

# 構造ベースガウス基底展開法 —反応経路に沿った分子波動関数の効率的展開—

(東北大院理) 菅野 学

manabu.kanno.d2@tohoku.ac.jp

トンネル効果のような原子核の量子効果が関与する化学反応ダイナミクスを理論的に調べるには、分子波動関数（核波束）の時間発展を求める必要がある。しかし、それには (1) 大域的なポテンシャル曲面が必要、(2) 系の自由度の増加と共に基底の数が指数関数的に増加する、という課題がある。ガウス関数を用いて核波束を展開するガウス基底波束動力学法は、基底周辺の局所的なポテンシャル情報のみで時間発展を追跡でき、課題 1 に有効である。しかし、従来のガウス基底波束動力学法には、(3) 基底間の重なりが大きすぎると数値的に不安定になる、という新たな課題があった。我々は課題 1 と 3 を回避するガウス基底自動展開法[1]を提案したが、課題 2 は未解決であった。

そこで、我々は新たに課題 1 ~ 3 の全てを解決する構造ベースガウス基底展開法を開発した。これはガウス基底波束動力学法と化学反応経路探索を融合した理論である。対象の反応において重要な平衡構造 (EQ) や遷移状態 (TS) を探索し、それらを結ぶ経路に沿って各分子構造に対応したデカルト座標ガウス基底を配置する。これにより、基底の数を劇的に減らして課題 2 までも克服できる。

本手法をマロンアルデヒド (9 原子系) の水素移動に適用した。TS を経由して 2 つの EQ を結ぶ固有反応座標 (IRC) 周辺に重点的に配置した 875 個の 27 次元ガウス基底を用いてトンネル分裂  $\Delta E$  を計算した。電子状態計算を MP2/6-31G(d,p) レベル (障壁の計算値  $1270 \text{ cm}^{-1}$ ) で行ったところ、 $\Delta E = 27.1 \text{ cm}^{-1}$  を得た。実験値  $21.6 \text{ cm}^{-1}$  [2] より少し大きい、実際の障壁が  $1430 \text{ cm}^{-1}$  程度[3]であることを考えれば妥当な値である。図 1 に基底の配置および、振動基底状態と第 1 励起状態に対する展開係数を示す。この図は IRC の経路に加えて、IRC から離れた直線的な水素移動の寄与も示唆している。本手法を使えば、基底の展開係数に基づいて分子の量子状態を解析・可視化できる。

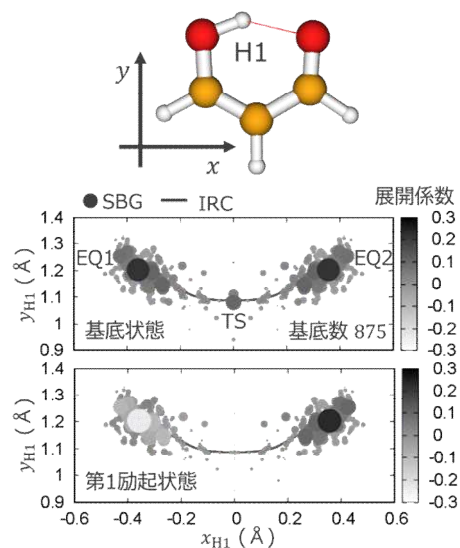


図 1 使用したガウス基底の中心位置 (移動する水素 H1 の位置で表示)。各振動固有状態における展開係数の絶対値が大きいほど丸は大きい。黒白の濃淡で係数の正負を表している。第 1 励起状態では  $x_{\text{H1}} = 0$  を境に正負が反転する。

[1] Y. Arai, K. Suzuki, M. Kanno, and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **708**, 170 (2018).

[2] D. W. Firth *et al.*, J. Chem. Phys. **94**, 1812 (1991).

[3] Y. Wang *et al.*, J. Chem. Phys. **128**, 224314 (2008).