

多電子・分極・スペクテータ・核運動の効果を取り入れた  
水素分子トンネルイオン化の弱電場漸近理論

松井 大和

電気通信大学 大学院 情報理工学研究科

博士（理学）の学位申請論文

2021年3月

多電子・分極・スペクテータ・核運動の効果を取り入れた  
水素分子トンネルイオン化の弱電場漸近理論

博士論文審査委員会

主査	森下 亨	教授
委員	大淵 泰司	准教授
委員	菱川 明栄	教授
委員	尾関 之康	教授
委員	斎藤 弘樹	教授

著作権所有者

松井 大和

2021 年

# Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization of the hydrogen molecule including core polarization, spectator nucleus, and internuclear motion effects

Hirokazu Matsui

## Abstract

Following the recent developments in intense laser technologies, near infrared laser pulses with electric field intensity comparable to the Coulomb interactions among electrons and nuclei in atoms and molecules have been achieved with a tabletop laser system. Under such an intense laser field, an electron in a molecule penetrates the potential barrier formed by the nuclear Coulomb potential and the laser electric field  $F$ . This process is called tunneling ionization and is one of the most fundamental processes in strong field physics. Tunneling ionization is characterized by ionization rate  $\Gamma$ , which is ionization probability per unit time. In this study, we theoretically investigate the tunneling ionization of a hydrogen molecule, based on the many-electron weak-field asymptotic theory (ME-WFAT), which provides the asymptotic expansion of ionization rate  $\Gamma$  in the limit of  $F \rightarrow 0$ . We successively incorporate core polarization, spectator nucleus, and internuclear motion effects into the leading order term of  $\Gamma$  in the ME-WFAT. We analyze the field strength and alignment dependences of the ionization rates. We compare our results with *ab initio* calculations for  $H_2$  with fixed nuclei[1][2] and find that the results including the core polarization effect are in good agreement with the *ab initio* calculations. We also carry out the calculations of the ionization probabilities irradiated by circularly polarized laser pulses using the ionization rates including all the physical effects and compare with the experimental results for  $H_2$ [3] and  $D_2$ [4]. The comparison reveals the relative role of the different effects. We show that all the effects should be taken into account in order to achieve good agreement with the experimental results. Our theory reproduces the difference in the experiments between  $H_2$ [3] and  $D_2$ [4] for the first time.

## References

1. A. Saenz *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 063408 (2002)
2. T.-C. Jagau *et al.*, J. Chem. Phys. **148**, 204102 (2018)
3. A. Staudte *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 033004 (2009)
4. M. Magrakvelidze *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 033408 (2009)

# 多電子・分極・スペクテータ・核運動の効果を取り入れた

## 水素分子トンネルイオン化の弱電場漸近理論

松井 大和

### 概要

近年の高強度レーザー技術の発展により、原子分子内のクーロン電場と同程度の電場成分を持つ高強度の近赤外レーザーの発振が実験室レベルで行われるようになった。こうした高強度レーザーを分子に照射すると、レーザー電場と分子ポテンシャルで形成されるポテンシャル障壁をトンネル効果によって電子がすり抜けてトンネルイオン化が起こる。本研究では、最も基礎的な水素分子のトンネルイオン化について理論研究を行った。

トンネルイオン化を引き起こすレーザー場は、その典型的な波長( $\sim 800\text{nm}$ )と周期( $\sim 2.7\text{fs}$ )が、それぞれ水素分子のクーロンポテンシャルに束縛された電子の運動の空間的スケール( $\sim 0.1\text{nm}$ )と時間的スケール( $\sim 0.1\text{fs}$ )に比べて十分に長いため、準静的な一様静電場と見なされる。それゆえ、高強度レーザー照射による水素分子トンネルイオン化過程は、一様静電場  $\mathbf{F}$  の中での単位時間当たりのトンネルイオン化確率を表す、イオン化レート  $\Gamma$  によって特徴づけられる。イオン化レート  $\Gamma$  は、電場  $\mathbf{F}$  についての分子の配向角度に対し強い依存性を持つ。水素分子の基底状態の場合には、電場  $\mathbf{F}$  と分子軸が平行な時のイオン化レート  $\Gamma_{\parallel}$  が最大、垂直な時の  $\Gamma_{\perp}$  が最小となり、異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  は、水素分子のトンネルイオン化の異方性を表す無次元の特徴量となる。2009年に、数十フェムト秒の幅を持った強レーザーパルスを用いて  $\text{H}_2$  [1] と  $\text{D}_2$  [2] に対する光電子のイオン化収量  $Y$  に対する異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  が測定され、 $\text{H}_2$  より  $\text{D}_2$  の異方性比が小さく、また、レーザー強度が高くなるほど異方性比が小さくなるという結果が得られた。これらの実験結果は、これまでの理論におけるイオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  およびパルス幅を考慮したイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  の計算では定量的に再現することができなかった。そこで、本研究では、弱電場漸近理論に基づいてイオン化レート  $\Gamma$  の高精度計算を実行し、イオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  およびイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  を求めて実験との比較を行うと共に、分子のトンネルイオン化における物理的効果について詳細に調べた。

弱電場漸近理論では、静電場中の固有状態について弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  での漸近展開を行い、無電場の固有状態を用いてイオン化レート  $\Gamma$  を記述する。無電場での計算によってイオン化レート  $\Gamma$  を求めるので、大規模対角化による *ab initio* 計算[3][4]に比べて計算

コストが格段に低く、実験条件に合わせた計算が容易である。本研究では、弱電場漸近理論の枠組みにおいて水素分子トンネルイオン化に関わる (1)多電子、(2)分極、(3)スペクテータ、(4)核運動の4つの物理的効果を取り入れた計算を行った。それぞれの効果について具体的に説明する：(1)多くの弱電場近似の計算においては、有効一電子近似が用いられてきたが、ここでは電子間のクーロン反発の項を含む水素分子の2電子固有状態のシュレディンガー方程式を解くことで多電子の効果を取り入れた。(2)水素分子イオンの基底状態  $1s\sigma$  は核間距離  $R$  が大きいところで第1励起状態  $2p\sigma$  と縮退しているため、水素分子はトンネルイオン化の過程で大きく分極する。本研究では、電場強度  $F$  を摂動として水素分子イオンの基底状態、第1、第2励起状態とのシュタルク混合状態の波動関数を計算し、分極の効果を取り入れた。(3)核間距離  $R$  が大きい時のトンネルイオン化では、電子は水素分子の2つの核の一方から放出される。この時、電子が放出される核を親イオン、もう一方の核をスペクテータという。スペクテータの効果とは、親イオンから放出される電子が、空間的に離れたスペクテータの核電荷から受ける影響の効果である。スペクテータの核電荷の補正因子を計算することでこの効果を取り入れた。(4)本研究では、ボルン・オッペンハイマー近似を適用し、核波動関数を計算して核運動の効果を取り入れた。核波動関数は核質量に依存し、核運動の効果を取り入れることで同位体効果を考慮することができる。

まず、弱電場漸近理論に基づいて(1)多電子、(2)分極、(3)スペクテータの効果を取り入れてイオン化レート  $\Gamma$  を計算し、結果を *ab initio* 計算[3][4]と比較して本理論の有効性を示した。さらに(4)核運動の効果を取り入れてイオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  を計算し、先行研究の  $H_2$  [1]と  $D_2$  [2]の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  の実験結果と比較して定量的に良い一致を得た。特に、異方性比の同位体における差異を初めて再現した。最後に、このイオン化レート  $\Gamma$  を用いてイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  を計算し、円偏光レーザーパルスを用いた場合には異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  と  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  との差が十分に小さくなることを確かめ、2つの異方性比を直接比べることの正当性を示した。以上から、実験結果を再現するには(1)多電子、(2)分極、(3)スペクテータ、(4)核運動の4つの効果をすべて取り入れなければならないことを明らかにした。

#### 参考文献

1. A. Staudte *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 033004 (2009)
2. M. Magrakvelidze *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 033408 (2009)
3. A. Saenz *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 063408 (2002)
4. T.-C. Jagau *et al.*, J. Chem. Phys. **148**, 204102 (2018)

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	4
1.3	構成	5
第 2 章	理論	7
2.1	多電子系の弱電場漸近理論	8
2.2	シュタルク・シフトと分極の効果	11
2.3	スペクテータの効果	13
2.3.1	$\beta = 0^\circ, 90^\circ$ の場合	14
2.3.2	任意の $\beta$ の場合	16
2.4	核運動の効果	25
第 3 章	数値計算法	27
3.1	水素分子の 2 電子固有状態	27
3.2	水素分子イオンの 1 電子固有状態	30
3.2.1	解くべき方程式	30
3.2.2	離散変数表示法	31
3.2.3	$M(\mu)$ の方程式	32
3.2.4	$N(\nu)$ の方程式	34
3.2.5	遷移双極子モーメント $z_{mn}$ とスペクテータの核電荷 $Z_s$	36
3.3	構造因子	38
3.4	シュタルク混合状態	41
3.5	核波動関数	43
第 4 章	結果と考察	45
4.1	<i>ab initio</i> 計算との比較	45
4.2	実験との比較	52
第 5 章	結論	60

## 図目次

1.1	水素原子のトンネルイオン化の概念図 . . . . .	2
2.1	イオン化レート計算全体のフローチャート . . . . .	7
2.2	水素分子の2核2電子の位置関係 . . . . .	8
2.3	放物座標 . . . . .	10
2.4	水素分子トンネルイオン化におけるスペクテータと親イオンの模式図 . . . . .	14
2.5	複素数のパラメタ $\tilde{\zeta}$ に対する楕円積分 $I$ の実部 . . . . .	20
2.6	複素数のパラメタ $\tilde{\zeta}$ に対する楕円積分 $I$ の虚部 . . . . .	21
2.7	$\beta = 0$ での楕円積分 $I$ の $RF \rightarrow \infty$ における極限值計算の積分経路 . . . . .	24
3.1	扁長球面回転楕円体座標 . . . . .	28
3.2	$H_2$ と $H_2^+$ のポテンシャル曲線 . . . . .	30
3.3	$1s\sigma$ 状態と $2p\sigma$ 状態の遷移双極子モーメント . . . . .	36
3.4	$1s\sigma$ 状態と $2p\pi$ 状態の遷移双極子モーメント . . . . .	37
3.5	$N(R) = \left  \int_{z>0} \psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) \psi_{2p\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) d\mathbf{r} \right $ の計算結果 . . . . .	38
3.6	構造関数のフィッティングによる構造因子の計算法 . . . . .	39
3.7	シュタルク混合状態 $\alpha = 1s\sigma$ の $H_2^+$ の波動関数 . . . . .	42
3.8	シュタルク混合状態 $\alpha = 1s\sigma$ のダイソン軌道 . . . . .	43
3.9	$H_2$ の核運動の確率密度 $\chi_0^2(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ . . . . .	44
4.1	$\beta = 0^\circ$ での核固定の $H_2$ のイオン化レートの電場強度 $F$ 依存性 . . . . .	46
4.2	$\beta = 90^\circ$ での核固定の $H_2$ のイオン化レートの電場強度 $F$ 依存性 . . . . .	47
4.3	$\beta = 0^\circ$ での核固定の $H_2$ のイオン化レートの核間距離 $R$ 依存性 . . . . .	50
4.4	$\beta = 90^\circ$ での核固定の $H_2$ のイオン化レートの核間距離 $R$ 依存性 . . . . .	51
4.5	イオン化レートと収量の異方性比の電場依存性 . . . . .	53
4.6	円偏光レーザーパルスによるイオン化収量 $Y^{CP}(F, \beta)$ の測定の模式図 . . . . .	57
4.7	直線偏光レーザーパルスによるイオン化収量 $Y^{LP}(F, \beta)$ の測定の模式図 . . . . .	58

## 表目次

1.1	原子単位系と SI 単位系の物理量の換算表 . . . . .	6
3.1	$\text{H}_2^+$ の最もエネルギーの低い 3 つの状態の構造因子 . . . . .	41

## 第1章 序論

### 1.1 背景

原子や分子内の電子の運動を分析することは、物質科学のさまざまな現象を理解するうえで非常に重要である。ボーアの半古典的な水素原子モデルでは、基底状態の電子は軌道半径  $a_0 = 0.053\text{nm}$  で、 $V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 5.1422 \times 10^9 \text{V/cm}$  の電場中を円運動する。近年この電場と同程度の電場成分をもったレーザーパルスの生成が可能となった。高強度のレーザーパルスの発振は、もともと大規模な装置を必要とする、非常に困難な技術であった。ところが、1985年にムルとストリックランドによってチャープパルス増幅の手法が開発され、 $10^{12} - 10^{15} \text{W/cm}^2$  の高強度の数十フェムト秒（1フェムト秒 =  $10^{-15}$  秒）レーザーパルスが卓上サイズのレーザーシステムで容易に利用できるようになった。この手法は、2018年のノーベル物理学賞の対象となっている。チャープパルス増幅では、光パルスを時間領域で引き延ばして（チャープして）電場強度を下げ、共振器で増幅した後再び圧縮することで、高強度レーザーパルスを生み出す。この技術革新により、高強度レーザー場中の極限的な環境における原子・分子のダイナミクスに学術的な興味を持たれ、世界中で広く実験が行われるようになった。

$10^{12} - 10^{13} \text{W/cm}^2$  程度のレーザー光を真空中の原子・分子に照射すると、非線形の光学効果により、照射した光の整数倍の振動数をもつ高調波が発生し、より短い波長の光を得ることができる。このようにして得られる高調波の強度は、高調波の次数のべき乗で低くなる。ところが、 $10^{14} \text{W/cm}^2$  程度以上の強度のフェムト秒レーザーを照射すると、高調波の次数が大きくなっても強度が減少しない領域があらわれ、照射した光の数十倍から数百倍もの振動数を持つ高次高調波が発生するようになる。この高次高調波の発生機構は、1993年にコーカムによって提唱された3ステップモデル [1] により次のように説明される。(1) 高強度レーザーによって原子・分子がトンネライオン化 (図 1.1) し、原子核のポテンシャルに束縛されていた電子が真空中に飛び出す。(2) 親イオンから離れた光電子は、周期的に振動する高強度レーザーによって加速され、再び親イオンの位置へと戻る。(3) 光電子が親イオンと再結合し、その際に光電子が加速で得た運動エネルギーとイオン化エネルギーの和に相当するエネルギーを持つ高次高調波が放出される。

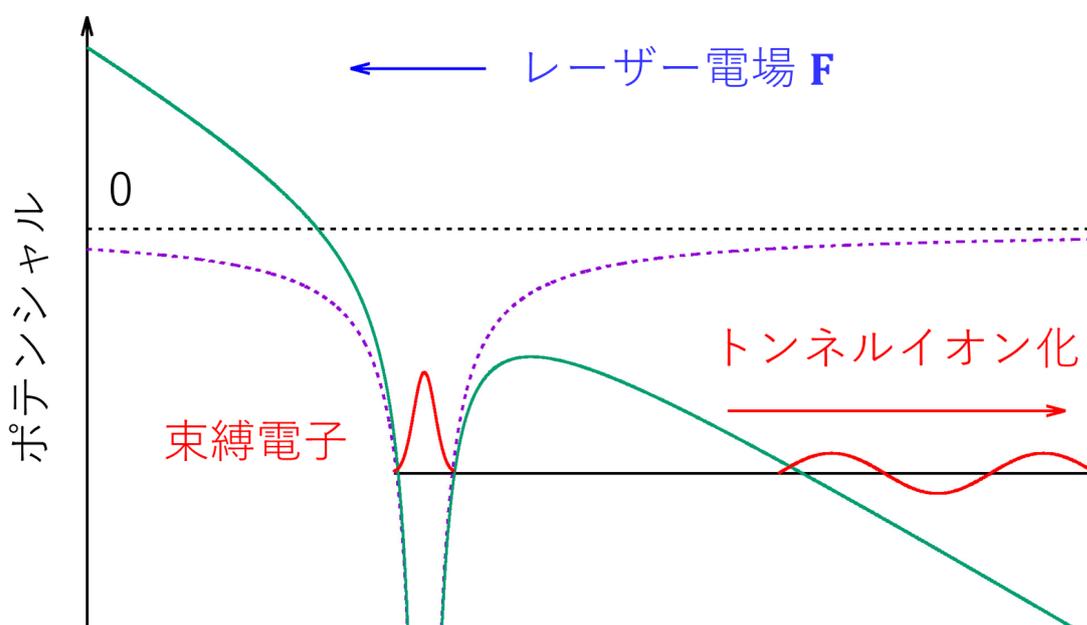


図 1.1 水素原子のトンネルイオン化の概念図。図の曲線は、原子核を通りレーザー電場に平行な直線上において、原子核のクーロン・ポテンシャルを表している。原子核のクーロン・ポテンシャルは、原子核からの距離を  $r$  として  $-1/r$  (紫の点線) の形をしている。そのため、無電場では、束縛電子はこのポテンシャルの井戸に閉じ込められている。ところが、青の矢印で示した方向にレーザー電場が加わると、ポテンシャルが緑の実線のように歪んで有限長の障壁を生じる。このとき、束縛電子はトンネル効果によって確率的に障壁をすり抜けて真空中に飛び出す。そこで、この過程をトンネルイオン化と呼ぶ。ここでは簡単のため水素原子の例を図示したが、一般的な分子についても同様の描像が成り立つ。

3つ目のステップの光電子と親イオンの再衝突の過程では、高次高調波発生以外にも、親イオンの他の電子の励起またはイオン化といった非弾性過程や、親イオンのポテンシャルによる光電子の弾性散乱過程が引き起こされる。こうした再衝突過程には標的分子イオンの構造に関する情報が含まれているので、再衝突過程を利用した分子の構造解析も行われている。これらのすべての強電場現象は、3ステップモデルで描写される通り、高強度レーザーによる原子・分子のイオン化がはじめの基本的なステップとなって引き起こされる [2]。そのため、高強度レーザーによるイオン化の過程は、原子・分子・光物理学の最も基礎的な研究課題の1つである。

強電場の実験で用いられる一般的な高強度レーザーは、以下の2つの条件を満たす。第一に、十分に高強度 ( $I \sim 10^{14} \text{W/cm}^2$ ) かつ長波長 ( $\lambda \gtrsim 800 \text{nm}$ ) である。代表的なレーザーの例では、チタンサファイアレーザーの波長がおよそ  $800 \text{nm}$  であり、周期にすると  $2.7 \text{fs}$  程度である。このような近赤外レーザーの波長と周期は、それぞれ原子核ポテンシャルに束縛された電子の運動の空間的スケール ( $\sim 0.1 \text{nm}$ ) と時間的スケール ( $\sim 0.1 \text{fs}$ ) に比べて十分に長い。そのため、各時刻におけるレーザー電場を準静的な一様静電場と見なす断熱的な描像が成り立つ [3]。第二に、レーザー電場は原子核のクーロン電場に比べて十分に弱く、電子の束縛エネルギーがポテンシャル障壁

を超えない。そのため、トンネルイオン化 (図 1.1) の過程を引き起こす。したがって、これら 2 つの条件を満たす高強度レーザーにより引き起こされるイオン化の過程は、一様静電場によるトンネルイオン化として描写される。

一様静電場中の原子・分子のイオン化は、理論的にはイオン化を踏まえた 2 つの条件を満たすように規格化された固有状態の解として表される。ここで 2 つの条件とは、波動関数が正則であることと、無限遠で外向き波の解と接続することである。このようにして定義される固有状態をシーガート状態と言う。シーガート状態の固有値は、2 つの境界条件を課すことで離散的な複素数値をとる。そこで、この複素エネルギー固有値  $E$  を

$$E = \varepsilon - i\frac{\Gamma}{2}, \quad (\varepsilon, \Gamma \in \mathbb{R}) \quad (1.1)$$

と書くと、実部の  $\varepsilon$  は電場によりシュタルク・シフトする通常の意味でのエネルギーを表し、虚部の  $\Gamma$  がイオン化レート、すなわち単位時間当たりのイオン化確率を表す。一様静電場中の原子・分子のイオン化の過程は、この  $\Gamma$  をもって特徴づけられる。トンネルイオン化の過程では、 $\Gamma$  は次に説明する弱電場漸近理論により計算される。

弱電場漸近理論は、弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  におけるイオン化レート  $\Gamma$  の漸近展開

$$\Gamma = cF^b e^{-a/F} (1 + AF \ln F + BF + \dots) \quad (1.2)$$

に基づく。 $F \rightarrow 0$  における  $\Gamma$  の漸近展開は、式 (1.2) の通りに一意に表され、 $F$  の指数関数と多項式の積の形を持つ。ここで、係数  $a, b, c, A, B, \dots$  は電場  $F$  に依存しない量である。したがって、弱電場において  $\Gamma$  を計算する問題は、無電場の固有状態の特徴量をもってこれらの係数を決定する問題に帰着される。

歴史的には、オッペンハイマーが係数  $a$  を決定 [4] し、その後ランダウ-リフシッツの量子力学の教科書で水素原子の基底状態の系に対し主要項  $cF^b e^{-a/F}$  の導出が与えられた [5]。そして、理論は任意の中心力ポテンシャル [6]、水素原子の縮退を持つ励起状態 [7,8] の系へと拡張され、 $F$  の多項式の係数  $A, B$  [9] と、より高次の項の係数 [10] が決定された。続いて、対称性を持たない一般的なポテンシャルへの理論の拡張が、一電子系での主要項 [11] と多項式の 1 次の補正項 [12]、多電子系での主要項 [13] と多項式の 1 次の補正項 [14,15] と進められた。理論は精密な *ab initio* 計算と比較され、その有効性が示された。一電子系の弱電場漸近理論は、有効一電子近似における希ガス原子 [12] と、水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の計算 [16] により、理論の有効性が定量的に確かめられた。一方、多電子系において全ての電子間のクーロン反発を取り入れたイオン化レートの *ab initio* 計算は、 $\text{H}^-$  [17]、 $\text{He}$  [18-20]、 $\text{Li}$  [21] と水素分子  $\text{H}_2$  [22,23] についてのみ可能である。ただし、このような計算のより大きな系への拡張は、大きく進展している [23,24]。文献 [14] では、2 電子系の原子のイオン化レートの式が、多項式の 1 次の補正項を含む多電子系の弱電場漸近理論により与えられた。この式は、 $F = 0.2$  a.u. までの  $\text{He}$  の *ab initio* 計算の結果を、25% 以内の誤差で再現した。

このような定量的に有効性が確かめられた理論の明確な利点は、特に *ab initio* 計算が実行できない状況で利用できることにある。*ab initio* 計算の方法の 1 つに、電場との相互作用の項を含む

シュレディンガー方程式を、大規模な数値対角化計算によって直接解く方法がある。このような *ab initio* 計算はイオン化レート  $\Gamma$  の正確な値を与えるが、利用する上で主に次の2つの制約がある。第一に、計算コストが非常に高いため、核間距離  $R$  を逐一変えて繰り返し計算を行い、 $\Gamma$  を  $R$  の関数として得ることが非常に困難である。そのため、分子の核運動を考慮した計算を行うことが難しい。第二に、弱電場では計算精度が著しく低下する。式 (1.2) の通り、 $\Gamma$  は電場  $F$  に対して指数関数的な依存性を持つため、弱電場では  $\Gamma$  の値が極端に小さくなる。そのため、 $\Gamma$  の値を直接計算する *ab initio* 計算では、弱電場において  $\Gamma$  の精密計算を行うことは現実的に不可能である。一方、弱電場漸近理論は  $F \rightarrow 0$  における漸近展開に基づくため、 $F \rightarrow 0$  で正確になり、 $F$  の増加に従って正確な値との誤差が増大する。この意味において、弱電場漸近理論と *ab initio* 計算とは対照的である。弱電場漸近理論は、有効一電子近似のハートリー・フォック法を用いて、2原子分子 [25, 26] および3原子分子 [25, 27]、そして任意の多原子分子 [28, 29] に対して  $\Gamma$  を与え、理論を実験の解析に用いることに成功した [30–33]。本論文では、有効一電子近似を用いずに、多電子系としての水素分子に対する同様の解析を行う。

イオン化レート (1.2) は電場の大きさ  $F$  に対し指数関数的に依存するが、電場  $\mathbf{F}$  についての分子配向に対しても強い依存性を持つ。水素分子のイオン化レートの分子配向への依存性については、次のいくつかの異なる方法で理論研究がなされている。分子軌道の Ammosov-Delone-Krainov (ADK) モデル [39, 40]、有効一電子近似のハートリーフォック法を用いた弱電場漸近理論 [25, 26, 35]、多電子系の弱電場漸近理論 [13, 45]、時間に依存するシュレディンガー方程式 [38, 42–45]、時間に依存する密度汎関数理論 [46, 47]、強電場近似 [37, 48]、そして半古典的モデル [49] である。最近では、実験的にも新たな関心が寄せられている [50]。このことについては、文献 [51] をあわせて参照されたい。水素分子のイオン化レートは、特に、電場  $\mathbf{F}$  に分子軸が平行なときの  $\Gamma_{\parallel}$  が最大となり、垂直なときの  $\Gamma_{\perp}$  が最小となる。そのため異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  は、水素分子トンネルイオン化の異方性を表す無次元の特徴量となる。実験においては、一般的な高強度レーザーの実験で用いられるパルスは数十フェムト秒の幅を持つので、イオン化レートの値を直接測定することは困難だが、イオン化収量  $Y$  の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  の測定が可能である。2009年に  $\text{H}_2$  [37] と  $\text{D}_2$  [38] について異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  が測定され、 $\text{H}_2$  より  $\text{D}_2$  の異方性比が小さく、また、レーザー強度が高くなるほど異方性比が小さくなるという結果が得られた。ところが、これらの実験結果は、これまでの理論におけるイオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  およびパルス幅を考慮したイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  の計算では定量的に再現することができなかった。そのため、異方性は分子トンネルイオン化の最も基本的な性質の1つであるにも関わらず、その物理的な描像が明らかになっていなかった。

## 1.2 目的

本研究の目的は、弱電場漸近理論に基づいて水素分子トンネルイオン化のレート  $\Gamma$  を高精度で求める計算手法を確立し、先行研究の実験結果 [37, 38] を定量的に再現することにより、水素分子トンネルイオン化の異方性の物理的な描像を明らかにすることである。本研究では弱電場漸近理論の

枠組みにおいて、多電子、分極、スペクテータ、核運動の効果を取り入れて計算を行う。それぞれの効果について具体的に説明する。多電子の効果とは、2つの電子の間に働くクーロン反発の効果である。多くの弱電場近似の計算においては、有効一電子近似が用いられてきたが、ここでは電場が無い場合の電子間のクーロン反発の項を含む水素分子の2電子固有状態のシュレディンガー方程式を解くことで多電子の効果を取り入れる。分極の効果とは、強電場による分子軌道の変形の効果である。水素分子 ( $\text{H}_2$ ) がイオン化すると水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) となる。水素分子イオンの基底状態  $1s\sigma$  は、核間距離が大きいところで第1励起状態  $2p\sigma$  と縮退していて、2状態は電場によって結合する。そのため水素分子はイオン化の過程で大きく分極する。本研究では、電場を摂動として水素分子イオンの基底状態  $1s\sigma$ 、第1励起状態  $2p\sigma$  に加えて、第2励起状態  $2p\pi$  とのシュタルク混合状態の波動関数を計算し、分極の効果を取り入れる。スペクテータの効果は、核間距離が大きいときに顕著となる効果である。核間距離が大きいときのトンネルイオン化では、電子は水素分子の2つの核の一方から放出される。このとき、電子が放出される側の核を親イオン、もう一方の側の核をスペクテータと呼ぶ。イオン化の過程において、電子は親イオンの近傍では親イオンの核電荷のみを感じるが、遠方に飛び去ると残された分子イオン全体の電荷を感じる。すなわち、電子はスペクテータの核電荷に相当する有効核電荷の変化を感じる。このスペクテータの効果については、核間距離の大きい分子では親イオンのイオン化レートに対するスペクテータの影響を考慮して弱電場漸近理論を修正しなければならないことが最近示された [34]。そこで、本研究ではスペクテータの核電荷の補正因子を計算して、スペクテータの効果を取り入れる。核運動の効果とは、核波動関数の広がり効果である。これまでの多くの実験では核の運動を無視して、平衡核間距離に固定した分子が扱われている。本研究では、ボルン・オッペンハイマー近似を適用して核波動関数を計算し、核運動の効果を取り入れる。核波動関数は核質量に依存するため、核運動の効果を取り入れることで同位体の効果が考慮される。同位体効果は、同位体同士の質量の差が大きい、軽い分子ほど大きくなると考えられる。特に、水素分子のトンネルイオン化における同位体効果は、理論的に予測され [35]、実験で観測されており [36]、イオン化レートへの影響を考慮することの重要性がすでに示されている。我々は、多電子系の弱電場漸近理論 [13] の枠組みにおいてこれらの効果を取り入れて、水素分子のイオン化レートの計算を行う。

