

## 1G05

複数の非直交基底関数系生成のための多体波動関数有効ポテンシャル理論  
(東大院理・化) ○加藤 毅、山内 薫

An effective potential theory for generating nonorthogonal sets of basis functions for  
a time-dependent many-electron wave function

(The Univ. of Tokyo) ○Tsuyoshi Kato and Kaoru Yamanouchi

**[序]** 近年のレーザー技術の進展によって、光パルスの広帯域での発振や高強度化、極超短パルス化や搬送波包絡線位相の制御が可能となっている。このことは、光と分子との相互作用を制御するパラメーターの値を制御することが可能であることを意味する。このため、量子最適制御理論に基づいた光による化学反応の制御の実現への指針を与えるために、また、強光子場中での原子・分子における電子構造の超高速変化過程を解析するために、汎用性のある量子動力学理論の開発が求められている。

時間に依存した密度汎関数理論 (DFT) は比較的低い計算コストで、多体相関効果を取り込んだ多電子ダイナミクス計算を実現している。一方、波動関数理論としては時間依存多配置波動関数理論 (MCTDHF) が提案されている [1]。波動関数理論は系統的に近似波動関数を改良できる利点を有するが、一般に、計算コストが高い。このため、最近では MCTDHF を現実系の多原子分子に適用することを目的として、計算コストの合理的な低減方法が模索され始めている [2, 3]。しかし、占有軌道の時間発展は、依然として非線形な運動方程式を時間積分して計算されている。

多配置波動関数を構成するスレーター行列式関数を作成するにあたり、(1) 単一の正規直交基底関数、すなわち、正準 HF 軌道関数などを用いてスレーター行列式関数を作成する方法 [MO 法]、(2) 複数の正規直交基底関数の組を使って、スレーター行列式関数を作成する方法 [VB 法] の 2 つの可能性が考えられる。VB 法では異なるスレーター行列式間の重なりは一般にはゼロとはならない。このため、軌道緩和の効果を効果的に取り込むことが可能となり、波動関数の質を低下させることなく行列式展開の展開長を劇的に短縮できる [4]。一方で、これまで軌道関数の最適化は数値的に行われており、定常状態の波動関数に対する軌道関数の変分的な最適化手法が提案されたのはつい最近のことである [5]。

**[理論]** 本研究では、時間に依存した  $N$  電子系の多配置波動関数  $\Psi(1,2,3,\dots,N,t)$  を VB 法に対応した複数の有効ポテンシャル (有効一体場) を使って構成する理論を提案する。すなわち、波動関数を

$$\Psi(1,2,3,\dots,N,t) = \sum_{K=1} C_K(t) \Phi_K(1,2,3,\dots,N,t)$$

と多配置展開するとき、各スレーター行列式  $\Phi_K(1,2,3,\dots,N,t)$  の構成要素である時間に依存したスピン軌道関数  $\{\varphi_{Kj}(x,t) \mid j = 1,2,\dots,N\}$  が次の 1 電子の時間依存シュレーディンガー方程式に従うものとする。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{Kj}(x,t) = \left[ \hat{t}(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r},t) \right] \varphi_{Kj}(x,t)$$

ここで、座標  $x = (\mathbf{r}, \sigma)$  は空間座標  $\mathbf{r}$  とスピン座標  $\sigma$  をまとめて記したものであり、 $\hat{t}(\mathbf{r})$  は運動エネルギー演算子を表す。 $v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r}, t)$  が求めるべき時間に依存した有効ポテンシャルである。有効ポテンシャルを考えることによって、軌道関数の時間発展は1電子の時間依存シュレーディンガー方程式によって記述され、数値的な扱いが容易となる。ここで、有効ポテンシャルがスレーター行列式を区別する指標  $K$  に依存することに注意する。変分的な観点から、基底状態波動関数に対して  $v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{eff}}^{(L)}(\mathbf{r}, t)$  ( $K \neq L$ ) となることは無いので、一般に  $\langle \varphi_{Ki} | \varphi_{Kj} \rangle = \delta_{ij}$  ,  $\langle \varphi_{Ki} | \varphi_{Lj} \rangle \neq \delta_{ij}$  となる。すなわち、波動関数を構成するスレーター行列式は非直交  $\langle \Phi_K | \Phi_K \rangle = 1$ ,  $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \neq 0$  である。

変分法による定式化は既に文献 [6] として報告した単一の有効ポテンシャル理論の定式化と同様である。そこでの結論は、単一の有効ポテンシャル理論にしたがって、厳密な波動関数に対して計算された最適化有効ポテンシャルは、厳密なコーン・シャム (KS) ポテンシャルに等価となることである。また、時間に依存した最適化有効ポテンシャルから時間依存 KS ポテンシャルへの変換も提案された [6, 7]。理論の最終的な定式化は密度方程式理論 [8] の助けを借りて、波動関数よりも縮約密度行列を考慮することによって簡潔に表現できる。

**【議論】** 縮約密度行列は厳密な波動関数に対してユニークに決定できるので、本研究で提案する複数の有効ポテンシャルを使って波動関数の構成要素 (スピン軌道関数) を作成する方法によっても、(1) の MO 法によって得られる単一の最適化有効ポテンシャル (=KS ポテンシャル) を決定できる。本提案による波動関数の展開には非直交スレーター行列式を利用することになるので、MO 法によるものと比較して、より実用的な波動関数の計算方法を提供するものである。また、軌道関数の従うべき1電子の時間依存シュレーディンガー方程式が与えられているので、基底状態波動関数に対して与えられる最適化された複数の正規直交基底関数の組を虚時間発展の方法によって計算することが出来るという特徴も併せ持つ。今回提案する、非直交のスレーター行列式関数による厳密波動関数の展開方法と、単一の行列式関数からサウレス変換によって  $N$  電子系の完全系を生成する生成座標の方法 [9] との類似性についても報告する。

#### 【参考文献】

- [1] 例えば, T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392** (2004) 533.
- [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91** (2015) 023417.
- [3] E. Lötstedt, T. Kato, and Y. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 154116.
- [4] N. Tomita, S. Ten-no, Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 687.
- [5] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) S96.
- [6] T. Kato and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* in press
- [7] 加藤毅, 山内薫, 「多配置波動関数に対する新しい有効ポテンシャル理論」, 第19回理論化学討論会要旨集 3B20.
- [8] H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.* **102** (1999) 97.
- [9] D.L. Hill and J.A. Wheeler, *Phys. Rev.* **89** (1953) 1102.