

局在基底による動的量子方程式の解

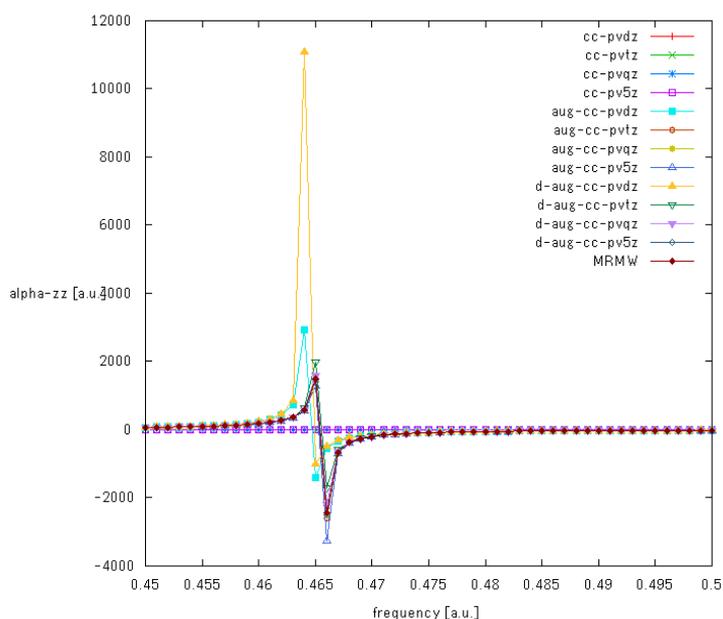
(豊橋技術科学大学) 関野秀男

Solving Dynamic Quantum Equation by Local Basis Sets

(Toyohashi University of Technology) Hideo Sekino

【序論】

動的量子方程式の解法は化学反応の解析において本質的なものである。然し、定常状態物性のような量も、すべての実測が本質的には物性の時間発展観測の結果であることを考えると、時間依存量子方程式の解法は化学や物理の全分野で大きな重要性を持つといえる。特に、電磁場などの外場と物質の相互作用が共鳴的に起こるような状況では時間依存方程式を高精度で解くことの重要性は大きい。一般的な量子化学で展開されている空間の扱いは LCAO で代表されるように、分子を原子の比較的低い電子状態の重ね合わせで近似するという考え方に基づいているが、外場との相互作用が大きい場合、電子は自由電子のように振る舞う可能性もあり、上記の考え方に基づく近似の精度はかならずしも保障されることはない。



左図に分子の分極率の波長依存性の計算結果を示しているが、非共鳴領域ではどんな基底関数での算定値も定性的には同様な結果を与えるように見えるが、共鳴領域では用いる基底関数の大きさによる空間表現能力の差が顕著に表れてくる。

図 1 分子の動的分極率の波長依存性⁽¹⁾

更に最近の計算分子科学技術の進歩により、巨大ナノ・生体分子などの第一原理量子計算が可能となっているが、そうした系の電子波動関数は小分子での場合と質的に異なる場合も生じる。一般的に大空間に非局在化した電子の挙動を記述するために原子軌道のイオン化状態を記述する diffuse 基底などが導入されるが、巨大分子における非局在性は原子イオン状態の波動関数の空間対称性と本質的に異なることが予想され、自然な空間表現の改善を導くことは期待できない。

【基底関数と物理空間表現】

物性物理では基底関数に平面波を用いた空間表現が伝統的であり、それなりの成功を収めているが、結晶などにおける物質波の非局在性と周期性に対する近似性の高さに基づいている。然し平面波での局在電子の記述は非常に難しいため、厳密な第一原理計算の導入は難しく核周辺の電子を近似的に扱う pseudo-potential 法に頼らざるを得ないため、その精度に関する量子化学精度の保障を期待することは難しい。また結晶などのようにリジッドな核配置による波動関数の安定した空間対称性は巨大生体分子などでは全く期待できないため空間表現のより大きな自由度が要求される。

最近我々は階層的 3 次元局在ポリノミアル基底関数に基づく方法として、多重解像度多重ウェーブレット基底関数による物理空間表現での量子計算を提案しており、応答関数の厳密計算などに応用し^{(2),(3)}成功をおさめているが、電子動力学への応用⁽⁴⁾には幾多の困難が生じることが分かっている。問題は完全に局在的表現を取れない運動エネルギー演算子などにあり、古典・量子混合理論 (Ehrenfest equation) などにおける外場としての核ポテンシャルによって決定されるグリッド精度が時間発展するという問題があるためである。本問題への対処のため、運動エネルギー表現にはシフト完全不変性を有する Mayer wavelet の導入も考えられるが、反対に完全な局所ポテンシャルである静電ポテンシャルの表現には多大な展開係数を要するという欠点がある。

更に局在度を高めた離散実空間グリッド表現法も最近計算量子科学に導入され、ある程度の成功をおさめている。最近我々が展開している量子ヨーク法⁽⁵⁾もその延長上にあり、空間固定グリッド上のみでの波動関数の時間発展を波動関数のユニタリ時間発展という条件のみを用いて、内部自由度を持つ拡張されたヒルベルト空間上に自動的に算出する方法であるが、発表では局在ポリノミアル基底法との比較についてのより詳細な比較を報告する。

【参考文献】

- [1] T.Katoh, Y.Yokoi, and H. Sekino, Int. J. Qunt..Chem. (2012) in press
- [2] H. Sekino, Y. Maeda, T. Yanai and R. J. Harrison, J.Chem.Phys., 129 (2008) 034111
- [3] Y.Yokoi, T.Kato and H.Sekino 本会議 3P093
- [4] S. Hamada and H. Sekino, Int. J. Quant. Chem., 111, 1480-1492 (2011)
- [5] M.Kawabata, H.Sekino and S.Hamada 本会議 1P116