

博士論文

量子場に閉じ込められた少数電子系の
電子相関と動力学に関する理論的研究

Theoretical Study on Electron Correlation
and Dynamics for Multi-Electron
Confined in Quantum System

2012年2月

早稲田大学 大学院 先進理工学研究科
電気・情報生命専攻 量子材料学研究

奥西 拓馬
Takuma OKUNISHI

目次

第 1 章 序論	4
1.1 研究背景	4
1.2 従来研究との比較と本研究の目的	4
1.3 本論文の構成	7
第 2 章 量子閉じ込め場における電子状態計算	10
2.1 量子閉じ込め場における電子状態の扱い	10
2.2 実空間差分近似によるシュレディンガー方程式の数値解法	13
2.3 クーロンポテンシャルの取扱い	17
第 3 章 時間依存シュレディンガー方程式の数値解法の比較と検討	23
3.1 時間依存シュレディンガー方程式の形式解と陽解法	23
3.2 短反復ランチヨス法	26
3.3 指数積分解法+ケーリー法	29
3.4 時間発展アルゴリズムの評価	36
第 4 章 量子リングに注入された単一電子波束の動的過程解析	42
4.1 孤立系における量子リング軌道	42
4.2 単一電子波束の共鳴トンネリングの動的過程解析	45
4.3 静磁場による共鳴準位変調と電子波束の共鳴トンネリング過程への影響	55
4.4 荷電された量子リングに対する電子波束の共鳴トンネリング過程	64
4.5 量子リングへの共鳴トンネリングに伴う自己磁場との相互作用の検討	67
第 5 章 量子ドットにおける少数電子系の電子状態計算法の開発	75
5.1 平均場近似の与える解 1：ハートリーフォック法	75
5.2 多電子シュレディンガー方程式の直接解法	76
5.3 配置間相互作用の応用による共鳴 UHF 法の開発	80
5.4 平均場近似の与える解 2：密度汎関数理論	86
第 6 章 量子ドットに閉じ込められた二電子系の動的過程解析	94
6.1 共鳴 UHF 法の時間発展問題への拡張	94
6.2 共鳴 UHF 法に基づく二電子時間発展問題の解析	95
6.3 量子ドットの光応答解析への提案	101
第 7 章 総括	104
付録 A 大次元行列の対角化法	107
A.1 ランチヨス法	107
A.2 共役勾配法による逐次対角化法	112

付録 B 密度汎関数理論の基礎	116
B.1 密度汎関数理論	116
B.2 スピン密度汎関数理論	121
B.3 交換相関項	122
B.4 有限差分法による原子の電子状態	124
付録 C 時間依存コーン・シャム方程式の数値解法	129
C.1 時間依存コーン・シャム方程式	129
C.2 古典動力学におけるリウヴィル演算子	130
C.3 量子動力学におけるリウヴィル演算子	133
C.4 ベルレ法の量子動力学への応用	133
付録 D その他参考理論	136
D.1 連立一次方程式の数値解法	136
D.2 荷電粒子と磁場の相互作用	141
謝辞	147
本研究に関する業績	148

第1章 序論

1.1 研究背景

数ナノから数十ナノサイズの半導体微細領域に閉じ込められた電子は、バルクでの連続準位とは異なり、閉じ込め方向に対して離散的なエネルギー準位を持つようになる。こうした量子化を引き起こす量子閉じ込め場においては、閉じ込めの次元や幾何学的形状、またはサイズによって、エネルギー準位や状態密度をはじめとした電子状態が劇的に変化する。例えば閉じ込め幅を小さくすることで、電子の基底エネルギーは上昇し、準位間隔は広くなる。一般に量子サイズ効果と呼ばれるこの現象は、例えば量子閉じ込め場が固有に持つ光吸収スペクトルへと反映される。特筆すべきは、構造を人為的に選択することで、量子化の程度を操作できる点にある。例えば一般的なレーザー素子を見ると、結晶の持つ離散準位に起因した電子遷移エネルギーを応用するデバイスであるため、用いる結晶によって光エネルギーが一義的に定まる。対して量子閉じ込め場を用いた場合は、閉じ込め構造やサイズによって離散準位間隔の調整、つまり光エネルギーの制御が可能といえ、次世代光デバイス・量子ドットレーザーとしての活用も期待されている。量子閉じ込め場は、量子サイズ効果に起因する多くの量子力学的現象が出現する対象である。考案されている量子効果を応用した次世代の電子デバイスとしては、光デバイスの他にも単電子トランジスタや量子演算素子が有名である。半導体量子閉じ込め場を実現する微細加工技術の発展に伴い（図1.1）、これら次世代デバイス開発は昨今の注目される研究分野の一つである。

3次元的に電子を閉じ込める量子閉じ込め場・量子ドット中の電子構造に関しては、理論的及び計算科学的な多くの先駆的報告が行われている[4]。しかしながらその多くの研究は、静的定常状態に対する考察である。電子波の伝播や、時間変遷する外場との相互作用効果を考えた場合、時間発展をする電子系の動力学に対する考察は必須であり、それを直接的かつ直観的に具現化する数値研究への期待は大きい。また原子・分子系の研究に比較して歴史の浅い分野といえ、多体効果への考察が不足している。こうした背景から本研究では、時間依存シュレディンガー方程式の数値解法を通して、電子系の時間発展に伴い出現する新奇量子力学的現象の理論予測とその解明を行った。理論解析の過程では、複雑な系に対する数値演算法を開発・実行するのと同時に、系の物理現象を抽出したモデル系を準備し、その解析解と比較することにより、新奇現象の理論的解釈に務めた。この結果、本研究で扱った対象系は摂動の範囲を超えていたにもかかわらず、得られる結果は直観的である。さらには複数電子系での電子間相互作用に着目し、これを高度に扱う方法論の開発にも取り組んだ。最終的には上記二つの検討内容を組み合わせ、複数電子系の時間発展現象に一案を与えることを目指した。

1.2 従来研究との比較と本研究の目的

本論文に纏めた研究成果を大別すると、大きく三つの目的を持った研究内容に分かれる。まず本研究は、電子系の時間発展を計算科学の分野から扱うことを目指したものである。そのためとして、時間依存シュレディンガー方程式を直接的に解き進めるまでの解析を行った。時間依存シュレディンガー方程式の直接数値解法を用いると、電子系の動力学を実時間の中で数値的に発展させることが可能となる。そのため得られる解が直観的な上に、有効ハミルトニアンが持つ高次の情報を直接扱うことのできる、非常に優れ

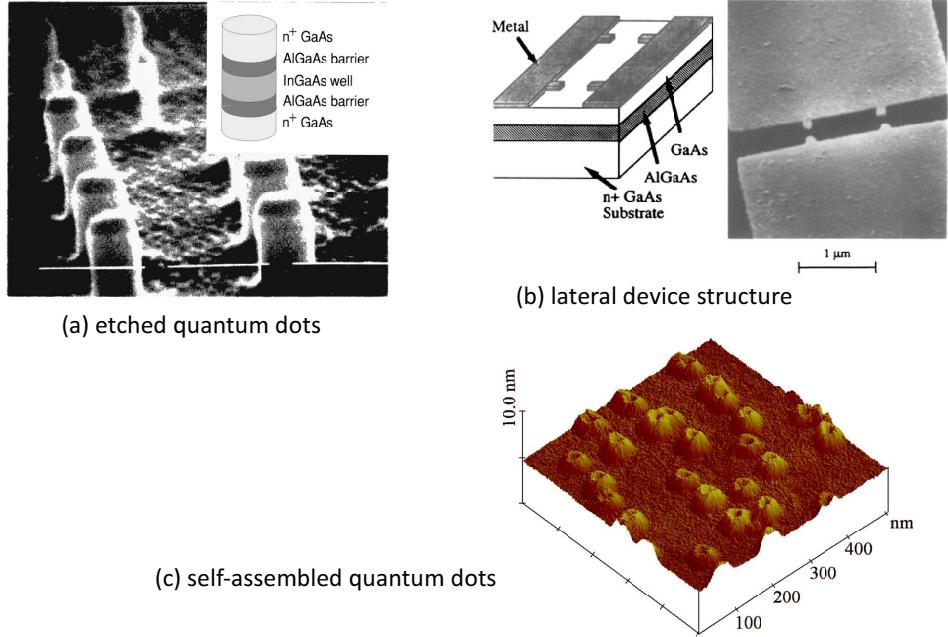


図 1.1: 種々の量子閉じ込め場 ; (a) Reed *et al.* [1], (b) Meirav *et al.* [2], (c) Sztucki and Metzger [3]

た手法である。具体的に開発された方法は多く、Leforestier らにより纏められた報告が詳しい [5]。各方法の違いは、時間推進演算子と呼ばれる指数演算子の作用アルゴリズムにある。どの方法も比較をすれば長短の差が表れるものであり、扱う対象によってその程度や関係は変化する。あらゆる場合に対して最も優れた、つまり確立された方法は、現状存在しない。従って対象とする系に最も適切な方法は、都度模索する必要がある。我々は本研究の中で複数の手法の比較検討を実際のモデル計算を通じて行い、各方法の差別化を図った。これが一つ目の研究テーマである。

また二つ目の研究テーマとしては、2次元リング形状の量子ドット（量子リング）に着目した。量子リングはその非常に特徴的かつ高度な幾何学的対称性から、理論計算分野から多くの注目を浴びている系である [6]。メソスコピックサイズの量子リングでは、量子リングを垂直に貫くベクトルポテンシャルと電子波動関数の相互作用として、アハラノフ・ボーム（AB; Aharonov-Bohm）効果が有名である。これはリングに対して電子を対称的に注入した時、右回り・左回りでリングを伝搬する電子波動関数の位相にベクトルポテンシャルがずれを与えることで、リング出口にて干渉を起こす効果である。一方で孤立したナノサイズの量子リングでは、垂直磁場との相互作用によるランダウ準位や、軌道角運動量と電子スピンの相互作用（スピン軌道相互作用）が多くの注目を呼ぶ対象となっている。こうした幾何学的対称性に依る量子効果抽出の一つとして、本研究では電子波束の共鳴トンネリングの間に観察される、内部準位間での干渉効果に着目した。結果として、干渉により他に見られない新たな量子力学的現象を見出した。時間発展する系を直接的に扱った研究という点でも、直観的で分かり易く、かつ新しいものである。

三つ目の研究テーマでは、2次元量子ドット内での電子間相互作用に着目した。量子ドットは人工原子とも比喩されるように、内部に閉じ込めた電子はシェル構造と呼ばれる電子軌道を運動する。この原子との対比から、内部の複数電子状態に対する数値計算では、非制限ハートリーフォック法やスピン密度汎関数理論によるアプローチが多く用いられてきた [7, 8, 9]。しかしながら、こうした原子・分子や結晶計算分野で確立されてきた方法、つまり多電子問題を平均場での一体問題へと近似する方法では、実験結果を説明できないという指摘がある。例えば図 1.2 は、Ellenberger らによる研究結果である [10]。彼らは Ga[Al]As 上に電気的な閉じ込めによる量子ドットを作成し、外部電圧や磁場による応答特性を評価、内部の複数電

子状態を明らかにした。結果、摂動論やスピン密度汎関数理論による結果が、実験事実を説明しないと述べている。Ellenberger らは厳密対角化法にも着目しており、これが実験結果と良い一致を示す報告している。これら方法の違いは電子相関を如何に取り入れるかにあり、厳密対角化法は多電子シュレディンガーエ方程式を直接対角化するために、電子相関を近似なく取り扱うことのできる方法である。すなわち実験と計算の乖離は電子相関に原因があり、量子ドット系では電子相関を高精度に扱うことが不可欠といえる。電子の運動範囲の狭い原子・分子系では閉じ込めによる電子の拘束力が強いのに対して、量子ドットでは閉じ込めが電子間反発に比較して弱くなる。このため量子ドットでは、電子状態の決定に互いの位置関係、すなわち電子相関が強い影響を持つといえる。加えて説明すると、この強い電子相関の影響により内部の電子はwigner局在を起こし、wigner分子と呼ばれる状態[11]を形成し得る。こうなるともはや、単純な一電子軌道では説明つけることは不可能となる。こうした背景から、厳密対角化法による電子状態研究も報告されている（例えば[12]）。しかしながら厳密対角化法では N 電子の多変数波動関数を直接対象にする性格上、電子数が増えるにつれて多大な計算機コストを必要とするデメリットを併せ持つ。我々はこの問題に対して、配置換相互作用の方法を応用した新しい方法を開発することで、数値計算での電子相関の新しい取り入れ方法を検討した。

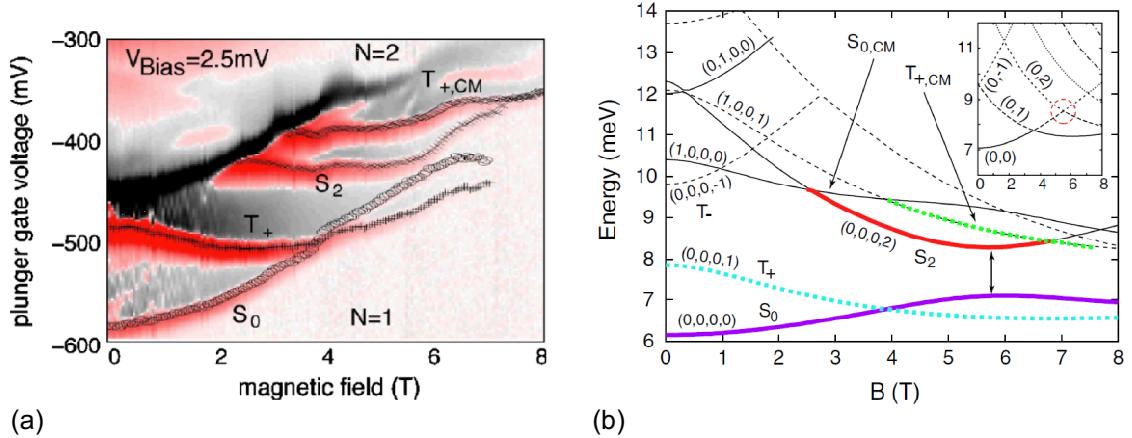


図 1.2: Ellenberger *et al.* [10]; Ga[Al]As で作製された放物型閉じ込めの 2 次元量子ドット（幾何学的構造：220nm, 実効的な閉じ込め幅：55nm）；(a) 電流特性 (dI/dV_{pg}) の静磁場依存性, (b) 厳密対角化法による数値計算結果、スピン状態や交差・非交差点に良い一致が見られる。

1.3 本論文の構成

本論文は、量子ドットにおける電子状態を対象にした、数値計算による研究を纏めたものである。序論とした本章（第1章）と数値計算研究における種々の前提を述べた第2章を含め、全6章から成る。以下、第3章以降について各章の概要を記す。

第3章

第3章では時間依存シュレディンガー方程式の種々の数値解法の長短を整理し、量子閉じ込め場での数値計算に最適なアルゴリズムを探った。本研究では時間依存シュレディンガー方程式の数値解法を行うことで、電子系の波動関数を実時間の中で数値発展させる。このため得られた解には、直観的解釈が可能である。さらに言えばこの方法は、有効ハミルトニアンが持つ高次の情報を直接扱うことが可能な、非常に優れた手法である。その一方で、対象系に応じて大きな計算コストを要するために、その歴史的背景は比較的新しく、それゆえに今現在に至ってもなお、開発・試行が続く分野である。各方法論の違いは、時間依存シュレディンガー方程式の形式解に表れる指数演算子（時間推進演算子）の、波動関数への作用アルゴリズムに起因する。本章で取り上げた手法は、波動関数の経時変化を逐次的に解析するに適していると考えられる、(1) 2次精度差分法、(2) 短反復ランチヨス法、(3) 指数積分解法+ケーリー法の3種である。これらの比較により、実時間・実空間差分近似にて計算を行う場合は、(3) の方法が計算時間と計算精度のバランスに優れていることを見出し、本論文の第4章における数値計算法として採用した。一方で(2) の方法は、大きな計算時間を必要とするものの、極めて優れた計算精度を有している。加えて適用可能な対象空間を実空間に限定しない、汎用性の高い数式で構成される。このため、電子相関を扱うためにより精度が求められる第6章では、この方法を採用している。

第4章

単電子の時間発展を検討する系として量子リングに着目し、その解析を行った結果を、第4章に記載する。量子リングはその特徴的かつ高度な幾何学的対称性から、上述したように従来より注目されている系である。ナノサイズの量子リングで期待される量子効果は、いずれも量子リングの周回角度方向への全対称性に起因するものである。一方、観測行為そのものが系の対称性を本質的に低下させ、幾何学的対称性に基づく量子効果の抽出に影響を及ぼす場合が出現する。本研究では電子波束の共鳴トンネルにおいて誘発される量子リング内での量子準位間干渉効果に着目した。量子リングに電子波束の出入口として導波路を接続した場合、系全体としての点群対称は、孤立状態の全対称 ($D_{\infty h}$) から2回軸対称 (D_{2h}) へと低下する。孤立した量子リングは回転対称性の要請からくる多くの二重縮退軌道を有すが、この観測に伴う対称性の低下により、系内全ての縮退が解ける。分裂した各軌道はそれぞれ異なった軌道対称性（偶奇性）を有するものの、そのエネルギー分裂は小さく、擬縮退状態を保持する。従って、通常の導波路を用いた電子注入では、この擬縮退軌道の内の偶奇性が一致する軌道を介してのみ、共鳴トンネリングを生じて量子リングを通過する（非干渉共鳴トンネリング）。しかしながら本研究では、人為的に制御した導波路を用意することにより、敢えて対称性を低下させた電子波束を打ち込む事を試みた。結果、この対称性操作によって、偶奇両方の擬縮退軌道を通過する共鳴トンネリングが可能であることを初めて見出した。さらにこの共鳴トンネリング過程においては、エネルギーの異なる複数の状態が量子リング内に同時に存在するため、それらが干渉を起こすことを理論的に明らかにした。この波動関数の干渉は、角運動量期待値の振動現象として出現するため、振動磁場として観測されることが期待される。本研究では二準位モデルを用いて振動現象を単純化し、その振動解析を行った。

さらに外部磁場や電子間相互作用といった、外場や多体効果を取り入れた場合に発生する、共鳴トンネリングの変調についても数値検証を行った。一様な静磁場の印加をリングに対して垂直方向に与えることで、磁場強度の強弱によって量子リング内電子密度の回転方向が可変される、全く新しい物理現象を見出すことに成功した。静磁場は一軸方向に無限回転対称性を与える外場であり、観測のために結合された導波路による対称性低下を回復する役割を持ち得る。さらに軌道角運動量の正負で軌道分裂を促進するため、外部磁場による電子制御にも一案を与えるものと考える。また電子を閉じ込めた量子リング（荷電リング）への共鳴トンネリングでは、電子間相互作用により共鳴準位が揺らぐことで、幅を持った範囲での共鳴が可能であることを数値的に明らかとした。さらに本章の最後には、共鳴トンネリングの間に発生する自己誘起磁場との自己相互作用の取り扱いについても検討を行った。

第 5 章

上述のように、量子場に閉じ込められた複数電子問題に関しては、その電子相関の影響は甚大である。とりわけ、電子相関の効果が相対的に強い影響力を持つ量子閉じ込め場系では、平均場近似を超えた電子間相互作用の取り扱いが求められている。第 5 章には従来の数値計算法を用いた際の電子相関の扱いの難しさと、新たに開発した方法の理論と試行結果を記載した。我々はこの問題に対して、非制限ハートリーフォック法 (UHF; unrestricted Hartree-Fock) により求められた複数の自己無撞着 (SCF; self consistent field) 解の配座間により生ずる配置換相互作用から、電子相関の効果を取り入れる新たな方法を提案し、量子閉じ込め場内の電子相関を検討した。ここで具体的な計算対象系は、4 回回転軸対称を有する正方量子ドットに閉じ込められた、シングレットスピン相関を持つ二電子とした。変分原理に基づき UHF によって求められた二電子の SCF 解には、閉じ込め系が大きくなるにつれ、幾何形状に由来する等価な“置き方”(空間配座) が同時解として出現した。このような場合の UHF 解には、近似法に起因した電子相関の欠落により、対象ハミルトニアンの対称性が消失している。本研究では、配置換相互作用の基底として UHF 解を参照し、真の二電子状態を探索する新しい方法論（共鳴 UHF 法）を開発した。UHF 解の間での共鳴として真の解を捉えることを目指した共鳴 UHF 法では、少数個の基底でも系の電子相関を十分な精度で記述可能であることを見出した。加えて、本共鳴 UHF 法と励起配座との配置換相互作用を行う従来法の組み合わせによって、厳密対角化法に匹敵する精度の解を与えることに成功した。

第 6 章

さて、全ての実験においては、系に対して外部から電子を注入しなければならず、その初期時点においてはいかなる場合も電子は系の非固有状態である。一電子非固有状態の時間発展は、多くの教科書でその詳細な記述が為されているが、多電子系に対する検討は皆無である。その理由は、多電子系では固有状態それ自身を算出する一般則がなく、その決定が極めて困難な為である。第 6 章では、第 5 章にて提案・開発した共鳴 UHF 法を時間発展方程式へ組み込んだ、全く新たな方法論を開発して、非固有状態を初期配座とした複数電子系の動力学を、第一原理的に解明した。具体的には、時間依存波動関数を共鳴 UHF で用いた UHF 基底で線形展開することにより、時間依存シュレディンガー方程式を UHF 基底に対する展開係数の時間発展方程式へと変換した。その結果、一電子非固有状態で明らかとなっている電子状態の時空的変遷が、複数電子系でも同様に生じていることを、数値的に実証することに成功した。とりわけ固有関数展開では解析不能な密度の揺らぎに対して、その空間的ゆらぎが UHF 基底間の遷移として捉えられる、すなわち干渉によって起こされたと解釈できることを、初めて明らかにした。共鳴 UHF 法に基づく電子相関の見積りにより、例えば正方量子ドットにおける非固有状態の時間発展は、本系で扱った 9 個程度の UHF 基底を用いることで、8 割もの電子相関エネルギーを取り込んだ議論が可能である。さらに外場との相互作用を時間発展問題で扱い可能であることを示すため、電気双極子近似のもとで光電場効果を取り入

れた線形応答解析を行い、二電子基底状態の光吸収特性を解析した。結果、基底状態の二電子は、特徴的な光吸収スペクトルを示し、これが励起状態への遷移エネルギー相当であることを確かめた。以上、開発した時間依存共鳴 UHF 法を応用することにより、光電場との相互作用問題の解析が可能となる可能性を示した。

第2章 量子閉じ込め場における電子状態計算

本章では、量子ドットにおける電子状態を数値的に研究するための、基礎的な知識・技術を簡単に述べる。系の電子状態は、シュレディンガー方程式を解くことで理解される。まずは量子ドットにおいて効率的に電子についてのシュレディンガー方程式を立てるために重要な概念となる、量子ドット軌道と有効原子単位系について紹介する。次に時間に依存しないシュレディンガー方程式を対象に、実空間差分による数値解法を述べる。最後に多電子計算の際に必要な、クーロンポテンシャルの計算上の取り扱いについて触れる。

2.1 量子閉じ込め場における電子状態の扱い

本節にて、量子ドットにおける電子状態計算のための準備を行う。量子ドットとは、材料間のバンドミスマッチや外部電界の印加により、空間的に電子を閉じ込める場である。このとき大切なことは、量子ドットに電子が閉じ込められたとき、この電子は量子ドット近辺における余剰電子であるという理解である。従ってこの電子は、原子核や価電子以下の電子により作り出される有効ポテンシャルを感じる。閉じ込めた電子が、有効ポテンシャルにより決定される“軌道”を占有すると考えることで、扱いが非常に簡便化される。

2.1.1 量子ドット軌道

量子ドットは多数の半導体原子の集合体として実現される微細構造であり、一種の巨大分子ともいえる。このように考えた場合、量子ドット内へと注入された電子は、量子ドットを構成する原子群が作り出す、非占有分子軌道を運動する。ただしこのような見方を素直に扱うと、膨大な数の原子を対象とした計算を行う必要性を目の当たりにする。例えば GaAs で作製された厚みが 5 nm, 一辺が 50 nm の正方形量子ドットを仮定する。このとき量子ドットの体積は $1.25 \times 10^4 \text{ nm}^3$ である。一方 GaAs は格子定数 0.565 nm の単位構造中に 8 個の原子を持つ閃亜鉛構造を取るため、この場合量子ドットはおよそ 50 万原子ほどで構成されているという概算になる。これほどまでに大量の原子を対象にして分子軌道計算を行うことは、経験的・非経験的な方法を問わず計算時間の面から現実的ではない。さらには例え計算を行ったとしても、量子ドットの性質を非常に密に詰まるであろう複雑な分子軌道をもって解析することは、かえって系の本質を不明瞭にしてしまう恐れもある。

そこで通常は、量子ドットへと注入された電子が“量子ドット軌道”として定義される一電子軌道を運動すると考えることで、この問題を回避する。一般に着目電子が運動する分子軌道を計算するために必要な情報は、分子の構成原子核が作り出す $1/r$ に比例した束縛ポテンシャルの重ね合わせと、他の電子が作り出す平均場の電子間ポテンシャルである。同様にして考えると、量子ドット軌道を決定するために必要な情報は、電子が量子ドット内部で感じる有効束縛ポテンシャルであるといえる。この有効束縛ポテンシャルを、簡単なモデルポテンシャルで記述することが出来れば、量子ドット軌道を決定することが可能となる。

例えば2次元電子ガス系において電圧印加により実現された量子ドットは、電子に対して放物型の束縛ポテンシャルを与えることが、実験的に示されている。放物型の束縛ポテンシャルに閉じ込められた電子の固有状態は理論的に厳密に求まり、このとき電子のエネルギー準位は等間隔に並ぶ。この理論背景と量子ドットにおける電子の赤外吸収スペクトルが等間隔に観測された実験事実との一致から、量子ドットの束縛ポテンシャルが放物型であると結論付けられるわけである。また、微細加工技術や自己組織化により半導体ヘテロ接合面に実現された2次元量子ドットにおいては、量子ドットの境界とポテンシャルの段差の位置とが空間的に一致すると推察される。ただしこのとき、量子ドット内のポテンシャル曲面がどのような形状となるかについては疑問が残る。よくやられる方法として、(多少強引にも感じるが)境界において段差を持った単純な井戸型ポテンシャルとみなすものがある。ポテンシャル構造が異なることで準位幅等に違いが現れてしまうものの、2次元平面方向への対称性が保存されれば、大まかな物理を追究することは十分可能という考え方である。

以上、量子ドットという考え方を述べた。量子ドット軌道は原子系に比べて非常に大きいために、占有軌道の電子により遮蔽された原子核の引力ポテンシャルが平均化されて、量子ドットに閉じ込められた伝導電子に影響を及ぼすと考えられることから採用される近似である。この近似を用いて理論計算を行うことにより、量子ドットの電子状態を見通しよく議論することが可能となる。

2.1.2 有効質量近似と有効原子单位表示

数式上でも計算上でも、面倒な物理定数をあらわに扱わずに済ますに越したことはない。そのため通常は電子の静止質量 m_0 や真空の誘電率 ϵ_0 を用いて構築した、原子单位 (au; atomic unit) と呼ばれる単位系を用いる。この原子单位系を用いることで、原子・分子系のシュレディンガー方程式の表記が簡単になるうえ、数値計算上の誤差の回避にもつながる。量子ドットに対してもこの単位系は有効である。しかしこの場合は真空中でなく、特定の物質内の原子单位系を構築しておく必要がある。

自由電子の分散関係は2次曲線に従い、運動エネルギーは $\hbar^2 k^2 / (2m_0)$ で与えられる。一方で量子ドットに注入された電子も、半導体バンド構造での伝導帯下端に位置するために、自由電子に似て比較的自由に結晶中を運動することができる。しかしながらこのとき、電子は周期的に並ぶ原子による周期ポテンシャルの影響を受けるため、その効果を反映した実効的な質量・有効質量 $m^* = m_0 m_{\text{eff}}$ を有して、誘電率 $\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}}$ の物質内を運動すると考える。これを有効質量近似と呼ぶが、この考えに基づいて物質特有の原子单位を取り直したもののが、有効原子单位 (effective atomic unit, 以降単に au. と表記する) である。またこれは、 m^* と ϵ^* を変えることで様々な対象に適用することができるため、任意単位 (arb; arbitrary unit) と表記されることもある。

簡単に原子单位系への単位換算の手順を記す。水素電子について時間に依存しないシュレディンガー方程式を SI 単位表示でかくと、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E\phi \quad (2.1)$$

となる。長さの単位を無次元化するため、 $x \rightarrow \lambda x'$ と λ に長さの次元を押し込むと、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0 \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = E\phi' \quad (2.2)$$

となる。演算子の係数を括りだすため、

$$\frac{\hbar^2}{m_0 \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathcal{E} \quad (2.3)$$

を満たすような λ を考える。 \mathcal{E} はエネルギーの次元を持っており、これが原子単位系でのエネルギーの単位となる。上式を長さの次元を持つ λ について解くと、

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} \quad (2.4)$$

となり、これが長さの単位となる。また特にこれはボア半径と呼ばれ、しばしば a_0 の記号を持ってかかる。シュレディンガー方程式にもどると、 $E' = E/\mathcal{E}$ として

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = E' \phi' \quad (2.5)$$

とできる。以上で式 (2.1) を余計な係数をあらわに含まぬ、無次元の方程式とすることができた。これを有効原子単位系へ換算するのは簡単で、 $m_0 \rightarrow m_0 m_{eff}$, $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_{eff}$ とするだけでよい。

上述のようにして構築した有効原子単位系を用いることで、よけいな定数を考える手間が省ける。そのため、物理量の扱いが容易になるだけでなく、数値計算の誤差も防ぐことができる。表 2.1 に示したのは、GaAs の伝導帯下端における有効質量近似での、有効原子単位換算表である。

表 2.1: GaAs 伝導帯下端における有効質量近似のもとでの有効原子単位 – SI 単位換算表

物理量	有効原子単位換算	SI 単位	慣用表記
誘電率	$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_{eff}$	$1.109 \times 10^{-10} \text{ F/m}$	
質量 (有効質量)	$m^* = m_0 m_{eff}$	$6.103 \times 10^{-32} \text{ kg}$	
長さ (有効ボア半径)	$a_0^* = a_0 \epsilon_{eff} / m_{eff}$	$9.897 \times 10^{-9} \text{ m}$	9.897 nm
エネルギー	$\mathcal{E}^* = \mathcal{E} m_{eff} / \epsilon_{eff}^2$	$1.861 \times 10^{-21} \text{ J}$	11.61 meV
時間	\hbar / \mathcal{E}^*	$5.668 \times 10^{-14} \text{ s}$	56.68 fs
速さ	$a_0^* \mathcal{E}^* / \hbar$	$1.746 \times 10^5 \text{ m/s}$	
角運動量	\hbar	$1.055 \times 10^{-34} \text{ J·s}$	
力	\mathcal{E}^* / a_0^*	$1.880 \times 10^{-13} \text{ N}$	
電流	$\mathcal{E}^* e / \hbar$	$2.827 \times 10^{-6} \text{ A}$	
電場強度	$\mathcal{E}^* / e \cdot a_0^*$	$1.173 \times 10^6 \text{ N/C}$	
磁束密度	$\hbar / e \cdot (a_0^*)^2$	6.721 T	

単位換算においては、有効質量係数 $m_{eff} = 0.067$ 及び比誘電率 $\epsilon_{eff} = 12.53$ を用いた [13]。

表 2.2: 物理定数表

物理量	記号	SI 単位
ディラック定数	\hbar	$1.055 \times 10^{-34} \text{ J·s}$
光速	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
素電荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
電子の静止質量	m_0	$9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$
真空の誘電率	ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
ボア半径	a_0	$5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$
エネルギー	\mathcal{E}	$4.360 \times 10^{-18} \text{ J}$

有効質量近似は、III-V 族混晶半導体の一種である InAs や GaAs では比較的良い近似であるとされる。なぜならば、これらが Γ 点に伝導帯の底をもつ直接遷移型の半導体であるためである。 Γ 点では $k = 0$ の点

であるために、（周期境界条件を課した境界面を除き）電子のプラグ反射がない。そのためこの点では、電子はまさに自由電子的に振舞う。InAs や GaAs では注入された過剰電子はまずこの Γ 点付近を占有するために、有効質量近似が妥当となるのである。しかし、通常有効原子単位系は Γ 点での有効質量を用いて作られる。そのためある程度大きな運動量を持った電子に関しては、より大きな有効質量を持つようになるため、正しい換算ができない恐れもあることを留意しておきたい。

2.2 実空間差分近似によるシュレディンガー方程式の数値解法

本節ではシュレディンガー方程式を数値的に解くことで系に固有の電子構造を解析するために、偏微分方程式の数値解法に広く用いられる手法の一つである有限差分法（FDM; finite difference method）を用いた解法を解説する。なお本節では時間に依存しないシュレディンガー方程式に焦点をあて、実空間の差分を行う。時間方向の差分による時間発展問題の扱いは、次章にて解説する。

2.2.1 有限差分法の実例と解説

無限に深い1次元の井戸型ポテンシャル（量子井戸）を対象に、完全に閉じ込められた一つの電子を考える。井戸幅を L とすると、時間に依存しないシュレディンガー方程式は、電子の運動が許された定義域内で次のようにかける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E\phi(x), \quad 0 < x < L \quad (2.6)$$

この方程式を“実空間で解く”ために、対象とする空間内の有限個の点を選択し、その点における波動関数の値を考える。図 2.1 は空間を等間隔 Δx で区切ったときのイメージである。このとき選択した空間の点を、標本点と呼ぶ（他にメッシュ点、グリッド点と呼ぶこともある）。

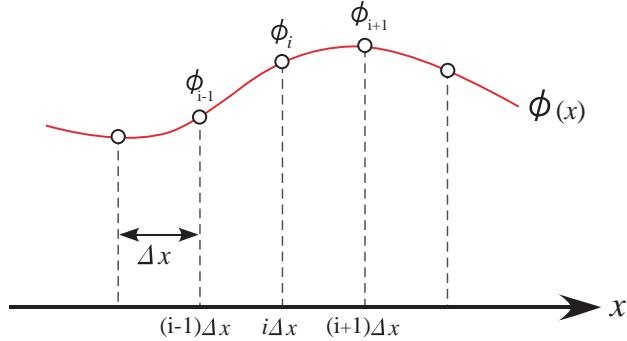


図 2.1: 実空間差分のイメージ；連続な波動関数を実空間の標本点における値で離散化

ここで等間隔に標本点を選択しているため、 $\phi_i = \phi(i\Delta x)$ とした。このように標本点を選択することで、空間に関する2階微分は次のような差分で近似される。

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) \right|_{x=i\Delta x} &\simeq \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta x} - \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta x} \right] \\ &= \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x^3) \end{aligned}$$

このような左右対称の差分表示を、中心差分と呼ぶ。特にこの場合は3点中心差分と呼び、空間に関する2次の精度である。他にも様々な精度・表式の差分表示があるが、ここでは紹介しない。この差分化によ

り、例えば定義域 $0 < x < L$ 内の 4 点を選択した場合は $\Delta x = L/5$ となり、式 (2.6) のシュレディンガー方程式は、次のような行列表示に書き換わる。

$$\begin{bmatrix} -2K & K & & \\ K & -2K & K & \\ & K & -2K & K \\ & & K & -2K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{bmatrix}$$

ここで $K = -\hbar^2/(2m\Delta x^2)$ 、境界条件として $\phi_0 = \phi_5 = 0$ としている。結局この左辺の演算子行列を対角化することで得る固有値と固有ベクトルが、系固有のエネルギーと対応する状態の波動関数となる。このようにして微分方程式を解く方法を、有限差分法という。さらにこのとき、基底として実際の空間（実空間）における波動関数の値そのものを採用したとみることができる。このためこのような基底の取り方を実空間グリッド基底、あるいは単に実空間基底と呼ぶ。

実空間基底の優れた点は、その汎用性に尽きると行っても良い。例えば先ほどの問題で量子井戸の端に電圧をかけ、 $V(x) = vx$ と井戸を傾かせたとする。この場合は単に演算子行列を、

$$\begin{bmatrix} -2K + V_1 & K & & \\ K & -2K + V_2 & K & \\ & K & -2K + V_3 & K \\ & & K & -2K + V_4 \end{bmatrix}$$

とすることで、電圧の効果を含むことができる。ここで、 $V_i = v \cdot i\Delta x$ である。すなわち、左辺の ϕ_i に直接かかる対角要素に、その点でのポテンシャルの値を加えればよいのである。このように実空間基底は、“場”の変化に対する柔軟性が極めて優れている。もし量子井戸の構造が放物型や階段型であった場合でも、同様にして各標本点のポテンシャルの値を陽に演算子に加えるだけで、系の構造を表現することができる。実空間基底の他によく用いられる関数基底では、こう簡単にはいかない。関数基底では、波動関数を有限個の関数 ξ_i で展開する。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{basis}} C_i \xi_i(\mathbf{r}) + O$$

分子・結晶系を対象とした量子化学分野では、それらを構成する原子の原子軌道を基底として用いることでの成功を得ている。ただしこれは、原子軌道が分子軌道や結晶軌道を記述する、適当な基底関数であるからに他ならない。分子・結晶系に限らずにより一般的な場を対象とした場合には、常に有用な基底関数系が存在するとは限らないため、基底の選択が困難な場面が多い。言い換えると、用意した基底系ではられる空間が、正しい解を記述するのに不十分である可能性があるのである。理論的には非常に大きな基底空間を用意してやることで、どのような関数も記述することが可能であるが、現実的な問題から有限個の基底しか用いることができないため、悪質な基底系の選択は見当外れの解を導きかねない。このように関数基底では、基底関数系が知られた場以外での計算に信頼が置けない危険性があるといえる。

2.2.2 差分条件と計算精度

厳密解の知られている無限井戸を対象に、有限差分法による数値計算精度について検証する。無限に深い井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子の固有エネルギーは、次のように量子数 n に関する 2 次関数で与えられる。

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

同じ系を、今度は有限差分法により数値的に解いて得たエネルギーと比較した結果は、図 2.2 (a) に示すようになる。上の準位になるにつれ、数値解は厳密解から低い方へと離れていく。直感的な理解としては、高い準位ほど波動関数が多く節を持つために、標本点が不足するようになることに起因するとみて良いだろう。例えば半波長分の波の形状を表わすためには、最低でも頂点に加えて両脇の節の、計 3 節所の標本点が必要であろう。つまりこの無限井戸の問題では、 n 番目の状態の波動関数を記述するためには、 $2(n - 1) + 1$ 点の標本点が必要である。そのため図 2.2 (b) に示すように、境界点以外に 4 個の標本点を用意したときは、節が 0 個の基底状態は表わせても、節が 3 個の第三励起状態の波動関数を与えた標本点のみで表わすことは難しい。このように固有関数の情報が不十分なため、高い準位ほど厳密解から遠ざかる傾向にある。さらに補足すれば、数値解では有限個の標本点をもって記述される波動関数の節の数には限界がある。高い準位ほど厳密解よりも少ない節数しか記述できなくな。、波が有す節の数、すなわち振動数は、エネルギーの高さを意味する。従って高い順位では波の節の情報が欠落してしまうために、常に数値的に得る固有エネルギーは厳密解よりも低くなる。これは簡単には、以下のようにして説明できる。例えば、周期関数 $f(x) = \sin x$ の 2 階微分について考える。 $f'(x) = \cos x$ であることを用いれば、2 階の差分表示 f''_D は、

$$\begin{aligned} f''_D(x) &= \frac{\cos(x + \Delta x) - \cos(x - \Delta x)}{2\Delta x} \\ &= \frac{-2 \sin x \sin \Delta x}{\Delta x} \\ &= -\sin x \frac{\sin \Delta x}{\Delta x} \end{aligned}$$

となる。 $\Delta x > 0$ かつ微小であるとすると、 $\sin \Delta x / \Delta x < 1$ である。そのため常に $|f''_D| < |f''|$ となり、この事実により、差分法で求めた運動エネルギーは、真の値よりも低くなる。

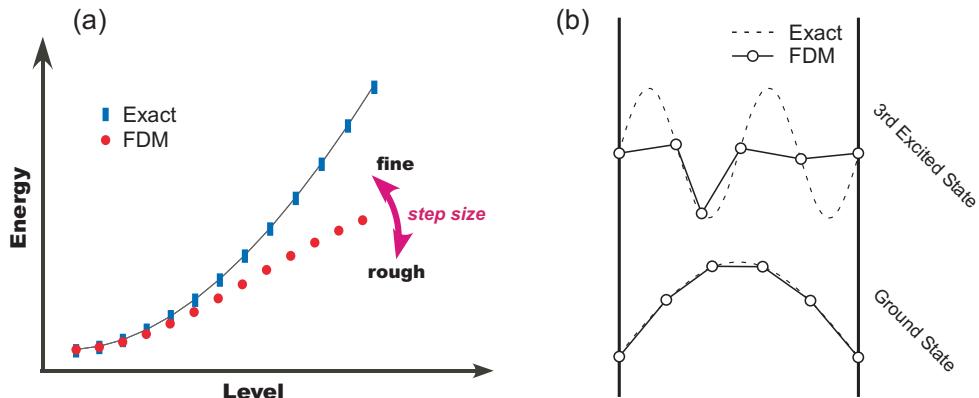


図 2.2: 有限差分法による数値解と厳密解の比較；(a) 固有エネルギーの比較, (b) 波動関数の形状比較

どの程度の数の標本点を用意すれば良いかについては、対象とするポテンシャル構造の複雑さに依存するため、単純に線引きをすることは出来ない。複雑なポテンシャル構造であれば、波動関数の分布形状も複雑になるために、より多くの標本点を必要とする。またどの程度の準位、どの程度の精度の情報を望むかによっても、必要な標本点数は変わってくるだろう。この点はある程度経験則に基づくしかない。ただしハミルトニアンの持つ情報、例えば対称性などは、標本点の数によらず常に保存する。そのため精度と言った観点では不十分でも、得られる解には対象とする物理が常に反映されていることは知っておくべきだろう。

ちなみに本小節の問題より、差分法による解法が変分原理を満たさないことに気づく。多電子問題を扱う場合は、これは微妙な問題となりうる。つまり近似の精度を上げていった結果、エネルギーが上下どちら

らの方向に改善されるかがわからないのである。

2.2.3 多次元実空間での有限差分法

対象とする計算空間が2次元以上であっても、差分化の基本的な手続きは1次元のそれと全く変わらない。2次元系において、空間微分の差分表示について考える。

$$\nabla^2 \phi(x, y) = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \phi(x, y) \quad (2.7)$$

x, y についてのそれぞれの偏微分は、1次元での場合と同様に x, y 方向をそれぞれ $\Delta x, \Delta y$ の微小区間で区切ることにより、2次の中心差分で近似する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x, y) \Big|_{x=i\Delta x} &\simeq \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi(x, y) \Big|_{y=j\Delta y} &\simeq \frac{\phi_{i,j+1} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i,j-1}}{(\Delta y)^2} \end{aligned}$$

これより $\Delta x = \Delta y$ とすることで、式(2.7)は次のようにかける。

$$\nabla^2 \phi(x, y) \simeq \frac{\phi_{i+1,j} + \phi_{i,j+1} - 4\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j-1}}{(\Delta x)^2} \quad (2.8)$$

例えば対象空間を $0 < x < L, 0 < y < L$ の正方形領域とし、2次元空間の各方向について3点、計 3^2 個の標本点を設けることにより、式(2.8)は次のような行列表示でかくことができる。

$$\nabla^2 \phi(x, y) \simeq \frac{1}{\Delta x^2} \begin{vmatrix} -4 & 1 & & & & & \phi_{1,1} \\ 1 & -4 & 1 & & & & \phi_{1,2} \\ & 1 & -4 & & & & \phi_{1,3} \\ \hline 1 & & & -4 & 1 & 1 & \phi_{2,1} \\ & 1 & & 1 & -4 & 1 & \phi_{2,2} \\ & & 1 & & 1 & -4 & \phi_{2,3} \\ \hline & & & 1 & & -4 & \phi_{3,1} \\ & & & & 1 & 1 & \phi_{3,2} \\ & & & & & 1 & \phi_{3,3} \end{vmatrix}$$

ここで、領域端では波動関数が0という境界条件を用いている。このようにして差分化により得た演算子行列を \mathbf{H} 、 n 番目の固有値と固有関数をそれぞれ E_n, Φ_n とすると、2次元の時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のようにかける。

$$[\mathbf{K}\mathbf{H} + \mathbf{V}\mathbf{I}] \Phi_n = E_n \Phi_n$$

\mathbf{I} は $M \times N$ の単位行列、 \mathbf{V} は下に示す、標本点におけるポテンシャル値を要素とした、 $M \times N$ のベクトルである (M, N は x, y それぞれの方向に対する境界を除いた標本点数である)。

$$\mathbf{V} = [V_{1,1} \ V_{1,2} \ V_{1,3} \ V_{2,1} \ \cdots \ V_{3,3}]$$

1次元のときと同様に、この演算子行列を適当な方法で対角化してやることで、エネルギー固有値および対応する固有関数を得る。

なお、上では空間の刻み幅を $\Delta x = \Delta y$ とした場合に関して定式化を行ったが、これは単に見易い形とするだけでなく、 x と y それぞれの方向に対する精度を等しくするといった意味を持つ。ただしポテンシャル

ル構造が非対称的で、 $\Delta x = \Delta y$ としたときに標本点が境界を担うことが難しい場合などは、必ずしもこのようにすることがよいとは限らない。下に $\Delta x \neq \Delta y$ としたときの、空間微分の差分による行列表示を記しておく。

$$\nabla^2 \phi(x, y) \simeq \left[\begin{array}{cc|cc|c|c} D & A & B & & & \phi_{1,1} \\ A & D & A & B & & \phi_{1,2} \\ A & D & & B & & \phi_{1,3} \\ \hline B & & D & A & B & \phi_{2,1} \\ B & & A & D & A & \phi_{2,2} \\ B & & A & D & & \phi_{2,3} \\ \hline & B & & D & A & \phi_{3,1} \\ & & B & A & D & \phi_{3,2} \\ & & & B & A & D & \phi_{3,3} \end{array} \right]$$

$$D = -\frac{2}{\Delta x^2} - \frac{2}{\Delta y^2}, \quad A = \frac{1}{\Delta y^2}, \quad B = \frac{1}{\Delta x^2}$$

2.2.4 行列の対角化について

時間に依存しないシュレディンガー方程式を数値計算により解き、系の固有状態を求める方法として、本節で有限差分法の紹介を行った。手順を復習うと、まず波動関数を空間の各標本点に関して差分化し、演算子を一つの行列としてまとめた後に直接対角化することで、固有値と固有ベクトルとして系の固有状態、すなわち電子エネルギーと対応する波動関数の組を得る。この方法では行列の対角化作業が重要な工程となるが、この作業を深く追求することは物理から逸脱する。そのため対角化作業は、数値計算ライブラリなどに任せるのが一つの手であろう。有限差分法で時間に依存しないシュレディンガー方程式を解くために対角化の対象とするハミルトニアン行列は、実対称である（電磁場を考慮した場合はエルミートとなる）。加えてこの行列は帯行列と呼ばれる行列、特に1次元系では対角要素と副対角要素のみ値を持つ三重対角行列と、それぞれ非常に特異な形をした疎行列となる。さらに求めたい固有値も、基底状態となる最小固有値から数えて、せいぜい10~20番目程度までである場合が多いと思われる。こうした状況に適した対角化ルーチンとして、例えば線形方程式ライブラリ“LAPACK”が提供するルーチン・DSBEVX (ZHBEVX) を推薦する。これは求めたい固有値、固有ベクトルの範囲を指定して、実対称（エルミート）帯行列の対角化を行うルーチンである。ただしあまりに大次元な行列は計算機の記憶容量の問題から、単純に LAPACK に放り込んで対角化というわけにはいかなくなる。その場合はランチヨス法に代表される行列の縮約手続きを介すか、あるいは近年の大次元問題で良く用いられるようになった方法である、共役勾配法を応用した方法で対角化を行う必要がある。ランチヨス法については付録 A.1 に、共役勾配法による逐次対角化法については付録 A.2 に纏めたので、参考にしていただきたい。

2.3 クーロンポテンシャルの取扱い

多電子問題を扱うとき、多くの方法が平均場近似に基づく。これは着目する電子が、他の電子が作り出す平均場ポテンシャルを運動するものとして扱うものである。このとき、SCF 計算毎、あるいは時間発展の繰り返し計算の中で、電子の作り出す静電ポテンシャル（クーロンポテンシャル）を計算する必要がある。クーロンポテンシャル V を形式的に求めるためには、対象空間内で次の積分を行えばよい。

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \tag{2.9}$$

ρ はポテンシャルを作り出す電子密度である。量子ドットの様に異なる半導体材料間に渡ってポテンシャルが放射される場合は、正確には誘電率の違いを考慮に入れる必要がある。ただし、ヘテロ接合する異種混晶半導体は各々特有の誘電率を有すものの一般にその差は小さく、均一とみなすことも多い。式(2.9)は、被積分関数が $r = 0$ での不連続点をもつため、数値積分の際には意識的にこの点を除くか、不連続点付近で ρ/r の曲線を適当な関数で近似してやる必要がある。この数値積分では、一方向への標本点の数を M 、次元を N とすると M^{2N} 回の演算を要求される。そのため対象空間の次元が増すにつれ、指標関数的に計算時間が大きくなってくる。従って場合によっては、代替として以下に解説するポアソン方程式を解く方法が用いられる。

2.3.1 ポアソン方程式

効率良くクーロンポテンシャルを求める手段として、電磁気学の基本法則の一つであるポアソン方程式を解く方法が多く用いられる。ただしクーロンポテンシャルはエネルギーの次元を持つため、次式に記した単位換算を施した原子単位表示のポアソン方程式を解く。

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$$

例えばポアソン方程式を 1 次元で解く場合は、まず次式に示すような差分方程式を立てる。

$$\begin{bmatrix} -2 & 1 & & \\ 1 & -2 & 1 & \\ & 1 & -2 & 1 \\ & & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = -4\pi\Delta x^2 \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} V_0 \\ 0 \\ 0 \\ V_5 \end{bmatrix}$$

右辺の第 2 項は、境界の情報の要請から現れたものである。これは連立方程式の形式をしている。実空間差分による問題は、往々にして大次元の問題となるため、数値的に解くにはガウス・ザイデル法などの反復解法、または共役勾配法のようなベクトル反復法が一般に用いられる。反復解法での演算回数は計算法や収束性にもよるが、概ね $M^N \log M^N$ と、数値積分の M^{2N} に比べてずっと少ない。例えばガウス・ザイデル法による $p+1$ 回目の反復で得られる解 V_i^{p+1} は、 $b_i = 4\pi\Delta x^2 \rho_i$ とすると次式に示すようになる。

$$V_i^{p+1} = \frac{1}{2}(b_i + V_{i-1}^{p+1} + V_{i+1}^p)$$

ガウス・ザイデル法を含む連立一次方程式の数値解法は、付録 D.1 に述べる。なお境界条件の設定が難しい周期系においては、単純に反復法にて解いた場合、ポテンシャルの発散を生む危険があるので、フーリエ変換後に運動量空間で解かれることが多い。

2.3.2 境界値の設定

ポアソン方程式は境界値問題であるため、境界条件の選択により得られるポテンシャル分布が変わってくる。境界の設定には、十分注意を払うことが重要であろう。では一体、どのような境界条件をポアソン方程式を解く際に設定するべきか。これについては無限遠方でポテンシャル 0 となるような境界、すなわち自然境界の採用が理想であることは、予想に難くない。しかし無限遠まで計算空間を広げることは、現実には不可能である。本小節では、自然境界を近似的に取り扱う境界条件の設定法として、3 つの方法を考える。

拡大境界法

第一に最も単純な方法として、電子密度分布に対して非常に広い計算空間を用意してやる方法が挙げられる。例えば、 $L \times L$ の 2 次元正方形ドットに閉じ込められた電子分布があったとする。この問題に対して、ポアソン方程式を解く時のみ、計算空間を $nL \times nL$ まで拡大し、空間端でポテンシャルゼロとする。このように、ある程度遠方にポテンシャルゼロをおくことで、擬似的に自然境界を再現してやることが可能となる。なおどの程度大きな境界が適当かは、式 (2.9) の積分結果との比較を行うなどして、予め経験的に決めておくことが望ましい。ポテンシャルの計算後、必要な範囲部分のみくりぬいて、メインの計算工程へ渡せばよい。

直接積分による見積もり

自然境界では、境界におけるポテンシャルの値は正に式 (2.9) を直接解いた値となる。そこで第二の方法として、境界上の値を式 (2.9) に従って数値積分により求め、これを境界条件としてポアソン方程式を反復法などにより解く方法が提案できる。境界上だけの計算なので、空間全ての点を求めるのに比べれば、計算コストは安い。この方法では反復法の収束条件を厳しくすることで、式 (2.9) を解いた結果に漸近する。

多重極展開の利用

第二の方法では、境界面全域にわたり数値積分を行う。静的な計算では十分に実用的である場合もあるが、微小時間毎にクーロンポテンシャルを計算する時間発展問題では、この程度の数値積分でも計算時間が気になる可能性もある。そこで第三の方法として、多重極展開 (multipole decomposition) を用いることで、境界のポテンシャルの値を近似値で代替してやる方法が挙げられる。多重極展開を用いた場合の境界設定方法は、次に解説する。

2.3.3 多重極展開

空間中に拡がりを有した電荷が存在するとき、その電荷分布の作り出す古典的なクーロンポテンシャルを計算するには、対象空間内での積分を行う必要がある。しかし任意の電荷分布に対しての積分計算は一般には困難である。数値計算にて数値積分を行うにしても、計算時間という点から回避するに超したことはない問題であるため、実用の際にはより効率的な方法が求められる。そこでここでは、ある電荷分布の作り出すポテンシャル場を多項式で近似する方法である、多重極展開について解説する。

電荷密度分布の多項式展開

真空中において、ある電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ が原点に重み中心を置いて存在するとする。このとき座標 \mathbf{r} でのクーロンポテンシャル $\varphi(\mathbf{r})$ は、クーロンの法則より次式で書き表せる。

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

ここで余弦定理を用いることにより、被積分関数を次のようにかく。

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} &= \left[r^2 + r'^2 - 2rr' \cos\theta \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{r} \left[1 - 2\frac{r'}{r} \cos\theta + \left(\frac{r'}{r}\right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

このようにかくことで、上式はルジャンドル多項式 P_l の母関数 $F(t, x)$ と同型となる。

$$F(x, t) \equiv (1 - 2xt + t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)t^l \quad (2.12)$$

なお、ルジャンドル多項式は次に記すように定義される関数である。

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{l/2} \frac{(-1)^k (2l-2k)!}{2^l (l-k)! (l-2k)! k!} x^{l-2k}$$

このルジャンドル多項式を用いることで、式 (2.11) は

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{r'}{r} \right]^l P_l(\cos \theta)^l \quad (2.13)$$

とかける。これにより任意の電荷密度分布 ρ によりつくられるクーロンポテンシャル φ は、次のようにルジャンドル多項式をもって展開できる。

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{r^{l+1}} \int \rho(\mathbf{r}') r' P_l(\cos \theta) d\mathbf{r}' \\ &= \varphi_0(\mathbf{r}) + \varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

この展開方式が、多重極展開である。

多重極展開された各項について

展開式 (2.14) の具体的な項について、例として 0 次から 2 次までの項を以下に記す。まず 0 次項 φ_0 については、式 (2.14) において、 $l = 0$ のルジャンドル多項式を代入することにより、

$$\begin{aligned} \varphi_0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。なお Q は全電荷を表す。これは空間的に広がりを持つ電荷密度を、重み中心に集中した点電荷であると近似したときのポテンシャルに相当する。次に 1 次項 φ_1 について。式 (2.14) において、 $l = 1$ のルジャンドル多項式を代入する。

$$\begin{aligned} \varphi_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \int \rho(\mathbf{r}') r' \cos \theta d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \int \rho(\mathbf{r}') \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' d\mathbf{r}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

ここで \mathbf{p} は、電気双極子である。最後に 2 次項 φ_2 について、式(2.14)において $l=2$ のルジャンドル多項式を代入する。

$$\begin{aligned}\varphi_2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \int \rho(\mathbf{r}') r'^2 \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} \frac{3}{2} \int [(rr' \cos\theta)^2 - \frac{1}{3} r^2 r'^2] d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} \frac{3}{2} \int [(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^2 - \frac{1}{3} r^2 r'^2] d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} \frac{3}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} r_i r_j\end{aligned}\quad (2.18)$$

$$Q_{ij} = \int \rho(\mathbf{r}) [r_i r_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} r^2] d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

このとき Q_{ij} は、電気四重極モーメントテンソルと呼ばれる量である。ここでは座標成分を $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$ とした。3 次項から先も同様にして計算できる。

電荷密度が比較的局在しているならば、十分離れた位置では球対称とみなすことができ、この場合は点電荷に対するクーロン場として考えればよい。しかしながら、密度重心に近づくにつれて球対称からのずれが明確になるため、この影響を電気双極子や電気四重極子などの重ねあわせとして表現する。以上が多重極展開の 0~2 次項の物理的意味であり、多重極展開と呼ぶ所以である。例えば電気双極子を意味する 1 次項は、一方への電荷の偏りを表す補正項として働くものである。そのため電荷密度分布が各方向に対して対称であれば、この 1 次項は値を持たない。従って密度分布が高い対称性を持つことが事前に分かっているならば、この 1 次項の計算は省略できる。しかし電気四重極子を意味する 2 次項は、例え密度分布が対称であっても、分布密度に違いがあれば本質的に値を持つ。つまり多重極展開における次数とは、精度を意味する一般的な級数展開の次数とは異なり、電荷分布の対称性に基くものである。そのために、高次の項の方が大きな値を持ち得ることに注意しておきたい。

電子密度による境界値計算

上述の多重極展開を我々の場合に当てはめて、電子密度 ρ により作られるポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を求める式を整理する。以下は 3 次元直交座標系で分かり易い形式で表記した。

$$\begin{aligned}V(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0} \frac{1}{r^{l+1}} \int \rho(\mathbf{r}') r' P_l(\cos\theta) d\mathbf{r}' \\ &= v_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) + v_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) + v_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) + \dots\end{aligned}$$

