

# Spin-Flip TD-DFT 法に基づく第一原理分子動力学法の開発と

## シススチルベン光異性化ダイナミクス の 解明

○原 潤 祐<sup>1</sup>、Kristopher Keipert<sup>2</sup>、Federico Zahariev<sup>2</sup>、Mark S. Gordon<sup>2</sup>、武次 徹也<sup>1</sup>

(北大院理<sup>1</sup>、アイオワ州立大<sup>2</sup>)

【研究背景】 スチルベンは、光異性化を示す基礎的な分子として、実験・理論を問わず数多くの研究がなされている。スチルベンには、2つの構造異性体であるシス体・トランス体と環化生成物 4,4-dihydrophenanthrene (DHP)があり、シススチルベン  $\pi\pi^*$  励起後の光異性化量子収率は、シス : トランス : DHP = 0.55 : 0.35 :

0.10 と報告されている[1]。また、この光異性化反応は励起寿命が数 ps 程度と超高速で起こることが知られており、この超短時間で起こる光反応過程の解明を目指し、様々な研究が行われてきた。近年、時間分解ラマン分光実験の結果[2]から、中央の C=C 二重結合のねじれによってスチルベンが励起状態で異性化する様子が観測された。また、続くフェムト秒時間分解蛍光スペクトルの実験結果から[3]、シススチルベンの励起状態では 0.23 ps と 1.2 ps の 2 段階で異性化が進行することが報告された。一方理論研究からは、励起状態のポテンシャル曲面の解析は行われているものの[4,5]、計算コストの限界から第一原理分子動力学(AIMD)計算による研究はほとんどなされておらず、ダイナミクスの挙動は明らかになっていなかった。

【計算手法】 本研究では、シススチルベンの  $\pi\pi^*$  状態における光異性化分岐過程の解明を目指し、三重項状態を参照状態として励起状態を計算するスピン反転時間依存密度汎関数法(SF-TDDFT)[6]に基づく AIMD 法を適用した。SF-TDDFT では、三重項状態も解として得られることに加え、配置の不足から一重項・三重項・五重項状態の混合状態が多数得られるため目的とする状態を追跡することが困難であった。本研究では目的の状態を追跡する状態固定の方法を新たに導入し、精度をそれほど落とすことなくコストを削減した効率的 AIMD 手法を開発した。

【計算結果】 シススチルベンに対する Franck-Condon 領域からの最急降下経路は、光異性化の主生成物であるトランス体ではなく、環化生成物 DHP へとつながった。一方 AIMD 計算から得られた分岐比はトランス : DHP = 35 : 13 と実験結果をよく再現したため、シススチルベンの光異性化過程はダイナミクスが支配していることが明らかとなった。Franck-Condon 領域でのポテンシャル勾配の方向は C=C ねじれ方向を向いており、光異性化の初期過程では C=C ねじれ方向の運動が加速される。一方、ポテンシャル曲面の解析から、DHP からトランス体へと向かう領域のポテンシャル曲面がかなり平坦になっていることがわかった。すなわち、異性化の初期過程で得られた C=C ねじれ方向の運動エネルギーにより、多くの古典軌道が低い遷移状態を容易に越えることが可能となり、その結果トランス体が有利に生成することが示された。手法とシススチルベンの光異性化機構の詳細については当日報告する。

### 【引用文献】

- [1] H. Petek, et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science*, **322**, 1073 (2008).
- [3] T. Nakamura, S. Takeuchi, T. Taketsugu, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 6225 (2012).
- [4] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 7901 (2011).
- [5] I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 4973 (2013).
- [6] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).

