4F11

核・電子ダイナミクスのための時間依存多配置自己無撞着場法

[1]東大院工
○安崎遼路[1]，佐藤健[1]，石川顕一[1]

Fully General Time-Dependent Multiconfiguration Self-Consistent-Field Method for the Electron-Nuclear Dynamics

○Ryoji Anzaki[1], Takeshi Sato[1,2], Kenichi Ishikawa[1,2]
[1] Department of Nuclear Engineering and Management, The University of Tokyo, Japan
[2]Photon Science Center, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 We present the fully general time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method to de- scribe the dynamics of a system consisting of arbitrary different kinds and numbers of interacting fermions and bosons. The total wave function is expressed as a superposition of different con- figurations constructed from time-dependent spin-orbitals prepared for each particle kind. We derive equations of motion followed by configuration-interaction (CI) coefficients and spin-orbitals for general, not restricted to full-CI, configuration spaces. The present method provides a flexible framework for the first-principles theoretical study of, e.g., correlated multielectron and multinucleus quantum dynamics in general molecules induced by intense laser fields and attosecond light pulses.

【序】我々はこれまで、高強度レーザーが引き起こす高次高調波発生やトンネルイオン化などの高強度場現象、アト秒パルスが引き起こす電子のダイナミクスを第一原理的に計算するための、様々な手法を開発してきた[1-7]。電子の動きは核の動きを引き起こし分子構造変化や化学反応につながる。従って、電子と核の相関ダイナミクスを第一原理計算する手法の開発が急務である。今回は、分子を任意の種類のフェルミオンとボソンからなる量子系としてとらえ、一般的な時間依存多配置自己無撞着場理論を定式化することに成功したので報告する[8]。また、1 次元モデル水素分子イオンについて行った数値計算の結果[8]も紹介する。

【方法】まず、分子の全波動関数を全粒子配置関数 Φ_I の重ね合わせで表す。

$$\Psi(t) = \sum_I \Phi_I(t) C_I(t) \qquad (1)$$

それぞれの配置は粒子種ごとに、フェルミオンは軌道関数のスレーター（Slater）行列式、ボソンはパーマネントになっている。本研究ではフル CI に限らない、一般的な CI 展開を考える。
フロケ（Floquet）演算子を全波動関数ではさんだ期待値をそれぞれの軌道関数と CI 係数について変分し、停留条件を課すことで運動方程式を得る。

$$\delta\langle\Psi|(H - \mathrm{i}\partial_t)|\Psi\rangle = 0 \qquad (2)$$

【結果・考察】
得られた運動方程式はフル CI の場合に限らない一般的な形になっている。また、この方程式はクーロン力ではない一般の多体力にも適用できる。運動方程式の具体形は、CI 係数については

$$\mathrm{i}\dot{C}_I = \sum_J \langle I|(\hat{H} - \mathrm{i}\hat{X})|J\rangle C_J \qquad (3)$$

となっている。X はスピン軌道の時間微分と、スピン軌道そのものの重なりを表す。スピン軌道の運動方程式については発表の中で与える。

1 次元水素分子イオン（H_2^+）について、時間依存 Schrödinger 方程式（TDSE）を用いた数値厳密解との比較を行なった。数値計算に適用するにあたって、ア）量子力学的かつ動的に扱う粒子、イ）量子力学的に扱うがダイナミクスは考慮しない粒子（凍結核）、ウ）空間的に固定された古典的粒子（固定核）、の 3 種を別々に指定できるようにした。高次高調波スペクトルを求めた結果が右の図 1 である。(b) の赤線は 2 つの各座標と 1 つの電子座標をあらわに用いており他の線は座標変換によって核間距離と電子座標の 2 変数で解いている。(b) の赤線と青線の比較から、両方の取り扱いから同じ結果が得られていることがわかる。また、核の取り扱いが固定核や凍結核の場合 (a) は 15 次までの成分が低く見積もられていて、またカットオフの位置が高めに出ているが、TD-MCSCF の 8 軌道の場合 (c) はほぼ忠実に TDSE の結果を再現している。このように、軌道の数を増やすと数値厳密解に収束することがわかる。

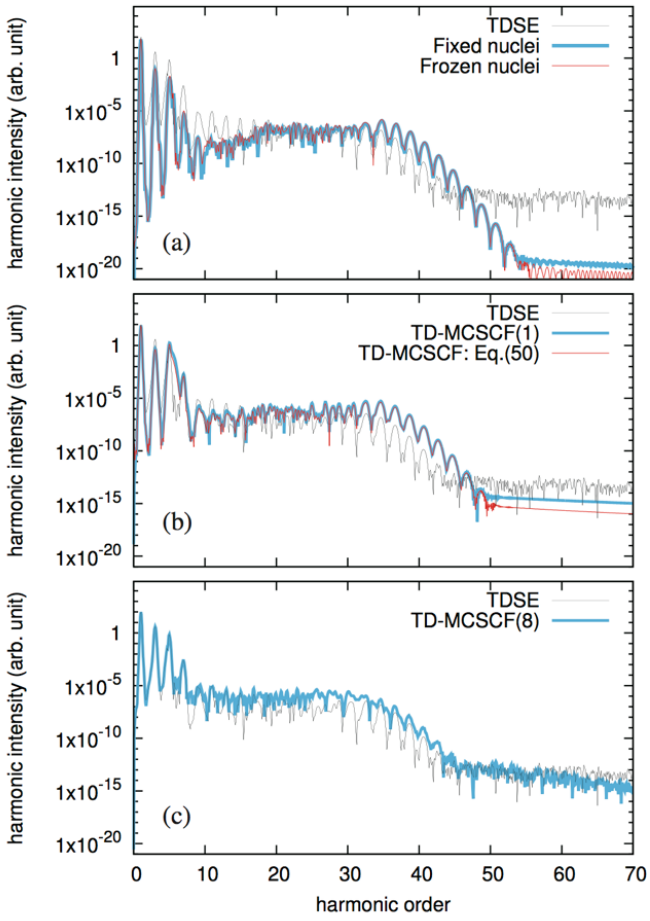

Fig. 1. High-Harmonic Spectra from in one-dimensional hydrogen molecule ion (taken form [8]).

【参考文献】

[1] K.L. Ishikawa and T. Sato, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron*. **21**, 8700916 (2015).

[2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).

[3] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).

[4] R. Sawada, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **93**, 023434 (2016).

[5] T. Sato, K. L. Ishikawa, I. Březinová, F. Lackner, S. Nagele, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).

[6] F. Lackner, I. Březinová, T. Sato, K. L. Ishikawa, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* **95**, 033414 (2017).

[7] I. Tikhomirov, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 203202 (2017).

[8] R. Anzaki, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press; arXiv:1704.04583.