

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17805

研究課題名(和文) Simulation of laser-driven many-electron atoms and molecules

研究課題名(英文) Simulation of laser-driven many-electron atoms and molecules

研究代表者

LOETSTEDT ERIK (Loetstedt, Erik)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：80632984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：化学反応を理解するためには、分子内の電子の動きを明らかにする量子力学的なシミュレーションが欠かせない。本研究の目的は、時間に依存するシュレーディンガー方程式を解くための方法の開発である。本研究では、二つの新しい方法論を提案した。(1) Factorized CI法と(2) 時間依存ジェミナル法である。(1)のFactorized CI法は、配置間相互作用係数の行列を行列積で近似する方法で、(2)の時間依存ジェミナル法は、波動関数を反対称化された2電子波動関数の積で表わす方法である。これら二つの方法論をレーザー電場内の多電子系のシミュレーションに応用した。

研究成果の概要(英文)：To understand chemical reactions and the formation of chemical bonds, we should understand the motion of electrons within atoms and molecules. Experimentally, the motion of electrons in a molecule can be probed by ultrashort laser pulses, but to interpret the experimental results, theoretical simulation are necessary. The current project aims to develop efficient simulation methods for solving the time-dependent many-electron Schrodinger equation. Two novel methods have been proposed and implemented, (i) The Factorized CI method, in which the matrix of configuration-interaction coefficients is approximated as a product of three smaller matrices, and (ii) the time-dependent geminal method, in which the total wave function is written as an antisymmetrized product of time-dependent two-electron wave functions called geminals. Both methods are applied to the simulation of few-electrons systems such as a beryllium atom interacting with short and intense laser pulses.

研究分野：計算化学

キーワード：時間依存シミュレーション シュレーディンガー方程式 強光子場科学 レーザー分子相互作用

1. 研究開始当初の背景

化学反応と化学結合の生成を理解するために、原子と分子の中の電子の動きを理解する必要がある。近年、最新のレーザー装置を使って、フェムト秒からアト秒のパルス幅を持った超短パルスを発生させることができるようになってきている。そのような超短パルスを利用して、気相分子内の電子のナチュラルなタイムスケールでの動きをプローブすることができる。しかし、高強度超短レーザーパルスで照射された多電子分子の反応はとても複雑で、その反応を理解することは容易ではない。そのため、高強度超短レーザーパルスを使った実験結果を解釈する際に、量子化学計算と量子動力学シミュレーションは欠かせない。実験で得られたデータと理論計算のシミュレーションの結果を比較することで、分子内の電子のダイナミクスに対する理解を深めることが可能となる。

2. 研究の目的

本プロジェクトの目的は、時間に依存するシュレーディンガー方程式を解くための高効率なアルゴリズムの開発にある。開発されたアルゴリズムを使って高強度の超短レーザーパルスで照射された原子・分子の多電子ダイナミクスを計算する。さらに、シミュレーションで得られた波動関数を理解・解釈するためのメソッドも提案する。

3. 研究の方法

本プロジェクトで開発されたシミュレーション方法は、加藤と河野が提案した時間依存多配置 Hartree-Fock 法 (multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock 法、略して MCTDHF 法; 参考論文 T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004)) を元にしてしている。MCTDHF 法では、多電子系の波動関数 $\Psi(t)$ は時間依存のスレーター行列式 $\Phi_I(t)$ の線型結合で次のように表現する:

$$\Psi(t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(t). \quad (1)$$

時間依存のスレーター行列式に掛ける係数は配置間相互作用係数 (configuration-interaction (CI) coefficient, CI 係数) と呼ばれる。時間依存スレーター行列式 $\Phi_I(t)$ は時間依存の電子軌道から作られている。電子軌道の時間依存性のために、MCTDHF 法では電子励起とイオン化を高効率で計算できる。MCTDHF 法は現在までさまざまな少数電子原子系と少数電子分子系に適用された。(レビュー K. L. Ishikawa and T. Sato, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. **21**, 1 (2015) を参考) 近年は、MCTDHF 法を使って 10 個より多い電子系のシミュレーションも報告されているが、MCTDHF 法で多電子系 (電子の数が 10 個より多い) をシミュレーションすることは難しいとされていた。電子の数が増えることによって、波動関数 (式(1)右辺) に含まれる

