

論文内容要旨

(NO. 1)

氏名	荒井 雄太	提出年	平成30年
学位論文の 題目	位相空間上でのガウス基底展開自動化に基づいた 波束動力学法の開発と多次元トンネリングへの適用		

論文目次

1 序論

1.1 分子の量子ダイナミクス

1.1.1 分子の量子効果を伴う化学反応

1.2 分子のダイナミクスを記述する理論的手法

1.3 量子ダイナミクスを記述する理論的手法

1.3.1 ガウス基底を用いた近似解法Ⅰ：時間に依存する基底

1.3.2 ガウス基底を用いた近似解法Ⅱ：時間に依存しない基底

1.3.3 局在した基底の規則的な配置：von Neumann 格子

1.4 目的

参考文献

2 理論

2.1 BEL MCG 法

2.1.1 波動関数

2.1.2 運動方程式

2.2 von Neumann 格子と局在基底

2.3 本研究のガウス展開法：基底の選び方

参考文献

3 1次元障壁散乱

3.1 低エネルギーの障壁散乱

3.1.1 ポテンシャル障壁と初期波束

3.1.2 波束の時間発展

3.1.3 波束の遅延時間

3.2 既存の手法との比較

3.2.1 波束の時間発展

3.2.2 エネルギースペクトルと透過・反射係数

参考文献

4 1次元モースポテンシャル

4.1 ポテンシャルエネルギーの評価方法と精度

4.1.1 波束の時間発展

4.2 基底のパラメータと精度

- 4.2.1 波束の時間発展
- 4.2.2 エネルギー固有値
- 4.2.3 基底の数 N と精度
- 4.2.4 隣り合う基底間の重なり S と精度
- 4.2.5 ポテンシャルの行列要素と精度

参考文献

5 1次元2重井戸型ポテンシャル

5.1 対称2重井戸型ポテンシャル

- 5.1.1 モデルポテンシャルと計算条件
- 5.1.2 波束の時間発展
- 5.1.3 波束の分布と基底の位置
- 5.1.4 トンネリング周期とパラメータ(α, S)
- 5.1.5 エネルギー固有値と基底の数 N

5.2 非対称2重井戸型ポテンシャル

- 5.2.1 計算条件
- 5.2.2 波束の時間発展

参考文献

6 2次元系への適用

6.1 2次元拡張井戸型ポテンシャル

- 6.1.1 計算条件
- 6.1.2 波束の時間発展

参考文献

7 3次元系への適用

7.1 3次元拡張井戸型ポテンシャル

- 7.1.1 計算条件
- 7.1.2 波束の時間発展
- 7.1.3 次元の数と展開に用いた基底の数

8 総括

付録 A Crank-Nicolson 法

付録 B ガウス積分の解析式

付録 C 改良した BEL MCG 法の 1次元2重井戸型ポテンシャルへの適用

付録 D 分子系に適した手法への拡張方法とクーロン系への応用

参考文献

9 謝辞

数ある化学反応の中には、ポテンシャル障壁を透過するトンネル効果を伴うプロトン移動反応のように分子（原子核）の量子効果が顕著に現れる反応がある。そのような動的反応の機構の詳細を理論的に調べるためには、時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)を解いて核波束の時間発展を追う必要がある。TDSE を厳密に解く方法としては、座標空間を格子状に分割して各格子点における波動関数の値を数値的に求める実時間グリッド法がある。しかし、この方法は大域的なポテンシャルエネルギー曲面の情報を前もって必要とし、多くの振動自由度からなる多原子分子には適用できない。そのため、さまざまな TDSE の近似解法が提案されてきた。

TDSE の近似解法の 1 つに時間に依存しないガウス基底 $g_j(q)$ で核波束を展開する手法がある。これは座標 $q = Q_j$ を中心に $\alpha^{-0.5}$ (α はガウス基底の幅の指数) に比例した幅をもち P_j を平均運動量とする基底で、 Q - P 位相空間上の (Q_j, P_j) に局在した基底とみなせる。ガウス基底を用いれば時間発展に必要な種々の積分は基底近傍のポテンシャルの情報のみから解析的に求められ、局所的な情報から時間発展を追う on-the-fly 動力学計算に適している。しかし、波動関数の追跡に対して時間に依存して移動するガウス基底を用いた場合、複数の基底が接近して重なりが大きくなると時間発展方程式が不安定になり、トンネル現象などへの適用が困難であった。そのような問題に対して、波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開する Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG) 法が提案された。BEL MCG 法では展開係数のみが時間に依存し、波束の形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。基底間の重なりが適切な大きさのガウス基底の組を用意すれば、運動方程式の解が安定化する。しかし、BEL MCG 法では、位相空間上で接近した重なりが大きい基底も生じ、さらに基底間の重なりはランダムであり、展開に要する基底の数が多くなる傾向にある。

