

## 量子古典分子動力学シミュレーションによるデコヒーレンスの評価

(高等師範学校<sup>1</sup>, カンザス大<sup>2</sup>) 城塚 達也<sup>1</sup>, Damien Laage<sup>1</sup>, Ward H. Thompson<sup>2</sup>

デコヒーレンスは遷移速度やスペクトルに大きく影響するが、半古典近似では考慮されていない。また、デコヒーレンスの振動遷移への影響も明らかというわけではない。そこで、半古典的な結果への補正は摂動論(フェルミの黄金則)に基づき導入する。ここで、1つの自由度に対してシュレーディンガーを解き、他の自由度(核)の波動関数に対してガウス近似を用いることにより表式を導いている。[1, 2]この手法は電子スペクトルの解析などでしばしば用いられたが、本研究では水(重水も含めて)の振動遷移(スペクトル)に応用し、[3]非断熱遷移へのコヒーレンスの影響を量子分子動力学(MD)シミュレーションを用いて研究する。この近似を用いると遷移速度やスペクトルが半古典の結果とデコヒーレンス関数の積の形になる。よって、まず MD によりデコヒーレンス関数を正確に評価する。また、デコヒーレンス関数への様々な近似[4]を考え、各成分の物理的意味を探る。更に、短時間近似を用いてデコヒーレンス関数の簡単な近似を調べる。最後に、本手法を IR スペクトルに適用しデコヒーレンスの影響を検証する。

分子間に SPC/E ポテンシャルを用いて 256 個の水分子のシミュレーションを行った。MD シミュレーションの毎時間ステップに 1 個の OH に対して時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解き、Hellman-Feynman 力により時間発展させた。このとき、PO-DVR を用いて計算で用いるグリッドの数を減らした。[5]また、OH 伸縮にはモースポテンシャルを用いた。[6]デコヒーレンス関数の計算で用いる非平衡 MD の初期構造は振動基底状態の平衡化シミュレーションから 480 個をサンプルし振動基底・励起状態で 400 fs 時間発展させた。デコヒーレンス関数を並進と回転成分に分解する際、Cartesian 座標から分子内座標に変換した。この時、回転座標は水分子の慣性モーメントテンソルが対角的になるよう選んだ。

得られたデコヒーレンス関数を図1に示す。デコヒーレンス関数の実部をガウス関数でフィッティングすると約 33 fs の緩和時間が得られた。座標変換によりデコヒーレンス関数を成分分解するとこの緩和に並進と回転の両方が関与していることがわかった。また、デコヒーレンス関数への様々な近似はいずれも定量的に十分とは言えないが、短時間近似はデコヒーレンス時間を粗いが簡単に見積もれることがわかった。最後に、本手法を IR スペクトルに応用すると半古典の結果と比べて線幅が大きくなった。

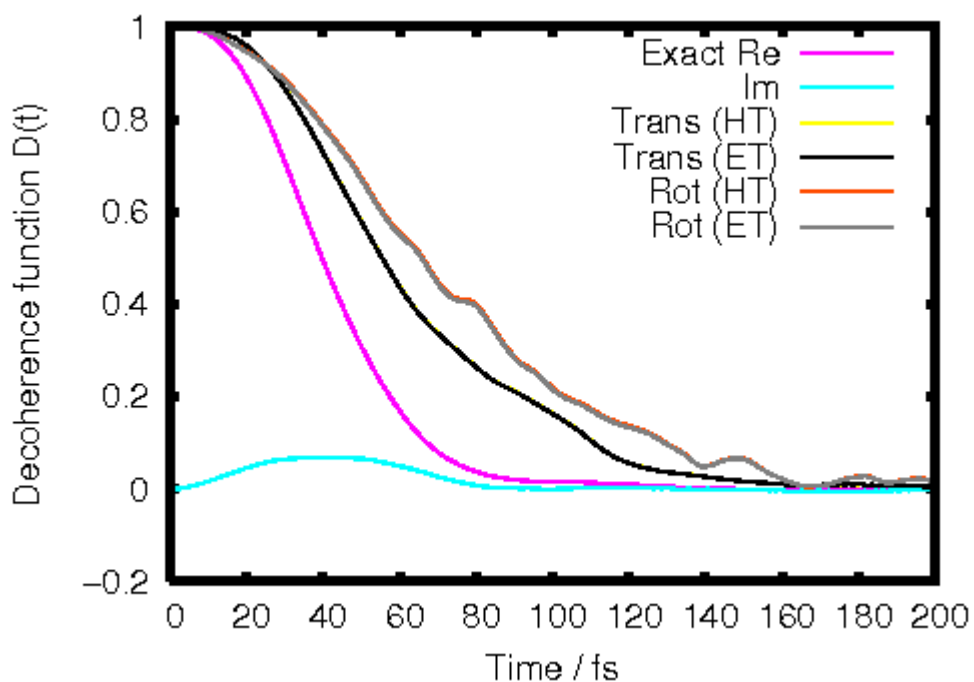


Figure 1: デコヒーレンス関数の実部と虚部.実部への並進と回転の寄与も示す.凡例中の ET と HT はガウス幅の正確な表式と高温近似を用いた結果を表す.

- [1] Eric J. Heller, *J. Chem. Phys.* 75, 2923 (1981).
- [2] Oleg V. Prezhdo and Peter J. Rossky, *J. Chem. Phys.* 104, 5863 (1997).
- [3] D. Kraemer *et al*, *PNAS* 105, 437 (2008).
- [4] Laszlo Turi and Peter J. Rossky, *J. Chem. Phys.* 120, 3688 (2004).
- [5] Ward H. Thompson, *J. Chem. Phys.* 118, 1059 (2003).
- [6] Kahled Toukan and Aneesur Rahman, *Phys. Rev. B.* 31, 2643 (1985).