

博士論文

電子・核動力学法の開発：

分子の強レーザー誘起構造変形とトンネリングへの応用

鈴木 和磨

令和3年

目次

第1章 序論	1
1.1 フェムト秒化学.....	1
1.2 電子の強レーザー誘起ダイナミクス	1
1.3 分子の強レーザー誘起ダイナミクス	2
1.4 原子核の量子効果が顕著に現れる化学反応.....	3
1.5 分子ダイナミクスの理論的取り扱い	4
1.6 本論文の構成	5
参考文献	6
第2章 時間依存断熱状態法による C_{60} のレーザー誘起構造変形の計算	7
2.1 序論	7
2.2 計算手法：時間依存断熱状態法.....	12
2.3 単パルス照射した場合の振動ダイナミクス	13
2.4 パルス列照射した場合の振動ダイナミクス	22
第2章のまとめ	26
参考文献	27
第3章 位相空間を分割する格子上のガウス基底を使った波動関数自動展開法の開発	29
3.1 序論	29
3.2 理論	35
3.3 2次元2重井戸ポテンシャルへの適用.....	45
3.4 水素原子におけるレーザー誘起電子ダイナミクスへの適用	49
3.5 水素分子の並進・振動ダイナミクスへの適用	58
第3章のまとめ	68
参考文献	69
第4章 構造ベースガウス基底展開法の開発：マロンアルデヒドへの適用	70
4.1 序論	70
4.2 理論	71
4.3 2次元4重井戸ポテンシャルへの適用.....	79
4.4 二原子調和振動子モデルへの適用.....	84
4.5 マロンアルデヒドへの適用.....	90
第4章のまとめ	110
参考文献	111
第5章 総括	112
謝辞	114

第 1 章

序論

1.1 フェムト秒化学

近年、レーザー技術の発達によりフェムト秒 ($\text{fs} = 10^{-15} \text{ s}$) レーザーパルスが容易に得られるようになった。フェムト秒は分子振動の時間スケールに相当し、化学反応における結合の開裂や生成といった原子の運動もこの時間スケールで起こる。そのため、フェムト秒レーザーパルスを用いて化学反応途中の分子構造の時間変化をリアルタイムで追跡する研究が盛んに行われている。たとえば、1 つめの光(ポンプ光)で分子を励起させ、遅れて照射する 2 つめの光(プローブ光)で観測を行うポンプ・プローブ時間分解分光法[1]では、遅延時間の間隔を変更することによってフェムト秒の時間分解能で分子運動を観測することができる。

1.2 電子の強レーザー誘起ダイナミクス

また、光強度が 10^{12} W/cm^2 を超えるような高強度の近赤外パルス(波長 $\lambda \sim 800 \text{ nm}$) も容易に得られるようになった。このような原子・分子のクーロンポテンシャルに匹敵するほどの相互作用を及ぼす強レーザー場のもとでは、非摂動論的な電子ダイナミクスが誘起される。例えば、高強度近赤外レーザー電場によって原子・分子のクーロンポテンシャルが歪められると、トンネル効果で電子が連続状態へ飛び出すトンネルイオン化が起きる。その後、レーザー電場の向きが反転すると、飛び出した電子が親イオンの方へ引き戻されて、再結合したり、散乱されたりする(再散乱)。再結合が起きる場合、電子がそれまでにレーザー電場から獲得したエネルギーが光として放出される。放出される光は、入射波の振動数に対して数 10 次以上の高次の光となる(高次高調波発生)。高次高調波発生や再散乱といった現象は、それ自体が興味深い対象であるだけでなく、多くの分子科学的な応用がある。例えば高次高調波発生は、アト秒 ($\text{as} = 10^{-18} \text{ s}$) パルス生成[2]を始め、分子軌道[3]や電子ダイナミクス[4]の観測などに応用できる。また放出電子の親イオンによる再散乱は、時間分解分子イメージングへの応用が期待されている[5]。

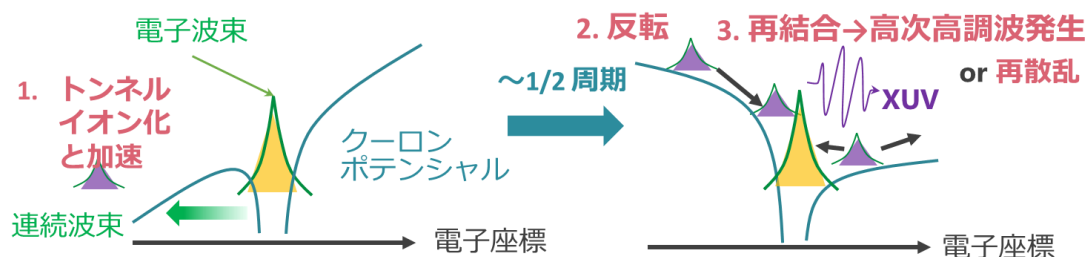


図 1.1 トンネルイオン化とその後に起こる再結合や再散乱の模式図(3 ステップモデル[6])。

1. 高強度レーザー電場によりクーロンポテンシャルが傾くとトンネル効果によって電子が連続状態へと飛び出し、傾いた電場中で加速される。2. レーザー電場の向きが反転すると、飛び出した電子が親イオンの方へ引き戻される。3. 戻ってきた電子は親イオンと再結合してレーザー場中で得たエネルギーを光として放出する(高次高調波発生)か、親イオンによって再散乱される。

1.3 分子の強レーザー誘起ダイナミクス

原子や分子のクーロンポテンシャルに匹敵するほどの相互作用を及ぼす高強度レーザーを分子に照射すると、電子は分子外へ飛び出すだけでなく、分子内を大きな振幅を持って移動したりする。その結果、原子核が感じる有効ポテンシャルが歪められると、分子の構造変形が進み、結合の組み換えや切断などの反応が引き起こされる。例えば、メタノール CH_3OH に波長 800 nm、パルス幅 60 fs、ピーク強度 $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ のレーザーパルスを照射すると、多価イオン化した後にフェムト秒という短い時間スケールで分子内の水素原子が移動し、 $\text{CH}_2\text{OH}_2^{2+}$ のようなカチオンが瞬間的に生成する[7]。こうした反応の生成物の絶対量や分岐比は、照射するレーザーの振動数やパルス長、光位相を調整することで制御できるという実験結果が多く報告されており[8][9]、高強度レーザー誘起分子ダイナミクスは注目を集めている。

1.4 原子核の量子効果が顕著に現れる化学反応

また近年、原子核の量子効果が多くの化学反応で重要な役割を果たすことが分かってきている。古典的には越えられないポテンシャル障壁をすり抜けるトンネル効果はそのような量子効果の代表例である[10]。トンネル効果は、水素(あるいはプロトン、ヒドリド)のような de Broglie 波長の長い軽原子が関与する化学反応で顕著に現れる。例えば、メチルヒドロキシカルベン $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ は、 $22.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ の反応障壁を経由してビニルアルコール $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ へ異性化する経路を持つにも関わらず、11K という低温では $28.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ の障壁をトンネル効果ですり抜けてアセトアルデヒド CH_3CHO へと選択的に異性化する[11]。この例はトンネル効果が反応の速度だけでなく、選択性も決める要因となる可能性を示している。

重要な量子効果のもう 1 つの例として、図 1.2 のようなアゾベンゼンの光誘起 *cis-trans* 異性化反応[12][13]がある。この反応は複数の電子状態を遷移し、断熱ポテンシャルエネルギー面が近接している付近で分子の量子効果の 1 つである非断熱遷移が起きる。非断熱遷移が起こると波束の分岐・干渉といった量子力学特有の現象が現れる。素早くポテンシャル面間の遷移が生じるため非常に速く異性化反応が進むことが特徴的である。非断熱遷移は、視覚[14]、DNA 塩基の光安定性[15]などに重要な役割を果たしていると考えられている。

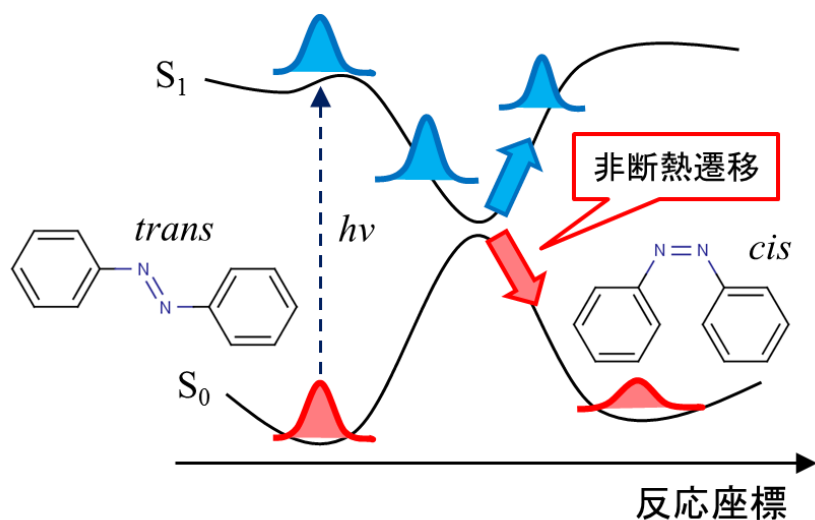


図 1.2 アゾベンゼンの光誘起 *cis-trans* 異性化反応。複数の電子状態（ポテンシャルエネルギー面）が関与する反応である。ポテンシャル面が近接した領域で分子の量子効果の 1 つである非断熱遷移によって高速に異性化が起きる。非断熱遷移によって波束が分岐・干渉する量子効果も生じる。

1.5 分子ダイナミクスの理論的取り扱い

こうした複雑な化学反応の詳細を理解するには、実験だけでなくシミュレーションの力も必要である。分子ダイナミクスの基本となるのは、原子核の質量が電子と比べてはるかに大きいことを利用して、電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似[16]である。BO 近似の下では、原子核が座標 \mathbf{R} に固定されているものとして電子ハミルトニアン $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R})$ に対する時間に依存しない Schrödinger 方程式を解くことで、電子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と断熱ポテンシャルエネルギー曲面(PES) $E_n(\mathbf{R})$ を求めることができる。

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

ここで \mathbf{r} は電子の座標である。BO 近似は異なる電子状態に属する PES が互いに接近する場合に破綻するものの、一般に広く用いられている。

化学における多くのプロセスを記述する上で、電子状態を量子化し、非局在化した波動関数 ψ_n として扱うことは必要不可欠である。強レーザー場中の分子ダイナミクスも例外ではなく、レーザー場によって急激に時間変化する電子状態を扱う必要がある。これに対して河野らは、電場の時間変化に断熱追従する電子状態とポテンシャルを用いて核のダイナミクスを記述する時間依存断熱状態法を開発し、強レーザー場中での CO_2 の構造変形[17]やエタノールの選択的結合解離[18]に適用している。本論文の第2章では、時間依存断熱状態法を C_{60} のレーザー誘起構造変形の計算に用いた結果を示す。

一方、化学において原子核の運動は古典的に扱われることが多い。これは、原子核が電子よりもはるかに大きな質量をもっており、水素を除いて de Broglie 波長が小さいためである。古典力学のニュートン方程式を解いて原子核の運動を記述する手法は「分子動力学法」と呼ばれている。中でも、経験的なパラメーターを用いずに、電子状態計算によって求めたポテンシャルを用いる「第一原理分子動力学法(ab initio molecular dynamics, AIMD)」は広く用いられている。AIMD では、on-the-fly 動力学計算(時間発展に必要なポテンシャルを各時間ステップにおいて「その場」で求めること)を行うことで大域的な PES を構築せずに多くの自由度を扱うことを可能にしている。

また、分子動力学計算を元にして分子の量子効果を取り込む手法も考案されている。その例の1つに Trajectory Surface Hopping[19]がある。この手法は量子効果のうち、非断熱遷移を扱うことができる。具体的には、断熱ポテンシャル面上を走る古典トラジェクトリが複数のポテンシャル面が近接する領域に入ったときに、別のポテンシャル面上に遷移するかどうかを確率で決定する。これにより、非断熱遷移を取り込んでいる。この手法はさまざまな系に適用されており、非断熱遷移を伴う反応の解析が行われている。さらに Zhu-Nakamura 理論[20]を取り込むことで、非断熱結合を計算することなくアゾベンゼンの trans-cis 光異性化反応を記述した例もある[21]。

一方、原子核のトンネル効果が関与する化学反応を分子動力学法で扱うのは難しい。分子の量子ダイナミクスを理論的に追跡するには、一般的に分子波動関数(核波束)の時間発展を計算する必要がある。多自由度の量子ダイナミクスを扱うための標準的な手法として、多配置時間依存 Hartree(Multi-configuration time-dependent Hartree, MCTDH)法[22]が挙げられる。この手法は、時間に依存する 1 粒子関数の積である Hartree 積の線形結合として波束を表す。MCTDH 法は、座標空間を格子状に分割するグリッド法などと比べてリーズナブルな計算コストで核波束のダイナミクスを記述できるが、10 原子以上の分子への適用は難しいとされている。多原子分子の量子ダイナミクスには (1) 大域的な PES が必要、(2) 系の自由度の増加とともに基底の数が指数関数的に増加するといった課題がある。ガウス関数を用いて波動関数を展開するガウス基底波束動力学法[23]は局在化した基底近傍のポテンシャル情報のみで時間発展を記述できるため、課題(1)に有効な手法として注目されている。しかし、従来のガウス基底波束動力学法には (3) 基底間の重なりが大きすぎると数値的に不安定になる、という(新たな)課題があった。本論文の第 3 章および第 4 章では、(1)~(3)の全課題を解決することを目的に開発した、2 種類のガウス基底波束動力学法について述べる。

1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では、まず DiMauro らが行った、高強度中赤外レーザーパルスが誘起する C_{60} の構造変形の観測実験[24]について説明する。続いて、この実験で得られた結果を時間依存断熱状態法に基づいた分子動力学法を用いて検証した結果を示す。

第 3 章では、位相空間を分割する格子上に配置したガウス基底から、波束の時間発展に合わせて展開に寄与する基底を適切に選び出す自動展開法を 3 つの異なる問題に適用した結果を示す。この手法は、波束の動きが予測できない複雑なダイナミクスの記述に適している。

一方、第 4 章では、平衡構造や反応経路といった PES 上を利用して分子波動関数を効率的に展開する構造ベースガウス基底展開法を提案する。本手法を、水素結合を介した水素移動研究におけるベンチマークであるマロンアルデヒドに適用した結果を紹介する。

第 5 章では、以上の結果を総括する。

参考文献

- [1] A. H. Zewail, *Science*, 242, 1645 (1988).
- [2] M. Hemtschel et al., *Nature*, 414, 509, (2001).
- [3] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. P'epin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. *Nature*, 432, 867, (2004).
- [4] O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, and M. Yu. Ivanov. *Nature*, 460, 972, (2009).
- [5] C. I. Blaga et al, *Nature* 483, 194 (2012).
- [6] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1994 (1993).
- [7] T. Okino, et al., *Chem. Phys. Lett.* 423, 220 (2006).
- [8] J. R. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* 292, 5517 (2001).
- [9] T. Brinxner and G. Gerber, *Chem. Phys.* 48, 418 (2003).
- [10] J. Meisner, J. Kästner, *Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 5400 (2016).
- [11] P. R. Schreiner *J. Am. Chem. Soc.* 139, 43 (2017).
- [12] C. R. Crecca and A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* 110, 8188 (2006).
- [13] A. Kohntopp et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 1088 (2016).
- [14] R. González-Luque et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 97, 17 (2000).
- [15] Z. Lan et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 105, 35 (2008).
- [16] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457, (1927).
- [17] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8020 (2003).
- [18] H. Kono et al., *Chem. Phys.* 304, 203 (2004).
- [19] S. Nanbu, T. Ishida and H. Nakamura, *Chem. Sci.* 1, 663 (2010).
- [20] C. Zhu, Y. Teranishi and H. Nakamura, *Adv. Chem. Phys.* 117, 127 (2001).
- [21] L. Yu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 25883 (2014).
- [22] M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth, and H. D. Meyer, *Phys. Rep.* 324, 1 (2000).
- [23] S. Sawada, R. Heather, B. Jackson, H. Methiu *J. Chem. Phys.*, 83, 3009 (1985).
- [24] H. Fuest, Y. H. Lai, C. I. Blaga, K. Suzuki, J. Xu, P. Rupp, H. Li, P. Wnuk, P. Agostini, K. Yamazaki, M Kanno, H. Kono, M. F. Kling, and L. F. DiMauro, *Phys. Rev. Lett.*, 122, 053002 (2019).

第 2 章

時間依存断熱状態法による

C_{60} のレーザー誘起構造変形の計算

2.1 序論

2.1.1 C_{60} と高強度レーザーパルスの相互作用

1985 年に Kroto らによって C_{60} が発見された[1]ことにより、ナノサイエンスの分野においてフラーレンの研究が始まった。フラーレンは炭素原子のみで構成される閉じた構造をした炭素同素体の総称で、様々な種類のものが存在している[2]。最も良く知られているのが最初に発見されたフラーレンでもある、サッカーボール型の C_{60} (図 2.1)である。 C_{60} は高い対称性 (I_h) のネットワーク構造や、174 という多くの振動自由度を持ち、これらに由来する様々な性質は今もなお研究されている[3]。例えば、 C_{60} はイオン化エネルギーより高い解離エネルギー(~ 10 eV : C_2 脱離)[4]や多くの振動自由度を持つことにより、解離に至るまでに非常に大きなエネルギーを獲得できることが知られている[5][6]。これにより、ネットワーク構造の変化や、エネルギーの再分配といった様々な動的過程を起こすことができる。

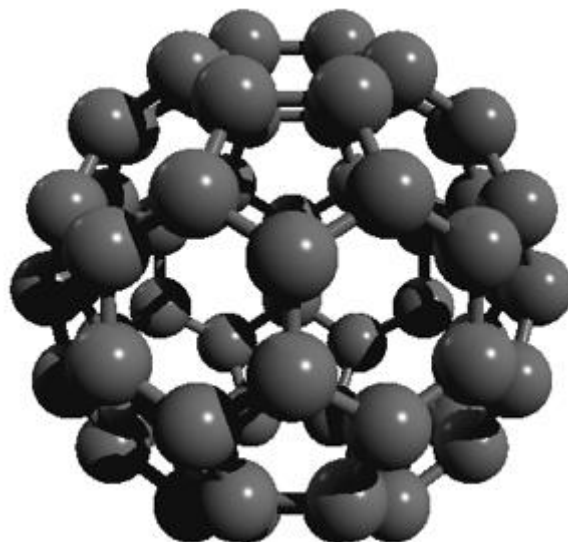


図 2.1 フラーレン C_{60} の構造。5 員環と 6 員環からなるサッカーボール型の構造をしている。

C₆₀ と高強度レーザーパルスとの相互作用についても多くの研究がなされている。例えば、波長 800 nm の高強度近赤外フェムト秒パルスを C₆₀ に照射すると、イオン化と競合して C₂ フラグメントの脱離が起こる[5]。この脱離プロセスはまず、レーザー照射によって注入された電子エネルギーが 100 fs の時間スケールで振動エネルギーへと効率良く変換されることから始まる[7]。その後、振動エネルギー再分配過程(Intramolecular vibrational energy redistribution, IVR)[8]によってピコ秒の時間スケールで多くの自由度へとエネルギーが分配され、そこからさらにナノ秒からマイクロ秒という長い時間をかけて C₂ フラグメントが脱離していく。解離とイオン化の起きるバランスは、照射するレーザーのパルス長を変えることで制御できる。

一方、電子励起を起こすのに不十分な波長 1800 nm の光を C₆₀ に照射した場合、光強度が $\sim 10^{14}$ W/cm² ほど大きくても解離はほとんど見られず、多価の親カチオン C₆₀^{z+} が生成することが知られている($z=12$ まで観測されている)[9]。このような波長領域では C₆₀ はあたかも巨大な原子かのような振る舞いを見せる[10]。

高強度レーザーが誘起する C₆₀ の解離ダイナミクスや振動ダイナミクスについて、理論的な面からも研究が進められている。河野らのグループは、C₆₀ やそのカチオンが波長 1800 nm の高強度超短パルスと相互作用すると、レーザーの偏光方向に沿って扁長と扁平の構造変形を繰り返す h_g(1) モードが強く励起されることを示した(図 2.2)[11][12]。さらに、照射するレーザーのパルス長 T_p が、h_g(1) モードの振動周期 T_{vib} の半分、すなわち $T_p \sim T_{\text{vib}}/2$ の時、h_g(1) モードに大きなエネルギーが注入され、構造変形が大きくなることを明らかにした。

このように、解離を抑制するような波長のパルスを照射した場合も、C₆₀ の振動は励起され、構造変形する。これは、レーザー電場によって大きく歪められたポテンシャル上を原子核が運動することによって振動励起が起こる”Impulsive Raman excitation” [11]と呼ばれる機構によるものである。

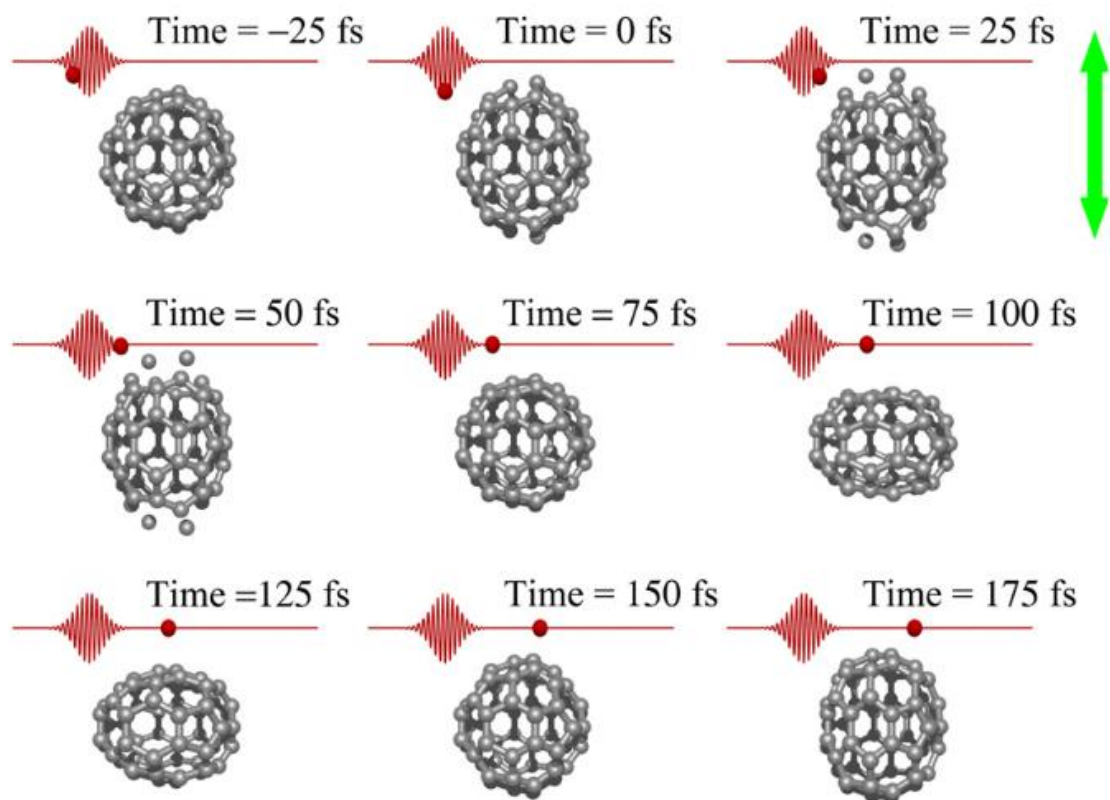


図 2.2 波長 1800 nm、パルス幅 70 fs、ピーク強度 $7.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の単パルスと相互作用した C₆₀ のスナップショット[11]。レーザーの偏光方向に沿って扁長と扁平の構造変形を繰り返す $h_g(1)$ モードが強く励起される。偏光方向は紙面の上で上下方向にあり、丸印は各時刻での電場強度を表している。

2.1.2 レーザー誘起電子線回折による C₆₀ の構造伸長の観測

最近、DiMauro らのグループが、光強度 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、波長 $3.6 \text{ }\mu\text{m}$ 、パルス長 100 fs の高強度中赤外レーザーパルスを使ったレーザー誘起電子線回折(Laser-induced electron diffraction, LIED)法[13][14]によって、C₆₀ の扁長構造への変形を観測した[15]。LIED 法は高強度近・中赤外レーザーの照射によってトンネルイオン化した電子を利用して親イオンの構造を調べる自己イメージング法であり、パルスのピーク付近で分子を飛び出した後、数フェムト秒で親イオンの方へ戻ってきて再散乱された電子の運動量を測定する(図 2.3(a))。LIED 法は、サブ Å の空間分解能とフェムト秒の時間分解能を併せ持ったイメージング法として期待されている。DiMauro らの実験で得られた光電子運動量分布を図 2.3(b)に示す。この分布は、照射した高強度中赤外レーザーパルスによって変形した C₆₀ の構造を直接反映していると考えられる。運動量分布から、電場の偏光方向に対して C₆₀ がどれだけ伸長しているか見積もったところ、平衡構造から $6.1 \pm 1.4 \%$ ($43 \pm 10 \text{ pm}$) 伸びていることがわかった。

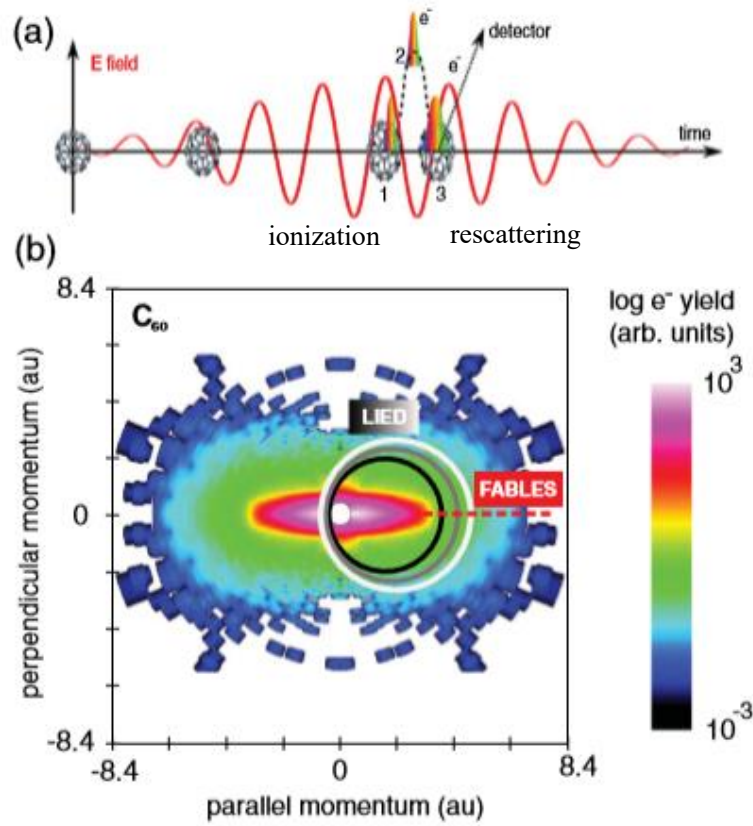


図 2.3 LIED による超高速分子イメージングの概要。(a) 3 ステップからなる LIED の過程とレーザーに誘起される C_{60} の伸長の模式図。(1) まず強レーザー場によって C_{60} から電子が飛び出す。(2) 時間が経ち、電場の向きが反対になることで、飛び出した電子が親イオンへと加速されて戻ってくる。(3) 戻ってきた電子は親イオンにより散乱される。LIED ではこの散乱電子の運動量を測定し、その情報からレーザー電場のピーク付近での分子の構造を再構築する。(b) C_{60} に波長 $3.6 \mu\text{m}$ 、パルス幅 100 fs 、光強度 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ のレーザーパルス照射して得られた 2 次元の光電子運動量分布[15]。詳しくは文献[15]を参照。

2.1.3 本章の概要

本章では、DiMauro らの実験[15]で得られた結果を理論的な面から検証することを目的として、河野らのグループが開発した時間依存断熱状態法[16]を用いて高強度中赤外レーザーパルスが誘起する C_{60} の動力学を計算した。2.2 節では本章で用いる時間依存断熱状態法について概説する。2.3 節では、パルスのパラメーターや C_{60} の電荷などの条件を様々に変えて計算を行い、高強度中赤外レーザーパルスによって C_{60} がどのように構造変形するかを検証し、実験の結果を考察した。また、誘起したい C_{60} の振動モードの周期にパルス列の遅延時間を合わせて照射すると、そのモードに大きなエネルギーを注入できることが先行研究[17]から分かっている。したがって、パルス列を用いた LIED 法により、より大きな構造変形を誘起・観測できると考えられる。そこで 2.4 節では実験にさきがけて、 C_{60} に近・中赤外高強度パルス列を照射した場合にどのような伸長ダイナミクスが起きるかを検証した。

2.2 計算手法：時間依存断熱状態法

強レーザー場が誘起する分子の構造変形を理論的に調べるには、レーザー場によって急激に時間変化する電子状態上の分子ダイナミクスを計算する必要がある。本研究では、そのために河野らのグループが開発した時間依存断熱状態法[16][18][19]による電子状態計算に基づいた第一原理動力学計算を用いた。

時間依存断熱状態法では、電場 $\varepsilon(t)$ との電気双極子相互作用を含んだ瞬間的な電子ハミルトニアン $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, t)$ の固有値および固有関数として時間依存断熱ポテンシャル $E_n(\mathbf{R}, t)$ および時間依存断熱状態 $\psi_n(\mathbf{R}, t)$ を定義する。

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, t)\psi_n(\mathbf{R}, t) = E_n(\mathbf{R}, t)\psi_n(\mathbf{R}, t) \quad (2.1)$$

ここで \mathbf{R} は核座標の集まりを表す。電子の座標は省略している。系の全波動関数 $\Psi(t)$ は $\psi_n(\mathbf{R}, t)$ を用いて次式のように表せる。

$$\Psi(t) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \psi_n(\mathbf{R}, t) \quad (2.2)$$

ここで $\chi_n(\mathbf{R}, t)$ は原子核の波動関数である。一般に、原子核は量子力学的な核波束または古典粒子として取り扱い、各時刻のレーザー電場を静電場として求められた断熱ポテンシャル上を運動させることで分子ダイナミクスを記述する。本研究で用いるレーザーパルスの波長は、実験で用いられていた $3.6 \mu\text{m}$ (光子エネルギー 0.34 eV) とそれより少し短い $3.1 \mu\text{m}$ (光子エネルギー 0.40 eV) を採用した。これらの波長の場合、多光子吸収による電子励起の効果は無視できると考え、電場が無い時の電子基底状態から、電場の変化に対し断熱的につながった最低断熱ポテンシャル面 $E_0(\mathbf{R}, t)$ のみで分子の運動を記述することとした(電子励起には少なくとも 9 光子必要)。 C_{60} の全自由度を取り込むため、核を古典粒子として取り扱った。なお、時間依存断熱ポテンシャルの計算には、密度汎関数理論(Density functional

theory, DFT)もしくは半経験的手法である密度汎関数強束縛(Density functional tight binding, DFTB) 法[20][21]を用いた。DFTB 法は DFT 法より精度はやや落ちるが高速で計算が可能である(表 2.1)。DFT の計算レベルは主に B3LYP/6-31G(d)とし、GAUSSIAN09 (Revision A.02) パッケージ[22]を用いて実行した。分子振動の振動数や分極率といった本研究において重要な物理量について、実験値と半定量的に一致する結果が得られる(表 2.1)。DFTB 法には、電子密度の揺らぎを考慮した SCC-DFTB[21]を使用した。DFTB 計算には DFTB+ 1.2.2 パッケージ[21]を用いた。パラメーターセットは mio-1-1 を使用した。

表 2.1 DFT および DFTB 法による振動数と分極率の計算値。振動数は、両手法とも実験値を良く再現している。分極率に関しては、DFT が実験値に近い一方で、DFTB 法は実験値よりも低く見積もっている。 a_0 はボーア半径である。

	B3LYP/6-31G(d)	SCC-DFTB	実験値
$h_g(1)$ 基準振動数 (cm^{-1})	266	270	267 [23]
分極率 (a_0^3)	468.81	387.02	516.77 \pm 54.04 [24]

2.3 単パルス照射した場合の振動ダイナミクス

ここでは、 C_{60} に様々な条件の単パルスを照射した場合のダイナミクスのシミュレーションを行った結果を説明する。

2.3.1 計算条件

照射するレーザーパルスはガウス型のパルス

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp \left[- (2 \ln 2) \left(\frac{t}{T_p} \right)^2 \right] \sin(\omega_L t) \quad (2.3)$$

を用いた。ここで、 ε_0 はレーザーパルスのピーク電場強度、 T_p はレーザーパルスの半値全幅(パルス長)、 ω_L は光の振動数である。パルスのピーク時刻は 0 である。

実験[15]では、照射したレーザーパルスをピーク光強度 I_0, T_p, λ の 3 つのパラメーターで特徴づけている。ここでもこの表記に倣い、レーザーパルスのパラメーターとしてこの 3 つを使用する。

計算条件を表 2.2 にまとめた。全ての条件で、実験と同じく $I_0 = 8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ とした。条件①、②では、パルス長を実験で用いられた 100 fs 付近で変えながら、 $\lambda = 3.6 \text{ }\mu\text{m}$ のパルスを中性の C_{60} に照射した場合のシミュレーションを行った。①では B3LYP/6-31G(d) レベルの DFT を、②では DFTB 法を用いて計算した。条件③では、波長 $\lambda = 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ (光の周期 $T = 10 \text{ fs}$) のパルスを中性の C_{60} に照射した場合のシミュレーションを行った。実験では微量ながら C_{60}^+ と C_{60}^{2+} が観測されたので、条件④、⑤では $T_p = \lambda = 3.6 \text{ }\mu\text{m}$ ($T = 12 \text{ fs}$)、70 fs のパルスをそれぞれ C_{60}^+ と C_{60}^{2+} に照射した場合のシミュレーションを行った。より多

価のカチオンは、実験でほとんど観測されなかったため、計算対象から除いた(図 2.4)。計算の時間ステップは、DFT では 0.5 fs、DFTB 法では 0.1 fs とした。時間ステップが 0.5 fs で収束していることは、DFTB 法で 0.5 fs と 0.1 fs の結果が同じになることから確認した。

表 2.2 シミュレーション条件のまとめ

条件	波長	パルス長	電荷	計算手法
①	3.6 μm	50~80 fs	中性	DFT(B3LYP/6-31G(d))
②	3.6 μm	50~130 fs	中性	DFTB
③	3.1 μm	45~150 fs	中性	DFTB
④	3.6 μm	70 fs	+1 価	DFTB
⑤	3.6 μm	70 fs	+2 価	DFTB

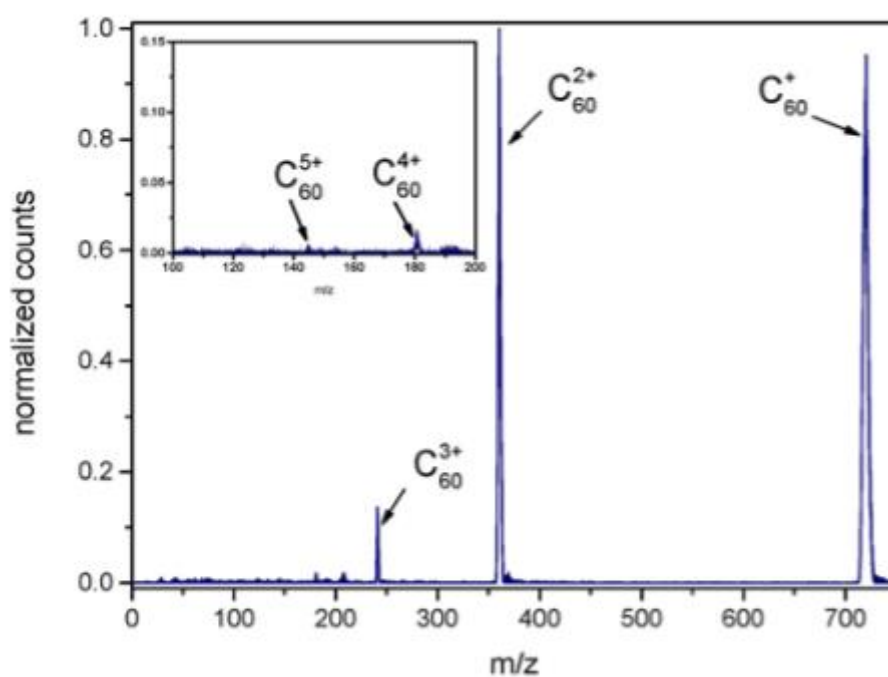


図 2.4 光強度 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、パルス長 100 fs、波長 3.6 μm のパルス を C_{60} に照射する実験で得られた質量スペクトル[15]。生成物のほとんどが 1 価か 2 価のカチオンである。

2.3.2 計算結果

計算の結果、どの条件でも C_{60} がレーザーの偏光方向に沿って伸縮していることを確認した。そこで、 C_{60} の振動ダイナミクスを詳細に調べるため、実験と同様に次式で伸長率を定義した。

$$(\text{伸長率}) = \frac{d(t)}{d_{\text{eq}}} - 1 \quad (2.4)$$

ここで、 $d(t)$ は、照射した電場の偏光方向に沿った C_{60} の長さであり、 d_{eq} はその平衡構造(Equilibrium structure, EQ)での値である(図 2.5)。

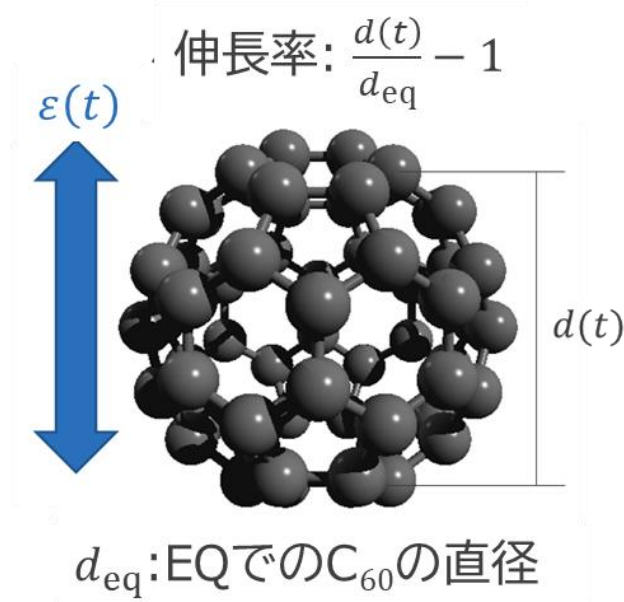


図 2.5 伸長率の定義。各時刻 t における C_{60} の直径が EQ での直径に比べて電場の偏光方向にどれだけ伸びたかで定義する。

シミュレーションから得られた伸長率の時間変化を図 2.6 に示す。どの条件でも、伸長率の時間変化の特徴に大きな違いは見られなかったため、図 2.6 では代表として条件①と②の $T_p = 60$ fs の場合の結果を示している。パルスが消失した後、条件①と②のどちらの場合でも、125 fs 周期で伸縮を繰り返しているのが分かる。これは中性 C_{60} の $h_g(1)$ モードの周期と一致する(表 2.3)。したがって、誘起された振動は $h_g(1)$ モードが支配的である。DFTB による結果を見ると、この振動は 15 ps まで減衰することなく続いている。

