

Born-Oppenheimer 近似によらない 時間依存完全変分型分子軌道法の提案とその概略

森 和 英*

(1999年1月22日受付, 1999年1月29日改訂)

Extended Time Dependent Full Variational Molecular Orbital Method Without Using The Born-Oppenheimer Approximation

KAZUhide MORI*

Synopsis: In the conventional Molecular Orbital (MO) method, only MO coefficients are determined with the variational theorem by fixing the other parameters. Recently, we have proposed the full variational molecular orbital (FVMO) method: nuclear coordinates, MO coefficients, orbital exponents, and orbital centers were optimized simultaneously as variational parameters. In this report, we extend the FVMO method to the time dependent case without using the Born-Oppenheimer approximation, and the outline of this method is firstly shown.

1. は じ め に

通常の分子軌道法では重ね合わせの原理に基づき、電子の波動関数(分子軌道)を、原子や小さな分子についてあらかじめ吟味された基底関数の線形結合で構成し、その係数(LCAO係数)を変分パラメータとして最適化することにより決定する。その際、分子の種類や電子状態によってその基底関数の記述が不十分であると考えられる場合は、さらに補助的な関数を追加して近似を高めていく方法がとられる。しかしながら、この方法はある意味で経験的で試行錯誤を必要とする事もあり、より任意性の少ない非経験的な方法の開発が望まれる。

一方近年、レーザー技術の発達により、超短時間(ピコ秒からフェムト秒)の時間スケールでの種々の物理量の測定が可能になり、原子分子内のきわめて速い運動を見ることが夢ではなくなりつつある。それにともない、理論的な計算手法においても、波動関数の記述法について、できるだけ柔軟で動的な変化に対応できる方法を開発しておく必要があると思われる。

我々は非経験的分子軌道法の時間を含めた動的な拡張を目的に手法の開発を進めているが、

* 情報科学センター

Center for Information Science

早稲田計算科学コンソーシアム

Waseda Computational Science Consortium

その準備段階として、Gauss 型基底関数 (GTF) を用いた分子軌道法に関して、核座標、MO 係数、軌道指数、軌道中心のすべてを変分パラメータとして同時最適化が可能な方法を開発し、そのプログラム (プログラム名 GAMERA) を作成した¹⁹⁾。以下、本報告中ではこの方法を FVMO (Full Variational Molecular Orbital) 法と呼ぶ。

FVMO 法は *Schrödinger* 方程式中に含まれる物理定数以外をすべて変分パラメータとして扱うため、核座標、MO 係数、軌道指数、軌道中心を同時最適化することが可能であり、通常の分子軌道法が MO 係数だけを最適化することに比べ大きな柔軟性を有しているのは明白である。FVMO 法を用いる利点としては、(1)変分空間の拡大による電子エネルギー値の精度の向上、(2)波動関数の柔軟性の向上により、動的な変化にも対応できる。(例えば双極子モーメント・分極率等の物性値の改良など)、(3)軌道指数・軌道中心の最適化による基底関数系の自動決定化、すなわち計算方法の非経験性の向上、(4)断熱近似の下で重要な 2 つの定理 (Hellmann-Feynman and Virial Theorem) の成立などがある。

(1)については、変分空間の拡大は変分原理をよりどころとする理論開発の通常手段であり、量子化学の応用計算と実験事実との照合からその有効性は証明されていると言える¹³⁻¹⁶⁾。(2)については、軌道中心について、T. Helgaker and J. Almlöf らの報告があり、彼らの結論としては、軌道中心を変分計算に含めることによって、双極子モーメント、分極率などの物理量をよく再現できるとしている³⁾。同様の結論は、LCAO 係数と軌道指数と軌道中心の 3 つを同時に最適化した我々の研究でも示された²²⁾。(3)については、その非経験性から理論の適応範囲は電子系のみとは限らず、適当な基底関数の未知な量子力学的粒子へも利用できることが予想され、我々は陽電子や原子核について適用し報告している²⁰⁻²¹⁾。(4)において、Hellmann-Feynman の定理が成立するのは、通常の分子軌道法と異なり、原子核の位置と基底関数の中心を独立に扱うためであるが、これにより核と電子状態の同時最適化が可能となり、動力学的な拡張において有効であることが予想される。また、断熱近似のもとでは、平衡構造で virial 定理が成立する。これは、非経験的理論計算における近似解の信頼度を評価する一つの基準としてよく用いられている。一方、平衡構造からずれた場合は通常の分子軌道法では、一般に、その成立は保証されず、かつその成立の吟味についてはほとんどされていない。FVMO 法では、軌道指数の変分が常に実行されるためこの場合でも virial 定理の成立が保証される。((4)については FVMO 法の理論的特徴として付録 1 に具体的な説明を示す。)

我々は上に述べた FVMO 法の理論的有效性を総合的に眺め、通常の分子軌道理論を、従来の Born-Oppenheimer 流の取り扱いを越えた核-電子間の非断熱な効果を取り込んだ方法へと拡張することを試みた。本報告では、その理論的な概略を紹介する。

2 章では、分子系を従来の Born-Oppenheimer 流の断熱分離 (電子と原子核) ではなく、任

意の基準で相対的に重い粒子と軽い粒子に断熱分離（非 BO 近似）し、動的に拡張された新しい時間依存の FVMO 法の導出を行う。特にその後半は断熱分離された軽い粒子系について議論する。3 章では、この理論と線形応答理論との関係を議論し、拡張された RPA 方程式（FV-RPA 法）を提出する。4 章では未完成ではあるが、最も簡単な例として水素原子についての FV-RPA 法の計算結果を示し、簡単な考察をおこなう。なお、上述の FVMO 法の理論的特徴の他に、TDFVMO 法で必要とされる行列要素の表式と RPA 方程式についての補足説明をそれぞれ付録 2、付録 3 に示す。

