

粒子法とBohm形式による電子状態計算のための 数値解析技法の開発

Hirono, Fumiaki / 廣野, 史明

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院情報科学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 情報科学研究科編

(巻 / Volume)

15

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

2020-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022732>

粒子法とBohm形式による電子状態計算のための数値解析技法の開発

Numerical scheme based on meshfree technique with Bohmian for electronic structure calculations

廣野 史明*

Fumiaki Hirono

法政大学大学院 情報科学研究科 情報科学専攻

Email: 18t0014@cis.k.hosei.ac.jp

Abstract—In order to describe the time evolution of the electronic state, we have developed a new method, using the particle method with Bohmian, to solve the time-dependent Schrödinger equation. The method has applied to the time-dependent coherent state for a harmonic potential and for interference caused by double slits. Both of the analytical solutions are well-known. In the coherent harmonic oscillation, the ground state is evolved to estimate the excited state, and we follow the dynamic dipole moment as the linear responses of the system under externally applied perturbations in real time. From the polarizability obtained as the Fourier transform of the dipole moment, we calculate the optical strength function. The single peak is observed, which was exactly expected from the analytical solution. For the double slit interference, our SSPH technique has successfully reproduced the analytical solution. We can recognize that the method is quite valid for the time dependent electronic structure calculation.

1. はじめに

物質の構造や性質は電子の状態によって決まる。特に物性物理学の中では重要である。これは、例えば今では身近となったスマートフォンのディスプレイや半導体の解析に欠かせない技術である。この電子状態計算はSchrödinger方程式を解くことで求められる。特に電子状態計算の中でも、実空間で行う実空間法が最近、広く用いられている。というのは実空間法は大規模計算に適しており、多数の原子・分子を含む系にも適しているからである[1], [2]。この手法は文字通り実空間で計算を直感的に行い、平面波基底やただガウス基底を用いないのが特徴である。そのため実際の物理的イメージを理解しやすい。実空間法では離散化手法として、空間をメッシュに区切って行う。この場合、電子などがほとんど存在しない空間も同様に計算することになってしまい効率が悪い。一般に電子分布は原子周辺に偏しているため、このような場合に効率のよい計算手法が求められている。

粒子法は粒子(計算点)を任意の場所に置いて偏微分方程式を解く手法である。メッシュではなく離散化手法として計算点を用いることとして以下のような利点がある。まず、メッシュの構築が不要である。メッシュを用いた手法では、そのメッシュが均一であるかないかに関わらず接続関係を追跡する必要がある。一方、粒子法では接続関係が存在しないため自由に部分的に空間的な精度を上げることが可能である。また、解析対象の系に合わせて計算点の配置を柔軟に変更できるという特徴もある。系の密度分布に応じて計算点を配置するようなことも可能である。粒子法の代表的なもの

としてSmoothed particle hydrodynamics (SPH)があるが、我々はこれを採用している。SPHは宇宙物理学の問題を解くために考案された手法である。現在では電磁気学、流体力学などでも用いられている[3]。またSPHに基づいた手法は様々な方程式にも応用されている[4], [5], [6], [7]。しかしながら、電子状態計算に適用するには幾つか解決しなければならない課題がある。

そこで我々は、この手法を電子状態計算に適用することを試みてきた。上述の通り、粒子法はメッシュを用いない計算手法であるため粒子(計算点)を自由に配置することができる。粒子法を電子状態計算に用いる場合、高精度な計算が必要な領域へ集中的に計算点を配置することで効率的な計算を行うことが可能である。本論では粒子法の中でも比較的精度の高いSymmetric Smoothed Particle Hydrodynamics (SSPH)を用いている[9], [10]。これを用いて電子の固有状態を算出することも行われている。[11], [12]。一方、動的な時間依存の電子状態を解析するためには、計算点である粒子を電子状態の変化とともに動かす必要がある。この課題は波動関数をBohm形式で記述することで解決することが報告されている[13]。また粒子法では限られた有限な影響範囲を決めて計算を行うため並列化にも優れている手法でもあり、並列化手法の新しい手法としても大いに期待されている。

この論文の目的は粒子法(SSPH)を用いて電子状態を記述できることを示すことである。量子的な効果が強く出てくるGaussian波束を振動と二重スリットによる光学的な干渉について解析を行った。まず調和ポテンシャル上でコヒーレント状態の解であるGaussian波束を振動させ、その時間発展から振動子強度分布を算出することができた[20], [21]。これを2,3次元空間上で円状・等間隔・ランダムなど異なる計算点の配置で行い粒子の配置に自由度があるという粒子法の特徴を確認した[22], [23]。二重スリットの解析では干渉と拡散が同時に起こるわけであるが、これらについても粒子法で記述できることがわかった。[17], [18], [19]いずれの解も解析解と比較した結果、よく一致することがわかった。

