

## 1 緒言

近年、Ab initio 分子動力学法 (AIMD) の適用は多岐にわたり、光化学反応を中心にその応用範囲が広がってきている。AIMD は ab initio 電子状態計算から得られたエネルギー勾配をもとに Newton の運動方程式を数値積分することによって原子核の座標と速度を時間発展させる方法である。AIMD の最大の利点はポテンシャル関数を必要とせず、全自由度を考慮できる点であるが、H-X 伸縮運動などの速い運動を正確に記述するためには小さなタイムステップを必要とし、膨大な計算コストを要する。そのような速い自由度がもし反応メカニズムにおいて重要でないならそれらを拘束することによって長いタイムステップを用いる事ができ、計算コストを大幅に減らす事ができる。そのような手法は分子動力学法の分野で確立されており SHAKE[1] や RATTLE[2] というアルゴリズムが考案されている。しかしながら我々が知る限り、これらのアルゴリズムが状態間遷移を考慮した AIMD に適用された例は報告されていない。

アゾベンゼン光異性化は現在分子スイッチ、分子シャトル、生体分子制御など応用例が多くそのため、実験的、理論的に盛んに研究が行われている。*cis*、*trans*-アゾベンゼンの吸収スペクトルは可視領域に弱い吸収、近紫外領域に強い吸収スペクトルをもち、それぞれ  $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$  状態に帰属されている。アゾベンゼンの異性化量子収率はこの吸収スペクトルに依存し、*cis*  $\rightarrow$  *trans*、*trans*  $\rightarrow$  *cis* ともに  $n\pi^*$  より、 $\pi\pi^*$  の量子収率が低くなる。しかしながら azobenzophane などのアゾベンゼン誘導体では量子収率が吸収スペクトルに依存しない。Rau らはこれらの結果から異性化機構がそれぞれ  $n\pi^*$  状態では NNC 結合角を開く事によって起こる inversion、 $\pi\pi^*$  状態では NN 結合を軸としてフェニル基が回転する事によって起こる rotation であると提案した [3]。このような異性化機構は実験的、理論的に長らく支持されてきたが、最近の理論研究では  $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$  状態共に rotation が有利とされている。

本研究では RATTLE アルゴリズムを自作の AIMD プログラムコードに実装しアゾベンゼンの  $S_1(n\pi^*)$  状態における *cis*  $\rightarrow$  *trans*、*trans*  $\rightarrow$  *cis* 光異性化に適用し状態間遷移を考慮した RATTLE アルゴリズムの有用性を示すとともにアゾベンゼンの光異性化機構を解明する。

## 2 方法

RATTLE アルゴリズムでは自由度を拘束する拘束力  $\mathbf{G}_i$  を導入する。拘束力もとの Newton の運動方程式は

$$m_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i, \quad (1)$$

と書ける。ここで  $m_i$  と  $\mathbf{R}_i$  は  $i$  番目の原子の質量と位置であり、 $\mathbf{F}_i$  と  $\mathbf{G}_i$  はそれぞれ  $i$  番目の原子に作用する Born-Oppenheimer force と拘束力である。 $i$  番目と  $j$  番目の原子間距離に対する拘束条件は

$$|\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)|^2 - l_{ij}^2 = 0, \quad (2)$$

である。ここで、 $l_{ij}$  は固定する結合長である。速度に対する拘束条件は (2) 式を時間で微分する事によって得られる。

$$\{\dot{\mathbf{R}}_i(t) - \dot{\mathbf{R}}_j(t)\} \cdot \{\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)\} = 0. \quad (3)$$

拘束力  $\mathbf{G}_i$  は原子核の位置と速度が (2)、(3) 式を満たすように各ステップ毎に反復計算で決める。

一方、電子状態波動関数は時間依存の Schrödinger 方程式を数値積分する事によって時間発展させる。時刻  $t$  において電子波動関数  $\psi$  は断熱固有関数  $\phi_\nu$  で以下のように展開できる。

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) = \sum_{\nu} c_{\nu}(t) \phi_{\nu}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)), \quad (4)$$

ここで、 $c_{\nu}(t)$  は電子状態振幅、 $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{R}(t)$  はそれぞれ電子座標、核座標である。(4) 式を時間依存の Schrödinger 方程式に代入すると電子状態振幅  $c_{\mu}$  に対する微分方程式が得られる。

$$i\hbar\dot{c}_{\mu} = c_{\mu}V_{\mu} - i\hbar \sum_{\nu} c_{\nu}\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\mu\nu}, \quad (5)$$

ここで  $V_{\mu}$  は  $\mu$  番目の断熱エネルギー、 $\mathbf{d}_{\mu\nu}$  は  $\mu$  番目と  $\nu$  番目の状態間の非断熱結合ベクトルを表す。電子状態振幅  $c_{\nu}$  は (5) 式を数値積分する事によって得られる。得られた  $c_{\mu}$  をもとに Tully の最少遷移アルゴリズム [4] に従い、状態遷移の判定を行う。

エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルの計算には状態平均 CASSCF 法を用い、基底関数は STO-3G を用いた。初期条件は基底状態の平衡構造近傍で基準振動の座標と運動量が約 300K になるように生成した。また、全ての ab initio 電子状態計算には MOLPRO2006 を用いた。

### 3 結果

上記 RATTLE アルゴリズムを実際に適用する前に、RATTLE アルゴリズムのテストを行った。 $S_1(n\pi^*)$  状態における *cis*  $\rightarrow$  *trans* シミュレーションをすべての CH 伸縮運動を拘束し、タイムステップを変えて行った。比較のため、CH 伸縮振動を拘束しないシミュレーションも行い、さらに 0.1fs を用いて得られたトラジェクトリを参照のトラジェクトリとした。比較の結果、CH 伸縮振動への拘束は他の構造変化に影響を与える事なく、全自由度を考慮したトラジェクトリの構造変化を再現した。また、CH 伸縮振動を拘束する事によって全エネルギーに生じるエラーが減少する事が確認できた。一方、電子状態振幅  $c_{\mu}$  は非断熱領域のみに短いタイムステップを用いる事により CH 伸縮振動を拘束したままベンチマークを再現する事が確認された。

以上の結果を受け、タイムステップ 1.0fs を用い、非断熱領域のみ 0.1fs を用いてアゾベンゼンの  $S_1(n\pi^*)$  状態における *cis*  $\rightarrow$  *trans*、*trans*  $\rightarrow$  *cis* 光異性化シミュレーションをすべての CH 伸縮振動を拘束それぞれ 200 本、100 本行った。シミュレーションの結果、*cis*  $\rightarrow$  *trans*、*trans*  $\rightarrow$  *cis* いずれも rotation を経由して異性化が起こる事が示された。また、*cis*  $\rightarrow$  *trans* 異性化はこれまで考えられてきた rotation とは逆向きの回転もすることが示された。

当日は詳しいトラジェクトリ解析、励起寿命、量子収率などについても議論する。

### 参考文献

- [1] G. C. J.-P. Ryckaert and H. J. C. Berendsen, J. Comp. Phys. **23**, 327 (1977).
- [2] H. C. Andersen, J. Comp. Phys. **52**, 24 (1983).
- [3] H. Rau and E. Luddeke, J. Am Chem. Soc. **104**, 1616 (1982).
- [4] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).