項の数は指数関数的に増加し、波動関数を現実的には扱えなくなってしまうからである。CI 係数の指数関数的増加を避けて計算する方法はいくつか提案されているが、多くの方法では、波動関数を展開する項を何らかの原理に従って減少させる。本研究では、それらの方法とは異なるアプローチをとる。すなわち、波動関数を展開するスレーター行列式をすべて残して、CI 係数を近似的に取り扱う。CI 係数を近似的に計算することによって、多電子系のシミュレーションが可能になる。すべてのスレーター行列式を波動関数の展開に残すことで、価電子の励起過程も内殻電子の励起過程も同一の方法論に基づいて計算することが可能になる点が本手法の大きな利点である。

4. 研究成果

本プロジェクトで主に二つの研究成果が得られた。(1) Factorized CI 法 (CI 係数因数分解法) の提案と実際応用 (雑誌論文リスト⑦)。(2) 時間依存ジェミナル法の提案と実際応用 (雑誌論文リスト①)。この二つの方法を次に要約する。

(1) Factorized CI 法。この方法では、式(1)における CI 係数 $C_I(t)$ を行列と見なす ($C_I = C_{ij}$)。指数 i と j はそれぞれスレーター行列式 $\Phi_{ij}(t)$ の上向きスピン軌道と下向きスピン軌道を示す。Factorized CI 法では、計算を加速するために CI 係数を次のように展開する:

$$C_{ij}(t) \approx \sum_{\mu, \nu=1}^{\mu_{\max}} \lambda_{\mu\nu}(t) B_{i\mu}(t) B_{j\nu}(t). \quad (2)$$

式(2)は、CI 行列 C_{ij} を行列 $\lambda_{\mu\nu}$ と行列 $B_{i\mu}$ の積で表わすという意味である。式(2)の導入によって、波動関数の展開に、すべてのスレーター行列式を含むことができるが、CI 係数は近似的に計算されることになる。式(2)における展開パラメータ μ_{\max} は Factorized CI 法での重要なパラメータである。 μ_{\max} の値が十分に小さければ、CI 係数は非常にコンパクトに表現できる。例えば、電子が 10 個ある分子系を想定して、空間軌道を 10 個 (上向きスピン 5 個、下向きスピン 5 個) を使うと、計 $10!^2/5!^4 = 63504$ 個のスレーター行列式が作られる。したがって、従来の MCTDHF 法では CI 係数の行列の大きさは 252×252 になる。Factorized CI 法を使うと、CI 係数の行列の大きさが大幅に小さくなる。仮に $\mu_{\max} = 10$ にすると、式(2)の $\lambda_{\mu\nu}$ 行列の大きさは 10×10 、 $B_{i\mu}$ 行列の大きさは 252×10 となり、取り扱うべき行列のサイズが、従来の MCTDHF 法より一ケタ以上縮小されることが分かる。論文⑦では、Factorized CI 法を三つの多電子系 (Be 原子、C 原子、 H_4 分子) に適用して、時間依存のダイナミクスをシミュレーションした。1次元モデルで計算をおこなった。1次元モデルは、電子の動きがレーザー電場の偏光方向に制限されている近似である。論文⑦では、展開パラメータ $\mu_{\max} \geq 5$ を使った Factorized CI 法によって従来法である

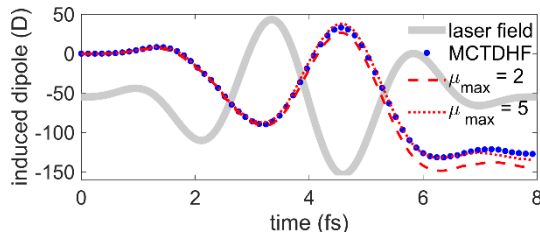


図1. MCTDHF法(●)とFactorized CI法(—, …)で計算した、レーザーパルスで照射されたC原子の誘起双極子モーメント。レーザー電場(強度 9×10^{13} W/cm², 波長は800 nm)の時間変化は灰色の線で示されている。

