

# 3L01

## ハロゲンイオンの水和構造：イオン-水および水-水間水素結合ネットワーク

○石橋 千晶<sup>1</sup>, 折笠 貴美彦<sup>2</sup>, 岩田 末廣<sup>3</sup>, 尾上 薫<sup>1</sup>, 松澤 秀則<sup>1</sup>

<sup>1</sup>千葉工大院工, <sup>2</sup>千葉工大工, <sup>3</sup>慶大理工

s1379501UJ@s.chibakoudai.jp

【緒言】これまで局所射影分子軌道(LPMO)法に基づく三次 single excitation 摂動論に分散項を加えた手法を用いて、分子間相互作用の一つである水素結合の正確な見積もりを行ってきた。最近ではクラスター構造の内部エネルギー依存性を調べるために(MC)<sup>2</sup>Py スクリプトを作成し、モンテカルロ計算を遂行している。今回は、LPMO PT 法の結果から水和したハロゲンイオン中のイオン-水および水-水間における水素結合ネットワークを解析したので報告する。

【計算方法】ハロゲンイオン X (X=F, Cl)の水和クラスターX<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-7)の幾何構造はMP2法による構造最適化で決定し、結合エネルギー( $E_{BindE}^{LPMO}$ )および電荷移動項(CT項)、分散項(Disp項)の計算はLPMO 2&3SPT+Disp法を用いて計算した。 $E_{BindE}^{LPMO}$ 及び近似的にBSSE補正を施した $E_{BindE}^{approxCP-HF+MP2}$ は、以下の式によって決定した。なお、全ての計算における基底関数はaug-cc-pvdz レベルで行った。各項の定義は、

$$(1) E_{BindE}^{LPMO}(X^-(H_2O)_n) = E^{LPMO}(X^-(H_2O)_n) - (E^{HF}(X^-) + nE^{HF}(H_2O))$$

$$(2) E_{BindE}^{LPMO+2\&3SPT+Disp}(X^-(H_2O)_n) = E_{BindE}^{LPMO}(X^-(H_2O)_n) + E_{CT}^{2\&3SPT}(X^-(H_2O)_n) + E^{Disp}(X^-(H_2O)_n)$$

$$(3) E_{BindE}^{approxCP-HF+MP2}(X^-(H_2O)_n) = E_{BindE}^{MP2}(X^-(H_2O)_n) + [E_{BindE}^{LPMO+2\&3SPT}(X^-(H_2O)_n) - E_{BindE}^{closedHF}(X^-(H_2O)_n)]$$

【結果および考察】LPMO PT 法によって計算したX(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>クラスターの種々のエネルギー値を表に示す。表の第2,3列は異性体間の相対エネルギーΔE(/kJ mol<sup>-1</sup>)を、第6列 $E_{BindE}^{LPMO}$ は静電項、分極項、交換反発項の総和に相当する。第2列の[ ]は式(3)でBSSE補正した値で、いくつかの例外を除いて式(2)で算出した値とよく一致する。F系は強い結合エネルギーをもち、 $E_{CT}$ ,  $E_{Disp}$ の値も大きく、異性体依存性も大きい。第6列 $E_{BindE}^{LPMO}$ だけでは異性体hが最安定になっていることに着目される。この項は錯体形成による水分子の構造変化による不安定項も含まれる。hおよび $E_{CT}$ ,  $E_{Disp}$ が最も大きいF系のbとCl系のcの構造と、各水素結合間におけるCTおよびDisp項の値を図に示す。一般的に、F系のbやCl系のcのように、ハロゲンとの間に大きな $E_{CT}$ ,  $E_{Disp}$ がある時は、水分子の構造変化による不安定化で $E_{BindE}^{LPMO}$ が小さくなる傾向が見られる。F系では、ハロゲン-水間の結合が強く、Cl系ではより多くの水-水間の結合が見られる。クラスター内でハロゲン-水および水-水結合で、CTおよびDispの大きさに、環境による違いがある。ハロゲン-水間では、F系のaのF-w3の結合のように、水分子は水素供与体の数が少なく、受容体が多いほどハロゲンと強い水素結合を形成する。水-水間ではハロゲンと結合している水分子と結合していない水分子間で比較的強い水素結合を形成する。

表 X(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>の相対エネルギー、Disp、CT項および結合エネルギー (/kJ mol<sup>-1</sup>)

isomers	ΔE(MP2)	$E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT} + E_{Disp}^{(2)}$	$E_{Disp}$	$E_{CT}$	$E_{BindE}^{LPMO(1)}$
F(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>-</sup>					
n=6_a	0.0[0.0] <sup>(3)</sup>	0.0	-89.3	-84.7	-293.2
n=6_b	2.7[3.5]	7.4	-93.4	-96.3	-270.2
n=6_c	6.9[6.6]	6.8	-85.2	-82.2	-293.0
n=6_d	7.4[6.6]	4.7	-85.5	-72.3	-304.8
n=6_e	8.7[8.6]	10.1	-89.7	-84.7	-282.7
n=6_f	15.1[13.6]	10.7	-79.6	-69.4	-307.6
n=6_g	19.5[19.4]	21.7	-86.4	-89.9	-269.2
n=6_h	24.9[23.1]	17.7	-72.5	-57.0	-320.0
n=6_i	26.1[26.2]	28.9	-86.1	-93.4	-258.8
Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>-</sup>					
n=6_a	0.0[0.0]	0.0	-89.2	-64.3	-180.0
n=6_b	10.1[10.5]	9.9	-86.4	-69.9	-167.3
n=6_c	12.3[13.7]	12.3	-89.1	-79.3	-152.9
n=6_d	16.9[16.1]	13.3	-80.8	-56.6	-182.9
n=6_e	23.1[22.9]	19.7	-79.8	-62.8	-171.2
n=6_f	22.2[22.7]	21.6	-84.7	-69.6	-157.7
n=6_g	28.5[27.3]	23.5	-74.2	-48.3	-187.6
n=6_h	34.7[33.5]	31.0	-76.7	-62.3	-166.8

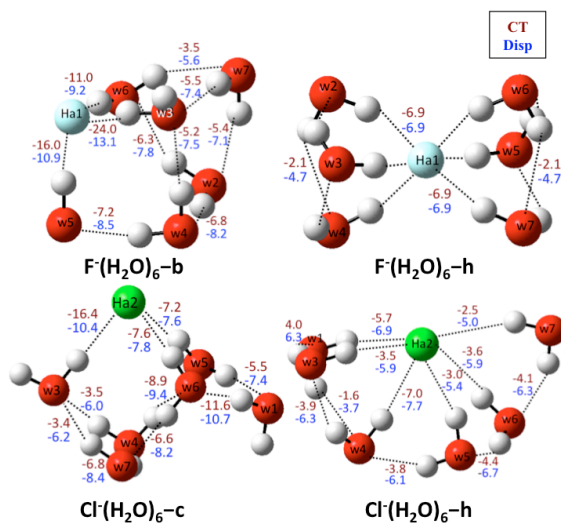


図 X(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>の幾何構造とCTおよびDisp項

## 平面分子の面外双極子微分から導出される原子部分電荷に関わる電子密度解析

○鳥居 肇

静岡大教育

torii@ed.shizuoka.ac.jp

分子内の各原子上に部分電荷を置くモデルにおいて、双極子微分（原子の変位による双極子の変化）は一般に、部分電荷をもつ原子の単純な変位と、変位による部分電荷の変化という、2つの起源をもつことが知られている。後者は電荷フラックスと呼ばれる [1]。しかし、平面分子については、対称性の要請により、各原子  $n$  の面外変位  $Z_n$  による双極子微分（面外双極子微分,  $\partial\mu/\partial Z_n$ ）には電荷フラックスの寄与は無く、これを利用すると、面外双極子微分から原子部分電荷  $q_n$  を直接的に導くことができる [2]。この手法は最近、面内振動  $Q_k$  による原子部分電荷の変化  $\partial q_n/\partial Q_k$  を双極子2次微分  $\partial^2\mu/\partial Q_k\partial Z_n$  から求めることにも用いられ [3]、 $\partial q_n/\partial Q_k$  の分子内分布の議論に寄与している。

しかしこの論理は、分子の対称性のみを拠りどころにすると、系内の全原子が完全に同一平面上にある場合にのみ成立する。局所的に平面形をとる分子系への応用を図ろうとすると、 $\partial\mu/\partial Z_n$  に寄与する電子密度の変化の詳細を明らかにする必要がある。本研究では、その点について検討した。

原子  $n$  の面外変位  $Z_n$  による電子密度変化の、双極子微分  $\partial\mu/\partial Z_n$  に対する寄与を、電子密度微分  $\partial\rho^{(el)}(x,y,z)/\partial Z_n$  をもとに

$$\partial p^{(el)}(x,y)/\partial Z_n = -e \int dz z (\partial\rho^{(el)}(x,y,z)/\partial Z_n) \quad (1)$$

として2次元的に表す。（系内の全原子が  $xy$  平面上にあるものとする。）ベンゼンを対象に、C原子とH原子の面外変位 ( $Z_C$ ,  $Z_H$ ) についてこれを B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した結果を、図1に示す。両者ともに、 $\partial p^{(el)}(x,y)/\partial Z_n$  は隣接原子の位置付近まで大きな振幅をもつような空間分布を示すことがわかる。原子の位置を基に、空間を Voronoi 多面体（平面分子であるため無限高の角柱）に区切り、各原子周囲の電子の  $\partial\mu/\partial Z_n$  に対する寄与を計算すると、変位する原子周囲の電子の寄与のみを取り入れると  $q_C = 1.334 e$ ,  $q_H = 0.243 e$  となるが、隣接原子の分も取り入れると  $q_C = -0.092 e$ ,  $q_H = 0.173 e$  となつて、このスキームでの正しい値 ( $-q_C = q_H = 0.136 e$ ) に十分近くなる。

水素結合性の会合体を対象に、この手法を適用すると、水素結合形成による分子間電荷移動の大きさを見積ることができる。ホルムアミド...水 1:1 会合体では、これが  $\sim 0.06 e$  となる。しかし、分子間相互作用を記述する通常の方法によれば、ここには分子間静電相互作用による分子内分極の寄与が混入しているため、それを差引く必要がある。

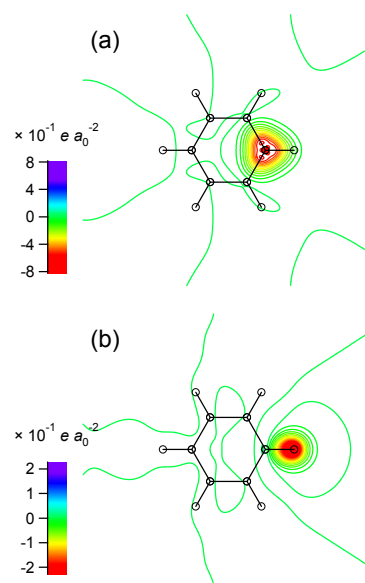


図1：ベンゼンを対象に B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した、(a) C原子と(b) H原子の面外変位による  $\partial p^{(el)}(x,y)/\partial Z_n$  の2次元マップ。

分割統治(DC)法におけるエネルギー誤差の摂動的算定：  
DC 計算のオートメーションに向けて

○小林 正人<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北大院理

k-masato@mail.sci.hokudai.ac.jp

フラグメント分割型の電子状態計算は、大規模系を扱うための手法として広く受け入れられるようになってきた。しかし、フラグメント分割による誤差を系統的に制御することは難しい。小林らはフラグメント分割型計算法の一つとして分割統治(DC)法の開発を推進してきた。DC法では、重なりなく分割された中央領域で計算を行うのではなく、それにバッファ領域を加えた領域で部分系の分子軌道を展開する。バッファ領域の大きさを変化させることにより誤差の制御が可能であるが、適切なバッファの大きさは系に大きく依存するため、自動的に決定する方法が求められてきた。本研究では、バッファ領域の変化によるエネルギーの変化を摂動的に見積もる手法を考案し、これを用いて最適なバッファ領域を決定する方法を提案する。

