

強光子場中の電子ダイナミクス：  
電離過程の時間依存量子化学シミュレーション

(東大院工) ○佐藤健、石川顕一

超短パルス高強度光源を用いて、物質中の電子の運動をアト秒スケールで直接観測したり操作したりするアト秒科学が発展しつつある。アト秒現象を含む高強度外場と原子分子の相互作用は、時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) によって厳密に記述される。しかし多原子分子の厳密な TDSE シミュレーションは極めて困難であり、有効一電子近似 (SAE)、強高度場近似 (SFA) などの近似が採用されてきた。これらの近似は強光子場と電子系の相互作用の本質を捉えた優れた近似であり、数値計算が容易なことが特長である。しかし SAE や SFA は多電子ダイナミクスや電子相関の効果を考慮していない。また、原子や二原子分子では系の対称性を利用して有効一電子ポテンシャルを容易に設定することができるが、一般の分子への拡張は困難である。厳密な TDSE と近似モデルとの間のギャップを埋めるために、近似的な時間依存・多電子波動関数理論が必要である。

本研究の大きな目的は、超閾電離 (ATI)、トンネルイオン化、高次高調波発生 (HHG) などのアト秒現象における多電子ダイナミクスと電子相関の役割を明らかにすることである。このために量子化学的手法を応用して非摂動論的外場中の分子の時間依存シュレーディンガー方程式を近似的に解く方法論を開発する。今回の発表では特に、トンネルイオン化と高次高調波発生機構に注目する。

高強度外場による原子・分子のトンネルイオン化や高次高調波発生過程を記述する多電子波動関数は、次の条件を満たす必要がある。すなわち、

- 【A】 外場が無い場合の基底状態、
- 【B】 電離後の束縛イオン芯 (励起状態を含む) と連続状態電子、および
- 【C】 束縛状態と連続状態の重ね合わせ状態 (部分的に電離した状態)

の各状態をシームレスに記述できなければならない。これらの条件を満足する定性的に正しい波動関数が得られて初めて、理論を精緻化して電子相関の効果を議論することができる。また原子や簡単な分子で成功を収めている SAE を複雑な多原子分子に拡張するための理論的枠組みを与えることもできる。

よく知られているように、偶数電子からなる分子の基底状態の多くは、制限閉殻ハートリー・フォック (RHF) 法によって定性的に正しく記述される【A】。ところが RHF 法の最も自然な時間依存拡張版と思われる時間依存ハートリー・フォック法 (TDHF) を電離過程に適用すると、定性的に誤った記述を与えてしまう。その原因のひとつは、RHF 波動関数が各時刻で閉殻構造に拘束されているためだと考えられる。二電子系を例に考えると、電離した電子とイオン芯に残る電子の空間的に異なる運動を記述できないためである【B-C】。実際の計算でよく用いられる吸収ポテンシャルの存在が TDHF の問題をより深刻にしている。時間変化する強光子場中で空間対称性やスピン対称性を常に満たすことのできる波動関数の構造が必要である。

本研究ではこの問題を解決するため、一般化原子価結合 (GVB) 法に基づく時間依存理論 (TD-GVB) を提案する。発表では、GVB 波動関数の構造と TD-GVB 方程式を理論的背景に重点を置いて説明し、他の有望な方法：時間依存一電子励起配置間相互作用 (TD-CIS) 法や多配置時間依存ハートリー・フォック (MC-TDHF) 法と比較する。また TD-GVB に対して変分的または断熱的な近似を行うことにより、動的な有効一電子 (SAE) 描像を抽出することを試みる。一次元モデル He 原子のトンネルイオン化や高次高調波スペクトルなど、厳密解が得られる問題にこれらの手法を適用した結果も報告する予定である。