

反応座標切替機構の量子的兆候

(北大電子研) 寺本 央, 戸田幹人, 小松崎 民樹

Quantum manifestations of reaction coordinate switching mechanism

(Hokkaido Univ, RIES) Hiroshi TERATOMO, Mikito Toda, Tamiki KOMATSUZAKI

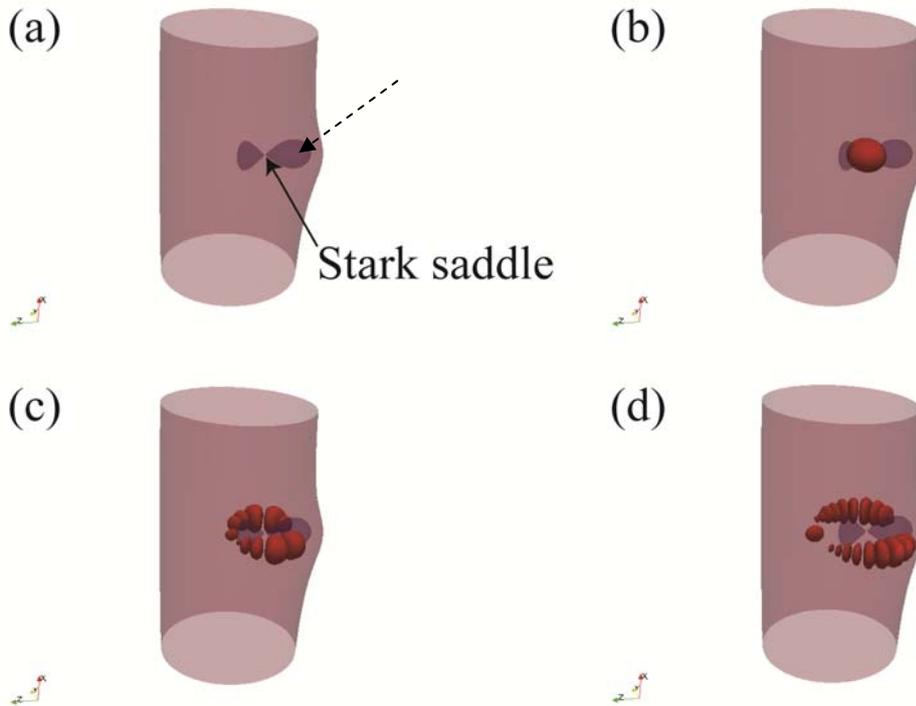
【序】反応座標切替機構とは、分子のエネルギーをあげていくと、あるエネルギーを境に、その分子の主要な構造転移反応が別の新しい構造転移反応に切り替わる、というものです[1]。1935年頃、Eyringらによって、H.絶対反応速度論と呼ばれる統計的化学反応理論が、分子の物性からその分子の構造転移などの化学反応を予測するために提唱されました。その理論の骨子は、彼の著書『THE THEORY OF RATE PROCESSES』にまとめられています。そこで登場する反応座標とは、分子の生成物と反応物に相当する二つの安定構造をつなぐ最小エネルギー経路に添う座標のことでした。その最小エネルギー経路は、分子の運動が十分ゆっくりしていてボルツマン分布に従うとすると、もっとも起こりやすい経路ですから、その理論が提唱されて以来、多くの化学者によって、化学反応は最小エネルギー経路に沿って起こると考えられてきました。そのときに最小とされるべきエネルギーは、分子が静止していると仮定したときに分子が持っているエネルギーで、ポテンシャルエネルギーと呼ばれているものです。従って、ここでの反応座標は、ポテンシャルエネルギーの形状だけからきまり、分子の運動形態には依存しません。

しかし、一般に、分子がどのように形を変えるかは、分子の運動形態に依存します。身近な例で説明しますと、ボブスレーが走る軌跡は、コースの形状だけからは決まらず、ボブスレーの速度、ボブスレーに乗っている人の動き、等の運動形態に依存するようなものです。また、近年、non-IRC反応と呼ばれる必ずしも反応が反応座標に沿って起こらない反応も数多く見出されてきています。以上のことから、分子の運動形態の情報も含んだ、より一般的な反応座標の概念をつくることが望まれてきましたが、そのような概念は、本研究グループの小松崎教授、同時期に、ジョージア工科大学の T. Uzer、ブリストル大学の S. Wigginsらによって2000年頃に独立に考え出されました。しかし、そのような一般化された反応座標も分子のエネルギーとともに連続的にしか変化しないものと考えられていて、その反応座標が不連続的に別の反応座標に切り替わる可能性に関してはまったく議論されてきませんでした。

我々は、そのような不連続的な切り替わりが実際に起こる、ということを経験と磁場中を運動する水素原子のモデルにおいて示しました。また、その切り替わりの機構を、より一般的な、法双曲不変多様体と呼ばれる概念に基づき説明することに成功しました。これにより、この切り替わりは、このモデルに特有なことではなく、あるクラスの分岐を示す分子全般に起こりうる、ということが分かりました[1,2]。この切り替わりの機構は、現在、分子の構造転移反応の制御にも利用できると考えられています。

【発表内容】本発表では、この反応座標切替機構の量子的兆候について、先の電場と磁場中を運動する水素原子のモデルにおいて示します。この系は水素原子の電子が3次元空間中を下図(a)に示すポテンシャル面を感じながら運動する系です。この系には、図(a)の Stark サドルをはさんで二つの安定なポテンシャル井戸があり、電子のエネルギーが Stark サドルのそれに近いと Stark サドルの IRC の方向(下図の z 方向)にサドルを越えるのがこの電子

の運動の律速となります。このIRCの方向は電子の運動エネルギーには依存しませんが、電子の運動エネルギーが増加するとともに、図のx方向の電子の運動が不安定化し、 $E = 0.99$ を境に電子の運動の律速となるべき方向がx方向へと切り替わります。本発表では、その切り替えに際し、Starkサドルの法双曲的不変多様体とその不安定多様体に対応する量子共鳴状態の構造がどのように変化するかを議論します。下の図(b)では $E = 0.07$ の量子化条件を満たす法双曲不変多様体上の最も短い不安定周期軌道近傍に局在する半古典波束(以下ではチューブ関数と呼ぶ)を示します。なぜ短い周期の不安定周期軌道なのかといえば、短い周期の周期軌道は対応する量子状態にスカーとして寄与することが多いことが経験的に知られているからです。このエネルギー領域では、チューブ関数はサドル直上に位置していて、二つのポテンシャル井戸を分離しています。さらにエネルギーを上げていくと、その不安定周期軌道に対応するチューブ関数はサドルから離れていき、反応座標が切り替わる $E = 0.99$ に近づくに従ってyz平面を分断するように(よって、新しい運動の律速方向となるx方向と直交するように)動きます。本発表では、これらのチューブ関数に対応する量子共鳴状態を計算し、その構造が反応座標の切替をうけてどのように変化するかを議論します。



図：直交する電場磁場中の水素原子の電子が感じるポテンシャル等高面とその上のStarkサドルに対応する法双曲的不変多様体上の最も短い周期軌道上に局在するチューブ関数。(a)電子の感じるポテンシャルの等高面。青がエネルギーがStarkサドル直上 $E = 0.0$ の等高面(8の字が交差している点がStarkサドル)。赤がエネルギーが $E = 1.5$ (反応座標が切り替わった後)のエネルギーの等高面。点線の矢印で示す位置に水素原子があり、IRCは図のz方向に伸びている。(b-d) Starkサドルに対応する法双曲的不変多様体上の一番短い不安定周期軌道上に局在するチューブ関数((b) $E = 0.07$ (c) $E = 1.01$ (d) $E = 1.93$)

[1] U. Lourdraj et al, J. Phys. Chem. A, 113, 2236 (2009).
 [2] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki. Phys. Rev. Lett.,106:054101 (2011).
 [3] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki, Nonlinearity, submitted.

