

4E01

標準水素電極ポテンシャルと酸化還元電位の算出法

(阪大院理¹・京大福井謙一記念研究セ²・阪大院基礎工³) 松井 亨^{1,2}、北河 康隆¹、奥村 光隆¹、重田 育照³、榊 茂好²

A scheme for computing standard hydrogen electrode and redox potentials (Graduate School of Science, Osaka University¹, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University², Graduate School of Engineering Science, Osaka University³) Toru Matsui^{1,2}, Yasutaka Kitagawa¹, Mitsutaka Okumura¹, Yasuteru Shigeta³, and Shigeyoshi Sakaki²

【序】物質の酸化還元反応は分子内の電子のやり取りによって生じる。この反応の起こりやすさは分子に固有な酸化還元電位によって定量化され、物質のみならず生体内においても非常に重要な役割を担うことが多い。しかし、酸化還元電位は絶対値の測定が不可能であるため、基準となる電極(標準水素電極(SHE)ポテンシャル)を用いた相対値で測定されている。量子化学計算を用いて酸化還元電位を算出するには、後で示すように酸化状態と還元状態のギブスエネルギーを計算して SHE ポテンシャルを引くこととなる。だが、これまでの計算ではプロトンのギブスエネルギーに関する情報がなく、実験値として報告されている 4.44 V を計算手法に関わらず採用していたため、酸化還元電位の計算において大きな誤差が生じていた。本発表では、新しく SHE ポテンシャルを計算手法に依存する形で求める方法を提案し、生体内での電子移動に用いられる小分子(ビタミン c 等)から NADH, ユビキノン, 核酸塩基まで様々な大きさの分子における酸化還元電位の計算へ応用することを目的とする。

【方法】SHE ポテンシャル(E_{SHE})は、気相中の水素分子のギブスエネルギーとプロトンのギブスエネルギーの 2 つにより計算できる。ここで、 F はファラデー定数である。

$$E_{\text{SHE}} = \{G(\text{H}^+, \text{aq}) - 1/2G(\text{H}_2, \text{gas})\} / F. \quad (1)$$

(1)式により SHE ポテンシャルが求まると、酸化還元電位(E_{redox})は反応に寄与する電子数 n とギブスエネルギー ΔG_{redox} を用いて次式により導出できる。

$$E_{\text{redox}} = \Delta G_{\text{redox}} / nF - E_{\text{SHE}}. \quad (2)$$

ただ、量子化学計算により水中でのプロトンのギブスエネルギーを導出することはできない。それに対して本研究においては、数種類のアルコールの $\text{p}K_{\text{a}}$ 値(実験値)と各分子における脱プロトン化に必要なギブスエネルギー(計算値)をプロットして線形近似を用いて、近似した直線の切片から水中でのプロトンのギブスエネルギーを導出する方法[1]を採用した。本研究では溶媒モデル(C-PCM)を用いて、量子化学で頻繁に用いられる B3LYP 法を中心として計算を行った。また、比較のために高精度に自由エネルギーを算出する Gaussian-3 B3LYP (G3B3)法や HF, MP2 での基底関数極限を外挿的に求め、CCSD(T)などの高精度な計算手法によって補正する手法を採用した。

【結果】 pK_a 値(実験値)と計算の脱プロトンエネルギーの相関を図 1 に示す。図にあるように、アルコール分子においては線形関係にあることが分かった。

また、近似直線の切片から算出されたプロトンのギブスエネルギーと SHE ポテンシャルを表 1 に示す。Gaussian-3(G3)法で-265.5 kcal/mol と実験値(-265.9 kcal/mol)に極めて近い結果が得られた。SHE ポテンシャルは、計算手法によって大きく変化するが、高精度な計算では実験値として採用されている 4.44 V に極めて近い値を算出している。一方で、HF では 3.83 V と実験値よりも 0.6 V 程度低い値を出しているが、これは $G(H_2)$ が電子相関の欠如のために低く見積もられているためである。これを利用して、小分子における 8 種類の酸化還元反応電位の実験値との平均誤差は表 2 のようになった。SHE ポテンシャルを調整しなければ、B3LYP や HF においては大きな誤差が生じている。一方で、CCSD(T)や G3B3 などでは平均誤差が 0.1V 程度とこの時点でも正確な値が出ている。ここで、表 1 で得られた SHE ポテンシャルを適用すると B3LYP での平均誤差は 0.08 V となり、CCSD(T)などの高精度な計算と同程度の誤差に収まることが分かった。また、HF においても誤差は大幅に減っていることから、HF や DFT を用いて酸化還元電位を算出する場合、SHE ポテンシャルの補正が不可欠となる。

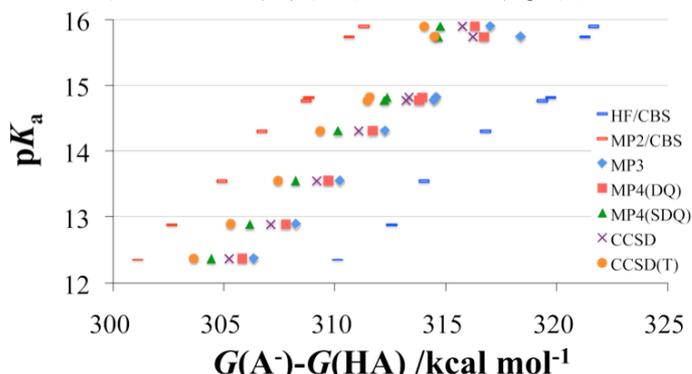


図 1: HF, post HF 法による脱プロトン化エネルギーの計算値と実験による pK_a 値の相関

表 1: 各計算手法での SHE ポテンシャル(V)とプロトンのギブスエネルギー (kcal/mol)

	SHE	$G(H^+,aq)$
B3LYP/6-31++G**	4.80	-259.75
HF/CBS-Limit	3.83	-268.35
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	4.52	-265.17
G3B3	4.53	-265.46

表 2: 小分子における酸化還元電位の平均絶対誤差(V)の SHE ポテンシャル調整前後での変化

	調整前	調整後
B3LYP/6-31++G**	0.26	0.08
HF/CBS-Limit	0.48	0.17
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	0.10	0.08
G3B3	0.09	0.06

当日はこの計算スキームを利用して、DFT による NADH や核酸塩基など比較的大きな分子での酸化還元電位に関する発表を行う。

【参考文献】 [1] Matsui, T.; Baba, T.; Kamiya, K.; Shigeta, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 4181. [2] Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Shigeta, Y.; Sakaki, S. *J. Comput. Chem. accepted*.

4E-02

多参照励起状態計算法による開殻一重項多環式炭化水素の 二光子吸収スペクトルの理論的研究

(阪大院基礎工、阪大院理、産総研) 岸 亮平、岸本 真悟、南出 秀、
村田 裕介、鎌田 賢司、太田 浩二、久保 孝史、重田 育照、中野 雅由
Theoretical study on the two-photon absorption spectra of open-shell singlet
polycyclic hydrocarbons based on the multi-reference excited state method
(Grad. School of Engineering Science, Osaka Univ., Grad. School of Science, Osaka Univ.,
AIST) Ryohei Kishi, Shingo Kishimoto, Shu Minamide, Yusuke Murata, Kenji Kamada,
Koji Ohta, Takashi Kubo, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】三次非線形光学(NLO)過程の一つである二光子吸収(TPA)は、一光子吸収(OPA)とは異なる対称選択則を持つため、異なる空間対称性を持つ励起状態への励起が可能である、遷移レートが光強度に依存する、近赤外光による電子励起が可能であるなど、様々な興味深い特徴を有する現象である。これらの特徴をもとにした、禁制状態 (dark state) を経由した光反応など未開拓の光物理化学過程の探索、三次元光メモリなど光デバイスへの展開、光線力学的療法への応用など様々な分野で注目を集めている。特に分子科学の分野では、高効率に TPA が起こる、すなわち TPA 断面積 $\sigma^{(2)}$ を増大させるための分子設計の研究が、閉殻電子構造を持つ系を中心に進められてきた[1]。

