

Appendix A 数値計算プログラムの全体構成

本研究で用いた数値計算プログラムは、時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) を除き、全て有限要素離散表示法 (FEDVR 法) を基盤として構築されている。それらを積分方程式法、Siegert 状態法に適用し、1 光子過程とトンネルイオン化過程の解析を行った。今回作成したプログラムは Github 上で公開されており (<https://github.com/psybababa/AMO-toolbox>)、開発には AI アシスタントツール Github Copilot も活用した。以下、本付録ではプログラムの理論的な背景から実装上の工夫、テストの結果に至るまでを解説する。

Appendix B 有限要素離散表示法 (FEDVR 法)

有限要素離散表示法 (Finite Element Discrete Variable Representation; FEDVR 法) は、有限要素法と離散変数表示法 (DVR 法) を組み合わせた数値計算手法である。

本研究では主に動径方向の区間 $r \in [0, R_{\max}]$ を N_e 個の有限要素に分割し、各要素内で n 個の Gauss-Lobatto 点を用いた Lagrange 多項式を基底関数として波動関数を展開した。

B.1 Golub-Welsch 法による Lobatto 点と重みの計算

FEDVR 法において基底関数の定義および数値積分に用いる分点 (ノード) と重みは、Gauss-Lobatto 求積法に基づき決定される。 n 次の Gauss-Lobatto 求積法では、区間の両端点 $x_1 = -1, x_n = 1$ を分点として固定し、内部の $n - 2$ 個の分点を Jacobi 多項式 $P_{n-2}^{(1,1)}(x)$ の零点として定める。本プログラムでは、これら高次の直交多項式の零点および対応する重みを安定的かつ高速に求めるために、Golub-Welsch 法を採用し実装した。

B.1.1 直交多項式の三項間漸化式

一般に、直交多項式系 $\{p_k(x)\}$ は以下の三項間漸化式を満たす。

$$a_k p_{k+1}(x) = (b_k + c_k x) p_k(x) - d_k p_{k-1}(x) \quad (\text{B.1})$$

Gauss-Lobatto 点 (内部点) は、パラメータ $\alpha = 1, \beta = 1$ を持つ Jacobi 多項式の零点に対応する。本実装では、内部の分点数 $N = n - 2$ に対して、デジタルライブラリ DLMF の定義に基づき以下の係数を用いた。

$$a_k = 1 \quad (\text{B.2})$$

$$b_k = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$c_k = \frac{(2k+3)(2k+4)}{2(k+1)(k+3)} \quad (\text{B.4})$$

$$d_k = \frac{k+2}{k+3} \quad (\text{B.5})$$

B.1.2 実対称三重対角行列への変換

Golub-Welsch 法では、直交多項式の三項間漸化式を行列形式に書き直すことで、多項式の零点を求める問題を実対称三重対角行列 (Jacobi 行列) の固有値問題に帰着させる。

まず、正規化された直交多項式系 $\{\tilde{p}_k(x)\}$ を導入すると、前述の漸化式は次のような対称な形式に変形できる。

$$x\tilde{p}_k(x) = \beta_{k-1}\tilde{p}_{k-1}(x) + \alpha_k\tilde{p}_k(x) + \beta_k\tilde{p}_{k+1}(x) \quad (\text{B.6})$$

ここで、 α_k は対角要素、 β_k は非対角要素に対応する係数であり、元の漸化式の係数 $\{a_k, b_k, c_k, d_k\}$ を用いて以下のように算出される。

$$\alpha_k = -\frac{b_k}{c_k} \quad (\text{今回は } b_k = 0 \text{ のため } \alpha_k = 0) \quad (\text{B.7})$$

$$\beta_k = \sqrt{\frac{a_k d_{k+1}}{c_k c_{k+1}}} \quad (\text{B.8})$$

この関係式を $k = 1, \dots, N$ について並べ、 $x = x_i$ が多項式の零点（すなわち $\tilde{p}_{N+1}(x_i) = 0$ ）である条件を課すと、以下の固有値方程式が得られる。

$$x_i \tilde{\mathbf{p}}(x_i) = \mathbf{J} \tilde{\mathbf{p}}(x_i) \quad (\text{B.9})$$

ここで $\tilde{\mathbf{p}}(x)$ は多項式の値を成分とするベクトル、 \mathbf{J} は以下で定義される $N \times N$ の実対称三重対角行列である。

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \beta_{N-1} \\ 0 & & \beta_{N-1} & \alpha_N \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

したがって、この行列 \mathbf{J} を対角化して得られる固有値が、求める Gauss-Lobatto 求積の分点 x_i となる。

B.1.3 固有値問題の解法と重みの決定

構築した行列 \mathbf{J} の固有値 λ_i が求める内部の分点 x_i ($i = 2, \dots, n-1$) となり、対応する重み w_i は正規化された固有ベクトル $\mathbf{v}^{(i)}$ の第 1 成分を用いて算出される。本プログラムでは、実対称三重対角行列の対角化ルーチンとして LAPACK の DSTEV を使用し、固有値および固有ベクトルを計算した。

