

## Becke-Roussel 型の交換汎関数の G3 分子セットへの応用と交換ホール関数の解析

(東北大院理<sup>1</sup>、阪大院基礎工<sup>2</sup>) ○\*高橋 英明<sup>1</sup>、中野 雅由<sup>2</sup>、森田 明弘<sup>1</sup>

**1. はじめに** 密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算の成否において、交換相関汎関数の性能が重要であることは言うまでもない。とりわけ交換エネルギーはより大きな寄与を与えるので、交換汎関数の開発は重要である。従来の交換汎関数は、一様な電子ガスの正確な交換孔をモデルの出発点として開発されてきた(LDA)。この方法は固体のバルクの様にその電子密度が一様性から大きくずれない系については適切である。しかし、我々にとって興味ある原子や分子、あるいは表面では、それらの外縁部において密度の不均一性が著しくなり、モデルの正当性が破綻する。その結果として交換エネルギー密度や交換ポテンシャルが短距離で減衰してしまうことが知られている。一般化密度勾配補正(GGA)は、電子密度の一様性からのずれに起因する交換エネルギーを密度の勾配の汎関数によって記述する。これに対して、Becke-Roussel (BR)らは水素様原子の電子密度を交換孔のモデルとする新規な交換汎関数を提案している[1]。この方法の利点は、交換エネルギーやポテンシャルの長距離性が、そのモデルに内在するものとして自然に再現されることにある。我々は、以前、平面波や実空間を基底とする数値計算にも適用可能な BR 交換汎関数を提案した。本研究では、この汎関数が持つ二つのパラメーターを G2, G3 分子セットの化学熱力学データを再現するように最適化し、水分子における交換ホール関数の振る舞いを正確なものと比較した[2]。

**2. 方法の概略** 我々の方法では、交換孔を Gauss 型の電荷分布、

$$\rho_X^{\text{mBR}}(\alpha, r) = (\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (1)$$

で記述する。ただし、 $\alpha$  は交換孔の空間的広がりを表すパラメーターであり、 $r$  は参照点と交換孔の中心との距離を表す。我々は  $0 \leq p \leq 2/3$  を満たすスケール因子  $p$  をパラメーターとして、参照点における電子密度から  $\alpha$  を決定し、 $\alpha$  の値から距離  $r$  を算出した。また、BR 型の交換孔から導かれる交換エネルギー  $E_X^{\text{mBR}}$  に対して、以下の式によって GGA 補正を適用する。すなわち、

$$E_X^{\text{mBR-GGA}} = E_X^{\text{mBR}} + \left( E_X^{\text{GGA}}[\rho, \nabla\rho] - E_X^{\text{GGA}}[\rho_X^{\text{mBR}}, \nabla\rho_X^{\text{mBR}}] \right) \quad (2)$$

さらに、参照点における電子密度が一様となる極限で、正確な交換エネルギーを再現するように、電子の不均一性が小さくなる領域で通常の LDA 汎関数と以下の様に接続する。

$$E_X^{\text{mBR-hyb}} = 0.5 \int d\mathbf{r} \exp(-cr^2) \rho U_X^{\text{LDA-GGA}} + 0.5 \int d\mathbf{r} \left( 1 - \exp(-cr^2) \right) \rho U_X^{\text{mBR-GGA}} \quad (3)$$

ただし、式(3)において  $U_X$  は参照点  $\mathbf{r}$  における交換エネルギー密度である。また、 $c$  は LDA を BR モデルと混合するためのパラメーターである。

**3. 計算の詳細** 上記の BR 交換汎関数を我々が開発した実空間グリッドを基底とする密度汎関数プログラム上に実装した。実空間グリッド法においては、運動エネルギーを 4 次の差分で表示し、電子と原子核の引力はノルム保存型の擬ポテンシャルで記述した。また、グリッド幅は  $h = 0.1518 \text{ \AA}$  とし、原子核近傍ではグリッド幅を  $h/3$  とする二重グリッドを適用した。式(2)の GGA 補

正には PBE らの式を適用し、相関項には、Lee-Yang-Parr (LYP) の汎関数を使用した。そうして BR 汎関数の 2 つのパラメータ ( $p, c$ ) を G2 セット中の 35 分子の原子化エネルギー、及び G3 セット中の 63 分子の生成エンタルピーの実験値 (全部で 98 セット) を再現するように決定した。

また、参照電子を分子の外縁部に置いたときの交換孔の振る舞いを調べるために、交換ホール関数を計算した。交換ホール関数は、参照点  $\mathbf{r}$  を中心とする球  $\Omega$  の周りで交換孔  $\rho_X^{\text{SA}}(\mathbf{r}, s)$  を平均化することによって得られる。すなわち、 $s$  を  $\Omega$  の半径として、交換ホール関数は

$$\rho_X^{\text{SA}}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_{\Omega} \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s}) ds \quad (4)$$

と書ける。ただし、式(4)において  $\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s})$  は  $\mathbf{r} + \mathbf{s}$  における交換孔密度を表す。本研究では水分子を対象として、BR 型の交換孔 (式(1)) に対する式(4)の平均化された交換ホール関数を評価し、これを半径  $s$  の関数としてプロットした。さらに、これを正確な交換孔のそれと比較した。

**4. 結果と考察** G2 セットの分子の原子化エネルギー、及び G3 セットの分子の生成エンタルピーを用いて、式(3)のパラメータを最適化した結果、 $(p, c) = (0.233, 0.15)$  を得た。このパラメータによる 35 分子の原子化エネルギーの MAD (mean absolute deviation) は 4.9 kcal/mol であり、PBE-LYP 汎関数を用いる Gaussian 03 の結果 (8.2 kcal/mol) を大幅に改善することが分かった。この結果は、運動エネルギー密度や電子密度の 2 階微分を用いるオリジナルの BR 汎関数の MAD (4.3 kcal/mol) と比較しても殆ど遜色ない。G3 セットの分子の生成エンタルピーについては、BR 汎関数(式(3)) の MAD 値は 9.4 kcal/mol であるのに対して、PBE-LYP 汎関数のそれは 18.7 kcal/mol であった。このように、大きいサイズの炭化水素化合物を有する G3 セットでは、BR 汎関数の MAD は PBE に対して約半分にまで減少する。Becke らによれば、オリジナルの BR 汎関数は HF の交換エネルギーと混合すると、原子化エネルギーの計算においてさらに改善されるという。BR 型の汎関数においても LDA 汎関数と同様の開発の道筋が示された。

H<sub>2</sub>O の分子面上に参照電子をおいたときの交換孔の分布と式(4)の交換ホール関数を、それぞれ、図 1(a) と 1(b) に示した。比較の為に種々の方法によって計算された交換ホール関数を同じ図上に示した。図 1(a) によれば、交換孔は 1b<sub>2</sub> 軌道によって特徴づけられる。本研究の BR 汎関数はオリジナルの BR 汎関数と同様にこの交換孔の全体的な振る舞いを適切に再現できることが分かる。

[1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761-3767 (1989).

[2] H. Takahashi, et al, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 647-661 (2010).

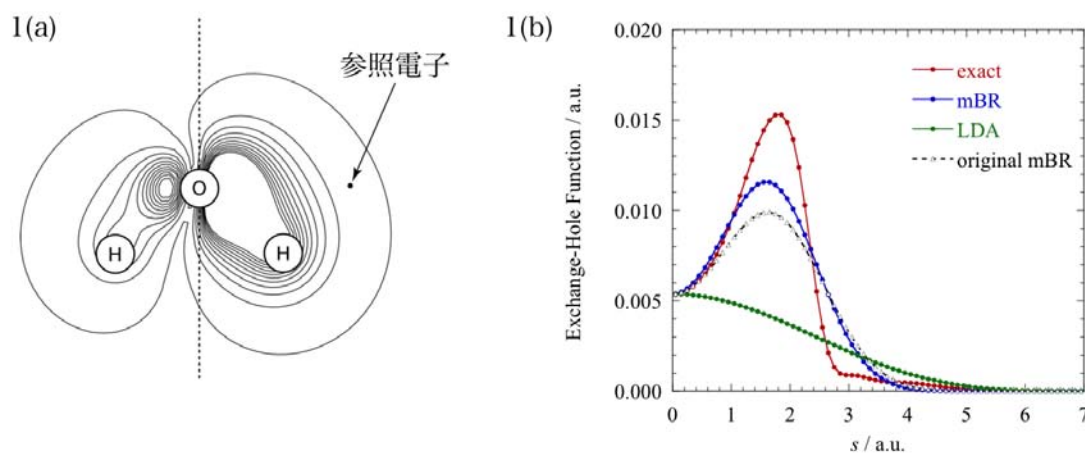


図 1 (a) 参照電子を矢印の場所においたときの交換孔の分布。等高線の間隔は 0.01 au。

図 1 (b) 図 1 (a) の参照電子に対する交換ホール関数。

## Orbital-specific hybrid 汎関数の開発と数値検証

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>) ○小林理恵<sup>1</sup>, 今村穰<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2</sup>

【緒言】密度汎関数理論(DFT)において現在盛んに hybrid 汎関数が開発されており、領域分割(Range-separation) hybrid や軌道特定(Orbital-specific; OS) hybrid 汎関数ではこれまで記述が困難だった電荷移動・リドベルク・内殻励起および固体の電子状態の精度良い記述に成功してきた。当研究室においても数値検証に基づき HF 交換項の割合を決定した OS hybrid 汎関数 CVR-B3LYP<sup>[1,2]</sup>を開発してきた。最近、我々は軌道エネルギーが満たすべき物理的条件から HF 交換項の割合を非経験的に決定する新しい OS hybrid 汎関数を開発し、それを用いて得られた軌道エネルギーがイオン化ポテンシャル(IP)を精度良く再現することを報告<sup>[3,4]</sup>した。本研究では更に、軌道ごとに最適化された割合を用いた OS hybrid 汎関数の全エネルギー表現およびそれに基づく SCF 計算スキームを提案し、その数値検証を行なったので報告する。

【OS hybrid 汎関数の理論】DFT では Janak の定理から、全エネルギー  $E$  の  $i$  番目の軌道の占有数  $f_i$  による微分は、対応する Kohn-Sham 軌道のエネルギー  $\varepsilon_i$  と等しい。更に、HOMO の軌道エネルギーの場合、絶対値が IP と等価であり、占有数に依存しないことが証明されている。

