

強光子場中にある水素分子の電子ダイナミクスの 時間依存多配置波動関数理論による解析

東大院理，東北大院理[†] 加藤毅，河野裕彦[†]，中井克典，山内薫

[序] 高光強度 (3.5×10^{16} W/cm²) のレーザー電場中にある電子は，水素原子の電子が感じる電子-核間クーロン相互作用に匹敵する大きさの力を受ける．原子・分子は光強度 $\geq 10^{12}$ W/cm² 程度以上の近赤外 (~ 800 nm) レーザー光との相互作用によって越閾イオン化やトンネルイオン化，高次高調波発生などの非摂動的な電子応答を示すことが知られている．アト秒パルスの発生技術の進展 [1] や，分子軌道関数の断層面の再構成 [2] など，最近の計測技術の進歩によって，強光子場が誘起するアト秒電子ダイナミクスの直接的な観測が期待されている．原子・分子における非摂動的電子ダイナミクスを理論的に解明するためには，多電子ダイナミクスの計算手法の確立と，時間変化する電子相関の効果を定量化できる理論的枠組みの構築が必要である．

我々は強レーザー場と分子との相互作用によって誘起される非摂動的な多電子ダイナミクス (波動関数) を記述できる手法として，時間に依存した多配置波動関数理論を提案した (TDMCSCF)．すなわち，変分法から導かれる運動方程式を使って CI 係数と軌道関数双方の時間発展を求め，時間依存の波動関数を表現する．強光子場によって誘起される，水素分子の分子内電子移動過程に対する LCAO 基底関数を使った検証計算から，この手法によって少ない配置関数を使って多電子波動関数の時間発展を正確に近似できることが示された [3]．現段階では，数値軌道関数を使用することによって (MCTDHF)，水素分子のイオン化過程やイオン化した電子の再散乱時の 2 電子の挙動などを解析できる段階にある [4]．多電子系二原子分子への拡張とプロトン波動関数との統一的な記述が理論的・技術的な課題となっている．

[目的] 本研究の目的は，MCTDHF プログラムを作成し，現実系の二原子分子の電子ダイナミクスを計算・解析することにある．数値軌道関数を使うことで，束縛状態と連続状態とを同等に取り扱うことができる．したがって，トンネルイオン化など，空間的に大きく広がった波動関数が要求される多電子ダイナミクスの量子化学計算が可能となる．数值的厳密解を与えるいわゆる grid 法との最大の違いは，電子数の増加に伴うメモリ量の急激な増大という数値計算上の困難を 3 次元座標空間の関数である軌道関数を使うことによって回避している点にある．

[理論] 時間依存変分原理から，MCTDHF のスピン軌道 ψ_k ($1 \leq k \leq N_o$) は次式で表される時間に依存した連立非線形シュレーディンガー方程式に従う (座標表示):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{X}(t) = \left[\hat{h}(t) \mathbf{1} + \mathbf{A}^{-1}(t) \left\{ \hat{V}(t) - \mathbf{\Lambda}(t) \right\} \right] \vec{X}(t) \quad (1)$$

ここで， $\vec{X}(t)$ は占有軌道関数を並べた列ベクトルであり (N_o 次元)， $\hat{h}(t)$ は全ハミルトニアンの一電子部分， $\mathbf{A}(t)$ は一次の縮約密度行列 ($N_o \times N_o$)， $\hat{V}(t)$ は二電子相互作用に由来する演算子を要素とする行列， $\mathbf{\Lambda}(t)$ は占有軌道関数を直交基底に保つための未定乗数を要素とする行列である．直線形の分子を考える場合，軌道関数の角運動量の分子軸方向の成分 m を保持することは合理的である．一般に，式 (1) は各軌道関数の m の値を保存しない．式 (1) を再構成してスピン軌道 ψ_k ($m = m_k$) の従う運動方程式を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k = \underbrace{\hat{P}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j \left[\sum_{nl}^{occ} \tilde{v}_{kj}^{(nl)'} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}'_{kj} \right] \psi_j}_{(I)} + \underbrace{\hat{Q}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j \left[\sum_{nl}^{occ} \tilde{v}_{kj}^{(nl)''} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}''_{kj} \right] \psi_j}_{(II)} \quad (2)$$

と書く．ここで，項 (I) と (II) はそれぞれ，スピン軌道 ψ_k の変化率のうち，軌道角運動量が保存される部分とそうでない部分との寄与を区別している．明示された項 (II) を無視することで，スピン軌道関数を \hat{l}_z の固有関数として時間発展させることができる．空間軌道を \hat{l}_z の固有関数に限定することは，式 (1) を二次元座標空間で解くことと等価であり実際的である．変分的な見方では項 (II) の寄与を考慮することが自然であるが，その場合には，我々は空間軌道の運動方程式を三次元座標空間で計算しなければならない．項 (II) の寄与は，non- σ 軌道関数を考慮することで CI 係数の時間変化として取り込まれるので，項 (II) を無視しても適切な波動関数が計算される．

