

(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).