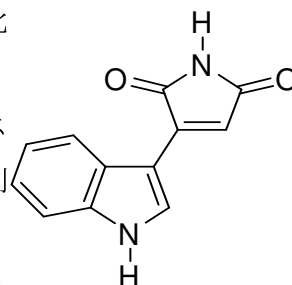


3E07

量子化学計算と半古典動力学によるインドリルマレイミド誘導体の光物理過程に関する理論的研究

(¹上智大院理工,²京大福研セ) ○村上龍大¹, W. C. Chung², 石田俊正², 南部伸孝¹

【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。インドリルマレイミド (IM) 誘導体は DMF やアセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒中で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、IM は DMF とアセトニトリル溶媒中において、発光強度は DMF 中の方がアセトニトリル中より強いことがわかっている [1]。そこで、溶媒中で異なるアニオン種として IM が存在すると想



定してインドール基から脱プロトンした分子 (IM['])、マレイミド基から脱プロトンした分子 (IM^{''}) および両方の部位から脱プロトンした分子 (IM²⁻) の 3 つのアニオン種を考慮し、電子状態計算 (CASPT2/cc-pVDZ) を行った [1]。しかしながら、吸収極大値の相違が 3 つのアニオン種に見られないため、どのアニオン種が発光に大きく寄与するか判断されず、また S₁ 状態の安定構造からの発光を垂直遷移と仮定した場合、理論遷移エネルギーが実験値と大きく異なっている。そこで、*ab initio* 分子動力学 (MD) 法による励起状態動力学計算により、発光・無輻射過程を探索した。

【手法】 3 つのアニオン種に対して、S₀ 状態の振動波動関数をウィグナー分布に仮定し初期構造を決定し、垂直励起で S₁ 状態に遷移させてトラジェクトリ計算を行った。まず乱数により発生させたある初期構造を基に、時刻ゼロにおける Dunning の cc-pVDZ 基底関数を用いた 3 状態平均の CASSCF 法により電子状態計算を行い、原子核に働く力を求め、時間ステップ分 velocity-Verlet 法に基づき原子核を運動させる。このような方法により電子状態計算を“on-the-fly”で実施しながら MD 計算を行った (図 2)。励起状態から基底状態への遷移が予想されるため、Tully の提唱した古典軌道ホップ法 (TSH 法) [2]を用い、

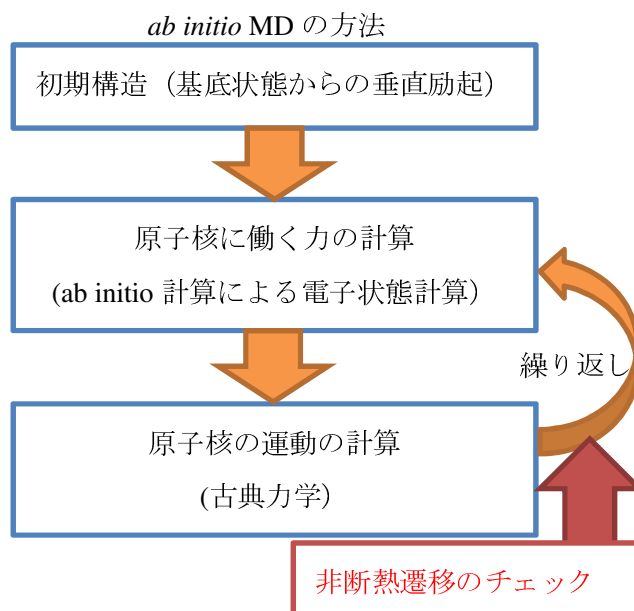


図 2. *ab initio* MD 法の概略模式図

毎ステップ (0.25 フェムト秒) に非断熱遷移が起こるかどうかをチェックしながら、遷移が起こる際には、Zhu-Nakamura の公式を用いて、非断熱遷移を正確に取り扱う。

