

## 複雑な非断熱化学反応ダイナミクスのダイアグラムによる理解

<sup>1</sup>東大院総合文化  
○水野雄太<sup>1</sup>, 福島孝治<sup>1</sup>

### A diagrammatic approach to understanding complicated nonadiabatic chemical reaction dynamics

○Yuta Mizuno<sup>1</sup>, Koji Hukushima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Basic Science, The University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

Nonadiabatic chemical reaction dynamics are complex and difficult to understand with simple examination of the simulated dynamics. This is because the wavepackets repeatedly bifurcate, merge, and interfere with each other due to nonadiabatic transitions. Thus, we developed an alternative approach to understanding the complicated nonadiabatic dynamics. This alternative approach is based on diagrams that visualize the structure of the complicated nonadiabatic dynamics as occurrence patterns of dynamical events, such as wavepacket bifurcation, turning, and dissociation. In this presentation, we will report (i) the formulation of these diagrams and (ii) its application to interpret power-law behavior of the reactant population in the nonadiabatic photodissociation dynamics of alkali halides.

【序】化学反応ダイナミクスはポテンシャルエネルギー面上の核の運動として定式化される。ポテンシャルエネルギー面は一般に複数存在するが、ポテンシャルエネルギー面が互いにエネルギー的に離れていれば、それらの上を運動する核波束はそれぞれのポテンシャルエネルギー面上を独立に運動するとみなせる。しかし、ポテンシャルエネルギー面がエネルギー的に交差・近接する領域を核波束が通過すると、核波束の一部の成分がポテンシャルエネルギー面間を遷移し、核波束は二つの成分に分岐する。このような複数のポテンシャルエネルギー面間の遷移を伴う化学反応ダイナミクスは非断熱化学反応ダイナミクスとよばれ、光化学反応や電子移動反応、強光子場中の反応など、多くの化学反応に見られる。

非断熱化学反応ダイナミクスは、核波束の分岐・融合とそれに起因する量子干渉が繰り返されることによって、複雑な様相を呈する (図 1 上段中央)。このため、核波束動力学シミュレーションの結果を単に眺めるだけでは、非断熱化学反応の動力的メカニズムを解明することは難しい。例えば、フッ化リチウム (LiF) の光解離反応は典型的な非断熱化学反応であり、その反応物ポピュレーションは指数 $-1/2$ の冪減衰を示すことが数値的に確認されているが<sup>[1]</sup>、この冪的挙動の詳細な動力的メカニズムは未だ解明されていない。

そこで我々は、複雑な非断熱化学反応ダイナミクスを理解するために、ダイアグラムに基づく解析手法を開発した。本発表では、ダイアグラムの定式化と、LiF 光解離反応における冪的挙動のメカニズムの解明への本手法の適用例について報告する。

【理論手法】本研究で開発した手法の概略図を図 1 に示す。本手法は、複雑な非断熱ダイナミクスの構造を波束分岐・転回・解離などの動的イベントの発生パターンとして可視化する 2 種類のダイアグラムに基づく。図 1 下段左のダイアグラムは、動的イベントの発生規則を表現したダイアグラムである。このダイアグラムにおいて、頂点

は動的イベント、矢印はイベント間の移動を表す。さらに、分岐イベントには非断熱遷移確率振幅、矢印にはイベント間の移動時間と獲得位相の情報が付随する。このイベント発生規則を表したダイアグラムにおいて、初期イベントから出発して矢印をたどっていくことで、図1下段右のイベント発生の系列を描くことができる。このとき、同時刻に発生する同種のイベントを融合させる。このイベントの融合は波束の融合と干渉効果を表現する。定式化の詳細は当日発表する。

**【応用結果】**我々はLiF光解離反応の冪的挙動のメカニズムをダイアグラムの手法によって解明した。ダイアグラムによってダイナミクスに潜む構造を捉えることにより、反応物ポピュレーションの減衰を表す解析式を導出し、これが数値計算とよく一致することを確認した。解析の結果、この冪的挙動は非断熱ダイナミクス特有の波束分岐・融合構造とそれによる量子干渉効果に起因することが分かった。この応用結果については当日の発表で触れるが、詳細は文献[2]を参照されたい。

