

目次

1. 基底状態の記述
平均場方程式の導出
計算の方法
例：分子と原子核
2. 時間依存問題への拡張
低エネルギー原子核衝突
線形応答と光吸収： 分子と原子核
3. 配位混合計算 - ^{12}C 原子核を例に-
4. 光と物質の相互作用を記述する大規模計算
戦略プログラム分野2の課題として

時間依存平均場理論、TDHF、TDDFT

基底状態の変分原理

$$\frac{\delta}{\delta \Phi^*} \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$



時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$H|\Phi\rangle - \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} |\Phi\rangle = 0$$

波動関数をSlater行列式に制約して変分

$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

Hartree-Fock方程式

$$h[\rho(x)]\phi_i(x) = \varepsilon_i \phi_i(x)$$

$$\rho(x) = \sum_i |\phi_i(x)|^2$$

時間依存変分原理

$$\frac{\delta}{\delta \Psi(t)^*} \int dt \langle \Psi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H | \Psi(t) \rangle = 0$$



時間に依存するシュレディンガー方程式

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) |\Psi(t)\rangle = 0$$

波動関数をSlater行列式に制約して変分

$$\Psi(x_1 \cdots x_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \psi_i(x_j, t)$$

時間依存Hartree-Fock方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(x_j, t) = h[\rho(x, t)] \psi_i(x, t)$$

$$\rho(x, t) = \sum_i |\psi_i(x, t)|^2$$

時間依存平均場理論: TDHF vs TDDFT

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[\int dt \sum_i \langle \psi_i | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi_i \rangle - E[\psi_i(\vec{r}, t)] - \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t) \right] = 0$$

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

TDHF (時間依存Hartree-Fock)

エネルギーの汎関数として、Slater行列式による期待値を用いる。

$$E[\psi_i(\vec{r}, t)] = \frac{\langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \det[\psi_1(\vec{r}_{i_1}, t) \psi_2(\vec{r}_{i_2}, t) \cdots \psi_N(\vec{r}_{i_N}, t)]$$

TDDFT (時間依存密度汎関数理論)

通常は、断熱近似のもとで計算がなされる。
(静的な場合と同じエネルギー汎関数を用いてダイナミクスを記述する。)

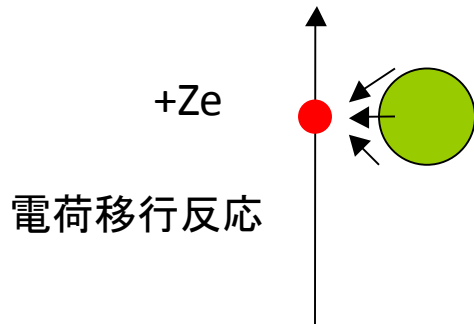
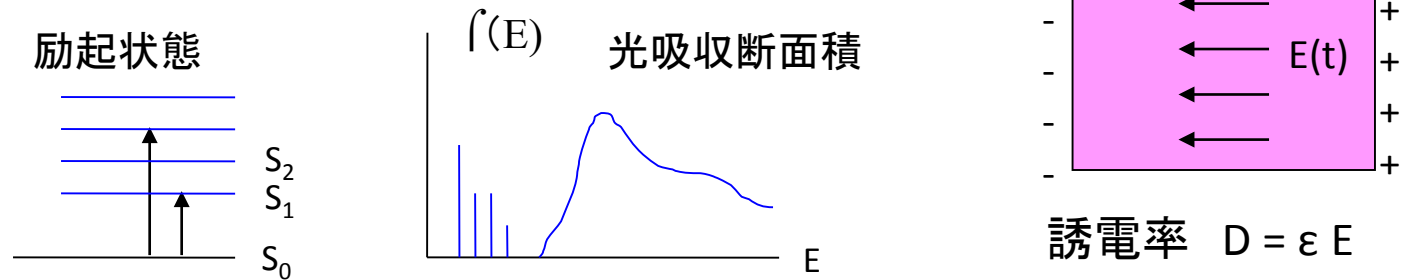
Runge-Grossの定理(1984)

時間依存Kohn-Sham方程式を解くことで、原理的に厳密な量子ダイナミクスが記述可能。

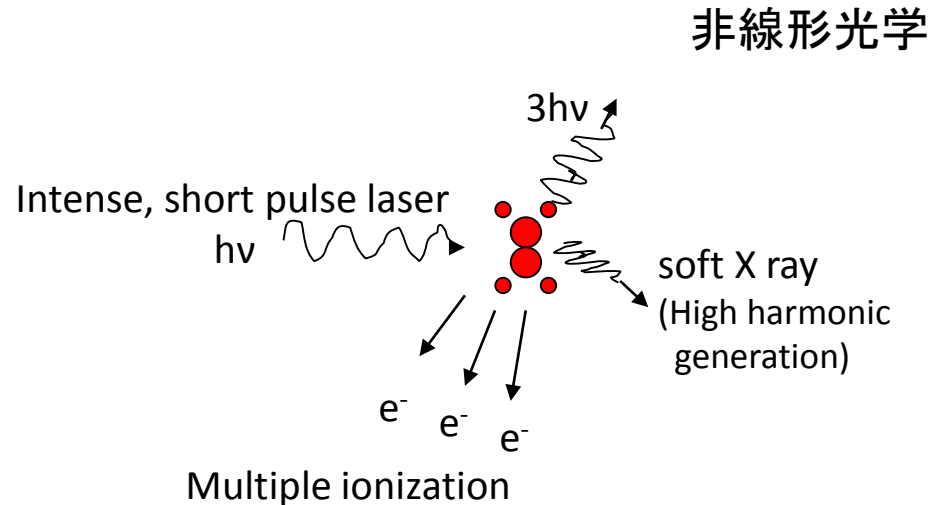
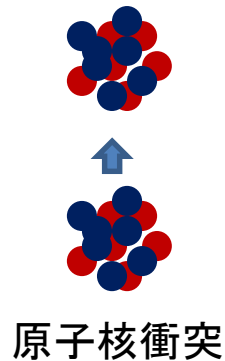
時間依存平均場理論の対象とする現象

線形応答理論 (摂動論)

原子・分子・原子核

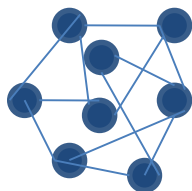


初期値問題 (非摂動、非線形)



超強高度、超短パルス
レーザー

ニュートン力学と平均場近似の対応関係



バネで結ばれた質点系

平均場近似
(HF、密度汎関数理論)

エネルギーの最小化問題(基底状態)

基底状態=つりあいの位置

$$\min V(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$$\min E[\phi_i]$$

$$\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}$$

基底状態(つりあい)の方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i} V(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$$

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} E[\phi_i] = \frac{\vec{p}^2}{2m} \phi_i + v[\rho(\vec{r})] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$

運動方程式

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} V(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi_i(\vec{r}, t) + v[\rho(\vec{r}, t)] \psi_i(\vec{r}, t)$$

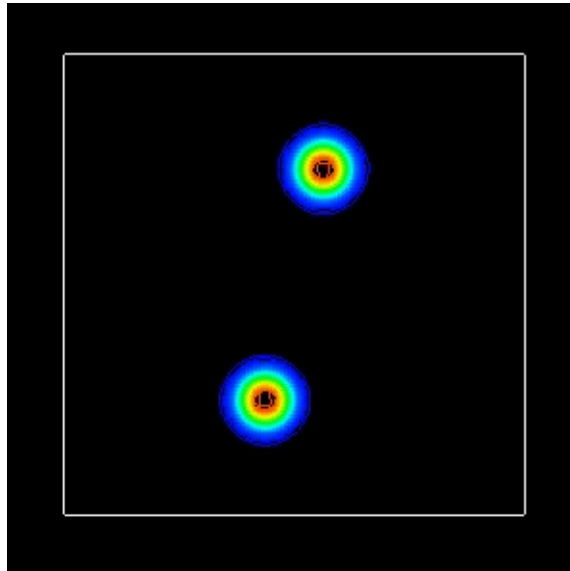
$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

原子核衝突の時間依存平均場理論によるシミュレーション

時間依存Hartree-Fock法による核融合反応
3次元実空間・実時間で方程式を解く。
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.

$^{16}\text{O} - ^{16}\text{O}$ collision at $E=16$ MeV



17

THREE-DIMENSIONAL TIME-DEPENDENT HARTREE-FOCK...

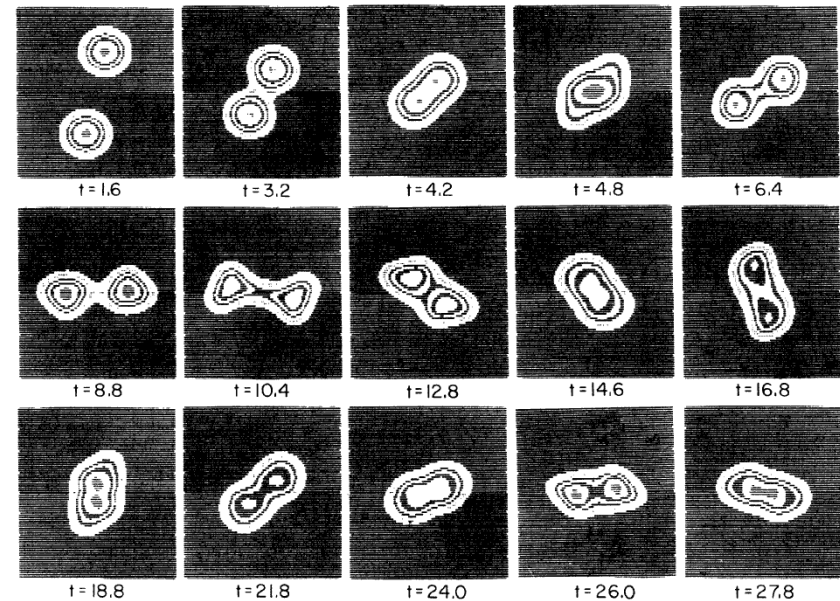


FIG. 2. Contour lines of the density integrated over the coordinate normal to the scattering plane for an $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ collision at $E_{\text{lab}} = 105$ MeV and incident angular momentum $L = 13\hbar$. The times t are given in units of 10^{-22} sec.

時間発展計算のアルゴリズム

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H \psi(x, t)$$

陽解法のアルゴリズムの例: Taylor展開法

$$\psi(t + \Delta t) = \exp\left[\frac{H\Delta t}{i\hbar}\right] \psi(t) \approx \sum_{k=0}^N \frac{1}{k!} \left(\frac{H\Delta t}{i\hbar}\right)^k \psi(t)$$

1次(Euler法)は不安定。

3次以上の場合、時間刻みを適当にとれば、安定な時間発展が可能に。

時間発展を、固有関数に分解。

$$H\phi_n = E_n\phi_n$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar}H\Delta t} \psi(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n\Delta t} \phi_n \langle \phi_n | \psi(t) \rangle$$

因子 $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ に対するテイラー展開を考える。

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{x^2}{2} - \frac{i}{6}x^3 + \dots$$

テイラー展開を打ち切った場合の、絶対値を評価すると

$$|1+ix|^2 = 1+x^2 > 1$$

$$\left|1+ix-\frac{x^2}{2}\right|^2 = 1+\frac{x^4}{4} > 1$$

$$\left|1+ix-\frac{x^2}{2}-i\frac{x^3}{6}\right|^2 = 1-\frac{x^4}{12}+\frac{x^6}{36} < 1 \quad (x < \sqrt{3})$$

$$\left|\sum_{k=1}^4 \frac{(ix)^k}{k!}\right|^2 \approx 1-\frac{8x^6}{(4!)^2}+\frac{x^8}{(4!)^2} < 1 \quad (x < \sqrt{8})$$

最大固有値 $E_{\max}$ に対して、 $x < 1$ であれば、安定な時間発展が可能に。
(1 を超えると、指数関数的にノルムが発散する。)

2次以下の展開では、どのように時間刻みを取っても不安定。

3次以上であれば、 Δt を十分小さく取れば安定な時間発展が得られる。

$$\left|\frac{\Delta t}{\hbar} E_{\max}\right| < \text{const}$$

差分法を用いた場合の、最大固有値とは？

最大固有値の固有関数



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \leq \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2$$

時間刻み Δt 空間刻み Δx の場合、安定な時間発展となるための条件

$$\left| \frac{\Delta t}{\hbar} E_{\max} \right| \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2 \frac{\Delta t}{\hbar} \leq \text{const} \quad \left(\frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq \text{const} \right)$$

Taylor展開法を用いた場合、

- ・時間刻みを十分小さくとれば、安定な時間発展が可能になる。
- ・しかし、ユニタリ性は満たされておらず、非常に長い時間の計算の後に、ノルムが保存しなくなり、計算は破たんする。
(倍精度計算で、 10^5 ステップ程度)

陰解法の例：Crank-Nicholson法

$$\psi(x, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H \Delta t\right] \psi(x, t) \cong \frac{1 - \frac{i}{2\hbar} H \Delta t}{\underbrace{1 + \frac{i}{2\hbar} H \Delta t}_{\text{ユニタリ演算子}}} \psi(x, t)$$

逆行列 $\left(1 + \frac{i}{2\hbar} H \Delta t\right)^{-1}$ の計算が必要になる。

これは、次の線形方程式を解くことで実行できる。

$$\left(1 + \frac{i}{2\hbar} H \Delta t\right) \psi(x, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{2\hbar} H \Delta t\right) \psi(x, t)$$

- ・時間発展のユニタリ性が保証されている。
- ・時間刻みを比較的大きくとることができる。
- ・毎回逆行列の計算が必要となり、計算時間の面で不利

Split Operator法

運動エネルギーの演算と、ポテンシャルエネルギーの演算を、交互に繰り返す。

$$e^{\lambda(T+V)} = e^{\lambda T/2} e^{\lambda V} e^{\lambda T/2} + O(\lambda^3)$$

- ・ポテンシャルエネルギーの演算は、座標差分法が便利。

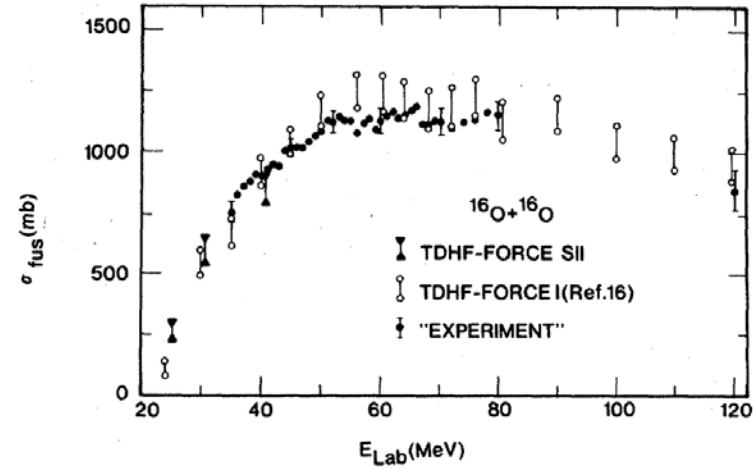
$$e^{\lambda V(x)} \psi(x, t)$$

- ・運動エネルギーの演算は、Crank-Nicholson法、または運動量差分法で実施(その場合は、毎回、座標表示と運動量表示の間を行き来するフーリエ変換が必要になる。)

$$e^{\lambda T} \psi(x, t) = \int dp e^{\lambda \frac{p^2}{2m}} |p\rangle \langle p| \psi(t)\rangle$$

