

三种不同表象下多组态含时 Hartree Fock 理论实现方案*

李文亮[†] 张季 姚洪斌[‡]

(新疆工程学院基础部物理分部, 乌鲁木齐 830091)

(2013年1月16日收到; 2013年3月5日收到修改稿)

多组态含时 Hartree Fock 理论方法作为一种研究强激光场中多电子原子分子体系动力学行为的一种有效手段, 近几年来备受关注. 本文介绍了该方法的发展历史, 重点介绍了本课题组近几年来对该理论方法的发展, 以及多组态含时 Hartree Fock 理论方法在原子基函数表象、格点表象、二次量子化表象不同的实现方案, 并就典型体系做了大量详细的计算. 同时也详细介绍了该方法在实际应用中存在的挑战, 展望了多组态含时 Hartree Fock 理论方法的发展应用前景.

关键词: 强激光场, 多电子动力学, 电子相关

PACS: 32.80.Rm, 42.65.Ky, 42.65.Re

DOI: 10.7498/aps.62.123202

1 引言

强激光场与原子分子相互作用的研究一直是实验和理论物理学家关注的研究课题, 对于单电子的原子或者小分子体系, 物理学家已经对其与激光场的作用机制以及单电子在强激光场中的动力学有了较深入的认识和理解^[1-11]. 近几年来, 物理学家的兴趣从单一电子体系转向复杂的原子分子体系. 目前, 强激光场与多电子原子分子体系相互作用的研究是当前物理学领域的热门和富有挑战性的课题之一, 备受实验和理论研究者的关注^[12-18]. 对于多电子体系与强激光场的相互作用, 电子之间的库仑相互作用起着非常重要的作用, 电子两体作用势比较难处理^[16]. 核运动与电子运动的耦合增加了理论模拟和计算的难度, 所以从理论上研究强激光场中多电子的相关动力学一直是个很棘手的问题, 目前可供选择的理论研究方案不多. 对于单电子体系, 可以通过直接求解含时薛定谔方程

来模拟体系与强激光场的相互作用. 但对多于两个电子的体系, 目前理论可行的方案不多, 一般都是用含时量子化学相关的方法来求解^[19-41], 比如含时密度泛函理论方法^[19,20]、含时 Hartree Fock (HF) 方法^[21,22]、含时 Configuration Interaction (CI) 方法^[23]. 近几年新发展起来的含时多组态 Hartree Fock (MCTDHF) 方法备受关注^[24-41], MCTDHF 是一种类似于含时完全活性自洽场方法来求解含时薛定谔方程的方法. 2003 年, Zanghellini 等^[24] 提出 MCTDHF 概念来处理强场中多电子的相关动力学, 此后该课题组利用 MCTDHF 方法测试计算了一些简单的模型体系, 研究结果表明 MCTDHF 是一种行之有效的处理强场中多电子相关动力学的理论方案. 2004 年, Kato 和 Kono^[27] 发展了二次量子化表象中的 MCTDHF 理论实现方案, 并进行了简单的虚时和实时传播测试计算. 2005 年, Nest 和 Klamroth^[30] 发展了原子基函数下的 MCTDHF 的理论方案, 并计算了 LiH 分子的激发态和超快电子动力学. 最近 Alon 等^[34-38] 发展了更一般的

* 新疆维吾尔自治区高校科研计划 (批准号: XJEDU2012S41) 和国家自然科学基金 (批准号: 10974198) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wenliangli.dicp@gmail.com

[‡] 通讯作者. E-mail: hbyao@mail.sdu.edu.cn

MCTDHF 理论方案, 该方案可以统一处理费米子 (MCTDHF) 和玻色子 (MCTDHB). 近期 Hochstuhl 和 Bonitz^[39] 利用 MCTDHF 方法研究计算了 He 原子的双光子电离. 我们研究组从 2008 年以来致力于 MCTDHF 方法的研究和发展以及相关软件包的编写, 主要发展了原子基函数表象、可分解二次量子化表象下全维的 MCTDHF 方法以及 sine 格点表象下一维 MCTDHF 方法. 并发展了自旋非限制的 MCTDHF 方法和单层可分解二次量子化 MCTDHF 方法. 下面就不同的实现表象和方案进行详细的论述.

2 原子基函数表象下全维 MCTDHF 的方法实现及应用

2009 年, 我们在自旋限制的 MCTDHF 理论上进行了改进^[15,18], 提出了基于自旋非限制 Hartree Fock 方法的 UMCTDHF 方法^[40,41], 提出了原子基函数与原子基函数之间杂化、原子基函数与格点基函数之间杂化的方法, 并撰写了 MPI 并行、全维的基于原子基函数表象的 MCTDHF_1101 软件包. 在此基础上进行了虚时传播测试计算, 得到了与 Full CI 一致的基态能量结果, 并在基态波函数的基础上进行了强场实时传播, 对 He 原子进行了强度相关的总电离概率、单电离概率、双电离概率的计算, 得到了与精确求解含时薛定谔方程相一致的结果. 进而开展了时间相关的电离概率计算、时间相关的体系平均能量、时间相关的偶极矩、时间相关的基态布局等物理信息的研究. 与激光场相互作用时, 体系的哈密顿量 (核固定近似) 为

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i>j}^N \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

式中第一项是电子的动能项, 第二项包括核的吸引力以及偶极近似下的激光与体系的作用项, 第三项是电子之间的库仑排斥能. 对于分子, 这里没有考虑核与电子的耦合, 也就是说核是近似固定不动的. 假设电子的坐标为 $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$, \mathbf{r}_i 是电子的空间坐标, s_i 是电子的自旋坐标, 体系的波函数可以近似写为含时 Slater 行列式的线性组合^[15,25,30]:

$$\begin{aligned} & \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_J \mathbf{A}_J(t) |\chi_{j_1}(\mathbf{x}_1, t) \cdots \chi_{j_N}(\mathbf{x}_N, t)| \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_J \mathbf{A}_J(t) |J, t\rangle. \quad (2)$$

在波函数表达式中, 系数 $\mathbf{A}_J(t)$ 与自旋轨道 $\chi_{j_i}(\mathbf{x}_i, t)$ 都是含时的. 利用含时变分, $\langle \delta\Psi(t) | \mathbf{H} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle = 0$ 求得系数的方程为

$$i \frac{d\mathbf{A}_J}{dt} = \frac{1}{N!} \sum_L \langle J | \mathbf{H} | L \rangle \mathbf{A}_L, \quad (3)$$

$$i \frac{d\chi}{dt} = (1 - P) \rho^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle \chi, \quad (4)$$

$P = \sum_i |\chi_i\rangle \langle \chi_i|$ 是自旋轨道空间的投影算符, $\rho_{ij} = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_i} | \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_j} \rangle$ 是密度矩阵, $\langle \mathbf{H} \rangle_{ij} = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_i} | \mathbf{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_j} \rangle$ 是平均场算符. 上述运动方程中, $\mathbf{A}_J(t)$ 以及自旋轨道 $\chi_{j_i}(\mathbf{x}_i, t)$ 都是列矢量 (假设有 M 个自旋轨道, f 个电子, N 个基函数的话), $\mathbf{A}_J(t)$ 总共有 C_M^f 个分量, $\chi_{j_i}(\mathbf{x}_i, t)$ 有 N 个分量. 对于运动方程 (3), (4) 的求解最关键和复杂的部分是平均场算符的求解, 在这里仅仅把平均场表达式进行详细的推导^[40,41]:

$$\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_i} | \mathbf{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial \chi_j} \right\rangle = \sum_M \sum_L A_M A_N \langle M | \mathbf{H} | L \rangle. \quad (5)$$

假设电子的个数为 f , 进一步把 (5) 式写为

$$\begin{aligned} & \sum_M \sum_L A_{i,M}^* A_{j,N} \langle M | \mathbf{H} | L \rangle \\ &= \sum_M \sum_L A_{i,M}^* A_{j,N} \langle M | h(r_1) + \sum_{l>1} \frac{1}{r_{1l}} | L \rangle \\ &= \sum_M \sum_L A_{i,M}^* A_{j,N} \langle M | h(r_1) | L \rangle \\ & \quad + (f-1)^* \sum_M \sum_L A_{i,M}^* A_{j,N} \langle M | \frac{1}{r_{12}} | L \rangle \\ &= h(r_1) \rho_{i,j} + (f-1)^* \sum_M \sum_L A_{i,M}^* \\ & \quad \times A_{j,N} \langle M | \frac{1}{r_{12}} | L \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

在 (6) 式中, $\rho_{i,j}$ 是密度矩阵, 第二项涉及到双体积分项, 较难处理. 利用 (5) 式以及单粒子 Hole 函数的表达式, 单独详细地解剖第二项如下:

$$\begin{aligned} & \sum_{j_2} \sum_{k_2} \sum_{j_3} \cdots \sum_{j_f} A_{i,j_2,j_3,\dots,j_f}^* A_{j,k_2,j_3,\dots,j_f} \\ & \times \left\langle \left(\sum_k C_{j_2,k} \xi_k \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\sum_k C_{k_2,k} \xi_k \right) \right\rangle \delta_{s_i s_j} \\ & \times \langle \zeta_p | \sum_{j_2} \sum_{k_2} \sum_{j_3} \cdots \sum_{j_f} A_{i,j_2,j_3,\dots,j_f}^* A_{j,k_2,j_3,\dots,j_f} \\ & \times \left\langle \left(\sum_k C_{j_2,k}^* \xi_k \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\sum_l C_{k_2,l} \xi_l \right) \right\rangle | \xi_u \rangle \delta_{s_i, s_j} \end{aligned}$$

$$= \sum_{j_2} \sum_{k_2} \sum_{j_3} \cdots \sum_{j_f} A_{i,j_2,j_3,\dots,j_f}^* A_{j,k_2,j_3,\dots,j_f} \\ \times \sum_{k \in \xi} \sum_{l \in \xi} C_{j_2,k}^* C_{k_2,l} \left\langle \xi_k \zeta_p \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \xi_l \xi_u \right\rangle \delta_{s_i, s_j}.$$

给定初始条件, 通过求解耦合的 (3), (4) 式的 MCTDHF 代数方程, 可以求解得到体系的时间相关的波函数信息, 进而求得关于体系与激光场作用过程中的我们比较感兴趣的物理学信息.

程序的基本流程如图 1 所示. MCTDHF 程序执行开始, 读入输入文件数据以及所需的其他积分数据 (从头算软件计算求得重叠积分、动能积分、核吸引势积分、双电子积分); 然后对积分数据进行表象变换, 构建初始波函数 $\Psi(t=0)$; 构建 MCTDHF 运动方程所需 t 时刻的平均场算符矩阵、密度矩阵; 传播波函数得到下一时刻的波函数 $\Psi(t=\delta t)$. 如此循环传播, 直至传播终止.

