

1G01

プロトン移動反応における透熱ポテンシャルと量子論的反応速度定数

(金沢大院・自然) ○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

Diabatic potential and quantum mechanical reaction rate constant for proton transfer

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】 プロトン移動(PT)のような量子効果が現れる化学反応に対して量子論に基づいた反応解析を行うためには, 一般的にはポテンシャルエネルギー曲面(PES)上での量子波束計算などの量子ダイナミクス(QD)計算による解析を行う必要がある. 多くの場合は, Born-Oppenheimer 近似に基づき, 量子化学計算により得られた断熱 PES 上での QD シミュレーションが行われる. これらの計算から反応性散乱行列(S-matrix)が定まり, 化学反応に対する state-to-state の情報が得られる. S-matrix や反応確率は始原系と生成系に対応する波動関数を用いた時間相関関数を Fourier 変換(FT)することにより求めることができる^[1]. さらに, S-matrix から得られた反応確率から始原系の分配関数を用いることにより直接, 反応速度定数を算出することができ, 量子論に基づいた厳密な反応解析が可能となる. しかし, QD 計算は一般的に計算コストが大きく不安定であり, また計算には PES の情報が必ず必要となる. したがって, 実在分子系に対する反応解析への適用を目指す上では, 効率的な PES の作成および QD シミュレーションの確立が求められる.

そこで, 本研究では透熱ポテンシャルに注目した. 透熱ポテンシャルは始原系と生成系の 2 状態の VB 波動関数を仮定することによって作成することができ, それぞれの振動状態を考慮することによって容易にポテンシャル関数を設定することが可能である. また, QD 計算を行う上で必要となる始原系と生成系に相当する波動関数をそれぞれのポテンシャルの固有関数として分離することができ, 効率的に計算を行うことができる.

そこで本研究では, 水およびアンモニアを取り上げ, 分子間の PT 反応に対する透熱ポテンシャル作成および量子論に基づく反応速度定数の算出を行う. さらに, プロトン伝導物質であるコハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)結晶(Fig.1)に注目し, Im-Suc 中で起こる PT の速度定数を求めることによりプロトン拡散に関する知見を得ることを目的とする.

【理論・計算】 始原系と生成系のそれぞれの全波動関数に対応する ψ_1 と ψ_2 を用いることによって, 時間相関関数は以下のように表すことができる.

$$C(t) = \begin{pmatrix} C_{11}(t) & C_{12}(t) \\ C_{21}(t) & C_{22}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_1^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \\ \langle \psi_2^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_2^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで, $C_{11}(t)$ が反射, $C_{12}(t)$ が透過(遷移)振幅に対応している. 透熱系に対する(1)式の行列要素は以下のように表すことができる.

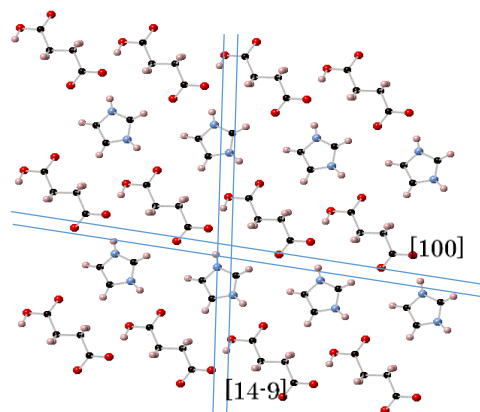


Fig.1: Projection of the single layer parallel to the (01-1) plane for Im-Suc, and illustration of the suggested proton paths in the layer.

$$C_{11}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}_N + V_{11}^{\text{di}}(R))t\right) \chi_1(R) \quad (2)$$

$$C_{12}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V_{12}^{\text{di}}(R)t\right) \chi_2(R) \quad (3)$$

ここで、 \hat{T}_N は核の運動エネルギー、 V_{11}^{di} と V_{12}^{di} はそれぞれ透熱ポテンシャル行列の対角成分と非対角成分を表す。 $\{\chi_i\}$ は透熱ポテンシャルの固有状態を用いることができる。さらに、これら時間相関関数を FT することにより S-matrix が得られる。得られた S-matrix を用いることにより反応速度定数を以下の式により求めた。

$$k(T) = \sum_f \frac{h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \frac{e^{-\varepsilon_0/k_B T}}{Q_{\text{int}}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |S_{0f}(E)|^2 dE \quad (4)$$

今回プロトン移動を記述するための透熱系におけるポテンシャル行列関数として、対角要素は始原系と生成系の振動状態に対応する Morse ポテンシャルを用い^[2]、非対角要素は多項式を用いた。また、各透熱系での最適なパラメータは量子化学計算により得られた断熱 PES と比較することにより求めた。

【結果・考察】 Table 1 に水およびアンモニア分子間で起こる PT の速度定数の結果を示す。得られた速度定数は各 reference とほぼ一致する値となった。本手法では計算に要する FT の回数が 30 回程度であり、時間発展法の主流となっている Split-Operator 法に比べて大幅な計算コストの削減を行うことができる。また、QD 計算で用いた波動関数として Morse ポテンシャルの解析解を用いることで、時間相関関数を効率的に求めることができ、時間発展による波束の崩壊などの問題点に注意することなく計算を行うことができることが確かめられた。

次に、Table 2 に Im-Suc 中で起こる各分子間の PT の速度定数の結果を示す。

Table より、PT の相関時間はおよそ 10-15fs であり、Im-Suc 中ではプロトンは非常に速く移動していることがわかった。一方で、イミダゾリウムからコハク酸への PT(N→O)とコハク酸間の PT(O→O)を比較すると、その速度定数比は 1.5 であり、Im-Suc 中では 1.5 倍程度イミダゾリウムからコハク酸への PT が促進されていることが示唆される。これまでに、Im-Suc 中のプロトン拡散経路として Fig.1 の[100]と[14-9]の経路が提案されており、イミダゾリウムからコハク酸への PT を介する[100]の方が起こりやすいことが X 線構造解析^[4]および固体 NMR^[5]による解析により示されている。したがって、本研究で得られた結果は先行研究により得られた知見とも一致しており、特に局所的な PT に注目し各分子間の PT 反応の速度定数を見積もることにより、PT の観点からもプロトン拡散として[100]軸を介する経路がより起こりやすことが示された。

【参考文献】 [1] D. J. Tannor, et al, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3884, (1993). [2] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* **94**, 5884, (1990). [3] R. Vuilleumier et al, *J. Mol. Struct.*, **552**, 117-136, (2000). [4] K. P.-G., et al, *J. Power Sources* **173**, 800, (2007). [5] T. Umiyama, et al, *Chem. Lett.*, **42**, 1323, (2013).

Table 1: Rate constants k (/s) obtained from quantum dynamics at 298K.

	Ammonia	Water
This work	1.26×10^{14}	5.56×10^{13}
Reference	2.27×10^{14} ^[*]	$3.0 - 6.0 \times 10^{13}$ ^[**]

*遷移状態理論より導出. **文献値[3]より導出.

Table 2: Rate constants of proton transfer between nitrogen and oxygen (N...O), and oxygen and oxygen (O...O) using quantum dynamics at 298K for Im-Suc.

Direction of proton transfer	N→O	O→O
Rate constant (s ⁻¹)	9.88×10^{13}	6.60×10^{13}
Correlation time (fs)	10.13	15.14

Time-dependent intershell correlation in a laser-driven beryllium atom

(The University of Tokyo) ○E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi

[Introduction]

Electron correlation is an important concept in quantum chemistry, and has been thoroughly studied for stationary states of atoms and molecules. On the other hand, much less attention has been given to the issue of time-dependent electron correlation. In this contribution, we propose a new way of analyzing the time-dependent correlation between pairs of electrons in many-electron systems having an even number of electrons. We do this by introducing an approximate method to solve the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) called the time-dependent geminal (TDG) method. In this method, the total wave function is written as an antisymmetrized product of geminals, where a geminal is a two-electron orbital represented as a function of the coordinates of two electrons [1]. In this TDG method, electrons within a geminal can be fully correlated (intrapair correlation), but the interaction between electrons belonging to different geminals is included on a mean-field level only.

In the present study, we examine time-dependent electronic state dynamics of Be exposed to an external laser field by the three different methods: (i) the TDG method introduced in the present study, (ii) the fully correlated multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) method [2, 3], and (iii) the uncorrelated time-dependent Hartree-Fock (TDHF) method. By comparing the results obtained by these three methods, we discuss the importance of the intershell correlation in a beryllium atom, Be, driven by an external laser field.

[Theoretical method]

The wave function ansatz in the TDG method is written as an antisymmetrized product of geminals,

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, x_4, t) = \hat{A}\Lambda_1(x_1, x_2, t)\Lambda_2(x_3, x_4, t), \quad (1)$$

where $x_j = (\mathbf{r}_j, s_j)$ is the combined spatial and spin coordinate of the j -th electron ($j = 1, \dots, 4$) of a four-electron system of Be. We furthermore assume that the geminals are strongly orthogonal, that is, $\int dy \Lambda_1^*(x_1, y, t)\Lambda_2(x_2, y, t) = 0$ for all x_1, x_2 , and t . In order to practically deal with the geminals $\Lambda_\mu(x_1, x_2, t)$, we expand each geminal in terms of time-dependent spatial orbitals $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ as

$$\Lambda_\mu(x_1, x_2, t) = \sum_{jk} C_{jk}^\mu(t) \phi_j(\mathbf{r}_1, t) \phi_k(\mathbf{r}_2, t) \sigma_0(s_1, s_2), \quad (2)$$

where $\sigma_0(s_1, s_2)$ is a singlet spin wave function. The equations of motion for the coefficients $C_{jk}^\mu(t)$ and the orbitals $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ are derived by applying the Dirac-Frenkel variational principle. The equation of motion for the coefficients $C_{jk}^\mu(t)$ resembles the TDHF equation, and the equation of motion for the orbitals $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ is similar to the corresponding equation in the MCTDHF method.

