

フッ素置換回転子を持つ結晶性分子ジャイロスコープの テラヘルツ波駆動ダイナミクス

道股 知也¹, 小林 倫仁¹, Wilfredo Credo Chung^{1,2}, 菅野 学¹, 瀬高 渉³, 河野 裕彦¹

¹ 東北大院理, ² DLSU-Manila, ³ 首都大院都市環境

kanno@m.tohoku.ac.jp

【序】 3つのシラアルカン鎖（固定子）に保護されたフェニレン環（回転子）を持つ図1の結晶性分子ジャイロスコープ（以下、RotF）が合成された。頑強なシラアルカン固定子は結晶中でも回転子の周囲に広い空間を保持し、回転障壁が小さいと考えられる。さらに、フッ素置換によって回転子が双極子モーメントを有することから電場による回転制御の可能性も予測されており、高速動作可能な光学材料としての応用が期待される。本研究では、RotFのTHz波による回転制御の可能性を探るため、密度汎関数強束縛（DFTB）法を用いてその構造や回転力学に関する理論計算を行った。

【モデルと手法】 4分子で構成されるX線結晶構造の単位格子から1分子を取り出したモデルを採用した。

まず、2つのX線結晶構造を初期構造として、RotF 1分子の構造最適化計算を行った。次に、回転子の環平面に対して垂直にTHz波を照射したときの古典トラジェクトリ計算を実行した。結晶条件に近付けるため、図1の丸で囲んだSi原子6つを固定した。結果の解析には、我々が開発した分子の全エネルギーを各原子の成分和として表す原子分割エネルギー解析法を用いて、分子内のエネルギー移動を調べた。

【結果】 構造最適化計算から、エネルギーがほぼ等しく、回転子の二面角が異なる2つの安定構造A、Bを得た。二面角の値はそれぞれ -64.2° と 78.8° であり、X線結晶構造の値（ -76.9° と 101.0° ）と比べて大きな差は無い。図2は温度0Kにおいて、構造BのRotFにTHz波を照射したときの二面角の時間変化である。フッ素置換されたフェニレンが電場と相互作用して回り始め、330 psを過ぎると回転が連続的になる。図3は回転子と固定子のそれぞれがTHz波から得たエネルギーと、それに伴う分割エネルギーの時間変化を示している。フッ素置換の効果で回転子が電場から注入されるエネルギーの半分以上を得る。しかし、その大部分は固定子に移動する。実験的に可能な強度（ < 2 GV/m）では数nsで連続回転に至ると考えられる。高速制御に向けて、回転障壁を越えるエネルギーを短時間で効率良く供給できる結晶性分子ジャイロスコープの設計が重要である。

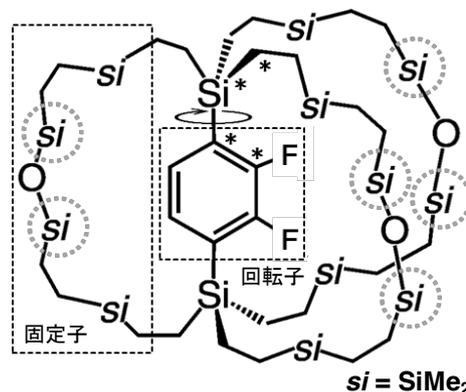


図1 結晶性分子ジャイロスコープ RotF
(*印の4原子で回転子の二面角を定義)

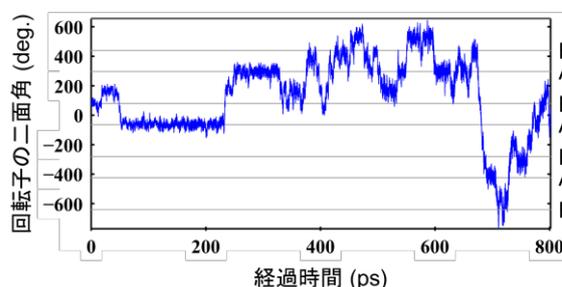


図2 THz波（振動数 29.6 cm^{-1} 、電場強度 5 GV/m）を照射したときの回転子の二面角の時間変化

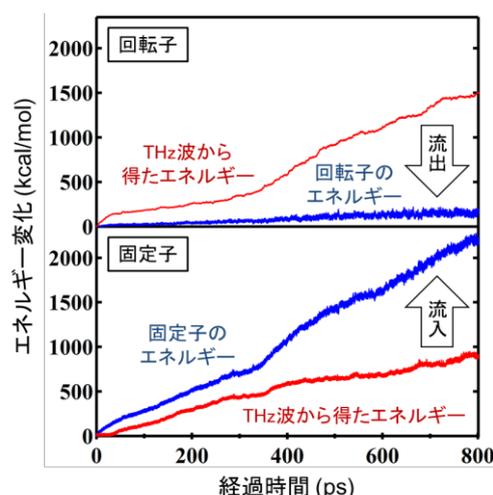


図3 回転子と固定子のエネルギー変化

非断熱経路積分のエーレンフェスト法への発展

○藤井 幹也^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}¹東大院工, ²CREST, JST

mikiya.fujii@gmail.com

【序】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ポテンシャル面と呼び、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の解析のために様々な理論・方法が提案されており、代表的な方法論として Tully らによるサーフィス・ホッピング法[1]や Miller らによるエーレンフェスト法[2]がある。これらは様々な現象に適用され、方法論自体も改良されている。また、理論的にはペチューカスが経路積分描像で非断熱現象を扱う定式化を提案している[3]。

様々な理論的・方法論的な試みがあったうえで、2000年代後半から、非断熱遷移現象を扱う新しい理論的枠組として重なり積分に基づく非断熱経路積分法（以降では、単に非断熱経路積分と呼ぶ）が提唱された[4,5,6]。この非断熱経路積分法は数学的に厳密な定式化であり、非断熱遷移という物理化学現象に対して、従来とは異なる理解の仕方を提供し、さらに従来は計算不可能であったことを計算可能にしている。ただ、この非断熱経路積分法は歴史的に後発の理論であり、既往理論との整合性に不透明な部分が残されていた。特に、この非断熱経路積分法はサーフィス・ホッピング法のような断熱ポテンシャル面間を突然的に遷移するという物理化学描像に立脚しており、エーレンフェスト法のような平均場ポテンシャルに従うような物理化学描像に対する有用性は明らかではなかった。

【結果】

本発表では、まず非断熱経路積分の既往理論との整合性について論じる。具体的には

1. 非断熱シュレーディンガー方程式を非断熱経路積分から証明
2. ペチューカスの経路積分を非断熱経路積分から証明

を示す。次に非断熱経路積分のエーレンフェスト法といった平均場理論への応用を論じる。非断熱経路積分によれば平均場ポテンシャルを運動する原子核に対して電子の短時間における運動(断熱ポテンシャル面間の遷移)が

$$C_n(t + \Delta t) = \sum_m \langle n; R(t + \Delta t) | m; R(t) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} V_m \Delta t} C_m(t)$$

と表せられることを示す。ここで、 $C_n(t)$ は時刻 t における第 n 断熱電子状態の重ね合わせ係数である。ここで特徴的なのは、電子状態の微分演算は必要なく、電子状態間の重なり積分が非断熱遷移を起こす因子として導入されていることである。当日は、この重なり積分に基づいたエーレンフェスト法の数値的実証も含めて発表する。

【参考文献】

- [1] J. C. Tully and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971).
- [2] H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979).
- [3] P. Pechukas, *Phys. Rev.* **181**, 166 (1969); **181**, 174 (1969).
- [4] J. R. Schmidt and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **127**, 094103 (2007).
- [5] M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **135**, 114102 (2011).
- [6] M. Fujii and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **142**, 074104 (2015)

3L03

凝縮系水素における核量子性を取り入れた量子分子動力学法の開発

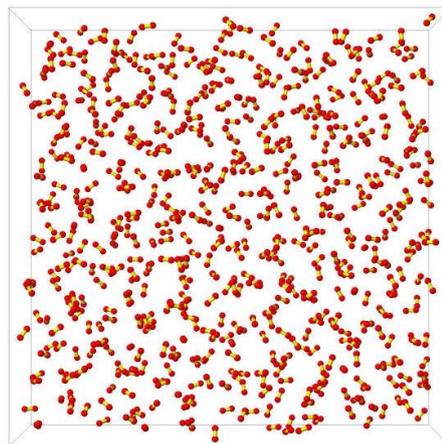
○金賢得^{1,2}

¹京大院理, ²JST さきがけ

kim@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素は最もシンプルな分子種にもかかわらず、その核量子性が凝縮相における構造や熱力学特性を支配し、いまだにその実時間分子動力学法は確立していない。

我々は最近、水素核だけでなく水素 dimer 中の電子も同時に Wave Packet(WP)化する事で、より普遍性の高い量子分子動力学法を開発した。[1] この手法は、核 WP と電子 WP からパラ水素分子の二量体についての拡張相互作用ポテンシャルを陽に導出すること[2]で可能となった WP に基づく量子分子動力学法と呼べる新手法である。実際、この新手法は以下のアドバンテージを持つ。



14 K の液体水素ムービーのスナップショット

- (1) 分子内・分子間の相互作用に関して、モデル相互作用ポテンシャルや経験的パラメータの導入が不要である。
- (2) 核量子性を非摂動的に取り入れている。
- (3) 水素核一つ一つの実時間ダイナミクスをその分子内自由度 (H-H 振動・核の局在化/非局在化) も含めて実時間で追える。
- (4) 非平衡下におけるダイナミクス・緩和過程を追える。
- (5) 非対称・非球形の水素分子を扱っており、分子配向・libration ダイナミクスを記述できる。
- (6) 気相から固相まで幅広い系に適用可能である。

本手法によって、液体水素における動径分布関数・拡散係数・粘性係数など基礎物性を温度依存性まで含めて no parameter で再現することに成功した。本講演では、本手法ならではの液体水素の物理化学的解析を行ったので、ムービーとともに紹介したい。

参考文献

- [1] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, J. Chem. Phys.(Communication), **140**, 171101 (2014).
- [2] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Chem. Phys. Lett., **532**, 124 (2012).
- [3] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Phys. Rev. B, **90**, 165132 (2014)

フラーレン中の水素分子における同位体効果：経路積分分子動力学法による解析

○河津 励^{1,2}, 立川 仁典²¹分子研, ²横市大院生命ナノ

Kawatsu@fukui.kyoto-u.ac.jp

近年、フラーレン内部に様々な原子や分子を内包させた研究が数多くおこなわれているが、本研究では、村田らの分子手術と呼ばれる手法によって合成された水素分子内包フラーレン($H_2@C_{60}$)に着目した[1]。この系では、NMR 化学シフトにおける水素の同位体効果が報告されていることや[2]、水素の様な軽い原子種では原子核の量子効果が無視できないことから、核の量子効果を含んだ手法である第一原理経路積分分子動力学法[3]を用いて、水素同位体効果の影響を中心に解析を行った。経路積分分子動力学法は、量子系のビーズ展開により生成した古典粒子系の分布関数と、本来の量子系の分布関数が等価になることを利用した手法である。この手法に基づいてビーズ展開した $H_2@C_{60}$ のスナップショットを図 1 に示しておく。

