

[共同研究成果]

非断熱分子動力学法の分子会合体への適用： CO₂ 二量体カチオンの光解離反応シミュレーション

前田 憲哲,¹ 菅野 学,¹ 花崎 浩太,² 中島 祐司,¹ 伊藤 悠吏,¹
奥津 賢一,¹ 中野 元善,¹ 大下 慶次郎,¹ 美齊津 文典,¹ 河野 裕彦¹
¹ 東北大学大学院理学研究科化学専攻
² 京都大学福井謙一記念研究センター

分子は原子核と電子から構成され、それぞれの運動は異なった時間スケールを持つ。両者の間に働く振電相互作用に起因して異なる断熱電子状態の間を乗り移る非断熱遷移は、分子の光化学反応の分岐比を決める重要な量子効果である。本稿ではまず、多原子分子における非断熱遷移の代表的な計算法を概説する。我々は、その中でも最も広く利用されている *surface hopping* 法に組み入れることを目的として、計算負荷が低く数値的に安定な新しい非断熱遷移確率の計算アルゴリズムを開発した。それを分子会合体の分子間ダイナミクス、特に二酸化炭素 CO₂ の二量体カチオンである (CO₂)₂⁺ の光解離反応シミュレーションに適用して得られた成果を報告する。

1. 序論

分子は 2 個以上の原子が互いに結びついたものである。原子は原子核と電子で構成されるので、分子は原子核と電子の集合体と言える。熱などの外的刺激によって、化学結合の生成・切断などを伴うように原子核の配置が大きく変化すると、化学反応が起こったと解釈される。原子核は電子よりはるかに重い（陽子と電子の質量比は約 1800 倍）、原子核が静止していると見なせる間に電子が原子核に即座に追従できるとする断熱近似（または Born–Oppenheimer 近似）が一般に良く成立する。原子核に断熱的に追従した電子が形成する新たな力の中を原子核が動き、反応が進行していく。量子力学では、核座標を断熱パラメーターとして扱った電子ハミルトニアン固有状態を断熱電子状態、そのエネルギー固有値が形作る多次元超曲面を断熱ポテンシャル曲面と呼ぶ。断熱近似は、原子核の運動（分子振動）が 1 つの断熱ポテンシャル曲面（通常は最も低い電子基底状態のポテンシャル曲面）に従うことを意味する。これは化学の根幹を成す概念であり、実際に多くの化学反応（特に熱化学反応）は断熱近似の範疇で説明できる。

一方、電子基底状態から電子励起状態への光学遷移に起因する光化学反応では、原子核の運動と電子の運動が強く相関して断熱近似が破綻し、異なる断熱ポテンシャル曲面の間を分子が乗り移ることがある。この現象は非断熱遷移と呼ばれる。非断熱遷移は断熱ポテンシャル曲面の交差（1 次元の場合には、同じ空間対称性を有する断熱電子状態のポテンシャル曲線は交差できないので擬交差）点の近傍で局所的に発生し、核波動関数（核波束）の分岐を引き起こす。光化学反応の生成物はどの断熱ポテンシャル曲面を通過して反応が進行するかで決まるため、非断熱遷移は生成物の分岐比に多大な影響を及ぼす重要な量子効果である。

非断熱遷移の理論的研究の歴史は古い。Born と Oppenheimer が断熱近似を提唱したのは量子力学の誕生から間もない 1927 年であったが[1]、5 年後の 1932 年には Landau, Zener, Stückelberg によって 1 次元 2 状態の線形ポテンシャル交差問題における非断熱遷移確率の近似式が導出された[2–4]。その適用範囲は 2 つのポテンシャル曲線の傾きが同符号の場合かつ高エネルギー条件に限られていたが、更に 60 年が経過した 1992 年に Zhu と Nakamura が上記の不完全性を克服した完全解を得ることに成功した[5–8]。1 次元 2 状態のポテンシャル交差は非断熱問題の最も基本的なモデルであり、それを厳密に扱った Zhu–Nakamura 理論はこの研究分野における 1 つの金字塔と言える。Zhu–Nakamura 理論が与える完全解は 5 通りに場合分けされるが、その中で最も広範囲に適用

できて使い勝手の良い非断熱遷移確率の表式は SENAC Vol. 52, No. 1 への寄稿[9]を参照されたい。

化学的に興味ある実際の多原子分子は多次元多状態系であり、それらの断熱ポテンシャル曲面の間には無数の交差が存在し得る。多原子分子の化学反応を理論解析するためには、ポテンシャル曲面上の反応動力学シミュレーションが必要になる。自由度の数が膨大な多原子分子のダイナミクスの評価には、原子核の運動を古典力学に基づいて記述する半古典的手法が広く用いられており、非断熱遷移の効果の導入が長く試みられてきた。また、原子核と電子の両方の自由度を量子力学的に表現し、ある程度の大きさの多原子分子まで適用可能な手法も開発されている。

