

1. 緒言

近年、フラーレン錯体に代表される数多くの分子材料において、興味深い電気伝導性や超伝導性が相次いで発見されている。こうした高い対称性を持つ系には、それに起因する縮退軌道が存在する。縮退軌道に対する電子の注入もしくは抜き取りにより、Jahn-Teller 変形が生じ縮退は解ける。縮退軌道系における電子物性を考える上で、分子軌道と分子振動とが互いに相関する振電相互作用が重要になる。また、分光スペクトルの微細構造や分子構造の不安定性なども振電相互作用から導かれる。

金属ポルフィリン錯体は、光合成を司るクロロフィルや生体内で様々な酸化反応に関与するシトクロム P450 に代表される金属酵素の活性中心として重要な役割を果たしているのみならず、近年注目されている分子デバイスの構成要素としても重要な分子である。このため、金属ポルフィリンの電子状態は、酵素反応の解析や分子デバイスの物性評価の両面から注目を集めている。

電気的中性な第 4 周期の遷移金属ポルフィリン錯体において、中心金属が Ni を除いた Cr~Zn の場合で平面正方形型(D_{4h})の安定構造が存在する。Ni では D_{4h} 構造は面外振動に関する遷移状態である。どの中心金属でも、ポルフィリン錯体は 2 重縮退した LUMO(Fig. 1.)を持つ。LUMO の規約表現の直積展開から Jahn-Teller 活性な振動モードが導かれる。

$$e_g \times e_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (1)$$

このうち A_{1g} および A_{2g} の振動モードは、4 回軸に対する対称性を保つ振動モードであるため、縮退する分子軌道の対称性を崩さない。4 回軸に対する対称性を壊す振動モードである B_{1g} および B_{2g} (Fig. 2.) のみが Jahn-Teller 活性な振動モードである。この B_{1g} および B_{2g} 振動によってポルフィリン π -アニオンラジカルの縮退 E_g 状態(Fig. 3.)は取り除かれ、分子構造は D_{4h} から D_{2h} への Jahn-Teller 変形を起こす。

本研究の目的は、密度汎関数法を用いた量子化学計算により、金属ポルフィリン錯体における振電相互作用を理論的な観点から解明することである。中心金属の異なる金属ポルフィリン錯体に電子注入を行った場合に生じる Jahn-Teller 変形について、縮退を解消する全ての振動モードに関して振動と軌道の結合定数(振電結合定数)を求め、振電相互作用の中心金属および振動モードに対する依存性を理論計算により解析した。

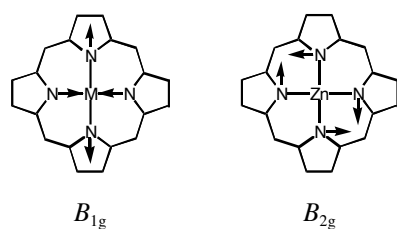
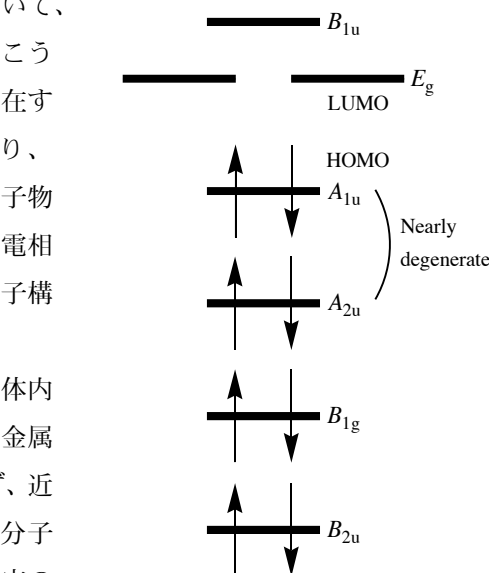
Fig. 2. B_{1g} および B_{2g} 振動モードの概略

Fig.1. Zn ポルフィリンの軌道準位

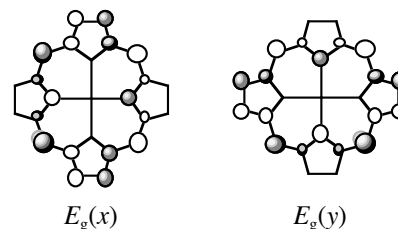


Fig. 3. Zn ポルフィリンの LUMO.

