

4A10

非断熱遷移計算による SO の紫外線スペクトル II : 同位体と圧力効果

(上智大理工¹, Lebedev Phys. Inst.²) ○Sebastian Danielache¹, 南部 伸孝¹, コンドルスキ アレクシ²

Nonadiabatic calculations of ultraviolet absorption cross-section of sulfur Monoxide II: Isotopic and broadening effects

(Sophia Univ.¹, Lebedev Phys. Inst.²) ○S. O. Danielache¹, S. Nanbu¹, A. Kondorsky²

Introduction.

Sulfur monoxide (SO) has been studied for many years. This system is suitable for theoretical calculations which have been used to explore many of its molecular properties, among them light absorption parameters. The chemical reactivity of SO makes it difficult to conduct experimental studies. The implications of SO photochemistry extends over a wide range of areas such as interstellar chemistry, molecular clouds, and the atmospheric photochemistry of Jupiter's satellites. In the terrestrial Archean atmosphere the photodissociation of SO₂ plays an important role in the atmospheric sulfur cycle¹. The main product of SO₂ photodissociation, SO, is consequently an important factor in understanding the Archean sulfur cycle and the isotopic imprint in the geological record². In these geochemical scenarios the study of SO photochemistry induced by ultraviolet spectra and the isotopic fractionations during photo-dissociation are key to unravel the atmospheric composition of the primitive Earth. Numerous theoretical and experimental studies of numerous SO electronic states such as a¹Δ, b¹Σ⁺, A³Π, B³Σ⁻ and their electronic transitions from the ground state X³Σ⁻ have been reported in the literature. Despite the abundance of calculations at high theoretical level there is no report in the literature of theoretically calculate ultraviolet absorption cross-sections relevant to the study of photochemistry in planetary atmospheres. We set out to calculate ultraviolet absorption cross sections of sulfur isotopologues ^{32,33,34,36}SO by *ab-initio* methodology and conclude on the isotopic effects produced by the ultraviolet absorption spectra.

Methods.

The employed procedure is common to many theoretical studies of ultraviolet spectra produced by electronic excitations. The MOs were determined by complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations, once the MOs were obtained, multi-reference configuration interaction (MRCI) calculations were performed by using the diffusion-function-augmented, correlation-consistent, polarized-valence sextuple-zeta (AV6Z also known as aug-cc-pV6Z) basis functions resulting in a total of 382 contracted functions. Once electronic energies, transition dipole moments and non-adiabatic couplings were calculated a R-matrix expansion was used to calculate absorption cross-sections of the main absorption transitions.

In this work we concentrated on specific vibrational states to recreate a more realistic spectrum suitable for atmospheric modeling.

Results.

The calculated absorption cross-section of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ reproduces well the only one experimental spectrum available in the literature. The spectral feature and the absolute values of photoabsorption cross sections are also in good agreement. Our calculations predict three different bands (Fig. 1c), a progression starting at the band origin, a resonant state and a continuous band. This long lived photoexcited SO^* specie that has not been directly reported previously in the literature nor its implications for the atmosphere have been discussed. This finding is of great importance for atmospheric modeling since it spawns an entire set of the chemical reactions that may affect the balance of stable species. The isotopic effects are also of relevance since each of the segments presented above cause different types of isotopic effects that ranges from large non-mass dependent in the resonant states to largely mass-dependent in the continuous band.

