

第一原理励起状態MD シミュレーション

(公開コードFPSEID²¹の御案内)

<https://staff.aist.go.jp/yoshi-miyamoto/>

産業技術総合研究所

宮本良之

もくじ

1. 初めに 励起状態の理論とは
2. 第一原理計算で励起状態？
3. 励起状態MDの事例と分類
4. FPSEID²¹の公開情報
5. 計算技術の背景

1. 始めに 励起状態の理論とは？

そもそもは時間依存シュレディンガー方程式をまともに計算しなくても良いように作られていた。

時間が十分たった場合の、状態 m から n への遷移確率

$$C_n(\infty) \cong \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m \rangle}{[\omega + i0^+ - (\epsilon_n - \epsilon_m)]}$$

遷移行列

エネルギー保存式

何でこんなにシンプルな式だったのか？
励起状態ダイナミクスに当てはめても大丈夫か？

励起状態の理論とは？

そもそもは時間依存シュレディンガー方程式をまともに計算しなくても良い理論だった？

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H(t) \psi(t) \quad \psi(t) = \sum_m C_m(t) \phi_m e^{-i\epsilon_m t} \quad \text{時間に依存しない波動関数で展開}$$
$$H(t) = H_0 + V e^{-i\omega t} \quad H_0 \phi_m = \epsilon_m \phi_m, \quad \langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{n,m}$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \sum_m \left(i \frac{\partial}{\partial t} C_m(t) + \epsilon_m C_m(t) \right) \phi_m e^{-i\epsilon_m t}$$

$$H(t) \psi(t) = \sum_m \left(\epsilon_m C_m(t) + V e^{-i\omega t} C_m(t) \right) \phi_m e^{-i\epsilon_m t}$$

$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{n,m}$ を利用すると

$$i \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) = \sum_m C_m(t) \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t}$$

励起状態の理論とは(続き)

$$i \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) = \sum_m C_m(t) \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t}$$

$$C_n(t) = \frac{1}{i} \sum_m \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle \int_0^t C_m(t') e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t'} dt' + C_n(0)$$

高校の数学：部分積分のアイデアをつかう！

$$= \frac{1}{i} \sum_m \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle \frac{1}{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]} \left\{ [C_m(t') e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t'}]_0^t - \int_0^t \left(\frac{\partial}{\partial t'} C_m(t') \right) e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t'} dt' \right\}$$

$$+ C_n(0)$$

摂動理論では、この項はHigher orderなのでとりあえず無視

$$\cong \sum_m \frac{\langle \phi_n | V | \phi_m \rangle}{[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]} [C_m(0) - C_m(t) e^{-i[\omega - (\epsilon_n - \epsilon_m)]t}] + C_n(0)$$

シンプルな初期条件 $C_n(0) = 0$ $C_{m'}(0) = 1$

$$C_n(\infty) \cong \frac{\langle \phi_n | V | \phi_{m'} \rangle}{[\omega + i0^+ - (\epsilon_n - \epsilon_{m'})]}$$

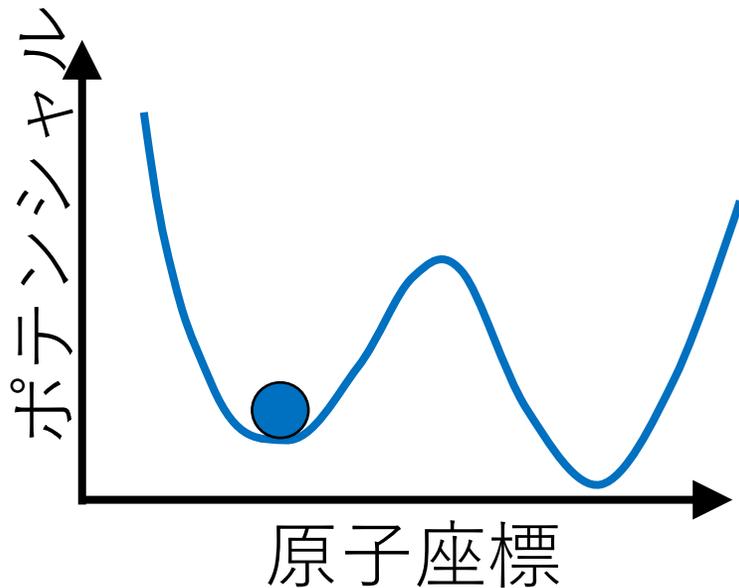
シンプルな寿命の条件 $\omega = \omega + i0^+$

励起状態の理論で直接時間依存シュレディンガー方程式を解かなくてもよかった理由は？

$$i \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) = \sum_m C_m(t) \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle e^{i[\omega - (\epsilon_m - \epsilon_n)]t}$$

↳ $C_n(\infty) \cong \frac{\langle \phi_n | V | \phi_{m'} \rangle}{[\omega + i0^+ - (\epsilon_n - \epsilon_{m'})]}$

時間に依存しない波動関数 ϕ_m で表現されている



実は、第一原理MD計算では、波動関数は時間に依存しないと仮定されているが原子座標に依存する。なので、今までの簡単な式をそのまま使用できない。(後半の「計算技術の背景」でもう一度述べます)

そもそも励起状態の理論では、電子の時間に依存する波動関数を既知の波動関数で展開していた。

$$\psi(t) = \sum_m C_m(t) \phi_m e^{-i\epsilon_m t}$$

時間に依存しない波動関数とその固有値で
時間に依存する波動関数を展開

励起状態の分子動力学を行う場合

$$\psi(t) = \sum_m C_m(t) \phi_m(t) e^{-i \int_0^t \epsilon_n(t') dt'}$$

時間に依存する波動関数とその固有値で展開

この場合、方程式がややこしくなりすぎるので、直接元の式 $i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H(t) \psi(t)$

を数値計算する方が第一原理計算では効率的

2. 第一原理計算で励起状態??

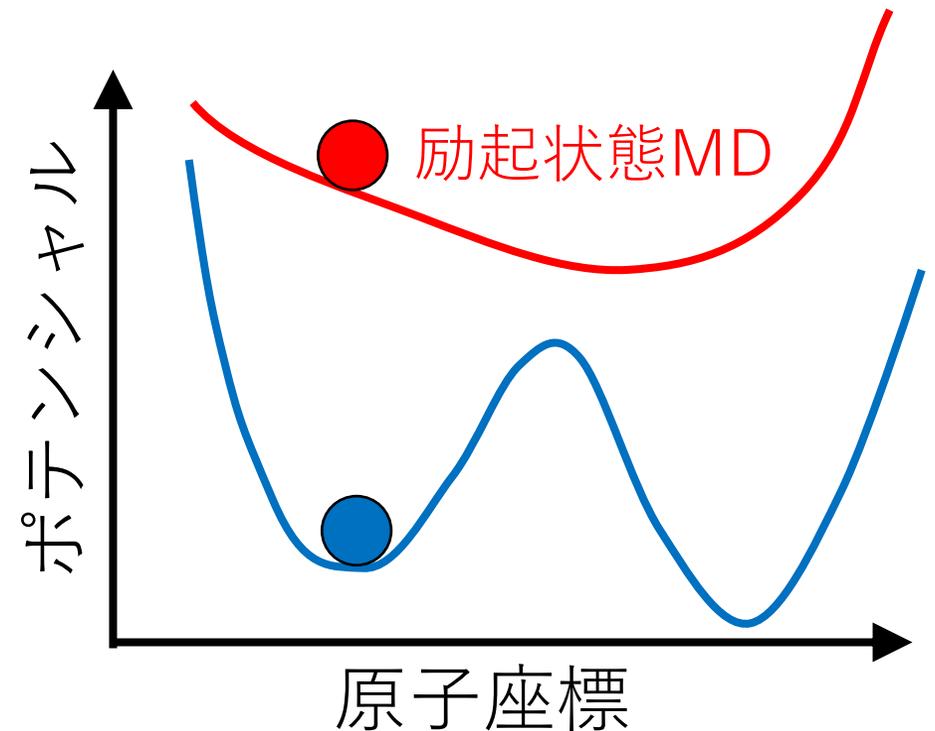
- ✓ 密度汎関数理論では励起エネルギー過小評価すると知られている
 - GW計算
 - HSEなどの汎関数の導入
 - 量子化学計算のアプローチに乗り換える?
- ✓ 励起状態ダイナミクスに厳密な励起状態は必要なのか?
 - 近似的な励起状態を利用したダイナミクス解析を行いたい
 - 工業的に利用できるシミュレーションのほうに興味
 - 時間依存密度汎関数理論によるダイナミクス(励起エネルギー過小評価の傾向は依然のこるが。)

第一原理MDシミュレーションパッケージ

(MateriAppsホームページより)

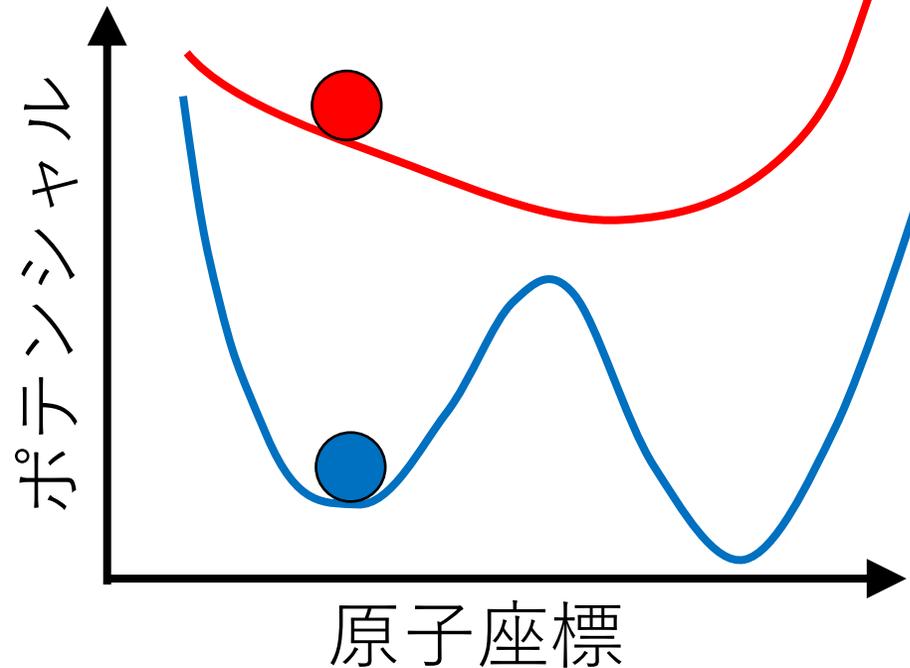
<https://ma.issp.u-tokyo.ac.jp>

- ABINIT
 - CASTEP/VASP package
 - Quantum Espresso
 - Qbox
 - Siesta
 - CPMD
 - CONQUEST(準国産)
 - STATE (純国産)
 - PHASE(Advance/PHASE) (純国産)
 - Open MX (純国産)
- etc



励起状態ダイナミクスへの近似的かつ ポピュラーなアプローチ

- 励起を電子温度上昇と解釈



ポテンシャルの計算の際に電子のエネルギー分布に温度の項を入れて電荷密度を計算
→全エネルギーとFORCEの計算→励起状態分子動力学

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r})| f(\epsilon_n, T)$$

$$f(\epsilon_n, T) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{(\epsilon_n - \mu)}{k_B T}}} \quad \mu: \text{Fermi準位}$$

k_B : Boltzmann定数

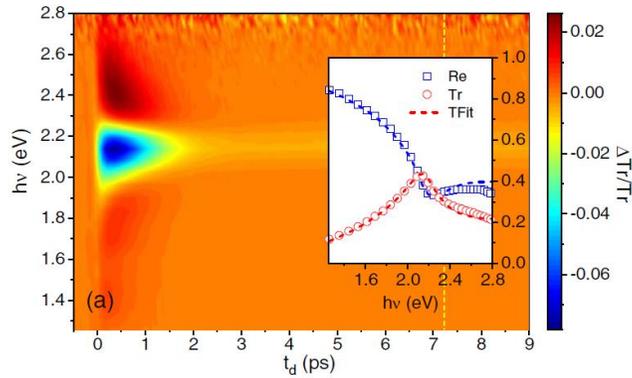
温度 T を高くすると伝導帯(準位が μ より上)のバンド n の波動関数が電荷密度に寄与してくる

励起過程がゆっくりで電子が熱平衡に達するまで原子核が止まってくれているならばよい近似

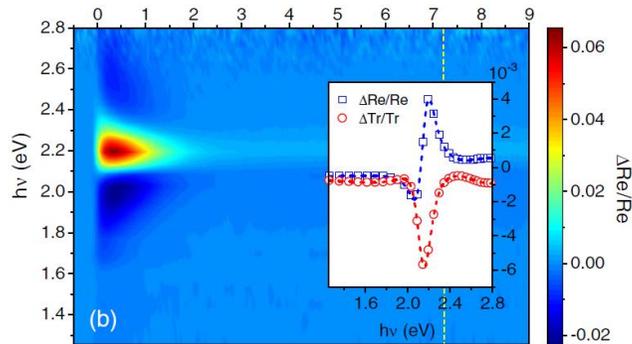
電子はどれくらいのスピードで熱平衡に達する？ (フェムト秒レーザー測定事例)

銅の反射率、透過率の時間変化測定

Obergfell and Demsar, PRL **124**, 037401 (2020)



“This implies substantial energy transfer to the phonon subsystem already before the electrons thermalize.”



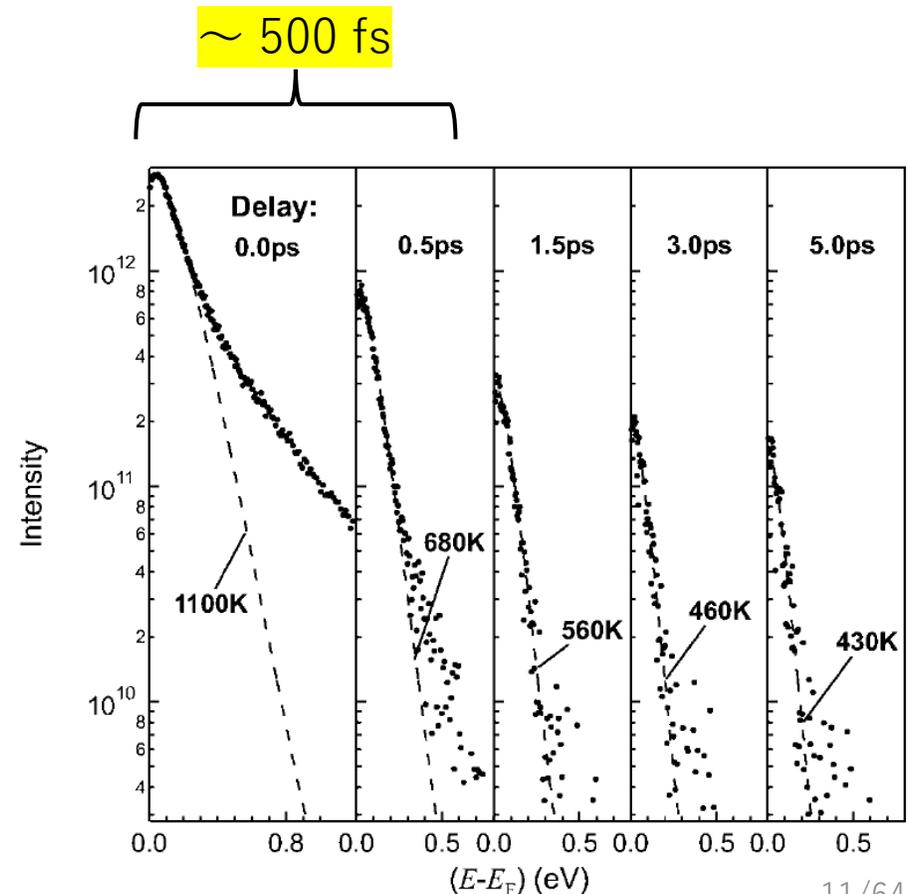
“Following intraband optical excitation, $f(E)$ is found to be athermal over several 100 fs.”

X. Shen *et al.*, PRB**91**, 045129 (2015)

thermalize time **258 ± 31 fs**

カーボンナノチューブからの光電子分布の光励起-光電子放出遅延時間分解

Hertel and Moos, PRL **84**, 5002 (2000).

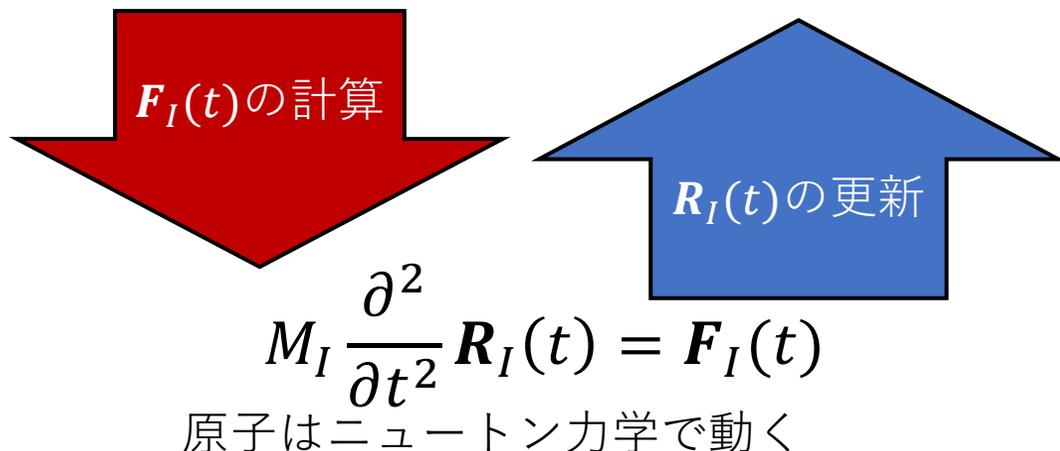


電子励起後**数百fs**の間は原子も動いている 電子と原子の同時時間発展計算が必要

広く行われている ab initio MD

$$\epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \psi_n(\mathbf{r})$$

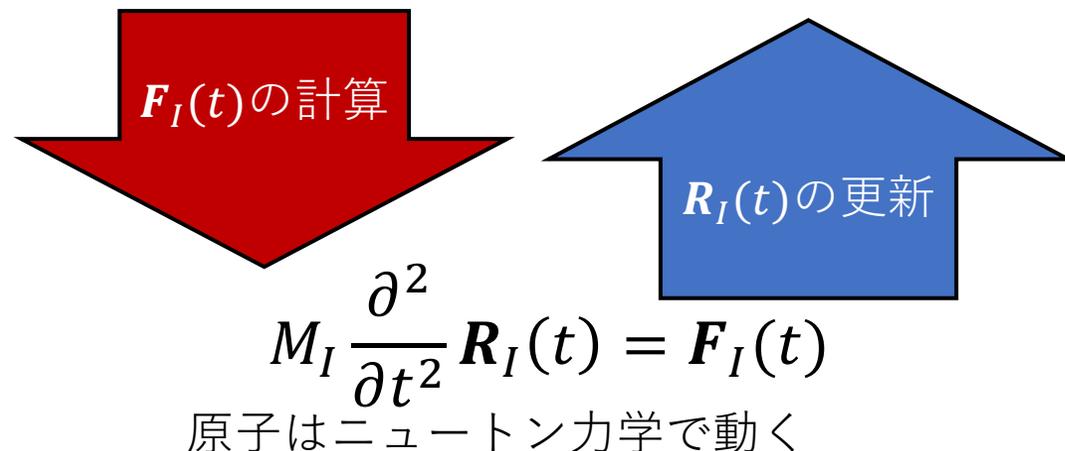
電子はあっという間に固有状態へ



本日の講義の励起状態MD

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\mathbf{r}, t) = H(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I(t)\}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