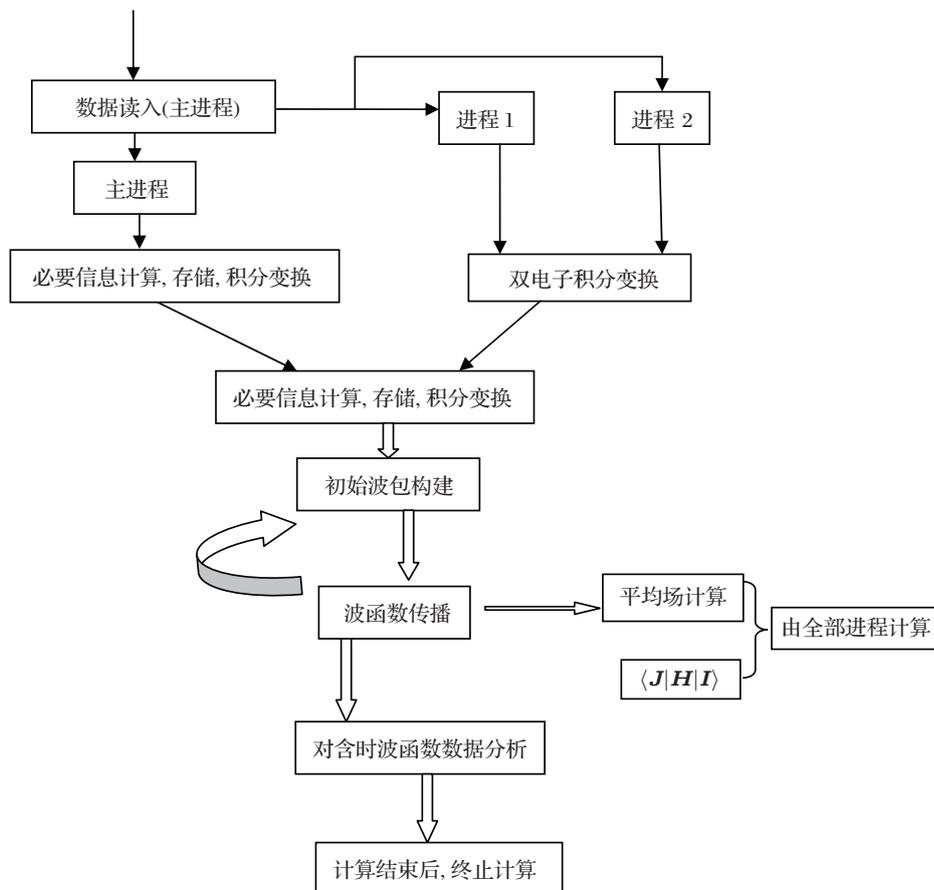


图 1 MCTDHF_1101 软件包的流程图

2.1 虚时传播计算

首先利用软件包 MCTDHF_1101 进行虚时传播测试, 给定猜测的初始波函数, 得到体系的真实基态. 在实际操作计算中, 所有的初始数据, 包括系数 $A(t)$ 以及自旋轨道全部都是猜测值. 为了减少计算量, 测试计算中尽量采用小基组. 氢原子的基组是 avtz, 氮原子的基组是 6-311G, 氢分子的基组是 vdz. 我们首先对氢原子进行了虚时传播测试, 计算结果如图 2 所示. 图中横线对应的能量是体系的 HF/FCI 能量. 从图 2 中可以明

显看出, 随着时间的传播, 体系能量最终收敛于基态能量 -0.4998 Hartree, 虚时传播结束后, 含时波函数的成分全部回落到基态上. 量子力学上实时演化算符是 $e^{-iHt/\hbar}$, 实时传播步长是 Δt , 虚时传播时, 步长是 $-i\tau$, 猜测波函数是一个混合态 $\Psi(\tau) = C_0 e^{-E_0\tau} \Phi_0 + C_1 e^{-E_1\tau} \Phi_1 + C_2 e^{-E_2\tau} \Phi_2 + \dots$, 其中 $H\Phi_i = E_i\Phi_i$. 当演化算符不断作用在含时的波函数上时, 作用时间足够长, 激发态的成分会被消除掉, 仅仅剩下基态的成分. 图 2 中插图是 $C_0 = \langle \Phi_0 | \Psi \rangle$ 随着虚时传播时含时波函数在基态投影值大小的变化, 可明显看出, 随着虚时的传播,

基态的成分越来越大, 趋向于 1. 为了后面叙述简单, 使用简写符号 $CAS(N_e, N_{\alpha})$, 代表 N_e 个电子, N_{α} 个自旋为 α 的自旋轨道个数.

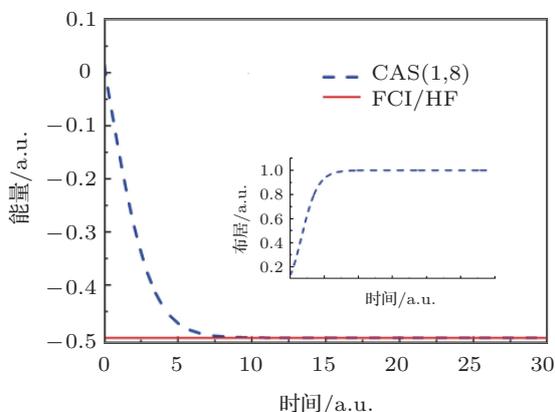


图 2 氢原子的虚时能量传播过程, 插图是基态成分随着虚时传播的变化

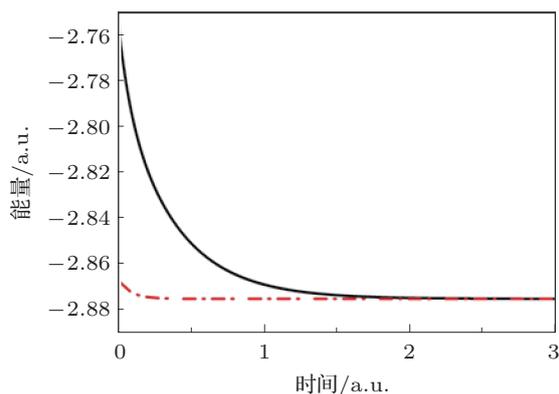


图 3 氦原子分别在两种初始条件下的虚时能量传播过程, 基组为 6-311G

对 He 原子进行了虚时测试计算, 计算结果如图 3 所示, 基组为 6-311G. 活化空间是 CAS(2,1), 即一个自旋向上的自旋轨道加上一个自旋向下的自旋轨道. 初始波函数的自旋轨道可以通过对角化单电子哈密顿算符矩阵得到, 又可以通过对角化体系 Fock 算符得到. 图 3 中实线对应了单电子哈密顿算符矩阵, 虚线对应了体系 Fock 算符矩阵, 最终都收敛于 Hartree Fock 能量. 对于活化空间 CAS(2,1) 来说, 对角化体系 Fock 算符矩阵得到的本征矢量与波函数的真实的分子轨道很接近, 所以只需要很短的传播时间即可以收敛到真实的基态波函数上去. 相比较而言, 对角化单电子哈密顿量初始猜测的波函数要慢一些收敛. 这是因为当组态小的时候, 对角化 He 原子 Fock 算符得到的空间轨道会与真实的 He 原子基态的波函数靠得很近, 所以很快收敛.

但是当选用很大的活化空间时, 选用哪个初始化方式都是差不多的, 因为都偏离真实的基态波函数很远. 图 4 是选用基组 6-311G (2df,2pd) 计算 He 原子的虚时传播结果. 实线是初始波函数由对角化单电子哈密顿矩阵得到, 虚线是猜测波函数, 由对角化 Fock 算符得到. 无论选用哪种猜测方式, 基态能量最终都会收敛.

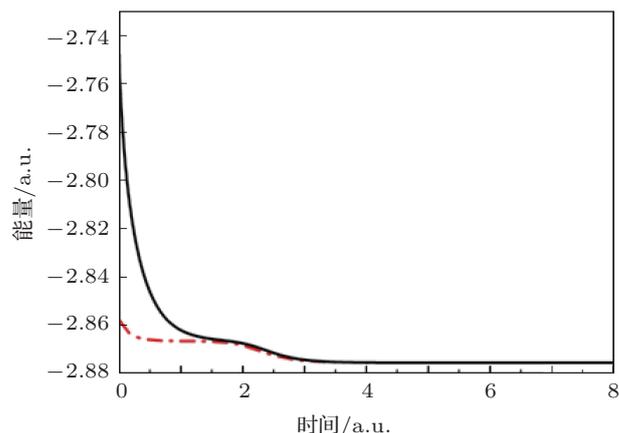


图 4 氦原子分别在两种初始条件下的虚时能量传播过程, 基组为 6-311G(2df,2pd)

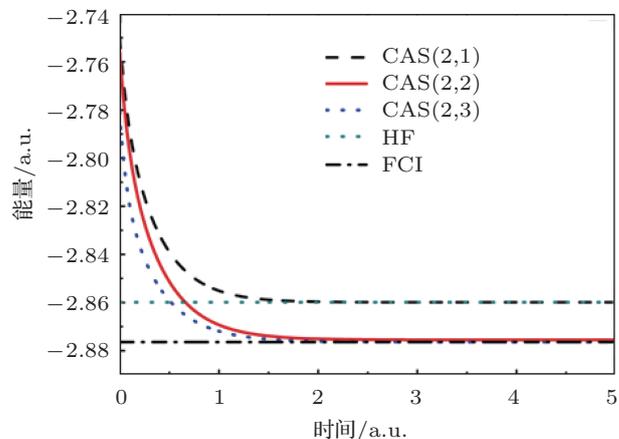


图 5 活化空间的大小变化对虚时能量传播过程的影响

计算研究了活化空间的数目大小对虚时传播最终的基态能量的影响. 分别选用了 CAS(2,1), CAS(2,2), CAS(2,3) 等几个活化空间, 然后分别进行虚时传播, 得到了如图 5 所示的结果. 虚时计算时活化空间 CAS(2,1) 的终态能量收敛于 Hartree Fock 方法计算的能量 (图中横虚线对应了 Hartree Fock 计算的能量结果), 这是因为活化空间 CAS(2,1) 中的可变组态成分系数仅有一个, 刚好对应了 Hartree Fock 方法中一个单组态, 所以其最终能量一致, 为

-2.86 Hartree. 计算表明, 活化空间越大的时候, 得到的收敛基态能量就越接近于量化软件计算的全组态相互作用 (full configuration interaction, FCI) 能量 (图中点横线对应了 FCI 计算的基态能量结果), 这与非含时量化计算一样. 当模拟体系的性质时, 我们尽量选用大的、收敛的活化空间来计算, 但是同时也要考虑计算时间的影响, 因为活化空间越大, 计算量就越大. 对氢分子进行计算测试时分别选用

1, 2, 3, 4, 5 个空间轨道 (对应了 2, 4, 6, 8, 10 个自旋轨道). 虚时的计算结果如图 6 所示: 图 6(a) 是活化空间为 CAS(2, 1), CAS(2, 2) 的计算结果, 其中 CAS(2,1) 刚好对应了 Hartree Fock 结果; 图 6(b) 横线对应了 FCI 计算的基态能量结果. 从图 6 可看出, 随着活化空间的增加, 虚时传播得到的终态基态电子能量越来越接近量化计算的 FCI 结果, 活化空间 CAS(2,5) 最终的虚时传播能量结果与 FCI 接近.