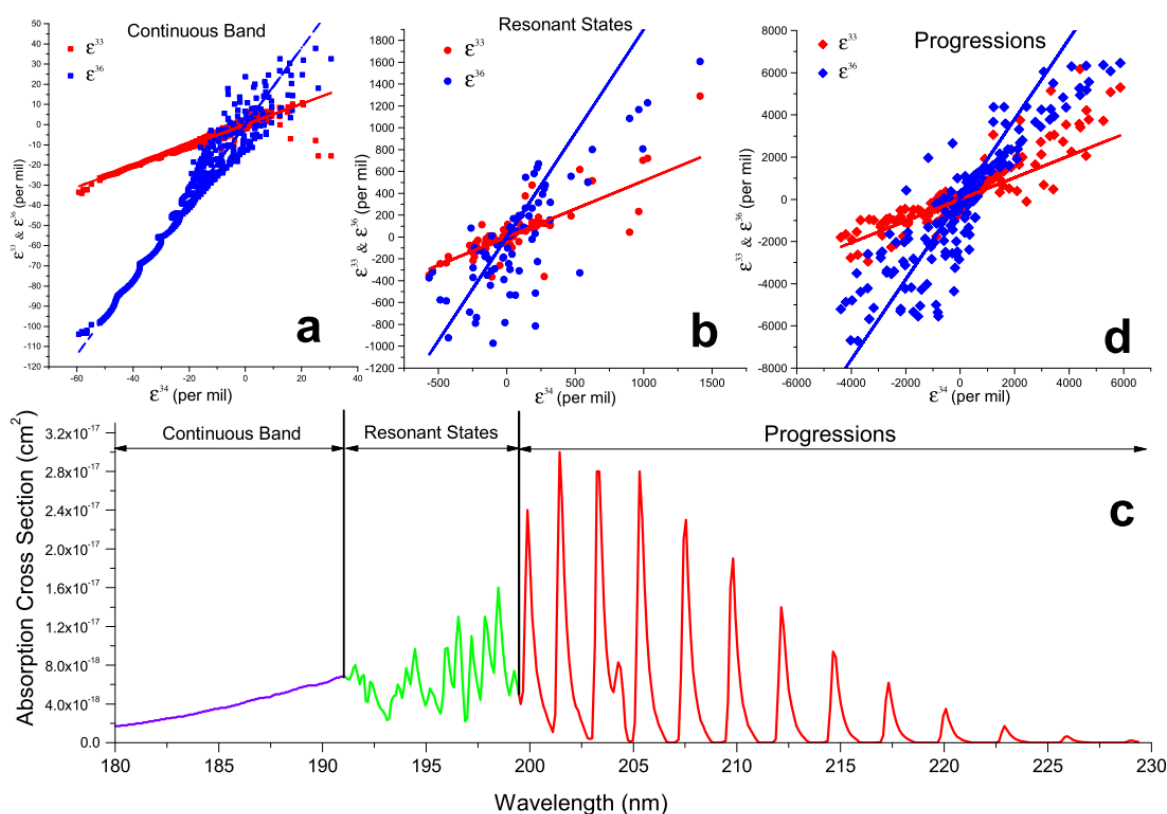


Fig. 1. Calculated SO spectra (panel C), continuous band, resonant states and vibrational progressions. Panels A to B show the isotopic distributions at each spectral segment.

References.

- [1] J. F. Kasting, *SCIENCE*, **293**, 819-820 (2001).
- [2] J. Farquhar, H. Bao and M. Thiemens, *SCIENCE*, **289**, 756 (2000).

4A11

量子位相を考慮した多次元系非断熱励起状態ダイナミクス

(¹上智大院・理工、²台湾交通大・物理、³レブデフ物理研、⁴台湾交通大・分子科学)

○村上龍大¹, 寺西慶哲², Kondorskiy Alexey³, 中村宏樹⁴, 南部伸孝¹

Multidimensional nonadiabatic dynamics with quantum phases for electronic excited states

(¹Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ., ²Inst. of Phys., NCTU, ³Lebedev Phys. Inst., ⁴Inst. of Mol. Sci., NCTU)

○Tatsuhiko Murakami¹, Yoshiaki Teranishi², Kondorskiy Alexey³, Hiroki Nakamura⁴ and Shinkoh Nanbu¹

[序]

多次元系でのダイナミクスを行うには、古典軌道を用いるのが良いが、位相や非断熱遷移などの量子効果を取り入れる必要がある。半古典初期値表現 (SemiClassical Initial Value Representation; SCIVR) 法を用いることが最適で、その一つである Herman-Kluk(HK) の凍結ガウス波束発展法を採用した。また、非断熱遷移確率、それに伴う位相については Zhu-Nakamura(ZN) 公式を組み込むことによって評価できるようにした。以下に、計算手法及び計算例 (H₂S の光解離過程及び吸収スペクトル) を示す。

[計算手法]

多次元系でのダイナミクスを考慮するため、HK の式の時間発展演算子を基準座標系 (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) ではなく、直交座標系 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) を用いる。その式を以下に示す。

$$|\Psi_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle = \int \frac{d\mathbf{q}_0 d\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^{3N}} \langle \mathbf{Q}, \mathbf{P} | g_\gamma(\mathbf{q}_t, \mathbf{p}_t) \rangle \alpha_t C_t(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) e^{iS_t(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)/\hbar} \langle g_\gamma(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) | \Psi_0(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \rangle \quad (1)$$

時刻 t の波動関数 $|\Psi_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ は、初期波動関数 $|\Psi_0(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ を凍結ガウス関数 $|g_\gamma(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rangle$ で展開し、凍結ガウス関数を古典軌道に沿って走らせながら、位相となる作用積分 $S_t(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ 及びモノドロミー行列から構成される係数 $C_t(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ を計算し、すべての初期座標、運動量 $\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0$ において積分することで得られる。得たい波動関数及び初期波動関数は基準座標、運動量 $\mathbf{Q} = (Q_1 \cdots Q_{3N})^T, \mathbf{P} = (P_1 \cdots P_{3N})^T$ 系であるため、 Ψ は \mathbf{Q}, \mathbf{P} の関数となっている。また、多次元系での応用を考え、凍結ガウス関数、作用積分、係数はカーテシアン座標系の質量加重座標 $\mathbf{q} = (q_1 \cdots q_{3N})^T, \mathbf{p} = (p_1 \cdots p_{3N})^T$ の関数となっている。 N は原子数、 \hbar は既約プランク定数である。 α_t は ZN 式から求められる非断熱遷移に伴う位相である。

[H₂S の計算条件]

今回は、3 原子分子である H₂S の光解離過程を用いた。H₂S は S₂ 状態へ光励起した後、すぐに、S₁ 状態へ非断熱遷移をして H と SH に解離することが知られている。[1] ZN-HKSCIVR をこの系を用いて実装させる。

多配置参照配置間相互作用 (Multi Reference Configuration Interaction; MRCI) 法を用いて、分子軌道、ポテンシャルエネルギー、グラジエント及びヘシアンを計算した。完全活性空間 (Complete Active Space; CAS) は、8 電子 6 軌道とし、基底関数は Dunning らの cc-pVTZ(correlation consistent, polarized valence, triple- ζ) を用いた。

速度ベレル法を用いて古典軌道を時間発展させ、タイムステップは 0.25 fs とした。

非直線 3 原子分子の H_2S は C_{2v} 対称性を持ち、 z 軸を主軸とすると、 x 軸方向への振動モードは現れない。 $3N = 9$ 次元を考慮する必要はなく、 x 軸の並進運動、 y 軸、 z 軸の回転運動を取り除いた 6 次元を考慮した。もちろん、直交座標系で考える場合も各原子の x 軸座標は考慮しない。

【 H_2S の計算結果】

H_2S の最安定構造におけるゼロ点振動波動関数を $|\psi_0^{3N-6}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ として、初期波束は、 S_2 状態へ垂直励起を仮定して、 $|\Psi_0(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle = \mu |\psi_0^{3N-6}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ とした。 μ は遷移双極子モーメントである。

