

## 3P112

スピン反転型時間依存密度汎関数法による非断熱分子動力学シミュレーション

(理研 AICS) ○嶺澤 範行

Trajectory surface hopping simulation by spin-flip time-dependent density functional theory

(AICS, RIKEN) ○Noriyuki Minezawa

電子励起状態における分子は、蛍光や燐光といった発光だけでなく、無輻射遷移による基底状態への緩和や化学反応など様々な経路をたどることが知られている。理論化学計算によりこれらの複雑で競争的な過程を説明できれば、光機能材料などの新規分子設計において非常に有用である。無輻射遷移では、エネルギー的に近接した複数のポテンシャル面が関与し、それらの間の遷移が重要な役割を果たす。近年では、超高速の時間分解スペクトルによる実験が可能となり、励起状態の分子の反応過程が追跡可能となりつつある。こうした実験結果を説明するためには、励起電子状態の精密な記述に加えて、実時間に対応した動的過程を解析する理論的な手法が求められる。

本研究では、スピン反転型の時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) を非断熱分子動力学シミュレーションと組み合わせた手法として導入する。SF-TDDFT 法は励起状態と基底状態のポテンシャル面の交差が定量的に記述でき[1]、スチルベン分子の断熱分子動力学シミュレーションにも応用されている[2]。本研究は方法論として自然な拡張であり、電子励起状態からの緩和過程の詳細を明らかにすることが可能である。非断熱分子動力学シミュレーションのアルゴリズムとして Tully [3]の手法を採用した。この方法では、状態間の遷移確率の計算に非断熱カップリングを必要とするが、すでに報告されている解析的なもの[4]を実装した。SF-TDDFT の計算および分子動力学シミュレーションは電子状態計算プログラム GAMESS にある既存のものを用い、非断熱遷移のアルゴリズム部分と統合した。

テスト計算として、アゾメタン ( $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ ) の  $Z \rightarrow E$  の光異性化を取り上げた。本抄録では計算レベルを SF-BHLLYP/3-21G と低くしてある。図 1 にあるように、二成分の緩和が見られた。それぞれの成分に対応する代表的なトラジェクトリーを図 2 に示す。速い成分 ( $< 80$  fs) は Z 体から交差領域に速やかに到達し、基底状態への遷移に一度で成功している。それに対し、遅い成分

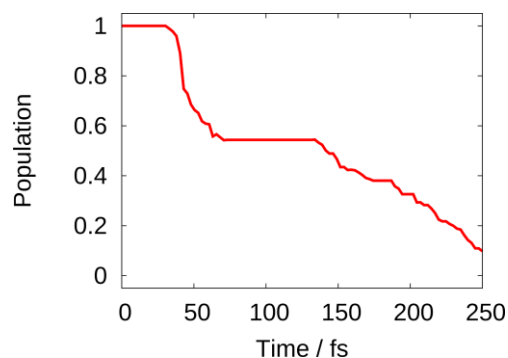


図 1: アゾメタンの  $S_1$  状態の population

(150-250 fs) は円錐交差での一度目の遷移に失敗し、いったん  $E$  体を形成している。その後、 $E$  体から交差領域に到達し、基底状態への遷移に成功している。

ポテンシャル面の解析は、静的な情報—励起状態の極小点や反応障壁あるいは円錐交差の同定—にとどまる。したがって、遷移のしやすさや遷移後の過程は説明できず、上でみたような二成分の緩和過程を説明できない。本研究で採用した SF-TDDFT 法による非断熱分子動力学シミュレーションは、ポテンシャル面の解析ではわからない貴重な情報をあたえている。今後の予定として、プログラムの効率化と大規模分子系への応用が期待される。

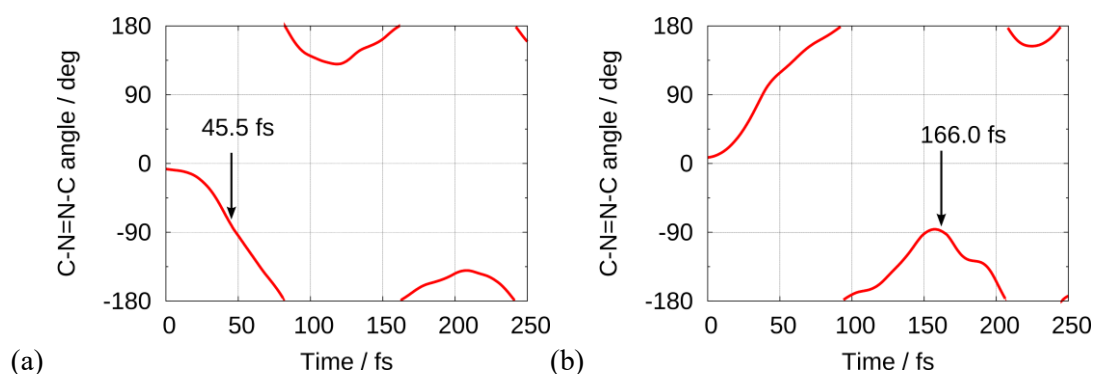


図 2: 典型的なトラジェクトリーにおける C-N=N-C のねじれ角  
(a)速い成分および (b)遅い成分

#### 【参考文献】

1. Minezawa, N.; Gordon, M. S. Optimizing Conical Intersections by Spin-Flip Density Functional Theory: Application to Ethylene. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 12749-12753.
2. Harabuchi, Y.; Keipert, K.; Zahariev, F.; Taketsugu, T.; Gordon, M. S. Dynamics Simulations with Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory: Photoisomerization and Photocyclization Mechanisms of *cis*-Stilbene in  $\pi\pi^*$  States. *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 11987-11998.
3. Tully, J. C. molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061-1071.
4. Zhang, X.; Herbert, J. M. Analytic Derivative Couplings for Spin-Flip Configuration Interaction Singles and Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064104.