

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2022年5月16日発行
第19巻第3号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.19 Issue3

2022

解説

高強度レーザー場中の多電子ダイナミクスのための時間依存多配置理論
および時間依存結合クラスター理論

佐藤健

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®

A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む

Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社

 仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社

 Hakuto 伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社

 PHOTO
TECHNICA フォトテクニカ株式会社

<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 19 卷 第 3 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

巻頭言	田沼肇 ... 34
解説 高強度レーザー場中の多電子ダイナミクスのための時間依存多配置理論 および時間依存結合クラスター理論	佐藤健 ... 36
第 29 回原子衝突セミナー報告	行事委員会 ... 49
第 29 回原子衝突セミナー参加報告	手塚智哉 ... 50
第 29 回原子衝突セミナー参加報告	野村絢也 ... 50
2022 年度第 1 回運営委員会(文書持回)開催報告	庶務委員会 ... 51
国際会議 IVC-22(日本表面真空学会主催)のお知らせ	広報渉外委員会 ... 52
【訂正】原子衝突学会第 46 回年会 ホットピック講演の学生会員発表者	顕彰委員会 ... 52
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 53
ユーザー名とパスワード	... 53

高強度レーザー場中の多電子ダイナミクスのための時間依存多配置理論 および時間依存結合クラスター理論

佐藤健^{1,2,3}

¹ 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² 東京大学大学院工学系研究科附属光量子科学研究センター 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³ 東京大学光量子科学連携研究機構 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

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

令和4年2月5日原稿受付

高強度レーザー場中の原子・分子におけるトンネルイオン化や高次高調波発生などの高強度場現象を第一原理的に記述するための、時間依存多配置理論および時間依存結合クラスター理論を概観する。これらの理論では、全電子波動関数を配置間相互作用展開や結合クラスター展開で表現し、展開の基底となる一電子軌道関数も時間発展させることにより、系統的かつ柔軟な近似が可能で、束縛状態から連続状態への遷移を記述でき、ゲージ不変性とエーレンフェストの定理が満たされる。これらの長所を活かし、高強度場現象を精度良く計算するために欠かせないプログラム実装についても、数値計算例を交えながら詳しく解説する。

1. はじめに

高強度レーザー場中の原子・分子の超閾イオン化、トンネルイオン化、高次高調波発生 (HHG)、非逐次多重電離 (NSDI) などの高強度場現象を研究する分野が高強度場物理 (強光子場科学) である[1–3]。高強度場現象を第一原理的に記述するには、レーザー場中の多電子系に対する時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) を解く必要がある。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (1)$$

ここで $\Psi(t)$ は系の波動関数、 $\hat{H}(t)$ はハミルトニアンである。しかし電磁場下の多電子系で TDSE を厳密に解くのは困難で、近似的な時間依存多電子理論が必要である。

近似的な時間依存多電子理論に求められる要件として以下が挙げられる。すなわち

- (i) 系統的かつ柔軟な近似が可能で、
- (ii) 束縛状態から連続状態への遷移を記述でき、
- (iii) ゲージ不変性とエーレンフェストの定理を満たす

べきである。また実験と直結するイオン化確率や光電子スペクトルを抽出できることが望ましい。(i) は計算対象 (原子・分子種や照射するレーザーのパラメータ) や計算資源 (許される計算時間やメモリサイズ) に応じて最適な計算手法を柔軟に選んだり、計算精度を系統的に改善することで計算結果の信頼性を吟味したりする際に重要である。また異なる近似レベルでの計算結果を比較することで実験では得難い物理的洞察が得られることもある。(ii) は高強度レーザー照射下のイオン化過程を記述するため、(iii) は外部電磁場中の観測量を適切に定義・計算するために重要である。

これらの条件を満足する理論的枠組のひとつが、時間依存多配置自己無撞着場法 (TD-MCSCF) である[4–9]。TD-MCSCF では全電子波動関数をスレーター行列式 (電子配置) $\Phi_I(t)$ の重ね合わせで表現する。

$$\Psi(t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(t) \quad (2)$$

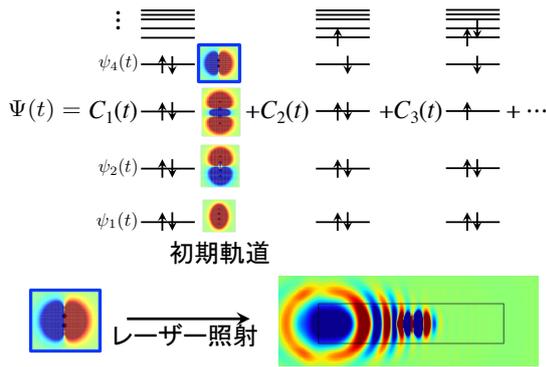


図 1: TD-MCSCF 波動関数の模式図.

原子・分子物理や量子化学の配置間相互作用 (CI) 法で用いられるのと同型の波動関数である. TD-MCSCF の特徴は, CI 係数 $C_I(t)$ とスレーター行列式 $\Phi_I(t)$ を構成する軌道関数 $\{\psi_p(t)\}$ をともに時間発展させる点である (図 1 参照).

式(2) (図 1) で, 与えられた数の軌道関数に電子を配置するすべての組み合わせを取り入れる手法が多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法であり, 軌道関数の数を増やすことにより計算精度が系統的に改善され TDSE の解に収束する (要件 i). CI 係数だけでなく軌道関数も時間発展させることにより, 固定した軌道関数を用いる場合よりも少ない軌道関数でイオン化過程を記述できる (要件 ii). また時間依存変分原理 (TDVP) に基づく運動方程式を採用することにより, ゲージ不変性とエーレンフェストの定理を満たすことができる (要件 iii). 本稿では TDVP を第 2 節で, TD-MCSCF を第 3 節で紹介する.

式(2) (図 1) の CI 展開は, 参照配置 $\Phi(t)$ (図 1 の最初の配置) と $\Phi(t)$ からの一電子励起配置, 二電子励起配置, ... と分類して次のように書き直すことができる.

$$\Psi(t) = \{C_0(t) + \hat{C}(t)\}\Phi(t) \quad (3)$$

$$\hat{C}(t) = \hat{C}_1(t) + \hat{C}_2(t) + \dots \quad (4)$$

ここで $C_0(t)$ は参照配置の複素振幅, $\hat{C}_1(t)$ は一電子励起演算子, $\hat{C}_2(t)$ は二電子励起演算子... である. N 電子系で全 N 電子励起まで取り入れる MCTDHF 法は, 高精度だが計算コストが電子数に対して指数関数的に増加するという

困難がある. 式(4)の展開を打ち切ることにより (たとえば $\hat{C}_2(t)$ まで) 計算コストを削減できるが, 打ち切った CI 展開ではサイズ無矛盾性が満たされない [10]. つまり電子数が増えると計算精度が劣化してしまう. そこで次式のクラスター展開を考える.

$$\Psi(t) = e^{\hat{C}(t)}\Phi(t) \quad (5)$$

原子・分子物理や量子化学分野の結合クラスター (CC) 法で用いられるのと同型の波動関数である. CC 法は展開を打ち切ってもサイズ無矛盾であるという著しい利点を持つ. 例えば式(4)で $\hat{C}_2(t)$ のみとつても, 指数演算子を Taylor 展開するとわかるように,

$$e^{\hat{C}_2} = 1 + \hat{C}_2 + \frac{1}{2}\hat{C}_2^2 + \dots \quad (6)$$

積の形で多電子励起配置が取り込まれる. これにより電子数に依存しない計算精度と物理量の示量性が担保されるのが CC 法の強みである. 私達は式(5)に基礎を置く時間依存最適化結合クラスター法 (TD-OCC) を開発している [11]. その特徴は, TD-MCSCF と同様に励起演算子 $\hat{C}_k(t)$ と軌道関数とともに時間発展させる点である. TD-OCC は第 4 節で紹介する.