2. 非 Born-Oppenheimer 型 TD-FVMO 法の定式化

2.1 Lagrangian の設定と運動方程式

原子、分子およびその集合体について、ミクロな観点からこれらの動的な性質や外場との相互作用を調べるためには、時間を含んだ量子力学に基づく手続きを用いる必要がある。

今、系の Lagrangian $\equiv K - V$ を次のように記述する。

$$L \equiv K_H(\dot{R}_H) + K_L(\dot{R}_L) + K_e(\dot{r}_\mu) - V(r_\mu, R_L, R_H) \quad (1)$$

ここで、 K は原子核および電子の運動エネルギー、 V は外場を含んだポテンシャルエネルギーを意味し、原子核の運動エネルギーについては、添え字 H で相対的に重い（Heavy）原子核、添え字 L で軽い（Light）原子核に分けた。

さらに上式を重い原子核は古典的に質点として扱い、「電子と軽い原子核」部は量子力学に基づき波動関数 Φ で記述し次のように書き直す。

$$L \equiv \frac{1}{2} \sum_H M_H \dot{R}_H^2 + \langle \Phi | \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) | \Phi \rangle \quad (2)$$

ここで \hat{H} は外場を含んだ量子系のハミルトニアンであり、分子系のハミルトニアン \hat{H}_0 と、外場による摂動項 \hat{H}_1 を用いて次式で定義した。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (3)$$

分子系のハミルトニアン \hat{H}_0 の具体的な内容を以下に示す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 = \hat{H}_e + \hat{H}_L - e^2 \sum_{\mu, L} Z_L |\bar{r}_\mu - \bar{R}_L|^{-1} + e^2 \sum_{H', H} Z_{H'} Z_H |\bar{R}_{H'} - \bar{R}_H|^{-1} \\ \hat{H}_e = \sum_{\mu} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - e^2 \sum_H Z_H |\bar{r}_\mu - \bar{R}_H|^{-1} \right\} + e^2 \sum_{\mu > \nu} |\bar{r}_\mu - \bar{r}_\nu|^{-1} \\ \hat{H}_L = \sum_L \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + e^2 Z_L \sum_H Z_H |\bar{R}_L - \bar{R}_H|^{-1} \right\} + e^2 \sum_{L' > L} Z_{L'} Z_L |\bar{R}_{L'} - \bar{R}_L|^{-1} \end{array} \right. \quad (4)$$

外場 \hat{H}_1 は、周期的な電場によるものを仮定し次式で与える。

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \equiv \hat{A} e^{i\omega t} + \hat{A}^\dagger e^{-i\omega t} \\ \hat{A} = \varepsilon \cdot \hat{M}, \quad \hat{M} = e \left\{ \sum_H Z_H \bar{R}_H + \sum_L Z_L \bar{R}_L - \sum_\mu \bar{r}_\mu \right\} \end{cases} \quad (5)$$

ここで、 ε は電場強度、 \hat{M} は双極子モーメント演算子である。

量子系の波動関数 Φ は系の動的な変化を記述するための時間依存のパラメータ x_i を含み、かつ、常に規格化されているとする。 $(|\Phi\rangle = |\Phi(x_i(t))\rangle$ および $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$)

さらに *Lagrangian* の量子系に関する部分 $\langle\Phi|(i\hbar(d/dt) - \hat{H})|\Phi\rangle$ を以下のように書き下す。

$$\begin{cases} \langle\Phi| \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) |\Phi\rangle \equiv L_T(x, \dot{x}; R_H) - U(x; R_H) \\ L_T(x, \dot{x}; R_H) = \langle\Phi| i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi\rangle = i\hbar \sum_j \langle\Phi| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \dot{x}_j \\ U(x; R_H) = \langle\Phi| \hat{H} |\Phi\rangle \end{cases} \quad (6)$$

ここで U はエネルギー期待値であり、重い原子核の運動の断熱ポテンシャルを与える。なお、表式の簡単化のため x_j とその共役なパラメータを区別して独立な表示（通し表示）を用いた。*Euler-Lagrange* の運動方程式は、次式で与えられる。

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{R}_H} = \frac{\partial L}{\partial R_H}, \quad H=1, N_H \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x_i}, \quad i=1, N_i \end{cases} \quad (7)$$

上式に(2)式および、(6)の第1式を代入すれば、次式を得る。

$$\begin{cases} M_H \ddot{R}_H = - \frac{\partial U}{\partial R_H}, \quad H=1, N_H \\ \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L_T}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L_T}{\partial x_i} \right) = - \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i=1, N_i \end{cases} \quad (8)$$

さらに、(6)の第2式を用いて L_T 部に対する演算結果を具体的に書くことで次式を得る。

$$\begin{cases} M_H \ddot{R}_H = - \frac{\partial U}{\partial R_H}, \quad H=1, N_H \\ \sum_j i\hbar \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle \right) \dot{x}_j = - \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i=1, N_i \end{cases} \quad (9)$$

これが、非断熱効果を含む *TDFV* 法における系の時間発展を記述する方程式であり、第1式は古典的な運動方程式と同型であり、第2式が量子系の波動関数を決定するものである。

特に第2式については、定常状態の場合 L_T 部は消えてしまうので次式に帰着される。

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} \equiv \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0 \quad (10)$$

(10)式は x_i が核の座標の時、分子の平衡構造を与える条件式であり、 x_i が波動関数を記述するパラメータの場合は通常の変分条件に他ならず、この時 x_i は定常状態の計算での変分パラメータに対応している。

変分パラメータは、通常、定常状態でのエネルギーの最適化を実現するのに効果的なものを選ばれるが、その意味は非定常（動的）な場合の特別な値であると言えることが示唆されている。