本手法では、内側と外側というシェル型構造を持つバッファ領域[1]を利用する。部分系  $\alpha$  の分子軌道  $\mathbf{C}^\alpha$  を展開する基底関数の集合  $\{\mathbf{L}(\alpha)\}$  のうち中央領域に含まれるものを  $\{\mathbf{S}(\alpha)\}$ 、内側バッファに含まれるものを  $\{\mathbf{B}_1(\alpha)\}$ 、外側バッファに含まれるものを  $\{\mathbf{B}_2(\alpha)\}$  で表す (図 1)。すると、DC 法による全系の密度行列は

$$D_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_p f_{\beta}(\varepsilon_{\mu} - \varepsilon_p^{\alpha}) C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha*}$$

と表される。ここで  $\varepsilon_p$  は軌道エネルギーであり、 $\mathbf{P}^{\alpha}$  は以下で定義される分割行列である。

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \begin{cases} 1 & \text{for } \mu \in \mathbf{S}(\alpha) \wedge \nu \in \mathbf{S}(\alpha) \\ 0.5 & \text{for } \mu \in \mathbf{S}(\alpha) \wedge \nu \in \mathbf{B}_1(\alpha) \text{ or vice versa} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

$\varepsilon_{\mu}$  はフェルミ準位であり、電子数保存の条件式から決定される。本研究では、外側バッファ領域の基底を  $\{\mathbf{B}_1\}$  に含めた場合の補正を摂動的に求める。バッファ領域を拡大した時の補正密度行列を  $\mathbf{D}' \equiv \mathbf{D} + \Delta\mathbf{D}$  とすると、1 次のエネルギー変化  $\Delta E$  は下式で求められる。

$$\Delta E = \text{Tr}[\Delta\mathbf{D}\mathbf{F}(\mathbf{D})] \quad (2)$$

本検討では、補正密度行列として以下の式を用いた。

$$D'_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} P'_{\mu\nu}{}^{\alpha} \sum_p f_{\beta}(\varepsilon'_{\mu} - \varepsilon_p^{\alpha}) C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha*} \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{P}'^{\alpha}$  は(1)式で  $\mathbf{B}_1(\alpha) \rightarrow [\mathbf{B}_1(\alpha) \cup \mathbf{B}_2(\alpha)]$  と置換したものである。(3)式で用いられるフェルミ準位  $\varepsilon'_{\mu}$  として、(A)  $\varepsilon_{\mu}$  をそのまま用いる場合と、(B) 電子数保存の条件から決め直す場合、の二通りを検討した。

表 1 に SCF 収束した密度行列から(2)式により見積もった DC 法のエネルギー誤差と、通常法との実際のエネルギー差を示す。(A)、(B) どちらの方法とも誤差を過大評価しているが、これはバッファ拡大に伴う軌道緩和が考慮されていないことに由来する。また、(B)の方法のほうが(A)の方法よりも実際に近いエネルギー誤差を見積もるが、(A)の方法では  $\mathbf{D}'$  の電子数が保存されないためである。

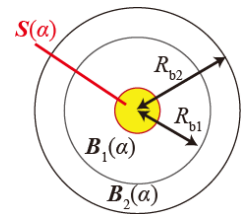


Fig. 1. Shell structure of the buffer region.

Table 1. Estimated and actual DC energy errors of  $\beta$ -(gly)<sub>10</sub> calculated at DC-HF/cc-pVDZ level.

$R_{b1}$ [Å]	$R_{b2}$ [Å]	Estimated (A) [mE <sub>h</sub> ]	Estimated (B) [mE <sub>h</sub> ]	Actual [mE <sub>h</sub> ]
4.50	5.50	-185.559	-58.333	-22.169
4.75	5.75	-51.086	-15.480	-9.028
5.00	6.00	-0.412	-0.718	-0.596

[1] S.L. Dixon and K.M. Merz, Jr., *J. Chem. Phys.* **107**, 879 (1997).

## 高周期元素を含む化合物に対する電子反撥積分の高速化

○速水 雅生<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

m\_h\_below\_f@akane.waseda.jp

【緒言】近年、高周期元素化合物の高精度計算を可能とする相対論的量子化学が発展してきている。しかし、高周期元素を扱う際、従来から量子化学計算のボトルネックである電子反撥積分 (ERI) の計算コストが急激に上昇し、大規模計算を困難にする。これは高周期元素の基底関数が高い軌道角運動量や長い縮約を含み、多くが一般縮約 (GC) 型であることに起因する。我々の研究室では、Ishida により考案された長い縮約に有効な随伴座標展開 (ACE) 法<sup>[1]</sup>に対して、漸化関係式 (RR) を導入した ACE-RR 法<sup>[2]</sup>を提案してきた。さらに本発表者らは GC 型に拡張した GC-ACE-RR 法<sup>[3]</sup>を開発してきた。本研究では、ACE-RR 法に Transfer relation (TR)<sup>[4]</sup>を組み込んだ ACE-TRR 法と GC 型へ拡張した GC-ACE-TRR 法の開発を行った。

【理論】TR は Bra や Ket の全軌道角運動量を変化させる漸化関係式であり、次式で表される。

$$\text{Bra-TR: } (i_A + 1_r, i_B - 1_r | = (i_A, i_B | + AB_r (i_A, i_B - 1_r | \quad (1)$$

$$\text{Ket-TR: } | i_C + 1_r, i_D - 1_r \rangle = | i_C, i_D \rangle + CD_r | i_C, i_D - 1_r \rangle \quad (2)$$

ERI は 4 つの全軌道角運動量  $L_A, L_B, L_C, L_D$  に依存した 4 次元積分であるが、式(1)、(2)を繰り返し用いることで軌道角運動量  $i_B, i_D$  のみ依存した 2 次元積分の線形結合へと変形される。

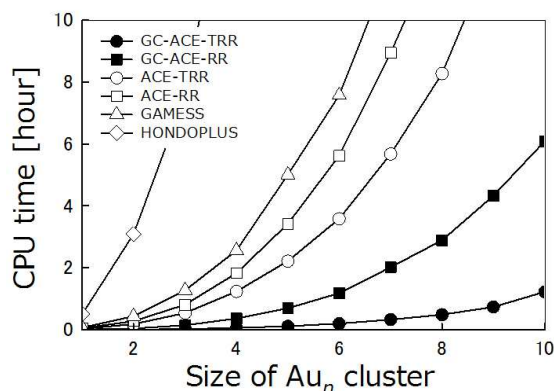
$$\text{ERI} = (L_A, L_B | L_C, L_D) = \sum_{i_B, i_D} C_{i_B}^{\text{Bra}} C_{i_D}^{\text{Ket}} (0, i_B | 0, i_D) \quad (3)$$

ここで、 $L_B \leq i_B \leq L_A + L_B$ 、 $L_D \leq i_D \leq L_C + L_D$  であり、 $C_{i_B}^{\text{Bra}}$ 、 $C_{i_D}^{\text{Ket}}$  は軌道中心間の距離  $AB_r$ 、 $CD_r$  ( $r = x, y, z$ ) に依存した係数である。この 2 次元積分は ACE-RR 法を適用すると、軌道中心の座標に依存した随伴座標部  $C_{\{N_3\}}^{ABCD}$  と軌道指数に依存した核部  $H_{\{N_3\}}^{ABCD}(i_B, i_D)$  の積となる。

$$(0, i_B | 0, i_D) = \sum_{\{N_3\}} C_{\{N_3\}}^{ABCD} \cdot H_{\{N_3\}}^{ABCD}(i_B, i_D) \quad (4)$$

4 次元積分に対する ACE-RR 法は大量のメモリと計算回数を要するが、この 2 次元積分への変換により、必要な核部と随伴座標部が大幅に削減され、計算回数の減少による効率化と必要メモリ量の削減がなされる。また、TR スキームで必要な 2 次元積分は指定範囲の軌道角運動量  $i_B, i_D$  の全組合せとなる。ACE-RR 法では核部の軌道角運動量を上昇させる垂直漸化関係式 (ACE-VRR) が組み込まれており、これを段階的に使用することで、2 次元積分の核部を効率的に構築できる。

【性能の検証】Figure 1 に 3 次元金クラスター  $\text{Au}_n$  ( $n = 1, \dots, 10$ ) に対する ERI 計算の CPU 時間を示す。基底関数は  $(27s23p15d10f)/[6s4p3d1f]$ <sup>[5]</sup> である。また、GAMESS と HONDOPLUS による結果も示す。ACE-RR 法に基づくどの手法も GAMESS などに比べて高速な計算が達成されるが、ACE-TRR は ACE-RR よりさらに高速化される。また、ACE-TRR を GC 型に拡張することで、 $\text{Au}_{10}$  は GC-ACE-RR の約 6 倍高速に計算された。

Fig. 1. CPU time of ERI calculation on  $\text{Au}_n$ [1] K. Ishida, *J. Comput. Chem.*, **19**, 923 (1998). [2] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4050 (2004).[3] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, submitted. [4] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 229 (1993). [5] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4463 (2001).



## Becke-Roussel の交換ホール関数による QM/MM 交換反発ポテンシャルの構築

○高橋 英明\*, 海野 悟, 森田 明弘

東北大院理学研究科

hideaki@m.tohoku.ac.jp

【はじめに】 通常の QM/MM 計算では、QM-MM サイト間の交換反発ポテンシャルは、Lennard-Jones(LJ)や Buckingham などの古典力場で記述される。具体的には、QM 系の交換反発は、古典力場の中の該当する原子のサイズパラメータ  $\sigma$  によって指定される。つまり、量子/古典のハイブリッドシステムにおいても、交換反発ポテンシャルは完全に経験的な力場によって記述される。この方法は、通常の QM 分子については、経験的にうまく機能することが実証されている。しかし、イオンや遷移状態、励起状態に対してはこの限りではない。実際、イオン-水分子系の場合、これら 2 体には強いイオン-双極子相互作用が働くにも関わらず、これまでの QM/MM 法では、起ち上がりの急峻な LJ の交換反発項によって、かなり遠距離において 2 体間の相互作用が斥力的になってしまう。従って、QM 系の波動関数や電子密度の情報から非経験的にサイズパラメータを決定する方法の開発が望まれる。我々は、QM 系の Kohn-Sham(KS)波動関数から Becke-Roussel[1]らの交換ホール関数を生成し、その関数から Buckingham 型の交換反発ポテンシャルを構築する方法を開発した。さらに、これを水分子の 2 量体の相互作用の計算に応用したので報告する。

【理論と方法】 QM 系について、KS-DFT 法による 1 電子波動関数のセット  $\{\varphi_i\}$  が得られているとする。すると、ある参照点  $\mathbf{r}_2$  の周りの交換ホール関数  $\rho_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$  は 1 次の密度行列を用いて表現される。他の原子との接触点となるような QM 分子の外縁部に参照点  $\mathbf{r}_2$  を置くと、 $\mathbf{r}_2$  においては、QM 系のある特定の軌道  $\varphi_a$  のみが有意な値を持ち、その他の軌道の密度行列への寄与が実質的に無視できるだろう。すると、軌道  $\varphi_a$  について、

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\varphi_a(\mathbf{r}_2)} \{ \rho(\mathbf{r}_2) \rho_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \}^{\frac{1}{2}} = \rho_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