- ・ユニタリ性が厳密に成り立つため、長時間の時間発展で有利。

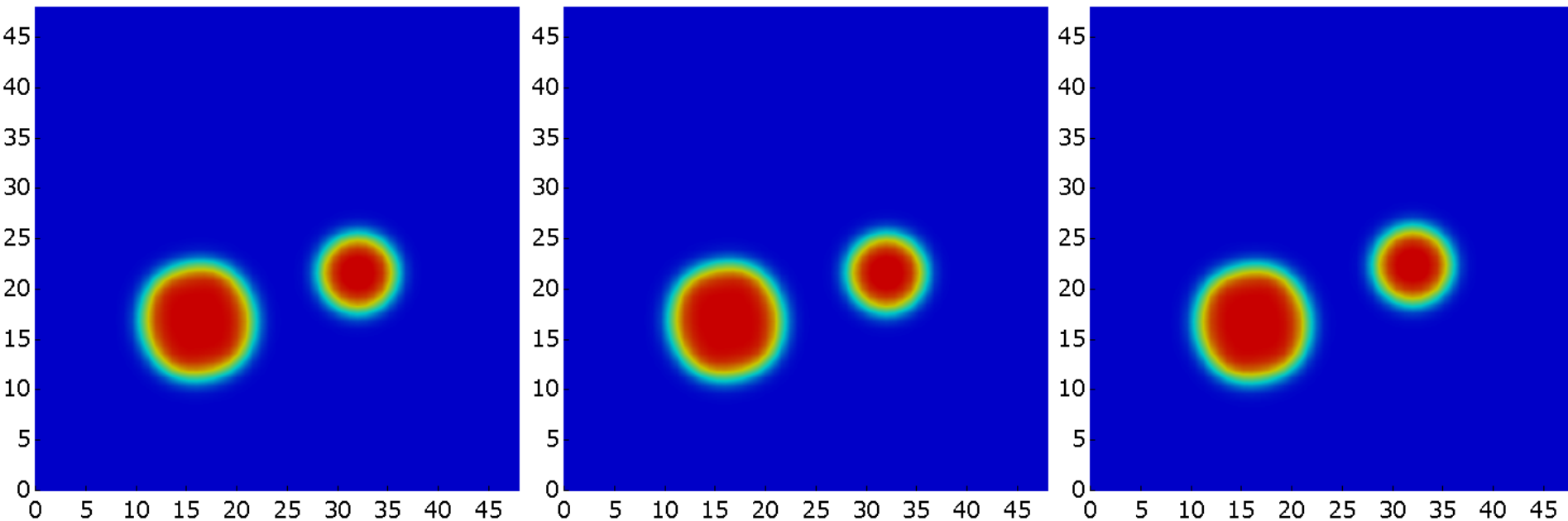
核融合反応の断面積とTDHF計算

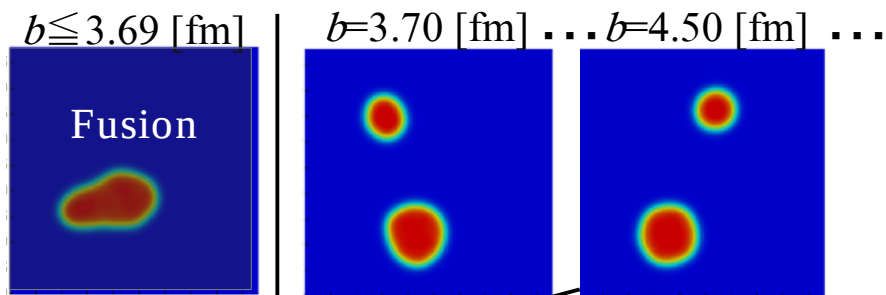


$b=3.69\text{fm}$

$b=3.70\text{fm}$

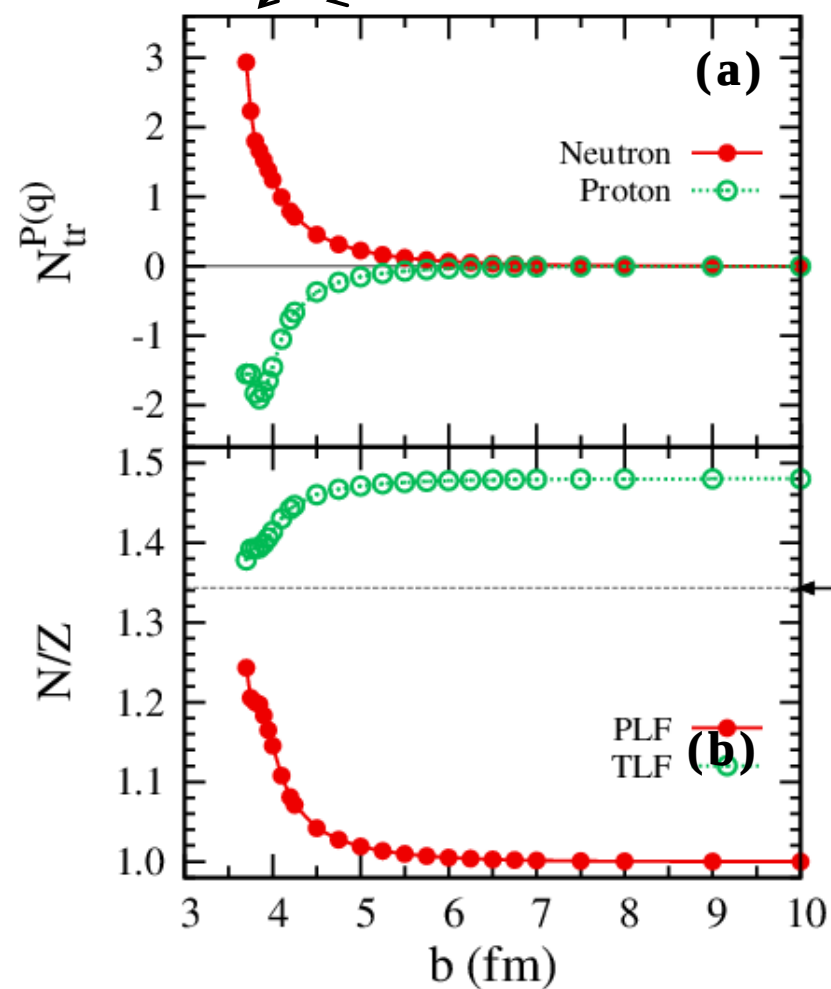
$b=4.5\text{fm}$





Projectile: ^{40}Ca ($N/Z = 1.00$)

Target: ^{124}Sn ($N/Z = 1.48$)



荷電平衡に向けて
核子が移行

中性子
 $^{40}\text{Ca} \leftarrow ^{124}\text{Sn}$

陽子
 $^{40}\text{Ca} \rightarrow ^{124}\text{Sn}$

$$\langle N \rangle_{\tau} = \int_{\tau} d^3r \rho_n(\vec{r})$$

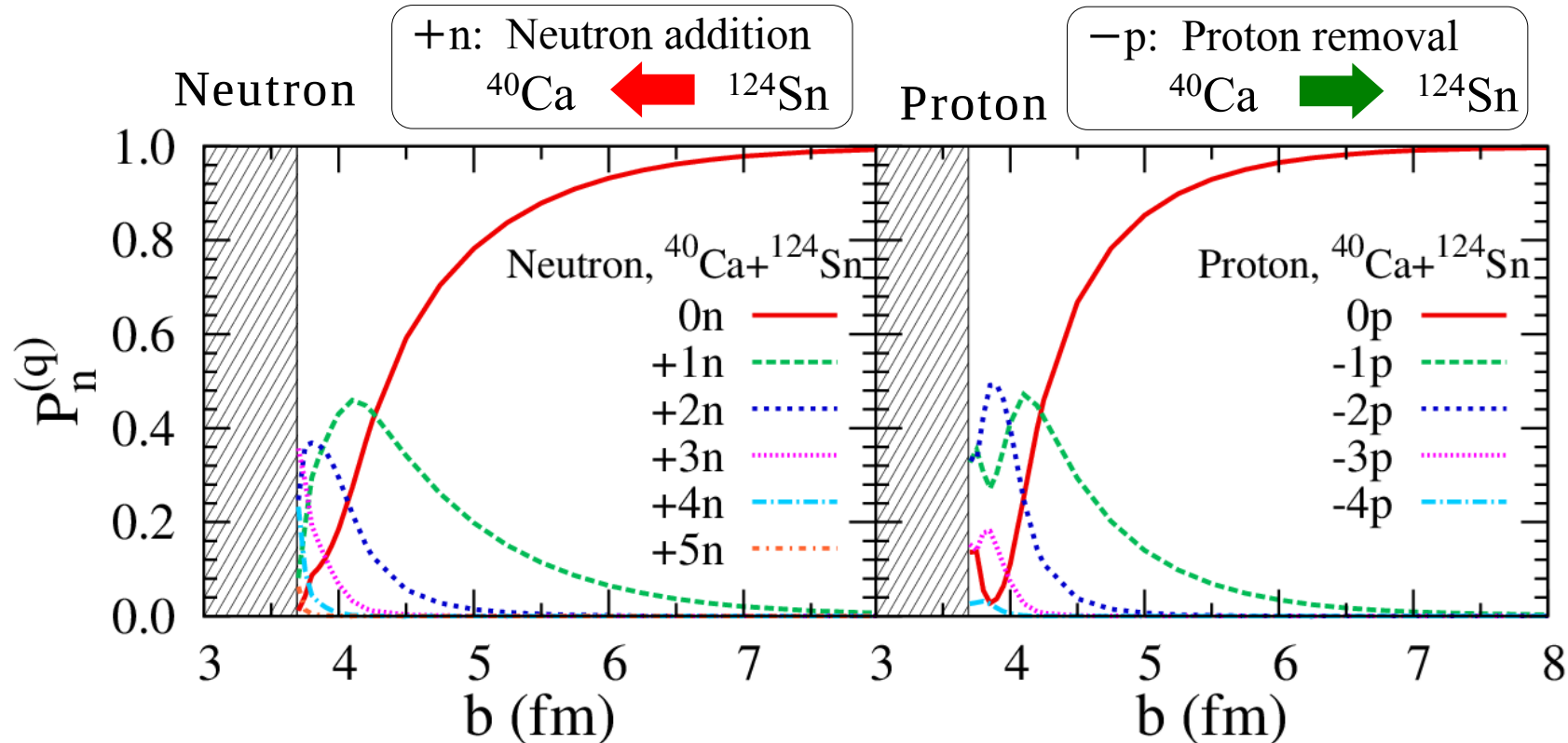
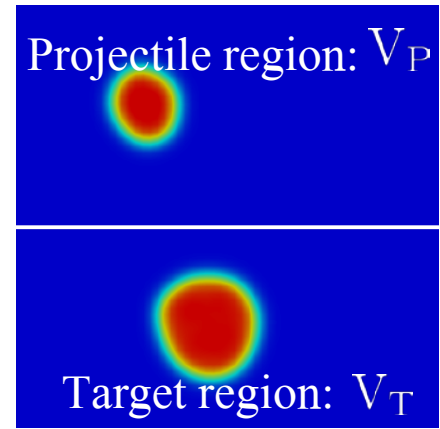
$$\langle Z \rangle_{\tau} = \int_{\tau} d^3r \rho_p(\vec{r})$$

射影演算子を用いた移行反応確率の計算

反応後の波動関数は、それぞれの空間で
粒子数の固有状態ではない。
(異なる粒子数状態の重ね合わせになっている)

粒子数の射影演算子

$$\hat{P}_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta e^{i(n - \hat{N}_P)\theta} \quad \hat{N}_P = \int_{V_P} d^3r \sum_{i=1}^{N_P + N_T} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$



移行反応断面積(測定値)とTDHF計算の比較

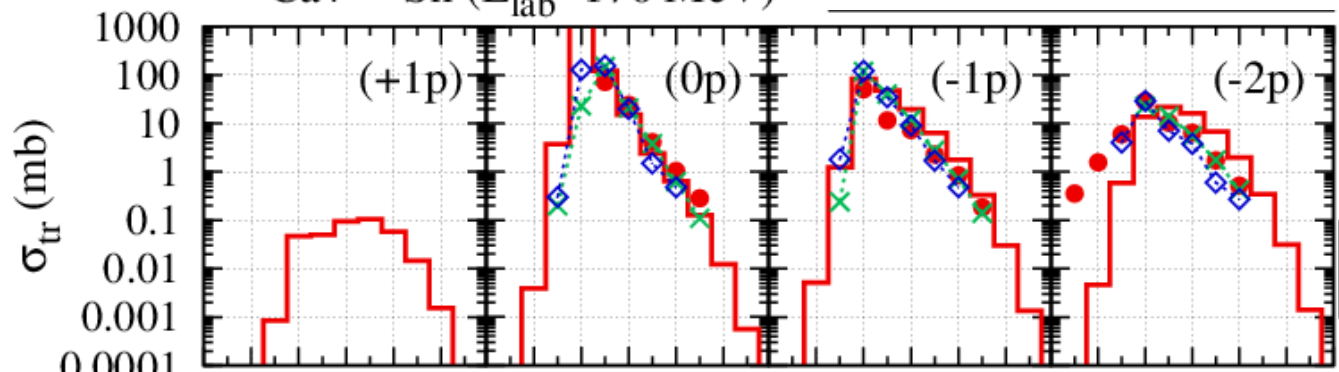
Sekizawa, Yabana, in preparation

- Transfer cross section: $\sigma_{\text{tr}} = \int_{b_{\text{min}}}^{b_{\text{cut}}} 2\pi b P_n(b) db$
- Exp.: L. Corradi *et al.*, Phys. Rev. C **54**, 201 (1996)

- Horizontal axis: Number of neutrons of lighter fragment (incident ^{40}Ca)

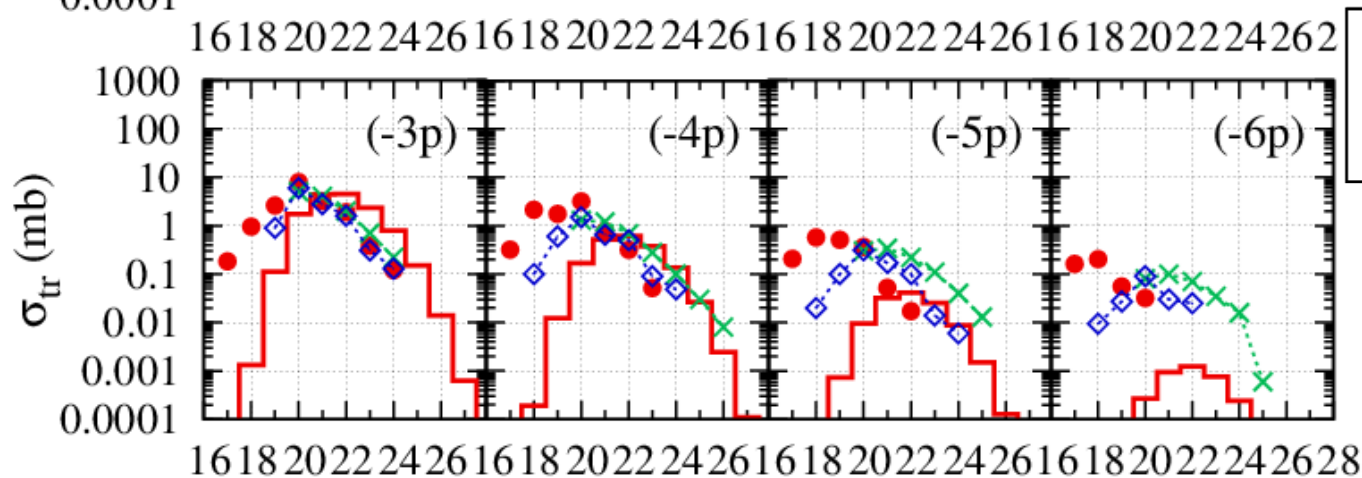
- Labels “(xp)”, $x=+1, \dots, -6$: Number of protons added to (+)/removed from (-) ^{40}Ca