ZN-HKSCIVR 計算により得られた時刻 t の波動関数 $|\Psi_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ と、初期波束 $|\Psi_0(\mathbf{Q}, \mathbf{P})\rangle$ のの関係性を表した自己相関関数 $A(t) = \langle \Psi_0(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) | \Psi_t(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \rangle$ を時間とエネルギーの間でフーリエ変換することにより吸収スペクトルの値 $\sigma(E)$ を得ることが出来る。

$$\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} e^{iEt} A(t) dt. \quad (2)$$

図 (1) に H_2S の光吸収スペクトルの実測値 [1] と全量子計算で得られた値 [2] と ZN-HKSCIVR 計算で得られた値を示す。

スペクトルの外形は、実測値で得られたスペクトルとよく一致している。詳細は当日発表する。

参考文献

[1] L. C. Lee, X. Wang and M. Suto, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4353

[2] D. Simah, B. Hartke and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4523

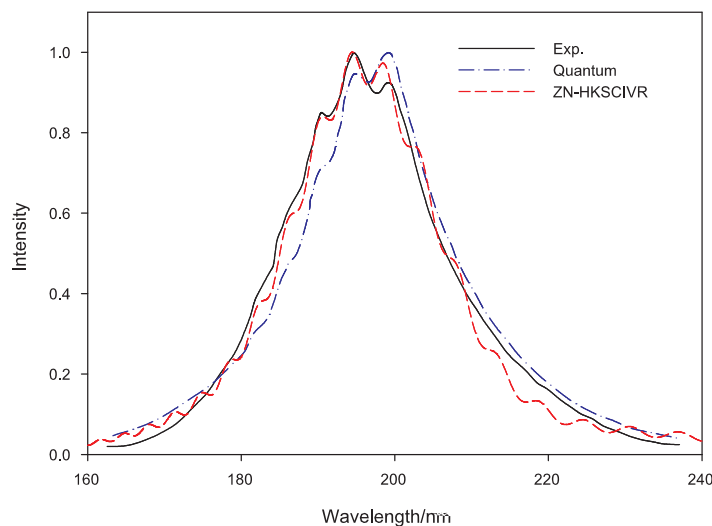


図 1: H_2S の光吸収スペクトルの実測値と全量子計算の値と ZN-HKSCIVR 計算の値

アセトンの時間分解電子運動量分光：

電子ダイナミクスを取り入れた理論計算

(東北大多元研*, 台湾国立交通大**) ○山崎優一*, 中澤博之*, 大石慶也*, 朱超原**, 高橋正彦*

Time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy of acetone:

Theoretical analysis of the electron dynamics

(IMRAM, Tohoku Univ.*, NCTU**) ○Masakazu Yamazaki*, Hiroyuki Nakazawa*, Keiya Oishi*, Chaoyuan Zhu**, and Masahiko Takahashi*

【序】 我々は、化学反応とは物質内電子の運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化であると定義づけ、反応を駆動する電子運動量の変化そのものをスナップショット観測する次世代の化学反応可視化法の開発を進めてきた。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道ごとの電子運動量分布（運動量空間波動関数の二乗）を観測する電子運動量分光（EMS）[1]と、超短パルス電子線技術[2]とを高度に組み合わせ、フェムト秒ポンプレーザーによる化学反応開始からの遅延時間の関数として過渡状態の EMS 測定を行う手法であり、我々はこの手法を時間分解 EMS（TR-EMS）と呼ぶ[3]。前回の分子科学討論会では、本手法をアセトン重水素置換体（アセトン- d_6 ; $(CD_3)_2CO$ ）の 195 nm 光解離ダイナミクスの研究へと適用した実験結果について報告した[4]。本講演では、アセトン- d_6 の光解離反応における電子ダイナミクスに関する情報を TR-EMS データから抽出するため、解離途中の分子軌道（MO）の形状およびエネルギー変化を考慮した理論解析を行った結果について報告する。

【実験原理と計算】 EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) の運動学的完全実験であり、生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 p_1, p_2 を同時計測法により測定する。よって、既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則 ($E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$) と運動量保存則 ($p = p_1 + p_2 - p_0$) から、電子束縛エネルギー E_{bind} とイオン化前の標的電子の運動量 p を同時に決定できる。すなわち、TR-EMS 断面積を E_{bind} と p 、およびポンプ光とプローブ電子線間の時間差 Δt の関数として測定する。

本研究では議論を容易にするため、TR-EMS データセットを p 軸に沿って足し合わせて E_{bind} 軸に射影した、電子束縛エネルギースペクトル（BES）の計算を行った。EMS の平面波撃力近似[1]によると、BES の各バンド強度はイオン化 MO の電子運動量分布を p に対して積分することで与えられる。本研究では、基底状態の化学種に対しては MO と E_{bind} をそれぞれ密度汎関数法および Outer Valence グリーン関数法で求めた。一方、励起状態については、両者を Symmetry-Adapted-Cluster (SAC)/SAC-CI 法により計算した。さらに、解離の固有反応座標を

密度汎関数法により求め、解離に伴う分子構造変化を考慮した BES 形状の変化を計算し、実験結果と比較した。

【結果】 図 1(a)は $\Delta t = 0 \pm 35$ ps の条件下で得た TR-EMS BES である。アセトン- d_6 に 195 nm の深紫外光を照射することにより生成する S_2 Rydberg 状態は、 S_1 状態への内部転換 (13 ps) を経て、 CD_3 が逐次的に解離する (~ 5 ps) 三体解離反応を起こすことが知られている。一方、本実験で用いた時間分解能 ± 35 ps ではアセトン- d_6 三体光解離反応における過渡状態の逐一の時間的分離が叶わず、図 1(a)の実験データは反応時間軸に沿って時間窓の分子軌道形状を足し合わせた形のものとなっている。しかしながら、それら変化の痕跡は実験データに蓄積されているはずである。事実、 S_2 および S_1 状態の $(CD_3)_2CO$ 、そして CD_3CO 、 CO 、 CD_3 の計 5 つの分子各々に対して平衡核配置で計算した BES を各分子の寿命を考慮して足し合わせて得た理論スペクトル(図 1(a)の実線)は、 $E_{bind} = 8\sim 13$ eV および $20\sim 30$ eV の領域で実験結果との有意な差異を示す。この差異は、上記理論計算が取り込んでいない、解離反応経路で時々刻々変わっていく電子のダイナミクスを反映したものと考えられる。

