3P133　　時間依存変分法における波動関数の感度方程式

（室蘭工大）　太田 勝久

[1] 序：

波動関数を拘束条件付き時間依存変分法 (CTDVP) により時間発展させるため、TDVP パラメータでの Euler 方程式を用いる [1,2]。ここではさらに、外部断熱パラメータの変動に対する波動関数の応答を解析するため、TDVP パラメータの感度方程式を導出する。具体的には、分子系における Born-Oppenheimer 近似を対象とし、断熱パラメータとしての核座標変動に対する時間依存電子波動関数の応答を解析する。

[2] 時間依存変分パラメータ EOM：

位相を含む規格化のための自由度 z_0 を変数分離した試行関数を考える [2]。

$$\Psi(t,r;\alpha) \quad = \quad z_0(t;\alpha)\times\Phi\left[z_1(t;\alpha),z_2(t;\alpha),\cdots,z_M(t;\alpha),r;\alpha\right]$$

第２類拘束条件を全て処理したハミルトニアンを H とし、ここでは規格化条件のみを考慮する。

$$K(z^*,z) \quad = \quad <\Psi|\hat{H}|\Psi> +\lambda_0\,(<\Psi|\Psi>-1)$$

定常作用原理から導かれる EOM としての TDVP-Euler 方程式は

$$\dot{z}_i \quad = \quad \frac{1}{i\hbar}\sum_{j=0}^{M}(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*}, \qquad (i=0,1,\cdots,M)$$

ここで $\boldsymbol{C}$ は局所基底関数の重なり積分 $C_{ij}=\left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial z_i}\middle|\frac{\partial\Psi}{\partial z_j}\right\rangle$ である。

今、z_0 を露に積分し EOM から消去すると

$$z_0(t;\alpha) \quad = \quad \frac{e^{ic}}{\sqrt{<\Phi|\Phi>}}\times\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\frac{<\Phi|\frac{i\hbar}{2}(\overrightarrow{\partial_\tau}-\overleftarrow{\partial_\tau})-\hat{H}-\Lambda|\Phi>}{<\Phi|\Phi>}d\tau\right]$$

および、独立な変分パラメータのみの EOM として次式が得られる。

$$i\hbar\sum_{j=1}^{M}\left[\left\langle\frac{\partial\Phi}{\partial z_i}\middle|\hat{1}-\frac{|\Phi><\Phi|}{<\Phi|\Phi>}\middle|\frac{\partial\Phi}{\partial z_j}\right\rangle\right]\dot{z}_j$$
$$= \quad \left\langle\frac{\partial\Phi}{\partial z_i}\middle|\hat{H}-\frac{<\Phi|\hat{H}|\Phi>}{<\Phi|\Phi>}\middle|\Phi\right\rangle, \qquad (i=1,\cdots,M)$$

[3] 感度方程式：

外部断熱パラメータ $\{\alpha_k\}_{k=1,N}$ に対する波動関数の応答として、感度関数 γ_{ik} を次式で定義する。

$$\gamma_{ik}(t;\alpha) \quad \equiv \quad \frac{\partial z_i(t;\alpha)}{\partial\alpha_k}, \qquad (k=1,\cdots,N)$$

EOM を外部断熱パラメータ α_k で直接微分することにより、次の感度方程式が得られる。

$$\begin{aligned}
\dot{\gamma}_{ik} &= \frac{1}{i\hbar}\sum_{l=0}^{M}\left(\gamma_{lk}\left\{\sum_{j=0}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z_l}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*}+(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\,\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z_l \partial z_j^*}\right)\right]\right\}\right.\\
&\qquad\left.+\,\gamma_{lk}^*\left\{\sum_{j=0}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z_l^*}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*}+(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\,\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z_l^* \partial z_j^*}\right)\right]\right\}\right)\\
&\quad+\frac{1}{i\hbar}\sum_{j=0}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial \alpha_k}\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*}+(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\,\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial \alpha_k \partial z_j^*}\right]\\
&= \frac{1}{i\hbar}\sum_{l=0}^{M}(A_{il}\,\gamma_{lk}+B_{il}\,\gamma_{lk}^*)+\frac{1}{i\hbar}D_{ik},\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad (i=0,1,\cdots,M,\ k=1,\cdots,N)
\end{aligned}$$

右辺第１，２項 A_{il}, B_{il} は TDVP のヤコビ項であり、第３項 D_{ik} は外部断熱パラメータ α_k による直接駆動項である。

[3] 計算例： ($\alpha_k = R$)

簡単のために、断熱基底展開による２準位モデルを考える。以下、$\{\theta_1(r;R), \theta_2(r;R)\}$ は Born-Oppenheimer 近似下での電子波動関数であり、定常状態固有関数とする。

$$\Psi(t,r;R) \;=\; z_0(t;R)\times\Phi\left[z_1(t;R),r;R\right] \;=\; z_0(t;R)\times\left[z_1(t;R)\theta_1(r;R)+\theta_2(r;R)\right]$$

1. EOM

$$\begin{aligned}
z_0(t;R) &= \frac{e^{ic}}{\sqrt{z_1^*(t_0;R)z_1(t_0;R)+1}}\times\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\Lambda d\tau\right]\\
&\quad\times\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left[E_1^{total}(R)\nu^2+E_2^{total}(R)\xi\ (\nu+1)\right](t-t_0)\right\}
\end{aligned}$$

ここで、$\nu = \frac{z_1^*(t_0;R)z_1(t_0;R)}{z_1^*(t_0;R)z_1(t_0;R)+1}$, $\xi = 1-\nu$ と置いた。

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{z}_1 &= \left[\frac{E_1^{total}(R)-E_2^{total}(R)}{z_1^*z_1+1}\right]z_1\\
z_1(t;R) &= z_1(t_0;R)\ \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[E_1^{total}(R)-E_2^{total}(R)]\xi(t-t_0)\right\}
\end{aligned}$$

2. 感度方程式

$$\begin{aligned}
\dot{\gamma}_1(t;R) &= \frac{1}{i\hbar}\left[E_1^{total}(R)-E_2^{total}(R)\right]\xi\gamma_1(t;R)\\
&\quad+\frac{1}{i\hbar}\frac{\partial\left[E_1^{total}(R)-E_2^{total}(R)\right]}{\partial R}\xi\, z_1(t;R)\\
\gamma_1(t;R) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)\left\{\frac{\partial\left[E_1^{total}(R)-E_2^{total}(R)\right]}{\partial R}\right\}\xi\,(t-t_0)z_1(t;R)
\end{aligned}$$

この簡単な断熱基底展開例では、感度関数の絶対値は励起エネルギーのグラディエントに比例する。もし基底状態 $E_1^{total}(R)$ が構造最適化されていれば、感度関数は励起状態のエネルギーグラディエントに直接比例する。

[1] K.Ohta, Chem.Phys.Lett. **329**, 248 (2000). [2] K.Ohta, Phys.Rev.A, in press.