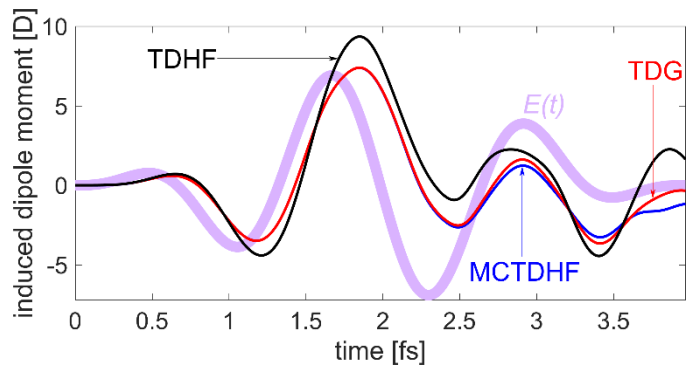
[Results]

We have implemented the TDG method for Be exposed to a strong laser field. In Fig. 1, we show the

induced dipole moment of Be exposed to a few-cycle laser field with a peak intensity of 5×10^{13} W/cm² and a wavelength of 400 nm. It is found that the TDG method performs much better than the TDHF method, and almost perfectly reproduces the MCTDHF curve. Therefore, we can say that intershell correlation is not important in the interaction of Be with long-wavelength laser light.

We have also simulated the interaction of Be with short-wavelength (10 nm) radiation. The energy of one 10-nm photon is $\hbar\omega \approx 122$ eV, which is close to the core electron's binding energy $\epsilon_{1s} \approx 129$ eV (as estimated by Koopman's theorem). After the absorption of one 10 nm photon, Be is excited to an excited state, for which configuration interaction needs to be taken into account. However, since the TDG wave functions are composed of the configurations of the type $\|\phi_{j_1} \bar{\phi}_{k_1} \phi_{j_2} \bar{\phi}_{k_2}\|$, where the orbitals ϕ_{j_1}, ϕ_{k_1} are the orbitals in the geminal Λ_1 , and ϕ_{j_2}, ϕ_{k_2} the orbitals in the geminal Λ_2 , the TDG method may not be suited to treat the configuration interaction.

Figure 1. Induced dipole moment of Be exposed to a 5×10^{13} W/cm², 400 nm laser pulse. The TDG method is compared with the MCTDHF and the TDHF methods. The amplitude $E(t)$ of the laser field is shown on an arbitrary scale as a thick line.



[Summary]

We have introduced the time-dependent geminal method, which can be used to study time-dependent intershell correlation in the laser-driven atoms, and have demonstrated the applicability of the method by simulating the electronic structure of Be in a strong laser field. The TDG method performs well in the case of excitation by a 400 nm laser pulse, where the intershell correlation does not play a primary role. However, the TDG method fails in describing the electronic structure driven by a 10 nm laser pulse, suggesting that intershell correlation is crucial when Be interacts with the shorter wavelength light.

[References]

- [1] V. A. Fock, Dokl. Akad. Nauk SSSR **73**, 735 (1950).
- [2] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi, Laser Phys. **13**, 1064 (2003).
- [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004).

1G03

Full-dimensional simulation of alignment dynamics of H_2He^+ in laser fields

(The University of Tokyo) Tamás Szidarovszky, Kaoru Yamanouchi

Introduction. The investigation of the spatial alignment and orientation of molecules by laser fields is an active research area with potential applications in reaction control, isotope and photofragment separation, and molecule trapping.¹ The theoretical simulation of the alignment dynamics of polyatomic molecules is most commonly carried out in a rigid rotor approximation, although perturbative corrections and reduced dimensional variational approaches have also been investigated.^{2,3} It is known from spectroscopic studies⁴ that in the case of floppy molecules exhibiting large amplitude, anharmonic vibrations and strong rovibrational couplings, the rigid rotor approximation and its perturbative extensions cannot provide accurate descriptions. For such molecules, non-perturbative, variational approaches are required for the simulation of their rovibrational motion and alignment dynamics.

In the present study, we propose a theoretical framework, with which it becomes possible to simulate the alignment dynamics of non-rigid polyatomic molecules by taking into account their vibrational motion and rovibrational couplings. As an illustrative example, the alignment dynamics of the weakly bound H_2He^+ complex is demonstrated. The rovibrational motion induced by an external laser pulse is described by full-dimensional variational computations.

Theory of field-matter interaction. In order to simulate spatial alignment dynamics, one needs to solve the time-dependent Schrödinger equation

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t)|\Psi\rangle, \quad \hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \boldsymbol{\varepsilon}(t)\boldsymbol{\mu} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}(t)(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\varepsilon}(t)) \quad (1)$$

where \hat{H}_0 , $-\boldsymbol{\varepsilon}(t)\boldsymbol{\mu}$ and $-(1/2)\boldsymbol{\varepsilon}(t)(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\varepsilon}(t))$ are the field-free rovibrational Hamiltonian, the permanent dipole interaction with the external field $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$, and the induced dipole interaction with the external field $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$, respectively. Our approach to deal with the computational task of solving Eq. (1) is composed of two steps as summarized in Figure 1.

The first step uses variants of efficient nuclear motion computer codes to determine bound rovibrational states $|\Psi_n\rangle$, satisfying the time-independent nuclear Schrödinger equation $\hat{H}_0|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$, leading to a small set of basis functions capable of describing the rovibrational motion of the system. In the second step, the $|\Psi_n\rangle$ functions are used to expand the time-dependent rovibrational wavepacket $|\Psi\rangle$, leading to a compact matrix representation of the Hamiltonian, with which time-propagation can be carried out in a straightforward manner. Based on the properties of the field-free states, the time evolution of physical quantities induced by the laser field can easily be monitored.

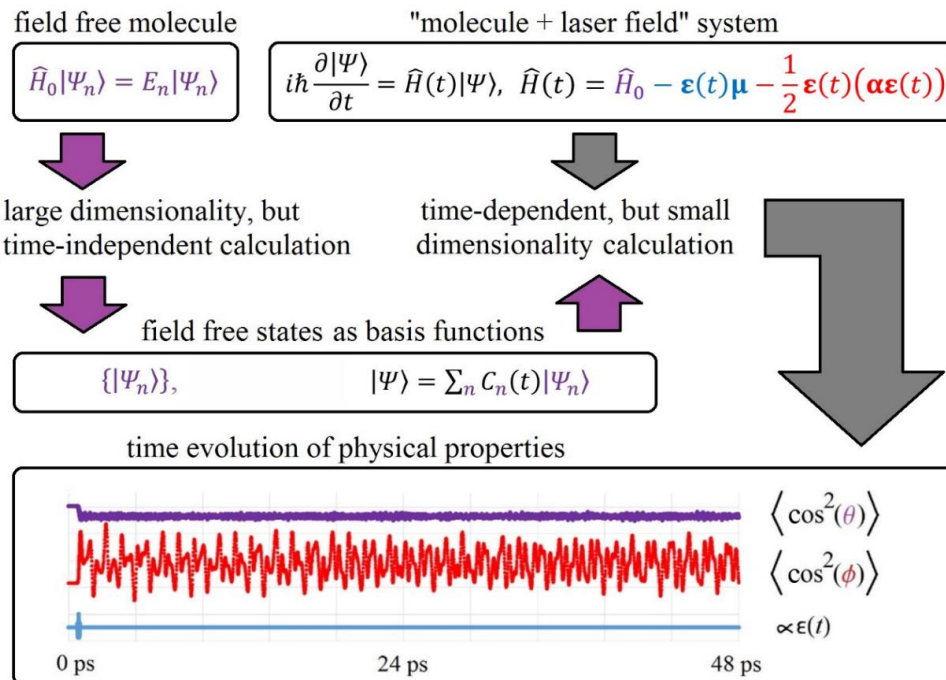


Figure 1. Pictorial representation of the theoretical framework to investigate laser-induced alignment dynamics of polyatomic molecules. See text for the meaning of \hat{H}_0 , E_n , $|\Psi_n\rangle$, μ , α , $\epsilon(t)$, and $|\Psi\rangle$. ϕ is the angle of spatial alignment and θ represents an internal degree of freedom.