$^{40}\text{Ca} + ^{124}\text{Sn}$ ($E_{\text{lab}}=170$ MeV)



Projectile: ^{40}Ca ($Z=20$, $N=20$)

Target: ^{124}Sn ($Z=50$, $N=74$)



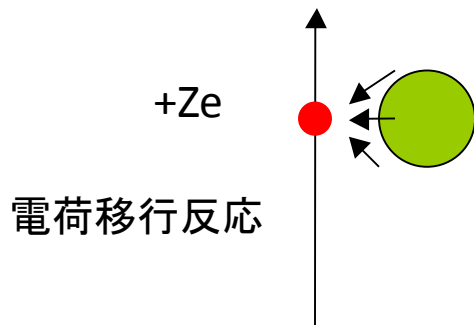
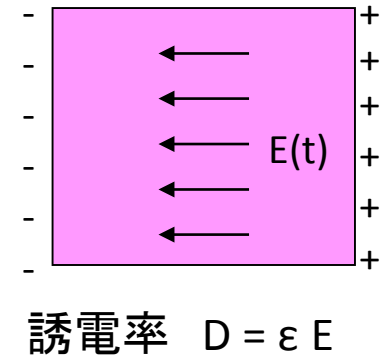
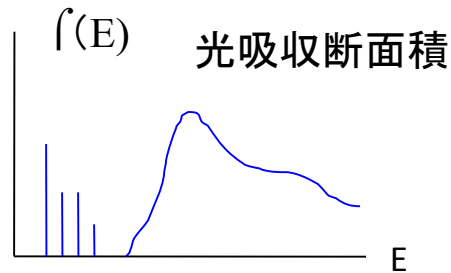
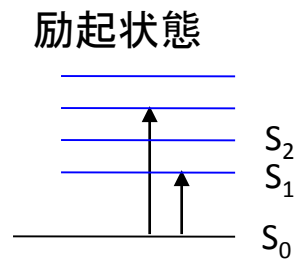
Exp. ● TDHF —
 GRAZING w/o evap. ×
 GRAZING w/ evap. ◇

NEUTRON NUMBER of PLF

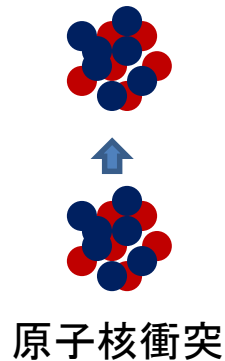
時間依存平均場理論の対象とする現象

線形応答理論 (摂動論)

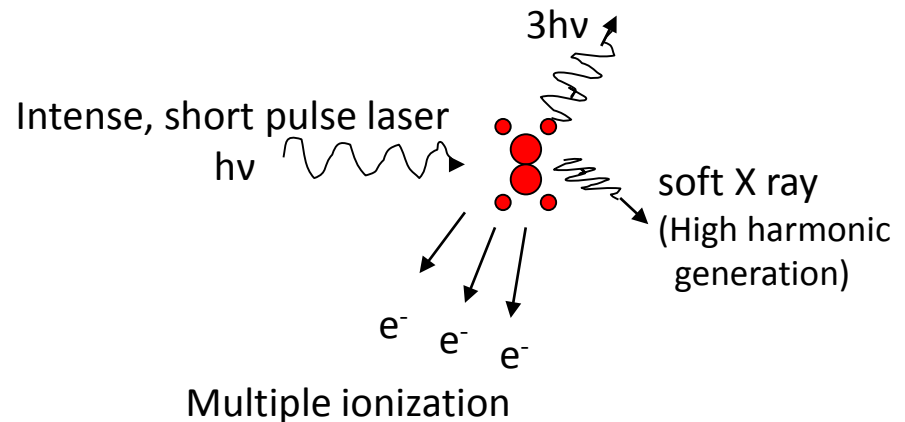
原子・分子・原子核



初期値問題 (非摂動、非線形)



非線形光学



超強高度、超短パルス
レーザー

物質科学と非線形電子ダイナミクス

高強度・超短パルス光と物質の相互作用

強い光

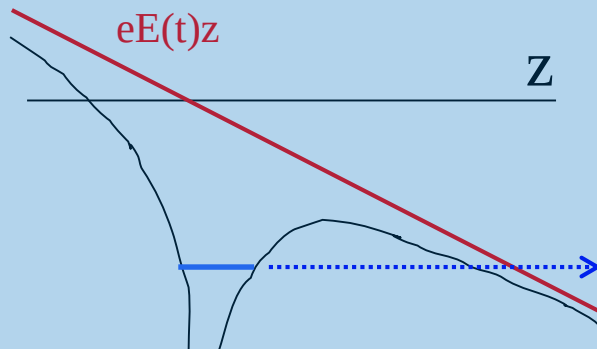
光電場の強度と、物質中で電子が感じる電場が同程度となる。

非線形電子ダイナミクス

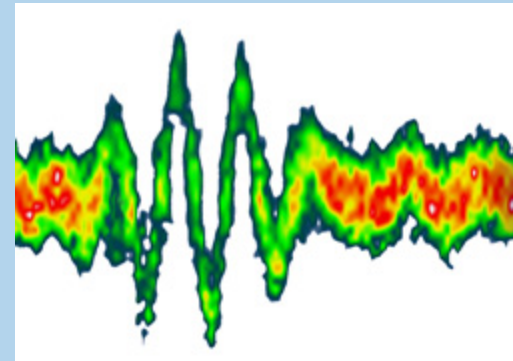
短い光

1eV(赤外から可視領域)の光の周期と同程度のパルス光

フェムト・アト秒ダイナミクス



アト秒X線パルスを用いた
レーザーパルス波形の実時間記録

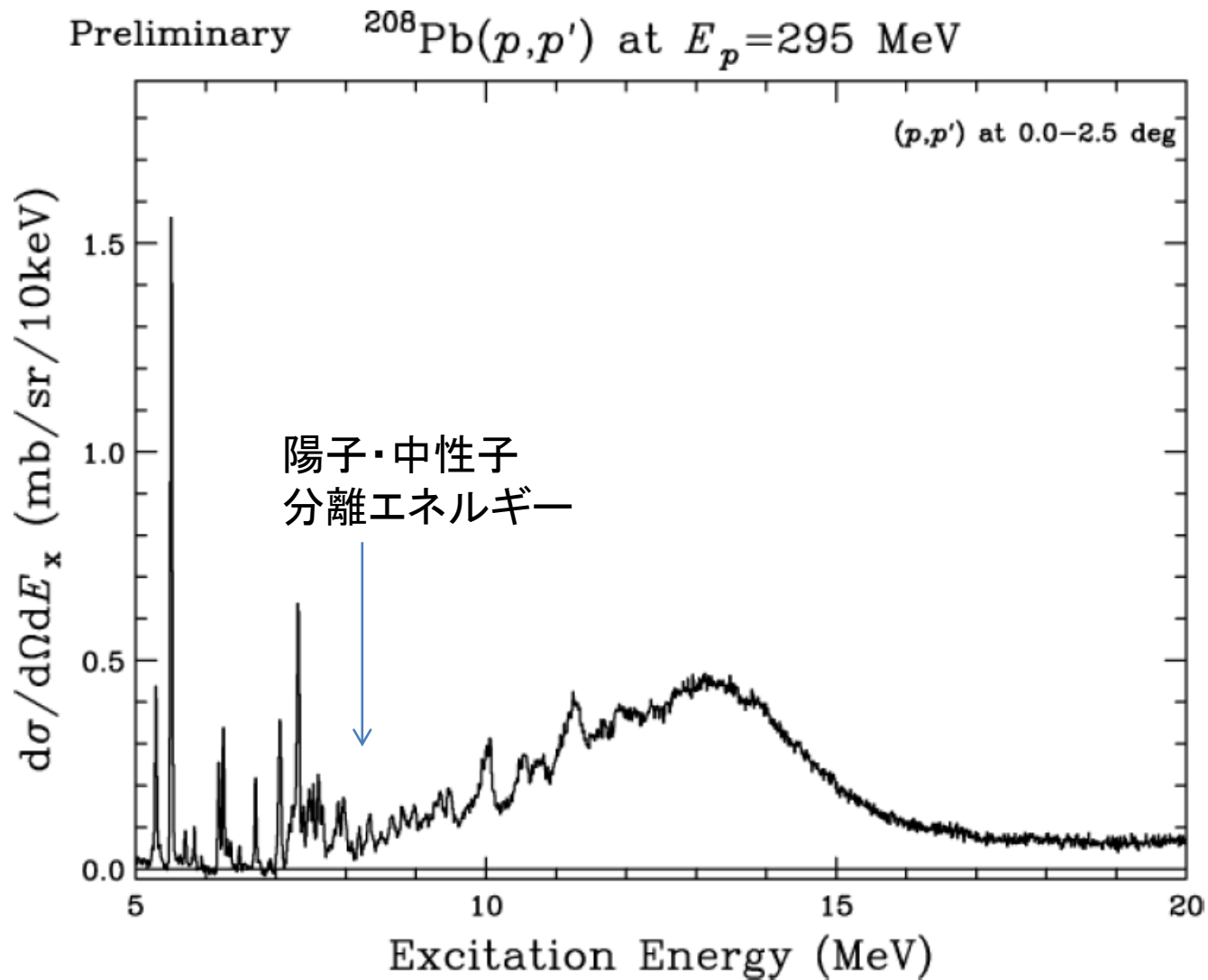


Joint LMU-MPQ Laboratory of Attosecond

原子核の光吸収スペクトル

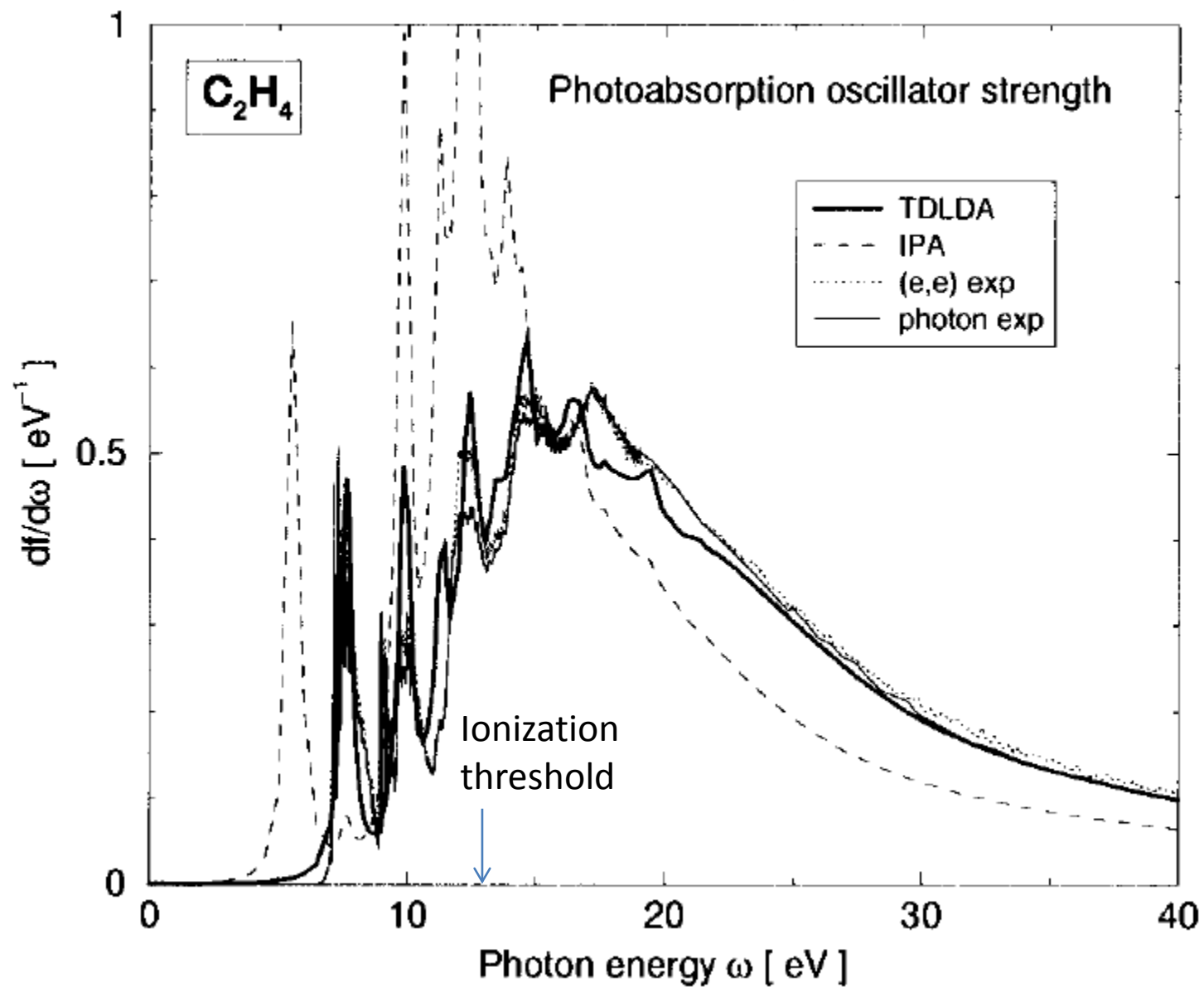
JPS Meeting,, September 16th, 2011

Tamii



分子の光吸収スペクトル

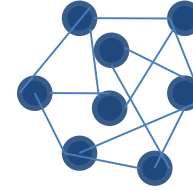
T. Nakatsukasa, K. Yabana, J. Chem. Phys. 114, 2550 (2001)



非線形な系の線形応答 $\Rightarrow$ ニュートン力学の微小振動の取り扱い

つり合いの位置(基底状態)

$$\frac{\partial}{\partial x_i} V(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$$



バネで結ばれた質点系

- ・質量 m
- ・電荷 e

つり合いの点の周りの微小振動

$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) = V(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \eta_i \eta_j$$

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j \quad V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i^{(0)}}$$

微小振動を調べる3通りのアプローチ

対角化により固有モードを求める。

$$\eta_i(t) = C a_i e^{-i\omega t}$$
$$\sum_j V_{ij} a_j = m \omega^2 a_i$$

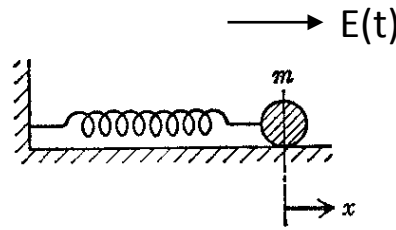
一定振動数の電場 $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ を加え、強制振動を調べる。

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j + e E_0 e^{-i\omega t}$$

パルス電場(撃力)を加え、(減衰)振動を調べる。

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j + I \delta(t)$$
$$\left(\dot{\eta}_i(0) = \frac{I}{m} \right)$$