TD-MCSCF や TD-OCC の長所を活かし, 高強度場現象を, 実際に, 精度良く計算するには高品質な計算プログラム開発が欠かせない. 特に, 軌道関数の柔軟で効率的な時空間離散化が鍵を握る. 第 5 節では, 実際の数値計算例を交えながらプログラム実装について詳しく解説する.

本稿で紹介する TD-MCSCF, TD-OCC 以外にも, 時間依存の多電子理論が多数提案されている. 高強度場現象の理論と計算手法に関する日本語の入門的な解説が [12–14] に, より専門的なレビューが [15] にある. [16] では時間依存電子状態理論が総括的にレビューされている. また [17] ではフェルミ粒子・ボーズ粒子の混合多体系の時間依存理論の概要と網羅的な引用文献が与えられている. 以下断らない限り Hartree 原子単位系を用いる.

2. 時間依存変分原理

2.1 ゲージ不変性とエーレンフェストの定理

本解説ではボルン・オッペンハイマー近似を採用し、古典的な光と相互作用する非相対論的電子からなる原子・分子を考える。系の時間発展は式(1)の TDSE で厳密に与えられ、ハミルトニアンは

$$\hat{H}(t) = \hat{h}(t) + \hat{H}_2 \quad (7)$$

$$\hat{h}(t) = \sum_i^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t), \quad (8)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9)$$

である。ここで N は電子数、 t は時刻、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ はそれぞれ i 番目の電子の位置と正準運動量、 $h(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ は光との相互作用を含む一電子ハミルトニアンである。外部電磁場との相互作用で電気双極子近似を採用すると、長さゲージ(LG)および速さゲージ (VG) において、ハミルトニアンはそれぞれ $\hat{H}_{\text{LG}} = \hat{h}_{\text{LG}} + \hat{H}_2$, $\hat{H}_{\text{VG}} = \hat{h}_{\text{VG}} + \hat{H}_2$,

$$\hat{h}_{\text{LG}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2} + \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

$$\hat{h}_{\text{VG}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)|^2}{2} + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

で与えられる。ここで $\mathbf{A}(t)$ はベクトルポテンシャル、 $\mathbf{E}(t) = -d\mathbf{A}/dt$ は電場、 $V_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$ は原子核からのポテンシャルである。

長さゲージのハミルトニアンと速さゲージのハミルトニアンはゲージ変換

$$\hat{H}_{\text{VG}} - i \frac{\partial}{\partial t} = e^{-i\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{r}}} \left(\hat{H}_{\text{LG}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) e^{i\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{r}}} \quad (12)$$

($\hat{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$) で関係づけられる。厳密な TDSE の解では、長さゲージの波動関数 $\Psi_{\text{LG}}(t)$ と速さゲージの波動関数 $\Psi_{\text{VG}}(t)$ はユニタリ変換

$$\Psi_{\text{VG}}(t) = e^{-i\mathbf{A}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}} \Psi_{\text{LG}}(t) \quad (13)$$

で結ばれ、観測量の期待値はどちらのゲージで計算しても同じになる (ゲージ不変性)。また TDSE では、観測量 \hat{O} の期待値

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle \quad (14)$$

の時間微分 $d\langle \hat{O} \rangle / dt$ に対してエーレンフェストの定理

$$\frac{d\langle \hat{O} \rangle}{dt} = -i \langle \Psi | [\hat{O}, \hat{H}] | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \quad (15)$$

が成立する。電気双極子近似を超える扱いについては、たとえば、私達の最近の研究[18]とそこでの引用を参照されたい。

2.2 時間依存変分原理

厳密な TDSE と異なり、近似理論では一般にゲージ不変性が満たされず、エーレンフェストの定理も成立しない。これらを満たす理論的枠組みを提供するのが時間依存変分原理 (TDVP) である[19]。

TDVP では次の action 汎関数 S を導入し、

$$S = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (16)$$

境界条件 $\delta\Psi(t_0) = \delta\Psi(t_1) = 0$ を満たす変分 $\delta\Psi(t)$ に対して S を停留化して次式を得る。

$$\text{Re} \left\langle \delta\Psi \left| \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (17)$$

式(17)で任意の変分 $\delta\Psi$ を許せば TDSE が再現されるが、近似理論を構築するにはパラメータ $\boldsymbol{\alpha}(t) = (\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots)$ に依存する波動関数 $\Psi(\boldsymbol{\alpha}(t))$ を考え、与えられたパラメータ空間内で S を停留化する。すなわち、

$$\text{Re} \sum_j \delta\alpha_j^* \left\langle \frac{\delta\Psi}{\delta\alpha_j} \left| \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (18)$$

より $\boldsymbol{\alpha}(t)$ の運動方程式を導出できる。

上で述べた TDVP の他に McLachlan の変分原理 [20], Dirac-Frenkel の変分原理[21]と呼ばれる定式化もある。TDVP の特徴は、時間に依存しないハミルトニアンに対してエネルギーが保存し、ゲージ不変性とエーレンフェストの定理を満足する近似理論を構築できる点である。一方、McLachlan 形式にも特有のメリットがあり、量子コンピュータを用いた変分的時間発展の観点からも注目されている[22]。

3. 時間依存自己無撞着場法

3.1 概要

TD-MCSCF においてただひとつの行列式を用いるのが TDHF 法である。閉殻系で空間軌道を $\{\phi_p\}$ と書くと、TDHF 波動関数は

$$\Psi_{\text{TDHF}}(t) : \phi_1^2 \phi_2^2 \cdots \phi_{N/2}^2 \quad (19)$$

と表記できるだろう。 ϕ_i^2 はスピンを対にした二電子に占有された空間軌道関数 ϕ_i をシンボリックに示している。一方、与えられた $n \geq N/2$ 個の空間軌道で全 N 電子を完全相関させる方法が MCTDHF であり、

$$\Psi_{\text{MCTDHF}}(t) : \{\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n\}^N \quad (20)$$

と書ける。MCTDHF は当時東北大の加藤・河野[4]と、当時ウィーン工科大の Scrinzi グループ[5]によって同時期に独立に開発された。与えられた数 (n) の軌道を用いた変分的に最善の解を保証するが、計算コストが N および n に対して指数関数的に増大する。

そこで TD-CASSCF[6]では、 n 個の空間軌道を常に二重占有される n_c 個のコア軌道と $n_A = n - n_c$ 個のアクティブ軌道に分類し、 $N_A = N - 2n_c$ 個のアクティブ電子をアクティブ軌道空間内で完全相関させる。

$$\Psi_{\text{CASSCF}}(t) : \phi_1^2 \cdots \phi_{n_c}^2 \{\phi_{n_c+1} \cdots \phi_n\}^{N_A} \quad (21)$$

コア軌道はさらに時間発展する動的コア軌道と時間発展しない凍結コア軌道に柔軟に分類できる[6, 23]。式(21)のコア軌道とアクティブ軌道の分割を柔軟に調整することにより、計算コストを削減したり、実験では得難い物理的洞察を得たりすることができる。(具体例は5.3節参照)

より大きな系を扱うために、アクティブ軌道空間内の打ち切った CI 展開に基づく手法も開発されている[7-9]。TD-ORMAS[9]では、アクティブ軌道を任意の数の軌道グループに分類し、各グループの占有数に制限を課して柔軟な配置選択を可能にする。例えば6電子閉殻系で

次式のようにアクティブ軌道 $\{\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_6\}$ を2グループに分類し、

$$\Psi_{\text{ORMAS}} : \{\phi_1 \phi_2 \phi_3\}^{N_1} \{\phi_4 \phi_5 \phi_6\}^{N_2} \quad (22)$$

各グループの占有数 N_1 と N_2 に次のような制限を設けることにより

$$4 \leq N_1 \leq 6 \quad (23)$$

$$0 \leq N_2 \leq 2 \quad (24)$$

参照配置 $\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2$ からの一電子励起および二電子励起を考慮した CI 波動関数 (量子化学で CISD と呼ばれる) に基づく TD-MCSCF を構築できる。

