

強磁場中の波動関数のゲージ最適化Ⅲ

(厳密に解けるモデル；ガウス型分子モデル)

(京大院・理) ○久保 厚

[序]Ab-initio 計算で得られた磁場下の複素波動関数が電荷保存の条件を満足しないことは古くから知られている。[1] Kennedy-Kobe はゲージ最適化により、電流の縦成分を分離できることを示した。[2] 昨年度の発表では有限要素法で、 H_2^+ イオンについて最適ゲージ関数を求めた。[3] 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。本研究では波動関数が 2 次元 Gauss 関数と多項式の積で表わされる場合について Kennedy-Kobe 方程式を解いた。このモデルではゲージ関数は 2 次元エルミート多項式で展開でき、展開の収束を正確に見積もることができる。また H_2^+ イオンの基底状態や励起状態に似た電子密度分布をこのモデルで表現できる。ゲージ関数の厳密解を求めて置けば有限要素法でグリッドを選ぶ際に役立つはずである。

[方法] Kennedy-Kobe の論文[2]に基づき次の汎関数を極小化した。

$$\Delta E(\Lambda) = \int_{\mathbb{R}^3} \left\{ \frac{1}{2} \rho(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \Lambda(\vec{r}) \right|^2 - \Lambda(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}) \right\} d^3 \vec{r} \quad (1)$$

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

次のように Gauss 関数と多項式 $\varphi(x, y)$ の積で波動関数 $\Psi(x, y)$ を表現する。

$$\Psi(x, y) = \varphi(x, y) \exp(-x^2 - 2y^2) \quad (2)$$

例えば二つのモデルで $\varphi(x, y)$ は次のように選ぶ。

$$\text{c1 model ; } \quad \varphi(x, y) = N_\varphi (x + id_0 y) \quad (3)$$

$$\text{h2 model ; } \quad \varphi(x, y) = N_\varphi \left\{ 1 - \frac{1}{2}(x-1)^2 - \frac{1}{2}(x+1)^2 + \frac{1}{4}(x-1)^4 + \frac{1}{4}(x+1)^4 \right\} \\ \times (1 - y^2 + \frac{1}{2}y^4) \quad (4)$$

上の波動関数に対して $\rho(x, y)$, $\vec{J}(x, y)$ を計算し、(1)に代入した。ただしベクトルポテンシャル

は $\vec{A} = \frac{1}{2} B_z (x\vec{e}_y - y\vec{e}_x)$ を用いた。 $B_z = 1$ とした。(1)の変分から得られる微分方程式は $\varphi = 1$ の場