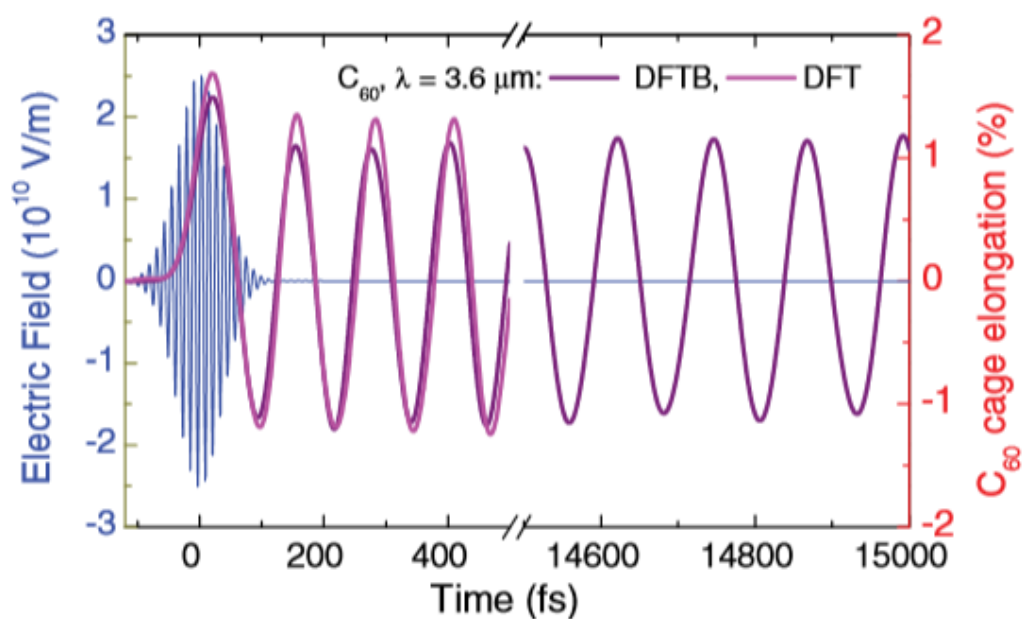


図 2.6 $I_0 = 8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、 $T_p = 60 \text{ fs}$ 、 $\lambda = 3.6 \mu\text{m}$ の中赤外パルス(青線)を中性 C_{60} に照射した際の伸長率の時間変化[15]。マゼンタの線が DFT を、紫の線が DFTB 法を用いた結果を示している。伸長率は、DFT のほうが DFTB より大きい (図 2.8 参照)。

表 2.3 B3LYP/6-31G(d)レベルの DFT で計算した C_{60} のラマン活性なモードの基準振動数および振動周期。

B3LYP/6-31G(d)	$h_g(1)$	$h_g(2)$	$a_g(1)$
基準振動数 (cm^{-1})	265	437	496
振動周期 (fs)	126	76	67

DFT の計算結果では、パルスと相互作用している間に伸長率が 1.7% にまで達した。伸長率が最大になるのは、パルスのピークから約 20 fs 後である(図 2.7)。このように、 C_{60} の伸長は電場の包絡線に対して少し遅れる非断熱的な応答をする。つまり、電子の応答は瞬間的な電場強度に対して断熱的であるが、原子核の運動(分子振動)は電場の包絡線に対して非断熱的な特徴を示す(2.3.3 節の議論参照)。図には LIED 法における典型的なイオン化と再散乱のタイミングを示してある。LIED 法では、パルスのピーク付近で C_{60} から飛び出し、おおよそ $(3/4)T$ 後に親イオンへと戻ってきて再散乱した電子の運動量を測定している。つまり、得られた光電子運動量分布はパルスのピーク時刻付近の C_{60} の構造情報を反映している。したがって、この計算結果から LIED の実験はほぼ最大まで伸長した C_{60} を観測していると言える。(厳密には、パルスのピーク付近と最大伸長率を与える時刻との間の再散乱時の伸長率)

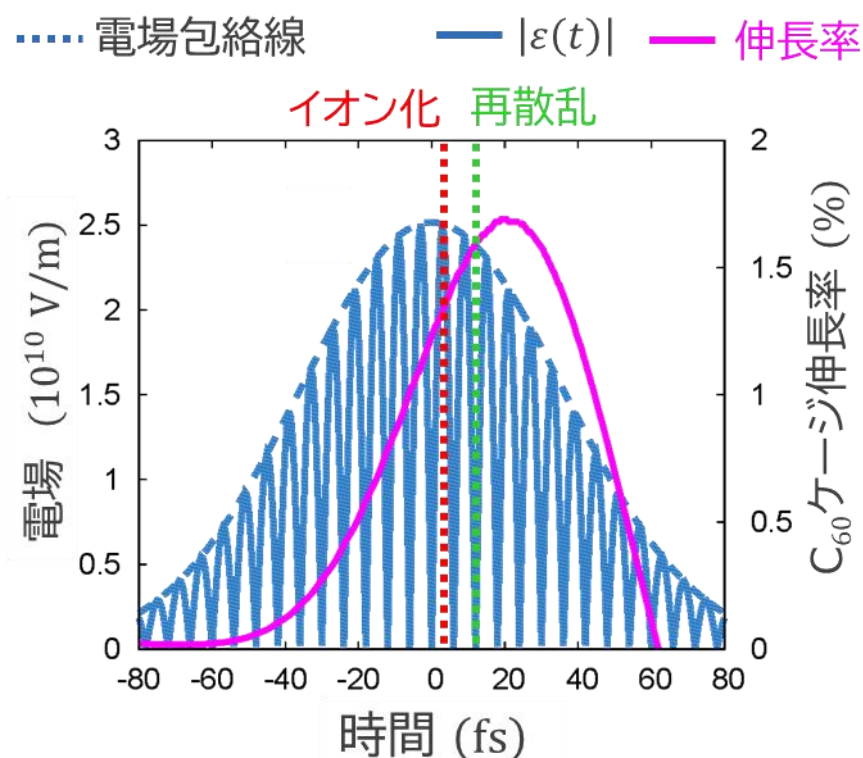


図 2.7 パルスのピーク付近における伸長率の時間変化(マゼンタの線、図 2.6 の DFT による計算結果を拡大)。青点線はパルス電場の包絡線、青実線は電場の絶対値 $|\epsilon(t)|$ 。伸長率は包絡線のピークから約 20 fs 後に最大となる非断熱的な応答を見せる。赤点線(~ 4 fs)および緑点線(~ 13 fs)はそれぞれ LIED 法における典型的なイオン化と再散乱のタイミング。

各計算条件での最大伸長率を図 2.8 に示す。いずれの条件も伸長率が最大となるのはパルスと相互作用している間である。図 2.8 から、波長 $3.1\ \mu\text{m}$ と $3.6\ \mu\text{m}$ の最大伸長率がほぼ同じであることが読み取れる。この結果は、パルスの波長がどちらも電子的に非共鳴であることから説明できる（電子応答が断熱的と仮定している）。また、伸長率は C_{60} の電荷の状態には大きく依存しないこともわかる。これは、240 個の価電子をもつ C_{60} から数個の電子を除いても、原子核に働く力はほとんど変化しないためだと説明できる。パルス長が 70 fs から 150 fs へと長くなるにつれて最大伸長率は 20%ほど減少する。これは $T_p \sim T_{\text{vib}}/2 \approx 60\ \text{fs}$ の時に $h_g(1)$ モードに注入されるエネルギーが最大になるためである[11]。どの条件においても、理論計算で得られた最大伸長率は実験グループが図 2.3(b)から見積もった C_{60} の伸長率 ($6.1 \pm 1.4\%$)より小さい(2.3.4 参照)。

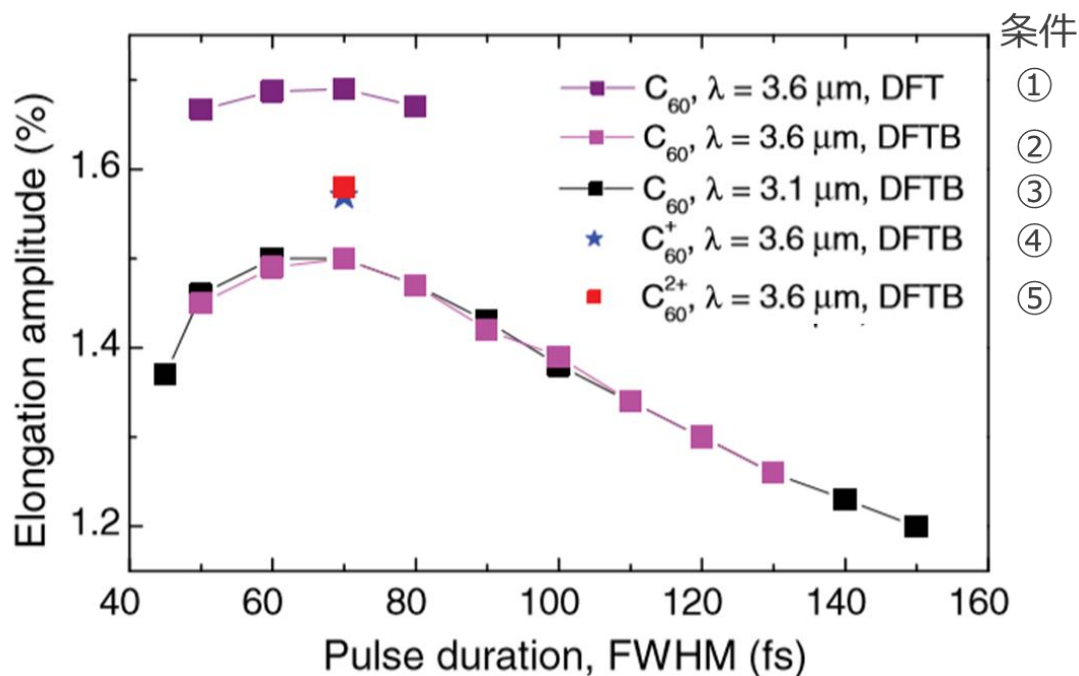


図 2.8 全ての計算条件における伸長率の最大値[15]。表 2.2 の条件とプロット点の対応は次のとおりである。①紫四角、②マゼンタ四角、③黒四角、④青星、⑤赤四角

2.3.3 振動インパルシブラマン励起の独立調和振動子モデル

これまでの結果を説明するため、次のような解析的モデルを立てた[12][15]。最も低い電子状態の時間依存断熱ポテンシャル $E_0(\{Q_j\}, t)$ をレーザー電場 $\varepsilon(t)$ で展開すると次式のようなになる。

$$E_0(\{Q_j\}, t) = E_{\text{free}}(\{Q_j\}) - \mu(\{Q_j\})\varepsilon(t) - \alpha(\{Q_j\})\varepsilon(t)^2/2 - \dots \quad (2.5)$$

ここで Q_j は振動モード j の基準座標である。 $E_{\text{free}}(\{Q_j\})$, $\mu(\{Q_j\})$, $\alpha(\{Q_j\})$ はそれぞれ電場が無いときの基底電子状態のポテンシャル、分子の永久双極子モーメント、分極率である。中赤外レーザー電場の周期 $T = 2\pi/\omega_L$ は分子の振動周期 T_{vib} と比べてかなり短いので、分子を構成する原子核は中赤外レーザー電場自体の時間変化に追従できない。したがって、核の動きは $E_0(\{Q_j\}, t)$ をレーザー電場の 1 周期分で平均した有効ポテンシャル $\bar{E}_0(\{Q_j\}, t)$ によって決まる。 $2\pi/\omega_L$ がパルス長に比べてかなり短い場合、レーザー 1 周期の間の $f(t)$ の変化は無視できる。このとき $\bar{E}_0(\{Q_j\}, t)$ は次式のように近似できる。

$$\bar{E}_0(\{Q_j\}, t) \approx E_{\text{free}}(\{Q_j\}) - \alpha(\{Q_j\})f(t)^2/4 - \dots \quad (2.6)$$

この式の主要な相互作用項は、第 2 項の $\alpha(\{Q_j\})$ に比例するサイクル平均された分極エネルギーの項である。 $\bar{E}_0(\{Q_j\}, t)$ は ω_L を含まない。分極率は次式のように基準座標で展開できる。

$$\alpha(\{Q_j\}) = \alpha_0 + \sum_j a_j Q_j + \dots, \quad (2.7)$$

ここで、 $a_j = d\alpha/dQ_j|_{\{Q_j=0\}}$ である。レーザーが誘起する振動の振幅とパルス長の関係を定性的に理解するため、ラマン活性なモード j に対する運動方程式を導出する。調和近似のもとでは基準座標 Q_j に対する古典運動方程式は次式のように書ける。

$$\frac{d^2 Q_j}{dt^2} = -\frac{\partial \bar{E}_0(\{Q_j\}, t)}{\partial Q_j} = -\omega_j^2 Q_j + \frac{a_j}{4} f^2(t) \quad (2.8)$$

ω_j は振動モード j の基準角振動数である。この式を独立調和モデルと呼ぶ。

2.3.4 単パルスによるインパルスブラマン励起の解析

ここでは、簡単のためにパルスの包絡線は半周期の \sin 関数の形をしていると仮定して式(2.8)を解析的に解く。

$$\begin{aligned} f(t) &= f_0 \sin \frac{\pi t}{2T_p} & 0 \leq t \leq 2T_p \\ f(t) &= 0 & \text{それ以外} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで T_p は半値全幅(パルス長)である。以下に示す結果と議論は、少なくとも定性的には包絡線がガウス関数の場合にもあてはまる。半周期 \sin 関数を仮定して得られる解は断熱パラメーター $r_j = \omega_j T_p / \pi = 2T_p / T_j$ (T_j はモード j の振動周期) によって特徴づけられる ($r_j \gg 1$ で、原子核の応答は断熱極限になる)。 $t = 0$ で $Q_j = dQ_j/dt = 0$ という初期条件に対して、式(2.8)の解は次式で与えられる。

$$Q_j(t) = \frac{a_j I_0}{2\omega_j^2} x_j(t) \quad (2.10)$$

ここで、 $I_0 = f_0^2/2$ である。また、 $0 \leq t \leq 2T_p$ の範囲において変位の無次元量 $x_j(t)$ は次式で表される。

$$x_j(t) = \left[r_j^2 \sin^2 \frac{\pi t}{2T_p} - \frac{1}{2} (1 - \cos \omega_j t) \right] / (r_j^2 - 1) \quad r_j \neq 1 \text{ のとき} \quad (2.11 \text{ a})$$

$$x_j(t) = \sin^2 \frac{\pi t}{2T_p} - \frac{\omega_j t}{4} \sin \omega_j t \quad r_j = 1 \text{ のとき} \quad (2.11 \text{ b})$$

$x_j(t)$ の第1項はパルスの包絡線への断熱応答とみなすことができる。また、第2項は振動モード j 固有の振動数によって特徴づけられる非断熱応答である。 $r_j \geq 2$ の範囲では、第1項が支配的でパルスへの応答は断熱的である ($r_j = 2$ のとき $x_j(t = T_p) \approx 4/3$ 、第2項はこの時刻では0になっている)。断熱的な領域では、 $x_j(t)$ は $t \approx T_p$ すなわちパルスのピーク時刻付近でピークとなる。 r_j が増加するにつれて(パルス長 T_p が大きくなるにつれて)、パルスへの応答はより断熱的になる。 $x_j(t)$ のピーク値、すなわち $x_j(t = T_p)$ は1に近づいていく。

$x_j(t)$ の非断熱的な項は、 r_j が 2 から減るにつれて重要になる。 $r_j = 1$ の時、 $x_j(t)$ は $t \approx 1.430 T_p$ (パルスのピーク時刻より後) で最大値 ~ 1.705 をとる。 r_j がさらに減ると、 $x_j(t)$ のピークは 0 へ向かっていく。これらの特徴から図 2.7 に見られる伸長率の非断熱的応答が説明できる。式(2.11)から、中性 C_{60} の $h_g(1)$ の最大伸長率は、ガウシアンパルスの半値全幅 T_p が $T_p \sim 60$ fs ($r_j \approx 1$) のとき最大となることが期待される。これは図 2.8 の結果と一致する。また、式(2.11)が ω_L に依存しないことから、最大伸長率がレーザーの波長に依存しないことも説明できる。式(2.10)から振動の振幅は a_j に比例する。 a_j は分極率 α が大きい程大きくなると考えられるため、分極率を大きく評価する計算手法を用いるほど大きな最大伸長率が得られると考えられる。表 2.4 に、DFT のいくつかの計算レベルで評価した分極率と最大伸長率を示す。前述したように、分極率の大きさと最大伸長率の大きさが対応していることがわかる。表 2.4 から、B3LYP/6-311+G(d) は、他の計算レベルよりも実験値に近くかつ大きく分極率を評価している。このことから、B3LYP/6-311+G(d) のようなレベルの計算を行うことで、伸長率の計算値は実験値 (6.1 ± 1.4) % に近づくと考えられる。この計算は、今後の課題とする。

表 2.4 いくつかの計算レベルで評価した分極率と最大伸長率。最大伸長率は、 $I_0 = 8.0 \times 10^{13}$ W/cm²、 $T_p = 60$ fs、 $\lambda = 3.6$ μ m のパルスを中性 C_{60} に照射した際のもの。

計算レベル	分極率 (a_0^3)	最大伸長率(%)
LC-wPBE/6-31G(d)	441.93	1.49
CAM-B3LYP/6-31G(d)	452.13	1.55
B3LYP/6-31G(d)	468.81	1.69
B3LYP/6-311+G(d)	544.74	
実験値	516.77 ± 54.04	

2.4 パルス列を照射した場合の振動ダイナミクス

パルス長 100 fs の中赤外単パルスを用いた LIED によって、 C_{60} の構造を変化させつつ、40-50 fs の時間分解能で構造情報を得ることができる[15]。しかし、光強度を大きくすることがイオン化など他の過程を引き起こすため、LIED を用いてより大きな構造変化を引き起こすのは難しい。一方、河野らは以前に、波長、光強度、パルス長が等しいダブルパルスの遅延時間を $h_g(1)$ の振動周期に近い 134 fs とした場合に、1 番目のパルスで誘起された $h_g(1)$ の振動が 2 番目のパルスと同期して増幅されることを示した[12]。したがって、光強度の高いパルスを用いなくても、パルス列を用いた LIED 法により、より大きな構造変形を誘起・観測できると考えられる。この節では実験にさきがけて、 C_{60} に、波長 1.6 μm の近赤外パルスと波長 3.2 μm の中赤外パルスからなる高強度パルス列を照射した場合にどのような伸長ダイナミクスが起きるかを検証した。

2.4.1 計算条件

パルス列は、2 つのパルスからなる次式(2.12)で表されるとした。

$$\varepsilon(t) = f_1(t) \sin(\omega_1 t) + f_2(t) \sin(\omega_2 t) \quad (2.12)$$

$$f_i(t) = \varepsilon_0 \exp \left[- (2 \ln 2) \left(\frac{t - t_i}{T_p} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

下付き $i = 1$ が第 1 パルス、2 が第 2 パルスである。 t_i はパルスのピーク時刻である。波長はそれぞれ、1.6 μm と 3.2 μm とした。光強度とパルス長は 2 つのパルスで同じ値とし、それぞれ $I_0 = 8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、 $T_p = 100 \text{ fs}$ とした。計算には DFTB 法を使用し、シミュレーションの時間ステップは 0.1 fs とした。二つのパルスのピーク時刻の差 $\tau = t_2 - t_1$ を変えて計算し、第 2 パルスのタイミングによって伸長率がどのように変化するかを調べた。

2.4.2 結果と考察

ダブルパルスの時間差によって最大伸長率がどのように変化したかを図 2.9 に示す。この図から、第 1 パルスのみを照射した場合の最大伸長率と比べて、伸長を増幅させるタイミングと減衰させるタイミングがあることがわかる。グラフには $h_g(1)$ モードの周期を反映した周期性があり、伸長率を大きく増加させるタイミングが、約 120 fs 周期で訪れることがわかる。図 2.9 の中から最大伸長率が最も大きくなる $\tau = 390 \text{ fs}$ における伸長率の時間変化を図 2.10 に示す。この図のように、第 1 パルスが消失した後の振動のピーク付近に第 2 パルスのピークがくるとき、構造変形は大きくなる。このとき、第 2 パルス消失後の振動の振幅も増幅されている。これは、 C_{60} の振動の周期に合わせたより多くのパルス列を用いることで、光強度を上げずとも大きな構造変形を観測できることを示唆している。 $I_0 = 8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、 $\lambda = 3.6 \mu\text{m}$ の単パルスを、パルス長を変えて C_{60} に照射した場合

におけるパルス消失後の振動の振幅を図 2.11 に示す。計算は DFTB 法で行った。図 2.8 の結果と比べると、パルス照射中の振幅が最大になるパルス長が 70 fs であるのに対して、パルス消失後の振動の振幅を最大にするパルス長は 50 fs である。この結果はパルス列を用いて C_{60} の $h_g(1)$ 振動を増幅する場合、第 1 パルスのパルス長を ~ 50 fs に設定することでより大きく増幅させることができることを示唆している(独立調和振動子モデルを使えば、 $T_p \approx 0.84 T_{h_g(1)}/2$)。

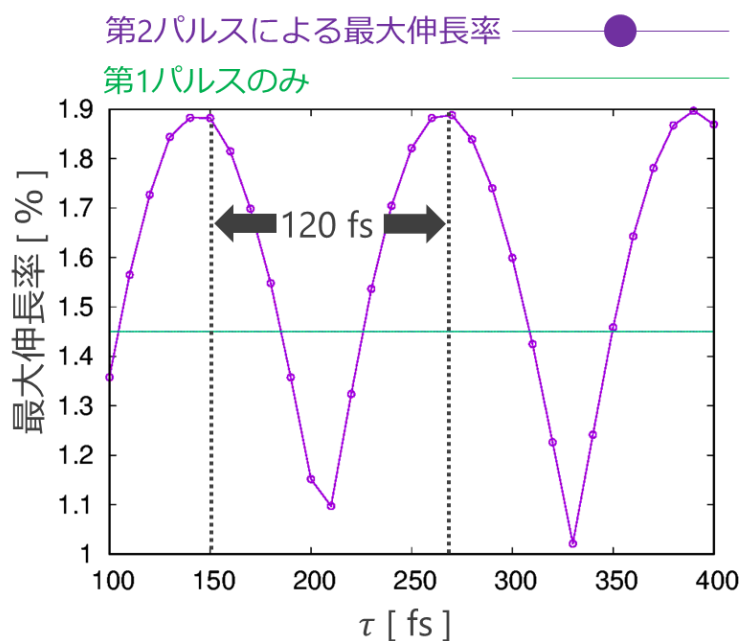


図 2.9 ダブルパルスの時間差 τ に対する C_{60} の最大伸長率。計算は DFTB 法で行った。第 1、第 2 パルスともにレーザーのパルス長は 100 fs である。第 2 パルスと相互作用中の最大伸長率を紫線で、第 1 パルスのみ照射した場合の最大伸長率を緑の直線で示す。第 2 パルスによる最大伸長率には $h_g(1)$ モード(周期 126 fs)を反映した周期性が見られる。

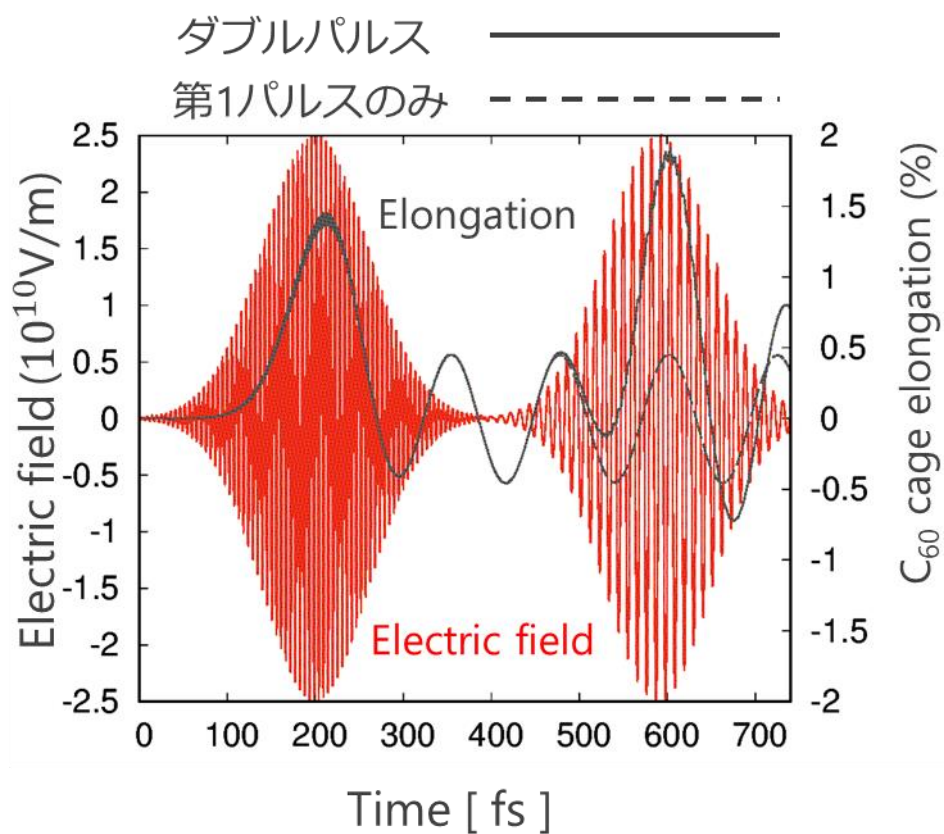


図2.10 $\tau = 390$ fs のダブルパルスを照射した場合の C_{60} の伸長率の時間変化。計算はDFTB法で行った。第1、第2パルスともにレーザーのパルス長は100 fsである。第2パルスのピークが、第1パルスに励起された振動のピーク付近にくる。第2パルスにより、第1パルスのみのとき(黒点線)より振動が増幅される。

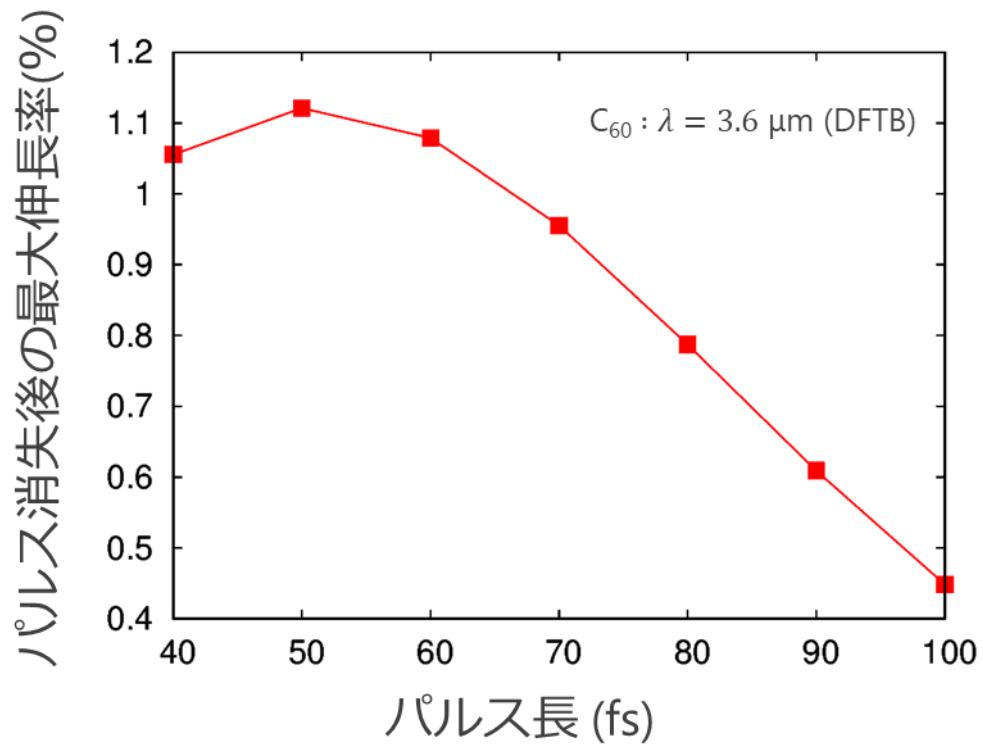


図 2.11 単パルス消失後の $h_g(1)$ 振動の振幅のパルス長依存性。パルスの他のパラメータは $I_0 = 8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、 $\lambda = 3.6 \mu\text{m}$ である。計算は DFTB 法で行った。図 2.8 の結果と比べると、パルス照射中の振幅が最大になるパルス長が 70 fs であるのに対してパルス消失後の振動の振幅はパルス長 50 fs で最大になる。

第 2 章のまとめ

本章では、DiMauro らのグループによる LIED 法を用いた実験[15]で得られた結果を理論的な面から検証することを目的として、河野らが開発した時間依存断熱状態法[16]を用いて、高強度中赤外レーザーパルスに誘起される C_{60} の動力学を計算した。単パルスのパラメーターや C_{60} の電荷などの条件を様々に変えて計算を行い、高強度中赤外レーザーパルスによって C_{60} がどのように構造変形するかを検証した。その結果、インパルスブリュマン励起によって C_{60} の $h_g(1)$ モードが励起され、レーザーの偏光方向に扁長した構造を LIED 実験で観測していることを確かめた。さらに、実験で得られた光電子運動量分布は、 C_{60} がほぼ最も伸長した構造から得られていることを明らかにした。また、実験にさきがけて、 C_{60} に近・中赤外高強度ダブルパルス照射した場合のシミュレーションを行った。その結果は、 $h_g(1)$ モードの振動のピークに合わせてパルス列を照射することで、振動を増幅することができた。この結果は、複数のパルス列を用いた LIED 法によって C_{60} の大きな構造変化を観測できることを示唆している。

参考文献

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature* 318, 162 (1985).
- [2] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: Clusters and fullerenes*. (CRC Press, Boca Raton, 2015).
- [3] F. L'epine, *J. Phys. B* 48, 122002 (2015).
- [4] S. Matt, O. Echt, P. Scheier, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* 348, 194 (2001).
- [5] I.V. Hertel, T. Laarmann, and C.P. Schultz, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 50, 219 (2005).
- [6] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 88, 220 (1988)
- [7] T. Laarmann, C. P. Schulz, and I. V. Hertel, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science III*, edited by K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante (Springer-Verlag, Heidelberg, 2008) pp. 129-148.
- [8] J. Jortner and R. D. Levine, in *Mode Selective Chemistry*, edited by J. Jortner, R. D. Levine and B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1991) p. 535.
- [9] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.* 91, 203004 (2003).
- [10] Y. Huismans, E. Cormier, C. Cauchy, P.A. Hervieux, G. Gademann, A. Gijsbertsen, O. Ghafur, P. Johnsson, P. Logman, T. Barillot, C. Bordas, F. L'epine, and M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. A* 88, 013201 (2013).
- [11] K. Nakai, H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, and Y. Fujimura, *Chem. Phys.* 338, 127 (2007).
- [12] N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsuke, M. Toda, and K. Nakai, *J. Chem. Phys.* 136, 164304 (2012).
- [13] T. Zuo, A.D. Bandrauk, and P.B. Corkum, *Chem. Phys. Lett.* 259, 313 (1996).
- [14] J. Xu, Z. Chen, A.-T. Le, and C.D. Lin, *Phys. Rev. A* 82, 033403 (2010).
- [15] H. Fuest, Y. H. Lai, C. I. Blaga, K. Suzuki, J. Xu, P. Rupp, H. Li, P. Wnuk, P. Agostini, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, M. F. Kling, and L. F. DiMauro, *Phys. Rev. Lett.*, 122, 053002 (2019).
- [16] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* 125 8020 (2003).
- [17] T. Laarmann, I. Shchatsinin, A. Stalmashonak, M. Boyle, N. Zhavoronkov, J. Handt, R. Schmidt, C. P. Schulz, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* 98, 058302 (2007).
- [18] H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, and Y. Fujimura, *Chem. Phys.* 304, 203 (2004).
- [19] H. Kono, Y. Sato, M. Kanno, K. Nakai, and T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 196 (2006).
- [20] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* 111, 5678 (2007).
- [21] M. Elstner, D. Porezag et al., *Phys. Rev. B* 58, 7260 (1998).
- [22] M. J. Frisch et.al., *Gaussian 09*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT (2009).

- [23] C. H. Choi, M. Kertesz, and L. Mihaly, *J. Phys. Chem. A* 104, 102 (2000).
- [24] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, and C. Guet, *J. Chem. Phys.* 110, 9771 (1999).