Alignment dynamics of H_2He^+ . Based on the theoretical approach presented above, the alignment dynamics of H_2He^+ was simulated for several different laser conditions. It was found that when H_2He^+ is exposed to a long, 4 ps halfwidth laser pulse ($\lambda = 800$ nm, $I = 10^{13}$ Wcm $^{-2}$) the molecule undergoes adiabatic alignment. If a much shorter laser pulse is used (halfwidth = 200 fs, $I = 2 \times 10^{13}$ Wcm $^{-2}$), a rotational wave packet is created, which shows field-free (diabatic) alignment dynamics with a full revival time of around 4 ps. Finally, by changing the wavelength of the laser closer to resonance with the first vibrational excitation energy ($\lambda = 25000$ nm, $I = 10^{12}$ Wcm $^{-2}$, halfwidth = 150 fs), H_2He^+ undergoes significant structural changes, with the structural parameters showing rapid fluctuations in time. This leads to time-dependent rotational constants, thus very complicated alignment dynamics with no evident revival time.

[1] See for example: H. Stapefeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003); Y. Ohshima and H. Hasegawa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619 (2010); M. Lemeshko, R. V. Krems, J. M. Doyle and S. Kais, *Mol. Phys.* **111**, 1648 (2013).

[2] E. Hamilton *et al.*, *Phys. Rev. A* **72**, 043402, (2005).

[3] C. M. Dion *et al.*, *Phys. Rev. A* **59**, 1382, (1999).

[4] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, (1998).

二次元電子分光を用いた非断熱遷移ダイナミクスの観測に関する理論的研究

(京大理) ○池田龍志, 谷村吉隆

Theoretical study for observation of nonadiabatic transitions using 2-dimensional spectroscopy

(Kyoto Univ.) ○ T. Ikeda and Y. Tanimura

【序】 多次元分光法を用いることで従来より詳細に踏み込んだ系・環境のダイナミクスの情報を観測することができる。近年では光合成系の励起エネルギー移動や反応中心などの研究において、二次元電子分光が中心的な役割を果たしている。しかし、詳細な情報が得られる代償としてそのスペクトルは複雑であり、理論、特にモデル計算による結果と照らし合わせて実験の解析を行うことが必要である。非断熱遷移過程や前期光解離過程などのポテンシャル面で定義される系において二次元電子分光を行えばその振る舞いを実験的に議論でき、反応経路の妥当性の検証などに応用できると期待される。しかし、モデル計算は多次元分光法の解析に必要な不可欠であるにも関わらず、二次元電子分光の非断熱遷移過程を含む系に対する計算手法は確立されていない。我々は凝縮層中での光学異性化反応を簡略化し、図1のようなポテンシャル上で運動するシステムが調和振動子熱浴と線形に結合しているというモデルを構成した。このモデルに対する位相空間における分布の運動方程式を数値的に解くことで遷移ダイナミクスとその二次元電子分光スペクトルを用いた検出について検証を行った。

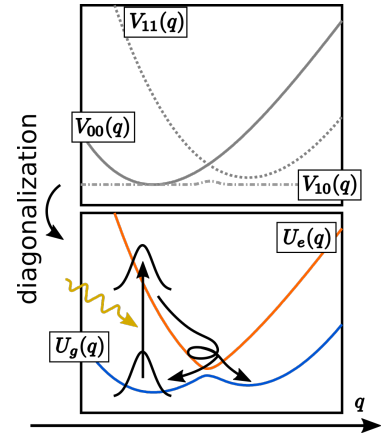


図1 モデル系のポテンシャル

【方法】 上記のモデルは以下のハミルトニアンで表現される。

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_{a,b} |a\rangle V_{ab}(\hat{q}) \langle b| + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2}{2} \left(\hat{x}_j - \frac{c_j}{m \omega_j^2} \hat{q} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

ここで、 m , \hat{p} , \hat{q} はそれぞれ系の質量、運動量、座標、 m_j , ω_j , \hat{p}_j , \hat{q}_j はそれぞれ j 番目の熱浴粒子の質量、周波数、運動量、座標であり、 c_j は結合強度を表す。数値計算は座標に依存しない透熱基底上で行い、その透熱ポテンシャルを $V_{ab}(q)$ とする。熱浴の性質はスペクトル分布関数 $J(\omega) \equiv \sum_j (c_j^2 / 2m_j \omega_j) \delta(\omega - \omega_j)$ によって規定され、 $J(\omega) = (m\zeta / 2\pi) \omega \gamma^2 / (\gamma^2 + \omega^2)$ とすることでノイズが強度 ζ 、相関時間 $\tau = 1/\gamma$ のガウス-マルコフノイズとなり、凝縮層中の系が受けるブラウン運動的な系-熱浴相互作用を表現できる。この系の縮約分布関数の

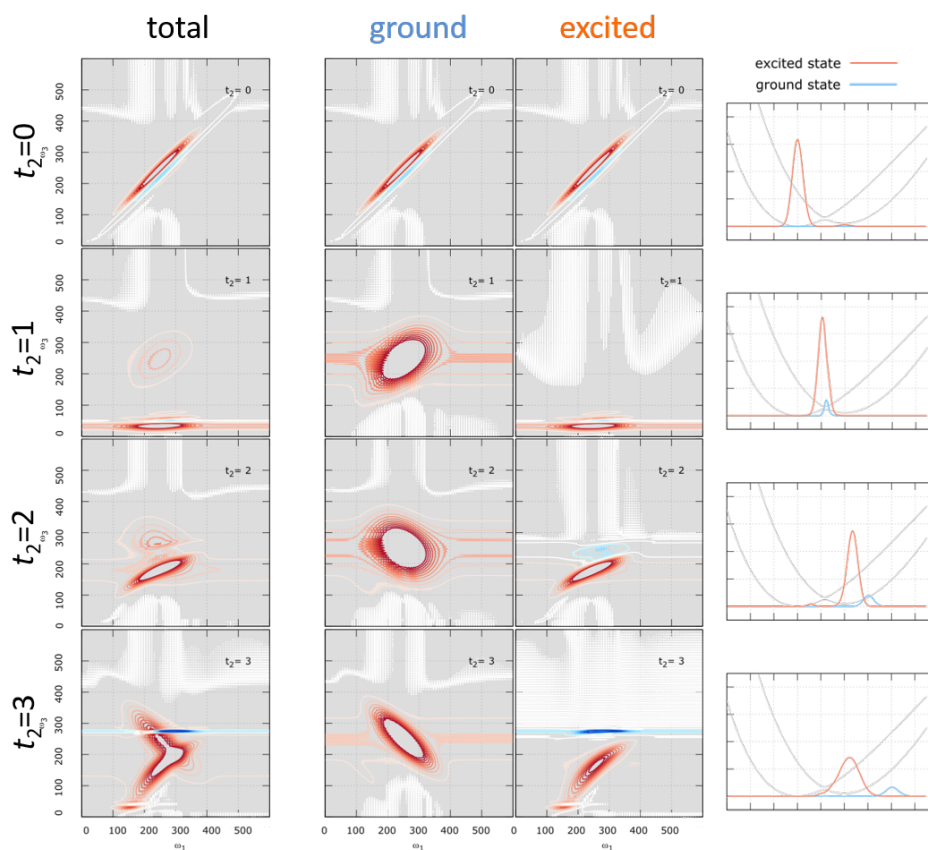


図2 二次元電子分光スペクトルとその寄与の分離

従う運動は階層型運動方程式 [1] で与えられ、これを数値的に積分することでダイナミクスの計算を行った。

この系においては断熱基底 $|a\rangle_{\text{ad}}$ 上の遷移を分光観測できると仮定し、双極子モーメント演算子を $\hat{\mu} = |g\rangle\langle e|_{\text{ad}} + |e\rangle\langle g|_{\text{ad}}$ とした。この観測量に対して二次元スペクトルを計算し、スペクトルに関与する Liouville パスを選んで電子基底・励起状態にある核のダイナミクスの寄与の分離した。また、対応する励起分布ダイナミクスを計算し、非断熱遷移の様相を追跡した。

【結果】 得られたスペクトルの一部を図2に示す。各々の計算と Liouville パスを用いた解析を照らし合せた結果、二次元電子分光において非断熱遷移の結果が3次の吸収を表わす負のピークとして検出でき、全体のプロファイルをそれぞれの電子状態上で運動する核が電子状態に及ぼす周波数変調の相関と対応させて説明できることが分かった。当日は上記の結果の詳細に加え、熱浴の散逸強度・相関時間が非断熱遷移ダイナミクスとスペクトルに与える影響を報告する。

[1] Y. Tanimura, J. Chem. Phys., **142**, 144110 (2015)

1G05

複数の非直交基底関数系生成のための多体波動関数有効ポテンシャル理論
(東大院理・化) ○加藤 毅、山内 薫

An effective potential theory for generating nonorthogonal sets of basis functions for
a time-dependent many-electron wave function

(The Univ. of Tokyo) ○Tsuyoshi Kato and Kaoru Yamanouchi

[序] 近年のレーザー技術の進展によって、光パルスの広帯域での発振や高強度化、極超短パルス化や搬送波包絡線位相の制御が可能となっている。このことは、光と分子との相互作用を制御するパラメーターの値を制御することが可能であることを意味する。このため、量子最適制御理論に基づいた光による化学反応の制御の実現への指針を与えるために、また、強光子場中での原子・分子における電子構造の超高速変化過程を解析するために、汎用性のある量子動力学理論の開発が求められている。

