

## 一般化した Floquet 法による強レーザー場中の電子 核非断熱動力学

花崎 浩太 ○、高塚 和夫

東大院総合文化

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

近年目覚ましい発展を遂げている高強度、短パルスのレーザー場を制御する技術 [1] は、強度及び時間スケールで電子状態を改変し得る段階に達しつつあるが、これは自然界に無い新たな電子状態を生成し、新奇の動力学を誘起し得る点で、分子科学にとっても重大な意味を持つ。この技術を反応制御等の応用に結びつける為にも、基礎的な現象の理解が不可欠である。特に、物理的な厳密性を保ちつつ、従来の量子化学 / 非断熱動力学のアナロジーを活かした現象の解析が重要と考えられる。

周期的なレーザー場に誘起された電子状態は、Floquet 演算子の固有状態である準定常状態 (Floquet 状態) として理解できることがよく知られている [2] が、元々の Floquet 理論は、完全な周期性を仮定しており、応用上最も興味あるパルス場のような場合には、原理的には適用できない。本研究では、先に提唱された 2 個の時間変数を使う方法 [3] を応用し、Floquet 理論を非断熱動力学の考え方に基づいて一般化することで、周期性を破った動力学が、Floquet 状態間の非断熱遷移を伴った動力学として理解できることを示す。この定式化の下では、従来の化学動力学で扱われてきた核運動による非断熱遷移とレーザーの非周期性による Floquet 状態の変化をあわせて、一般化した非断熱遷移として統一的に扱える。そして完全に周期的な場合の (準) 定常状態を Floquet 状態とし、レーザーパラメータの変化や核運動による非周期性がそれらの間に遷移を誘導するという点で、従来の (外場の無い場合の) 非断熱動力学の「断熱状態」を「Floquet 状態」に置き換えたアナロジーが成立する。この描像を用いた場合の現象の解釈について議論し、対応した計算手法及び、簡単な分子への適用結果を紹介する。

## 参考文献

- [1] F. Krausz and M. Y. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009), M. F. Kling and M. J. Vrakking, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **59**, 463 (2008).
- [2] J. Shirley, *Phys. Rev.* **138**, B979 (1965), Shi-I Chu and D. A. Telnov, *Phys. Rep.* **390**,1 (2004).
- [3] U. Peskin and N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **99**, 4590 (1993).

## 多配置 Ehrenfest 法による非断熱化学動力学

○齊田 謙一郎, Dmitrii V. Shalashilin

リーズ大化

K.Saita@leeds.ac.uk

【序】この十数年の計算機のめざましい発達により、化学反応動力学シミュレーションは一般的なものとなった。光化学反応のように複数のポテンシャルエネルギー曲面が関与する非断熱化学動力学においては、電子状態理論計算における電子励起状態の取扱いの難しさとともに、非断熱領域で生じる状態間遷移を考慮する必要がある。非断熱効果を実装した分子動力学の手法として、半古典的 Ehrenfest (SCF) 法と Surface Hopping 法が広く知られている。半古典 Ehrenfest (SCF) 法では、分子系が電子波動関数によるハミルトニアン期待値から求められる仮想的な”平均”ポテンシャル曲面上を運動すると考えるが、古典的な描像で直感的に理解しがたいこととともに、断熱状態がエネルギー的に解離していく際の minor path を記述することができず、反応の分岐比を議論することはできない。一方、Surface Hopping 法では分子系は単一のポテンシャル曲面の上を運動し、非断熱領域において確率論的に状態間の遷移を取り扱うため直感的な理解がしやすいが、遷移確率の計算に Tully の Fewest Switches のようなテクニックを要したり、波束が分岐するために非常に数多くのトラジェクトリーを走らせることが必要になる。大自由度 (10 原子～) 系においてポテンシャルエネルギー曲面を高精度に求めて多数のトラジェクトリーを走らせることは今日の計算機をもってしても高コストのため、従来の Ehrenfest 法を改良し、複数の凍結ガウス波束をもって電子・原子核波動関数を表現する方法が、多配置 Ehrenfest (Multiconfigurational Ehrenfest, MCE) 法[1]である。さらに現在、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[2]の開発を行っている。

