4P102

位相空間表示に基づいたガウス基底核波束動力学法のトンネルダイナミクスへの適用

(東北大院理) ○荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

Application of the wavepacket expansion in the phase space representation to tunneling dynamics

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

【序論】近年、多次元系の量子ダイナミクスの追跡に適した時間依存 Schrödinger 方程式の近似解法が数々提唱されている。一例として、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 Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH)法[1]がある。MCTDH 法は N 粒子系の時間発展を N 個の 1 粒子軌道と展開係数の運動方程式に帰着させることで計算コストを抑えられる利点がある。その他に、波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開する Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[2]がある。BEL MCG 法では展開係数のみが時間に依存するが、波束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ことで、波束の時間発展を適切に記述できる。また、時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になるため、On-the-fly 動力学計算に適している。

しかし、BEL MCG 法は展開に要する基底の数が多くなる傾向にあり、overcomplete な基底が生じて重なりが大きくなることで運動方程式の解が不安定になる問題がある。本研究ではそのような問題を解決するため、位相空間を von Neumann lattice と呼ばれるセルに分割し、そのセル上に配置したガウス基底で波動関数を展開する手法[3]を BEL MCG 法に組み込んで改良を行った。そして、1 次元および 2 次元のモデル系に適用してプロトンのトンネル効果を適切に記述できるか検証した。

【理論】 BEL MCG 法の波動関数 Ψ_{BELMCG} は時間に依存しないガウス基底$\{g_j(\mathbf{R})\}$で展開される。

$$\Psi_{\mathrm{BELMCG}}(\mathbf{R},t)=\sum_j A_j(t)g_j(\mathbf{R}) \tag{1}$$

$\mathbf{R}$ は原子核の自由度、$\{A_j(t)\}$は展開係数である。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

$$i\dot{\mathbf{A}}=\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{A} \tag{2}$$

が得られる。$\mathbf{S}$ は基底間の重なり積分、$\mathbf{H}$ 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。時間発展を適切に記述するために、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。

本研究では BEL MCG 法の再展開に von Neumann lattice の手法を導入する。この手法は、位相空間を等間隔のセルに分割し、そのセル上に配置したコヒーレント状態の基底(幅が全て等しいガウス基底)で波動関数を展開する。再展開の手順として、初めに、基底の幅をポテンシャル曲面の調和近似から評価する。続いて、ガウス基底の中心位置 $\mathbf{Q}$、運動量 $\mathbf{P}$ を von Neumann lattice の手法に従って等間隔に与え、その中から古典軌道やトンネル軌道付近の基底を選ぶ。そして、展開係数 $\mathbf{A}$ を、非直交基底の完全性から得られる(3)式から決定して波動関数 Ψ_{old} を再現する。

$$A_j=\sum_k^j(\mathbf{S}^{-1})_{jk}\langle g_k|\Psi_{\mathrm{old}}\rangle \tag{3}$$

【1 次元モデル】1 次元のモデル系として、Fig.1(a)に示す 1 次元 2 重井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \frac{U}{d^4}(x^2 - d^2)^2 \tag{4}$$

を採用した。パラメータの値は、U = 2420 cm^{-1}, d = 1 bohr とした。初期波束として、井戸の 1 つを調和近似したときの固有関数であるガウス波束(中心位置 Q_x = −0.96 bohr,　幅 Δx = 0.2 bohr)を用意した。本研究で改良した BEL MCG 法を適用すると、Fig.1(b), (d)のように、位相空間上で波束が運動する領域をある程度カバーできる基底(Δx = 0.1 bohr, Δp = 5.0 $\hbar$/bohr)を間隔 Δx で配置した。30 個程度の基底で(従来の BEL MCG 法での基底の数は約 135 個)、波束が左右の井戸を運動する周期がトンネル分裂値(ΔE = 2.2 cm^{-1})から算出される周期 T = 15.2 ps に一致した。

