

4P107

ガウシアン基底を用いた電子-核波動関数による H₂ 分子の量子力学

(東大院理) ○市川 雄一, 加藤 毅, 山内 薫

Quantum dynamics of H₂ molecule by electron-nuclear wave function using Gaussian basis

(School of Science, the University of Tokyo)

○Yuichi Ichikawa, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】

水素分子の運動を原子核を含めて量子力学的に扱うために、電子と核の状態をそれぞれ結合コヒーレント状態として記述し、系全体の波動関数はその掛け合わせとして扱った。ここで結合コヒーレント状態とは、ガウシアン基底で表現される中心位置、運動量をパラメータに持つ状態であり、巨大な自由度を持つ量子系を計算するために用いられる手法である[1]。この方法を用いれば、波動関数のダイナミクスをガウシアン基底の中心位置と位相の時間変化として計算することができる。ガウシアン基底を用いることで、従来法であるグリッド法と比較してパラメータの数が少なくなり、その数は波動関数の空間的な広がり依存せずに時間発展させることが可能となるため、計算コストを削減することが可能となる。本研究では、H₂ を例に、電子と核の運動が少量のパラメータで効率よく求められることを示す。この手法は、強光子場中でのプロトンの超高速分子内移動や、イオン化など、波動関数が空間的に広がる場合の理論計算に適したものである。

【理論】

運動方程式は、変分原理から導かれる[2]。非相対論的量子力学においては、ラグランジアン L と作用 S は

$$L = \langle \Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1)$$

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad (2)$$

と表され、運動方程式は最小作用の原理から次のように導かれる。

$$\delta S = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial x_i} = i \left(\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \dot{\Psi} \right) - \left(\dot{\Psi} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right) \right) = \sum_j \eta_{ij} \dot{x}_j \quad (3)$$

ここで、 $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, $\dot{x}_j = \partial x_j / \partial t$ であり、 $\{x_j\}$ はガウシアンを中心位置や位相など、波動関数中のパラメータの組を意味する。

分子の波動関数 $|\Psi\rangle$ は、電子と核の波動関数の掛け合わせで、次のように表される。

$$|\Psi\rangle = |\alpha\rangle|\beta\rangle, \quad |\alpha\rangle, |\beta\rangle: \text{電子と核のスレーター行列式} \quad (4)$$

これらのスレーター行列式は、ガウシアン基底 $|z\rangle$

$$\langle x | z(t) \rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{\gamma}{2} (x - q(t))^2 + \frac{i}{\hbar} p(t) (x - q(t)) + \frac{ip(t)q(t)}{2\hbar} \right) \quad (5)$$

を用いて構成される。ここで、 γ はガウシアン幅、 x は座標を表し、 $p(t), q(t)$ は軌道の運動量と中心位置を表すパラメータである。

本手法では、運動方程式(3)に表れる $\partial H/\partial x_i$ 及び η_{ij} を解析的に求めることができるため、最急降下法及び虚時間発展法によってエネルギーを最適化することが可能である。

【結果と考察】

本研究では、電子系、プロトン系はそれぞれ 8, 2 基底関数を用い、電子、原子核は各々一重項状態として(3)式を評価する。以上で求められた運動方程式を H_2 に適用し、そのダイナミクスをシミュレーションした。まず初めに、エネルギーの最適化を行った。具体的には適切な初期位置に置かれたガウシアン基底の位置を最急降下法で最適化することによって、 $H: -1.0346 \rightarrow -1.0649$ a.u.となった。更に、この手続きで最適化された波動関数を虚時間発展法で最適化した。図 1 はその時の各ガウシアン基底の中心位置の虚時間に対する時間変化を示している。実線は原子核の、点線は電子のガウシアン基底の中心位置を示している。ガウシアン基底は x 軸上に原点对称で配置されている。図 2 はその際の全エネルギーの変化を示している。全エネルギーは -1.0665 a.u.に向かって収束しているが、これは NOMO 法による先行研究から得られた -1.069 a.u.[3]とほぼ一致している。ここで、図 2 に示した虚時間 50 a.u.までの最適化では完全には収束しきっておらず、わずかに平衡位置からずれたものとなっている。