そこで、 CD_3CO の解離の固有反応座標に沿った各点で BES を計算し、それらスペクトルを等分の重みで足し合わせたスペクトルと、解離ダイナミクスの寄与を取り込んでいないスペクトルとを比較したものが図 1(b)である。解離ダイナミクスの寄与を取り込んだスペクトルは $E_{bind} = 10\sim 15$ eV および $20\sim 25$ eV の領域で、実験結果を定性的に再現すべく、大きな強度を与えることが見て取れる。この予備的結果は、反応ダイナミクスの寄与を高度に取り込んだ理論計算ができれば、TR-EMS 実験との比較から、 S_2 状態にあったフロンティア電子が最終的に各解離フラグメントに分配移動していく様を探索可能であることを強く示唆する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] 例えば、H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Science* **291** (2001) 458.
- [3] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
- [4] 山崎優一、大石慶也、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、3A10

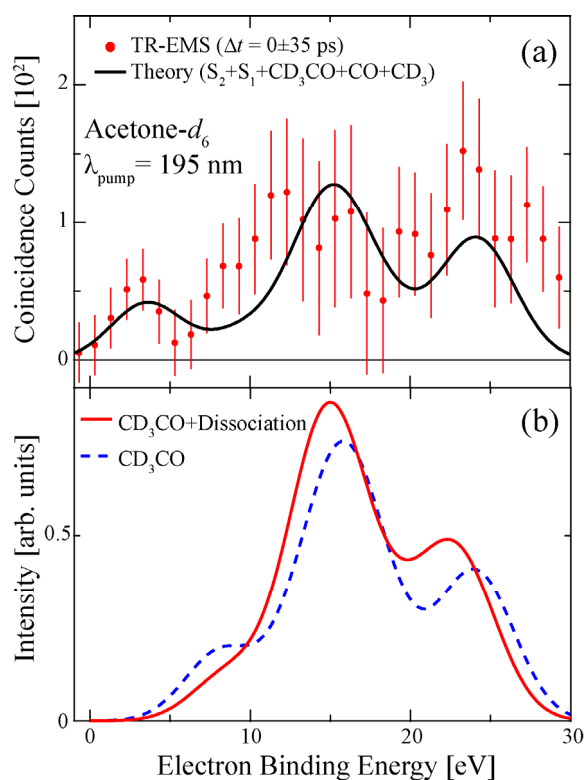


図 1. (a) $(CD_3)_2CO$ の 195 nm 光解離反応を対象とした TR-EMS BES と理論計算結果。(b) CD_3CO の解離ダイナミクスの寄与を取り込んでいない計算と一部取り込んだ計算の比較。

(HNS)系ポテンシャルエネルギー曲面の作成と

NS 生成機構の反応動力学

(埼玉大院・理工) ○佐藤和字眞, 高柳敏幸

Construction of global ab initio potential energy surfaces
for the HNS system and reaction dynamics on the
formation mechanism of the NS radical molecule

(Saitama Univ.) ○Kazuma Sato, Toshiyuki Takayanagi

我々は、(HNS)系の基底状態 $1A'$ とそれにエネルギーの近い第 1 励起状態 $3A''$ 、第 2 励起状態 $1A''$ について、高精度な電子状態計算を用いてポテンシャルエネルギー曲面を作成した。電子状態計算は MRCI+Q/aug-cc-pVXZ(X = D, T, Q) レベルで行い、CBS(Complete Basis Set)法で外挿して基底関数依存性を排除した。得られた計算値を基に Aguado らが開発したプログラム^[1]を用いてポテンシャルエネルギー曲面の関数を作成した。

更にこれらを使用して量子反応散乱計算による動力学研究を行い、以下の反応を理論的に検討した。

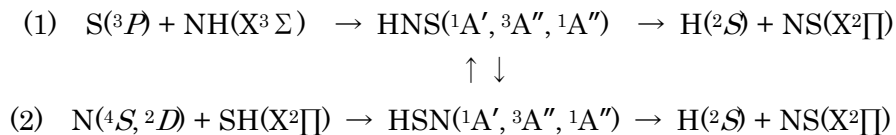


Fig.1 にポテンシャルエネルギー曲面の概略図を示す。この図より、反応(1)と(2)の入口から中間体 HNS/HSN 生成までの経路に反応障壁がないことがわかる。中間体 HNS/HSN から NS($X^2\Pi$) を生成する経路では $1A''$ と $3A''$ 状態にわずかな出口障壁があることがわかる。また、 $1A'$ と $3A''$ 状態では中間体 HNS/HSN から NS($X^2\Pi$) を直接生成する経路よりも HNS/HSN 異性化経路の方が安定であるため、NS($X^2\Pi$) の生成に関して HNS/HSN 異性化過程が関与する可能性がある。更に、反応(1)では $1A''$ と $3A''$ 、反応(2)では $1A'$ と $3A''$ 状態で反応経路の交差が起きているため経路間の非断熱遷移も考慮する必要があるが、本研究では断熱過程のみを対象とした。

