

ダイソン型ボゾン写像による分子のエネルギー計算

(中部大 工) 大木戸貞夫, 佐藤昭次, 高橋誠, 寺田弘

基底状態付近の低い励起状態では, 基底状態のまわりの揺動の中に近似的に独立な1粒子-1空孔励起の基準振動を取り出すことができ, また, この取り出された基準振動間の相互作用は弱いものと考えられる. この'1粒子-1空孔'をそのままボーズ粒子として近似することに対応するのがRPA(乱雑位相近似)である. 本報告では, この'1粒子-1空孔'からなる集団運動をダイソン型ボゾン写像^{a)}によって, ボゾン空間に写像して取り扱い, RPAの改良を試みる. 具体的には, '1粒子-1空孔'に対して以下の2つのレベル間での励起モデルを考え, このモデルを基にボゾン表現のハミルトニアンを導出し, 簡単な分子についての励起エネルギーの計算の方法を示す^{b)}.

出発となるハミルトニアンを

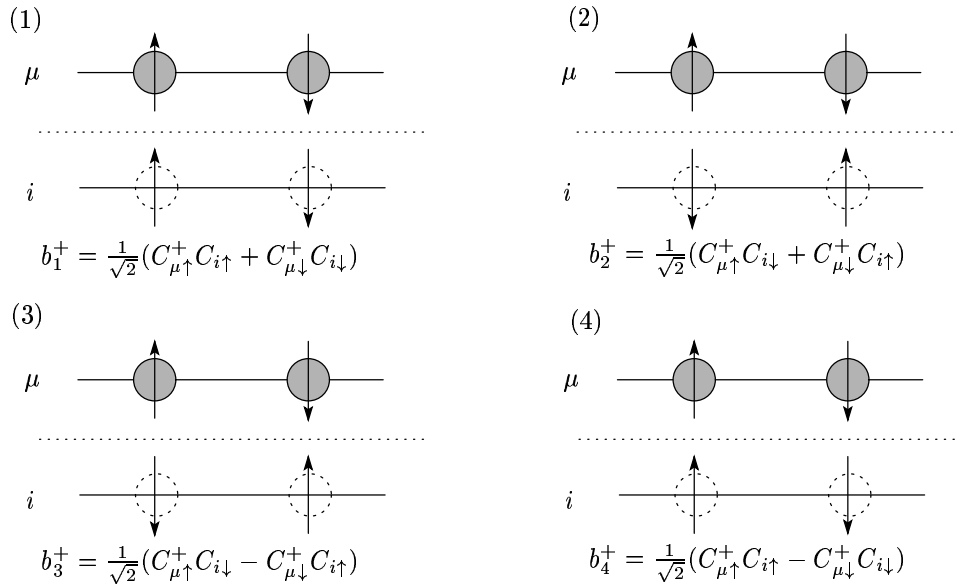
$$H = U_0 + \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} C_{\mu}^{+} C_{\mu} - \sum_i \epsilon_i C_i C_i^{+} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma;\delta\beta} C_{\alpha}^{+} C_{\gamma}^{+} C_{\delta} C_{\beta} \quad (1)$$

とする. ここで, U_0 は閉殻のHartree-Fock基底状態エネルギーである. $\epsilon_i, \epsilon_{\mu}$ における添え字 i はこの基底状態 $|\Phi_0\rangle$ で占拠されている軌道の粒子状態を, また, μ は占拠されていない軌道の粒子状態を指定する. $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は特に指定しないときのそれに対応する. ϵ_{μ} と ϵ_i は軌道エネルギーである. C_{μ}^{+} は軌道 μ に電子を1個生成し, C_{μ} は軌道 μ から電子を1個消滅させる演算子である. C_i, C_i^{+} についても同様である. $V_{\alpha\gamma;\delta\beta}$ は2電子積分である.

'1粒子-1空孔'演算子 b_{ρ}^{+} を次式のように定義する:

$$b_{\rho}^{+} = \sum_{\mu i} \psi_{\rho}(\mu i) C_{\mu}^{+} C_i. \quad (2)$$

'1粒子-1空孔'演算子 b_{ρ}^{+} に対応する2つの軌道エネルギーレベル間の励起状態としては以下の図のように4つの状態を考える. 係数 $\psi_{\rho}(\mu i)$ の値はこのとき決める.