【計算手法】AI-MCE 法[2]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】エチレン分子 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) の励起状態には複数の円錐交差点が存在するため、シンプルな分子ながら非断熱動力学計算のよいベンチマークである。現在 MOLPRO 2012.1 へ実装され注目されている *ab initio* multiple spawning (AIMS) 法[3]では、最初 1000 個だったトラジェクトリーが次々と分岐 (spawning) するため最終的に 5000 トラジェクトリーの計算を要しているが、AI-MCE 法ではわずか 120 個のトラジェクトリーで定性的な結果が得られ、500 トラジェクトリーでほぼ収束を見せた。

次に、ヘテロ環化合物であるピロール分子 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ ) の光励起水素脱離反応に AI-MCE 法を適用した。非断熱遷移のメカニズムはこれまで光フラグメント分光観測[4]からの推測の域を出なかったが、本研究によって非断熱遷移領域で面外・変角振動モードが顕著に現れることが分かってきた。水素原子脱離後の分子ラジカルの動力学への知見も得られた。

[1]. D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **132**, 244111 (2010).[2]. K. Saita, D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **137**, 22A506 (2012).[3]. B. G. Levine, J. D. Coe, A. M. Virshup, T. J. Martinez, *Chem. Phys.*, **347**, 3 (2008).[4]. B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5031 (2004).

経路積分影響汎関数理論を用いた銅基板表面上のセシウム原子の  
位相緩和およびエネルギー緩和の研究

○山田篤志<sup>1</sup>, 山内隆義<sup>1</sup>, 岡崎 進<sup>1</sup>, 大戸達彦<sup>2</sup>, 山下晃一<sup>2</sup>, 渡邊一也<sup>3</sup>, 松本吉泰<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>東大院工, <sup>3</sup>京大院理

okazaki@apchem.nagoya-u.ac.jp

【諸言】近年分光実験により、Cu(111)表面上に Cs 原子が吸着した試料において、Cs-Cu 間伸縮モード(以下 system)の振動緩和に対する観測シグナルの量子ビートの観測に成功した<sup>[1]</sup>。Fig.1(a)に示されたシグナルの振動が量子ビートと呼ばれる。実験において system は光で電子励起される際に振動状態の重ね合わせ状態となる。シグナルの減衰は system の振動状態の重ね合わせ状態が、周囲との相互作用により失われていく過程、すなわち dephasing であると考えられている。また、Fig.1(a)のシグナルは cos 型であるが、励起波長を変えることで sin 型のシグナルも観測されている。しかしながら、これらの機構は得られていない。

振動緩和にはフォノン-電子とフォノン-フォノンカップリングの2つの経路が考えられる。本研究ではフォノン-電子の相互作用によって生じる振動緩和への寄与を電子状態計算による見積もった上で、フォノン-フォノン相互作用によって生じる振動緩和機構に関して、経路積分影響汎関数理論に基づく理論的な解析を行った。

【方法】 dephasing の指標となるのは、縮約密度行列の非対角項  $\text{Re} \rho_{10}(t)$  の時間発展である。これが実験のシグナルに対応する。当グループにより拡張された経路積分影響汎関数理論では、system と熱浴のモードを調和振動子に近似し、非線形相互作用項を加えた上で、system 以外の熱浴の自由度についてあらかじめ解析的に積分して縮約する。これを用いて縮約密度行列の時間発展を得る<sup>[2]</sup>。相互作用のカップリング係数は DFT 計算により得た。

【結果】電子状態計算により、フォノン-電子相互作用による振動緩和時間が  $7 \times 10^3$  ps と非常に大きく、この相互作用による dephasing への寄与が無視できることが示された。一方、フォノン-フォノン相互作用を記述する影響汎関数理論で得られた  $\text{Re} \rho_{10}(t)$  の時間発展を Fig.1(b)に示す。計算結果は実験のシグナルと良く一致した。また、dephasing の緩和時間の解析より、pure dephasing による寄与は小さく、population 緩和による寄与が大きいことが分かった。さらに、エネルギーの散逸機構を spectral density から調べたところ、system と2つの熱浴の差周波との相互作用が主なプロセスであることを得た。一方で、初状態に位相差  $\theta$  を導入したところ、励起波長の異なる実験で sin 型・cos 型のビートが観測される結果を再現することができ、sin ビートは、初状態に重ね合わせの波動関数間に位相差が生じたためであることが示された。

[1] K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Yasuike, and K.

