

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：32652

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620007

研究課題名(和文)局在電子波束による動的化学結合理論

研究課題名(英文)Dynamical Theory of Chemical Bond by Localized Electron Wavepackets

研究代表者

安藤 耕司(Ando, Koji)

東京女子大学・現代教養学部・教授

研究者番号：90281641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子内の電子は、空間に広がった量子的な波として記述するのが、約80年間の標準だった。しかし、その延長で時間変化を記述するための理論は未だ確立していない。本研究では、空間的に局在した電子波束を活用した新理論を提案し、その有効性を検証した。特に、強いレーザー光パルスで分子を照射することで電子運動が誘起され、そこから放射される高周波数の光スペクトルが、簡便に精度良く記述できることが示された。これは、化学結合の動的側面についての新しい描像を切り拓くものである。

研究成果の概要(英文)：Electrons in molecules have been described, in the standard theories of past 80 years, by delocalized quantum waves. However, theory to describe time-dependent dynamics along this line has not been established. In this work, we proposed and examined a new theory that exploits localized electron wave packets. In particular, we have demonstrated that the theory can describe in a compact and accurate manner the high-frequency spectra of light emitted from electrons in motion induced by intense laser pulse.

研究分野：理論化学

キーワード：電子ダイナミクス 量子力学 電子状態 原子価結合理論

1. 研究開始当初の背景

時間分解レーザー分光法は、フェムト秒からアト秒へ分解能を向上させ、原子・分子内の電子ダイナミクスを反映した信号情報を提供するに至っている。理論計算では、時間依存分子軌道法や時間依存密度汎関数理論が、周波数領域から実時間領域へ移行して進展している。本研究代表者は、これらとは異なる独自の手法として、局在波束と非直交原子価結合理論を組み合わせた電子理論を開発し、電子基底状態の静的なポテンシャルエネルギー曲面が精度良く得られることを見出した。

2. 研究の目的

局在電子波束に立脚した新しい動的化学結合理論の確立を目指す。上記のように、研究代表者は近年、浮動局在電子波束と原子価結合理論を組み合わせた独自の新理論を開発し、電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を良い精度で得られることを示してきた。本研究では、これを時間依存ダイナミクスへ拡張する。技術発展の著しい並列計算機により、高効率の計算を実現する。プロトンダイナミクスに向けて開発した原子核の量子波束分子動力学法と融合し、ボルン・オッペンハイマー近似を越えた分子理論を構築する。強光子場中の分子ダイナミクスや、金属中の水素拡散における電子とプロトンの量子的結合を解析する。これらにより、分子系における量子ダイナミクスの新しい描像と概念を導くことを目指す。

3. 研究の方法

中心位置が浮動し、サイズ（波束半径）も可変であるようなガウス型局在電子波束を非直交原子価結合理論によってスピン結合させる。このモデルでは、中心位置の浮動が分極効果を、サイズの変化が動的相関を、原子価結合理論によるスピン結合が静的相関を記述する。電子波束の時間発展を記述する運動方程式の導出を試みる。一電子近似による簡便な動力学計算を検証する。波束中心位置の関数として電子エネルギーを計算し、電子ダイナミクスのポテンシャルエネルギー面を構築する。その上で数値的な量子動力学計算を実行し、精度を検討する。原子核の局在波束モデルと組み合わせ、プロトンダイナミクスのシミュレーションを実装する。ボルン・オッペンハイマー近似を超えた非断熱動力学シミュレーションを実現するために、量子・準量子混合動力学法の開発を行う。さらに、確率過程量子化のアイデアを用いて、原子核と電子の相関効果を取り入れる理論を検討する。

