

(<sup>1</sup>九大院総理工, <sup>2</sup>FUNDP) 三浦 雅典<sup>1</sup>, Benoît CHAMPAGNE<sup>2</sup>, 青木 百合子<sup>1</sup>

**[序論]** 色素は太陽光発電のエネルギー変換素子や光学ディスプレイのデバイスとして様々な分野で実用・応用が成されており、その化学・工業的重要性から近年も盛んに新しい色素分子が開発され続けている。物質の励起エネルギー及び振動子強度を始めた様々な光学特性を理論的な手法で予測することは新しい色素の設計や解析に対して非常に強力なツールであるが、*ab initio* 法に基づく分子の高精度な励起状態計算は一般に高コストであり、中・大規模な系に対しての応用は現状でも困難といわざるを得ない。時間依存密度汎関数法(TDDFT)は電子相関効果を取り入れ、高精度にしかも安価な手法として光学特性を計算可能な手法であり、現在広い分野で応用されている。TDDFT は理論の枠組み自体は厳密であるが 1) 断熱近似, 2) 電子交換相関汎関数のモデル化という近似を行なったうえで、線形応答理論を適応した手法が励起状態計算に用いられている。この TDDFT の励起状態計算における長短所は LDA から Hartree-Fock (HF) 交換を混合させた Hybrid 型の XC 汎関数を用いた場合まで、様々な分子に対してよく知られている。小さな芳香族分子を始めた多くの理論的研究によれば TDDFT で求められた価電子励起エネルギーは実験値に対して 0.1eV - 0.5eV 程度の誤差範囲内で一致することが知られているが、最近シアニン色素をターゲットにした研究 [1,2] から、Hybrid 型の XC 汎関数を用いた TDDFT 場合、その理論値の実験値に対する誤差はほぼ systematic であることが示されており、この傾向を用いて線形フィッティングによる補正を行なうことにより価電子励起エネルギーを 0.10eV 以内の誤差範囲で予測する事が可能であるという報告がなされている。これは色素の設計や定量的解析に必要な精度(~10nm)に迫る。一方で、振動子強度も色素の紫外可視領域光学物性を特徴付ける重要な物理量であるが、この予測に対する TDDFT の長短所は励起エネルギーほど調べられていない。本研究では Fig. 1 に示すシアニン色素をターゲットとし、(1) 様々な XC 汎関数を用いて TDDFT の振動子強度予測に対する精度の検証、(2) それを元にしたシアニン色素の構造と振動子強度の関係を定量的な解析、を目的としている。

**[実験/理論]** シアニン色素の励起エネルギーと振動子強度の実験値は室温・メタノール希薄溶液中で測定された紫外可視吸光スペクトルから得た。各シアニン色素はいくつかの安定な立体異性体を有し、室温ではそれらの混合状態となっている。故に、対応する理論値を求めるためにシアニン色素に対する基底状態の構造最適化を、通常密度汎関数法 B3LYP/6-311G(d)を用いて、安定と考えられる立体異性体全てに対して行った。最適化された各立体異性体に対して TDDFT 及び RPA を用いて励起状態計算を行い、励起エネルギーと振動子強度はそれらの 298.15 K における Maxwell-Boltzmann 平均により求めた。メタノールの溶媒効果を取り入れるために IEFPCM 法を併用した構造最適化・励起状態計算も行った。

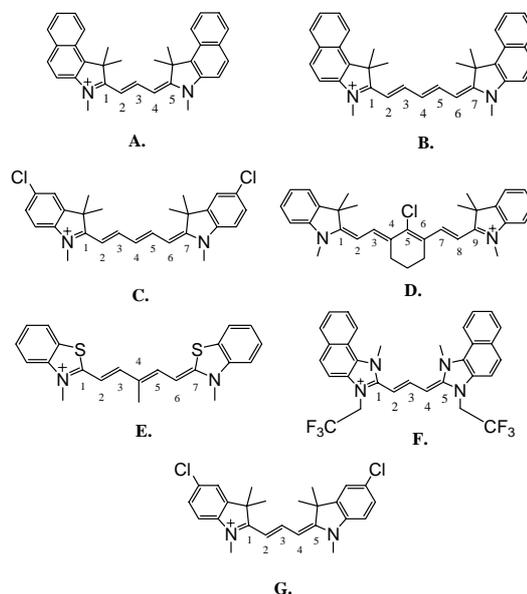
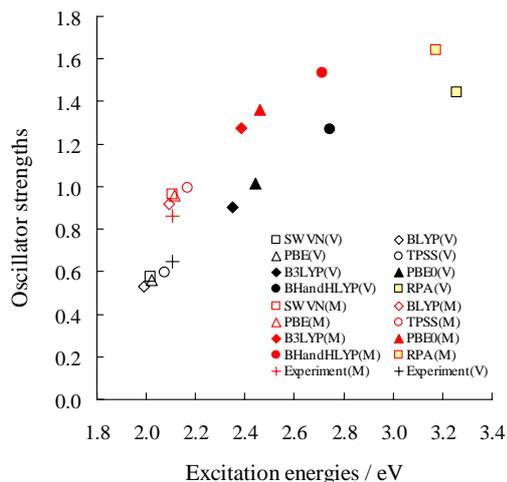


Fig. 1. The chemical structures of dyes.

