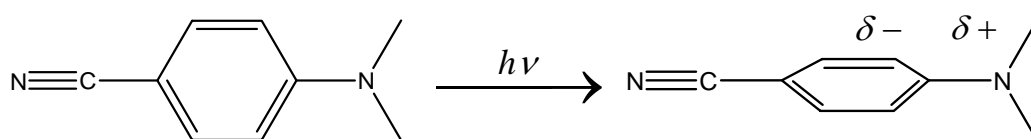


1D03

密度汎関数法による DMABN のねじれ分子内電荷移動の理論的研究

(東大院工) 齊藤 宏幸, 常田 貴夫, 平尾 公彦

時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、電子励起スペクトルを高速かつ高精度に計算する方法であり、大規模分子の励起状態を調べる計算手法として期待されている。しかし、既存の交換汎関数を用いた場合、Rydberg 励起エネルギーや電荷移動(CT)励起エネルギーを過小評価すると報告されてきた。本研究では最近、交換汎関数に対する長距離補正(LC)法を TDDFT に適用することにより、その原因が交換汎関数の長距離相互作用の欠如にあることを明らかにした。本研究では、この結論をさらに裏付けるため、LC 法を 4-(N,N-dimethylamino) benzonitrile (DMABN)のねじれ電荷移動励起に適用した。



DMABN は通常、価電子励起(VE)状態からの発光が起こるが、それに加えて極性溶媒中でのみ CT 状態からの発光も起こることが実験的に確かめられている。この CT 励起の機構として、dimethylamino 基がねじれ、ベンゼン環との軌道カップリングが失われ、benzonitrile 基へ電荷が移動するねじれ分子内電荷移動(TICT)モデルが広く支持されている。一方で、基底状態から第1励起状態へ励起し、エネルギー的に近い第2励起状態(ねじれ構造)に移動する平面分子内電荷移動(PICT)モデルも提案されている。Valence 励起(VE)にのみ benzonitrile 基と dimethylamino 基との間で振れ角が存在するという研究例もあり、CT 励起のモデルは今なお幅広く議論されている。また、極性溶媒中のみ CT 励起されることに注目し、アセトニトリルなどの溶媒効果を取り入れた計算が行われている。その結果、VE 状態にほとんど変化がなかったのに対し、CT 状態のみが安定化することが確認されている。

本研究では、TDDFT に LC 法を適用し、DMABN の気相中及び極性溶媒中の励起状態の構造最適化、及び一点計算を行った。極性溶媒としてアセトニトリルを用い、分極連続体モデルによって溶媒効果を取り入れた。基底関数としては、C,N 原子には cc-pVTZ を、H 原子には cc-pVDZ を用いた。DFT の汎関数としては、Becke 交換+OP 相関(BOP)とその LC 補正(LCBOP)及び混成 B3LYP 汎関数の三種類を用いた。本研究の目的は、LC 補正 TDDFT により高精度な CT 励起エネルギーが与えられることを確認するとともに、DMABN の CT 励起のメカニズムを TDDFT によって明らかにすることである。

まず、気相中での CT 励起エネルギーを計算した結果を図 1 に示す。各汎関数の計算結果を比較すると、LCBOP は BOP や B3LYP より高い CT 励起エネルギーを与えている。過去の高精度 ab initio 法の計算の結果(Ref)と比較すると、LC 法を適用することにより、TDDFT による CT 励起エネルギーの過小評価が明らかに改善されたことが分かる。

