

## 4A03

# 半古典理論を用いた励起状態動力学：ビスインドリルマレイミド誘導体の蛍光過程

(<sup>1</sup>九大院理,<sup>2</sup>上智大院理工,<sup>3</sup>レプデフ物理研,<sup>4</sup>九大院薬) ○齊田 謙一郎<sup>1,2</sup>, Alexey D. Kondorskiy<sup>3</sup>, 中園学<sup>4</sup>, 財津潔<sup>4</sup>, 南部伸孝<sup>2</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

**【序】** ビスインドリルマレイミド (図1) をはじめとするビスインドリルマレイミド誘導体は著しいストークスシフトを伴う蛍光を示し、発光分析試薬や赤色 LED などへの利用が有用視されている化合物である。また、電子供与基となり得るインドール基と求電子性をもつマレイミド基が分子内に存在することから、分子内電荷移動 (ICT) に対する興味も持たれている。ビスインドリルマレイミド誘導体における ICT の有無はしばらく議論の的となっていたが [1], 我々は量子化学計算をもとに、双方の主張を矛盾なく説明することに成功した [2]。非プロトン性極性溶媒中で優先的に存在する、インドール部位の NH 基からプロトンが脱離した 1 価アニオンは、ICT を示し溶バトクロミズム特性を矛盾なく説明する。その一方で、このアニオンにおける電子励起状態のポテンシャルエネルギー面の最小エネルギー経路は、脱プロトン化したインドール環のねじれ角に対する関数として描けるのだが、ポテンシャルの極小点に向かうにしたがって振動子強度がゼロに近づき、実験と一見矛盾する。そこで、動力学計算により励起状態ダイナミクスを詳細に検討する必要がある。電子状態間の遷移を記述するには量的に取り扱う必要があるが、ビスインドリルマレイミド分子は約 40 原子で構成される系であるので、量子動力学計算を実施することは現実的に困難である。その問題を乗り越える 1 つの方法として、我々は量子現象を再現可能な半古典論を提案する。

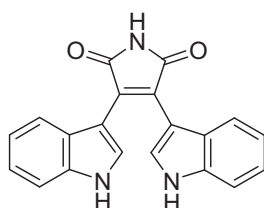


図1. ビスインドリルマレイミド分子.

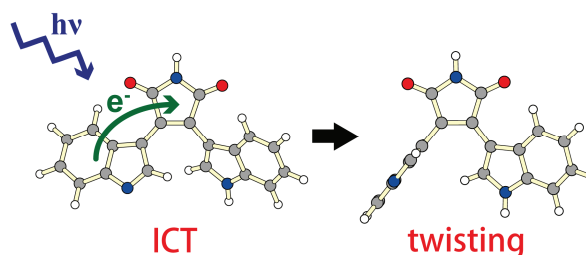


図2. 分子内電荷移動 (ICT) を伴う電子遷移とねじれ.

**【理論】** Ehrenfest の定理によると波束の運動は古典的に取り扱えるため、Herman と Kluk により提案された半古典論に基づく凍結ガウス関数の時間発展法 [3] を用いると、時刻  $t$  における核の波動関数  $|\Phi(t)\rangle$  は次式より求められる。

$$|\Phi(t)\rangle = \int \frac{d\mathbf{q}_0 d\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^N} |g_{\gamma, \mathbf{q}, \mathbf{p}}\rangle C_{\gamma, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t}\right] \langle g_{\gamma, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0} | \Phi(0) \rangle \quad |g_{\gamma, \mathbf{q}, \mathbf{p}}\rangle = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{N}{4}} e^{-\gamma(\mathbf{R}-\mathbf{q})^2 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{q})}$$

つまり  $t=0$  の核の波動関数を凍結ガウス関数  $|g(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)\rangle$  で展開し時間発展させ、作用積分  $S_{\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t}$  を古典軌道に沿って求める ( $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$  はそれぞれ運動量, 座標). これにより求められる自己相関関数

