

量子波束法に基づく非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学法の開発と
アゾベンゼン光異性化反応への適用

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○近藤 有輔¹, 小林 孝生¹, 原渕 祐², 野呂 武司², 武次 徹也²

**A new surface hopping AIMD approach utilizing wavepacket simulation and its application to
azobenzene photoisomerization**

(Hokkaido Univ.) ○Yusuke Kondo, Takao Kobayashi, Yu Harabuchi, Takeshi Noro, Tetsuya Taketsugu

【研究背景】近年、光化学反応に対する動的反応機構やエネルギー移動など動力学の詳細を議論するために、電子励起状態のポテンシャル曲面上での原子核の時間発展を追跡する *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算が行われるようになってきた。AIMD 計算では、電子状態計算により原子核に働く力を逐次計算しながら時間発展を追っていくので、ポテンシャル関数をあらかじめ用意しなくても全自由度が考慮された精度の高い分子動力学計算が可能であり、計算コストは大きくなるが任意の反応素過程のダイナミクスを調べることができる。光化学反応のシミュレーションでは励起状態に対する電子状態計算が要求され、複数の電子状態が近接する非断熱領域では状態遷移を考慮するための非断熱結合項の計算が必要となる。当研究室では、Tully の最少遷移数アルゴリズム[1]に基づく非断熱遷移を考慮した AIMD プログラムを開発しているが、各ステップで非断熱結合項の計算が必要となり計算コストが高くなるため、より効率的な計算手法を模索していた。

最近、南部、石田、中村により、朱-中村理論の公式に基づき非断熱遷移を考慮する AIMD 法が提案され、いくつかの応用計算が報告された[2]。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想定の下、2 状態のポテンシャル曲線の形状に基づき公式にしたがって遷移確率が見積もられ、非断熱遷移の有無が判定される。朱-中村理論は 1 次元に対する理論であるので、AIMD 計算では2状態のポテンシャルの最近接点に到達したときに非断熱結合ベクトルを計算し、そのベクトル方向に 1 次元のポテンシャル曲線を計算して朱-中村理論が適用される。すなわち、朱-中村理論に基づく AIMD 計算では非断熱結合ベクトルはポテンシャルの最近接点においてのみ計算すればよいので、Tully のアルゴリズムに比べて計算時間の大幅な軽減が期待される。一方、朱-中村理論では、2 状態のポテンシャル曲線の関係が Landau-Zener 型と非断熱トンネル型に分類され、それぞれの場合について遷移確率の公式が与えられている。当研究室で朱-中村理論を励起状態 AIMD プログラムに実装し、アゾベンゼン光異性化反応へと適用したところ、 S_0 , S_1 状態の最近接点で非断熱結合方向に計算したポテンシャル曲線の形状がこの 2 つの分類に当てはまらない場合が 30%ほど見出された。そこで本研究では、断熱状態間の最近接点で切り出した 2 状態 1 次元のポテンシャルに対し量子波束法[3]を適用することで遷移確率を見積もる新たな状態遷移 AIMD プログラムを開発することとした。

【方法】量子波束法では核の量子力学的な効果は厳密に取り込まれるが、時間発展させるにはステップ毎に座標空間全域のポテンシャルの情報が必要となるため、原子数が増えると全自由度を扱うことはコスト的に不可能となる。本研究では、原子核の自由度は AIMD 法に基づき古典力学で時間発展させ、非断熱領域で遷移確率を見出すときにのみ 1 次元の量子波束計算を実行することにした (図 1 参照)。

具体的には、古典軌道に沿って断熱状態間のポテンシャルエネルギー差をモニターし、エネルギーの近接領域でエネルギー差が極小となった原子核配置を抜き出す。つぎに、この配置におけ

