

## インドリルマレイミドの光物理過程における理論的研究

<sup>1</sup>上智大院理工,<sup>2</sup>九大院薬) ○村上龍大<sup>1</sup>, 齊田謙一郎<sup>1</sup>, 中園学<sup>2</sup>, 南部伸孝<sup>1</sup>

**【序】** インドリルマレイミド (図 1) の光吸収・発光特性について量子化学計算と半古典動力学計算により検討した。いくつかの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。また分子内に電子ドナーであるインドール基と電子アクセプターであるマレイミド基を有するため、分子内電荷移動 (ICT) 反応に対する興味も持たれている。我々は最近、2つのインドール環がマレイミドによって架橋されたビスインドリルマレイミド誘導体 (BIM) において ICT 反応が生じているとの結論を報告した[1]。BIM では、脱プロトン化したインドール基のねじれ運動が励起状態ダイナミクスに大きな影響をもたらすこと、さらに2つのインドール基の片方のみで ICT 状態の電子構造の描写が十分であることが明らかとなった。それ故インドリルマレイミド分子は BIM の基本骨格として考えられる。一方 BIM と異なり、ねじれ運動が他方のインドール環による空間的制約を受けないので、励起状態ダイナミクスに違いが見られる可能性がある。このように ICT とねじれ運動、励起状態ダイナミクスの関係を詳細に検討するのに適した系である。

**【手法】** インドリルマレイミド分子の電子基底状態および最低電子励起状態に対して2次の多配置参照摂動展開法 (CAS-PT2 法) による分子構造最適化計算を実施し、吸収および発光を与えている化学種の帰属を行った。基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用いた。分子軌道の決定には3状態平均の多配置参照 SCF 計算を行った。一方、電子励起状態での異性化および発光過程を探索するために、二つの方法 (1) 古典軌道 Surface-Hopping (TSH) 法 および (2) 半古典凍結ガウス波束発展法 を用いた。両方法とも量子化学計算を行い、ポテンシャルエネルギーおよびポテンシャルエネルギーの座標に関する一次微分値を求めながら、予想される非断熱遷移過程を考慮した光異性化過程のダイナミクスを行うことが可能である。

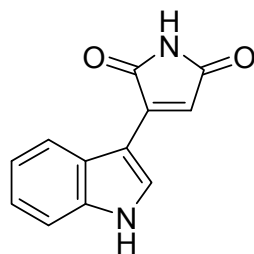


図 1. インドリルマレイミド分子.

**【結果と考察】** 我々の計算結果は、実験スペクトルとよい一致をみた。表 1 で見られるように、アセトニトリルで観測された2つの最大吸収は、 $IM^2(270\text{ nm})$ の  $S_2-S_0$  励起と  $IM^2(396\text{ nm})$ の  $S_1-S_0$  励起で一致するので、アセトニトリル中では  $IM^2$  が存在すると示唆する。また、図 2 からわかる

ように TSH 法により得られた古典軌道は、約 4 fs 付近に急激な段差があることから、非断熱遷移を起こしていることが示されている。つまり、光を吸収後、速やかに非断熱遷移を起こし、 $S_1$  状態へ無輻射遷移を起こしていることとなる。詳細は、講演にて発表する。

表 1. インドリルマレイミドの両方が脱プロトン化した 2 価のアニオン種 ( $IM^{2-}$ ) の  $S_0$  状態の最安定構造における  $S_1$ - $S_0$ 、 $S_2$ - $S_0$  垂直励起エネルギーと振動子強度。

	電子状態	エネルギー ( $cm^{-1}$ )	振動子強度	$\lambda$ (nm)	
				理論値	実測値. <sup>a</sup>
$IM^{2-}$	$S_0$	0			
	$S_1$	25766	0.1826	388	396
	$S_2$	33738	0.3559	296	270

<sup>a</sup> $1.0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>CN 溶媒でのデータ

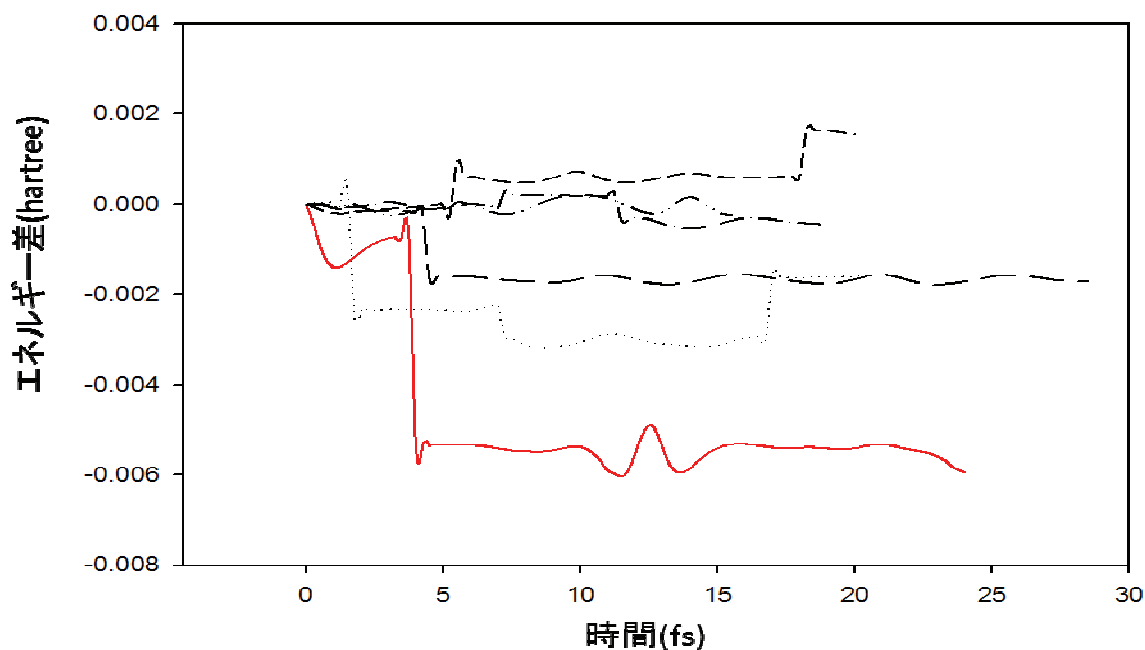


図 2. IM 分子の古典軌道計算による  $S_2$  状態と  $S_1$  状態間のエネルギー差の時間変化

#### 【参考文献】

- [1]. K. Saita, M. Nakazono, K. Zaitzu, S. Nanbu, H. Sekiya, *J. Phys. Chem.*, **A113**, 8213-8220(2009).
- [2]. B. K. Kaletas, H. C. Joshi, G. van der Zwan, M. Fanti, F. Zerbetto, K. Goubitz, L. De Cola, B. König, R. M. Williams, *J. Phys. Chem.*, **A109**, 9443-9455 (2005).
- [3]. M. Nakazono, A. Jinguji, S. Nanbu, R. Kuwano, Z. Zheng, K. Saita, Y. Oshikawa, Y. Mikuni, T. Murakami, Y. Zhao, S. Sasaki, K. Zaitzu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, in press.