

博士論文(要約)

高強度レーザーパルス下における分子の計算解析

澤田 亮人

1 イントロダクション

高強度レーザーパルス下における分子の数値計算は、分子の配向を自由に設定できること、実験から直接得ることが難しい物理量も計算できることから分子ダイナミクス of the メカニズムを解明する有力な手法として期待されている。しかし、その実現には、(1) 多電子系 of the 高速な計算、(2) 複数の核を扱えるような波動関数の離散化、(3) 得られた波動関数から現象 of the メカニズムを議論できるように的確な解析手法、が必要であり、従来の計算手法 of the 多くはこれらの課題を解決できていなかった。そこで、本研究では (1,2) マルチグリッド Multi configuration time dependent Hatree Fock method (MCTDHF)、(3) ボーム経路解析を用いてこれら課題に取り組んだ。

2 マルチグリッド MCTDHF

強レーザー場中の多電子系 of the 時間依存シュレディンガー方程式 (TDSE) は直接解くことができない。そのため、有効一電子近似 (SAE。最外殻電子以外の電子を有効ポテンシャルとみなすことで、多電子系を 1 電子系として扱う手法) が広く用いられてきたが、SAE は電子相関を正確に扱うことができない。そこで本研究では MCTDHF[1,2] を用いた。MCTDHF では波動関数を複数のスレーター行列式の重ねあわせ

$$\Psi(x_1, \dots, x_n, t) = \sum_J c_J(t) \det \begin{pmatrix} \phi_{J,1}(x_1, t) & \dots & \phi_{J,1}(x_n, t) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{J,n}(x_1, t) & \dots & \phi_{J,n}(x_n, t) \end{pmatrix} = \sum_J c_J(t) |\Psi_J\rangle \quad (1)$$

で表す。式 1 に時間依存変分原理 ($\langle \delta\Psi | i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} - H|\Psi\rangle = 0$) を施すことで軌道関数 ϕ_j と係数 c_J の時間発展

$$i\hbar \frac{dc_J}{dt} = \sum_K \langle \psi_J | H | \psi_K \rangle a_K, \quad i\hbar \frac{\partial\phi_j}{\partial t} = (I - P) \left(H_{1e} \phi_j + \sum_{k,l} (\rho^{-1})_{j,l} (V_{2e})_{l,k} \phi_k \right) \quad (2)$$

$$P = \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j|, \quad \rho_{j,l} = \langle \Psi | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l | \Psi \rangle,$$

$$(V_{2e})_{l,k} = \sum_{m,n} \langle \Psi | \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_k V_{m,n} | \Psi \rangle, \quad V_{m,n} = \int \frac{\phi_m^*(x_2) \phi_n(x_2)}{|x_1 - x_2|} dx_2 \quad (3)$$

を得ることができる (H は全ハミルトニアン、 H_{1e} は一電子ハミルトニアン $-\hbar\nabla^2/2m + xE(t) + U(x)$ 、 $U(x)$ は原子核のポテンシャル、 $E(t)$ はレーザー場、 P は使っている軌道が張る空間への射影演算子、 $\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_l$ は軌道関数に対する生成消滅演算子)。MCTDHF は軌道の数によって精度を系統的に調整できるため、電子相関を議論する上で有用なツールであり、高強度パルス下での原子の計算に既に適用されている。しかし、原子の計算手法を分子に適用しようとすると分子の対称性が低いことが問題となる。例えば、原子の計算でよく用いられる軌道関数の球面調和関数展開 ($\phi(x) = \sum_{l,m} R_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$) は複数の核を持つ分子には適用できない。分子計算を実現するには (1) 複数の核を扱える、(2) クーロンポテンシャルを扱えるような核近傍での高い空間分解能、(3) イオン化を扱えるような計算領域の広さ、(4) 二階微分を扱える、といった条件を満たす離散化手法が必要となる。そこで、本研究では三次元マルチグリッド法を開発した。

図 1 はマルチグリッド法の概要である (実際は三次元だが図面にする上では二次元とした)。図 1(a) のように全体を粗いグリッド (x_l) で囲い、その後、より高い空間分解能が必要な箇所を分割

