

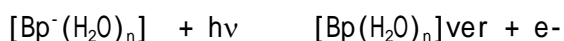
3P104

実時間溶媒和ダイナミクス： ダイレクト・アブイニシオ MD 法によるアプローチ

(北大院工) 井山哲二、田地川浩人

【はじめに】 溶媒と分子(溶質)の相互作用は、化学反応の活性化エネルギーや反応経過をも決定する重要な因子である。溶媒和過程は基本的なプロセスであるが、その過程を実時間で把握することは困難を伴う。それは通常、溶質を溶媒に入れた瞬間の分子レベルでの構造が特定不能(初期配置がランダム)のため、その後の溶媒和過程を時間に対して分子レベルで追跡(モニター)することに困難を要するためである。たとえば、従来の「溶媒和ダイナミクスを見る」方法は、クラスターに対して溶質原子(分子)を外部から衝突させ、衝突で散乱した原子(分子)を質量スペクトル法等を用いてモニターする方法が取られてきた。これに対し、本研究では溶質を溶媒の中にあらかじめ閉じ込めておいて、光によって誘起することにより、その後の溶媒和ダイナミクスを実時間でモニターする可能性を提供する。

例として、ベンゾフェノン(Bp)アニオンラジカルの少数クラスターを初期構造に取り、光電子脱離によって引き起こされる過程



を時間ゼロとし、その後の溶媒和ダイナミクスを Bp の吸収スペクトル変化として追尾できれば、実時間で溶媒和ダイナミクスを観測することになる。以前、我々は予備的な計算を、 $\text{Bp}^-(\text{H}_2\text{O})$ 1:1 錯体 について行った[1]。その結果、(1) $n\pi^*$, $\pi\pi^*$ 遷移は、それぞれ、時間経過とともに blue-shift する、および(2)吸収スペクトルのシフトは、100-200 fs のタイムスケールで起こる、ことが明らかとなった。

本研究では、ベンゾフェノンアニオンラジカルと水(またはメタノール)クラスターを初期構造に取り、光電子脱離によって引き起こされる溶媒和ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにする。特に、溶媒和シェル完成までのタイムスケールのクラスターサイズ依存性を明らかにする。

最近、東北大・藤井らのグループは、ベンゾフェノンアニオンラジカルとメタノールの Photo detachment efficiency(PDE)カーブを測定し、 $\text{Bp}^-(\text{MeOH})_n$ は、 Bp^- の吸収スペクトルが、 Bp^- の吸収スペクトルが、メタノール数(n)の増加と共にブルーシフトし、 $n=4-5$ でバルクの吸収スペクトルと同じピーク位置を示すことを報告した[2]。本研究では、メタノール系についても拡張する予定である。

【計算方法】 まず、 $\text{Bp}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-3$)の構造を最適化した。計算は、B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/6-311G(d,p)および B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行った。ダイナミクス計算は、B3LYP/6-31G(d)レベルでの Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法[1-2]にて行った。温度の揺らぎの効果は、10K の温度の ab-initio MD 計算にて考慮し、Franck-Condon 領域での構造を発生させた。その中から、数点をサンプリングし、電子脱離によって引き起こされる溶媒和過程をエネルギー一定の Direct ab-initio MD 法にて追尾した。

【結果と考察】

電子脱離後のスナップショットを、図1に示す。ベンゾフェノンの2つのリングのツイスト角()は、時間ゼロで39.3度であるが、時間の進行とともに、角度が大きくなる。たとえば、70fsで55.5度、および150fsで61.1度となった。また、これに伴い水和構造も変化し、吸収スペクトル極大も時間とともに、シフトする。



Figure 1. Snapshots of $Bp(H_2O)_3$ following the electron detachment of $Bp^-(H_2O)_3$ calculated by means of direct ab-initio MD method.

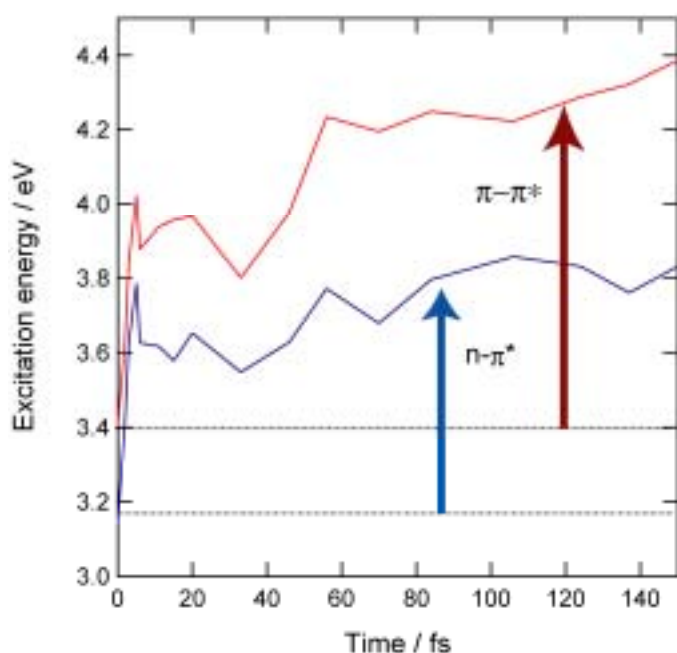


Figure 2. Time dependence of excitation energies of $Bp(H_2O)_3$ following the electron detachment of $Bp^-(H_2O)_3$ calculated by means of direct ab-initio MD method.

電子脱離直後の時間をゼロとし、溶媒和シェル形成へ向かう構造変化にともなう吸収スペクトルの経時変化を図2に示す。時間ゼロでの励起エネルギーは、 $3.18\text{eV}(n-\pi^*)$ および $3.40\text{eV}(\pi-\pi^*)$ であるのに対し、時間120fs後では、 $3.83\text{eV}(n-\pi^*)$ および $4.28\text{eV}(\pi-\pi^*)$ へと、それぞれ、ブルーシフトした。シフト量としては、 $0.65\text{eV}(n-\pi^*)$ および $0.88\text{eV}(\pi-\pi^*)$ であり、この値はスペクトルシフトを実測するのに充分大きい値である。このことは、ベンゾフェノンアニオンラジカルの系は、実時間溶媒和ダイナミクスについて研究するのに適した系であることを示唆している。

References

1. H. Tachikawa and T. Iyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5806-5812(2002).
2. I. Yagi, T. Maeyama, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7646-7652(2007)