

## 蛍光性分子の光化学動力学

(<sup>1</sup>上智大院理工,<sup>2</sup>レブデフ物理研<sup>3</sup>京大福研セ)

村上龍大<sup>1</sup>, Kondorskiy Alexey<sup>2</sup>, 石田俊正<sup>3</sup>, 南部伸孝<sup>1</sup>

## Photochemical dynamics of fluorescent molecule

(<sup>1</sup>Sophia Univ.,<sup>2</sup>Lebdev Phys. Inst.,<sup>3</sup>Kyoto Univ.)

Tatsuhiko Murakami<sup>1</sup>, Alexey Kondorskiy<sup>2</sup>, Toshimasa Ishida<sup>3</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

### 【序】

高選択的な蛍光を示す化合物は、化学、環境学、生物科学の分野で様々なアプリケーションとして興味を持たれている。高感度で選択的な蛍光プローブの理論的設計を行うためには光吸収、発光、波長、ストークスシフト、量子収率、エネルギー緩和、無輻射過程などの特徴的な情報を持つ光物理化学過程の解明が必要となる。しかしながら、いまのところ蛍光の量子収率をコントロールする光物理化学過程は十分に理解されていない。そこで本研究として、蛍光性分子について量子効果を取り入れた励起状態 *ab initio* MD 計算を行い、光物理化学課程を探索した。

### 【手法】

朱-中村公式に基づく trajectory surface hopping 法(ZN-TSH 法)により励起状態 *ab initio* MD 計算を行った。励起状態 *ab initio* MD 法は、電子状態を CASPT2/CASCSF 法により量子力学に基づき計算、原子核に働く力を求め、速度ベクトル法を用い、古典力学に基づき原子核を運動させていく“on-the-fly”の方法である。初期座標と初期運動量は、ゼロ点振動エネルギーの振動波動関数の形であるウィグナー分布を基に決定した。ゼロ点振動波動関数は基底状態において CASSCF 法によって得られた解析的ヘッセ行列を用いて計算した。励起状態から基底状態への遷移が予想されるため、ZN-TSH 法を用い毎時間ステップ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、ZN の公式を用いて非断熱遷移を正確に取り扱う[図 1]。ZN-TSH 法は、非断熱遷移を起こす可能性のある領域に trajectory が来たときに、散乱理論の式を使用し遷移確率を求めるという手法であり、TSH 法の散乱問題において、半古典 ZN 理論と組み合わせることにより、古典的禁制遷移も可能にすることができる。また、ZN-TSH 法では、有名な fewest switches TSH 法で発生する overcoherence 問題も生じない。

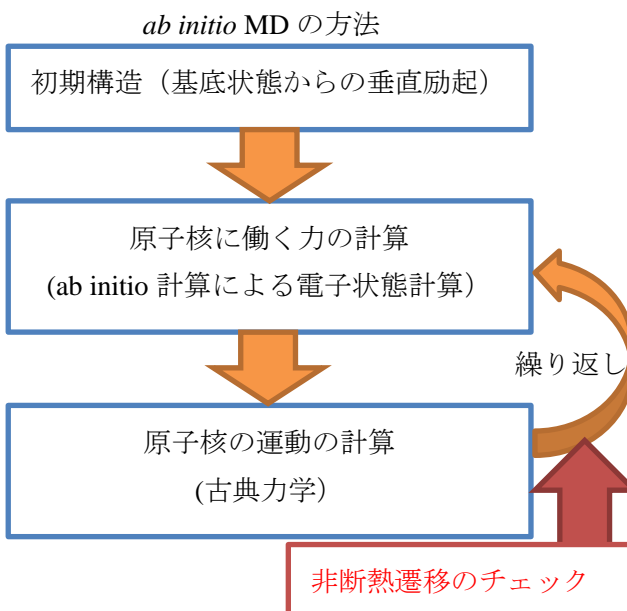


図 1. *ab initio* MD 法の概略模式図

さらに、ZN-TSH 法では欠落している位相情報を Herman と Kluk により提唱された凍結ガウス関数の(以下 HK-FG)時間発展法を応用し、量子効果を取り入れた。Herman と Kluk の方法は、核の波動関数をガウス関数で展開した波束を古典力学に従って伝播させるという方法であり、個々のガウス関数は時間発展の最中で変化しないので凍結ガウス関数と呼ばれる。核の波動関数は次式で表される。

