

非断熱 Ehrenfest 分子動力学法の光化学過程への応用

(東大院工) 国定友隆, 牛山浩, 山下晃一

【緒言】近年、第一原理計算によって電子ダイナミクスのシミュレーションを行う手法^[1]が確立され、注目が集まってきている。非線形な光学過程をシミュレーションできるため、様々な応用が期待される。さらに、このような手法の、原子核の運動も考慮した核-電子ダイナミクスへの自然な拡張である Ehrenfest 分子動力学法(MD)は、様々な物理的・化学的過程に応用されている^[2]。

実験においても、電子や原子核の高速なダイナミクスを研究する手法が開発されてきており^[3,4]、計算と実験の組み合わせによる、アト秒タイムスケールの現象に関する科学の確立が期待される。

しかし、核-電子ダイナミクスを行う上では本来、原子核が一つの断熱ポテンシャル面から別の断熱ポテンシャル面へ遷移する、非断熱過程を考慮しなければならず、そのようなケースは慎重に扱われなくてはならない。通常、上記のシミュレーションの際に用いられる方法論は、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)^[5]の基礎方程式である時間依存 Kohn-Sham 方程式を時間ドメインで解くというものである。TDDFT-Ehrenfest MD においては通常、電子状態の固有値・固有関数を求めないため、固有状態間の遷移である非断熱遷移がどのように起こっているのかを解析しにくい。そこで我々は、波動関数理論に基づく Ehrenfest MD 手法^[6]に着目し、孤立分子の光化学過程に適用して非断熱遷移が起こる様子を調べ、本手法の与える電子ダイナミクスについても考察した。

【理論】Ehrenfest MD においては、電子波束 Ψ の時間発展の式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) \quad (1)$$

と、原子核の古典的な運動方程式を連立して解く。ただし、 t は時刻、 \mathbf{r} は電子の、 \mathbf{R} は原子核の座標、 \hat{H}^{el} は電子のハミルトニアンである。本研究では、文献[6]と同様に、電子状態の記述を配置間相互作用(CI)法に基づいて行う。すなわち、電子波束を配置関数(CSF) $\{\Phi_I\}$ によって展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}(t)} \quad (2)$$

この場合、原子核は以下の式にしたがって運動する。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k(t) = - \sum_I C_I^* \frac{\partial H_I^{\text{el}}}{\partial \mathbf{R}_k} C_I - \sum_{IJK} C_I^* \left(-H_{IJ}^{\text{el}} X_{JK}^k + X_{IJ}^k H_{JK}^{\text{el}} \right) C_K \quad (3)$$

M_k 、 \mathbf{R}_k はそれぞれ k 番目の原子核の質量、座標で、 H_{IJ}^{el} はハミルトニアン行列要素、 X_{IJ}^k は CSF 間の非断熱カップリング行列要素である。

Ehrenfest MD においては、ただ一つのトラジェクトリを得る。このトラジェクトリは、非断熱遷移によって空間的に分裂した核の波束の平均的なものと解釈される。一方、trajectory surface-hopping (TSH)法においては、確率論的に非断熱過程がシミュレーションされ、分裂した各々の波束のトラジェクトリに相当するものが得られる。TSH 手法は高精度電子状態計算と組み合わせることで多くの応用研究に用いられている^[7]が、多数のトラジェクトリを計算する必要があることや、非断熱遷移過程の電子ダイナミクスを直接的に調べることができないなどの欠点もある。

【計算内容】我々は Ehrenfest MD 手法を、メタンイミニウムカチオン(H_2CNH_2^+)に適用した。この系は、C-N 結合周りの回転(二面角の変化)に関して基底電子状態と第一電子励起状態の間に擬交差(avoided crossing)を持つ(Fig.1)。この系で基底状態の安定構造から二面角を 60° 回転させた構造の第一励起状態から初速度 0 で出発するシミュレーションを行った。計算は STO-6G 基底関数系を用い、内殻軌道を 2 つ凍結した CISD で行った。すなわち、(2)式で用いる CSF として、Hartree-Fock 基底状態配置と、内殻軌道以外からの 1 及び 2 電子励起配置を用いた。