Fig.2 に、量子反応散乱計算を用いて得られた各反応の全エネルギーに対する累積反応確率を示す。図中の縦線は二原子分子反応物の振動・回転エネルギー準位を表している。この図から、各反応の累積反応確率は全ての曲面で似た振る舞いを示し、多くの鋭いピークが表れていることがわかる。また、反応(1)では $3A''$ 状態が $1A'$ と $1A''$ 状態よりも累積反応確率が総じて高いが、この状態においても全始状態の反応物が衝突した際に全反応が進むとは限らないことがわかる。これは、反応入口にエネルギー障壁がない場合に引力圏に入れば反応が進行するという考えの capture theory では説明することができない。

以上より、(HNS)系の NS ラジカル生成反応は全ての反応入口にエネルギー障壁がない大きな発熱反応であるにも関わらず、複雑な反応であるといえる。

NS ラジカルは S 原子を含む最も簡単な星間分子の 1 つである。この分子は 1975 年に射手座星雲で Gottlieb らによって初めて発見され^[2]その後も様々な分子雲で観測されているが、どのように生成するかは未だによくわかっていない。

我々は、この研究が星間空間における S 原子の化学や化学反応に役立つと考えている。現在、量子波束計算を用いた動力学研究を行っており、この結果についても議論する予定である。詳細は当日報告する。

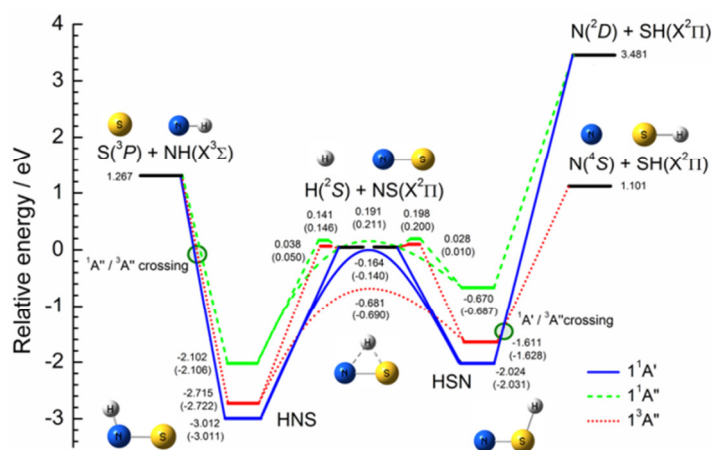


Fig.1 (HNS)系ポテンシャルエネルギー曲面の概略図

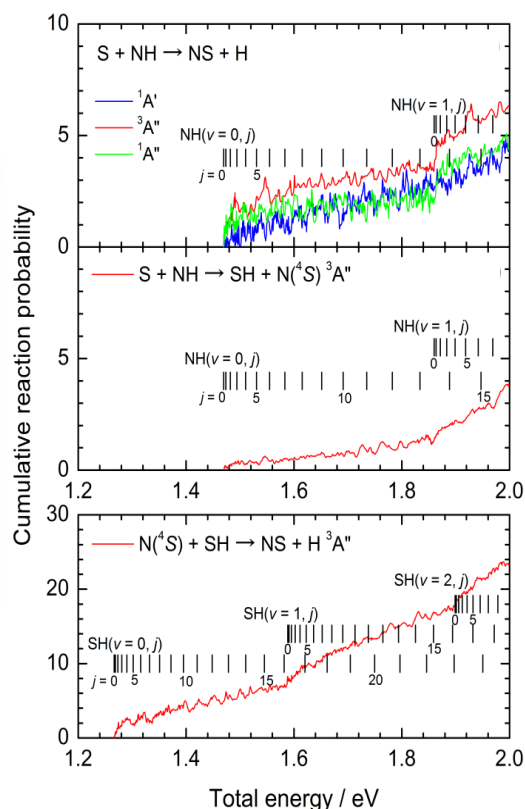


Fig.2 各反応の全エネルギーに対する累積反応確率

文献

- [1] A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua, Comput. Phys. Commun. 108 (1998) 259.
- [2] Gottlieb, C. A. et. al, Astrophys. J. 200 (1975) 147.

4A14

プロトンの水和構造と水素結合ネットワーク
 (広島大院・理, 広島大 QuLiS) ○赤瀬 大, 相田 美砂子

Hydration structure of a proton and its hydrogen bonding network

(Hiroshima Univ., QuLiS) Dai Akase, Misako Aida

【序】 プロトンの水和は水溶液中および生体内での様々な化学反応やプロトン輸送に関わっているが、その分子レベルでの理解には未だ不明瞭な部分も多い。プロトンの水和には2種類のイオンコア構造、すなわちプロトンが1つの水分子に強く結合した Eigen 型(H_3O^+)、およびプロトンが2つの水分子に共有された Zundel 型(H_3O_2^+)が存在し、プロトンの水和はこれらのイオンコアに溶媒水分子が水素結合したものとみなすことができる。プロトン化水クラスター $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ は水和プロトンのモデル系として理論的および実験的に研究されている。2種類のイオンコア構造は、赤外スペクトルで異なる領域に特徴的なピークを示すため実験的に区別できる。小さなクラスターでは、クラスターサイズによって Eigen 型と Zundel 型のどちらか、あるいは同時に両方と異なるイオンコアに相当するピークが観測されている[1]。また、水素結合ネットワークの多様性によりプロトン化水クラスターには多くの異性体が存在する。理論計算によって様々な異性体が報告されているが、理想的な Zundel 型の安定構造は C_2 対称性をもつ H_3O_2^+ のみで、水和によってプロトンが1つの水分子の方に偏り Eigen 型との区別が曖昧になる。我々は、高次元アルゴリズムと超球面探索法をそれぞれ独立に用いた安定構造探索の結果を利用してにより、プロトン化水クラスター 8 量体 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ について水素結合ネットワークトポロジーの異なる 134 個の安定構造を得た[2]。本研究では、これらの安定構造を用いてプロトンの水和構造と水素結合ネットワークを解析する。

