

多電子ダイナミクスの実時間・実空間シミュレーション

筑波大学数理物質科学研究科 矢花一浩

1. 時間依存密度汎関数法
2. 実空間計算・実時間計算
3. 線形応答
4. 衝突現象
5. まとめ

有限サイズの量子多体系

原子・分子・クラスター

原子核

電子とイオン(原子核)
クーロン相互作用
 $\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$

核子(陽子と中性子)
強い相互作用
 $\text{fm} = 10^{-15}\text{m}$

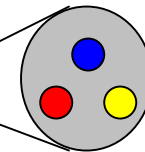
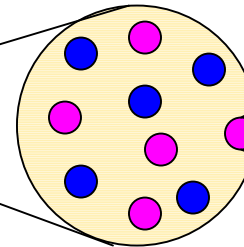
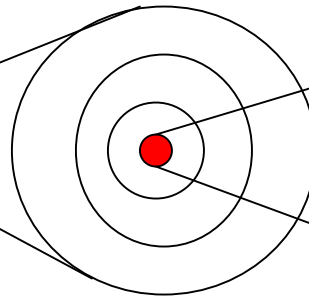
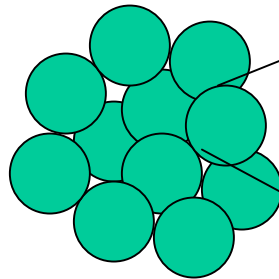
Bulk

Cluster

Atom

Nucleus

Hadron



Atoms

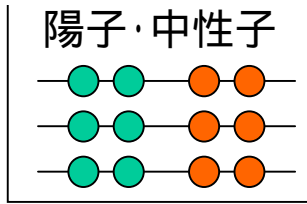
Atoms

Nucleus
Electrons

Nucleons
Mesons

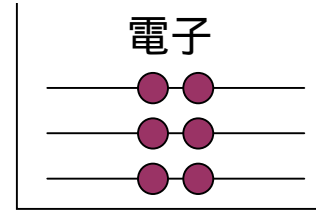
Quarks
Gluons

球形ポテンシャルに
閉じ込められたフェルミオン系



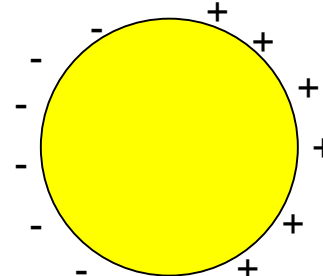
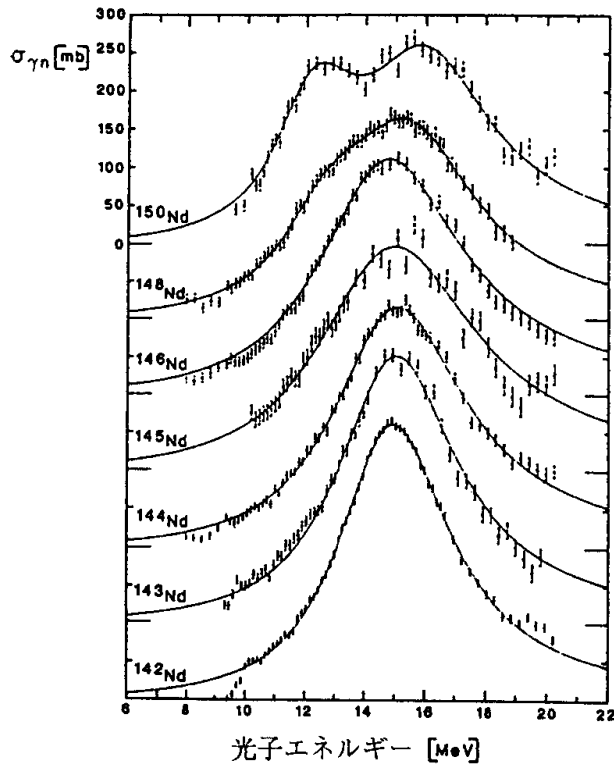
原子核

殻構造 (魔法数)
形 (回転楕円体)
双極集団運動 (巨大共鳴)



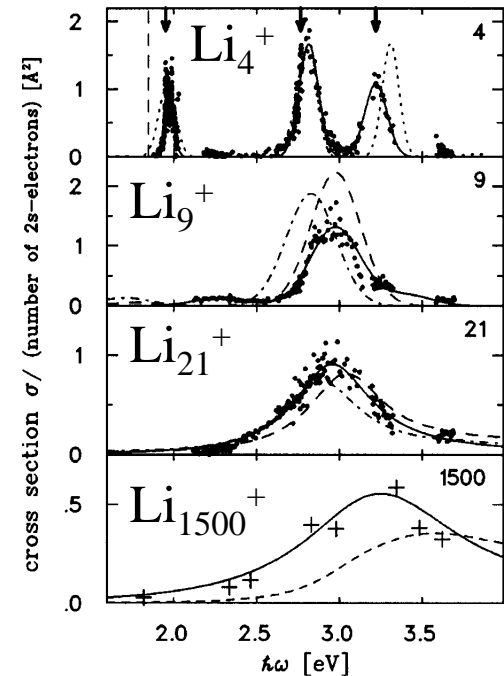
金属クラスター

原子核の光吸収：
陽子と中性子の双極振動



ミー・プラズモン： ガラスの着色

Liクラスターの光吸収スペクトル



時間依存平均場理論による 実時間・実空間(3次元)シミュレーションの草分け

原子核衝突での融合反応の記述
空間格子30x28x16, 時間ステップ 4×10^2

H. Flocard, S.E. Koonin, M.S. Weiss, Phys. Rev. 17(1978)1682.

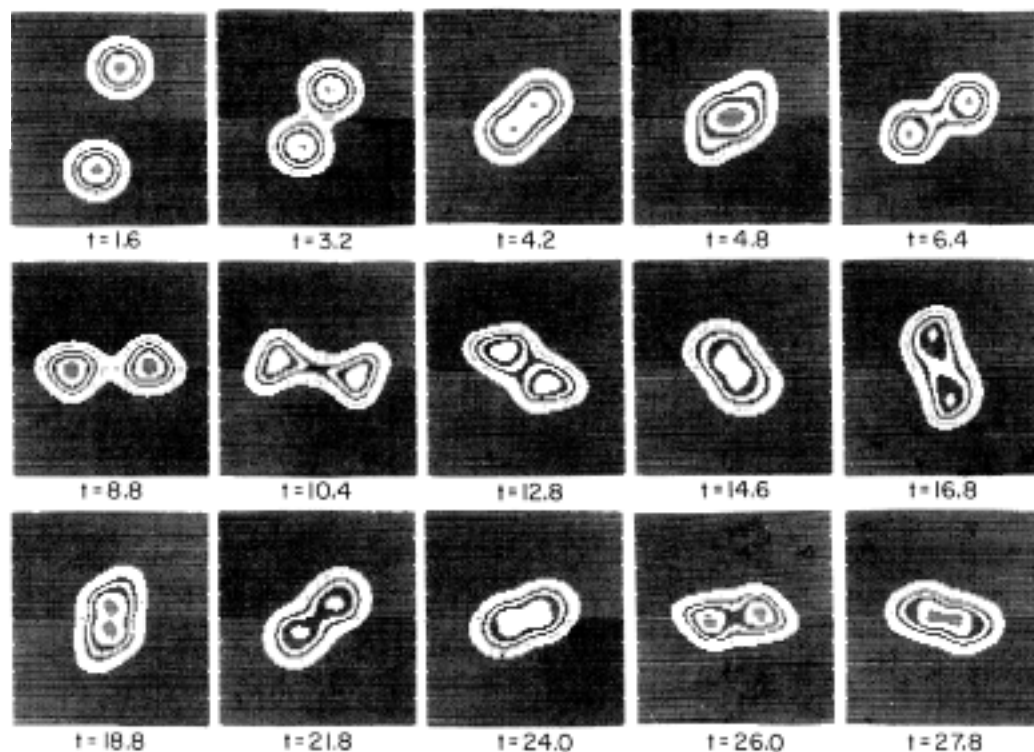
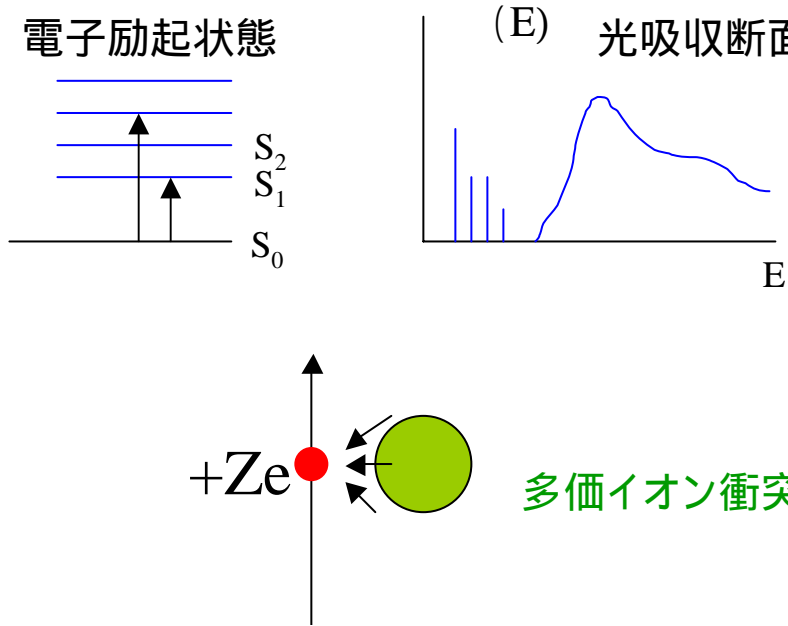


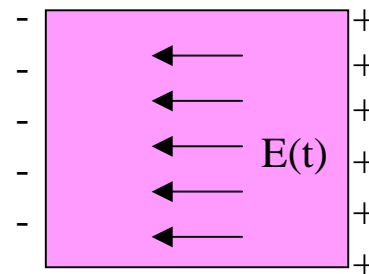
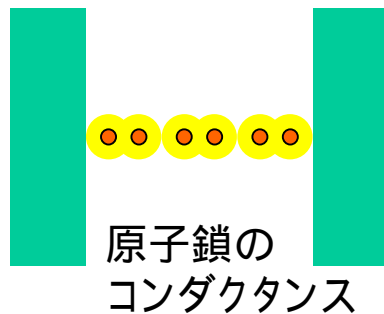
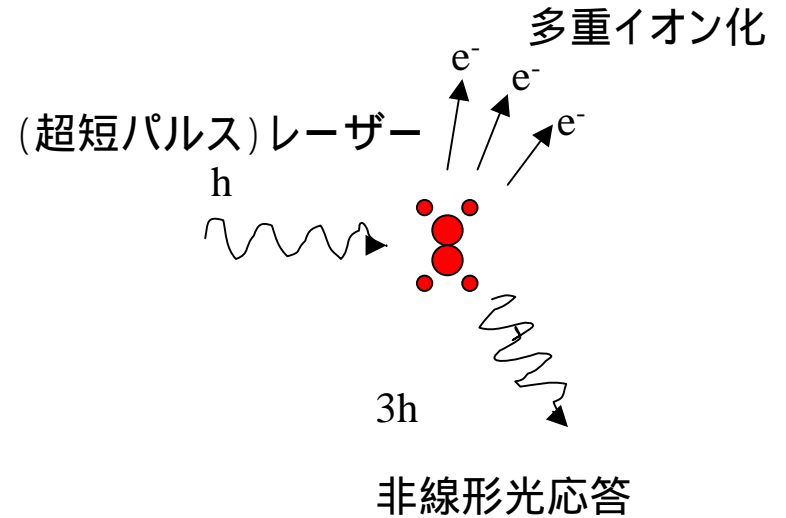
FIG. 2. Contour lines of the density integrated over the coordinate normal to the scattering plane for an $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ collision at $E_{\text{lab}} = 105$ MeV and incident angular momentum $L = 13\hbar$. The times t are given in units of 10^{-22} sec.