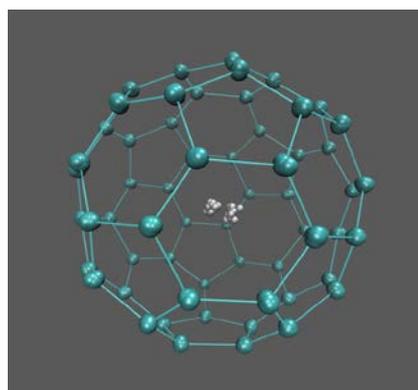


図 1 経路積分表に伴う $H_2@C_{60}$ のビーズ展開描像。

本計算では $H_2@C_{60}$ 、 $HD@C_{60}$ に関して、それぞれ第一原理経路積分分子動力学法によるサンプリングを行った。その結果から得られた水素分子の各原子核の位置のカノニカル分布を図 2 に示す。このようなカノニカル分布は古典的描像では原子の質量に拠らないが、原子核の量子効果によってその違いが現れる。グラフの横軸は分子全体の重心からの距離を示している。経路積分分子動力学法で原子核の量子効果の寄与を含めて計算した H_2 の水素原子核の分布は、その効果を含まない通常の分子動力学法の計算結果と比べて C_{60} の中央寄りに分布を持つという結果が得られた。一方、 HD では、 H については前述の H_2 の経路積分分子動力学法の結果とよく似た分布か、むしろより中央寄りの分布を持つのにに対し、より重く、量子効果の寄与を受けにくい D は分子動力学法の結果に近い分布を示した。その結果、 D が H より外側に位置する傾向を示すようになっている。このような原子核量子効果の寄与を露わに得ることができるのが、経路積分法の強みであり、その他の詳細な解析結果についても本発表にて報告を行う予定である。

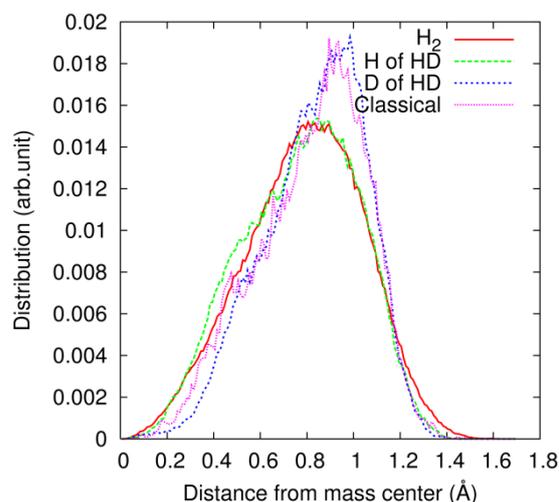


図 2 第一原理経路積分分子動力学法により計算した $H_2@C_{60}$ 、 $HD@C_{60}$ における水素原子核の分布。第一原理分子動力学法による結果(Classical)も含む。

参考文献

[1] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, Science 307, 238 (2005).

[2] N. J. Turro, A. A. Mari, J. Y.-C. Chen, S. Jockusch, R. G. Lawler, M. Ruzzi, E. Sartori, S.-C. Chuang, K. Komatsu, Y. Murata, J. Am. Chem. Soc. 130, 10506 (2008).

[3] M. J. Gillan, *The Path-integral Simulation of Quantum Systems*, C. R. A. Catlow et al. (eds.), Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids, 155-188.

一重項分裂初期過程の量子ダイナミクス: 振電相互作用の効果

○伊藤 聡一, 中野 雅由

阪大院基礎工

soichi@cheng.es.osaka-u.ac.jp, mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

一重項分裂(singlet fission, 以下 SF)は、分子集合体中で起こる光励起状態における過程の一種である[1]。そこでは、紫外/可視光を吸収して生成された一つの一重項励起子 S_1 が、近接する基底状態の分子と相互作用することで、二つの三重項励起子(TT)へと分裂する。これを利用することで太陽電池の光電変換効率の向上が期待できるため、最近、理論・実験両面から盛んに研究が行われている。しかしながら、そのマイクロなレベルでの機構、特にダイナミクスについてはまだ十分に明らかになっていない状況である。

近年の研究[2-4]において、分子の電子状態と振動との相互作用である振電カップリングが SF の効率に影響を与えている可能性が示唆されている。本研究では、(a) 電子状態のエネルギー差、(b) カップリングの強さ、(c) 振動数、の違いに着目し、SF ダイナミクスに分子振動(振電カップリング)が与える影響を量子波束法により検討する。この方法では電子状態と振動を等価に取り扱うため、系の考慮可能な振動自由度は少数に限られるが、電子状態だけでなく振動の波動関数も解析することが可能である。本研究では、振動の量子位相情報の解析に Pegg-Barnett(PB)位相演算子の方法[5]を用い、また、電子と振動の結合の程度に情報エントロピー S [5b]を用いることで、SF ダイナミクスの詳細を明らかにする。

本研究では振電カップリングを最低次の項まで取り込んだ線形振電カップリングモデルを採用した。電子励起状態は二状態のみを考慮し、初期時刻の状態 1 (S_1)から、時間の経過とともに状態 2 (TT)へ遷移していく過程を調べた。例として、電子状態のエネルギーを $E_{TT} = E_{S_1}$ 、電子カップリングを 10 meV、振電カップリングを 100 meV、振動の自由度は振動数 100-130 cm^{-1} の 4 モードとして、このときの電子状態のポピュレーション変化を Figure 1 に示す。これより、約 600 fs 後にはほとんど完全に状態 2 (TT)に遷移しており、一方、情報エントロピー S (振電結合の大きさ) は 200 fs 付近で極大となった後、速やかに減少する様子が見られる。これは、 S_1 への電子励起に伴って振動が誘起されると同時に電子遷移が起きるが、その効果はすぐに無くなることを示す。このとき、各振動自由度の PB 相対位相は Figure 2 に示すように、各々の振動の効果が逆位相の重ね合わせにより消失し、 S の減少 (結合の減少) の特徴と一致する。この詳細や他の条件下での結果については当日報告する。

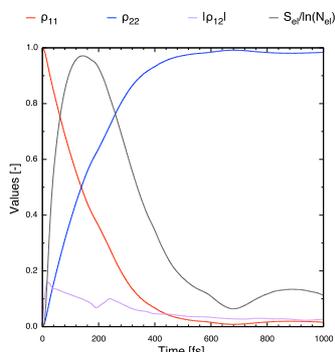
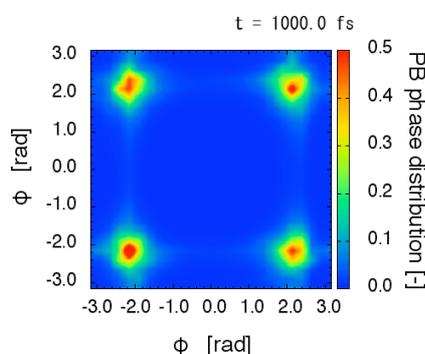


Figure 1. Population and entropy dynamics.

Figure 2. PB phase distribution of the mode 1 (x-axis) and 2 (y-axis) at $t = 1000$ fs.

References

- [1] Smith, M. B. et al. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] Ito, S. et al. **2014**, *The 94th CSJ Annual Meeting*, Nagoya. [3] Musser, A. J. et al. *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 352. [4] Miyata, K. et al. **2014**, *Int. Conf. Ultrafast Phenom.*, Okinawa. [5] (a) Pegg, D. T. et al. *Europhys. Lett.* **1988**, *6*, 483. (b) Nakano, M., et al. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 033415.

3L06

レーザー場によって駆動された非断熱ダイナミクスからの誘導輻射 スペクトログラムによる核波束ダイナミクスの観測

○水野 雄太¹, 新崎 康樹¹, 高塚 和夫¹

¹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]. 先行研究[2][3]により, 輻射される光の周波数は核波束の位置に依存して変化することが理論的に示された. そこで本研究では, その輻射のスペクトログラムを観測することにより分子の核波束ダイナミクスを観測しようという仮説を立て, これを検証した.

【計算方法】 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ダイナミクスを計算した. スペクトログラムは, 分子双極子モーメントを幅 40 fs の Hanning 窓を使って短時間 Fourier 変換したものを中心時刻を 1 fs ずつずらしつつ計算して, 縦軸に窓の中心時刻, 横軸に発光周波数をとって並べることにより得た.

【結果】 図 2 に計算結果の 1 例を示す. スペクトログラムにおいて 7 eV 周辺に見える発光は励起波束が平衡核間距離に戻ってきたことを示す. このことから励起波束の分子振動周期が見積もれる. 他にも, スペクトログラムから分子解離, 波束分岐といった情報が得られることが研究の結果分かった. 詳細は当日口頭で発表する.

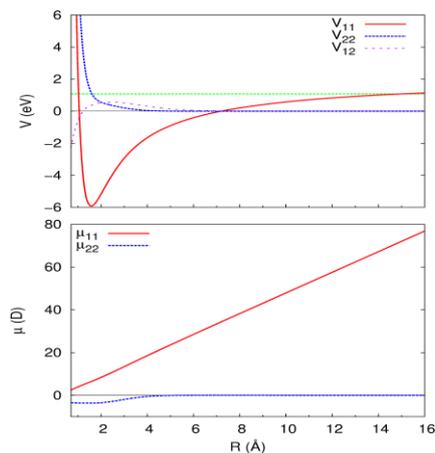


図 1 : LiF 分子の透熱ポテンシャル曲線 (上面) と双極子モーメント行列要素 (下面).

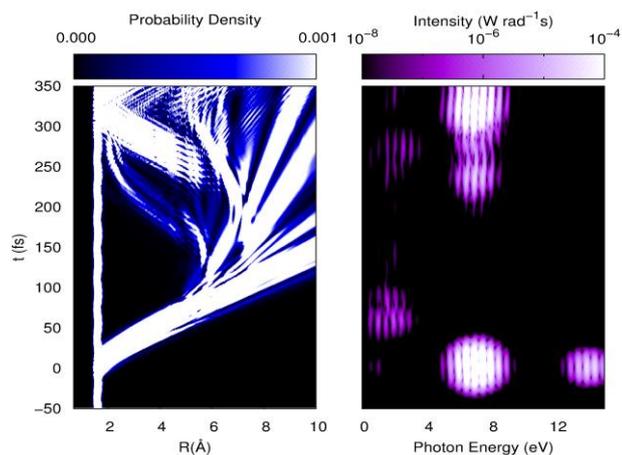


図 2 : 励起波束 (共有結合性) ダイナミクス (左面) と誘導輻射スペクトログラム (右面). 駆動周波数 0.5 eV, 駆動強度 10^{12} W/cm² の場合.

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

[2] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **141**, 234301 (2014).

[3] Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, to be published.