これに対し我々は、理論に基づき基底状態の開殻性という観点から NLO 物性を制御する新たな指導原理の探求に取り組み、中間の開殻性を有する開殻一重項分子系が、従来系に比べて TPA を始めとする三次 NLO 物性が著しく増大することを発見した[2]。一方で構造有機化学の分野では、安定な開殻一重項多環式炭化水素の合成に関する著しい進展の結果、開殻性の制御が現実的なものとなってきている。実在の多環式炭化水素であるジフェナレニルジラジカル分子 (図 1: **1a**, **2a**) [3]は、理論により中間の開殻性に起因する大きな三次 NLO 物性が予測されたが[2]、実際にその TPA 断面積 $\sigma^{(2)}$ が測定され、純粋炭化水素系では世界最大級の $\sigma^{(2)}$ 値を示すことが明らかとなった[4]。これら一連の研究により、前述の理論設計原理の妥当性が証明され、様々な多環式炭化水素系の合成と光物性が注目を集めている状況である[5]。このような実在の開殻一重項多環式炭化水素の電子スペクトルは、理論計算化学が取り組むべき重要なテーマの一つと考えられる。特に TPA ($\sigma^{(2)}$)スペクトルでは、開殻性をもつ基底状態と、電子相関の程度の異なる複数の励起状態のエネルギーの相対位置と状態間の遷移モーメントによりピーク位置と強度が決まるため、各種電子相関手法の適用性を検討する必要がある。また、二電子二軌道モデルを用いた valence CI 法に基づき、TPA ピーク強度のジラジカル因子 y (開殻性の指標) に対する依存性の解析解が得られているが[2]、実在系のスペクトルへの適用性については未解明である。そこで本研究では図 1 の分子系 (**1b**, **2b**) に対して多参照摂動論に基づく励起状態計算による解析を行い、測定結果[4]の再現性及び開殻性と TPA ピークの位置・強度の間の相関関係について議論する。

【計算】系の構造最適化は、UB3LYP/6-31G**レベルで行った。UHF 自然軌道の占有数から算出されたジラジカル因子 y はそれぞれ 0.770 (**1b**)、0.854 (**2b**)である。各状態の波動関数は状態

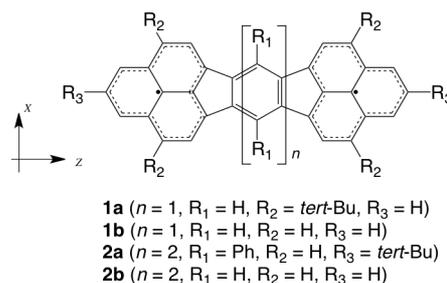


図1. ジフェナレニルジラジカル分子

平均(SA-)CASSCF法により求め、状態間の遷移モーメントを算出した。各状態のエネルギーは多参照二次摂動論である SC-NEVPT2 法により算出した。以上の励起状態計算は ANO(3s2p1d/2s)基底関数を用い、MOLPRO パッケージにより行った。TPA スペクトルは二次摂動論に基づき導出された二光子遷移行列要素テンソル $M_{fg}^{(2)}$ から算出する[6]。

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^3 \omega^2}{c^2 n^2} \left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle g(2\omega) \quad (1)$$

ここで、 c, n はそれぞれ光速と媒質(クロロホルム)の屈折率である。 $\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle$ は配向平均された二光子吸収確率を表し、直線偏光の入射光を仮定すると以下のような式で表される。

$$\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{15} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^{x,y,z,x,y,z} (M_{\alpha\alpha} M_{\beta\beta}^* + 2M_{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}^*) \quad (2)$$

$$M_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left[\frac{\langle f | \mu_{\alpha} | k \rangle \langle k | \mu_{\beta} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} + \frac{\langle f | \mu_{\beta} | k \rangle \langle k | \mu_{\alpha} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} \right] \quad (3)$$

ここで、 g, k, f はそれぞれ基底状態、中間状態、二光子ターゲット状態を表し、 μ は双極子演算子、 $\hbar\omega_{kg}$ は状態 $g-k$ 間の励起エネルギーである。スペクトル形状関数 $g(2\omega)$ としてローレンツ型関数を、緩和因子 Γ は全ての状態に対して 0.1 eV を用いて計算を行った。

【結果・考察】 以前の実験より、1425 nm (**1a**)、1610 nm (**2a**) にそれぞれ TPA の第一ピークが出現し、1000 nm 付近より短波長の領域で $\sigma^{(2)}$ 値が数千 GM まで増大する結果が得られている[4]。図 2 に活性軌道空間として 10 電子 10 軌道を考慮し、基底(A_g)状態、一光子許容(B_{1u})および二光子許容(A_g)励起状態を各 4 状態ずつ考慮し状態平均した SA-CASSCF(10e,10o)波動関数に基づく SC-NEVPT2 計算による結果を示す。最初の TPA ターゲット状態は S_2 状態であり、分子 **1b** では 1170 nm 付近に、より開殻性の大きな分子 **2b** では 1425 nm 付近に対応する TPA の第一ピークが出現する。これらの計算結果は全体的に実験結果より短波長側に現れたが、スペクトルのピーク位置や強度の相対関係は良好に一致した。

式(3)より第一ピークの $\sigma^{(2)}$ 値には S_0-S_1 間および S_1-S_2 間の遷移モーメント $\mu_{S_0S_1}$, $\mu_{S_1S_2}$ が寄与するが、CASSCF 計算では y の増大に伴って $\mu_{S_1S_2}$ が増大する結果が得られた[13.7 D (**1b**) < 18.8 D (**2b**)]。これは HOMO-LUMO 二電子励起配置の寄与が S_0 において増大する(y が増大する)とともに、 S_2 においては減少するという S_0-S_2 の電子相関の連動性に起因する。同様の結果は二電子二軌道モデルに基づく valence CI 法の解析解からも得られており、実在開殻一重項分子の TPA 第一ピークに関するこの解析結果の妥当性を示唆している。また実験同様、短波長領域に $\sigma^{(2)}$ 値が増大する結果が得られたが、これはより高い TPA ターゲット状態と一光子許容の S_1 状態との二重共鳴[7]に由来することが明らかになった。以上の結果の詳細は当日報告する。

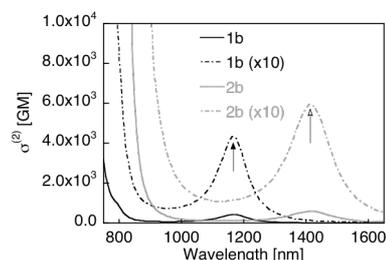


図 2. TPA スペクトルの計算結果 (1GM = $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

【参考文献】[1] F. Terenziani et al., Adv. Mater. 20, 1 (2008). [2] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A 109, 885 (2005); Chem. Phys. Lett. 418 142 (2006); Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J. Chem. Phys. 131, 114316 (2009). [3] T. Kubo et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44, 6564 (2005); Org. Lett. 9, 81 (2007). [4] K. Kamada et al., Angew. Chem. Int. Ed. 46, 3544 (2007); J. Phys. Chem. Lett. 1, 937 (2010). [5] C. Lambert, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 1756 (2011); Z. Sun et al., J. Mater. Chem. 22, 4151 (2012). [6] K. Ohta, et al., J. Chem. Phys. 124, 124303 (2006); J. Phys. Chem. A 115, 105 (2011). [7] K. Kamada et al., Chem. Phys. Lett. 372, 386 (2003).