ハミルトニアン H に対する RPA 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ は次式

$$b_\rho |\Psi_0\rangle = 0 \quad (3)$$

を満足していると仮定する. RPA 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ は状態 $|\Phi_0\rangle$ と少数の '1 粒子-1 空孔' 状態の混合状態である. そして, 集団励起は

$$|\Psi_\rho\rangle = b_\rho^+ |\Psi_0\rangle \quad (4)$$

によって構成される. $|\Psi_\rho\rangle$ はハミルトニアン H の固有状態であり, これらは互いに直交している:

$$\langle \Psi_\rho | \Psi_{\rho'} \rangle = \sum_{\mu i} \psi_\rho(\mu i) \psi_{\rho'}(\mu i) = \delta_{\rho\rho'}. \quad (5)$$

上式に関する完備性の関係式は次式である:

$$\sum_{\rho} \psi_\rho(\mu i) \psi_\rho(\nu j) = \delta_{\mu\nu} \delta_{ij}. \quad (6)$$

励起演算子 b_ρ^+ と b_ρ との交換関係は次式のようになり, 当然のことながら通常のボゾンの交換関係とは異なる:

$$[b_\rho, b_{\rho'}^+] = \delta_{\rho\rho'} - \sum_{\mu \mu' i} \psi_\rho(\mu' i) \psi_{\rho'}(\mu i) C_\mu^+ C_{\mu'} - \sum_{\mu i i'} \psi_\rho(\mu i) \psi_{\rho'}(\mu i') C_{i'} C_i^+. \quad (7)$$

これら演算子 b_ρ^+ , b_ρ に対して, 次のような 2 重の交換関係

$$[[b_\rho, b_{\rho'}^+], b_{\rho''}^+] = \sum_{\rho'''} G^1(\psi_\rho \psi_{\rho'} \psi_{\rho''} \psi_{\rho'''}) b_{\rho'''}^+$$

を考慮し, 以下のようなダイソン型ボゾン写像によって通常のボゾン B_ρ^+ , B_ρ で表現する.

$$(b_\rho^+)_D \rightarrow B_\rho^+ + \frac{1}{2} \sum_{a b c} G^2(\psi_\rho \psi_a \psi_b \psi_c) B_a^+ B_b^+ B_c \quad (8a)$$

$$(b_\rho)_D \rightarrow B_\rho \quad (8b)$$

以上のような手順で通常のボゾン B_ρ^+ , B_ρ 表現によるハミルトニアン H_D をつくと,

$$\begin{aligned} H_D = & (\text{定数}) + \frac{1}{2} \sum_{\rho \rho'} A_{\rho \rho'} B_{\rho'}^+ B_\rho + \frac{1}{2} \sum_{\rho \rho' a b} A'_{\rho \rho' a b} B_a^+ B_b^+ B_\rho B_{\rho'} \\ & + f(B^+, B, B^+ B^+, BB, B^+ B^+ B, B^+ BB, \\ & B^+ B^+ B^+ BB, B^+ B^+ B^+ B^+ BB) \quad (9) \end{aligned}$$

となる.

(1) ボゾン展開法が有効で意味を持つのは, 元のフェルミ粒子系からなる空間の中で近似的にボゾン表現して物理的に意味のある部分を対応するボゾン空間に写像する場合である. 基底状態付近の低い励起状態を考慮するとき, このフェルミ粒子系を '1 粒子-1 空孔' からなる集団運動として取り扱うことに対して, この方法は有効であると思われる.

(2) '1 粒子-1 空孔' を単にボゾンとして近似 (RPA) よりも近似の精度がよくなる.

(3) ダイソン型ボゾン展開法は, 変換が非ユニタリー変換であるため, 得られたハミルトニアンが非ユニタリー演算子となってしまうが, エネルギー固有値を求めるには問題がない. また, 他のボゾン展開法 (HP 法) と異なり, ボゾンの有限な冪級数で表されるのが特徴である.

a) F. D. Dyson, Phys. Rev., 102, 1217, 1230 (1956).

b) S. Ohkido and O. Tanimoto, J. Mol. Structure(Theochem), 232, 43 (1991).