

1P105

励起状態 QM/MM-MD シミュレーションによる クマリン 120 蛍光スペクトル溶媒依存性の解析

(北大院総化¹, 北大院理², 北大触媒セ³)

○佐藤 貴暁¹, 岡井 昌幸¹, 原 潤 祐², 中山 哲³, 武次 徹也²

Photophysical process of coumarin-120 by QM/MM-MD simulation
(Hokkaido Univ.)○Takaaki Sato, Masayuki Okai, Yu Harabuchi, Akira Nakayama,
and Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

クマリン誘導体の一つであるクマリン 120 は蛍光物質として知られており、蛍光波長と蛍光量子収率は顕著な溶媒依存性を示すことから、その性質の解明に向けて精力的に研究が行われている。2003 年に Pal らにより、様々な溶媒中におけるクマリン 120 の吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率、励起寿命が測定された[1]。その結果から、クマリン 120 は無極性溶媒中では蛍光をほとんど示さないのに対し、極性溶媒中では高い蛍光量子収率を示し、さらに蛍光波長の大きなレッドシフトが起こることが明らかになっている。また溶媒のプロトン性の有無も蛍光波長、蛍光強度に影響を与えることが報告された。これらの分光学的性質の溶媒依存性は、光励起緩和過程に関与する 2 種類の励起状態、すなわちアミノ基がピラミッド型をとる局所励起型(locally excited state: LE)とアミノ基が平面型を取る分子内電荷移動型(intramolecular charge transfer state: ICT) (Fig.1 参照) への溶媒効果と関連付けて議論されている。

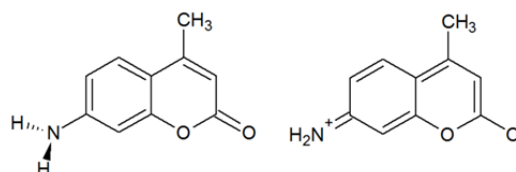


Fig.1. クマリン 120 の励起状態: LE(左); ICT(右)

本研究では、クマリン 120 の電子励起に係わる分光学的性質の溶媒依存性を理論的に解明するため、溶媒の影響を露わに取り込んだ QM/MM 法に基づく分子動力学 (QM/MM-MD) 計算を行い、プロトン性溶媒や極性溶媒が光励起緩和過程に与える影響を議論する。

【計算手法】

まず気相中のクマリン 120 について、光緩和過程に関与する電子状態のポテンシャルエネルギー曲面の様子を調べるため、基底状態・励起状態における平衡構造および電子

状態間の円錐交差 (CI) 点を CASSCF(6,6)/6-31G(6-31G*), CASPT2(6,6)/cc-pVDZ レベルで求めた。次に、溶媒としてヘキサン、アセトニトリル、メタノール、水を考慮し、溶媒中でのクマリン 120 の光緩和過程に対する QM/MM-MD シミュレーションを行った。QM 領域のクマリン 120 には、基底状態については MP2 法、励起状態については CASSCF(6,6) を適用し、基底関数は 6-31G とした。また、MM 領域である溶媒分子については、水には SPC/F、ヘキサン、アセトニトリル、メタノールには AMBER の力場を用いた。一辺 24 Å の立方体セル内にクマリン 120 を 1 分子、溶媒は水 450 分子、ヘキサン 53 分子、アセトニトリル 149 分子、メタノール 200 分子を配置した。MD 計算のタイムステップは 0.5 fs とし、量子化学計算には MOLPRO2010 を用いた。

【結果】

Fig.2 に、クマリン 120 の気相中における光緩和過程のポテンシャルエネルギー曲線の概略を示す。Fig. 2 に示すように、クマリン 120 の第一励起状態(S_1)は LE 状態であり、第二励起状態(S_2)は ICT 状態であることが分かった。また、基底状態から S_1 , S_2 励起状態への振動子強度は $f_{s_0 \rightarrow s_2} > f_{s_0 \rightarrow s_1}$ であり、気相中ではクマリン 120 は ICT 状態へ励起されやすいことがわかった。さらに S_2 状態での最安定構造は S_1 - S_2 間の CI とエネルギー的に近接しているため、ICT に励起されたクマリン 120 は CI を経由して S_1 へ遷移すると考えられる。

S_1 遷移後の MD シミュレーションの結果から得られた各種溶媒中でのエネルギーや振動子強度の時間変化から、極性溶媒、プロトン性溶媒がクマリン 120 に与える影響を調べ、吸収スペクトルと蛍光スペクトルを計算し、実験値との比較も行った。

計算の詳細については当日報告する。

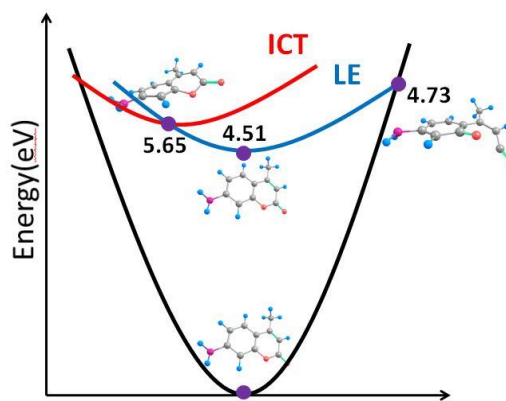


Fig.2. クマリン 120 の光緩和過程に関わるポテンシャル曲線の概略図

【参考文献】

[1] H. Pal, S. Nad, and M. Kumbhakar, *J. Chem. Phys.* **119**, 443 (2003).