2E02

反応の運命を分ける反応性境界: 定義の一般化と H_5^+ プロトン移動反応における反応性境界の抽出

(北大生命院¹, 北大電子研²)

永幡 裕¹、河合 信之輔¹²、寺本 央¹²、Chun-Biu Li¹、小松崎 民樹¹²

Reactivity boundary dividing fate of reaction: its generalization and its application to H_5^+ proton transfer reaction associated with index-two saddles

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²)

Yutaka Nagahata¹、Hiroshi Teramoto¹²、Chun-Biu Li¹、Shinnosuke Kawai¹²、Tamiki Komatsuzaki¹²

【序】 化学反応動力学の研究は反応の始状態から終状態までどの様に進行するのかの理解を目的としている。特に反応動力学を理解する上で鍵となると考えられるのは、どの様なダイナミクスを経れば反応が生起するのかという問いである。化学反応過程は、古典的には、反応系・生成系と呼ばれる相空間上の2つの領域を繋ぐトラジェクトリを用いて記述される。この様なトラジェクトリのうち反応系から出発したトラジェクトリには、生成系に至るものと反応系に戻るものが存在する。両者の間には両者を分ける境界が存在する。本講演の主題はこの反応性を分ける境界についてである。1950年代のWallらの発見を元にJ. S. Wright[1]やP. Pechukas[2]らの一連の研究によって明らかにされた(1970年代後半から1980年代前半)そのような境界は、その後M. J. DavisらやN. de Leonら等によってこうした研究が力学系の理論を使って再定義されるようになった(1980年代前半から1990年代前半)。小松崎らやS. Wigginsらによって正準摂動を用いることで多自由度系でも、一次のサドル点(不安定方向が一自由度のみの)での相空間構造が多自由度系でも解析可能となった[3]。

他方、全角運動量がゼロでない場合や、複雑な分子にはエネルギー的にアクセス可能な2次以上のサドル点が存在することが知られている。例えばRoaming反応、Kinetic Transition Stateにおいて、2次のサドルが果たす役割を明らかにする事が期待されている。ごく最近になって、二次のサドルへの力学的反応理論の拡張がなされるようになってきた[2]が、それらの研究で用いられていた正準摂動を用いる上での従来の仮定がない立たない可能性を我々は明らかにした[3]。また、2次以上のサドル点にはそれより下の次数のサドル点(例えば1次のサドル点)を伴うことが知られており、2次以上のサドル点を介した反応を理解する為には、複数のサドル点を介した反応も同時に理解する必要がある。

本講演では、上述のように、従来からある概念では理解できなかった、高次のサドルかつ複数のサドルを介した反応への力学的な性質に基づいた(反応の可否を分ける)反応性境界の一般化をJ. S. Wright[1]やP. Pechukas[2]らによる一連の研究に立ち返って行う。また、具体例として H_5^+ プロトン移動反応の3自由度系トイモデルにおける反応性境界と解析によって得られた非一様な反応性について紹介する。

【理論】 ここでは、反応性境界の一般化を行う。相空間上の適当な領域(例えば反応系や生成系)を反応における状態(例えば S_1, S_2)とする。これらの状態の間にはいずれにも属さない中間領域があるとする。殆どのトラジェクトリは十分な時間が経てばいずれかの状態に至る。また時間逆発展した場合も同様である。 S_1 から S_2 に至るトラジェクトリ(またその逆)

を r_{12} (r_{21})、 S_1 , S_2 から自身に戻ってくる軌道を n_1, n_2 とする。両者の間には下記の様な境界となる軌道が存在しそれを反応性境界と呼ぶ。またこれらの軌道が漸近する集合を反応性境界の種と呼ぶ。

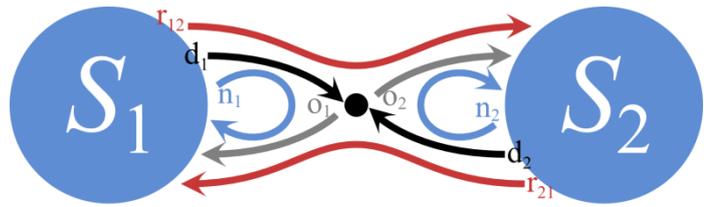


図 1 軌道の行先(d_1, d_2)と起源(o_1, o_2)を分ける反応性境界

反応性境界 I: 行先を分ける集合 d_1, d_2

軌道の集合であって、その起源がある状態に属し、かつその行先がいずれの状態にも属さない軌道の集合

反応性境界 II: 起源を分ける集合 o_1, o_2

軌道の集合であって、その行先がある状態に属し、かつその起源がいずれの状態にも属さない軌道の集合

反応性境界の種を一次のサドル点において摂動論を用いて抽出した不安定周期軌道（法双曲不変多様体）とすると反応性境界は従来の定義となる。

【研究結果】再定義した反応性境界の定義に従って、従来では扱うことの出来なかった、 H_5^+ プロトン移動反応（2つの2次のサドルと2つの一次のサドルを介した反応）の Toy Model 系における反応性境界を抽出し、解析した。反応性境界の定義を満たすように抽出した状態と“遷移状態”（中間領域）を図2に示す。プロトン移動反応における2つの赤色の領域が状態で、示しているのは各平衡点における分子の構造である。この系はプロトンが右側の場合と左側の場合で対称であるため、N. de Leon らがした様に図2の2（1次のサドル点）と4（2次のサドル点）を含む不変集合に僅かな摂動を掛けることで反応性境界を抽出した。十万点の初期条件を用いて抽出した反応性境界の検証結果や得られたモデル系のもつ非一様な反応性等の技術的な詳細については講演中に述べる。

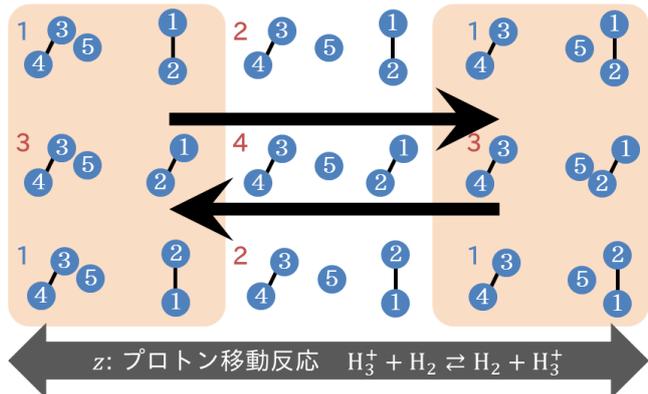


図 2 H_5^+ プロトン移動反応における反応性境界が分けた状態と平衡点でのその構造（1, 3）

【参考文献】

- [1] F. T. Wall et al, *J. Chem. Phys.* **29**, 255 (1958); **35**, 1284 (1961); **39**, 3112 (1963) J. S. Wright et al. *Chem. Phys. Lett.* **30**, 200 (1975); **46**, 56 (1977), *J. Chem. Phys.* **64**, 970 (1976); **66**, 104 (1977); **67**, 5883 (1977); **69**, 720 (1978).
- [2] P. Pechukas et al, in *Dynamics of Molecular Collisions Part B* pp. 269-322; *J. Chem. Phys.* **67**, 5976 (1977); **69**, 1218 (1978); **71**, 2062 (1979); **70**, 325 (1979); **72**, 1669 (1980); *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 159-177 (1981) E. Pollak et al., *J. Chem. Phys.* **73**, 4373 (1980); **72**, 2990 (1980); **73**, 4365 (1980); **74**, 5586 (1981); *Chem. Phys. Lett.* **80**, 45-50 (1981); *Chem. Phys.* **61**, 305-316 (1981).
- [3] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 79-152 (2003).; S. Wiggins et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478-5481 (2001).; S. Kawai et al., *Adv. Chem. Phys.* **145** 123-169 (2011).
- [4] G. Haller et al., *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* **15**, 48-59 (2010).; P. Collins, G. S. Ezra, and S. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **134**, 244105 (2011).; G. Haller et al., *Nonlinearity* **24**, 527-561 (2011).; G. S. Ezra and S. Wiggins, *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 205101 (2009).