2.2 時間依存の Newton-Raphson 方程式

ここでは前節で得られた(9)式を具体的に近似を用いて解くための方法を示す。式(9)の右辺を R_H と動的パラメータ x で ($R_H = R_H^0$, $x=0$ のまわりにテーラー展開し、2次の項まで考慮すれば、次のような時間依存の Newton-Raphson 方程式が得られる。

$$\begin{cases} M_H \ddot{R}_H = - \left(\frac{\partial \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_H} \right)_0 - \sum_{H'} \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_H \partial R_{H'}} \right)_0 \Delta R_{H'} - \sum_j \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_H \partial x_j} \right)_0 x_j \\ i\hbar \sum_j \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle \right) \dot{x}_j \\ = - \left(\frac{\partial \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i} \right)_0 - \sum_H \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i \partial R_H} \right)_0 \Delta R_H - \sum_j \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_j \end{cases} \quad (11)$$

今回の報告では、問題を簡易化するため、重い原子核とそれ以外の軽い粒子の運動を分離し、断熱的に解く場合の、量子系の定式化についてのみ展開する。すなわち、上式で R_H の関与する項は除外し第2式のみを議論の対象とする。

上式第2項の ΔR_H を含んだ項を除いた式を、動的パラメータ x とそれに共役なパラメータ \bar{x} とに分離表示することで次の式を得る。

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_j \left\{ \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \right\rangle_0 \right) \dot{x}_j + \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \right\rangle_0 \right) \dot{\bar{x}}_j \right\} \\ & = \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \middle| \hat{H} | \Phi \right\rangle_0 + \left\langle \Phi | \hat{H} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \bar{x}_i} | \Phi \right\rangle_0 \right) \\ & + \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial \bar{x}_i} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right)_0 x_j + \left(\frac{\partial^2}{\partial \bar{x}_j \partial \bar{x}_i} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right)_0 \bar{x}_j \right\} \\ & i\hbar \sum_j \left\{ \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0 \right) \dot{x}_j + \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0 \right) \dot{\bar{x}}_j \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Born-Oppenheimer 近似によらない時間依存完全変分型分子軌道法の提案とその概略

$$\begin{aligned}
&= \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} \middle| \Phi \right\rangle_0 \right) \\
&\quad + \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_i} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0 x_j + \left(\frac{\partial^2}{\partial \bar{x}_j \partial x_i} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0 \bar{x}_j \right\}
\end{aligned} \tag{13}$$

この両式は行列表現を用いると次のようにまとめることができる。

$$i\hbar \begin{pmatrix} T_{ij} & T_{i\bar{j}} \\ T_{ji} & T_{j\bar{j}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x}_j \\ \dot{\bar{x}}_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{ij} & H_{i\bar{j}} \\ H_{ji} & H_{j\bar{j}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_j \\ \bar{x}_j \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g_i \\ g_{\bar{i}} \end{pmatrix} \tag{14}$$

ただし、各行列要素は以下のように定義した。

$$\begin{aligned}
T_{ij} &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \right\rangle_0 \\
T_{i\bar{j}} &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle_0 \\
T_{ji} &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \right\rangle_0 \\
T_{j\bar{j}} &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0
\end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
H_{ij} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0 \\
H_{i\bar{j}} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial \bar{x}_j} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0 \\
H_{ji} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_i} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0 \\
H_{j\bar{j}} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial \bar{x}_j} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle \right)_0
\end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
g_{\bar{i}} &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{x}_i} \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \bar{x}_i} \middle| \Phi \right\rangle_0 \\
g_i &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle_0 + \left\langle \Phi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} \middle| \Phi \right\rangle_0
\end{aligned} \tag{17}$$

\mathbf{H} は Hessian, \mathbf{g} は gradient に由来する。

さらに、次のように定義すれば、

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{ij} & T_{i\bar{j}} \\ T_{ji} & T_{j\bar{j}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{ij} & H_{i\bar{j}} \\ H_{ji} & H_{j\bar{j}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_i \\ g_{\bar{i}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_i \\ \bar{x}_i \end{pmatrix} \tag{18}$$

(14)式は次のように書くことができる。

$$i\hbar T\dot{X} = HX + g \quad (19)$$

2.3 2次の TDFVMO 方程式の解析解

まず

$$X = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} Y \quad (20)$$

とおけば式(19)は,

$$i\hbar T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} \dot{Y} = g \quad (21)$$

つまり, Y についての微分方程式になる。

$$\dot{Y} = -\frac{i}{\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} T^{-1} g \quad (22)$$

ここで摂動外場として周期性を仮定すると, gradient は次のように書ける。

$$g = g_0 + g_+ e^{i\omega t} + g_- e^{-i\omega t} \quad (23)$$

このとき,

$$\begin{aligned} \dot{Y} &= -\frac{i}{\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} T^{-1} (g_0 + g_+ e^{i\omega t} + g_- e^{-i\omega t}) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} T^{-1} g_0 \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H + \hbar\omega T) t \right\} T^{-1} g_+ + \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H - \hbar\omega T) t \right\} T^{-1} g_- \right] \end{aligned} \quad (24)$$

これは簡単に解くことができ,

$$\begin{aligned} Y &= - \left[\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} H^{-1} g_0 + \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H + \hbar\omega T) t \right\} (H + \hbar\omega T)^{-1} g_+ \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H - \hbar\omega T) t \right\} (H - \hbar\omega T)^{-1} g_- \right] + \text{const.} \end{aligned} \quad (25)$$

