

配位空間の幾何学と量子波束ダイナミクス

¹東大院総合文化, ²京都大学福井謙一記念研究センター

○高橋 聡¹, 高塚 和夫²

Geometry change in configuration space and quantum wavepacket dynamics

○Satoshi Takahashi¹, Kazuo Takatsuka²

¹ Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

² Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We refine the Action Decomposed Function (ADF) theory, the performance of which has already been proved to be satisfactory in tracking multidimensional wavepacket component carried along with a classical trajectory. In our formulation, wavepacket dynamics was revealed to be described with the operations of (i) the momentum gradient term related to the geometry change of configuration space region close to a reference trajectory and (ii) the quantum diffusion term with the Planck constant in it. Both of these terms are derived in the Trotter decomposition of the time evolution operator. The next level should include considering the interference between the path dynamics and the quantum diffusion. By appropriately incorporating this interaction into the polarization of Gaussian basis function, it should become possible to arrive at better description of quantum wavepacket dynamics via a quantum force. In this presentation we show the numerical results and talk about the application to the improvement of the phase condition associated with the energy quantization.

【序】 我々は現在までの研究において、分子の複雑な核波束ダイナミクスを記述するために、多体量子波動関数 Action Decomposed Function (ADF) の理論を確立し、その大自由度系への適用可能性を数値計算によって確認した[1][2]。本研究では、ADF をより柔軟かつ汎用性の高い手法へと持ち上げるために、理論形式の再考と数値的検証を行った。具体的には、ダイナミクス計算において動的な基底として採用する Gauss 型関数の時間発展に、物理的な要請と自然に整合するやり方で量子的な力を導入し、その結果として必然的に生じる分極を組み込んで定式化を行い、波束の時間発展の追跡と、エネルギー量子化条件の改良について調べた。

【理論】 次の形の Maslov 型波動関数から出発する。

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

$S(q, t)$ は古典 Hamilton-Jacobi 方程式を満足すると仮定する。時間依存 Schrödinger 方程式に代入すると、振幅部分の関数 $F(q, t)$ に対する線形な運動方程式が得られる。

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

p は (q, t) での運動量であり、 $p = \nabla S(q, t)$ である。Euler 描像から Lagrange 描像へと変換することによって、個別の古典粒子によって運ばれる波束成分に対する運動方程式

が導かれ、

$$\frac{D}{Dt}F(q - q(t), t) = \left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot p) + \frac{i\hbar}{2}\nabla^2 \right] F(q - q(t), t),$$

$F(q - q(t), t)$ は古典経路に沿って運ばれる関数を表す。Trotter 分解を用いると、短い時間ステップ Δt に対して、次式の時間発展の式が得られる。

$$F(q - q(t + \Delta t), t + \Delta t) \simeq \exp\left[\frac{i\hbar}{2}\Delta t\nabla^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\Delta t\right] F(q - q(t), t).$$

上式の2番目の指数演算子の効果は、着目している古典軌道周りの幾何学的変化を追跡することで取り込まれる(運動量勾配) [1]. その際に生じる波束成分の発散特異性は、古典軌道上に準備した次式のような Gauss 型の動基底に、1番目の指数演算子を適用することで回避できる(量子拡散).

$$\Psi(q, t) = N_t \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2 + \frac{i}{\hbar}S_{cl}(q, t)\right].$$

ここで N_t は規格化因子、 $S_{cl}(q, t)$ は古典軌道に沿って計算される作用積分である。Gauss 幅を表す $c(t)$ と $d(t)$ の間には単純な Wronskian 関係が存在し、数値的検証の結果、多次元量子波束成分の時間発展の追跡が良い精度で可能であることがわかっている[2].

より正確な取り扱いは次式で与えられる。

$$F(q - q(t + \Delta t), t + \Delta t)$$

$$\simeq \exp\left[\frac{i\hbar}{2}\Delta t\nabla^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\Delta t\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\Delta t^2\left[\frac{i\hbar}{2}\nabla^2, -\frac{1}{2}(\nabla \cdot p)\right]\right] F(q - q(t), t).$$

3番目の指数演算子は、運動量勾配と量子拡散の間の干渉を記述するはずである。 Δt が小さいことをふまえ、この項の役割と物理的意味は、今までの定式化において明確に考慮していなかった。

【手法】 初期時刻において、量子波束を対称な Gauss 形状で準備しても、一般的な非調和ポテンシャルの場合、時間発展の途上で量子波束は分岐と合流を経て、その形状を変化させる。そこで、上記の Gauss 型動基底の振幅因子と位相因子に、以下のよう補正を加えることによって、動基底の時間発展に柔軟性を与える。

$$\Psi(q, t) = \left(N_s + N_p f(t)(q - q(t))\right) \times \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2 + \frac{i}{\hbar}S_Q(q, t)\right] \exp\left[\frac{i}{\hbar}S_{cl}(q, t)\right].$$

N_s と N_p は適切な規格化パラメータである。波束成分を運ぶ軌道の時間発展の結果、 $f(t)$ 項によって Gauss 型動基底に導入される非対称性(分極)と、エネルギー保存の条件から、古典経路からの逸脱を導く量子力、およびそれに関連付けられる量子作用 $S_Q(q, t)$ が得られる。調和振動子ポテンシャル上においてのみ、Gauss 型波束が時間発展後も対称な形を維持し、量子力が生じないという特異的な振舞いは、この文脈において自然な形で説明することができる。

本講演では、理論とアルゴリズムの詳細と数値結果、およびエネルギー量子化に付随する位相条件の改良に対する本手法の応用について発表する。

【参考文献】

[1] S. Takahashi and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **89**, 012018 (2014).

[2] K. Takatsuka and S. Takahashi, *Phys. Rev. A* **89**, 012019 (2014).