

## 原子価結合局在電子波束法による電子ダイナミクスの ポテンシャル面と高次高調波スペクトル

東京女子大・情報理学  
○安藤耕司

### Potential Energy Surfaces for Electron Dynamics and High-Harmonic Generation Spectra Computed with Localized Electron Wave Packets with Valence-Bond Spin Coupling

○Koji Ando

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

**【Abstract】** A model of localized electron wave packets, floating and breathing Gaussians with non-orthogonal valence-bond spin-coupling, has been applied to construct potential energy surfaces for electron dynamics and to compute the high-harmonic generation (HHG) spectrum from a LiH molecule induced by an intense laser pulse. By computing the electronic energy of the model as a function of the wave packet center coordinates, the effective potential energy surfaces for the single electron motion are constructed. Numerically exact quantum dynamics are then computed on the effective potentials. The computed HHG spectra exhibited a plateau up to 50 harmonic order and a cut-off, in agreement with the previous time-dependent complete-active-space calculation despite the apparent and notable difference of the models. The present model thus offers a unique and unexpectedly rather simple picture of electron dynamics in chemical bond.

**【序】** 近年の時間分解レーザー分光法は、アト秒オーダーの分解能を実現しており、電子ダイナミクスを反映した信号の解析が可能となっている。特に、高強度レーザーパルスに誘起された高次高調波発生 (High-Harmonic Generation, HHG) 分光では、分子から放出された電子がレーザー場の周期的変動に駆動されて元の分子に再衝突し、それがプローブとなって電子波動関数が検出されるという、いわゆる分子軌道トモグラフィの可能性が検証されている。理論計算では、広い空間領域で高波数まで考慮する必要があるために、原子軌道関数を基底とする従来法を単純に拡張したのでは不十分であり、現実的な分子モデルによる量子ダイナミクス計算は未だ発展途上にある。我々は、波束中心を浮動させ、波束幅も可変とする Gauss 型局在波束を基底とし、非直交原子価結合理論によりスピン結合させた分子内電子モデルの可能性を探求している[1]。昨年の本討論会では、LiH 分子について、局在電子波束の準量子的ダイナミクス計算を報告した。HHG スペクトルの計算結果は、約 100 次の高調波まで強度を持つ点は、高精度計算 (Time-Dependent Complete Active Space, TD-CASSCF 法[2]) を再現したが、HHG スペクトルに特徴的な平坦領域やカットオフは再現されなかった[3]。これは、単純な準量子的波束ダイナミクスでは量子干渉効果が適切に取り入れられていないためと推察し、本研究ではそれを検証するために、局在電子波束モデルを基にして電子運動のポテンシャルエネルギー曲面を構築し、その上で数値的に厳密な量子ダイナミクス計算を行った[4]。

**【方法】** 電子波動関数は、空間座標関数とスピン関数の積を反対称化したものとし、空間部分は Gauss 型波束の直積、スピン関数は Perfect-Pairing 型の単一配置とする。個々の電子に対応する局在波束の運動を調べることで、粒子的な描像も得られる。理論の定式化を単純化するために、多電子ダイナミクスを陽に扱う代わりに、着目する一電子の他の電子波束は固定して、それらの場の下での一電子ダイナミクスを考える。この場合、時間依存変分原理により、波束中心位置と幅について比較的単純な運動方程式が得られる。そのポテンシャルエネルギー関数は、生のポテンシャルを波束で平均した有効ポテンシャルとなる。この運

動方程式のシミュレーションが、【序】で局在電子波束の準量子的ダイナミクス計算と記したもので、そのままでは波動関数の位相が適切に得られない。位相を得るには、そのような局在波束ダイナミクスを多数走らせ、コヒーレント状態経路積分理論に基づいて作用関数に従った位相を与えモンテカルロ積分する[5]。しかし、LiH分子の結合軸方向( $\Sigma$ )および垂直方向( $\Pi$ )励起のような低次元の問題であれば、上記の有効ポテンシャル上での量子ダイナミクスを数値的に計算することも可能である。今回はこれを実行することで、一電子有効ポテンシャルを考察することの妥当性を検証する。それを受けて、より複雑な分子系にも適用可能なコヒーレント状態経路積分モンテカルロ法の実装に進む。