[計算] 核間距離を $R = 1.6$ a.u. に固定した場合の水素分子の強光子場中における電子ダイナミクスを考察した．軌道関数は，式 (1) の項 (I) を取り込んで時間発展させる．円筒座標系を考え，方位角依存性は解析的に取り扱い，分子軸 \hat{z} 方向とそれに垂直な $\hat{\rho}$ 方向の二次元軌道関数を数値的に求める．計算 grid は $|z| \leq 39.8$ a.u., $\rho \leq 20.0$ a.u. とした．核引力ポテンシャルを適切に評価するために，Dual Transformation 法を用いた [5]．2 電子波動関数は，9 つの空間軌道関数 ($3 \times \sigma_g, 2 \times \sigma_u, 1 \times \pi_u, 1 \times \pi_g$) を用いて CI 展開した．CI 係数はスレーター行列表示によるハミルトニアン行列を使って時間積分できる．計算 grid の端に吸収端を置き軌道関数の反射を抑制する．軌道関数のノルムの減少分は，時間積分の各ステップ毎に CI 係数のノルムの減少分として取り込み，全ての時間において軌道関数のノルムが 1 となるように再規格化した．

[結果] 平面偏光を持つ 2 サイクル電場 (波長 $\lambda = 760$ nm，最大強度 $I \sim 2.1 \times 10^{14}$ Wcm $^{-2}$ ，分子軸に平行な偏光) と相互作用している場合の分子軸座標に投影した 2 電子縮約密度関数を図 1 に示す．破線で示した振幅が 1 電子イオン化過程に対応する (a)．2 電子イオン化過程も (c) の矢印で示した振幅として計算される．破線と実線矢印は，それぞれ，段階的，同時的 2 電子イオン化と解釈できる．2 電子イオン化振幅部分の運動量相関を示したものが図 2 である．(a),(b) より，電子は主として分子軸方向に同方向の運動量を持って放出されていることが分かる．また，(a'),(b') より，2 電子間のクーロン反発のために，分子軸に垂直方向への運動量は互いに逆向きとなっている．分子軸方向への運動量相関は σ 軌道のみを使った計算によっても同様の結果を得る．しかし，分子軸に垂直方向への運動量相関は，対称性から non- σ 軌道関数を含んだ波動関数を用いなければ計算することができない．

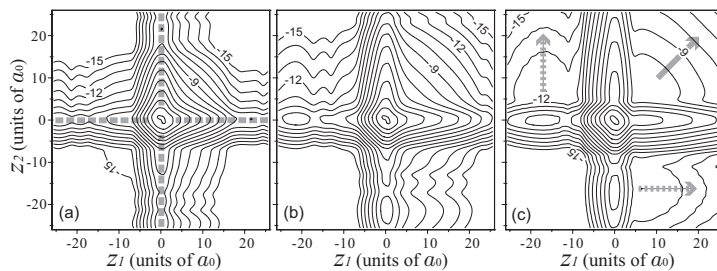


図 1 2 電子縮約密度関数の時間変化．(a),(b),(c) はそれぞれ，電場周期 T を単位として $6/8, 7/8, 8/8$ の時刻に相当する．座標原点付近 $z_1, z_2 = \pm 0.8$ a.u. に 2 つのプロトンが固定されている (対数表示)

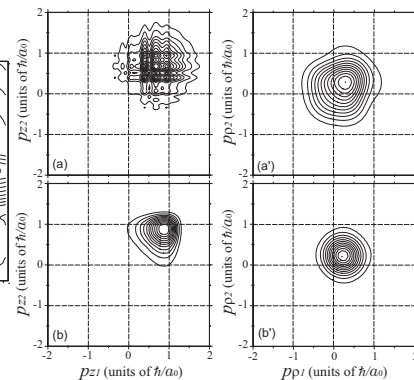


図 2 左図 (a),(c) の時刻における 2 電子イオン化成分の運動量相関図．左列は分子軸方向の，右列は分子軸と垂直方向への互いに逆方向への運動量相関を表す．

[まとめ] 二原子分子を対象とする場合，軌道関数に対する運動方程式を，実質的に二次元座標空間を使って時間積分できる．non- σ 軌道関数を含んだ波動関数を用いることで，電子の相関した運動を解析することが可能となる．分子軸に平行でない電場成分との相互作用は，CI 係数の時間変化を通して波動関数の時間発展に反映させることができる．

[1] M. Drescher *et al.*, Nature **419**, 803 (2002). [2] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004). [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004). [4] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008). [5] H. Kono *et al.*, J. Comput. Phys. **130**, 148 (1997).