多電子ダイナミクスの例

原子・分子・クラスター科学



強光子場科学



固体の光応答
誘電率、プラズマ振動

量子ダイナミクスの記述

時間依存シュレディンガー方程式

$$\left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Lambda, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Lambda, \mathbf{r}_N, t)$$

直接計算によるダイナミクス記述が可能なのは、高々数粒子系 (2, 3, 4, ...)

Few body physics (少数系の物理)

- ・原子核
- ・原子、分子

多粒子系の記述: 平均場ポテンシャルを介した各粒子の運動
(平均場近似による記述が不可欠)

密度汎関数法

量子力学の基底状態にある
さまざまな物質の記述 (分子・固体、原子核、液体ヘリウム)

エネルギーEを密度nで表し、
エネルギー汎関数E[n]の最小化により基底状態を求める。

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} E[\phi_i(\mathbf{r})] = 0 \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

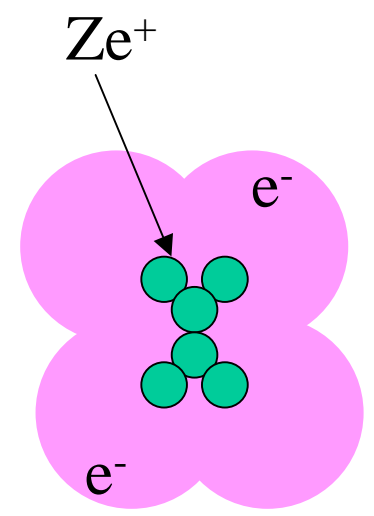
電子基底状態に対するKohn-Sham方程式
(電子の感じる有効一体ポテンシャル中のシュレディンガー方程式)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_i(\mathbf{r}_j)\}$$

交換相関ポテンシャル



1 電子のSchroedinger方程式を解いて多粒子系の基底状態を記述する。

$\phi_i(\mathbf{r})$ 波動関数: 粒子数 $i \times$ 空間領域

時間依存密度汎関数法

TD DFT (Time-dependent density functional theory)

静的な理論 (電子基底状態) から、
動的な問題 (電子励起状態、電子ダイナミクス) へ

時間依存Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \underbrace{\mu_{xc}(n(\mathbf{r}, t))}_{\text{green}} + \underbrace{V_{ext}(\mathbf{r}, t)}_{\text{red}} \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{red}} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

1 電子の時間依存Schroedinger方程式
を解くことで、多電子のダイナミクスを記述する。

分子の電子励起状態計算:
汎用ソフトで利用可能 (例えばGaussian03)

実空間表現 (3次元正方格子)

1粒子波動関数 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ の表現

- ・原子の位置を参照した基底

基底の数は少ない。ハミルトニアンが密行列

- ・原子の位置を参照しない基底

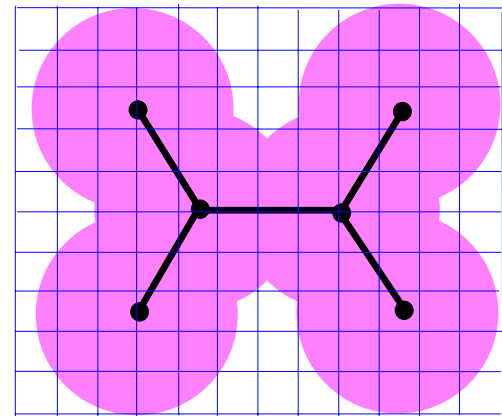
基底の数は多い。クーロン力の特異性を除き、価電子のみ扱う必要 (擬ポテンシャル)

ハミルトニアンは疎行列

- ・平面波

- ・実空間法 (3次元格子)

時間依存計算は各々の基底で実装されている。
以下では3次元格子を用いた実空間法について。



1粒子ハミルトニアン: 疎行列による表示

非対角要素: Laplacian(運動エネルギー)
擬ポテンシャル(短距離、分離型近似)

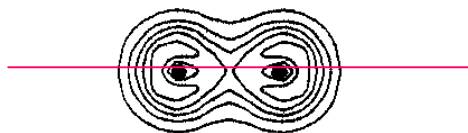
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \psi(x_i + n_1 h, y_j, z_k) + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \psi(x_i, y_j + n_2 h, z_k) + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \psi(x_i, y_j, z_k + n_3 h) \right] + [V_{\text{ion}}(x_i, y_j, z_k) + V_H(x_i, y_j, z_k) + V_{\text{xc}}(x_i, y_j, z_k)] \psi(x_i, y_j, z_k) = E \psi(x_i, y_j, z_k).$$

高次差分法(9点差分程度)

粗いメッシュでそこそこの精度

原子核 Bonche, 1980

電子系 J. Chelikowsky et.al,
Phys. Rev. B50(1994)11355.



O₂分子の実空間計算:
密度 と軸上の
ポテンシャル

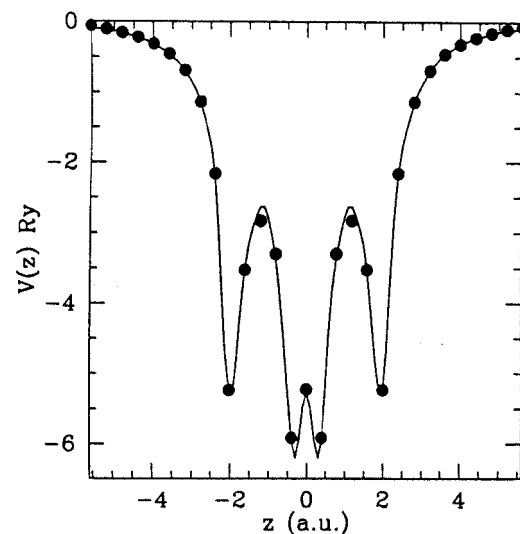


FIG. 5. The O₂ self-consistent local potential obtained from a large (24-a.u. box) supercell plane-wave calculation, solid line, and a small cell higher-order finite-difference calculation, filled dots. The oxygen atoms are at ± 1.14 a.u.

時間発展計算

$$\left\{ -\frac{\eta^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}, t)) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\eta \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$
$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

テイラー展開法： 実用上十分に安定(10^5 ステップ程度)

$$\psi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) \approx \exp\left[\frac{\Delta t}{i\eta} h(\rho(t)) \right] \psi_i(\mathbf{r}, t)$$
$$\approx \sum_{k=0}^N \frac{1}{k!} \left[\frac{\Delta t}{i\eta} h \right]^k \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$N \geq 3$ のとき安定な時間発展が可能

$$|1 + iH\Delta t|^2 = 1 + H^2 \Delta t^2 > 1$$

$$\left| \sum_{k=1}^4 \frac{(iH\Delta t)^k}{k!} \right| \approx 1 - \frac{8(H\Delta t)^6}{(4!)^2} + \frac{(H\Delta t)^8}{(4!)^2} < 1 \quad |H_{\max}| \Delta t \approx \frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2 \Delta t < \sqrt{8}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}, t)) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

$\psi_m(x_i, y_j, z_k, t)$

軌道の数 m 電子数に比例

空間格子の数 i, j, k 系のサイズ(電子数)に比例

計算量、記憶容量とも $O(N^2)$

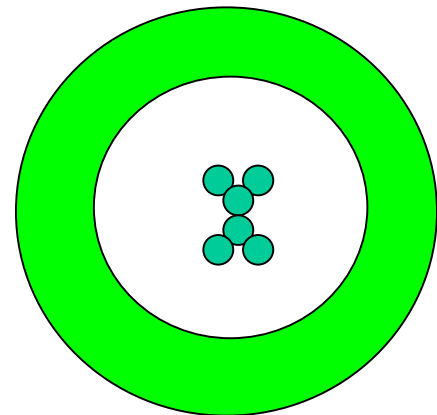
$$e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

各時刻でクーロン場の計算
CG法

$$\Delta V_H(\mathbf{r}, t) = -4\pi e^2 n(\mathbf{r}, t)$$

境界条件: 多重極展開

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{lm}^{L_{\max}} C_l \frac{Y_{lm}(\hat{r})}{r^l} \int d\hat{r} r'^l Y_{lm}(\hat{r}) n(\mathbf{r}')$$



$$\frac{\delta}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} E[\phi_i(\mathbf{r})] = 0$$

基底状態計算: CG法

電子ダイナミクス計算例： 強光子場中にあるエチレン分子 C_2H_4

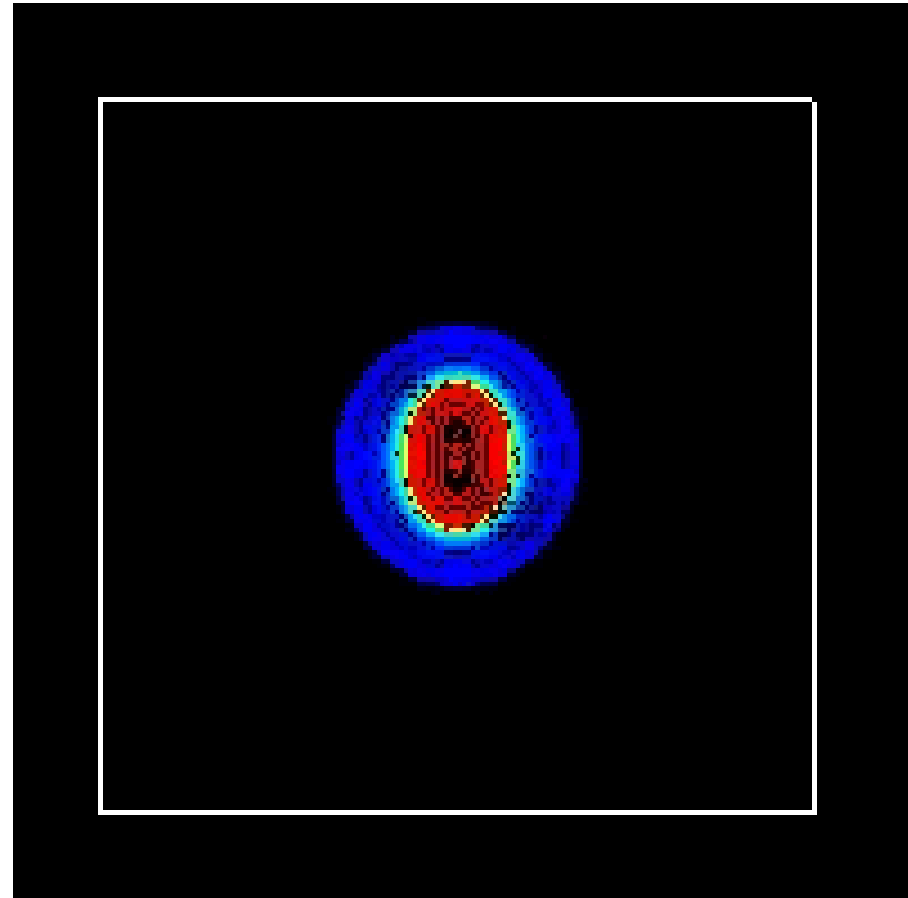
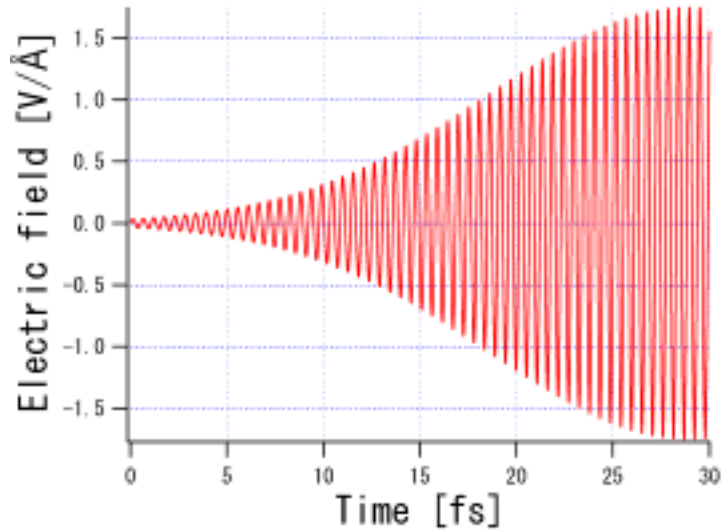
$$\eta\omega = 7.6\text{eV}$$