時間に依存した密度汎関数理論 (DFT) は比較的低い計算コストで、多体相関効果を取り込んだ多電子ダイナミクス計算を実現している。一方、波動関数理論としては時間依存多配置波動関数理論 (MCTDHF) が提案されている [1]。波動関数理論は系統的に近似波動関数を改良できる利点を有するが、一般に、計算コストが高い。このため、最近では MCTDHF を現実系の多原子分子に適用することを目的として、計算コストの合理的な低減方法が模索され始めている [2, 3]。しかし、占有軌道の時間発展は、依然として非線形な運動方程式を時間積分して計算されている。

多配置波動関数を構成するスレーター行列式関数を作成するにあたり、(1) 単一の正規直交基底関数、すなわち、正準 HF 軌道関数などを用いてスレーター行列式関数を作成する方法 [MO 法]、(2) 複数の正規直交基底関数の組を使って、スレーター行列式関数を作成する方法 [VB 法] の 2 つの可能性が考えられる。VB 法では異なるスレーター行列式間の重なりは一般にはゼロとはならない。このため、軌道緩和の効果を効果的に取り込むことが可能となり、波動関数の質を低下させることなく行列式展開の展開長を劇的に短縮できる [4]。一方で、これまで軌道関数の最適化は数値的に行われており、定常状態の波動関数に対する軌道関数の変分的な最適化手法が提案されたのはつい最近のことである [5]。

[理論] 本研究では、時間に依存した N 電子系の多配置波動関数 $\Psi(1,2,3,\dots,N,t)$ を VB 法に対応した複数の有効ポテンシャル (有効一体場) を使って構成する理論を提案する。すなわち、波動関数を

$$\Psi(1,2,3,\dots,N,t) = \sum_{K=1} C_K(t) \Phi_K(1,2,3,\dots,N,t)$$

と多配置展開するとき、各スレーター行列式 $\Phi_K(1,2,3,\dots,N,t)$ の構成要素である時間に依存したスピン軌道関数 $\{\varphi_{Kj}(x,t) \mid j = 1,2,\dots,N\}$ が次の 1 電子の時間依存シュレーディンガー方程式に従うものとする。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{Kj}(x,t) = \left[\hat{t}(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r},t) \right] \varphi_{Kj}(x,t)$$

ここで、座標 $x = (\mathbf{r}, \sigma)$ は空間座標 \mathbf{r} とスピン座標 σ をまとめて記したものであり、 $\hat{t}(\mathbf{r})$ は運動エネルギー演算子を表す。 $v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r}, t)$ が求めるべき時間に依存した有効ポテンシャルである。有効ポテンシャルを考えることによって、軌道関数の時間発展は1電子の時間依存シュレーディンガー方程式によって記述され、数値的な扱いが容易となる。ここで、有効ポテンシャルがスレーター行列式を区別する指標 K に依存することに注意する。変分的な観点から、基底状態波動関数に対して $v_{\text{eff}}^{(K)}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{eff}}^{(L)}(\mathbf{r}, t)$ ($K \neq L$) となることは無いので、一般に $\langle \varphi_{Ki} | \varphi_{Kj} \rangle = \delta_{ij}$, $\langle \varphi_{Ki} | \varphi_{Lj} \rangle \neq \delta_{ij}$ となる。すなわち、波動関数を構成するスレーター行列式は非直交 $\langle \Phi_K | \Phi_K \rangle = 1$, $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \neq 0$ である。

変分法による定式化は既に文献 [6] として報告した単一の有効ポテンシャル理論の定式化と同様である。そこでの結論は、単一の有効ポテンシャル理論にしたがって、厳密な波動関数に対して計算された最適化有効ポテンシャルは、厳密なコーン・シャム (KS) ポテンシャルに等価となることである。また、時間に依存した最適化有効ポテンシャルから時間依存 KS ポテンシャルへの変換も提案された [6, 7]。理論の最終的な定式化は密度方程式理論 [8] の助けを借りて、波動関数よりも縮約密度行列を考慮することによって簡潔に表現できる。

【議論】 縮約密度行列は厳密な波動関数に対してユニークに決定できるので、本研究で提案する複数の有効ポテンシャルを使って波動関数の構成要素 (スピン軌道関数) を作成する方法によっても、(1) の MO 法によって得られる単一の最適化有効ポテンシャル (=KS ポテンシャル) を決定できる。本提案による波動関数の展開には非直交スレーター行列式を利用することになるので、MO 法によるものと比較して、より実用的な波動関数の計算方法を提供するものである。また、軌道関数の従うべき1電子の時間依存シュレーディンガー方程式が与えられているので、基底状態波動関数に対して与えられる最適化された複数の正規直交基底関数の組を虚時間発展の方法によって計算することが出来るという特徴も併せ持つ。今回提案する、非直交のスレーター行列式関数による厳密波動関数の展開方法と、単一の行列式関数からサウレス変換によって N 電子系の完全系を生成する生成座標の方法 [9] との類似性についても報告する。

【参考文献】

- [1] 例えば, T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392** (2004) 533.
- [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91** (2015) 023417.
- [3] E. Lötstedt, T. Kato, and Y. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 154116.
- [4] N. Tomita, S. Ten-no, Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 687.
- [5] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) S96.
- [6] T. Kato and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* in press
- [7] 加藤毅, 山内薫, 「多配置波動関数に対する新しい有効ポテンシャル理論」, 第19回理論化学討論会要旨集 3B20.
- [8] H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.* **102** (1999) 97.
- [9] D.L. Hill and J.A. Wheeler, *Phys. Rev.* **89** (1953) 1102.

重原子分子における対角ボルン-オッペンハイマー近似補正

(首都大院・理工*, アイオワ州大**) ○阿部穰里*, 今福裕史*, Mike W. Schmidt**, 波田雅彦*

Diagonal Born-Oppenheimer approximation in heavy element molecules

(Tokyo Metropolitan Univ. *, Iowa State University **)

○Minori Abe*, Yuji Imafuku*, Mike W. Schmidt**, Masahiko Hada*

【背景】 ボルン-オッペンハイマー (BO) 近似は、核と電子の運動状態を別々に解く上で必要な近似であり、多くの量子化学の問題はこの近似のおかげで簡便に計算が可能である。BO 近似補正のうち、断熱近似における補正は、対角 BO 近似補正 (DBOC) と呼ばれ、式(1)のように、核の運動エネルギー演算子を電子波動関数で挟んだ期待値として計算される。

$$E_{DBOC} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(\int \psi_e^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \quad (1)$$

ここで A は原子核を表わすラベル、 M_A は核 A の質量、 \mathbf{r} は電子座標を表し、 \mathbf{R} はパラメータ化された核座標を一般化して表している。

DBOC は電子状態のポテンシャル曲面に対する補正值であるが、分母に核質量を含むため、電子状態の全エネルギーよりも 4 ケタ程度小さいと考えられ、化学においては通常無視される。しかしながら近年、重力場補正項を検出するための超精密な分子分光の観点から、重原子系分子での DBOC の影響を調べることに興味もたれている¹。そこで我々は、Scalar レベルの infinite-order two-component (IOTC) 法で相対論を考慮した DBOC 項を計算するプログラムを、GAMESS を基に開発した²。また重原子を含む分子の物性値に対して、DBOC がどのように影響するかについては、これまで全く数値的な報告がなかった。そのため、周期表全体にわたる原子を含む分子に対してどのように DBOC 項が変化するかを系統的に調べた。

【方法】 スカラー-IOTC を適用した RHF および UHF 計算を行い、基底関数には ANO-RCC を非縮約形式で用いた。分子に関してはスピン軌道相互作用が小さいと想定される閉殻系を扱った。まずは①原子の DBOC エネルギー (E_{DBOC}) を相対論と非相対論で比較した。さらに②HX 分子のポテンシャル曲線、③HX、 X_2 、AtX 分子 (X は 17 属と 1 属原子) の平衡核間距離や調和振動数、④HX 分子の生成熱 (X はハロゲン)、⑤アンモニア、水型分子 (XH_3 , H_2X) の傘反転障壁エネルギー、⑥メチレン型分子 (XH_2) の 1 重項-3 重項間の励起エネルギー、⑦ Rn 原子の内殻励起エネルギーを検討し、X の重原子効果が各プロパティにおける DBOC の補正に対してどのような影響を与えるか調べ考察した³。すべての計算は独自に改良した GAMESS に基づいて行ったが、特にこの重原子系分子の DBOC 計算のために、高次の角運動量基底関数を含む 2 電子積分に対する核座標微分プログラムを新たに加える必要があった。

【結果・考察】 図 1 は閉殻原子の E_{DBOC} を非相対論レベルと IOTC レベルで比較した図である。式(1)をみると、 E_{DBOC} の表式では原子核の質量数を分母に持つため、重原子になるにつれて小さくなる印象を持ってしまいがちだが、実際には原子番号に対して増加し、相対論では $Z^{1.25}$ 、

非相対論では $Z^{1.17}$ とスケールしている。この理由は、 E_{DBOC} が分母の核質量 M のために Z^1 でスケールするものの、核座標2次微分項が Z^2 でスケールするため、合計で Z^1 にスケールしていると考えられる。

(核座標2次微分項は、原子の計算では、電子の運動エネルギー項を核質量で割った項を主要な項として包括している。また電子の運動エネルギー項を、ビリアル定理から全エネルギーに対応させ、さらに水素様原子の全エネルギーが Z^2 にスケールすることを用いれば、核座標2次微分項が Z^2 にスケールすることが確かめられる。)

