

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-3. 励起分子

概要（200字以内）

状態遷移アルゴリズムを実装した ab initio 分子動力学法により、電子励起状態の関与する光反応のダイナミクスを理論的に調べることができる。本方法では、ab initio 計算により得られるエネルギー勾配を利用して原子核を古典的に時間発展させ、非断熱結合項を利用して電子自由度を量子力学的に時間発展させる。光反応の全自由度を含んだシミュレーションが可能であり、反応ダイナミクスを電子論的に理解できる。

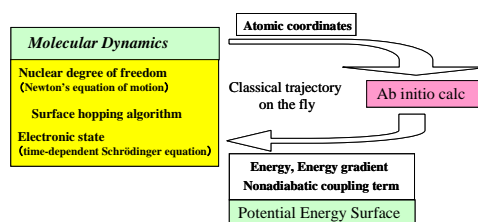


図. 励起反応をターゲットとした ab initio 分子動力学法概念図

現状と最前線

量子化学分野において、従来は概念的なものであった電子状態計算に直接基づく on the fly な分子動力学計算は今や現実のものとなり、電子基底状態に対する ab initio 分子動力学法は汎用の量子化学プログラムに実装され、応用研究の数も増大している。一方、光化学分野は常に実験的研究が先行し、理論的研究は励起状態の定量的取り扱いの難しさゆえに立ち遅れてきた。しかし、最近ようやく第一原理分子動力学の手法を電子励起状態に拡張した理論的試みがなされている。その背景には、量子化学プログラムパッケージの充実と計算機の高高速化とともに、励起ダイナミクスに対する実験技術の進歩がある。複数の電子状態を考慮した高精度な ab initio 電子状態計算に基づく分子系の全自由度を含めた分子動力学シミュレーションを実現することにより、理論化学が先導して実験家のイメージを越えた新しい反応経路、重要な自由度に対する洞察・知見を与えることが可能となり、実験サイドで体系化されてきた光化学反応の基本的描像を検証することができる。励起状態に対する第一原理分子動力学については、ab initio 分子軌道法より計算コストの面で優位に立つ「時間依存密度汎関数法」による研究が国内外で始められているが、非断熱遷移の取り扱いなどに問題があり、手法として確立したとは言いがたい状況にある。ab initio 分子動力学法では、状態平均多配置 SCF 法・多状態多参照理論を分子動力学計算に適用することにより、状態間の遷移をあらわに取り込んだ多状態-励起状態ダイナミクスを行う点に特色がある。励起反応の研究は、断熱状態間のポテンシャル曲面の交差点を探索する研究が主流であるが、分子動力学シミュレーションを行うことによって励起状態ポテンシヤ

ル曲面の幾何学的特性とダイナミックスとの相関を明らかにすることが可能となる。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1. スピン軌道相互作用と非断熱結合を同時に考慮したシミュレーション
2. より高精度な多参照 ab initio 理論の適用
3. より効率的な状態遷移アルゴリズムの開発
4. 量子化学プログラムへの実装

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 原子核自由度も量子化した光反応のシミュレーション
2. 溶液中、固体中の光励起過程の ab initio ダイナミクス

キーワード

第一原理シミュレーション、励起状態ダイナミクス、状態遷移アルゴリズム、非断熱遷移、光化学反応

(執筆者：武次 徹也)