

## TDDFT の実時間発展形式による光異性化のフェムト秒ダイナミクスの理論的研究

(物材機構、NEC 基礎研\*) 小山紀久、館山佳尚、宮本良之\*、大野隆央

[序] 光異性化を示す代表的な分子であるアゾベンゼン( $C_{12}H_{10}N_2$ )は光駆動スイッチをはじめとする分子デバイスの基本構成要素として期待されている。しかしながらその異性化反応は非常に高速であるため、近年の時間分解分光技術の著しい発展を持ってしてもそのメカニズムの解明はなされていないのが現状である。Lednevらはフェムト秒紫外-可視分光によってトランスアゾベンゼンの $S_2$ 励起後に観察される400nm付近のピークをN=N周りのねじれ構造と対応づけ、回転メカニズムに従って異性化するとした。[1] 一方Fujinoらは $S_2$ 励起後のN=N振動数が基底状態とあまり変わらないことからN=N周りでのねじれは起こらず、 $S_1$ 状態に遷移した後に反転メカニズムに従って異性化すると結論づけた。[2] これらの実験では同様の結果が得られているにもかかわらず、導かれる光異性化メカニズムに関してはコンセンサスが得られていない。そこで我々は時間依存密度汎関数理論(Time-dependent density functional theory, TDDFT) [3]に基づく理論的アプローチによってトランスアゾベンゼンの光異性化のダイナミクスを計算し、そのメカニズムに関する検討を行ったので報告する。

[計算手法] 我々は、TDDFTに基づいて波動関数の実時間発展(Real-Time- Propagation, RPT) を計算することによって系の電子-イオンダイナミクスを求めている。特筆すべきはこの波動関数の時間発展演算子に対して拡張型のsplit-operator法を適用していることである。[4] その結果、数値的安定性が大きく向上し、フェムト秒オーダーで数値的不安定に陥りやすかったというこれまでの問題を解決している。初期構造としては基底状態のトランスアゾベンゼンの構造を用いた。まだ初期電子状態としては、Kohn-Sham軌道の占有数を変更してself-consistent計算を行うことにより $n$  \* ( $S_1$ 励起)、 \* ( $S_2$ 励起) 各励起のFrank-Condon状態を近似している。電子状態の時間発展はKohn-Sham軌道を上記のsplit-operator法で実時間発展させることによって求める。一方、イオンは古典的に取り扱い、Newton方程式に従って時間発展させることにより求める。

[結果と考察] まず $S_1$ 励起に関しては励起後 500fsecまでの計算を行った。励起直後にC-N振動が発生し、その後N=N振動、ならびにフェニル基内ボンドの振動が誘発される。注目すべきは励起直後から二つのN原子が同じ方向に面外運動を開始し、N=N周りにおいてねじれを生じることである。時間と共にそのねじれ角は増加し、約 280fsecではねじれ角が $90^\circ$ まで達する。結果として $S_1$ 励起後は回転メカニズムに従ってシス体へと遷移するという結論を得た。得られたボンド長ならびにボンド角の時間発展から各ボンド長、ボンド角に関して振動解析を行ったところ、N=N、C-N振動数はそれぞれ1421/cm、1122/cmと与えられた。これらは実験値(1428/cm、1130/cm)と非常に良く一致している。これはFrank-Condon励起後の $S_1$ ポテンシャルエネルギー面を良く記述できていることを示しており、TDDFTでは正しい初期状態が与えられれば