を得る。式(1)より、QM 分子の外縁部  $\mathbf{r}_2$  において電子密度に支配的な寄与をする波動関数  $\varphi_a$  が交換ホール関数から導かれることが分かる。本研究では、Becke-Roussel らの方法によって  $\mathbf{r}_2$  における Slater 型の交換ホール関数から式(1)の  $\varphi_a^{\text{Slater}}$  を構築し、これを  $\mathbf{r}_2$  に付随する交換コア波動関数とみなした。MM 系の相互作用点上にも同様に Slater 型の交換コア関数  $\varphi_b^{\text{Slater}}$  を置き、これら 2 つの関数から指数関数型の交換ポテンシャルのサイズパラメータ  $\sigma_{\text{BR}}$  を導いた。

【結果と考察】 図 1 に、分子 A を MM 系、分子 B を QM 系とする水の 2 量体の水素結合エネルギーを示した。参照の為に、全系を MP2 によって計算した曲線も示した。Buckingham ポテンシャル[2]を用いる通常の QM/MM 計算(conventional)では、MP2 に比べて水素結合が浅くなり遠距離で反発的になる。本方法によれば、この現象が大幅に改善されることが示された。

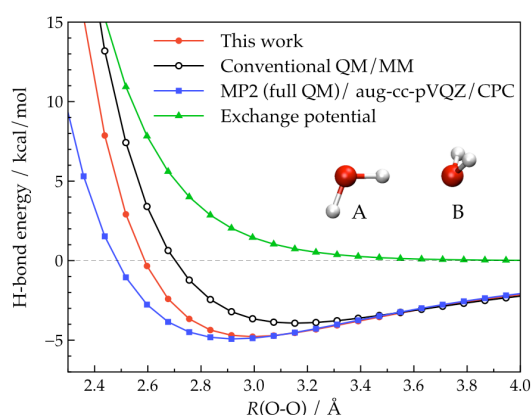


図 1 水 2 量体の水素結合エネルギー曲線

[1] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A, **39**, 3761(1989).

[2] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, Fluid. Phase. Equil. **150**, 73(1998).

## エネルギー分母を修正した二次の摂動論と分散相互作用系への適用

○大西 裕也<sup>1</sup>, 石村 和也<sup>2</sup>, 天能 精一郎<sup>1</sup><sup>1</sup>神戸大院システム情報, <sup>2</sup>分子研

ohnishi[at]people.kobe-u.ac.jp

**【背景】**有機薄膜太陽電池や有機 EL 素子などの有機電子デバイスでは、分子間の配向がデバイス性能に大きく影響をおよぼすことが知られており、これらのデバイスの開発では分子配向の制御が一つの課題となっている。計算化学的なアプローチによってこのような分子間相互作用を正確に計算することは、より性能の良いデバイス作成のための有用な研究手法となり得るが、一般に有機電子デバイスに用いられる分子は少なくとも数十原子から成っており、結合クラスター法などの高精度計算を行うことは現在の超並列計算機を用いても難しい。本研究では、非経験的に分散相互作用を求めることができ、基底関数極限にきわめて近い結果が得られる露わに相関した二次の摂動論 (MP2-F12) [1]を京コンピュータのために実装し、大きな分子間の分散相互作用を計算することを目的とした。

**【理論と結果】**よく知られているようにMP2法は $\pi$ - $\pi$ 相互作用を過大評価する傾向があり、GrimmeらのSpin Component Scaled (SCS) MP2法[2]のような補正法が提案されている。SCS-MP2法はベンゼンのような小さな $\pi$ 系では分散相互作用の見積もりでCCSD(T)法と同程度の結果を与えるが、水素結合系やアルキル分子間のような $\sigma$ - $\sigma$ 相互作用系では補正なしのMP2法で十分であり、SCSのような補正は必要でないことが知られている[3]。また、コロンのような大きな $\pi$ 系分子間に働く分散相互作用では、SCSによる補正は不十分であるという結果も得られている[4]。これらの結果は、占有軌道と仮想軌道間の軌道エネルギー差が大きな場合には補正なしのMP2法で十分であり、軌道エネルギー差が小さくなればなるほど、より大きな補正が必要であることを示唆している。この考えに基づき本研究では以下のようにエネルギー分母に制限を加えた (Restrained Denominator, RD) MP2法を考えた。

$$E_{\text{RD-MP2}}^{\text{corr}} = - \sum_{i,j}^{n_o} \sum_{a,b}^{n_v} \frac{\langle ab|ij \rangle (2\langle ij|ab \rangle - \langle ab|ij \rangle)}{\max(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j, \tau)}$$

ここで、 $\tau$ は経験的に決める閾値であり、本研究ではベンゼン二量体とペンタン二量体の相互作用エネルギーで妥当な結果となったため $\tau = 65$  eV という値に設定した。このRD-MP2法を分散相互作用のためのテストセットであるS66 Test Set[3]に適用した結果、Tableに示したようにCCSD(T)/CBSからのRMSDは、MP2-F12法では0.70 kcal/molであるのに対し、本研究におけるRD-MP2法では0.35 kcal/molという良好な結果が得られた。他の分子系に適用した結果については当日発表を行う。

**Table.** Root-mean-square deviation (kcal/mol) of MP2-F12, RD-MP2-F12, and SCS-MP2-F12 method with aug-cc-pVTZ basis set from CCSD(T)/CBS results in S66 test set.

Method	RMSD (kcal/mol)
MP2-F12	0.70
RD-MP2-F12	0.35
SCS-MP2-F12	0.87

**【参考文献】** (1) W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no, and, E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 427 (2006). (2) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **118**, 9095 (2003). (3) J. Řezáč, K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2427 (2011). (4) T. Janowski, P. Pulay, *Theor. Chem. Acc.* **130**, 419 (2011).

## モデル空間量子モンテカルロ法による 基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の計算

○大塚 勇起, 天能 精一郎

神戸大学システム情報

ohtsuka@silver.kobe-u.ac.jp

モデル空間量子モンテカルロ(MSQMC)法[1]は、配置空間の量子モンテカルロ法であり、完全縮重や擬縮重を伴う励起状態を計算可能な理論である。この理論では、CI波動関数を主配置からなる P-space と、その他の空間である Q-space に分割し、P-space に含まれる電子配置の CI 係数の決定は厳密対角化によって行い、Q-space の CI 係数はウォーカーの確率密度によって表す。ウォーカーの時間発展を積分することによって、Full-CI 解を表すことが可能である。

$$\Psi_{MSQMC} = \underbrace{C_{P_1} |P_1\rangle + C_{P_2} |P_2\rangle + \dots + C_{P_N} |P_N\rangle}_{\text{P-space (厳密対角化)}} + \underbrace{C_{Q_1} |Q_1\rangle + C_{Q_2} |Q_2\rangle + C_{Q_3} |Q_3\rangle + \dots}_{\text{Q-space (モンテカルロ法)}}$$

CI 係数  $C_{P_1}, C_{P_2}, \dots, C_{P_N} \gg C_{Q_1}, C_{Q_2}, C_{Q_3} \dots$

電子配置の数  $N_P \ll N_Q$

計算中に Q-space の中で寄与が大きくなった電子配置を P-space に移動させることによって、CAS では扱うことのできない大きな空間から重要な電子配置を自動的に選択することができるため、多核金属錯体や基底・励起状態のポテンシャル面への応用を目的として並列実装を進めている。本研究では、MSQMC 法を 2 原子分子のポテンシャルエネルギー曲線に応用した。図 1 に N<sub>2</sub><sup>+</sup> 分子の 2 重項イオン化状態の MSQMC 法(aug-cc-pVDZ, 1s core frozen)による結果と、実験によって提案されたポテンシャル曲線[2]の比較を示す。エネルギーの低い領域では、ポテンシャル曲線の形状は、ほぼ一致し、高い領域では実験では観測されていない avoided crossing が計算されている。当日は、他の分子や励起状態の結果も報告する予定である。

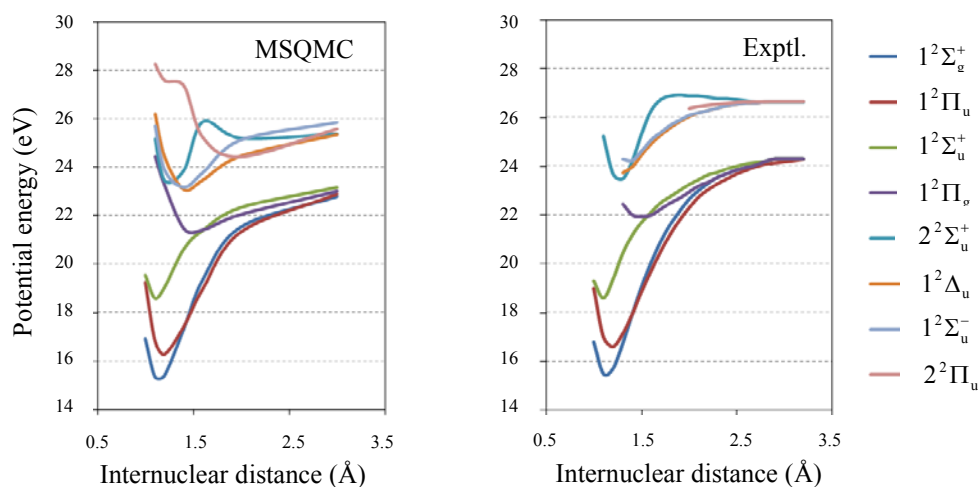


図 1 N<sub>2</sub><sup>+</sup>分子(2重項)のポテンシャルエネルギー曲線

[1] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* 138, 164126, (2013).

[2] F. R. Gilmore, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 5, 369, (1965).

## Free Complement 法による水素分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブの計算

○黒川 悠索<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup> 量子化学研究協会研究所

y\_kurokawa@qcri.or.jp

**1. 緒言** FC法 (Free Complement, 自由完員関数法) は、原子・分子のシュレーディンガー方程式  $(H - E)\psi = 0$  の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である[1]。本理論では、任意の初期関数  $\phi^{(0)}$  に対し、 $[1 + g(H - E)]$  を  $n$  回演算することにより完員関数系  $\{\phi_i^{(n)} | i=1..M_n\}$  を生成する。そしてこれらの線形結合を取ることで order  $n$  における FC 波動関数  $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M_n} C_i \phi_i^{(n)}$  が得られる。係数  $\{C\}$  の決定法としては積分法と LSE 法[2]があるが、本研究では積分法を用いた。これまで本方法を用いて、He 原子や水素分子の平衡核間距離における基底状態のシュレーディンガー解を超精密に求めてきたが[3]、本研究では、水素分子の励起状態計算に適用し、基底・励起状態の超精密なポテンシャルカーブを求めた。

**2. 計算方法** 計算に用いた初期関数  $\phi^{(0)}$  はどの状態も共通に、

$$\phi^{(0)} = \hat{P}_{spin} \hat{P}_{space} \left[ \exp(-r_{1A} - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{2}r_{2B})(1 - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{3}r_{2B})(1 - r_{2B} + r_{2B}^2) \right] (X_2 + Y_2 i)^\Lambda$$

とした。ここで  $\hat{P}_{spin}$  及び  $\hat{P}_{space}$  はそれぞれスピン及び空間に関する(反)対称化演算子であり、1重項又は3重項状態、及び gerade 又は ungerade 状態を正しく構成する。[]内の第1項から第3項は解離極限における二つの水素原子の波動関数の積であり、それぞれ  $H_{1s} - H_{1s}$ ,  $H_{1s} - H_{2s/2p}$ , 及び  $H_{1s} - H_{3s/3p/3d}$  の厳密な解離状態を表現できる。末項は分子軸周りの角運動量を表現しており、 $\Sigma$  状態 ( $\Lambda=0$ ) 又は  $\Pi$  状態 ( $\Lambda=1$ ) を表現する。この初期関数を用いることでどの状態

