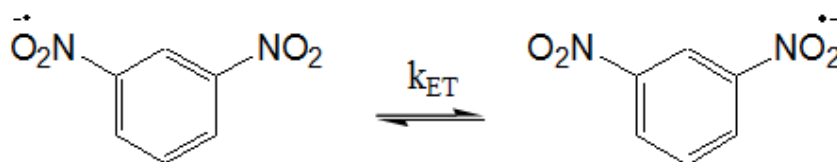


## CDFT 計算による極性溶媒中の分子内電子移動過程

(筑波大院・化学) ○村岡 慧, 守橋 健二

[序論] ジニトロ芳香族化合物のラジカルアニオンは分子内で電子移動(Electron Transfer, ET)反応を起こし、その反応速度定数は極性溶媒の種類によって変化することが知られている。本研究では、分子内 ET 反応を起こすジニトロ芳香族化合物の中でも比較的単純な構造である *meta*-dinitrobenzene(*m*-DNB)の分子内 ET 反応(図 1)[1]を対象とした。その周りに比較的構造が簡単である acetonitrile(図 2)を溶媒分子として配置し、ある領域に電荷を局在化させることのできる制約密度汎関数理論(Constrained Density Functional Theory, CDFT) [2,3]を用いて ET 反応について直接透熱的な電子状態を求め Marcus 理論によって速度定数を評価した。

図 1 *m*-DNB の分子内 ET 反応

[計算方法] 溶媒一分子を溶質一分子の周りに配置した構造を 7 種類作成した(図 2)。溶質分子と溶媒分子の距離を  $R/\text{\AA}$  として  $R$  の値を変化させた。溶質、溶媒分子それぞれについて HF/6-31G(d)で構造最適化し、CDFT B3LYP/6-31 G(d)で透熱的な電子状態を求め、Marcus 理論から速度定数を評価した。

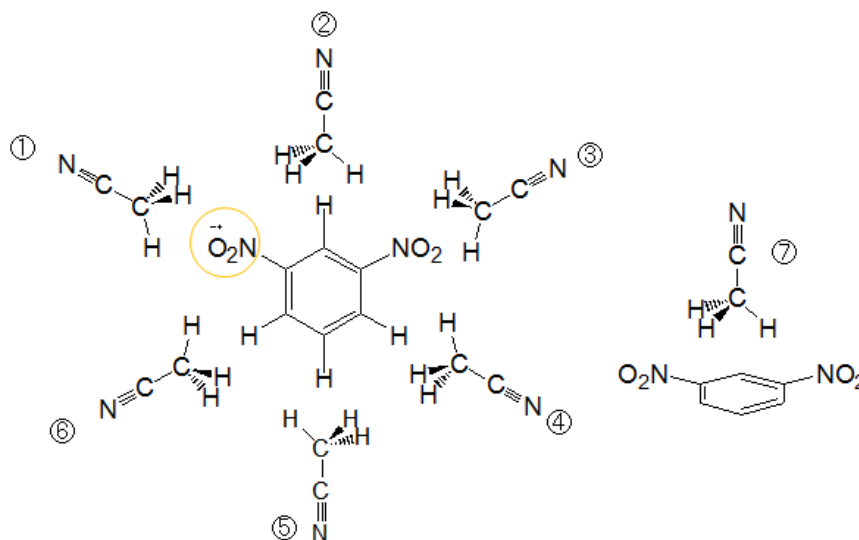


図 2 溶質分子と溶媒分子の配置

[結果] 図3はRの変化に伴うポテンシャルエネルギー変化を表したグラフである。ここから配置①②③⑥⑦は比較的安定であることが分かった。また、配置①と③は分子間で水素結合を作り安定化していると考えられる。図4はRの変化に伴う速度定数変化を表したグラフである。配置①、③が速度定数変化に最も大きな影響を与えることが分かった。また真空中での速度定数の値と比較すると、配置①の極小点ではおよそ 1/100、配置③の極大点ではおよそ 100 倍になることが示された。

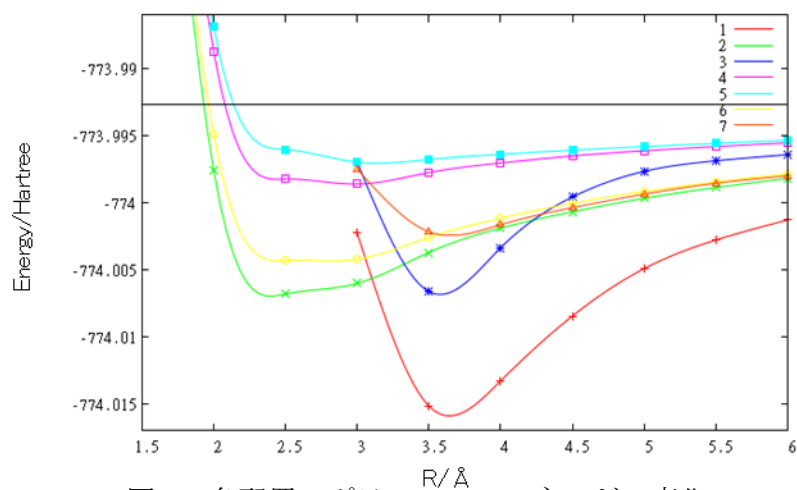


図3 各配置のポテンシャルエネルギー変化

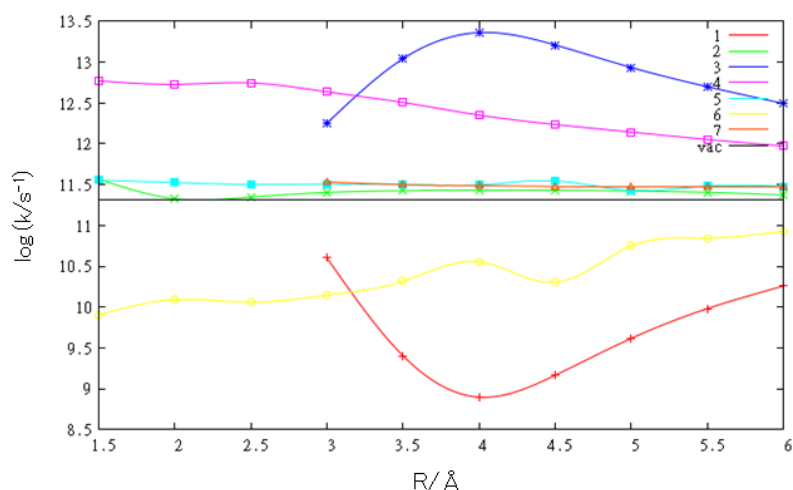


図4 各配置の ET 速度定数変化

acetonitrile 中での *m*-DNB の ET 速度定数の実測値は  $4.63 \times 10^{10} (\text{s}^{-1})$  [1] である。この値は本研究で得られた ET 速度定数の最大値と最小値のおおよそ中間の値を示している。このため溶媒分子の数を増やしていけば、速度定数は実測値  $4.63 \times 10^{10} (\text{s}^{-1})$  に近づいていくと考えられる。

#### [参考文献]

[1] Hosoi, Masuda, *Journal of Molecular Liquids*, 90 (2001) 279.

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

[3] T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem.Phys.Lett.*, 511 (2011) 219.