

# 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

○佐藤 貴暁<sup>1</sup>、岡井 昌幸<sup>1</sup>、原渕 祐<sup>2</sup>、中山 哲<sup>3</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>  
(北大院総化<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>、北大触媒セ<sup>3</sup>)

**【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。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、さらに蛍光波長が大きくレッドシフトすることが示された。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には、光励起緩和過程に関与する 2 種類の励起状態、すなわち局所励起(LE)状態と分子内電荷移動(ICT)状態への溶媒効果の理解が重要であると考えられている。

**【計算手法】**気相中のクマリン 120 に対し、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)点を求めた。次に、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としては、ヘキサン、アセトニトリル、メタノール、水を考慮し、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。量子化学計算には MOLPRO2010 を用いた。

**【計算結果】**図 1 に示されるように、クマリン 120 では、LE 状態と ICT 状態がエネルギー的に近接しており、気相中では、LE 状態が安定である。振動子強度の比較から、クマリン 120 は ICT 状態へ励起されやすい。しかし、ICT 状態での最安定構造は  $S_1/S_2$ -CI と構造的に近接しているため、ICT 状態に励起されたクマリン 120 は  $S_1/S_2$ -CI を経由して容易に  $S_1$  へ遷移すると考えられる。溶媒効果を考慮した計算から、極性溶媒中では ICT 状態が安定化されて  $S_1$  となるため、ICT 状態に励起された分子はそのまま ICT 状態にとどまり、蛍光を発して基底状態へ失活することが明らかとなった。一方で、無極性溶媒中では LE 状態が  $S_1$  であり、このことが、クマリン 120 の蛍光量子収率溶媒依存性の重要な要因であることを示した。

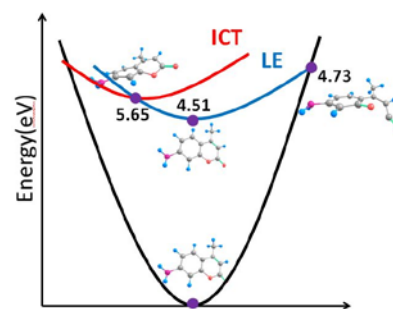


図 1 クマリン 120 のポテンシャル  
曲面の概略図

$S_1$  遷移後の QM/MM-MD シミュレーションの結果から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を行った。また、古典軌道に沿ったエネルギーや振動子強度の変化から、溶媒がクマリン 120 に与える影響を議論した。計算方法の詳細と溶媒効果に関する議論については当日報告する。

## 【参考文献】

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