本稿ではまず、多原子分子における非断熱遷移の代表的な計算法を簡単に紹介する。その中でも最も頻繁に使われている surface hopping 法[10]では、断熱ポテンシャル曲面上を走る核座標の古典トラジェクトリに適切な遷移確率を与えて、他のポテンシャル曲面へのホップ(遷移)を起こす。これまでに様々な遷移確率の評価法が提案されているが、我々は計算負荷が低く数値的に安定な新しい非断熱遷移確率の計算アルゴリズムを Zhu-Nakamura 理論に基づいて考案した[11]。実際にそれを surface hopping 法に組み入れて、人工分子モーターの光異性化反応(分子内回転運動)シミュレーションなどに適用した結果を SENAC Vol. 52, No. 1 にて報告している[9]。本稿では、分子会合体の分子間ダイナミクスにまで対象を広げ、二酸化炭素 CO_2 の二量体カチオンである $(\text{CO}_2)_2^+$ の光解離反応シミュレーションに適用して得られた成果を解説する。

2. 多原子分子における非断熱遷移の代表的な計算法

2.1 surface hopping 法

Tully と Preston が開発した surface hopping 法[10]は、その使い易さ(実装の容易性や計算負荷の低さ)から、上述のようにこれまで最も広く利用されてきた非断熱分子動力学法である。この手法では、初期条件が異なる古典トラジェクトリを多数用意し、断熱ポテンシャル曲面上を走らせる。ポテンシャル交差領域に達したら、トラジェクトリに遷移確率を与えて他のポテンシャル曲面へのホップを起こすことで、量子力学的な核波動関数の分岐を再現する(図 1)。主な遷移確率の評価法としては、Tully の fewest switches アルゴリズム(トラジェクトリに沿って電子の時間依存 Schrödinger 方程式を解いて各断熱電子状態の分布を求め、それと合致するように遷移確率を決定する[12])や Zhu-Nakamura 理論の応用[13–15]などが挙げられる。surface hopping 法には分岐した核波動関数の干渉効果を適切に記述できないという難点があるが、それを解決する方法も数多く提案されている[16]。

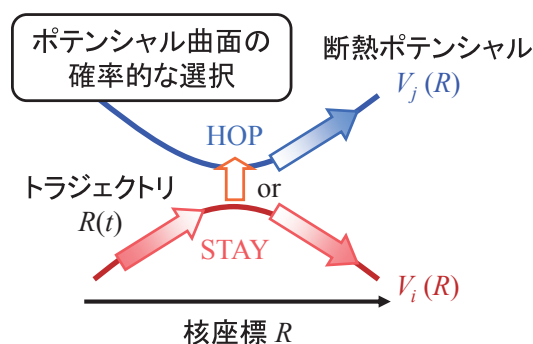


図 1 surface hopping 法 の概念図。

2.2 半古典 Ehrenfest 法

Meyer と Miller による半古典 Ehrenfest 法[17]は mean field (平均場) 法とも呼ばれる。その名の通り、電子の時間依存 Schrödinger 方程式を解き、交差を成す複数の断熱ポテンシャル曲面が平均されたポテンシャル曲面上で古典トラジェクトリを走らせる(図 2)。物理量の期待値(平均値)を求めるには強力な手法である。引き換えに、各断熱ポテンシャル曲面に分岐した核波動関数が著しく離れた空間領域を進む場合には、平均場でそれを追跡することは難しい。

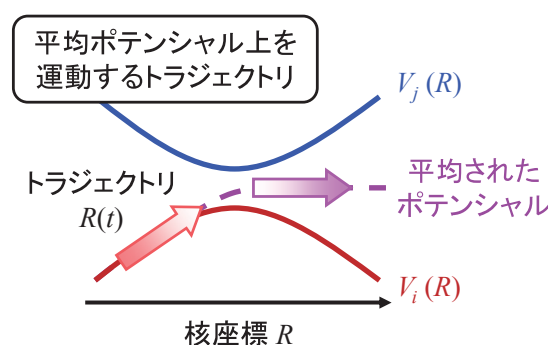


図 2 半古典 Ehrenfest 法 の概念図。

2.3 古典トラジェクトリの分岐

近年では、ポテンシャル交差領域を通過した後古典トラジェクトリを分岐させる試みがなされている[18–20]. 例として、Yonehara と Takatsuka の phase-space averaging and natural branching 法[18]では、半古典力学に基づいて「力の行列」を定義し、その固有値 (eigenforce) を求める. 個々の eigenforce を作用させることでトラジェクトリを分岐させる. 交差領域外では力の行列の固有状態は断熱電子状態と一致するので、分岐したトラジェクトリはやがて各断熱ポテンシャル曲面上を走ることになる (図 3). 単一の古典トラジェクトリから始まっても、それを分岐させることで原子核と電子の量子もつれ状態 (エンタングルメント) を表現できる.