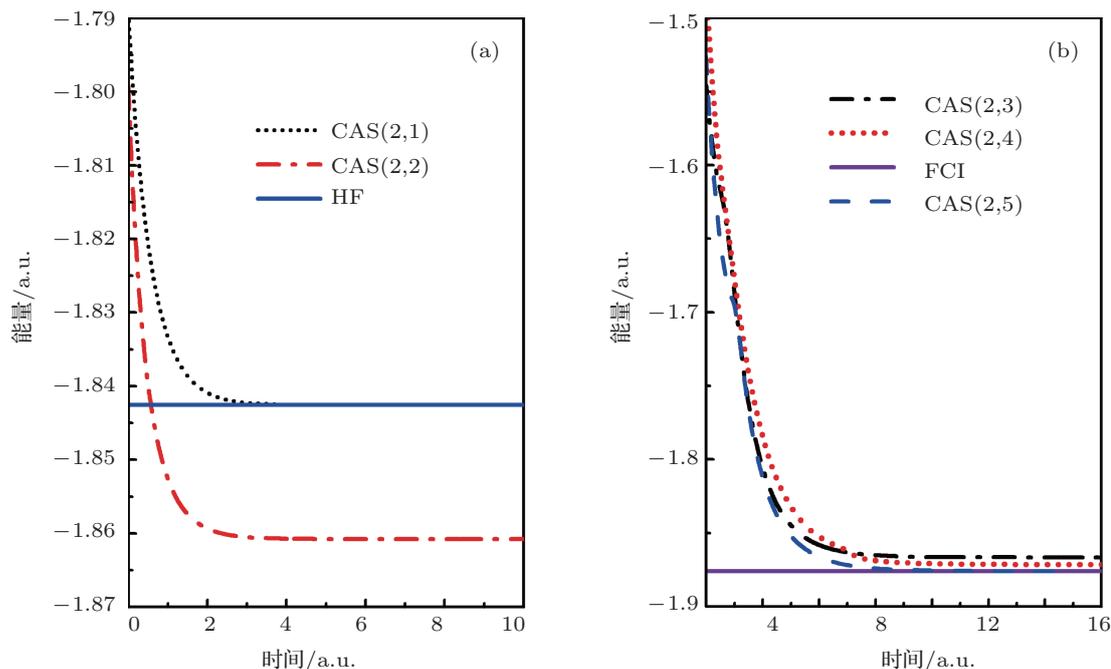


图 6 活化空间的大小变化对虚时能量传播过程的影响

2.2 实时传播计算

2010 年 Birkeland 等 [42] 通过直接求解含时薛定谔方程来求解 He 原子与激光场作用时的总电离概率、单电离概率、双电离概率. 我们利用 MCTDHF_1101 软件包计算了 He 原子的电离概率. 为了能与 Birkeland 等的理论结果进行严格比较, 计算过程中采用了与文献中同样参数的 sine 平方的激光场. 激光场的函数形式为 $E \sin^2(\pi t/\tau) \cdot \cos(\omega t)$, sine 平方包络的 6 个激光脉冲的形状如图 7 所示.

我们分别计算了激光场强度为 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 a.u. 时的总电离概率, 其中有四个点是 Birkeland 等 [32] 报道的结果. 图 8 中圆点表示直接求解含时薛定谔方程的计算结果. 我们利用 MCTDHF 计算的总电离结果 (如图 8 中方点所示) 总体上与 Birkeland 等精确求解的计算结果符合得

较好 (数量级相同, 但是总体上都要低于他们的报道结果). 其中差异的原因, 一是我们利用 MCTDHF 求解的方案相对于 Birkeland 等的计算方法毕竟是近似方案; 二是我们改进后的多中心原子基函数还

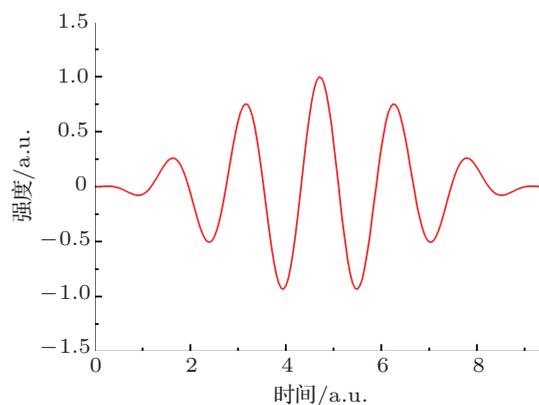


图 7 激光场脉冲形状图

是有一定缺陷的, 因为原子基函数的局限, 波函数被局限束缚在一定的区域内, 运动不出去, 必然从一定程度上低估了电子波函数逃离核势力范围的概率 (电离的概率). 总体来说我们计算的结果还是可靠的.

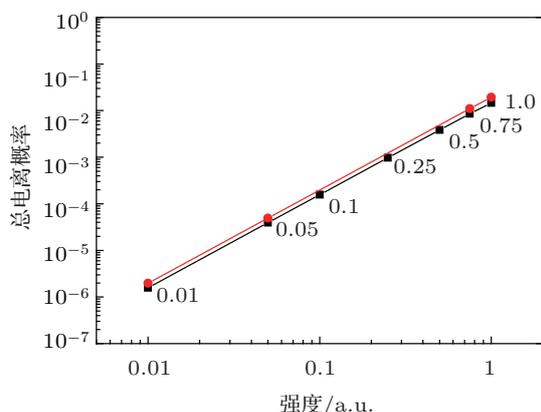


图 8 利用 MCTDHF 计算的多强度下总电离概率

Birkeland 等仅仅报道了强度相关的电离概率, 没有给出 He 原子与激光场作用时 He 原子的时间相关的总电离概率. 我们进一步研究计算了激光场强度 $\epsilon = 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0$ a.u. 下时间相关的总电离概率随着激光场作用时间的变化, 总电离概率随着激光场作用时间函数关系如图 9 所示.

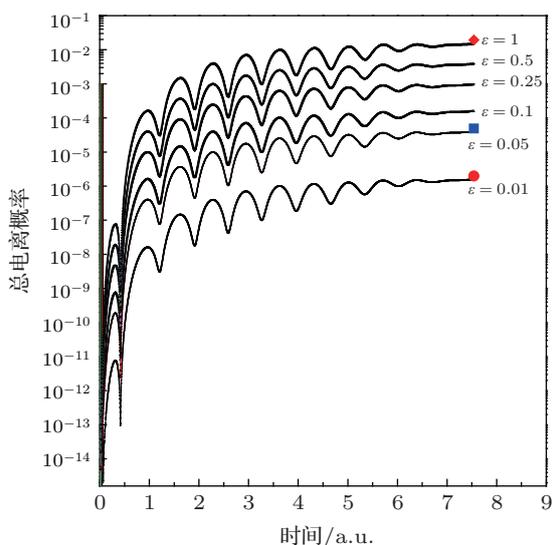


图 9 利用 MCTDHF 计算的多强度下体系的总电离概率随时间的变化关系

从图 9 中可以很明显地看出, 总电离概率随时

间的变化展示出多个震荡峰, 因为使用的激光场的频率是一样的, 所以不同强度的激光场作用下震荡峰出现的位置大致相同, 激光场强度越大, 总电离概率就越大一些. 震荡峰的存在表明电子在激光场的作用下会远离核, 当激光场反向时, 电子会在激光场的作用下反向运动. 从总电离概率的变化, 可以给出一个清晰的关于 He 原子与激光场作用时的物理图像. 我们还进一步计算了若干个激光场强度下体系的双电离概率, 图 10 是与 Birkeland 等计算双电离概率的对比, 方块点是我们用 MCTDHF 方法计算的结果, 圆点是 Birkeland 等计算的结果. 从图 10 中的结果可以看出, 两种方案符合得较好. MCTDHF 计算结果有的点低于直接求解薛定谔方程计算的结果, 这是因为我们选用的原子基函数, 由于波函数被局限在原子核的周围, 会低估电离的概率. 从而总电离概率被低估, 故对双电离的低估也是正常的.

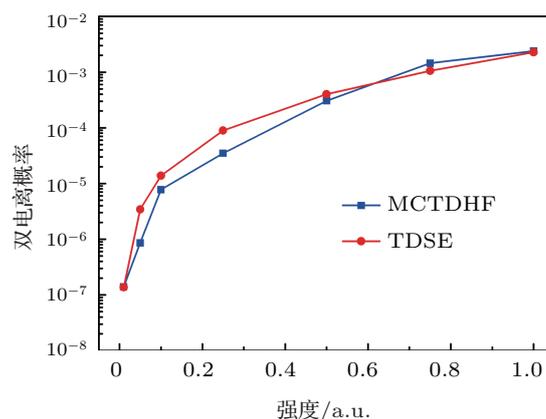


图 10 利用 MCTDHF 计算的多强度下体系的双电离概率

我们进一步计算了实时传播时体系的自相关函数, 如图 11(a) 所示. 在激光场的作用下, 处于基态的 He 原子会被激发至激发态, 甚至被电离. 激光场强度越大, 震荡得越剧烈. 从基态布局可以很容易想象出 He 体系与激光场作用的物理图像: 在激光场的作用下, 核周围的电子在激光场的作用下远离核运动, 然后激光场反向, 电子又靠近核运动, 如此反复. 为了验证该物理图像, 我们给出了电子的偶极矩的动态时间相关曲线, 如图 12 所示 (偶极矩近似于体系电子云平均化位置所在), 很容易看出电子云的移动和震荡.

