

強レーザー場中の多電子ダイナミクス: 一般的な時間依存多配置理論 Multi-electron dynamics in intense laser fields: General time-dependent MCSCF 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研究するアト秒科学が急速に発展している [1]。実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子理論への期待が高まっているが、強レーザー場中の多電子系の時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) を直接解くのは極めて困難である。TDSE と有効一電子モデルの間のギャップを埋める、近似的な多電子理論が必要である。

最も簡単な多電子理論: 時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法はトンネル電離過程を全く記述できない。時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) にも同質の困難がある。電離過程を正しく記述するには、多配置自己無撞着場 (MCSCF) 波動関数が必要である:

$$\Psi_{\text{MCSCF}}(1, 2, \dots, N, t) = \sum_{\mathbf{I}} \Phi_{\mathbf{I}}(t) C_{\mathbf{I}}(t), \quad \Phi_{\mathbf{I}}(t) = \det[\phi_i(1, t) \phi_j(2, t) \dots \phi_k(N, t)], \quad (1)$$

ここで $\Phi_{\mathbf{I}}$ は軌道関数 $\{\phi_i\}$ から作られる行列式波動関数で、展開係数 $\{C_{\mathbf{I}}\}$ と軌道関数の形状の両方が変分的自由度である。私達は一般的な式 (1) の特別な例として、TD-CASSCF 法を開発してきた [2]。ポイントは全電子を強く束縛され物理的に不活性なコア電子とフェルミ準位付近のダイナミクスで主役を演じるアクティブ電子とに分類し、コア電子は TDHF 法と同じ閉殻波動関数で近似し、重要なアクティブ電子のみ完全相関させる点である。これにより、厳密な時間依存多配置 Hartree-Fock (MCTDHF) 法 [3] の計算精度をはるかにコンパクトな波動関数で実現できる。

TD-CASSCF 法は、長波長 ($> \sim 800$ nm) 高強度レーザーが駆動する価電子の電離ダイナミクスの記述に極めて有効である。しかし例えば、短波長レーザーによる内殻電離や内殻励起の関わる過程を追跡したいとき、コア電子でも閉殻近似は妥当でない。つまり TD-CASSCF 法には次の弱点がある:

- (1) いつでも重要な電子と重要でない電子に分けられるわけではない。
- (2) アクティブ電子数に対して計算コストが指数関数的に増大する。

そこで本研究では、より柔軟な多電子理論を構築するために、式 (1) で与えられる任意の MCSCF 波動関数に基づく時間依存理論を導出・実装した。展開係数と軌道関数の運動方程式は次式で与えられる。

$$\text{展開係数の運動方程式} : i \frac{\partial C_{\mathbf{I}}}{\partial t} = \langle \Phi_{\mathbf{I}} | \hat{H} [-\hat{R}]_{\text{general}} | \Psi \rangle, \quad (2a)$$

$$\text{軌道関数の運動方程式} : R_{pr} D_{rq} - D_{pr} R_{rq} = F_{pq} - F_{qp}^* \left[-i \frac{\partial D_{pq}}{\partial t} \right]_{\text{general}}, \quad (2b)$$

ここで $R_{pq} \equiv i \langle \phi_p | \dot{\phi}_q \rangle$ は軌道関数に作用する時間微分演算子、 \hat{H} は系のハミルトニアン、 D_{pq} は一体の縮約密度行列、 F_{pq} は軌道関数の時間発展を律する有効一電子ハミルトニアンである。TD-CASSCF 法の場合式 (2) の [大括弧内]_{general} は消えるが、一般にはこの項のため式 (2a)、(2b) が露わに結合する。本研究で連立微積分方程式 (2) を効率的に解くアルゴリズムを実装した。発表では、理論の思想と応用計算について詳しく説明する。

[1] F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys., 81, 163 (2009). [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, Phys. Rev. A, 88, 023402 (2013). [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett., 392, 533 (2004); J. Caillat *et al.*, Phys. Rev. A, 71, 012712 (2005).