

博士論文

非断熱過程における電子-振動ダイナミクス
に関する理論的研究

国定 友隆

目次

緒言	1
第 1 章 量子力学と非断熱ダイナミクス及び分子の電子状態	5
1.1 時間依存シュレディンガー方程式	5
1.2 量子力学系の古典極限	6
1.3 断熱パラメータと非断熱遷移	12
1.4 分子におけるハミルトニアン	12
1.5 非断熱ダイナミクスの理論	13
1.6 断熱表現と透熱表現	14
1.7 量子古典混合法	15
1.7.1 Ehrenfest dynamics	15
1.7.2 Fewst switches surface hopping 法	15
1.7.3 量子古典混合法の研究の歴史	16
1.8 Exact TDPES の理論	16
1.9 MMST の理論	17
1.10 ハートリー-フォック分子軌道法	18
1.11 多配置の方法	19
第 2 章 <i>Ab initio</i> Ehrenfest ダイナミクス計算法	23
2.1 理論	23
2.1.1 電子の時間発展方程式	23
2.1.2 分子軌道の核座標微分の計算について	24
2.1.3 原子核の運動方程式	25
2.1.4 天野による力の式の導出	25
2.1.5 米原による力の式の導出と PSANB 理論	26
2.2 CSF Ehrenfest 法の特徴など	27
2.3 実際の計算に関して	28
2.4 これまでの研究について	29
2.5 本研究の動機付け	29
第 3 章 <i>Ab initio</i> Ehrenfest dynamics 計算による核-電子ダイナミクスの研究	32
3.1 理論	32

3.1.1	系の運動方程式の導出	32
3.1.2	エネルギー交差の問題	34
3.1.3	CPHF 法の理論と分子軌道の接続	35
3.2	計算対象と条件	41
3.3	結果と考察	42
3.4	まとめと展望	44
3.5	第四章への動機付け	45
第 4 章	局所擬透熱表現を用いた <i>ab initio</i> Ehrenfest ダイナミクス計算法の開発	53
4.1	時間に依存する基底関数系の下での時間依存シュレディンガー方程式	53
4.2	局所透熱表現と局所擬透熱表現の解析的な定式化	55
4.3	Group Born-Oppenheimer 近似	58
4.4	局所透熱表現の計算方法について	59
4.5	局所擬透熱表現の導入による CSF Ehrenfest 計算の効率的な実装	60
4.6	計算 1(H_2CNH_2^+)	61
4.7	結果 1(H_2CNH_2^+)	61
4.8	結論 1(H_2CNH_2^+)	62
4.9	計算 2(H_2CBH_2^- とエチレン)	63
4.10	結果 2(H_2CBH_2^- とエチレン)	64
4.11	結論 2(H_2CBH_2^- とエチレン)	65
第 5 章	Acedan 分子の無放射緩和過程に関する研究	78
5.1	背景	78
5.2	計算結果	79
終章		92
謝辞		94
Appendix A	非正準軌道に対する CPHF 方程式について	95
A.1	case(i)	96
A.2	case(ii)	96
A.3	case(iii)	97
A.4	各場合についての A および B 行列の表式	97
A.4.1	case(i)	100
A.4.2	case(ii)	101
A.4.3	case(iii)	101
A.4.4	case(i) の導出	102

A.4.5	case(ii) の導出	103
A.4.6	case(iii) の導出	104

緒言

電子と原子核が非断熱相互作用した系のダイナミクスは、理論化学・実験化学の両方の分野において大きな研究テーマとなっている¹。電子の固有状態に対応する断熱ポテンシャルエネルギー超曲面 (PES) 上を運動する原子核が、電子の固有エネルギーが縮退あるいは擬縮退した領域を通過する際に、電子と核の自由度の間の強いカップリングが生じる。このカップリングのために、いわゆる非断熱遷移が起こり、複数 (2 つかそれ以上) の PES がダイナミクスに関与する。そしてそれは、カップリングの強い領域を通過する前後での核の運動の軌跡の分岐を生じる。それは核の波動関数の分裂 (bifurcation) としても知られる。分岐が起こる理由は、一方の PES の上を運動する核波束と他方の PES を運動する波束とで互いに異なる力を感じるからである。非断熱ダイナミクスを取り扱う計算方法には様々なものがある。あるものは、全系 (すなわち電子だけでなく原子核も) を量子力学的に取り扱う正確な計算である。またあるものはもっと近似的だが効率的な、核を古典力学的に扱う方法である。よく知られているように、超短パルスレーザー装置と pump-probe 分光法の発達により、超高速的な時間スケールでの物理的・化学的過程を調べることが可能になってきている。分子における核波束を直接的に観測することも可能になってきている²⁻⁸。すなわち、化学反応の素過程の実時間での追跡が実現されている。このような技術によって、単一のポテンシャル面における断熱的なダイナミクスだけでなく、非断熱ダイナミクスも観測でき、従って上記のような計算法で計算されるような過程について実験からも調べることができる。実験による非断熱過程の実時間観測はすでに 1980 年代に実現されており²、現在では様々な系が様々な分光学的手法で観測されている。共鳴ラマン散乱⁴、過渡吸収³、光電子分光⁶などを時間分解で用いることで、気相や溶液中の分子、生体分子などが観測されている。

非断熱遷移を伴うダイナミクスは、例えば Fig. 1 のように表せる。非断熱遷移は、一つの PES から別の PES への核波束の一部の遷移と見なせるだけでなく、PES に対応する断熱波動関数の間のコヒーレントな重ね合わせで表される電子波束の生成と見ることもできる。近年、理論研究者たちは、原子核の運動によって引き起こされる電子のダイナミクスに注目してきており、多くの研究が行われてきている¹⁰⁻¹⁵。その中には例えば、光起電デバイスにおける電荷移動過程について理解しようという目的のもの¹²がある。またあるものは将来的に非断熱過程における実空間・実時間の電子ダイナミクスを

観測する方法が実現することを期待してのもの^{13,14}である。この期待は、分子における純粋に (原子核の自由度との相関のない) サブフェムト秒の時間スケールの電子ダイナミクス of 直接的な観測がすでに実現されている⁹ ことによる。非断熱過程の電子ダイナミクスとしては、電子基底状態、電子励起状態などの多電子の状態に対する占有数にあたる population の時間変化については、すでに光電子分光により実験的に観測されており、実験と理論でよく一致している⁶。しかしながら、population を知るだけでは、電子のダイナミクスのすべてを分かったことにはならない。双極子モーメントや電子の実空間上の密度の時間変化といった電子ダイナミクスを調べるには、断熱状態の population だけでなく、状態間の干渉も重要であると考えられる。本研究では、そのような立場から核-電子ダイナミクスを計算し、解析した。また、計算方法自体の見直しも行い、新たな方法を開発し、テスト計算を行った。さらに、これらダイナミクス計算に加え、必ずしも予め時間スケールが分かっている系を考察することも、実際の応用の立場からは重要である。このことを考え、通常の電子状態計算を使って超高速的なダイナミクスについて、その起こりうる可能性も含めて考慮するような研究も行った。具体的には、Acedan 分子について非断熱遷移が起き得るチャンネルとなる構造を計算し、そこから考察を行った。

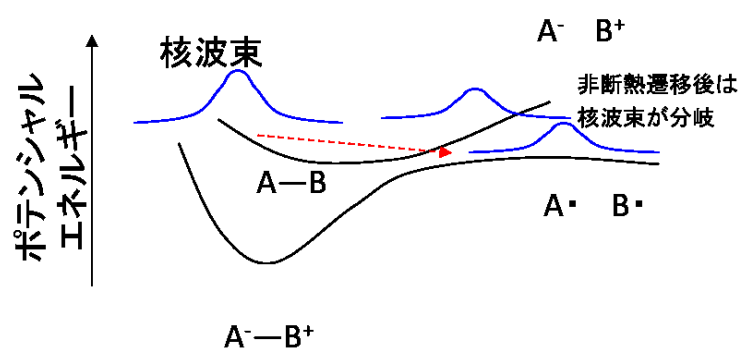


Fig. 1: 非断熱過程の核波束ダイナミクスの模式的な表現.

参考文献

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, Chem. Rev., **2012**, 112, 499-542.
- [2] T. S. Rose, M. J. Rose and A. H. Zewail, J. Chem. Phys., **1989**, 91, 7415-7436.
- [3] D. Polli et al., Nature, **2010**, 467, 440-445.
- [4] S. Takeuchi et al., Science, **2008**, 322, 1073-1076.
- [5] K. Ishii, S. Takeuchi and T. Tahara, J. Phys. Chem. A, **2008**, 112, 2219-2227.
- [6] T. Fuji et al., J. Chem. Phys., **2010**, 133, 234303-234311.
- [7] S. Y. Kim et al., J. Phys. Chem. Lett., **2012**, 3, 2761-2766.
- [8] J. Lee, C. H. Kim and T. Joo, J. Phys. Chem. A, **2013**, 117, 1400-1405.
- [9] H. Niikura, N. Dudovich, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett., **2010**, 105, 053003-053007.
- [10] A. Castro, M. A. L. Marques, J. A. Alonso, G. F. Bertsch, and A. Rubio, Eur. Phys. J. D, **2004**, 28, 211-218.
- [11] Y. Miyamoto and O. Sugino, Phys. Rev. B, **2000**, 62, 2039-2044.
- [12] S. Meng and E. Kaxiras, J. Chem. Phys., **2008**, 129, 054110-054121.
- [13] M. Amano and K. Takatsuka, J. Chem. Phys., **2005**, 122, 084113-084125.
- [14] T. Yonehara, and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 4987-5016.
- [15] X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys., **2005**, 123, 084106-084112.

第1章 量子力学と非断熱ダイナミクス及び分子の電子状態

本章の内容

量子力学的な粒子の運動に対する支配方程式は、シュレディンガー方程式である。この方程式は、シュレディンガー作用素を用いて表現される。シュレディンガー作用素とは、ラプラシアンとポテンシャルの和の形で書かれる演算子である。物理学の文脈では、注目する物理系に対するシュレディンガー作用素を、その系のハミルトン演算子(ハミルトニアン)と呼ぶ。時間に依存しない場合は、固有値問題を解く。時間に依存する場合は、シュレディンガー方程式という微分方程式を解く。適当な基底関数を採用することで、シュレディンガー方程式は、その重ね合わせ係数についての方程式に帰着される。時間に依存しないシュレディンガー方程式の場合は、行列についての固有値問題、いわゆる永年方程式に帰着される。ハミルトニアンの代わりに、ハミルトン行列が対角化されることになる。分子の電子状態計算は、そのように行われる。本章では、シュレディンガー方程式を中心として量子力学の理論や分子の電子状態計算について述べるとともに、核と電子が非断熱相互作用した系を扱う理論について述べる。

1.1 時間依存シュレディンガー方程式

分子などのミクロな物理系の運動は量子力学に従う。相対論的な効果を見捨てる、その支配方程式は時間シュレディンガー方程式であり、以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.1)$$

ここで、 $i = \sqrt{-1}$ は虚数単位、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもので、 $\Psi = \Psi(x, t)$ は波動関数、 x は位置座標を表すベクトル、 t は時刻、 \hat{H} は系のハミルトニアンで、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1.2)$$

である。第一項 $-\frac{\hbar^2}{2m}$ は運動エネルギー演算子である (m は粒子の質量)。ポテンシャル $V = V(x, t)$ は時間に依存する場合もしない場合もある。後者で波動関数がハミルトニアン \hat{H} の固有関数である場合、シュレディンガー方程式は満たされ、以下のように時間に依存しないシュレディンガー方程式で書ける。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

このとき、 Ψ を固有関数、 E を固有エネルギーという。波動関数の絶対値の2乗 $|\Psi(x, t)|^2$ は密度と呼ばれ、座標 x における粒子の存在確率を表す。量子力学において物理量は演算子で表される。ある観測量に対応する演算子を例えば \hat{A} とおこう。観測量はこの演算子についての期待値

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} \quad (1.4)$$

となる。ここで Ψ^* は Ψ の複素共役であり、積分は全空間について行う。通常、波動関数は粒子の全空間での存在確率が1になるように規格化されている。その場合この式は以下のように書ける。

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dx \quad (1.5)$$

ここで \hat{A} としてハミルトニアン \hat{H} を考えれば、これはエネルギー期待値になる。波動関数を書く際に、ブラケット記号を用いて以下のように書くこともある。

$$\Psi(x, t) = |\Psi(t)\rangle \quad (1.6)$$

$$\Psi(x, t)^* = \langle \Psi(t)| \quad (1.7)$$

この表記を用いると、期待値は以下のように表せる。

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

1.2 量子力学系の古典極限

ここで、古典極限について考察しておこう。量子力学は、極限としてそれ自身の中に古典力学を含む。古典極限は、量子力学をより直観的に分かりやすい古典力学に対応づけるため、ダイナミクスを理解する上で重要な概念であると考えられる。Tannor の教科書に、量子力学から古典力学に極限をとる操作に関する詳しいことが述べられている。特に、標準的な導出方法における近似に関しての問題点を指摘して、代替案を提案しているところが類書に例がない。ここでは、Tannor の考察をまとめる。

Tannor は大きく分けて2通りの量子古典対応を考えている。順に記していく。量子力学と古典力学の対応を考える手段として挙げられるのは、量子力学的な演算子としての位置および運動量の期待値の時間発展と、古典力学的な運動の軌跡における位置および運動量の関係を考慮することである。一つ目の方法はこの考え方に基づく。期待値の時間発展に関する定理が Ehrenfest の定理である。以下ではまずこの Ehrenfest 定理から得られる量子-古典対応について示す。まず、演算子 A の期待値

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau \quad (1.9)$$

を考えると、その時間変化は以下のようになる。

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{d\Psi}{dt} \middle| A \middle| \Psi \right\rangle + \langle \Psi | A \middle| \frac{d\Psi}{dt} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (1.10)$$

時間依存シュレディンガー方程式から、

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (1.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -H \Psi^* \quad (1.12)$$

これらを用いて時間発展の式を書き換える。

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \langle -H \Psi | A | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi A | H \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [A, H] | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

もし A があらわに時間に依存しなければ (A が定常状態においては期待値が一定になるような演算子ならば)、

$$i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \langle \Psi | [A, H] | \Psi \rangle \quad (1.14)$$

演算子 A が位置演算子 q と運動量演算子 p の場合はそれぞれ以下のようになる。

$$i\hbar \frac{d\langle q \rangle}{dt} = \langle \Psi | [q, H] | \Psi \rangle \quad (1.15)$$

$$i\hbar \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \langle \Psi | [p, H] | \Psi \rangle \quad (1.16)$$

以下のような形の時間に依存しないハミルトニアンに対しては、交換関係は容易に計算される。

$$H = p^2/2m + V(q)$$

この場合、以下の式を得る。これが Ehrenfest 定理である。

$$\frac{d\langle q \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad (1.17)$$

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \langle -\frac{\partial V}{\partial q} \rangle \quad (1.18)$$

この段階ではまだ、ポテンシャルエネルギーの勾配を与える演算子についての期待値 $\langle -\frac{\partial V}{\partial q} \rangle$ が含まれるため、量子力学的な側面がまだ残っている。これがどのような場合にどの程度古典力学とよく対応するのかわかる必要がある。もし仮に、系が完全に古典的と見なせるならば、以下のようになるはずである。

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\frac{\partial V(\langle q \rangle)}{\partial \langle q \rangle} \quad (1.19)$$

この式は、初期時刻の位置や運動量の期待値が与えられさえすれば（そのためには初期時刻の波動関数を与える必要がある）、後の時刻の位置と運動量はそれら自身のみから計算できることを意味する。次に見るように、そのように波動関数のような量子力学的な要素を特に考慮しなくてよいのは、ポテンシャルが2次まで、すなわち調和振動子までの場合である。ここで、ポテンシャルエネルギーの勾配 $dV(q)/dq$ をテーラー展開する。

$$V'(q) = V'(\langle q \rangle) + (q - \langle q \rangle)V''(\langle q \rangle) + \frac{1}{2}(q - \langle q \rangle)^2 V'''(\langle q \rangle) + \dots \quad (1.20)$$

この展開を途中で打ち切る以下の近似を考える。

$$\langle V'(q) \rangle \approx V'(\langle q \rangle) + \frac{1}{2}\chi V'''(\langle q \rangle) \quad (1.21)$$

2次までのポテンシャル（自由粒子や調和振動子）についてはこの $\chi \equiv \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2$ は0になる。それ以外の場合は以下の χ の近似的な時間発展方程式を考察することになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\chi}{dt} &= \frac{d}{dt} \left\{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \langle [q^2, H] \rangle - 2\langle q \rangle \langle [q, H] \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{m} \left\{ \langle qp + pq \rangle - 2\langle q \rangle \langle p \rangle \right\} \end{aligned} \quad (1.22)$$

このうち、 $\langle qp + pq \rangle$ を演算子自身の時間発展を考慮して変形するために、この式をさらに時間で微分する。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{m} \langle qp + pq \rangle - 2\langle q \rangle \langle p \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{m} \left\{ \langle [qp, H] \rangle + \langle [pq, H] \rangle - 2\langle q \rangle \langle [p, H] \rangle - 2\langle p \rangle \langle [q, H] \rangle \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

今仮定している時間に依存しないハミルトニアンに対してはこれらの交換関係が容易に求まる。ここでも上の様にポテンシャルを展開してやると、

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} \approx \frac{2}{m^2} \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 - mV''(\langle q \rangle)\chi \right\} \quad (1.24)$$

この式には、 $\langle p^2 \rangle$ が現れる。これを求めるには波動関数が必要であるが、ここで、 $\langle H \rangle = \langle p^2 \rangle / 2m + \langle V(q) \rangle$ 、すなわち全エネルギーが保存量であることと、古典軌道のエネルギー E_{cl} も保存量であることを考慮して、波動関数を必要としない時間発展の式を導ける。そのためにまず、以下の近似的な関係式を仮定する。

$$E_{cl} = \frac{p_{cl}^2}{2m} + V_{cl} \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2m} + V(\langle q \rangle) \quad (1.25)$$

ここで、 $\epsilon \equiv \langle H \rangle - E_{cl}$ というある種の零点エネルギーというべき量を考える。

$$\epsilon = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \langle V(q) \rangle - \frac{\langle p \rangle^2}{2m} - V(\langle q \rangle) \quad (1.26)$$

ここでもポテンシャルの展開を考える。

$$\langle V(q) \rangle - V(\langle q \rangle) \approx \frac{1}{2}\chi V''(\langle q \rangle) \quad (1.27)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2m} \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 + mV''(\langle q \rangle)\chi \right\} \quad (1.28)$$

これにより、 χ の時間発展を書き直すことができる ($\langle p^2 \rangle$ を別の項で置き換えることができる)。

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} \approx \frac{4}{m} \{ \epsilon - V''(\langle q \rangle)\chi \} \quad (1.29)$$

以上より、一連の方程式を得る。

$$\begin{cases} \frac{d\langle q \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \langle -\frac{\partial V}{\partial q} \rangle \\ \frac{d^2\chi}{dt^2} \approx \frac{4}{m} \{ \epsilon - V''(\langle q \rangle)\chi \} \end{cases} \quad (1.30)$$

この式で興味深い点は、 $\dot{\chi}$ は、波動関数の時間発展を必要とせず、軌跡から計算できるということである。

量子力学と古典力学の対応を考えるもう一つの方法は、量子力学的な運動方程式の古典極限をとることである。そのためにはまず、シュレディンガー方程式を quantum hydrodynamics formulation という形式に書き直す。まず、以下のような波動関数の ansatz(方程式の解としての関数の形を考える)。

$$\Psi(x, t) = A(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x, t)\right) \quad (1.31)$$

ここで、 A は振幅に相当するもので、 S は作用関数で、実数値を仮定する。それぞれの時間発展は以下のように書ける。

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V = \frac{\hbar^2}{2mA} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{A}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = 0 \quad (1.33)$$

密度 ρ は以下のように A で表される。

$$\rho \equiv A^2 = |\Psi(x, t)|^2 \quad (1.34)$$

すると、流体力学の連続の式に相当する式を得る。

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\rho}{m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = 0 \quad (1.35)$$

作用関数についての方程式を以下のように書き直すと以下のようになる。

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x, t) + Q(\rho; x, t) = 0 \quad (1.36)$$

これは、古典力学的なハミルトン-ヤコビ方程式

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x, t) = 0 \quad (1.37)$$

と類似している。ただしここで、量子ポテンシャル Q を導入した。

$$Q(\rho; x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \rho^{-1/2} \frac{\partial^2 \rho^{1/2}}{\partial x^2} \quad (1.38)$$

量子ポテンシャルは、時間に依存する密度の汎関数で、非局所的な量である。上に示した量子的なハミルトン-ヤコビ方程式から量子的な軌跡についての運動方程式が導かれる。

$$m \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} (V + Q) \quad (1.39)$$

量子ポテンシャルの空間方向の微分は、量子的な軌跡に働く付加的な力としての役割を持つ。古典的な力 f_{cl} と量子的な力 f_q を分けて書くと下記のようになる。

$$m \frac{dv}{dt} = f_{cl} + f_q \quad (1.40)$$

以上のような考え方を Bohm の力学という。量子ポテンシャル Q の式を見ると、 \hbar の 2 乗に比例することが分かる。古典極限は、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限なので、一見これは量子ポテンシャルを無視して良いことを示しているように見える。そこで、量子ポテンシャルを無視してしまうと、通常の古典力学の式 (ニュー

トン方程式) に帰着され、古典極限を得る。Tannar はこの Q の大きさについて、調和振動子の場合での考察を行っている。調和振動子のハミルトニアンを以下の様を書く。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (1.41)$$

ただしここでは q は演算子ではなく単なる座標と見る。このハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式の解として、以下のコヒーレント状態波束が考えられる。

$$\Psi(q, t) = \exp(-\alpha(q - q_t)^2 + \frac{i p_t}{\hbar}(q - q_t) + \frac{i \gamma_t}{\hbar}) \quad (1.42)$$

ここで、 $\alpha = m\omega/2\hbar$ である。また、 q_t と p_t はコヒーレント状態波束の中心で、古典軌道に従う。定義から、振幅 A と作用 S は以下ようになる。

$$A(q, t) = \exp(-\alpha(q - q_t)^2) \quad (1.43)$$

$$S(q, t) = p_t(q - q_t) + \gamma_t \quad (1.44)$$

量子ハミルトン-ヤコビの方程式と合わせると、以下のような結果を与える。

$$\frac{1}{2} m \omega^2 (q - q_t)^2 = \frac{2\hbar^2}{m} \alpha^2 (q - q_t)^2 \quad (1.45)$$

ここで、実は $\alpha = m\omega/2\hbar$ であるので、 \hbar についての2次と思われた項が、実はそうではなかったことになる。量子ポテンシャルは古典的な運動に対する補正だと見なすと考えると、このことは、矛盾しているようにも見える。Tannor よると、古典極限は作用についてのみ $\hbar \rightarrow 0$ とする極限 (振幅については極限をとらない) であり、上記の導出はそれを適切に行っていないため、そのような矛盾が生じているのである。標準的な教科書においては、Ehrenfest 定理と quantum hydrodynamics form を組み合わせて古典極限をとっているが、Tannor によればそこにも矛盾がある。Ehrenfest 近似は、ポテンシャルの3次の勾配に比べて波束が狭い極限において正しい。一方、 Q を無視するのは $\frac{\partial^2}{\partial q}$ 波束が広い極限。矛盾している。この他に、量子ポテンシャルは、一般の場合、密度が0の領域では発散してしまう可能性があるなどの問題点もある。

Tannor は、代わりに次のような ansatz を用いる方法を提案している。

$$\Psi(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x, t)\right) \quad (1.46)$$

この ansatz においては、作用関数 S は複素数値をとることを許す。シュレディンガー方程式は以下のように書き直される。

$$\frac{\partial S(q, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 + V(q, t) = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (1.47)$$

今度は、量子ポテンシャルに相当するものは、振幅でなく作用の2階微分として含まれる。調和振動子に対しては、量子補正は以下のようになる。

$$\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial q^2} = -\hbar^2 \alpha_t / m \quad (1.48)$$

以前のものと比べると、座標に依存していないことが分かる。Tannorによれば、この導出において量子ポテンシャルの大きさは小さくなり、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限はEhrenfest定理によるものとコンシステントになる。一方、このansatzは、作用関数が複素数であることから、位置や運動量も複素数値をとるような、複素数軌跡 (complex trajectory) を与える。

以上見てきたように、量子力学を極限をとって古典力学に帰着させる、あるいは近似することには、一筋縄では行かない難しさがあるが、ダイナミクスを考察するための出発点として古典軌道を用いることに意義があることは間違いないと考えられる。

1.3 断熱パラメータと非断熱遷移

注目する量子系のハミルトニアンがある 外部パラメータ Λ を通して時間に依存している状況を考える。式で書くと以下のようになる。

$$\hat{H} = \hat{H}(\Lambda(t)) \quad (1.49)$$

はじめに、量子系がその時刻における基底状態 (固有状態のうちエネルギーが元も低いもの) にあったとする。ある時間が経過したあと、あるいは無限の時間が経過したあとで、量子系は、やはり基底状態にあるだろうか。各時刻において量子系の占有数のほとんどが基底状態にある場合、断熱接続されたという。そうでなく、占有数が他の状態に移ったとき、非断熱遷移が起きたという。原則としては、断熱パラメータの変化が急である方が非断熱遷移を起こしやすい。

1.4 分子におけるハミルトニアン

分子は、原子核と電子から構成され、それぞれの粒子間にクーロン相互作用が働いている。ここでは簡単のため、原子単位系 (例えば \hbar や電子の質量を1とおく) という単位系を用いて系のハミルトニアンを書き下す。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (1.50)$$

ただしここで、 N は電子の数、 M は原子核の数、 r_{iA} は i 番目の電子と A 番目の核の距離、 r_{ij} は i 番目の電子と j 番目の核の距離、 R_{AB} は A 番目と B 番目の核の距離、 Z_A は A 番目の核の電荷である。全系のハミルトニアンのうち、電子の運動エネルギーと電子座標を含むポテンシャルを加えたものを、電子ハミルトニアンという (原子核のポテンシャルも加えることもある)。

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad (1.51)$$

電子ハミルトニアンの固有関数は、Born-Oppenheimer 近似下の系の電子状態 (断熱電子状態) を与える。

1.5 非断熱ダイナミクスの理論

核と電子が非断熱相互作用した系における全系の波動関数は以下のように表現される。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_I^{\infty} \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_I(\mathbf{R}, t), \quad (1.52)$$

ここで、 t は時刻、 \mathbf{r} と \mathbf{R} はそれぞれ電子と核の座標である。 $\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は I 番目の電子波動関数で、時間に依存しない。そして $\chi_I(\mathbf{R}, t)$ は I 番目の電子波動関数に対応するポテンシャルエネルギー面上の核波束である。このように全系の波動関数を展開する ansatz を、Born-Huang 展開という。電子波動関数の組 $\{\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ は任意に選べるが、通常は透熱表現か断熱表現が用いられる。断熱表現の場合基底関数は、以下の条件を満たす Born-Oppenheimer 波動関数で構成される。

$$\langle \Phi_I(\mathbf{R}) | \hat{H}^{el}(\mathbf{R}) | \Phi_J(\mathbf{R}) \rangle = E_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ}, \quad (1.53)$$

ここで \hat{H}^{el} は電子ハミルトニアンである。この条件の下で時間依存シュレディンガー方程式に上の ansatz を代入すると、以下の式を得る。

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial \chi_I(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & \left[\left(\sum_k^N -\frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 \right) + E_I(\mathbf{R}) \right] \chi_I(\mathbf{R}, t) \\ & + \sum_J^{\infty} \sum_k^N \sum_{a=x,y,z} \left[-\frac{\hbar^2}{M_k} d_{k,a}^{IJ} \frac{\partial}{\partial R_{k,a}} - \frac{\hbar^2}{2M_k} D_{k,a}^{IJ} \right] \chi_J(\mathbf{R}, t)\end{aligned}\quad (1.54)$$

ここで、 N は原子核の数で、 M_k は k 番目の核の質量、 $E_I(\mathbf{R})$ は I 番目の波動関数に対応するポテンシャル曲面を表す関数である。 $R_{k,a}$ は k 番目の原子

核の a 座標 ($a = x, y, z$)、 $d_{k,a}^{IJ}$ と $D_{k,a}^{IJ}$ はそれぞれ 1 次と 2 次の非断熱カップリング (NAC) である。

$$d_{k,a}^{IJ} = \left\langle \Phi_I(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial R_{k,a}} \right| \Phi_J(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (1.55)$$

$$D_{k,a}^{IJ} = \left\langle \Phi_I(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial^2}{\partial R_{k,a}^2} \right| \Phi_J(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (1.56)$$

2 次の NAC は通常無視される。核の波束 $\chi_I(\mathbf{R}, t)$ は対応するポテンシャル面上の核の運動と、そのポテンシャルに対応する電子状態の重みという 2 つの情報をもっている。もっと言うと、式 (1.54) はそれぞれの PES での、別の PES 上の核波束とのカップリングに影響された核の運動と、そのカップリングによる電子状態から別の電子状態への重みの出入りを表している。その際、非断熱項は、 $\chi_I(\mathbf{R}, t)$ が通常のポテンシャルに加えて受けるポテンシャルとしてだけでなく、一方の PES から他方の PES へと核波束の population を遷移させる作用としても働く。大雑把にいうと、遅い自由度である原子核の運動が、ある種の断熱パラメータのような役割を果たしており、非断熱カップリングの強い領域においては、それほど原子核の運動が速くなくとも非断熱遷移が起きてしまうというように理解される。

