

## 目次

1	序論	2
2	理論	2
2.1	水素様原子	2
2.2	シーガート状態法	6
2.3	$H_2^+$ のシュレディンガー方程式	11
3	計算結果	12
4	まとめ	17

# 1 序論

クーロンポテンシャルに匹敵する高強度レーザー場を原子・分子に照射すると、原子分子内の電子が感じるクーロンポテンシャルが歪み、生じた障壁を電子がトンネルしトンネルイオン化する。直線偏光のレーザーを照射すれば、トンネルイオン化した電子はレーザー電場の反転に伴って再び元の位置にある原子や分子と再衝突を起こし、高次高調波が生成される。これがアト秒レーザーパルスとなるため、トンネルイオン化の研究はアト秒科学にとって重要なものである。強電場中でイオン化する原子・分子の固有状態を求める方法に、シーガート状態法がある。先行研究 [1] では強電場中の水素分子イオンについて、外向き波境界条件における解であるシーガート状態の複素エネルギー固有値を求めている。また先行研究 [2] では、 $\sigma$  状態の水素分子イオンの核間距離  $R$  と外部電場強度  $F$  の関数としてシーガート状態のエネルギー固有値を調べ、特定の核間距離  $R_0$ 、電場強度  $F_0$  において水素分子イオンの 2 つの複素固有エネルギーが一致することが示されている。このような  $(R_0, F_0)$  は  $(R, F)$  空間上の例外点と呼ばれている。更に、赤外レーザーパルスに晒された水素分子イオンが陽子と水素分子に分離していく際、レーザー強度が例外点に達しているか否かで終状態が変化することも理論的に示されている。

水素分子イオンの状態は  $\sigma$  状態の他に、分子軸まわりの量子数が異なる  $\pi$  状態、 $\delta$  状態などがある。  $\sigma$  状態で見られた例外点が、 $\sigma$  状態以外の状態の水素分子イオンにあるかは分かっていない。そのため本研究では、 $\pi$  状態の水素分子イオンに、分子軸と平行で一様な強電場を加えた際の複素エネルギーを数値的に求め、電場の大きさと核間距離によるエネルギー変化の関係性を観察し、例外点を探す。これには先行研究 [1][3] と同様のシーガート法による解析を用いた。

# 2 理論

## 2.1 水素様原子

$z$  方向に一様な電場  $F$  中にある原子核の価数  $Z$  の水素様原子を考える。この場合の時間に依存しないシュレーディンガー方程式は以下ようになる。ここでは簡単のため、電子の質量  $m_e$ 、プランク定数を  $2\pi$  で割ったもの  $\hbar$ 、素電荷  $e$  を 1 とする原子単位系を用いる。

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} + Fz\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

この固有値・固有関数を解析的に求める場合は、デカルト座標  $(x, y, z)$  の代わりに放物座標  $(\xi, \eta, \phi)$  を用いると簡単になる。放物座標  $(\xi, \eta, \phi)$  は以下のように定義される。

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos \phi \quad (2)$$

$$y = \sqrt{\xi\eta} \sin \phi \quad (3)$$

$$z = \frac{1}{2}(\xi - \eta) \quad (4)$$

また、これらを逆に解くと

$$\xi = r + z \quad (5)$$

$$\eta = r - z \quad (6)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x} \quad (7)$$

となる。ここで  $r$  は

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{1}{2}(\xi + \eta) \quad (8)$$

である。放物座標を使って、空間積分に現れる体積要素とラプラシアンを書き換えると

$$dV = \frac{1}{4}(\xi + \eta)d\xi d\eta d\phi \quad (9)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{4}{\xi + \eta} \left( \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (10)$$

となる。これを用いて式 (1) を書き換えると、

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{4}{\xi + \eta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - \frac{1}{2} \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{2Z}{\xi + \eta} + \frac{F}{2}(\xi - \eta) - E \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (11)$$

ここで波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  を

$$\psi(\mathbf{r}) = f_1(\xi) f_2(\eta) \Phi(\phi) \quad (12)$$

と変数分離することを考える。式 (12) を式 (11) に代入し、両辺を  $\psi(\mathbf{r})$  で割ると

$$\frac{4\xi\eta}{\xi + \eta} \left\{ \frac{1}{f_1(\xi)} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} f_1(\xi) + \frac{1}{f_2(\eta)} \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} f_2(\eta) + Z - \frac{F}{4}(\xi^2 - \eta^2) \right\} + 2E\xi\eta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (13)$$

を得る。左辺は  $\xi$  と  $\eta$  のみの関数で、右辺は  $\phi$  のみの関数なので、両辺は定数  $m^2$  と置くことができる。さらに左辺を  $\frac{4\xi\eta}{\xi + \eta}$  で割ることで  $\xi$  と  $\eta$  の関数に分離することで、3つの微分方程式

$$\left\{ \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \right\} \Phi(\phi) = 0 \quad (14)$$

$$\left\{ \frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} + \frac{E}{2} - \frac{m^2}{4\xi} + \beta_1 - \frac{F}{4}\xi^2 \right\} f_1(\xi) = 0 \quad (15)$$

$$\left\{ \frac{d}{d\eta} \eta \frac{d}{d\eta} + \frac{E}{2} - \frac{m^2}{4\eta} + \beta_2 + \frac{F}{4}\eta^2 \right\} f_2(\eta) = 0 \quad (16)$$

