



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Exploring Non-adiabatic Molecular Dynamics : Insights into the Dependence on Diabatic and Adiabatic Potential Energy Surfaces and Applications to Excited-State Reaction Dynamics [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	和田, 諒
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15871号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92349
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	WADA_Satoi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 和田 諒

学 位 論 文 題 名

Exploring Non-adiabatic Molecular Dynamics: Insights into the Dependence on Diabatic and Adiabatic Potential Energy Surfaces and Applications to Excited-State Reaction Dynamics

(非断熱分子動力学研究：透熱および断熱ポテンシャルエネルギー曲面への依存性への洞察と励起状態反応動力学への応用)

非断熱過程は光解離や光異性化に伴う分岐や光安定性など、光物理・光化学過程において重要な役割を果たす。光と相互作用した分子は、エネルギー的に不安定な状態に引き上げられ、吸収した光エネルギーを2つの方法で発散させる。一つは輻射過程であり、蛍光や燐光による発光という形で光としてエネルギーを放出し、分子は電子励起状態から基底状態へと緩和する。もう一つは無輻射過程であり、分子は電子エネルギーを核の振動を含む運動エネルギーに変換しながら非断熱遷移を経て基底状態へと緩和する。この無輻射緩和では、フェムト秒〜ピコ秒の間に起こる初期の超高速非断熱過程が重要な過程となる。非断熱遷移は、複数の断熱ポテンシャルエネルギー曲面が近接する領域で効率的に起こる。Landau と Zener の非断熱遷移に関する先駆的研究は、ポテンシャル交差点における遷移確率を見積もる Landau-Zener 公式として知られる。非断熱遷移は励起状態反応で考慮すべき重要な過程ではあるが、超高速非断熱過程を理解し制御するためには、その動力学過程全体を理論的にシミュレーションする必要がある。近年の理論化学・計算化学の発展により第一原理計算に基づいた動力学 (AIMD) 法に基づき化学反応素過程を議論することが可能となった。AIMD 法は量子化学計算から得られるポテンシャル勾配に基づき原子に働く力を求め、ニュートンの運動方程式を解くことで反応素過程の動力学を明らかにする手法である。近年 AIMD 法のターゲットは電子基底状態から電子励起状態に拡張され、光異性化反応の分岐比や励起寿命が議論されるようになってきた。Surface hopping (SH) 法は、古典軌道法の枠組みで非断熱遷移の考慮を可能にする。項間交差はスピン軌道結合によって引き起こされる無輻射遷移過程であり、非断熱遷移の定義に該当しないが理論的には同じ枠組みで取り扱われる。スピン軌道結合は、重原子（ハロゲン、遷移金属、希土類）を含む系で重要であることは広く認識されているが、軽元素のみからなる有機分子でも小さなスピン軌道結合にも関わらず項間交差が起こりうるため、光化学において重要である。本学位論文では、項間交差を含む化学反応の動力学に対する透熱及び断熱ポテンシャルへの依存性を調べるとともに、開発コードを光化学へ応用し反応機構の解明を行った。

第1章では、本学位論文の General Introduction として上記の研究背景に加え、非断熱動力学法、透熱及び断熱状態、電子状態計算手法について言及した。

第2章では、項間交差を含む光励起反応を扱う際に用いることができる2つのポテンシャル曲面の表示、つまり spin-pure (スピン透熱) 表示と spin-mixed (スピン断熱) 表示への SH-AIMD 法の依存性を、異なるスピン軌道結合の大きさを持つ14族二水素化物 MH_2 ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) の項間交差のダイナミクスを対象に議論した。