3.2 運動方程式

TD-MCSCF の action 汎関数は

$$S = \int_{t_0}^{t_1} \left\{ L(t) - i \sum_I C_I^* \dot{C}_I \right\} dt \quad (25)$$

と書くことができ、ラグランジアン L は

$$L = \sum_{IJ} C_I^* \langle \Phi_I | (\hat{H} - i\hat{X}) | \Phi_J \rangle C_J \quad (26)$$

$$L = \sum_{pq} (h_q^p - iX_q^p) \rho_p^q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{qs}^{pr} \rho_{pr}^{qs} \quad (27)$$

と二通りの等価な表現で与えられる。ここで

$$h_q^p = \int \psi_p^*(x_1) h \psi_q(x_1) dx_1 \quad (28)$$

$$h_{rs}^{pq} = \iint \frac{\psi_p^*(x_1) \psi_q^*(x_2) \psi_r(x_1) \psi_s(x_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dx_1 dx_2 \quad (29)$$

($x_i = \{\mathbf{r}_i, s_i\}$ は空間 \mathbf{r}_i とスピン s_i についての電子座標) は一体および二体のハミルトニアン行列要素、 ρ_p^q 、 ρ_{pr}^{qs} は $\{\psi_p\}$ を基底とする一体および二体の縮約密度行列、 \hat{X} および X_p^q は軌道関数に対する時間微分演算子とその表現行列

$$\frac{\partial \psi_p}{\partial t} = \hat{X} \psi_p, \quad X_q^p = \left\langle \psi_p \left| \frac{\partial \psi_q}{\partial t} \right. \right\rangle \quad (30)$$

である。 L の表現に式(26)を採用し、CI 係数について TDVP を適用すると

$$i \frac{\partial C_I}{\partial t} = \sum_J \langle \Phi_I | (\hat{H} - i\hat{X}) | \Phi_J \rangle C_J \quad (31)$$

を得る。これが CI 係数の運動方程式である。 L の表現に式(27)を採用し、軌道関数について TDVP を適用して次式を得る。

$$i \frac{\partial \psi_p}{\partial t} = \hat{Q}(\hat{h} + \hat{W})\psi_p + i \sum_q \psi_q X_p^q \quad (32)$$

これが軌道関数の運動方程式である。ここで

$$\hat{W}\psi_p \equiv \sum_{qrst} W_s^r \psi_q \rho_{tr}^{qs} (\rho^{-1})_p^t \quad (33)$$

$$W_s^r(x_1) = \int \frac{\psi_r^*(x_2)\psi_s(x_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dx_2 \quad (34)$$

は電子間相互作用の軌道関数ダイナミクスへの寄与、 $\hat{Q} = \hat{1} - \sum_q |\psi_q\rangle\langle\psi_q|$ は一電子ヒルベルト空間において軌道関数が張る空間の補空間への射影演算子である。軌道時間微分行列は

$$i\hat{X} = \hat{h} + i\hat{X}_2 \quad (35)$$

$$\begin{aligned} i \sum_r \{ (X_2)_r^p \rho_q^r - \rho_r^p (X_2)_q^r \} + i \frac{\partial \rho_q^p}{\partial t} \\ = \sum_{rst} (h_{rt}^{ps} \rho_{qt}^{rs} - \rho_{rt}^{ps} h_{qt}^{rs}) \end{aligned} \quad (36)$$

で与えられる。

3.3 変分的時間発展の重要性

TD-MCSCF 波動関数[式(2)]を直接時間微分して得られる次式

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_I \frac{\partial C_I}{\partial t} \Phi_I(t) + \hat{X}\Psi \quad (37)$$

に CI 係数および軌道関数の運動方程式[式(31), (32)]を代入すると次式を得る。

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_{\text{eff}}\Psi \quad (38)$$

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{\Pi}\hat{H} + i(1 - \hat{\Pi})\hat{X} \quad (39)$$

ここで

$$\hat{\Pi}(t) = \sum_I |\Phi_I(t)\rangle\langle\Phi_I(t)| \quad (40)$$

は与えられた CI 空間への、 $1 - \hat{\Pi}$ はその補空間への射影演算子である。 \hat{H}_{eff} は TD-MCSCF 有効ハミルトニアンと解釈でき、その第一項は与えられた CI 空間内のダイナミクスを、第二項は軌道の時間発展による CI 空間自体のダイナミクスを表す。後者の存在が TD-MCSCF の強

みに他ならない。さらに $\hat{H} = \hat{h} + \hat{H}_2$ と $i\hat{X} = \hat{h} + i\hat{X}_2$ を式(39)に代入すると

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{h} + \hat{\Pi}\hat{H}_2 + i(1 - \hat{\Pi})\hat{X}_2 \quad (41)$$

を得る。これを \hat{H} と比較すると、ゲージ依存の \hat{h} は厳密に扱われていることがわかる。従って TD-MCSCF はゲージ不変である。

次に一電子演算子 \hat{O} ($\partial\hat{O}/\partial t = 0$ とする)の期待値とその時間微分を考えよう。密度演算子

$$\hat{\rho}_1 = \sum_{pq} |\psi_p\rangle\rho_q^p\langle\psi_q| \quad (42)$$

を導入すると、 \hat{O} の期待値とその時間微分はそれぞれ $\hat{\rho}_1$ および $\partial\hat{\rho}_1/\partial t$ によるトレース

$$\langle\hat{O}\rangle = \text{tr}\hat{O}\hat{\rho}_1 \quad (43)$$

$$\frac{d\langle\hat{O}\rangle}{dt} = \text{tr}\hat{O} \frac{\partial\hat{\rho}_1}{\partial t} \quad (44)$$

で与えられ、

$$\begin{aligned} \frac{\partial\hat{\rho}_1}{\partial t} = \\ |\psi_p\rangle \left\{ (X\rho)_q^p - (\rho X)_q^p + \frac{\partial\rho_q^p}{\partial t} \right\} \langle\psi_q| \end{aligned} \quad (45)$$

である。ここで TDVP に基づく式(32), (35), (36)が成立していれば

$$\frac{\partial\rho_q^p}{\partial t} = -i \sum_{rst} (h_{rt}^{ps} \rho_{qt}^{rs} - \rho_{rt}^{ps} h_{qt}^{rs}) \quad (46)$$

$$-i\{(h\rho)_q^p - (\rho h)_q^p\} - \{(X\rho)_q^p - (\rho X)_q^p\}$$

となり、これを式(44)に代入して

$$\frac{d\langle\hat{O}\rangle}{dt} = -i\langle\Psi|[\hat{O}, \hat{H}]|\Psi\rangle \quad (47)$$

を示すことができる。よってエーレンフェストの定理が成立する。

このように、CI 係数と軌道の変分的時間発展によってゲージ不変性とエーレンフェストの定理が保証される。ゲージ不変性によって初めて外部電磁場存在下での物理量が意味を持ち、エーレンフェストの定理によって物理量の計算が著しく簡略化される。

4. 時間依存結合クラスター法

4.1 背景

一般に時間依存結合クラスター法では、CI 展開の代わりにクラスター展開(5)を用いる[11,

24–26]. 慣例に従って励起演算子を記号 \hat{T} で書き直しておこう.

$$\Psi(t) = e^{\hat{T}(t)}\Phi(t) \quad (48)$$

$$\hat{T}(t) = \hat{T}_1(t) + \hat{T}_2(t) + \dots \quad (49)$$

ここで

$$\hat{T}_1 = T_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \equiv T_i^a \hat{E}_i^a \quad (50)$$

$$\hat{T}_2 = T_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i \equiv T_{ij}^{ab} \hat{E}_{ij}^{ab} \quad (51)$$

は生成 (消滅) 演算子 \hat{a}_p^\dagger (\hat{a}_p)で書かれた一電子励起演算子および二電子励起演算子である.