よって, 式(19)の解は次のようになる。

$$\begin{aligned} X(t) - X(0) &= \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} - I \right] H^{-1} g_0 \\ &\quad + e^{i\omega t} \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} (H + \hbar\omega T) t \right\} - I \right] (H + \hbar\omega T)^{-1} g_+ \\ &\quad - e^{-i\omega t} \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} (H - \hbar\omega T) t \right\} - I \right] (H - \hbar\omega T)^{-1} g_- \end{aligned}$$

$$+e^{-i\omega t}\left[\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}T^{-1}(H-\hbar\omega T)t\right\}-I\right](H-\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_- \quad (26)$$

$$\begin{aligned} &= \left[\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}T^{-1}Ht\right\}-I\right]H^{-1}\mathbf{g}_0 \\ &\quad + \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}T^{-1}Ht\right\}\{(H+\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_+ + (H-\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_-\} \\ &\quad - e^{i\omega t}(H+\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_+ - e^{-i\omega t}(H-\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_- \end{aligned} \quad (27)$$

3. FV-RPA 法

3.1 線形応答解

式(19)を解く別の近似方法として、線形応答理論に基づき、変分パラメタの時間依存性を時間依存因子にくくりだして非時間依存項の満たすべき方程式を求める方法がある。

動的パラメータを次のように外場の時間変化と同じ形を仮定して、次のように仮定する。

$$X=X_+e^{i\omega t}-\bar{X}_-e^{-i\omega t} \quad (28)$$

このとき

$$\dot{X}=i\omega X_+e^{i\omega t}+i\omega\bar{X}_-e^{-i\omega t} \quad (29)$$

式(28), (29), (23)を式(19)に代入して

$$i\hbar T(i\omega X_+e^{i\omega t}+i\omega\bar{X}_-e^{-i\omega t})=H(X_+e^{i\omega t}-\bar{X}_-e^{-i\omega t})+\mathbf{g}_0+\mathbf{g}_+e^{i\omega t}+\mathbf{g}_-e^{-i\omega t} \quad (30)$$

$$\mathbf{g}_0+e^{i\omega t}\{(H+\hbar\omega T)X_++\mathbf{g}_+\}-e^{-i\omega t}\{(H-\hbar\omega T)\bar{X}_--\mathbf{g}_-\}=0 \quad (31)$$

よって、

$$\mathbf{g}_0=0 \quad (32)$$

$$(H+\hbar\omega T)X_++\mathbf{g}_+=0 \quad (33)$$

$$(H-\hbar\omega T)\bar{X}_--\mathbf{g}_-=0 \quad (34)$$

これより

$$X_+=-(H+\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_- \quad (35)$$

$$\bar{X}_-=+(H-\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_- \quad (36)$$

式(35), 式(36)を式(28)に代入すると次の解が得られる。

$$X(t)=-e^{i\omega t}(H+\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_+-e^{-i\omega t}(H-\hbar\omega T)^{-1}\mathbf{g}_- \quad (37)$$

ここで、式(19)の解として得られた2式、(26)と(37)の関係を調べる。

まず、式(26)を次のように変形する。

$$X(t)=\left[\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}T^{-1}Ht\right\}-I\right]H^{-1}\mathbf{g}_0$$

$$\begin{aligned}
 & + e^{i\omega t} \left[\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H + \hbar\omega T) t \right\} - I \right] (H + \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_+ \\
 & + e^{-i\omega t} \left[\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} T^{-1} (H - \hbar\omega T) t \right\} - I \right] (H - \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_- \\
 & = \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} - I \right] H^{-1} \mathbf{g}_0 \\
 & + \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} T^{-1} H t \right\} \{ (H + \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_+ + (H - \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_- \} \\
 & - e^{i\omega t} (H + \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_+ - e^{-i\omega t} (H - \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_- \quad (38)
 \end{aligned}$$

このとき、式(38)のうしろ2項を見ると、もう一つの解(37)

$$X = -e^{i\omega t} (H + \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_+ - e^{-i\omega t} (H - \hbar\omega T)^{-1} \mathbf{g}_- \quad (39)$$

が、現われていることがわかる。つまり、式(26)は、式(37)を含んでいる、ということがいえる。

3.2 RPA 方程式の導出

式(33), (34)を書き換えると

$$\begin{pmatrix} H_{ij} & H_{i\bar{j}} \\ H_{\bar{i}j} & H_{\bar{i}\bar{j}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_+ & \bar{x}_- \\ \bar{x}_+ & x_- \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} T_{ij} & T_{i\bar{j}} \\ T_{\bar{i}j} & T_{\bar{i}\bar{j}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_+ & \bar{x}_- \\ \bar{x}_+ & x_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{g}_+ & \bar{\mathbf{g}}_- \\ \bar{\mathbf{g}}_+ & \mathbf{g}_- \end{pmatrix} \quad (40)$$

ここで、各行列について以下のような対称性が成立する。

$$\begin{aligned}
 H_{ij} &= \overline{H_{i\bar{j}}} \equiv A_{ij} \\
 H_{\bar{i}j} &= \overline{H_{i\bar{j}}} \equiv B_{ij} \\
 T_{ij} &= -\overline{T_{i\bar{j}}} \equiv S_{ij} \\
 T_{\bar{i}j} &= -\overline{T_{i\bar{j}}} \equiv \Delta_{ij}
 \end{aligned} \quad (41)$$

これらを用いて

$$\begin{pmatrix} A_{ij} & B_{ij} \\ \bar{B}_{ij} & \bar{A}_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_+ & \bar{x}_- \\ \bar{x}_+ & x_- \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} S_{ij} & \Delta_{ij} \\ -\bar{\Delta}_{ij} & -\bar{S}_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_+ & \bar{x}_- \\ \bar{x}_+ & x_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{g}_+ & \bar{\mathbf{g}}_- \\ \bar{\mathbf{g}}_+ & \mathbf{g}_- \end{pmatrix} \quad (42)$$

