

凝集系における励起状態の溶媒効果に関する理論的研究

(1 北大院総化、² 北大触セ) ○屋内一馬、長谷川淳也

【緒言】

溶媒効果は、ソルバトクロミズムのような色調の問題だけでなく、太陽電池における変換効率を決定する重要な要因である。その起源は、環境由来の古典的な静電相互作用が支配的と考えられているが、量子的な分子間相互作用も無視できない影響を及ぼすことが明らかになっている^[1]。また、誘起電子移動反応系において、初期状態と終状態のエネルギー差 (駆動力) は、電子移動反応速度を決める因子の一つである。高い電荷分離 (CS) 状態を得られる光合成反応中心では、その状態のポテンシャルエネルギー面 (PES) に周辺環境 (タンパク質) 由来の量子的相互作用が影響すると示唆されている^[2]。しかしながら、CS 状態における分極エネルギーを計算した報告例は、ほとんどない。

他方で、溶媒効果のモデルである有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法^[3]は、計算速度が速く、かつ精度良く溶質-溶媒及び溶媒-溶媒の分子間相互作用が取り込める (図 1)。EFP 法は、溶質-EFP と EFP-EFP の分子間相互作用を、(i) クーロン項 + (ii) 分極項 + (iii) 残りの項の一電子ハミルトニアンで記述する。

$$V_{el} = \sum_{k=1}^K V_k^{\text{Elec}}(\mu, s) + \sum_{l=1}^L V_l^{\text{POL}}(\mu, s) + \sum_{m=1}^K V_m^{\text{Rep}}(\mu, s) \quad (1)$$

ここで、 μ は EFP 分子の番号、 s は QM 分子の座標、 (k, l, m) は展開点のラベルである。そこで、本研究は、(i) 全分極エネルギーにおける特定の寄与を分割できるように、プログラムを修正し、(ii) CS 状態における分極効果の基礎的知見を与えることを目的とした。

【計算方法】

(1)式において、 $V_l^{\text{POL}}(\mu, s)$ は、EFP 分子上の各分極点における分極エネルギーである。 l を EFP 分子ごとに積算することで、QM 分子の電子の電場に起因する分極エネルギーを算出した。また、QM 分子の核の電場は、

$$F_{s,l} = \sum_l \sum_s \left(\frac{r_l - r_s}{R_{s,l}^3} \right) Q_s \quad (2)$$

と表わせる。ここで、 r_l, r_s は、それぞれ EFP 分子の分極点の座標と QM 分子の核座標で、 R はその距離である。 Q_s は、QM 分子の核電荷である。核の電場による分極エネルギーについても、電子の場合と同様に、 l を EFP 分子ごとに積算した。

応用計算では、基底・励起状態のモデルとして、Ne-Ar・Na⁺-Cl⁻ を、それぞれ選んだ。ま

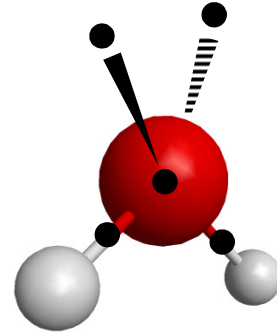


図 1. 有効フラグメントポテンシャル (EFP) 分子。黒い点は、分極点を表わす。

ずは、分極エネルギーへ与える影響が少ないと考えられる溶媒の配置や溶媒-溶媒間の相互作用といった効果を排除する目的で、QM+1EFP 系のシンプルなモデルを計算した(図 2)。図 2 に示したモデルは、予備計算を行い、分極エネルギーが最大となるよう、EFP 分子を配置させた。分極エネルギーを種々の分子間距離についてプロットした。分子間距離として、EFP 分子の O 原子と QM 分子の Ne(あるいは Na) 間距離を用いた。

