

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

○安藤 耕司

京大理

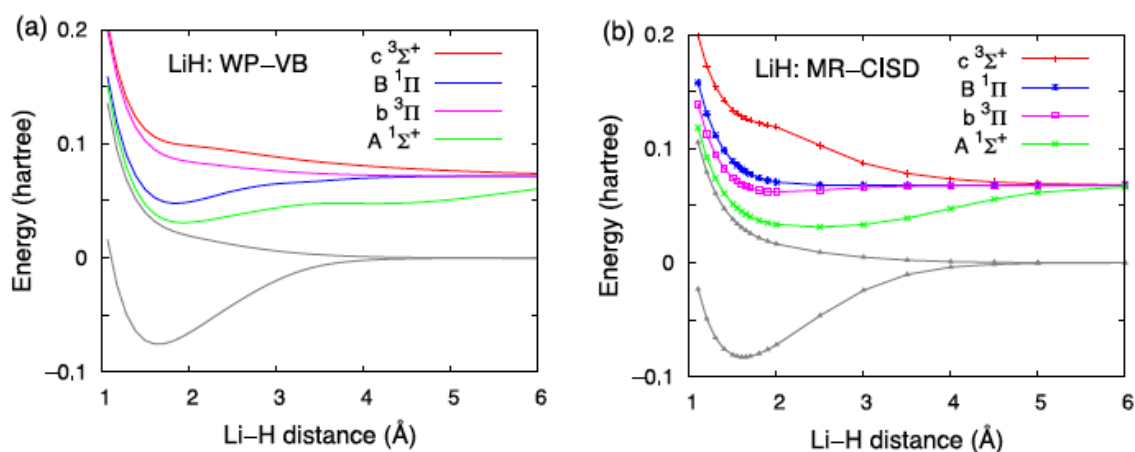
ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

局在電子波束の運動を量子化することによって、電子励起状態を良い精度で記述できることを見出したので報告する[1]。

波束中心位置(floating)と幅(breathing)を可変とした Gauss 型波束を基底とし、非直交原子価結合法でスピン結合させた波動関数により、電子基底状態における化学結合のポテンシャルエネルギー面を精度よく記述できることをこれまでに示してきた[2]。さらに、この電子波束法を核波束の分子動力学シミュレーションと組み合わせることで、液体水素の低温における拡散係数や粘性係数の実験値をよく再現することも示された[3]。ただし、現段階では断熱ポテンシャル力場を計算する目的に電子波束を利用しており、電子ダイナミクスについては次段階の課題である。

本研究では、この路線において電子励起エネルギーの計算を試みるため、電子波束の運動を量子化するというアイデアを採用した。これは、Green 関数法や Equation-of-Motion 法と類似の考え方に基づいている。電子 propagator をいまの波束法の枠組みで求めるには、コヒーレント状態(CS)経路積分(PI)理論によるのが、一つの完全な方法である[4]。しかし、今回は手始めとして、大幅に簡略化した方法による計算を試みた。それは、波束中心を動かしてポテンシャルエネルギー面を求め、時間に依存しない Schrodinger 方程式を数値的に解いて励起エネルギーを求めるといったものである。LiH の場合には、Li 2s 電子に相当する電子波束の運動が低エネルギー励起の主成分となることが、予備的な基準振動解析から判明している。よって、実質的に 1 次元または 2 次元の計算で済む。電子波束を分子軸方向に動かせば Σ 状態が、分子軸に垂直方向に動かせば Π 状態が得られる。このような手続きが正当化されるのは、上述の CS PI 理論による。下図が LiH についての計算結果である。左側が今回の電子波束(Wave Packet Valence-Bond, WP-VB)法、右側が多参照配置間相互作用(Multi-Reference Configuration Interaction with Singles and Doubles, MR-CISD)法による結果である。WP-VB 法は、上記のような簡略化された計算であるにもかかわらず、半定量的な結果を与えている。二つの Π 状態のエネルギー順序が正しくないのも、より正確な CS PI 理論による計算を将来的に行なえば、解決されると期待される。

現在、同様の手法で高次高調波発生(High-Harmonic Generation)スペクトルの計算を試みている。



図：LiH のポテンシャルエネルギー曲線。(a) 原子価結合電子波束法。(b) 多参照配置間相互作用法。

[1] KA, A corpuscular picture of electrons in chemical bond, J. Chem. Phys. **144**, 124109 (2016). [2] KA, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, Chem. Phys. Lett. **523**, 134 (2012). [3] K. Hyeon-Deuk and KA, Distinct structural and dynamical difference between supercooled and normal liquids of hydrogen molecules, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 2314 (2016), and references therein. [4] KA, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, Chem. Phys. Lett. **591**, 179 (2014).