

基于多组态含时 Hartree-Fock 方法研究电子关联对于 H₂ 分子强场电离的影响

张斌 赵健 赵增秀

Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock treatment of electron correlation in strong-field ionization of H₂ molecules

Zhang Bin Zhao Jian Zhao Zeng-Xiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 103301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱](#)

One color resonance two-photon ionization spectra of p-methoxybenzonitrile

物理学报.2017, 66(9): 093301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093301>

[低强度周期量级脉冲驱动排列分子的非次序双电离](#)

Nonsequential double ionization of aligned molecules by few-cycle laser pulses at low intensity

物理学报.2016, 65(8): 083301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.083301>

[分子双电离对激光偏振性的依赖关系](#)

Laer polarization dependence of double ionization of molecules

物理学报.2014, 63(2): 023303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023303>

[高激发态原子的相干效应](#)

Coherence effect of high excited state atoms

物理学报.2012, 61(19): 193302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.193302>

[氦原子非次序双电离对正交双色场强度比的依赖关系](#)

Dependence of nonsequential double ionization of He on intensity ratio of orthogonal two-color field

物理学报.2012, 61(9): 093303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093303>

基于多组态含时Hartree-Fock方法研究电子关联 对于H₂分子强场电离的影响*

张斌^{1)†} 赵健¹⁾ 赵增秀²⁾

1)(西北核技术研究所, 西安 710024)

2)(国防科技大学物理系, 长沙 410073)

(2017年12月20日收到; 2018年3月10日收到修改稿)

发展了三维的处理双原子分子非微扰电子动力学的多组态含时 Hartree-Fock 方法, 并利用该方法研究了电子关联对于 H₂ 分子强场电离概率的影响. 该方法采用能够精确处理双中心库仑势的椭球坐标系, 以及减小双电子积分计算量的有限元-离散变量基函数方法. 利用多组态含时 Hartree-Fock 方法计算了 H₂ 分子随分子取向角度变化的 XUV 光电离结果, 并通过与单组态结果的对比研究了电子关联对于单电离和双电离概率的不同影响. 研究表明, 电子关联对于单电离过程影响很小, 而在双电离过程中则发挥了重要作用, 导致了电离概率的减小. 该方法为进一步研究强场物理过程中的电子关联效应奠定了基础.

关键词: 多组态含时 Hartree-Fock, 电子关联, 强场电离, 氢分子

PACS: 33.80.Rv, 31.15.A-, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.67.20172701

1 引言

电子关联在物理和化学的很多多体相互作用过程中发挥了重要作用^[1]. 当原子分子处于强激光场中时, 电子关联效应最典型的一个例子是: 即使强场不足以使得体系以顺序电离的方式电离两个电子的情况下, 仍然有发生双电离的可能. 这被称为非顺序双电离, 而电子动态关联作用被认为是该过程的物理根源^[2]. 当一个电离的电子在激光场作用下与离子发生再碰撞, 它有可能将另外一个电子通过“knock out”的方式电离, 或者将其激发到高里德伯态, 然后再被强场电离^[3,4]. 这两个过程都依赖于电子关联效应^[5]. 电子关联效应会导致双电子动量谱中出现“V”形的手指状结构^[6]. 研究关联效应对于非微扰强场物理过程的影响, 需要非微扰的理论处理方法^[7-9]. 由于计算量的问题, 直接

数值求解含时薛定谔方程(TDSE)的方法只能用于不超过两个电子的多体系统^[10,11]. 由于具有额外的自由度, 分子在强场中的响应要比原子更加复杂, 这给理论上的处理带来很大挑战. 基于此, 最简单的分子体系——双原子分子成为了研究分子体系基本物理过程的理想对象. 对于双原子分子, 其额外的自由度为分子的核间距以及分子轴与激光电场偏振方向的夹角, 其中后者可以通过脉冲激光来实现取向控制^[12]. 然而, 即使对于相对简单的双原子分子, 如果分子中包含多个电子, 那么理论上的处理仍然是非常困难的. 需要发展能够研究多体关联效应的理论方法.

作为含时 Hartree-Fock (TDHF) 理论^[13] 的推广, 人们发展了多组态的 TDHF 理论(MCTDHF). MCTDHF 方法将多电子波函数用多个 Slater 行列式展开, 这样就能够对真实的多电子波函数提供足够好的近似. 随着组态数的增加, 结果将不断

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922203)、国家自然科学基金(批准号: 11374366)、国防科技大学优秀研究生创新资助(批准号: B110204)和湖南省研究生创新资助(批准号: CX2011B010)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang_bin@mudt.edu.cn

接近精确结果. 因此, MCTDHF 能够比较系统地处理多电子交换关联效应, 而不需要像含时密度泛函方法那样采用经验形式的交换关联势^[14]. 不同于含时组态相互作用方法 (TDCI), MCTDHF 中轨道波函数也是随时间动态演化的. TDCI 方法的收敛一般需要非常多的组态数^[15], 而 MCTDHF 则对于组态数量的要求大大减小. 由于具有上述优点, MCTDHF 方法在强场领域也得到越来越多的关注. Zanghellini 等^[16] 首先将 MCTDHF 方程引入强场领域. 随后, 人们利用一维的 MCTDHF 理论研究了强激光场作用下电子关联效应的影响^[17-19]. 直到 2011 年, Hochstuhl 和 Bonitz^[20] 以及 Haxton 等^[21] 才发展出了三维的 MCTDHF 方法, 并用于讨论简单原子分子体系 (He 和 H₂) 在短远紫外 (XUV) 激光脉冲下的电离行为. 在最新的工作中, 三维的 MCTDHF 方法已经被用于 O₂ 的自电离态研究^[22]. MCTDHF 包含一组耦合的组态系数方程和轨道方程, 其计算量远大于 TDHF 和 TDDFT. 由于轨道方程是非线性的, 因此大都采用了较为一般的数值方法, 如 Runge-Kutta (RK) 方法, 其稳定性较差, 因此还有待于发展具有更高计算效率和稳定性的数值方法.

为了研究电子关联对于强场物理过程的影响, 针对双中心分子体系, 本文发展了三维的多组态含时 Hartree-Fock 方法, 能够处理多电子双原子分子在强激光场作用下的电子动力学行为. 该方法采用椭圆坐标系以及有限元 (FE)-离散变量基函数 (DVR) 方法^[23], 为在双中心体系中应用 MCTDHF 方法奠定了基础. 进一步, 利用该方法研究了强 XUV 脉冲作用下 H₂ 分子电离过程中的电子关联效应.

2 理论方法

2.1 MCTDHF 理论

在波恩-奥本海默近似下, 描述分子中电子动力学的含时薛定谔方程为 [使用原子单位 (a.u.)]

