

制約密度汎関数理論による分子内電子移動過程の物性計算

(筑波大院化*, 安田女子大薬**) ○小川智史*, 下堂靖代**, 守橋健二*

<序論> 電子移動(Electron Transfer,ET)反応は、光合成や電子デバイス、有機 EL など様々な分野で応用される重要な化学反応である。ET 反応は、本来透熱的な反応であり、一般的に Marcus 理論に沿って扱われる。しかし、これまで量子化学では断熱的な電子状態から間接的に扱われてきたのだが、励起状態計算を含むため取り扱いが困難であった。また、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)では、自己相互作用の効果を排除できないため、電荷が非局在化してしまい ET 反応を取り扱うことができないという問題点がある。近年、Wu らは、ある領域に電子を局在化させる制約密度汎関数理論(Constrained DFT,CDFT)を開発し、ET 反応について直接透熱的な電子状態を扱うことを可能にした[1]。本研究では、対称的な二環性ジケトンのラジカルアニオンにおける分子内 ET (図 1) [2]を対象として、CDFT を用いて透熱的な電子状態を求め、Marcus 理論によって速度定数の評価をした。

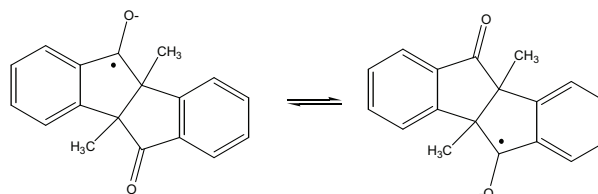


図 1 4b,9b-dihydro-4b,9b-dimethyl-indeno[2,1-a]indene-5,10-dione ラジカルアニオンの分子内 ET

<計算方法>対象の ET 反応について、その速度定数を Marcus 理論により評価した。ここで、速度定数 k を決定づける系固有の因子、再配向エネルギー λ および電子カップリング行列要素 H_{ab} は、CDFT により ET 過程における透熱的な電子状態を記述することで直接的に計算した。ただし、ここでは、 C_1 及び C_2 対称構造は UHF/6-31G(d)最適化構造を用い、CDFT B3LYP/6-31G(d)によるエネルギー一点計算を行った。CDFT 計算は、図 2 に示した 3 つの制約領域を用い、Domain C と Domain C' の間で ET が起こることを仮定した。これらの計算は当研究室で開発した DFT プログラムに CDFT 計算コードを導入して行った。

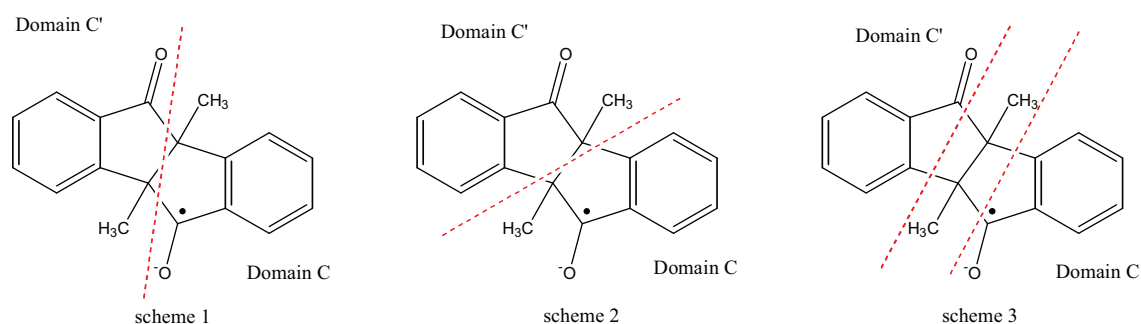


図 2 CDFT 計算における制約領域

<計算結果> 表 1 に CDFT による計算で求められた各 scheme での、 C_1 構造と C_2 構造のエネルギー差 ΔE とスピン期待値 $\langle S^2 \rangle$ 、Marcus パラメータである活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger 、 λ 、 H_{ab} および、Marcus 理論から求めた速度定数 k をまとめた。 λ についてみると、各 Scheme とも実験値に比べて小さな値を示した。これは、実験で得られる λ が溶媒の再配向エネルギーを含んでいるのに対し、本計算で得られる値は対象分子の再配向エネルギーのみを考慮しているためだと考えられる。また、 k についてみると、3 つの scheme のの中では最も実験値に近い値を示した。しかし、すべての scheme で実験値に比べ非常に大きな値を示している。これは実験が溶媒中で

