

複素基底関数法による軌道指数最適化法の開発と
光イオン化の角度分布の理論計算への応用

○松崎 黎¹, 藪下 聡¹,

¹慶大院理工

matsuzaki.rei@sepia.chem.keio.ac.jp

[序] 原子・分子の光イオン化は広範な実験分野で応用されているが、その理論解析はいまだ不十分な場合が多い。我々は、光イオン化の計算に複素基底関数法^[1]を用いてきた。この方法では、基底関数の一部に複素数軌道指数 $\{\zeta_r\}$ を持つ関数（以下 cSTO, cGTO などと呼ぶ）が使用されるが、 $\{\zeta_r\}$ の選択は曖昧で、多くの基底関数が必要であった。この問題を解決するため、各 ω における振動数依存分極率 $\alpha(\omega)$ を $\{\zeta_r\}$ に対して最適化したところ、電子相関効果が顕著になる自動イオン化を含む場合のイオン化断面積 $\sigma(\omega)$ でも定量的な計算が可能であることが分かった^[2]。しかしさらに光電子の角度分布を求めるには、膨大な数の基底関数が必要であり、実質上不可能と考えられてきた^[3]。

この状況を水素原子の 2p 状態の光イオン化で考えると、散乱状態は $\psi = R_{ks}Y_{00} + R_{kd}Y_{20}$ と ks 状態と kd 状態の重ね合わせになる。 σ は光電子の動径 flux を全立体角で積分した量で、 Y_{00}, Y_{20} の直交性より ks と kd の干渉項はなく、部分波ごとの遷移モーメントの二乗和で与えられ、さらに各部分波は、初期軌道 2p の広がりと同程度の領域まで正確であれば良い。一方、光電子の角度分布は、微分断面積と $d\sigma/d\Omega = (\sigma/4\pi)[1 + \beta(E)P_2(\cos\theta)]$ の関係にある異方性パラメータ β で表現されるが、この β には $r \rightarrow \infty$ の漸近領域における ks と kd 間の干渉項が重要な寄与をするため、漸近領域までの精度が必要である。本研究では、一般の分子に応用するための準備として、cSTO と cGTO を用いて水素原子の β の理論計算を行った。

[理論] 光照射に対する一次摂動波動関数 $\psi^{(1)}$ は、式(1)の driven 型方程式を満たす。右辺の非斉次項は、双極子演算子 μ を光照射前の束縛状態 ϕ_0 に演算したものである。 $\psi^{(1)}$ は式(2)(3)の Hylleraas の変分摂動法により決定でき、さらに、汎関数 I は振動数依存分極率 α に等しくなり、その虚部は σ を与えるので、結局、 ω ごとに $\alpha(\omega)$ を $\{\zeta_r\}$ で最適化するのは、Hylleraas の変分摂動法を使って $\psi^{(1)}$ と $\sigma(\omega)$ を変分的に決定することに等しい。 $\psi^{(1)}$ の虚部は散乱状態の正則波動関数を与えるので、 $\psi^{(1)}$ の漸近領域から位相を得ることが可能である。

[方法] 試行関数 $\tilde{\psi}$ を cSTO または cGTO の線形結合とし、展開係数と $\{\zeta_r\}$ を最適化した。その数値計算には一階微分 $\partial I / \partial \zeta_r$ と二階微分 $\partial^2 I / \partial \zeta_r \partial \zeta_s$ を解析的に評価し、Newton-Raphson 法を用いた。また、 $\text{Im}\psi^{(1)}$ を WKB 法で漸近領域まで補外し、位相のズレを求め β を計算した。

[結果] 表. 1 に 2p 状態からの光イオン化の β の計算結果を示す。(a)は 5 個の cSTO を用いて複素軌道指数を独立最適化した結果で、(b)は 13 個の GTO の実軌道指数を固定して、さらに 2 個の cGTO の複素軌道指数を独立に最適化した結果である。

表.1 β の計算結果

		E (a. u.)	(a)	(b)	解析解
$(H - E)\psi^{(1)} = \mu\phi_0$	(1)	0.1	1.1939	1.1829	1.1940
$I[\tilde{\psi}] = (\tilde{\psi}/E - H/\tilde{\psi}) + 2(\tilde{\psi}/\mu/\phi_0)$	(2)	0.4	0.7767	0.7632	0.7767
$\delta I = 0 \Leftrightarrow \tilde{\psi} = \psi^{(1)}$	(3)	0.7	0.5808	0.5820	0.5755

[参考文献] [1] T.N. Rescigno *et al.*, Phys. Rev. A, **31**, 624(1985); [2] M. Morita *et al.*, Chem. Phys. **349**, 126 (2008); [3] C.W. McCurdy *et al.*, *ibid.*, **35**, 657(1987).