第 3 章

位相空間を分割する格子上のガウス基底を使った波動関数自動展開法の開発

3.1 序論

前章では核の古典ダイナミクスを扱ったが、本章では電子もしくは核の量子ダイナミクスを扱う。ガウス基底は電子・核の量子ダイナミクスを記述する上で都合の良い性質を持つ。本節では、これまでに提案されているガウス基底を用いた波動関数展開法について述べる。

3.1.1 量子ダイナミクスの理論的な取り扱い：TDSE の厳密解法

一般に、量子ダイナミクスを理論的に追跡するには時間依存 Schrödinger 方程式(Time-dependent Schrödinger equation ; TDSE)を解く必要がある。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{q}, t) \quad (3.1)$$

ここで、 $\hbar \equiv h/2\pi$ はディラック定数、 Ψ は系の波動関数、 \mathbf{q} は位置座標、 t は時間、 $\hat{H}(t)$ は系のハミルトニアンである。TDSE を厳密に解く方法として、座標空間をグリッド(格子点)に分割して各グリッドにおける波動関数の値を数値的に求める実空間グリッド法があり(図 3.1)、その一例として Split-operator 法[1]が挙げられる。この手法は各格子点上の波動関数に、時間発展演算子を

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t/\hbar) \approx \exp(-i(\hat{V}\Delta t/2\hbar)) \exp(-i(\hat{T}\Delta t/\hbar)) \exp(-i(\hat{V}\Delta t/2\hbar)) \quad (3.2)$$

のように分割して作用させて時間発展を追う。周期境界条件を課して高速フーリエ変換アルゴリズムと組み合わせることで、運動エネルギーを精度良く計算できる。また、時間発展に必要なポテンシャルの行列要素を $\langle \mathbf{q}_i | V(\mathbf{q}) | \mathbf{q}_j \rangle = V(\mathbf{q}_j) \delta_{ij}$ というふうに各格子点上のポテンシャルエネルギーの値で評価する。実空間グリッド法は、連続状態が関与する複雑なダイナミクスを記述するのに適している。また、格子を十分細かく取ることで波動関数の時間発展を精度良く記述できるため、他の近似解法の妥当性を検証するためのベンチマークとしても用いられる。しかし、必要なグリッドの数は系の自由度の増加とともに指数関数的に増加する。分子ダイナミクスに適用する場合、各格子点上のポテンシャルエネルギー値を電子状態計算によって評価する必要があるため計算量が膨大になる。また、クーロンポテンシャル中のダイナミクスに適用する場合、ポテンシャルの特異点付近にグリッドをとると数

値的に不安定になるという問題点がある(図 3.2)。この問題の解決法がこれまでに提案されているが、その取扱い複雑である[2]。

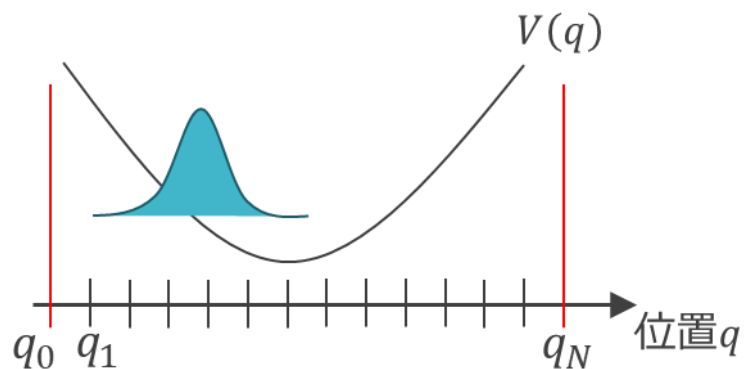


図 3.1 実空間グリッド法の模式図。座標空間をグリッドに分割して、各グリッドにおける波動関数 $\Psi(q)$ の値を数値的に求める。運動エネルギーをフーリエ変換などで精度良く評価するために周期境界条件 $\Psi(q_0, t) = \Psi(q_N, t)$ を課す。また、ポテンシャルエネルギーの行列要素は、各グリッド上のポテンシャルエネルギーの値で評価する。

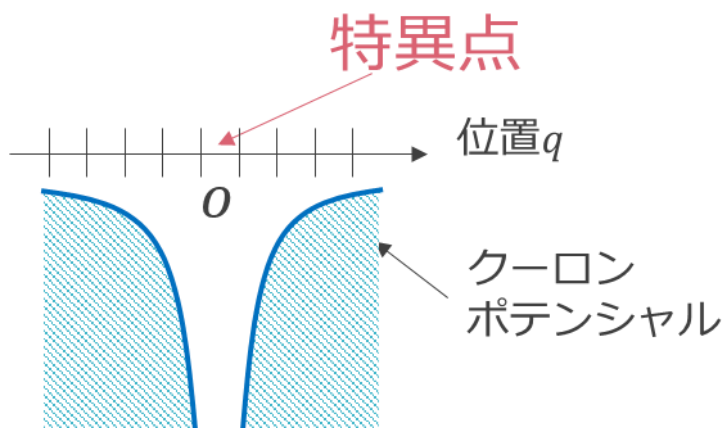


図 3.2 クーロンポテンシャルとグリッド。クーロンポテンシャルには特異点が存在し、その付近にグリッドをとると数値的に不安定になる。

3.1.2 ガウス基底波束動力学法: 時間依存する基底

波動関数 Ψ の展開には、ガウス基底関数もよく用いられる。例えば、量子化学の分野では、電子状態計算を高速で行うために、原子核の位置を中心とする固定されたガウス基底を用いて原子軌道が表されてきた。ガウス関数と指数関数やべき関数との積の積分(ガウス積分)は解析的に求められるので、計算に必要な種々の積分を高速で計算できる。クーロンポテンシャルの積分も解析的に可能である。

一方、分子の解離など連続状態を含む広範囲の運動を対象としてガウス基底関数を用いて波動関数を表す手法(ガウス基底波束動力学法)が主に核波束動力学の分野で発展してきた。局在化したガウス基底近傍のポテンシャル情報のみで時間発展を計算できるため、ガウス基底波束動力学法は *on-the-fly* 動力学計算に適していると言える。その始まりは、Heller の単一ガウス波束[3][4]の手法であり、式(3.3)のように波動関数を時間に依存する単一ガウス波束で表す。

$$g(\mathbf{q}, t) = \exp\left(-[\mathbf{q} - \mathbf{Q}(t)]^T \boldsymbol{\alpha}(t) [\mathbf{q} - \mathbf{Q}(t)] + \frac{i}{\hbar} \mathbf{P}(t)^T [\mathbf{q} - \mathbf{Q}(t)] + \zeta(t)\right) \quad (3.3)$$

$\mathbf{Q}(t)$ は中心位置を表すベクトル、 $\mathbf{P}(t)$ は中心運動量、 $\zeta(t)$ は規格化定数、 $\boldsymbol{\alpha}(t)$ はガウス波束の幅に対応するパラメーターである。 $\mathbf{Q}(t)$ と $\mathbf{P}(t)$ の対によって、座標とそれに共役な運動量から構成される位相空間上の 1 点が指定されることになる。このガウス波束を TDSE に代入すると、ガウスパラメーターの時間発展の方程式が得られ、それを解くことで時間発展を追う。例えば、1 次元自由粒子の場合は式(3.3)を TDSE に代入すると、

$$P(t) = P(0) \quad (3.4)$$

$$Q(t) = Q(0) + \frac{P(0)}{m} t \quad (3.5)$$

のように、中心位置 $Q(t)$ と中心運動量 $P(t)$ の時間発展方程式が得られる(m は質量)。この方程式からガウス波束の中心位置 $Q(t)$ と中心運動量 $P(t)$ は古典的粒子のニュートン方程式に従っていることがわかる。これは、単一ガウス波束ではトンネル効果や干渉などの複雑な量子効果に適用できないことを意味している。

一般に、ガウス波束 1 つでは適切に波動関数を記述できないため、高精度化するために複数のガウス基底で展開する手法[5][6]が提唱された。

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_j A_j(t) g_j(\mathbf{q}, t) \quad (3.6)$$

ここで、 $A_j(t)$ は展開係数である。しかし、時間発展中にガウス基底 $g_j(\mathbf{q}, t)$ が互いに接近し、 $\mathbf{Q}_j(t) \approx \mathbf{Q}_{j'}(t)$, $\mathbf{P}_j(t) \approx \mathbf{P}_{j'}(t)$ のような組 (j, j') が生まれることがある。ガウス基底は非直交基底であるため、中心が動いて重なりが大きい基底の組が発生すると線形従属性によって時間発展の方程式が不安定になってしまう。こうした基底の接近はトンネル障壁付近で顕著に起こるため、時間依存のガウス基底を用いてトンネルダイナミクスを記述するのは難しい。

3.1.1 空間固定ガウス基底を時間と共に更新するアプローチ

一方、時間に依存しない空間に固定されたガウス基底 $g_j(\mathbf{q})$ を用いれば、基底が接近することがないため数値的に安定となる。しかし、あらかじめ波束が広がる領域を予測してガウス基底を配置しておかなければ、その領域から波束が外に出ようとした時に時間発展を適切に記述できなくなる。反応物と生成物が既知の化学反応など、波束の移動経路がある程度予測できる問題を除くと適切な予測は難しい。さらに、予測が成功したとしても局所的な時間の中では時間発展にほとんど寄与しない無駄なガウス基底が存在している可能性がある。

この問題を解決するため、時間発展中に波動関数の形や位置がある程度変化したら、展開に用いる基底のセットを自動で選び直して再展開する手法がいくつか提案されている(図 3.3)。例えば、Basis expansion leaping multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[7] では、一定時間ごとに基底を選び直す。新たな基底セットは、基底間の距離を十分取るという拘束条件の下で、波束 $\Psi(t)$ をある程度再現するまで基底を順次追加して作られる(図 3.4)。この手法は、モデル系の多次元トンネルダイナミクス[8]やピラジンの非断熱遷移の 4 次元モデルに適用されている[9]。しかし、基底の数が増えてくると、拘束条件のため波動関数の値が極めて小さな領域に、展開への寄与が小さい基底が配置されてしまう。adaptive trajectory guided (aTG) 法[10]は、定期的に短時間の古典トラジェクトリを複数走らせ、その上から追加する基底の中心位置・運動量をサンプリングする。さらに、余分な基底を減らす matching pursuit アルゴリズム[11]を用いて基底数の増加を抑える。古典トラジェクトリに基づいた手法であるが、モデル系におけるトンネルダイナミクスの記述に成功している。しかし、自由度の大きな系では、古典トラジェクトリを使用しているために誤差が生まれるとも報告されている。

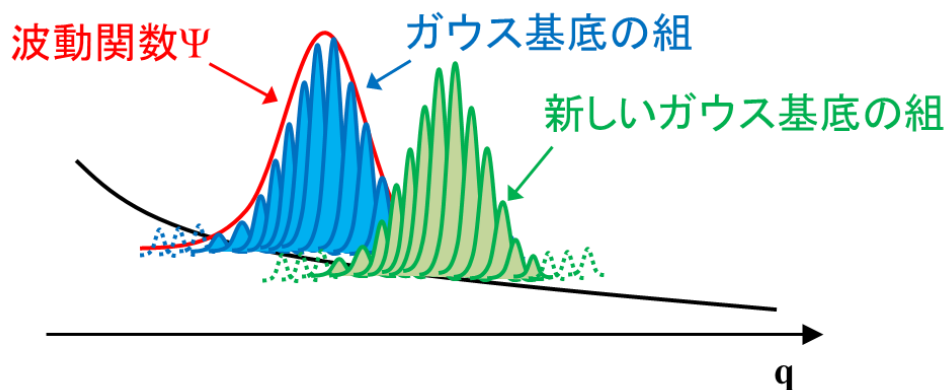


図 3.3 時間と共にガウス基底を更新するアプローチの模式図。初めに青色のガウス基底の組を用いて赤色の波動関数 Ψ を展開する。ある程度時間発展をさせて波動関数がポテンシャル面を下り、その位置や形が変化した後に緑色の新しいガウス基底の組を用意して再び展開を行う。展開するときには波動関数が分布している領域よりも外側にいくつか基底（点線）を配置しておくことによって、ある程度の時間発展を適切に記述できる。

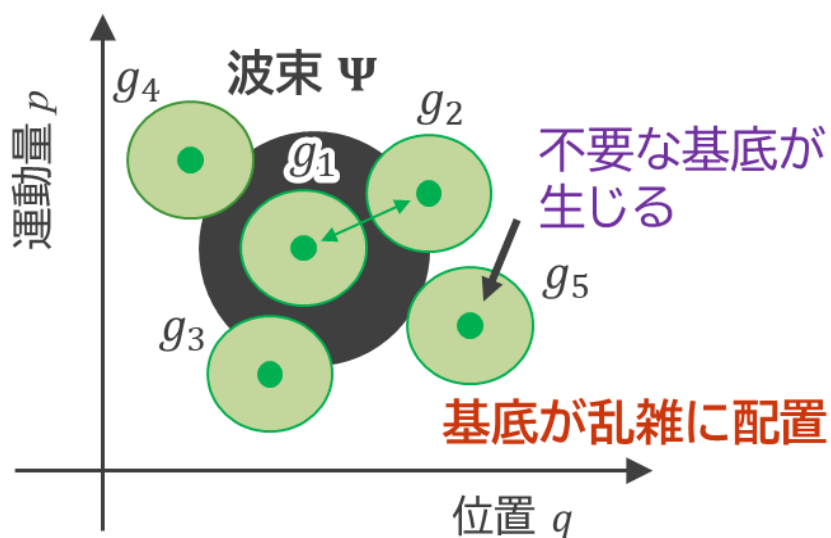


図 3.4 位相空間上で見た BEL MCG 法における基底配置。波束 $\Psi(t)$ をある程度再現するように、新たな基底を他の基底全てと距離を取るという条件の下で順次追加して基底セットを作る。基底数が増えてくると、既に配置されている基底全てと距離を取ろうとする拘束条件のため、波束が分布していない領域に配置するようになり、不要な基底が生まれてしまう。さらに、乱雑に配置されるため基底間の距離にばらつきがあり、効率が悪い配置の仕方になってしまう。

3.1.3 本章の目的

BEL MCG 法や aTG 法は位相空間上でガウス基底を乱雑に配置するために、基底間の距離にばらつきがあり、効率が悪い配置の仕方になると考えられる。そこで我々は、位相空間を分割する格子上に配置した空間固定ガウス基底から、展開に寄与する基底を適切に選り出す自動展開法を開発した[12][13]。

本章の目的は主に 3 つある。1 つ目は、本手法が BEL MCG 法および aTG 法よりも少ない基底でトンネルダイナミクスを記述可能なことを示す。そのために、多次元トンネルダイナミクスのベンチマークモデルとして提案されている 2 次元 2 重井戸モデルポテンシャルに本手法を適用し、展開に使用した基底数の比較を行った(3.3 節)。

2 つ目の目的は、本手法を強レーザー誘起電子ダイナミクスへと適用できるように拡張することである。波束の変化に合わせて基底を自動選択する本手法は、強レーザー場との相互作用により広い領域を運動する複雑な電子ダイナミクスの記述に有効である。しかし、クーロンポテンシャル中では特異点付近で物質波の波長が急激に短くなる傾向があるため、同じ幅を持った基底の組だけで波動関数を展開するのは効率が悪いと考えられる。そこで、複数種類の格子上に配置した異なる幅を持つ基底から、クーロンポテンシャル中の運動量の大きさに応じた適切な幅をもつものを選んで波動関数を展開する。3.4 節では、3 次元水素原子に本手法を適用した。高強度近赤外パルスが誘起するトンネルイオン化と再散乱をシミュレーションし、拡張した自動展開法を用いて高強度レーザー誘起電子ダイナミクスを記述できるか検証した。

3 つ目は、本手法を電子状態計算と組み合わせて、実際の分子の on-the-fly 量子力学計算に適用することである。将来的に本手法をダブル水素移動のような系に適用する(少なくとも 2 つの水素を扱う)ことを想定し、まず小さな系に適用した。具体的には、重心運動を含む水素分子のダイナミクスをあらかじめポテンシャル曲面を求めずに on-the-fly で計算した(3.5 節)。その結果を実空間グリッド法による厳密計算と比較して、波束の時間発展を適切に記述できているか検証した。また、本手法のボトルネックである電子状態計算の回数を減らすためのポテンシャルの補間法を考察し、その有効性を検証した。

3.2 理論

まず 3.2.1 から 3.2.3 節では、空間固定ガウス基底を用いた波動関数の展開式や時間発展の方程式などを概説する。3.2.4 節では、本手法の特徴である位相空間を分割する格子上への基底配置について説明する。3.2.5 節ではクーロンポテンシャルに適したガウス基底の選び方について述べる。最後に 3.2.6 節で基底の自動選択法について述べる。

3.2.1 空間固定ガウス基底による波動関数の展開

一般的な N 次元系を考える。波動関数を空間に固定されたガウス基底で展開すると次式のようになる。

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_j A_j(t) g_j(\mathbf{q}) \quad (3.7)$$

$\mathbf{q} = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ は一般化座標、 $\{A_j(t)\}$ は展開係数である。ガウス基底 $g_j(\mathbf{q})$ は、

$$g_{\alpha_j, \mathbf{Q}_j, \mathbf{P}_j}(\mathbf{q}) = \exp\left(-(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_j)^T \boldsymbol{\alpha}_j (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_j) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_j^T (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_j) + \zeta_j\right) \quad (3.8)$$

のように表される。 \mathbf{Q}_j および \mathbf{P}_j は基底の平均位置および運動量を表す時間非依存の固定ベクトルであり、 $2N$ 次元位相空間における基底の中心位置を決める(図 3.5)。幅パラメータ $\boldsymbol{\alpha}_j$ は一般に $N \times N$ 正定値実対称行列であり、位相空間上において g_j がカバーする領域を決める。 $\boldsymbol{\alpha}_j$ が対角行列の場合、その (k, k) 要素 α_k は q_k についての標準偏差 Δq_k と $\Delta q_k = 1/\sqrt{2\alpha_k}$ の関係にある。 ζ_j は規格化因子を表している。時間に依存するのは展開係数 $\{A_j(t)\}$ のみである。

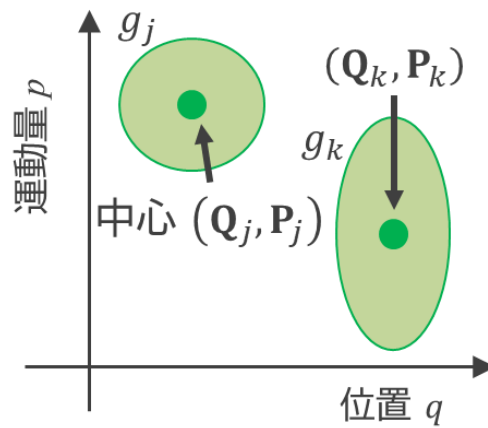


図 3.5 位相空間上で表示したパラメーターの異なる 2 つのガウス基底 g_j および g_k . 幅パラメーターの違いが基底の広がる領域の違いとなる。

3.2.2 固有値方程式と運動方程式

まず、ガウス基底を用いて外場を含まないハミルトニアン \hat{H} の固有関数を展開する方法について述べる[14]。式(3.9)の波動関数を時間に依存しない Schrödinger 方程式(3.10)に代入すると、式(3.11)が得られる。

$$\Psi(\mathbf{q}) = \sum_j A_j g_j(\mathbf{q}) \quad (3.9)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{S}\mathbf{A}E \quad (3.11)$$

\mathbf{H} はハミルトニアン行列、 \mathbf{A} は展開係数ベクトル、 \mathbf{S} は重なり積分行列、 E はエネルギーである。(3.11)式の \mathbf{S} 行列を対角化するユニタリー行列を \mathbf{U} とする。 $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ を、(3.11)式左辺の $\mathbf{H}\mathbf{A}$ および右辺 $\mathbf{S}\mathbf{A}$ の間にそれぞれ挿入し、両辺に左から \mathbf{U}^\dagger をかけると

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} E \quad (3.12)$$

$$\mathbf{H}' \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} = \mathbf{s} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} E \quad (3.13)$$

\mathbf{s} は対角化された \mathbf{S} 行列であり、 $\mathbf{H}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U}$ である。続けて式変形していくと、

$$\mathbf{H}' \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} = \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} E \quad (3.14)$$

$$\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H}' \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} = \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} E \quad (3.15)$$

$$\mathbf{H}'' \mathbf{A}' = \mathbf{A}' E \quad (3.16)$$

となる。ここで、

$$\mathbf{H}'' = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H}' \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \quad (3.18)$$

である。式(3.16)の固有値方程式を解くと、ガウス基底を用いた場合のエネルギー固有値 E_n と \mathbf{A}' が得られる。最終的に、式(3.18)の両辺に $\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ をかけて固有状態に対する展開係数を得る。

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{A}' \quad (3.19)$$

続いて、展開係数の時間発展方程式について説明する。選択した基底に対して、波動関数ができるだけ TDSE に従うように時間発展させるために、式(3.7)に Dirac-Frenkel 変分原理[15][16]

$$\left\langle \delta\Psi \left| \hat{H}(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (3.20)$$

を適用すると、展開係数ベクトル $\mathbf{A}(t)$ の運動方程式

$$i\hbar\dot{\mathbf{A}}(t) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}(t)\mathbf{A}(t) \quad (3.21)$$

が得られる。 $\mathbf{H}(t)$ は時間依存のハミルトニアン行列である。電場 $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ との電気双極子相互作用が存在する場合、 $\mathbf{H}(t)$ の行列要素 $H_{jk}(t)$ は

$$\begin{aligned} H_{jk} &= \langle g_j | \hat{T} | g_k \rangle + \langle g_j | \hat{V} | g_k \rangle - e \langle g_j | \hat{\mathbf{q}} | g_k \rangle \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t) \\ &= T_{jk} + V_{jk} + \boldsymbol{\mu}_{jk} \cdot \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (3.22)$$

のように表せる。ここで、 \hat{T} は運動エネルギー演算子、 \hat{V} はポテンシャルエネルギー演算子、 $\hat{\mathbf{q}}$ は位置演算子、 e は素電荷である。一般に行列要素 S_{jk} (\mathbf{S} の行列要素), T_{jk} , 双極子相互作用の行列要素 $\boldsymbol{\mu}_{jk}$ はガウス積分で解析的に計算できる。ポテンシャル行列要素 V_{jk} はポテンシャルが指数関数やべき関数で表せる場合やクーロンポテンシャルである場合は解析的に計算可能である。ポテンシャルが解析的に与えられていない場合は、次節で説明する局所調和近似を用いて \mathbf{q} についての2次関数としてポテンシャルを表すことで解析的に評価する。式(3.21)は $\mathbf{A}(t)$ についての連立微分方程式であり、その解は形式的には

$$\mathbf{A}(t) = \exp\left(-i \frac{\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}}{\hbar} t\right) \mathbf{A}(0) \quad (3.23)$$

と表せる。実際は \mathbf{S} の逆行列を求めずに(\mathbf{S}^{-1} を精度良く求めることが難しい)、式(3.23)を代数方程式に近似して数值的に解く Crank-Nicolson 法[17]を用いた。

3.2.3 局所調和近似

分子系のようにポテンシャル関数 $V(\mathbf{q})$ を解析的に表せない場合は、ポテンシャル行列要素 V_{jk} は $V(\mathbf{q})$ を局所調和近似することで解析的に評価する。局所調和近似では、次のように、 g_j と g_k の積からできるガウス関数の中心位置 \mathbf{Q}_{jk} 周辺でポテンシャル関数を2次まで展開する。

$$V(\mathbf{q}) \approx V_0 + \mathbf{V}_1^T (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{jk}) + \frac{1}{2} (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{jk})^T \mathbf{V}_2 (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{jk}) \quad (3.24)$$

ここで、 $V_0 = V(\mathbf{Q}_{jk})$, \mathbf{V}_1 は \mathbf{Q}_{jk} におけるポテンシャル関数の1次微分係数(gradient)、 \mathbf{V}_2 は \mathbf{Q}_{jk} におけるポテンシャルの2次微分係数(Hessian)である。分子系では、 V_0 , \mathbf{V}_1 , \mathbf{V}_2 は \mathbf{Q}_{jk} の核配置で電子状態計算を行うことで評価可能である。展開に用いる基底全ての α が等しい場合、点 \mathbf{Q}_{jk} は、 $j = k$ (対角項)ならガウス基底の中心位置 \mathbf{Q}_j に、 $j \neq k$ (非対角項)なら \mathbf{Q}_j と \mathbf{Q}_k の中点 $(\mathbf{Q}_j + \mathbf{Q}_k)/2$ になる(図 3.6)。分子ダイナミクスを計算する上では電子状態計算が計算時間のボトルネックとなるが、 \mathbf{Q}_{jk} でのポテンシャルや Hessian を電子状態計算で評価せずに、 \mathbf{Q}_j や \mathbf{Q}_k における値を用いて補間することで、計算の回数を減らすことができる。また、重なりの小さな基底間の重なり積分 S_{jk} を0と近似することで、 \mathbf{Q}_{jk} における電子状態計算を行わないことも考えられる。

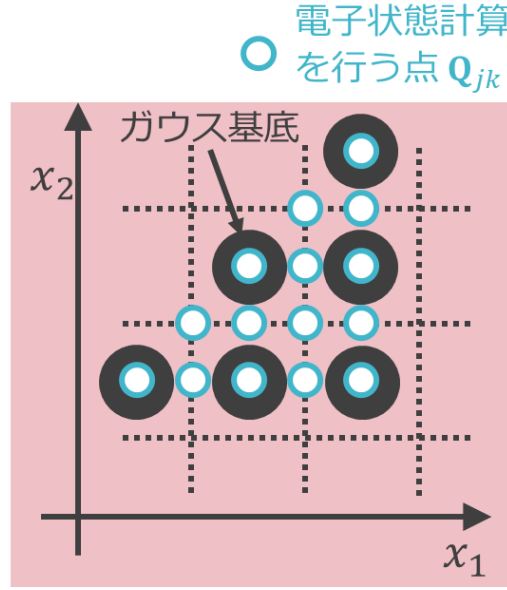


図 3.6 ガウス基底(黒丸)と電子状態を計算する点(青枠丸)。基底の α が等しい場合、点 \mathbf{Q}_{jk} は、 $j = k$ (対角項)ならガウス基底の中心位置 \mathbf{Q}_j に、 $j \neq k$ (非対角項)なら \mathbf{Q}_j と \mathbf{Q}_k の中点 $(\mathbf{Q}_j + \mathbf{Q}_k)/2$ になる

3.2.4 位相空間を分割する格子上へのガウス基底配置

ここでは本手法で使用する位相空間を分割する格子とその上に並ぶガウス基底について、簡単のために 1 次元の系を用いて説明する。我々の手法では、図 3.7 のように幅パラメーター α のガウス基底を、位相空間 (q, p) を単位面積 $ab = 2\pi\hbar\gamma$ 、縦横比 $b/a = 2\alpha\hbar$ のセルに分割する格子上に並べる。 $a = \sqrt{\pi\gamma/\alpha}$ および $b = 2\hbar\sqrt{\pi\alpha\gamma}$ はそれぞれセルの位置および運動量方向への間隔であり、幅パラメーターが大きいく程 a は小さく、 b は大きくなる。以下ではこの格子を「位相空間格子」と呼ぶこととする。

格子上のガウス基底は次式のように表せる。

$$g_{nl}(q) = \exp\left(-\alpha(q - Q_n) + \frac{i}{\hbar}P_l(q - Q_n) + \zeta\right) \quad (3.25)$$

ここで、 n と l は整数である。 $(Q_n, P_l) = (na + q_0, lb + p_0)$ は位相空間における基底の中心座標であり、 (q_0, p_0) は任意に決められる。セルの縦横比 b/a は、ガウス基底の運動量の標準偏差 $\Delta p = \hbar\sqrt{2\alpha}$ と位置の標準偏差 $\Delta q = 1/(\sqrt{2\alpha})$ の比 $\Delta p/\Delta q = 2\alpha\hbar$ と等しくとっている。

セル面積を決めるパラメーター γ は、格子上に並ぶ全ての g_{nl} からなる基底セット $\{g_{nl}\}$ の完備性を決めるため、完備性パラメーターと呼ぶ。例えば、 $\gamma = 1$ (すなわち $ab = 2\pi\hbar$) のとき、 $\{g_{nl}\}$ は完備性を有し、任意の波動関数を展開できる[18]。これは Hilbert 空間における完全性

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp dq |p, q; \alpha\rangle \langle p, q; \alpha| = 1 \quad (3.26)$$

に対応する。この基底セット $\{g_{nl}\}$ を von Neumann 基底セット、格子を von Neumann 格子と呼ぶ。von Neumann 格子上から有限個選んで波動関数を展開する場合、精度良く展開するには多くの基底が必要となる[14]。一方、セル面積が $ab < 2\pi\hbar$ (すなわち $\gamma < 1$) のとき、基底セット $\{g_{nl}\}$ は過剰完備となる。有限個の基底で精度良く波動関数を展開できるようにするには、 $\gamma < 1$ に設定する。

座標方向に a だけ、あるいは運動量方向に b だけ離れた基底間の重なり積分 $|S|$ は、次のように表せる。

$$|S_a| = \exp\left(-\frac{\alpha}{2}a^2\right) = \exp\left(-\frac{\pi}{2}\gamma\right) \quad (3.27)$$

$$|S_b| = \exp\left(-\frac{1}{8\hbar^2\alpha}b^2\right) = \exp\left(-\frac{\pi}{2}\gamma\right) \quad (3.28)$$

γ が基底間の重なり具合に対応することがわかる。 γ が小さすぎると重なりの増加により数値的に不安定になるので、適切な値に調整する必要がある。 $\gamma \sim 0.1$ の場合に、精度と数値的安定性の両方を満たした結果が得られることがわかっている[12]ため、本論文を通して γ は0.1 程度の値を採用する。

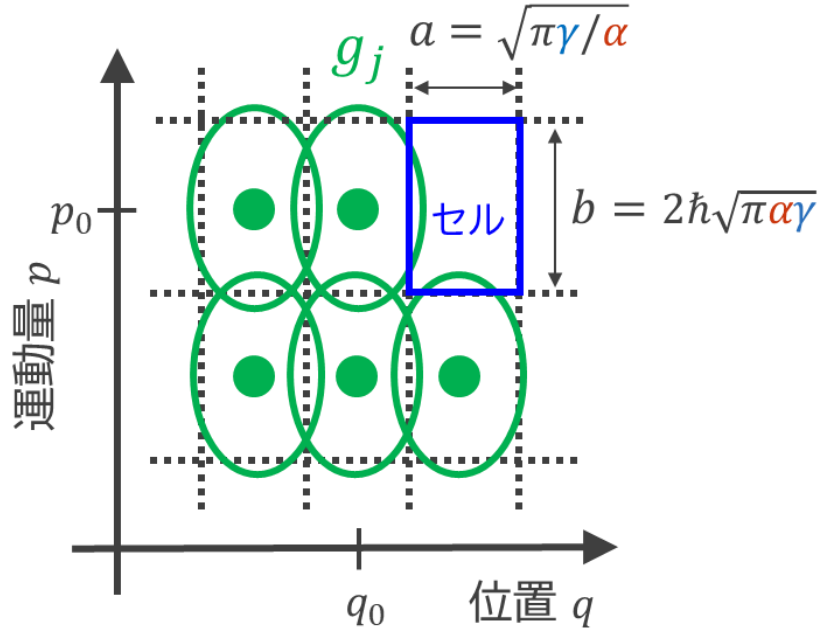


図 3.7 我々が用いる位相空間格子とその中心に並べた基底。位相空間を位置の間隔 a 、運動量の間隔 b になるように区切る（セル面積 ab ）。そのセルの中心に局在波束（ガウス基底）を配置する。 $a = \sqrt{\pi\gamma/\alpha}$, $b = 2\hbar\sqrt{\pi\alpha\gamma}$ で与えられ、 $ab = 2\pi\hbar\gamma$ となる。 γ を小さくすると基底間の距離が小さくなる。セルの縦横比は基底の幅パラメーター α で決まる。 $\gamma \sim 0.1$ にすると精度と数値的安定性の両方を確保できる。

3.2.5 多重位相空間格子

運動量が位置によって大きく異なる系を扱う場合、1 種類の位相空間格子上の同じ幅を持つ基底のみでダイナミクスを記述するのは効率的ではない。例えば、強レーザー誘起電子ダイナミクスのようにクーロンポテンシャルが存在し、かつ連続状態が関与する問題を扱う場合、量子化学計算とは違って原子核から離れた位置に中心を持つガウス基底も使用する。クーロンポテンシャル中の電子の運動量は原子核近傍で非常に大きく、離れるにつれて小さくなる。そのため、運動量空間を広くカバーできるような、 b の大きな（ a の小さな）格子に配置した幅の細い（ α が大きい）基底のみを用いると、基底の数が膨大になる。そこで、図 3.8 のように、それぞれセルの縦横比が異なる位相空間格子上に配置した幅の異なる基底の中から、原子核付近の領域では細い基底を選び、原子核から離れるにつれて幅の広い基底を選ぶ。これを座標空間でみると、図 3.9 のようになる。このように複数の種類の位相空間格子(多重位相空間格子)に配置した基底の中から柔軟に選ぶことで効率的に電子波束を記述できると考えられる。

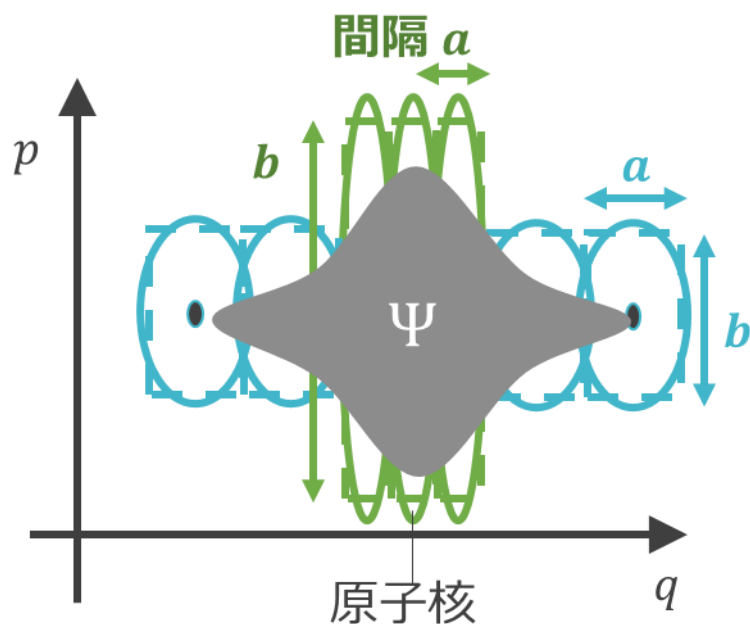


図 3.8 位相空間でみたクーロンポテンシャル中の電子波動関数と多重格子。電子の運動量は原子核近傍で大きくなる一方、離れるにつれて小さくなる。そのため、原子核付近では大きな運動量をカバーする b の大きい (a の小さい)セルから、離れた位置では b の小さい (a の大きい)セルから基底を選ぶことにより、少数の基底で効率的に電子波束を記述できる。

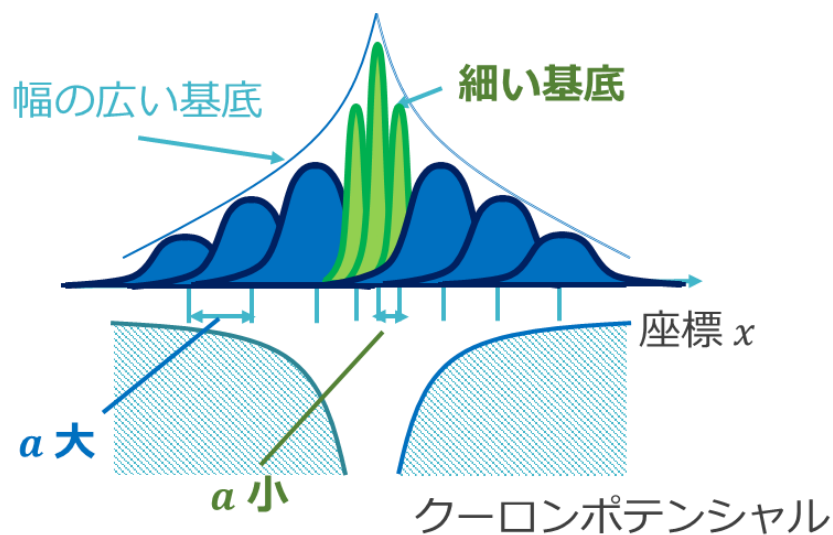


図 3.9 座標空間でみたクーロンポテンシャルに適した基底配置。クーロンポテンシャルの特異点付近に幅の細い基底を小さな間隔(小さな a)で配置し、離れるにつれて幅の広い基底を大きな間隔(大きな a)で配置している。

3.2.6 位相空間格子上のガウス基底自動展開法

この節では、我々が開発した位相空間上のガウス基底自動展開法[13]について説明する。本手法では、①位相空間格子上に並んだ基底の中から、波束の形に合った基底を自動的に選択して展開し、②運動方程式(3.21)を解いて時間発展させ、③波束の形がある程度変化したら再展開することを繰り返す。ここでは、まず基底の選び方を述べ、続いて再展開について説明する。

まず、本研究では中心運動量 \mathbf{p}_j が全て等しく、展開する波束の運動量期待値 $\langle \mathbf{p} \rangle$ もしくは $\mathbf{0}$ となる基底を選ぶ。これは、等しい中心運動量を持つ基底の組を選んで波動関数を展開することによって数値的安定性がより高くなることが分かっているためである。そのかわりに α あるいは Δq が小さくなるような大きな α を選ぶ必要がある。

次に、クーロンポテンシャルのように場所によって運動量が大きく異なる系でなければ、次式を満たす幅パラメーター α を1つ選び、その α を持つ基底を選択する。

$$\frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} > \langle \Psi(0) | \hat{T} | \Psi(0) \rangle \quad (3.29)$$

$\langle \Psi(0) | \hat{T} | \Psi(0) \rangle$ は初期時刻における運動エネルギー期待値である。これは、運動エネルギーが大きい程狭い幅の基底を用いることを意味している。運動量方向の幅が広い基底を使うことで波束の高運動量成分をカバーすると解釈することもできる。多自由度の場合、自由度ごとに分割した運動エネルギーを当てはめる。クーロンポテンシャルが存在する系を扱う場合は、領域ごとに異なる α を用いる。

最後に中心位置 \mathbf{Q}_j の条件として、 \mathbf{Q}_j 上の全波動関数の確率分布 $|\Psi(\mathbf{Q}_j)|^2$ が、設定した小さなしきい値 ϵ を超える基底 j を展開に用いる(図 3.10)。波動関数が分布する領域に配置された基底だけを選んで基底数を少なくし、計算を効率的に行う。

使用する基底を決めた後は、非直交基底の完全性

$$\mathbf{1} = \sum_j \sum_k |g_j\rangle (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_k| \quad (3.30)$$

から導かれる次式

$$A_j = \sum_k (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_k | \Psi \rangle \quad (3.31)$$

で展開係数を決定する。

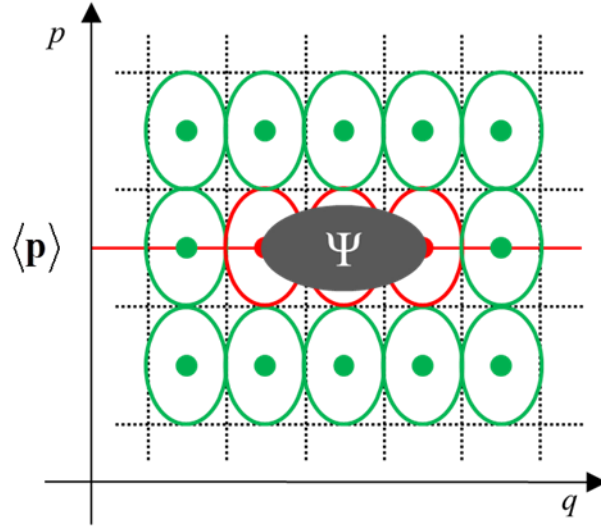


図 3.10 位相空間格子上のガウス基底(緑線)、波動関数 Ψ の展開に用いた基底(赤線) ([12]より転載)。展開に用いた基底の中心位置 \mathbf{q}_j 上の確率分布 $|\Psi(\mathbf{q}_j, t)|^2$ は ϵ より大きい。基底の運動量方向の広がり が波動関数の運動量広がり を覆うように式(3.29)からパラメーター α を選ぶ。中心運動量が同じ基底の組を選ぶことによって、時間発展の方程式が数値的に安定になる。

展開係数を決めたら、式(3.21)の運動方程式を解いて波動関数の時間発展を追い、図 3.11 のように波動関数が覆う領域がある程度変化したら基底を選びなおす。その基準として、図 3.12 のように端にある基底の中心位置 \mathbf{q}_j における確率分布 $|\Psi(\mathbf{q}_j, t)|^2$ が小さな閾値 $\delta(> \epsilon)$ を超えたら、上記と同様の手順で基底を選びなおす。

波動関数の時間発展に伴って基底の取捨選択を繰り返すことによって、その時刻に応じた必要最小限のガウス基底で量子ダイナミクスを適切に記述できる。2 つのしきい値 δ, ϵ の値は、初期波束の確率分布の最大値 $|\Psi(\mathbf{q}, 0)|^2_{\max}$ との比から決める。 $\epsilon/|\Psi(\mathbf{q}, 0)|^2_{\max} \approx 10^{-6}$, $\delta/|\Psi(\mathbf{q}, 0)|^2_{\max} \approx 10^{-4}$ 程度に設定すると良い[13]。

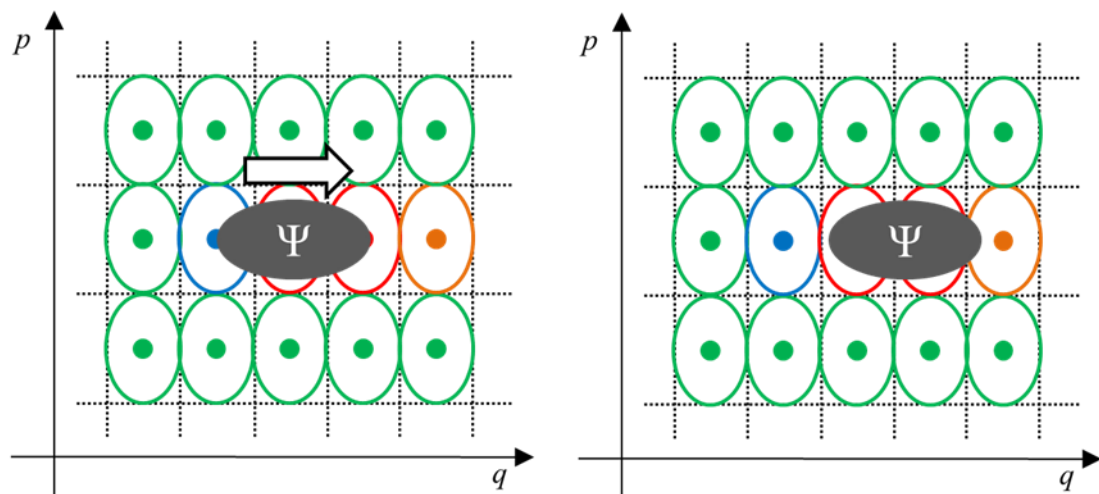


図 3.11 緑線の基底が張る領域から波動関数（波束）が外に出て行くときの基底の取捨選択の模式図([12]より転載)。右図が再展開時の波動関数を表している。(緑線) 位相空間格子上の基底、(赤線) 再展開をしても継続して用いる基底、(青線) 座標 $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_j$ での確率分布が小さいため再展開に不要になった基底、(橙線) 確率分布が閾値 δ を越えたため、再展開に新たに選ばれた基底。波束が右方向に進むのを読み取って基底の取捨選択を自動的に行う。

