

遷移金属イオン水溶液は、電子移動などの重要な化学現象の解明のために理論と実験の両方から多く研究がなされてきた系である。実験では様々な方法によって基底状態の溶媒和構造が詳細に調べられている上、振動および電子状態が分光法によって調べられている。最近では、光励起後の熱化過程も研究されている。理論研究では、遷移金属アクア錯体の基底状態について詳細な電子状態計算が行われてきたが、励起状態に関する計算は未だ数少ない。またシミュレーションを用いて溶媒和構造等の基底状態の物性が調べられてきたが、励起状態のダイナミクスはほとんど調べられていない。これは遷移金属イオンの励起状態を扱う際に電子相関を精密に扱う必要があることとシミュレーションを行うためのモデルが存在しないことによると考えられる。そこで、本研究では水中における Ni²⁺の基底・励起状態両方を扱えるモデル有効ハミルトニアン開発し、水溶液中の Ni²⁺の光励起後の電子状態ダイナミクスをシミュレーションによって調べることを目的とする。

モデルハミルトニアンは空間の分割と擬縮退の摂動論を用いて開発した。モデルに含まれるパラメータは MC-QDPT 計算に基づいて決定した。このモデルは Ni²⁺の 3d⁸ の電子配置から生成される全電子状態を、3d⁸ の電子配置数の次元のハミルトニアンの対角化で決定できる。溶媒の分極効果は CRK モデルを通してあらわに記述した。その際、Ni²⁺が水のサイトに作る静電ポテンシャルを state averaged (SA) のもので記述することで、どの電子状態に対しても同じ方法論でシミュレーションが可能な形にした。このモデルハミルトニアンの信頼性は、基底状態に対するシミュレーションを用いて計算した Ni²⁺水溶液の基底状態の物性と電子吸収スペクトルから確かめられている (図1)。

まずこのモデルハミルトニアンから非断熱要素を求める表式を導出した。上述のように静電ポテンシャルに対して SA したものをを用いたことで、電荷の微分の項をあらわに求める必要が出てくる。これは非常に計算コストがかかる項であるため Z-vector 法を導入して効率良く計算できるようにした。次に下から三つの励起状態 (六配位アクア錯体(O_h 対称)で ³T_{2g} に相当するエネルギー的に近接した電子状態。) に対する分子動力学シミュレーションを行い、フェルミ黄金律に基づいて非断熱遷移の時間スケールを見積もった。その結果、三つの励起状態間での遷移は数十フェムト秒オーダーと速いが、基底状態への遷移は数百ピコ秒オーダーと見積もられた。また各状態での溶媒和構造を動径分布関数から調べたところ、図2のような結果となった。二番目の電子状態の第一ピークの分裂は Jahn-Teller 効果によるものと考え

えられ、この状態の溶媒和構造は他のものと大きく異なることがわかる。これら非断熱遷移の時間スケールおよび溶媒和構造の結果から電子緩和のメカニズムを議論する。

しかしながら、このような見積りは一次近似に基づいたものであるため、例えば二つの電子状態が交差する付近での急激に大きくなる非断熱要素を取り扱えるのかなどといった問題点も存在する。したがってより詳細な解析には非断熱動力学も必要となる。そこで解析的に導出された非断熱要素を用いて Surface Hopping 法の適用を行った。当日はその結果および電子状態失活に伴うエネルギー散逸も合わせて議論する予定である。

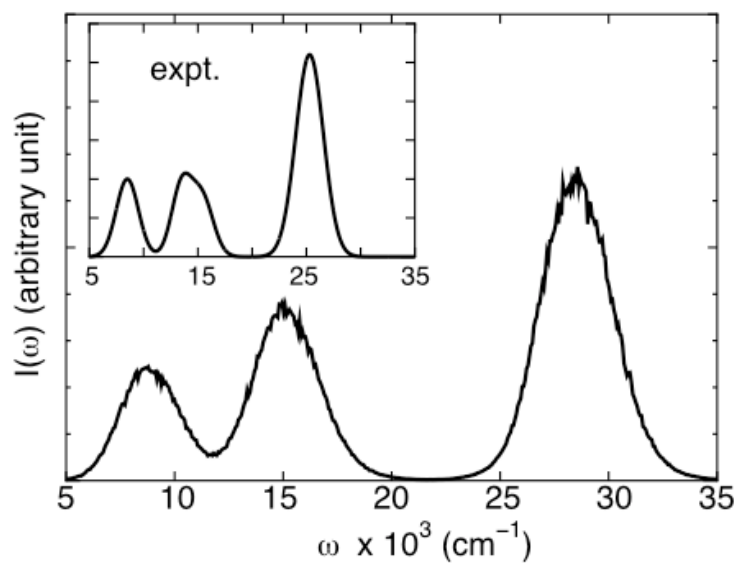


図1：遷移双極子及びエネルギーギャップから求めた電子吸収スペクトルの線形。

左上挿入図：4つのガウシアンから再現した実験結果。C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1362(1955).

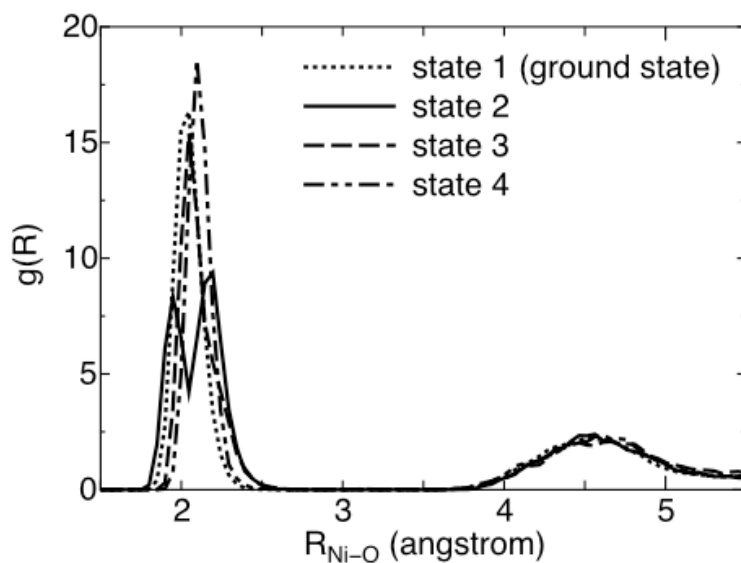


図2：各状態に対するシミュレーションから求められたNi-Oの動径分布関数。