3P051　時間依存変分法における波動関数の感度方程式とその応用

（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 パラメータでの擬古典運動方程式を用いる [1,2]。さらに、外部断熱パラメータ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。分子系における Born-Oppenheimer 近似下では、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が、TDVP パラメータの擬古典力学的トラジェクトリの測地線偏差として解析される。また、定常状態近傍での波動関数の静的安定性と動的安定性の関係を解析する。

[2] 時間依存変分パラメータ EOM：

TDVP パラメータ $\{z_i(t;\alpha)\}_{i=1,M}$ について解析的な試行関数を考える。

$$\Psi(t,r;\alpha) \;=\; \Psi\left(z_1(t;\alpha), z_2(t;\alpha), \cdots, z_M(t;\alpha), r;\alpha\right)$$

第 1 類拘束条件としての規格化条件 $g_0 = 0$ と第 2 類拘束条件 $\{g_j = 0\}_{j=1,2L}$ を考慮したハミルトニアンは

$$K \;=\; <\Psi|\hat{H}|\Psi> + \sum_{j=0}^{2L} \lambda_j\, g_j \;= <\Psi|\hat{H}'|\Psi> + \lambda_0\, g_0 \;=\; H' + \lambda_0\, g_0$$

定常作用原理から導かれる EOM としての TDVP-Euler 方程式は

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

ここで $\boldsymbol{C}$ は局所基底関数の重なり積分 $(\boldsymbol{C})_{ij} = \left\langle \frac{\partial\Psi}{\partial z_i} \middle| \frac{\partial\Psi}{\partial z_j} \right\rangle$ である。また、未定乗数 $\{\lambda_j\}_{j=1,2L}$ は拘束条件の整合性条件により、λ_0 はゲージ固定条件により決定される。

[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。

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

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 (変係数非同次線型方程式) が得られる。

$$\dot{\gamma}_{ik} \;=\; \frac{1}{i\hbar}\sum_{l=1}^{M}\left(\gamma_{lk}\left\{\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z_l}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*} + (\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z_l \partial z_j^*}\right)\right]\right\}\right.$$

$$
+\gamma^*_{lk}\left\{\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z^*_l}\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z^*_j}+(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z^*_l\partial z^*_j}\right)\right]\right\}\Bigg)
$$

$$
+\frac{1}{i\hbar}\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial \alpha_k}\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z^*_j}+(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial \alpha_k\partial z^*_j}\right]
$$

$$
(i=1,\cdots,M,\ k=1,\cdots,N)
$$

右辺第３項の非同次項は、外部断熱パラメータ α_k 変動による測地線偏差を誘起する直接的な駆動項である。

[4] 定常状態周りでの波動関数ゆらぎ

1. 今、定常状態 $\dot{z}_i=\dot{z}^*_i=0$ を考えると、$|\boldsymbol{C}^{-1}|\neq 0$ として EOM より

   $$
   \frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_i}\ =\ \frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z^*_i}\ =\ 0,\qquad (i=1,\cdots,M)
   $$

   拘束条件として規格化条件のみを考慮し、ゲージ固定条件として $\lambda_0=-\frac{<\Psi|\hat{H}|\Psi>}{<\Psi|\Psi>}$ を設定すると、上式は通常の定常状態変分法におけるエネルギー極値条件に一致する。

2. この時、感度方程式は定常点周りでの波動関数ゆらぎを表し、行列表示で

   $$
   \begin{aligned}
   \begin{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\gamma}}\\ \dot{\boldsymbol{\gamma}}^*\end{pmatrix} &= \frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\boldsymbol{C}^{-1} & \mathbf{o}\\ \mathbf{o} & -(\boldsymbol{C}^{-1})^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{A} & \boldsymbol{B}\\ \boldsymbol{B}^* & \boldsymbol{A}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{\gamma}\\ \boldsymbol{\gamma}^*\end{pmatrix}\\
   &\qquad +\frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\boldsymbol{C}^{-1} & \mathbf{o}\\ \mathbf{o} & -(\boldsymbol{C}^{-1})^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{D}\\ \boldsymbol{D}^*\end{pmatrix}\\
   &= \frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{A}} & \tilde{\boldsymbol{B}}\\ -\tilde{\boldsymbol{B}}^* & -\tilde{\boldsymbol{A}}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{\gamma}\\ \boldsymbol{\gamma}^*\end{pmatrix}+\frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{D}}\\ -\tilde{\boldsymbol{D}}^*\end{pmatrix}
   \end{aligned}
   $$

   となる。定常状態変分法における Stability matrix $\begin{pmatrix}\boldsymbol{A} & \boldsymbol{B}\\ \boldsymbol{B}^* & \boldsymbol{A}^*\end{pmatrix}$ と 感度方程式の Dynamical matrix $\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{A}} & \tilde{\boldsymbol{B}}\\ -\tilde{\boldsymbol{B}}^* & -\tilde{\boldsymbol{A}}^*\end{pmatrix}$ が、静的安定性と動的安定性を関連付けている。

3. 初期偏差ゼロの解は、感度方程式中の非同次項の存在下で有意になり、同次解固有ベクトルを用いた表示で

   $$
   \gamma_i(t)\ =\ \sum_{n=1}^{M}\frac{1}{\omega_n}\left[X_{in}\left(e^{\frac{1}{i\hbar}\omega_n(t-t_0)}-1\right)P_n+Y^*_{in}\left(e^{-\frac{1}{i\hbar}\omega_n(t-t_0)}-1\right)P^*_n\right]
   $$

   $$
   P_n\ =\ \sum_{j=1}^{M}\left[X^*_{jn}D_j+Y^*_{jn}D^*_j\right]
   $$

   と表される。

[1] K.Ohta, Chem.Phys.Lett. **329**, 248 (2000). [2] K.Ohta, Phys.Rev. **A70**, 022503 (2004).