も滑らかに正しく解離することが保証される。係数  $\{C\}$  はハミルトニアン行列の固有ベクトルとして得られるため、異なる状態同士は必ず直交する。

**3. 結果** order=3 において得られたポテンシャルカーブを図に示した。どの状態も  $1\mu \sim 1m$  hartree 程度の精度で求まっており、特に核間距離が大きくなるにつれてより精密に求まった。また、例えば  ${}^1\Sigma_g$  の第3励起状態 ( $H\bar{H}$  状態) はイオン結合が主配置であると言われているが、本方法では初期関数にイオン配置を含めていないにもかかわらず正確に解が得られた。

当日は、他の研究との比較なども含めて詳細を発表する。

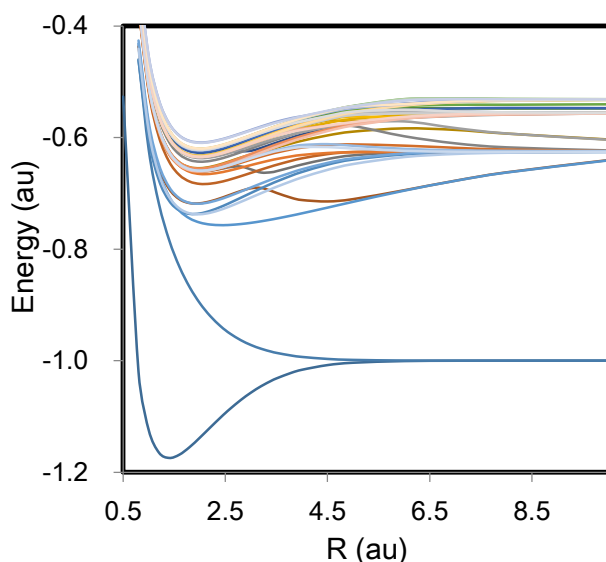


図 Free Complement 法(order=3)による水素分子のポテンシャルカーブ(1重項/3重項、 $\Sigma$ 状態/ $\Pi$ 状態、gerade/ungerade)のそれぞれの対称性の下での基底・励起状態 合計 46 状態)

**Reference**

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **113**, 2949 (2000); H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004); H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005) [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett, **99**, 240402-1 (2007) [3] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4486-4494 (2008); Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, **72**, 062502 (2005).



## 原子・分子のシュレーディンガー解：iExg 法が開く道

○中辻 博<sup>1</sup>、中嶋 浩之<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所

h.nakatsuji@qcri.or.jp

**1. 緒言** 原子・分子のシュレーディンガー方程式  $(H-E)\psi=0$  の解は、自由完員関数法 (FC (Free Complement) 法) によって計算することが出来る。この計算において波動関数  $\psi$  はパウリの原理により電子の交換に対して反対称でなくてはならないが、これを保証することは、多電子系の正確な波動関数の計算において大きな負担となる。演者は先に分子の正確な波動関数の計算において inter Exchange (iExg) theory を提案し、これがその負担を飛躍的に軽減し、その結果、計算をオーダーNにしてくれることを示した。これは、今後、大きな分子のシュレーディンガー解を計算していく上で、大きな福音であり、明るい見透しを与えてくれる。その上、この理論は、理論自身の単純性から、その他の理論では不可能な理論構築を可能にしてくれる。一例がここで述べる、原子からの分子合成法、Theoretical Synthetic Chemistry(TSC)法である。

**2. 分子合成の完員関数法：理論合成化学(TSC)法** 原子から分子を合成する際の最も単純な方法は、原子の波動関数から出発して分子の完員関数を作る方法である。即ち、分子の完員関数法の  $\phi_0$  として、原子の波動関数の積をとり、 $\phi_0 = \varphi_A \varphi_B \cdots \varphi_Z$  ①、これに分子のハミルトニアンと g 関数を作用して完員関数  $\phi_l$  をつくり、その反対称化線形結合、 $\psi = \sum c_l \hat{A} \phi_l$  ②を作る。完員関数理論は、②が分子の exact な基底状態と励起状態の波動関数である事を意味する[1]。TSC 法の分子波動関数は、正しい解離極限に解離することが保証される等、化学結合の本質が見やすくなるメリットも見えてくる。(この方法は FATM 法の一つであり、strictFATM とも呼んでいる。) TSC 法では、 $\varphi_A, \varphi_B$  等が原子 A,B, の exact な波動関数で、それ自身②の形をした多数の複雑な関数の和であり、それらの積の全体的な反対称化は、既存の determinant-base な方法ではとても難しく困難であった。しかし、iExg 法ではナイーブな NF (N!) アルゴリズムで反対称化するため、困難はなく、この TSC 法で作られた分子波動関数も計算は容易である。TSC 法は化学原理、分子構造式(Molecular Structural Formula)と全く同じ構築原理を使っている事に気付かれるであろう。

**3. He<sub>60</sub> の計算** フラーレン C<sub>60</sub> は計算計画にある分子であるが、まず同じサッカーボール型の構造をもつ仮想化合物 He<sub>60</sub> を、この TSC 法と iExg 理論を使って計算する。この He<sub>60</sub> ですら 120 電子系であり、exact に近い理論で計算することは至難である。しかし iExg 理論を使うと、最近接の He 間でのみ 1 電子置換すれば Pauli の原理は満たされ、それより遠い He 間での電子置換は無視できる。従って、総置換数  $120! = 6.6 \times 10^{198}$  の内、必要な置換数はただの 21,720 となり、普通の計算機でも計算できる。実際の TSC 計算に於いて、He 原子は  $n=6, M_n=60$  の FC-LSE 計算の結果を使い、He<sub>60</sub> については  $n=2, M_n=2880$  の FC-LSE 計算を行った。計算されたポテンシャルカーブを右図に示した。Exg=0 のカーブは 9-10 au より短い距離では bosonic である。この結果から、結合エネルギーは 3.2 kcal/mol、平衡核間距離は 5.8 au と見積られる。

計算は分子科学研究所の計算機によって行われた。ここに記して深く感謝します。

**Reference:** [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005).

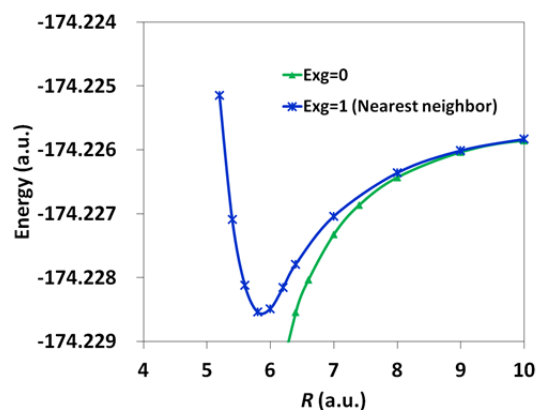


図. He<sub>60</sub> のポテンシャルカーブ

## iExg 法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算

○中嶋 浩之<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会・研究所

h.nakashima@qcri.or.jp

我々は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の正確な解を求める方法として Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法を用い[1]、様々な系に適用してきた。先の講演(3L09)で、大きな分子の反対称化演算を飛躍的に軽減する Inter Exchange (iExg) 理論を使えば、分子の波動関数を原子の正確な波動関数から合成する理論合成化学(TSC)法が可能であり、分子計算を飛躍的に正確かつ簡単化する見通しがあった。

本講演では、iExg 法と TSC 法の計算アルゴリズムとプログラムを紹介し、幾つかの分子への応用を報告する。表 1 に iExg 法による C<sub>2</sub> 分子の計算結果を示した(FATM Reorganization 法による)。原子間の交換電子数が 3 以下の場合、エネルギーが正確な解を下回りボゾン状態が現れている。価電子をすべて含む 4 電子交換を行えば 0.1mH の桁まで、全電子交換または高速反対称化法(Nk 法[2])の結果と一致し、隣の原子の内殻電子のからむ電子交換は不要である。その絶対エネルギーの、正確なエネルギーの見積り値[3]との差は 0.262 mH であり、化学精度を十分に満足している。必要な置換演算数は、全置換演算数(33177600 通り)の 2.114%に過ぎない。この様に iExg 法の計算は最小分子 C<sub>2</sub> ですでに Nk 法よりも 2 倍速い。アルゴリズムの改良により更に高速化が期待できる。

図 1 に、LiH 分子のポテンシャルカーブを示した。TSC 法に基づき、Li 原子の  $n(\text{order})=4$  の精密な波動関数を初期関数とし、共有結合型配置のみ用いて計算した。ポテンシャルカーブは、あらゆる核間距離でイオン型配置をも用いた以前の精密計算の結果[4]と一致し、どのような出発関数からも Exact に収束するという理論の正しさを証明した。

計算は分子科学研究所の計算機により行った。深く感謝します。

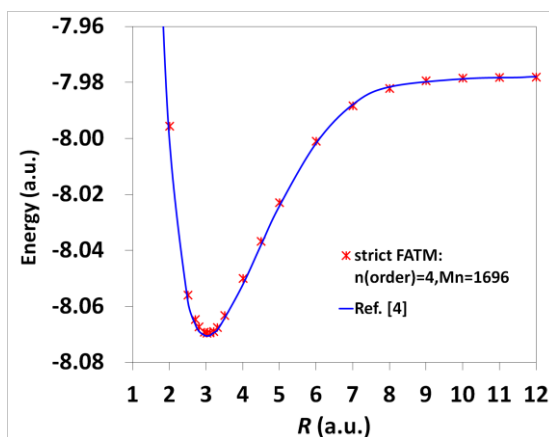


図 1. LiH のポテンシャルカーブ

表 1. iExg 法による C<sub>2</sub> 分子の計算:  $n(\text{order})=2$ ,  $M_n(\text{dimension})=4958$  (FATM Reorganization 法)

交換電子数	Energy (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{Exact}$ (a.u.)	必要交換数	必要な置換演算数	全置換演算数に対する割合 (%)	計算時間 (s) <sup>a</sup>
0	-78.466 062	-2.539562	1	480	0.001447	5617
1	-79.121 972	-3.195472	111	24480	0.07379	8031
2	-82.809 815	-6.883315	1136	199680	0.6019	13690
3	-87.908 259	-11.981759	3136	526080	1.586	23627
4	<b>-75.926 238</b>	<b>0.000262</b>	4161	701280	2.114	29056
5	<b>-75.926 245</b>	<b>0.000255</b>	4271	725280	2.186	30610
6	<b>-75.926 245</b>	<b>0.000255</b>	4272	725760	2.188	31163
Nk [2]	<b>-75.926 245</b>	<b>0.000255</b>		33177600	100.0	59903
Exact [3]	-75.926 5					

<sup>a</sup> 計算科学研究センター(分子研)

**References:** [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044114 (2013). [3] L. Bytautas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **122**, 154110 (2005). [4] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 347 (2010).