4E03

ヘテロ二核金属系のジラジカル因子と
三次非線形光学物性の理論的研究

(阪大院基礎工) 山田大志、井上雄大、福田幸太郎、重田育照、中野雅由

Theoretical Study on the Diradical Characters and Third-Order Nonlinear
Optical Properties of Heterodinuclear Transition-Metal Systems

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University) Taishi Yamada, Yudai Inoue,

Kotaro Fukuda, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】 将来のフォトニクス材料の基本物質として、大きな非線形光学 (NLO) 物性を示す物質の探求が理論および実験の両面から盛んに行われている。分子レベルでの三次NLO物性を表す第二超分極率 γ の大きな系として、我々はこれまで殆ど検討されていなかった開殻分子系に着目し、その機構解明と新たな物質設計を量子化学に基づいて行ってきた。これまでの一連の理論研究から、 γ の大きさは開殻性の指標であるジラジカル因子(y)と関連し、 y が中程度の値を取る場合に γ が極大を持つことを見出した[1]。最近、実在開殻分子系での巨大な二光子吸収係数 (三次NLO効果の一つ) の実測によりこの理論の妥当性が示された[2]。

一方、多核遷移金属錯体は遷移金属核が一次元に並ぶ構造的特徴や、金属-金属間で4を超える多重結合のために近年注目を集めている。この錯体の金属-金属間多重結合は弱い d-d 軌道相互作用に起因するため、図1に示す各 dX 軌道[X= σ, π, δ]はそれぞれ開殻性を有していると考えられ、開殻 NLO 系の新たなターゲットとしても有望である。このような視点から、我々は金属-金属結合の開殻一重項性が三次 NLO 物性に及ぼす効果を検討するため、配位子のない同核(homo)二核系を対象として y と γ の関連について量子化学計算による解析を行った。その結果、(i) 開殻有機系と同様に y が中程度の値を取る時に γ が増大すること、(ii) $d\sigma$ 軌道の電子が γ 値に対して主寄与であること (σ -dominant)、を見出し、開殻三次 NLO 物質の新たな探索領域を切り開いた[3]。

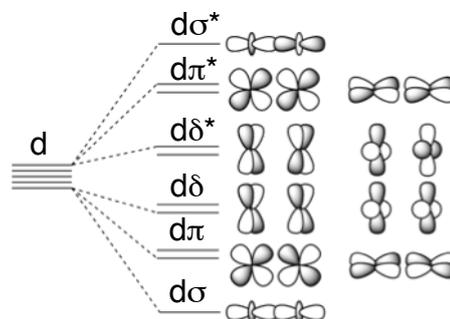


図 1. d-d 軌道相互作用

これらの開殻二核系に関する研究は同核(homo)系を対象としているが、最近様々な異核(hetero)二核遷移金属錯体が合成されており、これらの系の開殻性と三次 NLO 物性の関連の検討は興味深い。一方、最近の我々の理論研究から、静電場下で非対称電荷分布を持つ開殻一重項分子系が開殻系に比べて顕著な γ の電場依存性を示すことが明らかになった[4]。この結果より、非対称電荷分布をもつ開殻 hetero 系では γ 値のさらなる増大が期待される。そこで本研究では、族や周期の異なる種々の遷移金属を用いた hetero 二核遷移金属モデル系において、開殻性の構造依存性(結合距離依存性)や軌道対称性に基づく y - γ 関連を明らかにし、さらに遷移金属の組み合わせによる非対称性の違いに起因する γ 値増大効果を検討する。

【モデル系・計算手法】 本研究では、配位子のないモデル系として、(A) 同じ族で周期が異なる hetero 系[Cr(II)-Mo(II), Mo(II)-W(II), Cr(II)-W(II)]と、(B) 族と周期を変化させた hetero 系[Mo(II)-Re(III)],

Mo(II)–Tc(III), Mo(II)–Mn(III)]を検討する。本要旨では(B)のMo(II)–Re(III)の結果について述べ、他の系については当日報告する。これら全ての単核の金属は最外殻d軌道に4個の電子を持つため、全ての系は1つのd σ 結合、2つの等価なd π 結合、1つのd δ 結合を持つ形式的に四重結合の系である。

モデル系の y はUHF計算による自然軌道のスピン射影占有数から求め、静的 γ の結合軸方向成分はUCCSD法で求めた外部電場存在化でのエネルギーから有限場法を用いて算出した。以上の計算では、全ての遷移金属原子についてStuttgart/DresdenのECPを用いた擬相対論的基底関数SDDにf分極関数を加えたものを使用した。実在の二核錯体では配位子の種類により核間距離が変化し、それに対応し y が変化すると考えられるため、本研究では核間距離(R)を変化させて y - γ 相関を検討する。また、Mo(II)–Re(III)に対応する類似homo系のMo(II)–Mo(II)及びRe(III)–Re(III)の結果と比較し、非対称性による γ 値増大の効果を検討する。

【結果】 図2にMo(II)–Re(III)における R に対する y (dX)と系全体の γ 値、及び y (dX)の変化を示した。各dX軌道でそれぞれ y (dX)が0または1に近い場合には γ (dX)は小さく、 y (dX)が中間の値で γ (dX)が極大をとること、また系全体の γ 値はほぼ γ (d σ)によって記述されることが判明した。すなわち、これらの系はhomo二核系と同様の y - γ 相関を持つ、 σ -dominantな系であると結論づけられる。

また図3でMo(II)–Re(III)に対応する類似homo系[Mo(II)–Mo(II), Re(III)–Re(III)]において、系全体の γ 値と主寄与のd σ 軌道の y (d σ)の R に対する変化を示した。結果より、 y (d σ)は2つの類似homo系に比べ低い値をとったが、これはhetero系の二核間での強い電荷移動によるイオン性寄与の増大に起因すると考えられる。類似系に比べ γ_{\max} (γ の最大値)が数十倍増加したが、これはhetero系の非対称電荷分布に起因するもので、巨大静電場効果で見られた傾向とよく一致している[4]。従って族が異なる遷移金属を用いたhetero二核系では非対称効果により大きな三次NLO物性を持つことが期待される。また R_{\max} (γ_{\max} を与える R)も増大したが、これは非対称性により y (d σ)が低下し、中程度の y (d σ)値を与えるには R が増大する必要があることによる。この R_{\max} の増大も非対称系における顕著な γ_{\max} の増大の一因と推測される。

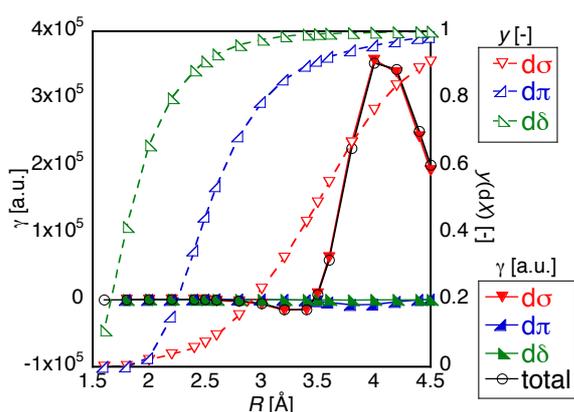


図2. Mo(II)–Re(III)の y , γ の R 依存性

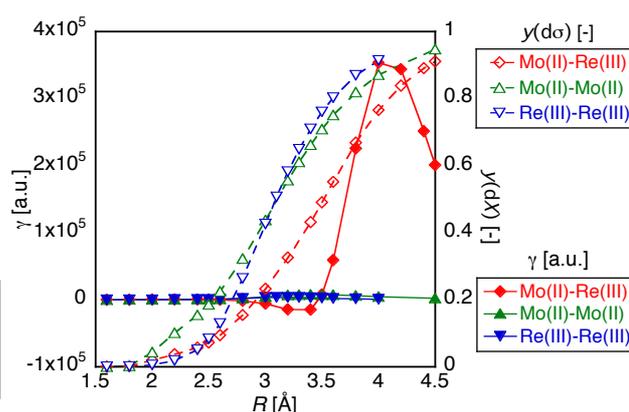


図3. Mo(II)–Re(III)と類似homo系の y (d σ), γ の R 依存性

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012). [4] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).