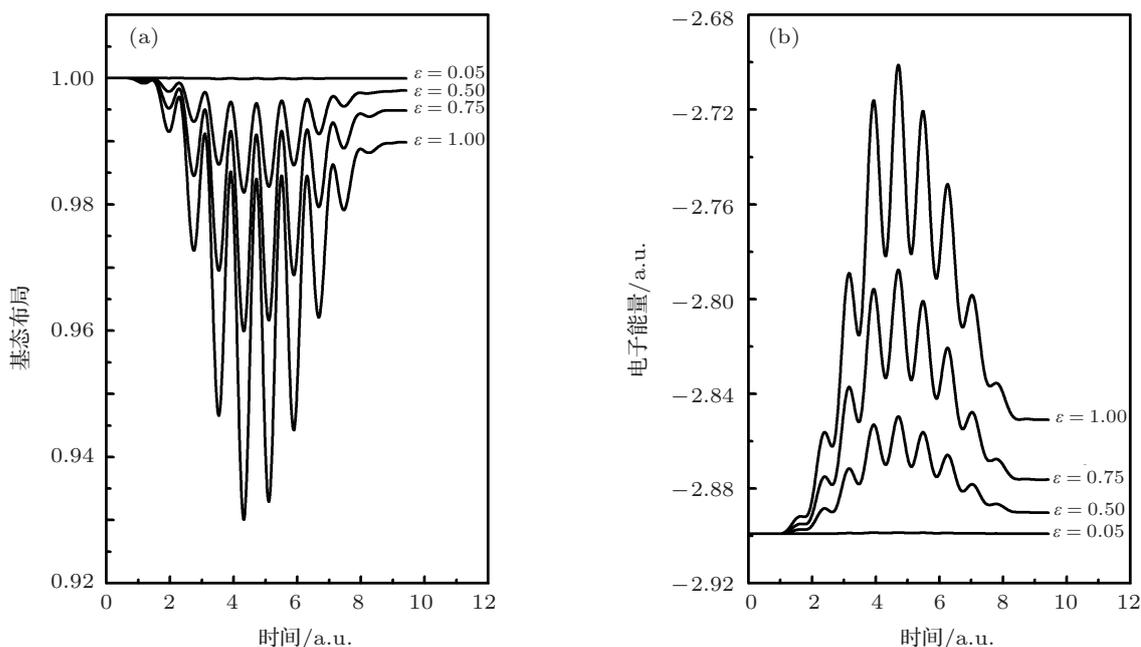


图 11 利用 MCTDHF 计算的多强度下体系的双电离概率

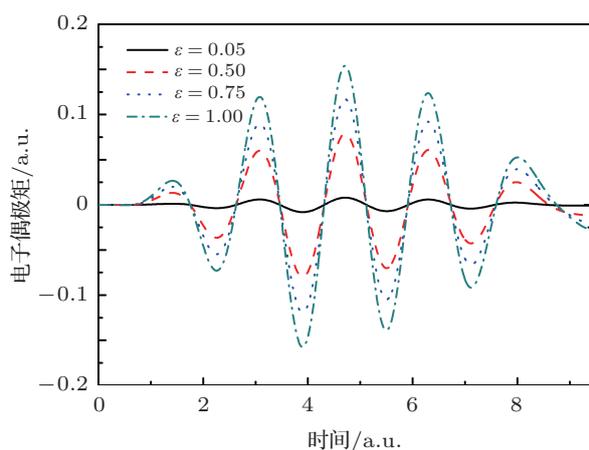


图 12 利用 MCTDHF 计算的多强度下体系偶极矩随时间的变化

3 二次量子化表象下全维 MCTDHF 方法的实现以及应用

近年来 Meyer 等^[43-45]发展了 MCTDH 方法, 并用来研究多原子反应动力学. 随后美国新墨西哥大学的 Wang 和 Thoss^[46]把 MCTDH 方法发展成了多层 MCTDH (ML-MCTDH). ML-MCTDH 方案的优点是可以进一步研究计算大尺度体系. 当我们对全维原子基函数表象下的程序测试计算完成后, 产生了这样的想法: 既然求解核运动方程的 MCTDH 方法能发展为多层的 ML-MCTDH, 那么求解多电子运动方程的 MCTDHF 是否也能发展为

多层的 ML-MCTDHF 呢? 我们在二次量子化表象下, 对单层 MCTDHF 方法进行了详细的推导, 并利用 Fortran90 程序化, 进行了虚时波函数传播测试, 得到了正确的结果. 多层的 MCTDHF 容易在此基础上进行扩展, 那么我们为何要选择二次量子化表象而不选用前面提到的原子基函数表象呢? 这是因为前述的表象是 Slater 表象 (原子基函数表象), 由于电子波函数的交换反对称性, 在 Slater 表象下无法把 MCTDHF 扩展成多层的 ML-MCTDHF. 目前只能利用二次量子化表象, 而且是可分解的二次量子化表象. 2010 年, 美国新墨西哥大学的 Wang 和 Thoss^[47]提出了不考虑电子之间库仑排斥势项的多层含时 MCTDH 的概念 (研究核动力学), 并简单研究了电子输运的性质. 我们在此基础上考虑了电子之间的双体排斥项, 基于可分解的二次量子化表象, 推导了单层的 MCTDHF 理论公式, 并编写了一套新的软件包^[17], 首次将其应用在多电子相关动力学的研究中. 我们测试了该软件包, 并进行了虚时传播测试, 得到了合理的计算结果.

3.1 单层 MCTDHF 理论推导

为了演示多层 MCTDHF 在电子结构计算上的应用, 2011 年我们主要对单层的二次量子化表象下的 MCTDHF 进行了系统的理论公式推导和程序化^[17], 并进行了虚时测试. 在此基础上需要进一步

扩展才能得到多层的 MCTDHF. 在二次量子化表象下求解多组态含时 Hartree Fock 运动方程时, 最核心的是求解单双电子算符以及平均场算符在占据数基矢量间的矩阵表达式的推导以及求解, 所以在 这里仅仅列出了此关键部分公式. 单电子算符的矩阵元表示为 [24]

$$\begin{aligned}
 & \sum_{ij}^M \{ \langle i|h|j \rangle \langle \mathbf{n} | \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j | \mathbf{p} \rangle \} \\
 &= \sum_{ij}^M \{ \langle i|h|j \rangle \langle \mathbf{n}_M, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \mathbf{a}_i^+ \\
 & \quad \times \mathbf{a}_j | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \} \\
 &= \sum_{ij}^M \left\{ \langle i|h|j \rangle \delta_{n_i,1} \delta_{p_j,1} \prod_{Q=1}^{i-1} (-1)^{n_Q} \right. \\
 & \quad \times \prod_{T=1}^{j-1} (-1)^{n_T} \langle \mathbf{n}_M, \dots, 0_i, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \mathbf{p}_1, \\
 & \quad \left. \mathbf{p}_2, \dots, 0_j, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \right\}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

利用全 Fock 空间中两个占据数矢量之间的内积 (inner product) $\langle \mathbf{n}_M, \dots, 0_i, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, 0_j, \dots, \mathbf{p}_M \rangle = \prod_{Y=1}^M \delta_{n_Y, p_Y}$, 可以求得最终的单电子算符的矩阵元为 (最终的程序化实现公式)

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{n} | I | \mathbf{p} \rangle &= \sum_{ij}^M \left\{ \langle i|h|j \rangle \delta_{n_i,1} \delta_{p_j,1} \prod_{Q=1}^{i-1} (-1)^{n_Q} \right. \\
 & \quad \times \left. \prod_{T=1}^{j-1} (-1)^{n_T} \prod_{Y=1}^M \delta_{n_Y, p_Y} \right\}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

进一步可以求得双电子算符的矩阵为 [17]

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{n,p} &= \langle \mathbf{n} | \Gamma | \mathbf{p} \rangle \\
 &= \langle \mathbf{n}_M, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \left(\sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_l \mathbf{a}_k \right) \\
 & \quad \times | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \\
 &= \sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \left\{ \langle \mathbf{n}_M, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \right. \\
 & \quad \times \left. \mathbf{a}_l \mathbf{a}_k | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \right\} \\
 &= \sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \left\{ \delta_{n_i,1} \prod_{Q=1}^{i-1} (-1)^{n_Q} \delta_{n_k,1} \right. \\
 & \quad \times \prod_{W=1}^{k-1} (-1)^{n_W} \langle \mathbf{n}_M, \dots, 0_i, \dots, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_1 | \mathbf{a}_j^+ \\
 & \quad \times \left. \mathbf{a}_l | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, 0_k, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \left\{ \delta_{n_i,1} \prod_{Q=1}^{i-1} (-1)^{n_Q} \delta_{n_k,1} \right. \\
 & \quad \times \prod_{W=1}^{k-1} (-1)^{n_W} \delta_{n_j,1} \prod_{K=1}^{j-1} (-1)^{n_K} \delta_{n_l,1} \\
 & \quad \times \prod_{Y=1}^{l-1} (-1)^{n_Y} \langle \mathbf{n}_M, \dots, 0_j, \dots, 0_i, \dots, \mathbf{n}_1 | \mathbf{p}_1, \\
 & \quad \left. \mathbf{p}_2, \dots, 0_l, \dots, 0_k, \dots, \mathbf{p}_M \rangle \right\} \\
 &= \sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \left\{ \delta_{n_i,1} \prod_{Q=1}^{i-1} (-1)^{n_Q} \delta_{n_k,1} \right. \\
 & \quad \times \prod_{W=1}^{k-1} (-1)^{n_W} \delta_{n_j,1} \prod_{K=1}^{j-1} (-1)^{n_K} \delta_{n_l,1} \\
 & \quad \times \left. \prod_{Y=1}^{l-1} (-1)^{n_Y} \prod_{T=1}^M \delta_{n_T^{\oplus}, p_T^{\oplus}} \right\}. \quad (9)
 \end{aligned}$$

通过 (7) 式以及 (9) 式, 可以严格计算单电子算符部分以及双电子算符部分在全 Fock 空间中占据数基矢量之间的矩阵元.