この論文は次のような構成である。まず2節では粒子法とBohm形式による電子状態計算について述べ、3節それぞれの結果と考察について述べ、最後にまとめる。

2. 計算手法

2.1. 粒子法

本論では粒子法を使用して微分係数を求めている。有限数のサンプリング点を用いて空間関数を表現するため粒子法と呼ばれる。一般に微分方程式は格子状に空間を区切り差分を用いて求めることが多い。粒子法が異なる点は空間上に離散的に置かれた点の配置に自

* Supervisor: Prof. Yasunari Zempo

由度があることである．そのため必要な箇所だけに粒子（計算点）を配置すればよく計算上の効率がよい．また着目する箇所に粒子多く配置することで精度を上げることも可能である．

電子状態計算に SPH を用いて解析するとき波動関数は積分形式で表現される．波動関数は次のような恒等式で表される．

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \\ &\simeq \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (1)$$

ここでは $\delta(\mathbf{r})$ を Kernel 関数 $W(\mathbf{r}, h) = W(|\mathbf{r}|, h)$ とし近似している．ここで h は smoothing length であり W の広がりを表す指標である．Kernel 関数としては， δ 関数的な性質があれば何でもよい．我々は Wendland 関数を採用している [14]．局所的に値を持つ関数であり数値計算上の負荷が少ない．

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^k \psi(\mathbf{r}) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i, h) d\mathbf{r} \\ \simeq \sum_{l=0}^m \left(\int_{\Omega} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^{k+l} W d\mathbf{r} \right) \left(\frac{1}{l!} \frac{\partial^l \psi}{\partial \mathbf{r}^l} \Big|_{\mathbf{r}_i} \right)\end{aligned}\quad (2)$$

$(k = 0, 1, \dots, m)$

我々が用いている SSPH では，式 (1) とその k -次のモーメント式 (2) について $\psi(\mathbf{r})$ を \mathbf{r}_i のまわりで Taylor 展開を行うと式 (2) の左辺が k -次モーメントについてのベクトル P ，右辺は k -次モーメントと l -次展開による行列 M と， l -次の微係数を成分としたベクトル D により， $MD = P$ の形で表される 1 次連立方程式となる [10]．最終的に電子状態計算で必要になる $\psi, \nabla\psi, \nabla^2\psi$ などの項は $D = M^{-1}P$ を解き D を求めればよい．

2.2. 時間に依存しない電子状態計算

SPH を用いて時間に依存しない電子状態を計算することもできる．この場合は粒子を動かすことはできない．そのため適用範囲が静的な解析に限定されてしまう． i 番目の粒子（計算点 \mathbf{r}_i ）での時間に依存しない Schrödinger 方程式 (TISE) は以下の通りである．

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}^2} \Big|_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i) \psi|_{\mathbf{r}_i} = \varepsilon \psi|_{\mathbf{r}_i}\quad (3)$$

ここで V はポテンシャルであり ε は固有値を表す．また $\psi|_{\mathbf{r}_i}$ および $\partial^2 \psi / 2 \partial \mathbf{r}^2|_{\mathbf{r}_i}$ は D の成分として与えられる．この方程式を固有値問題として解き，原子や半導体デバイスの解析にも使われている [10], [11], [12]．しかしこの方程式は一般化固有値問題となり計算量が非常に多くなってしまふという欠点がある．

2.3. 時間発展を伴う電子状態計算

最近注目されている電子状態計算の計算法として実時間・実空間で解析するところが注目されている．特に HPC では並列化が容易なことから頻繁に行われている．我々の手法は，この実空間での時間発展を粒子法を用いて高速かつ効率的に行うものである．そのため我々は波動関数を Bohm 形式を用いて表すこととした．

$$\psi(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}, t) e^{iS(\mathbf{r}, t)}\quad (4)$$

ここで $R(\mathbf{r}, t)$ は波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ の振幅， $S(\mathbf{r}, t)$ は位相を表し，いずれも実数で定義される．時間依存の Schrödinger 方程式は以下の通りである．

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \psi(\mathbf{r}, t)\quad (5)$$

本論文では $\hbar = m = e^2 = 1$ とおく原子単位系 (a.u.) を使用している．Bohm 形式の波動関数 (4) を Schrödinger 方程式 (5) に代入し整理すると，次のような古典力学と同様の形式である Hamilton-Jacobi の運動方程式 (6) と連続の式 (7) が導出できる [8]．この連続の式は Lagrange 描像で表されているので粒子を波動関数に合わせて動的に動かすことが可能となる．

$$-\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} (\nabla S)^2 + [V(\mathbf{r}, t) + Q(\mathbf{r}, t)]\quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \nabla S) = 0\quad (7)$$