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \varepsilon_i \quad \text{ただし、} \quad \frac{\partial E}{\partial f_{\text{HOMO}}} = \varepsilon_{\text{HOMO}} = -\text{IP} \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$  は最高占有軌道エネルギーである。HOMO の場合の類推から、厳密な Hohenberg-Kohn-Sham DFT では軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  は  $M-1 < N \leq M$  ( $M$  は整数)の区間で一定と考えられる。そこで軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  において以下の物理的条件を課すことを考える。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} = 0 \quad (0 \leq f_i \leq 1) \quad (2)$$

OS hybrid 汎関数ではこの式(2)を用いて HF 交換項の割合  $a_{ii}$  を非経験的に決定する。軌道ごとに決定した割合  $a_{ij}$  を用いた交換相関汎関数のエネルギー表現は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} E_{xc} = & \sum_i a_{ii} (-K_{ii,SR}) + \sum_{ij}^{i \neq j} a_{ij} (-K_{ij,SR}) \\ & + \sum_i (1 - a_{ii}) E_{x,SR}[\rho_i] + \sum_{ij}^{i \neq j} (1 - a_{ij}) (E_{x,SR}[\rho_{i+j}] - E_{x,SR}[\rho_i] - E_{x,SR}[\rho_j]) \\ & + \sum_{ij} (-K_{ij,LR}) + E_c \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $K$ ,  $E_x$ ,  $E_c$  はそれぞれ HF 交換項、DFT 交換項および相関項を示し、HF 交換項は軌道  $i, j$  の組み合わせで、DFT 交換項は密度  $\rho$  の違いで区別した。また SR/LR は誤差関数を用いてクーロン相互作用を分割した短距離/長距離項を示す。その分割の割合を決定するパラメータ  $\mu$  は 0.47 とした。非対角成分の係数  $a_{ij}$  は、対角成分  $a_{ii}$  と  $a_{jj}$  の平均値を採用した。本研究では、DFT 交換汎関数として Becke 汎関数を、相関汎関数として LYP 汎関数を用いた。式(3)のエネルギーを変分して得られる Fock 演算子は軌道に依存したパラメータを含む以下の表現となる。

$$F_i = h + 2J + a_{ii} V_{xc,i} + \sum_j (a_{ij} V_{xc,j}) \quad (4)$$

ここで  $h$  は 1 電子演算子、 $J$  はクーロン項を示す。上式で交換相関ポテンシャルは簡単のため  $V_{xc}$  と表した。式(4)に示すように軌道の数だけ Fock 演算子が生成される。本研究では、それらの Fock 演算子を変分的に解くために、Roothaan の結合演算法<sup>[5]</sup>を用いて統一演算子に変換するアプローチを採用した。新しく開発した OS hybrid 汎関数は量子化学プログラムパッケージ GAMESS に実装した。

[1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, J. Chem. Phys., **124**, 094105 (2006). [2] A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, J. Chem. Phys., **125**, 064109 (2006). [3] 今村穰, 小林理恵, 中井浩巳, 理論化学討論会(札幌), 2A3b (2010) [4] 小林理恵, 今村穰, 中井浩巳, 理論化学討論会(札幌), 1P32 (2010). [5] C. C. J. Roothaan, Revs. Modern Phys., **32**, 179 (1960).

【数値検証】軌道エネルギーおよび解離曲線に関して数値検証を行った。

**OS hybrid 汎関数の軌道エネルギー:** Table 1 に CO 分子の O1s 軌道, C1s 軌道, HOMO に対して決定した  $a$  および軌道エネルギーの値を示す。基底関数は cc-pCVTZ を使い、構造は B3LYP で最適化を行った。括弧内は実験値(IP)との差を示す。まず、最適化された  $a$  に関して議論を行う。O1s 軌道では 0.4673、C1s 軌道では 0.5363 となり、CVR-B3LYP で用いた 0.5 程度の値が得られ、HOMO でも同様に CVR-B3LYP の値に近い 0.1300 程度の値が得られた。CVR-B3LYP における HF 交換項の割合を物理的条件から得ることに成功した。次に、それぞれの軌道に対して最適化された  $a$  を用いて一つの Fock (single Fock; SF) で計算した結果と Roothaan の結合演算子法(merged Fock; MF) を用いて計算した結果に関して検討を行う。 $a_{\text{O1s}}$ ,  $a_{\text{C1s}}$  を用いて SF の計算をした場合、IP の実験値との誤差は内殻では 0.42-2.55 eV 程度、HOMO では相対的に大きな 0.99, 1.11 eV の誤差を与える。一方、HOMO に対して決定した  $a$  を用いた SF の計算では、HOMO の場合、0.42 eV 程度の小さい誤差を与えるが、内殻軌道に関しては 10 eV 以上の過小評価する。それらの結果に対し、MF を用いて計算した場合は、それぞれの軌道に対して最適化した  $a$  を用いるため内殻軌道も、HOMO でも妥当な精度で IP を再現することがわかった。

Table 1. Calculated orbital energies of CO by OS hybrid (in eV).

Orbital	$a$	single Fock (SF)			merged Fock (MF)	Exptl. (IP)
		$a_{\text{O1s}}$	$a_{\text{C1s}}$	$a_{\text{HOMO}}$	OS	
O1s	0.4673	540.23 (-2.34)	543.21 (0.64)	525.66 (-16.91)	<b>539.83 (-2.74)</b>	542.57
C1s	0.5363	293.69 (-2.55)	<b>295.82 (-0.42)</b>	283.33 (-12.91)	<b>295.22 (-1.02)</b>	296.24
HOMO	0.1300	15.00 (0.99)	15.12 (1.11)	<b>14.43 (0.42)</b>	<b>14.45 (0.44)</b>	14.01

**OS hybrid 汎関数の解離曲線:** Fig.1 に  $\text{He}_2^+$  の解離曲線を示す。計算は HF, BLYP, B3LYP (CVR-B3LYP), LC-BLYP, OS hybrid の各手法で行った。また OS hybrid の係数  $a$  は各構造の HOMO に対して最適化した。基底関数は cc-pVTZ を用いた。BLYP

や B3LYP では、解離極限に近づいてもエネルギーが下がるという非物理的な振る舞いを示す。一方、HF, LC-BLYP, OS hybrid では結合距離が十分に伸長してもエネルギーがほぼ一定となり、妥当な振る舞いを示す。Fig. 2 には各手法における  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{He}_2^+$  のエネルギーを、Table 2 にはゼロ点エネルギー(ZPE)補正した  $\text{He}_2^+$  の結合エネルギー( $D_0 = -E(\text{He}_2^+) + E(\text{He}) + E(\text{He}^+) + \text{ZPE}$ )を示した。Fig. 2 の点線はそれぞれの厳密な値または文献値<sup>[6,7]</sup>、Table 2 の括弧内は実験値からの誤差をそれぞれ表す。Fig. 2 より、BLYP や B3LYP では  $\text{He}_2^+$  のエネルギーを厳密な値より低く見積り、Table 2 に示したように結合エネルギーを過大評価する。LC-BLYP ではどの系も厳密な値より高く見積り、結果的に結合エネルギーを 15.7 kcal/mol 過大評価する。また HF は電子相関が考慮されていないため  $\text{He}$ ,  $\text{He}_2^+$  を過小評価し、結合エネルギーを 14.0 kcal/mol 過小評価する。一方、OS hybrid では、どの系においても精度良く全エネルギーを見積り、結合エネルギーを 0.5 kcal/mol と非常に実験値に近い値を与えた。以上から、OS hybrid は正確に解離曲線および結合エネルギーが記述できることがわかった。

Table 2. Bond energies of  $\text{He}_2^+$

	$D_0$ [kcal/mol]
BLYP	81.6 (24.7)
B3LYP	75.4 (18.5)
LC-BLYP	72.6 (15.7)
HF	42.9 (-14.0)
OS <sup>a, b)</sup>	56.4 (-0.5)
Exact	56.9 (-0.0)
Exptl.	56.9

a) ZPE is estimated by LC-BLYP.

b)  $\text{He}^+$  is estimated by HF.

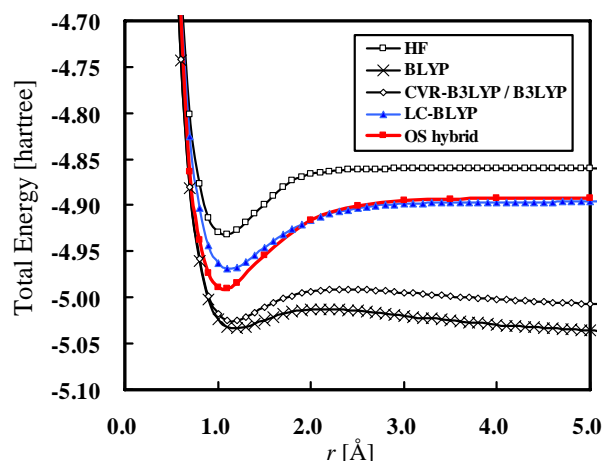


Fig. 1. Dissociation curves of  $\text{He}_2^+$

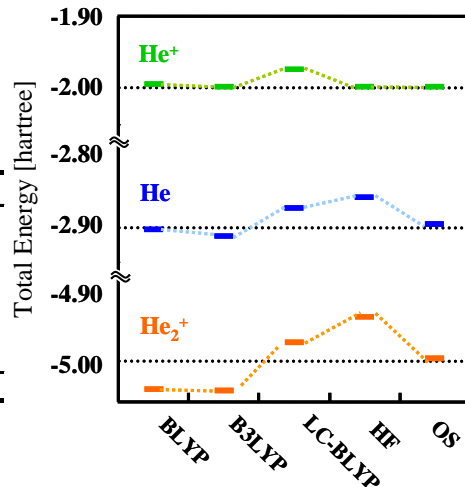


Fig. 2. Energy diagram of  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}$ , and  $\text{He}_2^+$

[6] H. Nakashima, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **127**, 224104 (2007). [7] W. Cencek, J. Rychlewski, Chem. Phys. Lett. **320**, 549 (2000)