【計算結果】分子は第一励起状態のポテンシャル面から受ける力にしたがって分子内回転運動を開始し、二面角 90° の擬交差領域を通過した。Fig. 2 に電子波束に含まれる電子の固有状態の重みの時間変化を示す。この図から、第一励起状態から基底状態への非断熱遷移が起こったことがわかる。縦の線は二面角が 90° になった時刻を示しており、遷移がこの領域の前後で瞬時に起こったことがわかる。Fig. 3 に、電子波束が与える炭素(C)原子の Mulliken 電荷の時間変化と、基底及び第一励起状態の Mulliken 電荷のプロットを示す。各時刻の電荷は、基底状態と第一励起状態の電荷を平均したような値をとってはならず、固有状態同士の干渉の効果が効いていることが示唆される。

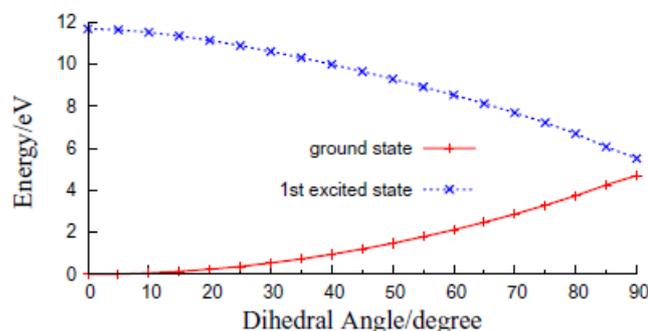


Fig. 1. Potential energy curves for the rigid torsion of methaniminium cation of the ground and first excited state at the CISD/STO-6G level of theory.

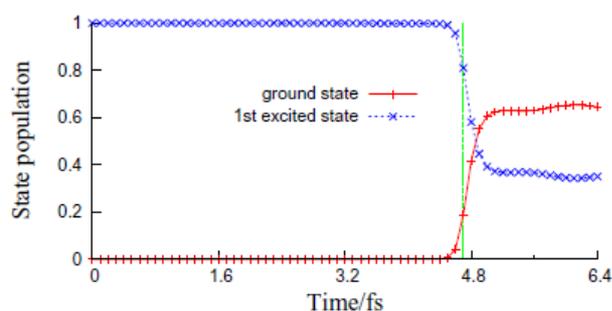


Fig. 2. Time evolution of electronic eigen state population of the propagated electron wavepacket.

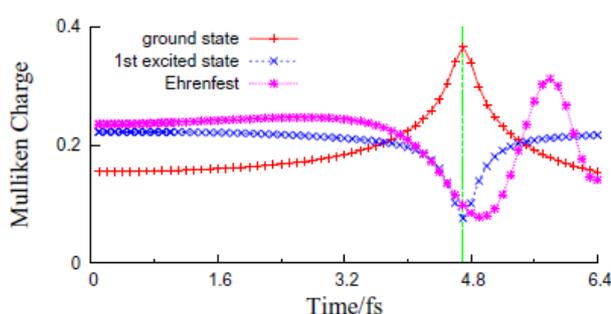


Fig. 3. Time evolution of Mulliken charges on carbon atom for the eigen states and the propagated electron wavepacket.

- [1] K. Yabana, G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996); O. Sugino, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 2579 (1999); N. Watanabe, M. Tsukada, *Phys. Rev. E* **62**, 2914 (2000). [2] Y. Miyamoto, A. Rubio, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 126104 (2006); A. V. Krasheninnikov, Y. Miyamoto, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016104 (2007); Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, Y. Miyamoto, *J. Chem. Phys.* **124**, 124507 (2006); H. Lee, Y. Miyamoto, Y. Tateyama, *J. Org. Chem.* **74**, 562, (2009). [3] S. X. Hu, L. A. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 073004 (2006). [4] T. Kanai, E. J. Takahashi, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, *New J. Phys.* **10**, 025036 (2008). [5] E. Runge, E. K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984). [6] M. Amano, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **122**, 084113 (2005). [7] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, H. Lischka *J. Photochem. Photobio. A* **190**, 228 (2007).