

分子集合系の揺らぎが電子動力学に与える影響

¹理化学研究所 計算科学研究センター○米原丈博¹, 中嶋隆人¹**Effect of fluctuation in molecular aggregates on electron dynamics**○Takehiro Yonehara¹, Takahito Nakajima¹¹RIKEN CCS, Japan**【Abstract】**

The mechanisms of the conversion from light to physico-chemical energies in photosynthesis system and organic solar cell using visible region in wave length of light are still remained to be resolved. To obtain the correct picture of these phenomena is important as a research for the resource of ubiquitous energy and fundamental as well as nano-technological science. In these unknown pictures, the effect of molecular fluctuation on electron dynamics is important factor for resolving this problem associated with a competition with decay of excitation as well as charge localization and promotion of spatial propagation of excited electrons.

In this study, we extend the Group-Diabatic-Fock(GDF) scheme[1,2] treating excited electron dynamics to include an effect of a structure fluctuation in molecular aggregates. Through applications of this newly developed method to typical donor-acceptor systems having different characters in density of states, we obtained interesting findings on promotions of charge migration dynamics, which may provide an insight for understanding the efficient energy transfer mechanism.

【序】

光合成系や太陽電池における、可視領域に波長主成分を持つ光から化学物理エネルギーへの変換過程は未解明な部分が多い。その描像を微視的な立場から解明する事は、身近な光物理化学現象の理解のみならず、遍在エネルギー資源の活用に向けた基礎科学研究として重要である。分子集合系における励起電子の拡散や伝搬は、分子揺らぎや励起失活の影響を受けながら進行する。そのような状況下で効率的なエネルギー移動が実現する機構に関心が寄せられている。特に、実験では間接的にしか知ることのできない光及び分子運動と結合する励起電子に対する量子力学描像の解明が理論化学研究に対し強く求められている。

このため、我々は、分子集合系に対して仮想的な局所電子励起や外場照射に応じて系内に生じる電子動力学を簡潔に記述、解析できる汎用的な理論手法を提案し、その有用性を示してきた。[1,2] 今回は、構造揺らぎを扱えるように手法を拡張し、電子に対する揺動場を生む分子運動が電子の量子力学に与える影響を調べた。分子揺らぎの影響について興味深い知見を得たので報告する。

【理論手法】

我々が開発してきた Group-Diabatic-Fock(GDF)電子力学法に、分子揺らぎの効果をとり込んだ。分子揺動場は近似的に電子基底状態面を用いて生成した。電子部分に対しては、構成分子間に対する透熱表現を用いた。分子集合体における初期状態を局所電子励起状態の組み合わせとして用意した。分子運動に伴う電子状態間の非断熱結合項も

取り入れた.今回は,構造時間変化に沿って得られる,全系の Fock, 非断熱結合, 光-電子相互作用演算子に対する Group-Diabatic(GD)表現行列を用いて電子の時間発展を記述した.また,時間変化に伴う GD 表現の連続性を確保する為,以前開発した軌道均一化の技法を適用した.[6]電子構造計算には NTCChem を用いた.[3]

【結果】

系としては,GD-HOMO,GD-LUMO 各々近傍の軌道エネルギー準位密度の大小に関して特徴の異なる,次の代表的な電子供与-授受型分子集合系を取り上げた.

- (1) ナフタレン(電子供与体:D)とテトラシアノエチレン(電子授受体:A)
- (2) フラーレン C₆₀(電子授受体:A)と 5 ユニットチオフェン鎖[5uPT](電子供与体:D)

電荷移動に寄与する軌道付近のエネルギー準位密度が高いと,電子動力学,特に分子間の電荷動力学に対する分子揺らぎの影響も大きくなる事を見いだした.これは高擬縮状態について以前行った非断熱電子動力学研究の知見とも符号する.[4-7] ハミルトニアン及び状態結合演算子に対する GD 表現行列を生成する際に必要な電子構造計算においては,(1)では CAM-B3LYP/6-31G(d)を,(2)では CAM-B3LYP/6-31G を用いた. 本要旨では(1)の計算結果のみ図に示す.(分子揺動場の生成法はキャプション内に記載.)分子揺らぎが電荷局在性に顕著な影響を及ぼすことを確認できる. (2)及び,(1)と(2)の相違については当日紹介する.

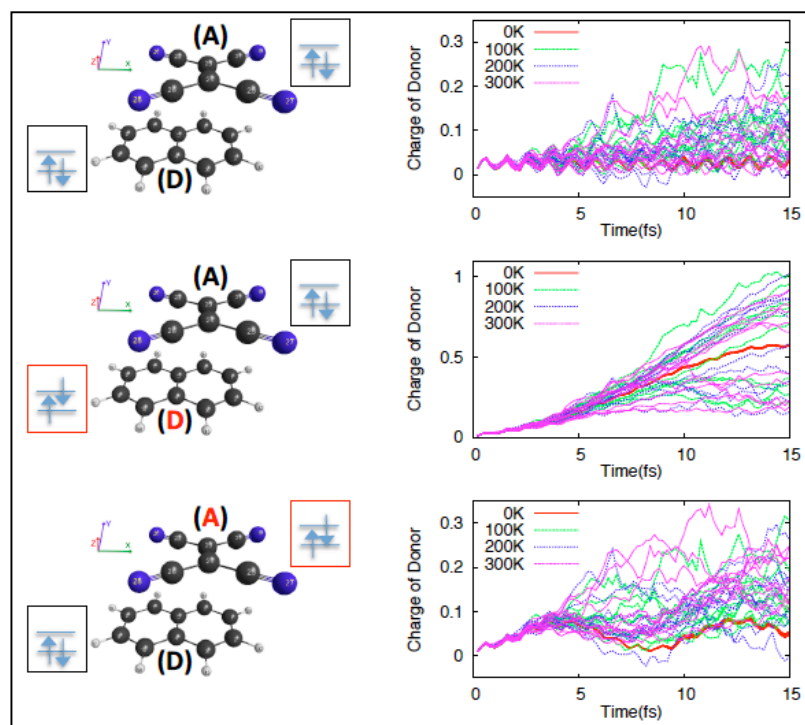


図 1. ナフタレン(電子供与体:D)とテトラシアノエチレン(電子授受体:A)間の電荷局在動力学に対する分子揺らぎの影響. D 分子の電荷時間変化を表示した. 右パネル内の数値は,各自由度に対しランダムな初期速度の運動エネルギーを温度に換算した値(単位:ケルビン). 左の上中下段において,グループ透熱 HOMO,LUMO に関する初期電子励起配置が異なる. 無作為抽出した 10 本の軌道計算の結果を表示している. 最上段と最下段の場合では大部分の軌道について DA 間の電荷移動が促進され,中段の場合では,促進と抑制が約半数に分かれる様子を見て取れる.