## 時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の計算手法：

## 擬ポテンシャル・平面波基底を用いた高精度計算

(物材機構 MANA・ナノ環境拠点<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>, JST さきがけ・CREST<sup>3</sup>)○胡春平<sup>1</sup>, 杉野修<sup>2</sup>, 平井宏俊<sup>2</sup>, 館山佳尚<sup>1,3</sup>

【序】非断熱結合係数(NAC)は、非断熱量子シミュレーションの柱である。NAC の計算には多体波動関数が必要になるため、ほとんどの研究で CI などの量子化学の手法に頼ってきた。しかし、自由度の大きな系を計算するためには、他の高効率な計算を用いる必要がある。この点を注目し、我々は時間依存密度汎関数(TDDFT)による NAC の計算手法を開発してきた[1-3]。これまでの研究では、平面波擬ポテンシャル枠組みと全電子・原子基底での NAC の計算を両方とも実証した。平面波擬ポテンシャル枠組みで Pulay 項がなく計算効率が良いであることを示したが、擬ポテンシャルによって計算精度が保証されていないことが分かった[2]。この問題をどのように解決できるかは、NAC の実際応用に関わる重要なテーマである。

今回、我々は Kohn-Sham 系に基づく NAC の計算式をさらに発展し、擬ポテンシャル近似による問題を回避できたことを明らかにする。さらに、修正線形応答理論(modified linear response) [4, 5]を用いて擬ポテンシャル・平面波基底で高精度計算を達成したことを示す。

【式の導出】我々の最初の研究で導いた NAC の計算式[1]は、次式に示されるように TDDFT 線形応答理論で NAC を厳密に求めることができ、多体波動関数を求める必要が一切ない。

$$\text{NAC の計算式: } \langle \Psi_0 | \partial_\mu | \Psi_I \rangle = \frac{\mathbf{h}_\mu^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I}{\omega_I^{3/2}}, \quad h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial H}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle, \quad \omega_I: \text{励起エネルギー}$$

ここで  $\Psi_0$  と  $\Psi_I$  は基底状態と励起状態の多体波動関数で、 $\mathbf{F}_I$  が Casida 方程式の固有関数で、 $\mathbf{S}$  は Kohn-Sham 軌道の占有数と軌道エネルギーから構成される対角行列である。しかし、NAC の計算は原子核近傍での摂動に対する応答であるため内殻電子の記述が重要であるのに、擬ポテンシャル近似でこれを想定していないので、 $h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \partial H / \partial R_\mu | \varphi_{j\sigma} \rangle$  という多体 Hamiltonian に対する原子核位置の微分の非対角行列要素を精確に求めることが保証されていない。その結果、NAC の計算は水素原子や一価の元素に対しては良好であるが、その他の元素に対しては擬ポテンシャルに由来する精度の劣化が一般に見られる。

この問題を解決するには、我々は以下の点を着目する：

$$h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial V_{e-n}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle, \quad d_{ij\sigma,\mu} \equiv \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle = \frac{\langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial H_{\text{KS}}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle}{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}} = \frac{\langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle}{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}$$

ここで Kohn-Sham 軌道の波動関数の原子核位置微分を用いて  $\mathbf{d}$  matrix を導入した。さらに有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}$  と電子-核の相互作用  $V_{e-n}$  の関係から以下の関係式を導ける：

$$h_{ij\sigma,\mu} = \sum_{kl\tau} [(\varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})\delta_{i,k}\delta_{j,l}\delta_{\sigma,\tau} + 2(f_{k\tau} - f_{l\tau})K_{ij\sigma,kl\tau}] d_{kl\tau,\mu}$$

この関係を用いて NAC の計算式を  $\mathbf{h}_\mu$  の代わりに  $\mathbf{d}_\mu$  の行列要素で表現できる：

$$\langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial R_\mu} | \Psi_I \rangle = \omega_I^{1/2} \mathbf{d}_\mu^+ \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}_I \quad \text{式 1}$$

よって  $\mathbf{d}_\mu$  の行列要素を精確に求めれば（例えば差分法で）NAC も精度よく計算できる。

【精度の検証】我々は式 1 を用いて擬ポテンシャル・平面波基底で様々な Jahn-Teller および Renner-Teller 系の NAC を計算した。交差点の近傍での計算に修正線形応答理論 (MLR) [4,5] を適用した。つまり、基底状態と励起状態の平均である中間励起状態からの応答を解析して NAC を計算する。テスト計算の結果、様々な多価元素の原子に対しても高精度で NAC を計算できることを明らかにした。表 1 は図 1 の原子構造での Renner-Teller 系の基底状態と第一励起状態の NAC の計算結果を示した。交差点から 0.1 bohr の半径で、MLR の計算による NAC の値は Renner-Teller の理論モデル[6]による予測値と非常によく一致した。

表 1.  $\text{XH}_2$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{N}$ ) 或いは  $\text{XH}_2^+$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{O}$ ) の Renner-Teller 系の NAC の  $x$  成分 (単位: bohr<sup>-1</sup>)。原子の構造は図 1 のようにした。交差点からの半径  $q$  は 0.1 bohr で、回転角  $\varphi$  は 0° である。

	BH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> O	Model
水素原子 H <sub>(1)</sub>	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0
原子 X	9.994	10.001	10.000	10.001	10.0
水素原子 H <sub>(2)</sub>	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0

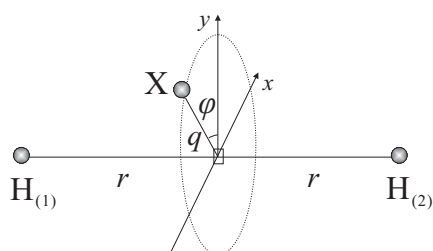


図 1. Renner-Teller 系の交差点 (□) の近傍での原子構造

Jahn-Teller 系 (H<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub> など) に対しても交差点のすぐ近傍 (半径 0.02 bohr) で Jahn-Teller モデルと非常によく一致した結果が得られた。

- [1] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **127**, 064103 (2007).
- [2] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **128**, 154111 (2008).
- [3] C. Hu, O. Sugino, and Y. Tateyama, *J. Chem. Phys.* **131**, 114101 (2009).
- [4] C. Hu, O. Sugino, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. A* **74**, 032508 (2006).
- [5] C. Hu and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **126**, 074112 (2007).
- [6] M. Desouter-Lecomte et al., *J. Phys. Chem.* **89**, 214 (1985).

## レーザー場中にある固体電子の励起過程の 第一原理シミュレーション

(原子力機構<sup>1</sup>、筑波大数物科<sup>2</sup>、筑波大計科セ<sup>3</sup>)  
○乙部智仁<sup>1</sup>、矢花一浩<sup>2,3</sup>、岩田潤一<sup>3</sup>

【序】大強度超短パルスレーザーの発展により非常に強いレーザー場中での原子・分子の振る舞いが明らかになってきており、レーザーによる分子のコントロールが盛んに研究されている。更に近年、固体中電子のレーザーによる励起及びそのコントロールへと発展している。一方、アト秒 ( $10^{-18}$  sec) 領域のコヒーレントな光源を使った電子ダイナミクスの実時間観測の可能性が出てきており、固体中電子の励起過程及びダイナミクスの実時間観測を目指した研究が盛んに提案されている。

しかし、強いレーザー場中での固体電子の計算は解析的手法によるモデル計算が主であり、分子系でされているような第一原理計算シミュレーションは殆どされていない。バンドギャップをもつ物質はバンド構造や電子状態密度がその物性を支配しており量子力学に基づいた実時間シミュレーションの必要が高まっている。本研究では時間依存密度汎関数法

(TDDFT) の基礎方程式である時間依存 Kohn-Sham 方程式 (TDKS) を実時間・実空間法で解くことで大強度超短パルス中での透明素材の電子励起過程及び電子ダイナミクスを第一原理シミュレーションを可能とし、その基礎課程の理解を目指した。

【計算方法】 固体電子に対する TDKS 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left\{ \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_{tot} \right)^2 + V_H[\rho(\vec{r}, t)] + V_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] + V_{ION} \right\} \psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

と書ける[1]。結晶の周期性を保つ為に外場はベクトルポテンシャルで表現している。このベクトルポテンシャルは電子ダイナミクスによって誘起される表面電荷による分極電場  $A_{ind}$  と計算の為に導入する電場  $A_{ext}$  からなる。

$$\vec{A}_{tot} = \vec{A}_{ext} + \vec{A}_{ind} \quad (2)$$

分極電場は巨視的な電子流密度から

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{A}_{ind} = 4\pi c^2 \vec{j} \quad (3)$$

の式で計算することができる。

ポテンシャル及び波動関数は3次元の実空間格子を用いて離散化し、運動エネルギー項は高次差分法により計算し、時間発展は時間発展演算子を Taylor 展開し、その4次までで近似



して逐次的に行う。波動関数はブロッホの定理に従うとしてブロッホの位相空間を離散化して計算した。

### 【計算結果】

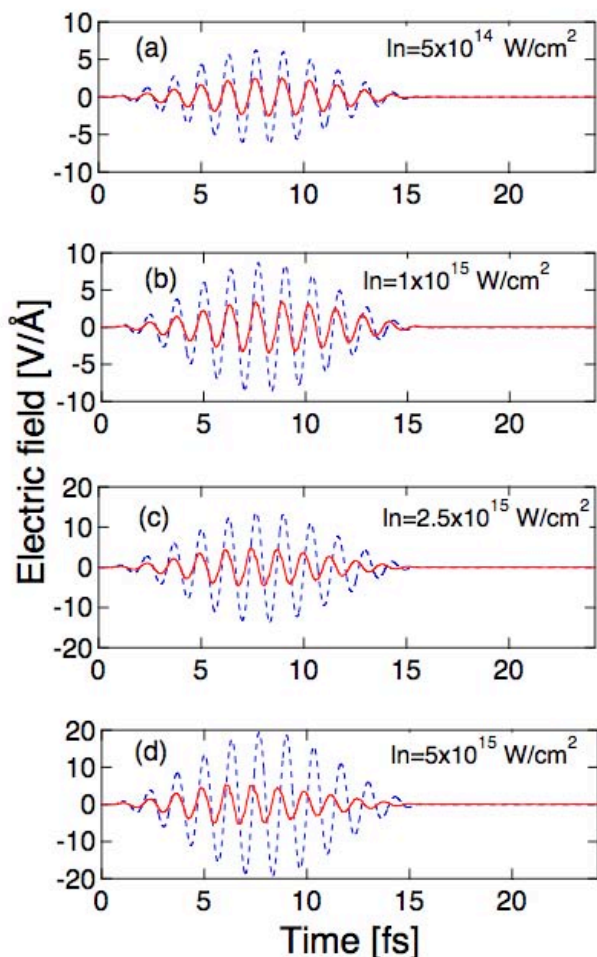


図 短パルスレーザーを照射したときの $\alpha$ -Quartz内部の電場の時間発展

にずれていることが見て取れる。図(d)では更に電子励起が起き、レーザーパルスの後半では外場に対して電場が逆位相になっている。これは入射した光を強く打ち消していることになり金属的な応答となっている。このように短パルスレーザーによる透明固体中電子の励起過程及びダイナミクスがTDDFTに基づいたシミュレーションから記述可能であることが分かった。講演では更に電子励起状態の特徴や欠陥の影響について議論したい。

