

## Dirac理論に基づく超微細結合定数の解析 —外殻軌道における相対論効果の増幅現象—

首都大院理工

○砂賀 彩光, 阿部 穰里, 波田 雅彦

## Analysis of hyperfine coupling constant based on Dirac theory —enhancement phenomenon of relativistic effect in outer orbitals—

○Ayaki Sunaga, Minori Abe, Masahiko Hada

*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan*

**【Abstract】** Relativistic contraction, which contributes to HyperFine Coupling Constant (HFCC), is generally understood as the contraction of atomic inner  $s$  and  $p$  orbitals. In this work, we find the relativistic effect of HFCC is more enhanced in the outer orbitals than the  $1s$  orbital. We show the relativistic effect of the  $2s$ - $6s$  orbitals are significantly larger than that of the  $1s$  orbital by analyzing the Dirac and Schrödinger solutions of Hydrogen-like atoms. We explain this is due to the dependence of the principal quantum number  $n$  underneath  $N_\kappa$ -term in the Dirac solution. Moreover, we find that the same relativistic effects also arise in the HFCC in multi-electronic atoms (Nd and Au cations).

**【序】** 超微細結合定数(HyperFine Coupling Constant, HFCC)の理論計算は、基底関数依存性が大きく、高次の相対論効果や電子相関効果の寄与が顕著になるため、一般に高い精度で計算することが困難な物理量である。しかしながら近年の相対論的計算手法の発展により、重原子系の HFCC を定量的に予測することが可能となってきた。例えば、Gohr らは、4成分密度汎関数理論(混成汎関数)を用いて、金属錯体の HFCC を 8~9%程度の誤差で計算することに成功している[1]。

計算手法の高精度化が顕著な一方で、相対論効果の解釈については、近年ではあまり目新しい発展はない。HFCC に寄与する電子波動関数の相対論効果として、相対論的収縮効果、スピン-軌道相互作用等が古くから知られている。このうち相対論的収縮効果は、従来、核近傍に密度を持つ  $s, p$  軌道が収縮する、として理解されているに過ぎず、それ以上の知見は得られていなかった。

本研究では、HFCC における  $2s$ ~ $6s$  軌道といった外殻軌道の相対論的収縮効果が、最も内殻に存在する  $1s$  軌道よりも大きいことを明らかにした。この外殻軌道において相対論効果が増幅する効果は、水素様原子の Dirac 解の表式から確認することができるため、HFCC 以外の物理量にも寄与する効果であると考えられる。

**【方法】** 1電子原子の計算では、水素様原子の Schrödinger 解および Dirac 解を用いた。多電子原子については、Dirac-Hartree-Fock(DHF)計算は ReSpect [2], Hartree-Fock(HF)計算は Gaussian09 を用いて行った。HF 計算では点電荷モデルのみ用い、DHF 計算では、核ポテンシャルに有限核モデル(FN)及び点電荷核モデル(PN)を用いた。基底関数は、全ての計算で、非縮約 Dyall cvqz を使用した。相対論効果  $x$  (%)は、 $x = 100(a_{\text{Rel}} - a_{\text{NR}}) / a_{\text{NR}}$  と定義した。 $a_{\text{Rel}}, a_{\text{NR}}$  は、それぞれ 4成分相対論法、非相対論法を用いて計算した HFCC である。

## 【結果】 (1) 1 電子原子の解析

水素様原子の HFCC における相対論効果  $x(\%)$  を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から、1s 軌道より、2s~6s 軌道 (外殻軌道) の方が相対論効果  $x$  が大きいことが分かる。しかし、外殻軌道は、1s 軌道より外側に分布しているため、強い核引力を受けにくいはずである。Fig. 1 が示す傾向は、内殻電子ほど相対論効果を受けやすいという直感的な解釈が成り立たないことを表している。

Fig. 1 の傾向を説明するため、 $^2S$  状態の水素様原子の Dirac 解を解析した。Dirac 解のうち、原子核からの距離  $r$  に依存する部分を式(1)に示す。

$$P_{n\kappa}(r) \propto r^\gamma e^{-\frac{Z}{N_\kappa a_0} r} \left[ (N_\kappa + 1)F_1 - (n-1)F_2 \right], \quad N_\kappa = \sqrt{n^2 - 2(n-1)(1-\gamma)} \quad (1)$$

簡単のため、4 成分スピノルの large 成分のみを示した。 $\gamma = \sqrt{1 - (\alpha Z)^2}$  であり、 $a_0$  は Bohr 半径、 $n$  は主量子数、 $F_1, F_2$  は合流型超幾何関数である。式(1)の  $N_\kappa$  は、 $n=1$  のときは  $N_\kappa = n$ 、 $n \neq 1$  のときは  $N_\kappa < n$  であり、この部分に主量子数  $n$  の特異性が現れていることが分かる。詳細な解析は当日報告するが、式(1)の中の  $\exp(-Zr/N_\kappa a_0)$  が、Fig. 1 で示した外殻軌道における相対論効果の増幅現象に主に寄与している。この外殻軌道にのみ寄与する相対論効果は、核近傍領域でより強く発現する。しかし、Dirac 方程式の厳密解である式(1)で露に現れていることから、HFCC 以外の物理量にも寄与する効果であると考えられる。

## (2) 多電子原子の解析

Table. 1 に、Nd カチオン ( $Z=60$ ) 及び Hg カチオン ( $Z=80$ ) における相対論効果  $x$  の計算結果を示す。表中の FN (PN) は、DHF 計算で核ポテンシャルに有限核 (点電荷核) を用いたことを示す。Table. 1 から、外殻軌道における相対論効果の増幅現象は、多電子原子の計算でも発現することが分かる。

2s 軌道以降は、主量子数が増加するにつれて相対論効果が減少する傾向にあるが、Nd カチオンにおける 5s 軌道 (Ag-like) 及び Hg カチオンにおける 6s 軌道 (Au-like) では、より大きな相対論効果が発現している。その理由は、4d, 5d 軌道の相対論的膨張効果により、5s, 6s 軌道の収縮効果が増加したためだと考えられる。

## 【参考文献】

[1] S. Gohr *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 12892 (2015).

[2] ReSpect, version 3.4.2 (2015) – Relativistic Spectroscopy DFT program of authors Repisky, M.; Komorovsky, S.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Kaupp, M.; Ruud, K., with contributions from Bast, R.; Ekström, U.; Kadek, M.; Knecht, S.; Konecny, L.; Malkin, E.; Malkin-Ondik, I.; Remigio, R. Di. <http://www.respectprogram.org>.