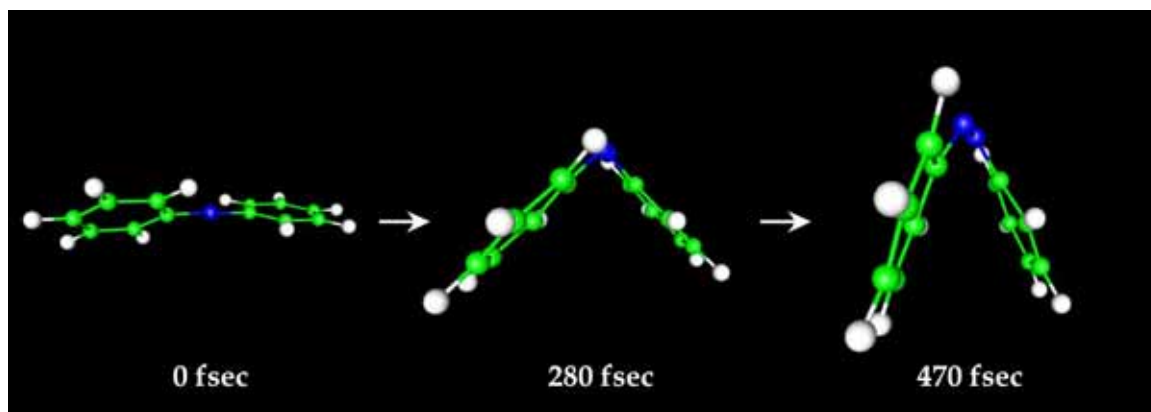


図 1:  $S_1$ 励起後のトランスアゾベンゼンの構造変化

その後の電子状態が厳密に得られることを考慮すると、今回のFrank-Condon状態の近似が悪くないことを示唆していると考えられる。得られた $S_1$ 励起状態のN=N振動数はC-N=N-C角の大きなねじれにもかかわらず基底状態の値(1430/cm)との差は小さい。このことは基底状態との小さな振動数差は反転メカニズムの根拠とならないことを示している。

続いて $S_2$ 励起に関しても 200fsecまで同様の計算を行った。励起直後にN=N振動が発生し、その後フェニル基の回転が発生するものの、骨格のC-N=N-C構造は 200fsecまで平面性を維持し続ける。一方、電子状態は励起直後から非常に不安定な振る舞いを見せる。Kohn-Sham軌道エネルギーの時間発展を見ると、励起後HOMOとHOMO-1 レベルが非常に短い周期で振動し、急速に接近、交差を繰り返す。その時のハミルトニアン行列中の非対角項をモニターしたところ、これらのレベルに対して大きな値を示していることが分かった。これは励起後の初期段階で断熱ポテンシャル面からずれること示しており、遅くとも 90fsecまでには $S_1$ 状態に遷移する可能性が高いことが分かった。

- [1] I. K. Levnev *et al.* Chem. Phys. Lett. **270**, 68 (1998).
- [2] T. Fujino and, T. Tahara, J. Phys. Chem. A **104**, 4203 (2000).
- [3] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [4] O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B **59**, 2579 (1999).

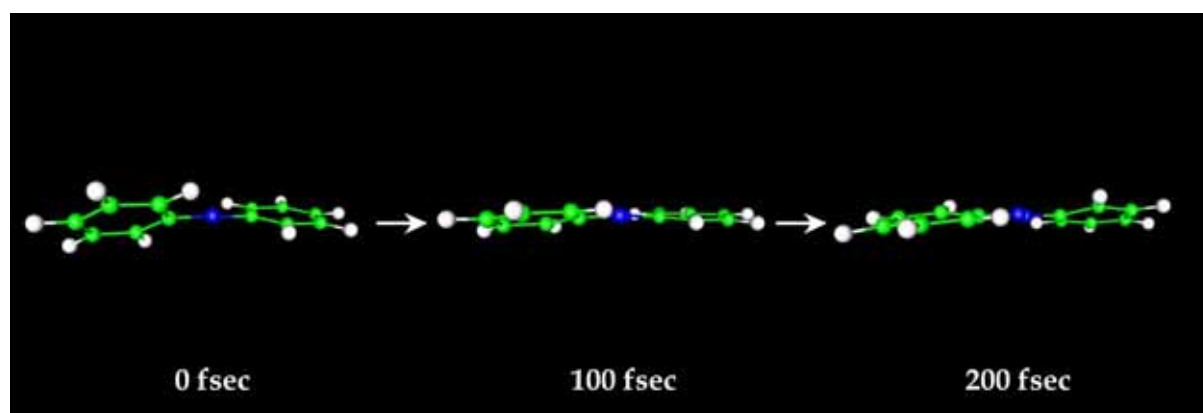


図 2:  $S_2$ 励起後のトランスアゾベンゼンの構造変化