これは古典的な運動方程式であるが，従来からのポテンシャル V に量子ポテンシャル Q の項

$$Q = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 R(\mathbf{r}, t)}{R(\mathbf{r}, t)}\quad (8)$$

が付加されており量子的な効果が入り込められていることが分かる．また $\rho(\mathbf{r}, t) = |R(\mathbf{r}, t)|^2$ である．なお波動関数の振幅 $R(\mathbf{r}, t) \sim 0$ となる付近では数値計算上はゼロ割に注意する必要がある．その手法が幾つか提案されているが [15]，我々は $R(\mathbf{r}, t)$ を解析解に接続することで Q の算出を安定させた．

2.4. 計算アルゴリズム

実際にプログラムとしてコンピュータ上で計算するには次のような計算ステップを用いている．Bohm 形式で表すと位相 S は作用に対応している．次にラグランジアン \mathcal{L} は作用 S の時間積分であるから，古典ポテンシャル V と量子ポテンシャル Q を使用して古典の運動方程式 (10) から求める． S の 1 次微分が速度 \mathbf{v} に対応している．この方法で用いる粒子（計算点）は波束に伴って式 (11) で移動する．また連続の式 (9) から波束密度 ρ が求められる．

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = -\rho \nabla^2 S\quad (9)$$

$$\frac{dS}{dt} = \mathcal{L}(t) = \frac{1}{2} (\nabla S)^2 - (V + Q)\quad (10)$$

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} = \nabla S\quad (11)$$

一般的にはポテンシャルの微分から物体に働く力を求めることが多い．本手法では，それを避けることで安定した計算を実現している．これらの式の波束密度および作用の 1, 2 次微分 ($\nabla c, \nabla^2 c, \nabla S, \nabla^2 S$) を求める際に粒子法を使用している．この際に波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は式 (12) の様に $c = \log R$ で置き換えた形を使用する．

$$\psi(\mathbf{r}, t) = R e^{iS} = e^c e^{iS}\quad (12)$$

$$Q = -\frac{1}{2} \{ (\nabla c)^2 + \nabla^2 c \}\quad (13)$$

そのため Q を求めるための式 (8) は式 (13) のように書き直され式 (9, 10, 11) と同一の粒子法を使用する手順で解を求めることができる．また，この形式で表すと波動関数の値を比較的安定に計算できる．

2.5. 計算点

図 2.5 は計算点を解析領域に配置したものである。SPH の優れた点はこの粒子の配置が任意であることである。図のような等間隔配置値や円形配置・ランダム配置など解析対象に合わせて選択できる。黒で示した円は SPH により節 2.4 の手順で示した 2 次の微係数を求めるための有限な影響範囲 h である。

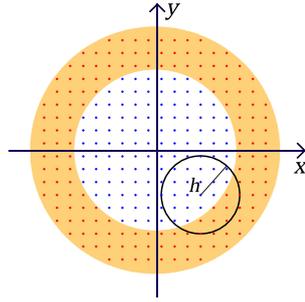


図 1. 粒子を 2 次元空間上に等間隔に配置した状況。調和ポテンシャルの中心と波束の中心が一致している場合の様子。

端の領域は境界条件を満たし計算領域を囲む特別な粒子を配置する。SPH の計算は局所性があるため、影響範囲内の粒子数を一定に保つと並列計算に向けた計算手法であることがわかる。

3. 解析結果と考察

3.1. 調和振動子上のガウス関数

コヒーレント状態の Gaussian 波束の解析

我々の開発した手法の検証を行うため、解が良く知られている調和ポテンシャルにて波束が運動する解析を行った。量子力学的な効果によりコヒーレント状態が現れている系である。

調和振動子に対するコヒーレント状態は Gaussian の形が崩れず古典力学と同様に振動をする [16]。調和ポテンシャル (14) 上に基底状態の Gaussian 波束 (15) を置き、その動的な解析を行ったものである。

$$V = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \quad (14)$$

$$\psi = \exp\left[-\frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)\right] \quad (15)$$

図 2 は簡単のために 2 次元上での Gaussian 波束の運動を示したものである。今回は計算点を円状に中心部分ほど密に合計 648 個、配置されている。これは計算点の配置に自由度があるとう粒子法の性質をよくあらわしている。一方、紙面の白い空白部分には計算点は一切配置されていないため大幅に計算コストを削減することができている。あらかじめ配置せずにすむのは、計算点は波束とともに移動するからである。円状・格子状・ランダムと配置を変えて解析を行ったが、いずれの場合も調和ポテンシャル上で安定して振動する様子が観察できた。特に円状に計算点を配置したときが波束の形に合っているため、長時間の時間発展に対して最も安定していた。

