

Ab initio 半古典 MD 法の開発

(国立交通大学分子所*, 上智大理工学部**, 国立交通大物理所***)

○中村宏樹*, 南部伸孝**, 寺西慶哲***

Development of Ab initio Semiclassical MD Method

(National Chiaotung Univ.*, Sophia Univ.** , National Chiao Tung Univ.***)

○Hiroki NAKAMURA*, Shinkoh NANBU**, Yoshiaki TERANISHI***

[序]

高次元の化学動力学及び生物系動力学を、重要な量子効果を取り入れた形で取り扱うことの出来る手法の開発を行う。通常の MD(Molecular Dynamics)シミュレーション法(分子動力学法)は色々な分野で幅広く活用されているが、残念ながら、純粋に古典力学に基づいており、量子効果は取り入れられていない。また、多くの場合、モデルポテンシャルを用いている。我々は、この2点を改良すべく表題の開発を行っている。後者については、on-the-fly ab initio 法の利用が既に行われており、我々も、同じ手法を用いる。前者については、重要な量子効果として先ず非断熱遷移とトンネル効果を考える。非断熱効果については、既に、Zhu-Nakamura(ZN)理論を古典軌道伝播に組み込んだ ZN-TSH(Trajectory Surface Hopping)法を開発し実用に供している[1-4]。本講演では、トンネル効果を取り入れる手法の開発について述べる。古典軌道を走らせながら、火線(caustics)を検出する手法を開発しており[5]、これを用いて、caustics からトンネル軌道を走らせる手法を組み込むことを考える。トンネル軌道を走らせる手法には幾つかの近似段階が考えられるが精度を維持した出来るだけ簡便な手法を開発する。最終的には、ここで開発した手法を上記の ZN-TSH 法に組み込む。

[理論的手法]

(1) caustics の検出

一般 N-次元の場合に行列 $A_{ij}(t)=dp_i(t)/dq_j(t)$ を考える。(p_i, q_i)は運動量と座標である。この行列は次の Riccati 型の微分方程式を満たし、その行列式は caustics において発散する(逆行列はゼロになる)。H_{qq} 等は古典的ハミルトニアン^のヘシアンある。

$$\frac{dA}{dt} = -H_{qq} - H_{qp}A - AH_{pq} - AH_{pp}A$$

古典軌道を走らせながらこの微分方程式を解くことにより caustics を検出することが出来る[5]。

(2) トンネル軌道の求め方

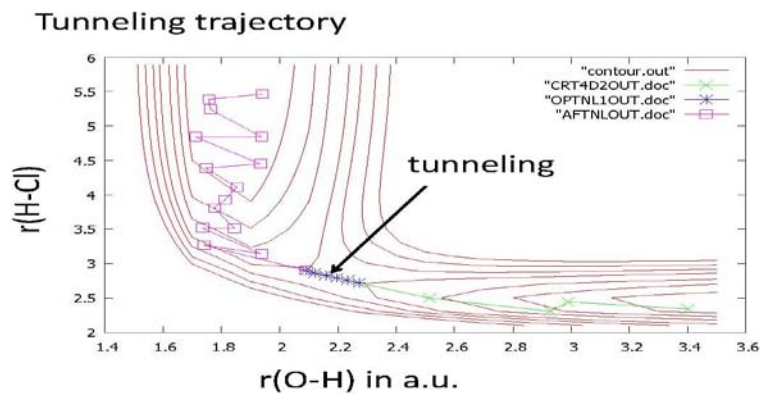
トンネルを起こす可能性の高い領域に古典軌道が到達したら、先ず、caustics から直線トンネル経路を引き作用積分を評価する。この直線トンネル経路と等ポテンシャル面との交点を P, トンネルの出口を Q₀ とする。このトンネル確率が乱数より小さければ、トンネルは行わず、元の古典軌道を引き続き走らせる。もし、トンネル確率が乱数より大きかったら、最適トンネル経路を求めてトンネルを行う。最適トンネル経路は直線経路をゼロ近似として、以下の手法で幾何学的に求める。これは我々が以前トンネルを介した準安定状態の崩壊の問題で採用した手法に基本的に同じである[5]。等ポテンシャル面との交点(P)を固定して内部座標を以下の様に展開する：

$$q_j = q_j^P + \sum_{n=1}^{N_b} C_{jn} z^n \quad (z=0 \sim 1) \quad q_j(z=0) = q_j^P, q_j(z=1) = q_j^Q$$

ゼロ近似の直線経路に対応する係数を $C_{jn}^{(0)}$ として、これを補正しながら作用積分が最小になる経路を求める。これには、作用積分の係数に関する1次微分を利用する。 q_j^Q は新しい経路での出口である。ここで注意を要するのは、新しい経路の端点($z=1$)が必ずしも等ポテンシャル面上にはないことである。これを補正する為にスケーリング $z \rightarrow \alpha z$ 、即ち、 $C_{jn} \rightarrow C_{jn} \alpha^n$ 、を行う。

【計算例】

具体的計算は、平面内の4次元(重心自由度を加えると6次元)反応 $O+HCl \rightarrow OH+Cl$ を例として行った。適宜内部座標との変換を併用しながら、全体の計算は Cartesian 座標系で行った。計算結果の一例を以下に示す。ある古典軌道に沿っての反応物領域の caustics、最適トンネル経路、生成物領域での caustics の2次元への投影を表している。



【将来展望】

計算例ではまだ解析的モデルポテンシャルを用いているが、実際には、*ab initio* ポテンシャルに置き換えて行く。そして、ここで開発した手法を ZN-TSH 法に組み込んで行く。更には、位相の効果も課題によっては重要であるので、トンネル軌道に沿っての位相を組み込むことも考える。これを、非断熱遷移の取り扱いで既に開発した ZN-HKSCIVR (Herman-Kluk Semiclassical Initial Value Representation) 法[1,6]と合体することを目指して行く。

文献

- [1] H. Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications" (2nd edition, World Scientific, Singapore, 2012).
- [2] W.C. Chung, S. Nanbu and T. Ishida, JPC **B116**, 8009 (2012).
- [3] T. Murakami et al, PCCP **14**, 11546 (2012).
- [4] A. Ohta et al. 第8回分子科学討論会 (2014)、口頭発表 1B09.
- [5] H. Nakamura and G.V. Mil'nikov, "Quantum Mechanical Tunneling in Chemical Physics" (Taylor and Francis, Boca Raton, 2013).
- [6] T. Murakami et al. 第8回分子科学討論会 (2014)、口頭発表 4B11.