重原子になるにつれて E_{DBOC} は大きくなる

が、化学の議論で重要なのはエネルギーの絶対値よりも、その変化である。しかしながら重原子を含むほど補正の絶対値が大きいため、その変化も大きくなる可能性は否定できない。そこでHX、 X_2 分子(X:1族, 17族)およびXAt分子(X:1族)の分光定数やポテンシャル曲線に対するDBOCを解析し、Xの重原子効果がどのように物性値に影響を与えるか調べた。これらの物性に関しては、 X_2 やXAtにおいてはXが重原子になるにつれて、DBOCの寄与が小さくなることがわかった。しかしながら、HX分子においてはX原子に対するZ依存性は見られなかった。同様に H_2X の傘反転障壁エネルギーやHXの生成熱などのエネルギー物性値においても、Xの重原子効果に対する系統的な依存性は見られなかった。

さらにRn原子に対して内殻も含めたイオン化エネルギーに対するDBOCを見積もったところ、1sからのイオン化に及ぼす寄与が最も大きいことが確認できた。このことからDBOCは、内殻軌道に最も影響を与える量であることがわかる。これはDBOC演算子に含まれる核座標2次微分を電子座標2次微分に置き換えて考え、また内殻軌道の運動エネルギーが価電子軌道より大きいことから、類推することが可能である。また、核と電子の相互作用が最も大きいのは、核に近い内殻電子であるという考え方からも納得できる。一方、化学反応などでは内殻軌道はほとんど変化しないことを考えれば、重原子になるにつれて、DBOCの差や物性値への影響は鈍感になると考えられる。さらに内殻と価電子が一致するのは水素だけであり、このことからDBOCの物性値への影響は、分子が水素を一つでも含むと大きくなることが説明できる。逆に、水素に由来する軌道がDBOCの変化を支配的に決定するため、水素が一つでも入った分子においては、結合する相手の原子には大きく依存しない。以上の考察から、HX系分子ではX依存性が見られないが、AtXや X_2 分子ではXが重原子になるほどDBOCの影響が弱まるという我々の計算結果を、矛盾なく説明することができた³。

[文献]¹ 山田裕貴, 京都大学修士論文, 2012. Kato, S et al. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 2012, 86, 043411. ²Y. Imafuku et al. J. Comp. Chem. Jpn. 13, 229, 2014. ³ Y. Imafuku et al. J. Phys. Chem. A. 120, 2150, 2016.

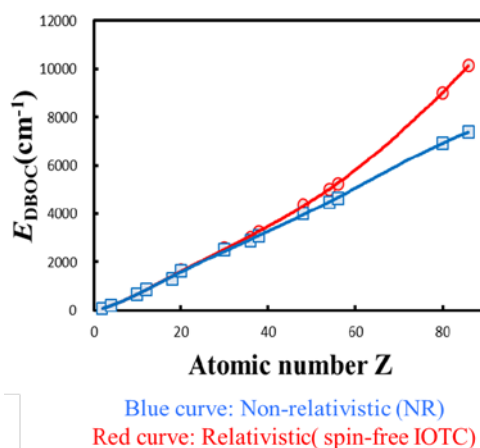


図 1. 閉殻原子の E_{DBOC}

1G-07

オリゴリレン系のシングレットフィッションに関する 分子間パッキング効果の理論研究

(¹ 阪大院基礎工、² 阪大院理)

○永海貴識¹、伊藤聡一¹、久保孝史²、中野雅由¹

Theoretical study of intermolecular packing effects on singlet fission in oligorylenes
(¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ² Graduate School of Science,
Osaka University) ○Takanori Nagami¹, Soichi Ito¹, Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

【序】 シングレットフィッション (SF) は、発光分子の集合系内で光励起され生成した1つの一重項励起子が、隣接する別の基底状態にある分子と相互作用した後、2つの三重項励起子に分裂する現象である[1a]。2006年にSFによる有機太陽電池の光電変換効率向上の可能性が示唆されて以来[1b]、実験・理論両面から盛んに研究されている。励起エネルギー準位の観点から、以前我々は分子開殻性の指標であるジラジカル因子を基に、SF発現分子の設計指針を提案した[2a, 2b]。オリゴリレン系(Figure 1a)はこの指針に基づいて提唱されたSF候補分子系の一つであり[2b]、最近、オリゴリレン系に属すテリレンは実際にSFを発現することが報告された[3]。また、異なる結晶内分子配向をもつテリレン誘導体間では、同じ励起エネルギー条件下でもSFの効率が異なることが判明しており、分子間の相互作用が大きく影響を与えていると考えられる。ゆえに、SFにおける分子間相互作用を適切に評価し、高効率なSFを起こす分子配向を探索することは喫緊の課題である。そこで本研究では、SFの遷移確率に関する電子カップリングを種々のオリゴリレン二量体構造にて量子化学計算により算出し、SFに有効な分子間パッキングの設計指針構築を目指す。

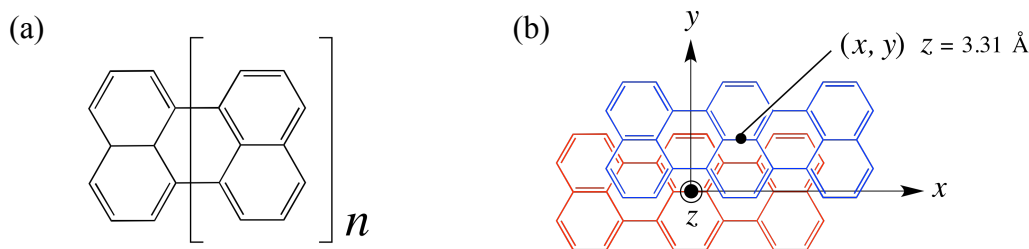


Figure 1. (a) Oligorylenes [terrylene ($n = 2$), quaterrylene ($n = 3$)]. (b) Terrylene dimer model. Interplane distance (z) is fixed at 3.31 Å. In quaterrylene dimer model, the axes definition is the same though z value is fixed at 3.41 Å.

【理論・計算】 SFにおける遷移確率はFermiの黄金律から、分子間の電子カップリングによって記述される。擬縮重摂動論における二次の展開を行うことで、電荷移動状態の電子カップリングへの寄与を取り入れることができ、次のSF遷移確率 w_{SF} を得る。

$$w_{\text{SF}} = 2\pi/\hbar |V_{\text{eff}}|^2 \rho(E_0) \quad (1)$$

$$|V_{\text{eff}}| = \left| \sqrt{3/2} \left(\langle h_A | F | h_B \rangle \langle h_A | F | l_B \rangle - \langle l_A | F | h_B \rangle \langle l_A | F | l_B \rangle \right) / \Delta E_{\text{CT}} \right|$$

ここで、 $\rho(E_0)$ はエネルギー状態密度、 $|V_{\text{eff}}|$ は有効電子カップリングであり、 F は Fock 演算子、 h_p は分子 p の HOMO、 l_q は分子 q の LUMO、 ΔE_{CT} は電荷移動状態と始状態（一重項励起状態）・終状態（相関三重項対状態）とのエネルギー差に関する項である。本研究では、対面テリレン二量体モデル (Figure 2) において、二分子の相対変位 (x, y) を変えることで生成する種々の二量体配置で $|V_{\text{eff}}|$ を算出した。また、クアテリレン二量体モデルおよび文献[3]で報告された実在テリレン結晶パッキング構造についても $|V_{\text{eff}}|$ を算出した。電子カップリングに関する Fock 行列要素は、Gaussian09 を用いて RB3LYP/6-31G(d) レベルで算出した。

【結果】 テリレン二量体モデルの $|V_{\text{eff}}|$ の計算結果を Figure 2 に示す。分子長軸 (x) 方向にスリップした構造において、 $|V_{\text{eff}}|$ が極大となる領域が存在することが判明した。このモデルにおいて $|V_{\text{eff}}|$ が最大となるのは、 $(x, y) = (0.0, 0.70 \text{ \AA})$ のスリップ構造であり、これは一方の分子を分子長軸方向に炭素(C)-炭素(C)結合長の半分だけずらして重ねた配置に相当する。当日の発表では、電子カップリング行列要素のフロンティア軌道分布に基づく解析、クアテリレン二量体モデルおよび実在テリレン結晶配向での $|V_{\text{eff}}|$ の計算結果についても報告する。

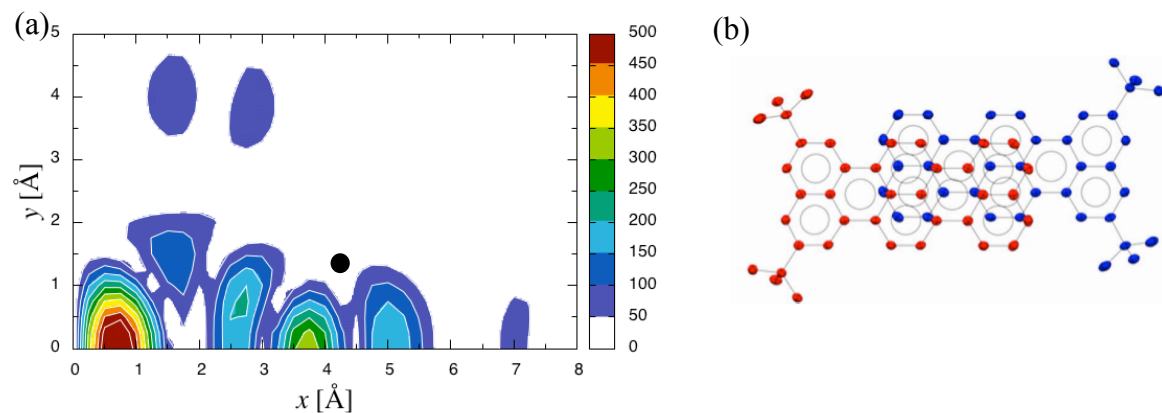


Figure 2. (a) Intermolecular configuration dependence of $|V_{\text{eff}}|$ [meV] in terrylene dimer model. The black circle in Figure 2a corresponds to the real crystalline packing shown in Figure 2b.