【参考文献】

- [1] T. Yonehara and T. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **147**, 074110 (2017).
- [2] 第 21 回理論化学討論会 2018, 3L09, 米原丈博, 中嶋隆人.
- [3] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015).
- [4] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **144**, 164304 (2016).
- [5] 米原丈博 “高擬縮重励起状態を介する外場駆動化学反応電子動力学” アンサンブル Vol. 18, No. 4, 10月号 (2016) (通巻第 76 号)
- [6] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [7] *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki (2015) World Scientific

**散逸環境下での円錐交差を通る
非断熱波束ダイナミクスの理論的解析**

京大院理

○池田龍志, 谷村吉隆

**Theoretical Analysis of Non-Adiabatic Wavepacket Dynamics
via Conical Intersection in Dissipative Environment**

○Tatsushi Ikeda and Yoshitaka Tanimura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We theoretically investigate internal conversion processes of a photoexcited molecule in a condensed phase. The molecular system is described by two-dimensional adiabatic ground and excited potential energy surfaces that are coupled to heat baths. We quantify the role of conical intersection (CI) and avoided crossing (AC) in the PESs in dissipative environments by simulating the time evolution of wavepackets to compute the lifetime of the excited wavepacket, yield of the product, and adiabatic electronic coherence. For this purpose, we employ the multi-state quantum Fokker-Planck equation (MSQFPE) for a two-dimensional Wigner space utilizing the Wigner-Moyal expansion for the potential term and the Brinkman hierarchy expression for the momentum. We find that the calculated results are significantly different between the CI and AC cases due to the transition in the tuning mode and vibrational motion in the coupling mode.

【序】 ポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface; PES)の円錐交差(Conical Intersection; CI)を通る内部転換は電子・振動の超高速失活ダイナミクスの原理として幅広く用いられる概念であり、実験の解釈において頻繁に言及され、また CI の特異性から理論的興味の対象として研究されている [1]。しかしながら、CI あるいは疑交差(Avoided Crossing; AC)としてそれぞれ捉える必要のある本質的なものは何かということについて、特に散逸下での検討はあまり行われていない。我々は環境の高温極限近似領域において量子波束の差分方程式を数値的に解くことで励起された波束の失活ダイナミクスを計算し、CI と AC のモデルについて励起寿命や非断熱遷移による失活エネルギーの振動への分配、電子コヒーレンスなどを比較した。この結果から円錐交差の役割を議論する。

【方法 (理論)】 非摂動的な散逸強度領域での量子波束を取り扱うために、多準位量子 Fokker-Planck 方程式(MSQFPE) [2] の多自由度への拡張を行った。その結果として多準位位相空間上の量子波束の運動は以下の方程式で記述されることになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) = & - \sum_s \omega_s p_s \frac{\partial}{\partial q_s} \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) - \frac{i}{\hbar} [\mathbf{U}(\vec{q}) \star \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) - \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) \star \mathbf{U}(\vec{q})] \\ & + \sum_s \zeta_s \frac{\partial}{\partial p_s} \left(p_s + \frac{1}{\beta \hbar \omega_s} \frac{\partial}{\partial p_s} \right) \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t)$ は透熱基底上の多準位 Wigner 分布関数、 $\mathbf{U}(\vec{q})$ は透熱ポテンシャル、 q_s 、 p_s 、 ω_s 、 ζ_s はそれぞれ s 番目の自由度の無次元化座標、共役運動量、振動周波数、散逸強度である。また、 $\star \equiv \exp[i(\sum_s \hat{\partial}_{q_s} \hat{\partial}_{p_s} - \hat{\partial}_{q_s} \hat{\partial}_{p_s})/2]$ は Moyal 積であり、 $\beta \equiv 1/k_B T$ は逆温度である。この多自由度分布関数をそのまま数値的に解くことは困

難であるため、運動量方向の分布の Hermite 級数展開(Brinkman 表示)や Moyal 積の有限次数での打ち切りなどを導入して時間積分を行い、各々の時刻で断熱表示に変換することで断熱基底上の量子波束の時間発展をシミュレーションすることが可能である。この方法論を図 1 のような内部転換の典型的な状況を表した CI モデル・AC モデルに適用し、透熱結合のパラメータを変化させながら波束ダイナクス・励起状態の寿命・異性化率・運動エネルギーなどを計算して交差の差異による変化を議論する。

【結果・考察】 結果の一部を図 2 に示す。図 2(i.a) は対称/非対称な CI モデル(CI0/CI1)において、CI 点と励起 PES の安定点との距離を変化させながら励起状態の寿命と異性化率をプロットしたものである。これに対し、図 2(i.b)は対称/非対称 AC モデル(AC0/AC1)において断熱結合強度を変化させながらプロットしたものである。意外なことに CI0 モデルでの結果は AC0/AC1 モデルとほぼ同様の挙動が見られる。これは、CI を通した内部転換と断熱結合が弱い AC による内部転換では同じような挙動となっており、CI という PES の特異性がポピュレーションダイナクスにほぼ反映されていないことを示している。それに対し CI1 のような非対称な PES 構造のモデルでは、PES の歪みから生じた波束の運動と CI 点付近の構造により波束がどのタイミングで CI を通れるかが左右されるため、他とは異なった挙動を見せている。これは CI の「点」という性質が強く現れた結果であり、そのような波束の運動の詳細に依存する選択性を議論する場合には AC に基づいたモデルではなく CI を考える必要があることを示す。他に図 2(ii)、2(iii)のように波束ダイナクス・コヒーレンスの時間発展を計算することで、上記の CI0 モデルのように AC と異性化の結果で区別できないような場合でも、各モードの運動エネルギーへの分配や断熱電子コヒーレンスの構造では明らかな差異が見られることを確認した [3]。

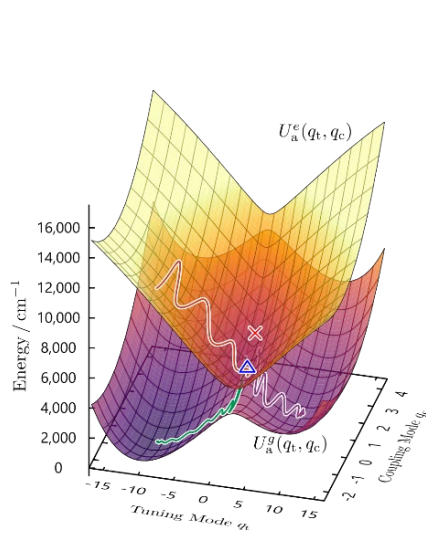


Fig. 1. A model PES for CI.

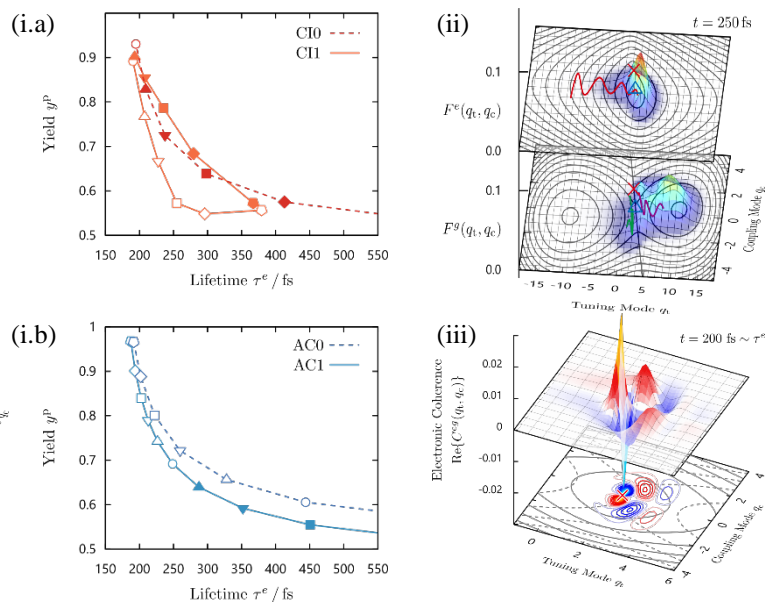


Fig. 2. Results of simulations.

