のみならず高振動数領域においても有効な場合がある。例えば、高振動数領域 $\omega > 0.5$ a.u. のレーザー場と相互作用する H_2 のシミュレーションでは、電子対が常に高い井戸に存在する新奇な電子ダイナミクスが現れる。この結果は2電子が高い井戸に存在する断熱状態の分布数変化を追跡することによって解析できる。しかしながら、一般的には、高振動数領域では多数の断熱状態への分布のため断熱状態解析は複雑になる。高振動数領域ではFloquet状態に基づいた解析が主に行われているが⁶¹⁾、多様な物理に対応する新たな射影状態を見いだす必要もあるだろう。いずれにせよ、振動数のイオン化に及ばず効果を吟味するには、 $\gamma < 1$ トンネル型（断熱型）と $\gamma > 1$ の多光子型（非断熱型）という類型に依存するだけでなく、電子運動の「現場」を見るという視点が不可欠である。

今後は分子から半導体（超格子）⁶⁰⁾ まで統合できる「電子運動の法則」を確立して行きたい。強レーザー場中の内殻電子のダイナミクスは未開の分野である。高エネルギー電子やイオンを作り出すクラスターも魅力的な研究対象であり⁶²⁾、その電子ダイナミクスはHHGなどの実用面からも興味深い。理論的には、多電子系を容易に扱える電子動力学法の開発が急務である。既存の時間依存密度汎関数法⁶³⁾を越えた2電子描像に基づいた方法が望まれる。また、異なった時間特性を有する電子の運動を分離して化学反応における反応座標のようなものが電子運動に対して定義できれば実用的であろう。電子状態理論と動力学の真の融合が待っているはずである。

謝辞

藤村勇一、大槻幸義、春宮健二、小関史朗、A. D. Bandrauk、山内薫、菱川明栄、T.-T. Nguyen-Dang、酒井広文、萱沼洋輔、太田靖人の各氏には有意義な議論をしていただき、ここに感謝します。

参考文献

- 1) 宮崎健創:レーザー研究**23**, 846 (1995).
- 2) G. A. Mourou, C. P. J. Barty and M. D. Perry, *Physics Today*, **51**, 22(1998).
- 3) 高部秀明, 野本憲一, 日本物理学会誌 **53**, 84 (1999); B.Remington, D.Arnett, P.Drake, and H. Takaba, *Science* **284**,1488 (1999).
- 4) *Organic Mesoscopic Chemistry* (IUPAC 21st century chemistry monograph) ed.by H. Masuhara and F.C. De Schryver (Blackwell Science, 1999).
- 5) J. M. Hopkins and W. Sibbett, *Scientific American*, September (2000).
- 6) M. Shapiro and P. Brumer, *Adv. in Atom. Mol. and Opt. Phys.*, **42** (Academic, Sandiego, 1999) p. 287.
- 7) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science*, **282**, 919(1998). チャーピングを使った制御の理論については以下の論文を参照. Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998); K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **110**, 7756 (1999).
- 8) このような拘束条件のもとで目的生成物を最大にする最適化パルスの理論設計も行われている. 藤村勇一, 大槻幸義, 季刊化学総説44「超高速化学ダイナミクス」(学会出版センター, 2000) p. 221 .
- 9) J. H. Eberly, J.J.avanainen, and K. Rzazewski, *Phys. Rep.* **204**, 331(1991).
- 10) A. Rundquist *et al.*, *Science* **280**, 1412(1998); Y. Tamaki, J. Itatani, Y. Nagata, M. Obata, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1422 (1999); T. Sekikawa, T. Ohno, T. Yamazaki, Y. Nabekawa, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2564 (1999).
- 11) 中島信昭, レーザー研究, **27**, 411 (1999).
- 12) 菱川明栄, 山内薫, 日本物理学会誌 **56**, 2(2001); 分光研究**49**,62(2000); 季刊化学総説44「超高速化学ダイナミクス」 p. 232. 山内薫, レーザー研究, **29**, 243 (2001).
- 13) J.W.Braun, Q. Su, and R. Grobe, *Phys. Rev. A* **59**, 604 (1999); J.S. Roman, L. Roso, and H. Reiss, *J. Phys. B***33**, 1869(2000).
- 14) H. Kono, A. Kita, Y. Ohtsuki, and Y. Fujimura, *J. Comput. Phys.* **130**, 148(1997); I. Kawata and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **111**, 9498 (1999).
- 15) I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 546 (1998); *J. Chem. Phys.* **110**, 11152 (1999).
- 16) K. Harumiya, I. Kawata, H. Kono, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **113**, 8953 (2000).
- 17) V. P. Krainov, H. R. Reiss, B. M. Smirnov, *Radiative Processes in Atomic Physics* (Wiley, New York, 1997); S.Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, and S. L. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B***8**, 858

