

## 2011 半経験的分子軌道計算に基づく亜鉛ポルフィリンの最適化構造と分子対称性の考察

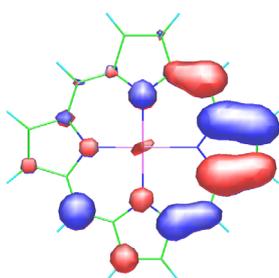
○鈴木 哲、猪俣芳栄、F. S. ハウエル(計算化学工房、上智大理工)

金属ポルフィリンの紫外可視域吸収スペクトルは、金属の種類が変わってもその基本的性格は変化しない。さらに、銅ポルフィリンのような奇数電子系となってもこの特徴は保たれる。このような電子状態の性格を統一的に理解する目的で、UHF法を用いて亜鉛ポルフィリン(ZnP)の構造最適化計算を行い、分子の幾何構造および電子状態の対称性を考察した。

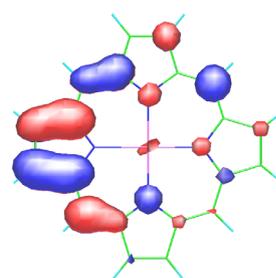
**計算方法** WinMOPAC3. 5のAM-1法を用いて、UHF法に基づくZnPのフル構造最適化計算を行い、基底状態の最適化構造を求めた。比較のために、RHF法に基づく最適化構造ならびに対称性関数を用いて分子の対称性をD4h、D2h等に限定した場合の最適化構造も求めた。代表的な結果を次表に示した。

	UHF Z-opt	RHF Z-opt	RHF D4h
生成熱/kJ	1100.94369	1131.77554	1136.62954
結合距離/Å Zn-N1	2.0512	2.0612	2.0536
Zn-N2	2.0309	2.0607	2.0536
Zn-N3	2.0510	2.0364	2.0536
Zn-N4	2.0308	2.0609	2.0536
幾何構造の対称性	D2h	C2v	D4h

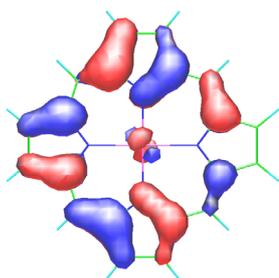
**結果の考察** 最小の生成熱与えるのは、Z-Matrix 表示を用いたUHF計算結果である。D4h最適化構造に基づいた基準振動数解析の結果は2つの虚の振動数を与える。ADFやGaussianによる基準振動数計算も同様の結果を与えることから、D4h対称構造をもつZnPは、基底状態においてポテンシャル曲面の峠点に位置し、極小点に位置していないと結論される。UHF計算結果の幾何構造は、座標データから判断するとD2h対称と考えられる。この計算に基づくHOMOおよびLUMO軌道の分子軌道マップを右の図に示した。擬C2v対称形の軌道が逆対称の対になっていることがわかる。この結果として、系のエネルギーがRHF計算結果よりさらに安定化するものと考えられる。



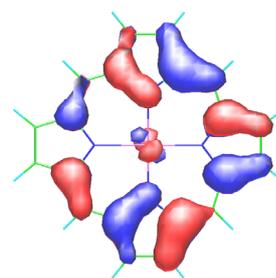
LUMO  $\alpha$



LUMO  $\beta$



HOMO  $\alpha$



HOMO  $\beta$