

シアニン色素1122の励起状態反応経路探索とダイナミクス

¹北大院総化, ²北大院理, ³北大L-Station, ⁴北大WPI-ICReDD

○峯岸 佑典¹, 齊田 謙一郎², 堤 拓朗^{2,3}, 武次 徹也^{2,4}

【序】シアニン色素 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine (1122C, Fig. 1) は光励起後, 分子中央のメチン部分のねじれ角が変化することで *trans* 体から *cis* 体へ異性化する[1]。本研究では励起状態反応経路の探索を行い *trans-cis* 光異性化反応経路を解析した。さらに *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算により反応初期の動力的効果を調べた。

【結果】第1励起状態 (S_1 状態) において, *trans/cis* 体それぞれの Franck-Condon (FC) 構造を始点とした *meta*-IRC (非停留点からの最急降下経路) 計算を行ったところ, どちらも同一のエネルギー極小構造 (S_1 -MIN^{tw}) に到達した。*trans* 体の S_1 状態 *meta*-IRC は, 最初は C_2 対称性を保つねじれの経路であるが途中で片側がねじれる方向へ向かう (*path1*)。一方, 分子の C_2 対称性を保ったままねじれていく経路も存在することが分かった (*path2*)。この経路を辿ると, もう一つのエネルギー極小構造 (S_1 -MIN^{C2}) に到達する。 S_1 -MIN^{tw} と S_1 -MIN^{C2} をつなぐ IRC も存在することも分かった (*path3*)。これらの経路を Fig. 2 に図示した。経路上の全領域におけるエネルギー変化は 1 eV 未満と小さいため, S_1 状態のポテンシャル面 (PES) はフラットな形状であることが示唆される。また, S_1 -MIN^{tw} および S_1 -MIN^{C2} における S_1 - S_0 エネルギー差はそれぞれ 1.75 eV, 0.35 eV であり, S_0 状態への内部転換は S_1 -MIN^{C2} 近傍で効率的に起こると考えられる。TDDFT 計算に速度ベレル法 (時間ステップ 1 fs) を組み合わせた AIMD シミュレーションを行ったところ, 各トラジェクトリはおおよそ *meta*-IRC (*path1*) に沿って運動し 1 ps 以内に S_1 -MIN^{tw} 近傍へ到達したが, 分子がねじれ始める時間がトラジェクトリ毎に異なるため, 分子集団としては S_1 状態 PES 上に広く分布する様子も見られた (150 fs におけるスナップショットを Fig. 2 に示す)。*path2* を通って S_1 -MIN^{C2} に到達するトラジェクトリは存在しなかった。当日は計算詳細に加え, 分光実験との対応についても報告する。

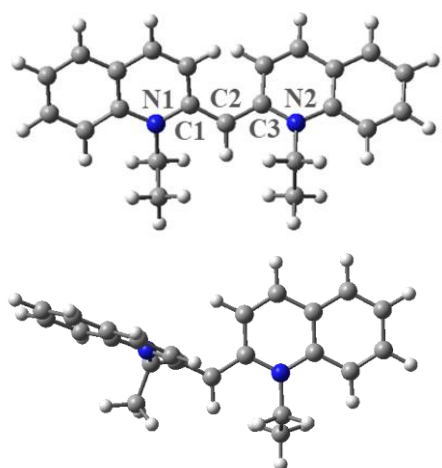


Fig. 1. Structures of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine (1122C): Franck-Condon structure S_1 -FC of *trans* isomer (upper) and twisted stable structure S_1 -MIN^{tw} (lower).

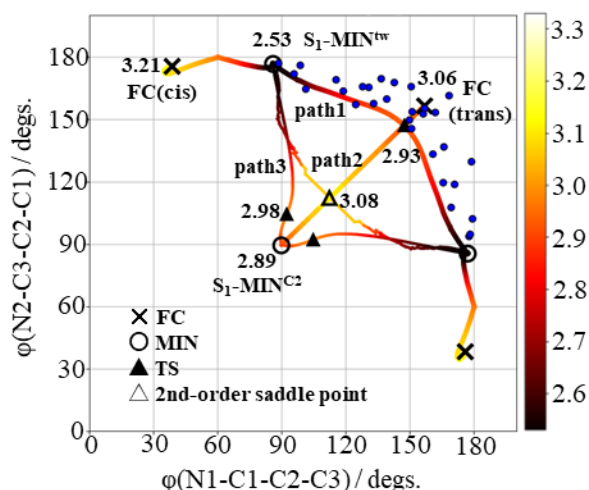


Fig. 2. Snapshot at 150 fs of 30 trajectories (blue dots) started from S_1 -FC of *trans* isomer. IRCs and *meta*-IRC in the S_1 state colored by energy (in the unit of eV) are also plotted.

[1] B. Dietzek, A. Yartsev, A. N. Tarnovsky, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4520 (2007).