を得る．ここで  $\beta_1, \beta_2$  は分離定数と呼ばれ

$$\beta_1 + \beta_2 = Z \quad (17)$$

の関係がある． $\Phi(\phi)$  に関する式 (14) は境界条件

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \quad (18)$$

のもとで簡単に解け，規格化された解は

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (19)$$

となる．式 14 には電場強度  $F$  が含まれていないため， $\phi$  方向の運動に  $F$  は無関係である．

### 電場がない場合

$F = 0$  の電場がない場合は，式 (15)，(16) は解析的に解くことができる．

まず，固有値  $E$  を求める．電場がない場合は式 (15)，(16) は同じものなので，ここでは式 (15) に注目する．

$$\kappa = \sqrt{-2E} \quad (20)$$

$$\rho_1 = \kappa\xi \quad (21)$$

$$\lambda_1 = \beta_1/\kappa \quad (22)$$

とおいて式 (15) を書き換えると

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{d}{d\rho_1} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda_1}{\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right\} f_1 \rho_1 = 0 \quad (23)$$

となる． $\rho_1 \rightarrow \infty$  では  $1/\rho_1$  と  $1/\rho_1^2$  の項を無視できて

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} - \frac{1}{4} \right\} f_1(\rho_1) = 0 \quad (24)$$

となり，正則な解は

$$f_1(\rho_1)|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \propto e^{-\rho_1/2} \quad (25)$$

のように振る舞う．一方で  $\rho_1 \rightarrow 0$  では

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{d}{d\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right\} f_1 \rho_1 = 0 \quad (26)$$

より，正則な解は

$$f_1(\rho_1)|_{\rho_1 \rightarrow 0} \propto \rho_1^{|m|/2} \quad (27)$$

のように振る舞う．これらより，

$$f_1(\rho_1) = e^{-\rho_1/2} \rho_1^{|m|/2} v(\rho_1) \quad (28)$$

とおくと  $v(\rho_1)$  についての方程式

$$\left\{ \rho_1 \frac{d^2}{d\rho_1^2} + (|m| + 1 - \rho_1) \frac{d}{d\rho_1} + \lambda_1 - \frac{1}{2}(|m| + 1) \right\} v(\rho_1) = 0 \quad (29)$$

を得る。これは合流型超幾何関数の微分方程式で、その解は

$$v(\rho_1) = CL_{n_1}^{(|m|)}(\rho_1) \quad (30)$$

となる。ここで  $L_N^{(\alpha)}(x)$  は一般化ラゲールの多項式、 $C$  は規格化定数である。また、添字にある  $n_1$  は

$$n_1 = \lambda_1 - \frac{1}{2}(|m| + 1) = 0, 1, 2, \dots \quad (31)$$

である。 $\eta$  についても同じ方程式なので

$$\rho_2 = \kappa\eta \quad (32)$$

$$\lambda_2 = \beta_2/\kappa \quad (33)$$

と置けば、同様に

$$n_2 = \lambda_2 - \frac{1}{2}(|m| + 1) = 0, 1, 2, \dots \quad (34)$$

を得る。 $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  の和を  $n$  とすると

$$n = \lambda_1 + \lambda_2 = n_1 + n_2 + |m| + 1 = 1, 2, 3, \dots \quad (35)$$

となる。束縛状態の固有値  $E$  は式 (20), (22), (33) および式 (17) を用いると

$$E = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\beta_1 + \beta_2}{n} \right)^2 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (36)$$

が得られ、よく知られた水素様原子の束縛状態のエネルギーとなる。ここで  $n_1, n_2$  は放物量子数と呼ばれる。

### 電場がある場合

電場がある場合は、 $F=0$  の電場がない場合のようにシュレーディンガー方程式を解析的に解くことができず、数値計算を用いて解くほかない。 $\xi$  と  $\eta$  の式 (15), (16) を見やすくするため

$$f_1(\xi) = \frac{\chi_1(\xi)}{\sqrt{\xi}} \quad (37)$$

$$f_2(\eta) = \frac{\chi_2(\eta)}{\sqrt{\eta}} \quad (38)$$

とおき、両辺に  $-\frac{1}{2}$  を掛けて整理すると  $\chi_1(\xi)$  と  $\chi_2(\eta)$  についての式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + U_1(\xi) - \frac{E}{4} \right\} \chi_1(\xi) = 0 \quad (39)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\eta^2} + U_2(\eta) - \frac{E}{4} \right\} \chi_2(\eta) = 0 \quad (40)$$

を得る。ただし  $U_1(\xi)$ ,  $U_2(\eta)$  は

$$U_1(\xi) = \frac{m^2 - 1}{8\xi^2} - \frac{\beta_1}{2\xi} - \frac{F}{8}\xi \quad (41)$$

$$U_2(\eta) = \frac{m^2 - 1}{8\eta^2} - \frac{\beta_1}{2\eta} + \frac{F}{8}\xi \quad (42)$$

である。これらはそれぞれ全エネルギーが  $E/4$ 、有効ポテンシャルが  $U_1(\xi)$ ,  $U_2(\eta)$  の一次元シュレーディンガー方程式の形をしている。

式 (41) の解について、まず  $\xi \rightarrow 0$  では  $U_1(\xi)$  の  $1/\xi^2$  に比例する項が重要となり、正則な解は

$$\chi_1(\xi)|_{\xi \rightarrow 0} \propto \xi^{\frac{|m|^2+1}{2}} \quad (43)$$

となる。また、 $\xi \rightarrow \infty$  では、正の係数を持った  $\xi$  に比例する項が重要となり、正則な解は

$$\chi_1(\xi)|_{\xi \rightarrow \infty} \propto \frac{1}{\xi^{1/4}} \exp\left(-\frac{F^{1/2}}{3}\xi^{3/2} - \frac{E}{F^{1/2}}\xi^{1/2}\right) \quad (44)$$

のように減衰する関数となる。式 (43), (44) の元で方程式 (41) は  $F=0$  の場合と同様に固有値問題となって離散的な固有値を持ち、固有関数は束縛型の関数になる。

