

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655005

研究課題名(和文) 時間依存多配置波動関数理論による粒子統計性を反映した量子動力学法の構築

研究課題名(英文) Development of a quantal dynamical theory to take into account particle statistics by time-dependent multi-configuration wave function approach

研究代表者

加藤 毅 (Kato, Tsuyoshi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10321986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ボーズ粒子である重陽子置換炭化水素分子に適用できる時間依存多配置波動関数(MCTDWF)理論を定式化した。MCTDWF計算の配置関数の増加に伴う収束の遅さを考慮して、研究期間の後半では粒子統計の違いを簡単に取り込める一方で、従来のMCTD法を超えた理論を探求し、2通りの理論構築に成功した。1つはMCTDWF法の高精度な近似手法であり、1つは厳密理論である。これらの理論によれば、MCTDWF計算と比較して、より短い展開長でより高精度の数値計算が実行できると期待される。したがって、MCTDWF理論による数値計算ソフトの開発・解析は遂行できなかったが、最終目標へのより強力な理論構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：A multi-configuration time-dependent wave function (MCTDWF) theory to treat the quantal dynamics of a deuterated hydrocarbon molecule is formulated. Considering the slow convergence of the MCTDWF with respect to the total number of the configuration functions, we tried to construct new quantal theories showing better performance compared with the conventional MCTDWF theory. We have constructed two new theories: one is regarded as a high precision approximation of the MCTDWF theory, and the other can be an exact theory. By performing the numerical calculations in accordance with these theories, we may expect that time-dependent wave functions with higher precision compared with the conventional MCTDWF calculations are efficiently computed. We have not achieved the parts of the initial proposal related to making MCTDWF code for bosonic system and analyzing the numerical results in terms of particle statistics, we now have strong tools to approach to the final goal of the proposal.

研究分野：量子動力学理論

キーワード：multi-configuration particle statistics quantal dynamics

1. 研究開始当初の背景

メタノールやアレンなどの炭化水素分子を、超短パルス・強レーザー場(~ 800 nm, ~ 50 fs, $\sim 10^{14}$ W/cm²) と相互作用させ、単一の親分子から生成する複数の解離イオン種の運動量を観測する実験から、分子内プロトン(あるいは水素原子、以下ではプロトンと記す)運動の存在が報告された [Chem. Phys. Lett. **423** (2006) 220, **469** (2009) 255]. 本研究は、レーザー場と相互作用している炭化水素分子における (i) プロトン移動反応の時間スケールを見積もること、(ii) プロトン移動は電子運動とどのような相関を持つのか、(iii) プロトンの持つ量子性(波動性)がどの程度顕在化するのか、を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。

具体的には、時間依存多配置波動関数理論 [加藤・河野, Chem. Phys. Lett. **392** (2004) 533] を拡張し、レーザー場中での分子内プロトン移動過程を、電子-プロトン波動関数のダイナミクスとして記述できる理論を新たに開発した [加藤・山内, J. Chem. Phys. **131** (2009) 164118]. これまでに、電子-プロトン基底状態にあるメタノール分子の4つのプロトンの位置相関解析から、分子内の2つの官能基の相対配置を再現するためにはプロトン構造を記述する波動関数の多配置構造が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

計算に用いた理論形式は、フェルミオンばかりではなく、理論の拡張によりボゾンも同一の形式で扱うことができる。基底状態においてプロトン軌道関数は各官能基において局在化した関数として算出されるが、強光子場中では、トンネル効果が期待される程に非局在化することが期待できる。この場合、プロトン(あるいはデューテロン)軌道関数どうしの空間的な重なりが大きく変化し、プロトン軌道間の二粒子積分の値が基底状態とは全く異なる値を持つことが予想される。

以上のことから、本研究ではフェルミオン系に対する反対称化波動関数とボゾン系に対する対称化波動関数の数学的構造の違いが、強光子場との相互作用を利用した実験観測において、同位体置換効果として発現する可能性のあることを認識するに至った。