## 3 項間漸化式に基づく効率的な実時間発展

○赤間 知子<sup>1</sup>, 佐藤 紀穂<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup><sup>1</sup>上智大理工

t.akama@sophia.ac.jp

光によって誘起される電子ダイナミクスは、最先端の実験で観測されつつある超高速現象である。そのメカニズム解明のための有用な手段の一つとして、非経験的な理論計算を用いた取り組みがある。最近では、最も簡単な非経験的時間依存方程式である時間依存 Hartree-Fock (TDHF)法や時間依存密度汎関数理論(TDDFT)の実時間発展(RT)計算を用いた電子ダイナミクスの記述が行われている[e.g. 1-4]。RT 計算の際には、Runge-Kutta 法、Taylor 展開法、split-operator 法等の時間発展法が用いられてきたが、時間発展演算子の計算コストが高いという問題点があった。一方、核波束ダイナミクスの分野では、より効率的かつ高精度な時間発展法として、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づく時間発展法が開発された[5]。これにより、核波束ダイナミクスを記述する時間依存 Schrödinger 方程式の時間発展の大幅な高速化に成功している。そこで本研究では、電子のダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT に対して、3 項間漸化式に基づく時間発展法を開発し、計算コストを削減することを目指す。

TDHF 方程式または TD Kohn-Sham 方程式を変形すると、密度行列  $\mathbf{D}(t)$ に関する運動方程式が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{L} \mathbf{D}(t) \quad (1)$$

演算子  $\hat{L}$  の時間依存性が無視できると仮定すると、式(1)の形式解は、次式となる。

$$\mathbf{D}(t) \cong \exp(-i\hat{L}t/\hbar) \mathbf{D}(0) \quad (2)$$

ここで、演算子  $\hat{L}$  は反エルミート演算子であるので、時間発展を表す指数関数  $\exp(-i\hat{L}t)$  は双曲線正弦関数と双曲線余弦関数の和に分解することができる。式(3)で定義される新しい演算子を導入することにより、式(4)の密度行列  $\mathbf{D}(t)$ に関する漸化式が得られる。

$$f(\hat{L}) = -(i\hbar/\Delta t) \sinh^{-1}(ia_s \hat{L}) \quad (3)$$

$$\mathbf{D}(t+\Delta t) = -2ia_s \hat{L} \mathbf{D}(t) + \mathbf{D}(t-\Delta t) \quad (4)$$

ここで、 $a_s$  はスケーリング係数である。エネルギーは演算子と同様の式で変換される。式(4)の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに実装した。

実装したプログラムを用いて、小分子の RT-TDHF/6-31G\*\*計算を行った。本研究で開発した 3 項間漸化式に基づく時間発展法(3TRR)により得られた吸収スペクトルは、4 次の Runge-Kutta 法(RK4)により得られたものとほぼ一致した。また、その際の計算時間を表に示す。3TRR の計算時間は、RK4 の場合に比べて、1 ステップ当たり約 4 分の 1 になり、計算コストの大幅な削減に成功した。

- [1] K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).  
 [2] K. K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, and G. F. Bertsch, *Phys. Status Solidi B* **243**, 1121 (2006).  
 [3] F. Wang, C. Y. Yam, G. H. Chen, *J. Phys. Chem.* **126**, 134104 (2007).  
 [4] T. Akama and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **132**, 054144 (2010).  
 [5] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998).

表. RT-TDHF の計算時間 (1 万ステップ)

	基底 数	CPU 時間 [秒]		比
		RK4	3TRR	
H <sub>2</sub>	10	0.14	0.04	0.26
H <sub>2</sub> O	25	13.07	3.31	0.2532
CH <sub>2</sub> O	40	64.56	15.81	0.2449
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120	4494.80	1140.97	0.2538

Xeon E5-2680 (2.70GHz), 1 core)

# 3L12

## Pechukas の経路積分理論を応用した電子 - 核結合動力学の解析

○ 花崎 浩太、高塚 和夫

東大院総合文化

hanasaki@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

分子の動力学において非断熱遷移はしばしば重要な役割を果たすが、非断熱結合は Born-Oppenheimer の枠組みでは分離されていた電子-核の動的な相関を導入する為、正確な扱いには困難が伴う。特に核を古典近似する量子古典混合形式を採用場合には、量子/古典の整合性の問題が生じる；量子力学的な非断熱遷移に整合した核の“古典”運動を記述する方法は自明でなく、多くの議論がなされてきた [1]。現在、(量子古典混合形式の) 非断熱動力学の計算手法として、複数の実用的な方法が確立されているが、これらの問題の完全な解決は得られていない。強レーザー場中の動力学などの今日的な課題への適用を考えた場合にこれらの基礎的な問題に立ち戻ることは有益である。

この問題に対し、Pechukas は、量子力学的な経路積分から停留位相近似のみを使って、量子古典混合形式の動力学を定式化した [2]。この過程で得られた有効動力学 (以下、Pechukas 動力学) は、形式的には古典力学ながら核の経路と電子の時間発展の自己無撞着条件を通じて電子-核間の非自明な相関を含んでいる。この自己無撞着条件を実現することの困難さによって、Pechukas 動力学は、実的手法としては確立されず、寧ろ仮想的なものとして看做されてきたが、仮に解の存在を認めれば、元来最小限の仮定/近似しか含まない理論であるうえ、(1) 波束分岐を含んだ結合動力学を不連続性を伴わずに実現し得る点、(2) 分岐した場合に要請される物理量の保存則を明示的に満たすこと、など結果の精度の観点からも、望ましい性質を含んでいる。

本発表では、核の経路を反復的に更新していくことで Pechukas 動力学の自己無撞着解を数値的に求める方法及び、それを応用した波束分岐を含んだ非断熱動力学の計算方法について議論する。また簡単なモデルにおける自己無撞着解をもとに、Pechukas 理論によって得られる非断熱動力学の描像について議論する。

[1] 一例として W. H. Miller and T. F. George, *J. Chem. Phys.* **56**, 5637 (1972); *ibid* **56**, 5668 (1972).

[2] P. Pechukas, *Phys. Rev.* **181**, 166 (1969); *ibid.* **181**, 174 (1969).



# 3L13

## 赤外光により誘起された非断熱過程からの発光の理論研究

○水野 雄太<sup>1</sup>, 新崎 康樹<sup>1</sup>, 高塚 和夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東大院総合文化

mizuno@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

【序】 LiF 分子はイオン結合性、共有結合性の 2 状態が相互作用する電子状態を持つ典型的な非断熱系である (図 1). この分子を高強度レーザー場中におくと, 二つの有効透熱ポテンシャルの交差点の位置は外場に合わせて時間的に振動する. このとき, その交差点はポテンシャル上を運動している核波束に何度も遭遇することになる. 波束と交差点が出会うたびに透熱状態間遷移が起き, 電子状態がイオン結合性と共有結合性の間を瞬時に遷移するために, 分子の双極子モーメントが急激に変化し, これにより LiF 分子が外場に応答して発光するものと予想されている[1]. 本研究では, 量子核波束動力学計算の結果をもとに, 外場として赤外光を用いた際に見られる発光現象について調べた.

【結果】 基底状態にある LiF 分子を連続赤外レーザー場中に置き, 周波数  $\hbar\omega_p = 6.94$  eV, FWHM 20fs の Gauss 型の包絡線を持つパルスレーザーで  $t = 0$  fs にポンプするという状況を想定して計算したところ, 図 2 に示すように透熱状態のポピュレーションに細かい振動が見られた. この振動は外場として赤外光を用いた際に特有の現象であり, 可視紫外光を用いた場合では見られない. この振動は分子の双極子モーメントの振動にも現れている.

【解析】 解析の結果, 計算結果に見られたポピュレーションの細かい振動はラビ振動であることが分かり, 瞬間のラビ振動数を表す以下の式を導出した.

$$\hbar\Omega = 2\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$$

ただし,

$$2\alpha = (V_{11} + \mu_{11}F(t)) - (V_{22} + \mu_{22}F(t))$$
$$\beta = V_{12}$$

である. ここで,  $V_{ij}$  は透熱ポテンシャル行列要素,  $\mu_{ij}$  は双極子モーメント行列要素,  $F(t)$  は外場を表す.

このラビ振動数は, 双極子モーメントの振動を介して, 分子の発する光の周波数と直接に結びつくので観測可能である. 特に時間依存スペクトル (スペクトログラム) が得られれば, そこから波束のダイナミクスの情報や透熱ポテンシャル曲線とその相互作用項の情報などが得られると期待されることが分かった.

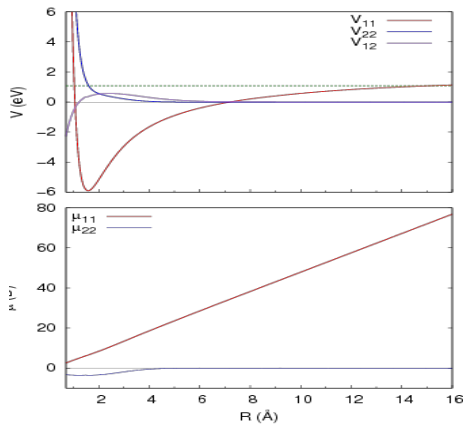


図 1 : LiF 分子の透熱ポテンシャル曲線 (上面) と双極子モーメント行列要素 (下面).

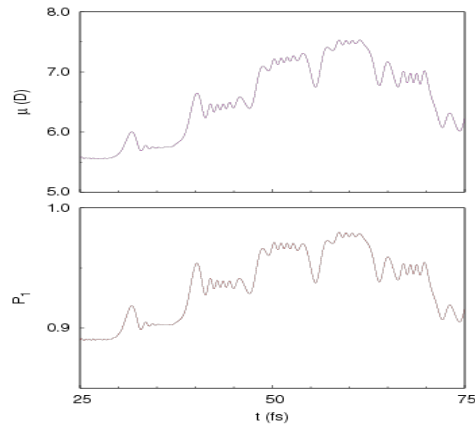


図 2 : 分子の双極子モーメント (上面) と透熱状態ポピュレーション (下面) の時間変化. 駆動周波数  $\hbar\omega_d = 0.5$  eV, 強度  $I_d = 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>.

[1] Y. Arasaki, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **138**, 161103 (2013)

## ピロール分子の励起状態水素脱離ダイナミクス

○齊田 謙一郎, Dmitrii V. Shalashilin

リーズ大化

K.Saita@leeds.ac.uk

【序】励起状態水素原子脱離反応は、例えば DNA 塩基や芳香族アミノ酸分子が紫外光照射を受けた際の無輻射失活過程において重要な役割を担っていると考えられ、実験・理論を問わず現在もなお広範な研究が行われている系である。その中でもピロールは、多くの系（例えばフェノールやインドール）では最低電子励起状態が $\pi$ - $\pi^*$ 状態であるのに対し、最低電子励起状態が解離性の $\pi$ - $\sigma^*$ 状態である。また、反応座標に沿って、2つのポテンシャルエネルギー面の上に円錐交差点が存在するため、反応ダイナミクスを理論的手法によって調べることは非常に重要である。従来の動力学シミュレーションは分子内の全自由度を考慮したものではなく、限られた自由度の下で行われていた[1]。そして、水素原子脱離後の分子ラジカルのダイナミクスに対する議論はあまり行われていなかった。そこで今回、AI-MCE 法[2]によりピロール分子の励起状態非断熱ダイナミクスについて研究を行った[3]。

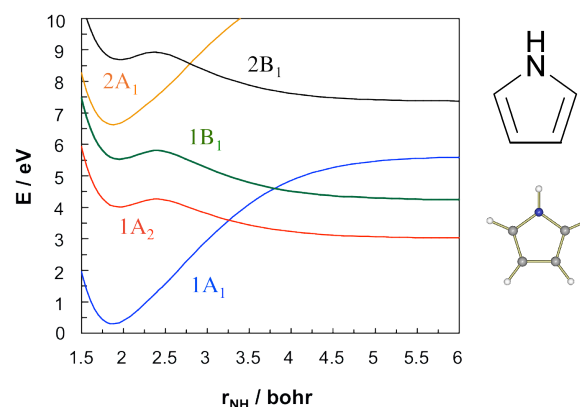


図. ピロールの N-H 結合距離に対するポテンシャルエネルギー面。

【計算手法】我々は近年、多配置 Ehrenfest (Multiconfigurational Ehrenfest, MCE) 法[4]を、on-the-fly で *ab initio* 電子状態計算を行いながら同時に動力学計算を行う AI-MCE 法へと拡張した。AI-MCE 法において、電子波動関数に市販の電子構造計算パッケージ MOLPRO により求めた断熱ポテンシャルを利用する。本研究では状態平均多配置 SCF (SA-MCSCF) 法、基底関数に(aug-)cc-pVDZ 基底系を用いた。各原子核波束は Ehrenfest の原理の下、古典力学に従うが、振幅を変分的に求めることで波動関数の量子的振舞いを記述する。なお、初期状態のサンプリングは電子基底状態の調和振動解析にもとづく Wigner 分布を用いた。

【結果】 $S_1$  ( $1A_2$ ) 状態の FC 領域に置かれた波束はただちに (< 50 fs) 最初の円錐交差点に達し水素原子とピロリルラジカルに解離した。全自由度を同等に扱ったシミュレーションにおいても、円錐交差点では特定の振動モード（面外・変角）が顕著に現れた。この結果は光フラグメント分光実験[5]と矛盾しない。分子ラジカルには複数の円錐交差点が存在し、水素原子脱離後も複雑な状態間の遷移が見られた。さらに、脱離水素原子に分配されたエネルギーの分布 (TKER スペクトル) や異方性分布についても知見を得た。

[1]. V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **123**, 144307 (2005).

