

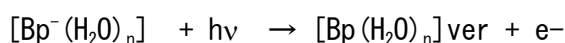
4P070

光によって引き起こされる溶媒和過程の実時間追尾： ダイレクト・アブイニシオ MD 法 によるアプローチ

(北大院・工) ○井山 哲二, 加藤 晃一, 田地川 浩人

■緒言■ ベンゾフェノン¹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。ベンゾフェノン分子を、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。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観測することになる。その結果、Bp⁻(H₂O) 1:1 錯体の場合、(1)nπ*, ππ* 遷移は、それぞれ、時間とともに 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■ ベンゾフェノンと水の錯合体 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、時間とともに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、376fs 後では、2.561Å へ伸び、水和構造の変化が見られた。これに対し、ベンゾフェノンに対する水の位置座標である角度(φ)が、150 度から 110 度まで大きく変化した。これは、基底状態でカルボニルの n 軌道に配向していた水分子が、3 重項励起により、π*軌道へ再配向することを示している。

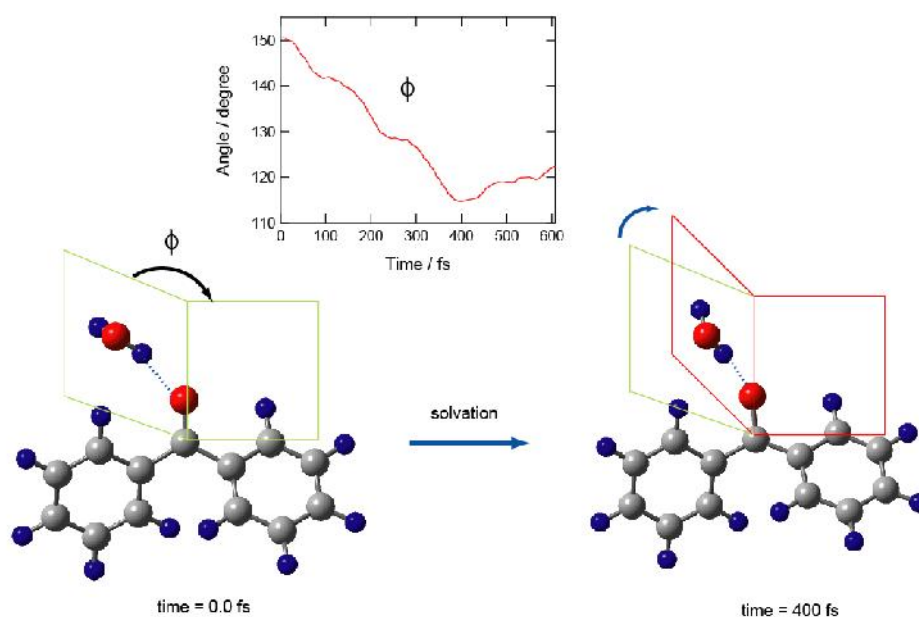


Figure 1. Snapshots of Bp(H₂O) following the electronic excitation of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

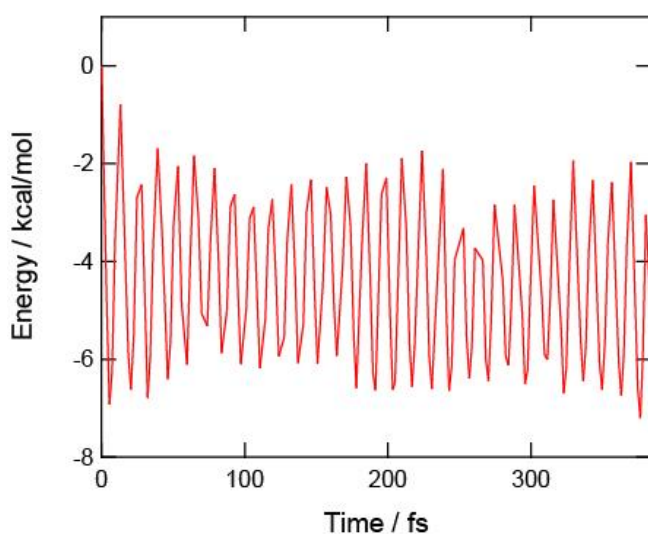


Figure 2. Time dependence of potential energy of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

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。これは、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, 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).