

複雑系に有効な surface hopping 法の開発と 光駆動分子モーターへの適用

¹東北大院理, ²名大院理, ³京大福井センター, ⁴東北大多元研
○菅野 学¹, 高橋みなみ², 花崎浩太³, 原田宣之⁴, 河野裕彦¹

Application of a novel surface hopping method for complex systems to light-driven molecular motors

○Manabu Kanno¹, Minami Takahashi², Kota Hanasaki³, Nobuyuki Harada⁴, Hirohiko Kono¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

³ Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

⁴ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The surface hopping method is a general methodology for nonadiabatic molecular dynamics simulations. It allows trajectories running on an adiabatic potential surface to hop onto another surface (nonadiabatic transition) according to a transition probability and therefore takes into account the behavior of branching trajectories. A recent novel surface hopping method uses a practical multidimensional extension of the Zhu-Nakamura theory, which provides a complete solution of the one-dimensional linear curve crossing problem. This method is free from the calculation of nonadiabatic couplings with high computational costs and thereby applicable to large complex systems. However, the method leads to inaccurate solutions in some cases. We invented a way of overcoming the defect of the method and applied it to the investigations of the photoisomerization dynamics in azobenzene and in a novel light-driven molecular motor whose rotational mechanism is yet to be known. The results obtained for the molecular motor suggest a rapid trans-to-cis isomerization pathway on picosecond timescales.

【序】 複数の電子状態が関与する光化学反応において、非断熱遷移は反応の分岐比を左右する重要な量子効果である。2016年ノーベル化学賞を受賞した分子モーター (Fig. 1) は光異性化を利用して一方向回転を実現させたが、このような光反応の機構を探る上で非断熱遷移の考慮は欠かせない。非断熱分子動力学の代表的な計算法として surface hopping 法がある。これは断熱ポテンシャル曲面を走る古典トラジェクトリに遷移確率を与えて他の断熱ポテンシャル曲面へのホップ (遷移) を起こすことで波動関数の分岐を再現する手法である。近年、surface hopping 法に一次元非断熱問題の完全解である Zhu-Nakamura 理論を多次元に拡張して取り入れることで、通常必要な計算コストの大きい電子状態間非断熱結合の評価を不要にした方法が提案された[2]。この方法は複雑系の非断熱動力学計算を可能にしたが、ポテンシャル形状によっては遷移確率の評価を誤る場合がある。

そこで、我々はこの問題を克服した改良法を開発した[3]。本研究では、まず従来法

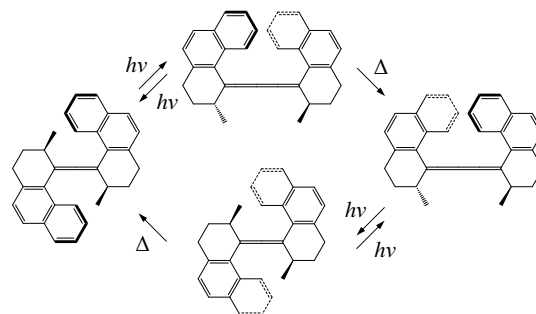


Fig. 1. First light-driven unidirectional molecular motor reported by Koumura *et al.* [1].

が実験結果を再現することが報告されているアゾベンゼン光異性化反応[2]に改良法を適用し、その実用性を確かめた。続いて、Fig. 1 の二重結合で繋がった 6 員環を 5 員環に置き換えた分子モーター（立体障害が小さく高速回転することが報告されている[4,5]）に改良法を適用し、回転の初期段階である光異性化の機構の理解を試みた。

【理論】 従来法では遷移確率の評価に必要な透熱ポテンシャル勾配を断熱勾配の線形補間から見積もっており、Fig. 2 のように断熱ポテンシャルが滑らかで時間ステップが小さいときには誤った結果を与えてしまう。一方、改良法における透熱勾配の推定は、断熱勾配の時間微分に基づき断熱ポテンシャルの曲率を考慮する。これにより勾配を誤って擬交差を見落とすことなく、従来法より信頼性の高い計算が可能である。

