

水溶液中における Ni (II) のモデルハミルトニアンの開発 (京大院理) ○井内哲、森田明弘、加藤重樹

溶液内での電子励起状態の情報を与える電子吸収スペクトルの解析や、電子励起状態緩和の経路の解析は理論化学の興味ある研究対象である。本研究では Ni(II)水溶液を対象にこれらの解析を行うことを目的としている。Ni(II)水溶液を研究対象にすると (1) 分子内自由度がないため分子間相互作用が及ぼす影響が詳細に見られる、(2) 数多くの電子状態がエネルギー的に近接していて電子状態変化が興味深い、(3) 詳細な理論解析を可能にする実験が存在する、といった長所がある。特に(3)については、溶媒和構造が多くの実験研究で調べられている上、最近の富永らによる分光実験¹⁾や、寺嶋による励起失活後の熱化過程の実験研究²⁾が存在するため、詳細な理論的な解析が可能であると考えられる。

このような理論的研究のためには、水中における Ni(II)の電子状態を決めながらシミュレーションを行う必要があるが、従来の方法論では動的相関までも含めた多配置摂動計算を必要とする金属の系を扱うことは現実的に不可能である。したがって励起状態をも決められる半経験的モデルを構築することが求められる。そこで本研究では、溶質溶媒間の相互作用を摂動とみなし、Löwdin の摂動論³⁾を用いることで水中での Ni(II)の電子状態を決定できるモデルハミルトニアンを導出した。紙面の都合上詳細は割愛するが、Ni(II)の 3d 電子が関係する配置空間のみで電子状態を決定できる上、種々の相互作用が下式のように解析的な一電子演算子として表現されているモデルとなっている。その結果、QM を Ni(II)、水を MM と考えると、QM/MM の考え方に従ってシミュレーションを行うことができる。

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{QM}^0 + \hat{H}_{QMMM}^{ES/POL} + \hat{H}_{QMMM}^{EX} + \hat{H}_{QMMM}^{CT} + \hat{H}_{QMMM}^{3\Box body} + \hat{H}_{MM}$$

MM には我々が開発した CRK 分極可能モデルを用いた。このモデルは分子間相互作用を良く記述していることが低周波数領域の赤外、ラマンスペクトルの再現性から確かめられている⁴⁾。Ni(II)が水のサイトにかかる静電ポテンシャルは state averaged のものを用いることで、非断熱要素までも計算できるようにした。

ハミルトニアンに含まれるパラメータは、実験により Ni(II)の第一溶媒和圏に水が六配位していることが良く知られているため、六配位クラスターの MCQDPT 計算の結果に基づいて決定した。また一配位 complex の MCQDPT 計算の情報も用いた。図 1 に例として六配位クラスターの全対称伸縮モードのポテンシャル面でのモデルの再現性を示す。縮退、エネルギー共に MCQDPT 計算の結果を良く再現していることが分かる。また表 1 に示すように、電子状態の再現性も十分満足できるものとなっている。当日は、モデルの詳細と共にシミュレーションの結果も議論する予定である。

参考文献

- 1) 赤尾、山本、水谷、富永 分子構造総合討論会、2002 年 10 月 神戸
- 2) M. Terazima *J. Chem. Phys.* **105**, 6587(1996)
- 3) P. O. Löwdin *J. Chem. Phys.* **19**, 1396(1951), *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 12(1963)
- 4) S. Iuchi, A. Morita, and S. Kato *J. Phys. Chem. B* **106**, 3466(2002)

図 1: モデル計算と MCQDPT 計算の比較:

($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ の全対称伸縮モードに沿ったポテンシャル面に基づいたもの。

Q_{a1g} は全対称伸縮のノーマルモード。上の 3 状態はそれぞれ 3 重に縮退。)

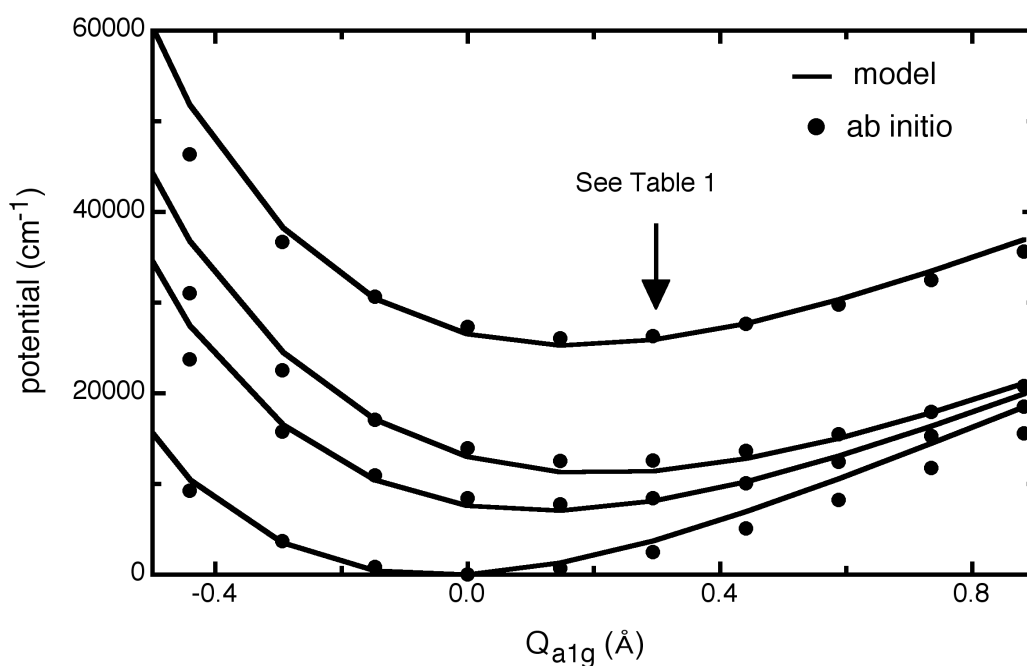


表 1 : 矢印の点 (図 1) でのモデル計算と MCQDPT 計算の電子状態の比較

(weight (%))を示す。 t_{2g}, e_g は O_h 対称性の下での軌道。)

state	Model			MCQDPT		
	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$
1	100	0	0	100	0	0
2-4	0	100	0	0	100	0
5-7	0	31	69	0	40	60
8-10	0	69	31	0	60	40