超多体分子量子波束ダイナミクスの追跡に向けて
(東京大院・総合文化) ○高橋 聡, 高塚 和夫

Towards many-dimensional wavepacket dynamics of molecules
(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo)

○Satoshi Takahashi, Kazuo Takatsuka

【序】 化学反応における原子核のような、重い粒子の多次元実時間量子ダイナミクスを追跡し理解することは、大規模シミュレーションが可能な現代において、ますます重要であり興味深い。安定性行列の時間発展を伴う従来の半古典手法は、化学反応ダイナミクスのための実際的手法として、広く適用されている。しかしながら、古典経路に沿った安定性行列の時間発展と、ポテンシャル Hessian の計算は、大規模分子系への数値的適用に対する障壁として残る。さらに、近似の精度において、既存の半古典手法が WKB レベルを越えて量子力学的記述を獲得するためには、無限次までの高次補正を考慮する必要がある。我々は、Action Decomposed Function (ADF) の理論 [1] に立脚し、波束動力学の方法論の構築を行っている。それは半古典力学を経由して明確な力学の階層を上り、さらに安定性行列を伴わない実際の適用を可能にする。超多体波束ダイナミクスの追跡を行うための土台が完成したので [2,3]、本発表において報告する。

【理論：Action Decomposed Function (ADF)】 次の形の時間依存波動関数を出発点とする。

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = F(\mathbf{q}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, t)\right). \quad (1)$$

指数の肩の関数 S は、古典 Hamilton-Jacobi 方程式を満足すると仮定する。上式を時間依存 Schrödinger 方程式に代入すると、複素数値の振幅関数 F に対する、線形な運動方程式が得られる。

$$\frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left(-\mathbf{p} \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p})\right) F(\mathbf{q}, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(\mathbf{q}, t). \quad (2)$$

運動量場 $\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{q}, t)$ が作る流れに沿って、Lagrange 微分 $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{p} \cdot \nabla$ を定義して ($m = 1$ として、質量重み付き座標を考える)、Euler 描像の運動方程式を、Lagrange 描像の運動方程式へと変換する。

$$\frac{d}{dt} F(\mathbf{q}, t) = \left[-\frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p}) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2\right] F(\mathbf{q}, t). \quad (3)$$

この式を出発点として、古典力学から量子力学へ、半古典力学を経由してダイナミクスを階層的に構築することができる。式 (3) の右辺を無視した運動方程式は、関数 F が、運動量場 \mathbf{p} によって与えられる古典力学的な流れによって、値を変化させることなく運ばれることを意味する。

運動量勾配：式 (3) の右辺第 1 項のみを考慮すると、近似のレベルが古典力学から WKB レベルの半古典力学へと移行する。半古典振幅の時間変化は、我々がずれ行列式と呼ぶ、次の量で表現できることがわかった (N は自由度の数とする)。

$$\sigma(t) = \prod_{i=1}^N \wedge(\mathbf{q}^i(t) - \mathbf{q}(t)). \quad (4)$$

この量は、着目する参照軌道 $\mathbf{q}(t)$ の近傍の古典軌道集合 $\{\mathbf{q}^i(t)\}, i = 1, \dots, N$ の時間発展を追跡することによって、多次元系においても容易に計算することができる。これにより、大規模系において厄介となる、 $2N \times 2N$ の安定性行列の時間発展と、ポテンシャル Hessian の計算を回避し、計算量を減少させることができる。さらに、参照軌道と近傍軌道の役割を入れ替えることによって、互いの情報を再利用しながら、波束ダイナミクスの大域的な特徴を、最小限の古典軌道集合で記述することが可能である。非線形性が強い系においても、各ずれベクトル $\mathbf{q}^i(t) - \mathbf{q}(t)$ を適宜スケールリングすることにより、長時間の時間発展を行うことができる。但し、半古典的な特異性、つまり $\sigma(t) = 0$ となる特異点における波束の発散は回避できない。

量子拡散：続いて、右辺第 2 項の寄与を、ここでは簡単のため 1 自由度系で考える。ADF の振幅因子 F の時間発展に対して、参照軌道に中心を持つ次の Gauss 型関数を導入する。

$$G(q - q(t), t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{c(t)^{1/4}}{[c(t) + id(t)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{c(t) + id(t)}(q - q(t))^2\right]. \quad (5)$$

この関数を経由することで、参照軌道が運ぶ波束高さに対して、半古典的特異性とは無縁な、次の Lorentzian 形が得られることがわかった。

$$X(t) \equiv \frac{c(t)^{1/4}}{[c(t) + id(t)]^{1/2}} \propto \left(\frac{1}{\sigma(t) + i\eta(t)} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

その分母の実部は、ずれ行列式 $\sigma(t)$ から得られ、虚部は Planck 定数 \hbar の大きさに比例する量子拡散を反映する。さらに虚部 $\eta(t)$ は、次の Wronskian 関係式を通して、ずれベクトル (1 次元では $\sigma(t) = q^1(t) - q(t)$) と互いにカップルすることがわかった。

$$\sigma(t)\zeta(t) - \dot{\sigma}(t)\zeta(t) = 2\hbar, \quad \zeta(t) = \text{const.} \times \eta(t). \quad (7)$$

この表現は、多次元へも容易に拡張可能である。量子拡散の効果が働く空間方向を適切に特定することによって、特異点近傍で発散的な振舞いをする半古典 ADF の波束高さを抑え、量子的な平滑化が行うことができる。

【数値計算結果】

上記理論を波束ダイナミクスに適用した結果を、以下に示す。図 1 と図 2 にはそれぞれ、2 次元ならびに 100 次元系への本手法の適用結果を示す。いずれも、初期波束の中心に対応する初期条件 (q_0, p_0) を与えられた古典軌道に沿って、波束成分の高さの時間変化を追跡したものである。2 次元系では、運動量勾配のみを考慮した半古典 ADF (緑) と、さらに量子拡散の効果も取り込んだ ADF (青) の高さが、数値的に厳密な量子波束高さの時間変化 (赤) と比較される。運動量勾配によって、特異点近傍を除く時間領域での量子波束の高さが再現され、量子拡散がさらに波束高さの記述を改善し、量子波束高さを再現することがわかった。また 100 次元系では、波束高さの絶対値は大きくなるものの、量子拡散を考慮しない場合と比較して、劇的な改善が見られることが確認された。

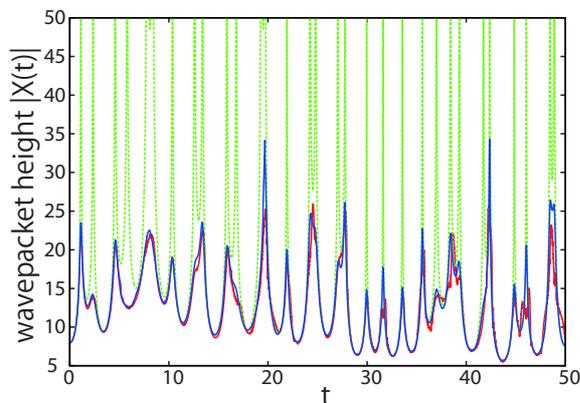


図 1: 2 次元系において、初期波束の中心の古典軌道に沿って追跡される量子波束高さ (赤) と、ADF 高さの比較。運動量勾配のみを用いた場合 (緑) の半古典的発散は、量子拡散を適切に考慮することによって抑えられる (青)。

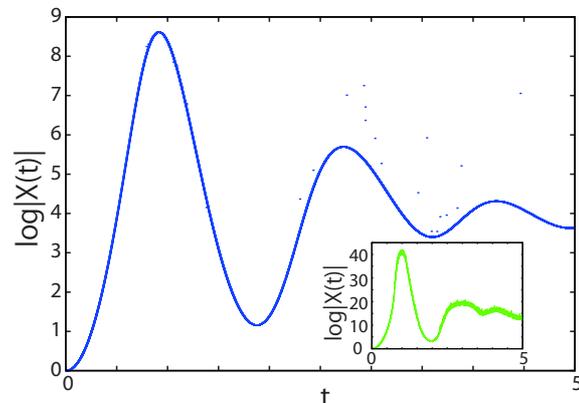


図 2: 100 次元系に対して、古典軌道に沿って得られた ADF 高さの時間変化。Wronskian 関係式 (7) を経由して量子拡散を適用すると、半古典 ADF (はめ込み) と比べて高さが劇的に低下し、滑らかになる。

【結論】 本手法の土台の完成によって、我々は、半古典的な特異性を乗り越えた、波束ダイナミクスの量子的記述を可能にした。これにより、適用する系のサイズに依存して適切に近似を取り込みながら、分子の多次元量子波束ダイナミクスを、実時間追跡することが可能になる。今後は、実在大規模系への適用を含む、分子の大域的な量子波束の時間発展の追跡に取り組む予定である。

理論と数値計算の詳細、特に多次元系における量子拡散の効果の取扱いに関しては、発表において述べる。

参考文献:

- [1] K. Takatsuka and A. Inoue, Phys. Rev. Lett. **78**, 1404 (1997); A. Inoue-Ushiyama and K. Tatatsuka, Phys. Rev. A **59**, 3256 (1999).
- [2] S. Takahashi and K. Takatsuka, submitted.
- [3] K. Takatsuka and S. Takahashi, submitted.