これまで上記の4つの効果を同時に取り入れた計算は行われていない。多電子の効果は、2電子原子の  $\text{He}$ 、 $\text{H}^-$  に加えて2電子分子  $\text{H}_2$  の計算に取り入れられたが、分極、スペクテータ、核運動については1電子近似の分子にはあるが、2電子分子については無い。本論文では、本理論の有効性を評価するため、多電子、分極、スペクテータの効果を取り入れた核固定の  $\text{H}_2$  のイオン化レートについて *ab initio* 計算の結果との比較を行う。その上で、さらに核運動の効果を取り入れて、本理論を  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  のトンネルイオン化の異方性の実験 [37, 38] の解析に適用する。

### 1.3 構成

本論文は、以下の様に構成される。まず第2章で理論の定式化を行い、第3章でその数値的な実装について説明する。そして、第4章において理論の予測値を *ab initio* 計算 [22, 23] や実

験 [37,38] の結果と比較する。最後に、第 5 章において本論文の結論をまとめる。

また、本論文ではトンネルイオン化の過程を記述するために原子単位系を用いる。原子単位系は 1927 年にハートリーによって提案された単位系であり、電子のシュレディンガー方程式に現れる主な物理定数であるディラック定数  $\hbar$ 、電子質量  $m_e$ 、電気素量  $e$ 、電気定数  $1/4\pi\epsilon_0$  を基本単位として構成される。この単位系では、表 1.1 に示す通り、原子核ポテンシャルに束縛された電子の運動に関するあらゆる物理量が簡潔に表される。

表 1.1 本論文で議論する主な物理量について、1 原子単位の定義と SI 単位への換算を示す。

作用	ディラック定数 $\hbar$	$1.0545718176462 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$
質量	電子質量 $m_e$	$9.1093837015 \times 10^{-31} \text{kg}$
電荷	電気素量 $e$	$1.602176634 \times 10^{-19} \text{C}$
長さ	ボーア半径 $a_0$	$5.29177210903 \times 10^{-11} \text{m}$
電場	電気素量 $e$ の点電荷がボーア半径 $a_0$ の距離に作る電場の大きさ	$5.14220674763 \times 10^{11} \text{V/m}$
エネルギー	水素原子の第一イオン化エネルギーの 2 倍	$4.3597447222071 \times 10^{-18} \text{J}$

## 第2章 理論

この章では、第3章で実装するイオン化レートの計算方法の理論について説明する。イオン化レートを計算する過程において本論文の表題にある4つの効果を取り入れるが、理論を見通しよく説明するため、図2.1にイオン化レートの計算全体のフローチャートを示す。本理論では、弱電場漸近理論の枠組みにおいて多電子・分極・スペクテータの効果を取り入れ、さらにボルン・オッペンハイマー近似を適用して核運動の効果を取り入れる。まず、核間距離  $R$  を固定して、無電場の水素分子の2電子固有状態に多電子の効果を含めた固有状態を求める(第2.1節)。次に、電場  $F$  を摂動として取り入れ、シュタルク混合状態を計算する。このとき、シュタルク混合状態の水素分子イオンの波動関数に分極の効果が含まれる(第2.2節)。続いて水素分子と水素分子イオンの波動関数の重なり積分を計算すると、水素分子がイオン化して水素分子イオンになる過程を描写する軌道が得られる。この軌道をダイソン軌道と言う。このダイソン軌道に、多電子と分極の効果が引き継がれる。ダイソン軌道を多電子系の弱電場漸近理論に適用すると、固定した  $R$  に対するイオン化レート  $\Gamma(\mathbf{R}, F)$  が得られる。また、このステップにおいてスペクテータの核電荷  $Z_s$  を計算することにより、スペクテータの効果を取り入れることができる(第2.3節)。最後に、水素分子の基底状態のシュタルク・シフトしたポテンシャル曲線に対して核波動関数を計算し、その自乗の確率密度で重みづけして  $\Gamma(\mathbf{R}, F)$  を  $R$  全体で平均することにより、4つの効果を取り入れた最終的なイオン化レート  $\Gamma_{\parallel, \perp}(F)$  が計算される(第2.4節)。ここで、これらの効果を部分的に取り入れてイオン化レートを計算することができることに注意する。すなわち、これらの効果を取り入れて計算される結果と取り入れずに計算される結果とを比較することにより、各効果が分子トンネルイオン化に及ぼす影響の相対的な寄与を定量的に評価することができる。

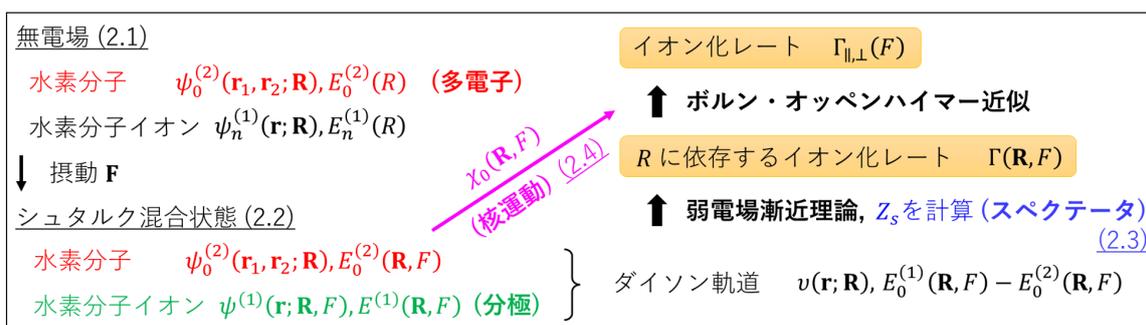


図2.1 多電子系の弱電場漸近理論とボルン・オッペンハイマー近似を組み合わせたイオン化レートの計算全体のフローチャートを示す。この章の理論の説明は、このフローチャートに沿って行う。図中に示した番号 (2.1)-(2.4) は、それぞれ対応する節を表す。

以降の節では、図2.1のフローチャートに沿って説明を行う。まず、本理論の基礎となる多電子系の弱電場漸近理論についてまとめ、それから本論文の表題にある効果を段階的に取り入れる。

## 2.1 多電子系の弱電場漸近理論

多電子系の弱電場漸近理論は文献 [13] によって与えられた。まず、核固定の水素分子に対する多電子系の弱電場漸近理論の概略を述べる。イオン化を引き起こす電場の方向に  $z$  軸をとると、 $\mathbf{F} = (0, 0, F)$  と書ける。また、水素分子の重心を原点とし、2つの原子核を  $(x, z)$  平面内で原点について対称な位置にとれば、2つの原子核の位置を結ぶベクトルを  $\mathbf{R} = (R \sin \beta, 0, R \cos \beta)$  と書ける (図 2.2)。ここで  $R$  は核間距離、 $\beta$  は電場  $\mathbf{F}$  に対する分子軸の配向角度である。この系は  $\mathbf{F}$  と  $\mathbf{R}$ 、すなわち  $F, R, \beta$  のみによって定められる。そのため、この系のすべての物理量は  $F, R, \beta$  の関数となる。本研究では、基底状態の水素分子  $\text{H}_2$  のトンネルイオン化を分析する。

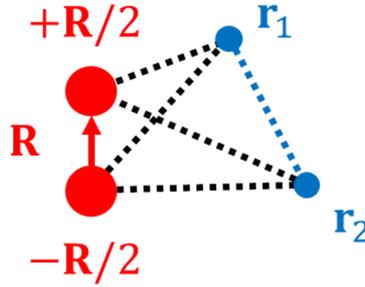


図 2.2 水素分子の 2 核 2 電子の位置関係を示す。2つの核は  $(x, z)$  平面上の原点に対称な位置に固定され、2つの電子が 3 次元空間を動く。赤の丸で示した 2つの核の位置を  $\pm \mathbf{R}/2$ 、青の丸で示した 2つの電子の位置を  $\mathbf{r}_{1,2}$  とおく。図中の点線は、2粒子間のクーロン相互作用を表す。特に、青の点線は電子間のクーロン反発、すなわち多電子の効果を表す。

$\text{H}_2$  の 2 電子の基底状態は、次のシュレディンガー方程式の  ${}^1\Sigma_g^+$  の対称性（電子波動関数が分子の重心に関する反転と分子軸を含む任意の平面に関する鏡映について対称なスピン 1 重項状態）を持つ解である。

$$\left[ -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - E_0^{(2)}(R) \right] \psi_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{R}) = 0 \quad (2.1)$$

ここで、 $\Delta$  はラプラシアンであり、式 (2.1) のはじめの 2つの項は、それぞれ 2つの電子 1,2 の運動エネルギーである。また、 $V(\mathbf{r})$  は 2つの核による 2 中心のクーロン・ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} \quad (2.2)$$

である。第 5 項は 2つの電子 1,2 の間に働くクーロン反発であり、この項を含む方程式 (2.1) を解くことで、多電子の効果が取り入れられる。トンネルイオン化が起こると、 $\text{H}_2$  の 2 電子の基底状態は、水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の基底状態  $1s\sigma$  へ核間距離  $R$  を変えずに遷移する。これは、電子状態の遷移が核運動の時間的スケールに比べて瞬間的に起こるためである。水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の 1 電

子の固有状態は、次のシュレディンガー方程式の解である。

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V(\mathbf{r}) - E_n^{(1)}(R) \right] \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0 \quad (2.3)$$

ここで、添え字の  $n = 1s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, \dots$  は  $H_2^+$  の無電場の電子状態を表す。これらすべての状態のエネルギーと波動関数は、定数としての  $R$  に依存する。波動関数は、さらに  $\mathbf{R}$  を通して偏角  $\beta$  に依存する。本研究の目的の 1 つは、弱電場漸近理論に基づいてイオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  の計算を行い、実験 [37, 38] との比較を行うことであり、電場  $\mathbf{F}$  と分子配向  $\mathbf{R}$  が平行 ( $\beta = 0^\circ$ ) および垂直 ( $\beta = 90^\circ$ ) な場合の理論の定式化が必要である。そこで、特に  $\mathbf{R}_{\parallel} = (0, 0, R)$  と  $\mathbf{R}_{\perp} = (R, 0, 0)$  の表記を用いる。ここまでに導入したすべての波動関数は、実数であり、次のように規格化されているものとする。

$$\iint [\psi_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{R})]^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1 \quad (2.4)$$

$$\int \psi_m^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \delta_{mn} \quad (2.5)$$

ただし、積分は全空間でとる。弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  では、水素分子がトンネルイオン化して水素分子イオンの状態  $n$  に遷移する過程は、水素分子の固有状態 (2.1) の水素分子イオンの固有状態 (2.3) への射影であるダイソン軌道

$$v_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sqrt{2} \int \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}) \psi_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 \quad (2.6)$$

により描写される。これは一般的に  $N$  電子の中性分子と  $(N - 1)$  電子の分子イオンの波動関数の重なり積分として定義される軌道である。式 (2.6) の  $\sqrt{2}$  は、水素分子が 2 電子の分子であることに由来する因子である。多電子系の弱電場漸近理論では、ダイソン軌道 (2.6) を用いて構成され、多電子の効果を取り入れたイオン化レートが与えられる。弱電場漸近理論では、ダイソン軌道を放物座標  $(\xi, \eta, \varphi)$

$$\xi = r + z, \quad 0 \leq \xi < \infty, \quad (2.7a)$$

$$\eta = r - z, \quad 0 \leq \eta < \infty, \quad (2.7b)$$

$$\varphi = \arctan(y/x), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (2.7c)$$

の関数として表す。放物座標は、上に凸、下に凸の放物線の交点として空間上の位置を指定する座標である (図 2.3)。放物座標は、一様静電場中の水素原子のハミルトニアンを完全に変数分離することができる唯一の直交曲線座標であり、一様静電場中のクーロン・ポテンシャルの問題はこの放物座標のもとで議論される。

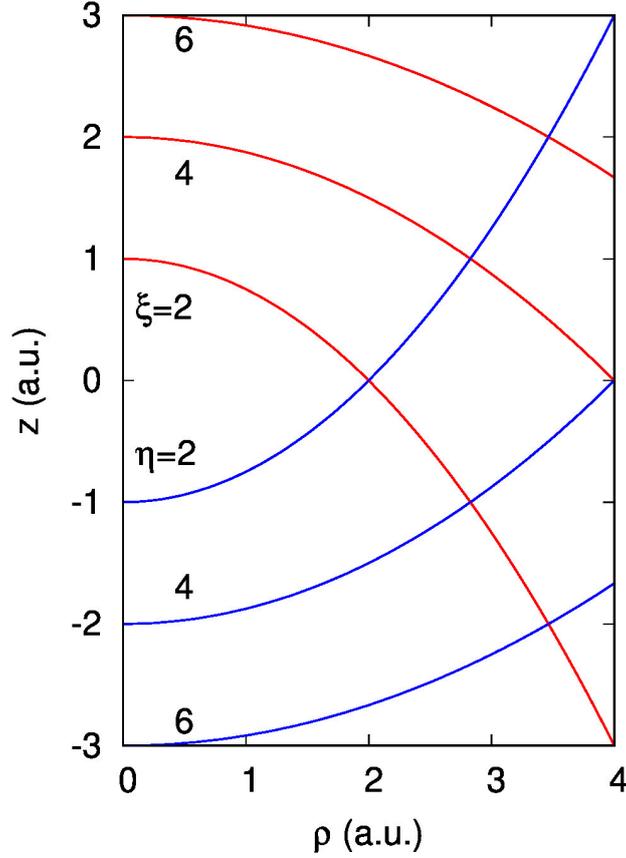


図 2.3 放物座標。横軸は  $z$  軸からの距離  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  である。 $\xi, \eta$  の座標線を示している。それぞれ、上に凸、下に凸の放物線である。その交点として空間上の位置が指定される。

トンネルイオン化の過程で放出された電子は、電場により  $z \rightarrow -\infty$  の方向、放物座標では  $\eta \rightarrow \infty$  の方向に加速される。放物座標では、原子核から遠方での固有関数が  $(\xi, \varphi)$  に対して束縛型になるため、漸近領域  $\eta \rightarrow \infty$  における電子のフラックスは放物量子数  $n_\xi = 0, 1, \dots$  と磁気量子数  $m = 0, \pm 1, \dots$  により指定されるイオン化のチャンネルに分けられる。各チャンネル  $(n_\xi, m)$  の部分イオン化レートは電子のフラックスの振幅のノルム自乗をとって与えられ、イオン化レート  $\Gamma$  の漸近展開 (1.2) の主要項の  $F$  の指数は  $b = 2n_\xi + |m| + 1 - 2/\kappa$  となる [13]。ただし、 $\kappa$  はイオン化ポテンシャルを  $I_p$  として  $\kappa = \sqrt{2I_p}$  である。ゆえに、与えられた  $n$  に対しては、 $(n_\xi, m) = (0, 0)$  のチャンネルの全フラックスへの寄与が支配的である。このチャンネルに対応する部分イオン化レートの主要項は、次の式で与えられる。

$$\Gamma_n^{(0)}(\mathbf{R}, F) = G_n^2(\mathbf{R})W(F, \kappa_n(R)) \quad (2.8)$$

ここで  $G_n(\mathbf{R})$  は構造因子と呼ばれ、電場  $F$  に依らず分子配向  $\mathbf{R}$  のみに依存する因子である。構造因子の自乗  $G_n^2(\mathbf{R})$  が、イオン化レート  $\Gamma$  の漸近展開 (1.2) の  $F$  に依存しない定数係数  $c$  を与える。構造因子  $G_n(\mathbf{R})$  はダイソン軌道の分子から遠方における振る舞いから決まり、放物座標の  $\eta$

に依存する次の構造関数  $G_n(\eta; \mathbf{R})$  の  $\eta \rightarrow \infty$  での極限值として与えられる。

$$G_n(\mathbf{R}) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} G_n(\eta; \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

ここで構造関数  $G_n(\eta; \mathbf{R})$  は、ダイソン軌道を用いて次のように定義される。

$$G_n(\eta; \mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}} \eta^{1-1/\varkappa} e^{\varkappa\eta/2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-\varkappa\xi/2} v_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\xi d\varphi \Big|_{\varkappa=\varkappa_n(R)} \quad (2.10)$$

一方、 $W(F, \varkappa)$  は電場因子と呼ばれ、分子軌道の形に依らず電場  $F$  に依存する因子である。電場因子  $W(F, \varkappa)$  は、イオン化レート  $\Gamma$  の漸近展開 (1.2) の主要項の  $F$  に依存する  $F^b \exp(-a/F)$  の因子に相当し、次の式で与えられる。

$$W(F, \varkappa) = \frac{\varkappa}{2} \left( \frac{4\varkappa^2}{F} \right)^{2Z/\varkappa-1} \exp\left(-\frac{2\varkappa^3}{3F}\right) \quad (2.11)$$

ただし、 $Z = 1$  は水素分子イオンの全電荷を表す。また、ここでは  $\varkappa = \varkappa_n(R)$  とし、

$$\varkappa_n(R) = \sqrt{2I_n(R)}, \quad I_n(R) = E_n^{(1)}(R) - E_0^{(2)}(R) \quad (2.12)$$

である。 $I_n(R)$  は無電場でのイオン化ポテンシャルであり、 $\varkappa_n(R)$  は対応する波数である。式 (2.10) では、水素分子と水素分子イオンの両方の状態について、電場による分子軌道の変形を考慮していない。水素分子イオンの励起状態 ( $2p\sigma, 2p\pi, \dots$ ) へのトンネルイオン化による遷移のレートは、電場因子 (2.11) がイオン化ポテンシャル (2.12) に対して指数関数的な依存性を持つために、基底状態  $n = 1s\sigma$  へのトンネルイオン化による遷移のレートに比べて強く抑制される。ゆえに、弱電場漸近理論の主要項近似では、分子の全イオン化レートは  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}, F)$  によって与えられる。本論文では、この近似を ME-WFAT(0) と呼ぶ。ここで、ME-WFAT は多電子系の弱電場漸近理論 (Many-Electron Weak Field Asymptotic Theory) を表し、(0) はイオン化レートの漸近展開 (1.2) における  $F$  の多項式の 0 次の項 (主要項近似) であることを示す。この近似は次の電場  $F$  の条件 [11, 12] 下で成立する。

$$F \ll F_c(R) \approx \frac{\varkappa_{1s\sigma}^4(R)}{8|2Z - \varkappa_{1s\sigma}(R)|} \quad (2.13)$$

$F_c$  より大きい電場が加わると、電子がクーロン障壁 (図 1.1) を超えて真空中に飛び出すようになり、トンネルイオン化の描像が成り立たなくなる。したがって、トンネルイオン化の描像に基づいて定式化される弱電場漸近理論は破綻する。以下で説明する効果は、ME-WFAT(0) への補正として扱われる。そのため、理論の適用条件 (2.13) は、これらの効果を取り入れることで修正されない。

## 2.2 シュタルク・シフトと分極の効果

多電子系の弱電場漸近理論は、 $F$  によるイオン化レートの漸近展開における 1 次の補正項まで取り入れて拡張された [14, 15]。物理的には、電場によって起こるエネルギーの 2 次のシュタルク・

シフトと、トンネルイオン化の前後の状態の分子軌道の1次の変形に加えて、主要項の次に支配的なイオン化のチャンネル ( $n_\xi = 0, m = \pm 1$ ) の寄与を考慮した補正が行われている [12, 14, 15]。今のところ、1次の弱電場漸近理論 ME-WFAT(1) は、2電子系の原子に対してのみ、一切の追加の近似を行わずに実装されている [14, 15]。これを、そのまま2電子系の2原子分子に拡張することは非常に有益なことだが、 $H_2$  分子の励起状態の精密計算量が莫大なものとなるのでとても難しい課題である。そこで本論文では、1次の効果の一部のみを考慮する。エネルギーについては、水素分子と水素分子イオンの両方の基底状態のシュタルク・シフトを含める。これは、エネルギーのシュタルク・シフトによってイオン化ポテンシャルが変化し、電場因子 (2.11) を通じて  $F$  について指数関数的に依存するので、イオン化レートに大きく影響する。次に、分子軌道の変形は、1電子系の水素分子イオンの波動関数については考慮するが、2電子系の水素分子の波動関数については無視する。 $H_2$  の基底の電子状態のエネルギーはすべての核間距離  $R$  に対して他の電子状態のエネルギーと十分に離れているが、 $H_2^+$  の基底の電子状態  $1s\sigma$  は核間距離  $R$  が大きいところで第一励起状態  $2p\sigma$  とほぼ縮退しているため、この様なアプローチが正当化される。 $R$  が大きいとき、縮退は  $H_2$  のトンネルイオン化において強い分極を引き起こし、イオン化レートに影響する。ここでは、この分極の効果を取り入れる。

水素分子の基底状態のエネルギーの2次のシュタルク・シフトは、次の式で与えられる。

$$E_0^{(2)}(\mathbf{R}, F) = E_0^{(2)}(R) - \frac{1}{2}\alpha(\mathbf{R})F^2 \quad (2.14)$$

ここで、 $\alpha(\mathbf{R})$  は  $H_2$  の分極率 [58] である。エネルギーのシュタルク・シフトと水素分子イオンの分子軌道の変形は、文献 [34] で提案されている手法を用いて表される。すなわち、 $H_2$  がトンネルイオン化して1つ電子が飛び出した後、もう1つの電子が  $H_2^+$  に残って電場と相互作用することによって引き起こされる分極の効果を取り入れる。この効果は、文献 [34] にしたがって、ME-WFAT(0) の方程式 (2.3) で定義される無電場の1電子状態に対応するシュタルク混合状態に置き換えることにより考慮される。シュタルク混合状態は、式 (2.3) のハミルトニアンに  $Fz$  の項を追加して定義され、無電場状態についての展開によって表される。

$$\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, F) = \sum_n c_n^\alpha(\mathbf{R}, F) \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.15)$$

ここで線形結合係数  $c_n^\alpha(\mathbf{R}, F)$  とエネルギー  $E_\alpha^{(1)}(\mathbf{R}, F)$  は、シュタルク混合状態  $\psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}, F)$  の無電場状態  $\psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  への射影を考え、次の方程式を解いて得られる。

$$\sum_m \left\{ \left[ E_n^{(1)}(R) - E_\alpha^{(1)}(\mathbf{R}, F) \right] \delta_{nm} + Fz_{nm}(\mathbf{R}) \right\} c_m^\alpha(\mathbf{R}, F) = 0 \quad (2.16)$$

ただし、 $z_{mn}(\mathbf{R})$  は遷移双極子モーメント

$$z_{nm}(\mathbf{R}) = \int \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) z \psi_m^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

である。これらのシュタルク混合状態を  $\alpha = 1s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, \dots$  によって表記するが、これは電場が印加される前の、無電場の電子状態  $n$  に対応する。水素分子イオンのシュタルク混合状態  $\alpha$  に遷

移するイオン化の過程は、式 (2.6) と同様に定義される、シュタルク混合状態のダイソン軌道により描写される。

$$v_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}, F) = \sqrt{2} \int \psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}, F) \psi_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 \quad (2.18)$$

対応するイオン化レートは、式 (2.8) と同様に

$$\Gamma_\alpha^P(\mathbf{R}, F) = G_\alpha^2(\mathbf{R}, F) W(F, \varkappa_\alpha(\mathbf{R}, F)) \quad (2.19)$$

と表される [34]。ここで  $G_\alpha(\mathbf{R}, F)$  はシュタルク混合状態の構造因子である。式 (2.10), (2.15), (2.18) より、シュタルク混合状態の波動関数 (2.15) の線形結合係数  $c_n^\alpha(\mathbf{R}, F)$  をもって無電場の固有状態の構造因子  $G_n(\mathbf{R})$  の線形結合の形

$$G_\alpha(\mathbf{R}, F) = \sum_n c_n^\alpha(\mathbf{R}, F) G_n(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

で与えられる。また、式 (2.19) で

$$\begin{aligned} \varkappa_\alpha(\mathbf{R}, F) &= \sqrt{2I_\alpha(\mathbf{R}, F)} \\ I_\alpha(\mathbf{R}, F) &= E_\alpha^{(1)}(\mathbf{R}, F) - E_0^{(2)}(\mathbf{R}, F) \end{aligned} \quad (2.21)$$

である。ここで、 $I_\alpha(\mathbf{R}, F)$  はエネルギーのシュタルク・シフトを考慮したイオン化ポテンシャルであり、 $\varkappa_\alpha(\mathbf{R}, F)$  は対応する波数である。分子の全イオン化レートへの寄与は、エネルギーが最も低いシュタルク混合状態  $\alpha = 1s\sigma$  へのイオン化が支配的である。そのため、イオン化レートは  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}, F)$  で近似される。この近似を、ME-WFAT-P と呼ぶ。ここで P は分極 (polarization) を表す。 $F$  による  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}, F)$  の漸近展開における主要項は  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}, F)$  に対応することに注意する。2つの近似の間の違いは、水素分子と水素分子イオンの両方の基底状態のエネルギーのシュタルク・シフトと水素分子イオンの分極の効果を表す高次の項の寄与に由来する。ここで、ME-WFAT-P は ME-WFAT(1) [14, 15] とは異なることを強調しておく。後者は電場  $F$  による漸近展開の1次の項までをすべて考慮しているが、前者には1次の項の一部のみと、同時にいくつかのより高次の項が含まれる。

### 2.3 スペクテータの効果

トンネルイオン化では、水素分子イオンのポテンシャルの井戸とイオン化の漸近領域  $\eta \rightarrow \infty$  とを隔てるクーロン障壁を、電子がトンネル効果によって透過する (図 1.1)。この過程は水素分子イオンのクーロン電場のもとで起こり、電子が障壁を透過する確率は電場因子 (2.11) の表式の指数にある核電荷  $Z$  に依存する。そこで、原子核が十分に離れている任意の多原子分子を考える。クーロン障壁を透過して放出される電子が初め1つの核に局在したと仮定し、その後イオンの全電荷が複数の原子核の間で分配されたとする。このとき、電子が放出された核を親イオン、それ以外の核をスペクテータと呼ぶ。電子は、親イオンから漸近領域へと放出される際に有効核電荷の変化を感じる。その変化は、スペクテータに局在する電荷の大きさに相当する (図 2.4)。

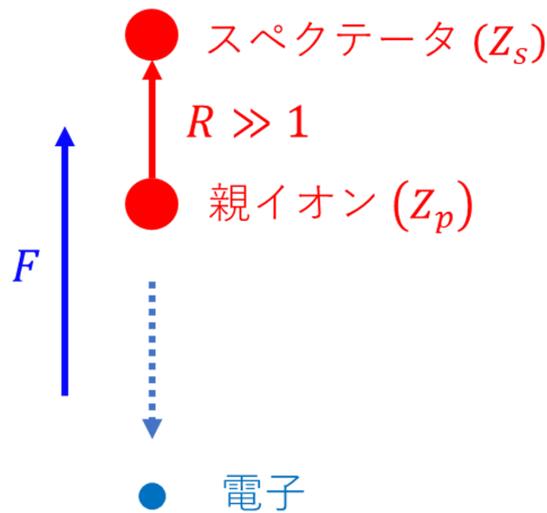


図 2.4 水素分子トンネルイオン化におけるスペクテータと親イオンの模式図。ただし、図は電場  $\mathbf{F}$  と分子配向  $\mathbf{R}$  が平行な場合を示す。赤の丸は水素分子の 2 つの原子核を、青の丸はイオン化により放出される電子を表す。核間距離が大きい時 ( $R \gg 1$ )、親イオン (図の下方  $z < 0$  の核) から水素分子の 1 つの電子が放出され、もう一方の電子は親イオンとスペクテータ (図の上方  $z > 0$  の核) の間で分配される。この時、イオン化により放出される電子はスペクテータの核電荷  $Z_s$  に相当する有効核電荷の変化を感じる。これは、電子は親イオンの近傍では親イオンの核電荷  $Z_p$  のみを感じるが、分子より遠方では分子イオン全体の核電荷  $Z_p + Z_s = Z = 1$  を感じるためである。この有効核電荷の変化がトンネルイオン化に及ぼす影響を、スペクテータの効果と呼ぶ。

スペクテータの電荷がトンネルイオン化に及ぼす影響は、核電荷の空間的な分布を無視できるコンパクトな系に対して発展された弱電場漸近理論 [11, 13] では考慮されていない。このスペクテータの効果は文献 [34] で定式化され、親イオンとスペクテータとの間の距離がクーロン障壁の幅と比較して同等以上に離れるとき、分子イオンにおける電荷の分布がイオン化レートに影響することが示された。そこで、 $\text{H}_2$  のトンネルイオン化におけるスペクテータの効果を考える。