$$R = 30\text{\AA}, \Delta x = 0.3\text{\AA}$$

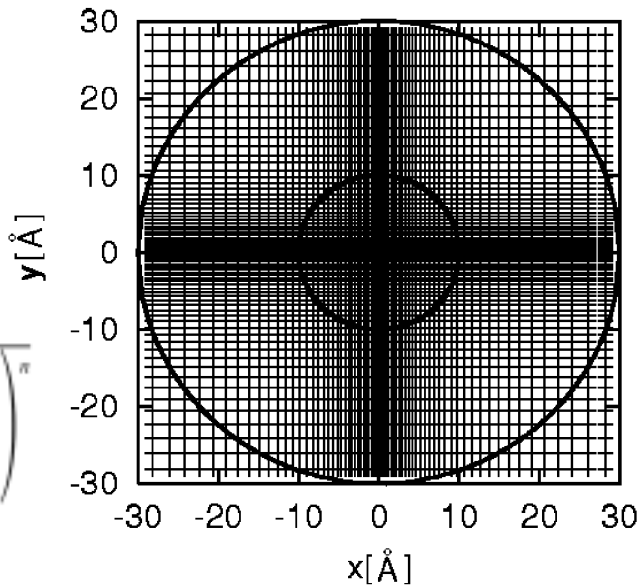
空間格子点: 400,000

時間ステップ: 30,000

sx5 50時間程度



Adaptive grid



$$x = \frac{ku}{1 + (k-1) \left(\frac{u}{a \sinh \frac{u}{a}} \right)^n}$$

時間依存Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}, t)) + \underline{V_{ext}(\mathbf{r}, t)} \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

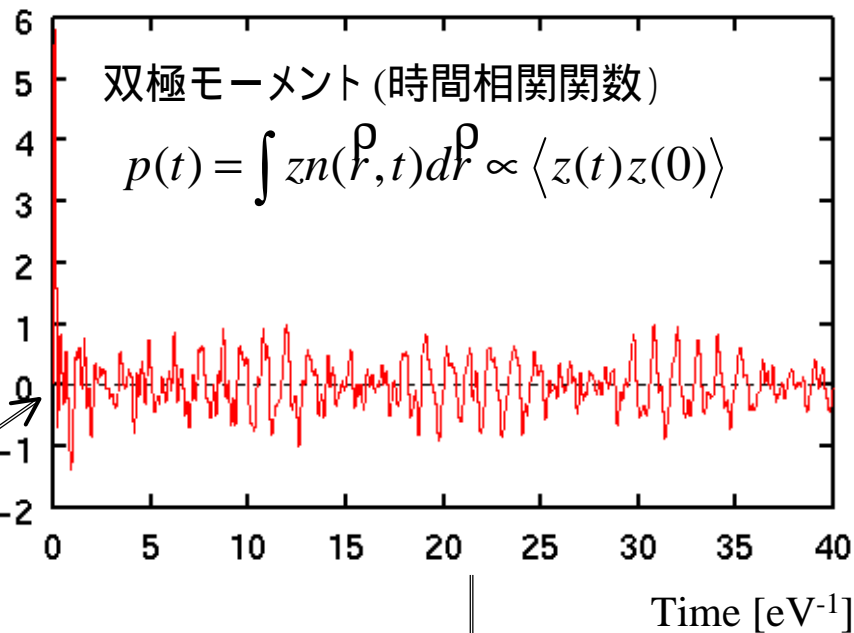
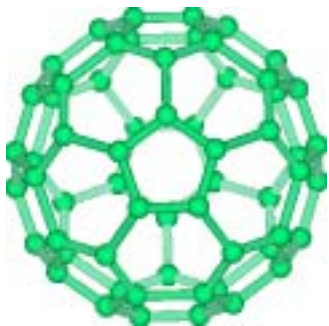
$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = k\delta(t)z$$

瞬間的なz方向への場(パルス光)

t=0 を境にした波動関数の変化

$$\phi_i(\mathbf{r}) \Rightarrow e^{ikz} \phi_i(\mathbf{r})$$

弱い場： 応答関数の実時間計算 (C60 分子の分極率)

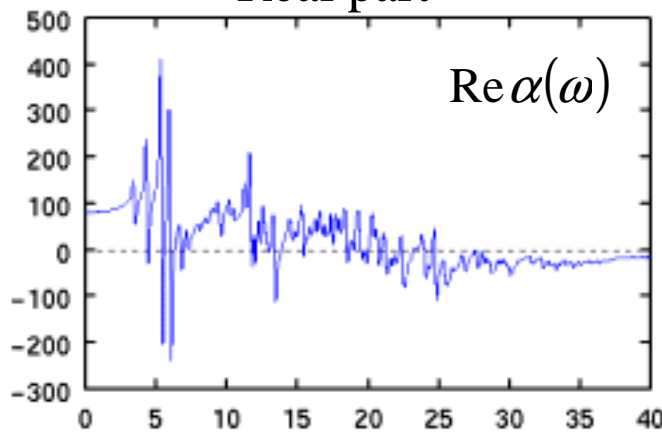


$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = -k\delta(t)z$$

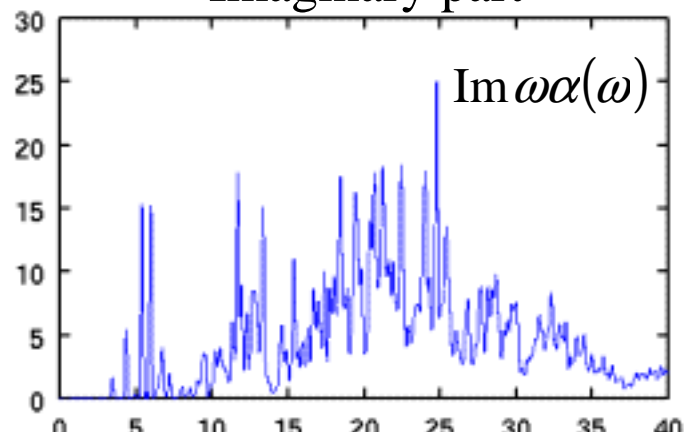
$$\psi_i(\mathbf{r}, t=0) = \exp[ikz]\phi_i(\mathbf{r})$$

t=0にパルス光 (撃力) を加える

Real part



Imaginary part



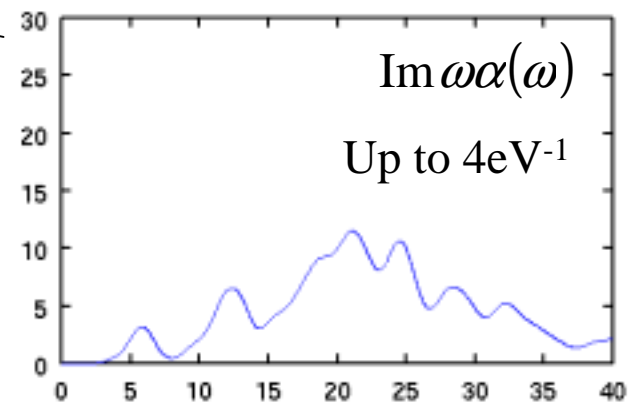
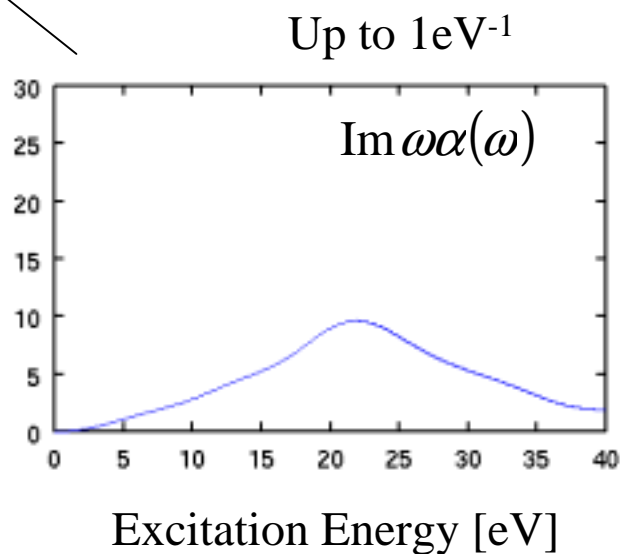
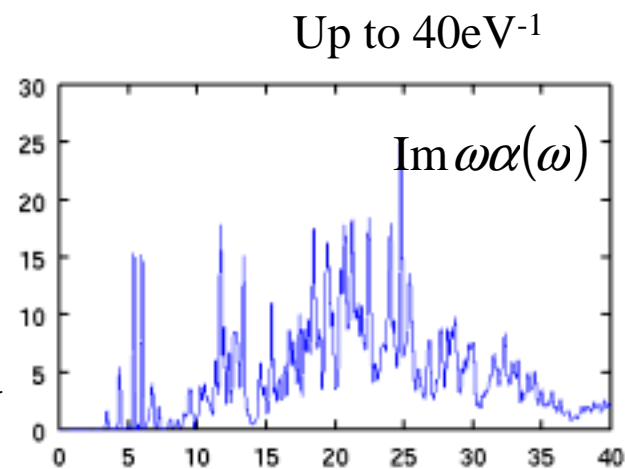
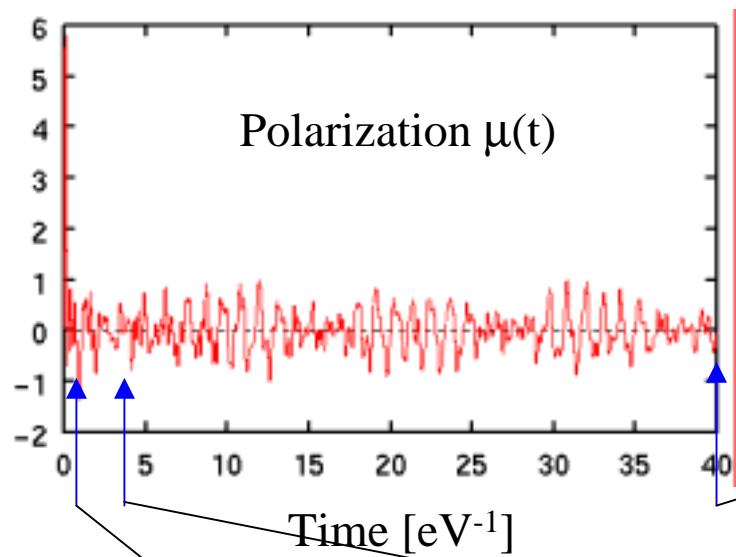
Energy [eV]

