

金属ポルフィリン励起状態の DV- $X\alpha$ 分子軌道計算

(北里大・理) ○佐藤博史・美尾 篤・松沢英世・岩橋槇夫

【序】ポルフィリン分子に代表される、大きな π 共役系分子の励起電子構造の解明には、 π 電子の大きな分極性（電子相関）を取り入れられる理論が不可欠である。DV- $X\alpha$ (Discrete-Variational Hartree-Fock-Slater) 分子軌道法は、電子の α スピンと β スピンの違いから生じる交換ポテンシャル項を、統計平均的に係数 α をパラメータとして近似した局所密度汎関数法である。この方法には数値波動関数を用いるという特徴があり、GTO や STO 基底などの解析型波動関数と比べ、フレキシブルな関数を用いることで、少ない基底関数で電子相関の効果を取り入れることが可能である。しかし、より詳細な議論の目的には「遷移状態法による励起状態計算法の確立」と「球対称ポテンシャルの改良」といったアルゴリズムの改良が必要である。本研究ではポルフィリン分子系を対象として、Slater の遷移状態法による励起状態計算について考察した。

【実験・計算】ポルフィリン分子系 (P (porphine), TAP(tetraazaporphyrin), TBP(tetra-benzoporphyrin), Pc(phthalocyanine)) Zn(II)錯体、計算の検証に用いた一連の縮環芳香族分子は必要に応じて合成し、発光スペクトルのレベルで精製後、紫外可視吸収、磁気円二色性(MCD)、発光スペクトルの測定を行った。

DV- $X\alpha$ 分子軌道計算は、遷移モーメントと交換積分を数値積分できるよう改良したプログラムを用い、一電子励起エネルギーと遷移モーメント、二電子積分を求めた。遷移状態法によって得られた積分値を評価するため、ナフタレン、アントラセン、テトラセンのような π 共役系を徐々に大きくした芳香族炭化水素分子、アクリジン、カルバゾール、フタロシアニンのようなヘテロ原子を含む芳香族分子の励起状態計算を行い、得られた結果を SCMO-CI 計算(原子価状態のエネルギーと電子相関の効果半経験的に考慮した計算)の結果と比較した。積分値(一電子励起エネルギー、交換積分、遷移モーメントの大きさ)は両方法でほぼ等しく、DV- $X\alpha$ 遷移状態法は分子(π 共役系)の大きさに関係なく、非経験的に電子相関を正しく評価できることを確かめた¹⁾。また、市販のプログラムパッケージによる分子軌道計算(時間依存 DFT 法(TDDFT), 時間依存 Hartree-Fock 法(TDHF)); Gaussian 03 (TDDFT, B3LYP/6-31G(d,p); TDHF, RHF/6-31G(d,p)); ADF 2005.01 (TDDFT, VWN/TZP(STO 基底))の結果と比較した。計算に使用した Geometry は単結晶 X 線構造解析の結果を用い、構造解析が行われていない ZnTAP, ZnTBP については Gaussian 03 (B3LYP/6-31G(d,p))による構造最適化の結果を用いた。

【結果と考察】図にポルフィリン分子系の DV- $X\alpha$ 遷移状態法による計算結果を、紫外可視吸収スペクトルの測定結果とともに示す。計算結果の縦軸は振動子強度

