

溶液内励起状態における電子移動反応の理論的研究

(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溶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ことになる。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られる。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ことができる。光励起後のフェムト秒、もしくはピコ秒のタイムスケールでのこのような電子状態の変化はその過程を支配するほどに大きく変化するの可否かという点、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のかという点について我々は研究を続けてきている。

これまでに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追跡可能にし、フェムト秒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, 2, 3)の拡張を行ってきた。それにより、理論的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まで拡張をすることが可能となった。これらの研究成果から、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となり、溶液内での光励起により引き起こされる分子内電子移動反応への応用を行い、溶液内での短時間のダイナミクスと分子内電子移動反応過程との相関に関する研究を行った。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、ベタイン色素分子を用いた場合の実験結果(文献 4)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。

【分子内電子移動反応過程における溶媒和ダイナミクスと溶質分子の構造変化の相関】

光励起によって励起状態に垂直遷移した直後から励起状態における平衡状態にまで到達する際には、励起後の溶質分子の電子状態の時間依存変化に溶媒分子が追従して進む溶媒和過程と、光励起後の溶質分子の構造変化による両方の寄与があるものと考えられる。

これについて我々は気相中における垂直遷移に関するエネルギーギャップからの変化の量を求めることで考察をし、特にその変化量はねじれ角には依存せず、ほとんど変わらないという結果が得られた。また、基底状態での最安定構造から構造が変わらない状態で垂直遷移後に双極子モーメントが大きく減少したのち、ねじれ角を変えても双極子モーメントはほと

んど変化しないことも計算により見出した。したがって、ベタイン色素におけるねじれ角に関する構造変化は垂直励起後に起きる分子内電子移動にはあまり大きく寄与することはないと考えられる。加えて、溶液中での溶質分子の波動関数を用いた振動子強度についての考察を行った。これらは、短パルスレーザーによる分光実験データの解釈に関連した問題で、励起状態からの時間分解過渡吸収もしくは発光スペクトルの説明としてその強度変化が分子内ねじれ角の変化に大きく依存するか否かが問題となっているからである。(文献 4) 我々は溶液中での基底・励起状態における波動関数を用いて振動子強度を試算してみたところ、ねじれ角を変化させた場合でも振動子強度はほとんど変化しないことを見出した。つまり、この結果は時間分解(過渡)スペクトルの強度変化は溶質の構造変化(この場合はねじれ角)にはあまり依存しない可能性を示唆している。(文献 5)

以上の結果は特にベタイン色素の場合は分子内電子移動が構造変化とはあまり相関しない場合であることがわかり、twisted intramolecular charge transfer (TICT) プロセスとして考えられるケースとは異なることがわかった。これは実験データの解釈において、従来、主に用いられてきた TICT プロセスとそうではない場合とを考慮する必要があり、そのことが理論研究によって明らかになったということを示している。

【溶液内色素分子の高励起状態における光励起反応過程】 上記で述べた結果は具体的な系として溶質分子に溶媒の極性の指標評価に用いられる Betaine30 のクロモフォア部分 (pyridinium N-phenoxide) (文献 5, 6) を選んだ際の溶液中での光励起後の S_1 状態における溶媒和過程と分子内電子移動反応に関しての計算・解析結果であるが、Betaine30 を用いたフェムト秒レーザーによる分光実験では(文献 4)さらにもう一つ上の S_2 状態での反応過程の重要性が指摘されてきている。特に S_2 状態から S_1 状態へのエネルギー失活を伴うような遷移過程や、 S_2 状態の電子状態の特性と S_2 での分子内電子移動過程など、実験結果の解釈に必要とされる理論研究が色素分子における多光子吸収を含めた光励起反応過程を明らかにする上で重要となってきた。

本発表では、 S_2 状態における励起状態における溶液中溶質分子の電子状態の時間変化を求めて解析した結果より、 S_2 状態での電子状態の特徴と分子内電子移動反応過程について S_1 状態での結果を含め、溶液内における励起状態での電子移動反応について発表する。

【文献】

- 1) T. Ishida, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **110**(23), 11423-11432(1999).
- 2) T. Ishida, *J. Phys. Chem. B.* **113**(27), 9255-9264 (2009).
- 3) T. Ishida, submitted to *J. Chem. Phys.*
- 4) S. A. Kovalenko, N. Eilers-Konig, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. A.* **105**(20), 4834-4843 (2001).
- 5) T. Ishida, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. B.* **112**(36), 11353-11360 (2008).
- 6) T. Ishida, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A.* **105**(3), 558-565 (2001).