Energy [eV]

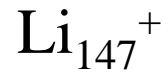
振動数依存分極率

$$\alpha(\omega) \propto \int_0^T dt e^{i\omega t} p(t)$$

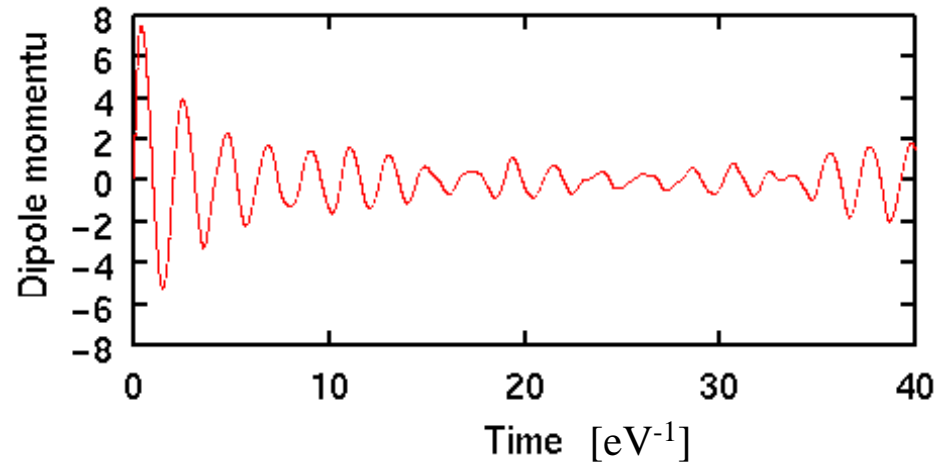
全スペクトルが一度の実時間計算から得られる。
解像度 (計算時間)⁻¹



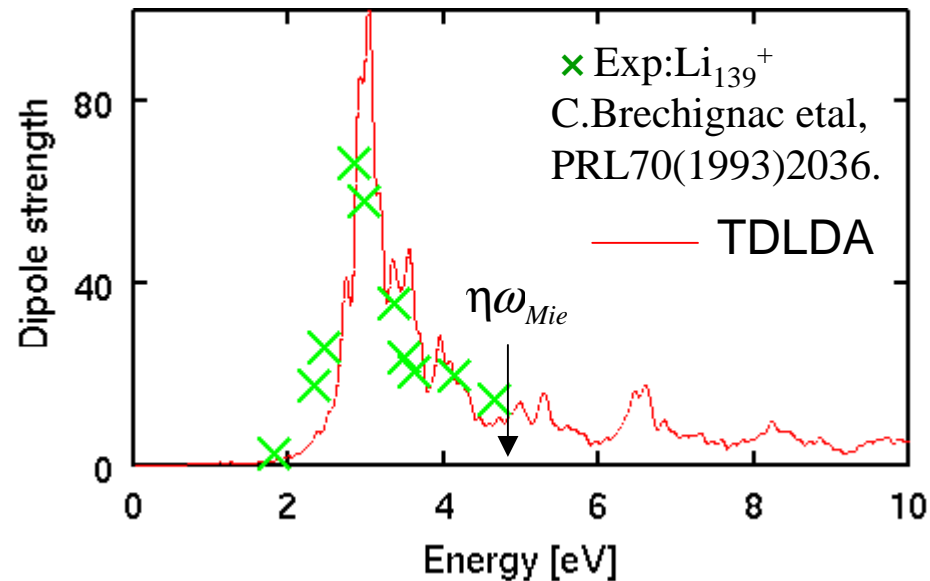
線形応答計算の例： 金属クラスターの表面プラズマ振動(ミープラズモン)



$$\alpha(t) = \frac{e^2}{\eta k} \int d\mathbf{r} z \rho(\mathbf{r}, t)$$

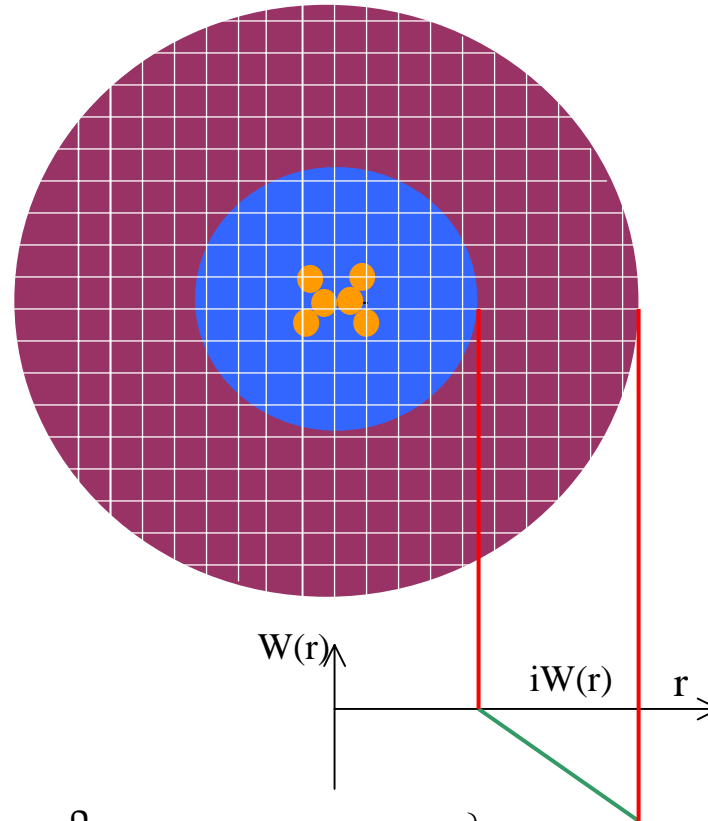


$$\alpha(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \alpha(t)$$



連続スペクトル(イオン化エネルギー以上)の扱い

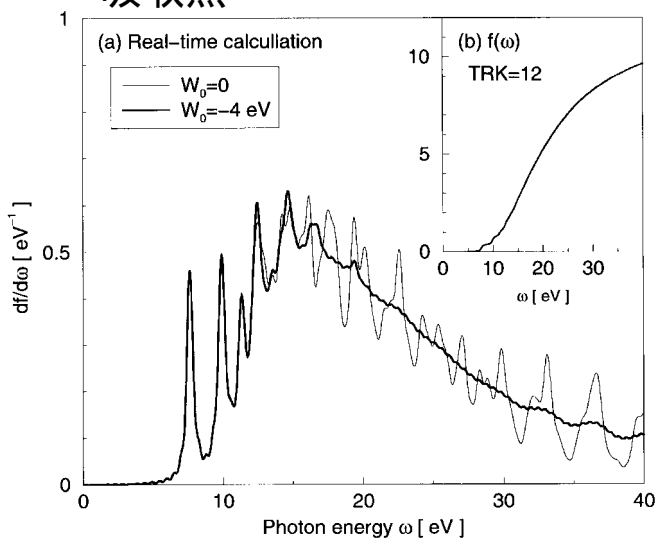
吸収境界条件



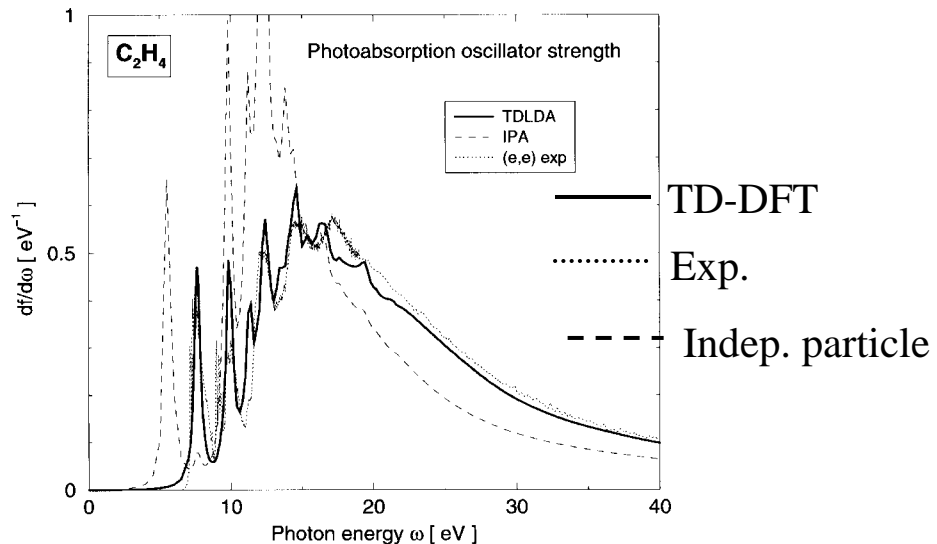
$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}, t)) + \underline{iW(r)} \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

吸収有 ———
 吸収無 ———



吸収境界条件を用いた実時間計算

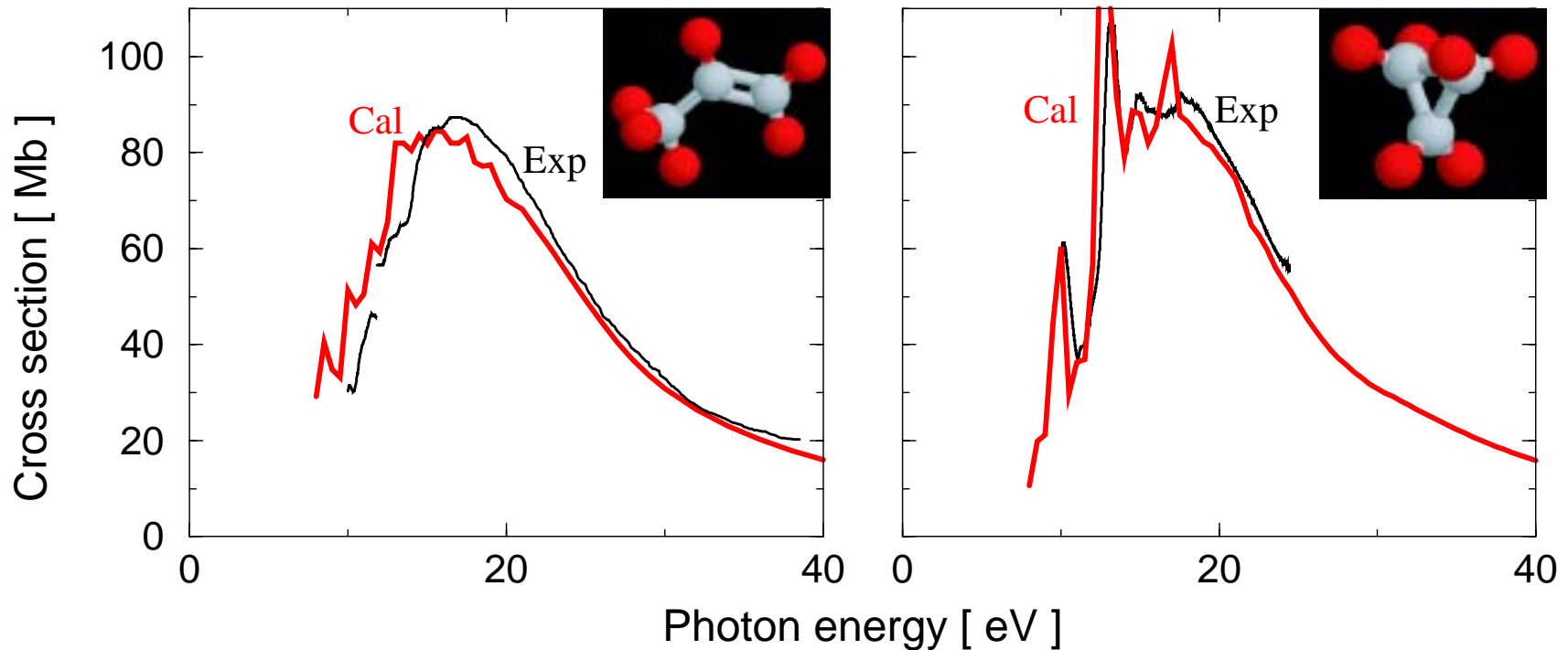


一定振動数の外場中での応答
 (強制振動)
 外向波境界条件を直接課す

構造異性体の光吸収スペクトル C_3H_6

T. Nakatsukasa & K. Yabana, Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 613.

- 勾配補正 (LB94)
- 3D格子計算 (33401 点) ($r < 6 \text{ \AA}$) での応答関数計算 (修正Sternheimer法)

