

# チャンネル軌道を用いた非断熱一電子励起配置間相互作用法

## Nonadiabatic Configuration Interaction Singles method using Channel Orbitals

東大院工<sup>1</sup>, ○佐藤 健<sup>1</sup>, 石川 顕一<sup>1</sup>

The University of Tokyo<sup>1</sup>, ○Takeshi Sato<sup>1</sup> and Kenichi L. Ishikawa<sup>1</sup>

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

時間依存一電子励起配置間相互作用 (TDCIS) 法は、高強度レーザー場中の多電子ダイナミクスを記述する有力な計算手法のひとつである [1]。TDCIS 法では全電子波動関数  $\Psi(t)$  を時間に依存しないスレーター行列式で展開し、

$$\Psi(t) = \left\{ A_0(t) + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} A_{ai}(t) \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i \right\} \Phi_{\text{ref}}, \quad (1)$$

配置間相互作用 (CI) 係数  $A_0(t), \{A_{ai}(t)\}$  の時間発展によって電子ダイナミクスを記述する。ここで  $\Phi_{\text{ref}}$  は占有軌道  $\{\psi_i\}$  から構成される基底状態のハートリー・フォック (HF) 行列式波動関数、 $\hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i$  は占有軌道  $\psi_i$  から非占有軌道  $\psi_a$  への一電子励起演算子である。TDCIS 法の適用は基底状態からの一電子励起・電離過程に限られるが、低い計算コストや解析の容易さなどの際立った利点がある。さらに、チャンネル軌道

$$\chi_i(t) = \sum_a^{\text{vir}} \psi_a A_{ai}(t) \quad (2)$$

を導入することにより式 (1) と等価な軌道理論を非占有軌道  $\{\psi_a\}$  を用いずに構築できる [1]。また、ゲージ不変速度ゲージの導入により高強度場現象のより効率的な記述が可能となった [2,3]。基底状態が単一のスレーター行列式で適切に記述できない強相関係では計算精度が低下するという問題があったが（例えば、平衡核間距離の水素分子は精度よく記述できるが、結合が伸びた水素分子は精度よく記述できない。）私たちは多参照時間依存一電子励起配置間相互作用 (MR-TDCIS) 法によってこれを解決した [4]。本研究では、チャンネル軌道を用いた MR-TDCIS を電子と核を両方とも量子力学的に扱う非断熱シミュレーションに拡張し、水素分子解離ダイナミクスの第一原理計算に応用する。

[1] N. Rohringer, A. Gordon, and R. Santra, Phys. Rev. A, **74**, 043420 (2006).

[2] T. Sato, T. Teramura, and K. L. Ishikawa, Appl. Sci., **8**, 433 (2018).

[3] T. Teramura, T. Sato, and K. L. Ishikawa, Phys. Rev. A, **100**, 043402 (2019).

[4] 佐藤健, 石川顕一, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024).