

1P104

量子波束法を取り込んだ非断熱遷移を扱う第一原理分子動力学法の開発

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) 小林 孝生¹, 野呂 武司², 武次 徹也²

AIMD with nonadiabatic transition estimated by the wavepacket approach

(Hokkaido Univ.) Takao Kobayashi, Takeshi Noro, Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

近年、光反応のメカニズムを理解するために励起状態ダイナミクス計算が行われるようになってきたが、複数の電子状態が近接し断熱近似が成り立たない領域では、断熱状態間の非断熱遷移を考慮しなくてはならない。化学的に重要な過程には非断熱遷移を伴うものが多く、第一原理分子動力学法(*ab initio* molecular dynamics(MD))の計算において非断熱遷移を取り入れる効率的かつ実用的な方法が求められている。

ab initio MD 計算に非断熱遷移を取り入れる方法としてもっともよく用いられているのは Tully の状態遷移アルゴリズム^[1]である。この方法の問題点の一つは、MD の各ステップで状態間の遷移を見積もるためにコストの大きな「非断熱結合」の計算を要する点である。そこで本研究では、非断熱結合の計算回数を減らすことで計算コストの軽減を図ることを目的として、非断熱遷移

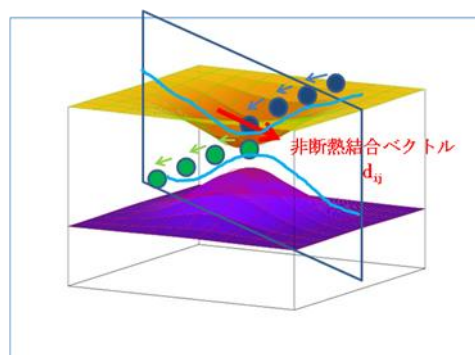


図 1 Zhu-Nakamura 理論と一次元の切り出し

に関する Zhu-Nakamura 理論と量子波束法を組み合わせる方法を考える。Zhu-Nakamura 理論では状態間の非断熱遷移はポテンシャル曲面が最も近接した点で起こると考え、その近傍のポテンシャルの形状によって求められる遷移確率により非断熱遷移の有無を判定する。この際、非断熱遷移の方向を決定するために最近接点において非断熱結合の計算が必要となる。つまり、計算コストが高い非断熱結合はポテンシャル曲面の最近接点においてのみ必要となり、計算時間の大幅な軽減が期待される。Zhu-Nakamura 理論は 1 次元のポテンシャル曲線に対して定義された理論であるので、多次元である *ab initio* MD にそのまま組み込むことはできない。そこで MD でポテンシャルの最近接点に到達したら非断熱結合ベクトルを計算し、トラジェクトリとは別にそのベクトルの方向に 1 次元のポテンシャル曲線を計算し、それに対して Zhu-Nakamura 理論を適用する^[2]。

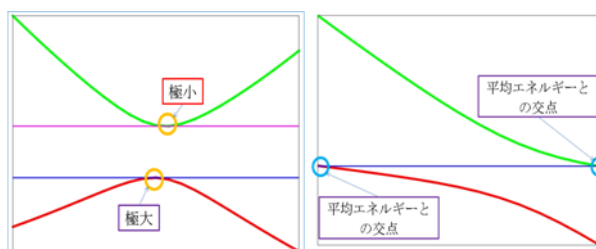


図 2 Zhu-Nakamura 理論で判定可能な例

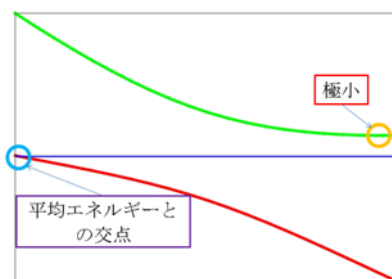


図 3 Zhu-Nakamura 理論で判定不可能な例

しかし、Zhu-Nakamura 理論の公式は Landau-Zener 型と Nonadiabatic Tunneling 型の 2 種類のポテンシャル曲線にしか適用できない。そこで、Zhu-Nakamura 公式が適用できない場合に対して、補完的に量子波束法^[3]を適用することにした。この量子波