一般相対性理論的対称性から導かれる電子の量子スピン渦理論

(京大院工) 立花 明知

Quantum electron spin vorticity principle with general relativistic symmetry

(Kyoto Univ.) Akitomo TACHIBANA

【序】

電子スピントルクの本質を QED (Quantum Electrodynamics) に基づいて理論的に明らかにすることにより、化学結合を始めとする既知の化学現象を統一的に理論的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができる。

この際、QED の Cauchy 問題を解く必要があり、そのために解決しなければならない課題が輻射補正に基づく紫外発散の非摂動論的処理にある。摂動論的には、超対称性の導入によりこの紫外発散を有限に収めることができることが知られている。しかるに、実在の体系においては超対称性が破れている。実際、超対称性の破れに量子重力が関与する。ただし、量子重力の摂動論は機能しない。従って、電子スピンの Cauchy 問題に必然的に付随する紫外発散を処理する際、同時に、Heisenberg 表示に基づき、摂動論によらない超重力ダイナミクスの Cauchy 問題を解くことになる。

この研究に関連した理論的発見のうち、ここでは、一般座標変換に基づく対称性から導かれる電子スピントルクの新しい描像について報告する。

【理論】

電子ストレステンソルの起源を Einstein の一般相対性理論に求め Einstein 方程式を解くことにより [1]、Einstein が発見した「時空の曲率が物体に働く重力を生み出す」、という測地線原理に加えて、「時空のねじれが電子スピンに働くトルクを生み出す」、という量子電子スピン渦原理を発見した [2] :

$$\varepsilon^{A\mu\nu} + \tau^{A\mu\nu}(g) = 0 \quad (1)$$

実際、Eq. (1)において、Minkowski 時空の極限

$$e^a{}_\mu \rightarrow \delta^a{}_\mu, \quad g_{\mu\nu} \rightarrow \eta_{\mu\nu} \quad (2)$$

をとることにより、電子スピン \vec{s} の時間発展は電子ストレステンソル $\tilde{\tau}^{\Pi}$ の反対称成分 $\tilde{\tau}^A$ のみによって導き出されることが示せる :

$$\vec{s}(t, \vec{r}) - \vec{s}(t_0, \vec{r}) = 2\vec{r} \times \int_{t_0}^t \left(\int_0^1 \text{div} \tilde{\tau}^A(t', \lambda\vec{r}) \lambda d\lambda \right) dt' \quad (3)$$

この時、あらたに電子スピン渦度 $\text{rots} \vec{s}$ なる物理量が現れ、重要な役割を演ずる。 $\text{rots} \vec{s}$ は運動量の次元をもち、電子の運動量 $\vec{\Pi}$ を補う。実際、保存則

$$\nabla_\lambda T^\lambda{}_\mu = 0 \quad (4)$$

$$\partial_\lambda M^{\lambda k \ell} = 0, \quad M^{\lambda \mu \nu} = x^\mu T^{\lambda \nu} - x^\nu T^{\lambda \mu} = -M^{\lambda \nu \mu} \quad (5)$$

において、Minkowski 時空の極限をとることにより、電子スピン渦度 $\text{rots} \vec{s}$ の寄与を明示して、エネルギー cP^0 保存則

$$\nabla_\nu T^{\nu 0} = 0 \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} cP^0 + c^2 \text{div} \vec{P} = 0 \quad (5)$$

$$P^\mu = \left(\frac{1}{2} \frac{(M + h.c.) + H_\gamma}{c}, \vec{\Pi} + \frac{1}{2} \text{rots} \vec{s} + \vec{G} \right) \quad (6)$$

運動方程式

$$\nabla_\nu T^{\nu k} = 0 \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \vec{P} + \text{div}(\vec{\sigma} - \vec{\tau}^S) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\Pi} + \frac{1}{2} \text{rot} \vec{s} \right) = \vec{L} + \vec{\tau}^S \quad (8)$$

および角運動量 \vec{J} 保存則

$$\partial_\lambda M^{\lambda k l} = 0 \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \vec{J} + \text{div}(\vec{r} \times (\vec{\sigma} - \vec{\tau}^S)) = 0 \quad (9)$$

$$\vec{J} = \vec{r} \times \left(\vec{\Pi} + \frac{1}{2} \text{rot} \vec{s} \right) + \vec{r} \times \vec{G} \quad (10)$$

が導かれる。ここに、 $\vec{\sigma}$ は Maxwell のストレステンソル、 $\vec{\tau}^S$ は電子ストレステンソル $\vec{\tau}^{\Pi}$ の対称成分、 $\vec{\tau}^S = \text{div} \vec{\tau}^S$ は張力、 \vec{L} は Lorentz 力である。

Quantum electron spin vorticity principle

Antisymmetric *electronic stress tensor* drives the electron *spin* through *vorticity*

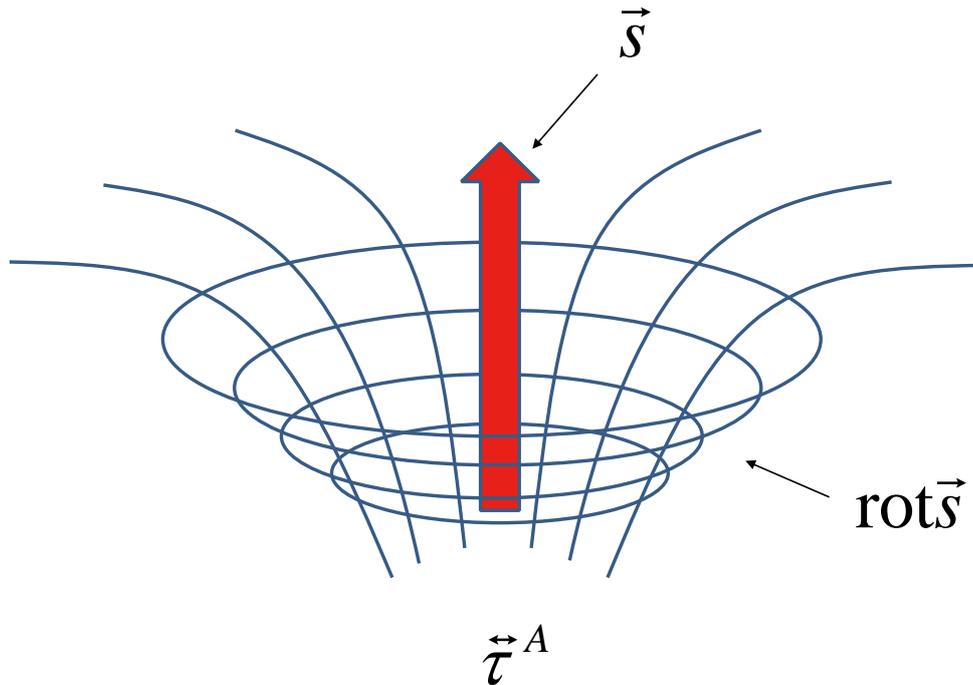


Fig. 1. Quantum electron spin vorticity principle.

超重力ダイナミクスの Cauchy 問題を解くことにより、量子重力が生み出すスピントルクの新しい記述が可能となる。将来的に超対称性粒子の存在が確認されれば、超重力スピントルクダイナミクスを駆動する具体的な超対称性粒子描像が実証される[3]。

参考文献

- [1] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin torque,” *Journal of Mathematical Chemistry* **50**, 669–688 (2012).
- [2] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” In *Frontiers in Theoretical Chemistry: Concepts and Methods*, Taylor & Francis / CRC Press, in press (2012).
- [3] A. Tachibana, to be published.

Rigged QED に基づく原子核・電子の量子状態の時間発展

(京大院・工) 瀬波 大土, 宮里 敏秀, 高田 崇二郎, 池田 裕治, 立花 明知

Evolution of electron and nucleus fields based on Rigged QED

(Kyoto Univ.) Masato Senami, Toshihide Miyazato, Sojiro Takada, Yuji Ikeda, Akitomo Tachibana

QED にゲージ不変性を保った形で原子核を追加した Rigged QED[2] に基づいて系の時間発展を調べる計算コード QEDynamics[1] の開発を行っている。これまで、QED は摂動計算を用いた自由粒子の散乱過程や磁気双極子の予言等で非常に大きな成功をもたらしている。ただし、それらの成功は自由粒子が漸近場として存在するとの仮定が非常に良い場合に限定されている。しかし、原子や分子中の電子や原子核は束縛状態としてしか記述できない。束縛状態の記述については、これまでベータ・サルピーターの方法や NRQED[3] による記述等があり一定の成果を上げているが、まだまだ満足のいく段階に達していない。

そのような状況を踏まえて、我々は場の理論の枠組みで束縛状態の電子・原子核に加えて光子も共に生成消滅演算子で記述して時間発展を取り扱う計算コードの開発に取り組んでいる。本研究では電子と原子核は 2 成分シュレディンガー場として記述することとする、この枠組みは Primary Rigged QED と呼ばれている。ローレンツ対称性を用いる Lagrangian の展開項を無限に取り入れることにより回復できる。電子・原子核場の時間発展は Heisenberg 描像に基づいて生成・消滅演算子の時間発展として記述される。それぞれ、 $\hat{\Psi}$, $\hat{\chi}$ として以下のようにあらわす。

$$\hat{\Psi}(t, \vec{x}) = \sum_m \hat{e}_m(t) \psi_m(\vec{x}), \quad (1)$$

$$\hat{\chi}_a(t, \vec{x}) = \sum_m \hat{f}_{am}(t) \chi_{am}(\vec{x}), \quad (2)$$