上と同じく P_l はルジャンドル多項式であり、 \mathbf{r}_o は電子密度分布の重み中心である。0 次から 2 次までの関数形を以下に記す。

$$\begin{aligned}v_0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r} \rho \\ v_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^2} [\bar{x}\rho_x + \bar{y}\rho_y + \bar{z}\rho_z] \\ v_2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^3} \left[\frac{1}{2} (3\bar{x}^2 - 1) \rho_{xx} + \frac{1}{2} (3\bar{y}^2 - 1) \rho_{yy} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (3\bar{z}^2 - 1) \rho_{zz} + 3\bar{x}\bar{y}\rho_{xy} + 3\bar{y}\bar{z}\rho_{yz} + 3\bar{z}\bar{x}\rho_{zx} \right]\end{aligned}$$

\bar{x} や ρ_x , ρ_{xy} 等は、次に定義される量である。

$$\bar{x} = \frac{x}{r}, \quad \rho_x = \int x \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \rho_{xy} = \int xy \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

多重極展開はまず電荷密度分布を点電荷と見なし、そこからの変調を高次の項によって補正する形式となっている。従って単純な理解としては、電子分布から遠方であるほど、良好な近似になる。上で示した2次精度の多重極展開では、 ρ_x や ρ_{xy} 等の計9種の積分を行うことで、境界のポテンシャルを得ることができる。そのため直接積分を繰り返し行うよりも効率が良い。

第3章 時間依存シュレディンガ一方程式の数値解法の比較と検討

時間依存シュレディンガ一方程式を解くことで、電子波動関数の動力学シミュレーションを行うために、本章ではその数値解法を解説する。まずは偏微分方程式である時間依存シュレディンガ一方程式の解の導出を行う。続いて具体的な数値解法のアルゴリズムを幾つか解説し、最後に数種のアルゴリズムの比較評価を行うことで、各方法の差別化を図る。

3.1 時間依存シュレディンガ一方程式の形式解と陽解法

3.1.1 時間依存シュレディンガ一方程式の形式解

対象とする系のハミルトニアンが時間に依存して変化する項を含まない場合を考える。まず一電子の時間依存（TD; time dependent）シュレディンガ一方程式は、一般に次の式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.1)$$

この微分方程式を解くために、時間に関して前進差分をとる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \simeq \frac{\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) - \psi(\mathbf{r}, t)}{\Delta t}$$

Δt は微小な時間刻みである。これを時間依存シュレディンガ一方程式に代入して整理すると、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \simeq \left[1 + \frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H} \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

が得られる。ここで時刻 t_0 を基準として、 Δt をある時刻 T までを n 分割したときの単位、すなわち $\Delta t = T/n$ とすると、時刻 T の波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}, T) \simeq \left[1 + \frac{T}{i\hbar n} \hat{H} \right]^n \psi(\mathbf{r}, t_0)$$

とかける。上式は $n \rightarrow \infty$, $\Delta t \rightarrow 0$ とすれば、指数関数の定義により、

$$\psi(\mathbf{r}, T) = \exp\left[\frac{T}{i\hbar} \hat{H}\right] \psi(\mathbf{r}, t_0) \quad (3.2)$$

とできる。これが時刻 T における波動関数の厳密な表式であり、時間依存シュレディンガ一方程式の形式解と呼ばれる。この式は、時刻 t_0 における波動関数に対して右辺の指数演算子を作用させることで、 T だけ未来の波動関数が求まるといった形をしている。このためこの指数演算子は“時間推進演算子”と呼ばれる。

先ほどの形式解を、 $T = n\Delta t$ として次式のように書き換える。

$$\psi(\mathbf{r}, T) = \left(\exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}\right] \right)^n \psi(\mathbf{r}, t_0) \quad (3.3)$$

この式の表現では、微小時間 Δt の時間発展をする時間推進演算子を n 回繰り返し作用させることで、 $n\Delta t = T$ 後の波動関数を得る。形式解の表記としては、こちらの表現の方が好ましい場合が多いだろう。なぜなら、

時間発展を要する場面において通常求められる情報は、時刻 t_0 を起点とした T 後の波動関数ただ一つではなく、波動関数の変遷であるためである。この目的では、繰り返し時間推進演算子をかけることで Δt ずつ波動関数を時間発展させ、逐次的な推移を観察するのである。

式 (3.3) に従って系の時間発展を追うためには、まずは時間推進演算子を作用させるべき初期波動関数 $\psi(t_0)$ の用意が必要である。 $\psi(t_0)$ に時間推進演算子を作用させて $\psi(t_0 + \Delta t)$ を求め、さらに作用させて $\psi(t_0 + 2\Delta t)$ を…、といった具合に逐次的に波動関数の時間発展を探すことから、これは初期値問題である。始めに初期条件を設定した時点で系の時間発展が決定されるため、波動関数の初期設定は極めて重要な作業である。

また、電子系が変動する電磁場の照射を受けるときや、複雑に相互作用し合う多体問題を対象にする際などは、系のハミルトニアンは時間に依存するポテンシャル項を含む。このような場合は、時間依存シュレディンガー方程式の形式解は

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(s) ds \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.4)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}[\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)] = \begin{cases} \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) & t_1 \geq t_2 \\ \hat{H}(t_2)\hat{H}(t_1) & t_1 \leq t_2 \end{cases}$$

と、時間順序積 (T 積) を用いて解かれる。この式は摂動論の展開により導かれるが、ここでは割愛する。導出の詳細は文献を参照されたい [14]。

3.1.2 時間依存シュレディンガー方程式の陽的解法

時間依存シュレディンガー方程式を形式的に解くことで、時間推進演算子の作用により波動関数の時間発展が行われることを式 (3.3) に示した。しかし式 (3.3) が含む時間推進演算子はハミルトニアンを肩に持つ指指数演算子であり、直接作用させることが困難である。従って実際に計算機で解き進めるためには、近似的にこれを処理する必要があるが、最も簡便と思われる方法をここで紹介する [15]。

簡単な例として、1 次元空間における自由電子の時間発展を考える。このとき自由電子の時間依存シュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad (3.5)$$

である。時間に関する微分を前進差分で表して整理すると、

$$\psi(x, t + \Delta t) \simeq \left[1 - \frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \psi(x, t) \quad (3.6)$$

とかける。このようにして、直前の時間ステップの情報から新たな変数（一般的な物理量を指す。この場合は波動関数を意味）を得る解法を、一般に单段階法 (single-step scheme) と呼ぶ。この方法においては、例えば空間に関する微分を 3 点中心差分で近似するなどして、 Δt 後の波動関数を陽に得ることが可能である。

$$\psi(x, t + \Delta t) \simeq \psi(x, t) - \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [\psi(x + \Delta x, t) - 2\psi(x, t) + \psi(x - \Delta x, t)]$$

このタイプの陽的解法はオイラー法と呼ばれ、時間依存シュレディンガー方程式に限らず、偏微分方程式の数値解法に広く用いられている。ここで形式解に立ち戻り、時間推進演算子をテイラーフィーリングしてみると、

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \Delta t) &= \exp \left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right] \psi(x, t) \\ &= \left[1 + \left(-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right) + \frac{1}{2!} \left(-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right)^2 + \dots \right] \psi(x, t) \end{aligned}$$

となる。従って式(3.6)の方法は、時間に関して1次の精度で形式解を解いていることに相当する。なおここで x についての偏微分演算子を ∂_x と略記した。

単純な時間差分による直接解法に関しては、差分の取り方の工夫により計算精度を上げることが可能である。時間に関する微分を中心差分

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) \simeq \frac{\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

で表し、これを式(3.5)に代入して $\psi(x, t + \Delta t)$ に関して整理すると、

$$\psi(x, t + \Delta t) \simeq \psi(x, t - \Delta t) - \frac{2\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad (3.7)$$

を得る。先ほどと同様に、形式解と比較する。

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] &= 1 - \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] + \frac{1}{2!} \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right]^2 - \frac{1}{3!} \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right]^3 + \dots \\ \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] &= 1 + \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] + \frac{1}{2!} \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right]^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right]^3 + \dots \end{aligned}$$

と、時間推進演算子のテイラー展開から

$$\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t - \Delta t) = -\frac{2\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + O(\Delta t^3)$$

となるため、式(3.7)の方法では時間に関して1次精度であることがわかる。こちらの方法は現在と1ステップ過去の波動関数の情報から、未来の波動関数を導出することになる。例えば空間微分を1次の中心差分で近似すれば、

$$\psi(x, t + \Delta t) \simeq \psi(x, t - \Delta t) - \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\Delta t}{\Delta x^2} [\psi(x + \Delta x, t) - 2\psi(x, t) + \psi(x - \Delta x, t)] \quad (3.8)$$

と Δt 未来の波動関数を得る。時間方向の精度が向上したにもかかわらず、一つ過去の波動関数を格納しておく記憶領域を余計に必要とするだけで、先のオイラー法と比較しても計算に要する労力は全く代わらない。ただし初期状態から次のステップの波動関数を求める際には適用できないため、初めの時間発展には単段階法を用いることになる。このように、直前の複数の時間ステップの情報を用いて新たな変数を計算する方法を、一般に多段階法(multi-step scheme)とよぶ。さらに言えば、この場合は2つの時間ステップの情報を用いている。

ここまで話は全て1次元自由空間で行ってきたが、ポテンシャル項を含む2次元以上に関して定式化を行うことは全く難しいことではない。一般的な多次元ハミルトニアンに対して、二つの時間ステップの情報を用いての波動関数の時間発展は、次式のようにかける。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \simeq \psi(\mathbf{r}, t - \Delta t) + \frac{2\Delta t}{i\hbar} \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.9)$$

式(3.9)で示される時間発展方式を特に、SOD法(second-order differencing scheme)と呼ぶ。これは蛙飛び法(leap-frog scheme)のアルゴリズムである。SOD法は陽的解法であり、比較的必要とする記憶領域が小さく、かつ高速な計算が可能である。そのため簡便さと精度とのバランスから、広く用いられている。

一つ本小節で定式化されたSOD法で注意が必要な点が、時間に関する差分のために時間発展演算子がユニタリーでなくなることである。そのため任意に決定できる計算条件(時間刻み Δt と空間刻み Δx)の選択を誤ると、非ユニタリーである時間発展演算子の逐次作用により、ノルムが保たれずに高速で電子の存在確率が発散する。ノイマンの安定解析によると、SOD法では $2\Delta t < \Delta x^2$ であることが発散しないための必要条件となっている[16]。しかしながら、実際に複雑なポテンシャル場の中を運動する電子の動力学計算に適用すると、計算が十分安定するための条件はさらにシビアになることを知る。

3.1.3 時間推進演算子に対する種々の数値的処方

時間依存シュレディンガー方程式を解く行為は、時間積分と言われる。数値計算では時間推進演算子を如何に高速かつ高精度で処理するかが要であり、その方法の一つを上で紹介した。しかし数値積分を行うための計算アルゴリズムの開発は未だ発展途上といえ、他にも多くの方法が提案されている。上述したSOD法を含めた代表的なものとして、4種の方法を次に示す[5]。

1. second-order differencing scheme (SOD法)

時間依存シュレディンガー方程式を、時間に関して2次精度の差分をとることで直接解く陽解法。最も簡便なアルゴリズムであるが、精度に難がある。また一度の時間推進における速度に優れるものの、時間推進可能量が小さいため、多くの回数を重ねる必要がある。ノルム非保存、条件付安定。

2. short iterative Lanczos propagation (SIL法)

ランチヨス法により計算空間を低次元クリロフ部分空間へと射影し、射影先での時間発展を行う。速度に劣るが非常に高精度。また基底に対する適用自由度が高く、様々な基底系に対しての適用が容易。ノルム保存、条件付安定。

3. split operator method (SPO法)

時間推進演算子をハミルトニアンの構成項ごとに分解、個別に波動関数に作用させる。分解公式がありさえすれば、外場の効果を取り入れ易い。分解法や分解後の波動関数への作用法は複数種存在する。

4. fast Chebyshev-polynomial method (CH法)

時間推進演算子をチェビシェフ多項式で展開してから波動関数に作用させる。非常に高精度であることが知られるが、時間に依存するポテンシャル項の取り入れが困難。ノルム非保存、条件付安定。逐次時間発展に不向き。

時間発展問題において、ノルムとは次の式で定義される。

$$\text{Norm}(t) = \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$$

積分空間は、対象とする系に依存する。物理的には対象系における電子の存在確率を意味するものであるため、計算中は常に1で保存される必要がある。しかしながらノルム非保存の計算では、適当な条件を満たさなければノルムが発散してしまう。各手法には、一度に時間発展させることのできる限界の時間幅(臨界時間幅) τ が存在し、 $\Delta t \leq \tau$ を満たすように時間発展をする必要がある。特にノルム保存が保障されていない方法は、この条件を守らなければ即座に計算が破綻する。

CH法を逐次時間発展に不向きとしたのは、単純に演算処理に時間を要する方法のためである。他の手法に比較して Δt を大きく設定することができるため、一度の計算でかなり未来の波動関数を得る利点はある。しかしながら、逐次的な時間発展により波動関数の変遷を追跡していくことを本研究の目的とするため、本論文では取り扱わない。本節ではSOD法を解説した。次節以降でSPO法とSIL法を紹介する。

3.2 短反復ランチヨス法

本節ではランチヨス(Lanczos)法の応用により時間推進演算子を波動関数に作用させる、短反復ランチヨス法(SIL; short iterative Lanczos propagation)を解説する[17]。ランチヨス法は大次元疎行列の対角化法として良く知られた方法である。その原理は問題を低次元空間へと焼き直す射影法に基づいており、SIL法もやはり低次元部分空間へと問題を縮約した上で、系の時間発展を行う。

3.2.1 射影法の原理に基づいた時間発展

ハミルトニアンが時間に依存しない場合、時間依存シュレディンガー方程式における微小時間 Δt 後の波動関数の形式解について、時間推進演算子を $p-1$ 次の級数展開で近似する。

$$\begin{aligned} \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}\hat{H}\right]\psi(t) &\simeq \sum_{k=0}^{p-1} \frac{1}{k!} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar}\right)^k \hat{H}^k \psi(t) \\ &= \sum_{k=0}^{p-1} \frac{1}{k!} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar}\right)^k \mathbf{d}_k \end{aligned} \quad (3.10)$$

ここで、

$$\mathbf{d}_k = \hat{H}\mathbf{d}_{k-1}, \quad \mathbf{d}_0 = \psi(t)$$

である。これは時刻 $t + \Delta t$ の波動関数が、時刻 t における波動関数を起点として生成された、次元 p のクリロフ（Krylov）部分空間のベクトルで近似できることを意味する。

$\mathbf{q}_0 = \mathbf{d}_0, \beta_{-1} = 0$ として、次に示すランチョスの逐次手続きにより、クリロフ部分空間 $\{\mathbf{d}_i\}$ の正規直交基底 $\mathbf{Q}_p = \{\mathbf{q}_i\}$ を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \mathbf{q}_k^\dagger (\hat{H} \mathbf{q}_k) \\ \mathbf{r} &= \hat{H} \mathbf{q}_k - \alpha_k \mathbf{q}_k - \beta_{k-1} \mathbf{q}_{k-1} \\ \beta_k &= \sqrt{\mathbf{r}_k^\dagger \mathbf{r}_k} \\ \mathbf{q}_{k+1} &= \mathbf{r}_k / \beta_k \end{aligned} \quad (3.11)$$

上の演算を繰り返し行うことで、ハミルトニアン行列がエルミートであれば、次に示す p 次の三重対角行列へと射影される。

$$\mathbf{H}_p = \begin{bmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & & & & \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & & & \\ & \beta_1 & \alpha_2 & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_{p-2} & \\ & & & & \beta_{p-2} & \alpha_{p-1} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

$\{\mathbf{q}_i\}$ の係数ベクトルとして $\mathbf{c}(t)$ を導入すると、ランチョス法により縮約された時間依存シュレディンガー方程式は、次のようにかける。

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = -i\mathbf{H}_p \mathbf{c} \quad (3.13)$$

この形式解は、次式に記す通りである。

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) = \exp[-i\Delta t \mathbf{H}_p] \mathbf{c}(t) \quad (3.14)$$

ここで $\mathbf{c}(t)$ は第 1 要素のみが 1 の、規格化された列ベクトルである。なぜなら時刻 t における波動関数は、クリロフ部分空間における正規直交基底 \mathbf{Q}_p の第 1 ベクトル、 \mathbf{q}_0 のみで与えられるためである。

$$\psi(t) = \mathbf{q}_0 = [\mathbf{q}_0 \quad \mathbf{q}_1 \quad \cdots \quad \mathbf{q}_{p-1}] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{Q}_p \mathbf{c}(t)$$

Δt 後の係数ベクトル $\mathbf{c}(t + \Delta t)$ を式 (3.14) を解くことで求め、これを用いて元の空間へ戻ることにより、 Δt 後の波動関数を得る。

$$\psi(t + \Delta t) \simeq \mathbf{Q}_p \mathbf{c}(t + \Delta t) \quad (3.15)$$

以上が、SIL 法の原理である。なお SIL 法は式 (3.10) の級数展開から出発しているため、 Δt の $p-1$ 次精度といえる。

3.2.2 SIL 法の具体的解法

式 (3.14) を実際に解く際には、行列 \mathbf{H}_p を対角化する方法が用いられる。 \mathbf{H}_p の次元は通常大きくないため（おおむね 4~6 程度、 Δt の 3~5 次精度に相当）、時間推進演算子を逐次的に作用させる場合も、対角化の演算量は多くを占めない。さて、式 (3.14) の \mathbf{c} に対する時間推進演算子を次のように変換する。

$$\exp[-i\Delta t \mathbf{H}_p] = \mathbf{U}_p \exp[-i\Delta t \Lambda_p] \mathbf{U}_p^\dagger \quad (3.16)$$

ここで \mathbf{U}_p は \mathbf{H}_p を対角化するユニタリー行列、 Λ_p は \mathbf{H}_p の固有値 $\{\lambda_j\}$ を並べた対角行列である。この変換は次式のように簡単に証明できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^\dagger \exp[-i\Delta t \mathbf{H}] \mathbf{U} &= \mathbf{U}^\dagger \left(\mathbf{I} - i\Delta t \mathbf{H} - \frac{\Delta t^2}{2!} \mathbf{H}^2 + \dots \right) \mathbf{U} \\ &= \mathbf{U}^\dagger \left(\mathbf{I} - i\Delta t \mathbf{H} - \frac{\Delta t^2}{2!} \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} + \dots \right) \mathbf{U} \\ &= \mathbf{I} - i\Delta t \Lambda - \frac{\Delta t^2}{2!} \Lambda^2 + \dots = \exp[-i\Delta t \Lambda] \end{aligned}$$

添え字 p は省略した。話を戻すと、式 (3.16) の変換を行うことで、時間推進演算子は \mathbf{c} の各要素に対して局所量となる。またこのとき演算子がユニタリーであることから、SIL 法による時間発展計算はノルム保存型であることがわかる。さて、ベクトル \mathbf{c} が第 1 要素以外 0 であることを考慮すれば、SIL による波動関数の時間発展は次のようにして与えられる。

$$\psi(t + \Delta t) \simeq \sum_{k=0}^{p-1} a_k \mathbf{q}_k, \quad a_k = \sum_{j=1}^p U_{kj} e^{-i\Delta t \lambda_j} (U^\dagger)_{j0} \quad (3.17)$$

ここで U_{ij} は、 \mathbf{U}_p の (i, j) 要素である。

3.2.3 安定条件の見積もり・臨界時間幅

SIL 法はノルム保存の計算法であるため、計算そのものの発散は無条件で無い。しかしノルムが保存することは、精度が保証されることの十分条件ではない。精度が保証できる程度の適当な時間刻みを見積もるために単純な方法は、式 (3.14) により τ だけ時間発展される係数ベクトル $\mathbf{c}(t + \tau)$ の第 p 要素の大きさに、次のような条件を課すことである。

$$|[\mathbf{c}(t + \tau)]_p|^2 \leq \epsilon \quad (3.18)$$

ここで ϵ は微小量であり、期待する精度による。これはつまり、ランチヨス法の手続きにより生成された正規直交基底の最後のベクトルの、新たな波動関数 $\psi(t + \tau)$ を構成するまでの寄与が、十分小さいことを要求するものである。式 (3.14) において、係数に対する時間推進演算子を $p-1$ 次の級数展開で近似する。

$$c(t + \tau) \simeq \sum_{k=0}^{p-1} \frac{1}{k!} \left(\frac{\tau}{i}\right)^k \mathbf{H}_p^k \mathbf{c}(t) \quad (3.19)$$

\mathbf{H}_p は三重対角行列であるため、 $\mathbf{c}(t + \tau)$ の第 p 要素は低次の摂動から次のようにかける。

$$[c(t + \tau)]_p \simeq \frac{1}{(p-1)!} \left(\frac{\tau}{i}\right)^{(p-1)} \prod_{k=0}^{p-1} \beta_k \quad (3.20)$$

ここで β_k は、 \mathbf{H}_p の第 $(k+1)$ 副対角要素である。これより式 (3.18) を満たす臨界時間幅 τ は

$$\tau \simeq \left(\epsilon \left[\frac{(p-1)!}{\prod_{k=0}^{p-1} \beta_k} \right]^2 \right)^{1/(2p-2)} \quad (3.21)$$

と、 β_k と p のみで与えられる。この τ が、精度が保証されるための最大の時間刻みである。つまり安定した精度を保持するためには、 $\Delta t \leq \tau$ を満たす必要がある。ただしこの τ は実際にランチョスの手続きを踏むことで見積もられる量であり、計算を始める以前に知っておくことができない。そのためアルゴリズムの中で一定時間毎にこの τ を算出し、 $\Delta t > \tau$ となった時点で計算をエラー終了するか、あるいは $\Delta t < \tau$ を満たすように時間刻みを動的に変化させるなどする工夫が必要であろう。なお経験的には、 Δt を固定したとき、 τ はステップを踏むごとに小さくなっていく。特に大きな Δt を用いた場合に顕著であり、ある段階で計算は高速で不安定化する。逆に小さな Δt (実空間基底では $\Delta t \sim \Delta x^2$ くらいが目安) を用いた場合は、長時間の安定をみせる。従って数度の試行計算を行い、自身の系にとって最適な Δt を予め見積もっておくのも有効であろう。

3.3 指数積分解法 + ケーリー法

本節にて、SPO 法に基づく時間発展計算の解説を行う。SPO 法とは時間推進演算子を分解処置する方法を指す。ただし演算子の分解法は様々であり、さらには分解された演算子の波動関数への作用にも多数の方法がある。そのため SPO 法とは具体的な方法名というよりは、それら多数の組み合わせ全体を指すものといえる。本節では指数演算子の分解に広く用いられるトロッター (Trotter) 分解を紹介し、これを応用した時間推進演算子の分解法と、ハミルトンがベクトルポテンシャルを含む場合の分解法を説明する。これら分解の結果、時間推進演算子は指数演算子の積の形となるため、分解法を総称して“指数積分解法”と呼ぶこととする。その後に運動エネルギー演算子についての指数演算子を波動関数に作用させる、ケーリー (Cayley) 法を解説する。

3.3.1 トロッターディシジョン

複数の演算子項を肩に持つ指数演算子を、单一の項のみを持つ指数演算子の積（指数積）へと分解することを考える。まずは二つの演算子 \mathbf{A} と \mathbf{B} を含む指数演算子を単純に、

$$\exp[\Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B})] \longrightarrow \exp[\Delta t\mathbf{A}] \exp[\Delta t\mathbf{B}]$$

と分解してみる。このとき両辺を等号で結ぶことができるるのは、演算子 \mathbf{A} と \mathbf{B} が可換である場合に限る。確かめるため上式の両辺をテイラー展開してみると、

$$\begin{aligned} \exp[\Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B})] &= \mathbf{I} + \Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \frac{\Delta t^2}{2}(\mathbf{A}^2 + \mathbf{AB} + \mathbf{BA} + \mathbf{B}^2) + \dots \\ \exp[\Delta t\mathbf{A}] \exp[\Delta t\mathbf{B}] &= \mathbf{I} + \Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \frac{\Delta t^2}{2}(\mathbf{A}^2 + 2\mathbf{AB} + \mathbf{B}^2) + \dots \end{aligned}$$

となるため、この分解は Δt の 1 次精度である。

$$\exp[\Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B})] = \exp[\Delta t\mathbf{A}] \exp[\Delta t\mathbf{B}] + O(\Delta t^2) \quad (3.22)$$

そこで一般的な指数演算子を次のように分解することを考える。

$$\exp[\Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B})] = \exp\left[\frac{\Delta t}{2}\mathbf{A}\right]\exp[\Delta t\mathbf{B}]\exp\left[\frac{\Delta t}{2}\mathbf{A}\right] + O(\Delta t^3) \quad (3.23)$$

この分解が Δt の 2 次精度であることは、先ほどと同様にしてテイラー展開をすることにより、容易に示すことができる。もしこの二つの演算子が可換であれば厳密に正確であることはいうまでもない。なお、この指数演算子の分解を導く公式は、

$$e^{\Delta t(\mathbf{A} + \mathbf{B})} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{\Delta t}{n}\mathbf{A}} e^{\frac{\Delta t}{n}\mathbf{B}} \right)^n \quad (3.24)$$

であるため、さらに高次精度の分解も可能である。式 (3.24) をトロッターフォーマ公式と呼び、これを用いた指数演算子の積への分解をトロッターフォーマ分解とよぶ。式 (3.23) は、2 次精度のトロッターフォーマ分解である。

3.3.2 時間に依存しないスカラー・ポテンシャル項の分解

静的な、すなわち時間に依存しないスカラー・ポテンシャル場 V の下での時間依存シュレディンガー方程式は、次のようにかける。

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

このとき微小時間 Δt 後の波動関数は形式的に、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right)\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

とかける。この時間推進演算子を 2 次のトロッターフォーマ分解で分解すると、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} V\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) + O(\Delta t^3) \quad (3.25)$$

となる。またこれは次のようにも分解できる。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{V}{i\hbar}\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{V}{i\hbar}\right] \psi(\mathbf{r}, t) + O(\Delta t^3) \quad (3.26)$$

これらはどちらも Δt の 2 次精度であるが、経験的には前者の方が高精度であるといわれている [18]。前者は $\Delta t/2$ ごとに自由空間に関して時間発展を行うような形となるので、直感的にも正確になりそうである。しかしながらこの方法では、ラプラスアンを肩に持つ指数演算子を 2 回作用させる必要がある。もう一つの指数演算子が局所的なスカラー量であることを考えると、1 ステップの時間発展あたりに要する計算時間が、単純に考えて後者の倍近くになると予想される。

式 (3.26) の分解法を採用した場合の計算の流れを、以下に述べておく。まず、現時刻の波動関数に対して次の演算を行う。

$$\varphi^{(1)}(\mathbf{r}) = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{V(\mathbf{r})}{i\hbar}\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

先程も述べたが、この指数演算子は局所的なスカラー量であるため、差分化された波動関数の各標本点に対して単純に乗じていけばよい。こうして得た $\varphi^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ に対して、自由空間での時間発展を行う。

$$\varphi^{(2)}(\mathbf{r}) = \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \varphi^{(1)}(\mathbf{r})$$

この時間発展は以降に述べるケーリー法や、先に述べたオイラー法や SOD 法、SIL 法といった方法を適用することで解くことができる。最後にもう一度ポテンシャルに関する演算

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \simeq \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{V(\mathbf{r})}{i\hbar}\right] \varphi^{(2)}(\mathbf{r})$$

を行い、 Δt 後の波動関数を得る。

3.3.3 時間に依存するスカラーポテンシャル項の分解

ハミルトニアンが時間に依存する項を含むとき、時間依存シュレディンガー方程式を形式的に解くと、微小時間 Δt 後の波動関数を導く時間推進演算子には時間順序積 $\tilde{\mathbf{T}}$ が表れる。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(s) ds \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}[\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)] = \begin{cases} \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) & t_1 \geq t_2 \\ \hat{H}(t_2)\hat{H}(t_1) & t_1 \leq t_2 \end{cases}$$

この時間順序積に対してトロッターディクソン分解を適用することで、数値計算上都合のよい形式へと変形する方法を紹介する [19]。そのためにまず、次式に定義する左側の演算子に作用する特殊な演算子 \mathcal{J} を用いることで、時間順序積を通常の指数演算子で置き換える。

$$\mathbf{A}(t)e^{\Delta t \mathcal{J}} \mathbf{B}(t) = \mathbf{A}(t + \Delta t) \mathbf{B}(t)$$

すなわち $\mathbf{A}(t)$ が t に関して微分可能であるならば、 \mathcal{J} は

$$\mathcal{J} \equiv \overleftarrow{\frac{\partial}{\partial t}}$$

とかける。上に付く矢印は左側に作用することを意味する。この演算子の導入により、時間順序積は次式のように置き換えられる。

$$\tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(s) ds \right] = \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}(t) + \Delta t \mathcal{J} \right] \quad (3.27)$$

なおこの置き換えは、トロッターフォーマルを用いて次のように証明することができる。

$$\begin{aligned} e^{\Delta t(\mathbf{A}(t) + \mathcal{J})} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{\Delta t}{n} \mathbf{A}(t)} e^{\frac{\Delta t}{n} \mathcal{J}} \right)^n \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} e^{\frac{\Delta t}{n} \mathbf{A}(t + \Delta t)} \cdots e^{\frac{\Delta t}{n} \mathbf{A}(t + 2\Delta t/n)} e^{\frac{\Delta t}{n} \mathbf{A}(t + \Delta t/n)} \\ &= \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\int_t^{t+\Delta t} \mathbf{A}(s) ds \right] \end{aligned}$$

式 (3.27) で置き換えられた演算子に対して 2 次のトロッターディクソン分解を適用することにより、

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}(t) + \Delta t \mathcal{J} \right] &= \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{J} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}(t) \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{J} \right] + O(\Delta t^3) \\ &= \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (3.28)$$

とできる。以上により、時間順序積が Δt の 2 次精度のもと、通常の時間推進演算子で置き換えられた。鈴木氏により提案されたこの時間順序積の分解法は、鈴木ートロッターディクソン分解と呼ばれる。

上記の鈴木ートロッターディクソン分解を用いて、実際に時間順序積を分解する例を示す。時間に依存して変動する動的スカラーポテンシャル場において、一電子の時間依存シュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.29)$$

である。このようにハミルトニアンが時間に依存するポテンシャル項を含む場合、形式解は時間順序付き指数演算子を用いて次式のようにかく。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}, s) \right) ds \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.30)$$

これに Δt の 2 次精度の鈴木ートロッターディクソン法を適用することにより、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \simeq \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} V(\mathbf{r}, t + \frac{\Delta t}{2})\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.31)$$

とできる。 $\Delta t/2$ だけ未来のポテンシャルを必要とするのを除けば、静的なスカラーポテンシャルの扱いと手続き上は何ら変わらない。もちろん、ラプラシアンを肩に持つ指数演算子を中央に置く形式での分解も可能である。

3.3.4 時間に依存しないベクトルポテンシャル項の分解

系に静磁場が印加されているとき、一電子の時間依存シュレディンガー方程式は適当なベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.32)$$

とかける。従って上の形式解は次のようにかける。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.33)$$

この指数演算子の肩を展開してトロッターディクソン法を適用することは、非常に効率が悪い。なぜなら 2 乗項を展開すると微分演算子が多く表れ、指数積への分解後の計算が煩雑になるためである。そこで式 (3.33) を解くために、トロッターディクソン法とは別の効率のよい分解方法が要求される。ここでは次の恒等式を利用する分解法を紹介する [20]。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} + iX_x(x, y) \right)^2 &= \exp[-i\Theta(x, y)] \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \exp[+i\Theta(x, y)] \\ \Theta(x, y) &\equiv \int_0^x dx' X_x(x', y) \end{aligned} \quad (3.34)$$

ある関数 $\xi(x, y)$ に対し、式 (3.34) の右辺を作用させると、

$$\begin{aligned} e^{-i\Theta} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 e^{i\Theta} \xi &= e^{-i\Theta} \frac{\partial}{\partial x} \left(iX_x e^{i\Theta} \xi + e^{i\Theta} \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) \\ &= e^{-i\Theta} \left(i \frac{\partial X_x}{\partial x} e^{i\Theta} \xi + 2iX_x e^{i\Theta} \frac{\partial \xi}{\partial x} - X_x^2 e^{i\Theta} \xi + e^{i\Theta} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial x} + iX_x \right)^2 \xi \end{aligned}$$

となり、左辺に一致することから、式 (3.34) を示すことができる。式 (3.34) の指数をとると、

$$\exp\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + iX_x(x, y) \right)^2\right] = \exp[-i\Theta(x, y)] \exp\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \exp[+i\Theta(x, y)]$$

とできる。これは指数関数の級数展開 $e^z = \sum(z^n/n!)$ を用いることにより、容易に示すことができる。故に式 (3.33) の微分演算子は、一方向に対して次のように分解される。

$$\begin{aligned} \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \exp\left[+\frac{e}{i\hbar} \Theta(x, y)\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \exp\left[-\frac{e}{i\hbar} \Theta(x, y)\right] \psi(\mathbf{r}, t) \\ \Theta(x, y) &= \int_0^x A_x(x', y) dx' \end{aligned} \quad (3.35)$$

積分されたベクトルポテンシャル $\Theta(x, y)$ は局所量を与える関数である。そのため運動エネルギー演算子の前後に表れた二つの指數演算子は、対応する標本点の波動関数に乘じることにより、単に波動関数の位相を回転する効果をもつ。

例として、2次元に自由度を持つ一電子に対して垂直 (z) 方向に一様な静磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})=(0,0,B)$ が印加されたとき、二通りのゲージでベクトルポテンシャルを表した際の定式化を行う。まずはランダウ (Landau) に従い、ベクトルポテンシャル \mathbf{A}_{La} を次のようなゲージでとる。

$$\mathbf{A}_{\text{La}}(\mathbf{r}) = (0, Bx, 0)$$

このときの形式解は、次式に示すとおりである。

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + \frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{1}{2m} (-i\hbar\partial_y + eBx)^2\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

この形式解に対して、2次のトロッターディスクリプションを適用すると、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) \simeq \exp\left[-i\frac{\Delta t}{2} \frac{\hbar}{2m} \partial_x^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{1}{2m} (-i\hbar\partial_y + eBx)^2\right] \exp\left[-i\frac{\Delta t}{2} \frac{\hbar}{2m} \partial_x^2\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

となる。このように分解した後に、式(3.35)の分解法を用いることにより、次の式を得る。

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) &\simeq \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] \exp\left[+\frac{e}{i\hbar} Bxy\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_y^2\right] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{e}{i\hbar} Bxy\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

同様にして次に示す対称なゲージでのベクトルポテンシャル

$$\mathbf{A}_{\text{Sy}}(\mathbf{r}) = (-By/2, Bx/2, 0)$$

を用いた際は、形式解に対して2次のトロッターディスクリプションと式(3.35)の分解法を適用することで、次の式を得る。

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) &\simeq \exp\left[+\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_y^2\right] \exp\left[-\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2\right] \exp\left[+\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \\ &\quad \times \exp\left[+\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \exp\left[-\frac{\Delta t}{2i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \partial_y^2\right] \exp\left[-\frac{e}{i\hbar} \frac{Bxy}{2}\right] \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

本節の始めに述べたように、トロッターディスクリプションによるスカラーポテンシャルの指數積への分解と、式(3.35)によるベクトルポテンシャルの指數積への分解を合わせて、本論文では“指數積分解法”と呼ぶ。

3.3.5 ケーリー法

本小節では、実空間で運動エネルギー指數演算子を波動関数に作用させる、ケーリー法について解説する [18]。まずは1次元系を対象にそのアルゴリズムを解説し、その後に多次元系への適用法を述べる。

ケーリー法のアルゴリズム

微小時間 Δt 後の波動関数は、1次元自由空間において形式的に、

$$\psi(x, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(x, t) \quad (3.36)$$

とかける。この指数演算子を、次のようにケーリー形式で置き換える。

$$\exp\left[-\frac{\Delta t}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \simeq \frac{1+i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m}{1-i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m} \quad (3.37)$$

これは時間に関して 2 次の精度となる。こうして置き換えた演算子は

$$\left(\frac{1+i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m}{1-i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m}\right)^*\left(\frac{1+i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m}{1-i\Delta t\hbar\partial_x^2/4m}\right) = 1$$

であるため、ユニタリー演算子である。よってこの方法を用いた場合、ノルムは厳密に保存する。式(3.37)を形式解に代入すると、次の方程式が得られる。

$$\left[1-i\Delta t\frac{\hbar}{4m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\psi(x,t+\Delta t) = \left[1+i\Delta t\frac{\hbar}{4m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\psi(x,t) \quad (3.38)$$

これが解くべき方程式となる。なおこの方程式は、クランクニコルソン (Crank-Nicholson) 法そのものである。式(3.37)による置き換えは、簡単には時間依存シュレディンガー方程式の右辺を、 t と $t + \Delta t$ の平均としたことに相当する。

$$\hat{H}\psi(t) \longrightarrow \frac{1}{2}\{\hat{H}\psi(x,t+\Delta t) + \hat{H}\psi(x,t)\}$$

これと前進差分で表したシュレディンガー方程式の左辺

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) \simeq i\hbar\frac{\psi(x,t+\Delta t) - \psi(x,t)}{\Delta t}$$

を連立させて整理すると、次式のケーリー形式を得る。

$$\psi(x,t+\Delta t) \simeq \frac{1-i\Delta t\hat{H}/2\hbar}{1+i\Delta t\hat{H}/2\hbar}\psi(x,t)$$

続いて、指数演算子から開放された式(3.38)を解く方法を考える。まずは空間に関して中心差分をとる。

$$\left.\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t)\right|_{x=i\Delta x} \simeq \frac{\psi_{i+1}(t) - 2\psi_i(t) + \psi_{i-1}(t)}{(\Delta x)^2}$$

これにより、例えば対象空間に観測する点として 6 点の標本点を設け、両端で波動関数が 0 といった境界条件を用いると、式(3.38)は次の行列方程式で表せる。

$$\begin{bmatrix} A & -1 & & & \\ -1 & A & -1 & & \\ & -1 & A & -1 & \\ & & -1 & A & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(t+\Delta t) \\ \psi_2(t+\Delta t) \\ \psi_3(t+\Delta t) \\ \psi_4(t+\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B & 1 & & \\ 1 & B & 1 & \\ & 1 & B & 1 \\ & & 1 & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \\ \psi_4(t) \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

$$A = -4i\frac{m(\Delta x)^2}{\hbar\Delta t} + 2, \quad B = -4i\frac{m(\Delta x)^2}{\hbar\Delta t} - 2$$

右辺は既知であるため、これは連立一次方程式である。左辺の係数行列は非常に疎な行列であるので、以下に記すように LU 分解してやることで、この行列方程式は容易に解くことが可能である。ここで既知の右辺はまとめて $\{b_i\}$ とした。

$$\begin{bmatrix} u_1^{-1} & & & \\ -1 & u_2^{-1} & & \\ & -1 & u_3^{-1} & \\ & & -1 & u_4^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -u_1 & & \\ & 1 & -u_2 & \\ & & 1 & -u_3 \\ & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(t+\Delta t) \\ \psi_2(t+\Delta t) \\ \psi_3(t+\Delta t) \\ \psi_4(t+\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

$$b_i = \psi_{i-1}(t) + B\psi_i(t) + \psi_{i+1}(t)$$

$$u_i = 1/(A - u_{i-1}), \quad u_0 = 0$$

実際の計算に当たってはまず

$$\begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -u_1 & & \\ & 1 & -u_2 & \\ & & 1 & -u_3 \\ & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(t + \Delta t) \\ \psi_2(t + \Delta t) \\ \psi_3(t + \Delta t) \\ \psi_4(t + \Delta t) \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

とおき、次の方程式を解くことを考える。

$$\begin{bmatrix} u_1^{-1} & & & \\ -1 & u_2^{-1} & & \\ & -1 & u_3^{-1} & \\ & & -1 & u_4^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

これは次のように前進代入により解くことができる。

$$\begin{cases} \xi_1 = u_1 b_1 \\ \xi_i = (\xi_{i-1} + b_i) u_i \end{cases} \quad (3.43)$$

こうして求まる $\{\xi_i\}$ を用い、式 (3.41) において後退代入を行うことで、 Δt 後の波動関数を得る。

$$\begin{cases} \psi_4(t + \Delta t) = \xi_4 \\ \psi_i(t + \Delta t) = \xi_i + u_i \psi_{i+1}(t + \Delta t) \end{cases} \quad (3.44)$$

上述の手順、すなわち運動エネルギーに関する指数演算子をケーリー形式で置き換え、空間微分を中心差分で近似することで、LU 分解の適用により効率的に時間発展を行う陰的解法を、ケーリー法 (Cayley method) と呼ぶ。ケーリー法は運動エネルギー演算子に関する処方であるため、指数積分解法と合わせて使用する。

多次元問題への拡張

次に問題を 2 次元系へと拡張する。2 次元自由空間における一電子シュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y, t) \quad (3.45)$$

である。 Δt 後の波動関数は形式的に次のようにかける。

$$\psi(x, y, t + \Delta t) = \exp \left[i\Delta t \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i\Delta t \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y, t) \quad (3.46)$$

空間に関する二つの微分演算子はそれぞれ可換であることから、上式の指数演算子は次のように分離が可能である。

$$\psi(x, y, t + \Delta t) = \exp \left[i\Delta t \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \exp \left[i\Delta t \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y, t) \quad (3.47)$$

分離された指数演算子をそれぞれケーリー形式で置き換えると、

$$\psi(x, y, t + \Delta t) \simeq \frac{1 + i\hbar\Delta t \partial_x^2 / 4m}{1 - i\hbar\Delta t \partial_x^2 / 4m} \frac{1 + i\hbar\Delta t \partial_y^2 / 4m}{1 - i\hbar\Delta t \partial_y^2 / 4m} \psi(x, y, t) \quad (3.48)$$

となる。以上より、次に示す方程式系を順に解くことで、 $\psi(x, y, t)$ が求まる。

$$\begin{aligned} \left[1 - i\Delta t \frac{\hbar}{4m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] \varphi(x, y) &= \left[1 + i\Delta t \frac{\hbar}{4m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] \psi(x, y, t) \\ \left[1 - i\Delta t \frac{\hbar}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(x, y, t + \Delta t) &= \left[1 + i\Delta t \frac{\hbar}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \varphi(x, y) \end{aligned} \quad (3.49)$$

各方程式はそれぞれ 1 次元と同様に解く。3 次元問題についても同様の定式化が可能である。

3.4 時間発展アルゴリズムの評価

実空間グリッド基底を用いたときの SOD 法, SIL 法, および SPO 法（指数積分解法+ケーリー法）の 3 種に関して、静的なスカラーポテンシャル場での時間発展における安定性と計算精度を評価する。このとき全ての指数演算子は、実空間で作用させる。スカラーポテンシャルに関しては各標本点における値をそのまま用い、ラプラシアンは 2 次精度の 3 点中心差分で近似する。本節での評価により、各方法の差別化を行う。

3.4.1 参照系と比較に用いる評価材料

系の設定

3 種の時間発展法を比較するための系として、1 次元放物型の束縛ポテンシャルに閉じ込められた、一電子の固有状態を用いる（調和振動子モデル）。この系のハミルトニアンは次のようにかける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \quad (3.50)$$

このとき初期波動関数 $\psi(t = 0)$ として、波動関数がある程度ポテンシャルの壁に侵入すると思われる 5 番目の固有状態を対象にすることで、有限の高さのポテンシャル効果を反映した計算を行い、比較の効果を顕著にすることを狙った。今回の計算においては、空間刻みを $\Delta x = 1/4$ a.u. とし、ポテンシャルのパラメーターを $\omega^2 = 0.25$ とした。また、時間刻みについては断りのない限り $\Delta t = 1/256$ a.u. とした。この系については厳密に解を得ることが可能である。しかしながら時間発展を行う際の初期状態 $\psi(x, t = 0)$ としては、有限差分法による数値計算で求めた波動関数を用いた。固有状態算出のための計算条件は、当然ながら時間発展の場合と揃えた。 $\omega^2 = 0.25$, $\Delta x = 1/4$ a.u. の場合、有限差分法により算出された対象とする第 5 固有状態のエネルギー ϵ は、 $\epsilon = 2.2298 \dots$ a.u. である（線形方程式ライブラリ LAPACK の DSYEV を使用）。

諸量の定義

評価材料としてはノルムの保存性、波動関数の分散誤差率、位相誤差率、計算時間の 4 種をもって判断する。以下、各量の定義を記す。

まずノルムについては既に定義しているが、1 次元系では

$$\text{Norm}(t) = \int |\psi(x, t)|^2 dx \quad (3.51)$$

である。 ψ が一電子の波動関数を意味する限り、計算中この値は常に 1 に保たれなければならない。そこで、各計算法についてこの保存性を確認する。

物理量の誤差を測るものとしては、波動関数の空間的広がりを意味する分散を代表として考える。分散 σ^2 は、次式にて定義される。

$$\sigma^2(t) = \langle \psi(t) | x^2 | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle^2 \quad (3.52)$$

分散の平方根 σ は、標準偏差と呼ばれる。今回の系では、時間に依存しないポテンシャル場において固有状態の時間発展をみている。そのため厳密に時間発展が行われたならば、変化するのは波動関数の位相のみであり、物理量は変化せず一定である。従ってこの場合は、初期波動関数の分散を σ_0^2 としたとき、分散誤差率 Error_σ を次式で定義することができる。

$$\text{Error}_\sigma(t) = \frac{|\sigma_0^2 - \sigma^2(t)|}{\sigma_0^2} \quad (3.53)$$

また、数値的に時間発展をした波動関数の理想的な時間発展に対する位相のずれも、評価対象として考慮する。この位相誤差率 Error_θ として、ここでは

$$\text{Error}_\theta(t) = \left| \arcsin(\text{Im}[e^{i\frac{\epsilon}{\hbar}t} \langle \phi | \psi(t) \rangle]) \right| \quad (3.54)$$

と定義する。 ϕ は数値的に求めた固有状態（初期波動関数）であり、 $\phi = \psi(0)$ である。この量が位相誤差を見積もることのできることを、簡単に示しておく。 ϕ の時間発展 $\psi_0(x, t)$ が厳密に行われたとすると、これは固有エネルギー ϵ を用いて、

$$\psi_0(x, t) = \exp\left[-i\frac{\epsilon}{\hbar}t\right]\phi(x)$$

で与えられる。また仮に、数値的に時間発展をすることで求められる波動関数 $\psi(x, t)$ を、 $e^{-i\epsilon't/\hbar}\phi'(x)$ と位相部分と空間部分に分けることができたとすると、理想的な時間発展に対する“ずれ”は、これらの中積

$$\langle \psi_0 | \psi \rangle = \exp\left[i\frac{\epsilon - \epsilon'}{\hbar}t\right] \langle \phi | \phi' \rangle$$

で見積もることができる。この式では、位相の重なりと空間の重なりの積で表わされている。ここで、ノルムが保存されているならば、空間部分を無視してそのまま位相の誤差とみなすことが可能である。一般に

$$\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta$$

とできるため、位相のずれ θ は、

$$\theta = \arcsin(\text{Im}(\langle \psi_0 | \psi \rangle))$$

と求めることができる。今回はこの値の絶対値を、位相誤差率と定義した。 $\psi_0 = e^{-i\epsilon t/\hbar}\phi$ とすることで、式 (3.54) を得る。位相そのものは分散や運動エネルギーなどの物理量には直接反映されない。しかしながら波動関数の干渉を扱う際には、非常に重要な意味を持つ量となる。

計算環境

本節において計算法の比較のために用意した計算環境について記しておく。OS は Suse Linux 9.3, CPU は AMD Opteron Processor 1.8GHz, プログラムコードは Fortran77 で作製し、コンパイルには PGI コンパイラ (Release 6.1) を使用した。並列処理は行っていない。また SIL においてランチョス三重対角行列を対角化する際は、高速数学ライブラリ ACML が提供する LAPACK のルーチン・DSTEV を用いた。

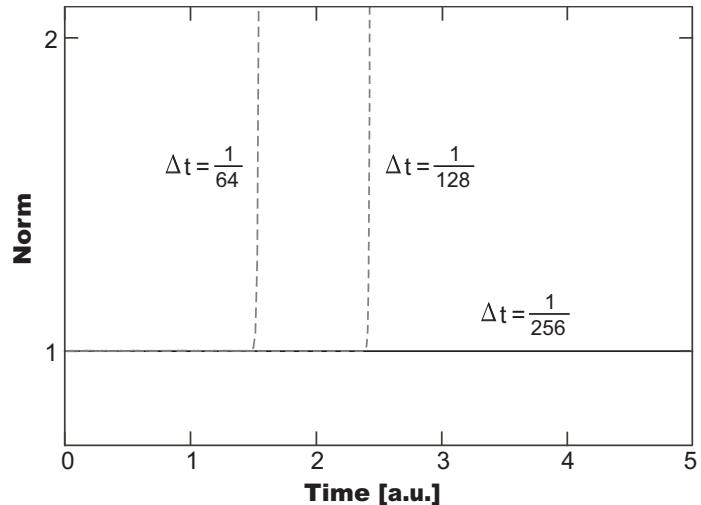


図 3.1: 1 次元放物型ポテンシャル第 5 固有状態の時間発展、SOD 法における時間刻みとノルムの時間変化。空間刻みはどれも $\Delta x = 1/4$ a.u. とした。

3.4.2 比較結果

ノルムの保存性

各計算法のノルム保存性について調べる。まずはノルム保存性が保証されていない SOD について、時間刻み Δt を変化させたときのノルムの時間変化を、図 3.1 に示す。図より、SOD 法では時間刻みを荒くとることで、高速でノルムが発散することが確認できる。注目すべきは、ノイマンの安定条件を満たしているにもかかわらず、計算が破綻している点である。詳しくは述べないが、オイラー法など通常の陽的解法の場合は、 $2\Delta t < (\Delta x)^2$ が安定条件とされる。図 3.1 の計算は何れもこの条件を満たしている。この事実から、SOD 法の不安定性を窺い知ることが出来る。なお自由空間を拡散するガウス波束について同じ差分条件で計算を行ったところ、発散は確認されなかった。そのためスカラーポテンシャルの存在が、計算の安定性に悪影響を及ぼしていると推察される。

安定したノルムを維持するとみられる $\Delta t = 1/256$ a.u. の条件の下、他の手法も合わせて長時間ノルムの時間変化を観察した結果を、図 3.2 (a, b, c) にそれぞれ示す。SIL 法、SPO 法が非常に優れたノルム保存性を示すのに対し、SOD 法では細かく振動をする。SIL 法、SPO 法はノルム保存が保証されたアルゴリズムであるため、例え時間刻みを粗く取ったとしても、ノルムが発散することはない。なお SPO 法がノルム保存をすることについては、トロッターディクレーリー法と組み合わせた方法であるためである。他の分解・作用法を適用した場合はこの限りではない。

精度比較

$\Delta t = 1/256$ a.u. としたとき、各計算法により行われた散誤差率の時間発展を図 3.3 (a) に、位相誤差率の時間発展を図 3.3 (b) に示す。このとき SIL 法でのランチョス三重対角行列の次元 ($p - 1$) を 6 とした。これらの図をみるとことにより、分散誤差率はある一定の値のまわりを振動することがわかる。また、どの計算法でも位相誤差は積層していく。これは時間に対する差分により、状態の固有エネルギーが初期状態のそれとは一致しないため、位相の回転速度が理想速度とは異なることによる。これらの図より、SIL 法が非常に高い精度を誇ることがわかる。

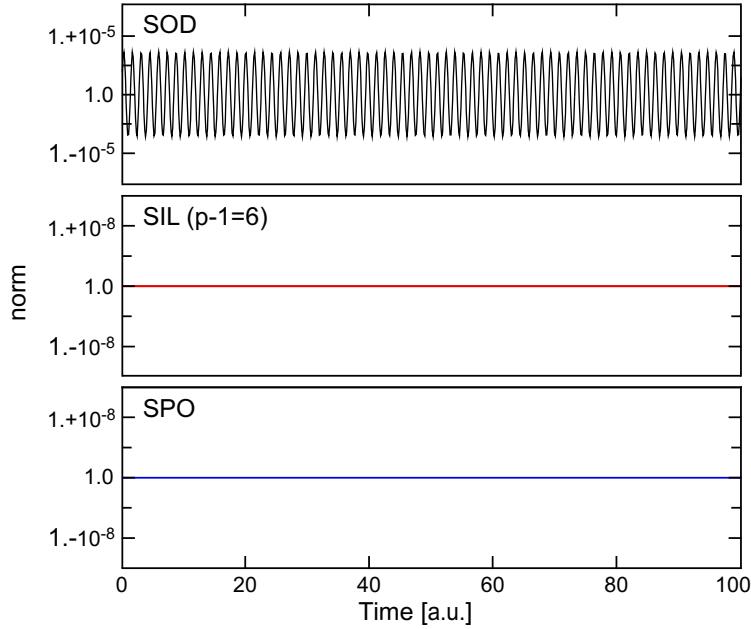


図 3.2: 1 次元放物型ポテンシャル第 5 固有状態の時間発展、各計算法におけるノルムの時間変化; (a) SOD 法, (b) SIL 法, (c) SPO 法、SIL 法のランチョス三重対角行列の次元数を 6 とした。

図 3.3 (c) は空間刻みを $\Delta x = 1/4$ a.u. と固定して時間刻み Δt を変化させたときの、100 a.u. 後の位相誤差率である。SOD では $\Delta t \geq 1/128$ a.u. でノルムが発散してしまった場合の結果は記していない。同じ差分条件としたとき、計算精度は SOD 法 < SPO 法 < SIL 法となることがいえる。なお SIL で時間刻みを大きくすると精度が安定するように見えるのは、時刻 100 a.u. に到達するまでの演算回数が少なくなったために、丸め誤差が小さくなつたことが要因の一つと考えられる。

図 3.3 (d) は SIL 法のランチョス三重対角行列の次元を変えたときの、位相誤差率の時間発展である。このときの時間刻みは $\Delta t = 1/256$ a.u. である。今回の系では $p \geq 4$ で収束することがわかる。p は SIL 法では時間に対する精度を意味する。図 3.3 (d) を見ることにより、 $p=3$ では途中で計算が破綻する様子が見て取れる。SOD 法および SPO 法が時間に対して 2 次精度であることを鑑みると、全く同じ条件では SIL 法を用いることが危険であるともいえる。

計算時間

最後に時間発展計算に要した時間について、簡単に触れる。 $\Delta t = 1/256$ a.u. の条件のもと、今回の系において 1000 a.u. まで時間発展するのに要した CPU 時間を元に、1 回の時間推進に必要な時間を比較した結果を、図 fig:fig-c02-04 に示す。最も計算時間を必要とした SIL 法を 100 とした、相対表示である。単純に 1 回の計算時間を比較した場合、SOD 法が最も高速、SPO 法がやや遅れて続き、SIL 法が他の 2 種に比べて非常に多くの計算時間を要することがわかる。これは、単純な陽的解法である SOD 法、連立方程式を解く必要のある陰的解法である SPO 法、ランチョスの反復手続きによりクリロフ部分空間を生成し、時間ステップ毎に行列対角化を必要とする SIL 法と、各アルゴリズムからも予測された結果である。今回は 1 次元での結果であるが、基底数は次元 N の累乗で増加するため、より多次元での計算ではこの計算時間の差がより顕著に現れると容易に予想される。ただしここで、SIL 法と SPO 法はノルム保存型であり、時間刻み Δt を大きく設定することが可能である。同じ時間の時間発展に必要な計算回数を SOD 法よりも少なくできるため、実際の運用においては SOD 法が最も低速になつてしまうといえる。

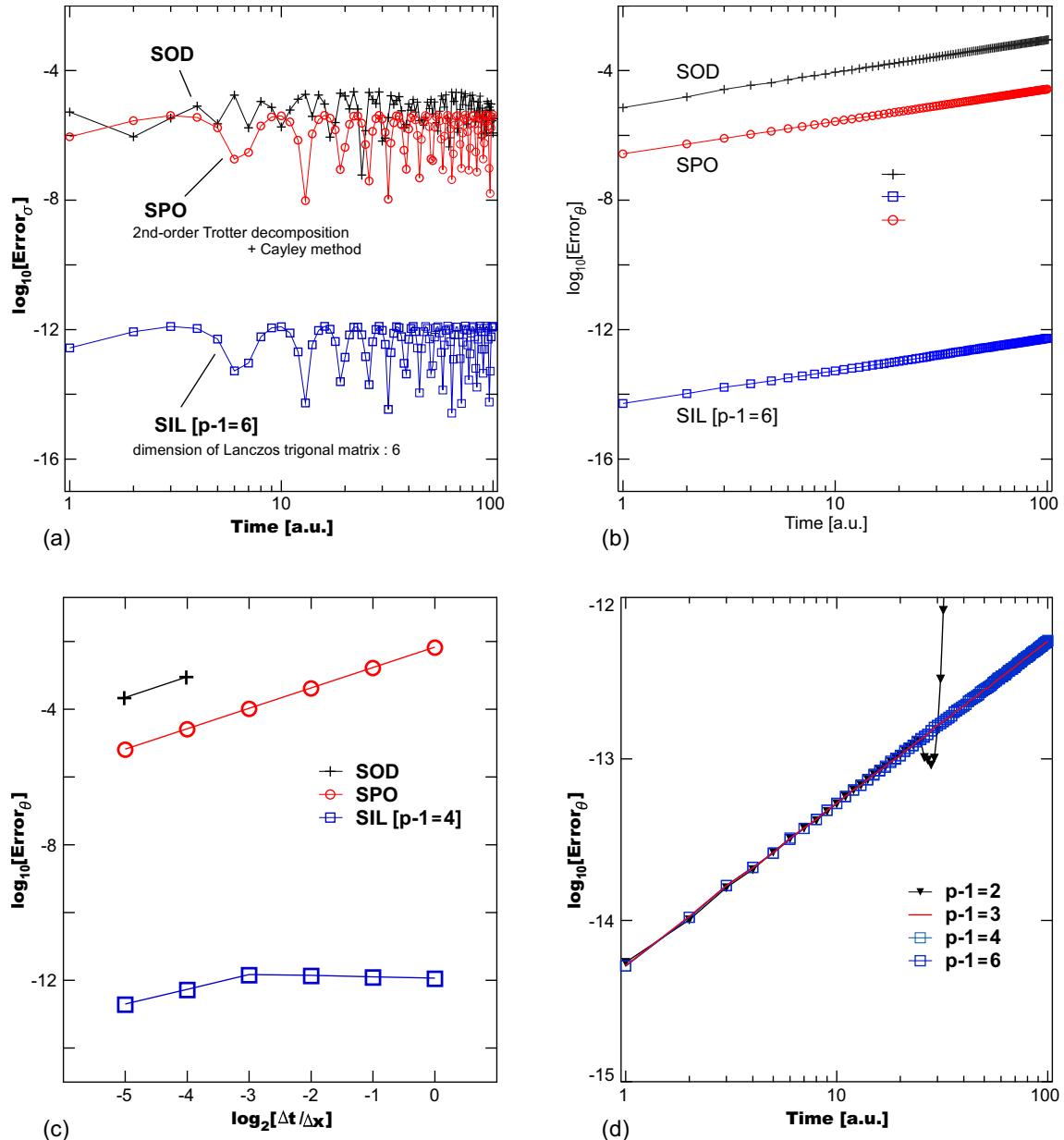


図 3.3: 1 次元放物型ポテンシャル第四励起状態の時間発展、誤差解析; (a) 分散誤差率の時間変化, (b) 位相誤差率の時間変化, (c) 差分条件と 100 a.u. 後の位相誤差率, (d) SIL 法のランチョス三重対角行列の次元数と位相誤差率の時間変化

