

強レーザー場中の多電子ダイナミクス: TD-CASSCF 法の実装. I. 原子

(東京大学) ◦ 佐藤 健、石川 顕一

Multielectron dynamics in intense laser fields: Implementation of TD-CASSCF method for Atoms

(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/cm²)・長波長 (~ 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：

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

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

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

私達は、式 (3-5) 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 [5]、さらにより柔軟な TD-ORMAS (Time-Dependent Occupation Restricted Multiple Active Space) 法を提案した [6]。

現在まで、計算コード開発は全て一次元モデルハミルトニアンに対して行ってきた。しかし、実験を再現したり、説明したり、新しい現象を予言したりするためには、三次元の第一原理ハミルトニアンに対する実装が必要である。これを実時間・実空間で実現するためには、コア領域の波動関数を精度よく記述するために十分きめ細かく、しかも電離電子波束を十分遠方までサポートする広い空間領域でグリッド離散化する必要がある。これは一般的な多原子分子では高度に挑戦的な課題であり、本研究の次のステップとする。一方、原子や二原子分子では現在の並列計算機環境のもとで達成可能な段階にあり、多くの興味ある実験も原子や直線型分子に対して行われている。本研究の目的は、TD-CASSCF 法をはじめとする多電子理論の原子のための実装である。

断熱近似下の原子の量子力学的記述に適した座標は極座標である。よく用いられるのは球面調和関数 $\{Y_{lm}\}$ による展開： $\chi_{klm}(\mathbf{r}) = \zeta_k(r)/r \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$ で、動径関数 $\zeta_k(r)$ は有限要素-離散値表現 (FEDVR) 基底で展開するのが最も効率的である。しかし本研究では動径方向、角度方向ともに DVR で離散化した直積基底を試みる。すなわち

$$\chi_{k\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{\zeta_k(r)}{r} \cdot \Gamma_\gamma(\Omega), \quad \Gamma_\gamma(\Omega) = \sqrt{w_\gamma} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\Omega_\gamma) Y_{lm}(\Omega). \quad (6)$$

球面上の求積には二次元 (極方向は拡張 Legendre DVR、方位角方向は等間隔 DVR) または一次元の Lebedev DVR を用いる。直積 DVR 基底の最大の長所は位置演算子 (の関数) が完全に対角的になることである。とくに、基底関数間の二電子反撥積分が 2 インデックスの量に帰着し： $g_{k_1\gamma_1 k_2\gamma_2 k_3\gamma_3 k_4\gamma_4} = \delta_{k_1 k_2} \delta_{k_3 k_4} \delta_{\gamma_1 \gamma_2} \delta_{\gamma_3 \gamma_4} \bar{g}_{k_1\gamma_1, k_3\gamma_3} \bar{g}_{k_1\gamma_1, k_3\gamma_3}$ は Poisson 方程式を解いて求めることができる。この特徴を活かして高効率な分散メモリ型並列計算コードを作成する。発表では実装の進捗状況と応用計算例を報告する。

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).
- [6] T. Sato and K. L. Ishikawa, in preparation.