### 2.3.1 $\beta = 0^\circ, 90^\circ$ の場合

初めに、電場に対して分子軸が平行な場合を考える。このとき、トンネルイオン化は  $z < 0$  の核から優先的に起こる。なぜならば、 $z > 0$  の核に局在する電子は、さらに 2 つの核の間にあるクーロン障壁を透過して  $z < 0$  の核に到達しなければならないためである。2 つの核の電荷の大きさはそれぞれ 1 であるが、シュタルク混合状態の分子イオンの電子によって部分的に遮蔽され、有効核電荷  $Z_p$  と  $Z_s$  を持つ親イオンとスペクテータとなる。これらの有効核電荷  $Z_p, Z_s$  は条件  $Z_p + Z_s = Z = 1$  を満たし、それぞれイオン化後に残る電子の電荷密度の分布により定められる。空間  $z > 0, z < 0$  における電荷密度  $[\psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}, F)]^2$  の合計をそれぞれ  $N_+, N_-$  ( $N_+ + N_- = 1$ ) とおき、 $Z_s = 1 - N_+, Z_p = 1 - N_-$  と仮定すると自然である。このとき、スペクテータの効果

取り入れたイオン化レートは次のように表される [34]。

$$\Gamma_{1s\sigma}^{\text{PS}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) = \left( \frac{RF}{2\kappa^2} \right)^{2Z_s/\kappa} \left( \frac{1+\zeta}{1-\zeta} \right)^{2\zeta Z_s/\kappa} \Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) \quad (2.22)$$

ただし、

$$\zeta = \frac{\kappa}{(\kappa^2 + 2RF)^{1/2}} \quad (2.23)$$

である。また、 $\kappa = \kappa_{1s\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  である。より一般的な、任意の  $\beta$  に対するイオン化レートの導出は次の 2.3.2 項で行う。ここで、式 (2.22) の近似を ME-WFAT-P-S と呼ぶ。S はスペクテータ (spectator) を表す。 $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  にかかっているスペクテータ因子は、物理的に期待される通り  $Z_s = 0$  で 1 になる。また、十分に核間距離が小さく、 $RF \ll \kappa^2$  が満たされる場合も 1 になる。この場合、親イオンとスペクテータとの間の距離  $R$  はクーロン障壁の幅  $\sim \kappa^2/F$  より小さく、そのため 2 つの核の正味の効果は、電場因子 (2.11) における分子イオンの全電荷  $Z$  で表される。 $R$  の小さい場合において  $Z_s$  および  $Z_p$  の定義に曖昧さがあるが、この場合は式 (2.19) におけるスペクテータの因子が  $Z_s$  の値に依らず 1 に近づくため、イオン化レートへの影響はない。反対に、 $RF \gg \kappa^2$  が満たされる場合、スペクテータ因子は、 $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  を補正し、式 (2.11) の電荷  $Z$  を親イオンの電荷  $Z_p$  で置き換えたときの  $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{PS}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  を与える。これは、スペクテータが存在せず、親イオンのみが存在する場合のイオン化レートに相当する。式 (2.22) は、これらの 2 つの極限の間の全ての  $R$  の範囲で成り立つ。

ここで、電場に対して分子軸が平行な場合のイオン化レート (2.22) の基礎となる、 $R$  が大きい時のトンネルイオン化の物理的描像を再確認する。1 つの電子がイオン化により放出される時、もう一方の電子は分子イオンに残り、2 つの原子核の間で再び分配される。なぜならば、 $\text{H}_2^+$  の  $1s\sigma$  と  $2p\sigma$  の 2 つの状態が殆ど縮退しており、電場による相互作用のため 2 つの状態が強く結合するためである。これは分極の効果である。トンネルイオン化の過程は、距離  $R$  だけ離れた親イオンとスペクテータとのクーロン電場のもとで起こり、イオン化レートは分子イオンの全電荷がどのように分布するかに依存する。これはスペクテータの効果である。

電場に対して分子軸が垂直な場合には、状況が全く異なる。なぜならば、電場による  $1s\sigma$  と  $2p\sigma$  の 2 つの状態の結合が、各状態の対称性から起きなくなるためである。小さい  $R$  に対しては、電子が 2 つの核の間に等しく分布する分子イオンのシュタルク混合状態  $\psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\perp}, F)$  になる。ところが、この場合のスペクテータの効果は小さい。一方  $R$  が大きく、 $1s\sigma$  と  $2p\sigma$  との 2 つの状態が殆ど縮退しているところでは、2 つの電子の間のクーロン反発の効果が重要になる。すなわち、一方の核からクーロン障壁をすり抜けた電子の電場によって  $1s\sigma$  と  $2p\sigma$  の 2 つの状態が結合し、残った電子が他方の核へと移動する。結果として、スペクテータの電荷は  $R$  が増加すると 0 になり、効果はなくなる。この説明は、先行研究の *ab initio* 計算 [23] の  $R$  が大きいときのイオン化レートの結果が、単純に水素原子のイオン化レートの 2 倍に近づくことにより裏付けられる。具体的な数値などは第 4 章で述べる。したがって、電場に対して分子軸が垂直な場合は、 $\text{H}_2$  のスペクテータの効果は小さく、無視できると結論する。

2.3.2 任意の  $\beta$  の場合

2.3.1 項の議論は、イオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  の計算をするため、特に  $\beta = 0^\circ, 90^\circ$  の場合に限って行った。しかし任意の配向角  $\beta$  に対する ME-WFAT-P-S の定式化について議論することは有益である。式 (2.22) のスペクテータ因子は、文献 [34] において定式化されたものである。そこで、以下では文献 [34] に沿い、任意の配向角  $\beta$  に対するスペクテータ因子の導出を試みる。以下の議論の特殊な場合 ( $\beta = 0^\circ$ ) として、式 (2.22) のスペクテータ因子が与えられる。

はじめに、2つの核が成すポテンシャルを次のように表す。

$$V(\mathbf{r}) = Z_p U(r) + Z_s U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (2.24)$$

ここで、 $U(r) = -1/r$  は核のクーロンポテンシャルである。親イオンの位置を座標の原点にとり、スペクテータの位置を

$$\mathbf{R} = R(\sin \beta, 0, \cos \beta) \quad (2.25)$$

とおく。 $R$  が大きい場合を考え、有効核電荷  $Z(\mathbf{r}) = -rV(\mathbf{r})$  を次のように展開する。

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{r}) &= Z_p + \frac{Z_s r}{\sqrt{(x - R \sin \beta)^2 + y^2 + (z - R \cos \beta)^2}} \\ &= Z_p + Z_s \frac{\xi + \eta}{2} \left[ \left( \frac{\xi + \eta}{2} \right)^2 - 2R \sin \beta \sqrt{\xi \eta} \cos \varphi - 2R \cos \beta \frac{\xi - \eta}{2} + R^2 \right]^{-1/2} \\ &= Z_p + Z_s (\xi + \eta) \left[ (\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2) - 8R \sin \beta \sqrt{\xi \eta} \cos \varphi + 2\xi(\eta - 2R \cos \beta) + \xi^2 \right]^{-1/2} \\ &= Z_p + \frac{Z_s \eta}{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2}} + \frac{4Z_s \eta R \sin \beta \sqrt{\xi \eta} \cos \varphi}{(\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2)^{3/2}} + O(R^{-1}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

第3項のオーダーは  $O(R^{-1/2})$  である。ここでは、第2項の寄与までを考慮する。一様静電場の印加により、電子は親イオンのポテンシャル障壁を  $\eta$  方向に透過する。ポテンシャル障壁の外側において、電子のフラックス  $f_\nu(\eta)$  は方程式

$$\left[ \frac{d^2}{d\eta^2} + \frac{F\eta}{4} + \frac{E}{2} + \frac{\beta_\nu(\eta)}{\eta} \right] f_\nu(\eta) = 0 \quad (2.27)$$

を満たす。添え字の  $\nu$  は、放物量子数の組  $(n_\xi, m)$  を表す。ここで、

$$\begin{aligned} \beta_\nu(\eta) &= \beta_\nu + Z(\mathbf{r}) - (Z_p + Z_s) \\ &= \beta_\nu + Z_s \left[ \frac{\eta}{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。 $\beta_\nu$  は分離定数と呼ばれ、放物座標で変数分離を行う際に現れる定数である。 $f_\nu(\eta)$  は  $\eta \rightarrow \infty$  の極限で電子のフラックスの振幅  $f_\nu$  を定め、 $f_\nu$  のノルム自乗が各イオン化のチャンネルの部分イオン化レートを与える。無電場  $F = 0$  では、 $(n_\xi, m) = (0, 0)$  に対して  $\beta_{00} = Z_p + Z_s - \kappa/2$

( $\varkappa = \sqrt{-2E}$  とおく) であり、 $\beta_{00}(\eta)$  は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned}\beta_{00}(\eta) &= \left( Z_p + Z_s - \frac{\varkappa}{2} \right) + Z_s \left[ \frac{\eta}{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2}} - 1 \right] \\ &= Z_p + \frac{Z_s \eta}{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2}} - \frac{\varkappa}{2}\end{aligned}\quad (2.29)$$

式 (2.29) より、ポテンシャル障壁の内側の電子波動関数  $g_{00}(\eta)$  の方程式が得られる。

$$\left[ \frac{d^2}{d\eta^2} - \frac{\varkappa^2}{4} + \frac{Z_p}{\eta} + \frac{Z_s}{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2}} - \frac{\varkappa}{2\eta} \right] g_{00}(\eta) = 0 \quad (2.30)$$

この方程式を解く。まず無次元量  $x = \eta/R$  を導入すると、式 (2.30) は次のように書ける。

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} - R^2 \rho_0(x) - R \rho_1(x) \right] g_{00}(\eta) = 0 \quad (2.31)$$

ただし、

$$\rho_0(x) = \frac{\varkappa^2}{4} \quad (2.32a)$$

$$\rho_1(x) = -\frac{Z_p}{x} - \frac{Z_s}{\sqrt{x^2 + 4x \cos \beta + 4}} + \frac{\varkappa}{2x} \quad (2.32b)$$

である。そこで、 $g_{00}(\eta)$  の形を

$$g_{00}(\eta) = g_{00} R^{Z/\varkappa - 1/2} \exp [R\sigma_0(x) + \sigma_1(x)] \quad (2.33)$$

とにおいて方程式 (2.30) に代入すると、

$$\sigma_0'^2(x) = \rho_0(x) \quad (2.34a)$$

$$2\sigma_0'(x)\sigma_1'(x) + \sigma_0''(x) = \rho_1(x) \quad (2.34b)$$

を得る。ポテンシャル障壁の内側の解  $g_{00}(\eta)$  は  $\eta \rightarrow \infty, (x \rightarrow \infty)$  で指数関数的に減衰するので、

$$\sigma_0(x) = -\frac{\varkappa x}{2} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned}\sigma_1'(x) &= (\rho_1(x) - \sigma_0''(x))/2\sigma_0'(x) \\ &= \left( \frac{Z_p}{\varkappa} - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{x} + \frac{Z_s}{\varkappa \sqrt{x^2 + 4x \cos \beta + 4}}\end{aligned}\quad (2.36)$$

となる。 $\sigma_1'(x)$  の第2項は次の通り積分される。

$$\begin{aligned}& \frac{Z_s}{\varkappa} \int dx \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4x \cos \beta + 4}} \\ &= \frac{Z_s}{\varkappa} \int dx \frac{1}{\sqrt{(x + 2 \cos \beta)^2 + 4 \sin^2 \beta}} \\ &= \frac{Z_s}{\varkappa} \ln \left( \frac{\sqrt{(x + 2 \cos \beta)^2 + 4 \sin^2 \beta} + (x + 2 \cos \beta)}{C} \right)\end{aligned}\quad (2.37)$$

ただし、 $C$  は積分定数である。 $\sigma_1(x)$  は  $\beta = 0$  で文献 [34] の式 (67b) と一致するため、 $C = 2$  である。ゆえに、

$$\sigma_1(x) = \left( \frac{Z_p}{\varkappa} - \frac{1}{2} \right) \ln x + \frac{Z_s}{\varkappa} \ln \left( \frac{\sqrt{x^2 + 4x \cos \beta + 4} + x + 2 \cos \beta}{2} \right) \quad (2.38)$$

となる。式 (2.33),(2.35),(2.38) より、 $g_{00}(\eta)$  が導出された。

$$g_{00}(\eta) = g_{00} e^{-\varkappa\eta/2} \eta^{Z_p/\varkappa-1/2} \left[ \frac{\sqrt{\eta^2 + 4\eta R \cos \beta + 4R^2} + \eta + 2R \cos \beta}{2} \right]^{Z_s/\varkappa} \quad (2.39)$$

$g_{00}$  は漸近係数と呼ばれ、ポテンシャル障壁への波動関数の染み出しに相当する。領域  $1 \ll \eta \ll 2R$  では、この式は次の通り変形される。

$$\begin{aligned} g_{00}(\eta) &= g_{00} e^{-\varkappa\eta/2} \eta^{Z_p/\varkappa-1/2} \left[ R \left( \sqrt{1 + \frac{\eta}{R} \cos \beta + \left( \frac{\eta}{2R} \right)^2} + \cos \beta + \frac{\eta}{2R} \right) \right]^{Z_s/\varkappa} \\ &= g_{00} e^{-\varkappa\eta/2} \eta^{Z_p/\varkappa-1/2} \left[ R \left( 1 + \frac{\eta}{2R} \cos \beta + \cos \beta + \frac{\eta}{2R} \right) \right]^{Z_s/\varkappa} \\ &= g_{00} e^{-\varkappa\eta/2} \eta^{Z_p/\varkappa-1/2} \left[ R(1 + \cos \beta) \left( 1 + \frac{\eta}{2R} \right) \right]^{Z_s/\varkappa} \\ &= g_{00} e^{-\varkappa\eta/2} \eta^{Z_p/\varkappa-1/2} [(1 + \cos \beta) R]^{Z_s/\varkappa} \end{aligned} \quad (2.40)$$

ここで、 $1s$  状態にある親イオンの漸近係数を  $g_{1s}$  とおくと

$$g_{00} = g_{1s} [(1 + \cos \beta) R]^{-Z_s/\varkappa} \quad (2.41)$$

と表される。この式は、親イオンに局在する電子の波動関数のポテンシャル障壁への染み出し  $g_{1s}$  の、スペクテータの効果による補正を表している。

一方、パラメタ  $y = F\eta/\varkappa^2$  を導入すると、 $f_{00}(\eta)$  の方程式 (2.27) は次の通り書き換えられる。

$$\left[ \frac{d^2}{dy^2} + F^{-2} q_0(y) + F^{-1} q_1(y) \right] f_{00}(\eta) = 0 \quad (2.42)$$

ただし、

$$q_0(y) = \frac{\varkappa^6}{4} (y - 1), \quad (2.43)$$

$$q_1(y) = \frac{\varkappa^2}{y} \left[ Z_p - \frac{\varkappa}{2} + \frac{Z_s y}{\sqrt{(y + A)^2 + B^2}} \right] - \frac{\mu_z \varkappa^4}{2} \quad (2.44)$$

である。ここで、簡単のため

$$A = \frac{2RF \cos \beta}{\varkappa^2} \quad (2.45)$$

$$B = \frac{2RF \sin \beta}{\varkappa^2} \quad (2.46)$$

とおいた。そこで、 $f_{00}(\eta)$  の形を

$$f_{00}(\eta) = f_{00} \left( \frac{2}{\varkappa} \right)^{1/2} \exp [iF^{-1}s_0(y) + is_1(y)] \quad (2.47)$$

とおいて方程式 (2.42) に代入すると、

$$s_0'^2(y) = q_0(y) \quad (2.48a)$$

$$2s_0'(y)s_1'(y) - is_0''(y) = q_1(y) \quad (2.48b)$$

を得る。ポテンシャル障壁の外側の解  $f_{00}(\eta)$  は  $\eta \rightarrow \infty, (y \rightarrow \infty)$  で外向き波に漸近するので、

$$s_0(y) = \frac{\varkappa^3}{3}(y-1)^{3/2} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} s_1'(y) &= (q_1(y) + is_0''(y))/2s_0'(y) \\ &= \frac{i}{4} \frac{1}{y-1} - \varkappa\mu_z \frac{1}{2\sqrt{y-1}} + \left( \frac{2Z_p}{\varkappa} - 1 \right) \frac{1}{2y\sqrt{y-1}} \\ &\quad + \frac{Z_s}{\varkappa} \frac{1}{\sqrt{y-1}\sqrt{(y+A)^2 + B^2}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

となる。 $s_1'(y)$  の4つの項は次の通り積分される。

$$\int \frac{dy}{y-1} = \ln(y-1), \quad (2.51)$$

$$\int \frac{dy}{2\sqrt{y-1}} = \sqrt{y-1}, \quad (2.52)$$

$$\int \frac{dy}{2y\sqrt{y-1}} = \arctan \sqrt{y-1} \quad (2.53)$$

最後の1つの項は、

$$\int \frac{dy}{\sqrt{y-1}\sqrt{(y+A)^2 + B^2}} = \frac{2i}{\sqrt{A-iB+1}} F \left( i \sqrt{\frac{A-iB+1}{y-1}} \middle| \frac{A+iB+1}{A-iB+1} \right) \quad (2.54)$$

となる。ただし、 $F(\lambda|m)$  は第1種楕円積分であり、

$$F(\lambda|m) = \int_0^\lambda \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1-mt^2}} \quad (2.55)$$

と定義される。ゆえに、式 (2.54) は  $y \gg 1$  でゼロに収束する。なぜなら、楕円積分の積分区間の上限がゼロとなるためである。以上より、 $s_1(y)$  は

$$\begin{aligned} s_1(y) &= \frac{i}{4} \ln(y-1) - \mu_z \varkappa (y-1)^{1/2} \\ &\quad + \frac{2Z_p - \varkappa}{\varkappa} \left[ \arctan(y-1)^{1/2} - \frac{\pi}{2} \right] \\ &\quad + \frac{Z_s}{\varkappa} \frac{2i}{\sqrt{A-iB+1}} F \left( i \sqrt{\frac{A-iB+1}{y-1}} \middle| \frac{A+iB+1}{A-iB+1} \right) \end{aligned} \quad (2.56)$$

となる。 $\tilde{\zeta} = (A - iB + 1)^{-1/2}$  とおくと、式 (2.56) の第3項は次の通り表せる。

$$i \frac{2\tilde{\zeta} Z_s}{\varkappa} F \left( \frac{i}{\tilde{\zeta}(y-1)^{1/2}} \middle| \left( \frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\zeta}^*} \right)^2 \right) \quad (2.57)$$

$\beta = 0$  では、式 (2.57) の楕円積分の第2引数が1となり、 $s_1(y)$  は楕円積分を含まない形で表される。

解を  $y \ll 1$  に解析接続するため、 $s_1(y)$  に  $y - 1 = e^{i\pi}(1 - y)$  を代入する。 $y \ll 1$  を踏まえ、 $y - 1 = e^{i\pi}$  を式 (2.57) の楕円積分に代入すると、 $y$  に依存しない値

$$I = F \left( \tilde{\zeta}^{-1} \middle| \left( \frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\zeta}^*} \right)^2 \right) \quad (2.58)$$

が得られる。図 2.5, 2.6 に、 $I = I(\tilde{\zeta})$  の計算結果を示す。

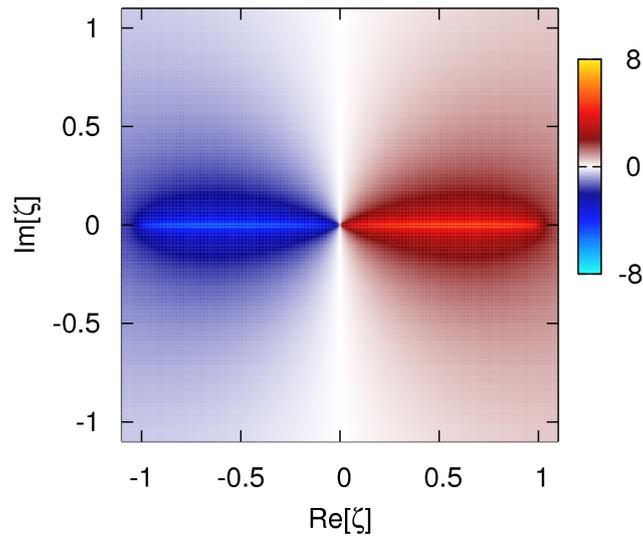
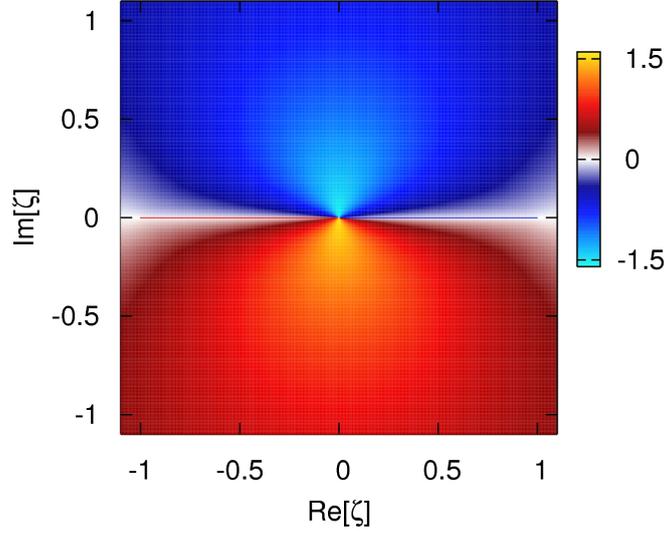


図 2.5 複素数のパラメタ  $\tilde{\zeta}$  に対する楕円積分  $I$  の実部の計算結果。


 図 2.6 複素数のパラメタ  $\tilde{\zeta}$  に対する楕円積分  $I$  の虚部の計算結果。

よって、式 (2.47),(2.49),(2.56) より、 $f_{00}(\eta)$  は次の通り表せる。

$$f_{00}(\eta) = f_{00} \left( \frac{2}{\varkappa} \right)^{1/2} \left( \frac{F\eta}{4\varkappa^2} \right)^{Z_p/\varkappa-1/2} \exp \left[ -\frac{\tilde{\zeta}Z_s}{\varkappa} (2I - i\pi) \right] e^{-\varkappa\eta/2} \\ \times \exp \left[ \frac{\varkappa^3}{3F} + \mu_z \varkappa + \frac{i\pi}{4} - \frac{i\pi(Z_p + \tilde{\zeta}Z_s)}{\varkappa} \right] \quad (2.59)$$

このポテンシャル障壁の外側の解 (2.59) を内側の解 (2.40) と接続することで、イオン化振幅  $f_{00}$  を得る。

$$f_{00} = \frac{g_{00}\varkappa^{1/2}}{2^{1/2}} \left( \frac{4\varkappa^2}{F} \right)^{Z_p/\varkappa-1/2} [(1 + \cos \beta)R]^{Z_s/\varkappa} \exp \left[ \frac{\tilde{\zeta}Z_s}{\varkappa} (2I - i\pi) \right] \\ \times \exp \left[ \frac{i\pi(Z_p + \tilde{\zeta}Z_s)}{\varkappa} - \frac{i\pi}{4} - \varkappa\mu_z - \frac{\varkappa^3}{3F} \right] \quad (2.60)$$

ノルム自乗をとり、イオン化レートが得られる。

$$\Gamma \approx |f_{00}|^2 = \left( \frac{(1 + \cos \beta)RF}{4\varkappa^2} \right)^{2Z_s/\varkappa} \exp \left( \frac{4Z_s}{\varkappa} \Re(\tilde{\zeta}I) \right) G_{00}^2 W_{00}(F, \varkappa) \quad (2.61)$$

ただし、

$$G_{00} = g_{00} \exp(-\varkappa\mu_z) \quad (2.62)$$

$$W_{00} = \frac{\varkappa}{2} \left( \frac{4\varkappa^2}{F} \right)^{2Z/\varkappa-1} \exp \left( -\frac{2\varkappa^3}{3F} \right) \quad (2.63)$$

である。この結果は、 $\beta = 0$  において式 (2.22) のスペクテータ因子を与える。ゆえに、この結果はスペクテータ因子の任意の配向角  $\beta$  への拡張となる。ただし、この式を  $\beta \neq 0$  の場合に適用するためには、さらに任意の配向角  $\beta$  に対する  $Z_s$  の定式化を行わなければならない。

スペクテータ因子において、核間距離  $R$  と電場  $F$  は必ず積の形  $RF$  で現れる。そのため、積  $RF$  はスペクテータの効果の定式化において重要なパラメタである。以下では、その2つの極限  $RF \rightarrow 0$ ,  $RF \rightarrow \infty$  を考える。まず、 $RF \rightarrow 0$  に対して、 $\tilde{\zeta}$  は次の式を満たす。

$$\tilde{\zeta} \approx 1 - \frac{RF}{\varkappa^2} e^{-i\beta} \quad (2.64)$$

ゆえに、

$$\tilde{\zeta}^{-1} \approx 1 + \frac{RF}{\varkappa^2} e^{-i\beta}, \quad (2.65)$$

$$(\tilde{\zeta}^*)^{-1} \approx 1 + \frac{RF}{\varkappa^2} e^{i\beta} \quad (2.66)$$

である。従って、式 (2.58) の楕円積分の第2引数は次の通り展開される。

$$\left( \frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\zeta}^*} \right)^2 \approx 1 + i 4 \frac{RF}{\varkappa^2} \sin \beta \quad (2.67)$$

そこで、パラメタ

$$x = \frac{RF}{\varkappa^2} e^{-i\beta} \quad (2.68)$$

$$a = i 4 e^{i\beta} \sin \beta \quad (2.69)$$

を定義して、積分 (2.58) を次のように表す。

$$I(x) = \int_0^\lambda \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-mt^2)}} \quad (2.70)$$

ただし、

$$\lambda = 1 + x, \quad m = 1 + ax \quad (2.71)$$

である。ここで、 $RF \rightarrow 0$  より

$$x \rightarrow 0, \quad a = O(x^0) \quad (2.72)$$

であることに注意する。 $I(x)$  の  $x \rightarrow 0$  における漸近的な形を

$$I(x) = C_1 \ln x + C_2 + O(x^0) \quad (2.73)$$

と仮定し、

$$I(x) = I_1(x) + I_2(x) \quad (2.74)$$

とおく。ただし、

$$I_1(x) = \frac{1}{2} \int_0^\lambda \frac{dt}{\sqrt{(1-t)(1-\sqrt{mt})}} \quad (2.75)$$

$$I_2(x) = \int_0^\lambda \frac{dt}{\sqrt{(1-t)(1-\sqrt{mt})}} \left[ \frac{1}{\sqrt{(1+t)(1+\sqrt{mt})}} - \frac{1}{2} \right] \quad (2.76)$$

である。このとき、積分  $I_1(x)$  は次のように計算される。

$$I_1(x) = -\frac{1}{m^{1/4}} \ln \left( \frac{m^{1/4} \sqrt{-x} + \sqrt{1 - \sqrt{m}(1+x)}}{m^{1/4} + 1} \right) \quad (2.77)$$

これは、 $x \rightarrow 0$  で次のように展開される。

$$I_1(x \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \ln \frac{-a^2 x}{16 \left(1 + \sqrt{1 + a/2}\right)^2} \quad (2.78)$$

一方、2つ目の積分 (2.76) は、

$$I_2(x \rightarrow 0) = \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{dt}{1+t} = \frac{1}{2} \ln 2 \quad (2.79)$$

となる。ゆえに、

$$I(x \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \ln \frac{-a^2 x}{32 \left(1 + \sqrt{1 + a/2}\right)^2} \quad (2.80)$$

である。式 (2.68) と (2.69) を式 (2.80) に代入して次の式を得る。

$$I(RF \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{RF}{2\mathcal{R}^2} \right) - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{e^{i\beta} \sin^2 \beta}{\left(1 + \sqrt{1 + i 2e^{i\beta} \sin \beta}\right)^2} \right) \quad (2.81)$$

よって、

$$2I - i\pi = -\ln \left( \frac{RF}{2\mathcal{R}^2} \right) + \ln \left( -\frac{e^{-i\beta}}{\sin^2 \beta} \left(1 + \sqrt{1 + i 2e^{i\beta} \sin \beta}\right)^2 \right) \quad (2.82)$$

である。式 (2.82) の第2項の真数は、次のように変形される。

$$\begin{aligned} & -\frac{2e^{-i\beta}}{\sin^2 \beta} \left(1 + ie^{i\beta} \sin \beta + \sqrt{1 + i 2e^{i\beta} \sin \beta}\right) \\ &= -\frac{2e^{-i\beta}}{\sin^2 \beta} \left(1 - \sin^2 \beta + i \cos \beta \sin \beta + \sqrt{1 - 2\sin^2 \beta + i 2 \cos \beta \sin \beta}\right) \\ &= -\frac{2e^{-i\beta}}{\sin^2 \beta} e^{i\beta} (\cos \beta - 1) \\ &= \frac{2}{1 + \cos \beta} \end{aligned} \quad (2.83)$$