合はエルミート方程式である。(3,4)に対して、ゲージ関数を次のように規格化したエルミート多項式で展開した。

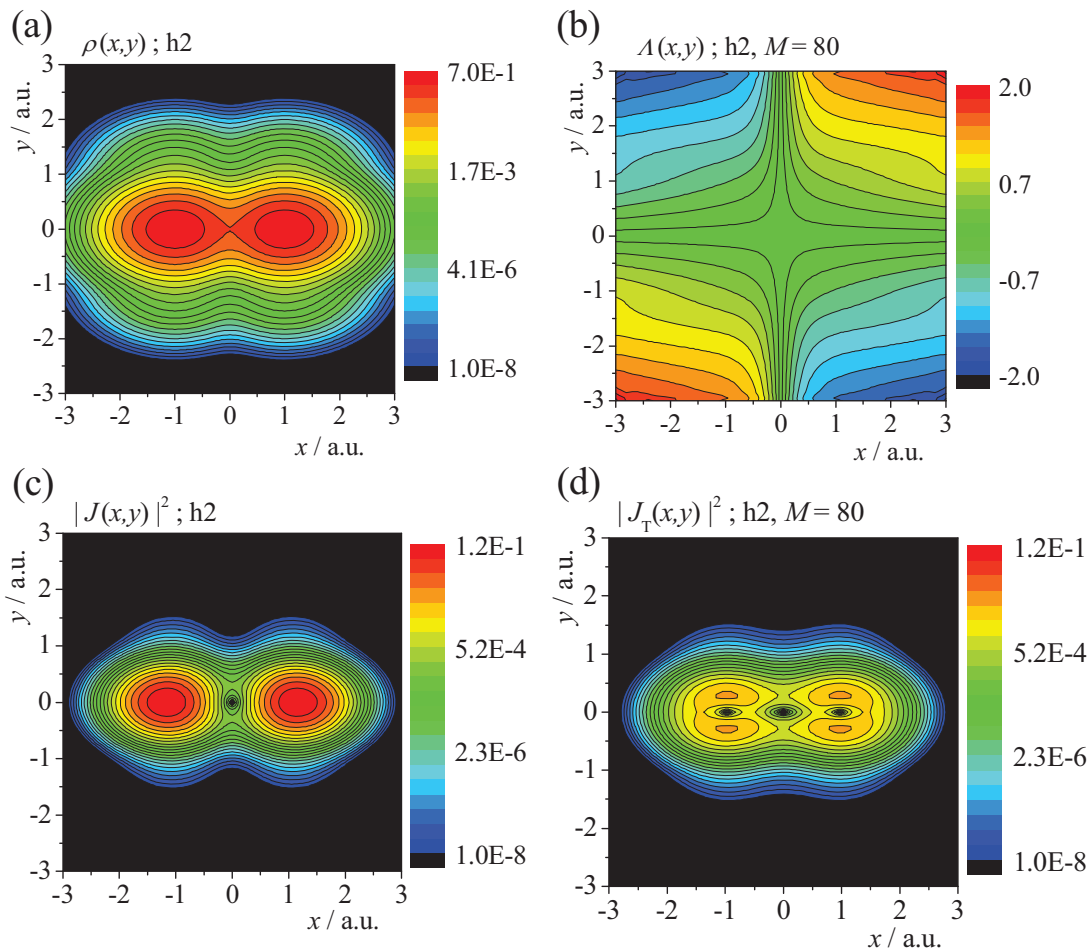
$$\Lambda(x, y) = \sum_{l, m=0}^{l+m \leq M} c_{l, m} \tilde{H}_l(x) \tilde{H}_m(\sqrt{2}y) \quad (5)$$

(1)は有限次元の行列の2次形式となる。 $(\Delta E(\vec{c}) = \frac{1}{2} \vec{c} \cdot \hat{K} \cdot \vec{c} - \vec{c} \cdot \vec{g})$

[結果] ここでは h2 model について結果を述べる。エルミート多項式の次数を $M = 80$ とすると電荷保存の破れに対応する量、 $|\vec{\nabla} \cdot \vec{J}|_{\max}$ は 10^{-3} 以下に収束した。下の図は(a)電子密度(b)ゲージ関数

数(c)ゲージ最適化前の電流密度 $\vec{J} = \vec{A}\rho$ (d) ゲージ最適化後の電流密度 $\vec{J}_T = (\vec{A} - \vec{\nabla}\Lambda)\rho$ である。

h2 model では波動関数は実数であり、 $\vec{A} = 0$ となる原点においてのみ $\vec{J} = 0$ となる。一方、ゲージ最適化後の電流密度は電子密度の極大の近傍でも $\vec{J}_T = 0$ となる。電流がゼロとなる点はベクトル場の特異点である。本研究の結果は古典軌道に対する Poincare-Bendixon の定理と似ている。Epstein が提唱した可変ゲージの方法が分子の複素波動関数を精度良く計算するには有効であることがわかった。もちろんこの方法の適用範囲は本研究で扱った静磁場下の1電子問題に限定されない。ポスターでは c1 model の結果も述べる。



[1] S.T.Epstein, Isr. J.Chem. 19, 154 (1980).

[2] P.K.Kennedy and D.H.Kobe, Phys. Rev. A 30, 51 (1984).

[3] 久保厚、2008年分子科学会、2P130.