$\eta$  に関する正則な解は、 $\eta \rightarrow 0$  では  $\xi$  と同様に

$$\chi_2(\eta)|_{\eta \rightarrow 0} \propto \eta^{\frac{|m|^2+1}{2}} \quad (45)$$

となるが、 $\eta \rightarrow \infty$  では、負の係数を持った  $\eta$  に比例する項が重要となり

$$\chi_2(\eta)|_{\eta \rightarrow \infty} = \frac{A}{\eta^{1/4}} \sin\left(\frac{F^{1/2}\eta^{3/2}}{3} + \frac{E\eta^{1/2}}{F^{1/2}}\right) + \frac{B}{\eta^{1/4}} \cos\left(\frac{F^{1/2}\eta^{3/2}}{3} + \frac{E\eta^{1/2}}{F^{1/2}}\right) \quad (46)$$

と振動する関数となる。係数  $A$ ,  $B$  は規格化と物理的な境界条件より決まる複素数の定数である。これを書き直して

$$\chi_2(\eta)|_{\eta \rightarrow \infty} = \frac{1}{\eta^{-1/4}} \exp\left(\frac{F^{1/2}\eta^{3/2}}{3} + \frac{E\eta^{1/2}}{F^{1/2}}\right) \quad (47)$$

とすると、この条件を満たす解の時間発展は  $\eta \rightarrow \infty$  の方向への進行波となるため、式 (47) は外向き波境界条件と呼ばれる。

## 2.2 シーガート状態法

前節では一様静電場中の水素様原子について扱ってきた。一般の原子や分子について扱う場合、多くの電子や原子核があり複雑な運動をするため、以下のような近似を行う。まず原子核は電子に比べて数千倍も重いので、原子核の運動を無視する。そして、原子や分子内の多くの電子のうちイオン化に関与する一つの電子のみに着目し、着目した電子と原子核の相互作用を有効ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  として扱う。これは有効一電子近似と呼ばれ、この際に扱うシュレーディンガー方程式は

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + Fz\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (48)$$

となる．ここで，有効ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  に対する条件は，遠方でクーロン相互作用程度に十分早く減衰するものとする．つまり

$$V(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = -\frac{Z}{r} \quad (49)$$

とする．シーガート状態法とは，遠方で外向きは境界条件を満たし規格化されたシュレーディンガー方程式の解を用いて物理量を構成する方法である．前節で， $F > 0$  の一様静電場中の水素様原子は放物座標  $(\xi, \eta, \phi)$  の  $\eta \rightarrow \infty$  の方向にイオン化することが示された．これは水素様原子のみならず一般の原子や分子についても成り立つ．一様性電場中の原子や分子のシーガート状態法では放物座標  $(\xi, \eta, \phi)$  を用い，そのうち無限遠で波動関数の振幅がゼロにならない唯一の変数  $\eta$  を断熱パラメータとした断熱展開法によってシュレーディンガー方程式の解を構築する．一様静電場中のシュレーディンガー方程式を，遅い変数  $\eta$  と他の 2 変数を分けて

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + B(\eta) + \frac{E\eta}{2} + \frac{F\eta^2}{4} \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (50)$$

$$B(\eta) = \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\xi + \eta}{4\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - rV(\mathbf{r}) + \frac{E\xi}{2} - \frac{F\xi^2}{4} \quad (51)$$

とする．このシュレーディンガー方程式に対して外向き波境界条件と規格化条件を満たした状態がシーガート状態である．式 (50) は正則条件と  $\eta \rightarrow \infty$  での外向き波境界条件の元で固有値問題となり，固有値は

$$E = \epsilon - \frac{i}{2}\Gamma \quad (52)$$

のように複素数で表され，実部の  $\epsilon$  と虚部の  $\Gamma$  はそれぞれシーガート状態のエネルギーとそのイオン化レートを表す．また固有関数  $\psi(\mathbf{r})$  も複素数となり

$$\frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \psi^3(\mathbf{r})(\xi + \eta) d\xi d\eta d\phi = 1 \quad (53)$$

で規格化される．ここで規格化は複素共役を取らない．

式 (51) の演算子  $B(\eta)$  には  $\xi$  と  $\phi$  についての微分が含まれるが  $\eta$  についての微分が含まれないので，固定された断熱パラメータ  $\eta$  の値ごとに定義される断熱固有値方程式

$$\{B(\eta) - \beta_\nu(\eta)\} \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) = 0 \quad (54)$$

を考える． $\beta_\nu(\eta)$  と  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  はそれぞれ断熱固有値と断熱固有値と呼ばれる． $\xi \rightarrow 0$  および  $\xi \rightarrow \infty$  で正則， $\phi$  と  $\phi + 2\pi$  での周期的境界条件の下で，断熱固有関数  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  は束縛型になり，断熱固有値  $\beta_\nu(\eta)$  は離散的になる．添字  $\nu$  は異なる断熱固有状態を区別するための指標で断熱チャンネルと呼ばれる．それぞれの  $\eta$  の異なる値に対して  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  は

$$\langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) \Phi_\mu(\xi, \phi; \eta) d\xi d\phi = \delta_{\mu\nu} \quad (55)$$

と規格化される． $B(\nu)$  に含まれる固有値  $E$  は複素数なので，断熱固有関数  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  も複素数にならないため， $\psi(\mathbf{r})$  と同様に複素共役は取らないことに注意する． $\eta$  の異なる値に対して得られた

断熱固有関数  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  によってシュレーディンガー方程式 (50) の解を

$$\psi(\mathbf{r}) = \eta^{-1/2} \sum_\nu \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) \quad (56)$$