$\tilde{\zeta} \rightarrow 1$  を踏まえ、この結果をイオン化振幅  $f_{00}$  の式 (2.60) に代入すると次の式が得られる。

$$f_{00} = \frac{g_{00}\varkappa^{1/2}}{2^{1/2}} \left( \frac{4\varkappa^2}{F} \right)^{Z/\varkappa-1/2} \exp \left[ -\frac{i\pi}{4} + \frac{i\pi Z}{\varkappa} - \varkappa\mu_z - \frac{\varkappa^3}{3F} \right] \quad (2.84)$$

$\beta$  に依存する因子はすべてキャンセルされ、 $f_{00}$  は、スペクテータの核電荷  $Z_s$  と親イオンの核電荷  $Z_p$  を用いず、全核電荷  $Z = 1$  のみを用いた形で与えられる。すなわち、スペクテータの効果は  $RF \rightarrow 0$  の極限では  $\beta$  に依らず現れない。

一方、 $RF \rightarrow \infty$  に対して  $\tilde{\zeta}$  は次の式を満たす。

$$\tilde{\zeta} \approx \left( \frac{2RF}{\varkappa^2} \right)^{-1/2} e^{i\beta/2} \quad (2.85)$$

ゆえに、楕円積分  $I$  は

$$I = F \left( \tilde{\zeta}^{-1} \middle| e^{i2\beta} \right) \Big|_{\tilde{\zeta}^{-1} \rightarrow \infty} \times e^{-i\beta/2} \quad (2.86)$$

と表せる。この時、 $\beta = 0, \pi$  では第2引数が1となり、楕円積分が解析的に求まる。先ず、 $\beta = 0$  に対しては

$$I = \int_0^\infty \frac{dt}{1-t^2} \quad (2.87)$$

であるが、被積分関数が  $t = 1$  に特異点を持つので次の図 2.7 の経路で積分を行う。

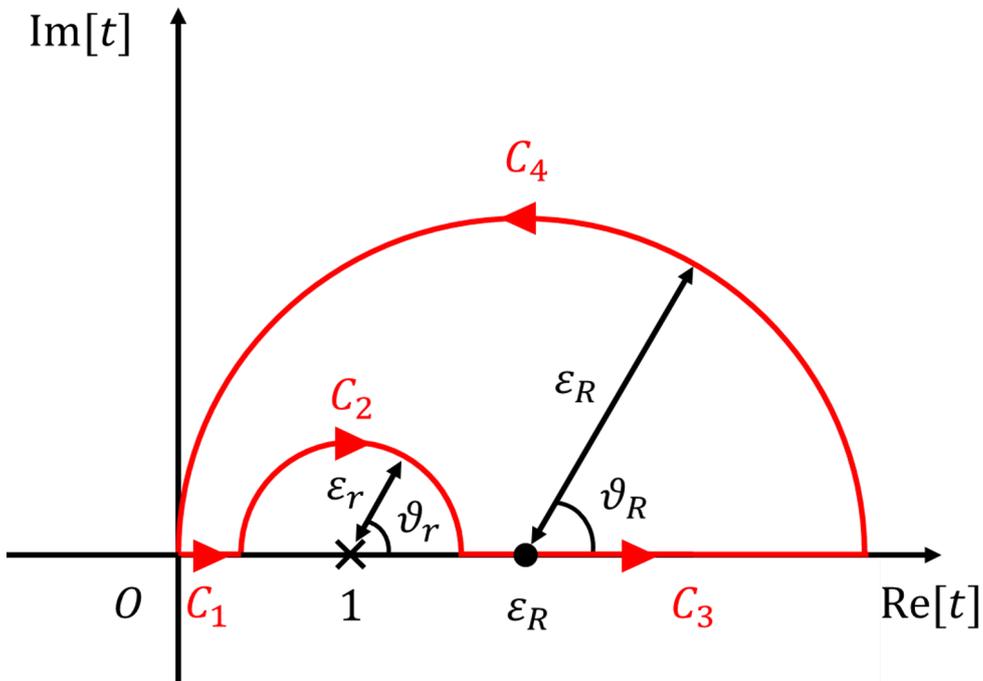


図 2.7  $\beta = 0$  での楕円積分  $I$  の  $RF \rightarrow \infty$  における極限值計算の積分経路。

経路  $C_2$  は  $t = 1$  を中心とする半径  $\varepsilon_r$  の半円であり、経路  $C_4$  は  $t = \varepsilon_R$  を中心とする半径  $\varepsilon_R$  の半円である。 $\varepsilon_r \rightarrow 0, \varepsilon_R \rightarrow \infty$  の極限を考える。まず、コーシー・グルサの定理より

$$\int_{C_1+C_2+C_3+C_4} \frac{dt}{1-t^2} = 0 \quad (2.88)$$

が成り立つ。経路  $C_2$  での積分は、 $t = 1 + \varepsilon_r e^{i\vartheta_r}$  の変数変換を行い、次の様に求められる。

$$\lim_{\varepsilon_r \rightarrow 0} \int_{C_2} \frac{dt}{1-t^2} = \lim_{\varepsilon_r \rightarrow 0} \int_{\pi}^0 \frac{i\varepsilon_r e^{i\vartheta_r}}{1-(1+\varepsilon_r e^{i\vartheta_r})^2} d\vartheta_r = \lim_{\varepsilon_r \rightarrow 0} i \int_0^{\pi} \frac{d\vartheta_r}{2+\varepsilon_r e^{i\vartheta_r}} = i \int_0^{\pi} \frac{d\vartheta_r}{2} = \frac{i\pi}{2} \quad (2.89)$$

また、経路  $C_4$  での積分は、 $t = \varepsilon_R + \varepsilon_R e^{i\vartheta_R}$  の変数変換を行い、次の様に求められる。

$$\lim_{\varepsilon_R \rightarrow \infty} \left| \int_{C_4} \frac{dt}{1-t^2} \right| \leq \lim_{\varepsilon_R \rightarrow \infty} \int_0^{\pi} \left| \frac{i\varepsilon_R e^{i\vartheta_R}}{1-(\varepsilon_R + \varepsilon_R e^{i\vartheta_R})^2} \right| d\vartheta_R = \lim_{\varepsilon_R \rightarrow \infty} \int_0^{\pi} \frac{d\vartheta_R}{|2 + \varepsilon_R e^{i\vartheta_R}|} = 0 \quad (2.90)$$

ゆえに、式 (2.88) より

$$I = \int_0^{\infty} \frac{dt}{1-t^2} = -\frac{i\pi}{2} \quad (2.91)$$

となる。

一方、 $\beta = \pi$  に対しては

$$I = \int_0^{-i\infty} \frac{dt}{1-t^2} = -\frac{i\pi}{2} \quad (2.92)$$

である。 $\beta \neq 0, \pi$  では、 $I$  が  $\tilde{\zeta} \rightarrow 0$  で有限の値を持つとき、式 (2.60) の1行目の指数関数の引数がゼロとなる。このとき、イオン化振幅は

$$\begin{aligned} f_{00} &\approx \frac{g_{00}\varkappa^{1/2}}{2^{1/2}} \left( \frac{4\varkappa^2}{F} \right)^{Z_p/\varkappa-1/2} [(1+\cos\beta)R]^{Z_s/\varkappa} \\ &\times \exp \left[ \frac{i\pi Z_p}{\varkappa} - \frac{i\pi}{4} - \varkappa\mu_z - \frac{\varkappa^3}{3F} \right] \end{aligned} \quad (2.93)$$

となる。この  $f_{00}$  は、 $Z_p$  と  $g_{00} [(1+\cos\beta)R]^{Z_s/\varkappa} \approx g_{1s}$  をそれぞれ  $Z$  と  $g_{00}$  で置き換えたとき式 (2.84) と一致する。すなわち、イオン化振幅 (2.93) は、スペクテータが存在せず、核電荷  $Z_p$  の核から電子が放出される場合のイオン化振幅と等価である。このとき、ノルム自乗を計算して次のイオン化レートを得る。

$$\Gamma \approx \left( \frac{RF}{2\varkappa^2} \right)^{2Z_s/\varkappa} \cos^{4Z_s/\varkappa} \left( \frac{\beta}{2} \right) G_{00}^2 W_{00}(F, \varkappa) \quad (2.94)$$

## 2.4 核運動の効果

ここまでの議論では、核運動を無視して  $H_2$  の核間距離を固定していた。ところが、核運動の効果はイオン化レートに重大な影響を与えることが、水素分子の強電場イオン化における同位体効果

の観測から最近示された [36]。本研究では、この効果を文献 [35] にしたがって取り入れた。はじめに、ボルン・オッペンハイマー近似において、水素分子の核運動の基底状態は次の方程式の解として定義される。

$$\left[ -\frac{1}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} + E_0^{(2)}(\mathbf{R}, F) - E_0(\beta, F) \right] \chi_0(\mathbf{R}, F) = 0 \quad (2.95)$$

ここで、 $M$  は核質量である。第 1 項は核運動のエネルギー、第 2 項は原子核間のクーロン反発の項である。電場  $F$  が印加されると、式 (2.95) における電子のエネルギー  $E_0^{(2)}(\mathbf{R}, F)$  は複素数になる [13, 22, 52]。そして、その虚部が前節までの固定された  $\mathbf{R}$  に対するイオン化レートを与える。また分子の全エネルギー  $E_0(\beta, F)$  も複素数となり、その虚部は、核運動の効果を含んだ分子のイオン化レートを与える。弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  では、電子のエネルギーは式 (2.14) により与えられる。また、核運動の効果を含むイオン化レートは、ボルン・オッペンハイマー近似を適用し、状態  $\chi_0(\mathbf{R}, F)$  における核固定のイオン化レートの期待値として求めることができる。電場に対して分子軸が平行な場合は、式 (2.22) で与えられる、ME-WFAT-P-S のイオン化レートの期待値をとる。

$$\Gamma_{1s\sigma, \parallel}^{\text{PSN}}(F) = \int_0^\infty \Gamma_{1s\sigma}^{\text{PS}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) \chi_0^2(\mathbf{R}_{\parallel}, F) dR \quad (2.96)$$

この近似を、ME-WFAT-P-S-N と呼ぶ。ここで、N は核 (nuclear) を表す。電場に対して分子軸が垂直な場合は、スペクテータの効果は無視される。そのため、状態  $\alpha = 1s\sigma$  に対し式 (2.19) で与えられる、ME-WFAT-P のイオン化レートの期待値をとる。

$$\Gamma_{1s\sigma, \perp}^{\text{PN}}(F) = \int_0^\infty \Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\perp}, F) \chi_0^2(\mathbf{R}_{\perp}, F) dR \quad (2.97)$$

ここでは、分子が鋭く配向していると仮定して、核運動の効果のみを取り入れる。分子の回転運動が基底回転状態の  $\text{H}_2$  のイオン化レートに与える効果は、文献 [53] で議論されている。

## 第3章 数値計算法

### 3.1 水素分子の2電子固有状態

この章では、第2章で述べた理論の数値的な実装について説明する。弱電場漸近理論における構造因子を求めるために、高精度の水素分子の波動関数が必要である。電子間のクーロン反発を取り入れた水素分子の2電子の波動関数は、文献 [54] で示された方法によるフリーのプログラムを用いて、式 (2.1) を解くことで得られる。これは、現在のところ最も高い精度で  $H_2$  の固有関数を求めるプログラムの1つである。本研究では、 $R < 6$  で計算精度が保証されている、対称なジェームズ・クーリッジの基底関数系を用いた。ここで、その具体的な表式について説明する。

ここでは、分子座標系  $(x', y', z')$  を用いる。実験室系  $(x, y, z)$  との関係は、

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

である。水素分子の2つの核を  $A, B$  と呼び、それぞれの座標を  $(0, 0, R/2)$ ,  $(0, 0, -R/2)$  とおく。水素分子のポテンシャルは2中心であり、かつ分子軸周りの回転対称性を持つ。そのため、2つの焦点と、これらを結ぶ直線を回転軸に持つ扁長球面回転楕円体座標  $(\mu, \nu, \varphi)$  を用いるのが自然である（慣習的には  $(\eta, \xi, \varphi)$  と書かれるが、本論文では放物座標  $(\xi, \eta, \varphi)$  と区別するためにこの表記を用いる）。今、2つの核  $A, B$  の位置に扁長球面回転楕円体座標の2つの焦点をおくと、次の分子座標  $(x', y', z')$  との関係式が満たされる。

$$\mu = \frac{r_B - r_A}{R}, \quad |\mu| \leq 1 \quad (3.2a)$$

$$\nu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad 1 \leq \nu < \infty \quad (3.2b)$$

$$\varphi = \arctan(y'/x'), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (3.2c)$$

ここで、 $r_A, r_B$  はそれぞれ2つの核  $A, B$  からの距離を表す。 $\mu$  と  $\nu$  の座標線は、それぞれ関係式 (3.2a), (3.2b) の通り、焦点を共有する双曲線と楕円に相当する（図 3.1）。

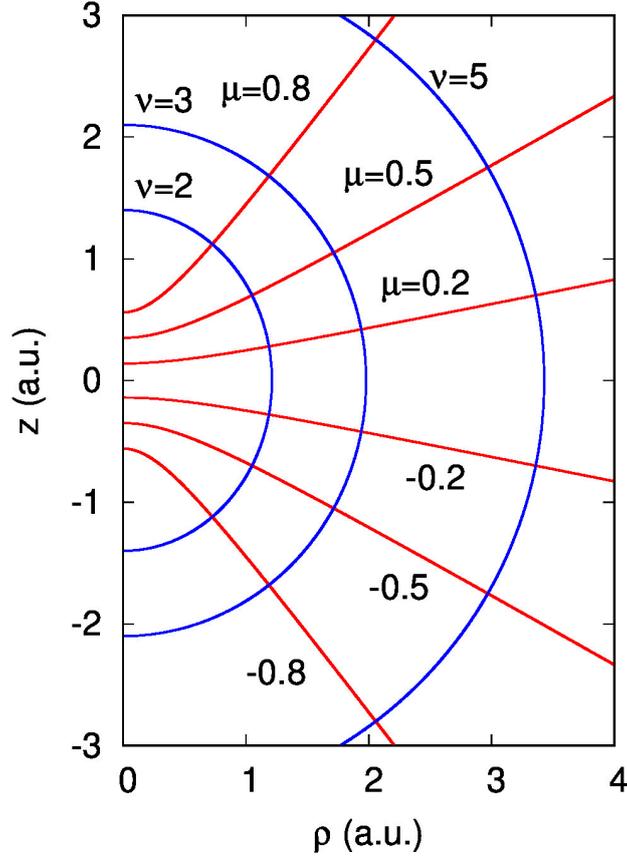


図 3.1 扁長球面回転楕円体座標。横軸は  $z$  軸からの距離  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  である。 $R = 1.4$  で、 $\mu, \nu$  の座標線を示している。それぞれ、2点  $(0, 0, \pm R/2)$  を焦点とする双曲線と楕円である。その交点として空間上の位置が指定される。

$\mu$  と  $\nu$  は、それぞれ  $R \ll r$  において

$$\mu \sim \cos \theta \quad (3.3)$$

$$\nu \sim \frac{2}{R} r \quad (3.4)$$

となり、それぞれ極座標  $(r, \theta, \varphi)$  の角度  $\theta$  と動径  $r$  に対応する。関係式 (3.2) より、各パラメタ  $(\mu, \nu, \varphi)$  のスケール因子は次の通り求まる。

$$h_\mu = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\nu^2 - \mu^2}{1 - \mu^2}} \quad (3.5a)$$

$$h_\nu = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\nu^2 - \mu^2}{\nu^2 - 1}} \quad (3.5b)$$

$$h_\varphi = \frac{R}{2} \sqrt{(1 - \mu^2)(\nu^2 - 1)} \quad (3.5c)$$

よって、扁長球面回転楕円体座標  $(\mu, \nu, \varphi)$  の体積要素  $dV$  とラプラシアン  $\Delta$  は

$$\begin{aligned} dV &= h_\mu h_\nu h_\varphi d\mu d\nu d\varphi \\ &= \frac{R^3}{8} (\nu^2 - \mu^2) d\mu d\nu d\varphi \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{h_\mu h_\nu h_\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{h_\nu h_\varphi}{h_\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \frac{\partial}{\partial \nu} \left( \frac{h_\varphi h_\mu}{h_\nu} \frac{\partial}{\partial \nu} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{h_\mu h_\nu}{h_\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\ &= \frac{4}{R^2} \left[ \frac{1}{\nu^2 - \mu^2} \left( \frac{\partial}{\partial \mu} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial}{\partial \nu} (\nu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \nu} \right) + \frac{1}{(1 - \mu^2)(\nu^2 - 1)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

である。

対称なジェームズ・クーリッジの基底関数系は、2つの電子1, 2の位置を  $(\mu_j, \nu_j, \varphi_j)$ ,  $(j = 1, 2)$  とおくと次の通り表せる。

$$\phi_{\{n\}}(r_{12}, \mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2) = \frac{1}{R^3} \exp[-\alpha R(\nu_1 + \nu_2)] \left( \frac{r_{12}}{R} \right)^{n_0} \mu_1^{n_1} \mu_2^{n_2} \nu_1^{n_3} \nu_2^{n_4} \quad (3.8)$$

ここで、 $r_{12} = r_{12}(\mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2, \varphi_2 - \varphi_1)$  は2電子間の距離である。添字の  $\{n\}$  は指数の組  $(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4)$  を表し、その合計  $\sum_{i=0}^4 n_i$  の最大値  $\Omega$  を定めて基底関数の数を決める。分子座標系における  $\text{H}_2$  の2電子波動関数  $\tilde{\psi}_n^{(2)}(r_{12}, \mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2)$  は、ジェームズ・クーリッジの基底関数系を用いて次のように展開される。

$$\tilde{\psi}_0^{(2)}(r_{12}, \mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2) = \frac{1}{4} \left( \hat{1} + \hat{P}_{12} \right) \left( \hat{1} + \hat{P}_{AB} \right) \sum_{\{n\}} c_{\{n\}} \phi_{\{n\}}(r_{12}, \mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2) \quad (3.9)$$

ただし、 $\hat{P}_{12}$ ,  $\hat{P}_{AB}$  はそれぞれ2つの電子、2つの核の位置の交換を表す演算子である。2つの粒子の位置を交換した関数同士を足し合わせることで、 $\text{H}_2$  の基底状態がもつ対称性  ${}^1\Sigma_g^+$  が表現される。

与えられた  $\Omega$  に対し、エネルギー  $E_0^{(2)}(R)$  は式 (3.8) に含まれる非線形のパラメタ  $\alpha$  の関数として与えられる。そこで、変分法では  $\alpha$  が  $E_0^{(2)}(R)$  の最小を与えるときの解を求める。本研究では、 $\Omega = 16$  として計算を行った。

図 3.2 に、無電場の  $\text{H}_2$  のポテンシャル曲線を黒の実線で示した。このポテンシャル曲線は、平衡核間距離  $R_0 = 1.4011$  で最小値をとる。

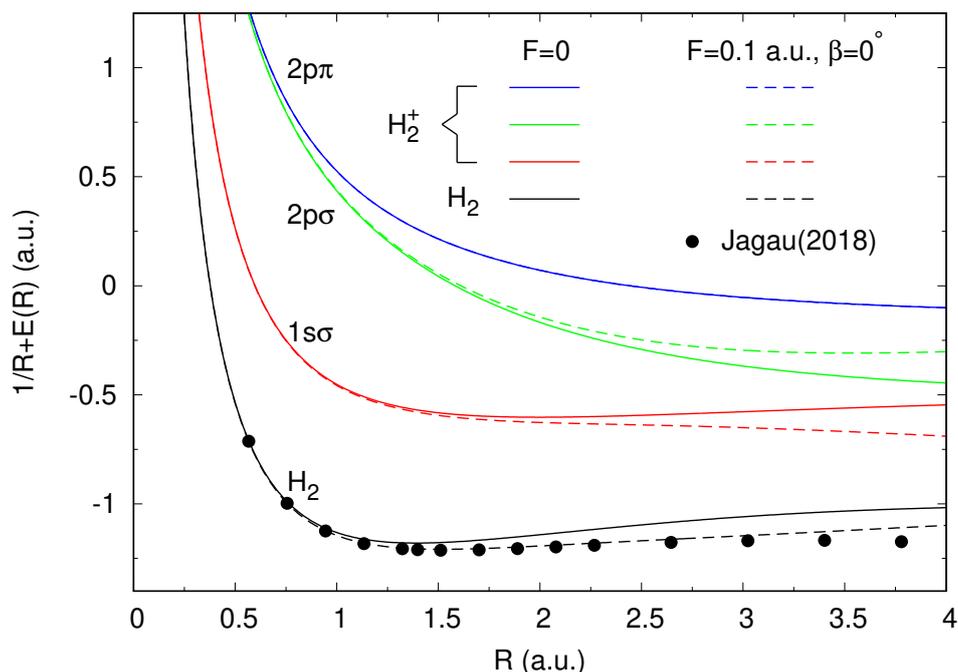


図 3.2  $H_2$  と  $H_2^+$  のポテンシャル曲線。実線は無電場  $F=0$ 、破線はシュタルク・シフトしたポテンシャル曲線を表す。ただし、後者の条件は  $F=0.1$ ,  $\beta=0^\circ$  である。 $F=0$  において、 $H_2$  の電子のエネルギー  $E(R)$  は、式 (2.1) で定義される  $E_0^{(2)}(R)$  に等しい。一方、 $F=0.1$  の場合は、式 (2.14) で定義される  $E_0^{(2)}(\mathbf{R}_\parallel, F)$  に等しい。また、黒丸は *ab initio* 計算によって得られたポテンシャル曲線 [23] である。 $F=0$  における  $H_2^+$  の電子のエネルギー  $E(R)$  は、式 (2.3) で定義される  $E_n^{(1)}(R)$  に等しい。一方、 $F=0.1$  の場合は、式 (2.16) で定義される  $E_\alpha^{(1)}(\mathbf{R}, F)$  に等しい。本研究では、図に示した最もエネルギーの低い3つの状態の間でシュタルク混合を計算する。 $\beta=0^\circ$  では、 $2p\pi$  状態は他の2つの状態と結合しない。そのため、図で青の実線と破線とは互いに一致している。

## 3.2 水素分子イオンの1電子固有状態

水素分子イオンの1電子波動関数は、文献 [25] と同様に、ヤコビ多項式とラゲール多項式に基づく離散変数表示法 [56] を用いて、扁長球面回転楕円体座標（長球座標）の下で式 (2.3) の解を精密計算して得た。この数値計算の詳細について以下に説明する。

### 3.2.1 解くべき方程式

解くべきシュレディンガー方程式は、分子座標系では次の通り表される。

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} - E \right] \tilde{\psi}_n^{(1)}(r_A, r_B, \varphi; R) = 0 \quad (3.10)$$

ただし、ここでは簡単のため  $E = E_n^{(1)}(R)$  の表記を用いている。また、一般の2核1電子の系を考えて、2つの核電荷を  $Z_A, Z_B$  とおいている。水素分子イオンの場合は、 $Z_A = Z_B = 1$  である。

解くべき方程式 (3.10) は、扁長球面回転楕円体座標  $(\mu, \nu, \varphi)$  の下で完全に変数分離される。実際に、 $\tilde{\psi}_n^{(1)}(\mu, \nu, \varphi) = M(\mu)N(\nu)\Phi(\varphi)$  を式 (3.2), (3.7) と併せて方程式 (3.10) に代入すると

$$\left[ \frac{d}{d\mu} (1 - \mu^2) \frac{d}{d\mu} + R(Z_B - Z_A)\mu + \frac{ER^2}{2} (1 - \mu^2) - \frac{m^2}{1 - \mu^2} + A_\mu \right] M(\mu) = 0 \quad (3.11a)$$

$$\left[ \frac{d}{d\nu} (\nu^2 - 1) \frac{d}{d\nu} + R(Z_A + Z_B)\nu + \frac{ER^2}{2} (\nu^2 - 1) - \frac{m^2}{\nu^2 - 1} - A_\nu \right] N(\nu) = 0 \quad (3.11b)$$

$$\left[ \frac{d^2}{d\varphi^2} + m^2 \right] \Phi(\varphi) = 0 \quad (3.11c)$$

を得る。ただし、式中の  $A_\mu, A_\nu, m$  はそれぞれ変数分離の際に生じる定数である。特に  $A_\mu = A_\nu$  の条件下で、式 (3.11) は式 (3.10) と等価になる。今、体積要素が式 (3.6) で与えられることに注意すると、波動関数  $\tilde{\psi}_n^{(1)}(\mu, \nu, \varphi)$  の規格化条件は次の様になる。

$$\begin{aligned} & \int dV \left| \tilde{\psi}_n^{(1)}(\mu, \nu, \varphi) \right|^2 \\ &= \int_{-1}^{+1} d\mu \int_1^\infty d\nu \frac{R^3}{8} (\nu^2 - \mu^2) M^2(\mu) N^2(\nu) \int_0^{2\pi} d\varphi |\Phi(\varphi)|^2 = 1 \end{aligned} \quad (3.12)$$

そこで、変数分離された各々の関数  $M(\mu), N(\nu), \Phi(\varphi)$  の規格化をそれぞれ次の式で行う。

$$\int_{-1}^{+1} d\mu M^2(\mu) = 1 \quad (3.13a)$$

$$\int_{-1}^{+1} d\mu \int_1^\infty d\nu \frac{R^3}{8} (\nu^2 - \mu^2) M^2(\mu) N^2(\nu) = 1 \quad (3.13b)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi |\Phi(\varphi)|^2 = 1 \quad (3.13c)$$

以上より、2核1電子の固有状態の解  $E_n^{(1)}(R), \tilde{\psi}_n^{(1)}(\mu, \nu, \varphi)$  を得るためには、規格化条件 (3.13) の下で方程式 (3.11) を解けば良い。ただし、このうち解析的に解ける方程式は式 (3.11c) のみである。

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (3.14)$$

ここで、整数  $m$  は磁気量子数である。

### 3.2.2 離散変数表示法

方程式 (3.11a), (3.11b) は解析的には解けないので、関数  $M(\mu), N(\nu)$  を適当な基底関数系で展開してハミルトニアン of 行列要素を計算し、数値対角化により解を求める。解くべき2つの方程式 (3.11a), (3.11b) は、離散変数表示法の基底  $\{\pi_j(x)\}_{j=1}^D$  を用いることで、ガウス求積に基づいて精密に計算できる。一般的に、離散変数表示法では次の形の固有値問題を解く。

$$\left( \boldsymbol{\epsilon}^{(\pi)} + \mathbf{u}^{(\pi)} \right) \mathbf{c}^{(\pi)} = \lambda^{(D)} \boldsymbol{\rho}^{(\pi)} \mathbf{c}^{(\pi)} \quad (3.15)$$

ただし、上付き添字の ( $\pi$ ) は基底  $\{\pi_j(x)\}_{j=1}^D$  による表現であることを、( $D$ ) は  $D$  個の基底で固有状態を展開していることをそれぞれ表す。基底  $\{\pi_j(x)\}_{j=1}^D$  は  $D \rightarrow \infty$  の極限で完全系を成す。そのため、 $D$  が大きくなるほど計算の精度が上がる。一方、式 (3.15) 中の太字は行列を表し、それぞれの成分は次の式で与えられる。

$$\epsilon_{jk}^{(\pi)} = \sum_{n=1}^D T_{nj} \epsilon_n T_{nk} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{u}_{jk}^{(\pi)} = \int dx \pi_j(x) u(x) \pi_k(x) \sim u(x_j) \delta_{jk} \quad (3.17)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{jk}^{(\pi)} = \int dx \pi_j(x) \rho(x) \pi_k(x) \sim \rho(x_j) \delta_{jk} \quad (3.18)$$

式 (3.16) で、 $T_{nj}$  は正規直交化された特殊関数の基底  $\{\Pi_j(x)\}_{j=1}^D$  と離散変数表示法の基底  $\{\pi_j(x)\}_{j=1}^D$  との変換行列であり、直交化された  $D$  次の特殊関数  $p_D(x)$  の重み関数  $w(x)$  と、 $j$  番目のゼロ点  $x_j$  におけるガウス求積の重み  $\omega_j$  をもって次の式で表される。

$$T_{nj} = (T^{-1})_{jn} = \sqrt{\frac{\omega_j}{w(x_j)}} \Pi_n(x_j) \quad (3.19)$$

行列  $\epsilon^{(\pi)}$  は、計算に用いる基底の種類（ヤコビ多項式、ラゲール多項式など）を決めた段階で定まる。一方、式 (3.17), (3.18) の右辺に現れる  $u(x), \rho(x)$  は、解くべき方程式の中身に依って決まる関数である。以下において方程式 (3.11a), (3.11b) に対する行列  $\epsilon^{(\pi)}, \mathbf{u}^{(\pi)}, \boldsymbol{\rho}^{(\pi)}$  の具体的な形を導く。