電子も時間とともに変化



励起状態MDのpackage(アルファベット順) (MateriAppsホームページより) <https://ma.issp.u-tokyo.ac.jp>

- exciting これらのpackageのほとんどが時間依存密度汎関数理論を採用
- FPSEID²¹
- Jaguar 密度汎関数理論 $V_{ext}(\mathbf{r})$ と $\rho(\mathbf{r})$ の間に1対1対応
ただし、電子状態は縮退のない基底状態
- ONETEP
- Octopus
- Qbox
- SALMON 時間依存密度汎関数理論 $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ と $\rho(\mathbf{r}, t)$ の間に1対1対応
ただし、電子状態($t = 0$)は縮退のない定常状態
- TOMBO (TOMBOMOL)
- etc

現在ではこれだけのシミュレーションパッケージがあるが、はたして励起状態MDによる解析が産業技術に必要な場面はあるのか？ AIによってシミュレーションを簡便化させるには、いったい何を学習させればよいのか？

(全講義の終了後のディスカッション・ディベートで皆さんに事例を想像していただきます)

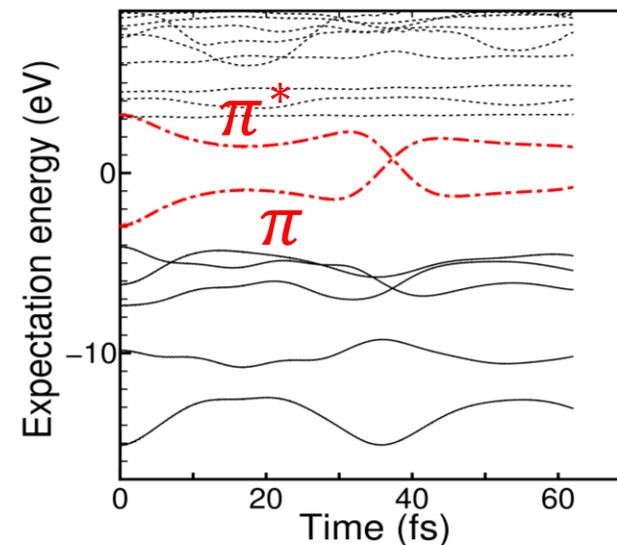
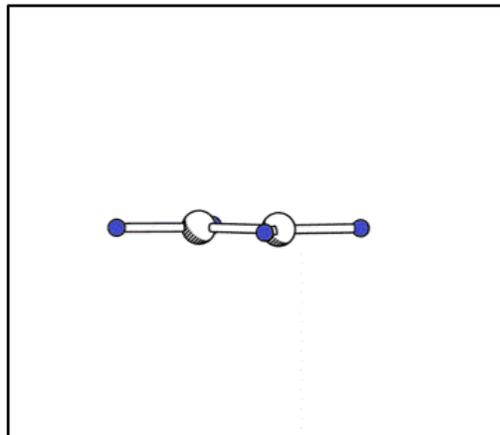
- 合成プロセス：ほとんどは熱化学反応（まれに光化学反応）
- 光デバイスの動作解析：光センサー、太陽電池などの性能や劣化機構
- 精密加工技術：ナノスケール(リソグラフィ)、マイクロスケール
- その他

3. 励起状態MDの事例と分類

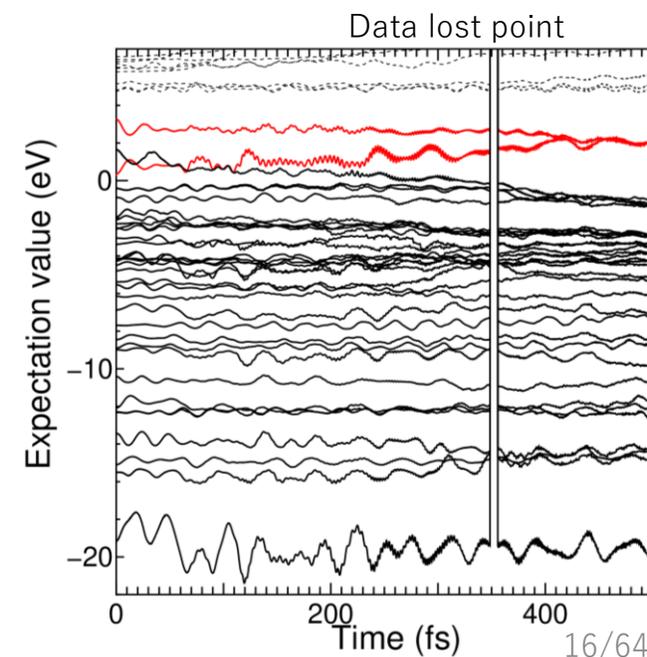
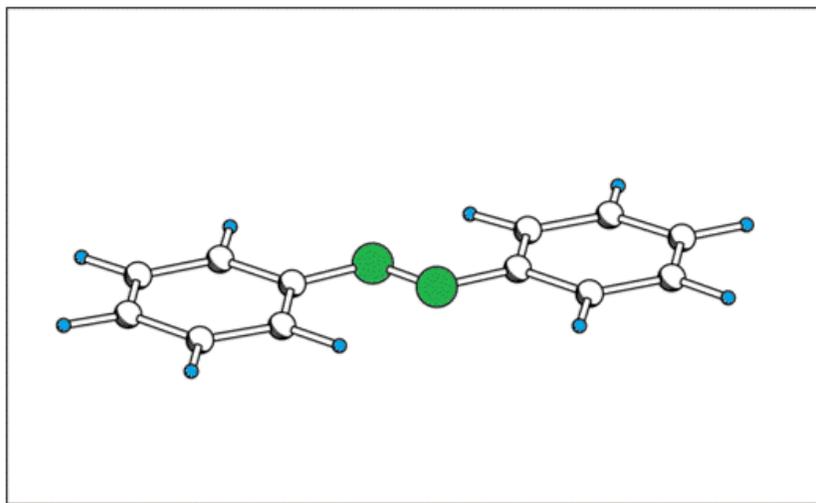
- 分子の光異性体化反応
 - 反応中に分子軌道準位交差が起きる
- 固体内電子励起
 - Franck-Condon緩和現象(電子準位交差が起きる)
- レーザー強励起現象
 - サブピコオーダーで原子位置が変わる(Fermi Golden ruleが使えない)

分子の光異性体化反応

- 例1 エチレン分子



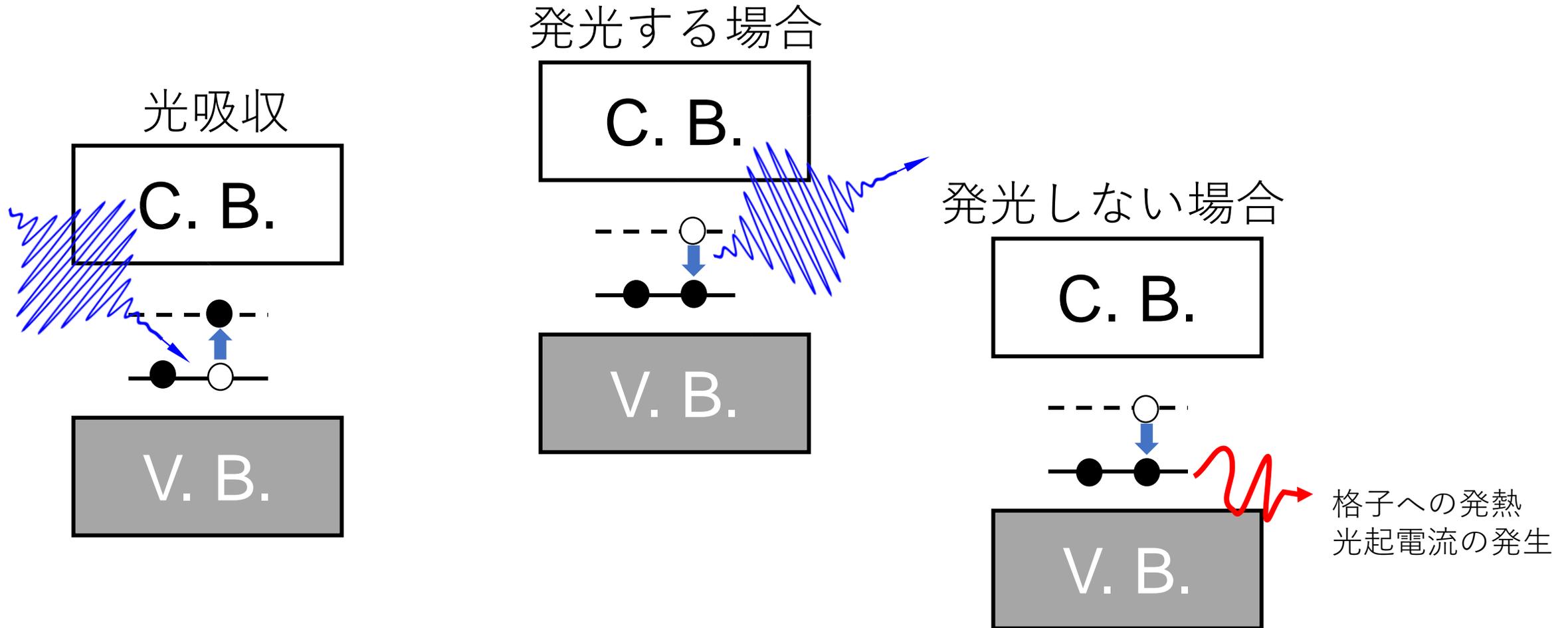
- 例2 アゾベンゼン分子



YM, Y. Tateyama, N. Oyama, and
T. Ohno, Sci. Rep. 5, 18220 (2015)

固体内の電子励起現象

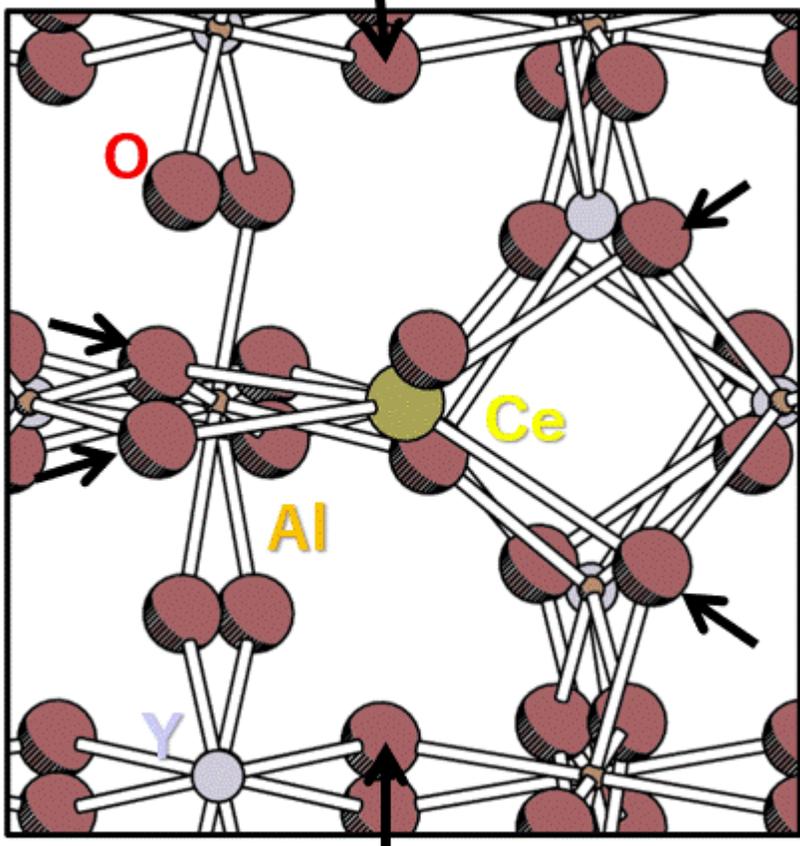
- 絶縁体中の不純物・点欠陥の発光の有無を支配するもの



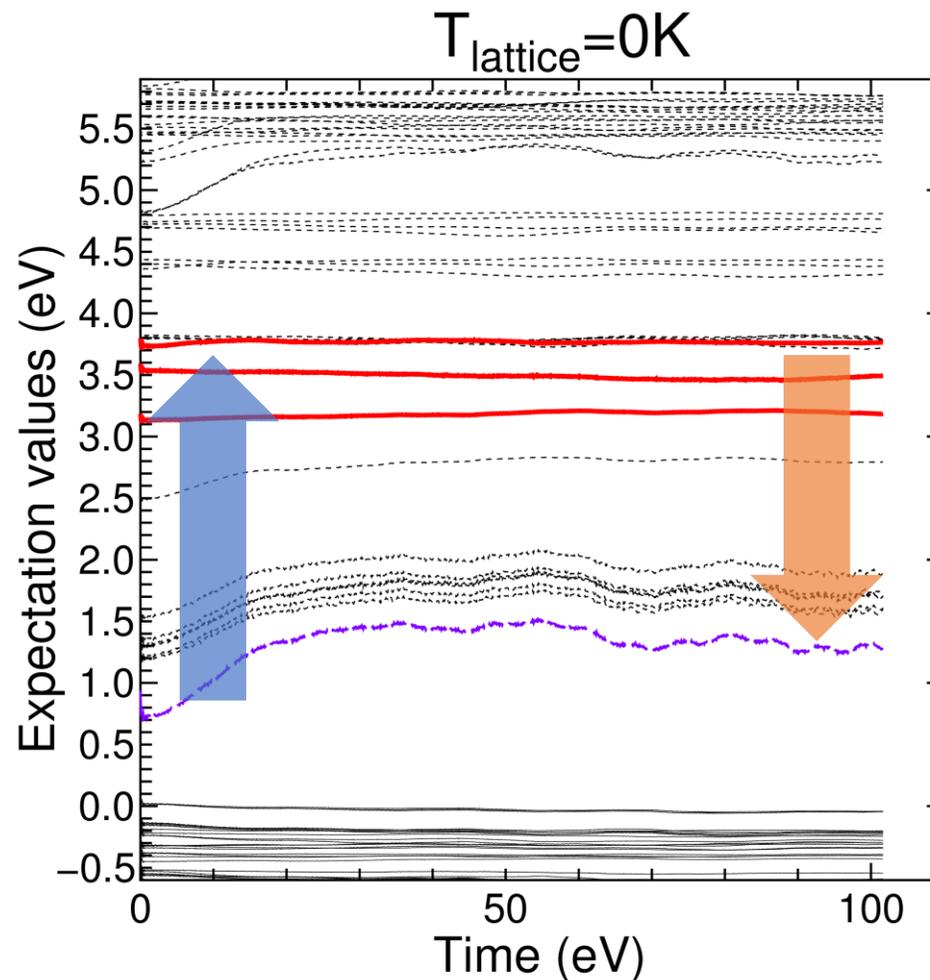
固体内電子励起現象1(ガラス中発光中心)

- YAG結晶中Ce発光中心

YM, H. Nakamura and T. Akai,
J. Luminescence **229**, 117647 (2021)

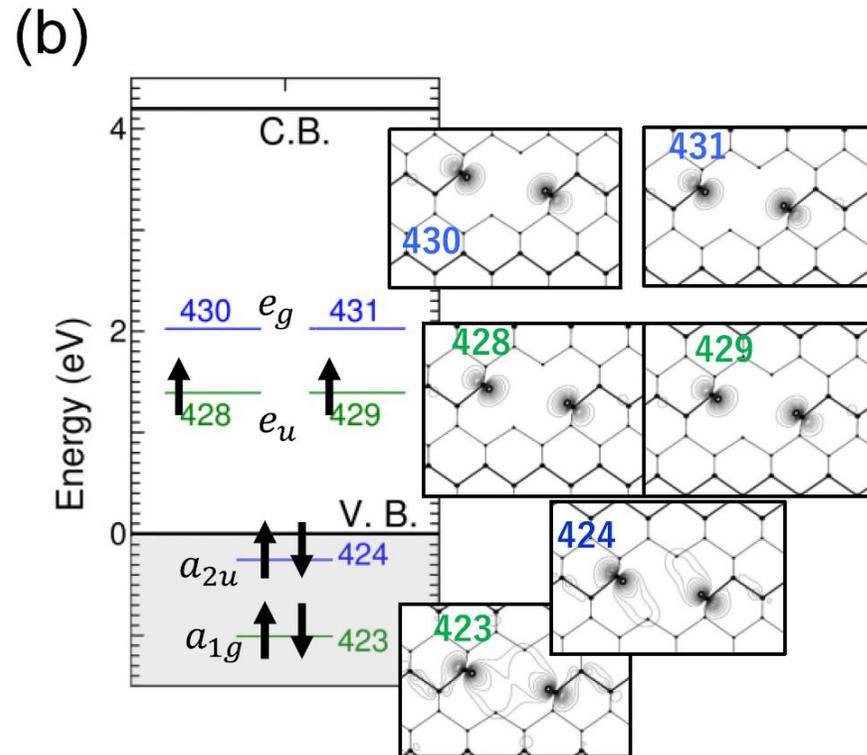
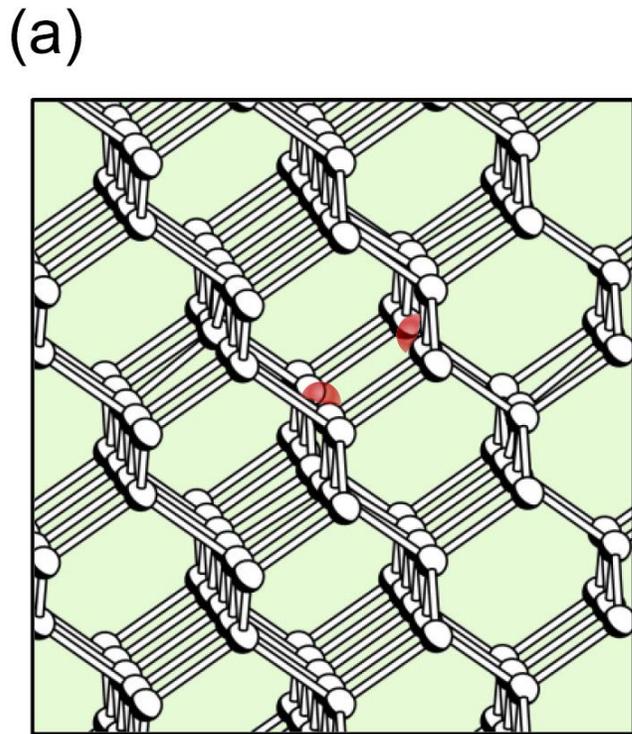