と断熱展開する. 式 (56) で  $\sum$  の添字を  $\mu$  にしたものを式 (50) に代入し, 左から  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  を乗じて  $\xi$  と  $\phi$  で積分すると,  $f_\nu(\eta)$  について緊密結合微分方程式

$$\left\{ \frac{d^2}{d\eta^2} + \frac{F\eta}{4} + \frac{E}{2} + \frac{\beta_\nu(\eta)}{\eta} + \frac{1}{4\eta^2} \right\} f_\nu(\eta) + \sum_\nu \left\{ 2P_{\nu\mu}(\eta) \frac{d}{d\eta} + Q_{\nu\mu} \right\} f_\nu(\eta) = 0 \quad (57)$$

を得る. ここで

$$P_{\nu\mu} = \left\langle \Phi_\nu \left| \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial \eta} \right. \right\rangle, \quad Q_{\nu\mu} = \left\langle \Phi_\nu \left| \frac{\partial^2 \Phi_\mu}{\partial \eta^2} \right. \right\rangle \quad (58)$$

は非断熱結合項と呼ばれる. 微分方程式 (57) の正則な解は

$$f_\nu(\eta)|_{\eta \rightarrow 0} = 0 \quad (59)$$

という条件を満たす.

### $\eta \rightarrow \infty$ の漸近形

次に, シーガート状態における  $\eta \rightarrow \infty$  の漸近での解の振る舞いを調べる. 原点から十分離れた領域では, ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  はクーロンポテンシャルに漸近するため,  $\eta \rightarrow \infty$  では水素様原子の解を使って表すことができる.

まず, 断熱固有値問題 (54) の固有関数  $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$  について見る. 式 (51) の  $B(\eta)$  中のポテンシャル  $rV(\mathbf{r})$  は漸近で

$$rV(\mathbf{r})|_{\eta \rightarrow \infty} = Z \quad (60)$$

とクーロンポテンシャルになって  $\eta$  に依存しなくなるので,  $B(\eta)$  も漸近で  $\eta$  に依存しなくなる. そこで  $\eta \rightarrow \infty$  の  $B(\eta)$  を

$$B = B|_{\eta \rightarrow \infty} = \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\xi + \eta}{4\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + Z + \frac{E\xi}{2} - \frac{f\xi^2}{4} \quad (61)$$

とする.  $B(\eta)$  の固有値, 固有関数も  $\eta$  に依存しなくなるため, これらの極限も

$$\beta_\nu = \beta_\nu(\eta)|_{\eta \rightarrow \infty}, \quad \Phi_\nu(\xi, \phi) = \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)|_{\eta \rightarrow \infty} \quad (62)$$

または

$$[B - \beta_\nu] \Phi_\nu(\xi, \phi) = 0 \quad (63)$$

と定義する. 水素様原子の場合と同様に, 漸近での  $B$  の固有関数は  $\xi$  と  $\phi$  の関数の積に変数分離が可能で

$$\Phi_{n\xi m}(\xi, \phi) = \phi_{n\xi|m}(\xi) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (64)$$

と書ける. ここで  $\phi_{n\xi|m|}(\xi)$  と対応する固有値  $\beta_{n\xi|m|}$  は

$$\left\{ \frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{4\xi} + Z + \frac{E\xi}{2} - \frac{F\xi^2}{4} - \beta_{n\xi|m|} \right\} \phi_{n\xi|m|}(\xi) = 0 \quad (65)$$

$$\phi_{n\xi|m|}(\xi)|_{\xi \rightarrow 0} \propto \xi^{|m|/2}, \quad \phi_{n\xi|m|}(\xi)|_{\xi \rightarrow \infty} = 0 \quad (66)$$

の解として定義され, 直行規格化条件は

$$\int_0^\infty \phi_{n\xi|m|}(\xi) \phi_{n'\xi|m|}(\xi) d\xi = \delta_{nn'} \quad (67)$$

となる.  $E$  は複素数なので式 (67) に複素共役は含まない. 式 (65) は  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  と  $n_\xi = 0, 1, 2, \dots$  によってそれぞれ別の解を持つ. 固有値  $\beta_{n\xi|m|}$  は  $m$  の符号に依存せずに  $m \neq 0$  の場合  $\pm m$  で縮退し, 解はこれらの線形結合で表される. つまり

$$\beta_\nu = \beta_{n\xi|m|} \quad (68)$$

$$\Phi_\nu(\xi, \phi) = \begin{cases} \Phi_{n\xi 0}(\xi, \phi), & m = 0 \\ c_{|m|\lambda} \Phi_{n\xi|m|}(\xi, \phi) + c_{|m|\lambda}^* \Phi_{n\xi-|m|}(\xi, \phi) & m \neq 0 \end{cases} \quad (69)$$

と書ける.  $\lambda = \pm 1$  で, 係数  $c_{|m|}$  は  $|c_{|m|}|^2 = 1$  を満たす. これらの係数は  $V(\mathbf{r})$  を  $\eta \rightarrow \infty$  としたときに決まる. 式 (68), (69) は漸近領域において断熱チャンネルが

$$\nu = (n_\xi, |m|, \lambda) \quad (70)$$

で与えられていることを示している. 次に  $f_\nu(\eta)$  の  $\eta \rightarrow \infty$  の漸近の振る舞いを見る. 式 (58) の非断熱項は  $P[\nu\mu]|_{\eta \rightarrow \infty} = Q[\nu\mu]|_{\eta \rightarrow \infty} = 0$  となる. そこで, 非断熱項を無視することができる  $\eta$  の値を  $\eta_c$  とすると,  $\eta > \eta_c$  で  $f_\nu(\eta)$  についての式 (57) は,

$$\left\{ \frac{d^2}{d\eta^2} + \frac{F\eta}{4} + \frac{E}{2} + \frac{\beta_\nu}{\eta} + \frac{1-m^2}{4\eta^2} \right\} f_\nu(\eta) = 0 \quad (71)$$

