

時間依存基底系を用いた半古典論的動力学法についての研究

(京大院理) ○安藤耕平,加藤重樹

化学反応は多くの化学者にとって非常に興味深い対象であり、それがどのようなメカニズムで起こるかを解明することは化学の大きな命題の 1 つである。そのための手掛かりはその動的過程を知ることであり、その上で理論計算によるダイナミクスシミュレーションは重要となる。このシミュレーション法には大きく分けて、量子力学に基づく量子動力学法と古典力学に基づく古典動力学法の 2 種類がある。しかしそれぞれの方法には長所短所があり、量子動力学法は厳密に正しいが計算コストが高いため少数原子系にしか適用できず、古典動力学法は数千原子からなる系にも適用できるが近似的でありトンネル効果や零点振動といったいわゆる量子効果が記述できない。ところが化学で扱う現象には量子動力学法は適用できないが量子効果が重要な例も多く存在する。そのような場合での動的過程のシミュレーションを行うためには古典動力学法と量子動力学法の間接的な理論である半古典論的動力学法が必要となる。

半古典論的動力学法の 1 つの主流が Heller の提唱した Gauss 関数型波束(GWP)法を基礎に置いたものである。多くの場合、分子の動的過程の大部分は古典動力学で記述でき、量子効果として重要なものはトンネル効果と零点振動程度である。GWP 法とは古典軌道(またはそれに量子補正を加えたもの)上に Gauss 関数型の振幅をもたせることで古典動力学に量子効果を取り込む方法である。具体的には波動関数を

$$\Phi_{\text{GWP}}(x;t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\gamma(t) + p(t)(x - q(t)) + A(t)(x - q(t))^2\right\}\right]$$

として、 $q(t)$, $p(t)$, $\gamma(t)$, $A(t)$ の 4 つのパラメーターを介して時間発展を記述する。この方法はポテンシャルの非調和性が小さい場合には非常に有効であるが、非調和性が非常に強く効く場合や散乱問題などの波束が分岐する場合には不適當である。

これを解決するための方法として波動関数を基底展開の形式で記述することが挙げられる。本研究では GWP を含む直交基底系を構成することを考えた。これが時間依存 Gauss-Hermite 基底展開法である。この方法では波動関数を

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=0}^{N-1} C_n(t) \Phi_n(x;t)$$

で表す。ここで

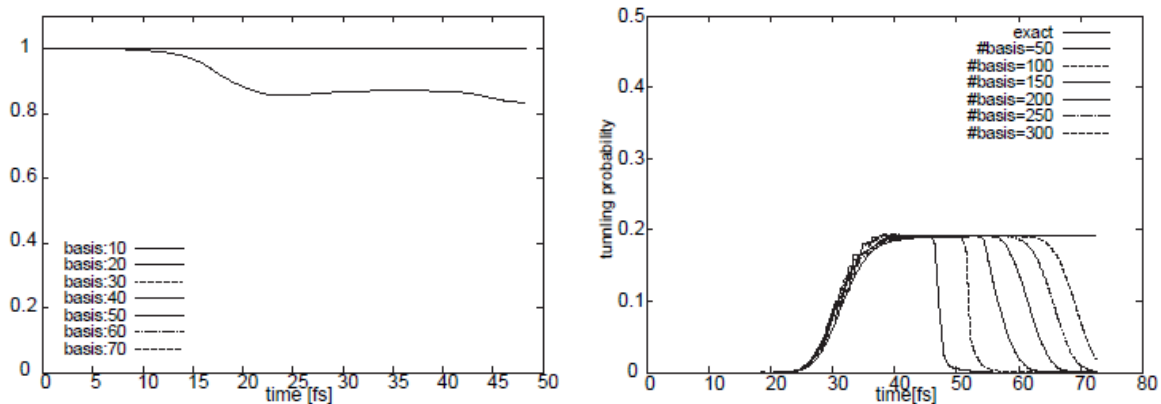
$$\Phi_n(x;t) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi(t)) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\gamma(t) + p(t)(x - q(t)) + A(t)(x - q(t))^2\right\}\right]$$

$$\xi(t) = \sqrt{\frac{2 \text{Im} A(t)}{\hbar}} (x - q(t))$$

$H_n(x)$: Hermite 多項式

が時間依存 Gauss-Hermite 基底であり、これがパラメーター $q(t)$, $p(t)$, $\gamma(t)$, $A(t)$ を介して時間

依存性を持つ。この時間依存性をうまく利用することで展開に使用する基底数が減り、計算コストが下がることが期待できる。そのために重要となるのは4つのパラメーターの時間発展方程式をどのように決定するかである。そこで本研究では、パラメーターの時間発展方程式についていくつかの可能性を検証した。最も有効と考えられるのは時間依存変分法による決定であるが、実際に適用した結果、波動関数を用いている基底の範囲内で記述できてしまうとこの時間発展方程式が一意に決まらず、実用的でないことが分かった。そこでこの問題を回避する時間発展方程式をいくつか検証した。1つは $q(t), p(t)$ はHamilton方程式に、 $\gamma(t), A(t)$ はSchrödinger方程式に従うような時間発展方程式である。この場合GWPは古典トラジェクトリー上を動くことになる。もう1つはGWPについて時間依存変分法を適用して得られた時間発展方程式である。この場合GWPは古典トラジェクトリーに量子補正の入ったものの上を動く。また、GWPについての研究においてよく用いられている $A(t)$ を固定する近似(frozen Gaussian近似)を前述の2つの方法に適用したものについても扱った。これらの4通りの時間発展方程式について、基底数を減らす効果と波動関数の運動の記述力を検証するために、double-wellポテンシャルとGauss関数型ポテンシャルを用いて試行計算を行った。その結果、double-wellポテンシャルについては波束の運動については記述できるが基底数を減らす効果はあまり期待できないこと、Gauss関数型ポテンシャルについては4通りの時間発展方程式全てで量子力学計算よりも少ない基底数で少なくとも一時的にはトンネル確率を再現できることがわかった。詳細については当日発表する。



(左図) double-well ポテンシャルにおける幅固定、量子補正トラジェクトリーを用いた波動関数と厳密計算による波動関数の重なりの変化

(右図) Gauss 関数型ポテンシャルにおける幅固定、量子補正トラジェクトリーを用いた波動関数のトンネル確率の基底数による変化

参考文献

- [1] E.J.Heller, *J.Chem.Phys.* **62**,1544 (1975)
- [2] G.D.Billing, *J.Chem.Phys.* **110**,5526 (1999)
- [3] A.D.McLachlan, *Mol.Phys.* **8**,39 (1964)