为了求解每一个 Fock 子空间中单粒子函数的运动方程, 必须要计算和求解每个 Fock 子空间中的平均场算符, 也就是说需要计算 L 个平均场算符, 为了简单, 用第一个 Fock 子空间的平均场为例计算:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{H} \rangle_{ij}^{(\kappa=1)} &= \langle \Psi_i^{(\kappa=1)} | \mathbf{H} | \Psi_j^{(\kappa=1)} \rangle \\
 &= \left\langle \sum_{j_2}^{spf_2} \sum_{j_3}^{spf_3} \dots \sum_{j_L}^{spf_L} \mathbf{A}_{ij_2 j_3 \dots j_L} \phi_{j_2}^{(2)} \phi_{j_3}^{(3)} \dots \phi_{j_L}^{(L)} \middle| \mathbf{H} \right. \\
 & \quad \times \left. \sum_{j_2}^{spf_2} \sum_{j_3}^{spf_3} \dots \sum_{j_L}^{spf_L} \mathbf{A}_{j_2^* j_3^* \dots j_L^*} \phi_{j_2^*}^{(2)} \phi_{j_3^*}^{(3)} \dots \phi_{j_L^*}^{(L)} \right\rangle, \quad (10)
 \end{aligned}$$

进一步展开为

$$\begin{aligned}
 & \langle \Psi_b^{(k)} | \mathbf{I} + \Gamma | \Psi_m^{(k)} \rangle \\
 &= \langle \Psi_b^{(k)} | \mathbf{I} | \Psi_m^{(k)} \rangle + \langle \Psi_b^{(k)} | \Gamma | \Psi_m^{(k)} \rangle \\
 &= \langle \Psi_b^{(k)} | \sum_{ij}^M \langle i|h|j \rangle \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j | \Psi_m^{(k)} \rangle \\
 & \quad + \langle \Psi_b^{(k)} | \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^M \langle ij|kl \rangle \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_l \mathbf{a}_k | \Psi_m^{(k)} \rangle; \quad (11)
 \end{aligned}$$

其中第一项展开为

$$\begin{aligned}
 & \langle \Psi_b^{(k)} | \sum_{ij}^M \langle i|h|j \rangle \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j | \Psi_m^{(k)} \rangle \\
 &= \sum_J^k \sum_L^k \left\{ \mathbf{A}_{j_b^*}^* \mathbf{A}_{j_m^*}^k \langle \phi_{j_1}^1 \dots \phi_{j_{k-1}}^{k-1} \phi_{j_{k+1}}^{k+1} \dots \phi_{j_f}^f \middle| \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{ij}^M \langle i|h|j \rangle a_i^+ a_j \left| \phi_{i_1}^1 \cdots \phi_{i_{k-1}}^{k-1} \phi_{i_{k+1}}^{k+1} \cdots \phi_{i_f}^f \right\rangle \Big\} \\ = & \sum_J^k \sum_L^k \left\{ A_{j_b}^* A_{j_m}^k \left\{ \sum_{ij}^M \left\{ \langle i|h|j \rangle \left\langle \phi_{j_1}^1 \cdots \phi_{j_{k-1}}^{k-1} \phi_{j_{k+1}}^{k+1} \cdots \phi_{j_f}^f \right| \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. \times a_i^+ a_j \left| \phi_{i_1}^1 \cdots \phi_{i_{k-1}}^{k-1} \phi_{i_{k+1}}^{k+1} \cdots \phi_{i_f}^f \right\rangle \right\} \right\} \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

i, j 代表 $\kappa = 1$ 子 Fock 空间中的单粒子函数, 由严格推导可以知道 $\langle H \rangle_{ij}^{(\kappa=1)}$ 是一个 $k = 1$ Fock 子空间中的算符(可以对某个电子进行作用), 可以进一步表示为一个 $2^{m_1} \times 2^{m_1}$ 的矩阵.

我们可以求得 $\langle H \rangle_{ij}^{(\kappa=1)}$ 的矩阵元为 $[\langle H \rangle_{ij}^{(\kappa=1)}]_{pq}$, 这里 p, q 代表 $\kappa = 1$ Fock 子空间中的占据数矢量.

$$\begin{aligned} & [\langle H \rangle_{ij}^{(\kappa=1)}]_{pq} \\ = & \langle \phi_p^{\kappa=1} | \langle H \rangle_{ij}^{(\kappa=1)} | \phi_q^{\kappa=1} \rangle \\ = & \langle \phi_p^{\kappa=1} | \left\langle \sum_{j_2}^{spf_2} \sum_{j_3}^{spf_3} \cdots \sum_{j_L}^{spf_L} A_{ij_2 j_3 \cdots j_L} \phi_{j_2}^{(2)} \phi_{j_3}^{(3)} \cdots \phi_{j_L}^{(L)} \right| H \\ & \times \left| \sum_{j_2^*}^{spf_2} \sum_{j_3^*}^{spf_3} \cdots \sum_{j_L^*}^{spf_L} A_{j_2^* j_3^* \cdots j_L^*} \phi_{j_2^*}^{(2)} \phi_{j_3^*}^{(3)} \cdots \phi_{j_L^*}^{(L)} \right\rangle | \phi_q^{\kappa=1} \rangle \\ = & \sum_{j_2}^{spf_2} \sum_{j_3}^{spf_3} \cdots \sum_{j_L}^{spf_L} A_{ij_2 j_3 \cdots j_L} \sum_{j_2^*}^{spf_2} \sum_{j_3^*}^{spf_3} \cdots \sum_{j_L^*}^{spf_L} A_{j_2^* j_3^* \cdots j_L^*} \\ & \times \langle \phi_p^{\kappa=1} | \left\langle \phi_{j_2}^{(2)} \phi_{j_3}^{(3)} \cdots \phi_{j_L}^{(L)} \right| \\ & \times H \left| \phi_{j_2^*}^{(2)} \phi_{j_3^*}^{(3)} \cdots \phi_{j_L^*}^{(L)} \right\rangle | \phi_q^{\kappa=1} \rangle. \quad (13) \end{aligned}$$

为了更简单地表述我们的计算和测试结果, 引进一个符号标记 \mathfrak{R} (spf, spinorbital), spf 是该 Fock 空间单粒子函数的数目, spinorbital 是该 Fock 空间中自旋轨道的数目.

我们将基于该理论方法编写的软件包命名为 MCTDHF_SQR, 该程序包是利用 Fortran90 编写的, 其基本流程图如图 13 所示, 容易操作. 程序初始时, 会输出 log 信息, 读入必须的输入数据, 初始化全局变量, 初始化各个模块的局部变量. 再次读入各种积分数据, 初始化自旋轨道, 构建初始化波函数. 程序的难点是 Fock 总空间中总占据数基矢量以及 Fock 子空间中子占据数基矢量的初始化, 以及二者之间的对应关系, 单电子算符和双体算符在 Fock 空间基中占据数矢量的矩阵元积分的初始化. 依据单双电子算符在 Fock 空间中的积分矩阵元, 可以简单求得哈密顿量算符以及平均场算符在 Fock 空

间中的矩阵元, 进而可以求解 MCTDHF 运动传播方程, 得到体系含时波函数信息, 分析体系波函数可得到我们感兴趣的物理学信息.

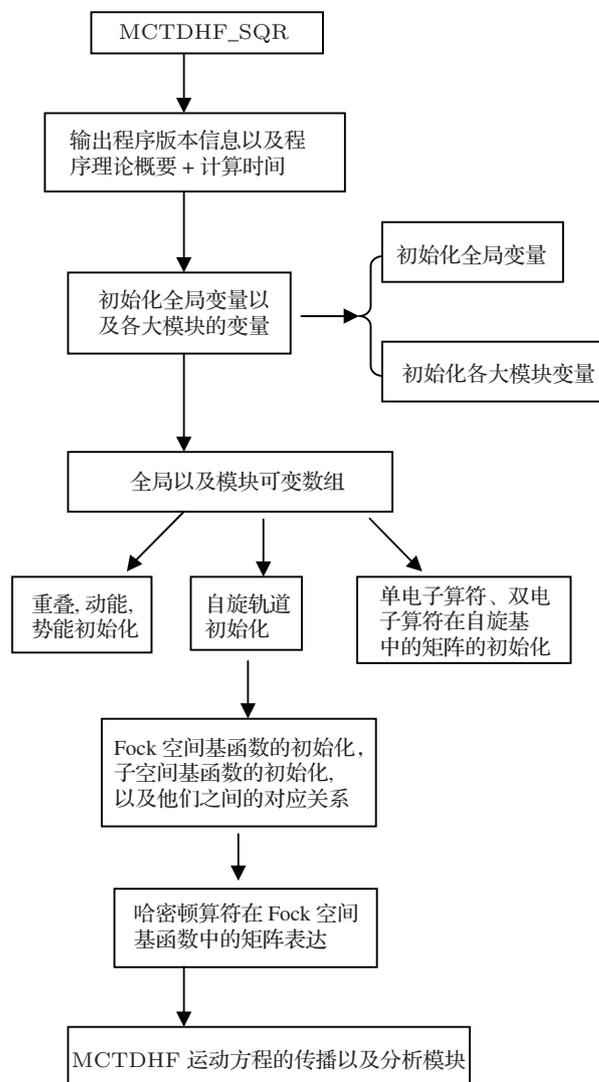


图 13 在可分解的二次量子化表象中求解 MCTDHF 方程的计算流程图

3.2 虚时间传播计算

和以前测试软件包 MCTDHF_1101 一样, 我们首先利用 MCTDHF_SQR 程序包进行虚时传播测试^[17]. 分别对 H, He, HH, Li 四个体系进行了虚时传播测试, 测试传播结果如图 14 所示. 可以看出, 虚时能量最终都收敛于体系真实的基态能量. 图 14 中曲线是我们计算的结果, 横线是利用量子从头算软件计算的结果, 二者符合得很好. 我们以 He 原子为例, 对虚时传播过程进行了详细的分析, 整个 Fock 空间中四个自旋轨道, 我们给出了每个占据数

矢量上投影强度 (把波函数投影在这个占据数矢量上) 的大小随着虚时传播的变化, 如图 15 所示. 可明显看到每个占据数占有成分的比例随着时间的

变化, 随着虚时的不断传播, 体系的投影大部分越来越集中在了占据数矢量 $|1, 1, 0, 0\rangle$ 上面, 其他占据数上的成分都被消除了.

