

1A1b 時間依存多電子波動関数の自然軌道解析

東大院理、東北大院理[†] 加藤毅、山内薫、河野裕彦[†]

tkato@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】 アト秒パルスの発生技術の進展や、分子軌道関数の断層面の再構成など、最近の光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[†]の直接観測が現実的なものとなってきた。高強度の光と分子との相互作用のような非摂動的な相互作用領域での電子ダイナミクスを理論的に考察するためには、強光子場中における電子ダイナミクスの計算手法を確立すると同時に、電子相関効果を動的に定量化できる解析手法を構築する必要があると考えられる。我々は、強光子場と相互作用する分子の電子状態ダイナミクスを時間依存多配置波動関数を用いて記述することを提案した [1]。軌道近似に基づくこの手法は多電子系への適用も可能であり、また、外部摂動に応じた軌道関数の変形を取り込むことができるため、柔軟な多電子波動関数を少数の Slater 行列式で構成することができる。

本研究では、波動関数の時間変化を軌道エネルギーの時間変化によって特徴付ける手法の検討を行った。よく知られているように (時間に依存した) Hartree-Fock 波動関数を構成する軌道関数は、HF 軌道エネルギーと対応付けることができる。しかし、多配置波動関数を考える場合、一般には軌道関数を一意に定めることはできない。本研究では、この不定性を自然軌道[†]を考えることで取り除く。互いに重ならない電子系の電子密度は占有数が 1 の自然軌道によって表現できる。例えば分子と衝突する一電子波束を考える時、入射電子波束は、占有数が 1 の自然軌道によって表され、しかも、電子の (軌道) エネルギーも良く定義できる。

【定式化】 全電子エネルギー $E(t)$ と自然軌道 $\{\phi_i(\vec{r}, t)\}$ とを仲立ちする (i)軌道エネルギー と (ii)軌道ポテンシャル とを考える。軌道エネルギー $\tilde{\epsilon}_i(t)$ は一行列式波動関数を考える場合に正準 HF 軌道エネルギーと一致するように定める。また、軌道ポテンシャル $\bar{\epsilon}_i(t)$ は関係式 $E(t) = \sum_i w_i(t) \bar{\epsilon}_i(t)$ から定義する。 $w_i(t)$ は時刻 t における i 番目の自然軌道の占有数である。

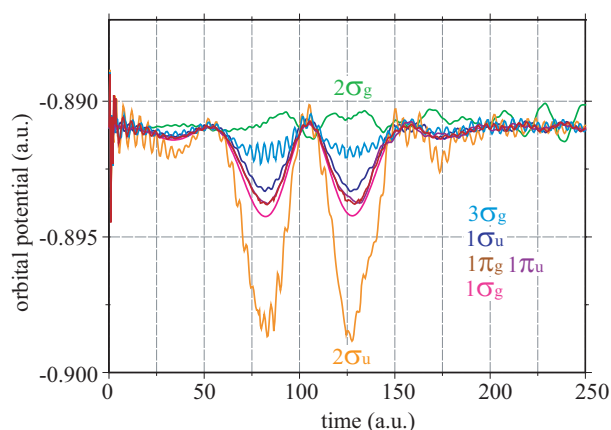


図 1: 強レーザー場中の水素分子の軌道ポテンシャルの時間変化: 基底状態における自然軌道の対称性を併せて示す。

軌道から出発した軌道ポテンシャルはかえって不安定化している。この不安定化は水素分子のトンネルイオン化と関係付けられると考えている。実際、一体演算子が自然軌道表現では対角的になることを使って、レーザー場が電子になす仕事を計算すると、初期 $2\sigma_g$ 自然軌道にある電子が最も多くのエネルギーをレーザー場から供給されていることが示される。

【まとめ】 多配置波動関数を自然軌道解析することで、軌道エネルギーあるいは軌道ポテンシャルを定めることができる。自然軌道表現では一体演算子が対角的になるので、軌道のエネルギーダイナミクスの古典力学的な分析が可能となる。

[1] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392** (2004) 533

【計算例】 強レーザー場中の水素分子の電子ダイナミクスを考える。レーザー場は 2 サイクル場 (1 周期 ~ 105 a.u.) とし、波長 $\lambda = 760$ nm、強度 $I \sim 1 \times 10^{14}$ W/cm²、分子軸方向の直線偏光を仮定した。核間距離は $R = 1.6a_0$ に固定し、9 つの数値的空間軌道関数 ($3 \times \sigma_g, 2 \times \sigma_u, 1 \times \pi_u, 1 \times \pi_g$) を使って計算を行った。図 1 に軌道ポテンシャル $\bar{\epsilon}_i(t)$ ($1 \leq i \leq 9$) の時間変化を示す。電子の基底状態 ($t = 0$ a.u.) では、軌道ポテンシャルは軌道に抛らず、 $\bar{\epsilon}_i(t = 0) = E_{\text{ground}}/2$ となった。光との相互作用によって軌道ポテンシャルは断熱的な安定化を示すが、初期 $2\sigma_g$ 自然