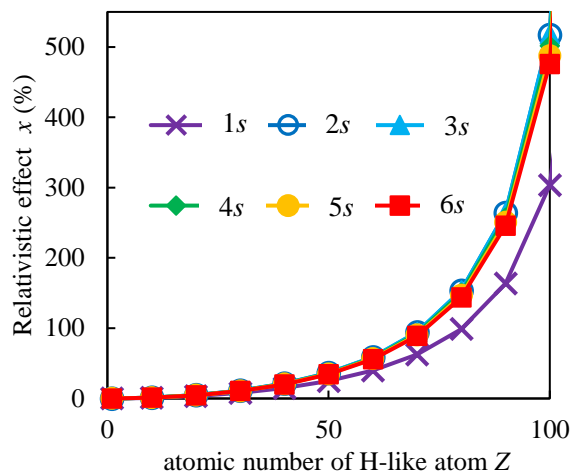


Fig. 1. Comparison of  $x$  for 1s ~ 6s orbitals for Hydrogen-like atom.

Table. 1 Relativistic effect of HFCC  $x$  (%) in many electron cations.

	Nd cation FN (PN)	Hg cation FN (PN)
1s (H-like)	36 (38)	81 (88)
2s (Li-like)	54 (57)	129 (139)
3s (Na-like)	53 (56)	128 (138)
4s (Cu-like)	52 (55)	125 (135)
5s (Ag-like)	54 (57)	(a)
6s (Au-like)		199 (213)

(a) We do not show the results of  $\text{Hg}^{+33}$  (Ag-like) cation, because the contributions of anisotropic terms to  $a_{\text{Rel}}$  and  $a_{\text{NR}}$  are large.

## Gauss 軌道を用いて良好な相対論効果の計算が可能か？

所属なし 石田和弘

### Can the Gaussian-type orbital describe the relativistic calculation well?

Kazuhiro Ishida (*No affiliation*)

**Abstract** The relativistic effect is important especially to describe the magnetic resonance spectroscopy. We extend the Kutzelnigg theory and try to solve the relativistic and gauge invariant Dirac equation for the hydrogen atom with using the Foldy-Wouthuysen transformation. On the way for calculating the relativistic quantities, we use the Gaussian-type orbitals in addition to the Slater-type orbital for our aim to apply our theory to molecules and have reached to the title doubt.

**Introduction** The relativistic usual Dirac equation for the hydrogen atom can be extended to that for including the vector potential of the proton source. The extended Dirac equation is gauge invariant as shown by Sun et al. [1]. However, the gauge invariant Dirac equation has not been solved yet. We try to solve it numerically with using the Foldy-Wouthuysen transformation. We extend the formulation by Kutzelnigg [2] to that for including the vector potential.

**Theory** The extension of the Kutzelnigg theory can be done as follows: First we extend the momentum  $\vec{p}$  to  $\vec{\pi} = \vec{p} + e\vec{A}$ , so that the gauge invariant Dirac equation is given

by  $\tilde{H}_D \tilde{\Psi} = \tilde{E} \tilde{\Psi}$ , where  $\tilde{H}_D = mc^2 \beta + c\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + V$  (1), in which the 4 x4 matrices are

given by  $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$ , and  $\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ . The  $\vec{\sigma}$  are the 2x2 Pauli spin matrices and

1 is the 2x2 unit matrix. The  $c = 137.035999139$  (the speed of light),  $V$  is the scalar potential and  $\vec{A}$  is the vector potential of the proton source. Applying the Foldy-Wouthuysen transformation given by  $\tilde{W}_{FW} = \tilde{W}_a \tilde{W}_b$  to the Dirac Hamiltonian,

we have  $\tilde{W}_a^* \tilde{W}_b^* \tilde{H}_D \tilde{W}_a \tilde{W}_b = \begin{pmatrix} \tilde{L}^+ & 0 \\ 0 & \tilde{L}^- \end{pmatrix}$  (2), where  $\tilde{W}_a = \begin{pmatrix} 1 & -\tilde{X}^* \\ \tilde{X} & 1 \end{pmatrix}$  and

$\tilde{W}_b = \begin{pmatrix} (1 + \tilde{X}^* \tilde{X})^{-1/2} & 0 \\ 0 & (1 + \tilde{X} \tilde{X}^*)^{-1/2} \end{pmatrix}$ . To set the off-diagonal matrix of the Dirac

equation be zero, the matrix  $\tilde{X}$  must be satisfied the following equation:

$$2mc^2 \tilde{X} = c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} + V\tilde{X} - \tilde{X}V - \tilde{X}c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\tilde{X} \quad (3).$$

Instead of solving Eq. (3), we use a perturbation expansion given by

$$\tilde{X} = c^{-1}(\tilde{X}_0 + c^{-2}\tilde{X}_2 + c^{-4}\tilde{X}_4 + \dots) \quad \text{where} \quad \tilde{X}_0 = (1/2m)\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \quad (4).$$

The other quantities can be given by

$$\tilde{L}^+ = mc^2 + \tilde{L}_0^+ + c^{-2}\tilde{L}_2^+ + c^{-4}\tilde{L}_4^+ + \dots \quad \text{where} \quad \tilde{L}_0^+ = \tilde{H}_0 \quad (5), \text{ and}$$

$$\tilde{E} = mc^2 + \tilde{E}_0 + c^{-2}\tilde{E}_2 + c^{-4}\tilde{E}_4 + \dots \quad \text{where} \quad \tilde{E}_0 = \langle \phi_0 | \tilde{L}_0^+ | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \tilde{H}_0 | \phi_0 \rangle \quad (6).$$

**Results** To calculate quantities defined by Eq. (6), we use the finite nucleus model to avoid the divergent integrals arising in them.

**Table 1** Results for the hydrogen atom with using the STO-NG expansion of the 1s-Slater-type orbital,  $\phi_0$ , and with using the finite nucleus models

The value of  $(1/4m^2c^2) \langle \phi_0 | i\vec{\sigma} \cdot (\vec{p}V \times \vec{A} + \vec{A}V \times \vec{p}) | \phi_0 \rangle$

N	For SSCDD model		For HCDD model		For GCDD model	
	Value	Rel. error	Value	Rel. error	Value	Rel. error
12	0.1990(-2)	0.203(-1)	-0.1471(-6)	0.854	-0.1469(-6)	0.855
18	0.2022(-2)	0.485(-2)	-0.2040(-6)	0.797	-0.2032(-6)	0.799
24	0.2029(-2)	0.134(-2)	-0.2532(-6)	0.748	-0.2507(-6)	0.752
30	0.2031(-2)	0.365(-3)	-0.2978(-6)	0.704	-0.2906(-6)	0.713
$\infty$	0.2032(-2)		-0.1005(-5)		-0.1012(-5)	

The value with using the 1s-Slater orbital is denoted by  $N = \infty$ .

