

座標表示された時間依存多配置電子状態理論の開発と 強光子場中の電子ダイナミクスへの応用

東北大院理 加藤毅、河野裕彦、藤村勇一

[序] 高光強度 ($3.5 \times 10^{16} \text{W/cm}^2$) のレーザー電場中にある電子は、水素原子の電子が感じる電子-核間クーロン相互作用に匹敵する大きさの力を受ける。原子・分子は光強度 $\geq 10^{12} \text{W/cm}^2$ 程度以上の近赤外 ($\sim 800 \text{nm}$) レーザー光との相互作用によって越閾イオン化やトンネルイオン化、高次高調波発生などの非摂動的な電子応答を示すことが知られている。アト秒パルスの発生技術の進展 [1] や、分子軌道関数の断層面の再構成 [2] など、最近の計測技術の進歩によって、強光子場が誘起するアト秒電子ダイナミクスの直接的な観測が期待されている。原子・分子における非摂動的電子ダイナミクスを理論的に解明するためには、多電子ダイナミクスの計算手法の確立と、電子相関効果を動的に定量化できる理論的枠組みの構築が必要である。

我々は強レーザー場と分子との相互作用によって誘起される非摂動的な多電子ダイナミクス (波動関数) を記述できる手法として、時間に依存した多配置波動関数理論を提案した (TDMCSCF)[3]。すなわち、変分法から導かれる運動方程式を使って CI 係数と軌道関数双方の時間発展を求め、時間依存の波動関数を表現する。強光子場によって誘起される、水素分子の分子内電子移動過程に対する LCAO 基底関数を使った検証計算から、この手法によって少ない配置関数を使って多電子波動関数の時間発展を正確に近似できることが示された。

[目的] 本研究の目的は、数値基底関数を利用するための理論の定式化 (MCTDHF) と、その数値解法の開発にある。数値基底関数を使うことで、従来の LCAO-MO 法では達成できない境界条件を満たした一電子軌道関数を基底関数にとること、束縛状態と連続状態とを同等に扱うことができる。したがって、トンネルイオン化など、空間的に大きく広がった波動関数が要求される多電子ダイナミクスの量子化学計算が可能となる。数値的厳密解を与えるいわゆる grid 法との最大の違いは、電子数の増加に伴うメモリ量の急激な増大という数値計算上の困難を回避できる点にある。ここでは特に、強光子場における (多) 電子イオン化率に関して詳細な実験的情報が得られている二原子分子を考察の対象とした。

[理論] 時間依存変分原理から、スピン軌道 ψ_k ($1 \leq k \leq N_o$) は次式で表される時間に依存した連立非線形シュレーディンガー方程式に従う (座標表示):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{X}(t) = \left[\hat{h}(t)\mathbf{1} + \mathbf{A}^{-1}(t) \left\{ \hat{V}(t) - \mathbf{\Lambda}(t) \right\} \right] \vec{X}(t) \quad (1)$$

ここで、 $\vec{X}(t)$ は占有軌道関数を並べた列ベクトルであり (N_o 次元)、 $\hat{h}(t)$ は全ハミルトニアンの一電子部分、 $\mathbf{A}(t)$ は一次の縮約密度行列 ($N_o \times N_o$)、 $\hat{V}(t)$ は二電子相互作用に由来する演算子を要素とする行列、 $\mathbf{\Lambda}(t)$ は占有軌道関数を直交基底に保つための未定乗数を要素とする行列である。直線形の分子を考える場合、軌道関数の角運動量の軸方向の成分 m を保持することは合理的である。一般に、式 (1) は各軌道関数の m を保存しない。式 (1) を再構成してスピン軌道 ψ_k ($m = m_k$) の従う運動方程式を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k = \underbrace{\hat{P}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j^{\text{occ}} \left[\sum_{nl}^{\text{occ}} \tilde{v}_{kj}^{(nl)'} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}'_{kj} \right] \psi_j}_{(I)} + \underbrace{\hat{Q}^{(m_k)} \hat{h} \psi_k + \sum_j^{\text{occ}} \left[\sum_{nl}^{\text{occ}} \tilde{v}_{kj}^{(nl)''} \hat{f}_{nl} - \tilde{\Lambda}''_{kj} \right] \psi_j}_{(II)} \quad (2)$$

と書く。ここで、項 (I) と (II) はそれぞれ、スピン軌道 ψ_k の変化率のうち、軌道角運動量が保存される部分とそうでない部分との寄与を区別している。明示された項 (II) を無視することで、スピン軌道関数を \hat{l}_z の固有関数として時間発展させることが可能となる。空間軌道を \hat{l}_z の固有関数に限定することは、式 (1) を二次元座標空間で解くことと等価であり実際的である (式 (3))。変分的な見方では項 (II) の寄与を考慮することが自然である。しかしその場合、我々は空間軌道の運動方程式を三次元座標空間で計算しなければならない。