式(48)を用いる結合クラスター法は定常状態の量子化学で非常によく用いられており, 数十原子までからなる分子の高精度計算は結合クラスター法の独壇場となっている. ところが時間依存の軌道関数を用いた時間依存結合クラスター法は最近まで開発されていなかった. その最大の理由は, 式(49)を打ち切ったとしても $e^{\hat{T}^\dagger} \hat{H} e^{\hat{T}}$ の展開が閉じないため, 式(16)の action 汎関数の計算に MCTDHF と同じ指数関数コストを要することである. 一方, 相似変換ハミルトニアン $e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$ の展開は有限項で閉じ,

$$\begin{aligned} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} &= \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] \\ &\quad + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \\ &\quad + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \end{aligned} \quad (52)$$

量子化学ではこの定式化が用いられている.

そこで Kvaal[26]は次の action 汎関数に基づく擬変分的手法を提案した.

$$S = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi | \hat{\Lambda} e^{-\hat{T}} (\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t}) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle dt \quad (53)$$

$\hat{\Lambda}$ は脱励起演算子である. Kvaal の手法では式(53)を解析的複素関数として扱う. 数的に興味深い理論構造を持つが, 非直交な軌道関数, 非エルミートな密度行列, 虚値の物理量などが現れて扱い難い.

4.2 時間依存軌道最適化結合クラスター法

一方我々は, よりシンプルな時間依存最適化結合クラスター法 (TD-OCC) を定式化した[11].

TD-OCC は次の実値 action 汎関数

$$S = \text{Re} \int_{t_0}^{t_1} \langle \Phi | \hat{\Lambda} e^{-\hat{T}} (\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t}) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle dt \quad (54)$$

に基礎を置く. ここで \hat{T} および $\hat{\Lambda}$ は

$$\hat{T} = \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots = \sum_{I,A} T_I^A \hat{E}_I^A \quad (55)$$

$$\hat{\Lambda} = 1 + \hat{\Lambda}_2 + \hat{\Lambda}_3 + \dots = 1 + \sum_{I,A} \Lambda_I^A \hat{E}_I^A \quad (56)$$

で与えられる励起および脱励起演算子である. ただし多体テンソルの添字を $T_{ijk\dots}^{abc\dots} = T_I^A, \Lambda_{abc\dots}^{ijk\dots} = \Lambda_I^A$ のように略記した. 式(55), (56)で一電子励起・脱励起を考慮せず, 代わりに軌道関数を最適化する (変分的に時間発展させる) のが本手法のポイントであり名の由来である.

Action 汎関数(54)は次のように変形でき,

$$S = \int_{t_0}^{t_1} \left\{ L - \frac{i}{2} \sum_{I,A} (\Lambda_I^A \dot{T}_I^A - \Lambda_I^{A*} \dot{T}_I^{A*}) \right\} dt \quad (57)$$

TD-MCSCF の場合と同様, ラグランジアン L は等価な二通りの表現で与えられる.

$$L = \frac{1}{2} \langle \Phi | \hat{\Lambda} e^{-\hat{T}} (\hat{H} - i \hat{X}) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle + c. c \quad (58)$$

$$L = \sum_{pq} (h_q^p - i X_q^p) \rho_p^q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{qs}^{pr} \rho_{pr}^{qs} \quad (59)$$

L の表現に式(58)を用い, 式(57)を Λ_I^A と T_I^A について停留化して次式を得る.

$$i \frac{\partial}{\partial t} T_I^A = \langle \Phi_I^A | e^{-\hat{T}} (\hat{H} - i \hat{X}) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle \quad (60)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Lambda_I^A = i \langle \Phi | \hat{\Lambda} e^{-\hat{T}} [(\hat{H} - i \hat{X}), \hat{E}_I^A] e^{\hat{T}} | \Phi \rangle \quad (61)$$

これらが T_I^A と Λ_I^A の運動方程式である. 一方, 縮約密度行列を用いた表式(59)は, TD-MCSCF の式(27)と同じである. 従って軌道の運動方程式は式(32)で与えられる. 実値 action 汎関数(54)を基礎とすることにより, エルミートな密度行列が自然に導かれ, TD-MCSCF との高いアナロジーが得られる. さらに 3.3 節と同様の議論によりゲージ不変性と実値物理量に関するエーレンフェストの定理が成立する.

式(55), (56)で全ての二電子項を取り込む手法が TD-OCCD, さらに全ての三電子項を取り込む手法が TD-OCCDT である. アクティブ電子数 N_A に対して TD-OCCD の計算コストは $O(N_A^6)$, TD-OCCDT の計算コストは $O(N_A^8)$ の依存性を持つ.

4.3 時間依存軌道最適化二次摂動法

前節で導入した TD-OCCD を出発点とするより低コストの計算手法を考えよう. TD-OCCD について式(60)は

$$2L_{\text{CCD}} = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}_2) (\hat{H} - i\hat{X}) | \Phi \rangle + \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}_2) [\hat{H} - i\hat{X}, \hat{T}_2] | \Phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi | \hat{\Lambda}_2 [[\hat{H} - i\hat{X}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \Phi \rangle + c.c \quad (62)$$

と書き下せるが, Møller-Plesset 摂動論に倣って

$$\hat{H} - i\hat{X} = (\hat{f} - i\hat{X}) + \hat{V} \quad (63)$$

$$\hat{f} = \left\{ h_q^p + \sum_j (h_{qj}^{pj} - h_{jq}^{pj}) \right\} \hat{E}_q^p \quad (64)$$

と分割し, L_{CCD} で \hat{V} , \hat{T}_2 , $\hat{\Lambda}_2$ について二次までの項を残すと次式を得る.

$$L_{\text{MP2}} = \langle \Phi | (1 + x) (\hat{H} - i\hat{X}) | \Phi \rangle + \langle \Phi | [\hat{H} - i\hat{X}, \hat{T}_2] | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{\Lambda}_2 [\hat{f} - i\hat{X}, \hat{T}_2] | \Phi \rangle + c.c \quad (65)$$

この時間依存 Hylleraas 汎関数から出発して, 基底状態の軌道最適二次摂動法 (OMP2)

に対応する時間依存軌道最適化二次摂動法

(TD-OMP2) を導出できる[27]. TD-OMP2 は

摂動論に基づくが, 軌道が時間発展し外場は無

摂動ハミルトニアン \hat{f} に取り込まれているため

高強度場現象にも適用できる. 実値変分原理より

$T_{ij}^{ab} = \Lambda_{ab}^{ij*}$ が導かれ, T_{ij}^{ab} の運動方程式は

$$i \frac{\partial}{\partial t} T_{ij}^{ab} = u_{ij}^{ab} - p_{ij} f_j^k T_{ik}^{ab} + p_{ab} f_c^a T_{ij}^{cb} \quad (66)$$

(p_{pq} は置換演算子) と著しく簡略化される.

TDHF 計算が可能な系では TD-OMP2 も可能で

あることが多く, 大規模系の相関ダイナミクス

に適用可能である.

5. 実装の概略と数値計算例

TD-MCSCF や TD-OCC のプログラム実装では, 軌道関数が与えられたときその時間微分を返す軌道 module と, CI 係数や CC 係数が与えられたときその時間微分を返す配置 module を統合する. 両者間でハミルトニアン行列要素と縮約密度行列要素を通信する必要がある (図2). CI や CC の演算は量子化学プログラムに倣って容易に実装でき, 焦点は軌道関数の運動方程式の実装となる. 我々はイオン化過程を記述したいので, Gauss 型関数など局在化した基底による展開は用いず, 軌道関数を実空間グリッドで直接離散化している[23, 28]. 原子核近傍で必要な高解像度と高強度レーザー中の大振幅電子運動をカバーできる広い計算領域の両立が中心的な課題である.

