

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】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。この方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、少ない基底関数で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】 図 1 に示した P (porphine), TAP (tetraazaporphine) の Zn(II) 錯体を合成し、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、一電子励起エネルギーと遷移

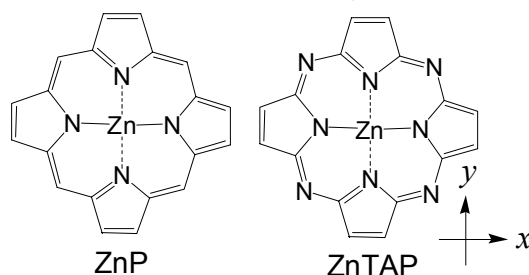


図 1 ポルフィリン, ポルフィラジン

モーメント、二電子積分を求めた。遷移状態法によって得られた積分値を評価するため、ナフタレン, アントラセン, テトラセンのような π 共役系を徐々に大きくした芳香族炭化水素分子, アクリジン, カルバゾール, フタロシアニンのような、ヘテロ原子を含む芳香族分子の励起状態計算を行い、得られた結果を SCMO-CI 計算 (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計算) の結果と比較した。その積分値 (一電子励起エネルギー, 交換積分, 遷移モーメントの大きさ) は両方法でほぼ等しく、DV-X α 遷移状態法は分子 (π 共役系) の大きさに関係なく、非経験的に電子相関を正しく評価できることを確かめた¹⁾。また、市販のプログラムパッケージによる分子軌道計算 (時間依存 DFT 法 (TDDFT), 時間依存 Hartree-Fock 法 (TDHF)) Gaussian 03 (TDDFT, B3LYP / 6-31G(d,p); TDHF, RHF / 6-31G(d,p)); ADF 2005.01 (TDDFT, VWN / TZP (STO 基底)) を行い、結果を比較した。計算に使用した Geometry は単結晶 X 線構造解析の結果を用い、構造解析が行われていない ZnTAP については、Gaussian 03 (B3LYP / 6-31G(d,p)) による構造最適化の結果を用いた。

【結果と考察】 亜鉛ポルフィン: ZnP (D_{4h}) のベンゼン溶液、亜鉛ポルフィラジン: ZnTAP (D_{4h}) のジクロロメタン (5%メタノール) 溶液中における電子スペクトルの測定結果と計算結果を図 2 に示す。許容遷移である 1E_u 状態を赤線、それ以外の励起一重項状態を黒線、最低励起三重項状態 (1^3E_u) を緑色の破線で示した。TDHF 法と比べ、DFT 法や

DV-X α 遷移状態法は電子相関の効果が入り入れられ、Q 帯と B 帯の分裂の大きさをうまく再現し、実測のスペクトルと対応する結果が得られた。

いずれの計算法においても、ZnP の Q 帯に相当する 1^1E_u 状態は、 $1^1(5e_g \leftarrow 1a_{1u})$ と $1^1(5e_g \leftarrow 5a_{2u})$ の遷移のおよそ 50%-50% の混ざり合いで書き表された。しかし、DV-X α 遷移状態法では、近紫外部に観測される B, N 帯 ($2^1E_u, 3^1E_u$) は、これらの遷移に next-HOMO からの遷移 $1^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})$ が大きく混ざり合い、B 帯, N 帯領域で相対的な遷移強度が変化する結果となった (3^1E_u の遷移強度が 2^1E_u より大きい)。しかし、Q 帯と B 帯の間の領域には禁制の一重項状態や三重項状態は存在せず、 S_2 発光を説明できる結果を与えている (Gaussian や ADF による TDDFT 計算では、 1^1E_g や 1^1A_{2g} が存在し、 S_2 発光を説明できない)。