非断熱効果が重要でない場合は、断熱近似が適用される。断熱近似とは、Born-Huang 展開して得た時間発展方程式の非対角項に相当する項を無視する近似で、その場合、各 PES 上の核波束は互いに独立に運動する。断熱近似の代表的なものが Born-Oppenheimer 近似である。

1.6 断熱表現と透熱表現

非断熱ダイナミクスの理論を説明した際に、断熱表現と透熱表現という言葉を出した。断熱表現についてはすでに説明したので、ここでは透熱表現について述べる。まず、透熱表現は、断熱表現の場合と違い、電子ハミルトニアンを (必ずしも) 対角化しない。もう一つの違いが透熱表現の定義を与える。すなわち、透熱表現に属する波動関数の間での非断熱カップリング (NAC) に相当する積分は、0 の値をとるというものである。別の表現をすれば、透熱表現の波動関数は、原子核が動いても、(電子座標についての) 関数として変化しない、ということである。

透熱表現という場合には、単に電子の波動関数が核の座標によって変化しないということだけでなく、透熱状態間のカップリングである、透熱カップリング (透熱ポテンシャルの非対角項ともいう) の大きさ (絶対値) が小さいという意味も暗に含まれる。特に、非対角項がどの核座標に対しても 0 になるような表現を、strictly diabatic representation という。歴史的には、その

ような表現が存在するかどうかということが論じられた。一般には存在しないことが知られている。このことは、単一の (時間に依存しない) ポテンシャル面上を運動する核波束という描像は、たとえ断熱的でない波動関数を使ったとしても実現できないということを意味する。もう一つ重要なことは、透熱表現には任意性があるということである。すなわち、ある透熱表現を与える波動関数の組があったとき、それらを構成する関数の間で、核座標に依存しない線形結合を作れば、あらたな透熱波動関数の組が無数に得られる。

1.7 量子古典混合法

1.7.1 Ehrenfest dynamics

断熱パラメータによる非断熱遷移と、核-電子相互作用系における非断熱遷移の類似性と相違を理解するにはまず、量子古典混合法の一つである Ehrenfest dynamics (上記の Ehrenfest 定理とは関連はあるが別なものである) について言及するのが良いであろう。断熱パラメータの変化に対する追従としての非断熱過程においては、通常、断熱パラメータの時間依存性は予め与えられており、量子系の変化からのフィードバックのようなものは考慮されない。このことは、分子における非断熱相互作用系と対照的である。なぜなら、分子において、断熱パラメータの役割をする原子核は電子から力を受けており、電子系の状態に依存するからである。Ehrenfest dynamics においては、核はポテンシャルエネルギー勾配演算子の電子状態についての平均に相当する力を受ける。以上のことを数式で表現する。まず、電子についての時間発展の式は以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{R}(t)) |\Psi(t)\rangle \quad (1.57)$$

この式から、原子核の座標 \mathbf{R} が断熱パラメータとして働いている (電子のハミルトニアンは \mathbf{R} をとおしてのみ時間に依存する)。そして、原子核の運動方程式 (ニュートン方程式) は以下ようになる。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = \langle \Psi | \frac{\partial H_{ij}}{\partial \mathbf{R}_k} | \Psi \rangle \quad (1.58)$$

1.7.2 Fewest switches surface hopping 法

つづいてもう一つの代表的な量子古典混合法である、Tully の fewest switches surface hopping (FSSH) 法について言及する。この方法と Ehrenfest 法の違いは、原子核に働く力のみに現れる。各瞬間原子核に働く力は、ある特定の電子状態、例えば断熱電子状態のエネルギー勾配に相当するものである。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = \langle \Phi_I | \frac{\partial H_{ij}}{\partial \mathbf{R}_k} | \Phi_I \rangle \quad (1.59)$$

電子の時間発展の方程式から “hopping” 確率を計算し、その確率にしたがって核が受ける力を瞬間的に変える (あるいは核が走るポテンシャル面を変更する) のである。Ehrenfest 法と違い、電子を表現する基底 (核が各瞬間受けるポテンシャルを与える電子状態) に依存する。

FSSH 法は、Ehrenfest 法と違い、非断熱遷移後の核波束の軌跡の分岐をある程度再現できるため、広く用いられる。

1.7.3 量子古典混合法の研究の歴史

FSSH が提案されたのは、1990 年の論文³である。後に非断熱ダイナミクス計算法をテストする際のベンチマークとして頻繁に用いられるようになった、いわゆる “Tully 問題” についての計算結果が報告されている。量子的な計算の結果や、簡単なモデルに対する解析的理論であるランダウ-ツェナー理論との比較について述べられている。

FSSH は当初、核-電子の非断熱ダイナミクスよりも、むしろ電子の代わりにプロトンを量子系とした、電子状態ならぬプロトン状態の非断熱遷移を伴うダイナミクスに対して適用がなされていたようである⁵。このようなプロトンの非断熱ダイナミクスの場合、適当なモデルポテンシャルを考え、それについてダイナミクスが解かれる。

Tully らによる提案の後、FSSH はモデルハミルトニアンに対して用いられるだけでなく、電子状態計算によって求めたポテンシャルを用いて解かれるようになった。当初 FSSH 計算に用いるポテンシャルは、予め計算されたものが使われていたが、やがて “direct” とか “on-the-fly” と呼ばれるような解き方がなされるようになってきた¹¹。すなわち、電子状態計算を予め各点で行ってポテンシャルを求めるのではなく、毎回の MD 時間ステップにおいて、その時刻の分子構造 (核座標) での電子状態計算を行うという計算の仕方が行われるようになった。現在ではこのような解き方が広く用いられている⁸⁻¹⁰。

一方、Ehrenfest 法は、孤立分子系に対しては、FSSH 法ほどは広く用いられないが、凝縮相においては、断熱ポテンシャルエネルギー曲面同士がエネルギー的に近いことから、軌跡の分岐の程度が孤立系ほどでなく、Ehrenfest 法も有効である。Ehrenfest 法と FSSH を組み合わせた方法論^{6,7}も提案されており、Ehrenfest 法の開発も FSSH と同様に重要であることが分かる。

1.8 Exact TDPES の理論

ここで、非断熱系における古典極限についても考察しておこう。前に述べたように、古典極限は、量子力学をより直観的に分かりやすい古典力学に対応づける。非断熱ダイナミクスにおける古典極限は核についてのみの古典極

限であり、それほど自明ではないが、非断熱ダイナミクスを定性的に理解する上で役に立つため重要であると考えられる。Gross らのグループでは非断熱核-電子系に対して、exact TD PES (time-dependent potential surface) を用いた独自の定式化¹³を行い、理解を深めようという試みが行われている。本節では、古典極限をとることの困難さを説明するために彼らの理論について言及する。Gross らの理論においては、方程式を、次のような式 (ansatz) で表現される波動関数を試行関数に用いて解く。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \quad (1.60)$$

$$i\partial_t \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (1.61)$$

電子と原子核についての運動方程式は以下ようになる。

$$\left(\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) - \epsilon(\mathbf{R}, t) \right) \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t) = i\partial_t \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t) \quad (1.62)$$

$$\begin{aligned} \left(\sum_{\nu=1}^{N_n} \frac{1}{2M_{\nu}} (-i\nabla_{\nu} + \mathbf{A}_{\nu}(\mathbf{R}, t))^2 + \hat{V}_{ext}^n(\mathbf{R}, t) + \epsilon(\mathbf{R}, t) \right) \chi(\mathbf{R}, t) \\ = i\partial_t \chi(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (1.63)$$

時間発展の方程式に現れる各項は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) &= \hat{H}_{BO} + V_{ext}^e(\mathbf{r}, t) + \\ &\sum_{\nu=1}^{N_n} \frac{1}{M_{\nu}} \left[\frac{(-i\nabla_{\nu} - \mathbf{A}_{\nu}(\mathbf{R}, t))^2}{2} + \right. \\ &\left. \left(\frac{-i\nabla_{\nu} \chi}{\chi} + \mathbf{A}_{\nu}(\mathbf{R}, t) \right) (-i\nabla_{\nu} - \mathbf{A}_{\nu}(\mathbf{R}, t)) \right] \end{aligned} \quad (1.64)$$

$$\epsilon(\mathbf{R}, t) = \langle \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t) | \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) - i\partial_t | \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (1.65)$$

ここで ϵ が exact TD PES である。この理論は、時間に依存し、非断熱カップリングに相当するものが有限な値をもつことを許せば、一つのポテンシャル上の核波束のダイナミクスという描像が可能であることを意味している。Bohm の力学に関して、量子ポテンシャルが密度の逆数に比例するため、発散する可能性があるとしたが、この TD PES もまた、核の波束 χ の逆数を式に含むため、やはり簡単に古典極限をとことは難しいことを示唆している。

1.9 MMST の理論

半古典的経路積分法においては、これまで述べてきた意味での古典極限をとれるととれないに関わらず、古典軌道を用いて量子ダイナミクスを計算す

ることができる。これが、厳密な意味での古典極限が成立しなくとも、古典軌道に意義があると言える理由の一つである。

非断熱仮定における古典極限が自明でないと述べたが、その理由としては、電子の離散化された自由度と原子核の連続的な (固有状態間のエネルギー差が小さい) 自由度がカップリングしていることが挙げられる。これはまた、半古典的経路積分法の具体的な計算の仕方をも自明でないものにする。Meyer-Miller-Stock-Thoss (MMST) の方法¹²においては、電子の離散的自由度を、調和振動子に写像して、さらにその調和振動子の自由度を連続的な位置座標と運動量の空間 (位相空間) 上の古典的な軌跡についての経路積分で扱う。これによって、原子核と電子どちらの自由度についても同時かつ同等に半古典的経路積分法で計算する。その際に用いられる軌跡を表す式は、形式的には Ehrenfest 法のものに類似しており、やはり古典的な軌跡を考慮することに十分な意義があることを意味する。

1.10 ハートリー-フォック分子軌道法

量子力学において、電子はフェルミ粒子に属し、同種のフェルミ粒子は互いに区別できない。多電子系の波動関数としては、この性質を満たすものを考えなくてはならない。この性質は、電子1と電子2を入れ替えたときに波動関数の符号が-1倍されるという性質、すなわち反対称性を意味する。反対称な波動関数の最も単純な形として、スレーター行列式がある。非経験的量子化学計算法の最も基本的なものであるハートリー-フォック分子軌道法においては、このスレーター行列式が波動関数の ansatz として用いられている。スレーター行列式は、以下のように書かれる。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.66)$$

ここで、 N は電子数で、 $(N!)^{-1/2}$ は規格化因子である。また、 ψ_i と \mathbf{x}_j はそれぞれ電子1個に対する関数と座標で、前者は分子軌道と呼ばれる。簡単のため次のようにも書かれる。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\rangle \quad (1.67)$$

ハートリー-フォック法においては、この形の波動関数を試行関数として変分原理によって分子軌道を決定し、基底状態の波動関数を求める。すなわち、以下のように表されるエネルギー期待値を最小化するような分子軌道を求める。

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.68)$$

それは以下のような1電子方程式に帰着される。

$$\hat{F}(i)\psi(\mathbf{x}_i) = \epsilon_i\psi(\mathbf{x}_i) \quad (1.69)$$

ここで、 $\hat{F}(i)$ はフォック演算子と呼ばれる1電子演算子である。

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i) \quad (1.70)$$

右辺の $v^{\text{HF}}(i)$ は他の電子から受ける平均的なポテンシャルである。いま、電子の座標 \mathbf{x}_j は位置座標だけでなく電子のスピン自由度も含めているが、系の状況（閉殻系であるか否かなど）に応じて、位置座標（空間部分）のみの方程式に帰着される。ここでは、閉殻系の場合について、いわゆる制限つきハートリー-フォック法についての式を示しておこう。この場合、分子軌道の計算は次のような方程式に帰着される。

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.71)$$

この式はフォック演算子に対する固有値問題である。その解は無数にあり、通常はエネルギー（固有値 ϵ_i ）が小さい順に N 個がスレーター行列式を構成する。これらの軌道を占有軌道という。それよりもエネルギー準位が高いものは、非占有軌道あるいは仮想軌道と呼ばれる。数値的にこの固有値問題を解く際には、既知の関数の（有限個の）組 $\{\phi_\mu\}$ を基底関数系として用いて分子軌道を展開する。

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.72)$$

そうすると、以下のような行列方程式に帰着される。

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (1.73)$$

ここで、フォック行列 \mathbf{F} と重なり行列 \mathbf{S} は以下の通りに定義される。

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.74)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.75)$$

フォック行列は解に依存するため、繰り返し法によって解かれる。

1.11 多配置の方法

ハートリー-フォック法は、平均場の理論とも呼ばれ、いわゆる電子相関の効果が考慮されていない。電子相関を考慮するための計算法は様々なものが

あるが、その最も単純なものが配置間相互作用 (CI) 法である。これはハートリー-フォック法と同様な変分法に基づく理論であるが、ハートリー-フォック法が単一のスレーター行列式を使う理論だったのに対して、CI 法においては励起配置と呼ばれるスレーター行列式 (多数存在する) を基底にして波動関数を表す。ここで、励起配置と励起状態はことなる概念であることに注意しておく。励起配置は CI 計算を行う際の基底で、励起状態は CI 計算の解である。今、ハートリー-フォック法による基底状態の波動関数が以下のように与えられていたとしよう。

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_a, \psi_b, \dots, \psi_N\rangle \quad (1.76)$$

すると、1 電子励起配置を表す行列式の例を、以下のように書ける。

$$|\Psi_a^r\rangle = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_r, \psi_b, \dots, \psi_N\rangle \quad (1.77)$$

これは、ハートリー-フォック波動関数において占有軌道 ψ_a を占めていた電子を、仮想軌道 ψ_r に移動させた (励起させた) ことに相当する。2 電子励起配置を表す行列式も同様に書ける。

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_r, \psi_s, \dots, \psi_N\rangle \quad (1.78)$$

励起行列式は必ずしもスピン対称性という条件を満たさないので、代わりに適当な線形結合をとってスピン対称化したものを基底として用いることが考えられる。その対称化された関数を、配置関数 (CSF) と呼ぶ。どの軌道から励起したかといった基本的な情報は行列式の場合と変わらないので、これらも励起配置と呼び、1 電子励起 CSF、2 電子励起 CSF などと呼ぶことができる。CI 計算においては、励起配置を使って波動関数を展開する。

$$|\Phi\rangle = c_0 \Psi_0 + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.79)$$

CI 法の計算で実際に解く式は、上式を試行関数として変分法を適用することで得られる。それは、励起配置の数を N_{config} とおくと、 $N_{\text{config}} N_{\text{config}}$ の次元を持つ行列 (CI 行列) についての固有方程式である。実際の計算では、ハートリー-フォック法の分子軌道の数は有限個であり、それゆえ N_{config} も有限であるが、分子サイズを大きくしたときの N_{config} の大きさの増加のオーダーが大きく、適用は非常に小さな系に限られる。そこで、実際に CI 計算を行う際には、上式の展開を途中で打ち切る、打ち切り型の CI 計算を用いる。励起配置として 1 電子励起配置までを用いる計算を CIS (configuration interaction with singles)、1 電子励起配置までを用いる計算を CISD (configuration interaction with singles and doubles) などと呼ぶ。

CI 計算においては、行列を対角化するわけであるが、打ち切り型の CI においてさえ、この行列の次元は大きい。そのため、行列の対角化をする際に、

フルでこの行列を計算機メモリに保持しておくのではなく、対角化計算のプロセスにおいて、必要になったらその都度該当する行列要素を計算するようなアルゴリズムが用いられることが多い。

参考文献

- [1] A. Szabo, N. E. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, NewYork, **1996**.
- [2] D. J. Tannor, Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective, University Science Books, California, **2007**.
- [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys., **1990**, 93, 1061-1070.
- [4] J. C. Tully, Faraday Discuss., **1998**, 110, 407-419.
- [5] J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer, J. Chem. Phys., **1999**, 110, 11166-11174.
- [6] O. V. Prezhdo and P. J. Rossky, J. Chem. Phys., **1998**, 107, 825-834.
- [7] S. A. Fischer, C. T. Chapman and X. Li, J. Chem. Phys., **2011**, 135, 144102-144110.
- [8] M. Barbatti, A. J. A. Aquino and H. Lischka, Mol. Phys., **2006**, 104, 1053-1060.
- [9] F. Plasser, G. Granucci, J. Pittner, M. Barbatti, M. Persico, and H. Lischka, J. Chem. Phys., **2012**, 137, 22A514-22A526.
- [10] E. Tapavicza, I. Tavernelli and U. Rothlisberger, Phys. Rev. Lett., **2007**, 98, 023001-023005.
- [11] G. Granucci, M. Persico and A. Toniolo, J. Chem. Phys., **2001**, 114, 10608-10615.
- [12] W. H. Miller, J. Chem. Phys., **2012**, 136, 210901.
- [13] A. Abedi, N. T. Maitra and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., **2010**, 105, 123002.

第2章 *Ab initio* Ehrenfest ダイナミクス計算法

本章の内容

Ehrenfest ダイナミクスを、CSF を基底として用いることで *ab initio* (非経験的) 電子状態計算理論である配置間相互作用法と組み合わせて実行する計算法は、高塚らの研究グループによって考案された。彼らは、電子ダイナミクスを調べるためにこの計算を開発した。本章では、彼らの文献で説明されている CSF を基底に用いた Ehrenfest ダイナミクス計算の理論について述べるとともに、これまでの研究と本研究の動機となるいくつかの問題点について簡単に述べる。

2.1 理論

2.1.1 電子の時間発展方程式

この理論においては、時間に依存する電子の波動関数を配置関数 (configuration state function; CSF) で展開する。

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^N C_I(t) |\chi_I(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (2.1)$$

この式は、ディラックの記法に従って書いており、 $|\Psi(t)\rangle$ は、 $\Psi(\underline{\mathbf{r}}, t)$ 、 $|\chi_I(t)\rangle$ は、 $\chi_I(\underline{\mathbf{r}}, t)$ のことであると考えてよい (ここで、 $\underline{\mathbf{r}}$ は全電子についての座標である)。時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{R}(t)) |\Psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

に式 (2.1) を代入して左から $\langle \chi_J |$ を掛けると、係数についての時間発展の式

$$i\hbar \frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left[H_{ij} - \sum_k i\hbar X_{ij}^k \dot{R}_k \right] C_j \quad (2.3)$$

を得る。ただしここで、 $\hat{H}(\mathbf{R})$ は電子ハミルトニアンで、核座標 \mathbf{R} に依存する。 R_k は k 番目の各座標で、CSF の derivative coupling X_{IJ}^k は、

$$X_{IJ}^k = \left\langle \chi_I(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \right| \chi_J(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (2.4)$$

で与えられる。ここまでは Ehrenfest 法の一般的な式と全く同じである。CSF の derivative coupling X_{IJ}^k は、米原の表記に従えば、次のような式で表される。

$$X_{IJ}^k = \sum_{i,j} a_{ij}^{IJ} \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial R_k} | \phi_j \rangle \quad (2.5)$$

$$a_{ij}^{IJ} = \langle \chi_I | E_i^\dagger E_j | \chi_J \rangle \quad (2.6)$$

ここで、 E_i^\dagger と E_j はそれぞれ、 i 番目の分子軌道に対応する生成演算子と j 番目の分子軌道に対応する消滅演算子であり、 ϕ_i は i 番目の分子軌道である。上の式から、CSF derivative coupling を計算する際には、分子軌道についての derivative coupling が必要であることが分かる。そのためには分子軌道係数の微分が必要になる。

2.1.2 分子軌道の核座標微分の計算について

分子軌道に対する微分は、coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) 法⁷ によって解析的に決定することができる。CPHF 法の理論の詳細は次章で述べる。ここでは問題意識を述べるために最小限必要な内容のみを示す。CPHF 法の理論では、分子軌道係数 $\{c_{\mu i}\}$ で、分子軌道係数に対する核座標微分 $\{\partial c_{\mu i} / \partial R\}$ を展開する。

$$\frac{\partial c_{i\mu}}{\partial R_{k,a}}(\mathbf{R}) = \sum_j U_{ij}^{k,a}(\mathbf{R}) c_{j\mu}(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

$U_{ij}^{k,a}$ のうち、 $i \in occ \wedge j \in vir$ と $i \in vir \wedge j \in occ$ に対応する項は、CPHF 方程式の解であり、一意に決まる。ここで、 \wedge は論理記号で、 $A \wedge B$ は条件 A と B に対して、 A かつ B を意味する。また、*occ* と *vir* はそれぞれ占有軌道と非占有軌道 (仮想軌道) の集合を意味する。 $i \in occ \wedge j \in occ$ と $i \in vir \wedge j \in vir$ に対応する項は、CPHF 方程式の解には含まれない項で、“non-independent” 項と呼ばれる。分子軌道の規格直交性を保つという拘束条件、すなわち

$$U_{ij}^{k,a} + U_{ji}^{k,a} + S_{ij}^{k,a} = 0 \quad (2.8)$$

の下での任意性がある。天野らの論文では、これらの項を以下のように決定している。

$$U_{ij}^{k,a} = -\frac{1}{2} S_{ij}^{k,a} \quad (i \in occ \wedge j \in occ \text{ or } i \in vir \wedge j \in vir) \quad (2.9)$$

2.1.3 原子核の運動方程式

原子核の運動方程式は、ニュートン方程式で表される。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = \langle \Psi | \frac{\partial H_{ij}}{\partial \mathbf{R}_k} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

電子状態を基底で展開する場合の式は、この式ほど自明ではない。電子の時間発展方程式については、電子の時間依存シュレディンガー方程式に波動関数を基底で展開する式を代入するだけで得られたが、ニュートン方程式の場合、どこに代入すれば良いのか自明でない。何らかの工夫が必要になる。ここでは、高塚らの論文に書かれた導出を示す。ただし、高塚グループから提案されている導出方法は2通り存在するため、順番に示していく。

2.1.4 天野による力の式の導出

一つ目の導出は、最初の論文である、天野と高塚の論文に示されている。まず、全系の(核と電子の) ラグランジアン を以下のように定義している。

$$L(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}, t) = \sum_k \frac{1}{2} M_k \dot{\mathbf{R}}_k^2 + \sum_{I,J} C_I^* \left(H_{IJ}(\mathbf{R}) - i\hbar \sum_k \dot{\mathbf{R}}_k X_{IJ}^k \right) C_J \quad (2.11)$$

これに対応するニュートン方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = & - \sum_{I,J} C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial \mathbf{R}_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \\ & - i\hbar \sum_{I,J,K} C_I \left(\sum_l \dot{\mathbf{R}}_l (X_{KJ}^k X_{KJ}^k - X_{KJ}^k X_{KJ}^k) \right) C_K \\ & + i\hbar \sum_{I,J} \sum_l C_J^* C_I \dot{\mathbf{R}}_l (t) \left[\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_k} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_l} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_l} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_k} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

天野らの論文では、第一項のみを残し他を無視する以下の式が用いられた。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = - \sum_{I,J} C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial \mathbf{R}_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \quad (2.13)$$

それ以降の論文では、第一項と第二項を残した以下の式が用いられている。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = - \sum_{I,J} C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial \mathbf{R}_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \quad (2.14)$$

2.1.5 米原による力の式の導出と PSANB 理論

もう一つの導出は、米原と高塚によるレビュー記事に示されている。量子古典混合ハミルトニアンから出発するものである。この導出は Ehrenfest 法の範疇のみにとどまらず、PSANB 理論という軌跡の分岐を考慮できる理論の基礎ともなる。まず、通常ハミルトニアンを表す式を示す。

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_k \left(\hat{P}_k - i\hbar \sum_{IJ} |\Phi_I\rangle X_{IJ}^k \langle \Phi_J| \right)^2 + \sum_{IJ} |\Phi_I\rangle H_{IJ}^{el} \langle \Phi_J| \quad (2.15)$$

ここで、運動量演算子 \hat{P}_k を、古典的な (数としての) 運動量 P_k で置き換えて、以下の量子古典混合ハミルトニアンを得る。

$$\tilde{H} = \frac{1}{2} \sum_k \left(P_k - i\hbar \sum_{IJ} |\Phi_I\rangle X_{IJ}^k \langle \Phi_J| \right)^2 + \sum_{IJ} |\Phi_I\rangle H_{IJ}^{el} \langle \Phi_J| \quad (2.16)$$

米原らは、この量子古典混合ハミルトニアンを出発点にして、Ehrenfest の式を導出するだけでなく、phase-space averaging with natural branches (PSANB) 理論という、Ehrenfest 理論を超える理論を考案し、開発を続けている。ここではまず、Ehrenfest の理論を示す。電子の時間発展方程式は、時間依存変分原理から導かれる。

$$\delta \int dt \langle \Psi | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \tilde{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.17)$$

上で示したのと同じ式になる。核の運動については、以下のハミルトンの正準方程式を考える。

$$\frac{d}{dt} R_k = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_k} \quad (2.18)$$

$$\frac{d}{dt} P_k = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial R_k} \quad (2.19)$$

原子核の運動が電子の状態を含むため、純粋に古典的な運動とは異なる。ここでは、 $\frac{d}{dt} R_k$ や $\frac{d}{dt} P_k$ は電子に対する遷移を引き起こす演算子としての働きを持つ。米原らはこのことを強調するために、筆記体のフォントを用いている。ここでもその記法に従って、 $\dot{\mathcal{R}}_k \equiv \frac{d}{dt} R_k$ 、 $\ddot{\mathcal{R}}_k \equiv \frac{d^2}{dt^2} R_k$ と書こう。

$$-\frac{d^2}{dt^2} \mathcal{R}^k = \sum_{IJ} \frac{\partial}{\partial R_k} (|\Phi_I\rangle \langle \Phi_J|) - i\hbar \sum_{IJ} \sum_l \dot{R}_l \left[\frac{\partial}{\partial R_k} (|\Phi_I\rangle X_{IJ}^l \langle \Phi_J|) - \frac{\partial}{\partial R_l} (|\Phi_I\rangle X_{IJ}^k \langle \Phi_J|) \right] \quad (2.20)$$

これは電子に作用する演算子で、以下の force matrix と呼ばれる行列要素を考えることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{IJ}^k \equiv \langle \Phi_I | \ddot{\mathcal{R}} | \Phi_J \rangle = & -\frac{\partial H_{IJ}}{\partial R_k} - \sum_K [X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k] \\ & + i\hbar \sum_l \dot{R}_l \left[\frac{\partial X_{IJ}^l}{\partial R_k} - \frac{\partial X_{IJ}^l}{\partial R_k} \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

この force matrix の平均を取ることで Ehrenfest の力を得る。

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \ddot{\mathcal{R}} | \Phi \rangle = & -\sum_{I,J}^N C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial R_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \\ & + i\hbar \sum_l \dot{R}_l(t) \left[\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_k} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_k} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

以上が米原による量子古典混合ハミルトニアンに基づく定式化である。PSANB 理論についても言及しておく。Ehrenfest 理論においては、force matrix についての平均を、核に働く力として用いるが、PSANB 理論においては、force matrix を対角化するような電子の波動関数の組を考え、Ehrenfest の軌跡を計算しながら、それぞれの力の固有状態に対応する核の運動の軌跡がどの程度分岐するかを評価する。この分岐が大きくなるときに、電子状態を Ehrenfest 的な電子波束から力の固有状態に対応する電子状態へと遷移させ、それぞれの状態を初期条件とした Ehrenfest 計算を再び開始する。PSANB 理論のような、Ehrenfest 法をベースにしながら、Ehrenfest 法の欠点である軌跡の分岐を記述できない点を改善する方法を考案する余地があることは、Ehrenfest 計算法を計算効率・精度などの様々な観点から改良していくことが有意義であることを意味し、そのような開発に強い動機を与える。

2.2 CSF Ehrenfest 法の特徴など

高塚らの CSF Ehrenfest 法は、非経験的電子状態計算と “on-the-fly” 方式で組み合わせた量子古典混合法の一種である。他の研究者たちによってよく用いられる方法とは、異なる面もあるので、そのことについて述べておく。通常の非断熱ダイナミクス計算では、FSSH が用いられることが多く、電子状態計算としては CASSCF が最もよく用いられる。高塚らの方法が通常と違っている点は、(1) 電子状態計算が CI であり、(2) Ehrenfest 計算であり、(3) 電子の時間発展の基底が CSF であるという点である。

はじめに、(3) がどういうことであるかを説明する。通常、非断熱ダイナミクスの計算においては、電子ハミルトニアンの固有関数が基底として用いられる。固有関数は CSF やスレーター行列式などの電子配置を表す関数の線

形結合で書かれるから、時間発展する電子の波動関数を間接的に CSF 等で表していると言える。これに対して、高塚らの方法では、直接的に CSF の線形結合で電子波動関数を表す。高塚らの方法はその意味で、素朴な実装である。このような実装が行われた理由としては、2つ考えられる。一つは、上で述べたような通常の計算で考慮される基底状態から (エネルギーの低い順に) 数えて数個の断熱電子状態のみを考慮する方法では、それよりも上の電子状態の寄与が無視されているが、これらの寄与もすべて含めた場合、何か非自明な結果を与える可能性がないかを考察したいという動機である。もう一つは、もっと単純な理由で、非断熱カップリングの計算を避けるためである。実際、非断熱カップリングの計算に必要な行列要素の計算を実装するのは、それほど容易ではない。