本研究では、波動関数の時間発展を安定にかつ効率良く行うために、位相空間を等間隔のセルに分割した von Neumann (vN) 格子上にガウス基底を配置し、波束の伝搬方向を自動的に予測して基底の組を選んでいく波動関数展開法を開発した。本手法を 1 ~ 3 次元のモデル系に適用して、基底の自動生成の効率性とトンネル効果に対する有効性を検証した。BEL MCG 法に比べて、少ない基底で精度よく波動関数の時間発展を計算できることを明らかにした。

第 2 章では、本手法の理論的枠組みとその手続きを解説している。波動関数は時間に依存しないガウス基底を用いて展開するが、波動関数の展開係数の運動方程式を Dirac-Frenkel 変分原理から求めている。ポテンシャル関数については、基底の中心 Q_0 における局所 2 次展開で表す。したがって、重なり積分行列やハミルトニアン行列の行列要素はガウス積分で評価可能である。基底の運動量は初期波動関数の運動量期待値と等しく取った。基底の幅の指数は全ての基底で等しく、初期波動関数の運動エネルギー期待値よりも基底の運動エネルギー期待値が大きくなるように取った。このようにパラメータを決めると、波動関数の運動量方向の広がり具合よりも基底の広がりのほうが大きくなる。パラメータを決めた後は、初期波動関数 Ψ の確率分布があるその基底の中心位置 Q_j で小さなしきい値 ϵ を越える基底 ($|\Psi(Q_j)|^2 > \epsilon$) を選び、初期波動関数を展開する。

展開係数の運動方程式を解いて波束の時間発展を追い、端にある基底の中心位置における確率分布がある小さなしきい値 $\delta (> \epsilon)$ を越えたら、同様の手順で基底を選び直す。その際、不要になった基底は除き、必要な基底を追加する。このように、波動関数の時間発展に伴い基底の取捨選択を繰り返すことによって、その時刻に応じた必要最小限のガウス基底で量子ダイナミクスを適切に記述できる。

第 3 章では、本手法を 1 次元の障壁散乱に適用し、時間に依存しないガウス基底で波束の並進運動を適切にそして数値的安定性を保ちながら記述できることを確認している。また、波束が障壁と散乱して

反射と透過の波束に別れることと、その反射・透過率が厳密計算としてのグリッド計算とよく一致し、本手法の精度の高さも確認している。既存の手法である BEL MCG 法と同じポテンシャルと同じ条件で比較を行ったところ、本手法では波束の動きに合わせて自動的に基底の数を最適化できていることが確認できた。

第 4 章では、1 次元障壁散乱を精度よく記述できたことを踏まえて、本手法の精度について詳細に考察するために 1 次元モースポテンシャルに適用して、エネルギー固有値の精度の検証を行っている。また、ポテンシャル関数の取り扱い方についても考察を行い、ポテンシャルを 2 次までで展開・近似して評価を行う局所 2 次近似の精度についても検証を行った。モースポテンシャル中での波束の時間発展を適切に記述できるような基底の数と基底のパラメータ α が存在しており、本手法におけるこれらのパラメータの決定法が有効に働いていることが確認されている。エネルギー固有値の精度については、局所 2 次近似は十分な数の基底があれば実用的な精度を与える。エネルギー固有値の差の精度については、固有値そのものの精度よりも改善され、波束の精度よい時間発展を保証している。

第 5 章では、基底状態の 2 状態が擬縮退している 1 次元 2 重井戸型ポテンシャルに適用して、エネルギー固有値の小さな差を反映した波束の運動を記述できるかどうかを検証している。モースポテンシャルでは局所 2 次近似を用いるとエネルギー差の精度が改善されることを踏まえて、エネルギー固有値の精度の検証を行った。4 次関数であるトンネルのモデル系の場合、ポテンシャル関数を厳密に扱った場合と局所 2 次近似では、エネルギー固有値の差の精度が一致する。これは、局所 2 次近似でも、4 次の項はエネルギー差の精度には関与せず、固有値全体のシフトに関係するため、波束の時間発展に重要なエネルギー差を正確に評価できていた。

第 6 章では、4 つの井戸を有する 2 次元トンネル系に適用して、精度と効率性を検証している。また、2 次元系ではカップリング項があるのでそれらを適切に評価できるかについても検証した。この系では基底状態が 4 状態に擬縮退しているが、本手法は精度よくエネルギー固有値とエネルギー差を評価できしており、カップリング効果を反映した波束のトンネル運動を適切に記述できていた。波束が井戸間を移動する先を検知して基底が自動的に配置されていることを確認している。