次に 3 次元上でランダムに計算点を配置した場合の例である。図 3 は、それぞれ波動関数 (左) と 3 次元での調和ポテンシャルの半分 (右) を表している。各点は実際の計算点を表し、電子密度に従って色分けされている。3544 個の粒子を約 $0.26(a.u.)$ の間隔で 3 次元空間上に配置したものである。この配置は波動関数の広がりに合わせて格子状またはランダムに配置した。3 次元の場合でも波動関数の外側に電子状態を計算する粒子 (計算

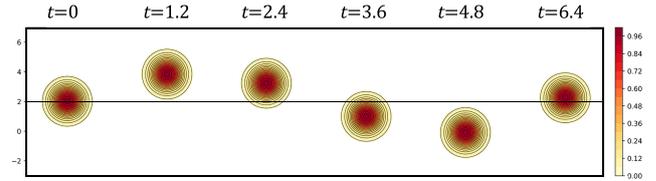


図 2. 調和ポテンシャル上の 2 次元の Gaussian 波束の振動の様子。ポテンシャルの中心を $x = 2.0$ に置いている。

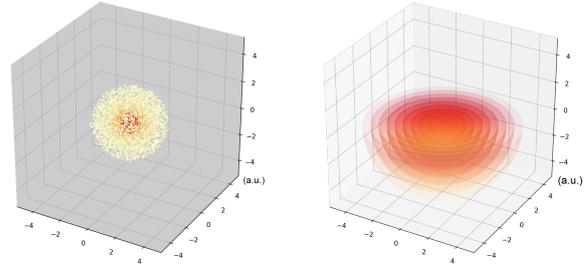


図 3. 3 次元 Gaussian での計算点の配置 (左) と調和ポテンシャルの半分の図 (右)。色は密度を表している。

点) はない。いずれの場合も Lagrange 描像であるので粒子は波動関数とともに移動する。

振動子強度

この振動に $t = 0$ で δ 関数的な刺激を与え波束の運動を解析した。次に波動関数の動的な双極子モーメントの計算を行った。図 4 は、この計算から求めた動的な双極子モーメントを示したものである。いずれの粒子配置でも同様な結果が得られた。Gaussian 波束が変形することなく十分な時間にわたり時間発展を行うことができた。この例でも波束の移動に従って粒子が移動していくので、計算上の精度にも問題が生じない。また解析解と比較を行ったところ非常によく一致していることがわかった。一般に実空間・実時間で電子状態計算

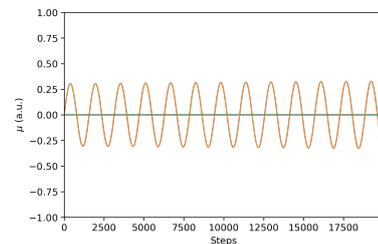


図 4. 調和振動上の Gaussian 波束の Dipole モーメント

における振動子強度分布を求めるためには、時間依存の波動方程式を解く。初期値として用いる波動関数 ψ_0 に δ 関数的な刺激 (16) を与え、波動関数 (17) の時間発展の様子を解析する。

$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = -k\delta(t)z \quad (16)$$

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = e^{ik_z z} \psi_0 \quad (17)$$

ここで k_z は z 方向の外部摂動による微小な波数である。 z 方向の周波数に依存の分極率 $\alpha_z(\omega)$ は双極子モーメント

ト $\mu_z(t) = \langle \psi(t) | z_i | \psi(t) \rangle$ の時間に関するフーリエ変換 (19) によって求められる．ここで i は x, y, z に対応している．分極率 $\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$ は各方向の平均として与えられ，振動子強度 $S(\omega)$ は分極率の虚部と関連している．

$$\alpha(t) = \frac{1}{k} \int dt \exp[i\omega t] \mu(t) \quad (18)$$

$$S(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \alpha(\omega) \quad (19)$$

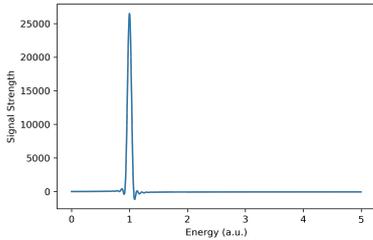


図 5. 調和振動上の Gaussian 波束の振動子強度

図 4(右) はこれに従って計算された振動子強度を表したものである．解析解と同様に $E = 1$ の位置に 1 つのピークが存在する．これは調和振動子の双極子遷移の選択律として知られている．電子状態が n から n' に遷移する場合の双極子モーメント μ は

$$\mu_{n' \leftarrow n} = \langle \psi_n(\xi) | er | \psi_n(\xi) \rangle \quad (20)$$

