

1B15

ポルフィリン・アザポルフィリン化合物の吸収・発光スペクトル：

SAC-CI study

(量子化学研究協会) ○福田良一、中辻博

SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、現在までの多くの研究により、その精度と有用性が示されている。現在 SAC-CI プログラムは、Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能となっている。SAC-CI 法は、これまでに、多くの化合物のスペクトルの研究に応用されている。特にポルフィリンのような大環状化合物の、精密な理論計算が可能な非経験的電子相関理論である。

最近我々は、より効率的な算法を導入した Direct SAC-CI 法を開発し、大規模でより精密な計算が、非常に効率的に行えるようになった。Direct SAC-CI 法は、従来の SAC-CI プログラムと比較して、Free base porphyrine (FBP) の光吸収スペクトルの計算で、およそ 7 倍の加速を実現した。本研究では、Direct SAC-CI 法を、様々なポルフィリン・アザポルフィリン類の吸収スペクトルの計算に応用した。SAC-CI 法を用いた理論分光法によるスペクトルの帰属と、分子設計への応用を示す。

また、SAC-CI 法には、エネルギー微分法が整備されており、励起状態や、イオン化、電子付加状態の分子構造の最適化が可能である。本研究では、SAC-CI 法により、ポルフィリン・アザポルフィリン類の励起状態の構造緩和、発光スペクトルの研究を行った。光合成系など、励起エネルギー移動におけるポルフィリン類の役割に関して、励起状態における構造緩和の観点から考察した。

【吸収スペクトル】

図 1 に、FBP、Free base tetraporphyrin (FBTAP)、Free base phthalocyanin (FBPc) の吸収スペクトルを示す。黒線で示されたのが実験スペクトルで、垂直線が、SAC-CI による計算結果である。SAC-CI による計算結果は、実験スペクトルの全体的な傾向を良く再現している。SAC-CI 法は、B band に関しては、実験スペクトルと比較して 0.4 (eV) 程度に高エネルギーに計算された。また、Q band に関しては、実験スペクトルとの差は 0.2 (eV) 以下で、非常に良く再現した。また、meso-位の窒素置換や、benzo-group の導入により Q band の吸収強度が強くなるが、SAC-CI 法は、吸収強度に関しても実験スペクトルの傾向を良く再現した。

Q band は、最低励起状態であり、その吸収強度や、励起エネルギーをコントロールすることは、分子設計の重要な課題であり、SAC-CI 法により、スペクトルの精密な帰属と予測が可能である。

ポルフィリン類の分子設計として、パイ共役系を拡張することにより、励起エネルギーや吸収強度をコントロールする試みが広く行われている。図 2 に、パイ拡張ポルフィリンである Free base *opp*-dibenzo porphyrin (FBDBP)、Free base *opp*-diacenaphtho porphyrin (FBDNP) の実験及び SAC-CI スペクトルを示す。比較のため、FBP 及び Free base bacteriochlorin (FBBCh)

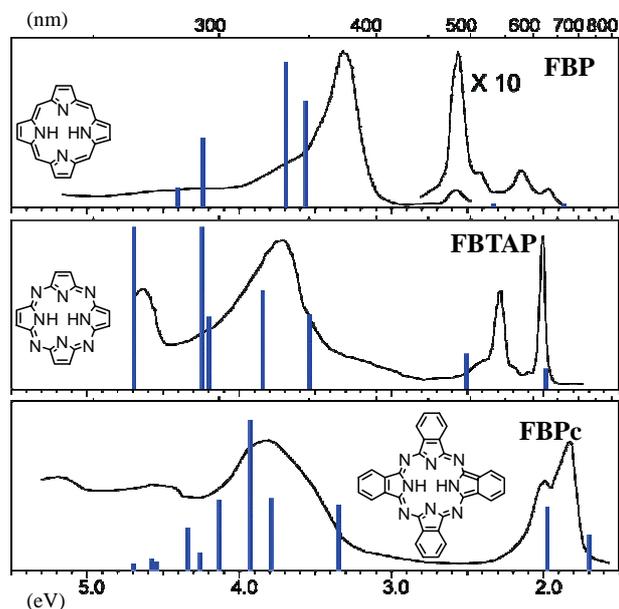


図 1 : FBP, FBTAP, FBPc の吸収スペクトル。実験と SAC-CI の比較。

の結果も示す。

この系では、FBBCh→FBP→FBDBP→FBDNPとパイ共役系が拡張されるが、それに伴い、吸収スペクトルは、全体に低エネルギーにシフトして行く。また、平面分子に対して x-y 軸方向の対称性を崩すことで、Q band の吸収強度が増大する。Q band の吸収は、FBBCh で最も強い。これは、パイ共役系を切ることによる対称性の低下の影響が大きい、共役系の拡張による効果はそれほど劇的ではないことによる。さらに、2本の Q band の分裂幅は、共役系の拡張により減少して行く。

