

量子トラジェクトリ法を用いた波束ダイナミクス  
(金沢大院自然) 松本大輔、杉本浩昭、井田朋智、遠藤一央

【序】量子波束ダイナミクスは光化学反応やプロトン移動反応のように量子効果が重要な役割を果たす系のダイナミクスをシミュレートする有効な方法として注目されている。この方法の利点は、結果を準古典的に解釈することができるため解析が容易であること、比較的計算コストが低いことなどが挙げられる。最近、Wyattらにより量子トラジェクトリ法を用いた波束ダイナミクス (Quantum Trajectory Method; QTM) が提案された [1,2]。この方法は従来の方法に比べ計算コストが低く、古典混合ダイナミクスへの拡張が容易であるが、今のところ簡単なモデル計算が行われている程度である。本研究では非断熱遷移系のモデル計算に対して QTM を応用し、その有効性を検討する。

【QTM】波動関数、 $\psi = R(\mathbf{r}, t) \exp(iS(\mathbf{r}, t)/\hbar)$  と時間依存の Schrödinger 方程式から次の二式を得る。

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

$$-\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V(\mathbf{r}) + Q(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}, t)^2$  は確率密度である。速度を  $\mathbf{v} = \nabla S/m$ 、流束を  $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$  とすると、(1) 式は連続の方程式、(2) 式は右辺第三項 ( $Q(\mathbf{r}, t)$ ) を除くと、古典的な Hamilton-Jacobi 方程式である。 $Q(\mathbf{r}, t)$  は量子ポテンシャルと呼ばれ、次のように表される。

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

(2) 式を直接解くのは困難であるが、(2) 式の勾配をとって次式を得ることで流体力学の計算手法を応用できるようになる。

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

(1)~(4) 式を連立させて解くことで、波束の時間発展を得る方法が QTM である。

【計算例】QTM を用いた波束ダイナミクスの一例として一次元 Eckart ポテンシャル  $V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2[a(x - x_b)]$  による波束の散乱を示す。ここで、 $V_0 = 0.036$  (a.u.)、 $a = 0.4$ 、 $x_b = 7.0$  (a.u.) で、粒子の質量は 2000 (a.u.) である。初期波束は次式で与えた。

$$\psi(x, 0) = (2\beta/\pi)^{1/4} e^{-\beta(x-x_0)^2} e^{ik(x-x_0)} \quad (5)$$

ここで、 $\beta = 4.0$  (a.u.<sup>-2</sup>)、 $x_0 = 2.0$  (a.u.) である。 $k$  は  $S_0 = \hbar k(x - x_0)$  により初期位相を、 $E = \hbar^2 k^2/2m$  によって初期運動エネルギーを与えるので、 $k$  の値を変えて計算を行い透過確率の違いを調べた。結果を以下に示す。

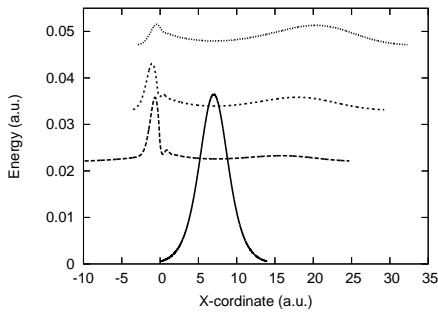


図1 Eckart ポテンシャルにおける波束の散乱の様子

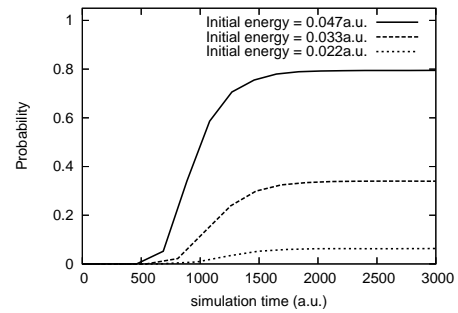


図2 様々な初期エネルギーに対する透過率の時間変化

図1より与えた初期エネルギーが Eckart ポテンシャル障壁より大きい小さいかにかかわらず、波束が透過波と反射波に分かれることが分かる。透過率を各初期エネルギーに対して求めると図2のようになった。図1からも分かるように、ポテンシャル障壁よりも高いエネルギーを与えても透過率は1よりも小さいことがわかる。これらの透過率は理論値とよく一致しており、一次元の散乱問題に対して QTM が有効な結果を与えることが分かる。これは QTM が (1)~(4) 式のような単純な式に量子ポテンシャルを導入することで量子効果を考慮していることを示している。

【非断熱モデルポテンシャル】本研究では非断熱遷移に対し、幾つかのモデルポテンシャルを与え、QTM による波束ダイナミクスを行う [3,4]。一例を以下に示す。これらはプロトン移動反応や2原子分子の解離反応のモデルポテンシャルである。これらのモデル系に対する結果から非断熱遷移に対する QTM の有効性を検討する。

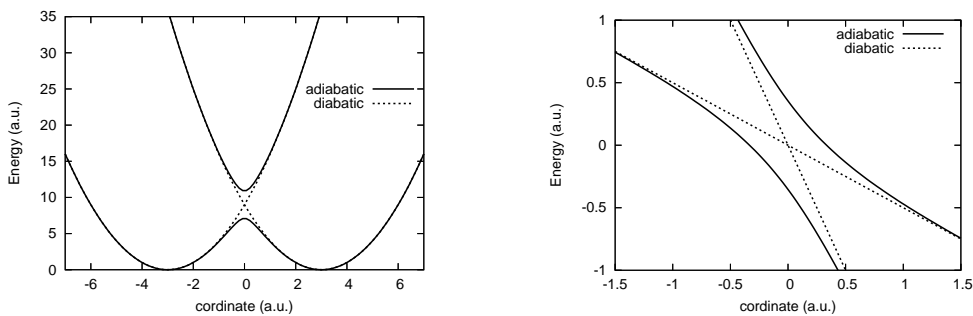


図3 計算に用いる断熱ポテンシャルの例

#### 【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] R. E. Wyatt and C. L. Lopreore, J. Chem. Phys. **114**, 5113 (2001).
- [4] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. **116**, 1228 (2002).