

超多体分子量子波束ダイナミクスの追跡に向けて
(東京大院・総合文化) ○高橋 聡, 高塚 和夫

Towards many-dimensional wavepacket dynamics of molecules
(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo)

○Satoshi Takahashi, Kazuo Takatsuka

【序】 化学反応における原子核のような、重い粒子の多次元実時間量子ダイナミクスを追跡し理解することは、大規模シミュレーションが可能な現代において、ますます重要であり興味深い。安定性行列の時間発展を伴う従来の半古典手法は、化学反応ダイナミクスのための実際的手法として、広く適用されている。しかしながら、古典経路に沿った安定性行列の時間発展と、ポテンシャル Hessian の計算は、大規模分子系への数値的適用に対する障壁として残る。さらに、近似の精度において、既存の半古典手法が WKB レベルを越えて量子力学的記述を獲得するためには、無限次までの高次補正を考慮する必要がある。我々は、Action Decomposed Function (ADF) の理論 [1] に立脚し、波束力学の方法論の構築を行っている。それは半古典力学を経由して明確な力学の階層を上り、さらに安定性行列を伴わない実際の適用を可能にする。超多体波束ダイナミクスの追跡を行うための土台が完成したので [2,3]、本発表において報告する。

【理論：Action Decomposed Function (ADF)】 次の形の時間依存波動関数を出発点とする。

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = F(\mathbf{q}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, t)\right). \quad (1)$$

指数の肩の関数 S は、古典 Hamilton-Jacobi 方程式を満足すると仮定する。上式を時間依存 Schrödinger 方程式に代入すると、複素数値の振幅関数 F に対する、線形な運動方程式が得られる。

$$\frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left(-\mathbf{p} \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p})\right) F(\mathbf{q}, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(\mathbf{q}, t). \quad (2)$$

運動量場 $\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{q}, t)$ が作る流れに沿って、Lagrange 微分 $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{p} \cdot \nabla$ を定義して ($m = 1$ として、質量重み付き座標を考える)、Euler 描像の運動方程式を、Lagrange 描像の運動方程式へと変換する。

$$\frac{d}{dt} F(\mathbf{q}, t) = \left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p}) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2\right] F(\mathbf{q}, t). \quad (3)$$

この式を出発点として、古典力学から量子力学へ、半古典力学を経由してダイナミクスを階層的に構築することができる。式 (3) の右辺を無視した運動方程式は、関数 F が、運動量場 \mathbf{p} によって与えられる古典力学的な流れによって、値を変化させることなく運ばれることを意味する。

運動量勾配：式 (3) の右辺第 1 項のみを考慮すると、近似のレベルが古典力学から WKB レベルの半古典力学へと移行する。半古典振幅の時間変化は、我々がずれ行列式と呼ぶ、次の量で表現できることがわかった (N は自由度の数とする)。

$$\sigma(t) = \prod_{i=1}^N \wedge(\mathbf{q}^i(t) - \mathbf{q}(t)). \quad (4)$$

この量は、着目する参照軌道 $\mathbf{q}(t)$ の近傍の古典軌道集合 $\{\mathbf{q}^i(t)\}, i = 1, \dots, N$ の時間発展を追跡することによって、多次元系においても容易に計算することができる。これにより、大規模系において厄介となる、 $2N \times 2N$ の安定性行列の時間発展と、ポテンシャル Hessian の計算を回避し、計算量を減少させることができる。さらに、参照軌道と近傍軌道の役割を入れ替えることによって、互いの情報を再利用しながら、波束ダイナミクスの大域的な特徴を、最小限の古典軌道集合で記述することが可能である。非線形性が強い系においても、各ずれベクトル $\mathbf{q}^i(t) - \mathbf{q}(t)$ を適宜スケールリングすることにより、長時間の時間発展を行うことができる。但し、半古典的な特異性、つまり $\sigma(t) = 0$ となる特異点における波束の発散は回避できない。

量子拡散：続いて、右辺第 2 項の寄与を、ここでは簡単のため 1 自由度系で考える。ADF の振幅因子 F の時間発展に対して、参照軌道に中心を持つ次の Gauss 型関数を導入する。

$$G(q - q(t), t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{c(t)^{1/4}}{[c(t) + id(t)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2\right]. \quad (5)$$

この関数を経由することで、参照軌道が運ぶ波束高さに対して、半古典的特異性とは無縁な、次の Lorentzian 形が得られることがわかった。

$$X(t) \equiv \frac{c(t)^{1/4}}{[c(t) + id(t)]^{1/2}} \propto \left(\frac{1}{\sigma(t) + i\eta(t)} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