内部点の重みは、Jacobi 多項式 ($\alpha = 1, \beta = 1$) の 0 次モーメント $\mu_0 = \int_{-1}^1 (1-x^2) dx = 4/3$ を用いて、まず一時的な重み $w'_i = \mu_0 (v_1^{(i)})^2$ として求められた。最終的な Lobatto 求積の重み w_i は、これを $(1-x_i^2)$ で除算することで得られる。

最後に、固定された両端点 ($x_1 = -1, x_n = 1$) の重みは以下のように解析的に与えられる。

$$w_1 = w_n = \frac{2}{n(n-1)} \quad (\text{B.11})$$

以上の手順により、任意の次数 n に対して区間 $[-1, 1]$ の Gauss-Lobatto 求積の分点と重みを効率的に計算できる。

B.2 全体の区間の構築

FEDVR 法では前節で述べたように、系の定義域（本研究では $r \in [0, R_{\max}]$ ）を N_e 個の有限区間に分割し、各 구간ごとに Lagrange 多項式を基底として波動関数を展開する。第 e 番目の区間を $[r_a^{(e)}, r_b^{(e)}]$ とし、参照要素上の座標 $\xi \in [-1, 1]$ を用いると、区間内の任意の点 $r(\xi)$ は以下のように表される。

$$r(\xi) = \frac{r_b^{(e)} - r_a^{(e)}}{2} \xi + \frac{r_b^{(e)} + r_a^{(e)}}{2} \quad (\text{B.12})$$

この際、各区間内での行列表示の際の積分に現れるヤコビアンは一定値となり、

$$J_e = \frac{dr}{d\xi} = \frac{r_b^{(e)} - r_a^{(e)}}{2} \quad (\text{B.13})$$

で与えられる。このヤコビアンを用いることで、 $[-1, 1]$ で Golub-Welsch 法により求められた分点の重み w_k^{ref} は、物理空間上の重み

$$w_k^{(e)} = J_e w_k^{\text{ref}} \quad (\text{B.14})$$

へと変換される。

各有限区間の境界における取り扱い、波動関数の連続性を保つために必要になる。今回の実装では隣接する区間 e と $e+1$ は、端点 $r_b^{(e)} = r_a^{(e+1)}$ を共有しており、この点に対応する基底関数は両方の区間に共通なものとして扱われる。

数値的には、この共有された端点において、隣接する二つの区間から得られる寄与の和を取ることで、波動関数が区間をまたいで連続になるようにしている。具体的には、区間 e の終端に対応する成分と、次の区間 $e+1$ の始端に対応する成分を同一視し、それぞれからの行列要素を加え合わせることで、接続点における運動エネルギーおよびポテンシャルの寄与を反映させている。一方で、物理的な定義域の両端である $r=0$ および $r=R_{\text{max}}$ では、物理的な境界条件を明示的に課す必要がある。本研究では、束縛状態を扱う際は原点での正則性と無限遠での消失を考慮し、

$$\Psi(0) = \Psi(R_{\text{max}}) = 0 \quad (\text{B.15})$$

というディリクレ境界条件を採用した。

B.3 ハミルトニアン行列要素の構築

B.3.1 Lagrange 多項式の重心形式による微分

FEDVR 法で用いられる Lagrange 補間多項式 $L_j(\xi)$ は、参照要素上の分点 $\{\xi_i\}$ において

$$L_j(\xi_i) = \delta_{ji} \quad (\text{B.16})$$

を満たすように定義される。この多項式は通常、以下の積の形で表される。

$$L_j(\xi) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \frac{\xi - \xi_k}{\xi_j - \xi_k} \quad (\text{B.17})$$

しかし、この積形式をそのまま数値計算に用いると、分点数 n が大きくなるにつれて丸め誤差が蓄積し、不安定になる。

そこで本研究では、数値的に安定かつ高精度な評価が可能な重心形式を採用した。まず、各分点 ξ_j に対して重心重み v_j を

$$v_j = \frac{1}{\prod_{k \neq j} (\xi_j - \xi_k)} \quad (\text{B.18})$$

として定義する。この重心重みを用いると、Lagrange 多項式は次のように書き換えられる。

$$L_j(\xi) = \frac{v_j}{\xi - \xi_j} \bigg/ \sum_{k=1}^n \frac{v_k}{\xi - \xi_k} \quad (\text{B.19})$$

この重心形式は、分点 ξ_i における評価も安定に行うことができ、また Lagrange 多項式の微分を導出する際にも見通しが良い。

次に、運動エネルギー行列の構築において必要となるのは、分点上での Lagrange 多項式の微分

$$D_{ij} = L'_j(\xi_i) \quad (\text{B.20})$$

である。重心形式で与えられた $L_j(\xi)$ を微分し、 $\xi \rightarrow \xi_i$ の極限をとることで、微分行列 \mathbf{D} の各成分は以下の解析的な式で与えられる。まず、非対角成分 ($i \neq j$) は

$$D_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \frac{1}{\xi_i - \xi_j} \quad (\text{B.21})$$

