ゲージ不変な TDCIS 法の実空間三次元分子への実装

Implementation of gauge-invariant TDCIS method to molecules on a three-dimensional real-space grid

東大院工¹, [○]寺村 拓磨¹, 佐藤 健¹, 石川 顕一¹UTokyo¹, [○]Takuma Teramura¹, Takeshi Sato¹, and Kenichi L. Ishikawa¹

E-mail: teramura@atto.t.u-tokyo.ac.jp

最先端のレーザー光源である高強度・超短レーザーパルスを用いて物質中の電子ダイナミクスを研究するアト秒科学が急速に発展している。我々は電子ダイナミクスの高精度な記述のために TD-MCSCF 法(時間依存多配置自己無撞着場法)の開発・実装を進めてきた[1]。近年のアト秒科学では、多原子分子中の電子ダイナミクスが注目を集めているが、多原子分子でのシミュレーションの実現において計算コストの大きさが課題となっている。

これに対し、TDCIS 法(時間依存一電子励起配置間相互作用法)は一電子励起・電離を低い計算コストでシミュレーションすることができる。TDCIS 法では全波動関数を

$$\Psi(t) = \Phi_0 C_0(t) + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \Phi_i^a C_i^a(t)$$

のように、Hartree-Fock 基底状態 Φ_0 と一電子励起配置 Φ_i^a の線形結合で表す。 Φ_i^a は占有軌道 ϕ_i を非占有軌道 ϕ_a へ変えることで構成される。この TDCIS 法には無数の非占有軌道の計算とゲージ依存性という問題がある。非占有軌道は基底状態に対する Hartree-Fock 方程式から得られるが、これを全て得るのは多原子分子では困難であり、ゲージ依存性は速さゲージを用いた効率的なシミュレーションを妨げる。これに対し、我々はチャンネル軌道 $\chi_i(t) \equiv \sum_a^{\text{vir}} \phi_a C_i^a(t)$ を用いることで非占有軌道の計算を回避し[2]、更に長さゲージにユニタリ変換を施して速さゲージを導くことでゲージ不変な TDCIS 法を開発することに成功した[3]。この TDCIS 法は従来の TDCIS 法が抱える二つの問題を解決するだけでなく、電子間相互作用の計算が TD-MCSCF 法に比べて低コストに行えるという特徴も有しており、大規模計算への高い適性がある。

本研究では、このゲージ不変な TDCIS 法を三次元分子へ実装する。以前報告した三次元原子への実装[4, 5]では軌道関数に球面調和関数展開を用いたが、本研究では一般の多原子分子に対する計算を行うために、系の対称性を前提としない汎用性の高い実装を行う。講演では、理論の概要、実装、そして計算結果の詳細について報告する。

[1] T. Sato and K. L. Ishikawa, Phys. Rev. A **91**, 023417 (2015)[2] N. Rohringer, A. Gordon, and R. Santra, Phys. Rev. A **74**, 043420 (2006)[3] T. Sato, T. Teramura, and K. L. Ishikawa, Appl. Sci. **8**, 433 (2018)

[4] 寺村拓磨, 佐藤健, 石川顕一, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-211A-3 (2018)

[5] T. Teramura, T. Sato, and K. L. Ishikawa, arXiv:1905.08966 (2019)