2. 計算方法

構造最適化および振動解析には、密度汎関数のひとつである B3LYP 法、基底関数として 6-31G(d) 基底を用いた。中心金属を Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn とする電気的中性な金属-ポルフィリン錯体の安定構造(D_{4h})における基準振動ベクトルを求め、電子注入により起こる Jahn-Teller 変形に関与する振動モード(B_{1g} または B_{2g})に対して、振動基準座標に沿った変形に対するポテンシャルカーブを作成した。原点における断熱ポテンシャルの勾配を数値的に求め、得られた勾配から振電結合定数を求めることにより、電子注入によって生じるポルフィリン錯体の Jahn-Teller 変形を解析した。全ての計算には Gaussian03 プログラムを用いた。

3. 結果

これまでに行われた金属-ポルフィリン錯体の Jahn-Teller 変形と振電相互作用に関する研究によると、振動ラマンスペクトルの測定から、炭素-炭素結合の伸縮を伴うポルフィリン骨格の変形が起こる振動モードにおいて、強い振電相互作用が生じると指摘されている[1]。理論計算から、中心金属が変化した場合においても、 $C_{\alpha}-C_m$ 及び $C_{\beta}-C_{\beta}$ 結合の伸縮に相当する B_{1g} モードの振動において強い振電相互作用を持つことが示された(Fig. 4)。 B_{1g} 振動モードでは、 ν_{10} 、 ν_{11} 、 ν_{16} において特に大きな強い振電相互作用定数を持つことが示された。振電相互作用が大きな振動モードのうち、振電結合定数の金属依存性の大きな B_{1g} 振動モード ν_{16} においては、金属-N 結合距離の増加に伴い振電結合定数の増加傾向が明らかになった。なお、本研究は *Journal of Physical Chemistry A* に掲載されている[2]。

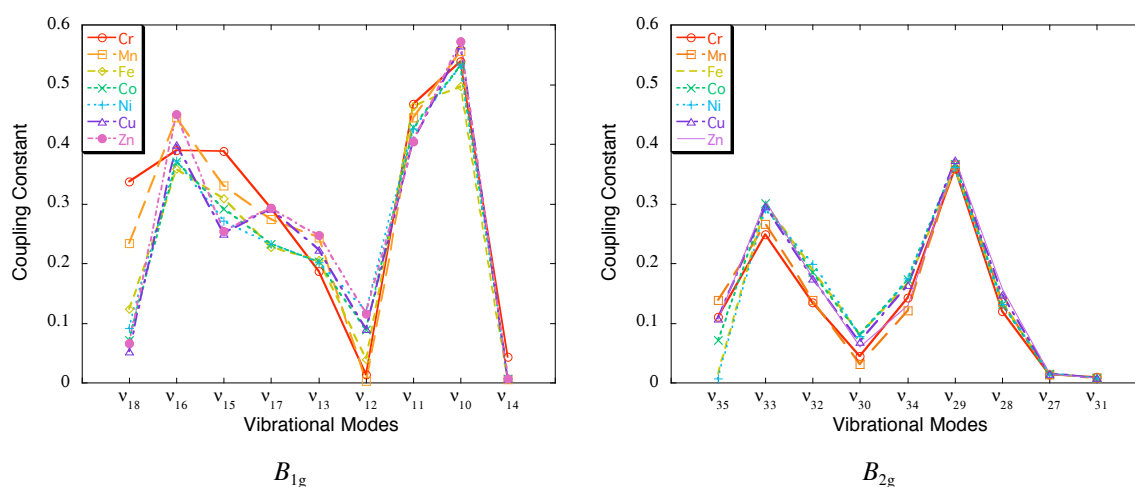


Fig. 4. B_{1g} および B_{2g} モードの無次元振電相互作用定数

4. 引用文献

[1](a) Blackwood, M. E.; Lin, C.-Y.; Cleary, S. R.; McGlashen, M. M.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 255.

(b) Lin, C.-Y.; Blackwood, M. E.; Kumble, R.; Hu, S.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2373.

(c) Blackwood, M. E.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8363.

[2] Yoshizawa, K.; Nakayama, T.; Kamachi, T.; Kozłowski, P.M. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 852 (this work)