

## 電子励起状態に対する溶媒効果: SAC-CI in PCM study

(1 分子科学研究所、<sup>2</sup> 計算科学研究センター、<sup>3</sup> JST CREST)○福田良一<sup>1,2,3</sup>、江原正博<sup>1,2,3</sup>

溶媒中のように、ある環境下の分子や分子系の電子励起状態は、盛んに研究されている。溶媒により遷移エネルギーが変化する“solvatochromism”は、その代表的現象である。電子励起状態やイオン化状態のように多くの電子状態が関与する現象では、溶媒効果などの環境の効果の方向や大きさは系の電子状態に依存するため、基底状態のみが関与する現象と比べ複雑な結果を示す。比較的小さな分子の場合、電子励起状態に対する溶媒効果は、Onsager model により、各電子状態における双極子モーメントの違いで説明できる。一方で、比較的大きな分子や、非極性分子、あるいは非極性溶媒の場合、溶媒効果は単純には説明できず、多極子展開の高次の項、分散力やスタッキングの効果等の多くの要因を複合的に考慮しなくてはならない。本研究では、有機色素分子などの広がった  $\pi$  電子系の励起状態に対する溶媒効果に関して、SAC-CI (symmetry-adapted cluster-configuration interaction)法と PCM (polarizable continuum model)を主に用いて考察した。

## 【理論】

SAC-CI 法は、基底状態をクラスター展開法で記述し、励起状態をそこからの CI 展開で記述する電子相関を考慮した基底・励起状態の電子状態理論である。

$$\Psi_g^{\text{SAC}} = \exp(\sum_l S_l^\dagger c_l) \Phi_0 \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{SAC-CI}}^{(p)} = \sum_K R_K^\dagger d_K^{(p)} \Psi_g^{\text{SAC}} \quad (2)$$

クラスター展開に基づく SAC-CI 法は、大きさに対して無矛盾であり、分子間相互作用なども精度良く記述できることが分かっている。[1]

PCM は、溶媒効果を連続誘電体で記述するモデルで、溶質-溶媒相互作用は、キャビティ表面上の形式電荷と溶質分子の相互作用として記述される。SAC-CI と PCM を組み合わせて、励起状態の溶媒効果を記述できる理論がすでに報告されている。[2,3]

PCM 等で励起状態を扱う場合、電子励起と溶媒効果を、共に、基底状態からの線形応答で扱う linear response (LR) model と、溶媒効果を電子状態ごとに self-consistent に扱う state-specific (SS) model がある。LR model の方が計算は簡単であるが、電子励起に伴う溶媒の電子状態の緩和のような非線形の効果を取り込まれない。その点 SS model の方がより正確であり、LR model は SS model の低次近似とみなすこともできる。多くの場合、励起エネルギーや電子スペクトルに対する溶媒効果は、LR で計算されており、GAUSSIAN のようなプログラムでも、TDDFT 等と組み合わせる既定の計算法は、LR になっている。しかしながら、LR と SS は全く違った結果を与える場合があることが指摘されている。[4]

## 【計算例】

フリーベースポルフィンは、 $\pi\pi^*$ 励起に起因する、可視光領域に弱い Q-band の吸収、紫外領域に強い B (Soret)-band の吸収を持つ。フリーベースポルフィンの吸収スペクトルに対する溶媒効果として、一般に、1) 2つの Q-band の分裂幅が溶液中では小さくなる。2) B-band が低エネルギーシフトする。ことが知られている。これらの特徴は、溶媒の極性にはあまり依存しない。

今回は、SAC-CI および TDDFT 計算により、こうした傾向が再現できるか検討した。DFT としては、一般的な PBE0 の他に、長距離補正を考慮した、CAM-B3LYP および LC-BLYP を用いた。溶媒は dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )とし、PCM のほか、溶媒分子をあらわに考慮(explicit solvation)したモデルを用いた。この場合、溶媒 2 分子を、分子面を挟むように配置した。簡単のため、全系は  $D_{2h}$  対称性を保持し、分子間距離のみ最適化 (porphin- $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2.8$  ang.)した構造を用いている。

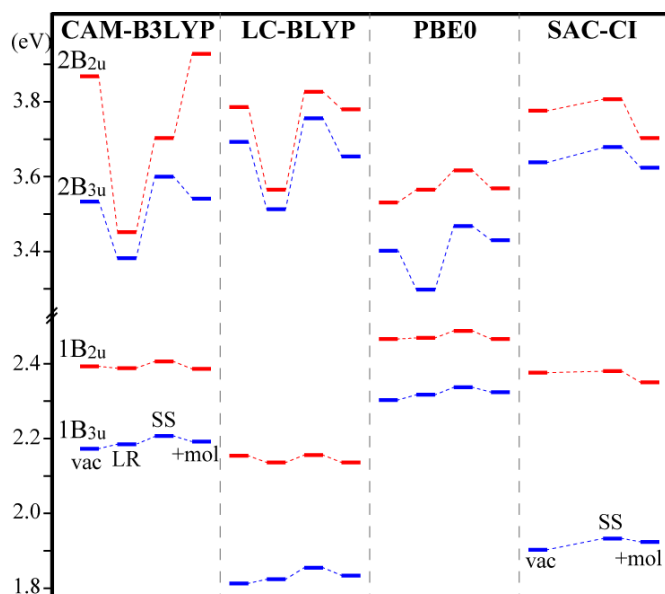


Fig. 1. Excitation energies and solvent effects of free-base porphyrin.