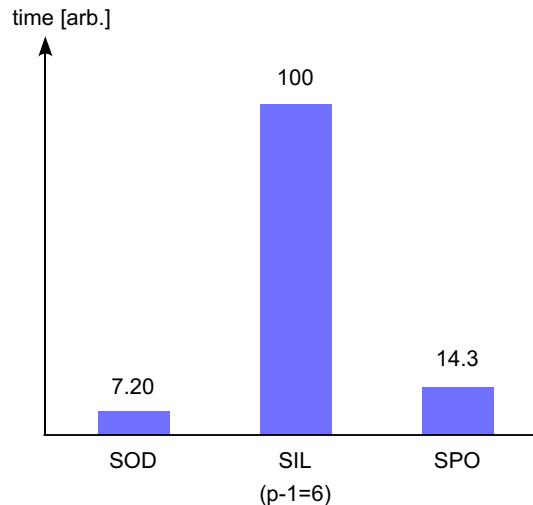


図 3.4: 1 回の時間推進に必要な計算時間（相対比較）

3.4.3 総合評価

SOD 法, SIL 法, SPO 法、3 種の時間発展アルゴリズムの評価結果を、表 3.1 にまとめた。1 回の計算速度という観点からすれば、SOD 法が圧倒的に優れている。ただしこれは同じ時間刻み Δt を用いた場合の評価であり、他の 2 種がより大きな時間刻みでの計算に耐えうる点を鑑みると、高速であるという利点もぼやけてしまう。さらに SOD 法は、精度についても不安が残る。一方、精度面に着目すると SIL 法が他を圧倒するが、計算時間にやや難を持つ。またランチョス三重対角行列を何次までとするかが、精度の安定性に関係してくることも問題である。これらと比較して SPO 法は、一度の時間推進において SOD 法に次ぐ計算速度を誇りつつも無条件で安定、さらに精度に対してもある程度の信頼をおく、バランスに優れた方法といえる。しかしながら本章にて定式化を行ったハミルトニアンの構成項以外を用いる場合、改めて分解定式化を行う必要がある。またケーリー法は実空間基底を用いる場合の手法であり、どのような基底系にも適用できる訳ではないという点で、汎用性に難があるともいえる。以上、各方法について差別化を行った。実際の適用の際には、これらの違いに着目して、対象系に最適な方法を採用するのが大切といえる。

表 3.1: 時間発展アルゴリズムの評価結果

計算法	ノルム	安定性	精度	計算時間
SOD 法	非保存	条件付安定	可	低速
SIL 法	保存	条件付安定	非常に優	低速
SPO 法	保存	安定	良	高速

第4章 量子リングに注入された単一電子波束の動的過程解析

本章には、2次元リング形状の量子ドット（量子リング）に着目した電子状態計算結果を纏める。非常に優れた幾何学的対称性から、量子リングの電子状態には多くの興味が持たれている[6]。本研究においても、その高度な角度方向対称性に着目した。時間発展数値計算により、角度方向の全対称性に起因した内部共鳴状態間の干渉効果と、それによって生じる新奇量子力学的效果を見出した。

4.1 孤立系における量子リング軌道

本節ではまず、“リング”という2次元平面内で高度な対称性を持った閉じ込め境界が作り出す、純粋な静的電子構造を明らかにする。

4.1.1 量子リング構造の作り出す電子軌道

内円半径 r_{in} 、外円半径 r_{out} の QR に、質量 m の電子が完全に閉じ込められているとする。QR は角度方向に周期境界を持つために、このときの時間に依存しないシュレディンガー方程式は、2次元円筒座標を用いて定義域内 ($r_{\text{in}} < r < r_{\text{out}}$) で次のようにかける。

$$\hat{H}\phi(r, \theta) = \varepsilon\phi(r, \theta); \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \quad (4.1)$$

固有関数を動径方向と角度方向に変数分離するため、

$$\phi(r, \theta) = R(r)S(\theta)$$

として解く。変数分離の際の分離定数を μ^2 とすると、次の2式を得る。

$$\frac{d^2}{d\theta^2}S + \mu^2 S = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{d^2}{dr^2}R + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}R + \left[k^2 - \frac{\mu^2}{r^2} \right]R = 0 \quad (4.3)$$

なお $k^2 = 2me/\hbar^2$ である。

まず式(4.2)で示される、角度方向の方程式を解く。この式は単なる2階の常微分方程式であり、一般解は次のようにかける。

$$S(\theta) = A \exp(i\mu\theta) + B \exp(-i\mu\theta)$$

ここで角運動量保存則より、この解に制限がかかり、その形が決定される。古典論と同様に、系の構造から軌道角運動量は保存量である。すなわち波動関数は、ハミルトニアンと角運動量演算子との同時固有関数でなければならない。角運動量を古典的にかくと $L_z = xp_y - yp_x$ であるため、角運動量演算子は対応原理により、

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

である。なおこの問題では極座標表示であるため簡単に、

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

とかける。これは変数 r を含んでおらず、また式 (4.1) のハミルトニアンも変数 θ を含まないこと、および r と θ が直交することから、 \hat{L}_z はハミルトニアンと交換する演算子であることが分かる。これより波動関数 $\phi(r, \theta)$ 、すなわち関数 $S(\theta)$ は \hat{L}_z の同時固有関数となり得る。

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} S(\theta) = l_z S(\theta)$$

これにより $S(\theta)$ は、

$$S(\theta) = A \exp\left[i \frac{l_z}{\hbar} \theta\right]$$

となる。さらに上式に対して角度方向の周期境界条件 $S(2\pi) = S(0)$ を適用することにより、角運動量固有値は整数 l を用いて、

$$l_z = \hbar l, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.4)$$

とかけ、 $0 \leq \theta < 2\pi$ の範囲で規格化すれば、式 (4.2) の解は次のように求まる。

$$S(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[il\theta] \quad (4.5)$$

次に、式 (4.3) に示された動径方向に関する方程式を解く。この式において変数変換 $x = kr$ を施し、角度方向の解より $\mu = l$ とすれば、式 (4.3) は次のようにかける。

$$\frac{d^2}{dx^2} R + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} R + \left[1 - \frac{l^2}{x^2}\right] R = 0$$

これは、ベッセル (Bessel) の微分方程式である。この方程式の解は、特殊関数であるベッセル関数 J_l とノイマン (Neumann) 関数 Y_l の線形結合で表される。ここで各関数の次数 l は、角度方向の量子数に由来する。

$$R_l(x) = AJ_l(x) + BY_l(x)$$

ここで境界条件を適用する。すなわち内円半径を r_{in} 、外円半径を r_{out} として、

$$\begin{aligned} AJ_l(kr_{\text{in}}) + BY_l(kr_{\text{in}}) &= 0 \\ AJ_l(kr_{\text{out}}) + BY_l(kr_{\text{out}}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

である。このとき式 (4.3) が $A = B = 0$ 以外の解を持つために、次式の成立が要請される。

$$\begin{vmatrix} J_l(kr_{\text{in}}) & Y_l(kr_{\text{in}}) \\ J_l(kr_{\text{out}}) & Y_l(kr_{\text{out}}) \end{vmatrix} = J_l(kr_{\text{in}})Y_l(kr_{\text{out}}) - J_l(kr_{\text{out}})Y_l(kr_{\text{in}}) = 0$$

この式を満たす k は離散的である。そのため小さいものから $1, 2, \dots$ と順に指標付けすることで、これが動径方向の量子数 m となる。また k が決まることで式 (4.6) から A と B の比が決定され、動径方向の波動関数 R_l が求まる。結局、量子数 (l, m) で指標付けられる状態の波動関数は、次のように書くことができる。

$$\phi_{l,m} = \frac{R_l(k_{l,m}r)}{\sqrt{2\pi}} \exp[il\theta] \quad (4.7)$$

固有エネルギーは k が決定した段階で、 $\varepsilon = \hbar k^2 / (2m)$ と求まる。

以上により、リング構造の作り出す電子軌道・量子リング軌道 (QR 軌道) が明らかとなった。全ての状態は角度方向の量子数 l の正負で二重に縮退する。表 4.1 に内外径比 $r_{\text{in}}/r_{\text{out}}$ が 0.4, 0.5, 0.6 のときのエ

表 4.1: 無限に深い量子リングの一電子エネルギーレベル [a.u.]

diameter ratio $l \setminus m$	0.4		0.5		0.6	
	1	2	1	2	1	2
0	3.358	13.63	4.877	19.68	7.661	30.79
1	3.633	13.93	5.109	19.92	7.861	31.00
2	4.449	14.84	5.804	20.66	8.461	31.62
3	5.779	16.34	6.952	21.89	9.459	32.65

エネルギー固有値を示す。なお表中の単位は有効原子単位 [a.u.] である。リングは角度方向よりも動径方向への閉じ込めが強いため、量子数 m の増加によるエネルギー増加は大きい。そのため状態の変化は、エネルギー的に狭い範囲で角度方向、広い範囲で動径方向に支配されているといえる。

孤立系に対してはやや奇妙と思われる表現を用いれば、リング形状の作り出す固有状態は角度量子数に対応したバンド構造を持ち、動径方向の閉じ込めに依存したサブバンドを形成するともいえる（図 4.1）。これはリングが角度方向への周期構造を有すためである。このとき内外径差が小さければ動径方向の状態を一つ上げるのに大きなエネルギーを要するためバンド間は狭く、内外径差が大きければ逆にバンド間は広くなる。ただし非常に狭い周期的境界条件であるため、バンドは連続とは見なせない。

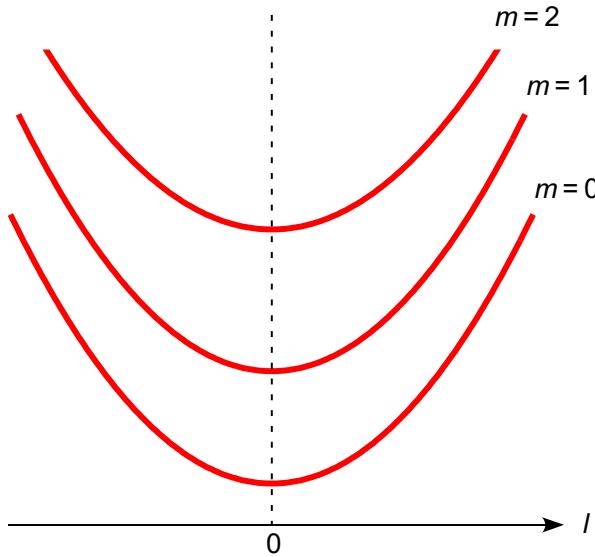


図 4.1: 2 次元量子リングのバンド構造イメージ

4.1.2 量子リング軌道の磁場依存性

本節では、一様な静磁場の印加に対する QR 軌道の変調について考察する。問題を簡単化するため、リング幅を 0 として角度方向への運動のみを許可した、半径 a の 1 次元リング構造を対象にする。この 1 次元リングに対して、印加磁場の強度と QR 軌道の関係を解く。これは図 4.1 に示す量子リングのサブバンドのただ一本を対象にしたとみなしても、とりあえずは良い。

まずははじめに、垂直方向に印加する一様な静磁場 $(0, 0, B)$ を記述する、適當なベクトルポテンシャルを選択する。ある磁場を記述するベクトルポテンシャルの選択には、ゲージ変換の制限のもと任意性があり、今回はベクトルポテンシャルを、次に示す対称なゲージを用いて記述する。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0 \right) \quad (4.8)$$

式(4.8)のベクトルポテンシャルをマクスウェル方程式に代入すると $\text{rot}\mathbf{A} = (0, 0, B)$ となり、このベクトルポテンシャルは確かに設定した磁場を表すことがわかる。さらに $\text{div}\mathbf{A} = 0$ を満たすことから、このゲージはローレンツゲージの一種である。さて、電磁場との相互作用の元での一電子のハミルトニアンは、一般に次のようにかける。

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t)$$

いま定義域内でのスカラーポテンシャル $\varphi = 0$ として、式(4.8)に示すベクトルポテンシャルを代入すれば、2次元系のハミルトニアン、

$$\hat{H}_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + \frac{eB}{2m} i\hbar \left[y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right] + \frac{(eB)^2}{2m} \frac{x^2 + y^2}{4} \quad (4.9)$$

を得る。ここで対象とする系が動径分布を持たない1次元リングであることと、ベクトルポテンシャルの1次項 (\hat{H}_{2D} の第2項) が角運動量演算子であることから、半径 a の1次元リングに対するハミルトニアンは変数 θ のみに関するものとして、次のように書き換えられる。

$$\hat{H}_{1D} = -\frac{\hbar^2}{2ma} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{eB}{2m} \hat{L}_z + \frac{(eB)^2}{2m} \frac{a^2}{4}; \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (4.10)$$

ここで \hat{L}_z は角運動量演算子である。動径方向を考えないため、ベクトルポテンシャルの2次項（ハミルトニアンの第3項）は定数となる。

式(4.10)で与えられたハミルトニアンの固有関数は、第1項の運動エネルギー演算子、第2項の角運動量演算子に対する同時固有関数である。そのため簡単に、

$$\phi_l(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[i l \theta] \quad (4.11)$$

とかける。 l は整数値をとる量子数であり、角運動量 l_z は $l_z = lh$ で与えられる。一方固有エネルギーは、式(4.10), (4.11)より次式のように求まる。

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\pm l} | \hat{H}_{1D} | \phi_{\pm l} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} l^2 - \frac{eB}{2m} l_z + \frac{(eB)^2}{2m} \frac{a^2}{4} \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{B}{B_0} - l \right)^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

ここで $B_0 = 2\hbar/(ea^2)$ とした。すなわち1次元リングの固有エネルギーは、 B/B_0 が整数値 l となるときに角運動量 $l_z = lh$ の状態が極小値をとるような、印加磁場 B を変数とした単純な2次関数で与えられる。図4.2に磁場強度 B/B_0 と固有エネルギーの関係を示す。

2次元リングの場合は、縦方向にシフトした同形のバンド構造が重なると考えてよい。ただしベクトルポテンシャルの2次項をみると、磁場強度に対して動径方向に放物型の閉じ込めポテンシャルを与えることが分かる。そのため磁場の強い領域では、エネルギーレベルが上がり、1次元リングモデルが成立しなくなる。

4.2 単一電子波束の共鳴トンネリングの動的過程解析

本節では半導体2次元量子リング (QR; quantum ring) に対する電子注入と透過、すなわちQRに対するトンネル現象の動的過程に対する解析結果を整理する。特に共鳴トンネリングについて焦点を当てた。

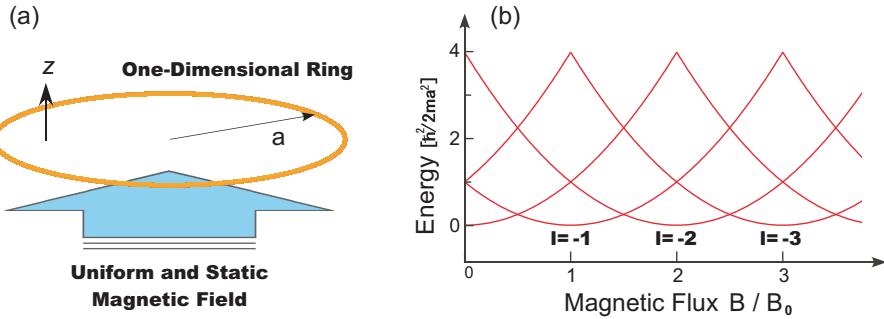


図 4.2: 1 次元リングモデル固有状態の磁場依存性

共鳴トンネリングとは、量子閉じ込め場内の離散準位と注入電子のエネルギーとが一致することで、電子が共鳴的にトンネルする現象である。このときの透過率が高い数値を示すことから、実験のみならず数値計算においても解析が見通しの良いものとなる。まずは 2 次元 QR に対する電子の共鳴トンネリングの特徴について考察し、続いて QR 内部の電子の角運動量期待値に着目して、共鳴トンネリングの動的過程を解析する。本節では一電子の時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解くことで解析を行った。その際の時間発展計算には、指数積分法とケーリー法を併用した手法を適用した。

4.2.1 量子リングに対する共鳴トンネリングの特徴

孤立量子リングに対する導波路の接続効果

先の節にて、孤立した QR の電子構造に対する考察を行った。しかしながら QR 内部へと電子を注入する為には、QR は孤立しているわけにはいかず、電子波の出入り口（導波路、リード）として、ソース・ドレインを接続する必要がある。図 4.3 に想定したモデルを示す。このモデルでは xy 平面に設置した 2 次元 QR に対して、 x 軸方向に電子を流すためのリードが対称に接続されている。こうした QR に対して観察される共鳴状態は、リードを含む系に対する固有状態を根底に置いたものとなり、単純に QR 単体のみを考えた議論では不十分である。

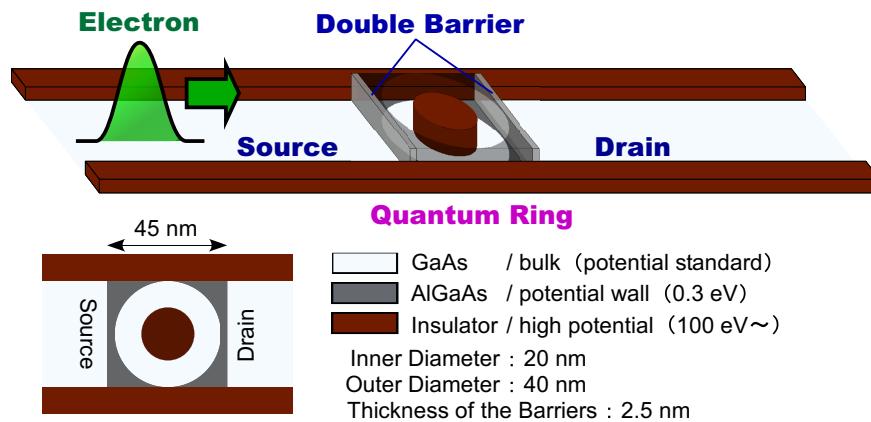


図 4.3: 2 次元モデル：量子リング+導波路（リード）

理想的な構造の QR は無限回軸対称を有し、 $D_{\infty h}$ 点群に属す。ただし QR 両側にリードを接続することにより無限回軸対称は消失、系全体としての対称性は D_{2h} か、リードの接続の仕方によってはそれ以下へ

と低下する。このとき孤立系で存在した角度量子数 $\pm l$ の全ての二重縮退は、対称性の低下により解かれる。しかしながら縮退が解けた後も比較的エネルギー的に近い状態を保つため、“擬縮退状態”なる状態を形成する。リードとの接続があることで数值的なだけでなく物理的にも境界が変化（角度方向の周期境界でなく、 x, y 軸方向の境界となる）するため、波動関数は動径・角度方向の関数として表わすことがもはや出来なくなる。しかしながら QR とリードとの接続が弱いときには、QR そのものの対称性は $D_{\infty h}$ からそう変化がないと考えてやれば、擬縮退状態の波動関数は近似的に次のようにかくことができるだろう。

$$\frac{R(r)}{\sqrt{\pi}} \sin[l\theta], \quad \frac{R(r)}{\sqrt{\pi}} \cos[l\theta]$$

これは縮退していた複素波動関数を、適当なユニタリー変換により実関数へと変換してやったものに相当する。なお縮退が解ける際に sine 型・cosine 型の状態のどちらがエネルギー的に高くなるのかは、波動関数の対称性から判断できる。単純に x, y 各方向に対する閉じ込めの強さを考えれば、波動関数が 4 回軸に対して対称、あるいは反対称を持てば cosine 型が高く、そうでなければ sine 型が高くなるように縮退が解ける。

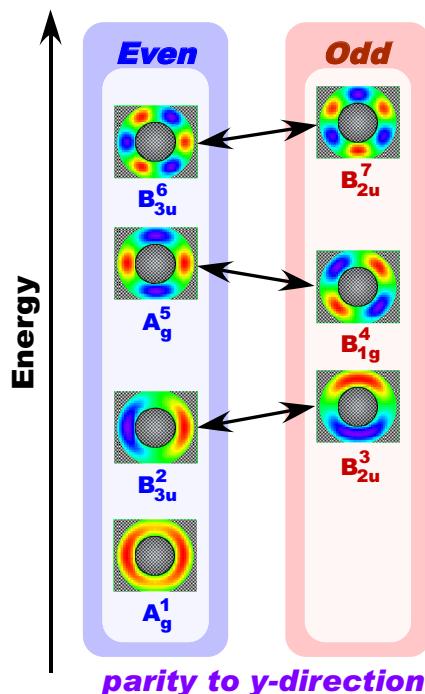


図 4.4: D_{2h} 点群での量子リング軌道、波動関数と既約表現

波動関数が実関数として表わされることからも分かるように、縮退がほんの僅かでも解かることで、各軌道の角運動量固有値は 0 となる。これは系の構造からもわかるように、角運動量が保存量でなくなるためである。低下した対称性のもとでは、ハミルトニアンと角運動量演算子は可換では無くなる。そこでこのような状態を以後、“角運動量にとって良くない状態”と表現する。つまりリードを接続する行為は、角運動量にとって悪い作用をするといえる。 D_{2h} の対称性のもとでの波動関数を、対応する既約表現とともに図 4.4 に示す。既約表現の記号の肩に添えた数字は、エネルギーの低い順に付けた、通しの番号である。なおこの固有状態は図 4.3 の中央部、二重障壁を含む QR を切り出して、実空間差分により計算したものである。差分における計算条件については $\Delta x = \Delta y = 1/8$ a.u. と、次節以降の時間発展計算の場合と揃えてある。

図 4.3 に仮定するモデルは、QR および障壁のポテンシャル構造は共に y 方向に対して偶である。そのた

め電子波に特定の対称性を持たせて QR へ入射したとすると、 y 方向への電子波の対称性は常に保存される。なぜなら偶の対称性をもったスカラー演算子（この場合ポテンシャルの構造そのもの）の作用は、波動関数の対称性を崩さないためである。 D_{2h} での各状態は、 x, y 各方向に対して偶・奇で既約されるため、図 4.5 に示すように、エネルギー分散としては擬縮退状態を同時に共鳴トンネルし得る電子波を、例えば y 方向に偶の対称性を持たせて QR へと入射した場合、擬縮退状態のうち奇の共鳴状態を通ることは、対称性の要請から禁止される。このとき電子波が共鳴する状態は偶の状態のみである。このように、共鳴トンネリングに対する対称性からの選択則が課されることが、1 次元系ではみられない、2 次元以上の系の特徴でもある。また今回の場合、これは角運動量にとって良くない状態であるため、観測される角運動量期待値は時間によらず常に 0 である。

しかしここでもし、電子波が偶・奇両方の共鳴状態（以降単に状態を偶・奇と表現するときは、図 4.4 に示すように全て y 方向に対する表現であるとする）を同時にトンネルする事が可能となれば、状態の重ね合わせの結果として、軌道角運動量期待値が観測されることが期待される。なぜなら、QR 内で D_{oh} の固有状態が擬似的に実現されるためである。これを可能とするためには、系全体としての y 方向の対称性を崩してやりさえすれば良い。例えば QR 自身を僅かに歪ませてもよいし、リードの接続位置を変化させても良い。

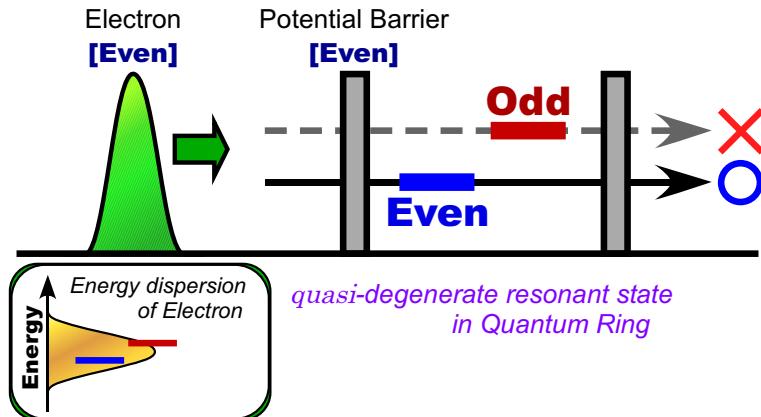


図 4.5: 対称性による共鳴トンネリングの選択則

量子リングに対する電子波束の透過スペクトル

QR に対する電子の透過スペクトルについて考察する。QR へと入射する初期電子波としては、ガウス関数型の波束を仮定した。初期中心座標を (x_0, y_0) としたときのガウス波束を、次式に定義する。

$$\psi(x, y, t = 0) = D \exp\left[\frac{k}{i}(x - x_0)\right] \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right] \cos\left[\frac{\pi(y - y_0)}{L_y}\right] \quad (4.13)$$

ここで D は規格化定数である。閉じ込めの強い y 方向に対しては最も安定な定在波とした。式からも判るように、 x 方向の波数が k 、実空間分散幅が σ^2 である。また、 L_y はソース幅である。このガウス波束の挙動を通して、電子の動的過程を解析した。そこでこのガウス波束を、電子波束と定義する。今回の透過スペクトルの計算方法は至って単純であり、以下に記すようなものである。まず、ある波数 k を持たせた電子波束の QR 入射に対して、時間発展計算を行う。時間発展において共鳴状態に対応する波数成分は、QR 内で共鳴状態を形成して一定時間留まる。そのためある程度の緩和をみて、QR 内部の電子量が少なくなつた段階で数値計算を止め、その時点での透過量を計算し、QR 内に残存した電子の半量と合わせて、これ

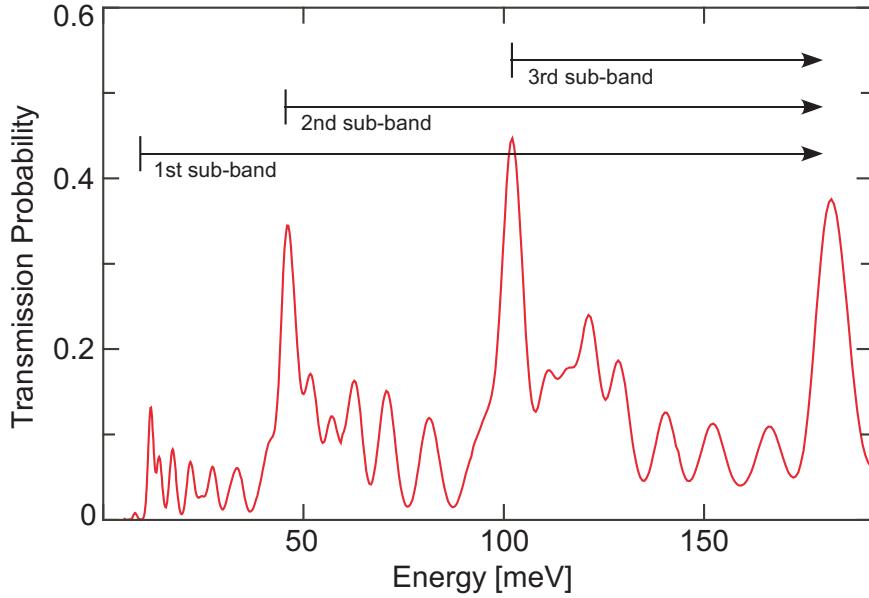


図 4.6: 量子リング（内径 40 nm, 外径 80 nm）に対する電子波束の透過スペクトル, 横軸は波束中心の運動エネルギー + y 方向への閉じ込めエネルギー

を中心波数 k の電子波束の透過率とする。この作業を様々な波数を持たせた電子波束に関して行い、透過スペクトルを求めた。ただし設定した計算モデルの都合上、一旦リード端に反射した反射波が再び QR へと入射しないよう、初期波数の大きな波束を入射する場合はリードの長さに注意を払う必要がある。緩和を見る時間は対象準位や障壁の厚さに大きく左右されるため、一般的な必要十分な時間を見繕うことは困難である。そのため何度も試験計算の後、経験的に決定した。

QR へ正面から電子波束を入射したときの電子波束の透過スペクトルを、図 4.6 に示す。このとき、透過スペクトルの概形を知りたいため、状態がより密に詰まるよう、図 4.3 の QR 構造の倍の大きさ（内径 40 nm, 外径 80 nm）を対象とした。また差分計算の条件は $\Delta t = 1/128$, $\Delta x = \Delta y = 1/8\text{au}$ である。図に示すように、QR に対する透過スペクトルは非常に特徴的である。ある間隔をもって非常に強い共鳴ピークが現れ、またその高強度ピーク間に現れる複数の共鳴ピークの高さは、なだらかな減衰をみせている。このノコギリのような形状の透過スペクトルは、孤立した QR の幾何構造に起因した離散準位を如実に表わしている。先の章で論じたことを繰り返すが、孤立したディスク型の 2 次元 QR は、動径方向に井戸型の閉じ込め構造、角度方向に周期的な境界構造を有し、無限長さの量子細線と類似した固有状態を形成する。すなわち角度方向の波動関数は平面波で記述され、角度方向への波数（角運動量固有値に対応）に依存した離散エネルギーを持つ。つまり、自由電子的な分散関係を有す。従って QR の電子構造は、動径方向の準位に依存して量子化されたサブバンドとして理解される。図 4.6 の透過スペクトルは、まさにこの電子構造を反映したものである。図中にも示した通り、はじめは動径方向の基底状態で構成される第一サブバンドに所属する状態のみだが、あるエネルギーに到達すると次のサブバンドと重なる。各サブバンドは基底状態付近に大きな状態密度を有すため、複数のサブバンドと重なることと相成って一時的に状態密度が増え、高い強度のピークが現れる。さらに高いエネルギー領域になるにつれ、次々に上のサブバンドと重なるため、繰り返し高強度ピークが現れる。また今回入射した電子波束は、リードの閉じ込め方向には節のない状態、リードを細線に例えると、基底のサブバンドに所属する状態である。このことを鑑みて一つのサブバンドに着目すると、エネルギーが増加するに従い状態の角度方向の節が増えるため、入射波束との重なりが減少する。言い換えると、角度方向の節が大きい状態とは遷移行列要素の大きさが小さ

く、共鳴し難いと言え、透過率が低下する。この二つが、QR 構造がノコギリ型の透過スペクトルを示す理由である。

4.2.2 量子リングに対する電子波束の対称入射と非対称入射

単に共鳴トンネリングを観察するだけでは面白みに欠けるため、一先ず QR の幾何構造から期待される軌道角運動量期待値の取り出しといった目的を掲げ、解析を行った。前節での考えより、角運動量を得るために系の y 方向への対称性を崩す必要がある。そこで本節では、ソースの接続位置を QR に対してずらすことによって、対称性を変化させた。比較のために、対称性を保った場合に関しても同様に動的過程を解析する。

計算モデル

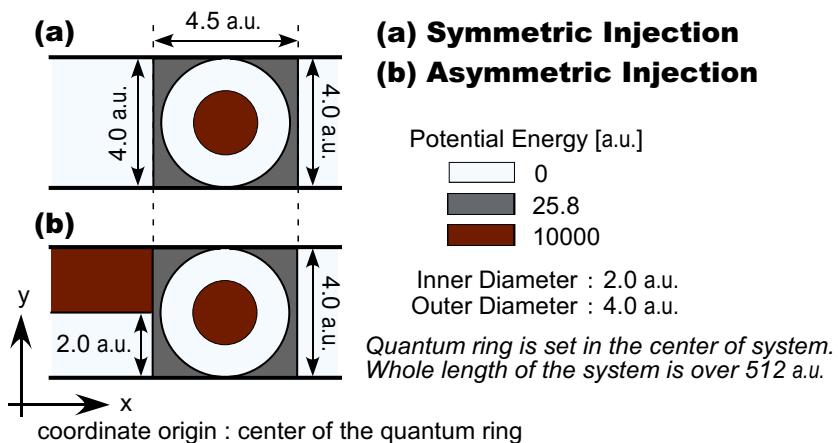


図 4.7: 計算モデル：対称入射系と非対称入射系（座標中心は各量子リングの中心とする）

数値計算に用いる二つのモデルを、図 4.7 に示す。図中の数値は全て有効原子単位 au. で記している。GaAs 伝導帯下端における有効質量近似のもとでの有効原子単位系で換算すると、ほぼ図 4.3 に設定したモデルの各パラメータと一致する。系全体の長さは反射波の効果を想定し、512 au. 以上と十分長くしている。なお対称性を保ち電子波を入射する方を“対称入射系”、入射方向のリード幅を透過方向に対し半分にすることで電子波の対称性を崩して入射する方を“非対称入射系”と、以降呼ぶこととする。

今回入射させた電子波束の実空間幅 σ と中心 x_0 座標は共通パラメーターとし、 $\sigma = 16$ au, $x_0 = -80$ au. とした。他のパラメーターは各自の状況に合わせる。対称入射系では $y_0 = 0$ au, $L_y = 4.0$ au.、非対称入射系では $y_0 = -1.0$ au, $L_y = 2.0$ au. である。また波数 k の値は後に記す。実時間・実空間時間発展計算における差分条件は、時間刻みを $\Delta t = 1/128$ au.、空間刻みを $\Delta x = \Delta y = 1/8$ au. とする。つまり図 4.7 に設定した計算モデルを、系全体の x 方向の長さを 512 au. としたときには、 32×4096 個の標本点で記述する。

量子リングに対する電子波束の透過率

図 4.7 に示した QR の共鳴準位を探すため、前節に述べた方法と同様に、時間発展計算により QR に対する電子波束の透過ピークを探索した。図 4.8 に得られた結果を示す。このとき見通し良く解析するために、第一サブバンド状態のみが現れる低エネルギー領域を対象とした。最もエネルギーの低い共鳴ピーク

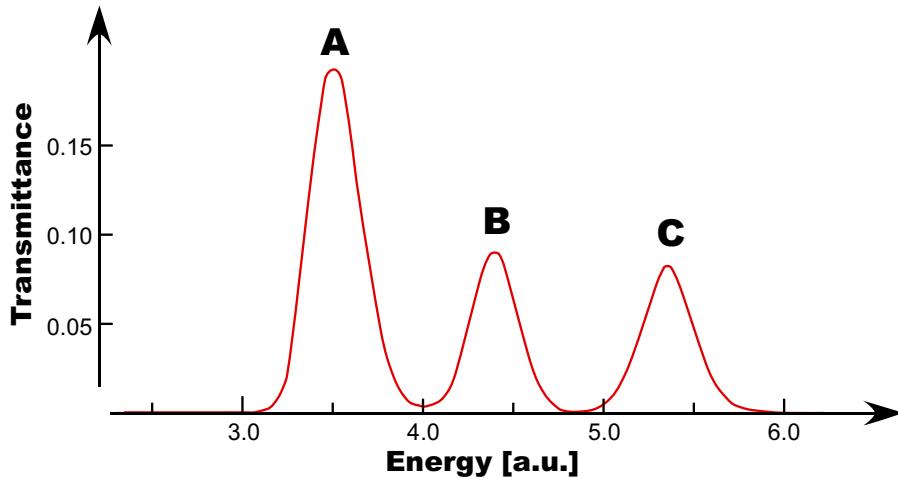


図 4.8: 量子リングに対する電子波束の透過率（対称入射系）

が最も大きな強度を持つが、これは基底に対応する共鳴状態と次の共鳴状態（1番目の擬縮退状態）のエネルギー差が小さいために、各々の透過率ピークが重なったためである。なお、図 4.8 に示す透過率曲線は対称入射系におけるものであるが、非対称入射系に関してもそう変わらない結果を得る。違いは、非対称入射系では入射側のポテンシャル壁の影響で、共鳴状態のエネルギーが全体的に高エネルギー方向へシフトする点と、トンネル方向の障壁をより厚く感じるため、ピーク強度が小さくなる点である。対称入射系、非対称入射系とともに、図 4.8 中に現れている 3 つの共鳴ピーク（エネルギーの低い順に A,B,C とする）を観察する際、入射電子波束の中心に持たせる初期運動量（波数）を、表 4.2 に記す。

表 4.2: 電子波束の初期運動量 [a.u.]

	A	B	C
対称入射系	2.560	2.875	3.200
非対称入射系	2.225	2.575	2.950

量子リングへ入射された電子波束の動的過程

図 4.7 に示す計算モデルと式 (4.13) で定義した電子波束を用いて、時間発展数値計算により QR に対する電子波束の共鳴トンネルリングを解析する。ここでは複数ある共鳴状態のうち、図 4.4 に示す中の 2 番目の共鳴ピークを代表に解析を行うため、表 4.2 に記した B の運動量を電子波束に持たせた。

図 4.9 に QR 付近の各時刻における電子密度のスナップショットを示す。電子波束は QR の左側から入射し、右側から透過していく。対称入射系の密度変化を見ると、特定の密度分布形状を保った状態で QR 内に電子が透過していく様子が見て取れる。これにより、選択則が守られて偶の共鳴状態のみをトンネルしていることがわかる。他方、非対称入射系では、密度分布が時間に対して揺らいでいる。 y 方向の対称性なく揺らいでいるため、電子波束の対称性を崩して入射することで、偶・奇の共鳴状態の重ねあわせが QR 内部で実現されていることが理解できる。

時間発展する QR 内の波動関数を解析するため、時間発展する QR 内の波動関数を、QR の離散共鳴状態によってはられる空間へ焼き直す。直交系をなす共鳴状態 $\phi_i(\mathbf{r})$ への射影は、QR 内波動関数を $\psi(\mathbf{r}, t)$ と

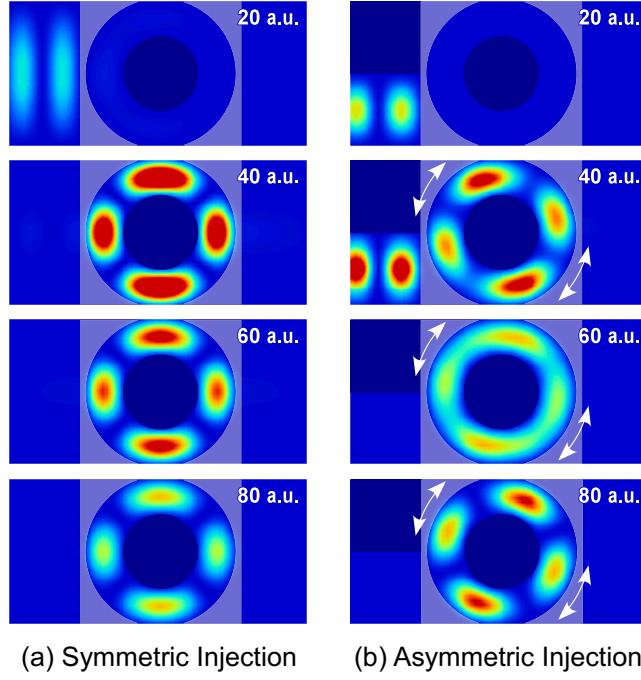


図 4.9: 電子密度の時間変化（対称入射系・非対称入射系）

して、次の式により行われる。

$$C_i(t) = \int_{QR} \phi_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (4.14)$$

この $C_i(t)$ が、時刻 t における共鳴状態 ϕ_i への射影係数である。ただし今回は、時間発展する QR 内の波動関数を共鳴状態で展開したときの、各共鳴状態の単純な成分比を知りたいため、射影係数の大きさ $|C_i|^2$ をもって評価した。QR 内の波動関数を、QR 軌道へ射影した結果を図 4.10 に示す。このときの QR 軌道は図 4.4 に示したものと同じ、 D_{2h} 対称性でのものである。このように共鳴状態への射影を行うことで、対称入射系では偶のみ、非対称入射系では偶・奇両方の状態成分を持つことが確認できる。

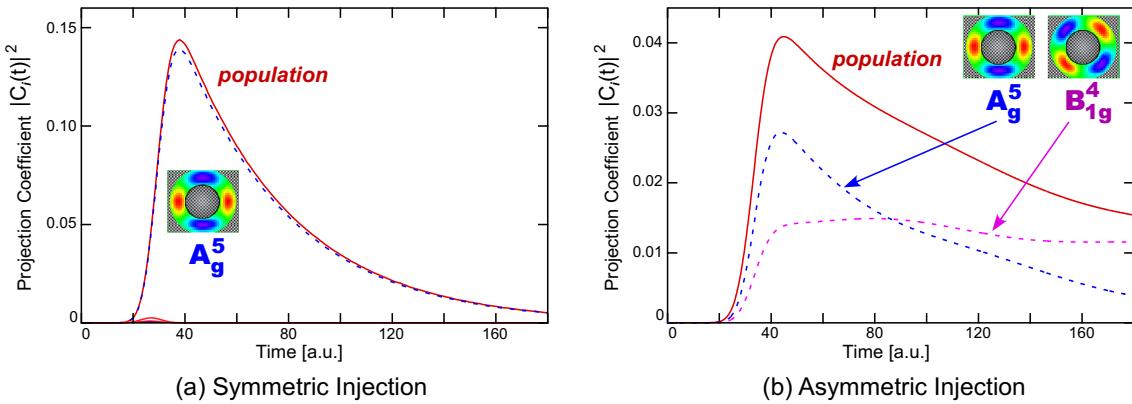


図 4.10: 共鳴状態への射影（対称入射系・非対称入射系）

さらにそれぞれの場合における軌道角運動量期待値の時間変化を、図 4.11 に示す。角運動量期待値 l_z

は、QR 内の波動関数からのみ抽出した。

$$l_z = \int_{\text{QR}} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{L}_z \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (4.15)$$

\hat{L}_z は角運動量演算子である。はじめに予測したとおり、非対称入射系で角運動量期待値の観測に成功した。ただしここで、得られた角運動量期待値が時間に対して振動している点に着目したい。この振動については、次小節以降で詳しく考察を行う。

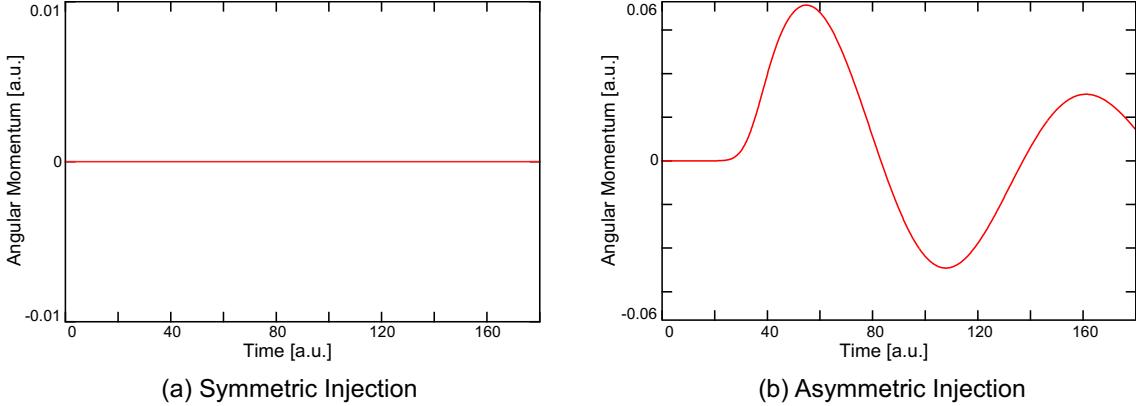


図 4.11: 軌道角運動量期待値の時間変化（対称入射系・非対称入射系）

非対称入射系における状態間干渉の考察

図 4.11 (b) に示した通り、非対称入射系において時間に対して振動する軌道角運動量期待値が観測された。この振動を解析するため、二準位近似のもと議論を行う。

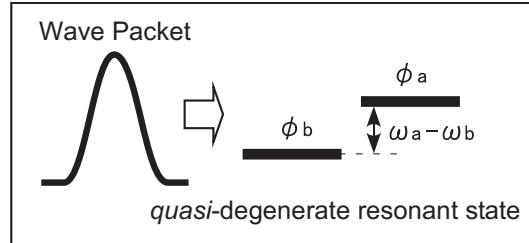


図 4.12: 二準位近似、擬縮退二準位のみとの共鳴を仮定

簡単のため、入射電子波束が擬縮退状態を形成する二準位 ϕ_a , ϕ_b のみを経由する（図 4.12）として、QR 内の波動関数 ψ_{QR} をこの二準位で展開する。

$$\psi_{\text{QR}}(\mathbf{r}, t) \simeq A(t)e^{-i\omega_a t} \phi_a(\mathbf{r}) + B(t)e^{-i\omega_b t} \phi_b(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

ここで ω_a , ω_b は擬縮退状態の固有角振動数である。また射影時の複素係数を $C_a(t) \rightarrow A(t)e^{-i\omega_a t}$ としているため、A, B は各時刻での重み付け実係数である。QR 内の電子量を P とすれば $P = A^2 + B^2$ の関係を満たす。この二準位近似の妥当性は、図 4.10 に示したように共鳴トンネル時の QR 内波動関数が擬縮退状態のみでほぼ完全に展開可能による。式 (4.16) で表わされる QR 内の波動関数から、軌道角運動量期

待値 l_z を計算する。このとき擬縮退状態が角運動量にとって良くない状態であることを考慮し、対角項を消去してクロスターのみを残している。

$$\begin{aligned} l_z &= \langle \psi_{QR} | \hat{L}_z | \psi_{QR} \rangle \\ &= AB e^{i\Delta\omega t} \langle \phi_a | \hat{L}_z | \phi_b \rangle + AB e^{-i\Delta\omega t} \langle \phi_b | \hat{L}_z | \phi_a \rangle \\ &= AB \operatorname{Re}[e^{i\Delta\omega t} \langle \phi_a | \hat{L}_z | \phi_b \rangle] \end{aligned} \quad (4.17)$$

ここで $\Delta\omega = \omega_a - \omega_b$ とした。上式より、角運動量期待値の振動は擬縮退状態間の干渉による“うなり”であることがわかる。もし仮に QR 内の波動関数が角運動量にとって良い状態、つまり角運動量演算子について直交系をなす状態で展開できるならば、上で角運動量期待値を計算する際のクロスターが 0 となるため、うなりはあらわれない。つまり角運動量期待値のうなりは、角運動量にとって良くない状態を電子波束が通らざるを得なかったこと、すなわちリードを接続したことに起因する、このような系にとって本質的な現象であるといえる。

式(4.17)をみるとわかるように、擬縮退状態間の固有角振動数の差がそのままうなりの振動数として現れている。このことから QR を僅かに歪ませたり、あるいはゲート電圧をかけるなどして擬縮退状態の準位差を調節してやることで、うなりの振動数の制御の可能性が提案できる。

QR に対するリードの接続が弱ければ、擬縮退状態の解の形は前述したように sine 型と cosine 型で書くことができる。今回の場合（2番目の擬縮退状態を対象にした場合）は、図 4.4 を見ることで、 ϕ_a が cosine 型、 ϕ_b が sine 型といえる。そこで実際に式(4.17)に次の解、

$$\begin{aligned} \phi_a(r, \theta) &= \frac{R(r)}{\sqrt{\pi}} \cos(l\theta) \\ \phi_b(r, \theta) &= \frac{R(r)}{\sqrt{\pi}} \sin(l\theta) \end{aligned}$$

を代入して整理すると、次の式を得る。

$$l_z = 2AB\hbar l \sin[\Delta\omega t] \quad (4.18)$$

この関係から、 ω_a , ω_b の大小関係により、はじめに示す角運動量期待値の方向が異なることがわかる。図 4.4 をみると、1番目・3番目の擬縮退状態は、2番目の擬縮退状態とは逆に cosine 型 < sine 型のように縮退が解ける。この状態に対しての共鳴トンネリングで観測される角運動量期待値の時間変化は、図 4.13 に示すように2番目の擬縮退状態とは逆位相となることがわかる。

表 4.3 に、図 4.4 に現れている3つの擬縮退状態間の固有エネルギー差 Δe と、式(4.17)の解釈に基づいて得られるうなりの周期 $2\pi/\Delta e$ 、および図 4.11, 4.13 の角運動量期待値の時間変化から直接判定した周期 T を示す。全体として、本節での二準位近似に基づく議論が正しいことを示す傾向が出ており、特に共鳴ピーク A,C の場合に関しては比較的良い一致が見られる。準位間の固有エネルギー差から求めたうなりの周期 $2\pi/\Delta e$ と、時間発展数値計算の結果から得られたうなりの周期 T が厳密には一致しないことについては、いくつかの理由が考えられる。まず、入射方向のリードの幅を変更したこと、系全体としての対称性が D_{2h} からさらに低下していることが挙げられる。つまり参考にした D_{2h} の共鳴状態が系の正しい共鳴状態とは異なるというわけである。また参考にした共鳴状態は、時間発展計算モデルのリード部を除いた部分を対角化して得ているため、リードへの染み出しの効果がカットされていることも理由の一つである。これらにより、表 4.3 の数値的な不一致がみられたと判断する。

さて、ここで面白いことが可能となる。確認された角運動量期待値の振動は、縮退の外れに起因する擬縮退状態間の干渉によるものである。一方より高い対称性の D_{4h} のもとでは、D_{2h} 以下では擬縮退状態であるもののうち、幾つか（密度分布が4回軸を持たない状態）は完全に縮退する。そのような場合は角運動量期待値が常に一定の値を取る。

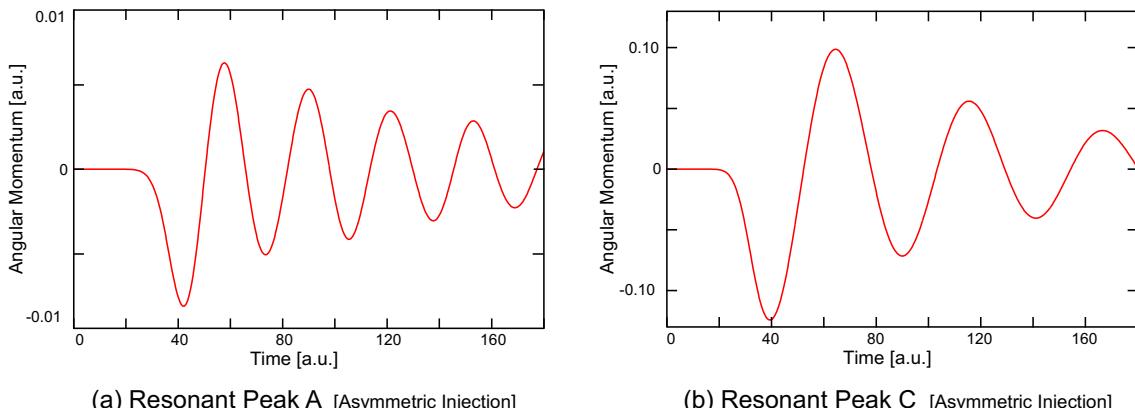


図 4.13: 軌道角運動量期待値の時間変化（非対称入射系）

表 4.3: 固有エネルギーの差と角運動量期待値の振動周期 [a.u.]