原子と直線偏光レーザーとの相互作用に特化したコード[23]では, CI 係数[式(2)]または CC 係数[式(55), (56)]の保持に必要なメモリサイズが計算の可否を決める. 大雑把には, 研究室レベルのワークステーションで TD-OMP2 は $N_A \sim 1000$, TD-OCCD は $N_A \sim 100$, TD-OCCDT は $N_A \sim 20$ までの計算を実行できる. 計算時間は軌道関数を離散化するグリッド点数 N_G に比例し, 照射するレーザー電場の強度 I_0 や波長 λ_0 に強く依存する ($N_G \propto \sqrt{I_0} \lambda_0^2$). 具体的に, Sn 原子の Ar 殻を凍結コア近似し, $N_A = 13$ 個の価電子を $n_A = 18$ 個のアクティブ軌道で相関させる TD-CASSCF 計算では, 強度 $I_0 = 2 \times 10^{14}$ W/cm², 中心波長 $\lambda_0 = 800$ nm の foot-to-foot 8

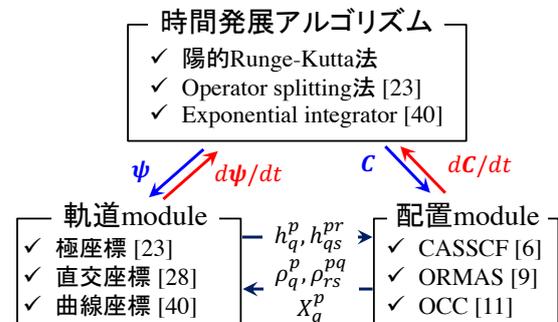


図2: TD-MCSCF/TD-OCC のプログラム実装の概要. 要素技術の詳細は[括弧内]に与えた文献を参照されたい.

サイクルパルスを照射した場合に収束した HHG スペクトルを得るには動径グリッド点数 450, 球面調和関数展開の最大角運動量 47, 等間隔 80,000 時間格子点が必要で, クロック周波数 2.4 GHz の Intel Xeon 40 プロセッサを用いた場合この計算におよそ 15 時間を要した.

原子・分子やレーザー電磁場に対称性を仮定しない多重解像度グリッド[28]や曲線座標を用いたコードではより大きなメモリ容量や長い計算時間を要するが, アラニン(重原子 1s 軌道を擬ポテンシャル近似して 36 電子系)や同程度の分子量の分子の多電子ダイナミクス計算が可能になりつつある.

5.1 時間発展アルゴリズム

実空間で離散化された軌道関数と CI 係数または CC 係数をまとめて列ベクトル $\mathbf{u} = (\boldsymbol{\psi}, \mathbf{C})^T$ とし, その運動方程式を形式的に

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{u}) \quad (67)$$

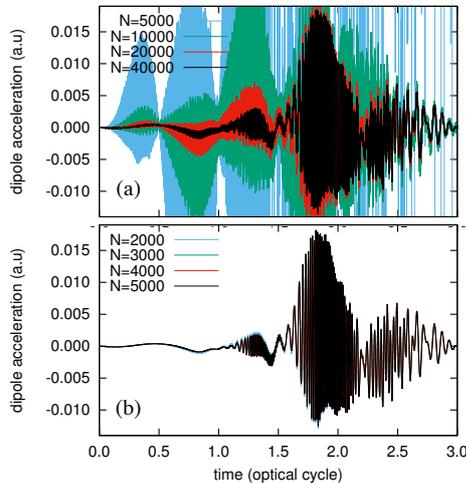


図 3: 波長 800 nm, 強度 8×10^{14} W/cm², foot-to-foot 3 サイクルレーザーパルスに照射された Ne 原子の双極子加速度. 1s 軌道を凍結コアとし, 価電子 8 電子を 13 軌道で相関させた TD-CASSCF による計算結果. (a) 二次の Operator splitting 法, (b) 四次の Exponential Runge-Kutta 法を用いた場合について, レーザー電場 1 周期毎の時間ステップ数 N を変えた計算結果の比較. Exponential Runge-Kutta 法によって Operator splitting 法よりも早く時間ステップについて収束した結果が得られていることがわかる.

と書くことにする. ここで右辺の各列は軌道関数(32)および CI 係数(31)または CC 係数(60), (61)の運動方程式右辺から成る. t_i と $t_{i+1} = t_i + \delta t$ をそれぞれ i 番目と $i+1$ 番目の時間格子点, δt を時間刻み幅とし, 式(67)を区間 $[t_i, t_{i+1}]$ で積分すると次式を得る.

$$\mathbf{u}(t_{i+1}) = \mathbf{u}(t_i) + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathbf{f}(\mathbf{u}(t)) dt \quad (68)$$

上式右辺で $\mathbf{f}(\mathbf{u}(t)) = \mathbf{f}(\mathbf{u}(t_i))$ と近似すると陽的 Euler 法の時間発展公式が得られ,

$$\mathbf{u}(t_{i+1}) = \mathbf{u}(t_i) + \delta t \mathbf{f}(\mathbf{u}(t_i)) \quad (69)$$

これは高次の陽的 Runge-Kutta 法に容易に拡張できる. 陽的 Runge-Kutta 法は実装が簡単で時間ステップ毎の計算コストが小さいのが長所だが, 高い空間解像度(細かいグリッド)や特異点のある座標系(例えば極座標)での計算では極端に小さな時間刻み幅が必要になってしまう.

そこで式(67)を次のように書き換える.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{L}\mathbf{u} + \mathbf{W}(\mathbf{u}) \quad (70)$$

ここで右辺第一項は小さな時間刻み幅を要するが計算が容易な線形項であり, 右辺第二項は計算コストは高いが滑らかな非線形項である. 式(70)は次式と等価であり,

$$\frac{\partial}{\partial t} (e^{-t\mathbf{L}}\mathbf{u}) = e^{-t\mathbf{L}}\mathbf{W}(\mathbf{u}) \quad (71)$$

上式を区間 $[t_i, t_{i+1}]$ で積分すると次式を得る.

$$\mathbf{u}(t_{i+1}) = e^{\delta t \mathbf{L}}\mathbf{u}(t_i) + \int_{t_i}^{t_{i+1}} e^{(t_{i+1}-t)\mathbf{L}}\mathbf{W}(\mathbf{u}(t)) dt \quad (72)$$

上式右辺で $\mathbf{W}(\mathbf{u}(t)) = \mathbf{W}(\mathbf{u}(t_i))$ と近似すると Exponential Euler 法の時間発展公式が得られ,

$$\mathbf{u}(t_{i+1}) = \mathbf{u}(t_i) + \delta t \phi_1(\mathbf{L})\mathbf{f}(\mathbf{u}(t_i)) \quad (73)$$

$$\phi_1(\mathbf{L}) = \frac{e^{\delta t \mathbf{L}} - 1}{\delta t \mathbf{L}} \quad (74)$$

これは高次の Exponential Runge-Kutta 法に容易に拡張できる. Exponential Runge-Kutta 法は陽的 Runge-Kutta 法と比べて時間ステップ毎の計算コストは大きい, 高い空間解像度や特異点のある座標系での計算でも reasonable な時間刻

み幅で安定に時間発展できる点が大きな利点である．図3に高強度レーザー照射下の Ne 原子の加速度応答の計算結果を示す．よく用いられる二次の Operator splitting 法と比較して，Exponential Runge-Kutta 法はより大きな時間刻みで安定かつ正確な計算が可能であることが見てとれる．式(70)における線形項と非線形項の分割は任意だが，私達の経験では，軌道関数の時間発展に係る一電子ハミルトニアンを線形項とし ($L = -ih$)，残り全てを非線形項とするのが最も効率的である．

