

1B3b

キュムラント展開法による半古典動力学理論の構築とその応用

(東大院・工¹、筑波大院・数理物質科学²)

宮地 秀明¹、重田 育照²、平尾 公彦¹

miyachi@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

【序】核のダイナミクスに対する研究である動力学計算では、Born-Oppenheimer(BO)近似によって電子と核の運動を分離し、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の核の運動に「古典力学」を適用する方法が主流である。しかし、動力学計算に古典力学を用いた場合は核の量子効果は理論の範疇外となり、軽い核の量子効果が無視されてしまう。顕著な例としては、古典分子動力学でゼロ点振動エネルギーを初期値に与えたとしても、長時間のダイナミクスの後、そのエネルギーは他のモードに散逸してしまう等、理論的不整合が生ずる。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる(量子・古典混合近似)。そのような理論の一つに Prezhdo らによる Quantized Hamilton Dynamics (QHD)[1,2]がある。本研究では、量子力学的演算子の期待値(モーメント)をあらわに扱うという QHD の発想を元に、その欠点を改善し一般化した理論の構築を目指した。

【理論】QHD では、Heisenberg 形式の量子力学で無限次まで連なるモーメントを扱う際、1)ハミルトニアン中のポテンシャル項のテイラー展開を有限次で打ち切る、2)高次モーメントを低次モーメントの積和に分解する、という2つの近似を導入する。そのため、様々な利点がある反面、エネルギーの誤差が生じてしまうことや、特異点のあるポテンシャルに適用できないこと、導出が煩雑であることといった欠点がある。

そこで我々は、揺らぎの演算子とポテンシャル演算子の Shift Operator 表示を用い、キュムラント展開法を用いることで、解析的な扱いが容易な理論形式を構築した。この手法によって導いたキュムラントの運動方程式を Quantal Cumulant Dynamics(QCD)[3]と呼ぶ。ここで、2次のキュムラント近似の範囲内では、核の量子論的広がりを表す際、Gauss 型波束によって密度を表現する事と等価である事が示される。QCD は、

- A) ポテンシャルの高次項の打ち切りが必要なく、無限次までの効果が繰り込まれる
- B) 特異点を持つポテンシャルにも適用可能
- C) 核の量子効果を取り込んだ新しいポテンシャルエネルギー曲面の概念を提案できる
- D) モーメント表現(QHD)に比べて項数が減る。高次のキュムラントに関する導出も容易
- E) 多次元への拡張が容易

といった理論的解釈・数値演算上の利点があり、これまでに分子振動解析、プロトン移動反応解析等の応用研究を行ってきた[2-4]。本発表では、詳細な式の導出と応用例について報告する。

【参考文献】 1) Prezhdo O. V. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 206. 2) H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 585. 3) Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244102. 4) 重田 育照、第 87 回日本化学会年会口頭発表 3G8-08