

第2章 ポテンシャルエネルギー 曲面の概念

分子は電子と原子核から成る。これらの荷電粒子が分子の枠組の中でどのように振舞うかに我々の関心がある。核は電子よりも桁違いに重い（陽子/電子の質量比 >1800 ）ので、両者の運動の時間スケールも大きく異なると考えて良い。よって、これらの運動を断熱的に分離し、電子エネルギーを核自由度の関数として考えるのが便利である。

本章では、上記の考えに基づく「断熱近似」を導入し、その限界を「非断熱結合」として議論する。まず、核と電子を明示した非相対論的ハミルトニアンから出発し、分子波動関数においてこれらの自由度を分離する。これにより導かれる「ポテンシャルエネルギー曲面」は、我々が分子系を把握し記述する際に中心となる概念である。これは大変便利で広く普及しているため、それが近似概念であることは忘れられがちかも知れない。しかしながら、断熱近似が適用不能となり、非断熱遷移や振電相互作用が顕著となるような化学過程は数多く存在する。

本章ではさらに、非断熱分子動力学法の簡単な導入を行い、類似の手法で共通に用いられる基本的な考え方を示す。詳細およびより進んだ理論は、第16章で議論する。

2.1 分子ハミルトニアン

核と電子からなる分子系の非相対論的ハミルトニアン*

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.1)$$

*スピン軌道相互作用項など、ここで省略した項については、S. Wilson, *Electron correlation problem* (Oxford)、高田康民「多体問題」(朝倉書店)などを参照。

を考える。 T は運動エネルギー、 V は荷電粒子間のクーロンポテンシャルを表す。例えば、核の運動エネルギーは

$$T_N = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

電子と核の相互作用は

$$V_{eN} = - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$$

である。ここで、 $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$ は核と電子の位置ベクトル、 Z_I, M_I は I 番目の核の原子番号と質量である。全項を明示的に書くならば、分子ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.2)$$

もし可能ならば、核と電子を全て含むシュレディンガー方程式

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

を解くことが望ましい。しかし、化学的に興味深い程度の複雑さを持つ系について、これを解くのは非常に困難である。そこで、核と電子の自由度を断熱的に分離することで、自由度の数を減らすことを試みる。

断熱近似の詳細に進む前に、電子と陽子一個ずつからなる水素原子について簡単に復習しておく。まず、二粒子の座標を重心座標と相対座標に変換すると、運動エネルギー項は分離される。ポテンシャル項は相対座標にのみ依存するので、問題は換算質量

$$\mu = \frac{mM_H}{m + M_H} = \frac{m}{m/M_H + 1}$$

を持つ一自由度(相対運動)の問題に帰着する。ここで、 m は電子の、 M_H は陽子の質量である。この相対運動のシュレディンガー方程式は、仮に陽子を空間に固定したとして書き下される電子のシュレディンガー方程式において、 m を μ で置き換えたものと同型である。質量比が $M_H/m \simeq 1.8 \times 10^3$ であることを考えれば、 $\mu \simeq m$ であり、よって、核を固定して電子の運

動のみを考えるのは、良い近似であることが分かる。そこで、全ハミルトニアンから核の運動エネルギーを除いた

$$H_e = H - T_N = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

を、電子ハミルトニアンと定義する。これは、空間に固定された核イオンによる静電場の下での電子エネルギーを記述する。

2.2 断熱近似

空間に固定された核イオンの影響下での電子の振舞いを調べることを、断熱近似またはボルン・オッペンハイマー近似と呼ぶ。この近似の下で、分子シミュレーション法にはおおよそ次の四段階がある。

1. 電子状態計算： 核座標 R を固定し、電子に関するシュレディンガー方程式

$$H_e \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = W_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

を解く。ここで、 $\varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は、 n 番目の電子状態の波動関数である。核座標配置を変えて計算を繰り返すという意味で、電子波動関数は核座標 R にパラメータ的に依存する。 $W_n(\mathbf{R})$ は、核配置 R における n 番目の電子エネルギー準位である。

2. ポテンシャルエネルギー曲面の構築： 核配置 R を変えながら、電子状態計算を繰り返す。これにより、ポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ が得られる。

図挿入: ポテンシャルエネルギー曲線 W_1 、 W_2 (二原子分子)

上記二段階における計算は、(狭い意味での)「量子化学計算」と呼ばれることがある。

3. ポテンシャルエネルギー曲面上の核動力学： 上記のようにして構築したポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ の上での核の動力学を調べる。ここでは、いくつかのオプションがある。