Nobusada, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 9528 (2011)

[2] T.Mikami and S.Okazaki, *J.Chem.Phys.*, **121**, 10052

(2004)

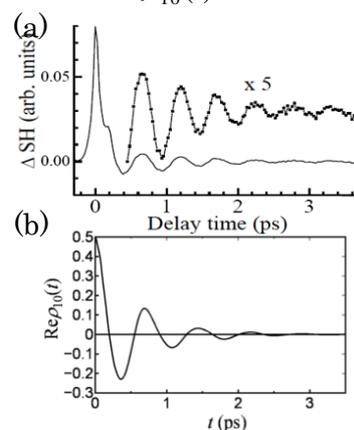


Fig.1 (a) 分光実験から得られたシグナル.(b) 計算で得られた  $\text{Re} \rho_{10}(t)$  の時間発展.

# 1L14

## Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics

○金賢得<sup>1</sup>、小林洋一<sup>2</sup>、玉井尚登<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>トロント大化学, <sup>3</sup>関学理工

kim@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Auger processes, multiple exciton generation (MEG) and Auger recombination (AR), provide and disturb a potential route to increase solar cell efficiencies by creating multiple charge carriers, respectively.

We recently developed the real-time non-adiabatic (NA) dynamics simulations for MEG and AR by combining time-domain density functional theory (TDDFT) with NA molecular dynamics (MD). Our Auger dynamics simulation simultaneously calculates the MEG and AR, and can discuss interplay between them. All the NA couplings are treated non-perturbatively and our results exhibit not only simple exponential but also more complicated Auger dynamics. Our real-time simulation explicitly includes phonon dynamics, and can discuss temperature effects accounting for fluctuations of the band energies and NA couplings without any prepared modeling.

Our real-time *ab initio* simulation found logarithmic temperature dependence of the Auger rates in semiconductor quantum dots (QDs) which agrees well with the experimental observation. This anomalous temperature dependence is not determined by static electronic structures of the QDs depending on temperature, but attributed to dynamical electron-phonon couplings, directly demonstrating that the Auger processes are actually induced by the electron-phonon couplings. Our findings suggest that high-frequency and broad phonon modes of a QD surface dictate efficient Auger dynamics of QDs. Manipulation of temperature, defects and surface passivations for controlling phonon dynamics will play a pivotal role to control the MEG and AR processes.

[1] K. Hyeon-Deuk, Y. Kobayashi and N. Tamai, submitted (2013)

[2] K. Hyeon-Deuk and O. V. Prezhdo, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 363201 (2012)

[3] K. Hyeon-Deuk and O. V. Prezhdo, *Nano Letters*, 11, 1845-1850 (2011)

[4] K. Hyeon-Deuk and O. V. Prezhdo, *ACS Nano*, 6, 1239-1250 (2012)

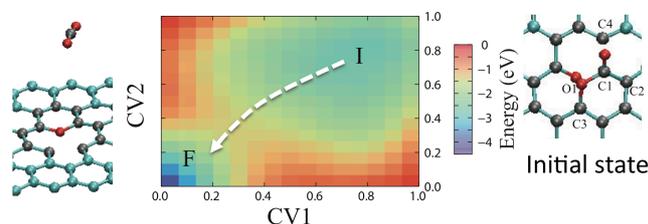
## Car-Parrinello 分子動力学法によるグラフェン表面の酸素プラズマエッチングの反応機構とその自由エネルギーバリアの解明