### 【参考文献】

- [1] G.F.Bertsch, J.-I. Iwata, Angel Rubio, and K. Yabana, *Phys.Rev.B* **62**, 7998
- [2] T.Otobe, K. Yabana, and J.-I. Iwata, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064224

典型的な結果として、図に $\alpha$ -Quartzに短パルスレーザーを照射したときの外場(青破線)と固体内部での電場(赤実線)を示した[2]。レーザー強度( $I_n$ )は外場のピーク強度をレーザー強度に換算したものである。この外場と固体に入射したレーザー場

$$A_{laser} \text{ は Maxwell 方程式から } A_{ext} = \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon^{1/2}} A_{laser}$$

で関係付けられる。 $\epsilon$ は固体の誘電率である。

図(a)では外場に対して固体内部での光は同じ位相で振動している。この時の電場強度の比は物質の誘電率とほぼ一致していることを確認した。

図(b)(c)ではレーザーが強いためにバンドギャップを超えた荷電帯から導電帯への電子励起が起きている。その影響から外場に対して電場の位相が徐々に



3E05

## 近赤外レーザーに誘起されるマラリア赤血球の変形・回転運動の機構に関する理論的研究

(<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東大院理)○山田敏博<sup>1</sup>, 加藤毅<sup>2</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, 藤村勇一<sup>1</sup>

【序】近年、レーザーによって分子の動きや化学反応を制御することが行われている。また、細胞や脂質二重膜といったマイクロメートル系の生体物質に対する操作にもレーザーが用いられており、その技術開発は生物・医学分野での応用という観点からも注目されている。このような生体物質系の光操作に関する研究の

一つとして、近赤外レーザー場中での赤血球の捕捉・変形・回転の実験が報告されている[1,2]。両凹面円盤構造の弾性体である赤血球がレーザー光の焦点付近に捕捉されると、赤血球の挙動はマラリア原虫の感染の有無やレーザー光の偏光などの要素に応じて変化する。例えばマラリア感染した赤血球に直線偏光を照射した場合は、捕捉後大きくねじれるように変形し(図1)、その後回転し始めることが報告されている[1]。またその回転の方向は焦点の前後で反転することも報告されている。本研究はレーザー場中での赤血球の変形・回転のダイナミクスを解明することを目的とする。

【回転運動の解析】我々はこれまで文献1の実験について、回転運動の解析を行った。その結果、回転運動は周期的な回転速度の変調を伴っていることがわかった(図2)。我々はこの回転運動について、剛体モデル(図3左)を用いることで定性的に回転の挙動を記述する運動方程式を導出した。得られた運動方程式では、回転運動は定常的な回転を与えるトルクと回転速度の変調を与えるトルクの2つのトルクによって記述されている。我々は2つのトルクの由来について考察し、変調を与えるトルクについては変形した赤血球が複屈折性を持つことで説明された。また定常トルクについても、プロペラ状モデル(図3右)を用いて光圧回転子の効果などを計算から見積もり、その結果を報告してきた[3-6](解析の詳細は文献6を参照)。しかし、これまでの定常トルクに関する仮説では、実験における焦点前後での回転方向の反転を説明することができなかった。これはプロペラが受ける力の回転方向成分が焦点の前後で逆向きになるという焦点の前後での回転方向の反転に必要な

条件を満たさないためであった。そこで我々は新たに定常トルクの由来について、赤血球を焦点付近に捕捉する光トラップの力を仮定した。光トラップは物質を焦点に引きつける方向の力を生じる。これを焦点の前後それぞれについて考えれば、z軸方向成分の符号が逆となり、焦点前後での回転方向の変化が期待

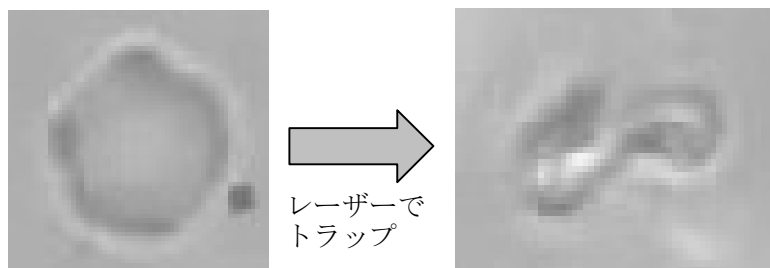


図1 近赤外レーザー光で捕捉されたマラリア感染赤血球の変形。両凹面構造の赤血球(左)がレーザー焦点付近に捕捉されると、ねじれ変形を起こす(右)。

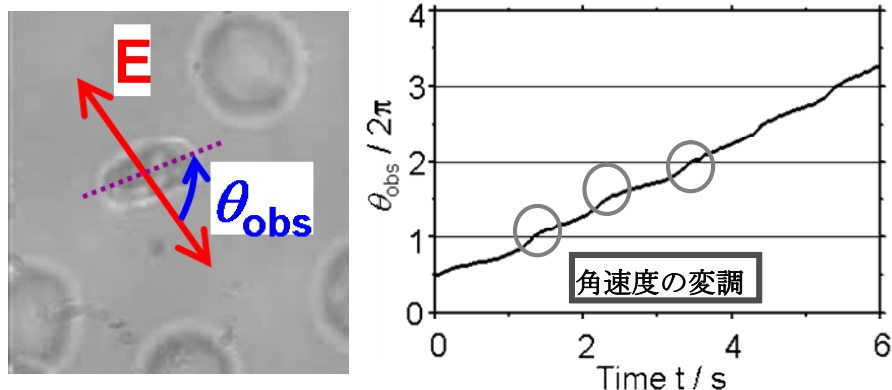


図2 レーザーの偏光軸(E)と変形した赤血球の長軸のなす回転角 $\theta_{\text{obs}}$ の定義(左)と、その時間変化(右)。1回転の間に2回の周期的な角速度の変調(右図中の丸)が確認できる。

できる。我々はこの仮定を元に、A. Ashkin の剛体球に対する光トラップの理論[7]に基づいて、図3右のプロペラ状の剛体モデルが光トラップによって受ける力を計算し、焦点の前後で回転方向が反転するか確かめた。その結果、剛体プロペラモデルにおいては回転方向が焦点の前後で反転するという実験と同様の結果を得ることができた。

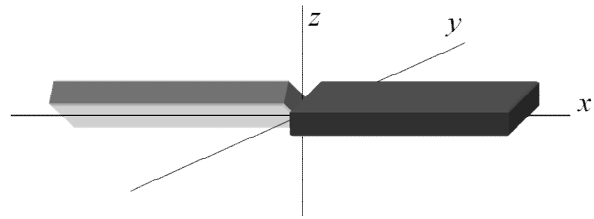
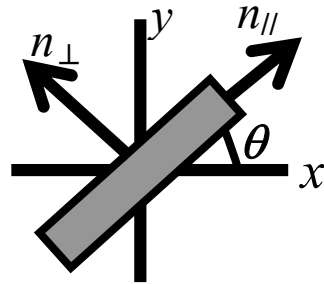


図3：解析に用いた  $x$ - $y$  平面上の複屈折剛体棒モデル（左）とプロペラ状剛体モデル（右）。偏光軸は  $x$  軸で、偏光軸とモデルの長軸がなす角度を  $\theta$  とする。レーザー光の進行方向は  $z$  軸と平行。複屈折性は長軸方向の屈折率  $n_{//}$  とそれに垂直な方向の屈折率  $n_{\perp}$  の違いによって定義される。このモデルで赤血球の回転は角度  $\theta(t)$  で記述される。光トラップの力による回転運動の解析に用いた。  $x$ - $y$  平面上で傾けた 2 つの板を互い違いにつなげた構造をしている。このモデルに集光電場を入射した時、回転する方向に力が生じ、  $x$ - $y$  平面上を回転する。その回転方向は力の向きによって変化する。

【変形に関する考察】赤血球の回転運動はその変形によって誘起される現象である。回転運動での解析では焦点の前後で赤血球の形状が同じであることを前提としたが、光トラップされた赤血球が実際にどう変形しているかは回転の機構の解析において重要な要素であることから、変形についても解析を行った。実験では単純に光トラップした赤血球は集光される電場勾配に沿うように変形（図4左）するという結果が得られている。そこで我々は集光レーザー電場中における赤血球の変形を、何種類かの形状の剛体（図4）の分極ポテンシャルの比較を元に考察した。その結果、図4左の剛体が最も安定になることがわかった。この結果は赤血球が焦点の前と後では逆の向きに折れ曲がった変形を起すことを示唆している。これは剛体プロペラモデルであれば、焦点の前後でプロペラのねじれ方が逆になっている可能性があるということであり、これまで回転方向の反転を説明できないうしてきた光圧回転子などの仮説でも回転方向の反転が起こりえることを意味している。