### 3.2.3 $M(\mu)$ の方程式

まず、方程式 (3.11a) を考える。計算に用いる基底の種類は、固有関数の定義域を見て決める。固有関数  $M(\mu)$  の定義域は  $|\mu| \leq 1$  であるから、 $\mu = x$  として、ここではヤコビ多項式の基底を用いるのが適当である。ヤコビ多項式に重み関数の平方根  $(1-x)^{\alpha/2}(1+x)^{\beta/2}$  を乗じて正規直交化した関数  $P_n^{(\alpha,\beta)}(x)$  は、次の微分方程式を満たす。

$$\left[ \frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{d}{dx} - \left( \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{1-x} + \frac{\beta^2}{2} \frac{1}{1+x} \right) + (n-1)(n+\alpha+\beta) + \frac{1}{4} (\alpha+\beta)(\alpha+\beta+2) \right] P_n^{(\alpha,\beta)}(x) = 0$$

上の式で  $\alpha = \beta = m$  とおくと、方程式 (3.11a) の  $-m^2/(1-x^2)$  に相当する項が得られる。同じ項は  $u(x)$  の計算で相殺されるため、ガウス求積を行う際に大きい誤差を生じ得る項はこの様に形を揃えておく。

$$\left[ \frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1-x^2} + (n-1)(n+2m) + m(m+1) \right] P_n^{(m,m)}(x) = 0 \quad (3.20)$$

$\epsilon_n$  は、上式 (3.20) の左辺の末2項である。

$$\epsilon_n = (n-1)(n+2m) + m(m+1) \quad (3.21)$$

ここで方程式 (3.11a) と式 (3.20) とを比べると、左辺第一項が同じ形をしている。このときは特に変数変換を行う必要は無く、 $u(x), \rho(x)$  はそれぞれ直接次の様に与えられる。

$$u(x) = -R(Z_B - Z_A)x + \frac{ER^2}{2}x^2 \quad (3.22)$$

$$\rho(x) = 1 \quad (3.23)$$

以上の手続きにより、方程式 (3.11a) に対する行列  $\epsilon^{(\pi)}, \mathbf{u}^{(\pi)}, \rho^{(\pi)}$  の具体的な形が全て定まった。すなわち

$$\epsilon_{jk}^{(\pi)} = \sum_{n=1}^D T_{nj} [(n-1)(n+2m) + m(m+1)] T_{nk} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{u}_{jk}^{(\pi)} = \left[ -R(Z_B - Z_A)x_j + \frac{ER^2}{2}x_j^2 \right] \delta_{jk} \quad (3.25)$$

$$\rho_{jk}^{(\pi)} = \delta_{jk} \quad (3.26)$$

である。ただし、式 (3.24) の  $T_{nj}$  は次の様に与えられる。

$$T_{nj} = \sqrt{\frac{\omega_j}{w(x_j)}} P_n^{(m,m)}(x_j) \quad (3.27)$$

重み関数  $w(x)$  は、

$$w(x) = (1-x^2)^m \quad (3.28)$$

で与えられる。結局、固有値方程式 (3.15) を解くと次の固有値  $\lambda_\mu^{(D)}$ 、固有ベクトル  $c_{\mu,j}^{(\pi)}$  が得られる。

$$\lambda_\mu^{(D)} = A_\mu + \frac{ER^2}{2} \quad (3.29)$$

$$c_{\mu,j}^{(\pi)} = \int_{-1}^{+1} dx \tilde{M}(x) \pi_j(x) \quad (3.30)$$

ただし、 $M(\mu(x)) = \tilde{M}(x)$  とした。よって固有ベクトル  $c_{\mu}^{(\pi)}$  の規格化は、規格化条件 (3.13a) に従って次の様に成される。

$$\sum_{j=1}^D \{c_{\mu,j}^{(\pi)}\}^2 = 1 \quad (3.31)$$

波動関数  $\tilde{M}(x)$  は、基底変換行列  $T_{nj}$  を用いて

$$\tilde{M}(x) = \sum_{j=1}^D c_{\mu,j}^{(\pi)} \sum_{n=1}^D T_{nj} P_n^{(m,m)}(x) \quad (3.32)$$

と与えられる。

3.2.4  $N(\nu)$  の方程式

次に、方程式 (3.11b) を考える。固有関数  $N$  の定義域は  $1 \leq \nu < \infty$  であるから、ここでは変数変換  $\nu = 1 + sx$  ( $s = \text{Const.}$ ) を行って定義域を  $0 \leq x < \infty$  に写し、ラゲール多項式の基底を用いるのが適当である。ただし  $s$  は固有値の計算が最適化されるように決める。ラゲール陪多項式に重み関数の平方根  $x^{m/2}e^{-x/2}$  を乗じて正規直交化した関数  $L_n^{(m)}(x)$  は、次の微分方程式を満たす。

$$\left[ \frac{d}{dx} x \frac{d}{dx} - \left( \frac{1}{4}x + \frac{m^2}{4x} \right) + n + \frac{m-1}{2} \right] L_n^{(m)}(x) = 0 \quad (3.33)$$

このとき、 $\epsilon_n$  は上式 (3.33) の末2項である。

$$\epsilon_n = n + \frac{m-1}{2} \quad (3.34)$$

一方、方程式 (3.11b) は、 $\nu^2 - 1 = (\nu - 1)^2 + 2(\nu - 1)$  に注意して、 $\nu = 1 + sx$  の変換で次の形に書き換えられる。

$$\left[ \frac{s}{2} \frac{d}{dx} x^2 \frac{d}{dx} + \frac{d}{dx} x \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} (ER^2 + (Z_A + Z_B)R) s^2 x + \frac{ER^2 s^3}{4} x^2 - \frac{m^2}{2x(sx+2)} + \frac{s}{2} (-A_\nu + R(Z_A + Z_B)) \right] \tilde{N}(x) = 0 \quad (3.35)$$

ただし、 $N(\xi(x)) = \tilde{N}(x)$  とした。式 (3.35) の通り、第一項に運動エネルギーの項が現れるが、これに対応する行列要素  $K_{jk}$  は基底  $\{\pi_j(x)\}_{j=1}^D$  の性質を利用して次の通り求まる。

$$K_{jk}^{(\pi)} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \frac{d\pi_j(x)}{dx} x^2 \frac{d\pi_k(x)}{dx} = \sum_{n,l=1}^D T_{nj} K_{nl}^{(\Pi)} T_{lk} \quad (3.36)$$

ここで、

$$K_{nl}^{(\Pi)} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \frac{dL_n^{(m)}(x)}{dx} x^2 \frac{dL_l^{(m)}(x)}{dx} \quad (3.37)$$

である。式 (3.36) の  $T_{nj}$  は次の様に与えられる。

$$T_{nj} = \sqrt{\frac{\omega_j}{w(x_j)}} L_n^{(m)}(x_j) \quad (3.38)$$

重み関数  $w(x)$  は、

$$w(x) = x^m \exp(-x) \quad (3.39)$$

である。式 (3.37) の積分計算は、 $L_n^{(m)}(x)$  の漸化式を用いて解析的に解ける。すなわち

$$K_{nl}^{(\Pi)} = \frac{1}{8} [2n^2 + 2(m-1)n - m + 2] \delta_{nl} - \frac{1}{8} \sqrt{n(n+1)(n+m)(n+m+1)} \delta_{|n-l|,2} \quad (3.40)$$

である。よって、式 (3.36), (3.37) より行列要素  $K_{jk}^{(\pi)}$  を得る。次に、方程式 (3.33), (3.35) から  $u(x), \rho(x)$  がそれぞれ与えられる。

$$u(x) = - \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} (ER^2 + (Z_A + Z_B) R) s^2 \right) x - \frac{ER^2 s^3}{4} x^2 - \frac{m^2 s}{4(2 + sx)} \quad (3.41)$$

$$\rho(x) = \frac{s}{2} \quad (3.42)$$

以上の手続きにより、方程式 (3.35) に対する行列  $\epsilon^{(\pi)}, \mathbf{u}^{(\pi)}, \boldsymbol{\rho}^{(\pi)}$  の具体的な形が全て定まった。すなわち

$$\epsilon_{jk}^{(\pi)} = \sum_{n=1}^D \left[ T_{nj} \left( n + \frac{m-1}{2} \right) T_{nk} + s K_{jk}^{(\pi)} \right] \quad (3.43)$$

$$\mathbf{u}_{jk}^{(\pi)} = \left[ - \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} (ER^2 + (Z_A + Z_B) R) s^2 \right) x_j - \frac{ER^2 s^3}{4} x_j^2 - \frac{m^2 s}{4(2 + sx_j)} \right] \delta_{jk} \quad (3.44)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{jk}^{(\pi)} = \frac{s}{2} \delta_{jk} \quad (3.45)$$

である。固有値方程式 (3.15) を解くと、次の固有値  $\lambda_\nu^{(D)}$ 、固有ベクトル  $c_\nu^{(\pi)}$  が得られる。

$$\lambda_\nu^{(D)} = -A_\nu + R(Z_A + Z_B) \quad (3.46)$$

$$c_{\nu,j}^{(\pi)} = \int_0^\infty dx \tilde{N}(x) \pi_j(x) \quad (3.47)$$

なお固有ベクトル  $c_\nu^{(\pi)}$  の規格化は、規格化条件 (3.13b) に従って次のように成される。まず

$$\sum_{j=1}^D \{c_{\nu,j}^{(\pi)}\}^2 = 1 \quad (3.48)$$

として、

$$s \frac{R^3}{8} \sum_{j=1}^D \left[ \{c_{\nu,j}^{(\pi)} x_j\}^2 - \{c_{\mu,j}^{(\pi)} y_j\}^2 \right] = 1 \quad (3.49)$$

である。ただし、式中の  $y_j$  はヤコビ多項式  $P_D^{(m,m)}(y)$  の  $j$  番目のゼロ点である。なお式の先頭の  $s$  は、 $\nu$  を  $x$  に置換して積分する際に生じる。波動関数  $\tilde{N}(x)$  は、基底変換行列  $T_{nj}$  を用いて

$$\tilde{N}(x) = \sum_{j=1}^D c_{\nu,j}^{(\pi)} \sum_{n=1}^D T_{nj} L_n^{(m)}(x) \quad (3.50)$$

と与えられる。

以上の通り、ある  $E$  に対して固有関数  $\tilde{M}(x), (|x| \leq 1)$  と  $\tilde{N}(x), (0 \leq x < \infty)$  の固有値方程式 (3.15) を立てると、固有値としてそれぞれ  $A_\mu(E), A_\nu(E)$  が得られる。そこで、解くべき方程式 (3.10) の固有値  $E$ 、固有関数  $\tilde{\psi}_n^{(1)}(\mu, \nu, \varphi)$  は、固有値方程式 (3.15) を反復して解き、 $A_\mu(E) = A_\nu(E)$  を満たす  $E$  を見つけることで求まる。

3.2.5 遷移双極子モーメント  $z_{mn}$  とスペクテータの核電荷  $Z_s$ 

図 3.2 に、無電場の  $\text{H}_2^+$  の最もエネルギーの低い3つの状態について、ポテンシャル曲線の計算結果を各電子状態の名前とともに実線で示した。ここで計算される水素分子イオンの波動関数  $\psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  は、遷移双極子モーメント (2.17) とスペクテータの核電荷  $Z_s$ 、ダイソン軌道 (2.6) の計算に用いられる。

図 3.3 と 3.4 に、それぞれ遷移双極子モーメント  $z_{1s\sigma, 2p\sigma}$  と  $z_{1s\sigma, 2p\pi}$  の  $R$  依存性を示す。 $\text{H}_2^+$  の原子核ポテンシャルは、 $R \rightarrow 0$  で  $\text{He}^+$  の原子核ポテンシャルに一致する。このとき、 $\text{H}_2^+$  の  $1s\sigma$ ,  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$  状態は、それぞれ  $\text{He}^+$  の  $1s$ ,  $2p_z$ ,  $2p_x$  状態となる。ゆえに遷移双極子モーメントは解析的に計算され、 $z_{1s\sigma, 2p\sigma} = z_{1s\sigma, 2p\pi} = 2^6\sqrt{2}/3^5 \sim 0.3725$  となる。一方、 $R \rightarrow \infty$  では  $z_{1s\sigma, 2p\sigma} \rightarrow R/2$ ,  $z_{1s\sigma, 2p\pi} \rightarrow 2^7\sqrt{2}/3^5 \sim 0.7450$  となる。

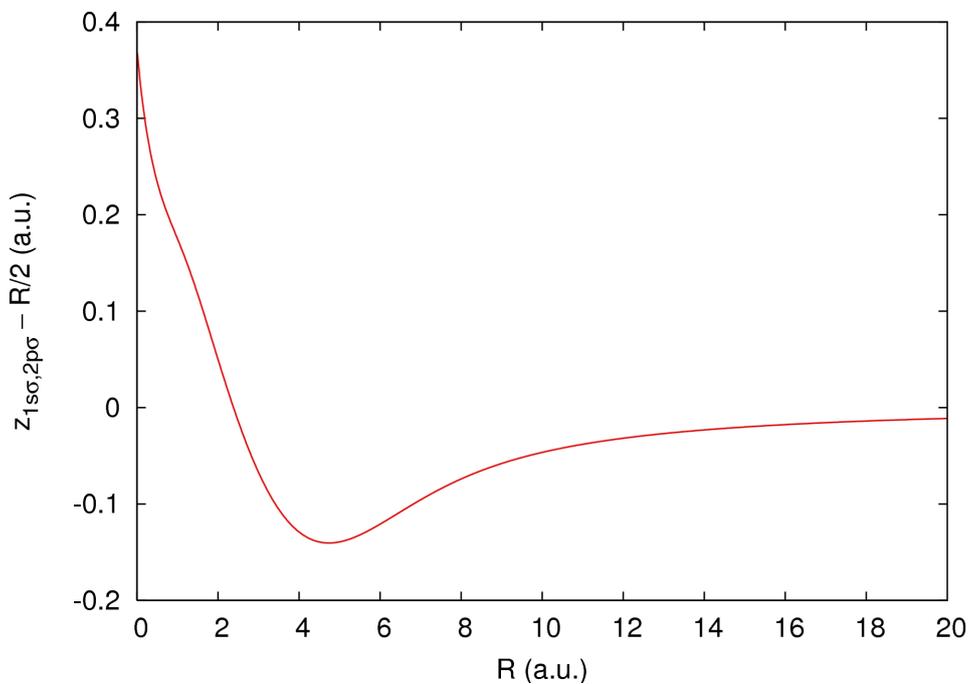


図 3.3  $1s\sigma$  状態と  $2p\sigma$  状態の遷移双極子モーメント。  $R/2$  を引いた値を示している。 $z_{1s\sigma, 2p\sigma}$  は  $R \rightarrow \infty$  で  $R/2$  に漸近するため、曲線は  $R$  が増加すると 0 に近づく。

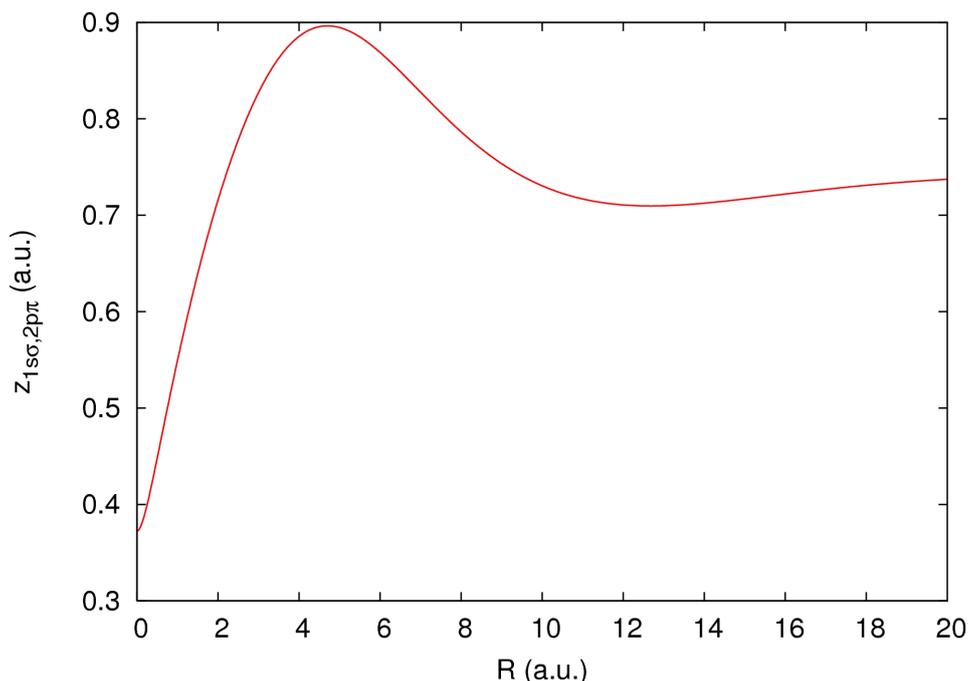


図 3.4  $1s\sigma$  状態と  $2p\pi$  状態の遷移双極子モーメント。

$\beta = 0$  の時、スペクテータの核電荷  $Z_s$  は  $z > 0$  における電子の確率密度の合計  $N_+$  をもって  $Z_s = 1 - N_+$  と与えられる。無電場の水素分子イオンの電子の存在確率密度が  $(x, y)$  平面について対称であることに留意すると、式 (2.5), (2.15) より  $N_+$  は次の通り表される。

$$\begin{aligned}
 N_+ &= \int_{z>0} \left[ \psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}, F) \right]^2 d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{2} \left[ (c_{1s\sigma}^{1s\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel}, F))^2 + (c_{1s\sigma}^{2p\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel}, F))^2 \right] - 2N(R) c_{1s\sigma}^{1s\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) c_{1s\sigma}^{2p\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) \quad (3.51)
 \end{aligned}$$

ただし、 $N(R) = \left| \int_{z>0} \psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) \psi_{2p\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) d\mathbf{r} \right|$  である。 $N(R)$  は  $R \rightarrow 0$  では  $4\sqrt{2}/27 \sim 0.2095$ 、 $R \rightarrow \infty$  では  $0.5$  に漸近する (図 3.5)。この積分の計算はガウス求積によって行った。

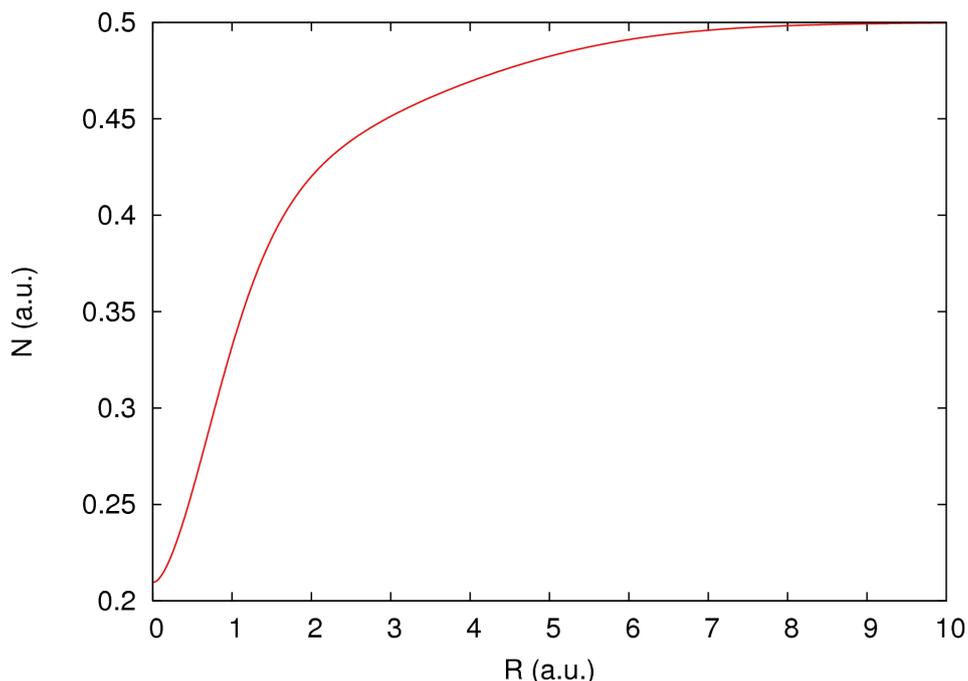


図 3.5  $N(R) = \left| \int_{z>0} \psi_{1s\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) \psi_{2p\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) d\mathbf{r} \right|$  の計算結果。

### 3.3 構造因子

構造因子 (2.9) の計算は、文献 [27] で導入された手法にしたがって行う。まず、構造関数 (2.10) を、 $\eta \rightarrow \infty$  の極限において  $1/\eta$  でべき級数展開する。

$$G_n(\eta; \mathbf{R})|_{\eta \rightarrow \infty} = G_n(\mathbf{R}) + \sum_{k=1}^{N_{\text{fit}}} \frac{C_k^{(n)}(\mathbf{R})}{\eta^k} \quad (3.52)$$

式 (2.10) を数値計算して得られる結果をこの式でフィッティングすることにより、 $G_n(\mathbf{R})$  を求める。フィッティングをするためには、 $\eta$  の区間を決めなければならない。2 電子および 1 電子の波動関数の計算精度は、波動関数が局在化している領域では高いが、漸近領域  $\eta \rightarrow \infty$  では低くなる。この 2 つの波動関数から計算されるダイソン軌道の精度も同様である。これは (3.8), (3.9) の形の基底関数を用いた変分法によって得られる波動関数に共通する問題である。この問題は、変分法ではエネルギーが最小になるように基底関数に含まれる指数関数の因子を定める非線形のパラメータを決めるが、その際に波動関数の漸近的な振る舞いは無視されることに起因する。任意の有限の数の基底関数に対し、このような波動関数の漸近的な振る舞いは、有限な空間の領域においてのみ正しい。そこで、複数の計算のパラメータを変えることにより、構造関数 (2.10) の計算結果が安定する  $\eta$  の区間の最大値  $\eta_{\text{max}}$  を決める。また、与えられた  $N_{\text{fit}}$  に対し、フィッティングが満たすべき精度の基準を設けることで、式 (3.52) を当てはめる区間の最小値  $\eta_{\text{min}}$  を決める。このようにしてフィッティングの区間  $\eta_{\text{min}} < \eta < \eta_{\text{max}}$  を決める。この方法は、 $\eta_{\text{max}}$  が十分に大きく、

フィッティングの区間を十分にとれるとき、非常に精密な構造因子の値を与える。同じ計算の手法が、ハートリー・フォック近似における2原子分子の構造因子の精密計算 [26] と、 $H_2$  と  $LiH$  の配置間相互作用の計算 [41] に用いられている。

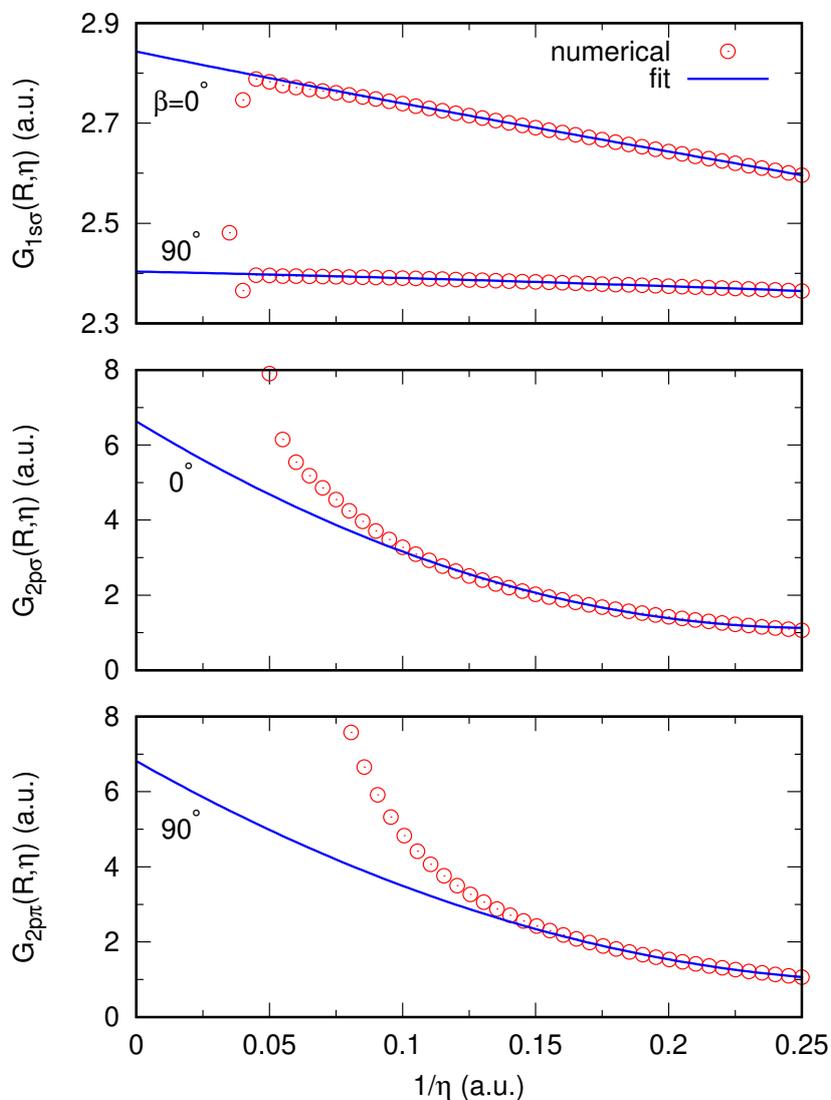


図 3.6 構造関数のフィッティングによる構造因子の計算法。赤の丸は、式 (2.10) で計算される、 $R = 1.4$  での  $H_2^+$  の 3 つの状態に対する構造関数である。青の実線は、式 (3.52) によるフィッティングの結果である。フィッティングの区間については本文中で議論する。

図 3.6 に、 $R = 1.4$  での  $H_2^+$  の 3 つの状態に対する  $G_n(\mathbf{R})$  の計算結果を示す。 $2p\pi$  状態の波動関数は、 $\psi_{2p\pi}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\parallel}) \propto \cos \varphi$  を満たす実数関数とする。波動関数  $\psi_n^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  の位相は、すべて  $G_n(\mathbf{R})$  が正になるように決める。構造因子  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R})$  の計算は、電場に対して分子軸が平行および垂直な両方の場合に行った。一方、 $2p\sigma$  状態については平行な場合、 $2p\pi$  状態については垂直な

場合のみ計算した。これは、それぞれの状態に対応するダイソン軌道が、 $2p\sigma$  状態では  $\beta = 90^\circ$ 、 $2p\pi$  状態では  $\beta = 0^\circ$  のときに  $z$  軸上で 0 となり、 $G_{2p\sigma}(\mathbf{R}_\perp) = G_{2p\pi}(\mathbf{R}_\parallel) = 0$  となるためである。図 3.6 の赤の丸は、式 (2.10) で計算される構造関数である。また、実線は式 (3.52) によるフィッティングの結果である。 $1s\sigma$  状態については、平行・垂直のどちらの場合も、構造関数の計算が広い  $\eta$  の範囲で安定している。そこで、フィッティングの区間は  $0.125 < 1/\eta < 0.25$  とした。フィッティングの結果は、構造関数を  $1/\eta = 0.05$  まで良く再現しているように見える。このフィッティングは、次数  $N_{\text{fit}} = 3$  として行った。式 (3.52) の 3 次の項を含むことによる  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R})$  の値の変動は、1% 以内であった。 $2p\sigma$  状態に対しては、式 (2.10) の計算結果はより小さい  $\eta_{\text{max}}$  で不安定になる。このフィッティングは同じ区間  $0.125 < 1/\eta < 0.25$  で行い、フィッティングの次数を  $N_{\text{fit}} = 2$  とした。フィッティングの結果は、 $1/\eta = 0.1$  ですでに構造関数の計算結果と乖離し始めている。この乖離は、構造関数の結果が精密でないこと、すなわち漸近領域における 2 電子および 1 電子の波動関数が精密でないことに起因する。この場合は、 $N_{\text{fit}}$  を大きくしても結果は改善されない。なぜならば、フィッティングの次数が上がると、計算精度の低い  $1/\eta$  の小さい領域における構造関数の立ち上がりの部分に影響される傾向があるためである。 $2p\pi$  状態については、状況はさらに悪くなる。この場合は、 $\eta_{\text{max}}$  がさらに小さくなるため、フィッティングの区間を  $0.17 < 1/\eta < 0.25$  に狭め、 $N_{\text{fit}} = 2$  とした。波動関数の計算精度の制限から、計算の対象は 3 つの状態に限定した。この計算を、よりエネルギーの高い状態に拡張するには、漸近領域における波動関数をより精密に求める必要がある。この困難は、構造因子に対する積分表示を用いることで解決される [57]。しかし、この方法は今のところハートリー・フォック近似を用いた波動関数にのみ実装されている [28, 29]。