である．一般に調和振動子の波動関数は Hermite 多項式を用いて

$$\psi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (21)$$

で表される．ここで N_n は規格定数 H_n は n 次の Hermite 多項式，また ξ は節 3.1 に基づく位置座標である．また Hermite 多項式は漸化式

$$\xi H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1} \quad (22)$$

で表されるので，遷移モーメント $\mu_{n' \leftarrow n}$ に式 (21) を入れると

$$\mu_{n' \leftarrow n} \propto n \int H_{n'} H_{n-1} e^{-\xi^2} d\xi + \frac{1}{2} \int H_{n'} H_{n+1} e^{-\xi^2} d\xi \quad (23)$$

となる．となる．この多項式は $\{H_n e^{-\xi^2/2}\}$ が直交系をなすので，遷移モーメントが 0 にならないためには $n' = n \pm 1$ の条件を満たせばよい．いま基底状態 $n = 0$ を表しているので $\Delta n = 1$ しかない．以上のことから励起状態は上述のように解析的に 1 つだけである．我々の動的な振動子強度の計算から得られたピークも 1 つであり，解析解と一致していることがわかる．

境界条件

一般に波動関数は一価有界連続という条件を満たさなければならない．粒子法でも同様な境界条件が必要となる．調和振動子の場合，遠方で波動関数は $\psi \simeq a \exp[-b\xi^2]$ に従って減衰していく．図 2.5 の円周部分に配置した粒子に対し，この条件を課し c の補正を行っている．また計算を安定させるため，その他の部分では

基底状態に限り Gaussian であることから位相 S の補正を行っている．

Symplectic 法

時間発展の Schrödinger 方程式 (5) の解は以下の通り表される．

$$\psi(t_{n+1}) = e^{iH\Delta t} \psi(t_n) \quad (24)$$

このような指数関数演算子は時間発展演算子と呼ばれる．これは時間反転に対して unitary である．通常，時間発展演算子を近似する様々な方法が使われている．代表的なものとして Taylor 展開をして時間発展をさせるものや Crank-Nicholson 法などがある．Crank-Nicholson 法では unitary 性が保たれているので時間発展に対して安定である．

本手法の計算アルゴリズム (節 2.4) でも時間発展に対して unitary 性を保つ必要がある．粒子を移動する式 (11) は時間ステップ Δt が十分に小さく時間発展が比較的短い時間であれば通常 Euler 法で時間積分が行われる．しかし単純な Euler 法を用いると誤差が積もり，双極子モーメント $\mu(t)$ の時間的な振動の振幅が徐々に増大してゆく傾向がある．分子動力学では，このような誤差の蓄積を防ぐために unitary 性を保つ手法が用いられている．例えば Velocity Verlet 法や Crank-Nicholson 法がある．さらに正準変換を用いる Symplectic 法が知られている．

我々は節 2.4 で示した計算手順で，次のような unitary 性を保つ 2 次の Symplectic 法を導入した．

$$\begin{aligned} S_{n+1} &= S_n + \Delta t \mathcal{L}_{n+\frac{1}{2}} \\ \mathbf{r}_{n+\frac{1}{2}} &= \mathbf{r} + \frac{\Delta t}{2} \nabla S_n \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_{n+\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{2} \nabla S_{n+1} \\ c_{(n+\frac{1}{2})+1} &= c_{(n+\frac{1}{2})} - \frac{\Delta t}{2} \nabla^2 S_{n+1} \end{aligned} \quad (25)$$

高次の Symplectic 法も可能ではあるが，計算量を考慮し 2 次までにとどめた．これにより図 4 のように，ほぼ一定した振動を観測することができた．

3.2. 二重スリット実験

波束の干渉の解析

図 6 に示すような二重スリットでの波束の干渉の解析を行った．これは波の干渉という量子力学的な効果が強く表れる系である．この解析は波束同士が密になる中心部分と疎になる周辺部分とが存在し，手法の検証に最適である．また解析解を求めることができるため解の確認も容易に行うことができる．