このとき、 \hat{e}_m , \hat{f}_{am} が電子・原子核の消滅演算子である。すなわち、電子・原子核の時間発展は生成消滅演算子の時間発展として記述される。光子の生成消滅演算子は、

$$\hat{A}^\mu(t, \vec{x}) = \hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_A^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_M^\mu(t, \vec{x}), \quad (3)$$

ここで \hat{A}_{rad}^μ は輻射光子を、 $\hat{A}_{A,M}^\mu$ は系と外部環境の相互作用光子を表す。輻射光子は光子の生成消滅演算子 \hat{a} , \hat{a}^\dagger を用いて、

$$\hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x}) = \frac{\sqrt{c}}{\pi\sqrt{2\hbar}} \sum_\sigma \int_k d^3\vec{k} \frac{1}{\sqrt{2k_0}} (\hat{a}(\vec{k}, \sigma) \epsilon^{\mu\nu} e^{-ik_\nu x^\nu/\hbar} + \hat{a}^\dagger(\vec{k}, \sigma) \epsilon^{*\mu\nu} e^{ik_\nu x^\nu/\hbar}), \quad (4)$$

とあらわされる。一方で $\hat{A}_{A,M}^\mu$ は電子・原子核の生成消滅演算子により展開される。

$$\hat{A}_{0A,M}(t, \vec{x}) = Z_e e \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\Psi}(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \sum_a Z_a e \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{\chi}_a^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\chi}_a(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}, \quad (5)$$

$$\hat{A}_{A,M}(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\vec{j}_{eT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\vec{j}_{NT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}, \quad (6)$$

ここで $u = t - |\vec{r} - \vec{s}|/c$ は遅延効果を表している。

電子・原子核場の時間発展は、以下の運動方程式に従って発展する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{e}_m(t) = \sum_n \int d^3\vec{x} \psi_m^\dagger(\vec{x}) \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar\partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 \right] \psi_n(\vec{x}) \hat{e}_n(t), \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{f}_{am}(t) = \sum_n \int d^3\vec{x} \chi_{am}^\dagger(\vec{x}) \left[\frac{1}{2m_a} \left(-i\hbar\partial_i - \frac{Z_a e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_a e \hat{A}_0 \right] \chi_{an}(\vec{x}) \hat{f}_{an}(t). \quad (8)$$

この式は演算子を含む式であり、数値計算に取り入れるためには一工夫必要である。具体的には $t = 0$ における演算子の多項式を用いて時刻 t の演算子を展開し、その多項式の係数を各時刻で計算するという手法を用いる。それでも、実はこの時間発展を正しく計算することは容易ではない。時間発展のステップ数に応じて、多項式中の高次の項の組合せの寄与が入ってくるため、展開に用いなくてはならない多項式の種類が急速に増える。このため、1ステップを計算する際に要する演算時間も増大するし、それらの情報を記録するデータ自体も巨大に膨れ上がる。そのため本研究では同種粒子の演算子を3次まで、これより高次の項や異種粒子の演算子は期待値を取って定数によって置き換えるか無視するかして計算を行う。同種粒子の演算子を3次まで取り入れることによって交換相関の効果をシンプルな形で取り入れている。

相互作用がある系の時間発展の計算はある意味では、くりこみ定数を計算している側面がある。QEDでは漸近場を仮定してくりこみを行っていたが、本研究が対象とするような束縛状態に対する漸近場を先に定義することは不可能である。本研究では、くりこみとしてNRQEDと同じ方針を採用している[4]。具体的には、電子の質量より上のエネルギースケールでは、展開を打ち切ったNRQEDのLagrangianは有効ではないので、エネルギースケールにカットオフを用意する。そして、それ以上のスケールでは束縛状態を作る相互作用の効果は相対的に小さいとみなせるので、自由場に対するくりこみを使用するというものである。それに加えて、保存する物理量が保存されるように演算子を計算の各ステップで再定義するというを行っている。具体的には現段階の計算コードでは粒子数保存に基づいて波動関数くりこみを行っている。しかし、課題として場の演算子の交換・反交換関係が十分に保存せず、相互作用により乱れていくことがあげられる。今後、質量くりこみと結合定数くりこみを適切に取り込んで実行できる手法を開発して場の演算子がよく定義されたものとしていくことが急務である。

本発表では、水素やリチウムからなる簡単な原子や分子の系の時間発展計算についての計算結果について紹介する。光子との相互作用による電子・原子核の密度変化と展開に用いる基底関数への依存性、また特に原子核の質量数の違いにより、原子核はボーズ粒子であるかフェルミ粒子であるかが異なることによる時間発展の違いについても結果を示す。また密度変化の周波数成分について議論を行い、演算子の交換関係のずれの時間発展と相互作用の強さについての結果を示す。また、これらの結果を通じて、どのような近似が有効であるか議論する。特に電子・原子核の発展に伴う仮想光子の計算に用いる近似について紹介する。また、このような計算は非常に計算量や途中で蓄えるデータが多いものであるので、どのような取舍選択を行うかに注意が必要である。

参考文献

- [1] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, and A. Tachibana, (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010); J. Math. Chem. **50**, 669 (2012).
- [3] W. E. Caswell and G. P. Lepage, Phys. Lett. **167B**, 437 (1986).
- [4] U. D. Jentschura and I. Nandori, Phys. Rev. A, **66**, 022114 (2002).

Rigged QED による各種物理量の時間発展

(京大院工) 市川 和秀, 福田 将大, 立花 明知

Time evolution of physical quantities in Rigged QED

(Kyoto University) Kazuhide Ichikawa, Masahiro Fukuda, Akitomo Tachibana

光と物質の相互作用を記述する理論で最も正確と考えられているのは量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) であり、それに基づいて量子系における物理量の時間変化をシミュレートすることがわれわれは重要であると考え、計算方法の研究を行ってきた。この方法は Rigged QED [1] という原子核をシュレディンガー場として含む理論に基づいており、特に、原子分子系への適用を念頭において、束縛状態に則して場の演算子を展開することと、時間変化を非摂動的に数値計算するというを行っている。

このために以下のような方法を用いている [2]。電子陽電子を表すディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$ のように電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ で展開し、原子核を表すシュレディンガー場を $\hat{\chi}_a(ct, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_S} \hat{c}_{ai}(t) \chi_{ai}(\vec{r})$ のように原子核 a の消滅演算子 $\hat{c}_{ai}(t)$ で展開する。それぞれの生成消滅演算子を用いて励起演算子 $\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d} \equiv \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^d}$ と $\hat{\mathcal{C}}_{aij} \equiv \hat{c}_{ai}^\dagger \hat{c}_{aj}$ を定義する。電荷密度演算子など物理量の演算子はこれら励起演算子で表され、ハイゼンベルグ形式で時間発展を計算する。しかし、演算子の時間発展を計算してから初期状態 $|\Phi\rangle$ で期待値をとることを数値的に行う事は計算量が大きくなりすぎてしまうため、演算子の時間発展の式を次のような密度行列 $\mathcal{E}_{p^c q^d}(t) \equiv \langle \Phi | : \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(t) : | \Phi \rangle$ と $\mathcal{C}_{aij}(t) \equiv \langle \Phi | : \hat{\mathcal{C}}_{aij}(t) : | \Phi \rangle$ の時間発展の式に近似することを行う。

密度行列の時間発展の式は次のようになる。電子陽電子の方は

$$i\hbar \frac{d\mathcal{E}_{p^c q^d}}{dt} = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} (-\mathcal{I}_{r^e p^c} \mathcal{E}_{r^e q^d} + \mathcal{I}_{q^d r^e} \mathcal{E}_{p^c r^e}), \quad (1)$$

