

クマリン 151 の光励起緩和過程に関する溶媒効果の理論的研究
(北大院総化¹, 北大院理²) ○山口駿¹, 中山哲², 武次徹也²

【緒言】

ベンゾピラン環にアミノ基が付加した化合物群であるアミノクマリンは、ソルバトクロミズムを呈するなど特徴的な光学的性質を有しており、溶媒センサーなどへの応用が期待されている。特にアミノクマリンの中でも比較的シンプルな構造であるクマリン 120(C120)とクマリン 151(C151)は、蛍光量子収率が無極性溶媒中では小さく、極性溶媒中で大きいという他のアミノクマリンと全く逆の性質を持つため、その分光学的性質の解明に向けて、理論・実験の両面で活発な研究が行われている。これまでに、分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)状態を経由し、基底状態と励起状態の円錐交差点(Conical Intersection: CI)を通して緩和するモデルなどが提案されているが、溶媒効果を含めた分子論的な光励起緩和機構の詳細は未解明のままである。そこで本研究では、C151 に対して量子化学計算による励起状態の構造決定、QM/MM 法を用いた溶液中での *ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションを行い、光励起後の電子状態の変化とダイナミクスの詳細を明らかにし、励起緩和過程における溶媒効果を議論する。

【計算手法】

C151 に対して CASSCF 法により基底状態(S_0)、第一励起状態(S_1)、第二励起状態(S_2)における構造最適化計算を行い、CASPT2 法を用いてエネルギーの評価を行った。また、各電子状態のポテンシャル曲面が交差する CI の構造を求め、主要な点を線形補間によってつなげ、大まかなポテンシャル曲線を得ることで、光励起後の緩和過程の経路に対しての情報を得た。

更に、C151 について QM/MM 法を用いた AIMD 計算を行った。QM/MM 法は、反応に直接関与する分子のみを量子力学的に扱い、その他の分子の相互作用については分子力学的に扱う手法である。QM 部分の電子状態を取り扱うハミルトニアン H_{eff} は、中心となる分子の H_{QM} と周囲の溶媒分子との相互作用である $H_{\text{QM/MM}}$ の足し合わせで表現され、系の全エネルギー E_{eff} は、

$$E_{\text{eff}} = \langle \Psi | H_{\text{eff}} | \Psi \rangle + E_{\text{MM}}$$

で求められる。ここで E_{MM} は溶媒分子間の相互作用エネルギー、 Ψ は溶質分子の波動関数である。

QM/MM 法における量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては CASSCF 法 (6 電子 6 軌道) を採用した。溶媒としては、水・メタノール (極性プロトン性)、アセトニトリル (極性非プロトン性)、ヘキサン (非極性非プロトン性) を計算対象とし、水には SPC/F、それ以外の溶媒については AMBER の力場を用いた。また、吸収スペクトルと発光スペクトルの計算も行い、その際には CASPT2 法を用いた計算も行った。

【結果】

気相中での基底状態安定構造を求めた後、励起状態の計算を行ったところ、 S_1 は局所励起 (LE) 状態であり、 S_2 は ICT 状態となっており、 S_1 よりも S_2 への励起への振動子強度の方が大きいことが分かった。また、それぞれの状態と基底状態間の CI 構造を求めた。ポテンシャル曲面の概略図を図 1 に示す。

QM/MM-MD 法により、基底状態で平衡化を行った後、いくつかの点で励起状態計算を行ったところ、水溶液中では ICT 状態のエネルギーが安定化し、 S_1 のポテンシャル曲面が大きく変化することがわかった。無極性溶媒中では LE 状態と基底状態間の CI を経由して無輻射失活し、極性溶媒中では ICT 状態の極小構造付近に滞在し、蛍光を発する可能性があることを示した。

さらに様々な溶媒中での励起状態 QM/MM-MD 計算を行った。特に、水溶液中ではアミノ基が平面性を保ち、ICT 状態で平衡化されていることがわかった。ICT 状態での Dipole Moment は約 20Debye と非常に大きいこともわかった。

他の溶媒におけるダイナミクスの詳細や、吸収・発光スペクトル等は当日に報告する。

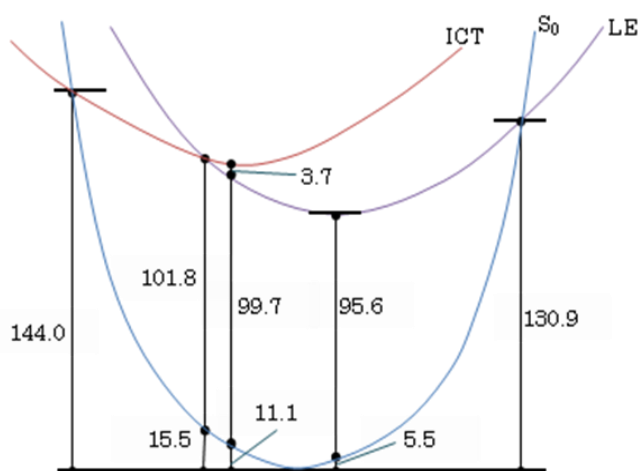
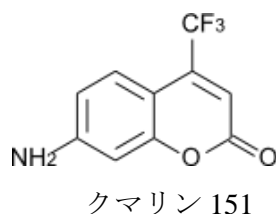


図 1: 気相中での C151 ポテンシャル曲面の概略図。数値の単位は kcal/mol。

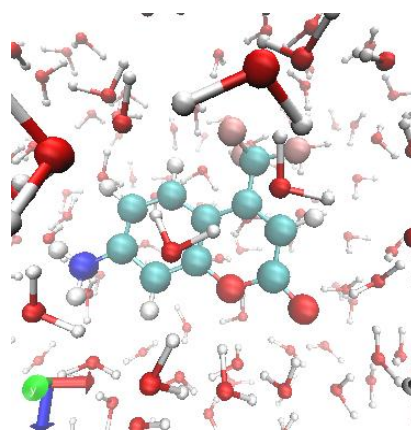


図 2: 水溶液中での C151 の AIMD 計算におけるスナップショット

【参考文献】

[1] Nad, S; Pal, H, *J. Phys. Chem. A*, **2001**,105, 1097.