

分子内相互作用の理論解析 4： 原子間距離および基底関数に対する依存性の検討

(名大院・情報科学¹、JST-CREST²) ○山田健太¹、古賀伸明^{1,2}

【序】

われわれは、分子内相互作用を定量的に解析するために Space-restricted wavefunction(SRW)法を開発してきた。これまでに、エタンがとる重なり型とねじれ型の両配座における、 σ_{C-H} 結合性軌道と隣接 σ_{C-H}^* 反結合性軌道間の電荷移動相互作用と σ_{C-H} 軌道と隣接 σ_{C-H} 軌道間の交換相互作用の解析や、d軌道があらわに分子内相互作用に関係する遷移金属を含んだ系の相互作用として、チタン錯体[TiH₂(CH₂CH₃)⁺]における Ti-C α 結合周りの相互作用の解析を行い、SRW法を使用した分子内相互作用の解析は妥当であることを示してきた。今年度は、原子間距離の変化に対する分子内相互作用の変化、および、SRW法による解析結果の基底関数依存性を検討してきた。

本研究では、クロロエチルカチオン([C^AH₂Cl-C^BH₂)⁺)をとりあげ(図1)、Cl原子上の非共有電子対とC^B原子上の空軌道との間の分子内相互作用に注目した。Cl-C^B原子間の距離を変化させた場合、および、基底関数をいくつか変更した場合の、SRW法を用いて行った相互作用の解析結果について報告をする。

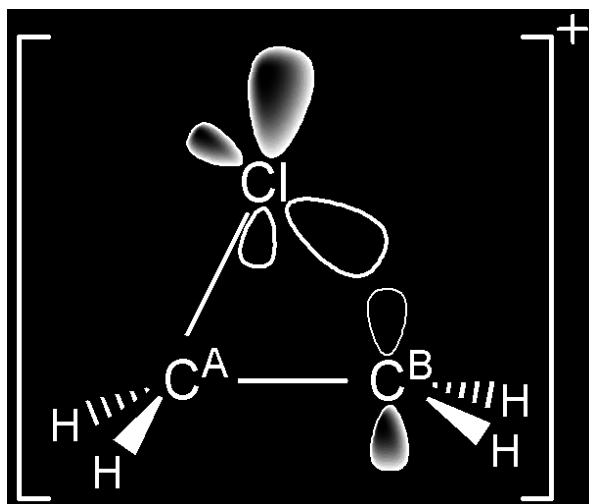


図1：クロロエチルカチオン[C^AH₂Cl-C^BH₂)⁺
Cl原子上の非共有電子対とC^B原子上の空軌道。

【理論】

SRW法を用いることによって、電荷移動(CT)相互作用を止めた、フラグメント上に分子軌道が局在化している電子状態を求めることができる。SRW法による最適化構造(相互作用がない状態、*fictional*)のSRWエネルギーと、そのような束縛条件を課さない電子状態で構造最適化したとき(相互作用がある状態、*natural*)のエネルギー差(式1)を相互作用エネルギー E_{INT} と考える。ここでは、電子状態の計算方法として Hartree-Fock(HF)近似を採用している。この近似のもとでSRW法によって表わされる電子状態を、SRHF状態と呼ぶ。

$$\begin{aligned}
E_{\text{INT}} &= E(\text{natural}) - E(\text{fictional}) \\
&= E(\text{HF} // \text{HF}) - E(\text{SRHF} // \text{SRHF}) \\
&= \{E(\text{HF} // \text{HF}) - E(\text{SRHF} // \text{HF})\} + \{E(\text{SRHF} // \text{HF}) - E(\text{SRHF} // \text{SRHF})\} \\
&= E_{\text{CT}} + E_{\text{DEF}}
\end{aligned}
\tag{1}$$

ここで $E(A//B)$ は、方法 B で最適化した構造において、方法 A で求めた電子エネルギーを表し、 E_{CT} は電荷移動相互作用エネルギー、 E_{DEF} は変形エネルギーである。SRHF状態でも最適化した構造(SRHF構造)は、CT相互作用が系に存在しないときの最も安定な構造である。そのため、この構造で求める分極相互作用エネルギーや重なり反発は、CT相互作用を含めて最適化されたHF構造で求めるものと異なり、CT相互作用とのカップリングの寄与を本質的に含まないと考えられる。

SRW法で求められる電子状態は、系の構造をフラグメント化するようなことをせずに、指定する基底関数を用いないで注目する分子軌道を記述するという拘束を課したうえで、系全体に対して最適化することによって求めたもので、架空の電子状態といえることができる。他方、HF法で求められる電子状態は、そのような拘束条件のない、全基底関数を用いて求められる自然な電子状態である。したがって、この解析で求まるエネルギーは可観測量ではないが、もともと実験的にも理論的にも定量的に求めることが難しい情報であり、化学的かつ電子論的に有益なものであると考えられる。

【計算方法】

1) RHF/6-31+G(d,p)法での最適化構造において、 $E_{\text{CT}} = E(\text{HF}) - E(\text{SRHF})$ を解析した。続いて、このときの構造パラメータのうち $\angle \text{Cl}-\text{C}^{\text{A}}-\text{C}^{\text{B}}$ 以外を固定し、その角度を 5° ずつ増減することによって(ただし、 $\text{C}^{\text{A}}\text{H}_2\text{Cl}$ 部における各原子の相対的な位置関係は保持している)、 $\text{Cl}-\text{C}^{\text{B}}$ 原子間の距離を変化させた構造において、同様の解析を行った。さらに、 $\angle \text{Cl}-\text{C}^{\text{A}}-\text{C}^{\text{B}}$ を 5° ずつ増減させ、それぞれの角度でそれ以外の構造パラメータを、RHF/6-31+G(d,p)法で最適化して求めた一連の構造においても、同様の解析を行った。2) RHF/6-31+G(d,p)法での最適化構造で、基底関数を6-31G(d)、6-311G(d,p)や6-31+G(df,pd)などに変更したときの解析結果を比較した。3) それぞれの基底関数におけるSRHF構造を求め、それらの構造を比較した。

【結果・結論】

$\angle \text{Cl}-\text{C}^{\text{A}}-\text{C}^{\text{B}}$ を 50.0° から 100.0° まで大きくしていくにつれ、 E_{CT} は、初めは急だが徐々に緩いカーブを描きながら、滑らかに大きな負の値からゼロに近づいていった。さらに、その角度を 170.0° まで大きくしていったところ、その変化量は角度が小さいときに比べて小さいが、 E_{CT} は負に大きくなっていくという結果が得られた。

このような原子間距離の変化に関する解析結果のデータや基底関数依存性についての結果、これらに対する考察、および、結論については、当日報告する予定である。