

キュムラント展開法による半古典動力学理論の構築と多自由度系への適用

(東大院・工¹、筑波大院・数理物質科学²)

○宮地 秀明¹、重田 育照²、平尾 公彦¹

【序】核のダイナミクスに対する研究法である分子動力学計算では、Born-Oppenheimer(BO)近似を仮定することによって電子と核の運動を分離し、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の核の運動に「古典力学」を適用する方法が主流である。動力学理論に古典力学を用いた場合は核の量子効果は理論の範疇外となり、軽い核では重要になる量子効果が無視されてしまう。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる(半古典、量子・古典混合近似)。そのような理論の一つに Prezhdo らによる Quantized Hamilton Dynamics (QHD)[1,2]がある。我々はこれまでに、量子力学的演算子の期待値(モーメント)をあらわに変数として取り扱い、その時間発展によって現象を記述するという QHD の発想を元に、その欠点を改善し一般化した理論 Quantal Cumulant Dynamics(QCD)を構築し、これまでに 1次元の系に対する表式、適用例などを発表してきた[3,4,5]。本研究ではその理論を一般の n 次元の系に拡張した。またその n 次元の QCD の表式に従って、実際に多自由度系の数値計算を行う方法について研究した。

【理論】QHD は、Heisenberg 形式の量子力学を出発点とする。Heisenberg の運動方程式によって、演算子 \hat{A} の期待値(モーメント)の時間発展は、

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle, \quad (1)$$

と記述できる。ここで、 $\hat{H} = \hat{\mathbf{P}}^2/2 + V(\hat{\mathbf{Q}})$ は系のハミルトニアン、 $\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}$ はそれぞれ位置と運動量の演算子ベクトルの組である。ハミルトニアン中のポテンシャルエネルギー項 $V(\hat{\mathbf{Q}})$ が位置演算子 $\hat{\mathbf{Q}}$ の多項式の形で展開できるとすると(テイラー展開すると)、 $\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}$ に関する運動方程式(式(1)参照)や全エネルギーの表式、

$$\langle\hat{H}\rangle = \frac{\langle\hat{\mathbf{P}}^2\rangle}{2} + \langle V(\hat{\mathbf{Q}})\rangle, \quad (2)$$

は無限次まで連なるモーメント $\langle\hat{\mathbf{Q}}^2\rangle, \langle\hat{\mathbf{Q}}^3\rangle, \dots, \langle\hat{\mathbf{Q}}^n\rangle, \dots$; $\langle\hat{\mathbf{P}}^2\rangle, \langle\hat{\mathbf{P}}^3\rangle, \dots, \langle\hat{\mathbf{P}}^n\rangle, \dots$ や $\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}$ の交差項のモーメントによって表わされることになる。よって、それら高次のモーメントに関しても連立した運動方程式を解く必要がある。この表現では 2 次以上のモーメントが量子力学的な自由度を与えるため、古典力学を量子力学的に拡張していると言え、無限次まで連なるモーメントをあらわに取り扱うことができれば厳密に量子力学と一致する。この無限次まで連なるモーメントを取り扱う際 QHD では、

1) ハミルトニアン中のポテンシャル項のテイラー展開を有限次で打ち切る

2) 高次モーメントを低次モーメントの積和に分解することで、あらわに変数として扱うモーメントを一定の次数までに制限し、閉じた連立方程式にする

という2つの近似を導入することで、量子力学と比べて格段に計算コストが少なく核の量子効果を含んだ動力学シミュレーションを実現する。しかしながら、様々な利点がある反面、エネルギーの誤差が生じてしまうことや、特異点のあるポテンシャルに適用できないこと、導出が煩雑であることといった欠点がある。そこで我々は、QHDの優れた利点を引き継ぎながら、その問題点を解決する理論を構築した。

まず式(2)のハミルトニアン中のポテンシャルエネルギー項の表式に着目する。ここで、揺らぎの演算子 $\delta\hat{\mathbf{Q}} = \hat{\mathbf{Q}} - \langle \hat{\mathbf{Q}} \rangle$ を用い、ポテンシャルエネルギー項を Shift Operator によって表現すると、

$$\langle V(\hat{\mathbf{Q}}) \rangle = \langle \exp(\delta\hat{\mathbf{Q}} \cdot \nabla_{\mathbf{q}}) \rangle V(\mathbf{q}), \quad (3)$$

となる。 $\langle \exp(\delta\hat{\mathbf{Q}} \cdot \nabla_{\mathbf{q}}) \rangle$ にキュムラント展開法を用いると、 n 次のキュムラント λ_n を用いて、

$$\langle V(\hat{\mathbf{Q}}) \rangle = \exp \left[\sum_{n=2}^{\infty} \lambda_n \prod_{\sum n_i = n} \frac{1}{n_i!} \frac{\partial^{n_i}}{\partial q_i^{n_i}} \right] V(\mathbf{q}), \quad (4)$$

となり、 $\hat{\mathbf{Q}}$ に直接依存しない古典的なポテンシャルエネルギー項 $V(\mathbf{q})$ とその導関数によって表現できる。このように、キュムラント展開法を用いることで、ポテンシャルエネルギー項や運動方程式の解析的な扱いが容易な理論形式を構築した。この手法によって導いたキュムラントの運動方程式を Quantal Cumulant Dynamics(QCD)[3,4]と呼ぶ。QCDは、QHDの問題点を改善し、

- A) ポテンシャルの高次項の打ち切りが必要なく、無限次までの効果が繰り込まれる
- B) 特異点を持つポテンシャルにも適用可能
- C) 核の量子効果を取り込んだ新しいポテンシャルエネルギー曲面の概念を提案できる
- D) モーメント表現(QHD)に比べて項数が減る。高次のキュムラントに関する導出も容易
- E) 多次元への拡張が容易

といった理論的解釈・数値演算上の利点がある。これまでにQCDに適した時間発展の数値積分法の開発[5]、分子内振動解析[2,4]、プロトン移動反応解析[6]、QCDによる量子的分布関数の定義[7]等の応用研究を行ってきた。本発表では、詳細な式の導出と応用例、更に3次元・多自由度の分子系にQCDを適用するための方法について報告する。

【参考文献】

- [1] Prezhdo O. V. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 206.
- [2] H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 585.
- [3] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244102.
- [4] 宮地 秀明, 物性研究 **2007**, in press.
- [5] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 414.
- [6] 重田 育照, 第 87 回日本化学会年会口頭発表, 3G8-08
- [7] 重田 育照, 第 1 回分子科学討論会 2007 仙台, 4E05