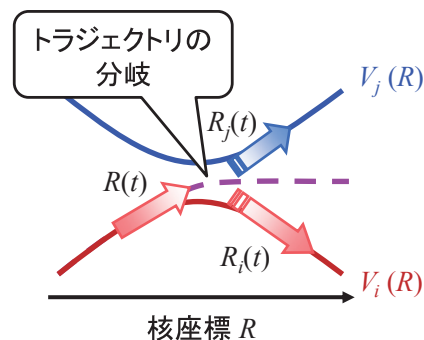


図 3 phase-space averaging and natural branching 法の概念図.

2.4 古典トラジェクトリに沿って伝搬するガウス基底

古典トラジェクトリが通過する経路上の各断熱電子状態の情報のみで時間発展を追う半古典的手法の利点を生かしつつ、原子核の量子性を取り入れるために、トラジェクトリを中心として伝搬するガウス基底の重ね合わせで核波動関数を近似する理論も発表されている. Kondorskiy と Nakamura は surface hopping 法とガウス基底を組み合わせた[21]. Shalashilin らは平均場に従う複数のトラジェクトリにガウス基底を付随させる多配置 Ehrenfest 法[22], Martinez らはトラジェクトリを分岐させて新たなガウス基底を生成する multiple spawning 法[23]を開発した. 更に、平均場に従うトラジェクトリを分岐させることで多配置 Ehrenfest 法と multiple spawning 法の長所を融合した multiple cloning 法[24]も報告されている.

2.5 完全に量子力学的な非断熱分子動力学法

前節までに挙げた手法とは対照的に、古典トラジェクトリを利用せず、完全に量子力学的な多原子分子の非断熱分子動力学法も存在する. Meyer らの多配置時間依存 Hartree 法[25]では、 i 番目の N 次元ポテンシャル曲面上の核波動関数 $\Psi_i(R_1, R_2, \dots, R_N, t)$ を次式のように時間依存 1 粒子関数の Hartree 積で展開する (R_n は n 番目の核座標, t は時間).

$$\Psi_i(R_1, R_2, \dots, R_N, t) = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_N} a_{m_1 m_2 \dots m_N}^{(i)}(t) \prod_{n=1}^N \chi_{m_n}^{(ni)}(R_n, t) \quad (1)$$

$\chi_{m_n}^{(ni)}(R_n, t)$ は R_n に関する m_n 番目の 1 粒子関数 (Ψ_i を展開するので i にも依存), $a_{m_1 m_2 \dots m_N}^{(i)}(t)$ は展開係数である. 時間依存変分原理に基づいて展開係数と 1 粒子関数の連立運動方程式が導かれる. 系統的に計算精度を調整でき、数 10 次元系までは適用可能である. 1 粒子関数をガウス基底に置き換えることで計算をより効率化することもできる[26]. 従来の多配置時間依存 Hartree 法は大域的なポテンシャル曲面を必要とするが、最近では局所的なポテンシャル情報のみで核波動関数の時間発展を追跡する量子力学的手法も提案されている[27–29].

3. 分子会合体の分子間ダイナミクス : (CO₂)₂⁺ の光解離反応シミュレーション

1 章で言及したように、我々は Zhu–Nakamura 理論に基づく新しい非断熱遷移確率の計算アルゴリズムを考案して surface hopping 法に組み入れた. 本章では、それを分子会合体の分子間ダイナミクス、特に (CO₂)₂⁺ の光解離反応のシミュレーションに適用した結果を報告する.

3.1 断熱ポテンシャル勾配の時間微分を用いた非断熱遷移確率

最初に、我々が開発した非断熱遷移確率の計算アルゴリズムの要点を述べる. Zhu–Nakamura 理

論では「透熱電子状態」の情報から非断熱遷移確率が得られる。透熱電子状態は断熱電子状態の重ね合わせとして表され、ポテンシャル交差点の前後で異なる断熱電子状態に漸近する。Zhu らは 1 次元非断熱問題の完全解である Zhu–Nakamura 理論を多次元系に適用できる形式へと拡張した[15]。この方法では、交差点における透熱勾配（透熱電子状態のポテンシャル曲面の傾き）を断熱勾配の線形補間から推定するが、ポテンシャル形状によっては遷移確率の評価を誤ってしまう。一方、本手法では断熱ポテンシャル曲面の勾配のみでなく曲率の情報も使って透熱勾配を推定するため、Zhu らの従来法が失敗する場合でも遷移確率を適切に計算できる。詳しくは SENAC Vol. 52, No. 1 への寄稿[9]を参照されたい。

