

## 4P111

ガウス基底多配置核波束動力学法のプロトントンネリングへの適用  
(東北大院理) ○荒井 雄太, 山崎 達人, 菅野 学, 河野 裕彦

### Application of the Gaussian-based multiconfiguration wavepacket method to proton tunneling

(Tohoku Univ.)○Yuta Arai, Tatsuto Yamazaki, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序論】分子の量子ダイナミクスを理論的に追跡するには時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)を解く必要がある。TDSE の厳密解法として実空間グリッド法があるが、この手法は系の自由度の増加に伴い計算コストが指数関数的に増大する。多自由度系の量子ダイナミクスを扱うための近似解法として多配置時間依存 Hartree (MCTDH) [1] 法がある。MCTDH 法は原子核の波動関数を時間依存 1 粒子関数の Hartree 積で表して多配置理論を適用することで計算コストを軽減できる。しかし、Dirac-Frenkel 変分原理から得られる波動関数の運動方程式を解くにはあらかじめ断熱ポテンシャル曲面を用意しておく必要があり、現実的な分子系の on-the-fly 動力学計算には適さない。

近年、時間依存 Gauss 関数の Hartree 積を利用する新しい多配置理論が提唱されている。Gaussian-based MCTDH (G-MCTDH)法 [2]は MCTDH 法の 1 粒子関数を Gauss 関数で置き換えたものであり、その時間発展は変分原理に従う。最近提案された Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法 [3]では、時間発展に伴って新しい Gauss 基底を生成して波動関数を再展開する。これらの手法はいずれも波動関数の時間発展に必要な種々の積分を Gauss 積分にして取扱いを容易にするため、多自由度系の on-the-fly 計算が可能になると期待されている。

本研究の目的は、これらの Gauss 関数を基底とする新しい多配置波動関数理論と量子化学計算を組み合わせ分子系に適用することである。そのためには、G-MCTDH 法や BEL MCG 法がトンネル効果などの量子効果を適切に評価できるか検証する必要がある。まずは TDSE を厳密に解くことができるモデル系を用いて、これらの手法のトンネル効果に対する有効性を調べた。本発表では主に G-MCTDH 法について議論する。

【理論】 G-MCTDH 法における波動関数  $\Psi$  は時間依存 Gauss 関数  $\{g_{j_k}(\mathbf{R}_i, t)\}$  の Hartree 積 (配置関数)の線形結合

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, t) = \sum_{j_1, \dots, j_N} A_{j_1, \dots, j_N}(t) g_{j_1}(\mathbf{R}_1, t) g_{j_2}(\mathbf{R}_2, t) \dots g_{j_N}(\mathbf{R}_N, t) \quad (1)$$

$$g_{j_k}(\mathbf{R}_k, t) = \exp\{\mathbf{R}_k \cdot \boldsymbol{\alpha}_{j_k}(t) \cdot \mathbf{R}_k + \boldsymbol{\beta}_{j_k}(t) \cdot \mathbf{R}_k + \gamma_{j_k}(t)\} \quad (2)$$

で表される。 $\{\mathbf{R}_k\}$ は原子核の自由度、 $\{A_{j_1, \dots, j_N}\}$ は展開係数、 $\{\boldsymbol{\alpha}_{j_k}, \boldsymbol{\beta}_{j_k}, \gamma_{j_k}\}$ は Gauss 関数の 2 次、1 次、0 次のパラメータを表している。この波動関数に Dirac-Frenkel 変分原理を適用すると展開係数  $\mathbf{A}$  の運動方程式

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{H} - i\boldsymbol{\tau})\mathbf{A} \quad (3)$$

と Gauss パラメータ  $\mathbf{A} = \{\boldsymbol{\alpha}_{jk}, \boldsymbol{\beta}_{jk}, \gamma_{jk}\}$  の運動方程式