となる。一方、対角成分については、Lagrange 多項式が満たす恒等式

$$\sum_{k=1}^n L_k(\xi) = 1 \quad (\text{B.22})$$

を微分することで $\sum_{k=1}^n L'_k(\xi) = 0$ が成り立つことを用いると、

$$D_{ii} = - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n D_{ik} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{1}{\xi_i - \xi_k} \quad (\text{B.23})$$

と求められる。

本プログラムでは、まず重心重み v_j を計算し、続いて上記の解析式に基づいて $[-1, 1]$ 上の微分行列 \mathbf{D} を構築している。

B.3.2 運動エネルギー

運動エネルギー演算子は

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \quad (\text{B.24})$$

で与えられる。要素 e に対応する区間 $[r_a^{(e)}, r_b^{(e)}]$ における行列要素 $T_{mn}^{(e)}$ は

$$T_{mn}^{(e)} = \int_{r_a^{(e)}}^{r_b^{(e)}} f_m(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \right) f_n(r) dr \quad (\text{B.25})$$

として定義される。ここで部分積分を行い、境界項が消失することを利用すると、

$$T_{mn}^{(e)} = \frac{1}{2} \int_{r_a^{(e)}}^{r_b^{(e)}} \frac{df_m}{dr} \frac{df_n}{dr} dr \quad (\text{B.26})$$

と Lagrange 基底関数の微分を用いて書くことができる。

次に、参照要素上の座標 $\xi \in [-1, 1]$ から物理座標 $r \in [r_a^{(e)}, r_b^{(e)}]$ への線型写像を用いる。このとき、ヤコビアンを用いて

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\xi}{dr} \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{J_e} \frac{d}{d\xi}, \quad dr = J_e d\xi \quad (\text{B.27})$$

が成り立つため、積分は次のように変換される。

$$T_{mn}^{(e)} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left(\frac{1}{J_e} \frac{df_m}{d\xi} \right) \left(\frac{1}{J_e} \frac{df_n}{d\xi} \right) J_e d\xi = \frac{1}{2J_e} \int_{-1}^1 \frac{df_m}{d\xi} \frac{df_n}{d\xi} d\xi \quad (\text{B.28})$$

この積分に対して Gauss-Lobatto 求積法を適用することで、数値計算に落とし込むことができる。FEDVR 基底関数 $f_m(\xi)$ は Lagrange 多項式であるため、その微分値は前節で導入した微分行列

$$D_{km} = \left. \frac{df_m}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_k} \quad (\text{B.29})$$

を用いて評価できる。求積の重みを w_k とすると、運動エネルギー行列要素は次の離散和として計算される。

$$T_{mn}^{(e)} \approx \frac{1}{2J_e} \sum_{k=1}^n w_k D_{km} D_{kn} \quad (\text{B.30})$$

この表式は、 $[-1, 1]$ で一度だけ構築された微分行列 \mathbf{D} と重み \mathbf{w} を用い、それらを写像することで全ての有限要素における運動エネルギー項を効率的に計算できることを示している。

B.3.3 ポテンシャルエネルギー項

ポテンシャルエネルギー行列要素 $V_{mn}^{(e)}$ は

$$V_{mn}^{(e)} = \int_{r_a^{(e)}}^{r_b^{(e)}} f_m(r) V(r) f_n(r) dr \quad (\text{B.31})$$

で与えられる。参照要素への変換を用いると

$$V_{mn}^{(e)} = J_e \int_{-1}^1 f_m(\xi) V(r(\xi)) f_n(\xi) d\xi \quad (\text{B.32})$$

となる。

ここでも Gauss-Lobatto 求積法を適用する。Lagrange 基底関数が分点において

$$f_m(\xi_k) = \delta_{mk} \quad (\text{B.33})$$

を満たす性質を用いると、行列要素は次のように簡略化される。

$$V_{mn}^{(e)} \approx J_e \sum_{k=1}^n w_k f_m(\xi_k) V(r(\xi_k)) f_n(\xi_k) \quad (\text{B.34})$$

$$= J_e w_m V(r_m) \delta_{mn} \quad (\text{B.35})$$

ここで $w_m^{(e)} = J_e w_m$ は要素 e での重み、 $r_m = r(\xi_m)$ は分点の座標である。この結果、ポテンシャルエネルギーの行列要素は対角行列となる。

B.3.4 固有値問題の解法

以上の手続きにより、各要素ごとに得られた運動エネルギー行列とポテンシャルエネルギー行列を組み合わせることで、全体のハミルトニアン行列が構成される。この行列は疎な帯行列構造を持つ実対称行列である。この性質を利用し、既存の LAPACK のルーチン等を用いて対角化や線型方程式を効率的に解くことができる。