非断熱遷移によって引き起こされる励起状態上での ディープトンネリングおよび摩擦

(東大院総合) ○山本憲太郎, 高塚和夫

Deep Tunneling and Friction on the Transition States Induced by Nonadiabatic Interactions

(University of Tokyo) ○Kentaro Yamamoto, Kazuo Takatsuka

【序】

単純な化学反応であっても、断熱ポテンシャル面上の障壁の高さを考慮しただけでは、その反応性を理解できないものが数多く存在する。量子トンネル効果や反応共鳴、溶媒効果などが関係する反応は、その例である。ただし、これらは基本的に、動的な励起状態とのカップリングが考慮されない現象である。しかし、化学反応の遷移状態付近には、一般に励起状態の底が位置するので、このようなカップリングが無視できない場合は少なくないはずである。本研究では、化学反応のモデルポテンシャル上の非断

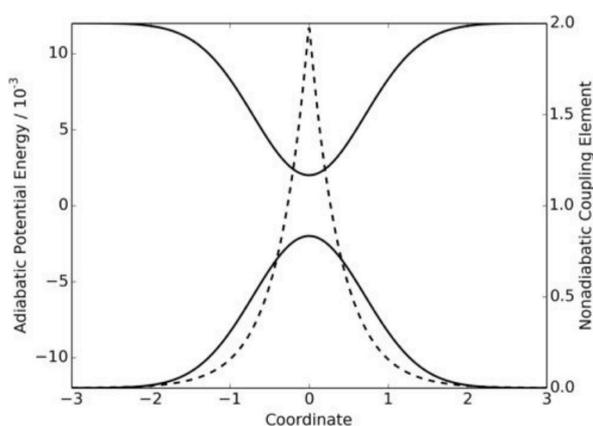


図 1. 座標に対する断熱ポテンシャルエネルギー曲線 (実線) および非断熱相互作用(破線)。

熱力学を、“path branching representation”と呼ばれる方法を用いて解析した。その中で得られた、上述の現象と独立した機構を持つ、励起状態上のトンネリングおよび摩擦の効果について示す。この機構は、単一面上の機構とカップルしうるし、また、違った反応性につながる可能性もある。

【理論と方法論】

path branching representation は、原子核の軌跡を反応経路として、電子波束がその上を時間発展する量子古典混合理論である¹。この理論では、経路は行列で表される力により時間発展する。よって、経路に複数の力が働くことになり、微小時間毎に分岐する。経路は位相空間内を連続的に分岐しながら時間発展し、しかもそれが受けてきた力の履歴を特定できる。よって、物理的描像が明確である。

技術的には、厳密解は無限個の経路を含むため計算できない。そこで、物理的な明確さが失われなように近似をして、計算を行う。具体的には、ある一定時間内では分岐した経路はそれほど離れないと期待されるので、それらを平均することにより、経路の増加を抑える。そして、これとは別にダ

ミの経路をいくつか計算しておき、これらを目安に平均が有効な範囲を決める。

【系と初期条件】

図 1 に示すような、1 次元 2 状態モデルでの動力学を考える。質量はプロトンと同じとし、障壁から離れた場所からそれに向かう反応経路を考える。初期のエネルギーは、障壁の高さと同程度とする。

【結果と考察】

励起状態に由来する力で経路が分岐する反応の解析から、次の 2 種類の機構を見出した。まず、エネルギーが障壁より低い場合に予測されるのは、励起状態由来の力にアシストされたトンネリングである。鞍点付近で分岐して、障壁を越える経路が生じるからである (図 2(a))。また、エネルギーが高い場合に予測されるのは、摩擦的な効果である。鞍点付近でトラップされた経路のうちのいくつかは折り返し、反応確率を下げるのに寄与するからである (図 2(b))。

ここで提案したのは、励起状態が本質的な役割を果たす、新たな機構である。単一ポテンシャル面での機構、例えば多次元鞍点付近において、軌道の滞在時間が延びる機構²とは、物理的に独立なものである。

【参考文献】

1. K. Takatsuka and T. Yonehara, Adv. Chem. Phys. **144**, 93 (2010)
2. T. Yanao and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **120**, 8924 (2004)

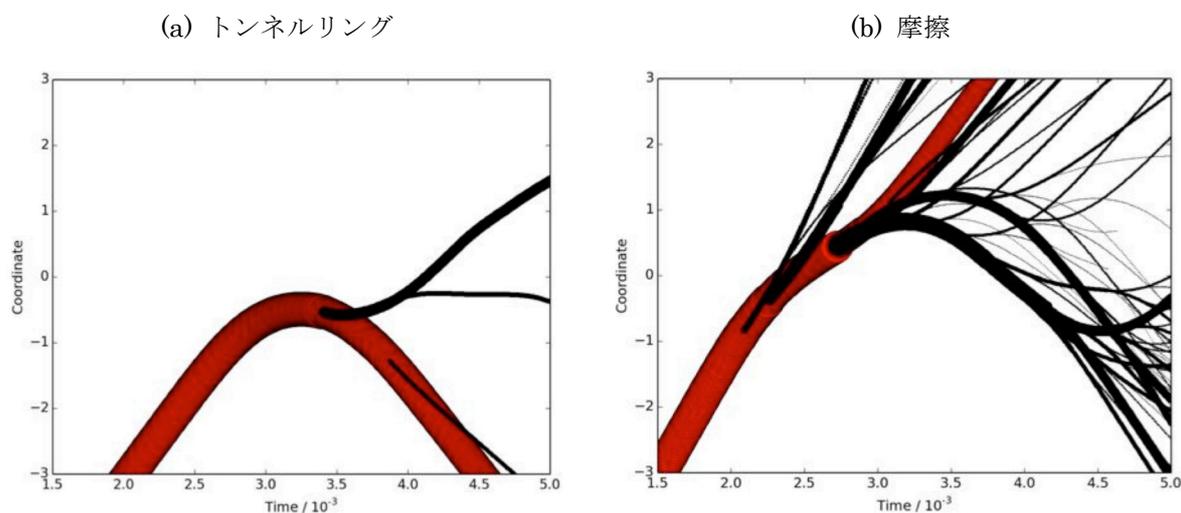


図 2. 全エネルギー E がそれぞれ障壁の高さの (a) 0.8 倍、(b) 1.45 倍の場合の、経路の分岐の様子。縦軸は座標で、横軸は時間である。線の太さは、ポピュレーションの平方根に比例する。赤線は、基底状態に由来する力のみを受けた経路である。

2E05

高縮重電子励起状態における化学反応相の開拓に向けた 非断熱電子動力学研究； ホウ素クラスター

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○ 米原文博、高塚和夫

Exploration for a novel phase of chemical reaction dynamics
through a mixing of highly degenerate excited electronic states
in boron cluster compounds.