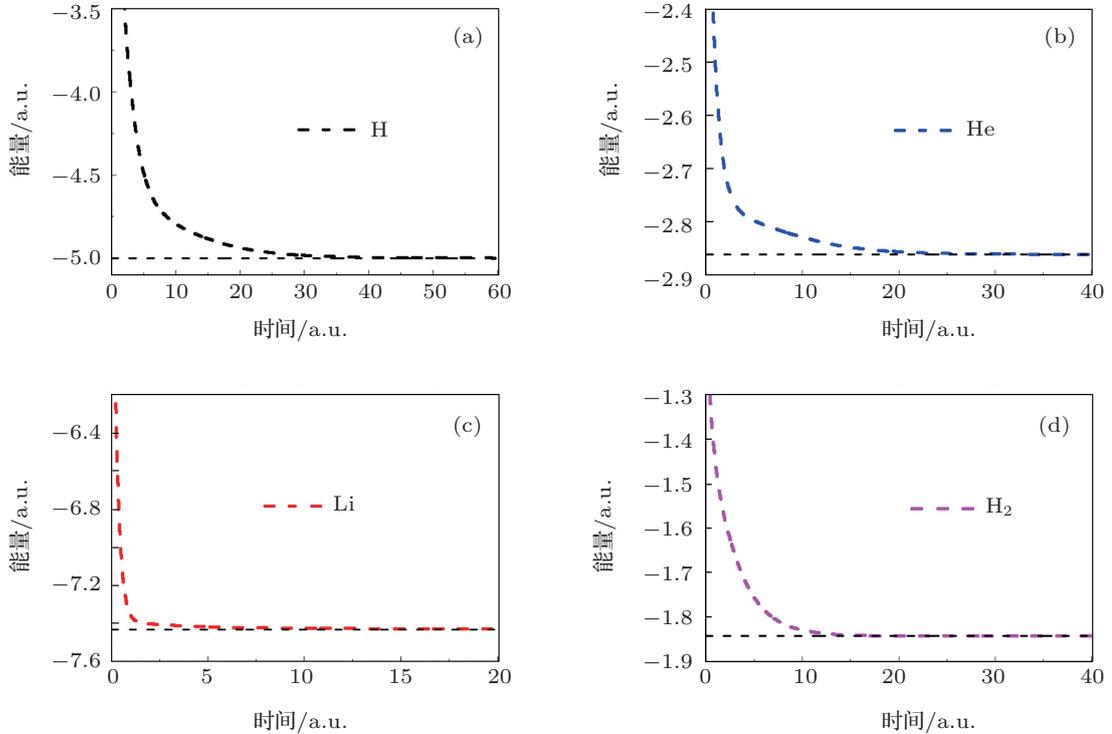


图 14 利用可 MCTDHF_SQR 求解的几个体系的虚时传播过程

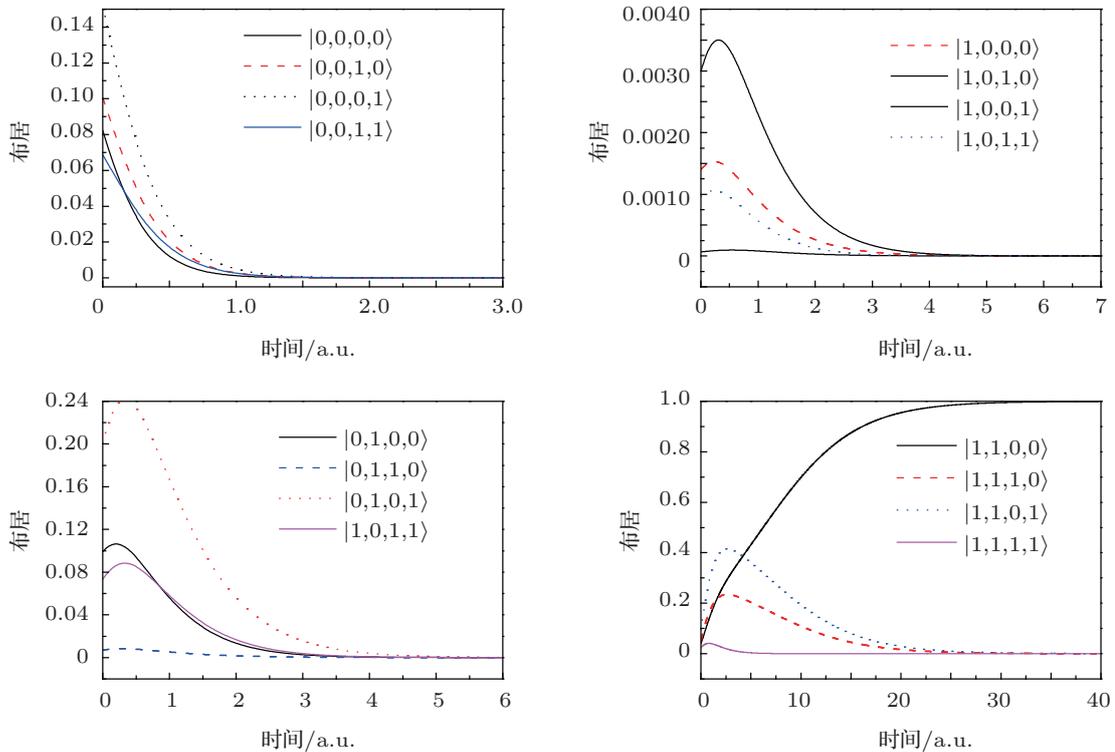


图 15 利用 MCTDHF_SQR 计算时组态成分随着虚时的变化

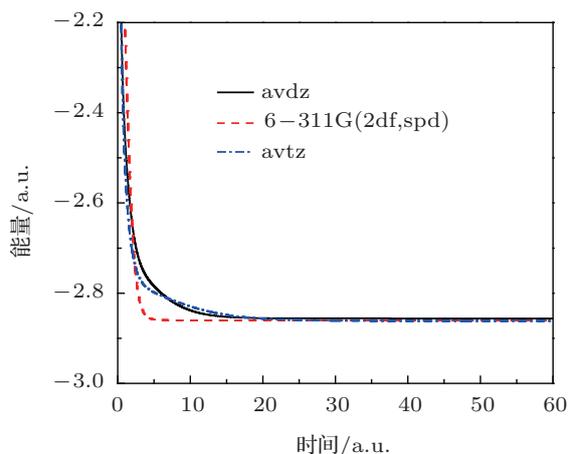


图 16 利用 MCTDHF_SQR 方法外加三种不同基函数求解虚时传播过程

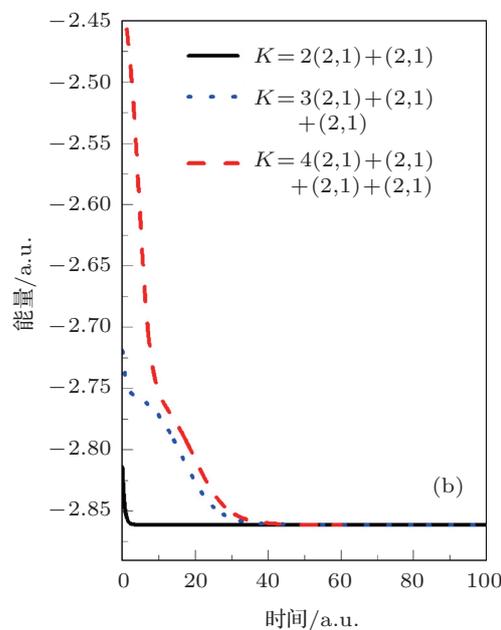
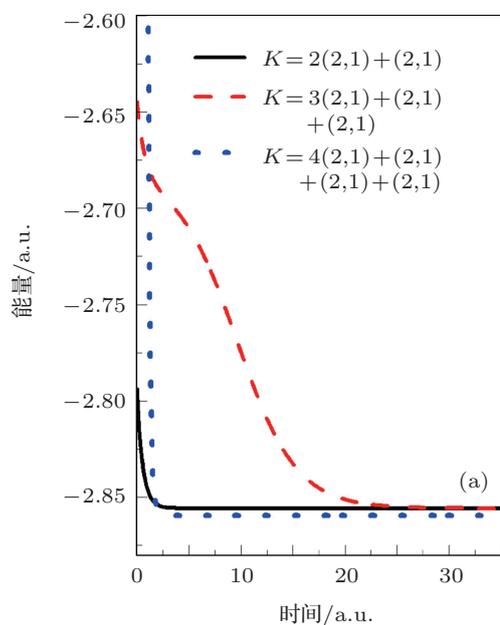


图 17 Fock 子空间数目的变化对虚时传播结果的影响

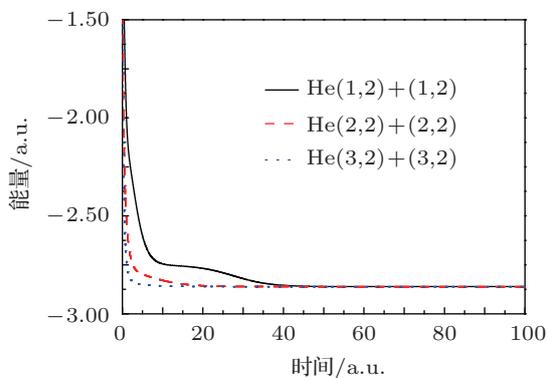


图 18 Fock 子空间中单粒子函数数目的变化对虚时传播结果的影响

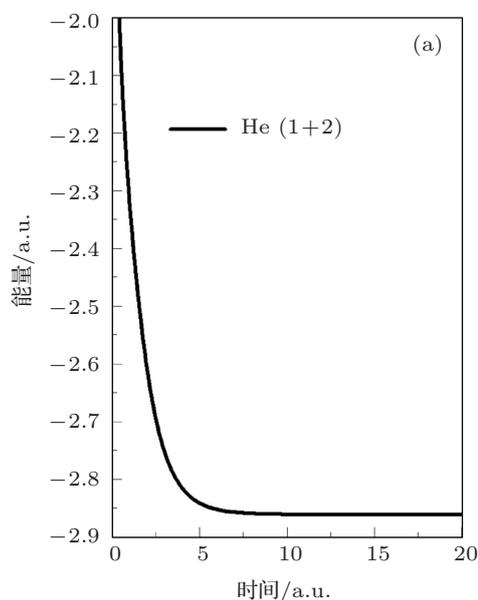
我们利用三种不同的基组 avdz, 6-311G(2df,2pd), avtz 来计算 He 原子的虚时传播, 整个 Fock 空间中自旋轨道的数目为四个, 把 Fock 空间分解为两个 Fock 子空间, 分解方式为 $\mathfrak{R}_1(2,2)$ 和 $\mathfrak{R}_2(2,2)$. 虚时能量传播结果如图 16 所示, 计算结果显示随着传播时间的增加, 最终都会回落到体系的基态上面. 进一步利用程序研究了 Fock 空间不同的分解方式对虚时传播的影响, 分别研究了两个 Fock 子空间、三个 Fock 子空间、四个 Fock 子空间的情况下, 虚时能量的传播结果, 每个空间的自旋轨道的数目都是一个, 单粒子函数的个数为两个. 图 17(a) 是基组为 avdz 的情况, 图 17(b) 是 avtz 的情况.

当 Fock 子空间数目固定, 每个子空间中的自

旋轨道数目也固定的情况下, 进一步研究了单粒子函数数目的变化对虚时传播的影响. 图 18 是利用 MCTDHF_SQR 计算的结果, 可见对 He 原子来说, 回落过程路径会有少许不同, 但最终结果都趋于相同的基态能量. 我们也同时考虑了 Fock 子空间数量不变的条件下, 子空间自旋轨道数目的变化对虚时传播的影响. 我们以氦原子和氢分子为例分别进行了虚时传播 ($\mathfrak{R}(2,1)$ 和 $\mathfrak{R}(2,2)$), 氦原子虚时传播结果如图 19 所示.

从图 19 中可见, 虽然 Fock 子空间内自旋轨道增加, 但虚时传播终态能量收敛到同一能级上, 只不过是回落过程不同而已. 同样的过程也可以从图

20 的氢分子的虚时传播过程看出来. 在进行单层 MCTDHF 计算时, 自旋轨道的初始化很重要, 其选择的余地很大. 在虚时传播时, 选择不同的自旋轨道会导致什么样的结果呢? 为了解答这个问题, 我们对 He 原子进行了计算. 选择了四个自旋轨道, 也就是两个空间轨道, 分别是 1+2 组合, 2+3 组合. 我们对角化 Hartree Fock 计算得到的 Fock 算符, 其本征矢就是备选的空间轨道. 本征值就是对应的轨道的能量, 按照轨道能量从小到大排列, 1 代表第一个空间轨道, 2 代表第二个空间轨道. 我们选用了不同的空间轨道组合进行了虚时能量传播, 得到了如图 20 的结果. 传播终止收敛的能量结果显示, 不同



空间轨道的组合会导致不同的虚时结果.

