3P120 時間依存密度汎関数法を用いたポルフィリン二量体の電荷移動状態に関する理論的研究

(東北大院理) ○中井克典，加藤毅，Riadh Sahnoun，河野裕彦，藤村勇一

【序】 芳香族化合物を一次元状に結合した分子鎖は，その光を吸収する機能と構造の特徴から，光による電荷移動が期待される．この電荷移動は外部電場を用いることによって促進，抑制などの制御が可能であると考えられる．外部電場の影響を観測する方法として，電場変調スペクトルが挙げられる．電場変調スペクトルは，外部電場の有無による電子吸収スペクトルの差を示したものであり，そのスペクトルの形状を解析することにより，励起状態の分子分極率や永久双極子モーメントなどを見積ることができる．太田らの実験結果によるとポルフィリンを一次元状に結合させた化合物において，Soret 帯の分裂が観測され，その長波長バンドにおいて永久双極子モーメントを持つことが示された [1].

用いた分子の構造は比較的対称性が高いため，永久双極子モーメントを持つためには電荷の局在が分子内で起こる必要がある．すなわち，電荷移動状態が Soret 帯の長波長バンドの吸収帯に含まれていることが予想される．

そこで本研究では，芳香族分子アレイであるポルフィリンアレイのモデルとして，ポルフィリン二量体 (図 1) を用い，外部電場存在下における電子状態を時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いて求めた．また，電荷移動状態における電荷分布を密度汎関数法 (DFT) により見積もった．さらに，実測における電場変調スペクトルとの対応について議論するため，3 準位によるモデル計算を行い，電荷移動状態の存在領域についての考察を行った．

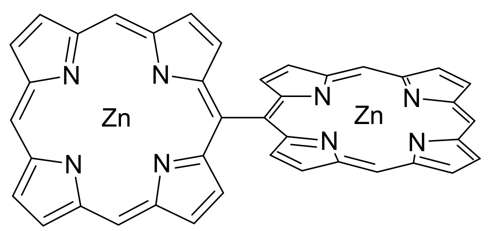

図 1: モデル分子の構造．ポルフィリン面は互いに直交．

【理論】 モデル分子であるポルフィリン二量体は DFT(B3LYP/6-31G*) により構造を最適化し，C_2v の対称性を持つ構造を得た．モデル分子の励起状態の電場依存性を見積るために TDDFT を用いた．汎関数は相関関数として非局在の項を含むもの (B3LYP, PBE1PBE) と含まないもの (BP86，PBEPBE) を用い，基底関数としては全ての原子に対して 6-31G*を用いたものと，より電場の影響を表現できると考えられる diffuse 関数を含む 6-31+G*を用いたものについて計算をおこなった．

さらに電荷移動状態の電荷分布，双極子モーメントを見積るために DFT を用いた．その際には汎関数として B3LYP，基底関数として 6-31G*を用いた．

外部電場は分子の長軸に沿って $0 \sim 8.0 \times 10^{-3}$ a.u. (4.1×10^{9} V/m) まで変化させた．

電荷移動状態の存在領域について議論するために 3 準位のモデル計算を行なった．準位は電子遷移許容な Soret 帯長波長バンドに相当する励起状態 (S1) と，一対の電荷移動状態を作ることのできる準位 (CT1, CT2) を用いた．S1 と CT1，CT2 との間での相互作用は次の式によって表すことにした．

$$U = \begin{pmatrix} -\alpha\varepsilon^2 & \varepsilon V_0 & \varepsilon V_0 \\ \varepsilon V_0 & \Delta E - \mu\varepsilon & 0.5\mu_{CT} \\ \varepsilon V_0 & 0.5\mu_{CT} & \Delta E - \mu\varepsilon \end{pmatrix} \tag{1}$$