このような実装の仕方の都合上、CSF Ehrenfest 法の計算は、通常の (非断熱でない) ダイナミクス計算に比べて計算コストが非常に大きくなってしまふ。また、(1)に関連して、そもそも CI 計算は、電子励起状態に関しては高精度とは言えない。そのような理由で、応用は小さな分子に限られてきた。

2.3 実際の計算に関して

高塚らによる CSF Ehrenfest 法の実際の計算に用いられる方程式は、式 (2.3) と式 (2.10) (に適当な力の式を代入したもの) と、ハートリー-フォック法の分子軌道係数 $\{c_{\mu i}\}$ を決定する式

$$F_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i \quad (2.23)$$

で、これらによってダイナミクスが表現される。ただし、式 (2.23) は他の式と違って初期値問題を表す方程式ではなく、つまり時間変化を表す式ではなく、核座標ごとに予め解が決まっている静的な式であることに注意する必要がある。式 (2.23) の分子軌道の添字の順番は各時刻で自動的に決まらず、人為的に決めてやらなくてはならない。通常、分子軌道の添字はエネルギーの順番に振られるため、ダイナミクス計算における隣り合う時間ステップの分子軌道同士を、この添字が同じであるとき同一視 (identify) するのが自然である。実際、そうすれば多くの場合、同じ電子的キャラクターを持つ分子軌道同士を identify できる。この議論は、異なる分子軌道同士は、軌道エネルギーが異なる、すなわち縮退がないことを前提にしている。では、分子軌道エネルギーがある時刻において縮退しているとき、すなわち、ある分子軌道の組で、両者の分子軌道エネルギーが一致しているようなものがある場合には、分子軌道はどのように identify されるのであろうか? 実際には、縮退が起こるのはある瞬間のみで、その前後では縮退が解けているようなケースが多いので、この問題を分子軌道のエネルギー交差に伴う問題と理解することが出来る (ただし、直線分子等の対称性の高い分子の場合、縮退は一点のみに

限らない)。軌道エネルギー交差が生じる場合、分子軌道のもつ電子的なキャラクター (sp^3 混成とか孤立電子対などといった軌道の形状) に従って軌道を identify するのと。そのような場合、重なりを計算し、入れ替えを行う方法がとられる。実は、後の章で明らかにするように、このような identify の問題が提議される余地が残ってしまうことは、上記の数式の組が、CSF Ehrenfest ダイナミクスに関するすべてを決定しきれていないことを意味する。本研究では、高塚らの定式化の中で欠けている式を補い、CSF Ehrenfest 法の完全な定式化を目指す。高塚らの方法も、本研究の考察によってある程度の合理性を持つことが分かる。

2.4 これまでの研究について

高塚のグループではこれまでに、CSF Ehrenfest 法を用いた多くの計算が行われてきた。天野らの論文は、一連の研究の最初のものである。上で述べてきたことから分かるように、その後用いられる定式化のほとんどはこの段階で開発された。

上に述べたような理由で、実験を再現するような研究は困難であるが、有意義な結果を得るために、様々な工夫がなされてきた。奥山らは、flux を解析した。長島らはプロトン移動に伴う電子ダイナミクスを解析した。この解析には奥山らのものと同様に、flux の可視化も含まれる。しかしながら、これらの研究は、Ehrenfest 法で得られたアウトプットを可視化することのみに重点が置かれていて、理論的に詳細な解析はなされていない。そのため、彼らのいうところの“電子ダイナミクス”を引き起こす具体的な因子やメカニズムが何なのか不明であり、この言葉が本質的にはどのような現象を指しているのかさえ曖昧なままであった。

米原らは、*ab initio* でない視点からの研究も多く、特にレーザー場のダイナミクスが顕著な仕事であるが、凝縮相を意識した研究も行っており、そこでは、*ab initio* Ehrenfest 法でクラスターを計算している。米原らは、個々のポテンシャルエネルギー超局面が意味を失うという意味で、“chemistry without potential energy surface” という概念を提唱している。

2.5 本研究の動機付け

非断熱遷移は断熱状態間の遷移であり、そのことと、電子ダイナミクスを関連付けることは自然であるだけでない、重要である。それにも関わらず、かなり最近まで彼らは断熱状態に注目した解析を行ってこなかった。(彼らが断熱状態に着目した唯一の論文が Chem Review から出ているが、電子ダイナミクスとの関連付けとしては中途半端なものである。) また、初期の研究では励起状態ダイナミクスの初期電子状態として、励起状態そのものではな

く、HOMO-LUMO 励起配置といった単一の CSF を選んでしまっている。電子相関が強い系においては、複数の (しかも多数の) CSF の重ね合わせで書かれる。一般的な傾向として基底状態よりも励起状態の方が電子相関の効果が大きいことを考えれば、このような初期値の選び方は明らかに適切ではない。本研究においては、純粋に断熱状態が占有された初期状態から開始する非断熱過程を CSF Ehrenfest 法で計算し、電子ダイナミクスにおいて、電子状態間の干渉による役割が大きいことが明らかになる。

さらに本研究では、計算法の問題点を取り上げ、それらを解決する方法を提案する。本研究で解決を目指す問題点は、大きく分けて2つある。そのうちの一つは以下である。

(Q1-a) 分子軌道が縮退する場合、計算ステップの前後でどのように分子軌道をつなぐか?

次章以降で述べるように、これと関連して、以下のような観点が重要になる。

(Q1-b) CPHF 法において non-independent 項の決め方は適切であるのか。

$$U_{ij}^{k,a} = -\frac{1}{2}S_{ij}^{k,a}, (i \in occ \wedge j \in occ \text{ or } i \in vir \wedge j \in vir) \quad (2.24)$$

さらに、以下のような疑問が考えられる。

(Q1-c) 上記のような疑問 (Q1-a や Q1-b) を持たなくて済むような、曖昧さのない定式化はできないか?

もう一つの問題点は、電子の時間発展において、CI 行列をフルに用いるため、計算コストが高い点である。通常の計算方法では、エネルギーの低い順に数個目までの断熱電子状態を用いるため、このような電子時間発展に対するコストは大きくない。その代わりに、計算コストの高い、非断熱カップリングを求める必要がある。メモリの増大を考えると、非断熱カップリングの計算以上に計算を困難にしていると言える。そこで、次のような疑問が提案できる。

(Q2) 計算コストを削減するような実装を考案できないか?

この問題は、第四章で考案する計算法によって解決される。

参考文献

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, Chem. Rev., **2012**, 112, 499-542.
- [2] J. C. Tully, Faraday Discuss., **1998**, 110, 407-419.
- [3] T. Yonehara, and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 4987-5016.
- [4] M. Amano and K. Takatsuka, J. Chem. Phys., **2005**, 122, 084113-084125.
- [5] K. Nagashima and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, **2009**, 113, 15240-15249.
- [6] M. Okuyama and K. Takatsuka, Chem. Phys. Lett., **2009**, 476, 109-115.
- [7] J. E. Rice et al, J. Chem. Phys., **1986**, 85, 963-967.

第3章 *Ab initio* Ehrenfest dynamics 計算による核-電子ダイナミ クスの研究

本章の内容

本章では、CSF を基底に用いた Ehrenfest dynamics 計算を、大枠は従来の実装法を用いて実行した研究について述べる。理論の節で、CSF Ehrenfest 法について、独自の視点から見直した結果を述べる。特に、分子軌道のエネルギー交差の問題に関して、分子軌道の接続という観点から計算法を再考察している。本章の研究においては、この考察に基づき、軌道のエネルギー交差が生じる構造前後で行う分子軌道の添字入れ替えの判定方法について、独自の方法を用いている。

3.1 理論

3.1.1 系の運動方程式の導出

まず、研究内容と直接的な関係はないが、力の式の導出について、高塚らの導出と少し異なる導出法を考えることができることを指摘しておく。

時間依存密度汎関数法に基づく Ehrenfest 法^{1,2}において、系の時間発展方程式を導出する際に、以下のようなラグランジアンが用いられている。

$$L = \sum_k \frac{1}{2} M_k \dot{\vec{R}}_k^2 - U_N + \sum_i \langle \varphi_i | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_i \rangle - E_{elec} \quad (3.1)$$

このラグランジアンに対応するオイラーラグランジュの方程式

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}_i} = \frac{\partial L}{\partial \varphi_i} \quad (3.2)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{R}}_i} = \frac{\partial L}{\partial \vec{R}_i} \quad (3.3)$$

から Ehrenfest 計算の式が導出されている。ここで、 $\{\varphi_i\}$ は、時間依存 Kohn-Sham 軌道と呼ばれる一電子軌道であり、 U_N は原子核間の相互作用のポテン

シャルエネルギー、 E_{elec} は電子のエネルギーである。この理論の特筆すべき点は、電子の基底が核座標に依存する局在基底の場合にも自然に適用できているところにある。しかも、ラグランジアンが原子核の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの差として表されている点に注意すれば、これを波動関数理論に適用するのは容易であると考えられる。そこで、このラグランジアンを CSF Ehrenfest 法に対応させた類推として、

$$L = \sum_k \frac{1}{2} M_k \dot{R}_k^2 + \langle \Psi | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H | \Psi \rangle \quad (3.4)$$

が自然に考案できる。この式自体が、基底の取り方 (表現) に依存しないという点において、出発点としてこれを用いることは天野らの導出に比べて好ましいと考えられる。Ehrenfest ダイナミクスは基底の表現に依存しない理論だからである。これに対応するニュートン方程式は以下になる (別の言い方をすれば、対応する力の式は以下の式の右辺の-1 倍である)。

$$\begin{aligned}
 M_k \ddot{R}_k = & - \sum_{I,J}^N C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial R_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \\
 & - i\hbar \sum_{I,J,K} C_I \left(\sum_l \dot{R}_l(t) (X_{KJ}^l X_{KJ}^k - X_{KJ}^k X_{KJ}^l) \right) C_K \\
 & + i\hbar \sum_l \dot{R}_l(t) \left[\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_k} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_k} \right\rangle \right]
 \end{aligned} \quad (3.5)$$

最後の項と全く同じものは、米原らの導出にも現れる。米原らの導出と異なる点は第三項の有無である。この違いは、米原らの導出では、運動量の時間変化として力の行列要素を導いてから、その平均として Ehrenfest force の式を決めてしまっているためであり、運動量について電子状態で平均をとってから時間変化を考えれば上記の導出と一致する。一方、天野らの導出においても類似した項が現れるが、それと上の式に出てくる項は厳密いうとこれらは互いに異なるものである。というのは、この項は $\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} | \frac{\partial \Psi}{\partial R_k} \rangle$ の決め方、あるいは“ゲージ”の取り方に依存するためである。ポテンシャル面が、電子のエネルギー準位が縮退した点を含む“円錐交差”の構造をしているとき、この縮退点を一周することで電子波動関数の位相が電子のエネルギーによる変化 (自明な位相) 意外の変化を起こす効果を、幾何学的位相という。上の力の式は例えばこの幾何学的位相の効果を、“ゲージ”の取り方次第で、原理的には考慮できるようになっていると考えられる。その意味で、上の式や米原らの式の方が、天野らの式より一般的であると言える。

上式における第二項と第三項は、エネルギーの保存などに影響しない。このことは、単位時間当たりに核が電子から受ける仕事の -1 倍である、 $\sum_k M_k \ddot{R}_k \dot{R}_k$ (に上のニュートン方程式を代入したもの) に対するこれらの項の寄与を考えると分かる。仕事の式の和のうち、添字 k' の項における第二項の寄与のうち、

l での和のうち添字 l' の項は、

$$-i\hbar\dot{R}_{l'} \sum_{I,J,K} C_I \left(\dot{R}_{l'}(t) \left(X_{KJ}^k X_{KJ}^{k'} - X_{KJ}^k X_{KJ}^k \right) \right) C_K \quad (3.6)$$

仕事の式の和のうち、添字 l' の項における第二項の寄与のうち、 l での和のうち添字 k' の項は、

$$-i\hbar\dot{R}_{k'} \sum_{I,J,K} C_I \left(\dot{R}_{k'}(t) \left(X_{KJ}^k X_{KJ}^k - X_{KJ}^k X_{KJ}^{k'} \right) \right) C_K \quad (3.7)$$

となり、これらは逆符号で、足すと0になる ($k' = l'$ のときはこれらの項は0である)。第二項と第三項は仕事をしない、すなわち全エネルギー変化に(直接は)寄与しないことが分かる。CSF Ehrenfest ダイナミクス計算の研究においてはしばしば、これらの項を取り去ったものに対応する力の式

$$M_k \ddot{R}_k = - \sum_{I,J} C_J^* \frac{\partial H_{IJ}}{\partial R_k} C_J - \sum_{I,J,K} C_J^* (X_{IK}^k H_{KJ} - H_{IK} X_{KJ}^k) C_I \quad (3.8)$$

が用いられてきたことは前章ですでに述べたが、実はこの式は、Tully によって全エネルギーの微分の条件から導出されている⁸。以上より、CSF Ehrenfest ダイナミクスにおいては、全エネルギーが保存量となることが分かる。なお、天野らの研究においては、Trular らの論文が参照されており、彼らの結果に合わせるようにラグランジアンを定義したようである。本節の導出によって、天野らのラグランジアンが概ね自然なものであることが分かる。

3.1.2 エネルギー交差の問題

本章でこの後述べるように、高塚らの CSF Ehrenfest 計算法においては、しばしば分子軌道の添字を入れ替える必要が生じる。次章で述べるように、純粋に数式のみで計算方法を表現できず、このような人為的な取り扱いをアルゴリズムとして表現したものを付け加える必要が生じてしまうことは、先行研究における定式化の不完全さに由来する。ただし、定式化が不完全であることは、先行研究の計算法が全く信頼できないということを意味する訳ではない。実際、本章では先行研究と基本的には同様な方法を用いて計算を行った結果を示すが、次章で示す、より完全な定式化に基づく計算法を用いた結果に比べて(うまく計算できている部分については)定性的には大きな差はない。

前章で述べたように、CSF 間の derivative coupling を計算するには、分子軌道 (MO) 係数の原子核座標についての微分が必要であり、それら微分を得るためには、CPHF 方程式を解く。自然に考えれば、ダイナミクス計算において、分子軌道の微分は現在の CSF 係数と MO 係数がどのように引き継がれていくかを定めるのであるが、分子軌道係数の微分をどのように与えたとき、

どのように MO 係数の引き継がれ方がどのように決まるかを知るためには、CPHF 法の基本的な考え方を分かっている必要がある。このことを詳しく調べると、前章で高塚らの定式化に対する疑問として挙げた (Q-1a) と (Q-1b) が自然に解決される。また、高塚らによる解決の方法事態も、この観点から理解することができ、一応の説明を与えることができる。そこで、CPHF 法に関して簡単に説明し、CSF Ehrenfest 法の問題について考察しよう。以下で述べるのは主に CPHF 法の一般論であるが、CSF Ehrenfest 法における分子軌道の接続の観点から述べている部分については独自の考察である。

3.1.3 CPHF 法の理論と分子軌道の接続

分子軌道は通常、原子軌道 (AO) によって以下のように展開される。

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_{\nu}^{N_{AO}} c_{i\nu}(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.9)$$

ただし、 $\{c_{i\nu}(\mathbf{R})\}$ は MO 係数を表し、 N_{AO} は、(MO に対する基底関数としての) AO の数を表す。以降の議論では簡単のため、MO 係数が (複素数値でなく) 実数値であることを仮定しよう。孤立分子系を考える限りは、それによって一般性は失われない。ここで CPHF 方程式を表現するために必要となるいくつかの量を定義しておこう。以下では、簡単のためにしばしば “ (\mathbf{R}) ” という表記を省略するが、これらの量はもちろん \mathbf{R} の関数である。まず、MO の重なり積分の行列要素は、AO の重なり積分の行列要素を用いて以下の式で表される。

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{\mu\nu}^{N_{AO}} c_{i\mu} c_{j\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu}^{N_{AO}} c_{i\mu} c_{j\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (3.10)$$

次に、MO 基底のフック行列は、以下のように定義される。

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_n^{occ} \{2(ii|nn) - (in|jn)\}, \quad (3.11)$$

h_{ij} と $h_{\mu\nu}$ は、それぞれ MO と AO を基底とする 1 電子積分行列要素で、次のような関係式で結びつく。

$$h_{ij} = \sum_{\mu\nu}^{N_{AO}} c_{i\mu} c_{j\nu} h_{\mu\nu}, \quad (3.12)$$

丸括弧は 2 電子積分の行列要素であり、MO 基底と AO 基底に対応するものはそれぞれ以下のように結びつく。

$$(ii|nn) = \sum_{\mu\nu}^{N_{AO}} \sum_{\lambda\sigma}^{N_{AO}} c_{i\mu} c_{i\nu} c_{n\lambda} c_{n\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma). \quad (3.13)$$

ハートリー-フォック分子軌道は以下の条件を満たす。すなわち、

$$F_{ij} = 0 \quad (i \in occ \wedge j \in vir), \quad (3.14)$$

と、

$$S_{ij} = \delta_{ij} \quad (3.15)$$

である。ここで、*occ* と *vir* はそれぞれ、占有軌道と仮想 (非占有) 軌道の集合を表す。MO 係数の集合 $\{c_{i\nu}(\mathbf{R})\}$ は、回転 (rotation)、すなわち分子軌道の直交変換の作用によっても表す波動関数 (スレーター行列式) という意味である種の任意性がある。もし分子軌道がいわゆる “正準 (canonical) 軌道” であれば、フォック行列は以下の様に対角行列となっている。

$$F_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i \quad (3.16)$$

ここではフォック行列の固有値すなわち分子軌道のエネルギーである。分子軌道の微分は次のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_i(\mathbf{R})}{\partial R_{k,a}} &= \sum_{\mu}^{N_{AO}} \left(\frac{\partial c_{i\mu}}{\partial R_{k,a}}(\mathbf{R}) \phi_{\mu}(\mathbf{R}) + c_{i\mu} \frac{\partial \phi_{\mu}(\mathbf{R})}{\partial R_{k,a}} \right) \\ &= \sum_j^{N_{AO}} U_{ij}^{k,a}(\mathbf{R}) \psi_j(\mathbf{R}) + \sum_{\mu}^{N_{AO}} c_{i\mu} \frac{\partial \phi_{\mu}(\mathbf{R})}{\partial R_{k,a}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial c_{i\mu}}{\partial R_{k,a}} = \sum_j^{N_{AO}} U_{ij}^{k,a}(\mathbf{R}) c_{j\mu} \quad (3.18)$$

CPHF 方程式は、式 (3.14) の微分形

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial R_{k,a}} = 0 \quad (i \in occ \wedge j \in vir), \quad (3.19)$$

から導出され、次のような形で与えられる。

$$\mathbf{A}\mathbf{U}^{k,a} = \mathbf{B}_0^{k,a} \quad (3.20)$$

式 (3.20) は、 \mathbf{A} を係数行列とする (もっと言うと、 $\mathbf{A}|\mathbf{B}$ を拡大係数行列とする) 連立一次方程式である。 \mathbf{A} は $N_{occ}N_{vir}$ かける $N_{occ}N_{vir}$ の正方行列で、 \mathbf{B} は $N_{occ}N_{vir}$ の次元をもつベクトルである。 \mathbf{A} や \mathbf{B} は分子軌道の直交変換によって、変わる量である

分子軌道として正準軌道を用いる場合は、CPHF 方程式は以下のように書き下せる。

$$A_{ij,nl} = \delta_{il}\delta_{jl}(\epsilon_j - \epsilon_i) - \{4(ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \quad (3.21)$$

$$B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - S_{ij}^{k,a} \epsilon_j - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2(ij|nl) - (in|jl)\}. \quad (3.22)$$

$S_{ij}^{k,a}$ は “overlap derivative” (本論文では、微分重なり積分と訳すことにしよう) であり、以下のように定義される。

$$S_{ij}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} S_{\mu\nu}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_{k,a}} \quad (3.23)$$

すなわち、重なり積分の微分のうち、MO 係数の微分による寄与を除いたものである。他の量についても同様に定義される。 $F_{ij}^{k,a}$ は MO 基底の “derivative Fock” 行列要素 (微分フォック行列要素と訳すことにする) であり、次のように定義される。

$$F_{ij}^{k,a} = h_{ij}^{k,a} + \sum_n^{occ} \{2(ii|nn)^{k,a} - (in|jn)^{k,a}\} \quad (3.24)$$

$$F_{\mu\nu}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} F_{\mu\nu}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial R_{k,a}} \quad (3.25)$$

ここで、 $h_{ij}^{k,a}$ は、MO 基底の “derivative one electron integral” 行列要素 (微分 1 電子積分行列要素と訳すことにする) で、

$$h_{ij}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} h_{\mu\nu}^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} c_{i\mu} c_{j\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial R_{k,a}} \quad (3.26)$$

MO 基底の “derivative two electron integral” 行列要素 (微分 2 電子積分要素と訳すことにする) は、例えば

$$(ii|jj)^{k,a} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} \sum_{\lambda\sigma}^{NAO} c_{i\mu} c_{i\nu} c_{j\lambda} c_{j\sigma} \frac{\partial (\mu\nu|\lambda\sigma)}{\partial R_{k,a}} = \sum_{\mu\nu}^{NAO} \sum_{\lambda\sigma}^{NAO} c_{i\mu} c_{i\nu} c_{j\lambda} c_{j\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma)^{k,a} \quad (3.27)$$

等々である。

U_{ij} のうち、 $i \in occ \wedge j \in occ$ と $i \in vir \wedge j \in vir$ に対応するものは、CPHF 方程式の解には含まれない項で、“non-independent” 項と呼ばれる。分子軌道自身と同様に、分子軌道の規格直交性を保つという拘束条件の下での任意性がある。すなわち

$$U_{ij}^{k,a} + U_{ji}^{k,a} + S_{ij}^{k,a} = 0 \quad (3.28)$$

通常、電子状態計算において CPHF 方程式が解かれるのは、ハートリーフォック法の振動数計算等に必要なヘシアン (hessian)、すなわちエネルギーの 2 階

微分や、CI法におけるエネルギー勾配 (gradient) の計算を行う際である (CSF Ehrenfest 計算でも、これらの計算のサブルーティンを書き換えて利用している)。これらの計算において、“non-independent” 項の具体的な式を一意に決める必要はない。なぜならば、これらの寄与は常に $U_{ij}^{k,a} + U_{ji}^{k,a}$ という形をしていて、式 (3.28) からこれは、“回転” に依存せず、微分重なり行列のみから決まるからである。Ehrenfest 計算においては事情が異なっている。それは、エネルギー勾配だけでなく、CSF derivative coupling も計算する必要があり、その計算には “non-independent” 項を決める必要があるという点である。前章で述べたように、“non-independent” 項の式の選択の仕方の一つとして、高塚らは以下のような単純な式を与えている。

$$U_{ij}^{k,a} = -\frac{1}{2}S_{ij}^{k,a} \quad (i \in \text{occ} \wedge j \in \text{occ} \text{ or } i \in \text{vir} \wedge j \in \text{vir}) \quad (3.29)$$

この決め方は無造作なものであり、正しいと言えるだろうか、という疑問を (Q-1b) として前章で提示したのであった。こうした疑問に答えるためには、“分子軌道の接続” について考察する必要がある。例えば時刻 t_0 から t_1 へと分子軌道の時間微分を積分してやると、時刻 t_0 の分子軌道と t_1 の分子軌道の関係が以下のようになることが分かる。

$$\begin{aligned} c_{i\mu}(t_1) &= c_{i\mu}(t_0) + \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{k,a} \frac{\partial c_{i\mu}(t)}{\partial R_{k,a}} \dot{R}_{k,a} \\ &= c_{i\mu}(t_0) + \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_{k,a} \dot{R}_{k,a} \sum_j U_{ij}^{k,a}(\mathbf{R}(t)) c_{j\mu}(t) \end{aligned} \quad (3.30)$$

この関係式は、電子の時間発展計算とコンシステントである。すなわち、CSF derivative coupling を式 (3.30) で採用しているものと同じ $U_{ij}^{k,a}$ から求めれば、時刻 t_0 における CSF 係数の時間発展で、時刻 t_0 における CSF 係数の引き継ぎ先として想定される、時刻 t_1 での CSF(を構築する分子軌道) を式 (3.30) から与えることができるのである (このような観点からの説明が、高塚らの文献では欠けている。そのため、彼らの文献には、分子軌道の入れ替えの方法についても、直観的な説明しか存在しない。)。その意味で現在のシミュレーション時刻 (時間ステップ) と過去の時刻 (時間ステップ) の分子軌道を正しく接続する指針になる。仮に数値的にこの積分を正しく実行すれば、一つ前のシミュレーションの時間ステップにおける CSF 係数や分子軌道係数をどのように現在の時間ステップにおいて引き継げばよいのかを決めることができる。この積分、したがってそれにより得られる分子軌道は、一つ前のステップの分子軌道の “回転” (これには位相すなわち符号も含む) と、“non-independent” 項の決め方を変えれば変わる。

時刻 0 において初期分子軌道を正準軌道となるようにとったとしよう。これは自然な選択である。それは、通常の量子化学計算プログラムパッケージにおいては、正準軌道を計算・出力するためである。そして、“non-independent”

項を式 (3.29) のように決めたとしよう。この場合は、時間発展の間に分子軌道は正準性を保たない。通常は正準軌道との差は小さく、また、式 (3.30) を数値積分で実行することは煩わしい (実際一筋縄ではいかない) ため、この計算を全く省略してしまい、各時刻の分子軌道としては、近似的に正準軌道を使い続けることも考えられる。実際に、高塚のグループの研究でも、そのような計算が行われている。この積分 (3.30) を用いない方法は、同じグループ (占有軌道、非占有軌道等) に属する軌道同士のペアのすべて (異なるグループの軌道同士、例えば占有軌道と非占有軌道は、十分に離れている、すなわち十分に HOMO-LUMO ギャップがあることは孤立分子の場合保証されていると考える) がエネルギー的に十分に離れている場合には問題なく計算できる。しかし、2つかそれ以上分子軌道がエネルギー的に近づくと、分子軌道のキャラクター (どの原子軌道や結合に関与するかといった電子密度や位相に関する定性的な特性) の瞬間的な変化が起こることがある。その結果として、式 (3.30) を式 (3.29) の下に実行していることと、軌道エネルギーの順に従って添字を与えた正準軌道を用いていることが、互いにコンシステントでなくなる。そしてそのせいで、CSF 係数や、エネルギーその他の量の不連続性が現れるだけでなく、物理的に正しくない計算結果を与える。これが前章でも述べた分子軌道のエネルギー交差の問題である。そして、この問題に対する高塚らの対処法が分子軌道の添字の入れ替えを行う方法であった。本章では、この方法について、分子軌道の接続の観点から説明するとともに、入れ替えの判定基準として独自のものを提案する。

エネルギー交差の問題に対する添字の入れ替えによる対処法について述べる前に、積分 (3.30) を用いた計算がなぜ簡単でないかについても述べておこう。最も単純なやり方として考えられるのは、CSF derivative coupling や分子軌道の接続に用いる “non-independent” 項たちを、Ehrenfest 法の時間発展とコンシステントな分子軌道が正準軌道になるように決めてやることである。理論上は、そうすることはでき、それほど複雑な式にはならない。しかし、分子軌道のペアがエネルギー的に近くなると、 $U_{ij}^{k,a}$ のうち、そのペアに対応する項が大きくなってしまい、数値的なとりあつかいが不可能あるいは困難になることがあり得る。これを避けるためには、非正準軌道に対応するような CPHF 方程式を解けば良いが、それは少なくとも先行研究や本研究で用いている量子化学計算パッケージ GAMESS には実装されていないため、大きくコードを書き換える必要がある。これについては、次章で述べる研究の範囲なので、本章では割愛する。

分子軌道のエネルギー交差の問題にもっとも単純に対処する方法は、分子軌道の添字を操作する方法であり、本章での計算にはこれを用いる。添字を操作する方法を要約すると、derivative coupling の計算には依然として式 (3.29) を用いつつも、CSF を構成する分子軌道としては正準分子軌道を採用し続け (すなわち、CSF ハミルトニアン行列要素の計算に正準軌道を用い、CPHF

