

## 2A14 フェノール—アルゴンクラスターの光イオン化ダイナミクスに関する 第一原理分子動力学シミュレーション

(東北大院理<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>) ○保木邦仁<sup>1</sup>、八代健太郎<sup>1</sup>、中村公亮<sup>1</sup>、常田貴夫<sup>2</sup>、河野裕彦<sup>1</sup>

【序】溶液反応において溶媒は重要な役割を果たす。溶媒の影響によって反応速度が変化するだけでなく、反応の機構も変わることが知られている。イオンの溶媒効果は、静電相互作用に基づいた定性的なものから分子シミュレーション的手法まで古くから研究されてきた。一方、非極性な溶質・溶媒が化学反応に及ぼす影響については、極性分子の場合ほど研究されてこなかった。分子間相互作用が弱く、実験や理論による評価が難しいことが一因と考えられる。近年、この弱い分子間力の研究対象として、希ガス—芳香族クラスターが注目されている。図1は藤井らにより報告された  $\text{PhOH-Ar}_n$  の時間依存赤外ディップ分光の結果であり、光によるイオン化後にアルゴン原子が $\pi$ 結合型（ベンゼン間の上にアルゴン原子が乗っている状態）から水素結合型（-OH基の先にアルゴン原子が結合している状態）へ移動する様子が示されている [1]。大変興味深いことに、このスペクトル変化はイオン化光のエネルギーにあまり影響を受けない。また、このサイトスイッチングが確認されたのは  $n=2$  の場合で、 $n=1$  の場合には確認されなかった。

【手法】本研究では、 $\text{PhOH-Ar}_n$  クラスターのイオン化ダイナミクスの機構解明を目指し、分子動力学シミュレーションをおこなった。電子状態は、BOP 汎関数を用いた密度汎関数法によって計算した。また、フェノール・アルゴン間の長距離相互作用を精度良く評価するために、交換汎関数に対する長距離補正 (LC) 法を用いた [2]。核の運動は、この電子状態計算により得られた力の定数を用いて、古典力学に基づき評価した。

【結果】本研究ではイオン化光のエネルギーが低い場合を想定し、イオン化直後の構造は、カチオンクラスターの安定構造であると仮定した。従って、初期原子位置はカチオン分子の $\pi$ 結合型構造付近、また各原子の初期運動量は全て 0 とした。図2に分子動力学法 (LC-BOP/3-21G を使用) により評価されたカチオンクラスターの OH 伸縮振動の時間変化を示す。 $n=1$  の場合に (図2上)、時刻 1.8 ps と 3.1 ps 付近で OH 振動数の低波数シフトが見られる。しかし、このシフトは一時的なものであり、振動数は直ちに  $3,400\text{ cm}^{-1}$  付近に戻る。一方、 $n=2$  の場合 (図2下)、2 ps 程度で OH 振動数の低波数シフトがおこり、この振動数は  $3,320\text{ cm}^{-1}$  付近に留まる。この結果は、サイトスイッチングが  $n=2$  の場合におこり、 $n=1$  の場合には確認されないという実験事実と一致する。

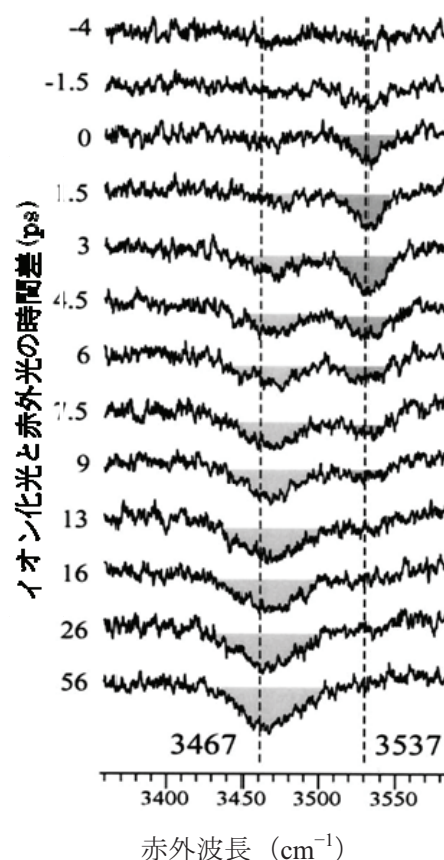


図1  $\text{PhOH-Ar}_2$  の時間分解赤外ディップ分光。ディップの周波数は OH 伸縮に対応する。7 ps 以内にアルゴン原子が水素結合型 (-OH...Ar) の位置に移動し、ディップの位置が  $3467\text{ cm}^{-1}$  へシフトする。

