

時間スケールが遅い自由度を古典的に扱う半古典プロパゲータの開発

(東大院総合文化) 甲田 信一, 高塚 和夫

Derivation of semiclassical propagators treating slow degrees of freedom classically

(The Univ. of Tokyo) Shin-ichi Koda, Kazuo Takatsuka

【序】分子動力学 (MD) 法は、様々な化学的な現象を分子レベルから解明するための有力な手法の一つである。しかし現状では、原子核の運動は古典的に扱われるケースがほとんどである。したがって、原子核の量子効果 (量子揺らぎ, 干渉効果, トンネル現象など) は、考慮できないことになる。プロトンなど質量が小さい原子核が関与する現象では、量子性が無視できない可能性が十分に考えられるが、そのような現象を、より適切に取り扱うためには、量子効果が考慮された手法が必要となる。

そのような手法のひとつとして、半古典近似されたプロパゲータ (半古典プロパゲータ) がある。その中でも広く用いられるものとしては、次式で与えられる Herman-Kluk プロパゲータ [1] が挙げられる。

$$e^{-it\hat{H}/\hbar} = \int \frac{dq_0 dp_0}{2\pi\hbar} C(t, q_0, p_0) e^{iS(t, q_0, p_0)/\hbar} |q_t, p_t\rangle \langle q_0, p_0| \quad (1)$$

ここで、 $|q, p\rangle$ は座標表示すると q , 運動量表示すると p が中心となるガウス関数, $S(t, q_0, p_0)$ は古典軌道に沿った作用積分, そして $C(t, q_0, p_0)$ は軌道の安定性行列から計算される係数である。この半古典プロパゲータでは、以下の3段階で時間発展が行われる。すなわち、(i) 与えられた初期波動関数, もしくは初期密度演算子をガウス関数で展開し, (ii) そのガウス関数の集団を古典軌道に沿って運動させ, (iii) 最後にそれらに量子的な位相を乗じて足し合わせる。この手法は近似精度が良いことが、これまでの研究で明らかにされているが [2], 量子位相に由来する振動的な足し合わせ (積分) は収束が遅く, 通常の古典 MD と比べると, 古典軌道の初期値に関するサンプリング数が大きくなるという問題が存在する。したがって, 半古典プロパゲータを大自由度の系に適用することには困難が伴う。

本研究では, この問題を解決すべく, これまでの半古典プロパゲータに改良を加えた。実際の分子系は, 質量が大きい原子核なども含むが, そのような核の自由度は, 量子性が小さく, 古典的に扱い得ると考えられる。そこで, 本研究では, 系の自由度を, 量子性を考慮すべき自由度と, 量子性が無視し得る自由度に分割し, 後者に関しては古典的に扱うプロパゲータを導いた。この手法においては, 古典軌道の初期値に関するサンプリングが, 後者の自由度に関しては, 分布関数に従う古典的なサンプリングで済むため, 上記の振動的な積分による収束の遅さを改善することができる。

【手法の導出方法】1 位相空間での積分核表示

古典力学は, 位置と運動量の組で表される, 位相空間上で記述される。一方, 量子力学的演算子である式 (1) は, 位置空間 (配位空間) で記述されているため, 古典力学との対

応関係がつきづらい．そこで，量子系の時間発展を，位相空間表示(ここでは特に Wigner 表示)で考える．具体的には，密度演算子の時間発展

$$\hat{\rho}(t) = e^{-it\hat{H}/\hbar}\hat{\rho}_0e^{it\hat{H}/\hbar} \quad (2)$$

の $e^{-it\hat{H}/\hbar}, e^{it\hat{H}/\hbar}$ に式(1)を用い，式(2)を適当に Wigner 表示に変換する．すると分布関数 ρ_w (密度演算子の Wigner 表示)の時間発展は，次式のような積分核を用いた表現で書き表せる．

$$\rho_w(t, q, p) = \int dq' dp' K(t, q, p, q', p') \rho_w(0, q', p') \quad (3)$$

$$K(t, q, p, q', p') = \int dq_{\alpha 0} dp_{\alpha 0} dq_{\beta 0} dp_{\beta 0} \times \tilde{C}(t) g(q, p; q_{\alpha t}, p_{\alpha t}, q_{\beta t}, p_{\beta t}) g^*(q', p'; q_{\alpha 0}, p_{\alpha 0}, q_{\beta 0}, p_{\beta 0}) \quad (4)$$

ここで， $g(q, p; q_{\alpha t}, p_{\alpha t}, q_{\beta t}, p_{\beta t})$ は，2本の古典軌道の中点を中心とするガウス関数である．これを式(1)と比べると，ガウス関数の運動が2本の古典軌道の中点に沿って運動するという違いだけで，その他の手続きは全く同じである．

2.1 古典的時間発展への帰着

次に，式(3)(4)で現れた全ての積分を，停留位相近似を用いて近似評価する．この際， $\rho_w(0, q', p')$ は，その他の項より緩やかに変化するものと仮定し，停留位相条件を求める際， $\rho_w(0, q', p')$ の項からの寄与は無視する．すると，停留位相条件から，

$$(q_{\alpha}, p_{\alpha}) = (q_{\beta}, p_{\beta}) \quad (5)$$

という，2本の古典軌道が一致するという要請が与えられ，さらにその他の諸係数を整理することで，

$$\rho_w(t, q_t, p_t) = \rho_w(0, q_0, p_0) \quad (6)$$

となることがわかった．これは分布関数が古典力学的に時間発展するという意味である．つまり，半古典的な近似である式(3)(4)を，古典力学まで完全に近似を落とすには，停留位相近似という手続きを取ればよいことが明らかになった．

2.2 系の自由度の分割と時間スケールが遅い自由度についての停留位相近似

ここでは，系の自由度を序で記したとおり，量子性を考慮したい自由度と，それ以外の古典的に扱い得る自由度に分割する．そして，後者の自由度に関してのみ，式(3)(4)の積分を停留位相近似で近似評価する．その結果，半古典力学と古典力学をハイブリッドしたプロパゲータが得られることになる．なお，このプロパゲータでは，半古典的に扱う自由度に関しては分布関数を式(3)(4)のようにガウス関数で展開し，古典的に扱う自由度に関しては式(6)のような古典的なサンプリングをすることになる．これにより，振動的な積分の積分変数の数が減り，計算に必要な古典軌道の数も減ることとなる．発表では，このプロパゲータの近似精度や計算コストについても，詳しく議論する予定である．

【参考文献】 [1] M. Herman and E. Kluk, Chem. Phys. 91, 27 (1984). [2] K. Kay, J. Chem. Phys. 100, 4432 (1994).