Kramers 制限を課した相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発

○中野 匡彦¹, 中村 亮太¹, 清野 淳司², 中井 浩巳^{1,4}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

pico.yokohama@ruri.waseda.jp

【緒言】 スピン-軌道 (SO) 相互作用は、磁気物性やスピン禁制遷移である燐光現象・項間交差を始め、多くの化学・物理現象で重要な役割を担う。軽元素から重元素化合物までのあらゆる系に対して、SO 相互作用を考慮した信頼性の高い電子状態計算を行うためには、ハミルトニアンに露わに SO 相互作用演算子を含む相対論的量子化学理論が有効である。一般に SO 相互作用を考慮した計算では、閉殻系の場合には時間反転対称性に基づく Kramers 制限を波動関数に課す Kramers 制限 Hartree-Fock (KRHF) 法[1-3]が、開殻系の場合にはスピンに関する制限を波動関数に課さない一般化 Hartree-Fock (GHF) 法[4-7]が用いられる。しかし GHF 法ではスピン状態も含めて波動関数を最適化することから、一重項・三重項など特定のスピン状態を表現しにくい、SCF 計算の収束性が悪い、など実用上の問題を有する。そこで本研究では、Kramers 制限を利用する新しい相対論的開殻波動関数理論として、Kramers 非制限 Hartree-Fock (KUHF) 法および Kramers 制限開殻 Hartree-Fock (KROHF) 法を提案する。

【理論】 KUHF 法では SCF 方程式を、非相対論的な Pople-Nesbet 方程式からの類推により式(1)で定義する。

$$\begin{cases} {}^Q\mathbf{F}^\sigma {}^Q\mathbf{C}^\sigma = {}^Q\mathbf{S} {}^Q\mathbf{C}^\sigma {}^Q\boldsymbol{\varepsilon}^\sigma \\ {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} {}^Q\mathbf{C}^{\bar{\sigma}} = {}^Q\mathbf{S} {}^Q\mathbf{C}^{\bar{\sigma}} {}^Q\boldsymbol{\varepsilon}^{\bar{\sigma}} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\mathbf{F}^{\alpha\alpha} + j\mathbf{F}^{\alpha\beta})(\mathbf{C}^\alpha - j\mathbf{C}^{\beta*}) = {}^Q\mathbf{S}(\mathbf{C}^\alpha - j\mathbf{C}^{\beta*}) {}^Q\boldsymbol{\varepsilon}^\sigma \\ (\mathbf{F}^{\beta\beta} + j\mathbf{F}^{\beta\alpha})(\mathbf{C}^\beta - j\mathbf{C}^{\alpha*}) = {}^Q\mathbf{S}(\mathbf{C}^\beta - j\mathbf{C}^{\alpha*}) {}^Q\boldsymbol{\varepsilon}^{\bar{\sigma}} \end{cases} \quad (1)$$

ここで \mathbf{F} は Fock 行列、 \mathbf{C} は軌道係数行列、 \mathbf{S} は重なり行列、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ は軌道エネルギー、 j は四元数の基底元の一つである。上付き文字の σ および $\bar{\sigma}$ は α/β スピン関数の線形結合で表される新しいスピン基底を、 Q は四元数行列であることを意味する。KUHF 法および KROHF 法では常に Kramers 制限を数学的に保証するために、全ての演算を四元数代数で表現する。

また同様に、KROHF 法は非相対論的な ROHF 法からの類推により定式化を行った。KROHF 法の Fock 行列は KUHF 法の Fock 行列を用いて式(2)で定義される。

$${}^Q\mathbf{F}^{\text{KROHF}} = \begin{pmatrix} a_{cc} {}^Q\mathbf{F}^\sigma + b_{cc} {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} & {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} & ({}^Q\mathbf{F}^\sigma + {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}})/2 \\ {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} & a_{oo} {}^Q\mathbf{F}^\sigma + b_{oo} {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} & {}^Q\mathbf{F}^\sigma \\ ({}^Q\mathbf{F}^\sigma + {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}})/2 & {}^Q\mathbf{F}^\sigma & a_{vv} {}^Q\mathbf{F}^\sigma + b_{vv} {}^Q\mathbf{F}^{\bar{\sigma}} \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで a および b は任意のパラメータであり、軌道エネルギーに影響を与える。

【結果と考察】 Fig. 1 に Koopmans の定理より見積った H-Rn 原子の第 1 イオン化ポテンシャル (IP) を示す。ここでは式(2)中のパラメータ a , b に対し、ROHF 法で汎用される値 (GS) [8] および canonical な定式化に基づく値 (PGB) [9] を用いた。GS では多くの元素で IP が非物理的挙動を示す。一方、PGB および KUHF ではいずれも類似した挙動を示し、多くの元素で定性的に実験値を再現していることがわかる。

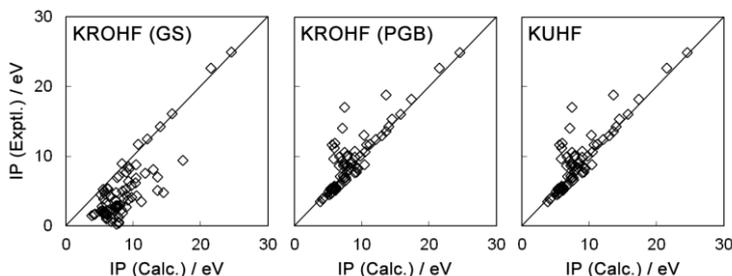


Fig. 1. Ionization potentials (IPs) for neutral H to Rn atoms calculated by KROHF with GS and PGB parameter sets and by KUHF.

【参考文献】 [1] P. Hafner and W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 537 (1979). [2] P. Hafner, *J. Phys. B* **13**, 3297 (1980). [3] N. Rösch, *Chem. Phys.* **80**, 1 (1983). [4] H. Fukutome, *Int. J. Quantum Chem.* **20**, 955 (1981). [5] P.-O. Löwdin and I. Mayer, *Adv. Quantum Chem.* **24**, 79 (1992). [6] S. Hammes-Schiffer and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **99**, 1901, (1993). [7] J. Stuber and J. Paldus, in *Fundamental World of Quantum Chemistry* (Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2003), Vol. 1, pp. 67-139. [8] M. F. Guest and V. R. Saunders, *Mol. Phys.* **28**, 819 (1974). [9] B. N. Plakhutin, E. V. Gorelik, and N. N. Breslavskaya, *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).

フェナレニルラジカル二量体における三次非線形光学効果のドナー/アクセプター置換基効果に関する理論研究

米田 京平¹, 福田 幸太郎², 松井 啓史², 中野 雅由²

¹奈良高専物質工, ²阪大院基礎工

yoned@chem.nara-k.ac.jp

近年我々は、新規非線形光学 (NLO) 物質として開殻分子系に着目し、特に一重項ジラジカル分子系で、三次非線形光学効果の微視的起源である第二超分極率 γ が顕著なジラジカル因子(y)依存性を示し、中間の y 値を持つ場合に閉殻系($y = 0$)や完全ジラジカル系($y = 1$)に比べ、大きな γ 値を示すことを実験理論両面より明らかにした[1]。

また、近年我々は単体では有限系である開殻分子群が、クラスターや固体結晶中では、共有結合的な強い分子間相互作用を介した大規模マルチラジカル構造を有する可能性を見出し、これまでの開殻分子レベルでの研究を進展させ、開殻分子集合系の NLO 特性の機構解明や物質設計についての研究を進めてきた。以前の研究で我々は、開殻分子集合系の最も単純な実在系モデルの 1 つとして、単体ではモノラジカル系であるフェナレニル分子 (図 1a) の π - π スタッキング構造二量体 (図 1b) について検討し、その結果、分子面間距離の小さな領域において、系は共有結合的な非常に強い分子間相互作用を示すと同時に、中間的なジラジカル性を示す際、通常の単分子ジラジカル系と同様、 γ 値が大きく増大することが判明した[2]。

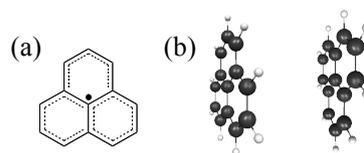


図 1. フェナレニルラジカル分子 (a) およびその二量体 (b)

一方、以前の研究において我々は中間ジラジカル分子において外部電場の印加やドナー/アクセプター置換基の導入が非常に大きな γ の増大を引き起こすことを理論的に予測している[3]。そこで本研究ではフェナレニルラジカル二量体に対して、ドナー/アクセプター置換基を導入し、その三次 NLO 物性に対する効果について調査する。

モデル系として、一方のモノマーにドナー (NH_2) 基を、他方のモノマーにアクセプター (NO_2) 基を導入したフェナレニルラジカル二量体を用い、そのジラジカル因子 y および γ のスタック方向成分 (γ_{xxxx}) を LC-UBLP/6-31+G*法を用いて算出した。また、その置換数を変化させることで、ドナー/アクセプター置換基効果の大きさによる影響についても調査した。結果を表 1 に示す。系の y 値は無置換系 (図 2a) が中間値 ($y = 0.485$) をとる一方、置換基導入により減少することが分かった。特に三置換系 (d) では閉殻状態となることが判明した。また γ 値については、閉殻となった三置換系が無置換系に比べて減少しているのに対し、ジラジカル状態を保持した一置換系 (a) および二置換系 (b) では巨大な増大が見られた。詳細は当日報告する。

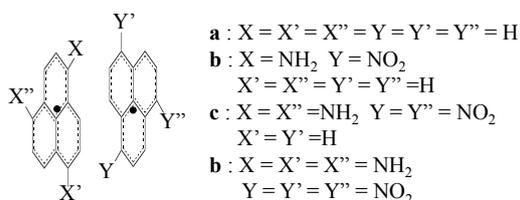


図 2. 置換基導入フェナレニル二量体

表 1. 各系の y および γ 値

系	y [-]	γ [a.u.]
a	0.485	17.9
b	0.481	60.3
c	0.362	1300
d	0.000	8.46

【参考論文】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011).
 [2] K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **20**, 11129 (2014).
 [3] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)

チアジラジカル多量体の開殻一重項性と第二超分極率

○松井 啓史¹, 福田 幸太郎¹, 米田 京平², 中野雅由¹¹阪大院基礎工, ²奈良高専物質工

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

以前の我々の研究から中間的な一重項開殻性をもつ系が同サイズの閉殻系や完全開殻系と比較して顕著に大きな第二超分極率(γ)を示すことが明らかとなった。^[1] また、同じ理由により共有結合的な分子間相互作用が単量体あたりの γ を著しく増大させることも明らかとなっている。^[2] 一方、チアジラジカルは以前より安定なラジカル化合物群として知られており、しばしば共有結合的な強い分子間相互作用を示す。^[3] 近年、共有結合的な分子間相互作用によってチアジラジカル二量体が中間的なジラジカル性(γ_0)をもつことが示された。^[4] このことから、チアジラジカルには π スタック型の積層構造を形成することでマルチラジカル性(γ_i)を発現し、 γ のさらなる増大が期待される。そこで、本研究では典型的なチアジラジカルである1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA, 図1)を対象として、多量体の開殻一重項性と γ の積層方向成分について検討する。

多量体のモデルとしては、単量体を平行に積層させた構造を採用した。単量体についてUMP2/6-311+G*を用いて構造最適化を行ったところ、実験による結晶構造^[5]とよい一致を見た。分子数を N 、分子間距離を d とし、DTDAの N 量体について γ の d 依存性をプロットしたものを図2に示す。 N の増大に伴って γ は急激な増大を示し、 γ がピークをとるような d は N の増大に伴って減少するという、以前の水素鎖モデル^[6]の結果と同様の傾向を示すことが明らかとなった。分子間距離の交替が γ に及ぼす影響、 γ_i と γ の相関、閉殻系や最高スピン状態との比較については当日報告する。

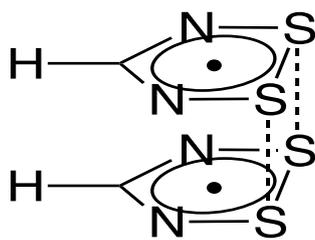
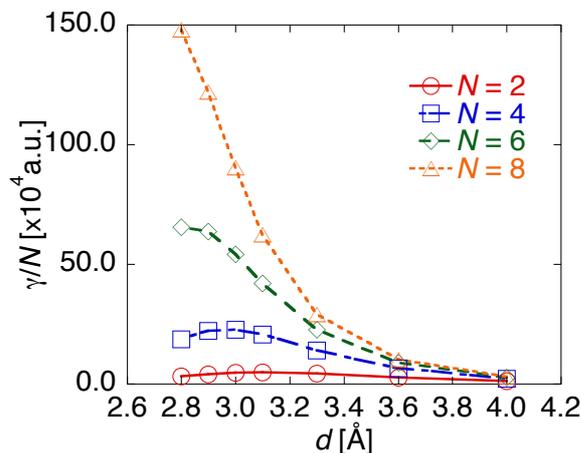


図1. DTDA 二量体

図2 DTDAN 量体における γ の d 依存性

参考文献

- [1] (a) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885 (b) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001. (c) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 142. (d) M. Nakano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, *38*, 244306. (e) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1094. [2] (a) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 97. (b) K. Yoneda *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11129. [3] Stable Radicals; Hicks, R. G., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **2010**. [4] H. Z. Beneberu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10713. [5] A. W. Cordes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232. [6] M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *432*, 473.