光吸収後のFranck Condon緩和で発光が赤方遷移

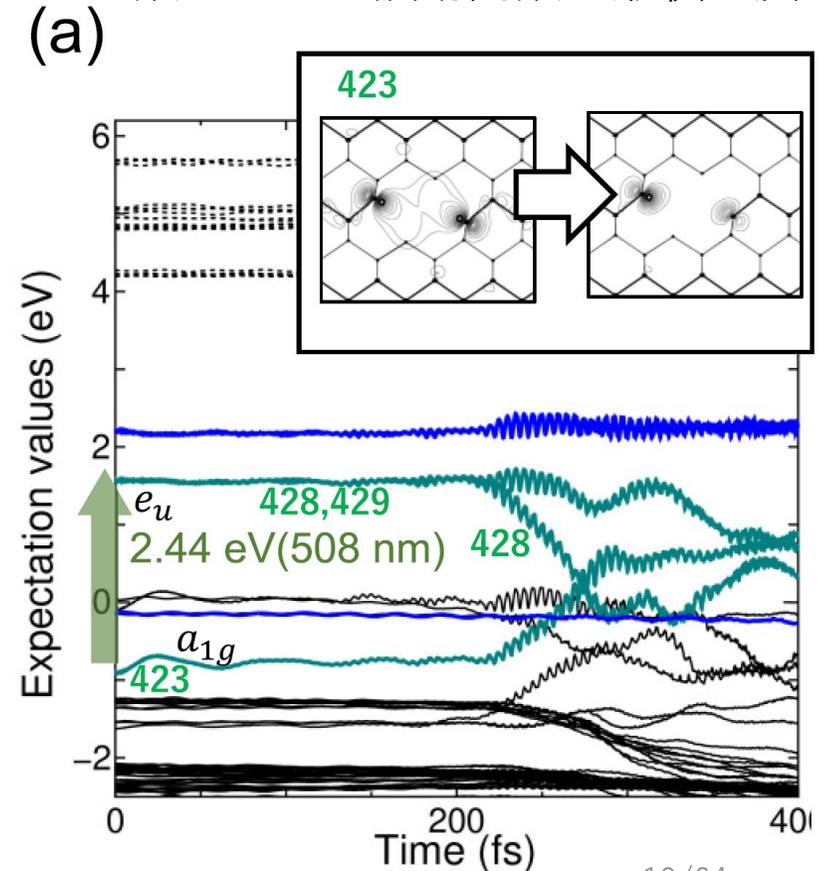


固体内電子励起現象2(ダイヤモンド欠陥)

- ダイヤモンドでは光る欠陥と光らない欠陥がある
- Diamond divacancyは光遷移するのになぜ光らない？



時間発展計算では励起先の波動関数がもとの波動関数の形状に戻る



YM, Phys. Rev. Mat. 7, 086002 (2023)

レーザー強励起現象(事例1)

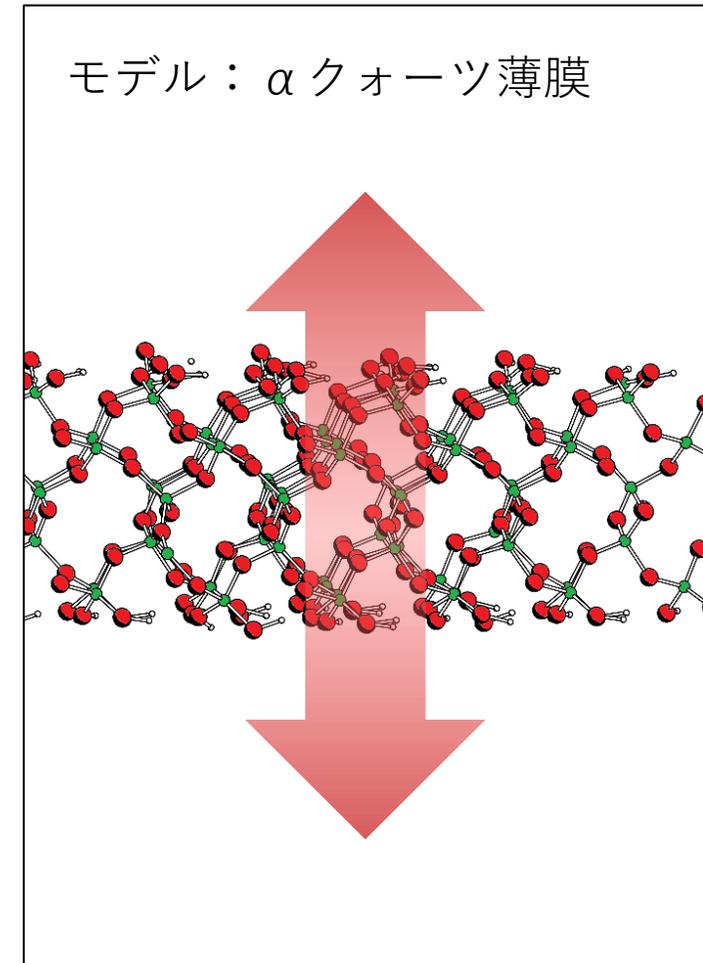
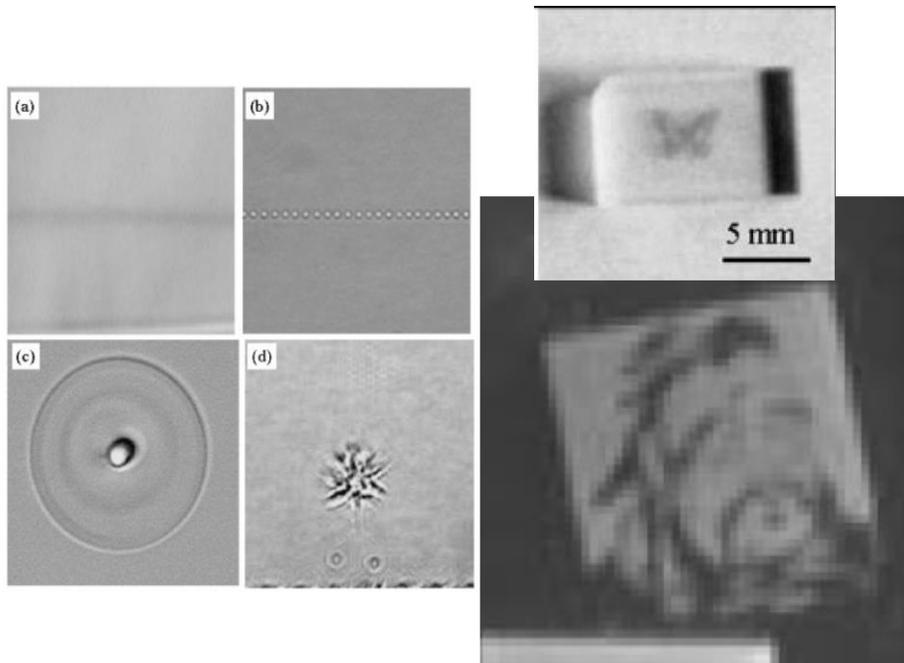
- α クォーツへのフェムト秒レーザー照射

ガラスのレーザー加工

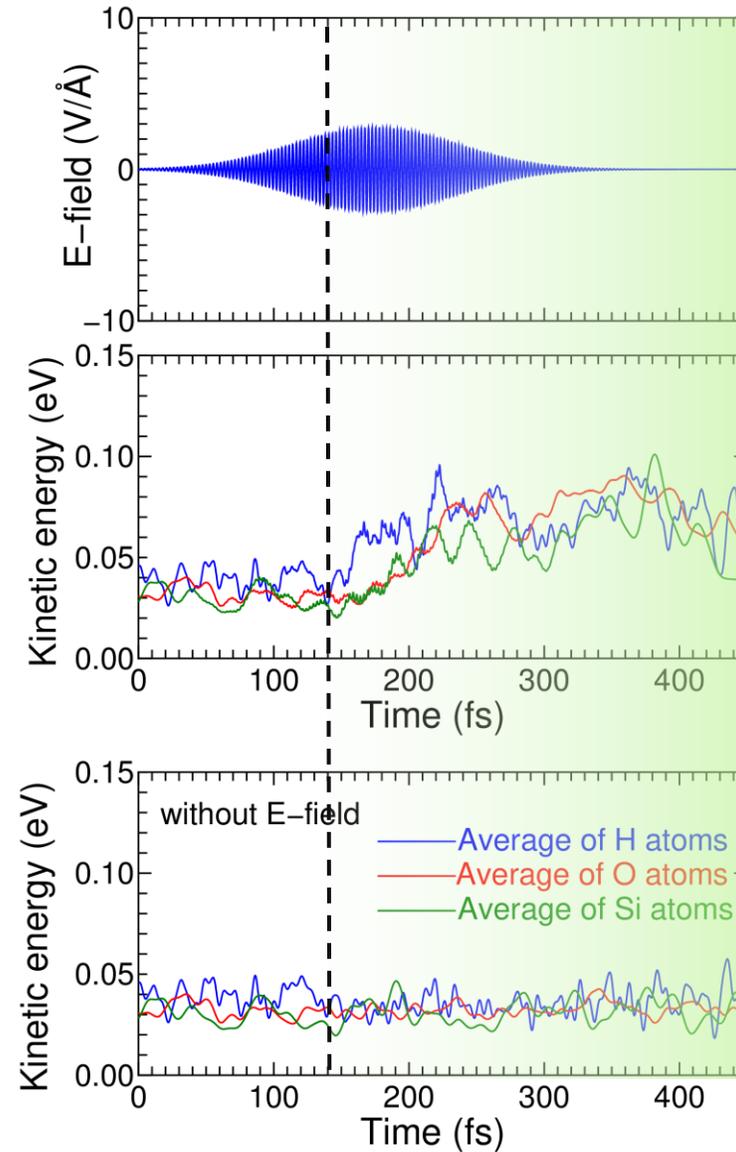
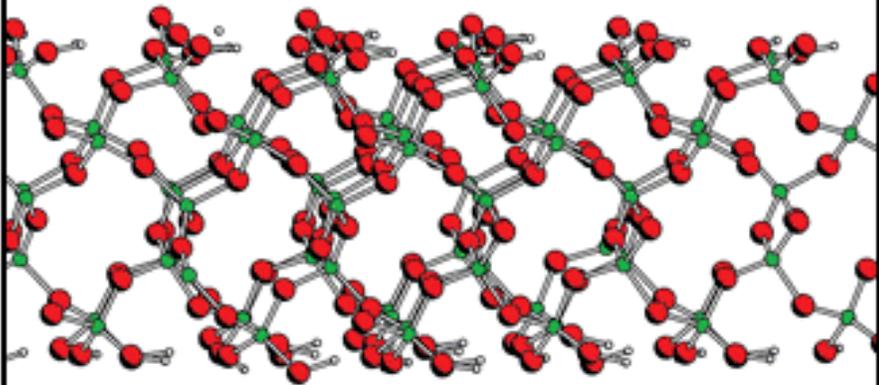
Shimotsuma, Hirao, Kazansky, Qiu

Japanese Journal of Applied Physics

Vol. 44, No. 7A, 2005, pp. 4735–4748



FWHM=100 fs



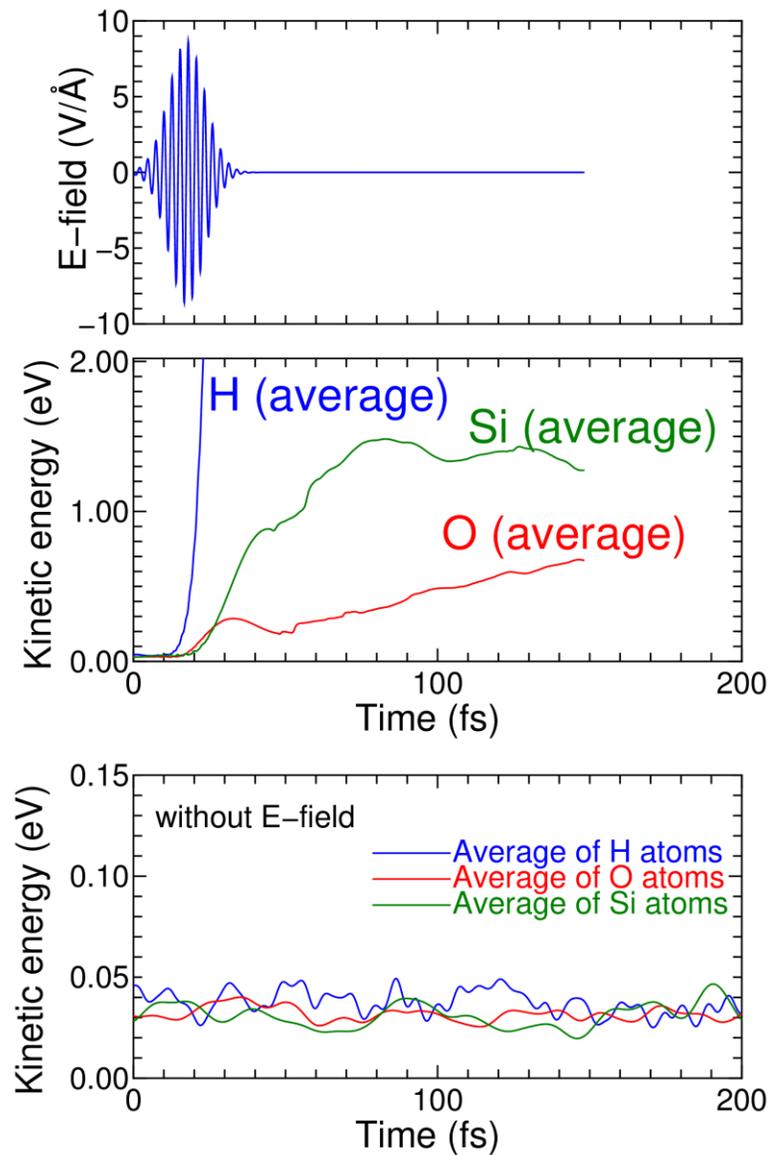
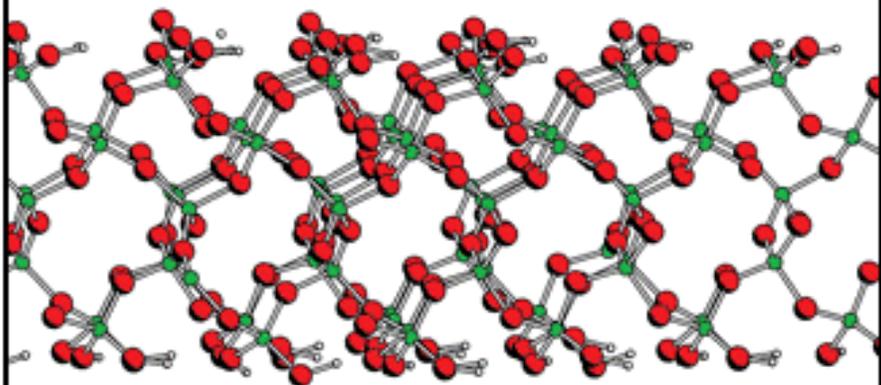
The averaged kinetic energy increased by 0.03 eV



熱的なレーザー励起

YM, AIP Advances **9**, 025217 (2019)

FWHM=10 fs



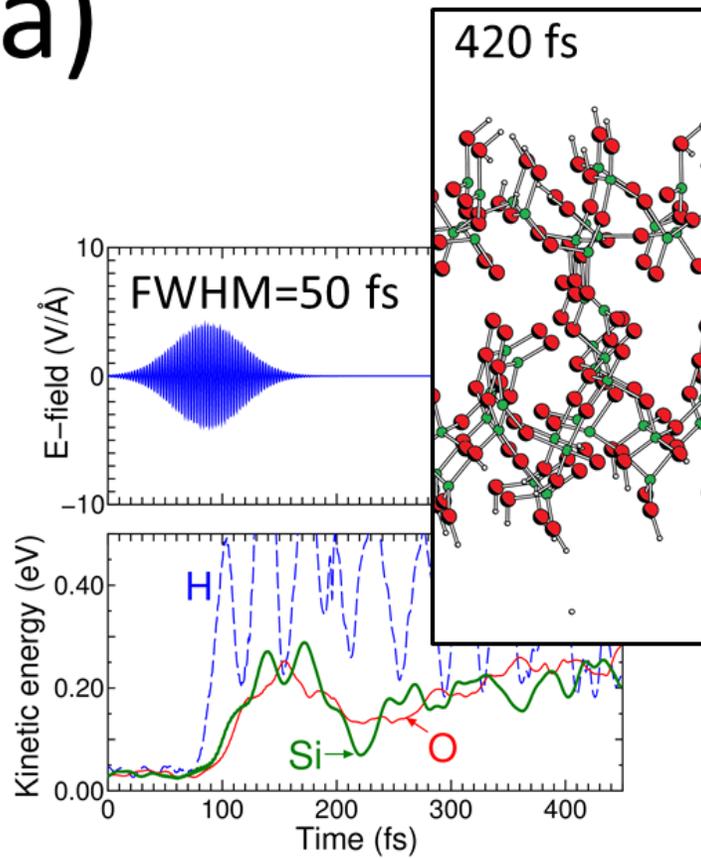
Significant deviation of the kinetic energy among different elements!