(Univ. Tokyo, CMSI, TCCI) ○ Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka

[研究動機と背景]

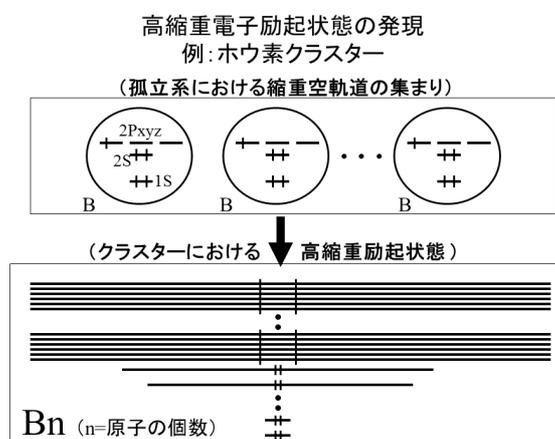
強い電子非局在性（芳香性）と高縮重励起状態をもつ分子系は電子的に柔軟であり、新しい化学反応相を電子動力学の観点から探る格好の対象である。ホウ素系クラスターの“超芳香性”が与える高度な結合柔軟性に着目し、構造転移による非断熱遷移を通じて 高縮重励起状態が活性の高い化学反応場を提供する可能性、反応特性をレーザー場等の外場環境を用い制御する為の理論予測を目指している。

電子の非局在性は、分子特有の幾何構造、分子内外の電子移動、多彩な化学結合様式を発現させる。共役電子伝導性ポリマー、フラーレン、カーボンナノチューブについての研究は、長距離電子移動、安定なナノ構造の発現、局所反応場、ナノ空間への分子の閉じ込め等、基礎化学における有用な概念に留まらず実用に結びつく技術を生み出してきた。

非局所性が極度に強い例として、Lipscomb が指摘した、ホウ素水素クラスターの超芳香性がある。ホウ素原子単体の価電子軌道空間には空軌道が多くまた、軌道半径が小さい為、クラスター化するに応じて多くの安定構造と[1,2]柔軟な結合特性を持つ高縮重励起状態群が現れる。右図に“高縮重励起状態”が現れる様子を示す。近接準位の重ね合わせによる新しい電子状態と電子動力学の発現が予想される。構造の安定性と不安

定性を提供するホウ素化合物系は、無機有機反応における多くの応用において重要な位置を占めている。現在では、ナノ構造構築における重要な要素として期待されている。一方従来では構造安定性に焦点が当てられることが多かった。空間的に広がる柔らかい電子雲で特徴付けられる高密度励起状態群と、ホウ素原子の価電子欠乏性に由来する多彩な化学結合形態に着目し、電子の運動が原子核の運動に対し独立性を獲得する非断熱動力学に焦点を当てた研究はこれまでに無い。我々は、構造転移を伴う化学過程で種々の非断熱性が果たす役割に着目する。

[3, 4, 5, 6]



[結果と考察]

高縮重系での化学反応に非断熱性が与える影響を知る手始めとして、実験的にも取り扱われる事の多い[7]、ホウ素水素系クラスターを選んだ。特に、

- (1) 中央に水素分子の配置された二重リング B_{12} クラスター系の動力学
- (2) ホウ素クラスター B_{12} と水素分子の衝突反応を取り上げた。[3]

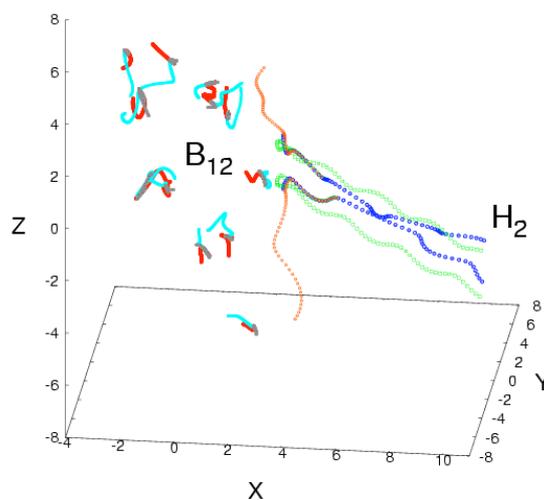
電子動力学の計算手法を用いることで、多数の電子状態を一括して取り扱い、これと非断熱分岐を組み合わせることで、非断熱遷移が頻発に起こる高縮重系の励起化学反応における傾向を部分的に知ることが出来る。

上の二例に対応し、次を見いだした。(1) ホウ素クラスター内の強い化学反応場と、急速な構造緩和が引き起こす系の自励的な電子励起。水素分子はクラスター内部で速やかに解離し、クラスター外縁部に移動してBH結合を生成する。

(2) 非断熱遷移に伴う分岐に応じ、水素間結合が解裂しBH結合を生じるものと、反応せず反跳するものが現れる。

これらは次の可能性を示唆すると考えられる。(A) 高擬縮重した励起状態間の非断熱遷移を介し、分子運動は電子励起エネルギーに転化して相互に絡み合った動力学が発生する。(B) クラスター構造の変形動力学に伴い多様な励起状態反応場が発現する。(C) 無数の非断熱遷移経路と輻射場を利用した反応の制御の可能性。(図は、非断熱遷移に伴う、ホウ素クラスターと水素分子の反応性、非反応軌道の例。電子動力学理論と非断熱遷移分岐理論を併用した。“青色/緑色/オレンジ”の線は各々、“入射する/反応せず反跳していく/ホウ素クラスターと結合する”水素分子の古典軌道を表している。)

また、クラスター分子と水素分子の衝突反応においてレーザーを照射し、電場分極の方向を適切に選ぶ事で反応性、非反応性を変更できる事を示唆する事例を確認している。これは、反応制御の条件について大規模計算機を活用して調べていく際の重要な足がかりとなると考えることができる。時間があれば、他に見いだした反応の特徴、及び、縮退に関連して、円錐交差での電子動力学と干渉性に関する研究[8]についても当日報告したい。



[1] A.N.Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J.Zhai and L.-S. Wang, *Coord.Chem.Rev.* **250**, 2811 (2006)

[2] R. B. King, *Chem. Rev.* **101**, 1119 (2001)

[3] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (2012)

[4] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012)

[5] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)

[6] T. Yonehara and K. Takatsuka, *Chem. Phys.* **366**, 115 (2009)

[7] Y. Onishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida and T. Kanayama, **133**, 074305, (2010)

[8] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J.Phys.Chem. A* (2013) /doi/abs/10.1021/jp402655q

— 電子配置・分子軌道エネルギー解析 —

(東北大院理¹, 横浜市大院生命ナノ², 東大院理³, 大阪府大院理⁴) ○河野 裕彦¹,
大村 周¹, 菅野 学¹, 小山田 隆行², 加藤 毅³, 小関 史朗⁴

Principles of multielectron dynamics: Energy analysis of time-dependent electron configurations and molecular orbitals

(Tohoku Univ.¹, Yokohama City Univ.², The Univ. of Tokyo³, Osaka Prefecture Univ.⁴)
Hirohiko Kono¹, Shu Ohmura¹, Manabu Kanno¹, Takayuki Oyamada², Tsuyoshi Kato³,
Shiro Koseki⁴

【序】外場存在下や化学反応においては、分子の電子状態は時間とともに変化し、複雑な多電子ダイナミクスを呈する。たとえば、電磁場と電子との1体の相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーは、多電子間のエネルギー交換を経て、振動などの自由度に流れていく。多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかには、電子間の相互作用、つまり、電子相関の動的側面が深く関わっている。最近、近赤外レーザーによるイオン化において、一つの電子が連続的に多光子を吸収してイオン化するか、多くの電子がエネルギーを交換しながらイオン化するかを区別する実験が報告され[1]、多電子間あるいは軌道間のエネルギー交換を定量化する手法の開発が必要とされている。

我々は時間に依存したレーザー光などの外場と分子中の電子との非摂動的相互作用が引き起こす動力学過程を理論的に記述するため、多配置時間依存ハートリー・フォック (Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock: MCTDHF) 法を開発してきた[2,3]。本研究ではMCTDHF法の枠組みのなかで、多電子系のダイナミクスを特徴付ける指標として電子配置エネルギーを導出し、さらにはこの電子配置エネルギーから自然軌道に対する軌道化学ポテンシャルを求める。多電子ダイナミクスがこれらの時間依存量によってどのように特徴づけられるかを、強い近赤外光と相互作用するLiHやLiFの非断熱遷移を対象にして調べる。

【MCTDHF法の開発】本研究では、多電子系ダイナミクスを評価するために、時間 t に依存するSlater行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ で展開された多配置波動関数 $\Phi(t)$ を用いた[2,3]。

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

ここで、 $C_I(t)$ は配置間相互作用係数である (M は配置の数)。Slater 行列式のなかの分子軌道 $\{\phi_k(t)\}$ は、イオン化の連続状態を記述できるように空間の格子点上の振幅 (グリッド基底) で表現した[3]。(1)式をDirac-Frenkel の時間依存の変分原理に代入すると、 $C_I(t)$ と $\{\phi_k(t)\}$ が従う運動方程式が求まる。このMCTDHF 法では、 $\{\phi_k(t)\}$ も時間発展させるので、少ない電子配置で多電子系の時間発展を効率的に近似できる。 $\{\phi_k(t)\}$ の位相は $\langle \Phi_I(t) | \partial/\partial t | \Phi_J(t) \rangle = 0$ となるように選ぶ。