B.4 水素原子による検証

有限要素離散表示法 (FEDVR 法) の実装検証として、水素原子 (クーロンポテンシャル $V(r) = -1/r$) の基底状態から第 10 励起状態までのエネルギー準位と波動関数を計算した。FEDVR 基底は $r \in [0, 350]$ の範

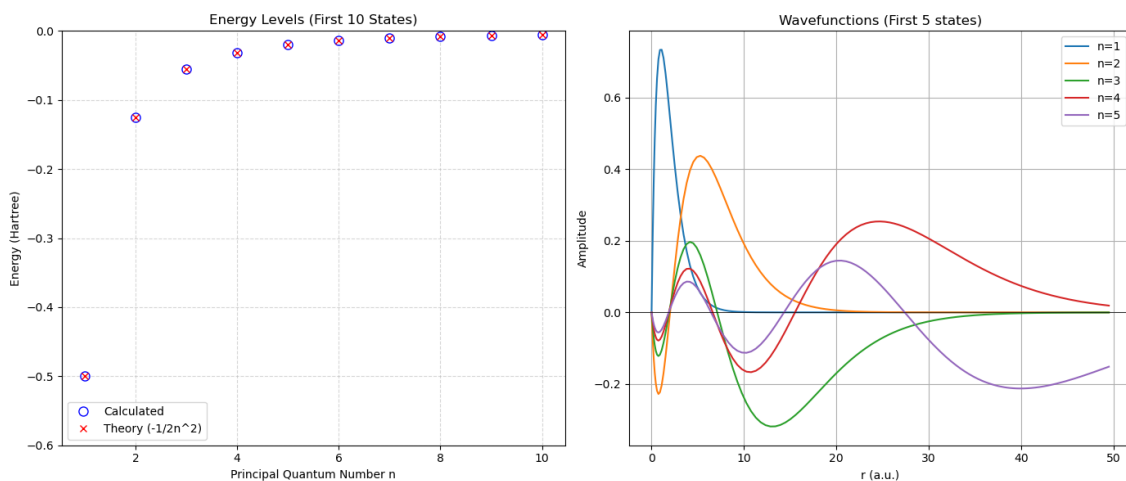


図 1: 左: 水素原子のエネルギー準位 (1s 10s), 青丸: 数値計算, 赤 \times : 理論値 $E_n = -1/2n^2$. 右: s 軌道の波動関数 (1s 5s).

表 1: 水素原子のエネルギー準位の計算値と理論値の比較

n	E_{calc}	E_{theory}	差分 $ E_{\text{calc}} - E_{\text{theory}} $
1	-0.500	-0.500	2.72×10^{-14}
2	-0.125	-0.125	3.80×10^{-15}
3	-0.0556	-0.0556	1.99×10^{-15}
4	-0.0313	-0.0313	8.40×10^{-15}
5	-0.0200	-0.0200	9.73×10^{-15}
6	-0.0139	-0.0139	3.99×10^{-15}
7	-0.0102	-0.0102	2.79×10^{-15}
8	-0.00781	-0.00781	1.76×10^{-15}
9	-0.00617	-0.00617	1.45×10^{-14}
10	-0.00500	-0.00500	7.87×10^{-11}

圏を 10 区間に分割し, 各区間に 100 点の Gauss-Lobatto 点を配置して構築した. 対角化には LAPACK の実対称行列の対角化用ルーチンである DSPEV を用いた.

水素原子のクーロンポテンシャルに対する FEDVR 法を用いた対角化により, 基底状態から $n = 10$ までのエネルギー準位を 10 桁以上の精度で再現できることが確認された. 有限差分法を用いた場合が 10^{-6} 程度の精度に現実的に計算可能な時間で留まるのに対し, FEDVR 法はそれより早い計算時間で高精度な結果を得られることが示された.

Appendix C 積分方程式法による 1 光子過程の解析

1 光子過程の場合の解析には、動径方向の双極子モーメントに対する積分と、連続状態になった後にスピン軌道相互作用 (SOI) とクーロンポテンシャルによって散乱された際に生じる位相のずれの計算が必要である。散乱状態 (連続状態) の波動関数を計算するために、本研究では Gonzales らによって提案された積分方程式法 (Integral Equation Method; IEM) を採用し、これを FEDVR 基底上で実装した。この手法は、全領域を有限要素に分割し、各要素ごとに局所的な積分方程式を解いた後、それらを全領域で接続することで、高精度かつ数値的に安定な連続状態の波動関数と位相のずれを得ることができる。

C.1 シュレディンガー方程式の積分方程式への変換

運動エネルギー $E = k^2/2$ における動径方向のシュレディンガー方程式

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - V(r) \right] \psi(r) = 0 \quad (\text{C.36})$$

は、自由粒子のグリーン関数 $G(r, r')$ を用いることで、以下の積分方程式に書き換えることができる。

$$\psi(r) = \sin(kr) + \int_0^{R_{\max}} G(r, r') V(r') \psi(r') dr' \quad (\text{C.37})$$