	A	B	C
Δe	0.1907	0.0694	0.1214
$2\pi/\Delta e$	32.04	95.97	50.21
T	32.0	104.4	50.2

動量期待値は時間に対して振動せず、常に一定値を与える。そこで電子の注入に合わせ、ある時点でリードとの接続を解除することで、QR周りの対称性を D_{2h} から D_{4h} へと変えてやることを考える。共鳴ピーク C の結果を、図 4.14 に示した。角運動量期待値が負の値を示している $t=38$ a.u. で、障壁と合わせてソース・ドレイン共に完全に切り離した。結果は図中赤線のように、一定の角運動量期待値を得ることに成功した。観察される細かな振動は、系の変更が突然だったために、 D_{4h} では許されない成分が QR 内に残存した効果と考えられる。

4.3 静磁場による共鳴準位変調と電子波束の共鳴トンネリング過程への影響

本節には、外場として QR に一様な静磁場が与えられている場合に、どのような電子の共鳴トンネリング過程が観察されるかについて解析した結果を記した。磁場の印加による効果として、共鳴状態が磁場に平行・反平行の角運動量を持つようになるといった点が挙げられる。すなわち QR に磁場を加えることにより、リードの接続効果により失われた角運動量にとって良い状態が回復されることが期待でき、希望する方向の角運動量が容易に取り出せることが予想される。まずは数値計算モデルを設定し、数値計算に用いるベクトルポテンシャルについて述べた後、いくつかの状態への共鳴トンネルの動的過程を解析する。さらにその際に観察される、前節とはまた少し異なった現れ方をする共鳴状態間の干渉の効果について考察を行う。

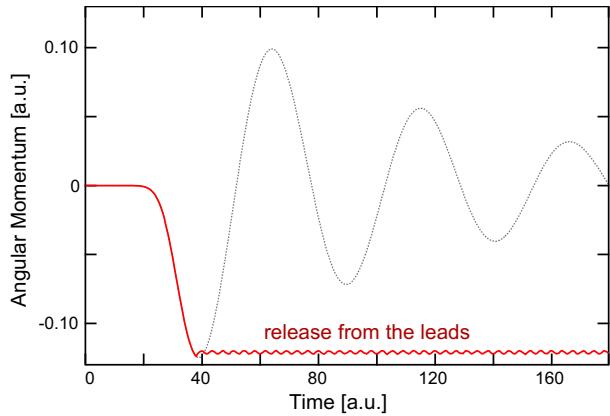


図 4.14: 非対称入射系共鳴ピーク C における、軌道角運動量期待値の時間変化。時刻 38 au. にてリードとの接続を完全に断ち切った。

4.3.1 計算モデルの設定

計算モデルと共鳴状態の磁場依存性

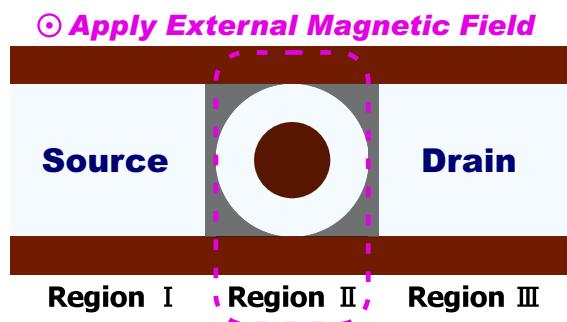


図 4.15: 計算モデル：量子リングへの磁場の印加

数値計算において採用するモデルは、前節で扱った対称入射系と同じ構造とする（図 4.7 (a)）。ただし入射方向のリードとポテンシャル障壁を領域 I, 量子リングを含む正方形領域を領域 II, 透過方向のリードとポテンシャル障壁を領域 III として（図 4.15）、領域 II に対してのみ一様な $+z$ 方向の静磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ を印加する。

QR 全体へと磁場を印加したとき、印加する磁場の強度に依存して QR 軌道のレベルは図 4.16 のように変化する。まずは図中に示す磁場強度=0.2au. における 2 状態 $\cdot [-2,1], [+2,1]$ に着目し、共鳴トンネリングの解析を実施した。これらはもともと 2 番目の擬縮退状態であった状態である。それぞれ磁場の印加により $(-2,1)$ と $(2,1)$ に近い軌道を有すようになるため、このような表現を用いた。以後、状態 $[-2,1]$ を狙って電子波束を入射する場合を B_- 、状態 $[+2,1]$ を狙って入射する場合を B_+ と呼ぶ。共鳴トンネルの際、QR 内への電子の侵入に合わせて B_- では負、 B_+ では正の軌道角運動量期待値を取り出せることが期待される。なお、観察する 2 状態 B_- , B_+ を狙って入射する電子波束の初期運動量は、それぞれ 2.82, 2.94au. とした。

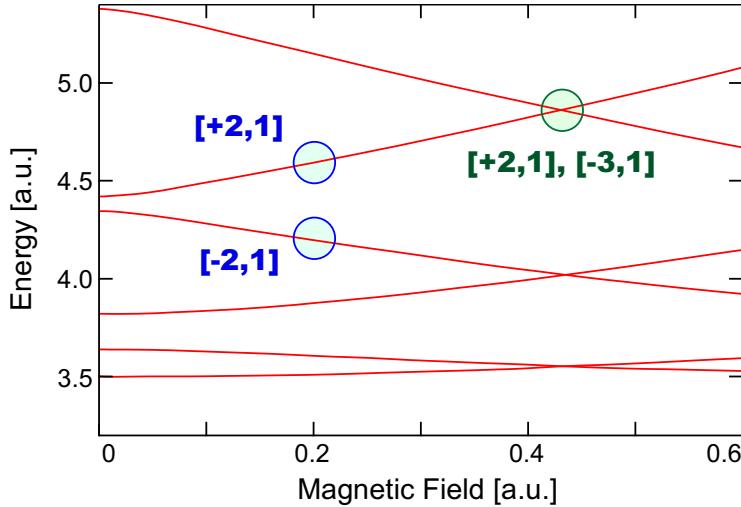


図 4.16: 量子リング軌道レベルの磁場依存性

ベクトルポテンシャルの設定

実際に数値計算を行うための準備として、図 4.15 に示す計算モデルにおいて領域 II に限定して印加する一様静磁場を表わす、適当なベクトルポテンシャルを示しておく。なおベクトルポテンシャルは、図 4.15 に示す I~III の各領域毎に設定した。

まず磁場を印加する領域 II では、次に示す対称なゲージで表示されたベクトルポテンシャルを用いる。

$$\mathbf{A}_{\text{II}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0 \right) \quad (4.19)$$

この \mathbf{A}_{II} がマクスウェル方程式からの要請、 $\text{rot}\mathbf{A}_{\text{II}} = (0, 0, B)$ および $\text{div}\mathbf{A}_{\text{II}} = 0$ を満たすことは容易に確かめられる。ベクトルポテンシャルが時間推進演算子に含まれる場合、このゲージを用いた場合の指数積への分解は、ランダウゲージを用いた場合に比べて計算が煩雑になる（3.2 参照）。計算量を犠牲にしてこのゲージを用いたのは、誤差の影響を考慮したためである。ランダウゲージでのベクトルポテンシャルは x あるいは y にのみ要素をもつため、時間推進に応じて一方向への誤差が蓄積し、計算が破綻しやすい。しかしながら対称ゲージでは、その形から各方向に均等に誤差が広がると考えられる。そのため奇妙な表現ではあるが、誤差のバランスがとれるために、ランダウゲージを用いた場合よりも計算が安定することが期待されるのである。

一方で磁場の印加を受けない領域 I, III におけるベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_{\text{I}}, \mathbf{A}_{\text{III}}$ は、次式に示すように領域全てに亘って 0 とする。

$$\mathbf{A}_{\text{I}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\text{III}}(\mathbf{r}) = (0, 0, 0) \quad (4.20)$$

ここで、ベクトルポテンシャルが満たすべき、次の条件式に着目したい。

$$\oint_C \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_S \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \Phi$$

これは、任意の閉曲線 C に沿ってベクトルポテンシャル \mathbf{A} を線積分した結果が、その閉曲線で囲まれる面 S を貫く総磁束 Φ に等しいことを示す、ストークスの定理より要求される条件式である。式 (4.20) は明らかにこの要請を満たさない。そこで実際に計算を行う前に、ベクトルポテンシャルを式 (4.20) とすることの是非を検討しておく。

AB 効果 [21] として良く知られているように、量子系では磁場の印加を受けていない領域においても、ベクトルポテンシャルそのものが電子波束の干渉に影響を及ぼすことがある。こうした影響が現れるのは、

AB リング等に代表されるように単連結でない領域を電子波が運動する場合である。電子波が磁場の印加を受けていない二つの経路、 C_A , C_B を分かれて進むとき、相対的な位相はベクトルポテンシャル \mathbf{A} により、

$$\frac{e}{\hbar} \left[\int_{C_A} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - \int_{C_B} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \right]$$

だけずれることになる。電子が波としての情報を保存している程度の距離であれば、この位相差により干渉が起きる。ただし電子波が磁場領域の前後を单一の経路で運動する限りは、波全体としての位相が真空中を運動する場合に対して変化するのみであるため、結果として干渉が観測されることはない。よって各々が単連結である領域 I, III のベクトルポテンシャル \mathbf{A}_I , \mathbf{A}_{III} を ($\text{rot}\mathbf{A} = 0$ を満たす限りは) どのように設定したとしても、QR 内で観測される結果に変化は見られないといえる。観察したい現象は、領域 II における電子の挙動であるため、 \mathbf{A}_{II} さえ正確に決めればよい。さらに言えば、式 (4.20) でのベクトルポテンシャルの設定は数値計算を行う上でも非常に都合がよい。領域 I, III ではベクトルポテンシャルを考慮した計算を行う必要がないため、計算時間の短縮につながるためである。また下手に \mathbf{A}_I , \mathbf{A}_{III} に値を持たせた結果起り得る、数値誤差誘発の懼れもない。以上のことから、今回のベクトルポテンシャルの設定は妥当であるといえる。

4.3.2 静磁場印加のもとでの共鳴トンネリング

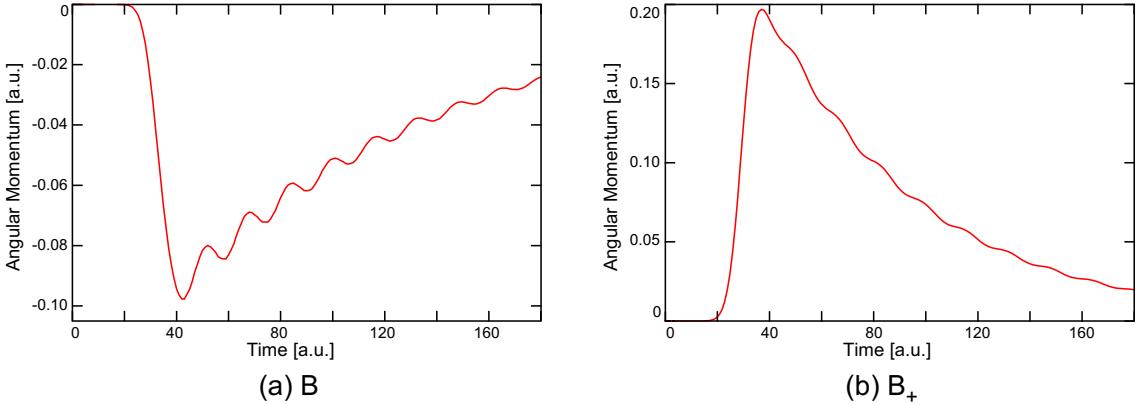


図 4.17: 軌道角運動量期待値の時間変化（一様磁場印加系）

B_- , B_+ の状態を共鳴トンネリングする一電子の軌道角運動量期待値の時間変化を、図 4.17 に示す。これをみると、 B_- では負の、 B_+ では正の方向の角運動量が時間に依存せず得られており、確かに希望した方向の軌道角運動量期待値が取り出せている。ただしここで、どちらの場合も角運動量期待値の時間変化に微弱な振動がのっている点に着目したい。QR 内の各時刻の波動関数を磁場強度 0.2 a.u. のもとでの共鳴状態へと射影を行った結果を、図 4.18 に示す。共鳴状態へと射影をとることで、単一の共鳴状態を狙って電子波束を入射したつもりであったが、僅かに他の共鳴状態も拾っていることがわかる。それゆえ角運動量期待値の振動は、これら僅かに含まれる状態間との干渉の結果として現れる、うなりであると考えられる。なお B_+ での角運動量期待値の振動振幅の方が小さいことについては、電子波束のエネルギー空間における分散が対称的でないことが理由として挙げられる。波束の分散は k 空間に對して対称的なのであって、エネルギー空間に変換すると高エネルギー方向への分散が低エネルギー方向への分散よりも大きくなる。そのためエネルギーの高い状態の方が拾い易く、 B_- を狙って電子波束を入射した際の B_+ を拾う割合に対して、 B_+ を狙い電子波束を入射した際の B_- を拾ってくる割合は小さい。図 4.18 の射影の結果からも

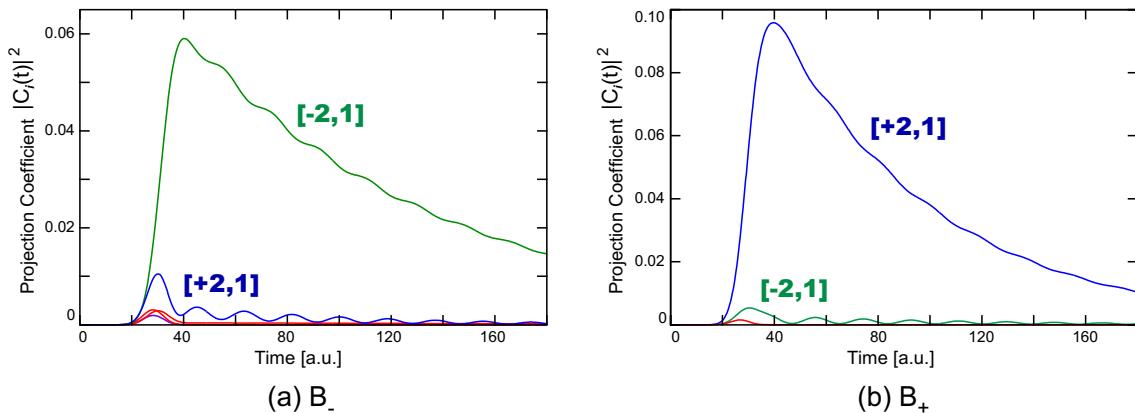


図 4.18: 共鳴状態への射影（一様磁場印加系）

確かめられる。また図 4.19 に示す QR 付近の各時刻における電子密度のスナップショットをみると、電子密度が時間に対して回転していることがわかる。この図ではやや判りづらいが、時間刻みを細かにして観察すると B_- , B_+ のどちらも同じ速度で、どちらも反時計回りに密度が回転していることが確認できる。つまり複数状態間の干渉の効果が、密度の回転としても現れたわけである。

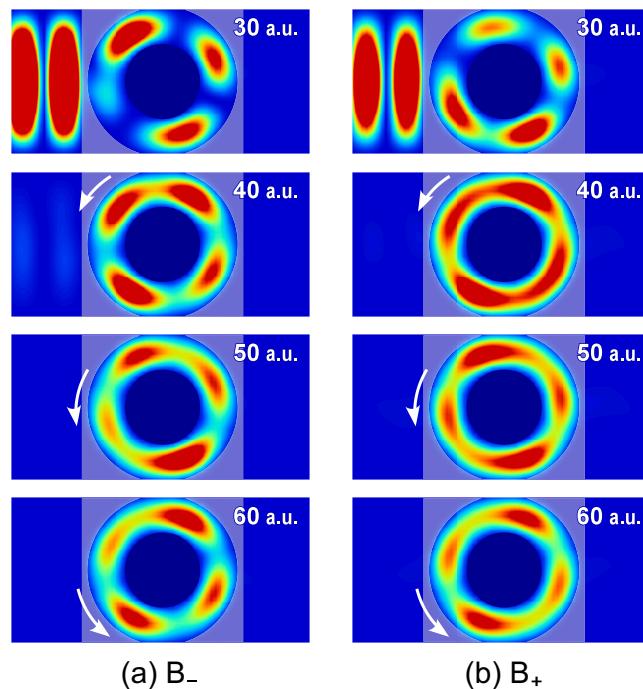


図 4.19: 電子密度の時間変化（一様磁場印加系）

上述した軌道角運動量期待値の振動や電子密度の回転が、複数共鳴状態間の干渉の結果現れたことを実際に確認した結果を示す。単一の状態との共鳴を見るためには、初期分散幅 σ を大きく設定することでエネルギー分散を少なくした電子波束を QR へ入射すれば良い。具体的な計算条件は、 $\sigma = 32 \text{ au.}$ と倍の大きさとした。これに従い、波束中心の初期値も $x_0 = -134 \text{ au.}$ と、QR から離して設定した。時間刻み・空間刻みはこれまでの計算と同じである。 B_+ に対する数値計算結果を、図 4.20 に示す。図 4.20 (a) に示す

共鳴状態への射影結果から、ほぼ单一の状態と共鳴していることがわかる。このとき角運動量期待値の時間変化（図 4.20 (b)）に振動は見られず、密度にも揺らぎは確認されない（図 4.20 (c)）。

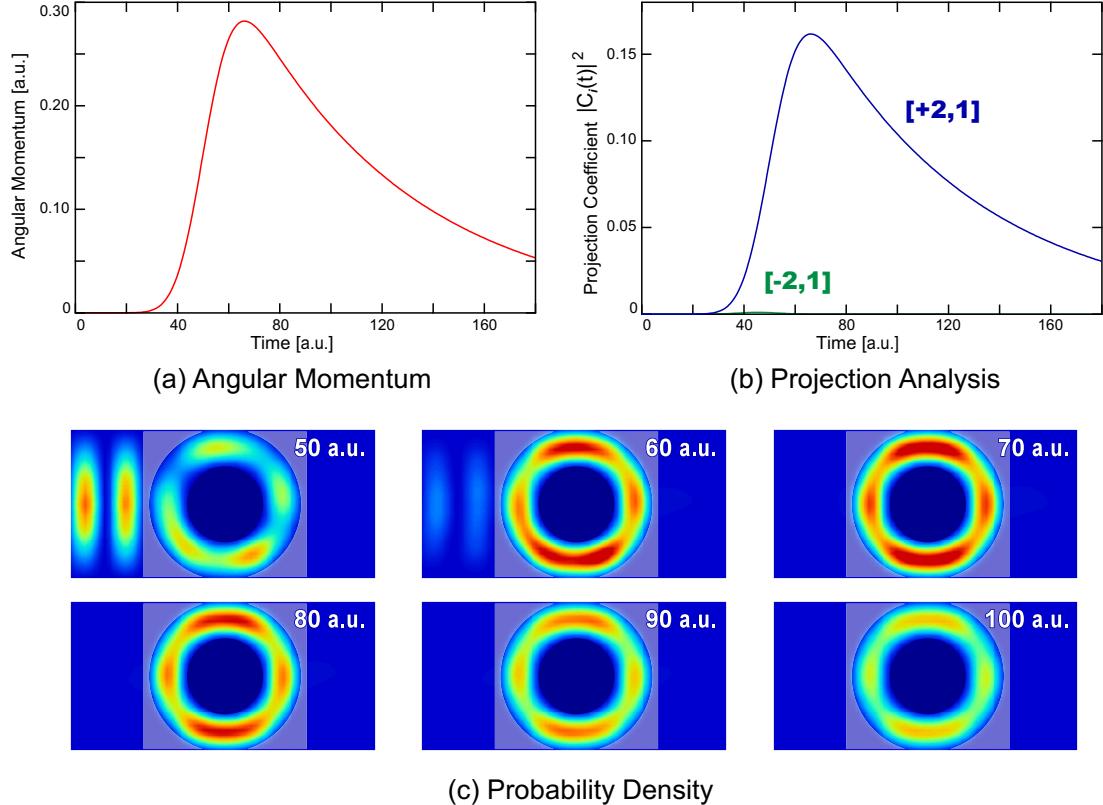


図 4.20: 狹波数成分の電子波束を用いた数値計算結果 (a) 軌道角運動量期待値, (b) 共鳴状態への射影, (c) 電子密度

4.3.3 共鳴状態間の干渉の効果；角運動量のうなりと密度の回転について

先ほど角運動量期待値の振動について、複数状態間の干渉によるうなりであると述べた。しかしながら角運動量期待値のうなりは、QRへのリードの接続により系の対称性が D_{2h} へと落ち、全ての状態が角運動量にとって良くない状態となったためであるというが、前節の対称入射系・非対称入射系において下した結論であった。今回は外部磁場の印加により、各状態は角運動量固有値を有すようになった。つまり、角運動量にとって良い状態が回復した。これでは前節の結論と、論旨が矛盾する。

再び二準位近似のもと、角運動量期待値について考察をする。QR内の波動関数を、角運動量固有値が a, b の二準位 $\cdot \phi_a, \phi_b$ で展開する。

$$\psi_{QR} = A(t)e^{-i\omega_a t}\phi_a + B(t)e^{-i\omega_b t}\phi_b \quad (4.21)$$

この波動関数から角運動量期待値 $\langle l_z \rangle$ を計算すると、次の式を得る。

$$\begin{aligned} \langle l_z \rangle &= \langle \psi_{QR} | \hat{L}_z | \psi_{QR} \rangle \\ &= A^2 a + B^2 b + AB \operatorname{Re}[e^{i\Delta\omega t} \langle \phi_a | \hat{L}_a | \phi_b \rangle] \end{aligned} \quad (4.22)$$

ここで、 $\Delta\omega = \omega_a - \omega_b$ である。前節の式 (4.17) と同じく、この式 (4.22) が時間に対する振動項を含む条件は、二つの状態 ϕ_a, ϕ_b が角運動量演算子 \hat{L}_z に対して直交しないこと、つまり角運動量にとって良くない状態であることである。であるならば、話は至極単純である。すなわち、今回の計算では印加した磁場強度が弱いが為にリードの接続効果が残留していた、いわば D_{2h} 性が残っていたために角運動量にとって“完全に良い状態”になりきれていたかった。例えば角運動量にとって“完全に良い状態”になりきれていないものとして、非整数の角度量子数 l_a, l_b を有す二つの（角度方向に関する）状態 $\cdot e^{il_a\theta}, e^{il_b\theta}$ を仮定する。これらの積は角度方向への周期的境界条件を満たさない。そのためこれらの角運動量演算子に関するクロスターは次式に示すように値を持ち、角運動量のうなりがあらわれる。

$$\langle e^{il_a\theta} | \hat{L}_z | e^{il_b\theta} \rangle = \hbar l_b \int_0^{2\pi} e^{i(l_b-l_a)\theta} d\theta \neq 0$$

実際に磁場強度 $B = 2.0$ a.u. での共鳴状態を調べると、実部・虚部の割合が等しくなく、角運動量固有値を持たないことが確認される。

次に電子密度の回転について考察する。式 (4.21) で表わされる QR 内波動関数から電子密度分布を求める、

$$|\psi_{QR}|^2 = A^2 |\phi_a|^2 + B^2 |\phi_b|^2 + AB \operatorname{Re}[e^{i\Delta\omega t} \phi_a^* \phi_b] \quad (4.23)$$

となる。これより密度分布は、二つの状態の固有角振動数差の回転速度を持つことがわかる。またこの式より、密度の回転は状態の直交性によらず、完全縮退をしていない限り観測されることがわかる。式 (4.23) に具体的に関数を代入してみる。このとき、二つの準位は角運動量にとってほぼ完全に良い状態となったと仮定して、

$$\begin{aligned} \phi_a(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il_a\theta} \\ \phi_b(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il_b\theta} \end{aligned}$$

とする。なお動径方向については意味がないため、ここでは考慮しない。式 (4.23) に代入すると、次の式を得る。

$$|\psi_{QR}|^2 = \frac{A^2}{2\pi} + \frac{B^2}{2\pi} + \frac{AB}{2\pi} \cos[\Delta\omega t - (l_a - l_b)\theta] \quad (4.24)$$

この式から、QR 内の波動関数が二準位で展開できる場合は、電子密度の角度方向に、角運動量固有値の差だけの節が観察されることがわかる。また具体的に ϕ_a, ϕ_b のエネルギーの大小関係を決めてやれば、回転方向も判る。

この系（領域 II 限定）に対するハミルトニアンは次のようにかける。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \xi(B) \hat{L}_z + V_{D_{coh}}(B^2) + V_{D_{2h}} \quad (4.25)$$

ξ は B に比例する角運動量演算子 \hat{L}_z の係数、 $V_{D_{coh}}$ は B^2 に比例する磁場による全対称な放物型の閉じ込め場、 $V_{D_{2h}}$ は D_{2h} 型のポテンシャル構造である。角運動量にとって悪さをするのは $V_{D_{2h}}$ の部分のみである。これより印加磁場の強度を上げれば、磁場による放物型閉じ込め場 $\cdot V_{D_{coh}}$ が強まることで相対的にリードの接続効果 $\cdot V_{D_{2h}}$ は弱くなり、QR 内部の対称性に無限回軸が復活するといえる。その結果共鳴状態は角運動量演算子に関して直交するようになり、角運動量期待値のうなりは観測されなくなると予想される。そこで前節よりも強磁場下における、図 4.16 中に示す、 $[+2,1]$ と $[-3,1]$ の偶然擬縮退点における共鳴トンネルを観察した。初期運動量 3.06 a.u. とした電子波束を、0.44 a.u. の外部磁場を印加した QR へと入射したときの角運動量期待値と共に状態への射影の時間変化を、図 4.21 に示す。図より、複数の状態があるにもかかわらず、角運動量のうなりが見られないことが確認できる。

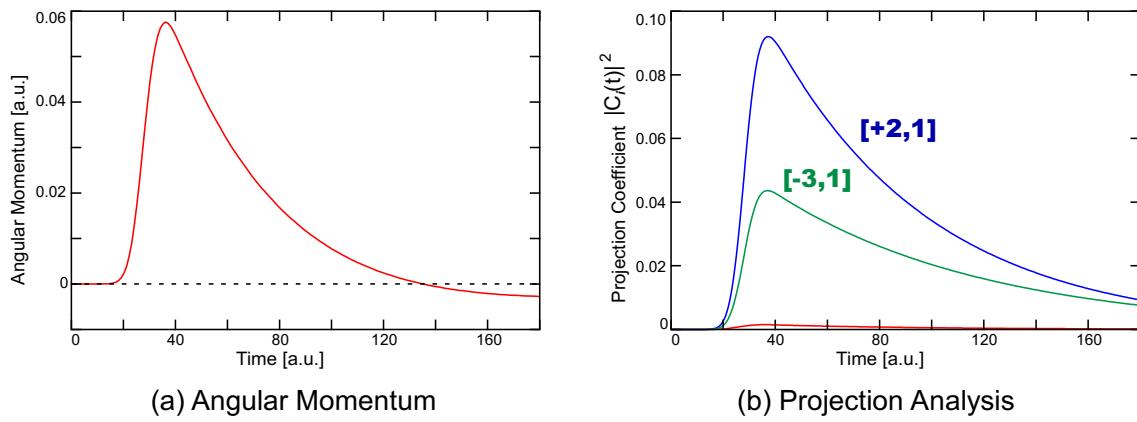


図 4.21: $[+2,1]$, $[-3,1]$ 偶然縮退点における時間発展計算結果 (a) 軌道角運動量期待値, (b) 共鳴状態への射影

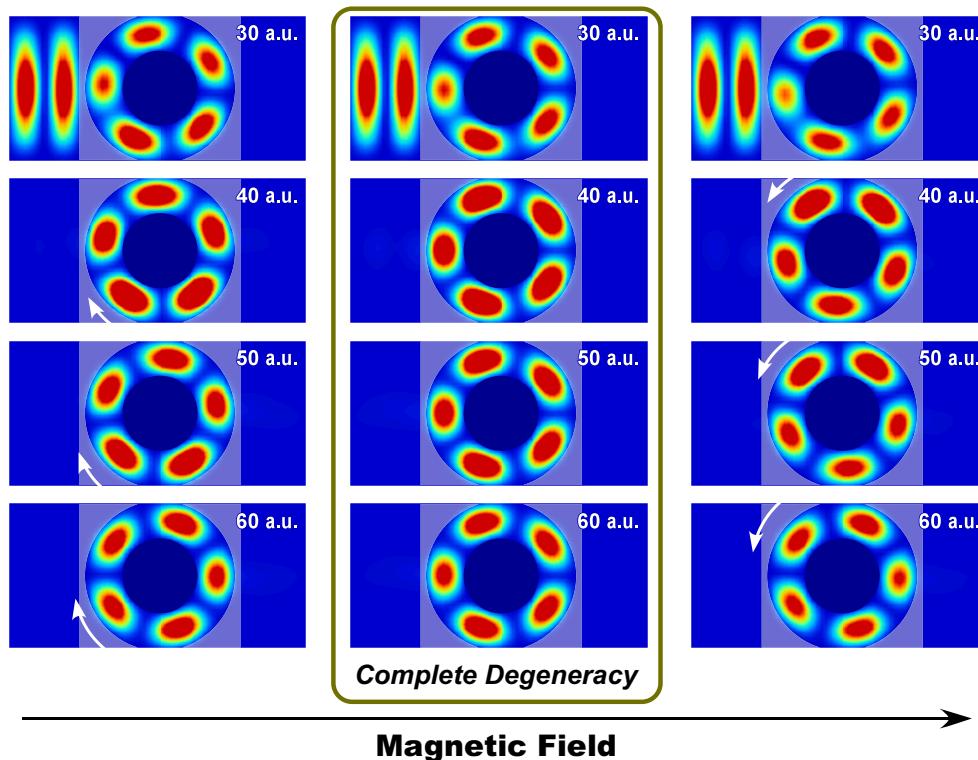


図 4.22: 偶然縮退点における電子密度の時間変化

また印加する磁場の強さが 0.44, 0.482, 0.52 au. のもとで、偶然縮退点付近を共鳴トンネルする際の電子密度の時間変化を、図 4.22 に示す。完全に縮退している場合、電子密度の回転は観察されないことが確認できる。よって強磁場の下では共鳴状態間の干渉の効果は、単に単に密度の回転にのみ現れる。なおこのとき電子密度が 5 つの節を有することは、もともとの QR の幾何構造では周期的境界条件の要請により角度方向の波動関数の節の数が偶数個でなければならないことを鑑みると少々奇妙に感じる。しかしこの場合には、複数個の共鳴状態の重ね合わせとしての密度を観測したためであり、間違った結果ではない。さらにこの密度の回転に関しては、もう一つ面白い点を見ることができる。それは $B = 0.482$ au. の完全縮退点を境に、磁場強度の強弱で電子の“見た目”の回転方向が逆転するという点である。古典論を考えると、印加磁場の方向が決定されれば荷電粒子のサイクロトロン運動の方向もまた決定される。つまりこの場合は複数共鳴状態間の干渉の結果として、古典描像と相異なる現象が起きているように見える。

4.4 荷電された量子リングに対する電子波束の共鳴トンネリング過程

本節には、半導体2次元量子リングが-1価に荷電された状態、つまり電子を一つだけ保有した状態を対象に、もう一つ外部から電子が供給された場合に、どのような描像が観察されるかについて、時間発展数値計算により解析した結果を記す。なおスピンの関係はシングレット状態に限定し、電子間相互作用を伴う電子波束の共鳴トンネリングとして、解析を行った。本節での系の時間発展条件は、これまでの節と同じである。また実際に解いた方程式は時間依存ハートリー方程式であるが、本系のような二電子スピンシングレットであれば、近似のレベルとしては非制限ハートリーフォックと同等である。

4.4.1 計算モデルの設定と計算条件

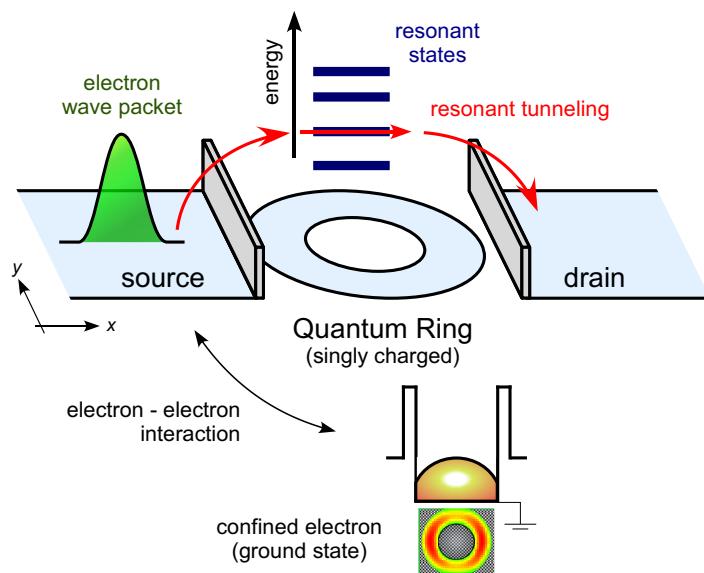


図 4.23: 荷電された量子リングに対する電子波束の共鳴トンネリング

計算のために仮定したモデルのイラストを、図 4.23 に示す。モデルに持たせた幾何構造は 4.2.2 の対称入射系と同じで、両端に幅 4 au. のソース・ドレインを対称的に接続した、内径 2 au, 外径 4 au. の QR を仮定した。ただし予め電子を一つ閉じ込めておくために、ソース・ドレインのポテンシャルを基準として、QR 内のポテンシャルを 3.6 au. 引き下げている。定常状態のシュレディンガー方程式を解くことで準備しておいた、QR の一電子基底を、時刻 0 での閉じ込め電子の初期波動関数 $\psi_b(t=0)$ として QR 内に置いた。またポテンシャル障壁の高さは、4.2.2 での 25.8 au. ($\sim 300 \text{ meV}$) とは少し変え、21.5 au. ($\sim 250 \text{ meV}$) とした。カッコ内の数字は、GaAs の有効原子単位で換算した値であり、障壁を AlGaAs と仮定すれば、組成の調節でこの程度の違いは現実的に実現されると思われる。このポテンシャル高さの違いは、共鳴準位や透過率の高低に反映される。今回の系で透過率、つまりは QR 内に進入する電子量に違いがあると、それは電子間反発の強弱につながる。今回のモデル計算では、電子間相互作用がトンネル電子に与える影響を解析することが目的であるため、より影響が強く現れるように、ポテンシャルを低く設定した。波動関数の時間発展と共に更新されるクーロンポテンシャルは、ポアソン方程式を境界値を 2 次の多重極展開で決定した後に、SOR 法により解くことで決定した。このとき、QR を中心とした $L_x \times L_y \times L_z = 8 \times 4 \times 2 \text{ au.}^3$ で切り出した直方体空間でのみ電子間相互作用が働くとして、計算を簡単・高速化した。多重極展開により決定した境界は、この直方体の Δx 分外側である。入射電子の初期波動関数 $\psi_a(t=0)$ としては、 $\sigma = 16$

au のガウス波束を用意して、初期中心 x 座標を QR 中心を原点に置いたときに -64 au. とした。差分における計算条件は、時間刻み $\Delta t = 1/128$ au, 空間刻み $\Delta x = \Delta y = 1/8$ au. である。なおポアソン方程式を解く際には、 $\Delta z = 4\Delta x$ とした。

4.4.2 時間依存ハートリー方程式の数値解法

各軌道 ψ_a, ψ_b について、時間依存ハートリー方程式を形式的に解くと、原子単位系のもとで次のようにかける。

$$\begin{aligned}\psi_a(t + \Delta t) &= \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i} \int_t^{t+\Delta t} \mathcal{H}[\psi_b(s)] ds \right] \psi_a(t) \\ \psi_b(t + \Delta t) &= \tilde{\mathbf{T}} \exp \left[\frac{1}{i} \int_t^{t+\Delta t} \mathcal{H}[\psi_a(s)] ds \right] \psi_b(t)\end{aligned}\quad (4.26)$$

有効原子単位系の元で表記した。ここで有効ハミルトニアン $\mathcal{H}[\psi_i(t)]$ は、系のポテンシャル構造を V_{st} として

$$\mathcal{H}[\psi_i(t)] = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{st} + V_C[\psi_i(t)] ; \quad V_C[\psi_i(t)] = \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}', t)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.27)$$

である。従って各々の時間依存ハートリー方程式は、他方の電子の作り出すクーロンポテンシャル V_C を逐次求めつつ、並行して解き進める必要がある。時間順序積の処理は、渡辺氏らの方法に従う [22]。ここでは詳細は抜きにして、結果として扱う式のみ記しておく。渡辺氏らの方法に従うと、式 (4.26) のうち ψ_a についての形式解は次式で書き換わる。

$$\psi_a(t + \Delta t) \simeq \exp \left[i \frac{\Delta t}{2} \frac{\nabla^2}{2} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{i} \left(V_C[\psi'_b] + V_{st} \right) \right] \exp \left[i \frac{\Delta t}{2} \frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_a(t) \quad (4.28)$$

この式に至るまでに 2 次のトロッター分解を行っているため、これは Δt に関して 2 次精度である。なおクーロンポテンシャルを与える ψ'_b は、

$$\psi'_b = \exp \left[i \frac{\Delta t}{2} \frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_b(t) \quad (4.29)$$

として計算される。そのため計算順序としては、まず ψ_a, ψ_b ともに自由空間での $\Delta t/2$ だけ時間発展を行い、その後各々の電子密度をもってクーロンポテンシャルを計算、それぞれポテンシャル項についての指數演算子を作用させた後に、再び自由空間での時間発展をすることになる。

4.4.3 透過率解析

まずは、荷電の有無での電子波束の透過率を比較した。図 4.24 にその結果を示す。図をみると、荷電によしていくつかの共鳴ピークがほぼ等間隔に高エネルギー方向へとシフトし、加えて各ピークの強度が高くなっていることが見て取れる。これは、QR 内の閉じ込め電子の作り出すクーロンポテンシャルによって、入射電子波束が共鳴する準位が底上げされたためと解釈できる。対応する準位がエネルギー的に高くなることで、透過率も同時に高くなる。ただしこの解釈は、入射電子に対しての閉じ込め電子が作り出すクーロン場が、単に摂動的な作用でしかないという考え方のもとである。もしも閉じ込め電子による効果がダイナミックに作用する場合があれば、このときの説明は単純な底上げでは不十分と考えられる。実際、低エネルギー側に現れている共鳴ピークについては、単にシフトにより現れたものであるかはどうかは、この図からだけでは判断できない。

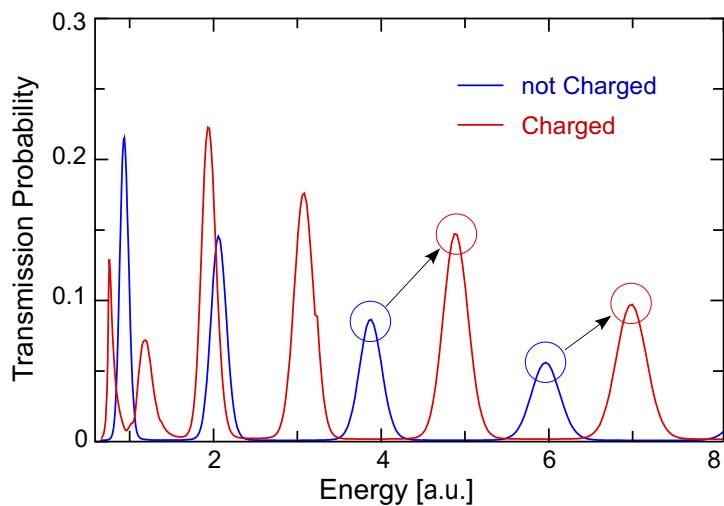


図 4.24: 荷電された量子リングに対する電子波束の透過率、荷電の有無での比較。横軸は波束中心の全エネルギー（運動エネルギー+閉じ込めエネルギー）

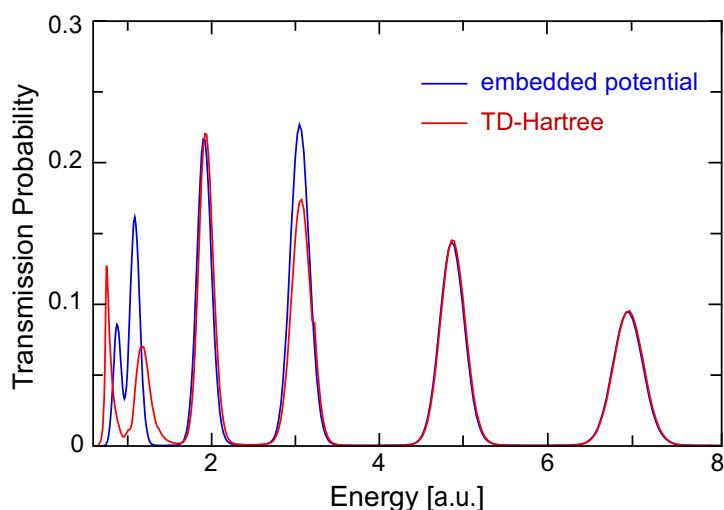


図 4.25: 荷電された量子リングに対する電子波束の透過率、時間依存ハートリーと擬ポテンシャルとの比較。横軸は波束中心の全エネルギー（運動エネルギー+閉じ込めエネルギー）

そこで閉じ込め電子が時刻 $t = 0$ にて作り出すクーロンポテンシャルを計算し、これを系のポテンシャル構造に加算することで、入射電子波束の感じる（時間に依存しない）有効ポテンシャル場を作製した。時間依存ハートリー方程式を解くことでの時間発展計算が、動的に変化する電子間相互作用を直接取り込む計算である。対してこの“擬ポテンシャル”に対する一電子の時間発展計算は、閉じ込め電子の影響が摂動的である場合にのみ良い一致を与えると期待される。すなわち両者の計算結果が一致しない領域は、動的な電子間相互作用が電子系の時間発展に大きく影響を与えるところといえるわけである。擬ポテンシャルのもとで電子波束の透過率計算を行った結果を、時間依存ハートリー方程式を解くことで計算した透過率曲線とともに、図 4.25 に示す。図 4.25 中の高エネルギー側から数えて 4 つの共鳴ピークが、両者の計算で良い一致を示している（強度の違いは、緩和をみる時間の違いの影響もあると考える）。そのためこれらの共鳴ピークは、先ほどの摂動的解釈で説明できるといえる。しかし低エネルギー側に現れた二つの共鳴ピークの描像は、両者で明らかに異なる。従ってこの二つの共鳴ピークを透過する電子波は、ダイナミックに働く電子間相互作用を介してのトンネルをすると考えられる。

図 4.25 に現れている 1 番目と 5 番目の共鳴ピークに対して、このときの透過波をフーリエ変換することで、 x 方向の波数分布を解析した。結果を図 4.26 に示す。図 4.26 (a) が 1 番目、(b) が 5 番目の共鳴ピークに対しての解析結果である。そもそも共鳴トンネリングとは、入射電子のエネルギーが閉じ込め場の離散準位に一致するときに、共鳴的にトンネルする現象である。そのため透過波の波数分布には通常、共鳴準位に対応する波数位置に鋭いピークが現れる。エネルギー分散を有すガウス波束を入射した場合も、共鳴準位に対応しない波数成分は障壁で反射されてしまうため、透過波は決まった波数成分のみを持つ。閉じ込め電子による影響が摂動的とみなせる、高エネルギー側の共鳴トンネリングは、一電子描像の強い単純な共鳴トンネリングとみなせ、図 4.26 (b) の波数分布に一つの鋭いピークが現れたことからもそのように判断できる。もう一つ現れているピークは、同じエネルギーを与える次のサブバンド状態である (y 方向の波数成分が高く、同じエネルギーとなる)。しかし 1 番目の共鳴ピークを解析した図 4.26 (a) をみると、透過波が広い波数分布を有しており、また複数のピークが現れていることがわかる。これは図 4.26 (a) 中イラストにも示したとおり、閉じ込め電子のゆらぎの影響を受けることで、共鳴準位が振動したためと考えられる。今回の場合、準位のエネルギーは運動エネルギーとクーロンエネルギーで構成される。そのため図 4.26 (b) の場合のように共鳴準位が十分高ければ、そもそも準位そのものが有している運動エネルギーが大きいために、閉じ込め電子のゆらぎによる影響は少なく、共鳴準位の振動振幅も大きくはない。しかし低い準位では、電子のゆらぎによるクートンエネルギー変化の影響力が大きいために、共鳴準位の振動振幅も大きい。このことから荷電とは、低エネルギー電子に対してのみトンネルの出入り口を大きく開く効果があるといえる。

4.5 量子リングへの共鳴トンネリングに伴う自己磁場との相互作用の検討

QR へと入射された電子が角運動量期待値を示すとき、QR 内では角度方向の電荷密度流、つまり円電流が発生している。円電流は垂直方向の磁場を伴うため、このとき電子波束は自身の作り出す磁場・自己磁場との相互作用が存在する。前節まではこの自己相互作用の効果を一切無視した数値計算に基づき、議論を行ってきた。しかしながらより正確な議論のために、本節ではこの副次的な効果を時間発展数値計算を取り入れることを試みた。本節では大胆かつ古典的な近似のもと、電子と自己磁場との相互作用を記述することで、非常に簡単に自己磁場の効果を取り入れる方法を開発・適用を行った。そのためまず、この際に用いた近似について吟味する。続いて自己磁場を記述するベクトルポテンシャルの設定と、時間発展数値計算への適用について述べる。その後に実際に自己磁場の効果を考慮した時間発展数値計算を行い、自己磁場を考慮することでどのような補正が加わるかについて議論する。

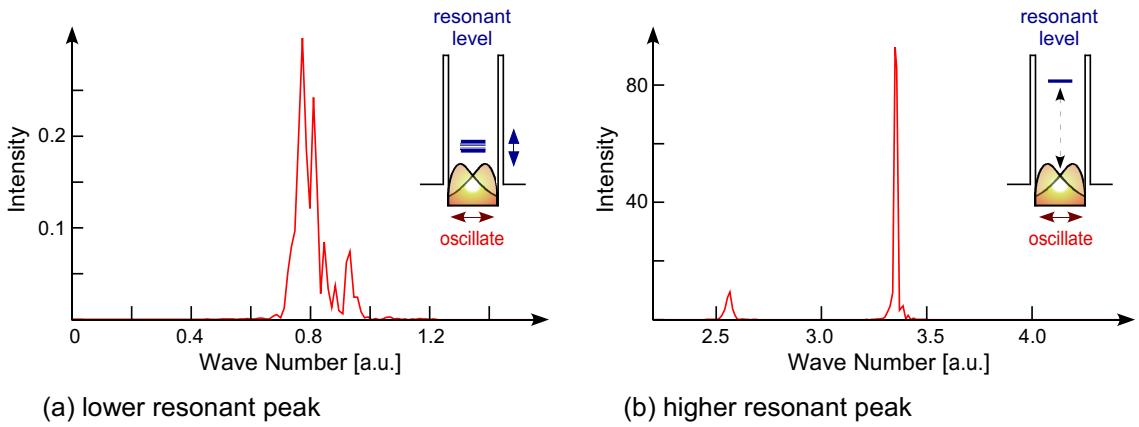


図 4.26: 荷電された量子リングに入射された電子波束、透過波の波数分布解析

4.5.1 量子リングを流れる電流と自己磁場の古典近似

近似の提案

自己磁場との相互作用について量子力学的にアプローチするためには、電荷密度の変遷に伴う電磁ポテンシャルを、各時刻毎に伝播・作用させていく必要があるだろう。しかしながら本研究では、以下に列挙する非常に古典的かつ大胆な近似のもと、QR 内を流れる電流とそれに伴う磁場を数値計算に取り入れていくことで、大まかな物理を見積もることに務めた。

1. 数値計算における時間刻み Δt が十分微小であるとして、QR を流れる電流とそれに伴う磁場は、この微小時間内では定常的であるとする。
2. 電磁波の伝播速度は時間刻み Δt に比べ非常に速く、そのため電磁ポテンシャルの遅延は無視できるとする。
3. QR を流れる電流を、太さを無視した線的な円電流として考える。
4. 円電流により生じる磁場は、リング内円よりも内側の領域にのみ平均化されて一様に現れるとし、この磁場と QR 内の電子が相互作用するとする。

次小節で上に挙げた近似について吟味した後、次々小節でこれらの近似に則した自己磁場の表式の導出を行う。

適用する近似についての検討

上に記した自己磁場を取り入れる際に適用する 4 つの近似について、その是非の検討及び簡単な捕捉事項を述べる。

外場による影響がないとき、角度方向の量子数 l 、動径方向の量子数 m である無限に深い QR に閉じ込められた一電子波動関数を $\phi(\mathbf{r})$ とする。一般に時間依存因子を考慮した場合、この波動関数の実部は、

$$\text{Re}[\exp(i\omega_{l,m}t)\phi(\mathbf{r})] = \frac{R(kr)}{\sqrt{2\pi}} \cos[\omega_{l,m}t - l\theta]$$

である。ここで $\omega_{l,m}$ は固有角振動数、 k は波数であり、また R は動径関数である。角度方向の量子数 $\pm l$ の状態は、波動関数の実部・虚部のそれぞれが角度方向に $2l$ 個の節を持つ。このことから波動関数の回転周期は $T_{l,m} = 2\pi l / \omega_{l,m}$ とかける。よって無限に深い QR における波動関数の回転速度 v_{rol} は、動径期待値 $\langle r \rangle = \langle \phi | \hat{r} | \phi \rangle$ を用いて次のように見積もることができる。

$$v_{rol} \simeq \frac{2\pi \langle r \rangle}{T_{l,m}} = \langle r \rangle \frac{\omega_{l,m}}{l} \quad (4.30)$$

ただし、 $l \neq 0$ である。前章で対象とした、外円半径 $r_{out} = 2.0$ au, 内円半径 $r_{in} = 1.0$ au である QR の動径期待値は、低準位においては $\langle r \rangle \approx 1.5$ au. であることが数値計算により容易に確認できる。また表 4.1 より、 $l = \pm 1$ のときに $\omega_{l,m}/l$ が最大となることがわかる。前章で対象とした共鳴状態はすべて $m = 1$ の状態であるので、式 (4.30) に従うのであれば回転速度は大きくとも $v_{rol} \sim 7.7$ au. 程度である（実時間・実空間差分による近似のため、共鳴状態のエネルギーは表 4.1 に記す値よりも小さくなるので、回転速度はさらに小さくなる）。一方時間刻みを $\Delta t = 1/128$ au. とするならば、およそ $7.7 \times 128 \approx 1000$ 回の計算で波動関数の 1 周回を記述することになる。波動関数の流れ（確率の流れの密度）に電子の電荷を乗じたものが電流となるため、時間刻み Δt の大きさは電流の時間変化に対し十分小さく、近似 1 のように微小時間 Δt の間は、電流は定常的であるとしても良いだろう。ただし外場として印加される磁場が強い領域においては、磁場による閉じ込めポテンシャルにより全体的に準位が上がるため $\omega_{l,m}/l$ が大きくなり、この近似が成り立たなくなると考えられる。

時間刻み $\Delta t = 1/128$ au. を表 2.1 を用いて SI 単位に直すと、 4.4×10^{-16} s となる。光の速さは 3.0×10^8 m/s であるため、電磁波は Δt 毎におよそ 1.3×10^{-7} m、130 nm 進むことになる。本研究で対象としている QR の外径はおよそ 40 nm であるため、電磁波は Δt 間に QR を 1.5 往復することが可能なほど高速である。そのため、近似 2 の適用は妥当であるといえる。

近似 3 に関して補足すると、先ほども述べたように比較的低い準位であれば $\langle r \rangle \approx a$ なることから、円電流の半径 a は内円半径と外円半径の中間値、 $a = (r_{out} + r_{in})/2$ とする。

また前節まで対象とした量子リングは、内円領域のポテンシャルを十分高く設定することで、電子の染み出しがほとんどないようにしていた。こうした場合はそもそも電子がいないため、内円で囲まれた領域における正確な磁場（磁束密度）の情報は必要としない。むしろ高い存在確率を示すであろう内外円に囲まれた領域のベクトルポテンシャルの設定のためには、この内円領域を貫く磁束の総量が重要である。さらにリング外円より外側の領域の磁場が、リング内へ入射された電子波束の位相に及ぼす影響はほぼ一律であると考える（この領域に対し、電子波束の運動軌跡がほとんど単連結であるとみなせるため）。これらことから、近似 4 は適当であるといえる。

量子リングを流れる円電流の計算

時刻 t における QR 内の波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ が与えられているとき、確率の流れの密度（フラックス） $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[\psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t) \right] \quad (4.31)$$

で与えられる。QR 内を流れる電流密度は、このフランクスに電子の電荷 $-e$ を乗じることで求まる。無限に深い QR における一電子固有状態では動径方向の解はベッセル関数で表されるため、動径方向のフランクスは 0 となる。今回対象とするリードの接続を受けた QR でも、共鳴状態の動径方向の関数がベッセル関数とそなわち、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[\psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right] = \frac{1}{m} \operatorname{Re} [\psi^* \hat{L}_z \psi]$$

である。ここで \hat{L}_z は軌道角運動量演算子である。これより QR を流れる半径 a の円電流の強さ $I(t)$ は、角運動量期待値 $\langle l_z(t) \rangle$ を用いて次の式で与えられる。

$$I(t) = \left| -e \int_0^{2\pi} ad\theta \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \right| = \frac{e}{m} a |\langle l_z(t) \rangle| \quad (4.32)$$

なお円電流の方向は $\langle l_z \rangle < 0$ で反時計回り、 $\langle l_z \rangle > 0$ で時計回りとなる。

円電流により生じる磁場

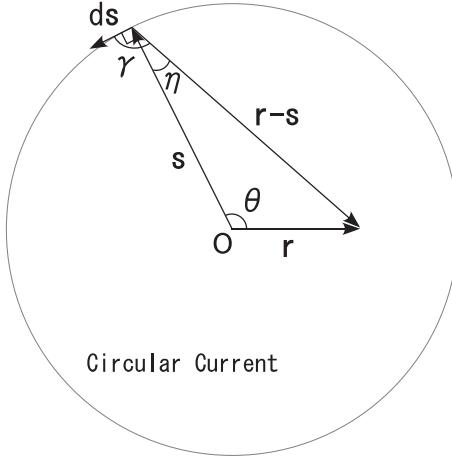


図 4.27: 円電流に伴う磁場の計算

続いて式 (4.32) の円電流が伴う磁場を考える。電流の向きが $+θ$ 方向であるとき、求める磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ は円の中心を原点としてビオ・サヴァールの法則により、

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu I(t)}{4\pi} \oint_C \frac{d\mathbf{s} \times (\mathbf{r} - \mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^3} \quad (4.33)$$

とかける。ここで物質の透磁率を $μ$ 、電流素片の位置ベクトルおよび方向ベクトルを s 、 ds とした（図 4.27）。いま、2 次元平面での半径 a の円電流を考えているため、

$$\oint_C d\mathbf{s} \times (\mathbf{r} - \mathbf{s}) \rightarrow \int_0^{2\pi} ad\theta |\mathbf{r} - \mathbf{s}| \sin \gamma$$

となる。ここで図 4.27 に示すように、 $γ$ は ds と r のなす角である。 $\sin \gamma = \sin(\eta + \pi/2) = \cos \eta$ であることを余弦定理とから、

$$\sin \gamma = \cos \eta = \frac{a^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{s}|^2 - r^2}{2a|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} \quad (4.34)$$

である。また直交座標で $\mathbf{r} = (|\mathbf{r}|, 0)$ としても一般性は保存されることから、

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{s}|^2 &= (r - a \cos \theta)^2 + (a \sin \theta)^2 \\ &= a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta \end{aligned}$$

である。これらを式 (4.33) に代入することにより、次の式を得る。

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu I(t)}{4\pi} \int_0^{2\pi} ad\theta \frac{a - r \cos \theta}{(a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.35)$$

これが時刻 t における局所定常な円電流が、中心から r だけ離れた位置に生じる磁場である。

自己磁場の決定

68 ページに記した 4 番目の近似のため、式 (4.35) の磁場が QR の内円を貫く磁束の総量から、単位面積当たりの磁場の平均値を求める。平均化された内円領域の磁場 $\bar{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)$, $|\mathbf{r}| < r_{\text{in}}$ は、内円を貫く磁束を $\Phi(t)$ として、

$$\bar{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\Phi(t)}{\pi r_{\text{in}}^2}, \quad \Phi(t) = \int_{|\mathbf{r}|=0}^{r_{\text{in}}} d\mathbf{r} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (4.36)$$

で与えられる。この式 (4.36) により計算される平均化された磁場を、本章で採用する自己磁場 \mathbf{B}_{se} の定義とする。

$$\mathbf{B}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t) \equiv \bar{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t), \quad |\mathbf{r}| < r_{\text{in}}$$

式 (4.35) からもわかるように、 \mathbf{B}_{se} は電流強度 I 、すなわち角運動量期待値 $\langle l_z \rangle$ に対し線形である。今回対象とする QR は $r_{\text{out}} = 2.0 \text{ au}$, $r_{\text{in}} = 1.0 \text{ au}$ であり、またこれより $a = 1.5 \text{ au}$ となる。これらの数値を用いて、数値計算により自己磁場 $\mathbf{B}_{\text{se}} = \bar{\mathbf{B}}$ を単純な角運動量期待値 $\langle l_z \rangle$ の 1 次関数として求めると、次のようになる。

$$\mathbf{B}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t) = \alpha \langle l_z(t) \rangle, \quad \alpha \approx -0.413$$

電子の電荷が負であることから、磁場の向きは角運動量期待値の逆方向となり、 α の符号が負となる。なお m, e, μ は全て有効質量近似のもとで 1 とした。

4.5.2 自己磁場を記述するベクトルポテンシャルの設定と時間発展への適用

4.3 と同じように、入射方向の伝導路とポテンシャル障壁を領域 I, QR を含む正方形領域を領域 II, 透過方向の伝導路とポテンシャル障壁を領域 III と、系全体を 3 つの領域に分け、各領域ごとにベクトルポテンシャルを設定する（図 4.15 参照）。

まず、領域 I, III のベクトルポテンシャル \mathbf{A}_I , \mathbf{A}_{III} は、4.3 での議論の通り、領域全てに亘って 0 とする。

$$\mathbf{A}_I(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\text{III}}(\mathbf{r}) = (0, 0, 0)$$

領域 II の磁場 $\mathbf{B}(t)$ は、外部より印加された一様静磁場 \mathbf{B}_{st} と自己磁場 $\mathbf{B}_{\text{se}}(t)$ により構成される。

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_{\text{st}}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t)$$

この磁場 \mathbf{B} を記述する領域 II のベクトルポテンシャルを \mathbf{A}_{II} とすると、 $\text{rot}(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \text{rot}\mathbf{X} + \text{rot}\mathbf{Y}$ が成り立つことから、 \mathbf{A}_{II} は一様静磁場 \mathbf{B}_{st} を記述する \mathbf{A}_{st} と自己磁場 \mathbf{B}_{se} を記述する \mathbf{A}_{se} とに分解される。

$$\mathbf{A}_{\text{II}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_{\text{st}}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t)$$

一様静磁場を記述するベクトルポテンシャル \mathbf{A}_{st} は、式 (4.19) と同じく、

$$\mathbf{A}_{\text{st}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0 \right)$$

とかける。ここで $\mathbf{B}_{\text{st}} = (0, 0, B)$ とした。一方、前節の議論より、

$$\mathbf{B}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} (0, 0, \alpha \langle l_z(t) \rangle), & |\mathbf{r}| < r_{\text{in}} \\ (0, 0, 0), & |\mathbf{r}| \geq r_{\text{in}} \end{cases}$$

であることから、自己磁場を記述するベクトルポテンシャルは次のようにかける。

$$\mathbf{A}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \left(-\frac{\alpha \langle l_z(t) \rangle}{2} y, \frac{\alpha \langle l_z(t) \rangle}{2} x, 0 \right) & , \quad |\mathbf{r}| < r_{\text{in}} \\ \left(-\frac{\alpha \langle l_z(t) \rangle}{2} \frac{r_{\text{in}}^2}{|\mathbf{r}|^2} y, \frac{\alpha \langle l_z(t) \rangle}{2} \frac{r_{\text{in}}^2}{|\mathbf{r}|^2} x, 0 \right) & , \quad |\mathbf{r}| \geq r_{\text{in}} \end{cases}$$

$|\mathbf{r}| \geq r_{\text{in}}$ のベクトルポテンシャルについて、半径 $\rho (> r_{\text{in}})$ の円周に沿って線積分をすると、

$$\oint_{|\mathbf{r}|=\rho} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}_{\text{se}} = \int_0^{2\pi} d\theta |\mathbf{A}_{\text{se}}| \rho = \alpha |\langle l_z(t) \rangle| \pi r_{\text{in}}^2$$

となり、リング内円を貫く磁束の総量となることが確認できる。

時間発展数値計算に自己磁場の効果を取り込む際、本来は自己磁場 $\mathbf{B}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t)$ 、つまりところベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_{\text{se}}(\mathbf{r}, t)$ を、時間に依存する量として扱う必要がある。しかしながら今回は、68 ページ 1 番目の近似により、微小時間 Δt の間、電流および磁場は定常的であるとする。そのため時刻 t における \mathbf{A}_{se} として、現時刻での角運動量期待値 $\langle l_z(t - \Delta t) \rangle$ から算出されるものを用いる。

4.5.3 自己磁場の補正を取り込んだ、量子リングへと入射された単一電子波束の動的過程

本節で提案した自己磁場 \mathbf{B}_{se} を、前節の議論に基づき実際に時間発展数値計算へと取り入れて、QR への電子波束の共鳴トンネリング過程を観察する。対象とする系は、4.2 で行った QR に対する電子波束の非対称入射系と、4.3 で行った一様静磁場の印加を受けた QR への入射である。

非対称入射系のうち、2 番目の擬縮退状態を狙って電子波束を入射した場合 [a] と、QR に一様に静磁場を印加することで擬縮退を解き、[-2] の角運動量を有す状態を狙って電子波束を入射した場合 [b] について、数値計算の結果得られた軌道角運動量期待値の時間変化を、図 4.28 に示す。実時間・実空間差分における計算条件はこれまでと同じく、時間刻み $\Delta t = 1/128$ au, 空間刻み $\Delta x = \Delta y = 1/8$ au. とする。

図中の赤で示した線が自己磁場の効果を考慮したときの、青の破線が考慮しないときの結果である。図 4.28 を見ると、自己磁場を取り入れたことによる大きな変化は見られないが、どちらの場合も角運動量のうなりの周期が僅かに短くなっていることがわかる。

今回の近似の元では、自己磁場は角運動量期待値の大きさに比例し、その向きは角運動量期待値の逆方向である。そのため非対称入射系では、だいたい時刻 30 から 70 au. までは負の、70 から 130 au. までは正の自己磁場が発生している。また、外場として磁場を印加した方については、常に正の自己磁場がうなりをもって生じている。そのためこの自己磁場の影響により、QR 内部の共鳴状態は磁場方向に対してシフトする（図 4.29）。図 4.29 について解説すると、[a] では磁場 0 を基準に共鳴状態が振動、[b] では外場として与えた磁場よりも自己磁場による補正により、QR 内の電子は常に強い磁場を感じる様子を意味している。そのため、干渉をする 2 つの共鳴状態のエネルギー差が、自己磁場の補正により広がることになる。角運動量のうなりの振動数は、共鳴状態間の固有角振動数に依存するものであった。そのため、うなりの周期が短くなったことが観測されたといえる。

以上、自己磁場の効果を時間発展数値計算へと取り入れて解析を行った。自己磁場の影響による共鳴状態の繰り返しシフトの結果として、軌道角運動量期待値のうなりの周期の補正が確認できた。またこの自己磁場は、QR 内で電子波が外部に対し発生する磁場であり、実験的に観測される量にダイレクトに直結

