

## HMB/TCNE 錯体の電荷移動に関する理論的研究

(京大院・工<sup>\*</sup>, 京大 ESICB<sup>\*\*</sup>) ○坂本 純一<sup>\*</sup>, 佐藤 啓文<sup>\*,\*\*</sup>

## Theoretical study of charge transfer excitation in HMB/TCNE complex

(Graduate school of Engineering, Kyoto University<sup>\*</sup>,Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto university<sup>\*\*</sup>)○Junichi Sakamoto<sup>\*</sup>, Hirofumi Sato<sup>\*,\*\*</sup>

## 【緒言】

ドナー分子とアクセプター分子からなる電荷移動 (CT) 錯体は、溶液中において近赤外領域に強い電子吸収帯を持つことが特徴的である。これは CT 錯体が光を吸収しドナー分子からアクセプター分子へ電子が移動することで錯体を形成することに由来する。このような CT 錯体における分子間相互作用は、その振動スペクトルなどを通して調べることができる。特にドナー分子が hexamethylbenzene (HMB), アクセプター分子が tetracyanoethylene (TCNE) の組み合わせからなる HMB/TCNE 錯体の研究は古くからおこなわれており、その一例として Myers らは、ブラウン振動子モデルに基づき共鳴ラマンスペクトルと各種振動モードの再配向エネルギーを関連付けている。<sup>[1]</sup> 本研究では CT 錯体を構成する二分子間の相互作用を種々の量子化学法を用いて計算するとともに、液体の統計力学理論を組み合わせることで微視的な溶媒和を考慮した上で、溶液内における分子間相互作用に関する理解を深めることを目指す。

## 【計算方法】

$C_{2v}$  対称となるように HMB, TCNE を重ね、面間距離  $r$  を変化させて得られた構造 (図1) に対してそれぞれ構造最適化, エネルギー計算を行った。基底状態の計算には DFT (LC-BLYP, M06-2X, CAM-B3LYP) と MP2 を、励起状態の計算には TDDFT を用いた。基底関数は、6-31+G (d,p) を用いた。また基底状態, CT 励起状態に対し CASSCF 計算を行った。active space には、HMB から 6 つの  $\pi$  軌道を、TCNE から 2 つの  $\pi$  軌道を選択した

(CASSCF(8e,8o))。なお MP2, DFT 計算には Gaussian 09 を、CASSCF 計算には GAMESS を用いた。

## 【結果】

HMB/TCNE 錯体の基底状態, 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。

実線と破線はそれぞれ基底状態と励起状態を表している。基底状態の曲線からは、MP2 ではエネルギーが長距離 (4.0-5.0 Å) まで安定化されていることが分かる。MP2 では安定化エネルギーは

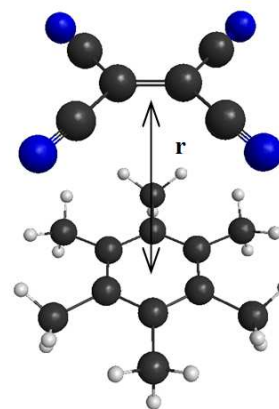


図 1 計算に用いた HMB/TCNE 錯体

-23.8 kcal/mol で、この値は先行研究<sup>[2]</sup> ( CCSD(T) /6-311+G(2d,p) ) で得られた安定化エネルギー -25.4 kcal/mol に近い値だった。DFT, CASSCF では MP2 よりも安定化エネルギーを 10.0 kcal/mol 程度かそれ以上過小評価している。この結果は、これらの汎関数を用いた DFT 計算と CASSCF 計算では分散力が十分に記述できないためであると考えられる。図には示していないが、HF 計算の結果は CASSCF 計算の結果とほぼ一致した。基底状態における最安定な面間距離は実験値<sup>[3]</sup> の 3.1 Å に対し、MP2 と M06-2X では約 3.2 Å, LC-BLYP では約 3.3 Å, CAM-B3LYP では約 3.4 Å, CASSCF では約 3.7 Å であった。LC-BLYP, M06-2X, CAM-B3LYP レベルにおける最安定構造での垂直励起エネルギーはそれぞれ 3.2 eV, 2.5 eV, 2.4 eV であるのに対して実験値は 2.6 eV であった。励起状態にもエネルギー極小点ができる原因の一つは、光吸収により電荷移動が起こり、それぞれ正負に帯電したドナー分子とアクセプター分子の間にクーロン力が働くためである。

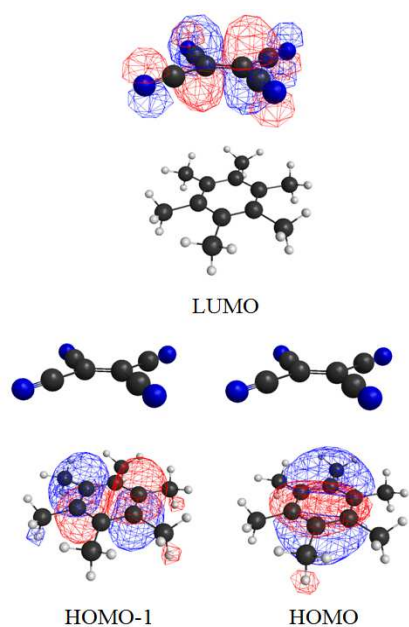


図 2 電荷移動に関与する分子軌道

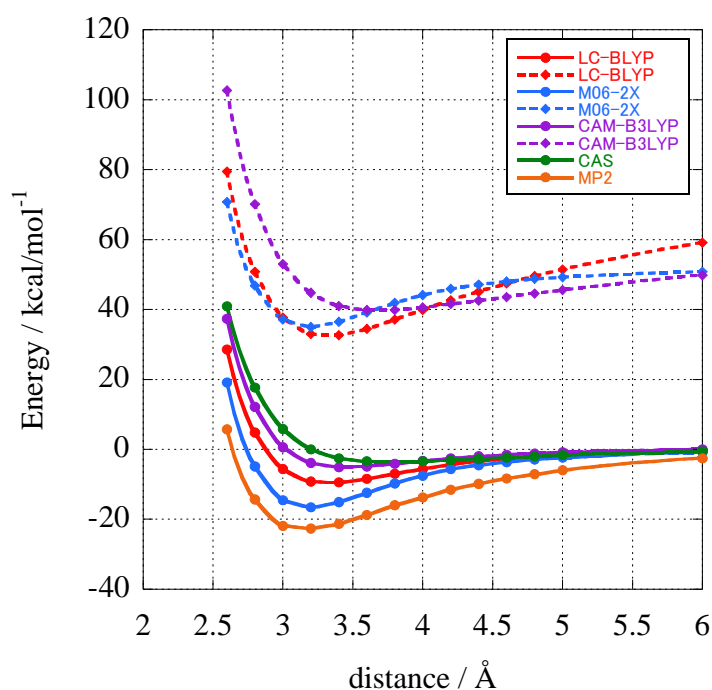


図 3 HMB/TCNE 錯体の  
ポテンシャルエネルギー曲線

[1] Kulinowski, K.; Gould, I. R.; Myers, A. B. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9017.

[2] Mach, P.; Budzak, S.; Medved, M.; Kysel, O. *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1268.

[3] Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.*, 1997, **76**, 1982.