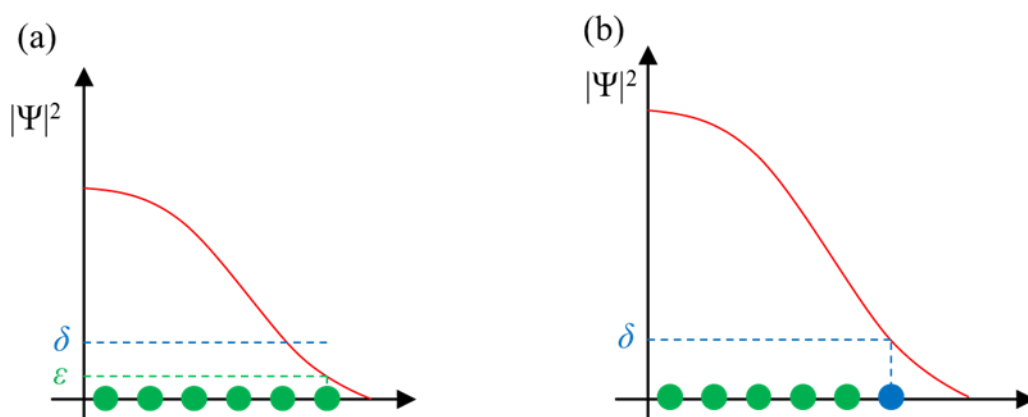


図 3.12 (a) $|\Psi|^2$ がしきい値 ϵ を越える範囲に基底（緑の点）が敷き詰められた模式図(文献 [12]より転載)。 (b) 波束が時間発展をして、右端の基底の位置で $|\Psi|^2$ がしきい値 δ を越えたときを表す模式図。 $\delta > \epsilon$ を満たすように閾値をとる。端にある青の基底は再展開を行うかどうかの指標になっており、波動関数が時間発展をして青の基底上でしきい値 δ を上回ったときに再展開を行う。

3.3 2次元2重井戸ポテンシャルへの適用

この節では、我々の自動展開法が BEL MCG 法や aTG 法といった他の手法よりも少ない基底で波束のダイナミクスを計算できることを示す。そのために、トンネルダイナミクスのベンチマークとして提案された 2 次元 2 重井戸ポテンシャルに本手法を適用し、厳密解法であるグリッド法の結果を再現するために必要な基底数を調べた。

2 次元 2 重井戸ポテンシャルポテンシャルは以下の式で表せる。

$$V(x, y) = \frac{1}{16\eta} x^4 - \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{2} y^2 + cxy \quad (3.32)$$

ここで、 $\eta = 1.3544 a_0^4/E_h$ 、 $c = 0.2 E_h/a_0^2$ である (E_h は hartree, a_0 はボーア半径)。 x はトンネリングに関する座標、 y は環境に関する座標である。第 1 項および第 2 項は 2 重井戸ポテンシャルを、第 3 項および第 4 項は環境との相互作用を表している。図 3.13 はポテンシャルをカラーマップで表したものである。

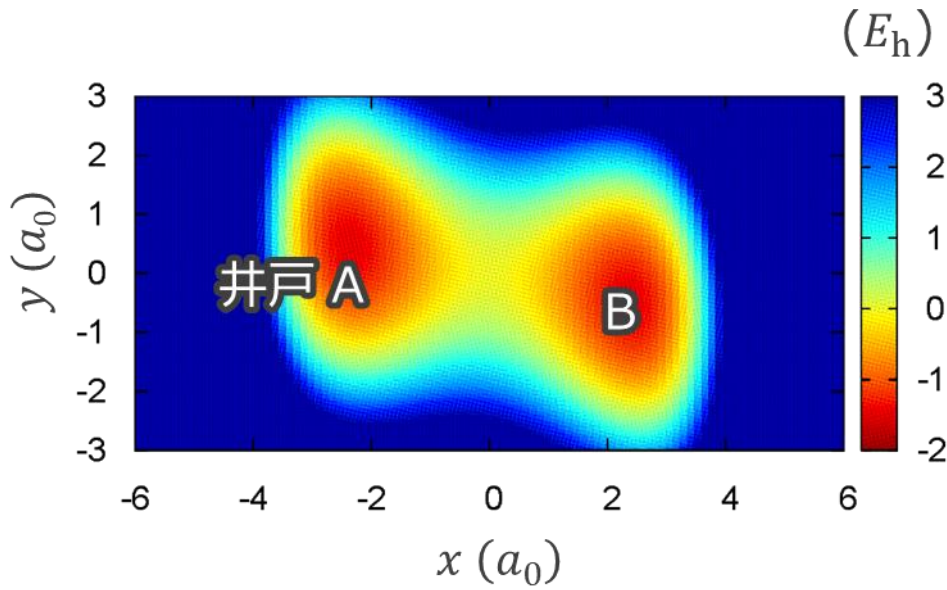


図 3.13 2 次元 2 重井戸ポテンシャルのカラーマップ。座標原点でポテンシャルは極大となる。

質量を $m_x = m_y = m_e$ とする。 m_e は電子質量である。初期波束は井戸 A に局在する単一のガウス関数とした(図 3.14)。

$$\Psi(x, y, t = 0) = \left(\frac{2\alpha_x}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{2\alpha_y}{\pi}\right)^{1/4} \exp[-\alpha_x(x - x_0)^2 - \alpha_y(y - y_0)^2] \quad (3.33)$$

その中心は $(x_0, y_0) = (-2.5, 0) a_0$ 、幅パラメーターは $\alpha_x = \alpha_y = 0.5 a_0^{-2}$, $\alpha_{xy} = 0$ とした。以上のパラメーターは BEL MCG 法や aTG 法が同系での計算に使用したものと同じである。

展開に使用する各ガウス基底の中心運動量は $\mathbf{P}_j = 0$, 幅パラメーター α_j は初期波束の幅パラメーターと同じに設定した。完備性パラメーターは $\gamma = 0.08$, 自動展開の閾値は $\epsilon = 5.6 \times 10^{-5} a_0^{-2}, \delta = 5.6 \times 10^{-3} a_0^{-2}$ とした。時間ステップは $0.1 \hbar/E_h$ に設定した。式(3.32)のポテンシャルであれば \mathbf{V} を厳密に評価することも可能であるが、分子系に適用する場合同様に局所調和近似を用いた。比較のためのグリッド法による計算では $-8 a_0 \leq x \leq 8 a_0, -6 a_0 \leq y \leq 6 a_0$ の領域に 256^2 点のグリッドを用意した。

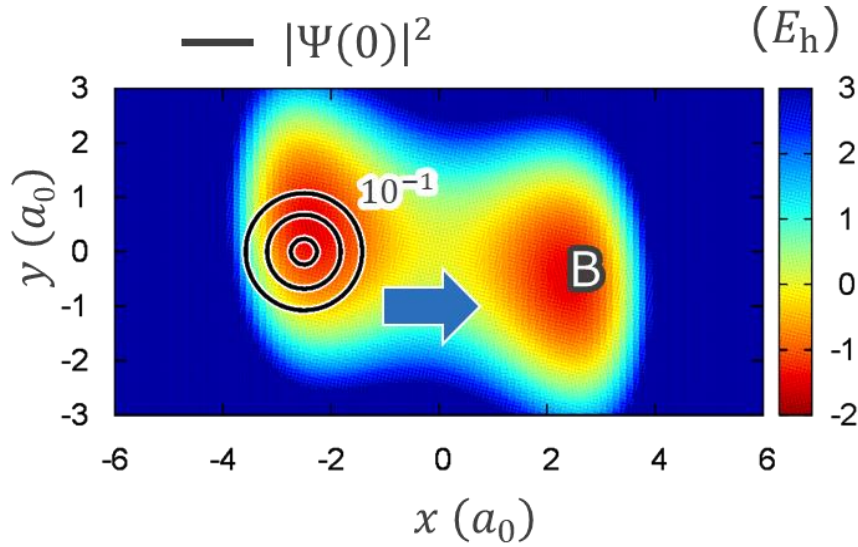


図 3.14 井戸 A に局在する初期波束の確率密度(黒の等高線)。中心 $(x_0, y_0) = (-2.5, 0) a_0$, 幅パラメーターは $\alpha_x = \alpha_y = 0.5 a_0^{-2}$ の単一のガウス波束であり、時間と共に井戸 B へと移動する。外側の等高線上で $|\Psi|^2 = 10^{-1} a_0^{-2}$ 。等高線の間隔は $10^{-1} a_0^{-2}$ 。

図 3.15 に初期波束 $\Psi(0)$ と $\Psi(t)$ の重なり $|\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|$ を $t = 0 \sim 240 \hbar/E_h$ までプロットした結果を示す。青線が本手法、黒線がグリッド法の結果である。波束がおよそ $200 \hbar/E_h$ 周期で井戸 A, B を行き来する様子があらわれている。また、環境との相互作用が高周波数の振動となってあらわれている。本手法の結果とグリッドの結果が非常に良く一致していることから、本手法が環境との相互作用による高周波数の振動も含めてトンネルダイナミクスを正確に記述していることがわかる。

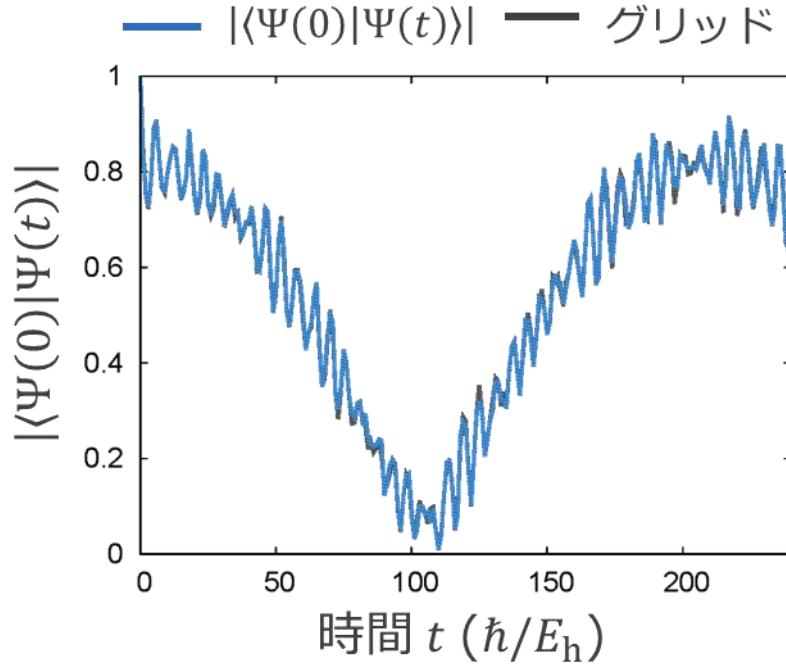


図 3.15 $t = 0 \sim 240 \hbar/E_h$ までの $|\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|$ 。青線が本手法、黒線がグリッド法の結果である。200 \hbar/E_h 周期で井戸 A, B を行き来する様子があらわれている。また、環境との相互作用が高周波数の振動となってあらわれている。本手法の結果とグリッドの結果は良く一致している。

本手法では、 $t = 0 \sim 65 \hbar/E_h$ の間に基底の取捨選択を 16 回行った。図 3.16 に時刻 $t = 0$ と $70 \hbar/E_h$ における波束の確率密度および展開に用いたガウス基底を示す。初期波束の展開には井戸 A 付近の 55 個の基底を使用した。波束のほとんどが井戸 B に移動した $t = 70 \hbar/E_h$ では B 付近からも多く基底が選ばれている。展開に用いた基底は時間と共に単調に増加し、最終的に 156 個の基底を使用した。同系の $t = 240 \hbar/E_h$ までの時間発展を正確に記述するために BELMCG 法は平均 800 個[8]、aTG 法は平均 500 個[10]の基底を使用したと報告されている。本手法が使用した基底の数は最大で 156 個であるから、位相空間格子上から展開に用いるガウス基底を選ぶことで他の手法よりも効率的にダイナミクスを記述できていると言える。

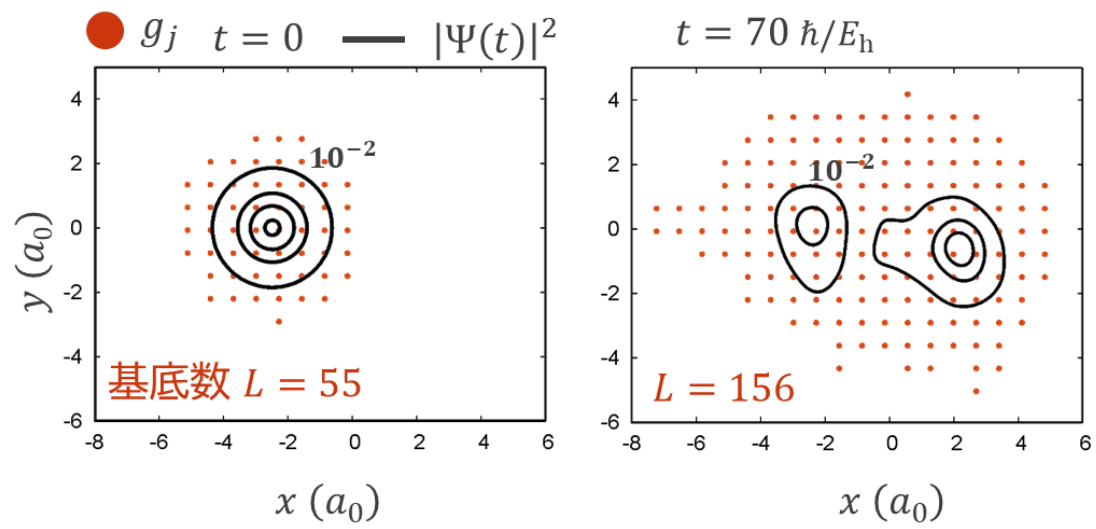


図 3.16 時刻 $t = 0$ と $70 \hbar/E_h$ における波束の確率密度(黒等高線)と展開に用いたガウス基底(赤点)。初期波束の展開には 55 個、最終的には 156 個の基底を使用した。

3.4

水素原子におけるレーザー誘起電子ダイナミクスへの適用

この節では多重位相空間格子からの基底選択および自動展開法を水素原子が作るクーロンポテンシャルの下での電子ダイナミクスに適用した。3.4.1 節および 3.4.2 節では多重位相空間格子上から選んだ基底を用いて束縛状態の展開を行う。定常状態および分布反転を効率的に記述できることを示す。3.4.4 節では、多重位相空間格子上の自動展開法を高強度近赤外レーザー場が誘起するトンネルイオン化および再散乱に適用した結果を示す。

3.4.1 水素原子の定常状態への適用

この節では、特異点を含む 3 次元水素原子の定常状態を対象とする。多重位相空間格子から選んだ基底で展開した場合の基底の数およびエネルギー固有値の精度を、同一の幅を持つガウス基底の組で展開した場合と比較して 1s 波動関数を効率よく展開できるかを検証する。1s 波動関数はスレーター型をしているため、本手法を用いることでカusp様の部分を効率よく展開できると期待できる。以下では特に断りがない限り原子単位を用いる。

空間座標 $\mathbf{x} = (x, y, z)$ の原点に水素の原子核があるとする、電子が感じるポテンシャル関数 $V(\mathbf{x})$ は

$$V(\mathbf{x}) = -\frac{1}{|\mathbf{x}|} \quad (3.34)$$

である。水素原子のエネルギー固有値の厳密値は次式で与えられる。

$$E_n(\text{exact}) = -\frac{1}{2n^2} \quad (3.35)$$

1s 状態の場合、 $n = 1$ なので厳密値は $E_1 = -0.5 E_h$ となる。

ガウス基底を用いた場合のエネルギー固有値 E_n の誤差は、厳密値 $E_n(\text{exact})$ との相対誤差

$$\text{error} = \frac{E_n - E_n(\text{exact})}{E_n(\text{exact})} \quad (3.36)$$

で評価する。

以下、波動関数の展開に用いる基底 $g_j(\mathbf{x})$ の幅パラメーター α_j は対角成分が全て等しい ($\alpha_{xx}^{(j)} = \alpha_{yy}^{(j)} = \alpha_{zz}^{(j)} = \alpha_j$) 対角行列とする。このとき $g_j(\mathbf{x})$ は次式で表される。

$$g_j(\mathbf{x}) = \exp\left(-\alpha_j |\mathbf{x} - \mathbf{X}_j|^2 + \zeta_j\right) \quad (3.37)$$

$g_j(\mathbf{x})$ が並ぶ格子を座標空間で見ると、辺の長さ $a = \sqrt{\pi\gamma/\alpha_j}$ の立方格子となる。全ての基底で $\mathbf{P}_j = 0$ としている。クーロン系なので、ポテンシャル行列 \mathbf{V} は解析的に求める。

水素原子の 1s 波動関数は次式で表される。

$$\Psi_{1s}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{x}|} \quad (3.38)$$

この関数をガウス基底で記述するため、ここでは $a = 0.2 a_0$ および $1.0 a_0$ の 2 種類の位相空間格子(完備性パラメーター $\gamma = 0.1$)を用意した。格子間隔と完備性パラメーターが決まると幅パラメーター α_j は $a = \sqrt{\pi\gamma/\alpha_j}$ から自動で決まる。 $|\Psi_{1s}(\mathbf{x})|^2 > 1.4 \times 10^{-5} a_0^{-3}$ を満たす、原点を中心とする半径 $5 a_0$ の球状領域から、図 3.17 のように基底を選んだ。原子核付近の半径 $0.6 a_0$ の球状領域のみ、 $a = 0.2 a_0$ の格子上の細かい基底を選び、それ以外は $a = 1.0 a_0$ の格子上の基底を選んで 1s 波動関数を展開した。このとき用いた基底の数は $L = 818$ であった。結果として得られたエネルギー固有値は $E_1 = -0.4992 E_h$ であった。その相対誤差は 1.6×10^{-3} となった。 $a = 0.3 a_0$ の格子上に並ぶ全て幅の等しいガウス基底を用いて上の結果と同程度の精度を得ようする場合、14000 個以上用いることになる。本手法を用いることで、原点付近に細かい基底を選ぶだけで、同じ幅の基底のみを用いた場合よりも効率よく 1s 波動関数を展開できることがわかる。

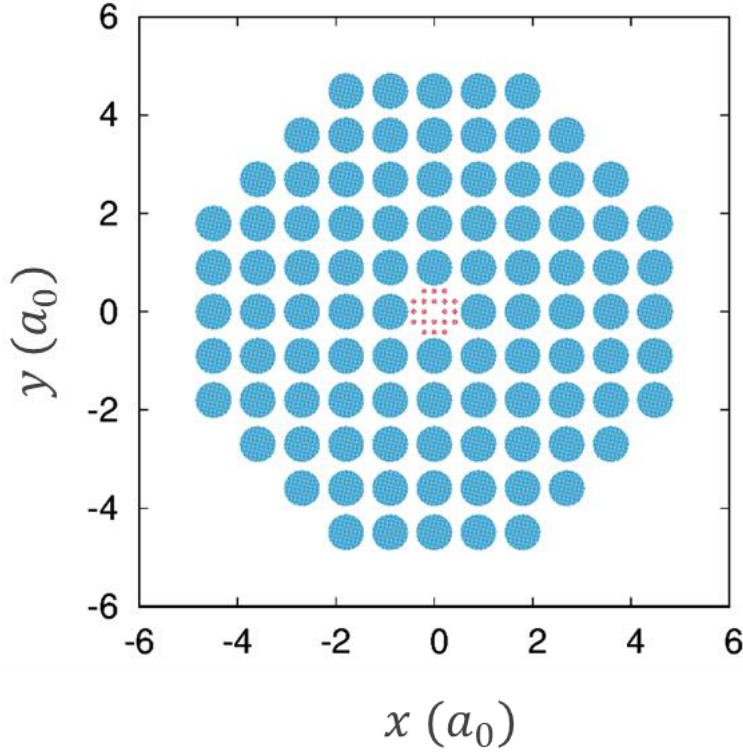


図 3.17 原点を中心とする半径 $5 a_0$ 球状領域内のうち、中心付近の半径 $0.6 a_0$ の球状領域のみ幅の細い基底(赤丸)を選んだ場合の基底配置。赤丸の基底の間隔は $a = 0.2 a_0$ 、青丸は $a = 1.0 a_0$ 。3 次元空間に配置された基底のうち、 $z = 0$ の x - y 平面上のものだけを示している。

3.4.2 $1s$ - $2p_z$ 軌道間の分布反転への適用

2つのエネルギー準位をもつ系に、そのエネルギー差に相当する振動数のレーザーパルス照射すると、2準位間の分布を変化させることができる。パルスの包絡線関数を適切に選べば、任意の時刻で2準位間の分布反転を起こすことができる。本節では、多重位相空間格子上に配置したガウス基底を用いて、束縛状態のみが関与するレーザー誘起電子ダイナミクスである水素原子の $1s$ - $2p_z$ 軌道間の分布反転を適切に記述できるかどうか検証した。

水素原子の $1s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差は、式(3.35)から、 $E_2 - E_1 = 0.375 E_h$ である。これは波長 $\lambda = 120 \text{ nm}$ の紫外光のエネルギーと等しい。計算に用いたレーザーパルスの電場 $\mathbf{\epsilon}(t) = (0, 0, \epsilon_z(t))$ を次式のように表す。

$$\epsilon_z(t) = f(t) \sin(\omega_L(t - t_{\text{peak}})) \quad (3.39)$$

$$f(t) = \epsilon_0 \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{T_p^2} (t - t_{\text{peak}})^2\right) \quad (3.40)$$

ここで ω_L はレーザー場の角振動数で 1s-2p に共鳴する $\omega_L = 0.375 E_h/\hbar$ とした。 $f(t)$ はガウス関数で表し、電場の強さ $\varepsilon_0 = 0.014 E_h/(ea_0)$ (光強度 $6.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$)、時間幅(半値全幅) $T_p = 9.7 \text{ fs}$ 、ピーク時刻 $t_{\text{peak}} = 19 \text{ fs}$ とした。 ε_0 や T_p といったパラメーターの値は $f(t)$ に 1s-2p_z 軌道間の遷移双極子モーメント μ を掛けたものを時間で積分した値が 2π になるように決めた(2π パルス)。このとき、初期時刻で 1s 軌道のみ分布していた電子は、パルスのピーク時刻で 2p_z 軌道へ完全に分布反転し、パルスが切れる時刻で初期時刻と同じ 1s 軌道に戻る。このレーザーパルスを、多重位相空間格子上から選んだガウス基底を用いて展開した 1s 波動関数に照射して設定通りに分布反転が起きるかを確かめた。

本シミュレーションでは、幅の異なる 4 種類の基底が並んだ位相空間格子($\gamma = 0.1$)を用意し、図 3.18 のように原子核を中心とする球状領域のうち、中心付近では細い基底を選んだ。中心に近い場所程、幅の狭い基底になっている。基底の並ぶ間隔は、幅の狭いものから、0.2, 0.3, 0.6, 2.1 a_0 である。領域全体の大きさは量子数 $n = 2$ の固有関数を適切に記述できるように設定している。用いた基底の数は $L = 2708$ 個である。この配置で、1s 波動関数を展開して得られるエネルギー固有値は $E_1 = -0.4995 E_h$ であり、その相対誤差は 8.8×10^{-4} である。また、2p_z 波動関数を展開して得られるエネルギー固有値は $E_{2p_z} = -0.1248 E_h$ であり、その相対誤差は 1.5×10^{-3} である。

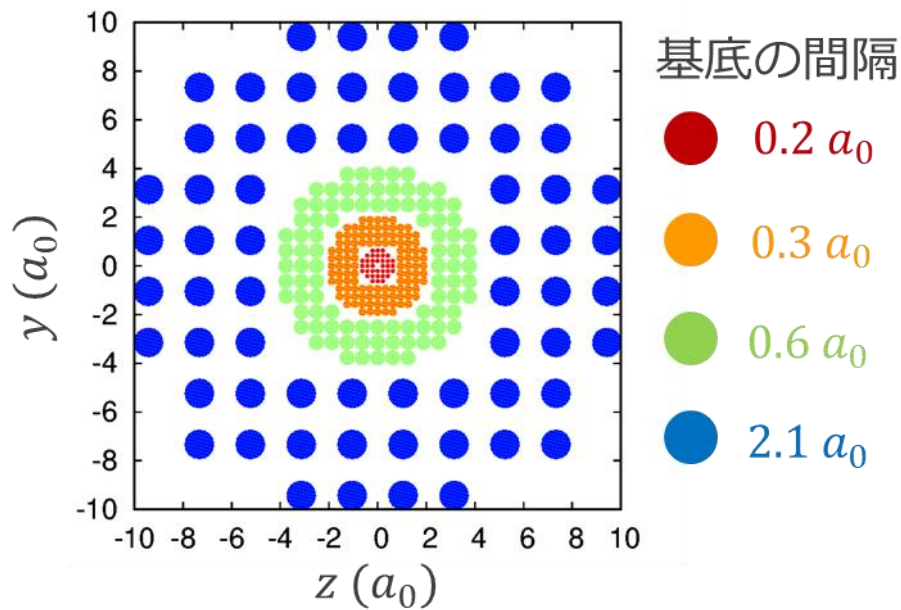


図 3.18 分布反転のシミュレーションに使用した基底配置($x = 0$ での y - z 平面上の基底)。原子核を中心とする球状領域を格子状に分割し、その中心付近に細かく基底を配置している。丸の大きさが基底の幅の大きさ(並ぶ間隔)に対応している。

波束と分布の時間変化を図 3.19 に示す。(b-d)では円柱座標 $\mathbf{r} = (\rho, \phi, z)$ の ρz 面上に $\rho|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ をプロットしている。ここで、 $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ である。設定通り、初期時刻 $t = 0$ で 1s 軌道に分布していた電子((b))が、パルスのピークにあたる時刻 $t = 19.0$ fs で 2p 軌道へと完全に励起され((c))、終時刻で 1s 軌道へ戻る様子((d))を再現できた。また(e)から 2s, 2p_x, 2p_y への禁制遷移はほとんど見られないことも確認できた。以上の結果から、多重位相空間格子を用いて束縛状態間のダイナミクスである 1s 軌道と 2p_z 軌道間の分布反転を適切に記述できたといえる。

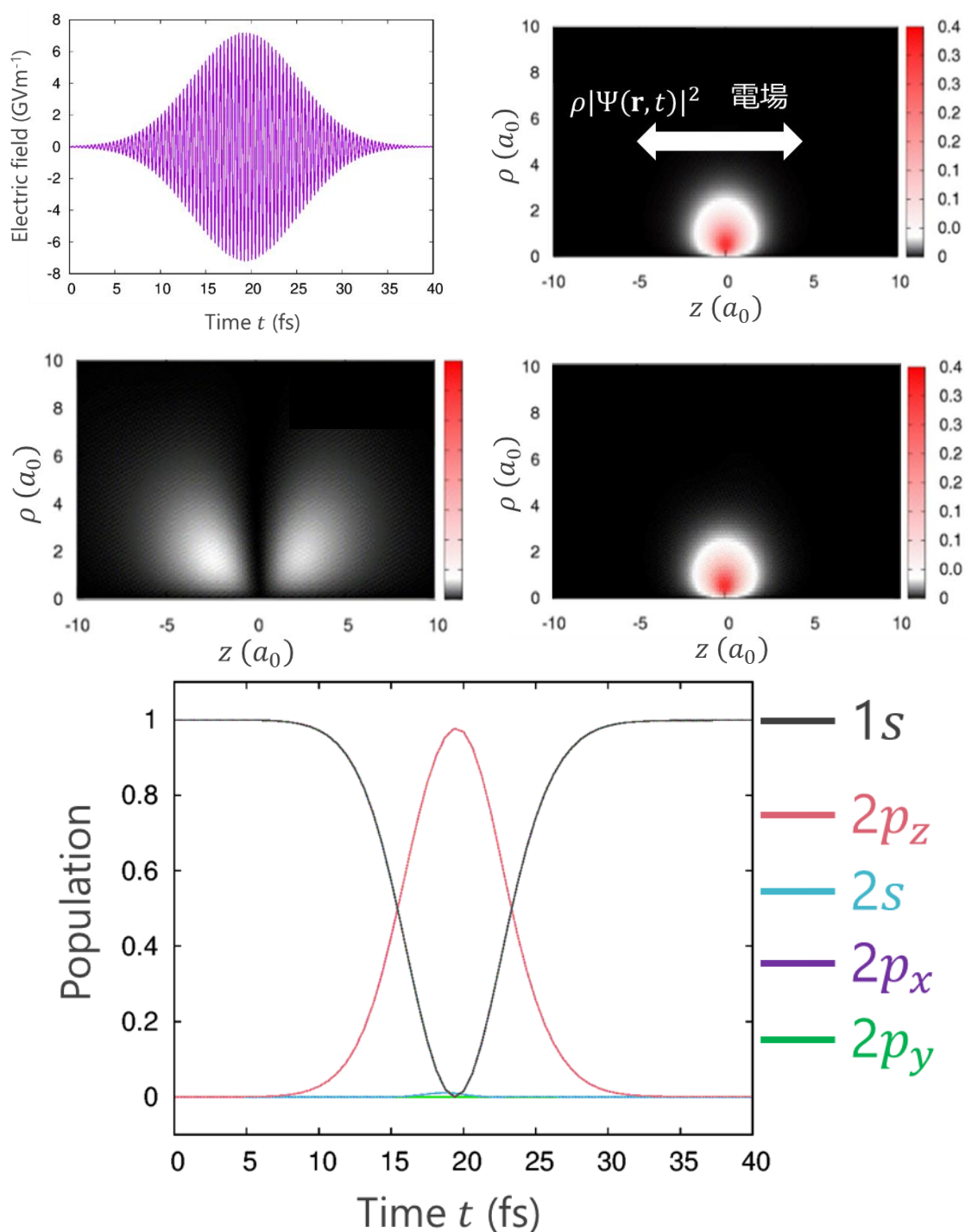


図 3.19 (a) 分布反転を誘起するレーザーパルス(2π パルス)。 (b-d) 初期時刻、パルスのピーク時刻、終時刻での確率密度。円柱座標 $\mathbf{r} = (\rho, \phi, z)$ の ρz 面 ($\phi = 0$) 上にプロットしている。 (e) 分布の時間変化。初期時刻 $t = 0$ で $1s$ 軌道に分布していた電子は、パルスのピークにあたる時刻 $t = 19$ fs で $2p_z$ 軌道へと完全に励起され、終時刻で $1s$ 軌道へ戻ってきた。 $1s, 2p_z$ 以外の軌道への励起はほとんど見られなかった。

3.4.3 トンネルイオン化と再散乱への自動展開法の適用

本節では、束縛状態に加え、連続状態も関与する電子ダイナミクスに多重位相空間格子を組み込んだ自動展開法を適用できるかどうか検証するため、高強度近赤外パルスが誘起するトンネルイオン化と再散乱の計算を行った。

本節で使用するパルス電場 $\mathbf{E}(t)$ は前節と同様に z 軸方向に偏光しており、式(3.39)および(3.40)で表されるとする。レーザーの光強度が強くなると、共鳴励起が無くても多光子吸収によるイオン化が起こるようになる。さらに強度が上がると、1章でも述べたように原子・分子のクーロンポテンシャルが歪められて、トンネルイオン化が支配的になる。強レーザー場中のイオン化過程が多光子的かトンネル的かは Keldysh パラメーター γ_K によって判断できる[19]。 γ_K は以下の式で表され、電子がトンネル効果で連続状態へ飛び出すのに要する時間 $1/\omega_{\text{tun}}$ とレーザー電場の周期 $1/\omega_L$ の比になっている。

$$\gamma_K = \frac{(1/\omega_{\text{tun}})}{(1/\omega_L)} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (3.41)$$

ここで I_p は系のイオン化エネルギー、 U_p はレーザー場中で自由電子が得る運動エネルギーのサイクル平均(ポンドロモータティブエネルギー)で

$$U_p = \frac{\varepsilon_0^2}{4\omega_L^2} \quad (3.42)$$

である。 $\gamma_K \ll 1$ の領域では、レーザー電場が向きを変える前に電子がトンネリングできるため、トンネル効果によるイオン化が支配的になる。 $\gamma_K \gg 1$ の領域では、電子がトンネルする前に電場の向きが変わってしまうので、イオン化がおこるならば多光子的に起こる。本シミュレーションで用いるレーザーの波長は $\lambda = 800 \text{ nm}$ ($\omega_L = 0.057 E_h/\hbar$)、光強度は $7.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\varepsilon_0 = 0.045 E_h/(ea_0)$)とした。このとき、ポンドロモータティブエネルギーは式(3.42)から $U_p = 0.15 E_h$ であり、水素原子のイオン化エネルギーは $0.5 E_h$ なので、式(3.41)から $\gamma_K = 1.3$ となる。パルスの時間幅は $T_p = 1.3 \text{ fs}$ 、ピーク時刻は $t_{\text{peak}} = 2.7 \text{ fs}$ とした。この時、照射するレーザー電場は図 3.20 (a)のような、大きなピークが2つだけ存在する1サイクルパルスになる。これは、トンネルイオン化と再散乱を観測するうえで最小限のサイクル数である。数サイクルのパルスの場合、 $\gamma_K \approx 1$ であるとトンネルイオン化が支配的であることが知られている[20]。

レーザー電場によって電子がどの程度の範囲を運動するかは、次式で表されるボンデロモーティブ半径 R_p から見積もることができる。

$$R_p = \varepsilon_0 / \omega_L^2 \quad (3.43)$$

この式に、用いるパルスのパラメーターをこの式に代入すると、 $R_p = 14 a_0$ となる。このとき、電子は主に $-14 a_0 \leq z \leq 14 a_0$ の範囲を運動すると予想される。

幅の異なる5種類の基底が並んだ位相空間格子($\gamma = 0.1$)を用意し、原子核に近い領域程、密に並んだ幅の狭い基底を自動で選ぶ(詳細は表 3.1)。電子はラビ振動の時よりも大きな運動量を持つと考えられるため、外側の領域($4.0 \leq r$)の基底の幅を前節よりも細くしている。自動展開の閾値は $\epsilon = 2.5 \times 10^{-9}$, $\delta = 2.5 \times 10^{-7}$ とした。

表 3.1 各領域で選択する基底の並ぶ間隔

領域 (a_0)	基底の並ぶ間隔 (a_0)	図 3.20 における色
$0 \leq r < 0.4$	0.16	紫
$0.4 \leq r < 0.4$	0.21	水色
$0.8 \leq r < 2.0$	0.31	緑
$2.0 \leq r < 4.0$	0.63	黄色
$4.0 \leq r$	1.26	赤

時間発展の様子を図 3.20 (b)~(d)に示す。等高線は $\rho|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ をプロットしている。丸は ρz 平面上に対して。展開に用いたガウス基底を平面外のものも含めて射影したものであり、基底の幅ごとに色分けしてある(表 3.1)。初期波束である 1s 波動関数の展開に、2572 個の基底が選択された。電場の第2のピーク付近 ($t \sim 2.5$ fs)で、電子に働く力の向き(電場と逆向き)にイオン化が起きた(図 3.20 (c))。イオン化を記述するための基底が追加されていることがわかる。その後、電場の向きが反対になると、逆方向へのイオン化と、先に飛び出した電子波束が親イオン側へ戻ってきて再散乱する様子が確認できた(図 3.20 (d))。本手法を用いて、高強度レーザー誘起電子ダイナミクスを記述できていることがわかる。

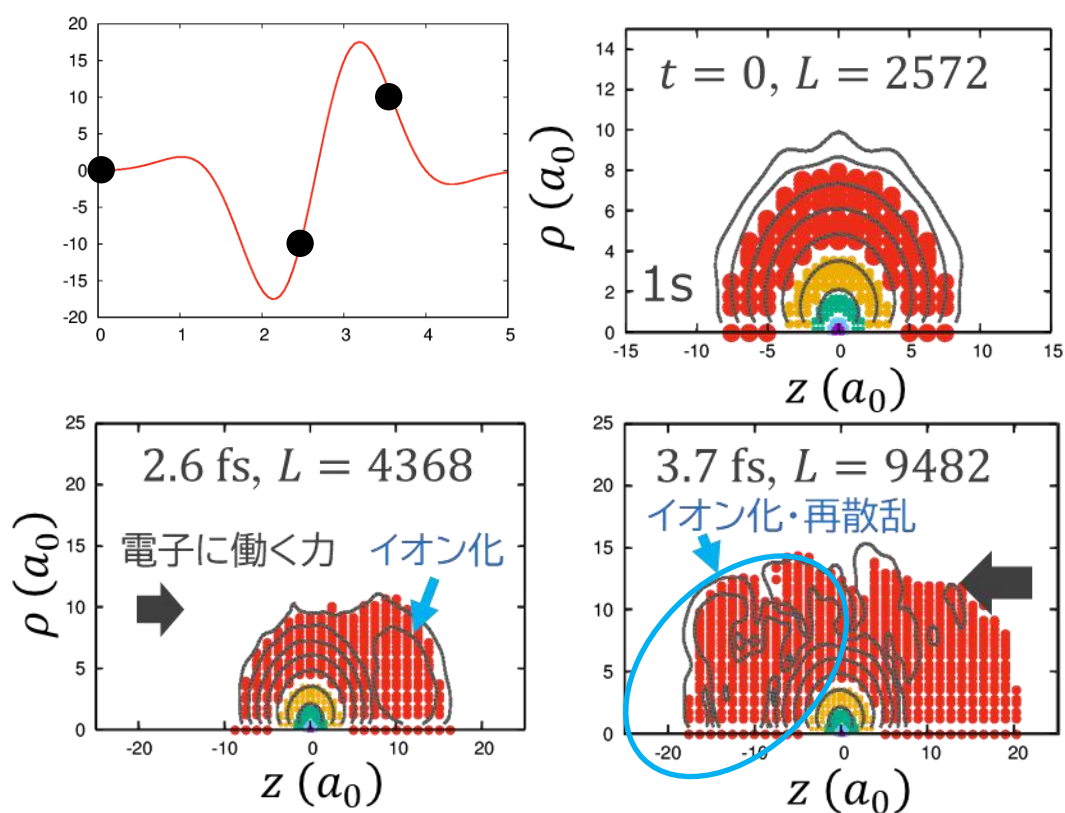


図 3.20 (a) トンネルイオン化を誘起する高強度近赤外パルス。 (b-d) それぞれ初期時刻、パルスの第 2 ピーク付近、第 3 のピーク付近における $\rho|\Psi|^2$ を円柱座標上にプロットしたもの。等高線は $10^{-7} a_0^{-3}$ から 10 倍間隔で表示している。電場の第 2 ピーク付近(~ 2.5 fs)で、電場から電子に働く力の向きにイオン化が起きた。その後、電場の向きが変わると(~ 3.5 fs) 反対方向へのイオン化と、先に飛び出した波束の再散乱が確認できた。