【多電子系の時間発展と電子配置の特性エネルギー】 $\hat{H}(t)$ を系の電子ハミルトニアンとし、(1)式を時間依存シュレーディンガー方程式 $i\hbar \partial\Phi(t)/\partial t = \hat{H}(t)\Phi(t)$ に代入すると、 $C_I(t)$ が形式的に次式で表せる。

$$C_I(t) = \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_I(t') dt' + \frac{1}{\hbar} \int_0^t \Gamma_I(t') dt'\right) C_I(0) \quad (2)$$

ここで、 $C_I(t)$ の位相を決める $E_I(t)$ と $C_I(t)$ の絶対値の増減を決める $\Gamma_I(t)$ は次式で定義されている。

$$E_I(t) \equiv \text{Re} \sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}(t) | \Phi_J(t) \rangle C_J(t) / C_I(t) \quad (3)$$

$$\Gamma_I(t) \equiv \text{Im} \sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}(t) | \Phi_J(t) \rangle C_J(t) / C_I(t) \quad (4)$$

系の全エネルギー $E(t)$ は次式のように各電子配置 $\{\Phi_I(t)\}$ の特性エネルギー $\{E_I(t)\}$ の和で与えられる ($E_I(t)$ は電子配置 I のエネルギーと見なせる)。

$$\begin{aligned} E(t) &= \sum_I |C_I(t)|^2 E_I(t) \\ &= \sum_I |C_I(t)|^2 \left[\langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_I(t) \rangle + C_I(t)^{-1} \sum_{I'(\neq I)} C_{I'}(t) \langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_{I'}(t) \rangle \right] \quad (5) \end{aligned}$$

2番目の等式の第1項は各軌道に対する平均場近似エネルギーの和で、第2項は軌道間の対相関エネルギーの和である。

以上の定式化を、ピーク強度 $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 、波長 1522 nm の2サイクルパルスと相互作用するLiHに適用し、 $\{E_I(t)\}$ と $\{\Gamma_I(t)\}$ が多電子系のダイナミクスを特徴付ける指標であることを見いだした。たとえば、 $\Gamma_I(t) \neq 0$ であっても、すべての I が同じエネルギーを持つ瞬間 (量子定常状態と名付ける)、電子は等速運動をする。また、 $\Gamma_I(t)$ がすべての I に対して0の瞬間 (電子配置間で平衡が成り立つ古典定常状態と名付ける)、電子の速度の期待値は0となっていた。(量子力学の通常の定常状態は、すべての $\{E_I(t)\}$ が等しく、すべての $\Gamma_I(t) = 0$ の状態である。) 光との相互作用によって量子定常状態と古典定常状態が交互に現れていた。

$E(t)$ は $\{E_I(t)\}$ を使って「電子相関エネルギーを含んだ瞬間的な自然軌道 $\phi_j(t)$ の時間依存化学ポテンシャル $\mu_j(t)$ 」にも分割できる[4,5]。

$$E(t) = \sum_j^{N_o} w_j(t) \mu_j(t) \quad (6)$$

ここで、 N_o は分子軌道の数、 $w_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数で、 $\mu_j(t) \equiv \partial E(t) / \partial w_j(t)$ である。 $N_o = M$ の場合、 $\{\mu_j(t)\}$ は $\{E_I(t)\}$ を使ってユニークに求まる。また、レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ からの1体相互作用で $\phi_j(t)$ が直接得るエネルギー $S_j(t)$ を定義できる [4]。 $\{\mu_j(t)\}$ と1体入力エネルギー $\{S_j(t)\}$ を比較すれば、電磁場と電子との1体の相互作用から多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかを定量的に議論できる。各軌道の動きは軌道化学ポテンシャルの変化と相関する。また、LiFの非断熱遷移を調べた結果、擬交差を通過する時刻において全ての配置エネルギーが縮退することがわかった (量子定常状態)。配置エネルギー $\{E_I(t)\}$ の分散は、擬交差を経由する化学反応における電子状態変化と強く相関している。

[1] I.V. Hertel et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023003 (2009).

[2] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2003).

[3] T. Kato and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **128**, 184102 (2008).

[4] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys.* **366**, 46 (2009).

[5] T. Kato, T. Oyamada, H. Kono, and S. Koseki, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **196**, 16 (2012).

2E-07

開殻分子系の共鳴光学過程における電子動力学の理論的研究

(阪大院基礎工) 岸 亮平、森田 啓介、村田 裕介、植中 英樹、
重田 育照、中野 雅由

Theoretical study on the electron dynamics in the resonant optical processes of open-shell molecular systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Ryohei Kishi, Keisuke Morita,
Yusuke Murata, Hideki Uenaka, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】近年、開殻分子系の電子構造や基礎物性の解明とその物質科学における応用に注目が集まっている。これまでに我々は、二電子二軌道モデルにおける valence configuration interaction (VCI) 理論により、一重項開殻分子系の一重項基底-励起状態間の励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子 y に基づく表現を導出した[1]。ここでのジラジカル因子 y は、基底状態における二電子励起配置の割合の2倍、あるいは一電子縮約密度行列の対角化により得られる自然軌道の LUNO の占有数として定義される。これは基底状態での電子相関の強さに対応するが、配置間相互作用を通じて励起状態の電子構造とも関係がある。これらの結果から一光子および二光子吸収のピーク位置や吸収断面積が、 y と相関を持って変化することが明らかになった[1]。以上の結果により、分子の光学応答特性の基底状態の電子相関に基づく制御指針が示された。これらの共鳴過程ではポピュレーションや分極の時間変化が観測されるが、その電子動力学と基底状態の開殻性との相関は未解明であり、その検討は開殻分子系の光化学反応や励起状態動力学といった諸過程の解明を進展させる上で重要であると考えられる。

以前、我々は開殻系の電子動力学シミュレーションとして Broken-symmetry (BS) MO-CI/TDDFT 法により構築された状態モデルに基づく量子マスター方程式 (BS-MOQME/DFTQME) 法を開発し、1,3-diradical 系を例として、分極率スペクトルの y 依存性を検討した[2]。しかし、この手法ではスピン混入による非物理的励起状態や二電子励起状態の記述などの問題点があった他、 y と動力学との詳細な関係についての表現は得られていなかった。一方、元の MOQME 法の定義[3]では、任意の CI 型の波動関数を基底とした電子動力学が定義されている。そこで基底状態の電子相関と動力学の関係を明らかにするため、Complete active space (CAS)/Restricted active space (RAS) CI 型の波動関数で状態モデルを構築し、状態基底での密度行列の運動方程式を解くことで、より詳細な y 依存性を明らかにする方法論の構築とその結果の解釈を目指す。本研究ではまず、二電子二軌道空間内の Full CI [CASCI(2e,2o)] をもとに、共鳴光学過程における電子動力学の y 依存性を検討する。各状態のポピュレーションなど観測と対応する量に加え、一電子縮約密度行列とその対角化により得られる自然軌道の時間発展を調べることで、開殻分子系の電子相関とその動力学における一体描像の関係について検討する。

【理論】ここでは対称分子系を考える。2組の分子軌道 φ_g, φ_u から $S = 0$ の3つの電子配置 $|G\rangle = |\varphi_g\bar{\varphi}_g\rangle$, $|S\rangle = (|\varphi_g\bar{\varphi}_u\rangle + |\varphi_u\bar{\varphi}_g\rangle)/\sqrt{2}$, $|D\rangle = |\varphi_u\bar{\varphi}_u\rangle$ を作り、これらの線形結合で CASCI 波動関数を構築すると、3つの固有状態 $|\Psi_1\rangle = \xi|G\rangle - \zeta|D\rangle$, $|\Psi_2\rangle = |S\rangle$, $|\Psi_3\rangle = \zeta|G\rangle + \xi|D\rangle$ を得る。ここでジラジカル因子は、 $y = 2\zeta^2$ として定義される。系の固有状態を基底とする密度行列の時間発展 $\rho(t)$ を、量子 Liouville

