

多配置波動関数に対する新しい有効ポテンシャル理論

○加藤 毅, 山内 薫

東大院理

tkato@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】 光による化学反応の制御や、強光子場中での原子・分子の動的な電子構造の変化を伴う光応答を解析するためには、時間依存の密度汎関数理論 (DFT) に代表される動的な電子理論が必要となる。近年、波動関数理論からのアプローチとして時間依存の多配置波動関数理論 (MCTDHF) が提案されている [1]。波動関数理論は一般に、系統的に近似波動関数を改良できる利点を有するが、計算コストが高い。このため、最近では MCTDHF を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短縮方法が定式化され始めている [2, 3]。しかし、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る。

【本論】 本研究では、多配置波動関数を構成する軌道関数の時間発展を一体の有効ポテンシャルによって記述する理論を提案する [4]。有効一体場を考えることで、軌道関数の時間発展は一粒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。本発表では、ここで提案する理論と DFT、密度方程式理論 (density equation theory, DET) [5, 6] との相互関係を明らかにする。その結果、厳密な基底状態波動関数に対して計算された最適化有効ポテンシャルが厳密なコーン・シャム (KS) ポテンシャルに等しいことを示す。この結論の無矛盾性は原子に対する厳密な密度汎関数計算結果 [7] を使って確認できる。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式を提案する。

【定式化】 時間に依存した摂動の影響下にある N 電子系の波動関数 $\Psi(t)$ を考える。ハミルトニアンは BO 近似の下で $\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(t) + \hat{V}_{\text{ee}}$ と書ける。ここで、 \hat{T} は N 電子系の運動エネルギー演算子、 $\hat{V}_{\text{ext}}(t) = \sum_{j=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j, t)$ は外部摂動と核引力ポテンシャル、 \hat{V}_{ee} は電子間クーロン相互作用を表す。波動関数 $\Psi(t)$ は多配置展開されており厳密な波動関数を表現できるものとする。多配置展開に使われる各スレーター行列式を構成するスピン軌道 $\phi_k(\mathbf{x}, t)$ は次の一粒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。

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right) \right] \phi_k(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N, \dots)$$

ここで、 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ は電子の空間座標とスピン座標を表す。 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ は求めるべき有効ポテンシャルである。全系に対する有効ハミルトニアンを $\hat{H}_{\text{eff}}(t) = \hat{T} + \sum_{j=1}^N v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j, t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}(t)$ で定義する。有効ポテンシャルは $\hat{H}(t)$ による波動関数の時間変化と $\hat{H}_{\text{eff}}(t)$ による時間変化を最小化する変分条件によって求められる。 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{v}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ と書くとき、変分方程式は

$$\begin{aligned} \tilde{v}(\mathbf{r}_1, t) \gamma(x'_1, t | x_1, t) &= 2 \int dx_2 \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \tilde{v}(\mathbf{r}_2, t) \right] \Gamma^{(2)}(x'_1, x_2, t | x_1, x_2, t) \\ &+ 3 \int dx_2 \int dx_3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{23}} \Gamma^{(3)}(x'_1, x_2, x_3, t | x_1, x_2, x_3, t) - i\hbar \tilde{\gamma}(x'_1, t | x_1, t) \end{aligned}$$

と表現される。ここで、 γ , $\Gamma^{(2)}$ および $\Gamma^{(3)}$ はそれぞれ 1 次、2 次および 3 次の縮約密度行列を表し、 $\tilde{\gamma}$ は 1 次の縮約密度行列の時間発展における駆動力 $\hat{H}(t)$ と $\hat{H}_{\text{eff}}(t)$ の差を表す。上記変分方程式を基礎にして [本論] に記した項目を議論する。

[参考文献] [1] 例えば、T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392** (2004) 533-540. [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91** (2015) 023417-1-15. [3] E. Lötstedt, T. Kato, and Y. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* accepted. [4] T. Kato and Y. Yamanouchi, to be submitted. [5] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **14** (1976) 41-50. [6] H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.* **102** (1999) 97-104. [7] C.-O. Almbladh and A.C. Pedroza, *Phys. Rev. A* **29** (1984) 2322-2330.