

3E01

多配置展開法による一次元水素分子の non-Born-Oppenheimer 波動関数

(東大院・理) 井手 善広, 加藤 毅, 山内 薫

Non-Born-Oppenheimer wave function of 1D hydrogen molecule

by time-dependent multiconfiguration expansion

(School of Science, The University of Tokyo) Yoshihiro Ide, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】 強光子場の炭化水素分子においては、水素原子またはプロトンが分子内で高速に移動する水素マイグレーションと呼ばれる現象が起こることが知られている[1,2]. この水素マイグレーション過程における分子内のプロトン移動は、電子の運動と強く相関していると考えられる. この異種粒子間の量子力学的相関運動を取り扱うために、電子動力学理論である時間依存多配置波動関数(Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock, MCTDHF)理論が多成分系の取り扱いへと拡張された[3].

本研究では、拡張された MCTDHF 理論が Schrödinger 方程式の厳密解法と整合した結果を与えることを、数値的に検証する. 具体的には、一次元水素分子の電子-核基底状態を計算対象として以下の点に着目して解析を行った. まず、MCTDHF 理論によって与えられる基底状態の波動関数 Ψ^{MC} を用いて、エネルギー期待値 E^{MC} を計算した. また、別途求められている断熱電子状態を使って、各断熱電子状態上の核の相対運動の波動関数 $\chi^{\text{MC}}(R)$ を Ψ^{MC} から抽出した. ここで、 R は核間距離を表す. これら E^{MC} および χ^{MC} を、厳密解波動関数 Ψ^{EX} から同様にして求めることのできる E^{EX} および χ^{EX} と比較し、拡張された MCTDHF 理論が一次元水素分子の基底状態における異種粒子間の量子力学的相関運動を記述できることを確認する. このことは、拡張された MCTDHF 理論に基づいた強光子場中の分子ダイナミクスの解析手法が妥当であることを示す.

【理論】 拡張された MCTDHF 理論において、一次元水素分子の電子-核波動関数 Ψ^{MC} は次のように展開される.

$$\Psi^{\text{MC}}(x_1, x_2, R, t) = \sum_I C_I(R, t) \Phi_I(x_1, x_2, t) \quad (1)$$

ここで、 $x_j = (r_j, \sigma_j)$, ($j = 1, 2$) は電子 j の位置座標 r_j およびスピン座標 σ_j をまとめて表す. I は電子配置を表し、配置 I に対する Slater 行列式を Φ_I とし、配置の重みを表す関数を C_I としている. Φ_I が核間距離 R に依存しない点が、通常断熱電子状態 $\Psi_k(x_1, x_2; R)$ による展開 (Born-Huang 展開) とは異なる. ここで、 k は断熱電子状態を指定する量子数である.

配置の重み関数 $C_I(R, t)$ および $\Phi_I(x_1, x_2, t)$ を構成する a 番目の電子軌道 $\varphi_a(x_j, t)$ に対する運動方程式は、次の Dirac-Frenkel の時間依存変分原理を式(1)へ適用することによって得られる.

$$\langle \delta\Psi \left| \left(H(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Psi(t) \rangle = 0 \quad (2)$$

【結果と考察】 式(1), (2)から得られた、 $C_I(R, t)$ および $\varphi_a(x_j, t)$ に対する運動方程式を虚時間領域で時間発展させ、基底状態の波動関数 Ψ^{MC} を求めた. 以下、基底状態について解析を行うので、時刻の引数 t を省略する.

Ψ^{MC} を用いて、エネルギー期待値 $E^{\text{MC}}(n)$ を計算した. ここで、 n は Ψ^{MC} の記述に用いた

電子軌道の総数である。計算値を図1に示す。 n が増加するに従って、 $E^{\text{MC}}(n)$ が厳密解 E^{EX} へ向かって単調に収束することが分かった。このことは、電子間および電子と核の間の粒子間相関エネルギーの評価が、 n の増加と共に、徐々に正確化されたことを意味する ($n = 5$ のとき、99.9%の粒子間相関エネルギーが計算された)。