3.2 $(\text{CO}_2)_2^+$ の光解離実験

$(\text{CO}_2)_2^+$ は火星の電離層や超臨界状態にある CO_2 中のラジカル種の研究で注目されている[30,31]。 $(\text{CO}_2)_2^+$ は図 4 のような C_{2h} 対称性の安定構造を持つ。 $(\text{CO}_2)_2^+$ の可視光解離実験[32,33]で得られた CO_2^+ フラグメントの速度分布は、図 5 のように 2 種類のガウス関数でフィッティングすることができる。つまり、図 5 の分布は 2 つの速度成分で構成されている。速い成分は斥力的な電子励起状態ポテンシャル曲面上の直接的な解離、遅い成分は電子励起状態上の統計的な解離に起因すると推測されているが、詳しい機構は明らかになっていない。この仮説では電子励起状態上のダイナミクスのみが考慮されている。 $(\text{CO}_2)_2^+$ の光解離の機構を解明するには、更に非断熱遷移の効果を取り込んだシミュレーションが必要である。

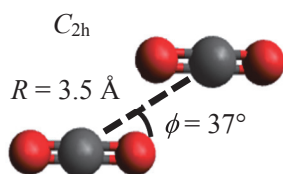


図 4 $(\text{CO}_2)_2^+$ の電子基底状態 \tilde{X} における安定構造。計算レベルは SA-CASSCF(7,4)/cc-pVTZ。

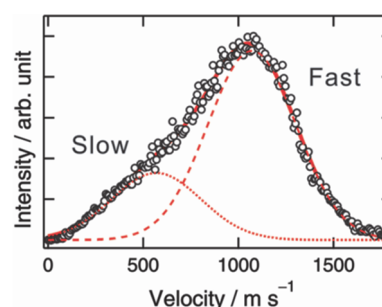


図 5 CO_2^+ フラグメントの速度分布。文献[33]から転載。

3.3 計算条件

$(\text{CO}_2)_2^+$ の断熱ポテンシャルの評価には量子化学計算プログラム Molpro [34,35]を使った。分子軌道の記述に aug-cc-pVTZ ガウス基底関数[36]を採用し、17 電子 13 軌道で構成される活性空間内の状態平均多配置自己無撞着場 (SA-CASSCF) 法[37,38]を用いて、C-C 間距離 R に関する断熱ポテンシャル曲線を計算した（図 6）。他の自由度は図 4 の安定構造における値に固定した。実験で使われた波長 532 nm の可視光を吸収すると、電子基底状態 \tilde{X} から第 3 電子励起状態 \tilde{C} へ遷移する。より高い電子励起状態のポテンシャル曲線は十分に離れているため、これらの光解離過程への寄与は無視できる。

反応動力学シミュレーションは、我々が考案した非断熱遷移確率の計算アルゴリズムを surface hopping 法の代表的なソフトウェアである Newton-X [39–41]に実装して行った。計算負荷を

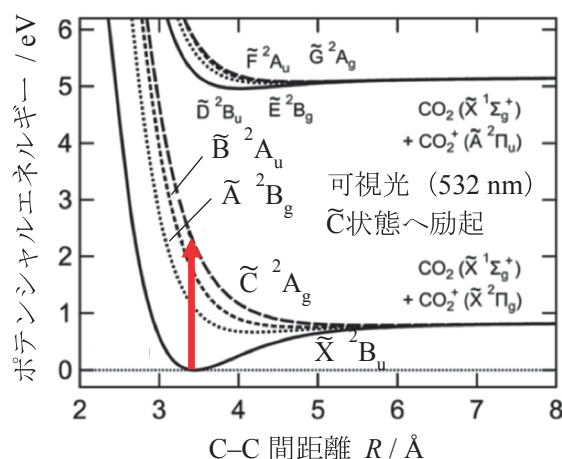


図 6 $(\text{CO}_2)_2^+$ の C-C 間距離 R に沿った断熱ポテンシャル曲線。計算レベルは SA-CASSCF(17,13)/aug-cc-pVTZ。文献[33]から改変して転載。

低減した上で \tilde{X} から \tilde{C} までの4状態を適切に記述するために、cc-pVTZ 基底関数[36]と7電子4軌道の活性空間を設定した SA-CASSCF 法を用いた。この計算レベルで求めた4状態のポテンシャル曲線は、図6の SA-CASSCF(17,13)/aug-cc-pVTZ レベルの結果をほぼ再現する。 \tilde{X} の振動基底状態に対応する Wigner 分布[42]から10通りの各原子の初期位置と初期速度をランダムにサンプリングし、 \tilde{X} のポテンシャル曲面上で各古典トラジェクトリの運動を400 fs まで計算した。それらの結果から各原子の位置と速度をサンプリングして約300個のトラジェクトリを生成した(温度0 Kに相当)。更に \tilde{C} へ垂直励起させた状態を時刻 $t=0$ とし、各トラジェクトリの時間発展を追跡した。