3L10

非一様電場と分子振動の相互作用と近接場赤外吸収分光への応用

○岩佐豪、武次徹也

北大院理

tiwasa@mail.sci.hokudai.ac.jp

ナノ光学の科学技術の進展に伴い、物質近傍に局在する近接場光を利用した分光実験手法の開発が盛んに行われている。特に分子構造の解析には振動分光法が有力であるが、近接場光は光源の構造に準じた空間分布をもつため、任意の空間構造をもつ電場に対応できる理論計算手法が必要となる。本発表では、多重極ハミルトニアンに基づいた定式化及び密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算手法およびアニリン分子への適用結果を報告する。

非一様電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ と分子の k 番目の基準振動 (基準座標: Q_k) の相互作用項は (1) 式となる。

$$V_{\text{int}}^k = Q_k \int (\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}) / \partial Q_k) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = Q_k \partial / \partial Q_k \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv Q_k \partial A / \partial Q_k \quad (1)$$

分極 \mathbf{P} の定義式を代入し、有効電場 $\mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}))$ (\mathbf{R} は分子の重心)、および原子から分子が形成されたときの差電子密度 $\delta\rho = \rho - \rho^{\text{atm}}$ を用いると、 ρ^{atm} と原子核の寄与は打ち消し合うため A は次のようにかかる。

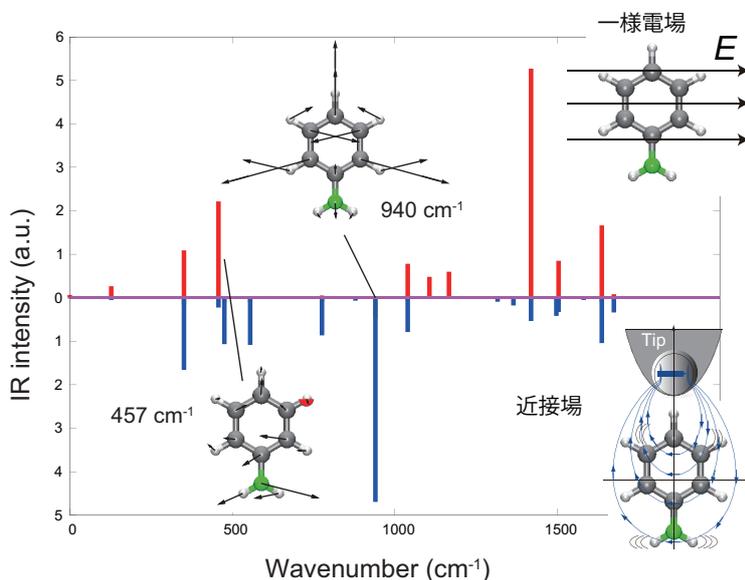
$$A = - \int \delta\rho(\mathbf{r}) [(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2)$$

さらに基準座標 Q_k とデカルト座標 x_i の変換行列 \mathbf{L} を用いると、非一様電場に励起される分子振動の振動子強度は次のようにかかる。

$$I_k \propto \left| \frac{\partial A}{\partial Q_k} \right|^2 = \left| \sum_i L_{i,k} \frac{\partial A}{\partial x_i} \right|^2 \quad (3)$$

DFT 計算には SIESTA 3.1 を用い、単位セル $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ 、Mesh Cutoff は 80 Ry、PBE/DZP の精度で計算した。 A の座標微分は 0.04 a.u. をステップとする数値微分で求めた。有効電場の計算では \mathbf{R} から \mathbf{r} の間を 50 分割して行い、電子密度が 0 の領域は計算を省いた。

右図にアニリン分子を一様電場、及び近接場光で励起した際の赤外吸収スペクトルを示す。近接場光励起の場合に光源から遠いアミノ基が強く寄与する振動モードのピーク (457 cm^{-1}) は弱くなり、強度勾配の効果を示している。一方、全対称な振動モード (940 cm^{-1}) は一様電場では禁制であるが、近接場光では対称性が破れるため許容となり、非一様な電場の効果をよく反映している。当日は他の振動モードや異なる分子配向のモデルにおける計算結果とその解析結果を併せて報告する。



有効フラグメントポテンシャル法による分子間相互作用の記述精度： ハロゲン結合の場合

○黒木 菜保子¹, 川島 愛咲¹, 森 寛敏¹

¹お茶大院人間文化創成科学

g1440620@edu.cc.ocha.ac.jp

概要 有効フラグメントポテンシャル法 (EFP) は、相互作用する分子の構造固定近似の下、各分子の電子状態を多極子展開して表現することで、量子化学計算と同程度の精度を保ちつつ、分子間相互作用をより早く計算することができる可分極力場とされる [1]。従来、水素結合系についてその精度が保証されてきた。本研究では、EFP を用いてハロゲン結合相互作用を評価した。その結果を量子化学計算と比較し、EFP の記述精度について議論する。

計算対象 ハロゲン結合は、ハロゲン原子とルイス塩基との間に働く弱い非共有結合性相互作用である。ハロゲン結合の強度は水素結合と同程度であり、その結合角は水素結合より直線的であることが知られているが、その物理的起源は水素結合に比べ調査例が少なく、基礎的な知見が求められている。本研究では、12 種のハロゲン・水素結合錯体について以下の①②を行った。① 分子構造に関する実験値 [2] と CCSD(T) レベルの *ab initio* 計算の構造パラメータの比較、② CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルで Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis (LMO-EDA) を実施 [3] し、各エネルギー成分を作成した EFP2 力場を用いて算出したエネルギー値と比較した。

結果と考察 ① 表 1 に示すように、*ab initio* 計算の結果は、結合長、結合角 (ϕ , θ) 共に実験値を良く再現することが確認された。② エネルギー分割解析を行い、*ab initio* 計算の結果と、作成した EFP2 力場による結果を比較し、EFP2 力場の記述能力を検討したところ、交換反発相互作用、分極相互作用は、ハロゲン結合錯体、水素結合錯体共に良く記述出来ることが確認された。静電相互作用、分極相互作用については、水素結合錯体では十分な記述精度を持つことが確認された。

表 1 (a) 最適化構造の結合長 (R) (in Å)

B	B...ClF (ハロゲン結合)		B...HCl (水素結合)	
	理論値	実験値	理論値	実験値
ホルムアルデヒド	2.513	2.523	1.896	1.968
ビニルフルオリド	2.737	2.719	2.089	2.123
オキシラン	2.402	2.437	1.757	1.841
チラン	2.527	2.542	2.262	2.329
メチレンシクロプロパン	2.546	2.675	2.278	2.323
2,5-ジヒドロフラン	2.375	2.422	1.703	1.798

(b) 最適化構造の結合角(ϕ, θ) (in °)

B	B...ClF (ハロゲン結合)				B...HCl (水素結合)			
	ϕ		θ		ϕ		θ	
	理論値	実験値	理論値	実験値	理論値	実験値	理論値	実験値
ホルムアルデヒド	69.0	69.1	3.3	4.1	71.7	70.0	21.0	20.4
ビニルフルオリド	54.3	54.3	0.6	0.1	57.8	56.3	18.7	18.3
オキシラン	66.6	67.3	2.9	2.7	71.0	69.1	15.7	16.5
チラン	85.6	85.0	3.5	4.2	93.4	94.5	20.8	21.1
メチレンシクロプロパン	92.3	92.5	4.9	5.2	88.9	89.2	17.7	17.5
2,5-ジヒドロフラン	52.9	53.0	2.0	1.6	54.2	54.3	7.1	9.5

CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (CP法によるBSSE補正済み)

謝辞 本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝いたします。

参考文献 [1] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011). [2] (a) A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7736 (2010). (b) A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2686 (1999). [3] P. Su, H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).

時間依存 Projected Hartree-Fock の開発と縮退系の励起状態計算

○土持 崇嗣¹, Troy Van Voorhis²¹神戸大院システム情報, ²MIT Chemistry

tsuchimochi@mit.edu

【背景】生体分子で重要な役割を果たす多核遷移金属錯体の電子状態を予測するには、動的電子相関のみならず静的電子相関の記述が不可欠となってくる。静的相関を取り込む方法として Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)や Density Matrix Renormalization Group (DMRG)などが挙げられるが、これらは電子数が多くなると計算コストの問題で適用が難しくなる。近年、Scuseria らによって Projected Hartree-Fock (PHF)方程式の再導出が行われ、よく知られる Löwdin のスピン射影演算子ではなく積分形式の演算子を用いることで平均場近似と同コストで静的相関を見積もることが可能になった。PHF ではスレーター行列式 $|\Phi\rangle$ の対称性を予め破り、射影演算子 \hat{P} を用いて正しい量子数を取り戻すことにより、電子相関を得る[1]：

$$|\Psi\rangle = \hat{P}|\Phi\rangle$$

PHF 波動関数 $|\Psi\rangle$ はエネルギー期待値を最小化するように $|\Phi\rangle$ を選択することで得られる。我々は PHF に時間依存性を取り入れることにより、静的電子相関が重要な系での励起状態計算を可能とすることを目指した。

【理論】時間依存 PHF (TDPHF)波動関数は以下のように書き表せる。[2]

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_0 t} \hat{P} \exp[\sum u_{ia}(t) c_a^\dagger c_i] |\Phi\rangle$$

ここで E_0 は PHF エネルギーである。 $|\Psi(t)\rangle$ に対して時間依存変分原理を考えると、励起エネルギー ω を求めるには次のような非 Hermitian 固有値問題を解けば良いことが導かれる。

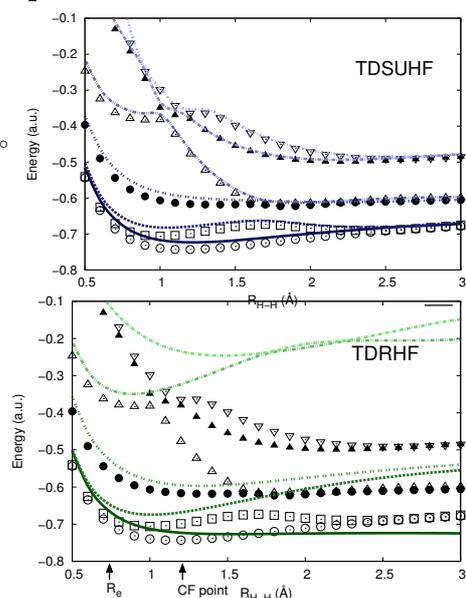
$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

ここで、 $A_{iajb} = \langle \Phi_i^a | \hat{P} | \Phi_j^b \rangle$, $B_{iajb} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{P} | \Phi \rangle$, また \mathbf{S} は重なり行列である。従来の Davidson 対角化法を非直交基底 ($\mathbf{S} \neq \mathbf{1}$) に拡張することで計算速度の向上を図った。

【結果】本研究では スピン対称性の射影(SUHF)のみを考慮した。右図は本手法 TDSUHF と従来の TDHF を用いて計算した水素分子の解離励起ポテンシャルを厳密解と比較したものである。静的相関のない平衡距離近傍では両者は類似しているが、静的相関が重要になる 1.5 Å 以降でも TDSUHF は励起状態の定性的な記述に成功している。さらに TDSUHF ではいくつかの二電子励起状態が得られることがわかった。他の系に適用した結果は当日発表する。

[1] Jiménez-Hoyos *et al.*, JCP **136**, 164109 (2012).