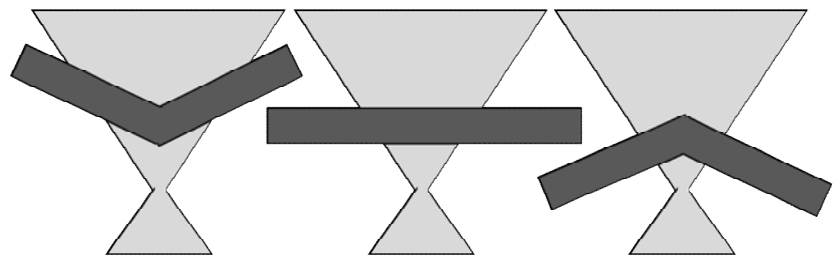


図4 集光電場中での赤血球の変形解析のための剛体モデルの概要。

左：両端が焦点とは逆方向に折れ曲がったもの

中央：変形せずにそのままの形のもの

右：両端がレーザーの焦点方向に折れ曲がった形状になったもの  
モデルの表面（上面・底面・側面）にはそれぞれ同じ分極率（面と平行な分極率と垂直な分極率）が与えられている。

本発表ではこれらの詳細について報告する。

[1] J.A. Dharmadhikari et al., Optics Express 12, 1179(2004).  
 [2] J.A. Dharmadhikari et al., Appl. Phys. Lett. 85, 6048(2004).  
 [3] 山田敏博他、分子系の極微構造反応の計測とダイナミクス 第4回公開シンポジウム P-15 (2006)  
 [4] 山田敏博他、日本化学会第89春季年会 2A4-42 (2009)  
 [5] 山田敏博他、第3回分子科学討論会 3B06 (2009)  
 [6] K. Bambardekar et. al., J. Biomed. Opt. 15, 041504(2010)  
 [7] A Ashkin., Biophys. J. 61, 569(1992)

【序】レーザーによる分子振動のコヒーレント量子制御を困難にしている要因として、分子内振動緩和過程の存在が挙げられる。特に、多原子分子における高振動励起状態では、光学的に許容である振動モードから、非線形結合を通して他モードへ振動エネルギーが不可逆に移動する分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational Relaxation = IVR) が顕著である。この過程は、光学励起された状態に含まれる多数の固有状態間の干渉に起因する位相緩和によって引き起こされる。レーザーを用いた IVR 抑制・制御に関する研究は、過去にいくつかなされているが、これらのアプローチでは主に IVR 過程そのものを抑制することに焦点が当てられていた。そこで、本研究では IVR 抑制しつつ注目している振動モードに関するダイナミクスの量子制御を可能にする制御法を提示する。また、その手法を IVR 過程を考慮した散逸モデル量子系に適用することにより、その有用性及び特徴を明らかにする。

【理論】図1のようなモデル準位系を考える。初期状態  $|i\rangle$  と中間状態  $|m\rangle$ 、終状態  $|f\rangle$  と  $|m\rangle$  の間の光学遷移は光学的相互作用、 $V_1$  及び  $V_2$  によって引き起こされるとする。中間状態に関する IVR の理論的なモデルとしては、 $|m\rangle$  が等間隔  $\varepsilon$  で分布しているバックグラウンド準位と等しい強度  $v$  で結合しているとする Bixon-Jortner (BJ)モデル[1]を採用した。全系のシュレディンガー方程式は

$$\frac{d}{dt}\Psi(t) = -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 + \hat{V}u(t))\Psi(t) \quad (1)$$

と表される。但し、ここで  $\hat{H}_0$  はレーザー場が存在しないときの分子系のハミルトニアン、 $\hat{V}$  は双極子モーメント演算子、 $u(t)$  が外部レーザー場である。本研究では、IVR 抑制・振動量子制御法として以下に挙げる2種類の方法の適用を試みた。

#### (1) 局所制御理論

中間状態  $|m\rangle$  は分子系の固有状態の線形結合で表される非定常状態である。そこで、ある目標時刻  $t_f$  で系を IVR が抑制された状態である  $|m\rangle$  に移行させるために、制御の基準としての評価関数  $y(t) = \langle \hat{W}(t) \rangle \equiv \langle \Psi(t) | \hat{W}(t) | \Psi(t) \rangle$  を導入する。但し、 $\hat{W}(t)$  は運動方程式  $d\hat{W}(t)/dt = i[\hat{W}(t), \hat{H}_0]$ 、及び終条件  $\hat{W}(t_f) = |m\rangle\langle m|$  を満たしている。 $y(t)$  の単調増加を保証するレーザー場は局所制御理論より  $u(t) = A_0 \text{Im} \langle W(t) \hat{V} \rangle$  と与えられる。この様にして設計されたレーザー場を照射することにより、目標時刻  $t_f$  において状態  $|m\rangle$  に系を誘導することが可能となる。

#### (2) 強レーザー場による空間分割

IVR 過程を制御対象空間 ( $|i\rangle$ ,  $|f\rangle$ ) の動力学から実質的に排除するために補助準位  $|h\rangle$  を導入する。強度の大きい定常レーザー場 (相互作用  $\Omega \gg V_1, V_2$ ) を照射し  $|m\rangle$  と  $|h\rangle$  を結合させる

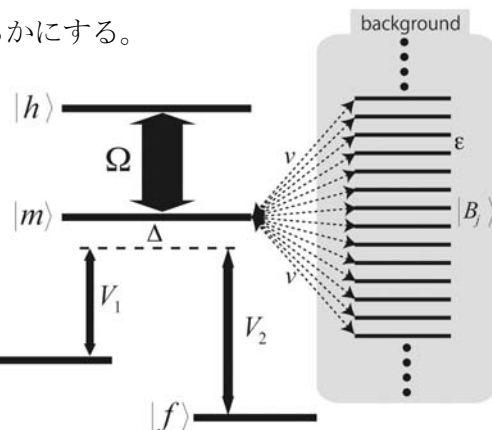


図1 BJモデルを用いたIVRモデル系の準位図

とともに、 $V_1$  及び  $V_2$  のレーザー場に対して共鳴からのずれを共通のパラメータ  $\Delta$  として設定することにより、 $|i\rangle$  と  $|f\rangle$  の動力学は有効ハミルトニアン

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(\text{eff})} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \frac{\Delta}{\Delta(\Delta + i\Gamma) - \Omega^2} \begin{pmatrix} V_1^2 & V_1V_2 \\ V_1V_2 & V_2^2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

で記述される[2]。ここで、 $\Gamma$  は IVR 過程によって状態  $|m\rangle$  に付随する緩和定数に対応している。(2)式は、中間状態が系の動力学から実質的に排除され  $|i\rangle$  及び  $|f\rangle$  が擬似孤立 2 準位系として振る舞うことを示している。特に、 $\Omega \gg \Delta, \Gamma$  の条件下では相対的に  $\Gamma$  依存性が小さいと近似できるため、状態  $|m\rangle$  からの IVR 過程が抑制される。

【結果】BJ モデル系のパラメータを  $\nu = 0.01$ 、 $\varepsilon = 0.01$  とし、 $V_1 = V_2 = 0.05$  の共鳴 ( $\Delta = 0$ ) 定常レーザー場を照射した場合の準位分布の時間変化を図 2 に示す。初期状態  $|i\rangle$  から光学励起を通して状態  $|f\rangle$  へ分布が遷移しているが、バックグラウンド状態への不可逆的な分布の移動、すなわち IVR が起こっており状態  $|f\rangle$  の収率は 25%程度に留まっている。そこで、局所制御理論を用いて系が終時刻で状態  $|m\rangle$  に到達する様にレーザー場を設計し、そのときの準位分布の時間発展を計算したものが図 3 である。終時刻において、目標状態である  $|m\rangle$  と 40%程の重なりが実現されており、この時刻で図 1 と比較すると IVR による分布の流出が抑制されている。しかし、準位分布が  $|m\rangle$  に固定されてしまうため終状態  $|f\rangle$  の収率はやはり 25%程度に留まった。そこで、補助準位  $|h\rangle$  を導入し  $|m\rangle$  と強レーザー場で強く結合 ( $\Omega=1$ ) させ空間分割の制御描像を適用した。この条件下での準位分布の時間変化を図 4 に示す。図 3 と同様に準位分布の流出がごく少量であり IVR 過程が抑制されていることがわかる。また、中間準位  $|m\rangle$  に準位分布が固定されないため、状態  $|i\rangle$  から  $|f\rangle$  への分布の 100%移動 ( $\pi$ パルス制御法等の適用) が可能であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. Bixon and J. Jortner, J. Chem. Phys., **48**, 715 (1968).
- [2] M. Sugawara, J. Chem. Phys., **130**, 094103 (2009).

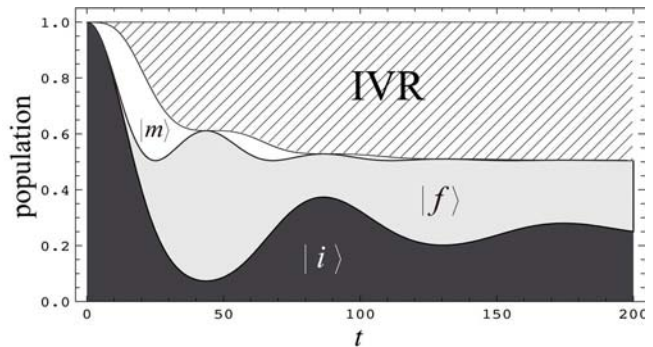


図 2 二色定常レーザー場の下での準位分布の時間発展 (黒：初期状態、灰色：中間状態、斜線部：IVR によって他のモードに流失した準位分布)