と表すことができる.  $F > 0$  の場合では, この  $\eta$  の式に関する外向き波境界条件を満たす解は

$$f_\nu(\eta)|_{\eta \rightarrow \infty} = f_\nu f(\eta) \quad (72)$$

$$f(\eta) = \frac{2^{1/2}}{(F\eta)^{1/4}} \exp\left(\frac{iF^{1/2}\eta^{3/2}}{3} + \frac{iE\eta^{1/2}}{F^{1/2}}\right) \quad (73)$$

となる. 係数  $f_\nu$  は, シーガーと状態に対するチャンネル  $\nu$  への確率振幅, つまりどのチャンネルにイオン化するのかを表す量である. 断熱固有関数  $\Phi_\mu(\xi, \phi; \eta)$  と  $f_\nu(\eta)$  についての関数の漸近形式 (69), (72) を式 (56) に代入すると,

$$\psi(\mathbf{r})|_{\eta \rightarrow \infty} = \eta^{-1/2} f(\eta) \Phi(\xi, \phi) \quad (74)$$

$$\Phi(\xi, \phi) = \sum_\nu f_\nu \Phi_\nu(\xi, \phi) \quad (75)$$

を得る.

## 垂直運動量分布

一様静電場中の原子や分子について、電場と逆の  $-z$  の方向については、ポテンシャルはいくらでも負の値を取ることができるため、電子はいくらでも加速される。よって  $-z$  方向の運動量は定義されない。しかし、電場に垂直な方向には電場による力が働かないため、電子の運動量を定義できる。この垂直運動量分布は電子の広がり方を定量的に表す物理量であり、原子や分子に大きく影響される。垂直運動量分布の定量的な分析はアト秒領域のダイナミクスの理解に重要である。ここで、シーガート状態を用いた垂直運動量分布の表示について考える。

シーガート状態の波動関数に対して、確率の保存則

$$\nabla j(\mathbf{r}) = \Gamma |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (76)$$

を考える。  $j(\mathbf{r})$  は確率のフラックス、左辺はフラックスの外向きの流出、右辺は確率の損失を表す。  $F > 0$  の場合、外向きのフラックスの方向は  $z \rightarrow -\infty$  である。十分大きい負の  $z$  に対して、ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  の影響は無視できるので、  $z \rightarrow -\infty$  の漸近領域では  $f(\eta)$  も  $\Phi(\xi)$  も漸近での電荷  $Z$  に依存せず、式 (69), (75) のチャンネル振幅  $f_\nu$  だけがポテンシャルに依存する。そして外向き波境界条件は、以下の形でも表すことができる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{k}_\perp) e^{i\mathbf{k}_\perp \mathbf{r}_\perp} g(z, \mathbf{k}_\perp) \frac{d\mathbf{k}_\perp}{(2\pi)^2} \quad (77)$$

ここで  $\mathbf{r}_\perp$  と  $\mathbf{k}_\perp$  は電場と垂直成分の座標と運動量で

$$\mathbf{r}_\perp = (x, y) = (r_\perp \cos \phi, r_\perp \sin \phi), \quad \mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y) = (k_\perp \cos \phi, k_\perp \sin \phi) \quad (78)$$

であり、  $g(z, \mathbf{k}_\perp)$  は  $z \rightarrow -\infty$  での外向き波を表し

$$g(z, \mathbf{k}_\perp) = e^{-i\pi/12} 2\pi^{1/2} (2F)^{-1/6} Ai(\zeta) \quad (79)$$

$$\zeta = \frac{2e^{-i\pi/3}}{(2F)^{2/3}} \left\{ E - Fz - \frac{k_\perp^2}{2} \right\} \quad (80)$$

である。ここで  $Ai$  はエアリー関数である。  $A(\mathbf{k}_\perp)$  は外向きフラックスの運動量の垂直成分で、式 (77) から

$$A(\mathbf{k}_\perp) = \frac{1}{g(z, \mathbf{k}_\perp)} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_\perp \mathbf{r}_\perp} d\mathbf{r}_\perp |_{z \rightarrow -\infty} \quad (81)$$

を得る。この積分を計算するため

$$z \rightarrow -\infty, \quad r_\perp = O(|z|^{1/2}), \quad k_\perp = O(|z|^0) \quad (82)$$

の漸近領域を考えると

$$\xi = \frac{r_\perp^2}{2|z|} + O(|z|^{-1}), \quad \eta = 2|z| + \frac{r_\perp^2}{2|z|} + O(|z|^{-1}) \quad (83)$$

となる．式を使って

$$\frac{\psi(\mathbf{r})}{g(z, \mathbf{k}_\perp)} \Big|_{z \rightarrow -\infty} = \frac{1}{|z|^{1/2}} \exp \left\{ \frac{ik_\perp^2 |z|^{1/2}}{(2F)^{1/2}} + \frac{iF^{1/2} r_\perp^2}{2|2z|^{1/2}} \right\} \Phi \left( \frac{r_\perp^2}{2|z|}, \phi \right) \quad (84)$$