[2] Tsuchimochi and Van Voorhis, JCP **142**, 124103 (2015).



Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法による最適制御パルス設計： 近接場による入射パルスの局所的な修正

○竹内嵩^{1,*}, 大貫進一郎¹, 佐甲徳栄¹
¹日大理工

*csts13001@g.nihon-u.ac.jp

【序】量子状態制御を可能とする光パルス(光制御パルスと表記)の設計は, 高量子収率光化学反応や量子ビットの自在な操作等の実現に向けて, 実験・理論計算の両面で活発に研究がなされている[1,2]. これまでに提案された光制御パルス数値設計手法の多くは, 光により励起された粒子が生成する局所的な電磁場(近接場)の効果を無視してきた. 本研究では, 近年著者らが開発した Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法[3,4]を用いて, (i)光制御パルスの設計において, 近接場による入射光パルスの局所的修正が及ぼす影響を明らかにし, (ii)この局所的修正の効果を含んだ新規光制御パルス設計法を提案する.

【理論モデル】 Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法[3,4]では, 荷電粒子が生成する分極電流密度を時間依存量子波束から計算し, Maxwell 方程式の電流項に代入することによって, 入射光パルスに対する局所的な修正が行われる. 電磁場には Lorentz ゲージを適用し, 最終的に解くべき方程式は

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J}, \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \psi + q\phi\psi + V\psi, \mathbf{J} = q \left\{ \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{m} |\psi|^2 \mathbf{A} \right\}, \quad (2)$$

となる. これらの連立方程式を図 1 の様に逐次計算することによって, 光と粒子の相互作用を正確に取り入れたシミュレーションが可能となる.

【計算結果】モデル系として細管内に拘束された擬 1 次元単一電子を考え, 基底状態から第 1 励起状態への制御を試みた. まず, 近接場の影響を考慮しない従来の手法[2]によって光制御パルスを設計し, その制御性能を検証するため, Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法を用いて計算を行った. その結果, 従来の光制御パルスでは, 電子の波動関数近傍に生成される近接場により入射光制御パルスの波形が乱されてしまい, 最終的な制御誤差は約 30%となった. 次に近接場の影響を考慮した光制御パルス設計を実現するため, 従来手法と Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法を組み合わせた新しい設計方法を開発した. 新規手法で設計したパルスを用いれば, 近接場と入射パルス自身の干渉による制御が行われ, 制御誤差は約 0.2%まで改善された.

[1] D. Meshulach and Y. Silberberg, *Nature* **396**, 239 (1998).

[2] Y. Ohtsuki, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **109**, 9318 (1998).

[3] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, *Phys. Rev. A* **91**, 033401 (2015).

[4] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, *IEEE J. Quantum Electron.* **50**, 334 (2014).

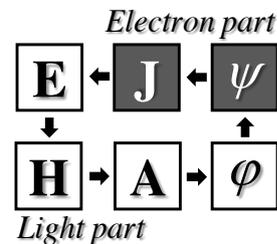


図 1. Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法のアルゴリズム.

3L14

AI-MCE 法を用いたシクロヘキサジエン光開環反応ダイナミクスの理論的研究

○ 齊田 謙一郎¹, Adam Kirrander¹, Dmitrii V. Shalashilin²

¹ エディンバラ大, ² リーズ大

K.Saita@ed.ac.uk

我々は近年、多配置 Ehrenfest (multiconfigurational Ehrenfest, MCE) 法[1]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[2]。MCE 法では、以下のような (M 次元) 凍結ガウス波束

$$|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{M/4} \exp\left(-\frac{\gamma}{2}(\mathbf{R}-\mathbf{Q}(t))^2 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{P}(t)(\mathbf{R}-\mathbf{Q}(t)) + \frac{i}{2\hbar}\mathbf{P}(t)\mathbf{Q}(t)\right) \quad (1)$$

いわゆる coherent state を用いて表した原子核波束が、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”平均”ポテンシャル面上を伝播する (\mathbf{R} は波束の中心座標、 \mathbf{Q} および \mathbf{P} は位相空間座標および運動量)。

$$|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\rangle = \left[\sum_i a^{(i)}(t) |\phi^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right] |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle \quad (2)$$

各トラジェクトリーに対する (時間依存) X 線散乱強度を次のように見積もることができる。

$$I(\mathbf{q}, t) = \sum_k^{N_{atom}} |f_k(\mathbf{q})|^2 + \sum_{k \neq l}^{N_{atom}} f_k(\mathbf{q}) f_l(\mathbf{q}) \frac{\sin|\mathbf{q}|R_{kl}(t)}{|\mathbf{q}|R_{kl}(t)} \quad (3)$$

ここで R_{kl} は原子 $k-l$ 間の距離、 $\mathbf{q} (= \mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ は散乱ベクトル、 f は原子形状因子

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

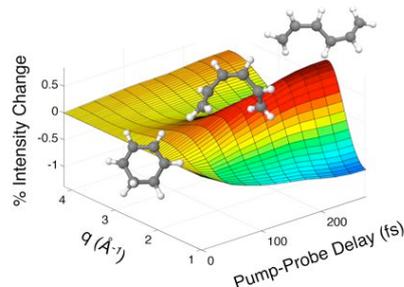
であり、*ab initio* 計算により求められた電子密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int \left[\sum_i |a^{(i)}|^2 \rho^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] |\chi(\mathbf{R}, t)|^2 d\mathbf{R} \quad (5)$$

より算出される。

1,3-シクロヘキサジエン (CHD) と 1,3,5-ヘキサトリエン (HT) の間で起こる光異性化反応は、代謝 (ビタミン D の生成) やフォトクロミック反応 (ジアリールエテン、フルギド) などで見られる電子環状反応の典型例であり、数多くの先行研究 (分光実験・理論計算) がある。しかしながら、分子構造の時間変化を気相における時間分解 X 線回折実験で直接観測できるようになったのは、ここ最近のことである。

本研究[3]では AI-MCE 法 (電子状態計算は SA3-CAS(6/4)-SCF/cc-pVDZ レベル) により、1B 励起状態に置かれた CHD 分子のダイナミクスを調査した。(3)式により算出された散乱強度は実験結果をよく再現した (右図)。詳細は講演にて議論したい。



- [1]. D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.* **132**, 244111 (2010).
- [2]. K. Saita, D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A506 (2012).
- [3]. M. P. Minitti, J. M. Budarz, A. Kirrander, J. Robinson, T. J. Lane, D. Ratner, K. Saita, T. Northey, B. Stankus, V. Cofer-Shabica, J. Hastings, P. M. Weber, *Faraday Discuss.* **171**, 81 (2014).

分子を使った量子演算に対するスケーラブルな 実装シミュレーション：縮約ダイナミクスアプローチ

新井健太, ○大槻幸義

東北大院理

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

【序】量子コンピュータなど新たな量子情報処理の有効性が提案され、原理検証に留まらず実用化に向けた取り組みも報告されている。様々な系が量子ビットの候補として着目されており、量子ビットの増加に伴う複雑なスペクトルの下で、正確なユニタリ変換の実現が共通の課題になっている。そのため実験に加え、実装シミュレーションによる精度評価が重要になっている。後者においては、最適制御法がしばしば用いられ、任意の初期条件に対し決められた変換を実現するパルスが設計・評価されてきた。通常、全系を着目する系Sと周辺系Bとに分割する。系Sに対するユニタリ変換 W_S に着目する場合であっても、従来の取り扱いでは、周辺系Bの作用 W_B も陽に指定する必要がある。結局、全系に対する変換 $W = W^S \otimes W^B$ (直積) を考慮する。すなわち、系のサイズの増多に伴い、シミュレーションの計算量は指数的に増加する[1]。本研究では、系SとBの時間発展を縮約ダイナミクスで記述する。これにより直積ではなく和として変換 $W = W^S \oplus W^B$ を取り扱え、スケーラブルな実装シミュレーションができる[2]。光格子中に捕捉された冷却 KC_8 分子 (回転状態) [3]を例に報告する。

【理論】 KC_8 分子を剛体回転子でモデル化する。光格子中に捕捉された分子を個別に操作するため、不均一な静電場を印加する。静電場中での回転基底・最低励起状態を論理基底 $|0\rangle, |1\rangle$ とする[3]。操作する (それ以外の) 量子ビットを記述する縮約密度演算子 $\rho^S(t)$ [$\rho^B(t)$] を導入する。量子ビットを操作するマイクロ波の下で、系Sの時間発展は非ユニタリな時間発展演算子 $G^S(t,0)$ で記述される。目的の変換を W^S と表せば、

精度は次式で評価できる。

$$F = 1 - \frac{1}{N_S^2} \sum_{m_S, n_S} \text{Tr} \left\{ \left(W^S |m_S\rangle \langle n_S| W^S \right) G^S(t_f) \left(|m_S\rangle \langle n_S| \right) \right\} \quad (1)$$

($|m_S\rangle, |n_S\rangle$): 系Sの基底 N_S : 基底の数)

(1)式は系Sの変換 W^S だけで表されている。系Bの対する変換も同時に評価する場合は追加の項が和として加わる。最適制御法では(1)式に変分法を適用し、パルスの設計方程式を導く[2]。

【結果】 図1に示す4量子ビット系を考える。中央の2ビットを系Sとして、制御 NOT (制御ビット=bit2, 標的ビット=bit3) を実行するマイクロ波を設計した。得られた電場を図2に示す。(1)式により変換の精度を評価すると誤差は 5.3×10^{-5} となり高精度で実現できた。図2の中・下図より、制御ビットが1のときだけ標的ビットの分布が反転している。

【参考文献】

- [1] J. P. Palao and Kosloff, *PRL* **89**, 188301 (2002).
- [2] K. Arai and Y. Ohtsuki, *submitted*.
- [3] D. DeMille, *PRL* **88**, 067901 (2002).