ここで $V(r)$ は遠心力項を含む有効ポテンシャルである。グリーン関数 $G(r, r')$ は r と r' の大小関係によって条件分けされ、以下のように与えられる。

$$G(r, r') = -\frac{1}{k} \begin{cases} \sin(kr) \cos(kr') & (r < r') \\ \cos(kr) \sin(kr') & (r > r') \end{cases} \quad (\text{C.38})$$

これにより、以下では $\sin(kr)$ に比例する成分と $\cos(kr)$ に比例する成分に分解して扱うことができる。

C.2 要素ごとの局所解の計算

全積分領域 $[0, R_{\max}]$ を N_e 個の有限要素に分割する。各要素 e の内部において、 \sin 成分および \cos 成分に対応する以下の 2 つの積分方程式の局所解 $y_e(r)$ および $z_e(r)$ を定義する。

$$y_e(r) - \int_{\text{elem}} G(r, r') V(r') y_e(r') dr' = \sin(kr), \quad (\text{C.39})$$

$$z_e(r) - \int_{\text{elem}} G(r, r') V(r') z_e(r') dr' = \cos(kr). \quad (\text{C.40})$$

ここで \int_{elem} は要素内での積分を意味し、要素内で波動関数 $\psi_e(r)$ は、これらの局所解の線型結合として表される。これらの積分方程式を数値的に解くために、FEDVR の分点と重みを用いて積分を和に置き換え、以下のように離散化する。要素内の分点の数を n とすると、上記の式はそれぞれ以下の n 元連立一次方程式となる。

$$\sum_{j=1}^n (\delta_{ij} - K_{ij}) y_e(r_j) = \sin(kr_i), \quad \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} - K_{ij}) z_e(r_j) = \cos(kr_i). \quad (\text{C.41})$$

ここで \mathbf{K} はグリーン関数と有効ポテンシャルから構成される行列であり、その要素 K_{ij} は以下のように具体的に計算される。

$$K_{ij} = w_j V(r_j) G(r_i, r_j) = -\frac{w_j V(r_j)}{k} \times \begin{cases} \sin(kr_i) \cos(kr_j) & (j > i : r_j > r_i) \\ \cos(kr_i) \sin(kr_j) & (j < i : r_j < r_i) \end{cases} \quad (\text{C.42})$$

本実装では、このようにグリーン関数から \mathbf{K} を構築し、得られた係数行列 $(\mathbf{I} - \mathbf{K})$ を持つ方程式を LAPACK の DGESV ルーチンを用いて解くことで、局所解ベクトル \mathbf{y}, \mathbf{z} を求めた。

C.3 全体的な解の構築と端点での接続条件

C.3.1 要素ごとの係数 A_e, B_e の定義

各有限要素 e における散乱波動関数 $\psi_e(r)$ は、前節で求めた 2 つの局所解 $y_e(r)$ および $z_e(r)$ の線型結合として

$$\psi_e(r) = A_e y_e(r) + B_e z_e(r) \quad (\text{C.43})$$

と表される。ここで A_e および B_e は各要素に対応する係数であり、元の全区間で定義された積分方程式を要素区間 $[r_a^{(e)}, r_b^{(e)}]$ に分解した際の積分項の寄与（境界条件）を反映した量である。

グリーン関数の構造から、これらの係数は次のような積分によって定義される。

$$A_e = 1 - \frac{1}{k} \int_{r_b^{(e)}}^{R_{\max}} \cos(kr') V(r') \psi(r') dr', \quad (\text{C.44})$$

$$B_e = -\frac{1}{k} \int_0^{r_a^{(e)}} \sin(kr') V(r') \psi(r') dr'. \quad (\text{C.45})$$

式 (C.44) は要素 e より外側の領域からの寄与を、式 (C.45) は要素 e より内側の領域からの寄与を表している。

C.3.2 要素内部で計算される積分の定義

式 (C.44) および (C.45) に含まれる波動関数 $\psi(r')$ に、各要素 p における展開 $\psi_p(r') = A_p y_p(r') + B_p z_p(r')$ を代入すると、積分は要素ごとの寄与の和として書き直すことができる。そこで、各要素の内部で以下の積分量をあらかじめ計算しておく。

$$c y_p = \frac{1}{k} \int_{r_a^{(p)}}^{r_b^{(p)}} \cos(kr') V(r') y_p(r') dr', \quad c z_p = \frac{1}{k} \int_{r_a^{(p)}}^{r_b^{(p)}} \cos(kr') V(r') z_p(r') dr', \quad (\text{C.46})$$

$$s y_p = \frac{1}{k} \int_{r_a^{(p)}}^{r_b^{(p)}} \sin(kr') V(r') y_p(r') dr', \quad s z_p = \frac{1}{k} \int_{r_a^{(p)}}^{r_b^{(p)}} \sin(kr') V(r') z_p(r') dr'. \quad (\text{C.47})$$

