

1F06

## 原子価結合局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス

東京女子大・情報理学  
○安藤 耕司

### Electron Excitation Dynamics in Molecules Described by Valence-Bond Coupled Localized Electron Wave Packets

○Koji Ando

*Department of Information and Sciences, Tokyo Woman's Christian University, Japan*

**【Abstract】** Electron excitation dynamics induced by an intense laser pulse is studied with a model of localized Gaussian wave packets (WPs) with variable position and width (floating and breathing) spin-coupled as per the non-orthogonal valence-bond theory [1, 2]. The model has been demonstrated to produce reasonably accurate ground and excited states potential energy surfaces of small molecules such as LiH with the minimal number of WPs, i.e., one WP per electron [3]. In particular, semi-quantitative excitation energies were obtained not from the conventional configuration-interaction calculation but from quantizing the motion of localized electron WPs. In this work, we extend the study to compute the high-harmonic generation (HHG) spectra induced by an intense laser pulse [4]. A simple semiquantal WP dynamics calculation and more elaborate calculations of various levels are compared to elucidate the origin of plateau and cut-off observed in the HHG spectra.

【序】高強度光パルスによる分子内電子励起ダイナミクスを実時間でシミュレートするために、原子価結合局在波束法を適用した。従来の電子状態理論では、原子上に固定された原子軌道関数を基底とし、ダイナミクス計算においては時間依存性を展開係数に担わせるのが通例であった。これに対し我々は、波束中心を浮動 (floating) させ、波束幅も可変 (breathing) とする Gauss 型波束を基底とし、原子価結合 (Valence-Bond, VB) 理論によりスピン結合させたモデルの可能性を探求している [1-4]。これまでに、高精度の基底状態ポテンシャルエネルギー面が得られること [2]、波束の運動を量子化することによって励起状態ポテンシャルエネルギー面も半定量的に得られること [3] を示してきた。今回は、パルス電場によって電子波束運動を励起し、その双極子加速度運動から高調波発生 (High Harmonic Generation, HHG) スペクトルを計算した [4]。比較的単純な準量子ダイナミクスと、より高精度な計算とを比較し、HHG スペクトルに見られるプラトーとカットオフの起源について考察する。

【方法 (理論)】波動関数は、空間座標依存関数とスピン関数の積を反対称化したもので、空間部分に上記のような Gauss 型波束の直積を用いる。スピン関数は、いわゆる

Perfect-Pairing 型の単一配置とした (今回の計算対象とした LiH 分子について適切であることを確認している). LiH では, Li の 2s 電子に相当する波束が低エネルギー励起を支配するので, 他電子の平均場の下での一電子ダイナミクスを計算した.

【結果と考察】図 1 の上段にレーザーパルス波形, 下段に波束の中心と幅の準量子軌道を示す. 波束が束縛状態にとどまる場合と, イオン化して飛び去る場合の中間のしきい値上下数%の光電場強度を用いた. 図 2 は, 双極子加速度運動のフーリエ変換から計算した HHG スペクトルである. 比較のため, 時間依存配置間相互作用法(TD-CASCI)による結果[5]も示した. 今回の準量子計算では, いわゆるプラトーとカットオフが不明瞭だが, 100 次の高調波まで奇数次で強度を示す振る舞いは再現している. 現在, 一電子近似における量子力学計算, および準量子波束を基底とするコヒーレント状態経路積分モンテカルロ計算を進めている. 近似を段階的に上げることにより, 量子干渉効果や多電子効果の影響を解明することを目指す.

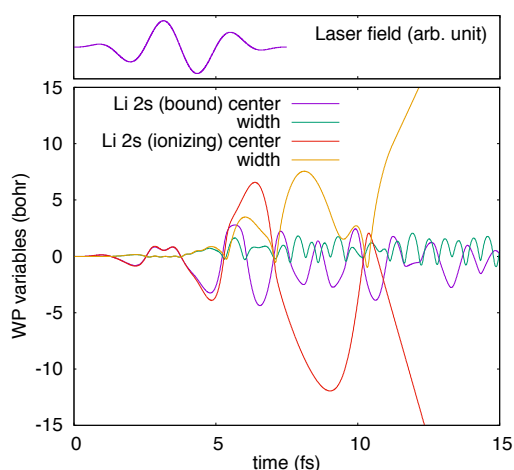


Fig. 1: Trajectories of the wave packet center and width induced by the pulse laser field displayed in the upper panel.

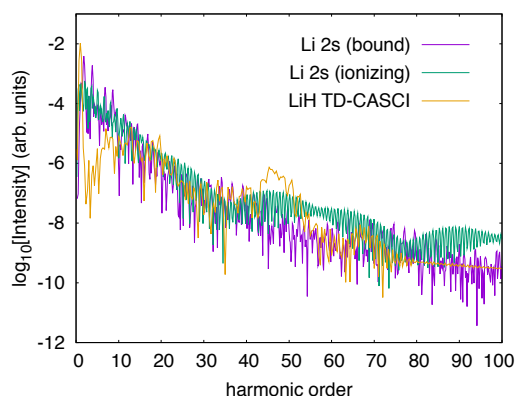


Fig. 2: Fourier transform of the dipole acceleration that gives the HHG spectra.

#### 【参考文献】

- [1] KA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009).
- [2] KA, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012).
- [3] KA, *J. Chem. Phys.* **144**, 124109 (2016).
- [4] KA, *Comp. Theor. Chem.* (2017), in press. DOI:10.1016/j.comptc.2017.02.028
- [5] T. Sato, K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).