

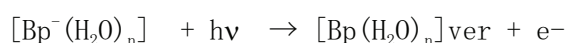
3P103

ベンゾフェノン-水錯体の励起 3 重項ポテンシャル面ダイナミクス

(北大院工) ○井山哲二、加藤晃一、田地川浩人

【はじめに】 ベンゾフェノンは、C=Oカルボニル基を持つ分子の中で、最も溶媒効果の研究がされている分子の一つである。気相中から、極性溶媒へ入れる事により、n- π^* 遷移は、ブルーシフトし、 π - π^* 遷移は、レッドシフトする。ベンゾフェノンは、この2つの遷移のシフトが同時に観測される最もシンプルな分子である。また、電子親和力も比較的大きいため、アニオンの遷移も観測可能であり、中性およびアニオンの吸収スペクトルの研究にもすぐれている。

以前我々は、ベンゾフェノン(Bp)アニオンラジカル-水クラスターの光電子脱離後のダイナミクスを Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法で研究した。



の反応で、ベンゾフェノン-水クラスターが電子補足した時間をゼロとし、その後の溶媒和ダイナミクスを Bp の吸収スペクトル変化として追尾した。すなわち、実時間での溶媒和ダイナミクスを求めた。その結果、Bp⁻(H₂O) 1:1 錯体の場合、(1) n π^* , $\pi\pi^*$ 遷移は、それぞれ、時間と共に blue-shift する、および(2) 吸収スペクトルのシフトは、100-200 fs のタイムスケールで起こる、ことが明らかとなった。

本研究では、ベンゾフェノンと水（またはメタノール）からなるクラスターを初期構造に取り、励起 3 重項状態への遷移によって引き起こされる溶媒和ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにする。特に、溶媒和シェル完成までのタイムスケールのクラスターサイズ依存性を明らかにする。

【計算方法】 まず、Bp(H₂O)_n (n=0-3)の構造を最適化した。計算は、B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/6-311G(d,p) および B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。ダイナミクス計算は、B3LYP/6-31G(d)レベルでの Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法[1-2]にて行った。温度の揺らぎの効果は、10 K の温度の ab-initio MD 計算にて考慮し、Franck-Condon 領域での構造を発生させた。その中から、数点をサンプリングし、励起 3 重項への励起によって引き起こされる溶媒和過程をエネルギー一定の Direct ab-initio MD 法にて追尾した。

【結果と考察】

励起 3 重項への励起後のスナップショットを 図 1 に示す。カルボニルからの水の距離は、時間経過につれてほとんど変わらないが、ベンゼン環からの距離は変化する。時間ゼロで、2.351 Å であるのに対し、376 fs 後では、2.561 Å へ伸び、水和構造の変化が見られた。これに対し、ベンゾフェノンの2つのリングのツイスト角(ϕ)は、40-52 度の狭い角度内を振動し、構造変化は大きくない。励起 3 重項への励起では、ベンゾフェノンの周囲の水分子のわずかな移動が構造変化となった。

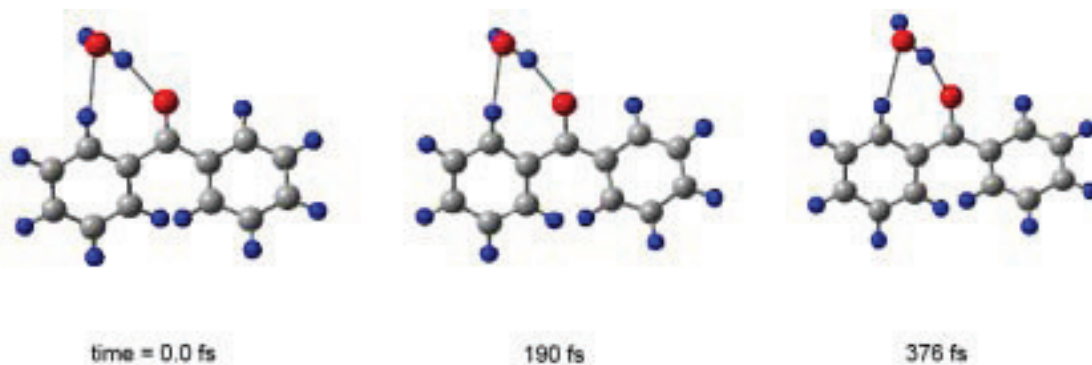


Fig. 1. Snapshots of Bp(H₂O) following the electronic excitation of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

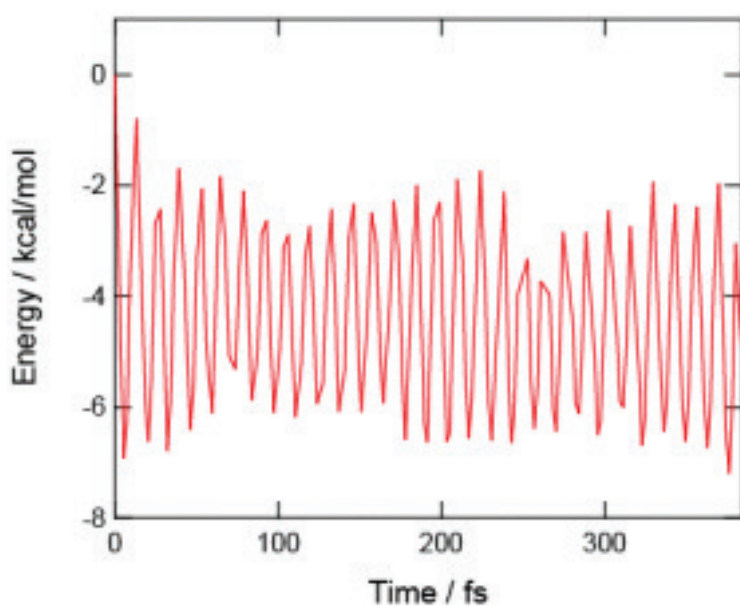


Fig. 2. Time dependence of potential energy of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

電子脱離直後の時間をゼロとし、溶媒和形成へと向かう構造変化にともなうポテンシャルエネルギーの経時変化を図2に示す。時間ゼロで、S₁からT₁へ遷移した時点でのエネルギーをゼロエネルギーとしている。ポテンシャルエネルギーは、遷移後、急激に低下する。この原因は、ベンゾフェノンのC=Oカルボニルの距離が変化したためである。その後、周期的にエネルギー変化する。講演では、ベンゾフェノンの励起3重項への遷移後の構造および電子状態の変化を議論する。

References

1. H. Tachikawa and T. Iyama, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 5806-5812 (2002).
2. H. Tachikawa, T. Iyama, K. Kato, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 6008-6014 (2009).