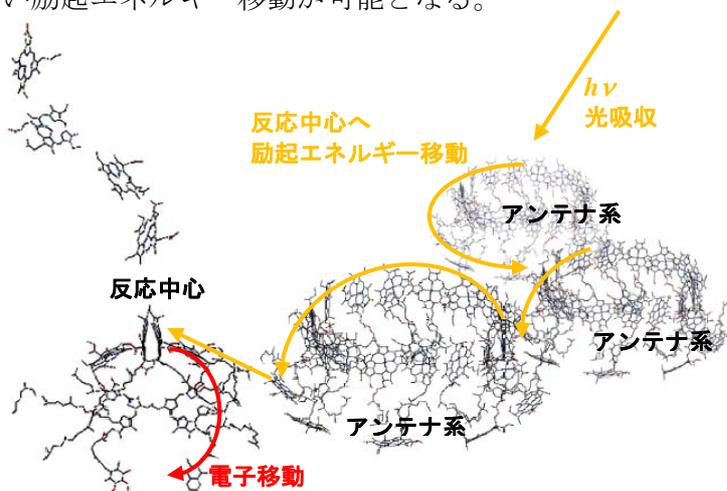
このように、SAC-CI 法は、FBPc や、FBDNP のような比較的大きなポルフィリン類の励起状態も精度良く計算が可能である。この他、置換基の効果等、幅広いポルフィリン類の吸収スペクトルの帰属や分子設計に応用が可能である。

【発光スペクトル】

Table I に FBP, FBTAP の吸収(absorption)及び発光(emission)エネルギーを示す。吸収エネルギーは、SAC 法により基底状態の分子構造を、発光エネルギーは、SAC-CI 法により、励起状態(1^1B_{3u} 状態)の分子構造を最適化することで計算を行った。

計算結果は、実験の観測結果を非常に良く再現した。FBP, FBTAP 共に、Stokes shift は非常に小さく、励起状態における構造緩和の効果は非常に小さかった。ポルフィリンにおける構造緩和は、ポルフィリンの構成要素であるピロール分子と比較して 10%以下である。励起状態における構造変化は、結合長においては、0.01(angs.)以下であった。

このように、励起状態における緩和が非常に小さいことは、光合成における励起エネルギー移動で重要であると考えられる。光合成では、光捕集系のアンテナ色素から、反応中心に、多数のポルフィリンを経由して励起エネルギー移動が起こる。この際、励起状態における緩和が大きいとエネルギー移動プロセスは、up-hill となってしまう、エネルギー移動が行えなくなってしまう。ポルフィリンの励起状態における緩和が小さいことにより、効率の良い励起エネルギー移動が可能となる。



光合成反応中心と光捕集系

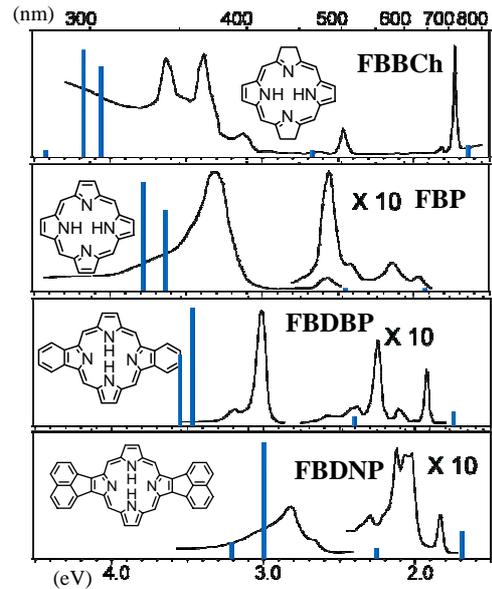
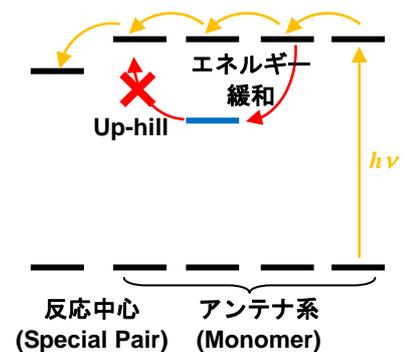


図 2：パイ拡張ポルフィリンの吸収スペクトル。実験と SAC-CI の比較。

Table I: Excitation energies of porphyrines (eV)

| | FBTAP | | FBP | |
|--------------|--------|------|--------|------|
| | SAC-CI | Exp. | SAC-CI | Exp. |
| Absorption | 2.08 | 2.03 | 2.01 | 1.98 |
| Emission | 2.03 | 2.00 | 1.98 | 1.95 |
| Stokes shift | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |



反応中心への励起エネルギー移動過程