

強レーザー場中の多電子ダイナミクス：多配置波動関数理論の開発

(東京大学) 佐藤 健、石川 顕一

Multielectron dynamics in intense laser fields: Multiconfigurational wavefunction theories

(University of Tokyo) Takeshi Sato, Kenichi L. Ishikawa

超短パルス高強度光源を用いて、電子の運動を電子固有の時間スケールで直接観測・操作するアト秒技術が急速に発展している【1】。とくに近年、実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子ダイナミクスや電子相関の効果に関心が集まっている。これらは時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) によって厳密に記述されるが、多電子系への応用は困難である。TDSE と一電子モデルの間のギャップを埋める、近似的な多電子波動関数理論が必要である。

高強度外場による電離過程や高次高調波発生を記述するには、束縛状態と電離状態をシームレスに記述できなければならない。しかし、もっとも簡単な時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法はレーザー電離を正しく記述できない。二電子系を例に考えると、HF 波動関数が各時刻で閉殻構造をとり、電離電子とコア電子の空間的に異なる運動を記述できないことが原因である。私達はこの問題を解決するため、Generalized Valence-Bond (GVB) 波動関数【2】に基づく時間依存理論を提案した【3】。一重項二電子系に対する GVB 波導関数の空間部分は次式で与えられる：

$$\Psi_{\text{GVB}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) \quad (1)$$

$$= A_1\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + A_2\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2). \quad (2)$$

ψ_1, ψ_2 は非直交である。一方、直交系 ϕ_1, ϕ_2 は一体の密度行列を対角化する自然軌道である。二つの表現は可逆な線形変換で結ばれ、変分的に等価である。多電子系への拡張を見据え後者を APSG 波動関数と呼ぶ【4】。APSG では、軌道の数 n を増やして計算精度を向上させられる。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{i=1}^n A_i(t)\phi_i(\mathbf{r}_1, t)\phi_i(\mathbf{r}_2, t) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij}(t)\phi'_i(\mathbf{r}_1, t)\phi'_j(\mathbf{r}_2, t). \quad (3)$$

上式は n 軌道を用いた変分的に最良の解を与える (自然展開)。従って二電子系では、同式最右辺に基づく時間依存多配置 HF (MCTDHF) 法【5】と等価である。式 (1) 自体にもおもしろい応用がある。すなわち一方の軌道を HF 占有軌道に凍結し他方を変分自由度とすれば、時間依存一電子励起配置間相互作用 (TD-CIS) 法【6】と等価な理論を非占有軌道を参照せずに構築できる。

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{CIS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= C_1(t)\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \sum_{j \geq 2} C_j(t) \{ \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \} \\ &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2, t) + \psi(\mathbf{r}_1, t)\phi_1(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (4)$$

ここで $\{\phi_i\}$ は占有 ($i = 1$) および非占有 ($i \geq 2$) HF 軌道、 $\psi = C_1\phi_1/2 + \sum_{j \geq 2} C_j\phi_j$ である。

これらの表現に基づき、時間依存変分原理を用いて TD-GVB、TD-APSG、TD-CIS 方程式を導出し、厳密な TDSE 計算が可能な次元ヘリウムモデル【7】に適用した。Fig. 1 は、波長 750 nm、パルス長 (半値全幅) 4 fs のレーザーパルスによる一重および二重電離確率を示している。二配置の TD-APSG (TD-GVB) 法によって、特に高強度領域で、妥当な一重電離確率が与えられ

ている。また非逐次二重電離 (NSDI) に特徴的な強度 10^{15} W/cm² 近傍の “knee structure” 【7】を定性的に再現できている。しかし NSDI 領域の二重電離確率を精度良く求めるには巨大な活性空間が必要であり、再散乱過程における動的電子相関の重要性を示唆している。一方、TD-CIS 法は強度 1.5×10^{15} W/cm² 程度以下の一重電離確率を極めて精度よく再現している。多重電離は原理的に記述できない。

以上の二電子系での定式化を多電子系に拡張する厳密な手法が MCTDHF 法であり【5】、全電子・軌道を “active” とした CASSCF【8】波導関数の運動方程式を与える。

$$\Psi_{\text{MCTDHF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi_{\text{CASSCF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (5)$$