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

其中 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 为含时多电子波函数. 多电子哈密顿量 $\hat{H}(t)$ 由单电子哈密顿量 \hat{h} 和双电子相互作用部

分 \hat{g} 组成:

$$\hat{H}(t) = \sum_i \hat{h}(i, t) + \sum_{i < j} \hat{g}(i, j), \quad (2)$$

其中 i 和 j 为电子的指标. 在偶极近似下, 用 $\mathbf{F}(t)$ 表示激光电场, 采用长度规范形式下的激光与电子相互作用势^[24], 则单电子哈密顿量 \hat{h} 表示为

$$\hat{h}(i, t) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{r}_i, \quad (3)$$

上式右边第一项为电子动能算符, 第二项为电子与原子核的库仑势 (其中 Z_k 和 \mathbf{R}_k 分别为第 k 个原子核的电荷和空间坐标, \mathbf{r}_i 为电子的空间坐标).

(2) 式中的双电子算符 \hat{g} 为

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4)$$

在 MCTDHF 理论中, 多电子波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 为多个 Slater 行列式的线性组合^[16]. 以 N_α (N_β) 表示自旋为 α (β) 的电子数, M 表示空间轨道的数量, $|\phi_p(t)\rangle$ 表示空间轨道. 本文采用自旋限制的理论形式, 即每个轨道的自旋部分和空间部分是独立的, 且 $|\phi_{p\alpha}\rangle = |\phi_{p\beta}\rangle \triangleq |\phi_p\rangle$. 在二次量子化表象下, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 表示为

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}}(t) |n_{1\alpha}, n_{1\beta}, \dots, n_{M\alpha}, n_{M\beta}; t\rangle, \quad (5)$$

其中 $C_{\mathbf{n}}(t)$ 为组态 \mathbf{n} 的展开系数. 对于一个给定的组态空间 $\{|\phi_p(t)\rangle\}_{1 \leq p \leq M}$, (5) 式中的求和遍历所有可能的 $\binom{M}{N_\alpha} \binom{M}{N_\beta}$ 个行列式. 不失一般性, 可假设 $N_\alpha \geq N_\beta$, 则自旋投影为 $S_z = (N_\alpha - N_\beta)/2$.

在二次量子化表象下, (2) 式中的 $\hat{H}(t)$ 可由单激发算子 \hat{E}_{pq} 和双激发算子 \hat{e}_{pqrs} 表示为^[20]

$$\hat{H}(t) = \sum_{pq} h_{pq}(t) \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs}(t) \hat{e}_{pqrs}, \quad (6)$$

其中, \hat{E}_{pq} 和 \hat{e}_{pqrs} 分别为

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{q\sigma}, \quad (7)$$

$$\hat{e}_{pqrs} = \sum_{\sigma\tau} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{r\tau}^+ \hat{a}_{s\tau} \hat{a}_{q\sigma}, \quad (8)$$

这里 σ 和 τ 为自旋指标, pqr 为空间轨道指标, $\hat{a}_{p\sigma}^+$ 和 $\hat{a}_{q\sigma}$ 分别为产生和湮没算子. (6) 式中, h_{pq} 和 g_{pqrs} 分别为 $\hat{h}(i, t)$ [(3) 式] 和 $\hat{g}(i, j)$ [(4) 式] 在空间轨道 $\{\phi_p\}$ 下的矩阵元,

$$h_{pq}(t) = \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \hat{h}(t) \phi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9)$$

$$g_{pqrs}(t) = \iint \phi_p^*(\mathbf{r}_1)\phi_q(\mathbf{r}_1)\hat{g}(1,2) \times \phi_r^*(\mathbf{r}_2)\phi_s(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (10)$$

通过拉格朗日变分原理, 导出的电子运动方程可以写为两个耦合的方程组^[20], 其中描述组态系数演化的方程为

$$i\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = \sum_m \langle n|\hat{H}(t)|m\rangle C_m(t), \quad (11)$$

描述空间轨道演化的方程为

$$i|\dot{\phi}_n\rangle = \hat{P}\left\{\hat{h}(t)|\phi_n\rangle + \sum_{pqrs}(\mathbf{D}^{-1})_{np}\mathbf{d}_{pqrs}\hat{g}_{rs}|\phi_q\rangle\right\}, \quad (12)$$

其中投影算子 $\hat{P} = 1 - \sum_{m=1}^M |\phi_m\rangle\langle\phi_m|$. \mathbf{D}_{pq} 为单电子密度矩阵

$$\mathbf{D}_{pq} = \langle\psi|\hat{E}_{pq}|\psi\rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle m|\hat{E}_{pq}|n\rangle, \quad (13)$$

\mathbf{d}_{pqrs} 为双电子密度矩阵,

$$\mathbf{d}_{pqrs} = \langle\psi|\hat{e}_{pqrs}|\psi\rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle m|\hat{e}_{pqrs}|n\rangle. \quad (14)$$

在坐标表象下, 平均场算符 \hat{g}_{rs} 为

$$\hat{g}_{rs}(\mathbf{r}) = \int \phi_r^*(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\phi_s(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (15)$$

(12)式在单组态情况下退化为TDHF形式. (11)和(12)式是相互耦合的, 必须同时进行求解. 求解方法在后文进行叙述.

2.2 数值方法

2.2.1 椭球坐标系

如果双原子分子的分子轴沿 z 轴, 原子核坐标分别在 $-a$ 和 a (核间距为 $R = 2a$), 那么直角坐标 (x, y, z) 与椭球坐标 (ξ, η, φ) 的对应关系为^[25]:

$$\begin{aligned} x &= a\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\varphi, \\ y &= a\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\varphi, \quad z = a\xi\eta, \end{aligned} \quad (16)$$

其中 $1 \leq \xi \leq \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. 在椭球坐标系下, 电子与原子核(电荷分别为 Z_1 和 Z_2)之间的库仑势为,

$$v_n(\xi, \eta) = -\frac{(Z_1+Z_2)\xi + (Z_2-Z_1)\eta}{a(\xi^2-\eta^2)}, \quad (17)$$

可以看出, 库仑势的奇异性在体积元 $dV = a^3(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\varphi$ 的积分下被消除. 这表明在椭球坐标系中库仑势能够被精确处理, 对于双中心体系具有天然的优势.