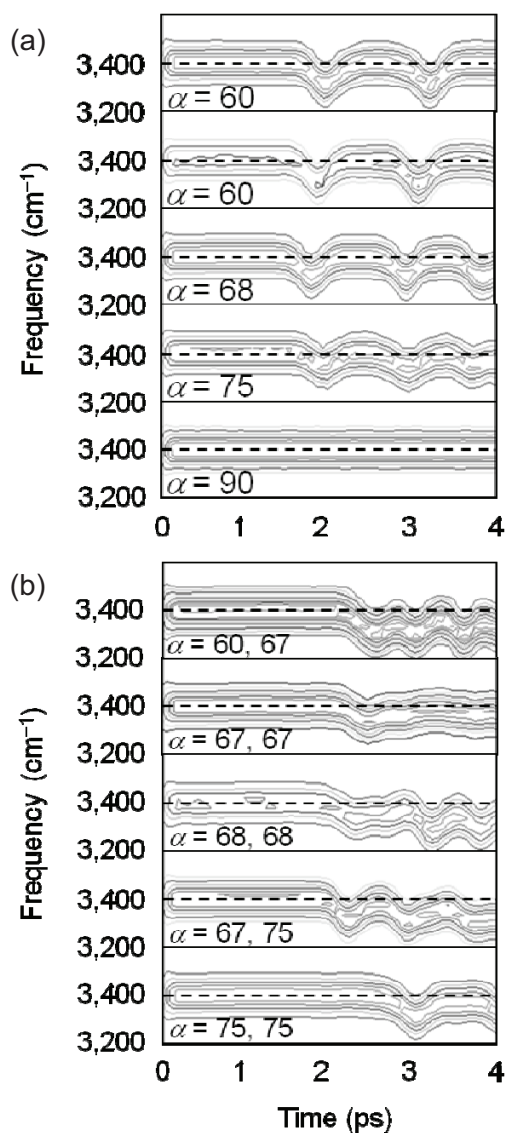


図2 (a)PhOH<sup>+</sup>-Ar の OH 伸縮振動数の時間変化。(b)PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>2</sub> の OH 伸縮振動数の時間変化。これらの等高線は、時刻の関数として得られた OH 核間距離に窓関数を掛けてフーリエ変換することにより得られた。図横軸の時刻は窓関数のピーク位置を表す。図中 $\alpha$  は初期状態の角度 Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>を表し、初期時刻  $t=0$  はクラスターがイオン化した時刻とする。周波数のシフトを明確にするため、フェノールカチオン分子の OH 伸縮振動数  $3,400\text{ cm}^{-1}$  に直線で印をつけた。

図3に、 $n=2$  の場合におけるサイトスイッチングの機構を示す。イオン化後  $2.5\text{ ps}$  の分子構造のスナップショットを見ると (図3右)、2つのアルゴン原子が衝突している様子がわかる。従って、クラスター内振動エネルギーが効率的に再分配され、アルゴン原子1つが安定な水素結合型の位置へ失活する。一方、 $n=1$  の場合にはアルゴン原子が運動エネルギーを効率的に失う過程が存在せず、安定な位置に留まることができない。

本研究により得られたサイトスイッチングの時間は約  $2\text{ ps}$  であり、実際の時間スケールよりも3倍速い (図1参照)。これは、電子状態計算により見積もられた力の定数が実際よりも大きいためだと考えられる。現在、結果のイオン化光エネルギー依存性や計算精度依存性について解析中である。

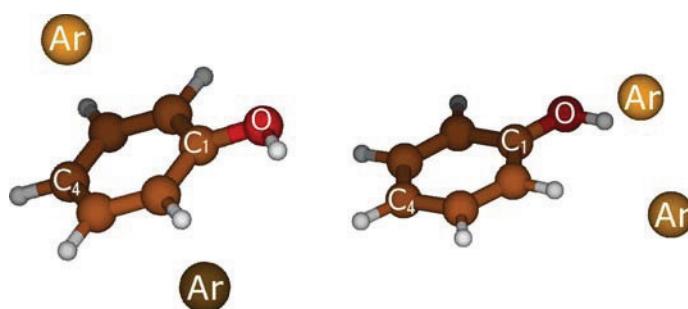


図3 (左) イオン化直後のフェノール-アルゴンクラスター。2つのアルゴン原子が芳香環の上下にあり、 $\pi$ 結合型の構造をとっている。(右) 光イオン化から  $2.5\text{ ps}$  後の分子の構造。アルゴン原子が $\pi$ 結合型からより安定な水素結合型の位置に移動し、Ar-Ar 距離が  $3\text{ \AA}$  まで接近する。この後、希ガス間の反発力により互いに反跳する。

- [1] S. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 114307.  
 [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 3540.