分極と分極率： 1次元振動子の場合



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

分極と分極率 $p(t) = -ex(t) = \int dt' \alpha(t-t') E(t')$

強制振動計算

一定振動数の電場に対する強制振動

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$$

$$x(t) \propto \alpha(\omega) E(t)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2}$$

実時間計算

パルス外場による減衰振動

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

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

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

減衰振動のフーリエ変換＝動的分極率

量子力学と分極率： 水素原子の光励起

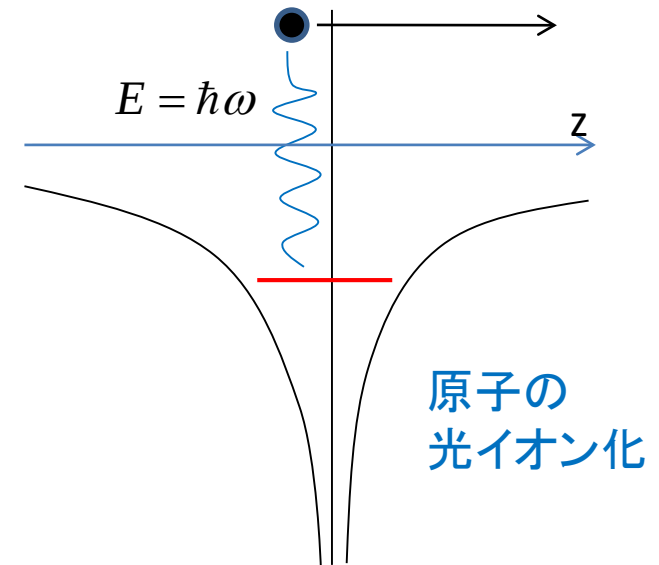
束縛状態⇒束縛(励起)状態

$$P_{0 \rightarrow f} \propto \left| \langle \phi_f | z | \phi_0 \rangle \right|^2$$

束縛状態⇒連続(イオン化)状態

$$P_{0 \rightarrow E} \propto \left| \langle \phi_{E,l=1,m=0} | z | \phi_0 \rangle \right|^2$$

$$\phi_{Elm}(\vec{r}) \rightarrow \sqrt{\frac{2m}{\pi \hbar^2 k}} \frac{\sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right)}{r} Y_{lm}(\hat{r})$$

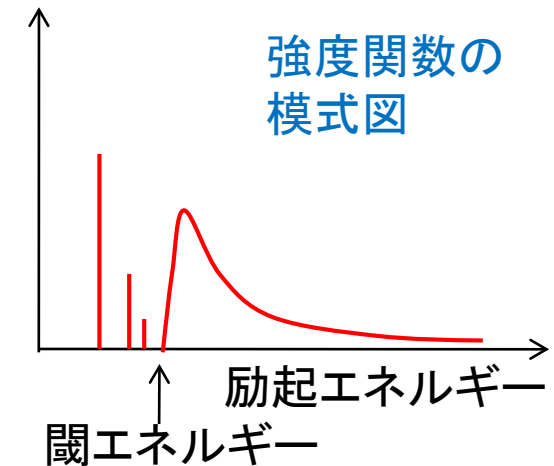


強度関数

$$S(E) = \begin{cases} \sum_f \delta(E - E_f) \left| \langle \phi_f | z | \phi_0 \rangle \right|^2 & (E < E_{threshold}) \\ \left| \langle \phi_{E,l=1,m=0} | z | \phi_0 \rangle \right|^2 & (E > E_{threshold}) \end{cases}$$

$$= \langle \phi_0 | z \delta(E - H) z | \phi_0 \rangle$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \phi_0 \left| z \frac{1}{E + i\varepsilon - H} z \right| \phi_0 \right\rangle \quad \left(\frac{1}{x + i\varepsilon} = P \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \right)$$



分極率

$$\alpha_{zz}(E) = -2e^2 \left\langle \phi_0 \left| z \frac{1}{E + i\varepsilon - H} z \right| \phi_0 \right\rangle$$

強度関数を計算する3通りの方法

1. 励起状態をすべて求める。

$$P_{0 \rightarrow f} \propto \left| \langle \phi_f | z | \phi_0 \rangle \right|^2 \quad H\phi_f = E_f \phi_f \quad (\text{対角化})$$

2. 応答関数を求める。

$$S(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \phi_0 | z \left[\frac{1}{E + i\varepsilon - H} z | \phi_0 \rangle \right] \equiv \chi(\vec{r})$$

Sternheimer方程式 (線形1次方程式)

$$(E - H)\chi(\vec{r}) = z\phi_0(\vec{r})$$

3. (時間発展計算)

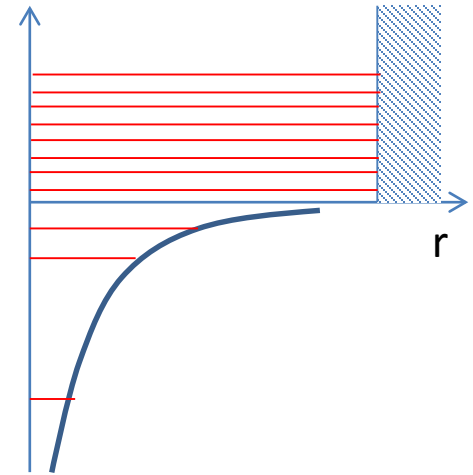
$$\frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty dt e^{i(E+i\varepsilon-H)t/\hbar} = \frac{-e^{i(E+i\varepsilon-H)t/\hbar}}{E + i\varepsilon - H} \bigg|_0^\infty = \frac{1}{E + i\varepsilon - H}$$

$$S(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \langle \phi_0 | z e^{-iHt/\hbar} z | \phi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{\pi\hbar} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \psi^*(\vec{r}, 0) \psi(\vec{r}, t)$$

$$\psi(\vec{r}, t=0) = z\phi_0(\vec{r})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H\psi(\vec{r}, t)$$



線形応答TDDFT: 分極率の定義

外場(電場): $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = eE(t)z$

時間依存KS方程式: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V[\rho(t)] + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(t) \quad \rho(t) = \sum_i |\psi_i(t)|^2$

分極 $p(t) = -e \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) = \int dt' \alpha(t-t') E(t')$

分極率 $\alpha(E) = \int dt e^{iEt} \alpha(t) = \frac{\int dt e^{iEt} p(t)}{\int dt e^{iEt} E(t)}$

計算に便利な外力: 時刻 $t=0$ に働く撃力

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = I \delta(t) z$$

波動関数は、撃力が加わるまでは基底状態 $\phi_i(\vec{r})$

$$\psi_i(r, t = 0_+) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{0-}^{0+} (h_{\text{KS}} + V_{\text{ext}}) dt \right] \phi_i(\vec{r}) = e^{iIz/\hbar} \phi_i(\vec{r})$$

分極 = 自己相関関数

$$p(t) = \int d\vec{r} z \rho(\vec{r}, t) \propto \langle z(t) z(0) \rangle$$

分極率

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{I} \int dt e^{i\omega t} p(t)$$

実時間 線形応答 TDDFT計算

1. Apply impulsive external field

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

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

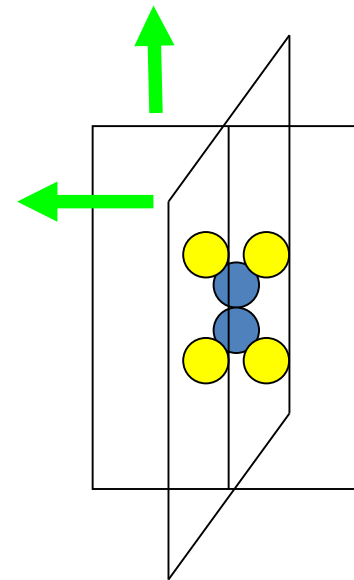
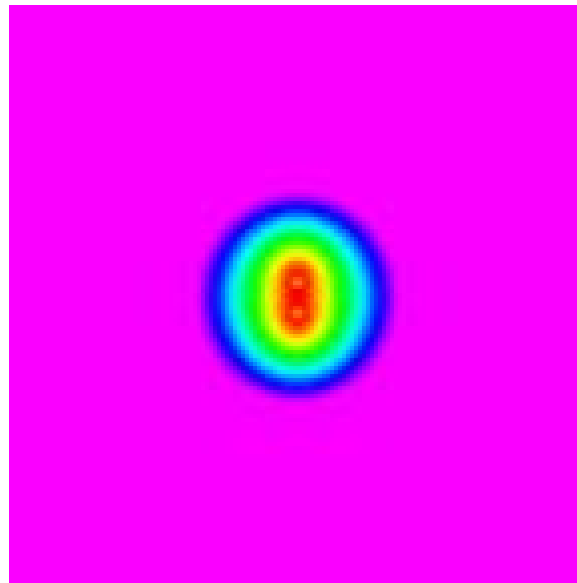
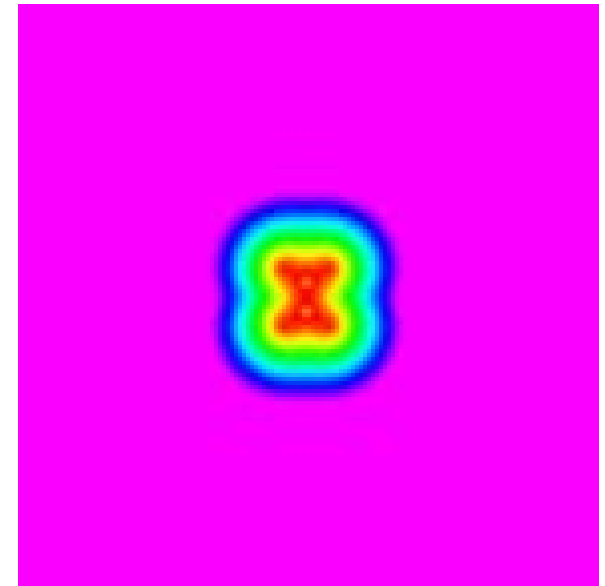


2. Calculate dipole moment in time $d(t)$

$$d(t) = \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) \propto \langle \hat{z}(t) \hat{z}(0) \rangle$$

3. Time-frequency Fourier transformation
gives frequency-dependent
polarizability

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



エチレン分子

1. Apply impulsive external field

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

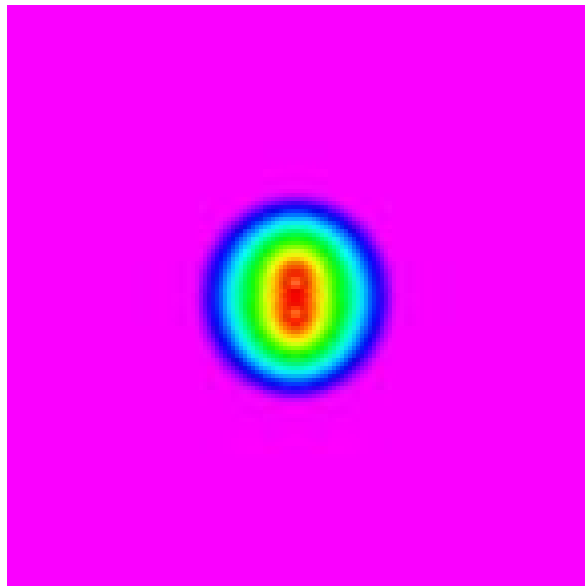
$$\psi_i(\vec{r}, t=0) = \exp[ikz]\phi_i(\vec{r})$$

2. Calculate dipole moment in time $d(t)$

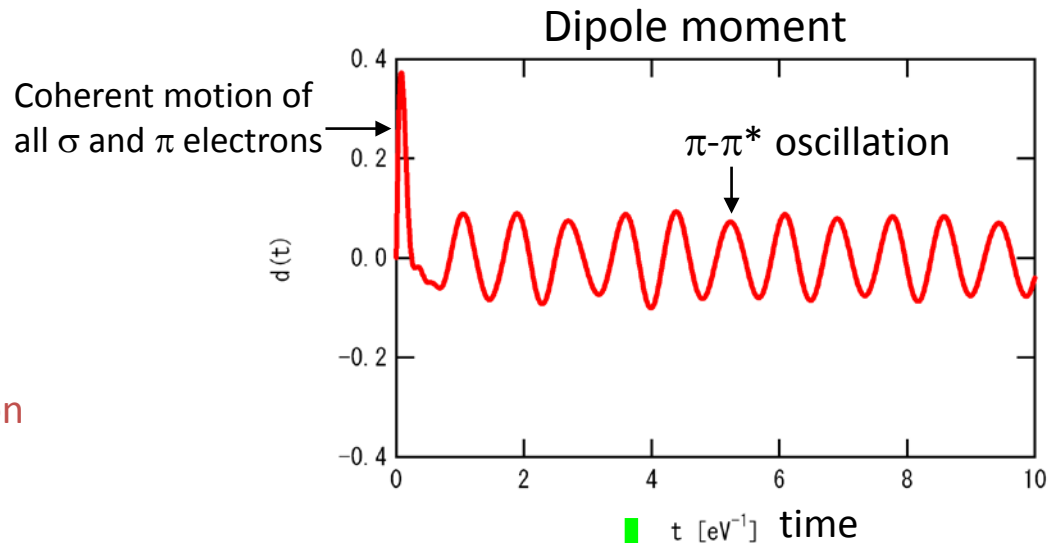
$$d(t) \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) \propto \langle \hat{z}(t) \hat{z}(0) \rangle$$

3. Time-frequency Fourier transformation gives frequency-dependent polarizability

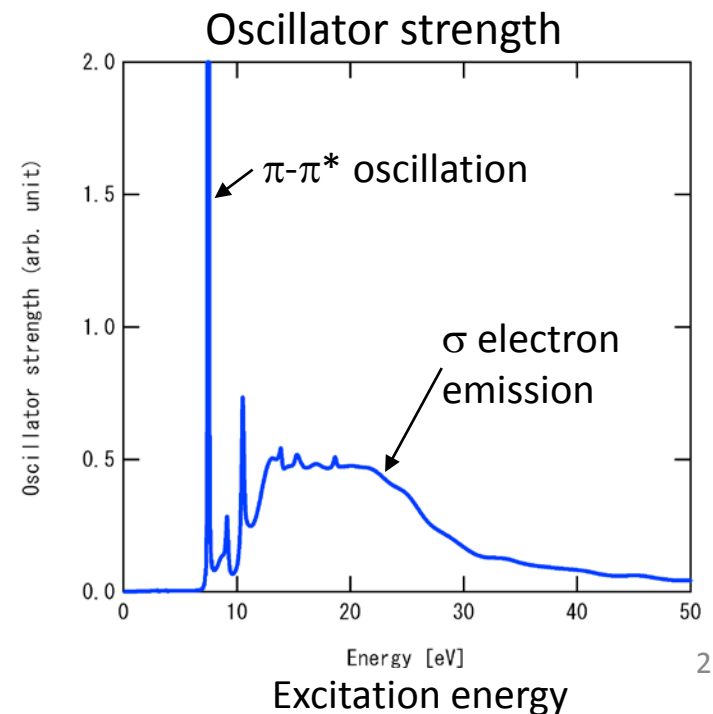
$$\alpha(\omega) \propto \int_0^T dt e^{i\omega t} d(t)$$



