

励起三重項状態のX線吸収スペクトルの計算

(広島大学大学院・理)○永島世菜、高橋修、山本一文、平谷篤也

Calculation of x-ray absorption spectra of excited triplet state

(Hiroshima university) ○Sena Nagashima, Osamu Tahahashi, Kazufumi Yamamoto,
Atsunari Hiraya

内殻励起による価電子軌道の緩和や内殻励起状態からの反応過程をみる新しい手法として、励起三重項状態からのX線吸収スペクトルの測定が試みられている。しかし、基底状態とは異なり、励起三重項状態では電子軌道配置や対称性が不明であるためスペクトルの帰属が困難である。非占有軌道へのX線吸収スペクトルは高い精度での理論計算が可能になっているが、今回は価電子励起で生成する占有軌道空孔の存在とその空孔への遷移を考慮した計算をおこなった。紫外光励起三重項状態からの内殻吸収が観測されているアントラキノン、および良く似た構造をもつベンゾキノンについて、励起三重項状態からのX線吸収スペクトルを求めた。

【序論】

基底状態分子からのX線吸収スペクトルの理論計算は従来からおこなわれて来た。これを利用して価電子励起状態からのX線吸収スペクトルを計算する方法を考えた。ここでは、三重項状態からの内殻吸収が測定されているアントラキノンとそれと同様な構造をもつベンゾキノンの二つの分子について計算をおこなった。Fig.1 にベンゾキノンとアントラキノンの構造をしめす。

【計算方法】

構造最適化には Gaussian09 プログラム[1]を用いた。Gaussian09 は第一原理計算のプログラムで量子力学に基づき計算を行う。ベンゾキノンはMP2/cc-pVTZ レベル、アントラキノンはMP2/6-31G レベルの計算をおこなった。三重項状態も同様のレベルでプログラム内にある三重項状態を指定し使用した。

軟X線吸収スペクトルの計算は StoBe-deMon プログラム[2]を使用した。基底関数は C,O に(5211/411/1)、Hに(311/1)、補助基底関数は C,O(5,2;5,2)、H(3,1;3,1)、交換汎関数は Perdew と Wang の PW86、相関汎関数は PW91 を使用した。得られた遷移エネルギーと強度を、内殻励起状態のエネルギーに応じた幅を持つガウス関数でたたみこみ、実験的に得られるスペクトルに合わせた。三重項状態からの軟X線吸収については、基底状態での HOMO にできた空孔への遷移から始め、LUMO、LUMO + 1~ 4 まで励起軌道を指定して計算をおこなった。各遷移の帰属は Molekel を用いて遷移状態での KOHN-SHAM 軌道を確認することによっておこなった。

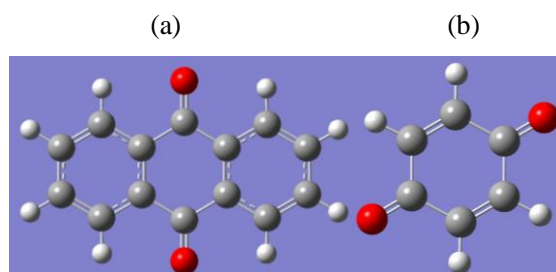


Fig.1 アントラキノン(a)とベンゾキノン(b)
赤が酸素、灰色が炭素、白が水素

【計算結果】

三重項状態ベンゾキノンのX線吸収スペクトルの計算をおこなうにあたり基底状態ベンゾキノンの計算をおこなった。基底状態ベンゾキノンのX線吸収スペクトルの計算結果と実験値[3]の比較をFig.2に示す。IP以下の共鳴励起領域では、強度比に多少の差はあるもののピーク位置はよく一致しているといえる。またIPもよく一致しているので計算結果としては十分正しいと考えられる。

ベンゾキノンの三重項状態と基底状態のX線吸収スペクトルを比較した。Fig.3にベンゾキノンのX線吸収スペクトルを、Fig.4にアントラキノンのX線吸収スペクトルを示す。基底状態に比べ、三重項状態ではピークは低エネルギー側にシフトしている。また、基底状態でのHOMOへの遷移が可能になったので最も低エネルギー側に新たにピークが増えた。