【計算方法】 構造最適化およびすべてのエネルギー計算は非経験的分子軌道法を用いて MP2(full)/aug-cc-pVDZ レベルでおこなった。134 の安定構造は基準振動解析により、それぞれすべて正の振動数をもつ安定構造であることを確認した。水素結合ネットワークの解析では、まず Eigen 型のイオンコアを仮定し、すべての水素原子は最も近い酸素原子と結合しているものとして1つの H_3O^+ と7つの H_2O 分子の間の水素結合を考えた。水素結合の有無は距離 $r(\text{OH}\cdots\text{O})$ と角度 $\theta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ で判定した。

【結果・考察】 得られた 134 の水素結合ネットワークの異なる異性体では、 H_3O^+ はすべて2本以上の水素結合を形成している。 H_3O^+ はすべて水素ドナーとして水素結合しており、周りの水分子からは水素を受容し

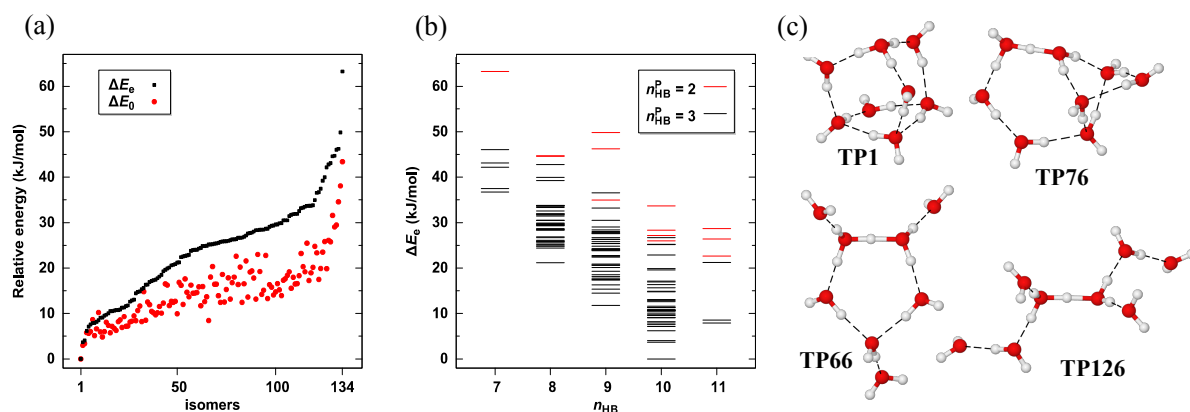


Fig. 1 (a) The relative energies and zero-point energy corrected relative energies of optimized 134 isomers of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$. (b) The relative energy and the number of hydrogen bonds in each isomer. (c) Structures of selected isomers.

ていない。Fig. 1(a)に134の異性体の相対エネルギー(ΔE_e)と零点エネルギーを補正した相対エネルギー(ΔE_0)を示す。134の異性体は相対エネルギーで63 kJ/molの範囲にあり、30 kJ/molの範囲に103の異性体が存在する。零点エネルギーを考慮することでエネルギー差が小さくなり、134の異性体は43 kJ/molの範囲に、20 kJ/molの範囲に112の異性体が存在する。最安定の異性体(Fig. 1(c) **TP1**)は変わらないが、多くの異性体間で相対エネルギーが逆転しており、零点エネルギーの影響が大きい。また、これらの異性体はトポロジ的に異なるので、様々な水素結合ネットワークが低いエネルギー領域に存在しうることがわかる。Fig. 1(b)にクラスター相対エネルギーと水素結合の本数を示す。134の異性体は7から11本の水素結合をもち、相対エネルギーの分布から水素結合の本数だけでなく、水素結合ネットワークがクラスターの相対的な安定性を決めることがわかる。また、 H_3O^+ の水素結合の本数(n_{HB}^p)を比べると、 H_3O^+ が2本の水素結合を形成しているクラスターの方が3本の水素結合を形成しているクラスターよりもエネルギーが高い傾向がある。

Fig. 2に $H_3O^+(H_2O)_7$ の中の H_3O^+ の部分の歪みエネルギー(E_{distort})と H_3O^+ のOH結合長の分布を示す。ここで歪みエネルギーは H_3O^+ の最安定構造からのエネルギー差で、水和の影響の尺度となる。OH結合長はイオンコアの構造変化の尺度であり、 H_3O^+ の水素結合が2本(P_2)か3本(P_3)か、およびOHが水素結合している水分子の水素結合タイプ(供与/受容している水素の数)で分類してプロットした。水素結合が2本の H_3O^+ の水素結合していないOH(P_2 -free, 黒)を除くと、ほとんどすべてのOHで H_3O^+ の最安定構造よりも結合が長くなっている。 P_2 -freeのOHの結合長は異性体、すなわちクラスターの水素結合ネットワークによらずほぼ一定である。また、 P_2 の H_3O^+ の歪みエネルギーはすべて25 kJ/mol以上で比較的大きい。また、 H_3O^+ の水素結合したOHの結合長は、その水素結合アクセプターである水分子の水素結合タイプに依存して変化することを見いだした。例えば、シングルアクセプター(a , 緑)と水素結合した H_3O^+ のOHの結合長は約1 Åであり、その分布は比較的小さい。シングルドナー・シングルアクセプター(da , 青)の水分子と水素結合した H_3O^+ のOHの結合長は分布幅が大きく、 H_3O^+ の水素結合の本数で異なる分布をもつ。水素結合が3本の H_3O^+ (P_3 - da)の場合、歪みエネルギーが大きき異性体で分布が2つに分かれる。最安定の異性体(**TP1**)は歪みエネルギーが小さく(8.2 kJ/mol)、3つの P_3 - da のOHの結合長は1.017 Å, 1.020 Å, 1.021 Åとその差は小さい。最も長い結合長の3つのOHはダブルドナー・シングルアクセプター(dda , 橙)の水分子と水素結合しており、それらをもつ異性体(Fig. 1(c) **TP66**, **TP76**, **TP126**)は歪みエネルギーが大きく、イオンコアの構造はEigen型よりZundel型に近い。特に、**TP76**は共有プロトンの周辺に非対称な水素結合環境をもち、Zundel型としては特異な水和構造を示す。