Whole spectrum from a single real-time calculation

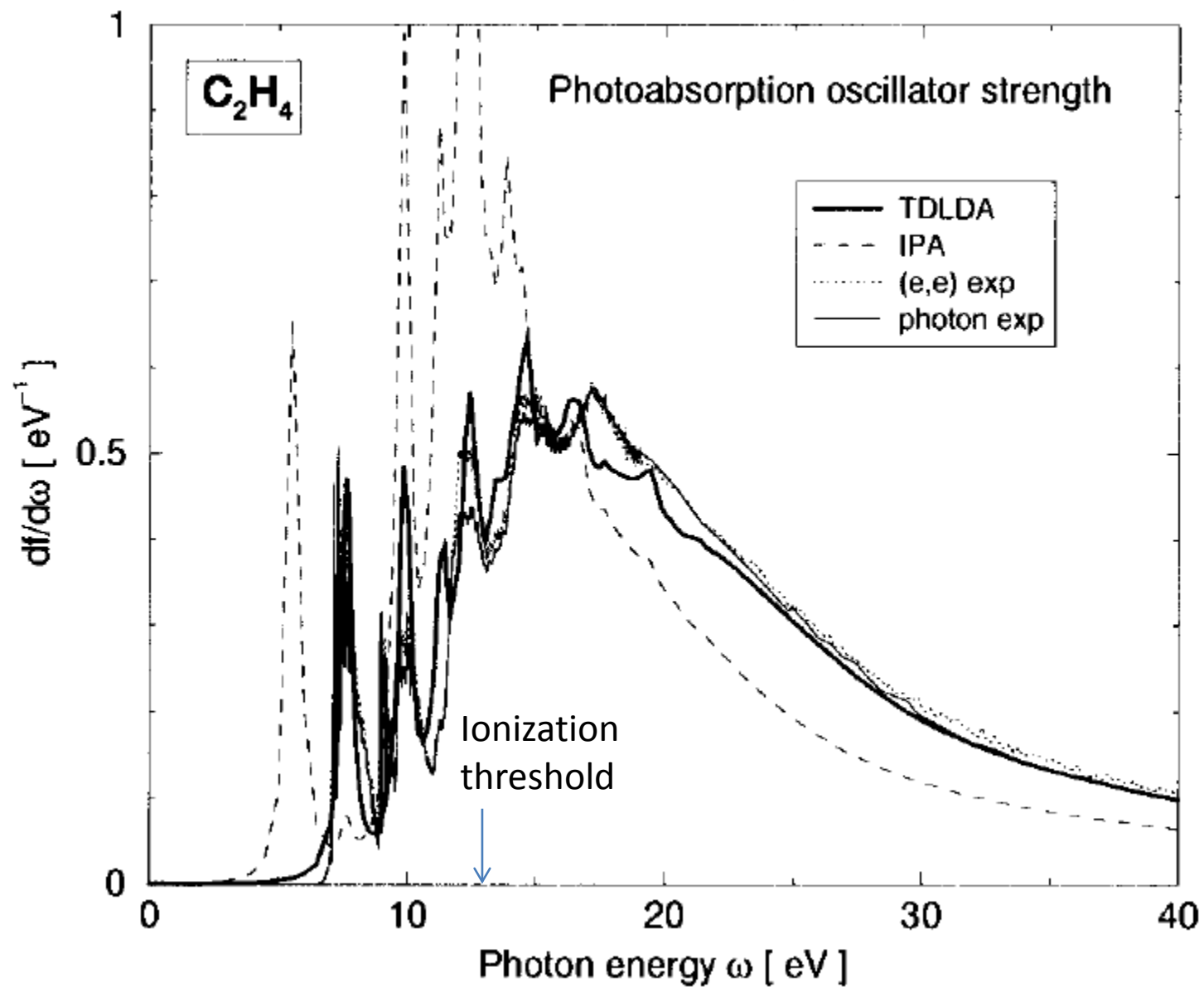


エチレン分子



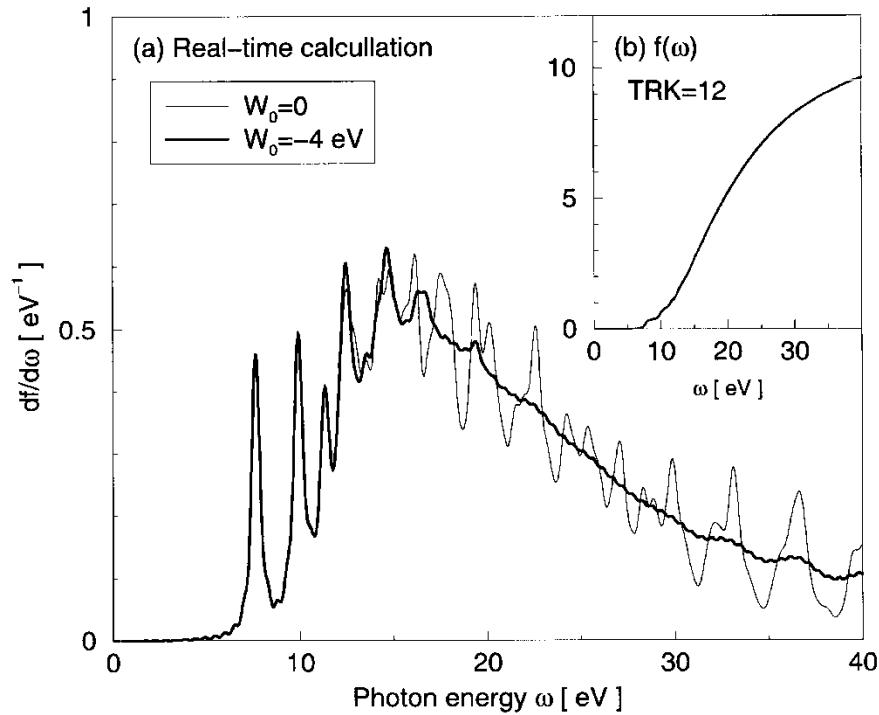
分子の光吸収スペクトル

T. Nakatsukasa, K. Yabana, J. Chem. Phys. 114, 2550 (2001)



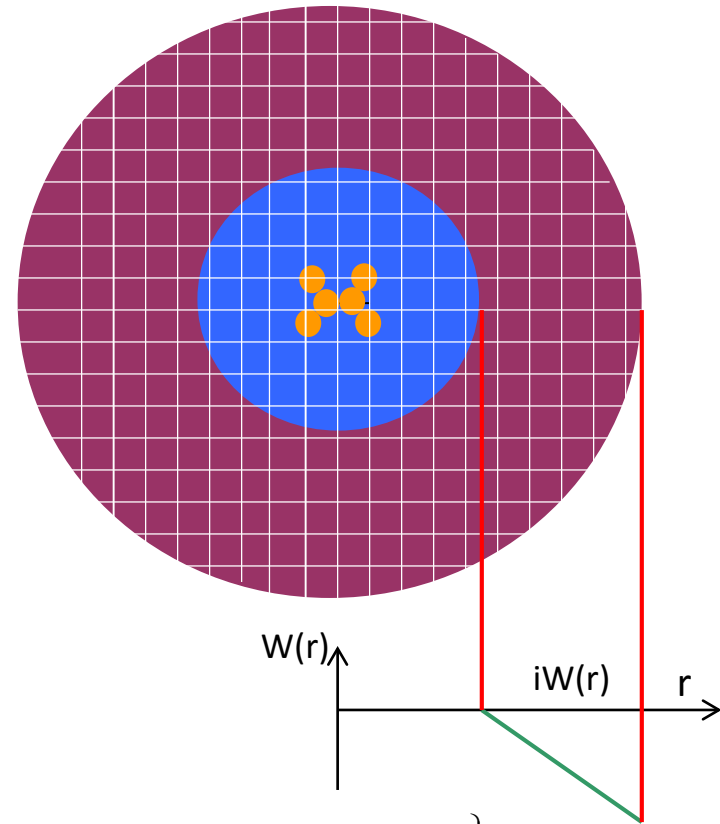
Treatment of boundary condition: Absorbing potential outside the molecule

Absorbing potential should be: smooth enough to suppress reflection
strong enough to absorb all flux



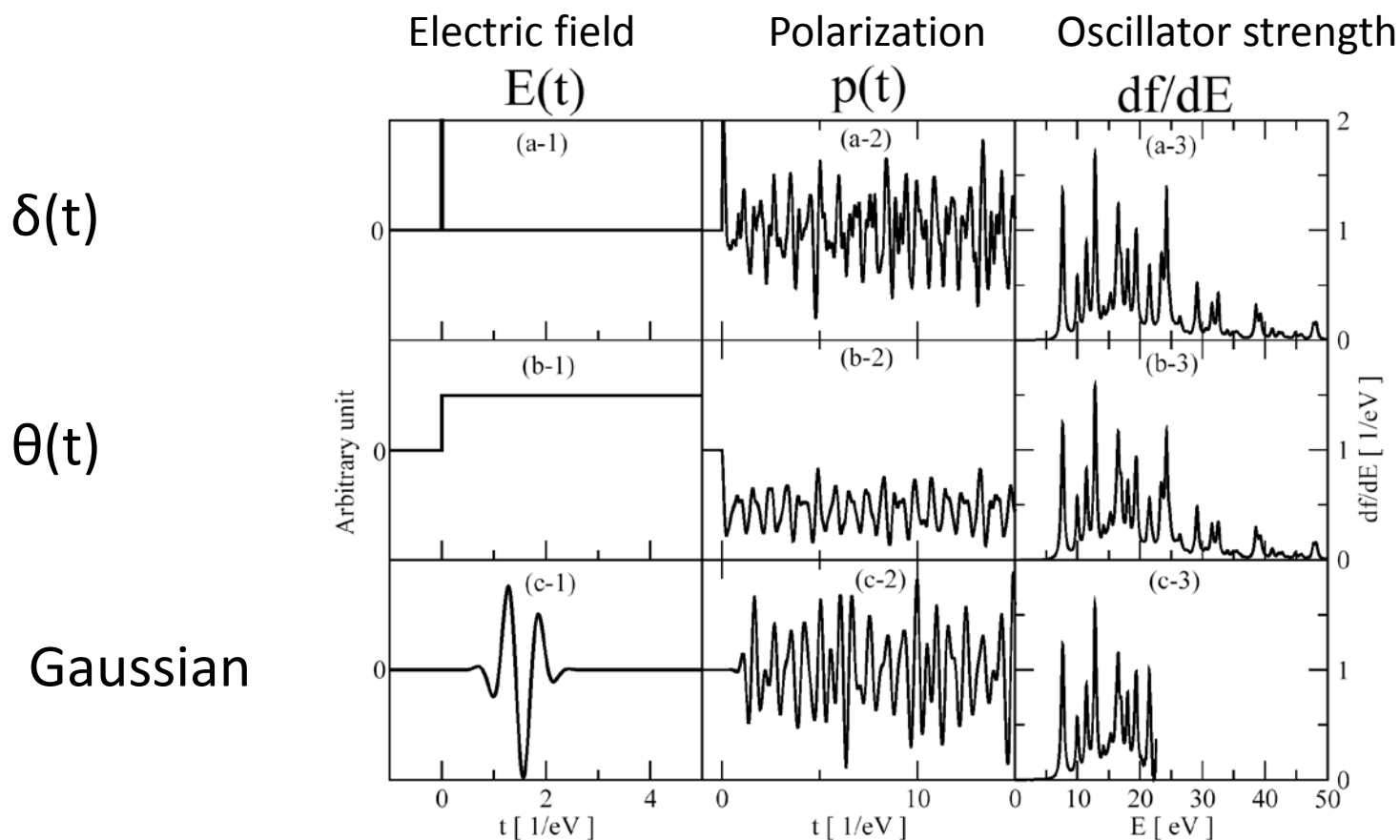
$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

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



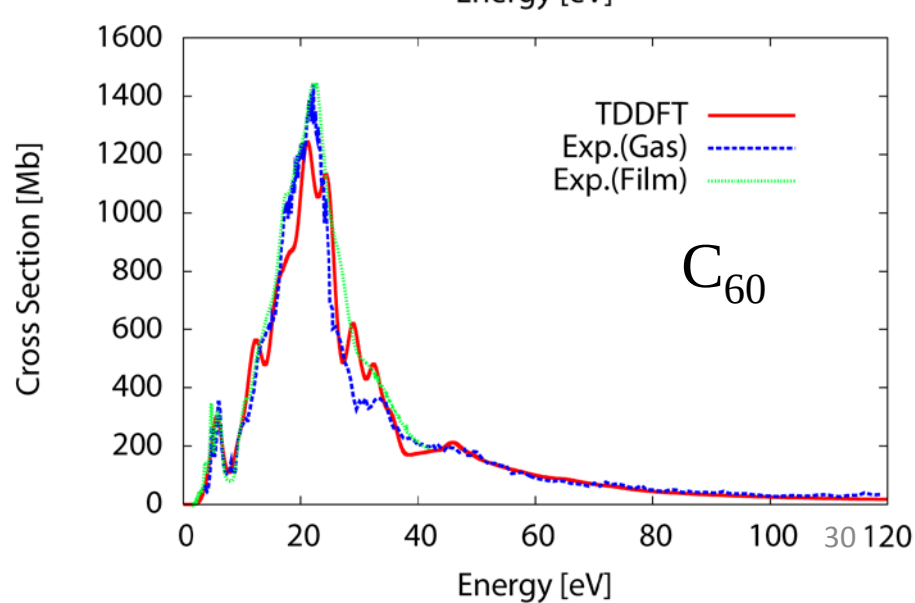
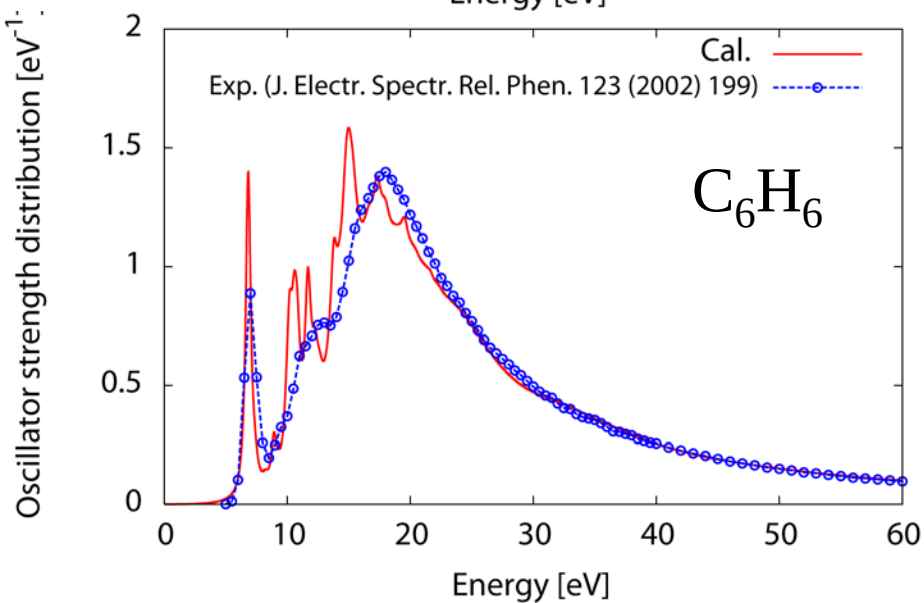
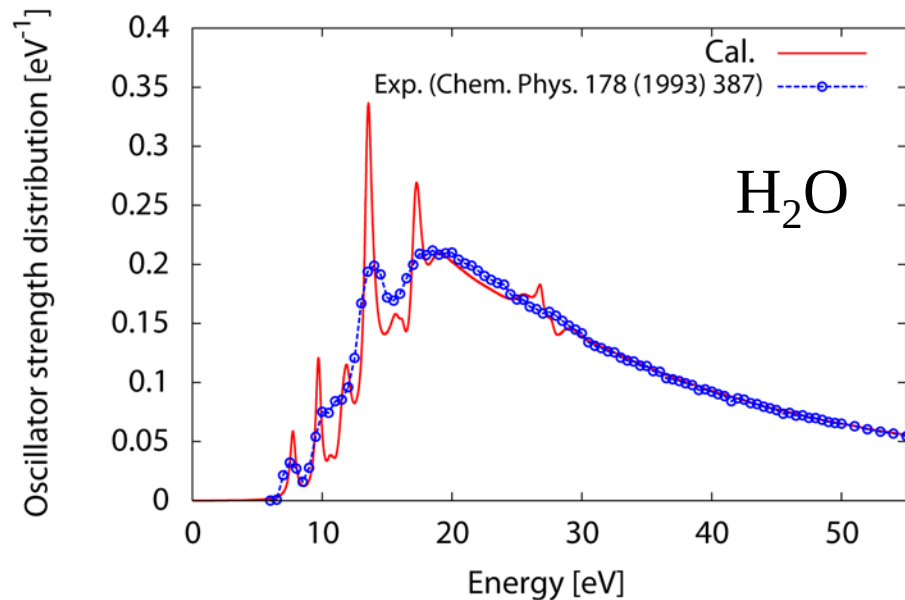
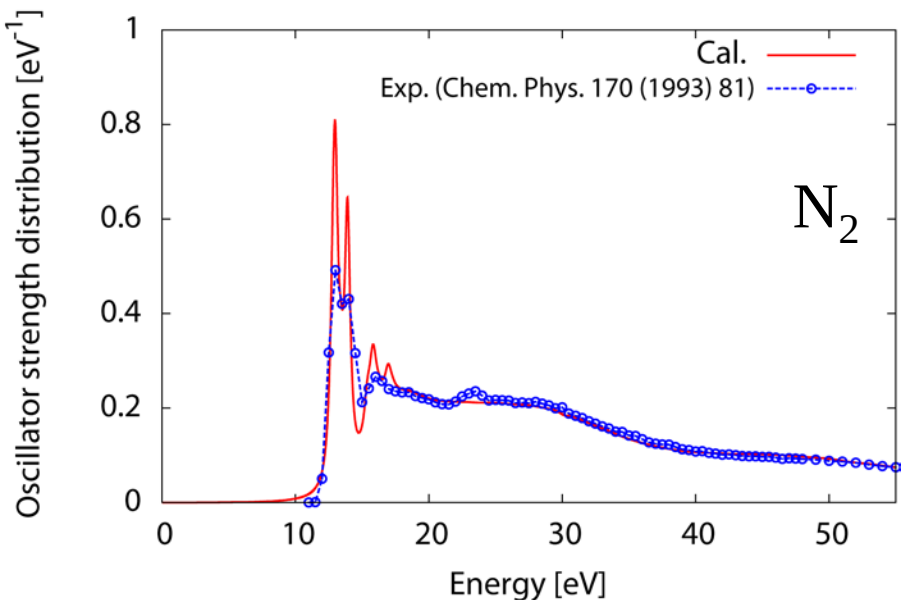
Example: linear optical response of Ethylene molecule