2.2.2 FE-DVR

空间轨道采用FE与DVR相结合的方法进行离散. $\phi(\xi, \eta, \varphi; t)$ 在FE-DVR/DVR基函数下展开为

$$\phi(\xi, \eta, \varphi; t) = \sum_{ij} \sum_{m=-n_m}^{n_m} c_{ijm}(t)f_i(\xi)g_j(\eta)\Phi_m(\varphi), \quad (18)$$

其中 $\Phi_m(\varphi) = 1/\sqrt{2\pi}\exp(im\varphi)$, m 为磁量子数, n_m 为展开式中最大的磁量子数. 对于 ξ 坐标, 我们用了FE-DVR基函数. 以 ξ_{\max} 表示 ξ 坐标的截断值(ξ_{\max} 要足够大), 首先将区间 $[71, \xi_{\max}]$ 分成 n_e 个子区间 $\xi^1 = 1 < \xi^2 < \xi^3 < \dots < \xi^{n_e-1} < \xi^{n_e} = \xi_{\max}$. 每一个区间 l (定义在区间 $[\xi^l, \xi^{l+1}]$)通过广义的高斯积分方法进行离散^[26]. 用 n_ξ 表示所有区间上基函数 $\{f_i(\xi)\}$ 的总数量. 另一方面, 对于坐标 η (从 -1 到 1), 利用一组DVR基函数即可, 采用 n_η 点的高斯-勒让德方法进行离散^[27]. 关于FE-DVR/DVR基函数更具体的介绍见文献^[23].

f 和 g 都满足正交归一条件, 即 $\langle f_i|f_{i'}\rangle = \delta_{ii'}$, $\langle g_j|g_{j'}\rangle = \delta_{jj'}$. 三维基函数总个数为 $n_b = n_\xi n_\eta (2n_m + 1)$. 任何局域势在FE-DVR/DVR基下都是对角化的, 可以用一个矢量表示. 对于一般的基函数(如高斯或Slater函数^[1]), 双电子积分的计算量正比于 $\mathcal{O}(n_b^4)$, 这是MCTDHF计算中最耗时的部分. 在本文的FE-DVR方法中, 计算量降低到 $\mathcal{O}(n_\xi^2 n_\eta^2 (4n_m + 1))$ 量级, 为开展MCTDHF计算奠定了基础.

2.2.3 时间演化方法

下面讨论时间传播的方法. 对于(11)式中的组态系数方程, 我们采用了Short Iterative Lanczos (SIL)方法^[28]. 一般地, (12)式中的轨道方程是非线性的, 需要借助更一般的微分方程求解方法. 本文采用了两种方法. 第一种是RK方法. 这是求解微分方程最一般的方法. 为了减少传播误差从而提高数值稳定性, 本文采用了对于时间步长具有8阶精度的RK方法^[27]. 第二种是Bulirsch-Stoer (BS)外推方法, 其基本思想是: 将一个大的时间间隔逐渐细分为间隔更小的子序列, 每个区间上的积分采用修正中点法, 最终结果是对逐步细分的子序列的积分结果进行外推, 其中外推采用有理函数或多项式^[27]. 本文对这两种方法都采用了自适应精度的处理方式: 即根据设定的误差上限动态调整时间传

播步长. 在两种特殊情况下, 用自适应步长的RK方法会有更好的效果: 一是方程右边的函数值是通过查表或插值来定义的; 二是微分方程的积分区间中有奇点. 除了上面两个缺点外, BS方法是目前以最小的计算量达到高精度求解微分方程的一个最好的方法^[27]. 两种方法的结果可以互相比, 以验证传播方法的正确性.

2.3 物理量的计算

2.3.1 分子总能量

分子总能量 $E(t)$ 计算为

$$E(t) = \langle \psi(t) | \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle + \sum_k \sum_{l(>k)} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}, \quad (19)$$

其中右边第一项表示电子态的能量, 第二项表示原子核之间的库仑排斥能. 将(6)式代入(19)式中右边第一项, 利用密度矩阵 \mathbf{D}_{pq} 和 \mathbf{d}_{pqrs} 的定义得到

$$\begin{aligned} & \langle \psi(t) | \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \sum_{pq} h_{pq}(t) \mathbf{D}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs}(t) \mathbf{d}_{pqrs}. \end{aligned} \quad (20)$$

2.3.2 单电离概率

为了计算单电离概率, 首先定义单电子密度. 在坐标表象下, 单电子密度为^[20]

$$D(\mathbf{r}, t) = \sum_{pq} \mathbf{D}_{pq}(t) \phi_p^*(\mathbf{r}, t) \phi_q(\mathbf{r}, t). \quad (21)$$

多电子波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的模平方在全空间的积分为

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int D(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_p \langle \phi_p | \phi_p \rangle \mathbf{D}_{pp}(t), \quad (22)$$

(22) 式中最后一个等式利用了轨道之间的正交性. 如果轨道 $\phi_p(t)$ 是归一化的, 那么积分可以简化为 $\int D(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N_\alpha + N_\beta = N_e$, 即等于体系中电子总数, 这与 $D(\mathbf{r}, t)$ 为单电子密度的定义是一致的. 在数值计算中, 由于使用了吸收边界, 轨道 $\phi_p(t)$ 不再是归一化的. 单电离概率的计算方法如下: 首先取定一个截断半径 r_0 , 大于此半径的电子密度被认为是电离的, 那么单电离概率可以定义为

$$\begin{aligned} P_1(t) &= \int_{r>r_0} D(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{pq} \mathbf{D}_{pq}(t) \langle \phi_p(t) | \phi_q(t) \rangle_{r>r_0} \\ &= \sum_{pq} \mathbf{D}_{pq}(t) [\delta_{pq} - \langle \phi_p(t) | \phi_q(t) \rangle_{r\leq r_0}], \end{aligned} \quad (23)$$

可以看出, 这里参数 r_0 的选取决定了计算结果的准确性. 一方面 r_0 要足够大, 以便将束缚态波包排除在 $r > r_0$ 区域外; 另一方面, r_0 又不能太大, 以便在计算的时间终点处电离态波包远离原子核运动到 $r > r_0$ 区域内. 关于 r_0 的选取见后文.

2.3.3 双电离概率

与单电离概率类似, 为了计算双电离概率, 首先定义双电子密度^[20],

$$\begin{aligned} d(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \mathbf{d}_{pqrs}(t) \phi_p^*(\mathbf{r}, t) \phi_q(\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times \phi_r^*(\mathbf{r}', t) \phi_s(\mathbf{r}', t). \end{aligned} \quad (24)$$

双电子密度在全空间的积分值为

$$\begin{aligned} & \int d(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2} \sum_{pr} \mathbf{d}_{pprr} \langle \phi_p(t) | \phi_p(t) \rangle \langle \phi_r(t) | \phi_r(t) \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

同样利用截断半径 r_0 , 双电离概率计算为

$$\begin{aligned} P_2(t) &= \int_{r>r_0} \int_{r'>r_0} d(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \mathbf{d}_{pqrs} \langle \phi_p(t) | \phi_q(t) \rangle_{r>r_0} \langle \phi_r(t) | \phi_s(t) \rangle_{r>r_0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \mathbf{d}_{pqrs} [\delta_{pq} - \langle \phi_p(t) | \phi_q(t) \rangle_{r\leq r_0}] \\ &\quad \times [\delta_{rs} - \langle \phi_r(t) | \phi_s(t) \rangle_{r\leq r_0}]. \end{aligned} \quad (26)$$

注意在(23)和(26)式中, 当 $p \neq q$ 时 $\langle \phi_p(t) | \phi_q(t) \rangle_{r\leq r_0}$ 可以不为零. 这与轨道之间保持正交性(在全空间积分)是不矛盾的.

