

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

¹東大院工

○佐藤 健¹, パサック ヒマドリ¹, 石川 顕一²

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

○Takeshi Sato^{1,2}, Himadri Pathak², Kenichi L. Ishikawa^{2,1}

¹ Photon Science Center, The University of Tokyo, Japan

² 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 Φ_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 Φ_{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).