

大次元系励起状態動力学のための半古典理論

(¹上智大院理工, ²レブデフ物理研) ○齊田 謙一郎¹, Alexey D. Kondorskiy², 南部 伸孝¹

【序論】 光照射により引き起こされる励起状態化学反応には化学的・生物学的な観点から重要な反応が数多く存在する。例えば、我々がこれまで精力的に扱ってきたインドリルマレイミド誘導体では励起状態電荷移動 (ICT) 反応に伴う結合のねじれと蛍光過程が深く関係しており、置換基によって非断熱遷移を経由する素早い緩和経路が主要な経路となることが示唆されている [1,2]。また、緑色蛍光タンパク (GFP) やレチナールの光反応では前述の ICT・ねじれに加えて多重プロトン移動が密接に関与しており「プロトン (もしくは水素) が同位相で移動するのか逆位相なのか、はたまた段階的なのか」という問題を理論的に調べることは非常に重要である。そこで励起状態動力学理論による取扱いが有用視されるが、現在の計算機の演算性能を考慮すると量子動力学計算の限界は約 10 原子にあるようである。しかし上記の例をとってみても少なくとも数十原子が関与する系に対する研究が求められている。その問題を乗り越える 1 つの方法として、我々は量子現象を再現可能な半古典論を提案している。これまでに、光吸収のすぐ後に非断熱遷移が起こる系としてよく知られている硫化水素 (H_2S) 分子を例に、厳密な量子動力学理論の結果と比較を行い、本理論の有用性を示した。そこで、本研究では十数原子で構成される分子クラスターに対して本理論を適用し、光励起直後の素早い (~サブピコ秒) プロセスについて議論する。

【方法論】 Ehrenfest の定理に基づき波束重心の運動は古典的に取り扱えるので、初期波束を有限個のガウス関数で展開し、各ガウス波束の古典的時間発展問題として考える。すなわち、時刻 t における核の波動関数を

$$|\Phi(t)\rangle = \int \frac{d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^N} |g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i}\rangle C_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t}\right] \langle g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i} | \Phi(0)\rangle, \quad |g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i}\rangle = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{N}{4}} e^{-\gamma(\mathbf{R}-\mathbf{q}_i)^2 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{q}_i)}$$

のように経路積分の表式で表すことができる (N はガウス関数の総数)。ここで展開係数

$$C_{\gamma, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t} = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{q}_i} - 2\gamma i \hbar \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{i}{2\gamma \hbar} \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \right|^{1/2}$$

は 4 次のシンプレティック積分を用いて解くことが可能である。この方法では大自由度系で困難な大域的ポテンシャル面の決定を行う必要はなく、各ガウス関数の軌道に沿って電子状態計算を行っていけばよいので *ab initio* 動力学法との組合せに適している。本研究では電子状態計算の部分に Molpro 2008.1 プログラムパッケージで利用できる多状態 CASPT2 (MS-CASPT2) 法を用いて、on the fly での計算を実施した。こうして求められる自己相関

関数 $A(t) = \langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle$ を時間とエネルギーの間で Fourier 変換すると半古典スペクトルが得られるが、従来の理論では波束が異なる電子状態へ遷移した場合を取り扱うことができなかった [3]。我々は、非断熱遷移およびトンネル現象を擬 1 次元問題として扱う R-行列伝播法を組み込んだ新たな方法論を考案した。散乱理論で用いられる Møller 演算子による定式化を用いると時間発展演算子を古典軌道に基づいたシンプルな表現で導くことができる利点がある。他には (i) 状態間遷移の前後で位相の情報が保持されること、(ii) 比較的少数のトラジェクトリで良い結果が得られることも利点として挙げられる。本理論では各ガウス関数が干渉しないので各軌跡を完全に並列することができる。カオスな系などの高エネルギー領域には向かないが、冒頭で述べたような大自由度系の低エネルギーの化学反応に対しては非常に有効であると考えられる。

【結果】 我々は今回これらの方法を、多重プロトン移動反応に多大な興味を持たれている 7-アザインドール・(H₂O)₂ クラスターに対して適用した。電子状態計算は MS-CASPT2 / cc-pVDZ レベル、活性空間は n 軌道を含めた CAS (8,8) を採用し、全て C₁ 対称性の下で計算を行った。その詳細は講演で報告する。

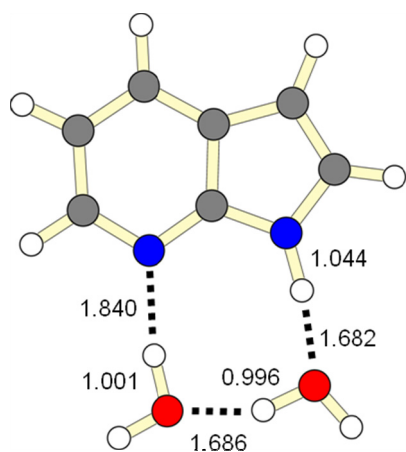


図 1. 7-アザインドール・(H₂O)₂ クラスター第一励起状態 (S₁) の分子構造。

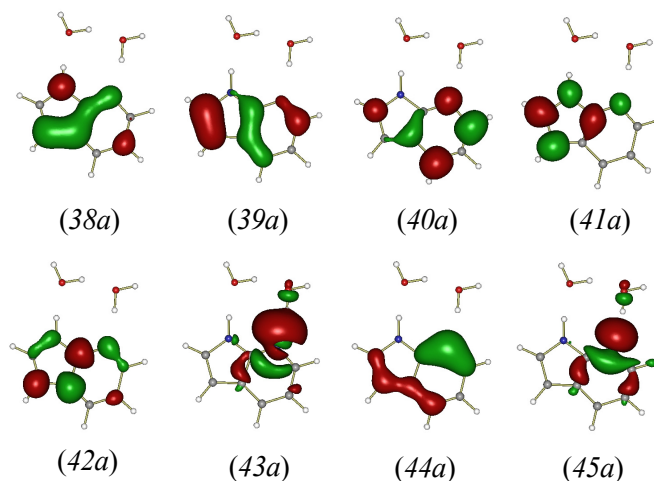


図 2. 電子状態計算に用いた活性軌道 (CASSCF 計算でのカノニカル軌道)

【参考文献】

- [1]. Saita, K.; Nakazono, M.; Zaitso, K.; Nanbu, S; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8213.
- [2]. 村上, 齊田, 中園, 南部, 分子科学討論会 2010 大阪, **1P119**.
- [3]. Herman, M. F.; Kluk, E.; *Chem. Phys.* **1984**, *91*, 27.