

# 量子波束法に基づく非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学法の開発と アゾベンゼン光異性化反応への適用

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○近藤 有輔<sup>1</sup>, 小林 孝生<sup>1</sup>, 原渕 祐<sup>2</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

**【研究背景】**近年、光化学反応に対するダイナミクスの詳細を議論するために、電子励起状態に対する *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算が行われるようになってきた。光化学反応のシミュレーションでは、複数の電子状態が近接する非断熱領域において状態遷移を考慮するための非断熱結合項の計算が必要となる。最近、朱-中村理論の公式に基づき非断熱遷移を考慮する AIMD 法が提案され、いくつかの応用計算が報告された[1]。朱-中村理論では、2 状態 1 次元のポテンシャル曲線の関係が 2 種類に分類され、それぞれの場合について遷移確率の公式が与えられている。当研究室で朱-中村理論を励起状態 AIMD プログラムに実装し、実際の反応へと適用したところ、ポテンシャル曲線の形状がこの 2 つの分類に当てはまらない場合が 30%ほど見出された。そこで本研究では、量子波束法[2]によって遷移確率を見積もる新たな状態遷移 AIMD プログラムを開発することとした。

**【方法】**本研究では、原子核の自由度は AIMD 法に基づき古典力学で時間発展させ、非断熱領域で遷移確率を見出すときにのみ 1 次元の量子波束計算を実行した (図 1 参照)。具体的には、古典軌道に沿って断熱状態間のポテンシャルエネルギー差をモニターし、エネルギーの近接領域でエネルギー差が極小となった原子核配置を抜き出す。つぎに、この配置における非断熱結合ベクトルを計算し、その方向に沿って各断熱状態のポテンシャル曲線を *ab initio* 法により求め、量子波束計算を行う。初期波束は古典軌道から切り出してきた核座標と運動量に応じて決定し、波束が分岐した割合に従って遷移確率を算出する。その後、遷移確率と 0~1 の間の一様乱数の大小関係で状態遷移の有無を決め、原子核をいずれかの断熱状態のポテンシャル曲面に乗せて AIMD 法による古典軌道計算を継続する。

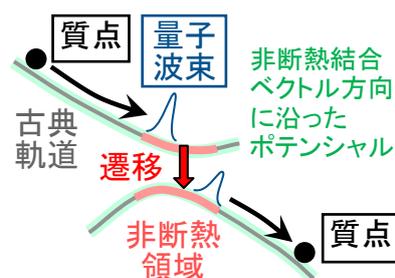


図 1. 量子波束法による非断熱遷移の概念図

**【結果と考察】**まず Chen [2]らの論文に従って 2 状態 1 次元の量子波束計算プログラムを作成し、このプログラムを MOLRPO とリンクした AIMD プログラムに実装した。つぎに、AIMD プログラムをアゾベンゼンのシス-トランス光異性化反応へと適用した。電子状態計算レベルは SA2-CASSCF(6,4)/6-31G\*とした。AIMD 計算の初期条件としては、温度 300 K の条件で原子核の座標と速度を乱数で決定した基底状態( $S_0$ )のシスアゾベンゼンを  $n\pi^*$ 状態( $S_1$ )へと垂直励起させ、 $S_1$  状態のポテンシャル曲面上を運動して  $S_0$  へと非断熱遷移するときの遷移確率を量子波束計算に基づき評価した。非断熱遷移に関するより詳細な解析については当日報告する。

## 【参考文献】

- [1] S. Nanbu, T. Ishida, and H. Nakamura, *Chem. Science*, **1**, 663 (2010).
- [2] X. Chen and V. S. Batista, *J. Chem. Phys.*, **125**, 124313 (2006).