【参考文献】

- [1] a) M. B. Smith and J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. b) M. C. Hanna, A. J. Nozik *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- [2] (a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) T. Minami, S. Ito, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. (c) M. Nakano, *Chem. Rec.* **2016**, DOI: 10.1002/tcr.201600094.
- [3] S. W. Eaton et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4151.

系間交差を経由する反応経路の理論的研究： モリブデノセンにおける配位子結合反応

(北大院総化¹、北大触媒研²、琉大理³) ○渡邊恵二郎¹、中谷直輝²、
中山哲²、東雅大³、長谷川淳也²

Theoretical study of the reaction pathway via intersystem crossing: Ligand binding reaction to molybdenocene

(Hokkaido Univ. Graduate school of Chem. Sci. & eng., Hokkaido Univ. ICAT², Univ. Ryukyus. Sci.³) ○K-jiro Watanabe^{1,2}, Naoki Nakatani², Akira Nakayama², Masahiro Higashi³, Jun-ya Hasegawa²

モリブデノセン[MoCp₂](Cp=Cyclopentadienil)は中心金属がCp環に挟まれた構造をもつメタロセン錯体の一種である。[MoCp₂]は16電子の配位不飽和な状態となっているため高い反応性を示すが、CO分子との反応は容易に起こるのに対して、H₂分子との反応は高压条件が必要となることから、その反応性の違いに興味を持たれている^[1]。[MoCp₂]の基底状態は三重項状態であるが、付加体である[MoCp₂L](L=CO, H₂)は一重項状態であるため、これらの配位子結合反応は系間交差を経由するスピン禁制な反応となる。このようなスピン状態の変化を伴う反応における反応性の違いはスピンプロック効果の有無によって説明されることが多い^{[2],[3]}。

このようなスピン禁制反応のメカニズム解明のためには、系間交差を詳細に議論する必要がある。系間交差は2つの異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー表面が形成するシーム上で起こり、このシーム上の極小点 (Minimum Energy InterSystem Crossing Point : MEISCP) はスピン状態が変化する反応において遷移状態となり得る。それゆえ MEISCP における構造と電子状態はスピン状態が変化する反応の反応性の解釈や予測において非常に重要である。そこで本研究では、[MoCp₂]へのCO及びH₂結合反応を取り上げ、スピン状態の変化を伴う反応における構造と電子状態の詳細な計算解析を行うことで、この反応性の違いを分子論的に明らかにし、系間交差を含む反応の反応制御のための知見を得ることを目的として研究を行った。

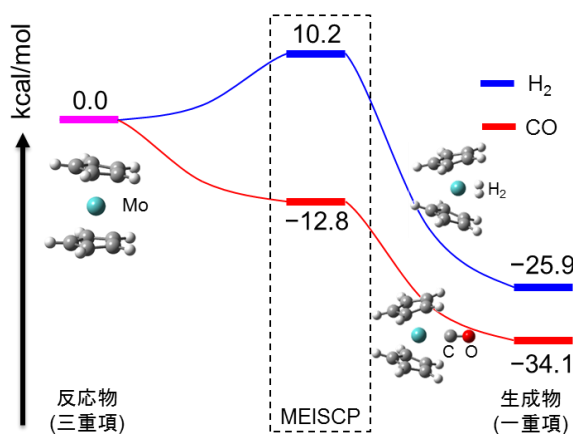


Fig. 1. モリブデノセンへの配位子結合におけるポテンシャルエネルギープロファイル

まず初めに、[MoCp₂]へのCOおよびH₂の結合反応のポテンシャルエネルギープロファイルを計算した。COの結合反応ではMEISCPが反応系に対して12.8 kcal/mol安定に計算されたのに対し、H₂の結合反応では10.2 kcal/mol不安定に計算された(Fig. 1)。これらの結果から、H₂の結合反応ではMEISCPが遷移状態となるため、スピンプロック効果が働いていることがわかった。

次に、H₂の結合反応におけるMEISCPを

經由する反応経路を詳細に解析するために、meta-IRC (Intrinsic reaction coordinate) 計算を行った。この計算から得られた三重項状態(紫)と一重項状態(緑)のポテンシャルエネルギー変化を Mo-H 距離と Cp-Mo-Cp 角に対してプロットした(Fig. 2)。興味深いことに、Cp-Mo-Cp 角が三重項状態と一重項状態のエネルギー差を縮めるのに大きく寄与していることがわかった。これはアンサ-モリブデノセン錯体に関する過去の研究と一致する^[4]。これらのことから、スピン状態が変化する反応における構造パラメータを探索することが系間交差を經由する反応の制御因子の特定に有効であると言える。

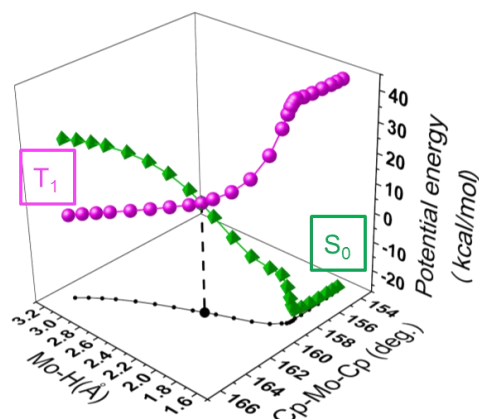


Fig. 2. H₂結合反応におけるMEISCP周辺のポテンシャルエネルギーと構造パラメータの変化

最後に、系間交差点におけるスピン遷移確率を議論するために、meta-IRC 計算によって得られた CO 及び H₂ の結合反応における MEISCP を經由する反応経路に対して、Spin-Orbit coupling (SOC)を計算した。MEISCPにおける SOC の値は CO 結合反応で 96 cm⁻¹ となり、CO 結合反応で 42 cm⁻¹ となった(Fig. 3)。したがって[MoCp₂]への CO 及び H₂ 結合反応の反応性の違いとスピン遷移確率との定性的な一致が見られる。また反応に際して CO と H₂ 結合反応とでは SOC の変化の挙動が異なる(Fig.3)。これは CO と H₂ 結合反応の MEISCP における SOMO の対称性の違いが要因であると考えられる。

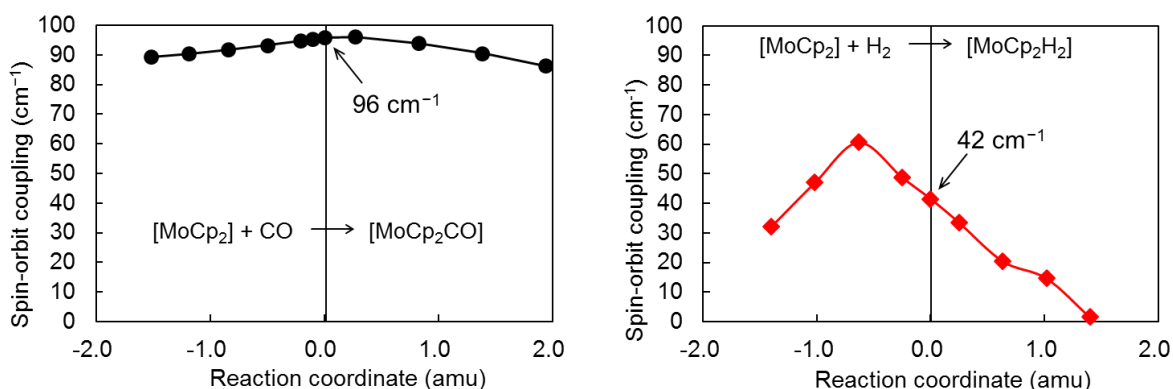


Fig. 3. MEISCP(amu=0)周辺でのSOCの計算結果 (a)CO結合反応 (b)H₂結合反応

- [1] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* 1988, 17, 453.
 [2] Hans H. Brintzinger, Lawrence L. Lahr, Jr., and Kit L. Tang Wong *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 5146
 [3] Jos-Luis Carren-Macedo, and Jeremy N. Harvey *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5789
 [4] (a) L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton* **1995**, 395-402. (b) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263-271. (c) J. C. Green, J. N. Harvey, R. Poli, *Dalton Trans* **2002**, 1861-1866.