2.3.4 自然轨道

MCTDHF 理论中单电子轨道 $\phi_p(t)$ 没有明显的物理意义, 分析中常常引入所谓的自然轨道. 自然轨道的概念最早由 Per-Olov Löwdin 在 1955 年引入, 指的是对应于一个多电子波函数的惟一的一组具有最大占据数的单电子波函数^[29]. 首先对角化矩阵 \mathbf{D}_{pq} , 得到本征值和相应本征态为 $\{p_i\}, \{\chi^i\}$. 那么, 第 i 个自然轨道在坐标表象下的波函数为

$$\phi_i^{\text{nat}}(\mathbf{r}) = \sum_j \chi_j^i \phi_j(\mathbf{r}), \quad (27)$$

其中 χ_j^i 为 χ^i 的第 i 个分量. 相应的本征值 p_i 即为占据数, 其取值范围为 $0 < p_i < 2$. 占据数之和满足 $\sum_i^M p_i = N_\alpha + N_\beta$, 即等于总的电子数.

3 结果与讨论

3.1 计算参数

本文中的计算参数如下: H_2 原子核间距固定为 $R = 1.4$ a.u. ($a = 0.7$ a.u.) (1 a.u. ≈ 0.529 Å); 坐标 ξ 的范围从 1 到一个截止值 ξ_{\max} , 本文设 $\xi_{\max} = r_{\max}/a$, 其中 r_{\max} 为球坐标系下模拟盒子半径的最大值; 对于 ξ 和 η , 分别用了 90 个 FE-DVR 基函数和 18 个 DVR 基函数; 量子数 m 的取值范围为 -6 到 6 . 激光电场脉冲具有 Sine-Squared 包络的形式,

$$F(t) = F_0 \sin^2(\pi t/T) \sin(\omega t), \quad (28)$$

这里 F_0 为峰值电场值, ω 为载波频率, T 为脉冲长度. 电场采用线偏振的形式, 其偏振方向与分子轴的夹角记为 θ . 以 r_b 表示开始采用吸收边界的半径值, 在 r_b 和 r_{\max} 之间采用了吸收函数来防止波函数在边界处导致的非物理反射. 吸收函数采用如下形式:

$$M(r) = \begin{cases} 1, & 0 < r \leq r_b, \\ \cos^{\frac{1}{8}}\left(\frac{\pi(r - r_b)}{2(r_{\max} - r_b)}\right), & r_b < r \leq r_{\max}. \end{cases} \quad (29)$$

盒子的半径 r_{\max} 必须要足够大, 使得物理系统不会受到吸收边界的影响. 随着电离过程的发生, 波函数也不再保持归一.

3.2 关联效应对于分子基态总能量的影响

图 1 给出虚时间演化时 H_2 分子总能量随时间的变化. 组态空间分别为 1σ ($M = 1$), 2σ ($M = 2$), 4σ ($M = 4$) 和 $4\sigma 1\pi$ ($M = 6$). 这里的 M 表示空间轨道的个数. 1σ 对应于单组态情况, 即 Hartree-Fock (HF) 方法. 图中两条水平的线分别为 HF 方法(在相同格点参数下由 DMTDHF 程序计算 [23]) 和精确结果(由双电子 TDSE 计算 [11]). 可以看到, 1σ 的结果与 DMTDHF 的结果一致, 表明本文方法的虚时演化在单组态情况是正确的. 随着组态数的增多, 分子总能量逐渐向精确结果靠近, 但在 $4\sigma 1\pi$ 时还没完全收敛. 随着组态数的增多, 达到收敛所需的演化时间不断增大: 在 1σ 时计算在 $t = 20$ a.u.

(1 a.u. ≈ 27.21 eV) 左右收敛, 而 $4\sigma 1\pi$ 时计算在 $t > 100$ a.u. 才收敛. 这表明组态数的增加, 不但演化单位时间的计算量迅速增大, 多体体系达到稳定自洽状态的复杂度也越大.

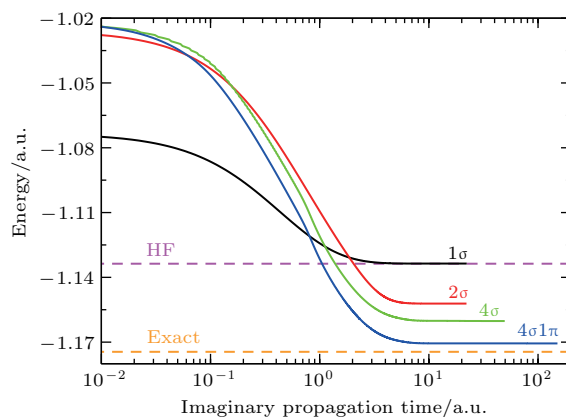


图 1 虚时间演化时 H_2 分子总能量随着演化时间的变化. 组态空间分别为 1σ , 2σ , 4σ , $4\sigma 1\pi$; 水平虚线表示 HF 方法 [23] 和精确的双电子 TDSE 计算 [11] 的能量值

Fig. 1. The total molecular energy of H_2 versus the imaginary propagation time, for different configuration spaces: 1σ , 2σ , 4σ , $4\sigma 1\pi$. The dashed horizontal lines represent the ground state molecular energies calculated by the Hartree-Fock method [23] and two-electron TDSE method [11].

表 1 由 MCTDHF 方法计算得到的 H_2 分子基态的总能量随着组态数的收敛情况. 精确结果取自文献 [11]

Table 1. Convergence of the ground state molecular energy of H_2 versus the configuration space from MCTDHF calculations. The exact result is taken from Ref.[11].

Configuration space	Configuration number	Energy /a.u.	Correlation /%
1σ	1	-1.133629517	0.00
2σ	4	-1.152159763	45.37
4σ	16	-1.160219481	65.10
6σ	36	-1.161088449	67.23
$4\sigma 1\pi$	36	-1.170588350	90.48
$4\sigma 2\pi$	64	-1.171337023	92.32
$6\sigma 1\pi$	64	-1.171375932	92.41
$6\sigma 2\pi$	100	-1.172125237	94.25
$8\sigma 2\pi$	144	-1.172276434	94.62
Exact		-1.174475714	100.00

表 1 给出了 H_2 分子基态总能量随着组态数的收敛情况, 并与准确计算结果进行了对比. 为了定量衡量包含电子关联的程度, 对于某一组态空间 X , 定义关联度 $P_c(X)$ 如下,

$$P_c(X) = \frac{E(X) - E(1\sigma)}{E_{\text{exact}} - E(1\sigma)} \times 100\%, \quad (30)$$

其中 $E(1\sigma)$, $E(X)$, E_{exact} 分别为 HF, MCTDHF (组态空间为 X) 和精确方法计算的能量值. 关联能的数值为 $E_{\text{exact}} - E(1\sigma) \approx -0.0408$ a.u. (-1.1 eV), 占总能量的比重为 3.47%. 对于 1σ 组态空间 (即 HF), 完全没有关联 ($P_c = 0\%$). 对于 2σ 组态空间, 仅仅比 1σ 多了一个空间轨道, P_c 增加到 45.37%. 当组态空间为 $4\sigma 1\pi$ 时, 已经包含了 90.48% 的关联能. 随着组态数的继续增大, 能量值收敛到精确结果的速度也变得越来越慢. 当组态空间为 $8\sigma 1\pi$ 时, 其包含的组态数为 144, 远大于 $4\sigma 1\pi$ 的 36 个, 然而其 P_c 值仅仅比后者高 4.14%. 要完全收敛到精确的能量值, 还需要更多的组态, 特别是更高 m 量子数的态 [如 $d(m=2)$].

