

Molecular nonadiabatic theory and its applications to field-induced dynamics

その他のタイトル	分子の非断熱理論とその外場誘起動力学への応用
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006594

論文の内容の要旨

論文題目 Molecular nonadiabatic theory and its applications to
field-induced dynamics
(分子の非断熱理論とその外場誘起動力学への応用)

氏名 花崎 浩太

分子における電子状態は、結合や反応を理解する上で不可欠な要素であるが、電子状態が動的に変化する
とき、断熱近似に基づく静的な記述は破綻する。このように断熱近似の枠組みを超えた動的な分子の理論
を、特に非断熱理論と称している。今日、レーザー技術の発展 [1] に伴い、分子内の電子動力学を実験的に
直接観測し、制御することが可能になりつつある。これらの実験中では、強い外場と電子が相互作用した動
的な電子状態が生じ、新奇の動力学が実現している。これらを解析するための理論は、電子動力学を量子力
学的に精密に解き得るものであり、それに付随して起きる核運動を分岐を含めて正しく扱えるものであるう
え、ある程度のサイズの分子に広く適用可能である必要がある。

本研究は、こうした現代的視点に合った形の非断熱理論の定式化及びそれに基づいた実用的な計算手法
の開発から成る。以下に主要な結果を示す。

1. 量子古典混合形式の電子核非断熱動力学の経路積分定式化

分子における新奇の動力学を記述するに当たり、最も厳密な完全量子計算は、計算コストが膨大な為、今
日の計算技術をもってしても、水素分子イオンを始めとする最も単純な分子にしか適用できない。より多
くの分子を対象とするには、電子を量子力学的に扱いながら、核を有効古典力学によって扱う、量子古典
混合法が事実上不可欠になる。しかし、量子古典混合形式を採用すると、計算コストは大幅に削減できる一方、
本来相反する量子/古典の論理を矛盾なく組み合わせるといった困難に直面する。この問題は単一のポテン
シャルエネルギー面 (PES) に沿った所謂第一原理分子動力学法においては表に表れないが、複数の PES
が動的に結合する非断熱動力学においては、本質的な問題になる。特に、(1) 複数の PES がある場合に、
核の有効古典力学を如何に定義すべきかという問題及び、(2) 電子状態が量子動力学にしたがって複数の
状態に分岐した場合に、対応する“古典”核波束が分岐することを如何に扱うべきかという波束分岐の問題
は、今日まで様々な手法が提唱 [3] されているものの、統一の見解は得られていない。のみならず、既存の
実用的計算手法のほぼ全てにおいて、固有の仮定や、手法上のテクニックが存在し、未知の現象に適用する
上での潜在的な懸案となっている。

したがって本研究では先ず、量子力学的に厳密な経路積分の表式を出発点として、系統的な近似のみの
適用を通じて量子古典混合形式の非断熱動力学を再導出した。これは Pechukas によって夙に導かれた理論

に則したものになるが、ここでは特に、実用的計算手法に則した展開（核座標依存する多体電子基底による展開）を示し、「分岐」や核の動力学を誘導する「力」などこの形の非断熱動力学に不可欠な概念を明示した。次いでこの経路積分の枠組みの中で、実用的な計算手法である半古典エーレンフェスト理論（SET）と Phase space averaging and natural branching（PSANB）法の導出を検証した。SET は単一経路仮定を加えることで導出可能であり、PSANB 法はその主要概念に関して経路積分の分割操作によって導出可能であった。更に、保存則をもとに、実用的計算手法が備えるべき性質を論じ、現在ある波束分岐のアルゴリズムについて議論した。最後に、これらとやや異なる視点から、量子古典混合形式の高次の展開を議論した。核運動を支配する PES が、外部ポテンシャルでなく本来電子 核の相互作用から生じることを顕に考慮すると、2 次の相関項（force-force correlation）が生じるが、この項が電子 核のモード結合を正しく表すのに必要であることを示した。

2. 高強度レーザー場中の動力学への応用

次に、第 I 部の議論を応用して、非断熱分子理論の一つの目標であった強い外場（レーザー場）に誘起された非断熱動力学を扱う手法を論じた。

周期的な外場中の比較的遅い核の動力学を扱う上で、“場の衣を着た状態”の描像の有効性が知られている。これは、重要な物理過程を直観的に明らかな形で示している点、外場中の核動力学の擬古典的解釈を可能にする点、化学動力学の理論との類推を可能にする点で、今後極めて有効な手段と成り得る。一方、周期場中の理論である Floquet の理論 [4] を基にしている為、パルス場中の運動や、核運動を伴う過程など（周期性を破る）最も興味深い現象を扱う上で厳密性を欠いている。この問題に対し、2 つの時間変数を使った定式化 [5] を応用することにより、非周期性を許す一般化した非断熱 Floquet 演算子法を構築した。この手法は、Floquet 状態をベースにした非断熱動力学の形になっており、非周期性による Floquet 状態間の遷移を、通常の核の動力学効果に起因するものと併せて一般化した非断熱遷移として統一的に表現する。更にこの理論に第 I 部の結果を組み合わせることで、外場中の核運動の有効古典近似である擬エネルギー面（QES）勾配近似を導出し、その適用条件を明らかにした。

次に、この手法を未知の現象にも適用可能な精密な理論として確立する為、量子波束法による厳密計算が可能で小規模の分子（ H_2^+ / D_2^+ ：微分結合無し・モデル系、 LiF ：微分結合有り・*ab initio* 計算の結果を使用）において数値的検証を行い、特に H_2^+ においては既知の結果との良好な一致を得た。またいずれの計算においても、場の中の分子の核波束の運動が動的に変化する QES によって解釈可能であることを示し、QES 勾配近似の有効性を確認した。

今後の展望として、第 II 部で確立された Floquet 表示の動力学を量子古典混合形式で実現し、より多くの分子を解析することが必要になる。そのためには先ず、第 I 部の考察をもとに波束分岐を正しく扱う手法を開発することが課題となる。

- [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] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990); T. J. Martinez, M. Ben-Nun, and R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **100**, 7884 (1996); M. D. Hack and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **114**, 9305 (2001); T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **129**, 134109 (2008).
- [4] J. Shirley, *Phys. Rev.* **138**, B979 (1965); Shih-I Chu and D. A. Telnov, *Phys. Rep.* **390**, 1 (2004).
- [5] U. Peskin and N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **99**, 4590 (1993).