1G-09

非対称フェナレニル二量体を持つ第二超分極率の 分子間距離依存性に関する理論研究

(阪大院基礎工)

○福田 幸太郎、南田 有加、松井 啓史、高椋 章太、永海 貴識、中野 雅由

Theoretical study on the correlation between the intermolecular distance and the second hyperpolarizabilities of asymmetric phenalenyl dimers

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kotaro Fukuda, Yuka Minamida, Hiroshi Matsui, Shota Takamuku, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年の合成技術の進歩により、安定な開殻一重項性を持つ縮環 π 共役分子系が現実のものとなり、それに伴い開殻一重項系の構造、物性などの特性が詳細に調べられるようになった。この中で、我々は開殻性の指標となるジラジカル因子 y を基準とし、開殻分子系が持つ電子状態の解明、および非線形光学 (NLO) 物性の設計指針構築を行ってきた[1]。この我々が構築した設計指針に基づき、種々の開殻 NLO 分子系が実験的に合成され、実際に優れた NLO 物性を持つことが実証されている。一方、2013 年には、拡張した二電子二軌道モデルにより、非対称性を持つ開殻一重項分子系において、さらなる NLO 物性の増大が予測されたが、理論、実験どちらにおいても、未だ非対称開殻 NLO 分子系に関する検討は少なく、実在の非対称開殻 NLO 分子系の設計に必要な構造-特性相関に関する統一的な理解はなされていない[2]。そこで本研究では、中央原子を B^- 、 N^+ へと置き換えた非対称ヘテロフェナレニルダイマーおよび対称開殻系のコロネンダイマーへと着目する (Figure 1)。これらのヘテロフェナレニルダイマー系は等電子系でありながら、中央原子の違いに応じてモノマーのフロンティア軌道のエネルギー準位が変動し、電荷の非対称性を誘起することができ、さらに分子間距離 R をコントロールすることで、モノマーが持つフロンティア軌道間の相互作用を変動させることができる。これらの変数に基づき、構造-特性相関を解明することで、実在の非対称開殻一重項 NLO 分子における設計指針の構築を目指す。

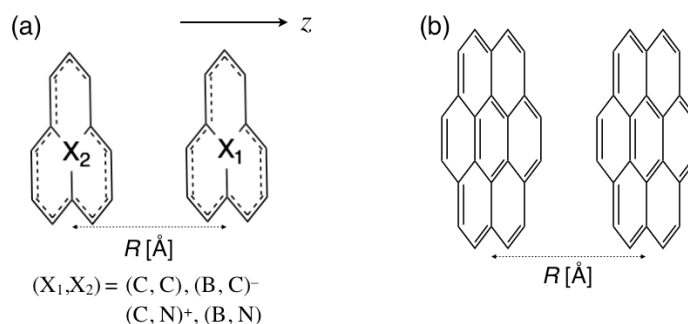


Figure 1. Model structures of hetero phenalenyl dimer (a) and coronene dimer (b).

【理論計算】各モノマーを0価においてU(R)B3LYP/6-311G*レベルで構造最適化を行った。種々の物性はLC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-31+G*レベルで算出した。以上すべての計算にはGaussian 09を用いた。

【結果】分子間距離 R に対するジラジカル因子 y の変化をFigure 2aに示す。対称なフェナレニルダイマーである(C,C)系に比べ、非対称な(B,C)系及び(C,N)⁺系は全領域で少し小さな y 値を持つことがわかった。この傾向は解析的な理論モデルに合致しており、非対称性の導入によってイオン性の配置が増大していることを示唆している[2a]。一方、非対称(B,N)系はモノマーで閉殻であるコロネンのダイマーと同様に、全ての領域で y は0であった。これは、解析モデルにおける非対称性が非常に大きい領域で y が0に落ちた領域（基底状態の主寄与がイオン性の閉殻系）に対応すると解釈できる。より直感的には、非常に大きな非対称性を持つ(B,N)系が、 R の増大に従い、分子間の結合的相互作用がヘテロリティックに開裂することを意味しており、ホモリティックに二つのラジカル種へと開裂する他のフェナレニルダイマーとは異なる開裂挙動を持つことを意味している。次に、マイクロなNLO物性の起源である第二超分極率の分子面間方向成分 γ_{zzzz} の R 依存性をFigure 2bへ示す。非対称なフェナレニルダイマーは対称な(C,C)系に比べ、数倍大きな γ 値を持ち、また最大となる R の値が大きくなることが分かった。この結果は、非対称性の導入によって閉殻一重項系の γ 値が大きく増大することを示唆するだけでなく、実在の非対称閉殻NLO分子を設計する際の具体的な指針の構築を可能とすることが考えられる。電荷密度分布を含めた非対称性の解析、及びフロンティア軌道を使った配置間相互作用(CI)法による電子状態の定性的な解析を含む詳細は当日報告する。

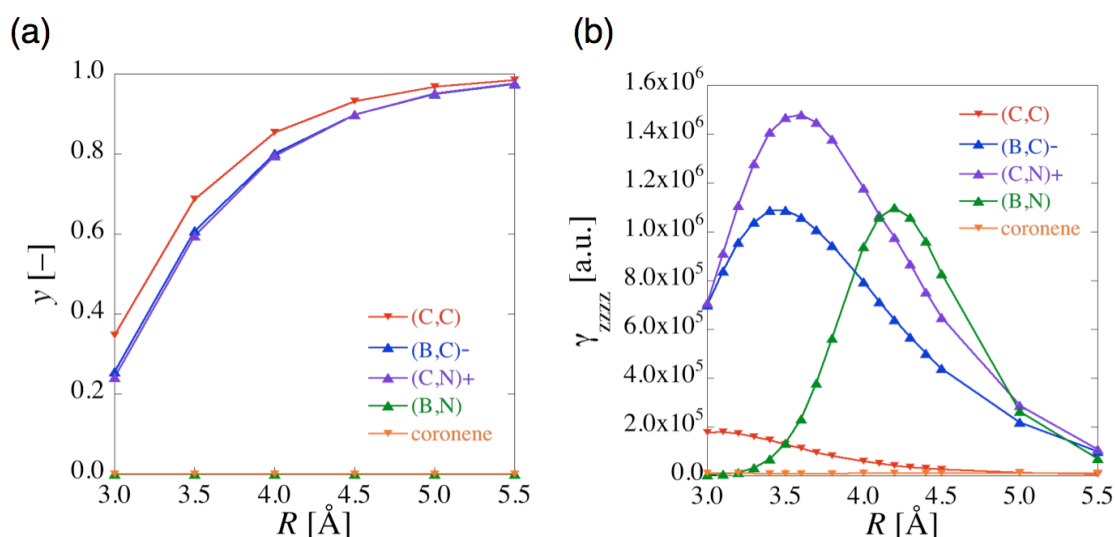


Figure 2. R -dependences of y (a) and γ_{zzzz} (b) for each model dimer.

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein.
 [2] (a) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1193. (b) Z. Zeng et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8572.

1G10

搬送波位相制御による分子軌道選択的高次高調波発生の電子動力学シミュレーション

(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)

○大村 周¹, 河野 裕彦¹, 小山田 隆行², 加藤 毅³, 中井 克典³, 小関 史朗⁴

Electron dynamics simulation of the molecular-orbital-selective high-order harmonic generation controlled by the carrier envelope phase of the driving pulse

(Tohoku Univ.¹, Yokohama City Univ.², The Univ. of Tokyo³, Osaka Prefect. Univ.)

○Shu Ohmura¹, Hirohiko Kono¹, Takayuki Oyamada², Tsuyoshi Kato³, Katsunori Nakai³, Shiro Koseki⁴

序 近赤外強レーザー場 (光強度 $I > 10^{12}$ W/cm²) は電子的に非共鳴であっても、分子内電子移動やトンネルイオン化などの電子ダイナミクスを誘起する。トンネルイオン化後、電場の反転によって電子が親イオンと再結合する際に発生する高次高調波は、分子軌道イメージング[1]やアト秒パルス生成[2]などの応用に用いられ、その発生機構や制御は分子科学的にも大きな関心を集めている。強レーザー場中では、HOMO-1 や HOMO-2 などからもイオン化することが知られており[3]、二原子分子などの少数粒子系においても、高次高調波発生に複数分子軌道がどのように寄与するのかは解明すべき重要な問題になっている[4]。

本研究では、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を CO 分子に適用して、近赤外強レーザー場中のイオン化のシミュレーションを行った。得られた電子波束の動きから高次高調波スペクトルを計算し、複数分子軌道の寄与を求めた。搬送波位相を変えた計算から、CO 分子のイオン化の異方性を利用して分子軌道選択的に寄与を制御できることを明らかにした。

理論 MCTDHF 法では、多電子波動関数 $|\Phi(t)\rangle$ を分子軌道 $\{|\phi_j(t)\rangle\}$ で構成されるスレーター行列式 $\{|\Phi_I(t)\rangle\}$ を用いて

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

と展開する。ここで M は行列式の数、 $\{C_I(t)\}$ は時間依存の CI 係数である。(1)式を Dirac-Frenkel の時間依存変分原理に代入することにより、 $\{C_I(t)\}$ と $\{|\phi_j(t)\rangle\}$ の運動方程式が導かれる。時間発展とともに、 $\{|\phi_j(t)\rangle\}$ に連続状態の情報も取り込まれる。