3.5 水素分子の並進・振動ダイナミクスへの適用

この節では、本手法を水素分子の on-the-fly 量子動力学計算に適用し、その結果を厳密解法であるグリッド法を用いた場合の結果と比較して、その有効性を検証した。ここでは、重心も含めて分子全体の並進ダイナミクスも扱う。

3.5.1 計算条件

本手法ではポテンシャルや Hessian の値を求めるために電子状態計算を何度も行う。そこで本章では、計算コストを軽減するために SCC-DFTB 法を使用した(詳細は 2.2 節参照)。ポテンシャル行列 \mathbf{V} の評価には局所調和近似を用いた。

水素分子は全部で $3 \times 2 = 6$ 個の自由度を持っているので、核波束は空間について 6 次元の関数になる。初期波束には次式のようなガウス波束を用いた。

$$\Psi(\mathbf{x}, t = 0) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \quad (3.44)$$

$$\psi_k(\mathbf{x}_k) = \exp\left(-(\mathbf{x}_k - \mathbf{R}_k)^T \boldsymbol{\beta}(\mathbf{x}_k - \mathbf{R}_k) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_k^T (\mathbf{x}_k - \mathbf{R}_k) + \zeta\right) \quad (k = 1, 2) \quad (3.45)$$

ここで $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2\}$ であり、 $\mathbf{x}_k = (x_k, y_k, z_k)^T$ はそれぞれ水素 k の位置座標である。 ζ は規格化定数である。幅パラメーター $\boldsymbol{\beta}$ は対角行列とし、その対角成分は $\beta_{xx} = 19 a_0^{-2}$, $\beta_{yy} = \beta_{zz} = 1.6 a_0^{-2}$ とした。 $\psi_k(\mathbf{x}_k)$ の中心位置は $\mathbf{R}_1 = (0.47, 0, 0)^T \text{ \AA}$, $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{R}_1$ とした。これは、 $R_{1x} - R_{2x} > R_e = 0.74 \text{ \AA}$ (R_e : 平衡核間距離) となるような値である。ここで R_e の値は DFTB 計算から得られたものである。また中心運動量は $\mathbf{P}_k = (2, 0, 0)^T \hbar/a_0$ とした。この場合、水素分子は振動しつつ、 x 軸の正方向に並進運動する(図 3.21)。

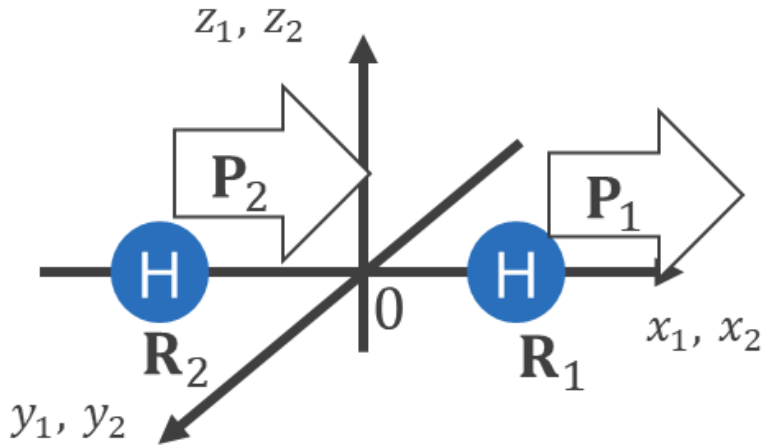


図 3.21 初期条件から考えられる水素分子のダイナミクスの模式図。水素分子は振動しつつ x 軸正方向に重心が並進する。

波束の展開には 1 種類の位相空間格子上に並ぶ次のようなガウス基底を用いた。

$$g_j(\mathbf{x}) = g_1^{(j)}(\mathbf{x}_1)g_2^{(j)}(\mathbf{x}_2) \quad (3.46)$$

$$g_k^{(j)}(\mathbf{x}_k) = \exp\left(-\left(\mathbf{x}_k - \mathbf{X}_k^{(j)}\right)^T \boldsymbol{\alpha} \left(\mathbf{x}_k - \mathbf{X}_k^{(j)}\right) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_k^T \left(\mathbf{x}_k - \mathbf{X}_k^{(j)}\right) + \zeta\right) \quad (3.47)$$

j は基底を区別する添え字である（中心位置 $\mathbf{X}_1^{(j)}$ と $\mathbf{X}_2^{(j)}$ で一つの分子の構造 j を表している）。ここで、基底の幅パラメーターの行列 $\boldsymbol{\alpha}$ も対角行列とする。初期波束の中心に対応する構造が平衡核間距離からずれていることから、波束の相対座標 $\mathbf{x}_R = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1$ 軸方向への運動量は初期時刻より増加すると考えられる。そこで、増加する運動量をカバーできるように式(3.29)から対角成分を $\alpha_{xx} = 56 a_0^{-2}$, $\alpha_{yy} = \alpha_{zz} = 1.6 a_0^{-2}$ とした。

本シミュレーションでは、基底を x_1 - x_2 平面上のみに並べることで波束の運動を x 軸上に制限しているため、6 次元のガウス基底を用いているが y, z 方向には波束は広がらない。計算精度と安定性を確保するため、完備性パラメーター $\gamma \sim 0.08$ 程度とした。このとき基底の配置間隔は $a_k = 0.07 a_0$ となる。基底の中心運動量 \mathbf{p}_k は、初期波束の運動量期待値と等しい $(2, 0, 0) \hbar/a_0$ と 0 の 2 通り計算した。図 3.22 に初期波束と展開に用いた基底を示した。波束は x_1, x_2 以外の 4 自由度を積分したものを表示している。青の破線は相対座標 \mathbf{x}_R 軸を、黒の破線は重心位置 $\mathbf{x}_G = (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2)/2$ 軸 ($\mathbf{x}_R = R_e$) を表している。初期波束の展開には 180 個のガウス基底を用いた。

- 相対座標 x_R 軸
- 重心座標 x_G 軸 ($x_R = R_e$)

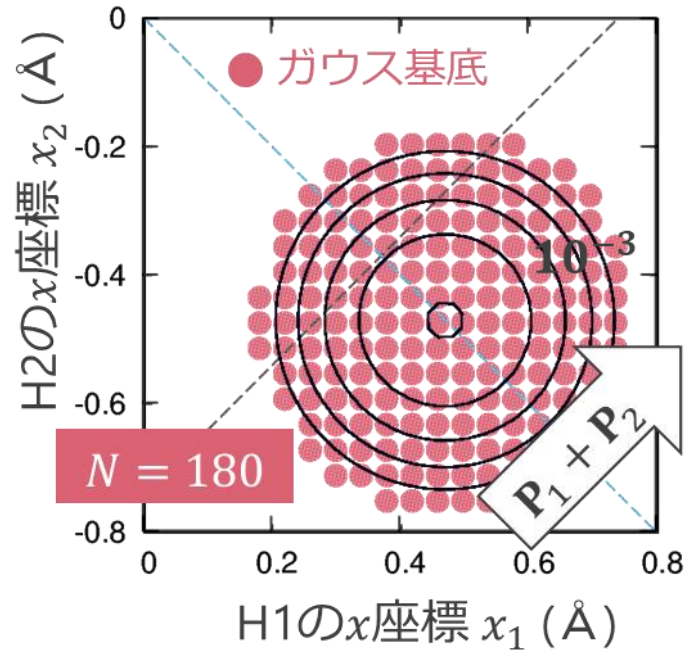


図 3.22 本シミュレーションにおける初期波束の確率密度の等高線表示（黒線）と展開に用いたガウス基底（赤丸）。一番外側の等高線で $|\Psi|^2 = 10^{-3} a_0^{-2}$ 。等高線は 10 倍間隔で表示している。基底の数は 180 個である。青の破線は相対座標 x_R 軸を、灰色の破線は重心位置 x_G 軸 ($x_R = R_e$) を表している。

3.5.2 波束の時間発展：厳密解法との比較

まず基底の中心運動量が $\mathbf{p}_k = (2,0,0) \hbar/a_0$ の場合の結果から説明する。図 3.23 に、波束の時間発展の様子と展開に用いているガウス基底を示す。初期時刻における波束の中心は、水素分子の平衡核間距離よりも長い位置にあるので、波束は核間距離が縮む x_R 軸の負方向へと運動を始める。同時に、波束は x_G 軸正方向に運動量を与えられているので、その方向に並進運動をする。また並進対称性をもつので、 x_G 軸方向に拡散をする。時刻 4 fs 付近で、波束はこれ以上 x_R 軸の負方向へ進まなくなり、その後、時刻 9 fs まで x_R 軸の正方向へと分子振動に対応した運動をする。一方、重心の並進運動と波束の拡散はこの間も同様に続く。ガウス基底自動展開法により、運動に合わせて基底が新たに配置されていることがわかる。展開に用いているガウス基底の数の時間変化を図 3.24 に示す。波束は常に重心運動と拡散をしているので基底の数は増加し続ける。

● 展開に用いたガウス基底

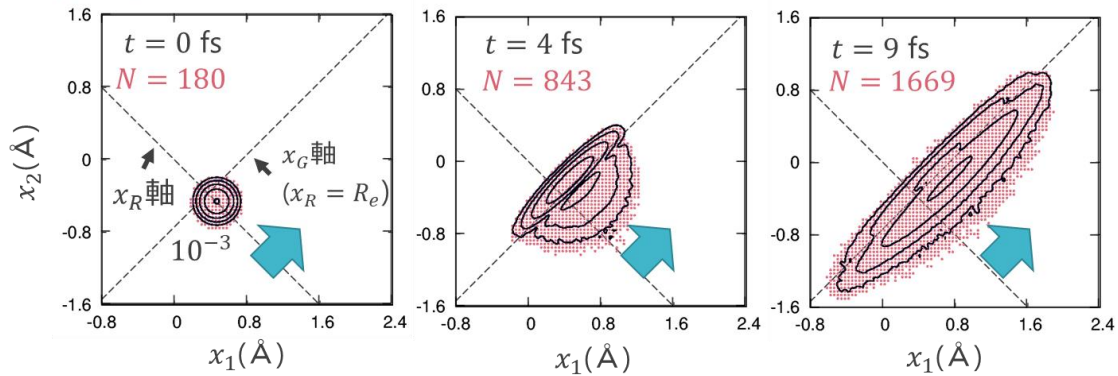


図 3.23 初期時刻から $t = 9$ fs までの核波束の時間発展の様子と展開に用いた基底(赤点)。波束は x_1, x_2 以外の 4 自由度を積分したものを表示している。波束は x_R 軸方向に沿って振動しつつ x_G 軸方向に重心移動および拡散する。基底は波束のダイナミクスに合わせて配置されていく。

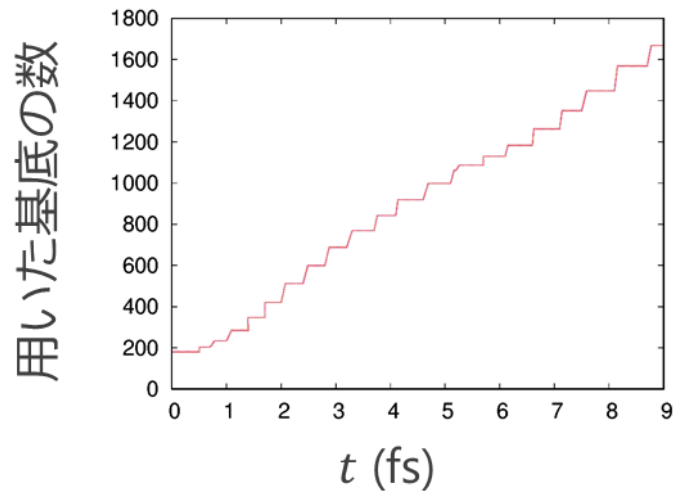


図 3.24 展開に用いたガウス基底の数の時間変化。波束の重心運動と拡散に対応して常に増加し続ける。

続いて、波束のダイナミクスを x_R 軸方向と x_G 軸方向に分解して、厳密解法であるグリッド法と比較した。まず、振動ダイナミクスを適切に記述できているかを確認するため、全波動関数の確率密度 $|\Psi|^2$ を相対座標 x_R 以外の 5 自由度について積分して得られる確率密度 $|\Psi_R|^2$ を x_R に対してプロットした (図 3.25)。時刻 $t = 4$ fs 付近で波束がポテンシャル障壁に反射されて、再び初期位置へと戻る様子が確認できる。青線で示された本手法で計算した波束と黒破線で示された厳密解法で計算した波束はよく一致している。

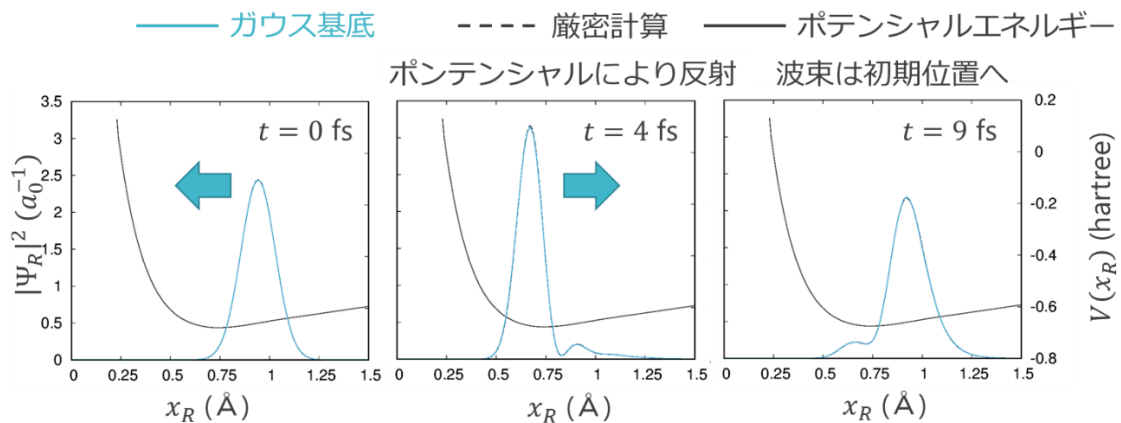


図 3.25 時刻 $t = 0, 4, 9$ fs における確率密度 $|\Psi_R|^2$ の相対座標 x_R に対するプロット。青線と黒破線はそれぞれ本手法と厳密解法から得られた $|\Psi_R|^2$ である。黒線はポテンシャル曲線である。厳密解法の結果と本手法の結果はよく一致している。

次に、重心のダイナミクスを適切に記述できているかを確認するため、 $|\Psi|^2$ を重心位置 x_G 以外の 5 自由度について積分して得られる確率密度 $|\Psi_G|^2$ を x_G に対してプロットした (図 3.26)。運動量を与えられていることにより、 $|\Psi_G|^2$ の中心は x_G の正方向に移動する。同時に、 $|\Psi_G|^2$ は一定のポテンシャル上を運動する波束なので単調に広がっていく。図から、振動ダイナミクスと同様に重心のダイナミクスも厳密解法の結果と本手法の結果でよく一致していることがわかる。この結果から、本手法によって水素分子の核波束ダイナミクスを on-the-fly で適切に記述できることがわかる。

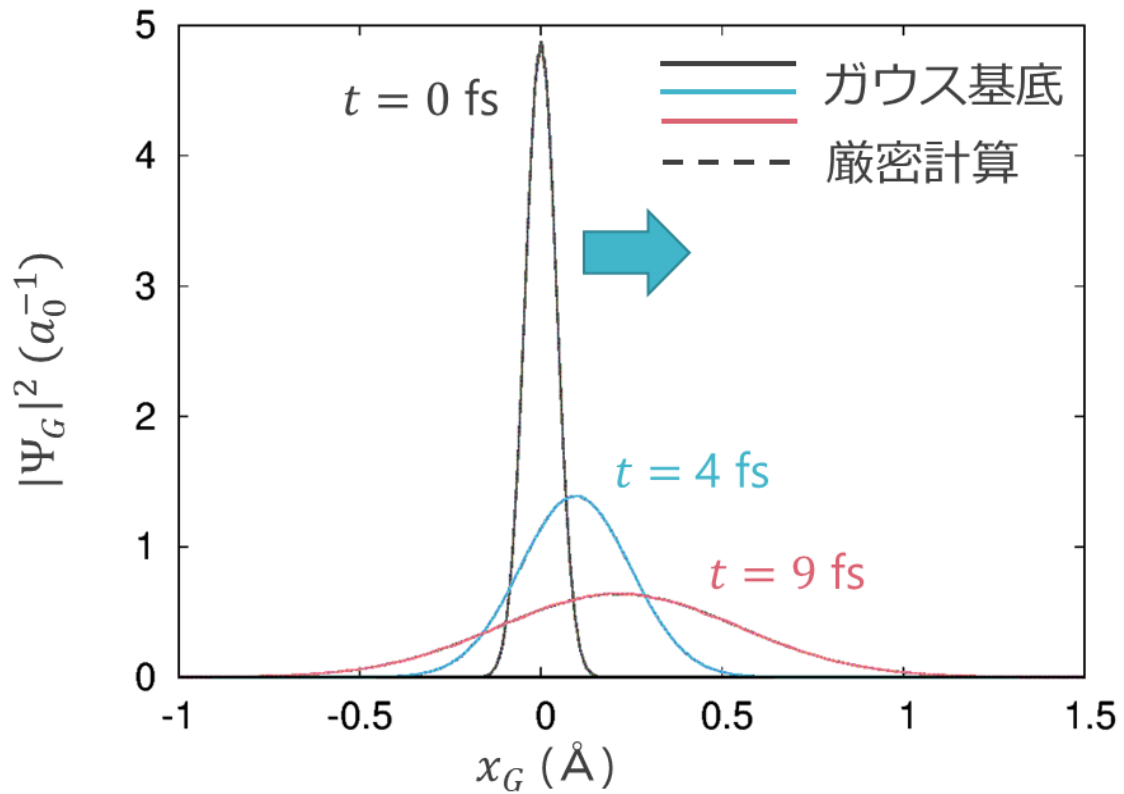


図 3.26 時刻 $t = 0, 4, 9$ fs における確率密度 $|\Psi_G|^2$ の相対座標 x_G に対するプロット。実線と破線はそれぞれ本手法と厳密解法から得られた $|\Psi_G|^2$ である。実線の色は時刻に対応している (黒、青、赤がそれぞれ $t = 0, 4, 9$ fs に対応)。振動ダイナミクスと同様に重心のダイナミクスも厳密解法の結果と本手法の結果でよく一致している。

先程の計算では、波束の初期時刻での運動量期待値 $\langle \Psi(0) | \hat{p} | \Psi(0) \rangle$ と等しい中心運動量をもつ基底を用いた。続いては、基底の中心運動量を $\mathbf{p}_k = \mathbf{0}$ とした場合のシミュレーション結果を説明する。図 3.27 に波束の時間発展の様子と展開に用いているガウス基底を示す。先程の場合と用いている基底の数に多少の違いはあるが、波束の時間発展の様子は図 3.23 とほぼ一致している。また、図 3.28 と図 3.29 にそれぞれ、 $|\Psi_R|^2$ と $|\Psi_G|^2$ を厳密解法と比べたものを示す。こちらも振動、並進ダイナミクスどちらも厳密解法と一致した。初期波束の運動量期待値と基底の中心運動量が少し異なっているにもかかわらず、波束の時間発展を追跡できることがわかる。

● 展開に用いたガウス基底

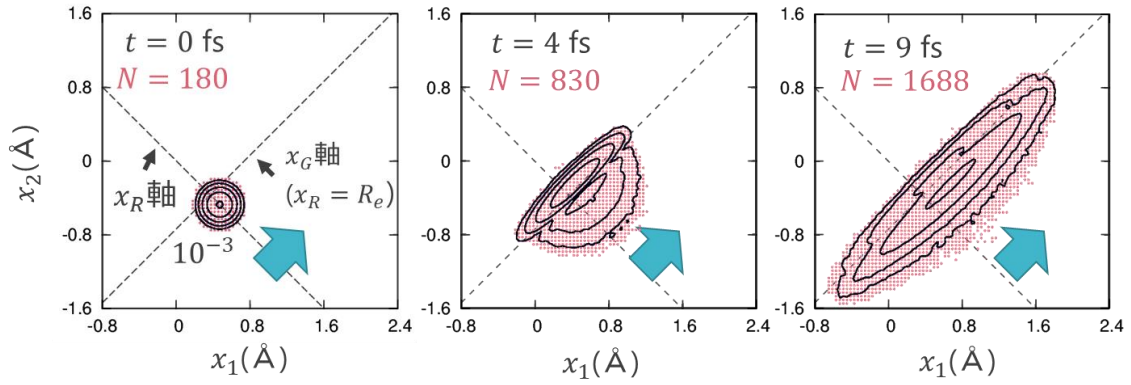


図 3.27 基底の中心運動量を $\mathbf{p}_k = \mathbf{0}$ としたときの波束の時間発展の様子。 $\mathbf{p}_k = (2,0,0) \hbar/a_0$ の場合と用いている基底の数に多少の違いはあるが図 3.23 とほぼ一致している。

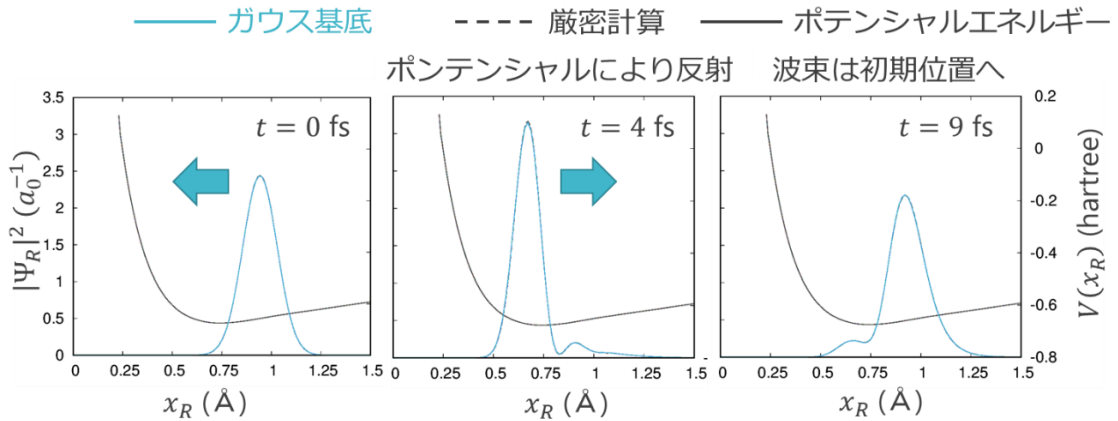


図 3.28 $\mathbf{p}_k = \mathbf{0}$ の場合の、時刻 $t = 0, 4, 9$ fs における確率密度 $|\Psi_R|^2$ の相対座標 x_R に対するプロット。青線と黒破線はそれぞれ本手法と厳密解法から得られた $|\Psi_R|^2$ である。黒線はポテンシャル曲線である。厳密解法の結果と本手法の結果はよく一致している。

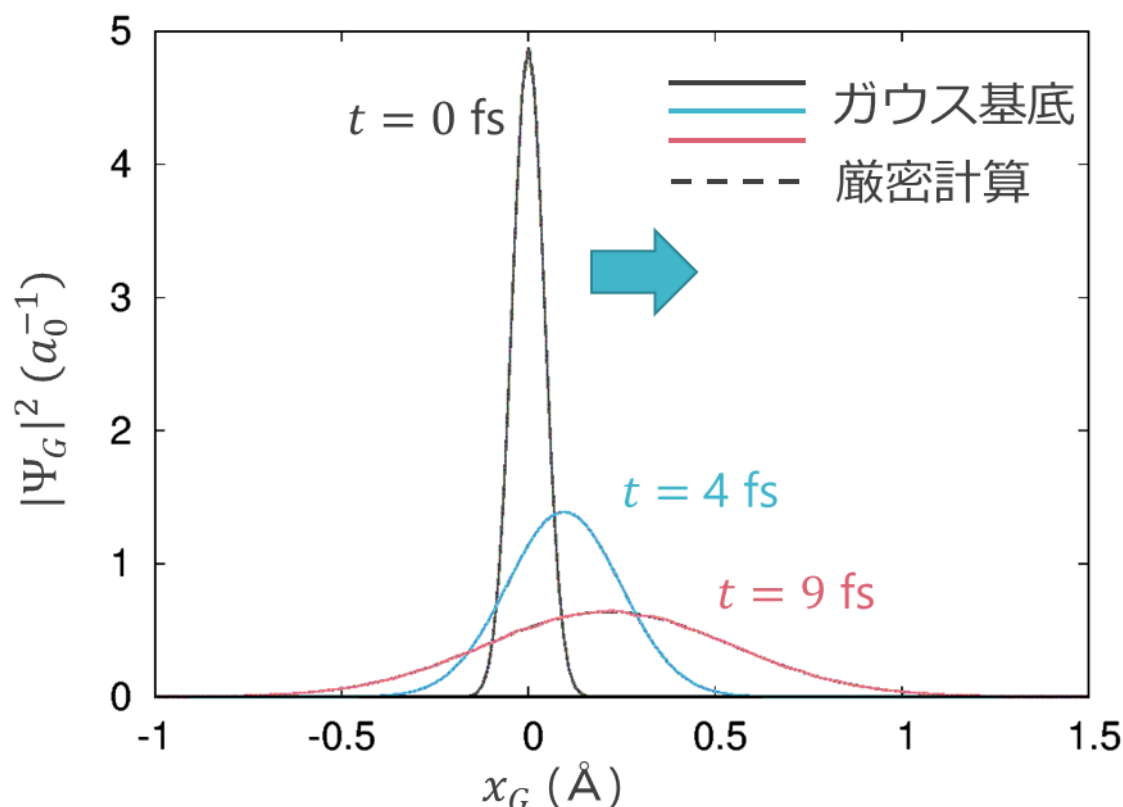


図 3.29 $\mathbf{P}_k = \mathbf{0}$ の場合の、時刻 $t = 0, 4, 9$ fs における確率密度 $|\Psi_G|^2$ の相対座標 x_G に対するプロット。実線と破線はそれぞれ本手法と厳密解法から得られた $|\Psi_G|^2$ である。実線の色は時刻に対応している（黒、青、赤がそれぞれ $t = 0, 4, 9$ fs に対応）。振動ダイナミクスと同様に重心のダイナミクスも厳密解法の結果と本手法の結果でよく一致している。

3.5.3 ポテンシャルの補間

ここでは、なるべく電子状態計算を少なくするためにポテンシャル V_0 と Hessian \mathbf{V}_2 の補間を行った場合の結果と厳密解法の結果を比較する。ここで用いる補間方法は以下のとおりである(図 3.30)。

1. まず、展開に用いるガウス基底の中心位置 \mathbf{X}_j においてのみ電子状態計算を行う。
2. 隣接している \mathbf{X}_j と $\mathbf{X}_{j'}$ の中点 $\mathbf{X}_{jj'}$ での V_0 と \mathbf{V}_2 の値を、手順 1 で得られた \mathbf{X}_j と $\mathbf{X}_{j'}$ での値の平均値で補間する。ここで $|\mathbf{X}_j - \mathbf{X}_{j'}|$ が格子間隔の $\sqrt{2}$ 倍以下のとき、 \mathbf{X}_j と $\mathbf{X}_{j'}$ は隣接していると定義する。
3. 互いに隣接していない \mathbf{X}_j と $\mathbf{X}_{j'}$ の中点 $\mathbf{X}_{jj'}$ が手順 1, 2 で計算した点と一致する場合、その点での V_0 と \mathbf{V}_2 の値をそのまま使用する。そうでない場合は電子状態計算で評価する。

- 電子状態計算を行う点 \mathbf{x}_j
- 補間を行う点 $\mathbf{x}_{jj'}$

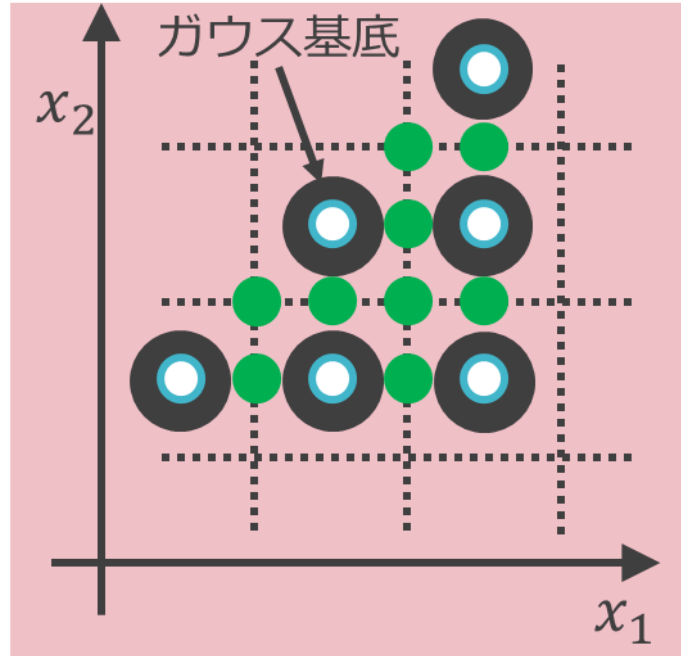


図 3.30 本節で用いる補間法において、電子状態計算を行う点 \mathbf{x}_j (青枠丸)と補間を行う点 $\mathbf{x}_{jj'}$ (緑丸)。黒丸はガウス基底。

この補間法を用いて計算した時間発展の様子を厳密解法と比較した結果を図 3.31 に示す。どの時刻でも、厳密解法とほぼ一致しており、補間を用いても波束のダイナミクスを問題なく記述できることがわかる。前節のシミュレーションでは核間距離が異なる構造 94 点で電子状態計算を行っていたのに対して、補間をした場合には 46 点であった。補間をすることで、電子状態計算の回数を半分以下に減らし、効率よく時間発展を追跡できることがわかる。基底の数が L であれば、 \mathbf{x}_j の数は L , $\mathbf{x}_{jj'}$ の数は $\sim L^2/2$ であるため、 L が大きい程補間によって減らすことができる電子状態計算の割合は大きくなると考えられる。

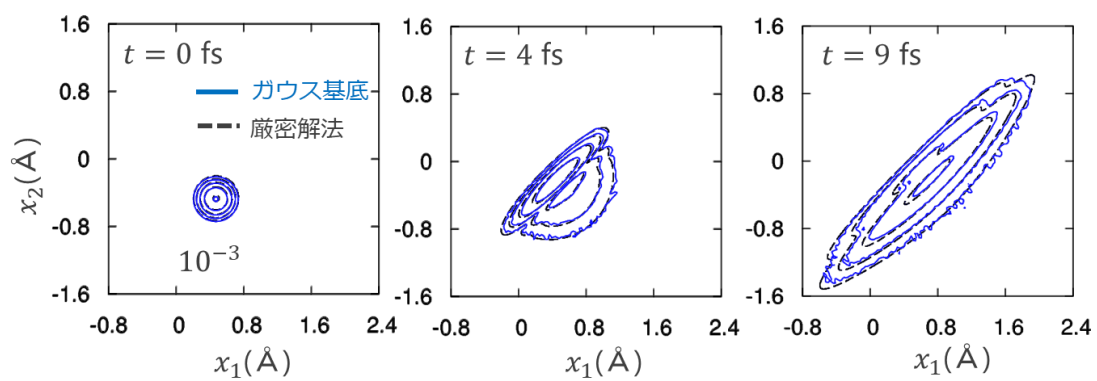


図 3.31 補間を用いたガウス基底自動展開法と厳密解法の比較。2 つの結果は、どの時刻でもほぼ一致していることがわかる。

第 3 章のまとめ

本章の内容は以下の 3 つにまとめることができる。

(1) モデルに対する自動展開法の適用と他の手法との比較・精度検証

2 次元 2 重井戸モデルポテンシャルに我々が開発した自動展開法を適用した結果、本手法は BEL MCG 法や aTG 法といった空間固定ガウス基底を用いた他の手法よりも少ない基底で正確に波束のトンネルダイナミクスを記述することができた。

(2) 強レーザー場中の電子ダイナミクスへの適用

本手法を強レーザー誘起電子ダイナミクスへと適用できるように拡張した。複数種類の格子状に配置した異なる幅を持つ基底から、クーロンポテンシャル中の運動量の大きさに応じた適切な幅をもつものを選んで波動関数を展開することで、特異点を含む 3 次元水素原子の定常状態や分布反転を効率的に記述できた。また、拡張した自動展開法を高強度近赤外パルスが誘起する電子ダイナミクスに適用し、トンネルイオン化と再散乱を定性的に記述することができた。

今後の展望として、多原子・多電子系(つまり分子系)への適用が挙げられる。本手法を、複数の原子核が作るクーロンポテンシャルが存在する系に拡張するのは容易である。多電子系については、多電子ダイナミクスを効率よく計算できる多配置時間依存 Hartree-Fock 法 (Multi-configurational time-dependent Hartree-Fock method, MCTDHF 法) [21] と組み合わせることで実現できると考えられる。MCTDHF 法では複数の 1 電子軌道 $\psi_j(t)$ から作られるスレーター行列式で全波動関数 $\Psi(t)$ を展開する手法で、強レーザー場中における一酸化炭素 CO のトンネルイオン化と高次高調波発生の計算などに適用されている[22]。

$$\Psi(t) = \sum_i C_i(t) \|\psi_1(t)\psi_2(t) \dots \psi_N(t)\| \quad (3.48)$$

(3) 小さな分子 H₂ への適用

我々が開発したガウス基底自動展開法を電子状態計算と組み合わせて、実際の分子の on-the-fly 量子動力学計算に適用することを目的とし、重心運動を含む水素分子のダイナミクスをあらかじめポテンシャル曲面を求めずに on-the-fly で計算した。その結果を実空間グリッド法による厳密計算と比較して、波束の時間発展を適切に記述できることを確かめた。また、本手法のボトルネックである電子状態計算の回数を減らすため、ポテンシャルの補間を行った。その結果は厳密解法とよく一致し、補間を行わない場合と比べて、電子状態計算の回数を半分に減らすことができた。

自動展開法は、波束の移動先が予測できない複雑なダイナミクスを効率的に記述することができる。第 4 章では、反応経路や遷移状態といった PES の情報を利用して効率的に波束のダイナミクスを記述する手法を提案する。

参考文献

- [1] M. D. Feit, J.A. Fleck, Jr., and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* 47, 412 (1982).
- [2] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* 110, 11152 (1999).
- [3] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 62, 1544 (1975).
- [4] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 65, 4979 (1976).
- [5] S. I. Sawada, R. Heather, B. Jackson, and H. Metiu *J. Chem. Phys.* 83, 3009 (1985).
- [6] K. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 975 (2009).
- [7] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* 110, 263202 (2013).
- [8] T. Murakami and T. J. Frankcombe, *J. Chem. Phys.* 149, 134113 (2018).
- [9] T. Murakami and T. J. Frankcombe, *J. Chem. Phys.* 150, 144112 (2019).
- [10] M.A.C. Saller and S. Habershon, *J. Chem. Theory Comput.* 13, 7, 3085 (2017)
- [11] S. G. Mallat and Z. Zhang, *IEEE Trans. Signal Process.*, 41, 12, 3397 (1993).
- [12] 荒井雄太, “位相空間上でのガウス基底展開自動化に基づいた波束動力学法の開発と多次元トンネリングへの適用”, 東北大学, 2018, 博士論文.
- [13] Y. Arai, K. Suzuki, M. Kanno, H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* 708, 170 (2018).
- [14] M. J. Davis and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 71, 3383 (1979).
- [15] P. A. Dirac, *Math. P. Philos. Soc.* 26, 376 (1930).
- [16] J. Frenkel, *Wave Mechanics: Advanced General Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1934).
- [17] J. Crank and P. Nicolson, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 43, 50 (1947).
- [18] A. M. Perelomov, *Theor. Math. Phys.* 6, 156 (1971).
- [19] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, 20, 1307, (1965).
- [20] M. Uiberacker, T. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoeef, V. Yakovlev, M. F. Kling et al., *Nature* 446, 627 (2007).
- [21] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* 392, 533 (2004).
- [22] S. Ohmura, T. Kato, T. Oyamada, S. Koseki, H. Ohmura and H. Kono, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 51, 034001 (2018).