[2]. K. Saita, D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **137**, 22A506 (2012).

[3]. K. Saita, M. G. D. Nix, D. V. Shalashilin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 16227 (2013).

[4]. D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **132**, 244111 (2010).

[5]. B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5031 (2004).

## 光パルス列中での二原子分子の回転分布局在化の数理モデル

○松岡 雷士<sup>1</sup>, 市原 晃<sup>2</sup>, 瀬川 悦生<sup>3</sup>, 横山 啓一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>広島大院工, <sup>2</sup>原子力機構, <sup>3</sup>東北大院情報科学

leo-matsuoka@hiroshima-u.ac.jp

**【序】** 分子の回転周期に同期した広帯域光パルス列による分子の回転励起過程は、非断熱分子配向や非断熱分子配列の観点から盛んに研究が進められている[1]. 我々はテラヘルツ領域の光パルス列による回転ポピュレーション分布の同位体選択的な集団移動に着目し、熱平衡環境での重元素二原子分子の同位体分離への展開を目指している. 時間的に等間隔のパルス列によって分子を回転励起する場合、例えば照射パルスに帯域の制限がなかったとしても、遠心力歪みの影響によって回転分布はある範囲を超えて時間発展することはできない. 本研究はこの回転分布局在化の範囲を時間発展数値シミュレーションを行わずに決定できる手法の確立を目的とし、数理モデルの構築と局在化パラメータの導出を行った.

**【数理モデル】** 時間依存シュレーディンガー方程式を起点とし、光パルス列による電場として以下の式を用いた.

$$\varepsilon(t) = \frac{\gamma B_f}{\mu_0} \left[ 1 + 2 \sum_{j=0}^{J_{\max}-1} \cos\{2\pi \cdot 2B_f(j+1)t\} \right].$$

電場プロファイルとその他の各パラメータとの関係を図 1 に示す. 物理量の単位は全て原子単位を使用している. ここで  $B_M - B_f$  と  $\gamma$  が十分に小さいと仮定して方程式の回転波近似を行い、さらに三重対角ハミルトニアン行列を時間に依存する対角行列と時間に依存しない三重対角行列に分解した. 時間順序を無視した形式的な解析解の導出を行い、解析解の無限べき級数の全ての項に含まれる因子から以下の局在化パラメータを導出した.

$$u_L = \gamma \left| \beta_{\text{goal}} - \beta_{\text{initial}} \right|, \quad \text{ただし, } \beta_J = \left( E_J / B_f \right) - 2\pi J(J+1).$$

**【数値計算との比較】** 回転波近似した方程式を時間発展させて求めた回転ポピュレーション分布の局在化の範囲と  $\gamma$  との関係の一例を図 2 に示す. 局在化の上限はパラメータ  $u_L = 0.5$  となる  $J$  の位置と完璧に一致している. 回転波近似が成り立つ範囲では  $u_L$  さえ計算すれば、局在化の範囲を時間発展シミュレーション無しで決定できることが確認された.

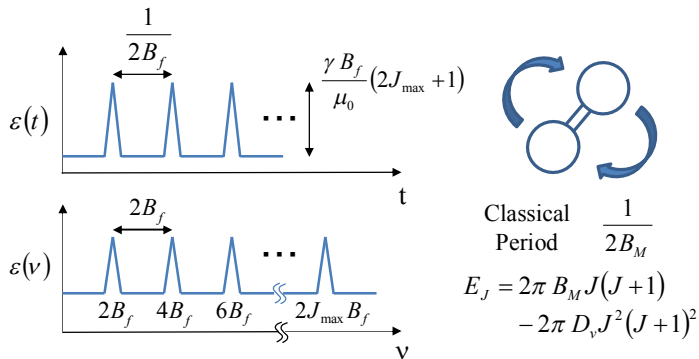


図 1. 数理モデルに使用した光パルス列の時間領域と周波数領域のプロファイルの概念図、及び、二原子分子の回転エネルギーと古典回転周期の関係.

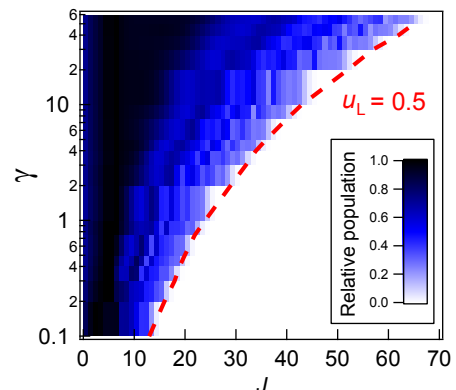


図 2. 古典回転周期に同期させた相対強度  $\gamma$  の光パルス列中での、 $J = 5$  の  $^{39}\text{K}^{37}\text{Cl}$  分子の回転分布の時間平均と局在化パラメータ  $u_L$  との関係.

**【参考文献】** [1] 例えば H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A, 83, 053410 (2011) など

## 超短および高強度レーザーパルスを用いた量子干渉分光法

○大槻幸義<sup>1</sup>, 布施泰斗<sup>1</sup>, 後藤 悠<sup>2</sup>, 香月浩之<sup>2</sup>, 大森賢治<sup>2,3</sup><sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>JST-CREST

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

**【序】**量子干渉分光法では、光振動の精度で位相ロックされた2つのレーザーパルスを分子に照射する。生成する2つの波束の間には電子・振動コヒーレンスが保たれ、サブフェムト秒の時間分解能で量子干渉シグナルが測定できる。従来の量子干渉分光法では、時間幅が~100 fsの低強度のレーザーパルスが用いられてきた。本研究では、超短(~1 fs)および高強度のレーザーパルスの導入による量子干渉分光法の拡張を議論する。具体的には、~1 fsの超短パルスにより、核波束ダイナミクスと強く関連した電子コヒーレンスが観測できることを示す。一方、高強度のレーザーパルスの導入に関しては、近年、後藤ら [1] により実験報告された「強レーザー誘起量子干渉」シグナルの生成機構を解析する。これは、I<sub>2</sub>分子の振動波束に高強度の近赤外(NIR)レーザーパルス(中心波長 1.4 μm)を照射することで、振動波束の位相情報を振動固有状態の分布として捉えた実験である。

**【理論】**超短および高強度レーザーパルスの応用例として、それぞれICN分子の光解離、実験と同じI<sub>2</sub>分子を考える。2電子状態モデルを仮定すると、各電子状態の振動波束 $|\psi_g(t)\rangle$ ,  $|\psi_e(t)\rangle$ は次の時間依存のシュレーディンガー方程式に従う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} |\psi_e(t)\rangle \\ |\psi_g(t)\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_e(t) & -\mu(r)E(t) \\ -\mu(r)E(t) & H_g(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_e(t)\rangle \\ |\psi_g(t)\rangle \end{bmatrix} \quad (1)$$

なお、高強度レーザーパルスを扱う場合、振電ハミルトニアンには分極相互作用(ラマン遷移を考慮)を加える。時間依存シュレーディンガー方程式を高速フーリエ変換により数値的に解きシグナルを計算する。

**【結果】**ICN分子の光解離に対する量子干渉シグナルには基底・励起電子状態間の量子干渉が反映される。十分時間幅の短いパルスを用いると、両者はほぼ一致すること、すなわち、電子コヒーレンスの直接観測が可能であることが分かる。また、電子・振動状態間の量子エンタングルメントによるデコヒーレンス過程も直接観測できる。詳細は、当日報告する。

一方、「強レーザー誘起量子干渉」シグナルに関しては、定量的な議論のために、分子パラメータを探索しながら(1)式を解き実験スペクトルの再現を目指した。I<sub>2</sub>分子(電子励起B状態)の振動固有状態  $v=25, 27, 29$  で観測された実験スペクトルと(細線)と数値シミュレーション結果(太線)を図1に示す。半定量的な再現結果から、量子干渉シグナルが、レイリー散乱波束とラマン散乱波束との量子干渉に由来することが確認できる。更に、強レーザー誘起のエネルギー・シフトを非摂動、振動遷移を摂動として取り扱うことで、シグナルの解析式を導いた。その結果、ストークス・アンチストークス遷移間では $\pi$ 位相ずれることが分かった。両者の寄与が重要な  $v=27$  シグナルでは、この $\pi$ 位相差のために非調和振動が包絡線となり、特徴的な明瞭度の増加を示す [2]。(解析式を用いたフィッティングを  $v=27$  シグナル図に点線で示す。)

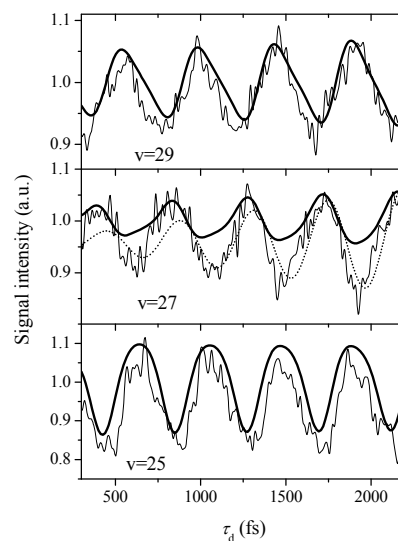
**【参考文献】**[1] H. Goto et al., *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011)[2] Y. Ohtsuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5689 (2014).

