

【序】量子波束のダイナミクスは化学反応、分子の光分解、原子や電子のトンネル効果など物理化学における様々な現象を研究するために広く用いられている。量子効果を扱った最近の研究として近年、Lopreore と Wyatt らが量子トラジェクトリ法 (Quantum Trajectory Method 以下 QTM) を 1 次元及び 2 次元のトンネル現象へ応用した[1-2]。QTM では波動関数を $\psi(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}, t) \exp(iS(\mathbf{r}, t)/\hbar)$ と表し、これと時間依存の Schrödinger 方程式から次の 2 式を得る。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \frac{\nabla S}{m} \right) = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) + Q(\rho; \mathbf{r}, t) \quad (2)$$

ここで $\rho(\mathbf{r}, t) = \{R(\mathbf{r}, t)\}^2$ 、 Q は量子ポテンシャルと呼ばれ量子振幅 R の曲率から求められる。

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \rho^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (3)$$

速度を $\mathbf{v} = \nabla S/m$ 、流束を $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ とすることで、波束の変化を流体力学の問題として扱うことができ、(2)式から次式が得られる。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla(V + Q) = \mathbf{f}_c + \mathbf{f}_q \quad (4)$$

Lopreore と Wyatt らは波動関数を有限個の要素 (\mathbf{r}_i, ρ_i) に分割し、各要素が(4)式及び次式に従って変化するとして、(\mathbf{r}_i, ρ_i) の変化から波束の変化を求めている。

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (5)$$

(4)、(5)式のような簡単な式で波束のダイナミクスをシミュレートできることが、この方法の利点である。しかし、実際の溶液、界面、生体系といった多自由度系を完全に量子力学的に扱うことは不可能である。この QTM は新しい波束ダイナミクスを提案するとともに、量子古典混合法への適用という点からも注目されている。量子古典混合法とは、量子力学的に扱うべき自由度以外を古典的に扱うもので、Gindensperger、Meier、Beswick らは QTM を用いた量子古典混合法により固体表面と 2 原子分子の衝突などのシミュレーションを行っている[3-5]。

本研究では上述した量子古典混合法を用いてアンモニア分子の反転運動のシミュレーションを行う。アンモニア分子は傘が”おちょこ”になるような反転運動を行っており、この反転運動にトンネル効果の影響が表れることが知られている。アンモニア分子の N - H 結合距離 R_{NH} 、分子の 3 回軸と N - H 結合のなす角 θ を変数として、エネルギーポテンシャルを分子軌道法 (MP2/6 -31G(d,p)) により計算した。結果を図 1 に示す。ポテンシャルは 2 つの極小値を持ち、その間が比較的小さな極大値により隔てられている。

【自由粒子に対する計算結果】

QTM を用いた波束ダイナミクスの例として次元での自由粒子の波束の時間発展を示す。計算で考慮した粒子の質量 m は $2000a.u.$ で、初期波動関数として調和振動ポテンシャル $V(x) = -b(X - X_0)^2$ ($b = 0.01a.u.$) を持つ系の基底状態を考え、並進運動のエネルギーが $E_{trans} = 400cm^{-1}$ となるように運動量 ($p = \hbar k$) を与えた。

$$\psi(X,0) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left\{-\beta(X - X_0)^2 + ikX\right\}$$

ここで $\beta = \sqrt{mb}/\hbar$ である。結果を図 2 に示す。QTM による波束ダイナミクスにより、強度の減少、線幅の増大、波束の重心の等速度運動という自由粒子のガウス型波束の時間発展の特徴を再現することが出来た。

この方法を用い、 R_{NH} を共に量子力学的に扱った量子ダイナミクスシミュレーション及び R_{NH} を古典的に を量子力学的に扱った量子古典混合シミュレーションを行う。

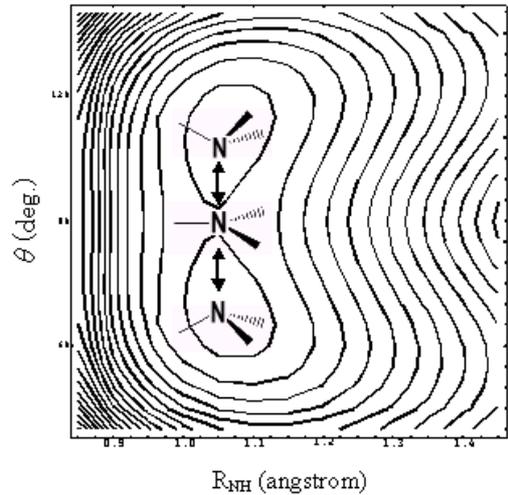


図 1 アンモニア分子の反転運動のポテンシャル

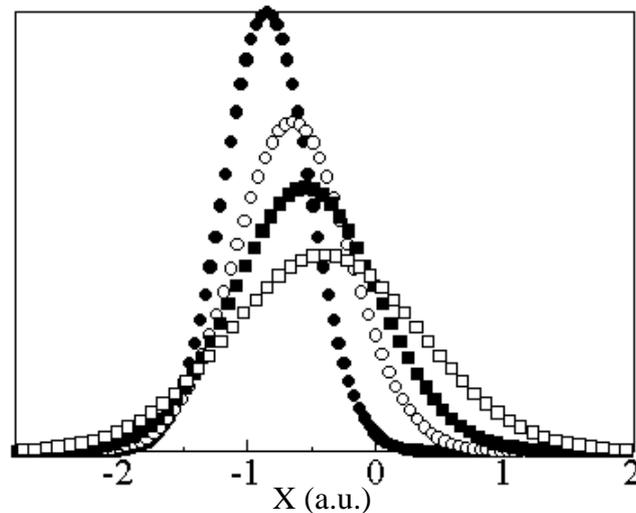


図 2 QTM を用いて求めた自由粒子の波束の時間発展

【参考文献】

- [1] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett. **82**, 5190 (1999).
- [2] R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. **111**, 4406 (1999).
- [3] E. Gindensperger, C. Meier, and J. A. Beswick, J. Chem. Phys. **113**, 9369 (2000).
- [4] E. Gindensperger, C. Meier, and J. A. Beswick, J. Chem. Phys. **116**, 8 (2002).
- [5] E. Gindensperger, C. Meier, and J. A. Beswick, J. Chem. Phys. **116**, 10051 (2002).