The STO-30G gives only half significant figures for the GCDD model, in spite of that it gives 15 significant figures for the two-center Coulomb integral. This is the example of the worst precision among all of  $\langle \phi_0 | (1/c^2) \tilde{L}_2^+ | \phi_0 \rangle$  and  $\langle \phi_0 | (1/c^4) \tilde{L}_4^+ | \phi_0 \rangle$ .

The other results and the discussion will be shown in the slide.

**Conclusion** We conclude that the Gaussian-type orbital can not describe the relativistic calculation well, especially for quantities such as the divergent integrals which are arising in our theory for calculating the magnetic resonance spectroscopy.

[1] W-M Sun, X-S Chen, X-F Lü, and F. Wang, Phys. Rev. A82, 012107 (2010)

[2] W. Kutzelnigg in "Relativistic electronic structure theory" Part 1, edited by P. Schwerdtfeger, (Elsevier Amsterdam 2002) pp.664.

分子科学討論会 2017 (東北大 仙台) 発表要旨 1F04 (2017年9月15日)

局所ユニタリー変換を用いた  
効率的な2成分相対論的密度汎関数理論の開発

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大ESICB  
○大山拓郎<sup>1</sup>, 速水雅生<sup>1</sup>, 五十幡康弘<sup>2</sup>, 清野淳司<sup>2</sup>, 中井浩巳<sup>1-4</sup>

**Development of Efficient Two-component Relativistic  
Density Functional Theory using Local Unitary Transformation Scheme**

○Takuro Oyama<sup>1</sup>, Masao Hayami<sup>1</sup>, Yasuhiro Iwabata<sup>2</sup>, Junji Seino<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>  
<sup>1</sup> *Department of Chemistry and Biochemistry, School of Advanced Science and Engineering,  
Waseda University, Japan*  
<sup>2</sup> *Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan*  
<sup>3</sup> *CREST, Japan Science and Technology Agency, Japan*  
<sup>4</sup> *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

**【Abstract】**

A relativistic treatment is required in order to realize quantum chemical calculations of the systems containing heavy atoms with high accuracy. We have developed the accurate and efficient procedure within the framework of wavefunction theory based on the local unitary transformation (LUT) method. In the case of density functional theory (DFT), the picture change (PC) of density between four-component and two-component relativistic methods should be considered. However, widely used packages for quantum chemical calculations do not treat the PC of the electron density. Hence, we have proposed an accurate and efficient two-component DFT with the PC correction for electron density and density gradient based on the infinite-order Douglas-Kroll-Hess and LUT methods. With this implementation, generalized gradient approximation and hybrid functionals can be used in two-component relativistic DFT with accuracy equivalent to the four-component method.

**【序】**

重元素を含む化合物の電子状態計算において相対論効果を考慮することは重要である。当研究室ではこれまで波動関数理論を基盤として、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[1,2]などを用いた高精度かつ高効率な2成分相対論を開発してきた。一方、この2成分相対論を密度汎関数理論 (DFT) に適用する場合には、4成分から2成分へと変換することに伴う電子密度の描像の変化 (Picture Change; PC) が問題となる。実際に、現在広く用いられている量子化学計算パッケージにおけるすべての2成分相対論的DFTでは、このPCが考慮されていない。そこで我々はこれまでに高精度な2成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法[3,4]を用いて、電子密度のPC補正を行う手法を提案してきた[5]。その結果、局所密度近似 (LDA) の枠組みで4成分相対論的DFTと同等のエネルギーを与えることを示した。本研究では、電子密度勾配に対してPC補正を行う理論を導出・実装し、一般化勾配近似 (GGA) や混成汎関数などのより一般的なDFTに適用できるように拡張した。また、電子密度に対するPC補正で問題となる、大きな計算時間を解消すべく、LUT法を導入した手法を開発した。

## 【理論】

2成分相対論では、4成分相対論的ハミルトニアンにユニタリー変換  $\mathbf{U}$  を施し、2成分の電子状態部分を抽出することで、電子状態に関する計算を実現する。この変換に伴い、2成分相対論における PC 補正された電子密度とその勾配は次のようになる。

$$\rho^{\text{PCC}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \quad (1)$$

$$\nabla \rho^{\text{PCC}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \nabla \left\{ \langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \right\} \quad (2)$$

ここで、 $P$  は密度行列、 $\{\chi\}$  は基底関数、 $\delta^4$  は4成分  $\delta$  演算子である。また elec は電子部分であることを示す。式(1)、(2)の計算では各グリッド点に対して変換を行う。そのため、ユニタリー変換にかかる計算時間は  $n^3 \times M$  に比例し ( $n$  は基底関数、 $M$  はグリッド点の数)、計算時間が大きい。そこで本研究では、 $\delta$  演算子の PC 効果は原子核近傍で大きく、局所性が高いことに注目し、次のように LUT 法を用いて効率的な計算を行う。

$$\langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \approx \begin{cases} \langle \chi_{\mu}^A | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu}^B \rangle & (A=B) \\ \langle \chi_{\mu}^A | \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | \chi_{\nu}^B \rangle & (A \neq B) \end{cases} \quad (3)$$

## 【結果】

希ガス原子の BLYP 交換相関エネルギーを計算した。スピン依存項は無視し、ハミルトニアンは IODKH 法により変換した。基底関数は Sapporo-(DKH3-)DZP-2012 を用いた。

Table 1 に示す通り、非相対論 (NR) では4成分相対論的 DFT (4c) に対する誤差が大きい。PC 補正なし (w/o PCC) の2成分相対論的 DFT では、最大で hartree オーダーの差が残っている。一方、PC 補正あり (w/ PCC) では、4c に極めて近い結果が得られた。

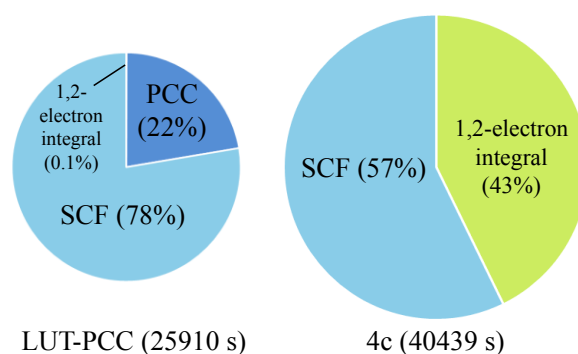
続いて塩化水素 10 量体の計算時間を検証した。Fig. 1 に LUT 法を用いた PC 補正 (LUT-PCC) と 4c の計算時間を示す。用いた交換相関汎関数は SVWN である。LUT-PCC により 4c からの計算時間の削減が達成された。また、PCC と LUT-PCC の交換相関エネルギーの差は 0.04 mhartree であった。本研究により、4成分相対論と同程度の精度である実用的な2成分相対論的 DFT 計算が実現したと言える。

## 【参考文献】

- [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012).
- [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012).
- [3] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).
- [4] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).
- [5] T. Oyama, Y. Ikabata, J. Seino and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 37 (2017).

