

1Ba03 時間に依存した自然軌道によるレーザー場中の 分子の電子状態の記述

東北大院理 ○加藤毅、河野裕彦、藤村勇一

1. 序 高強度レーザー場中での、分子の above-threshold ionization、高次高調波の発生等が観測され、そこでの分子の電子状態、核振動ダイナミクス、それらの相関に興味が持たれている。電子状態に限っても、そのダイナミクスを非摂動論的な手法で予測・解析する方法論(波動関数の計算手法)の確立が望まれる。特に「時間依存断熱状態とそれらの間のレーザー誘起非断熱遷移」描像が良く成立するような状況[1]では、電子波動関数の経時変化が大きいと予想され、波動関数あるいはそれと等価な密度行列に関する情報が不可欠である。時間依存のシュレーディンガー方程式(TDSE)をグリッド法によって数値的に解く事は、現在、少数電子分子のみに適応可能である。ここでは多電子系への汎用性を考慮し、量子化学的な方法論を考察した。完全 CI 行列を対角化する配置関数を基底として TDSE を解く方法は(使った 原子軌道関数 の枠内で) 厳密解を与えるが、CI 行列が巨大化し現実的ではない[2]。ここでは、与えられた原子軌道関数と限られた電子配置数を使って、如何にして時間依存の完全 CI 波動関数を近似するか? という問題に対する一つの理論的な処方案を提案する。そこでは時間に依存した分子軌道関数としての自然軌道が理論の中心的な役割を担う。理論は完全 CI 展開(完全な配置関数)法と時間依存ハートリーフォック(単一配置関数)法とを配置関数の総数 M を仲立ちとして繋いでいる。

2. 理論 N 電子系の波動関数を M 個の配置関数 $|\Phi_J(t)\rangle$ の線形結合で

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_{J=1}^M C_J(t) |\Phi_J(t)\rangle \quad (1)$$

と近似する。 $|\Phi_J(t)\rangle$ の時間依存性は、それを構成する $N_{SMO} = 2N_{AO}$ 個のスピン軌道関数 $\{k\}$ が時間に依存している事による ($|k\rangle = |k(t)\rangle$ など)。配置関数の総数 M は任意の整数を仮定する ($1 \leq M \leq M_{full}$)。スピン軌道 $|k(t)\rangle$ 、展開係数 $C_J(t)$ に対する運動方程式を導くために、Dirac-Frenkel の時間依存変分原理を考える。

$$\langle \delta\Phi(t) | (\hat{H} - i\hbar\partial_t) | \Phi(t) \rangle = 0 \quad (2)$$

任意の時刻でスピン軌道が正規直交基底となるように未定乗数 λ_{km} を導入すると、(2) 式は

$$\langle \delta\Phi(t) \delta k | (i\hbar\partial_t - \hat{H}(t)) | \Phi(t) \rangle - \sum_m \lambda_{km} \langle \delta k | m \rangle = 0 \quad (3)$$

となる。 $|\Phi(t) \delta k\rangle$ は波動関数 (1) の k 番目のスピン軌道に関する第一変分である。スピン軌道を並べて $(\vec{X}(t))_m = |m(t)\rangle$ と書く時、スピン軌道関数に対する運動方程式は

$$\partial_t \vec{X}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{A}^{-1}(t) [\hat{\mathbf{K}}(t) - \mathbf{V}(t) - \mathbf{\Lambda}(t)] \vec{X}(t) \quad (4)$$

となる。ここで、 $\hat{\mathbf{K}}$ 、 $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{V}$ 、 $\mathbf{\Lambda}$ はそれぞれ $N_{SMO} \times N_{SMO}$ の行列で、 $\hat{\mathbf{K}}$ は $(\hat{\mathbf{K}})_{mk} = \{(\hat{\mathbf{K}})_{km}\}^\dagger$ なる性質を持つ線形演算子、 $(\mathbf{\Lambda}(t))_{km} = \lambda_{km}(t)$ である。 $\mathbf{A}$ 、 $\hat{\mathbf{K}}$ の行列要素は展開係数の積 $C_I^*(t)C_J(t)$ に比例し、 $\mathbf{V}$ の行列要素は $C_I^*(t)\dot{C}_J(t)$ に比例する。これらは時刻

t におけるスピン軌道と展開係数が与えられると一義的に決まる。 $\mathbf{A}$ は一次の縮約密度行列と等価である。式(4)は陽に M に依存せず、 N_{SMO} 個全てのスピン軌道間のユニタリ変換を定めている。展開係数の運動方程式は固定されたスピン軌道関数を使った場合と良く似た形で与えられる。従って、これら2つの連立微分方程式を与えられた初期条件の下で解くことで、時刻 t における波動関数(1)を得る。ここでの形式は、時間に依存しないハミルトニアンの固有値問題へも適用可能である。即ち、時間変数を $t \rightarrow -i\tau$ とすることで、いわゆる緩和法(虚時間発展の方法)が容易に構成できる。

