

複素座標法計算における基底関数に対する解析的微分法による共鳴状態の最適化

(慶大院理工) 前川智亮、森田将人、三澤秀章、藪下聡

【序】量子力学的共鳴状態は、そのエネルギーが複素エネルギー平面においてグリーン関数の極となる状態であり、有限の寿命で崩壊する一時的な準束縛状態である。量子力学的共鳴状態はその生成機構によって2種類に分類される。第一は、標的の内部状態には直接的に依存しないで、入射粒子が感じるポテンシャルの概形によって起こる shape resonance である。第二は、入射粒子と標的の衝突により、標的は一時的に励起され、その間入射粒子は準束縛状態に捕捉されるものである。標的の内部状態の変化を伴うこの第二の共鳴を Feshbach resonance といい、多くの二電子励起状態がこれにあたる。

複素座標法を用いた電子系共鳴状態の計算には、束縛軌道と共鳴軌道を記述する実数基底と、連続軌道を記述する複素数基底が必要である。数値計算が煩雑である複素数基底の数を軽減し、かつ精度を落とさないように、複素数基底の個数を最小限にし、かつ解析的微分法によりその最適化を行うことが本研究の目的である。

【理論及び計算方法】量子力学的共鳴状態のエネルギー $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$ ($E_r, \Gamma \in \mathbf{R}$ $\Gamma \geq 0$) は複素数であり、規格化可能な固有関数の固有値として得られない。しかし、粒子の座標を偏角 θ だけ回転させる複素座標法の適用により、共鳴状態の固有関数は規格化可能になるため、通常基底関数展開法でその固有値問題を解くことが可能となる。原理的に共鳴状態のエネルギーは θ に依存しないが、基底関数展開近似の不完全性によって依存性を示し、計算量は増大する。この問題を解決するため、基底関数の最適化を自動的に行う。依存性の小さな基底関数を用いる。

例えば、Gauss型関数 $\chi_m = N_m(\alpha_m)r^{q_m-1}\exp(-\alpha_m r^2)$ を複素数の軌道指数 α_m で偏微分すると、

$$\chi'_m \equiv \partial\chi_m/\partial\alpha_m = (\partial N_m/\partial\alpha_m)r^{q_m-1}\exp(-\alpha_m r^2) - N_m r^{q_m+1}\exp(-\alpha_m r^2) \quad (m=1,2,\dots,N) \quad (1)$$

のように、元のGauss型関数の線形結合となり、そのような基底を微分基底関数と定義する。ここで、複素数に拡張したSCF(CSCF)法において、Fock行列 $F_{mn} \equiv \langle \chi_m | F | \chi_n \rangle$ 、

$$F'_{mn} \equiv \langle \chi'_m | F | \chi_n \rangle, \text{ 重なり行列 } S_{mn} \equiv \langle \chi_m | \chi_n \rangle, S'_{mn} \equiv \langle \chi'_m | \chi_n \rangle$$

と定義して、 χ_m の軌道指数 α_m とその微分基底関数の軌道指数は共通であるとする。共鳴状態のCSCFエネルギー E を α_m で偏微分すると、

$$\partial E/\partial\alpha_m = 2\sum_i \sum_n C_{mi}C_{ni}(F'_{mn} - \varepsilon_i S'_{mn}) \quad (2)$$

となる。 F'_{mn} 、 S'_{mn} は、(1)式から、 F_{m+1n} 、 F_{mn} 、 S_{m+1n} 、 S_{mn} の線形結合で表される。そのため、複素数基底に微分基底関数を含めることで、線形変分法の関係式

$$\sum_n C_{ni}(F_{mn} - \varepsilon_i S_{mn}) = 0 \quad (3)$$

より、共鳴エネルギーの θ 依存性が小さくなる。さらには共鳴エネルギーの軌道指数に対する解析的1階微分も求めることができる。複素数基底関数の最適化には、Newton-Raphson法による基底関数最適化のプログラムを用い、共鳴エネルギーの θ 依存性が最小になるように最適化を行った。

取り扱った系は、 H_2^- の共鳴状態で、 H_2^- のポテンシャルは、核間距離が短いと H_2 の基底状態のポテンシャルより高いため(図1)、有限の寿命で崩壊する shape resonance である。CSCF法を用い

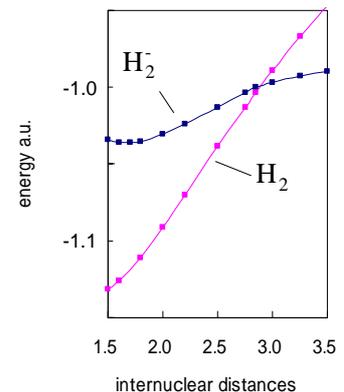


図1 H_2^- と H_2 のポテンシャル[1]