○小泉 健一<sup>1</sup>, Mauro Boero<sup>2</sup>, 重田 育照<sup>3</sup>, 押山 淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東大院工, <sup>2</sup>IPCSM, <sup>3</sup> 阪大基礎工

koizumi@comas.t.u-tokyo.ac.jp

グラフェンはGeim等のノーベル賞受賞以来、爆発的に研究の裾野が広がり、次世代のナノデバイス材料の有力な候補になっている。これをデバイススケールでコントロールするためには、その構造を自由に操作する必要がある[1,2]。酸素プラズマエッチングはこれらの加工におけるキーテクノロジーの一つであり、酸素プラズマによって、数層あるグラフェンを削ることによって層のコントロールを行うこと[1]や、高分子マスクと組み合わせて不必要な部分を削ることにより形状のコントロールが可能になる[2]。またグラフェンはゼロギャップ半導体のため実際のデバイス応用には、バンドギャップを与える必要がある。近年、グラフェン表面に水素吸着、酸素吸着させることによりグラフェンのバンドギャップが開くという報告が多数でてきた[3-5]。これとはほぼ同様の原理でグラフェン表面にエッチングによって孔を空けることによりバンドギャップをコントロールできるという報告もある[6]。このようなことから、酸素プラズマエッチングはグラフェンの構造だけでなく電気的性質をコントロールするためのキーテクノロジーであり、この原理を解明することは、物理、化学の問題だけでなく材料科学として高いインパクトを持つものであると考える。この過程は酸素プラズマがグラフェン表面をアタックし、その後  $\text{CO}_2$  または  $\text{CO}$  として脱離することによって表面炭素がエッチングされるというグラフェン表面における化学反応によって進行すると考えられてきた。第一原理分子動力学法は化学結合の組み替えを記述できるため、このような化学反応のシミュレーションに効果を発揮する。しかしながら、炭素-炭素、酸素-炭素の化学結合は数 eV の強い結合であり、通常のシミュレーションでは反応に必要な自由エネルギーバリアを超えることができず、ローカルミニマムにトラップされてしまうため、化学反応を引き起こす何らかの別の仕掛けが必要になる。今回は、自由エネルギー面サンプリング法である自由エネルギーのミニマムを強制的に埋め立てていくメタダイナミクスと、拘束によって強制的に化学反応を引き起こすブルームーンアンサンブルを組み込んだ Car-Parrinello 分子動力学法により、このエッチングプロセスで起こる反応過程の詳細を明らかにするとともに、同時に計算できる自由エネルギーのバリアから、最も起こりうる反応過程を特定した。シミュレーションにより、 $\text{CO}$  の脱離プロセスは 4.5eV の自由エネルギーバリアを持ち、 $\text{CO}_2$  の場合では、中間体を経る二段階のプロセスを辿り、その自由エネルギーバリアは 1.5eV であることを明らかにした。このことから、 $\text{CO}_2$  脱離が主なプロセスであることが判り、その詳細な反応メカニズムを提示できた。Mono-vacancy, di-vacancy の比較により、二重項である  $\text{O}_2^+$  は欠陥の周りにスピン密度(ダングリングボンド)が存在するときのみ欠陥に低いバリアで吸着し、反応に寄与する事が判った。原子状酸素は欠陥周りのスピン状態に関わらず反応に寄与する事が明らかとなった。



図：二つの Collective variables を用いたメタダイナミクスシミュレーションによる  $\text{CO}_2$  のグラフェン表面からの脱離過程とその自由エネルギー地形

### [参考文献]

- [1] F. Rao *et al.* Nanotechnology (IEEE-NANO), 2011 11th IEEE conference
- [2] L. Ci *et al.* Adv. Mater. **21**, 4487, (2009)
- [3] A. Nourbakhsh *et al.* Nanotechnology **21**, 435203 (2010)
- [4] R. Balog *et al.* Nature Mater. **9**, 315, (2010)
- [5] H. Gao *et al.* J. Phys. Chem. C **115**, 3236 (2011)
- [6] J. Bai *et al.* Nature Nanotech. **5**, 190, (2010)