$$\phi(x, t + \Delta t) = e^{\frac{-i \cdot \hat{H} \cdot \Delta t}{\hbar}} \cdot \phi(x, t)$$

$$\hat{H} = \frac{P^2}{2m} + V(x) = \frac{P^2}{4m} + V(x) + \frac{P^2}{4m}$$

$$\phi'(x, t + \Delta t) = e^{\frac{-i \cdot P^2 \cdot \Delta t}{4m\hbar}} \cdot e^{\frac{-i \cdot V(x) \cdot \Delta t}{\hbar}} \cdot e^{\frac{-i \cdot P^2 \cdot \Delta t}{4m\hbar}} \cdot \phi(x, t)$$

$$\phi(x, t + \Delta t) = e^{\frac{-i \cdot V_{ij}(x) \cdot \Delta t}{\hbar}} \cdot \phi'(x, t + \Delta t)$$

時間発展 ↓
状態遷移 ↓

運動量空間 位置空間 運動量空間
位置空間

図 4 量子波束法の概要

束法は、前述の 1 次元のポテンシャル曲線上でガウス型の波束を走らせ、各状態への波束の分岐比から非断熱遷移の確率を求める方法である。ここで実際に波束が走るのは電子状態計算で求めた断熱ポテンシャルではなく、状態同士が交差する透熱ポテンシャルである。あらかじめ 2 状態の透熱ポテンシャル(V_{ii} , V_{jj})をパラメータが含まれる関数で表わし、 V_{ii} を対角成分に、 V_{ij} を非対角成分に持つ行列を対角化した時に、元の断熱ポテンシャルになるようにパラメータを決めたものである。この透熱ポテンシャル V_{ii} をもとに、ハミルトニアンによる時間発展演算子を波束に対して演算する。次に波束の状態遷移についての演算として、カップリング V_{ij} に関する演算子を演算する。これを繰り返して波束を時間発展させていく。

【結果と考察】

この量子波束法を *ab initio* MD に組み合わせ、シス体-トランス体間の光異性化反応を起こすアゾベンゼンをテスト分子として用いた。第一励起状態(S_1)を初期状態とし、基底状態(S_0)への非断熱遷移を評価する。いくつかの異なる初期構造のうち Zhu-Nakamura 理論が適用可能ないくつかの例について、遷移確率の結果をまとめたものが図 5 である。横軸に Zhu-Nakamura 理論、縦軸に量子波束法による遷移確率をプロットした。遷移確率が大きい領域では両者に良い一致が見られるが、遷移確率の小さい領域では多少の差が見られる。より詳細な議論は当日報告する。

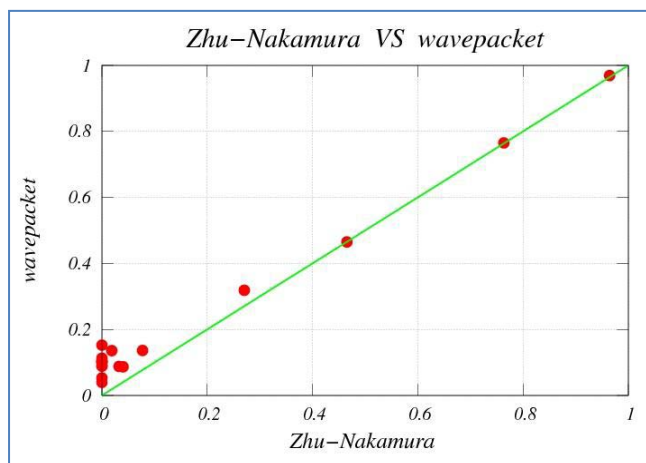


図 5 Zhu-Nakamura と量子波束法の遷移確率の比較

【参考文献】

- [1] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [2] S. Nanbu, T. Ishida, and H. Nakamura, *Chemical Science* **1**, 663 (2010).
- [3] X. Chen and V. S. Batista, *J. Chem. Phys.* **125**, 124313 (2006).