図1 量子干渉シグナル

実験(細線)と計算(太線)



分子スピン量子コンピュータにおける  
断熱的量子アルゴリズムの適用研究

○山本悟<sup>1</sup>・中澤重顕<sup>1</sup>・杉崎研司<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1</sup>・  
豊田和男<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>1</sup>・北川勝浩<sup>2</sup>・工位武治<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>阪市大院理・<sup>2</sup>阪大院基礎工

satoru-y@sci.osaka.cu.ac.jp

我々は、パルス電子スピン共鳴 (ESR) 技術により分子内の電子スピンを量子ビットとして操作する分子スピン量子コンピュータの研究を行っている。断熱定理に基づきハミルトニアンをゆっくりと変化させ、基底状態を利用して演算を行う量子コンピュータは、断熱的量子コンピュータとして知られている[1]。今回、分子スピン量子コンピュータにおける断熱的量子演算の適用例として、21 の素因数分解アルゴリズムの策定を試みた。

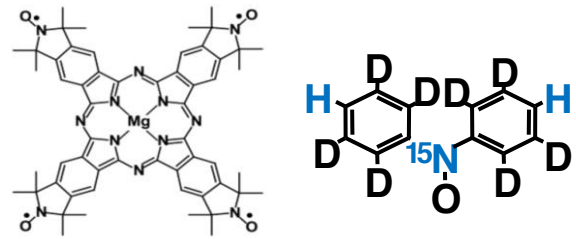


図 1 a) フタロシアニン系 (左)  
b) DPNO 系 (右)

21 の素因数分解において問題のハミルトニアンは、式(1)で定義する[2]。

$$H_p = (21 - \hat{x} \cdot \hat{y})^2 \quad \text{式(1)}$$

スピン 1/2 系を用いてこのアルゴリズムを実行するためには、 $\hat{x} = 2 \cdot (I - \sigma_x^2)/2 + I$ ,  $\hat{y} = 2^2 \cdot (I - \sigma_y^2)/2 + 2 \cdot (I - \sigma_z^2)/2 + I$ を記述する 3 量子ビットが必要である。式(1)の基底状態は 21 の素因数分解の解であり、この  $H_p$  に向けて量子系のハミルトニアンをゆっくりと操作することにより、素因数分解が達成できる。3 核スピン系を用いた NMR 実験では断熱的量子操作に対応する時間発展演算子を分割し、Trotter 分解を行うことでパルス配列が求められた[2]。

$$U_n \approx \exp(-i(1 - g_n)H_{ini}\Delta t/2)\exp(-ig_n H_p \Delta t)\exp(-i(1 - g_n)H_{ini}\Delta t/2) \quad \text{式(2)}$$

ここで  $U_n$  は時間間隔  $\Delta t$  により分割された時間発展演算子、 $H_{ini}$  は系の初期状態におけるハミルトニアンであり、 $g_n$  は時間発展に伴い 0 から 1 まで変化する変数である。

本研究では少数量子ビット系分子スピン量子コンピュータに適用するため、式(2)を元に、3 電子系/1 電子 2 核系において必要なパルス配列を求めた。1 電子 2 核系は電子スピンバス系である。パルス ESR 法における相互作用ハミルトニアンは、時間発展において Ising 型を仮定した (式(3), (4))。

$$H_{2e} = \sum_{i < j}^3 J_{ij} S_z^i S_z^j \quad \text{式(3)}$$

$$H_{1e+2n} = \sum_{i=2}^3 A_{1i} S_z^1 I_z^i \quad \text{式(4)}$$

この仮定は、標準的な溶液系/単結晶系の ESR 法において成立する。パルス配列を求める際の実験系には、3 電子系としてフタロシアニン系、1 電子 2 核系としてジフェニルニトロキシド (DPNO) 系を仮定した (図 1)。得られたパルス配列と結果の詳細は、当日報告する。

[1] Farhi, E.; Goldstone, J.; Gutman S.; Sipser, M. arXiv:quant-ph/0001106.

[2] Peng, X.-H.; Liao, Z.; Xu, N.; Qin, G.; Zhou, X.; Suter, D.; Du, J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 220405.

## 量子波束ダイナミクスと quantum smoothing 機構

○高橋 聡, 高塚 和夫

東大院総合文化

takahasi@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

**【序】**我々が開発した、多体量子波束ダイナミクスの追跡を目的とした動力学手法の、理論的基礎を説明する[1,2]. 本手法では、純粋に古典力学的な解をその指数部分に持つ波動関数、Action Decomposed Function (ADF) [3]から出発して、量子波束ダイナミクスを記述する. 大域的な波束は、古典軌道集合の時間発展から構築され、個々の軌道が位相の情報も含む波束成分を伝播する. この発表では特に、着目する古典軌道の周りの幾何学的情報から、どのように半古典的な特異性が除去され、滑らかな波動関数が導かれるかについて述べる.

**【半古典 ADF と発散】**量子波束ダイナミクスは、我々が運動量勾配と量子拡散と呼ぶものによって構築され得る. 運動量勾配の効果のみを考慮するダイナミクスの記述を、半古典 ADF と呼ぶ[1]. 半古典 ADF では、従来の低次の WKB レベルの半古典手法とは異なり、安定性行列の時間発展を伴わず、ポテンシャル関数の Hessian 行列も必要としないので、計算量が軽減される. 代わりに、古典軌道上を時間発展する微小体積要素 $\sigma(t)$ と、それに伴う位相を追跡する.

$$\sigma(t) = \prod_{i=1}^N \Lambda[\mathbf{q}^i(t) - \mathbf{q}(t)]$$

$N$ は系の自由度、 $\mathbf{q}(t)$ は着目する参照軌道、 $\mathbf{q}^i(t)$ はその近傍を走る軌道である. 参照軌道と近傍軌道の役割を入れ替えれば、互いの情報は再利用することができ、最小限の古典軌道集合で波束ダイナミクスを記述できる. 半古典 ADF は量子波束ダイナミクスを良好に再現するものの、波束の高さは、参照軌道を取り囲む経路密度を表す $\sigma(t)$ の大きさのみに依存し、 $\sigma(t)$ がゼロを通過する時空点で、近似波動関数は発散を示す.

**【量子拡散と quantum smoothing】**半古典 ADF に量子拡散の効果 considering、量子 ADF を得る. 量子 ADF の振幅因子に対して、次の Lorentzian 形を導いた[2].

$$\left( \frac{1}{\sigma(t) + i\eta(t)} \right)^{1/2}$$

つまり、量子 ADF 波束の振幅は、 $\sigma(t)$ によってだけでなく、分母の虚部 $\eta(t)$ によっても変調される.  $\sigma(t)$ がゼロを通過しても、非ゼロの $\eta(t)$ が量子波動関数の高さに影響を及ぼし、特異点での発散を除去する. さらに $\eta(t)$ は次の Wronskian 関係を用いて得ることができ、これは古典軌道上の各時空点で容易に解くことができることがわかった.

$$\sigma(t)\dot{\eta}(t) - \dot{\sigma}(t)\eta(t) = \frac{2\hbar}{m} \times \text{const.}$$

多次元系への適用では、数値計算を伴う解析から、 $\sigma(t)$ が潰れる空間方向と、それに直交する方向に Wronskian 関係を適用することによって、古典軌道上の波束成分の時間発展を正確に追跡し得ることを明らかにした.

以上により我々は、化学反応のような多次元の重粒子系への適用において、半古典的な特異性が存在しない、波束ダイナミクスの量子的記述を可能にした.

[1] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (2014).[2] K. Takatsuka and S. Takahashi, Phys. Rev. A **89**, 012109 (2014).[3] K. Takatsuka and A. Inoue, Phys. Rev. Lett. **78**, 1404 (1997); A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **59**, 3256 (1999).

# 3L19

## 多体量子動力学における量子効果とその解釈

○高塚和夫, 高橋聡

東京大学大学院総合文化研究科

kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

化学反応動力学のための新しい多体量子動力学理論を構築する中で[1, 2], 量子力学を量子力学たらしめている様々な量や関係式が得られた. 単純 WKB 理論を超えた理論的枠組みの中に現れる量子効果を明らかにし, その解釈を議論する.

波動関数を  $\Psi(\mathbf{q}, t) = F(\mathbf{q}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, t)\right)$  と表示する. 以下, これを Action Decomposed Function(ADF)と呼ぶ. ここで,  $S(\mathbf{q}, t)$  は Hamilton-Jacobi 方程式の解とし,  $F(\mathbf{q}, t)$  を求めるべき未知関数とする.  $F(\mathbf{q}, t)$  のための運動方程式は,

$$\frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left(-\mathbf{p} \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p})\right) F(\mathbf{q}, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(\mathbf{q}, t) \quad (1)$$

であり ( $\mathbf{p}$  は運動量), その解は, 古典軌道  $\mathbf{q}(t)$  に沿って

$$\begin{aligned} & \left(\sigma(t+\Delta t) + i\eta(t+\Delta t)\right)^{1/2} F(\mathbf{q} - \mathbf{q}(t+\Delta t), t+\Delta t) \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}(t+\Delta t)} \\ & = \left(\sigma(t) + i\eta(t)\right)^{1/2} F(\mathbf{q} - \mathbf{q}(t), t) \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}(t)} \end{aligned} \quad (2)$$

で与えられる. ここで,  $\sigma(t) = \prod_{i=1}^N \wedge (d\mathbf{q}^{(i)}(t))$  で, 軌道の周りの向きづけられた微小体積素片.

$\eta(t)$  は量子拡散項から現れる項で, 「複素振幅項」に Maslov 位相をその一部として含む新しい「位相」が含まれ, WKB 発散が回避される[3].  $\eta(t)$  は次の Wronskian 関係式を満たすことが分かった.

$$\sigma(t)\dot{\eta}(t) - \dot{\sigma}(t)\eta(t) = \frac{\hbar}{2m} \times const. \quad (3)$$

以上の理論を基に, 以下の諸点を明らかにしたい.

- 1) シュレディンガー方程式に含まれるラプラシアン  $\nabla^2$  の役割の二重性と量子拡散.
- 2) ADF を Feynman の経路積分, Nelson の確率量子化及び Bohm の量子ポテンシャルの形式を比較し, 部分(経路)と全体(波動関数)の関係, および, 量子論の線形性と非線形形式の検討から,  $F(\mathbf{q}, t)$  を「分布関数」と理解するのが妥当であること.
- 3) 式(2)の  $(\sigma(t) + i\eta(t))^{1/2}$  が, 経路和に付随する積分測度(measure)の片割れであることと, その物理的意味.(通常の規格化積分では,  $|\sigma(t) + i\eta(t)|$  が測度になる.)
- 4) 式(3)から, 新たな保存量や, 不確定性関係に類似した関係などが現れること.
- 5) 式(3)を通して, 振幅項にプランク定数依存性が明示的に入ったことで, 新たな量子効果が見こまれること. 等.

[1] “Towards many-dimensional real-time quantum theory for heavy-particle dynamics. I. Semiclassics in the Lagrange picture of classical phase flow.” S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (2014).

[2] “Towards many-dimensional real-time quantum theory for heavy particle dynamics. II. Beyond semiclassics by quantum smoothing of singularity in quantum-classical correspondence.” K. Takatsuka and S. Takahashi, Phys. Rev. A **89**, 012109 (2014).

[3] 高橋 聡, 高塚 和夫, 理論化学討論会, 講演 3L18 (2014)

## 1 自由度非断熱系の幾何学的量子化

○藤井 幹也<sup>1</sup>, 山下 晃一<sup>1</sup><sup>1</sup> 東大院工

mikiya.fujii@gmail.com

【序】非断熱遷移を起こす1自由度系における幾何学的量子化条件を提案する. 非断熱遷移とは, 電子などの速い自由度と核などの遅い自由度からなる複合系においてみられる現象である. 遅い自由度の各座標における速い自由度のエネルギー固有値をつなげた曲面を断熱曲面と呼び, 遅い自由度がひとつの断熱曲面上だけを運動するのではなく, 複数の断熱曲面上間を遷移することを非断熱遷移と呼ぶ. 非断熱遷移は速い自由度の励起状態, 分子系では電子励起状態での運動によくみられ, 分子の光解離反応, レチナルなどの生体分子の機能発現, 太陽電池, 光触媒, 人工光合成などのエネルギー変換過程において起きることが知られている. このように多彩な物理化学現象に現れる非断熱遷移を理論的に解析するための様々な近似手法が提案されており, 遅い自由度には古典的運動を用いるものも多い. これら古典的運動を用いる理論の有効性が示されるとともに, 非断熱遷移の古典的対応物の存在も期待され, 実際に Meyer と Miller [1]や Stock と Thoss[2]による既往の研究がある. これら既往研究では断熱曲面上での運動を陽に用いずに電子と核を同等に扱うため断熱曲面間の遷移という描像が理論の背後に退いている. そこで, 我々は断熱曲面上の運動を陽に用いて, 断熱曲面間の遷移運動という描像を保持した古典的対応物, 位相空間における幾何学的量による量子化を検討した.

