

非断熱遷移を考慮した量子波束-AIMD 法の開発

(北大院総化) 小林 孝生, 野呂 武司, 武次 徹也

近年、光反応のメカニズムを理解するために励起状態ダイナミクス計算が行われるようになったが、複数の電子状態が近接し断熱近似が成り立たない領域では、断熱状態間の非断熱遷移を考慮しなくてはならない。化学的に重要な過程には非断熱遷移を伴うものが多く、Ab initio 分子動力学法(AIMD)の計算において非断熱遷移を取り入れる効率的かつ実用的な方法が求められている。

AIMD 計算に非断熱遷移を取り入れる方法として Tully の状態遷移アルゴリズム^[1]がよく知られている。しかし、この方法は MD の各ステップで状態間の遷移を見積もるためにコストの大きな「非断熱結合」の計算を要するという問題点がある。そこで本研究では、非断熱結合の計算回数を減らすことで計算コストの軽減を図ることを目的として、非断熱遷移に関する Zhu-Nakamura 理論と量子波束法を組み合わせる方法を考える。Zhu-Nakamura 理論では状態間の非断熱遷移はポテンシャル曲面が最も近接した点で起こると考えるため、遷移確率を求める際の非断熱結合の計算は最近接点のみで必要である。これにより、計算時間の大幅な軽減が期待される。

Zhu-Nakamura 理論は 1 次元のポテンシャル曲線に対して定義された理論であるので、最近接点で求めた非断熱結合ベクトルの方向の 1 次元を切り出して、それに対して Zhu-Nakamura 理論を適用する^[2]。しかし、Zhu-Nakamura 理論の公式は Landau-Zener 型と Nonadiabatic Tunneling 型の 2 種類のポテンシャル曲線にしか適用できない。そこで、Zhu-Nakamura 公式が適用できない場合に対して、補完的に量子波束法^[3]を適用することにした。この量子波束法では、1 次元のポテンシャル曲線上でガウス型の波束を走らせ、各状態への波束の分岐比から非断熱遷移の確率を求める。ここでは波束が走るのは電子状態計算で求めた断熱ポテンシャルではなく、状態同士が交差する透熱ポテンシャルとした。あらかじめ 2 状態の透熱ポテンシャル(V_{ii} , V_{jj})をパラメータが含まれる関数で表わし、 V_{ii} を対角成分に、 V_{ij} を非対角成分に持つ行列を対角化した時に、元の断熱ポテンシャルになるようにパラメータを決めたものである。この透熱ポテンシャル V_{ii} をもとに、ハミルトニアンによる時間発展演算子を波束に対して演算する。次に波束の状態遷移についての演算として、カップリング V_{ij} に関する演算子を演算する。これを繰り返して波束を時間発展させていく。

本手法をシス体-トランス体間の光異性化反応を起こすアゾベンゼンに適用した。詳細な議論は当日報告する

[1] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).

[2] S. Nanbu, T. Ishida, and H. Nakamura, *Chemical Science* **1**, 663 (2010).

[3] X. Chen and V. S. Batista, *J. Chem. Phys.* **125**, 124313 (2006).