4. 研究成果

(1) 局在電子波束による電子励起状態の計算：多電子系の時間発展を記述する運動方程式は、主に波束の非直交性のために定式化

が複雑となることが判明した。そこで、平均場的な考え方（ただし、通常の直交基底を用いる平均場とは異なる）を用いて、一電子の波束中心の変位に沿ったポテンシャルエネルギー面を構築し、その上で電子運動を量子化した（時間に依存しないシュレーディンガー方程式を数値的に解いた）。これにより、LiH分子の一重項および三重項の Σ 状態と Π 状態のポテンシャルエネルギー面を半定量的に得ることができた（図1）。

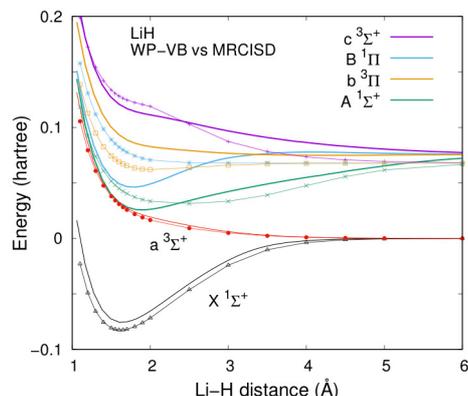


図1: LiHのポテンシャル曲線

(2) 一電子近似による準量子的波束ダイナミクスと高次高調波発生スペクトル：一電子波束の準量子的ダイナミクスを計算することは、多電子系に比べると容易である。(1)に示したように、LiH分子の低エネルギー励起においては平均場近似が有効であることを確認できたので、高強度レーザーパルス電場によってLi 2s電子に対応する電子波束のダイナミクスを誘起し、双極子加速度運動のフーリエ変換から高次高調波発生(High-Harmonic Generation, HHG)スペクトルを計算した。その結果、HHGスペクトルに特徴的なプラトーとカットオフについては、高精度の多配置間相互作用波動関数計算の結果を再現することが出来なかったが、約100次までの奇数次で強度を示すスペクトルが得られることを確認した。

(3) 局在電子波束による電子運動のポテンシャルエネルギー面の構築と高次高調波発生スペクトルの計算：上記(2)の準量子波束計算でプラトーとカットオフが再現できなかったのは、量子干渉効果が取り入れられていないためと考え、それを検証するために、上記(1)と同様の考え方によって電子運動のポテンシャルエネルギー面を構築した後、その上で数値的に厳密な量子動力学計算を実行した。その結果、プラトーとカットオフが現れ、高精度計算の結果が再現された(図2)。同時に、一電子描像が基本的に妥当であったことが確認された。これにより、数値的な量子動力学計算が困難な多次元あるいは多自由度の場合には、コヒーレント状態経路積分のモンテカルロ計算を用いた手法が有効であり得ることが確認された。

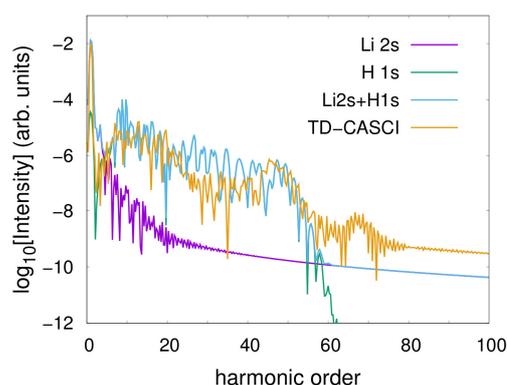


図 2: LiH からの高次高調波発生スペクトル

(4) 確率過程量子によって相関効果を取り入れた量子・準量子混合分子動力学シミュレーション法の開発: 多自由度の量子相関を直接的に取り入れることは一般に難しいので、多くの場合に平均場近似が用いられる。さらに、分子系では核自由度は古典または半古典論で扱うことが実際的である。このような平均場近似による量子・古典混合動力学に粒子間相関効果を取り入れる試みとして、確率過程量子化の考え方を応用した。これは、量子力学的確率過程に従う粒子群によってシュレーディンガー方程式と等価な力学を記述するもので、平均場近似による波動関数から確率過程量子を生成し、それらの間の粒子間相互作用を取り入れるというアイデアによる。応用としては、先行研究で詳しく調べられていた金属プラチナ表面による酸素分子散乱のモデルを用い、散乱確率への相関効果が半定量的に取り入れられることを確認した。これは、核と電子の間の相関効果を取り入れる手法として拡張できる。