行われているのに対し、計算は気相中で行われているためだと考えられる。

図3は、scheme3でのジケトンアニオンにおける分子内ET反応のポテンシャルエネルギー曲線をMarcus理論に基づいて描いたものである。ここで、 $q=0,1$ と $q=0.5$ においてそれぞれC₁、C₂構造をとっている。従来のDFT計算では、断熱的な曲線が得られ、系は反応座標 $q=0.5$ において最も安定化しているためET反応系として扱うことができない。一方、CDFT計算からは透熱的な曲線が得られ、この曲線上から、各Marcusパラメータを求めることができる。

表2には、図4に参照番号を示した水素原子の超微細結合定数(HFCC)をまとめた。CDFT計算では、 $\langle S^2 \rangle$ の値が0.75に近く、2重項状態の近似として適当であるといえる。これをみると、どのschemeも定性的にある程度実験値に近い値を示していることがわかる。しかし、A3での値のように大きくずれている個所もあり、今後溶媒効果を含めた計算を行うことで改善することが期待される。また、スピンの局在化した領域でのスピン分極が非局在的であることから、このET反応は π -ラジカルのET反応であると予想される。

表1 各schemeでのエネルギー差及び $\langle S^2 \rangle$ 、Marcusパラメータ、速度定数 (CDFT B3LYP 計算)

	ΔE (kJ/mol)		$\langle S^2 \rangle$	λ	ΔG^\ddagger (kJ/mol)		Hab	k (s ⁻¹)
	C ₂	C ₁						
scheme1	11.7	0.0	0.75903	50.5	12.6	89.1	4.1×10 ¹⁵	
scheme2	11.3	0.0	0.75922	48.9	12.2	83.9	4.3×10 ¹⁵	
scheme3	15.5	0.0	0.75974	55.8	14.0	61.6	1.1×10 ¹⁵	
Exptl[2]				68.2	7.1	12.2	1.5×10 ¹⁰	

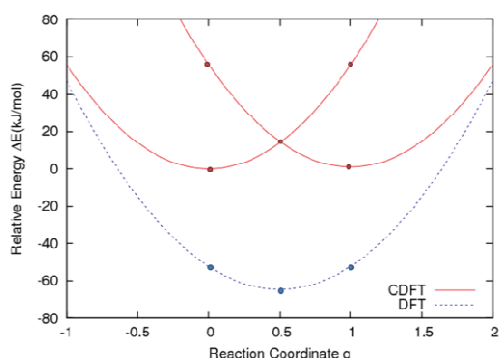


図3 scheme3でのポテンシャルエネルギー曲線

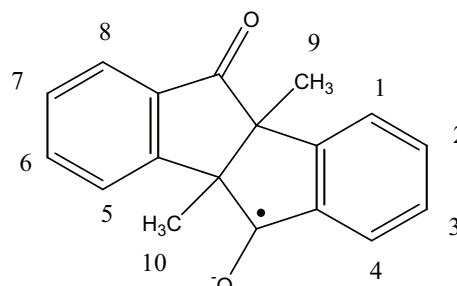


図4 表2における水素原子の参照番号

表2 C₁構造でのHFCC(gauss) (CDFT B3LYP 計算)

	A1	A5	A2	A6	A3	A7	A4	A8	A9(Me)	A10(Me)
Scheme 1	0.74	0.26	-8.16	-0.15	1.70	-0.03	-5.53	-0.004	0.10	-0.25
Scheme 2	0.59	0.22	-8.09	-0.12	1.81	-0.10	-5.70	0.04	0.09	-0.30
Scheme 3	0.33	0.22	-8.50	-0.01	1.85	-0.05	-5.92	0.06	0.12	-0.24
exptl[2]	0.84	0.34	5.6	0.67	0.85	0.06	3.64	0.36	0	0.39

<参考文献>

[1]Q. Wu, T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72** (2005) 24502.

[2]H.Hosoi, Y.Masuda, *J. Mol. Liq.*, **119** (2005) 89.