今回の計算により今までLUMOへの遷移しか計算できなかったものが、外的要因で励起されてきた空孔への遷移を計算できるようになった。また、三重項状態での分子軌道の配置を予測することができた。非占有軌道を含めたすべての価電子軌道の束縛エネルギーを計算しているのので、同様の計算をおこなうことで軟X発光スペクトルのピークの帰属も可能になるだろう。実験的には、基底状態のHOMO軌道への遷移による新たなピークや基底状態よりわずかに低エネルギー側にシフトしたピークが観測できれば、三重項状態を観測したといえるだろう。

【参考文献】

- [1]M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010
- [2]K. Hermann, *et al.* StoBe-deMon version 3.1 (2011)
- [3] 山本一文 平成24年度(2012) 卒業論文

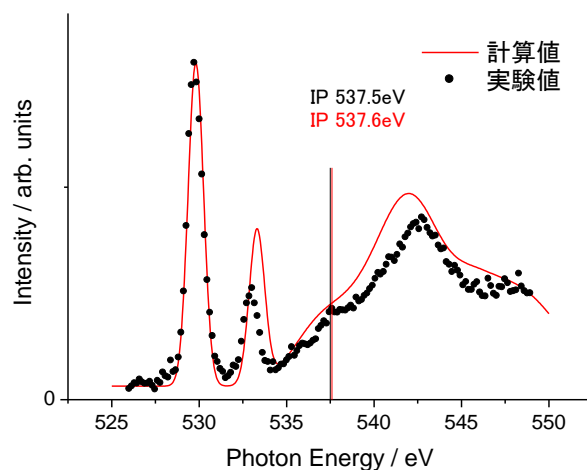


Fig.2 ベンゾキノンのX線吸収スペクトルの実験値と計算値。黒線が実験値、赤線が計算値。

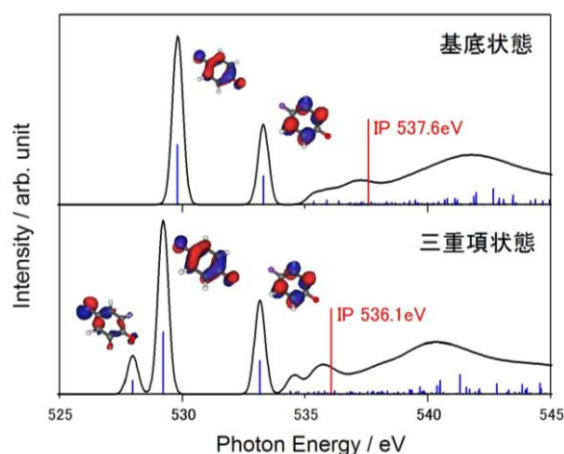


Fig.3 基底状態と三重項状態のベンゾキノンのX線吸収スペクトル。青線はスペクトルの広がりを入れる前の遷移位置と強度。

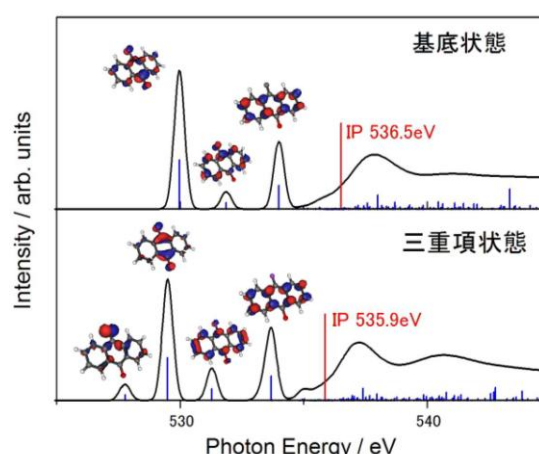


Fig.4 基底状態と三重項状態のアントラキノンのX線吸収スペクトル。青線はスペクトルの広がりを入れる前の遷移位置と強度。