**Table 1.** Exchange-correlation energies of noble gas atoms (in hartree). Differences from 4c are shown in parentheses.

atom	NR	w/o PCC	w/ PCC	4c
He	-1.0681 (0.0001)	-1.0683 (-0.0001)	-1.0682 (0.0000)	-1.0682
Ne	-12.5209 (0.0172)	-12.5466 (-0.0085)	-12.5381 (0.0000)	-12.5381
Ar	-30.8932 (0.1394)	-31.0836 (-0.0510)	-31.0326 (0.0000)	-31.0326
Kr	-95.5723 (1.4654)	-97.4684 (-0.4307)	-97.0376 (0.0001)	-97.0377
Xe	-181.7780 (6.0500)	-189.3929 (-1.5649)	-187.8273 (0.0007)	-187.8280
Rn	-392.1042 (32.4368)	-432.7367 (-8.1956)	-424.5356 (0.0054)	-424.5410



**Fig. 1.** Computational time of LUT-PCC and 4c.

1F06

## 原子価結合局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス

東京女子大・情報理学  
○安藤 耕司

### Electron Excitation Dynamics in Molecules Described by Valence-Bond Coupled Localized Electron Wave Packets

○Koji Ando

*Department of Information and Sciences, Tokyo Woman's Christian University, Japan*

**【Abstract】** Electron excitation dynamics induced by an intense laser pulse is studied with a model of localized Gaussian wave packets (WPs) with variable position and width (floating and breathing) spin-coupled as per the non-orthogonal valence-bond theory [1, 2]. The model has been demonstrated to produce reasonably accurate ground and excited states potential energy surfaces of small molecules such as LiH with the minimal number of WPs, i.e., one WP per electron [3]. In particular, semi-quantitative excitation energies were obtained not from the conventional configuration-interaction calculation but from quantizing the motion of localized electron WPs. In this work, we extend the study to compute the high-harmonic generation (HHG) spectra induced by an intense laser pulse [4]. A simple semiquantal WP dynamics calculation and more elaborate calculations of various levels are compared to elucidate the origin of plateau and cut-off observed in the HHG spectra.

【序】高強度光パルスによる分子内電子励起ダイナミクスを実時間でシミュレートするために、原子価結合局在波束法を適用した。従来の電子状態理論では、原子上に固定された原子軌道関数を基底とし、ダイナミクス計算においては時間依存性を展開係数に担わせるのが通例であった。これに対し我々は、波束中心を浮動 (floating) させ、波束幅も可変 (breathing) とする Gauss 型波束を基底とし、原子価結合 (Valence-Bond, VB) 理論によりスピン結合させたモデルの可能性を探求している [1-4]。これまでに、高精度の基底状態ポテンシャルエネルギー面が得られること [2]、波束の運動を量子化することによって励起状態ポテンシャルエネルギー面も半定量的に得られること [3] を示してきた。今回は、パルス電場によって電子波束運動を励起し、その双極子加速度運動から高調波発生 (High Harmonic Generation, HHG) スペクトルを計算した [4]。比較的単純な準量子ダイナミクスと、より高精度な計算とを比較し、HHG スペクトルに見られるプラトーとカットオフの起源について考察する。

【方法 (理論)】波動関数は、空間座標依存関数とスピン関数の積を反対称化したもので、空間部分に上記のような Gauss 型波束の直積を用いる。スピン関数は、いわゆる

Perfect-Pairing 型の単一配置とした (今回の計算対象とした LiH 分子について適切であることを確認している). LiH では, Li の 2s 電子に相当する波束が低エネルギー励起を支配するので, 他電子の平均場の下での一電子ダイナミクスを計算した.

【結果と考察】図 1 の上段にレーザーパルス波形, 下段に波束の中心と幅の準量子軌道を示す. 波束が束縛状態にとどまる場合と, イオン化して飛び去る場合の中間のしきい値上下数%の光電場強度を用いた. 図 2 は, 双極子加速度運動のフーリエ変換から計算した HHG スペクトルである. 比較のため, 時間依存配置間相互作用法(TD-CASCI)による結果[5]も示した. 今回の準量子計算では, いわゆるプラトーとカットオフが不明瞭だが, 100 次の高調波まで奇数次で強度を示す振る舞いは再現している. 現在, 一電子近似における量子動力学計算, および準量子波束を基底とするコヒーレント状態経路積分モンテカルロ計算を進めている. 近似を段階的に上げることにより, 量子干渉効果や多電子効果の影響を解明することを目指す.

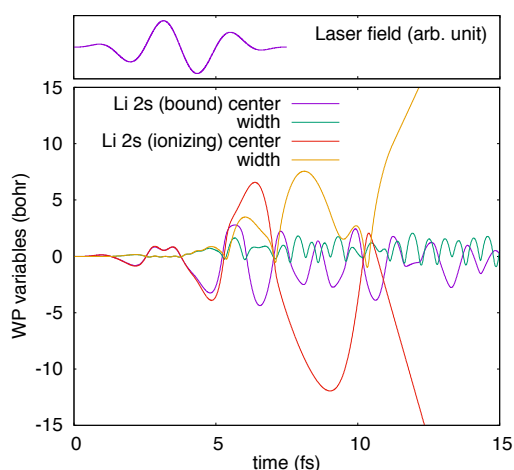


Fig. 1: Trajectories of the wave packet center and width induced by the pulse laser field displayed in the upper panel.

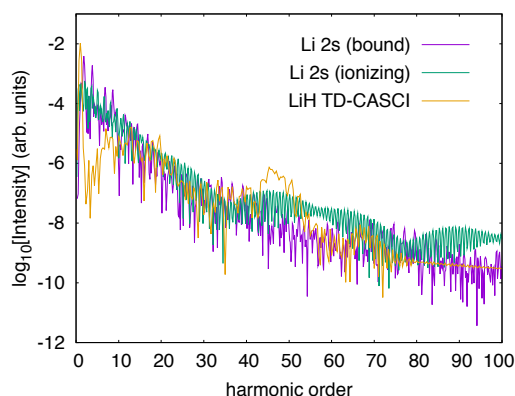


Fig. 2: Fourier transform of the dipole acceleration that gives the HHG spectra.