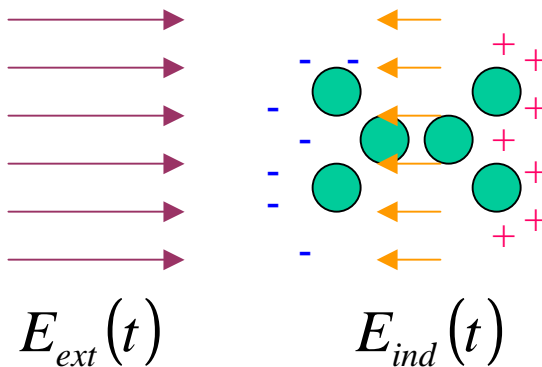


Exp: K. Kameta, K. Muramatsu, S. Machida, N. Kouchi, Y. Hatano, J. Phys. B32(1999)2719.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}, t)) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

TD-DFTに含まれる電子相関効果
動的スクリーニング効果 (RPA、局所場効果)



掌性のある分子の光学活性

旋光強度

$$R(E) = -\frac{e^2\eta}{2mc} \sum_n \left(\frac{1}{E_{n0} - E - i\delta} - \frac{1}{E_{n0} + E + i\delta} \right) \langle \Phi_0 | \sum_i \hat{r}_i | \Phi_n \rangle \cdot \langle \Phi_n | \sum_i \hat{r}_i \times \hat{\nabla}_i | \Phi_0 \rangle$$

円2色性

(Circular Dichroism)

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &\propto \text{Im}(n_L - n_R) \\ &\propto \text{Im} R(E) \end{aligned}$$

旋光性

(Optical Rotatory Power)

$$\begin{aligned} [\alpha] &\propto \frac{1}{\lambda} \text{Re}(n_L - n_R) \\ &\propto E \text{Re} R(E) \end{aligned}$$

双極場と磁気モーメントの時間相関関数

$$\psi_i(\hat{r}, t=0) = \exp[ikz] \phi_i(\hat{r})$$

$$L_z(t) = \sum_i \langle \psi_i(t) | -i(\hat{r} \times \hat{\nabla}) | \psi_i(t) \rangle$$

$$R_z(E) = \frac{e^2\eta}{2mc} \frac{i}{\eta k} \int_0^\infty dt e^{iEt/\eta} L_z(t)$$

例: 最小のキラル・フラーレン

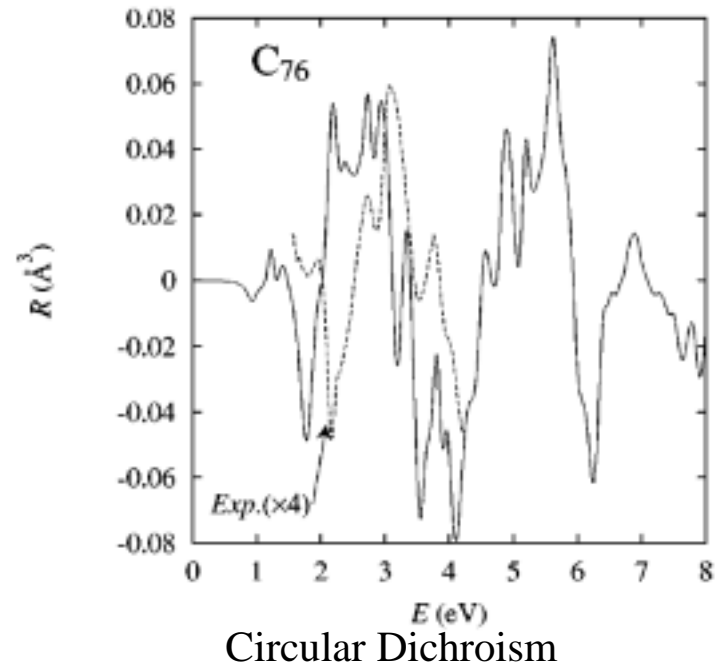
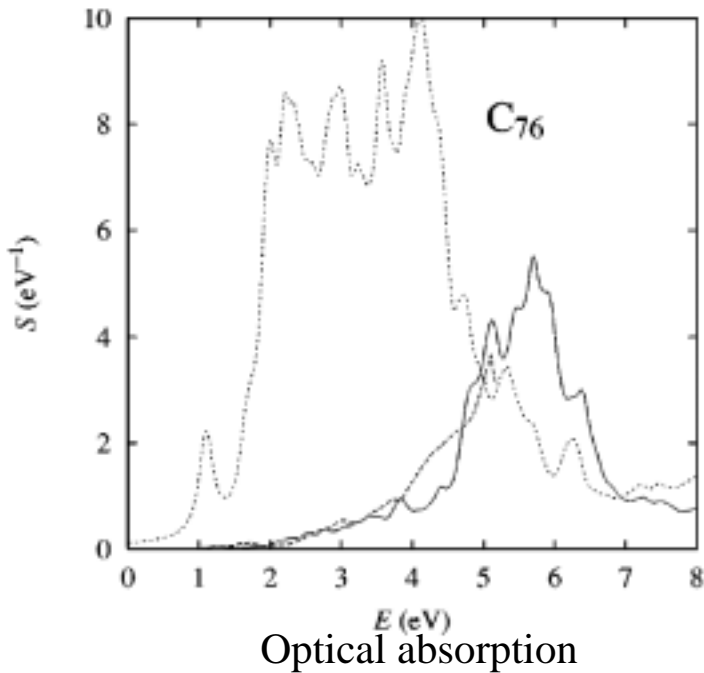
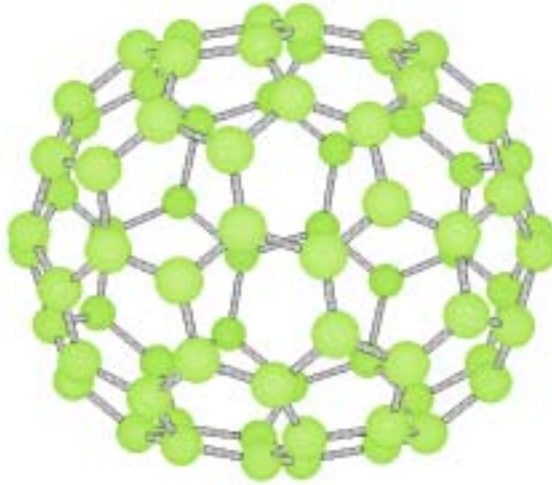
$C_{76} D_{2d}$

Isolation

R.Ettl et al, Nature353(91)149

Separation of chiral isomer

J.M.Hawkins et al, Science260(93)1918



振動数依存誘電関数 () の実時間・実空間計算

Bertsch, Iwata, Rubio, Yabana,
Phys. Rev. B62(2000)7998.

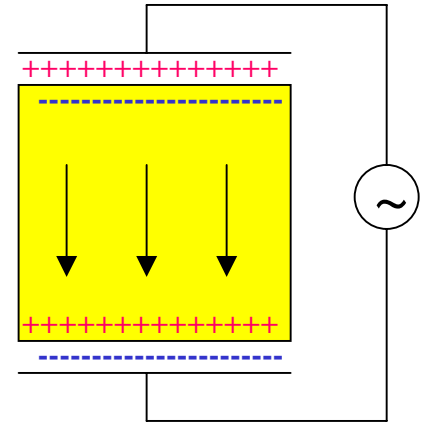
時間依存Bloch関数の実時間実空間計算

$$i\eta \frac{\partial}{\partial t} \psi_{nk}(t) = \left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A(t) \right)^2 + V_{e-ion} + V_{ee}(t) \right] \psi_{nk}(t)$$

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}, t)$$

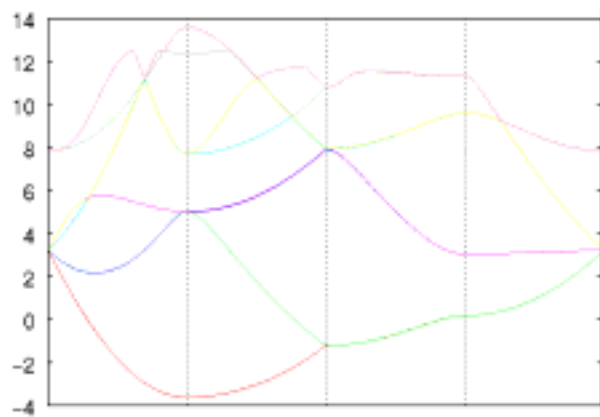
$$\frac{d^2 A(t)}{dt^2} = \frac{4\pi}{V} \int_{cell} d\mathbf{r} j(t) \quad \Rightarrow \quad E_{tot}(t) = E_{ext}(t) + 4\pi\sigma(t) = -\frac{dA(t)}{dt}$$

$$\text{誘電関数} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\varepsilon(\omega)} - 1 = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \frac{1}{A(0)} \frac{dA(t)}{dt}$$



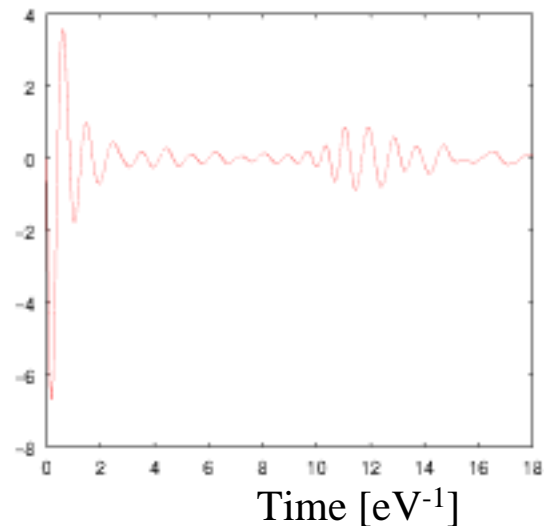
例: bcc Li

1. 基底状態計算 (バンド計算)