【結果】 アゾベンゼンの分子動力学計算では、電子基底状態 S_0 の振動基底状態に対応する Wigner 分布からトラジェクトリの初期条件を生成し、 S_1 へ垂直励起させた。電子状態計算には CASSCF(6,6)/6-31G を使い、 S_0 と S_1 のエネルギー差が 1.6 eV を下回ったら遷移確率を乱数と比較してホップの判断を行った。従来法と改良法によるシス-トランス光異性化の量子収率はそれぞれ 0.48 と 0.49、励起寿命は 40.05 fs と 39.66 fs であり、よく一致している。

次に、改良法を Fig. 3 の分子モーターのトランス-シス光異性化に適用した。この過程は光照射後 30 秒程で光平衡に達することが分かっているが、その機構は未解明である。電子状態計算には時間依存 DFTB 法[6]を用いた。異性化した典型的なトラジェクトリを Fig. 4 に示す。 S_1 へ励起してから 3.62 ps 後に S_0 へ緩和し、それに伴って Fig. 3 の矢印方向へ回転してトランス体からシス体へ変化していく。この結果は、光照射開始から数 ps 程度という短い時間でトランス-シス異性化が起こる経路が存在することを示唆している。

【参考文献】

- [1] N. Koumura *et al.*, *Nature* **401**, 152 (1999). [2] L. Yu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25883 (2014).
 [3] K. Hanasaki, M. Kanno, T. A. Niehaus, and H. Kono, *J. Chem. Phys.* (submitted).
 [4] T. Fujita, S. Kuwahara, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4533 (2005).
 [5] S. Kuwahara, T. Fujita, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4544 (2005).
 [6] T. A. Niehaus *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 085108 (2001).

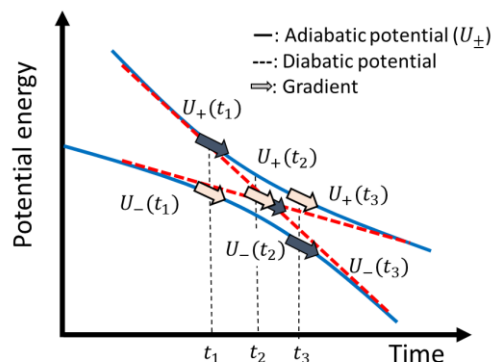


Fig. 2. Unsuccessful application case of the method developed in Ref. 2.

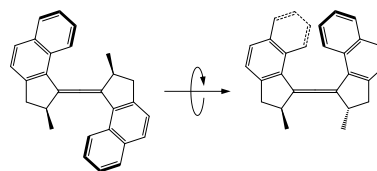


Fig. 3. Isomerization (trans to cis) of a novel molecular motor with two five-membered rings linked by a double bond.

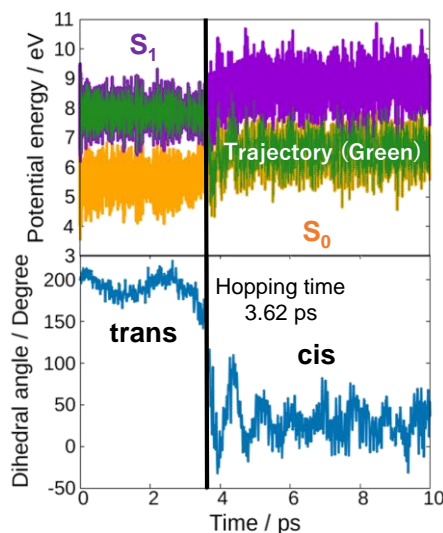


Fig. 4. Temporal change in the potential energy and dihedral angle of the molecular motor in Fig. 3 for a typical isomerized trajectory.