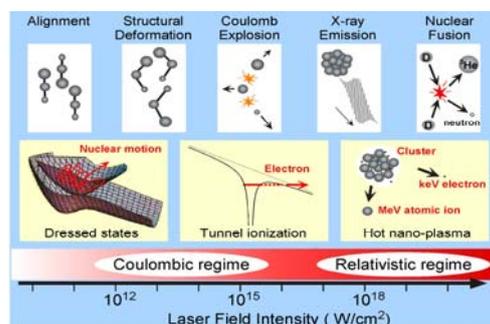


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-15. 強光子場化学

概要（200字以内）

電子ダイナミクスが誘起する分子内軽原子核ダイナミクスや化学反応が観測され、分子内電子移動や光イオン化など、高強度・極短レーザー光に応答する超高速電子ダイナミクスへの関心が高まっている。アト秒からフェムト秒領域における多成分多粒子系の量子ダイナミクスが関与する現象の基礎的な理解と予測とを可能とし、また新たな電子分光法の開発、量子最に資するための新しい分子理論・概念の構築が求められている。



原子・分子と近赤外レーザー場との相互作用と誘起される物理化学的過程

現状と最前線

F. Krausz らはチタンサファイアレーザーからの高強度のフェムト秒出力光を希ガス原子に照射し、高次高調波を発生させることで 100 アト秒 (=0.1 フェムト秒) のパルス幅を持つ光源を作り出した(2001)。すなわち、アト秒スケールでの電子ダイナミクスの実験的観測が現実のものとなってきた。実際、2004 年初頭にはアト秒の時間分解能を持つ光電子分光計も組まれた。

高強度の光と分子との相互作用のような非摂動論的な相互作用領域での電子ダイナミクスを理論的に考察する際、最も信頼性の高い手法は時間依存のシュレーディンガー方程式の数値解を直接求めることである。例えば、K. T. Taylor らはヘリウム原子の強レーザー場中での 1 電子イオン化と 2 電子イオン化収率の相対比の光強度依存性(波長 390nm, 光強度 $10^{15} \text{W}/\text{cm}^2$ 近傍)を求めたが、彼らの計算結果は実験結果と定量的に比較され、精度の高い光強度較正を与えるほどにもなっている(2000)。しかしながら、ハミルトニアン・波動関数に有効な変換をほどこし、計算グリッドに工夫を凝らした後でも、計算コストの観点から、直接的数値計算の対象は当分の間は少数電子分子系に限定されるであろう。

一方で、多電子波動関数の時間発展を軌道関数を用いて表現しようとする試みは、K. C. Kulander らによって時間依存ハートリー・フォック理論として、1980 年代より取り組まれてきた。軌道理論を用いることで電子数の増加にともなうメモリ量の急増という直接的数値解法の困難を回避できる。最近、平均場近似を越える手法として、時間依存多配置ハートリー・フォック法が A. Scrinzi らによって提案された(2003)。電子相関効果の捉え方は通常の電子構

造論で用いられている MCSCF 法と同様であるが、波動関数に対する運動方程式が時間依存の変分原理から導かれる点異なる。運動方程式は CI 係数に対する線形な方程式と軌道関数に対する非線形な方程式から構成される。1次元モデル系(≤8電子)を使って、強レーザー場中でのイオン化収率に対する多電子効果などが調べられている。3次元の現実系に関する計算は水素分子にとどまっている(2004)。時間積分の各ステップ毎に現れる2電子積分の効率的な評価手法と軌道関数の精確な時間積分アルゴリズムの確立が望まれる。また、電子相関効果を動的に定量化できる理論的枠組みの構築も必要であろう。

Kohn-Sham スキームを用いた時間依存密度汎関数法も、非摂動的な相互作用領域での多電子ダイナミクス計算するための有効な手法である。S.-I. Chu らは N_2 , O_2 , F_2 分子からの高次高調波発生、光イオン化などの過程を調べている(2004)。

参考文献： (1) 応用物理、Vol.76, No.2 (2007).

(2) 強光子場科学の最前線 1、強光子場科学研究懇談会 編集・発行 (2005).

将来予測と方向性

実験的にはすでに、 C_2H_5OH などの有機分子にパルス波形整形された近赤外フェムト秒強レーザーパルスを照射することで、選択的に結合解離を誘起することが行われている(2003)。また CH_3OH 分子の強光子場中における解離性イオン化過程にともなう、高速(≤60fs)分子内水素原子移動も報告されている。このような物理化学的過程の解析にあたっては、強光子場中における多電子ダイナミクスあるいは電子的断熱状態の形成と光誘起非断熱遷移機構(2004)、多成分多粒子系の量子ダイナミクスを理解することの重要性は高まる一方である。

現在取り組まれている「時間依存多電子状態理論」の構築はそのための第一歩である。強光子場という特異な場の中における多成分系の量子力学計算が高い信頼性をともなって実行できれば、例えば、粒子の統計性に依存した化学反応の誘起など、これまででない物理化学的過程を予測できる可能性がある。また、実験の解析・解釈を通して培われる理論的な基盤技術は、電子に対する操作を含む量子最適制御法開発、第一原理分子力学計算などの応用研究に役立つであろう。

電子-核波束法の考え方は10年以上前に H. Nagao らによってすでに提案されていたことを付記しておく。

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

多成分系の量子力学基礎理論の開発

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

多成分系の量子力学基礎理論の実用化と量子最適制御、第一原理分子力学計算への応用

キーワード

時間依存電子状態理論・強光子場科学・光誘起非断熱遷移

(執筆者： 加藤 毅)