非熱的なレーザー励起

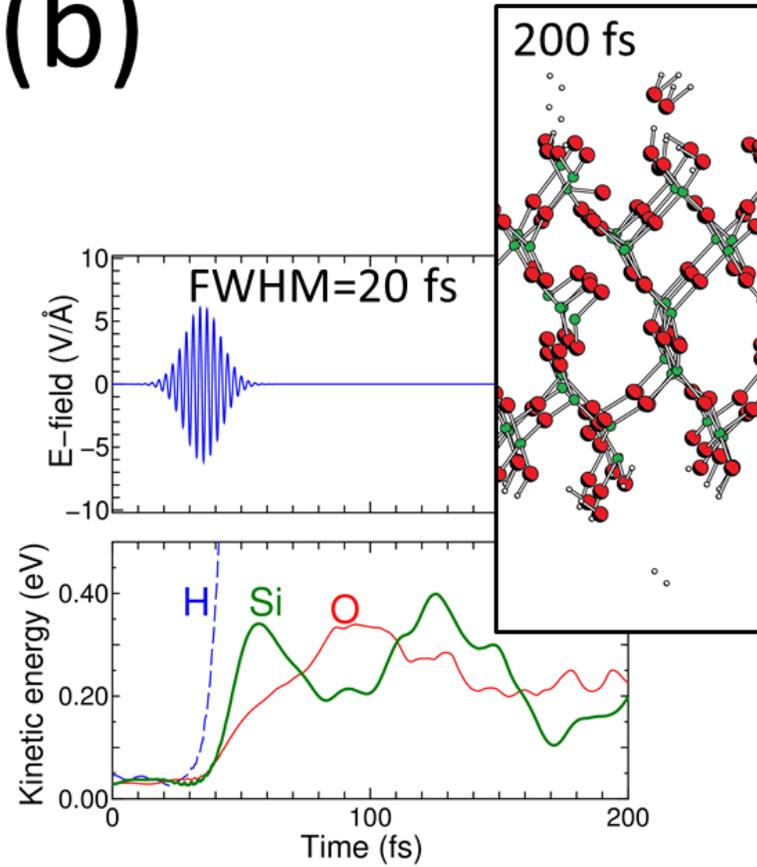
YM, AIP Advances **9**, 025217 (2019)

熱的/非熱的の境界パルス幅領域

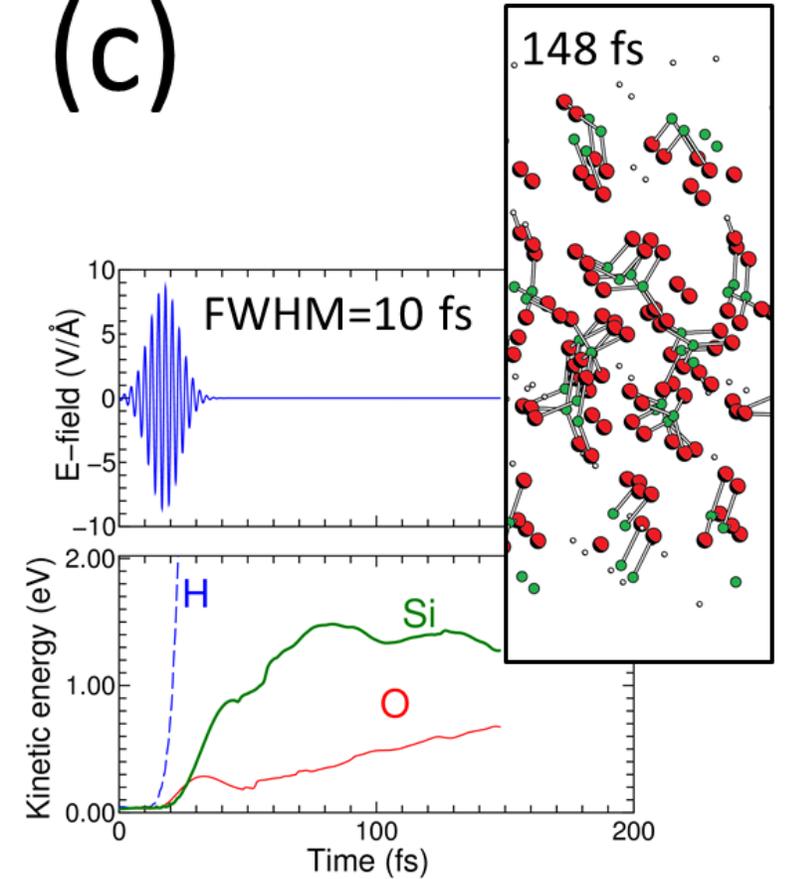
(a)



(b)



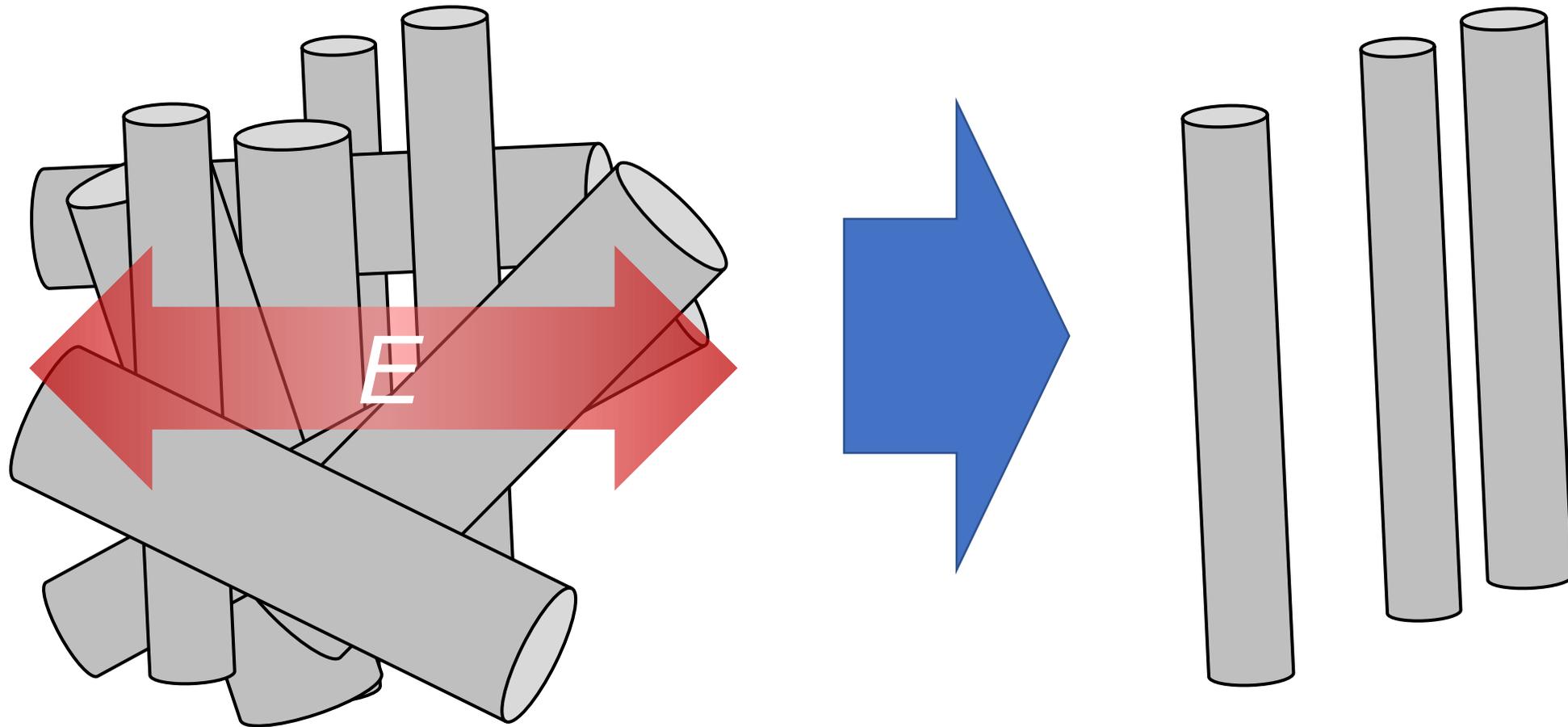
(c)



YM, AIP Advances **9**, 025217 (2019)

レーザー強励起現象 事例 2

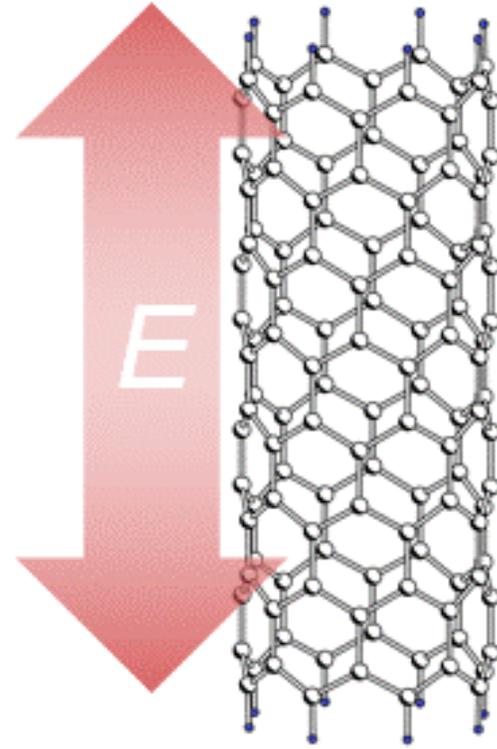
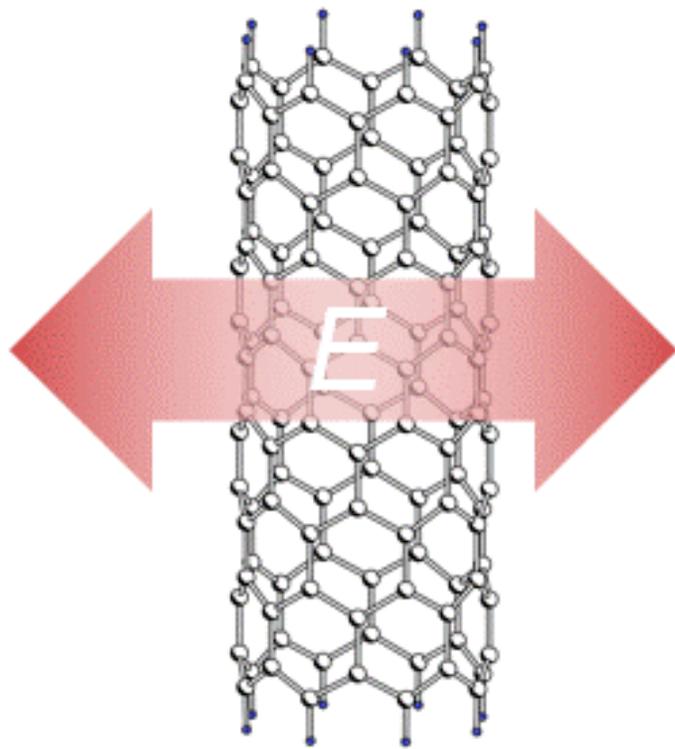
レーザー偏光依存性を利用した カーボンナノチューブの選別



Zigzag (8,0) tube

配向の選別 事例 1
YM, Carbon **172**, 372 (2021)

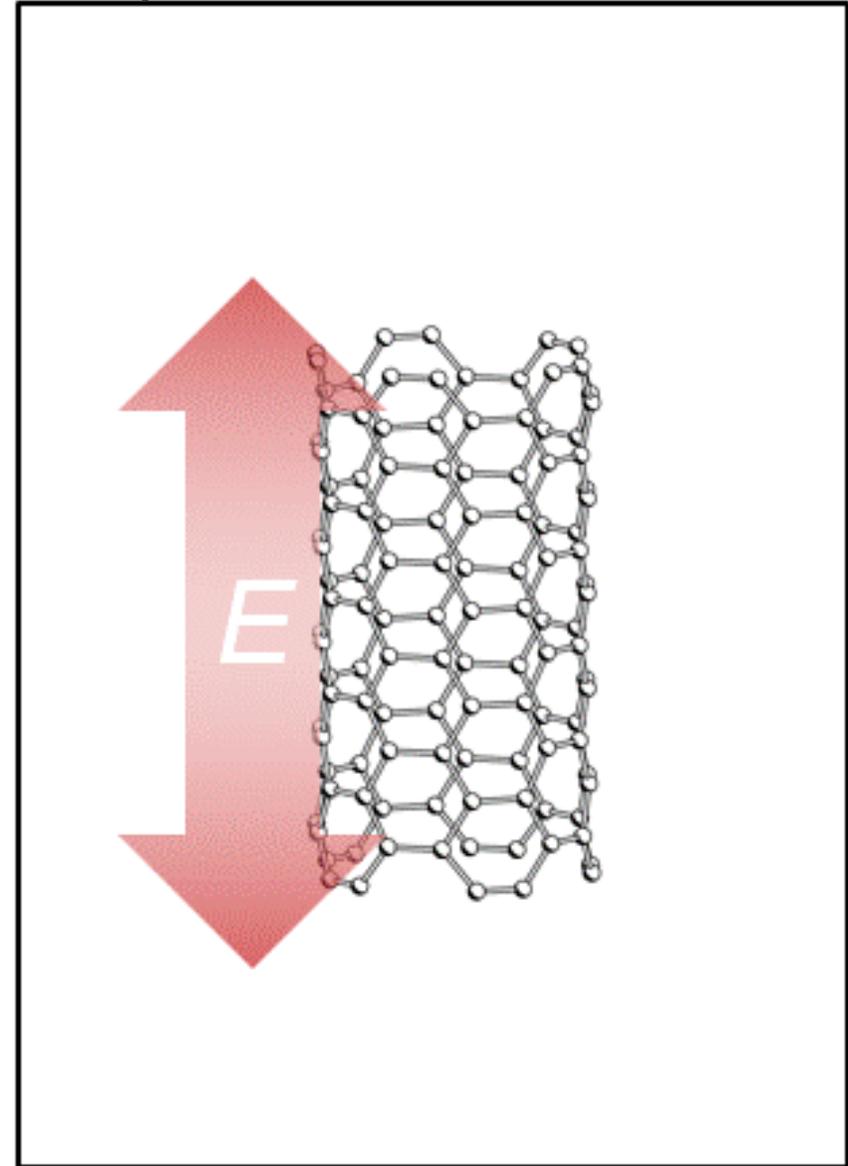
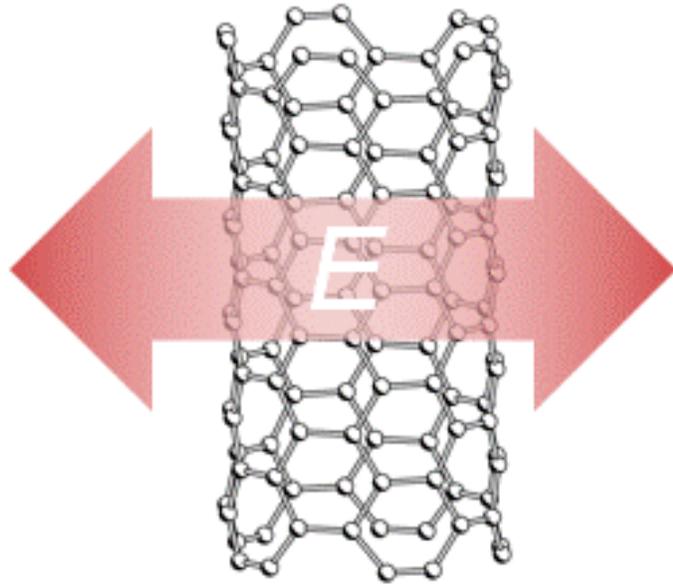
$\lambda = 800 \text{ nm}$,
FWHM=10 fs,
fluence 2.12 J/cm^2



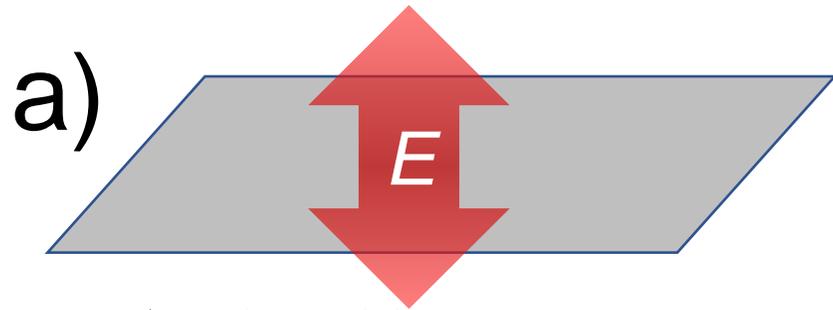
Armchair (5,5) tube

配向の選別 事例 2
YM, Carbon **172**, 372 (2021)

$\lambda = 800 \text{ nm}$,
FWHM=10 fs,
fluence 2.12 J/cm^2



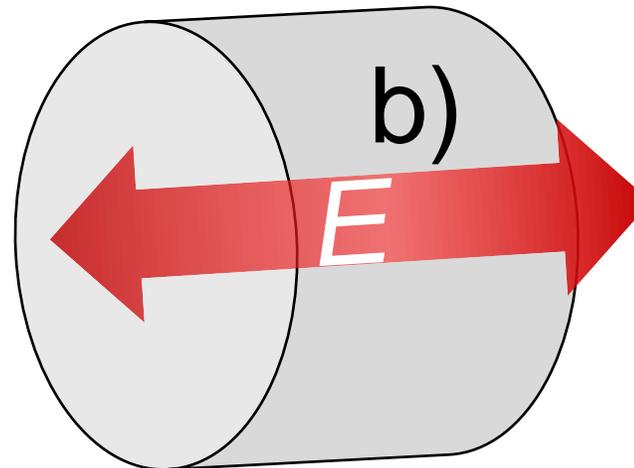
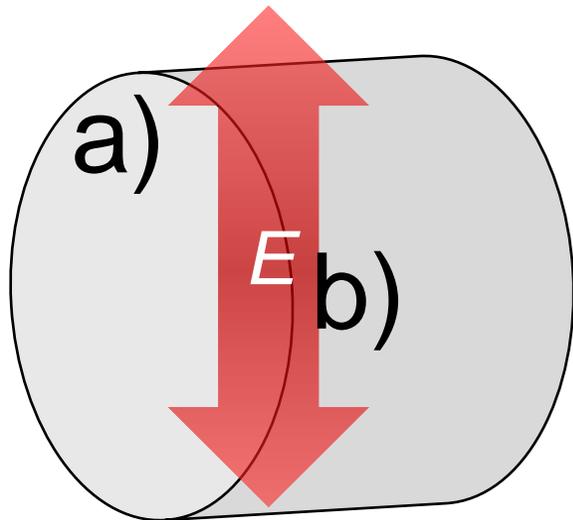
結果の直感的理解



b)の方が励起キャリアー密度が高い: E. Malic *et al.*, Appl. Phys. Lett. 101, 213110 (2012)

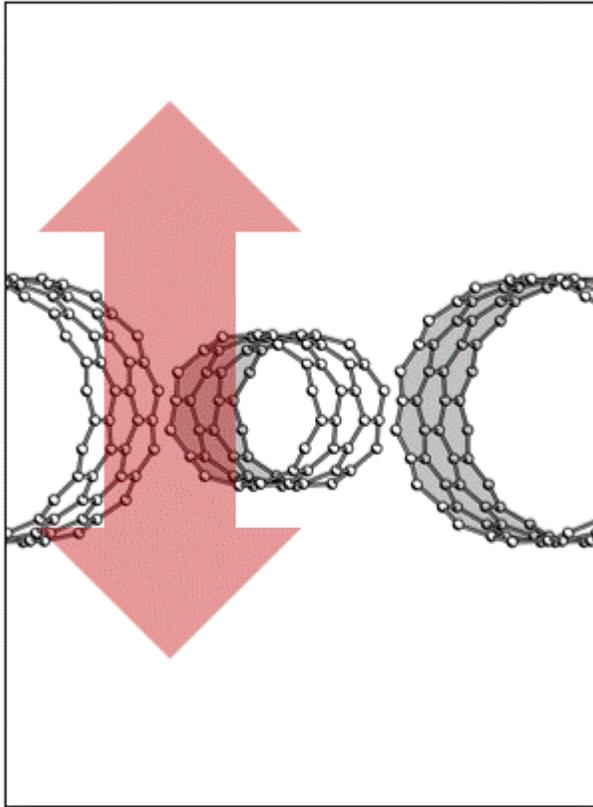
ナノチューブ軸に垂直な偏光

ナノチューブ軸に平行な偏光

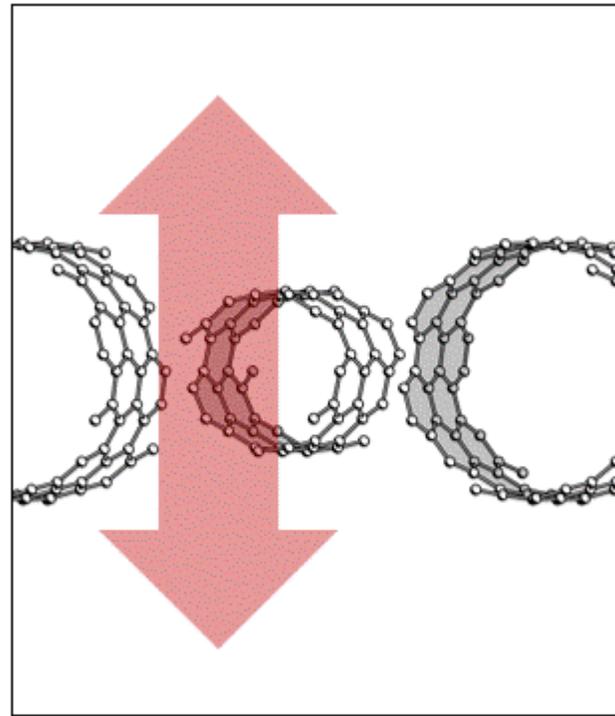


ナノチューブの直径選択

Zigzag CNT (8,0) and (13,0)



