

## 【緒言】

非定常状態における化学反応を追跡する理論的手法として分子動力学法が広く用いられている。この手法は原子核の振る舞いを Newton 方程式を用いて追跡していく方法である。Force を求める際にポテンシャル関数を用いる方法や”on-the-fly”的に量子化学計算を解く非経験的分子動力学法 (AIMD) 方法などが提案されている。これらの手法は非常に有用であるが、直接的には原子核の量子効果を考慮することはできない。

当研究室ではこれまで、定常状態において原子核および電子の波動関数を同時に求める NOMO 法[1,2]を開発した。本研究では NOMO/HF 法の枠組みにおいて原子核の量子効果を考慮し、その波動関数の時間発展を”on-the-fly”的に追跡する非経験的分子動力学法、NOMO/TDHF 法を開発した。本手法をいくつかの分子に適用し、数値検証を行った。

## 【理論】

全波動関数は NOMO/HF 法では原子核と電子の波動関数の直積で表される。原子核の波動関数の時間発展を考え、電子に対しては原子核に追従するという近似(BO 近似と等価)を導入すると、NOMO/TDHF 全波動関数は

$$\Psi(t) = \Phi_0^n(\mathbf{R}, t) \Phi_0^e[\mathbf{r}, \Phi_0^n(\mathbf{R}, t), \mathbf{R}^C(t)] \quad (1)$$

と書ける。ここで原子核および電子の波動関数は従来の NOMO 法と同様に、それぞれ核軌道(NO)および分子軌道(MO)より構築される。 $\mathbf{R}^C(t)$  は古典的に扱った原子核の位置座標を表している。NO  $\varphi_I(\mathbf{R}_I, t)$  は Gauss 関数  $\phi_\mu(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_I^Q(t))$  と平面波の積で表された基底関数の線形結合[3]で表す。

$$\varphi_I(\mathbf{R}_I, t) = \sum_{\mu} C_{\mu I}(t) \phi_{\mu}(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_I^Q(t)) \exp(i\mathbf{K}_I^Q(t) \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I^Q(t))) \quad (2)$$

$\mathbf{K}_I^Q(t)$  と  $\mathbf{R}_I^Q(t)$  はそれぞれ原子核の運動量期待値と基底関数中心に対応する。これより時間依存 Schrödinger 方程式に対する Lagrangian は

$$L = i \left\langle \Phi_0^n(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \Phi_0^n(t) \right\rangle + \lambda \left( \left\langle \Phi_0^n(t) \left| \Phi_0^n(t) \right\rangle - 1 \right) - E[\Phi_0^n(t), \mathbf{R}^C(t)] \quad (3)$$

と定義できる。ここで  $E[\Phi_0^n, \mathbf{R}^C]$ ,  $\lambda$  は Hamiltonian 期待値、Lagrange 未定乗数を表している。電子の波動関数は得られた原子核の波動関数および位置座標に対して、電子に対する Fock 方程式を解くことで求める。式(3)で表される Lagrangian に対して Euler-Lagrange 方程式を適用すると変数  $C_{\mu I}(t)$ ,  $\mathbf{K}_I^Q(t)$ ,  $\mathbf{R}_I^Q(t)$  に対する連立微分方程式を得る。本研究では 4 次の Runge-Kutta 法を用いて連立微分方程式を数値的に解くことで原子核の量子効果を考慮した分子シミュレーションを行った。

### 【結果と考察】

H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>分子に対して NOMO/TDHF 法を適用した。電子の基底関数は 6-31G\*\*, 原子核に対しては 5s5p を用いた。初期エネルギーは MO/HF 法で得られた零点振動に相当するエネルギーを与えた。

Fig. 1 には時間ステップ  $\Delta t = 0.10, 0.15, 0.20$  fs における 3 ps シミュレーションでの全エネルギーの時間変化を示す。 $\Delta t = 0.10$  においては 0.15 mhartree のオーダーで全エネルギーが保存した。また、 $\Delta t = 0.25$  fs で行ったシミュレーションでは 10 fs 後にはエネルギーは発散した。

Fig. 2 には AIMD (a) と NOMO/TDHF 法 (b, c) によって得られた核間距離の時間変化を示す。(b) は原子核の波動関数を用いて位置座標期待値から求めた。(c) は原子核の基底関数中心から求めた。(a) と (b) の振る舞いは良く一致していることがわかる。一方、基底関数中心から見積もった核間距離の振る舞いの周期性は (b) と比べると異なったものになっている。

Fig. 3 には H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対する原子核波動関数の分散の時間変化を示す。同位体の質量の増加と共に分散が小さくなっている。Fig. 3 を見ると原子核の分散は周期性が崩れているが、原子核波動関数の分布と基底関数中心の運動がカップリングして動くことで平均核間距離の振る舞いは AIMD の結果と一致することがわかる。

[1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., **290** (1998) 437.