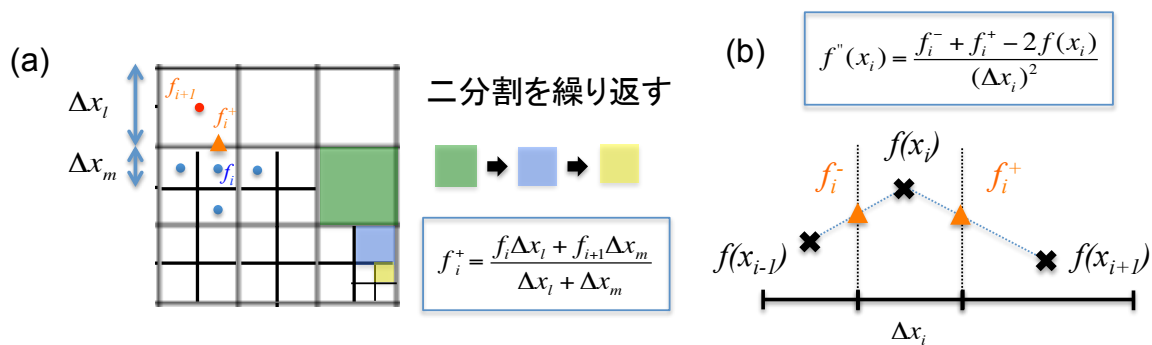


図 1: マルチグリッド法の概要

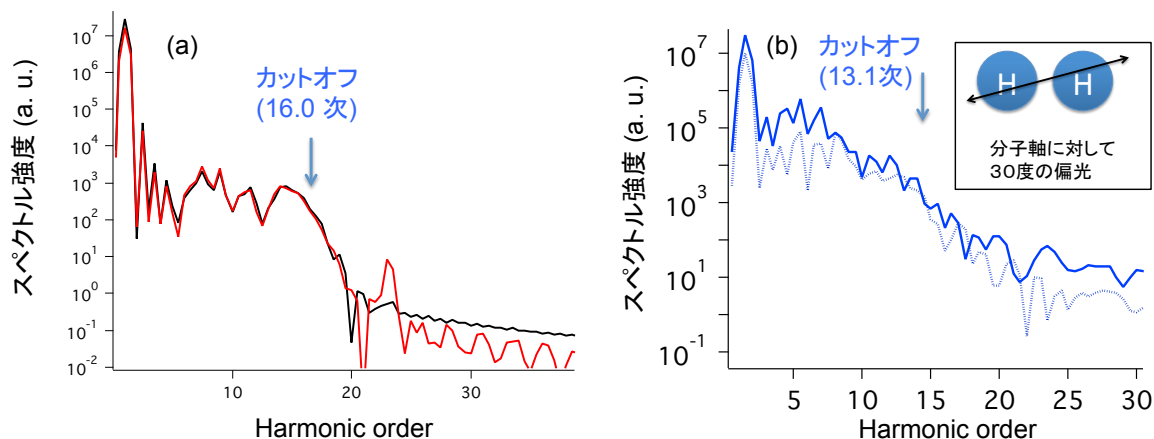


図 2: (a) 軌道数 2 の MCTDHF によるヘリウム原子の高次高調波。黒線が球面調和関数展開の計算結果で赤線が本研究の計算結果。(b) 分子軸と 30 度の角度の偏光を持つ入射光に対する水素分子の高次高調波。実線が分子軸に平行な成分、破線が垂直な成分。図中矢印は 3 ステップモデルより計算したカットオフ。

することで、上述の要請を満たしていく。二階微分についてはグリッドの境界点での関数値を線形補間で求めることで得る [図 1(b)]。なお、隣接するグリッドの大きさが異なる場合は、隣接方向以外の成分を加味せずに線形補間を行った [図 1(a)]。

図 2 はマルチグリッド MCTDHF によって求めた (a) ヘリウム原子、(b) 水素分子の高次高調波スペクトルである。ヘリウム原子については球面調和関数展開で求めたものとよく一致しており、本研究のマルチグリッド MCTDHF が十分な精度で計算を行えていることを確認できる。水素分子については従来手法では対称性が低く扱うのが難しかった、分子軸と 30 度の角度の偏光を持つ入射光に対する高次高調波を計算することに成功した。

3 Enhanced ionization のボーム経路解析 [3]

高強度レーザーパルス下での分子計算を行う上で、計算結果から如何に物理的な描像を得るかも一つの大きな課題である。これまでの研究では電子密度解析や、準古典的近似アプローチ（量子効果を近似的に取り入れた運動方程式）が行われてきた。しかし、電子密度解析では直接物理的な描像を得るのは難しく、準古典的アプローチでは厳密な量子効果を取り入れられない。そこで、本研究では一次元水素分子の Enhanced ionization（2 原子分子のイオン化率が平衡核間距離より長い距離でピークを持つ現象）を対象として、そのメカニズムをボーム経路解析によって

