

## 強磁場中の波動関数のゲージ最適化(まとめ)

(京大院・理) ○久保 厚

**[序]** NMR 化学シフトからタンパク質の構造を決定しようという研究が盛んに行われている。[1] 化学シフトには3つの要因が寄与している。(1)量子化学効果、(2)電場効果、(3)磁気効果である。(2)は双極子の作る電場による化学シフトの変化をあらわす。(3)は環電流のつくる局所磁場の効果である。(2,3)は分子動力学で分子の構造を変化させながら計算しないといけない。一方、(1)はデータベースから求めたり、量子力学で計算されている。遠方の双極子を点電荷等で近似して(1,2)を同時に計算するのが QM/MM 法である。化学シフトは GIAO 法で計算するが、その精度は十分高いとは言えない。QM/MM よりも古典論とデータベースを併用した半経験的方法がよく用いられている。[2] Epstein は 1973 年に GIAO 法で計算された電流密度が保存条件  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$  を示さないことを指摘した。[3] 電子相関を記述するために開発された大きな Basis set を使用すればこのエラーはかなり軽減される。[4] ただし、 $O_3$  の例でも完全には保存条件は得られていない。そのような Basis set は炭素数が 10 よりずっと少ない低分子の計算にのみ使われ、しかも化学シフトの Complete basis set limit 値を求めるには外挿が必要である。[5] 一昨年、昨年と強磁場下 ( $B = 1 \text{ a.u.} = 2.35 \times 10^5 \text{ T}$ ) の  $H_2^+$  イオンや 2 次元モデル波動関数についてゲージ最適化法を研究しポスター発表した。この方法はもともとは Epstein によって提案され、長年実用化にいたらなかった。したがって NMR 化学シフト計算の精度を上げる目的にも使える。ポスターの結果がようやく論文にまとまったのでぜひご議論いただきたい。[6,7]

**[KK 方程式]** 電流密度を Hydrodynamic formulation を用いて次のように書く。

$$\vec{J}(\vec{r}) = (-1)\rho(\vec{r})\{\vec{\nabla}\phi(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})\} = (-1)\rho(\vec{r})\vec{v}(\vec{r}) \quad (1)$$

ただし波動関数は  $\psi(\vec{r}) = \sqrt{\rho(\vec{r})}e^{i\phi(\vec{r})}$ 、 $\vec{A}$  はベクトル・ポテンシャル、 $\vec{v}(\vec{r})$  は速度のような量

である。[8] 電子相関がある場合も(1)は変わらない。ゲージ最適化法とは  $\psi(\vec{r})$  が何らかの方法

で得られていて、かつ(1)の電流密度が保存側を満たさない場合に、 $\psi'(\vec{r}) = e^{-i\Lambda(\vec{r})}\psi(\vec{r})$  のゲージ変換で保存条件を満たすような新しい電流密度を求める方法である。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}'(\vec{r}) = (-1)\vec{\nabla} \cdot \{\rho(\vec{r})\vec{v}'(\vec{r})\} = (-1)\vec{\nabla} \cdot \{\rho(\vec{r})[\vec{v}(\vec{r}) - \vec{\nabla}\Lambda]\} = \vec{\nabla} \cdot [\rho\vec{\nabla}\Lambda + \vec{J}] = 0 \quad (2)$$

上の方程式が Kennedy-Kobe (コウビー) の方程式であった。[9] この方法では電子密度  $\rho$  は入力値のままでなので、これが真の解に充分近ければ得られる電流密度  $\vec{J}'$  も真の値に近くなる。(2) はエネルギーを  $\Lambda$  について変分しても導ける。

**[Cusp の問題]** 論文[6]では高磁場の  $H_2^+$  イオンについて KK 方程式を解いた。修正された電流密度

は原子核の近くで渦を作った。この論文の電子密度は Gauss 型関数であったので直接は関係ないが、正確な電子密度の微分は核クーロン・ポテンシャルの発散により微分が不連続な関数となる。