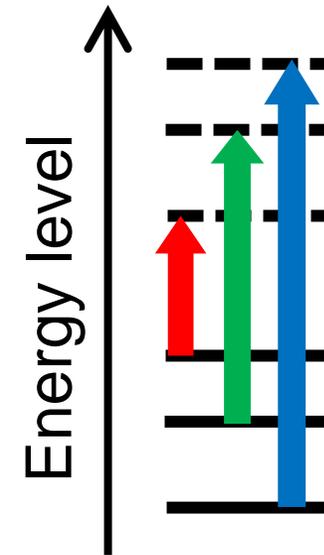
Armchair CNT (5,5) and (8,8)



YM, Nano Lett. **20**, 4416-4421 (2020)
supported by NEDO TACMI project

なぜ細い直径のほうが残る？

細い直径のCNT
のエネルギー準
位密度と光遷移



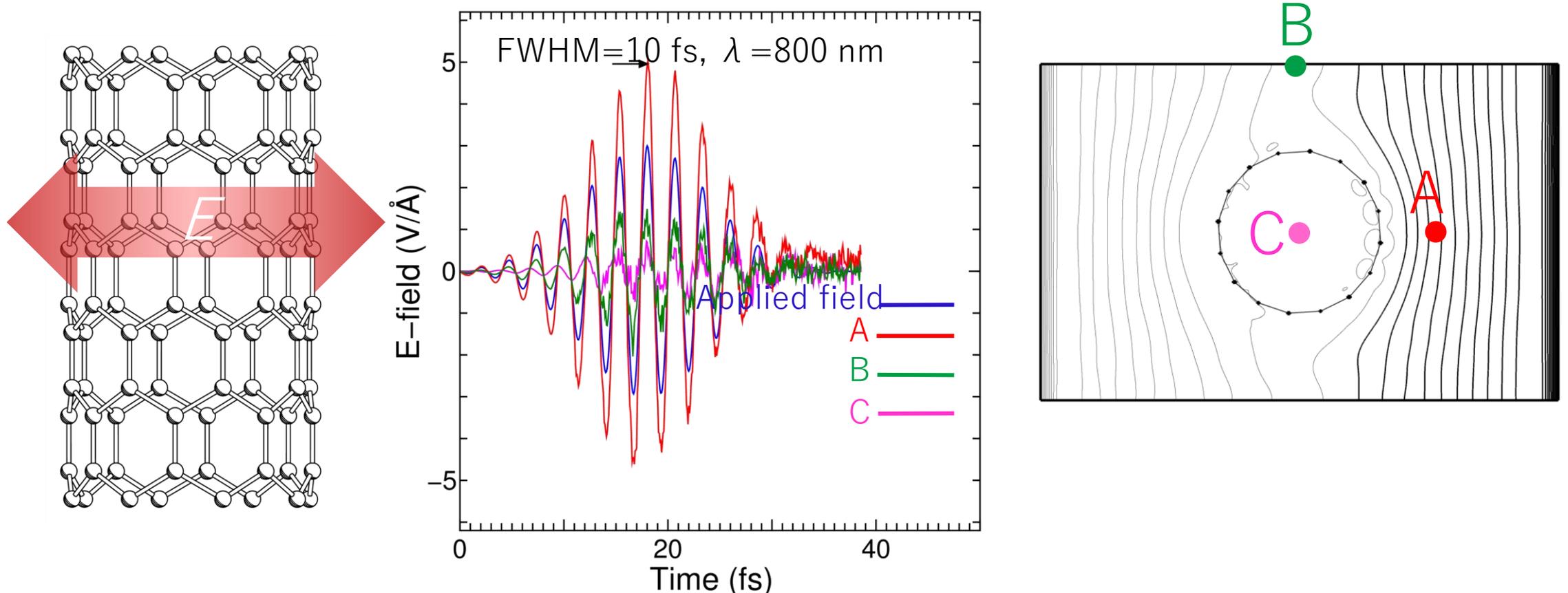
太い直径のCNT
のエネルギー準
位密度と光遷移



細い直径のほう光励起
密度が少ない

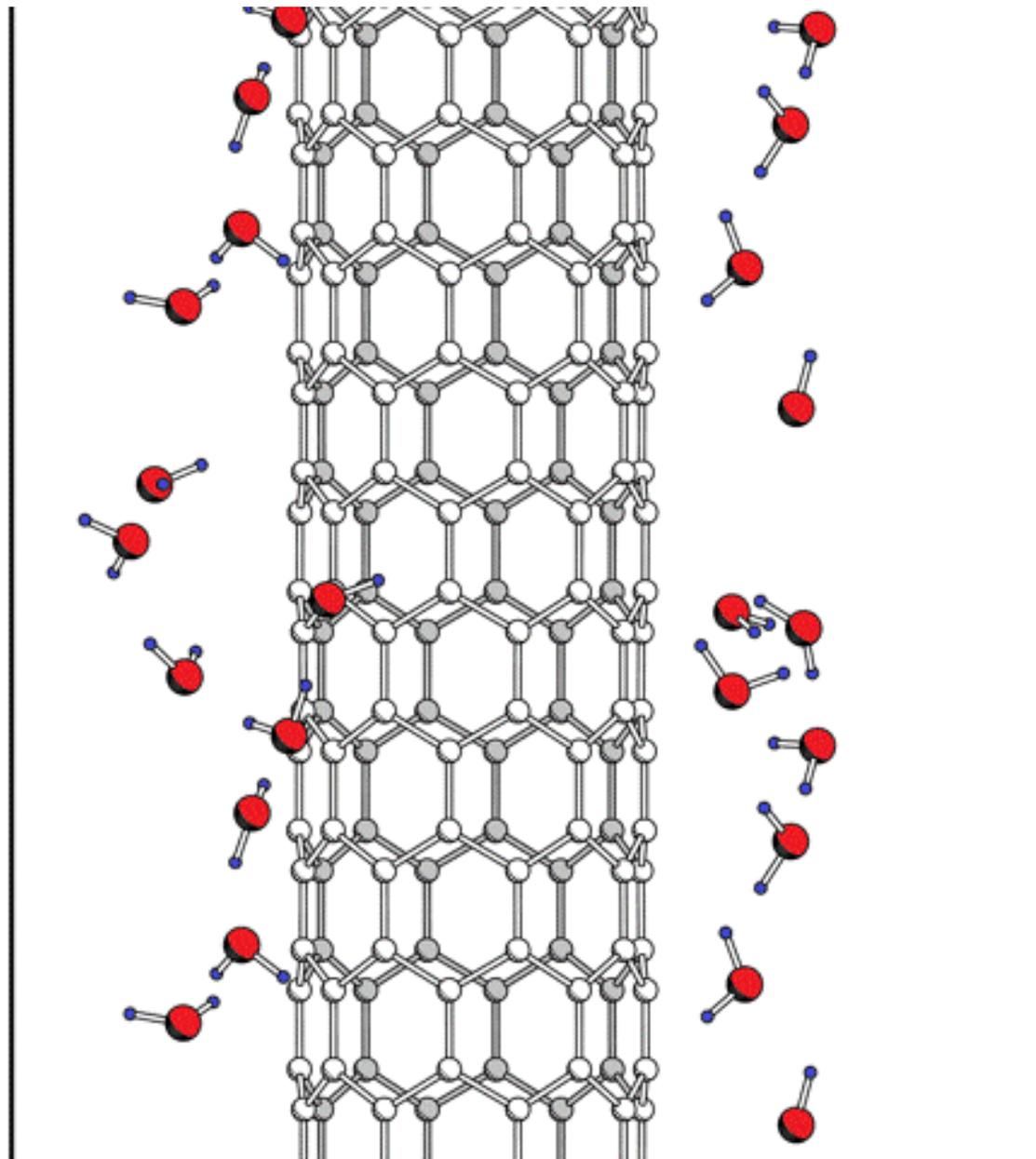
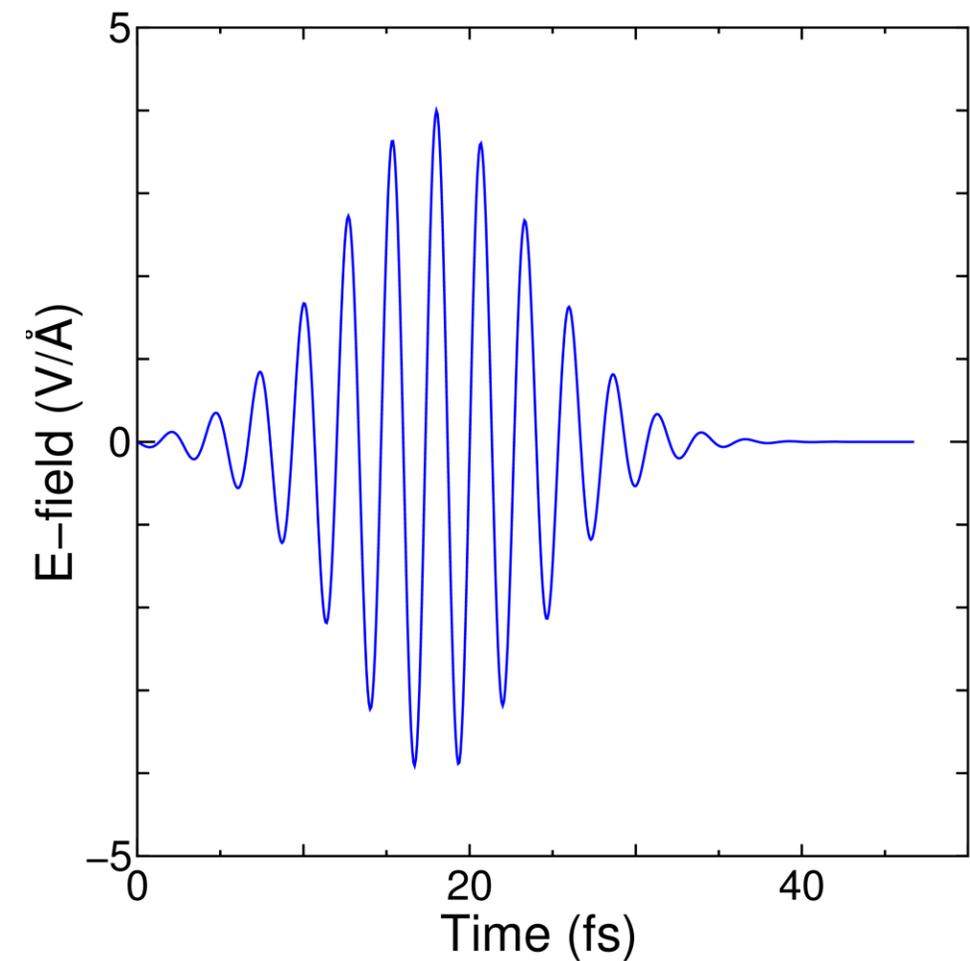
レーザー強励起現象 事例 3

CNTでレーザー照射電場増強



YM, H. Zhang, X. Chen, A. Rubio, Phys. Rev. B **99**, 165424 (2019)

Wavelength 800 nm
 $E_{\text{max}}=4 \text{ V/\AA}$
FWHM=10fs

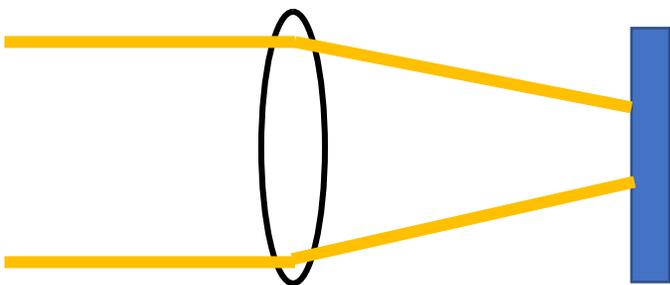


(8,0) チューブによる閾値の減少

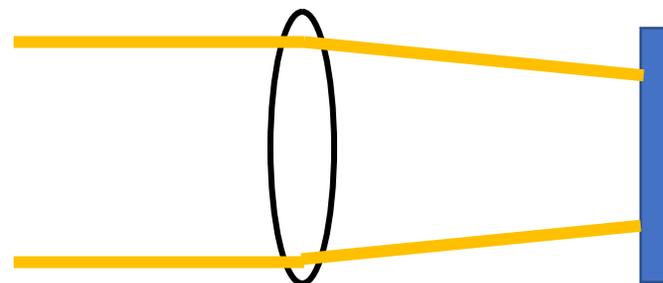
Wavelength (nm)	E_{th} wo CNT (V/Å)	E_{th} with CNT (V/Å)	Power Gain
800	8.5	4.0	4.52
400	7.0	2.5	7.84

Note: Laser power per area $\propto E^2$

高いパワーが必要な場合：レーザー集光が必要



高いパワーが必要でない場合：より広い範囲を照射

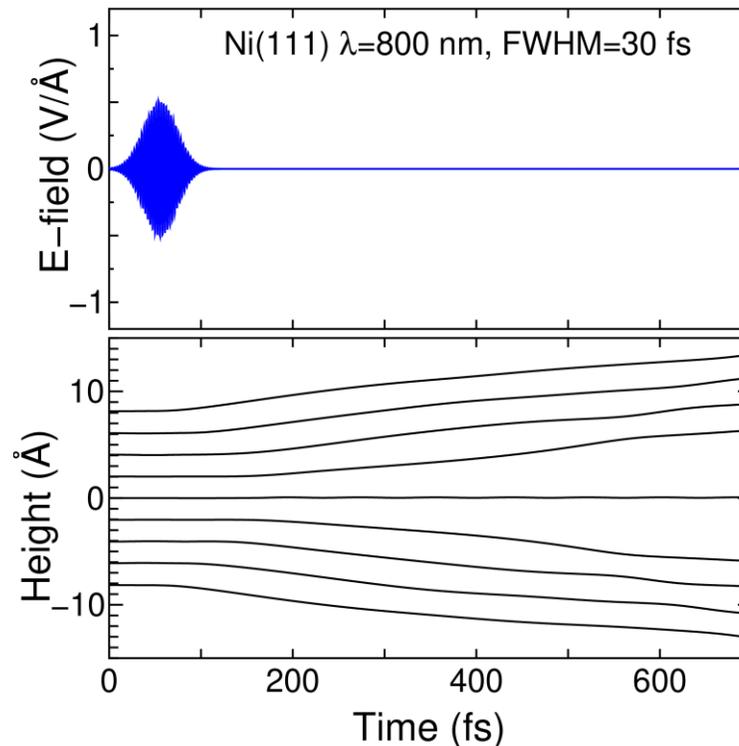
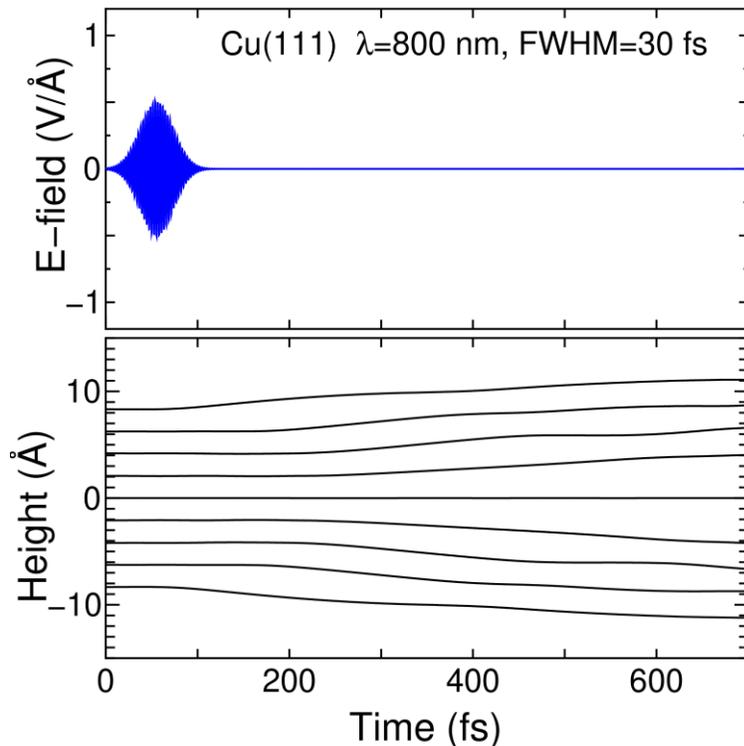
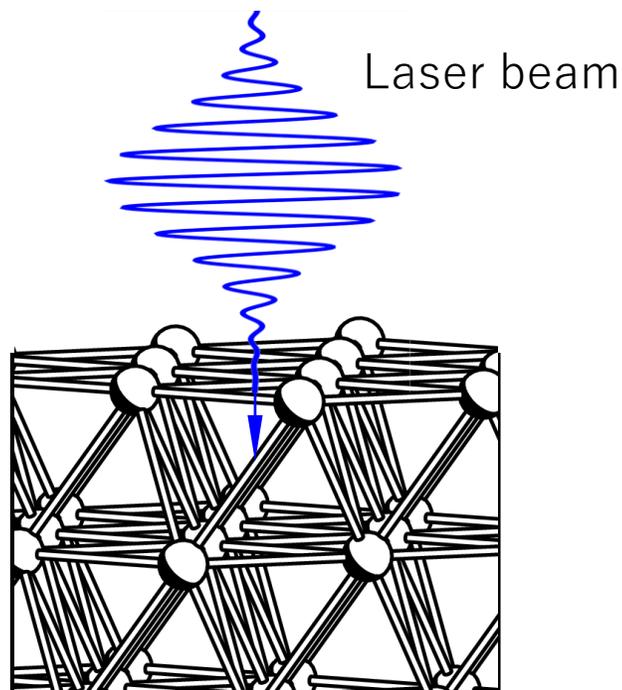


YM, H. Zhang, X. Chen, A. Rubio, Phys. Rev. B **99**, 165424 (2019)

レーザー強励起現象 事例4

レーザー照射による金属体積膨張(アブレーション)

