

位相空間表示に基づいたガウス基底波束動力学法の 多次元トンネルダイナミクスおよび電子ダイナミクスへの適用

東北大院理

○鈴木和磨, 荒井雄太, 菅野学, 河野裕彦

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

○Kazuma Suzuki, Yuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 We present a time-evolution method for quantum dynamics in which the wavefunction is expanded in terms of Gaussians placed at von Neumann unit cells in the phase space, with a threshold parameter ε to determine the expansion accuracy. The wavepacket propagation is obtained by solving the equations of motion for expansion coefficients only. Re-expansion is made when the change in wavefunction exceeds another threshold parameter δ ($> \varepsilon$). Gaussians necessary for representing the wavefunction are automatically selected merely by adding new Gaussians to or subtracting Gaussians from the basis set. From the application to model tunneling systems in one to three dimensions, the present Gaussian expansion approach is able to accurately evaluate the tunneling time and tunneling direction in multidimensional systems. We further extend the presented method to electron dynamics and apply it to a hydrogen atom irradiated by an intense laser pulse.

【序】 量子ダイナミクスを理論的に調べるためには、時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) を解いて波束の時間発展を追う必要がある。多次元系の場合、TDSE を厳密に解くのは難しいため近似解法が必要になる。TDSE の近似解法の 1 つに、ガウス基底 $g_j(q)$ で波束を展開する手法[1~3]がある。

$$g_j(q) = \exp[-\alpha_j(q - q_j)^2 + ip_j(q - q_j)/\hbar] \quad (1)$$

ガウス基底を用いれば時間発展に必要な種々の積分は基底近傍のポテンシャルの情報のみから解析的に求められ、局所的な情報から時間発展を追う on-the-fly 動力学計算に適している。

本研究では、位相空間を等間隔のセルに分割した von Neumann 格子[4]上にガウス基底を配置し、波束の伝搬方向を自動的に予測して基底の組を選んでいく波動関数展開法を開発した[5]。本手法を 1~3 次元のモデル系に適用して、トンネル効果に対する有効性を明らかにした。また、本手法を拡張してクーロン系の電子ダイナミクスに適した基底配置を開発し、水素原子の光誘起電子ダイナミクスに適用した。

【理論】 波動関数 Ψ を時間に依存しないガウス基底 $\{g_j(\mathbf{Q})\}$ で展開する。

$$\Psi(\mathbf{Q}, t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) g_j(\mathbf{Q}) \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{Q} は位置座標の集まり、 $\{A_j(t)\}$ 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ベクトル $\mathbf{A}(t)$ の運動方程式が得られる。

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

\mathbf{S} はガウス基底間の重なり積分行列、 \mathbf{H} はハミルトニアン行列である。まず、von Neumann 格子の中心($\mathbf{Q}_j, \mathbf{P}_j$)に並べたガウス基底の \mathbf{P}_j はすべて Ψ の運動量期待値 \mathbf{P}_0 に等しいとする。基底の幅を決める指数 α_j は、基底の運動エネルギー期待値が波束のそれより大きくなるように選ぶ。格子間隔を適切に決めることで、隣接する基底同士の重なりを調整する。基底として選ぶ $g_j(\mathbf{Q})$ の条件は、その中心位置 \mathbf{Q}_j での確率分布 $|\Psi(\mathbf{Q}_j, 0)|^2$ が小さな閾値 ε を越えることである。これらの条件を満たす基底で初期波動関数 $\Psi(\mathbf{Q}, 0)$ を展開する。非直交基底に対する展開係数 $\mathbf{A}(0)$ は次式で与えられる。

$$A_j = \sum_{k=1}^N (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_k | \Psi \rangle \quad (4)$$

(3)式を解いて $\mathbf{A}(t)$ を求め、波動関数の時間変化を追う。基底が張る領域外に波束が伝搬し、領域端にある基底の中心位置における確率分布 $|\Psi|^2$ が設定した小さな値 $\delta (> \varepsilon)$ を越えると、同じ手順で新しい基底の組 $\{g_j\}$ と $\mathbf{A}(t)$ を選び直して再び時間発展を追う。

【結果・考察】 本手法を 1 次元系に適用し、精度良くそのトンネル効果を記述できることを確認した。次に、Fig.1(a)のように 4 つの井戸を持つ 2 次元ポテンシャルに適用した。

$$V(q_x, q_y) = \frac{U}{d^4} \left\{ (q_x^2 - d^2)^2 + (q_y^2 - d^2)^2 - G(q_x q_y - d^2) \right\} \quad (5)$$

障壁の高さ U は $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ 、井戸間の距離 d は $d = 1 a_0$ 、プロトン間のカップリングパラメータ G は $G = 5 \times 10^{-4} a_0^2$ とした。第 3 項により、井戸 B と C が A、D より 2.4 cm^{-1} だけ高い。初期波束 $\Psi(t=0)$ は井戸 A に局在したガウス関数 ($\alpha_x = \alpha_y = 5.8 a_0^{-2}$ 、中心位置 $q_x = q_y = -0.96 a_0$ 、中心運動量 $p_x = p_y = 0$) とした。

$|\Psi(t)|^2$ と展開に用いた基底 $\{g_j\}$ の中心位置 (q_{xj}, q_{yj}) を Fig.1 に示す。基底の幅は $\alpha_x = \alpha_y = 5.8 a_0^{-2}$ であり、中心運動量 (p_{xj}, p_{yj}) はすべて 0 である。この波束の運動に応じて展開に要する基底が自動的に選択され、4.5 ps の時点で使われている基底の数は最大数 358 個に達した。A にあった波束は 4 つの井戸に分岐し、49 ps の時点で再び A の井戸に再帰し、実空間グリッド法(TDSE の厳密解)による動きと一致した。本手法を使えば多次元でもトンネルの進行方向に応じてガウス基底が自動選択され、波束の時間発展を効率よく記述できる。

3 次元の系に適用した結果やクーロン系に拡張した結果の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975); [2] S. I. Sawada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **83**, 3009 (1985); [3] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013); [4] A. Shimshovitz and D. J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070402 (2012). [5] Y. Arai, K. Suzuki, M. Kanno and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* in press.

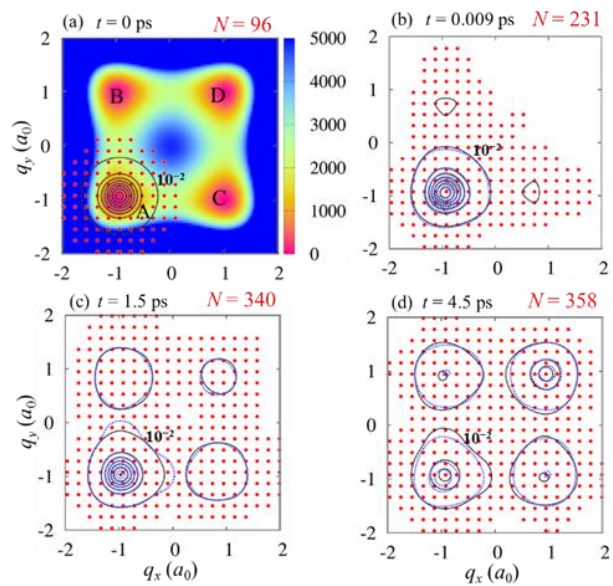


Fig. 1. Wavepacket propagation (solid line: our method, dotted line: real-space grid method), the number of Gaussians used for expansion, N , and their center positions (q_{xj}, q_{yj}) .