2E2b

過渡光電子分光の量子振動波束定式化に現れる電子動力学

新崎 康樹¹, Kwanghsi Wang², Vincent McKoy², 高塚 和夫¹

¹ 東大院総合, ² Caltech

arasaki@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

近年の実験技術の進歩により電子動力学の実時間観測への関心が高まっている。光イオン化の過程における電子動力学の理論面も電子波束の時間発展による研究が精力的になされているところである。一方で我々は非断熱現象の観測に適したフェムト秒時間分解光電子分光の理論として、核配置および光電子角度、運動エネルギーへの依存性をあらわに含む、量子振動波束に基づく定式化を行ってきた。この場合、電子は電子状態という定常状態で表現され、系の時間発展は核（振動）波動関数の時間依存性によってのみ記述される。しかし、光イオン化はある電子状態からイオン状態への遷移として表現され、その過程を時間発展させることで数値計算される。従って、このような電子の時間依存性をあらわに含まない定式化であっても光イオン化の最中の光電子分布の時間発展（ここでは過渡光電子分光と呼ぶ）の中に電子動力学が反映されることが期待できる。

光イオン化の過程で光電子角度分布がゆらぐ例として、電子励起状態に生成された振動波束が擬交差で分岐する NaI 分子を見る。図（左）には、擬交差で分岐する時刻に半値全幅 1 fs のパルス ($\hbar\omega_{pr} = 4.9$ eV) で光イオン化したときのイオン化の最中の光電子角度分布（光電子運動エネルギー $\varepsilon_k = 0.5$ eV）の時間変化を示す。数値はプローブ光の中心時刻からの経過時間を示す。電子基底状態、電子励起状態それぞれの振動波束からのイオン化が同時に、しかし異なる時間経過をたどって進行するために角度分布が安定するまでにゆらぐ様子が見られる。

図（右）には別の例として、NO₂ 分子（電子状態 \tilde{X}^2A_1 , \tilde{A}^2B_2 ）を見る。ポンプ項で電子励起状態に生成された振動波束が 1A_1 , 3B_2 の 2 つのイオン状態へイオン化可能な時刻に半値全幅 1 fs のパルス ($\hbar\omega_{pr} = 13.5$ eV) で光イオン化したときのイオン化の最中の分子面内の光電子角度分布 ($\varepsilon_k = 1.4$ eV) の時間変化を示す。それぞれのイオン化チャンネルに由来する光電子角度分布には時間変化は見られないが、双方のチャンネルの干渉交差項を考えると形状の時間発展が見られる。

これら過渡的光電子角度分布の時間変化は光イオン化の電子動力学を反映したものであり、電子を定常状態で表現し、時間変化を振動波動関数にのみ含めた定式化であっても光イオン化過程の動的理解に今後資する可能性があると考えられる。

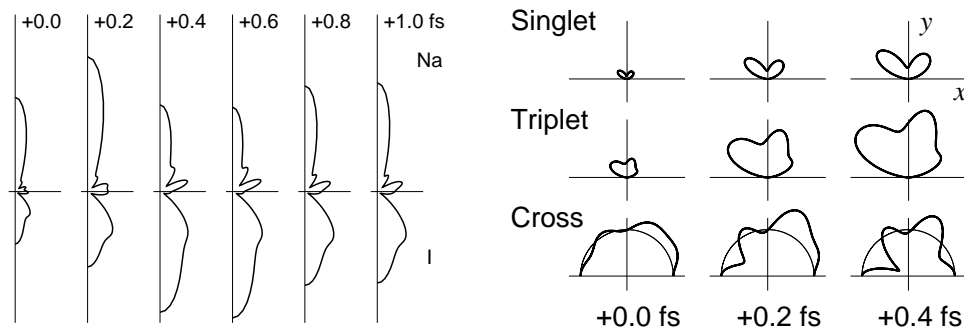


図 1: (左) NaI 擬交差での波束分岐後の光イオン化中の光電子角度分布。(右) NO₂ 系 2A_1 , 2B_2 から 1A_1 , 3B_2 への光イオン化中の光電子角度分布 (分子面内)。