これらの積分は、ポテンシャルの形が既知であれば、各要素内で FEDVR の分点と重みを用いて評価することができる。

C.3.3 係数に対する線型方程式系

上で定義した積分を用いると、係数 A_e および B_e の定義式は、全要素にわたる係数 $\{A_p, B_p\}$ を未知数とする連立一次方程式に書き換えられる。

$$A_e = 1 - \sum_{p=e+1}^{N_e} (cy_p A_p + cz_p B_p), \quad (\text{C.48})$$

$$B_e = - \sum_{p=1}^{e-1} (sy_p A_p + sz_p B_p). \quad (\text{C.49})$$

これらの式を全要素についてまとめることで、以下の $2N_e \times 2N_e$ の線型方程式系（ブロック行列方程式）が得られる。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & cy_2 & cz_2 & \dots & cy_{N_e} & cz_{N_e} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ sy_1 & sz_1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & sy_2 & sz_2 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \\ \vdots \\ A_{N_e} \\ B_{N_e} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.50})$$

本実装では、この線型方程式系を LAPACK の DGESV ルーチンを用いて数値的に解くことで全領域での A_e, B_e を決定し、外側の端点での境界条件を満たす波動関数を構築した。

C.4 位相のずれの計算と境界条件

1 光子過程におけるスピン偏極ダイナミクスの解析には、双極子遷移モーメントの計算に加え、SOI とクーロンポテンシャルによる散乱位相のずれが必要になる。散乱問題における位相のずれは、短距離ポテンシャルの影響が無視できる十分遠方 ($r = R_{\max}$) における波動関数の漸近形から決定される。本研究で扱う系のようにクーロンポテンシャルが存在する場合、自由粒子の球ベッセル関数ではなく Coulomb 関数を漸近解として用いる必要がある。したがって、観測される全位相のずれは、短距離ポテンシャルによる位相のずれ δ_l にクーロン位相 σ_l を加えた $\delta_l + \sigma_l$ となる。

十分大きな R_{\max} において、数値的に得られた波動関数 $\psi(R_{\max})$ は、正則 Coulomb 関数 F_l と非正則 Coulomb 関数 G_l の線形結合と接続される。

$$\psi(R_{\max}) \propto F_l(kR_{\max}) + \tan \delta_l G_l(kR_{\max}) \quad (\text{C.51})$$

本研究では、IEM により求めた区間の右端 R_{\max} での $\psi(R_{\max})$ およびその微分 $\psi'(R_{\max})$ を用い、Coulomb 関数とのロンスキアンの関係から位相のずれ δ_l を抽出した。

$$\tan \delta_l = \frac{\psi(T)F_l'(kT) - \psi'(T)F_l(kT)}{\psi'(T)G_l(kT) - \psi(T)G_l'(kT)} \quad (\text{C.52})$$

ここで、Coulomb 関数 F_l, G_l およびその微分、ならびにクーロン位相 σ_l の計算には、FRESCO プロジェクト (<https://www.fresco.org.uk/>) から提供されている COUL90 ルーチンを用いた。本ルーチンは Lentz-Thompson アルゴリズムによる連分数展開を用いて F_l'/F_l の比を計算し、高精度かつ安定に Coulomb 関数を評価している。

Appendix D シーガート状態法によるトンネルイオン化過程の解析

トンネルイオン化過程の場合の解析には、放物線座標でクーロンポテンシャルと電場を考慮してシュレーディンガー方程式を解いた。その際に解の形として Siegert 状態を用いた。この方法では断熱固有値方程式、そして close-coupling 方程式の二つを解く必要がある。前者は対角化によって解くことができる一方で、後者では、無限遠における外向き波の境界条件を満たすように関数を伝搬する必要がある。本研究ではスピノル成分は断熱固有関数 Φ にのみ含み、チャンネル関数 χ は 1 成分で計算を行った。

D.1 断熱ハミルトニアン of 構築と対角化の実装

断熱固有値方程式を解く際は断熱パラメータ η を固定するごとに、演算子 $\hat{B}(\eta)$ を FEDVR 法を用いて離散化し、固有値問題として解いている。以下に、行列の具体的な構成法、微分演算子の数値的处理、および対角化の手順について詳述する。

D.1.1 全行列の構造と基底展開

断熱固有関数 $\Phi_\nu(\eta; \xi, \phi, \sigma)$ は、各要素 e ごと、更に要素の中でスピノル成分ごとに Lagrange 多項式 $\{f_k(\xi)\}$ で展開される。

$$\Phi_\nu^e \approx \sum_{k=1}^n c_{k,\uparrow}^{(\nu,e)} f_k(\xi) |\uparrow\rangle + \sum_{k=1}^n c_{k,\downarrow}^{(\nu,e)} f_k(\xi) |\downarrow\rangle \quad (\text{D.53})$$