3. 計算手法 式(4)から、スピン軌道の時間発展は適当なユニタリ変換であればどんな変換でも構わない事を示す事ができる。ここでは、各時刻におけるLöwdinの自然軌道を時間に依存した分子軌道関数にとる。その利点は、(1)ユニークに決まる(2)速いCI展開の収束が期待できる(3)異なる時刻の自然軌道を結ぶ”適当なユニタリ変換”を定義する1電子ハミルトニアンの直接決定とその行列要素の算出を回避できる事にある。自然軌道は「縮約密度行列の表現を対角的にする」という定義から計算される。

4. 計算結果-水素分子 図1は水素分子に対する緩和法の計算結果である(6-31G**(2s1p))。HF基底状態($^1\Sigma_g^+$, @1.4a.u.)を初期波動関数とした。エネルギー期待値が時間(繰返し数)に対して指数関数的に収束し、 $M = M_{full}$ では正しい値に収束している事が分かる。

図2は水素分子の軸方向の偏光を持つ $\lambda = 760\text{nm}$ ($I \sim 10^{14}\text{W/cm}^2$)の光を照射した場合の時間依存エネルギー期待値を示す。 $M = M_{full}$ では完全CI展開による計算結果(exact)と一致する。 $M < M_{full}$ の場合でも振幅、周期が良く再現されている。

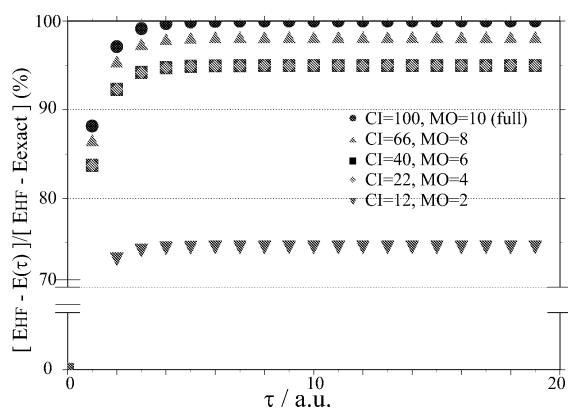


図1 エネルギー期待値の収束 (MO:活性化空間軌道数、CI:活性化軌道で作られる配置関数と閉殻配置関数の総和)

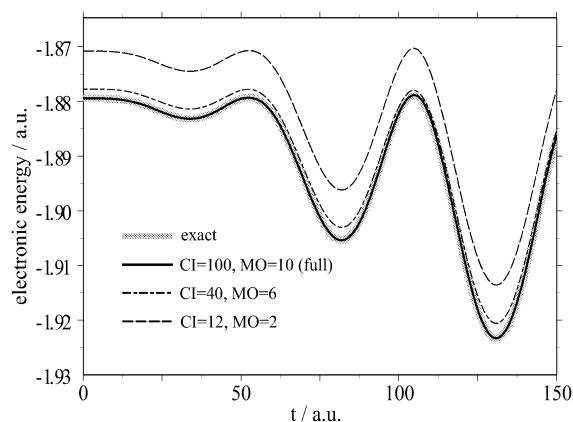


図2 エネルギー期待値の時間依存性

5. まとめ 時間に依存した自然軌道を使った電子状態ダイナミクス(波動関数の時間変化)の計算方法を提案し、最初の具体例として水素分子に対する計算を行った。理論の特徴は、陽には配置関数の総数 M に依存しない形式で、分子軌道関数($N_{SMO} = 2N_{AO}$)間での線形変換(変分原理による最適化)が時間発展の中で行われる事にある。 $M = M_{full}$ では完全CI展開と等価となり、 $M = 1$ では時間依存のハートリーフック近似理論に一致する。水素分子(6-31G**(2s1p))に対する計算結果は虚時間発展、実時間発展ともに以上の予測に合致していた。自然軌道の使用により、時間に依存した電子相関エネルギー、軌道占有数、(近似的な)軌道エネルギーが定義できる。これらの物理量と電子波束運動との対応関係についても報告する。[1] I.Kawata, H.Kono, and Y.Fujimura, J. Chem. Phys. **110** (1999) 11152. [2] H.Nakatsuji, J. Chem. Phys. **113** (2000) 2949.