【結果と考察】 図 3a のように IM' は 20 fs 以内に多くの古典軌道が S_0 状態へ非断熱遷移し、約半数のトラジェクトリが S_1 状態に留まった。図 3b のように IM'' は励起後すみやかに S_0 状態へ非断熱遷移する一方、図 3c のように IM^2 ではほとんど S_1 状態に留まった。これより IM' 及び IM^2 が発光に寄与し、 IM'' は発光に寄与しないことが示唆された。さらに、 IM^2 と IM' のトラジェクトリの S_0 - S_1 状態間の非断熱遷移の数より IM^2 が DMF、 IM' がアセトニトリル溶媒中でそれぞれ支配的であると考察した。ところで、 IM' の S_0 状態の安定構造と S_1 状態の極小点では平面構造だが、 S_1 - S_0 状態間の最もエネルギーの低い位置にある円錐交差における構造は、インドール環とマレイミド環が大きくねじれる。しかしながら、TSH 法により判明した非断熱遷移を起こしたときの非断熱結合ベクトル (図 4a) からわかるように、ベクトルの主な方向はインドール基の 5 員環の伸縮方向である。さらに、非断熱遷移を起こす大きな原因は、脱プロトンしたインドール部位の CN 基の結合長の伸縮である。このことは、 S_1 - S_0 状態間の最低円錐交差に達する (2 面角がねじれる) 前に S_0 状態への非断熱遷移が起こることを強く示唆した。同様に、 IM'' はマレイミド部位の CN 基の結合長の伸縮が非断熱遷移を起こす大きな原因があることが判明した。

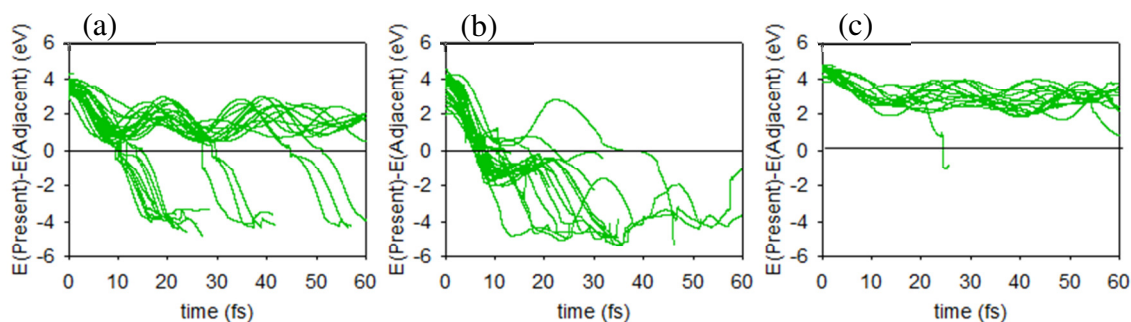


図 3. S_1 状態へ垂直励起後の各トラジェクトリの S_0 - S_1 状態間のポテンシャルエネルギー差の時間変化 (a) IM' (b) IM'' (c) IM^2

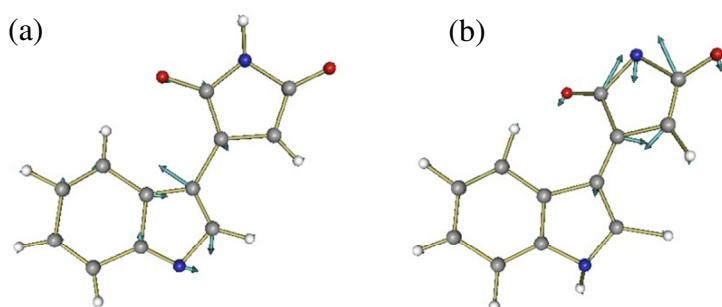


図 4. 基底状態へ非断熱遷移を起こすときの非断熱結合ベクトル (a) IM' (b) IM''

【参考文献】

- [1]. M. Nakazono et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9783-9793(2010).
- [2]. Tully, *J. Chem. Phys.*, **2**, 1061 (1990).