ここで n は各要素内の分点数、 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ はスピン成分である。この展開に基づき、離散化された全体の行列要素 \mathbf{B} は、要素数と分点数によって決まる全体の自由度 N とスピン自由度 2 を合わせた $2N \times 2N$ の大きさを持つ行列として構成される。

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{\uparrow\uparrow} & \mathbf{B}_{\uparrow\downarrow} \\ \mathbf{B}_{\downarrow\uparrow} & \mathbf{B}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{D.54})$$

ここで対角ブロック $\mathbf{B}_{\sigma\sigma}$ ($\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$) は運動エネルギーおよびスピンを保存するポテンシャル項を含み、非対角ブロック $\mathbf{B}_{\sigma\sigma'}$ はスピン軌道相互作用によるスピン反転項を表す。それぞれの大きさは $N \times N$ である。

D.1.2 微分演算子の離散化と境界条件

演算子 \hat{B} の運動エネルギー項 $\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right)$ は次のように数値計算に落とし込んだ。基底関数 f_i, f_j に対する行列要素 T_{ij} は以下のように変形される。

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \left\langle f_i \left| \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \right| f_j \right\rangle \\ &= \left[f_i(\xi) \xi \frac{df_j}{d\xi} \right]_{\xi_{\min}}^{\xi_{\max}} - \int_{\xi_{\min}}^{\xi_{\max}} \frac{df_i}{d\xi} \xi \frac{df_j}{d\xi} d\xi \end{aligned} \quad (\text{D.55})$$

ここで、区間の両端で波動関数がゼロになり、第一項が無視できると仮定した。残った積分項は、FEDVR の求積重み w_k と微分行列 $D_{ki} = f'_i(\xi_k)$ を用いて以下の和として計算される。

$$T_{ij} \approx - \sum_k w_k \xi_k D_{ki} D_{kj} \quad (\text{D.56})$$

D.1.3 B を構成する各ブロック行列の要素

各ブロック行列の要素は, Lagrange 多項式の性質 ($f_i(\xi_k) = \delta_{ik}$) を利用して以下のように構築される.

■1. 対角ブロック ($\mathbf{B}_{\uparrow\uparrow}, \mathbf{B}_{\downarrow\downarrow}$) 運動エネルギー項 T_{ij} に加え, クーロンポテンシャルと遠心力ポテンシャル, 電場項, そしてスピン軌道相互作用のうち $L_z S_z$ に由来する項が含まれる. 運動エネルギー項を除いたものは対角要素としてのみ寄与するため, このブロック行列は以下のように与えられる.

$$(B_{\sigma\sigma})_{ij} = T_{ij} + \delta_{ij} \left[V_{\text{eff}}(\xi_i, \eta) + V_{\text{SOI}}^{\text{diag}}(\xi_i, \eta, \sigma) \right] \quad (\text{D.57})$$

ここで V_{eff} にはクーロン項, 電場項, 遠心力項が含まれ, $V_{\text{SOI}}^{\text{diag}}$ は $L_z S_z$ に由来する.

■2. 結合ブロック ($\mathbf{B}_{\uparrow\downarrow}, \mathbf{B}_{\downarrow\uparrow}$) スピン反転を引き起こす項は, スピン軌道相互作用の $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ から現れる $L_x S_x, L_y S_y$ を昇降演算子で書き直した $L_+ S_-$ および $L_- S_+$ に由来する. 一階微分を含む項と ϕ に対する微分から現れる項があり, 前者によって非対角成分が現れる.

最終的に, この要素ごとに組み立てられた4つのブロック行列を組み合わせて全区間における一つの \mathbf{B} 行列を構築する.

D.1.4 断熱固有値と断熱固有関数の利用

以上の手順により, 固定された断熱パラメータ η に対して, 断熱固有値 $\beta_\nu(\eta)$ と対応する断熱固有関数 $\Phi_\nu(\eta; \xi, \phi, \sigma)$ が対角化を行うことで数値的に得られる. これらの断熱固有値は, 放物線座標における断熱ポテンシャル曲面を与え, close-coupling 方程式を解く際に必要となる. また, 本研究では断熱固有関数を FEDVR 基底上で表現しているため, 分点 ξ_k および対応する重み w_k が既知である. この性質により, close-coupling 方程式に現れる非断熱遷移項の計算がヘルマン-ファインマンの定理を用いて効率的に評価することができる. つまり, 定理から

$$\left\langle \Phi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial \eta} \right| \Phi_\nu \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi_\mu \left| \frac{\partial \hat{B}(\eta)}{\partial \eta} \right| \Phi_\nu \right\rangle}{\beta_\mu(\eta) - \beta_\nu(\eta)} \quad (\text{D.58})$$

が成り立ち, $\frac{\partial \hat{B}(\eta)}{\partial \eta}$ は解析的に求めることができるので非断熱遷移の大きさについて分点と重みを用いて計算することができる. このように, FEDVR 法を用いることで, 非断熱遷移項の計算が容易になるという利点がある.