MCTDHF法の計算結果をよく再現できることを示した。 $\mu_{\max} = 5$ では、CI係数行列は従来のMCTDHF法と比べて大幅に短縮できる。一例として、8個の電子軌道を使ったMCTDHF法でC原子を計算すると、CI係数行列の大きさは $56 \times 56 = 3136$ となる。それに対して、 $\mu_{\max} = 5$ のFactorized CI法では、 B_{ij} 行列の大きさは $56 \times 5 = 280$ とMCTDHF法の10分の1以下となる。

図1にMCTDHF法とFactorized CI法で計算した、高強度レーザーパルスで照射されたC原子の誘起双極子モーメントを示す。レーザーパルスの強度は 9×10^{13} W/cm², 波長は800 nm, パルス幅は8 fsである。 $\mu_{\max} = 5$ を使ったFactorized CI法の計算結果がMCTDHF法で得られた計算結果に一致することは図から明らかである。

Factorized CI法の短所の一つは、スピンの期待値が厳密に保存されない点にある。結論として、CI係数行列を近似的に扱うことによって、Factorized CI法では波動関数を非常にコンパクトに表現することが可能で、従来法であるMCTDHF法と同じ精度で誘起双極子を計算できる。したがって、Factorized CI法は多電子系の時間依存ダイナミックスのシミュレーションに適した方法であると考えられる。

(2) 時間依存ジェミナル法。

時間依存ジェミナル法(time-dependent geminal method)では、多電子系の時間依存波動関数を反対称化された2電子波動関数の積で表わす。例えば、4電子系では

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, x_4, t) = A\Lambda_1(x_1, x_2, t)\Lambda_2(x_3, x_4, t) \quad (3)$$

となる。式(3)において、 x_j は電子 j のスピン座標と空間座標を表わしている。 A は反対称化の演算子、 $\Lambda_n(x_1, x_2, t)$ は2電子の時間依存波動関数を表わす。 $\Lambda_n(x_1, x_2, t)$ はジェミナルと呼ばれる。ジェミナルを使った定常状態に対する量子化学計算手法は以前から知られているが(参考論文R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. London A **253**, 242 (1959)) 時間に依存した系への応用計算例は報告はない。

論文①では、ジェミナル $\Lambda_n(x_1, x_2, t)$ の時間発展に必要な運動方程式を導いて時間依存ジェ

ミナルを導入した。応用例として高強度レーザーパルスで照射されたBe原子の時間依存波動関数を計算した。その結果、レーザーパルスの中心波長がUV領域(400 nm)の場合は時間依存ジェミナル法は正しい結果を与えるが、レーザーパルスの中心波長が10 nmの場合には時間依存ジェミナル法の精度が低いということが分かった。その理由は以下のように考えることができる。Be原子が400 nmの光と相互作用する場合には、2s電子殻の電子しか反応しないが、10 nmの光と相互作用する場合には、1s電子殻にある電子も光励起されて2s電子殻の電子と相互作用する。このような異なる電子殻にある電子間の相互作用は時間依存ジェミナル法では正確に計算できない。逆に、同じ電子殻にある電子の相互作用は時間依存ジェミナル法では正確に計算できる。この結果を踏まえて、時間依存ジェミナル法は異なる電子殻にある電子間の電子相関と同一電子殻内にある電子相関を区別して調べる手段として使えと論文①に提案した。さらに、2電子密度行列の固有値を解析することで異なる電子殻にある電子の電子相関を簡単に定量化する方法を提案した。時間依存ジェミナル法の波動関数(3)はFactorized CI法と同じく式(1)のようにスレーター行列式で展開することも可能であるが、得られるCI係数はFactorized CI法で計算されるものとは違った行列積を与える。したがって、Factorized CI法と時間依存ジェミナル法は二つの異なるCI係数行列の行列積近似手法とみなすことができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

- ① E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent geminal method applied to laser-driven beryllium”, Physical Review A, 査読有, vol. 97, 013423, 2018, DOI: 10.1103/PhysRevA.97.013423
- ② Xu, E. Lötstedt, T. Ando, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, “Alignment-dependent population inversion in N₂⁺ in intense few-cycle laser field”, Physical Review A (Rapid Communication), 査読有, vol. 96, 041401, 2017, DOI: 10.1103/PhysRevA.96.041401
- ③ Y. Zhang, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, “Population inversion in a strongly driven two-level system at far-off resonance”, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 査読有, vol. 50, 185603, 2017,

