

氏名・(本籍)	かわ 　　た 　　いさお 河 　田 　　功
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1688号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	高出力フェムト秒レーザー場中における電子と核の波束ダイナミクス
論文審査委員	(主査) 教授 藤村 勇一 教授 佐藤 幸紀, 大野 公一 助教授 河野 裕彦

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 H_2 のダイナミクス
- 第3章 クーロン系の波束動力学
- 第4章 H_2 の計算結果および解析
- 第5章 H_2 のダイナミクス
- 第6章 まとめ

氏名・(本籍)	かわ 河 田 功 (神奈川県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1688号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	高出力フェムト秒レーザー場中における電子と核の波束ダイナミクス
論文審査委員	(主査) 教授 藤村 勇一 教授 佐藤 幸紀, 大野 公一 助教授 河野 裕彦

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 H_2^+ のダイナミクス
- 第3章 クーロン系の波束動力学
- 第4章 H_2^+ の計算結果および解析
- 第5章 H_2 のダイナミクス
- 第6章 まとめ

論文内容要旨

第1章 序論

フェムト秒レーザーの技術の進歩により，高出力極短レーザーパルス中における核や電子の動力学的研究が進んできた。しかし強レーザー場中における核の運動と電子の運動の相関についてはほとんど知られていない。そこで本研究においては， H_2^+ を取り上げることにより，その強レーザー場中での電子と核の運動の相関を明らかにする。加えて H_2 の一電子イオン化過程を解析する。

第2章 H_2 のダイナミクス

2.1 序論

強レーザー場中における H_2^+ の動力学では，以下の過程について解析する。

2.2 $1\sigma_u$ 状態から始まる H_2^+ の解離過程の解析

$1\sigma_u$ から始まる H_2^+ の解離過程において，電子のレーザー場に対する応答が核の運動に及ぼす影響を調べる。

2.3 イオン化過程の解析

核間距離を固定したモデルを用いてイオン化確率の核間距離依存性を調べる。さらに解離過程に付随するイオン化過程（解離性イオン化）について，核の運動がイオン化に及ぼす影響を考察する。

第3章 クーロン系の波束動力学

3.1 時間発展法

電子の置かれているポテンシャルと，強いレーザー光との複合的な効果を理解するためには時間依存Schrödinger方程式を解く必要がある。本論文ではクーロン系にも適応可能なグリッド法を開発し，系の時間発展を追跡する。

3.2 H_2 のモデル

H_2 の分子軸はレーザーの偏光方向に配向すると仮定し，また電場と電子の間の相互作用は双極子相互作用を仮定する。このとき，長距離力であり，原子核の位置で特異点を持つという特徴を持ったクーロン力が問題となる。この問題は円柱座標系を一般化円柱座標系に変換することで解決する。

3.3 ADI法 (alternating-direction implicit method) による時間発展の安定性および精度の検証

最初に水素原子の $1s$ 状態に対して，二次元ADI法による時間発展の安定性および精度の検証を行う。微分演算子は，それぞれ三点および五点差分表式を用いて評価し，両者の比較を行う。次に H_2^+ の $1\sigma_u$ からの解離過程に対して，三自由度ADI法による時間発展の安定性および精度の検証を同様にを行う。

第4章 H_2 の計算結果および解析

4.1 序論

この章では強レーザー場中における H_2 の動力学について，その核と電子の運動の相関に焦点を当てて述べてゆく。

4.2 二準位モデルの構築

全系が最も低い二つの電子状態 $1\sigma_g$ と $1\sigma_u$ のみからなるモデルを考える。レーザーの照射により $1\sigma_g$ からは断熱状態 $|1\rangle$ が生成し， $1\sigma_u$ からは断熱状態 $|2\rangle$ が生成する。

4.3 解離過程における電子-核間の相関

$1\sigma_u$ 状態は解離性ポテンシャルであり、このポテンシャル上では自動的に解離が進行する。同時に起こるイオン化は、多光子トンネル型の機構で進行する。また電場が照射されることにより、ポテンシャル井戸間で電子密度の移動が起こる。このような電場に対する電子の応答は、断熱応答と透熱応答の二種類に分類することができる。電子の応答が断熱的な領域では、 $1\sigma_u$ 状態から出発した波束は常にエネルギーの高い方の谷を渡り歩き、その谷上に形成された障壁によって解離運動が減速される。電子の応答が透熱的になると、井戸間の電子移動は抑制される。

4.4 イオン化過程における電子-核間の相関

核間距離を固定したモデルによる計算では、初期状態が $1\sigma_g$ および $1\sigma_u$ の双方の場合について、イオン化確率に顕著な核間距離依存性が見られた。イオン化は二準位モデルで定義した断熱状態 $|2\rangle$ を経由して進行することが明らかになった。これは電場により高くなった井戸上の成分が、ポテンシャル障壁を越えてイオン化することを示している。すなわち、イオン化確率の核間距離依存性は、電場によるポテンシャル障壁の歪みと断熱状態 $|2\rangle$ の生成具合が、核間距離により異なることから説明できる。

核の運動を量子力学的変数として取り入れた計算と、パラメータ的に取り入れた計算ではイオン化確率はほぼ一致した。核の運動をパラメータ的に取り入れた計算での比較では、解離速度が大きいほうが、小さいときよりもイオン化確率が5%程度小さくなる。これに対しては、各時刻での電子ポテンシャルの違いや、有限な速さを持つ核の運動に対する電子運動の遅れといった要因が考えられる。

第5章 H_2 のダイナミクス

5.1 序論

本章では H_2^+ の生成元である偶数電子系 H_2 における一電子イオン化過程に着目し、その機構および生成する H_2^+ の電子状態がどのような関係があるのかを明らかにする。

