

強磁場中における H_2^+ イオンの波動関数のゲージ最適化

(京大院・理) ○久保 厚

[序]Gauss 型 (GT) GIAO 関数は、NMR の化学シフト予測等、磁場中の分子軌道計算に広く用いられている。一方、GT-GIAO を使って計算された電流密度 \vec{J} が保存条件 ($\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$) を一般に満足しないことはよく知られている。[1] 化学シフトの計算値がベクトル・ポテンシャルの原点の取り方に依存するのはまさにこの事に由来している。基底関数の数を増してゆけば、近似的に保存条件が満足されるようになるため、正確に保存条件を満足する波動関数を求める試みはあまりなされていない。Kennedy と Kobe は非等方調和振動子の波動関数でゲージ関数を最適化することにより完全に保存条件を満足する波動関数をもとめることに成功している。[2] また波動関数ではなく電流密度を問題にすれば、Helmholtz 定理によって非保存流 (縦電流) および保存流 (横電流) に分けることが可能である。[3] 本研究ではこれらふたつの方法の関係を明らかにし、GT-GIAO 基底関数を使って、完全に保存条件を満足する波動関数をもとめる方法を提案する。このような方法は強磁場の分子の安定性を議論したり、タンパク質の化学シフトを高い精度で計算するのに役に立つかも知れない。そういった事はまず計算方法を確立してからの話ではあるが。

[理論]ゲージ変換には波動関数の位相を変化させる第 1 種の変換と

$$\Psi'(\vec{r}) = \exp\{-iq\Lambda(\vec{r})\} \Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

ベクトル・ポテンシャルからゲージ関数の勾配を減ずる第 2 種の変換がある。

$$\vec{A}' = \vec{A} - \vec{\nabla}\Lambda \quad (2)$$

このふたつの変換を同時に行えば $\Psi(\vec{r})$ がどのような関数であろうとエネルギーの期待値は変化

しないというのがゲージ不変性であった。一方だけを行いエネルギーを最小化するとどうなるか

という問題も古くから考えられていた。ゲージ不変性から $\langle \Psi' | \hat{H}(\vec{A}) | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \hat{H}(\vec{A} + \vec{\nabla}\Lambda) | \Psi \rangle$

であるから(1)の変換を(2)と逆方向に行っても同じ話となる。

$$\begin{aligned} \Delta E(\Lambda) &= \langle \Psi | \hat{H}(\vec{A} - \vec{\nabla}\Lambda) | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H}(\vec{A}) | \Psi \rangle \\ &= \int_{\Omega} dV \left\{ (\vec{\nabla}\Lambda) \cdot \vec{J} + \frac{1}{2} \rho (q\vec{\nabla}\Lambda)^2 \right\} - \frac{1}{2} i \int_{\partial\Omega} d\vec{S} \cdot (q\rho\vec{\nabla}\Lambda) \end{aligned} \quad (3)$$

上の汎関数を $\Lambda(\vec{r})$ について変分すればよい。 $q = -1$ は電子の電荷である。積分の領域 Ω は通常

は無有限遠にとるがそれでは困ることがわかった。変分により得られる関係は

$$\vec{\nabla} \cdot \{ \vec{J} + q^2 \rho \vec{\nabla}\Lambda \} = 0 \quad \vec{r} \in \Omega \quad (4)$$

$$\vec{n}_s \cdot (\rho q \vec{\nabla}\Lambda) = 0 \quad \vec{r} \in \partial\Omega \quad (5)$$

(4)は Kennedy と Kobe が得た方程式である。 $q^2 \rho \vec{\nabla} \Lambda$ は変換(2)による反磁性電流の変化分である。つまりゲージ最適化後の電流演算子は $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}' = 0$ を満足している。

一方、電磁気学の縦変換では次の式で非保存流を求めることができる。

$$\vec{J}_L(\vec{r}) = -(4\pi)^{-1} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{x} |\vec{r} - \vec{x}|^{-1} \vec{\nabla}_{\vec{x}} \cdot \vec{J}(\vec{x}) \quad (6)$$

ここで

$$q^2 \rho \vec{\nabla} \Lambda_1 = -\vec{J}_L \quad (7)$$

は明らかに $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ で(4)の解となっている。

[結果および考察] $B_0 = 1 \text{ a.u.}$ の強磁場における H_2^+ の波動関数を以前に発表した方法[4]で計算した。(6)と(7)を使って(3)の運動エネルギー密度の一部 $\rho(q\vec{\nabla}\Lambda_1)^2 = -\vec{\nabla}\Lambda_1 \cdot \vec{J}_L = \vec{J}_L^2/q^2\rho$ を計算し、

右図にプロットした。z方向から静磁場が加えられている。ピンクの線は水素の核間ベクトルである。電子密度がゼロに近づく領域で

$\vec{J}_L^2/q^2\rho$ は増大することがわかった。

この関数を \mathbb{R}^3 わたって積分すると値が発散してしまう。このような矛盾は Λ_1 が(5)を満足していないことに由来している。正しい解を求めるために次のような方法を提案する。

$\partial\Omega$ を $\rho(\vec{r}) = \varepsilon \ll 1$ となるような境

界面とし、次の方程式(8)と(9)の解を

有限要素法等でもとめる。そして $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$ を計算すれば方程式(4)と(5)の解が得られるはずである。

$$\vec{\nabla} \cdot \{q^2 \rho \vec{\nabla} \Lambda_2\} = 0 \quad \vec{r} \in \Omega \quad (8)$$

$$q \vec{n}_s \cdot (\rho q \vec{\nabla} \Lambda_2) = \vec{n}_s \cdot \vec{J}_L \quad \vec{r} \in \partial\Omega \quad (9)$$

ここで \vec{n}_s は $\partial\Omega$ の法線方向の単位ベクトルである。

[1] S.T.Epstein, J.Chem.Phys. 58, 1592 (1973).

[2] P.K.Kennedy & D.H.Kobe, PRA 30, 51 (1984).

[3] Z.Li et al., JCP 114, 2687 (2001).

[4] A.Kubo, JPC A 111, 5572 (2007).