表 4.4: 初期条件

	[a]	[b]
運動量 [au.]	2.575	2.820
印加磁場 [au.]	-	0.200

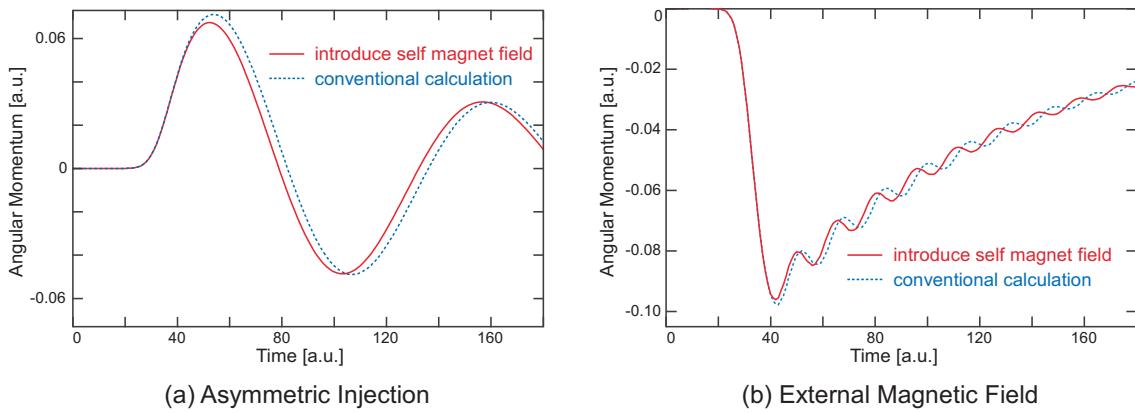


図 4.28: 軌道角運動量期待値の時間変化（自己磁場の取り入れ）

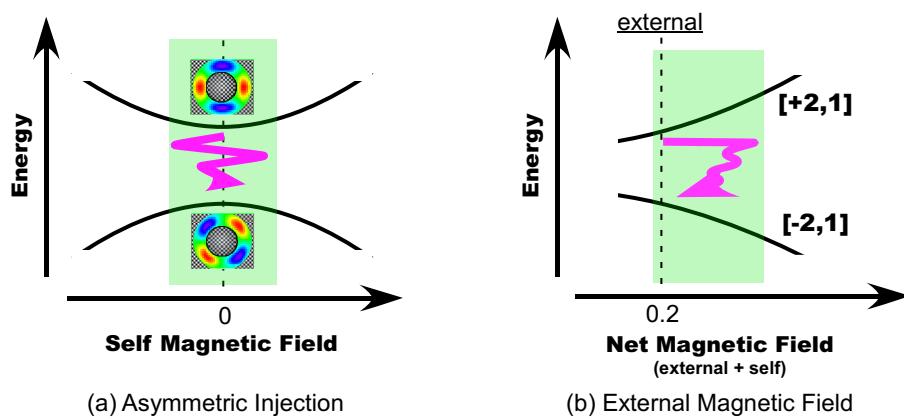


図 4.29: 自己磁場による共鳴状態のシフト

すると考えられる（ただし今回は波束を用いた議論であるに加え、非常に大胆な近似を用いたため、定量的な提示が可能であるかは疑問である）。

なお、自己磁場による補正の効果は、図4.28を見る限り、今回の場合に関してはそう大きなものではないといえる。そのため、従来の自己磁場の効果を一切考慮しない議論についての正当性を伺うことはできるだろう。ただし、より大きな角運動量が得られるような状態への共鳴トンネルの際は、自己磁場による補正は無視できないものとなると予想される。

第5章 量子ドットにおける少数電子系の電子状態計算法の開発

量子ドットに閉じ込められた二電子を想定する。二電子系はスピントロニクスの理解のための最も単純な系であり、クーロンブロッケードを利用した単電子トランジスタや、量子ビットとしての活用を期待できる系でもある。また単純に、このときの電子状態を数値的に求めることは、さらなる多電子系の理解のためにも有用である。こうした背景から、実験的な研究は多く行われているが、その中で Ellenberger らは平均場に基づく方法論の不十分さを指摘している [10]。平均場近似は、分子計算や結晶計算の分野にて、広く成功を収めている近似法である。良く知られるように、これは多電子問題を多数の一電子問題へと変換するものであり、この近似により電子相関が欠落してしまう。つまり量子ドットは、電子相関が相対的に大きく働く系であると推定できる。Ellenberger らによると、原理的に電子相関を完全に取り込む厳密対角化法を用いると、実験結果を良く説明できるとある。しかしながら厳密対角化法は、多電子シュレディンガー方程式を直接対角化するため、多次元・多電子への適用時は、解くべき行列方程式の次元が膨大になってしまう難点がある。従って厳密対角化法に近い精度を持ち、かつ平均場近似のように汎用性に優れる、あらたな方法論の開発が求められている。こうした背景から、電子相関を数値計算で見積もる新たな方法論の開発に取り組んだ。以下本章にて、その検討内容を纏める。

5.1 平均場近似の与える解1：ハートリーフォック法

まずは平均場近似の枠組みのもと、ハートリーフォック近似により対象の電子状態を解析する。この近似では他の電子の存在を分布として扱うため、電子相関の効果を含まない。しかしながら、一電子の波動関数を陽に扱う性質上、直観的に分かり易い。

5.1.1 非制限ハートリーフォック方程式

スピンを反平行とした二電子（スピニングルレット）を対象とし、非制限ハートリーフォック近似（UHF; unrestricted Hartree-Fock）のもと、電子状態を計算する。まずは全電子波動関数を、次のようにスレーター（Slater）行列式で表す。

$$\Phi_{\text{HF}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) \\ \bar{\phi}_b(1) & \bar{\phi}_b(2) \end{vmatrix} = |\phi_a \bar{\phi}_b|$$

ここで、 ϕ_b を占める電子がダウソスピノンを持つとして、 $\bar{\phi}_b$ で表した。対して ϕ_a を占める電子は、アップスピノンを持つとする。これを用いて全エネルギー期待値 E を計算すると、

$$\begin{aligned} E &= \left\langle \Phi_{\text{HF}} \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{1}{r_{12}} + V_{st,1} + V_{st,2} \right| \Phi_{\text{HF}} \right\rangle \\ &= \sum_{i=a}^b \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{st} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \phi_a(1) \phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(1) \phi_b(2) \right\rangle = E_{\text{H}} \end{aligned}$$

となる。 V_{st} は量子ドットの閉じ込めポテンシャルである。導出の詳細は種々の参考図書に譲り省略するが、変分探索により次の固有値方程式が求まる。

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{|\phi_b(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + V_{st} \right] \phi_a &= \epsilon_a \phi_a \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{|\phi_a(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + V_{st} \right] \phi_b &= \epsilon_b \phi_b \end{aligned} \quad (5.1)$$

これが UHF 方程式である。

なおここで対象とする二電子シングレット系においては、異なるスピンの電子どうしのため、交換を考慮する必要がない。結果として得られる方程式にも当然交換項が含まれない。従って全電子波動関数をハートリー積 $\phi_a(1)\phi_b(2)$ として定式化を進めたハートリー方程式と、全く同じ形式となる。

5.1.2 UHF 基底状態

正方形形状の量子ドットを対象として、UHF 方程式により与えられる二電子スピニングレットの基底状態電子密度を、図 5.1(a) に示す。なお計算は、辺長に関わらずドットを 64×64 のメッシュで区切った、実空間差分によって行った。本章における空間差分条件は、以降の計算も同様とする。図 5.1(a) に示す通り、ドットサイズが大きくなるにつれて、対角線方向に分裂した電子密度となる。これはドットによる閉じ込めが小さくなることで、電子が離れることが出来るようになるため、クーロンエネルギーを下げることで全体的な安定化を図ったためと解釈できる。図 5.1(b) は、量子ドットの辺長をパラメータとした電子間距離の期待値をプロットした結果である。小さなドットでは各電子の空間軌道が一致しているため、電子間距離はゼロを示す。対してある大きさ以上では、線形の傾きを持って離れていく。なお、SCF によって到達する解は、対角に分裂したものだけではなく、SCF の初期状態次第で、図 5.1(b) に示す 3 通りの密度分布を得ることができる。便宜上、対角方向に分裂した分布を OA、辺方向に分裂した分布を OS、全対称の分布を IT と、以降呼ぶこととする。

OS は電子の分離を促進するような SCF 初期密度をおき、 C_{2v} 対称を保つように進めることで落ち着く極値である。対称性を保持しなければ、最安定な OA に落ちる。また IT は、SCF 初期に電子が離れないような条件（例えば初期ポテンシャルをゼロとする）で、落ち着く制限解である。それぞれの解が与える全エネルギーをサイズ毎にプロットした結果を、図 5.2 に示す。サイズが大きくなることで、エネルギーは指數関数的に低くなるため、比較しやすいようにエネルギーの逆数を示している。IT は常に二つの電子軌道が重なっているため、クーロンエネルギーの影響で最もエネルギーが高い状態となる。OA と OS は近いエネルギーを示すが、互いがより遠方に離れることが出来る OA の方がクーロンエネルギーを下げることができ、安定となる。なお、IT はドットが比較的大きなサイズになっても、SCF の手順次第で落ち着きうる状態であるが、あるサイズを超えると収束性が極端に悪化する。

5.2 多電子シュレディンガー方程式の直接解法

そもそも多電子系のシュレディンガー方程式は、数値計算であれ通常解くことが出来ない。それは全波動関数が多変数関数であるため、必然的に大次元の固有値問題となり、数値計算で扱いあぐねるためである。しかし少数電子系や低次元系においては、行列の次数が抑えられることが出来るため、対角化による直接解法が可能なケースもある。有限差分法により、多電子ハミルトニアンを行列表示して強引に対角化をする方法は、厳密対角化法（EDM; exact diagonalization method）と呼ばれる。

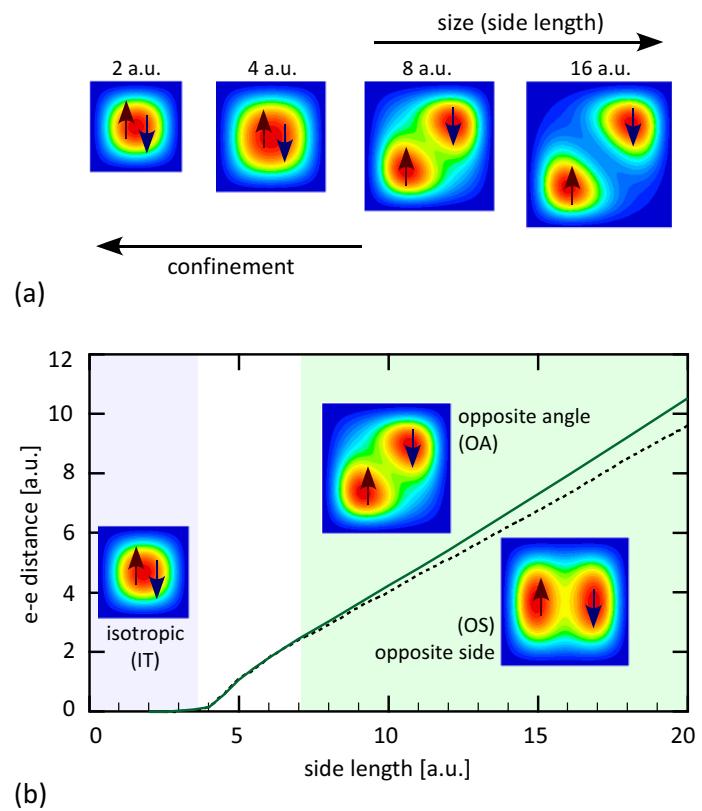


図 5.1: 正方ドットのサイズと非制限ハートリーフォック法による電子密度の関係

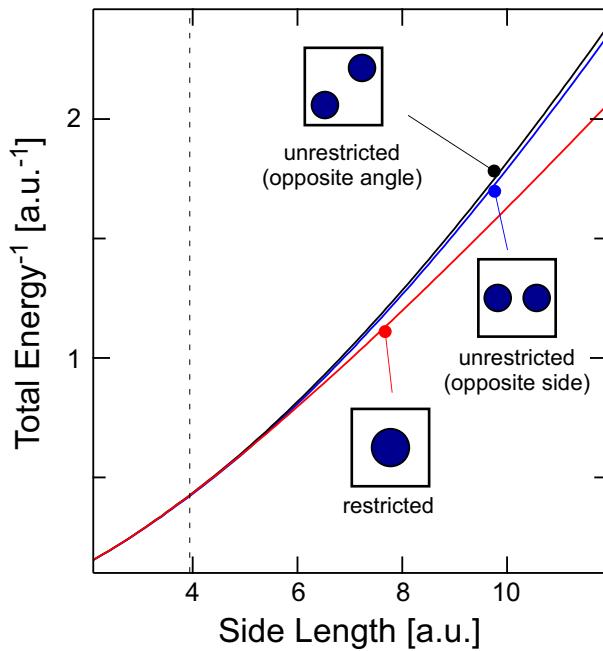


図 5.2: 正方ドットのサイズと非制限ハートリーフォック法による全エネルギーの関係

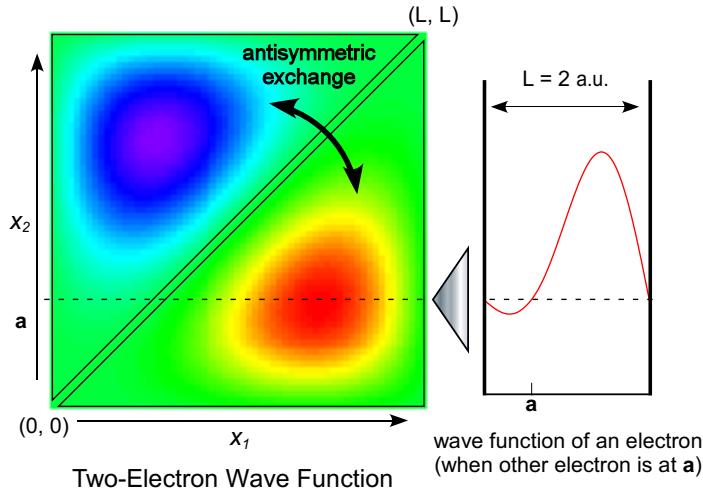


図 5.3: 厳密対角化法による 1 次元無限井戸における二電子波動関数、トリプレット基底状態

5.2.1 厳密対角化法

まずは EDM の数値的処方について簡単に説明する。EDM は基本的には単純な有限差分法でしかないため、方法としては非常に簡単なものである。簡単のため、1 次元で話を進める。二電子が 1 次元の無限に深い量子井戸に閉じ込められたとき、時間に依存しないシュレディンガー方程式は定義域内で

$$\left[-\frac{\partial x_1^2}{2} - \frac{\partial x_2^2}{2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Phi(x_1, x_2) = E \Phi(x_1, x_2)$$

とかける。二電子波動関数を $\Phi(x_i, x_j) \rightarrow \Phi_{i,j}$ とすれば、 $\Phi_{i,j}$ における差分表示は次のようにかける。

$$-\frac{1}{2\Delta x^2} [\Phi_{i-1,j} + \Phi_{i,j-1} - 4\Phi_{i,j} + \Phi_{i+1,j} + \Phi_{i,j+1}] + \frac{1}{|x_i - x_j|} \Phi_{i,j} \quad (5.2)$$

EDM とは、このようにして差分表示して構築した演算子行列を、直接対角化する方法である。それゆえ対角化により生成した固有値は、系の全エネルギーとなる。一電子軌道の概念はないため、軌道エネルギーは存在しない。また基底状態と同時に、外場のないハミルトニアンに起因した、系の励起状態も求まる。この方法は平均場における多数の一電子方程式を対象にするのではなく、多電子のシュレディンガー方程式を直接解いている。そのため算出されるエネルギーには、有限精度の範囲内で電子相関の効果がそのまま含まれる。平均場近似のように、クーロンエネルギーや交換エネルギーで分別することは、当然できない。さらにハミルトニアンはスピンに依存しないため、対角化により決定される波動関数には全ての場合のスピン情報が反映される。二電子を対象とするならば、スピンの関係がシングレットの場合とトリプレットの場合、どちらの電子状態も同時に求まるのである。

5.2.2 厳密対角化法の計算例と結果の見方

例として一つの計算結果を、図 5.3 に示す。これは、井戸幅 L を 2 au. とした 1 次元無限量子井戸を対象に、二電子の固有状態を EDM により計算したときの、2 番目の準位の二電子波動関数である。なお式 (5.2) の差分を行うと、クーロン項の分母が $x_1 - x_2 = 0$ となって値が発散してしまう対角要素がでてくる。このときの対角要素は、 $1/\Delta x$ として近似した。この時にあまり大きな値とすると、数値計算が破綻する原因となるため、注意が必要である。図 5.3 をみるとまず、この波動関数が直線 $x_1 = x_2$ に対する鏡映操

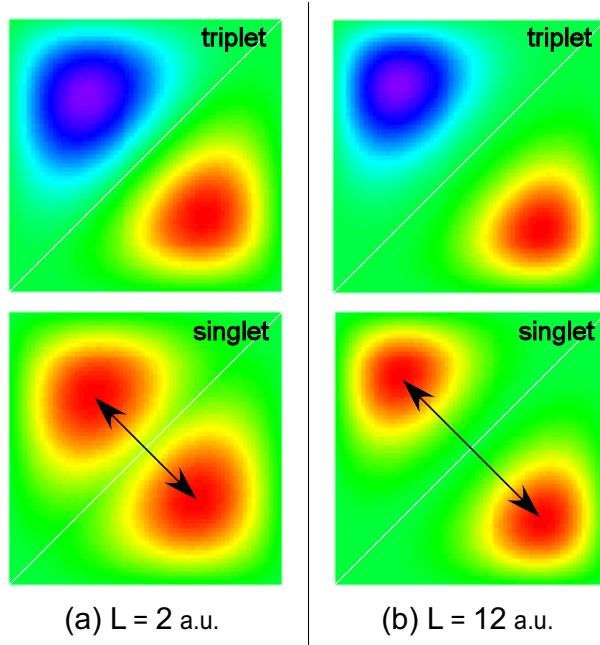


図 5.4: 1 次元無限井戸の井戸幅の違いと厳密対角化法による二電子波動関数

作に対して反対称であることがわかる。この対称操作は、 $x_1 \leftrightarrow x_2$ の電子の交換に対応する。電子の交換に対して反対称、すなわちこの状態はスピントリプレット状態である。なぜならトリプレット状態はスピン部分が対称であるため、スピンも含めた波動関数が反対称（フェルミ粒子の定義）であるためには、空間部分で反対称でなければならないためである。同様の考えで、波動関数が鏡映操作に対して対称であれば、それはシングレット状態である。また図 5.3 中には、一方の電子の座標を $x_2 = a$ と固定しての波動関数の断面図も合わせてのせた。この断面図は、一方の電子が $x_2 = a$ にいるときの他方の電子の波動関数を意味する。同じ座標に同時に電子が存在できないことが、 $x_1 = a$ で波動関数がゼロとなることに反映されている。さらに $x_1 = a$ としたときの断面図もまた等価であることから、この二電子波動関数の形状には、両電子が区別できないものであるという事実も反映されている。

図 5.4 に示したのは、井戸幅を 2 au, 12 au. としたときの 1 番目と 2 番目の準位の二電子波動関数である。波動関数の対称性から、それぞれスピンシングレットとスピントリプレットの基底状態である。図 5.4において波動関数の局在具合をみることで、狭い井戸にいる方が広い井戸にいるよりも両電子が接近していることがわかる。直線 $x_1 = x_2$ の近くに局在しているほうが、互いに近くに存在する確率が高いことを意味するのである。またトリプレットの方がシングレットよりも電子が離れた状態をとることもわかり、同じスピンを持つ電子どうしが反発するといった効果が、目に見える結果として現れている。

この EDM は、原理的にはより多数の電子系にも適用できる。しかしながら対角化対象となる行列の次元が膨大となり、方法として現実的でない。本小節のような 1 次元系の二電子程度ならばそのまま対角化が可能だが、これが 2 次元になるだけで次元数は 2 乗に増え、射影法による適当な縮約等を行わずして対角化をすることは、難しくなる。本章で 2 次元二電子問題に適用した時は、ランチョス法による大次元行列の処理を行った。

5.3 配置間相互作用の応用による共鳴 UHF 法の開発

本節ではハートリーフォック近似の与える結果を基に、分子軌道計算で用いられる配置間相互作用の方法を応用した、新たな方法論を展開する。また前節で述べた厳密対角化の結果を参照系として、開発した方法が如何に電子相関を取り込んでいるかを検証する。

5.3.1 空間配置の共鳴へのアイデア

UHF の与えた密度分布を振り返る。最安定な解は SCF により、二電子の空間軌道が対角方向に分裂した OA であることが分かった。しかしこの分裂型の電子密度は、正方形というドットの幾何的対称性を満たさない。つまり D_{4h} という対称性を持った全ハミルトニアンに対して、得られた解は密度分布で D_{2h} 、波動関数で見れば回転対称性を持たないのである。“分裂”は SCF 初期状態により引き起こされたものであり、対称性の崩れには人為的因素が入っている。そういう意味では、制限付き HF 解に相当する IT が、HF レベルの解としては相応しいと言えるかもしれない。

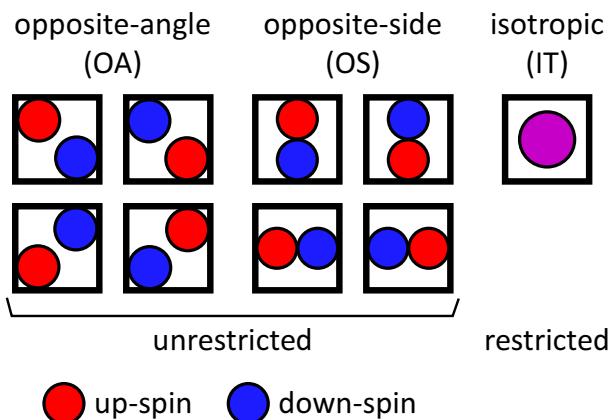


図 5.5: 非制限ハートリーフォック近似解を基底にした空間電子配置

さてここで、OA が図 5.1(a) に示したものの他に、 $\pi/2$ ずつ回転させた 3 つの等価な解を持つことに着目する。これら等価な 4 つの OA 解の共鳴として、系の基底状態が与えられると考えれば、対称性の問題が解決することが期待される。OS, IT を含め、UHF が与える解は、全部で 9 通り存在する（図 5.5）。これら 9 通りの“空間配置”の共鳴を取り入れた解を得るために、配置換相互作用 (CI; configuration interaction) の方法を応用する。この考えは、ベンゼン分子の共鳴理論にヒントを受けたものである。現在の分子計算の主流である分子軌道法では、電子が分子軌道という非局在軌道を運動すると考えるため、ベンゼン分子は正六角形構造となる。しかし電子が原子に束縛されていると考える原子価結合理論では、ベンゼン分子は D_{3h} 点群対称の分子骨格を持つことになる（1 重結合と 2 重結合で骨格を形成、1.5 重結合とは考えない）。しかしながらこの構造は D_{6h} 点群対称構造よりも、エネルギー的に不安定である。そこで二つのケクレ構造が相互交換（共鳴）することで、正六角形構造を仮想的に持ちうるという考えが、ベンゼン分子の共鳴理論である（図 5.6）。これは電子の局在した解を元に、非局在化を説明する理論といえる。本問題も同様で、UHF レベルで安定な解は、自発的にあたかも対称性を下げたような空間配置を取る。このときの対称性の崩し方には、SCF の初期条件に依存する人為性が働いている。従って、想定される複数の配置での共鳴を想定することで、系の対称性を再現する。

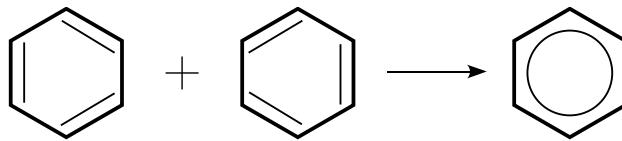


図 5.6: ベンゼン分子の共鳴による非局在化

5.3.2 配置換相互作用

まずは分子系にて電子相関を取り入れるために広く用いられている、CI の一般論を概説する。複数の一電子軌道に電子を配置する仕方は、前記の通り電子配置と呼ばれる。“配置間相互作用”と呼ばれる手法は、例えば HF で得た一電子軌道の組を参照系として、基底状態の電子配置を表現するスレーター行列式と、励起状態の電子配置（励起配置）を表現するスレーター行列式との線形結合を新たな試行関数とし、最適な比係数を決定する方法である。もう少し具体的にいうと、HF 方程式を解くことで得た基底状態のスレーター行列式を $\Phi_0 = \Phi(1, 2, \dots, N)$ と表記すると、そのうち N 番目の軌道を占めていた電子が N+1 番目の軌道に励起したときのスレーター行列式を、同じ一電子軌道の組を用いて $\Phi_1 = \Phi(1, 2, \dots, N-1, N+1)$ として、新たな試行関数 Φ_{CI}

$$\Phi_{\text{CI}} = C_0 \Phi_0 + C_1 \Phi_1$$

の係数を決定するのである。基底の電子配置は HF レベルでの最安定な解であるが、HF はそもそも各電子の位置を平均化した一体問題としてしまっているので、電子間の位置の相関を完全には取り込めていない。しかし上式のように、エネルギー的に高い電子配置との量子力学的相互作用を取り入れることで、基底状態のエネルギーはより安定化しうる。通常この安定化が電子相関によるものとして定義される。なお実際には、多数の電子励起配置が想定されるため、多くの線形結合を取る必要がある。係数を決定するためには変分原理に基づき、

$$E_{\text{CI}} = \frac{\langle \Phi_{\text{CI}} | \hat{H} | \Phi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Phi_{\text{CI}} | \Phi_{\text{CI}} \rangle} \quad (5.3)$$

で計算されるエネルギー期待値 E_{CI} を最小にする係数の組を、変分探索する。 \hat{H} は全電子ハミルトニアンである。HF に限定すると、フォック演算子（一電子ハミルトニアン）には、運動エネルギー、クーロンエネルギー、交換エネルギーの三種の効果が含まれているため、CI による安定化は交換エネルギー以外の非古典効果によるものとされる。すなわち HF 解からの安定化分のエネルギーが、電子相関エネルギーとして扱われる。特に全ての励起配置を取り入れた場合を、完全 CI（Full CI）と呼ぶ。Full CI は真に安定な解を与えるとされるが、励起配置は無数に存在するため、原理的に計算は不可能である。そのため適当な励起準位、適当な励起電子数で打ち切った、一電子励起配置のみを考える一電子励起 CI（CI with Single excitations; CIS）や、二電子励起配置のみを考える二電子励起 CI（CI with Double excitations; CID）などが、一般的に用いられる。また CI は励起配置を取り入れるという性質上、基底状態の探索のためだけではなく、系の励起状態を求めるためにも用いられる。

5.3.3 共鳴 UHF 方程式

共鳴 UHF 方程式の導出

以上が CI の一般論であるが、ここでの目的は励起配置を取り入れるのでなく、UHF レベルの基底状態に加えて、エネルギーの近い複数の UHF 解との相互作用を取り入れることである。これは、上で述べた

通常の CI とはすこし違う。同じ有効ハミルトニアンに対して対角化された一電子軌道の組を用いた場合、各スレーター行列式は直交系をなす。そのため規格化されたスレーター行列式を用いることで、式(5.3)の右辺分母を 1 とすることができ、結果として問題が簡単化される。しかし今回 CI の基底として用いたい UHF 解を考えた場合、これらは一般には直交していない。そこで本節では、基底関数が直交系でない場合の、CI 係数を求めるための方程式の導出を行う。方程式の導出自体は非常に簡単で、導出順序・結果とともに、分子軌道法の分野で良く知られている拡張ヒュッケル法と同じである。

まずは HF 方程式を解くなどして、適当な多電子波動関数による基底系 $\{\Phi_i\}$ を準備、それらの線形和で試行関数 Φ_{CI} をつくる。

$$\Phi_{\text{CI}} = \sum_i C_i \Phi_i \quad (5.4)$$

これをエネルギー期待値の式(5.3)に代入する。まず分母は、

$$\langle \Phi_{\text{CI}} | \Phi_{\text{CI}} \rangle = \sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij} \quad (5.5)$$

となる。基底間の重なり積分を、 $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ とした。次に分子を計算すると、

$$\langle \Phi_{\text{CI}} | \hat{H} | \Phi_{\text{CI}} \rangle = \sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij} \quad (5.6)$$

となる。ここで基底間ハミルトニアン行列要素 H_{ij} を、 $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ として定義した。これより式(5.3)は、次式のようにかける。

$$E_{\text{CI}} \sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij} = \sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij} \quad (5.7)$$

エネルギー期待値 E_{CI} を最小とするような最適な係数 C_i の組み合わせを決定するため、係数についての変分探索を行う。両辺を C_i で変分すると、

$$E_{\text{CI}} \delta C_i^* \sum_j C_j S_{ij} = \delta C_i^* \sum_j C_j H_{ij} \quad (5.8)$$

となり、これは次のような行列表示でかける。

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = E_{\text{CI}} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots \\ S_{21} & S_{22} & \cdots \\ \vdots & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

これが各スレーター行列式の係数を決定するための、CI 方程式である。この方程式を用いて UHF 基底（スレーター行列式）の間の共鳴を取り入れる方法を、共鳴 UHF 法 (res-UHF; resonating UHF) と名付け、式(5.9)を res-UHF 方程式と呼ぶ。

共鳴 UHF 方程式の解法

式(5.9)に導出された res-UHF 方程式のような形は、一般化された固有値問題と呼ばれる。基底関数系が規格直交系をなす場合は、重なり積分に $S_{ij} = \delta_{ij}$ の関係が成り立つため、重なり行列 $\{S_{ij}\}$ が単位行列となって通常の固有値問題となる。そうした場合は単純に演算子行列を対角化することで、固有値と固有ベクトルとして求めるエネルギーと係数の組が直に得られる。ただし一般化された固有値問題ではそうは

いかず、対角化作業の前に基底の直交化といった手続きが必要とされる。以下、res-UHF 方程式を解くために踏むべき具体的な手続きについて述べる。まずは、式(5.9)を次のように書き表す。

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E_{\text{Cl}}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (5.10)$$

係数行列 \mathbf{C} に

$$\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{C} \quad (5.11)$$

の関係で結ばれる、新しい係数行列 \mathbf{C}' を考える。これを式(5.10)に代入すると、

$$\mathbf{H}\mathbf{X}\mathbf{C}' = E_{\text{Cl}}\mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (5.12)$$

となる。これに左から \mathbf{X}^\dagger をかけることにより、

$$\mathbf{X}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{X}\mathbf{C}' = E_{\text{Cl}}\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (5.13)$$

となる。このとき \mathbf{X} が、 $\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{I}$ の関係を満たすとすると、上式は次のようにかける。

$$\mathbf{H}'\mathbf{C}' = E_{\text{Cl}}\mathbf{C}' \quad (5.14)$$

ここで、 $\mathbf{H}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{X}$ とした。これが基底変換された新たなres-UHF方程式、正準化res-UHF方程式である。行列 \mathbf{H}' を対角化することで、直交変換された基底に対する係数行列 \mathbf{C}' と、エネルギー固有値 E_{Cl} が求まる。元の基底に対する係数行列に変換するには、式(5.11)を用いればよい。

行列 \mathbf{X} は変換行列と呼ばれる。基底関数を直交変換するこの行列を構築する方法として、ここでは正準直交化と呼ばれる方法を紹介する（他に対称直交化と呼ばれる方法もある）。まずは、重なり行列 \mathbf{S} を対角化する。固有ベクトルを並べたユニタリー行列を \mathbf{U} 、固有値を並べた対角行列を \mathbf{s} とすると、

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.15)$$

として変換行列を作れば、 $\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{I}$ を満たす。確認すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} &= (\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}})^\dagger\mathbf{S}(\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}) \\ &= (\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}})^\dagger\mathbf{U}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{s}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{I} \end{aligned}$$

である。このように定義された変換行列を用いる方法は、一般に正準変換とよばれる。

式(5.9)に導出されたres-UHF方程式を解くためには、行列要素 H_{ij}, S_{ij} を計算する必要がある。ここでは二電子シングレット系に対するUHFの結果、得られた複数のUHF解(OAやOS, IT)をres-UHF計算の基底系として用いた場合の、行列要素の計算を行う。UHF方程式が解けたとする。結果として得られた一電子軌道を組み合わせて作りあげた、2つのスレーター行列式 $\Phi_1 = |\phi_a^1 \bar{\phi}_b^1|, \Phi_2 = |\phi_a^2 \bar{\phi}_b^2|$ の間の行列要素を考える。一電子軌道の上付の添字は、スレーター行列式の番号を意味する。まず、重なり積分行列要素 S_{ij} について。

$$\begin{aligned} S_{12} &= \langle \Phi_1(1, 2) | \Phi_2(1, 2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \phi_a^1(1) \bar{\phi}_b^1(2) - \phi_a^1(2) \bar{\phi}_b^1(1) | \phi_a^2(1) \bar{\phi}_b^2(2) - \phi_a^2(2) \bar{\phi}_b^2(1) \right\rangle \\ &= \langle \phi_a^1 | \phi_a^2 \rangle \langle \phi_b^1 | \phi_b^2 \rangle \end{aligned}$$

次に、ハミルトニアン行列要素 H_{ij} について。

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \langle \Phi_1(1,2) | \hat{H} | \Phi_2(1,2) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left\langle \phi_a^1(1)\bar{\phi}_b^1(2) - \phi_a^1(2)\bar{\phi}_b^1(1) | \hat{H} | \phi_a^2(1)\bar{\phi}_b^2(2) - \phi_a^2(2)\bar{\phi}_b^2(1) \right\rangle \\
 &= \left\langle \phi_a^1 \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{st} \right| \phi_a^2 \right\rangle \left\langle \phi_b^1 | \phi_b^2 \right\rangle + \left\langle \phi_b^1 \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{st} \right| \phi_b^2 \right\rangle \left\langle \phi_a^1 | \phi_a^2 \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \phi_a^1(1)\phi_b^1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a^2(1)\phi_b^2(2) \right\rangle
 \end{aligned}$$

以上が UHF 方程式の解を用いたときの、CI 方程式の行列要素である。この行列要素の計算結果は、二電子シングレット系を対象にする限り、非制限ハートリー方程式の解を用いても変わらない（二電子トリプレット系や、より多電子の系を対象とした場合は、当然異なる）。

5.3.4 共鳴 UHF 法による相関エネルギーの見積り

共鳴 UHF 法による電子密度変化と全エネルギー安定化

辺長 8 au. の正方量子ドットを対象に計算した res-UHF の結果を、図 5.7 に示す。これを見ればわかるように、基底（スレーター行列式）の数を増やしていくにつれ、エネルギーの安定化が見込まれる。この安定化分が、相関エネルギーに相当する。また電子密度の対称性も、量子ドットの幾何構造を満たすものとなり、かつ IT とは異なり、ドット中央部に相関ホールが確認できる。ここで、単一のスレーターでは高いエネルギーを与えるはずの OS が、res-UHF の結果では OA の res-UHF よりも安定化が進む。これは OS どうしの方が基底間の重なりが大きく、ハミルトニアンの非対角要素の値が大きくなつたことが原因である。

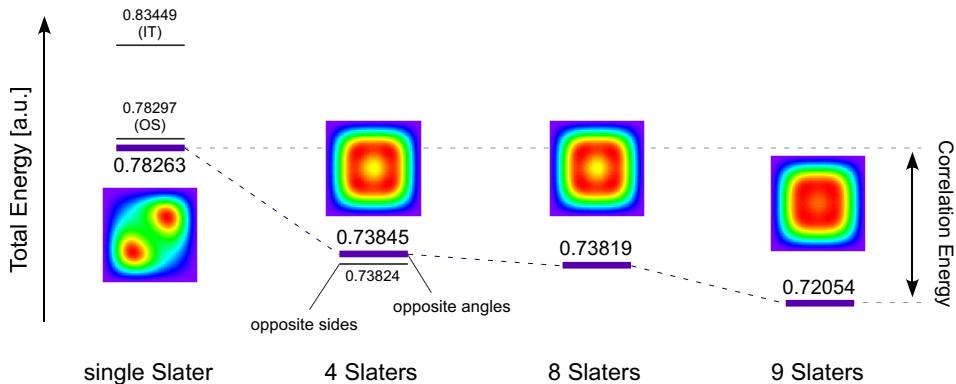


図 5.7: 共鳴 UHF 法による電子密度分布の等方性化とエネルギーの安定化; L=8 au. の正方量子ドット、二電子シングレット

通常の CI 法との比較

通常使われる CI は、エネルギー的に上に位置する励起配置を用いる、いわば縦の系列での相互作用を取り入れる方法である。従ってここでは、通常の CI を縦 CI、提案する res-UHF を横 CI と、便宜上記載する。辺長 8 au. の 2 次元正方量子ドットに閉じ込められた二電子に対して、一電子励起配置と二電子励

起配置とを取り入れた縦 CI、CISD (CI with single and double excitations) を行い、横 CIとの比較を行う。このときの縦 CI の基底配置として選択する UHF 解は、等価なものを除いて OA, OS, IT の 3通り考えられる。エネルギー最安定化の観点からすれば、恐らく OA を用いるのが適切であろう。しかしここでは、制限解である IT を用いた。なぜなら OA や OS のような非制限解を基底とした縦 CI では、たとえ励起配置を取り入れたとしても、スピン対称性を満たす解を得ることが難しいためである。複数の UHF 解を取り混ぜることでの系（正方形）の対称性を満たす解の探索が、横 CI を行う動機であった。そのためここで対称性を満たさない解との比較を行うことは、望ましくないと判断した。例えば第 2 非占有軌道まで、つまり計 3 準位を考えた場合に CISD にて考慮すべき電子配置は、基底の配置に図 5.9 に示す励起配置を加えて、 $3 \times 3 = 9$ 通りがある（なお今回の場合は、2, 3 準位は縮退している）。3, 4, 6, 8 準位までを取り入れた CISD の結果を、図 5.10(a) に示す。図中の横軸は計算に要したスレーター行列式の数であり、準位数の 2 乗である。図をみると、64 個ものスレーター行列式を用いた縦 CI を行って、ようやく 9 個のスレーター行列式を用いた横 CI よりも安定化が起こることから、横 CI が手法としてかなり高性能であることがいえる。さらに両者を組み合わせた、いわば拡張型共鳴 UHF 法とでもいう方法では、図 5.10(b) に示すように厳密解に収束していく様子が確認できる。この場合の基底数 576 は、9 個の UHF 基底状態を基本に、7 盤目までの励起準位を考慮した時のものである。

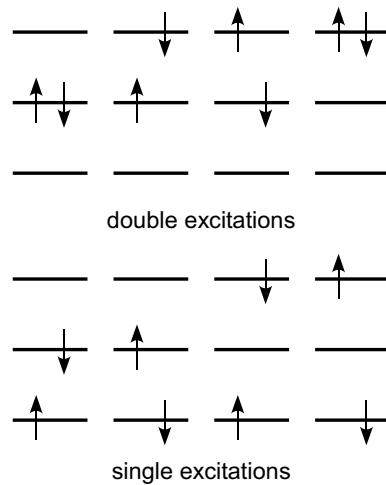


図 5.8: CISD における電子配置の例

共鳴 UHF 法による相関エネルギーの見積率

図 5.10(a) は、量子ドットのサイズ毎に res-UHF により計算した、電子相関エネルギーである。基底として 4 つの OA だけとしたものと、図 5.5 に示した 9 つの基底すべてを用いた結果を示してある。また図 5.10(b) は、EDM の結果から計算される真の相関エネルギーで規格化することで、どの程度の精度で相関エネルギーを見積もっているかを評価したものである。図 5.10 より、一定のサイズ範囲においては、UHF 基底状態を 4 基底だけ使用した res-UHF で、真の相関エネルギーの 60~70%、UHF 基底状態全て（9 基底）を使用した res-UHF では、真の相関エネルギーの 80% 以上を見積もる。これは使用する基底数が少ないことと照らし合わせると、非常に効率的な見積りといえる。なお、8 au. 付近では一時的に精度が低下する。これは 8 au. 付近が量子ドット中央に相関ホールが生じてウィグナー分子化が視覚的に確認できるサイズであり、密度分布変化が非常センシティブな領域であるため、基底数が不足していたことが原因と考える。また図 5.10 を見ればわかるように、3 au. 以下の小さなサイズでは相関エネルギーのサイズ依存

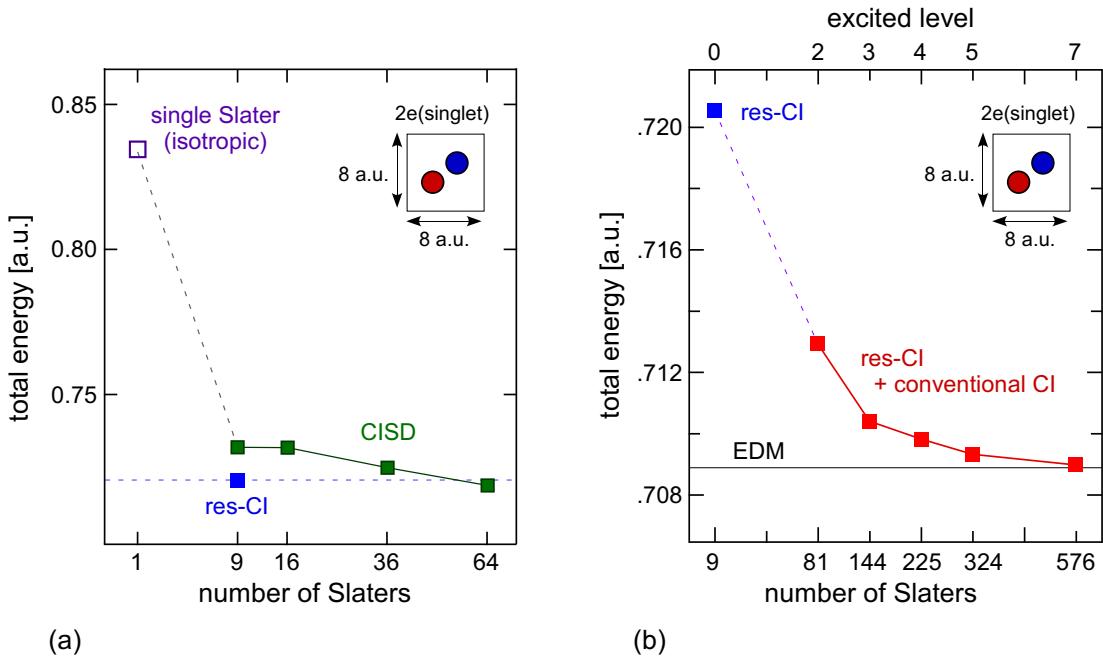


図 5.9: CI 基底の数と全エネルギー安定化、(a) conventional な CI による安定化、(b) 共鳴 UHF 法と conventional な CI の組み合わせ; 共に $L=8$ a.u. の正方量子ドット、二電子シングレットを対象

性が、真の相関エネルギーとかけ離れた結果を与える。これは、小さなサイズでは閉じ込めが強く働くため、UHF により得たアップスピン電子とダウンスピン電子の空間軌道が重なるためである（図 5.1）。同じ空間軌道で共鳴を取り入れた場合、当然ながら安定化は起こり得ない。従って UHF 基底状態のみを用いる res-UHF は、UHF 空間軌道が分裂を始めるする $L \sim 4$ a.u. 付近から、急激に効果を発揮する。またサイズが大きくなるにつれ、res-UHF による相関エネルギー見積率は徐々に低下の傾向を示す。これは、大きなサイズでの UHF が電子分布がドットの角や辺といった箇所に局在するため、互いの重なりが小さくなり、res-UHF による安定化効果が小さくなるためである。従って特に、対角に分離する基底のみを用いた 4 基底での CI は、劣化が早い。上記の理由により、小さなサイズでは res-UHF の効果が無いため、励起配置を取り入れる conventional な CI を使用する必要があり、大きなサイズでは res-UHF に励起配置を組み合わせることで、相関エネルギーを改善する必要がある。前後するが、この改善効果を辺長 8 a.u. の量子ドットに対して確認した結果は、図 5.9(b) に示した通りである。非常に良く安定化が進んでおり、厳密解に漸近していく様子が見て取れる。また各サイズに対して、第 5 励起準位までを取り入れた計算結果（基底数は $9 \times 6^2 = 324$ ）は、図 5.10(b) にも示した通りである。第 5 励起準位まで考慮することで、どのサイズ域においてもほぼ 100% の相関エネルギーを見積もることがわかる。

5.4 平均場近似の与える解 2：密度汎関数理論

平均場近似の枠組みの中で電子相関を取り入れる方法としては、密度汎関数理論（DFT; density functional theory）がある。DFT は平均場の枠組みとしながらも、交換相関エネルギー汎関数を導入することで電子相関を取り込んだ方法である。このためハートリーフォック方程式とは違い、コーンシャム（KS; Kohn-Sham）方程式の一電子ハミルトニアンには、相関ポテンシャル項が含まれる。本節では、DFT に基づく局所密度近似（LDA; local density approximation）、あるいは局所スピン密度近似（LSDA; local spin density approximation）により、量子ドット系における相関エネルギーを解析する。

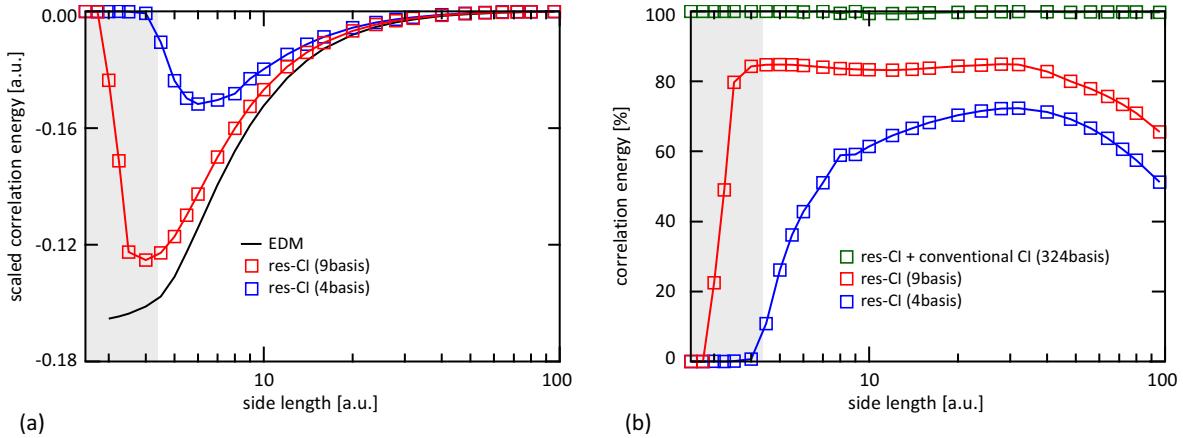


図 5.10: 共鳴 UHF 法により見積もられた二電子シングレット系の電子相関エネルギー

5.4.1 2 次元電子ガスに対する交換相関エネルギー汎関数

一般に分子・結晶計算で用いられる交換相関エネルギー汎関数は、電子分布が 3 次元的である背景の下で定義される。しかしながらここで対象とするのは、ナノ構造中に 2 次元的な分布を持つ電子状態である。従って、2 次元電子に対する交換相関エネルギー汎関数を準備する必要がある。

交換エネルギー汎関数

局所密度近似の元でディラックは、3 次元方向に伝搬する平面波を基底に交換積分を計算することで、交換エネルギー汎関数の導出を行った。同様の行為を 2 次元方向へ伝搬する平面波を用いて行った結果、得られる式を記すと、LDA での一電子当たりの交換エネルギー ϵ_x は

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{4}{3} \left(\frac{2}{\pi} \rho \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.16)$$

となる [23]。従って 2 次元電子ガスの LDA 交換ポテンシャル V_x は次の式により、

$$V_x(\mathbf{r}) = \epsilon_x + \rho \frac{\partial \epsilon_x}{\partial \rho} = -2 \left(\frac{2}{\pi} \rho \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

と求まる [24]。

次に、LSDA 交換ポテンシャルを考える。式 (5.16) から交換エネルギーを求めるとき、

$$E_x[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x d\mathbf{r} = -\frac{4}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{3}{2}} d\mathbf{r} \quad (5.18)$$

となる。すなわち、ディラックの交換エネルギー汎関数の 2 次元版ともいべき汎関数 K_D^{2D} を、

$$K_D^{2D}[\rho] = C_x^{2D} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{3}{2}} d\mathbf{r}, \quad C_x^{2D} = \frac{4}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.19)$$

と定義できる。LSDA のため、交換エネルギー汎関数 K_D^{2D} を α 電子密度 ρ^α の寄与と β 電子密度 ρ^β の寄与とに分解すると、上式は

$$K_D^{2D}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{\frac{1}{2}} C_x^{2D} \int [(\rho^\alpha)^{\frac{3}{2}} + (\rho^\beta)^{\frac{3}{2}}] d\mathbf{r} \quad (5.20)$$

とかける。従って

$$-K_D^{2D}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho^\alpha \epsilon_x^\alpha d\mathbf{r} + \int \rho^\beta \epsilon_x^\beta d\mathbf{r}$$

の比較により、LSDA における一電子当りの交換エネルギー ϵ_x^σ は、次式のかたちで決定される。

$$\epsilon_x^\sigma = -2^{\frac{1}{2}} C_x^{2D}(\rho^\sigma)^{\frac{1}{2}} \quad (5.21)$$

これを用いることで、2 次元電子ガスの LSDA 交換ポテンシャル V_x^σ が求まる。

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_x^\sigma + \rho^\sigma \frac{\partial \epsilon_x^\sigma}{\partial \rho^\sigma} = -4 \left(\frac{1}{\pi} \rho^\sigma \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.22)$$

相関エネルギー汎関数

完全な 2 次元電子系での LDA 相関ポテンシャルの解析形としては、Tanatar と Ceperley によるものがよく用いられる [25]。彼らは様々な電子密度の 2 次元電子ガスに対して、量子モンテカルロ法によってエネルギーを見積もった。極度に低密度の電子系では、各々の電子の波動関数どうしが空間的に重なる電子状態とは一転変わって、電子間エネルギーを緩和するために各電子の波動関数が局在して、結晶のように配列した電子状態をとる。ウイグナーにより予言されたこのような電子状態はウイグナー結晶と呼ばれ、電子相関が相対的に強く働くことが、相変態の原因であるといわれている。Tanater らはこの事象を考慮に入れ、電子が液体の状態 (Fluid) と結晶の状態 (Crystal) とでそれぞれ計算を行い、得られた一電子当りの相関エネルギー $\epsilon_c^{F,i}$, ϵ_c^C を、次の関数で記述した。

$$\epsilon_c^{F,i}[r_s] = a_0 \frac{1 + a_1 x}{1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3} \quad (5.23)$$

$$\epsilon_c^C[r_s] = \frac{c_1}{r_s} + \frac{c_{3/2}}{r_s^{3/2}} + \frac{c_2}{r_s^2} + \dots \quad (5.24)$$

ここで $x = \sqrt{r_s}$ としてある。 r_s は 2 次元空間での密度パラメータであり、一電子当りが 2 次元平面に等方的に占める有効面積を次式のように定義したときの、有効半径にあたる量である。

$$\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} = \pi(a_0^* r_s)^2, \quad r_s = \frac{1}{a_0^* \sqrt{\pi \rho}} \quad (5.25)$$

a_0^* は有効 Bohr 半径であり、有効原子単位系では $a_0^* = 1$ である。 $\epsilon_c^{F,i}$ に関しては、分極の度合いを上付添字 i で指標付けている。分極率は 3 次元の場合と同様、次式で定義される。

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (5.26)$$

非分極のときは $i = U$ (unpolarized, $\zeta = 0$)、完全分極のときは $i = P$ (polarized, $\zeta = \pm 1$) である。 ϵ_c^C の第 4 項以降は、Tanatar らによりパラメータが振られておらず、またさほど大きな寄与がないと考えられるので、ここでは無視することにする（結晶状態は通常、非常に低密度時に実現されるものであるため）。 $\epsilon_c^{F,i}$, ϵ_c^C の各パラメータの値は、表 5.1 に示す通りである。

上記の相関エネルギー関数から相関ポテンシャルの具体形を導くには、式 (5.23), (5.24) の Tanatar らによる相関エネルギーの解析形を、次の式に代入すればよい。

$$V_c(\mathbf{r}) = \epsilon_c + \rho \frac{\partial \epsilon_c}{\partial \rho} \quad (5.27)$$

表 5.1: 液体状態（非分極および分極時）と結晶状態における、2次元電子ガスの相関エネルギー解析形に対するパラメータ [25]

	Fluid		Crystal	
	unpolarized	polarized		
a_0	-0.3568	-0.0515	c_1	-2.2122
a_1	1.1300	340.5813	$c_{3/2}$	1.6284
a_2	0.9052	75.2293	c_2	0.0508
a_3	0.4165	37.0170	—	—

多少煩雑ではあるものの特に難解な問題ではないので、途中の変形は省略して、結果のみ以下に与える。まず、液体状態での相関ポテンシャル $V_c^{F,i}$ は、

$$V_c^{F,i}(\mathbf{r}) = \frac{a_0}{4} \frac{4 + 8a_1x + (4a_1^2 + 6a_2)x^2 + (7a_3 + 5a_1a_2)x^3 + 6a_1a_3x^4}{(1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3)^2} \quad (5.28)$$

であり、結晶状態での相関ポテンシャル V_c^C は、

$$V_c^C(\mathbf{r}) = \frac{3}{2} \frac{c_1}{r_s} + \frac{7}{4} \frac{c_{3/2}}{r_s^{3/2}} + 2 \frac{c_2}{r_s^2} + \dots \quad (5.29)$$

となる。なお、結晶状態はほぼ完全に分極した状態を対象にしているため別として、任意の分極率に対する液体状態での相関エネルギー、および相関ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \epsilon_c[r_s, \zeta] &= \epsilon_c^U[r_s] + f(\zeta)[\epsilon_c^P[r_s] - \epsilon_c^U[r_s]] \\ V_c^\sigma(\mathbf{r}, \zeta) &= V_c^U(\mathbf{r}) + f(\zeta)[V_c^P(\mathbf{r}) - V_c^U(\mathbf{r})] + [\epsilon_c^P[r_s] - \epsilon_c^U[r_s]][\operatorname{sgn}(\sigma) - \zeta] \frac{df}{d\zeta} \end{aligned} \quad (5.30)$$

上付き添字 F は省略した。ここで関数 $f(\zeta)$ は、 $\zeta = 0$ と $\zeta = 1$ の両極端の間の配分を決める重み関数である。3次元系での形式とは異なることに注意したい。

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{3}{2}} + (1 - \zeta)^{\frac{3}{2}} - 2}{2^{\frac{3}{2}} - 2} \quad (5.31)$$

5.4.2 局所密度近似による相関エネルギーの見積り

KS 方程式でクーロンポテンシャルを計算する際に用いる電子密度には、自分自身の寄与も含まれる。そのため計算されるエネルギーには、本来ありえない自分自身との反発エネルギーが入ってくる。理論展開上、この自己相互作用は交換相関項でキャンセルされるようにしているが、実際は完全にキャンセルされることはない。それなりの電子数を対象にした場合この影響は相対的に小さいが、二電子では無視できない大きさとなる。そのため本節では LDA, LSDA に加え、自己相互作用補正 (SIC; self interaction correction) を施した LSDA+SIC により、計算を行った。このとき、交換エネルギーとして 2次元電子に対する式を、相関エネルギーとしては 2次元電子の Fluid 状態の式を用いた。数値計算における差分条件は、前節までと同じである。

まずは 5.1 との比較のため、LSDA+SIC での計算結果について記す。この計算法は、形式的には UHF 方程式の有効ハミルトニアンに、相関ポテンシャル項を加えたものに相当する。そのため UHF と LSDA+SIC で、電子相関の有無で対比することが出来る。結果を述べると、UHF のときと同じく 3通りの電子密度 (図 5.1) を期待した初期条件を設定して SCF 計算を行ったところ、KS 軌道が分離する OA や OS といっ

た電子状態は、全てのサイズ域で収束しなかった。スピン軌道が系の対称性を満たすITのみ、収束する解を得た。一方で図5.11に示すように、サイズを大きくしていくとドット中央に電子密度の窪み・相関ホールが現れ、電子密度の頂点が四方に分裂することが分かる。これはウイグナー分子状態といえ、LSDAレベルの電子相関を取り込むことで、電子相関が強く働くサイズにおいても、系の対称性を満足する電子状態を得られていることが確認できる。なおUHFレベルでのIT状態では、こうした相関ホールが見られる事はない。UHFでは常にドット中央に密度極大があり、辺長が大きくなるにつれて、SCFが収束しなくなってくる。

ウイグナー分子状態であるか否かは、量子ドットの中央に電子密度の極小点があるか、あるいは電子密度の極大点が分裂しているかが、判断基準として提案されている[8, 9, 12]。

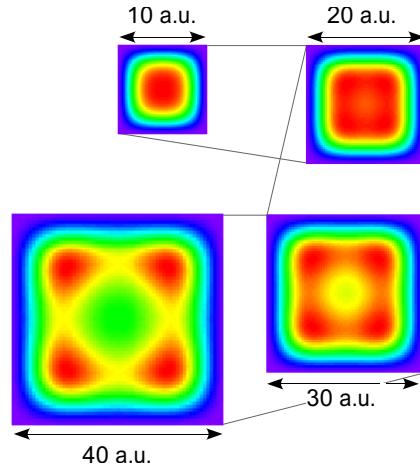


図5.11: 2次元正方形量子ドット、ドットサイズと二電子基底状態の密度分布 (LSDA+SIC)

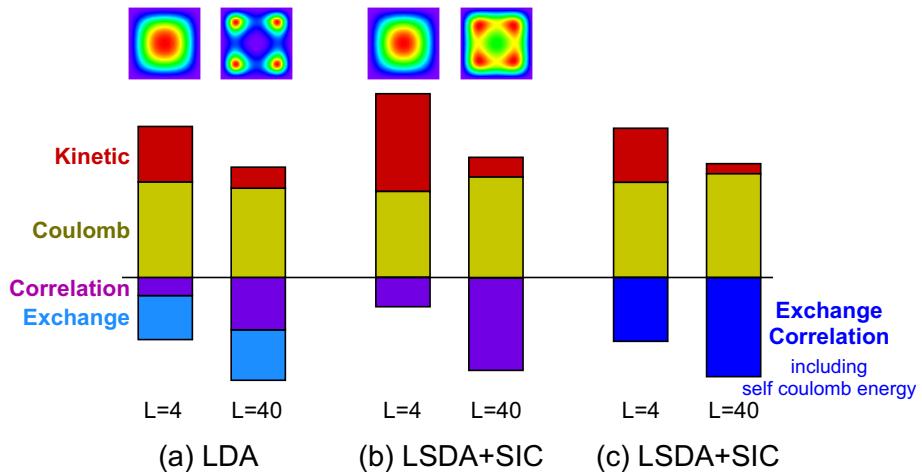


図5.12: 2次元正方形量子ドット、二電子基底状態のエネルギー分布と全電子密度

次に自己相互作用を含んでしまっている、LDA, LSDAでの計算結果について述べる。LSDAに基づいて同様の計算を行ったところ、やはりKS軌道が重なる解のみ収束するという結果を得た。今回の系は閉殻であるため、この場合のLSDAはLDAと同じ結果を与える。そのため、LDAの結果のみ議論する。図5.12に、LDAおよびLSDA+SICにより算出されたエネルギーの成分比と、対応する全電子密度を示した。なお図5.12 (b) のクーロンエネルギーおよび相関エネルギーは、全体のクーロンエネルギー・相関エネ