を得る．これを式 (81) に代入して鞍点法によって積分を行うと，唯一の鞍点は

$$\mathbf{r}_\perp = \frac{|2z|^{1/2}}{F^{1/2}} \mathbf{k}_\perp \quad (85)$$

であり，この  $z$  依存性は式 (82) の漸近と一致する．得られた鞍点は，電場中の原子からイオン化した電子が，初期条件によらず長時間の後， $(\mathbf{r}_\perp, z) = (\mathbf{k}_\perp t, -Ft^2/2)$  のように加速されることを表している．鞍点を使って式 (81) の積分を実行すると

$$A(\mathbf{k}_\perp) = \frac{2^{3/2} \pi i}{F^{1/2}} \Phi \left( \frac{k_\perp^2}{F}, \phi_k \right) \quad (86)$$

となって，垂直運動量分布は

$$P(\mathbf{k}_\perp) \equiv |A(\mathbf{k}_\perp)|^2 = \frac{8\pi^2}{F} \left| \Phi \left( \frac{k_\perp^2}{F}, \phi_k \right) \right|^2 \quad (87)$$

となる． $\Phi(\xi, \phi)$  は式より与えられ，どのチャンネルにイオン化するかを与えるチャンネル振幅  $f_\nu$  によって決まる．

### 2.3 $H_2^+$ のシュレディンガー方程式

2つの陽子と1つの電子で構成される  $H_2^+$  は二原子分子の中で最も基礎的なものである．電場  $\mathbf{F} = Fz$  中のシュレディンガー方程式は式 (48) と同じ

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) + Fz \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (88)$$

だが， $V(\mathbf{r})$  は計算の都合上ソフトクーロンポテンシャルを用いた．つまり

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|^2 + \epsilon}} - \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|^2 + \epsilon}} \quad (89)$$

である．ここで  $\mathbf{R}$  は2つの核の間の位置ベクトルで， $\epsilon = 0.09$  とした．

### 3 計算結果

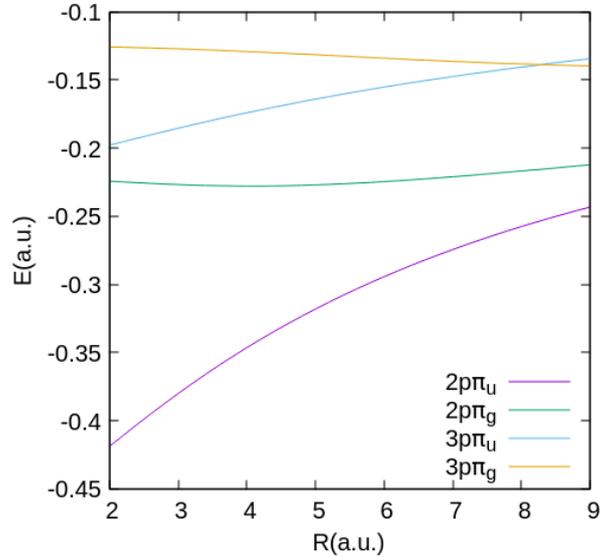


図 1: 電場を加えていない水素分子イオンの核間距離  $R$  に対するエネルギー

電場を加えていない際の水素分子イオンの核間距離  $R$  に対するエネルギーは図 1 のようになった。  $2p\pi_u$  と  $2p\pi_g$ ,  $3p\pi_u$  と  $3p\pi_g$  は  $R$  が大きくなるに連れ、それぞれ同じエネルギーに縮退していく様子が見られる。次に電場を分子軸に平行な方向にかけた際の  $2p\pi_g$  と  $3p\pi_u$  のエネルギーを  $(R, F)$  の関数として計算すると図 2 のようになった。この図を見ると、 $(R, F) \simeq (8.599, 0.009501)$  で例外点が生じ、この  $R$  よりも大きいところでは準位が交差していることが分かる。また計算を行った  $R$  別のエネルギー  $\epsilon$ 、イオン化レート  $\Gamma$  を  $F$  の関数としてプロットすると図 3 のようになった。  $R < 8.599$  では 2 状態の  $\epsilon$  は交わらず、 $\Gamma$  は交差していることが確認できるが、 $R \geq 8.599$  では逆に  $\epsilon$  が交差し、 $\Gamma$  は交わらないことが確認できる。

