

溶液中における 10-Hydroxybenzo[h]quinoline の
励起状態分子内プロトン移動に関する理論的研究

(分子研¹, 学振 PD², 総研大³) ○東 雅大^{1,2}, 斉藤 真司^{1,3}

近年、分光技術の進歩により、非常に速い励起状態反応に付随するコヒーレントな振動状態を直接観測することが可能になった。その 1 つの例として、シクロヘキサン中における 10-Hydroxybenzo[h]quinoline (10-HBQ) の励起状態プロトン移動反応(ESIPT)が挙げられる。この系は、約 20 fs で ESIPT を起こし、その後いくつかのモードで緩和時間の異なるコヒーレントな振動が観測されることが知られている([1]、図 1)。しかし、そのダイナミクスの詳細はよく分かっていない。一方、このような現象を理論的に取り扱うことは、近年計算機環境が劇的に進歩したにも関わらず、未だ非常に困難である。その理由として、励起状態の電子状態計算コストが非常に高いために、信頼出来る計算精度と十分な統計平均を両立することが非常に困難なことが挙げられる。

その困難を克服するために、我々は Electrostatically-Embedded Multi-Configuration Shepard Interpolation (EE-MCSI)法[2]を用いた。EE-MCSI 法は、凝縮相中の反応における大域的なポテンシャルエネルギー面を効率良く生成することが可能な手法である。EE-MCSI 法を用いることで、10-HBQ の励起状態での分子動力学(MD)シミュレーションを効率良く行うことが可能となる。MD シミュレーション中における EE-MCSI 法による計算誤差は、参照とした電子状態計算(LC-BOP)と比較して 0.5 kcal/mol と非常に小さかった。10000 本の 10 ps の ESIPT MD シミュレーションから得られた励起状態と基底状態のエネルギー差の振動部分のスペクトルを実験から得られたもの[1]と共に図 2 に示す。スペクトルの形状や各振動モードの緩和時間は実験と良く一致した。さらに、各振動モードがどのように励起されているか、また、溶媒がダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについても調べた。詳細は当日議論する。

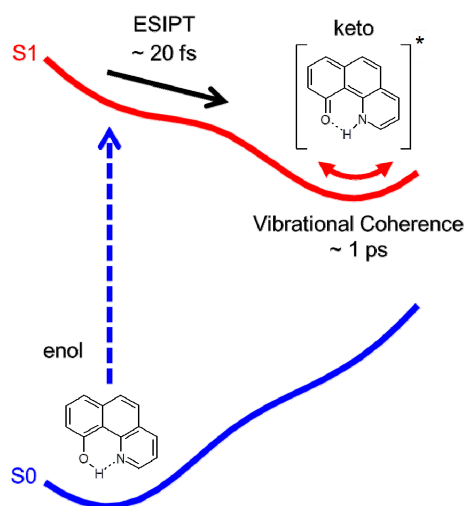


図 1 : 10-HBQ の ESIPT

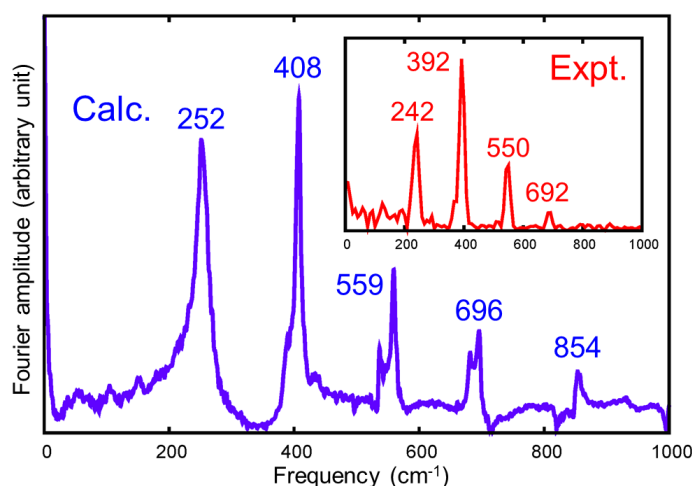


図 2 : シミュレーションから得られたスペクトル

[1] Takeuchi, S.; Tahara, T., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10199

[2] Higashi, M.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 790