

1P134

時間に依存する基底関数系を用いた波動関数のためのパラメータ化

(横浜市大院理) ○朽津 敬史、立川 仁典

【緒言】

近年、量子系の時間発展シミュレーションが数多く行われている。量子性の直接的な取り扱いのひとつは基底の重みを時間発展させることだが、中にはガウス波束法 [1] のように局在基底自身をパラメータ的に時間発展させる場合もある。基底関数がパラメータに依存するということはメトリック (重なり行列) が一定でない可能性があり、重み係数だけでは状態の規格直交性を決められない。そこで [2] では、分子軌道の規格直交性を保つために直交化手続として explicitly orthonormalized basis を採用している。

ところでパラメータの発展方程式を与える変分原理のうちの2つは時間依存変分原理 (TDVP):

$$\operatorname{Re} \left\langle \delta\Phi \left| \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) \Phi \right. \right\rangle = 0$$

マクラクラン変分原理 (MLVP):

$$\operatorname{Im} \left\langle \delta\Phi \left| \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) \Phi \right. \right\rangle = 0$$

である。シュレディンガー方程式に基礎を置いた変分原理の定式化は他にも無数に考えられる [3] が、上の2つは導出過程が明確で一意的な発展方程式を与え [4]、広く用いられている。また、パラメータ化を上手く選ぶと、この2つの変分原理は同一の発展方程式を与え、広く用いられているディラック・フレンケル変分原理 (DFVP) と呼ぶことができる。[2] で採用していたパラメータ化では TDVP と MLVP とで異なる運動方程式を与えていたが、本研究では同一の運動方程式を与えるパラメータ化を求める。

【結果】

シンプルな例として、

$$\Phi = N \exp\left(-\alpha(x-R)^2\right) \exp(iP(x-R))$$

のような1つのガウス波束からなる波動関数を考える。ここで N を時間に依存しない規格化定数として、調和ポテンシャル上で R と P を時間発展させると、図1の(a)、(b)のようになる。(a)のTDVPと(b)のMLVPは一致せず、(b)においてはエネルギーが保存されていない。一方、 N を複素数としてパラメータの組に追加して計算すると図1の(c)、(d)が得られ、TDVPとMLVPの結果は一致する。

この1粒子系の結果の拡張として、本研究において多体のスレーター行列式の場合

合に TDVP と MLVP が一致するようなパラメータ化を 2 通り考察した。1 つめは、[2] に加えて全波動関数のノルムと位相を含めるパラメータ化である。[2] では全波動関数は明示的に規格化されているが、全波動関数のノルムをパラメータに含めてもパラメータの組は従属にはならないことを示した。

もう 1 つのパラメータ化では、非規格直交な前分子軌道に対して、規格化を伴わないユニタリ行列による対角化

$$U^\dagger C^\dagger S C U = D$$

を行なったものを分子軌道として行列式を構成する。したがって分子軌道は互いに直交するが、規格化はされていない。この定式化では分子軌道回転のユニタリ自由度は対角化に使われてしまうので、重み係数のプロパゲータとしては [2] の反エルミート行列ではなく、エルミート行列を使う。また、時間発展の計算の際に必要な、ユニタリ行列の基底関数パラメータやプロパゲータによる微分を求めるアルゴリズムを考察した。

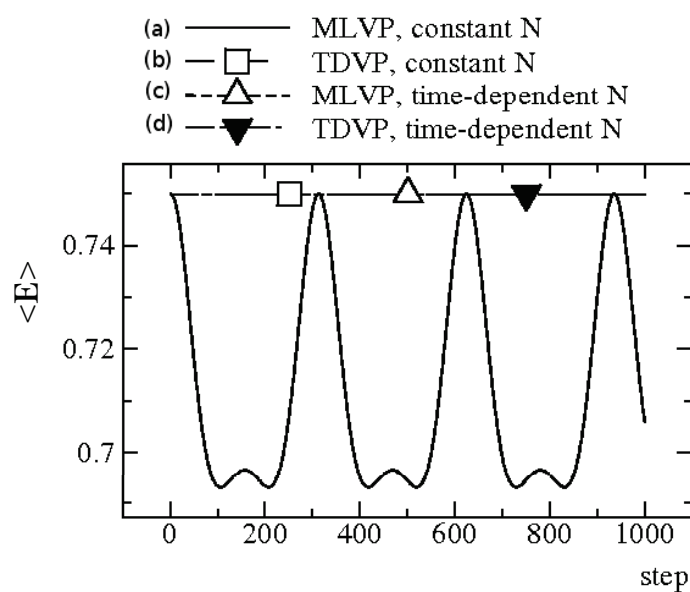


図 1: 調和ポテンシャル上での時間発展

Reference

- [1] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- [2] T. Kuchitsu, M. Tachikawa, and M. Shiga, *Chem. Phys. Lett.* **433**, 193 (2006).
- [3] S.-I. Sawada, R. Heather, B. Jackson, and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **83**, 3009 (1985).
- [4] J. Broeckhove, L. Lathouwers, E. Kesteloot, and P. van Leuven, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 547 (1988).