这里以 $6\sigma 1\pi$ 组态空间为例讨论自然轨道. 对于这个组态空间, 表 2 中给出了 8 个自然轨道的占据数, 且本文计算的结果与文献 [21] 的结果进行了对比. 需要注意的是, 文献的结果对于第 6 和第 7 个占据数结果在数值上有错误. 这可以通过如下方式检验: 所有占据数之和应该等于电子的总数量 (对于 H_2 为 2). 本文计算的结果满足上面这个条

表 2 组态空间为 $6\sigma 1\pi$ 时 H_2 分子基态的自然轨道占据数, 与文献 [21] 的结果进行了对比, 结果由占据数从大到小的顺序排列

Table 2. Natural occupation numbers of H_2 molecule, when the configuration space is $6\sigma 1\pi$. The results are presented in a descending order. The reference values from Ref. [21] are also given for comparison.

Order	This work	Ref.[21]
1	1.963294	1.96
2	2.095589×10^{-2}	2.10×10^{-2}
3	6.344180×10^{-3}	6.34×10^{-3}
4	4.464150×10^{-3}	4.46×10^{-3}
5	4.464150×10^{-3}	4.46×10^{-3}
6	2.030399×10^{-4}	2.03×10^{-3}
7	1.908748×10^{-4}	1.91×10^{-3}
8	8.363656×10^{-5}	8.36×10^{-5}

件. 排除上述文献结果数值上的错误, 本文的结果与文献结果符合得很好. 从轨道占据数的大小可以看出, 第 1 个自然轨道起主要作用, 它实际上对应于 Hartree-Fock 方法中的 1σ 轨道. 其他几个自然轨道的占据数都比较小, 求和后的占据数占电子总数的百分比为 1.8%.

3.3 不同传播方法的对比以及电离概率的计算

本节讨论电离概率的计算方法, 所用的激光脉冲的长度为 5 个周期. 在之前的工作中, 我们基于 TDHF 方法, 开发了处理双原子电子动力学的 DMTDHF 程序 [23]. 选取组态为 1σ , 将本文 MCTDHF 方法的结果与 DMTDHF 程序的结果进行对比, 可以测试在激光脉冲作用下实时演化时方法的正确性. 图 2 (a) 给出了 H_2 分子总能量随着演化时间的变化. 求解 MCTDHF 的轨道方程用了 RK 和 BS 两种方法. 这两种方法给出了几乎完全相同的结果. MCTDHF 的结果与 DMTDHF 的结果也非常相近. DMTDHF 中采用的是 SIL 传播方法. 结果的对比表明, 程序的两种传播方法是正确的,

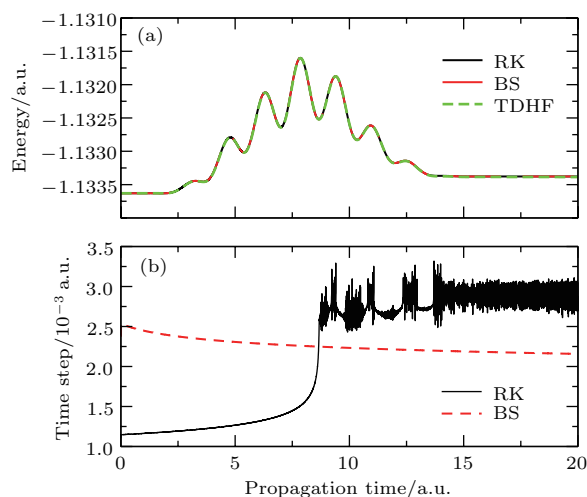


图 2 平行取向单组态 (1σ) 时不同传播方法的对比: (a) H_2 分子总能量; (b) 动态时间步长; 其中 TDHF 为 DMTDHF 程序 [23] 计算的结果, 时间步长固定为 0.01 a.u. 激光强度为 1×10^{14} W/cm², 频率为 2.0 a.u. Fig. 2. Comparison of different propagation methods for parallel alignment and single configuration (1σ) of H_2 : (a) Total molecular energy; (b) the dynamic time steps. The TDHF result is calculated with the DMTDHF code [23], with a fixed time step of 0.01 a.u. The intensity and frequency of the laser pulses are 1×10^{14} W/cm² and 2.0 a.u., respectively.

能够与DMTDHF取得一致. 由于这里采用了自适应精度的处理方法, 图2(b)给出了RK和BS中的动态时间步长. DMTDHF计算中采用的时间步长固定在0.01 a.u. (1 a.u. \approx 0.024 fs), 因此不在图中给出. RK方法中时间步长的变化较大, 尤其是时间大于10 a.u.以后出现了许多振荡. 相比而言, BS方法中的时间步长则比较稳定. 这样看来, BS方法应该具有更好的稳定性. RK方法相比于BS方法的优越性在于计算量较小, 在速度上一般比后者快1倍以上. 实际使用中, 出于计算量的考虑, 一般首先使用RK方法. BS方法可以作为RK方法收敛性的验证.

对于电离概率的计算, 由于(23)和(26)式依赖于半径 r_0 的选取, 因此我们首先研究电离概率随着 r_0 的变化情况. 图3给出了当计算盒子大小分别为 $r_{\max} = 40$ a.u.和 $r_{\max} = 60$ a.u.时的单电离概率和双电离概率随着 r_0 的变化. 可以看出, 计算的结果对于 r_0 依赖性很大. 对于 $r_{\max} = 40$ a.u., 电离概率在 r_0 在30 a.u.和40 a.u.之间保持不变, 这是因为这段空间存在着吸收边界. 同理对于 $r_{\max} = 60$ a.u., 结果在50 a.u.和60 a.u.之间也是不变的. 当 $r_0 < 5$ a.u.时, 电离概率计算结果随着 r_0 的增大而迅速减小. 此时计算中在 $r > r_0$ 的区域

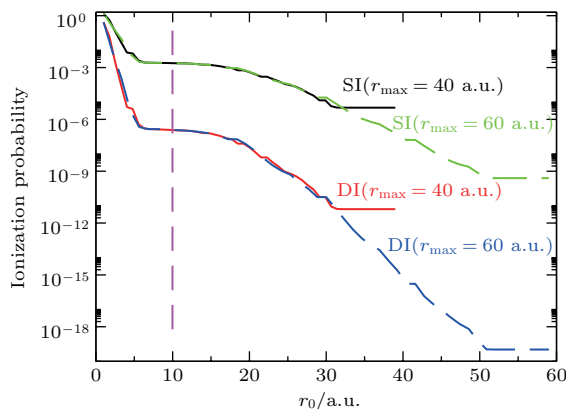


图3 由MCTDHF方法计算的平行取向单组态(1 σ)时电离概率随着截断半径 r_0 的变化以及数值计算盒子大小的收敛性. 实线和虚线分别为 $r_{\max} = 40$ a.u.和 $r_{\max} = 60$ a.u.时的电离概率; 竖线表示 $r_0 = 10$ a.u.的位置; 激光强度为 1×10^{13} W/cm 2 , 频率为1.0 a.u.