#### 【参考文献】

- [1] KA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009).
- [2] KA, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012).
- [3] KA, *J. Chem. Phys.* **144**, 124109 (2016).
- [4] KA, *Comp. Theor. Chem.* (2017), in press. DOI:10.1016/j.comptc.2017.02.028
- [5] T. Sato, K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).



## 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結合クラスター理論の開発

<sup>1</sup>東大院工

○佐藤 健<sup>1</sup>, パサック ヒマドリ<sup>1</sup>, 石川 顕一<sup>2</sup>

### Time-dependent coupled-cluster method for intense-laser driven multielectron dynamics

○Takeshi Sato<sup>1,2</sup>, Himadri Pathak<sup>2</sup>, Kenichi L. Ishikawa<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> Photon Science Center, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Department of Nuclear Engineering and Management, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Time-dependent coupled-cluster (TD-CC) method with timely varying orbital functions is formulated for multielectron dynamics in intense laser fields. The TD-CC method provides polynomial-cost-scaling and size-extensive series of approximations which rapidly converge to the limit of multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) method. Equations of motion for CC amplitudes and orbital functions are successfully derived based on the time-dependent variational principle with manifestly real CC action functional, both for standard CC *ansatz* and Brueckner *ansatz*. Real-time/real-space TD-CC code with up to triple excitation amplitudes are developed, and used for application to intense laser-driven multielectron dynamics in atoms and molecules.

光源性能の飛躍的な進歩に伴い、超短パルス高強度光源を活用した高強度場科学・アト秒科学が発展し、新しい物質観測・制御の可能性を提示して注目を集めている。しかし、超短パルス・高強度レーザー実験は物質の高励起や多重電離、電子相関の絡む複雑な現象を観測するため、実験単独ではその解釈や予測が極めて難しい。確実な予言力のある精密な理論・計算手法が不可欠である。

非相対論的領域での電磁場と物質の相互作用は時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) によって精確に記述されるが、多電子 TDSE を直接解くことは不可能である。従来、有効一電子近似 (SAE) や時間依存ハートリー・フォック法 (TDHF)、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) などが用いられてきた。しかし SAE や TDHF, TDDFT では電子相関を精確に取り込むことができない。これに対して厳密に多電子ダイナミクスを記述し得る手法が多配置時間依存ハートリー・フォック (MCTDHF) 法である [1, 2]。MCTDHF 法は次式の配置間相互作用 (CI) 波動関数に基づく：

$$\Psi(t) = \sum_I C_I \Phi_I = (C_0 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots) \Phi_{\text{ref}}$$

ここで  $\Phi_I$  は軌道関数  $\{\varphi_i\}$  から作られるスレーター行列式であり、最右辺は展開をハートリー・フォック波動関数  $\Phi_{\text{ref}}$  を参照とする一電子励起 ( $\hat{C}_1$ )、二電子励起 ( $\hat{C}_2$ )、三電子励起 ( $\hat{C}_3$ ) … のように分類している。MCTDHF 法は最右辺の記法で全  $N$  電子励起まで含める完全 CI 波動関数に基づき、展開係数  $\{C_I\}$  と軌道関数  $\{\varphi_i\}$  の両方を時間発展させる。MCTDHF 法の問題点は電子数  $N$  に対して計算コストが指数関数的に増大する点である。私たちはこの問題を克服するために TD-CASSCF 法 [3] や TD-ORMAS 法 [4] と呼ぶ新しい計算手法を開発し、従来不可能だった多電子系の精確なシミュレーションを可能にしてきた [5, 6]。

しかし、厳密ゆえ計算コストが過大な完全 CI 法を除き、展開を打ち切った CI 波動関数に基づく手法はいずれも「サイズ無矛盾性の欠如」という問題を抱えている。これは扱う電子数が増えるほど計算精度が劣化することを意味し、アクティブ電子およそ 10 個以上で深刻化すると考えられている。現状では 10 電子ダイナミクスの精密計算は最先端だが、重要な実験の多くはより多電子からなる原子や分子に対して行われている。より大きな系を扱うことのできるサイズ無矛盾な時間依存多体理論が必要である。そこで本研究では次式に基づく時間依存結合クラスター理論 (TD-CC) を開発する。

$$\Psi(t) = e^{\hat{T}} \Phi_{\text{ref}} = e^{T_0 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots} \Phi_{\text{ref}}$$

CC 波動関数はクラスター演算子  $T$  の展開を打ち切ってもサイズ無矛盾であるという著しい特徴を持ち、電子数に依らない計算精度と物性値の示量性が保証される。さらに MCTDHF 法と同様に軌道も時間発展させることで、励起・電離状態を有限の軌道および低励起演算子のみで記述できる。

TD-CC 理論の重要な先行研究に Kvaal による軌道適合時間依存結合クラスター法があり [7]、最も簡単な二電子励起のみ取り入れた実装が報告されているが、シミュレーションの出発点となる基底状態を求めることができない、全  $N$  電子励起まで取り入れても MCTDHF 法に収束しないとといった基本的な問題を残している。そこで本研究では実値 CC ラグランジアンに基づく時間依存変分原理を指導原理として採用し、励起強度と軌道関数の満たすべき運動方程式を導出した。さらに標準的な *ansatz* および Brueckner *ansatz* について三電子励起まで取り入れた実時間・実空間 TD-CC 計算コードを開発した。講演では理論的背景に重点を置いて説明し、原子・分子における高強度場現象への応用を紹介する。

### 【参考文献】

- [1] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004)
- [2] J. Caillat et al, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [4] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [5] T. Sato et al, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- [6] R. Sawada et al, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- [7] S. Kvaal, *J. Chem. Phys.* **136**, 194109 (2012).

## Extended multiconfiguration theory applied to $\text{H}_2^+$

○Erik Lötstedt, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan*

**[Abstract]** The extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (Ex-MCTDHF) method is applied to the simulation of strong field-induced dissociation of a hydrogen molecular ion. In the Ex-MCTDHF method, the total electro-protonic wave function is written as a sum of products of electronic and protonic time-dependent wave functions. Differently from the commonly adopted Born-Oppenheimer (BO) approximation, the electronic wave functions have no parametric dependence on the internuclear distance. It is shown that the Ex-MCTDHF method is well suited to describe not only laser-induced ionization of  $\text{H}_2^+$  but also laser-induced dissociation of  $\text{H}_2^+$  into  $\text{H} + \text{H}^+$  fragments and vibrational excitations in bound  $\text{H}_2^+$ . The results obtained by the Ex-MCTDHF method are compared with those obtained by solving the time-dependent Schrödinger equation directly on a three-dimensional grid and with those obtained with the BO approximation.