5.2 吸収境界条件

イオン化を伴うシミュレーションでは，計算領域 (box) の端に到達した軌道の反射を防ぐための吸収境界条件が不可欠である．このために，ある半径 R_0 から外側で 1 から 0 に漸減する関数を時間ステップ毎に軌道に乗じるマスク関数法や，複素吸収ポテンシャル法がよく用いられるが，我々はより効率的な吸収境界条件である外部複素スケールリング (ECS) 法の多電子系への適用に初めて成功した[29]．簡単のため極座標を考えると，多電子 ECS では

$$r \rightarrow R(r) = \begin{cases} r & (r < R_0) \\ R_0 + (r - R_0)e^{i\eta} & (r \geq R_0) \end{cases} \quad (75)$$

のようにスケールリング半径 R_0 の外側で動径座標を角度 η だけ複素平面に解析接続し，軌道の運動方程式(32)を式(75)によって変換する．さらに，スケールリング領域を無限遠まで拡張し， $[R_0, \infty)$ で指数関数的に減衰する離散値表現基底を用いる無限範囲 ECS (irECS) により，原理的には全空間をカバーするシミュレーションが可能となる．

我々の irECS の実装では，イオン化とともに次式の計算 box 内規格直交性は破られ得るが，

$$(S_{\text{box}})_p^q = \int_{|r| < R_0} dx \varphi_q^*(x) \varphi_p(x) \neq \delta_p^q \quad (76)$$

式(75)の逆変換を適用した軌道の全空間重なり積分についての規格直交性が，時間発展の精度の範囲内で保存される．

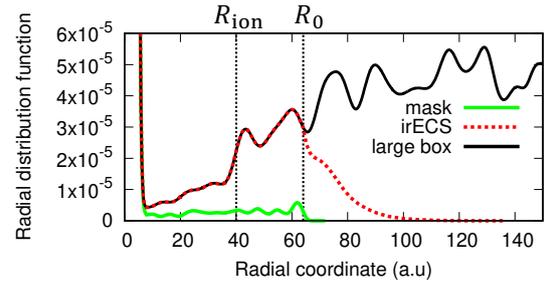


図4: 波長 800 nm, 強度 8×10^{14} W/cm² の foot-to-foot 5 サイクルレーザーパルス照射後の He 原子の動径波動関数 (5 軌道 MCTDHF)．半径 $R_0 = 64$ からマスク境界条件を用いた場合 (mask), 同じスケールリング半径 $R_0 = 64$ の irECS 境界条件を用いた場合 (irECS), および反射が無視できる大きな box を用いた場合 (large box) の結果の比較．非スケールリング領域では irECS と large box の結果がよく一致している． $R_{\text{ion}} (\leq R_0)$ は本文で定義されているイオン化半径の設定例．

$$\int dx \varphi_q^*(x) \varphi_p(x) = \delta_p^q \quad (77)$$

また非スケールリング領域 ($|r| < R_0$) で正確な (全空間で解いた場合の結果と必要な精度で一致する $\Leftrightarrow R_0$ について収束した) 波動関数を，驚くほど小さな R_0 で得られる．具体例として高強度レーザー照射直後の He 原子における電子密度の動径分布関数を図4に示す．irECS とマスク関数法の結果を比較すると，irECS が非スケールリング領域で large box の結果をより良く再現できていることがわかる．

5.3 高次高調波スペクトルの計算

エーレンフェストの定理と正準交換関係を用いると，電子座標 z 成分の期待値 $\langle \hat{z} \rangle = \sum_{pq} \rho_q^p \langle \psi_q | z | \psi_p \rangle$ の二階微分である加速度の期待値 $\langle \hat{a} \rangle = d^2 \langle \hat{z} \rangle / dt^2$ は次式で与えられる．

$$\langle \hat{a} \rangle = \sum_{pq} \rho_q^p \left\langle \psi_q \left| -\frac{\partial V_n}{\partial z} \right| \psi_p \right\rangle \quad (78)$$

高強度フェムト秒レーザー照射下の原子・分子について $\langle \hat{a} \rangle$ の時間 Fourier 変換から HHG スペクトルを計算できる．原理的には $\langle \hat{z} \rangle$ から HHG スペクトルを得られるが，遠方で発散する位置演算子の直接評価は数値的困難を伴う．エーレンフェストの定理によってこれが局在化した核引力 $-\partial V_n / \partial z$ に置き換えられ，5.2 節

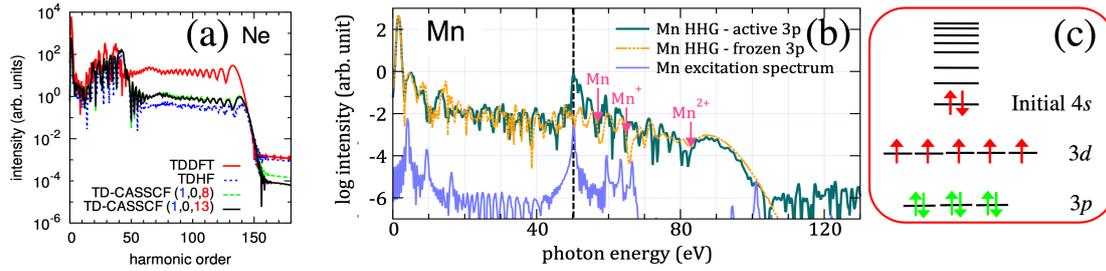


図 5: (a) 波長 800 nm, 強度 10^{15} W/cm², foot-to-foot 2 サイクルレーザーパルスに照射された Ne 原子からの高次高調波スペクトル. 時間依存密度汎関数法 (TDDFT), TDHF, および TD-CASSCF の計算結果の比較. TD-CASSCF では 1s 軌道を凍結コアとし, 価電子 8 電子の記述に 8 軌道[(1,0,8)とラベル]または 13 軌道[(1,0,13)とラベル]を用いた. (b) TD-ORMAS 法による波長 770 nm, 強度 3×10^{14} W/cm², foot-to-foot 4 サイクルレーザーパルスに照射された Mn 原子からの高次高調波スペクトル. Ne コアと 3s 軌道の 12 電子は凍結コアとして扱い, 初期キャラクター 3p, 3d, 4s の 13 電子をアクティブに計算した場合 (active 3p とラベル) と, 3p 軌道まで凍結コアとし初期キャラクター 3d, 4s の 7 電子をアクティブに計算した場合 (frozen 3p とラベル) の結果の比較. (c) (b) で用いたアクティブ軌道の模式図. 図示された参照配置からの一電子励起および二電子励起までを考慮に入れた.

の吸収境界条件によって正確な HHG スペクトルの計算が可能になる.

図 5 に Ne 原子と Mn 原子の HHG スペクトルの計算例を示す. Ne の例では価電子軌道の 8 電子をアクティブとし, アクティブ軌道数 n_A を $n_A = 8$, $n_A = 13$ と変えた計算がよく一致することから計算結果の収束を確認することができる. Mn の場合, 初期キャラクター 3p の軌道関数をアクティブとした場合と凍結コアとした場合の計算結果の比較から, 3p-3d 巨大共鳴が光子エネルギー 50 eV 付近の高調波強度増大をもたらすことを見出した[30]. これらの例が示すように, 系統的かつ柔軟な近似理論の適切な実装により, 計算結果の信頼性を確実にしたり, 実験では得難い物理的洞察を得たりすることができる.