ここで，α はS1の分子分極率，ε は外部電場．μ は電荷移動状態の持つ永久双極子モーメント．μ_{CT} は電場無しの条件下でのCT1，CT2の準位差．ΔE はS1とCT1，CT2の対との準位差である．εV_0 がS1と電荷移動状態を電場により直接的に結びつける相互作用であり，外部電場の大きさに比例するとした．

【結果】 TDDFTを用いて励起状態の電場依存性を計算した結果を図2に示す．

励起状態は大きく分類して電場の影響はほとんど受けず，若干準位の低下がおこる状態と，電場の一次に比例し上昇と下降が対になる形で大きくエネルギーを変化させる状態とに分類できる．前者は，非局在の励起状態であると言える．一方，後者はその準位の変化の様子，また基底状態からの遷移双極子モーメントをほとんど持たない準位であることから，電場により誘起された電荷移動状態であると考えられる．

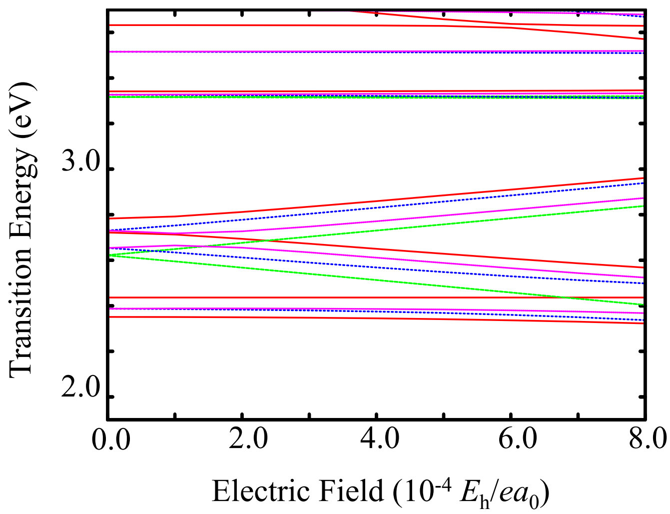

図 2: 外部電場による励起状態のエネルギー変化．横軸は電場強度．縦軸は無電場における基底電子状態からの相対エネルギー．

汎関数をB3LYPからBP86に変化させると，特に電荷移動状態の位置が大きく変化する．これは，BP86は局在した相関関数にのみ依存しているのに対し，B3LYPは非局在の項を含むことに由来すると考えられる．

電荷移動状態の電荷分布を調べるために，A_2 の既約表現に属する最低励起状態をDFT (B3LYP/6-31G*) により求めた．その結果，電荷の移動は片側のポルフィリン環からもう一方のポルフィリン環へと移動している様子が観測された．すなわちこの電荷移動はポルフィリンの結合したメソ位を通じたポルフィリン環間の電荷移動であることが明かになった．また，電荷移動状態は対になり生じるため，同一の準位を出発点とし，準位が上昇するものについては電荷の移動が完全に逆のものであると予想される．

電荷移動準位が明かになったので，これらの準位とSoret帯の長波長を構成する励起状態を用いて，式 (1) により実際にSoret帯の長波長成分に電荷移動状態が含まれるかどうかをモデル計算により検証した．電場の増加とともに電荷移動状態とSoret帯との準位間の距離が近くなり，状態の混合が大きくなる様子が観測された．しかしながら，実測で測定されているSoret帯の長波長バンドが持つとされる双極子モーメントを再現するにはいたらなかったため，ΔE を変化させた．これは，時間依存密度汎関数法は理論的に電荷移動状態の準位を正確に記述できない可能性がDreuwらにより報告されているためである [2]．その結果，ΔE の減少とともにSoret帯に電荷移動が混合する様子が観測され，双極子モーメントをSoret帯が持ち得る可能性が示された．本発表では，さらに外部電場の影響をより正確に記述できると思われる基底関数を用いてポルフィリン二量体の電荷移動状態について詳細に検討する．

[1] N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, I. Yamazaki, and A. Osuka, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11242–11245 (1999).

[2] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2943–2946 (2003).