ここで、 $\mathcal{I}_{p^c q^d} \equiv \mathcal{I}_{1p^c q^d} + \mathcal{I}_{2p^c q^d} + \mathcal{I}_{3p^c q^d} + \mathcal{I}_{4p^c q^d}$ で

$$\mathcal{I}_{1p^c q^d} = T_{p^c q^d}, \quad (2)$$

$$\mathcal{I}_{2p^c q^d} = -\frac{1}{c} \int d^3\vec{r} \vec{j}_{p^c q^d}(\vec{r}) \cdot (\langle \hat{\vec{A}}_{\text{rad}}(x) \rangle + \vec{\mathcal{A}}_A(x)), \quad (3)$$

$$\mathcal{I}_{3p^c q^d} = M_{p^c q^d}, \quad (4)$$

$$\mathcal{I}_{4p^c q^d} = \sum_{r,s=1}^{N_D} \sum_{e,f=\pm} (p^c q^d | r^e s^f) \mathcal{E}_{r^e s^f} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i,j=1}^{N_S} (p^c q^d | i_a j_a) \mathcal{C}_{aij}. \quad (5)$$

である。原子核の方は、

$$i\hbar \frac{d\mathcal{C}_{aij}}{dt} = \sum_{k=1}^{N_S} (-\mathcal{I}_{aki} \mathcal{C}_{akj} + \mathcal{I}_{ajk} \mathcal{C}_{aik}) \quad (6)$$

ここで、 $\mathcal{I}_{aij} \equiv \mathcal{I}_{1aij} + \mathcal{I}_{2aij} + \mathcal{I}_{3aij} + \mathcal{I}_{4aij}$ と

$$\mathcal{I}_{1aij} = T_{aij}, \quad (7)$$

$$\mathcal{I}_{2aij} = -\frac{1}{c} \int d^3\vec{r} \vec{j}_{aij}(\vec{r}) \cdot \left(\langle \hat{A}_{\text{rad}}(x) \rangle + \vec{A}_A(x) \right), \quad (8)$$

$$\mathcal{I}_{3aij} = \frac{Z_a e}{2m_a c^2} \int d^3\vec{r} \left(\langle \hat{A}_{\text{rad}} \cdot \hat{A}_{\text{rad}} \rangle + 2\langle \hat{A}_{\text{rad}} \rangle \cdot \vec{A}_A + \vec{A}_A \cdot \vec{A}_A \right) \rho_{aij}(\vec{r}), \quad (9)$$

$$\mathcal{I}_{4aij} = \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{c,d=\pm} (p^c q^d | i_a j_a) \mathcal{E}_{p^c q^d} + \sum_{b=1}^{N_n} \sum_{k,l=1}^{N_S} (i_a j_a | k_b l_b) \mathcal{C}_{bkl}. \quad (10)$$

である。上の式で、 $\vec{A}_A \equiv \langle \Phi | : \hat{A}_A : | \Phi \rangle$ である。光子場のベクトル部分の演算子は $\hat{A} = \hat{A}_{\text{rad}} + \hat{A}_A$ と、自由な Maxwell 方程式の解 \hat{A}_{rad} と電流がある場合の特殊解 \hat{A}_A の和で表されるが、詳しい表式は [2] を参照されたい。

上の式で現れる微分方程式の係数は次のような積分である。

$$T_{p^c q^d} \equiv -i\hbar c \int d^3\vec{r} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \psi_{q^d}(\vec{r}), \quad (11)$$

$$M_{p^c q^d} \equiv m_e c^2 \int d^3\vec{r} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \psi_{q^d}(\vec{r}). \quad (12)$$

$$(p^c q^d | r^e s^f) \equiv (Z_e e)^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{r}) \psi_{q^d}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} \psi_{r^e}^\dagger(\vec{s}) \psi_{s^f}(\vec{s}), \quad (13)$$

$$(p^c q^d | i_a j_a) \equiv (Z_e e)(Z_a e) \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{r}) \psi_{q^d}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} \chi_{ai}^\dagger(\vec{s}) \chi_{aj}(\vec{s}). \quad (14)$$

$$T_{aij} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_a} \int d^3\vec{r} \chi_{ai}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \chi_{aj}(\vec{r}), \quad (15)$$

$$(i_a j_a | k_b l_b) \equiv (Z_a e)(Z_b e) \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \chi_{ai}^*(\vec{r}) \chi_{aj}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} \chi_{bk}^*(\vec{s}) \chi_{bl}(\vec{s}). \quad (16)$$

また、

$$j_{p^c q^d}^k(\vec{r}) \equiv Z_e e c \left[\psi_{p^c}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \gamma^k \psi_{q^d}(\vec{r}) \right]. \quad (17)$$

$$\rho_{aij}(\vec{r}) \equiv (Z_a e) \chi_{ai}^\dagger(\vec{r}) \chi_{aj}(\vec{r}). \quad (18)$$

$$j_{aij}^k(\vec{r}) \equiv -(Z_a e) \frac{i\hbar}{2m_a} \left\{ \chi_{ai}^\dagger(\vec{r}) \nabla^k \chi_{aj}(\vec{r}) - \left(\nabla^k \chi_{ai}^\dagger(\vec{r}) \right) \chi_{aj}(\vec{r}) \right\}. \quad (19)$$

のような関数とベクトルポテンシャルとの積分を含む。

この方程式をもとに、電荷密度演算子やストレステンソル密度演算子の期待値の時間発展を議論する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem., published online. [DOI: 10.1002/qua.24087]

4E07

半古典的インスタントン理論による非断熱反応速度定数の定式化

(国立交通大学理学院分子科学所¹⁾, 物理所²⁾)

中村宏樹¹⁾、寺西慶哲²⁾

Semiclassical Instanton Theory of Nonadiabatic Reaction Rate Constant

(National Chiao Tung Univ., IMS¹⁾, Inst. Phys.²⁾)

Hiroki Nakamura¹⁾, Yoshiaki Teranishi²⁾

[序] 反応速度定数は化学反応を特徴づける重要な物理量であり、Eyring や Wigner の古典論的研究[1,2]以来、直接この量を評価する為の多くの研究がなされている。量子論的遷移状態理論の展開である[3-6]。その中でも最近、場の量子論に端を発するインスタントン理論の展開が盛んである[4,6,7]。しかしこれらはいずれも電子的に断熱な反応に対するものであり、非断熱反応に対しては今迄に、最小エネルギー交差点や Landau-Zener 公式に基づいた研究[8,9]、フラックス相関関数と Zhu-Nakamura 公式を用いた研究[10-12]などがなされている。本研究では半古典的インスタントン理論[4,7]と Zhu-Nakamura 公式を用いてコンパクトな公式の導出を行った。

[半古典的インスタントン理論] 反応速度定数は次式で与えられる。

$$k \simeq \frac{2}{\hbar\beta} \frac{\text{Im} Q}{\text{Re} Q} = \frac{2}{\hbar\beta Q_r} \text{Im} \int D[x(\tau)] \exp(-S_{\text{eff}}[x(\tau)]/\hbar)$$
$$S_{\text{eff}} = \int_0^{\hbar\beta} \left(\frac{\mu}{2} \left(\frac{dX}{d\tau} \right)^2 + V[X(\tau)] \right) d\tau + \sigma[X(\tau)]$$

Q は分配関数、 Q_r は反応物の分配関数、 $\tau = it$ は虚時間、 $D[\mathbf{x}]$ は経路積分、 $X(\tau)$ は曲線 1-次元のインスタントン軌道の座標を表す。反応とは反応物の崩壊を意味するので、その速度は分配関数の虚部（遷移状態からの寄与）に比例する筈である。分配関数を作用関数の経路積分で表現し、虚時間に沿っての（従って上下を逆さまにしたポテンシャル $(-V)$ に沿っての）プロパゲーター S_{eff} で表す。 N -次元の座標 \mathbf{x} はインスタントン軌道とそれに垂直な $(N-1)$ -次元の座標で表される。インスタントン軌道 $X_{\text{inst}}(\tau)$ は作用積分の停留条件 ($\partial S_{\text{eff}}/\partial X=0$) から求められる。 $\sigma[X]$ は $(N-1)$ -次元の座標からの寄与で、調和振動子近似の下モノドロミー行列の伝搬微分方程式を解き、その固有値 λ_n を用いて

$$\sigma[X(\tau)] = \hbar \sum_{n=1}^{N-1} \ln[2 \sinh(\lambda_n[X(\tau)]/2)]$$

と与えられる。最終的に、速度定数は次式で与えられる。

$$k = \frac{Q_{\text{trans}}}{Q_r} f \quad Q_{\text{trans}} = \prod_{n=1}^{N-1} \frac{1}{2 \sinh[\lambda_n(\beta)/2]}$$

f はインスタントンに沿っての 1-次元透過係数である。

[非断熱反応速度定数] 上記定式化に於いてポテンシャルが非断熱系であることを考慮する

と、 $S_{\text{eff}}[X(\tau_\beta)]$ が次式で置き換えられる ($\tau_\beta = \hbar\beta$)。

$$S_{\text{eff}}^{ND}[X(\tau_\beta)] = \int_0^{\tau_\beta} \left(\frac{\mu}{2} \left(\frac{dX}{d\tau} \right)^2 + V[X(\tau)] \right) d\tau + \sigma - \ln(1 - p_{ZN}) + 2\hbar\phi_s[X(\tau_\beta)]$$

p_{ZN} はZhu-Nakamuraの非断熱遷移確率、 ϕ_s は遷移に伴う動的位相である。速度定数は次式で与えられる。

$$k = \frac{Q_{\text{trans}}}{Q_r} f_{ND} \quad f_{ND} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dEP(E) \exp(-\beta E)$$