**【結果】** Fig. 1は、Li 2sとH 1s電子に相当する波束に関する有効ポテンシャルのレーザー電場による変調を表す。これより、以下が予測される: (i) H 1s電子のポテンシャルには、電場によるポテンシャルの変形により障壁が生じ、電子は基本的に束縛されながら、トンネル効果によって外部へ滲み出る。 (ii) Li 2s電子のポテンシャルは浅いため、電子はレーザー場の変調に直接的に追従する。このように、Fig. 1のポテンシャルから定性的に示唆される描像は、量子ダイナミクス計算で得られた座標期待値とその分散の計算結果から確認された。Fig. 2は、双極子期待値の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。Li 2s電子波束からのスペクトルが低次で強いことは、上記のような場の変調に追従する運動から予測される。50次付近のカットオフへ至るプラトーは、H 1s電子波束の寄与によることが見てとれる。このようにLi 2sとH 1s電子波束の寄与の単純和で高精度計算(TD-CASSCF法[2])のスペクトルが再現されることは、高強度場で誘起されたダイナミクスにおける両者の相関が小さいことを示唆する。通常の分子軌道法では、LiHの $\sigma$ 軌道においてLi 2sとH 1s原子軌道基底は強く混合しているが、時間依存配置間相互作用ではこれらを分離するような配置間混合が動的に生じている可能性がある。その場合は複雑な配置間混合となると予想されるが、一電子局在波束ダイナミクスを基底とする本モデルからは上記のように比較的単純な描像が得られる。

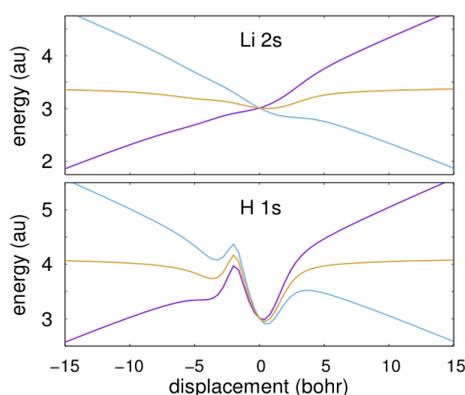


Fig. 1. Potential energy curves for Li 2s and H 1s electron wave packet centers modulated by the interaction with laser field at the peak intensities.

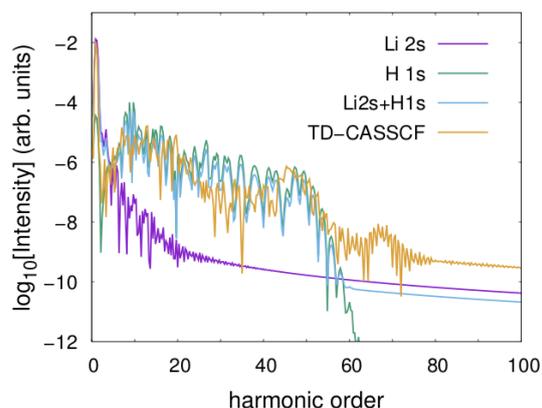


Fig. 2. High-harmonic generation spectra from the Fourier transform of dipole acceleration. The TD-CASSCF data is from Ref. [2].

### 【参考文献】

- [1] K. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009); *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012); *J. Chem. Phys.* **144**, 12109 (2016).
- [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [3] K. Ando, *Comp. Theor. Chem.* **1116**, 159 (2017).
- [4] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **148**, 094305 (2018).
- [5] K. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **591**, 179 (2014).