

## 1E04

### 量子トラジェクトリ法に基づく波束シミュレーション (金沢大院・自然) 松本大輔、林幸一郎、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、系のダイナミクスを波束の動きで可視化できること、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などである。一方、従来の波束ダイナミクスでは空間固定のグリッドや基底関数を用いるため、多次元、多準位系に用いると計算コストが高くなるといった欠点があった。最近、Wyattらにより量子トラジェクトリ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、多次元、多準位系を扱う新たな方法として期待されている [3-5]。本研究では多次元および多準位系の波束シミュレーションを行い、従来の方法との比較から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。

【計算結果】QTM を用いた非断熱遷移系に対する波束ダイナミクスの一例として Landau-Zener 型ポテンシャル (図 1) による波束の散乱を示す。透熱ポテンシャルは  $V_{11}(x) = c_{11}(x - x_0)$ 、 $V_{22}(x) = c_{22}(x - x_0)$ 、透熱結合は  $V_{12}(x) = c_{12}e^{-(x-x_0)^2}$  とした。また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、 $c_{11} = -0.0030$  (a.u.)、 $c_{22} = -0.0015$  (a.u.)、 $c_{12} = 0.000040$  (a.u.)、 $\beta = 8.0$  (a.u.)、 $x_0 = -2.0$  (a.u.) である。(断熱ポテンシャルは  $U_{1,2} = (V_{11} + V_{22})/2 \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2/4 + V_{12}^2}$ ;  $U_1 < U_2$  となる。) 初期波束の  $k$  の値を変えて計算を行い入射エネルギーの違いによる遷移確率 ( $U_2 \rightarrow U_1$ ) の違いを調べた。同様の条件で基底関数を用いた波束シミュレーションを行い比較を行った。結果を以下に示す(図 2,3)。

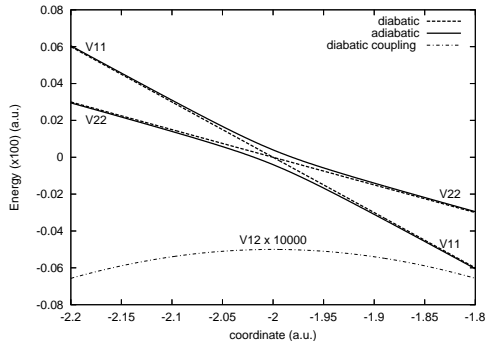


図 1: Landau-Zener 型ポテンシャル

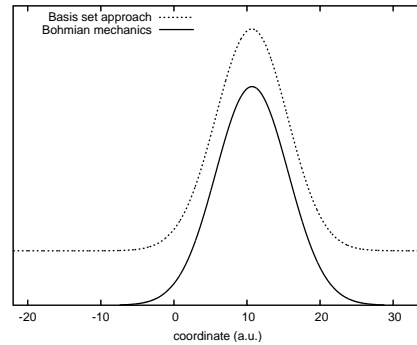


図 2: 波動関数の比較 ( $k = 2.0$ ,  $t = 84$ )

図 1 は計算に用いたポテンシャルである。実線は断熱ポテンシャル、破線は透熱ポテンシャル、グラフの下部の曲線は透熱結合を示している(ただし断熱ポテンシャルと透熱ポテンシャルは 100 倍、透熱結合は 10000 倍されている)。図 2 では  $k = 2.0$  (a.u.)、 $t = 84$  (fs) における断熱ポテンシャル  $U_1$  上の波束を QTM (実線) と基底関数を用いる方法 (点線) で比較した。波束の外形は QTM と基底関数を用いた方法で全く一致している。図 3 では様々な運動量 ( $k$ ) に対する QTM による遷移確率 ( $U_2 \rightarrow U_1$ ) を示した ( $k = 2.0$  のみ基底関数を用いた方法 (黒丸) と比較した)。基底関数を用いる方法との比較から QTM が有効な結果を与えたことが分かる。また運動量が大きいくほど遷移確率が大きくなっており透熱ポテンシャル上で波束が運動する(非断熱近似が破れる)といった定性的にも正しい結果を与えている。当日はこの他の多次元、多準位系に対するシミュレーションについて報告する。

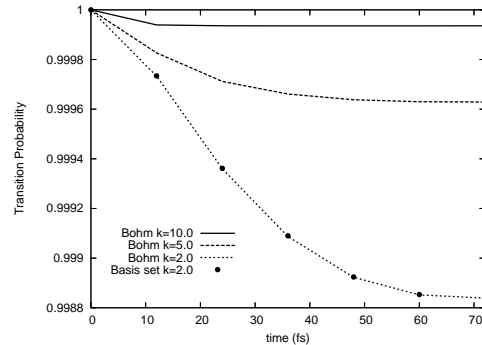


図 3: 遷移確率の運動量 ( $k$ ) 依存性

#### 【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).
- [5] D. K. Pauler and B. K. Kendrick, J. Chem. Phys. **120**, 603 (2004).