

# 溶媒和電子生成機構の理論的解明

## Theoretical study on the production mechanism of solvated electrons

プロジェクト代表者: 高柳敏幸 (理工学研究科・教授)

Project Leader: Toshiyuki Takayanagi (Graduate School of Science and Engineering, Professor)

### 1. 研究の背景

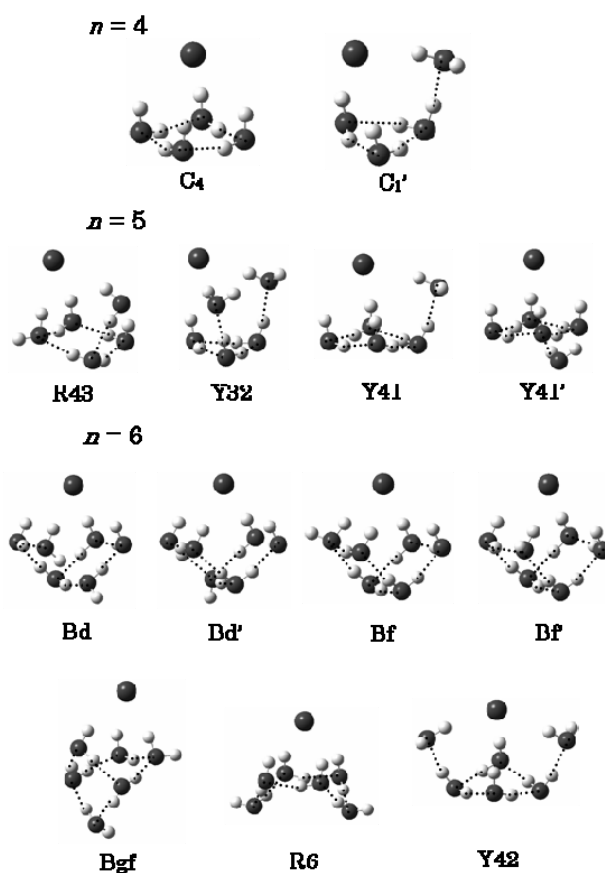
過剰電子が極性溶媒中に溶けると、電子の周りに溶媒分子が配位した、いわゆる「溶媒和電子」が生成することがよく知られている。溶媒分子が水である場合は、特に水和電子と呼ばれることもある。溶媒和電子は化学だけでなく、物理学、生物学、工学の広い分野に渡ってこれまで盛んに研究されてきた。たとえば、液体中の電子移動度の測定は物理学の重要な分野であるし、生物学における放射線影響学では、水和電子がDNAの損傷に深く関わっていることが知られている。しかし、溶媒和電子が発見されてから約100年が経過しているのも関わらず、未だに不明な点が数多く残されている。

最近、水アニオンクラスターを気相中に生成させ、分光学的手法を駆使して、溶媒和電子の構造と動力学を調べる研究が盛んに行われている。近年のフェムト秒レーザー技術と分子線技術の進歩に伴い、米国の研究グループ等が非常に優れた実験的研究を行っている。こうした研究では、ヨウ素原子アニオンと水のクラスター $I(H_2O)_n$ を超音速分子線中に生成し、フェムト秒レーザー照射によってヨウ素原子アニオンから電子を発生させ、電子の緩和過程を第2のフェムト秒レーザーでモニターしている。しかしながら、こうした実験研究からだけでは、溶媒和電子ダイナミクスの全体像を描くことができず、理論研究によるサポートが待たれていた。本研究プロジェクトの目的は、水クラスター中での溶媒和電子の発生と緩和について動力学計算を行い、これまで得られていない溶媒和電子ダイナミクスの描像を理論的な立場から提供することである。

