

量子流体力学に基づく量子ダイナミクス

(金沢大院・自然) 松本 大輔, 林 幸一郎, 井田 朋智, 遠藤 一央, 西川 清

【序】量子波束ダイナミクスは光化学反応やプロトン移動反応のように量子効果が重要な役割を果たす系のダイナミクスをシミュレートする有効な方法として注目されている。この方法の利点は、系のダイナミクスを波束の動きで可視化できること、結果を準古典的に解釈することができるため解析が容易であることなどである。一方、従来の波束ダイナミクスでは空間固定のグリッドや基底関数を用いるため、多次元、多準位系に用いると計算コストが高くなるといった欠点があった。最近、Wyatt らにより量子トラジェクトリを用いた波束ダイナミクス (Quantum Trajectory Method; QTM) が提案された [1,2]。この方法は従来の方法に比べ計算コストが低く、多次元、多準位系を扱う新たな方法として期待されている。一方で QTM は波束の外形が複雑になると、計算が不安定化するという欠点が知られている。本研究では、QTM と基底関数を用いる従来の波束ダイナミクスを比較し、波束の外形が複雑になったときに生じる QTM 計算の問題について考察する。

【QTM】極表示の波動関数 $\psi = R(\mathbf{r}, t) \exp(iS(\mathbf{r}, t)/\hbar)$ と時間依存の Schrödinger 方程式から以下の二式を得る。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \frac{\nabla S}{m} \right) = 0 \quad (1)$$

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

ここで、 $\rho(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}, t)^2$ は確率密度である。速度を $\mathbf{v} = \nabla S/m$ 、流束を $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ とすると、(1) は連続の方程式、(2) は右辺第三項 ($Q(\mathbf{r}, t)$) を除くと、古典的な Hamilton-Jacobi 方程式である。 $Q(\mathbf{r}, t)$ は量子ポテンシャルと呼ばれ、次のように表される。

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \nabla^2 R = -\frac{\hbar^2}{2m} \rho^{-1/2} \nabla^2 \rho^{1/2} \quad (3)$$

$d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$ 、 $\mathbf{v} = \nabla S/m$ から、(2) 式は次式のようになる。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla (V + Q) = \mathbf{f}_c + \mathbf{f}_q \quad (4)$$

(1) ~ (4) を連立して解くことで波束の時間発展を得る方法が QTM である。

【計算結果】QTM を用いた波束ダイナミクスの一例として、一次元 Eckart 型障壁ポテンシャル $V(x) = V_0 \text{sech}^2[a(x - x_b)]$ における波束の散乱を示す。Eckart ポテンシャルのパラメータは $V_0 = 0.03647$ 、 $a = 0.4$ 、 $x_b = 7.0$ とした (単位は全て (a.u.))。初期波束は次のようなガウス波束とし、障壁に向かって進むように進行波が乗せられた形をしている。

$$\psi(x, 0) = (2\beta/\pi)^{1/4} \exp[-\beta(x - x_c)^2] \exp[ik(x - x_c)] \quad (5)$$

ここで、 $\beta = 4.0$ 、 $x_c = 2.0$ 、 $k = 10.8$ とした（単位は全て (a.u.)）。これにより初期エネルギー $\langle \psi(0)|H|\psi(0) \rangle = 0.9V_0$ となっている。同様の条件で基底関数を用いた計算も行い結果を比較した。図1は72.0 (fs) から86.4 (fs) の散乱波を基底関数を用いる方法とQTMで比較している。

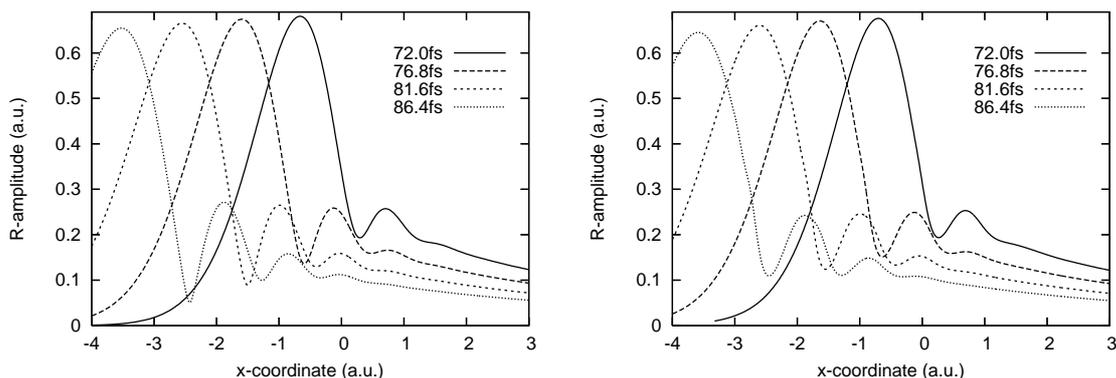


図1 基底関数を用いる方法(左)とQTM(右)により得られた波束の比較

QTMは基底関数を用いる方法とほぼ等価な結果を与えているが、時間が経過すると波の谷の深に差が生じている。図1と同じ時刻における量子ポテンシャル Q を示したのが図2である。

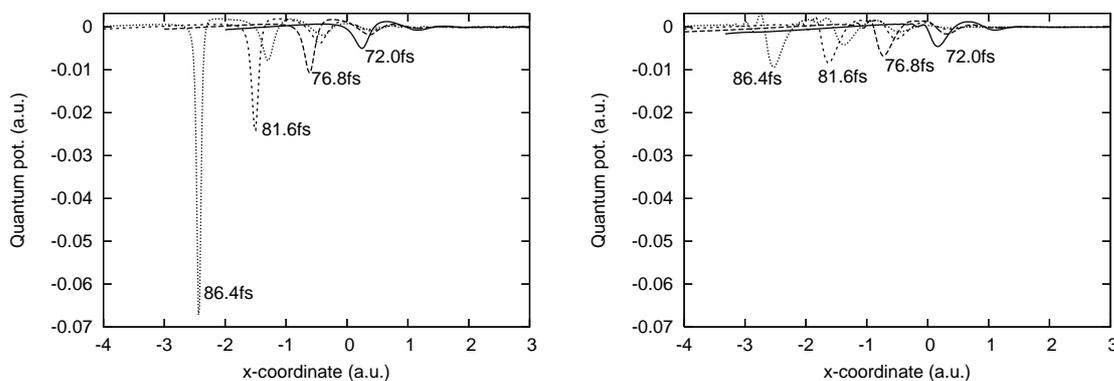


図2 基底関数を用いる方法(左)とQTM(右)による量子ポテンシャルの比較

QTMによる量子ポテンシャルを見ると波束の外形が複雑になる領域では基底関数による結果を再現していないことがわかる。このような領域でどのような現象が起きているのかを解析し、計算アルゴリズムの改善の可能性を検討する予定である。

【参考文献】

- [1] C. L. Loprore and R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 1999 82, 5190.
- [2] R. E. Wyatt, Quantum Dynamics with Trajectories Introduction to Quantum Hydrodynamics; Springer: New York, 2005.