

Bohm 理論による分子エネルギーの近似計算

東大院理 加藤毅、山内薫

[序] 光強度 $\geq 10^{12} \text{W/cm}^2$ 程度以上の強高度近赤外 ($\sim 800 \text{nm}$) レーザー光は分子内電子移動や光イオン化などの様々な非摂動的現象を誘起する．さらには，超高速電子ダイナミクスに相関する分子内軽原子核ダイナミクスが実験的に見出されており [1]，アト秒からフェムト秒領域における多成分多粒子系の量子ダイナミクスを理解するための新しい理論の構築が強く求められている．我々はこれまで時間依存の多配置波動関数理論の構築と計算コードの開発を行ってきた [2]．本研究では時間依存の多配置波動関数理論と共立する形での核運動に対する運動方程式の導出や粒子運動の古典的な解釈の試行の中で，電子と軽原子核の運動とを同等に取り扱え，かつ古典的な粒子運動の解釈を与え得る手法として量子トラジェクトリ法に着目した [3,4]．量子トラジェクトリ法における実効的な計算過程は，いわゆるカイド方程式

$$\frac{d\vec{x}_k(t)}{dt} = \frac{\hbar}{m_k} \text{Im} \left[\frac{\Psi^*(\{\vec{x}, t\}) \nabla_k \Psi(\{\vec{x}, t\})}{\Psi^*(\{\vec{x}, t\}) \Psi(\{\vec{x}, t\})} \right]_{x_k=x_k(t)} \quad (1)$$

を如何に求めるかにある．ここで， $x_k(t)$ は着目する量子トラジェクトリであり， $\Psi(\{\vec{x}, t\})$ は対象とする量子系の多体波動関数である．(上式右辺の分子と分母でスピンに関しては各々内積をとる)

[目的] (1) 式の右辺を厳密に評価することは，多体系の波動関数を厳密に求めることと等価である．ここでは，波動関数が多配置波動関数のように軌道近似されている場合に，量子トラジェクトリの考え方を使得って，分子積分を簡便に評価する一つの手法を吟味する．

[理論] 以下では，1次元にモデル化された水素分子を考える．二電子波動関数の外場中における時間発展を求めるためにハートリー積を採用したとする．実質的に波動関数の時間発展を決めているのは軌道関数に関する二元連立運動方程式となる．(2) 式で表されるクーロン積分核は3次元計算を考えた場合には計算コストが大きくなる上に，原則的には各時間ステップ毎に評価しなければならない．

$$\int dx' \frac{|\phi_j(x', t)|^2}{\sqrt{b^2 + (x - x')^2}} \quad (j = 1, 2) \quad (2)$$

ここでパラメタ b はポテンシャルの特異性をなくすために導入されている．I.P.Christov は $\phi_j(x, t)$ によって記述される電子の存在確立を

$$|\phi_j(x, t)|^2 \sim \delta[x - x_j^k(t)] \quad (3)$$

と近似することで，クーロン積分核を単に

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 + (x - x_j^k(t))^2}} \quad (4)$$

と書き換え計算時間の短縮を図った． $x_j^k(t)$ は k 番目の量子トラジェクトリ計算で使われる j 番軌道を占める電子の座標である．文献 [3] では1次元ヘリウム中の強光子場中における厳密な電子ダイナミクスが，上の近似を使ってもよく再現できることが報告されている．しかし，ハートリー積を越えて多電子波動関数を表現しようとするれば，古典的なクーロン相互作用の他に交換相互作用など，一般的には

$$\hat{f}_{nl} |i\rangle = \int dx' \frac{\phi_n^*(x') \phi_l(x')}{|x - x'|} \phi_i(x) \quad (5)$$

と表される積分を評価しなければならない．この場合には，たとえ電子の量子トラジェクトリが分かっていたとしても，関係式 (3) を非古典的な積分の評価に持ち込むことは出来ない．

