

強レーザー場中の多電子ダイナミクス: 時間依存 CASSCF 法 Multi-electron dynamics in intense laser fields: Time-dependent CASSCF method

東大院工¹, ○佐藤 健¹, 石川 顕一¹

University of Tokyo¹, ○Takeshi Sato¹, Kenichi L. Ishikawa¹

E-mail: sato@atto.t.u-tokyo.ac.jp

超短パルス・高強度光源を用いて電子の運動を直接観測・操作するアト秒技術が発展している。実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子ダイナミクス理論への期待が高まっている。最も簡単な多電子理論は時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法である。また多電子系の厳密理論である Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法が提案されている [1,2]。MCTDHF 法は、与えられた数の時間に依存する一電子基底における厳密解を記述する。例えば、8 電子系の TDHF 法および MCTDHF 法による全波動関数は次のように表記できる：

$$\Psi_{\text{TDHF}} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2, \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{MCTDHF}} = (\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n)^8. \quad (2)$$

ここで式 (1) は 8 電子系の閉殻行列式波動関数をシンボリックに表しており、式 (2) は n 個の基底関数で張られる空間における厳密な波動関数を意味する。MCTDHF 法は基底展開の係数と基底関数の形状自体を時間依存変分原理に基づいて最適化する方法である。TDHF 法の閉殻波動関数ではトンネル電離に伴う閉殻電子構造の破れを記述できない。一方、MCTDHF 法は計算コストが電子数に対して指数関数的に増大するため大きな系への適用は不可能である。

例えば、多電子原子・分子に高強度 ($> 10^{14}$ W/cm²)・長波長 (~ 800 nm) レーザーパルスを照射したとき、強く束縛されたコア電子はほとんど電離せず、弱く束縛された価電子のみトンネル電離を起こすと考えられる。電離しないコア電子には式 (1) の閉殻構造で妥当な第一近似が得られると期待できる。一方顕著に電離する電子を記述するためには、閉殻構造の破れに伴う強相関(エンタングルメント)を記述できる自由度が必要である。この状況を記述するのに大変適した近似が、CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent-Field) 法 [3] である。その波動関数は物理的状況と求める計算精度に応じて次のように柔軟な構造をとることができる：

$$\Psi_{\text{CASSCF}(2,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 (\phi_4 \phi_5 \cdots \phi_n)^2, \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(4,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 (\phi_3 \phi_4 \cdots \phi_n)^4, \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(6,n)} = \phi_1^2 (\phi_2 \phi_3 \cdots \phi_n)^6. \quad (5)$$

このように二重占有を強制するコア軌道と完全相関させるアクティブ軌道の概念を導入し、時間依存変分原理に基づいて TD-CASSCF 法を定式化した [4]。発表では TD-CASSCF 法の多チャンネルトンネル電離への応用を報告する。

[1] J. Caillat, *et al*, Phys. Rev. A **71**, 012712 (2005). [2] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004). [3] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. **69**, 399 (1987). [4] T. Sato and K. L. Ishikawa, submitted; arXiv:1304.5835.