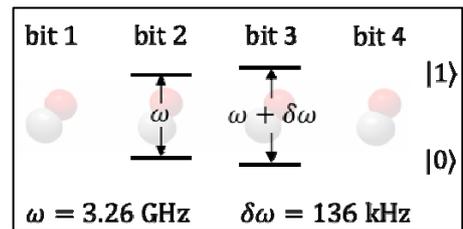


図1: 4量子ビット系の概念図と遷移エネルギーおよび遷移エネルギーの差

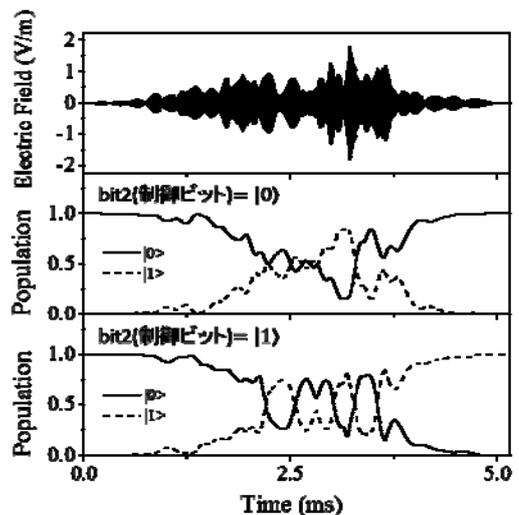


図2: 最適制御 NOT 電場(上)と標的ビット(bit3)の分布の時間変化(中下)

水6量体アニオンクラスターの水素結合ネットワークと垂直電子脱離エネルギー

○赤瀬 大, 相田 美砂子
 広島大院理, 広島大 QuLiS
 dai-akase@hiroshima-u.ac.jp

水分子と余剰電子からなる水アニオンクラスター(H_2O) $_n^-$ は水和電子クラスターとも呼ばれ、水溶液中で様々な化学反応を引き起こす重要な活性種である水和電子のモデル系である。また、クラスター自体も余剰電子の安定化機構の理解のために重要である。サイズの小さな水アニオンクラスターでは、水クラスターの双極子モーメントと余剰電子の相互作用によって、余剰電子がクラスターの表面に束縛された構造をとる。余剰電子の安定化エネルギーとして垂直電子脱離エネルギー(VDE)が測定されており[1,2]、6量体ではVDEに2つのピークがある。量子化学計算との比較からVDEの大きい方のピークはアニオンクラスターの最安定構造ではないダブルアクセプター(AA)分子をもつ水素結合ネットワークの構造に対応することが報告されている[3]。また、このAA分子をもつ構造の水素結合ネットワークは、中性水クラスターの最安定構造の水素結合ネットワークとも異なっており、余剰電子を安定化するために水素結合ネットワークが変化している。水クラスターは非常に多くの水素結合ネットワークをとりうるため、水素結合ネットワークと余剰電子の安定化の関係は興味深い。本研究では、水6量体アニオンクラスター(H_2O) $_6^-$ の様々な水素結合ネットワークの安定構造について、その水素結合ネットワークと垂直電子脱離エネルギー(VDE)について議論する。

様々な水素結合ネットワークの構造異性体を得るためには、ポテンシャルエネルギー曲面を幅広く探索する必要がある。しかしながら、水アニオンクラスターを高精度に計算するためには非常に広がったdiffuse関数が必要で計算時間がかかる。そこで、余剰電子が水クラスターの双極子モーメントと相互作用して安定化することに注目し、ポテンシャル関数を用いた中性水クラスターのMCシミュレーションの結果から双極子モーメントの大きい様々な水素結合ネットワークの構造を抽出し、それを初期構造にしてアニオンクラスターの構造最適化をおこなった。構造最適化はGaussian 09を使用して、計算レベルはMP2、基底関数にはaug-cc-pVDZにさらにdiffuse関数を加えたものを用いた(MP2/aug-cc-pVDZ+diff(sp,s))。さらに、CCSD(T)レベルで一点計算をおこないVDEを算出した。

構造最適化の結果、65種類の水素結合ネットワークの異なる安定構造を得た。それらの相対エネルギーとVDEを図1に示す。VDEはアニオンクラスターの相対エネルギーと相関していないことが分かる。ダブルアクセプター(AA)分子をもつ構造(◆)やシングルアクセプター(A)分子をもつ構造(■)がそれらをもたない構造(○)よりVDEが大きい傾向がある。VDEは水クラスターの双極子モーメントに依存して大きくなるが、AA分子やA分子をもつ構造はその傾向から予想されるよりも大きなVDEを示すことを見出した。

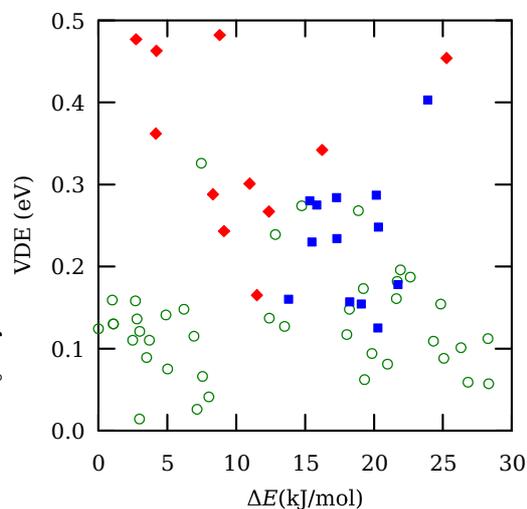


図1 得られた構造の相対エネルギーとVDE

- [1] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3980–3982 (1990).
 [2] N. I. Hammer, J. R. Roscioli and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7896–7901 (2005).
 [3] T. Sommerfeld, S. D. Gardner, A. DeFusco and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.*, **125**, 174301 (2006).

自然軌道を基にした Pederson–Khanna 法(NOB-PK 法)による

Mn(III)錯体の零磁場分裂テンソル計算

○杉崎研司¹, 久本梨恵², 豊田和男¹, 佐藤和信¹, 塩見大輔¹, 工位武治¹¹阪市大院理, ²阪市大理

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】 三重項以上のスピン多重度を持つ電子スピン構造を特徴づける零磁場分裂テンソル(D テンソル)の量子化学計算が近年注目されている。一般に遷移金属錯体や重原子を含む分子系では、摂動二次の項として現れるスピン軌道項(D^{SO} テンソル)が D テンソルに主に寄与する。以前、我々は D^{SO} テンソルの高精度計算手法であるハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案したが[1]、計算量の観点から、より簡便な DFT 法による D^{SO} テンソル計算手法の発展も重要な課題である。

DFT 法に基づく D^{SO} テンソル計算は、PK 法、QRO 法、CP 法の 3 手法が主に用いられている。このうち、QRO 法は自然軌道から成る単一行列式をゼロ次波動関数として用いるのでスピン汚染の問題が起こらないという特徴があるが、2011 年に Schmitt らは QRO 法の解式導出には問題があり、全ての可能な一電子励起配置を考慮していないために磁性分子にとって遥か遠方に存在する一重項分子が D^{SO} テンソルに偽の寄与をすると指摘している[2]。昨年我々は、QRO 法の解式の再導出を行い、全ての可能な励起配置を考慮することで D^{SO} テンソルへの偽の寄与が起きないことを示すとともに、DFT 法による新たな D^{SO} テンソル計算手法である NOB-PK 法を提案した[3]。今回我々は、Fig 1 に示す 4 種の Mn(III)錯体の D^{SO} テンソル計算を行い、NOB-PK 法の計算精度検証を行った。

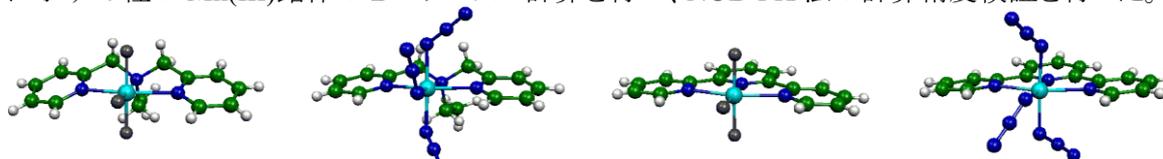
[Mn(bpea)F₃][Mn(bpea)(N₃)₃][Mn(terpy)F₃][Mn(terpy)(N₃)₃]

Fig 1. 計算対象とした Mn(III)錯体 (bpea = *N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-ethylamine; terpy = 2,2':6',2''-terpyridine)

【計算条件】 分子構造は X 線結晶構造解析で報告された構造を用い、D^{SO} テンソル計算は UTPSS/Sapporo-DZP 法で行った。NOB-PK 法とハイブリッド CASSCF/MRMP2 法には GAMESS プログラムを、PK 法と QRO 法には ORCA3.0 プログラムを用いた。

【結果と考察】 Table 1 に零磁場分裂パラメータ *D* の実験値[4]と計算値を示す。PK 法および QRO 法は[Mn(bpea)(N₃)₃]で負の D^{SO} 値を与え、実測を定性的にも再現しない。一方、ハイブリッド法および NOB-PK 法では正の D^{SO} 値を与えた。また、NOB-PK 法はハイブリッド法と比較すると|D^{SO}|値を過小評価する傾向があることが分かる。この過小評価の主な原因は、NOB-PK 法では解式分母に現れる軌道エネルギー差が MRMP2 法による励起エネルギーと比較すると 10,000 cm⁻¹ 程度大きいことと、空軌道が関与したスピン軌道相互作用積分を過小評価していることであることが分かった。

Table 1. Mn(III)錯体の零磁場分裂パラメータ *D* ($D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$)の実験値と計算値

Molecule	<i>D</i> (Exptl.)/cm ⁻¹	<i>D</i> ^{SO} /cm ⁻¹			
		NOB-PK	PK	QRO	Hybrid
[Mn(bpea)F ₃]	-3.67	-1.379	-1.398	-1.841	-3.788
[Mn(bpea)(N ₃) ₃]	+3.50	+1.340	-1.172	-1.666	+3.956
[Mn(terpy)F ₃]	-3.82	-1.450	-1.357	-1.788	-3.979
[Mn(terpy)(N ₃) ₃]	-3.29	-1.520	-1.249	-1.790	-5.150

[1] K. Sugisaki et al. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 369–373. [2] S. Schmitt et al. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 194113. [3] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 17 回理論化学討論会, 2L-19, (2014). [4] C. Mantel et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12337–12344.

大規模並列量子化学計算プログラム SMASH の開発と公開

○石村 和也

分子研 TCCI

ishimura@ims.ac.jp

【はじめに】並列計算はスーパーコンピュータだけではなく研究室レベルの計算機でも日常的に行われるようになった。1 ノード当たりの CPU コア数は増え続けハードウェアがより複雑になる中で、並列性能及び実行性能の高いプログラムの必要性は高まっている。そこで、2012 年よりオープンソースライセンスの大規模並列量子化学計算プログラム SMASH の開発を始め、2014 年 9 月にバージョン 1.0 を公開した[1]。現時点では、PC から京コンピュータまでのスカラ型 CPU を搭載した計算機を対象としている。

【方法】これまでに開発した 2 電子積分計算[2]、MPI/OpenMP ハイブリッド並列 Hartree-Fock エネルギー計算[3]アルゴリズムなどを基に、Hartree-Fock、DFT エネルギー及び構造最適化プログラムを実装した。行列対角化は LAPACK ライブラリを利用しているため、ノード内のみ並列化されているが、その他の計算はノード間、ノード内それぞれ MPI と OpenMP で並列化されている。2 電子積分ルーチンは、表 1 に示すように基底関数などデータのやり取りを引数のみで行い、ライブラリ化している。そのため、どの計算方法でも 2 電子積分計算の呼び出しが容易であり、このルーチンのみ抜き出し他のプログラムに組み込むことも可能である。

【結果】京コンピュータで性能を測定したところ、 $(C_{150}H_{30})_2$ (cc-pVDZ, 4500 基底)の B3LYP エネルギー計算は 98304CPU コアで 154 秒、並列加速率は 5 万倍以上であった(図 1)。構造最適化計算では、redundant 座標を導入し初期 Hessian を力場パラメータから作成することで、表 2 のように最適化サイクル数は Cartesian 座標に比べて 1/5 から 1/6 程度となった。京コンピュータなどのスパコンでナノサイズ分子・クラスターの構造最適化計算をルーチンワークで行えるようになった。