【参考文献】

- [1] W. Domcke et al., “Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy”, (Vol. 15, World Scientific, 2004).
- [2] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **101** (1994), pp. 3049-3061.
- [3] T. Ikeda and Y. Tanimura, Chem. Phys., doi: 10.1016/j.chemphys.2018.07.013.

Hyper-resonanceあるいは動的化学結合； 新しい化学結合様態

京大福井センター
新崎康樹¹, ○高塚和夫

Finding of Dynamical Chemical Bonds; Hyper-resonance

Yasuki Arasaki, ○Kazuo Takatsuka

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We propose and discuss a concept of new type of chemical binding, which we call “hyper-resonance” or “dynamical chemical bond”. This kind of state is realized in a manifold of highly quasi-degenerate electronic states as in the excited states of boron clusters, which keep undergoing very frequent nonadiabatic transitions among them. It is therefore very hard for such a molecule to find its way out to the dissociation channels, and thereby has a very long lifetime even though it lies in highly excited states. We discuss in detail about the characteristic properties of electronic states, dynamics, estimate of lifetime, chemical properties, and so on.

【序】 Pauling は, *The Nature of the Chemical Bonds* (3rd Ed.)の中で, 化学結合を次のように定義している。「We shall say that there is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species.」次いで, 静電結合, 共有結合, 金属結合などに触れつつ, 「共鳴」の概念を提唱している。現在の理論化学ではポテンシャルエネルギー曲面に安定(不動)点が存在するか否かで化学結合の存在を判定する。励起状態においても同じ考え方が適用される。また, Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づく静止した原子核の古典的な描像では, それを支えるポテンシャルエネルギー面上に, 静的な安定点の存在が必要条件になる(十分条件ではない)。本講演では, 非断熱電子動力学[1]の観点から, レーザー技術の発展や励起状態電子動力学理論の発展に裏打ちされた, 動的な化学結合論を議論したい。

【レーザーによる Franck-Condon 領域への振電状態の閉じ込め】

NaCl のように電子移動状態(イオン)と共有(非)結合状態が非断熱的にポテンシャル交差している分子を, 基底状態(イオン)から励起状態(共有結合)に励起すると, 非断熱交差を経由して, 結合が切れる($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}$, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)。しかし, 定常レーザー場を印加することにより, 交替電場と非断熱結合の相互作用のため, 極めて長い時間励起 Franck-Condon 領域に閉じ込めることができることが理論的に予想されている[2]。(結合解離チャンネルのポテンシャル曲線が多重の Floquet 状態と非断熱交差をすると考えると分かり易い。)これは人工的に発生する擬定常状態あるいは擬化学結合状態であり, 自然には存在しない分子種とみなすことができる。その反応性などは興味深いはまだ調べられていない。また, このような状態には興味深い異常発光

現象が存在しうることも理論的に予測されている[3]. 残念ながら、これは1次元系における外場中での現象なので、分子自身で新たな結合状態を作っているとは言えない。しかし、多次元系において非断熱遷移が頻繁に起きる分子では、結合解離方向に横断的な他の自由度の振動運動がレーザー場に類似の役割を果たす場合があり得る。

【超共鳴あるいは動的化学結合】

ボロンクラスターの励起状態のように、高度に擬縮重している分子の電子状態では、BO近似の破れにより、多数の断熱電子状態の間で極めて頻繁に（分子振動一周期の間に何回でも、フェムト秒単位で）非断熱遷移を起こし続ける[4]. このような状況下では、個別の「断熱ポテンシャル面」という概念がその意味を失い、ヒルベルト空間の中で拡散に似た新たな集団的な電子状態が出現する。この状態は高い励起状態（例えば500番目の励起状態）であっても、結合解離（クラスターからの蒸発）を非常に長い時間起こさない。それが、今回報告する「超共鳴状態」であり、分子内の原子核が運動し続けているからこそ維持される結合状態（動的化学結合）である。

Paulingの共鳴は、原子価結合法で表現された一種の配置間相互作用であり、それ自体では非断熱遷移と直接かかわりはない。Feshbach共鳴は、入射粒子の運動エネルギーが衝突分子の内部エネルギーに転換されて、超寿命の複合状態を作る現象である（固有値エネルギーの虚数成分の逆数が寿命に比例する）。これも、透熱表示で書けば、電子状態間遷移のように見えないことはないが、断熱表現では単一のポテンシャル面で起きる現象である。

一方、「超共鳴状態」では、一枚一枚のポテンシャル面が、解離のチャンネルを持っている場合でも、非断熱遷移によって、次々と異なる電子状態を転々とし、結局、分子は極めて長時間、解離チャンネルに到達せず、「the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species.」ということが実現される。分子は構造転移を繰り返し、なかなか切れない。それ故、「動的化学結合」という言葉を使いたい。非常に多数のFeshbach共鳴状態が、さらにその上の階層で非断熱結合を介して「共鳴」しているようにもみえるので、超共鳴と呼ぶのが適切かもしれない。したがって、その電子状態は定常ではなく、我々が知らなかったものである。それ自体興味深い反応性を示すのみならず、クラスター内反応としての反応場を創り出すことができる。

講演では、（1）単一Feshbach共鳴との比較、および結合の非解離性、（2）動的な電子状態の特徴づけと結合のオリジン、（3）構造転移の様子、（4）寿命の評価、等について議論したい。

【参考文献】

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499-542 (2012).
- [2] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 044107 (10 pages) (2016).
- [3] Y. Arasaki, S. Scheit, K. Takatsuka, J. Chem. Phys., **138**, 161103 (4 pages) (2013):
Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 024106 (13 pages) (2016):
Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **145**, 184305 (11 pages) (2016).
- [4] T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 164304 (15 pages) (2016).

複雑な非断熱化学反応ダイナミクスのダイアグラムによる理解

¹東大院総合文化
○水野雄太¹, 福島孝治¹

A diagrammatic approach to understanding complicated nonadiabatic chemical reaction dynamics

○Yuta Mizuno¹, Koji Hukushima¹

¹ Department of Basic Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

Nonadiabatic chemical reaction dynamics are complex and difficult to understand with simple examination of the simulated dynamics. This is because the wavepackets repeatedly bifurcate, merge, and interfere with each other due to nonadiabatic transitions. Thus, we developed an alternative approach to understanding the complicated nonadiabatic dynamics. This alternative approach is based on diagrams that visualize the structure of the complicated nonadiabatic dynamics as occurrence patterns of dynamical events, such as wavepacket bifurcation, turning, and dissociation. In this presentation, we will report (i) the formulation of these diagrams and (ii) its application to interpret power-law behavior of the reactant population in the nonadiabatic photodissociation dynamics of alkali halides.