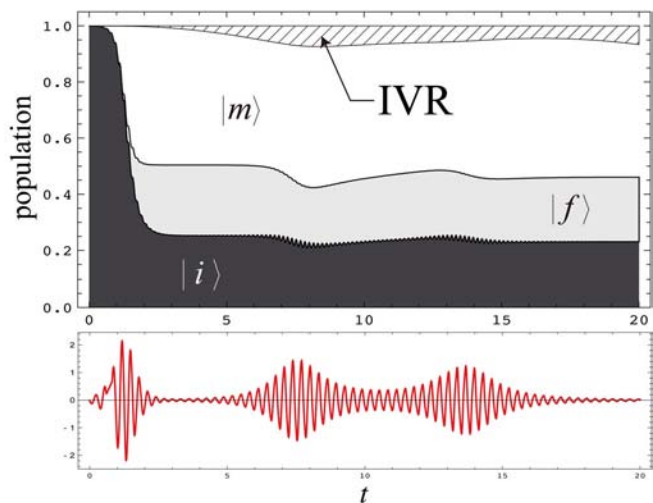


図 3 局所制御レーザー場及び準位分布の時間発展

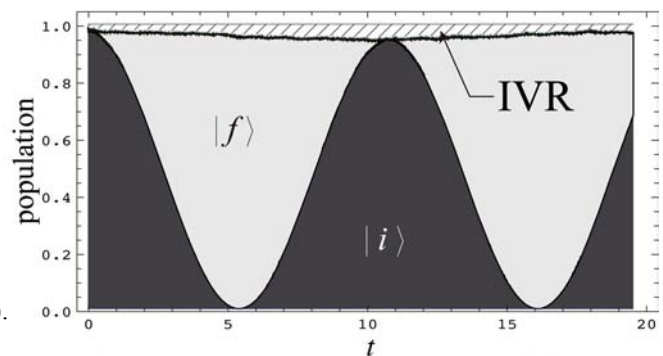


図 4 補助準位を使用した場合の準位分布の時間発展

## Classical dynamics of laser-driven $\text{H}_3^+$

(The University of Tokyo) ○Lötstedt Erik, Kato Tsuyoshi, and Yamanouchi Kaoru

**[Introduction]** To theoretically model the outcome of an experiment in which a molecule is subjected to a short and intense laser pulse [1,2], one is faced with several difficulties. In principle, the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) should be solved. Since both electronic and nuclear dynamics proceed in parallel, and are strongly coupled, the theoretical simulation has to include both electronic and nuclear degrees of freedom. Typically, ionization of one or several electrons is followed by fragmentation into one of several possible pathways. The calculation must go beyond the approximation of frozen nuclei, so that we can calculate experimentally measured quantities such as the kinetic energy release. However, despite the tremendous progress both in computer power and numerical algorithms, the TDSE with an external, intense laser field including nuclear and electronic motion has so far only been solved for one-electron systems. If the nuclei are kept fixed, two electrons may be treated. To be able to simulate larger molecules, approximate schemes [3] or different models have to be employed.

In this contribution, we show how to model laser-molecule interaction with a semi-classical model. The idea is to treat both nuclei and electrons as classical point particles, and the dynamical evolution of the system by the classical equations of motion. In this way, numerical integration is easily performed, and experimentally observable quantities are straightforwardly calculated by averaging over many trajectories originating from the initial distribution of positions and momenta. Motivated by a recent experiment [2], we take the  $\text{H}_3^+$  molecule as a test case to assess the ability of the model to describe strong-field-molecule interaction.

**[Theoretical model]** A classical molecule, with Coulombic inter-particle interaction, is not stable. Such a molecule will autodissociate, autoionize, or even collapse. In order to stabilize the field-free molecular structure, we extend the model in [4] to the  $\text{H}_3^+$  molecule. The crucial ingredient is to add, in addition to the usual Coulomb terms, a repulsive, momentum-dependent potential  $\phi(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  to the Hamiltonian  $H$ . The role of this potential is to implement the Heisenberg principle  $|\mathbf{p}||\mathbf{r}| > 1$  (in atomic units) in an approximate way, by keeping the electrons from visiting parts of the phase space that would not be accessible in quantum mechanics. The Hamiltonian defining the  $\text{H}_3^+$  system with three protons (momenta  $\mathbf{P}_j$ , positions  $\mathbf{R}_j$ ,  $1 \geq j \geq 3$ , and mass  $M$ ) and two electrons (momenta  $\mathbf{p}_k$ , positions  $\mathbf{r}_k$ ,  $1 \geq k \geq 2$ ) then reads

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{j=1}^3 \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \sum_{k=1}^2 \frac{\mathbf{p}_k^2}{2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j < k} \frac{1}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 \left[ -\frac{1}{|\mathbf{s}_{jk}|} + \frac{\phi(\mathbf{q}_{jk}, \mathbf{s}_{jk})}{\mathbf{s}_{jk}^2} \right] \\
 & + \Phi(\mathbf{P}_{1,2,3}, \mathbf{R}_{1,2,3}, \mathbf{p}_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}).
 \end{aligned} \tag{1}$$

In Eq. (1), we used the notation  $\mathbf{s}_{jk} = \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_k$ , and the relative momentum  $\mathbf{q}_{jk} = (\mathbf{P}_j - M\mathbf{p}_k)/(M+1)$ . The form actually used for the auxiliary potential  $\phi$  reads  $\phi(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \exp\{4[1 - (|\mathbf{p}||\mathbf{r}|)^4]/16\}$ . The last term  $\Phi$  in Eq. (1) contains certain 3-, 4-, and 5-body potentials included to fine-tune the model, so that the minimum energy configurations of  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{H}_3^+$  match the accurate, quantum mechanical ones as closely as possible.

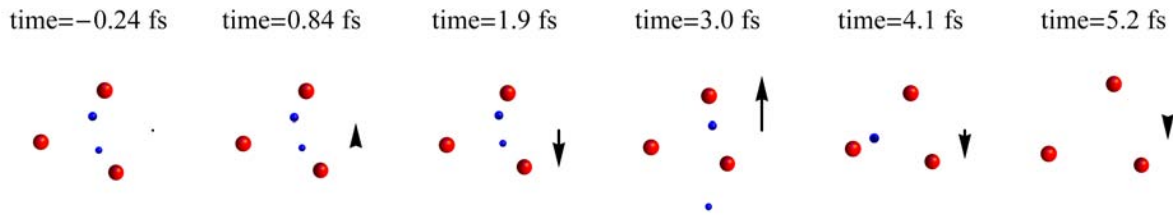


Figure 1: Snapshots of double ionization of the  $\text{H}_3^+$  molecule by a 3-cycle laser pulse (pulse length 4 fs). Protons are shown as red, and electrons as blue spheres. The laser field vector is depicted with a black arrow, and is turned on at time = 0. After the ejection of both electrons by the strong laser pulse, the remaining protons will separate from each other by Coulomb explosion.

**[Results and discussion]** The classical equations of motion derived from the Hamiltonian (1), including the force induced by the laser pulse, were integrated numerically for a large number of slightly different initial values of the particle positions and momenta. The laser carrier wavelength of the linearly polarized 3-cycle pulse was chosen to be 790 nm. In the simulation, both ionization as well as dissociation pathways are seen, and all the final reaction products observed in the experiment are actually produced. In order to determine the intensity dependence of ionization and dissociation probabilities, a range of laser intensities were investigated. A typical trajectory resulting from the interaction with a highly intense laser pulse of intensity  $4 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> is shown in Fig. 1. Here, both electrons are sequentially removed from the molecule at the laser field maxima, leaving only the three bare nuclei, which will subsequently fly apart due to the repulsive Coulomb force. We have also calculated the spectra of the kinetic energy release and different angular distributions, which show qualitative agreement with the experimental data [2].

We aim to extend the model to larger, hydrocarbon molecules. This model may thus provide a way, alternative to wave function-based methods, of getting an insight into laser-molecule interaction for larger systems than diatomic molecules.

### [References]

- [1] H. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009).
- [2] J. McKenna *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 103004 (2009).
- [3] T. Kato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 164118 (2009).
- [4] C. L. Kirschbaum and L. Wilets, *Phys. Rev. A* **21**, 834 (1980).



## 3E08

### 界面及びバルクにおける誘起四極子を考慮した二次非線形分光の理論

(東北大院・理) 白鳥 和矢, 石山 達也, 森田 明弘

#### 【序】

第二高調波発生 (SHG) や和周波発生 (SFG) 等の二次非線形光学応答は, 選択則により反転対称性を持つ物質では起こらないため, 反転対称性が崩れる界面の解析に対して大きな可能性を持っている. 界面の解析と言えば走査型プローブ顕微鏡や高真空中での分光, 粒子線を用いた手法等による固体表面を対象とした研究が進んでいるが, 液体界面に関しても適用可能な二次非線形分光の出現によりこれまでその多くが謎とされてきた液体表面の分子レベルでの理解が期待されている. しかしながら, 二次非線形分光により得られる信号には界面の分子レベルでの情報が含まれているものの, それを解析する理論は発展段階にあり今後の進展が望まれている状況にある.

真空中の分子と異なり, 凝縮系の光学応答を考慮する際には局所電場が重要となる. すなわち物質の内部にある分子が感じる電場 (局所電場) は印加された外部電場とは異なっており, この効果を考慮することで適切な議論が可能となる. しかしながら, バルク中の局所電場については古くから研究が行われてきた一方で, 界面に対しては理論が確立されていないのが現状である. 界面の二次非線形分光ではバルクに比べてより問題が複雑である [1]. まず界面では物質が空間的に一様に分布していないためにローレンツ電場のような誘電体モデルによる解析が困難であり, さらにバルクの応答まで考慮した際には入射波の屈折まで問題になるため注意深い解析が必要となる (次項図). そこで本研究では, 誘電体モデルによる決定が困難な界面における局所電場を分子動力学 (MD) シミュレーションにより求める理論を開発し, そのひとつの適用例として, 水の表面及びバルクにおける誘起四極子を考慮した SHG スペクトルの解析を行った.

#### 【理論】

局所電場  $\mathbf{E}$  は, 外部電場  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  を印加した際のパラメーター  $\overleftarrow{s}(z, \omega)$  により決定される. すなわち

$$\mathbf{E}(z, \omega) = \overleftarrow{s}(z, \omega) \mathbf{E}^{\text{ext}}(\omega)$$

である. ここで  $\omega$  は振動数,  $z$  は界面に垂直な方向を表し, 外部電場は空間的に一様とした. パラメーター  $\overleftarrow{s}(z, \omega)$  は印加する電場に依存せず物質固有の量として定義できるため, 局所電場を考察するにあたりこのパラメーター  $\overleftarrow{s}(z, \omega)$  を計算することとした.

このように局所電場と外部電場が異なるのは, 外部電場が印加された際に周囲の分子が分極を起しその分極が電場を作り出すことによる. ここでの分極の物理的な起源は印加した外部電場の振動数に依存し, 赤外光付近の光であれば振動分極, より高振動数であれば電子分極が重要となる. 本研究では SHG スペクトルについて考察するが, SHG スペクトルでは通常, 分子の固有振動数より十分に高振動数である可視光を用いるため, 電子分極を考慮する必要がある.