つまり

$$\begin{pmatrix} x_+ & \bar{x}_- \\ \bar{x}_+ & x_- \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \bar{\mathbf{B}} & \bar{\mathbf{A}} \end{pmatrix} - \hbar\omega \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Delta} \\ -\bar{\mathbf{\Delta}} & -\bar{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_+ & \bar{\mathbf{g}}_- \\ \bar{\mathbf{g}}_+ & \mathbf{g}_- \end{pmatrix} \quad (43)$$

これは、従来のTDHF方程式と同じ形をしていることがわかる。

また、式(43)での極の決定方程式は

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \bar{\mathbf{B}} & \bar{\mathbf{A}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i \\ \mathbf{Z}_i \end{pmatrix} = \hbar\omega_i \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Delta} \\ -\bar{\mathbf{\Delta}} & -\bar{\mathbf{S}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i \\ \mathbf{Z}_i \end{pmatrix} \quad (44)$$

これは、従来の RPA 方程式に相当する。

3.3 FV-RPA 法

x_i として、物理定数以外のパラメータをすべてとれば、通常の MO 係数のみならず、用いた基底関数や分子構造の同時最適化が実現される。

以下に変分パラメータの選択とその動的な意味について簡単に述べる。

Hartree-Fock 法では系の波動関数は分子軌道 ϕ_i で構成される単一スレーター行列式で記述される。

分子軌道 ϕ_i は GTF (Gaussian Type Function) χ_μ を基底関数とし、規格直交条件を考慮した次式で与える。

$$\phi_i = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu (S^{-1/2})_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (45)$$

GTF の具体的な表式は次式で与えられる。

$$\chi_\mu = (x - X_\mu)^l (y - Y_\mu)^m (z - Z_\mu)^n \exp [-\alpha_\mu ((x - X_\mu)^2 + (y - Y_\mu)^2 + (z - Z_\mu)^2)] \quad (46)$$

ここで α_μ は軌道指数であり、 (X_μ, Y_μ, Z_μ) は軌道中心を意味する。

通常の分子軌道法では、変分パラメータとして LCAO 係数 C のみを考慮し、重ね合わせの原理に基づき、基底関数の数を増やして近似を高めていく。

一方、FVMO 法では、波動関数の動的な flexibility に着目し、LCAO 係数に加えて基底関数である GTF 中に含まれる軌道指数 α と軌道中心 X, Y, Z も変分の対象とする。

ここで、各行列の構造は

$$A = \begin{matrix} & \begin{matrix} MO & center & exponent \end{matrix} \\ \begin{matrix} MO \\ A = center \\ exponent \end{matrix} & \begin{pmatrix} A_{\kappa, \kappa} & A_{\kappa, X} & A_{\kappa, \alpha} \\ A_{X, \kappa} & A_{X, X} & A_{X, \alpha} \\ A_{\alpha, \kappa} & A_{\alpha, X} & A_{\alpha, \alpha} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

のように各変分パラメータごとのブロックにわかれている。

つまり、従来の TDHF および RPA 方程式は、式(44)の MO-MO 部分に相当しているといえる。

4. 簡単な計算例：水素原子の励起エネルギー

行列要素が具体的に書けたので形の上では計算は可能になったが、実際には基底関数についての微分のためにかなり高い量子数をもつ基底関数が出て来る。このため、それらに対応した原子積分が必要となり計算はかなり繁雑になる。

ここでは、簡単なテスト計算として水素原子について RPA 計算をおこなう。従来の RPA

計算では RPA 方程式の固有値として電子の励起エネルギーに相当する量が得られるのでここでの式(44)の固有値も同様の量が得られると期待される。

なお、計算可能な原子積分の種類が s, p, d type のものに限られているため計算できる行列要素も限定されてしまう。このため、今回の報告では基底関数として 1s type の GTF のみを用い、行列要素も A のみとする。行列 B では、1s type の基底関数でも g type の原子積分が必要となるためである。 A のみを用いた場合、式(44)では

$$B=0$$

と置いたことに相当するが、これは TDA (Tamm-Dancoff) 近似に相当している。

Table 1 に s type の基底関数のみを 1 個から10個まで用いた場合の計算結果を示す。

Table 1 FVMO 法による水素原子のエネルギー準位

Number of 1s GTOs	1S(FVMO)	2S	2P	3S	3P
1	-0.42441318	—	0.1415	—	—
2	-0.48581272	0.89166	0.0258	—	2.4710
3	-0.49697925	0.30764	-0.0361	5.92854	1.1703
4	-0.49927841	0.11322	-0.0680	2.59249	0.7042
5	-0.49980983	0.02399	-0.0861	1.50114	0.4751
6	-0.49994557	-0.02443	-0.0972	0.99134	0.3421
7	-0.49998330	-0.05362	-0.1046	0.70635	0.2565
8	-0.49999456	-0.07251	-0.1096	0.52840	0.1972
9	-0.49999814	-0.08538	-0.1132	0.40858	0.1540
10	-0.49999933	-0.09467	-0.1159	0.32169	0.1207
12	-0.499999971	-0.10288	-0.1183	0.24323	0.0889
16	-0.499999999	-0.12435	-0.1249	0.00160	-0.0294
exact	-0.5	-0.125		-0.0555	

基底関数が 1 個、2 個のように少ないときは水素の 2s のエネルギー準位が正になるなど問題があるが、基底関数が多くなると 2s のエネルギー準位が縮退する 2p のエネルギー準位に近づき、しかも exact 値に近くなってくるのがわかる。

ここで、注目すべきことは P type の励起状態を対称性の異なる 1s type の基底関数のみでしかかなり正確に再現していることである。これが近似を落した TDA 近似の結果であることを考えると、RPA 計算の結果はさらに良くなることが期待される。また、ここでは RPA 方程式の解のみを求めたが、従来の TDHF 理論からの類推より、さらに分極率、超分極率などの応答量の算出も可能であり、良い結果が得られるものと考えられる。