2. 研究の目的

フェルミ粒子・ボーズ粒子である軽原子核を含む分子を考察の対象とできる時間依存多配置波動関数理論を構築する。メタノール分子を対象とした分子内プロトン移動反応計算コードを作成する。デューテロンの質量をプロトン質量と同一にとることで、プロトン(フェルミオン)とデューテロン(ボゾン)の粒子統計の違いを明確化した計算を行う。

計算結果の比較と解析から粒子統計に起源をもつ新奇反応機構発現の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

フェルミ粒子・ボーズ粒子である軽原子核を含む分子を考察の対象とする時間依存多配置波動関数理論を構築する。また、その計算コードを作成する。

作成された計算コードを使って、強光子場中にあるメタノール分子の分子内プロトン移動反応収率における同位体置換効果を、H(フェルミオン)、D(ボゾン)の粒子統計の観点から検討し、同位体置換効果に対する粒子統計性の影響を評価・解析する。

4. 研究成果

計算の効率化 数値計算で最も負荷がかかるのは通常の電子状態計算と同様に二粒子積分部分である。計算時間の短縮のために既に提案済みの特異値分解を使ったクーロン核の数値積分アルゴリズムを、特異値分解の対称性を有効利用することで改良し、これまでに作成してあった電子ダイナミクス計算用の MCTDHF (multi-configuration time-dependent Hartree-Fock) 計算コードに組み込むことによって、1.5~2 倍の計算速度の向上が見込まれることを確認した。

また、分子軸を z 座標とした円筒座標系を使った場合、分子軸に最も近い計算点における軌道関数の数値微分の精度が運動エネルギー演算子行列のエルミート性の保存を保証するが、差分法を用いた微分操作に原点補正を加え、差分の次数をこれまでの3点差分から、5点差分、9点差分に増加させることで運動エネルギー行列の正確な評価が可能となることも MCTDHF 計算コードへの実装から確認された。

ボゾン系の配置関数生成ルーチンの作成

ボゾンであるデューテロンの配置関数を生成する Fortran サブルーチンを新たに作成した。この際、既存の電子ダイナミクス計算用の MCTDHF 計算コードで利用されている、他の計算ルーチンとの整合性を活かす工夫を行った。

ボゾン系としてのデューテロンを扱うことのできる時間依存多配置波動関数理論の構築

過去の研究例 [O.E. Alon 他, Phys. Rev. A **76** (2007) 062501] では、第二量子化法を使った定式化によって、フェルミ粒子系とボーズ粒子系を区別なく統一的に取り扱う事が出来るという点が強調されていたが、本研究では逆に、両者の相違点を明確化した定式化を行った。すなわち、デューテロンのスピン軌道の運動方程式を求める際、一体相互作用 \hbar 、およびクーロン相互作用 W に対する行列要素が必要となるが、本研究においては、数表現されたパーマネント $|\ \gg = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ を使った場合の、0-, 1-, 2- 粒子置換配置に対する行列要素の明示的な表現を導いた。そ

の結果、フェルミ粒子系と比較して、質的に異なる行列要素を与えるのは主としてクーロン相互作用 W であることを明らかにした。具体的には、平均場近似においては、交換積分の符号はフェルミ粒子の場合とは逆になる。さらに、一つのスピン軌道に複数の粒子が配置される ($n_k \geq 2$) とフェルミ粒子系では見られなかった項が出現することを明示した。また、2-粒子置換配置に対する行列要素には、パウリの禁制則が成立していないことに起源をもつ項が現れることが分かった。

軌道に対する運動方程式は上記の明示的に求められた行列要素を使って時間依存の Dirac-Frenkel 変分原理を評価することで定式化した。配置間相互作用係数に対する運動方程式は現行の MCTDH 理論と全く同様にして導出できる。