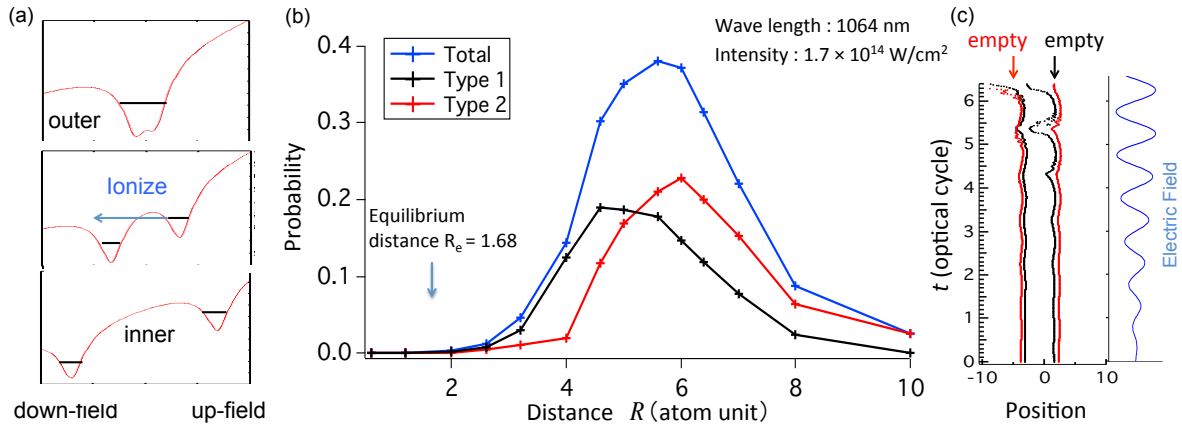


図 3: (a) 従来考えられてきた二原子分子のイオン化の核間距離依存性。(b) 全体 (青)/up-field(黒)/down-field(赤) からのイオン化率。(c) up-field(黒)/down-field(赤) からイオン化するボーム経路の一例

調べた。ボーム経路解析は波動関数の局所的な流速を

$$v(x_1, \dots, x_n, t) = \Re \left(\frac{-i\hbar \nabla \psi}{\psi} \right) \quad (4)$$

によって求め、式 4 に従って運動する仮想粒子を定義することで、電子密度の流れを仮想粒子の経路の集合に変換する。仮想粒子の運動は

$$\vec{x}_I(t) = x_0 + \int_0^t v(\vec{x}_I(t'), t') dt' \quad (5)$$

で表される。ボーム経路解析を用いれば、量子的な効果を厳密に取り入れながら、蛍光ピーズによる流体解析と同じ要領で電子密度分布の流れを可視化できる。本研究では 2 電子 TDSE を空間グリッド上で直接解き、得られた波動関数から、式 4,5 によってボーム経路を求めた。

Enhanced ionization はこれまで、図 3(a) のようなメカニズムで発生すると考えられてきた。平衡核間距離では電子は局在化せず、外側の壁を超えることはできないが、Critical distance (中図) では、電子は各々の原子核に局在化し、up-field 側の電子が内側の壁を抜けてイオン化する。図 3(b) の青線は本研究で得られた原子核間距離に対するイオン化率のプロットである。平衡核間距離よりも長い距離 ($R_C=5.6$) でイオン化率がピークを持っていることが解る。更に、 $R = R_C$ におけるイオン化したボーム経路に着目すると、イオン化は二つのタイプ、(1) イオン化前に電子は核間で振動し、イオン化後には up-field core が空になるタイプ (黒線、up-field core からのイオン化)、(2) 電子の核間振動を伴わず、イオン化後には down-field core が空になるタイプ (赤線、down-field core からのイオン化)、に大別することができることが明らかになった。図 3(c) は各タイプの一例である。図 3(b) の赤、黒線は各イオン化プロセスのイオン化率のプロットである。ボーム経路解析によって、電子存在確率密度の流れという観点からとらえると、down-field core からのイオン化が up-field core からのイオン化に匹敵することが明らかになった。

4 結論

マルチグリッド MCTDHF、ボーム経路解析によって、高強度レーザーパルス下での分子の数値計算実現における課題に取り組んだ。マルチグリッド MCTDHF では、水素分子の高次高調波計算に成功し、ボーム経路解析によって Enhanced ionization において従来モデルでは考えられてこなかったイオン化プロセスが存在することを明らかにした。

- [1] J. Zanghellini et al., J. Phys. B., **37**,763 (2004)
- [2] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett., **392**,533 (2004)
- [3] R. Sawada, T. Sato and K. L. Ishikawa, Phys. Rev. A, **90**,023404 (2014)