5. 結 論

この研究では、時間依存の Schrödinger 方程式を変分的に解く方法として、従来の TDHF 理論を発展させた TDFVMO 理論を展開した。

基底関数までも時間依存としたことから時間依存摂動である周期性外場に対する系の応答の記述に適していることが簡単な系の計算により示された。

問題は、パラメータが増えたことにより大幅に計算量が増大したことであり、かなり大きな量子数に対応した原子積分の計算方法の開発はもとより、用いる最適化手法の改良や計算機システムの並列化や分散化などの手法を用いた計算速度の向上等の課題が残されている。

しかしながら、常に最適な基底関数により系を記述するという FVMO 法考え方は魅力的であり、またそのような考え方が今後ますます必要になると思われる。

6. 付 録

6.1 Appendix 1: FVMO 法の理論的特徴

FVMO の理論的特徴として、以下の 2 つの定理の成立があげられる。

(1) Hellmann–Feynman の定理^{15),16)}

通常の分子軌道法と異なり、原子核の位置 X_a と基底関数の中心 X_μ を独立に扱うため、次の Hellmann–Feynman の定理が成立する。

$$\frac{\partial E}{\partial X_a} = \langle \Phi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_a} | \Phi \rangle \quad (47)$$

(2) virial 定理^{17),18)}

Born–Oppenheimer 流の断熱近似のもとでは、電子系の正確解に対して、平衡構造で、つぎの virial 定理が成立する。これは、非経験的理論計算における近似解の信頼度を評価する一つの目安としてよく用いられている。

$$2T + V = 0$$

ここで、 T は運動エネルギー、 V はポテンシャルエネルギーを意味している。

一方、この定理は平衡構造からずれた場合は次式で与えられる。

$$2T + V + \sum_a X_a \frac{\partial E}{\partial X_a} = 0 \quad (48)$$

通常の分子軌道法では、一般に、平衡点から大きくずれた構造に対して、上式の成立は保証されず、かつその成立の吟味についてはほとんどなされていない。

一方、FVMO 法では、軌道指数の変分が常に実行されるため、上式は常に成立する。

さらに, (1)の Hellmann-Feynman の定理が成立することにより, 式中のエネルギーの原子核の位置による微分部分の計算は簡単化される。

ここで, 計算結果の評価指数として, 通常の平衡点における virial 定数の定義に加え, 次のような拡張 virial 定数を定義しておく。FVMO 法では, これは常に 2 となる。

$$\begin{cases} \text{virial 定数} \equiv -\frac{V}{T} \\ \text{拡張 virial 定数} \equiv -\frac{V + \sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i}}{T} \end{cases} \quad (49)$$

この拡張された定理から得られる拡張 virial 定数は化学反応などでの中間状態の計算結果の評価基準となる。

6.2 Appendix 2: TDFVMO 法における 2 次微分行列要素

ここでは, 式(43)および式(44)中の行列要素を具体的に示す。

上述のとおり, 各行列は変分パラメータごとのブロックにわかれる構造をしている。ここでは MO mixing, 軌道中心および軌道指数の 3 種類の変分パラメータがあるので 3×3 のブロックに別れるが, 軌道中心と軌道指数の扱い方は同じなので 2 つをあわせて basis 部分, 一方, MO mixing については MO 部分と呼ぶことにする。

1. MO-MO 部分

変分パラメータが MO mixing のとき, 以下のように置く。

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle &= e^{\hat{\kappa}} |\Phi\rangle_0, \quad \hat{\kappa} = \sum_{\mu} (\kappa_{\mu} E_{\mu} - \bar{\kappa}_{\mu} E_{\mu}^{\dagger}) \\ E_{\mu} &\equiv a_s^{\dagger} a_t \quad (s > t) \end{aligned} \quad (50)$$

このとき

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_{\mu}} \right\rangle_0 &= E_{\mu} |\Phi_0\rangle, \quad \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_{\mu}} \right|_0 = -\langle \Phi_0 | E_{\mu} \\ \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\kappa}_{\mu}} \right\rangle_0 &= -E_{\mu}^{\dagger} |\Phi_0\rangle, \quad \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\kappa}_{\mu}} \right|_0 = \langle \Phi_0 | E_{\mu}^{\dagger} \\ \left| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \kappa_{\mu} \partial \kappa_{\nu}} \right\rangle_0 &= \frac{1}{2} (E_{\mu} E_{\nu} + E_{\nu} E_{\mu}) |\Phi_0\rangle \\ \left| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \kappa_{\mu} \partial \bar{\kappa}_{\nu}} \right\rangle_0 &= -\frac{1}{2} (E_{\mu} E_{\nu}^{\dagger} + E_{\nu}^{\dagger} E_{\mu}) |\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \bar{\kappa}_\mu \partial \kappa_\nu} \right\rangle_0 &= \frac{1}{2} (E_\mu^\dagger E_\nu^\dagger + E_\nu^\dagger E_\mu^\dagger) |\Phi\rangle_0 \\
 \left| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \bar{\kappa}_\mu \partial \kappa_\nu} \right\rangle_0 &= -\frac{1}{2} (E_\mu^\dagger E_\nu + E_\nu^\dagger E_\mu^\dagger) |\Phi\rangle_0
 \end{aligned} \tag{52}$$