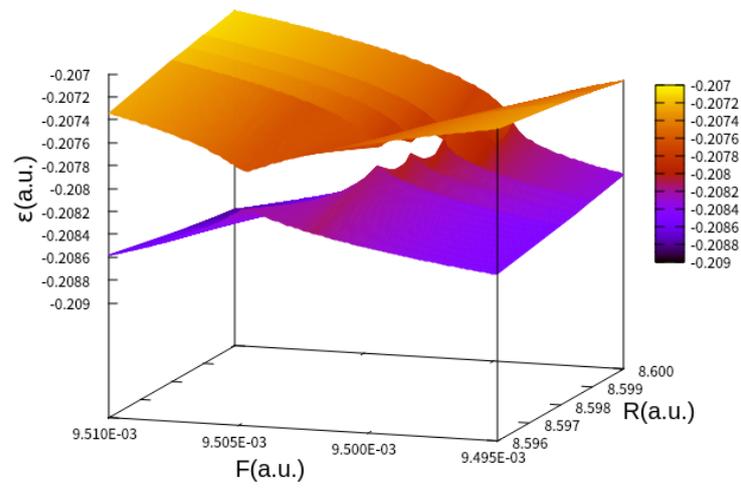


図 2: 水素分子イオンのエネルギー  $\epsilon$  の  $R - F$  依存性

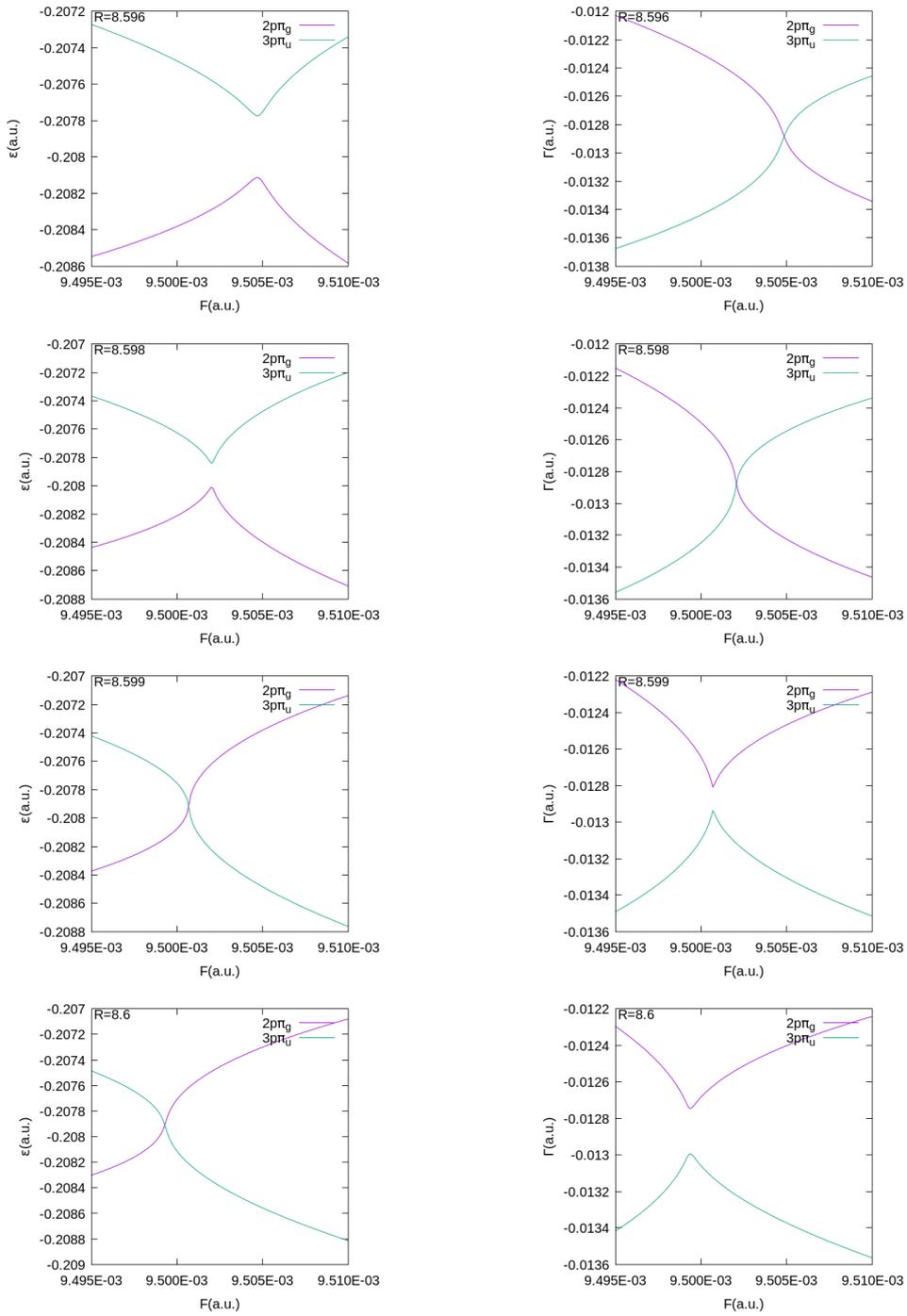


図 3: 各  $R$  ごとのエネルギー  $\epsilon$  とイオン化レート  $\Gamma$  の  $F$  依存性

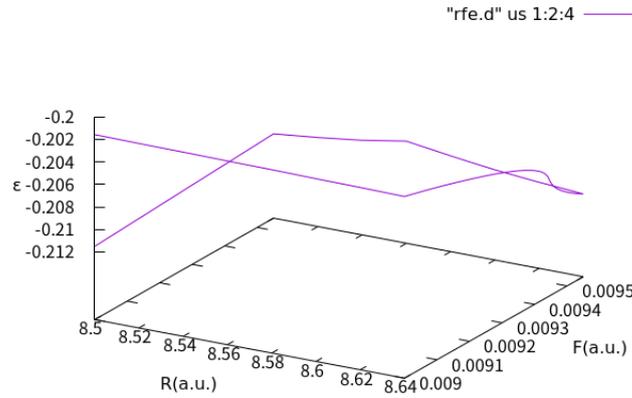


図 4: 例外点の周りを四角く囲うように計算した場合のエネルギー  $\epsilon$

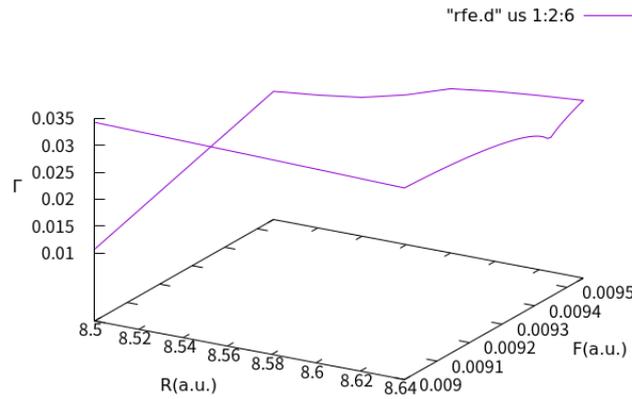
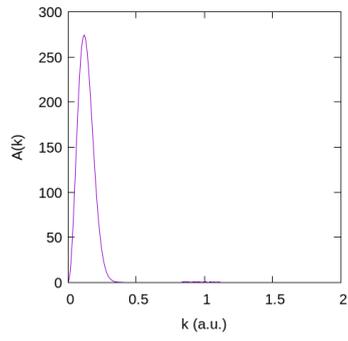
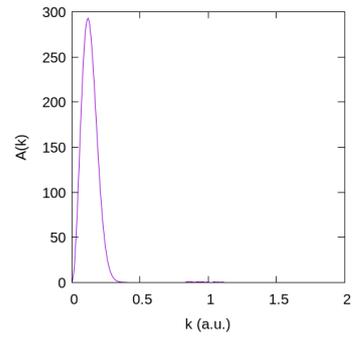