2E3a

強光子場中の多電子ダイナミクス：電離過程を記述するための多配置波動関数理論

○佐藤 健¹, 石川 顕一¹

¹東大院工

sato@atto.t.u-tokyo.ac.jp

超短パルス高強度光源を用いて物質中の電子の運動をアト秒スケールで直接観測・操作するアト秒科学が急速に発展している[1]。高強度外場と原子分子の相互作用は、時間依存シュレーディンガー方程式(TDSE)によって厳密に記述されるが、多原子・多電子系の TDSE シミュレーションは極めて困難である。有効一電子近似(SAE)や高強度場近似(SFA)などの近似は強レーザー場と電子系の相互作用の本質を捉えた優れた近似であり、数値計算が容易な点が大きなメリットである。しかしこれらの近似では、多電子ダイナミクスや電子相関を考慮できない。TDSE と一電子モデルとの間のギャップを埋める、近似的な時間依存・多電子波動関数理論が必要である。

高強度外場による原子分子の電離過程や高次高調波発生を記述する多電子波動関数は、

- 【A】 外場が無い場合の基底状態
- 【B】 電離後の束縛イオン芯と連続状態電子
- 【C】 これらの重ね合わせ状態(部分的に電離した状態)

の各状態をシームレスに記述できなければならない。これらの条件を満たす定性的に正しい波動関数が得られて初めて、理論を精緻化して電子相関の効果を議論することができる。また SAE や SFA を複雑な多原子分子に拡張するための理論的枠組みを与えることもできる。よく知られているように、偶数電子からなる原子・分子の基底状態の多くは制限閉殻ハートリー・フォック(RHF)法によって定性的に正しく記述される【A】。ところが RHF 法の自然な時間依存拡張版である時間依存ハートリー・フォック(TDHF)法[2]を電離過程に適用すると、定性的に誤った記述を与えてしまう。その原因は、RHF 波動関数が各時刻で閉殻構造に拘束されているためである。二電子系を例に考えると、電離した電子とイオン芯の電子の空間的に異なる運動を記述できないためである【B-C】。時間変化する高強度外場中で空間対称性やスピン対称性を常に満たすことの出来る波動関数の構造が必要である。

本研究ではこの問題を解決するため、Generalized valence-bond(GVB)法[3]に基づく時間依存理論(TD-GVB)を提案する。発表では GVB 波動関数の構造と TD-GVB の運動方程式を理論的背景に重点をおいて説明し、関連する理論：多配置時間依存ハートリー・フォック(MCTDHF)法[4]、拡張ハートリー・フォック(EHF)法[5]、時間依存一電子励起配置間相互作用(TD-CIS)法[6]などと比較する。また TD-GVB に対して変分的または断熱的な近似を行うことにより、動的な有効一電子(SAE)描像を抽出することを試みる。一次元モデル He 原子のトンネルイオン化、高調波スペクトル、非逐次二重電離などにこれらの手法を適用した結果も報告する。

[1] F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys., 81, 163 (2009). [2] K. C. Kulander, Phys. Rev. A, 36, 2726 (1987). [3] F. B. Bobrowicz and W. A. Goddard III, in Methods of Electronic Structure Theory, H. F. Schaefer III, Ed., Plenum Press, 79 (1977). [4] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett., 392, 533 (2004); J. Caillet et al., Phys. Rev. A, 71, 012712 (2005). [5] M. S. Pindzola et al., Phys. Rev. A, 55, 1307 (1997); D. G. Lappas and R. van Leeuwen, J. Phys. B, 31, L249 (1998); A. J. Tolley, J. Phys. B, 32, 3449 (1999). [6] N. Rohringer and R. Santra, Phys. Rev. A, 74, 043420 (2006).