シアニン色素1122Cの光異性化反応経路解析

[1]北大院総合化学，[2]北大院理，[3]北大WPI-ICReDD
○峯岸佑典[1]，斉田謙一郎[2]，武次徹也[2,3]

【序】シアニン色素 1122C は Fig. 1 に示す構造の分子であり、光励起によって trans 体から cis 体へと異性化することが知られている[1]。異性化は分子中央にあるメチン部分のねじれ角が変化することで生じる。本研究では、1122C の励起状態反応経路を探索することで trans-cis 光異性化反応経路を解析した。

【結果】単成分人工力誘起反応（SC-AFIR）法により、電子基底状態（S_0）における安定構造を網羅探索した。具体的には、まず密度汎関数強束縛（DFTB）法を用いて系統的探索を行い、得られた構造を ωB97XD/6-31G(d) レベルの DFT 法で構造最適化した。その結果 trans 体では 3 つ、cis 体では 6 つの安定構造（S_0-MIN）が得られた。得られた各構造について TD-ωB97XD/6-31G(d) レベルの励起状態計算を行い、励起状態のキャラクターを解析した。trans/cis 体すべての構造で $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移の振動子強度 f が大きかったため、第一励起状態（S_1）に光励起されると判断した。Franck-Condon 領域を始点として $S_1(\pi\pi^*)$状態における meta-IRC（非停留点からの最急降下経路）計算を行った結果を Fig. 2 に示す。trans/cis 体ともに同一のエネルギー極小構造（S_1-MIN）に収束した。S_0-MIN(trans)、S_0-MIN(cis)、S_1-MIN におけるメチン部分のねじれ角 φ はそれぞれ 156.73°、38.51°、85.71°であった。S_1 状態の meta-IRC はフラットな形状をしており、励起状態ダイナミクスにおいて 1122C が幅広い構造分布をもつことを示唆する。また、S_0 状態において S_0-MIN(trans) と S_0-MIN(cis) をつなぐ DS-AFIR 計算（2 点間の AFIR 計算）も行い、基底状態における熱異性化経路も求めた（Fig. 2）。

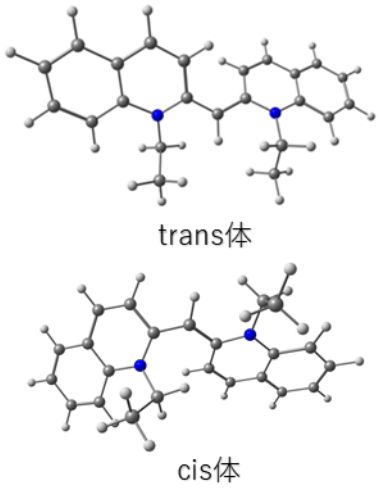

Fig. 1. 1122C の構造.

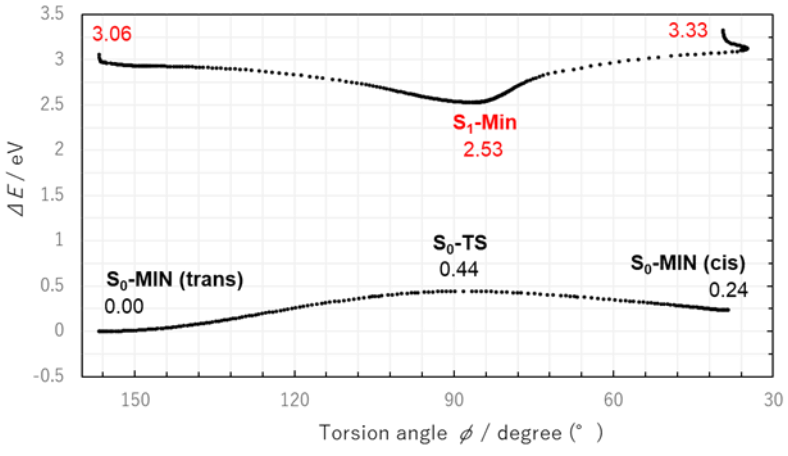

Fig. 2. trans-cis 異性化に対する反応経路.

【参考文献】

[1] Dietzek, B.; Yartsev, A.; Tarnovsky, A. N. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4520-4526.