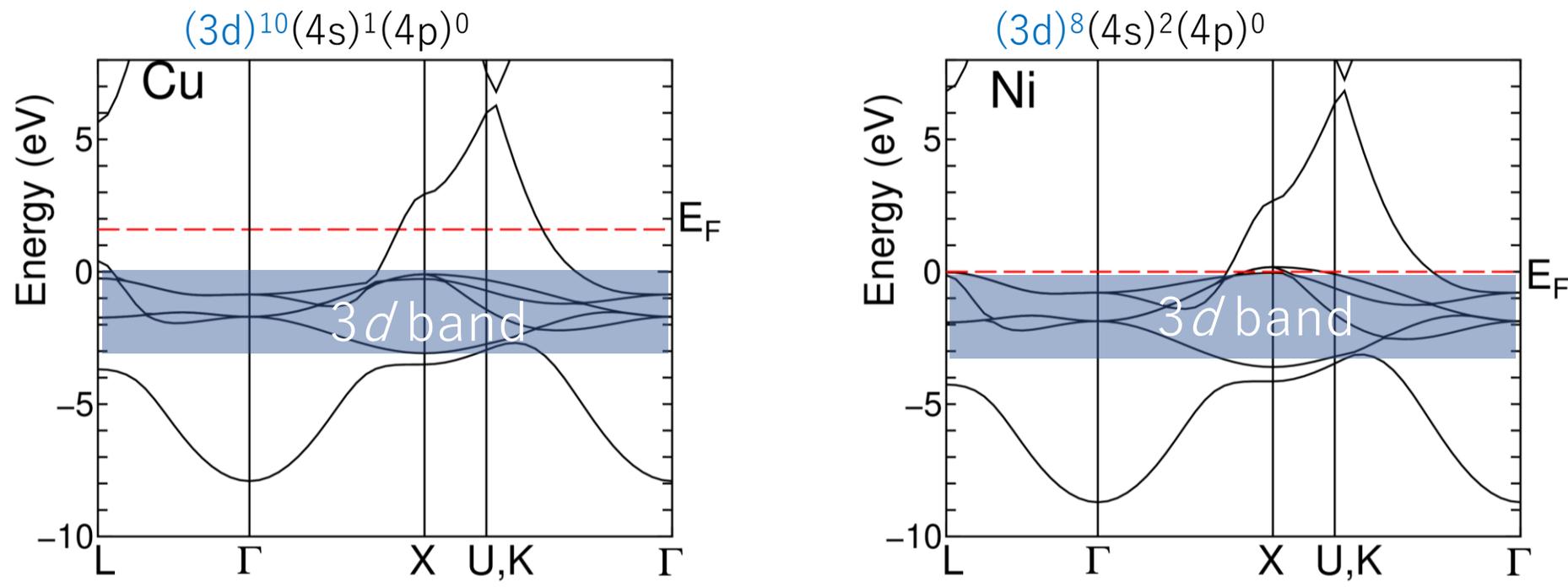
YM, *Scientific Report* **11**, 14626 (2021)



Cu または Ni (111)面

- レーザー照射による体積膨張はNiの方が大きい
- しかし、一般に熱膨張係数はCuの方が大きい
- レーザー励起は熱とは関係ないのか？

何故NiはCuより硬いのに膨張しやすい？



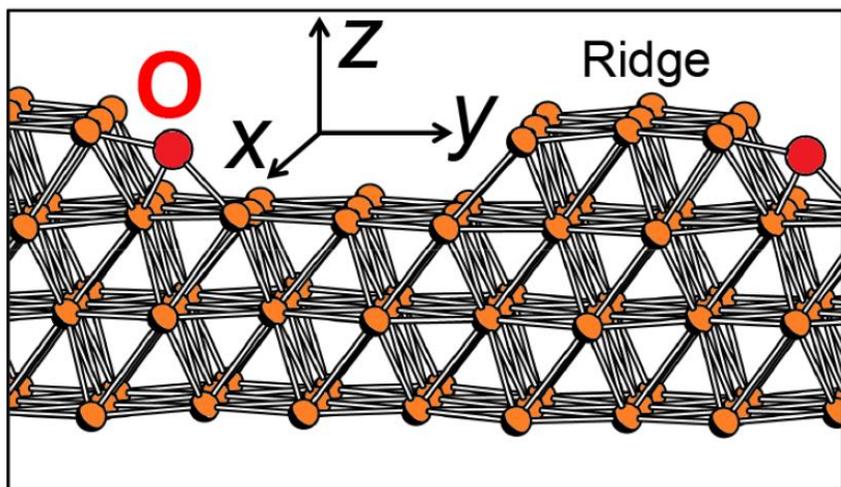
Cuは3d軌道に電子がfullに詰まっていてCu-Cu結合に寄与しない
Niは3d軌道の電子に空席がある。3d軌道はNi-Ni結合に寄与できる
なので**NiはCuより結合が強く熱膨張も小さく硬い**

CuもNiも光遷移は3d軌道から起こる
**3d軌道がFermi準に近いNiはレーザー波長
800 nmでCuより電子励起されやすい**

レーザー強励起現象 事例5

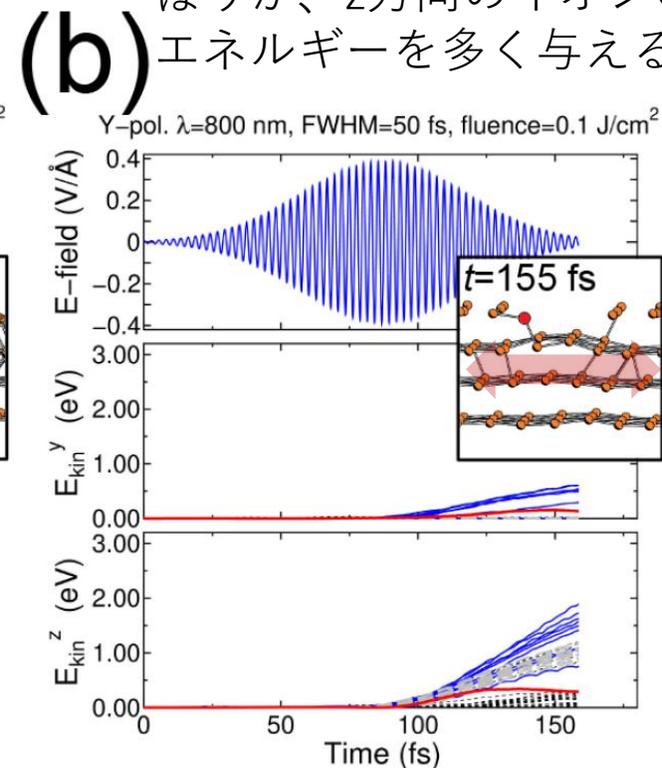
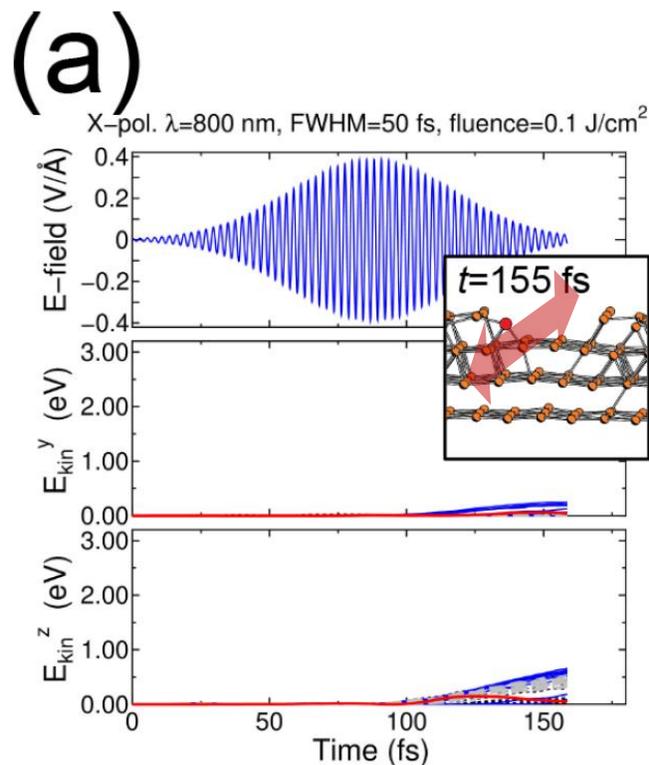
表面ステップとレーザー偏光方向の関係

想定モデル：酸素吸着されたCu(111)ステップ表面



YM, J. Phys. Chem. A, **127**, 4338-4344 (2023)

Step edgeとクロスする偏光の
ほうが、z方向のイオンの運動
エネルギーを多く与える



4. FPSEID²¹の公開情報

<https://staff.aist.go.jp/yoshi-miyamoto/>

Google検索で、FPSEIDと検索すると、上記URLを紹介するMateriAppsサイトでたどり着ける

FPSEID²¹の実行手順

1. ソースコードの入手とコンパイル
2. TDDFT-MD計算の初期状態の準備
 - I. 対象材料の構造データ、通常第一原理計算の入力データの作成
 - II. 入力データより必要なサイズを決定しファイルを作成
 - III. 対象材料の擬ポテンシャルをサイトから入手
 - IV. 対象材料の構造決定(電子基底状態)
 - V. 拡張波動関数の作成
3. TDDFT-MD計算の実行
 - I. パルスレーザー波形用入力データ作成
 - II. 入力データ(TDDFT-MD用)を第一原理計算用入力データより作成

ホームページをちょっと紹介

FPSEID²¹ Official site

ファイル | C:/Users/yoshi0miyamoto/個人Webサイト/res_type/index.html

Web of Science [v.5... ユーザ認証画面 メール - 宮本良之 -... Google Scholar 報告会等支援システム 山中伸弥による新型... 気象庁 | 雨雲の動き... その他のお気に入り

 **AIST** Department of Materials & Chemistry

The FPSEID²¹ Official Website

FPSEID²¹©2021 AIST

[Move to English site](#)

このWebサイトは、産総研に著作権のあるオープンソースコードFPSEID²¹を一般公開することを目的とし開設されました。FPSEID²¹は第一原理計算コードの、近似的に電子励起が誘起する物質構造変化を計算する機能を有しています。コードの開発には、東京大学 杉野修先生、吉本芳英先生、名古屋大学 白石先生、押山淳先生、千葉大学 中山隆史先生、金沢大学 斎藤峯雄先生の開発されたコードが行かされており、これら先生方の同意のもとに公開いたします。この公開は[MIT型のオープンソース](#)になります。この度のオープンソース公開では、ソースコード群、マニュアルを公開し、いくつかの計算事例とそれに必要な入力と出力例を公開いたします。ソースコード、マニュアル、およびFPSEID²¹書式の擬ポテンシャルは最下段をご覧ください。 宮本良之

--

更新履歴

37/64

ブラウザのタブとアドレスバー。タブは「サイトマップ」。アドレスバーには「C:/Users/yoshi0miyamoto/個人Webサイト/res_type/ja/sitemap/index2.html」が表示されている。ブックマーク欄には「Web of Science [v.5...」、「ユーザ認証画面」、「メール - 宮本良之 - ...」、「Google Scholar」、「報告会等支援システム」、「山中伸弥による新型...」、「気象庁 | 雨雲の動き...」がある。

AIST Department of Materials & Chemistry
The FPSEID²¹ Official Website
FPSEID²¹©2021 AIST

AIST Home > FPSEID²¹ official website

- [パッケージ 'FPSEID21.tar.gz' のダウンロード](#)
- [マニュアル](#)
- [お問い合わせ](#)

[Move to English site](#)

ダウンロード/マニュアル

ブラウザのタブとアドレスバー。タブは「Manual Index」。アドレスバーには「C:/Users/yoshi0miyamoto/個人Webサイト/res_type/ja/manual/index-manu...」が表示されている。ブックマーク欄には「Web of Science [v.5...」、「ユーザ認証画面」、「メール - 宮本良之 - ...」、「Google Scholar」、「報告会等支援システム」、「山中伸弥による新型...」がある。

AIST Department of Materials & Chemistry
The FPSEID²¹ Official Website
FPSEID²¹©2021 AIST

AIST Home > FPSEID²¹ official website

- [コンパイル手順](#)
- [実行手順](#)

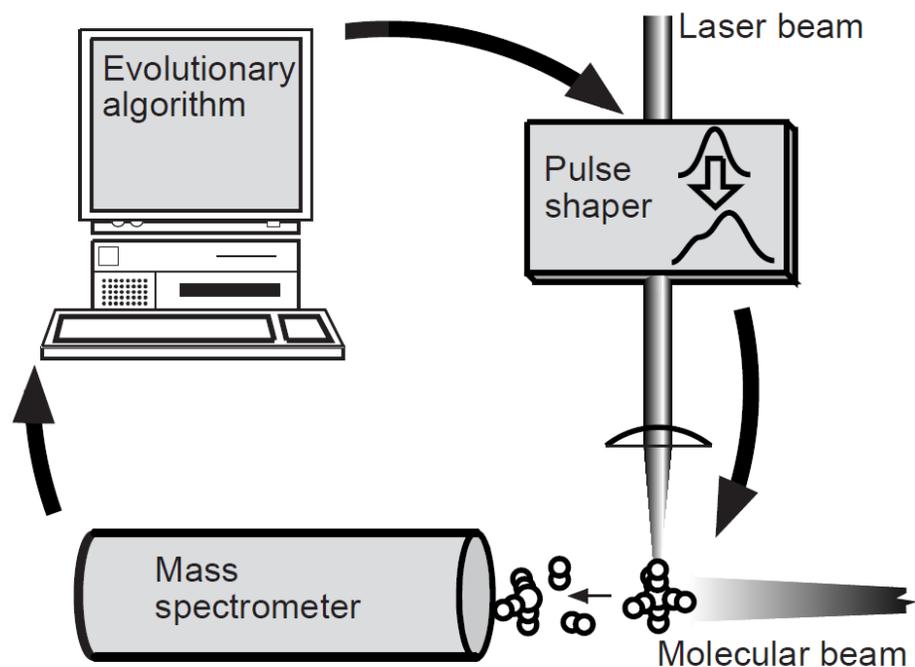
お問い合わせ

[Go to English site](#)

38/64

実験 VS シミュレーション

Assion *et al.*, Science **282**, 919 (1998)
遺伝的アルゴリズムによる、最も高効率で化学反応を起こすレーザー波形の自動探査システム構築



もしこの実験を計算機による仮想実験に置き換えたら

- ✓ 試料(化学物質)の浪費・廃棄減 環境負荷小
- ✓ 計算機の消費電力が実験装置以上！ 環境負荷大

レーザープロセス
インフォーマティク
スのために

- ポスト「富岳」スパコンプロジェクト
 - 省エネ仕様による計算機で、多入力データによる計算を独立に実行
- 計算量そのものを減らすための簡便計算をAIで探査
 - NNポテンシャルなどの技術の励起状態版
 - 光吸収スペクトルからレーザーダイナミクスをNNで予測
 - 少量の計算事例よりスパースモデリングなどで最適化

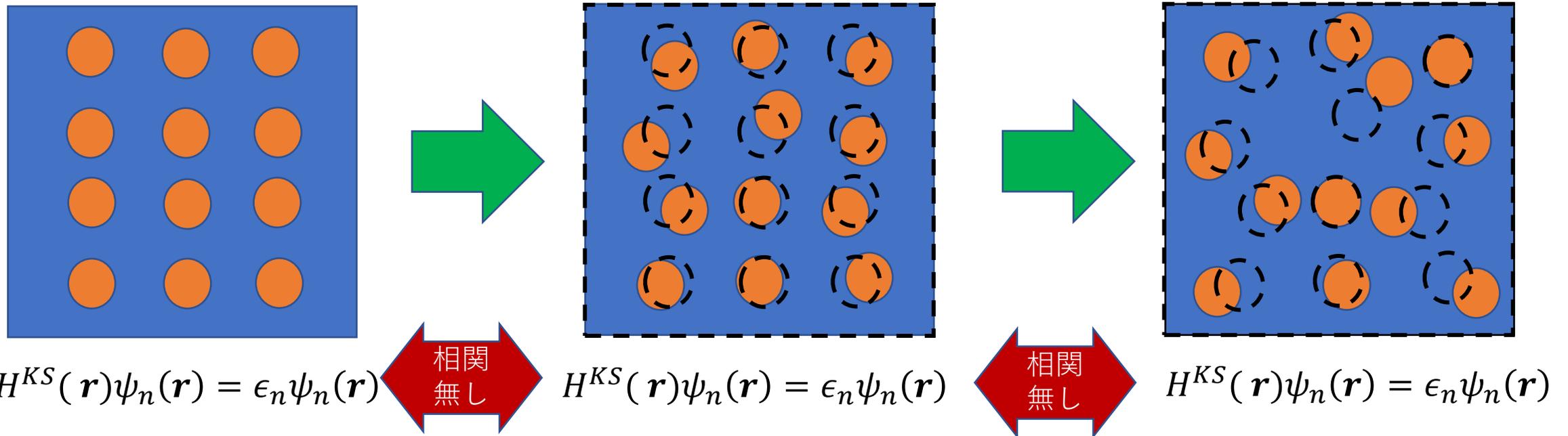
まとめ(前半)

1. 初めに 励起状態の理論とは
 - I. シュレディンガー方程式の直接数値計算をせず、電子波動関数を時間に依存しない波動関数で展開する理論
 - II. 分子動力学のように電子の波動関数の時間変化が生じる場合には不向き
2. 第一原理計算で励起状態？
 - I. 電子温度を想定した第一原理MD
 - II. 時間依存密度汎関数理論による電子・原子の時間発展計算
3. 励起状態MDの分類
 - I. 分子、固体の電子励起の場合
 - II. 短パルスレーザーによる励起ダイナミクスの計算
4. FPSEID²¹の公開情報
5. 理論的背景

5. 計算技術の背景

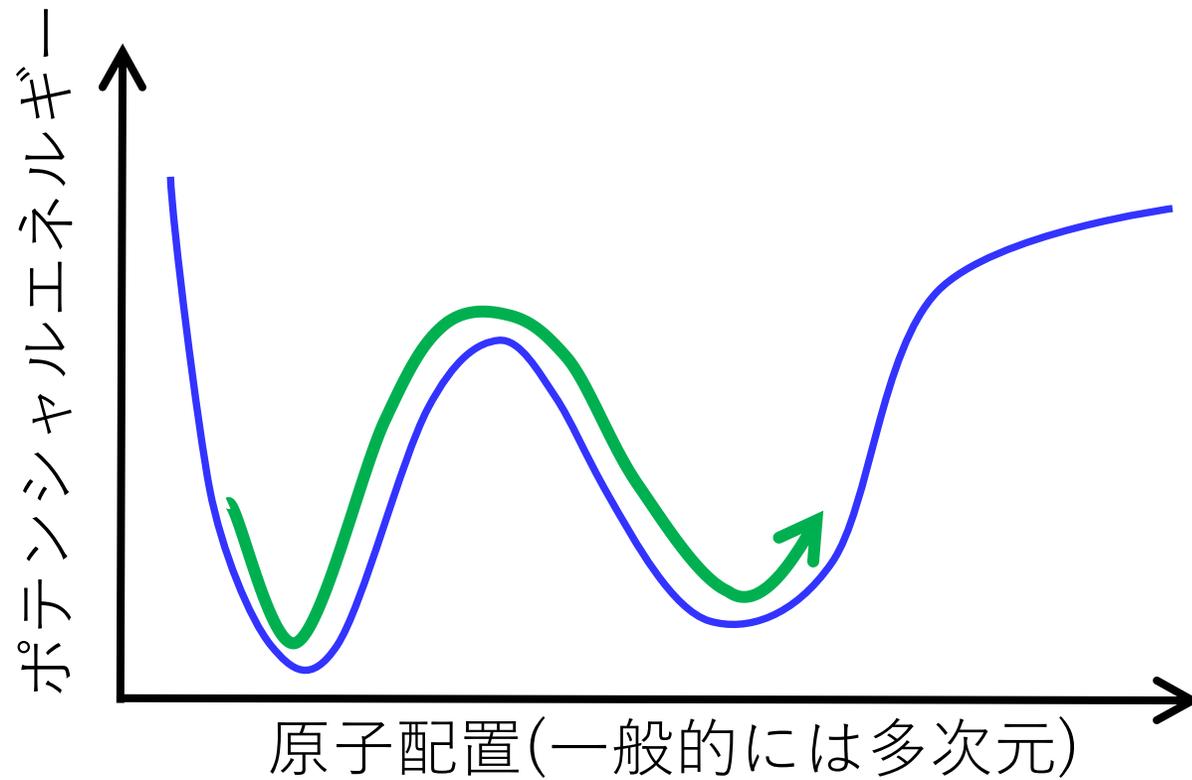
第一原理分子動力学の重要な概念 (Born-Oppenheimer近似 電子とイオンは別々に)

電子状態は瞬間瞬間の原子位置をもとに基底状態として求められる



各原子配置で計算された電子状態は、原子の時々刻々の速度に関係なく一意に決まる
断熱近似：電子系と原子系でエネルギーのやり取りはないと近似する

Born-Oppenheimer近似の概念図



Born-Oppenheimer近似で十分か？

多くの場合:Yes!