る非断熱結合ベクトルを計算し、その方向に沿って各断熱状態のポテンシャル曲線を *ab initio* 法により計算する。ここで得られた 1 次元 2 状態の断熱ポテンシャル曲線を透熱ポテンシャルに変換し、量子波束計算を行う。波束の時間発展は Xin Chen らの方法[3]に従い、グリッド上の振幅値で表現された波束を Split-Operator-Fourier-Transform (SOTF) 法により時間発展させる。初期波束は古典軌道から切り出してきた核座標と運動量に応じて決定し、波束が分岐した割合に従って遷移確率を算出する。その後、遷移確率と 0~1 の間で発生させた一様乱数の大小関係で状態遷移の有無を決め、原子核をいずれかの断熱状態のポテンシャル曲面に乗せて AIMD 法による古典軌道計算を継続する。

【結果と考察】まず Xin Chen [3]らの論文に従って 2 状態 1 次元の量子波束計算プログラムを作成し、simple avoided crossing を示すモデルポテンシャルへと適用してテスト計算を行った。初期波束として用いるガウス波束の幅は、原子核の位置や運動量がどの程度の広がりを持っているかを表す重要なパラメーターであり、特に非断熱遷移のような量子効果を取り扱う際にはきわめて重要となる。本計算では、初期波束の幅、波束の初期位置、グリッド数、グリッドの範囲を変えて分岐比を見積もり、安定的な結果が得られる適切なパラメーターについて慎重に検討した。

つぎに、量子波束計算プログラムを MOLRPO とリンクした AIMD プログラムに実装し、実際の分子系の状態遷移ダイナミクス計算が可能のようにプログラムを整備した上で、アゾベンゼンの $n\pi^*$ 励起によるシス-トランス光異性化反応へと適用した。電子状態計算レベルは SA2-CASSCF(6,4)/6-31G* とし、CASSCF の活性空間には 2 つの n 軌道及び π, π^* 軌道を含めた。AIMD 計算の初期条件としては、温度 300 K の条件で原子核の座標と速度を乱数で決定した基底状態(S_0)のシスアゾベンゼンを $n\pi^*$ 状態(S_1)へと垂直励起させ、 S_1 状態のポテンシャル曲面上を運動して S_0 へと非断熱遷移するときの遷移確率を量子波束計算に基づき評価した。図 2 には、 S_1 から S_0 への非断熱遷移が 62 fs で起こった古典軌道の例を示す。非断熱遷移に関するより詳細な解析については当日報告する。

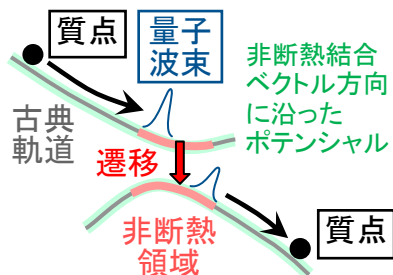


図 1. 量子波束法による非断熱遷移の概念図

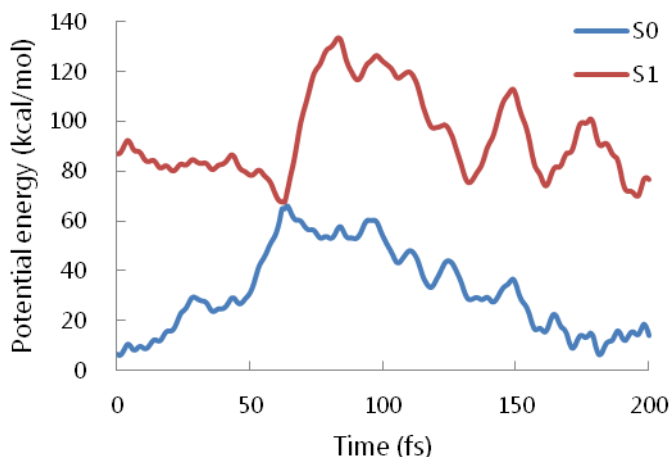


図 2. 基底状態(S_0)と $n\pi^*$ 状態(S_1)のポテンシャル変化

【参考文献】

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