5.4 イオン化過程の記述

TD-MCSCF や TD-OCC を解いて得られる時間依存の多電子波動関数を直接解析するのは多くの場合容易ではなく, 注目する電子以外の情報を縮約すると見通しが良くなる. 例えば一電子密度分布関数は

$$\begin{aligned} \rho_1(x_1, t) &= N \int dx_2 \cdots |\Psi(x_1, x_2, \dots, t)|^2 \\ &\equiv N \int dy_2 |\Psi(y_1, t)|^2 \end{aligned} \quad (79)$$

で与えられる. ただし $\{x_i, x_{i+1}, \dots, x_N\}$ をまとめて y_i と書き, $dy_i = dx_i dx_{i+1} \cdots dx_N$ とした. 一般に p 電子密度分布関数は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \rho_p(x_1, \dots, x_p, t) \\ = \frac{N!}{(N-p)!} \int dy_{p+1} |\Psi(y_1, t)|^2 \end{aligned} \quad (80)$$

レーザー場中の原子・分子のイオン化を定量化するには, イオン化半径 R_{ion} ($|\mathbf{r}| \geq R_{\text{ion}}$ で近似的に自由電子と見做せる半径) を導入し, 次式で k 電子イオン化確率を定義すると便利である.

$$P_k = \int_{>} dx_1 \cdots dx_k \int_{<} dy_{k+1} |\Psi(y_1)|^2 \quad (81)$$

ここで $>$ ($<$) を付した積分では空間積分をイオン化半径の外側 $|\mathbf{r}| \geq R_{\text{ion}}$ (内側 $|\mathbf{r}| < R_{\text{ion}}$) に制限する. 式(81)を直接計算できるのは少数電子系に限られるが, 形式的に

$$\int_{<} dy_{k+1} = \prod_{i=k+1}^N \left(\int dx_i - \int_{>} dx_i \right) \quad (82)$$

として二項定理を用いると,

$$P_k(t) = \sum_{m=k}^N \frac{(-1)^{m-k}}{k! (m-k)!} T_m(t) \quad (83)$$

$$T_m(t) = \int_{>} dx_1 \cdots dx_m \rho_m(x_1, \dots, x_m, t) \quad (84)$$

を得る．この多電子密度による展開では，式(83)の展開を打ち切ることで効率的な計算が可能である．例えば，式(83), (84)で多電子密度を軌道表示に変換し， P_2 以降， P_3 以降， P_4 以降が無視できる場合の P_1 をそれぞれ P'_1 ， P''_1 ， P'''_1 とすると

$$P'_1 = \rho_{q_1}^{p_1}(S_{>})_{p_1}^{q_1} \quad (85)$$

$$P''_1 = P'_1 - \frac{1}{2} \rho_{q_1 q_2}^{p_1 p_2}(S_{>})_{p_1}^{q_1}(S_{>})_{p_2}^{q_2} \quad (86)$$

$$P'''_1 = P''_1 + \rho_{q_1 q_2 q_3}^{p_1 p_2 p_3}(S_{>})_{p_1}^{q_1}(S_{>})_{p_2}^{q_2}(S_{>})_{p_3}^{q_3} \quad (87)$$

が得られる．ここで $(S_{>})_p^q$ はイオン化半径の外側 $|\mathbf{r}| \geq R_{\text{ion}}$ でとった重なり行列だが，規格直交条件(77)より次式が成立し，

$$(S_{>})_p^q = \delta_p^q - \int_{|\mathbf{r}| < R_{\text{ion}}} dx \varphi_q^*(x) \varphi_p(x) \quad (88)$$

$|\mathbf{r}| < R_{\text{ion}}$ の軌道のみから $(S_{>})_p^q$ を得ることができる．図4のように $R_{\text{ion}} \leq R_0$ とし，5.2節の吸収境界条件を適用することで有限の box サイズで式(88)を精度よく評価できる．

どれだけの電子がイオン化するかは実験やシミュレーションを行うまでわからないので，一連の公式(85)–(87)を評価して収束を観る必要がある．幸いこの収束性は計算手法に強く依存しないので，精度とコストの低い手法(たとえば粗いグリッドでTDHF)でアセスメントした後に精度とコストの高い手法(たとえば細かいグリッドでTD-CASSCF)で計算することができる．具体例として，高強度レーザー照射中のAr原子における一重電離および二重電離確率の時間変化の様子を図6に示す．式(85)–(87)を吟味して時空間離散化についての収束を確認できており，これによって初めて，電子相関効果(計算手法による結果の相違)の物理的な議論が可能となる[11]．

5.5 光電子スペクトル

前節で議論した一電子密度分布関数を拡張し，非対角項も考慮した

$$\rho_1(x_1; x'_1, t) \quad (89)$$

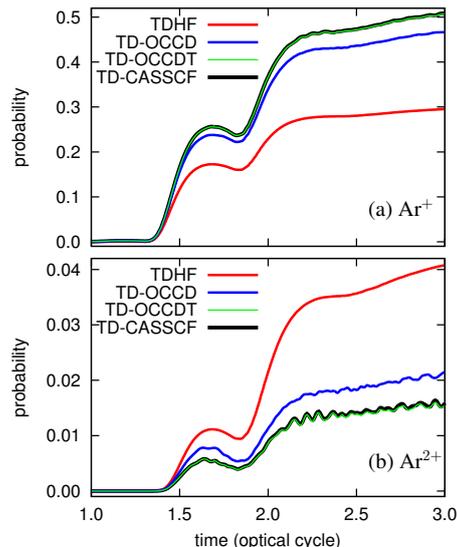


図6: 波長 800 nm, 強度 6×10^{14} W/cm² の foot-to-foot 3 サイクルレーザーパルス照射時間の Ar 原子からの一重電離確率(a)および二重電離確率(b)．TD-OCCD, TD-OCCDT, および TD-CASSCF では Ne コアを凍結コアとし，価電子軌道の 8 電子を 13 個のアクティブ軌道内で関連させた．TDHF によるアセスメントの後，式(86) (および P_2 の対応する式)を用いて計算した．

$$= N \int dy_2 \Psi(x_1, y_2, t) \Psi^*(x'_1, y_2, t)$$

が実空間表示の一電子縮約密度行列である．これを用いて光電子密度行列を次式のように導入しよう．

$$\rho_{\text{PE}}(x; x') = \theta_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \theta_{\text{ion}}(\mathbf{r}') \rho_1(x; x') \quad (90)$$

ここで

$$\theta_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & (|\mathbf{r}| < R_{\text{ion}}) \\ 1 & (|\mathbf{r}| \geq R_{\text{ion}}) \end{cases} \quad (91)$$

はヘビサイド関数である．運動量空間の情報を得るには光電子密度行列を Fourier 変換する．

$$\rho_{\text{PE}}(\mathbf{k}; \mathbf{k}', t) = \int dx \int dx' \chi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \rho_{\text{PE}}(x; x', t) \chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \quad (92)$$

ここで $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は外場中の平面波 (Volkov 波) で，

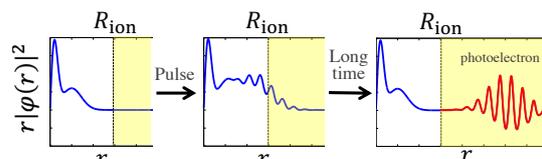


図7: tSURFF 法の模式図．

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \phi(t)} \quad (93)$$

$$\phi(t) = -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t dt |\mathbf{k} + \mathbf{A}(t)|^2 \quad (94)$$

これを用いて、光電子エネルギースペクトル (PES) を求めることができる。

$$\rho_{\text{PE}}(E) = \int d\Omega |\mathbf{k}|^2 \rho_{\text{PE}}(\mathbf{k}; \mathbf{k}, t) \quad (95)$$

ここで Ω は \mathbf{k} の方向角、 t は光との相互作用が完了して十分経過した後の時刻である。

TD-MCSCF や TD-OCC の計算から光電子スペクトル (PES) を抽出するために、式(92)の縮約密度行列を軌道表示に変換すると

$$\rho_{\text{PE}}(\mathbf{k}; \mathbf{k}', t) = a_p(\mathbf{k}, t) \rho_q^p a_q^*(\mathbf{k}', t) \quad (96)$$

$$a_p(\mathbf{k}, t) = \int dx \chi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \{ \theta_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_p(x, t) \} \quad (97)$$

を得る。式(97)の光電子振幅を直接求めるには、イオン化領域に入った電離波束 $\theta_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_p(x, t)$ を全て保持できる巨大な計算領域が必要となる (図7)。我々はこれを避けるために、多電子系の時間依存 surface flux 法 (tSURFF) を開発した[31]。tSURFF では、 $|\mathbf{r}| \geq R_{\text{ion}}$ で成立する次式