3.4 非断熱遷移の効果

図7は結果として得られた典型的なトラジェクトリにおけるポテンシャルエネルギーの時間変化である。この例のように、フラグメントの終端速度に関わらず、全てのトラジェクトリにおいて約20 fs ほどで \tilde{C} から \tilde{X} への非断熱遷移が起こることが確認された。全く同じ初期条件にして非断熱遷移を考慮した場合と無視した場合の各トラジェクトリにおけるC-C間距離 R の時間変化を図8にプロットした。非断熱遷移を無視した場合は解離速度の遅いトラジェクトリが発生せず、実験結果を再現できなかったが、非断熱遷移を考慮すると遅いトラジェクトリも発生した。図9は非断熱遷移を考慮した計算から得られたフラグメントの終端速度のヒストグラムである。終端速度分布の範囲は200 – 1500 m s⁻¹であり、1100 m s⁻¹程度の速度を持つフラグメントが最も多く、図5の実験結果と概ね合致した。

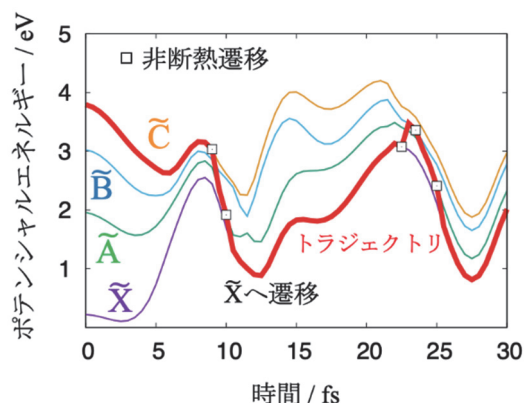


図7 典型的なトラジェクトリにおけるポテンシャルエネルギーの時間変化。

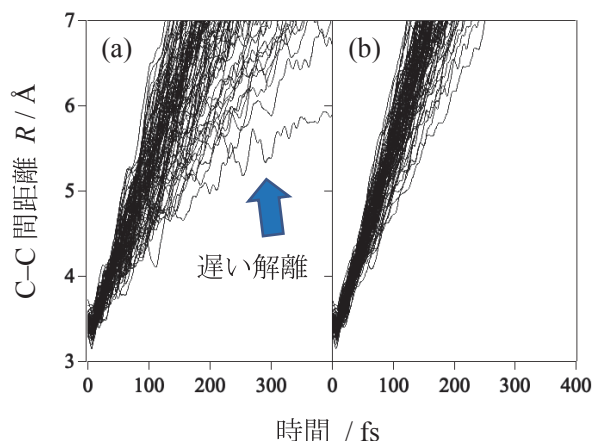


図8 C-C 間距離 R の時間変化. (a) 非断熱遷移を考慮した場合. (b) 非断熱遷移を無視した場合.

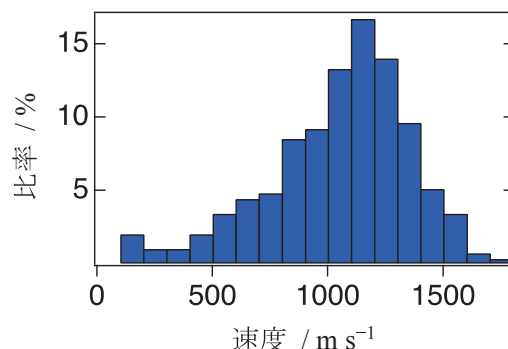


図9 フラグメントの終端速度分布のヒストグラム(非断熱遷移を考慮)。

3.5 fewest switches アルゴリズムとの比較

本手法の妥当性を確かめる目的で、2.1節で触れた Tully の fewest switches アルゴリズムを使用した計算を実行した。計算精度の点で優れているが計算負荷は高い fewest switches アルゴリズムと比較するため、6-31G 基底関数[36]を用いて、トラジェクトリ数は93

表1 遅い解離の割合と200 fs までの平均計算時間。

| | 本手法 | fewest switches | 実験値 [33] |
|-------------|-----|-----------------|----------|
| 遅い解離の割合 (%) | 37 | 28 | 19 |
| 平均計算時間 (分) | 53 | 120 | |

とした. 200 fs の時点で C-C 間距離 R が 7.0 Å (図 4 の安定構造における値の 2 倍) 以下であったものを遅い解離のトラジェクトリと定義する. 表 1 は全トラジェクトリに占める遅い解離の割合と 200 fs に達するまでの平均計算時間をまとめたものである. fewest switches アルゴリズムから得られた遅い解離の割合は, 図 5 に示した 2 つのガウス関数の面積から得られる実験値に近い. 本手法による結果を見ると, fewest switches アルゴリズムと比べて遅い解離の割合に生じた差は 10 % 未満であり, 平均計算時間は半分ほどに短縮されている.

我々は, より分子サイズの大きいアゾベンゼン $C_{12}H_{10}N_2$ の光異性化反応シミュレーションにおいても, 本手法が fewest switches アルゴリズムの結果と同程度の量子収率を与えることを確認した. 計算負荷が低い本手法は, 膨大な計算時間を要する大規模系のシミュレーションに適している.