5.2 H_2 のモデル

H_2 のモデルでは、レーザーの偏光方向に核間距離を固定し、二個の電子の運動をレーザーの偏光方向の一次元に限定する。

5.3 H_2 の電子ポテンシャル

強レーザー場中における二電子のダイナミクスにおいて鍵となるのは電子ポテンシャルである。核間距離が小、中および大の場合についてその特徴を示す。

5.4 一電子イオン化

核間距離の小さい場合には、まず電場により低くなった井戸に存在する電子が最初にイオン化する(電子反発機構)。次に電子の空になった低い井戸に対して、高い井戸上の電子が断熱的に移動する。その結果、生成する H_2^+ の電子状態は $|1\rangle$ となる。核間距離が中程度の場合、電場の弱いときには電子反発機構により低い井戸に存在する電子が最初にイオン化する。このとき高い井戸にある電子は高い井戸上に残る。その結果 H_2^+ の $|2\rangle$ 状態が生成する。しかし電場が強くなると、まず高い井戸の電子が飛び出し、低い井戸の電子に散乱して押し出す機構(電子散乱機構)が現れ、 H_2^+ の $|1\rangle$ 状態が生成する。

5.5 一電子イオン化のまとめ

H_2 の一電子イオン化の機構は大きく分類して二種類ある。ひとつは核間距離の小さいときに見られる電子反発型の機構であり、もう一つは核間距離が大きくなったときに現れる電子散乱型の機構である。

第6章 まとめ

6.1 序論

本論文では高出力極短レーザーパルス中の分子における核と電子の間の運動の相関に焦点を当て、理

論的，計算的手法を用いて H_2^+ および H_2 の動力学を追跡した。

6.2 時間発展法について

クーロン系にも適応可能なグリッド法を開発した。

6.3 H_2 の動力学について

解離が進むにつれ，レーザーに対する電子の応答は断熱的なものから透熱的なものに移行する。断熱領域では電子のレーザーに対する断熱応答から，核の解離運動に遅れが生じる。透熱領域になると井戸間の電子移動は抑制され，左右非対称な波束の分布が形成される。

イオン化過程では，主として電場により高くなった井戸上の波束の成分が，ポテンシャル障壁を越えてイオン化することが明らかになった。また，核の解離速度が大きいほうが，小さいときよりもイオン化確率が若干小さくなる。

6.4 H_2 の一電子イオン化過程について

核間距離の小さい領域では，イオン化は電子反発型で進行する。核間距離が中程度になると，電子反発型の他に電子散乱型のイオン化の機構が現れる。

論文審査の結果の要旨

レーザーパルスと相互作用する分子中の電子の動きを明らかにすることは、電子移動や核運動との相関（化学反応の観点）など化学における基本過程の理解に不可欠である。本研究では、クーロンポテンシャルを持つ系の波動関数（波束）の時間変化を追跡できる数値計算法を開発し、 H_2^+ と H_2 の電子と核の波束ダイナミクスのシミュレーションを行った。それらに基づいて、強レーザー場中 ($>10^{14} \text{Wcm}^{-2}$) での解離性イオン化など電子と核の相関ダイナミクスが関与する諸現象の機構を解明した。

レーザー場と相互作用する電子と核の運動の相関を再現するには、通常の電子と核の運動を分離するBorn-Oppenheimer近似を超えた取り扱いが必要である。つまり、電子と核の運動を時間的空間的に同等に扱う。そのためには、全クーロンポテンシャルを取り込んだ分子の時間依存Schrödinger方程式を解かなければならない。しかしながら、クーロンポテンシャルが特異点を持つため既存のグリッド法を適用することは出来ない。本研究で新たに開発されたクーロン系に対する高精度の時間発展法の成功は、波動関数を特異点の位置で常に零になるように変換し、しかも差分法を極めて高い精度で適用できるように変換波動関数に解析性を持たせる座標変換を導入していることによる。この数値計算法を用いて電子が置かれているポテンシャルと光との複合的な新しい効果を見出している。

まず、 H_2^+ では、電子が感じるポテンシャルがレーザー電場との相互作用によって対称二連井戸型から非対称型とサイクルに応じて変化する。このようなポテンシャル中の電子移動とその抑制が誘起する次のような現象をシミュレーションより見だし、それらの機構を解明した。

- i) 電場の正負に応じて電子雲が両核間を行き来する断熱的な領域から電子の移動が抑制される透熱領域への周波数や強度変化を用いた移行
- ii) レーザー電場の半周期以内 ($<0.3\text{fs}$) で起こる両核間の電子移動
- iii) Hと H^+ への非対称な解離
- iv) 解離運動の促進と抑制
- v) 特定の核間距離でのイオン化とそれにもなうクーロン爆発

非対称二連井戸のうちの高い井戸に対応する断熱状態からイオン化することを定量的に明らかにしたことに依っても本計算法の有用性は示されている。

H_2^+ は H_2 のイオン化によって生じるが、この過程に電子相関が重要な役割を演ずることを示した。平衡核間距離 R_e では、電子間反発のため H_2^+ と違って高い井戸に上がる前に低い井戸から一つの電子が飛び出す（電子反発機構）。 $R>R_e$ では高い井戸の束縛から解放された電子が低い井戸の電子をたたき出す（電子散乱機構）。これら両機構は偶数多電子分子のイオン化の基本過程を与えている。

以上の研究は化学反応のレーザー制御や高次高調波発生などのエネルギー変換過程への応用に繋がる。河田功は博士後期課程に編入学し、その後の3年間に精力的に研究を行った。その成果は自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、河田功提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。