

非断熱ダイナミクスにおける電子配置のエネルギー解析
(東北大院理) ○佐藤悠介、大村周、菅野学、河野裕彦

Energy analysis of electron configurations in nonadiabatic dynamics
(Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○Yusuke Sato, Shu Ohmura, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序】イオン結合性分子の解離反応やドナー・アクセプター間での電子移動反応など多くの化学反応において、ポテンシャルエネルギー曲面の擬交差付近で起きる非断熱遷移が重要な役割を果たしている。しかしながら、非断熱遷移の全貌を明らかにするには、原子核のダイナミクスだけではなく、非断熱遷移の前後で急激に変化する電子状態のダイナミクスの詳細な解析が必要である。

我々は、これまで電磁場と相互作用をしている分子の動的な電子状態を評価する手法として、電子エネルギー期待値を各分子軌道に分配し、軌道間のエネルギー交換を評価する手法を開発した[1]。水素分子の光イオン化に適用し、各分子軌道からのイオン化確率と、その軌道に分配されたエネルギーとの間に相関が見られることを見出した。電場と相互作用する分子の電子ダイナミクスを考える上でこの手法が有用であることを示している。

本研究ではこの手法を核ダイナミクスを含む化学反応に応用し、各電子配置に分配される擬似的なエネルギー（配置エネルギー）を導入する電子配置の分布変化に加え、電子配置同士のエネルギー交換の観点から擬交差における非断熱ダイナミクスの解析を試みた。擬交差を経由する具体的な反応として LiF 分子の光解離反応を考え、電子状態及び配置エネルギーの時間変化を定量化した。

【理論】原子核の運動は古典的に扱い、核座標を $R(t)$ で表す。核座標 $R(t)$ における電子波動関数 $\Psi(t; R(t))$ をスレーター行列式 $\{\psi_i(R(t))\}$ で多配置展開する。

$$\Psi(t; R(t)) = \sum_i C_i(t) \psi_i(R(t)) \quad (1)$$

$C_i(t)$ は展開係数である。各電子配置の配置エネルギー $\{E_i(t)\}$ は、電子ハミルトニアン \hat{H}_e と電子波動関数のエネルギー期待値 $E_i(t) \equiv \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$ を用いて次の式で定義される。

$$E_i(t) \equiv \frac{\partial E(t)}{\partial |C_i(t)|^2} = \sum_j \left(\frac{C_j(t)}{C_i(t)} \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_j \rangle + \frac{C_j^*(t)}{C_i^*(t)} \langle \psi_j | \hat{H}_e | \psi_i \rangle \right) \quad (2)$$

この配置エネルギーを用いると全エネルギー期待値は次式で書かれる。

$$E(t) = \sum_i |C_i(t)|^2 E_i(t) \quad (3)$$

定常状態では全ての配置エネルギー $\{E_i(t)\}$ が縮退するが、非断熱的な電子状態変化により縮退が解け、各電子配置間のエネルギー交換を評価することができる。また、(1)式を電子ハミルトニアンに関する時間依存 Schrödinger 方程式に代入して積分すると次式を得る。

$$C_i(t) = \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_i(t') dt' + \frac{1}{\hbar} \int_0^t \Gamma_i(t') dt' - \int_0^t \sum_j \frac{C_j(t')}{C_i(t')} \langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle dt' \right) C_i(0) \quad (4)$$

$$\text{ただし } \Gamma_i(t) \equiv \text{Im} \sum_j \frac{C_j(t)}{C_i(t)} \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_j \rangle \quad (5)$$

(4)式の第一項は $C_i(t)$ の位相変化に寄与する。定常状態における波動関数の位相変化との類推から、 $E_i(t)$ が電子配置の瞬間的なエネルギーを表すと言える。(5)式で定義される $\Gamma_i(t)$ は分布 $|C_i(t)|^2$ の瞬間的な変化速度に寄与する。

