

電子動力学法による電子励起状態および 電子移動反応に関する理論的研究

(東大院理・東大院総合[†]) ○天野倫子、重田育照[†]、高塚和夫[†]

【序】分子の性質を正しく理解するためには、核のダイナミクスばかりでなく電子のダイナミクスを考慮に入れる必要がある。現在のところ電子と核を個々に扱うダイナミクスについての研究例は多いが、2つのダイナミクスを同等に取り扱う研究例は少ない。しかし2つのダイナミクスが大きく相互作用している系(例えば非断熱遷移が起こる系、つまり複数のポテンシャル面が交わる領域)では、電子相関を正しく取り込み、かつ核のダイナミクスとカップルさせながら電子ダイナミクスを解く必要がある。そこで本研究は、時間依存配置間相互作用(CI)理論に基づいた電子動力学法を開発し、電子ダイナミクスの観点から電子励起状態や非断熱過程を明らかにすることを目的とする。まず、固定した核配置のもとで計算した電子波束より定常状態の基底・特定の励起状態のエネルギー・電子波動関数を求める手法を確立する。続いて、この電子波束とカップルさせた核の“古典”トラジェクトリーを計算し、同じ時間スケールでの電子と核のダイナミクスを実現した。具体的には、本手法を、電荷移動と結合の組換えが同時に起こり非断熱過程の重要性が指摘されている化学反応、 $B^+ + H_2 \rightarrow BH^+ + H$ に適用し、電子と核の運動の相互作用について詳細な解析を行った。

【電子波束計算と定常状態のエネルギー・波動関数】

電子波動関数を、核座標の関数であるCSF(configuration state function)と時間の関数である配置係数 $C_I(t)$ との積の線形結合で展開し、CI行列を用いて $C_I(t)$ についての時間依存Schrödinger方程式を解くことによって電子波束を計算した。 $B^+ + H_2 \rightarrow BH^+ + H$ を想定し、3原子が直線構造をとる、(a) $B^+ + H_2$ 、(b) BH_2^+ 、(c) $BH^+ + H$ の3つの場合において、固定した核配置(分子構造においてはTable 2の脚注参照)で電子波束を計算し、それをCSFのpopulationの時間発展として表した結果を図1に示す。図1で、例えば $|221001|$ は軌道占有数による電子配置を表す。各電子配置は他のいくつかの状態とエネルギーをやりとりして、単一周期ではなく、速い周期や遅い周期が混ざり合った複雑な周期で運動していることがわかる。

求めた電子波束の自己相関関数から、当研究室で開発されたエネルギースクリーニング法^[1]を用いてエネルギースペクトルを求め、基底状態、特定の励起状態におけるエネルギー(Table1)と電子波動関数

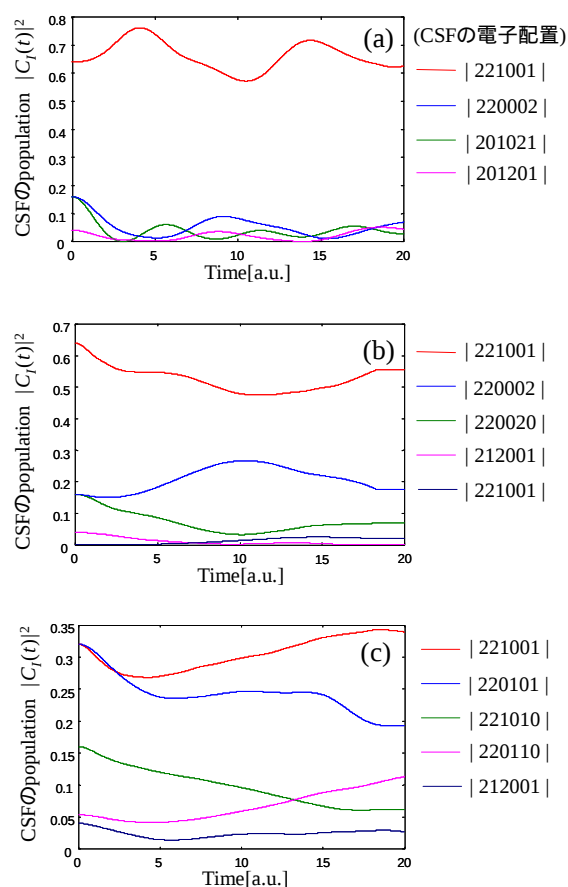


図1 CSFのpopulationの時間発展

(Table2)を計算した。この方法で求めたエネルギーと波動関数は、従来のCI行列対角化による方法で求めた結果とよく一致する。本手法を用いると、任意の高エネルギーの固有値と固有関数を、直交条件を付加することなく計算することが可能である。

