

1E19

励起状態 P I O 法による吸収スペクトル解析

(キヤノン(株) 解析技術開発センター) 河田功、新田浩也

【緒言】色材の性能は、その吸収スペクトルによって決定される。吸収スペクトルは色材の励起状態を反映しており、吸収スペクトルの成り立ちを理解することは励起状態の成り立ちを理解することに等しい。分子軌道法では、励起状態は占有軌道と仮想軌道間の電子遷移によって記述されており、励起状態を理解するためには、電子遷移の行われる分子軌道の構成要素の解析が重要となる。分子軌道の最も基本的な構成要素は、原子軌道である。しかしながら、原子数が 20 個以上ある分子などでは、原子軌道単位で分子軌道の構成を解析しても、分子軌道の本質的な理解が得られないことが多い。そこで、分子を 2 つの部分 (A, B) に分割し、該分子の分子軌道を、A および B の分子軌道の線形結合に分解して解析する方法がある。福井、古賀、藤本によって提案された P I O (Paired Interacting Orbitals) 法[1]はその一つであり、中嶋等によって自然軌道を用いた形にも拡張されている[2]。この手法では分子軌道の構成を A および B の対になった分子軌道の組み合わせと見ることができ、化学的な性質の理解に有効な知見が得られる。本研究では、上記 P I O 法を T D D F T や C I S による励起状態計算に対応した形に拡張し、励起状態を構成する遷移軌道の理解を深めることを目的とする。

【計算方法】 P I O 法では、対象とする分子系を部分 A (分子軌道 ϕ_i^A) と部分 B (分子軌道 ϕ_j^B) の 2 つに分割し、それらの間の P I O (相互作用軌道 $\tilde{\phi}_i^A, \tilde{\phi}_j^B$) を計算する。P I O は、相互作用行列 P の特異値分解により得られる特異値 γ と、ユニタリ行列 V により以下のように計算される。

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_n^A &= \gamma_n^{-1/2} \sum_i \sum_j P_{ij} V_{jn} \phi_i^A \\ \tilde{\phi}_n^B &= \sum_j V_{jn} \phi_j^B\end{aligned}\quad (1)$$

したがって、相互作用行列 P の定義が要となる。本研究では、励起状態の相互作用行列 P を、(C I S) 法や時間依存密度汎関数 (T D D F T) 法、時間依存ハートリーフォック (T D H F) 法に対応した形に組み立てた。

これらの手法では、励起状態は一電子励起配置により記述される。このとき、励起状態 ε は占有軌道 Ψ_a と非占有軌道 Ψ_r のペアの線形結合によって表される。

$$\varepsilon = \sum_{\substack{a \in \text{占有軌道} \\ r \in \text{非占有軌道}}} \gamma_{ar} |\Psi_a\rangle \otimes |\Psi_r\rangle\quad (2)$$

ここで γ_{ar} は励起状態 ε の固有ベクトルである。 Ψ を ϕ_i^A および ϕ_j^B を用いて展開すると、

$$\Psi_k = \sum_{m \in \text{部分Aの分子軌道}} A_{km} \phi_m^A + \sum_{n \in \text{部分Bの分子軌道}} B_{kn} \phi_n^B\quad (3)$$

となる。(1)式における占有軌道 Ψ_a と非占有軌道 Ψ_r を ϕ_i^A 、 ϕ_j^B で展開すると、

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \sum_{\substack{a \in \text{占有軌道} \\ r \in \text{非占有軌道}}} \gamma_{ar} \left[\sum_m A_{am} \phi_m^A + \sum_n B_{an} \phi_n^B \right] \otimes \left[\sum_{m'} A_{rm'} \phi_{m'}^A + \sum_{n'} B_{rn'} \phi_{n'}^B \right] \\ &= \sum_{nm'}^{res1} P_{nm'}^A \phi_m^A \phi_{m'}^A + \sum_{mn'}^{res2} P_{mn'}^A \phi_m^A \phi_{n'}^B + \sum_{nm'}^{res3} P_{nm'}^B \phi_n^B \phi_{m'}^A + \sum_{nn'}^{res4} P_{nn'}^B \phi_n^B \phi_{n'}^B\end{aligned}\quad (4)$$