$P(E)$ はエネルギーEでの非断熱透過確率でZhu-Nakamura理論で与えられる。

[計算例] インスタントン軌道を求めるには作用積分の停留条件を解く必要がある。これにはMil'nikov-Nakamuraの方法を用いる[13]。但し今の場合には、トンネル軌道の始終点をも変分で求める必要がある。非断熱トンネル型の共線系反応モデルでの計算を行ったのでその結果を報告する。

文献

- [1] H.Eyring, *J.Chem.Phys.* **3**, 107 (1935); *Trans.Faraday Soc.* **34**, 41 (1938).
- [2] E.Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 29 (1938).
- [3] D.G.Truhlar, In "The Theory of Chemical Reaction Dynamics" ed. by M.Baer (CRC, BocaRaton, 1985) Vol.4, Chap.2.
- [4] V.A.Benderskii, D.E.Makarov and C.A.Wight, "Chemical Dynamics at Low Temperatures" (John Wiley and Sons 1994).
- [5] W.H.Miller, In "Dynamics of Molecules and Chemical Reactions" ed. by R.E. Wyatt and J.Z.H.Zhang (marcel Dekker, New York, 1996), Chap.10.
- [6] W.H.Miller, Y.Zhao, M.Ceotto and S.Yang, *J.Chem.Phys.* **119**, 1329 (2003).
- [7] M.Kryvohuz, *J.Chem.Phys.* **134**, 114103 (2011).
- [8] Y.Okuno and S.Mashiko, *Int.J.Quant.Chem.* **102**, 8 (2005).
- [9] A.J.Marks and D.L.Thompson, *J.Chem.Phys.* **96**, 1911 (1992).
- [10] Y.Zhao, G.Mil'nikov and H.Nakamura, *J.Chem.Phys.* **121**, 8854 (2004).
- [11] Y.Zhao W. Liang and H.Nakamura, *J.Phys.Chem.* **A110**, 8204 (2006); Y.Zhao and H.Nakamura, *J.Theor.Comp.Chem.* **5**, 299 (2007); Y.Zhao, M.Han, W.Liang and H.Nakamura, *J.Phys.Chem.* **A111**, 2047 (2007).
- [12] H.Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications" [2nd ed.] (World Scientific, Singapore, 2012).
- [13] G.Mil'nikov and H.Nakamura, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **10**, 1374 (2008).

時間スケールが遅い自由度を古典的に扱う半古典プロパゲータの開発

(東大院総合文化) 甲田 信一, 高塚 和夫

Derivation of semiclassical propagators treating slow degrees of freedom classically

(The Univ. of Tokyo) Shin-ichi Koda, Kazuo Takatsuka

【序】分子動力学 (MD) 法は、様々な化学的な現象を分子レベルから解明するための有力な手法の一つである。しかし現状では、原子核の運動は古典的に扱われるケースがほとんどである。したがって、原子核の量子効果 (量子揺らぎ, 干渉効果, トンネル現象など) は、考慮できないことになる。プロトンなど質量が小さい原子核が関与する現象では、量子性が無視できない可能性が十分に考えられるが、そのような現象を、より適切に取り扱うためには、量子効果が考慮された手法が必要となる。

そのような手法のひとつとして、半古典近似されたプロパゲータ (半古典プロパゲータ) がある。その中でも広く用いられるものとしては、次式で与えられる Herman-Kluk プロパゲータ [1] が挙げられる。

$$e^{-it\hat{H}/\hbar} = \int \frac{dq_0 dp_0}{2\pi\hbar} C(t, q_0, p_0) e^{iS(t, q_0, p_0)/\hbar} |q_t, p_t\rangle \langle q_0, p_0| \quad (1)$$

ここで、 $|q, p\rangle$ は座標表示すると q , 運動量表示すると p が中心となるガウス関数, $S(t, q_0, p_0)$ は古典軌道に沿った作用積分, そして $C(t, q_0, p_0)$ は軌道の安定性行列から計算される係数である。この半古典プロパゲータでは、以下の3段階で時間発展が行われる。すなわち、(i) 与えられた初期波動関数, もしくは初期密度演算子をガウス関数で展開し, (ii) そのガウス関数の集団を古典軌道に沿って運動させ, (iii) 最後にそれらに量子的な位相を乗じて足し合わせる。この手法は近似精度が良いことが、これまでの研究で明らかにされているが [2], 量子位相に由来する振動的な足し合わせ (積分) は収束が遅く, 通常の古典 MD と比べると, 古典軌道の初期値に関するサンプリング数が大きくなるという問題が存在する。したがって, 半古典プロパゲータを大自由度の系に適用することには困難が伴う。

本研究では, この問題を解決すべく, これまでの半古典プロパゲータに改良を加えた。実際の分子系は, 質量が大きい原子核なども含むが, そのような核の自由度は, 量子性が小さく, 古典的に扱い得ると考えられる。そこで, 本研究では, 系の自由度を, 量子性を考慮すべき自由度と, 量子性が無視し得る自由度に分割し, 後者に関しては古典的に扱うプロパゲータを導いた。この手法においては, 古典軌道の初期値に関するサンプリングが, 後者の自由度に関しては, 分布関数に従う古典的なサンプリングで済むため, 上記の振動的な積分による収束の遅さを改善することができる。

【手法の導出方法】1 位相空間での積分核表示

古典力学は, 位置と運動量の組で表される, 位相空間上で記述される。一方, 量子力学的演算子である式 (1) は, 位置空間 (配位空間) で記述されているため, 古典力学との対

応関係がつきづらい．そこで，量子系の時間発展を，位相空間表示(ここでは特に Wigner 表示)で考える．具体的には，密度演算子の時間発展

$$\hat{\rho}(t) = e^{-it\hat{H}/\hbar}\hat{\rho}_0e^{it\hat{H}/\hbar} \quad (2)$$

の $e^{-it\hat{H}/\hbar}, e^{it\hat{H}/\hbar}$ に式(1)を用い，式(2)を適当に Wigner 表示に変換する．すると分布関数 ρ_w (密度演算子の Wigner 表示)の時間発展は，次式のような積分核を用いた表現で書き表せる．

$$\rho_w(t, q, p) = \int dq' dp' K(t, q, p, q', p') \rho_w(0, q', p') \quad (3)$$

$$K(t, q, p, q', p') = \int dq_{\alpha 0} dp_{\alpha 0} dq_{\beta 0} dp_{\beta 0} \times \tilde{C}(t) g(q, p; q_{\alpha t}, p_{\alpha t}, q_{\beta t}, p_{\beta t}) g^*(q', p'; q_{\alpha 0}, p_{\alpha 0}, q_{\beta 0}, p_{\beta 0}) \quad (4)$$

ここで， $g(q, p; q_{\alpha t}, p_{\alpha t}, q_{\beta t}, p_{\beta t})$ は，2本の古典軌道の中点を中心とするガウス関数である．これを式(1)と比べると，ガウス関数の運動が2本の古典軌道の中点に沿って運動するという違いだけで，その他の手続きは全く同じである．