$A(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$  を時間とエネルギーの間で Fourier 変換すると半古典スペクトルが得られる。しかしながら Herman と Kluk の理論では単一ポテンシャル曲面上を断熱発展するにとどまる。そこで我々は、電子状態間の遷移（非断熱遷移も含む）およびトンネル現象を扱うための R-行列伝播法を組み込んだ新たな方法を考案した。特に、散乱理論で用いられる Møller 演算子による定式化を用いると、古典軌道を基に時間発展演算子をシンプルな表現で導くことができる。また通常、波束発展法では決定されたポテンシャル面上で波束を進展させるが、大自由度系では困難であるので、古典軌道に沿った各座標位置で量子化学計算を行いポテンシャル面の一次微分（および二次微分）を求める。換言すれば、各軌跡に対しては正確に量子化学計算を行う。今回ビスインドリルマレイミドに対する電子状態計算の部分に、MOLPRO 2006.1 プログラムパッケージで利用できる 2 次の多配置参照摂動展開法（CASPT2 法）を組み込み、動力学計算を実施した。

**【結果と考察】** 我々の方法の妥当性を確認するために、まず厳密な量子動力学計算が可能な 3 原子系である  $\text{H}_2\text{S}$  分子に上記を適用した。 $\text{H}_2\text{S}$  の光解離には非断熱遷移が関係するので、良いベンチマークとなる。従来の半古典計算では図 3 に示したように長時間領域で自己相関関数が過大評価されている（結果、スペクトルは誤ったものとなる）が、我々の半古典計算では図 4 に示すように、わずか 320 軌道の積算で厳密な量子計算と遜色ないスペクトルが得られた。もちろん積算する軌道の数を増やせばより良くなるが、本方法では少ない軌道数でも程度の良い結果を得られることが確認された。電子状態計算が律速となるビスインドリルマレイミドのような大自由度系では長所となる。これらの結果により、本方法が量子現象を再現可能な半古典論であることが示された。そこで、本手法によるビスインドリルマレイミド分子の励起状態ダイナミクス計算を行った。その詳細は講演で報告する。

#### 【参考文献】

- [1]. (a) Kaletas, B.K.; Mandl, C.; van der Zwan, G.; Fanti, M.; Zerbetto, F.; De Cola, L.; König, B.; Williams, R. *M. J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6440; (b) Kosower, E. M.; de Souza, J. R. *Chem. Phys.*, **2006**, *324*, 3.
- [2]. Saita, K.; Nakazono, M.; Zaitzu, K.; Nanbu, S; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8213.
- [3]. Herman, M. F.; Kluk, E.; *Chem. Phys.* **1984**, *91*, 27.

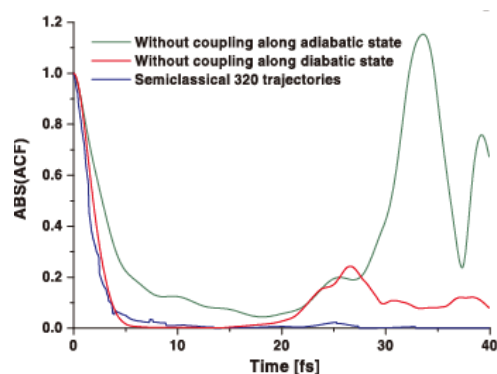


図 3. 異なる近似法で求めた自己相関関数の絶対値。青で描かれたものが本方法。

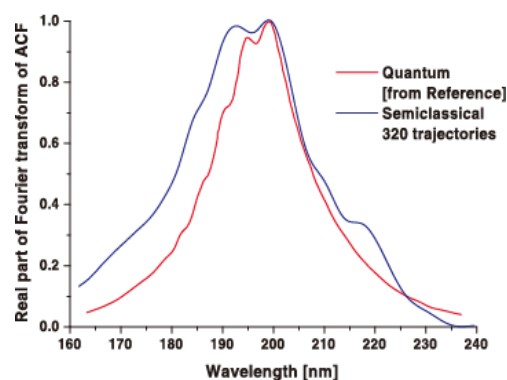


図 4. 理論吸収スペクトル。赤で描かれたものは厳密に取り扱ったもので、青で描いたものが本方法によるスペクトル。