となる。ここで、相互作用行列 P を以下のように定義する。

$$\begin{aligned}
P_{mm'}^{res1} &= \sum_{ar} \gamma_{ar} A_{am} A_{rm'}, P_{mm'}^{res2} = \sum_{ar} \gamma_{ar} A_{am} B_{rm'}, \\
P_{mm'}^{res3} &= \sum_{ar} \gamma_{ar} B_{am} A_{rm'}, P_{mm'}^{res4} = \sum_{ar} \gamma_{ar} B_{am} B_{rm'}
\end{aligned}
\tag{5}$$

$P_{mm'}^{res1}$ 、 $P_{mm'}^{res2}$ 、 $P_{mm'}^{res3}$ 、 $P_{mm'}^{res4}$ はそれぞれ、部分 A の占有軌道から部分 A の非占有軌道への遷移、部分 A の占有軌道から部分 B の非占有軌道への遷移、部分 B の占有軌道から部分 A の非占有軌道への遷移、部分 B の占有軌道から部分 B の非占有軌道への遷移に対応した相互作用行列である。これらの相互作用行列を用いて励起状態の P I O が得られる。

【計算結果】

例として、ピレン二量体の励起状態を解析した。励起状態計算は T D D F T (MPW1B95/6-31G*) により行った。使用したソフトウェアは Gaussian03 である[3]。その計算結果である分子軌道データに対して、ポスト処理として上記の励起状態 P I O を求めた。図 1 は強い吸収強度を持つ S2 状態の P I O である。これから分かるように、この二量体の配置では、部分 A 内の遷移よりも部分 A と部分 B の間の遷移が主流になっていることが分かる。当日は、P I O の二量体配置の依存性、他の励起状態についての解析、および励起状態の計算手法による違い等の詳細を報告する。

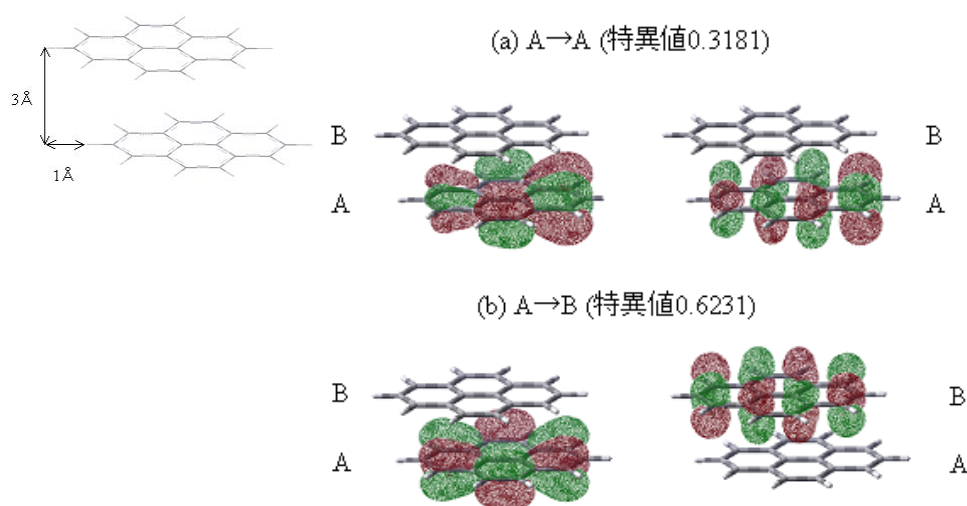


図 1 . ピレン二量体の S 2 状態の P I O

[1] H. Fujimoto, N. Koga, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7452 (1981)

[2] 中嶋隆人、平尾公彦 分子科学討論会 2008 講演要旨

[3] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.