Fig. 3. Single and double ionization probabilities versus the cutoff radius r_0 from MCTDHF method, for parallel alignment and single configuration (1 σ) of H $_2$. The intensity and frequency of the XUV pulses are 1×10^{14} W/cm 2 and 2.0 a.u., respectively. The solid (dashed) lines are the results when the size of the simulation box $r_{\max} = 40$ a.u. (60 a.u.). The vertical line is placed at $r_0 = 10$ a.u.

内包含了束缚态的成分, 因此电离概率的计算是不准确的. 当 $r_0 > 20$ a.u.时, 结果也是随着 r_0 的增大而迅速减小的. 这是因为电离的电子波包已经远离原子核到达 $r_0 > 20$ a.u.的区域, 过大的 r_0 使得一部分电子波包被排除在计算之外. 在 $r_0 = 10$ a.u.附近, 电离概率计算结果变化比较平缓, 可以比较好地定义电离概率. $r_{\max} = 40$ a.u.和 $r_{\max} = 60$ a.u.的结果在 $r_0 = 10$ a.u.处几乎重合, 表明计算结果对于盒子大小已经收敛. 在下面的计算中, 盒子大小都取为 $r_{\max} = 40$ a.u.. 半径 r_0 的选取则根据上述讨论的办法, 动态选择电离曲线中间平台区域的 r_0 值. 由于平台区域变化比较缓慢, 因此采用上述方法电离概率结果是可靠的. 同时, 由于不需要等待所有电离波包都到达吸收边界, 因此大大缩短了模拟计算需要的收敛时间, 从而减小了计算量. 这对于利用MCTDHF计算电离概率提供了较大的便利.

3.4 电子关联效应对H $_2$ 分子单电离以及双电离的不同影响

当激光频率固定在1.0 a.u.(1 a.u. \approx 4.134 \times 10 16 Hz)时, 图4给出了氢分子单电离和双电离概率随着激光强度的变化. 激光强度范围从 5×10^{11} W/cm 2 到 2×10^{14} W/cm 2 . 激光脉冲的长度为5个周期. 为了研究电子关联在电离过程中的作用, 同时给出了TDHF(1 σ)和MCTDHF(4 σ 1 π)的结果并进行了比较. 随着激光强度的增大, 单电离和双电离概率都是单调递增的. 这里激光脉冲的中心频率对应的光子能量大于H $_2$ 分子的电离能, 但是小于H $_2^+$ 的电离能[30]. 因此单电离主要对应于单光子电离过程, 而双电离则主要是双光子电离过程的贡献. 通过拟合可以发现, 单电离和双电离分别近似符合一阶和二阶微扰理论, 单电离和双电离概率随着光强的增大呈单调递增, 电离概率曲线的斜率分别近似为1和2. 现在来看单组态和多组态计算结果的对比情况. 对于单电离而言, 4 σ 1 π 与1 σ 的结果符合得比较好. 这表明电子关联效应对单电离概率结果影响较小. 因此, TDHF方法可以用于处理单电离过程, 这验证了在之前的工作中TDHF方法能够比较好地重复出CO分子依赖于定向角度的单电离实验结果[31]. 对于双电离, 多组态的结果与单组态有了较大的差别, 在电离概率幅

值上 1σ 为 $4\sigma 1\pi$ 的 3 倍左右. 这表明电子关联效应在双电离过程中发挥了重要的作用.

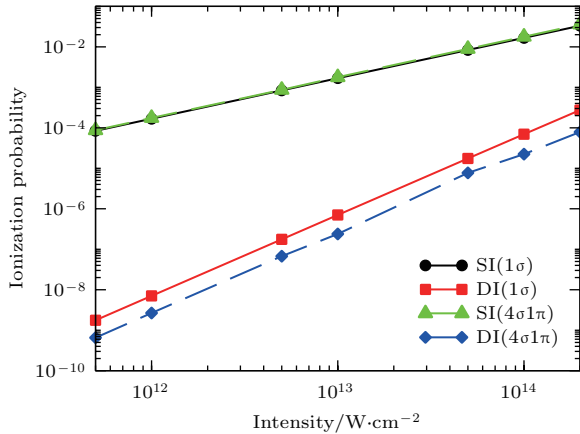


图 4 平行取向时 H_2 分子单电离 (SI) 和双电离 (DI) 概率随着激光强度的变化. $4\sigma 1\pi$ 的结果与 1σ 的结果进行了对比, 激光频率为 1.0 a.u.

Fig. 4. Single and double ionization probabilities of parallel aligned H_2 molecules versus the intensity of the XUV field. The results of $4\sigma 1\pi$ (dashed lines) are compared with those of 1σ (solid lines). The frequency of XUV field is 1.0 a.u.

进一步地, 将激光强度固定为 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, 图 5 给出了 H_2 分子的单电离和双电离概率随着 XUV 脉冲频率的变化. 脉冲频率范围为 0.6 a.u. 到 2.0 a.u.. 在这种情况下, 随着激光频率的增大, 单电离概率和双电离概率都是单调减小的. 这是由于电离截面随 XUV 光子能量的增大而减小导致的. 其中, 多组态 $4\sigma 1\pi$ 与 1σ 的结果对比与图 4 类似: 单电离的结果基本重合, 双电离的结果则有比较大的差别. 这进一步验证了电子关联在单电离和双电离过程中的不同作用. 在图 4 和图 5 中, 由 TDHF 方法计算得到的双电离结果都与 MCTDHF 的结果有偏差. 这是由于 TDHF 的单组态近似导致的. 对于双电子体系, 在 TDHF 近似下双电子密度 $d^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 与单电子密度 $D(\mathbf{r})$ 的关系可以表示为

$$d^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = D(\mathbf{r})D(\mathbf{r}')/4, \quad (31)$$

将其代入双电离概率的计算公式 (26), 得到

$$P_2 = P_1^2/4. \quad (32)$$

这表明在 TDHF 方法中, 双电离概率是直接依赖于单电离概率的. 事实上, 如果在图 4 和图 5 中由单电离结果根据 (32) 式画出双电离概率, 结果与计算得到的双电离概率完全一致. 因此 TDHF 方法

不能正确地给出双电离过程的物理图像. 在 MCTDHF 方法中, 随着组态空间的增大以及组态数的增多, 双电子密度与单电子密度的相关度逐渐降低, 因此双电离结果也变得越来越偏离 (32) 式. 本文计算的结果也支持上述结论. 在图 4 和图 5 中, 多组态的双电离概率小于单组态的结果. 在单组态方法中, 双电子被当作平均场中的等价电子处理, 即任意时刻都认为这两个电子等价. 然而实际情况, 在单电离发生后, 这两个电子是不等价的 (第二个电子束缚地更紧). 这导致了单组态方法对于双电离概率的高估.