2.1 古典的時間発展への帰着

次に，式(3)(4)で現れた全ての積分を，停留位相近似を用いて近似評価する．この際， $\rho_w(0, q', p')$ は，その他の項より緩やかに変化するものと仮定し，停留位相条件を求める際， $\rho_w(0, q', p')$ の項からの寄与は無視する．すると，停留位相条件から，

$$(q_{\alpha}, p_{\alpha}) = (q_{\beta}, p_{\beta}) \quad (5)$$

という，2本の古典軌道が一致するという要請が与えられ，さらにその他の諸係数を整理することで，

$$\rho_w(t, q_t, p_t) = \rho_w(0, q_0, p_0) \quad (6)$$

となることがわかった．これは分布関数が古典力学的に時間発展するという意味である．つまり，半古典的な近似である式(3)(4)を，古典力学まで完全に近似を落とすには，停留位相近似という手続きを取ればよいことが明らかになった．

2.2 系の自由度の分割と時間スケールが遅い自由度についての停留位相近似

ここでは，系の自由度を序で記したとおり，量子性を考慮したい自由度と，それ以外の古典的に扱い得る自由度に分割する．そして，後者の自由度に関してのみ，式(3)(4)の積分を停留位相近似で近似評価する．その結果，半古典力学と古典力学をハイブリッドしたプロパゲータが得られることになる．なお，このプロパゲータでは，半古典的に扱う自由度に関しては分布関数を式(3)(4)のようにガウス関数で展開し，古典的に扱う自由度に関しては式(6)のような古典的なサンプリングをすることになる．これにより，振動的な積分の積分変数の数が減り，計算に必要な古典軌道の数も減ることとなる．発表では，このプロパゲータの近似精度や計算コストについても，詳しく議論する予定である．

【参考文献】 [1] M. Herman and E. Kluk, Chem. Phys. 91, 27 (1984). [2] K. Kay, J. Chem. Phys. 100, 4432 (1994).

4E09

半古典論を用いたトンネル分裂の計算手法について

(金沢大・理工) 三浦 伸一

On a computational method for the tunneling splitting via a semiclassical quantum theory

(Kanazawa Univ.) Shinichi Miura

トンネル現象が重要な役割を果たす化学的なプロセスは数多くある。電子移動反応やプロトン移動反応などはその最たるものであろう。反応速度定数の温度依存性に表れるトンネル効果の影響は良く知られた現象である。トンネル現象を記述する重要な量としてトンネル分裂があげられる。このトンネル分裂は、例えば経路積分モンテカルロ法や量子モンテカルロ法を用いることにより数値的に精密な値を得ることができる。しかしながら経路積分モンテカルロ法による方法は、分子シミュレーションの言葉で言えば、自由エネルギー計算を実行することにあたり、その計算コストはシステムサイズが大きくなると莫大になる。そこで、近似的ではあるが量子モンテカルロ法と比較すると格段に計算コストが低くなるような一定の信頼性のある手法があれば役にたつであろう。本研究では経路積分法に基づく半古典論の一つであるインスタントン法[1]を用いてトンネル分裂を計算する方法を検討する。インスタントンによる手法は、ミルニコフと中村により開発されており[2]、本研究はその離散化した経路積分版となる。方法の利点は、経路積分動力学法と同様に超並列に向けた実装が可能であるところにある。また電子状態計算と結合することにより、ポテンシャル面を系統的に改善することができる。

インスタントンの方法は、大雑把に言えば経路積分表示をした密度行列（あるいは分配関数）に対して、虚時間作用を停留する経路をとり、その経路に沿って調和的な量子ゆらぎまでを考慮する方法である。例えば、対称二重井戸を例にあげると、一つの極小からもうひとつの極小へ移動する軌道が、“古典解”にあたる。一度だけ移動する経路を1キंक解とよぶ。複数回極小間を移動する経路も古典解であるが、実際のトンネル分裂の評価のためには、この1キंक解を数値的に求めれば良い。以下簡単のため1自由度の系を考えよう。質量で重み付けをした座標を x ，ポテンシャルを $V(x)$ とする。経路積分シミュレーションでは、しばしば虚時間作用 S_E を用いて、古典的な高分子系のポテンシャルと対応をつける：

$$S_E = \beta \hbar W_{eff}$$

ここで高分子系のポテンシャルは、

$$W_{eff} = \sum_{s=1}^M \frac{1}{2} \omega_M^2 (x^{(s)} - x^{(s+1)})^2 + \frac{1}{M} \sum_{s=2}^M V(x^{(s)}) + \frac{M}{2} \{V(x^{(1)}) + V(x^{(M+1)})\}$$

と書くことができる。上述の虚時間作用を停留する経路を数値的に求めるということ

は、高分子の言葉では、ポテンシャル W_{eff} を極小化する高分子の配位を探すことに相当する。ポテンシャルを極小化する配位 $\{\bar{x}^{(1)}, \dots, \bar{x}^{(M+1)}\}$ が見つかりとトンネル分裂 Δ は、以下の式から計算することができる。

$$\Delta = \hbar K \exp \left\{ -S_{\text{inst}}(\bar{x}^{(1)}, \dots, \bar{x}^{(M+1)}) / \hbar \right\}$$

ここで S_{inst} は 1 キンク解に対して計算した虚時間作用である。 K は古典解のまわりの揺らぎからの効果を含めた係数である。

ここで 1 自由度の対称二重井戸に対して計算した例について示す。ポテンシャルは、

$$V(x) = V_0 \left(\frac{x^2}{x_0^2} - 1 \right)$$

とする。 V_0 , x_0 はパラメータで極小は $-x_0$, $+x_0$ にある。以下の計算では $V_0=1.0$, $x_0=5.0$ とした。また時間間隔は $\beta=30$ とし、 Trotter 数 M を変えていくつか計算をした。図 1 に数値的に求めた古典経路 (1 キンク解) を示す。軌道が $-x_0$ から $+x_0$ へ移動している様子が見て取れる。数値的な観点から重要なことは、 $M=32$ の計算で経路のおおよその構造が抽出できていることである。図 2 にはトンネル分裂の計算値を $1/M$ の関数として示した。 Trotter 数が大きくなるにつれてトンネル分裂は収束している様子が見える。当日は、分子系へ適用した例を示すと共に、インスタントン法と電子状態計算を結合する手法について展望する。

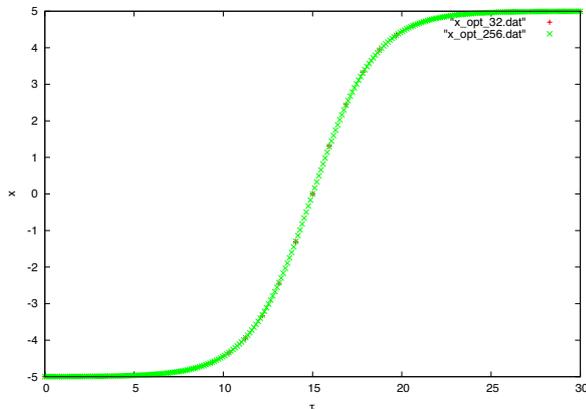


図 1: 数値的に計算した“古典経路”。
 $M=32$ (赤い+) と $M=256$ (緑の×)。

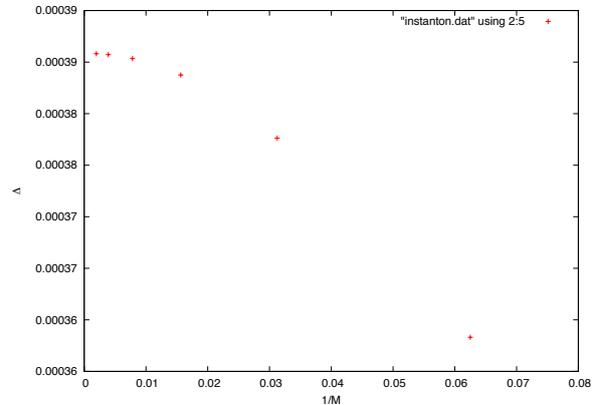


図 2: トンネル分裂を $1/M$ の関数として示す。

参考文献

- [1] S. Coleman, *Aspects of symmetry* (Cambridge University Press, 1985).
- [2] G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **115**, 6881 (2001).