表 1 2 電子積分ルーチン

subroutine	int2elec(twoeri, exijkl, coijkl, xyzijkl, nprimijkl, nangijkl, nbfijkl, maxdim, mxprsh, threshex)
twoeri	2 電子積分値 (Output)
exijkl	primitive 基底関数の指数 (Input)
coijkl	primitive 基底関数の係数
xyzijkl	xyz 座標
nprimijkl	primitive 基底関数の数
nangijkl	軌道角運動量(s=0, p=1, d=2,...)
nbfijkl	基底関数の数(s=1, p=3, d=5or6,...)
maxdim	最大 twoeri の次元数
mxprsh	最大 primitive 基底関数の数
threshex	exp(-x)計算の x の閾値

表 2 B3LYP/cc-pVDZ 構造最適化回数(初期構造 HF/STO-3G)

	Cartesian	Redundant
Luciferin($C_{11}H_8N_2O_3S_2$)	63	11
Taxol ($C_{47}H_{51}NO_{14}$)	203	40

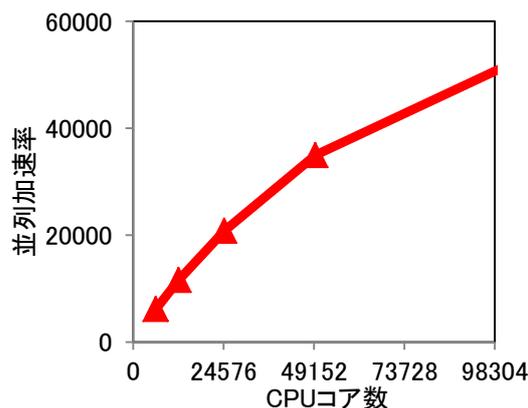


図 1 B3LYP エネルギー計算の並列性能

[1] <http://smash-qc.sourceforge.net/>[2] K. Ishimura, S. Nagase, Theoret. Chem. Acc., **120**, 185 (2008).[3] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, S. Hyodo, J. Chem. Theory Comput., **6**, 1075 (2010).

PCM SAC-CI 法による超高压力下にある分子のモデル化

○福田 良一^{1,2,3}, 江原 正博^{1,2,3}, Roberto Cammi⁴¹分子科学研究所, ²計算科学研究センター, ³京都大 触媒電池, ⁴パルマ大学

fukuda@ims.ac.jp

高圧力 (GPa オーダー) と光照射を組み合わせることで、これまでにない光化学が展開されている[1]。そのような高圧力環境に束縛された基底及び励起電子状態を記述するため、我々は、PCM (polarizable continuum model) SAC (symmetry-adapted cluster)及び SAC-CI (SAC-configuration interaction)法を PCM-XP (extreme pressure)モデル[2]に拡張した。PCM-XP SAC/SAC-CI 法では、さまざまな電子状態にある分子系を、分極する媒質により柔軟に閉じ込めることができる[3]。

圧力は熱力学的な状態量であり、単分子計算とは、統計力学的アンサンブルにより関連付けられる。カノニカルアンサンブルを用いると圧力(p)は、自由エネルギー(G)の体積(V)微分に負符号を付した量で表される。

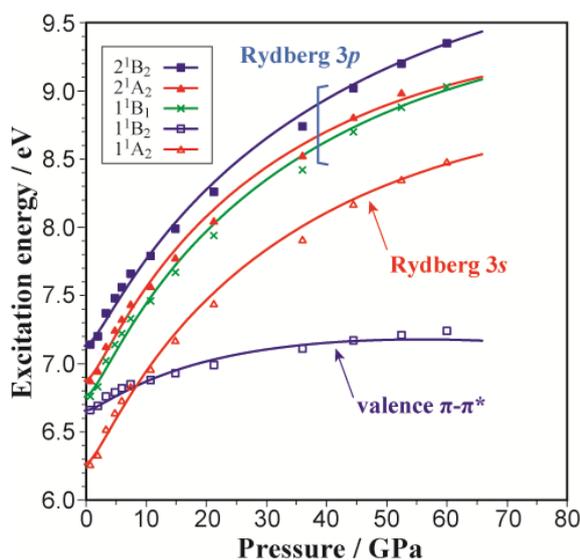
$$p = -\frac{\partial G}{\partial V} \quad (1)$$

このエネルギー変化は、主に分子間相互作用に起因し、特に高圧力ではパウリ反発項による分子間斥力が支配的要因となる。

我々は、1) PCM の溶質 - 溶媒相互作用項にパウリ反発項を加える。2) 系の体積を PCM のキャビティの体積に関連づける。ことにより、超高压力 (数 GPa から数十 GPa) にある分子を単分子の量子化学計算でモデル化した。

テストとして、シクロヘキサン溶媒中に閉じ込められたフラン分子(C_4H_4O)の計算を行った。PCM-XP SAC の結果をマーナハン状態方程式にフィッティングして得られた基底状態における体積弾性率は 11.51 GPa、その圧力微分は 4.19 であった。この値は、一般的な有機分子結晶の値として合理的な範囲にあり、モデルの妥当性を示すものである。

図にフラン分子の励起エネルギーの圧力依存性を示す。圧力に対する励起エネルギー変化は電子状態に大きく依存し、特に Rydberg 状態は圧力をかけると大きく不安定化する。その結果、価電子励起と Rydberg 励起のエネルギー順序の圧力による逆転が見られた。また高圧力の効果が、エネルギーだけでなく、電子構造にも大きな影響を与えることが分かった。



PCM-XP SAC-CI により計算された圧力に対するフラン分子の励起エネルギー変化。

[1] R. Bini, *Acc. Chem. Res.* **37**, 95 (2004).

[2] R. Cammi, V. Verdolino, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **344**, 135 (2008).

[3] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, *J. Chem. Theory Comput.* in press (DOI: 10.1021/ct5011517).

量子電子スピン渦理論の実時間シミュレーションにおける中西理論とその課題

○立花 明知¹¹京大院工

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】量子電子スピン渦理論[1-4]は一般座標変換対称性を満たす場の量子論であり、Minkowski 時空の極限で①QED の演算子力学を包含し、②その時間発展は演算子の時間発展とケットベクトルの時間発展との二元的である。これは量子力学の時間発展が一元的であることと対照的である。例えば、(i)1988 年に Aharonov は遅延波動関数と先行波動関数を用いた新しい量子力学の Cauchy 問題を提起し、それに付随する弱測定 (Weak Measurement) の観測問題をスピンの時間発展に応用した。また、(ii) 1964 年に Hohenberg と Kohn が提唱した密度汎関数理論 (Density Functional Theory) は、量子力学の観測量とされる電子数密度の汎関数で与えられる波動関数を用いる。これら(i)、(ii)いずれの結果も、量子力学の論理を用いるので、二元的 Cauchy 問題を構成する場の量子論のある種の極限に包含されると考えられる。

【理論】Heisenberg 表示を用いた QED 演算子力学の Cauchy 問題においては、中西襄の提案する手法が応用できる。たとえば、真空が定義される初期時刻 $t_0 (= 0)$ に Minkowski 時空を synchronize して event horizon に設定することができる。すると、後の勝手な時刻 $t (> t_0)$ で、canonical な photon 場の演算子は以下のような積分表式を用いて求められる[2] :

$$\hat{A}(\vec{r}, t) = \hat{A}_{\text{radiation}}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2 \pi} \int_0^t du' \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int d^3 \vec{s} \hat{j}_T(\vec{s}, u') \exp\left(i\alpha \left((u'-t)^2 - (\vec{r}-\vec{s})^2 / c^2 \right)\right) \quad (1)$$

$$\text{boundary condition: } \hat{j}^\mu(\vec{s}, u) = 0, \quad u < 0 \quad ; \quad \text{causality: } \hat{j}^\mu(\vec{s}, u) = 0, \quad u > t \quad (2)$$

続いて、任意の event として、開始時刻 t_i , $t_0 < t_i$; $i=1, 2, \dots$ に set up された現象 α_i が実際に観測時刻 $t (> t_i)$ に至る時間発展を考える際に、ケットベクトル $|\Psi(\alpha_i, t_i)\rangle$ を構成する波動関数 (波束) $\Phi(\alpha_i, t_i; t)$ を時刻 t_i から t まで積分するという Cauchy 問題が新たに加わる[5] :

$$|\Psi\rangle_H = \sum_{N=0}^{\infty} \int d^4 \omega_1 \cdots d^4 \omega_N |\omega_1 \cdots \omega_N\rangle_H \Phi_N(\omega_1 \cdots \omega_N) \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle_S = \hat{H} |\Psi\rangle_S \quad (4)$$

ここで、ケットベクトルの Heisenberg 表示 (H) と Schrödinger 表示 (S) とを明示した。当日は、うえに示した二元的 Cauchy 問題の非摂動論的处理とその課題を議論する。

参考文献

[1] A. Tachibana, "General relativistic symmetry of electron spin torque," Journal of Mathematical Chemistry **50**, 669-688 (2012).

[2] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Ghosh S K & Chattaraj P K, Eds., (Taylor & Francis / CRC Press, New York, U.S.A.) 2013, Chapter 12, pp. 235-251.

[3] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18-31 (2014).

[4] A. Tachibana, "Electronic stress tensor of chemical bond," Indian Journal of Chemistry, **53A**, 1031-1035 (2014); A. Tachibana, to be published.

[5] A. Tachibana, "Electronic energy density in chemical reaction systems," J. Chem. Phys., **115**, 3497-3518 (2001).

Rigged QED に基づく演算子と量子状態の時間発展

○瀬波 大土、立花 明知

京大院工

senami@me.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED[1]における量子状態の時間発展を計算するシミュレーションコードである QEDynamics[2]の開発を行っている。場の量子論である QED における数値計算を実行するには多くの課題が残っている。1つには光子場を場の量子論としてただしく Lorentz 共変に用意する thermalization をどのように実行するかという問題であり、もう1つは、場の量子論に不可欠な無限大を除去するくりこみを時間依存した束縛系でどのように実行するかという問題である。

Thermalization について、静電ハミルトニアンの下で得られた量子力学的状態に対して、QED による相互作用を繰り返し作用させ無矛盾となるのを目指すという方法で行っていた。しかし、この方法では thermalization に時間がかかりすぎることが問題であり、Lorentz 共変で Maxwell 方程式と無矛盾な電流と電磁場は得られなかった。これは系の電流が正しく表現されないという問題となる。具体的には電流は、 $\hat{j}^i = \hat{j}_L^i + \hat{j}_T^i$ のように縦波成分と横波成分に分離され、縦波成分は \hat{A}_0 、全電流は \hat{A}^i に依存している。このためこの非共変性は電流成分間の矛盾を引き起こしてしまう。それを踏まえて、摂動的な相互作用を繰り返して thermalization する方法に代わり、SCF 的手順により \hat{A}^i を決定しこの矛盾を解消することを目指して、コード開発を行ってきたが収束した解を得ることはできなかった。本研究ではこの問題に対して、効率的に \hat{j}^i と \hat{A}^i を無矛盾に決定する方法を議論することによって解決を目指す。

くりこみについては、時間発展する束縛系に対するくりこみの手法は十分に議論されていない。ある時刻で束縛の定常状態に対するくりこみが行えれば、その後の計算に無限大は生じないという議論があるが、そもそもその束縛の定常状態を場の量子論で正しく記述できずくりこみを行う方法は議論がまとまっていない。そこで我々は別の方法を採用している。その方法では、系が保存すべき保存量、エネルギー、角運動量、粒子電荷、が保存されるように、場の演算子、結合定数、質量を再定義し直す。現在のところ電子電荷密度と各原子核種の粒子数保存を利用したくりこみがコーディング済みである。この方法では、原子核種を多数取り扱う場合にはくりこみ定数に対し利用可能な保存則が不足する。そこで粒子の静止質量は時間発展と共に変化しないことから、これを用いて粒子質量のくりこみを行っている。

本研究ではポジトロニウムの系でのくりこみ定数の変化について結果を示す。また、場の量子論における演算子の時間変化とともに、状態ベクトルの時間発展を別個に計算する具体的手順についての議論を行う。

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.:(THEOCHEM) 943, 138 (2010); Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Eds. by S. K. Ghosh, P. K. Chattaraj; CRC Press, 2013, pp. 235-251.