計算については式 (3.21) や式 (3.22) を用いて行い、軌道が縮退あるいは擬縮退した領域において、軌道のキャラクターが大きく変化するときのみ人為的に軌道の順番 (添字) を操作する、というものであった。高塚グループの研究においては、この軌道の順番を操作する方法が使われており、その順番の入れ替えの判定基準として、現在の時間ステップにおける原子核座標に対応する正準分子軌道と一つ前の時間ステップにおける原子核座標における正準分子軌道との間の重なり (内積) が用いられてきた。本研究では、分子軌道入れ替えの判定基準として、これとは異なるものを採用している。式 (3.30) を (3.29) の下で数値的に計算することで、外挿された分子軌道を得ることができる。これは、現在の (つまり外挿計算を行った) シミュレーション時刻 (時間ステップ) の次の時刻において、(用いている derivative coupling したがって分子軌道の微分とコンシステントであるという意味で) 本来採用すべき分子軌道である。この“外挿分子軌道”と正準分子軌道との重なりを計算する。この“外挿分子軌道”については2つのことが期待される。一つは、電子のキャラクターが大きくは変化しないことである。もう一つの期待は、それぞれの“外挿分子軌道”は、一つの正準軌道に十分に近いことである。すなわち両方合わせて、軌道間が十分にエネルギー的に離れているときは、もともとの (一つ前の時間ステップの) 添字の正準分子軌道と外挿分子軌道はよく一致し、軌道の縮退が起き入れ替えが必要になる状況においては、添字を入れ替えた正準分子軌道と外挿分子軌道はよく一致するということを期待している。この期待が十分に正しければ、この判定基準を使った入れ替えを用いて Ehrenfest 計算を十分に正しく実行できるはずである。経験から、外挿分子軌道は基本的には正準軌道と大きくははずれず、エネルギー交差の前後で急に交差し合う正準軌道同士が混ざったような軌道になるので、交差の前後で添字だけ替え、その入れ替えの判定には重なり積分を使おうというやり方も一定の合理性があるといえることができる。最後に、疑問 (Q-1a) と (Q-1b) に答えておこう。

(A-1a) 理論的には、CPHF 法によって与えられる解析的微分によって分子軌道を式 (3.30) に従ってつなげるのが正しい。ただし、この式で分子軌道の正準性を保つような計算を行うのは困難であると予想されるので、実際の計算で正準分子軌道を用い続けたい場合は、この式にしたがって次の時間ステップでの“外挿軌道”を計算し、それぞれの正準分子軌道が外挿分子軌道に近いように添字を入れ替える。

(A-1b) もし分子軌道が非正準軌道になることを許し、非正準軌道に対応する CPHF 方程式を解き、分子軌道を式 (3.30) に従ってつなげていけば、高塚らの“non-independent 項”の決め方に問題はない。式 (3.30) を用いないならば、分子軌道の入れ替えがどこまで正確に式 (3.30) を再現するかによる。

3.2 計算対象と条件

CSF-Ehrenfest ダイナミクス計算法を用いて、原子核の運動とその電子とのカップリングによって引き起こされる電子ダイナミクスについて解析した。 H_2CNH_2^+ の励起状態における C-N 結合周りの内部回転 (ねじれ運動) を計算した。この分子の内部回転の自由度についてのポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) は、基底状態と第一励起 (S_1) 状態の間の擬交差 (avoided crossing) を持っている。それゆえ、第一励起状態を初期条件としてダイナミクスを計算すれば、内部回転運動に伴い、第一励起状態から基底状態への非断熱遷移を起こすことが予想される。実際には、基底状態から第一励起状態への励起は、遷移双極子モーメントが小さいため、通常の方法では引き起こされない。本研究は、一般に非断熱仮定においてどのような電子ダイナミクスが起こり得るかについて定性的な知見を得ることが第一の目的であるので、対応する実験的状況が実現できるかどうかについては度外視している。また、たとえ実際に対応する状況が実現されたとしても、計算得られたような電子ダイナミクスを現在の技術で直接的に観測することができるとは限らない。この点については、高塚グループによる先行研究と同様に、理論先行で定性的理解を優先するという立場をとる。実際に観測され得るような、もっと現実的な H_2CNH_2^+ の光化学過程のシミュレーションは、FSSH 法を用いて行われており、Barbatti ら¹⁰ や Tavernelli ら¹¹ の研究がある。

上で述べた計算手法を、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS の 2009 年バージョンに実装した。 H_2CNH_2^+ の計算のための計算レベルは、CISD を用いた。すなわち電子波動関数をハートリー-フォック法による基底状態を表すスレーター行列式と、1 電子および 2 電子励起配置の CSF で展開した。分子軌道を表現するための基底関数系としては、STO-6G を用いた。分子軌道の計算は、通常の閉殻系を記述する制限付きハートリーフォック (RHF) 法に基づいているので、これらの条件をまとめて、CISD/RHF/STO-6G と表現することができる。さらに、CISD 計算においては、2つの内殻軌道 (ここでは C 原子と N 原子の 1s 軌道に相当する) を凍結した。この条件で、CSF の個数は全部で 703 個になる。Barbatti らによって得られた CASSCF や MR-CI 計算による PEC に比べて、本研究の計算レベルは、基底状態の安定構造における基底状態と励起状態のエネルギーギャップを過大評価している。一方、二面角が 90° の構造におけるエネルギーギャップはそれに比べて近い。計算の初期値について述べる。電子波動関数については純粋に第一励起状態が占有された状態を初期とした。分子の初期構造、すなわち原子核の初期座標は、基底状態の構造から (他の構造パラメータはそのままに) 二面角を 60° 回転した構造を用いた。この構造を選んだのは、一つには、第一励起状態とエネルギー的に近い第に励起状態への遷移を避けるためであり、また、基底状態の近くはエネルギーギャップの過大評価から考えて電子状態も正しく書けていないと考えられるし、原子核に働く力が強いので極端な結果を与える可能性

があるためである。この初期条件は一見奇妙に見えるが、レチナール等の生体分子の光異性化は、あらかじめ捩れた (“pretwist” された) 構造から開始すると言われており、本計算がこれらの系における電子ダイナミクスに関して価値ある洞察を与える可能性は十分にある。ただしこれは本研究の守備範囲を大きく超えるので、これ以上議論しない。初速度 (初期運動量) は 0 としてある。また、核のダイナミクスの時間刻みは 0.005fs とした。

3.3 結果と考察

シミュレーションの初期段階において、ダイナミクスは第一励起電子状態のポテンシャルによって支配されており、それゆえ分子は角度が大きくなる (すなわち 90° の構造に近づく) 向きに内部回転を開始した。二面角の時間変化を Fig. 3.2 に示す。時刻 4fs 程度で、擬交差に相当する 90° の構造を通過した。Fig. 3.4 に断熱電子状態の population の時間変化を示す。

擬交差に相当する構造を分子がとる時刻において、急激な非断熱遷移が起こっていることが分かる。次に、時間発展する電子波束に対する Mulliken 電荷と、各時刻の核座標に対する基底状態と第一励起状態の波動関数に対する Mulliken 電荷を比較したものを Fig. 3.5 と Fig. 3.6 に示す。Fig. 3.5 と Fig. 3.6 はそれぞれ原子 C と原子 N 上の Mulliken 電荷である。断熱状態の population と違って、時刻 ~ 4 fs においては、電荷は急速には変化していない。むしろ、population が第一励起状態から基底状態に移っていくこの領域においてさえも、電荷は第一励起状態のものに近い。その後、population に遅れて急激な変化が立ち上がり始め、振動的な振る舞いを示した。後で見るように、この振る舞いは断熱電子状態の波動関数間の干渉によるものと見なせる。

Fig. 3.3 に、主要な CSF の population を示す。Mulliken 電荷が見せるのと同様な振動を見せていることが分かる。この事実は、CSF が電子のキャラクターをよく反映しているという期待とコンシステントである。Fig. 3.3 に現れる CSF1 と CSF497 は、それぞれハートリー-フォック法での基底状態波動関数と HOMO-LUMO1 電子励起配置に相当するが、CISD での基底状態と第一励起状態のどちらにおいてもこの 2 つの CSF の寄与は大きい。基底状態に対しては、CSF1 の方が CSF497 よりも大きく寄与し、第一励起状態に対しては、CSF497 の方が CSF1 よりも大きく寄与する。断熱状態の波動関数を CSF の重ね合わせと見ることで見ることができるよう、CSF を断熱状態の重ね合わせとみることもできる。そうすると、CSF の population が固有状態間の干渉に影響され得ることが分かる。このことを明確に見るために、電子の密度行列のコヒーレント項も見てみよう。Fig. 3.8 に、電子の密度行列の population 項に加え、コヒーレント項もプロットしたものを示す。物理量において状態間の干渉をになう項であるコヒーレント項が時間的に振動してい

ることが分かる。コヒーレント項が干渉をになう項であることを説明するための定式化を行う。

$$\Psi(t) \approx a_1(t)\xi_1(\mathbf{R}(t)) + a_2(t)\xi_2(\mathbf{R}(t)) \quad (3.31)$$

ただしここで、 $\xi_1(\mathbf{R})$ と $\xi_2(\mathbf{R})$ は基底状態と第一励起状態で、 a_i はそれぞれの状態の重ね合わせ係数である。密度行列の population 項は $a_1^*a_1$ と $a_2^*a_2$ で、コヒーレント項は $a_2^*a_1$ と $a_1^*a_2$ である。任意の物理量 A は、対応する演算子 \hat{A} の期待値として以下のように表せる。

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle \approx A_{11}a_1^*a_1 + A_{22}a_2^*a_2 + A_{12}(a_2^*a_1 + a_1^*a_2) \\ &= A_{11}a_1^*a_1 + A_{22}a_2^*a_2 + 2A_{12}\Re(a_1^*a_2) \end{aligned} \quad (3.32)$$

演算子 A は観測量である必要はなく、CSF についての射影演算子でもよい。非断熱カップリングのが十分小さくなった領域では、それぞれの状態の係数はその状態のエネルギー固有値に比例した振動数で位相のみが変化している複素指数関数と見なせるので、右辺に現れるコヒーレント項の実部は正弦波として振る舞う。ゆえに、この式から、CSF population が干渉によって振動し得ることが分かる。二準位系の場合の電子の時間発展は以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon & iD \\ -iD & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

ここで、 D は非断熱カップリングを表す。この式を密度の運動方程式、(リウビル-フォンノイマンの方程式に相当) に直そう。そのためには、密度行列の要素を係数で表すと $a_i^*a_j$ の様に見えるので、上の式を使って時間微分を求めれば良い。結果は以下になる。

$$\frac{d(a_1^*a_1)}{dt} = \frac{D}{\hbar} \Re(a_1a_2^*) \quad (3.34)$$

$$\frac{d(a_2^*a_2)}{dt} = -\frac{D}{\hbar} \Re(a_1a_2^*) \quad (3.35)$$

$$\frac{d(a_1^*a_2)}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\epsilon_1 - \epsilon_2) a_1^*a_2 + \frac{D}{\hbar} (a_2^*a_2 - a_1^*a_1) \quad (3.36)$$

$$\frac{d(a_2^*a_1)}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\epsilon_2 - \epsilon_1) a_1a_2^* + \frac{D}{\hbar} (a_2^*a_2 - a_1^*a_1) \quad (3.37)$$

これらの式から、電子状態の遷移にはまずコヒーレント項がある程度の大きさになる必要があることや、二つの状態の population の差が大きいがコヒーレント項が大きくなりやすく、したがって遷移の速度が速いといったことが分かる。

3.4 まとめと展望

CSF を基底とする Ehrenfest 分子動力学法による計算を行って、非断熱核-電子カップリングによって引き起こされる電子波束のダイナミクスを調べた。断熱電子状態の population は、擬交差の領域を通過する際に急速に変化し始め、第一励起状態と基底状態の population が短時間で逆転した。これとは対照的に、分子内の電荷分布は、擬交差を通過する瞬間の時刻ではそれほど急な変化はしなかったが、それより 0.5fs 程度遅れて急に変化を開始した。その際、電荷は、CN 間を高速に移動した。その後は高速に時間的な振動を開始した。CSF の population も電荷と似た挙動を示した。このことから、電子のキャラクターは、電子波束に対する CSF population によく反映されていると言える。この振動的な振る舞いは、(断熱) 電子状態間の干渉によるものであると説明できる (すなわち、ある種の量子ビートであると言える)。量子ビートが生じている領域で断熱電子状態は、2つの主要な CSF の重ね合わせで書かれる状態となっている。このことは、単一の CSF では断熱状態が書かれないことを意味し、静的な電子相関によって多参照性が生じていることを意味する。すなわちこの意味で、非断熱過程における電子ダイナミクスには電子相関が関わっていることになる。静的な電子相関によって、どのような CSF 同士が断熱電子状態を介して互いに結びつくかを知れば非断熱過程の電子ダイナミクスを (Ehrenfest 計算をする前に) 予測することができる。これが本研究の重要な示唆である。

これと同様な振動は例えば Li ら⁹ によって報告されている。彼らは、本研究で計算したのと同じ分子について、基底状態から開始する高振動エネルギーのダイナミクスを、TDHF 法に基づく Ehrenfest 法によって計算している。彼らの研究と本研究にはいくつか重大な相違がある。それは、彼らの研究は TDHF 法に基づいているため、時間発展する電子波束を、断熱電子状態の波動関数に直接的に (つまり単純に内積の重みを使って) 分解する (断熱波動関数の線形結合で表す) ことができないという点である。

本研究では Ehrenfest 法を用いたため、分岐によるコヒーレンスの減少 (デコヒーレンス) の効果を考慮できなかった。そのため、干渉の効果は過大に評価している可能性がある。これを補正することは、surface hopping の研究において非断熱遷移確率の精度を向上するために用いられているような現象論的なコヒーレンスの減衰を導入することによって実現できる可能性がある。また、当然ながら、全量子的な計算と比較を行って Ehrenfest 法の結果の適切さを確かめるのが最善である。これまでの研究では、全量子的な方法による非断熱過程の研究はほとんど、核 (と断熱 population) のダイナミクスに焦点を当てており^{15,16}、実空間における電子の分布等といった電子ダイナミクスに注目して調べようとする研究は稀にしかなかった。その理由の一つとしては、各核座標において、核の波動関数だけでなく、電子波動関数そのものあるいはその他電荷に関係する量を保存することが必要となるためより多く

の計算機メモリが必要となってしまうためであると考えられる。調べた範囲では、全量子的な計算を行いつつ電子ダイナミクスにも注目して調べた研究としては、鈴木らによる研究¹⁷が唯一のものである。しかし、これはモデル系の計算であり、非経験的計算ではない。また、電子の位置の分布に焦点が当てられており、断熱電子状態間の干渉に関しては、言及されていない。

将来的には、電子コヒーレンスの効果をその減衰も含めて考慮し、さらに原子核の量子的な位相も考慮した計算が、非経験的電子状態計算法と組み合わせて行われることが期待される。本研究においては、そのような将来的な研究において注目して解析すべき要素がどのようなものであるか (非断熱遷移で population が移り合う2つの断熱電子状態を構成する CSF や、その電子的なキャラクター、電子状態間の干渉によりどの原子上の電荷が影響を受けるかなど) を示すことができたと言える。

3.5 第四章への動機付け

本章の研究で、分子軌道の接続に基づく CSF Ehrenfest 法の完全な定式化を示したが、本章で実際に用いたのは、分子軌道の入れ替えを用いる近似的な方法であった。この方法の問題点は、分子軌道の入れ替えによって概ね正しい接続を得たとしても、物理量の不連続性が見られたり全エネルギーが保存しなかったりする点である。Fig. 3.9 に、断熱状態 population を、これまで示したものよりも長時間にわたってプロットしたものを示す。この結果は実は、分子軌道の入れ替えに関して高塚らの判定方法を用いたときよりは、改善しているのであるが、この結果は本章で提案した判定方法も、高精度とは言いがたいことを意味する。次章では、分子軌道を上で提案した積分によって接続する方法をとり、このような不連続性は生じないことを見る。

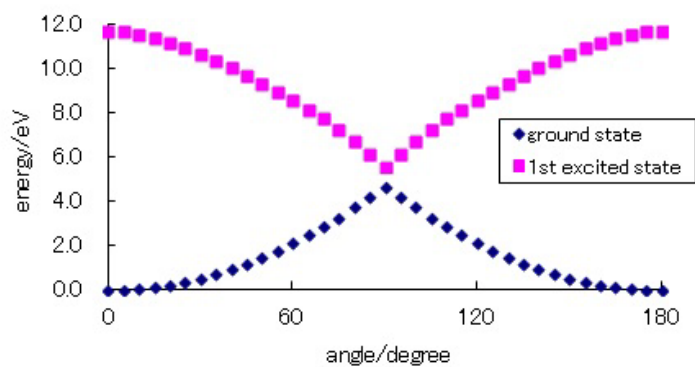


Fig. 3.1: H_2CNH_2^+ の C-N 結合周りの剛体的な内部回転についての基底状態 (ground state) と第一励起状態 (1st excited state) のポテンシャルエネルギーカーブ.

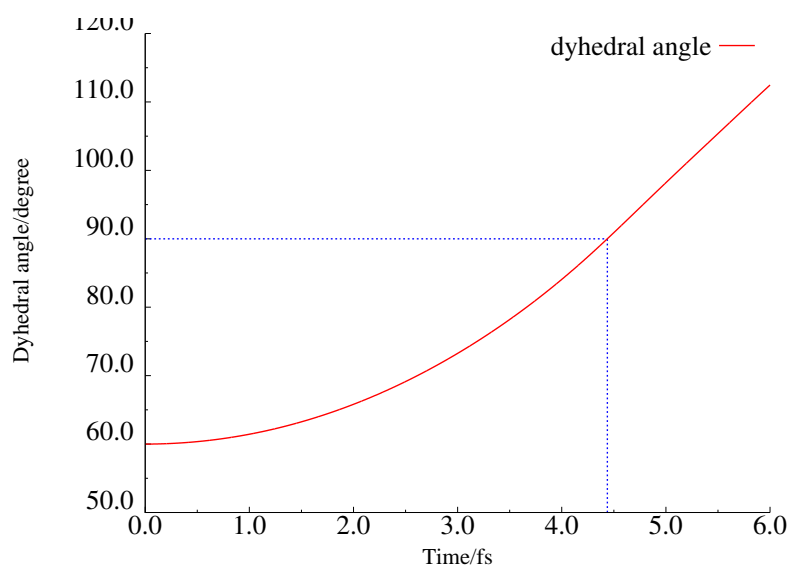


Fig. 3.2: 二面角 (C-N 結合の内部回転角) の時間変化.

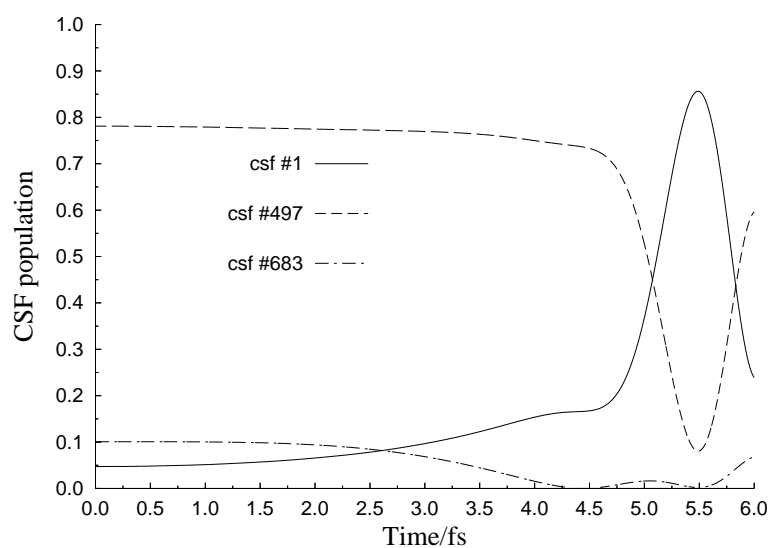


Fig. 3.3: 代表的な CSF の population の時間変化. CSF#1(ハートリー-フォック基底状態)、CSF#497(HOMO-LUMO1 電子励起状態) と CSF#683(HOMO-LUMO2 電子状態) をプロットしている.

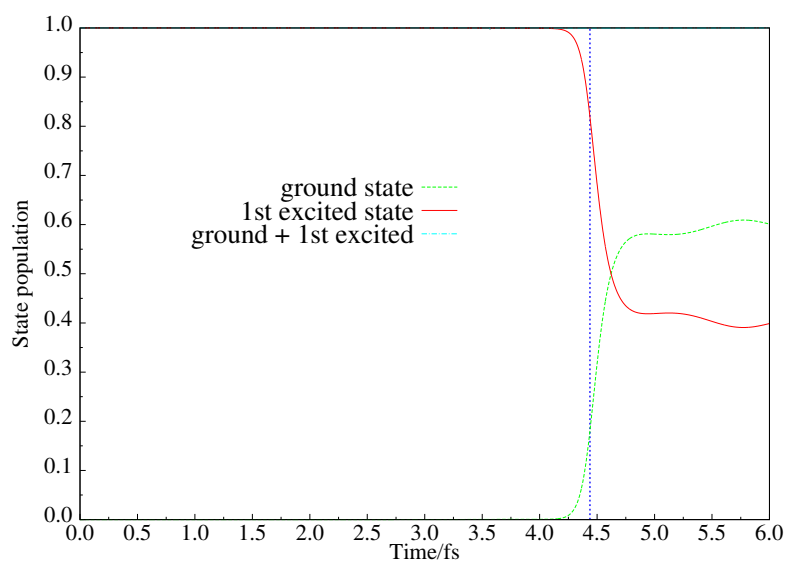


Fig. 3.4: 断熱状態の population の時間変化. 基底状態と第一励起状態それぞれの population と両者の和をプロットしている.

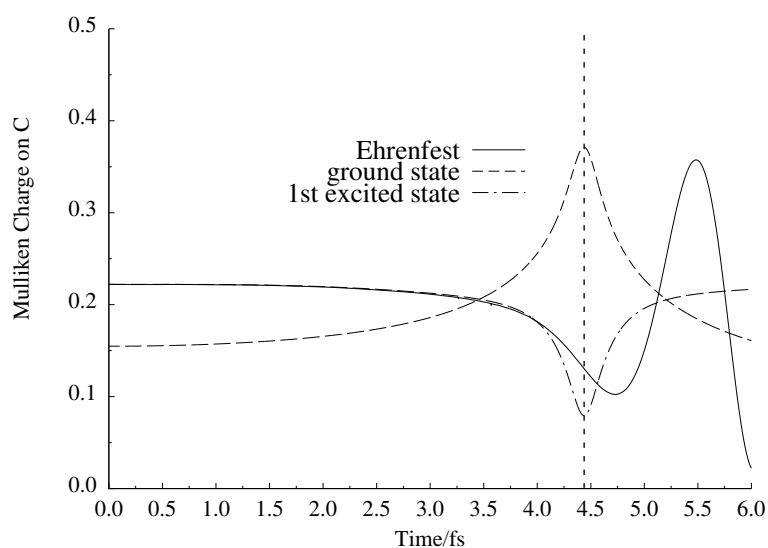


Fig. 3.5: Ehrenfest ダイナミクスによる電子波束に対する炭素 C 上の Mulliken 電荷の時間変化と、各時刻の分子構造に対応する断熱状態波動関数の与える C 上の Mulliken 電荷.

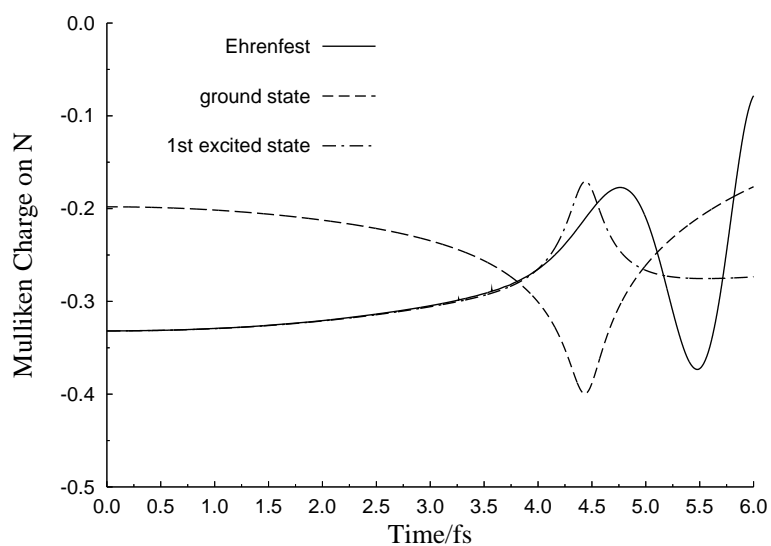


Fig. 3.6: Ehrenfest ダイナミクスによる電子波束に対する炭素 N 上の Mulliken 電荷の時間変化と、各時刻の分子構造に対応する断熱状態波動関数の与える N 上の Mulliken 電荷.

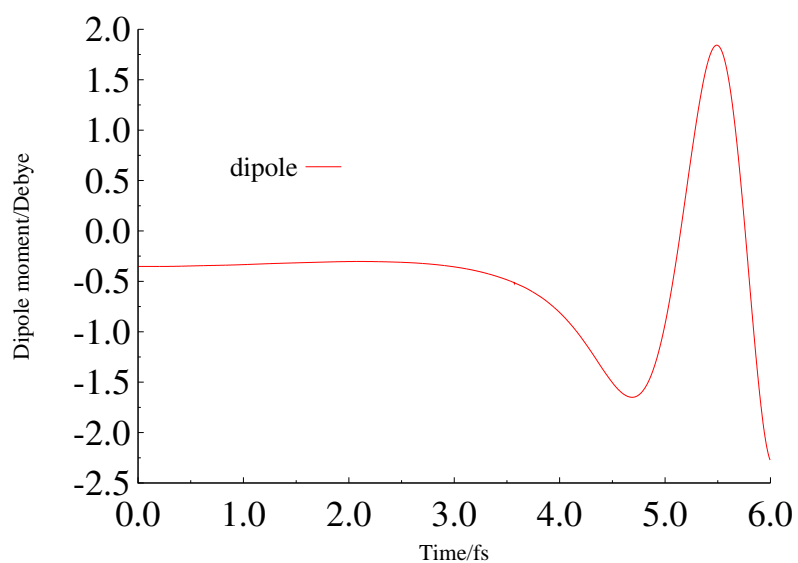


Fig. 3.7: Ehrenfest ダイナミクスによる各時刻の電子波束の双極子モーメント (C-N 結合方向)

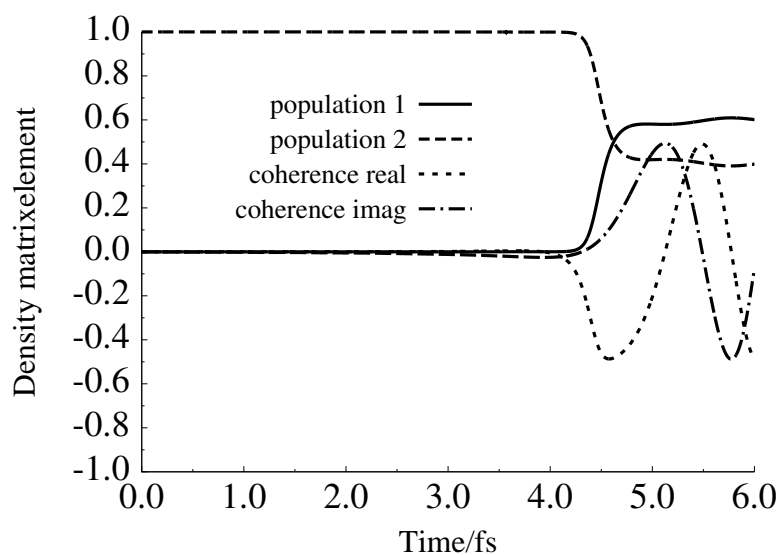


Fig. 3.8: Ehrenfest ダイナミクスによる各時刻の電子波束に対応する密度行列 (断熱状態基底) の population 項とコヒーレント項 (coherence) の実部と虚部.

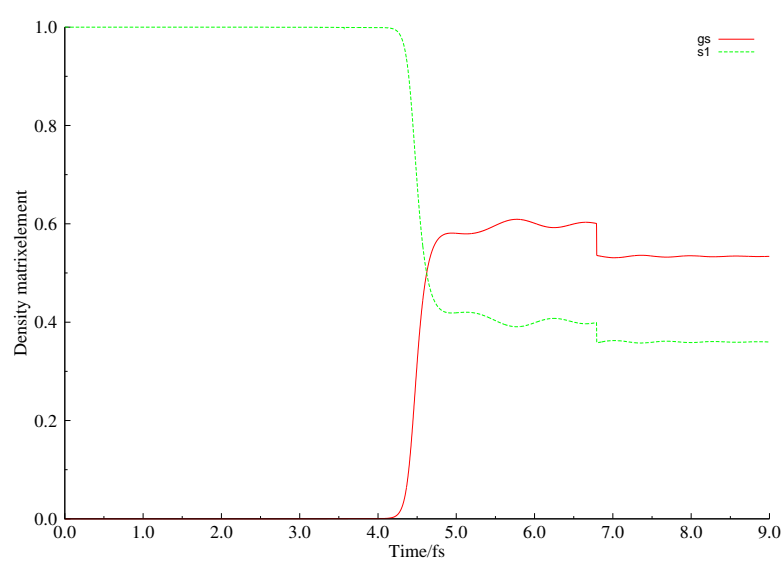


Fig. 3.9: 断熱状態の population の時間変化 (10fs まで).

参考文献

- [1] T. A. Niehaus, D. Heringer, B. Torralva, and T. Frauenheim, *Eur. J. Phys.*, **2005**, 35, 467-477.
- [2] F. Wang, C. Y. Yam, L. H. Hu, and G. H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 044126-044133.
- [3] M. Amano and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 084113-084125.
- [4] K. Nagashima and K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 15240-15249.
- [5] M. Okuyama and K. Takatsuka, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 476, 109-115.
- [6] T. Yonehara, and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 4987-5016.
- [7] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 499-542.
- [8] M. Head-Gordon and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 1137-1145.
- [9] X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 084106-084112.
- [10] M. Barbatti, A. J. A. Aquino and H. Lischka, *Mol. Phys.*, **2006**, 104, 1053-1060.
- [11] E. Tapavicza, I. Tavernelli and U. Rothlisberger, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 023001-023005.
- [12] J. C. Tully, *Faraday Discuss.*, **1998**, 110, 407-419.
- [13] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347-1363.
- [14] W. C. Chung, S. Nanbu and T. Ishida, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 8190-8201.

