

溶液における分子内電荷移動: 状態固有の溶媒和効果

(京大福井セ) ○嶺澤 範行

State-specific Solvation Effects on Intramolecular Charge-Transfer State Formation in Solution

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Noriyuki Minezawa

溶液における分子の光化学反応を理解する上で、電子励起状態の自由エネルギー面は重要な知見を与える。自由エネルギーの極小点や反応経路、および自由エネルギー面の交差点は反応機構を特徴づける上で重要な役割を果たしている。溶液における光化学反応を理解するためには、電子励起状態の詳細な記述と溶媒効果の適切な評価を取り入れる必要がある。

私は過去に TDDFT 法と積分方程式 (RISM) を組み合わせた手法を導入した[1]。この方法では、線形応答の溶媒和を仮定している。すなわち、平衡状態にある電子基底状態を参照系として励起状態の自由エネルギーを記述する。励起エネルギーは参照系の情報のみで与えられ、励起状態の情報を一切必要としない。これは、長所であると同時に短所でもある。励起状態における溶媒和効果は、励起状態の電子密度を反映したものであるべきである。

本研究では、線形応答自由エネルギー (LRFE) の表式 [3,4] を導入した[2]。

LRFE-TDDFT 法では、励起状態の電子密度と溶媒和座標を self-consistent になるように解く (図 1)。いわば、状態依存を明示的に考慮した溶媒和モデルに対応する。

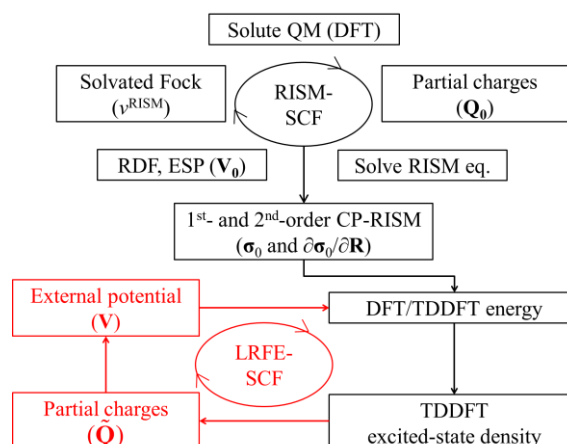


図 1: LRFE-TDDFT 法の計算スキーム

これら2つの溶媒和モデルの比較として、*(N-pyrrolo)benzonitrile* (PBN) のアセトニトリル溶液における分子内電荷移動反応の自由エネルギーを計算した (図 2)。典型的なドナー・アクセプター分子系であり、ねじれ角を反応座標として選んだ [5]。図から明らかなように、線形応答の溶媒和モデルは吸熱的反応を与えるの

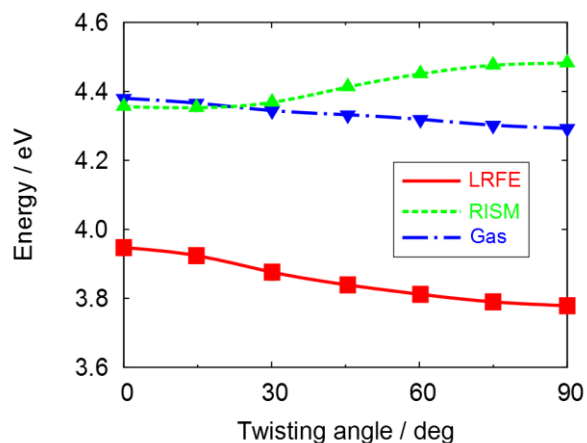


図 2: 励起状態の自由エネルギープロファイル

に対し、本研究の LRFE-TDDFT 法は発熱的反応を示した。気相のポテンシャル曲線から類推すると、後者のほうが物理的に適当な描像を与えていると考えられる。

この2つの自由エネルギー曲線が定性的に異なる原因について、当日発表する予定である。

参考文献

1. N. Minezawa, *J. Chem. Phys.* **138**, 244101 (2013).
2. N. Minezawa, *Chem. Phys. Lett.* **608**, 140 (2014).
3. S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 114510 (2005).
4. T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **133**, 064107 (2010).
5. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chem. Rev.* **103**, 3899 (2003).