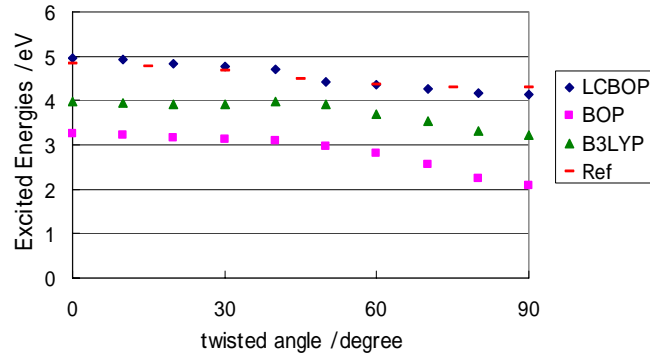


図1 各汎関数のCT励起エネルギー

続いて、気相中での各汎関数による CT と VE の励起エネルギーの比較を行った。LCBOP と B3LYP の結果を図 2,3 にそれぞれ示す。B3LYP では平面構造(ねじれ角 0°)でも CT の方が安定だが、LCBOP では平面構造で CT の方が不安定になっている。振動子強度の計算結果では、平面構造では CT の方が振動子強度が大きく、VE の強度ははるかに小さいという結果が各汎関数で出ている。すなわち、基底状態から CT 状態に励起するのだが、B3LYP や BOP の励起エネルギー計算では気相中で CT 発光をすることになり、実験結果と矛盾する。一方、LCBOP の計算結果では、気相中で CT 発光をしないという実験結果を再現したものになっている。

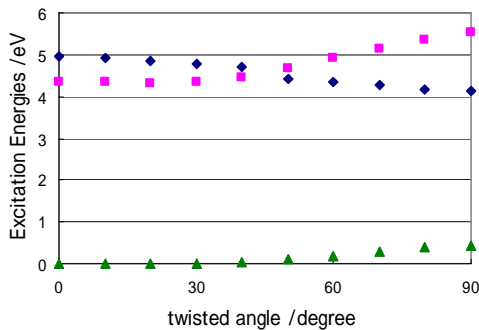


図2 TDDFT(LCBOP)によるCTおよびVEの第一励起エネルギー

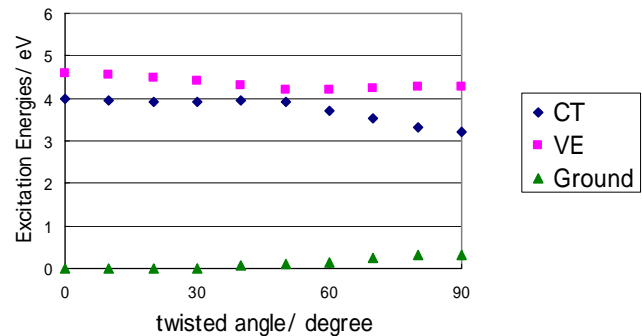


図3 TDDFT(B3LYP)によるCTおよびVEの第一励起エネルギー

気相中で実験結果を再現できた LCBOP を用い、極性溶媒 (アセトニトリル) 中について PCM 法を用いて計算した。その結果を図 4 に示す。既存の研究と同様、CT の方が溶媒効果により安定化されていることが分かる。その結果、平面構造でも CT の方が安定になっている。この図から、極性溶媒中でのみ CT 発光するという実験結果を再現できることが分かった。

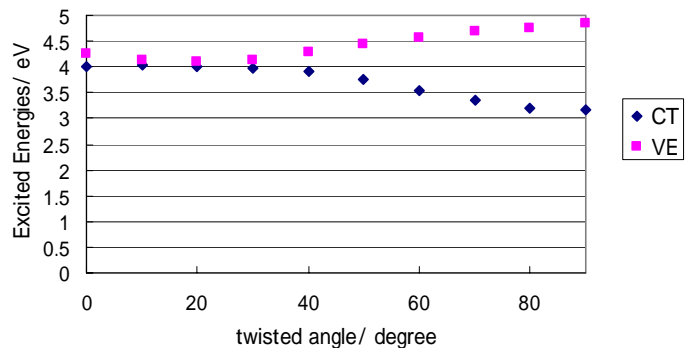


図4 極性溶媒中におけるCTおよびVEの第一励起エネルギー