- [15] J. Quenneville, M. Ben-Nun and T. J. Marntínez, J. Photochem. Photobiol. A, **2001**, 144, 229-235.
- [16] J. D. Coe and T. J. Marntínez, Mol. Phys., **2008**, 106, 537-545.
- [17] Y. Suzuki and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett., **2012**, 531, 216-222.

第4章 局所擬透熱表現を用いた *ab initio* Ehrenfest ダイナミクス計算法の開発

本章の内容

すでに述べてきたように、既往の研究において用いられている CSF Ehrenfest ダイナミクス計算実装法は、定式化が完全でないことと、計算コストの観点から非効率的であることの2つの問題点があると言える。そこで本研究では、より完全な定式化に基づきつつ、計算効率が高いような実装法を新たに考案した。本手法のうち、CSF Ehrenfest 法の完全な定式化については、前章でも説明した通りであるが、時間に依存する基底関数を用いた時間依存シュレディンガー方程式というより一般的な観点から改めて説明している。本手法のうち効率化の部分は、Persico らによる局所透熱表現の方法に類似した理論的枠組みをもつことから、局所擬透熱表現の方法と名付けた。局所透熱表現と局所擬透熱表現について一般的な説明を行った後、CSF を基底に用いた Ehrenfest dynamics 計算に対応させた理論を示す。その後、この方法を用いて行ったテスト計算について述べる。

4.1 時間に依存する基底関数系の下での時間依存シュレディンガー方程式

高塚らによる CSF Ehrenfest 法の定式化は不完全であり、正しく計算を実行するためには理論式だけでなく人為的なアルゴリズムが必要になることは既に述べてきた。この不完全さは、一つには、分子軌道に対する微分を求める方法である CPHF 法の理論に対する不十分な理解から来していると考えられる。CPHF 法における “non-independent” 項について、彼らは任意性があるとだけしか述べておらず、その選択から生じる拘束については、理論の定式化の段階で特に注意していないためである。これに関してどのような注意を払う必要があるかについては、前章で述べた。もう一つの原因として考えられるのは、(結果的に同じことではあるが) 基底関数を用いる計算法における、成分と基底の関係についての理解の不十分さであると考えられる。この

節ではまず、一般に、時間依存シュレディンガー方程式を、時間に依存する基底関数系を用いて解く式を示す (CSF Ehrenfest ダイナミクスの理論式はその特殊な場合と見なせる)。それらの式を使って、CSF Ehrenfest ダイナミクスにおいて特異的な要素を指摘し、注意すべきことについて述べる。時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} (t) = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (4.1)$$

を、波動関数を時間に依存する基底関数系 $\{|\Phi_I(t)\rangle\}$ を用いて展開した試行関数

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_I C_I(t) |\Phi_I(t)\rangle \quad (4.2)$$

を仮定して解く。これに時間依存変分原理を適用すると、

$$i\hbar \frac{\partial C_I}{\partial t} (t) = \sum_J [H_{JI}(t) - i\hbar X_{JI}(t)] C_J(t) \quad (4.3)$$

を得る。

$$X_{JI}(t) = \langle \Phi_J(t) | \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_I(t) \rangle \quad (4.4)$$

前章までに示してきた CSF Ehrenfest ダイナミクスの式は、これらの特殊な例であることは見やすい。ここで注意すべきことは、式 (4.1) と (近似を除いて) 同値なのは、式 (4.3) ではなく、式 (4.3) と式 (4.2) の組であるということである。これについて、高塚らの文献には、式 (4.3) は電子の運動方程式である、という記述があり、式 (4.2) の方を軽視している。時間発展を解く際に、式 (4.2) に注意しないことは、通常基底関数が時間に依存しない場合は特に問題ないが、Ehrenfest ダイナミクスの場合、基底関数自体が時間に依存し、しかもその時間依存性には任意性があるのである。基底関数には常に任意性が伴う。例えば、直交変換 (複素数値を許す場合はユニタリ変換) についての任意性があり、しかも基底関数が時間に依存する場合、直交変換の行列自身も時間変化し得る。ある時刻において係数だけを時間発展させても、次の時間ステップにおいてどのような関数に係数を引き継いだら良いかを指定してやらなければ、意味がないのである。もし基底として、断熱波動関数を用いると決めておけば、電子状態計算さえ行えば (符号をのぞき) 自動的に一意に決まるので、このことを特に意識する必要はない。しかし、CSF Ehrenfest 法の場合は事情が異なるのである。それは、後で述べるように、分子軌道の任意性に関係がある。つまり、CSF Ehrenfest 法で用いられる CSF は、分子軌道からつくられるのであり、その分子軌道が任意性をもっているために、断熱状態を用いる場合のように自動的に係数の引き継ぎ先が決まらないのである。前章でも述べたように、隣り合う時間ステップ間の分子軌道の接続の仕方を決めるのが CPHF 法の理論である。基底の任意性の問題について今説明

したことを、数式を用いて表すことが出来る。時刻 0 において我々は、以下のような基底関数の情報を持っているはずである。

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_I C_I(t=0) |\Phi_I(t=0)\rangle \quad (4.5)$$

基底関数の時間依存性 (4.2) についての情報が自明でない場合でも、式 ((4.2)) の微分形

$$\frac{\partial \Phi_I}{\partial t} = \sum_J X_{JI} \Phi_J \quad (4.6)$$

を与えることができる。ここで、

$$X_{JI} = \langle \Phi_J | \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_I \rangle \quad (4.7)$$

である。この式の意味は、積分すると分かりやすくなる。

$$\Phi_I(t) = \sum_J \left[\tilde{T} \exp \left(\int_0^t dt \mathbf{X} \right) \right]_{IJ} \Phi_J(0) \quad (4.8)$$

ここで、 \tilde{T} は時間順序演算子である (第一章で引用した Tannor の教科書参照)。この式は、時間発展の間にもとの波動関数に比べてどのくらい他の波動関数が混ざるかを意味する。係数を時間発展させても、この式がなければ、時刻 0 以降 ($t > 0$) に係数が引き継がれていく関数系 $\{\Phi_I\}$ がどのようなものか決められないのである。

以上のような考え方を実際に CSF Ehrenfest 計算で実行するためには、前章で述べたような、分子軌道を外挿する積分を実行すればよい。そのためには、非正準分子軌道に対する CPHF 方程式が必要になると述べた。ここでは、その式を示しておく。非正準軌道に対する CPHF 方程式のあらわな表式は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} & \sum_b^{occ} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{vir} U_{ib} F_{ba} - \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \\ & = F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2(ia|kb) - (ib|ak) \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

前章のように A 行列と B ベクトルで書くこともできる。そちらについては、Appendix に記してある。

4.2 局所透熱表現と局所擬透熱表現の解析的な定式化

本研究で新たに提案する方法、局所擬透熱表現 (による CSF Ehrenfest 計算) の方法は、Persico らによって考案された、局所透熱表現を用いた量子古

典混合ダイナミクス計算法²⁻⁴に類似した側面をもつ方法である。そこで、まずは局所透熱表現について説明する。ただし、Persico らの論文における説明は、局所透熱表現は計算におけるテクニックを定式化しているという側面が強い。そこでまずは、Persico らの文献に沿った説明をする前に、局所透熱表現の概念的な側面の説明を行うことにする。まず、電子の波動関数を表す表現の例として、断熱表現と透熱表現があることはすでに述べた。両者の違いの一つは、核座標の各点において電子ハミルトニアンが対角化されているか否かであった。もう一つの違いは、derivative coupling が値をもつかどうかであり、こちらの方がより本質的な相違と言える。このことは例えば、断熱表現の波動関数に対して、どの原子核座標に対しても共通なユニタリ変換を行ってやれば、電子ハミルトニアンを対角化しないが derivative coupling が 0 にならないような表現をつくることができるという事実に着目すれば分かる。また、透熱表現はそれ自体が任意性をもつものでもあり、こちらについては電子ハミルトニアン行列要素よりも derivative coupling が 0 という条件すなわち核座標について電子波動関数がコンスタントになるように接続されることが本質的であることは明らかであろう。そのように考えると、ある一点 (原子核座標) においては断熱波動関数と一致する (つまり電子ハミルトニアン行列の非対角項が 0 である) ような透熱表現という概念に自然に行き着く。そのような表現に対する (量子古典混合法での) 電子時間発展の行列は、この表現の波動関数が断熱波動関数と一致する瞬間 (あるいは核座標) においては、非対角項が 0 になるため、便利であると予想される。この表現を用いて時間発展を行うと、その間に電子ハミルトニアンの非対角項の絶対値が 0 から増加していくであろう。それが大きくなる前の適当な時刻において、表現をとりなおし、再び表現を構成する波動関数が、(その時刻の核座標の) 断熱状態に一致するようにすれば、長時間の時間発展を行うことができる。これが局所透熱表現の大まかな発想であると言える。局所透熱表現を用いた量子古典混合ダイナミクス計算法は、Persico らによって考案された方法であるが、彼らの文献における説明は、数値計算に適用することを前提とした、離散的な定式化に基づいた説明である。ここでは、数値計算に適用する前の、解析的な式という形でこの方法を説明しておく。なお、ここでの議論は、前節での時間変化する基底についての時間依存シュレディンガー方程式の理論の一例でもある。

波動関数を以下のように基底で展開するとする。

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |\phi_i(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (4.10)$$

基底 $\{\phi_i\}$ が断熱基底のときは、電子の時間発展は以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left[E_i \delta_{ij} - \sum_k i\hbar d_{ij}^k \dot{R}_k \right] c_j \quad (4.11)$$

ただし、 $\{E_i\}$ と $\{d_{ij}^k\}$ はそれぞれ固有エネルギーと非断熱カップリングである。ここで、別な基底関数系 $\{\eta_i\}$ を用意し、時刻 t_0 から t_1 までの時間発展をこの基底で表すことを考えよう。ただし、 $\{\eta_i\}$ は時間にあらわに (つまり核座標 \mathbf{R} を介してだけでなく) 依存するとしよう。そして、時刻 t_0 においては $\{\phi_i\}$ に一致し、

$$|\eta_i(t_0)\rangle = |\phi_i(\mathbf{R}(t_0))\rangle \quad (4.12)$$

各時刻で両者はユニタリ変換で関連づけられ、

$$|\eta_i(t)\rangle = \sum_j T_{ij}(t) |\phi_j(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (4.13)$$

$$T_{ij}(t_0) = \delta_{ij} \quad (4.14)$$

$\{\eta_i\}$ の derivative coupling は 0 すなわち透熱表現であるとしよう。このような $\{\eta_i\}$ が、局所透熱表現である。波動関数 $|\Phi\rangle$ を $\{\eta_i\}$ で以下のように展開すると、

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_i \tilde{c}_i(t) |\eta_i(t)\rangle \quad (4.15)$$

局所透熱表現の定義から、時刻 t_0 での時間発展は以下のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t}(t_0) = E_i(\mathbf{R}(t_0)) \tilde{c}_i(t_0) \quad (4.16)$$

電子ハミルトニアンが対角化されているのは時刻 t_0 だけであるから、 t_1 までの時間発展は、以下のように表現される。

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t}(t) = \sum_{j=1}^N h_{ij}(t) \delta_{ij} \tilde{c}_j(t) \quad (4.17)$$

ただし、

$$h_{ij}(t_0) = E_i(\mathbf{R}(t_0)) \delta_{ij} \quad (4.18)$$

$$h_{ij}(t) = \sum_{kl} T_{jk}^* T_{li} E_k(\mathbf{R}(t)) \delta_{kl} \quad (4.19)$$

局所透熱表現の方法においては、断熱表現が既知の基底なので、 $\{\tilde{c}_i(t_1)\}$ を行列 \mathbf{T} で変換して $\{c_i(t_1)\}$ を得、以降 t_1 を改めて t_0 に読み替えて同じことを繰り返す。局所透熱表現の方法においては、何らかの方法で変換行列を求めてやれば、非断熱カップリングが必要ないという点が重要である。非断熱カップリングを用いないで済むことは、数値的に大きな値をもち、しかも急激に変化する非断熱カップリングによる数値的な誤差などを回避できるだけ

でなく、計算コストの高い非断熱カップリング計算を省略でき、変換行列の求め方によっては、全体の計算コストを抑えられることをも意味する。

局所擬透熱表現の方法においては、既知の基底 $\{\phi_i\}$ としては、断熱基底ではなく、derivative coupling の値がある程度小さいと期待されるような、擬透熱的な関数を想定する。この場合、時間発展は以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left[H_{ij} - \sum_k i\hbar d_{ij}^k \dot{R}_k \right] c_j \quad (4.20)$$

局所擬透熱表現 $\{\eta_i\}$ は、擬透熱基底 $\{\phi_i\}$ のユニタリ変換で表され、

$$|\eta_i(t)\rangle = \sum_j T_{ij}(t) |\phi_j(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (4.21)$$

時刻 t_0 においては断熱波動関数と一致し、対応する電子ハミルトニアンは対角化されており、

$$h_{ij}(t_0) = E_i(\mathbf{R}(t_0)) \delta_{ij} \quad (4.22)$$

対応する derivative coupling Γ_{ij}^k は 0 でない。

$$\Gamma_{ij}(t) = \sum_{nm} T_{jn}^* T_{mi} d_{nm}^k(\mathbf{R}(t)) \quad (4.23)$$

そのため、対応する係数を \tilde{c}_i とおくと、以下のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left[h_{ij} - \sum_k i\hbar \Gamma_{ij}^k \dot{R}_k \right] \tilde{c}_j \quad (4.24)$$

時刻 t_0 に限れば、以下のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t}(t_0) = \sum_{j=1}^N \left[E_i(\mathbf{R}(t_0)) \delta_{ij} - \sum_k i\hbar \Gamma_{ij}^k(t_0) \dot{R}_k(t_0) \right] \tilde{c}_j(t_0) \quad (4.25)$$

局所擬透熱表現においては、擬透熱表現が与えられ、時刻 t_0 の断熱状態さえ得られていれば、変換行列は自明である。

4.3 Group Born-Oppenheimer 近似

本研究で提案する局所擬透熱表現の方法や、その参考となった局所透熱表現の方法で実際に計算する際に、暗黙のうちに仮定されていることがある。それは、少数の適切な基底を用いれば、十分に正確に電子波動関数を表現できるというものである。断熱基底を用いると、電子の時間発展は式 (4.11) 表される。例えば電子の固有状態 (断熱状態) 波動関数のうち、エネルギーの低

い順に N_{state} 番目までの関数を使えばダイナミクスが良く記述できると期待するでしょう。このことは、次の近似を期待することを意味する。

$$d_{ij}^k \approx 0, \quad (i \leq N_{state} \quad \text{and} \quad j > N_{state}) \quad (4.26)$$

すると、 N_{state} より低い固有電子状態を初期値とするダイナミクスには、以下の電子の時間発展方程式が対応する。

$$i\hbar \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N_{state}} \left[E_i \delta_{ij} - \sum_k i\hbar d_{ij}^k \dot{R}_k \right] c_j \quad (4.27)$$

このような暗黙の仮定は広く用いられている。これを、group Born-Oppenheimer 近似という⁷。局所透熱表現を用いた FSSH 法計算においても、通常の断熱基底の FSSH 計算と同様にこの仮定が適用されている。本研究で提案する局所擬透熱表現の方法においても、式 (4.26) のような近似は期待される。局所擬透熱表現の方法が計算の効率化を期待できるのは、この近似に基づき、非断熱カップリングを用いず、しかも比較的次元の小さな行列しか要求しない時間発展を行うことができるためである。

4.4 局所透熱表現の計算方法について

以下に Persico らの計算法について述べておく。隣り合う時間ステップの (時刻 $t - \Delta t$ と時刻 t の) 断熱波動関数 $\xi_i(\mathbf{R}(t - \Delta t))$ と $\xi_j(\mathbf{R}(t))$ の重なり (overlap)

$$s_{ij}(t) = \langle \xi_j(\mathbf{R}(t - \Delta t)) | \xi_i(\mathbf{R}(t)) \rangle \quad (4.28)$$

を計算する。添字 i と j は、1 から適当な数 N_{state} までの値をとる。この重なりを要素とする行列を対角化して局所透熱波動関数 $\eta_i(t)$ を得る。時刻 t において η は断熱波動関数と等しいようにとる、すなわち $\eta_i(t) = \xi_i(t)$ である。時刻 $t + \Delta t$ においては、適当な変換行列 \mathbf{T} を用いて以下のように表される。

$$\boldsymbol{\eta}(t + \Delta t) = \boldsymbol{\xi}(t + \Delta t) \mathbf{T}^{-1} \quad (4.29)$$

時刻 $t + \Delta t$ においては、必ずしも (別な言い方をすれば、非断熱効果が無視できない場合には) ハミルトニアンは対角化されていない。断熱状態のハミルトニアン \mathbf{E} (こちらは対角行列である) と変換行列 \mathbf{T} を使って

$$\mathbf{H}(t + \Delta t) = \mathbf{T} \mathbf{E}(t + \Delta t) \mathbf{T}^{-1} \quad (4.30)$$

電子の時間発展は、以下のように表される。

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) = \mathbf{T}^{-1} \exp \left(-i\hbar^{-1} \frac{\mathbf{E}(t) + \mathbf{H}(t + \Delta t)}{2} \Delta t \right) \mathbf{c}(t) \quad (4.31)$$

この方法には、非断熱カップリング (断熱表現での derivative coupling) を必要としないという利点があることは、すでに述べた通りである。2つの隣り合う時間ステップの核座標における断熱波動関数の重なり積分を計算して対角化するところが、変換行列を具体的に求める手段となっている。

4.5 局所擬透熱表現の導入による CSF Ehrenfest 計算の効率的な実装

本研究では、CSF Ehrenfest ダイナミクス計算を効率的に実行するために、上で定義した“局所擬透熱表現”を用いた CSF Ehrenfest 計算法を実装した。この方法では、“擬透熱表現”として CSF を用いる。その詳細を述べる前に、局所透熱表現と局所擬透熱表現の類似点・相違点を整理しておこう。局所透熱表現の方法に類似した点はまず、各時刻においては、局所透熱表現を構成する波動関数は、瞬間的に断熱波動関数に一致するという点である。またもう一つの類似点は、エネルギー固有値が小さい順に断熱波動関数に添字をつけた時の、添字が小さい順にいくつめかまで (N_{state} 番目) までを電子の時間発展計算に含める点であり、これが計算の高速化につながる。異なる点としては、局所透熱表現はある種の透熱表現であること、すなわち derivative coupling が0になるような表現であるのに対して、局所擬透熱表現は、derivative coupling に関しては CSF と同等であるという点である (正確に言うと、CSF の derivative coupling 行列を線形変換したものが局所透熱表現の derivative coupling を与える)。また、重なり積分を用いずとも、既知の基底である CSF と局所擬透熱表現の変換が定義できる点も、異なる核座標における断熱状態の重なり積分を計算して断熱-局所透熱表現間の変換行列を求める局所透熱の方法とは異なっている。

本手法では、時刻 t から $t + \Delta t$ までの電子の時間発展は、時刻 t では瞬間的に以下のようなものになっている。

$$i\hbar \frac{\partial c_A}{\partial t}(t) = \sum_{B=1}^{N_{state}} \left[E_A(\mathbf{R}(t)) \delta_{AB} - \sum_k i\hbar \Gamma_{AB}^k(t) \dot{R}_k(t) \right] c_B(t) \quad (4.32)$$

実際には t と $t + \Delta t$ の間で時間発展行列の値は変化するが、本章の計算では上の式に現れる時間発展行列を使ってこの区間の時間発展を近似的に行っている。上の式の行列の次元を、適当な比較的小さい数 N_{state} にとることで、計算の効率化を図っている。なお、この効率化方法は、分子軌道の接続などとは独立なものであり、例えば素朴な分子軌道の入れ替えを用いる方法や、CSF derivative coupling を無視する近似などとも組み合わせることができる。上の式で、 Γ_{AB}^k は、局所擬透熱表現に対する derivative coupling である。こ

れは、CSF derivative coupling

$$X_{IJ}^k = \langle \Phi_I | \frac{\partial}{\partial R_k} | \Phi_J \rangle = \sum_{i,j} a_{ij}^{IJ} \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial R_k} | \phi_j \rangle \quad (4.33)$$

を使って以下のように書ける。

$$\Gamma_{AB}^k = \sum_{IJ} \gamma_{IJ}^{AB} X_{IJ}^k \quad (4.34)$$

$$\gamma_{ij}^{AB} = \sum_{IJ} T_{AI}^* T_{BJ} a_{ij}^{IJ} \quad (4.35)$$

ただし、実際の計算では、1 電子密度行列と 1 電子遷移密度行列という量を使っている。この局所擬透熱表現の方法では、時間発展を行った後に、変換行列を使って局所擬透熱基底の係数 $\{c_A\}$ を CSF 基底の係数 $\{C_I\}$ に変換する。その CSF の係数をとっておき、次の時間ステップに引き継ぐ。本研究ではこの方法を、上で述べた分子軌道を接続する方法と組み合わせて実装した。

4.6 計算 1(H_2CNH_2^+)

前章で述べた研究でも扱った H_2CNH_2^+ について、本章で開発した計算法についてのテスト計算を行った。初期条件や電子状態の計算レベルも前章のものと同様である。いくつか計算の精度に関係する条件を変えて計算を行った。具体的には、時間刻み Δt と、derivative coupling(dc) 項を無視するかしないかを変えて、4 通り計算を行った。CSF Ehrenfest 法に対する局所擬透熱表現の信頼性は、CSF や分子軌道の透熱性の程度に依存するため、透熱性の指標である dc 項が無視できるかどうかという観点は、この方法の成否に関わって重要であるため、このような計算を行うのである。

4.7 結果 1(H_2CNH_2^+)

まず、全エネルギーの保存に注目して、比較を行った。さらに、いくつかの物理量についても、比較した。断熱電子状態の占有数に関して、比較した。Mulliken 電荷についても比較した。

Fig. 4.1 と Fig. 4.2 に時間変化を示す。それぞれ、derivative coupling (dc) 項を無視しないケースにおける $\Delta t = 0.01\text{fs}$ と $\Delta t = 0.001\text{fs}$ に相当する結果である。前章の結果と同様に、電子基底状態と第一励起状態の population は、非断熱効果の強い領域を通過する前後で逆転する。また、ラビ振動に似た振動が population の逆転後に起こっていることも分かる。これらの図を見比べれば、この 2 つの計算条件は、ほとんど同じ結果を与えていることが分かる。

このことをより明確に見るために、異なる計算条件同士を直接的に比較できるような図を示す。Fig. 4.5 と Fig. 4.7 に、縦軸の値の範囲を狭くして、4つの計算条件のうちの2つの結果を並べてプロットしたものを示す。Fig. 4.5 には、 $\Delta t = 0.01\text{fs}$ の下で、dc 項を無視する (without dc) ものとししないもの (with dc) をプロットした。Fig. 4.6 では、dc 項を無視しない条件の下での、 $\Delta t = 0.01\text{fs}$ と $\Delta t = 0.001\text{fs}$ による結果を比較している。Fig. 4.7 では、 $\Delta t = 0.001\text{fs}$ で dc 項を無視したものとししないものを比較している。

これらの図はすべて、時間刻みの大きさや dc 項を無視するかしないかといった計算条件は、非常に僅かしか電子状態の population に影響しないということを示す。

次に、全エネルギーがどの程度保存しているかを見よう。Fig. 4.8 にすべての計算レベルでの全エネルギーの比較を行ったものをプロットした。図から、dc 項を無視してもしなくても全エネルギーの保存の程度にはほとんど影響がないと分かる。時間刻み $\Delta t = 0.01\text{fs}$ のとき、前エネルギーには 3mHartree 程度の変化が見られる。時間刻み $\Delta t = 0.001\text{fs}$ の結果は、非常に良く全エネルギーが保存した (誤差は 0.5mHartree よりも小さい)。

電子ダイナミクスの結果についても、異なる計算条件間で比較を行った。まず、Fig. 4.9 に、最も精度が良いと考えられる、 $\Delta t = 0.001\text{fs}$ で dc 項を無視しない計算条件での原子 C と原子 N 上の Mulliken 電荷の時間変化を示す。前章で見たのと同様な、非断熱カップリングの強い領域を通過 (これは時刻 4.5fs 程度で起こる) した後の電荷の時間的な振動が見られる。この $\Delta t = 0.001\text{fs}$ で dc 項を無視しない計算条件と、dc 項を無視し、 $\Delta t = 0.01\text{fs}$ とする計算条件を比較したプロットを Fig. 4.10 に示す。これまで見てきた量と同様に、2つの計算条件で結果はほとんど一致している。両者の差は時間が経過するにつれて大きくなっていき、時刻 10fs では依然として僅かであるものの、差ははっきりと認識できる。

前章で用いたような分子軌道の順番を入れ替える方法においては、断熱電子状態の population や Mulliken 電荷等の時間変化に不連続的な振る舞いが見られることがある。実際、前章の結果はそのような振る舞いを含んでいる。本章で用いた方法では、そのような不連続的な振る舞いは見られなかった。この点でも改善していると言える。

4.8 結論 1(H_2CNH_2^+)

電子状態計算を (打ち切り型の) 配置間相互作用に基づく Ehrenfest ダイナミクス計算の従来の定式化においては、電子状態の時間発展において基底としての配置関数 (CSF)、したがって分子軌道をどのように接続するかという観点が不足していた。従来はこれを、理論式ではなく計算アルゴリズムの中に人為的に組み込んでいた。それに対して本研究では、CSF-Ehrenfest 法の

定式化で書けていた要素を補うことで、形式的に厳密 (Ehrenfest 法と与えられた電子状態計算の近似の中で厳密と言う意味) であり、計算式自体が計算コードと完全に対応していて、人的な操作を必要としないような式を導出した。すなわち、原則としては理論式さえ忠実に実装すれば所望の計算が実装可能であるような計算式を純理論的に与えた。さらにこれとは独立な観点から、計算を効率化する方法も考案した。この効率的な方法は、Persico によって提案された局所透熱表現の類似であり、局所擬透熱表現と名付けた。この2つの新しい計算理論を組み合わせた計算コードを開発し、テスト計算を行った。計算条件として、derivative coupling の関与する項を無視するかしないか、時間発展計算の時間刻みとして長いものと短いものどちらを採用するかを変えて4条件について行い、比較した。短い時間刻みのものにおいては、derivative coupling を含めるか否かに関わらず 10fs の時間発展計算の間、全エネルギーは非常に良く保存した。長い時間刻みの場合は僅かにエネルギー保存が悪くなった。しかし、電荷や占有数といった重要な物理量については、時間刻み、derivative coupling どちらの計算条件についても誤差はほとんど見られなかった。時間刻みの大小の方が derivative coupling の有無に比べて計算結果に対する大きいことが分かった。

本手法は従来の CSF-Ehrenfest 計算法に比べて、分子軌道の正準性に依拠しないという点において汎用性が高いと考えられる。そのため、今回用いた RHF 参照の CISD 意外にも、様々種類の配置間相互作用 (CI) 計算に適用が可能であると考えられる。本手法が適用できるための条件としては、ある種の変分原理がある。すなわち、同じ種類の分子軌道 (あるいはそれに相当するもの) の集合に属する軌道間での“回転”(直交変換) によって変分空間が変化しないような条件で電子状態が計算されることが必要である。反手法の現在の実装では、解析的な微分を使っているが、計算スキームをうまく工夫すれば、(Persico らが局所等熱表現を計算する際に行っているように) 数値的に行うこともできる。

例えば、CASSCF、MRCI、LCI、DFT-CI、CDFT-CI 等への拡張が考えられる。このうち、はじめの2つについては計算精度を高める方向性の発展となり、残りの3つについては効率的な計算法を求める方向性での発展となる。後者の方向性での発展としてもっと単純なものとして、time domain DFT への軌道の接続の概念を適用することも考えられる。もともとの time domain DFT と完全に等価な計算もできるし、より柔軟な計算手法へと発展させることもできると考えられる。

4.9 計算 2(H_2CBH_2^- とエチレン)

H_2CNH_2^+ に類似した別の分子についても同様な計算を行った。具体的には、 H_2CBH_2^- とエチレンについて計算した。計算条件 (時間刻み・dc 項の有

無)・計算レベルは同様なものを用いた。初期条件についても第一励起状態、二面角 60° とした。

4.10 結果 2(H_2CBH_2^- とエチレン)