3.6 2次元モデルを用いた解離機構の解析

$(CO_2)_2^+$ の解離機構を具体的に説明する. 典型的な速い解離のトラジェクトリと遅い解離のトラジェクトリにおける C-C 間距離 R と C-C-O 角度 ϕ の変化を図 10 に示す. フラグメントは回転しながら解離することが分かる. 200 fs の時点での R の値は, 速いトラジェクトリでは 8 Å を越えているが, 遅いトラジェクトリでは 6 Å 未満である.

図 4 の安定構造から R と ϕ を変化させた 2 次元断熱ポテンシャル曲面と解離経路を図 11 に示す. \tilde{X} の安定構造付近で励起したトラジェクトリ (赤矢印参照) は, \tilde{C} のポテンシャル曲面の急勾配によって大きなエネルギーを得る. \tilde{X} へ非断熱遷移した後も, その勢いを保って急速に解離する. 一方, この領域から離れた位置 ($R > 3.5$ Å) で \tilde{C} へ励起すると (青矢印参照), 獲得するエネルギーは小さく, 非断熱遷移後は \tilde{X} のポテンシャル井戸 ($\phi \approx 140^\circ$) の影響でフラグメントが回転し, 解離が遅くなると考えられる. すなわち, 非断熱遷移が起こる場所によって速い成分と遅い成分が生じる.

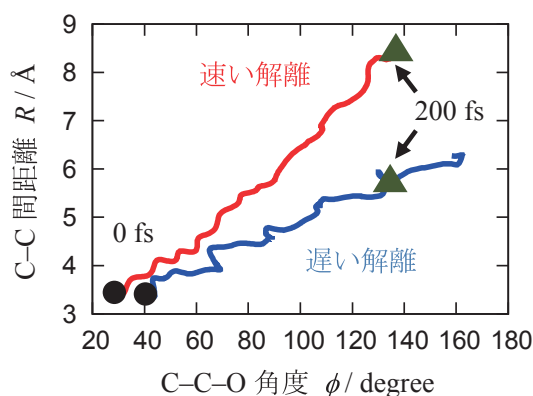


図 10 典型的なトラジェクトリにおける C-C 間距離 R と C-C-O 角度 ϕ の変化.

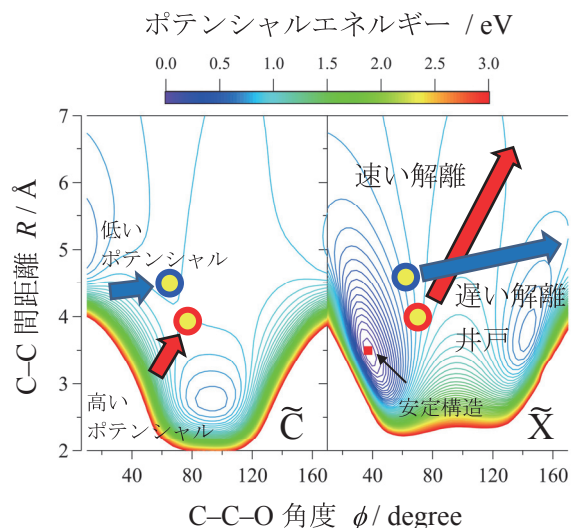


図 11 C-C 間距離 R と C-C-O 角度 ϕ に関する 2 次元断熱ポテンシャル曲面と解離経路. 計算レベルは SA-CASSCF(17,13)/cc-pVTZ.

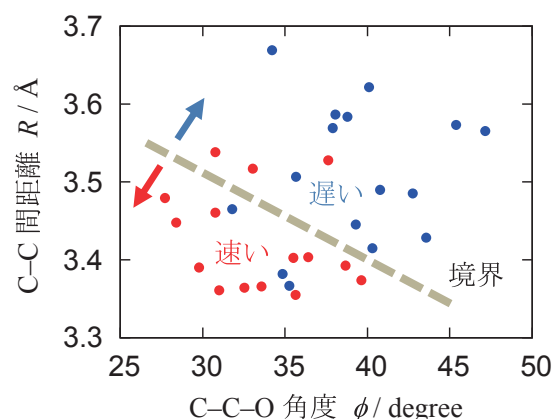


図 12 いくつかのトラジェクトリの $t = 0$ における C-C 間距離 R と C-C-O 角度 ϕ .