- DOI: 10.1088/1361-6455/aa8550
- ④ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Multiconfiguration Methods for Time-Dependent Many-Electron Dynamics”, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science*, 査読有, vol. XIII (Springer International Publishing), pp. 15-40, 2017, DOI: 10.1007/978-3-319-64840-8_2
- ⑤ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Solving the time-dependent many-electron Schrödinger equation”, *Supercomputing News*, 査読無, vol. 19, pp. 37-44, 2017, <https://www.cc.u-tokyo.ac.jp/public/news.php#VOL19>
- ⑥ S. Erattupuzha, C. L. Covington, A. Russakoff, E. Lötstedt, S. Larimian, V. Hanus, S. Bubin, M. Koch, S. Gräfe, A. Baltuska, X. Xie, K. Yamanouchi, K. Varga, and M. Kitzler, “Enhanced ionisation of polyatomic molecules in intense laser pulses is due to energy upshift and field coupling of multiple orbitals”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 査読有, vol. 50, 125601, 2017, DOI: 10.1088/1361-6455/aa7098
- ⑦ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Decomposition of the configuration-interaction coefficients in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method”, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, vol. 144, 154111, 2016, DOI: 10.1063/1.4947018
- [学会発表] (計 15 件)
- ① E. Lötstedt, Y. Zhang, and K. Yamanouchi, “Ultrafast population inversion in laser-driven N_2^+ ”, *International Symposium on Advanced Photonics 2018 (iSAP 2018)*, Hamamatsu, 2018.
- ② E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Coupled electro-nuclear dynamics in laser-driven H_2^+ by a time-dependent multiconfiguration method”, *The Third STEPS Symposium on Photon Science*, Moscow, 2017.
- ③ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method applied to laser-driven H_2^+ ”, *International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2017 (ISUILS 2017)*, Lijiang, China, 2017.
- ④ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Extended multiconfiguration theory applied to H_2^+ ”, 第11回分子科学討論会, 仙台, 2017.
- ⑤ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Dissociation of H_2^+ in an intense light field investigated by a time-dependent multiconfiguration method”, 14th AMO symposium, Tokyo, 2017.
- ⑥ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent electron correlation in a laser-driven beryllium atom”, *ETH Zürich -- The University of Tokyo Strategic Partnership Symposium on Science, Design, Manufacturing, and Information*, Tokyo, 2017.
- ⑦ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent geminal method -- a tool for the analysis of time-dependent electron pair correlation”, *International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 14 (ISUILS 15)*, Cassis, France, 2016.
- ⑧ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent inter-shell correlation in a laser-driven beryllium atom”, 第10回分子科学討論会, 神戸, 2016.
- ⑨ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Factorization of the Configuration-Interaction Coefficient Matrix in the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock Method”, *International Conference on Ultrafast Phenomena*, Santa Fe, New Mexico, USA, 2016.
- ⑩ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent electron dynamics in a laser-driven beryllium atom”, *The 7th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (STAR 7)*, Kanagawa, 2016.
- ⑪ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Efficient solution of the time-dependent Schrödinger equation: Factorized CI approximation in MCTDHF”, *ICCMSE 2016, Computational Chemistry Symposium*, Athens, 2016.
- ⑫ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Decomposition of the configuration-interaction coefficients in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method”, *PACIFICHEM*,

- Hawaii, 2015.
- ⑬ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Factorized CI: Simplification of the MCTDHF scheme for laser-driven multi-electron dynamics”, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 14 (ISUILS 14), Hawaii, 2015.
 - ⑭ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Factorization of time-dependent CI coefficients in MCTDHF”, 第9回分子科学討論会, 東京, 2015.
 - ⑮ E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Factorization of time-dependent CI coefficients in MCTDHF”, 12th AMO symposium, 東京, 2015.

[その他]

ホームページ等

<http://www.yamanouchi-lab.org/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ローツステット エリック (LOETSTEDT Erik)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：80632984