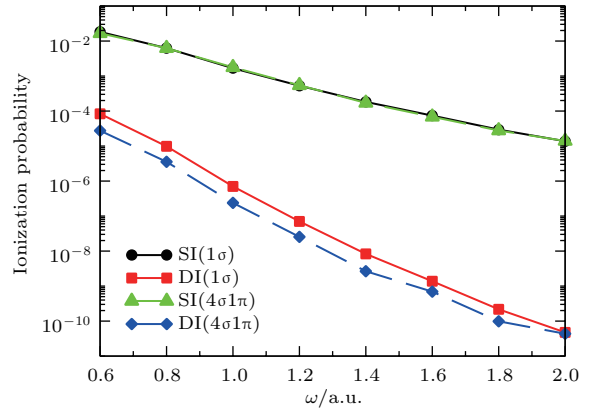


图 5 平行取向时 H_2 分子单电离 (SI) 和双电离 (DI) 概率随着激光频率的变化. $4\sigma 1\pi$ 的结果与 1σ 的结果进行了对比, 激光强度为 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

Fig. 5. Single and double ionization probabilities of parallel aligned H_2 molecules versus the frequency of the XUV field. The results of $4\sigma 1\pi$ (dashed lines) are compared with those of 1σ (solid lines). The intensity of XUV field is $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

3.5 H_2 分子电离概率随着取向角度的变化

尚未见利用三维的 MCTDHF 方法计算分子随取向角度变化的电离概率的研究. 图 6 给出了 H_2 分子单电离和双电离概率随着取向角度的变化. 激光强度和频率分别为 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 和 1.0 a.u.. 根据之前的 TDHF 计算结果, 对于 800 nm 的激光场, H_2 分子的单电离概率随着取向角度从 0° 到 90° 是单调递减的 [23]. 在这里情况则不同, 对于 XUV 脉冲, 单电离概率和双电离概率都是随着取向角度单调递增的. 垂直取向 (90°) 时的电离概率大于平行取向 (0°) 时的电离概率, 其比值 $p(90^\circ)/p(0^\circ)$ 对于单电离和双电离分别为 1.5 和 2.6 左右. 不同激光场条件下的电离机理是不同的, 这将导致电离概率在角度依赖上的定性差别 [32]. 在 800 nm 激光场中, 电离可能主要是非微扰条件下的隧穿电离过程,

而在本文XUV激光场下, 电离为微扰条件下的单光子和多光子电离过程. 比如对于单光子电离, 由于初态是 σ 轨道, 单光子电离时在 0° 时末态只能是

σ 轨道, 而在 90° 时末态为 π 轨道. 二者哪一个更强, 依赖于频率和对应的矩阵元, 在本文的激光条件下 90° 更强.

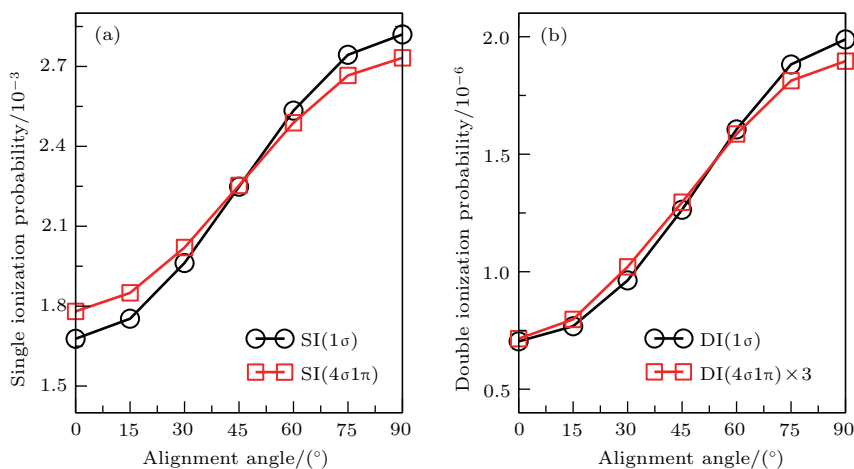


图6 H_2 分子 (a) 单电离 (SI) 和 (b) 双电离 (DI) 概率随着取向角度的变化. $4\sigma 1\pi$ 的结果与 1σ 的结果进行了对比, 激光强度为 $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, 频率为 1.0 a.u.

Fig. 6. Single (a) and double (b) ionization probabilities of H_2 molecules versus the alignment angle. The results of $4\sigma 1\pi$ (dashed lines) are compared with those of 1σ (solid lines). The intensity and frequency of XUV field are $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ and 1.0 a.u., respectively.

对比 $4\sigma 1\pi$ 和 1σ 的结果, 主要差异为双电离概率的幅值相差了 3 倍, 而电离概率随取向角度的依赖性相差不大. 这可能是因为研究的 H_2 分子体系比较简单, 仅有两个电子. 对于 CO 分子, 内壳层电子的动态极化极化会导致电离概率结果定性上的差别 [31]. 对于具有更多电子的分子体系, 多电子关联也许会对电离概率的角度依赖性有更大的影响.

4 结 论

发展了三维的处理强激光场中的多电子双原子分子电子动力学的多组态含时 Hartree-Fock 方法. 该方法采用能够精确处理双中心库仑势的椭球坐标系, 以及能够大大减小双电子积分计算量的有限元-离散变量基函数方法. 以 H_2 为例讨论了基态能量随着组态数的收敛性. 讨论了自然占据轨道并与文献结果进行了对比. 计算了在强 XUV 脉冲下 H_2 分子的单电离和双电离结果, 讨论了电子关联效应的作用. 结果表明, 电子关联在单电离过程中影响不大, 但是对于双电离过程有明显的影响. 本文仅仅计算了总电离概率, 而微分电离概率包含了更多的空间信息 [6], 电子关联效应的影响应该更加明显. 对于电子关联效应的影响, 还有待于更加深

入的研究. 当电子数比较多时, MCTDHF 方法中组态数呈指数形式增长, 这成为限制 MCTDHF 方法应用的主要障碍. 后续有待于发展从完整的组态空间中选出和保留对于物理过程比较重要的组态的方法 [15], 以减小计算负担.