て計算を行った。計算には、CCOLUMBUSプログラムを用いた。

【結果】実数基底として、Lie-Clementi[2]の(8s,2p)を拡張した(8s)/[6s]に1s型関数を1個、 $2p_z$ 型関数を2個加えたGauss型関数を水素原子核上に置き、複素数基底として、分子中心に $2p_z$ 型関数を1個使用するbasis-A、さらにbasis-Aの微分基底関数として分子中心に $4p_z$ 型関数1個追加したbasis-B、分子中心に $2p_z$ 型関数を2個使用するbasis-C、さらにbasis-Cの微分基底関数として分子中心に $4p_z$ 型関数2個追加したbasis-Dの計4種類を用いた。

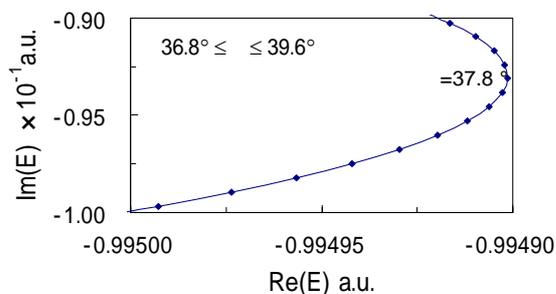


図2 basis-Aの α -trajectory(0.2°きざみ)

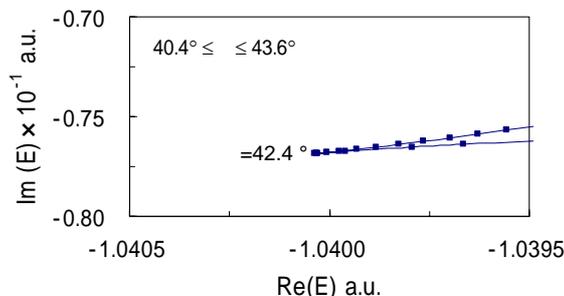


図3 basis-Bの α -trajectory(0.2°きざみ)

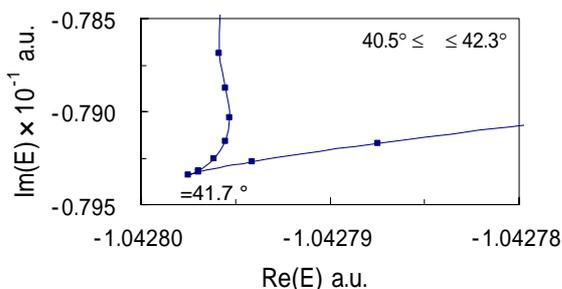


図4 basis-Cの α -trajectory(0.2°きざみ)

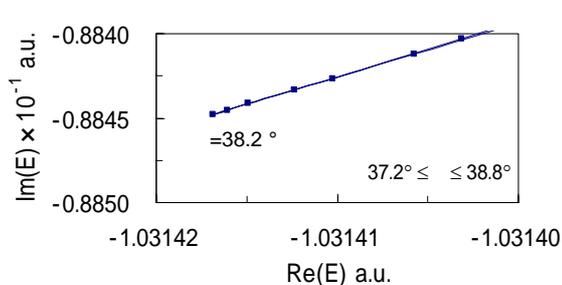


図5 basis-Dの α -trajectory(0.2°きざみ)

表1 共鳴エネルギーの比較

	E_r (eV)	Γ (eV)	$\partial E/\partial \alpha$	ΔE_r (eV)	$\Delta \Gamma$ (eV)
basis-A	3.381	5.106	1.2	1.128	0.2720
basis-B	2.153	4.182	9.0×10^{-4}	0.1001	0.6522
basis-C	2.078	4.318	6.6×10^{-4}	0.1753	0.5163
basis-D	2.387	4.813	3.4×10^{-4}	0.1344	0.02078
McCurdy[1]	2.253	4.834			

$\Delta E_r, \Delta \Gamma$: McCurdy[1] の計算結果(複素数基底12個使用)とのずれ

上記の結果は、数値微分によるNewton-Raphson法を用いて複素数の軌道指数を最適化した結果である。Basis-Aでは十分に収束した結果が得られなかったが、微分基底関数を加えたことで、収束性が向上し、依存性も小さくなった。当日、数値微分による複素数基底最適化の結果と、解析的微分法による複素数基底最適化の結果を比較する。

【参考文献】

- [1] C. W. McCurdy and R. C. Mowrey, *Phys.Rev.A.* **25**,2529(1982).
 [2] G. C. Lie and E. Clementi, *J.Chem.Phys.* **60**,1275(1974).