【序】化学反応ダイナミクスはポテンシャルエネルギー面上の核の運動として定式化される。ポテンシャルエネルギー面は一般に複数存在するが、ポテンシャルエネルギー面が互いにエネルギー的に離れていれば、それらの上を運動する核波束はそれぞれのポテンシャルエネルギー面上を独立に運動するとみなせる。しかし、ポテンシャルエネルギー面がエネルギー的に交差・近接する領域を核波束が通過すると、核波束の一部の成分がポテンシャルエネルギー面間を遷移し、核波束は二つの成分に分岐する。このような複数のポテンシャルエネルギー面間の遷移を伴う化学反応ダイナミクスは非断熱化学反応ダイナミクスとよばれ、光化学反応や電子移動反応、強光子場中の反応など、多くの化学反応に見られる。

非断熱化学反応ダイナミクスは、核波束の分岐・融合とそれに起因する量子干渉が繰り返されることによって、複雑な様相を呈する (図 1 上段中央)。このため、核波束動力学シミュレーションの結果を単に眺めるだけでは、非断熱化学反応の動力的メカニズムを解明することは難しい。例えば、フッ化リチウム (LiF) の光解離反応は典型的な非断熱化学反応であり、その反応物ポピュレーションは指数 $-1/2$ の冪減衰を示すことが数値的に確認されているが^[1]、この冪的挙動の詳細な動力的メカニズムは未だ解明されていない。

そこで我々は、複雑な非断熱化学反応ダイナミクスを理解するために、ダイアグラムに基づく解析手法を開発した。本発表では、ダイアグラムの定式化と、LiF 光解離反応における冪的挙動のメカニズムの解明への本手法の適用例について報告する。

【理論手法】本研究で開発した手法の概略図を図 1 に示す。本手法は、複雑な非断熱ダイナミクスの構造を波束分岐・転回・解離などの動的イベントの発生パターンとして可視化する 2 種類のダイアグラムに基づく。図 1 下段左のダイアグラムは、動的イベントの発生規則を表現したダイアグラムである。このダイアグラムにおいて、頂点

は動的イベント、矢印はイベント間の移動を表す。さらに、分岐イベントには非断熱遷移確率振幅、矢印にはイベント間の移動時間と獲得位相の情報が付随する。このイベント発生規則を表したダイアグラムにおいて、初期イベントから出発して矢印をたどっていくことで、図1下段右のイベント発生の系列を描くことができる。このとき、同時刻に発生する同種のイベントを融合させる。このイベントの融合は波束の融合と干渉効果を表現する。定式化の詳細は当日発表する。

【応用結果】我々はLiF光解離反応の冪的挙動のメカニズムをダイアグラムの手法によって解明した。ダイアグラムによってダイナミクスに潜む構造を捉えることにより、反応物ポピュレーションの減衰を表す解析式を導出し、これが数値計算とよく一致することを確認した。解析の結果、この冪的挙動は非断熱ダイナミクス特有の波束分岐・融合構造とそれによる量子干渉効果に起因することが分かった。この応用結果については当日の発表で触れるが、詳細は文献[2]を参照されたい。

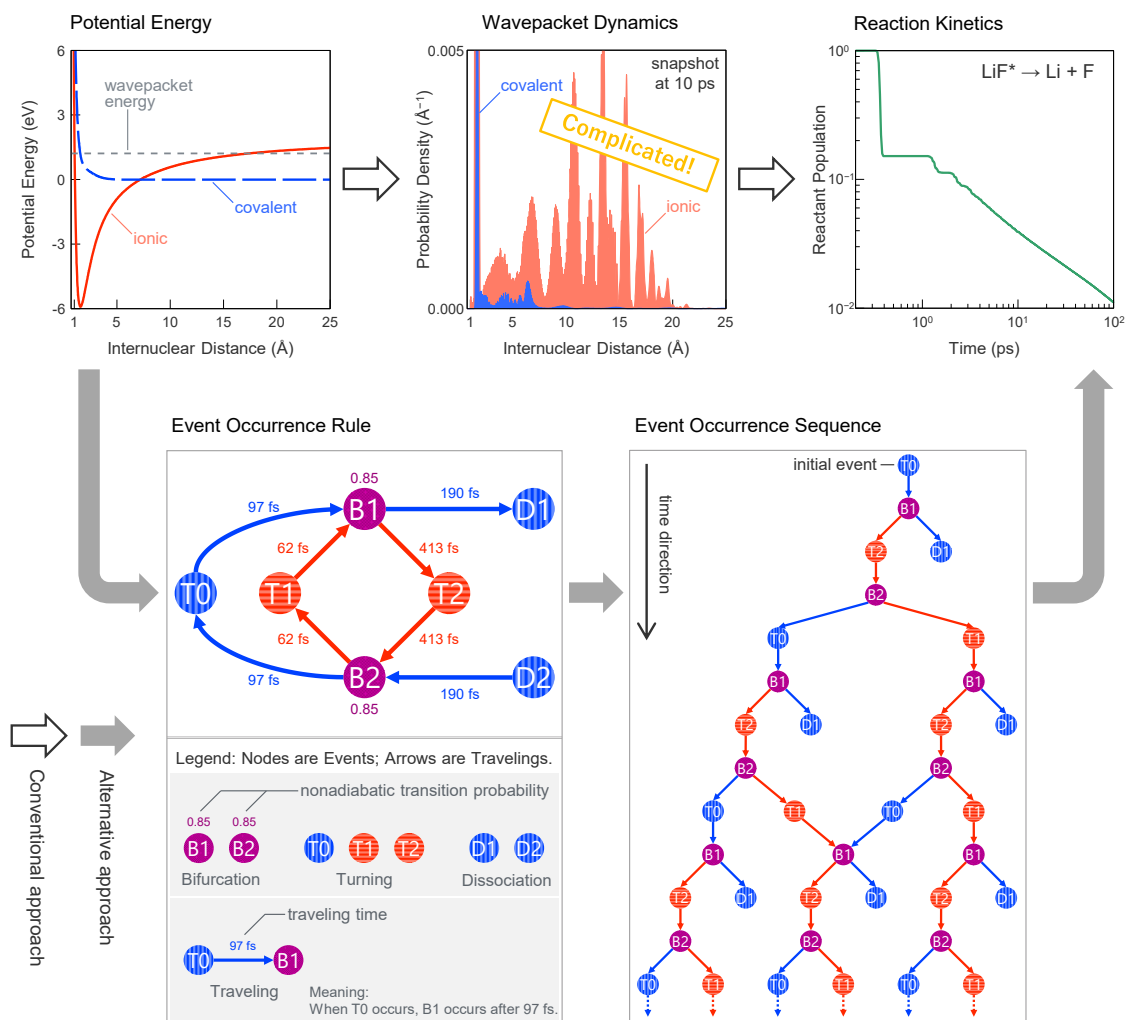


FIG.1 Schematic illustration of a conventional numerical approach and an alternative diagrammatic approach to understanding nonadiabatic chemical reaction dynamics.

【参考文献】

[1] N. Balakrishnan *et al.*, *Phys. Rev. A* **60**, 1407 (1999).
 [2] Y. Mizuno and K. Hukushima, arXiv:1807.07935 (2018).