いくつかのトラジェクトリの $t=0$ における R と ϕ の値を図 12 にプロットした（終端速度が 500 m s^{-1} 以下のトラジェクトリと 1400 m s^{-1} 以上のトラジェクトリを選んだ）。 $t=0$ において R と ϕ が大きいと遅いトラジェクトリになり、逆に R と ϕ が小さいと速いトラジェクトリになる傾向が見られる。これはフラグメントの挙動が初期構造（光励起直後の構造）に依存することを示しており、上述の 2 次元断熱ポテンシャル曲面の形状から予想される解離機構と合致している。

4. まとめと展望

光励起した $(\text{CO}_2)_2^+$ の反応動力学シミュレーションにおいて、非断熱遷移の効果によって実験と同様に速い解離と遅い解離が起こることが確認できた。第 3 電子励起状態 $\tilde{\text{C}}$ から電子基底状態 $\tilde{\text{X}}$ に至る非断熱遷移後に、 $(\text{CO}_2)_2^+$ が $\tilde{\text{X}}$ のポテンシャル井戸から影響を受け、遅い解離が生じる。解離方向の異方性を比較すると、遅い成分の方が速い成分より異方性が低いことが実験で示されている [33]。フラグメントの解離方向の異方性の違いについても検討を進めたい。

本研究で使用した非断熱分子動力学法は、計算負荷が低く数値的に安定で、大規模系にも適用可能である。今後は、分子クラスターなどの分子数の多い複雑な会合体に適用し、分子間ダイナミクスにおける非断熱遷移の役割を明らかにしていきたい。また、凝縮相中の化学反応、例えば、溶媒分子に囲まれた分子モーターの光駆動分子内回転や、放射線による生体内 DNA 損傷の非断熱動力学シミュレーションも視野に入る。このような大型計算機を駆使したシミュレーションにより、ナノテクノロジーや生物学などの周辺分野と化学を結び付ける学際的研究の一層の発展が期待される。

謝辞

本研究の計算の一部は、東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピュータシステム NEC LX 406Re-2 を使って実行された。Newton-X のソースコードの改変に関して、台湾国立交通大学の L. Yue 博士と C. Zhu 教授に感謝する。なお、本研究は JSPS 科研費 JP16H04091 と JP18K05022 の助成を受けて行われた。

参考文献

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. (Leipzig) **389**, 457 (1927).
- [2] L. D. Landau, Zur Theorie der Energieübertragung. II, Phys. Z. Sowjetunion. **2**, 46 (1932).
- [3] C. Zener, Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels, Proc. R. Soc. London, Ser. A **137**, 696 (1932).
- [4] E. C. G. Stückelberg, Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen, Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932).
- [5] C. Zhu, H. Nakamura, N. Re, and V. Aquilanti, The two-state linear curve crossing problems revisited. I. Analysis of Stokes phenomenon and expressions for scattering matrices, J. Chem. Phys. **97**, 1892 (1992).
- [6] C. Zhu and H. Nakamura, The two-state linear curve crossing problems revisited. II. Analytical approximations for the Stokes constant and scattering matrix: The Landau–Zener case, J. Chem. Phys. **97**, 8497 (1992).
- [7] C. Zhu and H. Nakamura, The two-state linear curve crossing problems revisited. III. Analytical approximations for Stokes constant and scattering matrix: Nonadiabatic tunneling case, J. Chem. Phys. **98**, 6208 (1993).
- [8] C. Zhu and H. Nakamura, Two-state linear curve crossing problems revisited. IV. The best analytical formulas for scattering matrices, J. Chem. Phys. **101**, 4855 (1994).
- [9] 菅野 学, 高橋 みなみ, 花崎 浩太, 原田 宣之, 河野 裕彦, 複雑系に有効な非断熱分子動力学計算法の開発と分子モーター光異性化反応への適用, SENAC **52**, 3 (2019).