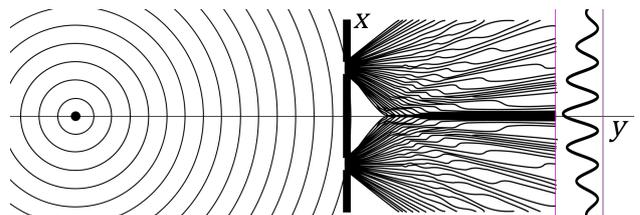


図 6. 二重スリットの解析状況

本解析は2次元空間上で考えているが、波動関数はX軸とY軸に独立して進行する波束であると考えられる(式(27))。X軸はスリットに沿った拡散方向、Yはスリットから観測面に至る波束の進行方向を表す。波束の解析解および初期条件は、それぞれX方向の式(27)、Y方向の式(28)であり、 σ_x, σ_y はX、Y方向のGaussianの幅を表す定数である。ここでは $\sigma_x = 1.0, \sigma_y = 10.0$ を与えている。

$$\psi(x, y, t) = X(x, t)Y(y, t) \quad (26)$$

$$X(x, t) = \frac{1}{(\pi\sigma_x^2)^{\frac{1}{4}}} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{i}{\sigma_x^2}t\right)^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left[\frac{-x^2}{2\sigma_x^2\left(1 + \frac{i}{\sigma_x^2}t\right)}\right] \quad (27)$$

$$Y(y, t) = \frac{1}{(\pi\sigma_y^2)^{\frac{1}{4}}} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{i}{m\sigma_y^2}t\right)^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left[\frac{-y^2 + i\sigma_y^2(2k_0y - k_0^2t)}{2\sigma_y^2\left(1 + \frac{i}{\sigma_y^2}t\right)}\right] \quad (28)$$

以下はこの波束を1次元でプロットしたものである。左側の青い点線は数値計算での波束を、右側の黒い実線は同時刻での解析解をあわせている。緑色の線はそれぞれの波束から導いた量子ポテンシャルである。同一波源から入射したと仮定した2つのGaussian波束がスリットを通過した直後からシミュレーションを行った。t=0でスリットを通過した波束は時間とともに拡散する(t=2.4)。一方、中心部分では干渉が起こっている様子が確認できる。t=4では大きく3つのピークが確認できる。このピークの数もスリット間隔により異なり本解析では8.0 a.u.である。いずれも解析解とよく一致していることが確認できる。

波束の線形結合

前節で述べたノード(節)での発散の対策に加え節のないGaussianとの線形結合を利用した安定化を行っている。まずベースとなる大きなGaussian波束と初期状態を線形結合した波束を用意する。実際の計算では、この線形結合した波束と足されたGaussian波束を同時に計算する。各時刻での本来の波束は線形結合した波束から足されたGaussian波束を差し引くことで得る。なお解析対象の波束に対して $10^2 \sim 10^3$ 倍といった非常に大きなGaussianを加える方法(Coping)が知られている[15]。我々は5倍程度のGaussianを加えて新たな解析用の波束を作った。計算後、加えたGaussianの結果を差し引くことにより、解析対象の波束の状況を知ることができる。この方法では差し引く際の桁落ちをより少なくすることができる。また後述するが計算点の追加と削除を行うことにより、これが可能となった。

計算点の追加と削除

上述の線形結合は安定性に優れている。一方、粒子が計算点であるということを用いて、その追加と削除によっても安定化を図ることができる。この解析はLagrange描像ではあるが2つの波束が干渉と拡散が同時に起こっ