D.2 close-coupling 方程式の実装と Siegert 状態法

最終的にトンネルイオン化レートや各断熱チャネルへのイオン化振幅を求めるためには, 放物線座標での close-coupling 方程式を解く必要がある. 本プログラムでは, 原点ではディリクレ条件を満たし, 無限遠では外向き波の境界条件を与え, そして接続点での内側と外側から伝搬してきた R 行列の一致条件を満たす複素エネルギー E を探索するアルゴリズムを実装した.

端点 η_{max} においては, クーロンポテンシャルと外部電場 F が支配的となる. ここで, 無限遠においてクーロンポテンシャルと電場のみが残った際のチャネル関数の解 $\chi_\nu(\eta)$ は以下のように与えられる.

$$\chi_\nu(\eta) = \frac{\sqrt{2}}{(F\eta)^{1/4}} \exp \left[i \left(\frac{\sqrt{F\eta^3}}{3} + E \sqrt{\frac{\eta}{F}} \right) \right] \quad (\text{D.59})$$

この解の対数微分を計算すると、以下のようになる。

$$\frac{1}{\chi_\nu} \frac{d\chi_\nu}{d\eta} \Big|_{\eta_{\max}} = -\frac{1}{4\eta} + i \left(\frac{\sqrt{F}}{2} \sqrt{\eta} + \frac{E}{2\sqrt{F}\sqrt{\eta}} \right) \quad (\text{D.60})$$

全体の端点での R 行列は、この対数微分の逆数を持つ対角行列として構成される。

$$[\mathbf{R}_{\text{out}}(\eta_{\max})]_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \left[\frac{\chi'_\nu}{\chi_\nu} \right]^{-1} \quad (\text{D.61})$$

D.2.1 接続条件と複素エネルギーの探索

Siegert 状態の複素エネルギー E は、原点から伝搬した R 行列 \mathbf{R}_{in} と、無限遠から伝搬した R 行列 \mathbf{R}_{out} が、任意の接続点 η_{match} において一致する条件から決定される。

$$\det [\mathbf{R}_{\text{in}}(\eta_{\text{match}}; E) - \mathbf{R}_{\text{out}}(\eta_{\text{match}}; E)] = 0 \quad (\text{D.62})$$

今回の実装では初期条件として与えたエネルギー E に対して内側と外側から R 行列伝搬を行い、接続点での行列式の値を計算した。この行列式がゼロとなる根（エネルギーとイオン化レートを）を求めるために、割線法を用いた。

D.2.2 イオン化振幅の決定

エネルギー E が収束した後、各断熱チャネルへのイオン化振幅を決定する。接続点 η_{match} において、全断熱チャネルについての関数 χ およびその微分 χ' が連続である条件は以下のように書ける。

$$\chi_{\text{in}} = \chi_{\text{out}}, \quad \chi'_{\text{in}} = \chi'_{\text{out}} \equiv \mathbf{C} \quad (\text{D.63})$$

ここで \mathbf{C} は接続点における共通の微分ベクトルである。R 行列の定義式 $\chi = \mathbf{R}\chi'$ を用いると、この連続条件は以下のように変形される。

$$\mathbf{R}_{\text{in}}\mathbf{C} = \mathbf{R}_{\text{out}}\mathbf{C} \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{R}_{\text{in}} - \mathbf{R}_{\text{out}})\mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (\text{D.64})$$

求める必要がある \mathbf{C} は、行列 $(\mathbf{R}_{\text{in}} - \mathbf{R}_{\text{out}})\mathbf{C} = \mathbf{0}$ の非自明な解である。各チャネル関数の微分 \mathbf{C} が定めれば、関係式 $\chi = \mathbf{R}_{\text{in}}\mathbf{C}$ により波動関数の値も一意に定まる。理論上は $\det(\mathbf{R}_{\text{in}} - \mathbf{R}_{\text{out}}) = 0$ であるため、この行列は非自明な解を持つ。しかし、今回は数値計算によってそれを安定して得ることが難しく、収束が不安定になったため、特異値分解を用いて近似的に解を求めた。具体的には、行列 $\mathbf{R}_{\text{diff}} = \mathbf{R}_{\text{in}} - \mathbf{R}_{\text{out}}$ に対して SVD を行い、以下のように分解した。

$$\mathbf{R}_{\text{diff}} = (\mathbf{R}_{\text{in}} - \mathbf{R}_{\text{out}}) = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^\dagger \quad (\text{D.65})$$

ここで最小の特異値（理論上はゼロ）に対応する \mathbf{V} の列ベクトル（右特異ベクトル）を解 \mathbf{C} として採用した。こうすることで、 \mathbf{R}_{diff} を左から掛けたときにできる限りゼロに近くなるベクトルを安定的に得た。得られたベクトルは全断熱チャネルについてノルムが 1 になるように規格化され、これを各断熱チャネルへのイオン化振幅の計算に用いた。