

ラグランジュ未定乗数法を用いた溶液内励起状態計算法、高精度計算法の開発

(名大 WPI-ITbM) 横川大輔

Development of excited state calculation and high accuracy calculation in solution based on Lagrange multiplier approach

(WPI-ITbM) Daisuke Yokogawa

【序論】 近年、分子イメージングの発達により、様々な生命現象が明らかにされている。このような発展を可能にした理由の一つに、様々な特徴を持つ蛍光色素の開発がある。例えば、Alexa などの蛍光色素は、様々な発光波長を持っており、系に応じて選ぶことができる。また、名古屋大学 ITbM の山口らは、非常に耐光性の高い色素を開発しており、これを用いて超解像蛍光イメージングに取り組んでいる[1]。

このように、実験技術は大いに発展している一方で、蛍光色素の論理的な設計は十分とは言い難い。これまで用いられている色素の多くは、従来の色素から試行錯誤で合成されるものであった。そこで我々は、このような論理的な設計に理論側から挑戦するために、溶媒効果を考慮した励起状態計算法の開発を進めてきた。その際に注意した点として、水素結合の精確な記述である。分子イメージング用の色素は水溶液中で用いられることがほとんどであることから、水素結合を精度よく見積もった上での励起状態計算が必須である。このような条件を満たすために、我々は統計力学的手法と量子化学計算を組み合わせた手法の一つである RISM-SCF-SEDD 法に基づき理論の開発を行った。

【方法】

溶媒効果を考慮した励起状態の自由エネルギーを次のように定義した[2]。

$$\Delta G_{[E]} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} (h_{ii\sigma} + F_{ii\sigma}^{\text{gas}}) + \langle X, Y | \Lambda^{\text{gas}} | X, Y \rangle + \Delta\mu_{[E]} - \mathbf{V}_{[E]}^t \mathbf{d}_{[Z]} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{h} 、 \mathbf{F} はそれぞれ気相中で定義された一電子ハミルトニアン、Fock 行列である。 \mathbf{X} 、 \mathbf{Y} は励起ベクトル、 $\Delta\mu_{[E]}$ 、 $\Delta V_{[E]}$ はそれぞれ励起状態における溶媒和自由エネルギー、静電ポテンシャルである。励起状態における軌道の緩和は Z-vector equation により算出し、その緩和による安定化を最終項で取り込んでいる。励起ベクトル \mathbf{X} 、 \mathbf{Y} や Kohn-Sham 軌道 \mathbf{C} は、式(1)を \mathbf{X} 、 \mathbf{Y} 、 \mathbf{C} などで微分することにより、変分的に決定することも可能であるが、 \mathbf{X} 、 \mathbf{Y} 、 \mathbf{C} それぞれが依存関係にあるために、導出される式が複雑になってしまう。そこで我々は次式でラグランジアンを定義し、これを \mathbf{X} 、 \mathbf{Y} 、 \mathbf{C} に関して微分することにより、目的の式を導出し

$$\mathcal{L} = \Delta G_{[E]} - \Omega(\langle X, Y | \Delta | X, Y \rangle - 1) + \sum_{i\sigma} Z_{i\sigma} F_{i\sigma}^{\text{sol}} - \sum_{pq\sigma, p \leq q} W_{pq\sigma} (S_{pq\sigma} - \delta_{pq}) \quad (2)$$

た。本手法の計算の流れを Scheme 1 に示す。溶媒効果を考慮すると、溶媒分布は励起状態の電子状態にも依存し、この溶媒分布は基底状態の Kohn-Sham 軌道にも影響を与える。このため、基底状態における DFT 計算、励起状態における TD-DFT 計算、Z-vector equation を交互に解く必要がある。

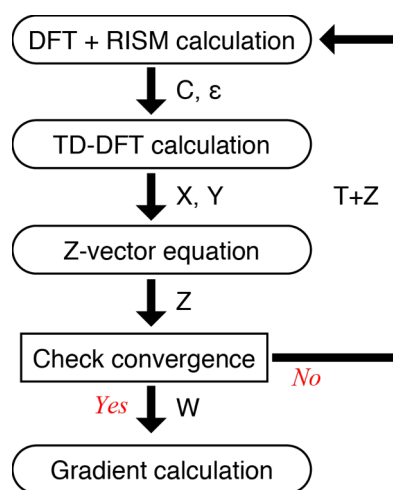
【結果と考察】

本手法を、アセトニトリル、メタノール、水中における indole、5-cyanoindole に適用し、各溶媒中でのストークスシフトを算出した。図 1 に本手法で得たストークスシフトと実験で得られた値を示す。比較のため、幅広く用いられている PCM 法による結果も示した。実験的には、indole、5-cyanoindole ともに、溶媒の極性が大きくなるにつれ、ストークスシフトも大きくなるのがわかる。本手法もこの結果を正しく再現していることがわかる。その一方で PCM 法の場合、得られたストークスシフトは溶媒によらず一定になることがわかった。

このようなストークスシフトにおけるソルバトクロミズムを理解するために、基底状態と励起状態における溶媒構造の違いについて検討した。図 2 に 5-cyanoindole のシアノ基窒素と水の水素サイト間の動径分布関数を基底状態、励起状態について示した。2 Å あたりにある水素結合に伴うピークが、基底状態よりも励起状態で高くなっていることがわかる。この変化が極性の高い溶媒内でのストークスシフトの増大に関わっていると考えられる。

【参考文献】

1. C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Higashiyama, and S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **54**, 15213 (2015).
2. D. Yokogawa, *in revision*.



Scheme 1

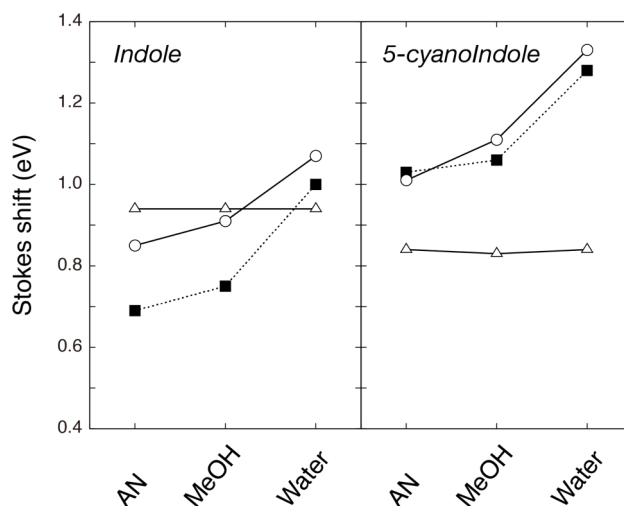


図 1. 本手法(○)、PCM 法(△)、実験(■)で得られたストークスシフト

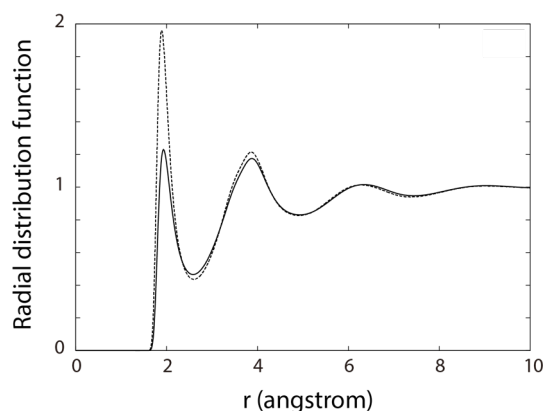


図 2. 5-cyanoindole のシアノ基窒素と水の水素サイト間の動径分布関数 (実線: 基底状態、点線: 励起状態)