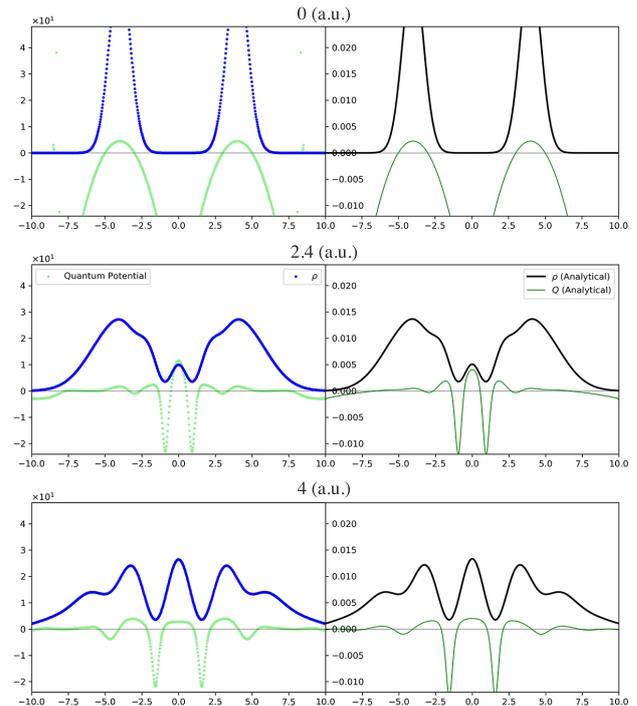


図7. 二重スリットでの波束密度の数値解(左)と同時刻の解析解(右)。上段はスリット通過直後を表しており下段に行くに従って時刻が経過している。

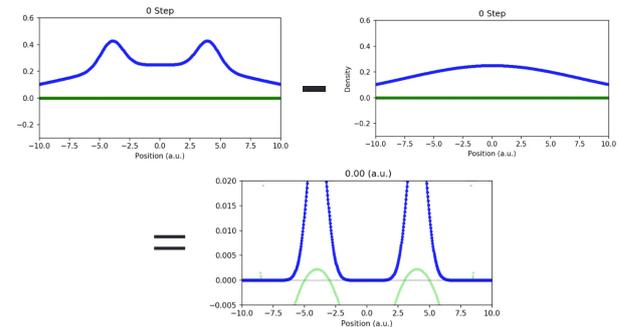


図8. 線形結合を利用した数値計算の安定化手法。それぞれベースとなる線形結合した波束、Gaussian波束、本来の解

ているため、粒子の間隔が一定ではない。開きすぎた計算点間には追加を行い狭まりすぎた場合は削除を行っている。これらは特に波束の中心部分と周囲で起こりやすい。この手法により粒子法による微分の精度を維持できる。スリットから射出した2つのGaussianでは単に拡散が起こる。その後、重なり合い干渉が起こる。拡散の過程では粒子間隔が広がり影響範囲内の粒子の数が減少し、SPHの計算精度が落ちる。一方、干渉が生じる場所では粒子の間隔が急速に狭まり、CFL条件や波動関数の基本的な条件を数値的に満たせなくなる。影響範囲内の粒子も急速に増加する。これらを防ぐために動的に追加と削除を行い精度を維持することができる。図9はその一例である。スリットの中央付近では削除が主に起こっていることが観測できる。また拡散部分では追加が次々に起こっていることが分かる。

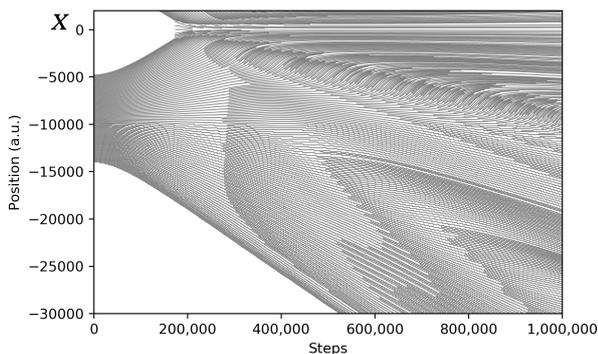


図 9. 計算点の軌跡．その追加と削除の様子．スリット間隔を 20000 a.u. と比較的広くとり，粒子の動きを追跡している． $x = 0$ の位置が 2 つのスリットの中央になる．

境界条件

前節の境界条件と同様であるが，1次元の場合非常に明確であり直感的に理解しやすい(図 10 参照)．Gaussian 波束の拡散現象であるので，波動関数は遠方で $\psi \simeq a \exp[-b\xi^2]$ に従って減衰する．これに合わせて端の粒子での境界条件を決める．図 10 は 1 つの Gaussian 波束と，その微係数を模式的に模式的に示したものである．図 10(a) はこの補正を行ったもので，(b) は補正を行っていないときの状況を表したものである．Gauss 関数なので ∇c は直線， $\nabla^2 c$ は定数でなければならない．

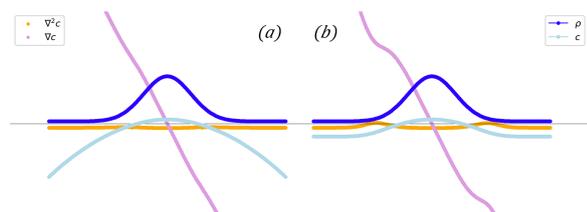


図 10. 境界条件と遠方での波動関数の補正．(a) 中央に Gaussian を置いて補正したもの，(b) 補正を行っていないもの．青は密度 ρ を表し，水色は c ，薄紫・橙はそれぞれ ∇c ， $\nabla^2 c$ を表す．

4. まとめ

実空間・実時間での電子状態計算の空間離散化手法として SSPH を用いた．更に波動関数を Bohm 形式で記述することで計算点とともに移動する波束の時間発展を実現した．これにより波動関数の動的変化を粒子の動きとして記述できることを確認した．

