

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 II

(FEM 法)

(京大院・理) ○久保 厚

[序]昨年度の分子科学会でゲージ最適化により、電流の縦成分を分離できることを報告した。本発表では有限要素法 (FEM 法) のプログラムを書き、 H^{2+} イオンについて実際に最適ゲージ関数を求めた。ゲージ最適化を行うと、原子核上での電流密度がほぼゼロとなることがわかった。さらに計算で確認する必要があるが、この条件は波動関数の Cusp 条件[1]のひとつであると思われる。FEM 法を用いた量子化学計算については数年前、本学会で山下、兵頭氏の発表があったが[2]、本研究では別の応用としてゲージ最適化に適用した。

[方法] Kobe の論文[3]に基づき次の汎関数を極小化した。

$$\Delta E(\Lambda) = \int_{\Omega} \left\{ \frac{1}{2} \rho(r) |\nabla \Lambda(r)|^2 - \Lambda(r) \nabla \cdot J(r) \right\} d^3r + \int_{\infty} \Lambda(r) J(r) \cdot dS \quad (1)$$

ここで $\Lambda(r)$ はゲージ関数、 $\rho(r), J(r)$ はそれぞれ、電子密度および電流密度である。ここでは

超強磁場(1a.u.)において以前に報告した方法で計算した。[4] $\Delta E(\Lambda)$ はゲージ最適化で得られる

運動エネルギーの補正值である。運動エネルギー演算子の非対角項も変化するはずであるが、その効果はゲージ最適化の問題が解けた段階で考慮する。積分の領域 Ω は $\rho \geq \varepsilon, \varepsilon = 1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$ に取った。電子密度や電流密度は分子の表面で指数関数的に減少する。

積分可能な $\Lambda(r)$ を考える限り、 $\rho < \varepsilon$ の領域を無視することは妥当である。(1)を極小化し $\Lambda(r)$

を求めれば、ベクトル場に対する Helmholtz の定理、

$$J(r) = J_L(r) + J_T(r) \quad (2)$$

の第 1 項、縦電流密度を、次の式を使って計算できる。

$$J_L(r) = -\rho(r) \nabla \Lambda(r) \quad (3)$$

(1)の極小化には FEM 法[5]を適用し、ゲージ関数を 2 次の形状関数 $N_i(r)$ を用いて

$$\Lambda(r) = \sum_i \Lambda(r_i) N_i(r) = \sum_i \Lambda_i N_i(r) \quad (4)$$

と展開した。(1)は線形方程式で書け、simplex 法または conjugate gradient 法で解いた。また計算がうまく行われているかをチェックするために次の方程式の真ん中および右辺を計算した。

$$\nabla \cdot J_L(r) = -\nabla \rho(r) \sum_i \Lambda_i \nabla N_i(r) = \nabla \cdot J(r) \quad (5)$$

また静磁場のベクトルポテンシャルは分子の重心に原点を持つ軸対称ポテンシャル $A = \frac{1}{2} B \times r$

を用いた。磁場は分子に垂直な方向から加え、核間距離は 1.65a.u.とした。

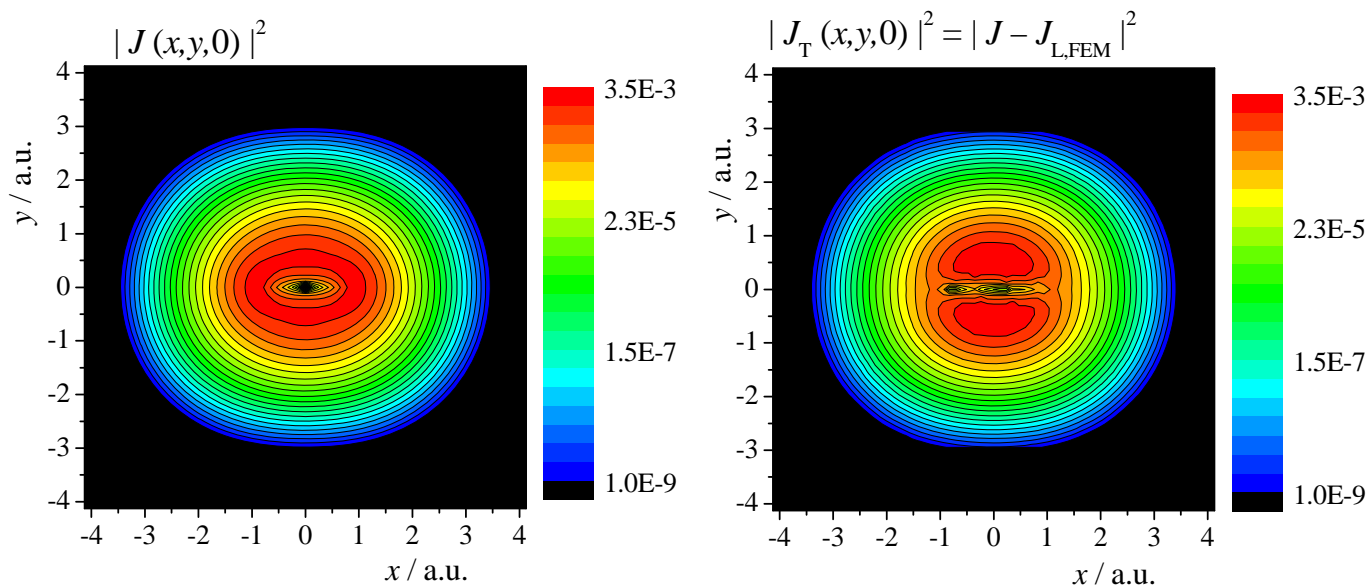
[結果] 右に計算によって得られた H_2^+ の電流密度の二乗を示す。左は Hatree-Fock 計算で得られた電流密度である。電流密度は原点でのみゼロになっている。右は FEM 法で計算した縦電流を取り除き計算した真の電流密度の二乗である。右図では原子核の位置での電流密度はゼロに近くなった。任意の分子で原子核上の電流密度がゼロとなるかは、今後の検討課題である。

今回の方法では真の電流密度は横電流密度で近似した。

$$J_{\text{true}}(r) \approx J_T(r) = (-1)(\nabla \phi + A - \nabla \Lambda) \rho(r) \quad (6)$$

ここで $\phi(r)$ は波動関数の位相である。今までの方法では ϕ, A, ρ のみで電流密度を表現していた。

例えば $(\nabla \phi + A)(r_{N,k}) = 0$ $r_{N,k}$; k-th nucleus の条件を満たすような関数を GIAO 法のように原子基底関数の選択だけで生成するのは無理がある。ゲージ関数 $\Lambda(r)$ を導入すれば真の電流密度を表現する上での自由度が増す。



- [1] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. 10, 151 (1957).
- [2] S. Yamakawa, and S. Hyodo, J. Alloys Compd. 356, 231 (2003).
- [3] P.K.Kennedy and D.H.Kobe, Phys. Rev. A 30, 51 (1984).
- [4] A.Kubo, J. Phys. Chem. A 111, 5572 (2007).
- [5] P.P.Silvester and R.L.Ferrari, "Finite elements for electrical engineers", (Cambridge Univ. Press: Cambridge UK, 1996)