第 4 章

構造ベースガウス基底展開法の開発: マロンアルデヒドへの適用

4.1 序論

4.1.1 反応経路

化学反応において反応物から生成物が得られるまでの原子の動き、すなわち反応経路を知ることは反応を理解・制御する上で非常に重要である。反応経路は、任意の座標系において遷移状態(Transition state, TS)から反応物および生成物に対応する平衡構造(Equilibrium structure, EQ)へと下る PES 上の最急降下経路または最小エネルギー経路として定義できる。座標として質量加重座標を使用した場合、この経路は反応固有座標 (Intrinsic reaction coordinate, IRC)と呼ばれ[1]、反応メカニズムの議論に広く用いられている。近年の前田らによる反応経路自動探索法 (Global reaction route mapping, GRRM)[2]の開発により、ある化学組成をもつ系に対して、全ての TS, EQ およびそれらを繋ぐ IRC 経路を知ることができるようになってきている。

4.1.2 本章の目的

我々は、量子効果が関与する化学反応の効率的な記述を目的として、分子構造に対応したデカルト座標ガウス基底を考え、これらを対象の化学反応において重要な構造や反応経路（およびそれらの周辺）に重点的に配置し、分子波束を展開する構造ベースガウス(Structure-based Gaussian, SBG)基底展開法を開発した(図 4.1)。4.2 節では、その方法論について詳しく説明する。本手法における最も重要なアイディアは、「化学的に重要な点に集中的に配置したガウス基底を用いて波束を効率的に展開する」ことである。4.3 節では、シンプルな 2 次元 4 重井戸モデルにこのアイディアを適用することで、精度を犠牲にすること無く、波束ダイナミクスをほぼ正確に記述できることを示す。4.4 節では、二原子調和振動子モデルを用いて SBG 基底の並進・回転エネルギーについて考察する。最後に、4.5 節では 9 原子分子であるマロンアルデヒドのトンネル分裂の計算に本手法を適用した結果を示す。

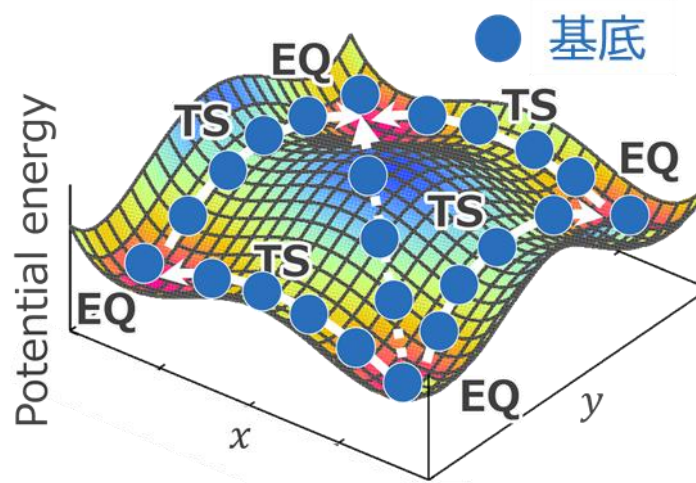


図 4.1 SBG 基底展開法の模式図。EQ 周辺とそれらを結ぶ反応経路に沿って基底を集中的に配置する。

4.2 理論

この節では我々の開発した SBG 基底展開法について説明する。まず、4.2.1 節で SBG 基底の定義と本手法の特徴や利点を説明する。本手法では並進・回転自由度の分離に座標変換を用いない。その代わりに本手法がどのように重心と回転を分離するかを 4.2.3 節で説明する。4.2.4 節では、SBG 基底の幅パラメーターを決める方法について述べる。最後に、4.2.5 および 4.2.6 節で SBG 基底の配置に用いる補助的な内部座標や疑似的な座標格子について説明する。

4.2.1 SBG 基底展開法

本手法では、計算を単純にするために空間に固定された N 原子系のデカルト座標 $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\}$ を採用する。ここで $\mathbf{x}_a = (x_a, y_a, z_a)$ は原子 a の原子核のデカルト座標である。 \mathbf{x} 上に固定されたガウス基底 $g_j(\mathbf{x})$ の中心位置 \mathbf{X}_j は次のように表される。

$$\mathbf{X}_j = \{\mathbf{x}_1^{(j)}, \mathbf{x}_2^{(j)}, \dots, \mathbf{x}_N^{(j)}\} \quad (4.1)$$

ここで、 $\mathbf{x}_a^{(j)}$ は分子の構造 j を表す \mathbf{x}_a の具体的な値である。同様に、デカルト座標における中心運動量 \mathbf{P}_j は $\mathbf{P}_j = \{\mathbf{p}_1^{(j)}, \mathbf{p}_2^{(j)}, \dots, \mathbf{p}_N^{(j)}\}$ と表される。 $g_j(\mathbf{x})$ の幅パラメーター α_j には多くの選択肢があるが、本手法では α_j は 3×3 行列 $\alpha_1^{(j)}, \alpha_2^{(j)}, \dots, \alpha_N^{(j)}$ が対角に並び、その他の要素が 0 のブロック対角行列とする。

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} \alpha_1^{(j)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2^{(j)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_N^{(j)} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

α_j が(4.2)の形で書けると、単一の $g_j(\mathbf{x})$ は N 個の一粒子ガウス関数の積となり、異なる原子間の相関を含まない。

$$g_j(\mathbf{x}) = \exp \left\{ \sum_{a=1}^N \left[-(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_a^{(j)})^T \alpha_a^{(j)} (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_a^{(j)}) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_a^{(j)} (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_a^{(j)}) \right] + \zeta_j \right\} \quad (4.3)$$

$g_j(\mathbf{x})$ は、 \mathbf{X}_j で指定された分子構造の周辺で大きな振幅を持つガウス関数と解釈される。本研究では、このような $g_j(\mathbf{x})$ を SBG 基底と呼ぶ。

SBG 基底展開法では分子波動関数を効率的に展開するために、対象となる系の EQ やそれらを結ぶ反応経路の周辺に、SBG を集中的に配置する。本手法では、任意の反応経路（または SBG）を追加・削除することに制限はなく、各反応経路や各 SBG の役割を詳細に検討することができる。これにより、時間依存または時間非依存の Schrödinger 方程式の解に大きく寄与する SBG のみを選択することで、使用する SBG の数を抑えることができる。個々の SBG の役割は、それが他の SBG から線形独立であれば、1 つずつでも調べることができる。SBG を適切な位置に配置するために、基準座標や曲線座標などを補助的に使用してもよいが、そのような補助的な座標はハミルトニアン行列 \mathbf{H} を計算するためには必要ない。本手法は、実際の行列評価の積分にはデカルト座標だけを使うので、ある意味で座標フリーであり、複雑な積分の評価を避けることができる。また、他の SBG との重なりが数値的な不安定性をもたらす臨界値を超えない限り、任意の SBG を任意の位置に配置することができる。

4.2.2 重心および回転運動の分離

SBG 基底展開法は量子的な並進・回転ダイナミクスも扱うことができるが、本研究では化学反応のような内部運動に焦点を当てる。本手法では、内部ハミルトニアンを構築する標準的な手順を踏む代わりに、ダイナミクスに寄与する適切な SBG を見つけるために分子がとり得る多数の構造から必要な数の構造を \mathbf{X}_j で指定して選別する。構造を選択した後、座標変換を行わずにデカルト座標 \mathbf{x} で積分計算を実行するために以下の2つのステップを実行する。

(i) 展開に使用する全構造が同じ質量中心 \mathbf{x}_G を持つように、 \mathbf{X}_j を平行移動する。

$$\mathbf{x}_G = \frac{\sum_{a=1}^N m_a \mathbf{x}_a^{(j)}}{M} \quad (4.4)$$

ここで $M = \sum_{a=1}^N m_a$ は系の全質量である。このようにして、展開に使用する全ての SBG $\{g_j(\mathbf{x})\}$ の質量中心に関する期待値が同じになるように制限する。

(ii) ある \mathbf{X}_j から別の $\mathbf{X}_{j'}$ に変化する際に角運動量が発生しない(Eckart 条件)ようにすべての \mathbf{X}_j を \mathbf{x}_G の周りで回転させる。以上 2 つのステップを経ると、 \mathbf{H} の固有関数の並進・回転成分は、異なる内部状態でもほぼ同じになると予想される。

しかし、一般的に上記の (i) と (ii) の手順では、 $g_j(\mathbf{x})$ の並進、回転および内部自由度を完全に分離することができない。これは内部エネルギー成分 (内部運動エネルギーおよび位置エネルギー) の値に影響を与える可能性がある。この影響を最小限にするために、全運動エネルギー \hat{T}_{total} と並進エネルギー \hat{T}_G (系の質量中心の運動エネルギー) の期待値を利用する。 \hat{T}_{total} と \hat{T}_G は、原子 a のデカルト座標を用いてそれぞれ次式のように表される。

$$\hat{T}_{\text{total}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{m_a} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \right) \quad (4.5)$$

$$\hat{T}_G = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left(\sum_{a=1}^N \frac{\partial}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\sum_{a=1}^N \frac{\partial}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\sum_{a=1}^N \frac{\partial}{\partial z_a} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

式(4.6)は、系の質量中心の運動量 \mathbf{p}_G が原子の運動量の総和 $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{p}_N$ に等しいという関係より導いた。 $\langle g_j | \hat{T}_{\text{total}} | g_{j'} \rangle$ および $\langle g_j | \hat{T}_G | g_{j'} \rangle$ を要素にもつ行列をそれぞれ $\mathbf{T}_{\text{total}}$, \mathbf{T}_G とする。内部自由度の運動エネルギー演算子 \hat{T} を次式で定義する。

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{total}} - \hat{T}_G \quad (4.7)$$

\hat{T} の行列は $\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{total}} - \mathbf{T}_G$ で与えられる。

系の波動関数を得る方法は 2 つ考えられる。1 つ目は、SBG 基底で表した全ハミルトニアン $\mathbf{H} = \mathbf{T}_{\text{total}} + \mathbf{V}$ を対角化する方法である。ここでポテンシャル行列 \mathbf{V} の行列要素は $\langle g_j | V(\mathbf{x}) | g_{j'} \rangle$ で与えられる。 \mathbf{H} の固有値 $\{E_i\}$ に対する固有状態を $\{\Psi_i(\mathbf{x})\}$ で表す。

$$\Psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^L A_{ij} g_j(\mathbf{x}) \quad (4.8)$$

\hat{T}_G , \hat{T} , $V(\mathbf{x})$ および $\hat{H} = \hat{T}_G + \hat{T} + V(\mathbf{x})$ が明確に定義されているので、 $\{E_i\}$ は 3 つの成分 $E_i = T_{Gi} + T_i + V_i \equiv \langle \Psi_i | \hat{T}_G + \hat{T} + V(\mathbf{x}) | \Psi_i \rangle$ に分解することができる。2 つ目の方法は内部エネルギー $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化する方法である。対角化で得られる固有値および固有状態をそれぞれ $\{T_i^o + V_i^o\}$, $\{\Psi_i^o(\mathbf{x})\}$ とする。

$$\Psi_i^o(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^L A_{ij}^o g_j(\mathbf{x}) \quad (4.9)$$

$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ の対角化によって得られた固有状態と固有関数は上付き添え字 o で表す。 $\Psi_i^o(\mathbf{x})$ に対する全エネルギー E_i^o は $E_i^o = T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o \equiv \langle \Psi_i^o | \hat{T}_G + \hat{T} + V(\mathbf{x}) | \Psi_i^o \rangle$ のように分解できる。

系の並進運動エネルギーが内部運動に与える影響を最小限に抑えるためには、 T_{Gi} または T_{Gi}^o が固有状態 $\Psi_i(\mathbf{x})$, $\Psi_i^o(\mathbf{x})$ に依存しないことが望ましい。この場合、 $T_i + V_i$ あるいは $T_i^o + V_i^o$ は状態 i の内部エネルギーと見なせる。このとき並進エネルギーは相対エネルギー $E_i - E_j$ からは適切に消去されていると推定できる。内部状態の時間発展に $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ の対角化を使用する場合、全ハミルトニアン $\mathbf{H} = \mathbf{T}_{\text{total}} + \mathbf{V}$ を $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ に置き換える必要がある。

4.2.3 変分法による幅パラメーターの決定

この節では幅パラメーター $\alpha_a^{(j)}$ の決定法について説明する。まずは平衡構造 $\mathbf{e0}$ ($V(\mathbf{X}_{\mathbf{e0}}) = 0$) に配置された SBG 関数 $g_{\mathbf{e0}}(\mathbf{x})$ に対する $\hat{H} = \hat{T}_{\text{total}} + V(\mathbf{x})$ の期待値を式で表す。平衡構造 $\mathbf{X}_{\mathbf{e0}}$ 周辺のポテンシャル $V(\mathbf{x})$ は局所調和近似で評価する。 $\alpha_a^{(\mathbf{e0})}$ を変分的に決定することで $g_{\mathbf{e0}}(\mathbf{x})$ を $\mathbf{e0}$ の最低状態に近づける。そのため、まず $\alpha_a^{(\mathbf{e0})}$ は既に決まっているものとして、変分パラメーター η_a を $g_{\mathbf{e0}}(\mathbf{x})$ の $\alpha_a^{(\mathbf{e0})}$ を $\eta_a \alpha_a^{(\mathbf{e0})}$ に置き換える形で導入する。 $g_{\mathbf{e0}}(\mathbf{x})$ の中心運動量を 0 とすると、ポテンシャルエネルギー V と全運動エネルギー T_{total} は次式で与えられる。

$$V = \langle g_{\mathbf{e0}} | \hat{V} | g_{\mathbf{e0}} \rangle = \frac{1}{8} \sum_{a=1}^N \frac{1}{\eta_a} \text{Tr} \left(\mathbf{V}_a^{(\mathbf{e0})} \frac{1}{\alpha_a^{(\mathbf{e0})}} \right) \quad (4.10)$$

$$T_{\text{total}} = \langle g_{\mathbf{e0}} | \hat{T}_{\text{total}} | g_{\mathbf{e0}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \frac{\hbar^2}{m_a} \eta_a \text{Tr} \left(\alpha_a^{(\mathbf{e0})} \right) \quad (4.11)$$

ここで $\mathbf{V}_a^{(\mathbf{e0})}$ は $\mathbf{e0}$ における原子 a についての局所的な 3×3 原子ヘシアン行列である。 η_a に対して変分法を適用して $T_{\text{total}} + V$ を最小化する場合、 $\partial \langle g_{\mathbf{e0}} | \hat{T}_{\text{total}} + \hat{V} | g_{\mathbf{e0}} \rangle / \partial \eta_a = 0$ から次式を得る。

$$\eta_a = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{m_a}{\text{Tr}(\alpha_a^{(\mathbf{e0})})} \text{Tr} \left(\mathbf{V}_a^{(\mathbf{e0})} \frac{1}{\alpha_a^{(\mathbf{e0})}} \right)} \quad (4.12)$$

$\alpha_a^{(e0)}$ には多くの選択肢があるが、 $\mathbf{v}_a^{(e0)}$ を用いて次式のように表すのが最も単純な方法の一つである。

$$\left(\alpha_a^{(e0)}\right)^2 = \frac{m_a}{4\hbar^2} \mathbf{v}_a^{(e0)} \quad (4.13)$$

式(4.13)の $\alpha_a^{(e0)}$ をパラメーターとして持つ SBG は、 $\mathbf{v}_a^{(e0)}$ を力の定数とする調和ポテンシャルに束縛された独立原子に対する基底状態波動関数である。 $\alpha_a^{(e0)}$ として式(4.13)を用いる場合、式(4.12)より $\eta_a = 1$ となる。このように、並進エネルギーも含めた全エネルギーを最小化するような幅パラメーターの決定法を変分スキーム I と呼ぶことにする。このとき、式(4.10)と(4.11)は次式のようにになる。

$$T_{\text{total}} = V = \frac{\hbar}{4} \sum_{a=1}^N \frac{1}{\sqrt{m_a}} \text{Tr} \sqrt{\mathbf{v}_a^{(e0)}} \quad (4.14)$$

これは $T_{\text{total}} = V$ の形でビリアル定理が成り立っていることを意味する。

続いて $g_{e0}(\mathbf{x})$ に対する $\hat{H} - \hat{T}_G = \hat{T} + \hat{V}$ の期待値を考える。ここで内部運動エネルギー \hat{T} は式(4.7)で定義される。式(4.6)を用いると、明確に並進エネルギー期待値を計算できる。

$$T_G = \langle g_{e0} | \hat{T}_G | g_{e0} \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{a=1}^N \eta_a \text{Tr} \left(\alpha_a^{(e0)} \right) \quad (4.15)$$

期待値 $T + V$ は内部エネルギーとみなせる。ここで $T = \langle g_{e0} | \hat{T} | g_{e0} \rangle$ である。回転の効果については後で議論する。平衡構造 \mathbf{x}_{e0} 周辺の $V(\mathbf{x})$ を局所調和近似で評価する場合、 $T + V$ は $(\mathbf{p}_a^{(e0)} = \mathbf{0})$ で次式のようにになる。

$$\langle g_{e0} | \hat{T} + \hat{V} | g_{e0} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \left[\frac{\hbar^2 (M - m_a)}{M m_a} \eta_a \text{Tr} \left(\alpha_a^{(e0)} \right) + \frac{1}{4\eta_a} \text{Tr} \left(\mathbf{v}_a^{(e0)} \frac{1}{\alpha_a^{(e0)}} \right) \right] \quad (4.16)$$

第一項と第二項はそれぞれ内部運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V に関係する。 η_a に対して変分法を適用して $T + V$ を最小化する場合、 $\partial \langle g_{e0} | \hat{T} + \hat{V} | g_{e0} \rangle / \partial \eta_a = 0$ から次式を得る。

$$\eta_a = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{M m_a}{(M - m_a) \text{Tr} \left(\alpha_a^{(e0)} \right)}} \text{Tr} \left(\mathbf{v}_a^{(e0)} \frac{1}{\alpha_a^{(e0)}} \right) \quad (4.17)$$

式(4.17)に式(4.13)の $\alpha_a^{(e0)}$ を代入すると次式のようにになる。

$$\eta_a = \sqrt{\frac{M}{M - m_a}} \quad (4.18)$$

式(4.13)および(4.18)を式(4.16)に代入すると T と V は次式のようにになる。

$$\begin{aligned}
T = V &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{m_a} \sqrt{\frac{M - m_a}{M}} \text{Tr}(\alpha_a^{(e0)}) \\
&= \frac{\hbar}{4} \sum_{a=1}^N \sqrt{\frac{M - m_a}{M m_a}} \text{Tr} \sqrt{\mathbf{v}_a^{(e0)}}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

この場合、 T と V は互いに等しく、内部エネルギー $T + V$ に対してビリアル定理が成り立っている。 $T + V$ を最小化するような幅パラメーターの決定法を変分スキーム II と呼ぶことにする。

4.2.4 反応経路ハミルトニアンと局所基準座標

本節および次節では、展開に使用する構造 $\{\mathbf{x}_j\}$ の選択法について述べる。SBG 基底展開法では、4.2.2 節の 2 つのステップ(i)と(ii)によって決定される条件の下で、波動関数の展開に使用する構造 $\{\mathbf{x}_j\}$ を自由に選ぶことができる。その中でも展開に適しているのは、なんらかの内部座標に沿った構造であると考えられる。反応経路ハミルトニアン[3]から導かれる座標は、 N 原子系の分子構造を用意するのに役に立つ。このアプローチではまず、互いに直交する 7 つの自由度、すなわち無限小の回転、並進、および反応座標 s (反応経路に沿った弧の長さ) を指定する。そして、射影行列 \mathbf{K}_Q を対角化することで反応経路上の任意の点 s で残りの $3N - 7$ 個の座標を定義する。

$$\mathbf{K}_Q = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\mathbf{K}_H(\mathbf{1} - \mathbf{P}) \tag{4.20}$$

ここで \mathbf{K}_H は質量加重座標における $3N \times 3N$ の Hessian 行列、 \mathbf{P} は上述の 7 つの自由度への射影演算子である。対角化の結果、 \mathbf{K}_Q は反応経路に直交する振動モードの周波数に対応する $3N - 7$ 個の非ゼロの固有値 $\{\omega_l^2\}$ を持つことになる。このようにして得られる $3N - 7$ 個の座標は局所基準座標と呼ばれる。

分子構造は、反応座標 s と s に直交する $3N - 7$ 個の局所基準座標が作る合計 $3N - 6$ 次元空間の任意の点を使って指定することができる。一方、SBG 法では、様々な演算子の行列要素を評価するための積分は、デカルト座標 \mathbf{x} を用いて行われる。この意味では、SBG 法において内部座標は絶対に必要なものではなく、その役割は二次的なものである。

4.2.5 配置空間における疑似格子の摂動的構築

波動関数の展開に全次元の正方格子のすべての点（構造）を使うことは、多原子分子では不可能である。その代わりに本手法では、反応座標 s と基準座標を利用して摂動的に構築した「疑似格子」から SBG を選択することで、展開に使う構造の数を抑える。疑似格子を構築するために、以下のような補助的な振動座標を導入する。(i) EQ における基準振動モード $\{k\}$ 、(ii) 反応座標 s における式(4.20)を対角化して得られる $3N - 7$ 個の振動モード $\{l_s\}$ 。個々の振動座標 $\{k\}$ および $\{l_s\}$ に対して、間隔 $\{\Delta Q_k\}$ および $\{\Delta Q_{l_s}\}$ を決め、その間隔で並んだ隣接 SBG 間の重なり積分が位相空間格子の構築に適した値になるようにする。本研究では、この重なり積分の値を $0.6 \sim 0.75$ 程度に設定する。

以下では、具体的な SBG 基底セットの構築法について説明する。まず最小セットとして、各 EQ と反応座標 s に沿った構造に対応する SBG を用意する。最小セットに含まれる SBG の数は L_{\min} と表す。以下の 2 つのステップで最小セットに対して SBG を追加する。

ステップ 1：各基準座標に沿った SBG の追加

EQ から基準座標 $\{k\}$ に沿って ΔQ_k あるいは $-\Delta Q_k$ ずれた位置に SBG を配置する(図 4.2)。一般に、各 EQ に対して $(3N - 6) \times 2$ 個ずつ SBG を用意する。この $\{\pm \Delta Q_k\}$ の構造を 1 次シフトと呼ぶ。さらに EQ から $\Delta Q_k + \Delta Q_k$ と $-\Delta Q_k - \Delta Q_k$ ずれた位置に 2 つ SBG を追加することもできる。これらの構造は 2 次対角シフトと呼ぶ。2 次までの対角シフト位置の SBG を全て取り入れると、1 つの EQ の周りの SBG の数は $(3N - 6) \times 4$ となる。

ステップ 2：複数モードの組み合わせによる配置空間での疑似格子の構築

2 つの異なるモード k, k' に関する 4 つの 1 次シフト $\pm \Delta Q_k$ と $\pm \Delta Q_{k'}$ の組み合わせから疑似格子を構築することができる ($k = k'$ の場合は 2 次対角シフトとして除外)。こうした構造を 2 次非対角シフトと呼ぶことにする ($k \neq k'$)。例えば、 ΔQ_k と $-\Delta Q_{k'}$ との組み合わせは、EQ 構造から k 番目の基準座標に沿って ΔQ_k だけ、 k' 番目の基準座標に沿って $\Delta Q_{k'}$ だけ変位した構造を意味する。1 つの EQ 周辺の 2 次非対角シフトの数は合計で、 $4 \times (3N - 6)(3N - 7)/2$ であり、 $3N - 6$ 個の基準座標上の 3 点 $\{0, \pm \Delta Q_k\}$ から作られる格子点の数である 3^{3N-6} よりもはるかに小さくなる。3 次シフト、すなわち 3 つの 1 次シフト $\pm \Delta Q_k$, $\pm \Delta Q_{k'}$, $\pm \Delta Q_{k''}$ の組み合わせも、対角化の計算量が多くなければ可能である。

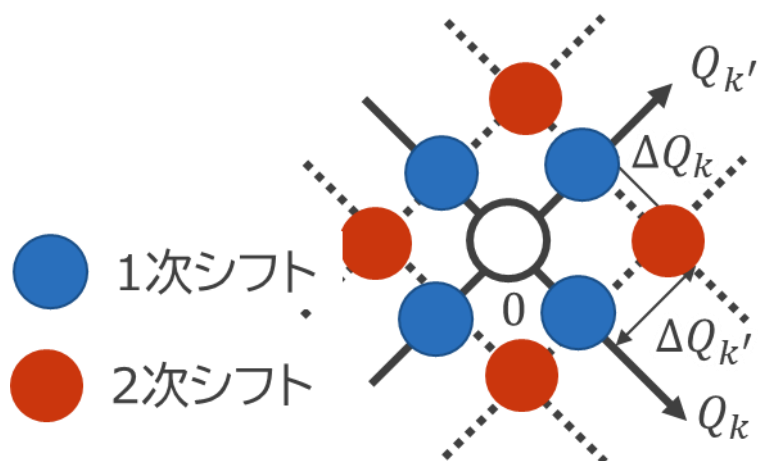


図 4.2 基準座標 k および k' から構築された疑似格子。青丸は 1 次シフト、赤丸は 2 次非対角シフトの SBG である。

ステップ 1 と 2 は、 $3N - 7$ の反応経路上における振動モード $\{l_s\}$ にも適用できる。この場合、1 次シフトの数は $(3N - 7) \times 2$ となる。

基準振動座標は、反応に関与する振動モード $\{k_p\}$ からなる主要グループと、それ以外の振動モード $\{k_s\}$ からなる副グループに分類することができる。例えば、2 次非対角シフトは、主要グループに属するすべての異なる振動モードのペア ($\{k_p = k'_p\}$ を除く $\{k_p\}$ と $\{k'_p\}$ の組み合わせ) に加え、主要グループと副グループの組み合わせ ($\{k_p\}$ と $\{k_s\}$ の組み合わせ) により用意することが可能である。

ステップ 2 で追加された SBG は、ステップ 1 で追加された SBG 基底をほぼまたは部分的にカバーすることができる。例えば、隣接する SBG 間の重なり積分が大きい場合、2 次非対角シフト位置の SBG が 1 次シフト位置の SBG 基底セットをカバーすることが起きる。必ずしも正方格子が必要ではないという点で、SBG 基底展開法はグリッドに基づく従来の波束動力学法に比べて有利である。

4.3 2次元4重井戸ポテンシャルへの適用

本手法における最も重要なアイデアの1つは、「化学的に重要な点に集中的に配置したガウス基底を用いて波束を効率的に展開する」ことである。4.3節では、比較的単純な2次元4重井戸モデルにこのアイデアを適用する。化学的に重要な点の情報を活用して配置した基底を用いることで、位相空間格子上のガウス基底自動展開法と比較して少ない基底で正確に波束のトンネルダイナミクスを記述できることを示す。

4.3.1 計算条件

2次元4重井戸ポテンシャル[4][5][6]はポルフィリンの分子内ダブル水素移動などのモデルとして用いられるポテンシャルであり、次式で表される。

$$V(x, y) = \frac{U}{d^4} \{(x^2 - d^2)^2 + (y^2 - d^2)^2 + \eta(xy - d^2)\} \quad (4.21)$$

本研究では、井戸間の障壁の高さ $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ 、井戸と障壁の距離 $d = 1 a_0$ 、カップリングパラメーター $\eta = 5 \times 10^{-4} a_0^2$ とする。カップリング項 $\eta(xy - d^2)$ が存在するため、4つの井戸のうち、BとCはA、Dよりも 2.4 cm^{-1} だけエネルギーが高い。

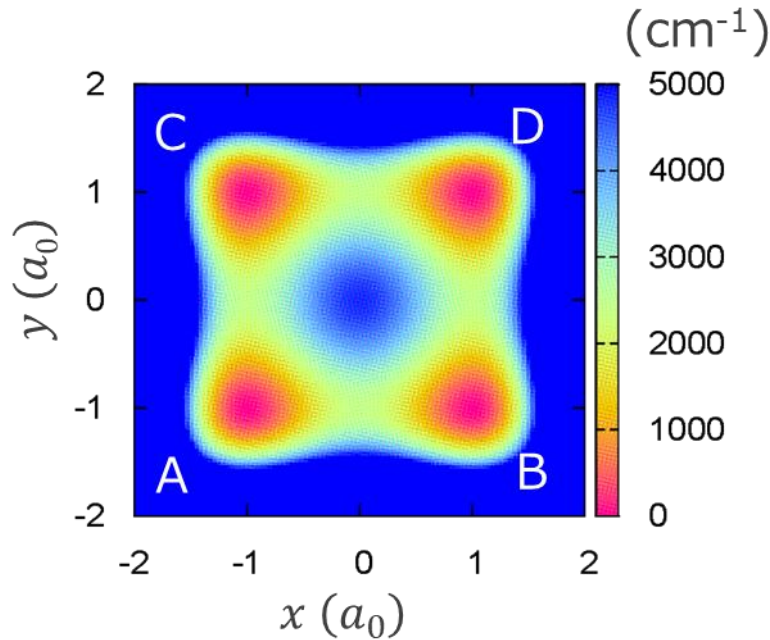


図 4.3.2 次元4重井戸ポテンシャルのカラーマップ。隣り合う井戸間の障壁の高さが U 、対角上の井戸間にある障壁 ($x = y = 0$ の障壁)の高さは $2U$ となる。カップリング項により、BとCの井戸はA、Dの井戸よりも 2.4 cm^{-1} 高くなる。

2次元4重井戸ポテンシャル中に存在する波束 $\Psi(x, y, t)$ のトンネルダイナミクスを、SBG 展開法を用いて計算し、位相空間格子上の自動展開法[7]およびグリッド法による結果と比較した。初期波束は、次式で表される井戸 A に局在する単一のガウス関数とした。

$$\Psi(x, y, t = 0) = \left(\frac{2\alpha_x}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{2\alpha_y}{\pi}\right)^{1/4} \exp[-\alpha_x(x - x_0)^2 - \alpha_y(y - y_0)^2] \quad (4.22)$$

質量は $m_x = m_y = 1836 m_e$ 、幅パラメータは $\alpha_x = \alpha_y = 5.8 a_0^{-2}$ 、中心位置は $x_0 = y_0 = -0.96 a_0$ とした。これは 2次元4重井戸ポテンシャルの下から4つの固有状態 $(\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ のうち、3状態 $(\varphi_0, \varphi_1, \varphi_3)$ の重ね合わせでできる局在波束

$$\Psi = c_0\varphi_0 + c_1\varphi_1 + c_3\varphi_3 \quad (4.23)$$

に対応している。このとき $c_0 = 0.593$, $c_1 = 0.702$, $c_3 = 0.376$ となる。

SBG 展開法(ここでは、単にガウス基底を EQ と反応経路に重点的に置く方法)および自動展開法で使用した全てのガウス基底について、幅パラメータ α_j は全て初期波束と同じとし、平均運動量 $\mathbf{P}_j = \mathbf{0}$ とした。SBG 基底展開法による計算では、ガウス基底は図 4.4 のように井戸周辺および隣接井戸間を結ぶ直線経路に合計 56 個配置した。これらの基底は、完備性パラメータ $\gamma \approx 0.08$ (隣接基底間の重なり ~ 0.88) の位相空間格子に並んでいる。

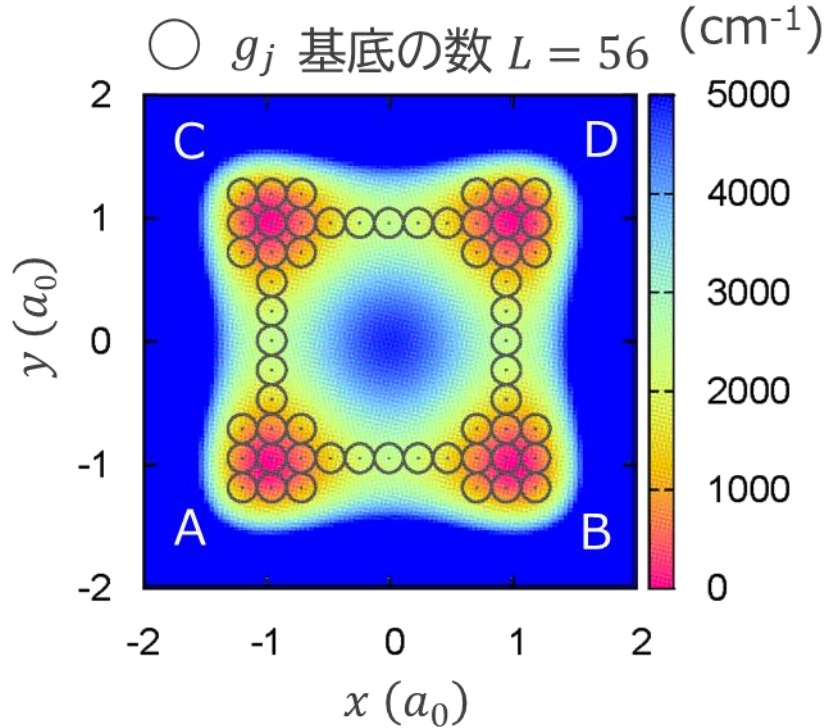


図 4.4 SBG 展開法で使用したガウス基底(丸)の配置。各井戸周辺に 9 個、隣接井戸間を結ぶ 4 つの直線経路に 5 個ずつ、合計 56 個の基底を配置した。隣接基底間の重なりは ~ 0.88 である。

比較対象である自動展開法を用いた計算[7]では、完備性パラメーター $\gamma = 0.08$ (隣接基底間の重なり 0.88)、展開のしきい値 $\epsilon = 1.0 \times 10^{-6} a_0^{-2}, \delta = 9.0 \times 10^{-4} a_0^{-2}$ としている。精度を比較するための実空間グリッド法による計算では、 $-2 a_0 \leq x \leq 2 a_0, -2 a_0 \leq y \leq 2 a_0$ の領域に 128^2 点のグリッドを用意した。時間ステップは 0.1 fs とした。

4.3.2 結果と考察

図 4.5 に SBG 展開法およびグリッド法を用いて計算した $P_A = |\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|^2$ と $P_D = |\langle \Psi_D | \Psi(t) \rangle|^2$ の時間変化を示す。ここで、 Ψ_D は次式で表される井戸 D に局在した単一ガウス関数である。

$$\Psi_D(x, y) = \left(\frac{2\alpha_x}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{2\alpha_y}{\pi} \right)^{1/4} \exp[-\alpha_x(x + x_0)^2 - \alpha_y(y + y_0)^2] \quad (4.24)$$

時間と共に波束は別の井戸へと移動するが、約 49 ps 後には初期時刻と同じ状態に戻ることがわかる。SBG 展開法とグリッド法によって得られた結果が良く一致することから、図 4.4 のように井戸周辺と隣接井戸間を結ぶ直線経路に配置した基底のみで、ほぼ正確に波束のトンネルダイナミクスを記述できることがわかる。

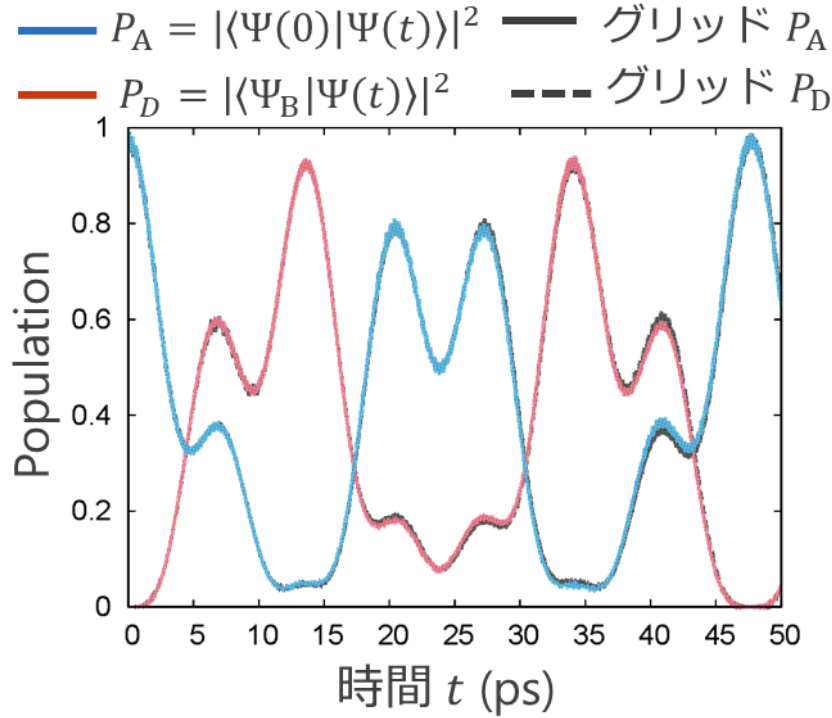


図 4.5 P_A および P_D の時間変化。青線と赤線は SBG 展開法で計算した P_A および P_D 、黒実線と黒破線はグリッド法で計算した P_A および P_D である。波束は 49 ps で初期時刻と同じ状態に戻ってくる。

自動展開法による波束の時間発展の結果[8]を図 4.6 に示す。黒と青の等高線はそれぞれ自動展開法およびグリッド法で得られた波束の確率密度 $|\Psi(x, y, t)|^2$ を、赤点は展開に使用しているガウス基底を表している。自動展開法による結果とグリッド法による結果は良く一致している。基底は波束の時間発展に合わせて選ばれ、最終的に 358 個となった。基底の選択にポテンシャルの情報を全く利用しない自動展開法(波動関数の時間変化だけを利用)と比べて SBG 展開法は少ないダイナミクスの特徴を再現している。また、自動展開法では対角上の井戸間の基底を選んでいるが、SBG 展開法では使用せずともダイナミクスの特徴を記述できているので、これらの基底の時間発展への寄与は相対的に小さいと考えられる(表 4.1 参照)

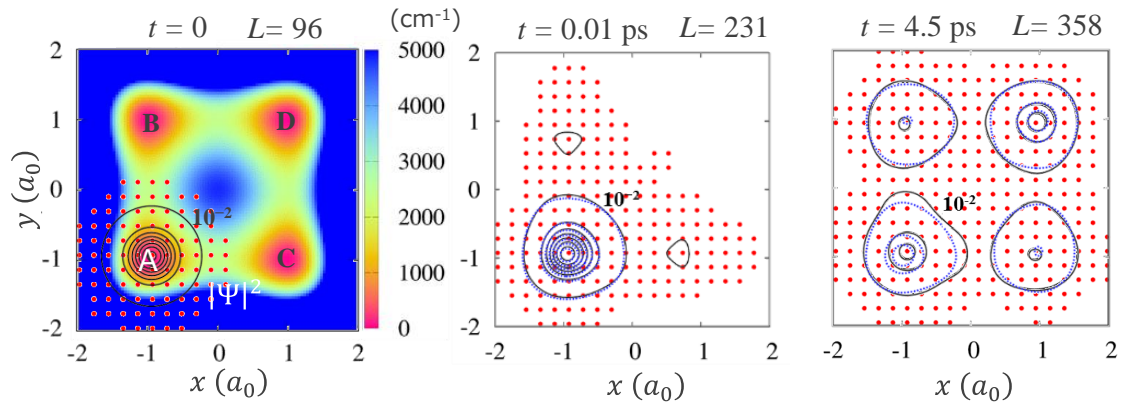


図 4.6 自動展開法による波束の時間発展の結果[8]。黒と青の等高線はそれぞれ自動展開法およびグリッド法で得られた波束の確率密度 $|\Psi(x, y, t)|^2$ を、赤点は展開に使用しているガウス基底を表している。ガウス基底は $0.2 a_0$ 間隔で並んでいる。自動展開法による結果とグリッド法による結果は良く一致している。

上記のトンネルダイナミクスは、主に下から 4 つの固有状態 ($\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$) に支配されている。本アプローチが図 4.4 の基底配置で適切にダイナミクスを記述できるのは、これらの固有状態間のエネルギー $\Delta E_{ii'} = E_i - E_{i'}$ を正確に評価しているからであると考えられる。これらの状態のエネルギーを、グリッド、自動展開法で最終的に得られた 358 の基底(図 4.6)および図 4.4 の 56 基底を用いて計算すると表 4.1 のようになった。図 4.4 の基底を用いた結果は小数点以下 2 けたまでグリッドの結果と一致している(自動展開では、小数点以下 3 桁まで)。

表 4.1 $\eta = 5 \times 10^{-4} a_0^2$ の時のポテンシャル(4.21)の固有エネルギー差 $\Delta E_{ii'} \equiv E_i - E_{i'}$.

