

1E13

長距離交換相互作用補正 TDDFT による吸収スペクトルの計算と その物理的要因の解析

(キヤノン(株) 解析技術開発センター) 河田功、新田浩也

【緒言】色材の性能は、その吸収スペクトルによって決定される。吸収スペクトルは色材の励起状態を反映しており、正確な吸収スペクトルの予測のためには、高精度励起状態計算が不可欠である。励起状態の計算においては、低コスト、高精度の点で時間依存密度汎関数法 (TDDFT) が良く用いられているが、通常良く用いられる汎関数 (純粋 GGA 汎関数や hybrid 汎関数) では、電荷移動型 (CT) 励起や、アセン系の L_a 型励起を精度よく予測できないことが報告されている。これらの問題は、通常の汎関数が長距離の交換相互作用を適切に記述できないことにあると考えられている。常田氏らにより開発された長距離交換相互作用補正 (LC) 法[1]はこの記述を改善するものであり、上記対象の計算でその有効性が実証されている[1],[2]。しかしながら、多くの計算による検証はその数値結果のみを基にしたものが多く、上記対象において LC 法による「補正効果」は具体的にどこに現れ、結果としてスペクトルの何を改善するかという詳細な要因については殆ど触れられていない。

そこで、本研究では LC 法による吸収スペクトルの計算に加え、対応する励起状態について、軌道および電子密度のレベルから解析することで、そのスペクトル生成の物理的な要因を明らかにし、励起状態の性質の理解を深めることを目的とする。

【計算および解析】基底状態の構造最適化は、MP2/6-31g* レベルで行った。この基底状態の構造を用いて TDDFT による励起状態の計算を行った。このとき汎関数は LC 汎関数として LC-BLYP、比較のために、純粋 GGA、hybrid 汎関数としてそれぞれ BLYP, B3LYP を用いた。また、参照として、高精度 post-Hartree-Fock 法である SAC-CI による計算も行った。用いた基底は 6-31g* である。これらの電子状態計算はすべて市販ソフトである Gaussian03[3]および Gaussian09[4]を用いて行った。さらに、軌道および電子密度のレベルの解析として、自然遷移軌道[5] (NTO: Natural Transition Orbitals)、遷移密度 (TD: Transition Density) および電荷差密度 (CDD: Charge Difference Density) [6]を用いた解析を行った。これらの計算は、分子軌道データに対するポスト処理として、内製コードを用いて行った。TD (ρ^T) はスペクトル強度に直接関係のある量であり、基底関数 $\chi(r)$ を用いて

$$\rho^T(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (1)$$

と表される。ここで、行列 Q は i 番目の占有軌道から、 a 番目の仮想軌道への遷移に対応する遷移ベクトル T_{ia} および LCAO 係数 c を用いて、

$$Q_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i \in \text{occ.}, a \in \text{virt.}} T_{ia} (c_{i\mu} c_{a\nu} + c_{a\mu} c_{i\nu}) \quad (2)$$

と表される。このとき、スペクトルの吸収強度を表す遷移モーメント μ は、TD を用いて、以下のように計算される。

$$\mu = e \int r \rho^T(r) dr \quad (3)$$

また、CDD ($\Delta\rho$) は遷移に伴う空間的な電子密度変化を表したものであり、

$$\Delta\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^n \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (4)$$

と表される。ここで、行列 P は、以下のように記述される。

$$P_{\mu\nu}^n = \sum_{a \in \text{virt.}} \sum_{i, j \in \text{virt.}} T_{ia} T_{ja} c_{i\mu} c_{j\nu} - \sum_{i \in \text{occ.}} \sum_{a, b \in \text{virt.}} T_{ia} T_{ib} c_{a\mu} c_{b\nu} \quad (5)$$

上式において、第一項は占有軌道からの電子遷移に伴い生成される正孔(hole)の分布を表し、第二項は、仮想軌道への電子遷移に伴い生成される電子(electron)の分布を表す。

【計算結果】計算対象は、分子内 CT 性の励起状態を持つ分子として N-Phenylpyrrole、アセン系分子として Naphthalene および Pentacene を取り上げ、各種汎関数を用いた TDDFT および SAC-CI による計算を行い、低励起状態を求めた。それぞれの系について、LC-BLYP による計算は、SAC-CI 計算による励起スペクトルを良く再現することが分かった。下の図 1 は、各種汎関数による計算で得られた N-Phenylpyrrole の(a)局所励起 (LE) 性の励起状態および(b)CT 性励起状態における TD (左) および CDD(右)を示している。図中 E は励起エネルギー、f は振動子強度を表している。また、黄土色および紫色の分布はそれぞれ、励起により電子が減少した部分(hole)と、増加した部分 (electron) を示している。LE 性励起状態では、3つの汎関数について TD および CDD の分布に大きな違いは見られず、TD は分子全体に密に分布しており、それぞれ高い振動子強度 (0.441、0.473、0.423) が得られる。一方、CT 性励起状態では、CDD の分布には3つの汎関数について大きな違いは見られないが、TD の分布には本質的な違いがみられる。LC-BLYP の結果では TD は他の汎関数の結果に比較してより密に分布しており、その結果高い振動子強度 (0.299) が達成されていることが分かる。NTO の結果を含めたより詳細な解析結果およびアセン系分子の結果は当日報告する。

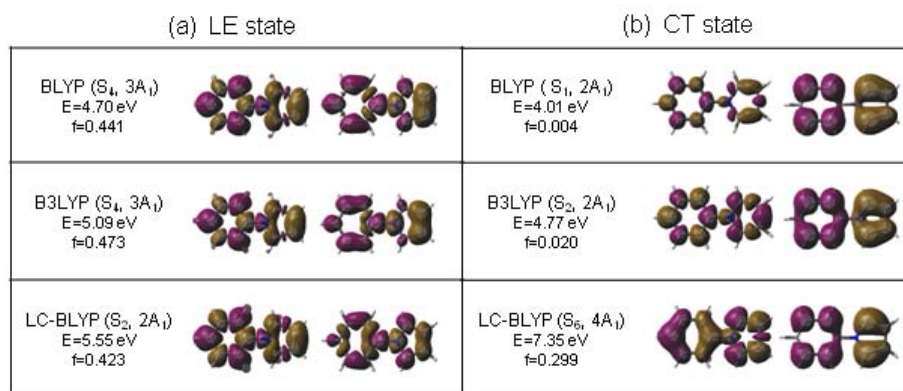


図 1 .N-Phenylpyrrole の(a)LE 性励起状態および(b)CT 性励起状態における TD(左)および CDD(右)

- [1] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, J. Chem. Phys. **120**, 8425 (2004).
- [2] R. M. Richard, J. M. Herbert, J. Chem. Theory Comput. **7**, 1296 (2011).
- [3] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [4] Gaussian 09, Revision A.1. M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] R. L. Martin, J. Chem. Phys. **118**, 4775 (2003).
- [6] M. Sun, P. Kjellberg, F. Ma and T. Pullerits, Chem. Phys. Lett. **401**,558 (2005).