高次高調波スペクトル $S(\omega)$ は双極子モーメント $d(t)$ のフーリエ変換 $\tilde{d}(\omega)$ を用いて $S(\omega) = |\omega^2 \tilde{d}(\omega)|^2$ と表せる。本研究では $S(\omega)$ における軌道の寄与を評価するために、各時刻で $\{|\phi_j(t)\rangle\}$ を自然軌道 $\{|\phi_j(t)\rangle\}$ に変換して、 $d(t)$ を各自然軌道からの寄与の和として表す[6]。

$$d(t) = \sum_j n_j(t) \langle \phi_j(t) | \hat{d} | \phi_j(t) \rangle d(t) \approx \sum_j \sum_{j'} n_{j'}(t) \text{Re} \langle \phi_j(0) | \hat{d} | \phi_{j'}(t) \rangle \langle \phi_{j'}(t) | \phi_j(0) \rangle \quad (2)$$

ここで、 $n_j(t)$ は $|\phi_j(t)\rangle$ の占有数である。最後の変形で、 $t=0$ における非占有軌道の寄与を無視した。(2)式の最右辺の各項は時間発展 $0 \rightarrow t$ で $|\phi_j(0)\rangle \rightarrow |\phi_{j'}(t)\rangle$ と遷移し、双極子相互作用で高調波を発生して $|\phi_{j'}(t)\rangle \rightarrow |\phi_j(0)\rangle$ と元の軌道に戻る経路を表している。以降、この経路を $(j \rightarrow j' \rightarrow j)$ と表記する。各項をフーリエ変換すれば、全スペクトルにおける経路ごとの寄与を定量化できる。

結果と考察 CO 分子の高次高調波スペクトルの結果を示す。レーザー電場 $\varepsilon(t)$ は次式で表した。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 f(t) \sin(\omega_0 t - \varphi) \quad (3)$$

ここで、 ε_0 はピーク電場強度、 $f(t)$ は包絡線関数、 ω_0 は搬送波の振動数、 φ は搬送波位相である。偏光軸は分子軸に平行とし、2サイクルのパルスを仮定した。図1の円筒座標 (ρ, z) を用いて計算した。核間距離は平衡核間距離の 2.1 bohr に固定している。10 軌道 ($1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$) を時間発展軌道として用い、そのうち活性軌道を 6 軌道 ($1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$) とし、6 電子の配置すべてを取り入れた。すなわち、(1)式において $M = 400$ となっている。

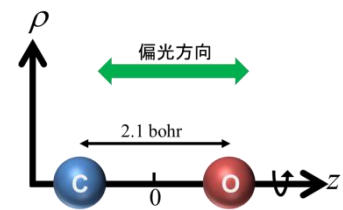


図1 C と O 原子と円筒座標。

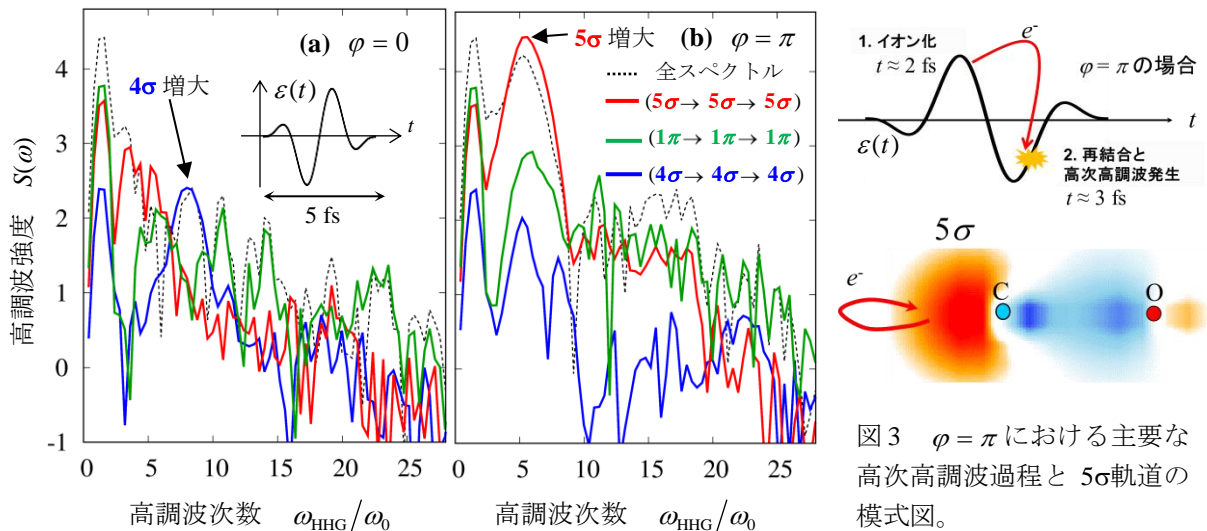


図2 $\varphi=0, \pi$ におけるCO分子の高次高調波スペクトル。

図2に $\epsilon_0 = 3.1 \times 10^{10}$ V/m、 $\lambda = 2\pi / \omega_0 = 760$ nm、 $\varphi = 0, \pi$ における全高次高調波スペクトルと、(2)式の主要項のスペクトルを示した。この図から、価電子占有軌道である 4σ 、 1π 、 5σ 軌道が主に高次高調波発生に寄与していることがわかる。図2(a)と(b)を比較すると、 $\varphi = 0$ のとき高調波次数 $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 8$ で 4σ の寄与が、 $\varphi = \pi$ では $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 5$ で 5σ の寄与が増大している。この増大は、分子軌道の異方性によるものと考えられる。本研究で用いた2サイクルパルスの場合、図3に示したように $t \approx 2$ fs のピークでイオン化し、電場反転後の $t \approx 3$ fs 付近で再結合するのが半古典的に予想される主要な高次高調波発生過程である。したがって $\varphi = 0$ のとき電子は $t \approx 2$ fs で O 原子核側に動くため、O 側に広がる 4σ 軌道からのイオン化が増大し、その高調波強度が大きくなる。逆に $\varphi = \pi$ のときは $t \approx 2$ fs で C 原子核側に動くため、C 側に広がる 5σ 軌道の高調波強度が増大すると解釈できる。

以上の考察を裏付けるため、wavelet 変換によって高次高調波発生の時間 - 振動数解析を行った。

$$d(\omega, t) = \sqrt{\omega / \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\omega^2 (t'-t)^2 / 2\sigma^2} e^{i\omega(t'-t)} \ddot{d}(t') dt' \quad (4)$$

ここで、 σ は時間分解能を指定するパラメータ、 $\ddot{d}(t)$ は双極子加速度である。 $(5\sigma \rightarrow 5\sigma \rightarrow 5\sigma)$ の経路に関して得られた結果を図4に示す。図より確かに $\varphi = \pi$ において、 $t \approx 3$ fs のとき $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 5$ の強度が増大している。 4σ 軌道の場合は $\varphi = 0$ において、 $t \approx 3$ fs のとき $\omega_{\text{HHG}} / \omega_0 \approx 8$ の強度が増大することが確認できた。以上の結果は搬送波位相と高調波次数によって寄与する分子軌道を選択できることを示しており、複数軌道のイメージングなどへの応用が期待される。

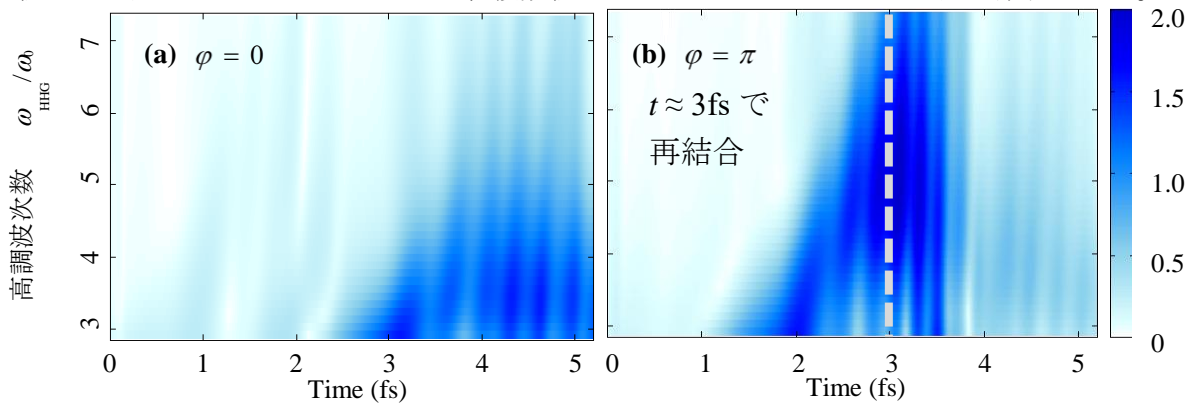


図4 $\varphi=0, \pi$ における $d_{5\sigma}(\omega, t)$ の絶対値。

参考文献 [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004) [2] M. Hentschel *et al.*, Nature **414**, 509 (2001) [3] A. E. Boguslavskiy *et al.*, Science **335**, 1340 (2012) [4] O. Smirnova *et al.*, Nature **460**, 972 (2009) [5] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004) [6] S. Ohmura and H. Kono *et al.*, JPS Conf. Proc. **1**, 013087 (2014)