エネルギー差	グリッド (cm ⁻¹)	自動展開 $L = 358$ (cm ⁻¹)	SBG $L=56$ (cm ⁻¹)
ΔE_{10}	1.39520	1.39531	1.39366
ΔE_{21}	2.10106	2.10091	2.10216
ΔE_{32}	1.39518	1.39515	1.40098

4.4 二原子調和振動子モデルへの適用

この節では 2 つの原子からなる調和振動子系に本手法を適用し、変分スキーム II で幅パラメーターを決めた SBG の性質と、回転エネルギーのオーダーについて考察する。

4.4.1 変分スキーム II で幅パラメーターを決めた SBG の性質

始めに、二原子分子の場合、変分スキーム II で決定された幅パラメーター $\eta_a \alpha_a^{(j)}$ を用いると分子の質量中心が厳密に分離された SBG が得られることを示す。3 次元空間上に存在する 2 つの原子 1, 2 からなる系に対して、ある構造 $j = 0$ における SBG $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ を考える。ここで、 $\mathbf{x}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ および $\mathbf{x}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ はそれぞれ原子 1, 2 のデカルト座標である。SBG の定義式(4.3)から、 $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ は次式のように表される。

$$g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \exp \left[- \left(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1^{(0)} \right)^T \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} \left(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1^{(0)} \right) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_1^T \left(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1^{(0)} \right) \right. \\ \left. - \left(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_2^{(0)} \right)^T \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \left(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_2^{(0)} \right) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_2^T \left(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_2^{(0)} \right) + \zeta_0 \right] \quad (4.25)$$

ここで、 $\mathbf{x}_1^{(0)}$ および $\mathbf{x}_2^{(0)}$ は構造 $j = 0$ における原子 1 と 2 の位置を指定するデカルト座標である。2 つの座標 \mathbf{x}_1 と \mathbf{x}_2 は、分子の質量中心 \mathbf{x}_G と相対(内部)座標 $\mathbf{x}_R = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1$ を用いて次式のように表せる。

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_G - \frac{m_2}{M} \mathbf{x}_R, \quad \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_G + \frac{m_1}{M} \mathbf{x}_R \quad (4.26)$$

ここで、 m_1 および m_2 は原子 1, 2 の質量である。 $M = m_1 + m_2$ である。式(4.26)を(4.25)に代入すると次式を得る。

$$g_0(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_R) = \exp \left[- \mathbf{x}_G^T \left(\boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} + \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \right) \mathbf{x}_G + \mathbf{x}_G^T \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_1^T \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} \mathbf{x}_G + \mathbf{x}_G^T \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \mathbf{x}_2 \right. \\ \left. + \mathbf{x}_2^T \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \mathbf{x}_G + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^T \mathbf{x}_G \right] \\ \exp \left[- \left(\frac{m_2}{M} \mathbf{x}_R + \mathbf{x}_1^{(0)} \right)^T \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} \left(\frac{m_2}{M} \mathbf{x}_R + \mathbf{x}_1^{(0)} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{m_1}{M} \mathbf{x}_R + \mathbf{x}_2^{(0)} \right)^T \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \left(\frac{m_1}{M} \mathbf{x}_R + \mathbf{x}_2^{(0)} \right) - \frac{i}{\hbar} \left(\frac{m_2}{M} \mathbf{p}_1 - \frac{m_1}{M} \mathbf{p}_2 \right)^T \mathbf{x}_R \right. \\ \left. - \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 \mathbf{x}_1^{(0)} + \mathbf{p}_2 \mathbf{x}_2^{(0)}) + \zeta_0 \right] \\ \exp \left[\frac{1}{M} \mathbf{x}_G^T \left(m_2 \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} - m_1 \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \right) \mathbf{x}_R + \frac{1}{M} \mathbf{x}_R^T \left(m_2 \boldsymbol{\alpha}_1^{(0)} - m_1 \boldsymbol{\alpha}_2^{(0)} \right) \mathbf{x}_G \right] \quad (4.27)$$

3つの指数関数部は、それぞれ並進、内部運動および $\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_R$ 間のカップリングを表している。式(4.27)の $\alpha_a^{(0)}$ を変分スキームIIで決めた $\eta_a \alpha_a^{(0)}$ に置き換えると、最後の指数部の $m_2 \alpha_1^{(0)} - m_1 \alpha_2^{(0)}$ は $m_2 \eta_1 \alpha_1^{(0)} - m_1 \eta_2 \alpha_2^{(0)}$ となる。その各項は式(4.13)と(4.18)より、次式で与えられる。

$$m_2 \eta_1 \alpha_1^{(0)} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{M m_1 m_2 \mathbf{V}_1''^{(0)}}, \quad m_1 \eta_2 \alpha_2^{(0)} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{M m_1 m_2 \mathbf{V}_2''^{(0)}} \quad (4.28)$$

ポテンシャル V は $\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$ の関数であるから、

$$\mathbf{V}_1''^{(0)} = \mathbf{V}_2''^{(0)} \quad (4.29)$$

よって $m_2 \eta_1 \alpha_1^{(0)} - m_1 \eta_2 \alpha_2^{(0)} = 0$ となる。二原子分子の場合、変分スキームIIを用いると $\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_R$ 間のカップリングは消える。これは一般の多原子系では成り立たないが、変分スキームIIは系の並進自由度と内部自由度の分離の度合いを高める効果も持っている」と推察される。

続いて、原子部分のHessianに対応する $\mathbf{V}_1''^{(0)}, \mathbf{V}_2''^{(0)}$ の具体的な形を導く。 V が調和ポテンシャルの場合、次式のように書ける。

$$V = \frac{k_f}{2} \left[\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} - R_e \right]^2 \quad (4.30)$$

ここで k_f は力の定数、 R_e は平衡核間距離である。簡単のために、分子は x 軸に平行に置かれていると仮定する(エネルギーは分子の向きに依存しない)。平衡構造を $x_2^{(0)} - x_1^{(0)} = R_e, y_1^{(0)} = z_1^{(0)} = y_2^{(0)} = z_2^{(0)} = 0$ とすると $\mathbf{V}_1''^{(0)}, \mathbf{V}_2''^{(0)}$ は次式で表される。

$$\mathbf{V}_1''^{(0)} = \mathbf{V}_2''^{(0)} = \begin{pmatrix} k_f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

式(4.31)を式(4.19)に代入すると、調和振動子の基底状態の運動エネルギー T およびポテンシャルエネルギーが厳密に得られる。

$$T = V = \frac{\hbar \omega}{4} \quad (4.32)$$

ここで、振動数 ω は、 $\sqrt{k_f/\mu}$ で与えられる。 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ は分子の換算質量である。なお、式(4.32)には回転の影響は含まれていない。

次に、SBG基底展開法における回転の影響を調べる。そのためにまず、式(4.31)を式(4.13)に代入し、 $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ の y 方向と z 方向の幅を決める正のパラメーター k'_f を導入する。 $\alpha_1^{(0)}$ と $\alpha_2^{(0)}$ は次式で与えられることになる。

$$\alpha_1^{(0)} = \frac{\sqrt{m_1}}{2\hbar} \begin{pmatrix} \sqrt{k_f} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{k'_f} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{k'_f} \end{pmatrix}, \quad \alpha_2^{(0)} = \frac{\sqrt{m_2}}{2\hbar} \begin{pmatrix} \sqrt{k_f} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{k'_f} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{k'_f} \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

3次元空間の二原子分子では、SBG基底 $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ を2乗可積分にするために、 k'_f の導入が必要である。そして、式(4.33)を式(4.11)および(4.15)に代入することによって厳密に全運動エネルギー T_{total} と並進運動エネルギー T_G を計算することができる。

$$T_{\text{total}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega'}{2} + \frac{\hbar\omega'}{2} \quad (4.34)$$

$$T_G = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \quad (4.35)$$

ここで $\omega' = \sqrt{k'_f/\mu}$ である。 x 軸に沿った運動エネルギーは、 $\hbar\omega/4$ で与えられる。原子1, 2の y 軸と z 軸に沿った運動は、 y 軸と z 軸に沿った2つの並進運動に割り当てることができる。エネルギーの各成分は、 $\hbar\omega'/4$ で与えられる。

ここで、 T_R を次式で定義する。

$$T_R = T_{\text{total}} - T_G - T_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \quad (4.36)$$

ここで T_{vib} は厳密な振動の運動エネルギー $\hbar\omega/4$ である。式(4.36)は、 y 軸(および z 軸)まわりの回転は、 $\hbar\omega'/4$ のエネルギーを持つことを示唆している。次節では、2次元空間における2原子分子の回転エネルギーの式を明示的に導くことでこの仮説を確認する。全運動エネルギーは次式のように3つの項に分解することができる。

$$T_{\text{total}} = \frac{\hbar\omega}{4} + \left(\frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \right) + \left(\frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \right) \quad (4.37)$$

第1項、第2項、第3項はそれぞれ振動 T_{vib} 、並進 T_G そして回転エネルギー T_R を表している。この分解は厳密である。予想通り、回転エネルギー T_R は、 T_{total} と T_G の差をとっても残っている。

$$T = T_{\text{total}} - T_G = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \quad (4.38)$$

一方、式(4.19)から次式が得られる。

$$V = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} + \frac{\hbar\omega'}{4} \quad (4.39)$$

$T = V$ の関係が成り立っている。また、ポテンシャル V も T_R を含む。このため、全エネルギー E_{total} は厳密な値 $T_G + T_R + E_{\text{vib}}$ よりも T_R だけ大きくなる。ここで E_{vib} は厳密な振動エネルギー $\hbar\omega/2$ である。

$$E_{\text{total}} = T_G + 2T_R + E_{\text{vib}} \quad (4.40)$$

目的のエネルギーの E_{vib} を得るためには、現在の SBG 基底展開法で計算された E_{total} から、 $T_G + T_R$ ではなく、 $T_G + 2T_R$ を引く必要がある。

4.4.2 2次元二原子モデルを用いた回転についての考察

内部運動エネルギー \hat{T} は、より正確には系の回転エネルギーを適切に表現する演算子 \hat{T}_R を用いて $\hat{T} = \hat{T}_{\text{total}} - \hat{T}_G - \hat{T}_R$ と定義するべきである。本節では、簡単な2次元2原子モデルを使って SBG 展開法における回転エネルギーの役割を大まかに評価し、系の回転エネルギーは並進エネルギーと同じオーダーであることを示す。また、内部状態には実質的に依存しないと予想される。

2次元 x - y 空間における2原子分子の SBG $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ を例にとり、 z 軸に関する角運動量の2乗の期待値から回転エネルギーを導出する。2つの原子1、2のデカルト座標はそれぞれ、 $\mathbf{x}_1 = (x_1, y_1)$, $\mathbf{x}_2 = (x_2, y_2)$ とする。 g_0 に選んだ $j = 0$ の構造は、図4.7に示すように、2つの原子が x 軸上、つまり $(x_1^{(0)}, 0)$ と $(x_2^{(0)}, 0)$ に配置されていると仮定する。

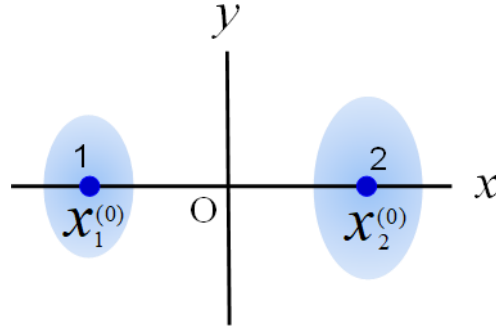


図 4.7 2次元 x - y 空間における2原子分子 SBG g_0 と対応する構造 $j = 0$ 。この構造では、2つの原子は $(x_1^{(0)}, 0)$ と $(x_2^{(0)}, 0)$ に置かれている。原点 O と分子の質量中心は一致しているとする。

このとき、 $g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ は次式のようになる。

$$g_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left(\frac{2\alpha'_{x1}}{\pi} \frac{2\alpha'_{x2}}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{2\alpha'_{y1}}{\pi} \frac{2\alpha'_{y2}}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left[-\alpha'_{x1} (x_1 - x_1^{(0)})^2 - \alpha'_{y1} y_1^2 - \alpha'_{x2} (x_2 - x_2^{(0)})^2 - \alpha'_{y2} y_2^2 \right] \quad (4.41)$$

ここで、構造 $j=0$ での $\alpha_{x1}^{(0)}$ や $\alpha_{y2}^{(0)}$ といった元の幅のパラメーターに、変分パラメーター η_1 や η_2 を掛け合わせ、 $\alpha'_{x1} = \eta_1 \alpha_{x1}^{(0)}$ や $\alpha'_{y2} = \eta_2 \alpha_{y2}^{(0)}$ としている。この系の角運動量の z 成分 \hat{J}_z は

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{z1} + \hat{J}_{z2} \quad (4.42)$$

ここで、原子 1 と 2 に対する演算子は次式で与えられる。

$$\hat{J}_{z1} = -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \quad (4.43)$$

$$\hat{J}_{z2} = -i\hbar \left(x_2 \frac{\partial}{\partial y_2} - y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \quad (4.44)$$

回転エネルギー T_R は近似的に次式で与えられる。

$$T_R = \frac{\langle \hat{J}_z^2 \rangle}{2I_0} \quad (4.45)$$

ここで $\langle \hat{J}_z^2 \rangle$ は式 (4.45) に対する \hat{J}_z^2 の期待値、 I_0 は分子の剛体回転子モデルにおける慣性 z モーメント

$$I_0 = \mu (x_2^{(0)} - x_1^{(0)})^2 \quad (4.46)$$

である。ここで、 μ は分子の換算質量である。 \hat{J}_z^2 は \hat{J}_{z1} 、 \hat{J}_{z2} を用いて次式で表すことができる。

$$\hat{J}_z^2 = \hat{J}_{z1}^2 + \hat{J}_{z2}^2 + 2\hat{J}_{z1}\hat{J}_{z2} \quad (4.47)$$

まず、 $\langle \hat{J}_{z1}\hat{J}_{z2} \rangle = 0$ である。 $\langle \hat{J}_{z1}^2 \rangle$ は

$$\langle \hat{J}_{z1}^2 \rangle = \hbar^2 \left[\alpha'_{y1} (x_1^{(0)})^2 + \frac{1}{4\alpha'_{x1}\alpha'_{y1}} (\alpha'_{x1} - \alpha'_{y1})^2 \right] \quad (4.48)$$

$\langle \hat{J}_{z1}^2 \rangle$ と $\langle \hat{J}_{z2}^2 \rangle$ を式(4.45)に代入すると、

$$T_R = \frac{\hbar^2 \left[\alpha'_{y1} (x_1^{(0)})^2 + \alpha'_{y2} (x_2^{(0)})^2 + \frac{1}{4\alpha'_{x1}\alpha'_{y1}} (\alpha'_{x1} - \alpha'_{y1})^2 + \frac{1}{4\alpha'_{x2}\alpha'_{y2}} (\alpha'_{x2} - \alpha'_{y2})^2 \right]}{2\mu (x_2^{(0)} - x_1^{(0)})^2} \quad (4.49)$$

$\alpha'_{y1} (x_1^{(0)})^2 \gg 1$ かつ $\alpha'_{y2} (x_2^{(0)})^2 \gg 1$ であれば、 T_R は以下のように近似できる。

$$T_R \approx \frac{\hbar^2 \left[\alpha'_{y1} \left(x_1^{(0)} \right)^2 + \alpha'_{y2} \left(x_2^{(0)} \right)^2 \right]}{2\mu \left(x_2^{(0)} - x_1^{(0)} \right)^2} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{m_2}{m_1} \eta_1 \alpha_{y1}^{(0)} + \frac{m_1}{m_2} \eta_2 \alpha_{y2}^{(0)} \right)}{2M} \quad (4.50)$$

ここで m_1, m_2 は原子 1,2 の質量であり、 $M = m_1 + m_2$ である。上式の右辺は、 $m_1 x_1^{(0)} + m_2 x_2^{(0)} = 0$ から導かれ、構造に関するパラメーター $x_1^{(0)}$ と $x_2^{(0)}$ を含まない。言い換えると T_R は系のサイズに依存しない。

$\alpha_{y1}^{(0)}$ と $\alpha_{y2}^{(0)}$ を前節の式(4.33)で表すと、式(4.50)の右辺は、式(4.36)の y 軸または z 軸まわりの回転エネルギー $\hbar\omega'/4$ と一致する。

$$T_R \approx \frac{\hbar \left(\frac{m_2}{m_1} \sqrt{\frac{M}{m_2}} \sqrt{m_1 k'_f} + \frac{m_1}{m_2} \sqrt{\frac{M}{m_1}} \sqrt{m_2 k'_f} \right)}{4M} = \frac{\hbar \left(m_2 \sqrt{\frac{k'_f}{\mu}} + m_1 \sqrt{\frac{k'_f}{\mu}} \right)}{4M} = \frac{\hbar\omega'}{4} \quad (4.51)$$

ここで、 $\eta_1 = \sqrt{M/m_2}$ と $\eta_2 = \sqrt{M/m_1}$ を用いた。SBG 基底展開法では、多原子分子の並進エネルギーと回転エネルギーは一般に同じオーダーになる。さらに結合伸縮に関する k_f は直交方向の k'_f よりも大きいので、 $\omega > \omega'$ すなわち $T_G > T_R$ と考えられる。

式(4.50)は、回転エネルギーが一般に変分パラメーター $\{\eta_a\}$ に比例することを示している。単一 SBG に対する式(4.16)の変分スキーム II に従って、原子 a に関する最適化された振動運動エネルギー $T_{\text{vib},a}$ と位置エネルギー V_a を次のように表現する。

$$T_{\text{vib},a} + V_a = (t_{\text{total},a} - t_{G,a} - t_{R,a})\eta_a + \frac{v_a}{\eta_a} \quad (4.52)$$

ここで、 $t_{\text{total},a}$, $t_{G,a}$, $t_{R,a}$ はそれぞれ原子 a に関する全運動エネルギー、並進運動エネルギー、回転エネルギーである。変分法の手続きにしたがって、 $\partial(T_{\text{vib},a} + V_a)/\partial\eta_a = 0$ とすると次式を得る。

$$\eta_a = \sqrt{\frac{v_a}{(t_{\text{total},a} - t_{G,a} - t_{R,a})}} \quad (4.53)$$

$$T_{\text{vib},a} = V_a = \sqrt{v_a(t_{\text{total},a} - t_{G,a} - t_{R,a})} \quad (4.54)$$

上式は、並進成分と回転成分を含まない表現になっている。全エネルギーは、式(4.54)に以下の並進エネルギー $t_{G,a}$ と回転エネルギー $t_{R,a}$ を加えることによって得られる。

$$T_{G,a} + T_{R,a} = (t_{G,a} + t_{R,a}) \sqrt{\frac{v_a}{(t_{\text{total},a} - t_{G,a} - t_{R,a})}} \quad (4.55)$$

この変分スキームでは、全エネルギーを並進エネルギー、回転エネルギー、振動エネルギーに分解することが可能である。

4.5 マロンアルデヒドへの適用

SBG 基底展開法を実在分子であるマロンアルデヒド $\text{CH}_2(\text{CHO})_2$ に適用する。マロンアルデヒドは強い分子内水素結合を持ち、計算において比較的扱いやすい原子数であることから分子内水素移動の研究におけるベンチマークとして多く用いられてきた。移動する水素 (図 4.8 の H1) は、三つの炭素からなる鎖と結合した二つの酸素原子の間に位置する。炭素原子と酸素原子は馬蹄形の骨格を形成し、酸素原子はその両端に位置している。平衡状態で平面的な構造を持ち、TS の構造は C_{2v} 対称性を示す。トンネル分裂を生じさせる対称 2 重井戸ポテンシャルが反応経路に沿って存在するため、H1 は二つの酸素原子間をトンネル効果で移動する。振動基底状態のトンネル分裂 ΔE は、Firth らの遠赤外分光実験[9]により 21.583 cm^{-1} と高い精度で測定されている。

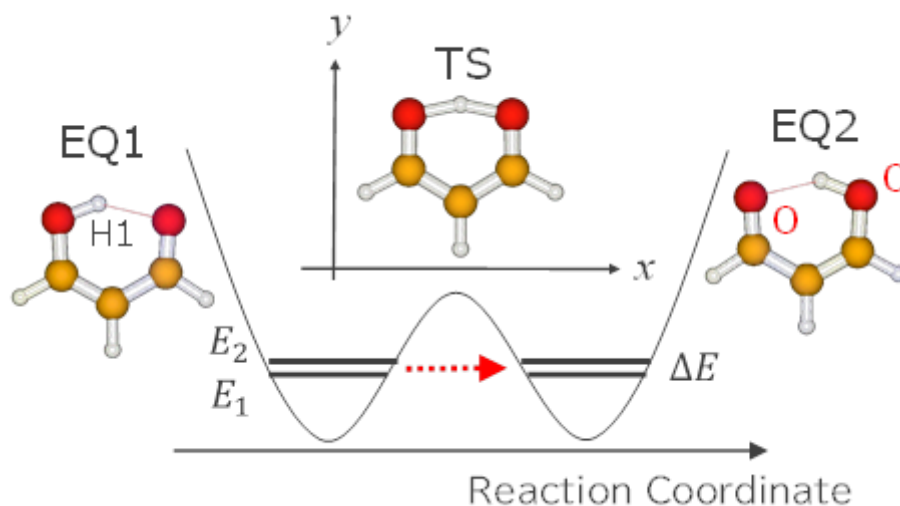


図 4.8 マロンアルデヒドの EQ よび TS の構造と反応経路に沿った電子基底状態ポテンシャル。移動する水素 H1 は、三つの炭素からなる鎖と結合した二つの酸素原子の間に位置する。トンネル分裂を生じさせる対称 2 重井戸ポテンシャルが反応経路に沿って存在するため、H1 は 2 つの酸素原子間をトンネル効果で移動する。2 つのポテンシャル極小点の左側を EQ1 とする。

理論的には、2001 年に Yagi らが MP2/6-31G(d,p) レベルの計算データを基に修正 Shepard 補間法を用いて 21 次元の完全な PES を構築した[10]。さらに 2008 年には、Wang らがより信頼できる CCSD(T)/aug-cc-pV5Z を用いて 21 次元 PES を構築している[11]。こうした PES を利用して、半古典的手法[12]や拡散モンテカルロ計算[11]、MCTDH[13]に代表される量子力学的手法など様々な手法でトンネル分裂 ΔE が計算されてきた。

以下では、SBG 展開法を用いてマロンアルデヒドの様々なエネルギーを計算した。4.5.2 節では PES の片側の井戸に位置する EQ1 に対応する単一 SBG のエネルギーを計算した。4.5.3 節では、EQ1 の周辺に 1 次シフト SBG(4.2.5 節参照)を追加し、EQ 周りの調和的なゼロ点エネルギーをどれだけ正確に再現できるか確かめた。4.5.4 節では電子状態計算に SCC-DFTB を使用し、2 つの EQ および IRC 周辺に基底を置いてトンネル分裂を計算した。基底数を少しずつ増やして計算を行い、計算結果の収束を示す指標を探した。4.5.5 節では、より高レベルの電子状態計算法である MP2/6-31G(d,p)を用いてトンネル分裂を計算した。計算がある程度収束した段階で、実験や先行研究で得られた ΔE にどれだけ近づくか確認した。最後に、SBG の展開係数を用いて水素移動の経路について考察した。

4.5.1 計算条件

マロンアルデヒドは 9 原子分子なので SBG は $3 \times 9 = 27$ 次元ガウス関数となる。以下、全ての SBG の平均運動量は $\mathbf{P}_j = \mathbf{0}$ とした。エネルギーはハミルトニアン $\mathbf{H} = \mathbf{T}_{\text{total}} + \mathbf{V}$ および内部エネルギー $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して計算する。 \mathbf{V} の評価には局所調和近似を使用した。ポテンシャルと Hessian を評価するための電子状態計算には SCC-DFTB 法[14][15]と 2 次の Møller–Plesset(MP2)法[16]を用いた。DFTB 計算には DFTB+ 1.2.2 パッケージ[14]を用いた。パラメーターセットは mio-1-1 を使用した[15]。MP2 法による計算では、基底関数として 6-31G(d,p) 基底系を使用し、電子状態計算ソフトには GAUSSIAN09 (Revision A.02)パッケージ[17]を用いた。

次に、構造 j に対する α_j を決定する簡単な手順を説明する。SBG 展開法では、 $g_j(\mathbf{x})$ の幅パラメーター α_j は原子に関する幅パラメーター $\alpha_a^{(j)}$ から構成されている。平衡構造 EQ1 および EQ2 に対する幅パラメーターを $\alpha^{(\text{EQ1})}$ および $\alpha^{(\text{EQ2})}$ と表す。変分スキーム I では、 $\alpha_a^{(\text{EQ1})}$ と $\alpha_a^{(\text{EQ2})}$ は式(4.13)より次のように決める。

$$\left(\alpha_a^{(\text{EQ1})}\right)^2 = \frac{m_a}{4\hbar^2} V_a''^{(\text{EQ1})}, \quad \left(\alpha_a^{(\text{EQ2})}\right)^2 = \frac{m_a}{4\hbar^2} V_a''^{(\text{EQ2})} \quad (4.56)$$

マロンアルデヒドの場合、TS の構造は IRC 上において EQ1 と EQ2 の中点に当たるから、 $\alpha^{(\text{TS})}$ は次式で決める。

$$\alpha^{(\text{TS})} = \frac{\alpha^{(\text{EQ1})} + \alpha^{(\text{EQ2})}}{2} \quad (4.57)$$

IRC 上の構造に対する $\alpha^{(\text{IRC})}$ を決めるために、TS と IRC 上の構造間の多次元空間における距離 r_{TS} と EQ と IRC 上の構造間の距離 r_{EQ} を利用する。これらを用いて $\alpha^{(\text{IRC})}$ を次式のように決める。

$$\alpha^{(\text{IRC})} = \frac{r_{\text{TS}}\alpha^{(\text{EQ})} + r_{\text{EQ}}\alpha^{(\text{TS})}}{r_{\text{TS}} + r_{\text{EQ}}} \quad (4.58)$$

変分スキームIIでは、Iで得られた $\alpha^{(\text{EQ})}$, $\alpha^{(\text{TS})}$, $\alpha^{(\text{IRC})}$ にパラメーター $\{\eta_a = \sqrt{M/(M-m_a)}\}$ をかける。最小セット $\{j_m\}$ から生成される1次シフトや2次シフトのような構造 $\{j_{\text{ext}}\}$ に関しては、同じパラメーター $\alpha^{(j_m)}$ を使用する。

4.5.2 EQ上の単一SBGのエネルギー

本節では、マロンアルデヒドのEQ1に対応する単一のSBG $g_{(\text{EQ1})}$ について調べた。変分スキームI・IIから幅パラメーターを決めるとき、 $g_{(\text{EQ1})}$ の内部エネルギーは、マロンアルデヒドを多次元調和振動子として近似した時のゼロ点振動エネルギーに近い値になると考えられる。そこでまず、電子状態計算にSCC-DFTBを用いて、 $g_{(\text{EQ1})}$ の各種エネルギー期待値を計算した。変分スキームIとIIでそれぞれ計算した結果を表4.2に示す。

表 4.2 SCC-DFTB で計算した単一 $g_{(\text{EQ1})}$ のエネルギー

エネルギー (cm^{-1})	DFTB	
	変分 I	変分 II
T_{G}	659.15	724.17
T	7397.69	7711.86
$T_{\text{total}} = T_{\text{G}} + T$	8056.84	8436.03
V	8056.83	7711.86
$T + V$	15454.52	15423.72
$E_{\text{total}} = T_{\text{total}} + V$	16113.67	16147.89

内部エネルギー $T + V$ は予想通り変分スキームIIのほうがIよりも 31 cm^{-1} 低い。一方、全エネルギー $T_{\text{total}} + V$ はIの方が 34 cm^{-1} 低い。Iでは $T_{\text{total}} = V$ として、IIでは $T = V$ としてビリアル定理が成立している。これは変分スキームIIでは $T + V$ が、Iでは $T_{\text{total}} + V$ が最小化されていることに起因する。EQ1における基準振動解析から得られる21の振動モードの振動数を表4.3に示す。

表 4.3 DFTB を用いて計算したマロンアルデヒドの振動数

DFTB			
振動モード k	振動数 (cm^{-1})	振動モード k	振動数 (cm^{-1})
1 (面外)	226.16	12	1231.74
2 (面外)	335.96	13	1334.33
3	366.83	14	1394.70
4	513.91	15	1494.23
5 (面外)	696.39	16	1649.90
6 (面外)	759.34	17	1782.26
7 (面外)	876.50	18	2590.93
8	883.49	19	2960.88
9 (面外)	948.85	20	3084.97
10	1074.68	21	3138.63
11	1105.66	ゼロ点振動 $E_{\text{vib},0}$	14225.17

調和的なゼロ点エネルギー $E_{\text{vib},0}$ は 14225.17 cm^{-1} となる。変分 II の $T+V$ の値は $E_{\text{vib},0}$ より 1199 cm^{-1} 高い。振動モード一つあたりのずれは $1199/21 = 57 \text{ cm}^{-1}$ である。

回転が内部エネルギーに与える影響を考慮すると、このずれはより小さくなると考えられる。4.4.2 節で回転エネルギー T_{R} は T_{G} とほぼ同じオーダーであるが、 T_{G} よりも小さいことが示されている。ここでは、マロンアルデヒドの E_{total} に対して式(4.40)の $E_{\text{total}} = T_{\text{G}} + 2T_{\text{R}} + E_{\text{vib}}$ の形を採用し、 $T_{\text{R}} \approx T_{\text{G}}/2$ と単純に仮定する。このとき、振動エネルギー E_{vib} は $E_{\text{vib}} = E_{\text{total}} - T_{\text{G}} - 2T_{\text{R}} = T + V - 2T_{\text{R}} \approx T + V - T_{\text{G}}$ と表すことができる。そこで本研究では E_{vib} を次式で定義する。

$$E_{\text{vib}} \equiv T + V - T_{\text{G}} \quad (4.59)$$

表 4.3 の変分スキーム II の場合 $E_{\text{vib}} = 14700 \text{ cm}^{-1}$ となり、ゼロ点エネルギー $E_{\text{vib},0}$ より 475 cm^{-1} 高い。この場合、振動モード 1 つあたりのずれは 23 cm^{-1} であり、定性的には十分な値である。適切な回転エネルギー演算子 \hat{T}_{R} を採用すればエネルギーの絶対値を定量的に改善できると考えられる。例えば変分スキーム II において、 \hat{T} のかわりに純粋な振動エネルギー演算子 $\hat{T}_{\text{vib}} = \hat{T}_{\text{total}} - \hat{T}_{\text{G}} - \hat{T}_{\text{R}}$ を取り入れることによって理論を再定式化することができる (4.4.2 の議論を参照)。振動エネルギー(あるいは振動準位間の相対エネルギー)に対する回転の効果は小さい、つまり、回転のエネルギーの量子状態依存性は小さいと予想される。

4.5.3 EQ 周辺の 1 次シフト SBG による局在波束の展開

前節では EQ1 に対応する単一 SBG のエネルギーを扱った。この節では、EQ 周辺に SBG を追加して固有値方程式を解き、EQ 周りの調和的なゼロ点エネルギー $E_{\text{vib},0}$ をどれだけ正確に再現できるか確かめた。

EQ1 に対応する単一 SBG に基準振動座標 $\{Q_k\}$ に沿った全 42 個の 1 次シフト SBG を加える。この基底セットを用いて、 \mathbf{H} および $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ の固有値方程式を解いて求めた基底状態のエネルギーをそれぞれ表 4.4 と表 4.5 に示す。電子状態計算には SCC-DFTB を使用した。幅パラメーターは変分スキーム II で決めたものを使用した。複数の基底を用いた場合、エネルギーは一般に隣接する 2 つの SBG 間の重なり積分 S に依存するため、 S を変えて計算を行ったところ 0.6~0.75 の範囲で内部エネルギーが最小になった。この結果に基づいて本研究では S は 0.6~0.75 の範囲で選んだ。

表 4.4 1 次シフトを追加した基底配置で \mathbf{H} を対角化して得た EQ1 を含む井戸における基底状態エネルギー。ガウス基底の幅は、変分スキーム II によって決めている。

\mathbf{H} を対角化					
重なり積分 S		0.60	0.65	0.70	0.75
エネルギー (cm^{-1})	T_{G_1}	709.72	709.97	711.43	713.22
	T_1	7316.47	7329.86	7459.16	7636.36
	V_1	7692.71	7671.26	7541.40	7370.54
	$T_1 + V_1$	15009.18	15001.11	15000.55	15006.90
	$T_{G_1} + T_1 + V_1$	15718.90	15711.09	15711.99	15720.12

表 4.5 1 次シフトを追加した基底配置で $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得た基底状態エネルギー。

$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化					
重なり積分 S		0.60	0.65	0.70	0.75
エネルギー (cm^{-1})	T_{G_1}	709.95	710.16	711.64	713.45
	T_1	7325.12	7338.94	7468.85	7646.85
	V_1	7683.95	7662.09	7531.60	7359.94
	$T_1 + V_1$	15009.07	15001.02	15000.45	15006.79
	$T_{G_1} + T_1 + V_1$	15719.02	15711.18	15712.09	15720.24

全体的に単一 SBG の結果よりもエネルギーが著しく減少することを確認した。 $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得られた内部エネルギーは、 \mathbf{H} を対角化して得られたものより $\sim 0.1 - 0.2 \text{ cm}^{-1}$ 程度低い。また式(4.59)の E_{vib} は、 $S = 0.7$ の場合 $15000 - 712 = 14288 \text{ cm}^{-1}$ となり、 14225 cm^{-1} より $\sim 63 \text{ cm}^{-1}$ 高いだけである。この一致は、少なくとも EQ(EQ1 または EQ2) 付近の最低準位の記述については満足のいくものである。SBG 法では、評価されるエネルギーは振動モードの非調和性を含んでいる。これは面内振動モードの 1 次シフト $\pm \Delta Q_k$ に対応する SBG の係数が互いに微妙に異なるため、明らかである。 k が面外モードである場合には、 $\pm \Delta Q_k$ の SBG の係数は同じになる。

4.5.4 DFTB を用いたトンネル分裂の計算：収束の指標

前節までは、EQ1 周辺のみ配置した SBG を用いて対角化を行ってきた。EQ2 や IRC 周辺にも SBG を配置すれば、トンネル分裂 ΔE を計算することができる。SBG の数を増やしていけば、用いている電子状態計算によって決まる適切な ΔE に収束していくと考えられる。本節では、電子状態計算に SCC-DFTB を使用し、基底数 L の増加と共にエネルギーの計算結果が収束していくことを示す。

以下の(i)～(iv)の4つの基底セットを用いて、 \mathbf{H} および $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化した。全ての基底セットについて変分スキーム I と II の両方で計算した。

(i) $L_{\text{min}} = 5$ の最小セット (図 4.9)

最小セットの SBG は、IRC に沿って等間隔に配置しており、隣接基底間の重なりは最大で 0.3 程度である。

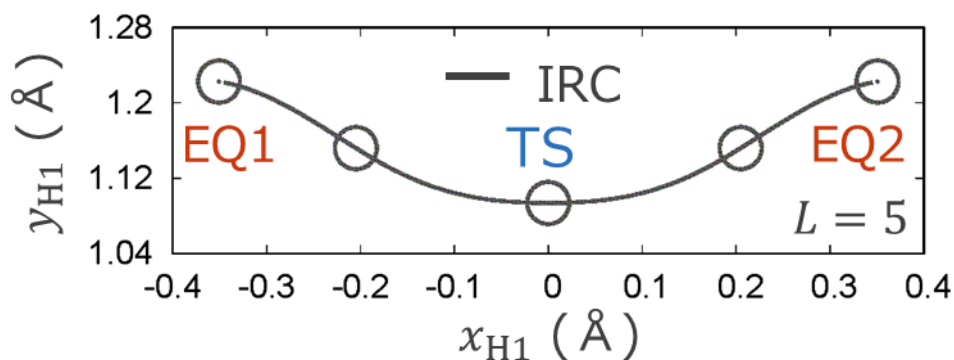


図 4.9 $L_{\text{min}} = 5$ の最小セットに含まれる SBG の中心位置(丸)。トンネリングする水素原子 H1 の位置 $\mathbf{x}_{\text{H1}}^{(j)}$ を x - y 平面($z = 0$)に射影している。黒線は IRC であり、基底は IRC に沿って等間隔に並んでいる。EQ1 における H1 の位置は $(x, y) = (-0.35 \text{ \AA}, 1.22 \text{ \AA})$ 、EQ2 では $(0.35 \text{ \AA}, 1.22 \text{ \AA})$ 、TS では $(0 \text{ \AA}, 1.09 \text{ \AA})$ 。分子の重心を $(0, 0, 0)$ としている

(ii) $L_{\min} = 5$ の最小セット(i)に EQ1 と 2 周辺の 1 次シフトを追加したもの(図 4.10) 基底数は $L = 5 + 42 \times 2 = 89$ となる。1 次シフトの間隔 $\{\Delta Q_k\}$ は隣接基底間の重なりが 0.75 程度になるように設定した。以降の基底配置についても同様である。

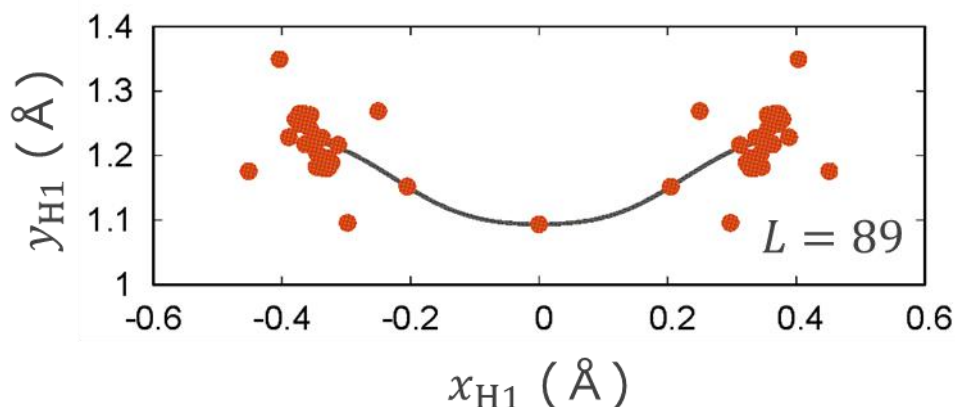


図 4.10 変分スキーム II の基底セット(ii)に含まれる SBG の中心位置(赤丸)。 $L_{\min} = 5$ の最小セットに EQ1 と EQ2 周辺の 1 次シフトを追加した。面外の基底も $z = 0$ に射影して表示している。

(iii) 基底セット(i)に対して 5 つの SBG 周辺の 1 次シフトを追加したもの(図 4.11) 一般に、最小セット周辺の 1 次シフトの総数 L_1 は次式で与えられる。

$$L_1 = 2N_{\text{EQ}}(3N - 6) + 2(L_{\min} - N_{\text{EQ}})(3N - 7) \quad (4.60)$$

