

金属ポルフィリン励起状態の DV-X α 分子軌道計算

(北里大院・理) ○美尾 篤, 松沢英世, 岩橋槇夫

【序論】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 α (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。この計算法には、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、励起に伴う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】ポルフィリンは P (porphine), TPP (5,10,15,20-tetraphenylporphyrin), OEP (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin), 金属イオンとして $3d^{10}$ 電子配置の Zn(II), Ga(III) を中心にもつ化合物を合成し、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 α 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に改良したプログラムを用いて、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。基底状態における Fock の operator を \hat{f}_0 とすると、遷移 $^1(j \leftarrow a)$ に対して軌道 a と軌道 j に $1/2$ の電子占有数で計算される遷移状態の固有値は $\langle j | (\hat{f}_0 + \hat{f} [^1(j \leftarrow a)]) / 2 | a \rangle$ に相当し、 $^1(j \leftarrow a)$ の励起エネルギーは、軌道 a と軌道 j のエネルギー差 $[W_j - W_a]$ に対して $E [^1(j \leftarrow a)] = [W_j - W_a] + (aj|ja)$ として、交換積分による補正を行った。また、遷移 $^1(j \leftarrow a)$ と $^1(k \leftarrow b)$ との間の交換積分 $(aj|bk)$ も考慮した。二電子積分 $(aj|ja)$, $(aj|bk)$, $(ab|jk)$ には、数値積分値に対して $\alpha^2 \approx 1/2$ の factor を乗じた。分子積分について考察する目的で、原子価状態のエネルギーと電子相関の効果を経験的に考慮した SCMO-CI 分子軌道計算、Gaussian 03 プログラムによる非経験的分子軌道計算 (TDDFT 法 : B3LYP / 6-31+G(d,p), TD Hartree-Fock 法 : RHF / 6-31+G(d,p)) を行い、計算結果を比較した。

【結果と考察】いずれの計算法においても、励起状態の波動関数の性質は類似した結果が得られた。遷移状態法によって得られた一電子励起エネルギー、交換積分の補正値は、半経験的な SCMO-CI 分子軌道計算から求められた一電子励起エネルギー

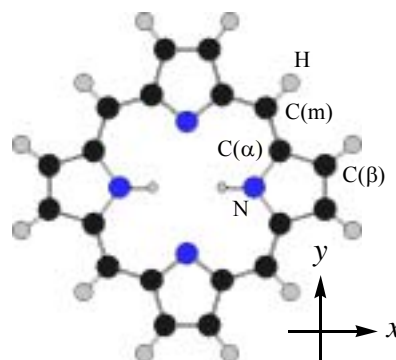


図1 ポルフィリン (D_{2h})

ギー、交換積分値とほぼ等しい値をとった。ナフタレンをはじめとする多環芳香族分子についての DV-X α 計算は、非経験的 Hartree-Fock 法や TDDFT 法と比べ、励起エネルギーや遷移強度を非常に良く再現した。他の理論による計算結果を評価すると、Hartree-Fock 法では電子相関がうまく取り入れられていないことは明らかで、励起状態間で大きく相互作用してしまい、励起エネルギーが大きく分裂し、実測を再現できていない。同様に B3LYP 密度汎関数を用いても、電子相関はまだ十分に取り入れられていないと考えられる。ポルフィリン xy 平面の x 軸方向の窒素にプロトンが結合したメタルフリー・ポルフィン H₂P(図 1) の計算結果を表 1 に示す。H₂P の DV-X α 計算から、実測のスペクトルを再現する結果が得られた。

表 1 H₂P (D_{2h}) の分子軌道計算による励起エネルギー (10³ cm⁻¹) と振動子強度 *f*

State	Obsd.	DV-X α	SCMO-CI	ZINDO	TDDFT	TDHF
1 ³ B _{2u} (T)		7.334	4.790	4.936	11.853	
1 ¹ B _{3u} (Q _x)	16.207 (0.0010)	14.443 (0.0116)	15.364 (0.0056)	13.409 (0.0345)	18.213 (10 ⁻⁶)	13.699 (0.0227)
1 ¹ B _{2u} (Q _y)	19.238 (0.0036)	16.821 (0.0074)	17.417 (0.0003)	15.207 (0.0403)	19.503 (10 ⁻⁶)	15.043 (0.0175)
1 ¹ B _{3u} (B _x)	25.265 (1.048)	22.611 (0.297)	22.706 (0.529)	26.011 (1.693)	26.459 (0.454)	31.471 (1.260)
1 ¹ B _{1g}		21.708 (0.0)	24.610 (0.0)	28.830 (0.0)	27.082 (0.0)	37.531 (0.0)
1 ¹ B _{2u} (B _y)	25.265 (1.048)	25.678 (0.432)	23.687 (0.640)	27.031 (2.287)	27.740 (0.688)	31.928 (1.488)

亜鉛ポルフィン (ZnP : D_{4h}) のベンゼン溶液中における紫外・可視吸収、MCD スペクトルの測定結果と計算結果を図 2 に示す。Q 帯に相当する 1¹E_u 状態は、HOMO-LUMO 間の 1(e_g←a_{1u}) と 1(e_g←a_{2u}) という 4 軌道間の遷移の 50%-50%の混ざり合いで書き表され、B 帯に相当する 2¹E_u 状態は、これら 4 軌道間の遷移と 1(e_g←b_{2u}) の遷移が main configuration として書き表された。励起三重項状態のエネルギーも実測のスペクトルを再現し、励起状態の性質をよく表していると考えられる。しかし、遷移状態法によるポルフィン分子の計算では、N 帯に相当する 3¹B_{3u}, 3¹B_{2u} 状態 (H₂P)、3¹E_u 状態 (ZnP) が、一番大きな遷移強度をもつという結果となった。遷移強度に関する詳細な理論的考察については、現在検討中である。

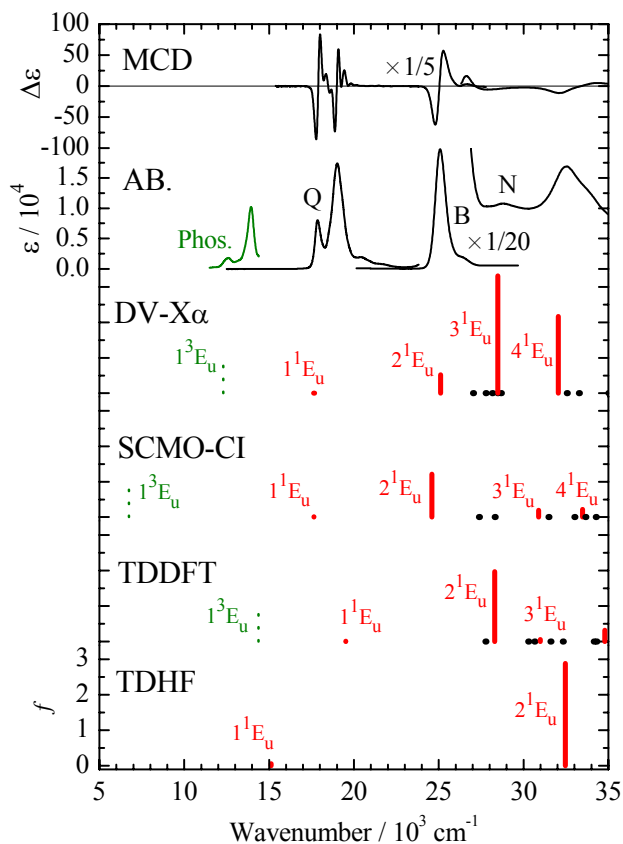


図 2 ZnP の電子スペクトルと計算結果