

【序】プロトン移動など原子・分子の非平衡ダイナミクスでは量子効果が重要であり、これまで量子波束ダイナミクスによる研究が主派であった。従来の量子波束ダイナミクスは計算コストが高く多次元系への応用が困難であったが、最近 Wyatt らによって提唱された量子トラジェクトリを用いた波束ダイナミクス(QTM)は計算量の低減を可能とした。この方法では、極表示の波動関数を用いて Schrödinger 方程式を連立運動方程式へ変形することで、量子効果を考慮した項を追加した古典的な運動方程式が導出される。よってシミュレーションでは分子力学的な様々な手法が応用可能であるため、計算コストを低く抑えられる。

本研究では化学反応や生体内反応等で重要なプロトン移動反応に注目した。最初に簡単なモデルとして調和振動子-障壁型ポテンシャルを用い、QTMと従来の量子波束ダイナミクスシミュレーションを比較し、その妥当性について議論する。次にプロトン移動系として $N_2H_7^+$ 分子に注目し、分子軌道計算で得られたエネルギーポテンシャル上で多次元QTMを用いたシミュレーションを行い、N-N間の伸縮振動がプロトン移動に与える影響について考察する。

【理論】時間依存の Schrödinger 方程式 $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ に極表示の波動関数 $\psi(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r},t)\exp\{iS(\mathbf{r},t)\}$ ($R,S\in\mathbf{R}$) を代入し、運動方程式の実数部・虚数部から以下の二方程式が得られる。

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2m}R\nabla^2 S - \frac{1}{m}\nabla R\nabla S, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + \frac{1}{2mR}\nabla^2 R - V$$

ここで m は粒子の質量、 V は局所エネルギーポテンシャルである。古典力学との類推から $R^2 = \rho, \mathbf{v} = \nabla S/m$ と考えると、左式は連続の方程式、右式は古典的 Hamilton-Jacobi 方程式に $-\nabla^2 R/2mR$ という非局所ポテンシャルを追加した形になっている。QTM ではこの項を量子ポテンシャルと呼び、古典系ダイナミクスに量子効果を取り入れることが可能となる。

【計算結果】初期波束としてガウス波束 $\psi(\mathbf{r}) = (2\beta/\pi)^{1/4} \exp\{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 - i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\}$ を用い、一次元と二次元ポテンシャルでシミュレーションを行った。Fig.1 に一次元ポテンシャル $V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(ax)$ 上での基底を用いた量子波束ダイナミクスと、QTM での波束の時間発展を示す。従来の方法と QTM の結果は良い一致を示し、波束の初期エネルギーに依存した透過波や反射波が確認できた。この結果より QTM が量子効果を考慮していることがわかる。二次元でも同様の結果が得られ、

QTM は多次元系においても、従来の方法と遜色ない量子波束ダイナミクスを実現することがわかった。

$N_2H_7^+$ 分子のモデルポテンシャルを用いたシミュレーション結果は当日報告する。

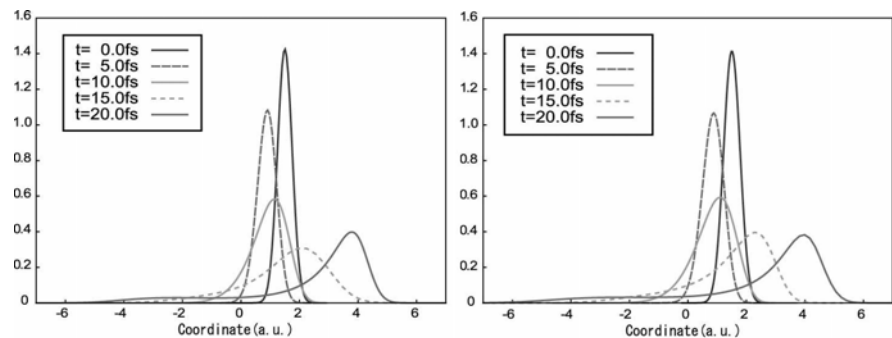


Fig.1 基底を用いた量子波束ダイナミクス (左) と QTM (右) での結果 (一次元)