

シュレーディンガー方程式の正確な解法: 時間依存系への展開

(量子化学研究協会・JST-CREST) 中辻 博、中嶋 浩之

Accurate Solution of the Schrödinger Equation: Extension to Time-Dependent System

(QCRI, JST-CREST) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima

マクロスコピックな世界が **Newtonian Law** と相対論で支配され、その原理をその固有の精度で解くことにより、天体の運行が予知され、惑星探索なども可能になっている。これに対して化学や生物そして材料の科学では、量子論が基本原理であり、これをその方程式本来の精度で解くことができれば、この世界でも定量的予言が可能ならずである。しかしながら実際は、その本来の精度で解くことは極めて難しく、なかなか真に定量的な予言ができないのが実情である。我々は近年、シュレーディンガー方程式(**SE**)の正確な解法を発見し、定常系に対しては基本的な方法論を展開し、これを普通の量子化学に育て上げることに注力してきた[1]。ここではこれらの成果を基に、またその成果を踏まえて、基本的には上に述べたと同じ目的で、時間依存系のシュレーディンガー方程式の正確な解法を作り上げることを目指す。

時間依存のシュレーディンガー方程式は、

$$(H - i \frac{\partial}{\partial t})\Psi = 0 \quad (1)$$

で与えられる。 H が時間に依存しないときは、定常状態解は $\Psi_i(r, t) = \psi_i(r) \exp(-iE_i t)$ となり、 ψ_i と E_i は定常系のシュレーディンガー方程式 $(H - E_i)\psi_i = 0$ の解である。時間依存系の解も定常系の解を用いて解かれることが多く、その解の理解においても定常系の解を使うことが多い。実際、定常系の基底状態と励起状態の正確な解を解くことができる現在では、それを用いて時間依存系の正確な解を研究するという選択肢も開かれつつある。

実際、時間依存系のハミルトニアンを $H = H_0 + V(t)$ とし、この系の波動関数を定常系 H_0 の固有関数で展開する。初期には系は基底状態にあったとする。

$$\Psi = \sum_i d_i(t) \Psi_i(r, t) \quad (2)$$

この時 $d_i(t)$ は、 $V_{ij} = \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle$ として次の微分方程式を解く事によって計算される。

$$i \frac{\partial d_i}{\partial t} = \sum_j V_{ij} e^{-i(E_j - E_i)t} d_j \quad (3)$$

この式は、従来、正確な解が知られているごく特殊な系にしか実用性がなかったが、我々の S E の正確な解法の発展によって基底状態と比較的低い励起状態の計算が可能になれば、この式を用いて時間依存系の計算をすることも夢ではない。

さらに時間依存系の波動関数の構造論は興味ある問題である。定常系の場合と同様に[1,2]この研究において変分法と H-square 方程式は基本的に重要である。

$$\langle \delta\Psi | H - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - i \frac{\partial}{\partial t})^* | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (4)$$

$$\langle \Psi | (H - i \frac{\partial}{\partial t})^* (H - i \frac{\partial}{\partial t}) | \Psi \rangle = 0 \quad (5)$$

これらの式を使って、定常系の時と同じように、時間依存系の正確な解の構造を研究する。いま一個の変分パラメータ C を含む関数 Ψ が次の関係を満たすとき、

$$\delta\Psi = \delta C \cdot (H - i \frac{\partial}{\partial t}) \Psi, \quad (6)$$

この Ψ は exact structure を持っているということが出来る。証明などは定常系の時と同じであるので省略する。 C は変分パラメータであるから波動関数の構成変数である座標や時間には依存しない。この式から、時間依存系においても Simplest IC 法

$$\Psi_{n+1} = [1 + C_n (H - i \frac{\partial}{\partial t})] \Psi_n \quad (7)$$

や Simplest ECC (exponentially coupled complement) 法

$$\Psi = \exp[C(H - i \frac{\partial}{\partial t})] \Psi_0 \quad (8)$$

が可能である。時間依存系の研究対象では、そのハミルトニアンは singular なポテンシャルを含まないことも多く、その場合これらの式はそのまま有用である。勿論、定常系で展開された多くの理論や方法[1-4]がこの場合にも使える場合が多い。

電子のダイナミクスでハミルトニアンが直接時間に依存する場合にはこれらの式の利用には注意が必要である。それはハミルトニアンに含まれるクーロンポテンシャルが singular であるので、そのハミルトニアンの近似関数に関する高次積分が発散するためである[3]。発散の原因は定常系の場合と全く同じであるので、時間依存の場合にも scaled SE

$$g(H - i \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = 0 \quad (9)$$

を導入し、定常系と同じ考えで利用すればよい。

研究の詳細については当日述べる。

[1] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. in press.

[2] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000).

[3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).

[4] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005).