(5) 核・電子波束分子動力学法による低温液体水素と固体水素の量子シミュレーション: 電子と核のダイナミクスを同時並行でシミュレーションすることは、現時点では技術的に困難である。そこで、分子間相互作用を記述するための力場の代用として電子波束を用いながら、核量子効果を取り入れた分子動力学シミュレーション法を開発し、低温の液体水素と固体水素に応用した。特に、過冷却液体水素のシミュレーションでは、トンネル効果や超流動状態の前駆体として、正常液体や固体状態では見られない動的および構造的特徴を示すことを明らかにした。

(6) 金属クラスター中の水素拡散の量子シミュレーション: パラジウム、ロジウム、銀のクラスター中の水素拡散に着目し、準備段階として、多配置波動関数による理論計算を用いて、ポテンシャル関数の開発を行った。いわゆるスカラー相対論効果を取り入れた多配置間相互作用波動関数計算により、水素拡散のポテンシャル障壁への相対論効果を検証した。また、金属の違いによる構造パラメータや水素との親和性の相違について新知見を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

1. 安藤耕司, 原子価結合局在電子波束による分子内電子励起ダイナミクス, *Journal of Computational Chemistry Japan*, 16, 133-134 (2018) 査読有, DOI 10.2477/jccj.2017-0056.
2. K. Ando, Potential energy surfaces for electron dynamics modeled by floating and breathing Gaussian wave packets with valence-bond spin-coupling: An analysis of high-harmonic generation spectrum, *Journal of Chemical Physics*, 148, 094305-1-4 (2018) 査読有, DOI 10.1063/1.5012575.
3. K. Ando, Localized electron wave packet description of chemical bond and excitation: Floating and breathing Gaussian with valence-bond coupling, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1116, 159-162 (2017) 査読有, DOI 10.1016/j.comptc.2017.02.028.
4. H. Kitoh-Nishioka and K. Ando, FMO3-LCMO study of electron transfer coupling matrix element and pathway: Application to hole transfer between two tryptophanes through cis- and trans-polyproline-linker system, *Journal of Chemical Physics*, 145, 114103-1-6 (2016) 査読有, DOI 10.1063/1.4962626.
5. K. Ando, A corpuscular picture of electrons in chemical bond, *Journal of Chemical Physics*, 144, 124109-1-4 (2016) 査読有, DOI 10.1063/1.4944827.
6. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Distinct structural and dynamical difference between supercooled and normal liquids of hydrogen molecules, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 2314-2318 (2016) 査読有, DOI 10.1039/C5CP06615H.
7. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Dynamical and structural analyses of solid hydrogen under vapor pressure, *Journal of Chemical Physics*, 143, 171102-1-5 (2015) 査読有, DOI 10.1063/1.4935509.
8. R. Sato, H. Hitoh-Nishioka, K. Ando, and T. Yamato, Computational study on the roles of amino acid residues in the active site formation mechanism of blu-light photoreceptors, *Chemical Physics Letters*, 633, 247-251 (2015) 査読有, DOI 10.1016/j.cplett.2015.05.066.
9. H. Kitoh-Nishioka and K. Ando, Charge-transfer matrix elements by FMO-LCMO approach: hole tranfer in DNA with parameter tuned range-separated DFT, *Chemical Physics*