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{Y} \quad (4)$$

が得られる。 $\mathbf{S}$  は配置間の重なり積分、 $\mathbf{H}$  は Hamiltonian 行列である。行列  $\boldsymbol{\tau}$ ,  $\mathbf{C}$  やベクトル  $\mathbf{Y}$  は配置間の位置  $\{\mathbf{R}_k\}$  に関する行列や Hamiltonian 行列などを含んでいる。これらの要素は Gauss 積分を用いて高速に計算できる。

Gauss 関数には幅  $\{\boldsymbol{\alpha}_{jk}\}$  が時間に依存する Thawed Gaussian (TG) と  $\{\boldsymbol{\alpha}_{jk}\}$  を定数とする Frozen Gaussian (FG) の 2 種類がある。TG を用いると柔軟に波動関数を表現できるのに対し、FG は TG よりも数値安定性が良い。本研究では FG を採用する。

【結果と考察】本研究では Fig.1 に示した 1 次元 2 重井戸型ポテンシャルに G-MCTDH 法を適用した。配置関数の数は 2 配置

$$\Psi(x, t) = A_1(t)g_1(x, t) + A_2(t)g_2(x, t) \quad (5)$$

とした。初期時刻で Gauss 関数の中心を  $-0.479 \text{ \AA}$ ,  $0.479 \text{ \AA}$  の位置に配置し、展開係数を  $A_1(0) = 1$ ,  $A_2(0) = 0$  とし左側の井戸に波束を局在化させた。

核波束の時間発展を Fig.1 に示した。波束は左側の井戸から右側の井戸に移動して再び左側の井戸に戻った。この周期は  $15.22 \text{ ps}$  であった。同じ初期条件から実空間グリッド法で計算すると、波束の振動周期は  $15.10 \text{ ps}$  となった。また、2 重井戸型ポテンシャルの基底状態と第一励起状態のエネルギー差  $\Delta E = 2.340 \text{ cm}^{-1}$  から算出したトンネリング周期は  $15.10 \text{ ps}$  である。G-MCTDH 法のトンネリング周期はこれらの値と良く一致している。

G-MCTDH 法において波束のトンネリング周期は Hamiltonian 行列の非対角項  $H_{12} = H_{21}$  によって決定される。今回の計算では  $2H_{12} = -1.774 \text{ cm}^{-1}$  となり、その絶対値はエネルギー差  $\Delta E = 2.340 \text{ cm}^{-1}$  と近い値になったので精度良くトンネル効果を記述できた。

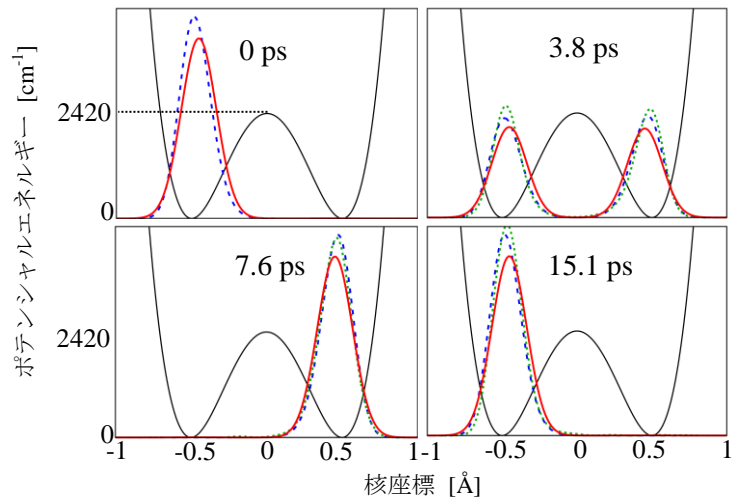


Fig.1 波束の時間発展  
(赤) G-MCTDH, (緑) 実空間グリッド法  
(青) 基底状態と第一励起状態の固有関数の重ね合わせ

- [1] H. -D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [2] I. Burghardt, H. -D. Meyer, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **111**, 2927 (1999).
- [3] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013).