[2] H. Nakai, Int. J. Quantum Chem., **86** (2002) 511.

[3] M. Tachikawa, M. Shiga, Phys. Rev. E, **64** (2001) 56706.

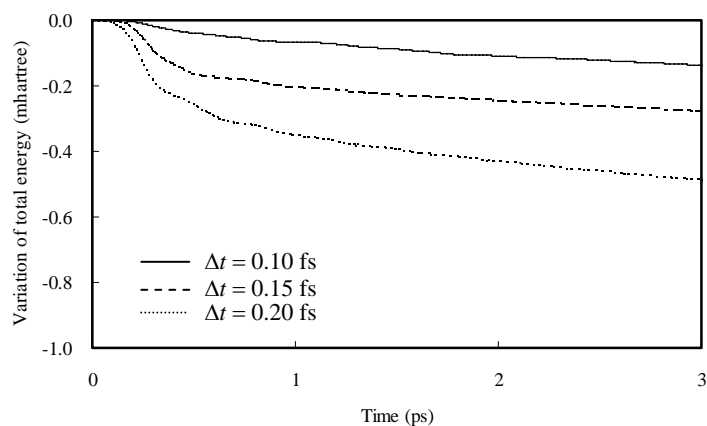


Fig. 1. Time variation of total energy of H<sub>2</sub> from initial one calculated by NOMO/TDHF method.

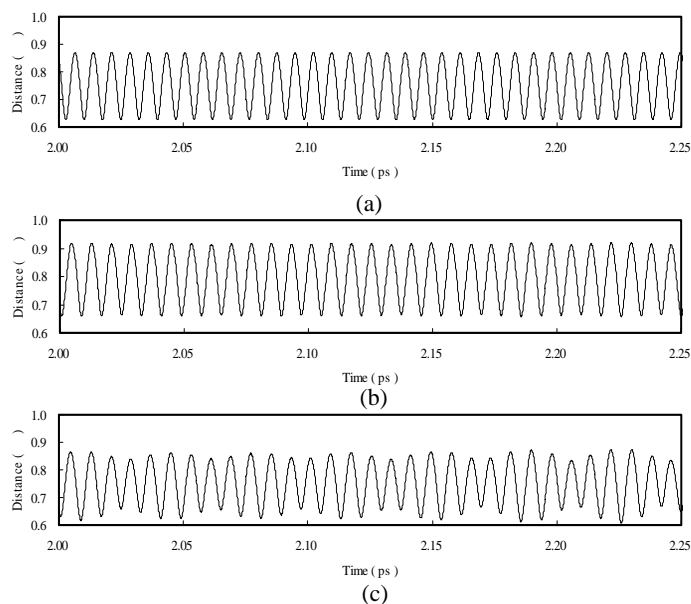


Fig. 2. Time variation of nuclear distance of H<sub>2</sub>.

(a) is calculated by AIMD method. (b) is estimated by the expectation value of nuclear position using NOMO/TDHF. (c) is estimated by the orbital center of nuclear basis set using NOMO/TDHF

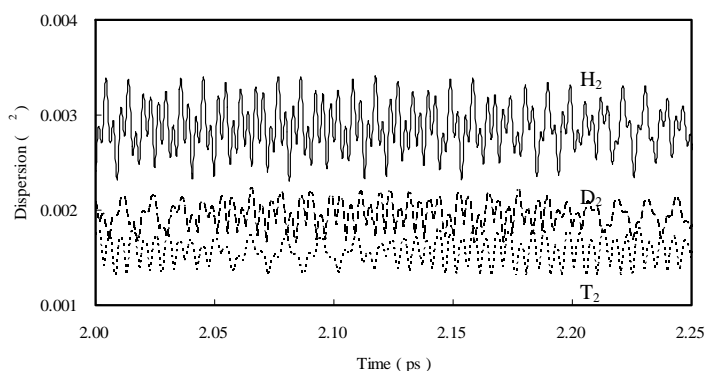


Fig. 3. Time variation of dispersion of nuclear wave function for H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> calculated by NOMO/TDHF method.