Spin-pure 表示と spin-mixed 表示は線形変換により結びついているため、核・電子をともに量子力学的に扱った場合、理論上どちらの方法を用いてもその結果は変わらない。しかし SH-AIMD 法では、原子核は一つのポテンシャル曲面上に乗って運動するため、ポテンシャル曲面の表示によって結果が異なることになる。本研究では、非断熱熱力学の研究で状態遷移の考慮に広く用いられてきた Tully's fewest switches (TFS) algorithm を採用した。TFS algorithm は個々の古典軌道に沿って時間依存の Schrödinger 方程式に基づき時間発展させた電子波動関数の情報を用いて各点で遷移確率を計算し、乱数と比較して遷移の有無を定め、古典軌道集団の統計として原子核の量子的分布を再現する方法である。電子波動関数の変化の挙動は、用いるポテンシャルの表示に応じて GeH_2 以降ですでに異なっているものの、古典軌道集団の分布については、 SiH_2 , GeH_2 の場合でよく一致していた。一方、 SnH_2 , PbH_2 では、電子波動関数、古典軌道集団の分布ともその時間変化は2つの表示で大きく異なる。最も大きなスピン軌道結合をもつ PbH_2 の場合は spin-pure 表示による SH-AIMD シミュレーションにおいてのみ、古典軌道の約半数でエネルギー差の大きい領域における非物理的な遷移により $\text{Pb} + \text{H}_2$ 解離を生じた。したがって、本研究により大きなスピン軌道結合を持つ系では、spin-mixed 表示を用いるべきことが具体的に示された。

第 3 章では、非断熱遷移を見積もる別の手法として知られている Zhu-Nakamura (ZN) global switching algorithm を用いた SH-AIMD 法の汎用的なプログラムを作成し、量子化学計算プログラム Molpro と接続して前章と同じ分子系へと適用した。TFS algorithm では遷移確率を見積もるために必要な電子波動関数の時間発展に古典軌道に沿った各点で非断熱結合ベクトルを計算する必要があり、計算コストの増大や適用できる電子状態手法の制約につながる。一方、ZN algorithm ではポテンシャル交差点におけるポテンシャル曲面の形状にのみ基づいて遷移確率を見積もることから、計算コストと汎用性の面で優れている。ZN algorithm の結果は定性的に TFS algorithm の結果を再現しており、計算コストと精度のバランスが取れた方法であることが示された。

第 4 章ではオルト-ニトロフェノール (σNP) の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) とその後のダイナミクスを非断熱熱力学法で解析した。 σNP は大気汚染物質 $\text{PM}_{2.5}$ の構成分子で、その光解離過程は大気化学において重要な亜硝酸 (HONO) の生成プロセスの一つと注目されている。共同研究者である本学応用物理学部門の関川らは、本反応に対しフェムト秒時間分解光電子分光により HONO 生成が励起後約 400 fs 後から起こることを確認したが、その機構については未解明であった。理論的には σNP の垂直励起状態は $\pi\pi^*$ 状態と $n\pi^*$ 状態が近接しており、計算レベルによって状態の順番が入れ替わる。過去の理論研究では σNP の S_1 状態への励起後の非断熱遷移動力学計算の報告があったが、CASSCF レベルで $\text{S}_1(n\pi^*)$ からのダイナミクスを調べていたため ESIPT が起こらず、誤った議論がなされていた。私は動的相関を考慮した CASPT2 計算を行うことにより S_1 状態が $\pi\pi^*$ 状態であること、ESIPT がスムーズに起こることを示し、さらに以前の実験・理論的研究で示唆されていた三重項状態への項間交差についても確認した。さらに、CASPT2 は動力学計算を行うにはコストが高いため、近年開発が進んでいる混合参照スピン反転型時間依存密度汎関数理論 (MRSF-TDDFT) と ZN algorithm を組み合わせた非断熱熱力学計算を実施した。内部転換を考慮した動力学計算の結果、ESIPT は約 20 fs で起こることが確認され、その後の挙動は以下の3つに分類された：(1) 基底状態に遷移した後プロトンが再移動して σNP に戻る；(2) 基底状態に遷移した後 aciNP (プロトン移動体) のまま基底状態で構造変化；(3) aciNP のまま励起状態に滞在。さらに古典軌道に沿って T_1 , T_2 状態のエネルギーを計算して項間交差の可能性を議論した。

第 5 章では General Conclusion として本学位論文を総括し、今後の展望を述べた。

本学位論文では、非断熱熱力学手法の一つである SH-AIMD 法の適用性を調べるために、透熱及び断熱ポテンシャル曲面への依存性について、スピン軌道結合が異なる 14 族二水素化物 MH_2 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) を用いて系統的に調べた。また状態遷移を取り扱うためのコストや汎用性の観点から、広く使われてきた TFS algorithm に加えて、近年利用が増えてきた ZN algorithm を用いた議論も行った。応用研究として、 σNP の光反応に対して ZN algorithm に基づく SH-AIMD 法を適用し、ESIPT とその後の分岐ダイナミクスを明らかにした。