方程式により解く。密度行列の時間発展とスピンなしの一電子縮約密度演算子 \hat{d} を用いて、各時刻で一電子縮約密度は $\mathbf{d}(t) = \text{Tr}[\hat{d}\rho(t)]$ と表される。ここで、 $\text{Tr}[\rho(t)] = 1$, $y = 2\zeta^2$, $\xi^2 + \zeta^2 = 1$ などを用いると現れる項を整理でき、 y を用いて以下のように表現できる。

$$\mathbf{d}(t) = \begin{pmatrix} d_{gg}(t) & d_{gu}(t) \\ d_{ug}(t) & d_{uu}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + (1-y)(1-\rho_{22}(t) - 2\rho_{33}(t)) & (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) + (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) \\ +2\sqrt{2-y}\sqrt{y}\text{Re}\rho_{13}(t) & +(\sqrt{2-y} + \sqrt{y})\text{Re}\rho_{23}(t) + (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{23}(t) \\ (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) - (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) & 1 - (1-y)(1-\rho_{22}(t) - 2\rho_{33}(t)) \\ +(\sqrt{2-y} + \sqrt{y})\text{Re}\rho_{23}(t) - (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{23}(t) & -2\sqrt{2-y}\sqrt{y}\text{Re}\rho_{13}(t) \end{pmatrix}$$

ここで周波数 $\omega = \omega_{21} = \omega_2 - \omega_1$ なるイオン性の第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ への共鳴条件の cw レーザーを照射したとすると、動力学的過程では近似的に $\rho_{33}(t)$, $|\text{Re}\rho_{13}(t)|$, $|\text{Re}\rho_{23}(t)|$ は非常に小さいと考えられるので、一電子縮約密度行列の近似表現として次のような結果を得る。

$$\mathbf{d}(t) = \begin{pmatrix} d_{gg}(t) & d_{gu}(t) \\ d_{ug}(t) & d_{uu}(t) \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} (2-y) - (1-y)\rho_{22}(t) & (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) + (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) \\ (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) - (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) & y + (1-y)\rho_{22}(t) \end{pmatrix}$$

これを対角化することで一光子共鳴条件における各時刻での自然軌道（一般に複素）とその占有数（実数）の解析表現が得られる。ここで非対角項を $\rho_{12}(t) = \tilde{\rho}_{12}(t)e^{-i\omega_{21}t}$ のように固有振動数差の振動成分と残りの部分に分割すると、自然軌道の占有数として以下の様な結果が得られる。

$$n_2(t) = 1 - \left\{ (1-y)^2(1-\rho_{22}(t))^2 + 2|\tilde{\rho}_{12}(t)|^2(1-\sqrt{2-y}\sqrt{y}\cos 2\omega_{21}t) \right\}^{1/2}, \quad n_1(t) = 2 - n_2(t)$$

この占有数がどのような時間変化をするかを調べるため、動力学的各状況を検討した。まず、初期状態が基底状態である場合は $\tilde{\rho}_{12}(0) = \rho_{22}(0) = 0$ であり、 $n_1(0) = 2 - y$ および $n_2(0) = y$ となる。これは基底状態の占有数であり、電子相関により y の分だけ染み出した状態が動力学的初期状態での占有数となることを表す。一方、系の状態が第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ へ完全に移った時は、 $\tilde{\rho}_{12}(t) = 0$, $\rho_{22}(t) = 1$ であるので、 $n_1(t) = n_2(t) = 1$ という結果が得られる。この占有数は、基底状態が完全開殻状態である場合の占有数と同じであるが、第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ の波動関数はイオン性の波動関数であるので、電子相関としての意味は異なる。また、それ以外の時刻では、固有振動数差 ω_{21} に応じた振動項を含んでいる。この振動は y が 0 の時は現れないが、 y の増大に伴って振幅が大きくなり、また非対角項 $|\tilde{\rho}_{12}(t)|$ が最大の時に振幅は最大となる。このような占有数の振動は、外部ポテンシャルにより共有結合性とイオン性の相関が変化する二体波動関数を、一体描像に縮約して表現した結果生じたものと考えられる。

当日は以上の解析結果の妥当性を検証するため、 H_2 の解離過程に対する Full CI 計算を STO-3G 最小基底により行い、状態モデルを構築し、第一励起状態に共鳴する cw レーザーを照射した際の動力学的について検討した結果の詳細を報告する予定である。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009). [2] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 3565 (2011). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 2359 (2004).

強レーザー場中の多電子ダイナミクス: TD-CASSCF 法

(東京大学) ◦ 佐藤 健、石川 顕一

Multielectron dynamics in intense laser fields: TD-CASSCF method

(University of Tokyo) ◦ Takeshi Sato, Kenichi L. Ishikawa

超短パルス高強度光源を用いて、電子の運動を電子固有の時間スケールで直接観測・操作するアト秒技術が急速に発展している [1]。とくに近年、実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子ダイナミクスや電子相関の効果に関心が集まっている。高強度レーザーと物質の相互作用が引き起こす非線形・非摂動論的現象には、トンネル電離、高次高調波発生、超閾電離、非逐次二重電離などがある。これらの現象は時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) によって厳密に記述されるが、TDSE の多電子系への適用は極めて困難である。TDSE と一電子モデルの間のギャップを埋める、近似的な多電子波動関数理論が必要である。

最も簡単な多電子理論は時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法である。また多電子系の厳密理論である Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法が提案されている [2, 3]。MCTDHF 法は、与えられた数の時間依存一電子基底 (軌道) を用いた厳密解を与える。例えば、8 電子系の TDHF 法および MCTDHF 法による全波動関数は次のように表記できる：

$$\Psi_{\text{TDHF}} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2, \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{MCTDHF}} = (\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n)^8. \quad (2)$$

ここで式 (1) は 8 電子系の閉殻行列式波動関数をシンボリックに表しており、式 (2) は n 個の軌道で張られる空間における厳密な波動関数を意味する。MCTDHF 法は多電子基底展開係数と軌道の形状を時間依存変分原理に基づいて最適化する方法である。TDHF 法の閉殻波動関数ではトンネル電離に伴う閉殻電子構造の破れを記述できない。一方、MCTDHF 法は計算コストが電子数に対して指数関数的に増大するため大きな系への適用は不可能である。

例えば、多電子原子・分子に高強度 ($> 10^{14}$ W/cm²)・長波長 (~ 800 nm) レーザーパルスを照射したとき、強く束縛されたコア電子はほとんど電離せず、弱く束縛された価電子のみトンネル電離を起こすと考えられる。電離しないコア電子には式 (1) の閉殻構造で妥当な第一近似が得られると期待できる。一方顕著に電離する電子を記述するためには、閉殻構造の破れに伴う強相関 (エンタングルメント) を記述できる自由度が必要である。この状況を記述するのに大変適した近似が、CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent-Field) 法 [4] である。その波動関数は物理的状況と求める計算精度に応じて次のように柔軟な構造をとることができる：

$$\Psi_{\text{CASSCF}(2,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 (\phi_4 \phi_5 \cdots \phi_n)^2, \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(4,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 (\phi_3 \phi_4 \cdots \phi_n)^4, \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(6,n)} = \phi_1^2 (\phi_2 \phi_3 \cdots \phi_n)^6. \quad (5)$$

このように二重占有を強制するコア軌道と完全相関させるアクティブ軌道の概念を導入し、時間依存変分原理に基づいて TD-CASSCF 法を定式化した [5]。発表では TD-CASSCF 法の多チャンネルトンネル電離への応用を報告する。

図 1 に「一次元 LiH 二量体」の計算結果をまとめた。図 1 (c) からわかるように、4 個の「価電子」のみ相関させた TD-CASSCF 法によって、全 8 電子を相関させた MCTDHF 法の電離確率を非常に良く再現している。単配置 TDHF 法や 4 個のうち 2 個の価電子のみ相関させた TD-CASSCF 法では全く異なるイオン化確率が得られた。これは擬縮退する価電子軌道からの多チャンネル電離の重要性を示している。