f で示した。最低励起三重項状態 (1^3E_u) は破線で示した。ここには示していないが TDHF 法と比べ、DFT 法 (Gaussian や ADF による TDDFT 計算) や DV- $X\alpha$ 遷移状態法は電子相関の効果が入り入れられ、Q 帯と B 帯の分裂の大きさをうまく再現し、実測のスペクトルと対応する結果が得られた。いずれの計算法においても、ZnP の Q 帯に相当する 1^1E_u 状態は、 $1^1(5e_g \leftarrow 1a_{1u})$ と $1^1(5e_g \leftarrow 5a_{2u})$ の遷移のおよそ 50%-50% の混ざり合いで書き表されるが、ポルフィリン骨格が TBP, TAP, Pc になるに従い Q 状態に寄与する遷移 $1^1(e_g \leftarrow a_{2u})$ の成分が減少し、 $1^1(e_g \leftarrow a_{1u})$ の Single-Configuration に近づき、遷移強度が増大する。近紫外部の B 状態は ZnP, ZnTBP, ZnTAP, ZnPc になるに従い遷移 $1^1(e_g \leftarrow a_{2u})$ の成分の増大とともに next-HOMO である b_{2u} 軌道から LUMO への遷移 $1^1(e_g \leftarrow b_{2u})$ が大きく混ざるようになり、いわゆる 4 軌道モデルが崩れる結果を与える。B 帯領域の励起状態を記述する上で $1^1(e_g \leftarrow b_{2u})$ の寄与は極めて重要で、ZnPc, ZnTAP, ZnTBP の場合、実測を再現できる結果を与えるが ZnP の場合、 $1^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})$ が大きく効くことで B 帯、N 帯領域における相対的な遷移強度の逆転を起こしてしまう (ZnP では 3^1E_u の遷移強度が 2^1E_u より大きい)。 b_{2u} 軌道のエネルギーの HOMO である a_{1u} (a_{2u}) 軌道への接近は、 $3^1(e_g \leftarrow b_{2u})$ の低エネルギーシフトをもたらし、Q と B 状態の間に三重項状態 3^3E_u ($3^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})$) が存在する結果を与えた。 Gaussian や ADF による TDDFT 計算では、Q 帯と B 帯の間の領域には三重項状態だけでなく禁制の一重項状態である 1^1E_g や 1^1A_{2g} が存在し S_2 発光を説明できなかったが、本方法においても三重項状態 3^3E_u ($3^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})$) が Q 帯と B 帯の間に位置する結果を与えた。励起状態間の相互作用の評価については、球対称ポテンシャルの改良と関連させたプログラム改良の検討を行っている。

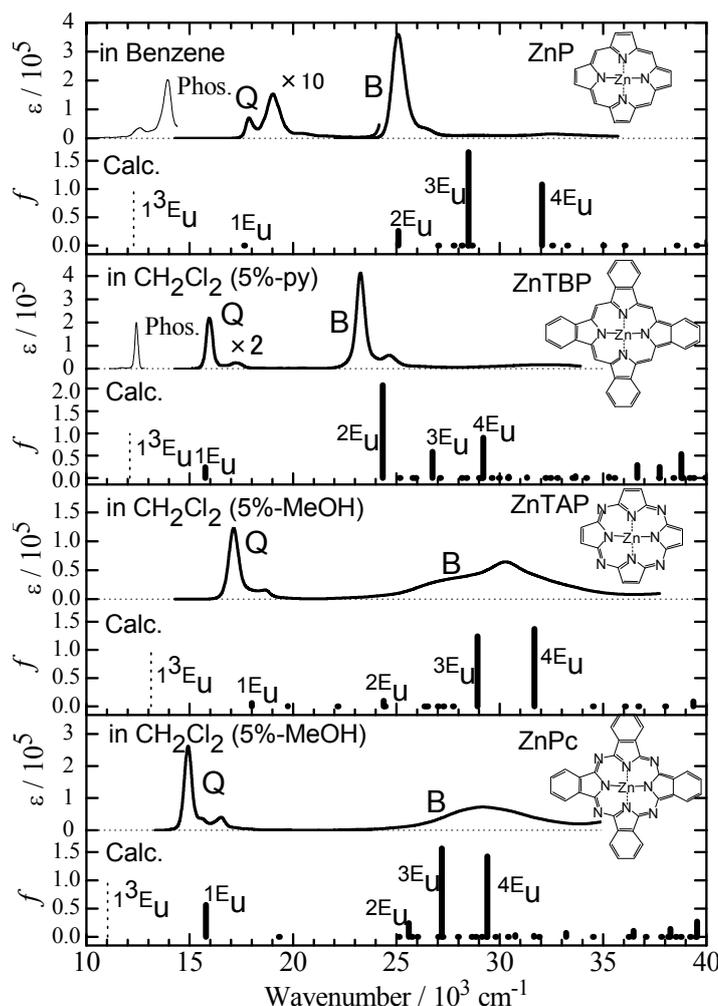


図 ポルフィリン系亜鉛錯体の吸収スペクトルと励起状態計算結果