配置関数の増加に対する解収束速度の向上を目指して：新しい基礎理論の構築

MCTDHF 理論によって求められる波動関数が軌道関数の総数を増加させることで厳密な波動関数に近づいていくことは展開定理が保障している。しかし、エネルギー的に見ると、一般に、解収束速度は軌道関数の増加と共に鈍化することが知られている。本研究で研究対象とする同位体効果を議論するためには高精度の数値計算が必要となるが、これは軌道関数総数の増大を意味し、時間に依存した MCTDH 計算を実行するためには膨大な計算時間が必要とされることが予測された。そのため、最終年度には粒子の量子統計性を簡便に取り込める一方で、従来の MCTDH 理論を超えた理論構築方法を改めて探索した。

その結果、(1) MCTDH の配置空間を縮小することなく、配置間相互作用係数を因数分解することによって、近似的にはあるが、計算に必要な情報量を縮小する、MCTDH 手法に対するこれまでにない近似手法の定式化に成功した。また、(2) 時間依存の波動関数の記述に原子価結合法を適用する新しい方法論の定式化にも成功した。この新しい原子価結合理論の定式化の論理的な帰結として、MCTDH を含む時間依存多配置波動関数理論、時間依存密度汎関数理論などとの関係性が数学的な厳密さを損なうことなく自然に導かれる。このことは、本研究で開発した、新しい時間に依存した原子価結合理論の厳密性と汎用性とを裏付ける結果となっている。新しい原子価結合理論は MCTDH と同じ意味で厳密解に収束する波動関数を与えるが、近似的な計算を行った場合の精度や解収束の速さは、定常状態に関する過去の res-HF 理論と MCSCF 理論の性能比較の検証的研究結果 [N. Tomita 他, Chem. Phys. Lett. **263** (1996) 687] から、現行の MCTDH と比較した場合に改善されていることが期待できる。

これら 2 つの理論構築の成果は、現在論文として投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 9 件 内 2 件予定)

T. Kato, "(tentative) Description of many-electron dynamics by multi-determinantal wave functions and reduced density matrices", (#44) Modeling and Analyzing Exciton and Charge Dynamics in Molecules and Clusters symposium at 2015 Pacificchem Conference, December 15-20, 2015, Honolulu, USA.

T. Kato, "(tentative) A scheme to describing many-electron dynamics: Fundamental formulations", CECAM (Centre Europeen de Calcul Atomique et Moleculaire) Workshop: Open Quantum Systems Computational Methods, November 30th-December 4th, 2015, Hong Kong, China.

加藤 毅, 井手 善広, 山内 薫, "拡張された MCTDHF 法における 1 次元水素分子の実効的断熱ポテンシャル", 日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 千葉県・船橋市.

T. Kato, Y. Ide, and K. Yamanouchi, "Molecular wave function and effective adiabatic potentials calculated by extended multi-configuration time-dependent Hartree-Fock method", The international symposium "Computational Chemistry (CC)" in ICCMSE (International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering) 2015, March 20-23, 2015, Athens, Greece.

T. Kato, "Time-dependent multiconfiguration theory for electron and molecular dynamics in intense laser fields", International Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, February 5-6, 2014, 大阪大学中之島センター, 大阪府・大阪市.

T. Kato, "Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in intense laser fields: electron correlation and energy redistribution among natural orbitals", International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 10, January 23-24, 2014, 電気通信大学, 東京都・調布市.

加藤 毅, "時間依存多配置波動関数理論の開発と応用", HPCI 戦略プログラム 分野 2 × 分野 5 異分野交流研究会 「量子多体系のダイナミクス計算 - 原子核から物質科学まで - 」, 2013 年 11 月 13-14 日, 自然科学研究機構分子科学研究所, 愛知県・岡崎市.

T. Kato, "Development of time-dependent multiconfiguration theory for electron

and molecular dynamics in intense laser fields", International Workshop on Attosecond Science Challenges for Theoretical Research, June 24-25, 2013, Pohang, South Korea.

加藤 毅, 山内 薫, "ボーズ粒子を含む分子に対する時間依存多配置波動関数理論", 第7回分子科学討論会, 2013年9月24-27日, 京都テルサ, 京都府・京都市.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 毅 (KATO, Tsuyoshi)
東京大学・理学系研究科・准教授
研究者番号: 10321986

(2)研究分担者

(3)連携研究者