- 核運動の量子力学的エネルギー準位の計算。まず、 n 番目のポテンシャルエネルギー曲面上の核ハミルトニアンを

$$H_N^{(n)} \equiv T_N + W_n(\mathbf{R})$$

で定義し、核のシュレディンガー方程式

$$H_N^{(n)} \chi_{n,v}(\mathbf{R}) = E_{n,v} \chi_{n,v}(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

を解いて、核の波動関数 $\chi_{n,v}(\mathbf{R})$ とエネルギー準位 $E_{n,v}$ を求める。最も簡単な解析としては、ポテンシャルエネルギー曲面の底のまわりで調和近似を行う「基準振動解析」がある。

- n 番目のポテンシャルエネルギー面上での核波動関数の動力学を、時間に依存するシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}) = H_N^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

により計算する。ただし、上式では、最初の断熱近似の帰結として、単一のポテンシャルエネルギー曲面のみを考えていることに注意が必要である。

- 古典力学的な分子動力学シミュレーション

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = -\frac{\partial W_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (2.7)$$

- 断熱ポテンシャルエネルギー面上でのボルツマン分布

$$\exp(-W_n(\mathbf{R})/k_B T)$$

に従う統計力学的シミュレーション。例えば、量子または古典的なモンテカルロシミュレーション（第6章）が多く用いられる。

4. 結果の解析： シミュレーション結果の静的あるいは動的な解析。これは、第9章で扱う。

2.3 非断熱結合

上では、電子と核の自由度を分離するという直感的・定性的な考察から断熱近似を導入した。本節では、この問題をより解析的に取り扱い、断熱近似の意味をより明解にすることを目指す。

まず、分子系の全波動関数を、電子波動関数の組 $\{\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ により展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

全ハミルトニアン $H = T_N + H_e$ の下でのシュレディンガー方程式は、

$$[T_N + H_e]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

である。式 (2.8) を式 (2.9) に代入し、 φ_n^* を掛け、電子座標に関して積分すると、

$$\sum_m \langle \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | T_N | \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \chi_m(\mathbf{R}) + W_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

となる。ここで、式 (2.4) および規格直交性 $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ を用いた。上式で、 $T_N = -\sum_I (\hbar^2/2M_I) \nabla_I^2$ は $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と $\chi(\mathbf{R})$ の両者に演算することに注意して、それを実行すると

$$\begin{aligned} \sum_m \left[\langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle - \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle \cdot \nabla_I \right] \chi_m(\mathbf{R}) \\ + T_N \chi_n(\mathbf{R}) + W_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

が得られる。ここで、 $\langle \varphi | \cdots | \varphi \rangle$ の中の T_N と ∇_I は、それより外側には演算しない。

これで、断熱近似を正確に定義することが可能になる。式 (2.11) の第一行目を無視することにより、

$$[T_N + W_n(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

を得る。これは、断熱ポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ の上での、核の波動関数 $\chi_n(\mathbf{R})$ のシュレディンガー方程式の形をしている。すなわち、前節で直感的に書き下した式 (2.5) を、上記の近似の下で導いたことになる。このとき、無視した項は、非断熱結合 (non-adiabatic couplings) と呼ばれる。

- 1 次の非断熱結合： $\frac{\hbar^2}{M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle$
- 2 次の非断熱結合： $\frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I^2 | \varphi_m \rangle$

これらは、異なる電子状態 φ_n と φ_m の間の混合と遷移を引き起こす。

2.4 量子・古典混合シミュレーション

式 (2.5)-(2.7) で表される手続きは、核運動の取り扱いが異なっている（それぞれ、定常状態、量子動力学、古典動力学に対応）が、単一の断熱ポテンシャル曲面 W_n のみが関与する点で共通している。中でも量子力学的なシミュレーションは、たとえ単一のポテンシャル上であっても、多自由度の化学系では実際上容易ではない。これは、主に波動関数の非局所性のためである。異なるポテンシャル面間の非断熱結合を取り入れるのは、さらに問題を複雑にする。これに対し、古典的な分子動力学シミュレーションは、運動方程式の局所性（すなわち、各瞬間の座標配置におけるポテンシャルとその勾配のみが必要なこと）のために、量子動力学よりもずっと扱い易い。そこで、核の古典動力学の枠組みの中に、非断熱結合の効果を取り入れるというのは、最初の試みとして有効であろう。量子・古典混合分子動力学法は、この考えを実現しようとするものである。類似の方法については、第16章でも議論するが、ここでは、もっとも単純な方法を紹介する。

まず、核の運動は、ある一つの古典軌道 $R(t)$ に従うとし、波動関数は次の形を持つとする。

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \sum_n c_n(t) \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (2.13)$$

