

浮動ガウシアン基底による原子核-電子波動関数の量子力学：
強光子場中の水素分子への応用

(東大院・理) ○市川 雄一, 加藤 毅, 山内 薫

Quantum dynamics of nuclear orbital-molecular orbital wave functions
with floating Gaussians: Application to H₂ molecule in intense laser fields

(School of Science, the University of Tokyo)

○Yuichi Ichikawa, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】

強光子場中の原子や分子は、トンネルイオン化、放出電子の再衝突、多価イオンの生成に伴うクーロン爆発等の特異な現象を起こす。このような原子核と電子が関連した運動を理論的に扱うためには、イオン化過程で強い電場に揺さぶられる電子の運動を十分広い空間で、かつ、入射されるレーザーパルス長に対して、十分に長いタイムスケールで計算する必要がある。また、集光強度が $10^{13} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ となるような強いレーザー場中においては、水素原子核の移動など、軽原子核の運動も量子的に扱う必要がある。そこで、強光子場中での水素分子の運動を、原子核-電子波動関数を用いて表し、その波動関数を浮動ガウシアン基底の一種である結合コヒーレント状態(Coupled Coherent States)によって展開して記述した。ここで、結合コヒーレント状態とは、(1)式のように、ガウシアンで表現される中心位置、運動量をパラメータに持つ状態であり、巨大な自由度を持つ量子系を計算するために用いられる手法である[1]。この方法においては、波動関数のダイナミクスは、ガウシアン基底 $|G_m(t)\rangle$ の中心位置 $\mathbf{q}_m(t)$ と位相 $\mathbf{p}_m(t)$ の時間変化として計算することができる。

$$\langle \mathbf{x} | G_m(t) \rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left(-\frac{\gamma}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{q}_m(t))^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_m(t) (\mathbf{x} - \mathbf{q}_m(t)) + \frac{i \mathbf{p}_m(t) \mathbf{q}_m(t)}{2\hbar} \right). \quad (1)$$

その結果、計算量は波動関数の運動する空間の広さに依存せず、また、クーロン積分のような各積分が解析的な式で表されるため、少ないパラメータ数で、効率的に長いタイムスケールでの電子と核の運動の計算が可能となる。本研究では、この手法の H₂ への適用の結果を示す。

【理論】

非相対論的量子力学においては、系のラグランジアン L と作用 S は

$$L = \left\langle \Psi \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle, \quad (2)$$

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad (3)$$

と表され、最小作用の原理から、ガウシアンの中心位置や位相など、波動関数中のパラメータの組 $\{\xi_j\}$ の運動方程式は次のように導かれる。

$$\delta S = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial \xi_i} = i \left(\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i^*} \right| \dot{\Psi} \right) - \left\langle \dot{\Psi} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i} \right\rangle \right) = \sum_j c_{ij} \dot{\xi}_j \quad (4)$$

ここで、 $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, $\dot{\xi}_j = \partial \xi_j / \partial t$ である。

分子の波動関数 $|\Psi\rangle$ は、電子と核の波動関数の掛け合わせで、次のように表される。

$$|\Psi\rangle = |\alpha\rangle|\beta\rangle, \quad |\alpha\rangle, |\beta\rangle: \text{電子と核のスレーター行列式} \quad (5)$$

これらのスレーター行列式は、全 4 粒子に対する軌道関数から構成される。ここで i 番目の粒子に対する時間に依存した軌道関数は、ガウシアン基底の線形結合によって

$$|i(t)\rangle = \sum_m \mu_m^i(t) |G_m(t)\rangle, \quad (6)$$

と表現される。運動方程式(3)に表れる $\partial H / \partial \xi_i$ 及び c_{ij} を解析的に求め、(3)の微分方程式を数値的に解くことによって、波動関数式(5)の運動を計算することができる。

【結果と考察】

9 個の基底を用いて、水素分子の原子核-電子波動関数を考える。まず、基底状態を求めるため、電子および原子核はそれぞれ一重項状態となるように波動関数の空間部分を対称化し、虚時間発展法によってエネルギーの最適化を行った。図 1 はその際の全エネルギーの変化を示している。全エネルギーは -1.0684 a.u. (atomic unit: 原子単位)に収束した。これは NOMO 法による先行研究から得られたエネルギーの -1.069 a.u.[2] と一致している。各ガウシアン基底は、中心位置が x 軸上、原点を中心として対称となるように配置されている。この最適化によって変化するパラメータは、各ガウシアン基底の中心位置及び位相と、ガウシアン基底の線形結合の軌道係数 $\mu_m^i(t)$ である。

次に、このモデルから得られる分子の運動が正しいものであるかを検証するため、この最適化された状態におけるガウシアンの配置に対して、原子核の基底の位置をそれぞれ初期の位置から原点に遠い方へ向かってわずかに 0.001 原子単位離し、核間距離としては基底状態から 0.002 原子単位離れたものを初期位置として、実時間の運動を計算した結果を図 2 に示す。図 2 に示された、各ガウシアン基底の中心位置の時間変化から、外側の電子基底が 6.5 a.u. (160 as)の周期で、そして、内側の電子基底が 1.7 a.u. (40 as)の周期で振動していること、そして、核の 2 つの基底は、何れも 340 a.u. (8.2 fs)の周期で振動していることが示された。

【参考文献】

- [1] A. Kirrander and D. V. Shalashilin, *Phys. Rev. A* **84**, 033406 (2011).
 [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2001).

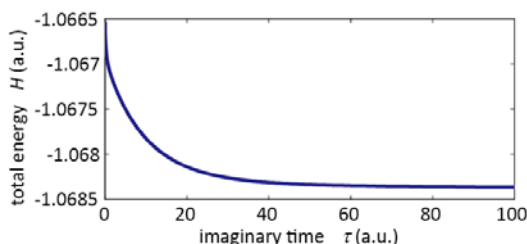


図 1: 虚時間発展における全エネルギー $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ の変化。 (1 a.u. = 24.19 as)

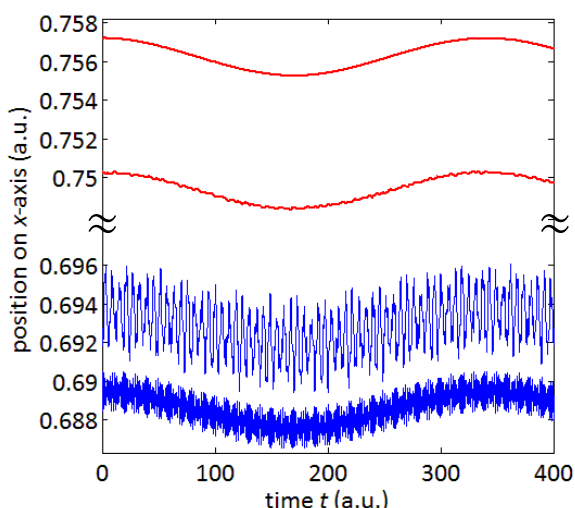


図 2: 実時間発展におけるガウシアン軌道の中心位置の変化。上の 2 つが核を表す基底の中心、下の 2 つが電子を表す基底の中心を示す。 x 軸負の位置には、これらの 4 つの基底と対称に 4 つ基底が存在する。さらに、原点にも電子の基底が 1 つ存在するが、対称性から、その中心の位置は常に $x = 0$ である。