本研究では、上記の 4 つの構造因子の  $R$  依存性を計算した。参照のために、表 3.1 に構造因子の計算結果を示した。 $1s\sigma$  状態の計算結果は最も精度が高い。その誤差は、表に示した値の最後の 1 桁程度である。これらの結果は、先行研究の結果と比較できる。平衡核間距離  $R = R_0$  での構造因子  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R}_\parallel)$  の値は、はじめ文献 [13] において 2 電子波動関数の変分計算により評価された。その結果は 2.73 であり、本研究で得られた値よりわずかに小さい。本研究の計算では、より精密な 2 電子波動関数を用いているため、より正確な値が得られている。また  $R = R_0$  での構造因子  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R})$  の  $\beta$  依存性は、先行研究 [41] において、配置間相互作用法による時間依存計算によって与えられた (この文献 [41] において定義されている  $\text{H}_2$  の構造因子  $G_{000}(\beta)$  は、 $R = R_0$  での  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R})/\sqrt{2}$  に対応する)。その最も精密な結果は CAS\*(2,160) と表記されているものであり、 $\beta = 0^\circ$  では 2.82、 $\beta = 90^\circ$  では 2.41 である。この結果は、本研究の結果に非常に近い。このことから、2 つの計算の精度がともに高いことが確認される。ところで、ハートリー・フォック近似による同じ構造因子の計算結果は、 $\beta = 0^\circ$  では 1.91、 $\beta = 90^\circ$  では 1.66 である [25, 26]。この結果との違いは、電子間のクーロン反発、すなわち多電子の効果によるものである。他の 2 つの状態に対する計算は精度が低くなるため、表 3.1 では有効数字 2 桁まで示している。これらの構造因子の計算の例は他にない。

表 3.1  $\text{H}_2^+$  の最もエネルギーの低い3つの状態に対する、ダイソン軌道 (2.6) から計算される構造因子 (2.9)。平衡核間距離  $R_0 = 1.4011$  を含め、 $R$  への依存性を示す。状態の対称性から  $G_{2p\sigma}(\mathbf{R}_\perp) = G_{2p\pi}(\mathbf{R}_\parallel) = 0$  となることに注意する。

$R$	$G_{1s\sigma}(\mathbf{R}_\parallel)$	$G_{1s\sigma}(\mathbf{R}_\perp)$	$G_{2p\sigma}(\mathbf{R}_\parallel)$	$G_{2p\pi}(\mathbf{R}_\perp)$
0.75	2.82	2.67	8.8	7.9
1.00	2.81	2.56	8.0	7.5
1.25	2.82	2.46	7.2	7.1
1.4011	2.83	2.40	6.6	6.8
1.50	2.86	2.37	6.3	6.6
1.75	2.93	2.29	5.6	6.2
2.00	3.02	2.22	5.0	5.8
2.25	3.13	2.15	4.6	5.4
2.50	3.28	2.10	4.3	5.0
2.75	3.45	2.05	4.1	4.6
3.00	3.63	2.01	4.1	4.2
3.25	3.82	1.98	4.1	3.8
3.50	4.02	1.94	4.2	3.5

### 3.4 シュタルク混合状態

$\text{H}_2$  の分極率の  $\alpha(\mathbf{R}_\parallel)$  および  $\alpha(\mathbf{R}_\perp)$  は、基底状態のエネルギーのシュタルク・シフトを計算するために必要である。本研究では文献 [58] の値を用いた。 $\beta = 0^\circ$  に対して、 $F = 0.1$  のときの  $\text{H}_2$  のシュタルク・シフトしたポテンシャル曲線を式 (2.14) から計算し、図 3.2 に黒の破線で示した。黒丸は、文献 [23] から参照した、電子のエネルギーの *ab initio* 計算の結果である。*ab initio* 計算 [23] に対する式 (2.14) の結果の相対誤差は、 $F$  と  $R$  とに依存する。 $F = 0.1$  では、実験結果 [37, 38] を説明するために十分な区間  $R < 3.5$  において単調に増加するが、最大でも  $\beta = 0^\circ$  で 3.4%、 $\beta = 90^\circ$  で 0.77% である。

$\text{H}_2^+$  のシュタルク混合状態は、式 (2.16) を解いて得られる。混合状態の波動関数 (2.15) は、上記の3つの無電場状態の波動関数を用いて展開する。 $z$  軸に沿った電場が印加されると、 $(x, y)$  平面に関する対称性が破れる。電場と分子軸が平行なとき、 $1s\sigma$  状態と  $2p\pi$  状態は  $(x, y)$  平面について対称だが、 $2p\sigma$  状態は反対称である。そのため、電場の印加によって  $1s\sigma$  状態は  $2p\sigma$  状態と結合するが、 $2p\pi$  状態とは結合しない。図 3.2 に、このときの各シュタルク混合状態のポテンシャル曲線を破線で示した。一方、電場と分子軸が垂直なとき、 $1s\sigma$  状態と  $2p\sigma$  状態は  $(x, y)$  平面について対称だが、 $2p\pi$  状態は反対称である。そのため、電場の印加によって  $1s\sigma$  状態は  $2p\pi$  状態と結合するが、 $2p\sigma$  状態は結合しない。結局、平行・垂直な場合の分極の効果は、それぞれ式 (2.15) に

$2p\sigma$  状態と  $2p\pi$  状態とを含めることで考慮される。

図 3.7 に、 $\text{H}_2^+$  のシュタルク混合状態  $1s\sigma$  の波動関数を示す。これは、電場と分子軸とが平行で、 $F = 0.1$  のときの計算結果である。上図は平衡核間距離  $R = R_0$ 、下図は大きい核間距離  $R = 3.0$  での結果である。この状態の波動関数は、無電場では  $(x, y)$  平面について対称であるが、電場により変形される。その結果、電子が電場によって図の下方の核に局在化し、分極が起こる。分極の大きさは、 $R$  の増加とともに大きくなる。図 3.8 は、同じ電場強度・核間距離における、シュタルク混合状態のダイソン軌道の計算結果である。この軌道も、無電場では  $(x, y)$  平面について対称であるが、電場により変形される。ただし、ダイソン軌道は反対に図の上方の核に局在化する。このシュタルク混合状態のダイソン軌道の振る舞いは、以下で議論する分極の効果を理解するうえで非常に重要である。

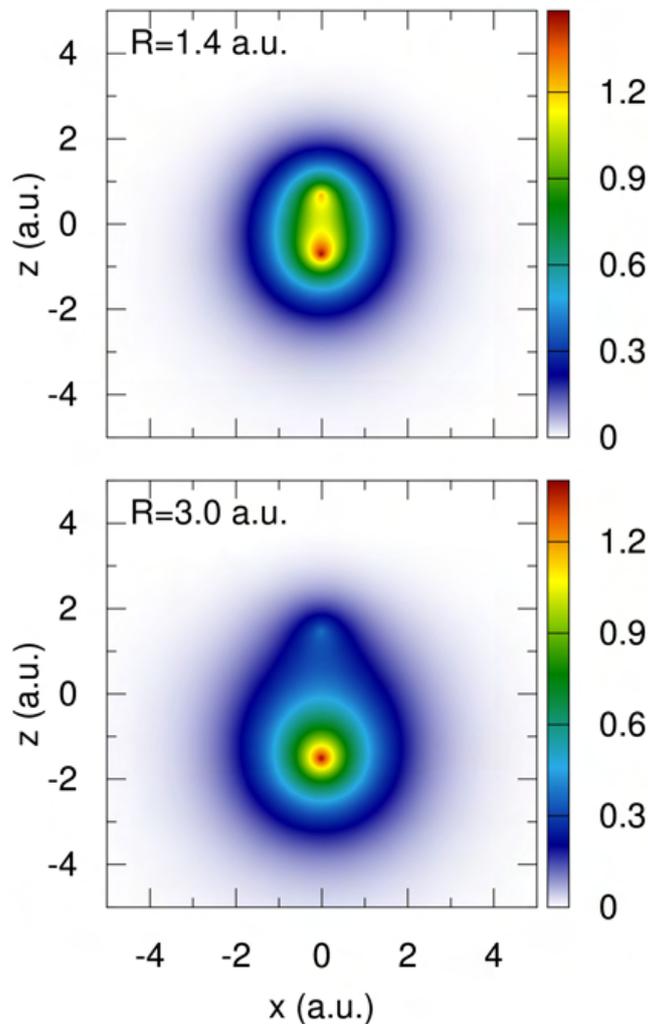


図 3.7 シュタルク混合状態  $\alpha = 1s\sigma$  の  $\text{H}_2^+$  の波動関数。 $\beta = 0^\circ$ ,  $F = 0.1$  とし、2つの核間距離  $R$  に対して、式 (2.15) と (2.16) から計算された結果を示している。この状態は  $z$  軸周りの回転対称性を持つ。図は、 $(x, z)$  平面上での結果である。

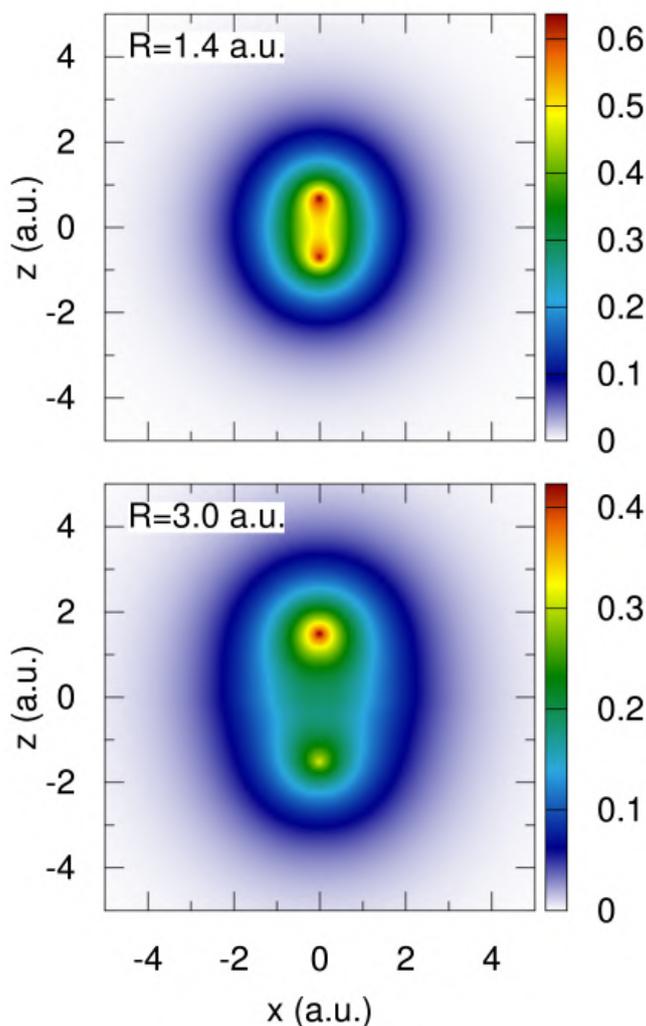


図 3.8 シュタルク混合状態  $\alpha = 1s\sigma$  のダイソン軌道。  $\beta = 0^\circ$ ,  $F = 0.1$  とし、2つの核間距離  $R$  に対して、式 (2.18) から計算された結果を図 3.7 と同様に示している。

### 3.5 核波動関数

$H_2$  の基底状態の核波動関数 (2.95) の自乗の確率密度を図 3.9 に示す。無電場では、核波動関数は平衡核間距離  $R = R_0$  のまわりに局在化する。電場が印加されると、ポテンシャル曲線の最小が図 3.2 の様に  $R$  の大きい方へと移動するため、核波動関数のピークもこれにしたがって移動する。図 3.9 には、あわせて式 (2.96) の被積分関数を示した。式 (2.12) のエネルギー差はイオン化ポテンシャルを表すが、この値は  $R$  の増加とともに減少する。それゆえイオン化レート  $\Gamma_{1s\sigma}^{PS}(\mathbf{R}_\parallel, F)$  が増加し、結果として式 (2.96) の被積分関数のピークがより  $R$  の大きいところに現れる。このピークの移動は、核波動関数の幅を決める核質量  $M$  に依存する。

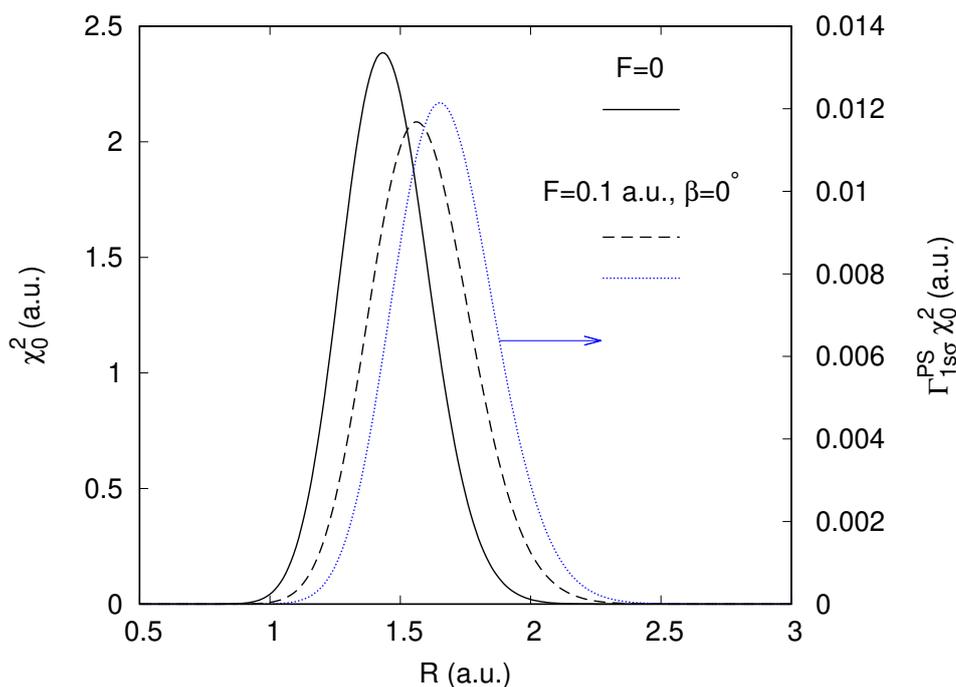


図 3.9 式 (2.95) から計算される  $\text{H}_2$  の核運動の確率密度  $\chi_0^2(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ 。黒の実線は無電場  $F = 0$ 、破線は  $\beta = 0^\circ$ ,  $F = 0.1$  のときの結果である。それぞれに対応するポテンシャル曲線が図 3.2 に示されている。青の点線は、式 (2.96) の被積分関数 (右の縦軸) である。

一般的な分子の同位体に比べ、水素分子の同位体間の  $M$  の値の違いは非常に大きく、 $\text{D}_2$  の  $M$  の値は  $\text{H}_2$  の  $M$  の値の 2 倍である。核質量  $M$  が小さいほど核波動関数の広がりが大きくなり、 $\text{H}_2$  の核波動関数は  $R$  のより大きい領域にピークを持つ。水素分子は  $R \rightarrow 0$  で完全に等方的なヘリウム原子となるため、 $R$  のより小さい領域に核波動関数が局在化する  $\text{D}_2$  の異方性比がより小さくなると考えられる。このことは、文献 [35] で予測され、文献 [36] で観測された分子トンネルイオン化の同位体効果を説明する。核質量  $M$  の違いがトンネルイオン化の異方性に与える影響については、第 4.2 節でより詳しく議論する。

## 第 4 章 結果と考察

この章では、*ab initio* 計算との比較により本理論の有効性を示し、実験結果との比較を行う。比較の目的は、第 2 章で議論した各効果が、どの様にイオン化レートに影響を与えるかを調べることである。

### 4.1 *ab initio* 計算との比較

核固定の  $\text{H}_2$  のイオン化レートに対する初期の *ab initio* 計算は、電場と分子軸が平行な場合において、文献 [22, 59, 60] で行われた。最近では、平行・垂直の両方の場合に、電場強度と核間距離を変えてより広い範囲で計算が行われた [23]。本論文では、これらの結果を用いて、第 2 章の固定された  $\mathbf{R}$  に対する理論を評価する。

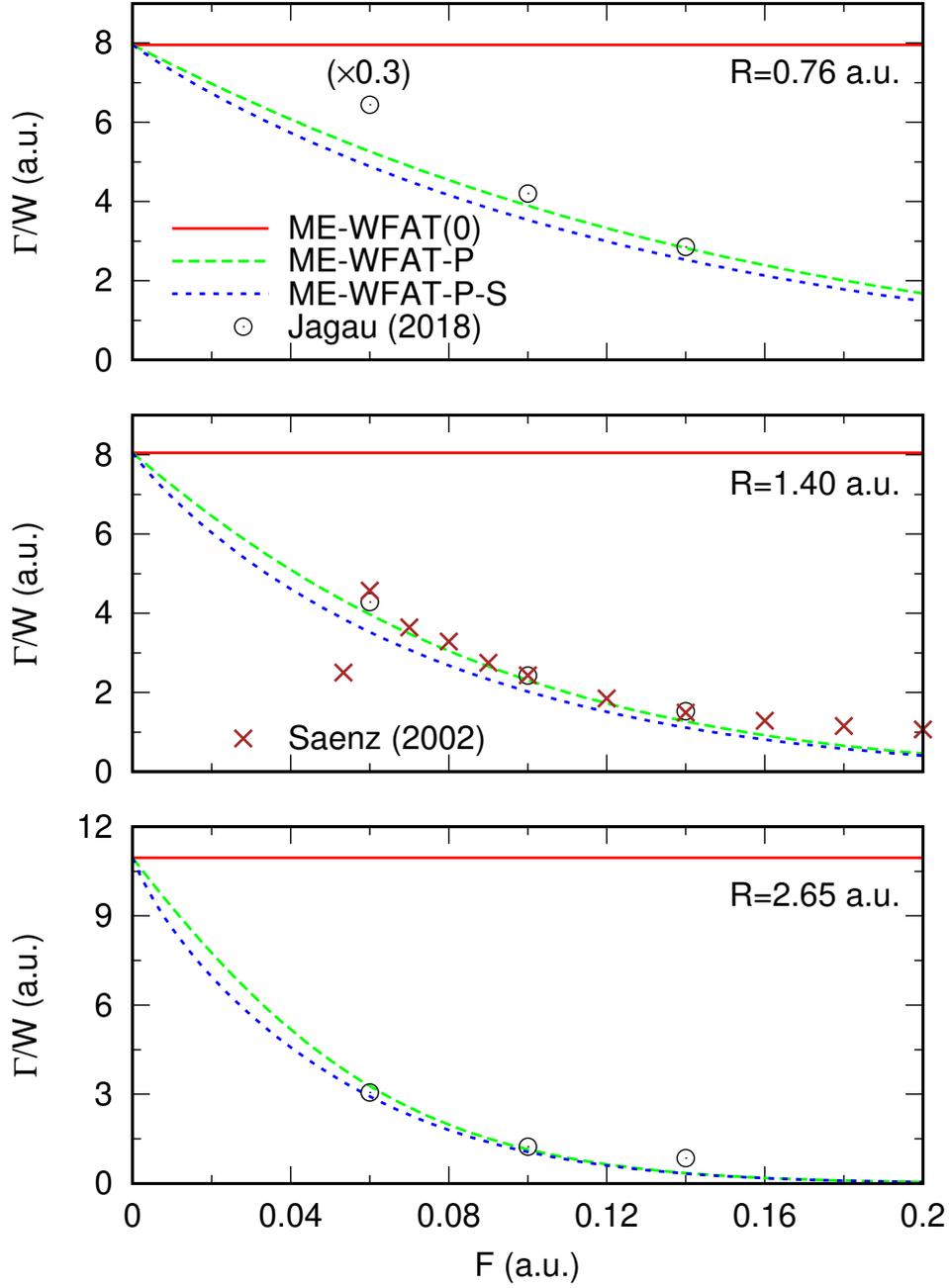


図 4.1  $\beta = 0^\circ$  の核固定の  $\text{H}_2$  のイオン化レートの電場強度  $F$  依存性を、3つの核間距離  $R$  に対して示す。赤の実線、緑の破線と青の短い破線は、それぞれ式 (2.8)、(2.19) と (2.22) から計算されるイオン化レート  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ ,  $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ ,  $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{PS}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  である。黒の丸と茶色のクロスは、それぞれ先行研究 [22] と [23] の *ab initio* 計算の結果である。一番上の図で、 $F = 0.06$  での文献 [23] のイオン化レートは、図のスケールに収めるために 0.3 倍している。すべてのイオン化レートは、式 (2.11) と (2.12) で定義される同じ電場因子  $W(F, \nu_{1s\sigma}(R))$  で割っている。

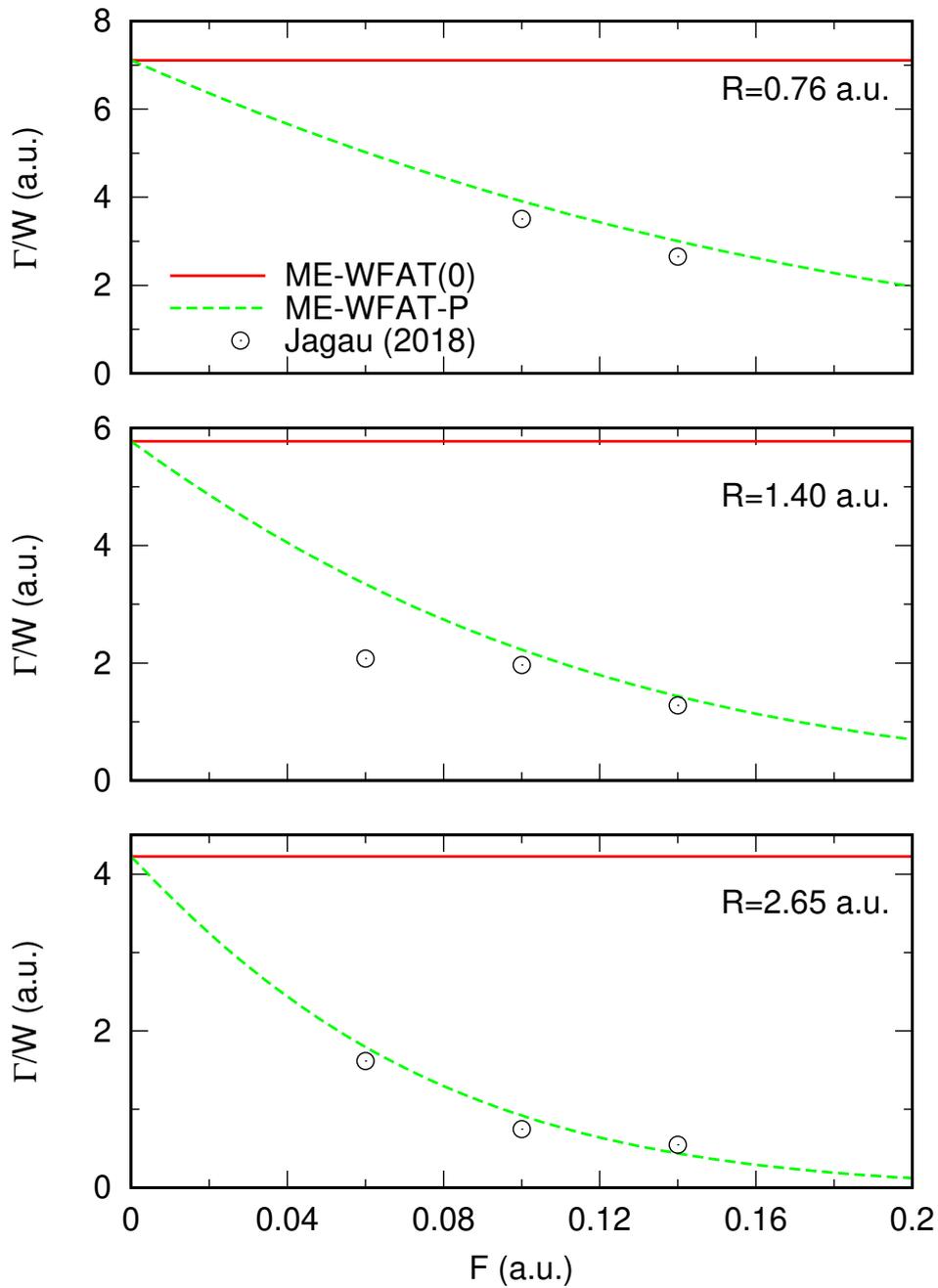


図 4.2 図 4.1 と同様だが、 $\beta = 90^\circ$  の場合である。赤の実線と緑の破線はそれぞれ  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  と  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  を示す。黒の丸は、*ab initio* 計算の結果である。

図 4.1 と 4.2 は、それぞれ電場と分子軸が平行・垂直な場合のイオン化レートの結果である。3 つの異なる核間距離について、イオン化レートの電場強度への依存性を示した。曲線は本研究の理論計算、点は先行研究の *ab initio* 計算 [23] の結果である。さらに、図 4.1 では *ab initio* 計算 [22]

の結果をあわせて示している。図 4.2 では、ME-WFAT-P-S の結果は示していない。なぜなら、垂直な場合はスペクテータの効果を取り入れていないためである。異なる結果を線形スケールで比較するため、図に示したすべてのイオン化レートは、式 (2.11) と (2.12) で定義される同じ電場因子  $W(F, \kappa_{1s\sigma}(R))$  で割っている。それぞれの近似について議論する。

ME-WFAT(0) では、図 4.1 および 4.2 に示す値は  $F$  に依存せず、対応する  $\mathbf{R}$  に対して構造因子の自乗  $G_{1s\sigma}^2(\mathbf{R})$  で与えられる。多電子系の弱電場漸近理論 [13] によると、これは  $F \rightarrow 0$  におけるイオン化レートの極限值である。一方 *ab initio* 計算では、シーガート状態の複素エネルギー固有値 (1.1) を直接計算するが、十分に弱い電場に対しては、実部の  $\varepsilon$  が 1 のオーダーであるのに対して虚部の  $\Gamma$  が  $10^{-13}$  のオーダーを下回るため、倍精度での計算が不可能になる。このため、文献 [22, 23] での計算はより弱い電場に対して行われていない。また、弱い電場に対する計算は精度が低く、それゆえ図 4.1 の  $R = 0.76$  における文献 [23] の  $F = 0.06$  でのイオン化レートは、図のスケールに収めるために 0.3 倍している。 $R = 1.40$  では、強い電場強度に対しては文献 [22] と [23] の 2 つの結果が互いに殆ど一致しているが、 $F = 0.06$  のときに違いが見える。また、文献 [22] の最も弱い電場に対する結果は、これより強い電場に対する結果を外挿して期待される値より明らかに小さい。これらは、弱電場における *ab initio* 計算が正確でないことを示している。いずれにしても、*ab initio* 計算の結果を視覚的に  $F = 0$  まで外挿すると、ME-WFAT(0) で予測される  $G_{1s\sigma}^2(R)$  の値と一致する。このことは、*ab initio* 計算の点が少ない図 4.2 では十分に明らかではないが、図 4.1 の  $R = 1.40$  の場合では、 $F$  依存性が詳細に示されているため明確である。これは、他の系 [12, 14, 16] にも見られる通り、弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  で *ab initio* 計算が弱電場漸近理論の結果に収束する典型的な振る舞いである。ただし、 $\text{H}_2$  に対してこの収束を厳密に確かめるためには、より弱電場における精密な多倍長精度での *ab initio* 計算が必要である。弱電場漸近理論の適用条件 (2.13) の  $F_c(R)$  は、 $R = 0.76, 1.40, 2.65$  に対し、それぞれ 0.34, 0.21, 0.12 である。ゆえに、与えられた  $F$  に対し、 $R$  の小さい領域では条件  $F \ll F_c(R)$  がよく満たされている。実際に、図 4.1 と 4.2 における *ab initio* 計算の結果は、 $R = 2.65$  より  $R = 0.76$  の方が ME-WFAT(0) の結果に近い。

ME-WFAT-P に含まれるシュタルク・シフトと分極の効果により、図 4.1 と 4.2 の対応する結果は  $F$  に依存する。結果は大幅に向上し、*ab initio* 計算の結果とよく一致している。ME-WFAT(0) と ME-WFAT-P のイオン化レートの差は、 $n = 1s\sigma$  での式 (2.8) と、 $\alpha = 1s\sigma$  での式 (2.19) とを比較することで理解される。式 (2.19) の 2 つの因子は、いずれも式 (2.8) と異なる。電場因子は、エネルギーのシュタルク・シフトによるイオン化ポテンシャルの変化によって変わる。図 3.2 の通り、水素分子と水素分子イオンとの基底状態のエネルギーのシュタルク・シフトはどちらも負であり、式 (2.21) で一部打ち消しあう。図に示したすべての  $F$  と  $R$  に対し、 $I_{1s\sigma}(\mathbf{R}, F) > I_{1s\sigma}(R)$  である。すなわち、シュタルク・シフトによりイオン化ポテンシャルは増加する。結果として、式 (2.11) の指数関数の因子により電場因子は式 (2.8) より式 (2.19) の方が小さい。一方、構造因子もまた式 (2.8) より式 (2.19) の方が小さい。これは、図 3.8 に示したシュタルク混合状態のダイソン軌道の変形による。結局、式 (2.19) の 2 つの因子はともに減少し、イオン化レートが減少するこ