- (1991).
- 18) P.B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
 - 19) 藤村勇一, 河野裕彦, レーザー研究, **27**, 324(1999).
 - 20) Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **75**, 2819(1995); E. Constant, H. Stapelfelt, P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **76**, 4140 (1996).
 - 21) J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson, K. Codling, *J. Phys. B* **29**, 5811 (1996); M. Schmidt, D. Normand, C. Cornaggia, Phys. Rev. **A50**, 5037 (1994).
 - 22) A. D. Bandrauk, *Comments At. Mol. Phys.* **D1**, 97 (1999); T. Zuo and A. D. Bandrauk, Phys. Rev. **A 52**, R2511(1995).
 - 23) H. Kono., I. Kawata, In *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy* Vol. 14, R. J. Gordon, Y. Fujimura, Eds. (World Scientific: Singapore, 2001) p. 165; 河野裕彦, 河田功, 季刊化学総説44「超高速化学ダイナミクス」 p. 244.
 - 24) H. Kono, S. Koseki, M. Shiota, and Y. Fujimura, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5627 (2001).
 - 25) L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
 - 26) L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1968) Sec.35.
 - 27) M. H. Mittleman, *Introduction to the Theory of Laser-Atom Interactions*, 2nd edition (Plenum, New York, 1993).
 - 28) A.R.P. Rau, Phys. Rev. **A54**, 717 (1996).
 - 29) J. L. Krause, K. J. Schafer and K. C. Kulander: Phys. Rev. Lett. **68**, 3535(1992); K. C. Kulander, K. J. Schafer, and J. L. Krause, *Adv. At. Mol. Phys. Suppl.* **1**, 247(1992).
 - 30) 矢嶋信男, 野木達夫, 「発展方程式の数値解析」(岩波書店, 1977), 第9章; A. R. Mitchell, *Computational Methods in Partial Differential Equations* (Wiley, New York, 1969).
 - 31) F. H. M. Faisal, *Theory of Multiphoton Processes* (Plenum, New York, 1987), Ch. 10.
 - 32) M.O. Scully and M.S. Zubairy, *Quantum Optics* (Cambridge, Cambridge, 1997).
 - 33) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 20 (1939).
 - 34) C. Zhu and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107**, 7839 (1997)とその参考文献.
 - 35) A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. S. Quier, and F. Salane, Phys. Rev. Lett., **70**, 1077(1993).
 - 36) その後, $H + H^+$ のように解離するか, イオン化した後クーロン爆発 $H^+ + H^+$ を起こす.
 - 37) Y. Kayanuma, Phys. Rev., **A50**, 843 (1994).
 - 38) H. Nakamura and C. Zhu, *Comments At. Mol. Phys.* **32**, 249 (1996). C. Zhu and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107**, 7839 (1997).
 - 39) A. Giusti-Suzor and F. H. Mies, Phys. Rev. Lett. **68**, 3869 (1992); A. Zavriyev and P. H. Bucksbaum, in *Molecules in Laser Fields*, A. D. Bandrauk (ed.) (Marcel Dekker, New York, 1994), Ch. 2; A. Giusti-Suzor *et al.*, *J. Phys.*, **B28**, 309 (1995).