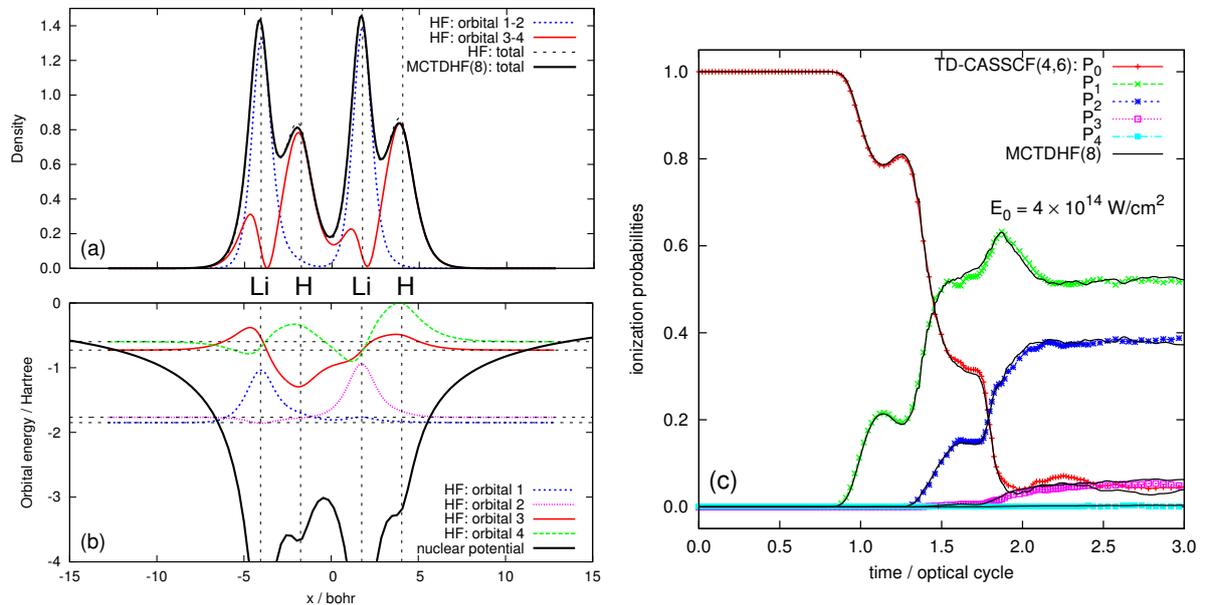


図 1: 一次元 LiH 二量体。(a) 基底状態電子密度、(b) 基底状態 HF 占有軌道、(c) 波長 750 nm、ピーク強度 4.0×10^{14} の 3-サイクルレーザーパルスを照射したときの電離確率の時間発展。 P_n は n 電子イオン化確率を表す。

参考文献

- [1] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 163 (2009).
- [2] J. Caillat, *et al*, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [4] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
- [5] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).

スピン non-collinear な TDDFT による電子・スピンドイナミクス の実時間計算

原子力機構 乙部 智仁

Real-time simulation for the electron and spin dynamics by the spin
non-collinear TDDFT

JAEA Tomohito Otobe

強い光と多電子系（原子分子、固体）の相互作用の理論研究は密度汎関数法(DFT)および時間依存 DFT(TDDFT)が主となっている。TDDFT で電子ダイナミクスを記述する時は一般にスピンの自由度は無視して計算を行われる。

しかし、スピン軌道力による縮退の分岐や遷移金属、または磁場や相対論効果が重要となってくる程の高強度場ではスピンを考慮した TDDFT が必要となってくる。本研究では波動関数を 2 成分スピノールで表現し、相対論効果まで含んだ spin non-collinear な時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}} + V_{\text{H}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{ext}}(t) + \sigma \cdot (\tilde{B}_{\text{xc}} + \tilde{B}(t)) + O[1/c^2] \right] \psi(\vec{r}, t)$$

を実時間実空間で解く事で計算対象を大きく広げることを目指している。 σ はパウリのスピン行列、 B_{xc} は相関交換ポテンシャルの non-collinear な成分である。計算では相対論の効果を含む $1/c^2$ の項も考慮した。スピンドイナミクスで重要な交換項はスピンに対するトルクを発生させる Exact-exchange(Exx)を使用した。この TDDFT の拡張により、既存のプログラムでは適応できなかったスピンドイナミクスを含んだ非線形効果や相対論効果の理論研究が可能となった。

我々は簡単な適応例として、比較的弱いレーザー場中での Fe 原子の応答と 10^{16}W/cm^2 程度の高強度レーザーと Ar^{+4} の相互作用についての計算を行った。図 1 に Fe 原子に波長 800nm の超短パルスレーザーを照射したときの双極子モーメントの x、y、z 成分である。偏光は x 方向とし、パルス幅は 2.7fs とした。本来 y、z 成分は 0 か無視できる程小さいが、特に z 方向に比較的大きな双極子モーメン

トを持つことが分かった。これは光の進行方向への電子の振動であり、磁場によるローレンツカに起因した電子運動であると予想される。

図2には磁化の時間変化を示した。レーザー強度が高くなると磁化の変化も大きくなっている。また磁化の変化の仕方がパルスのピーク以降に大きくなり磁場の振動と一致していないことから電子励起等による相関交換項の変化に起因したスピンドYNAMICSであると思われる。

講演では相対論効果や磁場と電子の直接的な相互作用の影響が大きいと予想される 10^{16}W/cm^2 程度の高強度レーザー場中の Ar^{+4} の応答についても発表し、non-collinear な TDDFT の可能性についても議論したい。

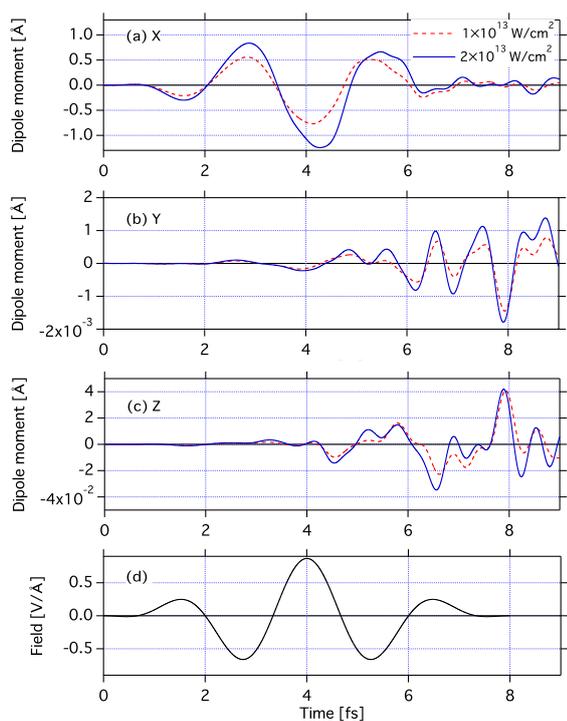


図1 双極子モーメントの時間変化。X方向は電場、Y方向は磁場方向、Z方向は光の進行方向とした。(d)は与えた電場の時間変化。

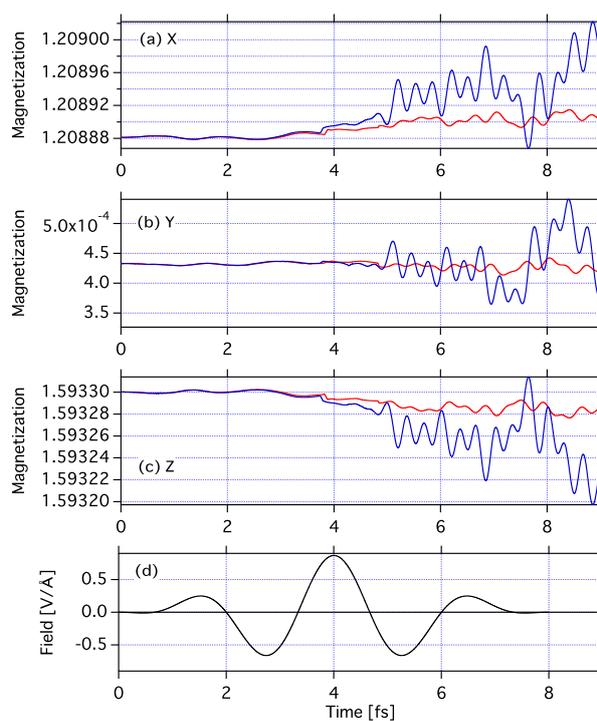


図2 磁化の各方向成分の時間変化。