【電子ダイナミクスと核の古典トラジェクトリー】

次に、核の運動とカップルさせて電子波束を時間発展させる。核のダイナミクスを考慮した場合、核座標の関数である CSF は時間依存変化することになり、非断熱相互作用として CSF の核座標微分を加える必要がある。その結果、電子の時間依存 Schrödinger 方程式は、核配置固定の場合とは多少異なり、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I(t) = \sum_J \left[H_{IJ}^e(R(t)) - \frac{i\hbar}{2} \sum_k \dot{R}_k(t) \left(\left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_I \left| \Phi_J \right\rangle \right) \right] C_J(t) \right.$$

となる。一方、核の運動方程式は、電子とのカップリングの効果として電子波動関数の核座標依存項を加え、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} R_k &= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_k} = P_k + \sum_{I,J} C_I^* \left[-\frac{i\hbar}{2} \left(\left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_I \left| \Phi_J \right\rangle \right) \right] C_J \\ \frac{d}{dt} P_k &= -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial R_k} = -\sum_{I,J} C_I^* \left[\frac{\partial}{\partial R_k} H_{IJ}^e(R) - \frac{i\hbar}{2} \sum_l P_l \frac{\partial}{\partial R_k} \left(\left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial R_l} \Phi_J \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_l} \Phi_I \left| \Phi_J \right\rangle \right) \right] C_J \right. \end{aligned}$$

となる。式中の赤で示した項が核を動かすことによって取り入れられる項である。これらの式を同じ時間スケールで解くことにより、電子と核の同等に扱うダイナミクスを計算した。本手法を、 $B^+ + H_2 \rightarrow BH^+ + H$ に適用し、電荷移動の初期過程における運動の相関を解析した。結果の詳細は当日報告する。

参考文献 [1] K. Takatsuka and N. Hashimoto, J. Chem. Phys. **103**, 6057 (1995).

Table 1. Comparison of energy calculated by the conventional method and the present method

	The ground state		The 1st excited state		The second excited state	
	CI	Present	CI	Present	CI	Present
(a) $B^+ + H_2$	-25.44356	-25.44356	-25.13621	-25.13598	-25.13323	-25.13322
(b) BH_2^+	-25.39195	-25.39194	-25.15308	-25.15292	-25.10167	-25.10161
(c) $BH^+ + H$	-25.35520	-25.35520	-25.19875	-25.19837	-25.16838	-25.16772

Table 2. Comparison of configuration coefficient calculated by the conventional method and the present method

	The ground state			The first excited state			The second excited state		
	CSF	Coefficient		CSF	Coefficient		CSF	Coefficient	
		CI	Present		CI	Present		CI	Present
(a)	222000	0.954	0.954	221001	0.925	0.928	221010	0.930	0.930
	202020	-0.123	-0.123	220002	0.183	0.176	211011	-0.109	-0.109
	202200	-0.123	-0.123	201021	-0.116	-0.114	220011	0.130	0.128
(b)	222000	0.944	0.944	221010	0.945	0.942	221001	0.882	0.879
	220020	-0.138	-0.139	212010	0.117	0.125	212001	-0.110	-0.117
	220200	-0.138	-0.139	211011	0.069	0.074	220002	-0.334	-0.341
(c)	222000	0.865	0.863	221001	0.641	0.708	220002	-0.135	-0.130
	221100	-0.174	-0.178	212001	0.167	0.169	221100	0.698	0.729
	220200	-0.384	-0.385	220101	-0.562	-0.556	220200	0.473	0.448

The calculation method and basis set : CISDT/6-31G++

Structure [Å] (a) $r_{BH} = 2.40, r_{HH} = 0.75$ (b) $r_{BH} = 1.20, r_{HH} = 0.75$ (c) $r_{BH} = 1.20, r_{HH} = 1.50$