動力学理論の光誘起高速ダイナミクスへの展開

東北大院理 ○河野裕彦

Development of Reaction Dynamics Theories to Light-induced Ultrafast Processes

○Hirohiko Kono

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Various theories have been developed in the growing research field of ultrafast molecular dynamics in intense laser fields. The first one is the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method for electron dynamics, where the many-electron wave function is expressed as a linear combination of Slater determinants for different electron configurations. Among applications are the analyses of intense near-infrared laser induced ionization such as anisotropic tunnel ionization of a CO molecule. The second one is the time-dependent adiabatic state approach for reaction (nuclear) dynamics, where the total wavefunction of a molecule is expanded in terms of the eigenfunctions of the instantaneous electronic Hamiltonian including the dipole interaction with an applied laser electric field. This approach was used to reveal the dynamics of molecules in intense fields such as bond selective dissociation of C₂H₅OH and oblate-prolate structural deformation of C₆₀. The research field of intense laser science is now expanded to condensed phases. The single- and double-strand breaks of DNA in water triggered by intense near-IR light are investigated by using reaction dynamics theories. The generation of OH radicals from water dimer cations was simulated by an efficient surface hopping theory. The results indicated that double-strand breaks take place only when high energy OH radicals are generated at high concentration.

【序】 原子・分子内の電子にクーロン力と拮抗する強い力を瞬時に及ぼす高強度フェムト秒レーザーの開発は、分子科学に新たな展開をもたらしている[1]。光強度が 10^{13} W/cm² を越えてくると、分子の相互作用は非摂動論的領域に入る。摂動領域との最も大きな違いは、イオン化が多光子型からトンネル型に移行することである。強いレーザー電場が分子のクーロンポテンシャルを歪める間に (Fig.1 参照)、つまり、電場の符号が変わるまでに、電子がその障壁を透過する。光の振動数 ω 、電場強度の振幅 f 、イオン化ポテンシャル I_p で表される Keldysh パラメーター $\gamma = \omega \sqrt{2I_p} / f$ を使えば、 $\gamma > 1$ の多光子イオン化と $\gamma < 1$ のトンネルイオン化との領域に分けることができる。トンネルイオン化で放出された電子は、平均で $U_p = (f/\omega)^2 / 4$ の運動エネルギー (この U_p を ponderomotive energy という) をレーザー電場中で獲得する。 ω が小さいほど U_p が大きくなるのがこの研究領域をユニークなものにしている。近赤外光の領域では、 U_p は数10 eV 程度にもなる。放出電子の一部は分子と再衝突し、発生した高次高調波は軟 X 線領域にわたり、様々な用途に使われている。

強い光と相互作用する分子のなかでは、電子は大きく揺さぶられ、原子核が感じるポテンシャルが大きく変化する。その結果、分子の構造変化が進み、化学結合の切断、あるいは、結合の組み替えが起こる。遺伝的アルゴリズムに基づいた波形整形技術と

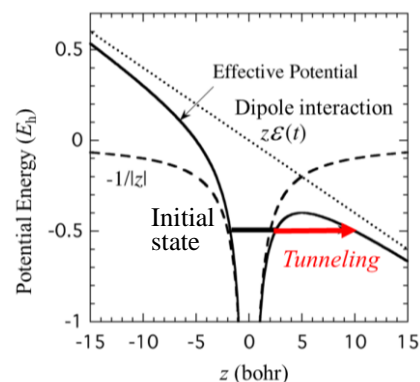


Fig.1 Schematic illustration of the Coulomb potential distortion and tunneling due to the dipole interaction of a laser field.

の融合により、強いレーザー光は結合選択的な反応制御の道具としても使われている[2]。このような状況から、理論面でも、従来の摂動論的を越えた枠組みが求められている。本講演では、強い光の中で電子や原子核はどのように動くのかという問いに答える動力学理論の開発とそれらの実験への応用について解説する。

【電子・反応動力学理論の展開】我々は、強レーザー場誘起の分子内電子移動やトンネルイオン化を記述する多配置時間依存 Hartree-Fock 法を開発し[3]、自然軌道に対する有効1電子ポテンシャルからダイナミクスに及ぼす電子間相互作用の効果を明らかにしてきた。たとえば、CO分子では、C原子側からトンネルイオン化が起こり、その際に障壁 (Fig.1 参照) にさらに電子間相互作用に起因するこぶ状のポテンシャルが加わることを示した[4]。

強レーザー場中の反応に対しては、レーザー場との相互作用を含んだ瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数を基底とする時間依存断熱状態法[5]を開発し、エタノールのC-CやC-O結合切断のパルス長依存性[6]やCO₂の様々な解離制御機構を明らかにしてきた[5]。パルス列を使ったC₆₀のモード選択的振動励起 (Fig.2 参照) やそれに続く Stone-Whales 転位反応に加えて、初期励起振動モードによってC₆₀の解離パターン変わるという非統計的解離の存在も明らかにした[7]。

【凝縮系への展開：DNA鎖切断】凝縮系で強い光の特性を巧みに利用したものとして、高強度フェムト秒近赤外パルス水を水溶液中DNAに照射したD. Mathurらの実験がある[8]。光や放射線に晒されたDNAの損傷は、主に水などから発生した熱や電子、OHラジカルなどの活性酸素種によって引き起こされる。損傷の種類には塩基の脱離や酸化、二量体化、DNAの切断などがある。Mathurらは、修復が困難な二本鎖切断は波長1.35 μmの光照射では起こらず、波長2.2 μmのより長波長の場合に起こることを見いだした。2.2 μmの光のほうが、水分子からトンネルイオン化で放出される電子の U_p が大きくなり、高エネルギー電子が他の水分子を励起して、高い運動エネルギーをもつOHラジカルを発生させるからと考えられる。我々は水のダイマーカチオンからのOHラジカル発生をsurface hopping法による励起状態ダイナミクスで追跡し、2 eV以上の運動エネルギーを持つものが発生していることを突き止めた。さらに、密度汎関数強束縛法[9]を使って、DNAを囲む水の外側からOHラジカルを入射するシミュレーションを行った。その結果、高エネルギーのOHラジカルが高い濃度で発生した場合にだけ二本鎖切断が起こることがわかった。

化学種のエネルギーを制御できる強い光は、一般の化学反応を操る道具としても大きな可能性を秘めており、化学の基礎から応用までさらなる展開が期待される。非摂動非定常過程に対応する強力な理論の開発が望まれるところである。

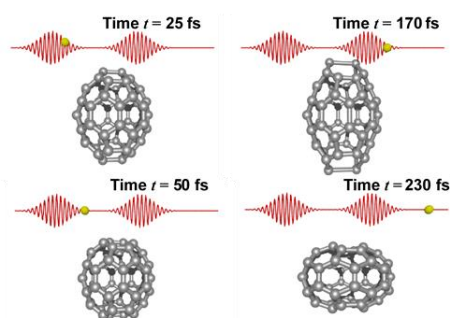


Fig.2 Snapshots obtained by the time-dependent adiabatic state approach for C₆₀ interacting with an intense near-IR double pulse.

[1] Progress in Ultrafast Intense Laser Science I, eds. K. Yamanouchi et al., Springer (2006).

[2] J. R. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001).

[3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).

[4] S. Ohmura et al, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 034001 (2018).

[5] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019 (2003).

[6] H. Kono, Y. Sato, M. Kanno, K. Nakai, and T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 196 (2006).