ルギーから自身の分を差し引いたものである。一方で図 5.12 (c) の各エネルギーは定義に従った諸量であり、全密度から計算されるクーロンエネルギーから除くべき自己相互作用分は、交換相関エネルギーに繰り込んである。図 5.12 (a) をみると、辺長 4 au. と小さなサイズのドットでは、不安定化を促す運動エネルギーとクーロンエネルギーの割合が大きい。対して辺長 40 au. と明らかにウイグナー分子化を起こしている大きなサイズのドットでは、相関エネルギーの占める割合が大きくなる。これは LSDA+SIC の結果も同じであり、ウイグナー分子状態が、電子相関が相対的に強い働きをする領域で現れることが確認されたと言えよう。また辺長 40 au. での全電子密度に着目すると、LDA で計算した方が電子の局在化が顕著であることがみてとれる。これはある程度低密度となると自身との交換・相関が強く働くため、広く分布しての運動エネルギーの安定化と、局所密度を減することでのクーロンエネルギーの安定化を求めるよりも、局在化を強めて自身との交換・相関による安定化を求めたほうが効率が良いからである。

さて、今回の計算でウイグナー分子状態となるサイズは、LDA では $L \sim 7.2$ au, LSDA+SIC では $L \sim 12$ au. となった。同様の計算は他でも行われており、例えば Räsänen らは、様々な多角形量子ドットに閉じ込められた二電子基底状態を、LDA に則って計算した [9]。彼らは面積 S の 2 次元量子ドットにおける密度パラメータ r_s を

$$r_s = \sqrt{\frac{S}{N\pi}} \quad (5.32)$$

と定義したとき、ウイグナー分子への転移が起こる転移点 r_c は、正三角形、正方形、正五角形、正六角形のどれも $r_c = r_s \sim 3$ であることを見出した。なお N は閉じ込められている電子数であり、今回は $N=2$ である。我々の LDA での結果をこのパラメータに換算すると $r_c \sim 2.9$ となり、良く一致している。計算に用いた LDA 相関エネルギー汎関数は同じなため、この差は単に差分や数値積分の精度の違いによるものと思われる。また、ウイグナー分子化はクーロンエネルギーを緩和するために起こる現象であり、自己相互作用分を含む LDA が小さめのサイズを見積もるのはこのためである。

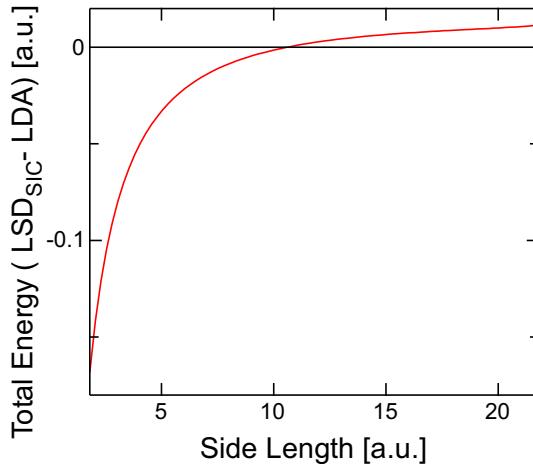


図 5.13: 2 次元正方量子ドットに閉じ込められた二電子基底状態の全エネルギー : LDA と LSDA+SIC での差を評価。縦軸は LSDA+SIC の結果から LDA を引いたものである。

図 5.13 には、LDA と LSDA+SIC の各計算により得られた二電子基底状態の全エネルギー差を示した。図の縦軸は、LSDA+SIC の結果から LDA の結果を差し引いた値である。小さなドットでは LSDA+SIC の方が安定な結果を与えるが、あるサイズよりも大きくなると、この図より、近似のレベルとしては LSDA+SIC に比べて悪いはずの LDA の方が、低いエネルギーを与えることがわかる。これは電子密度が薄くなる大きなドットでは、安定化に寄与する交換・相関エネルギーが相対的に強く表れるため、自身との相互作用

効果を残してしまった LDA の方が低いエネルギーを与えてしまったのである。決して正しい解を与えた訳ではないことに注意したい。これは、本来あってはならないことだろう。近似の程度を落とすことで安定化が起こってしまったことは、用いた交換相関エネルギーがこの系にとって適切でないことを示唆する。

5.4.3 相関エネルギー汎関数のフィッティング

Tanater らの相関エネルギー汎関数のパラメーターは、2次元電子ガス系に最適化されたものである。ここでは、我々が対象としている量子ドット系に最適化することを試みる。本章で対象とした2次元二電子系では幸いにも、大次元行列の対角化法を適用することで、EDM での電子状態計算が可能な領域である。EDM は有限精度内での真の解を与える方法であるため、5.3 でも EDM の結果を真のエネルギーとして用いた。従って EDM と UHF の結果から、正方形ドット内の二電子シングレット系の相関エネルギーを見積り、ドットサイズに対する相関エネルギー汎関数の決定を行った。なおここでは UHF 解として、非制限解である OA を採用した。スピントルビン性を満たす解という意味で制限解の IT を用いるべきであったかもしれないが、本節ではこの件について吟味しない。

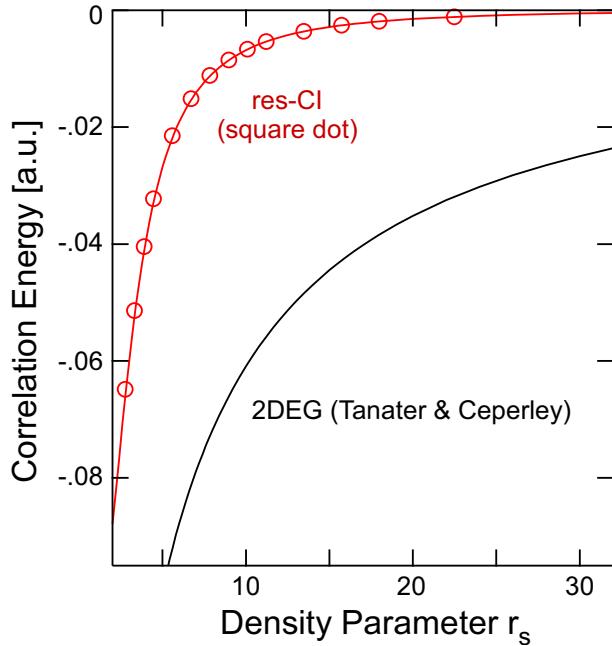


図 5.14: 2 次元正方量子ドットに閉じ込められた二電子、シングレット状態における単位電子当たりの相関エネルギー（マーカーは計算値）

横軸を式 (5.32) に記した密度パラメータとして、単位電子当たりの相関エネルギーを図示したものが、図 5.14 である。なお数値計算においては、サイズによらず共にドット内に 64×64 の標本点をとっている。また厳密対角化法で生成される行列の対角化の際には、ランチヨス法による三重対角化を経た。図中のマーカーで記したもののが実際に数値計算をして得た値であり、それをフィッティングする近似曲線としては、式 (5.30) に示す関数を用いた。各パラメータは表 5.2 に記した。我々の見積もった相関エネルギーは、 r_s に対する減衰が Tanater らのそれよりもずっと緩やく、 r_s が大きいほど彼らの結果とは異なる値を示す。相関エネルギーの減衰は、系が大きくなるほど古典的な描像に近づくため、電子間相互作用に対する古典クーロン反発の支配が強まるという直感に一致する。Tanater らの方法は電子ガスに対するものであり、常に電子軌道が空間的に同位置に存在しうる状況を仮定していると思われる。対して我々の方法では、UHF によ

り電子が離れ合う効果が取り入れられている。従って Tanatar らの方法の方が、電子相関を残す結果を与えるのである。ただし我々の方でも、HF 解として制限解を使用するならば、Tanatar らの結果に近づくと考えられる。

単純には、本節にて決定された相関エネルギー汎関数を用いて、LDA や LSDA での計算を行っても良いかも知れない。しかしそもそも量子ドット系では電子相関が強く、平均場近似が成り立たない範囲を持っている。そのため DFT への適用範囲が制限される可能性はあるうえ、そもそもフィードバックの是非に關しても疑問である。議論の余地は大きくあるだろう。

表 5.2: 2 次元正方形ドットに閉じ込められた二電子シングレット状態、密度パラメータ r_s に対する相関エネルギー関数のフィッティングパラメータ

a_0	a_1	a_2	a_3
-0.09962	-0.11838	-0.96237	0.58723

第6章 量子ドットに閉じ込められた二電子系の動的過程解析

量子ドットの電子状態計算のためには、電子相関を高精度に取り入れる必要がある。平均場近似に基づく方法では不十分であり、対して厳密対角化法では計算コストの面で実用的でないという問題があった。この問題に対して我々は、平均場近似の複数解の共鳴現象として電子相関を扱うことで、低計算コストで厳密対角化法相当の電子相関を見積もる方法の開発に成功した。本章ではさらに、この開発した方法を時間依存問題へと適用することを試みた結果を纏める。

6.1 共鳴 UHF 法の時間発展問題への拡張

共鳴 UHF 法のもとで、時間発展問題をスレーター行列の係数の時間発展として扱うため、時間依存シュレディンガー方程式の書き換えを行う。また、係数空間での時間発展を行う手続きについても、簡単に記載する。

6.1.1 時間依存共鳴 UHF 方程式の導出

時間依存シュレディンガー方程式を次式に記す。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}\Psi(t) \quad (6.1)$$

ここで以後の解析を UHF 解の係数空間で行うため、波動関数を UHF 解（スレーター行列式）の線形結合で置き換える。

$$\Psi(t) = C_1(t)\Phi_1 + C_2(t)\Phi_2 + \cdots + C_n(t)\Phi_n \quad (6.2)$$

$$= (\Phi_1 \quad \Phi_2 \quad \cdots \quad \Phi_n) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$= \Phi \mathbf{C} \quad (6.4)$$

左側から Φ^\dagger を作用させ、空間に関して積分を行うことで、次の式を得る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{H} \mathbf{C} \quad (6.5)$$

ここで、

$$\mathbf{S}_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle, \quad \mathbf{H}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (6.6)$$

である。共鳴 UHF 法では一般にスレーター行列式間が直交しないため、重なり積分が残る。重なり積分行列を直交化する適当な変換行列 ($\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{I}$ の関係を満たす行列) を用いて、次のように書き換える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C}_0 = \mathbf{H}_0 \mathbf{C}_0 \quad (6.7)$$

ここで新たなハミルトニアン行列と係数行列は、変換行列を用いて次のように変換される。

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{X} \quad (6.8)$$

$$\mathbf{C}_0 = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{C} \quad (6.9)$$

これがスレーター行列式の係数に対する、時間発展方程式となる。結果として、式(6.1)の時間依存シュレディンガー方程式と、同じ形態の式となる。ここで、ハミルトニアン行列が時間に依存しないことから、上式の形式解は次のように得ることができる。

$$\mathbf{C}_0(t + \Delta t) = \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathbf{H}_0 \right] \mathbf{C}_0(t) \quad (6.10)$$

時間推進演算子を作用させることで、時間発展した波動関数を得る。

6.1.2 時間依存 UHF 方程式の数値解法

式(6.10)は、係数空間での方程式であるため、実空間での時間発展法は適用できない。時間推進演算子の作用には、Park らにより報告された、ランチョス法に基づく解法 (SIL 法) を用いた [17]。この方法は、式(6.10)を p 次の級数展開で近似されるところから開始される。

$$\exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathbf{H}_0 \right] \mathbf{C}_0(t) \approx \sum_{k=0}^p \frac{1}{k!} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar} \right)^k \mathbf{H}_0^k \mathbf{C}_0(t) \quad (6.11)$$

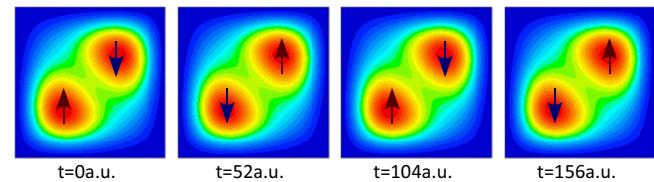
p は計算上の時間精度を意味する。詳細は 3.3 に記しているため、そちらを参照されたい。本節での計算では $p = 5$ を基本とし、 $\Delta t = 1/2$ とした時間発展とした（基底数が小さい場合に大きな p とすると、計算が破綻することがあるため、その場合は安定する p を選択した）。

6.2 共鳴 UHF 法に基づく二電子時間発展問題の解析

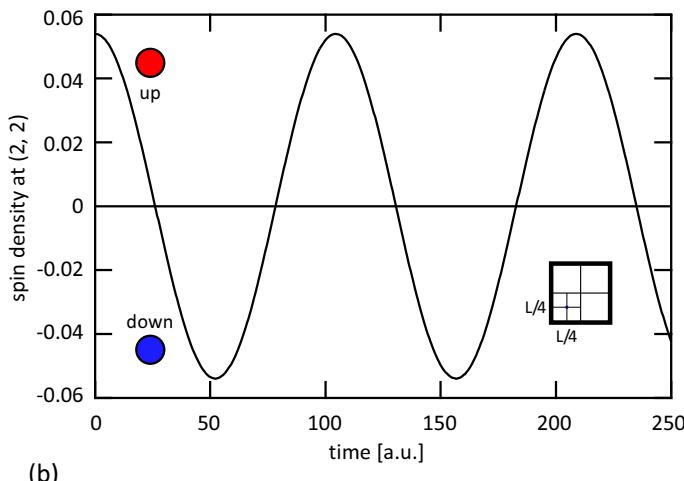
UHF で計算した場合に電子間に距離が発生するサイズの正方形量子ドットを対象に、対角方向からの電子注入を仮定する。同時に電子注入が行われたとき、互いのクーロン反発を感じながら注入されたことを想像すると、初期的には対角方向に離れた状態を取ると期待される。従ってこの初期状態として OA 型の UHF 基底解を置き、その後の時間発展を買い背する。UHF 基底解は、系の非固有状態である。従って例えば他の 3 種の OA 解で張られる計算空間に時刻 0 でこの状態を開放すると、OA 同士が空間的な重なりを持つため、時間発展に伴って初期 OA 成分以外も持つようになる。すなわち、OA 間の共鳴として波動関数の時間発展を解析できることが期待される。

6.2.1 2 基底計算

簡単のため、まずは初期状態と π 回転させた状態の 2 基底のみの空間で、時間発展の解析を行う。これは化学結合の理論として良く知られる、ハイトラー・ロンドン理論と同じ考え方もある。 $L=8$ au. のサイズに対して、時間発展結果を図 6.1 に示す。図 6.1(a) は、全電子密度の時間発展を示している。用いた基底



(a)



(b)

図 6.1: 2 基底の配置換相互作用を考慮した二電子時間発展、全電子密度の時間発展 (a)、座標 $(2, 2)$ におけるスピン密度の時間発展 (b); $L=8$ a.u. の正方量子ドット、二電子シングレット

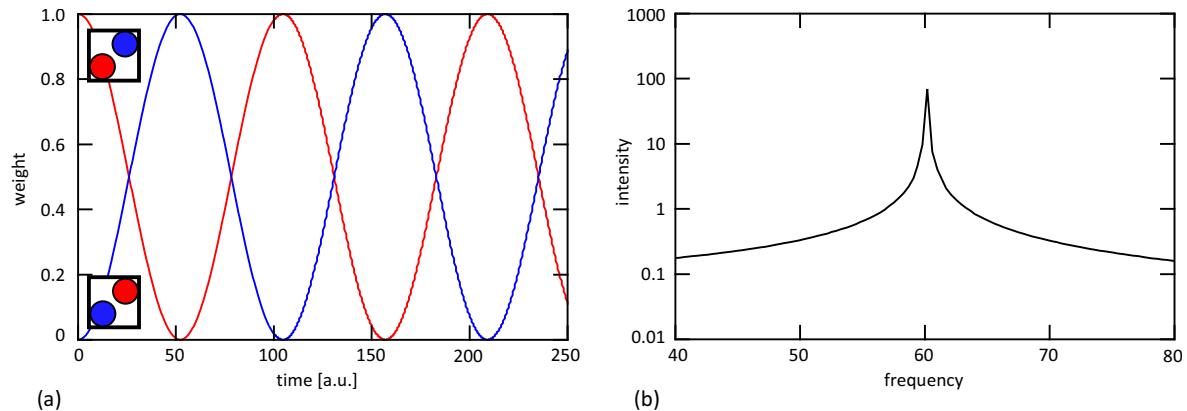


図 6.2: 2 基底の配置換相互作用を考慮した二電子時間発展、各スレーター行列式の係数比 (a)、スピン密度の時間発展のフーリエ変換 (b); $L=8$ a.u. の正方量子ドット、二電子シングレット

は同じ電子密度を与えるため、電子密度の分布形状は初期の分布が保存された状態である。ただし電子スピンに着目すると、入れ替わりを生じていることが分かった。スピン交換の詳細は、図 6.1(b) に示した。これはドットの左下頂点を原点としたときの、(2,2) の位置でのスピン密度である。スピン密度は時間発展に伴い、周期的にアップ/ダウンが交換する。また図 6.2(a) は、波動関数の時間発展を二つの UHF 基底の成分量の時間発展に焼き直したもの、図 6.2(b) は、図 6.1(b) のスピン密度の時間発展をフーリエ変換し、振動成分を抽出したものである。図からも読み取れるように振動成分は一つであり、0.06au. の周波数を持つ。以下に、この現象を理論的に説明する。

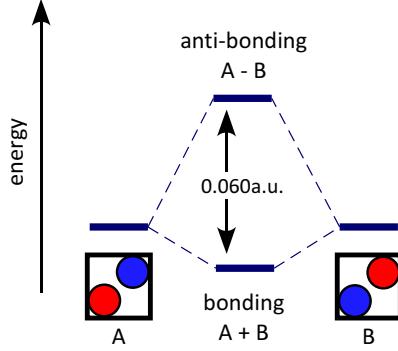


図 6.3: 2 つのスレーター行列式間の軌道相互作用

今、2 つの UHF 基底 (ϕ_A, ϕ_B) を考えている。このとき量子ドットは、空間配置間の共鳴的相互作用により、UHF 基底間のボンディング軌道 Φ_1 を基底状態に、アンチボンディング軌道 Φ_2 を励起状態に持つ（図 6.3）。それぞれの波動関数は、次のようにして与えられる。

$$\Phi_1 = c_1 (\phi_A + \phi_B) \quad (6.12)$$

$$\Phi_2 = c_2 (\phi_A - \phi_B) \quad (6.13)$$

これらの関係を用いて、 ϕ_A を初期状態として開始される時間依存波動関数 $\Psi(t)$ を、次のように書き表す。

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \phi_A = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \left(\frac{1}{2c_1} \Phi_1 + \frac{1}{2c_2} \Phi_2 \right) \quad (6.14)$$

$$= \frac{e^{-iE_1 t/\hbar}}{2c_1} \Phi_1 + \frac{e^{-iE_2 t/\hbar}}{2c_2} \Phi_2 \quad (6.15)$$

ここで E_1, E_2 は、基底状態 Φ_1 と励起状態 Φ_2 の固有エネルギーである。時間発展をする波動関数 $\Psi(t)$ と ϕ_A の内積を取ることで、 ϕ_A の配分の時間発展を見ると、

$$\langle \phi_A | \Psi(t) \rangle^2 = \left\langle \frac{1}{2c_1} \Phi_1 + \frac{1}{2c_2} \Phi_2 \left| \frac{e^{-iE_1 t/\hbar}}{2c_1} \Phi_1 + \frac{e^{-iE_2 t/\hbar}}{2c_2} \Phi_2 \right. \right\rangle^2 \quad (6.16)$$

$$= \left| \frac{e^{-iE_1 t/\hbar}}{4c_1^2} + \frac{e^{-iE_2 t/\hbar}}{4c_2^2} \right|^2 \quad (6.17)$$

$$= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2 \cos \frac{E_2 - E_1}{\hbar} t \quad (6.18)$$

となる。ここで式を簡単化するため、 $C_i = 1/4c_i^2$ とした。結果、振動因子として res-UHF によって生まれた軌道間のエネルギー差が現れる。図 6.3 中にも示したようにこの遷移エネルギーは 0.06au. であり、図 6.2(b) の振動解析結果と一致する。

res-UHF によって生まれた軌道は、複数の空間配置の共鳴に基づく電子相関の体現である。従ってここで見えた振動的なスピン交換の時間発展は、電子相関によって引き起こされた“量子揺らぎ”であると解釈

することができる。また今回の初期状態として一つのUHF基底を選択したが、揺らぎの周波数はres-UHFの軌道エネルギーで規定されるため、初期状態に依存しない本質的な現象である。初期状態の違いは、軌道対称性に起因した選択則と振動強度にのみ現れる。

6.2.2 4基底計算

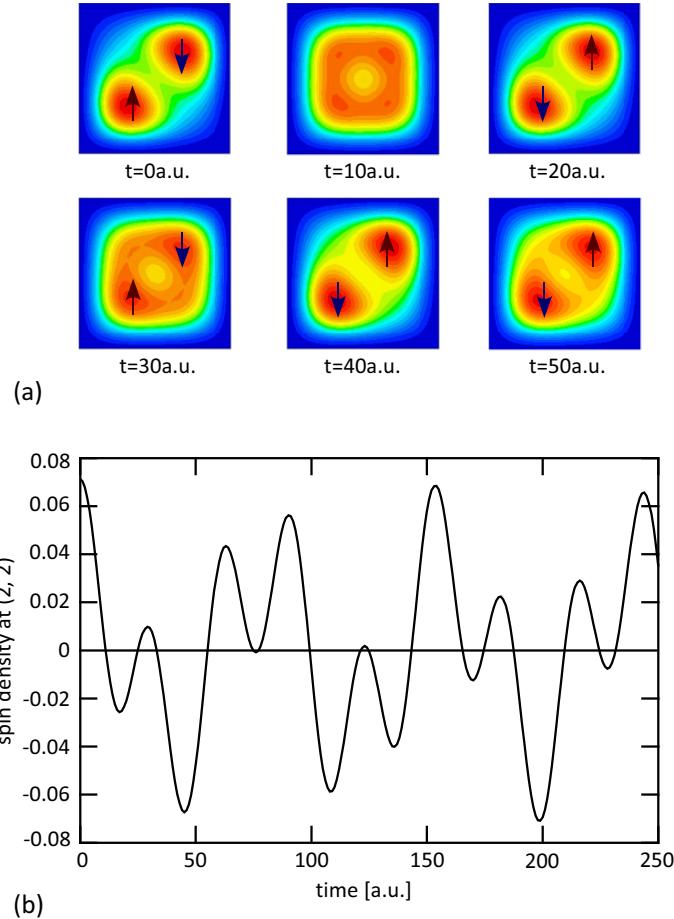


図 6.4: 4 基底の配置換相互作用を考慮した二電子時間発展、全電子密度の時間発展 (a)、座標 $(2, 2)$ におけるスピン密度の時間発展 (b); $L=8$ au. の正方量子ドット、二電子シングレット。

次に波動関数の時間発展空間を、4つのOAまで拡張する。先ほどと同様に、一つのUHF基底を初期状態として時間発展を行った結果として、電子密度のスナップショットを図 6.4(a)に、座標 $(2, 2)$ におけるスピン密度の時間変化を図 6.4(b)に示す。2基底での計算の場合は、密度分布としては等価な基底を用いたため、見た目の電子分布には変化が現れなかった(図 6.1(a))。しかし今回、異なる密度分布を表す基底を導入したことによって、複雑な電子密度変化を見せる。またこれに伴い、スピン密度の時間変化も単振動ではなくになっている(図 6.4(b))。ここで2基底の場合と同様に、量子ドット内の軌道混成から振動現象を解析する。4つのOAの間の共鳴によって、内部の軌道は図 6.5に示すように組み替えられる。従って基底を4つにすることで、揺らぎの振動成分は3つになることが伺える。なおC,Dの反結合性軌道は、初期状態Aと直交する対称性を持つため、Aから直接移りゆくことはできない。図 6.6(a)には、基底とした4つのスレーター成分量の時間発展に焼き直した結果を示す。また図 6.4(b)のスピン密度の時間発展をフーリエ

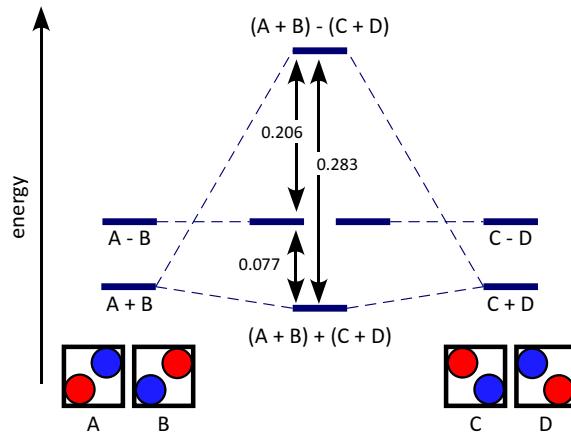


図 6.5: 4 つのスレーター行列式間の軌道相互作用（対角分離型配置）

変換し、振動成分を抽出すると（図 6.6(b))、3 つの振動成分を得る。これらの振動数は、図 6.4 に示した 4 つのスレーターによるエネルギー分裂幅と一致することから、上記の考えを説明する結果といえる。共鳴の基底を増やした場合は現象の複雑化は起こるもの、固有振動数は res-UHF で説明される軌道間の遷移エネルギーで関連付けることが可能といえる。

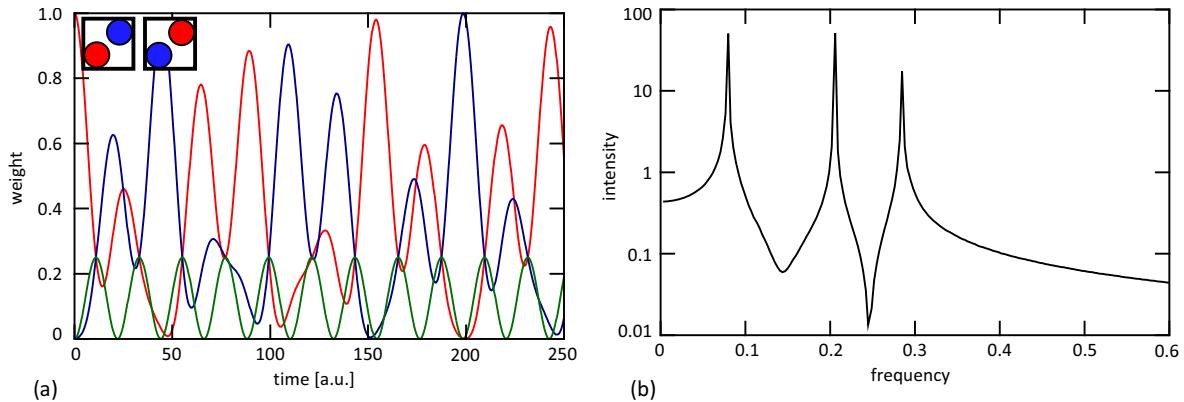


図 6.6: 4 基底の配置換相互作用を考慮した二電子時間発展、各スレーター行列式の係数比 (a)、スピニ密度の時間発展のフーリエ変換 (b); L=8 au. の正方量子ドット、二電子シングレット

6.2.3 9 基底計算

正方形量子ドット内に二電子シングレットを閉じ込めた場合、9 個の UHF 基底解を得ることを前章で示した。静的状態の解析では、9 個の基底を用いることで 80% 以上の電子相関を扱うことが可能である。従って時間発展問題においても、かなりの高精度で電子相関を取り入れることが期待できる。従って本節の最後として、この 9 個全ての基底を用いた場合の時間発展計算結果を掲載する。図 6.7(a) は電子密度のスナップショット、図 6.7(b) は振動するスピニ密度の時間発展のフーリエ解析結果である。時間発展は非常に複雑であり、多くの振動成分が確認される。しかし上で議論してきた内容は適用可能であり、全ての振動成分は res-UHF 軌道で帰着される。

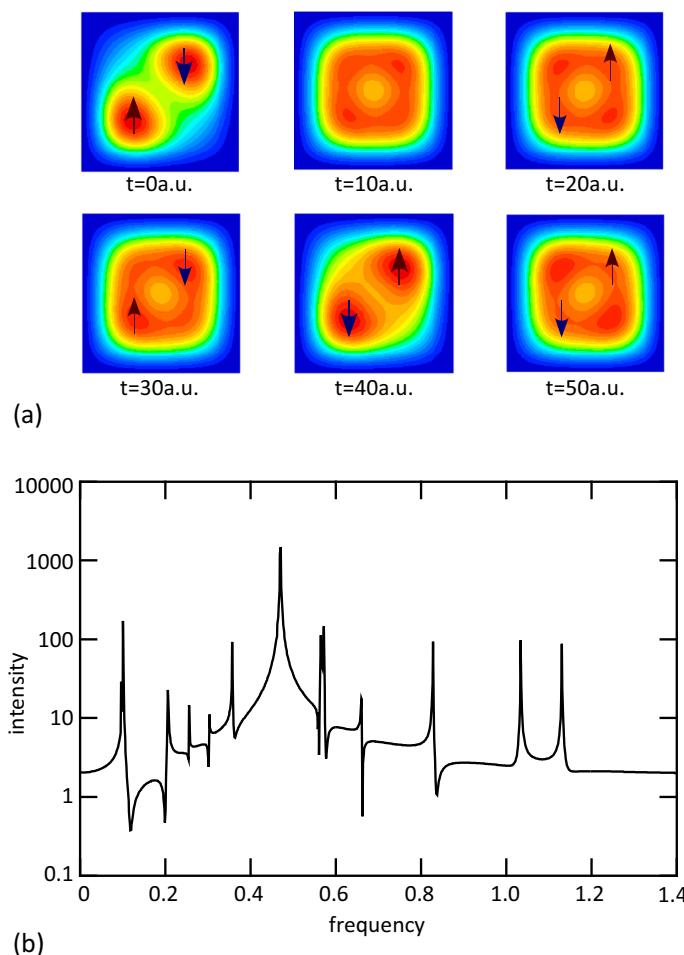


図 6.7: 9 基底の配置換相互作用を考慮した二電子時間発展、全電子密度の時間発展 (a)、座標 (2, 2) におけるスピン密度の時間発展の振動数解析 (b); $L=8$ a.u. の正方量子ドット、二電子シングレット.

6.3 量子ドットの光応答解析への提案

本節では時間依存共鳴 UHF 法を応用して、二電子を閉じ込めた量子ドットの光特性を抽出する方法を検討する。本研究では共鳴 UHF 法のダイナミクスへの適用可否への理論言及や、特定系を対象にした詳細な解析には至らない。しかしながら、実験との橋渡しを行う非常に重要かつ興味深い分野と考えるため、今後の展開を期待したい。

6.3.1 光応答の解析法

時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT; time-dependent DFT) は、実時間量子計算の分野で良く用いられる方法である。断熱近似のもとで構築された交換相関汎関数を、時間依存問題にそのまま適用するものであるが、計算物理として一定の立場を形成しつつある。TD-DFT が多く応用されている解析に、線形応答範囲内の光応答解析がある。本小節では、その具体的な手順を簡潔に紹介する。詳細は文献を参照されたい [26]。

まず対象とする系を準備する。どのような状態でも良いが、通常は系の基底状態を対象とすべきであろう。これに対して x 方向への周期的な光電場

$$V_{\text{ext}}(t) = exE(t) = exE_0 \sin(\omega t) \quad (6.19)$$

を加えて時間発展計算を行うことを考える。もしも与えた振動数 ω が基底状態 Φ_1 と励起状態 Φ_2 の固有振動数差に等しく、かつ $\langle \Phi_1 | x | \Phi_2 \rangle \neq 0$ を満たすとき、共鳴的な電子励起が発生し、周期的に状態を行き来する振動現象（ラビ振動）が確認できる。なおここで、電場の表記は電気双極子近似としてある [27]。大変な作業になるが、様々な ω での時間発展計算を繰り返し行うことで、共鳴振動数を選び出し、光応答特性を整理することは可能である。しかしここで逆転の発想を取る。つまり、始めに多数の振動数を持った光電場を与えるのである。これは簡単で、瞬間的な電場を与えてやればよい。すなわち $t = 0$ でのみ、 $V_{\text{ext}} = exE_0$ の外力を与えるのである。パルス電場があらゆる振動数成分の重ね合わせであることは、フーリエ変換を行うことで理解できるだろう。パルス電場によって瞬間的に一様な撃力を受けた電子系は、複雑な振動を見せる。ただその振動は（与えた電場が線形応答を崩さぬ程度の大きさであれば）、複数準位への共鳴的な励起の重ね合わせによるものである。従って分極率（位置期待値が相当）の時間変化を取得し、フーリエ変換により振動数解析を行えば、量子ドット内部の電子励起エネルギーを取得したことに相当する。

6.3.2 適用例

本小節にて、実際に正方量子ドット内の二電子に適用した結果を記す。対象としたのは辺長 8 au. の正方量子ドットで、4 個の OS 軌道の共鳴 UHF で構成されるシングレット基底状態である。OS 軌道を基底にしたのは、波動関数の対称性を x あるいは y に対する偶奇で特徴づけられるため、電場方向を x とした議論を展開するのに便利なためである。まず、静的な場における固有状態を示す。4 個の OS 軌道間の共鳴 UHF の結果、得られる固有状態は図 6.8 に示すようになる。元となったスレーターの分布形状を元に各軌道の対称性を考えると、基底状態（図 6.8 中で "1" と示した軌道）は全対称、"2a" は (x, y) に対して (奇, 偶)、"2b" は (x, y) に対して (偶, 奇)、"3" は全対称と推定できる。この基底状態（図 6.8 中で "1" と示した軌道）に対して、時刻 $t = 0$ で x 方向へのパルス電場 $V_{\text{ext}} = exE_0$ を与えた後、全電子の位置期待値 $\langle x \rangle$ の時間変化を追った結果が、図 6.9 の上段である。また図 6.9 の下段には、フーリエ変換により位置期待値の振動数解析を行った結果を示す。なお本計算は前節と同様に SIL 法により行った ($\Delta t = 1 \text{ au.}$, ランチョス三重対角行列の次元 = 3)。ここでは電場強度 E_0 を 2 条件で計算しており、本結果では $E_0 = 0.01$ の場

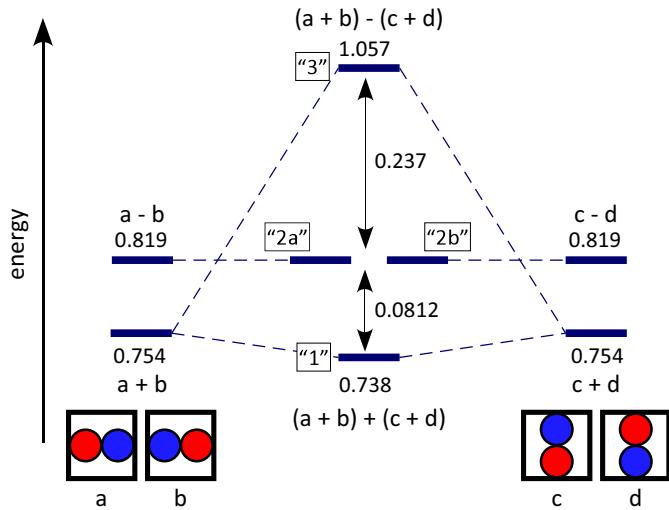


図 6.8: 4 つのスレーター行列式間の軌道相互作用（対辺分離型配置）

合は単振動であるのに対して、 $E = 0.1$ の場合は 2 種類の振動成分を持つことがわかる。振動数解析の結果、得られたピーク値は図 6.8 のエネルギー差に一致する。これより 6.3.1 の手順に従った方法で、系の光吸収特性を抽出できたといえる。ここで強電場 ($E = 0.1$) のみで見られた高振動数側の光吸収ピークは、図 6.8 と照らすと励起状態間の遷移エネルギーに相当する。すなわち一度上の状態に励起した後、さらに光のエネルギーを受けて励起する、二段階の励起を示すピークであると推定できる（二光子過程）。なお図 6.8 の "1" と "3" は x 方向に対して同じ波動関数の対称性を持つため、 x 方向の振動電場では遷移が禁止され、直接の遷移は行われない。

さて、特定の振動数の光電場を与えた時の動的過程計算の例を示す。振動電場は式 (6.19) の形式とし、振動数は $\omega = 0.082$ (低振動数側のピーク) とした。図 6.10 には、時間発展する波動関数と共に UHF により形成される 4 軌道 (図 6.8) の内積を取った結果を示す。弱電場 ($E = 0.01$) の場合、図 6.10(a) に示すように初期状態 "1" と励起状態 "2a" の間の遷移が確認される。電場方向が x であるため、"1" と x 方向に対して同じ対称性をもつ "2b" への遷移は原理的に禁止されるが、本数値計算でもこの対称性の要請は反映されている。また強電場 ($E = 0.1$) の場合、図 6.10(b) に示すように初期状態 "1" から励起状態 "2a" へ、さらにその上の励起状態 "3" へ遷移が確認される。両者とも周期的な遷移を示すラビ振動の様相を示し、一電子描象での現象に合致するといえる。

以上簡単な結果のみを記したが、時間依存共鳴 UHF 法を用いることで、光による電子励起現象を解析できる可能性を示すことができた。さらに励起配置との組み合わせによる拡張型共鳴 UHF 法を用いることで、より現実の系に則した結果を期待できる。

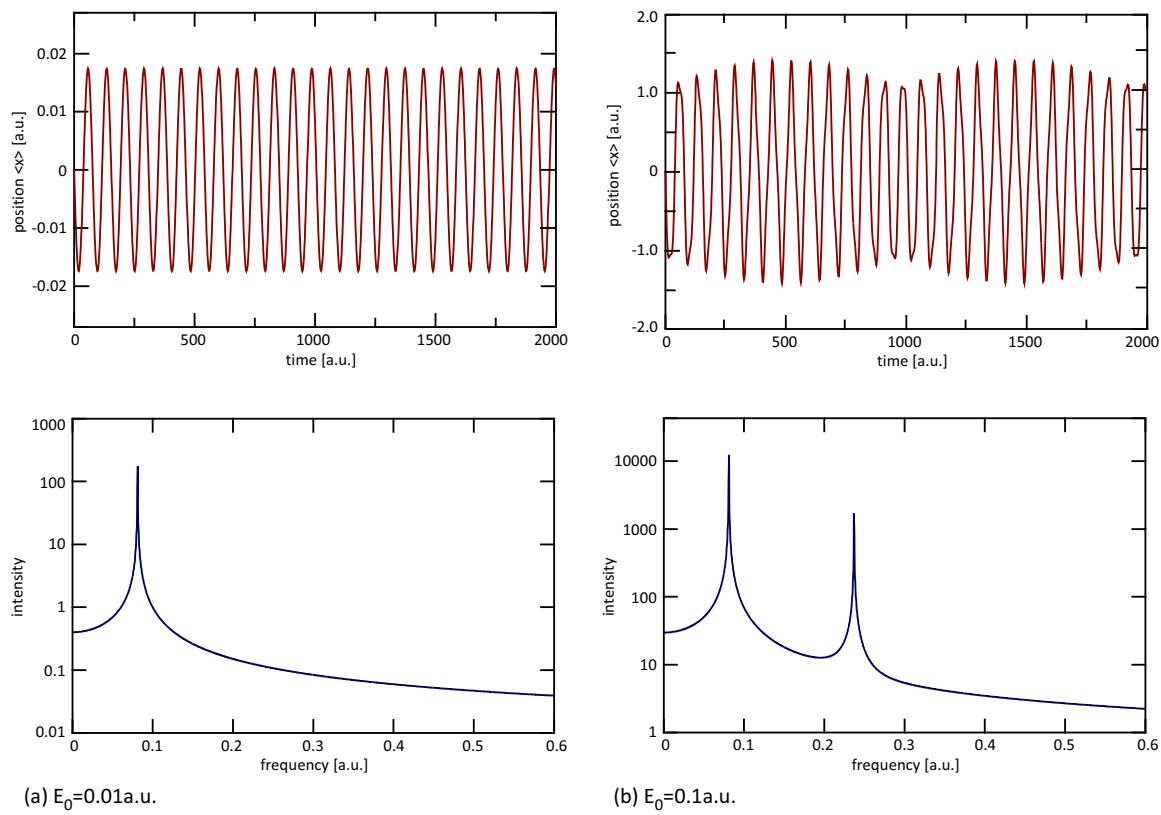


図 6.9: 正方量子ドット内二電子基底状態のパルス電場応答、上段が位置期待値 $\langle x \rangle$ の時間変化（分極に相当）、下段がフーリエ変換による位置期待値の時間変化の振動数解析; (a) 電場強度 $E_0 = 0.01$, (b) 電場強度 $E_0 = 0.1$

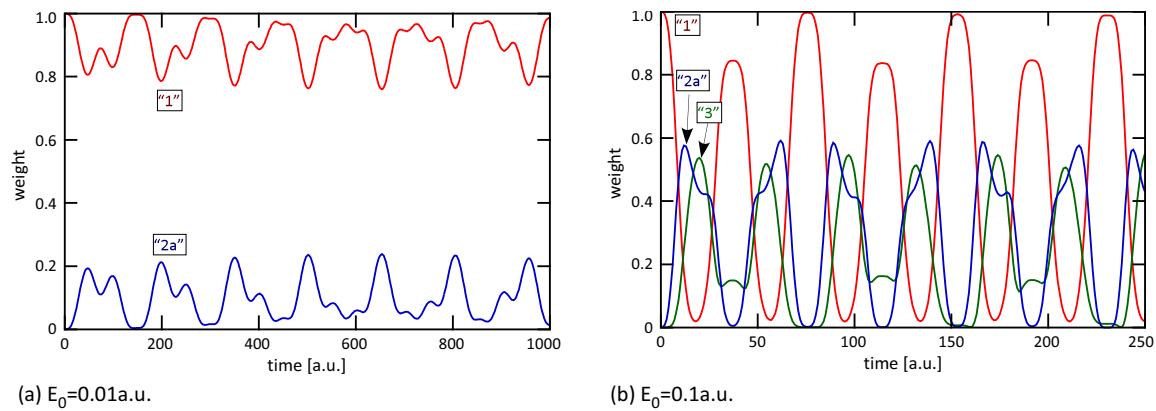


図 6.10: 正方量子ドット内二電子基底状態の振動電場応答 ($V_{\text{ext}}(t) = exE_0 \sin(\omega t)$, 振動数 $\omega = 0.0812$) ;
 (a) 電場強度 $E_0 = 0.01$, (b) 電場強度 $E_0 = 0.1$

第7章 総括

本論文に纏めた研究成果について、以下に第3章以降の内容を振り返り、同時に導かれる展望を挙げる。その後に本研究で明らかとした内容を簡潔に列記し、本論文の総括とする。

各章の振り返り

第3章

量子場における電子波動関数の動力学は、時間依存シュレディンガー方程式を解くことにより理解される。形式的にこの方程式を解くと、波動関数に作用することで時間発展を促す指数演算子・時間推進演算子を得る。これを実際に数値計算で扱うためには、適当に近似作用させるアルゴリズムが要求される。しかしながら時間発展アルゴリズムは未だ開発・改良が進んでいる分野であり、実用化されているアルゴリズムだけでも複数存在する。そこで本研究では、量子場における電子時間発展問題への適用が行われている3種の代表的アルゴリズムに基づき、実空間グリッド基底のもとで実際に計算プログラムを開発した。さらにモデル系に対して時間発展計算を行い、各アルゴリズムの精度や安定性、及び計算時間について、比較評価を行った。結果として実時間・実空間差分法の条件下では、時間推進演算子の分解にトロッターデカルク法、運動エネルギー指数演算子の作用法にケーリー法を用いた方法が、精度・速度のバランスの取れた、優れた方法であることを確認した。また短反復ランチヨス法が計算速度に難があるものの、極めて高精度に系のエネルギー状態を記述することも確認した。以上、本章での検証と差別化により、その後の時間発展計算で適当な方法を選択可能とした。

第4章

リング型の半導体2次元量子ドット・量子リングに対する電子注入の動力学を、時間依存シュレディンガー方程式の数値解法を通して解析した。このとき用いた時間発展アルゴリズムは、第3章にて評価を行った指数積分法+ケーリー法である。電子を記述する初期波動関数として、実空間・波数空間にガウス分布を有す電子波束を定義し、この電子波束の挙動を通して電子の運動を追跡した。特に幾何形状から期待される、電子密度の回転と軌道角運動量期待値の時間変化抽出に焦点を当てた解析を行った。本系のような外的操作から内部状態を解析する観測行為は、孤立系の対称性を低下させることとなる。しかしこの量子リングにおいては、対称性の低下を積極利用することで、内部準位間の干渉効果を生み出すことを見出した。敢えて対称性を崩した電子波束の入射により、非常に接近した準位（擬縮退状態）と同時に共鳴を起させることで、振動を伴う密度回転と、これに起因した軌道角運動量の抽出が可能であることを示した。

さらに静磁場の印加により、内部準位の変調と組み合わせることでの干渉現象を解析した。静磁場との相互作用を考慮したハミルトニアンは、磁場の1次項としてゼーマン項を含み、これが各内部準位が持つ固有の軌道角運動量に作用して、磁場強度に依存したエネルギー変調を起す。この効果により、異なる軌道角運動量の量子状態の縮退が実現する。このとき本研究にて、磁場強度の調節による偶然縮退点近傍で、電子密度の時間発展に特徴的な回転現象を見出した。入射電子が偶然縮退する両準位と同時に共鳴を起す

ことで、準位間干渉に由来する密度回転が発生する。本研究では、この回転が磁場強度の強弱で操作し得ることを見出した。通常、静磁場により誘起される電子の回転現象（サイクロトロン運動）は、磁場の方向によって回転方向が一義的に決定される。しかし本研究で明らかにした回転現象は、量子力学的干渉効果を利用した回転運動のため、磁場の強弱で電子の回転方向を操作できる、全く新しい現象である。

他、あらかじめ電子を閉じ込めておくことで-1価に荷電した量子リングを対象に、電子波束の共鳴トンネリングを解析した。高エネルギーの電子波束に対しては、閉じ込め電子の影響は摂動的である。しかし低エネルギーの電子波束に対しては、閉じ込め電子との電子間相互作用によって共鳴準位の偏調が起こり、多くの波数成分が透過しうることが分かった。閉じ込め電子の利用として、クーロンブロックードやスピンドロップコードが提案される。前者は、電子を閉じ込めて内部ポテンシャルを底上げし、他の電子が入らないようにするもの。後者は電子のパウリ則を利用して、予め閉じ込めた電子と同じスピンを持つ電子の侵入を許可しないものである。これらは、系の基底状態に注入電子を落とし込む場合を想定する。対して本研究では、基底状態に置いた電子に対してやや高めの準位との共鳴を想定した。結果として、クーロンポテンシャルが共鳴準位を時間変調させ、入射電子にとっての“入口”を広げるという現象を見出した。ただしこの計算は、ハートリーフォック近似レベルである。第5章で見るように、量子ドット系では電子相関の寄与が非常に大きなものとなるため、さらに詳細な議論を展開するには、電子相関を取り入れた時間発展計算が必要である。

第5章

量子ドットに対する計算物理分野においては、多電子問題で電子相関を高精度に扱う手法の開発が求められている。第5章では2次元正方形の量子ドットの二電子を対象に、電子相関を取り扱う新たな方法論の開発を行った。まずは平均場近似の代表として、非制限ハートリーフォック（UHF）を用いた計算を行うことで、閉じ込めサイズとの関係を理解した。ドットによる閉じ込めがある程度弱くなることで、電子反発が相対的に強くなり、各電子は離れた空間配置を取るようになる。古典的観点からは一見納得のいく解であるが、この離れ方はSCF計算の条件によって決定され、全体の電子密度分布は正方形の対称性を満たさない。すなわち、元となる全ハミルトニアンの固有解ではない。従って次にこの対称性の回復を目的として、複数のUHF空間配置の間の共鳴を取り入れた、新しい方法・共鳴UHF法(res-UHF)を提案した。手法としては、配置間相互作用(CI)の方法を応用したものである。res-UHFにより、系の対称性を満たす解を得ることができ、しかも従来のCIに比べて、効率的に電子相関を見積もることを示した。

さらに厳密対角化の結果を参照として、res-UHFの電子相関の見積程度の評価を行った。この評価により、本研究で開発したres-UHFは高々9個程度の基底で系の相関エネルギーを80%以上も見積もることが分かった。加えて励起配置を取り入れた通常のCIとの混合法とすれば、厳密解相当の電子相関を得ることも不可能でない、極めて高性能な方法の開発に成功したといえる。今後はさらに電子数を増やした場合に対しても、検討・検証の余地がある。

第6章

第6章では第5章で開発したres-UHFを時間依存問題へと理論拡張し、電子相関を高精度に扱いつつ時間発展現象を解析可能とした。具体的には時間依存シュレディンガー方程式を共鳴UHF基底に対する係数の方程式へと書き換え、係数の時間発展問題へと変換した。さらにこの時間依存共鳴UHF法(TD-res-UHF)を正方ドット内の二電子シングレット問題へと適用し、非固有状態から開始される時間発展現象の解析を行った。正方ドット内で離れた位置に各電子を配置し(UHF基底状態を使用)、ハイトラーロンドン的配置を考えた時間発展をさせることで、空間的な分布を保持しながらも互いにスピン交換するような周期振動を見出した。さらにこの振動成分を解析した結果、res-UHFによる内部状態の遷移エネルギーに帰着され

ることを明らかとした。この描象は、基底数を増やして問題を複雑化しても同様である。計算の初期状態は UHF 基底状態であるため、時間依存 UHF 方程式を解いた場合は、こうした振動は確認されない。従ってこの振動は、電子相関によって誘起されるものである。また振動数は内部状態間の遷移エネルギーで帰着されるため、初期配置に関わらず表れる本質的なものといえる。

また本章で開発した TD-res-UHF を用いて、量子ドット + 複数電子系の光応答解析の方法に言及した。時間依存密度汎関数理論（TD-DFT）に基づいた線形応答解析は、分子系に対して多く行われている。同様の手順に従い、正方ドットの二電子基底状態を res-UHF により準備し、光吸収特性を TD-res-UHF によって求めた。その結果、res-UHF で計算される内部準位間の遷移エネルギーに相当する振動数の光に対して、吸収特性を示した。さらに与えた光の対称性に起因した選択則も保存され、本方法が光応答解析にも応用できる可能性を示せたといえる。TD-DFT が量子ドット系で電子相関の扱いに難を持つのに対して、TD-res-UHF は電子相関を高精度に取り入れることに成功した res-UHF を拡張した方法である。従って電子相関が支配的に働く時間依存問題を、良く記述できていることが期待できる。

結論

1. 複数種考案されている時間発展数値計算法に対して、実時間・実空間差分法を用いた場合に何が適当な方法かをプログラム開発と比較により差別化を行った。
2. 積極的な対称性を低下させる操作により、量子リングへの電子注入時の内部準位間干渉を起させ、電子回転を得ることを示した。また外部磁場による準位変調との組合せにより、新奇量子力学的現象を見出した。
3. 量子ドット + 少数電子系に最適化された、高精度に電子相関を取り扱う新しい方法・共鳴 UHF 法を開発した。
4. 開発した共鳴 UHF 法を時間発展問題へ理論拡張し、非固有状態から開始される時間発展を UHF 解の共鳴として捉えられることを示した。また光応答解析への応用可能性を示した。

付録A 大次元行列の対角化法

多変数関数を対象にしたり、精度を求めるために差分の刻み幅を細かくすると、計算機のメモリに乗らないような大次元行列の固有値問題を解く局面に遭遇することがある。本章では、そのような場合に適用される大次元行列の固有値問題解法を紹介する。

A.1 ランチヨス法

大次元固有値問題の解法の一つに、適当な部分空間への射影を行うことで、小さな行列の固有値問題へと近似する方法がある。これは射影法と呼ばれ、射影の手続きで要する計算は、もとの行列 \mathbf{A} と適当なベクトルとの積である。計算物理で対象とする行列 \mathbf{A} は、疎行列であることが多い。従って射影法を用いる場合は、 \mathbf{A} の要素を全て格納しておく必要はない。本節では諸方法の原理となる射影法について述べた後、この原理に基づいたランチヨス法 (Lanczos) について解説する。ランチヨス法は対角化対象とする行列 \mathbf{A} が疎な得るミート行列である場合に適用可能な方法であり、理論上高精度で固有値を近似できる、使い勝手のよい方法である。なおランチヨス法は、現時点においても未だ未解決な問題をいくつか抱えており、この問題に対処すべく様々な追加的措置や多数の変種が開発されている。これらについての幾つかは本節で簡潔に紹介するが、詳細については種々の文献を参考にされたい [28, 29]。

A.1.1 射影法

N 次の大次元行列 \mathbf{A} の固有値問題を、小さな m 次の固有値問題で近似したい。このような場合に用いられる考えが射影法であり、次元 m ($\ll N$) のベクトル部分空間 \mathbf{G}_m への直交射影である。この射影を表す行列を、 Λ_m と記す。この考えにより、 $\mathbf{Ax} = \lambda x$ をみたす $\lambda \in \mathbf{C}$, $x \in \mathbf{C}^N$ を求める固有値問題は、 $\Lambda_l(\mathbf{Ax}_m - \lambda_m x_m) = 0$ をみたす $\lambda_m \in \mathbf{C}$, $x_m \in \mathbf{G}_m$ を求める固有値問題へと近似される。これはガラーキン近似と呼ぶ。特に \mathbf{A} がエルミート行列であるときは、レイリー・リツツ近似と呼ばれる。数値計算を行うにあたっては、 \mathbf{G}_m の中に正規直交基底をつくり、その基底に関して $\Lambda_m(\mathbf{Ax}_m - \lambda_m x_m) = 0$ を解く。基底を表す $N \times m$ の行列を \mathbf{Q}_m とし、 $s_m \in \mathbf{C}^N$ を次の方程式

$$\mathbf{Q}_m^\dagger (\mathbf{AQ}_m - \lambda_m \mathbf{Q}_m) s_m = 0 \quad (\text{A.1})$$

の解とすれば、新たな固有値問題

$$(\mathbf{Q}_m^\dagger \mathbf{AQ}_m) s_m = \lambda_m s_m \quad (\text{A.2})$$

へと変換することができる。 \mathbf{A} の固有ベクトルは、 $x_m = \mathbf{Q}_m s_m$ とすればよい。

実際には部分空間 \mathbf{G}_m は、1 本のベクトル \mathbf{q} 、あるいは r 本の独立なベクトル $\{\mathbf{q}_i\}$ の集合により生成されるクリロフ列

$$\mathbf{S} = \text{span}\{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_r\}, \quad 1 \leq r \ll N \quad (\text{A.3})$$

から構成される。このクリロフ列により構成される、次元 m の部分空間

$$\mathcal{K}_m = \text{span}\{\mathbf{S}, \mathbf{AS}, \dots, \mathbf{A}^{m-1}\mathbf{S}\}, \quad m = 1, 2, \dots, m \ll N \quad (\text{A.4})$$

のことを、クリロフ部分空間と呼ぶ。 \mathbf{A} がエルミート行列であれば、このクリロフ部分空間を用いる算法をランチョス法 ($r = 1$)、あるいはブロックランチョス法 ($r > 1$) と呼ぶ。(本章では述べないが) もし \mathbf{A} が非エルミート行列であれば、アーノルディ法 (Arnoldi, $r = 1$)、あるいはブロックアーノルディ法 ($r > 1$) という。

A.1.2 ランチョス法

行列 \mathbf{A} がエルミート行列であるとする。ランチョス法は任意の正規化された N 次のベクトルを出発し、 \mathbf{C}^N の正規直交基底 $\mathbf{Q}_N = [\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N]$ を逐次的に得るものである。基底 \mathbf{Q}_N により \mathbf{A} は、相似な三重対角行列 \mathbf{T}_N へと変換される。

$$\mathbf{T}_N = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{Q} \quad (\text{A.5})$$

\mathbf{T}_N の対角要素を α_i 、副対角要素を β_i とすると、Lanczos の逐次的手続きを以下の式でかかれる。

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{q}_1 &= \alpha_1\mathbf{q}_1 + \beta_1\mathbf{q}_2 \\ \mathbf{A}\mathbf{q}_2 &= \beta_1\mathbf{q}_1 + \alpha_2\mathbf{q}_2 + \beta_2\mathbf{q}_3 \\ &\dots \\ \mathbf{A}\mathbf{q}_i &= \beta_{i-1}\mathbf{q}_{i-1} + \alpha_i\mathbf{q}_i + \beta_{i+1}\mathbf{q}_{i+1} \\ &\dots \\ \mathbf{A}\mathbf{q}_N &= \beta_{N-1}\mathbf{q}_{N-1} + \alpha_N\mathbf{q}_N \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

α_i は直交条件 $\mathbf{q}_{i-1} \cdot \mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_{i+1} = 0$ から、

$$\alpha_i = \mathbf{q}_i^\dagger(\mathbf{A}\mathbf{q}_i) \quad (\text{A.7})$$

により計算される。他方 β_i は \mathbf{q}_{i+1} の正規化条件から、

$$\beta_i = |\mathbf{A}\mathbf{q}_i - \alpha_i\mathbf{q}_i - \beta_{i-1}\mathbf{q}_{i-1}| \quad (\text{A.8})$$