[2] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>; M. Senami et al., J. Phys. Conf. Ser. 454, 012052, (2013); K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 113, 190 (2013); M. Senami et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, 38[4], 535 (2013); M. Senami, S. Takada, A. Tachibana, JPS Conf. Proc. 1, 016014(5), (2014).

QED (Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) に基づいて系の時間発展を時々刻々と場の量子論的に求めるためには、従来の共変摂動論による方法では不十分で、非摂動的な方法の開発が必要である。本研究では電子場を4成分のディラック場演算子 $\hat{\psi}(ct, \vec{r})$ で表し、光子場演算子 $\hat{A}(ct, \vec{r})$ についてはクーロンゲージ $\vec{\nabla} \cdot \hat{A}$ を用いる。また、正準量子化を採用する。われわれはこれまでに場の演算子の運動方程式を解く方法の定式化・数値計算を行ってきた [1, 2]。電子場を局在した展開関数で $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{na}(t) \psi_{na}(\vec{r})$ のように展開して生成消滅演算子 $\hat{e}_{na}(t)$ を定義し、光子場のベクトルポテンシャル部分については自由輻射場の項と遅延ポテンシャルの項の和 $\hat{A}(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A(ct, \vec{r})$ で表す [3]。 $\hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r})$ は光子の生成消滅演算子で表される項であり、 $\hat{A}_A(ct, \vec{r})$ は電流密度演算子の横波成分 \hat{j}_T ($\text{div} \hat{j}_T(\vec{r}) = 0$) の積分で表される：
$$\hat{A}_A(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_T(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \quad (u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c} \text{ は遅延時間})$$
。後者についてはわれわれは物質場が $t < t_0$ でゼロであるというコーシー問題を設定し、以下のように遅延時間を含まない形

$$\hat{A}_A(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c^2 \pi} \int_{t_0}^t du \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \exp(i\alpha(u-t)^2) \int d^3 \vec{s} \hat{j}_T(cu, \vec{s}) \exp\left(-i\alpha \frac{(\vec{r} - \vec{s})^2}{c^2}\right)$$

で表す [4]。

われわれが計算したいのは、いろいろな場の物理量演算子 $\hat{O}[\hat{\psi}, \hat{A}](ct, \vec{r})$ (これは電子場と光子場とそれらに微積分演算子が掛かったものの組み合わせで書ける) の期待値である。 $\hat{O}[\hat{\psi}, \hat{A}]$ の時間発展は上で述べた QED の場の運動方程式に従って計算することができる。一方、期待値をとるためにはハイゼンベルクケット $|\Psi_{\text{QED}}\rangle$ が必要だが、そこに含まれる波束 (波動関数) の時間発展を計算しておく必要がある。この時間発展方程式はシュレディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{\text{QED}}\rangle = \hat{H}_{\text{QED}} |\Psi_{\text{QED}}\rangle$ から導かれる。ここで QED ハミルトニアン密度演算子は、

$$\hat{H}_{\text{QED}}(ct, \vec{r}) = \frac{1}{8\pi} \left(\hat{E}^2(x) + \hat{B}^2(x) \right) + c\hat{\psi}(x) \left(-i\hbar \gamma^k \hat{D}_{ek}(x) + m_e c \right) \hat{\psi}(x), \quad (1)$$

で、QED ハミルトニアン演算子はその空間積分である：
$$\hat{H}_{\text{QED}} = \int d^3 \vec{r} \hat{H}_{\text{QED}}(ct, \vec{r})$$
。電場密度演算子は $\hat{E} = -\vec{\nabla} \hat{A}_0 - \frac{1}{c} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}$ 、磁場密度演算子は $\hat{B} = \vec{\nabla} \times \hat{A}$ と書け、スカラーポテンシャルは $\hat{A}_0(ct, \vec{r}) = \int d^3 \vec{s} \frac{\hat{\psi}^\dagger(ct, \vec{s}) \hat{\psi}(ct, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}$ である。ゲージ共変微分は $\hat{D}_{e\mu}(x) = \partial_\mu + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_\mu(x)$, $Z_e = -1$ と定義される。本発表ではわれわれがどのように波動関数を定義して数値計算を行うかを議論する。

参考文献

- [1] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [3] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [4] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251

分子内における局所スピントルク分布とその起源

○福田 将大, 曾我 康太, 瀬波 大士, 立花 明知

京大院工

fukuda.masahiro.57w@st.kyoto-u.ac.jp

微小領域の局所物性評価には、場の量子論に立脚して厳密に定義された力学的な局所物理量を計算する必要がある。場の量子論では、量子力学のハイゼンベルクの運動方程式では導かれないツェータ力と呼ばれるスピんに働く新たなトルクが電子スピンの運動方程式に現れる [1,2]。このツェータ力は右巻き電子と左巻き電子の確率密度の差に由来するツェータポテンシャルの勾配という物理的意味を持つ量である。このようなスピんに働く局所トルクは時間に依存しない定常状態でさえも有限な分布を持つことが先行研究により明らかになっている [3]。本研究では、様々な分子に対してスピンに関する局所物理量の分布を相対論的な電子状態計算により得られる波束を用いて計算して [4] 可視化し、その起源がスピン軌道相互作用や分子構造の対称性と関係していることを示す。

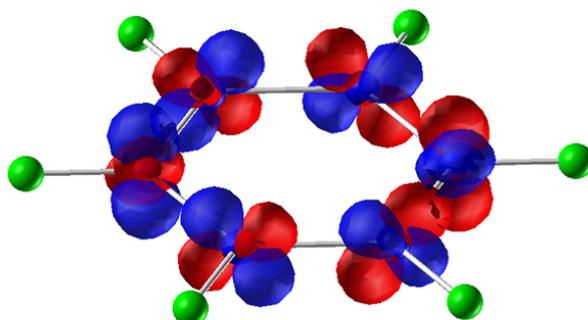


図 1: ベンゼンの分子内におけるツェータポテンシャルの分布。ツェータポテンシャルの分布を $\pm 10^{-6}$ [a.u.] の等値面で表している。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211.
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [3] M. Fukuda, M. Senami, A. Tachibana, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Vol. 27; Eds. M. Hotokka, E. J. Brandas, J. Maruani, G. Delgado-Barrio; Springer, Chapter 7, pp. 131-139 (2013).
- [4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

ベンゼンジチオールを対象とした局所電気伝導率の計算方法の研究

○埜崎 寛雄¹、瀬波 大土¹、市川 和秀¹、立花 明知¹¹ 京大院工

nozaki.hiro.76e@st.kyoto-u.ac.jp

電流に対する理論的計算としては様々な計算がなされてきたが、Maxwell 方程式と一致するダイナミクスを表すには、QED (quantum electrodynamics) 理論にしたがって記述する必要がある。この場の量子論である QED 理論においては、物理量は場の量 (密度量) として取り扱う事ができ、我々がこれまで行ってきた、Rigged QED 理論 [1,2] に基づく密度量により局所的な解析を行うことで、局所電気伝導に関する本質的な議論を行う事が出来る。

これに対して、これまで行われてきた電気伝導特性に対する巨視的な解析のみでは、ナノ材料の不純物の効果を十分に明らかにする事が出来ない。Rigged QED に基づく局所電気伝導率は、このような効果を明らかに出来る。

この Rigged QED 理論においては、定常状態で期待値を取った際に、Lorentz 力 $\hat{L}(\vec{r})$ と拮抗 ($0 = \langle \tau_e^{\Pi k}(\chi) \rangle + \langle \hat{L}(\chi) \rangle$) する電子テンション密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi}(\chi)$ が存在する。この電子テンション密度は導電体内部において Lorentz 力が伝導電子に与える無制限な加速に対抗し、定常な電流をもたらしている項である。その定義を以下の式 (1) に示す。

$$\hat{\tau}_e^{\Pi k}(\chi) = \frac{i\hbar c}{2} \partial_l \left[\hat{\psi}(\chi) \gamma^l \hat{D}_k(\chi) \hat{\psi}(\chi) + h.c. \right]. \quad (1)$$

この事は、電気伝導の理論における現象論的な散逸力を、物理的に明らかな起源を有する電子テンション密度によって、理論的に正しく取り扱える事を示している。

QED における量子状態計算を正しく行うには、光子場 \hat{A}_A を正しく取り扱うことが重要である。QED における正しい \hat{A}_A は、thermalization 過程を通じて適切に計算する必要があるものの、現在のところ現実的な時間での thermalization が困難であるなど、この計算は多くの困難を抱えている。

そのため本研究では、量子力学での非平衡グリーン関数の考え方に基づいた電気伝導のシミュレーションを行い、局所的な電気伝導の解析手法の確立を目指しその利点を示す。非平衡グリーン関数に拠る計算を通じてでも、局所的な電気伝導特性や、ローレンツ力と拮抗する電子テンション密度による散逸の起源の解明など、電気伝導に関する物理を明らかにすることが出来る。

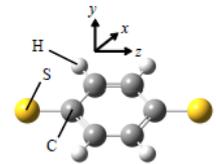


図 1 ベンゼンジチオール

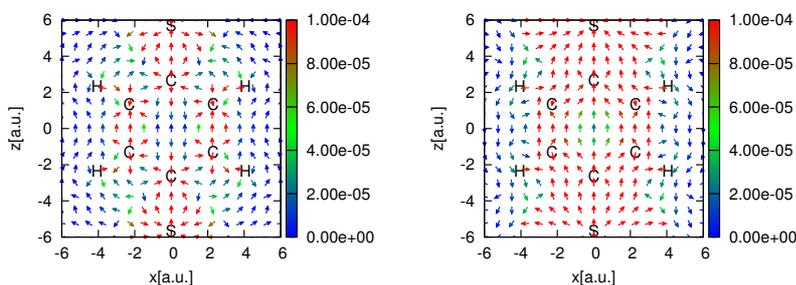


図 2 $V=1.0V$ のバイアス電圧を引加した時の BDT の電子テンション密度と局所電流密度ベクトル $\vec{j}(\vec{r})$ (右図)

本研究では、図 1 に構造を示すベンゼンジチオール (BDT, Benzenedithiol) を対象として、局所電気伝導特性の計算も行う。図 2 に BDT の電子テンション密度局所電流密度 $\vec{j}(\vec{r})$ (右) を示す。このとき BDT はバイアス電圧 1.0V のもと一次元 Au ナノワイヤ電極に接続されているも

のとしている。このように、量子力学に基づいた計算を通じ、緩和項として考えられてきた、ローレンツ力に拮抗する力の正体の一端を明らかにした。また本発表では、局所電気伝導率からマクロなコンダクタンスを評価する議論を行う。これによって、局所的なある領域が、全体的な電気伝導特性にどのような寄与をするか定量的に示すことが出来る。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301 (2005).
 [2] A. Tachibana, J. Mol. Struct. :THEOCHEM **943**, 138 (2010).