

## LIMO 法による励起状態 AIMD 法の高速化と 分子内電荷移動への応用

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○大越昌樹<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2,3</sup>

【緒言】光化学反応や光機能性物質の機能発現には、電子励起状態が関係している。これらの反応過程、すなわち励起状態ダイナミクスは、近年、時間分解分光法によって実験的に観測されるようになってきた。一方、理論化学を用いて、励起状態ダイナミクスをミクロスコピックな視点でモデル化する強力な手法として、非経験的分子動力学(AIMD)法がある。AIMD法は、非経験的電子状態(*ab initio*)計算から得られる力場を用いており、化学結合の組み換えを伴うダイナミクスを追跡できるという特長を有する。また、*ab initio* 計算手法として、CASSCF法に代表される多配置SCF法を用いることで、電子励起配置を考慮した計算が可能である。しかしながら、*ab initio* 計算の膨大な計算コストのために、AIMDシミュレーションは対象とする系の規模やシミュレーション時間が限られる。これに対し、当研究室では最近、適切な初期分子軌道(MO)の予測によってSCF計算の収束性を向上させるLIMO法[1]のCASSCF法への拡張[2]を提案したが、その高速化は20-30%程度にとどまっていた。

本研究ではH-LIMO法と命名された、密度行列を利用する新たな予測法を提案し、CASSCF法を用いたAIMD法のさらなる高速化を目指した。また、H-LIMO法により高速化された励起状態AIMD法を、4-(*N,N*-Dimethylamino)benzonitrile (DMABN)の分子内電荷移動(ICT)反応メカニズムの解明に応用した。

【H-LIMO法】従来のAIMDシミュレーションではSCF計算の初期値として、直前のMDステップの収束MOを用いることが多い。LIMO法では、Lagrange補間法から得られる予測係数 $L$ を用いて、初期MOを過去数ステップの収束MOの線形結合として表現する。

$$C_{\text{prd},k}^{(n+1)} = \sum_{m=0}^k L_{k,m} C_{\text{cnv}}^{(n-m)} T^{(n-m) \rightarrow (n)}$$

ここで、変換行列 $T$ はシミュレーション中でのMOの交差・混合を取り除く行列で、占有軌道に対して定義される。しかしながら、CASSCF法では一般に活性空間内の軌道の占有数は0から2の間となる。そのため、 $T$ の定義が困難であり、LIMO法の直接の適用は不可能である。本検討では、Lagrange補間により予測された密度行列 $D_{\text{prd}}$ を対角化して得られる自然軌道(NO)  $C_{\text{NO}}$ を用いることとした。密度行列はMOを用いないため、 $T$ による変換が不要である。活性空間外の占有数2の軌道は通常のLIMO法から予測し、MOとNOを組み合わせる。本手法はMOとNOの混合であることから、Hybrid-LIMO(H-LIMO)法と呼称する。

$$C_{\text{prd},i}^{\text{H-LIMO}} = \begin{cases} C_{\text{prd},i}^{\text{LIMO}} & (i \in \text{inactive}) \\ C_{\text{prd},i}^{\text{NO}} & (i \in \text{active}) \end{cases}$$

$$C_{\text{prd}}^{(n+1), \text{NO}^\dagger} \left( \sum_{\mu\nu} D_{\text{prd}}^{(n+1)} \chi_{\mu}^{(n+1)}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^{(n+1)*}(\mathbf{r}') \right) C_{\text{prd}}^{(n+1), \text{NO}} = \mathbf{n} \quad (n_{ij} = n_i \delta_{ij})$$

$$D_{\text{prd},k}^{(n+1)} = \sum_{m=0}^k L_{k,m} D_{\text{cnv}}^{(n-m)}$$

H-LIMO法を種々の分子に適用した結果を表1に示す。SCF収束回数( $N_{\text{SCF}}$ )で40-70%の高速化が実現された。これに伴い、SCF計算時間( $T_{\text{SCF}}$ )も35-55%程度減少した。Force計算時間( $T_{\text{force}}$ )は手法によらず同一で、シミュレーション全体( $T_{\text{tot}}$ )では30%程度の高速化が得られた。

表 1 H-LIMO 法の Pentium 4 3.8GHz マシンによるベンチマーク(sec)

System	Conventional				H-LIMO			
	$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{force}$	$T_{tot}$	$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{force}$	$T_{tot}$
Propylene	7.1	15.5	4.7	20.3	4.1 ( 58% )	10.3 ( 66% )	4.7	15.1 ( 74% )
Ozone	6.3	6.6	0.7	7.3	2.0 ( 32% )	4.3 ( 65% )	0.7	5.0 ( 68% )
Azobenzene (SS)	6.4	81.8	96.3	178.0	2.0 ( 31% )	35.9 ( 44% )	95.9	131.9 ( 74% )
Azobenzene (SA)	13.7	124.6	95.7	220.3	4.3 ( 31% )	58.8 ( 47% )	95.1	153.9 ( 70% )