[計算] 空間軌道関数は二つの核を焦点を持つ prolate spheroidal coordinate (μ, ν) を使って二次元表示する:

$$\psi_k(\vec{r}, t) = \psi_k(\mu, \nu, t)e^{im_k\phi} \quad (3)$$

$\psi_k(\mu, \nu, t)$ は適当な collocation points method を使って座標に関して離散化できる。全ハミルトニアンの中から時間に依存しない一休部分 \hat{h}_0 を取り出して、上記座標系と離散化手法を用いて予め対角化しておく。このことによって、一体場に対応する時間積分核を、電子-核クーロン相互作用、 m の偶奇性に応じた分子軸上での軌道関数に対する境界条件、を正確に取り込んだ形で表現できる [4]。二電子積分核も精確に評価できる。

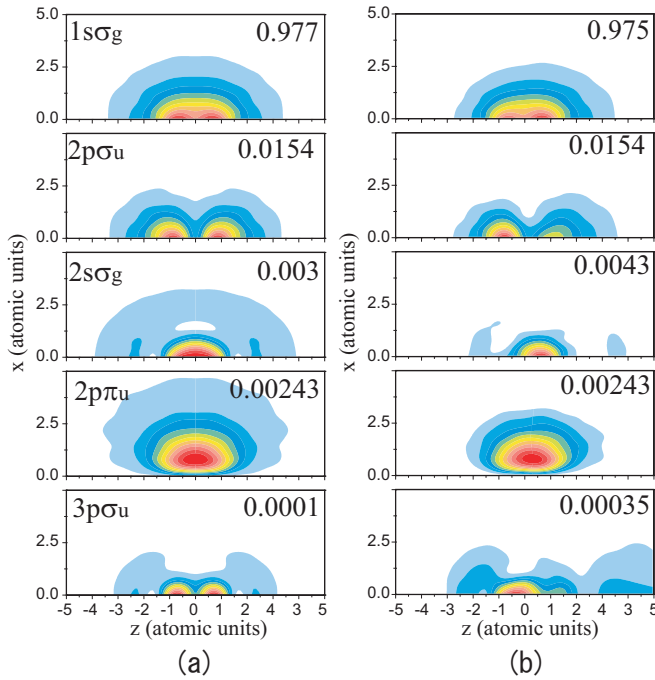


図 (a) 基底状態における自然軌道 $\psi_k(\mu, \nu)$ の絶対値の等高線図。記号と数は各自然軌道の対称性 (左) とポピュレーション (右) を示す。(b) 時刻 $t = 0.85T$ における自然軌道 $\psi_k(\mu, \nu, t)$ の絶対値の等高線図。

核間距離を $R = 1.6$ a.u. に固定した場合の水素分子の計算結果の例を図に示す。6つの空間軌道関数 ($2 \times \sigma_g, 2 \times \sigma_u, 1 \times \pi_u$) を仮定している。基底状態に対する自然軌道を図 (a) に示す。平面偏光を持つ電場 (波長 $\lambda = 760$ nm、強度 $I \sim 3.51 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ 、分子軸 \hat{z} に平行な偏光) との相互作用によって電子密度に偏りができる。図 (b) は $t = 0.85T$ (T は電場周期) での自然軌道のスナップショットを示す。この時、電子の外部電場に対する静電ポテンシャルは $z > 0$ の領域で負の値をとる。最も分布数の大きい軌道が $z > 0$ 方向に変形していることが分かる。一方、二番目の分布数の軌道は先の軌道による電子分布の偏りを遮蔽するように変形する。分子内電子移動過程は主にこれらの2つの軌道で記述できる。イオン化に対応する、核から遠距離にある電子振幅は分布数のより小さい軌道関数によって表されている様子が分かる。縮退した π 軌道の変形は、電子間相互作用によるものと考えられる (π 軌道は一電子近似の枠内では時間不変)。

[まとめ] 二原子分子を対象とする場合、軌道関数に対する運動方程式を実質的に二次元座標空間で定義される波動関数を使って解くことができる。現在、電子間相互作用の効果を見積もる目的で、自然軌道関数の変形とその軌道エネルギーダイナミクスを解析している。

- [1] M. Drescher *et al.*, Nature **419**, 803 (2002).
- [2] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004).
- [4] X. CHu and S.I. Chu, Phys. Rev. A **63**, 013414 (2000).