

3E01

多配置 Ehrenfest 法による非断熱化学動力学

(リーズ大化) ○齊田 謙一郎, Dmitrii V. Shalashilin

Nonadiabatic dynamics with multiconfigurational Ehrenfest method

(University of Leeds) Kenichiro Saita, Dmitrii V. Shalashilin

【序】 この十数年の計算機のめざましい発達により、化学反応動力学シミュレーションは一般的なものとなった。光化学反応のように複数のポテンシャルエネルギー曲面が関与する非断熱化学動力学においては、電子状態理論計算における電子励起状態の取扱いの難しさとともに、非断熱領域で生じる状態間遷移を考慮する必要がある。非断熱効果を実装した分子動力学の手法として、半古典的 Ehrenfest (SCF) 法と Surface Hopping 法が広く知られている。半古典 Ehrenfest (SCF) 法では、分子系が電子波動関数によるハミルトニアン期待値から求められる仮想的な "平均" ポテンシャル曲面上を運動すると考えるが、古典的な描像で直感的に理解しがたいこととともに、断熱状態がエネルギー的に解離していく際の *minor path* を記述することができず、反応の分岐比を議論することはできない。一方、Surface Hopping 法では分子系は単一のポテンシャル曲面上を運動し、非断熱領域において確率論的に状態間の遷移を取り扱うため直感的な理解がしやすいが、遷移確率の計算に Tully の Fewest Switches のようなテクニックを要したり、波束が分岐するために非常に数多くのトラジェクトリーを走らせることが必要になる。大自由度 (10 原子～) 系においてポテンシャルエネルギー曲面を高精度に求めて多数のトラジェクトリーを走らせることは今日の計算機をもってしても高コストのため、従来の Ehrenfest 法を改良し、複数の凍結ガウス波束をもって電子・原子核波動関数を表現する方法が、多配置 Ehrenfest (Multiconfigurational Ehrenfest, MCE) 法 [1] である。さらに現在、*on-the-fly* で *ab initio* 電子状態計算を行いながら同時に動力学計算を行う AI-MCE 法 [2] の開発を行っている。

【計算手法】 AI-MCE 法 [2] において、電子波動関数に市販の電子構造計算パッケージ MOLPRO により求めた断熱ポテンシャルを利用する。本研究では状態平均多配置 SCF (SA-MCSCF) 法、基底関数に (aug-)cc-pVDZ 基底系を用いた。各原子核波束は Ehrenfest の原理の下、古典力学に従うが、振幅を変分的に求めることで波動関数の量子的振舞いを記述する。なお、初期状態のサンプリングは電子基底状態の調和振動解析にもとづく Wigner 分布を用いた。

【結果】 エチレン分子 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) の電子励起状態には複数の円錐交差点が存在するため、シンプルな分子ながら非断熱動力学計算のよいベンチマークである。現在 MOLPRO 2012.1 へ実装され注目されている *ab initio* multiple spawning (AIMS) 法 [3] では、最初 1000 個だったト

ラジエクトリーが次々と分岐 (spawning) するため最終的に 5000 トラジエクトリーの計算を要しているが、AI-MCE 法ではわずか 120 個のトラジエクトリーで定性的な結果が得られ、500 トラジエクトリーではほぼ収束を見せた (図 1)。

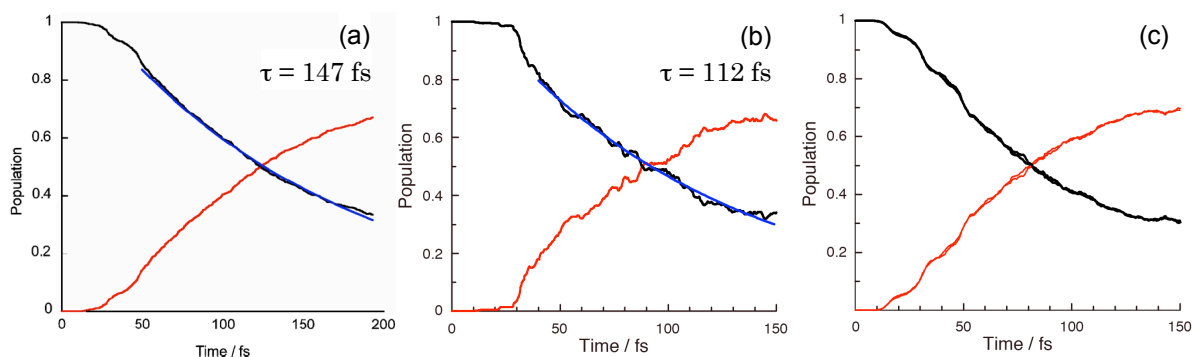


図 1. エチレン分子 $\pi\pi^*$ 励起後の状態の割合の時間変化. 黒が S_1 状態、赤が S_0 状態をそれぞれ示している. (a) AIMS 法、5000 トラジエクトリー、(b) AI-MCE 法、120 トラジエクトリー、(c) AI-MCE 法、500 および 1000 トラジエクトリー.

次に、ヘテロ環化合物であるピロール分子 (C_4H_4NH) の光励起水素脱離反応に AI-MCE 法を適用した [4]。 S_1 ($1A_2$) 状態の FC 領域に置かれた波束はただちに (< 50 fs) 最初の円錐交差点に達し水素原子とピロリルラジカルに解離した。また、ピロリルラジカルにも複数の円錐交差点があり、水素脱離後も複雑な状態の割合変化が見られた (図 2)。これらの非断熱遷移領域では面外・変角振動モードが顕著に現れており、光フラグメント分光観測結果 [5] を説明できる。これまでの動力学理論研究 [6] では詳細に議論されていなかった部分である。

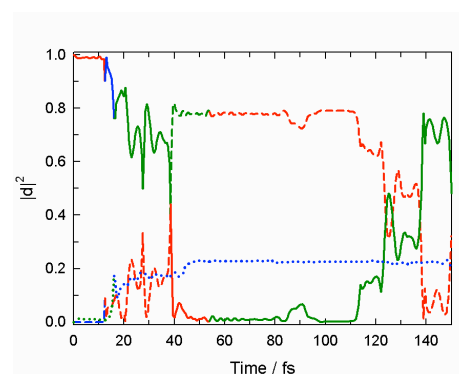


図 2. ピロール分子 $S_0 \rightarrow S_1$ 励起後の状態の重みの時間変化. 赤が $1A_2$ 、青が $1A_1$ 、緑が $1B_1$ 、また、実線が S_1 、破線が S_0 、点線が S_2 状態をそれぞれ示している。

【参考文献】

- [1] D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **132**, 244111 (2010).
- [2] K. Saita, D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.*, **137**, 22A506 (2012).
- [3] B. G. Levine, J. D. Coe, A. M. Virshup, T. J. Martinez, *Chem. Phys.*, **347**, 3 (2008).
- [4] K. Saita, M. G. D. Nix, D. V. Shalashilin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **in press** (DOI:10.1039/C3CP51199E).
- [5] B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5031 (2004).
- [6] V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **123**, 144307 (2005).