熱拡散

自由エネルギー計算

相転移

etc

熱平衡条件下の
ダイナミクス

温度一定のシミュレーション
Nosè-Hoover thermostat

有機物における光励起起電現象

光触媒反応

一見すると励起状態ダイナミクスが必要に思えるが、マクロ計算ではBorn-Oppenheimer近似で十分

電子励起後、電子が定常状態に達したのちのゆっくりと格子(分子)変形により、光起電や光触媒反応を起こしている

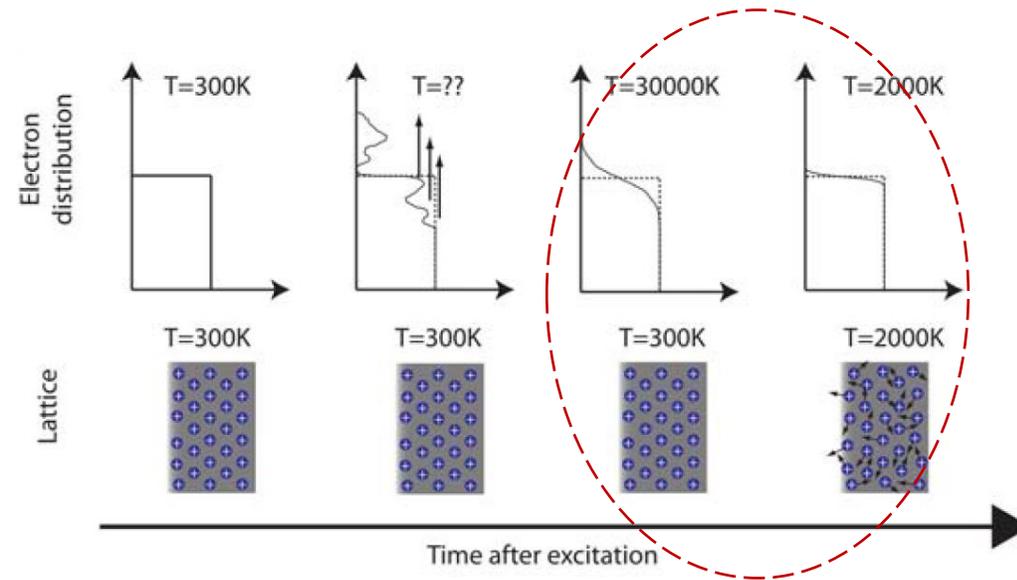
→Marcus理論の適用可 この講義では深く立ち入らない

励起状態ダイナミクス(二温度モデル)

電子励起後の電子温度の定義できる時間帯 (下図参照)

[出典：Baerbel Rethfeld et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 193001 (2017)]

このような状況
時間スケール 1 ps まで



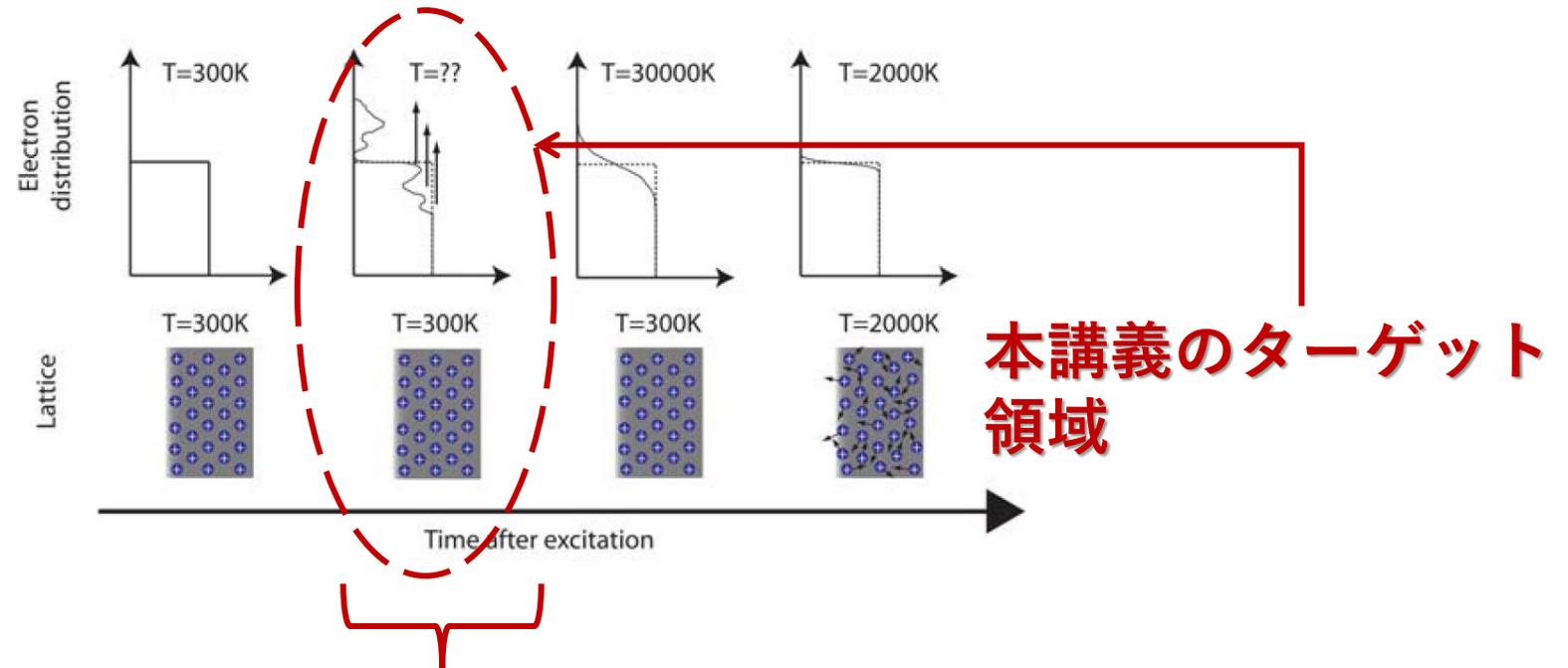
通常の励起状態ダイナミクスの領域(電子温度モデル、二温度モデル)

Born-Oppenheimer近似で十分でない場合って？

熱平衡状態でない励起、電子温度の定義できない励起

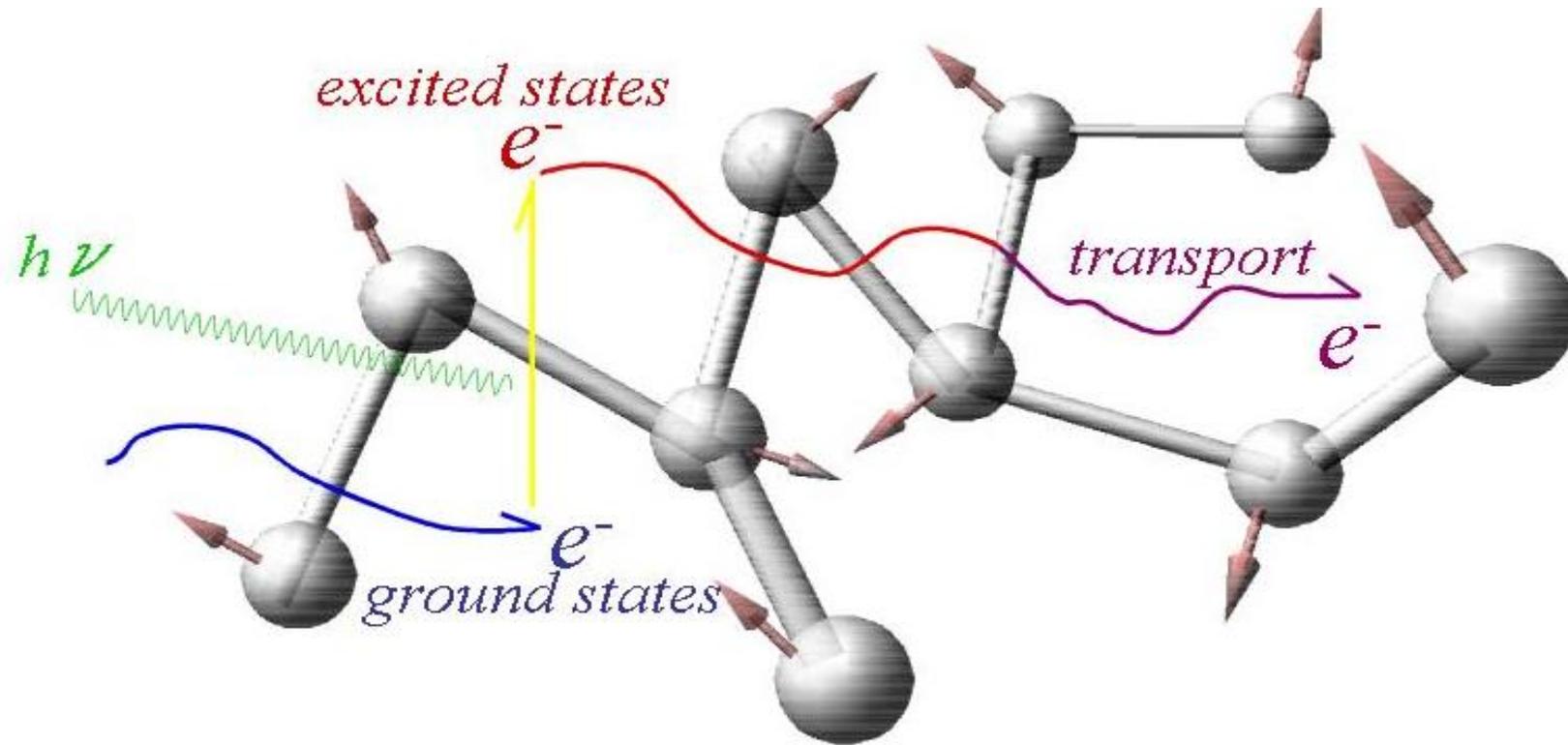
電子励起直後の電子温度の定義できない時間帯（下図参照）

[出典：Baerbel Rethfeld et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 193001 (2017)]



この短時間領域でもイオンは運動している

非平衡ダイナミクスをポンチ絵で描くと



Born-Oppenheimer近似が成り立たない事例
をどうシミュレーションするか？

電子ダイナミクス of 第一原理計算

密度汎関数理論

$$\frac{\delta E_{tot}(\dots, \mathbf{R}_I, \dots)}{\delta \psi_n^*(\mathbf{r})} = 0, \quad \sum_n^{occ} \int \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv Const.$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{nonloc} + V_{ion}^{loc} + V_H + V_{XC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}) = H^{KS} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n^{KS}(\mathbf{r})$$

時間依存密度汎関数理論

$$\frac{\delta}{\delta \psi_n^{KS*}(\mathbf{r})} \left\{ E_{tot}(\dots, \mathbf{R}_I, \dots, \rho(\mathbf{r}, t)) - i \sum_m \int \psi_m^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \psi_m^{KS}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} = 0.$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{nonloc} + V_{ion}^{loc} + V_H + V_{XC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = H^{KS} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

時間に依存するポテンシャルと電荷密度の関係

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{nonloc} + V_{ion}^{loc} + V_H + V_{XC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = H^{KS} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

光の電場 $\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}$ が加わってイオンも動くとき、上式は

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{nonloc}(t) + V_{ion}^{loc}(t) + \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} + V_H + V_{XC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

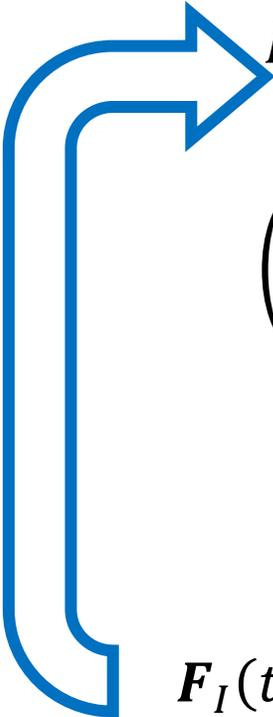
これをまとめて

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_{HXC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

このとき、 $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\rho(\mathbf{r}, t)$ も決まる Runge-Grossの定理(1984)

この詳細は付録に

分子動力学と電子の実時間ダイナミクスの同時進行


$$M_I \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{R}_I(t) = \mathbf{F}_I(t) \rightarrow \mathbf{R}_I(t + \Delta t) \text{ Verlet algorithm}$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ext}(\mathbf{r}, t, \{\mathbf{R}_I(t)\}) + V_{HXC} \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

Next time step

$$\rho(\mathbf{r}, t + \Delta t), \{\dots, \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t + \Delta t), \dots\}$$

$$\mathbf{F}_I(t + \Delta t) = - \int \frac{\partial V_{loc}(\mathbf{r}, t + \Delta t)}{\partial \mathbf{R}_I(t + \Delta t)} d\mathbf{r} - \sum_n^{occ} \left\langle \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \left| \frac{\partial V_{non-loc}}{\partial \mathbf{R}_I(t + \Delta t)} \right| \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \right\rangle$$

Hellmann-Feynman formula

TDDFT 摂動理論 vs. 実時間発展

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = [H_0(\mathbf{r}, t) + V_{HXC}[\rho(\mathbf{r}, t)] + V_{ext}(\mathbf{r}, t)] \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t)$$

摂動理論の考え方

$$\rho(\mathbf{r}, t + t_0) = \rho(\mathbf{r}, t_0) + \delta\rho(\mathbf{r}, t)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) V_{ext}(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'$$

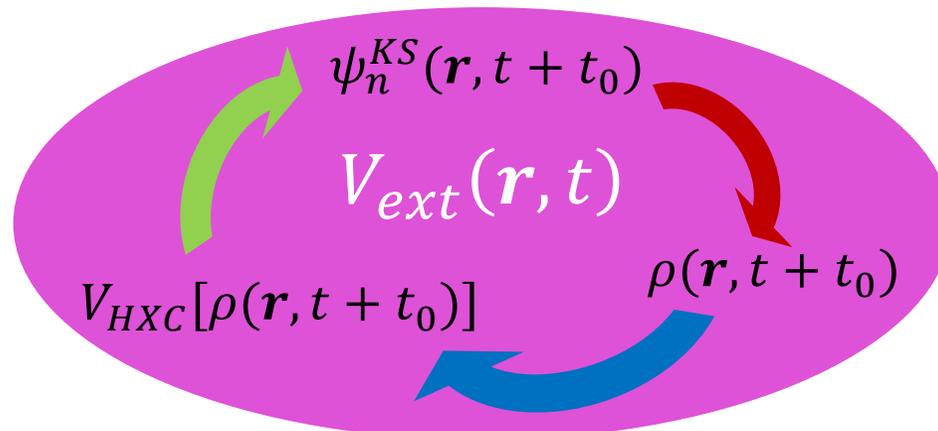
$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) [V_{HXC}[\rho(\mathbf{r}', t)] + V_{ext}(\mathbf{r}', t)] d\mathbf{r}'$$

$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ と $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$
に関するDyson方程式



t 依存から ω 依存の式へ
線形応答の応用が主

実時間発展の考え方



時間依存外場のもと、波動関数の時間発展に従い、電荷分布、ポテンシャルもセルフコンシステントに時間発展させる。

数値計算の実際1

セルフコンシステントな時間発展計算

時間依存Schrödinger方程式の解析的な解

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t) = H(t)\psi_n(t) \quad \psi_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1)\psi_n(t_1) + \psi_n(t_0)$$

$$\psi_n(t_1) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_2)\psi_n(t_2) + \psi_n(t_0)$$

$$\psi_n(t_2) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_2} dt_3 H(t_3)\psi_n(t_3) + \psi_n(t_0)$$

$$\begin{aligned} \psi_n(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \frac{1}{i\hbar} \left(\int_{t_0}^{t_1} dt_2 \psi_n(t_2) + \psi_n(t_0) \right) + \psi_n(t_0) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \frac{1}{i\hbar} \left(\int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_2) \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_2} dt_3 H(t_3)\psi_n(t_3) + \psi_n(t_0) \right) + \psi_n(t_0) \right) + \psi_n(t_0) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_3 H(t_3) \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_n)\psi_n(t_0) \\ &= T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \int_{t_0}^t dt_2 H(t_2) \int_{t_0}^t dt_3 H(t_3) \cdots \int_{t_0}^t dt_n H(t_n)\psi_n(t_0) = T e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'} \psi_n(t_0) \end{aligned}$$

微小な時間ステップの場合

$$\psi_n(t) = T e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'} \psi_n(t_0)$$

$$t = t_0 + \Delta t$$

p_j : 時間を刻むただの数

$$\psi_n(t_0 + \Delta t) \cong e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} H(t') dt'} \psi_n(t_0) \cong \prod_j e^{\frac{1}{i\hbar} H(t_0 + p_j \Delta t)} \psi_n(t_0)$$

密度汎関数理論のハミルトニアン $H(t)$ において

$$H(t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{nonl} + V_{ion}^{loc} + V_H + V_{XC} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \sum_{\tau} v_{\tau}^{nonl} + V_{loc}$$

非可換な演算子

$$A_i A_j \neq A_j A_i \text{ when } i \neq j$$

$$= \underbrace{A_1 + A_2 + \cdots + A_{n-1} + A_n}$$

ハミルトニアン $H(t)$ の exponential $e^{\frac{\Delta t}{i\hbar}H(t)}$ とは？

$$H(t) = A_1 + A_2 + \cdots A_{n-1} + A_n \quad x \equiv \frac{\Delta t}{i\hbar}$$

