

3P115

ab initio 量子波束法の開発

- 多電子構造の動力学的シミュレーション -

(横浜市立大理^a・原研^b・JST PRESTO^c) 朽津 敬史^a、志賀 基之^b、立川 仁典^{a,c}

【序】我々はこれまでに、電子状態の時間発展を記述するために *ab initio* 量子波束法を提案し、多成分系にも拡張した。この手法は多電子波動関数を 1 電子軌道 (分子軌道 : MO) の組から構成し、時間依存シュレディンガー方程式をもとに MO を変化させることで電子状態の時間発展を記述する。本報告では第一原理電子動力学計算として、外部電場を変えながら多電子波動関数の時間発展を求め、強光子場中での電子運動のダイナミクスを解析することを目指す。

【理論】*ab initio* 量子波束法では、波動関数の時間発展をパラメータ X の変化により記述する

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi(X_1(t), X_2(t), \dots)\rangle. \quad (1)$$

量子力学的ラグランジアンを運動方程式に代入すると、

$$i\hbar \sum_{l=1}^L \left(\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial X_k} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial X_l} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial X_l} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial X_k} \right\rangle \right) \frac{dX_l}{dt} = \frac{\partial}{\partial X_k} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2)$$

となり、パラメータの時間発展方程式が得られる。

基底関数には Gauss 型関数と平面波の積であらわされる hybrid 関数^[1]を使う。

$$\phi(\mathbf{R}, \mathbf{K}, \alpha) = (x - R_x)^{N_x} (y - R_y)^{N_y} (z - R_z)^{N_z} \exp\{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2\} \exp\{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})\} \quad (3)$$

式 (1) のパラメータとして \mathbf{R} と \mathbf{K} を用いることにより基底関数の中心を時間変化させることが可能となる。ここで \mathbf{K} は中心 \mathbf{R} の共役な運動量である。LCAO 係数の時間発展は、複素 MO-Mixing 係数 λ_{rs}

$$\lambda = \sum_{rs}^{\text{MO}} \lambda_{rs} \mathbf{r}^\dagger \mathbf{s} = \sum_{rs}^{\text{MO}} (\alpha_{rs} + i\mathbf{k}_{rs}) \mathbf{r}^\dagger \mathbf{s} \quad (4)$$

を用いた指数関数変換により行い、基底として直交化基底を用いる。これにより分子軌道の規格直交性を保つことができる。

上記の MO-Mixing 係数 λ_{rs} と、基底関数の中心 \mathbf{R} 、関数中心の運動量 \mathbf{K} を時間発展パラメータ X として扱い、式 (2) の連立微分方程式を 4 次のルンゲ・クッタ法を用いて解く。

【計算】原子核を原点に固定した水素原子の 1s 状態に対し、時刻 $t = 0$ で $E = 0.01[\text{au}]$ の定常電場をかけ、電子波動関数の時間発展を計算した。Table 1 に用いた基底関数を示す。基底関数の作成は次のように行った。

まず ϕ_1 から ϕ_6 までは電場なしの水素原子で最適化した。それに加え、適当な強さの電場のもとで、中心と軌道指数をそれぞれ最適化した ϕ_7 から ϕ_{12} の基底関数を追加した。最後に電子雲の移動を柔軟に表現できるように、中心が移動する diffuse の基底関数を加えた。

Table 1. Our basis sets

	試行 A			試行 B		
	exponent	contract	center	exponent	contract	center
ϕ_1	1988.9	0.0000429	0.0	1988.9	0.0000429	0.0
	284.34	0.0003330	0.0	284.34	0.0003330	0.0
	61.228	0.0017475	0.0	61.228	0.0017475	0.0
	16.811	0.0073174	0.0	16.811	0.0073174	0.0
	5.5019	0.0259671	0.0	5.5019	0.0259671	0.0
ϕ_2	2.0173	1.0	0.0	2.0173	1.0	0.0
ϕ_3	0.7924	1.0	0.0	0.7924	1.0	0.0
ϕ_4	0.3284	1.0	0.0	0.3284	1.0	0.0
ϕ_5	0.1420	1.0	0.0	0.1420	1.0	0.0
ϕ_6	0.0620	1.0	0.0	0.0620	1.0	0.0
ϕ_7	0.5399	1.0	0.1853	0.4862	1.0	-0.1891
ϕ_8	0.1589	1.0	0.1853	0.1398	1.0	0.0347
ϕ_9	0.0635	1.0	0.1853	0.0570	1.0	0.6651
ϕ_{10}	0.5380	1.0	0.2519	0.4575	1.0	-0.2031
ϕ_{11}	0.1588	1.0	0.2519	0.1329	1.0	0.1763
ϕ_{12}	0.0630	1.0	0.2519	0.0536	1.0	1.1805
ϕ_{13}	0.0200	1.0	parameter	0.0200	1.0	parameter
ϕ_{14}				0.0050	1.0	parameter

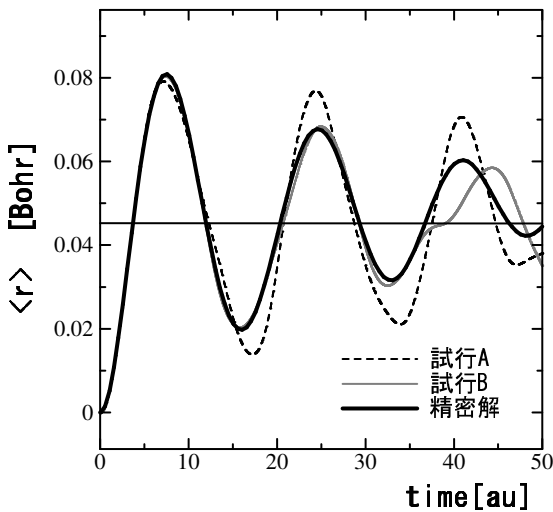


Figure 1. Time evolution of $\langle r \rangle$

Figure 1 には各時間ステップでの電子座標の期待値 $\langle r \rangle$ をプロットした。 $\langle r \rangle = 0.045$ の横線は電場をかけたときの定常状態をあらわす。電子雲は定常状態の位置を中心にして振動していることが分かる。試行 A では 47[au] までの間の周期を再現できているが、振幅が大きめになっている。試行 B では振幅も正しく表現できているが、37[au] で精密解からの位相のずれがあらわれた。

多電子系の計算については当日報告する。