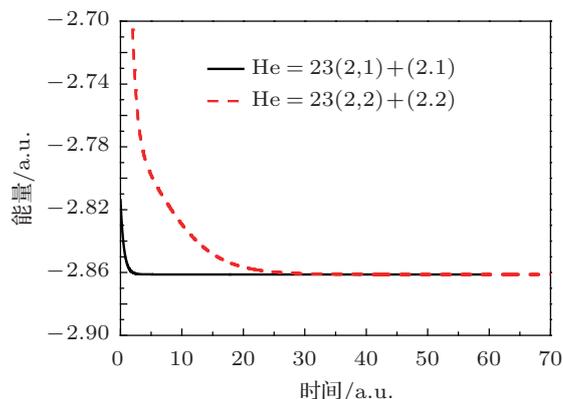


图 19 Fock 子空间中自旋轨道数目的变化对虚时传播结果的影响

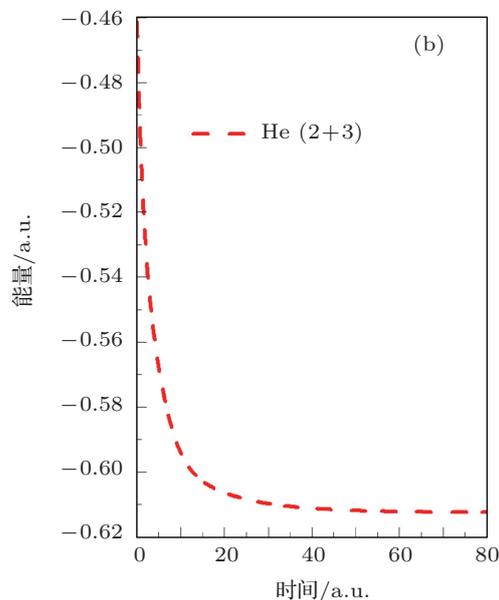


图 20 不同空间轨道的选择方式对虚时传播的影响

4 sine 格点表象下一维 MCTDHF 方法的实现以及应用

当原子或者分子与激光相互作用时, 体系中的电子会远离原子核. 在此情况下, 原子核周围的原子基函数就很难正确描述远离核的那部分波函数. 格点基函数可以正确描述远离核的电子波函数, 所以在 2011 年我们又重新推导了基于 sine-DVR 的 MCTDHF 理论方案, 并在此理论方案的基础上撰写了并行的一维 MCTDHF 软件包^[16]. 我们用该软件分别进行了虚时传播测试和 He 原子与强场作用的实时传播测试, 得到了满意的结果. 我们用该软件模拟了 He 原子与激光作用时电子概率密度的动

态变化图. 在模拟体系与激光场的实时动态作用之前, 需要得到体系的基态波函数, 通过虚时传播方法得到了体系精确的基态波函数. 给定初始猜测波函数, 采用三种不同的活化空间 1+1, 2+2, 4+4, 分别进行虚时传播, 得到了虚时相关的能量如图 21 所示.

CAS(2,1) 对应了体系 Hartree Fock 计算, 活化空间增加后, 虚时传播能量越来越接近体系 Full CI 能量 -2.90 Hartree. 在虚时传播中, 初始时刻猜测的态是一个混合态, 能量大于基态能量, 随着虚时的传播, 其他激发态被消除掉, 最终归于基态. 我们进一步研究了虚时传播中波函数的演化过程. 首先研究了 CAS(2,2) 活化空间波函数的演化过程, 最初

猜测波函数为图 22(a), 图 22(b) 是演化中间过程的一个态, 图 22(c) 是虚时传播最终收敛时的波函数. 当然凭借波函数的演化无法判断出是否为收敛基态, 主要还是看体系的能量是否收敛.

图 23 是活化空间 CAS(2,4) 虚时波函数的演化过程, 从 (a)—(c) 分别为 $t = 0, 0.03, 0.5$ fs 时体系的波函数. 从图 23(a) 可见, 因为自旋轨道的增加, 导致组态成分也增加, 初始猜测波函数中含有更多非基态的成分, 所以会更多地偏离真正的基态状态, 但随着时间的演化, 可以看出最终波函数也收敛于基态波函数. 直观上可以看出, 图 23(c) 的波函数与图 22(c) 的波函数形状类似, 但活化空间大的基态虚时能量会更低一些, 这可以从图 24 中很明显地

看出来.

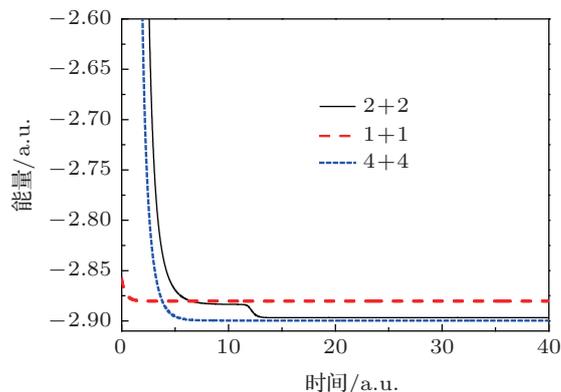


图 21 一维 sine-DVR MCTDHF 软件包计算氢原子的虚时传播过程

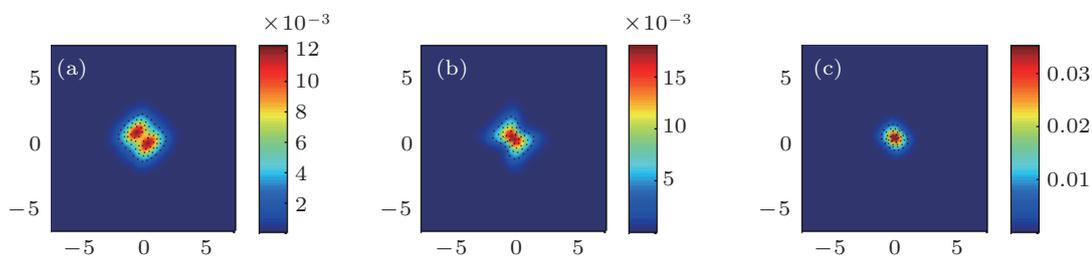


图 22 一维 sine-DVR MCTDHF 软件包计算氢原子的虚时传播过程 (CAS(2,2)) (a) 猜测波函数, $t = 0$; (b) 中间波函数, $t = 0.03$ fs; (c) 末态波函数, $t = 0.5$ fs

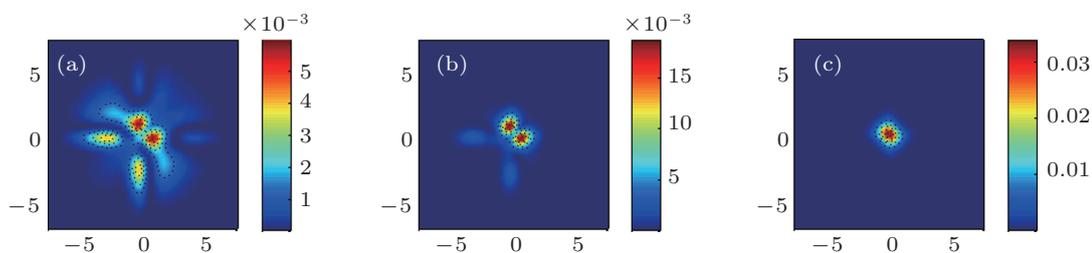


图 23 一维 sine-DVR MCTDHF 软件包计算氢原子的虚时传播过程 (CAS(2,4)) (a) 猜测波函数, $t = 0$; (b) 中间波函数, $t = 0.03$ fs; (c) 末态波函数, $t = 0.5$ fs

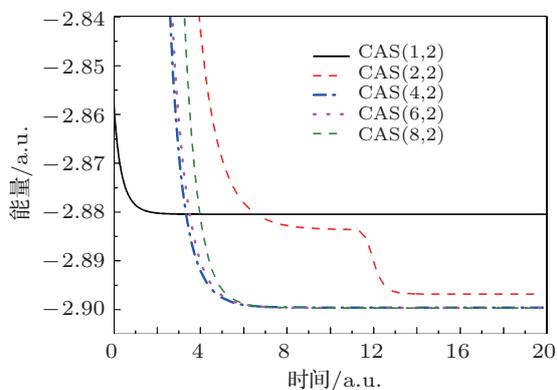


图 24 一维 sine-DVR MCTDHF 软件包计算不同活化空间条件下的氢原子的虚时传播过程

和前面利用原子基函数求解 MCTDHF 运动方程时的研究方案一样, 我们利用格点基函数求解时, 同样考虑了活化空间的增加对虚时传播的影响. 我们分别依次增加活化空间, 从空间轨道 1 个 (CAS(2,1)), 依次增加到空间轨道 8 个 CAS(2,8). 虚时传播的能量如图 25 所示, 当活化空间增加时, 体系虚时传播能量会越来越低. 当活化空间增加到一定大小后, 最终的虚时传播能量都会收敛于 Full CI 计算的能量结果. 在实时传播过程中, 我们使用的空间轨道等于 8.

虚时传播计算得到体系的精确的基态波函数后, 可在此基础上研究体系与激光场的相互作用的

实时动力学,也可以得到体系电子概率密度在外场的作用下的动态演化图像.在得到准确的体系基态波函数的基础上加上激光场,然后在激光场的作用下进行实时传播,得到了实时传播两个中间态波函数(电子概率密度如图 25 所示).从演化过程中可以很明显看出,在激光场的作用下,电子密度分布远离核运动,进而会有一定程度的电离发生.为了具体研究具体电离概率大小,我们计算了单电离概率,结果如图 26 所示.