$$\alpha(\omega) = \frac{\int dt e^{i\omega t} p_i(t)}{\int dt e^{i\omega t} E_j(t)} \quad \text{by three-distinct pulses}$$



分子の振動子強度分布に対するTDDFT計算

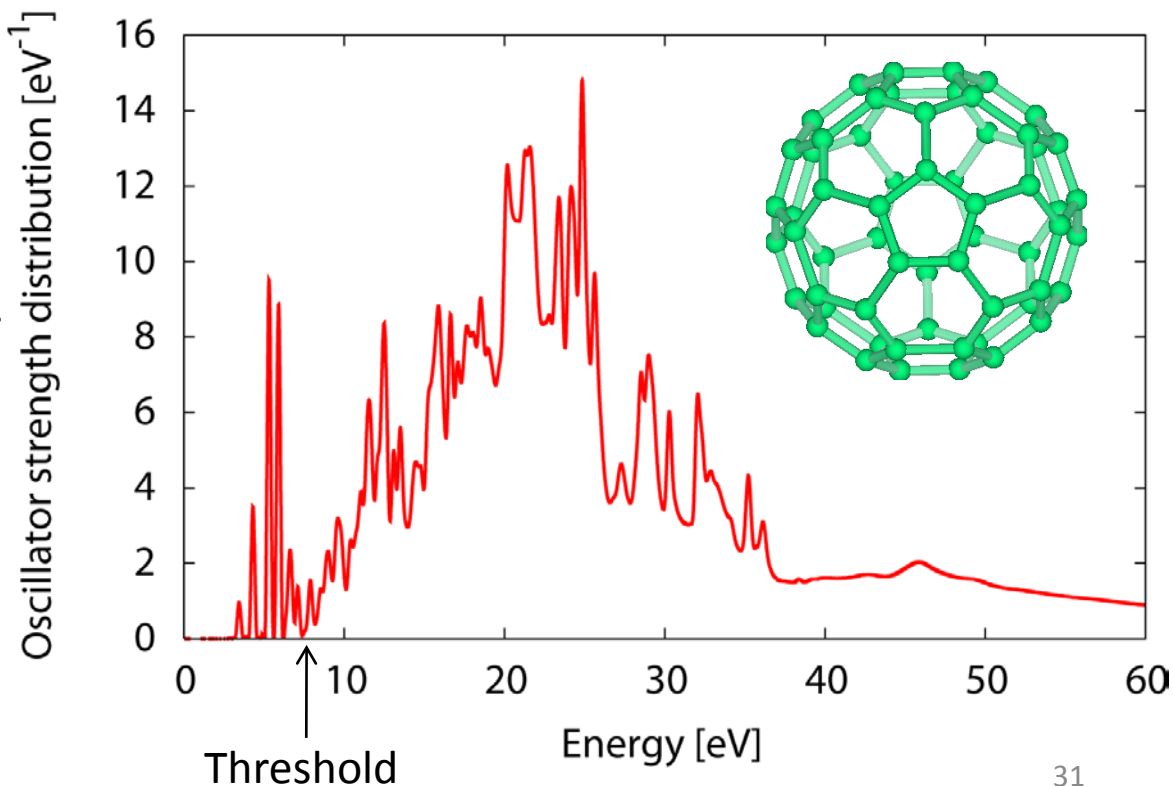
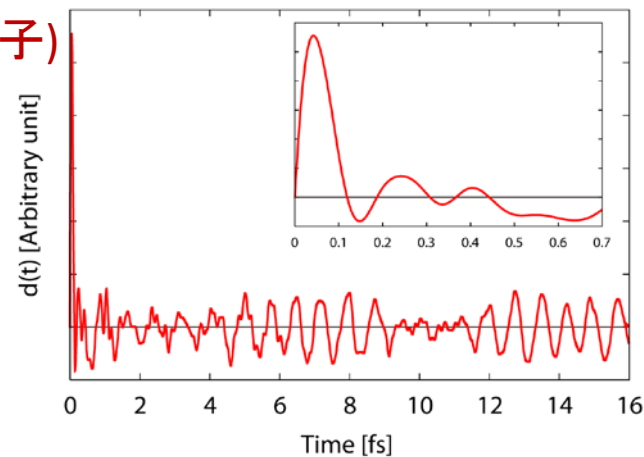
K. Yabana, Y. Kawashita, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces Chapter 4, Taylor & Francis, in press.



サイズの大きな系の例: C_{60} 分子の光応答計算 (240 価電子)

Kawashita, Yabana, Nobusada, Noda, Nakatsukasa,
J. Mol Struct. THEOCHEM, 2010

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{k} \int dt e^{i\omega t} d(t)$$



Fully convergent result

- for a fixed ion geometry
- within adiabatic local density approximation
- scattering boundary condition for emitted electrons is taken into account.

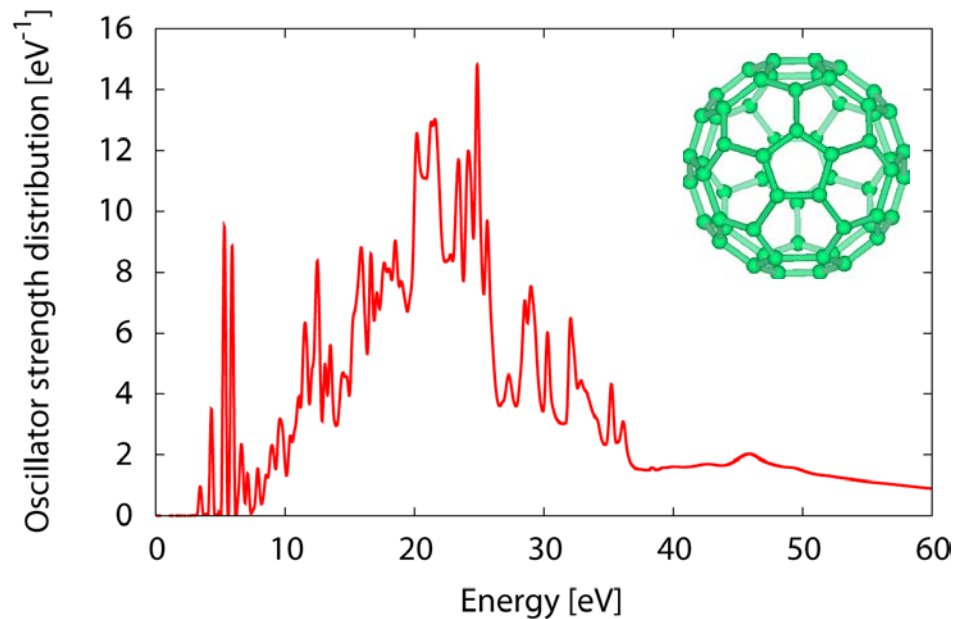
spatial grid points: $160^3=4M$
grid spacing: 0.025nm
spatial area: $(4nm)^3$

time steps : 25,000
time step : 0.625 as
total duration : 16 fs

Parallelized by space division into 512

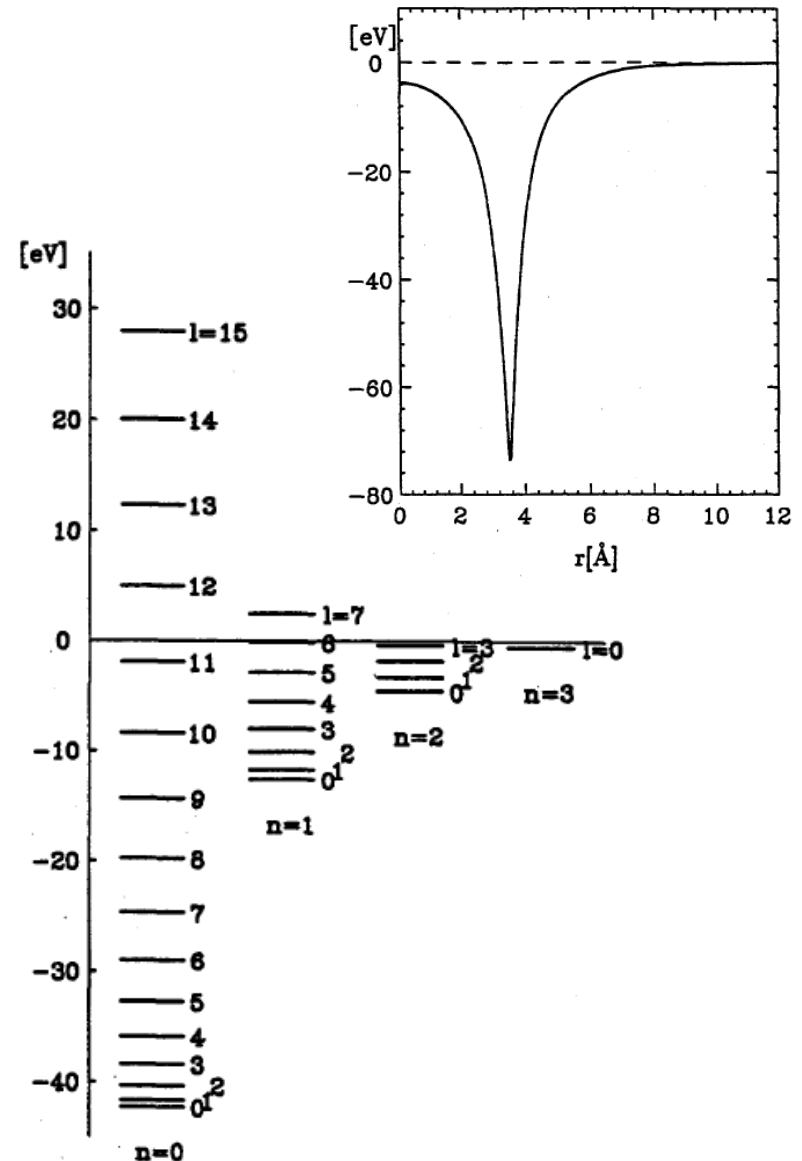
Origin of narrow structures at high excitation energies

shape resonance
(potential resonance)
by the centrifugal barrier



Spherical shell model for fullerene

For example, Yabana, Bertsch,
Physica Scripta 48(1993)633



プラズマ振動

一様な背景正電荷のもとにある電子
電荷密度(背景正電荷=電子密度) n

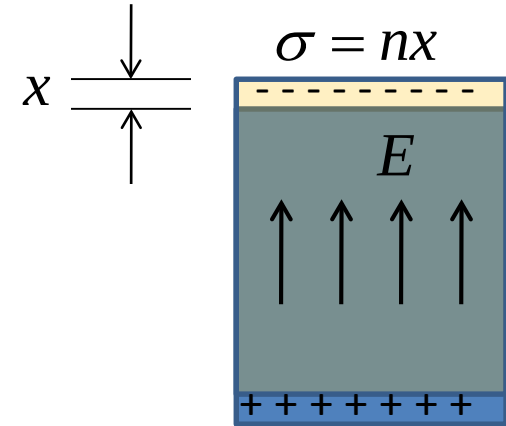
電子の分布が一様に x だけ移動すると、
内部に電場 $E = 4\pi n e x$ が現れる。

一様な電子の運動に対する運動方程式

$$m\ddot{x} = -4\pi n e x$$

固有振動数(プラズマ振動数)

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$



現実の固体のプラズマ振動数(Kittel)

		測定値	$\hbar\omega_p$
アルカリ金属	Li	7.12eV	8.02eV
アルカリ金属	Na	5.71	5.95
3価金属	Al	15.3	15.8
半導体	Si	16.4-9	16.0