(Cusp 条件) これを考慮すると渦は原子核に固定されるのではないかと予想した。KK 方程式は原子核の近傍で次の式に書き直せる。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}'(\vec{r}) = -\rho^{-1} \vec{v}'(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \rho = -\vec{v}'(\vec{r}) \cdot (\vec{b} - 2Z\vec{r}_N/r_N), \quad \vec{r}_N = \vec{r} - \vec{R}_N \quad (3)$$

(3)の解は次の式となる。

$$\vec{v}'(\vec{r}) = \vec{v}_0 \exp\left(-\vec{b} \cdot \vec{r}_N + 2Zr_N\right) \quad (4)$$

つまり先ほどの予想は間違いで原子核の位置で電流密度はゼロにならなくてもよい。(4)では速度は原子核の近傍で電子密度に逆比例して減衰する。実際、水素原子の連続状態の解は原子核上で速度がゼロとならない。文献[10]の(6.16,19)式を微分すると次の式が得られ(3)を満足している。し

かも  $\vec{v}(\vec{r}_N = 0) = k\vec{e}_z \neq 0$  である。

$$\begin{aligned} \vec{v}'(\vec{r}) &= |u|^{-1} \text{Im}(\vec{\nabla} u) \approx k\vec{e}_z - kZ(r_N - z_N)(\vec{r}_N/r_N - \vec{e}_z) \\ \rho^{-1} \vec{\nabla} \rho &\approx -2Z(\vec{r}_N/r_N - \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (5)$$

したがって渦の中心の位置は別の理由で決まる。論文[7]でいくつかのモデルについて計算したところでは電子密度の極大と渦の中心の位置に相関がみられた。電子密度がゼロに近い領域を作ると渦が分断され、渦の個数が変わることがわかった。現実の系においても水素のように電子密度の極大が小さい場合には注意が必要であることがわかる。

**[KK 方程式の特異点]**(2)の方程式はシュレディンガー方程式に比べると大変異なっている。bound-state に対しては無限遠で指数関数的に  $\rho = 0$  となる。また波動関数のノードにおいても  $\rho = 0$  である。ゲージ関数  $\Lambda$  は波動関数のように二乗可積分な関数ではない。運動エネルギーの補正項

$$\int \frac{1}{2} \rho \vec{\nabla} \Lambda \cdot (\vec{\nabla} \Lambda - 2\vec{v}) d^3\vec{r}$$

が有界となる必要がある。  $\rho$  が Gauss 関数に比例すれば  $\Lambda$  の空間はエルミート多項式の空間である。論文[7]では波動関数がノードを持つ、持たないの両方の場合に  $\Lambda$  をエルミート多項式で展開し KK 方程式を解いた。展開の次数を上げればいずれのモデルでも  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}'$  はゼロに収束した。また波動関数がノードを持つ場合には  $\Lambda$  の 1 次または 2 次微分が発散した。波動関数のノードでは速度のような量の一部  $\vec{\nabla} \phi$  が発散するのでゲージ関数の微分も発散しなければいけなくなることがわかった。

[1]F.A.A.Mulder and M.Filatov, Chem.Soc.Rev. 39, 578 (2010). [2]S.Neal, et al., J. Biomol. NMR26, 215 (2003). [3]S.T. Epstein, J.Chem.Phys.58,1529(1973);Isr.J.Chem.19,154(1980). [4]J. Juselius et al., J. Chem. Phys. 121, 3952 (2004). [5]S. Moon and D.A.Case, J.Comput.Chem.27,825(2006). [6]A.Kubo, Phys.Rev.A 80, 032117(2009). [7]A.Kubo, submitted. [8]J.O.Hirschfelder et al., J.Chem.Phys.61,5435(1974). [9]P.K.Kennedy, D.H.Kobe, Phys.Rev. A 30, 51 (1984). [10]H.A.Bethe & E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms": Academic Press: New York, 1957.