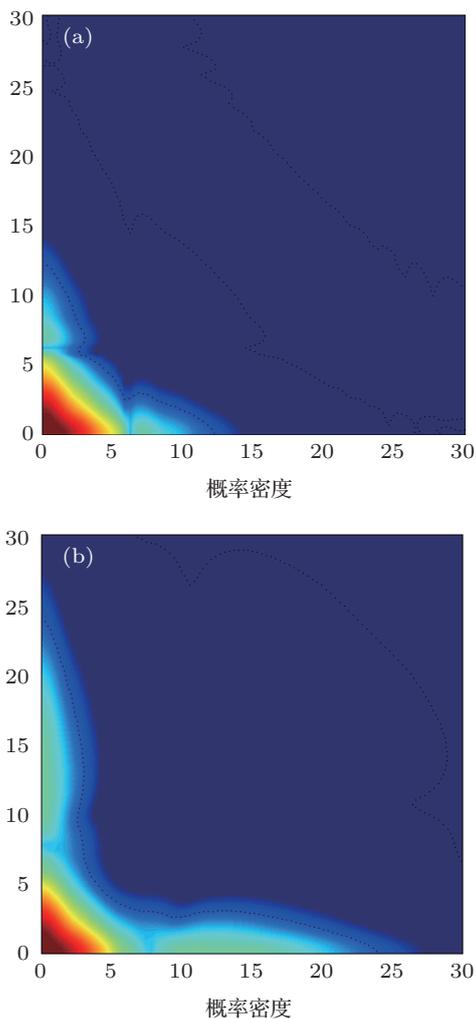


图 25 实时传播中不同时刻氢原子的电子概率分布 (a) $t = 0.13$ fs; (b) $t = 0.24$ fs

对于电离概率的计算,有几个可以选择的计算方法:一是流算符的计算方法,在合适的格点处放个流算符统计分析电离的概率大小;二是利用我们前面第二章中叙述的方案进行计算;三是其他文献中采用的电荷分区统计的计算方案.在这里我们沿用本文前两个章节的计算方案进行计算.计算中选用了四个激光场强度,分别为 0.01, 0.05, 0.075,

0.1 a.u. 计算了其时间相关的电离概率,其结果如图 26 所示.图中三个原点是相同激光场下、强度为 0.01, 0.05, 0.1 a.u. 时 Birkeland 等用含时波包方法计算的结果.从图中可以明显看出,时间相关的单电离概率有着明显的震荡特征,采用不同的激光场强度作用时,电离概率随着强度的大小而增加,因为激光场频率是一样的,所以电离概率有着相同的震荡特征.电子在激光场的作用下,会远离核运动,当激光场反向后,电子会以一定的概率逆向运动.图 26 中三个点对应的是 Birkeland 等直接求解薛定谔方程得到的电离概率,总体来说我们的计算结果与他们的结果符合得较好,但是要低于他们计算的结果.这是因为他们是精确的求解计算方案,且是三维的计算,而我们利用的是简单的一维模型.

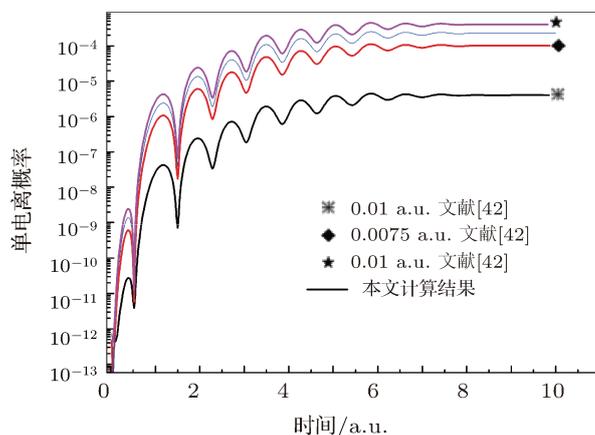


图 26 四个不同激光场强度下计算的单电离概率的实时演化图

5 目前存在问题以及未来展望

分别在原子基函数表象、二次量子化表象、sine 格点表象下发展和扩展了多组态含时 Hartree Fock 方法,编写了相应的计算软件包,并做了大量的测试计算,计算结果表明该理论方法研究强激光场中多电子相关动力学的有效性和可靠性.但也有很多缺点.首先是基函数的局限性,对于原子基函数,无论是高斯型,还是 Slater 型,都无法正确描述远离核周围的波函数,若利用格点基函数计算量又太大,因此有待发展原子基函数-格点基函数杂化的基函数,既能高效计算,又能正确描述核周边以及远离核的电子的波函数.下一步我们拟发展 FEM-DVR 格基下的软件包.其次是传播方案的修正,在我们传播自旋轨道时,因为投影算符的非完备性,导致同一自旋空间中的空间轨道间正

交性随着传播时间的增加而慢慢丧失. 目前有待发展可以保持轨道正交性的传播运动方程的方案. 再次是限制条件的选定, 在我们的研究计算中, 没有对此进行详细的研究, 有待进一步考虑限制算符对 MCTDHF 计算的影响. 我们仅仅发展了单层的二次量子表象下的 MCTDHF 理论方案和软件包, 如果想实现模拟多电子在强激光场中的动力学, 必须

实现多层的 MCTDHF 理论方案和编写相应的软件包. 无论是原子基函数表象、二次量子化表象, 还是 sine 格点表象中, 我们都没有考虑核运动的影响, 也就是说目前所有的理论公式是在核固定近似下进行推导和发展的. 我们期待未来能发展一种可以处理多原子分子体系中核运动与多电子耦合动力学的理论方法.

- [1] Feng L Q, Chu T S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 023302
- [2] Hu J, Wang M S, Han K L, He G Z 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063417
- [3] Hu J, Meng Q T, Han K L 2007 *Chem. Phys. Lett.* **442** 17
- [4] Guo F M, Chen G, Chen J G, Li S Y, Yang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 023204
- [5] Pan H L, Wang G L, Zhou X X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 043203 (in Chinese) [潘慧玲, 王国利, 周效信 2011 物理学报 **60** 043203]
- [6] Cao W J, Cheng C Z, Zhou X X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 054210 (in Chinese) [曹卫军, 成春芝, 周效信 2011 物理学报 **60** 054210]
- [7] Li P C, Zhou X X 2012 *Commun. Theoret. Phys.* **57** 445
- [8] Fu Y Z, Zhao S F, Zhou X X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 113101
- [9] Li X J, Zhao S F, Zhou X X 2012 *Commun. Theoret. Phys.* **58** 419
- [10] Zheng Y H, Zeng Z N, Li R X 2012 *Phys. Rev. A* **85** 023410
- [11] Liu J S, Xia C Q, Wang W T, Lu H Y, Wang C, Deng A H, Li W T, Zhang H, Liang X Y, Leng X Y, Lu X M, Wang C, Wang J Z, Nakajima, K, Li R X, Xu Z Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 035001
- [12] Petrisa E, Mathias S, Philip S, Jens B, Andre S, Markus S, Harm G, Reinhard D, Ursula K 2008 *Nature Phys.* **4** 565
- [13] Adrian N, Claudio C, Mathias S, Reinhard D, Ursula K 2011 *Nature Phys.* **7** 429
- [14] Eckle P, Pfeiffer A N, Cirelli C, Staudte A, Dorner R, Muller H G, Buttiker M, Keller U 2008 *Science* **322** 1525
- [15] Li W L, Xu W W 2013 *Mol. Phys.* **111** 119
- [16] Li W L, Han K L 2013 *J. Math. Chem.* DOI 10.1007/s10910-013-0145-8
- [17] Li W L, Xu W W, Han, K L 2013 *J. Theor. Comput. Chem.* **12** 1250105
- [18] Li W L, Xu, W W, Chu T S 2013 *Comput. Theoret. Chem.* **1004** 18
- [19] Runge E, Gross E K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [20] Calvayrac F, Reinhard P G, Suraud E, Ullrich C A 2000 *Phys. Rep.* **337** 493
- [21] Kulander K C 1987 *Phys. Rev. A* **36** 2726
- [22] Pindzola M S, Gavras P, Gorczyca T W 1995 *Phys. Rev. A* **51** 3999
- [23] Klamroth T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245421
- [24] Zanghellini J, Kitzler M, Fabian C, Brabec T, Scrinzi A 2003 *Laser Phys.* **13** 1064
- [25] Zanghellini J, Markus K, Thomas B, Scrinzi A 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 763
- [26] Caillat J, Zanghellini J, Kitzler M, Koch O, Kreuzer W, Scrinzi A 2005 *Phys. Rev. A* **71** 012712
- [27] Kato T, Kono H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **392** 533
- [28] Kato T, Yamanouchi K 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 164118
- [29] Nest M, Klamroth T, Saalfrank P 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 124102
- [30] Nest M, Klamroth T 2005 *Phys. Rev. A* **72** 012710
- [31] Nest M 2007 *J. Theor. Comput. Chem.* **6** 563
- [32] Nest M 2006 *Phys. Rev. A* **73** 023613
- [33] Nest M, Padmanaban R, Saalfrank P 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 214106
- [34] Alon O E, Streltsov A I, Cederbaum L S 2007 *Phys. Rev. A* **76** 062501
- [35] Alon O E, Streltsov A I, Cederbaum L S 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 154103
- [36] Alon O E, Streltsov A I, Cederbaum L S 2008 *Phys. Rev. A* **77** 033613
- [37] Alon O E, Streltsov A I, Cederbaum L S 2009 *Phys. Rev. A* **79** 022503
- [38] Streltsov A I, sakmann K, Alon O E, Cederbaum L S 2011 *Phys. Rev. A* **83** 043604
- [39] Hochstuhl D, Bonitz M 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 084106
- [40] Li W L 2013 *J. Math. Chem.* DOI: 10.1007/s10910-013-0161-8
- [41] Duan Z X, Li W L, Qiu M H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 144309
- [42] Birkeland T, Nepstad R, Førre M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 163002
- [43] Meyer H D, Manthe U, Cederbaum L S 1990 *Chem. Phys. Lett.* **165** 73
- [44] Meyer H D, Manthe U, Cederbaum L S 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3199
- [45] Beck M H, Jackle A, Worth G A, Meyer H D 2000 *Phys. Rep.* **324** 1
- [46] Wang H Thoss M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1289
- [47] Wang H, Thoss M 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 024114

Multi-configuration time dependent Hartree Fock method in three different representations*

Li Wen-Liang[†] Zhang Ji Yao Hong-Bin[‡]

(Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China)

(Received 16 January 2013; revised manuscript received 5 March 2013)

Abstract

As a powerful tool to deal with multi-electron dynamics in strong laser field, multi-configuration time-dependent Hartree Fock (MCTDHF) method has attracted great attention. In this paper, the strategy of the implement of the MCTDHF theory is illustrated in the paper in detail. We develop three types of Fortran source soft packages based on three different bases to study correlated dynamics of atoms and molecules in strong laser field. The calculated soft-packages based on the theory are introduced in detail. The calculations are performed by using the soft-package. The prospect of the MCTDHF approach to simulating the multi-electron dynamics in strong laser field are also presented.

Keywords: strong laser field, multi-electrons dynamics, electron-electron correlated

PACS: 32.80.Rm, 42.65.Ky, 42.65.Re

DOI: 10.7498/aps.62.123202

* Project supported by the Scientific Research Program of the Higher Education Institution of Xinjiang, China (Grant No. XJEDU2012S41) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974198).

[†] Corresponding author. E-mail: wenliangli.dicp@gmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: hbyao@mail.sdu.edu.cn