- [10] J. C. Tully and R. K. Preston, Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H^+ with D_2 , *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971).
- [11] K. Hanasaki, M. Kanno, T. A. Niehaus, and H. Kono, An efficient approximate algorithm for nonadiabatic molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **149**, 244117 (2018).
- [12] J. C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [13] C. Zhu, K. Nobusada, and H. Nakamura, New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu–Nakamura theory, *J. Chem. Phys.* **115**, 3031 (2001).
- [14] C. Zhu, H. Kamisaka, and H. Nakamura, New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu–Nakamura theory. II. Application to the charge transfer processes in the 3D DH_2^+ system, *J. Chem. Phys.* **116**, 3234 (2002).
- [15] L. Zhu, C. Xu, Y. Lei, C. Zhu, and Z. Wen, Trajectory-based nonadiabatic molecular dynamics without calculating nonadiabatic coupling in the avoided crossing case: *trans* \leftrightarrow *cis* photoisomerization in azobenzene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25883 (2014).
- [16] L. Wang, J. Qiu, X. Bai, and J. Xu, Surface hopping methods for nonadiabatic dynamics in extended systems, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **10**, e1435 (2020).
- [17] H.-D. Meyer and W. H. Miller, A classical analog for electronic degrees of freedom in nonadiabatic collision processes, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979).
- [18] T. Yonehara and K. Takatsuka, Phase-space averaging and natural branching of nuclear paths for nonadiabatic electron wavepacket dynamics, *J. Chem. Phys.* **129**, 134109 (2008).
- [19] A. K. Belyaev and O. V. Lebedev, Nonadiabatic nuclear dynamics of atomic collisions based on branching classical trajectories, *Phys. Rev. A* **84**, 014701 (2011).
- [20] S. Bai, W. Xie, and Q. Shi, A New Trajectory Branching Approximation to Propagate the Mixed Quantum-Classical Liouville Equation, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9262 (2014).
- [21] A. Kondorskiy and H. Nakamura, Semiclassical theory of electronically nonadiabatic chemical dynamics: Incorporation of the Zhu–Nakamura theory into the frozen Gaussian propagation method, *J. Chem. Phys.* **120**, 8937 (2004).
- [22] K. Saita and D. V. Shalashilin, On-the-fly *ab initio* molecular dynamics with multiconfigurational Ehrenfest method, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A506 (2012).
- [23] T. J. Martinez, M. Ben-Nun, and R. D. Levine, Multi-Electronic-State Molecular Dynamics: A Wave Function Approach with Applications, *J. Phys. Chem.* **100**, 7884 (1996).
- [24] D. V. Makhov, W. J. Glover, T. J. Martinez, and D. V. Shalashilin, *Ab initio* multiple cloning algorithm for quantum nonadiabatic molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **141**, 054110 (2014).
- [25] A. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, Time-dependent photodissociation of methyl iodide with five active modes, *J. Chem. Phys.* **101**, 5623 (1994).
- [26] I. Burghardt, K. Giri, and G. A. Worth, Multimode quantum dynamics using Gaussian wavepackets: The Gaussian-based multiconfiguration time-dependent Hartree (G-MCTDH) method applied to the absorption spectrum of pyrazine, *J. Chem. Phys.* **129**, 174104 (2008).
- [27] G. W. Richings and S. Habershon, MCTDH on-the-fly: Efficient grid-based quantum dynamics without pre-computed potential energy surfaces, *J. Chem. Phys.* **148**, 134116 (2018).
- [28] K. G. Komarova, F. Remacle, and R. D. Levine, On the fly quantum dynamics of electronic and nuclear wave packets, *Chem. Phys. Lett.* **699**, 155 (2018).
- [29] T. Murakami and T. J. Frankcombe, Non-adiabatic quantum molecular dynamics by the basis expansion leaping multi-configuration Gaussian (BEL MCG) method: Multi-set and single-set formalisms, *J. Chem. Phys.* **150**, 144112 (2019).
- [30] G. J. Molina-Cuberos, H. Lichtenegger, K. Schwingenschuh, J. J. López-Moreno, and R. Rodrigo, Ion–neutral chemistry model of the lower ionosphere of Mars, *J. Geophys. Res. Planets* **107**, 3 (2002).
- [31] N. M. Dimitrijevic, K. Takahashi, D. M. Bartels, C. D. Jonah, and A. D. Trifunac, Charged Species in

- the Radiolysis of Supercritical CO₂, J. Phys. Chem. A **104**, 568 (2000).
- [32] A. J. Illies, M. F. Jarrold, W. Wagner-Redeker, and M. T. Bowers, Photodissociation of Gas-Phase (CO₂)₂⁺ in the Visible Wavelength Range: Observation of Two Photodissociation Processes, J. Phys. Chem. **88**, 5204 (1984).
- [33] Y. Nakashima, K. Okutsu, K. Fujimoto, Y. Ito, M. Kanno, M. Nakano, K. Ohshimo, H. Kono and F. Misaizu, Visible photodissociation of the CO₂ dimer cation: fast and slow dissociation dynamics in the excited state, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 3083 (2019).
- [34] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package, WIREs: Comput. Mol. Sci. **2**, 242 (2012).
- [35] H.-J. Werner *et al.*, MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net>, 2012.
- [36] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 6th ed. (Prentice Hall, New Jersey, 2009), pp. 471–635.
- [37] H.-J. Werner and P. J. Knowles, A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence, J. Chem. Phys. **82**, 5053 (1985).
- [38] P. J. Knowles and H.-J. Werner, An Efficient Second-Order MCSCF Method for Long Configuration Expansions, Chem. Phys. Lett. **115**, 259 (1985).
- [39] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksić and H. Lischka, The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: Application to *ab initio* simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems, J. Photochem. Photobiol. A **190**, 228 (2007).
- [40] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico, and H. Lischka, Newton-X: a surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics, WIREs: Comput. Mol. Sci. **4**, 26 (2014).
- [41] M. Barbatti, G. Granucci, M. Ruckebauer, F. Plasser, R. Crespo-Otero, J. Pittner, M. Persico, and H. Lischka, NEWTON-X: *a package for Newtonian dynamics close to the crossing seam*, version 1.4, 2013.
- [42] E. Wigner, On the Quantum Correction for Thermodynamic Equilibrium, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).