

分子軌道外挿の導入による局所透熱表現の一般化と

配置関数基底の量子古典混合計算法への適用

(東大院・工) 国定 友隆, 牛山 浩, 山下 晃一

**Generalization of Locally Diabatic Representation by Introducing
Molecular Orbital Extrapolation Technic and its Application to
Configuration State Function based Mixed Quantum Classical method**(Univ. Tokyo) Tomotaka Kunisada, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

【序】

光化学過程などにおいては、原子核が単一の断熱ポテンシャル超曲面上を運動するという Born-Oppenheimer 描像がしばしば破れる。これは、原子核と電子の運動の自由度が非断熱相互作用によって強くカップリングするため、複数の断熱面がダイナミクスに参与することになる。このような”非断熱過程”のダイナミクスをシミュレーションすることは、光反応の詳細な素過程の議論や生成物の量子収率の予想などを行う上で重要である。効率的な計算を行う手段として、予め考慮する全ての分子構造について電子状態計算を行い、エネルギーやカップリング項を核座標の関数として用意するのではなく、各時刻の分子構造についてその都度電子状態計算を行いながら核-電子ダイナミクスを行ういわゆる”on-the-fly”の方法がある。このような解き方は、Ehrenfest 法や fewest switches surface hopping(FSSH)法に代表される量子古典混合法だけでなく、*ab initio* multiple spawning 法に代表される原子核も量子力学的に取扱う計算法においても用いられている。電子状態の記述には、on-the-fly の方法と相性の良い”断熱表現”の波動関数を用いられ、もともと”透熱表現”で定式化された方法論が断熱表現に対応するように再定式化されている例(multi configuration Ehrenfest 法^[1]や quantum trajectory の方法^[2]など)もある。また、断熱表現の FSSH 法は、広く用いられている。しかしながら、断熱表現における量子古典混合計算法において、電子状態間の非断熱カップリング行列要素の値が非常に大きくなるために、正しい結果を与えないケースがあることが最近指摘され^[3]、かわる表現として”局所透熱表現”が有効であることが示されている^[3]。本研究では、この表現を解析的に定式化し直し、打ち切り型の配置換相互作用法に基づく量子古典混合計算法^[4]に適用する形で定式化を行った。その際、ある時刻(の分子構造)における分子軌道係数を、その解析的微分を用いて外挿することによって次の時刻(の分子構造)の分子軌道を求める計算が必要になるが、その方法の定式化も合わせて行った。以下では全体的な概要を述べる。

【局所透熱表現の方法について】

局所透熱表現を用いた方法においては、時刻 t における基底には断熱波動関数を用

いるが、時刻 t と $t+dt$ の間の電子の時間発展の際には、 t と $t+dt$ の基底同士の重なり積分が小さくなる(derivative couplingが0に近くなる)ような関数を基底として用いる。時間発展は以下のように表される。

$$\mathbf{c}(t + dt) = \mathbf{T}^{-1} \exp \left(-\frac{i \mathbf{E}(t) + \mathbf{H}(t + dt)}{2\hbar} dt \right) \mathbf{c}(t)$$

ただし、 \mathbf{c} は各時刻の電子波動関数を基底で展開したときの係数の組を表すベクトル、 \mathbf{E} は対角行列で、対角項が各断熱電子状態のエネルギー、 \mathbf{T} は断熱表現を局所透熱表現に変換する行列、 \mathbf{H} は、

$$\mathbf{H}(t + dt) = \mathbf{T}\mathbf{E}(t)\mathbf{T}^{-1}$$

である。

【分子軌道外挿に基づく局所透熱表現】

この方法には、いくつかの問題点があると考えられる。まず、隣り合う時間ステップにおける分子構造に対応する多配置の電子波動関数間の重なり積分を計算するため、計算コストが小さくないと考えられる。また、分子軌道を張る基底関数系としての原子軌道は核の位置の変化に伴って局在化中心を変えるので、 dt が有限の場合は、変換行列 \mathbf{H} が厳密にはユニタリーで無い。さらに、活性化軌道を制限する場合や打ち切り型の多配置計算にの場合に、単なる波動関数の空間的な重なりが透熱性の指標として適切であるかどうかは自明ではない。

講演者は、Hartree-Fock 法参照の打ち切り型の配置換相互作用理論に基づく量子古典混合計算について、分子軌道の解析的微分を用いることで局所透熱表現と等価な表現が得られることに着目し、"解析的な局所透熱表現"の定式化と、その計算スキームの開発を行った。この方法においては、多電子の波動関数間の変換の代わりに、分子軌道間の変換を考慮すれば十分であるため、効率的である。また、従来の局所透熱表現の方法と同様な電子の時間発展を行うことで、文献[4]などで行われているような、配置関数基底でのハミルトン行列要素をそのまま用いた時間発展を行うことを回避でき、メモリの必要量を大幅に削減できる。また、分子軌道の解析的微分を求めるために coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF)方程式を解くが、CPHF法の通常定式化による軌道微分は、一般には分子軌道を正準軌道に保たないため、非正準軌道についての CPHF 方程式が必要になるため、その定式化もあわせて行った。講演では、これらの詳細について議論するとともに今後の展望を述べる予定である。

【Reference】

- [1] K. Saita and D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **137**, 22A506 (2012).
- [2] B. F. E. Curchod *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 3231 (2011).
- [3] F. Plasser *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **137**, 22A514 (2012).
- [4] M. Amano and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **122**, 084113 (2005).