球形金属球の表面プラズマ振動

一様な背景正電荷のもとにある電子
電荷密度(背景正電荷=電子密度) n

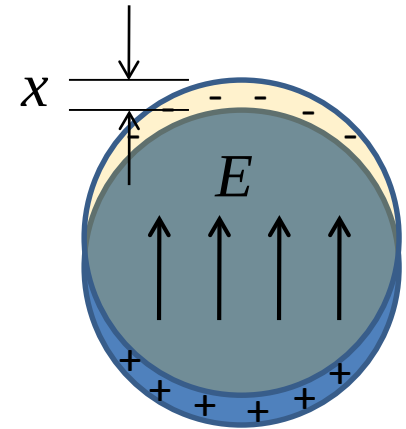
電子の分布が一様に x だけ移動すると、

球形の場合には $E = \frac{4\pi n e x}{3}$ の電場が生じる。

このため、球表面のプラズマ振動数は、

$$\omega_M^2 = \frac{4\pi n e^2}{3m}$$

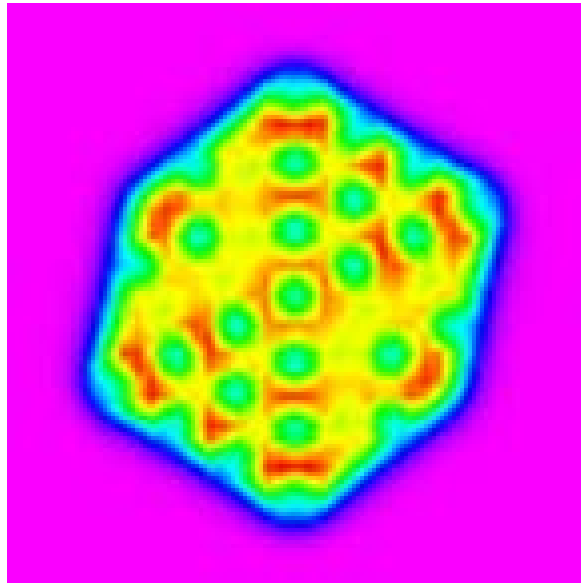
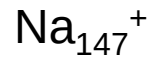
で与えられる。



	測定値 (N=8) ω_M	$= \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$
Na	2.5eV	3.4eV
Li	2.6	4.6
Ag	3.8	5.2

TDDFTによる金属クラスターの光応答計算

K. Yabana, G.F. Bertsch, Phys. Rev. B54, 4484 (1996).



Assume
Icosahedral shape

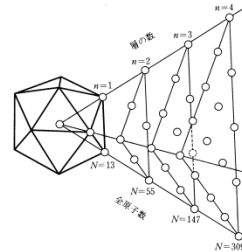
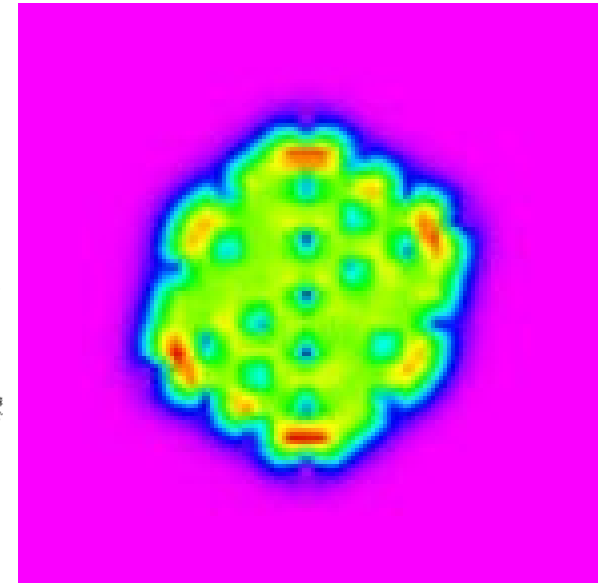
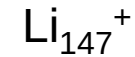
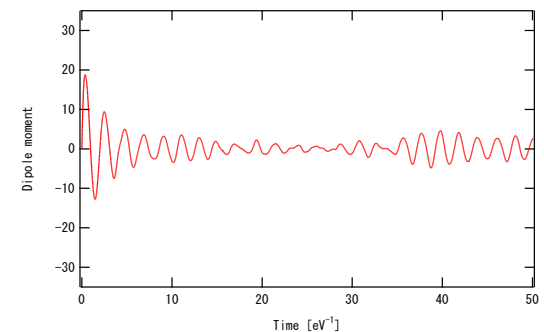
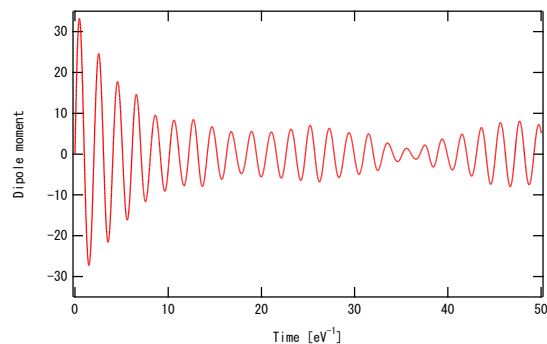


図 5-61 多層正二十面体構造 (MIC) の概念図⁽⁵⁶⁾
 n は MIC の層の数であり、 N は全原子数である。1 層構造 ($n=1$) では原子数 $N=13$ に対応し、2 層構造 ($n=2$) では $N=55$ 、3 層構造 ($n=3$) では $N=147$...となる。



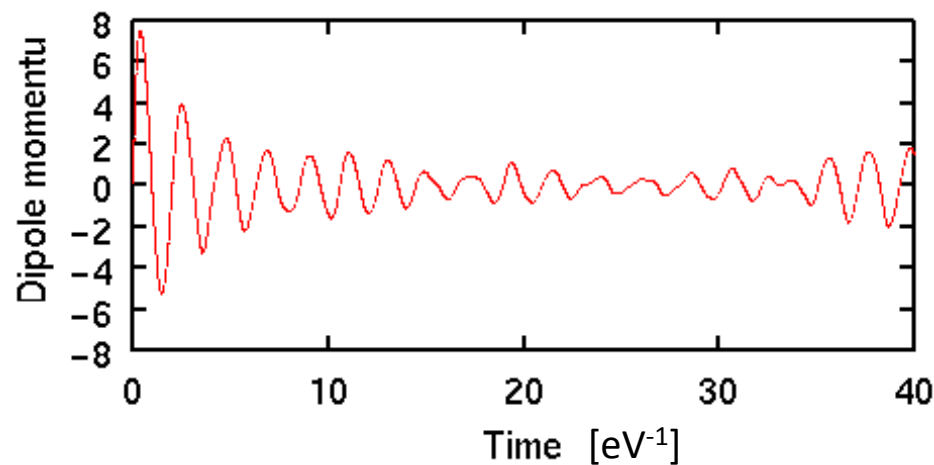
Density change induced by impulsive force



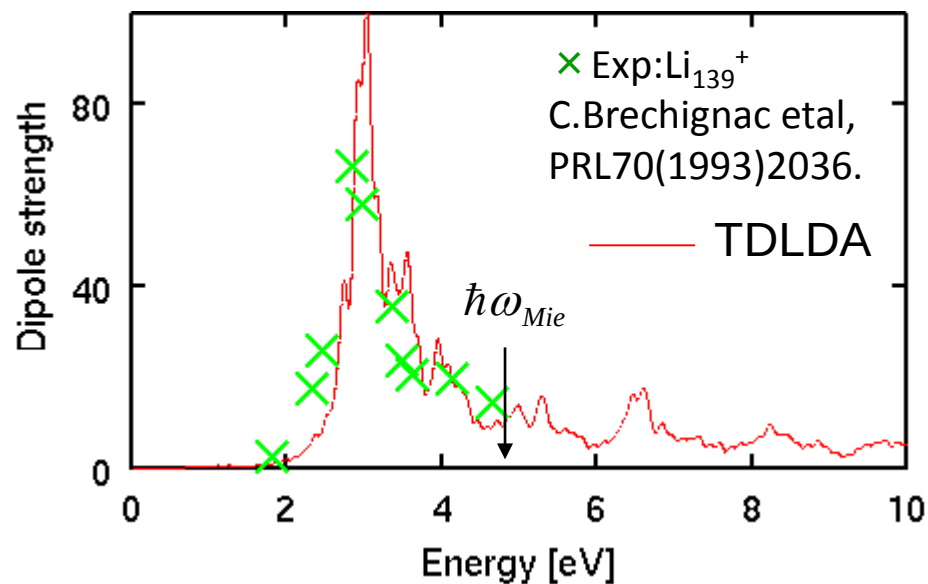
Dipole moment as function of time

Li₁₄₇⁺クラスターの光吸収スペクトル

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



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



ステンドグラス

金の微粒子による光吸収を利用。



掌性(キラリティ)のある分子の線形応答： 光学活性

旋光強度関数

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

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)

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

右円偏光と左円偏光で、
吸収強度が異なる

⇒ 宇宙におけるアミノ酸ホモキラリティ
は、円2色性が関与？

光学活性の実時間計算

初期波動関数を用意 $\psi_i(\vec{r}, t = 0) = \exp[ikz]\phi_i(\vec{r})$



時間発展を計算
角運動量の期待値
 $\langle L_z(t)z(0) \rangle$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = h(\rho(t))\psi_i(t)$$
$$L_z(t) = \sum_i \langle \psi_i(t) | -i(\vec{r} \times \vec{\nabla}) | \psi_i(t) \rangle$$

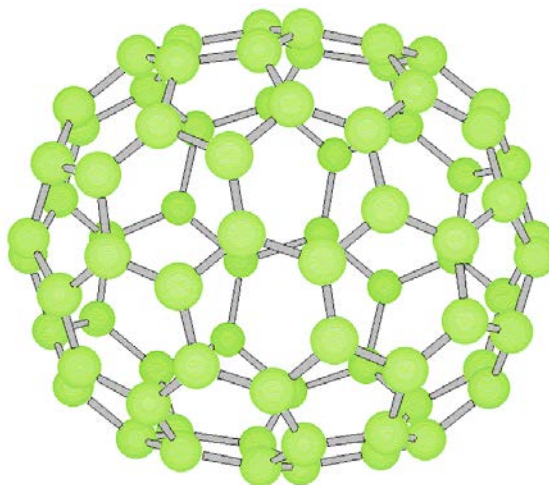


フーリエ変換

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

最小のキラルフラーレン

$C_{76} D_{2d}$

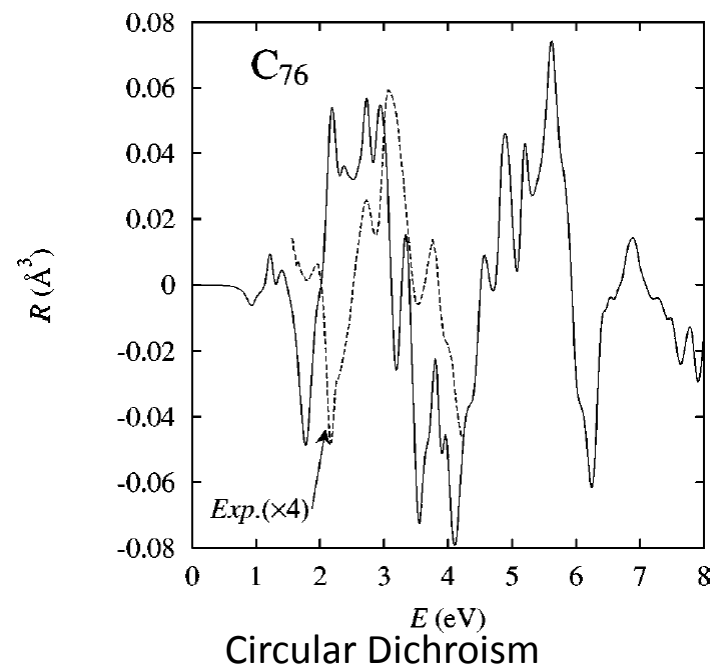
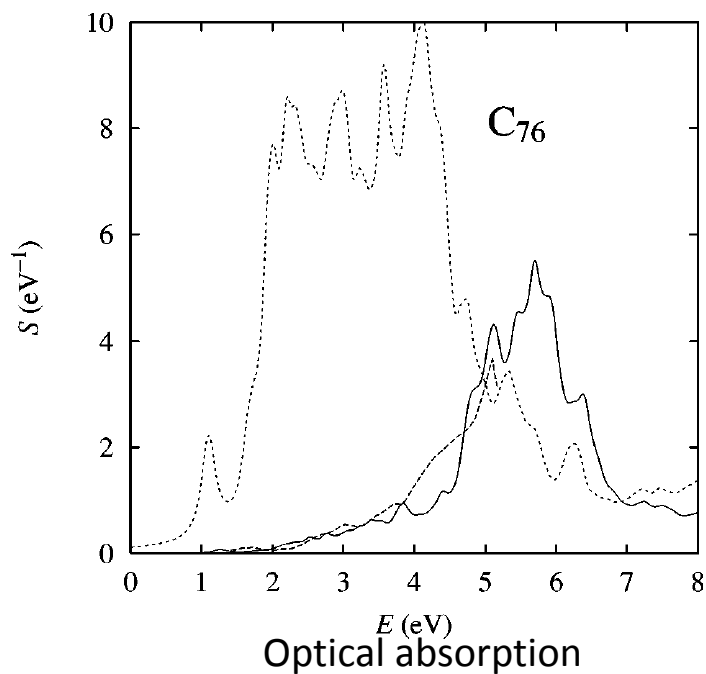


Isolation

R.Ettl et al, Nature353(91)149

Separation of chiral isomer

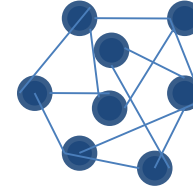
J.M.Hawkins et al, Science260(93)1918



線形応答 $\Rightarrow$ ニュートン力学の微小振動に対応

つり合いの位置(基底状態)

$$\frac{\partial}{\partial x_i} V(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$$



バネで結ばれた質点系

- ・質量 m
- ・電荷 e

つり合いの点の周りの微小振動

$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) = V(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \eta_i \eta_j$$

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j \quad V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i^{(0)}}$$

微小振動を調べる3通りのアプローチ

対角化により固有モードを求める。

$$\eta_i(t) = C a_i e^{-i\omega t}$$
$$\sum_j V_{ij} a_j = m \omega^2 a_i$$

一定振動数の電場 $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ を加え、強制振動を調べる。

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j + e E_0 e^{-i\omega t}$$

パルス電場(撃力)を加え、(減衰)振動を調べる。

$$m \ddot{\eta}_i = - \sum_j V_{ij} \eta_j + I \delta(t)$$
$$\left(\dot{\eta}_i(0) = \frac{I}{m} \right)$$

修正Sternheimer法(一定振動数の外場に対する応答)(1)

時間依存平均場方程式の線形化

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = \{ \underbrace{h[\rho(t)]}_{\substack{\downarrow \\ h[\rho_0] + \frac{\delta h}{\delta \rho} \delta \rho(t)}} + V_{ext}(t) \} \psi_i(t) \quad \rho(t) = \sum_i |\psi_i(t)|^2$$

波動関数の摂動展開

$$\psi_i(t) = (\phi_i(\vec{r}) + \delta\psi_i(\vec{r}, t)) e^{-i\varepsilon_i t / \hbar}$$

密度の摂動展開

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(t)|^2 = \underbrace{\sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2}_{\rho_0(\vec{r})} + \underbrace{\sum_i \phi_i(\vec{r}) \delta\psi_i^*(\vec{r}, t) + \phi_i^*(\vec{r}) \delta\psi_i(\vec{r}, t)}_{\delta\rho(\vec{r}, t)}$$

線形化された方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \delta\psi_i(t) = (h_0 - \varepsilon_i) \delta\psi_i(t) + \left(\frac{\delta h}{\delta \rho} \delta\rho(t) + V_{ext}(t) \right) \phi_i$$

