

2B2b

ウェーブレットを用いた TDHF/TDDFT 実時間シミュレーション

(豊橋技科大, JST-CREST) 濱田信次, 関野秀男

hamada@theo.tutkie.tut.ac.jp

一般に、時間依存シュレディンガー方程式(TDSE)を解く手法は2つのカテゴリーに分類される。一つは電子状態の定常解の記述で広く使われているガウス型基底関数等で展開する手法であり、もう一つは一般的な偏微分方程式を解く際に広く使われるグリッド型的手法(差分法、有限要素法など)である。

TDSE では、電子雲が核近傍から離れてくるとガウス型基底関数では効率的な記述ができないため、グリッド型の手法が使われる場合が多い。

我々はウェーブレット展開を用いて TDSE を解き、その際の様々な技術的問題を検討した。

ウェーブレットとは簡単に言えば波束のことであり、大きささまざまな波束で展開することにより局所的に解像度を変化させることが可能となり効率良く関数を展開することができる。

ウェーブレットにもいろいろ種類があるが、離散直交ウェーブレットの一つであるマルチウェーブレットと呼ばれるものを使用した。

マルチウェーブレットを用いて、TDSE を安定して解く際の鍵は時間発展演算子に対して以下の Cayley 形式を使用することである。

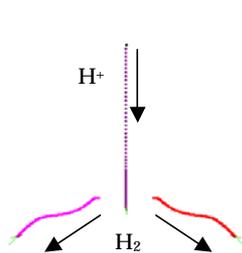
$$U(t) = \exp(-i(T+V)t) \approx \exp(-\frac{i}{2}Vt) \exp(-iTt) \exp(-\frac{i}{2}Vt) \approx \exp(-\frac{i}{2}Vt) \frac{1 - \frac{i}{2}Tt}{1 + \frac{i}{2}Tt} \exp(-\frac{i}{2}Vt)$$

多次元で Cayley 形式を効率的に利用するためには 直積基底またはその部分集合を用意して、軸ごとに Cayley 演算子を作用させる必要がある(部分直積基底法)。また、Cayley 形式以外にも積、微分、Convolution などの基本的な演算の効率的なアルゴリズムが要求される。

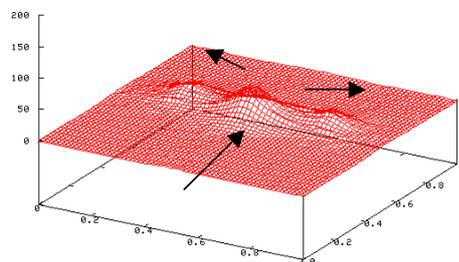
TDSE を拡張して、多電子系の TDHF/TDDFT 計算を行う場合にも、要素技術はほとんど同じであるが、Coulomb 項あるいは Exchange 項に現れる Convolution 計算がボトルネックになりやすく、基本的アルゴリズム以外にも truncate(各計算段階で膨れ上がるウェーブレット展開項のうち無視してもよい項を事前予測あるいは事後に捨てる操作)に細心の注意を払い、精度と効率のバランスを図る必要がある。

この部分直積基底法を用いて、いくつかのサンプル計算を行った。

以下は3次元での H₂ と H⁺ との衝突の TDRHF 計算である。(ただし仮想的に核質量=電子質量と置いている)



3核の軌跡



電子密度(2次元断面)

[参考文献]

B.Alpert, G.Beylkin, D.Gines, and L.Vozovoi J. Comput. Phys. **182** 149(2002)

Naoki Watanabe and Masaru Tsukada Phys.Rev.E **62** 2914(2000)

T.Yanai, G.I.Fan, Z.Gan, R.J.Harrison, G.Beylkin J.Chem.Phys. **121**(7),2866(2004)