そこで, MD シミュレーションで用いるモデルとして, 分子に電場が印加されたときに電子分極が誘起される point dipole (PD) モデルを想定し, 理論を構築した. PD モデル

では， $\omega$  の振動成分を持つ分子  $i$  の双極子モーメント  $\mu_i(\omega)$  及び分子  $i$  にかかる電場  $E_i(\omega)$  は以下のように書かれる．

$$\begin{aligned}\mu_i(\omega) &= \overleftrightarrow{\alpha}_i(\omega) E_i(\omega) \\ E_i(\omega) &= E_i^{\text{ext}}(\omega) - \sum_{j(\neq i)} \overleftrightarrow{T}_{ij} \mu_j(\omega)\end{aligned}$$

ここで， $\overleftrightarrow{T}_{ij}$  は，分子  $i$  の位置座標を  $r_i$  として， $r_{ij} = r_i - r_j$  を定義すれば，

$$\overleftrightarrow{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{I} - \frac{3}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}$$

である．ここで， $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  であり， $\mathbf{I}$  は単位行列である．以上を元にして， $E^{\text{ext}}(\omega)$  と  $E(\omega)$  の関係を求めることで，分子  $i$  の位置におけるパラメーター  $\overleftrightarrow{s}_i(\omega)$

$$\overleftrightarrow{s}_i(\omega) = \left\{ \mathbf{I} + \sum_{j(\neq i)} \overleftrightarrow{T}_{ij} \overleftrightarrow{\alpha}_j(\omega) \right\}^{-1}$$

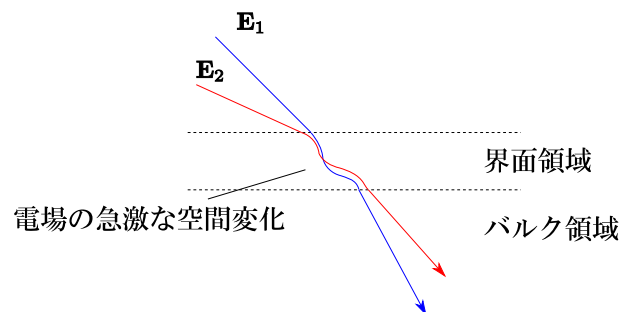
が得られる．これを  $x, y$  方向について平均することで， $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$  を得ることができる．

これを基に，水の界面をスラブモデルにより近似し，MDシミュレーションを実行することでパラメーター  $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$  を決定した．バルク中の局所電場では遠方の分子からの寄与が重要であることが知られているが，界面についても同様に大きな寄与があることが明らかとなり，遠方の補正も考慮して計算を行った．結果として界面に対して垂直な成分と平行な成分ではパラメーター  $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$  の振る舞いが大きく異なり，また，深さ方向に対しても強く依存することが明らかとなった．

#### 【四極子の寄与への適用】

局所電場を考慮しなければならない一つの例として，誘起四極子の寄与 [2] についての考察を行った．通常，双極子近似が成り立つ範囲では四極子の寄与を考慮する必要はないが，界面では分子サイズでの急激な電場の空間的变化が起こり得るため重要となる可能性がある．また，バルク中にも弱い四極子の寄与があるが，バルクは界面と比べて体積が圧倒的に大きいためこちらも重要となりうる．どちらも物質中の電場の空間的变化が重要であり，これらの寄与を考察するためには先に議論した局所電場についての知見が必要である．

そこで誘起四極子の寄与を含めた二次非線形分光の理論を先のパラメーター  $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$  を用いた形で構築し，今回計算した局所電場を用いて四極子の寄与を見積もった．その結果についても報告する．



図：表面に電場が入射した際のイメージ図

#### 【参考文献】

- [1] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, Y.R. Shen, Phys. Rev. B **59**, 12632 (1999)
- [2] P. Guyot-Sionnest, Y.R. Shen, Phys. Rev. B **38**, 7985 (1988)

### 3E09 *N,N*-ジメチルホルムアミド同位体混合液体の1次元・2次元振動スペクトルにおける振動バンドの融合と強度分布の偏りに関する理論的解析

(静岡大教育, ボローニャ大, ザルツブルク大)

○ 鳥居 肇, Maria Grazia GIORGINI, Maurizio MUSSO

[序]

アセトンの C=O 伸縮振動など, 大きな双極子微分 ( $\partial\mu/\partial Q$ ) をもつ振動モードは, 周辺分子・官能基に由来する静電的環境に応じた振動数シフトを示すほか, 遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムによって, 分子間に振動カップリングを生ずる。そのため, このモードの振動励起は, 系内のある程度の空間領域に非局在化する。この非局在化の効果は, 振動数領域分光のシグナル上においてはノンコインシデンス効果 (赤外・等方性ラマン・異方性ラマンバンドが, 同一振動モードに由来するものであっても, 異なる振動数位置に現れる現象) などとして, 時間領域分光のシグナル上においては過渡赤外吸収強度異方性の速い減衰として見る事ができる [1]。

希釈により, 同一分子種の分子間の距離を離すと, 多くの場合, 振動カップリングが小さくなるため, 非局在化の効果も小さくなる [2]。しかし, 双極子微分が大きい振動モードが, 異分子種間でも互いに近い振動数位置にある場合には, その程度に応じて振動カップリングが起こる。従来, このような異分子種間の弱共鳴的振動カップリングの効果は, あまり多くは解析されていないが, 同種分子間とは異なる興味深い現象を分光シグナル上に見出すことができると期待できる。

本研究では, *N,N*-dimethylformamide (DMF) のnormal/<sup>13</sup>C=O及びnormal/*d*<sub>1</sub>混合液体の1次元偏光ラマンスペクトルを対象に, C=O伸縮モードの弱共鳴的振動カップリングに由来する現象 (バンドの融合と強度分布の偏り) を実験・理論両面から解析する。さらに同じ振動ハミルトニアンを用いて1次元・2次元赤外スペクトルを計算し, 相当する現象の観測可能性を検討する。

[計算方法]

1次元赤外・ラマンスペクトルの計算は, 以前の DMF 純液体の場合 [3] と同様, 時間領域計算法により行った。つまり, 128 分子系 ( $N=128$ ) を対象に,  $T=293$  K,  $\Delta t=2$  fs の設定で約 17.7 ns の MD 計算を行い, 得られた構造時系列をもとに, C=O 伸縮モード群の振動ハミルトニアンを構築し, 振動波動関数を時間発展させることにより, 1次元赤外・ラマンスペクトルを計算した。振動ハミルトニアン構築に必要な, 振動モードの性質を表すパラメーターは, DMF 孤立分子を対象とした MP3/6-31+G(2df,p) レベルでの MO 計算を参照して決定した。

2次元赤外スペクトルも同様に, 時間領域計算法により計算した。純液体の場合 [3] には $N=32$ としたが, 本研究では混合液体を扱うことから, なるべく大きい系が望ましいということと, 実際の計算実行可能性の兼ね合いから,  $N=64$ とした。2次元赤外スペクトルの計算では, 2量子振動励起状態 [状態数= $N(N+1)/2$ ] の時間発展を露に取り扱うため, 計算時間のスケールは単純には $\sim N^6$ となる。ここでは, 2量子振動励起状態の振動ハミルトニアンが, TDCメカニズムに基づくと, 非零の要素が各行各列高々 $2N-1$  個の ( $N$ が十分に大きければ) 疎行列であることを利用して, 計算時間の短縮を図った。

[結果と考察]

DMFのnormal/<sup>13</sup>C=O及びnormal/*d*<sub>1</sub>混合液体のC=O伸縮領域の計算ラマンスペクトルを図1に示す。前者では、両分子種のバンドは別々に現れているが、例えばモル分率 $x_{\text{normal}} = 0.5$ でも両バンドの強度比は1:1から大きく外れており、分子種間の振動カップリングによって強度分布に偏りが生じていることがわかる。後者では、 $x_{\text{normal}} = 0.75$ において肩が現れるが、融合したバンドが現れており、振動カップリングの効果が顕著であることがわかる。これらは、モデル混合液体系を対象とした計算から得られた、混合した両分子種の振動数差とバンド幅を変数としたバンド形状のマップ[4]と合致する。また、実測スペクトルの様子を良く説明する。実測スペクトルでは、低振動数モードの倍音・結合音バンドも現れるが、この計算スペクトルをもとに整理して理解することが可能である。

これらのうちnormal/*d*<sub>1</sub>の1:1混合液体の1次元・2次元スペクトルを図2左に示す。2種の純液体のスペクトルを1:1で加算したもの(図2右)との差は、主として両分子種間の振動カップリングに由来する。等方性ラマンスペクトルでは、分子種間の振動カップリングによって振動バンドの融合が起こるが、1次元・2次元赤外スペクトルでは、2つのバンドがむしろ明瞭化している。また、2次元赤外スペクトルでは、分子種間の振動カップリングに由来すると考えられる非対角バンドが見られる。したがって、分子種間の振動カップリングの効果は、2次元赤外スペクトルでも観測できると言える。

- [1] H. Torii, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, edited by J. Samios and V. A. Durov, p. 343 (2004).
- [2] M. Musso, M. G. Giorgini, H. Torii, R. Dorka, D. Schiel, A. Asenbaum, D. Keutel, and K.-L. Oehme, *J. Mol. Liq.* **125**, 115 (2006).
- [3] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006).
- [4] H. Torii, Y. Osada, and M. Iwami, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1592 (2008).