その分母の実部は、ずれ行列式 $\sigma(t)$ から得られ、虚部は Planck 定数 \hbar の大きさに比例する量子拡散を反映する。さらに虚部 $\eta(t)$ は、次の Wronskian 関係式を通して、ずれベクトル (1 次元では $\sigma(t) = q^1(t) - q(t)$) と互いにカップルすることがわかった。

$$\sigma(t)\zeta(t) - \dot{\sigma}(t)\zeta(t) = 2\hbar, \quad \zeta(t) = \text{const.} \times \eta(t). \quad (7)$$

この表現は、多次元へも容易に拡張可能である。量子拡散の効果が働く空間方向を適切に特定することによって、特異点近傍で発散的な振舞いをする半古典 ADF の波束高さを抑え、量子的な平滑化が行うことができる。

【数値計算結果】

上記理論を波束ダイナミクスに適用した結果を、以下に示す。図 1 と図 2 にはそれぞれ、2 次元ならびに 100 次元系への本手法の適用結果を示す。いずれも、初期波束の中心に対応する初期条件 (q_0, p_0) を与えられた古典軌道に沿って、波束成分の高さの時間変化を追跡したものである。2 次元系では、運動量勾配のみを考慮した半古典 ADF (緑) と、さらに量子拡散の効果も取り込んだ ADF (青) の高さが、数値的に厳密な量子波束高さの時間変化 (赤) と比較される。運動量勾配によって、特異点近傍を除く時間領域での量子波束の高さが再現され、量子拡散がさらに波束高さの記述を改善し、量子波束高さを再現することがわかった。また 100 次元系では、波束高さの絶対値は大きくなるものの、量子拡散を考慮しない場合と比較して、劇的な改善が見られることが確認された。

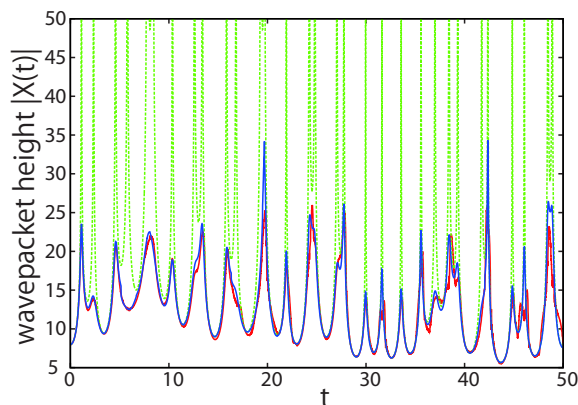


図 1: 2 次元系において、初期波束の中心の古典軌道に沿って追跡される量子波束高さ (赤) と、ADF 高さの比較。運動量勾配のみを用いた場合 (緑) の半古典的発散は、量子拡散を適切に考慮することによって抑えられる (青)。

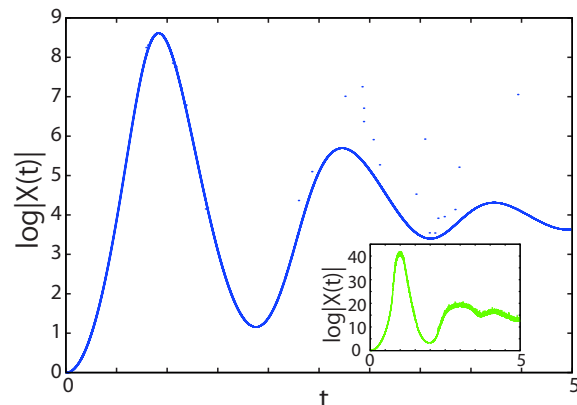


図 2: 100 次元系に対して、古典軌道に沿って得られた ADF 高さの時間変化。Wronskian 関係式 (7) を経由して量子拡散を適用すると、半古典 ADF (はめ込み) と比べて高さが劇的に低下し、滑らかになる。

【結論】 本手法の土台の完成によって、我々は、半古典的な特異性を乗り越えた、波束ダイナミクスの量子的記述を可能にした。これにより、適用する系のサイズに依存して適切に近似を取り込みながら、分子の多次元量子波束ダイナミクスを、実時間追跡することが可能になる。今後は、実在大規模系への適用を含む、分子の大域的な量子波束の時間発展の追跡に取り組む予定である。

理論と数値計算の詳細、特に多次元系における量子拡散の効果の取扱いに関しては、発表において述べる。

参考文献:

- [1] K. Takatsuka and A. Inoue, Phys. Rev. Lett. **78**, 1404 (1997); A. Inoue-Ushiyama and K. Tatatsuka, Phys. Rev. A **59**, 3256 (1999).
- [2] S. Takahashi and K. Takatsuka, submitted.
- [3] K. Takatsuka and S. Takahashi, submitted.