今回の計算では核座標 $R(t)$ と展開係数 $C_i(t)$ の時間発展は半古典 Ehrenfest 法[2]を用いて計算した。半古典 Ehrenfest 法では、核座標 $R(t)$ は状態平均された Hellman-Feynman 力を受けて Newton の運動方程式に従って運動する。展開係数 $C_i(t)$ は時間依存 Schrödinger 方程式から導かれる運動方程式に従って時間発展し、非断熱カップリング項により非断熱遷移が起こり複数の電子状態が混ざり合う。

【結果】 時間発展は LiF 分子の基底状態と第一励起状態を考えた。電子状態の計算法と基底関数系は SA-CASSCF(2,5)/6-31G* を用いた。活性軌道として $3\sigma 4\sigma 5\sigma 2\pi_x 2\pi_y$ 軌道を選んだ。得られた LiF 分子の断熱ポテンシャル曲線及び非断熱カップリング項の核間距離 R 依存性を図 1 に示した。平衡核間距離は約 1.6 Å で、擬交差が存在する 3.1 Å 付近で非断熱カップリング項が大きくなっていることがわかる。始時刻 $t = 0$ で分子は電子基底状態の平衡核間距離において第一励起状態に垂直励起したと仮定した。また十分な非断熱遷移を起こすために余剰の初期運動エネルギー 200 eV をもつと仮定して時間発展を計算した。

大きな分布を持つ、主要な 4 つの電子配置について配置エネルギーと系の全電子エネルギー期待値の差を図 2 に示した。 $t = 0$ では全ての配置エネルギーが縮退するが、時間と共に縮退が解け、それらは互いにエネルギーを交換しながら振動した。さらに、分子が擬交差を通過する $t \sim 2.2$ fs において全ての配置エネルギーが再び縮退することがわかった。この縮退は初期条件によらず擬交差を通過する瞬間に必ず起こる。このことから、配置エネルギーは、擬交差を経由する化学反応における電子状態変化と相関を持つことがわかる。解析の詳細は当日述べる。

[1] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009).

[2] H. -D. Meyer and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **70**, 3214 (1979).

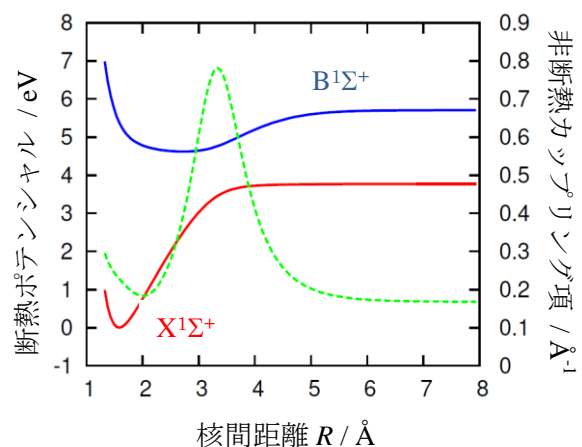


図 1 SA-CASSCF 計算により得られた、LiF 分子の電子基底状態・第一励起状態の断熱ポテンシャル曲線 (実線) 及び非断熱カップリング項 (破線)

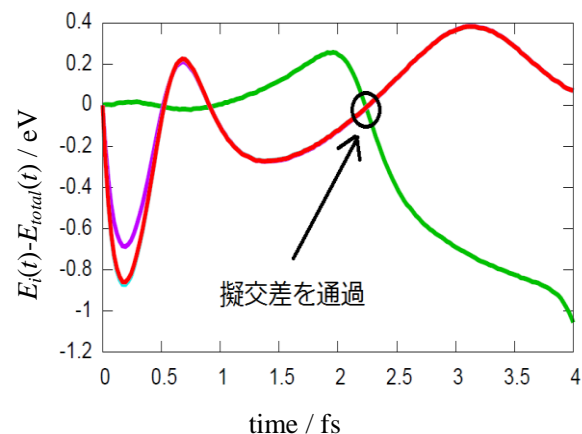


図 2 主要な 4 つの電子配置についての配置エネルギー $E_i(t)$ の時間変化