修正Sternheimer法(一定振動数の外場に対する応答)(2)

一定振動数の外場に対して

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = V(\vec{r})e^{-i\omega t} + V^*(\vec{r})e^{i\omega t}$$

1次摂動の波動関数に対しても、同じ振動数での運動を仮定すると、

$$\delta\psi_i(\vec{r}, t) = \delta\psi_i^{(+)}(\vec{r})e^{-i\omega t} + \delta\psi_i^{(-)}(\vec{r})e^{i\omega t}$$

1次摂動の波動関数に対する次の方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \hbar\omega\delta\psi_i^{(+)}(\vec{r}) &= (h_0 - \varepsilon_i)\delta\psi_i^{(+)}(\vec{r}) + \phi_i(\vec{r})\left\{\frac{\partial h}{\partial \rho}\delta\rho(r) + V(\vec{r})\right\} \\ -\hbar\omega\delta\psi_i^{(-)}(\vec{r}) &= (h_0 - \varepsilon_i)\delta\psi_i^{(-)}(\vec{r}) + \phi_i(\vec{r})\left\{\frac{\partial h}{\partial \rho}\delta\rho^*(r) + V^*(\vec{r})\right\} \\ \delta\rho(\vec{r}) &= \sum_i \phi_i(\vec{r})\delta\psi_i^{(+)}(\vec{r}) + \phi_i^*(\vec{r})\delta\psi_i^{(-)*}(\vec{r}) \end{aligned}$$

計算の観点からは、
線形代数方程式を
解く。

行列形式で表わした場合には、

$$\begin{bmatrix} [-\hbar\omega + (h_0 - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i \frac{\partial h}{\partial \rho} \phi_j^* & \phi_i \frac{\partial h}{\partial \rho} \phi_j \\ \phi_i^* \frac{\partial h}{\partial \rho} \phi_j^* & [-\hbar\omega + (h_0 - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i^* \frac{\partial h}{\partial \rho} \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\psi_j^{(+)} \\ \delta\psi_j^{(-)*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V\phi_i \\ V\phi_i \end{bmatrix}$$

(軌道の添え字ijの和、空間の積分が省略されている)

外場がないとき：固有値問題

外場が存在しない $V=0$ ときに、解が存在する
⇒ 系の固有振動(励起エネルギー)を与える。

$$\begin{bmatrix} (h_0 - \varepsilon_i) \delta_{ij} + \phi_i \frac{\delta h}{\delta \rho} \phi_j^* & \phi_i \frac{\delta h}{\delta \rho} \phi_j \\ \phi_i^* \frac{\delta h}{\delta \rho} \phi_j^* & (h_0 - \varepsilon_i) \delta_{ij} + \phi_i^* \frac{\delta h}{\delta \rho} \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \psi_j^{(+)} \\ \delta \psi_j^{(-)*} \end{bmatrix} = \hbar \omega \begin{bmatrix} \delta \psi_j^{(+)} \\ -\delta \psi_j^{(-)*} \end{bmatrix}$$

さらに、粒子空孔表示を用いて表わすと、
1次の摂動関数 $\delta \psi_j^{(+)}$, $\delta \psi_j^{(-)}$ を、基底状態の軌道 ϕ_i で展開する。

$$\delta \psi_j^{(+)}(\vec{r}) = \sum_k X_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad \delta \psi_j^{(-)}(\vec{r}) = \sum_k Y_{ik}^* \phi_k^*(\vec{r})$$

行列形式のRPA方程式

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \hbar \omega \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix}$$

$2 \times N_p \times N_h$ 次元の方程式

この形で計算を行うのが最もポピュラー

計算の観点からは、
固有値問題を解く。

Modified Sternheimer method vs Diagonalization

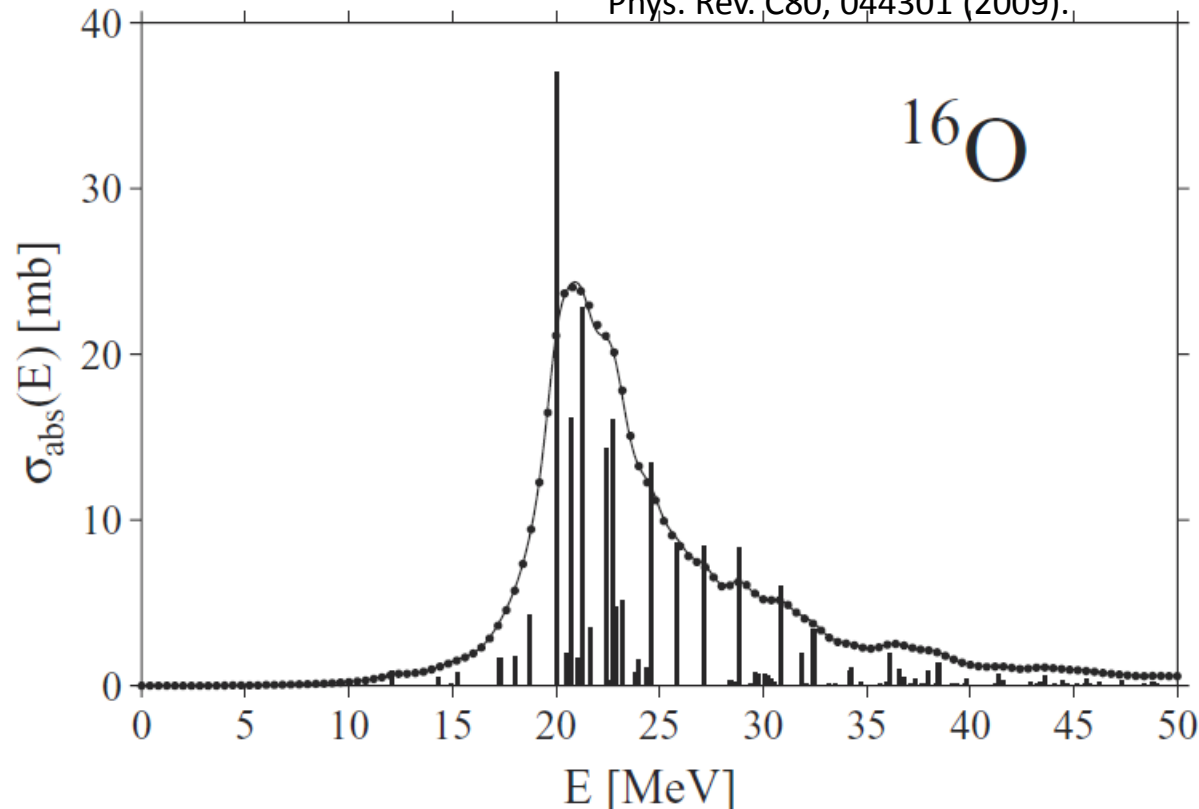
各 ω 毎に線形一次方程式を
解いた結果(黒丸)と、
対角化の結果(縦線)を滑ら
かにした結果(実線)は一致する。

$$\begin{bmatrix} [-\hbar\omega + (h_{KS} - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j^* & \phi_i \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j \\ \phi_i^* \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j^* & [\hbar\omega + (h_{KS} - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i^* \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_j(\vec{r}) \\ Y_j(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_{ext}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \\ V_{ext}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

線形一次方程式=GCR

固有値問題=CG

T. Inakura T. Nakatsukasa, K. Yabana,
Phys. Rev. C80, 044301 (2009).



Modified Sternheimer method

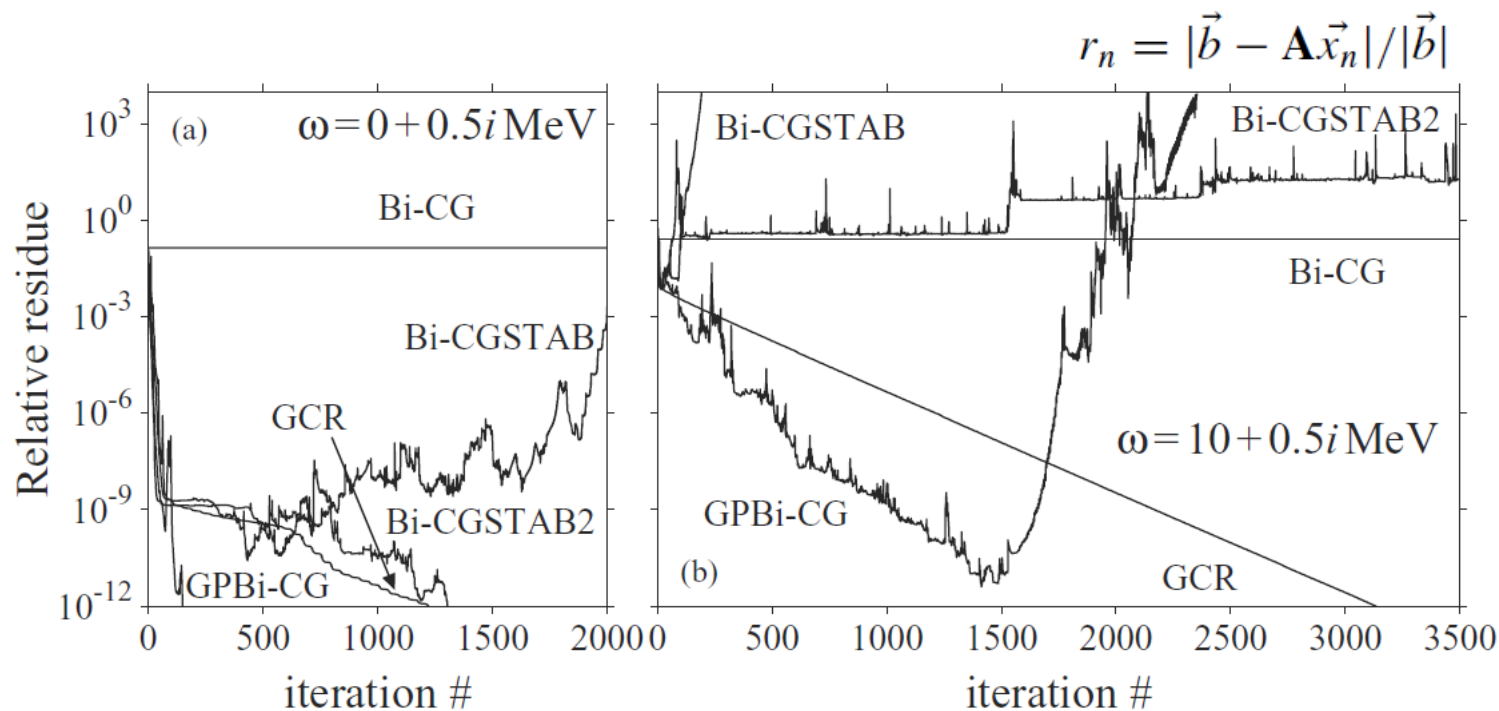
線形1次方程式(複素対称行列)
ソルバの収束性

T. Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana,
Phys. Rev. C80, 044301 (2009)

$$\begin{aligned}\omega X_i(\xi, \omega) &= [h_0(\xi) - \epsilon_i] X_i(\xi, \omega) \\ &\quad + \hat{P} \{V_{\text{ext}}(\xi, \omega) + \delta h(\xi, \omega)\} \phi_i(\xi), \\ -\omega Y_i^*(\xi, \omega) &= [(h_0(\xi) - \epsilon_i) Y_i(\xi, \omega) \\ &\quad + \hat{P} \{V_{\text{ext}}^\dagger(\vec{\xi}, \omega) + \delta h^\dagger(\xi, \omega)\} \phi_i(\xi)]^*\end{aligned}$$

現在のところ、GCR、GPBiCG-ARのみが
全てのエネルギー領域で収束。
現在は、シフトに関して独立に(並列)計算。

T. Inakura T. Nakatsukasa, K. Yabana,
Phys. Rev. C80, 044301 (2009).



低いエネルギーの場合

高いエネルギーの場合

3通りの方法の比較

実時間法

- ・コーディングが最も容易。
- ・メモリが少なくて済む。
- ・一度の計算で全エネルギー範囲の情報。
- ・全エネルギー範囲で求める場合は、最も計算時間が少ない。

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

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi_i(\vec{r}, t) + v[\rho(\vec{r}, t)]\psi_i(\vec{r}, t)$$

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

$$d(t) = \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) \propto \langle \hat{z}(t) \hat{z}(0) \rangle$$

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

修正Sternheimer法

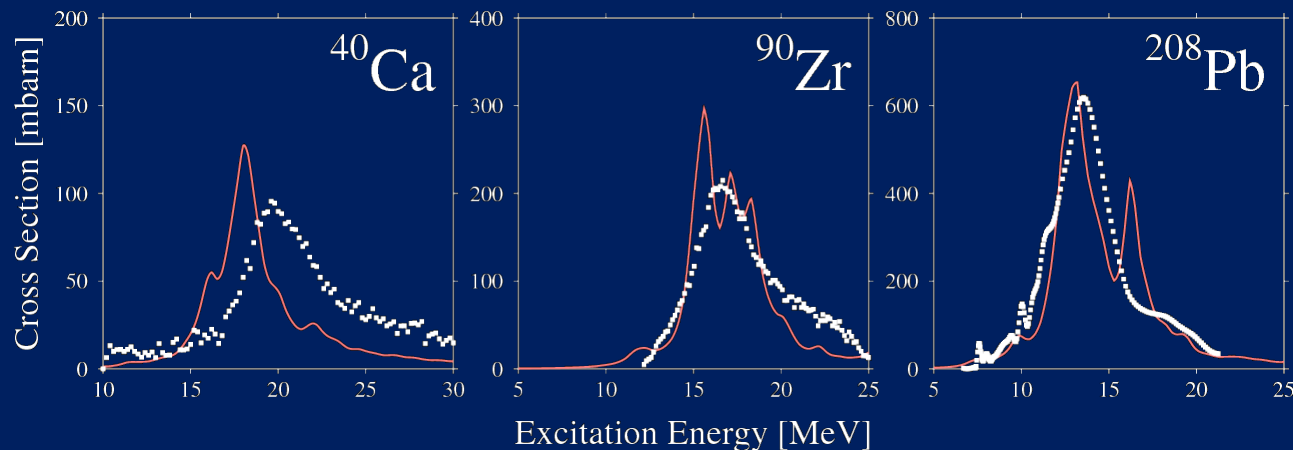
- ・メモリは実時間計算とそれほど変わらない。
- ・外場の振動数毎に計算を繰り返す必要。
(シフトに関して毎回計算する場合)
- ・高いエネルギーになるほど収束性に難。

対角化法

- ・エネルギーの低い方から順に求める。
- ・メモリ大(より低いエネルギーの解と直交化)
- ・広いエネルギー範囲の解を求めるのは大変。
(低いエネルギーの一部の解を求めるのに有効)
- ・放出粒子の連続スペクトルの記述に難。

$$\begin{bmatrix} [-\hbar\omega + (h_{KS} - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j^* & \phi_i \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j \\ \phi_i^* \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j^* & [\hbar\omega + (h_{KS} - \varepsilon_i)]\delta_{ij} + \phi_i^* \frac{\partial h_{KS}}{\partial n} \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_j(\vec{r}) \\ Y_j(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_{ext}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \\ V_{ext}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

Comparison with experiment data



$$E_{\text{mean}} = \frac{m_1}{m_0}$$

$$m_k = \int dE \sigma(E) E^k$$

