

1E19 溶媒和ダイナミクス：時間分解分光実験、RISM-モード結合理論を併用した統括的研究

○ 西山 桂 (阪大先端セ)・山口 毅 (名大院工)・平田文男 (分子研)・
岡田 正 (豊田理化研)

【緒言】 溶質の瞬間的な電子状態変化に伴う溶媒の応答を溶媒和ダイナミクスと呼び、溶質—溶媒、溶媒—溶媒分子間相互作用の時間依存性に関する極めて重要な情報を含むとともに、溶液中で進行する種々の化学反応を議論する際に有用である。我々は fs~ps 時間分解レーザー実験により、種々の極性・化学構造をもつ有機溶媒中における過渡的ホールバーニング、時間分解蛍光スペクトルを測定した。実験結果の解析により、溶質—溶媒系の平均エネルギー緩和、エネルギー分散の緩和の時間応答関数 $S_s(t)$ 、 $S_w(t)$ をそれぞれ見積もった。その結果、 $S_w(t)$ は $S_s(t)$ より約一桁遅く緩和することを明らかにした。[1,2] 実験と並行し、相互作用点モデル (RISM) 理論による解析も進めている。系の時間発展の記述に、山口ら[3]によって最近報告された、一般化ランジュバン方程式/モード結合理論(MCT)を用いたところ、極めて現実的な計算結果を得ることが可能となったので報告する。

【系】 溶質には単イオン、dumbbell 形双極子、四極子、サイコロ形の八極子を含むモデル溶質を用いた。溶媒にはアセトニトリル(MeCN)、水、塩化メチルを用いた。site-site 分子間ポテンシャルには Lennard-Jones と Coulomb 力の additive-pairwise ポテンシャルを用いるとともに、異種サイト間には Lorentz-Berthelot 則を適用した。

【結果と議論】 図 1 (a)に、モデル溶質として単イオン $S \rightarrow S^+$ を使い、MeCN 中で得られた $S_s(t)$ を太線で示す。細線は、同一の溶質—溶媒系で計算された非平衡分子動力学シミュレーション(MD)の結果で、文献で報告されているもの[4]である。我々が得た RISM-MCT の結果は、まず早いガウス形の緩和が観測され、続いて underdamp タイプの減衰振動が周期およそ 0.3 ps で現れることを示している。この結果は、種々の実験で報告されている溶媒和ダイナミクスの一般的な特徴を再現するとともに、文献にて報告されている MD の結果と非常に一致を示す。一方、溶質、溶媒に塩化物イオン、MeCN をそれぞれ使い $S_s(t)$ を得た。溶質 S の場合と同様に、初期のガウス形の減衰とともに周期約 0.3 ps の underdamp タイプの減衰がみられた。その $S_s(t)$ をフーリエ変換した結果を図 1 (b)に示す。20 ps⁻¹ 付近に得られた極値は、赤外分光実験により報告されている MeCN の libration の文献値と対応している。さらに、溶媒に水を用いた場合は減衰の周期がもっと早く、フーリエ変換したあとのスペクトルの極値も 100 ps⁻¹ を超える領域に出現し、文献と対応させるとやはり libration に帰属される。

次に $S_s(t)$ を溶媒緩和の光学モード $S_z(t)$ 、音響モード $S_n(t)$ (およびそれらの交差項) の緩和に分割した。ここで光学、音響モードとはそれぞれ溶媒の回転、並進運動に対応している。今回計算した全ての溶質において、 $S_s(t)$ の大半 (>90%) は $S_z(t)$ により特徴づけられていることが明らかとなった。 $S_n(t)$ の緩和も寄与は小さい (<10%) が、数 ps 以降の緩和を特徴づけており重要である。上記に示した、緩和が複数成分あるという理論的な示唆は、我々が実験に基づいて提出した緩和の全体像[1,2]とも矛盾しない。実験からは、緩和を与える溶媒の運動挙動が複数あることこそが、 $S_s(t)$ と $S_w(t)$ の違いを生み出したと考えている。換言すれば、実験で観測された溶媒緩和の非線形性が、理論によっても裏付けられたことになる。

今回得られた重要な成果は、溶媒和ダイナミクスの極めて現実的な描像を、積分方程式理論によって第一原理的に、分子の構造と分子間相互作用の情報のみから再現できたことである。我々は最近、系の時間発展の部分に site-site Smoluchowski-Vlasov (SSSV) 方程式を用いた論文を発表した。[5] 今回の成果は、以前の結果[5]を劇的に改良したばかりでなく、溶媒和ダイナミクスの分子論的な記述が可能になったという点からも非常に重要な意義をもつ。講演当日は、水中における緩和過程、溶質依存性の詳細を議論する。加えて、我々の時間分解分光実験の結果との対応を、緩和の分子論的なメカニズムにまで踏み込んで議論する予定である。

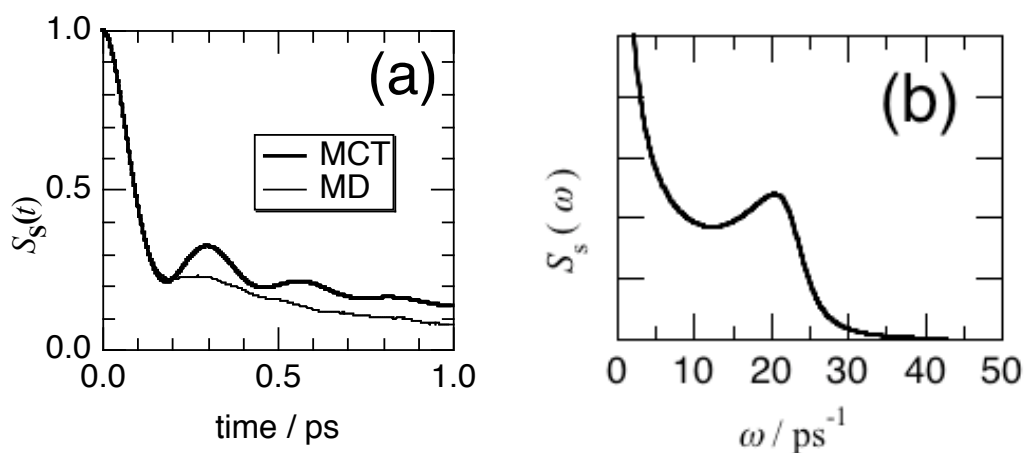


図 1. MeCN 中における $S_s(t)$. (a)RISM-MCT と MD(文献によるもの[4])との比較。(b) $S_s(t)$ のフーリエ変換。

- [1] K. Nishiyama, Y. Asano, N. Hashimoto, and T. Okada, *J. Mol. Liquids* **65/66**, 41 (1995).
- [2] K. Nishiyama and T. Okada, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5729 (1997); **102**, 9729 (1998).
- [3] T. Yamaguchi, S.-H. Chong, and F. Hirata, *Mol. Phys.* **101**, 1211 (2003).
- [4] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **94**, 2084 (1991).
- [5] K. Nishiyama, F. Hirata, and T. Okada, *J. Chem. Phys.* **118**, 2279 (2003).