係数の絶対値の二乗 $|c_n(t)|^2$ が、系を n 番目の電子状態に見出す確率を表す。電子状態間の遷移が起こるときには、古典軌道 $R(t)$ を決定する方法は自明ではない。おそらく最も簡便な考え方は、断熱ポテンシャル面 $W_n(R)$ の上の古典軌道を採用し、係数 $c_n(t)$ の時間発展を参照して、異なるポテンシャル面の間をスイッチするというものである。この種の方法を **surface hopping trajectory** 法と呼ぶ。

図挿入: Curve crossing

すると、問題は $c_n(t)$ の時間発展を決めることになる。この目的のために、式 (2.13) を時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = [T_N + H_e] \Phi$$

に代入する。

$$i\hbar \sum_m \left(\frac{dc_m}{dt} \varphi_m + c_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial t} \right) = \sum_m c_m [T_N + W_m(\mathbf{R})] \varphi_m$$

前節と同様、 φ_n^* を掛けて電子座標について積分する。規格直交性 $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ に注意すると、

$$i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} + i\hbar \sum_m c_m \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial \varphi_m}{\partial t} \right. \right\rangle = W_n(\mathbf{R}) c_n + \sum_m c_m \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle \quad (2.14)$$

を得る。右辺の最終項は、2次の非断熱結合を表しており、ここでは無視することにする。左辺第二項は、次式のようになる。

$$\left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial t} \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \right. \right\rangle = \langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{R}} | \varphi_m \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) \equiv \mathbf{d}_{nm}(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t)$$

1次の非断熱結合がこのようにして現れるのは興味深い。以上より、確率振幅係数 $\{c_n(t)\}$ に関して、次のような運動方程式の組が見出される。

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = W_n(\mathbf{R}) c_n(t) - i\hbar \sum_m \mathbf{d}_{nm}(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) c_m(t)$$

これらとポテンシャル面上での核座標 $\mathbf{R}(t)$ の運動方程式が、surface hopping 法を構成する。実際には、ポテンシャル面の間の飛び移り (hopping) を判断する基準や、全エネルギーが保存するようにする手続きを決めなくてはならない。これらの詳細については、原著論文や総説が多く発表されている。

2.5 断熱表示と透熱表示

以上においては、電子波動関数 φ_n は電子ハミルトニアン固有関数群であるとしてきた。しかし、これは分子波動関数を記述する際に必ずしも必要ではなく、実際には電子状態を表す基底関数の選択には自由度が

ある。本節では、電子基底関数について他の選択肢について調べる。これにより、非断熱遷移の性質を異なった視点から見る事が可能になる。

以下では、基本的に第2.3節と似通った手続きを踏む。波動関数については、次の形を仮定する。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

ただし、ここでは電子基底 $\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ が電子シュレディンガー方程式(2.4)の固有関数であることは要請しない。したがって、電子ハミルトニアン¹の行列表示は対角的ではなく、 $W_{nm}(\mathbf{R}) \equiv \langle \varphi_n | H_{el} | \varphi_m \rangle$ と表される。

一方、前節のような特別な場合は断熱表示と呼ばれ、電子基底 φ_m は電子シュレディンガー方程式の固有関数であり、電子ハミルトニアンが対角的 $W_{nm}(\mathbf{R}) = \delta_{nm} W_m(\mathbf{R})$ である。

第2.3節と類似の手続きに従えば、シュレディンガー方程式 $H\Psi = E\Psi$ は次式を導く。

$$\begin{aligned} [T_N + W_{nn}(\mathbf{R}) + L_{nn}(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) \\ + \sum_{m \neq n} [W_{nm}(\mathbf{R}) + L_{nm}(\mathbf{R})] \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

ここで、非断熱結合演算子を次式で定義した。

$$L_{nm} \equiv \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle - \sum_I (\hbar^2 / M_I) \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle \cdot \nabla_I$$

練習問題： $W_{nm}(\mathbf{R}) = \delta_{nm} W_m(\mathbf{R})$ となる断熱表示の場合に、式(2.15)が式(2.11)に帰着することを確認せよ。

今、電子基底 $\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ を適当に選ぶことにより、非断熱結合 $\langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle$ が最小化され、 L_{nm} が無視出来るようになるとする。そうすると、上式は次のように近似される。

$$[T_N + W_{nn}(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} W_{nm}(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.16)$$

これは、式(2.11)と若干似ているが、定性的に大きく異なっている。それは、電子状態間の混合と遷移を引き起こしているのが、非断熱結合項ではなくて、電子ハミルトニアン行列の非対角要素 W_{nm} である点である。