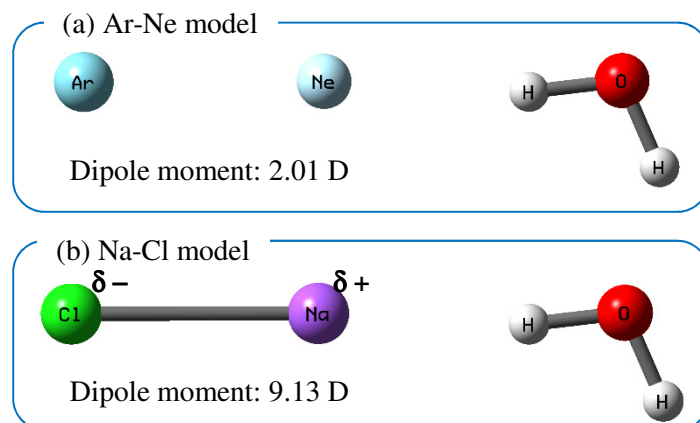


図 2. HF/6-31G(d) レベルで計算した (a) Ar-Ne model と (b) Na-Cl model。

【結果】

計算結果を 図 3 に示す。図 3(a) は、Ar-Ne model 及び Na-Cl model の分極エネルギーである。図 3(a) から、Na-Cl model の分極エネルギーは、Ar-Ne model と比べて、QM 分子の近傍では、著しく安定化に寄与することが分かった。この安定化の起源を検討する目的で、3 ~ 4 Å の点を $1/R^3$ (R: Na-O 間距離) でフィッティングした (図 3(b))。この Fitting 曲線は、2.7 Å 付近まで Na-Cl model の PES と良い一致を示す。しかし、2.7 Å より接近するにつれ、Na-Cl model との解離が大きくなることが分かった。これは、Na-O の距離が非常に近い時、分極エネルギーを古典モデルで記述できないことを示唆している。当日は、上述した系以外についても、議論する予定である。

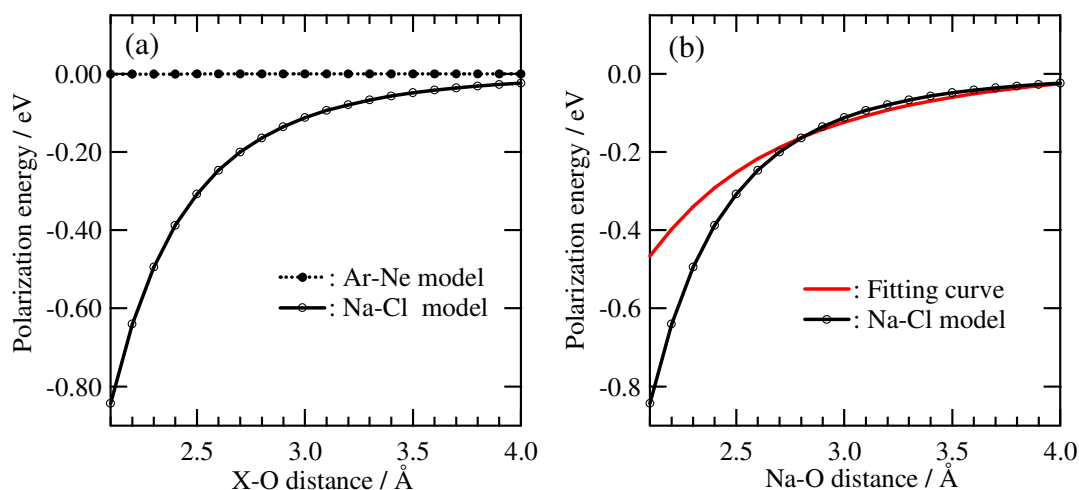


図 3. X-O 距離に対する分極エネルギー (X = Ne or Na atom)。 (a) Ar-Ne model と Na-Cl model の分極エネルギー、 (b) Na-Cl model において、3.0 Å 以降の点を、 $1/R^3$ でフィッティングした曲線。

【参考文献】

[1] J.-y. Hasegawa, T. Ise, K. J. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki and Y. Shiro, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 2971-2979. [2] M. A. Thompson and M. C. Zerner, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8210-8215. [3] D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, *J Phys Chem A* **2010**, *114*, 12739-12754.