

## Fragment-DFT 計算による電子カップリングの評価

(安田女子大・薬, 筑波大院・化) ○下堂 靖代, 守橋 健二

## Estimation of electronic coupling values in Fragment-DFT calculation

(Yasuda Women's Univ., Univ. of Tsukuba) ○Yasuyo Shimodo, Kenji Morihashi

## 【序論】

電荷輸送 (Charge Transport, CT) は最も基本的な化学反応の一つであるが, 生命現象の素過程や有機デバイスの基本素子を成す, きわめて重要な反応である. よって, CT 機構を詳細に理解することは, 生命科学, 材料科学, 両分野において有用である.

分子内あるいは分子間 CT 機構は, ホッピングモデルで説明され, 速度論的には Marcus 理論によって議論される. ここで, CT 速度定数を決定付ける因子の一つは, CT 前後の系の電子状態  $|\eta_a\rangle$  と  $|\eta_b\rangle$  との電子的な相互作用の強さを表す電子カップリング行列要素  $H_{ab} = \langle \eta_a | \hat{H} | \eta_b \rangle$  であり, これは反応の頻度因子に寄与する. したがって,  $H_{ab}$  値の予測は, 有機電子材料の改良や開発, 生体分子系においては配列特異的あるいはその高効率な CT 機構の解明につながることを期待される.

我々は, 生体分子や分子集合体などの巨大分子系において  $H_{ab}$  を効率的に評価する計算手法を確立し, CT 機構の解明に役立てることを目指している.

## 【方法】

$H_{ab}$  の評価法として最も簡便なものは, 一電子近似を適用した Energy Splitting in Dimer (ESD) 法であり,  $H_{ab}$  値は電荷の授受に関わる分子の軌道エネルギー  $\varepsilon$  のみで与えられる[1]. しかしながら, ESD 法は, 分子間配向の違いによって生じるサイトエネルギーを考慮しないと定性的にも誤った結果を与えることが報告されている[2]. また, ESD 法を分子内 CT に応用するためには, 系のモデル化を必要とする. ここで, 我々は, フラグメント近似を導入した解法は, ESD 法と対応していること, 周囲の環境場を考慮することからサイトエネルギーの評価が可能であること, フラグメント化により分子内 CT にも対応できることに着目した.

フラグメント近似の下では,  $H_{ab}$  はフラグメント  $I$  と  $J$  の間のカップリングとして  $H_{IJ}$  で表し, 正孔移動および電子移動についてそれぞれ次の式で書き改められる.

$$H_{IJ}^{hole} = \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_{n_I/2}^{IJ} - \varepsilon_{n_I/2-1}^{IJ})^2 - (\varepsilon_{n_I/2}^I - \varepsilon_{n_J/2}^J)^2}$$

$$H_{IJ}^{elec} = \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_{n_I/2+2}^{IJ} - \varepsilon_{n_I/2+1}^{IJ})^2 - (\varepsilon_{n_I/2+1}^I - \varepsilon_{n_J/2+1}^J)^2}$$

ただし,  $n_I$  および  $n_J$  はそれぞれフラグメント  $I$  と  $J$  に属する電子の数で,  $n_{IJ} = n_I + n_J$  である. 平方根内の第二項のカッコ内がいわゆるサイトエネルギーである.

これを非経験的量子化学計算プログラム ABINIT-MP (+DFT version) へ導入し, フラグメント計算の過程で  $H_{IJ}$  を評価することを可能にした. これにより, フラグメント計算を一回実行するだけで, 全てのフラグメント間においてサイトエネルギーを考慮した  $H_{IJ}$  値を得ることができる. 本研究では, この手法を Oligoacene 結晶中における分子間 CT の  $H_{IJ}$  計算に応用し, その有効性を検証した.

### 【結果】

表には, pentacene 結晶において 1 分子に隣接する 8 分子を含む [1+8] 分子系, 隣接する 1 分子のみを含む [1+1] 分子系について, FDFDFT B3LYP/6-31G(d) 計算により予測された  $H_{IJ}$  値を分子配向ごとにまとめた. ここで,  $\mu$  は電荷移動度であり,  $H_{IJ}$  値から Deng らの手法[3]に従って求めた. 他の Oligoacene 結晶における  $\mu$  についても, 実験値に対応した値が得られた.  $H_{IJ}$  値によると, Oligoacene 結晶では, スタッキングした分子間 (P) よりも傾いた配向の分子間 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) での CT が優位であった. また, 従来の ESD 法で対象となる [1+1] 分子系に比べ, [1+8] 分子系, さらに大きな系でサイトエネルギーの影響が小さくなることは, 結晶中における等価な分子環境を再現するものである. したがって, 本研究で導入した  $H_{IJ}$  評価法は, 分子間 CT について合理的な結果を与えることが示された.

表 : FDFDFT B3LYP/6-31G(d) による pentacene 結晶中における  $H_{IJ}$  および  $\mu$  の計算値\*

		正孔移動		電子移動	
		[1+8]分子系	[1+1]分子系	[1+8]分子系	[1+1]分子系
$H_{IJ}$ [eV]	$T_1$	0.140 (0.140)	0.184 (0.194)	0.156 (0.156)	0.196 (0.204)
	$T_2$	0.155 (0.156)	0.207 (0.217)	0.156 (0.156)	0.208 (0.219)
	P	0.038 (0.038)	0.038 (0.038)	0.049 (0.050)	0.049 (0.049)
	L	0.008 (0.065)	0.000 (0.000)	0.008 (0.062)	0.003 (0.003)
$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]		8.60 (9.42)		0.156 (0.156)	
	Exptl.	3, 5-7		NA	

※()内はサイトエネルギーを考慮していない値

[1] M. D. Newton, *et al.*, *Chem. Rev.* **91**, 767 (1991).

[2] E. F. Valeev, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9882 (2006).

[3] W. Deng, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8614 (2004).