図 5: 例外点の周りを四角く囲うように計算した場合のイオン化レート  $\Gamma$

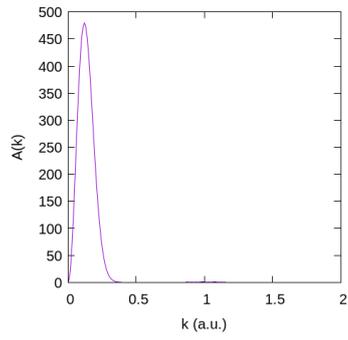
最後に、例外点の周りを囲うように  $(R, F)$  を変化させた場合の複素エネルギーを計算した。まず  $(8.5, 0.009)$  から  $(8.64, 0.009)$  に向かって複素エネルギーを求め、次に  $(8.64, 0.00955)$ 、その次に  $(8.5, 0.00955)$ 、最後に  $(8.5, 0.009)$  に向かって計算した。この計算によって得られたエネルギー  $\epsilon$  とイオン化レート  $\Gamma$  は図 4, 5 のようになった。通常、始点と終点の核間距離  $R$  と電場強度  $F$  が一致していればエネルギー固有値も一致するはずだが、図 4, 5 から確認できるように始点と終点の値が異なっている。これは、 $(R, F)$  を変化させている途中で別の準位に移ったからである。そこで各状態の垂直運動量分布 (TMD) を見ると図 6 のようになった。状態が異なれば垂直運動量分布の概形も異なると予想できたが、始点と終点でその違いは見られなかった。なお、始点と終点で  $A(k)$  のピークの値が異なるのはイオン化レート  $\Gamma$  の値が異なることに由来する。



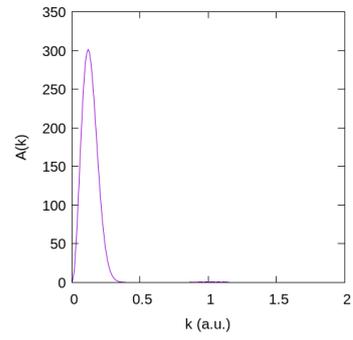
(a) 始点  $(R, F) = (8.5, 0.009)$



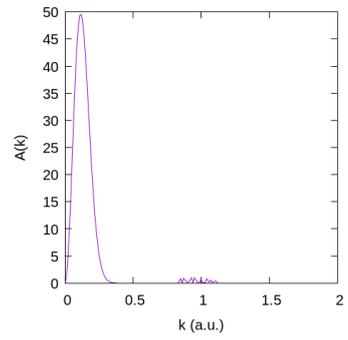
(b)  $(R, F) = (8.64, 0.009)$



(c)  $(R, F) = (8.64, 0.00955)$



(d)  $(R, F) = (8.5, 0.00955)$



(e) 終点  $(R, F) = (8.5, 0.009)$

図 6: 計算途中の垂直運動量分布

## 4 まとめ

本研究では、分子軸と平行な方向に一様な電場を加えた際の、 $\pi$  状態にある  $H_2^+$  の複素エネルギーをシーガート法を用いることで計算し、その結果  $2p\pi_g$  と  $3p\pi_u$  の水素分子イオンについて、 $(R, F) \equiv (8.599, 0.009501)$  において例外点が生じていることが見出された。また、例外点の周りを囲うように  $(R, F)$  を少しずつ変化させた所、始点と終点でエネルギー  $\epsilon$  およびイオン化レート  $\Gamma$  が異なるという例外点の性質を確かめた。しかし垂直運動量分布の違いは定性的に見られず、今後精査する必要がある。今後の展望として、先行研究 [2] のように、強レーザー場による  $\pi$  状態の水素分子イオン  $H_2^+$  の解離において、例外点に達するようなレーザー強度によって終状態に変化が生じるかを解析的に確認することが挙げられる。

## 謝辞

本研究を進めるに当たり、指導教官として終始適切な助言と丁寧な指導をして下さった森下教授に深謝致します。また同研究室の長谷川准教授には、本研究の遂行にあたり多大なご助言、ご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] Linda Hamonou, Toru Morishita, and Oleg I. Tolstikhin. Molecular siegert states in an electric field. *Phys. Rev. A*, Vol. 86, p. 013412, Jul 2012.
- [2] Cheng Huang, Oleg I. Tolstikhin, and Toru Morishita. Strong-field subcycle control of dissociation dynamics via exceptional points of molecules in an electric field. *Phys. Rev. A*, Vol. 95, p. 063416, Jun 2017.
- [3] 水越アレックス春彦. 強電場中の水素分子イオンの複素エネルギー準位. 2013 年度卒業論文.
- [4] 斎藤祐大. 一様静電場中における水素分子イオンのシーガート状態: 分子軸が電場ベクトルと平行でない場合の複素エネルギーの核間距離依存性の計算. 2022 年度卒業論文.
- [5] 松井大和. 多電子・分極・スペクテータ・各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. 2022 年博士論文.
- [6] 大森賢治 (編). アト秒科学. 化学同人, 2015.
- [7] 江沢洋. 量子力学 I,II. 裳華房, 2017.