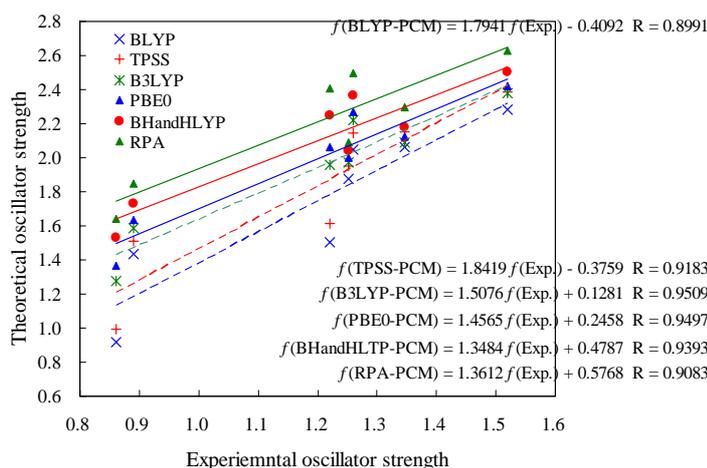
**[結果・考察]** Fig. 2 に様々な XC 汎関数を用いた TDDFT 及び RPA を適用して得られた色素 A の第一励起エネルギー ( $E$ ) と振動子強度 ( $f$ ) の関係を示す。TDDFT/BLYP の  $E$  及び  $f$  の予測値は TDDFT の理論値の中でも最小でありメタノール溶液中においては  $E = 2.09$  eV (= 593 nm) 及び  $f = 0.920$  である。SVWN や TPSS などの pure-DFT XC 汎関数を用いた理論値もこれに接近しているが、一方で Hybrid 型の XC 汎関数を用いた場合、 $E$  及び  $f$  は顕著に増加する。Hybrid 型 XC 汎関数による理論値を比較すると  $E$  及び  $f$  の増加は HF 交換の混合量に依存し、HF 交換を 50% 混合させた BHandHLYP による理論値は、両者ともに TDDFT の中では最大となる ( $E = 2.71$  eV = 457 nm,  $f = 1.534$ )。特に HF 交換の混合量は振動子強度に強く影響し BHandHLYP による理論値は pure-DFT の 170% 程度まで変化する。また、Fig. 2 から明らかなように TDDFT で予測された  $E$  と  $f$  はほぼ完全な線形関係を示しており、線形フィッティング関数は  $f = 1.0156 E$  (eV) - 1.1823 ( $R = 0.9915$ )

と求められる。ここで  $R$  は線形相関係数である。この関係は Fig. 1 に示す全ての分子で得られ、我々の以前の研究からいくつかの芳香族分子でも確認されている[3]。実験値と TDDFT 及び RPA で得た理論値を比較すると、気相・液相のいずれの場合でも pure-DFT XC 汎関数を用いた場合に実験値との良好な一致が見られるが、対照的に BHandHLYP を用いた場合は著しく過大評価され実験値との誤差は  $E$  が 0.62eV、 $f$  が 67% に及ぶ。色素分子の第一励起に関する  $f$  の実験値と理論値の相関を Fig. 3 に示す。全ての色素分子において TDDFT 及び RPA は  $f$  を過大評価するが、特に B3LYP ( $R = 0.9509$ )、PBE0 ( $R = 0.9497$ )、BHandHLYP ( $R = 0.9393$ ) といった混合型 XC 汎関数を用いた場合には、実験値と理論値の間に線形の依存関係が見られる。すなわち、 $E$ [1,2]

と同様に  $f$  に対しても、実験値が既知の分子を用いて TDDFT 計算を行い、線形フィッティング補正関数を求めることで、実験値が未知の分子に対する振動子強度の予測を精度良く行なえる。ただし補正関数は計算手法によって異なり、それを用いた補正は類似の化合物内では有効ではない。IEFPCM を併用した TDDFT/B3LYP/6-311G\* を用いた場合、 $f$  の実験値との最大(平均)相対誤差は 79.6% (61.8%) であるが、線形フィッティング補正を行なうと 12% (0%) まで精度が向上する。



**Fig. 2.** Relationship between the TDDFT excitation energy and the oscillator strength of Dye A calculated at different levels of approximation. The plots labeled by V (black) indicate the results simulated in vapor whereas those by M (red) correspond to the results incorporating methanol solvent effect.



**Fig. 3.** Theoretical versus experimental oscillator strengths of cyanine dyes

- [1] B. Champagne, M. Guillaume and F. Zutterman, Chem. Phys. Lett. **425**, 105 (2006)  
 [2] M. Guillaume, B. Champagne, F. Zutterman, J. Phys. Chem. A. **110**, 13007 (2006)  
 [3] M. Miura, Y. Aoki, and B. Champagne, J. Chem. Phys., in press