感谢大连化学物理研究所的李文亮博士关于 MCTDHF 方法的有益讨论.

参考文献

- [1] Xu G X, Li L M, Wang D M, Chen M B 2009 *Quantum Chemistry: Fundamental Principle and Ab-initio Calculation Method (2nd Ed.)* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) pp869–874 (in Chinese) [徐光宪, 黎乐民, 王德民, 陈敏伯 2009 量子化学——基本原理和从头计算法 (下) (第二版)(北京: 科学出版社) 第 869—874 页]
- [2] Becker W, Liu X J, Ho P J, Eberly J H 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1011
- [3] Zhao L, Zhang Q, Dong J W, Lü H, Xu H F 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 223201 (in Chinese) [赵磊, 张琦, 董敬伟, 吕航, 徐海峰 2016 物理学报 **65** 223201]
- [4] Jin F C, Wang B B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 224205 (in Chinese) [金发成, 王兵兵 2016 物理学报 **65** 224205]
- [5] Hu S X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 123003
- [6] Ye D F, Liu X, Liu J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 233003
- [7] Brabec T, Krausz F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 545
- [8] Posthumus J H 2004 *Rep. Progr. Phys.* **67** 623

- [9] Xiao X R, Wang M X, Li M, Geng J W, Liu Y Q, Peng L Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 220203 (in Chinese) [肖相如, 王慕雪, 黎敏, 耿基伟, 刘运全, 彭良友 2016 物理学报 **65** 220203]
- [10] Zhang Z, Peng L Y, Xu M H, Starace A F, Morishita T, Gong Q H 2011 *Phys. Rev. A* **84** 043409
- [11] Guan X, Bartschat K, Schneider B I 2011 *Phys. Rev. A* **83** 043403
- [12] Stapelfeldt H 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 543
- [13] Kulander K 1987 *Phys. Rev. A* **36** 2726
- [14] Marques M A L, Ullrich C A, Nogueira F, Rubio A, Burke K, Gross E K U 2006 *Time-Dependent Density Functional Theory* (Heidelberg, Berlin: Springer) pp1–13
- [15] Hochstuhl D, Bonitz M 2012 *Phys. Rev. A* **86** 053424
- [16] Zanghellini J, Kitzler M, Fabian C, Brabec T, Scrinzi A 2003 *Laser Phys.* **13** 1064
- [17] Kitzler M, Zanghellini J, Jungreuthmayer C, Smits M, Scrinzi, Brabec T 2004 *Phys. Rev. A* **70** 041401
- [18] Caillat J, Zanghellini J, Kitzler M, Koch O, Kreuzer W, Scrinzi A 2005 *Phys. Rev. A* **71** 012712
- [19] Kato T, Kono H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **392** 533
- [20] Hochstuhl D, Bonitz M 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 084106
- [21] Haxton D J, Lawler K V, McCurdy C W 2011 *Phys. Rev. A* **83** 063416
- [22] Liao C T, Li X, Haxton D J, Rescigno T N, Lucchese R R, McCurdy C W, Sandhu A 2017 *Phys. Rev. A* **95** 043427
- [23] Zhang B, Yuan J M, Zhao Z X 2015 *Comput. Phys. Commun.* **194** 84
- [24] Lamb W E, Schlicher R R, Scully M O 1987 *Phys. Rev. A* **36** 2763
- [25] Abramowitz M, Stegun I A 1972 *Handbook of Mathematical Functions* (Washington: Dover) p752
- [26] Rescigno T, McCurdy C 2011 *Phys. Rev. A* **62** 032706
- [27] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 2007 *Numerical Recipes* (3rd Ed.) (New York: Cambridge University Press) pp179–193, 899–928
- [28] Park T J, Light J C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5870
- [29] Weinhold F, Landis C R 2001 *Chem. Educ. Res. Pract.* **2** 91
- [30] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of Standards and Technology <http://cccbdb.nist.gov/expdata.asp> [2017-12-20]
- [31] Zhang B, Yuan J M, Zhao Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 163001
- [32] Zhang B, Yuan J M, Zhao Z X 2012 *Phys. Rev. A* **85** 033421

Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock treatment of electron correlation in strong-field ionization of H₂ molecules*

Zhang Bin^{1)†} Zhao Jian¹⁾ Zhao Zeng-Xiu²⁾

1) (Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

2) (Department of Physics, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 20 December 2017; revised manuscript received 10 March 2018)

Abstract

Electron correlation plays an important role in the multielectron interactions of many physical and chemical processes. The investigation of correlation effects in the non-perturbative electronic dynamics (e.g. non-sequential double ionization) when atoms and molecules are subjected to strong laser fields requires non-perturbative theoretical treatments. The direct numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation successfully explains many experimental results, but it is computationally prohibitive for systems with more than two electrons. There is clearly a need for a theory which can treat correlation dynamics self-consistently in strong time-dependent electric fields. In this paper we develop a three-dimensional multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method, which can be applied to the non-perturbative electronic dynamics for diatomic molecules, and it can also investigate the effect of electron correlation in strong-field ionization of H₂ molecules. This method adopts the prolate spheroidal coordinates (which can treat the two-center Coulomb potential accurately) and the finite-element method together with discrete-variable representation (which lowers the calculation burden from two-electron integrations). For the temporal propagation, we use the efficient short iterative Lanczos algorithm for the equation which governs the configuration expansion coefficients, while an eight-order Runge-Kutta (RK) method and an Bulirsch-Stoer (BS) extrapolation method, both with adaptive precision controls, are implemented to solve the nonlinear orbital equation. While both methods yield correct results, the BS method displays a better stability in the realtime propagation, while the RK method demands less computation. The alignment-dependent ionization probabilities of H₂ molecules in intense extreme ultraviolet pulses are calculated. Comparisons between multi-configuration and single-configuration results show that electron correlation has little effect on the single ionization process, but it plays an important role in double ionization, leading to the decrease in the ionization probability. The double ionization probability from the single-configuration space 1σ is about three times larger than from $4\sigma 1\pi$. The ionization probability increases monotonically when the alignment angle increases from 0° to 90° , yielding a ratio of 2.6 (1.5) between 90° and 0° for the double (single) ionization process. This method presents the basis for the future study of electron correlation in strong-field processes.

Keywords: multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock, electron correlation, strong-field ionization, hydrogen molecules

PACS: 33.80.Rv, 31.15.A-, 31.15.vn

DOI: 10.7498/aps.67.20172701

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB922203), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374366), the Innovation Foundation of NUDT, China (Grant No. B110204), and the Hunan Provincial Innovation Foundation For Postgraduate, China (Grant No. CX2011B010).

† Corresponding author. E-mail: zhang_bin@nudt.edu.cn