

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

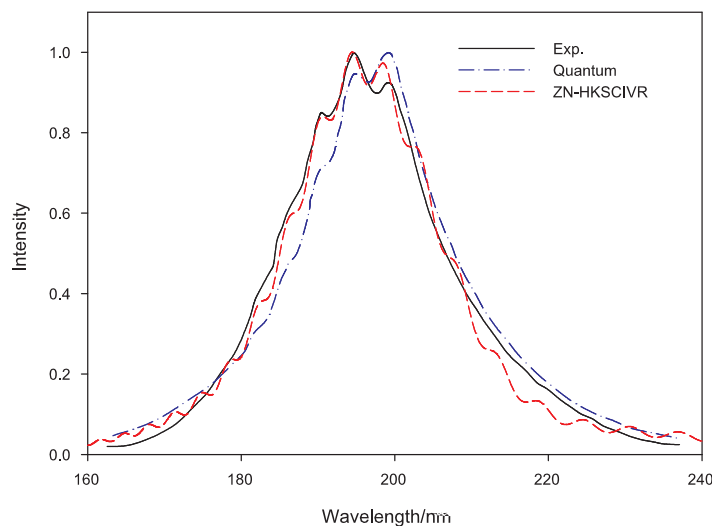


図 1: H_2S の光吸収スペクトルの実測値と全量子計算の値と ZN-HKSCIVR 計算の値