

経路積分影響汎関数理論を用いた凝縮相中における 3C04 溶質分子の振動コヒーレンス動力学的研究

(分子研) ○三上泰治, 岡崎 進

【序論】

凝縮相中における溶質分子の振動コヒーレンス動力学的研究は、多くの物理化学者の注目を集めており、たくさんの理論的アプローチが単純化されたモデル系に対し適用されている。本研究においては、凝縮相中の溶質分子のコヒーレンス動力学に対して、水溶液中の CN^- イオンの振動状態を対象として経路積分影響汎関数理論に基づく解析を行った。

【計算方法】

水溶液中の CN^- イオンの振動コヒーレンス動力学を解析するため、縮約化された密度行列の非対角項を計算する必要がある。まずはじめに、溶液全体のハミルトニアン \mathcal{H} を注目する系 \mathcal{H}_S 、熱浴 \mathcal{H}_B 、そしてそれらの相互作用 V の3つに分割することができると仮定し、

$$\mathcal{H}(x, \{q_k\}) = \mathcal{H}_S(x) + \mathcal{H}_B(\{q_k\}) + V(x, \{q_k\}) \quad (1)$$

と書くことができると仮定する。ここで、座標 x 、 $\{q_k\}$ はそれぞれ CN^- イオンの振動座標、 CN^- イオンの振動座標除く溶液中の残りの自由度全てを表すとする。 $\mathcal{H}_S(x)$ 、 $\mathcal{H}_B(\{q_k\})$ はそれぞれ調和振動子、 N 個の独立した調和振動子の和であり、

$$\mathcal{H}_S(x) = -\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m_s \omega_s^2 x^2, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_B(\{q_k\}) = \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 q_k^2 \right\} \quad (3)$$

で表されたとする。ここで m_s 、 ω_s 、 m_k 、 ω_k はそれぞれ注目する系の質量、周波数、第 k 番目の基準座標の質量、周波数とする。 $V(x, \{q_k\})$ はテーラー展開を行い x と $\{q_k\}$ に関し 2 次までの展開係数を考慮して

$$V(x, \{q_k\}) = \sum_{w=1}^2 \left\{ \sum_{k=1}^N C_k^{(w)} x^w q_k + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N C_{kl}^{(w)} x^w q_k q_l \right\} \quad (4)$$

と表されたとする。ここで、 $\{C_k^{(w)}\}$ 、 $\{C_{kl}^{(w)}\}$ は注目する系と熱浴との間のカップリング係数である。これらのハミルトニアンを出発点とすると、注目する系に関する縮約化された密度行列の時間発展は影響汎関数を用いて書き下すことができる。 V は $C_{kl}^{(1)} x q_k q_l$ などの non-bilinear の項を含んでいるので影響汎関数の厳密解を得ることはできないが、この相互作用に対する影響汎関数が摂動的に求められている。本研究ではこの影響汎関数のキュムラント展開の一次までを取り入れ縮約化された密度行列の非対角項の時間発展の表式を得た。さらにこれを整理し直すと \mathcal{H}_S の固有状態 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ との間の縮約化された密度行列の行列要素 $\rho_{mn}(t)$ は

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(0) \exp \left[-i\omega_{mn}t + \sum_{k,l} \left\{ -\Delta_{mk}(t)\delta_{ln} + \delta_{mk}\Delta_{ln}(t) + R_{mnkl}(t) \right\} \rho_{kl}(0) / \rho_{mn}(0) \right] \quad (5)$$

となる。ここで、 $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ であり、 E_m は \mathcal{H}_S の固有エネルギーである。 $\Delta_{ab}(t)$ は密度行列の第一摂動項である。 $R_{mnkl}(t)$ は relaxation matrix と呼ばれ、

$$R_{mnkl}(t) = - \sum_p \Gamma_{mppk}^+(t) \delta_{ln} - \sum_p \Gamma_{lppn}^-(t) \delta_{mk} + \Gamma_{lnmk}^+(t) + \Gamma_{lnmk}^-(t) \quad (6)$$

$$\Gamma_{abcd}^+(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{w=1}^2 \sum_{v=1}^2 \langle a|\hat{x}^w|b\rangle \langle c|\hat{x}^v|d\rangle \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \hbar G_2^{(wv)}(s_1 - s_2) e^{i\omega_{ab}s_1} e^{i\omega_{cd}s_2} \quad (7)$$

$$\Gamma_{abcd}^-(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{w=1}^2 \sum_{v=1}^2 \langle a|\hat{x}^v|b\rangle \langle c|\hat{x}^w|d\rangle \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \hbar G_2^{(wv)}(s_1 - s_2)^* e^{i\omega_{ab}s_2} e^{i\omega_{cd}s_1} \quad (8)$$

