

## 強レーザー場中の多電子ダイナミクス: TD-CASSCF 法

(東京大学) ◦ 佐藤 健、石川 顕一

## Multielectron dynamics in intense laser fields: TD-CASSCF method

(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。高強度レーザーと物質の相互作用が引き起こす非線形・非摂動論的現象には、トンネル電離、高次高調波発生、超閾電離、非逐次二重電離などがある。これらの現象は時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) によって厳密に記述されるが、TDSE の多電子系への適用は極めて困難である。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。

最も簡単な多電子理論は時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法である。また多電子系の厳密理論である Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法が提案されている [2, 3]。MCTDHF 法は、与えられた数の時間依存一電子基底 (軌道) を用いた厳密解を与える。例えば、8 電子系の TDHF 法および MCTDHF 法による全波動関数は次のように表記できる：

$$\Psi_{\text{TDHF}} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2, \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{MCTDHF}} = (\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n)^8. \quad (2)$$

ここで式 (1) は 8 電子系の閉殻行列式波動関数をシンボリックに表しており、式 (2) は  $n$  個の軌道で張られる空間における厳密な波動関数を意味する。MCTDHF 法は多電子基底展開係数と軌道の形状を時間依存変分原理に基づいて最適化する方法である。TDHF 法の閉殻波動関数ではトンネル電離に伴う閉殻電子構造の破れを記述できない。一方、MCTDHF 法は計算コストが電子数に対して指数関数的に増大するため大きな系への適用は不可能である。

例えば、多電子原子・分子に高強度 ( $> 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)・長波長 ( $\sim 800$  nm) レーザーパルスを照射したとき、強く束縛されたコア電子はほとんど電離せず、弱く束縛された価電子のみトンネル電離を起こすと考えられる。電離しないコア電子には式 (1) の閉殻構造で妥当な第一近似が得られると期待できる。一方顕著に電離する電子を記述するためには、閉殻構造の破れに伴う強相関 (エンタングルメント) を記述できる自由度が必要である。この状況を記述するのに大変適した近似が、CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent-Field) 法 [4] である。その波動関数は物理的状況と求める計算精度に応じて次のように柔軟な構造をとることができる：

$$\Psi_{\text{CASSCF}(2,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 (\phi_4 \phi_5 \cdots \phi_n)^2, \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(4,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 (\phi_3 \phi_4 \cdots \phi_n)^4, \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(6,n)} = \phi_1^2 (\phi_2 \phi_3 \cdots \phi_n)^6. \quad (5)$$

このように二重占有を強制するコア軌道と完全相関させるアクティブ軌道の概念を導入し、時間依存変分原理に基づいて TD-CASSCF 法を定式化した [5]。発表では TD-CASSCF 法の多チャンネルトンネル電離への応用を報告する。

図 1 に「一次元 LiH 二量体」の計算結果をまとめた。図 1 (c) からわかるように、4 個の「価電子」のみ相関させた TD-CASSCF 法によって、全 8 電子を相関させた MCTDHF 法の電離確率を非常に良く再現している。単配置 TDHF 法や 4 個のうち 2 個の価電子のみ相関させた TD-CASSCF 法では全く異なるイオン化確率が得られた。これは擬縮退する価電子軌道からの多チャンネル電離の重要性を示している。

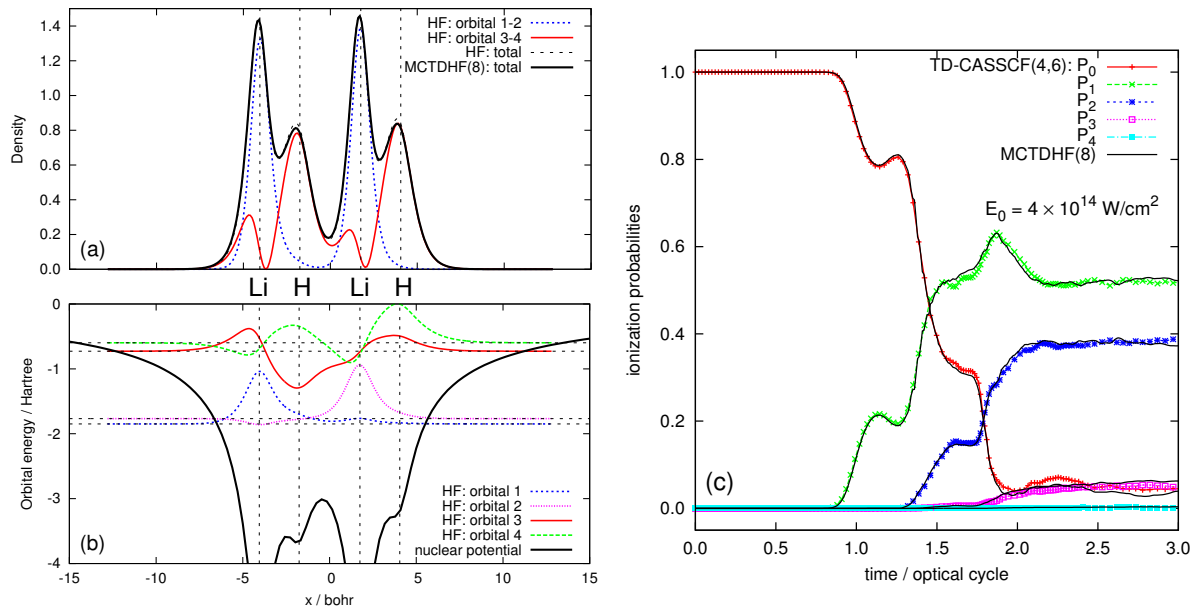


図 1: 一次元 LiH 二量体。(a) 基底状態電子密度、(b) 基底状態 HF 占有軌道、(c) 波長 750 nm、ピーク強度  $4.0 \times 10^{14}$  の 3-サイクルレーザーパルスを照射したときの電離確率の時間発展。P<sub>n</sub> は n 電子イオン化確率を表す。

## 参考文献

- [1] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 163 (2009).
- [2] J. Caillat, *et al*, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [4] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
- [5] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).