により計算される。 $\mathbf{q}_{i+1} \neq 0$ である限り $\beta_i \neq 0$ である。このように決定されるベクトル列 $\{\mathbf{q}_i\}$ を、ランチョスベクトルと呼ぶ。式 (A.6)～(A.8) のランチョス法のアルゴリズムを整理すると、任意の初期ランチョスベクトル $\mathbf{q}_1 \neq 0$ を準備した後、 $\beta_0 = 0$ として以下を繰り返し行うものである。

$$\begin{aligned} \text{do } i &= 1, 2, \dots \\ \alpha_i &= \mathbf{q}_i^\dagger(\mathbf{A}\mathbf{q}_i) \\ \mathbf{r}_i &= \mathbf{A}\mathbf{q}_i - \alpha_i\mathbf{q}_i - \beta_{i-1}\mathbf{q}_{i-1} \\ \beta_i &= \sqrt{\mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{r}_i} \\ \mathbf{q}_{i+1} &= \mathbf{r}_i / \beta_i \\ \text{end do} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

いわばランチョスのアルゴリズムは、ランチョスベクトルを通して α_i と β_i へと元の行列 \mathbf{A} の情報を集約していく作業である。もしも $\mathbf{q}_1 = \mathbf{x}$ であれば、 $\alpha_1 = \lambda$ となることからも、理解できるだろう。従って初期ベクトル \mathbf{q}_1 に求めるベクトルを記述するための情報を多く含まれているほど、上の反復計算は少ない回数で済むといえる。逆に、初期ベクトルに含まれる固有ベクトルの情報が少ないと、原理的には収束はきわめて遅くなるため、初期ベクトルの選択は重要な作業といえる。

ランチョスベクトルは逐次的に生成されるため、 $m \ll N$ 回計算したところで手続きを中断し、 m 次のランチョス三重対角行列 \mathbf{T}_m を作ることができる。

$$\mathbf{T}_m = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \alpha_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_{m-1} \\ & & & \beta_{m-1} & \alpha_m \end{bmatrix} \quad (\text{A.10})$$

このとき m 本のランチョスベクトルによりなる $\mathbf{Q}_m = [\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_m]$ は、1 次のクリロフ列により構成されるクリロフ部分空間 $\mathcal{K}_l = \text{span}\{\mathbf{q}_1, \mathbf{A}\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{A}^{l-1}\mathbf{q}_1\}$ の正規直交基底であり、 \mathbf{T}_m はこの基底に関する表現行列である。

\mathbf{q}_{i+1} の算出手続きより、次式が成り立つことがわかる。

$$\mathbf{AQ}_m = \mathbf{Q}_m \mathbf{T}_m + \beta_m \mathbf{q}_{m+1} \mathbf{e}_m^t \quad (\text{A.11})$$

ここで \mathbf{e}_m は第 m 成分のみ 1 の、 m 次元列ベクトルである。式 (A.11) のことは特に、 m ステップランチョス分解と呼ばれる。行列 \mathbf{T}_m を対角化して得られる固有値 θ_i はリツツ値と呼ばれ、また \mathbf{T}_m の固有ベクトルを \mathbf{s}_i とすると、

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{Q}_m \mathbf{s}_i \quad (\text{A.12})$$

により計算される \mathbf{x}_i は、リツツベクトルと呼ばれる。これらが求める \mathbf{A} の固有値および固有ベクトルへの、レイリー・リツツ近似となる。近似精度の判定としては、リツツベクトルの残差ノルムが用いられる。式 (A.11) の右から \mathbf{s}_i をかけて、

$$\begin{aligned} \mathbf{AQ}_m \mathbf{s}_i &= \mathbf{Q}_m \mathbf{T}_m \mathbf{s}_i + \beta_m \mathbf{q}_{m+1} \mathbf{e}_m^t \mathbf{s}_i \\ \mathbf{Ax}_i - \theta_i \mathbf{x}_i &= \beta_m \sigma_{m,i} \mathbf{q}_{m+1} \end{aligned}$$

と整理する。ただし $\sigma_{m,i} = \mathbf{e}_m^t \mathbf{s}_i$ とした。このノルムをとれば、

$$|\mathbf{Ax}_i - \theta_i \mathbf{x}_i| = \beta_m |\sigma_{m,i}| \quad (\text{A.13})$$

となる。この右辺が十分小さければ、リツツ値およびリツツベクトルは、 \mathbf{A} の固有値、固有ベクトルの良い近似となる。式 (A.9) に示されるランチョス法のアルゴリズムにこの判定を組み込み、繰り返し計算の中で残差ノルムの収束を見つけて計算を終了するというのが最も素直な方法である。ただしこのように動的に打ち切り数 m を決定するためには複数回の対角化作業を行う必要があるため、三重対角行列の次元が大きくなるにつれて計算時間も増大する。従って何度か試行計算を行い、あらかじめ m の値を見繕っておく方法もよいだろう。経験的について後に述べる完全再直交化と合わせれば、たいていの場合 $m \sim N/10$ 程度でランチョス法の逐次手続きを打ち切っても、最小・最大固有値とその近傍の固有値は良く求まる。

A.1.3 ランチョス法の問題点

反復計算の安定性

実際の射影作業は、計算機を用いた有限精度の数値計算である。そのため、ランチョス法のアルゴリズムにより逐次的に生成されるランチョスベクトル \mathbf{q}_i は、丸め誤差により大域的な直交性が失われてしまう。これはたとえ倍精度計算であっても、大次元問題であるために比較的速い段階で起こりうる現象である。

る。その影響として、例えば本来縮重しないはずの固有値が重複したり、偽の固有値が現れてくることがある。しかしながらこの直交性の問題に対処してランチョス法を実行するために、いくつかの手法が考案されている。ここでは数ある手法のうち、主として2つを紹介する。ただし本節で取り上げる方法を用いたとしても、やはり得られた固有値 λ が真の固有値である保証はない。そのため真偽を判断するために、連立一次方程式 $(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{x} = 0$ を解くことで固有ベクトルを求め、系に則した納得のいく解が得られるか否かを確かめるなどする必要があるだろう。偽の固有値には対応する固有ベクトルが存在しないことを利用するのである。

大次元三重対角行列の生成

実際に対角化を行う三重行列の次元 m が、もとの行列 \mathbf{A} の次元 N に比べて $m \ll N$ とすることができるのが、ランチョス法の大きな利点である。しかしながらこの方法では、あえて N を大きく超えたランチョス法の手続きを続行することで、 $m = 2N \sim 6N$ 次の次元三重対角行列 \mathbf{T}_m と、その第1行と第1列を除いた $(m-1)$ 次の三重対角行列 $\tilde{\mathbf{T}}_m$ を生成する。これら2つの行列の全ての固有値をQR法などにより計算し、以下の法則に従って偽の固有値を判別する。

1. \mathbf{T}_m の重複固有値は本物で、 $\tilde{\mathbf{T}}_m$ の固有値でもある。
2. \mathbf{T}_m の単純固有値で、 $\tilde{\mathbf{T}}_m$ の固有値でないものは本物。
3. \mathbf{T}_m の単純固有値で、 $\tilde{\mathbf{T}}_m$ の固有値でもあるものは偽者。

この方法は次に述べる再直交化を行う場合に比べ、使用メモリが少ないといった利点をもつ。ただし、全てのランチョスベクトルを格納しておくことができないことも多くなるため、固有ベクトルは別に固有値を元に連立方程式を解くことで計算する必要がある。また、見かけ上の重複固有値と真の近接固有値の区別が難しいといった問題も抱える。

完全再直交化

直交性を損なわれて生成されるランチョスベクトルを、逐次矯正してやるという考えに基づいた方法である。ランチョスベクトル \mathbf{q}_i の直交性レベル κ_i を、次のように定義する。

$$\kappa_i = \max_{1 \leq k < i} |\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_k| \quad (\text{A.14})$$

完全再直交化では、この直交性レベルを計算機イプシロン程度に保つため、逐次的に得るLanczosベクトル \mathbf{q}_i を、これまでに得られている全てのランチョスベクトル \mathbf{q}_k ($1 \leq k < i$)との直交化処理を再度施す。これまでのベクトルの方向を不变とするために、直交化手続きには以下に記す、グラム・シュミットの直交化法が用いられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_i &= \mathbf{A}\mathbf{q}_i - \alpha_i \mathbf{q}_i - \beta_{i-1} \mathbf{q}_{i-1} \\ \mathbf{r}_i &= \mathbf{r}'_i - \sum_{k=1}^i (\mathbf{r}'_i \cdot \mathbf{q}_k) \mathbf{q}_k \\ \mathbf{q}_{i+1} &= \mathbf{r}_i / |\mathbf{r}_i| \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

ランチョスのアルゴリズム式(A.9)に上の手続きを組み込むことで、ランチョスベクトルの直交性を高精度で保つことが可能となる。ただしこの方法にも、計算量が膨大となる上に全てのランチョスベクトルを記憶しておくための大きな記憶領域を必要とするといった難点がある。そのため数十万次元を超えるよう

な行列を扱う問題では妥協的な手段として、選択的再直交化（selective re-orthogonalization）や部分的再直交化（partial re-orthogonalization）といった方法がとられることが多い [30]。しかしながら数万次元程度の行列であれば、完全再直交化は十分実用的な手法である。

A.1.4 縮重固有値

ランチョス法の手続きにより作られる \mathbf{T}_m は、既約な三重対角行列である。ここで“既約”とは、全ての副対角要素が 0 でないことを意味するが、このような行列の全ての固有値の幾何的多重度は、数学的に 1 に等しい。すなわち \mathbf{T}_m を対角化して得られる固有値は、全て単純固有値（縮重でない固有値）であり、もとの行列 \mathbf{A} がいくら縮重固有値を持っていたとしても、それを得ることは原理上ありえない。これがランチョス法の抱える、二つ目の問題である。

しかしながらこれは、丸め誤差のない理想的な計算を行った場合の話である。実際は有限精度計算での誤差の積層により、 \mathbf{A} の対称性が射影の際に崩れていくため、結局わずかに縮重がとけた固有値を得ることとなる。すなわち丸め誤差の影響が、この縮重固有値の問題においては逆に利点となっている。とはいえば系によっては、これらが真に縮重しているのか、あるいは単に接近した固有値であるかの判断がつきにくい。そのため、可能であれば予め低次元の行列を対角化しておき、おおまかな情報を手に入れておくのが良いだろう。また次に述べるブロックランチョス法などは、縮重固有値を正しく検出するランチョス法の一種であるため、これを適用するのも手である。

A.1.5 ブロックランチョス法

上にて述べたように、丸め誤差なしの正確な計算が可能であれば、ランチョス法は固有値の多重度を検出することができなく、全て単純固有値として排出する。これに対処すべく縮重固有値を得るために考案されたのが、ブロックランチョス法である。ブロックランチョス法では、まず独立な r 本のベクトル列 $\{\mathbf{q}_i\}$, $i = 1, 2, \dots, r$ からなる部分空間 \mathbf{S} を用意する。ランチョス法の手続きと同様にして、 \mathbf{S} により生成される m 次のクリロフ部分空間 $\mathcal{K}_m = \text{span}\{\mathbf{S}, \mathbf{AS}, \dots, \mathbf{A}^{m-1}\mathbf{S}\}$ の正規直交基底となるベクトル群を得つつ、ブロックランチョス三重対角行列 \mathbf{T}_m^{\square} を作る。この場合の \mathbf{T}_m^{\square} は、帯幅 $r+1$ の帶行列でもある。対角化対象をブロック対角行列としたために、縮重重度 r までの固有値を正しく計算可能である。

ブロックランチョス法のアルゴリズムを、以下に簡単に記しておく。部分空間 \mathbf{S} の正規直交基底である、任意の初期ブロックランチョスベクトル \mathbf{Q}_1 を出発とし、 $\mathbf{B}_0 = \mathbf{0}$ として、以下の手順を繰り返し行う。

$$\begin{aligned}
 & \text{do } i = 1, 2, \dots \\
 & \quad \mathbf{A}_i = \mathbf{Q}_i^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{Q}_i) \\
 & \quad \mathbf{P}_i = \mathbf{A} \mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_i \mathbf{A}_i - \mathbf{Q}_{i-1} \mathbf{B}_{i-1}^* \\
 & \quad \mathbf{Q}_{i+1} \mathbf{R}_i = \mathbf{P}_i \quad [\text{QR decomposition}] \\
 & \quad \mathbf{B}_i = \mathbf{R}_i \\
 & \text{end do}
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

ここで \mathbf{R}_i は r 次の上三角行列である。上の反復計算により対角ブロック要素 \mathbf{A}_i 、副対角ブロック要素 \mathbf{B}_i

を持つ、ブロックランチヨス三重対角行列 \mathbf{T}_m^{\square} を作製する。

$$\mathbf{T}_m^{\square} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_1^\dagger & & & \\ \mathbf{B}_1 & \mathbf{A}_2 & \mathbf{B}_2^\dagger & & \\ & \mathbf{B}_2 & \mathbf{A}_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \mathbf{B}_{m-1}^\dagger \\ & & & \mathbf{B}_{m-1} & \mathbf{A}_m \end{bmatrix} \quad (\text{A.17})$$

この \mathbf{T}_m^{\square} を対角化することによりリツツ値を得る。またリツツベクトル \mathbf{x}_l は、 \mathbf{T}_l の固有ベクトル \mathbf{s}_i と m ステップまでのブロックランチヨスベクトル \mathbf{Q}_m を並べた行列 $\mathbf{Q}_m = [\mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_m]$ を用いて、

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{Q}_m \mathbf{s}_i \quad (\text{A.18})$$

と計算される。通常のランチヨス法と同じく、初期ブロックランチヨスベクトルが求める固有ベクトルの情報を多く含んでいるほど、収束は速くなる。

A.2 共役勾配法による逐次対角化法

本節では、近年の大次元疎行列の対角化問題にてしばしば応用される、共役勾配法に基づく逐次対角化法を解説する。またこの方法は、非局所演算子を含む固有値方程式を差分近似を用いて解く場合にも、適用できる。また固有値方程式が非局所演算子を含む場合、差分近似を用いると演算子の差分行列化が困難な場合があるが電子状態計算に適用するためにハートリーフォック方程式やコーンシャム方程式を対象に話を進めるが、基本的にはどのような固有値問題にも適用できる。

A.2.1 多電子問題の変分探索

ハートリーフォック近似や密度汎関数理論に基づいて多電子問題に取り組む場合、変分原理のもとで試行関数により計算される全エネルギー期待値 E_{tot} の最小値探索を、一電子波動関数 ϕ_i の規格直交条件付きで行う。導出の詳細は省くが、どちらの方法でもラグランジュの未定乗数法による変分探索の式

$$\frac{\partial E'_{\text{tot}}}{\partial \phi_i} = \mathcal{H}\phi_i - \epsilon_i\phi_i \quad (\text{A.19})$$

を得る。 \mathcal{H} は一電子有効ハミルトニアン、 ϵ_i は ϕ_i に対応する軌道エネルギーであり、 E'_{tot} は束縛条件とラグランジュの未定乗数を付与された、全エネルギーである。この式が両辺 0 となる $\{\phi_i\}$ を探索・決定することが、各理論のもとで全エネルギーを求めるにつながる。通常ははじめから左辺を 0 とすることを導かれる条件式、すなわちハートリーフォック方程式やコーンシャム方程式といった、一電子についての固有値方程式を解く。

$$\mathcal{H}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (\text{A.20})$$

従って適当な方法で対角化することで固有値として ϵ_i を、固有ベクトルとして ϕ_i を得る。しかしながらこのとき、物理的には算出される全ての ϕ_i 、 ϵ_i が必要とは限らない。電子状態計算にて求められる情報は、電子の占有する準位とエネルギーの低い非占有軌道の幾つかのみである場合がほとんどである。そのため計算精度を上げるために基底を増やすほど、行列が大次元なものとなり、不必要な ϕ_i をも同時に算出する対角化作業の時間的無駄が目立つようになる。

そこで、第一原理分子動力学法に代表されるような近年の計算物理分野では、関数の最小値探索を行う数値計算法である共役勾配法の応用により、式(A.19)を解くことで基底から必要なだけの ϕ_i を順に求める方法が、好んで用いられる。こうした分野では大次元問題ながら高速で占有軌道の計算が求められるために、対角化による無駄が致命的なものとなりかねないためである。共役勾配法を応用する方法は、式(A.19)で左辺の符号を変えたものが、 E_{tot} を最小化する勾配へと ϕ_i に作用する力であることを利用する。そのため厳密には、ハートリーフォック方程式やコーンシャム方程式を解くわけではない。共役勾配法により ϕ_i を逐次求める方法として、本節ではBKL法と呼ばれるBylanderらによって開発された軌道エネルギー期待値 $\langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_i \rangle$ の最小化を通して変分探索を行う方法について解説する[32]。他にTeterらにより開発された、全エネルギー E_{tot} を直接最小化するTPA法もある[31]、なお逐次的に固有値と固有ベクトルを生成していくこれらの方は、逐次対角化と呼ばれることもある。

A.2.2 BKL法

まずは推測解 ϕ_i^1 を準備する。これはどんなものでも良いというわけではなく、それまでに得られている全ての ϕ_j ($j < i$)と直交している必要がある。でなければ、例えば得られる全ての解が同じ状態であるといったこともある。適当な関数 χ を用意し、

$$\phi_i^1 = \chi - \sum_{j < i} \langle \phi_j | \chi \rangle \phi_j \quad (\text{A.21})$$

と直交化処理を施した後、規格化をしておく。こうして準備した推測解 ϕ_i^1 を出発して、数度の更新を経て ϕ_i^m に到達したとする。式(A.19)より、このときの E'_{tot} の勾配 ζ_i^m は次のようになる。

$$\zeta_i^m = -\frac{\partial E'_{\text{tot}}}{\partial \phi_i} = -(\mathcal{H} - \epsilon_i^m) \phi_i^m \quad (\text{A.22})$$

なお ϵ_i^m は、 ϕ_i^m による軌道エネルギー期待値

$$\epsilon_i^m = \langle \phi_i^m | \mathcal{H} | \phi_i^m \rangle \quad (\text{A.23})$$

である。勾配 ζ_i^m を元にして、 $\phi_i^m \rightarrow \phi_i^{m+1}$ と更新するための修正ベクトル φ_i^m を決定する。 ϕ_i^{m+1} がこれまでの全ての状態 ϕ_j ($j < i$)と直交するために、修正のための変位もまた ϕ_j と直交している必要がある。そこで

$$\eta_i^m = \zeta_i^m - \sum_{j < i} \langle \phi_j | \zeta_i^m \rangle \phi_j \quad (\text{A.24})$$

と、 ζ_i^m に直交化処理を施す。この η_i^m を用いて修正方向へのベクトル φ' を、

$$\varphi' = \eta_i^m - \frac{|\zeta_i^m|^2}{|\zeta_i^{m-1}|^2} \varphi_i^{m-1} \quad (\text{A.25})$$

とする。 φ_i^{m-1} の係数は収束性を高めるためのものである。本節では通常の共役勾配法を参考にしたが、経験的に決定しても良いだろう。なおこの係数を0とすれば、最急降下法となる。このとき η_i^m は全ての ϕ_j^m ($j \leq i$)と直交しているが、 φ_i^{m-1} が ϕ_i^m と直交している保証はない。そこで

$$\varphi'' = \varphi' - \langle \phi_i^m | \varphi' \rangle \phi_i^m \quad (\text{A.26})$$

と直交させ、さらに規格化

$$\varphi_i^m = \frac{\varphi''}{\langle \varphi'' | \varphi'' \rangle^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.27})$$

を行うことで、規格化された修正ベクトルを得る。

続いて修正ベクトルを用いて、波動関数の探索を進める。 ϕ_i^m を勾配方向へと進めることで、新たな波動関数

$$\phi_i^{m+1} = \alpha\phi_i^m + \beta\varphi_i^m \quad (\text{A.28})$$

を得る。ただし波動関数の規格化条件から、 $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ である。係数 α, β は、更新される波動関数による軌道エネルギーの期待値が最も低くなるようにして決定される。軌道エネルギー期待値 ϵ_i^{m+1} は、

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{m+1} &= \langle \phi_i^{m+1} | \mathcal{H} | \phi_i^{m+1} \rangle \\ &= |\alpha|^2 \epsilon_i^m + \alpha^* \beta \langle \phi_i^m | \mathcal{H} | \varphi_i^m \rangle + \alpha \beta^* \langle \varphi_i^m | \mathcal{H} | \phi_i^m \rangle + |\beta|^2 \langle \varphi_i^m | \mathcal{H} | \varphi_i^m \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

と計算される。対角項を $\lambda = \langle \varphi_i^m | \mathcal{H} | \varphi_i^m \rangle$ 、非対角項を $\gamma = \langle \phi_i^m | \mathcal{H} | \varphi_i^m \rangle$ として上式を書き換えると、

$$\begin{bmatrix} \epsilon_i^m & \gamma \\ \gamma & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \epsilon_i^{m+1} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (\text{A.30})$$

といった固有値方程式で表せる。つまり演算子行列を対角化したときの小さな方の固有値を、 ϵ_i^{m+1} とすればよい。固有値は 2×2 の行列であるため簡単に計算でき、

$$\epsilon_i^{m+1} = \frac{\epsilon_i^m + \lambda}{2} - \sqrt{\frac{(\epsilon_i^m - \lambda)^2}{4} + \gamma^2} \quad (\text{A.31})$$

である。これより対応する規格化された固有ベクトルは、次のように求まる。

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + (\epsilon_i^{m+1} - \epsilon_i^m)^2}} \\ \beta &= \frac{\epsilon_i^{m+1} - \epsilon_i^m}{\sqrt{\gamma^2 + (\epsilon_i^{m+1} - \epsilon_i^m)^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

上述してきた一連の作業を、 ϕ_i^m が収束するまで繰り返し行う。収束の目安としては ϕ_i^m そのものでも良いが、残差ノルム（今の場合 ζ_i^m のノルム）の大きさで判断するのが適當だろう。対象とする問題が通常の固有値問題であれば、ここで計算を終了する。今回のように有効ハミルトニアン \mathcal{H} が軌道依存性を持つならば、必要な $\{\phi_i\}$ の全てが求まった後、これを用いて \mathcal{H} を更新、再び共役勾配法の手続きに従った $\{\phi_i\}$ の探索をスタートと、セルフコンシスティントに落ち着くまで繰り返す。

A.2.3 サブスペース対角化

BKL 法に限らず共役勾配法にて決定した $\{\phi_i\}$ は、真の固有状態の線形結合に収束している場合がある。特に高い対称性から縮退準位が見込まれる場合は、しばしばおこる。こうした状態は互いに直交していても、有効ハミルトニアン \mathcal{H} についての直交条件を満たさない。そのため $\{\phi_i\}$ を真の固有状態にユニタリー変換する必要があり、この手続きをサブスペース対角化と呼ぶ。

まずは算出した状態 $\{\phi_i\}$ を用いて、 \mathcal{H} についての状態間行列を構築する。

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle \quad (\text{A.33})$$

この行列 $\{H_{ij}\}$ を対角化し、求まる i 番目の固有ベクトル $\{C_j\}^i$ を用いて

$$\phi_i^o = \sum_j C_j^i \phi_j \quad (\text{A.34})$$

とすれば、ユニタリー変換された i 番目の波動関数 ϕ_i^o を得る。対角化後の固有値が、真の固有状態の固有エネルギーである。

なお一つ注意として、サブスペース対角化を行って真の固有状態を得る場合は、占有軌道だけをでは不十分である場合が多いので、余裕をもって準位を用意しておくことが重要である。縮退準位が連続して得られないなど、軌道エネルギー期待値の小さな状態から順に求まらないことがあるためである。このときどの程度の準位まで必要かは系に依存するため、ある程度の経験に基づいての判断となる。

付録B 密度汎関数理論の基礎

本章では、密度汎関数理論（DFT; density functional theory;）に基づく多電子問題の取り扱いについて述べる。現代の DFT を構成する基本理念であるホーエンベルク・コーン（Hohenberg-Kohn）の定理の簡単な説明と、基本方程式であるコーン・シャム（KS; Kohn-Sham）方程式の導出を行った後に、具体的に電子系へと適用する際に広く用いられている局所密度近似を解説する。

B.1 密度汎関数理論

B.1.1 ホーエンベルク・コーンの定理

相互作用する N 電子系のハミルトニアンは、原子単位系のもとで次のようにかかれる。

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ab}} + \sum_i^N V_{st}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{B.1})$$

V_{st} は電子系にとっての外部ポテンシャル（原子核や電場等、系の骨組みとなるポテンシャル構造）である。ハートリーフォック（HF; Hartree-Fock）の理論では、上式のハミルトニアンで記述される電子系について、試行関数 Φ としてスレーター行列式を導入した。この試行関数で計算されるエネルギー汎関数 $E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ の最小値を変分探索することで、基底状態のエネルギーと波動関数が決定された。対して DFT の考えでは、基本的な変数を 3N 変数関数である Φ でなく、3 変数関数の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とし、エネルギーを密度の汎関数として扱い、 $E[\rho]$ を最小にするようにして変分探索を行う。ホーエンベルク・コーンの第一定理より、電子密度から外部ポテンシャル V_{st} 、および電子数 N が決定されることが保証される。この第一定理は至極当然のものである。例えば適当な N 電子系の基底状態の電荷密度 ρ を考える。これを対象空間にわたり積分すると、電子数 N を得る。また、この密度に対し異なる外部ポテンシャル V'_{st} が存在することはないため、 V_{st} もまた決定される。

簡単にこの第一定理の証明を行っておく。基底状態が同一の密度分布を与える、異なる二つのハミルトニアンが存在すると仮定する。それぞれを \hat{H} , \hat{H}' とし、それぞれの基底状態の波動関数を Φ , Φ' とする。これらは同一の密度を与えるが、異なる演算子の固有関数であるため、異なる波動関数である。ここで Φ' を \hat{H} の試行関数とすれば、変分原理により、

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Phi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{st}(\mathbf{r}) - V'_{st}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

となる。ここで、 E_0 , E'_0 は \hat{H} , \hat{H}' の基底状態のエネルギーである。同様にして、次式を得る。

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{st}(\mathbf{r}) - V'_{st}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

これら 2 式を加えると $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$ となり、矛盾する。従って基底状態に対する密度 ρ が同一であれば、異なった二つの外部ポテンシャルが対応することはあり得ない。

ホーエンベルク・コーンの第一定理に従うことにより、電子密度が知れることで基底状態の各種性質（外部ポテンシャルと電子数）が求まり、結局全エネルギー E は密度の関数として記述することが可能となる。

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{st}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) V_{st}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$T[\rho]$ は運動エネルギー、 $E_{st}[\rho]$ は外場によるポテンシャルエネルギー、 $V_{ee}[\rho]$ は電子間の相互作用エネルギーである。また、

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{B.3})$$

である。ここで電子間相互作用のエネルギーは、古典的な電子間反発エネルギーを意味する $J[\rho]$ と、非古典的効果を全てまとめた項 $E_{xc}^0[\rho]$ とで構成される。

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}^0[\rho] \quad (\text{B.4})$$

ホーエンベルク・コーンの第二定理では、エネルギーの密度に関する変分原理を与える。つまり、密度試行関数 $\rho > 0$ が $\int \rho d\mathbf{r} = N$ であるならば、エネルギー汎関数 $E[\rho]$ は基底状態のエネルギー E_0 に対して、次の式を満足する。

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (\text{B.5})$$

この変分原理が要求するのは、基底状態の密度が次の条件式を満たすことである。

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right\} \right] = 0 \quad (\text{B.6})$$

ここで μ はラグランジュ (Lagrange) の未定乗数である。このラグランジュの未定乗数法より、次のオイラー・ラグランジュ方程式を得る。

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{st}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.7})$$

この式が、DFT の基本方程式である。もし汎関数 $F_{HK}[\rho]$ の正確な表式がわかるならば、式 (B.7) は基底状態の電子状態についての厳密な式となる。つまり DFT による計算においては、この $F_{HK}[\rho]$ の明示的な形の記述如何にかかっているといえる。

B.1.2 コーン・シャム方程式

多電子系の基底状態のエネルギーは、式 (B.2) に示されるエネルギー汎関数の最小値として与えられる。ただし、この段階では単なる理論の展開に過ぎず、実際に計算を可能とするためにはより具体的な方程式系で書き表す必要がある。運動エネルギー汎関数について、コーンとシャムは一電子軌道を取り入れることで、間接的なアプローチを図った。これがコーン・シャム法の発想である。基底状態の運動エネルギーは、以下に示すように KS 軌道 $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ を用いて厳密に与えられる。

$$T = \sum_i^{\infty} n_i \sum_{\sigma} \left\langle \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \right\rangle \quad (\text{B.8})$$

ここで ϕ_i と n_i は自然スピン軌道とその軌道における電子の占有確率であり、パウリの原理より $0 \leq n_i \leq 1$ である。 \mathbf{r} は空間座標を、 σ はスピンを担う ($\sigma = -1/2$ or $1/2$)。一方でホーエンベルク・コーンの定理より、 T は全電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} n_i \sum_{\sigma} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (\text{B.9})$$

の汎関数であることが保証される。ただし式 (B.8), (B.9) の項数は一般に無限であり、単純に扱うのは不可能である。そこで、コーンヒャムはより簡単な式

$$T_S = \sum_i^N \sum_{\sigma} \left\langle \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \right\rangle \quad (\text{B.10})$$

および

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (\text{B.11})$$

を用いて理論を構築した。上の和は、電子の占有する軌道をエネルギーの低いものから順に足していくものである。単一のスレーター行列式が真の波動関数である場合に、この密度と運動エネルギーの関係は厳密に成立する。つまり上の表現は、電子の交換のみを考えた、N 個の独立な電子についての厳密な表現である。

$T_S[\rho]$ は密度を与える一意に決定されるが、電子の相関を考慮したときの真の運動エネルギー汎関数 $T[\rho]$ とは異なるものである。しかしながらこの T_S を系の運動エネルギー部分そのものであるとしてしまうことで、原理的には近似なしに理論を進めることができるとなる。すなわち汎関数 $F_{HK}[\rho]$ を、次のように表現する。

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{B.12})$$

汎関数 $E_{xc}[\rho]$ は T と T_S の差、および古典的なクーロン反発を除く電子間相互作用など、全ての非古典的効果を一緒に押しつぶした項であり、交換相関エネルギーと呼ばれる。

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{B.13})$$

このように定義すると、式 (B.7) のオイラー方程式は、

$$\mu = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.14})$$

となる。KS 有効ポテンシャル $V_{eff}(\mathbf{r})$ は次式で定義される。

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= V_{st}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

このときの第 2 項は古典的な電子反発効果を担うクーロンポテンシャルであり、また第 3 項は交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.16})$$

これまで定義してきた各量を用いて、式 (B.2) を書き換える。

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{st}[\rho] \\ &= \sum_i^N \sum_{\sigma} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{st}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

簡単のため、空間座標とスピン座標をまとめて形式的な変数 \mathbf{x} を導入した。電子密度は式 (B.11) であるため、結局エネルギーが N 個の軌道を用いて表されることになる。次に、軌道の規格直交性を束縛条件としたラグランジュの未定乗数法により、軌道に関する変分探索を行う。

$$\delta \left[E[\rho] - \sum_{i,j}^N \sum_s \epsilon_{ij} \int \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (\text{B.18})$$

なお、関数 $F[f]$ の汎関数である $G[F]$ の、 f についての微分の定義は、次式に記すとおりである。

$$\frac{\delta G}{\delta f} = \frac{dG}{dF} \frac{\delta F}{\delta f}$$

式 (B.18) を構成する各項について、軌道に関する変分を行う。まず汎関数 T_s については、

$$\delta T_s = \frac{dT_s}{d\phi_i} \delta \phi_i = 2 \sum_s \int (\delta \phi_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i \right) d\mathbf{r}$$

となる。また外部ポテンシャルについては、

$$\delta E_{st} = \frac{dE_{st}}{d\rho} \frac{d\rho}{d\phi_i} \delta \phi_i = 2 \sum_s \int (\delta \phi_i) V_{st} \phi_i d\mathbf{r}$$

となる。同様に E_{xc} についての変分は、

$$\delta E_{xc} = \frac{dE_{xc}}{d\rho} \frac{d\rho}{d\phi_i} \delta \phi_i = 2 \sum_s \int (\delta \phi_i) V_{xc} \phi_i d\mathbf{r}$$

となる。最後に古典的なクーロン反発項 J については、

$$\delta J = 2 \sum_s \int \left[(\delta \phi_i) \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_i(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

となる。以上より、次の KS 方程式を得る。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \sum_j^N \epsilon_{ij} \phi_j \quad (\text{B.19})$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.20})$$

式 (B.19) 左辺の一電子ハミルトニアンはエルミート演算子である。従って $\{\epsilon_{ij}\}$ はエルミート行列となるため、軌道を適当にユニタリー変換することにより対角化することが可能である。この変換では行列式をなす波動関数は位相因子を除き不変、つまり密度が保存されるので、有効ハミルトニアンも不変である。よって、KS 方程式の正準形式が次のように求まる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{B.21})$$

以上より一体の電子に対する平均場の KS 有効ポテンシャルと、そのもとでの KS 軌道を記述する KS 方程式が導出された。この KS 方程式の有効ハミルトニアンはスピン依存の項を含まないため、電子数が偶数の場合には解 ϵ_i に関して、同一の軌道が 2 重に縮退する。そのため密度は、

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{B.22})$$

として計算できる。一方、電子数が奇数であるときは、 α スピンを有す電子の密度を $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ 、 β スpinを有す電子の密度 $\rho^\beta(\mathbf{r})$ として、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (\text{B.23})$$

とする。こうした場合、 ρ^α と ρ^β は軌道一つ分だけ異なることが多い。このときの扱いは、分子軌道法における制限付き開殻 HF 法のものと一致する。

KS 方程式は非線形であるため、SCF 計算により解かれる。系の全エネルギーは SCF により収束した密度を用いて、

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.24})$$

と求まる。

HF 法と比較して DFT を用いる利点は、同じ一電子固有値問題に帰着するにもかかわらず、KS 方程式では電子相関の効果を含む点である。導出された KS 方程式は、電子間の非古典的な効果を全て交換相関ポテンシャルとしてまとめたことで、原理的には一切の近似が含まれていない。こうした意味で KS 方程式は、定義の上で電子相関の効果を無視している HF 方程式とは区別される。HF 理論では試行波動関数として単一のスレーター行列式を用いることで、初期段階で同種スピン電子の交換のみを考慮し、相関を無視している。そのため HF 方程式は電子相関を無視した状態での完成された方程式である一方で、KS 方程式では交換相関項を改良することで真の解に漸近させることができる。

B.1.3 局所密度近似

DFT に基づき、式 (B.21), (B.20) の KS 方程式が導出された。ただしここで、交換相関ポテンシャル V_{xc} は未定としている。そのため実際に解くためには、どうにかして交換相関エネルギーを表し、式 (B.16) により V_{xc} を求める必要がある。本小節では V_{xc} に対する最も簡単な近似とされる、局所密度近似 (LDA; local density approximation) について述べる。

LDA では通常、交換相関エネルギーを局所的に一様な電子ガスのそれで表す。密度 ρ の一様な電子ガスの一電子あたりの交換相関エネルギーを $\epsilon_{xc}[\rho]$ で表すと、LDA の交換相関エネルギー $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]$ は、

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} d\mathbf{r} \quad (\text{B.25})$$

とかける。これに対応する LDA 交換相関ポテンシャル $V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ は、

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (\text{B.26})$$

となる。この V_{xc}^{LDA} を用いて KS 方程式を解く方法を一般に KS-LDA 法、あるいは単に LDA 法と呼ぶ。なおこの汎関数変分には、次の公式を用いている。

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x)} = \frac{\delta f}{\delta \rho}; \quad F[\rho] = \int f(x, \rho) dx$$

さて、 ϵ_{xc} が交換エネルギー ϵ_x と相関エネルギー ϵ_c とに分解できるとする。

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{B.27})$$

相關エネルギーの具体形については後述の節に譲り、本小節では交換エネルギーについてのみ考える。3次元電子ガスの交換エネルギーは、次式で定義されるディラック（Dirac）の交換エネルギー汎関数 $K_D[\rho]$ により記述される。

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.28})$$

式(B.25)との比較より、 ϵ_x との間に次の関係を得る。

$$-K_D[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x d\mathbf{r} \quad (\text{B.29})$$

従って ϵ_x は、

$$\epsilon_x = -C_x \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.30})$$

とかけることがわかる。これより、LDA 交換ポテンシャル $V_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ は次のようにかける。

$$V_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.31})$$

上述してきた LDA は定義からもわかるように、密度が緩やかに変化する系に対しての良い近似となっている。そのため原子や小さな極性分子など、密度勾配が大きいであろう系に対する適用は、形式的には好ましくない。にもかかわらず、これらの系への適用が行われているのは、実際に計算を行った際に実験値に近い解を得るといった背景による。

B.2 スピン密度汎関数理論

B.2.1 スピン依存コーン・シャム理論

前節で導出した KS 方程式は、形式的にはどのような系についても適用が可能である。ただし対象とする系の物理を考えた場合、不適当である場合もある。KS 方程式では、同一の KS 軌道を異なるスピンを持つ電子が対となって占有する。そのため、例えばスピン対称性を崩した方が安定となるような系や奇数電子系は、正確に記述することができないことがある。このような場合を考慮したとき、全電子密度 ρ ではなく、新たに α 電子、 β 電子それぞれの密度 ρ^α 、 ρ^β を基本変数とした理論を展開する必要が生じる。これがスピン密度汎関数理論（SDFT; spin density functional theory）のはじまりである。スピン依存 KS 軌道 ϕ_i^α 、 ϕ_i^β を用いて、電子密度

$$\begin{aligned} \rho^\alpha(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 \\ \rho^\beta(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i^\beta(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

を得る。 $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$ である。ここで、 $\{\phi_i^\alpha\}$ と $\{\phi_i^\beta\}$ はそれぞれ規格直交系をなすが、空間軌道で $\{\phi_i^\alpha\}$ と $\{\phi_i^\beta\}$ が直交している必要はない。

スピン依存を取り入れた KS 理論の定式化は、前節の KS 理論の延長と考えればそう難しいものではない。式(B.17)のエネルギー汎関数を ρ^α 、 ρ^β を用いてかくと、次のようになる。

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha] + T_s[\rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{st}[\rho^\alpha + \rho^\beta] \quad (\text{B.33})$$

この汎関数の最小値を求めるため、軌道に関する規格直交性の制限のもと、変分探索を行う。結果、以下の2式・スピン依存KS方程式を得る。

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\alpha &= \epsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\beta(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\beta &= \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

スピン依存KS有効ポテンシャル $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ は、

$$V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (\text{B.35})$$

である。ここでスピン依存交換相関ポテンシャル $V_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$ を、次のように定義した。

$$V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \quad (\text{B.36})$$

B.2.2 局所スピン密度近似

式(B.34), (B.35)を実際に解くためには、交換相関エネルギー汎関数 $E[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ の具体的な形を定める必要がある。本小節ではDFTにおける局所密度近似に対応するものとして、局所スピン密度近似(LSDA; local spin density approximation)を扱う。

LDA同様、交換相関エネルギーを交換による寄与と相関による寄与とに分解する。

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$$

ここで相関エネルギーについては次節に譲るとして、交換エネルギーにはディラックの交換エネルギー汎関数を用いる。

$$-E_x^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int d\mathbf{r} [(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}}] \quad (\text{B.37})$$

$\rho^\alpha = \rho^\beta = 0.5\rho$ であるとき、LDAの交換エネルギーと一致する。これよりLSDAにおける交換ポテンシャルは、次のように求まる。

$$V_x^{\text{LSD},\sigma}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{6}{\pi}\rho^\sigma(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.38})$$

B.3 交換相関項

B.3.1 相関エネルギー汎関数

本節では、相関エネルギーおよび相関ポテンシャルの具体的な関数形について取り上げる。原子・分子、あるいは結晶系の計算に適用するため、PerdewとZungerは、CeperleyとAlderが3次元電子ガスの相関エネルギーを量子モンテカルロ法により計算した結果に対して、解析形を合わせるパラメータを決定した[33, 34]。まず、密度パラメータ r_s を定義する。これは一電子当たりが3次元空間に占める有効体積を次式のように定義したときの半径であり、密度の関数である。

$$\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{4\pi r_s^3}{3}, \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho}\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.39})$$

低密度下 ($r_s \geq 1$) での相関エネルギー $\epsilon_c^i(r_s)$ および相関ポテンシャル $V_c^i(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned}\epsilon_c^i(r_s) &= \frac{\gamma^i}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s} \\ V_c^i(\mathbf{r}) &= \left[(1 + \frac{7}{6} \beta_1^i \sqrt{r_s} + \frac{4}{3} \beta_2^i r_s) (\epsilon_c^i)^2 \right] / \gamma^i\end{aligned}\quad (\text{B.40})$$

であり、高密度下 ($r_s < 1$) での相関エネルギーおよび相関ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}\epsilon_c^i(r_s) &= A^i \ln r_s + B^i + C^i r_s \ln r_s + D^i r_s \\ V_c^i(\mathbf{r}) &= A^i \ln r_s + (B^i - \frac{1}{3} A^i) + \frac{2}{3} C^i r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D^i - C^i) r_s\end{aligned}\quad (\text{B.41})$$

である。相関ポテンシャルは相関エネルギーを密度に関して微分することで得られる。ここで上付添字 i は分極の度合いを示すものであり、非分極のときは $i = U$ (unpolarized, $\zeta = 0$)、完全分極のときは $i = P$ (polarized, $\zeta = \pm 1$) である。分極率 ζ は、次式で定義される。

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (\text{B.42})$$

$i = U$ および P のときのパラメータを、表 B.1 に示す。

任意の分極率 $0 < |\zeta| < 1$ における相関エネルギー $\epsilon_c(r_s, \zeta)$ および相関ポテンシャル $V_c^\sigma(r_s, \zeta)$ は、低密度および高密度の解析形から内挿するかたちで決定された。

$$\begin{aligned}\epsilon_c(r_s, \zeta) &= \epsilon_c^U(r_s) + f(\zeta)[\epsilon_c^P(r_s) - \epsilon_c^U(r_s)] \\ V_c^\sigma(r_s, \zeta) &= V_c^U(r_s) + f(\zeta)[V_c^P(r_s) - V_c^U(r_s)] + [\epsilon_c^P(r_s) - \epsilon_c^U(r_s)][\operatorname{sgn}(\sigma) - \zeta] \frac{df}{d\zeta}\end{aligned}\quad (\text{B.43})$$

ここで関数 $f(\zeta)$ は、 $\zeta = 0$ と $\zeta = 1$ の両極端の間の配分を決める重み関数で、次式にて定義される。

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \quad (\text{B.44})$$

表 B.1: 非分極 (U ; Unpolarized, $\zeta = 0$) 及び完全分極 (P ; Polarized, $\zeta = 1$) における、3 次元電子ガスの相関エネルギーに対するパラメータ [34]。単位は全て原子単位表示。

i	γ^i	β_1^i	β_2^i	A^i	B^i	C^i	D^i
U	-0.1423	1.0529	0.3334	0.0311	-0.0480	0.0020	-0.0116
P	-0.0843	1.3981	0.2611	0.01555	-0.0269	0.0007	-0.0048

ここで述べた Perdew と Zunger による相関エネルギーの解析形は、数ある相関エネルギーに対するアプローチの一種であり、他にも様々な形式が在る（例えば Hedin と Lundqvist によるもの [35]）。

B.3.2 自己相互作用の補正

さて、ある電子に着目したとき、この電子は同じ系に属す他の電子と相互作用をするが、自分自身との相互作用はない。HF 理論では、自分自身のクーロン項と交換項とが打ち消しあうことで、この要請が満たされる。しかしながら LDA や LSDA では、全密度 $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$ を用いて作られたクーロンエネルギーに対して交換エネルギーは電子ガスのそれを用いるために、完全に打ち消しきることが出来ず、自己相互作

用が残存する。時にこの自己相互作用の影響が大きくなる場合があり、対処に迫られることになる。簡単な自己相互作用補正（SIC; self interaction correction）の方法を、ここに紹介する。

LSDA の電子間相互作用エネルギーは次のようにかかれる。

$$V_{ee}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{B.45})$$

自己相互作用を除外するという要請は、次のようにかくことができる。

$$V_{ee}[\rho_i^\alpha, 0] = J[\rho_i^\alpha] + E_{xc}[\rho_i^\alpha, 0] = 0 \quad (\text{B.46})$$

ρ_i^α は i 番目の軌道にある α 電子の密度である。同様の式が ρ_i^β についても成立する。 E_{xc} に含まれる自己相関を除外するために、次の SIC を施された形が提案された。

$$E_{xc}^{\text{SIC}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \sum_{i,\sigma} (J[\rho_i^\sigma] + E_{xc}[\rho_i^\sigma, 0]) \quad (\text{B.47})$$

SIC 交換相関ポテンシャル $V_{xc}^{i\sigma, \text{SIC}}(\mathbf{r})$ は、

$$V_{xc}^{i\sigma, \text{SIC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{SIC}}}{\delta \rho_i^\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho_i^\sigma} - \int \frac{\rho_i^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho_i^\sigma, 0]}{\delta \rho_i^\sigma(\mathbf{r})} \quad (\text{B.48})$$

となる。これにより、SIC 一電子方程式は次のように定まる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{i\sigma, \text{SIC}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (\text{B.49})$$

この方程式は、一般的なスピン依存 KS 方程式とは違い、軌道が異なれば KS 有効ポテンシャルも異なるので、 $\{\phi_i^\alpha\}$ および $\{\phi_i^\beta\}$ は直交系を成さない ($\phi_i^\alpha, \phi_j^\beta$ はスピン部分で直交する)。そのため、軌道の直文化の手続きが必要となる。直文化法については、off-diagonal Lagrange multipliers の適用で可能とされているが、ここで詳細は述べない [34]。

B.4 有限差分法による原子の電子状態

LDA, LSDA, および自己相互作用補正を施した LSDA (LSDA+SIC) により、実空間基底を用いた有限差分法によって水素原子およびヘリウム原子の基底状態を計算した。また、各文献に報告されている結果との比較も掲載した。

B.4.1 支配方程式の確認

相関ポテンシャル項を除き、LDA, LSDA 及び LSDA+SIC における KS 方程式の具体表示を、以下に列記する。本節の計算に用いた相関エネルギーの解析形については、Perdew と Zunger の形式に従った [34]。なお彼らにより具体化された相関エネルギーは、付録 B.3.1 に記す。

KS-LDA 方程式

次式に示す方程式が、LDA 方程式である。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.50})$$

V_{st} は、電子系にとっての時間に依存しない外部ポテンシャルである。本節の場合はボルン・オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似のもと、固定された原子核による束縛ポテンシャルを記述する。KS 有効ハミルトニアンは、全ての KS 軌道 ϕ_i に対して等しく作用する。そのため方程式を解くことで得られる軌道には、上向き (α)・下向き (β) のスピンが対となって入ると考える。つまり電子数が偶数個の $2M$ 、あるいは奇数個の $2M+1$ の場合、式 (B.50) を解く際の全電子密度 ρ は、次式で与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^M |\phi_i(\mathbf{r})|^2 + |\phi_{M+1}(\mathbf{r})|^2$$

LDA 交換相関ポテンシャル V_{xc}^{LDA} は、次式のように交換ポテンシャルと相関ポテンシャルの和で与えられる。

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} + V_c[\rho]$$

ここで、LDA 相関ポテンシャルを V_c とした。

KS-LSDA 方程式

スピン密度汎関数理論に基づく LSDA では、電子密度 ρ を、 α 電子による寄与と β 電子による寄与とに分解することでスピン分極の効果を取り込む。次式に示すのは α 電子の占有する軌道に関する方程式であるが、 β 電子の占有する軌道に関する方程式も連立して、LSDA 方程式をなす。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{\text{LSD},\alpha}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{B.51})$$

α 電子の数を N^α 、 β 電子の数を N^β としたとき、LSDA における各スピン電子密度 ρ^α 、 ρ^β および全電子 ρ は、次のように計算される。

$$\begin{aligned} \rho^\alpha(\mathbf{r}) &= \sum_i^{N^\alpha} |\phi_i^\alpha(\mathbf{r})|, \quad \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{N^\beta} |\phi_i^\beta(\mathbf{r})| \\ \rho(\mathbf{r}) &= \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

また LSDA 交換相関ポテンシャル $V_{xc}^{\text{LSD},\alpha}$ は、次のように与えられる。

$$V_{xc}^{\text{LSD},\alpha}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{6}{\pi}\rho^\alpha(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} + V_c^\alpha[\rho, \zeta]$$

なお ζ は次式で与えられる、局所的な電子スピンの分極率を意味する値である。

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho}$$

KS-LSDA+SIC 方程式

LDA、LSDA ではともに、在ってはならないはずの自己相互作用が含まれる。これはクーロンポテンシャルが全電子の密度から計算されることに起因する。つまり着目する電子が、自身の作り出すクーロン場をも含んだポテンシャル場を運動するとしてしまっているのである。HF 理論では自身の交換相互作用による相殺が行われるのだが、LDA や LSDA の交換ポテンシャルは局所密度近似のもとでの量であるため、自

己相互作用の補正が正確に行われていないのである。KS 有効ハミルトニアンに自身とのクーロン反発および交換相関相互作用を直接消去するような補正を加えた場合、式 (B.52) に示す方程式が立つ。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{st}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}^{\text{SIC},ia}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{B.52})$$

電子密度は LSDA と同じように求められ、また SIC 交換相関ポテンシャル $V_{xc}^{\text{SIC},ia}$ は、

$$V_{xc}^{\text{SIC},ia}(\mathbf{r}) = - \left(\frac{6}{\pi} \rho^\alpha(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} + V_c^\alpha[\rho, \zeta] - \int \frac{\rho_i^\alpha(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left(\frac{6}{\pi} \rho_i^\alpha(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} - V_c^\alpha[\rho_i^\alpha, \text{sgn}(\alpha)]$$

である。第 3 項以降が、自身との相互作用を打ち消す量である。LSDA+SIC 方程式はこれまでの二者とは異なり、演算子と軌道とが一対一に対応する。そのため各方程式を解いて得る解は、相互に直交することは限らない点に注意したい。軌道が直交系をなさないことはそもそも好ましくはないため、状況に応じて再直交化の手続きを行う必要がある。

B.4.2 水素原子の電子状態

まず複数電子の計算を行う前に、相対座標変換によって厳密に基底状態が求まる水素原子について考える。水素原子に対する定常状態のシュレディンガ方程式は、原子単位表示のもと次式で与えられる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{B.53})$$

この方程式は厳密に解かれており、エネルギー固有値は原子単位系のもとで $\epsilon = -0.5 \text{ au.}$ となる。有限差分法により上式を解いた結果とこの厳密解を比較することで、差分近似による影響がどのように効いてくるのか考察を行う。なお水素原子の厳密解の導出については触れずに、単に参照先として扱う。

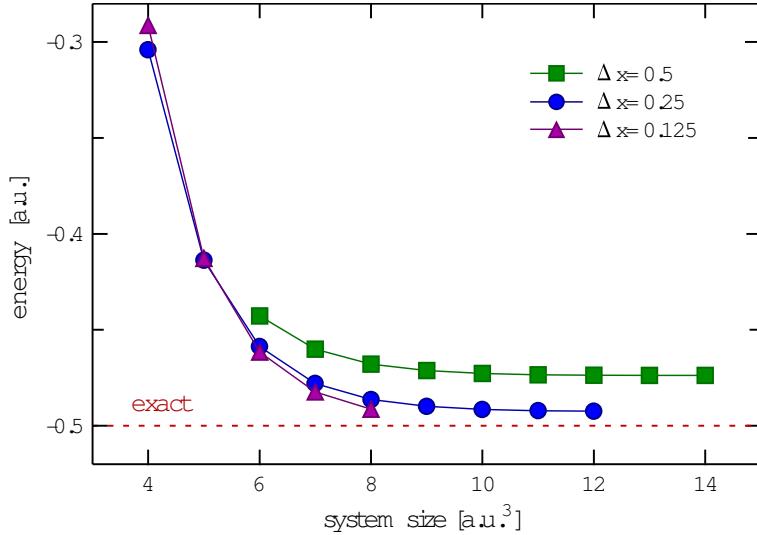


図 B.1: 差分条件と水素原子の基底エネルギー

差分における計算条件・空間刻み Δx や標本点数 N^3 を変えて、基底状態のエネルギーを計算する。数値計算のために、実空間に一辺 $L = N\Delta x$ の立方体を用意した。なお空間刻みと標本点は、 x, y, z 各方向に対して等しくした。図 B.1 が数値計算の結果である。ここで横軸は、一方向に対する系の大きさ (L) である。厳密解の -0.5 au. と比較すると、ある程度系を大きく設定することで数値解はこの値に漸近すること

がわかる。逆に系の大きさが小さな場合はエネルギーは増大し、厳密解から遠ざかる。これは差分計算のために用意した立方体が、波動関数が本来広がるべき範囲よりも小さくなつたために、核による束縛よりも、立方体による閉じ込めのエネルギーが強く働くようになるためである。立方体は無限に深い3次元の井戸型ポテンシャルとみることができるので、閉じ込めのエネルギーは L^2 に逆比例する。また L が同じであれば、空間刻みが小さいほど厳密解に近づく。これは空間刻みが小さい方が核に近い位置での束縛ポテンシャルをより深く記述でき、電子が安定化するためである。ただし閉じ込めの効果が顕著に表れる領域では、逆に空間刻みが小さい方がエネルギーが高くなる。これは厳密解から遠ざかったというよりも、むしろ井戸の閉じ込めエネルギーを精度良く求めたためといえる。以上のことからわかるように、原子の電子状態計算に対して有限差分法を適用する際は、系の大きさがクリティカルに効いてくる。水素原子に関しては $L = 8 \sim 10 \text{ au}$ 程度で安定するが、原子半径が大きなものに対しては、より大きな系を用意する必要があるだろう。

表 B.2: 水素原子の各エネルギー値、計算結果の比較 [a.u.]

Energy	LDA	LSDA	SIC
Total	-0.386	-0.466	-0.486
KS-Orbital	-0.199	-0.242	-0.486
Kinetic	0.458	0.489	0.516
Coulomb	0.302	0.313	0.000
Exchange	-0.205	-0.267	0.000
Correlation	-0.047	-0.026	0.000
Nuc. Attraction	-0.941	-0.975	-1.002

LSDA+SIC のクーロン、交換、相関エネルギーは、全体の密度から計算されるエネルギーから、自身との自己相互作用分を差し引いたものと定義した。

次に、水素原子の電子状態を LDA, LSDA および LSDA+SIC により計算した結果を、表 B.2 に示す。差分の条件は空間刻み $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1/4 \text{ au}$ とし、空間を 32^3 の標本点で記述した。クーロンポテンシャルは境界を 2 次の多重極展開で求めた後、ポアソン方程式を SOR 法により解くことで求めた。また SCF の収束条件として、KS 軌道エネルギーの更新量が 10^{-4} au 以下とした。

同じ差分条件で式 (B.53) を解いた結果、得られるエネルギーは、-0.486 au. であり、LSDA+SIC の結果はこの値に一致する。しかしながら他の方法・LDA と LSDA では、どちらもかけ離れた結果を与える。この理由は明確である。水素原子は一電子系であり、電子間相互作用はあり得ない。にもかかわらず DFT では、自身の密度を用いてクーロンポテンシャルを求める。そのため対象とする系が今回のように一電子系であったとしても、自己相互作用といった形で電子間相互作用が含まれる。LSDA+SIC では、自己相互作用の直接消去が行われた結果、クーロンエネルギーと交換相関エネルギーが丁度打ち消しあい、結果として電子間相互作用を無いものとしているため、正しい結果を見積もることができる。しかしながら LDA や LSDA では自己相互作用の補正が完全でないために、正しいエネルギーからクーロンエネルギーと交換相関エネルギーの合計値だけ底上げされたエネルギーを得ることになる。

B.4.3 ヘリウム原子の電子状態

ヘリウム原子の電子状態を DFT により計算した結果を、表 B.3 に記す。差分時の計算条件は前小節と同じである。ヘリウム原子は閉殻であるため、LDA と LSDA での結果に差は見られない。僅かにあるとしても、SCF の収束具合によるもの程度である。また LSDA と LSDA+SIC とで得られた全エネルギーに、水

表 B.3: ヘリウム原子の各エネルギー値, 計算手法と結果の比較 [a.u.]