と定義される。 $R_{mnkl}(t)$ は縮約化された密度行列の時間発展の振る舞いを決める主要な量である。また、 $\text{Re} \hbar G_2^{(wv)}(s_1 - s_2)$ は CN^- の振動座標にかかる力の相関関数である。

ハミルトニアン の係数 ω_s 、 $\{\omega_k\}$ 、 $\{C_k^{(w)}\}$ 、 $\{C_{kl}^{(w)}\}$ を決定することができれば、式 (5) より密度行列の時間発展を求めることができる。本研究においては、これらの各係数は分子動力学計算で用いられるポテンシャル関数から決定されている。NaCN 水溶液の溶液構造を分子動力学計算を用いて発生させ、この計算から 5 ps ごとにサンプリングを行い 50 通りの NaCN 水溶液の分子配置を得る。それぞれの分子配置に関して基準振動解析を行い、 ω_s 、 $\{\omega_k\}$ 、 $\{q_k\}$ を得ることができる。また、 $C_{kl}^{(1)} = (1/2)(\partial^3 V / \partial x \partial q_k \partial q_l)$ 等の計算より、カップリング係数を得ることができる。

【結果】

ある一つの NaCN 水溶液の分子配置における、 $\rho(0) = (1/2)(|0\rangle + |1\rangle)(\langle 0| + \langle 1|)$ を初期密度行列とした密度行列の非対角項の $\rho_{10}(t)$ 実部の時間発展を図 1 に示した。この図から、 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ は非常に早い周期で振動しており、また、短い緩和時間で減衰していくことが明らかになった。 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ の周期は 16 fs であり、この周期は水溶液中の CN^- の振動周期と一致している。(1/2) $\exp(-t/T)$ にフィッティングを行うと、この分子配置に対しては $\text{Re}\rho_{10}(t)$ の振幅強度の緩和時間 T は $T = 5.1$ ps と求められた。与えられた初期密度行列において、 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ の時間発展に対して寄与をもつ relaxation matrix は $R_{1010}(t)$ だけであり、これ以外の要素 $R_{1000}(t)$ 、 $R_{1001}(t)$ 、 $R_{1011}(t)$ は寄与をもたない。これより、 $|\rho_{10}(t)| \sim \exp \text{Re} R_{1010}(t)$ と近似 (永年近似) を行うことができる。 $\text{Re} R_{1010}(t)$ は第一振動励起状態の振動緩和時間、位相緩和時間を用いて書き換えることができ、ここからそれぞれの緩和時間は 7.9 ps、7.5 ps と求めることができた。

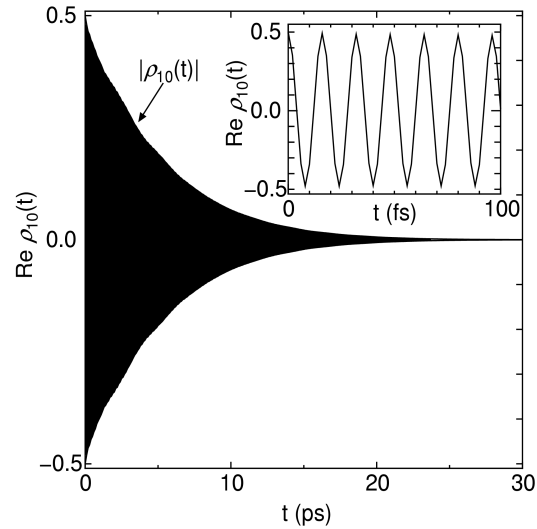


図 1: あるひとつの NaCN 水溶液の分子配置における、密度行列の非対角項 $\rho_{10}(t)$ の実部の時間発展。