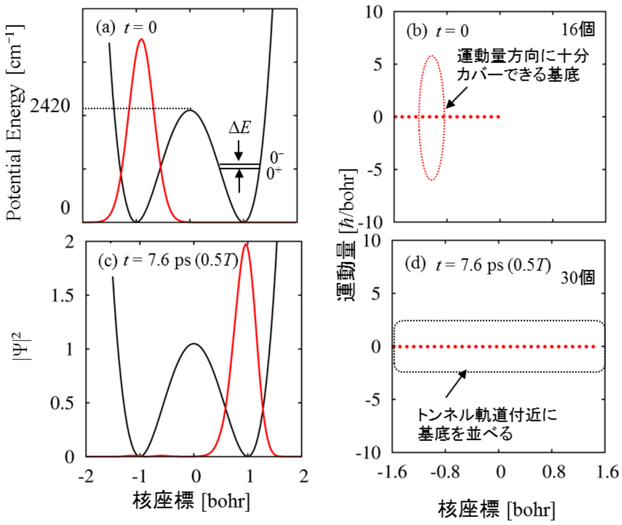

Fig.1 (a) 1 次元 2 重井戸型ポテンシャルと初期波束
(b) 初期時刻での基底の中心
(c) t = 0.5T での波束
(d) t = 0.5T での基底の中心

【2 次元モデルの von Neumann lattice】2 次元モデルは Fig.2 に示す 2 次元拡張井戸型ポテンシャル

$$V(x, y) = \frac{U}{d^4}\left\{(x^2 - d^2)^2 + (y^2 - d^2)^2 - G(xy - d^2)\right\} \tag{5}$$

を採用した。パラメータ U, d は 1 次元モデルと同じ値であり、G = 5×10^{-4} bohr^2 としてカップリングの効果を含んだ。初期波束は 1 次元と同様に、井戸の 1 つを調和近似して得られるガウス波束(中心位置 $Q_x = Q_y$ = −0.96 bohr,　幅 $\Delta x = \Delta y$ = 0.2 bohr)を用意した。2 次元モデルについては、まず、改良した BEL MCG 法に従って波動関数を再展開する代わりに、波束が運動する領域を全てカバーする基底の組を使って、von Neumann lattice の有効性を検討した。Fig.2 のように、初期波束と同じ幅を持つ 2 次元ガウス基底を x-y 平面に 0.2 bohr 間隔で 196 個配置すれば位相空間内の波束が運動する領域を全てカバーできる。波束は左下の井戸と右上の井戸を周期 T = 20.5 ps で行き来し、時間依存 Schrödinger 方程式の厳密解と一致した。

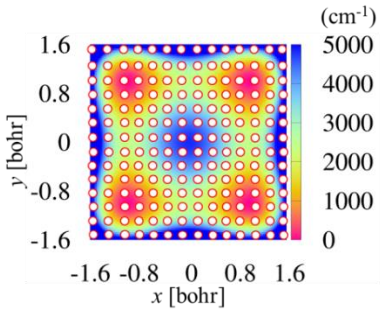

Fig.2　2 次元拡張井戸型ポテンシャルと その von Neumann lattice (〇) 196 個の基底の中心位置(Q_x,Q_y)

しかし、次元が増えるにつれ、多次元ガウス基底を用いる場合では基底の数が指数関数的に増えると予想される。そこで本研究ではさらに、改良した BELMCG 法を MCTDH 法の 1 粒子軌道の展開に応用させ、より多次元系に適した手法への改良を試みる。当日の発表では、2 次元モデルについて、改良した BEL MCG 法に従って波動関数の再展開を行った結果と、改良した BEL MCG 法を MCTDH 法に応用して、比較検討する。

[1] H. –D Meyer *et al*., *Chem. Phys. Lett*. **165**, 73 (1990)
[2] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013)
[3] A. Shimshovitz and D. J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070402 (2012)