2次の近似

$$e^{xH(t)} \cong e^{\frac{x}{2}A_1} e^{\frac{x}{2}A_2} \cdots e^{\frac{x}{2}A_{n-1}} e^{xA_n} e^{\frac{x}{2}A_{n-1}} \cdots e^{\frac{x}{2}A_2} e^{\frac{x}{2}A_1} \equiv S_2(t)$$

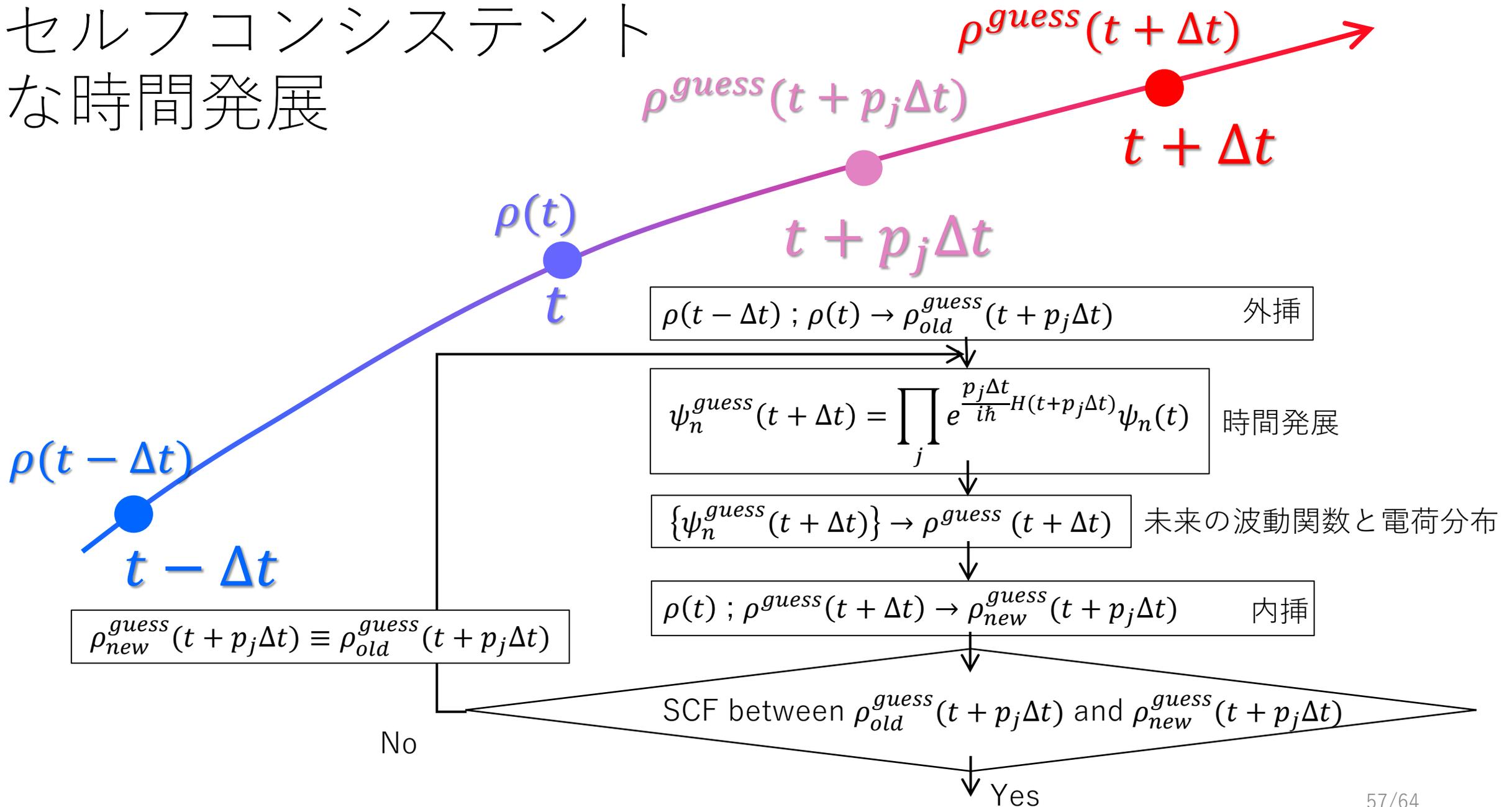
4次の近似

M. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn, 61, 3015 (1992)

$$e^{xH(t)} \cong S_2(p_1 t) S_2(p_2 t) S_2(p_3 t) S_2(p_2 t) S_2(p_1 t)$$

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{4 - 4\sqrt{3}} \quad p_3 = 1 - 4p_1$$

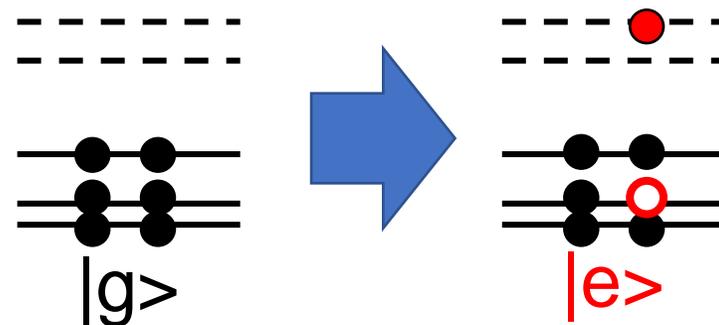
セルフコンシステントな時間発展



近似的な励起状態から実時間発展をスタート

Step1

基底状態/構造最適化のDFT計算のあと、想定する励起状態に対応する準位の占有率を恣意的に決定



Step2

時間依存密度汎関数理論の計算をスタート (電子/格子ダイナミクス)

- I. 分子の光異性体化反応
- II. 固体中の光励起Franck-Condon緩和による発光の赤方遷移

基底状態から実時間発展をスタート

Step1

基底状態/構造最適化のDFT計算でシミュレーションの初期条件を作る

Step2

時間依存密度汎関数理論の計算をスタート（電子/格子ダイナミクス）

- I. 高速イオン衝突のシミュレーション：衝突イオンの扱い（イオンに電子がない場合/ある場合）→ 今回の講義では割愛
- II. 高輝度のレーザーを照射するシミュレーション：レーザー電場を表現するgaugeは2通り

レーザー電場 $\mathbf{E}(t)$ との相互作用

Length gauge

Kohn-ShamのHamiltonian

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) + V_{opt}(\mathbf{r}, t)$$

Velocity gauge

Kohn-ShamのHamiltonian

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right)^2 + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{\hbar c}} V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{\hbar c}} + V_{HXC}(\mathbf{r}, t)$$

$$e\mathbf{E}(t) = \frac{e}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t)$$

$$e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{r} = V_{opt}(\mathbf{r}, t)$$

これらは表現は異なるがレーザー電場の元での電子の運動を等しく記述している
→これらの表現の同等性の証明はふろくへ

それぞれのGaugeのメリット/デメリット

Length gauge

Kohn-ShamのHamiltonian

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) + V_{opt}(\mathbf{r}, t)$$

$$e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} V_{opt}(\mathbf{r}, t)$$

メリット： \mathbf{E} の空間変調も扱える

デメリット：周期境界条件ではトリック(大きな真空層)が必要

Velocity gauge

Kohn-ShamのHamiltonian

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right)^2 + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}'}{i\hbar c}} V_{ion}^{nonl}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} + V_{HXC}(\mathbf{r}, t)$$

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t)$$

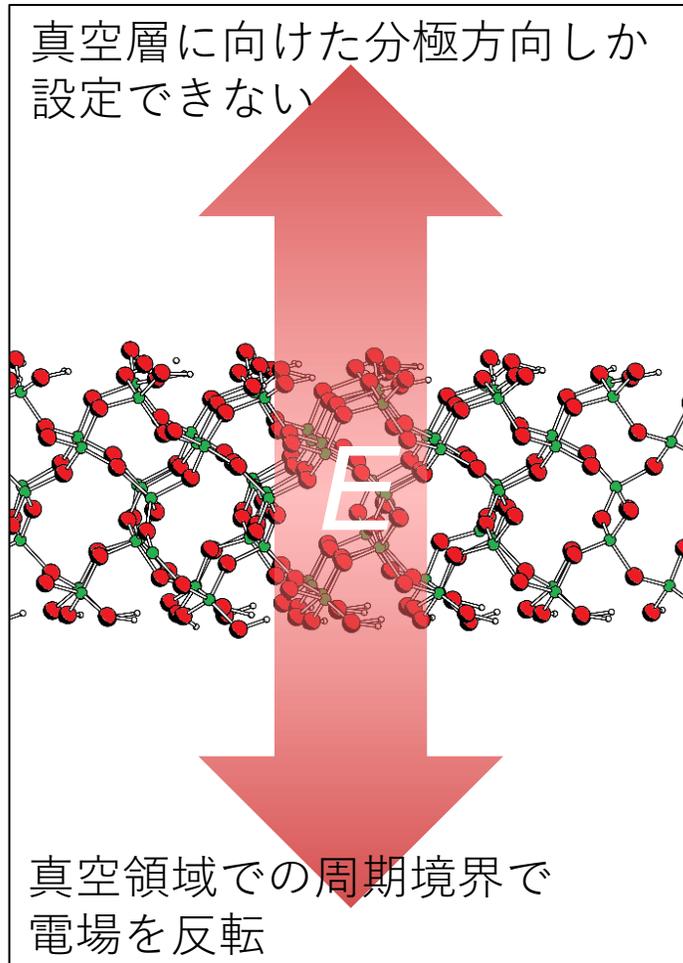
メリット：周期境界条件でもトリック(大きな真空層)の必要なし

デメリット： $\mathbf{E}(t)$ (すなわち $\mathbf{A}(t)$)は空間的に一様でないややこしい

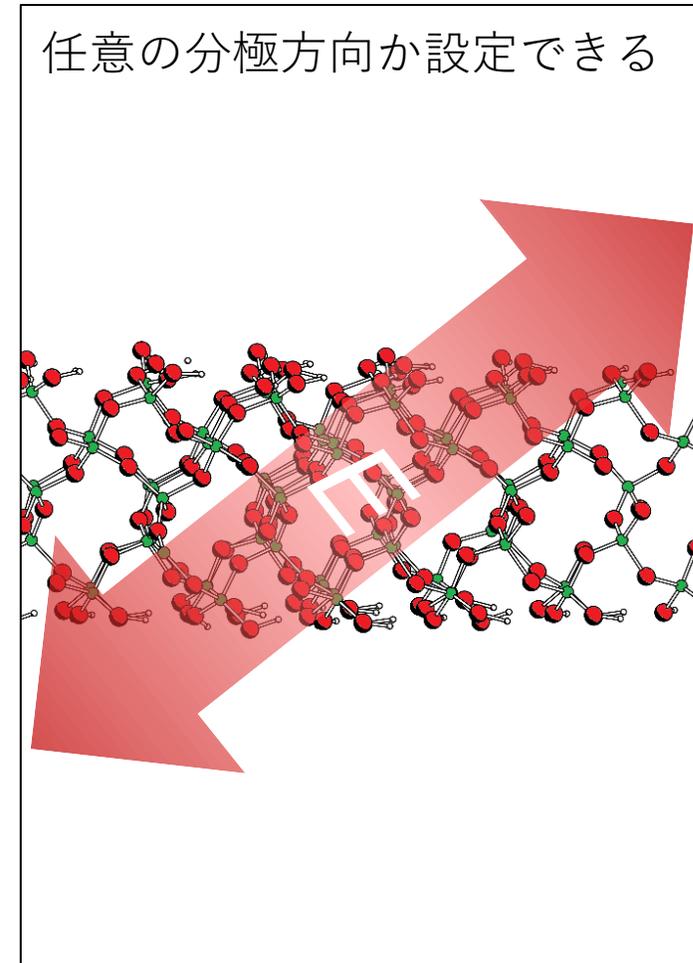
Nonlocal potentialの項の計算時間が余計にかかる

2次元材料や表面の場合(slab model)

Length gauge



Velocity gauge



レーザー照射応用の可能性とシミュレーションの役割

応用事例（先のスライドの復習）

1. 非熱的高速反応
2. 材料改質(ナノチューブの方位や直径の選択)

シミュレーション：レーザー条件(波形、パワー、偏光)の最適化

1. 演繹的なアプローチ
 - ✓ レーザープロセスの背景となる機構の理解
2. Data science的なアプローチ
 - ✓ 大量のシミュレーション結果から最適条件を類推

まとめ

1. 初めに 励起状態の理論とは
 - I. シュレディンガー方程式の直接数値計算をせず、電子波動関数を時間に依存しない波動関数で展開する理論(摂動理論)
 - II. 分子動力学のように電子の波動関数の時間変化が生じる場合には不向き
2. 第一原理計算で励起状態？
 - I. 電子温度を想定した第一原理MD
 - II. 時間依存密度汎関数理論による電子・原子の時間発展計算
3. 励起状態MDの事例と分類
 - I. 分子、固体の電子励起の場合
 - ① 分子の光異性体家反応
 - ② ガラス発光中心
 - ③ 光を吸収するが発光しない欠陥
 - II. 短パルスレーザーによる励起ダイナミクスの計算
 - ① 炭素材料 ナノチューブの選別
 - ② 金蔵アブレーション
4. FPSEID²¹の公開情報
5. 計算技術の背景

付録

付録1：時間依存密度汎関数理論 Runge Grossの定理のダイジェスト

$V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\rho(\mathbf{r}, t)$ も決まる

前段階として「 $V(\mathbf{r}, t)(=V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t))$ が決まれば一意に $\rho(\mathbf{r}, t)$ も決まる」を証明したい

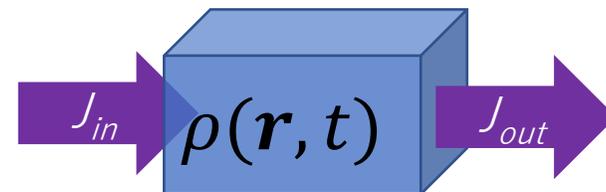
言い換えて

$V(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ も決まる

電流時間変化の式を使う $\int \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{-1}{m} \int \rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r}$
(この式の証明はあとで)

$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\rho(\mathbf{r}, t)$ も決まる

流束連続の式を使う $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$
(この式の証明も後で)



証明 1 : 電流密度とポテンシャルの関係

$V(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ も決まる

$$\int \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{-1}{m} \int \rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \quad \text{を証明する}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \sum_n \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) + c.c.$$

$$\text{空間積分} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{m} \sum_n \int \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

電流密度の時間微分

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle$$

$$\int \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{i\hbar m} \sum_n \int \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, H_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{-1}{m} \sum_n \int \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

古典論と対応している
電流の加速度 \propto 電子への力場

$$= \frac{-1}{m} \int \rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \quad \text{証明1完了!}$$

証明2：電流密度と電荷密度の関係(流束と密度)

$J(\mathbf{r}, t)$ が決まれば一意に $\rho(\mathbf{r}, t)$ も決まる $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} J(\mathbf{r}, t)$ を証明する

この式の左辺

$$\begin{aligned}
 &= \sum_n^{\text{occ}} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) + \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \right] && i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) = H^{KS}(\mathbf{r}, t) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \\
 & && -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) = H^{KS}(\mathbf{r}, t) \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \sum_n^{\text{occ}} \left[\left(\frac{1}{-i\hbar} H^{KS}(\mathbf{r}, t) \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) + \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \left(\frac{1}{i\hbar} H^{KS}(\mathbf{r}, t) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \right] \\
 &= \sum_n^{\text{occ}} \left[\left(\frac{1}{-i\hbar} \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) + \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \left(\frac{1}{i\hbar} \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \right]
 \end{aligned}$$

この式の右辺

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} J(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2m} \sum_n^{\text{occ}} \left(-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \left[\psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) - \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right] \\
 &= \frac{\hbar}{2m} \sum_n^{\text{occ}} \left[\left(-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right) \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) - \left(-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right] \leftarrow \text{一次微分が残る項は} \\
 & && \text{0になる} \\
 &+ \frac{\hbar}{2m} \sum_n^{\text{occ}} \left[-\psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) + \psi_n^{KS}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_n^{KS*}(\mathbf{r}, t) \right]
 \end{aligned}$$

証明2完了!

証明1と2からわかること

$$\int \frac{\partial}{\partial t} J(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{-1}{m} \int \rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} J(\mathbf{r}, t)$$

微小時間 t_0 を考える。

$$\rho(\mathbf{r}, t + t_0) = \rho(\mathbf{r}, t_0) + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{t^k}{k!} \right) \frac{\partial^k \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t^k} \Big|_{t=t_0} \quad \text{Taylor展開}$$

$$\int \int \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = - \iint \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} J(\mathbf{r}, t) \right\} = \frac{-1}{m} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[\rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) \right] d\mathbf{r}$$

Taylor展開の各項において $\rho(\mathbf{r}, t)$ と $V(\mathbf{r}, t)$ が対応 $\int \frac{\partial^{2+k}}{\partial t^{2+k}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{m} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial^k}{\partial t^k} \left[\rho(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (V(\mathbf{r}, t)) \right] d\mathbf{r}$

ここで $V(\mathbf{r}, t) = V_{HXC}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ だった

ポテンシャルが電荷密度の汎関数である場合

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho_1(\mathbf{r}, t) - \rho_2(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0}$$
$$= \frac{1}{m} \operatorname{div} \rho(\mathbf{r}, t_0) \frac{\partial^k}{\partial t^k} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [V_{HXC}[\rho_1(\mathbf{r}, t)] - V_{HXC}[\rho_2(\mathbf{r}, t)] + V_{ext}^1(\mathbf{r}, t) - V_{ext}^2(\mathbf{r}, t)] \right) \Big|_{t=t_0}$$

$\rho_1(\mathbf{r}, t)$ と $\rho_2(\mathbf{r}, t)$ が (\mathbf{r}, t) 空間で一致の場合
 $V_{HXC}[\rho_1(\mathbf{r}, t)]$ と $V_{HXC}[\rho_2(\mathbf{r}, t)]$ が一致



$V_{ext}^1(\mathbf{r}, t)$ と $V_{ext}^2(\mathbf{r}, t)$ が一致するしかない

より深い(正しい)理解は原著論文を参照のこと
Runge, Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984)

付録3:光との相互作用

Length gaugeからvelocity gaugeへ

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) + e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} \right] \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

波動関数のUnitary変換(電子密度に変化はないが位相だけ変わる)

$$e\mathbf{E}(t) = \frac{e}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t)$$

$$\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \left\{ \frac{-1}{c} \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) \right) \cdot \mathbf{r} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

$$= e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_n(\mathbf{r}, t)$$

$$= e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonl}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) \right] e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t)$$

付録3:光との相互作用

Length gaugeからvelocity gaugeへ(つづき)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) &= e^{-\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) \right] e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) \\ &= \left[\frac{1}{2m} \left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{c} \mathbf{A}(t) \right\}^2 + V_{ion}^{loc}(\mathbf{r}, t) + V_{HXC}(\mathbf{r}, t) + e^{\frac{-\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}'}{i\hbar c}} V_{ion}^{nonloc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \right] \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

右辺第一項の証明は $\mathbf{A}(t)$ が空間的に一様なので

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}}{i\hbar c}} \left(-\mathbf{A}(t) + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, t)$$

であることを利用する。

もう一度両辺に $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ を作用させれば第一項が導ける

以上で付録は終了です