電離過程において重要な電子のみを相関させる理論、あるいは重要性を吟味できる理論を創るために、“core” 軌道の概念を導入すべきである。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{A}[\Psi_{\text{core}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, t)\Psi_{\text{active}}(\mathbf{r}_{n+1}, \mathbf{r}_{n+2}, \dots, \mathbf{r}_N, t)], \quad (6)$$

ここで \hat{A} は反対称化演算子である。 Ψ_{core} は $n/2$ 個の規格直交軌道からなる閉殻構造である。 Ψ_{active} には、例えば、CASSCF や APSG の active 空間を採用できる。後者は式 (1) または (3) の構造を持つ二電子波動関数の反対称化積である。式 (4) の CIS 波動関数を用いれば、一重電離を描ける簡便な一電子理論を構築できる。当日の発表では、二電子系における定式化と数値検証の結果を報告する。また開発の状況に応じて、多電子系への拡張を提案する。

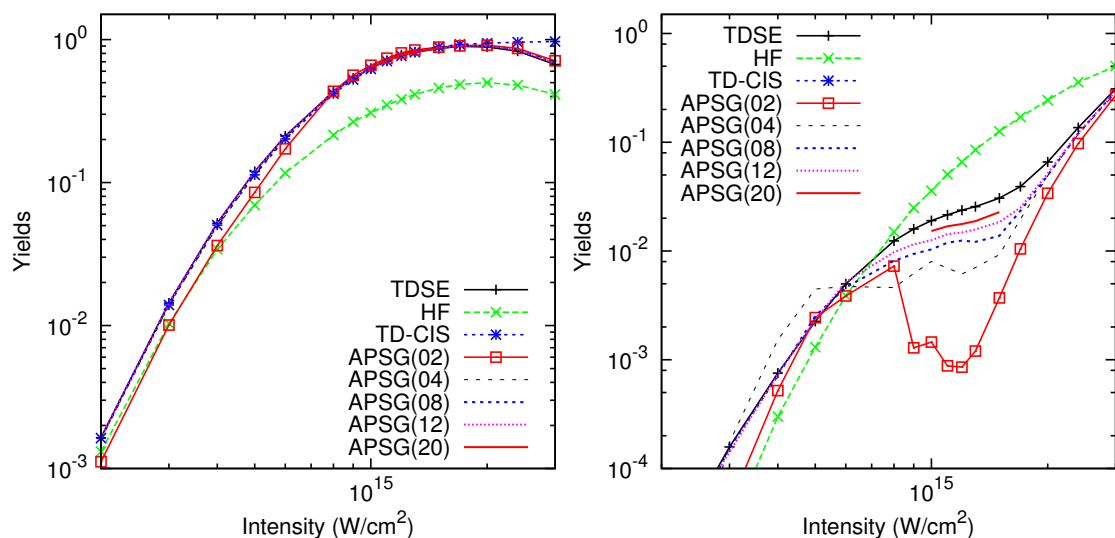


Fig. 1 : Single (left plot) and double (right) ionization yields as a function of intensity, obtained by TDSE, TDHF, TD-CIS, and TD-APSG methods.

- 【1】 F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, 81, 163 (2009). 【2】 F. B. Bobrowicz and W. A. Goddard III, in *Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer III, Ed., Plenum Press, 79 (1977). 【3】 佐藤健, 石川顕一, 第 5 回分子科学討論会, 4A07 (2011). 【4】 Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals; *Theoret. Chim. Acta*, 1, 327 (1963). 【5】 T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.*, 392, 533 (2004); J. Caillat *et al.*, *Phys. Rev. A*, 71, 012712 (2005). 【6】 N. Rohringer, A. Gordon, and R. Santra, *Phys. Rev. A*, 74, 043420 (2006); L. Greenman *et al.*, *Phys. Rev. A*, 74, 043420 (2010). 【7】 N. E. Dahlen and R. van Leeuwen, *Phys. Rev. A*, 64, 023405 (2001). 【8】 Complete Active Space Self-Consistent Field; B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. Siegbahn, *Chem. Phys.* 48, 157 (1980).