この最適化された状態を初期位置として、実時間の運動を計算した結果を図 3 に示す。図 3 は、各ガウシアン基底の中心位置の変化を示している。核は 299 a.u. (7.2 fs) の周期で振動していて、これは、初期状態が先に述べた真の基底状態とわずかにずれていることに起因する。この周期は、水素分子の振動周期の実験値 313 a.u. (7.6 fs)に近いものとなっている。電子は核に追従して動いているが、実際には 50 as (2 a.u.)程度の周期で振動している。また、この計算においては、系全体のエネルギーは $\sim 3 \times 10^{-6}$ %以内で正しく保存した。

【参考文献】

- [1] A. Kirrander and D. V. Shalashilin, *Phys. Rev. A* **84**, 033406 (2011).
- [2] P. Kramer, *J. Phys.: Conf. Ser.* **99**, 012009 (2008).
- [3] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2001).

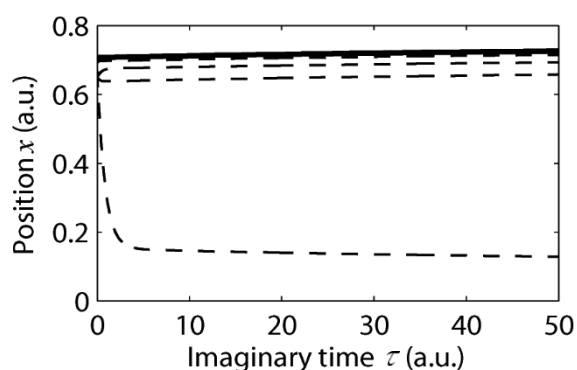


図 1: 虚時間発展におけるガウシアン軌道の中心位置の変化。実線 (—)は核の、点線 (---)は電子の基底の中心を示す。横軸の 1 a.u.は 24.19 アト秒である。

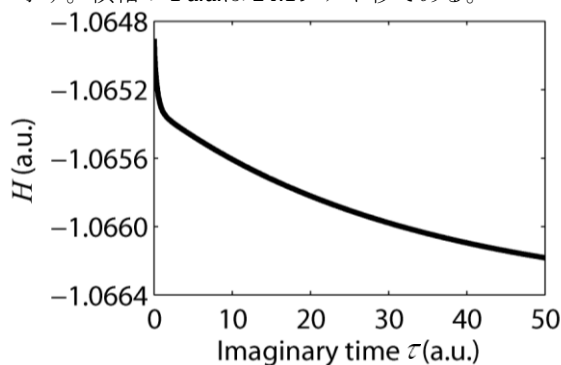


図 2: 虚時間発展における全エネルギー $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ の変化。

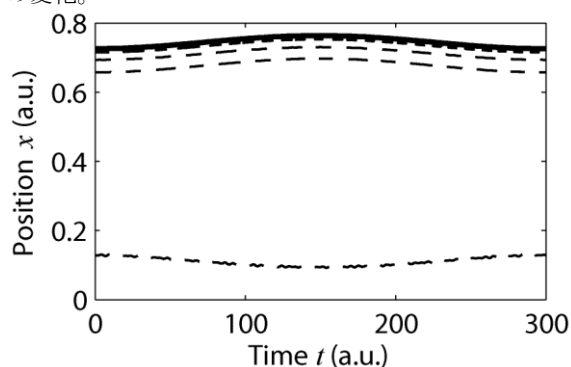


図 3: 実時間発展におけるガウシアン軌道の中心位置の変化。実線及び点線の定義は図 1 と同様である。核と電子は x 軸上を $x=0$ を中心として対称に運動している。