Letters, 621, 96-101 (2015) 査読有, DOI 10.1016/j.cplett.2014.12.057.
10. H. Otaki and K. Ando, Path integral Monte Carlo study of hydrogen tunneling effect on dielectric properties of molecular crystal 5-Bromo-9-hydroxypenalene, Chemical Physics, 446, 118-126 (2015) 査読有, DOI 10.1016/j.chemphys.2014.11.013.
11. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Correlations of intra- and intermolecular dynamics and structure in liquid para-hydrogen, Physical Review B 90, 165132-1-5 (2014) 査読有, DOI 10.1103/PhysRevB.90.165132.
12. K. Ando, Mixed quantal-semiquantal dynamics with stochastic particles for backreaction, The Journal of Chemical Physics, 141, 144106-1-6 (2014) 査読有, DOI 10.1063/1.4897532.
13. K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Quantum molecular dynamics simulation of para-hydrogen by nuclear and electron wave packet approach, The Journal of Chemical Physics, 140, 171101-1-4 (2014) 査読有, DOI 10.1063/1.4874635.

[学会発表] (計 17 件)

1. 安藤耕司, 原子価結合局在電子波束による分子内電子励起ダイナミクス, 日本コンピュータ化学会秋季年会, 2017 年.
2. 安藤耕司, 原子価結合局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス, 第 11 回分子科学討論会, 2017 年.
3. 安藤耕司, 局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス, 第 10 回分子科学討論会, 2016 年.
4. 大滝大樹, 安藤耕司, 誘起双極子を取り入れた量子モンテカルロ法による水素結合性分子結晶の誘電相転移と同位体効果, パイ電子系物性科学の最前線, 2016 年.
5. Koji Ando, Electronic excited states calculation from localized electron wave packet dynamics, 第 32 回化学反応討論会, 2016 年.
6. 安藤耕司, 局在電子波束と原子価結合法による電子励起状態の記述, 第 19 回理論化学討論会, 2016 年.
7. K. Ando, Nuclear and electron wave packet modeling for condensed phase molecular dynamics, International CECAM-Workshop “Open Quantum Systems: Computational Methods”, 2015 年, 招待講演.
8. 鬼頭 (西岡) 宏任, 安藤耕司, 分子間電子移動積分の高精度高効率計算: 非経験的に最適化した長距離補正密度汎関数法, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年.
9. 安藤耕司, 電子と核の波束理論: ポテンシャル面信仰は超克できるか/すべきか?, 化学反応経路探索のニューフロンティア 2015,

2015 年, 招待講演.

10. K. Ando, A wave packet modeling of chemical bond and dynamics, Non-equilibrium phenomena, nonadiabatic dynamics and spectroscopy, 2015 年, 招待講演.
11. K. Ando, Mixed quantal-semiquantal dynamics with stochastic particles for quantum backreaction, 第 31 回化学反応討論会, 2015 年.
12. 安藤耕司, 量子準量子混合動力学法と確率過程量子による相関効果, 第 18 回理論化学討論会, 2015 年.
13. K. Ando, Nuclear and electron wave packet modeling of chemical bond and dynamics, International workshop on theory for attosecond quantum dynamics, 2015 年, 招待講演.
14. 金賢得, 安藤耕司, 液体水素の準量子的核・電子波束による分子動力学シミュレーション, 第 37 回溶液化学シンポジウム, 2014 年.
15. K. Ando, Two topics in condensed phase molecular dynamics modeling, International Workshop “Over the barriers of transition paths: dynamical processes in proteins and complex molecular systems”, 2014 年, 招待講演.
16. K. Ando, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, 第 30 回化学反応討論会, 2014 年.
17. 安藤耕司, 準量子的波束による初期値表示プロパゲータ, 第 17 回理論化学討論会, 2014 年.

[図書] (計 1 件)

1. H. Kitoh-Nishioka and K. Ando, Electron Transfer Pathway Analysis in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, in T. Akasaka et al. (eds.), Chemical Science of pi-Electron Systems, Springer, 2016, Chap. 39, pp.657-673, DOI 10.1007/978-4-431-55357-1_39.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 耕司 (ANDO, Koji)
東京女子大学・現代教養学部・教授
研究者番号: 90281641