【DMABN への応用】 DMABN は ICT を起こす分子であり、その反応メカニズムは 1961 年[3]からよく研究がなされてきた。近年では、フェムト秒時間分解誘導ラマン分光法やフェムト秒時間分解過渡蛍光分光法も適用されている[4]。DMABN に光を照射すると、ベンゼン環上に局所的な $\pi$ - $\pi^*$ 励起(LE)状態となったのち、構造変化を伴って ICT 状態に移移する。ICT のメカニズムとして、現在最も支持されているのは図 1 の Twisted ICT (TICT)モデルである。TICT モデルでは、 $NMe_2$  基がねじれることでベンゼン環との共鳴が失われ、電荷移動が起こるとされている。しかしながら、 $NMe_2$  基がベンゼン環と二重結合性を保ったまま ICT を起こす Planar ICT (PICT)モデルも提案されており、未だ ICT のメカニズムについての議論がなされている。

ICT のメカニズム解明のために、 $S_0$  基底状態において平衡構造にある分子を、時刻  $t = 0.0$  fs に  $S_1$  状態に垂直励起させて AIMD シミュレーションを行った。計算レベルは CAS(6,5)/3-21G\*とし、H-LIMO 法を適用した。NVE アンサンブルを用い、時間刻み  $\Delta t = 0.5$  fs で速度ベレル法による核の運動の時間発展を行った。図 2 に DMABN の構造、電荷および双極子モーメントの時間変化を示す。横軸はシミュレーション時間、縦軸は(a)電荷密度、(b)分子の長軸方向の双極子モーメント、(c)  $NMe_2$  基のベンゼン環に対するねじれ角、(d)  $NMe_2$  基とベンゼン環の結合距離である。時刻  $t = 0$  fs ではベンゼン環上に正電荷をもつ LE 状態であったが、 $t = 138$  fs で  $NMe_2$  基からベンゼン環に電子移動が起き、双極子モーメントも 8 D 程度から 13 D 程度まで増加し、ICT 状態となった。同時に、結合距離も 1.35 Å 程度から 1.45 Å 程度まで伸長した。その後  $t = 600$  fs 程度から  $NMe_2$  基がベンゼン環に対してねじれ始めている。電子状態と構造の時間変化をフーリエ変換によって解析した結果を図 3 に示す。ねじれ角(青)を除き、電荷(緑)、双極子モーメント(紫)、結合距離(赤)が非常に良い一致を示した。これは、結合距離伸長によってベンゼン環と  $NMe_2$  基間の共鳴が失われるために ICT が生じ、その後安定な構造に向かって  $NMe_2$  基がねじれるメカニズムを示唆している。当日は、ICT に伴う電子状態変化の、自然軌道を用いた解析についても報告する。

[1] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **128**, 094101 (2008). [2] 大越昌樹, 中井浩巳, 第 4 回分子科学討論会, 1P124, 大阪, 2010 年 9 月 [3] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boss, H. Prigge, and I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73**, 695 (1961). [4] J.M. Rhinehart, R.D. Mehlenbacher, and D. McCamant, *J. Phys. Chem. B* **114**, 14646 (2010).

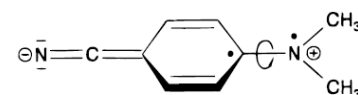


図 1. DMABN 分子の TICT

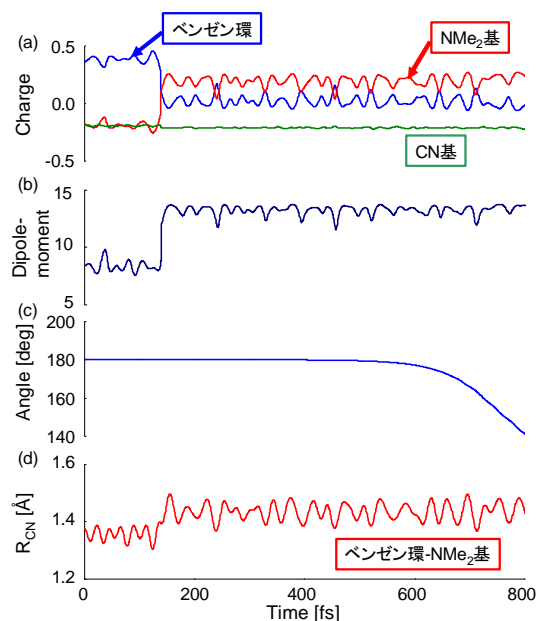


図 2. 電子状態と構造の時間変化

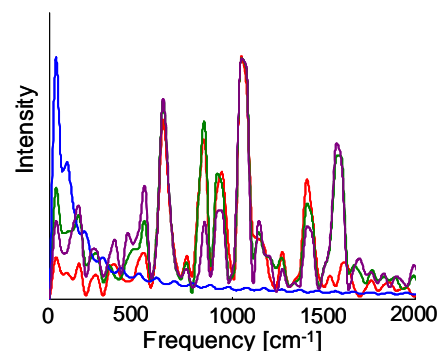


図 3. 各振動のフーリエ変換