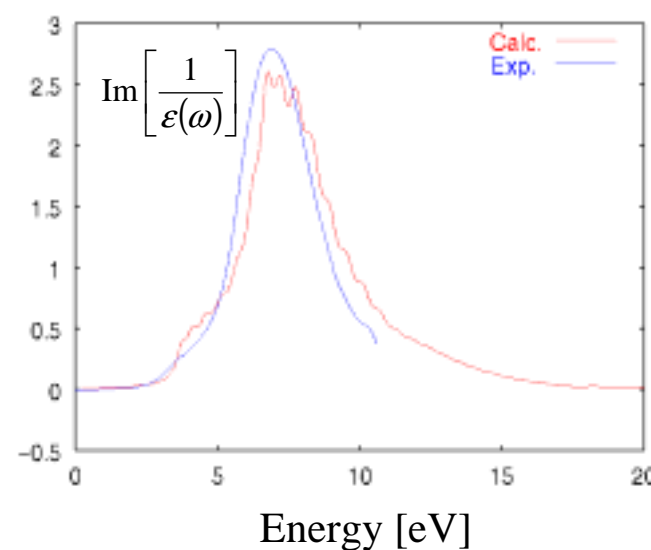
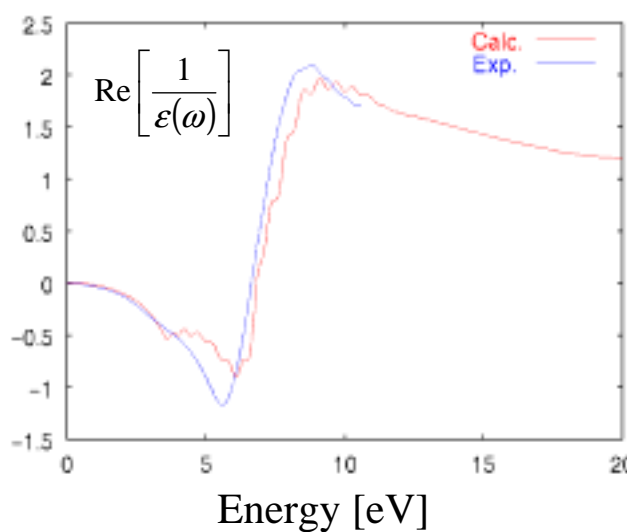


$$\frac{1}{A(0)} \frac{dA(t)}{dt}$$

2. 実時間計算



3. 時間=エネルギー フーリエ変換 誘電関数



線形応答計算のいろいろ

3通りの枠組み(計算法) 実空間差分法による計算を実現

全て $O(N^2)$ の計算量

・固有振動

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} X \\ -Y \end{pmatrix}$$

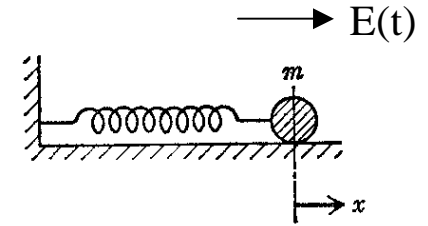
量子化学計算の標準的な手法に

・強制振動

$$p(t) = -ex(t) = \alpha(\omega)E(t)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m - \omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2}$$

$$\left[\chi(\omega) = \chi_0(\omega) + \chi_0(\omega)v_{ee}\chi(\omega) \right]$$



$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{-e}{m} E(t)$$

・撃力(初期値問題)

$$E(t) = I\delta(t), \quad x(0) = \frac{-e}{m} I$$

$$\alpha(t) \propto x(t) = \frac{-eI}{m} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{\sin \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}t}{\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}}$$

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \alpha(t)$$

減衰振動のフーリエ変換 動的な分極率

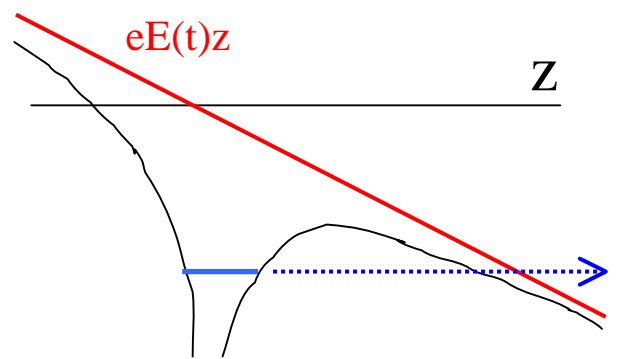
強い場での多電子非線形ダイナミクス(衝突問題)

摂動論が効かない初期値問題

強光子場中の原子・分子
多価イオン衝突

強光子場の多電子ダイナミクス

強電場、超短パルス(フェムト 10^{-15} 秒)



摂動的 → 非摂動的

束縛電子

自由電子

第二高調波発生

多光子吸収
イオン化

第三高調波発生

高次高調波発生

トンネルイオン化

クーロン爆発

相対論的

Hard X Rays

Multi - Mev Electron

10^{13}
(=0.8V/Å)

10^{15}
(=8.7V/Å)

10^{18}

光による分子コントロールが大目標

静電場中での原子・分子のイオン化率の計算

T. Otobe, K. Yabana, J-I. Iwata, Phys. Rev. A69(2004)053404

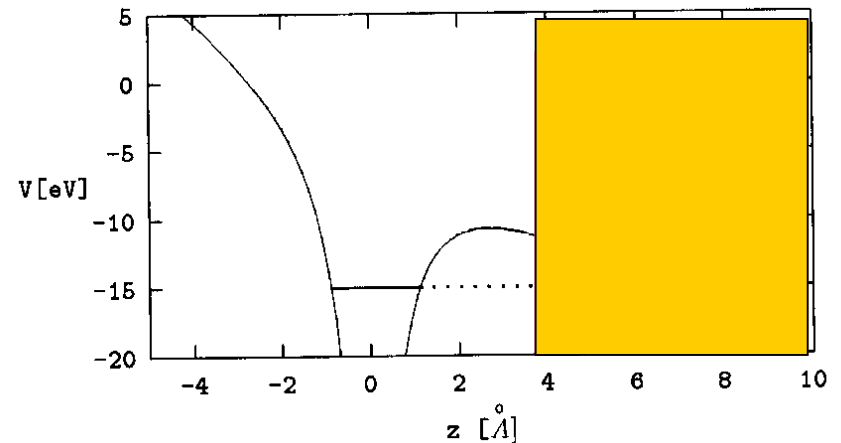
定常電場中での崩壊過程

外向き波境界条件での定常状態(複素固有値):
Gamow状態

$$[H_{KS} - eFz]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow f(\hat{r})e^{ik_i r} / r$$

$$\text{イオン化率} \quad w = \frac{2}{\eta} \sum_i \text{Im} \varepsilon_i$$



ランダウ・リフシッツ「量子力学」§77

静電場中にある水素原子のトンネルイオン化率

$$w = \frac{4}{E} \exp\left[-\frac{2}{3E}\right]$$

静電場中での分子のトンネルイオン化率の実空間計算

吸収境界条件を用いた固有値問題 (ガモフ状態) の計算

$$\left[\hat{H}_{KS} - eFz - iW(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

$$w_i = \frac{2\pi}{\text{Im}[\varepsilon_i]}$$

複素対称疎行列の固有値問題 逆反復法

Start. Prepare an initial guess for the wave function $\psi_i^{(0)}(\vec{r})$ and the shift ξ .

Iterate. For $k=1, 2, \dots$ until convergence, compute

$$\psi_i^{(k)}(\vec{r}) = \frac{1}{\alpha_k} \{h[n(\vec{r})] + V_{\text{ext}} - iW(\vec{r}) - \xi\}^{-1} \psi_i^{(k-1)}(\vec{r}), \quad (30)$$

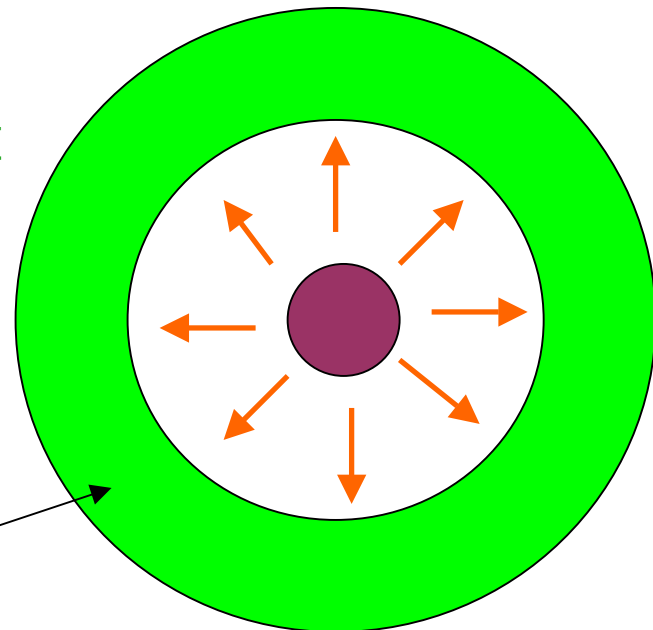
where α_k is a normalization factor.

As an initial guess for the wave function $\psi_i^{(0)}(\vec{r})$, we utilize the static Kohn-Sham solution with the wall potential. The shift ξ is also taken as the real eigenvalue of the Kohn-Sham solution with the wall potential. To calculate $\psi_i^{(k)}$ defined by Eq. (30), we solve the following Schrödinger-like equation with a source term:

$$\{h[n(\vec{r})] + V_{\text{ext}} - iW(\vec{r}) - \xi\} \psi_i^{(k)}(\vec{r}) = \psi_i^{(k-1)}(\vec{r}). \quad (31)$$