H_2CNH_2^+ のときと同様な図を示していく。Fig. 4.11 に、4つの計算条件での全エネルギーを並べてプロットした。ここでも、dc 項を無視するかどうかは大きな差を与えない (グラフの区別がほとんどつかない) ことが分かる。 H_2CNH_2^+ の場合と同様に、 $\Delta t = 0.001 fs$ の場合はほとんど全エネルギーが変化せず、 $\Delta t = 0.01 fs$ の場合は数 mHartree 程度の誤差が生じる。Fig. 4.12 には、一つの計算条件での断熱状態 population の時間変化をプロットしている。 H_2CNH_2^+ の場合と異なり、population の逆転は見られないが、やはり大きく変化しており、非断熱効果が強く作用していることが分かる。Fig. 4.13、Fig. 4.14、Fig. 4.15 にはそれぞれ、dc 項を考慮した場合に時間刻みが大きいときと小さいとき、時間刻みが大きい場合に dc 項を無視するときとしないとき、時間刻みが小さい場合に dc 項を無視するときとしないときの断熱状態 population の比較を縦軸の値の範囲を小さくして行っている。どの計算条件でも大差ないことが見て取れるが、興味深いことに、時刻によっては時間刻みよりも dc 項の有無の方が影響が大きいことがあると分かる。Fig. 4.16 に B 原子と C 原子の電荷の時間変化を示す。 H_2CNH_2^+ の場合のように交差していないが、やはり振動的な振る舞いを示している。

続いてエチレン分子についての計算結果を示す。Fig. 4.17 に、4条件のもとの全エネルギーの時間変化を示す。やはり他の分子と同様な傾向があるが、エチレンの場合は、時間刻みが大きい場合でも、十分に全エネルギーが保存している。次に、一つの計算条件に対する断熱状態 population を Fig. 4.18 に示す。エチレンの場合は、第一励起状態から基底状態ではなく第三励起状態に非断熱遷移することが分かる。エチレンのポテンシャル面が、そのように第二、第三励起状態の交差を持つことは、森ら¹¹の計算ともコンシステントである。これまでと同様に、Fig. 4.19、Fig. 4.20、Fig. 4.21 に dc 項を考慮した場合に時間刻みが大きいときと小さいとき、時間刻みが大きい場合に dc 項を無視するときとしないとき、時間刻みが小さい場合に dc 項を無視するときとしないときの断熱状態 population の比較を縦軸の値の範囲を小さくして行っている。これまでと同様に、計算条件による違いは僅かであるが、エチレンの場合は、dc 項を無視するかしないかが population に対しては、時間刻みよりも大きな影響を与えていることが分かる。最後に、2つの炭素原子の電荷をプロットしたものを Fig. 4.22 に示す。同種の原子の間ながら、電荷を高速にやり取りするという興味深い結果が得られている。

4.11 結論 2(H_2CBH_2^- とエチレン)

系を変えても、今回考慮した計算条件の変化に対してはほとんど影響を受けないという同様の結果を得た。ただし、時間刻みと dc 項のどちらによる変化が大きいかについては対象とする量や系によって違いが生じ得ることが分かった。また、エチレンの場合のように、似た系で同じ計算レベルでも、非断熱遷移の起こり方が他の系と違うものが存在することも興味深い結果である。 H_2CNH_2^+ と H_2CBH_2^- の場合の主な違いは、前者では非断熱遷移後の電荷の振動に伴って、C と N のどちらの電荷が大きいかが変わるの (電荷のプロットが交差する) に対して、後者では電荷の大小の関係は保たれている。非断熱遷移によって前者では population が逆転し、後者ではしなかったことから、前者の方が、透熱的な波動関数と断熱的な波動関数の違いが大きく、したがって透熱表現に対する電子ハミルトニアン non-diagonal 項が大きく、透熱状態の population が移動しやすいと考えられ、電荷は電子キャラクターを表すという意味で透熱的な量であるから、その影響を受けているのだと思われる。

以上のように興味深い結果も得られたため、今回の方法を、今後もっと複雑な系に適用した際に、どのような結果が得られるかに興味を持たれる。

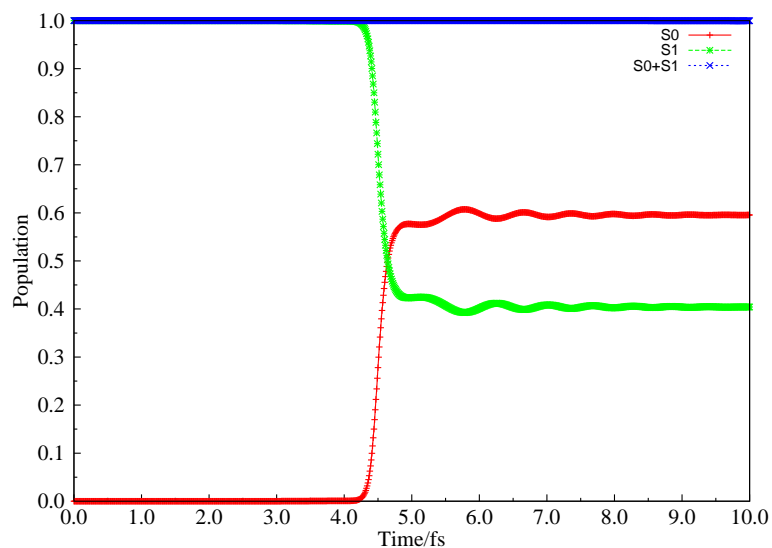


Fig. 4.1: 時間刻み $\Delta t = 0.01$ fs で derivative coupling 項を考慮した場合の断熱状態の population の時間変化.

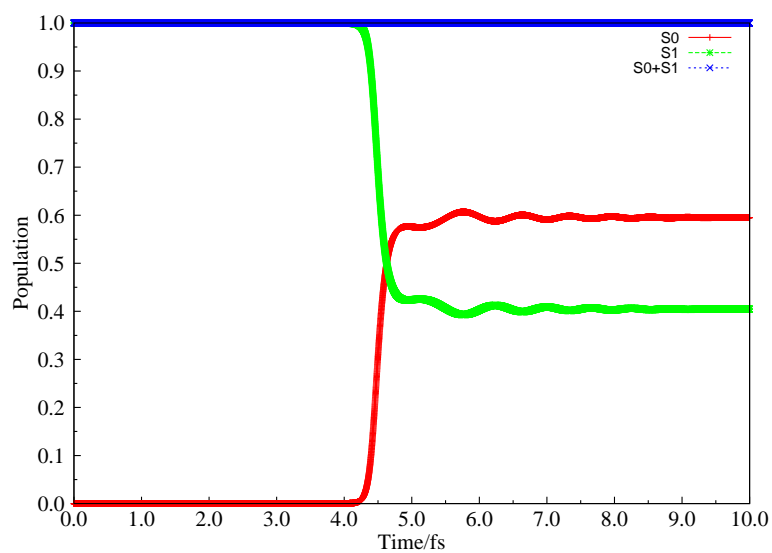


Fig. 4.2: 時間刻み $\Delta t = 0.001$ fs で derivative coupling 項を考慮した場合の断熱状態の population の時間変化.

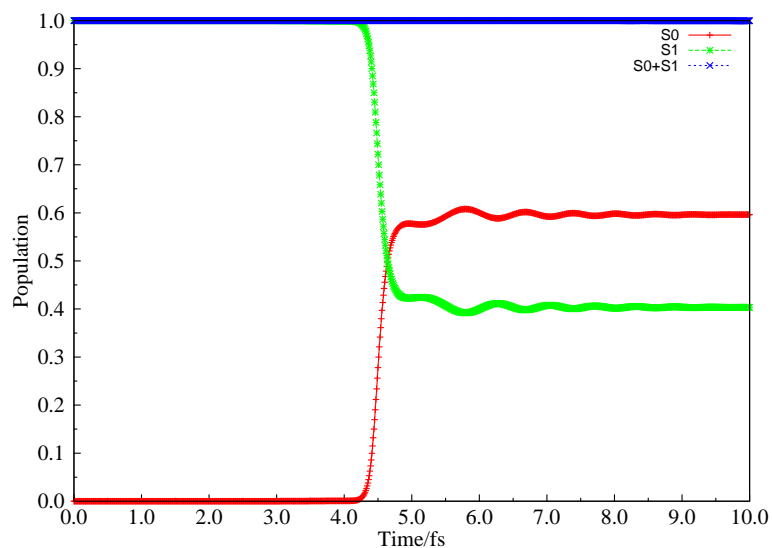


Fig. 4.3: 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で derivative coupling 項を無視した場合の断熱状態の population の時間変化.

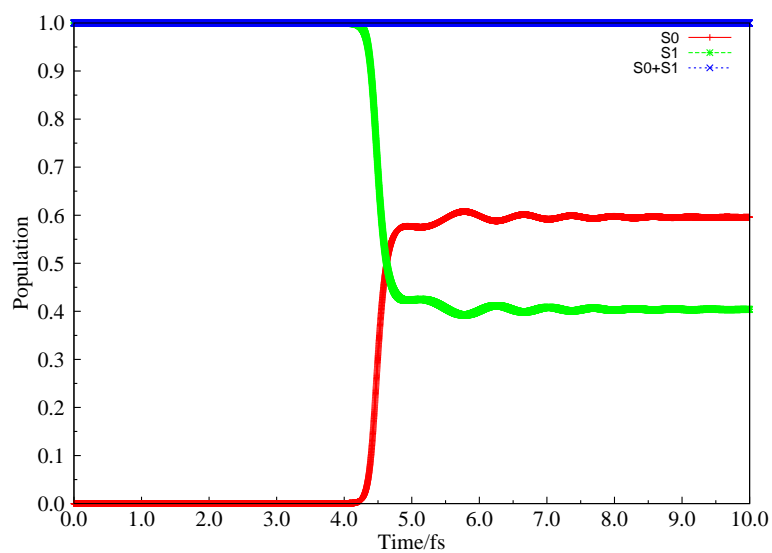


Fig. 4.4: 時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で derivative coupling 項を無視した場合の断熱状態の population の時間変化.

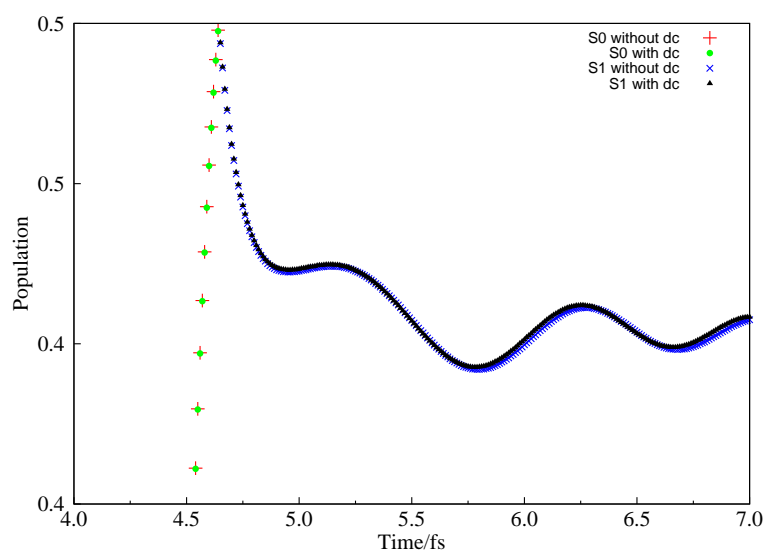


Fig. 4.5: 異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で、derivative coupling (dc) 項を無視したものと dc 項を考慮したものを比較している.

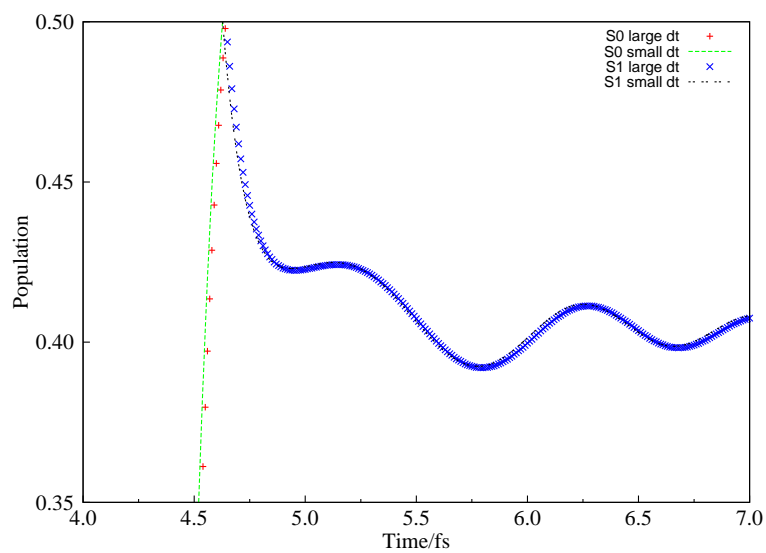


Fig. 4.6: 異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. derivative coupling (dc) 項を考慮する条件で、時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ と $\Delta t=0.001\text{fs}$ の結果を比較している.

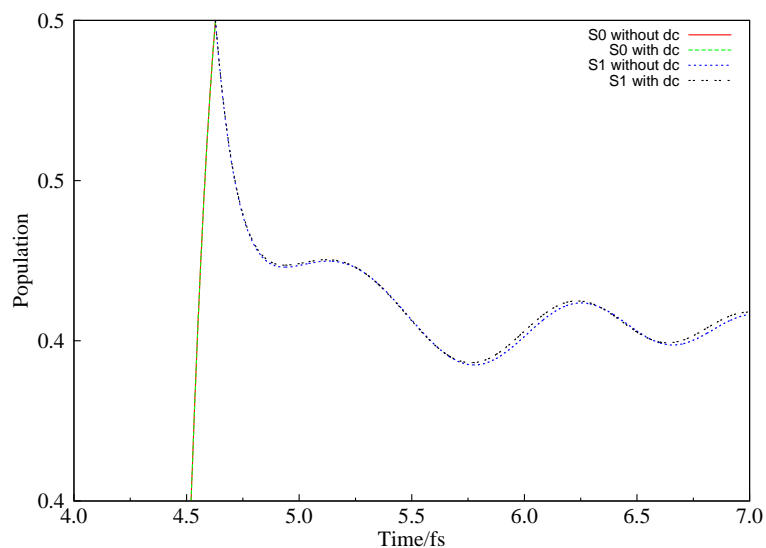


Fig. 4.7: 異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. 時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で、derivative coupling (dc) 項を無視したものと dc 項を考慮したものを比較している.

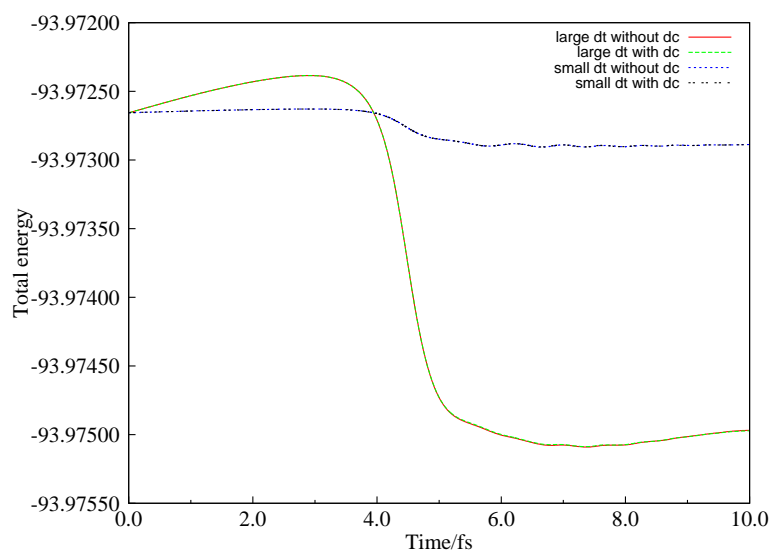


Fig. 4.8: 全エネルギーの時間変化. 異なる4通りの計算条件すべてをプロットしている.

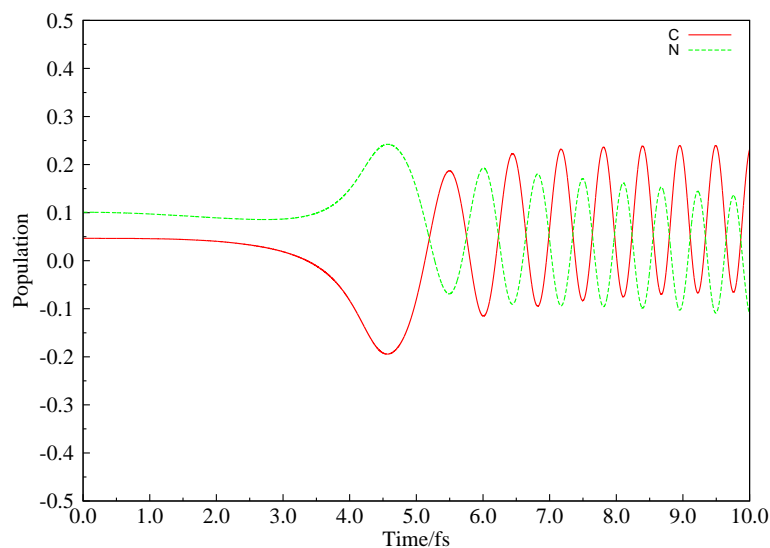


Fig. 4.9: 時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で derivative coupling 項を考慮した場合の炭素 C と窒素 N の Mulliken 電荷の時間変化.

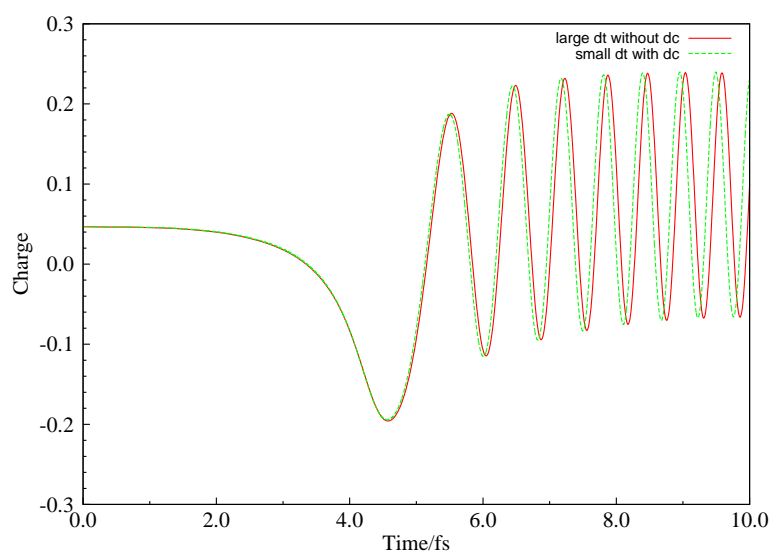


Fig. 4.10: 異なる計算条件間の、炭素 C の Mulliken 電荷の時間変化の比較. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で dc 項を無視したものと、時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で dc 項を考慮したものとのプロットしている.

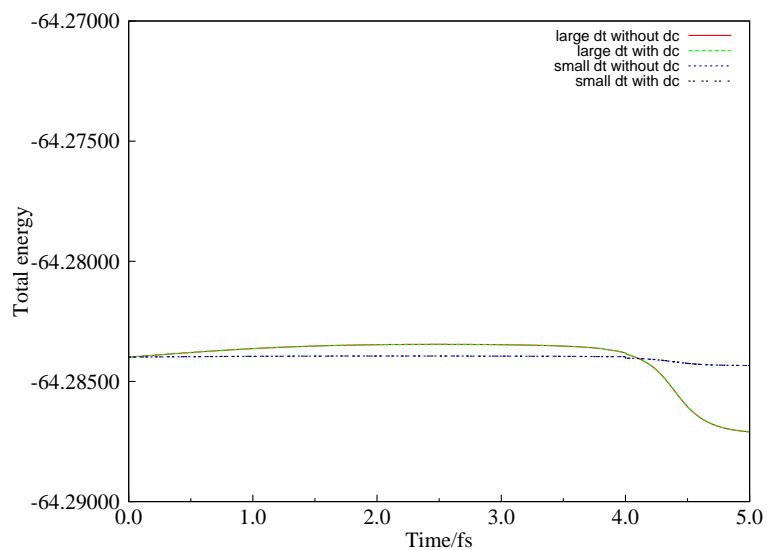


Fig. 4.11: H_2CBH_2^- の全エネルギーの時間変化. 異なる4通りの計算条件すべてをプロットしている.

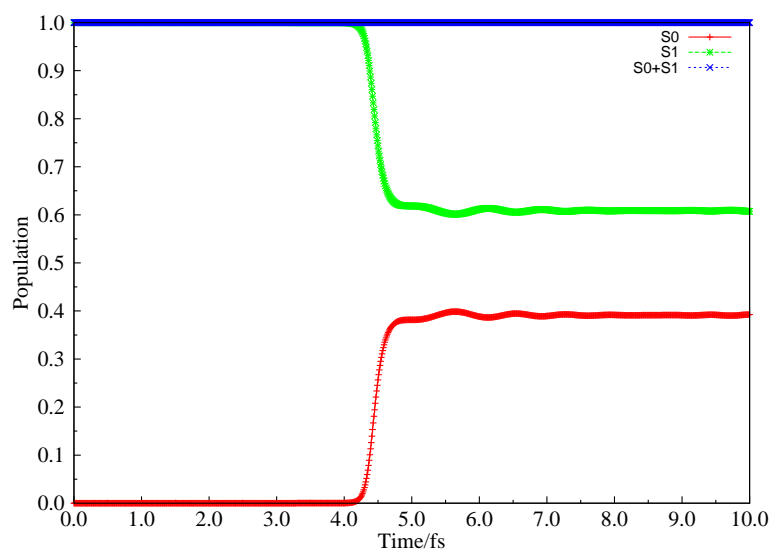


Fig. 4.12: H_2CBH_2^- の計算で時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で derivative coupling 項を無視した場合の断熱状態の population の時間変化.

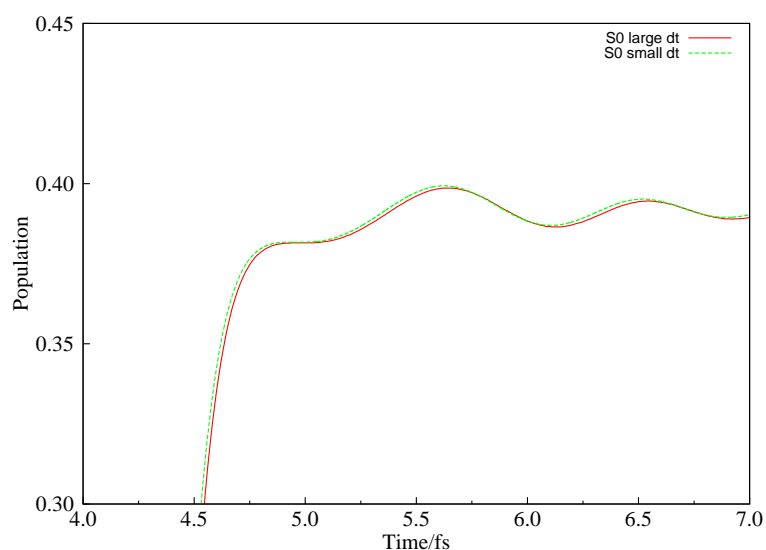


Fig. 4.13: H_2CBH_2^- についての、断熱状態の population の時間変化の異なる計算条件間の比較. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ と時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で dc 項を考慮した場合の結果をプロットしている.

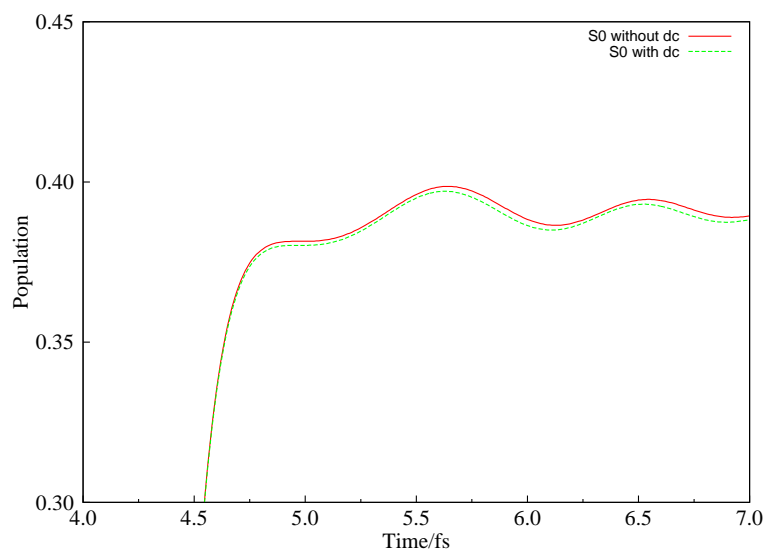


Fig. 4.14: H_2CBH_2^- についての、断熱状態の population の時間変化の異なる計算条件間の比較. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で dc 項を考慮した場合と無視した場合の結果をプロットしている.

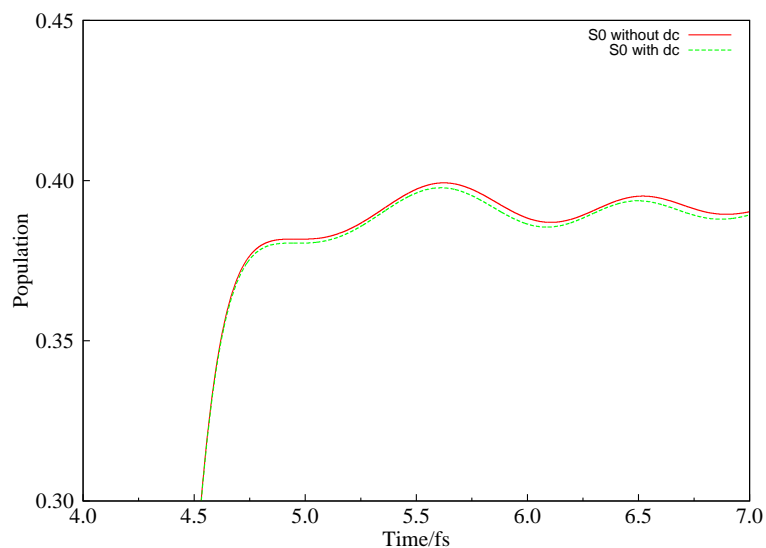


Fig. 4.15: H_2CBH_2^- についての、断熱状態の population の時間変化の異なる計算条件間の比較. 時間刻み $\Delta t=0.001\text{fs}$ で dc 項を考慮した場合と無視した場合の結果をプロットしている.

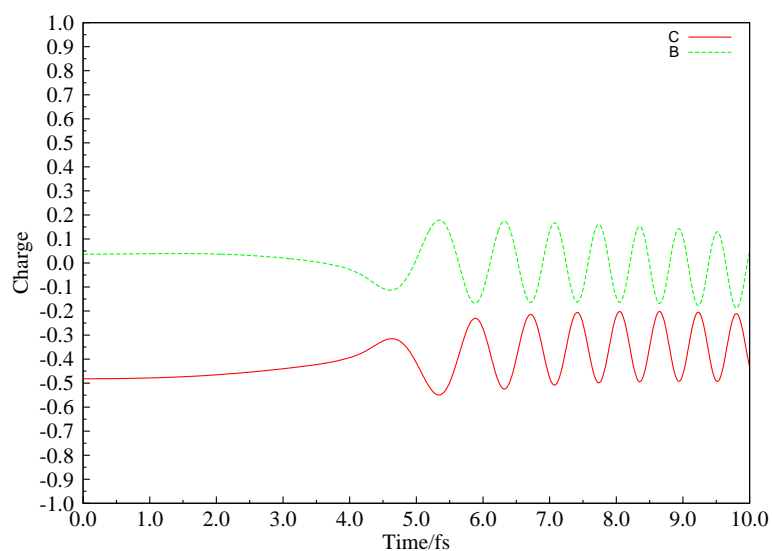


Fig. 4.16: H_2CBH_2^- について時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で derivative coupling 項を考慮した場合のホウ素 B と炭素 C の Mulliken 電荷の時間変化.

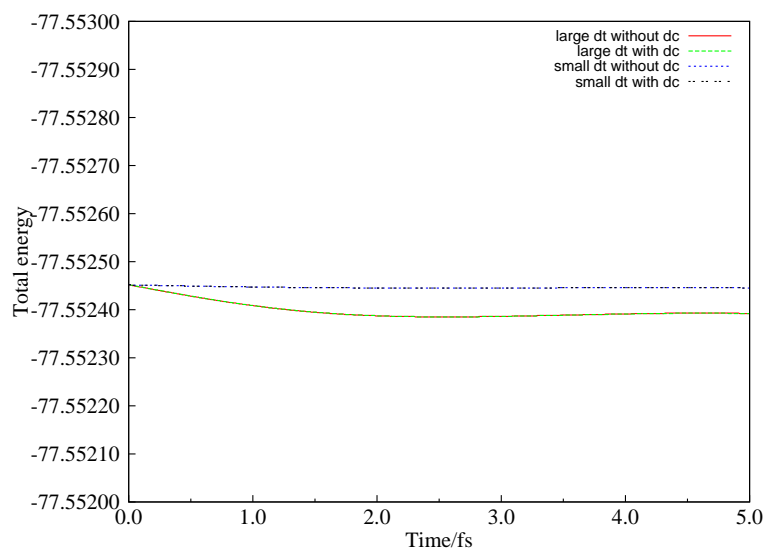


Fig. 4.17: エチレンの全エネルギーの時間変化. 異なる4通りの計算条件すべてをプロットしている.