などを用いて

$$\begin{aligned}
 A_{\mu\nu} &= H_{\bar{\mu}\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{\kappa}_\mu \partial \kappa_\nu} \\
 &= \langle \Phi_0 | E_\mu^\dagger \hat{H}_0 E_\nu | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | E_\nu \hat{H}_0 E_\mu^\dagger | \Phi_0 \rangle \\
 &\quad - \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 (E_\nu E_\mu^\dagger + E_\mu^\dagger E_\nu) | \Phi_0 \rangle - \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | (E_\nu E_\mu^\dagger + E_\mu^\dagger E_\nu) \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \\
 &= \langle \Phi_0 | [E_\nu, \hat{H}_0, E_\mu^\dagger] | \Phi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{53}$$

$$B_{\mu\nu} = H_{\bar{\mu}\bar{\nu}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{x}_\mu \partial \bar{x}_\nu} = \langle \Phi_0 | [E_\nu, \hat{H}_0, E_\mu] | \Phi_0 \rangle \tag{54}$$

$$S_{\mu\nu} = T_{\bar{\mu}\nu} = \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mu}} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \nu} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \nu} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mu}} \right\rangle_0 = \langle \Phi_0 | [E_\nu, E_\mu^\dagger] | \Phi_0 \rangle \tag{55}$$

$$A_{\mu\nu} = T_{\bar{\mu}\bar{\nu}} = \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mu}} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\nu}} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\nu}} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mu}} \right\rangle_0 = \langle \Phi_0 | [E_\nu, E_\mu] | \Phi_0 \rangle \tag{56}$$

ただし

$$[\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}] \equiv \frac{1}{2} \{ [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] \} \tag{57}$$

これらは、従来の TDHF および RPA 方程式に出て来る行列要素と同一であり、この定式が従来の理論を含んでいることを示している。

2. Basis-Basis 部分

各行列要素の一般形を改めて示すと

$$A_{\Omega_p, \Omega_q} = H_{\bar{\Omega}_p, \Omega_q} = \left(\frac{\partial^2}{\partial \bar{\Omega}_p \partial \Omega_q} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right)_0 \tag{58}$$

$$B_{\Omega_p, \Omega_q} = H_{\bar{\Omega}_p, \bar{\Omega}_q} = \left(\frac{\partial^2}{\partial \bar{\Omega}_p \partial \bar{\Omega}_q} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \right)_0 \tag{59}$$

$$S_{\Omega_p, \Omega_q} = T_{\bar{\Omega}_p, \Omega_q} = \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \Omega_q} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \Omega_q} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \right\rangle_0 \tag{60}$$

$$A_{\Omega_p, \Omega_q} = T_{\bar{\Omega}_p, \bar{\Omega}_q} = \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_q} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_q} \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \right\rangle_0 \tag{61}$$

ここに出て来る微分は、余因子展開法を用いることで基底関数についての各パラメタでの微分に帰着させる。

3. MO-Basis 部分

上記2つを併せると以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
 A_{\Omega_p, \mu} &= H_{\bar{\Omega}_p, \kappa_\mu} = \frac{\partial^2}{\partial \bar{\Omega}_p \partial \kappa_\mu} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \\
 &= \frac{\partial}{\partial \bar{\Omega}_p} \langle \Phi_0 | [\hat{H}_0, E_\mu] | \Phi_0 \rangle \\
 &= \left\langle \frac{\partial \Phi_0}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| [\hat{H}_0, E_\mu] | \Phi_0 \right\rangle + \langle \Phi_0 | [\hat{H}_0, E_\mu] \middle| \frac{\partial \Phi_0}{\partial \bar{\Omega}_p} \rangle
 \end{aligned} \tag{62}$$

$$\begin{aligned}
 B_{\Omega_p, \mu} &= H_{\bar{\Omega}_p, \kappa_\mu} = \frac{\partial^2}{\partial \bar{\Omega}_p \partial \kappa_\mu} \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \\
 &= \left\langle \frac{\partial \Phi_0}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| [E_{m\mu}^\dagger, \hat{H}_0] | \Phi_0 \right\rangle + \langle \Phi_0 | [E_\mu^\dagger, \hat{H}_0] \middle| \frac{\partial \Phi_0}{\partial \bar{\Omega}_p} \rangle
 \end{aligned} \tag{63}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\Omega_p, \mu} &= T_{\bar{\Omega}_p, \kappa_\mu} \\
 &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_\mu} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_\mu} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \right\rangle_0 \\
 &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| E_\mu | \Phi \right\rangle_0 + \langle \Phi | E_\mu \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \rangle_0
 \end{aligned} \tag{64}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\Omega_p, \mu} &= T_{\bar{\Omega}_p, \kappa_\mu} \\
 &= \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_\mu} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \kappa_\mu} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \right\rangle_0 \\
 &= - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \middle| E_\mu^\dagger | \Phi \right\rangle_0 - \langle \Phi | E_\mu^\dagger \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\Omega}_p} \rangle_0
 \end{aligned} \tag{65}$$

6.3 Appendix 3 : TDFV (FVRPA) 基本方程式の解法と役割

6.3.1 RPA 基本方程式の解法

RPA 方程式において,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+ \\ \lambda_- \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} S & \Delta \\ -\Delta & -S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+ \\ \lambda_- \end{pmatrix} \quad (66)$$

が成立するとき,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_- \\ \lambda_+ \end{pmatrix} = -\hbar\omega \begin{pmatrix} S & \Delta \\ -\Delta & -S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_- \\ \lambda_+ \end{pmatrix} \quad (67)$$

すなわち, RPA 方程式は, 次のように書ける。

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_+ & A_- \\ A_- & A_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S & \Delta \\ -S & -\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_+ & A_- \\ A_- & A_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (68)$$

これより,

$$\begin{cases} AA_+ + BA_- = (SA_+ + \Delta A_-)E \\ BA_+ + AA_- = -(\Delta A_+ + SA_-)E \end{cases}$$

整理して,

$$\begin{cases} (A+B)(A_+ + A_-) = (S-\Delta)(A_+ - A_-)E \\ (A-B)(A_+ - A_-) = (S+\Delta)(A_+ + A_-)E \end{cases}$$

