

1P094

擬交差領域における電子ダイナミクスと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

Electron dynamics of molecules in the avoiding crossing region:
Energy exchange among electron configurations
(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不飽和結合を含む有機分子の異性化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領域で起きる非断熱遷移が重要な役割を果たすことが知られている。しかしながら、非断熱遷移の前後では、原子核の運動に伴い電子状態が急激に変化するため、その機構を明らかにするには原子核のダイナミクスだけでなく、電子のダイナミクスも詳細に解析しなくてはならない。

我々は、これまで電磁場と相互作用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電子配置に分配し、さらにその各配置のエネルギーを各分子軌道に分配して、軌道間のエネルギー交換を評価する手法を開発した。この手法を H_2 分子の光イオン化[1]や LiH 分子の高次高調波発生[2]に適用し、各分子軌道における電子ダイナミクスやイオン化確率と、その軌道に分配されたエネルギーとの間に相関があることを見出した。電磁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。本要旨では主に配置エネルギーの理論について記述する。

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、原子核の運動と結合した電子状態の変化を考える。擬交差を経由する具体的な反応として NaH 分子の光解離反応を取り上げる。電子状態及び電子配置に分配されたエネルギー（配置エネルギー）の時間変化を評価し、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。

【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。電子ハミルトニアン \hat{H}_e に関する時間依存 Schrödinger 方程式に(1)式を代入し、 $C_I(t)$ について形式的に解くと次式を得る。

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_I(t) = \left(\sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \hat{H}_e | \psi_J \rangle - i\hbar \sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \dot{\psi}_J \rangle \right) C_I(t) \quad (2)$$

ここで、スレーター行列式と $C_I(t)$ の位相決定の任意性から、括弧内の第2項が純虚数になるようスレーター行列式を選ぶことができる。そして、第1項の実部を I 番目の電子配置の擬似的なエネルギー $\{E_I(t)\}$ として定義する。

$$E_I(t) \equiv \text{Re} \sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \hat{H}_e | \psi_J \rangle \quad (3)$$

この量は、 $C_I(t)$ の位相変化の大きさを表す。定常状態における波動関数の位相変化との類推から、 $E_I(t)$

は配置関数に分配された瞬間的なエネルギーと解釈できる。また、この配置エネルギーを用いると全電子エネルギー期待値は次式で書かれ、電子エネルギー期待値を各配置に分配するという特徴を表せる。

$$E(t) = \sum_I |C_I(t)|^2 E_I(t) \quad (4)$$

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の変化により縮退が解け、電子配置間のエネルギー交換を評価することができる。

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[3]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 Hellmann-Feynman 力を受けて Newton の運動方程式に従い運動する。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れ複数の電子状態が混ざり合う。

【結果】 計算手法及び基底関数として SA-CASSCF (2,9)/6-31G**, 活性軌道として $(4\sigma, 5\sigma, 6\sigma, 7\sigma, 8\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y, 3\pi_x, 3\pi_y)$ を使い、NaH 分子の基底状態から 6 つの断熱状態を考慮した。その断熱ポテンシャル曲線を図 1 に示す。初期時刻に平衡核間距離から第 4 励起状態 E に垂直励起が起き、その後解離する反応を仮定した。第 4 励起状態 E の断熱ポテンシャルの勾配に沿って核間距離が伸びた後、主に、図 1 の○で囲んだ擬交差において、非断熱遷移が起きて複数の電子状態が混ざり合う。35 fs に核間距離が約 7 Å に達した。次に、このダイナミクスにおける主要な 2 つの電子配置 ($[(4\sigma)^2]$, $[(5\sigma)^2]$) の分布変化、及び配置エネルギー (電子エネルギー期待値からの相対値) を図 2 上段・中段に示す。○で囲んだ擬交差を通過する 10 fs あたりから電子配置の分布に変化が起き、それに伴い電子配置間でエネルギーを交換し始める。また、一方の配置の分布が増えると、その配置エネルギーも増えている様子が変わり、配置のエネルギーが電子状態の変化を記述する良い指標であることがわかった。図 2 下段には、分子の全双極子モーメントの時間変化を示した。イオン結合性の電子配置 $[(4\sigma)^2]$ のエネルギーが増大すると全双極子モーメントも大きくなり、配置のエネルギーと分子中の電子ダイナミクスに相関があることを示している。さらに本研究では、分子軌道ごとにエネルギーを分解し、それらの電子ダイナミクスとの相関も調べた。詳細は当日に述べる。

[1] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004).

[2] S. Ohmura et al., J. Chem. Phys., submitted.

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

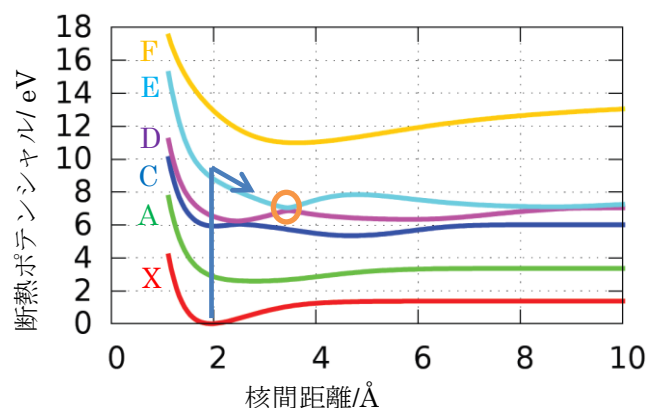


図 1 NaH 分子の断熱ポテンシャル曲線。計算レベルは SA-CASSCF(2,9)/6-31G**。平衡核間距離から E 状態に垂直遷移し、○で囲んだ擬交差領域で非断熱遷移が起きる。

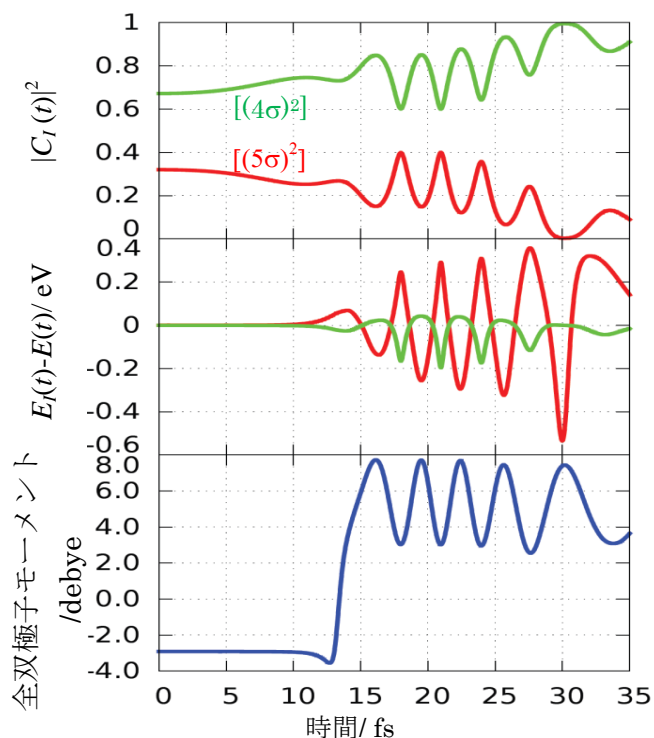


図 2 種々の量の時間変化：主要な二配置の分布変化（上段）主要な二配置の擬配置エネルギー $E_I(t)$ の電子エネルギー期待値 $E(t)$ からの相対値（中段）全双極子モーメント（下段）