ここで、 N_{EQ} は反応経路に関する平衡構造の数である。今回は、 $L_{\min} = 5$ で $N_{\text{EQ}} = 2$ なので $L_1 = 204$, 全基底数 $L = 209$ である。

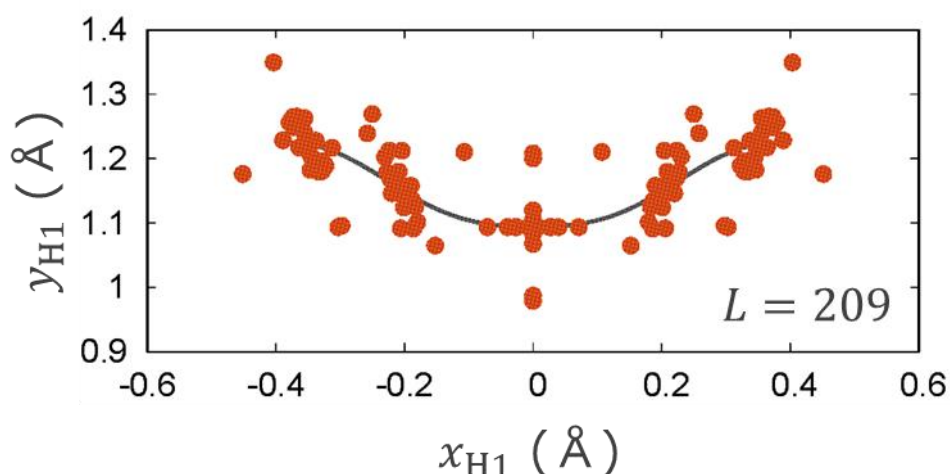


図 4.11 変分スキーム II の基底セット(iii)に含まれる SBG の中心位置(赤丸)。 $L_{\min} = 5$ の最小セット(i)に IRC 上の 5 つの SBG(EQ1,2 を含む)周辺の 1 次シフトを追加した。

(iv) $L_{\min} = 7$ の最小セットとその周辺の 1 次シフト (図 4.12)

(4.60)式より $L_{\min} = 7$ で $N_{\text{EQ}} = 2$ なので 1 次シフトの総数は $L_1 = 284$ である。これを全て追加すると $L = 291$ となるが、重なり大きい基底の組が生じる。ここでは、そのような 1 次シフトを除いた $L = 287$ の基底セットとする。

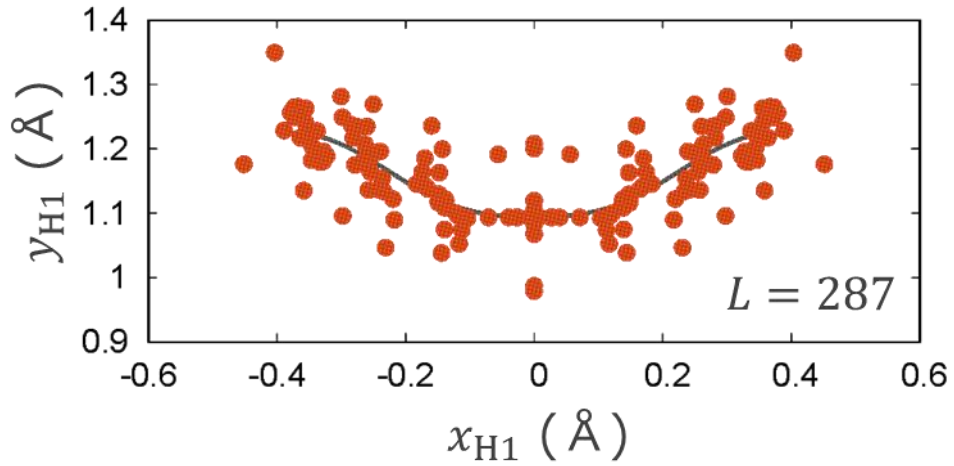


図 4.12 変分スキーム II の基底セット(iv)に含まれる SBG の中心位置(赤丸)。 $L_{\min} = 7$ の最小セットとその周辺の 1 次シフトが含まれる。

計算結果を表 4.6 ~ 表 4.13 に示す。トンネル分裂 ΔE は基底状態の内部エネルギー $T_1 + V_1$ (あるいは $T_1^o + V_1^o$) と第 1 励起状態の内部エネルギー $T_2 + V_2$ (あるいは $T_2^o + V_2^o$) の差で評価した。

表 4.6 $L_{\min} = 5$ の最小基底セット(i)を用いて \mathbf{H} を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	\mathbf{H} を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}	655.15	720.36	657.16	722.27
T_i	7102.80	7421.91	7311.86	7630.74
V_i	8232.74	7889.81	8090.00	7743.98
$T_i + V_i$	15335.54	15311.72	15401.86	15374.72
$T_{Gi} + T_i + V_i$	15990.69	16032.08	16059.02	16096.99
トンネル分裂 ΔE			66.32	63.00

表 4.7 基底セット(i)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}^o	655.17	720.38	657.18	722.29
T_i^o	7105.20	7424.35	7312.67	7631.56
V_i^o	8230.33	7887.37	8089.19	7743.15
$T_i^o + V_i^o$	15335.53	15311.72	15401.85	15374.71
$T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o$	15990.70	16032.09	16059.03	16097.00
トンネル分裂 ΔE			66.32	62.99

表 4.8 $L_{\min} = 5$, $L = 89$ の基底セット(ii)を用いて \mathbf{H} を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	\mathbf{H} を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}	648.72	712.97	648.86	713.08
T_i	7361.40	7569.82	7403.79	7607.53
V_i	7656.45	7421.02	7623.18	7391.56
$T_i + V_i$	15017.85	14990.84	15026.97	14999.09
$T_{Gi} + T_i + V_i$	15666.57	15703.81	15675.83	15712.17
トンネル分裂 ΔE			9.11	8.25

表 4.9 基底セット(ii)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}^o	648.96	713.20	649.10	713.31
T_i^o	7372.65	7579.53	7415.45	7617.80
V_i^o	7645.08	7411.20	7611.40	7381.18
$T_i^o + V_i^o$	15017.73	14990.73	15026.85	14998.98
$T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o$	15666.70	15703.93	15675.95	15712.29
トンネル分裂 ΔE			9.11	8.25

表 4.10 $L_{\min} = 5$, $L = 209$ の基底セット(iii)を用いて \mathbf{H} を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	\mathbf{H} を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}	647.03	711.09	647.78	711.88
T_i	7195.94	7352.09	7357.91	7546.77
V_i	7755.11	7571.17	7640.69	7425.23
$T_i + V_i$	14951.05	14923.27	14998.60	14972.00
$T_{Gi} + T_i + V_i$	15598.09	15634.35	15646.38	15683.87
トンネル分裂 ΔE			47.55	48.73

表 4.11 基底セット(iii)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}^o	647.39	711.39	648.15	712.22
T_i^o	7208.54	7362.49	7370.57	7558.02
V_i^o	7742.34	7560.62	7627.85	7413.81
$T_i^o + V_i^o$	14950.88	14923.12	14998.41	14971.83
$T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o$	15598.27	15634.51	15646.57	15684.04
トンネル分裂 ΔE			47.54	48.71

表 4.12 $L_{\min} = 7$, $L = 287$ の基底セット(iv)を用いて \mathbf{H} を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	\mathbf{H} を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}	646.99	711.07	647.76	711.74
T_i	7148.31	7292.82	7314.06	7472.52
V_i	7785.43	7608.14	7669.56	7478.83
$T_i + V_i$	14933.74	14900.96	14983.62	14951.35
$T_{Gi} + T_i + V_i$	15580.74	15612.03	15631.38	15663.09
トンネル分裂 ΔE			49.87	50.39

表 4.13 基底セット(iv)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得たマロンアルデヒドのエネルギー。

エネルギー (cm^{-1})	$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化			
	基底状態 ($i = 1$)		第 1 励起状態 ($i = 2$)	
	変分 I	変分 II	変分 I	変分 II
T_{Gi}^o	647.32	711.34	648.14	712.07
T_i^o	7160.32	7302.55	7326.53	7483.53
V_i^o	7773.26	7598.27	7656.90	7467.66
$T_i^o + V_i^o$	14933.58	14900.82	14983.43	14951.19
$T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o$	15580.90	15612.16	15631.57	15663.26
トンネル分裂 ΔE			49.85	50.36

表 4.6 と表 4.7 のように基底セットが同じで対角化の対象が異なる表を見比べると、 T_i^o が T_i よりわずかに (10 cm^{-1} 程度) 高く、 V_i^o が V_i よりわずかに (10 cm^{-1} 程度) 低いことを除いて、ほぼ同じであることがわかる。ある固有状態 i の全エネルギー ($T_{Gi} + T_i + V_i$ または $T_{Gi}^o + T_i^o + V_i^o$)、内部エネルギー ($T_i + V_i$ または $T_i^o + V_i^o$)、そしてトンネル分裂 ΔE は、**H** または **T+V** のどちらを対角化したかにはほとんど依存しない。変分スキームによる違いを見ると、どの表においても内部エネルギーは予想通り変分スキーム I よりも II で低くなっている。一方、全エネルギーは I の方が低い。

基底セット(ii)の結果(表 4.9 および 4.10)を見ると他の基底セットに比べてトンネル分裂が極端に小さくなっていることがわかる。基底セット(ii)の場合、各 EQ の近傍に 43 個の SBG が配置されている一方で、EQ1 と EQ2 の間の反応経路には 3 個の SBG しか存在しないという基底配置の偏りによるものである。

変分スキーム II の方が、絶対的な内部エネルギーが低くなっていることから、変分スキーム II の波動関数 Ψ^o は、I のものよりも内部自由度の記述に適している。実用上は、変分スキーム II の SBG を用いて **T+V** を対角化して得られる相対内部エネルギーを標準的なものと見なす。相対内部エネルギーは、対角化の対象や変分スキームの選択に依存しない方が信頼性が高いと考えられる。

分裂準位の平均エネルギー \bar{E}_{vib} が、EQ1 または EQ2 付近の局所 2 次ポテンシャルに対するゼロ点エネルギー $E_{\text{vib},0} = 14225 \text{ cm}^{-1}$ に近ければ、エネルギーはある程度収束していると考えられる。式(4.59)に従って、最低 2 準位の振動エネルギーを $E_{\text{vib},1} = T_1^o + V_1^o - T_{G,1}^o$ および $E_{\text{vib},2} = T_2^o + V_2^o - T_{G,2}^o$ で定義することができる。表 4.14 に基底セット (i)~(iv)を用いて **T+V** を対角化して計算した $E_{\text{vib},1}$, $E_{\text{vib},2}$, \bar{E}_{vib} , ΔE をまとめた。基底セット(iii)の場合、平均 \bar{E}_{vib} は 14236 cm^{-1} となり、これは $E_{\text{vib},0} = 14225 \text{ cm}^{-1}$ とほぼ等しいことがわかる。基底セット(iv)でも、 $\bar{E}_{\text{vib}} = 14214 \text{ cm}^{-1}$ と $E_{\text{vib},0}$ に近い値となっている。

表 4.14 変分スキーム II における基底セット(i)~(iv)を用いて**T+V** を対角化して計算した $E_{\text{vib},1}$, $E_{\text{vib},2}$, \bar{E}_{vib} , ΔE

基底セット	全基底数 L	$E_{\text{vib},1}$ (cm^{-1})	$E_{\text{vib},2}$ (cm^{-1})	\bar{E}_{vib} (cm^{-1})	トンネル分裂 ΔE (cm^{-1})
(i)	5	14591	14652	14622	62.99
(ii)	89	14278	14286	14282	8.25
(iii)	209	14212	14260	14236	48.71
(iv)	287	14189	14239	14214	50.36

基底セット(iii)と(iv)から得られた ΔE の値から、SCC-DFTB におけるトンネル分裂値は $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であると推定できる。SCC-DFTB で計算したトンネル障壁の高さは 933 cm^{-1} であり、実際の値に近いと考えられる CCSD(T)/aug-cc-PV5Z で得られた 1430 cm^{-1} [11]よりはるかに低いため、このトンネル分裂が実験より大きいのは妥当といえる。

最後に、対角化の対象と変分スキームが同じ場合、 $T_{G1} \approx T_{G2}$ あるいは $T_{G1}^0 \approx T_{G2}^0$ となり、並進エネルギーが基底状態と第 1 励起状態ではほぼ変わらないことを確認できた。これは、下から 2 つの分裂準位に対する本手法の有効性を示唆している。図 4.13 は、変分スキーム II の基底セット(iii)を用いた場合の、並進エネルギー T_{Gi} または T_{Gi}^0 の固有状態 i に対する依存性を示している。 T_{Gi} と T_{Gi}^0 は $i = 1$ の 711 cm^{-1} から $i = 10$ で 754 cm^{-1} に増加し、 $i = 4 \sim 50$ の範囲で $30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ の幅で揺らいでいる。変分スキーム I でも同様の振る舞いが見られ、 T_{Gi} と T_{Gi}^0 の揺らぎも $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ である。

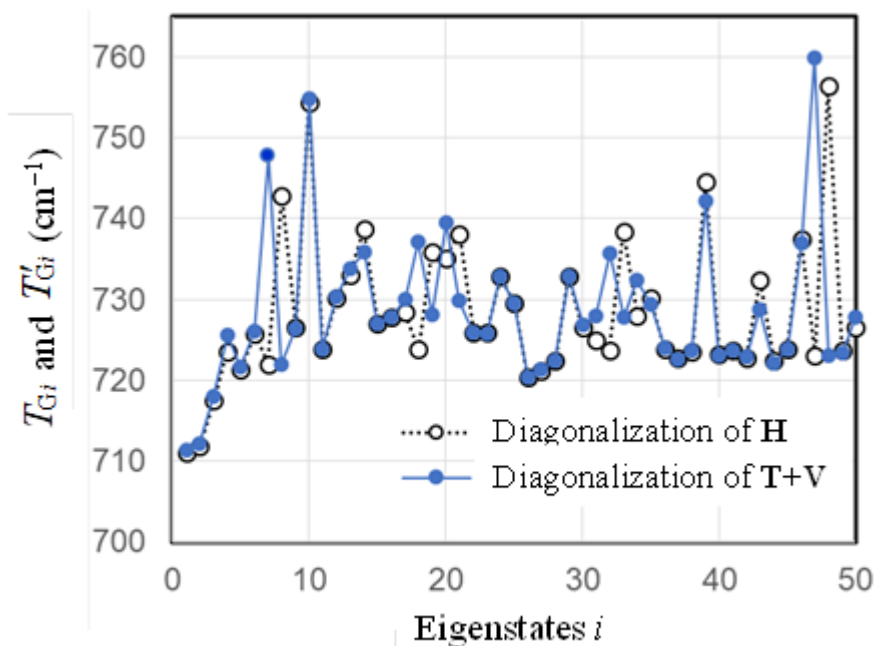


図 4.13 変分スキーム II の基底セット(iii)を用いた場合の並進エネルギー T_{Gi} または T_{Gi}^0 の固有状態 i への依存性。白丸は \mathbf{H} を対角化して得られる T_{Gi} を青丸は $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して得られる T_{Gi}^0 を表している。 $i = 1$ は基底状態である。

4.5.5 MP2/6-31G(d,p)を用いたトンネル分裂の計算

この節では、より高レベルの量子化学計算法である MP2/6-31G(d,p)を用いてマロンアルデヒドのトンネル分裂の計算を行った。本節では1次シフトに加えて、2次非対角シフトも使用する。 \bar{E}_{vib} が $E_{\text{vib},0}$ に近づくまで基底を増やしていく。

本節で使用する5つの基底セット(i)~(v)の構成方法について説明する。 α_j は全ての基底セットについて変分スキームIIに基づいて決める。また、1次シフトの間隔 $\{\Delta Q_k\}$ は隣接基底間の重なりが0.75程度になるように設定した。

(i) $L_{\min} = 9$ の最小セットに、最小セット周辺の1次シフトを追加

$L_{\min} = 9$ で $N_{\text{EQ}} = 2$ なので(4.60)式より、全1次シフトの数は $L_1 = 364$ となるが、これら全てを追加すると重なりのできる基底の組が生じる。ここでは、そのような1次シフトを除いた $L = 9 + 294 = 303$ 個を基底セット(i)とした。

基底セット(ii)~(v)は、基底セット(i)にEQ1とEQ2周辺の2次非対角シフトを追加して作る。ここでは4.2.5節で述べたような、基準座標を主要グループ $\{k_p\}$ と副グループ $\{k_s\}$ に分け、 $\{k_p = k'_p\}$ を除く $\{k_p\}$ と $\{k'_p\}$ の組み合わせに加えて $\{k_p\}$ と $\{k_s\}$ の組み合わせで2次非対角シフトを用意する。MP2/6-31G(d,p)を用いた基準振動解析から求めたマロンアルデヒドの振動モードとその振動エネルギーを表4.15に示す。電子状態計算の違いから表4.3とは振動モードの順番が変わっている。本研究では、面内振動モードのうち振動周波数の低い4つのモード Q_1, Q_4, Q_7, Q_9 (図4.14)から主要グループに入れるものを選ぶ。 Q_1, Q_4, Q_7 はH1が比較的大きく動き、マロンアルデヒドの馬蹄形の構造が歪むモードである。特に、 Q_1 はIRCに沿った変位に最も近く、水素移動の記述に大きく寄与すると考えられる。一方、 Q_9 はH1以外の3つの水素が大きく動くモードである。

表 4.15 MP2/6-31G(d,p)を用いて計算したマロンアルデヒドの振動モード

MP2/6-31G(d,p)			
振動モード k	振動数 (cm^{-1})	振動モード k	振動数 (cm^{-1})
1	275.61	12	1310.02
2 (面外)	277.00	13	1439.46
3 (面外)	373.28	14	1442.09
4	515.80	15	1511.29
5 (面外)	780.99	16	1683.44
6 (面外)	894.90	17	1736.74
7	896.51	18	3087.26
8 (面外)	998.68	19	3261.47
9	1025.39	20	3320.64
10 (面外)	1049.84	21	3323.98
11	1136.58	ゼロ点振動 $E_{\text{vib},0}$	15170.48

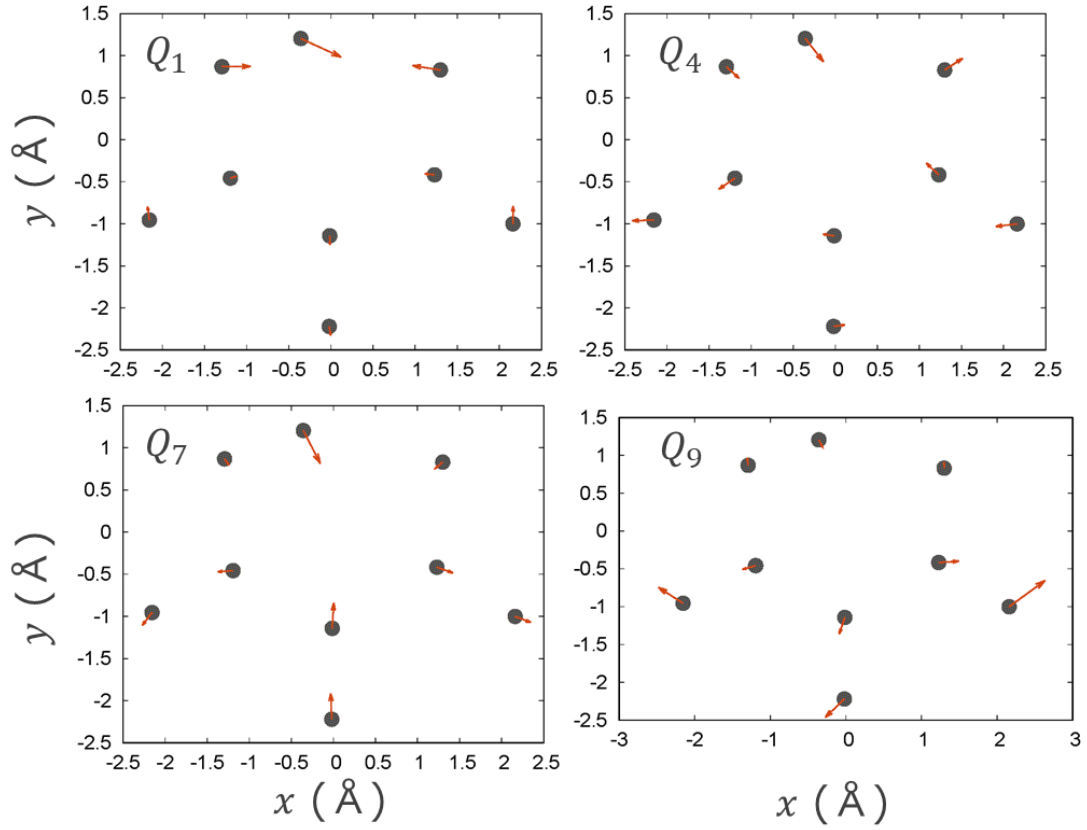


図 4.14 MP2/6-31G(d,p)で計算したマロンアルデヒドの振動モードのうち、 Q_1 , Q_4 , Q_7 , Q_9 における各原子(黒丸)の変位(赤矢印)。矢印の長さは原子間の相対的な変位の大きさを表している。 Q_1 , Q_4 , Q_7 は H1 が比較的大きく動き、マロンアルデヒドの馬蹄形の構造が歪むモードである。 Q_9 は H1 以外の 3 つの水素が大きく動くモードである。

振動モードを主グループと副グループに分けた場合、EQ 周辺の 2 次非対角シフト構造の数 L_2 は次式で計算できる。

$$\begin{aligned} L_2 &= N_{\text{EQ}}[2N_p(N_p - 1) + 4N_p(3N - 6 - N_p)] \\ &= 2N_{\text{EQ}}N_p[(N_p - 1) + 2(3N - 6 - N_p)] \end{aligned} \quad (4.61)$$

ここで、 N_p は主要グループに分類されたモード数である。基底セット(ii)～(v)において主要グループに分類したモードはそれぞれ (ii) Q_1 , (iii) Q_1 , Q_4 , (iv) Q_1 , Q_4 , Q_7 , (v) Q_1 , Q_4 , Q_7 , Q_9 である。

基底セット (i)～(v) を用いて、 $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化してトンネル分裂 ΔE と収束確認のための \bar{E}_{vib} を計算した結果を表 4.15 に示す。表には L_2 を載せているが、基底追加の際に既存基底との重なりが大きい構造は取り除いているため、実際の基底数は $L \leq 363 + L_2$ となる。特に Q_1 が関与する 2 次非対角シフト SBG のうち半分は IRC 周辺の SBG との重なりが大きいと除去される。

表 4.16 基底セット(i)~(v)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化して計算した ΔE と \bar{E}_{vib}

基底セット	全基底数 L	L_2	\bar{E}_{vib} (cm^{-1})	トンネル分裂 ΔE (cm^{-1})
(i) 1 次シフトのみ	363	0	15254	47.08
(ii) 2 次シフト Q_1	443	160	15244	40.64
(iii) Q_1, Q_4	595	312	15221	34.79
(iv) Q_1, Q_4, Q_7	739	456	15199	30.88
(v) Q_1, Q_4, Q_7, Q_9	875	592	15176	27.15

基底数が増えると \bar{E}_{vib} は下がっていき、基底セット(v)では MP2/6-31G(d,p)で計算した EQ 付近の局所 2 次ポテンシャルのゼロ点エネルギー $E_{\text{vib},0} = 15170 \text{ cm}^{-1}$ よりわずかに $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ 高い程度となった。したがって、基底セット(v)から収束に近い結果が得られていると考えられる。また、基底セット (v) を用いて、 \mathbf{H} を対角化して様々なエネルギーを計算した結果と合わせたものを表 4.17 に用意した。内部エネルギーや全エネルギー、トンネル分裂は \mathbf{H} と $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ のどちらを対角化するかにはほとんど依存していない。さらに、基底状態と第 1 励起状態の並進エネルギーがほぼ同じであることを確認できる。

表 4.17 基底セット(v)で計算した各種エネルギー(変分スキームII)

エネルギー (cm^{-1})	\mathbf{H} を対角化		エネルギー (cm^{-1})	$\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化	
	基底状態 ($i = 1$)	第 1 励起状態 ($i = 2$)		基底状態 ($i = 1$)	第 1 励起状態 ($i = 2$)
T_{Gi}	735.01	734.93	T_{Gi}^o	735.74	735.77
T_i	7835.05	7916.84	T_i^o	7845.91	7928.75
V_i	8063.06	8008.49	V_i^o	8051.85	7996.17
$T_i + V_i$	15898.12	15925.32	$T_i^o + V_i^o$	15897.77	15924.92
$T_{\text{Gi}} + T_i + V_i$	16633.13	16660.26	$T_{\text{Gi}}^o + T_i^o + V_i^o$	16633.50	16660.69
ΔE		27.20	ΔE		27.15

基底セット(v)から得られたトンネル分裂値 $\Delta E = 27.15 \text{ cm}^{-1}$ は実験値 21.6 cm^{-1} [9] より少し大きい、これは MP2/6-31G(d,p)がポテンシャル障壁を過小評価しているためだと考えられる。実際 Yagi らが報告している MP2/6-31G(d,p)によって計算したポテンシャル障壁の値 3.62 kcal/mol ($\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$)[10]は、より信頼できる CCSD(T)/aug-cc-pV5Z によって計算された 1430 cm^{-1} [11]より 160 cm^{-1} ほど低い。CCSD(T)/aug-cc-pV5Z によって計算された障壁の高さは、実験的に決定された 21.6 cm^{-1} のトンネル分裂に近いと推測される。Yagi らが MP2/6-31G(d,p)によって構築した PES に対して M.D. Coutinho-Neto らは、2 つの量子力学的手法を用いてトンネル分裂を計算している[18]。一つは、拡散モンテカルロ法に基づく射影演算子虚時間スペクトル発展法で、 $25.7 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ という値が、もう一つは MCTDH 法で、 25 cm^{-1} という値が得られている。予想通り実験値より大きな値となっている。我々の SBG 基底展開法により得られたトンネル分裂 27.15 cm^{-1} は $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ によく一致している。875 という比較的少ない基底を用いた計算であることを考えると、この結果は効率的に分子の量子状態とそのダイナミクスを求める上での本手法の有効性を示している。

最後に、基底セット(v)を用いて $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角した結果として得られた SBG の展開係数について解析する。展開係数 A_j は波動関数の展開に対する SBG の寄与の度合いと解釈できる。基底セット(v)の SBG を基底状態と第 1 振動励起状態に対する展開係数によって特徴づけて図 4.15 に表示する。展開係数の絶対値が大きいほど丸は大きく、赤青の濃淡は係数の正負を表している。基底状態と第一励起状態のどちらも EQ1, EQ2 に対応する SBG の $|A_j|$ が大きな値を持つ。TS 付近の SBG の $|A_j|$ は、基底状態では比較的大きいが、第 1 励起状態では非常に小さくなっている。また、 $x_{\text{H1}} = 0$ を境に展開係数の正負が逆転している。これらは第 1 励起状態の波動関数が $x_{\text{H1}} = 0$ で節を持ちその左右で位相が逆になることを反映している。EQ1 と EQ2 を結ぶ直線経路上の SBG は比較的大きな展開係数の値を持つ。これはマロンアルデヒドの水素移動において IRC の経路に加えて、IRC から離れた直線経路に沿った水素移動もある程度寄与することを示唆している。本手法は、このように分子構造に対応する SBG の係数に基づいて分子の量子状態を解析・可視化できる。

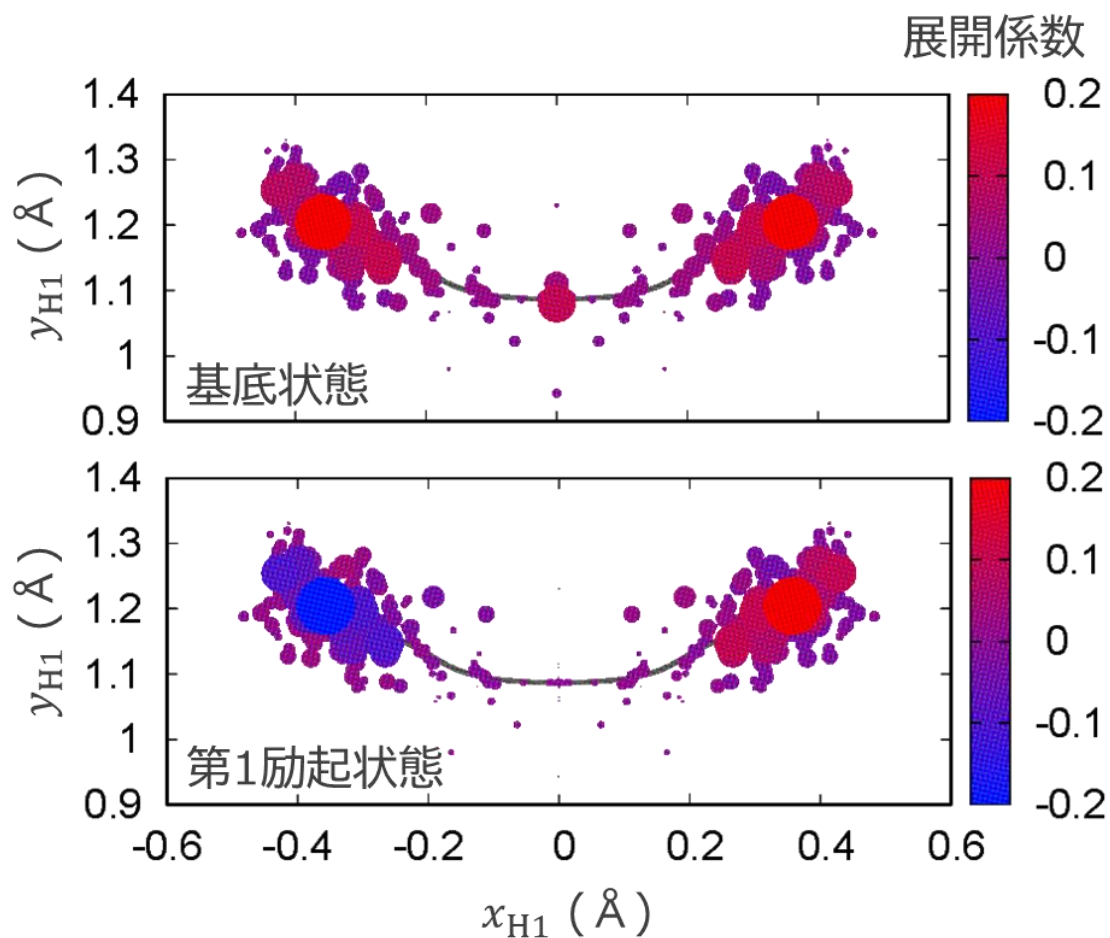


図 4.15 SBG の基底配置と基底状態および第一励起状態における展開係数($\mathbf{T} + \mathbf{V}$ を対角化、変分スキームII)。展開係数の絶対値が大きいほど丸は大きい。赤青の濃淡で係数の正負を表している。第 1 励起状態では $x_{H1} = 0$ を境に係数の正負が反転する。EQ1 と 2 を結ぶ IRC(黒線)から離れた直線付近の基底も比較的大きな展開係数の値を持つ。

第 4 章のまとめ

本章では、分子構造に対応したデカルト座標ガウス基底を対象の化学反応において重要な構造や反応経路周辺に重点的に配置し、分子波束を効率的に展開する SBG 基底展開法を提案した。比較的単純な 2 次元 4 重井戸モデルにこのアイディアを適用し、化学的に重要な点の情報を活用して配置した基底を用いることで、位相空間格子上的ガウス基底自動展開法と比較して少ない基底でも波束のダイナミクスの特徴を定量的に再現できることを示した。二原子調和振動子モデルを用いて本手法における回転エネルギーと運動エネルギーが同程度のオーダーであることを示した。本手法をマロンアルデヒドのトンネル分裂の計算に適用した。電子状態計算に MP2/6-31G(d,p)を用いて計算した結果、MCTDH 法や拡散モンテカルロ計算によって得られた $\Delta E \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ に近い値を得ることができた。SBG の展開係数を解析することで、IRC の経路に加えて、IRC から離れた直線的な水素移動の寄与を示唆する結果を得た。

参考文献

- [1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 12 (1981).
- [2] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [3] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams. *J Chem Phys* **72**, 99 (1980).
- [4] A. Accardi et al., *J. Phys. Chem. A* **114**, 11252–11262(2010).
- [5] Z. Smedarchina et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 174513 (2007).
- [6] Z. Smedarchina et al., *Z. Phys. Chem.* **222**, 1291–1309 (2008).
- [7] Y. Arai, K. Suzuki, M. Kanno, H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **708**, 170 (2018).
- [8] 荒井雄太, “位相空間上でのガウス基底展開自動化に基づいた波束動力学法の開発と多次元トンネリングへの適用”, 東北大学, 2018, 博士論文.
- [9] D. W. Firth et al., *J. Chem. Phys.* **94**, 1812 (1991).
- [10] K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).
- [11] Y. Wang, B. J. Braams, J. M. Bowman, S. Carter, and D. P. Tew, *J. Chem. Phys.* **128**, 224314 (2008).
- [12] J. O. Richardson and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **134**, 054109 (2011).
- [13] M. Schröder, F. Gatti, and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **134**, 234307 (2011).
- [14] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
- [15] M. Elstner, D. Porezag et al., *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [16] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 275 (1990).
- [17] M. J. Frisch et.al., *Gaussian 09*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT (2009).
- [18] D. Coutinho-Neto, A. Viel and U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **121**, 9207 (2004).

第 5 章

総括

第 2 章では、DiMauro らのグループによる LIED 法を用いた実験で得られた結果を理論的な面から検証することを目的として、河野ら開発した時間依存断熱状態法を用いて、高強度中赤外レーザーパルスに誘起される C_{60} の動力学を計算した。単パルスのパラメーターや C_{60} の電荷などの条件を様々に変えて計算を行い、高強度中赤外レーザーパルスによって C_{60} がどのように構造変形するかを検証した。その結果、インパルシブラマン励起によって C_{60} の $h_g(1)$ モードが励起され、レーザーの偏光方向に扁長した構造を LIED 実験で観測していることを確かめた。さらに、実験で得られた光電子運動量分布は、 C_{60} がほぼ最も伸長した構造から得られていることを明らかにした。

また、実験にさきがけて、 C_{60} に近・中赤外高強度ダブルパルスを照射した場合のシミュレーションを行った。その結果は、 $h_g(1)$ モードの振動のピークに合わせてパルス列を照射することで、振動を増幅することができた。この結果は、複数のパルス列を用いた LIED 法によって C_{60} の大きな構造変化を観測できることを示唆している。

第 3 章では、位相空間を分割する格子に配置した空間固定ガウス基底から、展開に寄与する基底を適切に選び出す自動展開法を開発した。本手法を用いて(1)~(3)の計算を行った。

(1) モデルに対する自動展開法の適用と他の手法との比較・精度検証

2 次元 2 重井戸モデルポテンシャルに我々が開発した自動展開法を適用した結果、本手法は BEL MCG 法や aTG 法といった空間固定ガウス基底を用いた他の手法よりも少ない基底で正確に波束のトンネルダイナミクスを記述することができた。

(2) 強レーザー場中の電子ダイナミクスへの適用

本手法を強レーザー誘起電子ダイナミクスへと適用できるように拡張した。複数種類の格子に配置した異なる幅を持つ基底から、クーロンポテンシャル中の運動量の大きさに応じた適切な幅をもつものを選んで波動関数を展開することで、特異点を含む 3 次元水素原子の定常状態や分布反転を効率的に記述できた。また、拡張した自動展開法を高強度近赤外パルスが誘起する電子ダイナミクスに適用し、トンネルイオン化と再散乱を定性的に記述することができた。

(3) 小さな分子 H_2 の分子ダイナミクスへの適用

我々が開発したガウス基底自動展開法を電子状態計算と組み合わせて、実際の分子の on-the-fly 量子動力学計算に適用することを目的とし、重心運動を含む水素分子のダイナミクスをあらかじめポテンシャル曲面を求めずに on-the-fly で計算した。その結果を実空間グリッド法による厳密計算と比較して、波束の時間発展を適切に記述できることを確かめた。また、本手法のボトルネックである電子状態計算の回数を減らすため、ポテンシャルの補間を行

った。その結果は厳密解法とよく一致し、補間を行わない場合と比べて、電子状態計算の回数を半分に減らすことができた。

第4章では、分子構造に対応したデカルト座標ガウス基底を対象の化学反応において重要な構造や反応経路周辺に重点的に配置し、分子波束を効率的に展開する SBG 基底展開法を提案した。比較的単純な2次元4重井戸モデルにこのアイデアを適用し、化学的に重要な点の情報を活用して配置した基底を用いることで、位相空間格子上のガウス基底自動展開法と比較して少ない基底でも波束のダイナミクスの特徴を定量的に再現できることを示した。二原子調和振動子モデルを用いて本手法における回転エネルギーと運動エネルギーが同程度のオーダーであることを示した。本手法をマロンアルデヒドのトンネル分裂の計算に適用した。電子状態計算に MP2/6-31G(d,p)を用いて計算した結果、MCTDH 法や拡散モンテカルロ計算によって得られた $\Delta E \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ に近い値を得ることができた。SBG の展開係数を解析することで、IRC の経路に加えて、IRC から離れた直線的な水素移動の寄与を示唆する結果を得た。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、多くの方々にご支援とご指導を賜りましたので、この場を借りて感謝申し上げます。

日々ご指導いただきました河野裕彦教授に感謝いたします。物理・化学的に深い洞察に裏付けられたご助言に、日々刺激を受け多くを学ぶことができました。

貴重な実験データを提供して頂いた、本研究の共同研究者である The Ohio State University の Louis DiMauro 教授に感謝いたします。

東北大学理学研究科の大槻幸義准教授に感謝いたします。学部時代から量子力学や物理化学の基礎をご指導いただき、またセミナーでは鋭く的確なご助言をいただき、研究を前進させることができました。

東北大学理学研究科の菅野学助教に感謝いたします。普段の研究活動において、細かい点まで懇切丁寧に指導していただき適切に作業を進めることができました。

学部時代にお世話になりました名古屋工業大学の大村周氏に感謝いたします。本研究に必要な電子ダイナミクスやプログラミングの基礎をご指導いただいたほか、充実した研究生生活を送れるようにサポートをしていただきました。

東北大学の数理化学研究室の皆様には研究生生活全般において様々な面でサポートをしていただきました。ここに感謝いたします。

最後に、本研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2114 の支援を受けたものです。