

2P-114 多環芳香族炭化水素のシングレットフィッションに 関する励起エネルギーの量子化学計算

(阪大院基礎工) 伊藤 聡一、南 拓也、中野 雅由

Quantum chemical calculations of excited states related to singlet fission of polycyclic aromatic hydrocarbons

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Soichi Ito, Takuya Minami, Masayoshi Nakano

【序】シングレットフィッション (SF) は古くから知られている光物理化学現象の一つであるが、近年有機太陽電池への応用が示唆され、SF を示す新規物質系の探索やその機構解明を含め、理学的・工学的見地から再び注目を集めている[1]。SF は、一重項励起状態 S_1 に光励起された分子が、近くの分子と相互作用し、この二分子がともに三重項励起状態 T_1 となる現象である。SF が発熱的に起き、かつエネルギーロスを少なくするための条件は、近似的に以下のように表せる[1]。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (1)$$

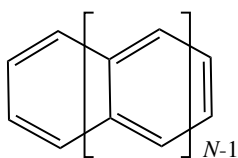
ここで、 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ はそれぞれ分子の一重項、三重項第一励起エネルギーを示す。量子化学計算により条件式(1)を適切に評価することは SF の分子設計に非常に重要であるが、その理論的検討のためには、一重項、三重項励起エネルギーをバランス良く再現できる計算法が必要である。また、(1)を満たし SF を起こすことが知られている分子は、ポリアセン、カロテノイド、ポリエンなど、比較的サイズの大きな分子であるため、高精度ではあるが計算コストの高い *post-Hartree-Fock*(HF)法を適用することが困難である。そこで本研究では、ポリアセン $C_{4N+2}H_{2N+4}$ ($N = 2 - 5$)(Scheme1)を対象分子とし、 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ の大きさやサイズ依存性について、計算コストの低い時間依存密度汎関数(TDDFT)法や一電子励起配置間相互作用(CIS)法の適用性について検討する。また多配置波動関数理論である完全活性空間配置間相互作用(CASCI)法の結果との比較も行う。

【モデル分子と計算手法】

ポリアセンの構造最適化は UB3LYP/6-311G*法により行った。 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ と SF 条件(1)を TDDFT 法、TDDFT/TDA(Tamm-Dancoff 近似)法、CIS 法、CASCI 法により評価した。なお、考慮した励起エネルギーは基底状態からの垂直励起エネルギーである。交換相関汎関数には BLYP、LC-BLYP 汎関数の二種類を用いた。さらに、LC-BLYP 汎関数に関しては、光学遷移計算用として広く用いられている領域分割パラメータ ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$) の他に、最近 Baer らによって提案された、分子ごとにパラメータを最適化する tuned LC-BLYP 法についても検討した[2]。また、基底関数依存性は、TDDFT、TDDFT/TDA、CIS において STO-3G、6-31G、6-31G*、6-31+G*、6-31++G*、6-311G*、6-311+G*、6-311++G*を用いて検討した。またこの結果に基づき CASCI 法には 6-31G*を用いた。

【結果と考察】ここでは 6-311++G*基底関数を用いた TDDFT の結果について述べる。Fig. 1 に $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ 、及び tuned LC-BLYP の領域分割パラメータ μ^{tuned} の分子サイズ(N)依存性を示す。高精度計算の参照値として、 T_1 については MRMP2/cc-pVDZ($N = 3, 4$) [4], cc-pVTZ($N = 5$)