一方、ZnTAP はいずれの計算法においても、Q 帯 (1^1E_u) は $1^1(5e_g \leftarrow 1a_{1u})$ の single configuration で書き表された。また $23-35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されるブロードな吸収帯は、3 つの 1^1E_u 状態が重なったもの ($2^1E_u [1^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})]$, $3^1E_u [1^1(5e_g \leftarrow 5a_{2u}), 1^1(5e_g \leftarrow 2b_{2u})]$, $4^1E_u [1^1(5e_g \leftarrow 1a_{1u})]$, $4^1E_u [1^1(5e_g \leftarrow 4a_{2u})]$) として帰属することができた。ZnTAP において、DV-X α 遷移状態法は、他の方法と比較して最も実測と対応した結果が得られ、ポルフィリン(P) とポルフィラジン (TAP) の励起電子構造の違いを再現することができた。以上の結果からも明らかなように、DV-X α 分子軌道計算は Slater の遷移状態法によって電子相関を取り入れた励起状態の計算が可能なが分かったが、励起状態間の相互作用の評価については、球対称ポテンシャルの改良と関連させて現在検討を行っている。

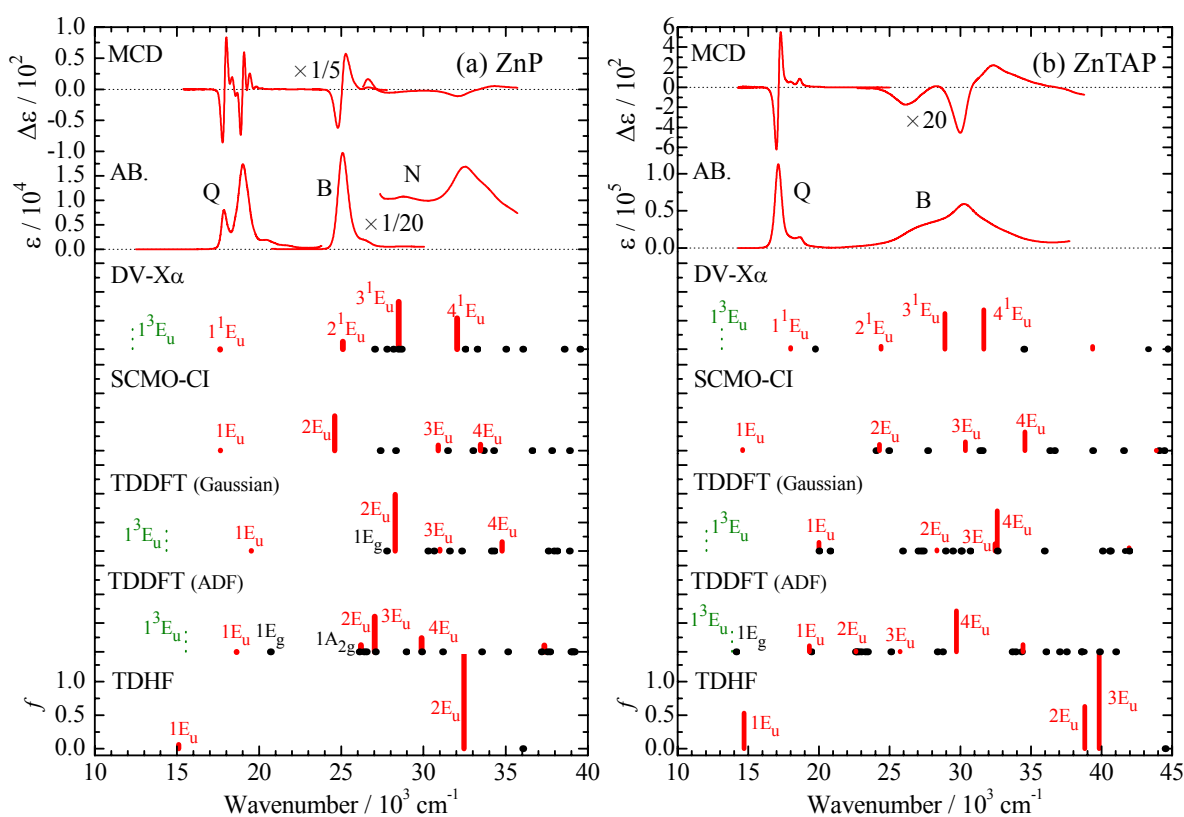


図2 ZnP (a), ZnTAP (b) の電子スペクトルと計算結果