**[Introduction]** The standard theoretical method to simulate molecules exposed to an intense laser pulse is the Born-Oppenheimer (BO) approximation, in which the total time-dependent wave function  $\Psi$  is expanded as

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{n=1}^K \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1)$$

In Eq. (1),  $\mathbf{R}$  denotes the collective coordinate of the nuclei in the molecule,  $\mathbf{r}$  denotes the electronic coordinates,  $\chi_n(\mathbf{R}, t)$  is the  $n$ -th time-dependent nuclear wave function ( $n = 1, 2, \dots, K$ ), and  $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  is the  $n$ -th electronic wave function that depends parametrically on  $\mathbf{R}$ . However, for polyatomic molecules having many vibrational degrees of freedom, it would be a formidable task to compute the electronic states  $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  at each value of  $\mathbf{R}$ . Furthermore, when we simulate an ionization process, we need to include continuum electronic functions  $\phi_\varepsilon(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  having an excess energy  $\varepsilon$  in the expansion in Eq. (1), which the BO approximation could not accommodate appropriately.

An alternative ansatz for the total time-dependent wave function is [1],

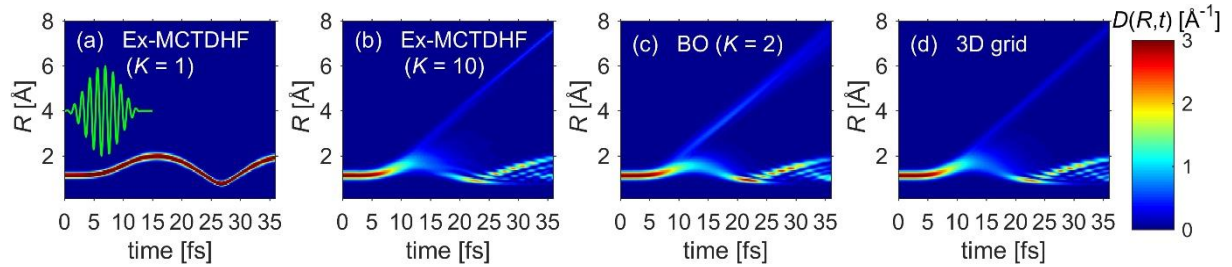
$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{n=1}^K \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_n(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

where the electronic wave functions  $\phi_n(\mathbf{r}, t)$  depend on time  $t$ , but do not depend on  $\mathbf{R}$ . The time-dependence of  $\phi_n(\mathbf{r}, t)$  means that the electronic wave functions can vary their amplitude in response to the laser pulse, which facilitates the simulation of ionization. In addition, it is unnecessary to prepare a set of electronic states at each value of  $\mathbf{R}$ . The MCTDHF method based on the ansatz (2) is referred to as the Ex-MCTDHF method [1], because it is a variation of the original MCTDHF method [2,3] extended so that it can include nuclear motion.

**[Methods]** We apply the Ex-MCTDHF method to the simulation of  $\text{H}_2^+$  exposed to an intense laser pulse. In the case of  $\text{H}_2^+$ , we have  $\mathbf{R} = R$  in Eq. (2), with  $R$  being the internuclear distance, and  $\mathbf{r} = (\rho, z)$  is the cylindrical coordinates of the electron. Both the molecular axis

and the electric field vector of the laser pulse are assumed to be parallel to the  $z$ -axis. In the Ex-MCTDHF method, the equations of motion satisfied by  $\chi_n(R, t)$  and  $\phi_n(\rho, z, t)$  are derived from the time-dependent variational principle. Orthonormality  $\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}$  of the electronic wave functions is added as a constraint.

For comparison, we also carried out simulations by the BO approximation [Eq. (1)] as well as by a 3D grid method, where the time-dependent Schrödinger equation is solved directly on a 3D grid. In the BO method, the ground  $1s\sigma_g$  and the first excited  $2p\sigma_u$  electronic states of  $H_2^+$  were adopted in the expansion of the wave functions.



**Fig. 1.** Protonic density  $D(R, t) = R^2 \int \rho d\rho z |\Psi(\rho, z, R, t)|^2$  for  $H_2^+$  exposed to an intense laser pulse. Results obtained with the Ex-MCTDHF method with (a)  $K = 1$  and (b)  $K = 10$ . (c) Results obtained within the BO approximation. (d) Results obtained with the direct grid method. The time variation of the laser field is indicated with a green line in (a).

**[Results and Discussion]** The result of a simulation of  $H_2^+$  exposed to a laser pulse with the wavelength of 400 nm, the total pulse width of 13 fs and the peak intensity of  $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  is shown in Fig. 1. We can see that the Ex-MCTDHF method with only one configuration ( $K = 1$ ) does not reproduce the bifurcation of the vibrational wave packet into a dissociating component in which the average value  $\langle R \rangle$  of the internuclear distance increases with increasing time and a component representing vibrational excitation for which  $\langle R \rangle$  oscillates within the molecular domain. When  $K$  is increased to  $K = 10$  a good agreement is reached between the results obtained by the Ex-MCTDHF method and those obtained by the 3D grid method, which is consistent with the earlier studies in which the motion of an electron was restricted to one dimension [4]. By comparing Fig. 1(c) and Fig. 1(d), we can see that the results obtained by the BO method with  $K = 2$  and those obtained by the 3D grid method are in good agreement with each other.

In order to further assess the performance of the Ex-MCTDHF method, we also calculated the total ionization probability  $P_{\text{ion}}$  of  $H_2^+$  for the same laser pulse as used in the simulation shown in Fig 1. We obtain  $P_{\text{ion}}(\text{Ex-MCTDHF}) \approx 0.19$ , which agrees well with  $P_{\text{ion}}(\text{3D grid}) \approx 0.17$  obtained by the 3D grid method. It should be noted that ionization cannot be described by the BO approximation, and consequently,  $P_{\text{ion}}$  cannot be calculated in the BO approximation.

In summary, we showed that the Ex-MCTDHF method can be used to simulate both dissociation and ionization of molecules induced by an intense laser pulse.

## [References]

- [1] T. Kato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 164118 (2009).
- [2] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [3] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi, *Laser Phys.* **13**, 1064 (2003).
- [4] C. Jhala and M. Lein, *Phys. Rev. A* **81**, 063421 (2010).