[7] N. Niitsu et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012).

[8] A. K. Dharmadhikari et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 138105 (2014).

[9] M. Gaus et al., *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).

4E07 Gauss 軌道を用いて良好な相対論効果の計算が可能か？

(その3) Slater 軌道に対する分子積分公式

所属なし 石田和弘

Can the Gaussian-type orbital describe the relativistic calculation well?

III. Molecular integrals over the Slater-type orbitals

Kazuhiro Ishida (*No affiliation*)

Abstract: The relativistic effect is important especially to describe the magnetic resonance spectroscopy. We extend the Kutzelnigg theory and solve the relativistic and gauge invariant Dirac equation for the hydrogen atom with using the Foldy-Wouthuysen transformation. For our aim to apply our theory to molecules, we try to use the Gaussian-type orbitals (GTO) and have reached to the title doubt. In order to resolve our doubt, we develop new methods for calculating molecular integrals over the Slater-type orbitals (STO) and derive the necessary molecular integrals over STOs.

Introduction: The relativistic usual Dirac equation for the hydrogen atom can be extended to that for including the vector potential of the proton source. The extended Dirac equation is gauge invariant as shown by Sun et al. [1]. However, the gauge invariant Dirac equation has not been solved yet. We try to solve it numerically with using the Foldy-Wouthuysen transformation. We extend the formulation by Kutzelnigg [2] to that for including the vector potential. Divergent integrals are arising in the theory. Then we use the finite nucleus model to avoid the divergence. To extend our theory to the molecular system, we first derive molecular integrals over the STOs.

Theory: The reader may refer ref. 3 for the extension of the Kutzelnigg theory.

Category of molecular integrals: We consider integrals arising from the operator

$(\sigma \pi)(\sigma \pi)$ and $(\sigma \pi)V(\sigma \pi)$, where σ is the Pauli spin matrices, $\pi = \vec{p} + \vec{A}$,

$$\vec{p} = -i\nabla, \quad \vec{A} = \frac{1}{c^2} \frac{4}{\sqrt{\pi} r_0^3} F_1\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right) \vec{\mu} \times \vec{r} \quad (c=137.035999139, \quad r_0 = 0.2169394461(-4)),$$

$$V = \frac{2}{\sqrt{\pi} r_0} F_0\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right), \quad F_m(z) = \int_0^1 ds s^{2m} \exp(-zs^2). \quad \text{Among them, divergent integrals}$$

(within the point charge nucleus) are for the following operators, $(\sigma A)(\sigma A) = A^2$,

$$i\sigma \cdot (\vec{p} \times V \vec{A} + \vec{A} V \times \vec{p}) = \sigma \cdot (\nabla \times V \vec{A} + \vec{A} V \times \nabla), \text{ and } (\sigma A) V (\sigma A) = \vec{A} \cdot V \vec{A}.$$

Development: In order to derive molecular integrals over STOs, we first extend the Gaussian transform formula by Shavitt and Karplus given by [4]

$$\exp(-\zeta_A r_A) = \frac{\zeta_A}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty ds s^{-3/2} \exp\left(-\frac{\zeta_A^2}{4s} - s r_A^2\right). \quad (1)$$

Differentiating both side of Eq. (1) with respect to ζ_A (n-1) times, we have the extended Gaussian transform formula given by

$$r_A^{n-1} \exp(-\zeta_A r_A) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{n-1} (-)^k (2k-1)!! \binom{n-1}{2k} \int_0^\infty ds \left(1 - (n-1-2k) \frac{2s}{\zeta_A^2}\right) \frac{\zeta_A^{n-2k}}{(2s)^{n-1-k} s^{3/2}} \exp\left(-\frac{\zeta_A^2}{4s} - s r_A^2\right). \quad (2)$$

Using the solid harmonic gradient operator [5], we have the generalized Gaussian transform formula for the general STO centered at A, given by

$$r_A^{n_A - \ell_A - 1} S_{\ell_A m_A}(\vec{r}_A) \exp(-\zeta_A r_A) = S_{\ell_A m_A}(\nabla_A) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{n_A - \ell_A - 1} (-)^k (2k-1)!! \binom{n_A - \ell_A - 1}{2k} \frac{\zeta_A^{n_A - \ell_A - 2k}}{2^{n_A - k}} \int_0^\infty ds \left(1 - (n_A - \ell_A - 1 - 2k) \frac{2s}{\zeta_A^2}\right) \frac{1}{s^{n_A - k + 1/2}} \exp\left(-\frac{\zeta_A^2}{4s} - s r_A^2\right) \nabla_A = \left(\frac{\partial}{\partial A_x}, \frac{\partial}{\partial A_y}, \frac{\partial}{\partial A_z}\right) \quad (3)$$

We also use the Sack's formula for GTO centered at B, given by [6]

$$\exp(-\alpha r_B^2) = 4\pi \exp(-\alpha \overline{BA}^2 - \alpha r_A^2) \sum_{\ell=0}^{\ell} i_\ell (2\alpha \overline{BA} r_A) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(B\hat{A}) Y_\ell^m(\hat{r}_A)^*. \quad (4)$$

Using Eq.(3) and (4), we can derive all necessary formula for our integrals.

Alternatively, we can use the mixed solid harmonics (MSH) [7]; i.e., it holds

$$S_{\ell_B m_B}(\vec{r}_B) = S_{\ell_B m_B}(\overline{BA} + \vec{r}_A) = \sum_{t=0}^{\ell_B} S_{\ell_B m_B}(\overline{BA} \vec{r}_A; t). \quad (5)$$

Note that MSH, $S_{\ell_B m_B}(\overline{BA} \vec{r}_A; t)$, is centered at A. Using Eq. (2), (4), and (5), we can also derive all necessary formula for our integrals. Thus we have two new methods for deriving molecular integrals over STOs. We find that each results of two methods coincides each other.

- [1] W-M Sun, X-S Chen, X-F Lü, and F. Wang, Phys. Rev. **A82**, 012107 (2010). [2] W. Kutzelnigg in "Relativistic electronic structure theory" Part 1, edited by P. Schwerdtfeger, (Elsevier Amsterdam 2002) pp.664. [3] K. Ishida, 1F04 at Japanese Symposium on Molecular Science (Sendai, 2017). [4] I. Shavitt and M. Karplus, J Chem Phys, **43**, 398-414 (1965). [5] K. Ishida, J Comput Chem, **23**, 378-393 (2002). [6] R. A. Sack, J Math Phys, **5**, 245-251 (1964). [7] K. Ishida, J Chem Phys, **111**, 4913-4922 (1999).

量子化学プログラムGELLANの開発

¹神大院イノベ, ²神大院システム○上島基之¹, 天能精一郎^{1,2}○Motoyuki Uejima¹, Seiichiro L. Ten-no^{1,2}¹Department of Science, Technology, and Innovation, Kobe University, Japan²Department of Systeminformatics, Kobe University, Japan

【Abstract】

Massively parallel CASSCF, PHF, and MSQMC methods are implemented in the GELLAN [1] quantum chemistry package. These methods enable the precise calculation of the electronic states, especially for the strongly correlated systems. The efficient algorithm, performance, and accuracy of these methods will be demonstrated.