とが説明される。この効果を数値化することは有益である。例として、 $\beta = 0^\circ$  かつ  $R = 1.4$  (図 4.1) で、 $F = 0.1$  の場合について考える。このとき、構造因子と電場因子はともに式 (2.8) より式 (2.19) の方が小さく、それぞれ 0.50 倍と 0.57 倍である。このことは、分極とエネルギーのシュタルク・シフトの効果が、どちらも *ab initio* 計算の結果を定量的に再現するために重要な役割を果たしていることを示す。これは、本理論から帰結される 1 つの物理的な洞察である。

ME-WFAT-P-S でスペクテータの効果を取り入れた結果は、図 4.1 の通りイオン化レートにわずかな変化を与えるのみであった。ここで、ME-WFAT-P と ME-WFAT-P-S とのイオン化レートの差は、式 (2.22) のスペクテータ因子により説明される。任意の固定された  $R$  に対して、この因子は  $F \rightarrow 0$  で 1 になる。また、図に示したすべての  $R$  と  $F$  に対して、1 に近い値をとる。ただし、後に 4.2 節で見るとおり、イオン化レートの差は小さくても ( $\sim 10\%$ )、異方性比の結果には大きく影響する。

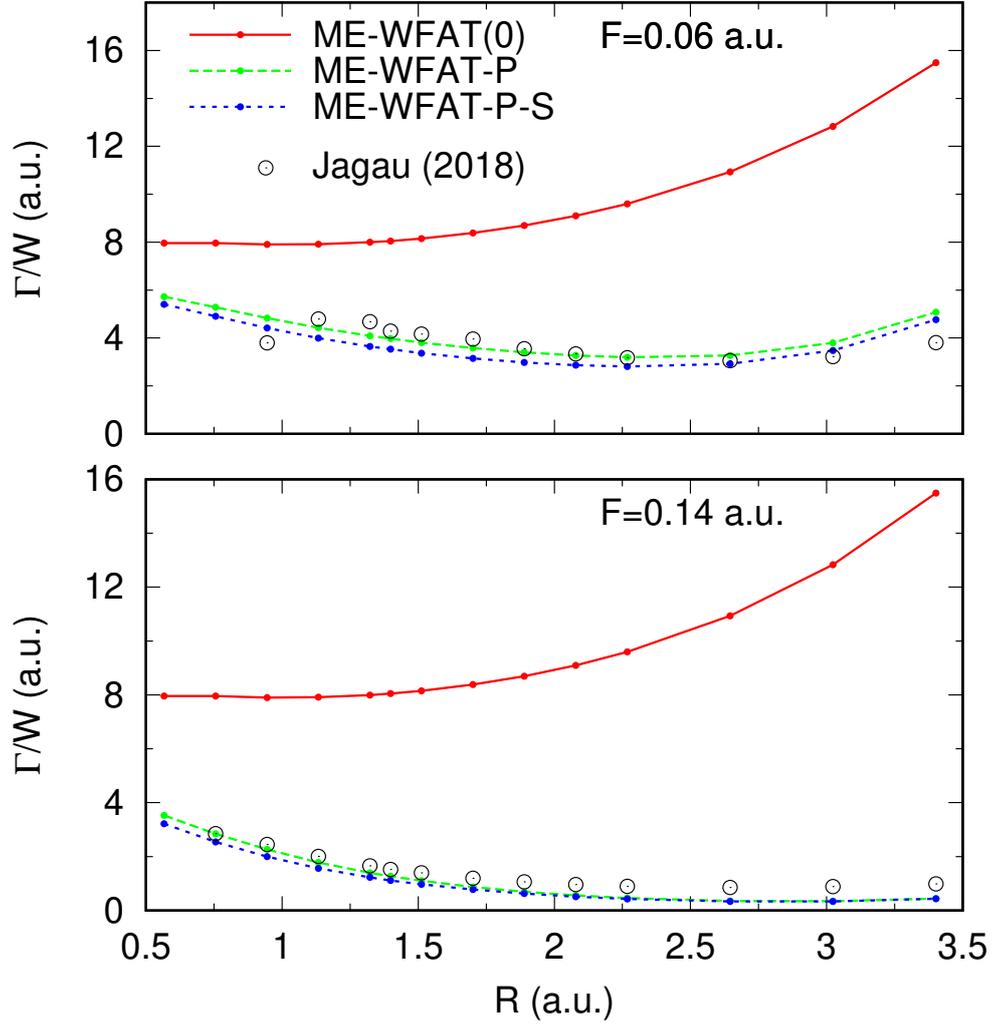


図 4.3 図 4.1 と同様だが、 $\beta = 0^\circ$  でのイオン化レートを核間距離  $R$  の関数として示している。上下の図は、それぞれ 2 つの電場強度  $F = 0.06, 0.14$  での結果である。赤の実線、緑の破線と青の短い破線は、それぞれ式 (2.8)、(2.19) と (2.22) から計算されるイオン化レート  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ ,  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$ ,  $\Gamma_{1s\sigma}^{PS}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  である。黒の丸は、先行研究 [23] の *ab initio* 計算の結果である。すべてのイオン化レートは、式 (2.11) と (2.12) で定義される同じ電場因子  $W(F, \kappa_{1s\sigma}(R))$  で割っている。

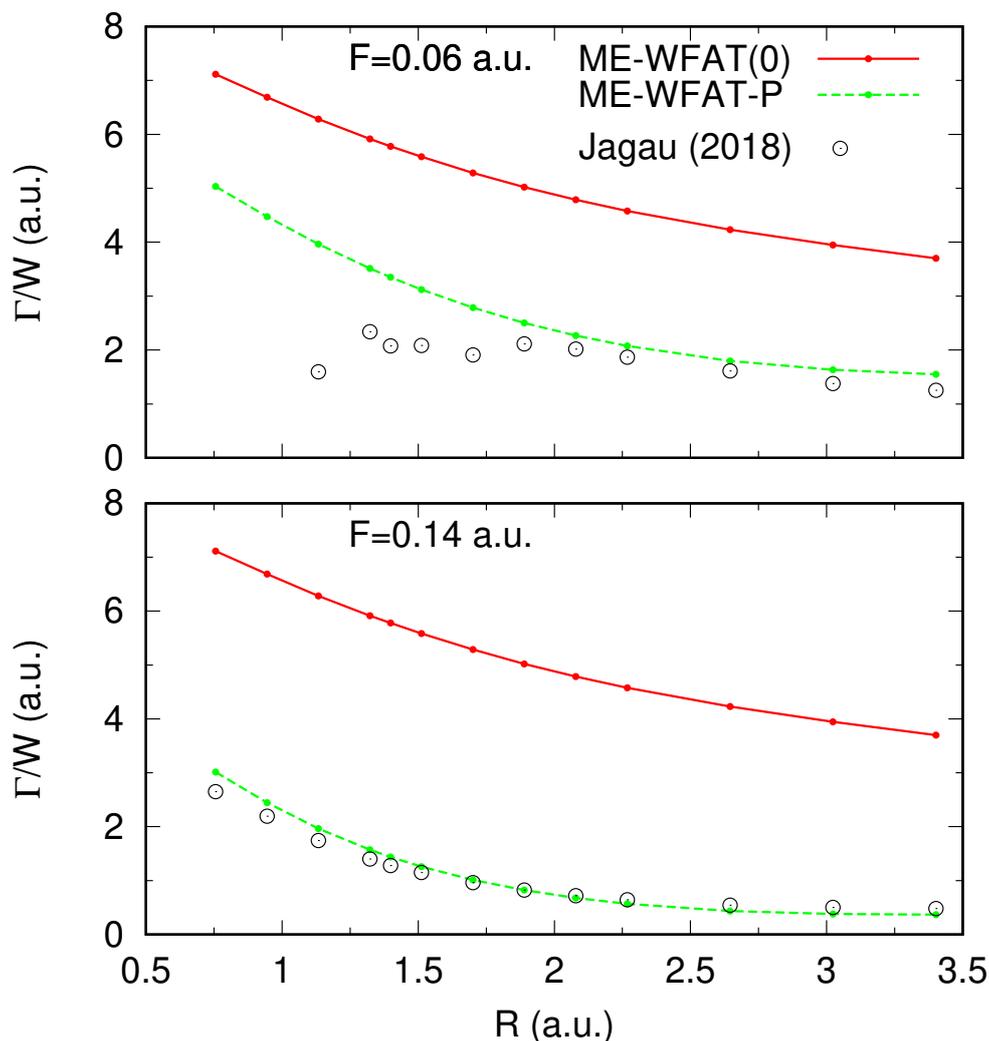


図 4.4 図 4.3 と同様だが、 $\beta = 90^\circ$  の場合である。赤の実線と緑の破線はそれぞれ  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  と  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}_{\parallel}, F)$  を示す。黒の丸は、先行研究 [23] の *ab initio* 計算の結果である。

図 4.3 と 4.4 は、同様の比較である。ただし、ここでは2つの電場強度  $F = 0.06, 0.14$  に対して、核間距離  $R$  の関数としてイオン化レートをプロットしている。イオン化レートは、すべて同じ電場因子  $W(F, \kappa_{1s\sigma}(R))$  で割っている。 $F = 0.06$  のとき、区間  $1 < R < 2$  の *ab initio* 計算の不規則な結果は、先に述べた通り倍精度での *ab initio* 計算の精度の限界を表している。 $R \rightarrow 0$  に対しては、系は等方的になり、電場と分子軸が平行・垂直なときのイオン化レートは互いに一致する。すべての計算結果は、 $R \neq 0$  のとき平行な方がイオン化しやすいことを表している。このイオン化レートの異方性については、次の節で議論する。図 4.1 と 4.2 に見られる結果と同様に、ME-WFAT-P のイオン化レートは、ME-WFAT(0) に比べて *ab initio* 計算の結果により近

い。また、図 4.1 と同様に、図 4.3 の ME-WFAT-P-S の結果は ME-WFAT-P の結果とわずかに異なるのみである。図 4.3 の  $F = 0.06$  における *ab initio* 計算の結果は、 $R > 2.5$  で増加している。この傾向は、本理論の結果に反映されている。理論の適用範囲を与える電場  $F_c(R)$  は、区間  $0.5 < R < 3.5$  で  $0.44$  から  $0.11$  まで単調に減少する。ゆえに、図 4.3 と 4.4 の  $R$  の範囲では、 $F = 0.06$  は  $F_c(R)$  より小さい。よって理論の適用条件 (2.13) は、 $R$  が小さいほどよく満たされる。実際に、 $R$  が小さいほど ME-WFAT(0) の結果が *ab initio* 計算の結果に近づく。一方、区間  $R > 2.2$  では、 $F = 0.14$  は  $F_c(R)$  より大きくなる。この場合、弱電場漸近理論は適用されないが、図にはすべての計算結果を示している。

本計算では、理論の基礎となる ME-WFAT(0) にエネルギーのシュタルク・シフトと分極の効果を取り入れることで、核固定の  $\text{H}_2$  のイオン化レートの結果が向上し、*ab initio* の結果とよく一致することが示された。この結果は、本理論で取り入れる効果の物理的な描像を裏付けるものである。一方、スペクテータの効果はイオン化レートの絶対的な値には殆ど影響を与えない。本理論と *ab initio* 計算との結果の残りの差は、本理論で含めていない、 $\text{H}_2$  の分子軌道の変形や、 $\text{H}_2^+$  のより高い励起状態の分極の効果、および  $F$  によるイオン化レートの漸近展開 (1.2) のより高次の項の寄与に起因する。ここで、弱電場の極限  $F \rightarrow 0$  では、これらの結果の差異の原因がすべて消え、ME-WFAT(0) が厳密になることを強調しておく。

最後に、2.3 節の終わりの議論に戻る。 $\beta = 90^\circ$ ,  $R = 4\text{\AA} (\approx 7.6 \text{ a.u.})$  における  $\text{H}_2$  のイオン化レートは、 $F = 0.06$  で  $\Gamma_\perp(\text{H}_2) = 1.026 \times 10^{-3}$  である [23]。一方、同じ電場強度での水素原子のイオン化レートは  $\Gamma(\text{H}) = 0.5151 \times 10^{-3}$  である [12]。すなわち  $2\Gamma(\text{H}) = 1.030 \times 10^{-3}$  であり、これは  $\Gamma_\perp(\text{H}_2)$  に非常に近い。このことは、電場と分子軸とが垂直な場合、水素分子のイオン化は十分に大きい  $R$  では 2 つの独立な水素原子のイオン化と等価になることを意味する。このような独立した原子のモデルが適用できることは、垂直な場合はスペクテータの電荷がゼロであり、スペクテータの効果を見捨てることができることを示している。 $\beta = 0^\circ$  では、同じ  $R$  と  $F$  に対する  $\text{H}_2$  のイオン化レートは  $\Gamma_\parallel(\text{H}_2) = 98.86 \times 10^{-3}$  であり [23]、 $\Gamma_\perp(\text{H}_2)$  の 96 倍である。ゆえに、平行な場合には独立な原子のモデルは完全に破綻する。この原因は、大きいエネルギーのシュタルク・シフトと水素分子イオンの分極の効果である。

## 4.2 実験との比較

円偏光のレーザーパルスによる断熱領域での分子の強電場イオン化の実験は、一様静場によるイオン化のレートに対する知見を与える [3]。通常、イオン化レートの絶対的な値は測定されないが、レーザー強度や分子配向への依存性を特徴づける相対的な値の測定は多く行われている [36–38, 61–63]。特に、文献 [37] において、電場と分子軸とが平行・垂直な  $\text{H}_2$  に対する光電子収量の比 (異方性比) が測定された。そしてそのすぐ後に、文献 [38] において、同位体である  $\text{D}_2$  について同様の異方性比が測定された。本研究では、これらの実験値を定量的に再現し、分子トンネルイオン化の異方性の描像を明らかにする。

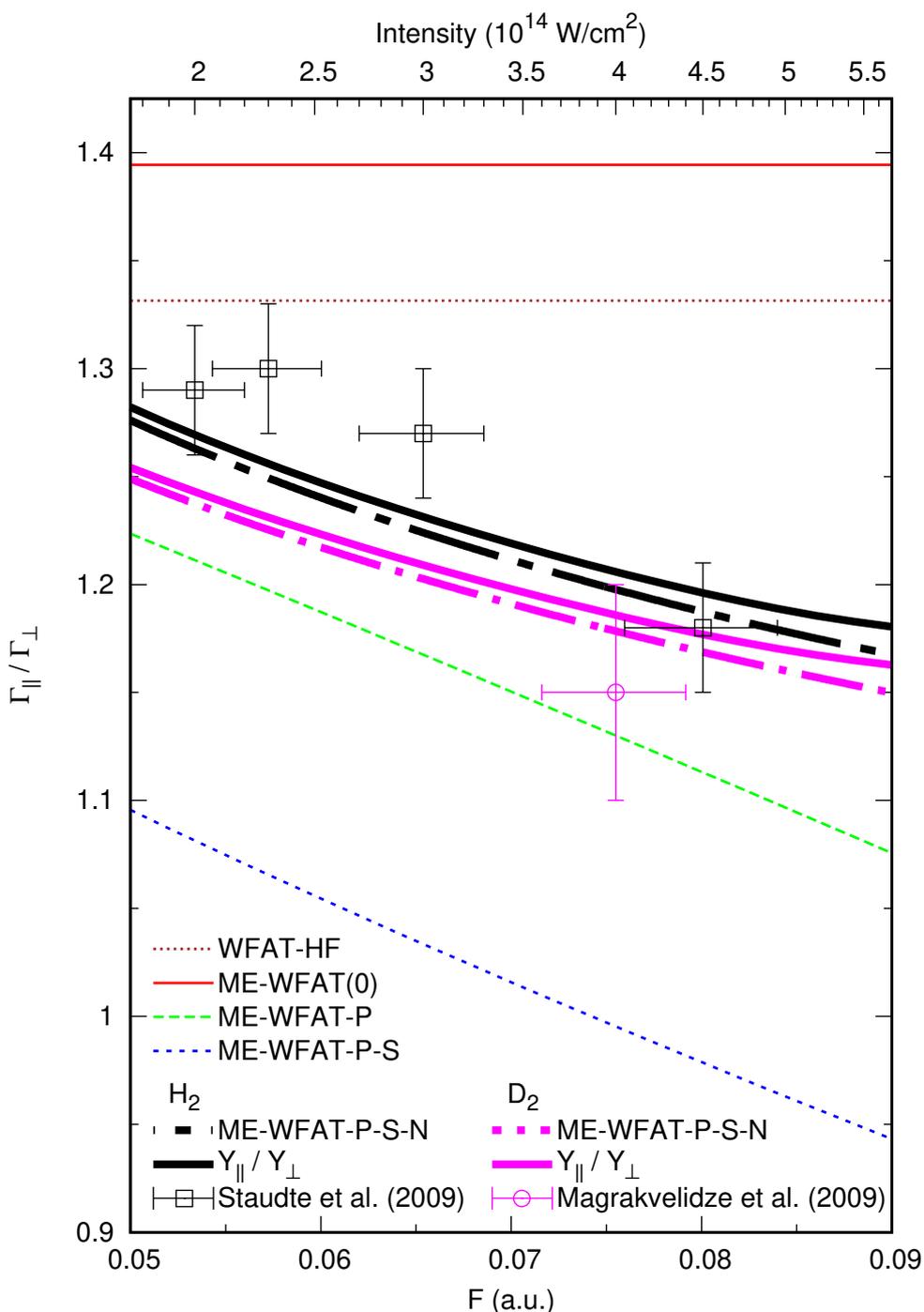


図 4.5 電場と分子軸とが平行 ( $\beta = 0^\circ$ )・垂直 ( $\beta = 90^\circ$ ) な場合のイオン化レートの比 (異方性比) の電場  $F$  依存性である。WFAT-HF、ME-WFAT(0)、ME-WFAT-P と ME-WFAT-P-S の結果は、平衡核間距離  $R_0 = 1.4011$  に対して得られたものである。ME-WFAT-P-S-N の結果は、黒とマゼンタの太い一点破線で示され、それぞれ  $H_2$  と  $D_2$  に対して核運動の効果を取り入れている。それぞれに対応するイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  を太い実線で示している。これらの2つの結果は、それぞれ文献 [37] と [38] で用いられたレーザーパルスの形を仮定し、式 (4.6) から計算される。エラーバーとともに示されている点は、 $H_2$  と  $D_2$  に対する実験結果 [37,38] である。上の横軸は、振幅  $F$  の円偏光レーザーの強度  $I = cF^2/4\pi$  である。

本理論の計算結果と実験結果 [37, 38] を図 4.5 に示した。異方性比を電場強度  $F$  の関数として示している。ここで、与えられた  $F$  におけるイオン化レートと、振幅  $F$  の特定のレーザーパルスによるイオン化の全確率に相当するイオン化収量とは、互いに区別されなければならない。まず、イオン化レートの異方性比から議論する。ただし、実験と比較するため、最後にはイオン化収量の比を考える必要がある。2つの異方性比の間の差は、後に説明する通り、電場の時間変化と depletion の影響による。

図 4.5 に示した結果は、太い実線で示したイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  を除いて、イオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  である。WFAT-HF、ME-WFAT(0)、ME-WFAT-P と ME-WFAT-P-S の結果は、すべて平衡核間距離  $R_0$  で固定された  $R$  に対し計算された結果である。また ME-WFAT-P-S-N の結果は核運動の効果を取り入れており、そのため  $H_2$  と  $D_2$  で結果が異なる。以下では、これらの結果を分けて議論する。まず、本理論の基礎となる ME-WFAT(0) からはじめ、各効果を順次取り入れる。

ME-WFAT(0) での異方性比の結果は、平衡核間距離  $R = R_0$  では  $\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\parallel}, F)/\Gamma_{1s\sigma}^{(0)}(\mathbf{R}_{\perp}, F) = G_{1s\sigma}^2(\mathbf{R}_{\parallel})/G_{1s\sigma}^2(\mathbf{R}_{\perp})$  として計算される。電場因子 (2.11) が打ち消され、異方性比は無電場の  $n = 1s\sigma$  のダイソン軌道に対する構造因子によって決まる。これは、表 3.1 の値から計算される通り、1.39 で一定となる。一方、文献 [41] の構造因子から計算される異方性比は 1.37 である。2つの結果の間のわずかな差は、本計算の構造因子の精度 1% と矛盾しない。これは、 $R = R_0$  での異方性比の、 $F \rightarrow 0$  の極限における厳密な値である。この近似は異方性比を過大評価し、 $F$  への依存性を再現しない。ME-WFAT(0) は、第 2 章において本理論の基礎として導入したが、この近似には、式 (2.12) における水素分子の基底状態の厳密な 2 電子エネルギーと、式 (2.8) における厳密な構造因子として、多電子の効果がすでに含まれている。多電子の効果は、ME-WFAT(0) の結果と有効一電子近似のハートリー・フォック法に基づく WFAT-HF の結果とを比較することで評価できる。この比較は前の節で行っていないが、これはイオン化レートの絶対的な値がイオン化ポテンシャルに非常に敏感であり、ME-WFAT(0) と WFAT-HF との差が大きくなるためである。しかし、図 4.5 に示した異方性比ではイオン化ポテンシャルに最も敏感な電場因子が打ち消されるため、結果を線形スケールで比較することができる。WFAT-HF の異方性比の結果は 1.33 であり [25, 26]、図 4.5 に示されている。興味深いことに、WFAT-HF から ME-WFAT(0) へのステップでは、多電子の効果を含めることで実験の結果から遠ざかっている。

ME-WFAT-P の結果は、 $R = R_0$  で計算される  $\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}_{\parallel}, F)/\Gamma_{1s\sigma}^P(\mathbf{R}_{\perp}, F)$  により与えられる。この近似では、異方性比は大幅に減少し、実験の結果をわずかに下回る。分極の効果を考慮すると、シュタルク混合状態  $\alpha = 1s\sigma$  のダイソン軌道 (2.18) は電場により変形するため、構造因子が  $F$  に依存するようになる。さらに、電場によるエネルギーのシュタルク・シフトが分子配向  $\beta$  に依存することから、電場因子も比をとることで打ち消されなくなる。よって、この近似の結果は  $F$  に強く依存する。ME-WFAT-P の異方性の結果は  $F$  の増加とともに単調に減少し、実験結果の減少の割合を再現している。結局、エネルギーのシュタルク・シフトと分極の効果を取り入れることで、異方性比の値と、 $F$  への依存性が実験の結果に近づいた。

ME-WFAT-P-S の結果は、 $R = R_0$  で計算される  $\Gamma_{1s\sigma}^{\text{PS}}(\mathbf{R}_{\parallel}, F) / \Gamma_{1s\sigma}^{\text{P}}(\mathbf{R}_{\perp}, F)$  により与えられる。ME-WFAT-P との差は、式 (2.19) のスペクテータ因子である。注目すべきことに、ME-WFAT-P から ME-WFAT-P-S へのステップでは、図 4.1 と 4.3 ではイオン化レートのわずかな変化をもたらすのみであるスペクテータの効果が、イオン化レートの異方性比には非常に大きい影響を与えている。これは、スペクテータの効果が、電場と分子軸とが平行なときのみ現れるためである。この近似では、異方性比は 10% ほど減少するが、これは図 4.1 と 4.3 のイオン化レートの減少と合致する。この効果は異方性比を実験結果から遠ざけるが、 $F$  依存性の傾きは殆ど変化せず、実験結果に近いままである。

ここまでは  $R = R_0$  で計算されるイオン化レートを議論した。次に、核運動の効果を取り入れる。ME-WFAT-P-S-N の結果は、式 (2.96) と (2.97) から計算される  $\Gamma_{1s\sigma, \parallel}^{\text{PSN}}(F) / \Gamma_{1s\sigma, \perp}^{\text{PN}}(F)$  により与えられる。この結果は式 (2.95) に現れる核質量  $M$  に依存し、 $\text{H}_2(M = m_p)$  と  $\text{D}_2(M = 2m_p)$  に対する計算結果が示されている ( $m_p$  は陽子の質量とする)。ME-WFAT-P-S から ME-WFAT-P-S-N へのステップでは、異方性比が大きく増加し、 $F$  依存性の傾きがわずかに緩やかになる。結果として、ME-WFAT-P-S-N の結果は実験値に近づき、 $F$  依存性を再現する。この近似は、イオン化レートの異方性比に対する本理論の最終的な結果を与える。この結果より、実験値を十分に再現するためには、本論文の表題にある全ての効果を考慮しなければならないことが分かった。

本理論から得られる物理的な知見の別の例として、イオン化レートの異方性比に対する同位体効果について説明する。本計算は、核運動の効果を含めることで異方性比が増加することを示した。特に、 $\text{H}_2$  の結果は  $\text{D}_2$  の結果に比べ、 $F = 0.05$  では 2.2%、 $F = 0.09$  では 1.5% 大きい。この差は、 $\text{D}_2$  のただ 1 つの実験の点から判断される限りでは、実験結果と合致する。そこで、なぜ核運動の効果を取り入れることで、 $\text{D}_2$  より  $\text{H}_2$  の方が異方性比が大きくなるかについて考える。そのために、 $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の異方性比の差を解析的に評価する。文献 [35] で全イオン化レートに対する同位体効果を扱った方法と同様に、 $M \rightarrow \infty$  として ME-WFAT(0) を用いる。式 (2.95) の基底状態の解を  $R = R_0$  を中心とする調和振動子で近似し、電場因子 (2.11) の指数関数の因子と式 (2.8) の構造因子を  $R = R_0$  のまわりで 1 次の項まで展開する。その結果、

$$\frac{A(\text{H}_2)}{A(\text{D}_2)} = 1 - (c_{\parallel} - c_{\perp}) \frac{4\chi_{1s\sigma}(R_0)I'_{1s\sigma}}{\sqrt{2m_p V''_{\text{mol}}} F} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (4.1)$$

を得る。ただし、 $A = \Gamma_{\parallel} / \Gamma_{\perp}$  は図 4.5 に示されているイオン化レートの異方性比である。ここで、 $c_{\parallel} = c(\beta = 0^\circ)$  と  $c_{\perp} = c(\beta = 90^\circ)$  は構造因子の対数微分

$$c(\beta) = \frac{1}{G_{1s\sigma}(\mathbf{R})} \left. \frac{dG_{1s\sigma}(\mathbf{R})}{dR} \right|_{R=R_0} \quad (4.2)$$

である。 $I'_{1s\sigma}$  はイオン化ポテンシャルの 1 階微分である (式 (2.12) を見よ)。

$$I'_{1s\sigma} = \left. \frac{dI_{1s\sigma}(R)}{dR} \right|_{R=R_0} \quad (4.3)$$

また、 $V''_{\text{mol}}$  は、分子のポテンシャル曲線の2階微分である。

$$V''_{\text{mol}} = \frac{d^2}{dR^2} \left[ \frac{1}{R} + E_0^{(2)}(R) \right]_{R=R_0} \quad (4.4)$$

式(4.1)の右辺第2項は、 $M \rightarrow \infty$  に対し1 (同位体の効果なし) への補正を与える。式(4.1)の計算結果は、 $\text{H}_2$  に対するイオン化レートの異方性比が  $F = 0.05$  では2.1%、 $F = 0.09$  では1.2%、 $\text{D}_2$  の場合よりも大きくなることを示す。これらの結果は、それぞれ ME-WFAT-P-S-N の結果をよく再現する。そこで、式(4.1)を用いて異方性比の差を考察する。まず、イオン化ポテンシャルは  $R$  の増加とともに減少するため、 $I'_{1s\sigma} < 0$  である。また表 3.1 に示すように、 $G_{1s\sigma}(\mathbf{R}_{\parallel})$  が  $R$  の関数として増加する一方、 $G_{1s\sigma}(\mathbf{R}_{\perp})$  は減少する。それゆえ  $c_{\parallel} > c_{\perp}$  となるが、こちらはあまり直観的ではない性質である。この構造因子  $G_{1s\sigma}(\mathbf{R})$  の性質により、式(4.1)の右辺の補正項が正になる。このことにより、左辺の比の値が1より大きくなることが説明される。