【理論概要と結果】近年, 非断熱遷移を表現可能な理論の1つに電子自由度の重なり積分を用いた経路積分が提案されている[3,4]. この理論では, 異なる原子核座標の間の電子固有状態の重なり積分

$$\langle n'; R' | n; R \rangle$$

が非断熱遷移の強さを表す量であり, 原子核座標を  $R$  から  $R'$ へ動かした時に電子固有状態が原子核座標の変化に完全には追従できない時, この重なり積分が1未満となり量子的断熱定理が破れ, 非断熱遷移が起きる. この重なり積分を用いて半古典時間推進演算子を表すと,

$$K_{sc}(R_f, n_i, t_f; R_i, n_i, t_i) = (2\pi i\hbar)^{-1/2} \sum_{R^{hcl}} \xi \left| \frac{\partial R_f}{\partial P_i} \right|_{R_i}^{-1/2} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S^{cl} - i \frac{\pi}{2} \nu \right]$$

となり, 断熱的運動の際の半古典時間推進演算子に断熱曲面間を遷移する古典的軌道  $R^{hcl}$ に沿った重なり積分の無限積  $\xi$  が付加された形となる. 我々はこの非断熱半古典時間推進演算子を用いて Gutzwiller の跡公式を1自由度非断熱系に拡張することで, 目的の古典的対応物, つまりは量子化条件を得た. 図1に我々が提案する量子化条件をモデル系に適用した量子準位と数値的に厳密な量子準位を示した. 両者が非常によく一致していることが確認できる.

[1] H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979)

[2] G. Stock and M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 578 (1997)

[3] J. R. Schmidt and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **127**, 094103 (2007)

[4] M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **135**, 114102 (2011)

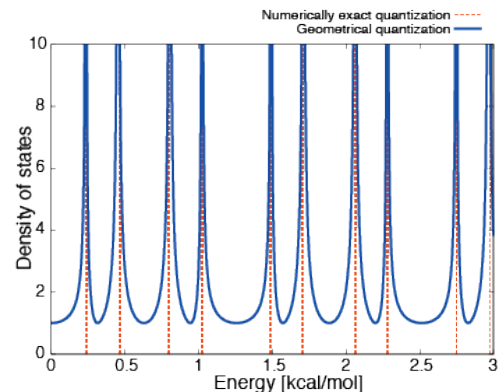


図1 本研究が提案する幾何学的量子化による量子準位(青実線)と数値的に厳密な量子準位(赤点線)



## 電子-核相関を評価するための相関汎関数の開発

○宇田川 太郎<sup>1</sup>, 常田 貴夫<sup>2</sup>, 立川 仁典<sup>3</sup><sup>1</sup>岐阜大工, <sup>2</sup>山梨大燃研, <sup>3</sup>横市大

udagawa@gifu-u.ac.jp

【序論】我々は近年、分子軌道の概念をプロトンのような軽い粒子にまで拡張した新しいタイプの第一原理計算である多成分分子軌道(Multi-component molecular orbital: MC\_MO)法を開発してきた。MC\_MO法では、電子だけでなく質量の軽い粒子をも量子力学的に取り扱う。この方法の定量性向上のためには、電子相関のみならず電子-核および核-核相関を取り込む必要がある。これまでにいくつかの電子-核相関汎関数が開発されたきた[1]。しかし、物理的意味づけに乏しく適用性に疑問が残るものが多いため、定着していない。本研究では、Colle-Salvetti(CS)型の相関因子[2]の物理的意味づけを再考して拡張し、効率的かつ定量的な電子-核相関汎関数を開発した。

【理論】本研究で用いた電子-核相関に拡張したCS因子は、核電荷  $Z_n$  を用いて次式で表される。

$$\phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n) = \exp(-\beta_{\text{en}}^2 r^2) \left\{ 1 - \Phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_n) \left[ 1 - Z_n r + \frac{1}{2} Z_n^2 r^2 - \frac{1}{6} Z_n^3 r^3 \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_n$  は電子とそれが属する核の座標ベクトルであり、 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|$  である。(1)式は電子-核カスプ条件を満たし有効領域が大きい。相関領域の大きさを決定づける  $\beta_{\text{en}}$  については、多成分量子モンテカルロ法による最適化 Jastrow 因子において電子相関とともに電子-核相関も大きくなることを根拠に、電子-核相関孔と電子相関孔の電子排除体積が比例すると仮定し、次式を得た。

$$\beta_{\text{en}} = q_{\text{en}} \left( \frac{1}{\rho_{\alpha}^{1/3} K_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta}^{1/3} K_{\beta}} \right)^{-1} \quad (2)$$

ただし、 $K_{\sigma}$  は交換エネルギー  $E_x \equiv -(1/2) \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}$  で定義され、 $q_{\text{en}}$  はパラメータである。

【計算方法】電子交換相関汎関数には Becke 交換+OP 相関 (BOP) を、電子基底関数には 6-31G を用いた。核基底関数には s, p, d 型 Gauss 型関数を 1 つずつ使い、軌道指数を最適化した。エネルギーの妥当性は、BOP/6-31G による最適化構造における零点補正エネルギーと、MC\_BOP+電子-核相関エネルギーとを比較して評価した。開発した汎関数のエネルギー再現性を評価するため、H 原子を含むさまざまな分子のエネルギーと  $\text{H}_2$  分子のポテンシャル曲線を計算した。

【結果】図に、BOP、MC\_BOP、および MC\_BOP+電子-核相関汎関数の 3 種の方法による  $\text{H}_2$  ポテンシャル曲線(PEC)計算の結果を示した。極小値を与える結合長  $r^{\text{opt}}$  に着目すると、MC\_BOP においてポテンシャルの非調和性を取り込んで BOP よりも伸長した  $r^{\text{opt}}$  は、電子-核相関汎関数を導入することによって過大な非調和性が補正されて  $r^{\text{opt}}$  が短くなることがわかった。結果として、電子-核相関補正による PEC は実験結果に近い結合長を与えるため、汎関数開発において採用した物理モデルの妥当性を示している。他の分子のエネルギー計算の結果は当日発表する。

【参考論文】 [1] Y. Imamura, *et al.*, *J. Comp. Chem.*, **29**, 735 (2008); T. Kreibich, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **78**, 022501 (2008); A. Sirjoosingh, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **136**, 174114 (2012). [2] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta.*, **37**, 329 (1975).

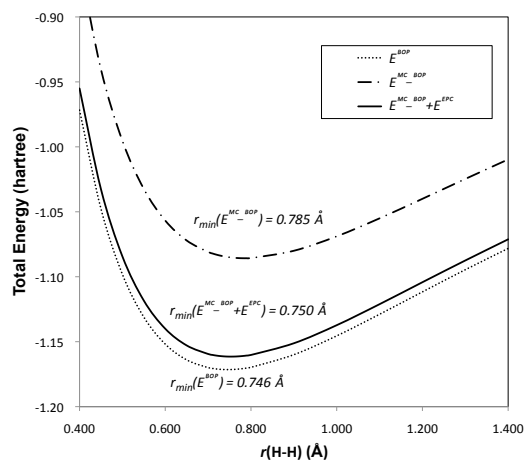


Figure. Potential energy curves (PECs) of  $\text{H}_2$  molecule calculated with the Kohn-Sham method with BOP functional, and effective PECs with MC\_BOP and MC\_BOP with the new electron-nucleus correlation functional.

原子核の量子効果と温度効果を考慮した $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスターの理論研究○緒方 勇大<sup>1</sup>, 川島 雪生<sup>2</sup>, 高橋 開人<sup>3</sup>, 立川 仁典<sup>1</sup><sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>2</sup>理研 AICS, <sup>3</sup>台湾中央研究院

n135206b@yokohama-cu.ac.jp

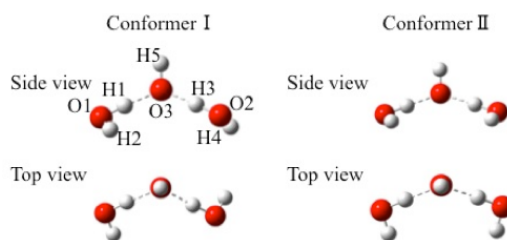
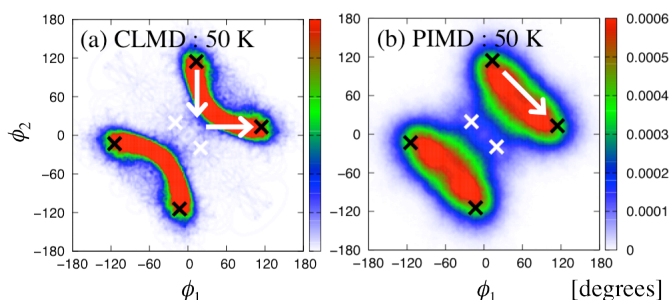
【序論】水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) と水分子がイオン性水素結合 (IHB) を形成した  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  は、実験と理論の両面から多くの研究が行われている[1-3]。Johnson らは  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1\sim 5$ ) に対し振動スペクトルを測定し、基準振動計算との比較から、 $n = 2$  の  $2600\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  のピークを IHB の基音と帰属した[1]。一方 Takahashi らは、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  に対しポテンシャルの非調和性を考慮して振動スペクトルを理論的に算出し、基音と帰属されていたピークが IHB の倍音であることを示唆した[2]。しかしながら、Takahashi らの求めた理論振動スペクトルは実験振動スペクトルの完全な再現には至らなかった。この主な原因として、Fig. 1 に示した  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  の二つの構造異性体の構成比を単純化したことと他の構造異性体を用いなかったことが考えられる。一方で、このような  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の構造を精密に評価するためには、原子核の量子効果と温度効果を考慮することが不可欠である[3]。

そこで本研究では、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  に対し原子核の量子効果と温度効果を共に考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を実行し、その構造を明らかにすることを目的とする。特に、本発表では異性体を決める上で重要となる、水素結合をしていない水素原子 (H2、H4、H5) の配向に着目し、原子核の量子揺らぎが配向に与える影響を報告する。

【計算手法】経路積分法では  $N$  個の量子原子核を  $N \times P$  個の古典原子核 (ビーズ) として展開することで、原子核を量子力学的に取り扱う。配置生成には、温度制御法として massive Nosé-Hoover chain 法を用いた分子動力学法を採用した。温度は 50 K と 100 K で 300,000 ステップずつ行い、ビーズ数  $P$  はそれぞれ 96、48 とした。なお、原子核の量子効果を明確にするため、原子核を古典的に取り扱う従来の分子動力学法 (CLMD) も 4,000,000 ステップ行った。ステップ幅は 0.1 fs とし、全ての電子状態は RI-B3LYP/TZVP で評価した。

【結果】二つの構造異性体の大きな違いは水分子の水素結合を成さない水素原子 (H2、H4) の向きである。これらを相対的に評価するため、 $\phi_1$  ( $\text{H2O1O3O2}$  二面角) と  $\phi_2$  ( $\text{H4O2O3O1}$  二面角) を定義した。Fig. 2 に 50 K の (a)CLMD と (b)PIMD から得られた  $\phi_1$  と  $\phi_2$  の二次元分布を示す。黒と白の×印はそれぞれ Conformer I と II を表す。

Fig. 2 (a)と(b)から、Conformer II はほぼ存在しないことがわかる。また、Fig. 2 を見ると、Conformer I から Conformer I への構造変化が、矢印で示したように (a)CLMD では段階的に、(b)PIMD では協奏的に起こることが分かった。発表では温度変化による分布変化なども議論する。

Fig. 1: Schematic illustrations of  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ Fig. 2: Two-dimensional distributions with respect to  $\phi_1$  and  $\phi_2$  in (a) CLMD and (b) PIMD