また 2,3 次元の調和ポテンシャル上のコヒーレント状態の Gaussian 波束の振動の解析を行った．この系は古典と同様な結果が分かる系である．この解析は様々な計算点の配置で行い，いずれの場合も同様に解析が行えることを確認した．さらに解析解の存在する調和ポテンシャル上で動的な双極子モーメントから，振動子強度分布の算出を行った．また二重スリットの解析は干渉・拡散といった波としての性質がよく表れる系である．この 2 つの系は電子状態を粒子法で記述する場合の典型的なテストケースである．もちろん，2 つの結果は解析解と一致することが確かめられた．以上のことから我々の開発した手法が動的な時間依存の電子状態を解析するために有効であることが確認できた．

参考文献

- [1] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi, and Y. Kurita, "Optical properties in conjugated polymers," *J. Phys. Cond. Matt.* **20**, pp.64231, 2008.
- [2] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, "A massively parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory," *J. Comput. Phys.* **229**, pp.2339-2363, 2010.
- [3] D. J. Price, "Smoothed particle hydrodynamics and magnetohydrodynamics," *J. Comput. Phys.* **231**, pp.759-794, 2012.
- [4] T. Stranex and S. Wheaton, "A new corrective scheme for SPH," *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **200**, pp.392-402, 2011.
- [5] P. Laguna, "Smoothed Particle Interpolation," *Astrophys. J.* **439**, pp.814-821, 1995.
- [6] E. Toscano, G. Di Blasi and A. Tortorici, "The Poisson problem: A comparison between two approaches based on SPH method," *Appl. Math. Comput.* **218**, pp.8906-8916, 2012.
- [7] G. Ala, E. Francomano, A. Tortorici, E. Toscano and F. Viola, "Smoothed Particle ElectroMagnetics: A mesh-free solver for transients," *J. Comput. Appl. Math.* **191**, pp.194-205, 2006.
- [8] Lopreore, Courtney L and Wyatt, Robert E, "Quantum wave packet dynamics with trajectories," *Phys. Rev. Let.* **82**, 5190, 1999.
- [9] Batra, RC and Zhang, GM, "SSPH basis functions for meshless methods, and comparison of solutions with strong and weak formulations," *Comp. Mech.* **41**, pp.527-545, 2008.
- [10] Sugimoto, Soichiro and Zempo, Yasunari, "Smoothed particle method for real-space electronic structure calculations," *J. Phys.: Conf. Seri.* **510**, 012037, 2014.
- [11] Sugimoto, Soichiro and Zempo, Yasunari, "Real-Space Electronic Structure Calculations Based on Symmetric Smoothed Particle Hydrodynamics," *J. Comp. Chem. Jpn.* **13**, pp.187-189, 2014.
- [12] Kitayama, K and Toogoshi, M and Zempo, "Device Simulation using Symmetric Smoothed Particle Hydrodynamics," *J. Phy.: Conf. Seri.* **905**, 012011, 2017.
- [13] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法による量子波束の数値解析," *J. Comp. Chem. Jpn.* **13**, pp.159-161, 2019.
- [14] H. Wendland, "Piecewise polynomial, positive definite and compactly supported radial functions of minimal degree," *Adv. Comput. Math.* **4**, pp.389-396, 1995.
- [15] Robert E. Wyatt, Y, "Quantum Dynamics with Trajectories," Springer, 2005.
- [16] Leonard I. Schiff, Y, "Quantum Mechanics. Third Edition," Mc-Graw Hill, 1968.
- [17] 廣野史明, 狩野覚, 善甫康成, "Bohm 形式による電子状態計算," コンピュータ化学会 2017 秋季年会, 2017, ポスター発表.
- [18] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法と Bohm 形式による波束の干渉の数値解析," 日本応用数理学会 2018 年度年会, 2018, ポスター発表.
- [19] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法による波束の干渉の数値解析," コンピュータ化学会 2018 秋季年会, 2018, ポスター発表.
- [20] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法による電子状態計算," コンピュータ化学会 2019 春季年会, 2019, 口頭発表.
- [21] Fumiaki Hirono and Misako Iwasawa and Satoru S Kano and Yasunari Zempo, "Numerical Analysis of Quantum Wave Packet using SSPH," *IUPAP CCP2019*, 2019, 口頭発表.
- [22] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法による電子状態計算," コンピュータ化学会 2019 秋季年会, 2019, 口頭発表.
- [23] 廣野史明, 岩沢美佐子, 狩野覚, 善甫康成, "粒子法を使用した電子状態計算," 日本応用数理学会 2019 年度年会, 2019, 口頭発表.
- [24] 廣野史明, "粒子法と Bohm 形式を使った電子の干渉の数値解析," 2018, 学士論文.