

セル化した振幅項のない擬相関関数理論の開発

(東大院総合) 山下雄史、高塚和夫

【序】

分子の高振動励起状態のダイナミクスを理解することは、化学反応理論の観点から重要な意味を持つ。例えば、古典力学に基づくRRKM理論は化学反応速度を非常に良く再現することができるが、反応前の高振動状態においてエルゴード性が成り立つことを仮定する。この仮定は多くの研究者によって調べられ、すべての分子について成立するわけではないことが解ってきている。また、近年の実験技術の向上によりいわゆる state-to-state の観測が可能になっており、量子力学に基づく反応の理論が必要になってきている。この意味において、高エネルギー領域での量子ダイナミクスを調べることは必須である。一方で、高振動励起された分子の古典トラジェクトリーは一般にカオス的な運動をする。よって、分子の高振動励起状態の研究は古典カオス系における量子力学（量子カオス）の問題と関わる側面としても重要であろう。

近年、可能になった量子動力学計算[1]は高振動励起状態のダイナミクスを解明する上で非常に強力な方法である。しかし、4原子分子が純量子動力学計算の限界であり、系が限定されてしまう。そこで、この問題の解決策のひとつとして半古典量子化の方法が期待されている。しかしながら、古典カオス系の量子化はさまざまな問題点があることが指摘されている。近年、高塚ら[2]は振幅項のない擬相関関数の理論（amplitude free quasi-correlation function, AFC）を開発し、カオス軌道で発散していく振幅項の問題を解決している。また、カオス系ではその強い初期値依存性のためモンテカルロ積分の収束が遅くなる。（被積分関数の振動の問題）WaltonとManolopoulos[3]は通常のHerman-Kluk frozen Gaussian approximation(FGA)の方法にHellerのcellular dynamics algorithmを組み合わせることで、モンテカルロ積分の収束性を向上させている。本研究では、AFCの理論にHellerのcellular dynamics algorithmを組み合わせて従来のAFC理論より速いモンテカルロ積分収束を達成する新しい半古典エネルギー量子化理論を提案する。

【準備】ここではまず、本研究で重要な基盤となるいくつかの概念を解説する。[2]

（１）作用で分割された波動関数（Action decomposed function, ADF）

波動関数を $\Psi(q, t) = F(q, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_2(q, p_0, t)\right]$ のように書き、古典的作用 S_2 を分離した関数 F

をADFと呼ぶ。これをシュレーディンガー方程式に代入することで、 F の時間発展方程式が得られる。この形式に基づき波動関数の半古典形式を導くと次式のようになる。

$$\Psi_{p_0}(q, t) = \int \delta(q - q_t(q_0, p_0)) F(q_0, 0) \left| \frac{\partial q_t}{\partial q_0} \right|^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_2(q_t, p_0, t) - \frac{i\pi M}{2}\right] dq_0$$

このようにひとつの作用面での運動で記述したものを特に単一のADF(SADF)という。また、波動関数を $\Psi(q, t) = \int dp_0 G(p_0) \Psi_{p_0}(q, t) dp_0$ のようにいくつかの作用面に分割する複数のADF(MADF)もある。すべての作用面を考慮に入れたものはファインマン核と等価であり、精

度も良いことが分かっている。

(2) Original AFC theory

SADF を基に、相関関数 $C(-t, t)$ を計算する。この際、初期運動量がゼロの軌道（これを折り返し軌道と呼ぶ）のみが重要な寄与を持つと仮定して擬相関関数を構成する。

$$C_I(-t, t) = \int dq_0 |F(q_0, 0)|^2 \exp \left[2 \frac{i}{\hbar} S_1(q_t, q_0, t) - i \frac{\pi}{2} M \right]$$

これを AFC-I といい、振幅項のない相関関数になっている。この方法の成功により、上の仮定は多くのケースでは正しいことが示された。また、さらに効率的なエネルギー量子化のためにさらに弱周期軌道のみを取り出す AFC-II 理論も開発されている。

【セル化した AFC-I 理論 (q 空間のセル化)】

セル化の手続きとは、ある参照トラジェクトリーのまわりに初期条件がガウス分布しているようなトラジェクトリーの集合を解析的に取り込むことである。解析計算の際、初期値変位の一次展開までで打ち切ることにする。実際、そのガウス分布の幅が小さいときこの近似は正しい。ここでは $|F(q_0, 0)|^2 = \exp(-\gamma(q_0 - q_c)^2)$ とし、恒等式

$$1 = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{N}{2}} \int d^N q \exp(-\alpha(q - q_0)^2)$$

を相関関数に挿入することにより、セル化の手続きを実行する。実際、q-space-cellularized AFC は以下のような式になる。

$$C_I^c(-t, t) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{N}{2}} \int dq f^c(q, t)$$

$$f^c(q, t) \equiv \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{(\det A)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{1}{4} b^T A^{-1} b \right) \exp \left[2 \frac{i}{\hbar} S_1(Q_t, q, t) - i \frac{\pi}{2} M(Q_{-t} \rightarrow Q_t) \right] \exp(-\gamma(q - q_c)^2)$$

ただし、A と b は以下のように計算される。

$$A = (\alpha + \gamma) I$$

$$b^T = -2\gamma(q - q_c)^T + 2 \frac{i}{\hbar} P^T M_{qq}$$

【AFC-I 理論の(q,p)-空間セル化と拡張された AFC 理論】

運動量空間の方向へもセル化をおこなうために AFC 理論の拡張が必要になる。我々が行った拡張は SADF から AFC を構成するのではなく、MADF から AFC を構成する。ただし、「折り返し軌道」ではなく、「時間反転対称な軌道の組」の相関の和が重要であると考え。この拡張の結果、元の AFC では記述できないポテンシャルのない系（箱型ポテンシャル）も再現できるようになったことは非常に重要である。この拡張された AFC を基にして運動量空間へのセル化をした。また、同様のセル化を AFC-II に対してもおこなった。紙面の都合上これ以上の詳細は当日に発表したい。また、数値計算の結果と解析についても発表を予定している。

参考文献

- [1] T. Yamashita and S. Kato, J. Chem. Phys. **119**, 4251 (2003), references therein.
- [2] K. Hotta and K. Takatsuka, J. Phys. A, **36**, 4785, (2003), references therein.
- [3] A. R. Walton and D. E. Manolopoulos, Mol. Phys. **87**, 961 (1996)