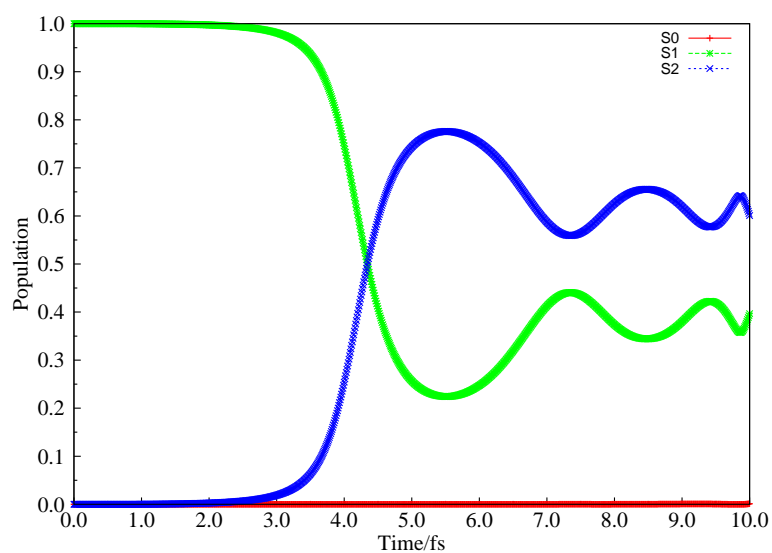


Fig. 4.18: エチレンについての、断熱状態の population の時間変化. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で dc 項を無視した場合.

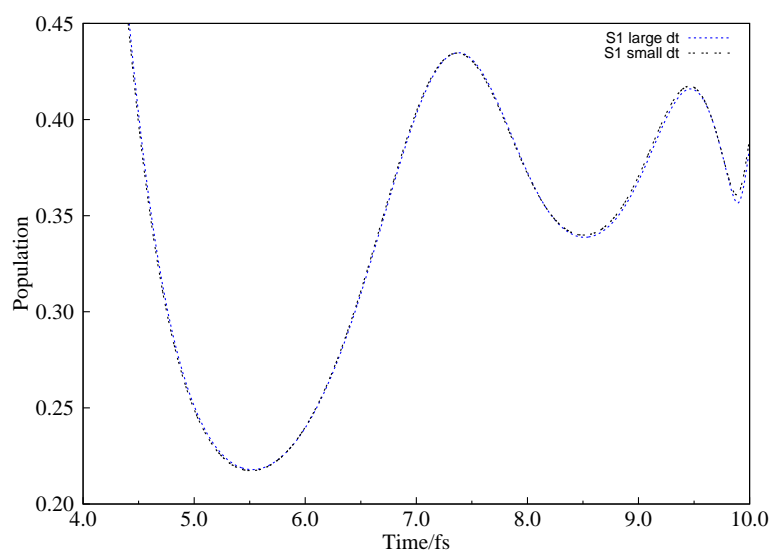


Fig. 4.19: エチレンについての、異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. derivative coupling (dc) 項を考慮する条件で、時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ と $\Delta t=0.001\text{fs}$ の結果を比較している.

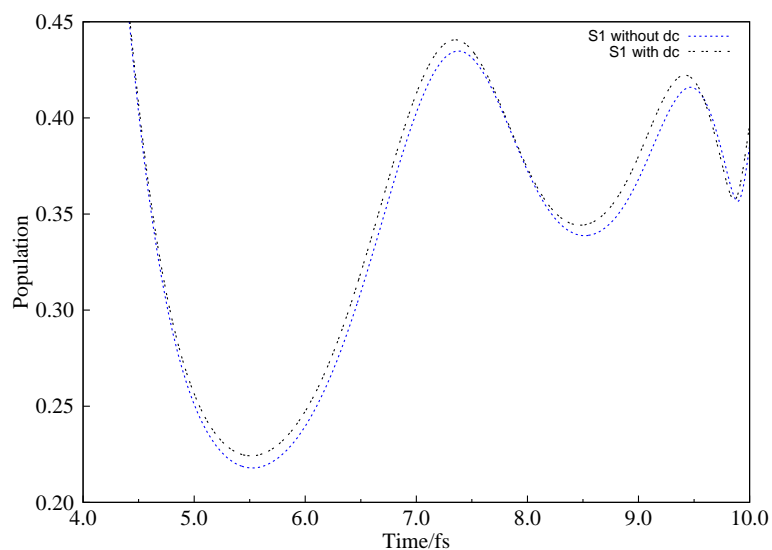


Fig. 4.20: エチレンについての、異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. 時間刻み $\Delta t=0.01\text{fs}$ で、dc 項を考慮する条件したものと無視したものの結果を比較している.

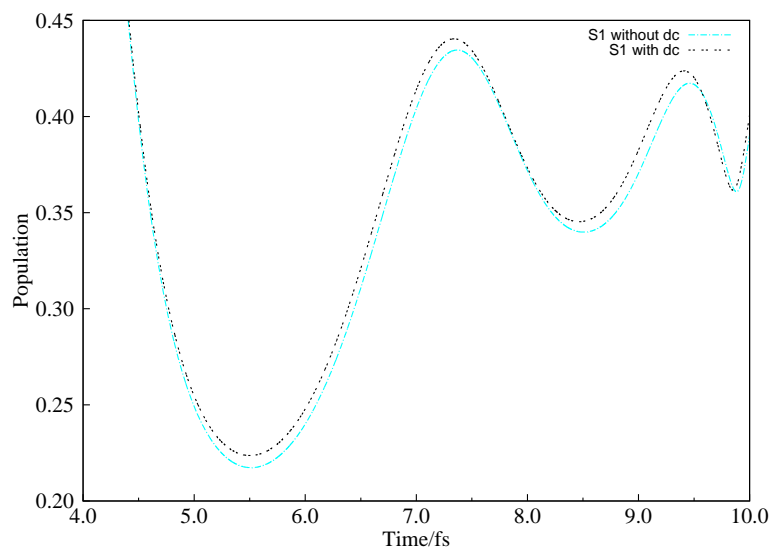


Fig. 4.21: エチレンについての、異なる計算条件の間の断熱状態の population の時間変化の比較. 時間刻み $\Delta t=0.001$ fs で、dc 項を考慮する条件したものと無視したものの結果を比較している.

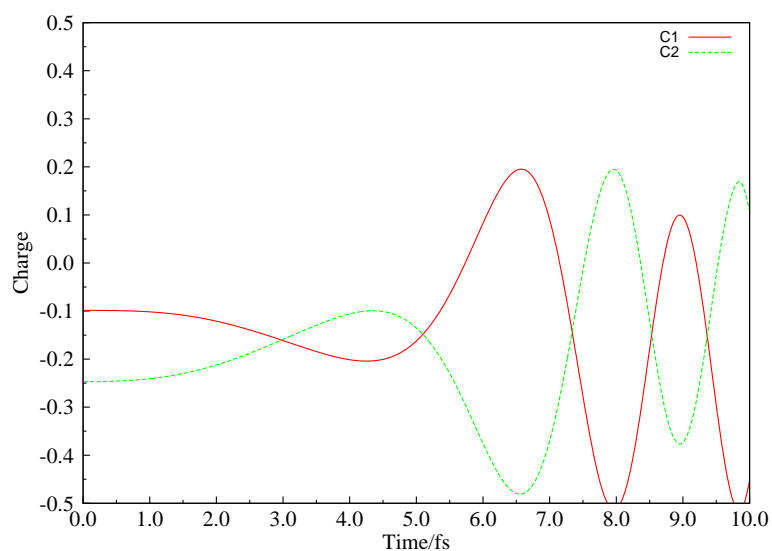


Fig. 4.22: エチレンについて時間刻み $\Delta t=0.01$ fs で derivative coupling 項を考慮した場合の 2 つの炭素の Mulliken 電荷の時間変化.

参考文献

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, Chem. Rev., **2012**, 112, 499-542.
- [2] G. Granucci, M. Persico and A. Toniolo, J. Chem. Phys., **2001**, 114, 10608-10615.
- [3] F. Plasser, G. Granucci, J. Pittner, M. Barbatti, M. Persico, and H. Lischka, J. Chem. Phys., **2012**, 137, 22A514-22A526.
- [4] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico and H. Lischka, WIREs Comput. Mol. Sci., **2014**, 4, 26-33.
- [5] M. Amano and K. Takatsuka, J. Chem. Phys., **2005**, 122, 084113-084125.
- [6] T. Yonehara, and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 4987-5016.
- [7] G. A. Worth and L. S. Cederbaum, Annu. Rev. Phys. Chem., **2004**, 55, 127-158.
- [8] C. F. Craig, W. R. Duncan and O. V. Prezhdo, Phys. Rev. Lett., **2005**, 95, 163001-163005.
- [9] W. R. Duncan, C. F. Craig and O. V. Prezhdo, J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 8528-8543.
- [10] M. W. Schmidt et al., J. Comput. Chem., **1993**, 14, 1347-1363.
- [11] T. Mori et al., J. Phys. Chem. A, **2012**, 116, 2808-2818.
- [12] T. Neuheuser, M. von Arnim and S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta, **1992**, 83, 123-139.
- [13] S. Grimme and M. Waletzke, J. Chem. Phys., **1999**, 111, 5645.
- [14] B. Kaduk, T. Kowalczyk and T. Van Voorhis, Chem. Rev., **2011**, 112, 321-370.

第5章 Acedan分子の無放射緩和過程に関する研究

本章の内容

前章までで、CSF Ehrenfest 法による、非断熱過程の電子ダイナミクスについての計算結果を示してきた。一方、実際の超高速分光学的な測定においては、このような“電子ダイナミクス”よりも遅い時間スケールの、原子核の(振動自由度の)運動が観測される¹⁻⁴。仮にそのような測定においても電子ダイナミクスが重要になるあるいは、何らかの形で観測されうるとしても、まずは分子振動に着目して研究を行い、系の従う全体的なダイナミクスを把握しておくことが必要になると考えられる。本章では、Acedan という分子の光化学過程について、ダイナミクス手法ではなく、純粹に電子状態計算を用いてアプローチする。構造最適化計算により、安定構造の計算に加え、円錐交差と呼ばれる断熱電子状態の固有エネルギーが縮退する分子構造を求め、非断熱遷移による無放射的緩和のメカニズムと、その過程において生じ得る振動ダイナミクスを議論することを目的としている。

5.1 背景

Laurdan⁵ と呼ばれる、ナフタレン環の一方にジメチルアミノ基が、もう一方に長い側鎖を持つケトンが置換された分子の光化学過程が、Joo らによって実験的に研究された⁷。Joo らは時間分解蛍光によって超高速分光を行い、Fig. 5.1 に示すような蛍光スペクトルの時間変化から励起状態ダイナミクスを観測した。その際に、励起状態と基底状態のエネルギー差に相当する発光スペクトルが高速な時間スケールで起こることと、コヒーレントな分子振動に相当すると考えられる、シグナルの時間ビートが得られることが見いだされた。彼らは、Laurdan のケトンの側鎖をメチル基に置き換えた分子である Acedan⁶ について密度汎関数法による基底状態の計算と、CIS 法による励起状態の安定構造の計算を行い、分子は始めの光吸収により第二励起状態 (S_2 状態) に励起し、その後円錐交差を通じて第一励起状態 (S_1 状態) に非断熱遷移を伴う無放射緩和したと推測している。さらに、コヒーレント分子振動のモードを帰属している。このような振動は、主にナフタレン骨格の振動モードであると結論している。

一方、これとは別に、Laurdan の側鎖をメチルではなくエチル基に置き換えた Prodan⁵ という分子について、より高精度な励起状態計算法である SAC-CI 法で計算を行った研究⁸ がある。Fukuda らによるこの研究では、Prodan の吸収スペクトルと発光スペクトルが計算されている。彼らの研究は溶媒の効果に焦点を当てたものであるが、気相の計算もしており、大きな傾向としては差はない。Fukuda らの計算によると、Prodan の基底状態の安定構造に対する励起状態の光吸収強度は、第三励起状態 (S_3 状態) が最も高く、 S_1 状態がその次であり、 S_2 状態の吸収強度は 0 である。Prodan と Acedan が同様な励起状態を持つと仮定すると、このことは Joo らの計算と矛盾する。計算精度を考えると、Fukuda らの結果の方が正しいと予想される。特に、Table 5.1 から分かるように、 S_2 状態は HOMO 軌道より 4 つもエネルギー準位の低い占有軌道から励起した配置が含まれる。このような複雑な状態を考慮するには、ある程度電子状態計算のレベルを (Joo らの用いたものに比べて) 上げる必要があるであろう。Fukuda らは、Prodan の光吸収は波長によっては (正確に言うと十分に短波長ならば) 第三励起状態が主であり、円錐交差を介して第一励起状態へと無放射緩和するパスがあるのではないかと推測している。それ以上のことは彼らは述べていないが、第三励起状態と第二励起状態の間の円錐交差、第二励起状態と第一励起状態の間の円錐交差の順に、2 つの円錐交差を介して非断熱遷移による無放射緩和が起こるのだとすると、興味深いプロセスと見てよいと考えられる。

本研究では、円錐交差の構造を求めることのできる電子状態計算法である、CASSCF 法を用いて、Acedan 分子について計算を行った。Acedan 分子における無放射緩和が高速に起こる可能性と、その結果生じるコヒーレントな分子振動について議論することを最終目標として、円錐交差や励起状態の安定構造などを求めた。 S_3 状態から S_1 状態へと遷移し得るパスを求めるために、 S_3 と S_2 の間の円錐交差と、 S_2 と S_1 の間の円錐交差の構造を、円錐交差最適化計算によって求めた。緩和が超高速に起こるか可能性があるかないかは、例えば垂直励起した時のポテンシャルエネルギーが、緩和のチャンネルである円錐交差のエネルギーよりも高いか低いかで判断することとした (Fig. 5.2、Fig. 5.3 参照)。

計算レベルとしては、SA-4-CASSCF/6-31G* という条件を用いた。計算には、Molpro プログラム⁹ を用いた。

5.2 計算結果

はじめに基底状態の安定構造を計算した。この構造における電子励起状態のエネルギーと光の吸収強度に相当する振動子強度 (oscillator strength) を Table 5.2 に示す。振動子強度の傾向は、Fukuda らによる Prodan の計算の結果と同様に、 S_2 状態が禁制で、 S_3 状態が最も強いという結果になっている。

さらに、 S_1 状態の安定構造について、同様の計算を行った結果を示す。これは、発光スペクトルに相当するものである。Fukuda らの発光スペクトルに関する計算結果においては、 S_1 状態が、吸収のときと比べて振動子強度が見られた。この点は異なっている。本研究の発光スペクトルの計算において、 S_2 状態が依然として禁制状態になっている。もし、基底状態から光吸収して S_3 状態に遷移した後 S_1 の安定状態に構造が変化し、電子状態も S_1 状態に緩和するとして、基底状態の安定構造における S_3 状態と、 S_1 状態の安定構造の S_1 状態がどのように接続されるのかが興味深いと言える。すなわち、禁制状態がどのように関わってくるのかということが自明でない。

次に、円錐交差についての構造最適化計算¹⁰⁻¹³を行い、 S_2/S_3 の円錐交差(英語の頭文字をとって ci と略記する)と、 S_1/S_2 の ci の構造を得た。なお、基底状態の最安定構造が、ジメチルアミノ基の片方のメチル基がナフタレンのつくる面から外れた構造をとるため、励起状態の構造はすべてそのような非平面構造を求めた。以降では、必要に応じて、Acedan の各最適化構造のうち、基底状態の安定構造と第一励起状態の安定構造を $\text{opt}(S_0)$ と $\text{opt}(S_1)$ で表し、励起状態間の円錐交差を $\text{ci}(S_2/S_3)$ などと表すことにする。Fig. 5.4 に $\text{Opt}(S_0)$ と $\text{ci}(S_2/S_3)$ の構造を重ねた図を示す。ナフタレン骨格に違いが現れていることが分かる。これらの構造のそれぞれの電子状態のエネルギーを、Fig. 5.5 にプロットする。このエネルギーダイアグラムから、基底状態で光吸収し第三励起状態に遷移した後、 S_3/S_2 間の円錐交差と S_2/S_1 間の円錐交差を順に通じ、第一励起状態のポテンシャル面の安定構造に行き着くパスは、図の各点の間のエネルギー障壁が高すぎなければ可能であることが分かる。すなわち、非断熱遷移を介して超高速的に電子状態が緩和していく可能性がある。ただし、途中で S_3 や S_2 の安定構造にトラップされてしまい、超高速なコヒーレント核波束のダイナミクスでなくなってしまう可能性も否定できない。 S_3 や S_2 の構造最適化を行ったところ、どちらも、ジメチルアミノ基がナフタレン骨格の面内に位置する、平面構造に収束した。このことから、 S_3 や S_2 の安定構造にトラップされるまでの間には、ジメチルアミノ基の片方のメチル基の二面角が変化する必要がある可能性がある。この変化は遅いと考えられるので、安定構造にトラップされる前に緩和が高速に完了するというシナリオが考えられる。円錐交差の途中にバリアが生じる可能性もあるため、無放射緩和の各ステップにおける構造、 $\text{Opt}(S_0)$ 、 $\text{ci}(S_2/S_3)$ 、 $\text{ci}(S_1/S_2)$ 、 $\text{Opt}(S_1)$ のうち、隣り合う構造の核座標の内分点で表される構造についてエネルギー計算を行った。内分の比は、1:1、1:3、3:1 の3通りを試した。このうち、今回の Acedan の計算における CASSCF の活性軌道として想定している、カルボニルの n 軌道を含み、ナフタレン骨格における π 軌道を十分に含むような軌道に計算が収束したものを採用し、ポテンシャルエネルギーダイアグラムを書いた (Fig. 5.6)。図は、左から $\text{Opt}(S_0)$ 、 $\text{Opt}(S_0)$ と $\text{ci}(S_2/S_3)$ の 1:3 内分点、 $\text{ci}(S_2/S_3)$ 、 $\text{ci}(S_1/S_2)$ と $\text{ci}(S_2/S_3)$ の 1:3 内分点、 $\text{ci}(S_1/S_2)$

と ci(S₂/S₃) の 1:1 内分点、ci(S₁/S₂)、Opt(S₁) と ci(S₁/S₂) の 1:3 内分点、Opt(S₁) の順にこれらの構造に対応する電子励起状態のポテンシャルエネルギーをプロットしている。この図から、すくなくとも S₃ から S₂ までは超高速的に緩和する可能性が高いことが分かる。

続いて各構造が互いにどのように異なっているのかを見よう。そのために、各原子についた番号を Fig. 5.7 に示す。簡単のために、Acedan のナフタレン環を、C₉、C₅、C₂、C₁、C₃ の属する上側の炭素と、C₁₀、C₈、C₄、C₇、C₆ が属する下側の炭素に分けて、上側と下側の結合の長さに注目して解析する。また、縦方向の結合、C₉–C₁₀、C₂–C₄、C₃–C₆ についても解析する。まず、Table. 5.4 に、各構造における、上側に属する炭素間の共有結合の長さを示す。ただし、このままでは分かりにくいので、基底状態の安定構造を基準にして、結合が長くなったか短くなったかが分かりやすくなるように、各結合長から基底状態の結合長を引いたものを Table. 5.5 に示す。さらに、これらの表を棒グラフにしたものそれぞれ Fig. 5.8 と Fig. 5.9 に示す。この図から、例えば、S₁ の安定構造と S₂/S₁ 円錐交差では、左側のベンゼン環の左側の結合が伸び、その右となりの結合は縮んでいることが分かる。S₃/S₂ 円錐交差ではこれらと対称的に、左側のベンゼン環の左側の CC 結合は縮み、その右となりの結合が伸びている。また、この構造では、右側のベンゼン環の右側の結合が非常に長くなっている。下側の炭素についても同様なものを、Table. 5.6 と Table. 5.7、Fig. 5.10 と Fig. 5.11 に示す。下側については、S₁ の安定構造と S₂/S₁ 円錐交差では、左側のベンゼン環の結合がどちらも短くなっているのが特徴的である。S₃/S₂ 円錐交差については、まず左側のベンゼン環の左側の結合が非常に長くなっているという特徴がある。それ以外には、結合長が交互に長くなったり短くなったりしている (結合交代)。縦方向の結合、C₉–C₁₀、C₂–C₄、C₃–C₆ についても同様なものを、Table. 5.8 と Table. 5.9、Fig. 5.12 と Fig. 5.13 に示す。縦の結合長に関しては、真ん中の結合が長くなるのは共通の特徴である。S₃/S₂ 円錐交差については右端の縦方向結合も他の構造と比べて長くなっている。

以上をまとめると、Acedan 分子については、光吸収で第三励起状態に遷移した後、円錐交差を介して順次非断熱遷移によって無放射緩和が起こるパスがあり得、それが超高速に起こる可能性もある。円錐交差および第一励起状態の安定構造は、それぞれ特徴的なひずみ方をしており、S₁ の安定構造と S₂/S₁ 円錐交差は比較的近く、S₃/S₂ 円錐交差は両者と異なる構造的な特徴をもっている。ナフタレン環に関するこれらのひずみが、超高速的に無放射緩和が起こった際の、コヒーレントな分子振動の生成に関わってくる可能性があり、理論・実験の両面からの研究が有意義な展開を見せる可能性がある。

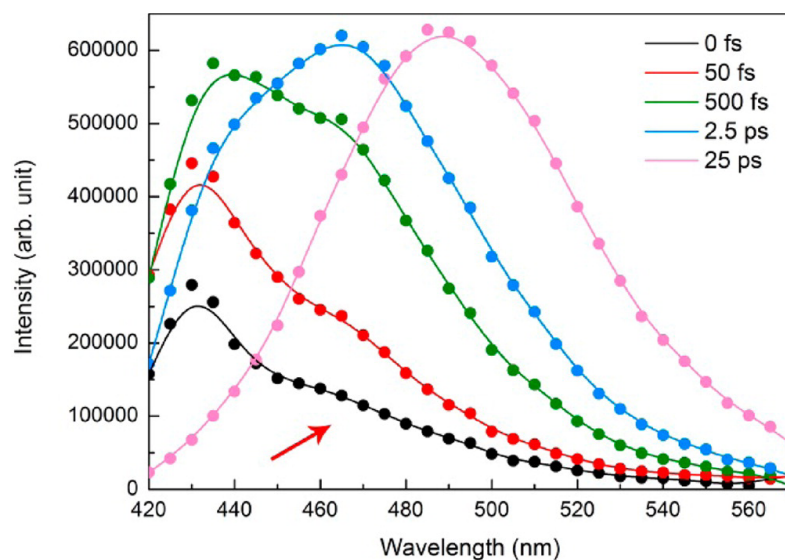


Fig. 5.1: Laurdan の時間分解蛍光実験の結果. 文献 [7] の Figure 2. American Chemical Society より許可を得て転載.

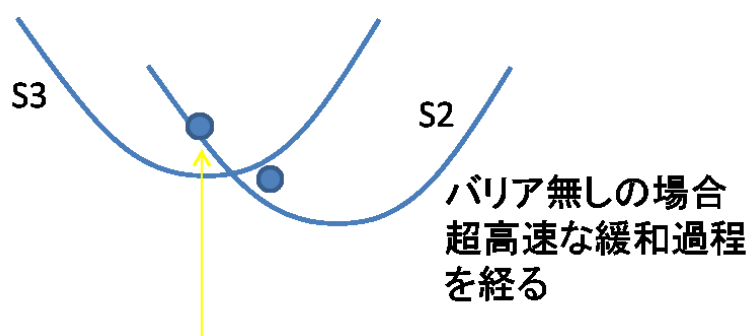


Fig. 5.2: S3 から S2 への超高速緩和が起こりうると予想される場合のポテンシャルエネルギー面.

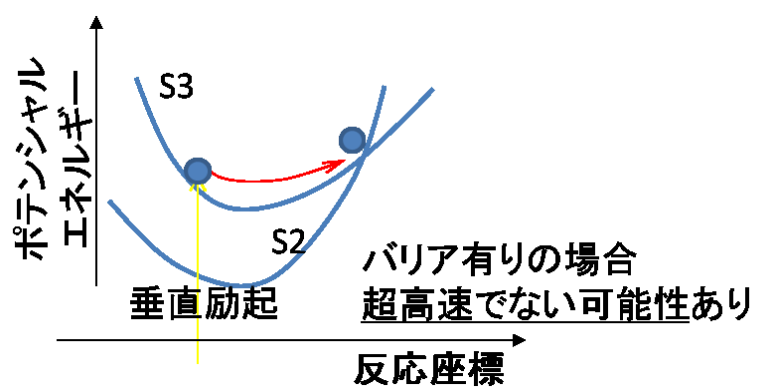


Fig. 5.3: S3 から S2 への超高速緩和が起こりにくいと予想される場合のポテンシャルエネルギー面.

Table. 5.1: Fukuda らによる Prodan 分子の吸収エネルギーと強度 (気相) の計算結果. H と L はそれぞれ HOMO と LUMO を表す.

	Geometry	State	Transition energy [eV]	Electron configuration
Absorption	Ground state structure	S ₁	4.15	0.45(H→L+1)-0.31(H→L)-0.35(H-1→L)
		S ₂	4.19	-0.49(H-4→L)-0.29(H-4→L+1)+0.28(H-4→L+3)
		S ₃	4.57	-0.57(H→L)-0.27(H→L+1)
		S ₄	5.54	0.40(H-1→L)-0.30(H→L+1)

Table. 5.2: Acedan の吸収スペクトルの計算結果.

State	Excitation Energy eV	Oscillator Strength
S ₁	4.18	0.0005
S ₂	4.53	0.0000
S ₃	5.75	0.0094

Table. 5.3: Acedan の S1 状態の最適化構造における励起エネルギーと振動子強度.

State	Excitation Energy eV	Oscillator Strength
S ₁	3.98	0.0007
S ₂	4.74	0.0000
S ₃	5.89	0.1994

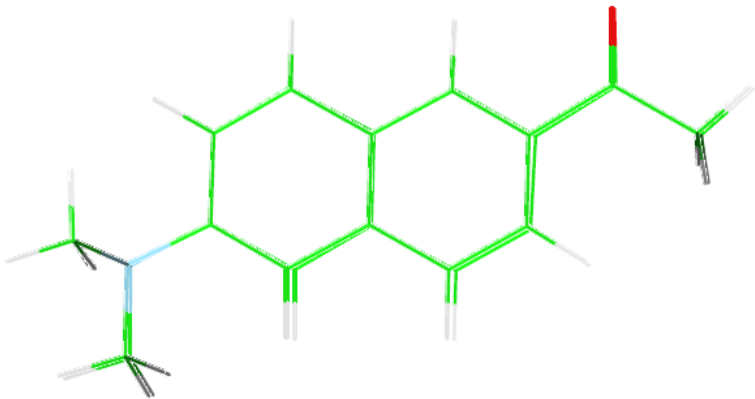


Fig. 5.4: Acedan の各最適化構造のうち、基底状態の構造と第二励起状態/第三励起状態の円錐交差構造を重ねて構造を比較した図.

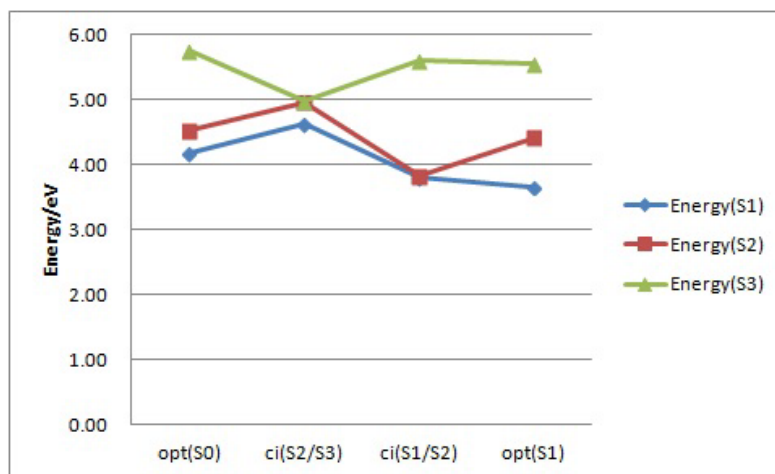


Fig. 5.5: Acedan の各最適化構造における励起状態のエネルギーダイアグラム (基底状態の安定構造における基底状態のエネルギーを 0 にとっている).

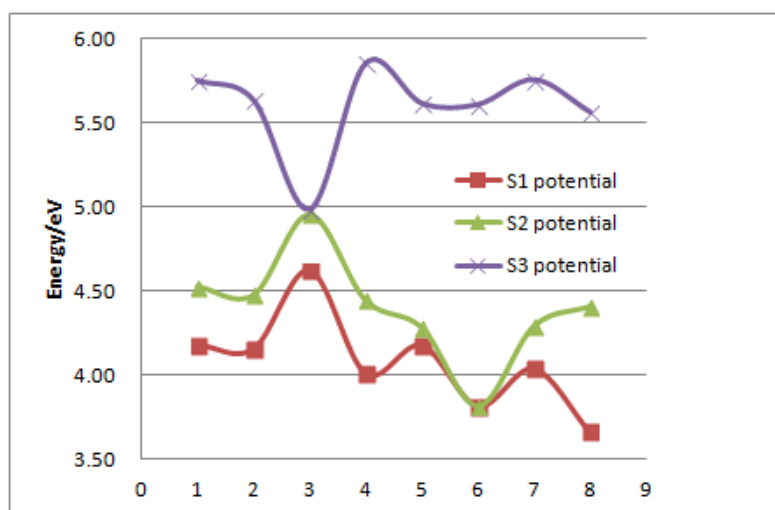


Fig. 5.6: 無放射緩和を特徴付ける各点とその間の点における電子励起状態のエネルギー (Opt(S0) の基底状態エネルギーとの相対値).