### 2. 研究結果

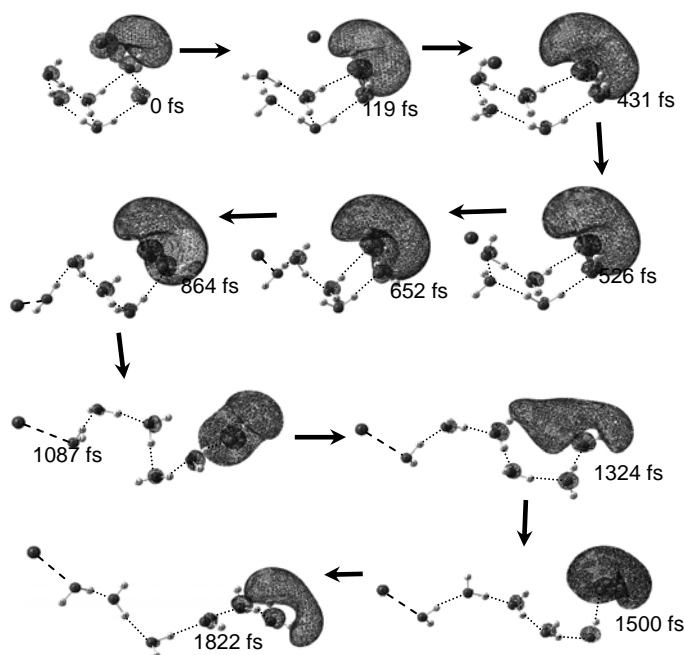
光励起ダイナミクスを行うには、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面上で分子動力学計算を行う必要がある。詳細なポテンシャル曲面の検討の結果、三重項ポテンシャル面が励起一重項状態のポテンシャル面として代用できることがわかった。そこで、三重項を仮定して、適当な基底関数を用い、ハイブリッド密度汎関数法 B3LYP レベルでダイレクト分子動力学計算を実行した。

右図に基底状態における  $I(H_2O)_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) クラスターの安定構造を示す。これら数少ない水分子からなるクラスターでは、ヨウ素原子アニオンが水クラスター表面に位置する構造が安定であり、Iはダングリグボンドと呼ばれる OH 結合に支えら



れている。

これらのクラスターを初期構造として、励起状態ダイナミクスを計算した。典型例として、「本型」と呼ばれる(前図の Bf に相当)  $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_6$  クラスターを光励起したときの構造変化のスナップショットを示す。時間ゼロでは、過剰電子はヨウ素原子上に局在しているが、光励起すると電子はヨウ素原子から離れて、徐々に水クラスターに移行していく。このとき、「本型」を保つために使われていた水素結合が切断し、クラスターの構造は大きく変化していく。このトラジェクトリーでは、最終的に直線型の水アニオンクラスターが生成していることがわかる。これは、水が直線的なクラスター構造をとったほうが、大きな双極子モーメントを持つために過剰電子が溶媒和しやすいこと、基底状態のヨウ素原子と電子の相互作用が反発的であること、の2点に起因する。また、シミュレーションでは溶媒和電子が生成するのに、およそ1~2ピコ秒程度の時間を要することがわかった。



本プロジェクトでは、上記のような計算を  $n = 4-6$  クラスターの各構造について行い、溶媒和電子の安定化機構について検討した。その結果、溶媒和電子生成ダイナミクスは、クラスターの大きさにはそれほど依存せず、最終的には概ね図に示すような直線型の水アニオンクラスターが生成することがわかった。さらに、高い電子状態理論レベルを用いてクラスターからの過剰電子の脱離エネルギーの時間変化も計算し、脱離エネルギーが時間の増加とともに、少しずつ増加していく傾向が見られた。この結果はフェムト秒の実験結果と定性的に一致することがわかった。

### 3. 今後の課題

本プロジェクトでは小さいながらも  $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスター中における溶媒和電子の生成とその緩和機構について、理論的な立場から初めて実時間描像を得ることができた。しかしながら、本研究では、初期内部エネルギーの効果を取り入れておらず、また、トンネル効果やゼロ点振動といった量子効果も考慮されていない。水素結合の生成や切断には、おそらく量子効果が重要であると考えられ、結果的には大きな同位体効果をもたらすと期待される。これらは今後の重要な検討課題であるといえる。

本プロジェクトに関連した発表論文

"Dynamical calculations of charge-transfer-to-solvent excited states of small  $\text{I}(\text{CH}_3\text{CN})_n$  clusters," T. Takayanagi, *J. Phys. Chem. A*, 110, (2006) 7011.

"Direct dynamics simulations of photoexcited charge-transfer-to-solvent states of the  $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_6$  cluster," T. Takayanagi, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, 431 (2006) 28.