**光と電子系の露わな相互作用の解析：  
近接場の衣を纏った電子状態の励起ダイナミクス計算**

分子科学研究所  
○竹内嵩， 信定克幸

**Investigation for mutual effect between light and electron system:  
Excitation dynamics of electronic states dressed up in an optical near field**

○Takashi Takeuchi, Katsuyuki Nobusada  
*Department of Theoretical and Computational Molecular Science,  
Institute for Molecular Science, Japan*

**【Abstract】** A finite quantum system exposed to an intense laser field reforms itself as new quantum states referred to as dressed states in which matter and light are strongly coupled, generating additional energy levels. Previous theoretical studies dealing with the dressed states have taken into account the interaction between quantum systems and incident external laser fields. Recent studies, however, reveals that a quantum system strongly interacting with a light induces an optical near field which is an enhanced electromagnetic field created by the polarization in the system and locally modifies the incident external field. In this paper, the dressed states exposed to both an incident external field and an optical near field have been investigated by the semi-classical approach based on the Maxwell-Schrödinger equations. We have observed that the optical near field significantly influences the dressed states, generating new energy levels that differ from ones obtained by the conventional theory without optical near fields.

**【序】** 高強度レーザ場に照射された量子系は、光の衣を纏った新たな状態「ドレスト状態」を形成する[1]。ドレスト状態を扱った従来の理論研究では、外場として入射レーザ場のみを考慮し、ドレスト状態は光照射前の元の状態からレーザ場光子を整数個吸収・放出したエネルギー準位を持つ。

一方、量子系がレーザ場に照射される状況では、量子系近傍に局在する電磁場「近接場」が再帰的に発生することが知られている[2]。近接場は量子系の局所的分極に起因し、入射レーザ場を修正する。そのため、近接場の考慮の有無により、量子系の振る舞いが大きく異なる事を、我々は最適制御パルス設計の問題にて実証した[3]。

本報告では光と電子系の露わな相互作用の計算から近接場を評価し、近接場の影響を受けたドレスト状態の解析を行った。結果、我々が計算したドレスト状態は従来の理論とは異なるエネルギー準位を取り、その差異は近接場の影響の大小により変動することを明らかにした。

**【方法】**  $z$  軸方向に自由度を持つ擬 1 次元系の単一電子を解析対象とする。この単一電子は、レーザ場中において、以下の Schrödinger 方程式により記述される。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} - q\mathbf{A} \right)^2 \psi + q\phi\psi + V\psi \quad (1)$$

ここで、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  及びスカラーポテンシャル  $\phi$  は Lorentz ゲージに従うとする。

レーザ場が単一電子を励起することにより、局所的な分極が生じる。この分極は分極電流密度  $\mathbf{J}$  により、以下の式(2)として与えられる。

$$\mathbf{J} = q \left\{ \frac{\hbar}{2im} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial z} \right) - \frac{q}{m} |\psi|^2 \mathbf{A} \right\} \hat{\mathbf{a}}_z \quad (2)$$

本報告では光と電子系の露わな相互作用として、この分極電流密度  $\mathbf{J}$  を Maxwell 方程式に逐次代入する半古典論的手法により計算を行う [3, 4]。これを行うことで、量子系近傍にて近接場が励起し、その影響を受けたドレスト状態の評価が可能となる。

**【結果・考察】** 外場として正弦波状の高強度レーザー場を量子系に照射した。Fig. 1 は電子波束  $|\psi|^2$  の時空間応答分布であり、(a) は Maxwell 方程式・Schrödinger 方程式双方を用いて近接場を計算した結果を示し、(b) は Schrödinger 方程式のみを用いて近接場を無視した結果を参考のため示している。また、図中の横軸・縦軸は、時間軸と量子系の自由度方向を表している。この図より、近接場の考慮の有無により、電子波束の振幅・周期に大きな違いが生じていることが分かる。

Fig. 1 の結果は、高強度レーザー場により励起されたドレスト状態の重ね合わせとなっている。近接場の影響を受けたドレスト状態についてより詳しく調べるため、以下の式(3)を用いて単一電子波動関数のスペクトルを求めた。

$$\Psi(\omega) = \int F[\psi(t, z)] dv \quad (3)$$

$\Psi$  は重ね合わせした各ドレスト状態の時間因子情報を含むため、スペクトルのピーク位置がドレスト状態のエネルギー準位に対応する。

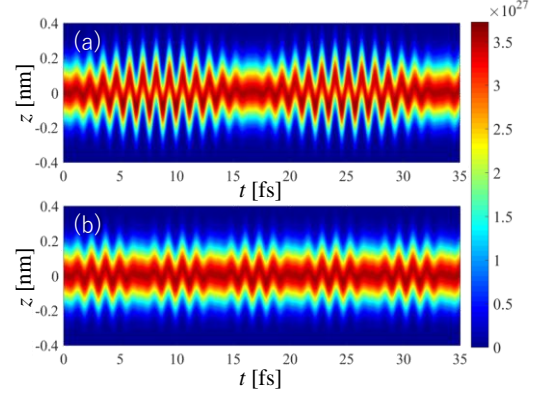
Fig. 2 は、 $\Psi$  の計算結果を示す。青の実線は Fig. 1 (a) に対応する半古典的手法により計算した

波動関数のスペクトル、赤の実線は Fig. 1 (b) に対応する近接場を無視して計算した波動関数のスペクトルである。近接場を無視する場合、Floquet の定理により、ドレスト状態エネルギー準位の解析解を得る事が可能である。図中の緑の破線は、基底状態から第二励起状態を起源としたドレスト状態の解析解である。この図より、近接場を無視したスペクトルである赤の実線のピーク位置は、全て解析解と一致している様子が分かる。一方で、半古典的手法にて計算したスペクトルは、解析解と一致するものもあるが、全体的に高エネルギー側にピーク位置がシフトしている。これにより、近接場の影響を受けたドレスト状態が、従来の近接場を無視したドレスト状態とは異なるエネルギー準位を取っていることが分かる。発表当日は、このエネルギー準位の差異が近接場の影響により変動することを示し、これによる間接的な光物性制御の可能性を報告する。

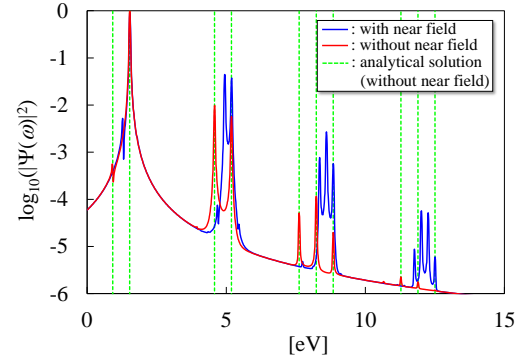
**【謝辞】** 本研究は、JST、CREST(No.JPMJCR16N5) の支援を受けたものである。

**【参考文献】**

- [1] J. Dalibard and C. Cohen-Tannoudji, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1707 (1985).
- [2] A. Lewis and K. Lieberman, *Nature* **354**, 214 (1991).
- [3] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, *Phys. Rev. A* **91**, 033401 (2015).
- [4] R. W. Ziolkowski, J. M. Arnold, and D. M. Gogny, *Phys. Rev. A* **52**, 3082 (1995)



**Fig. 1.** Spatiotemporal propagation for the electron wave packet  $|\psi|^2$  (a) with and (b) without an optical near field.