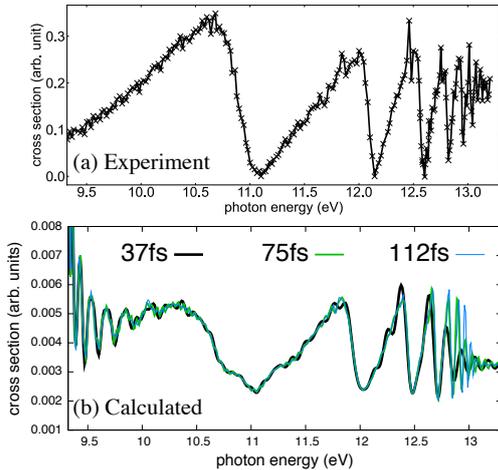


図8: 光子エネルギー22 eVの広帯域パルスに照射されたBe原子の光電子断面積。(a)実験結果[32]と(b)TD-CASSCF法による計算結果の比較。13 eV近傍の振動構造は $2pnl$ 自動電離状態を介したイオン化経路の干渉に由来する。パルス終了後の時間経過(37 fs, 75 fs, および 112 fs)とともに成長する干渉構造は自動電離の進行を反映し、スペクトル形状は実験結果と良く一致している。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{A}|^2}{2} \chi_{\mathbf{k}} \quad (98)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_p \approx \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{A}|^2}{2} \varphi_p - \varphi_q Y_p^q \quad (99)$$

を用いて光電子振幅の運動方程式を導出し、

$$i \frac{\partial}{\partial t} a_p(\mathbf{k}, t) = - \sum_q a_q(\mathbf{k}, t) Y_p^q + \left\langle \chi_{\mathbf{k}} \left[\theta_{\text{ion}}, \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{A}|^2}{2} \right] \varphi_p \right\rangle \quad (100)$$

これを数値的に時間積分する。ここで $Y_p^q = \langle \varphi_q | (\hat{h} + \hat{W}) | \varphi_p \rangle - i X_p^q$ である。式(100)第一項は $|\mathbf{r}| < R_{\text{ion}}$ の情報のみから計算でき、ヘビサイド関数の微分 (\mathbf{p} との交換子) はデルタ関数だから、式(100)第二項は境界面 $|\mathbf{r}| = R_{\text{ion}}$ での面積分に帰着する。図4のように $R_{\text{ion}} \leq R_0$ とし、5.2節の吸収境界条件を適用することで有限のboxサイズでPESを精度よく計算できる。具体例としてBe原子からの光電子断面積の実験結果と計算結果の比較を図8に示す。

6. まとめと展望

本稿では、高強度レーザー場中の多電子ダイナミクス計算について、計算手法の理論的背景を概観した後、計算プログラム実装について数値計算例を交えながら解説した。後者は思い切って掘り下げた内容まで含めたが、数値計算現場の臨場感を読者にお伝えできていれば幸いである。

私達はここで紹介した計算手法以外にも、時間に依存しない軌道を用いるがゲージ不変性を満たす gauge-invariant TDCIS [33, 34], TD-OCCD に対する近似である TD-OCEPA0[35], TD-OCCDT に対する近似である TD-OCCDT(4)[36], 多体波動関数を介さず二電子縮約密度行列を直接実時間発展させる TD-2RDM[37, 38]などを開発してきた。

本稿では電磁場と電子の相互作用に電気双極子近似を仮定したが、例えば、光学異性体識別のための二色円偏光高次高調波分光では磁気相互作用が主役を演じ、電気双極子近似を超えた定式化が必須となる[39]。重い元素や内殻電子を取り扱う場合にはスピン軌道相互作用などの相

対論効果の取り込みが望ましいケースもあり[40], 多電子時間依存波動関数理論で相対論効果を取り込める枠組みの開発が必要である. 一方, 任意のフェルミ粒子とボゾン粒子の複合系についての基礎理論が成熟しつつあり[17, 41, 42], 高強度レーザーと分子との相互作用において電子だけでなく原子核も量子力学的に扱う, 非断熱分子ダイナミクス計算の発展が期待されている. タンパク質の構成ユニットであるアミノ酸や同規模の分子について非断熱分子ダイナミクス計算が実現すれば, 電子運動のアト秒制御とそれに基づく新物質科学, という夢の実現に大きく貢献できると思われる.

参考文献

- [1] M. Protopapas, C. H. Keitel, and P. L. Knight, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 389 (1997).
- [2] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
- [3] 大森賢治 他, アト秒科学(化学同人, 2015).
- [4] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [5] J. Caillat *et al*, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [6] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [7] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **87**, 062511 (2013).
- [8] D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **91**, 012509 (2015).
- [9] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [10] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, 2000).
- [11] T. Sato *et al*, *J. Chem. Phys.* **148**, 051101 (2018).
- [12] 石川顕一, 佐藤健, *レーザー研究*, **44**, 784 (2016).
- [13] 佐藤健, 石川顕一, *アンサンブル*, **18**, 236 (2016).
- [14] 石川顕一, 佐藤健, *日本物理学会誌*, **74**, 40 (2018).
- [15] K. L. Ishikawa and T. Sato, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **21**, 8700916 (2015).
- [16] X. Li *et al*, *Chem. Rev.* **120**, 9951 (2020).
- [17] A. U. J. Lode *et al*, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 011001 (2020).
- [18] R. Anzaki *et al*, *Phys. Rev. A* **98**, 063410 (2018).
- [19] P. Kramer and Marcos Saraceno, *Geometry of the time-dependent variational principle in quantum mechanics* (Springer, 1981).
- [20] A.D. McLachlan, *Mol. Phys.* **8**, 39 (1964).
- [21] J. Frenkel, *Wave mechanics, advanced general theory* (Clarendon Press Oxford, 1934).
- [22] X. Yuan *et al*, *Quantum* **3**, 191 (2019).
- [23] T. Sato *et al*, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- [24] J. Arponen, *Ann. Phys.* **151**, 311 (1983).
- [25] C. Huber and T. Klamroth, *J. Chem. Phys.* **134**, 054113 (2011).
- [26] S. Kvaal, *J. Chem. Phys.* **136**, 194109 (2012).
- [27] H. Pathak, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **153**, 034110 (2020).
- [28] R. Sawada, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **93**, 023434 (2016).
- [29] Y. Orimo *et al*, *Phys. Rev. A* **97**, 023423 (2018).
- [30] I. S. Wahyutama, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **99**, 063420 (2019).
- [31] Y. Orimo, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **100**, 013419 (2019).
- [32] R. Wehlitz *et al*, *Phys. Rev. A* **68**, 052708 (2003).
- [33] T. Sato, T. Teramura and K. L. Ishikawa, *Appl. Sci.* **8**, 433 (2018).
- [34] T. Teramura, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **100**, 043402 (2019).
- [35] H. Pathak, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **152**, 124115 (2020).
- [36] H. Pathak, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **154**, 234104 (2021).
- [37] F. Lackner *et al*, *Phys. Rev. A* **91**, 023412 (2015).
- [38] F. Lackner *et al*, *Phys. Rev. A* **95**, 033414 (2017).
- [39] R. Anzaki *et al*, *Phys. Rev. A* **98**, 063410 (2018).
- [40] R. Santra, R. W. Dunford, and L. Young, *Phys. Rev. A* **74**, 043403 (2006).
- [41] R. Anzaki, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22008 (2017).
- [42] Y. Li, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **104**, 043104 (2021).

2022 年度 役員・委員会

会長

田沼肇（東京都立大学）

幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

運営委員

東俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

高峰愛子（理化学研究所）

土田秀次（京都大学）

中村信行（電気通信大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山崎優一（東京工業大学）

山下琢磨（東北大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

編集委員

加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しょうとつ

第 19 卷 第 3 号（通巻 106 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2022

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2022 年 5 月 16 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>