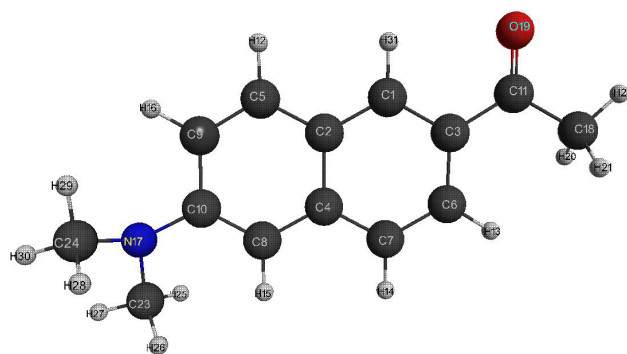


Fig. 5.7: Acedan 分子の炭素原子に対する番号付け.

Table. 5.4: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する上側の炭素間の結合長.

	Bond length [Å]			
	C5-C9	C2-C5	C1-C2	C1-C3
GS	1.37	1.43	1.42	1.38
S1	1.39	1.41	1.42	1.44
S2/S1	1.38	1.42	1.41	1.43
S3/S2	1.36	1.50	1.39	1.50

Table. 5.5: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する上側の炭素間の結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの.

	Bond length [Å]			
	C5-C9	C2-C5	C1-C2	C1-C3
GS	0.00	0.00	0.00	0.00
S1	0.02	-0.02	0.00	0.06
S2/S1	0.01	-0.01	0.00	0.05
S3/S2	-0.01	0.07	-0.03	0.12

Table. 5.6: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する下側の炭素間の結合長.

	Bond length [Å]			
	C8-C10	C8-C4	C4-C7	C6-C7
GS	1.38	1.43	1.42	1.38
S1	1.36	1.41	1.42	1.43
S2/S1	1.36	1.42	1.42	1.40
S3/S2	1.50	1.37	1.49	1.32

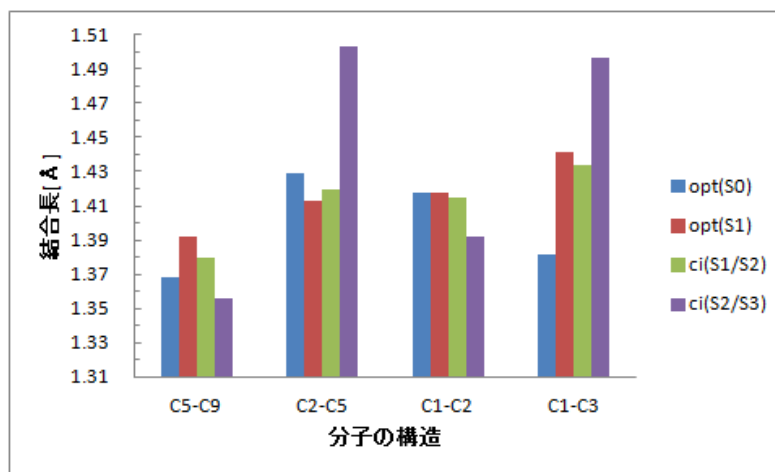


Fig. 5.8: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する上側の炭素間の結合長.

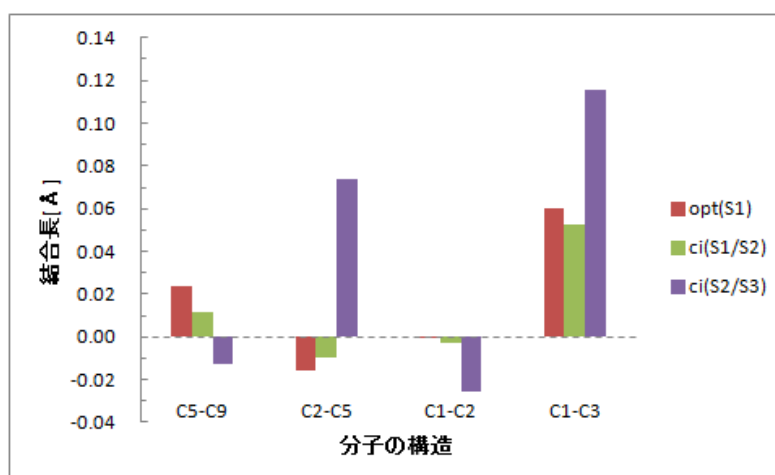


Fig. 5.9: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する上側の炭素間の結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの.

Table. 5.7: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する下側の炭素間の結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの.

	Bond length [Å]			
	C8-C10	C8-C4	C4-C7	C6-C7
GS	0.00	0.00	0.00	0.00
S1	-0.01	-0.02	-0.01	0.05
S2/S1	-0.02	-0.01	0.00	0.03
S3/S2	0.12	-0.06	0.07	-0.05

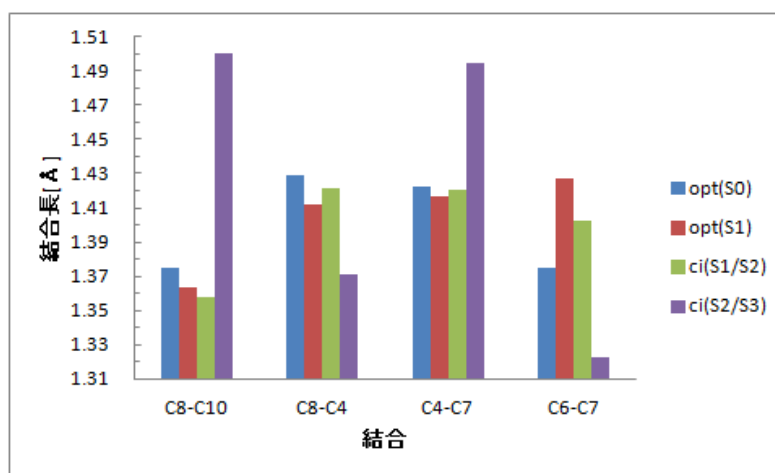


Fig. 5.10: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する下側の炭素間の結合長.

Table. 5.8: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する縦向きの炭素間共有結合の結合長.

	Bond length [Å]		
	C9-C10	C2-C4	C3-C6
GS	1.43	1.42	1.42
S1	1.44	1.48	1.44
S2/S1	1.44	1.45	1.44
S3/S2	1.45	1.46	1.47

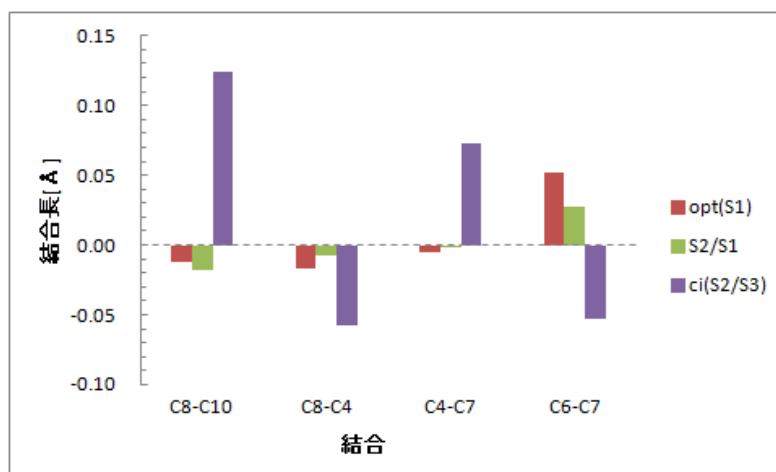


Fig. 5.11: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する下側の炭素間の結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの。

Table. 5.9: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する縦向きの炭素間共有結合の結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの。

	Bond length [Å]		
	C9-C10	C2-C4	C3-C6
GS	0.00	0.00	0.00
S1	0.01	0.06	0.01
S2/S1	0.01	0.04	0.01
S3/S2	0.01	0.04	0.04

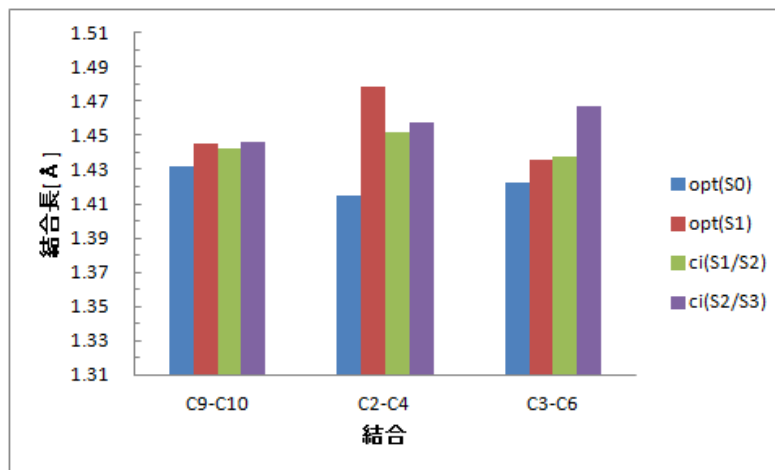


Fig. 5.12: 基底状態 (GS) の安定構造、S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する縦向きの炭素間共有結合の結合長.

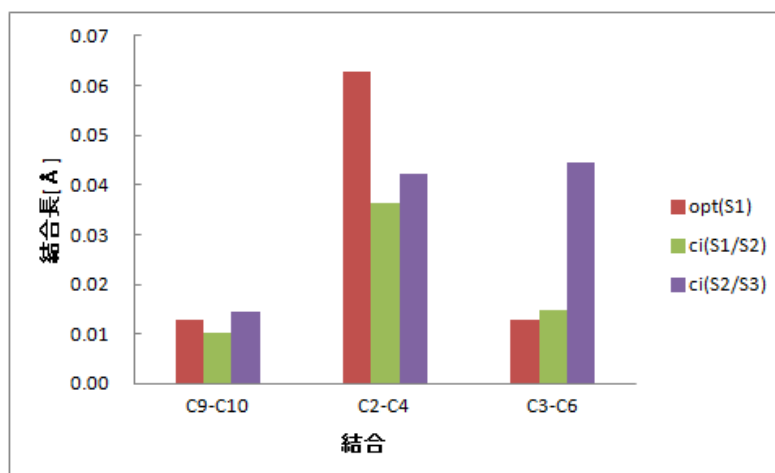


Fig. 5.13: S1 状態の安定構造、S2/S1 ci、S3/S2 ci それぞれに対応する縦向きの炭素間共有結合長のそれぞれから基底状態の安定構造の値を引いたもの.

参考文献

- [1] C. H. Kim and T. Joo, Phys. Chem. Chem. Phys., **2009**, 11, 10266-10269.
- [2] C. Chudoba, E. Riedle, M. Pfeiffer, and T. Elsaesser, Chem. Phys. Lett., **1996**, 263, 622-628.
- [3] J. Lee, C. H. Kim and T. Joo, J. Phys. Chem. A, **2013**, 117, 1400-1405.
- [4] M. Park et al, J. Phys. Chem. A, **2014**, 118, 5125-5134.
- [5] T. Parasassi et al, J. Phys. Chem. A, **1998**, 102, 365-373.
- [6] I. T. Suydam and S. G. Boxer, Biochemistry, **2003**, 42, 12050-12055.
- [7] S. Kim et al., J. Phys. Chem. Lett., **2013**, 117, 1400-1405.
- [8] R. Fukuda, R. Chidthong, R. Cammi, and M. Ehara, Chem. Phys. Lett., **2012**, 552, 53-57.
- [9] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schutz et al., MOLPRO version 2010.1, a package of ab initio programs, <http://www.molpro.net>.
- [10] N. Koga and K. Morokuma, Chem. Phys. Lett., **1985**, 119, 371-374.
- [11] M. Bearpark, M. A. Robb and H. B. Schlegel, Chem. Phys. Lett., **1994**, 223, 269-274.
- [12] J. M. Anglada and J. M. Bofill, J. Comput. Chem., **1997**, 18, 993-1003.
- [13] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput., **2010**, 10, 1538-1545.

終章

本章では、これまでの述べてきた研究をまとめる。第3章では、ab initio Ehrenfest ダイナミクス計算法を用いて H_2CNH_2^+ の励起状態から開始する非断熱過程の電子ダイナミクスを計算した。瞬間的な非断熱遷移が起こる時刻より少しおくれて電荷が CN 間を移動し始め、振動的な振る舞いを示すことが見られた。配置関数 CSF も電荷と同様な振る舞いを示し、CSF が電子的なキャラクターを良く表すことも見て取れた。さらに、断熱波動関数を基底とする密度行列をプロットし、密度のコヒーレンス項も電荷や CSF と同様な振る舞いを示すことが分かった。以上の結果から、電子状態間の干渉が重要な役割を果たしていることが示された。また、断熱状態が一つの CSF で書かれないことは、静的電子相関によって電子状態に多配置性が生じていることを示唆し、断熱状態間の干渉とともに、電子相関が非断熱過程における重要な因子であることが示唆された。第4章では、CSF Ehrenfest 計算法の定式化を見直し、従来の方法のような、計算式の外部にあるアルゴリズムに頼らずに済むような、分子軌道を解析的につなぐ方法に基づいた計算法を開発した。その際、従来の方法のもう一つの欠点であった計算コストの高さを緩和するために、効率的な Ehrenfest 計算を実現するための手法である、“局所擬透熱表現”の方法も合わせて提案し、分子軌道をつなぐ方法と組み合わせた形での実装を行った。テスト計算をいくつか行い、数値誤差などの傾向がわかった。分子軌道の正しい接続に基づく方法ならば、従来の分子軌道の入れ替えアルゴリズムに頼る方法に比べ、断熱状態 population などに不連続性が現れないことが示された。また、この方法は、局所擬透熱表現の透熱性等を頼りにする方法であり、その一つの指標である derivative coupling 項を無視しても結果が大きく変わらないことは、このような方法の信頼性を示す。計算の時間刻みを十分短くとれば、全エネルギーの保存も十分であり、このことも本手法の信頼性を支持する。局所擬透熱表現の方法は、非常に計算コストが小さくてすむ方法であるため、今後の非断熱ダイナミクスの研究の有力なツールになると考えられるため、さらなる改良・拡張が望まれる。

第5章ではアプローチをかえて、Acedan 分子についての非断熱遷移による無放射緩和の機構について純静的に計算を行った。緩和のチャンネルである円錐交差の構造を計算し、緩和過程のエネルギーダイヤグラムと、分子構造の特徴を調べた。超高速的な緩和過程が予想され、それに伴うコヒーレント分子振動モードの候補も得られた。分子の振動自由度に注目してダイナミ

クスを調べるこのような研究は、単に生成物や反応速度を調べるだけの研究に比べ、実験と共有できる情報が多いと考えられる。これは、電子ダイナミクスに関する研究に対しても言えることである。

本研究の意義についてまとめると、ダイナミカルなアウトプットに着目した解析を行い、計算手法についての厳密な立場からの見直しと新たな近似手法の提案を行うことで、非断熱過程についての理論・計算的研究の守備範囲を広げる試みを行い、核-電子非断熱ダイナミクスの今後の発展への示唆を与えた、ということになる。

謝辞

指導教官の山下晃一教授と牛山浩准教授をはじめとする山下・牛山研究室の皆様へ感謝申し上げます。現在および過去の研究室スタッフの皆様には、お世話になった。特に、藤井幹也助教と城野良太主任研究員には、計算機管理関係のことで多くを教わった。彼らは、三嶋謙二主幹研究員、Giacomo Giorgi 主任研究員、村岡梓主任研究員らとともに、親切に接して下さった。研究室学生の皆様にも、現メンバー・過去メンバーともにお世話になった。同期の河合宏樹氏をはじめとする多くの学生たちと、研究について、分野を問わず有意義な議論ができた。筆者の専門である非断熱理論については、OB の鈴木康光博士 (現 産業技術総合研究所) との議論の日々が大きな糧となった。鈴木先輩から、権威や伝統にとらわれずに自分自身の考えや直観を信じる姿勢を学ぶことができたことが、大変貴重なことであったと改めて実感される。

Appendix A 非正準軌道に 対する CPHF 方 程式について

本章では、正準軌道を仮定しない一般の CPHF 方程式についての導出を示すとともに、正準軌道の場合も含めて式をまとめておく。また、本研究で開発した方法を広く拡張するためには、凍結軌道についても適切な条件下で分子軌道係数微分を決めてやらなくてはならない。そのために必要な、CPHF 方程式に類似した式も同時に示す。この類似した方程式は、本研究独自のものである。

本文でも示したように、フォック行列とその微分は以下のように書ける。

$$F_{ia} = h_{ia} + \sum_k^{occ} \{2(ia|kk) - (ik|ak)\} \quad (A.1)$$

$$\frac{\partial F_{ia}}{\partial x} = F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{all} (U_{ib}F_{ba} + U_{ab}F_{ib}) + \sum_k^{occ} \sum_b^{all} U_{kb} \{4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak)\} \quad (A.2)$$

以下の条件から CPHF 方程式は導出できる。

$$F_{ia} = 0, \frac{\partial F_{ia}}{\partial x} = 0 \quad (A.3)$$

以下の 3 通りを考える。

$$\begin{cases} \text{case(i): } (i, a) = (occ, vir) \\ \text{case(ii): } (i, a) = (core, val) \\ \text{case(iii): } (i, a) = (fzvir, activir) \end{cases}$$

ここで、*core* は凍結した占有軌道、*val* は凍結しない (活性な) 占有軌道である。*fzvir* と *activir* は、凍結した仮想軌道、活性な仮想軌道である。通常 CPHF 方程式と呼ばれるのは、case(i) に相当するものである。本研究において新たに定式化した方法においては、状況・条件に応じて、その他の case も考慮する必要がある (本研究における実際の計算ではこれらはまだ用いていない)。

A.1 case(i)

$$\begin{aligned}
& \sum_b^{occ} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{vir} U_{ib} F_{ba} - \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \\
& = F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \quad (A.4)
\end{aligned}$$

Canonical 軌道の場合は以下のように簡略化される。

$$\begin{aligned}
& U_{ia} \epsilon_i - U_{ia} \epsilon_a - \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \\
& = F_{ia}^{(x)} - S_{ia}^{(x)} \epsilon_i - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \quad (A.5)
\end{aligned}$$

A.2 case(ii)

$$\begin{aligned}
& \sum_b^{core} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{val} U_{ib} F_{ba} \\
& = F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& \quad + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \quad (A.6)
\end{aligned}$$

Canonical 軌道の場合は以下のように簡略化される。

$$\begin{aligned}
& U_{ia} \epsilon_i - U_{ia} \epsilon_a \\
& = F_{ia}^{(x)} - S_{ia}^{(x)} \epsilon_i - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& \quad + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \quad (A.7)
\end{aligned}$$

A.3 case(iii)

$$\begin{aligned}
& \sum_b^{fzvir} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{activir} U_{ib} F_{ba} \\
&= F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& \quad + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \quad (A.8)
\end{aligned}$$

Canonical 軌道の場合は以下のように簡略化される。

$$\begin{aligned}
& U_{ia} \epsilon_i - U_{ia} \epsilon_a \\
&= F_{ia}^{(x)} - S_{ia}^{(x)} \epsilon_i - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& \quad + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \quad (A.9)
\end{aligned}$$

A.4 各場合についての A および B 行列の表式

CPHF 方程式は連立一次方程式であるため、(拡大) 係数行列によって表現できることは本文でも述べた。ここでは、解である U ベクトルも省略しないであらわに方程式を行列の形で示しておく。表記の簡単化のために、本文で定義した A 行列を、ここでは \tilde{A} と書き、

$$A_{i,j-n_{occ},n,l-n_{occ}} = \tilde{A}_{ij,nl} \quad (A.10)$$

と定義しよう。

$$\begin{bmatrix} A_{1,1,1,1} & A_{1,1,2,1} & \cdots & A_{1,1,n_{occ},1} & A_{1,1,1,2} & \cdots & A_{1,1,n_{occ},n_{vir}} \\ A_{2,1,1,1} & A_{2,1,2,1} & \cdots & A_{2,1,n_{occ},1} & A_{2,1,1,2} & \cdots & A_{2,1,n_{occ},n_{vir}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{n_{occ},1,1,1} & A_{n_{occ},1,2,1} & \cdots & A_{n_{occ},1,n_{occ},1} & A_{n_{occ},1,1,2} & \cdots & \vdots \\ A_{1,2,1,1} & A_{1,2,2,1} & \cdots & A_{1,2,n_{occ},1} & A_{1,2,1,2} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ A_{n_{occ},n_{vir},1,1} & A_{n_{occ},n_{vir},2,1} & \cdots & A_{n_{occ},n_{vir},n_{occ},1} & A_{n_{occ},n_{vir},1,2} & \cdots & A_{n_{occ},n_{vir},n_{occ},n_{vir}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} U_{1,1} \\ U_{2,1} \\ \vdots \\ U_{n_{occ},1} \\ U_{1,2} \\ U_{2,2} \\ \vdots \\ U_{n_{occ},n_{vir}} \end{bmatrix}$$

(A.11)

$$= \begin{bmatrix} B_{1,1}^{(x)} \\ B_{2,1}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{occ},1}^{(x)} \\ B_{1,2}^{(x)} \\ B_{2,2}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{occ},n_{vir}}^{(x)} \end{bmatrix}$$

(A.12)

他のケースについても、適宜 A や B の定義を変えてやれば、以下のように書ける。

$$\begin{bmatrix} A_{1,1,1,1} & A_{1,1,2,1} & \cdots & A_{1,1,n_{fc},1} & A_{1,1,1,2} & \cdots & A_{1,1,n_{fc},n_{val}} \\ A_{2,1,1,1} & A_{2,1,2,1} & \cdots & A_{2,1,n_{fc},1} & A_{2,1,1,2} & \cdots & A_{2,1,n_{fc},n_{val}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{n_{fc},1,1,1} & A_{n_{fc},1,2,1} & \cdots & A_{n_{fc},1,n_{fc},1} & A_{n_{fc},1,1,2} & \cdots & \vdots \\ A_{1,2,1,1} & A_{1,2,2,1} & \cdots & A_{1,2,n_{fc},1} & A_{1,2,1,2} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ A_{n_{fc},n_{val},1,1} & A_{n_{fc},n_{val},2,1} & \cdots & A_{n_{fc},n_{val},n_{fc},1} & A_{n_{fc},n_{val},1,2} & \cdots & A_{n_{fc},n_{val},n_{fc},n_{val}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} U_{1,1} \\ U_{2,1} \\ \vdots \\ U_{n_{fc},1} \\ U_{1,2} \\ U_{2,2} \\ \vdots \\ U_{n_{fc},n_{val}} \end{bmatrix}$$

(A.13)

$$= \begin{bmatrix} B_{1,1}^{(x)} \\ B_{2,1}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{occ},1}^{(x)} \\ B_{1,2}^{(x)} \\ B_{2,2}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{fc},n_{val}}^{(x)} \end{bmatrix}$$

(A.14)

$$\begin{bmatrix} A_{1,1,1,1} & A_{1,1,2,1} & \cdots & A_{1,1,n_{actv},1} & A_{1,1,1,2} & \cdots & A_{1,1,n_{actv},n_{fzv}} \\ A_{2,1,1,1} & A_{2,1,2,1} & \cdots & A_{2,1,n_{actv},1} & A_{2,1,1,2} & \cdots & A_{2,1,n_{actv},n_{fzv}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{n_{actv},1,1,1} & A_{n_{actv},1,2,1} & \cdots & A_{n_{actv},1,n_{actv},1} & A_{n_{fzv},1,1,2} & \cdots & \vdots \\ A_{1,2,1,1} & A_{1,2,2,1} & \cdots & A_{1,2,n_{actv},1} & A_{1,2,1,2} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ A_{n_{actv},n_{fzv},1,1} & A_{n_{actv},n_{fzv},2,1} & \cdots & A_{n_{actv},n_{fzv},n_{actv},1} & A_{n_{actv},n_{fzv},1,2} & \cdots & A_{n_{actv},n_{fzv},n_{actv},n_{fzv}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} U_{1,1} \\ U_{2,1} \\ \vdots \\ U_{n_{actv},1} \\ U_{1,2} \\ U_{2,2} \\ \vdots \\ U_{n_{actv},n_{fzv}} \end{bmatrix}$$

(A.15)

$$= \begin{bmatrix} B_{1,1}^{(x)} \\ B_{2,1}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{actv},1}^{(x)} \\ B_{1,2}^{(x)} \\ B_{2,2}^{(x)} \\ \vdots \\ B_{n_{actv},n_{fzv}}^{(x)} \end{bmatrix}$$

(A.16)

A.4.1 case(i)

$$A_{ij,nl} = F_{il}\delta_{jl} - F_{jl}\delta_{in} - \left\{ 4(ij|nl) - (in|jl) - (il|jn) \right\} \quad (\text{A.17})$$

$$B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - \sum_b^{occ} S_{ib}^{k,a} F_{jb} - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{ 2(ij|nl) - (in|jl) \} \quad (\text{A.18})$$

Canonical 軌道の場合

$$A_{ij,nl} = \delta_{il}\delta_{jl} (\epsilon_j - \epsilon_i) - \{4 (ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \quad (\text{A.19})$$

$$B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - S_{ij}^{k,a} \epsilon_j - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2 (ij|nl) - (in|jl)\} \quad (\text{A.20})$$

A.4.2 case(ii)

$$A_{ij,nl} = F_{il}\delta_{jl} - F_{jl}\delta_{in} \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - \sum_b^{core} S_{ib}^{k,a} F_{bj} - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2 (ij|nl) - (in|jl)\} \\ + \{4 (ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Canonical 軌道の場合

$$A_{ij,nl} = \delta_{il}\delta_{jl} (\epsilon_j - \epsilon_i) \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - S_{ij}^{k,a} \epsilon_j - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2 (ij|nl) - (in|jl)\} \\ + \{4 (ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

A.4.3 case(iii)

$$A_{ij,nl} = F_{il}\delta_{jl} - F_{jl}\delta_{in} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned} B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - \sum_b^{actv} S_{ib}^{k,a} F_{bj} - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2 (ij|nl) - (in|jl)\} \\ + \{4 (ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Canonical 軌道の場合

$$A_{ij,nl} = \delta_{il}\delta_{jl} (\epsilon_j - \epsilon_i) \quad (\text{A.27})$$

$$B_{0,ij}^{k,a} = F_{ij}^{k,a} - S_{ij}^{k,a} \epsilon_j - \sum_{nl}^{occ} S_{nl}^{k,a} \{2(ij|nl) - (in|jl)\} + \{4(ij|nl) - (in|jl) - (il|jn)\} \quad (\text{A.28})$$

各場合についての導出過程を示しておく。

A.4.4 case(i) の導出

$$F_{ia} = 0, \frac{\partial F_{ia}}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ia}}{\partial x} &= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{all} (U_{ib} F_{ba} + U_{ab} F_{ib}) \\ &+ \sum_b^{all} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\ &= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{vir} U_{ib} F_{ba} + \sum_b^{occ} U_{ab} F_{ib} \\ &+ \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\ &+ \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} \left(-\frac{1}{2} S_{ba}^{(x)} \right) \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\ &= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{vir} U_{ib} F_{ba} + \sum_b^{occ} \left(-U_{ba} F_{ib} - S_{ba}^{(x)} F_{ib} \right) \\ &+ \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\ &+ \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{ba}^{(x)} \left\{ 2(ia|kb) - (ib|ak) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

式を移項する。

$$\begin{aligned} \sum_b^{occ} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{vir} U_{ib} F_{ba} - \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\ = F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2(ia|kb) - (ib|ak) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

A.4.5 case(ii) の導出

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{ia}}{\partial x} &= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{all} (U_{ib}F_{ba} + U_{ab}F_{ib}) \\
&+ \sum_b^{all} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\
&= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{vir} U_{ib}F_{ba} + \sum_b^{occ} U_{ab}F_{ib} \\
&+ \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\
&+ \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} \left(-\frac{1}{2} S_{ba}^{(x)} \right) \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\
&= F_{ia}^{(x)} + \sum_b^{vir} U_{ib}F_{ba} + \sum_b^{occ} \left(-U_{ba}F_{ib} - S_{ba}^{(x)}F_{ib} \right) \\
&+ \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ib|ak) \right\} \\
&+ \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{ba}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \tag{A.32}
\end{aligned}$$

式を移項する。

$$\begin{aligned}
&\sum_b^{core} U_{ba}F_{ib} - \sum_b^{val} U_{ib}F_{ba} \\
&= F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)}F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2 (ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
&\quad + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4 (ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \tag{A.33}
\end{aligned}$$

A.4.6 case(iii) の導出

$$\begin{aligned}
& \sum_b^{fzvir} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{actvir} U_{ib} F_{ba} \\
= & F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2(ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \quad (A.34)
\end{aligned}$$

式を移項する。

$$\begin{aligned}
& \sum_b^{fzvir} U_{ba} F_{ib} - \sum_b^{actvir} U_{ib} F_{ba} \\
= & F_{ia}^{(x)} - \sum_b^{occ} S_{ba}^{(x)} F_{ib} - \sum_b^{occ} \sum_k^{occ} S_{kb}^{(x)} \left\{ 2(ia|kb) - (ib|ak) \right\} \\
& + \sum_b^{vir} \sum_k^{occ} U_{kb} \left\{ 4(ia|kb) - (ik|ab) - (ik|ab) \right\} \quad (A.35)
\end{aligned}$$