$$|\Phi_m(t)\rangle = \int \frac{d\mathbf{q}_0 d\mathbf{p}_0}{(2\pi\hbar)^N} |g(\mathbf{q}_t, \mathbf{p}_t)\rangle C_{\mathbf{q}_0 \mathbf{p}_0, t} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{\mathbf{q}_0 \mathbf{p}_0, t}\right] \langle g(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) | \Phi_m(t=0)\rangle \quad (1)$$

時刻  $t$  における全波動関数は、個々のガウス関数の時間発展により得られた波動関数  $|\Phi_m(t)\rangle$  より以下の通り求められる。

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{r}; t) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{q}; t) \phi_n(\mathbf{q}, \mathbf{r})$$

そして、Tatchen らが最近提案した“poor person’s” HK-FG(PP-HK-FG)時間発展法を利用することで、式(1)の係数  $C$  の部分で表れるヘッセ行列を求める必要がなくなる。ZN-TSH 法では、式(1)で表れる初期座標・初期運動量、毎時間ステップの座標・運動量・運動エネルギー・ポテンシャルエネルギーを求めているので、この手法と組み合わせることにより、自己相関関数  $A(t) = \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle$  を求め、この自己相関関数をエネルギーと時間の間で Fourier 変換することにより理論吸収スペクトルを設計した。

### 【結果と考察】

蛍光性分子として、発光分析試薬や赤色 LED に興味を持たれているインドリルマレイミド(IM)[図 2]を主に取り上げた。IM は極性非プロトン性溶媒のアセトニトリル中で著しいストークスシフトを伴う蛍光を示す分子である。我々は最近、ZN-TSH 法により、IM 分子のインドール基とマレイミド基から脱プロトン化した 2 価のアニオン種(IM<sup>2-</sup>)が発光化学種であると帰属した<sup>1</sup>。IM<sup>2-</sup>の S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> 垂直励起エネルギーは 37840 cm<sup>-1</sup>(CASSCF/cc-pVDZ)であり、ZN-TSH 計算+PP-HK-FG 時間発展計算によって得られた理論吸収スペクトルとのピーク位置がほぼ一致した[図 3]。詳細は公演にて発表する。

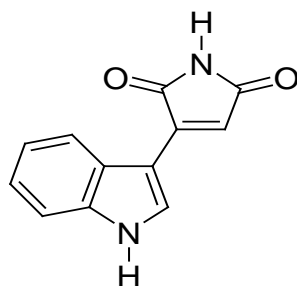


図 2. IM の分子構造

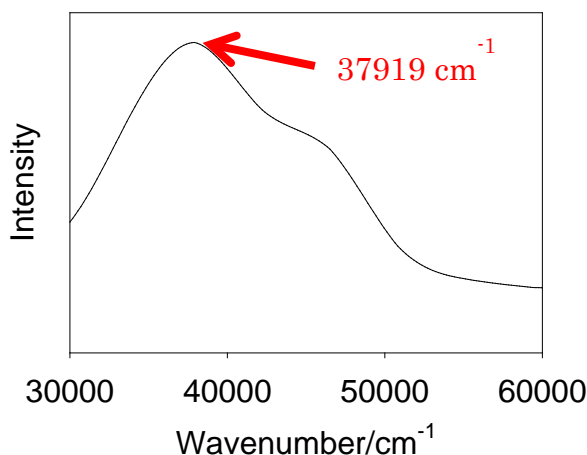


図 3. IM<sup>2-</sup>の理論吸収スペクトル

### 【参考文献】

- [1]. T. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 11546 (2012).