[5]、 S_1 については completely renormalized(CR)-EOMCCSD(T)/POL1 [6]の文献値も示す。まず、各サイズの μ^{tuned} はデフォルト値 0.33 bohr^{-1} より小さくなることがわかった。 $E(S_1)$ については、 $N > 2$ では BLYP は文献値より小さい値を与え、LC-BLYP および tuned LC-BLYP は文献値をよく再現する。これは分割パラメータ μ の導入によって、BLYP などの既存の汎関数の問題の一つである H-L(最高占有軌道-最低非占有軌道)ギャップの過小評価 (delocalization error) を改善したことが理由として考えられる。また、 T_1 は、H-L 励起が主配置でかつ電子相関の効果が大きくないので、 $N = 2 - 4$ では、tuned LC-BLYP および BLYP は文献値と良く一致する。しかし、ペンタセン($N = 5$)では、一重項基底状態を持つことが知られているにもかかわらず、LC-BLYP は負の $E(T_1)$ を与える。これは N が増大するにつれて、占有・非占有軌道エネルギーが擬縮重となり、基底一重項状態における静的相関の寄与が増大するにも関わらず、既存の汎関数ではこれを十分に記述できないこと (静的相関誤差) に起因する。この誤差は既存の純粋 DFT 汎関数よりも HF の方が大きいので、今回の方法の中で HF 交換項の比率が最も大きな LC-BLYP($\mu = 0.33$)が定性的にも誤った結果を与えたと考えられる[3]。大きなサイズのポリアセンは開殻性をもつ (静的相関が増大する) ことが知られており、BLYP 及び tuned においても N が大きくなると同様の問題が生じると予想される。静的相関問題の根本的な解決には多配置波動関数の方法を用いる必要があるが、この問題が大きく影響しない中程度の大きさまでの系では tuned LC-BLYP が(1)式の評価に有用であると期待される。基底関数依存性、CASCI など静的相関を取り込んだ計算手法との比較については当日報告する。



Scheme 1. ポリアセン $C_{4N+2}H_{2N+4}$ ($N = 2 - 5$)

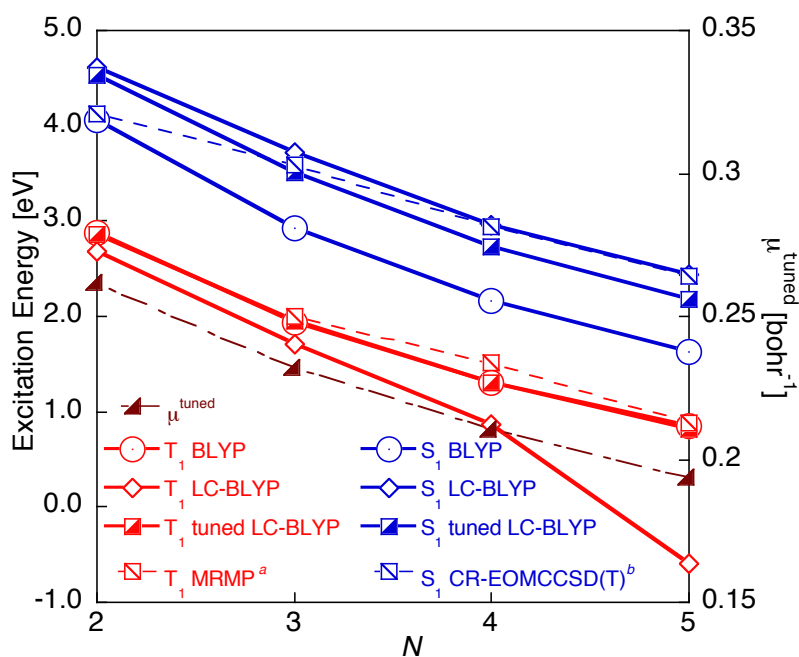


Figure 1. ポリアセン $C_{4N+2}H_{2N+4}$ の一重項、三重項励起エネルギー $[E(S_1), E(T_1)]$ の分子サイズ(N)及び汎関数依存性(使用基底関数: 6-311++G*)。文献値: a ($N = 3, 4$) [4], a ($N = 5$) [5], b [6]。

【参考文献】 [1] M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] R. Baer et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 85. [3] Aron J. Cohen et al. *Science* **2008**, *321*, 792. [4] Y. Kawashima et al. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 49. [5] P. Zimmerman et al. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 648. [6] K. Lopata et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3686.