

溶液内色素分子の光励起反応過程

(分子科学研究所) ○石田 干城

【序】 光励起により起こる励起直後の溶液内容質分子中の電子状態の急激な変化はそれにより生じる分極の効果をもたらす、励起直後の溶媒和過程および化学反応過程の大きな駆動力となり得る。これらの過程は電子状態が変化した溶質の側からみれば、基底状態における溶質分子周辺で平衡分布をしていた溶媒分子が溶質の電子状態変化に対して応答をし、その分布が変化をすることによる効果を溶媒効果として受けながら進行していると考えることが可能である。このような視点から考えると、励起直後から始まる溶媒和過程および化学反応過程は、励起状態において新たな平衡状態に到達するまでの有限の時間を必要とする過程であると考えられる。その際に重要な点の一つとして、光励起後の反応過程における時定数はフェムト秒、もしくはピコ秒のタイムスケールであることが多く、このタイムスケールでの電子状態の変化はその過程を支配するほど大きく変化するか否かという点が挙げられる。電子状態が変化する溶質分子とそれに対する溶媒分子の応答、つまり溶媒和過程などとの相関により溶液中における光励起後の化学反応過程は進行していると考えられるとすれば、上記の点は検証を要する点であろう。

そこで、我々は溶媒の分布があらわに考慮された条件のもとでの溶質の電子状態を求めて溶質分子の電子状態が時間に依存してどのように変化していくかを可能にし、拡散極限に相当する時間領域での顕著な電子状態変化の化学反応プロセスへの影響を示すことを明らかにした方法論（文献 1）を拡張し、短パルスレーザーによる分光実験データ等により指摘されてきているような、励起後特に約 100 フェムト秒前後で起こっているとされている溶媒和過程まで解析が可能な方法論を提案し、色素分子系での光反応過程への応用を行い、溶液内での短時間のダイナミクスの研究を行った。

【方法論の拡張】 光励起直後から 100 フェムト秒程度までの時間領域では溶媒の並進・回転運動が重要であり、これらの効果を取り入れた上で溶媒分布関数の時間依存形式での定式化が必要となる。本研究ではこの時間依存形式での溶媒分布関数を計算する際に必要となる中間散乱関数（intermediate scattering function）を求めるために、溶媒の並進・回転運動の効果を取り入れた上での発展方程式からの解を求めるための方法論の開発を行った。具体的には、中間散乱関数の計算の際に必要な逆ラプラス変換の数値計算法を回避するための仮定を導入する。一つは高波数領域においては中間散乱関数がガウス型関数の形をとるとするいわゆる Gaussian approximation を導入し、更に低波数領域では $t = 0$ の近傍における中間散乱関数の変化が指数型に変化するという仮定をする。この仮定により、先の式に示された逆ラプラス変換は解析解が導かれるということをみだし、導出された解析解を $t = 0$ の近傍で展開して時間反転対称性を考慮した上で $F(k,t)$ の解析解を導出した。（文献 2）

導出された式を用いて求めた van Hove 関数を求めた結果は分子動力学シミュレーションによる結果とよい一致が見られ、溶媒分子の並進・回転運動の効果を記述するためには慣性項を導入することが重要であることという結果が得られた。加えて、この結果より数十フェムト秒領域の溶媒の分布を依存の形で記述することが可能となり、以前に我々が提案した緩和過程の理論的研究の方法論をさらに光励起直後の短時間領域での緩和過程プロセスへの適応が可能となる形式に拡張をすることが可能となった。

【溶液内色素分子の光励起反応過程への応用】 上記で述べた結果を溶質分子の電子状態に関する時間依存変化を記述する方法と組み合わせて色素分子の光励起反応プロセスの研究に応用した。具体的な系として溶媒の極性の指標評価に用いられる Betaine 30 のクロモフォア部分 (pyridinium-N-phenoxide) (文献 3,4) を選び、水、アセトニトリル及びメタノールの各溶媒中での光励起後の溶媒緩和過程と分子内電子移動反応に関して上記の方法を用いて計算を行った。各時間グリッドでの時間依存形式での動径分布関数を求めて、これを電子状態計算に組み込んで溶質分子の電子状態を求めることを行った。溶質分子の励起状態計算には CASSCF 法を用いた。励起状態と基底状態の電子状態エネルギーの差の時間変化を表すストークス関数の計算結果から、光励起直後 ($t = 0$ fs) から 100 fs においてガウス型の緩和過程が初期に見られ、それに続いて溶媒分子の回転運動による配向の変化に対応した電子状態の変化の結果と考えられる減衰が現れ、加えてそれらに続く長い減衰が得られた。この減衰成分は先の 2 つの減衰成分と比較してさらに長いもので、溶媒分子の並進運動と拡散の効果によるものと考えられる。以上の傾向は用いた 3 つの溶媒のいずれの場合にも現れ、短パルスレーザーによる溶媒緩和ダイナミクス等の実験観測で得られる特徴を非常によく再現していることが示された。さらに、励起状態における溶質分子の双極子モーメントの時間変化を求め、その時間変化を 2 成分の指数関数の和で表わされる式によってフィッティングを行い、得られた 2 つの時定数から定義される characteristic time (τ_0) を分子内電子移動反応の時定数を表すものと考えて求めた。各溶媒について求めた時定数のうち、特にアセトニトリル中における励起状態 (S_1) での分子内電子移動反応について、Betaine 30 を用いた場合の実験結果(文献 5)と計算結果を比較してみたところ、非常によい一致がみられ、分子内電子移動反応の時定数などを求める際に本研究で提案したモデルと方法論が有効であることがわかった。

【文献】

- 1) T. Ishida, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **110**(23), 11423-11432(1999).
- 2) T. Ishida, submitted to *J. Chem. Phys.*
- 3) T. Ishida, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A*, **105**(3), 558-565(2001).
- 4) T. Ishida, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. B*. in press.
- 5) S. A. Kovalenko, N. Eilers-Konig, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. A*, **105**(20), 4834-4843(2001).