ここで、先行研究の理論計算について簡潔に紹介する。それぞれの理論計算は、異方性比の値・ $F$  への依存性・同位体効果をどのように再現しているかによって特徴づけられる。多くの研究において、異方性比は  $R = R_0$  で計算され、 $F$  に依存しない定数として得られている。これらの研究では、計算の方法によって様々な異方性比の値が得られていて、静電場に対する計算では1.17 [39]、1.45 [40]、1.33 [25,26] と1.37 [41]、時間に依存する計算では1.4 [48] と1.68 [49] である。 $F$  に依存しない結果は、本理論の ME-WFAT(0) と比較される。ME-WFAT(0) の結果1.39は、文献 [41] の結果とよく一致する。また、 $R = R_0$  で計算を行ったいくつかの研究では、異方性比の  $F$  への依存性を与えている。文献 [37] で与えられた異方性比は、図 4.5 の電場  $F$  の区間で1.53から1.43まで減少しており、実験値の  $F$  依存性の傾きを正しく再現しているが、値を大きく過大評価している。文献 [44] では、同じ区間で1.25から1.22まで減少しており、実験値よりわずかに下回っている。文献 [46] では、時間に依存する2つの計算が行われ、それぞれ1.7から1.1、2.2から1.8の間で変化している。 $F$  に依存する結果は、本理論の ME-WFAT-P-S と比較するべきである。ME-WFAT-P-S の結果は文献 [44] の結果を下回り、ゆえに実験結果からより離れている。しかし、 $F$  依存性の傾きは実験結果により近い。一方、核運動の効果を取り入れてイオン化レートの異方性比を計算した例はない。本理論の最良の近似 ME-WFAT-P-S-N は、この核運動の効果を含み、実験結果をよく再現している。この近似の  $\text{H}_2$  の実験値との一致の程度は、文献 [44] のイオン化レートの異方性比の結果と同等である。ただし、本理論ではさらに同位体の効果を再現している。

次に、光電子のイオン化収量の異方性比について議論する。照射しているパルスの途中で基底状態の確率が有意に小さいことを depletion といい、その影響によりイオン化収量の異方性比  $Y_{\parallel}/Y_{\perp}$  はイオン化レートの異方性比  $\Gamma_{\parallel}/\Gamma_{\perp}$  と異なる。depletion の影響は、実験の条件に依存する。ここでは、実験 [37,38] で用いられた円偏光パルスについて考える。これらの実験では、真空中に噴射した水素分子のガスに円偏光の高強度レーザーパルスを照射してイオン化を起こさせ、放出された光電子の分子軸に対する放出角の分布を測定する。分子軸の方向は、水素分子がイオン化した後、水素分子イオンの解離により放出される陽子の運動量として測定される。光電子は、レーザー

の偏光面に対して殆ど平行に配向した分子から放出される。その結果から、イオン化収量の、回転電場に対する分子の配向角度  $\beta$  への依存性を求めることができる。電場強度と分子の配向角度の関数として与えられるイオン化レート  $\Gamma(F, \beta)$  に対して、時刻  $t$  で分子がイオン化せずにいる確率（生存確率）は

$$P(t) = \exp \left[ - \int_{-\infty}^t \Gamma(F(t'), \beta(t')) dt' \right] \quad (4.5)$$

で与えられる。ここで、レーザーの角振動数を  $\omega$  として  $\beta(t) = \omega t \pmod{\pi}$  である。また、 $F(t)$  はパルスの電場強度である。

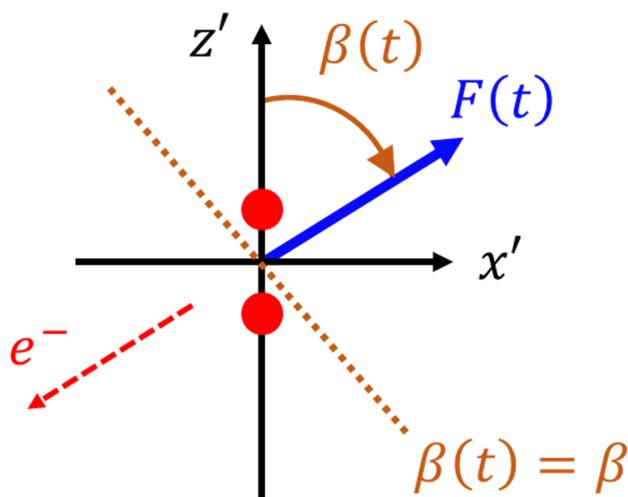


図 4.6 円偏光レーザーパルスによるイオン化収量  $Y^{\text{CP}}(F, \beta)$  の測定の模式図。赤の丸は、分子座標上における水素分子の2つの原子核の位置を表す。青の矢印で示した回転電場  $\mathbf{F}(t)$  により、光電子はその反対方向（赤の矢印）に放出される。茶色の破線で示した  $\beta(t) = \beta$  の方向に放出された光電子の収量の合計が  $Y^{\text{CP}}(F, \beta)$  である。

円偏光（CP）の場合、固定された  $\beta$  に対するイオン化の全収量は、短い時間  $\Delta t$  の間に起きるイオン化の合計として与えられる（図 4.6）。ただし、 $\Delta t$  は、時刻  $t_n = (\beta + n\pi)/\omega$ ,  $n = 0, \pm 1, \dots$  のときの角度  $\beta(t_n) = \beta$  まわりでの検出器の角度に対する分解能から決まる。すなわち、

$$Y^{\text{CP}}(F, \beta) = \Delta t \sum_n \Gamma(F(t_n), \beta) P(t_n) \quad (4.6)$$

となる。ここで、 $F = \max[F(t)]$  はパルスの振幅である。ここでは電場で誘起されるトンネルイオン化以外の全ての過程を無視している。H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> に対する実験 [37, 38] では、それぞれ 800nm と 1035nm のパルスが用いられた。本研究では、これらの実験で用いられたパルスの電場強度をガウシアン型の包絡線  $F(t) = F \exp[-2 \ln 2 (t/\tau)^2]$  と仮定した。ここで、パルスの振幅  $F$  は実験の光強度  $I$  から  $I = cF^2/4\pi$  により決めた。パルスの光強度の半値全幅  $\tau$  は H<sub>2</sub> の実験では 40fs [37]、D<sub>2</sub> の実験では 50fs [38] である。生存確率 (4.5) は、ME-WFAT(0) のイオン化レートを用いて評価した。収量  $Y_{\parallel}^{\text{CP}}(F) = Y^{\text{CP}}(F, \beta = 0^\circ)$  と  $Y_{\perp}^{\text{CP}}(F) = Y^{\text{CP}}(F, \beta = 90^\circ)$  は、それぞれ式 (2.96)

と (2.97) から与えられる ME-WFAT-P-S-N のイオン化レートを用いて、式 (4.6) から計算される。ここで、時間  $\Delta t$  は平行・垂直な場合に等しいため、比を取ると打ち消される。図 4.5 で、 $H_2$  と  $D_2$  に対し、収量の比  $Y_{\parallel}^{CP}(F)/Y_{\perp}^{CP}(F)$  が太い実線で示されている。これらの異方性比は、計算した  $F$  の全範囲で、対応するイオン化レートの異方性比に非常に近いことが分かった。このことは、次のように説明される。電場強度  $F(t)$  が時間に依らない純粋な単色のパルスである場合は、式 (4.6) のイオン化レート  $\Gamma(F(t_n), \beta)$  は  $n$  に依らない。そのため、収量の異方性比はイオン化レートの異方性比に一致し、depletion の影響はない。これは、円偏光のパルスを用いる実験の特筆すべき性質である。文献 [37, 38] で用いられているパルスは十分に長いが有限であり、イオン化レートと収量との異方性比は互いに一致しない。しかし、この差は depletion の影響が顕著となる強電場においても小さい。それゆえ、イオン化レートの異方性比に対する各効果の重要性に関する結論は、収量の異方性比にも当てはまる。

ここで、イオン化収量の  $\beta$  依存性は直線偏向パルスを用いても測定できることに言及しておく。直線偏光パルスを用いた測定はポンプ・プローブ分光実験 [64] で行われており、この実験ではポンプ光とプローブ光はそれぞれ分子の配向とイオン化に用いられた。この実験で実現した分子配向の分布はまだ広いものであったが、これをさらに狭くすることは可能である。

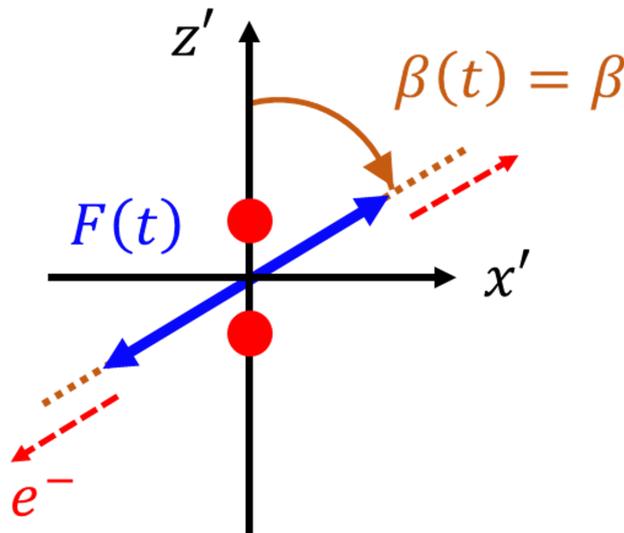


図 4.7 直線偏光レーザーパルスによるイオン化収量  $Y^{LP}(F, \beta)$  の測定の模式図。赤の丸は、分子座標上における水素分子の 2 つの原子核の位置を表す。青の両矢印で示した振動する電場  $\mathbf{F}(t)$  により、光電子はその反対方向 (赤の矢印) に放出される。円偏光レーザーパルスの電場と異なり、電場の方向は常に  $\beta(t) = \beta$  である。茶色の破線で示した  $\beta(t) = \beta$  の方向に放出された光電子の収量の合計が  $Y^{LP}(F, \beta)$  である。

ここでは分子が鋭く配向していると仮定する。このとき、式 (4.6) と同様の記法を用いて、直線偏光 (LP) における固定された  $\beta$  に対する全イオン化収量は

$$Y^{LP}(F, \beta) = 1 - \exp \left[ - \int \Gamma(F(t), \beta) dt \right] \quad (4.7)$$

となる(図4.7)。この式は、円偏光の場合の式(4.6)と異なる。特に、 $F(t) = F \cos(\omega t)$ の単色光では、depletionの影響が小さい場合でもイオン化レートと収量の異方性比は互いに一致しない。これは、振動する因子 $\cos(\omega t)$ によって実効的な電場強度が小さくなるためである。本研究では、収量 $Y_{\parallel}^{\text{LP}}(F) = Y^{\text{LP}}(F, \beta = 0^\circ)$ と $Y_{\perp}^{\text{LP}}(F) = Y^{\text{LP}}(F, \beta = 90^\circ)$ とを計算し、式(4.7)から $\text{H}_2$ と $\text{D}_2$ に対して異方性比を求めた。その結果は、円偏光の場合よりも直線偏光の場合の方がdepletionの影響が大きくなった。 $F$ が大きくなるにつれ、配向に依らず式(4.7)の指数関数の項が小さくなり、そのため収量の異方性比は1に近づく。結果として、強電場での収量の異方性比はイオン化レートの異方性比と振る舞いが異なる。この結果は実験[37,38]とは比較されないため、ここではこれ以上の議論は行わない。

実験[37,38]で観測されたイオン化収量の異方性比について、いくつかの研究で時間に依存する計算がなされた。文献[38,44]での計算は、固定された核間距離 $R = R_0$ に対して行われた。そのため、同位体の効果が考慮されていない。さらに、これらの計算は直線偏光を想定しているため、強電場において大きいdepletionの効果を受ける。文献[38]では、 $0.05 < F < 0.085$ の範囲で異方性比が計算された。その結果は、波長800nmでは1.28-1.12の間で変化し、波長1850nmでは1.2から1.12まで減少した。これらの結果は、円偏光に対する本研究の結果より小さい。文献[44]では、時間に依存しないイオン化レートに対して式(4.7)を用いて異方性比が計算された。その結果は、波長800nmでは1.27から1.13まで減少し、波長1850nmでは1.25から1.13まで減少した。これらの計算において、強電場での異方性比の急激な減少はdepletionの効果により説明される。また文献[42,45]では、核運動の効果を取り入れて、直線偏光パルスに対し時間に依存する計算がなされた。文献[42]では、波長400nmに対して収量の異方性比が計算され、その結果は0.5-1.8の間で変化した。これらの結果は断熱領域になく、実験[37,38]の結果から離れている。しかし、この計算は、同位体の効果によって $\text{H}_2$ より $\text{D}_2$ の異方性比が小さくなることを初めて再現した。以上のように、異方性比の値・ $F$ への依存性・同位体効果をすべて考慮すると、式(4.6)で表される円偏光パルスのdepletionの効果をもっと正しく扱った本理論が、従来の計算と比べて最もよい結果を与えると結論づけられる。

---

## 第5章 結論

本研究では、弱電場漸近理論 [13] の枠組みにおいて、多電子、分極、スペクテータ、核運動の4つの効果を順次取り入れて水素分子のイオン化レートを計算した。はじめに、本理論の有効性を調べるため、多電子、分極、スペクテータの効果を取り入れてイオン化レートを計算し、その結果を核固定の  $\text{H}_2$  の *ab initio* 計算 [22,23] の結果と比較した。そして、分極の効果を取り入れた結果が *ab initio* 計算の結果と定量的によく一致することを示した。そこで、さらにボルン・オッペンハイマー近似を適用して核運動の効果を取り入れてイオン化レートの異方性比を計算し、 $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  のイオン化収量の異方性比の実験 [37,38] の結果と比較した。その結果、多電子、分極、スペクテータ、核運動の4つの効果をすべて取り入れた結果が実験結果と定量的によく一致を得た。また、このイオン化レートをを用いてイオン化収量の異方性比の計算を行い、円偏光のレーザーを用いる場合にはイオン化レートの異方性比と収量の異方性比との差が十分に小さくなることを確かめ、2つの異方性比を直接比べることの正当性を示した。以上から、実験結果を再現するためには4つの効果をすべて取り入れなければならないことを明らかにした。本理論と *ab initio* 計算との残りの差は、ここでは含めていない、電場による  $\text{H}_2$  の分子軌道の変形と、 $\text{H}_2^+$  の基底状態  $1s\sigma$  のよりエネルギーの高い励起状態との結合に起因する。また、本理論と実験との差は、さらに断熱近似 [3] において無視される、トンネルイオン化の過程における電場の時間変化に起因する。本研究では核運動の効果を含めて  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の異方性比の計算を行い、実験 [37,38] に見られる同位体効果を初めて定量的に再現した。この効果は、構造因子の性質をもって定性的に説明された。

本論文では、異方性比を計算するために  $\beta = 0^\circ, 90^\circ$  の場合のスペクテータの理論の定式化を行った。そこで、今後は任意の  $\beta$  に対して本理論を拡張し、より複雑な分子についてイオン化レートの角度依存性の計算を行う。

## 謝辞

本研究を進め、学位論文をまとめるにあたり、多くの方々のご支援とご指導を賜りました。

指導教員の森下亨教授には、卒業研究生として筆者をお受け入れくださってから、研究の進め方や論文の読み方、論文等の文書の作成や研究発表に際して注意すべきことなど、研究をする上で必要なあらゆることをご教授いただきました。また、普段の研究に加えて、課程修了後の進路などを気にかけてくださり、深く感謝しております。

モスクワ物理工科大学の Oleg I. Tolstikhin 教授には、筆者が卒業研究生であった頃から、研究を進める際に多くのご助言をいただきました。また、関連論文を作成する際には、論文作成の手順や図の描き方等について非常に丁寧なご指導を賜りました。この場をお借りして深謝の意を申し上げます。

学位論文の審査委員をお引き受けくださった大淵泰司先生、菱川明栄先生、尾関之康先生、斎藤弘樹先生に深謝いたします。ご多忙の折にも関わらず学位論文を丁寧にお読みいただき、内容について貴重なご意見をくださりまして誠にありがとうございます。

研究室の皆様には大変お世話になりました。大古田駿氏は、筆者が研究室に配属されたばかりで本格的な数値計算の経験がなかった頃から、分からないことがある度に丁寧にご説明くださいました。Tor Kjellsson Lindblom 氏は、水素分子の波動関数を計算するプログラムを実装する際に必要な、多倍長精度計算のライブラリについて親切に教えてくださいました。Jens Svensmark 氏は、研究や課程修了後の進路について屢々ご助言をくださいました。この場をお借りして皆様に深謝の意を申し上げます。

最後に、筆者が博士後期課程に進むことを快く承諾してくださった両親に深謝の意を表して謝辞といたします。

## 参考文献

- [1] P. B. Corkum, Plasma perspective on strong field multiphoton ionization, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993)
- [2] F. Krausz and M. Ivanov, Attosecond physics, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009)
- [3] O. I. Tolstikhin and T. Morishita, Adiabatic theory of ionization by intense laser pulses: Finite-range potentials, *Phys. Rev. A* **86**, 043417 (2012).
- [4] J. R. Oppenheimer, Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects, *Phys. Rev.* **31**, 66 (1928).
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory)* (Pergamon, Oxford, 1977); 1958 年に出版された英語版の初版において、はじめて水素原子の基底状態について式 (1.2) の正しい主要項が与えられた。
- [6] B. M. Smirnov and M. I. Chibisov, *Sov. Phys. JETP* **22**, 585 (1966), [*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 49, 841 (1965)]
- [7] S. Yu. Slavyanov, *Probl. Mat. Fiz.* No. **4**, 125 (1970) [English translation: *Topics in Mathematical Physics (Consultants Bureau, New York, London, 1971)*, Vol. 4]
- [8] T. Yamabe, A. Tachibana, and H. J. Silverstone, *Phys. Rev. A* **16**, 877 (1977)
- [9] R. J. Damburg and V. V. Kolosov, *J. Phys. B* **11**, 1921 (1978); **12**, 2637 (1979)
- [10] H. J. Silverstone, E. Harrell, and C. Grot, *Phys. Rev. A* **24**, 1925 (1981)
- [11] O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and L. B. Madsen, Theory of tunneling ionization of molecules: Weak-field asymptotics including dipole effects, *Phys. Rev. A* **84**, 053423 (2011).
- [12] V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and T. Morishita, First-order correction terms in the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization, *Phys. Rev. A* **87**, 043426 (2013).
- [13] O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and T. Morishita, Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron atomic and molecular systems, *Phys. Rev. A* **89**, 013421 (2014).
- [14] V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization: Benchmark analytical results for two-electron atoms, *J. Phys. B* **48**, 061003 (2015).
- [15] V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, First-order correction terms in the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron systems, *J. Phys. B* **49**, 195603 (2016).
- [16] V. H. Trinh, V. N. T. Pham, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization including the first-order correction terms: Application to

- molecules, Phys. Rev. A **91**, 063410 (2015).
- [17] S. I. Themelis and C. A. Nicolaides, dc-field tunneling of polyelectronic atoms and of negative ions: Computations based on models and on *ab initio* theory, Phys. Rev. A **49**, 3089 (1994).
- [18] A. Scrinzi, M. Geissler, and T. Brabec, Ionization Above the Coulomb Barrier, Phys. Rev. Lett. **83**, 706 (1999).
- [19] S. I. Themelis, T. Mercouris, and C. A. Nicolaides, Quantum-mechanical versus semiclassical calculations of dc-field-induced tunneling rates for helium for field strengths in the range 0.067–1.0 a.u., Phys. Rev. A **61**, 024101 (1999).
- [20] J. S. Parker, G. S. J. Armstrong, M. Boca, and K. T. Taylor, From the UV to the static-field limit: Rates and scaling laws of intense-field ionization of helium, J. Phys. B **42**, 134011 (2009).
- [21] S. I. Themelis and C. A. Nicolaides, Complex energies and the polyelectronic Stark problem, J. Phys. B **33**, 5561 (2000).
- [22] A. Saenz, Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields. II. Comparison of *ab initio* and Ammosov-Delone-Krainov rates, Phys. Rev. A **66**, 063408 (2002).
- [23] T.-C. Jagau, Coupled-cluster treatment of molecular strongfield ionization, J. Chem. Phys. **148**, 204102 (2018).
- [24] M. Hernández Vera and T.-C. Jagau, Resolution-of-the-identity second-order Møller-Plesset perturbation theory with complex basis functions: Benchmark calculations and applications to strong-field ionization of polyacenes, J. Chem. Phys. **152**, 174103 (2020).
- [25] L. B. Madsen, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Application of the weak-field asymptotic theory to the analysis of tunneling ionization of linear molecules, Phys. Rev. A **85**, 053404 (2012).
- [26] R. Saito, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and T. Morishita, Structure factors for tunneling ionization rates of diatomic molecules, At. Data Nucl. Data Tables **103-104**, 4 (2015).
- [27] L. B. Madsen, F. Jensen, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Structure factors for tunneling ionization rates of molecules, Phys. Rev. A **87**, 013406 (2013).
- [28] A. I. Dnestryan, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and F. Jensen, Structure factors for tunneling ionization rates of molecules: General grid-based methodology and convergence studies, J. Chem. Phys. **149**, 164107 (2018).
- [29] A. I. Dnestryan, O. I. Tolstikhin, F. Jensen, and L. B. Madsen, Torsional effects in strong-field ionization of molecules, Phys. Rev. Research **1**, 023018 (2019).
- [30] P. M. Kraus, B. Mignolet, D. Baykusheva, A. Rupenyan, L. Horný, E. F. Penka, G. Grassi, O. I. Tolstikhin, J. Schneider, F. Jensen *et al.*, Measurement and laser control of

- attosecond charge migration in ionized iodoacetylene, *Science* **350**, 790 (2015).
- [31] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, Imaging Electronic Excitation of NO by Ultrafast Laser Tunneling Ionization, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 163002 (2016).
- [32] M. Okunishi, Y. Ito, V. Sharma, S. Aktar, K. Ueda, R. R. Lucchese, A. I. Dnestryan, O. I. Tolstikhin, S. Inoue, H. Matsui, and T. Morishita, Rescattering photoelectron spectroscopy of the CO<sub>2</sub> molecule: Progress towards experimental discrimination between theoretical target-structure models, *Phys. Rev. A* **100**, 053404 (2019).
- [33] T. Endo, H. Fujise, H. Hasegawa, A. Matsuda, M. Fushitani, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, Angle dependence of dissociative tunneling ionization of NO in asymmetric two-color intense laser fields, *Phys. Rev. A* **100**, 053422 (2019).
- [34] P. K. Samygin, T. Morishita, and O. I. Tolstikhin, Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization from nearly degenerate states, *Phys. Rev. A* **98**, 033401 (2018).
- [35] O. I. Tolstikhin, H. J. Wörner, and T. Morishita, Effect of nuclear motion on tunneling ionization rates of molecules, *Phys. Rev. A* **87**, 041401(R) (2013).
- [36] X. Wang, H. Xu, A. Atia-Tul-Noor, B. T. Hu, D. Kielpinski, R. T. Sang, and I. V. Litvinyuk, Isotope Effect in Tunneling Ionization of Neutral Hydrogen Molecules, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 083003 (2016).
- [37] A. Staudte, S. Patchkovskii, D. Pavičić, H. Akagi, O. Smirnova, D. Zeidler, M. Meckel, D. M. Villeneuve, R. Dörner, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum, Angular Tunneling Ionization Probability of Fixed-in-Space H<sub>2</sub> Molecules in Intense Laser Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 033004 (2009).
- [38] M. Magrakvelidze, F. He, S. De, I. Bocharova, D. Ray, U. Thumm, and I. V. Litvinyuk, Angular dependence of the strong-field ionization measured in randomly oriented hydrogen molecules, *Phys. Rev. A* **79**, 033408 (2009).
- [39] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, Theory of molecular tunneling ionization, *Phys. Rev. A* **66**, 033402 (2002).
- [40] S.-F. Zhao, C. Jin, A.-T. Le, T. F. Jiang, and C. D. Lin, Determination of structure parameters in strong-field tunneling ionization theory of molecules, *Phys. Rev. A* **81**, 033423 (2010).
- [41] L. Yue, S. Bauch, and L. B. Madsen, Electron correlation in tunneling ionization of diatomic molecules: An application of the many-electron weak-field asymptotic theory with a generalized-active-space partition scheme, *Phys. Rev. A* **96**, 043408 (2017).
- [42] Y. V. Vanne and A. Saenz, Ionization of molecular hydrogen and deuterium by frequency-doubled Ti:sapphire laser pulses, *Phys. Rev. A* **80**, 053422 (2009).
- [43] Y. V. Vanne and A. Saenz, Alignment-dependent ionization of molecular hydrogen in

- intense laser fields, Phys. Rev. A **82**, 011403(R) (2010).
- [44] Y.-J. Jin, X.-M. Tong, and N. Toshima, Alignment-dependent ionization of hydrogen molecules in intense laser fields, Phys. Rev. A **83**, 063409 (2011).
- [45] J. Förster, Y. V. Vanne, and A. Saenz, Ionization behavior of molecular hydrogen in intense laser fields: Influence of molecular vibration and alignment, Phys. Rev. A **90**, 053424 (2014).
- [46] X. Chu, Time-dependent density-functional-theory calculation of strong-field ionization rates of H<sub>2</sub>, Phys. Rev. A **82**, 023407 (2010).
- [47] A. Russakoff and K. Varga, Time-dependent density-functional study of the ionization and fragmentation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by strong circularly polarized laser pulses, Phys. Rev. A **92**, 053413 (2015).
- [48] W. Li and J. Liu, Two-center interference effects on the orientation dependence of the strong-field double-ionization yields for hydrogen molecules, Phys. Rev. A **86**, 033414 (2012).
- [49] M.-M. Liu and Y. Liu, Semiclassical models for strong-field tunneling ionization of molecules, J. Phys. B **50**, 105602 (2017).
- [50] A. Khan, D. Trabert, S. Eckart, M. Kunitski, T. Jahnke, and R. Dörner, Orientation-dependent dissociative ionization of H<sub>2</sub> in strong elliptic laser fields: Modification of the release time through molecular orientation, Phys. Rev. A **101**, 023409 (2020).
- [51] H. Ibrahim, C. Lefebvre, A. D. Bandrauk, A. Staudte, and F. Légaré, H<sub>2</sub>: The benchmark molecule for ultrafast science and technologies, J. Phys. B **51**, 042002 (2018).
- [52] A. Saenz, On the influence of vibrational motion on strong-field ionization rates in molecules, J. Phys. B **33**, 4365 (2000).
- [53] O. I. Tolstikhin and T. Morishita, Weak-field versus Born-Oppenheimer asymptotics in the theory of tunneling ionization of molecules, Phys. Rev. A **95**, 033410 (2017).
- [54] K. Pachucki, M. Zientkiewicz, and V. A. Yerokhin, H2SOLV: Fortran solver for diatomic molecules in explicitly correlated exponential basis, Comput. Phys. Commun. **208**, 162 (2016).
- [55] K. Pachucki, Born-Oppenheimer potential for H<sub>2</sub>, Phys. Rev. A **82**, 032509 (2010).
- [56] O. I. Tolstikhin and C. Namba, *CTBC—A Program to Solve the Colinear Three-Body Coulomb Problem: Bound States and Scattering below the Three-Body Disintegration Threshold* (National Institute for Fusion Science, Toki, Japan, 2003).
- [57] A. I. Dnestryan and O. I. Tolstikhin, Integral-equation approach to the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization, Phys. Rev. A **93**, 033412 (2016).
- [58] J. Rychlewski, An accurate calculation of the polarizability of the hydrogen molecule and its dependence on rotation, vibration and isotopic substitution, Mol. Phys. **41**, 833

- (1980).
- [59] A. Saenz, Enhanced ionization of molecular hydrogen in very strong fields, *Phys. Rev. A* **61**, 051402(R) (2000).
- [60] A. Saenz, Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields. I. Bond softening and enhanced ionization, *Phys. Rev. A* **66**, 063407 (2002).
- [61] D. Pavičić, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, Direct Measurement of the Angular Dependence of Ionization for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in Intense Laser Fields, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007).
- [62] H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, Laser tunnel ionization from multiple orbitals in HCl, *Science* **325**, 1364 (2009).
- [63] J. Wu, L. P. H. Schmidt, M. Kunitski, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, A. Czasch, and R. Dörner, Multiorbital Tunneling Ionization of the CO Molecule, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 183001 (2012).
- [64] X. Xie, K. Doblhoff-Dier, H. Xu, S. Roither, M. S. Schöffler, D. Kartashov, S. Eratupuzha, T. Rathje, G. G. Paulus, K. Yamanouchi *et al.*, Selective Control Over Fragmentation Reactions in Polyatomic Molecules Using Impulsive Laser Alignment, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 163003 (2014).

## 関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. 全著者名 : Hirokazu Matsui, Oleg I. Tolstikhin and Toru Morishita
2. 論文題目 :  
Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization of  
the hydrogen molecule including core polarization,  
spectator nucleus, and internuclear motion effects
3. 印刷公表の方法及び時期  
2021年 3月 PHYSICAL REVIEW A 103巻 ( 033102 )