本研究では，上記の困難を回避するために，電子の量子トラジェクトリ $\{\vec{q}, \vec{p}\}$ が分かっている場合，その存在確立を近似するのではなく，電子が占有している軌道関数を最小不確定性波束で近似することを試みた．この近似の下では，(5) 式は

$$\langle \vec{Z}_n | \vec{Z}_l \rangle \frac{1}{\rho_1} \text{erf}(\sqrt{\gamma} \rho_1) \phi_i(\vec{x}_1) \quad (6)$$

と評価される．最小不確定性波束は次に与えるベクトル \vec{Z} で区別される．

$$\vec{Z}(\vec{p}, \vec{q}) = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^{1/2} \vec{q} + \frac{i}{\hbar} \left(\frac{1}{2\gamma}\right)^{1/2} \vec{p} \quad (7)$$

ここで γ は位置座標の分散の逆数である．最小不確定性波束同士の内積や距離 ρ_1 は \vec{Z} を使って簡単に求めることができる．

[計算結果] 軌道関数を非制限 HF 法を使った緩和法で求め，電子基底状態に対応する量子トラジェクトリの初期配置を求めた．初期入力座標としてはガウス分布に従う 2×1000 点を用いた（初速度ゼロ）．量子トラジェクトリは実時間発展させ，軌道関数は最小不確定性波束を複素時間発展させた（虚時間発展では波動関数が実数に留まり，量子トラジェクトリは時間発展できない）．図 1 に $\gamma = 4.0$ ($\Delta x = 0.5$ a.u.)，核間距離 $R = 1.4$ a.u.， $b = 0.4$ a.u. のときの結果を示す．核引力を反映して，初期配置は二つのピークを持つ分布を与える（核の引力ポテンシャルの特異性をなくすためのパラメタ $a = 0.25$ a.u. を用いた）．図 2 は 1000 回の緩和計算から得られた典型的な緩和軌道関数の 2 組と RHF 軌道関数との比較である．最小不確定性波束（ガウス型）を用いて分子積分を近似しているにもかかわらず，局在化した軌道・非局在化した軌道が生成されていることが分かる．軌道エネルギーの値はパラメタ a, b によるものの，今回の計算では，RHF 法での軌道エネルギーは -1.86 a.u. と求められたのに対して，緩和した軌道エネルギーの分布の平均からは -1.91 a.u. を得ている．

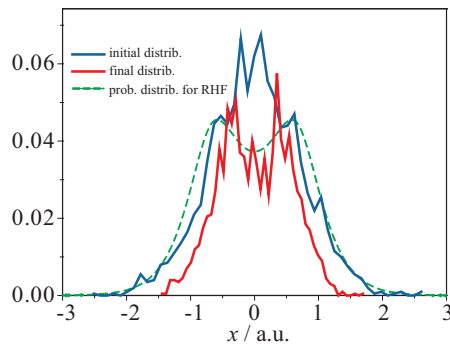


図 1 複素時間緩和法で求めた電子基底状態における電子座標 (2×1000 点の分布，赤線)．入力したガウス分布 (青線) と HF 軌道から求めた電子の存在確率 (緑破線)．

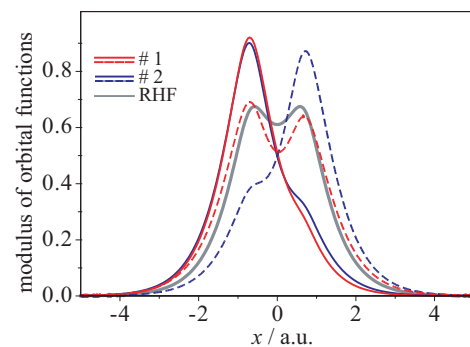


図 2 複素時間緩和法で求めた UHF 軌道の絶対値と RHF 軌道の絶対値．典型的な二つの UHF 軌道関数 (赤線と青線) と HF 軌道 (灰色線)

[まとめ] 量子トラジェクトリの考え方を軌道計算に用いることができること、そして、非古典的な粒子間相互作用に対応する分子積分を最小不確定性波束を使って近似できることが示された．

- [1] T. Okino, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006).
- [2] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004).
- [3] Ivan P. Christov, Optics Express **14**, 6906 (2006).
- [4] X. Oriols, Phys. Rev. Lett. **98**, 066803 (2007).