

時間依存多配置理論および結合クラスター理論の実空間実装

¹東大院工

○佐藤健¹, 石川顕一¹

Real-space implementation of time-dependent multiconfiguration and coupled-cluster theories

○Takeshi Sato^{1,2}, Kenichi L. 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 have developed time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method (TD-MCSCF) and time-dependent optimized coupled-cluster method (TD-OCC) for *ab initio* description of intense laser-driven correlated electron dynamics in atoms and molecules. The essence of these methods is the configuration-interaction or coupled-cluster expansion of the total wavefunction in terms of time-dependent orbital functions, that, in principle, allows uniformly adequate representation of the electronic ground state, bound excited states and continuum states with a finite number of orbitals. Achieving this in practice, however, requires a real-space discretization of orbitals with numerical grids (or locally supported basis functions) which are sufficiently fine around nuclei and support a large spatial volume to represent ionizing flux without unphysical reflection at the box boundary. In this contribution, we present our recent progress in the real-space implementation of TD-MCSCF and TD-OCC methods in the general curvilinear coordinate, with norm-conserving pseudopotentials and exterior complex scaling absorbing boundary condition.

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) 法に代表される時間依存多配置自己無撞着場法 (TD-MCSCF) である[1-7]。TD-MCSCF 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 TDHF 波動関数 Φ_{ref} からの一電子励起 (\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。一般に TD-MCSCF 法では、CI 係数 $\{C_I\}$ と軌道関数 $\{\varphi_i\}$ の両方を時間発展させる。これにより、原理的には、有限の軌道で電子基底状態、束縛励起

状態，連続状態およびそれらの重ね合わせをシームレスに記述することができる。

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おり，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求められていた。そこで我々は，次式に基づく時間依存最適化結合クラスター法 (TD-OCC) を開発した [8]。

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

時間に依存しない結合クラスター理論と同様に，TD-OCC 法で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り，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 TD-MCSCF 法と同様に軌道も時間発展させることで，原理的には，基底・励起・連続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。

上に述べた TD-MCSCF 法や TD-OCC 法の長所を活かし，超短パルス・高強度レーザー下の高励起や多重電離，電子相関の複雑に絡む現象を，実際に，精度良くシミュレートするには，時間に依存する軌道の柔軟かつ効率的な離散化が鍵を握る。これまで我々は直線偏光中の原子に特化した有限要素離散値表現基底による実装 [9]，一般の分子において格子点分布を最適化した多重解像度デカルト座標上の有限差分実装 [10]，有限のシミュレーション領域の境界における波動関数の非物理的な反射を効率よく回避するための無限次元外部複素スケーリング法 [11]などを報告してきた。本発表ではこれらの手法を概観したあと，ノルム保存型擬ポテンシャル下で，

- (i) 原子核近傍での高い格子点密度，
- (ii) 遠方での低い（必要十分な）格子点密度，
- (iii) 反射を避けるための複素座標への滑らかな接続

の条件を同時に実現する一般化曲線座標を導入し，その上での有限差分実装について進捗を報告する。

【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] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **87**, 062511 (2013).
- [4] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [5] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **89**, 063416 (2014).
- [6] D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **91**, 012509 (2015).
- [7] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [8] T. Sato et al, *J. Chem. Phys.* **148**, 051101 (2018).
- [9] T. Sato et al, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- [10] R. Sawada et al, *Phys. Rev. A* **93**, 023434 (2016).
- [11] Y. Orimo et al, *Phys. Rev. A* **97**, 023423 (2018).