Energy	LDA	LSDA	SIC
Total	-2.682	-2.682	-2.762
KS-Orbital	-0.523	-0.523	-0.888
Kinetic	2.334	2.334	2.449
Coulomb	1.907	1.907	0.987
Exchange	-0.816	-0.816	0.000
Correlation	-0.123	-0.123	-0.064
Nuc. Attraction	-5.984	-5.984	-6.134

素原子のときのような大きな差が無いことにも着目したい。これは電子が増えたことで、自己相互作用の全エネルギーにおける支配が相対的に小さくなつたためである。つまり系の電子数が大きくなるにつれ、自己相互作用補正の不必要性が増す。

ヘリウム原子の DFT 計算については、表 B.4 に示すようないくつかの参考になる値が報告されている。結果を比較すると、良い一致を見せてている（第一イオン化エネルギーは、中性時のエネルギーと +1 倍時のエネルギーの差としている）。今回の計算結果は全て、参考値に比べていくらか高めのエネルギーを得ているが、水素原子の経験からこれは系の条件、つまり計算空間の狭さによる閉じ込めの効果が現れたとみることができる。

表 B.4: ヘリウム原子の各エネルギー値 [a.u.], 文献値との比較 [36, 37]

Energy	FDM results	reference value
1st Ionization (LSDA)	-0.843	-0.970
Total (LSDA)	-2.682	-2.859
Total (LSDA+SIC)	-2.762	-2.918

付録C 時間依存コーン・シャム方程式の数値解法

多電子系の時間発展問題は多くの場合、時間依存密度汎関数理論（TD-DFT; time-dependent density functional theory）に従って扱われる。基底状態についてのDFTは、ホーエンベルク・コーンの定理により、基底状態の電子エネルギーが電子密度の汎関数であると保証されたことに端をなす（前章）。後にコーン・シャム（KS）軌道の導入によってKS方程式が導出され、DFTが第一原理計算の主流として実用化されることになった。この基底状態について定式化が行われたDFTは、さらに後にルンゲ（Runge）とグロス（Gross）により、時間依存問題へと拡張された[38]。これはルンゲ・グロスの定理として知られており、TD-DFTの基礎理論となっている。TD-DFTに従う時間発展は、基底状態に関する場合と同様に、KS軌道を基本変数とした時間依存KS（TD-KS）方程式を通して行われる。現在のTD-DFT理論は単純なものではなく、状況により一電子励起状態しか取り扱えない、時間発展中の準位交差は扱えないなど、様々な制約が存在する。従ってTD-DFTの世界は、新たな理論の展開と実用を通しての検証といった、二つの立場からの研究が平行して行われている分野である。本章ではTD-DFTの理論背景には触れず、TD-KS方程式を実際に数値計算で扱うための方法として、Watanabeらにより開発された時間発展アルゴリズムを紹介する[22]。

C.1 時間依存コーン・シャム方程式

本節では、TD-KS方程式に対して従来適用してきた数値解法について、簡単に解説する。KS軌道の時間発展を記述するTD-KS方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \mathcal{H}[\rho, t] \psi_i(\mathbf{r}, t) ; \quad \mathcal{H}[\rho, t] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V[\rho, t] \quad (\text{C.1})$$

とかける。ここで \mathcal{H} は、一電子波動関数であるKS軌道 ψ_i に作用する、有効ハミルトニアンである。このTD-KS方程式は軌道の数だけ存在する。またポテンシャル $V[\rho(t), t]$ は、電子間相互作用からなる内部ポテンシャル $V_{\text{int}}[\rho(t)]$ と電子系にとっての外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(t)$ からなる。

$$V[\rho, t] = V_{\text{int}}[\rho(t)] + V_{\text{ext}}(t) , \quad \rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (\text{C.2})$$

なお、この内部ポテンシャル V_{int} を平均化された他の電子の作るクーロンポテンシャルとすれば、式(C.1)は時間依存ハートリー方程式、X α ポテンシャルとすれば時間依存X α 方程式とみなせる。有効ハミルトニアンが時間依存項を含むことから、TD-KS方程式の形式解は時間順序積 \tilde{T} を用いて表される。

$$\psi_i(t + \Delta t) = \tilde{T} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \mathcal{H}[\rho, s] ds \right] \psi_i(t) \quad (\text{C.3})$$

時間順序積をそのまま扱うことは、数値計算上困難である。そのため式(C.3)の最も単純な近似法として、時間順序積を次のように置いてしまうことを考える。

$$\tilde{T} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \mathcal{H}[\rho, s] ds \right] \approx \exp \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathcal{H}[\rho, t] \right]$$

これは Δt 後の波動関数を導くために、現時刻のハミルトニアンをそのまま用いる方法である。ただしこの方法は、あまり正確とはいえない。なぜなら上式での指数演算子の置き換えは、 $t \rightarrow \Delta t$ の微小時間変化に伴うハミルトニアン自身の時間発展を完全に無視しているからである。この単純な置き換えによる計算法を、ここでは non-SCF 方式と呼ぶ。

もう一つここで紹介する数値計算方法は、鈴木・トロッターフィルムによる時間依存スカラーポテンシャルの処方に則り、 $\Delta t/2$ だけ未来のハミルトニアンを用いる。

$$\psi(t + \Delta t) \simeq \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathcal{H}[\rho, t + \frac{\Delta t}{2}]\right] \psi(t)$$

ただしここで、内部ポテンシャル $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t/2)]$ は未来の電子密度が不明であるため、未知である。この $\Delta t/2$ 後のポテンシャルを見積るために、例えば SCF 計算を行う方法がある。簡単にその手順を記しておく。まずははじめに、 $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t/2)]$ の代わりに $V_{\text{int}}[\rho(t)]$ を用いて上式の時間発展を行うことで、 $\psi_i(t + \Delta t)$ を得る。次に得られた $\psi_i(t + \Delta t)$ から $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t)]$ を算出、 $V_{\text{int}}[\rho(t)]$ との比較から $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t/2)]$ を推定する。さらにこの $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t/2)]$ を用いて再び $\psi_i(t + \Delta t)$ を計算、新たな $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t)]$ を求め、 $V_{\text{int}}[\rho(t + \Delta t/2)]$ を修正する。このように時間発展毎に上記の作業を収束するまで繰り返し行う方法を、SCF 方式と呼ぶ。もしも外部ポテンシャル V_{ext} が周期場など既知の変化でなければ、これに対しても SCF 的に逐次決定する必要がある。

C.2 古典力学におけるリウヴィル演算子

TD-KS 方程式を、前小節での解法とは異なる視点から解いていくために、一旦古典力学へと話を変える。相互作用をする N 粒子系を考えて、古典的なハミルトニアンを次のようにかく。

$$H = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}) \quad (\text{C.4})$$

K は全運動エネルギー、 U は全相互作用エネルギーである。それぞれ独立変数である運動量 \mathbf{p} 、および位置座標 \mathbf{q} に依存する。

$$K(\mathbf{p}) = \sum_i^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2, \quad U(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} \quad (\text{C.5})$$

このときのハミルトン方程式は、

$$\frac{d}{dt} \mathbf{p} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \quad \frac{d}{dt} \mathbf{q} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} \quad (\text{C.6})$$

である。 \mathbf{p}, \mathbf{q} の時間発展に対するベルレ (Velret) 法による解法は、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{p}' &= \mathbf{p}(t) - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_t \\ \mathbf{q}(t + \Delta t) &= \mathbf{q}(t) + \Delta t \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} \Big|_t \\ \mathbf{p}(t + \Delta t) &= \mathbf{p}' - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_{t+\Delta t} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

簡単にこの方程式系を導く。まず \mathbf{p} に関して前進差分をとり、 $\Delta t/2$ だけ未来の情報を得る。

$$\frac{\mathbf{p}(t + \Delta t/2) - \mathbf{p}(t)}{\Delta t/2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_t \quad (\text{C.8})$$

$$\mathbf{p}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{p}(t) - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_t = \mathbf{p}' \quad (\text{C.9})$$

この \mathbf{p}' を用いて、 Δt 後の \mathbf{q} を求めると、

$$\frac{\mathbf{q}(t + \Delta t) - \mathbf{q}(t)}{\Delta t} = \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} \Big|_{\mathbf{p}'} \quad (\text{C.10})$$

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \Delta t \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} \Big|_{\mathbf{p}'} \quad (\text{C.11})$$

となる。こうして得られた \mathbf{q} を用い、 $\mathbf{p}(t + \Delta t)$ を求める。

$$\frac{\mathbf{p}(t + \Delta t) - \mathbf{p}'}{\Delta t/2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_{t+\Delta t} \quad (\text{C.12})$$

$$\mathbf{p}(t + \Delta t) = \mathbf{p}' - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_{t+\Delta t} \quad (\text{C.13})$$

この一連の流れが、式 (C.7) に示したベルレ法である。ポテンシャルが \mathbf{q} を通して時間に依存するにもかかわらず、このベルレ法は SCF 計算を必要としない。新たな TD-KS 方程式の数値解法導出のため、この計算法が何故うまくゆくのか、まずはその理由を明らかにしたい。そのために以降、多少複雑な手順を踏む。

まずははじめに、ある関数の時間発展を指数演算子で記述することを試みる。そのため運動量 \mathbf{p} 、位置 \mathbf{q} 、時間 t を基本変数とする関数 $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ を考える。この関数 f の時間に関する微分係数は、合成関数の微分より、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f &= \frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f + \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} f + \frac{\partial}{\partial t} f \\ &= - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} f + \frac{\partial}{\partial t} f \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

となる。ここで、リウヴィル演算子と呼ばれる演算子 \mathcal{L} を導入する。

$$\mathcal{L} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{C.15})$$

例えばこのリウヴィル演算子は、次のように作用する。

$$\mathcal{L}\mathbf{p}(t) = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \Big|_{\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)}, \quad \mathcal{L}\mathbf{q}(t) = \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} \Big|_{\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)} \quad (\text{C.16})$$

df/dt すなわち $\mathcal{L}f$ は、 $\mathbf{p}, \mathbf{q}, t$ の関数である。それ故リウヴィル演算子を複数回作用させることで、 f の高次の時間微分を \mathcal{L} を用いて記すことができる。

$$\frac{d^n}{dt^n} f = \mathcal{L}^n f \quad (\text{C.17})$$

一方、関数 f の微小時間発展はテイラー展開より、

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta t}{n!} \frac{d^n}{dt^n} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \exp\left[\Delta t \frac{d}{dt}\right] f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \quad (\text{C.18})$$

とかける。時間微分演算子をリウヴィル演算子で置き換えることにより、次の式を得る。

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t + \Delta t) = \exp[\Delta t \mathcal{L}] f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \quad (\text{C.19})$$

以上により、 \mathbf{p}, \mathbf{q} に対してリウヴィル演算子の指数を乗じることで、これらの時間発展が得られる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}(t + \Delta t) \\ \mathbf{q}(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \exp[\Delta t \mathcal{L}] \begin{pmatrix} \mathbf{p}(t) \\ \mathbf{q}(t) \end{pmatrix} \quad (\text{C.20})$$

次に、得られた指数演算子の分解を行い、分解された断片の持つ意味について考える。リウヴィル演算子は、下に示す3項からなる。

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \mathcal{L}_K + \mathcal{L}_U + \mathcal{L}_T \\ \mathcal{L}_K &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}, \quad \mathcal{L}_U = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}, \quad \mathcal{L}_T = \frac{\partial}{\partial t}\end{aligned}\tag{C.21}$$

これらの項を式(C.20)において個別に作用させるため、2次の指数積分解法を適用して次の式を得る。

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} \mathbf{p}(t + \Delta t) \\ \mathbf{q}(t + \Delta t) \end{pmatrix} &\simeq \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_T\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_U\right] \exp\left[\Delta t \mathcal{L}_K\right] \\ &\quad \times \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_U\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_T\right] \begin{pmatrix} \mathbf{p}(t) \\ \mathbf{q}(t) \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{C.22}$$

式(C.22)において、 \mathbf{p}, \mathbf{q} に対してはじめに作用する \mathcal{L}_T に関する指数演算子は、状態を変化させない。なぜなら \mathbf{p}, \mathbf{q} はどちらも独立な変数であり、時間に対して陰に依存するためである。式(C.22)で二番目に作用する \mathcal{L}_U に関する指数演算子は、ポテンシャル項に関してのみ微小時間発展を与える。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}' \\ \mathbf{q}' \end{pmatrix} = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_U\right] \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix}\tag{C.23}$$

\mathbf{q} は \mathcal{L}_U が作用することにより、消える。

$$\mathcal{L}_U \mathbf{q} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{q} = 0\tag{C.24}$$

対して \mathcal{L}_U が \mathbf{p} に作用すると、

$$\mathcal{L}_U \mathbf{p} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{p} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}\tag{C.25}$$

となる。 \mathbf{p}, \mathbf{q} どちらとも2次以上の \mathcal{L}_U が作用する項は消えるため、 \mathcal{L}_U は状態を次のように変える。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}' \\ \mathbf{q}' \end{pmatrix} = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_U\right] \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{p} - (\Delta t/2) \partial U / \partial \mathbf{q} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix}\tag{C.26}$$

これにより、 \mathcal{L}_U は \mathbf{p} にのみ微小変化をもたらすことがわかる。

次に、式(C.22)において三番目に作用する、 \mathcal{L}_K に関する指数演算子を考える。この演算子は運動エネルギー項に対してのみの微小時間発展を意味する。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}' \\ \mathbf{q}' \end{pmatrix} = \exp[\Delta t \mathcal{L}_K] \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix}\tag{C.27}$$

\mathcal{L}_U と同様の考え方により、これは次のようにかける。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}' \\ \mathbf{q}' \end{pmatrix} = \exp[\Delta t \mathcal{L}_K] \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} + \Delta t \partial K / \partial \mathbf{p} \end{pmatrix}\tag{C.28}$$

\mathcal{L}_K は \mathcal{L}_U とは逆に、 \mathbf{q} にのみ微小変化をもたらす。4, 5番目に作用する指数演算子に関しても、同様に考えることができる。

以上のようにして、関数 f の厳密な時間発展の式から出発して、ベルレ法と同等の時間発展法を導くことができた。これは古典論に根付くものであるが、本節での手続きは次節以降で行うTD-KS方程式の陽的解法の導出にとって、非常に有益な議論である。

C.3 量子動力学におけるリウヴィル演算子

TD-KS 方程式では、すべての物理量は波動関数とその複素共役、時間によって記述される。そこで先の古典動力学での議論に従い、KS 軌道 ψ 、その複素共役 ψ^* 、時間 t を独立変数とした、関数 $f(\psi, \psi^*, t)$ を考える。 f の時間に関する微分係数は、

$$\frac{d}{dt}f = \frac{d\psi}{dt} \cdot \frac{\delta}{\delta\psi}f + \frac{d\psi^*}{dt} \cdot \frac{\delta}{\delta\psi^*}f + \frac{\partial}{\partial t}f \quad (\text{C.29})$$

とかける。なお上の式では汎関数の微分を簡略に記しているが、正確には次のように書くべきである。

$$\frac{d\psi}{dt} \cdot \frac{\delta}{\delta\psi}f = \sum_i \int \frac{d\psi_i(\mathbf{r}')}{dt} \frac{\partial f}{\partial\psi_i(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}'$$

TD-KS 方程式を用いて、式 (C.29) を次のように書き直す。

$$\frac{d}{dt}f = -i(\mathcal{H}[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi}f + i(\mathcal{H}[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}f + \frac{\partial}{\partial t}f \quad (\text{C.30})$$

これより、この系におけるリウヴィル演算子は、

$$\mathcal{L} = \frac{1}{i\hbar}(\mathcal{H}[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - \frac{1}{i\hbar}(\mathcal{H}[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*} + \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{C.31})$$

で定義される。このリウヴィル演算子を用いて、一般に f の高次の時間微分は

$$\frac{d^n}{dt^n}f = \mathcal{L}^n f \quad (\text{C.32})$$

とかける。ここで波動関数の時間発展はテイラー展開により、次のようにかける。

$$\psi_i(t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta t^n}{n!} \frac{d^n}{dt^n} \psi_i(t) = \exp\left[\Delta t \frac{d}{dt}\right] \psi_i(t) \quad (\text{C.33})$$

これにより、波動関数の時間発展がリウヴィル演算子により記述できることがわかる。

$$\begin{aligned} \psi_i(t + \Delta t) &= \exp[\Delta t \mathcal{L}] \psi_i(t) \\ &= \exp \frac{\Delta t}{i\hbar} \left[(\mathcal{H}[\rho, t]\psi) \frac{\delta}{\delta\psi} - (\mathcal{H}[\rho, t]\psi)^* \frac{\delta}{\delta\psi^*} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_i(t) \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

この式はリウヴィル演算子を用いた抽象的なものであるが、扱いの難しい時間順序積を含まない。これが新たな TD-KS 方程式の形式解である。

C.4 ベルレ法の量子動力学への応用

式 (C.34) に新たな形の TD-KS 方程式の形式解が導かれた。本節では実際に数値計算にて KS 軌道の時間発展を行うために、リウヴィル演算子を表示しない式へと書き換える。まずは式 (C.34) に対して、2 次のトロッターディスクリプションを適用する。

$$\begin{aligned} \psi_i(t + \Delta t) &\simeq \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\partial}{\partial t}\right] \exp\left[i \frac{\Delta t}{2} \frac{\hbar}{2m} \left\{ (\nabla^2 \psi) \frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2 \psi)^* \frac{\delta}{\delta\psi^*} \right\} \right] \\ &\quad \times \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} \left\{ (V[\rho, t]\psi) \frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^* \frac{\delta}{\delta\psi^*} \right\} \right] \\ &\quad \times \exp\left[i \frac{\Delta t}{2} \frac{\hbar}{2m} \left\{ (\nabla^2 \psi) \frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2 \psi)^* \frac{\delta}{\delta\psi^*} \right\} \right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\partial}{\partial t}\right] \psi_i(t) \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

式(C.35)で空間微分に関する指数演算子の意味を明らかにするため、次のようにテイラー展開をする。

$$\begin{aligned} & \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\left\{(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right\}\right]\psi_i \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\right)^n \left[(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]^n \psi_i \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

ψ と ψ^* が独立であることに注意すると、上式の 1 次の項は ψ_i に対して、

$$\begin{aligned} \left[(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]\psi_i &= \nabla^2\psi\frac{\delta}{\delta\psi}\psi_i \\ &= \sum_n \int d\mathbf{r}' \nabla^2\psi_n(\mathbf{r}') \frac{\partial\psi_i(\mathbf{r})}{\partial\psi_n(\mathbf{r}')} \\ &= \sum_n \int d\mathbf{r}' \nabla^2\psi_n(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(i - n) = \nabla^2\psi_i \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

のように作用することがわかる。また 2 次の項は ψ_i に対して、

$$\begin{aligned} \left[(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]^2\psi_i &= \left[(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]\nabla^2\psi_i \\ &= (\nabla^2\psi)\frac{\delta\nabla^2\psi_i}{\delta\psi} = \nabla^2\frac{\delta\psi_i}{\delta\psi}(\nabla^2\psi) = \nabla^4\psi_i \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

と作用する。従って一般に、

$$\left[(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]^n\psi_i = (\nabla^2)^n\psi_i \quad (\text{C.39})$$

である。これより次の置き換えが可能であることがわかる。

$$\exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\left\{(\nabla^2\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (\nabla^2\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right\}\right]\psi_i = \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right]\psi_i \quad (\text{C.40})$$

一方、式(C.35)でポテンシャルを含む指数演算子に関しても、先ほどと同様にテイラー展開をする。

$$\begin{aligned} & \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}\left\{(V[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right\}\right]\psi_i \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar}\right)^n \left[(V[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]^n \psi_i \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

1 次の項は ψ_i に対して、次のように作用する。

$$\left[(V[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]\psi_i = V[\rho, t]\psi_i \quad (\text{C.42})$$

また 2 次の項は ψ_i に対して、

$$\begin{aligned} & \left[(V[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right]^2\psi_i \\ &= V[\rho, t]V[\rho, t]\psi_i + \left((V[\rho, t]\psi)\frac{\delta V[\rho, t]}{\delta\psi}\right)\psi_i - \left((V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta V[\rho, t]}{\delta\psi^*}\right)\psi_i \\ &= V[\rho, t]V[\rho, t]\psi_i + V[\rho, t]\left(\psi\frac{\delta\rho}{\delta\psi} - \psi^*\frac{\delta\rho}{\delta\psi^*}\right)\frac{\delta V[\rho, t]}{\delta\rho}\psi_i \\ &= V[\rho, t]V[\rho, t]\psi_i \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

と作用する。これより次の置き換えが可能であることがわかる。

$$\exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}\left\{(V[\rho, t]\psi)\frac{\delta}{\delta\psi} - (V[\rho, t]\psi)^*\frac{\delta}{\delta\psi^*}\right\}\right]\psi_i = \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}V[\rho, t]\right]\psi_i \quad (\text{C.44})$$

式 (C.40), (C.44) で置き換えた演算子を式 (C.35) に代入することにより、

$$\begin{aligned} \psi_i(t + \Delta t) &\simeq \exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\partial}{\partial t}\right] \exp\left[\frac{i\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}V[\rho, t]\right] \\ &\quad \times \exp\left[\frac{i\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi_i(t) \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

を得る。 $V[\rho, t]$ を構成するうち、 $V_{\text{int}}[\rho]$ は時間に対し陰に、 $V_{\text{ext}}(t)$ は時間に陽に依存する量である。そのため式 (C.45) において時間に関する偏微分演算子は、 $V_{\text{ext}}(t)$ に対してのみ直接作用する。

$$\exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\partial}{\partial t}\right]V_{\text{ext}}(t) = V_{\text{ext}}(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (\text{C.46})$$

結果、次の式を得る。

$$\psi_i(t + \Delta t) \simeq \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}\left(V_{\text{int}}[\rho'] + V_{\text{ext}}(t + \frac{\Delta t}{2})\right)\right] \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right]\psi_i(t) \quad (\text{C.47})$$

式 (C.35) の分解式から展開された上式に従っての時間発展は、 Δt に関して 2 次精度となる。 $V_{\text{ext}}(t + \Delta t/2)$ は、 $\Delta t/2$ 後の外部ポテンシャルである。ただしここで内部ポテンシャル $V_{\text{int}}[\rho']$ を計算する際に求められる ρ' は、 $\Delta t/2$ 後の電子密度というわけではない。この電子密度の計算については、以降に述べる。

式 (C.47) を解くための順序を、以下に記す。まず空間微分に関する指数演算子を種々の数値処方により処理することで、全ての KS 軌道 ψ_i を自由空間に関して時間発展させる。

$$\varphi_i^{(1)} = \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right]\psi_i(t)$$

さらにここで得られた $\varphi_i^{(1)}$ から、電子密度 ρ' を計算する。

$$\rho' = \sum_{n=1} |\varphi_i^{(1)}|^2$$

次に、局所量であるポテンシャルに関する指数演算子を波動関数 $\varphi_i^{(1)}$ に作用させる。この演算は波動関数の絶対値は変えず、位相のみを変化させる。そのため、電子密度に変化はない。

$$\varphi_i^{(2)} = \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar}\left(V_{\text{int}}[\rho'] + V_{\text{ext}}(t + \frac{\Delta t}{2})\right)\right]\varphi_i^{(1)}$$

再び空間微分に関する指数演算子を作用させることで、 Δt 後の波動関数を得る。

$$\psi_i(t + \Delta t) \simeq \exp\left[i\frac{\Delta t}{2}\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\right]\varphi_i^{(2)}$$

式 (C.47) による時間発展計算は SCF 計算なしに行われる。そのためこの計算法もまた、non-SCF 方式である。計算中に表れる ρ' は仮想密度と呼ばれ、物理的に意味を持つ量ではない。にもかかわらず、一連の計算は妥当な結果を導く。また $\varphi_i^{(2)}$ から計算される電子密度が ρ' に等しいことから、この計算法は時間に関して対称であるといえる。この non-SCF 方式は、先の non-SCF 方式に似た形をしており、計算にかかる労力に至っては全く変わりがない。しかしながらこれは波動関数の厳密な時間発展の式から出発して得た、古典動力学のベルレ法に相当する計算方法である。微小時間変化におけるハミルトニアン自身の時間発展を考慮しているため、先の non-SCF 方式に比べて非常に精度の高いものといえる。

付録D その他参考理論

D.1 連立一次方程式の数値解法

本節では n 元の連立一次方程式

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \tag{D.1}$$

が与えられたとき、これを数値的に解く方法の一つである反復計算による解法について述べる。解説は具体的なアルゴリズムに留め、反復計算の収束性や種々の数値テクニック等については深く立ち入らない。

D.1.1 反復解法

式 (D.1) の第一式より、 x_1 について

$$x_1 = \frac{1}{a_{11}}(b_1 - a_{12}x_2 - a_{13}x_3 - \cdots - a_{1n}x_n)$$

とかける。一般に第 i 式を用いることで、 x_i を

$$x_i = \frac{1}{a_{ii}}\left(b_i - \left[\sum_{j \neq i}^n a_{ij}x_j\right]\right) \tag{D.2}$$

とかくことができる。本節で解説する反復解法は全て、この式を利用して行われる。まずははじめに、初期近似解として $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$ を出発して近似を p 歩進めた解を、 $x_1^p, x_2^p, \dots, x_n^p$ と定義する。これからさらに一步更新される解は、式 (D.2) を用いて

$$x_i^{p+1} = \frac{1}{a_{ii}}\left(b_i - \left[\sum_{j \neq i}^n a_{ij}x_j^p\right]\right) \tag{D.3}$$

で得る。この式を用いて解を改善してゆく方法を、ヤコビ法 (Jacobi) という。さて、上式にて x_i^{p+1} を求めるとき、 $j < i$ である x_j^{p+1} は既に更新されている。従って常にその時点で得られている最良の値を用いると、式 (D.3) は

$$x_i^{p+1} = \frac{1}{a_{ii}}\left(b_i - \left[\sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}x_j^{p+1} + \sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j^p\right]\right) \tag{D.4}$$

と書き直せる。この式を用いる方法は、ガウス・ザイデル法 (Gauss-Seidel) と呼ばれる。ガウス・ザイデル法による収束は、ヤコビ法のそれに比べて格段に速い。さらにガウス・ザイデル法により更新された解 x_i^{p+1} を

$$x_i^{p+1} \Rightarrow x_i^{p+\frac{1}{2}}$$

とし、改めて x_i^{p+1} を

$$x_i^{p+1} = (1 - \omega)x_i^p + \omega x_i^{p+\frac{1}{2}} \quad (\text{D.5})$$

と得る方法を、SOR 法 (succesive over relaxation, 逐次過緩和法) と呼ぶ。このときの ω は、過緩和パラメータと呼ばれ、 $0 < \omega < 2$ の値をとったときに収束する。 $\omega = 1$ のときは式 (D.4) と一致し、ガウス・ザイデル法となる。 ω として適当な値をとることで、ガウス・ザイデル法よりも速く解が収束する（ただし適当値の近傍でなければ、収束性はさほど改善されない）。 ω は試行計算を元に経験的に決定すれば良いが、係数行列の形状がわかってさえすれば、最適な値を見積もることも可能である [16]。

実際に数値計算に適用する際、ガウス・ザイデル法や SOR 法を用いた場合は、ヤコビ法とは違って係数行列の持つ対称性が崩壊することに注意したい。それは、 x_i を更新する際に使う周辺情報 x_j のうち $j < i$ が更新済みであり、 $j > i$ が未更新であることに起因する。そのため解に転写されるはずの対称性が重要視される計算の場合、反復毎に対称性を保存するような操作が必要だろう。またこれらの反復解法では、誤差の高周波数成分の収束性が悪いことが指摘されており、近年では多重格子法 (multigrid method) と組み合わせて実用される場合が多い。

D.1.2 ベクトル反復解法

本節では連立一次方程式の数値解法であるベクトル反復解法のうち、最も単純な最急降下法 (steepest decent method) と共に勾配法 (conjugate gradient method) の二種について述べる。

最小値探索

式 (D.1) を $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ のように書き直す。このときの係数行列 \mathbf{A} が対称であるとき、連立一次方程式 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ の解 \mathbf{x} は、次の関数

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x}^\dagger (\mathbf{Ax}) - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{x} \quad (\text{D.6})$$

を最小にする \mathbf{x} と同じである。つまり、 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ を直接解く代わりに、 $F(\mathbf{x})$ が最小値をとる \mathbf{x} を求めてよい。簡単にこのことを示しておく。まず $F(\mathbf{x})$ を成分でかくと、次のようにかける。

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{k,l} a_{kl} x_k x_l - \sum_k b_k x_l$$

これが極値をもつ条件は、全ての x_k に関する微分係数が 0 となることである。

$$-\frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_k} = b_k - \sum_l a_{kl} x_l = 0, \quad k = 1, 2, \dots$$

これは解くべき方程式 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ そのものである。さらに $F(\mathbf{x})$ は \mathbf{x} の 2 次式であるため、行列 \mathbf{A} が正定値であれば、関数 $F(\mathbf{x})$ は下に凸の関数となり、極値は最小値を与える。なぜならば行列 \mathbf{A} が正定値であるとは、任意のベクトル \mathbf{v} に対して次の式を満たすことであるからである（行列 \mathbf{A} が正定値であることと、 \mathbf{A} の固有値が全て正であることとは同等）。

$$\mathbf{v}^\dagger (\mathbf{Av}) > 0$$

従って $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ を解くことと、 $F(\mathbf{x})$ が最小値をとる \mathbf{x} を求めることは、同じことである。

最急降下法

ある推測解 \mathbf{x}_1 から出発して、 $\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots$ と修正を繰り返しながら、 $F(\mathbf{x})$ が最小値をとる \mathbf{x} を探索していく方法を考える。探索が進み \mathbf{x}_i に到達したとき、 $F(\mathbf{x}_i)$ の最も勾配の急な方向へと下ることで次の \mathbf{x}_{i+1} へと向かう方法が、最急降下法である。 $F(\mathbf{x})$ の勾配の k 成分は $\partial F / \partial x_k$ であるため、最急降下方向の k 成分は $-\partial F / \partial x_k$ で表わせる。よって式 (D.6) より、 \mathbf{x}_i に対する $F(\mathbf{x}_i)$ の最急降下方向への修正ベクトルは、

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}_i \quad (\text{D.7})$$

とかける。すなわち修正ベクトルは残差ベクトルに等しい（方程式 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ に対して $\mathbf{b} - \mathbf{Ax}$ はゼロベクトルであるが、方程式の解でない \mathbf{x}' に対しては、 $\mathbf{b} - \mathbf{Ax}'$ がベクトルとして値を持つ。このベクトルを残差ベクトル、あるいは単に残差と呼ぶ）。これより \mathbf{x}_{i+1} への探索は、次のようにかける。

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i \quad (\text{D.8})$$

α_i は修正の大きさを決定するための係数であり、 $F(\mathbf{x}_{i+1})$ が最も小さくなるように選択する。式 (D.8) を用いて $F(\mathbf{x}_{i+1})$ を計算すると、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}_{i+1}) &= \frac{1}{2}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i)^\dagger \mathbf{A}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i) - \mathbf{b}^\dagger(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i) \\ &= F(\mathbf{x}_i) + \frac{\alpha_i^2}{2} \mathbf{r}_i^\dagger (\mathbf{A}\mathbf{r}_i) - \alpha_i \mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

となる。ここで、 $\mathbf{b} = \mathbf{r}_i + \mathbf{A}\mathbf{x}_i$ の関係を用いた。この α_i に関する微分係数が 0 という条件を用いることで、 $F(\mathbf{x}_{i+1})$ を最小にする α_i を得る。

$$\alpha_i = \frac{\mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{r}_i}{\mathbf{r}_i^\dagger (\mathbf{A}\mathbf{r}_i)} \quad (\text{D.10})$$

さらに次回以降の探索のための修正ベクトル \mathbf{r}_{i+1} は、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{i+1} &= \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}_{i+1} \\ &= \mathbf{b} - \mathbf{A}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i) = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A}\mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

として得る。この方が既に α_i を計算する際に計算したベクトル $\mathbf{A}\mathbf{r}_i$ を用いる分、演算回数を節約できる。なお、繰り返し求まる修正ベクトルが前回の修正ベクトルと直交することは、容易に確認できる。

以上の話を整理すると、最急降下法のアルゴリズムは、まず始めに推測解 \mathbf{x}_1 と一回目の修正ベクトル $\mathbf{r}_1 = \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{x}_1$ を用意した後、以下の計算を繰り返し行うものである。

```

do i = 1, 2, ...
     $\mathbf{q}_i = \mathbf{A}\mathbf{r}_i$ 
     $\alpha_i = \mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{r}_i / \mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{q}_i$ 
     $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{r}_i$ 
     $\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{q}_i$ 
end do

```

この手続きを、解が収束するまで繰り返す。収束判定は、残差ベクトルのノルム $\|\mathbf{r}_i\|$ でみるのが一般的である。なお上記の手続きでは、 $\mathbf{q}_i, \mathbf{r}_i, \alpha_i$ は各回での計算にのみ使用するため、配列として一つだけ用意して、繰り返し使用することが可能である。

共役勾配法

最急降下法はその都度最も勾配の大きな方向へと解ベクトルを修正していく方法である。しかしそのときの勾配の最大方向が解へと至る最適な方向であるとは必ずしも限らず、実際に“修正の行き過ぎ”などにより、解近傍での収束速度は非常に遅い。その点を改善する共役勾配法とは、端的に言うと最急降下法における修正ベクトルとして、それまでに経由した修正ベクトル全ての一次結合を用いる方法である。共役勾配法での i 回目の修正ベクトル \mathbf{p}_i は、

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{r}_i + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1} \quad (\text{D.13})$$

とかける。このように古い修正ベクトルを適當な割合配合することで、修正の行き過ぎを緩和することができる。またこの修正ベクトルを係数も含めて次のようにかくと、これまでの全ての残差が新しい修正ベクトルに含まれていることが良くわかる。

$$\begin{aligned} \alpha_i \mathbf{p}_i &= \alpha_i (\mathbf{r}_i + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1}) \\ &= \alpha_i (\mathbf{r}_i + (\mathbf{r}_{i-1} + \beta_{i-2} \mathbf{p}_{i-2})) \\ &\vdots \\ &= \sum_j^i a_{ij} \mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

ここで a_{ij} は次のように定義される。

$$a_{ij} = \alpha_i \beta_{i-1} \beta_{i-2} \cdots \beta_j \quad (\text{D.15})$$

最急降下法のときと同様に、修正ベクトルの大きさを決める係数 α_i は、 $F(\mathbf{x}_{i+1})$ が最小になるという条件を用いることで、次のように決定される。

$$\alpha_i = \frac{\mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{r}_i}{\mathbf{p}_i^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{p}_i)} \quad (\text{D.16})$$

なお、新たな残差ベクトルは、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{i+1} &= \mathbf{b} - \mathbf{A} \mathbf{x}_{i+1} \\ &= \mathbf{b} - \mathbf{A} (\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i) = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A} \mathbf{p}_i \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

であり、 \mathbf{p}_i との直交関係

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} &= \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A} \mathbf{p}_i) \\ &= \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_i) = 0 \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

が示せる。このとき式(D.16)の関係を用いた。さらにこれを用いて、

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{r}_i &= (\mathbf{r}_i + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1})^\dagger \mathbf{r}_i \\ &= \mathbf{r}_i^\dagger \mathbf{r}_i + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1}^\dagger \mathbf{r}_i = |\mathbf{r}_i| \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

であることがいえるため、式(D.16)は次のようにもかける。

$$\alpha_i = \frac{|\mathbf{r}_i|^2}{\mathbf{p}_i^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{p}_i)} \quad (\text{D.20})$$

次に β_i を決める必要がある。多少煩雑な手続きになるが、これも α_i と同様に、 $F(\mathbf{x}_{i+1})$ が最小になる修正ベクトルの条件を用いて決定される。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}_{i+1}) &= \frac{1}{2}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i)^\dagger (\mathbf{A}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i)) - (\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i)^\dagger \mathbf{b} \\ &= F(\mathbf{x}_i) + \frac{\alpha_i^2}{2} \mathbf{p}_i^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{p}_i) - \alpha_i \mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{r}_i \\ &= F(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j,k} a_{ij} a_{jk} \mathbf{r}_j^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{r}_k) \sum_k a_{ij} \mathbf{r}_j^\dagger \mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

上式の a_{ij} に関する微分係数が 0 となる条件を用いることで、次の関係が導かれる。

$$\mathbf{r}_j^\dagger (\mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A} \mathbf{p}_i) = 0 \quad (\text{D.22})$$

さらに $\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{b} - \mathbf{A}(\mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i) = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A} \mathbf{p}_i$ であるため、結局残差ベクトルに関して、

$$\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_{i+1} = 0, \quad 1 \leq k < i$$

の直交関係が示せる。すなわち、 $F(\mathbf{x}_{i+1})$ が最小になるように \mathbf{p}_i を選べば、そのときに得られる残差ベクトルはそれまでの残差ベクトル全てとの直交関係を築く。この事実は、解 \mathbf{x} の次元を n としたとき、共役勾配法が n 回以内で収束することを意味する。なぜなら n 次元空間のなかには、一次独立なベクトルは n 本しかないとためである。この収束性が、共役勾配法が最急降下法よりも優れた点であるといえる。

以上のことから、以下の関係が順に導かれる。

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}(\alpha_i \mathbf{p}_i)] \cdot \mathbf{r}_j &= -(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}) \cdot \mathbf{r}_j = 0 \\ [\mathbf{A}(\alpha_i \mathbf{p}_i)] \cdot (\alpha_j \mathbf{p}_j) &= (\mathbf{A}(\alpha_i \mathbf{p}_i)) \cdot \left[\sum_k^j a_{jk} \mathbf{r}_k \right] = 0 \\ \alpha_i \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}) &= 0 \\ \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_1 &= \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_2 = \cdots = \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

この最後の関係と式 (D.14) より、次の関係がいえる。

$$a_{k1} |\mathbf{r}_1|^2 = a_{k2} |\mathbf{r}_2|^2 = \cdots = a_{ki} |\mathbf{r}_i|^2 \quad (\text{D.24})$$

これより、

$$\beta_{i-j} = \frac{a_{i(i-j)}}{a_{i(i-j+1)}} = \frac{|\mathbf{r}_{i-j}|^2}{|\mathbf{r}_{i-j+1}|^2} \quad (\text{D.25})$$

を得る。また式 (D.23) を用いることで、 \mathbf{p}_i が \mathbf{A} に対して共役直交関係 $\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_k) = 0$ を満足することも示せる。これより、

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{i-1} \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_i) &= \mathbf{p}_{i-1} \cdot (\mathbf{A} \mathbf{r}_i) + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1} \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_{i-1}) \\ &= \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_{i-1}) + \beta_{i-1} \mathbf{p}_{i-1} \cdot (\mathbf{A} \mathbf{p}_{i-1}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{D.26})$$

であり、 β_{i-1} は

$$\beta_{i-1} = -\frac{\mathbf{r}_i^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{p}_{i-1})}{\mathbf{p}_{i-1}^\dagger (\mathbf{A} \mathbf{p}_{i-1})} \quad (\text{D.27})$$

とも表わすことができる。

上述してきた共役勾配法のアルゴリズムを整理する。まず準備として推測解 \mathbf{x}_1 を与え、このときの残差ベクトル $\mathbf{r}_1 = \mathbf{b} - \mathbf{Ax}_1$ を求め、これを一回目の修正ベクトルとする。その後に下に示す計算を繰り返し行い、収束を待つ。収束判定はやはり、残差ノルム $\|\mathbf{r}_i\|$ でみる。

```

do i = 1, 2, ...
     $\mathbf{q}_i = \mathbf{Ap}_i$ 
     $\alpha_i = \mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{r}_i / \mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{q}_i$ 
     $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i$ 
     $\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{q}_i$ 
     $\beta_i = -\mathbf{r}_{i+1}^\dagger \mathbf{q}_i / \mathbf{p}_i^\dagger \mathbf{q}_i$ 
     $\mathbf{p}_{i+1} = \mathbf{r}_{i+1} + \beta_i \mathbf{p}_i$ 
end do

```

(D.28)

最急降下法と同様、この手順に用いられる配列のほとんどが、一時的に値を格納しておくだけのものであることに注意したい。

D.2 荷電粒子と磁場の相互作用

外的作用による電子制御の代表的なものとしては、静磁場の印加による電子波の運動制御や、レーザーの照射による動的な電子状態制御が挙げられる。これらはともに、電磁場との相互作用の結果として電子にもたらされる変化であり、電子系の立場から数値計算を行うためには、電磁場を記述する電磁ポテンシャルをハミルトニアンに組み込む必要がある。従ってここでは、電子系の計算時に電磁場を外場として取り扱う為に、電磁ポテンシャルの組み込まれた電子系のハミルトニアンの導出を行う [39]。その後、差分計算への適用方法について簡単に触れる。

D.2.1 電磁場における荷電粒子のハミルトニアン

電磁場のもとでの電子の運動を考える。電子系に対する電磁場のスカラーポテンシャルを $\varphi(\mathbf{r}, t)$ 、ベクトルポテンシャルを $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ とし、電子の電荷を $-e$ とすると、電磁場との相互作用のもとでの電子のラグランジアンは、次式で表される。

$$L = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t) - e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \dot{\mathbf{r}} \quad (\text{D.29})$$

このラグランジアンから導かれるオイラー・ラグランジュ方程式は、ここでは導出の過程は述べないが、

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (\text{D.30})$$

とかける [14]。電磁場 \mathbf{E}, \mathbf{B} はマクスウェル方程式より、

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \end{aligned} \quad (\text{D.31})$$

で与えられる。これより、量子論的なラグランジアンにおいてはこれらポテンシャルが本質的な量として扱われるのに対して、古典論的なオイラー・ラグランジュ方程式では、電磁場が基本的な物理量として扱われ、スカラーポテンシャル、ベクトルポテンシャルがあらわに含まれないことが分かる。

式(D.29)のラグランジアンから、まずは古典的なハミルトニアンを導く。位置 \mathbf{r} の正準共役量である運動量 \mathbf{p} は次のように求まる。

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{A} \quad (\text{D.32})$$

故にハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H_{cl} &= \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - L \\ &= (m\dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{A}) \cdot \dot{\mathbf{r}} - \left(\frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 + e\varphi - e\mathbf{A} \cdot \dot{\mathbf{r}} \right) \\ &= \frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 - e\varphi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi \end{aligned} \quad (\text{D.33})$$

となる。これより量子力学的なハミルトニアンを、 \mathbf{p} , \mathbf{r} を対応する演算子で置き換えることにより得る。

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \right]^2 - e\varphi(\hat{\mathbf{r}}, t) \quad (\text{D.34})$$

D.2.2 数値計算への適用例：一方向一様静磁場

式(D.34)により、電磁場における電子の挙動を記述するハミルトニアンが与えられた。本節では z 方向に一様な閉じ込めを受けた系に対して、閉じ込め方向に垂直に一様静磁場、

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = (0, 0, B) \quad (\text{D.35})$$

が印加された場合について、実空間差分による数値計算のため、より具体的な形式へと式(D.34)を書き換える。なおこのとき電場 \mathbf{E} は 0 とする。

ある磁場の存在があるとき、それを与えるベクトルポテンシャルの選択には任意性がある。今回はランダウゲージおよび対称ゲージを選択した場合での定式化を行う。ランダウゲージ、対称ゲージにおいて、式(D.35)に示す磁場を与えるベクトルポテンシャル \mathbf{A}_{La} および \mathbf{A}_{Sy} をかくと、

$$\mathbf{A}_{La}(\mathbf{r}, t) = (0, Bx, 0) \quad (\text{D.36})$$

$$\mathbf{A}_{Sy}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{By}{2}, \frac{Bx}{2}, 0 \right) \quad (\text{D.37})$$

である。念のため次の演算をしてみると、

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{A}_{La} &= \frac{\partial}{\partial y} Bx = 0 \\ \operatorname{div} \mathbf{A}_{Sy} &= -\frac{\partial}{\partial x} \frac{By}{2} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{Bx}{2} = 0 \end{aligned}$$

となるため、これらベクトルポテンシャル \mathbf{A}_{La} , \mathbf{A}_{Sy} はローレンツ条件を満たす。従ってこれらのゲージはともに、ローレンツゲージの一種である。

時間発展を行う数値計算への適用は簡単で、式(D.36), (D.37)に示されるベクトルポテンシャルのうち、どちらかを式(D.34)に代入した後に、3.2に記した何れかの方法を用いればよい。対して有限差分法により定常状態のシュレディンガー方程式を解くためには、ハミルトニアンをもう少し具体的な形に書き直してやる必要がある。まずは式(D.34)に記されるハミルトニアンを、次のように展開する。

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + e\mathbf{A} \right]^2 \\ &= -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \nabla^2 - \frac{\hbar e}{i} (\mathbf{A} \cdot \nabla + \nabla \cdot \mathbf{A}) - e^2 |\mathbf{A}|^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{D.38})$$

このとき、静磁場における基本法則 $\nabla \cdot \mathbf{A} = \text{div} \mathbf{A} = 0$ より、次の式が成り立つ。

$$\nabla \cdot \mathbf{A}\phi = (\nabla \cdot \mathbf{A})\phi + \mathbf{A} \cdot \nabla \phi = \mathbf{A} \cdot \nabla \phi$$

よって、式 (D.38) は次のようにかける。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \nabla^2 - 2 \frac{\hbar e}{i} \mathbf{A} \cdot \nabla - e^2 |\mathbf{A}|^2 \right] \quad (\text{D.39})$$

この式をもとに、各ゲージのもとでのハミルトニアンを書き下す。式 (D.39) に \mathbf{A}_{La} を代入すると、

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{La}} &= -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \nabla^2 - 2 \frac{\hbar e}{i} \mathbf{A}_{\text{La}} \cdot \nabla - e^2 |\mathbf{A}_{\text{La}}|^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] - \frac{i\hbar}{m} e B x \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e^2 B^2}{2m} y^2 \end{aligned} \quad (\text{D.40})$$

となる。これがランダウゲージのもとでのハミルトニアンである。また式 (D.39) に \mathbf{A}_{Sy} を代入すると、対称ゲージのもとでのハミルトニアンを得ることができる。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Sy}} &= -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \nabla^2 - 2 \frac{\hbar e}{i} \mathbf{A}_{\text{Sy}} \cdot \nabla - e^2 |\mathbf{A}_{\text{Sy}}|^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + \frac{i\hbar}{m} \frac{eB}{2} \left[y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right] + \frac{1}{2m} \frac{e^2 B^2}{4} (x^2 + y^2) \end{aligned} \quad (\text{D.41})$$

なお、以上のようにして求めた \hat{H}_{La} , \hat{H}_{Sy} と称した二つのハミルトニアンは、表記こそ異なるものの、ゲージ不変性により同じ物理量を与えるものである。これらのハミルトニアンに含まれる微分演算子を、それぞれ差分化・行列表示することで、固有状態を求めるための行列方程式を得る。以下にランダウゲージを用いた際の差分化・行列表示されたハミルトニアンと波動関数を記す。

$$\left(\begin{array}{ccc|cc|c|c} D_1 & A_1 & B & & & \phi_{1,1} \\ A_1^* & D_1 & A_1 & B & & \phi_{1,2} \\ A_1^* & D_1 & & B & & \phi_{1,3} \\ \hline B & & D_2 & A_2 & B & \phi_{2,1} \\ B & & A_2^* & D_2 & A_2 & \phi_{2,2} \\ B & & A_2^* & D_2 & & \phi_{2,3} \\ \hline & B & & D_3 & A_3 & \phi_{3,1} \\ & & B & A_3^* & D_3 & \phi_{3,2} \\ & & B & & A_3^* & \phi_{3,3} \end{array} \right)$$

ここで各行列要素を以下に定義する。行列要素が位置座標を含むことに注意したい。

$$\begin{cases} D_i = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right] + \frac{e^2 B^2}{2m} x_i^2 \\ A_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Delta y^2} - i \frac{\hbar}{m} e B \frac{x_i}{2\Delta y} \\ B = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Delta x^2} \end{cases}$$

また、対称ゲージを用いた際の差分化・行列表示されたハミルトニアンと波動関数も、以下に記す。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc|c} D_{1,1} & A_1 & & B_1 & & & \\ A_1^* & D_{1,2} & A_1 & & B_2 & & \\ & A_1^* & D_{1,3} & & & B_3 & \\ \hline B_1^* & & & D_{2,1} & A_2 & & B_1 \\ & B_2^* & & A_2^* & D_{2,2} & A_2 & B_2 \\ & & B_3^* & A_2^* & D_{2,3} & & B_3 \\ \hline & & & B_1^* & & D_{3,1} & A_3 \\ & & & & B_2^* & A_3^* & D_{3,2} \\ & & & & & A_3^* & D_{3,3} \\ \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \phi_{1,1} \\ \phi_{1,2} \\ \phi_{1,3} \\ \hline \phi_{2,1} \\ \phi_{2,2} \\ \phi_{2,3} \\ \hline \phi_{3,1} \\ \phi_{3,2} \\ \phi_{3,3} \end{array} \right]$$

各行列要素は以下に定義するものである。

$$\begin{cases} D_{i,j} = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right] + \frac{1}{2m} \frac{e^2 B^2}{4} (x_i^2 + y_j^2) \\ A_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Delta y^2} - i \frac{\hbar}{m} \frac{eB}{2} \frac{x_i}{2\Delta y} \\ B_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Delta x^2} + i \frac{\hbar}{m} \frac{eB}{2} \frac{y_j}{2\Delta x} \end{cases}$$

関連図書

- [1] Reed *et al.*: Phys. Rev. Lett. **60**, 535 (1988).
- [2] Meirav *et al.*: Phys. Rev. Lett. **65**, 771 (1990).
- [3] M. Sztucki and T. H. Metzger: J. Appl. Phys. **99**, 033519 (2006).
- [4] S. M. Reimann and M. Manninen: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 1283.
- [5] C. Leforestier *et al.*: J. Comput. Phys. **94** (1991) 59.
- [6] S. Vieversa, P. Koskinen, P. Singha Deo, and M. Manninen: Physica E **21** (2004) 1.
- [7] C. Yannouleas and U. Landman: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 5325.
- [8] S. Akber and I. H. Lee: Phys. Rev. B **63** (2001) 165301.
- [9] E. Räsänen *et al.*: Phys. Rev. B **67** (2003) 035326.
- [10] C. Ellenberger *et al.*: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 126806.
- [11] K. Jauregui, W. Häusler, and B. Kramer: Europhys. Lett. **24** (1993) 581.
- [12] C. E. Creffield *et al.*: Phys. Rev. B **59** (1999) 10719.
- [13] S. Adachi: J. Appl. Phys. **58** (1985) 1.
- [14] 猪木 慶治, 河合 光: 量子力学 I・II, 講談社 (1994).
- [15] T. Iitaka: Phys. Rev. E **49**, 4684 (1994).
- [16] William H. Press *et al.*: NUMERICAL RECIPES in C, 丹慶 勝市 他訳, 技術評論社, (1993).
- [17] Tae Jun Park and J. C. Light: J. Chem. Phys. **85** (1986) 5870.
- [18] N. Watanabe and M. Tsukada: Phys. Rev. E **62** (2000) 2914.
- [19] M. Suzuki: J. Math. Phys. (1991) 400.
- [20] N. Watanabe and M. Tsukada: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2962.
- [21] Y. Aharonov and D. Bohm: Phys. Rev. **115** (1959) 485.
- [22] N. Watanabe and M. Tsukada: Phys. Rev. E **65** (2002) 036705.
- [23] F. Stern: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 278.
- [24] Y. Sun and G. Kirczenow: Phys. Rev. B **47** (1993) 4413.

- [25] B. Tanatar and D. M. Ceperley: Phys. Rev. B **39** (1989) 5005.
- [26] 矢花一浩: 日本物理学会誌 **62** (2007) 406.
- [27] 村口正和: 早稲田大学博士論文 (2007).
- [28] Jane K. Cullum, Ralph A. Willoughby: Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations, Birkhäuser (1985).
- [29] F. Chatelin: 行列の固有値, 伊理正夫, 伊理由美訳, シュプリンガー・フェアラーク東京, (1993).
- [30] 名取亮: 数値解析とその応用, コロナ社 (1990).
- [31] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan: Phys. Rev. B **40** (1989) 12255.
- [32] D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee: Phys. Rev. B **42** (1990) 1394.
- [33] D. M. Ceperley and B. J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [34] J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [35] L. Hedin and B. I. Lundqvist: J. Phys. C **4** (1971) 2064.
- [36] B. Y. Tong and L. J. Sham: Phys. Rev. **144**, 1 (1966).
- [37] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [38] E. Runge and E. K. U. Gross: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 997.
- [39] 高橋康: 量子力学を学ぶための解析力学入門, 講談社, (1978).
- [40] O. Sugino and Y. Miyamoto: Phys. Rev. B **59** (1999) 2579.
- [41] T. L. Beck: Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 1041.
- [42] J. H. ディヴィス: 低次元半導体の物理, 樋沢宇紀訳, シュプリンガー・フェアラーク東京, (2004).
- [43] 小出昭一郎: 量子力学I・II, 裳華房, (1969).
- [44] 藤永茂: 分子軌道法, 岩波書店, (1986).
- [45] A. Szabo, N. S. Ostlund: 新しい量子化学(上, 下), 東京大学出版, (1987).
- [46] R. G. パール, W. ヤング: 原子・分子の密度汎関数法, 狩野覚他訳: シュプリンガー・フェアラーク東京, (1993).
- [47] 新田英雄: 物理と特殊関数, 共立出版, (1997).
- [48] 中崎昌雄: 分子の対称性と群論, 東京化学同人, (1973).
- [49] 砂川重信: 電磁気学, 岩波書店, (1971).

謝辞

本論文は、筆者が早稲田大学 大学院 理工学研究科 環境資源及び材料理工学専攻（博士前期課程、2006年度から2007年度）、及び先進理工学研究科 電気・情報生命専攻（博士後期課程、2010年度から2011年度）に在学中における研究成果を纏めたものです。本論文の執筆に当たっては、多くの方からのご指導・ご協力をいただきました。ここに皆様への感謝をいたします。

早稲田大学 理工学術院 教授 武田 京三郎博士には、本研究の遂行及び本論文の執筆に当たり、多大なるご指導をいただきました。武田教授は一般企業で働きつつ博士号取得を目指す私を、快く迎え入れて下さいました。職務と研究の両立に苦慮し、時に研究のための時間を十分に持つことのできなかった私に対して、丁寧かつ親切な教えと研究環境を与えて下さったことへは、感謝をしきれません。

早稲田大学 理工学術院 教授 堀越 佳治博士、宗田 孝之博士、小林 正和博士には、本論文の審査を引き受けさせていただきました。大学での研究が職務の傍らとなりましたため、在学中のご挨拶もままなりませんでしたが、審査を引き受けて下さりましたこと、また審査会にて多くのご指摘・ご助言を賜りましたこと、心より感謝をいたします。

東北大学 学際科学国際高等研究センター 村口 正和博士には、村口博士が早稲田大学 博士後期課程に在学中に大変なお世話になりました。本研究は、村口博士の早稲田大学での研究成果を基盤においております。早稲田大学から移られた後も、ご指導やご意見をいただきましたこと、感謝をいたします。

本研究は同じ研究グループで研究に励んだ、武田研究室9期生の大塚氏、佐竹氏、12期生の木下氏、杉山氏、13期生の多川氏、根岸氏、15期生の石附氏、椿氏の協力の元で行われました。各位との議論を通じて、研究遂行にあたってのヒントを数多く得ることができました。勉学以外の面では、私が登校できない際に種々の手続きを代行いただいた、15期生の荒木氏、伊神氏、内海氏、藤田氏、矢野氏、16期生の横塚氏に感謝をいたします。また学生時代に研究室生活を共にした9期から13期生の各位へも、感謝をいたします。

最後に、両親を始めとしてご理解とサポートを下さった全ての方へ、心よりの感謝をささげます。

本研究に関する業績

論文

1. Takuma Okunishi, Yusuke Ohtsuka, Masakazu Muraguchi, and Kyozaburo Takeda:
"Interstate interference of electron wave packet tunneling through a quantum ring",
Phys. Rev. B **75** (2007) 245314.
2. Takuma Okunishi, Yuki Negishi, Masakazu Muraguchi, and Kyozaburo Takeda:
"Resonating Hartree-Fock Approach for Electrons Confined in Two Dimensional Square Quantum Dots",
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 125002.
3. Takuma Okunishi and Kyozaburo Takeda:
"Resonating UHF Study on Electron Correlation in a Ground State of Two Electrons Confined in 2D Quantum Dot",
2011 MRS Fall Meeting proceedings (2011) RR4.9. (in press)
4. Takuma Okunishi, Kyozaburo Takeda, Norikazu Tomita, and Koichi Kusakabe:
"Fluctuation of non-eigenstate for multielectron system",
Jpn. J. Appl. Phys. (submitted)
5. Masakazu Muraguchi, Kenji Shiraishi, Takuma Okunishi, and Kyozaburo Takeda:
"Theoretical Study of the Time-Dependent Phenomenon of Photon-Assisted Tunneling through a Charged Quantum Dot",
J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 064230.
6. Kouta Sugiyama, Takuma Okunishi, Masakazu Muraguchi, and Kyozaburo Takeda:
"Electron resonant tunneling through a circle—ring multicomponent quantum system",
Phys. Rev. B, **81** (2010) 115309.
7. Yuki Negishi, Masamu Ishizuki, Takuma Okunishi and Kyozaburo Takeda:
"Ground state instability in spin polarization for electrons confined in 2D square quantum dots",
Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 085001.

講演（国際会議）

1. Takuma Okunishi, Masakazu Muraguchi, and Kyozaburo Takeda:
"Orbital Interference of an Electron Wave Packet Tunneling through 2D Quantum Ring",
International Conference on Quantum Simulators and Design, December 3-5, 2006, Hiroshima University,
Japan, P-53.
2. Takuma Okunishi, Yuki Negishi, Masakazu Muraguchi, and Kyozaburo Takeda:
"Numerical estimate for correlation energy of two electrons confined in 2D quantum dot",
American Physical Society March Meeting 2008, March 11-14, 2008, Morial Convention Center,
New Orleans, LA, USA, Y28.00009.
3. Takuma Okunishi, Atsushi Tsubaki, Tomoki Tagawa, and Kyozaburo Takeda:
"Vacillation in density of correlated electron-electron pair confined in 2D quantum dot",
American Physical Society March Meeting 2011, March 21-25, 2011, Dallas Convention Center,
Dallas, TX, USA, K1.00054.
4. Takuma Okunishi and Kyozaburo Takeda:
"Resonating UHF Study on Electron Correlation in a Ground State of Two Electrons Confined in 2D
Quantum Dot",
2011 Material Reserch Society Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center,
Boston, MA, RR4.9.

講演（国内会議）

1. 奥西 拓馬、村口 正和、武田 京三郎:
“量子リング内へ入射された1電子および2電子波束の動的過程”、
日本物理学会秋季大会、2006年9月23日～9月26日、千葉大学、23pXL-9.
2. 村口 正和、奥西 拓馬、武田 京三郎:
“荷電された量子ドットに入射した電子波束の光支援トンネリング”、
日本物理学会春季大会、2007年3月18日～3月21日、鹿児島大学郡元キャンパス、19aTA-6.
3. 奥西 拓馬、村口 正和、武田 京三郎:
“荷電された量子リングでの電子波束の共鳴トンネル”、
日本物理学会春季大会、2007年3月18日～3月21日、鹿児島大学郡元キャンパス、19pRC-8.
4. 木下 健志、奥西 拓馬、杉山 功太、武田 京三郎:
“非対称形状をもつ量子ドットに於ける共鳴トンネリングの透過過程”、
日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月21日～9月24日、北海道大学札幌キャンパス、21aRJ-7.

5. 杉山 功太、奥西 拓馬、木下 健志、武田 京三郎:
“円ーリング複合型量子ドットにおける電子状態とその時間発展”、
日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月21日～9月24日、北海道大学札幌キャンパス、24pTG-9.

6. 根岸 佑樹、奥西 拓馬、武田 京三郎:
“2次元量子閉じこめ場における二電子基底状態とその電子相関”、
日本物理学会秋季大会、2008年9月20日～9月23日、岩手大学上田キャンパス、20aYF-4.