

### 3P124

ガウス基底を用いた多配置核波束動力学法：多次元系に向けた波動関数展開法の改良  
(東北大院理)○荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

The wavepacket method utilizing multiconfiguration Gaussians:  
Refinement of the basis expansion method for multidimensional systems  
(Tohoku Univ.) ○Yuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序論】トンネル効果による分子内・分子間プロトン移動反応などの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)を解いて波動関数の時間発展を追う必要がある。しかし、実際の分子系は多自由度であり TDSE を厳密に解ける問題には限りがあるため、適当な近似を用いる必要がある。

近似の例として、ガウス基底を用いた多配置波動関数理論が提唱されている。その1つに、波動関数を時間依存1粒子軌道の Hartree 積の線形結合で表す多配置時間依存 Hartree (MCTDH)法[1]から派生したガウス基底 MCTDH (G-MCTDH)法[2]がある。G-MCTDH 法は MCTDH 法の1粒子軌道をガウス関数で置き換えた手法であり、波動関数の時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になるため、多自由度系の On-the-fly 動力学計算に適している。しかし、ガウス基底は非直交であるため、基底の重なりが大きくなると中心座標、運動量などのガウスパラメータが従う運動方程式の解が不安定になる問題が生じる。

この問題を回避するために、新たな手法として Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[3]が提唱された。この手法は波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開して、その形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。BEL MCG 法はガウス基底の時間発展が不要であるため、原理的には重なりが大きくなり過ぎないガウス基底の組を選ぶことで運動方程式の解が安定になる。しかし、時間に依存しない基底で展開すると数が多くなり、要する計算量が膨大になる。また、数が多くなると重なりが大きい基底が生じやすくなる。そこで、本研究ではこれらの問題を踏まえて、運動方程式の解の安定性を確保しつつ、用いる基底の数を減らすように BEL MCG 法の改良を行った。本研究で改良した手法が量子ダイナミクス、特にトンネル効果を適切に記述できるかどうか調べるため、モデル系に適用して検証を行った。

【理論】BEL MCG 法の波動関数  $\Psi$  は時間に依存しないガウス基底を用いて展開される。

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_j A_j(t) g_j(\mathbf{R}) \quad (1)$$

$$g_j(\mathbf{R}) = \exp[-(\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) + i\mathbf{P}_j \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) + c_j] \quad (2)$$

$\mathbf{R}$  は原子核の自由度、 $\{A_j(t)\}$ は展開係数、 $\{\boldsymbol{\alpha}_j\}$ はガウス基底の幅、 $\{\mathbf{Q}_j\}$ は中心の座標、 $\{\mathbf{P}_j\}$ は運動量、 $\{c_j\}$ は規格化因子を表している。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

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

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。これらの行列要素はガウス積分を用いて高速に計算できる。

BEL MCG 法では、波動関数の形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。再展開の手順として、まずはガウス基底の中心  $\mathbf{Q}_j$  を決定する。従来の BEL MCG 法では、重なりを小さくするために既に配置された基底と距離をとることで展開係数が小さい無意味な基底が生成しやすいという問題があった。そこで、本研究では(4)式が最大となる位置  $\mathbf{Q}$  を  $j$  番目のガウス基底の中心とした。

$$f_j(\mathbf{Q}) = |\Psi_{\text{old}}(\mathbf{Q}) - \Psi_{j-1}(\mathbf{Q})|^2 \quad (4)$$

ここで、 $\Psi_{\text{old}}$  は再展開前の波動関数であり、 $\Psi_{j-1}$  は既に配置されたガウス基底から成る波動関数である。即ち、 $j-1$  番目までのガウス基底で展開前の波動関数を補えていない領域に  $j$  番目のガウス基底を配置する。ポテンシャルがより大きく変化する領域では、ガウス基底の幅  $\alpha$  を狭くし、多数の基底を用意する。運動量  $\mathbf{P}$  と展開係数  $\mathbf{A}$  は波動関数の形をよく再現するような値を選ぶ。(4)式は基底間の距離を考慮しないため、新たに配置する基底が既に配置された基底と大きく重なる場合がある。 $j$  番目の基底と  $m (< j)$  番目の基底の重なりが大きい場合には、(5)式

$$A'_m = A_m + A_j S_{mj} \quad (5)$$

のように、 $m$  番目の展開係数  $A_m$  に、 $j$  番目の展開係数  $A_j$  と重なり積分  $S_{mj}$  の積を加えて新たな  $m$  番目の展開係数  $A'_m$  を与える。そして、幅の狭い基底を用いて  $j$  番目の展開をやり直す。この展開法によって、従来の BEL MCG 法よりも少ない基底で済み、重なりが大きい基底が生じることによる運動方程式の不安定化を確実に避けることができる。

【結果と考察】改良した BEL MCG 法を 2 次元拡張井戸型ポテンシャル

$$V(x, y) = \frac{U}{\Delta^4} \left\{ (x^2 - \Delta)^2 + (y^2 - \Delta)^2 \right\} \quad (6)$$

に適用して検証した。パラメータの値はそれぞれ、 $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 0.529 \text{ \AA}$  とした。初期時刻で井戸の 1 つにガウス波束(中心  $Q_x = Q_y = -0.508 \text{ \AA}$ , 幅  $\alpha_x = \alpha_y = 20.7 \text{ \AA}^{-2}$ )を用意し、改良した BEL MCG 法に従い展開を行うと Fig.1 のように 139 個の基底が配置された。基底は波束が存在している領域だけでなく、その近傍にも配置された。次に、生成した基底の幅を Fig.2 に示す。いくつか幅の狭い基底が生成して基底間の重なりが小さくなった。波束の時間発展と従来の BEL MCG 法との比較については当日報告する。

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

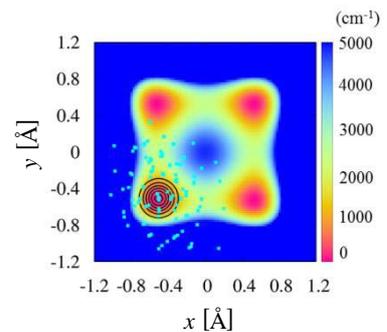


Fig.1 2次元拡張井戸型ポテンシャル  
 実線：初期波束  
 点：ガウス基底の中心座標

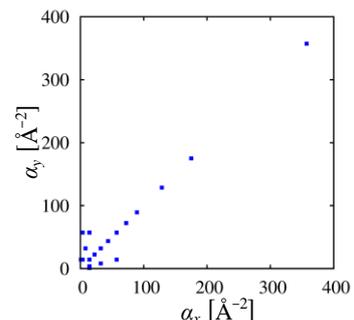


Fig.2 ガウス基底の幅の分布