第 7 章では、8 つの井戸を有する 3 次元トンネル系に適用して、精度と基底の数について検証している。3 次元の場合でも複数井戸間を移動する波束の運動を記述でき、エネルギー固有値の差から見積もられる周期と波束が井戸間を移動する周期が一致したので、本手法が 3 次元系でも十分な精度を有していることを確認した。

以上の結果から、本手法を障壁散乱や多重井戸型ポテンシャルの系に適用して精度良くトンネル効果を記述できることを示した。さらに、従来法よりも効率良い展開法で 2、3 次元の系にも適用できた。多原子系（多次元系）に適用可能である。最後に、多原子系に対して、トンネル効果に関与する軽い原子の自由度や重要な原子構造に対応するガウス基底の線形結合をとる方法が提案されている。ポテンシャル関数の局所 2 次近似が有効であることも示しており、ポテンシャルの勾配と曲率を電子状態計算から求めれば、多原子系への展開も容易である。

化学反応の中には、ポテンシャル障壁より低いエネルギーで障壁を透過するトンネル効果を伴う反応がある。分子（原子核）の量子効果が顕著に現れる代表的な例としては、分子内や分子間のプロトン移動反応などがある。そのような反応の動的機構（時間スケールなど）の詳細を理論的に調べるためには、時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)を解いて原子核の波動関数（核波束）の時間発展を追う必要がある。TDSE を厳密に解く方法としては、座標空間 q を格子状に分割して各格子点における波動関数の値を数値的に求める実時間グリッド法がある。しかし、この方法では周期境界条件を波動関数に課すため、対応する領域全体のポテンシャルエネルギー曲面の情報を前もって必要とする。したがって、波動関数が新たに広がっていく局所領域のポテンシャルを必要に応じて計算していく on-the-fly の動力学計算に不向きで、一般の多原子分子への適用は困難である。そのため、さまざまな TDSE の近似解法が提案されてきた。その 1 つに、 Q - P 位相空間上に局在したガウス基底を複数 $\{g_j(q)\}$ 用意して核波束を展開する手法がある。ガウス基底を用いれば時間発展に必要な種々の積分は基底近傍のポテンシャルの情報のみから解析的に求められ、局所的な on-the-fly 動力学計算に適している。しかしながら、波動関数の変化に応じて移動するガウス基底を用いた場合、基底が接近して重なりが大きくなると、基底の展開係数および基底の中心位置 $\{Q_j\}$ や中心運動量 $\{P_j\}$ の時間発展方程式が不安定になり、トンネル現象などへの適用が困難であった。

このような状況のなかで、荒井雄太は、波動関数の時間発展を安定にかつ効率良く行うために、位相空間を等間隔のセルに分割した von Neumann (vN)格子点 $\{(Q_j, P_j)\}$ に時間非依存のガウス基底を配置し、波束の伝搬方向を自動的に予測して基底を選んでいく波動関数展開法を開発した。本手法を 1 から 3 次元のモデル系に適用して、基底の自動生成の効率性とトンネル効果に対する有効性を明らかにした。本手法では、vN 格子の位置座標間隔 a と運動量間隔 b は、格子の縦横比 $b/a = 2ah$ と格子の面積 $ab = 2\pi h\gamma$ を満たすように決定する。完備性パラメーター γ は、高い数値精度が期待できる過剰完備な $\gamma < 1$ とするが、計算が不安定になる限界値よりは大きくとる。隣接基底間の重なりは $\exp(-\pi\gamma/2)$ で与えられる。展開波動関数 Ψ に対して、基底として選ぶ $g_j(q)$ の条件は、その中心位置 Q_j での確率分布 $|\Psi(Q_j)|^2$ が設定した小さな閾値 ϵ を越えることである。これらの条件を満たす基底で初期波動関数を展開し、展開係数の時間変化を TDSE から計算する。基底が張る領域外に波束の微少成分が伝搬し、領域端にある基底の中心位置における確率分布 $|\Psi|^2$ が設定した小さな値 $\delta (> \epsilon)$ を越えると、同じ手順で新しい基底の組 $\{g_j\}$ を選び直して再び時間発展を追う過程を繰り返す。本手法は、数値計算の安定性と精度を確保しており、少ない基底で効率よく波動関数の時間発展を計算できる。

2 つの閾値 ϵ と δ で波動関数を再展開する本手法を使えば、多次元でもトンネルの進行方向を自動検知し、それに従ってガウス基底が自動選択され、複雑なポテンシャル形状のトンネル過程の時間も高い精度で計算できる。基底間の積分に際しては、ポテンシャルを座標変位の 2 次関数で表す近似が有効に働いており、電子状態計算を使って様々な分子構造に対応するガウス基底とポテンシャルの勾配と曲率を用意すれば、多原子分子の on-the-fly 動力学計算にも適用できる。以上の研究内容は、提出者が自立して研究活動するのに必要な能力を有していることを示すものである。したがって、荒井雄太提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。