次に、波動関数の物理的な内容を比較するため、核の相対運動の波動関数を比較する。通常の Born-Huang 展開の場合、 k 番目の断熱電子状態 Ψ_k 上の、核の相対運動の波動関数 $\chi_k^{\text{BH}}(R)$ は次のように定義される。

$$\chi_k^{\text{BH}}(R) = \int \Psi_k(x_1, x_2; R) \Psi^{\text{BH}}(x_1, x_2, R) dx_1 dx_2 \quad (3)$$

ただし、Born-Huang 展開された電子-核波動関数 Ψ^{BH} は次の形で与えられる。

$$\Psi^{\text{BH}}(x_1, x_2, R) = \sum_k \chi_k^{\text{BH}}(R) \Psi_k(x_1, x_2; R) \quad (4)$$

式(3)と同様に考えて、 Ψ^{MC} および Ψ^{EX} に対しても、断熱電子状態上の、核の波動関数を抽出することができる。

$$\chi_k^{\text{MC}}(R) = \int \Psi_k(x_1, x_2; R) \Psi^{\text{MC}}(x_1, x_2, R) dx_1 dx_2 \quad (5)$$

$$\chi_k^{\text{EX}}(R) = \int \Psi_k(x_1, x_2; R) \Psi^{\text{EX}}(x_1, x_2, R) dx_1 dx_2 \quad (6)$$

式(5), (6)に基づいて計算された、断熱電子基底状態 Ψ_1 上の、核の相対運動の波動関数を図2に示す。 $n = 1$ (電子-核相関に対する Hartree 近似) のとき、 χ_1^{MC} の形状は厳密解 χ_1^{EX} の形状と比べると幅が狭く、より短い平衡核間距離を与える。しかし、 $n = 5$ のとき、 χ_1^{MC} と χ_1^{EX} は、図2のスケールでは互いに重なる。すなわち、 n の増加により、 Ψ^{MC} を構成する Ψ_1 上の核の相対運動の波動関数 χ_1^{MC} が、 Ψ^{EX} を構成する核の相対運動の波動関数 χ_1^{EX} に漸近したことが分かる。このことは、電子と核の相対運動の相関の記述が n の増加と共に改良されていくことを、核の波動関数の収束によって示したことになる。

【結論】 拡張された MCTDHF 理論を使って一次元水素分子の電子-核基底状態 Ψ^{MC} を計算した。 Ψ^{MC} を記述するために用いる電子軌道の数 n を増加させることによって、エネルギー期待値 $E^{\text{MC}}(n)$ が厳密解 E^{EX} へ収束していくことが示された。このことから、異種粒子間の相関エネルギーを系統的に改良させることが可能であることが分かった。また同時に、 n の増加と共に、断熱電子基底状態上の核の波動関数 χ_1^{MC} が、厳密解 χ_1^{EX} へと漸近することが示された。すなわち、電子運動と相関する核の運動が Ψ^{MC} によって記述されることが示された。以上のことから、拡張された MCTDHF 理論の枠内で、電子波動関数を記述するための電子軌道の数を増加させることによって、電子-核波動関数を系統的に改良できることが数値的に確認された。

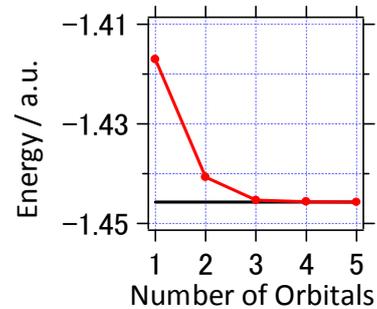


図1. エネルギー期待値. MCTDHF 理論 (赤), 厳密解法 (黒).

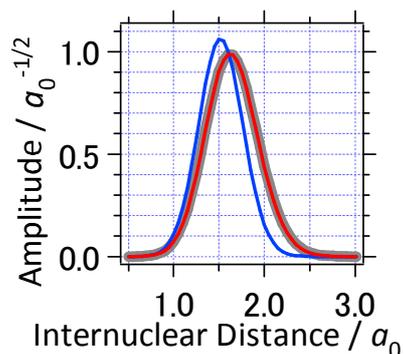


図2. 電子基底状態 Ψ_1 上の、核の相対運動の波動関数 χ_1 . MCTDHF 理論 ($n = 1$, 青; $n = 5$, 赤), 厳密解法 (灰色).

- [1] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 195 (2004). [2] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 220 (2006). [3] T. Kato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 164118 (2009).