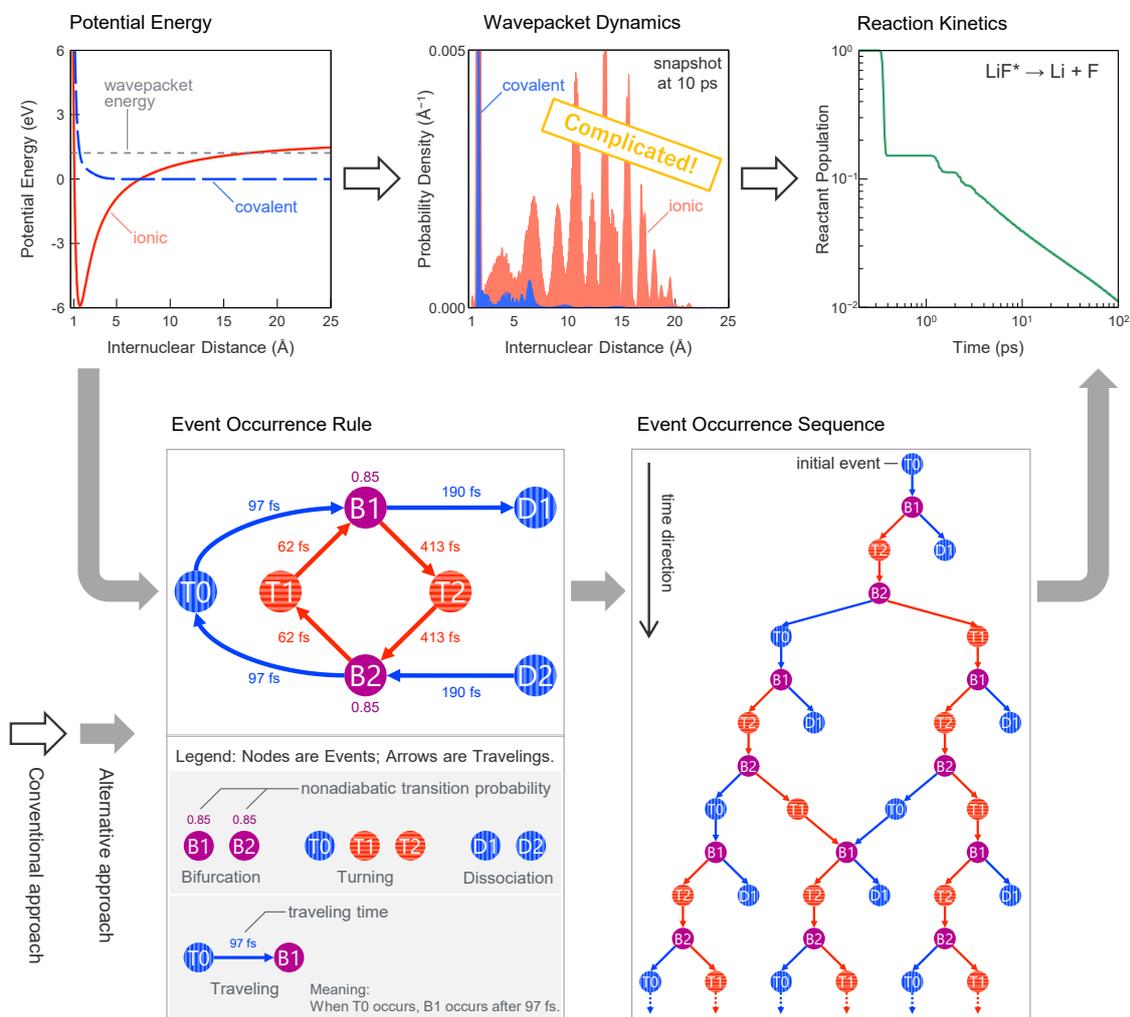


FIG.1 Schematic illustration of a conventional numerical approach and an alternative diagrammatic approach to understanding nonadiabatic chemical reaction dynamics.

**【参考文献】**

[1] N. Balakrishnan *et al.*, *Phys. Rev. A* **60**, 1407 (1999).  
 [2] Y. Mizuno and K. Hukushima, arXiv:1807.07935 (2018).