は、PCM のようなモデルでは、再現できないことが分かった。一方、第1励起状態 (Q-band) は B-band と比べると方法依存性が小さい。同じ  $\pi\pi^*$  励起でも、B-band と Q-band では、溶媒効果の主たる要因が異なる事を示している。

この計算から、1) LR model は、正しい結果を与えないこと、2) Q-band の分裂幅の減少は、PCM でも記述可能であり、 $1B_{2u}$  と  $1B_{3u}$  の電子状態の違いによること、3) B-band の低エネルギーシフトは、主にスタッキングに起因する効果であり、PCM のような古典的モデルでは再現できないことが分かった。実際の計算には、explicit solvation と PCM の組み合わせが必要となる。その場合、SAC-CI 法のように、励起状態の分子間相互作用を正しく記述できる理論が求められる。

Table 1. Excitation energies and solvent shifts (in eV) of free-base porphyrin.

State	CAM-B3LYP				LC-BLYP				Experiment		
	Vac <sup>a</sup>	$\Delta$ PCM <sup>b</sup>		$\Delta(+mol)^c$	Vac	$\Delta$ PCM		$\Delta(+mol)$	Vapor <sup>d</sup>	$\Delta$ Sol <sup>e</sup>	Band
		LR <sup>f</sup>	SS <sup>g</sup>			LR	SS				
$1B_{3u}$	2.173	+0.012	+0.034	+0.019	1.813	+0.011	+0.042	+0.021	1.976	+0.045	$Q_x$
$1B_{2u}$	2.393	-0.005	+0.013	-0.007	2.154	-0.018	+0.002	-0.018	2.021	-0.030	$Q_y$
$2B_{3u}$	3.533	-0.151	+0.067	+0.008	3.693	-0.180	+0.063	-0.039	3.328	-0.177	B
$2B_{2u}$	3.868	-0.416	-0.165	+0.060	3.786	-0.221	+0.041	-0.006			
$\Delta Q$	0.220	-0.017	-0.021	-0.022	0.341	-0.029	-0.040	-0.039	0.448	-0.075	

State	PBE0				SAC-CI				Experiment		
	Vac	$\Delta$ PCM		$\Delta(+mol)$	Vac	$\Delta$ PCM		$\Delta(+mol)$	Vapor	$\Delta$ Sol	Band
		LR	SS			LR	SS				
$1B_{3u}$	2.303	+0.014	+0.014	+0.014	1.903	+0.030	+0.021	+0.021	1.976	+0.045	$Q_x$
$1B_{2u}$	2.466	+0.003	+0.003	+0.003	2.376	+0.003	-0.026	-0.026	2.424	-0.030	$Q_y$
$2B_{3u}$	3.402	-0.104	+0.014	+0.014	3.638	+0.041	-0.014	-0.014	3.328	-0.177	B
$2B_{2u}$	3.531	+0.034	+0.003	+0.003	3.776	+0.031	-0.073	-0.073			
$\Delta Q$	0.163	-0.011	-0.011	-0.011	0.473	-0.027	-0.047	-0.047	0.448	-0.075	

<sup>a</sup>calculation in vacuum. <sup>b</sup>solvent shift from vacuum in  $CH_2Cl_2$  by PCM calculation. <sup>c</sup>solvent shift from vacuum by the calculation with  $(CH_2Cl_2)_2$  molecules. <sup>d</sup>vapor phase 666 K. <sup>e</sup>solvent shift in  $CH_2Cl_2$  298 K. <sup>f</sup>linear response model. <sup>g</sup>state-specific model.

- [1] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **126**, 084104 (2007).  
 [2] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (2010).  
 [3] R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (2011).  
 [4] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **122**, 104513 (2005).  
 [5] [http://www.qcri.or.jp/sacci/SAC-CI-GUIDE\\_050706.pdf](http://www.qcri.or.jp/sacci/SAC-CI-GUIDE_050706.pdf).

計算結果を、Table 1 に示す。また、その結果を Figure 1 にプロットした。基底関数は D95(d) SAC-CI の perturbation-selection の閾値は、 $\lambda_g=1.0\times 10^{-7}$ ,  $\lambda_e=1.0\times 10^{-8}$  を用いた。explicit solvation の場合、エネルギーシフトの計算には、溶媒分子を十分遠方に置いた場合との間で、励起演算子の GSUM を取り、perturbation-selection による誤差を除くようにした。[5]

TDDFT の結果を見ると、SS と LR で、溶媒効果が大きく異なる事が分かる。特に、B-band に相当する第2励起状態に対して、LR は、溶媒効果を過大評価し、さらにエネルギーシフトの方向も逆である。LR は、B-band の低エネルギーシフトを再現したように見えるが、これは、偶然であり、SS の結果から、B-band の低エネルギーシフト