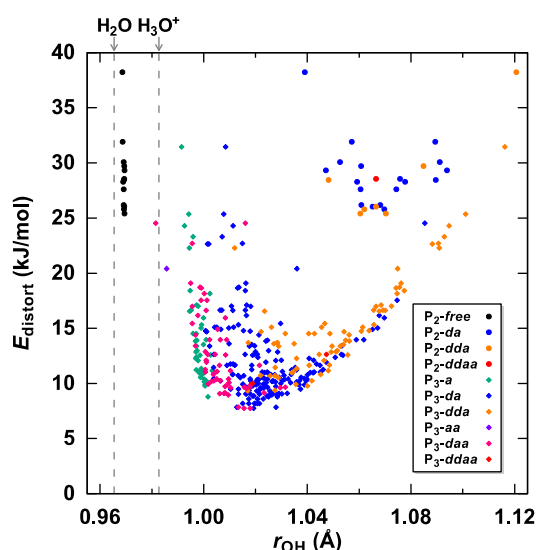


Fig. 2 Distortion energies and OH bond lengths of H_3O^+ in $H_3O^+(H_2O)_7$ for 134 isomers.

- [1] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson and K. D. Jordan, *Science*, 308, 1765–1769 (2005).
 [2] 赤瀬 大, 相田 美砂子, 寺前 裕之, 第17回理論化学討論会, 1L14

フェムト秒パルスと THz パルスによる CO 分子の配向制御：

パルスエネルギー固定の最適化シミュレーション

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Orientation control of CO molecules with a combination of fs-laser and THz pulses:

Pulse-energy-specified optimal control simulation

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

【序】分子を特定の空間固定系に対して整列・配向できれば配向平均を伴わない分子座標系での実験が可能となる。電子基底状態において、整列・配向に必要なトルクは双極子および誘起双極子相互作用を通して分子に加えらる。配向制御には空間的に非対称な相互作用が必要であり、主に2通りの方法が考えられている。1つは位相ロックした2色のフェムト秒パルスと三次の分極相互作用を用いる方法である。しかし高強度パルスによる分子ダメージなどの問題がある[1]。もう1つは、THz パルスと永久双極子モーメントの相互作用を導入する方法である[2]。しかし、現在のところ分子を配向させるのに十分な強度のパルスを得ることは難しく、可能であるとしても装置や実験条件の面から容易ではない。そこで近年、共鳴遷移を誘起するTHz パルスと非共鳴なフェムト秒パルスとを組み合わせた制御が注目されている[3]。ただし、異なる2種類の相互作用（双極子・分極相互作用）が同時に関与するため、最適な組み合わせは良く分かっていない。

そこで本研究ではCO 分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い配向度合いを実現するためのTHz パルスとフェムト秒パルスを数値設計する[5]。種々の計算条件下で求められたパルスを比較することにより、最適な配向制御法について議論する。

【理論】剛体回転子でモデル化した CO 分子に、直線偏光した THz パルスとフェムト秒パルスを照射する。パルス電場を $\mathbf{E}_{\text{tot}}(t) = \hat{\mathbf{e}}[\varepsilon(t) \cos \omega t + E(t)]$ と表す。ここで、 $\varepsilon(t)$ と ω はフェムト秒パルスの包絡線と振動数、 $E(t)$ は THz パルスである。分子軸とパルスの偏光方向 $\hat{\mathbf{e}}$ のなす角を θ とする (図 1) と、配向度合いと整列度合いはそれぞれ $\cos \theta, \cos^2 \theta$ の期待値で評価する。フェムト秒パルスの振動数 ω は回転遷移振動数に比べて非常に大きいため、ハミルトニアンは ω に関してサイクル平均することができ、次式で与えられる。

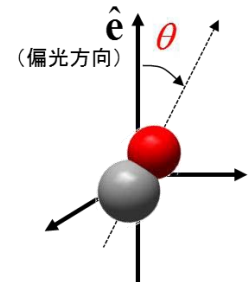


図 1：分子軸と偏光方向のなす角 θ

$$H = B\mathbf{J}^2 - \mu \cos \theta E(t) - \frac{1}{4} \{ \alpha_{\parallel} + \cos^2 \theta (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \} \{ \varepsilon(t) \}^2 \quad (1)$$

ここで $B\mathbf{J}^2$ は回転のハミルトニアン、 μ は双極子モーメント、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ は分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成分である。系は量子力学的 Liouville 方程式に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (2)$$

ここで $\rho(t)$ は密度演算子である。配向度合いを最大にするパルスを設計するために、まず制御目的汎関数 F を以下のように設定する。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos \theta] - \int_0^{t_f} \frac{dt}{\lambda(t)\hbar} [E(t)]^2 \quad (3)$$

第一項は目的時刻 t_f における配向度合いの最大化を、第二項は THz パルスエネルギーの最小化を目的としている ($\lambda(t)$ は第一項に対する第二項の評価の程度を決めるペナルティパラメータである)。この目的汎関数 F を Liouville 方程式(2)の拘束条件下で変分法により解くことで、フェムト秒パルスと THz パルス、それぞれのパルス設計方程式が導出される。

$$0 = \text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\{\alpha_{\perp} + \cos^2\theta(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\}\rho(t)]\} \quad (4)$$

$$E(t) = -\lambda(t)\text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\mu\rho(t)]\} \quad (5)$$