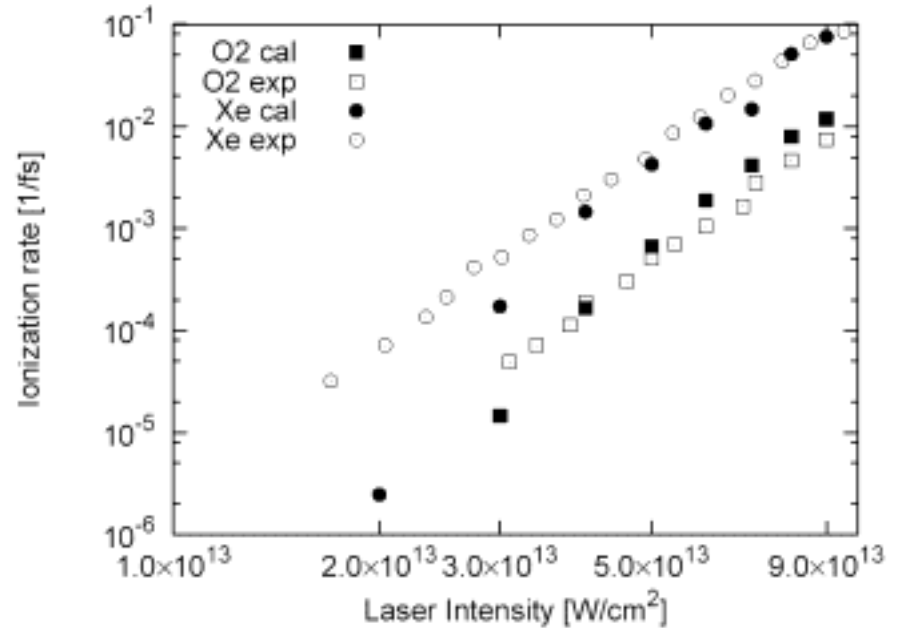
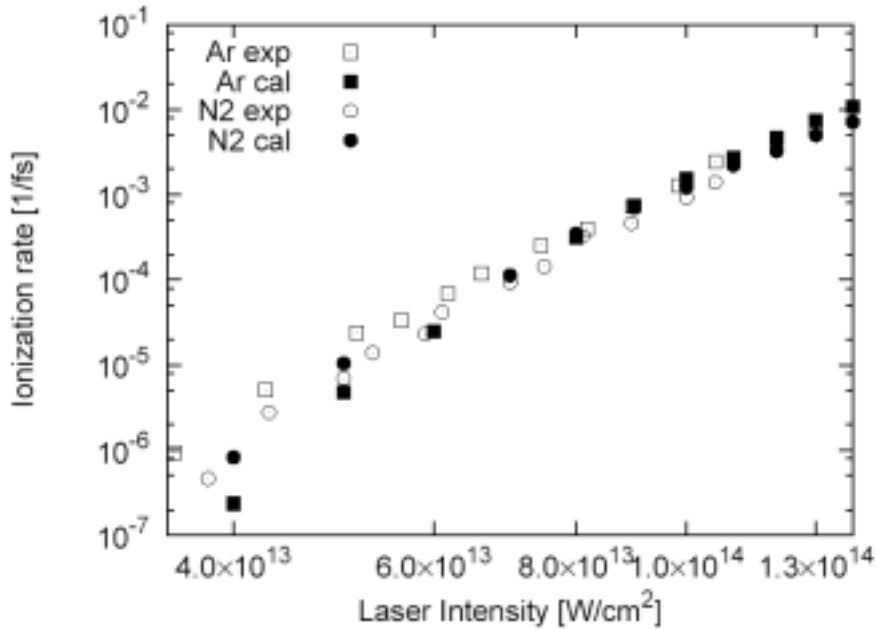
In the real-space grid representation, this equation can be regarded as a linear algebraic equation with a sparse matrix with complex elements. To solve this equation, we have found the conjugate residual method works efficiently.

Absorber
 $iW(\vec{r})$

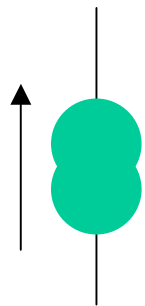


トンネルイオン化率の第一原理計算

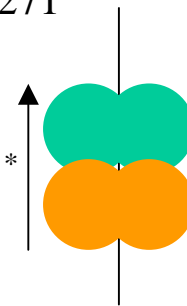
Otobe, Yabana, Iwata



Exp: C. Guo et.al, Phys. Rev. A58(1998)R4271



HOMO軌道の違いによるイオン化の差
 N_2 :



O_2 :

超短パルスレーザー中の エチレン(C₂H₄)分子 振動数による変化

R=30

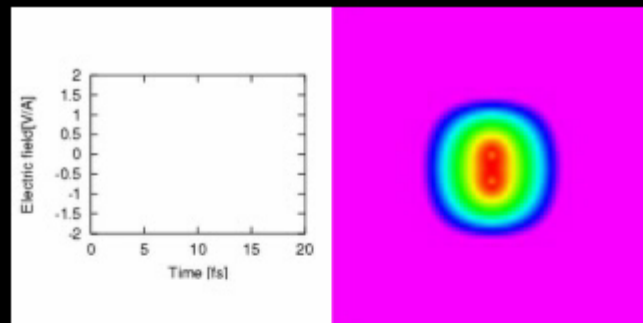
x=0.25

空間格子点: 600,000

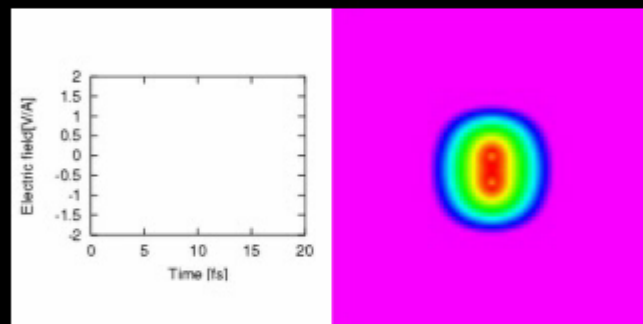
時間ステップ: 30,000

計算時間: 24時間 / SR11000 1ノード

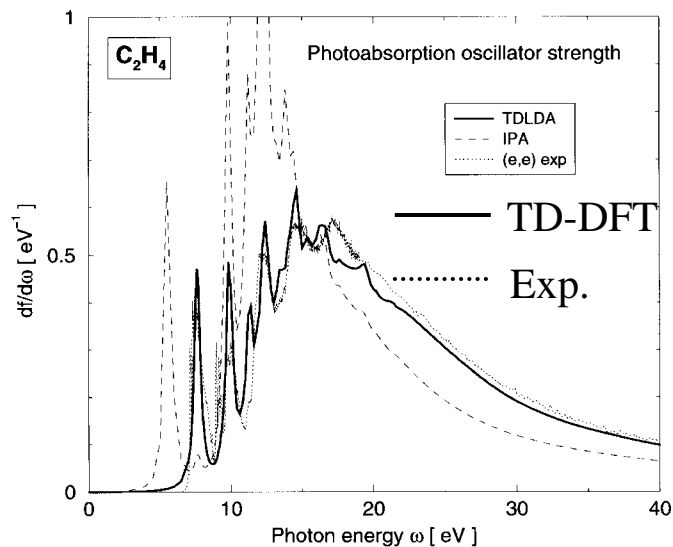
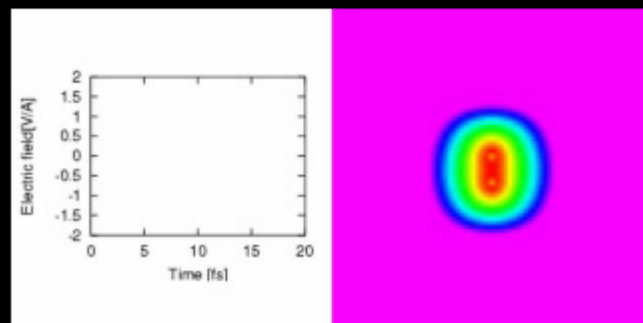
$\eta\omega = 1.5\text{eV}$
トンネルイオン化



$\eta\omega = 6\text{eV}$
多光子イオン化



$\eta\omega = 7.6\text{eV}$
共鳴



高次高調波発生 の計算

High Harmonic Generation for He atom calculated with TD-DFT
by Gross et.al.

$$V_{ext} = E_0 f(t) \sin \omega t$$

$$d(t) = \int dr z n(r, t)$$

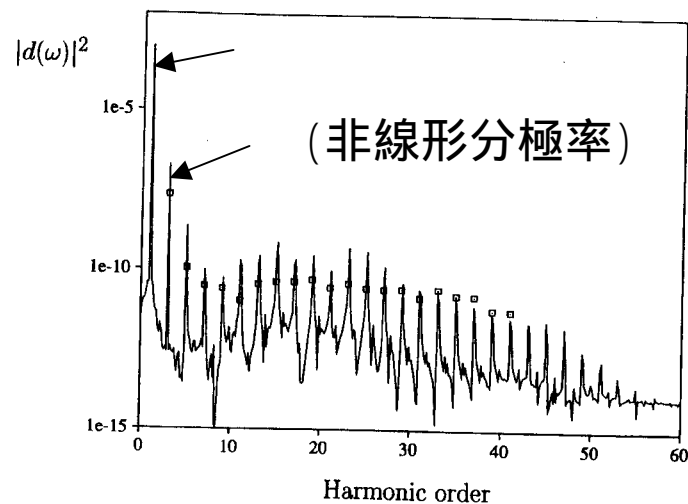
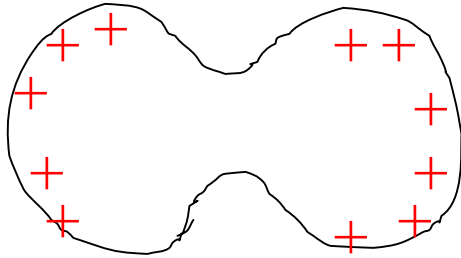


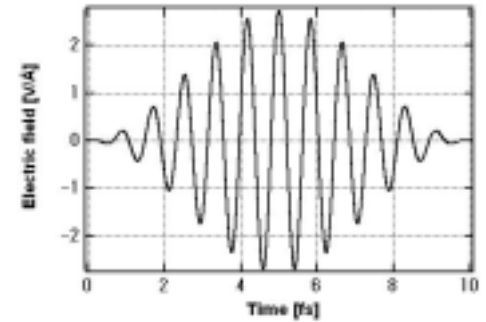
Fig. 4. Harmonic spectrum for He at $\lambda = 616$ nm, $I = 3.5 \times 10^{14}$ W/cm². The squares represent experimental data taken from Ref. [248] normalized to the value of the 33rd harmonic of the calculated spectrum. The experiment was performed with a peak intensity of 1.4×10^{14} W/cm².

超短パルスレーザーによる多価フラレンの生成 (C_{60}^{12+})

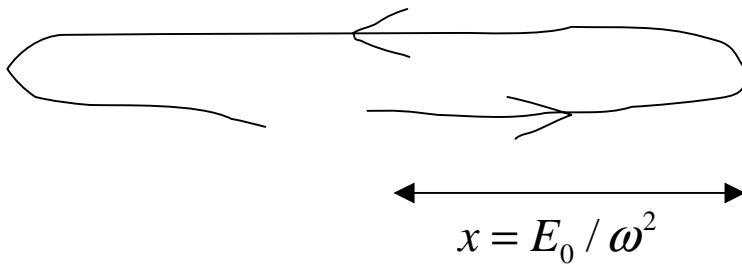
V.R.Bhardwaj, P.B.Corkum, D.M.Rayner, PRL91(2003)203004



