

複雑系の光反応機構解明のための非断熱分子動力学法： DFTB/SSR 法との融合

(東北大理¹・東北大院理²) ○加藤 大貴¹・菅野 学²・美齊津 文典²・河野 裕彦²
Nonadiabatic molecular dynamics method for elucidating the photoreaction mechanisms of complex systems: Incorporation of the DFTB/SSR method

(¹Faculty of Science, Tohoku Univ., ²Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○Hiroataka Kato,¹ Manabu Kanno,² Fuminori Misaizu,² Hirohiko Kono²

Nonadiabatic molecular dynamics (MD) methods are useful computational approaches for elucidating photoreaction mechanisms. However, the application of conventional methods to complex systems is hindered by their high computational costs. To overcome this problem, we developed a surface hopping method with a highly efficient and robust algorithm for evaluating nonadiabatic transition probabilities.^{1,2)} In the present study, this method was combined with the DFTB/SSR method,³⁾ which enables fast calculations of electronic excited states and appropriately describes potential crossings. We thus realized a nonadiabatic MD method applicable to nano-sized complex systems. The feasibility of the combined method was demonstrated through its application to the *cis-trans* photoisomerization of azobenzene. The results of the application to light-driven artificial molecular motors^{4,5)} will also be presented.

Keywords: Nonadiabatic molecular dynamics, Surface hopping method, Photoisomerization, Complex systems, DFTB/SSR

非断熱分子動力学 (MD) 法は光反応機構の解明に有用な計算手法である。しかし、計算コストの観点から、複雑系に非断熱 MD 法を適用することは困難であった。この問題を克服するため、我々は計算効率が高く数値的に安定な **surface hopping** 法を開発した^{1,2)}。本研究ではこの手法を、ポテンシャルの交差を適切に記述しつつ高速な励起状態計算が可能な DFTB/SSR 法³⁾と組み合わせることで、ナノサイズの複雑系に適した非断熱 MD 法を実現した。まず、本手法の実用性を確認するために、アゾベンゼンの *cis-trans* 光異性化反応に適用した。DFTB/SSR 法を用いた非断熱 MD 計算から得られた第一電子励起状態 (S_1) の寿命や量子収率の値は、SA2-CASSCF(6,6)/6-31G レベルの結果と遜色ない精度であった (**Fig. 1**)。当日は、Feringa や原田らにより設計・合成された、ナノマシンの代表例である光駆動人工分子モーター^{4,5)}に本手法を適用した結果も発表する。

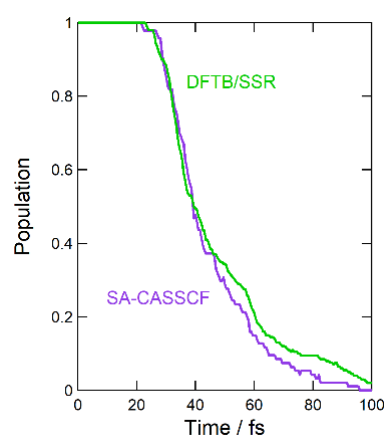


Fig. 1 Temporal changes in the excited-state population of azobenzene.

- 1) K. Hanasaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **149**, 244117 (2018).
- 2) M. Kanno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **154**, 164108 (2021).
- 3) M. Filatov *et al.*, *J. Chem. Phys.* **147**, 034113 (2017).
- 4) T. Fujita *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 4533 (2005).
- 5) S. Kuwahara *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 4544 (2005).