【序】生体内の化学現象を微視的観点から理解することや、機能性材料、例えば人工光合成、太陽電池、有機 EL、磁性材料などの開発などにおいて定量的な電子状態を求めることは重要である。ここで多様な分子・クラスターの精密電子状態計算を行うためには大規模並列計算が不可欠である。量子化学計算プログラム GELLAN[1]は MPI と OpenMP による hybrid 並列により大規模並列計算が可能なソフトウェアであり、生体分子の物性計算、ナノ分子の分子間相互作用、強相関電子状態計算の機能に特化した独自の計算手法が充実している。GELLAN[1]のプログラムに実装されている主な計算方法は表 1 のようになる。本発表では近年導入した大規模並列 CASSCF 法、PHF 法[2]、MSQMC 法[3]についての計算方法や並列性能、計算精度について議論する。

Table 1. Computational methods installed in the GELLAN quantum chemistry program package.

計算方法	概要	拡張機能など
RHF, UHF	平均場理論	並列、二次収束法、構造最適化
CIS, TD-HF	一電子励起状態計算	並列
DFT	密度汎関数理論	並列, Slater, VWN, BLYP, B3LYP
PHF	射影 Hartree—Fock 法 点群・スピン対称状態への射影	並列、二次収束法、構造最適化 非可換群対応
ECI	PHF を参照波動関数とした Second order CI 法	Size extensive 補正: ECEPA, EAQCC, ECI+Q 構造最適化
ECC	PHF を参照波動関数とした Coupled cluster (CC)法	
CASSCF	完全活性空間自己無撞着場法。 2.5x10 ¹¹ 次元程度まで厳密対角化	Full-CI, CAS-CI 並列, 構造最適化(励起状態)
MC-QDPT	多配置波動関数を参照系とした 摂動理論	
MSQMC	励起状態を含む FCI 計算が可能な 量子モンテカルロ法	並列、Size extensive 補正 (i-CEPA0-MSQMC など)

四成分相対論	相対論的平均場理論	四成分 MP2-F12
MP2-F12	基底関数極限での MP2 計算	並列, RD-MP2-F12
GF2-F12	基底関数極限での GF2 計算	並列
CC2	励起状態計算可能な CC 法	遷移モーメント CD スペクトル
GHO-QM/MM	MD 法に基づいた物性計算	並列, 分子動力学計算
GIAO	磁気遮蔽テンソル	RHF, UHF, MP2, GHO
RISM-SCF	溶媒効果 SCF 法	PW 自由エネルギー

【計算手法と特徴】

PHF 法[2]

スピン対称性・点群対称性に基づく既約表現電子状態への射影法である。多核遷移金属錯体での静的相関を獲得する方法として Broken—Symmetry(BS)法が用いられている。PHF 法により BS 法から対称性を復元し、さらに多配置性に起因する静的相関効果が取り込めるので多核遷移金属錯体の電子状態ソルバーとして有用な方法であると考えられる。解析的エネルギー勾配法が実装されており構造最適化が可能である。Mn 錯体のスピン密度から計算される超微細構造定数は実験を再現しており、定量的な電子状態の記述が可能であると考えられる。BS 法同様に強相関系では軌道回転に関する Hessian の固有値が小さいので DIIS による SCF の収束が困難である。そこで二次収束法を開発した。また、「京」での大規模並列が可能であり、例えば Mn₄O₅Ca クラスタでは 800 ノード並列で実行性能 20%を示す。

CASSCF 法

CASSCF 法を実装し、大規模並列化を行なった。CI Hamiltonian の対角化は Davidson 法を用い Handy—Knowles[4]による行列ベクトル積アルゴリズムを適用した。さらに CI ベクトルなどをメモリ分散し、MPI3.0 に準ずる機能として Multiple Thread 化と片側通信の実装を行った。「京」36000 ノードでの hybrid 並列計算により C₁ 対称性で CASCI(22e,22o)計算が実行可能である。軌道最適化は Werner—Mayer 法[5]を用いた。点群は可換群 D_{2h} までの対称適合状態平均 CASSCF が可能である。HF 軌道を Frozen core とした場合の状態平均 CASSCF の解析的エネルギー勾配法も実装した。これは Molpro2015 にはない機能であり、大きな分子系での構造最適化などに有用であると考えられる。動的相関を取り込む手法として MCQDPT 法も実装されている。

MSQMC 法[3]

励起状態まで FCI 計算可能なモンテカルロ法であり GELLAN 独自の計算手法である。Initiator 近似による Seize-extensive 補正も導入されている。[2]これにより Walker 数が少ない Initiator 近似でも Size-extensive 補正によって FCI レベルの状態エネルギーを得ることが可能である。従来の survival criterion を改良し、Initiator の相互作用空間の Walker を効率的にサンプルする方法を開発した。また Hash 関数を用いることで Walker を均一に分散するアルゴリズムも開発し、大規模並列計算が可能となった。Replica sampling を用いて密度行列計算することで自然軌道(NO)を求める機能も実装した。NO を用いることでより Walker 数の少ない MSQMC 計算が可能である。

【参考文献】

- [1] GELLAN, *A Hierarchical Quantum Chemistry Program* (Kobe University, 2015)
- [2] M. Uejima and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **146** 104106 (2017).
- [3] S. L. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **147** 244107 (2017).
- [4] P. J. Knowles and N. C. Handy, *Chem Phys. Lett.* **111** 315 (1984)
- [5] H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** 5794 (1981)

量子電磁力学 (QED) による二重スリット現象ならびにEPR観測における粒子の位置情報の決定論的予言のためのアルファ振動子理論に基づくコンピュータシミュレーションアルゴリズム

¹京大院工

○立花明知¹, 瀬波大士¹

Alpha-oscillator-theory-driven-algorithm of computer simulation for new complete predictions of the double-slit phenomenon and the Einstein-Podolsky-Rosen (EPR) measurement by Quantum Electrodynamics (QED)

○Akitomo Tachibana¹, Masato Senami¹

¹ Department of Micro Engineering, Kyoto University, Japan

E-mail tachibana.akitomo.43s@st.kyoto-u.ac.jp

【Abstract】 We present an algorithm for computer simulation that deterministically predicts particle position information in double-slit phenomenon and the Einstein-Podolsky-Rosen (EPR) measurement by Quantum Electrodynamics (QED). The traditional nondeterministic Copenhagen interpretation that is based on the collapse of the quantum mechanical wave function does not quantitatively reproduce experimental facts. Application of alpha-oscillator theory to QED, for the first time, different results are deterministically predicted even if initial conditions are exactly the same without discussing hidden variables. This is a refreshing theory related to the fundamental concept of quantum mechanics.

【序】アルファ振動子理論を量子電磁力学(Quantum Electrodynamics, QED)に応用し, 従来の量子力学ではありえなかった双対コーシー問題とその解法を定式化した. その結果, 予知不能とされてきた二重スリット現象を時々刻々予言できる理論を構築し, 量子力学のミステリー (ファインマン曰く) を解消した (Fig. 1 参照). 双対コーシー問題を取り扱うことにより初めて, 隠れた変数を議論することなく, 初期条件を全く同じにそろえても違った結果が決定論的に導かれる. 本理論をアインシュタイン-ポドルスキー-ローゼン

(Einstein-Podolsky-Rosen, EPR) 観測で知られるエンタングルメントに適用すると, 全く新しい完全な形での決定論が予言される. 従来の予想に反し, 二重スリット現象で観測される干渉パターンは, 量子力学の波動関数では再現できない. 量子力学の波動関数で与えられる干渉パターンは, 真の干渉パターンとは似て非なるものである. 「定性的」かつ「不正確」な Bohr-Einstein の “gedanken” experiment を越える「定量的」かつ「正確」な新世代の実験的検証が待たれる.