C_{60}

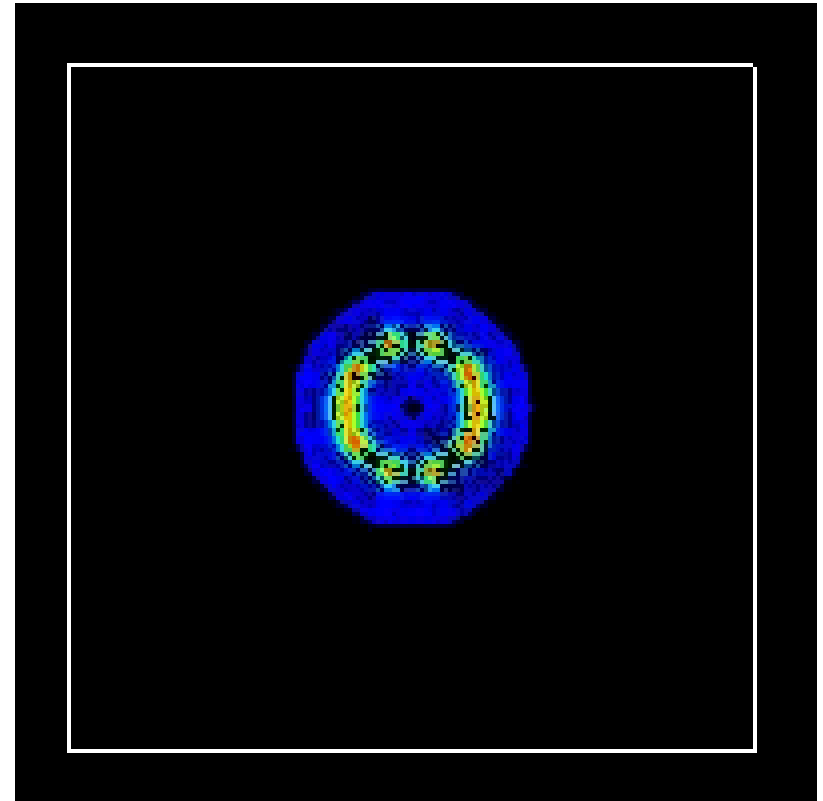


強電場中にある電子: $E(t) = E_0 \sin \omega t$
Volkov状態: 広い空間を扱う必要



jitter半径

10^{14}W/cm^2 , 800nm 8.6



イオン衝突 電荷移行反応過程のシミュレーション

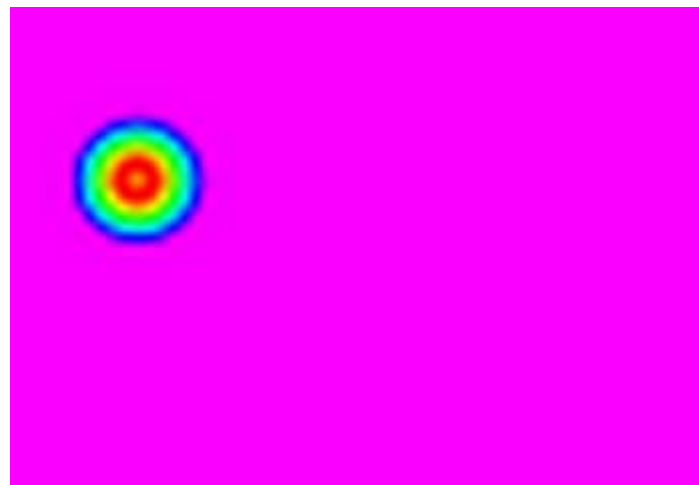
高エネルギーイオン反応 (keV領域)

- ・素過程の興味、多価分子の生成
- ・表面加工の手段

原子・イオン衝突

- ・高励起状態にあるイオンの生成

Ar原子

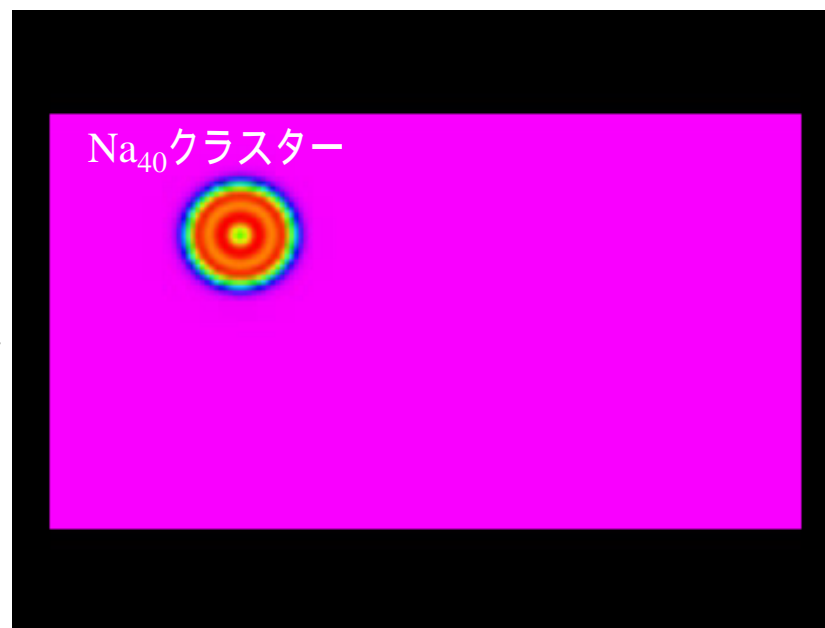


Ar⁸⁺ イオン

クラスター・イオン衝突

- ・原子から表面へ
- ・多価クラスターの生成と分裂崩壊

8価イオン

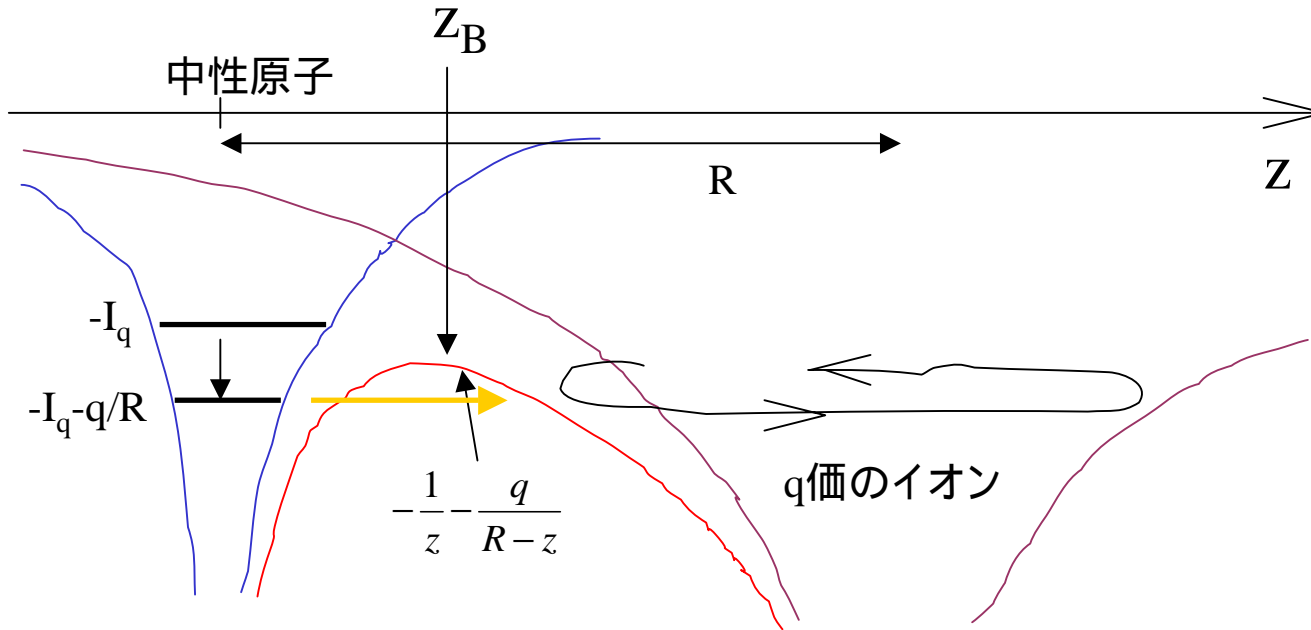


計算上の難点:

- クーロン場の計算
(多重極展開による境界条件)

70 × 40 × 120、軌道関数20
計算時間: SR11000 1ノード 5時間

古典障壁模型(Classical Overbarrier Model)



電荷移行の起こる条件:

$$-I_p - \frac{q}{R} = -\frac{1}{z_B} - \frac{q}{R-z_B}$$

量子力学 (TDLDA) とニュートン力学 (Vlasov) の比較

実時間・実空間法

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = h[n(t)] \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

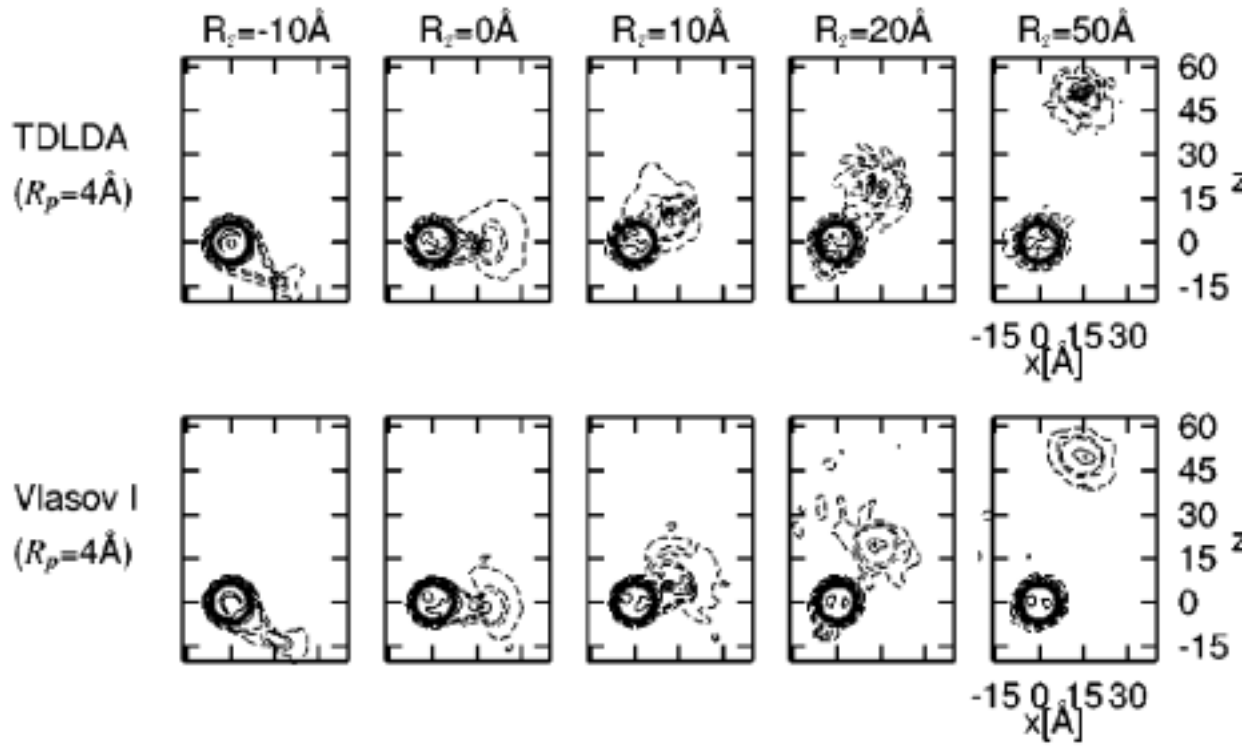
粒子法

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_r f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - \nabla_r V \cdot \nabla_p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0$$

Test particle 10^6

欠点: パウリ排他律を除く量子性の欠如
(分子ができない)

利点: 衝突項の取り入れ・相対論の運動学
サイズスケールが良い
空間領域の制約がない



まとめ

多電子ダイナミクスの量子シミュレーション

- ・線形応答
光吸収断面積、分極率、誘電関数、...
 - ・イオン衝突
 - ・強レーザー場と物質の相互作用
 - ・その他(ナノワイヤの伝導率、...)
-
- ・電子とイオンを同時に動かす。
宮本氏、計算物質生命セミナー 6月18日(初期値問題での扱い)
 - ・非断熱遷移の問題
 - ・線形応答での力の計算
 - ・交換相関ポテンシャルの改善
カレントとベクトルポテンシャルによる記述。

共同研究者:

光応答

G.F. Bertsch (Univ. Washington)

岩田潤一 (筑波大)

中務孝 (筑波大数理)

A.Rubio (Univ. Valladolid)

斎藤晋 (東工大理)

信定克幸 (分子研)

イオン衝突

永野粒一郎 (新潟大自然)

田澤輝武 (山口大理)

阿部恭久 (京大基研)

Z. Bozek (Univ. Heidelberg)

強光子場

乙部智仁 (筑波大数理)