ここで,

$$|\varphi_+\rangle = A_+ + A_-, \quad |\varphi_-\rangle = A_- - A_+ \quad (69)$$

とおけば,

$$\begin{cases} (A+B)|\varphi_+\rangle = (S-\Delta)|\varphi_-\rangle E \\ (A-B)|\varphi_-\rangle = (S+\Delta)|\varphi_+\rangle E \end{cases}$$

これより

$$\begin{cases} (A+B)(S+\Delta)^{-1}(A-B)|\varphi_-\rangle = (S+\Delta)|\varphi_-\rangle E^2 \\ (A-B)(S-\Delta)^{-1}(A+B)|\varphi_+\rangle = (S+\Delta)|\varphi_+\rangle E^2 \end{cases}$$

両辺をエルミート化して

$$|\phi_+\rangle = (A+B)^{1/2}|\varphi_+\rangle, \quad |\phi_-\rangle = (A-B)^{1/2}|\varphi_-\rangle \quad (70)$$

とおけば, 解くべき方程式は, 次の2式の内どちらかで良い。

$$\begin{cases} (A-B)^{1/2}(S-\Delta)^{-1}(A+B)(S+\Delta)^{-1}(A-B)^{1/2}|\phi_-\rangle = |\phi_-\rangle E^2 \\ (A+B)^{1/2}(S+\Delta)^{-1}(A-B)(S-\Delta)^{-1}(A+B)^{1/2}|\phi_+\rangle = |\phi_+\rangle E^2 \end{cases} \quad (71)$$

6.3.2 RPA 方程式の役割

まず、次の行列を定義する。

$$H = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}, \quad T = \begin{pmatrix} S & \Delta \\ -\Delta & -S \end{pmatrix}, \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_+ & \Lambda_+ \\ \Lambda_- & \Lambda_- \end{pmatrix}, \quad E = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (72)$$

この時、次式が成立するものとすれば、

$$H\Lambda = T\Lambda E \quad (73)$$

逆行列

$$(H - \hbar\omega T)^{-1}$$

は次のように求められる。

$$(H - \hbar\omega T)\Lambda = T\Lambda E - \hbar\omega T\Lambda = T\Lambda(E - \hbar\omega I)$$

であるから、左より Λ^+ を作用して、

$$\Lambda^+(H - \hbar\omega T)\Lambda = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix}$$

ただし、ここで規格化条件として

$$\Lambda^+ T \Lambda = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

を用いた。

左より、

$$\Lambda \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix}^{-1}$$

を作用すれば、

$$\Lambda \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix}^{-1} \Lambda^+(H - \hbar\omega T)\Lambda = \Lambda$$

これより、

$$(H - \hbar\omega T)^{-1} = \Lambda \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix}^{-1} \Lambda^+ \quad (74)$$

これを用いれば、TDFVMO 方程式の解は次式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} \lambda_+ \\ \lambda_- \end{pmatrix} = \Lambda \begin{pmatrix} E - \hbar\omega I & 0 \\ 0 & -E - \hbar\omega I \end{pmatrix}^{-1} \Lambda^+ \begin{pmatrix} g_+ \\ g_- \end{pmatrix} \quad (75)$$

謝辞 本報告の作成に当たり、煩雑な手書きの原稿を正確に解読し、TeX の原稿へ変換するのを手伝っていただいた東芝の後藤真史氏および有意義な助言を戴き原稿の校正に協力して戴いた高千穂商科大学情報メディアセンターの鈴木一成教授に対して感謝の意を表したいと思います。

参 考 文 献

- 1) K. Hashimoto and Y. Osamura, *Can. J. Chem.* 70, 547 (1992)
- 2) K. Hashimoto and Y. Osamura, *Chem. Phys. Letter* 164, 353 (1989)
- 3) T. Helgaker and J. Almlof, *J. Chem. Phys.*, 89, 4889 (1988)
- 4) J. R. Mohallem, R. M. Dreizler and M. Trsic, *Int. J. Quanta. Chem. (Sym.)*, 20, 45 (1986)
- 5) J. R. Mohallem, *Z. Phys. D*, 3, 339 (1986)
- 6) H. F. M. da Costa and M. Trsic, *Mol. Phys.* 62, 91 (1987)
- 7) A. B. F. da Silva, H. F. M. da Costa, and M. Trsic, *Mol. Phys.* 68, 433 (1989)
- 8) H. F. M. da Costa, A. B. F. da Silva, J. R. Mohallem, A. M. Simas and M. Trsic, *Chem. Phys.* 154, 379 (1991)
- 9) H. F. M. da Costa, A. M. Simas, V. H. Smith Jr and M. Trsic, *Chem. Phys. Letter* 192, 195 (1992)
- 10) A. B. F. da Silva and M. Trsic, *Mol. Phys.* 78, 1301 (1993)
- 11) P. Jorgensen and J. Simons, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1981)
- 12) A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Macmillan, New York, 1982)
- 13) P. Jorgensen and J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 79, 352 (1983)
- 14) H. Taketa and S. Huzinaga and K. Oohata, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 2313 (1966)
- 15) R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939)
- 16) M. S. Gopinathan and M. A. Whitehead, *J. Chem. Phys.* 65 196 (1976)
- 17) Epstein, S. T. *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, 1974
- 18) J. O. Slater, *J. Chem. Phys.* 1, 687 (1933)
- 19) 森, 大江 国士館大学情報科学センター紀要 18 62-100 (1997)
- 20) M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki and K. Iguchi, *Int. J. Quant. Chem.* 70 491 (1998)
- 21) M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* 290 437 (1998)
- 22) K. Taneda and K. Mori, *Chem. Phys. Lett.* 298 293 (1998)