**Fig. 2.** Energy levels of dressed states.

## 配位空間の幾何学と量子波束ダイナミクス

<sup>1</sup>東大院総合文化, <sup>2</sup>京都大学福井謙一記念研究センター

○高橋 聡<sup>1</sup>, 高塚 和夫<sup>2</sup>

### Geometry change in configuration space and quantum wavepacket dynamics

○Satoshi Takahashi<sup>1</sup>, Kazuo Takatsuka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** We refine the Action Decomposed Function (ADF) theory, the performance of which has already been proved to be satisfactory in tracking multidimensional wavepacket component carried along with a classical trajectory. In our formulation, wavepacket dynamics was revealed to be described with the operations of (i) the momentum gradient term related to the geometry change of configuration space region close to a reference trajectory and (ii) the quantum diffusion term with the Planck constant in it. Both of these terms are derived in the Trotter decomposition of the time evolution operator. The next level should include considering the interference between the path dynamics and the quantum diffusion. By appropriately incorporating this interaction into the polarization of Gaussian basis function, it should become possible to arrive at better description of quantum wavepacket dynamics via a quantum force. In this presentation we show the numerical results and talk about the application to the improvement of the phase condition associated with the energy quantization.

**【序】** 我々は現在までの研究において、分子の複雑な核波束ダイナミクスを記述するために、多体量子波動関数 Action Decomposed Function (ADF) の理論を確立し、その大自由度系への適用可能性を数値計算によって確認した[1][2]。本研究では、ADFをより柔軟かつ汎用性の高い手法へと持ち上げるために、理論形式の再考と数値的検証を行った。具体的には、ダイナミクス計算において動的な基底として採用する Gauss 型関数の時間発展に、物理的な要請と自然に整合するやり方で量子的な力を導入し、その結果として必然的に生じる分極を組み込んで定式化を行い、波束の時間発展の追跡と、エネルギー量子化条件の改良について調べた。

**【理論】** 次の形の Maslov 型波動関数から出発する。

$$\Psi(q, t) = F(q, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(q, t)\right).$$

$S(q, t)$  は古典 Hamilton-Jacobi 方程式を満足すると仮定する。時間依存 Schrödinger 方程式に代入すると、振幅部分の関数  $F(q, t)$  に対する線形な運動方程式が得られる。

$$\frac{\partial F(q, t)}{\partial t} = \left(-p \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\right) F(q, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(q, t).$$

$p$  は  $(q, t)$  での運動量であり、 $p = \nabla S(q, t)$  である。Euler 描像から Lagrange 描像へと変換することによって、個別の古典粒子によって運ばれる波束成分に対する運動方程式

が導かれ、

$$\frac{D}{Dt}F(q - q(t), t) = \left[ -\frac{1}{2}(\nabla \cdot p) + \frac{i\hbar}{2}\nabla^2 \right] F(q - q(t), t),$$

$F(q - q(t), t)$ は古典経路に沿って運ばれる関数を表す。Trotter 分解を用いると、短い時間ステップ $\Delta t$ に対して、次式の時間発展の式が得られる。

$$F(q - q(t + \Delta t), t + \Delta t) \simeq \exp\left[\frac{i\hbar}{2}\Delta t\nabla^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\Delta t\right] F(q - q(t), t).$$

上式の2番目の指数演算子の効果は、着目している古典軌道周りの幾何学的変化を追跡することで取り込まれる(運動量勾配) [1]. その際に生じる波束成分の発散特異性は、古典軌道上に準備した次式のような Gauss 型の動基底に、1番目の指数演算子を適用することで回避できる(量子拡散).

$$\Psi(q, t) = N_t \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2 + \frac{i}{\hbar}S_{cl}(q, t)\right].$$

ここで $N_t$ は規格化因子、 $S_{cl}(q, t)$ は古典軌道に沿って計算される作用積分である。Gauss 幅を表す $c(t)$ と $d(t)$ の間には単純な Wronskian 関係が存在し、数値的検証の結果、多次元量子波束成分の時間発展の追跡が良い精度で可能であることがわかっている[2].

より正確な取り扱いは次式で与えられる。

$$F(q - q(t + \Delta t), t + \Delta t)$$

$$\simeq \exp\left[\frac{i\hbar}{2}\Delta t\nabla^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\Delta t\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\Delta t^2\left[\frac{i\hbar}{2}\nabla^2, -\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\right]\right] F(q - q(t), t).$$

3番目の指数演算子は、運動量勾配と量子拡散の間の干渉を記述するはずである。 $\Delta t$ が小さいことをふまえ、この項の役割と物理的意味は、今までの定式化において明確に考慮していなかった。

**【手法】** 初期時刻において、量子波束を対称な Gauss 形状で準備しても、一般的な非調和ポテンシャルの場合、時間発展の途上で量子波束は分岐と合流を経て、その形状を変化させる。そこで、上記の Gauss 型動基底の振幅因子と位相因子に、以下のよう補正を加えることによって、動基底の時間発展に柔軟性を与える。

$$\Psi(q, t) = \left(N_s + N_p f(t)(q - q(t))\right) \times \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2 + \frac{i}{\hbar}S_Q(q, t)\right] \exp\left[\frac{i}{\hbar}S_{cl}(q, t)\right].$$

$N_s$ と $N_p$ は適切な規格化パラメータである。波束成分を運ぶ軌道の時間発展の結果、 $f(t)$ 項によって Gauss 型動基底に導入される非対称性(分極)と、エネルギー保存の条件から、古典経路からの逸脱を導く量子力、およびそれに関連付けられる量子作用 $S_Q(q, t)$ が得られる。調和振動子ポテンシャル上においてのみ、Gauss 型波束が時間発展後も対称な形を維持し、量子力が生じないという特異的な振舞いは、この文脈において自然な形で説明することができる。

本講演では、理論とアルゴリズムの詳細と数値結果、およびエネルギー量子化に付随する位相条件の改良に対する本手法の応用について発表する。

## 【参考文献】

[1] S. Takahashi and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **89**, 012018 (2014).

[2] K. Takatsuka and S. Takahashi, *Phys. Rev. A* **89**, 012019 (2014).