ただしラグランジュ未定乗数 $\mathcal{E}(t)$ は運動方程式による拘束条件であり、時間発展演算子 $U(t, 0)$ を用いれば $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f)\mathcal{E}(t_f)U^{\dagger}(t, t_f) = U(t, t_f)\cos\theta U^{\dagger}(t, t_f)$ で与えられる。最適制御シミュレーションでは、最適パルスを求めながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーが一定になるようペナルティパラメータをステップごとに変えながら、結果が収束するまで繰り返し計算を行う。

【結果】目的時刻 t_f は、 $J=1 \leftarrow J=0$ の遷移振動数の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=8.68$ psに対して2周期分とした。このときの最適なパルス波形を図2(a)に示す。なお系の温度を5 K、フェムト秒パルスのフルエンスを 4 J/cm^2 、THzパルスの最大強度を $|E(t)|_{\text{max}}=100 \text{ MV/m}$ とした。THzパルス単独で最適化した場合の配向度合いが0.33であるのに対し、フェムト秒パルスと組み合わせることで0.49まで配向度合いを高めることができた(図2(b))。THzパルスは静電成分をほとんど含まない1サイクルパルスとなり、中心周波数は $3.7B$ ($J=2 \leftarrow J=1$ の遷移振動数 $4B$ に対応)と、パリティの異なる状態の重ね合わせ状態を効果的に作っている(図2(c))。一方、フェムト秒パルスはTHzパルスとは重ならない3本のサブパルスからなり、ラマン遷移により回転波束の平均量子数を高めている。

次に、系の温度とTHzパルスの最大強度をそのままに、配向度合いのフェムト秒パルスのフルエンス依存性を計算した。フルエンスを大きくすると、得られる配向度合いは飽和値に近づく(図3)。これはTHzパルスにより生成する異なるパリティの重ね合わせ状態が配向制御の基本にあり、フェムト秒パルスはその中で最適な配向度合いを実現するように回転波束を整形するためである。また、フルエンスが異なっても、フェムト秒パルスのピーク数およびTHzパルスの形状はほぼ変化しなかった。

そこで、フェムト秒パルスのフルエンスは一定にし、THzパルスの最大強度と系の温度を変えた計算を行った。図4に示すように、配向度合いは計算条件により大きく変化する。ただし、いずれの場合でもフェムト秒パルス・THzパルスは常に図2(a)に示すような波形と同様の特徴(波形、出現時刻)を持つことが分かった。これより今回の計算の範囲内では、特定の位置に出現する3つのフェムト秒パルス列と、共鳴遷移を誘起する1サイクルTHzパルスの組み合わせが配向制御に極めてとても有効であることが分かった。

【参考文献】

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Chem. A 116, 11219 (2012).
- [2] Z. Zhao et al., J. Chem. Phys. 139, 044305 (2013).
- [3] K. Kitano et al., Phys. Rev. A. 84, 053408 (2011).
- [4] H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 83 053410 (2011).
- [5] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 90 013415 (2014).

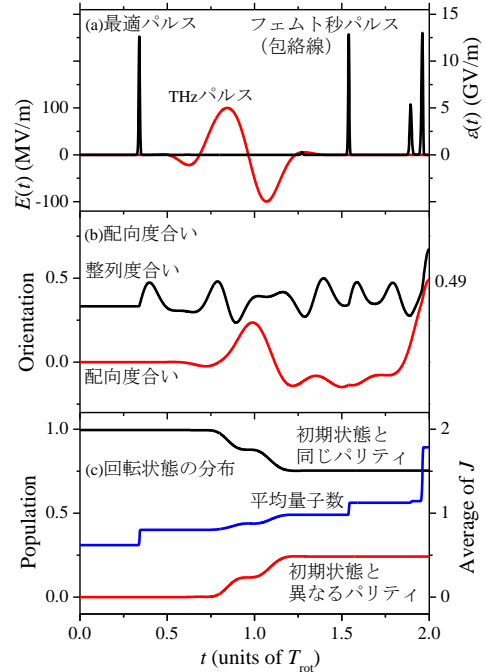


図2：最適制御シミュレーションの結果
(a)最適なフェムト秒・THzパルス
(b)配向・整列度合いの時間発展
(c)回転状態の分布の時間発展

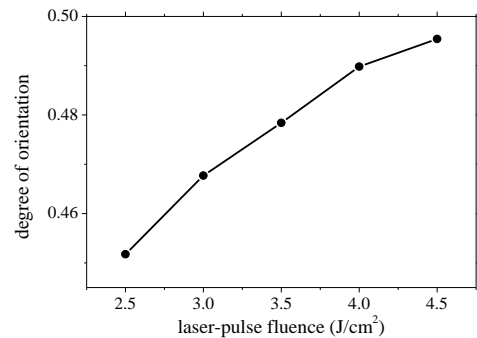


図3：配向度合いのフルエンス依存性

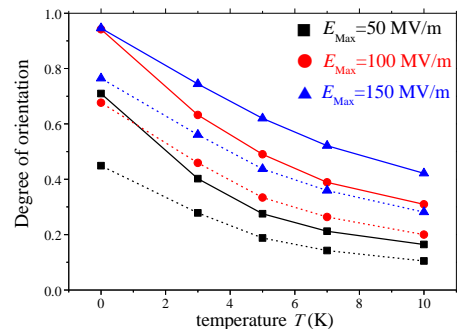


図4：配向度合いの温度、THzパルス強度依存性