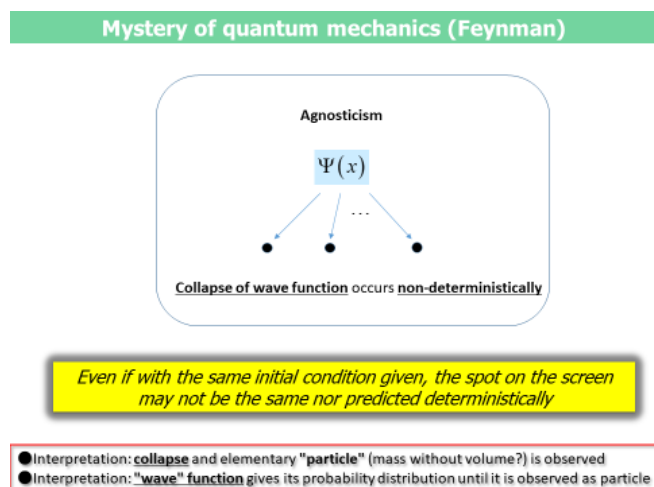


Fig. 1 量子力学の予知不能な確率的力学観

【理論】ミンコフスキー時空の空間座標は、量子力学（非相対論的、相対論的を問わず）においては q 数で表現される演算子である。しかし、QED においてミンコフスキー時空座標はオブザーバブルではなく、正準変数でもなく、従って演算子でもない。ミンコフスキー時空座標は、QED における観測問題を議論するまえから決まっている c 数である。この観点からすれば、黎明期当時の量子力学観に基づく量子力学の観測問題は解消する (Fig. 2 参照)。

【結果と考察】慣習的な共变的摂動理論により S 行列を計算する際、本来の時間依存 QED ハミルトニアンを時間に依存しない保存系のそれとみなすことが行われる。これは古典的な不変場の実現あるいは仮想的な保存的静電磁(EMstatic)場の利用ということになり、二重スリット現象で代表されるような時々刻々変化する現象を取り扱う際には役立たない (Fig. 3 参照)。

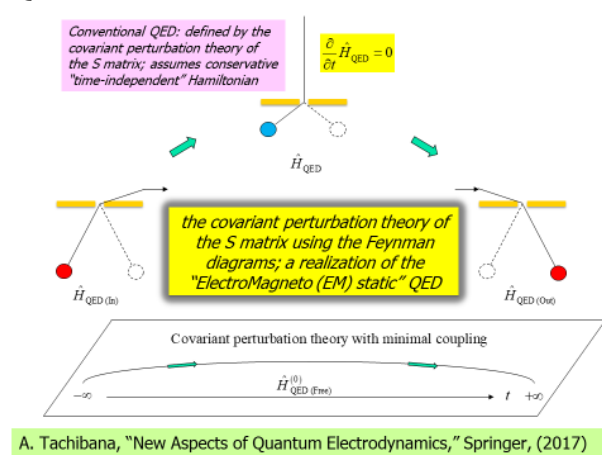


Fig. 3 共变的摂動理論に基づく S 行列理論
 任意の時刻における任意のイベント (event, 事象) の粒子数は、たかだか可算濃度の無限集合の部分集合であると考えられる。アルファ振動子 (Fig. 4 参照) は、連続体濃度の集合として存在するから、これらの粒子の場の基準振動に繰り返すことが常に可能である。このようにして、量子力学波動関数の『確率分布』の名の下に隠された電子構造とダイナミクス of 新しい一般かつ定量的コンピューターシミュレーションアルゴリズム開発への道が開かれる。アルファ振動子エネルギーは、既知の粒子の形をとらず全エネルギーに寄与しうる。この意味において、アルファ振動子理論は、我々の宇宙に我々の知っている粒子の形ではなく偏在し宇宙の加速膨張の原因とされるダークエネルギーの自然な候補を与えるとも考えられる [1]~[4]。

【参考文献】

- [1] インタビュー記事「ついに解けた！量子力学100年のミステリー」, 月刊「化学」, 榎化学同人, 2016年12月号, 50頁~57頁
- [2] 立花明知, 「新講 量子電磁力学」, SGCライブラリ, 榎サイエンス社, 2017年4月刊
- [3] A. Tachibana, "New Aspects of Quantum Electrodynamics," Springer, 2017
- [4] A. Tachibana, in press; A. Tachibana, submitted for publication; A. Tachibana, to be published

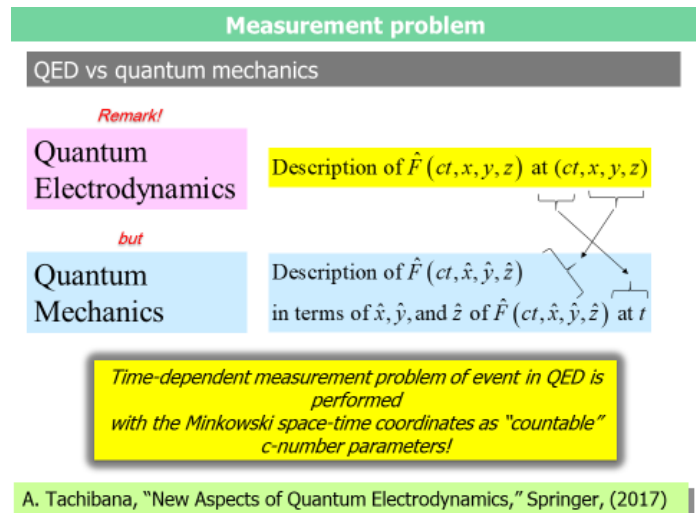


Fig. 2 量子力学と QED における観測問題の違い

これは古典的な不変場の実現あるいは仮想的な保存的静電磁(EMstatic)場の利用ということになり、二重スリット現象で代表されるような時々刻々変化する現象を取り扱う際には役立たない (Fig. 3 参照)。

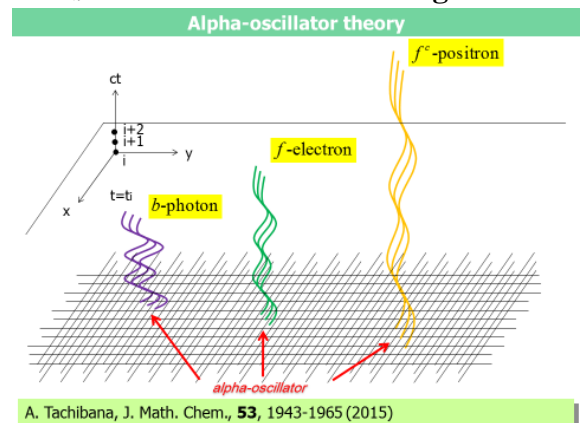


Fig. 4 アルファ振動子理論