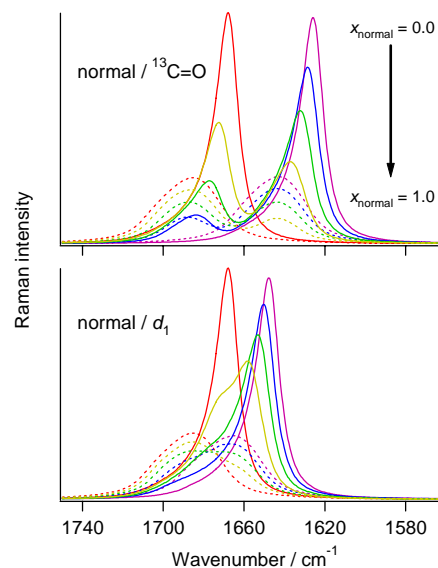


図1: DMFのnormal/<sup>13</sup>C=O及びnormal/*d*<sub>1</sub>混合液体のC=O伸縮領域の計算ラマンスペクトル。実線は等方性ラマン, 点線は異方性ラマンであり, 赤:  $x_{\text{normal}} = 1.0$ , 黄:  $x_{\text{normal}} = 0.75$ , 緑:  $x_{\text{normal}} = 0.5$ , 青:  $x_{\text{normal}} = 0.25$ , 紫:  $x_{\text{normal}} = 0.0$  である。

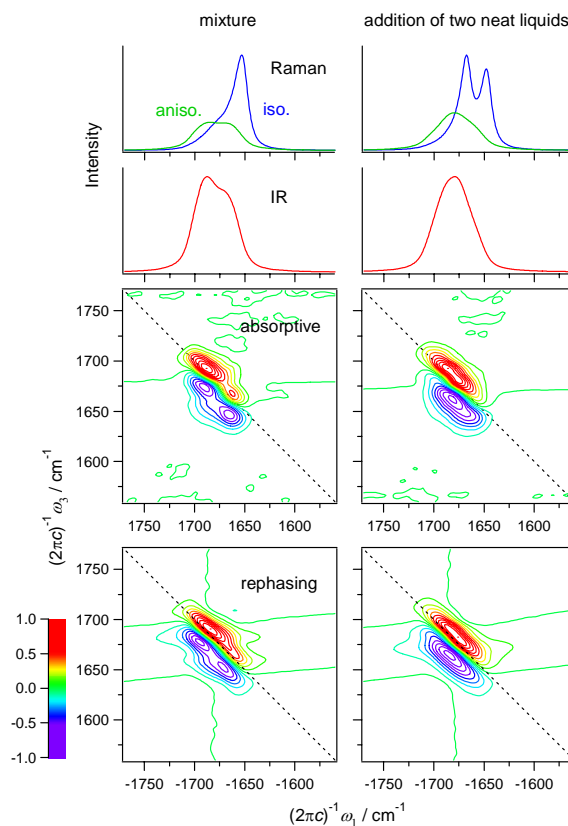


図2: DMFのnormal/*d*<sub>1</sub>混合液体(1:1)のC=O伸縮領域の1次元・2次元スペクトル(左)と、2種の純液体のスペクトルの和(右)。

### 3E10 Gaussian & Fourier Transform (GFT) 法 における 解析微分法の開発および第一原理分子動力学法の研究

(東北大院工) ○島崎 智実、久保 百司

[t-shimazaki@rift.mech.tohoku.ac.jp](mailto:t-shimazaki@rift.mech.tohoku.ac.jp)

分子の動力的振る舞いを調べることは、系の性質を明らかにする上で非常に重要である。特に近年、第一原理に基づいた分子動力学(MD)法がしばしば採用され大きな成果を挙げている。本研究では、密度汎関数理論(DFT) に基づいた第一原理 MD シミュレーションのためのアルゴリズムを開発し、また、プログラムコードへの実装を行ったので報告する。本研究で採用したアルゴリズムは、筆者らがこれまで固体バンド計算のために開発を行ってきた Gaussian & Fourier Transform (GFT)法を発展させたものである。GFT 法では、ガウス基底を採用しているが、平面波補助基底を用い、フーリエ変換と組み合わせることによりクーロン相互作用を高速に計算することが可能となっている[1-4]。本発表では、DFT-based 第一原理分子動力学法のために GFT 法の解析微分法を開発した。また、新たに開発した、再帰的積分ルーチンのアルゴリズムやフーリエ変換法に基づいた DFT 積分アルゴリズムの詳細についても議論を行う予定である。さらに、これらの新規なアルゴリズムに基づいた水分子の凝集系の DFT-based 第一原理 MD 計算について議論を行う。図 1a に MD 計算で求めたバルク水のスナップショットを示す。図 1b には O-H 間の動径分布関数(RDF)を示す。図の実線は DFT によるものであり、点線は実験データである。図から分かるように DFT 計算は実験をよく再現していることが分かる。これらの詳細は当日に発表する。

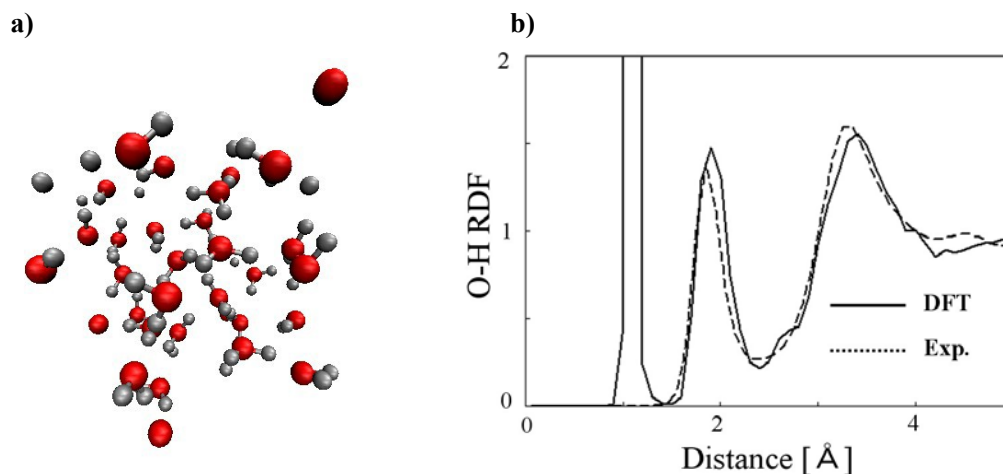


図 1 MD 計算のスナップショット(a) および バルク水の O-H RDF (b)

- 1) T. Shimazaki et al., *J. Chem. Theo. Comp.*, **5**, 136 (2009).
- 2) T. Shimazaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **466**, 92 (2008).
- 3) T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **130**, 164703 (2009).
- 4) T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **137**, 224105 (2010).

3E11

## Application of Quantum Chemical Calculations on biobutanols as an Alternative Energy Resource

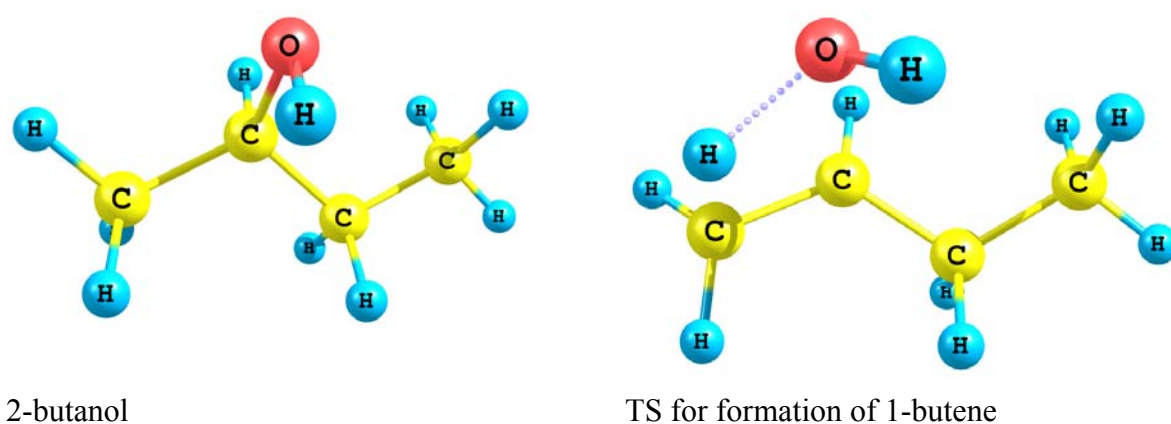
(El-Menoufia 大<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○El-Nahas Ahmed<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

Recent concern about environmental impact of fossil fuel, depletion of its reserves, and increase demand and cost have driven serious search for alternative fuel. Biofuel has been suggested as a good surrogate and can be used by its own or as a blend with fossil fuel. The second generation biofuels are those produced from biomass comprised of the non-food crops as well as residues of non-food parts of current crops. Bioalcohols represent an important class of biofuel. However, biomethanol is toxic and corrosive, while bioethanol is hygroscopic and has low energy content but still in use. On the other hand, higher alcohols offer some advantages as gasoline substitutes because of their low toxicity, higher energy density, and lower hygroscopicity. Consequently, butanols have been recently suggested as alternatives. Accurate thermodynamic and kinetic parameters are needed for detailed mechanism of combustion of biobutanols.

In this study, quantum chemical calculations of thermochemistry and kinetics of unimolecular dissociation of 2-butanol have been conducted using ab initio (CBS-QB3) and density functional theory (DFT). Hybrid and hybrid meta functionals have been used in this work. Several pathways have been examined including simple and complex decompositions. The results indicate that the dehydration reactions to form 1- and 2-butene through four-center transition states are the most favorable channels. Among all the investigated dissociations, the formation of butenes, methyl ethyl ketone, and methyl ethyl carbene are kinetically and thermodynamically the most favorable decomposition reactions. The production of strained methyl cyclopropane is less preferable kinetically compared to C-C and C<sub>α</sub>-H bond breaking.



Reactions leading to ethanol and vinyl alcohol demand more energy than needed for simple bond fissions and only occur at elevated temperatures. The accuracy of long-range corrected DFT and functionals developed for kinetic studies compete with expensive ab initio CBS-QB3 method. The enthalpies of formation and bond dissociation energies of 2-butanol and its radicals have been calculated with high accuracy. Analysis of the intrinsic reaction coordinate (IRC) allows us to follow structural changes with the progress of reactions.



**Figure 1.** Optimized structures of 2-butanol and TS for formation of 1-butene at CBS-QB3.

**Table 1.** Calculated barrier heights (kcal/mol) for unimolecular decomposition of 2-butanol at CBS-QB3.

1-butene	Trans-2-butene	Me-cyclopr.	carbene	ketone	cis-2-butene	vinylolh	ethanol
65.97	67.16	94.89	77.98	81.40	67.90	109.55	111.91

**Table 2.** Calculated barrier heights (kcal/mol) for formation of 1-butene from 2-butanol at DFT/6-311++G(2d,2p).

B3LYP	BMK	BB1K	LC- $\omega$ PBE	MPW1B95	MPWB1K	MPW1K	BH&HLYP
59.25	66.11	65.93	67.03	62.49	66.47	67.47	68.30