- 40) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions* (Wiley, New York, 1992).
- 41) このような電子間の相関を表す記述法は電子状態の分野でも用いられている。 D. Yamaki, Y. Kitagawa, H. Nagao, M. Nakano, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 645 (1999).
- 42) A. Saenz, *Phys. Rev. A* **61**, 051402 (R) (2000).
- 43) I. Kawata, H. Kono, Y. Fujimura, A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **62**, 031401(R) (2000); I. Kawata, A. D. Bandrauk, H. Kono and Y. Fujimura, *Laser Phys.* **11**, 181 (2001).
- 44) 例えば次の論文に結合する状態数の計算方法が書かれている。 E. B. Stechel and E. J. Heller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 563(1984); H. Kono and N. Ohta, *J. Chem. Phys.* , **103**, 162(1995).
- 45) C. Guo, R. T. Jones, and G. Gibson, *Phys. Rev. A* **62**, 015402 (2000); S. M. Hankin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5082(2000); Y. Liang *et al.*, *J. Phys. B* **30**, 1369 (1997); C. Guo *et al.*, *Phys. Rev. A* **58**, R4271(1998); J. M. Böhm, A. Becker, and F. H. M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2280 (2000).
- 46) J. Kou, V. Zhakhovskii, S. Sakabe, K. Nishihara, S. Shimizu, S. Kawato, M. Hashida, K. Shimizu, S. Bulanov, Y. Izawa, Y. Kato, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **112**, 5012 (2000).
- 47) S. Larocchelle, A. Talebpour, and S. L. Chin, *J. Phys.*, **B31**, 1201(1998); F. H. M. Faisal and A. Becker, *Laser Phys.* **7**, 684(1997).
- 48) W. C. Liu, J. H. Eberly, S. L. Haan, and R. Grobe, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 520 (1999); Th. Weber *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **84**, 443 (2000); R. Moshhammer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 447 (2000).
- 49) A. Becker and F. H. M. Faisal, *Phys. Rev. A* **59**, R1742(1999).
- 50) Th. Weber *et al.* *Nature* **405**, 658 (2000).
- 51) He のイオン化の数値計算も行われ始めている。 K. T. Taylor, J. S. Parker, D. Dundas, E. Smyth and S. Vitirito, *Laser Phys.* **9**, 98 (1999).
- 52) B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
- 53) J. Origoso, M. Rodríguez, M. Gupta, B. Friedrich, *J. Chem. Phys.* **110**, 3870 (1999); S. Banerjee, D. Mathur, G. R. Kumar, *Phys. Rev. A* **63**, 045401 (R) (1999).
- 54) A. Sugita, M. Kawasaki, Y. Matsumi, R. J. Gordon, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **112**, 2164 (2000).
- 55) H. Sakai *et al.* , *J. Chem. Phys.* **110**, 10235 (1999); J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, Ida Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **111**, 7774(1999).
- 56) J. J. Larsen, Ida Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1123-1126 (1999).
- 57) D. M. Villeneuve *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 542 (2000).

- 58) J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2470 (2000).
- 59) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- 60) 波長 $3.5\mu\text{m}$, 強度 $\sim 10^{10}\text{Wcm}^{-2}$ のパルスに応答してGaAs単結晶光吸収端が低エネルギーシフトする現象が報告されている. A.H. Chin, J.M. Bakker, and J. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3293 (2000).
- 61) M. Hiyama and K. Someda, *Phys. Rev. A* **61**, 023411 (2000).
- 62) T. Ditmire et al., *Phys. Rev. A* **57**, 369 (1998).
- 63) Xiao-Ming Tong and Shih-I Chu, *Phys. Rev. A* **57**, 452 (1998).