

1P115

非断熱相互作用積分を用いた擬ヤーン・テラー効果の評価

(阪府大院理*, RIMED*, 宮教大**, LIU***)

○小関史朗*, 豊田東雄**, 村松隆**, 麻田俊雄*, 松永仁城太***

Estimation of the pseudo-Jahn-Teller terms using non-adiabatic coupling integrals (Osaka PU*, RIMED*, Miyagi U.E.**, Long Island U.***)

Shiro Koseki*, Azumao Toyota**, Takasi Muramatsu**, Toshio Asada*, Nikita Matsunaga***

【序】

閉殻電子構造を有する分子において、構造対称性が低下することにより安定化する現象を裏付ける理論として、擬ヤーン・テラー効果はよく知られている。しかしながら、擬ヤーン・テラー効果を導く相互作用積分を直接評価した報告は少ない。本研究では、擬ヤーン・テラー効果に着目し、状態平均化多配置参照自己無撞着場の方法を用いて構造対称性の低下を導く相互作用積分の評価を試みたので報告する。対象とした分子系は、擬ヤーン・テラー分子としてよく知られている典型的な共役炭化水素である cyclobutadiene (CBD), cyclooctatetraene (COT), propalene, pentalene, heptalene および nonalene である。

【擬ヤーン・テラー効果】

高い対称性を有する構造におけるエネルギー E_0 は、微小変位 Q により次のように変化する：

$$(1) \quad E(Q) = E_0 + \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q + \frac{1}{2} \left\{ Q^+ \cdot \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d^2\hat{H}}{dQ^2} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q - 2 \sum_m \left\langle \Psi_m \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q \left(E_m - E_0 \right)^{-1} \right\} + \dots$$

高い対称性を有する構造が最適化されていれば、右辺第2項 $\left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle$ は零である。従って、第3項に含まれる primary force constant $\left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d^2\hat{H}}{dQ^2} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle = K_0$ と擬ヤーン・テラー(pJT)項 $\left\langle \Psi_m \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle$ を計算することができれば、擬ヤーン・テラー効果による構造対称性の低下に伴うエネルギー低下の大きさを予測することができる。現在、 K_0 は市販のプログラムを用いて計算することはできないが、pJT項は非断熱積分を用いて求めることができる：

$$(2) \quad \left\langle \Psi_m \left| \frac{d\hat{H}}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle = -(E_m - E_0) \left\langle \Psi_m \left| \frac{d}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle,$$

この導出には、波動関数の共役直交性と一次微分 d/dQ の anti-Hermitian 性を用いた。右辺の積分 $\left\langle \Psi_m \left| \frac{d}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle$ は非断熱相互作用(non-adiabatic coupling = NAC)の積分として良く知られており、近年いくつかの市販の量子化学計算プログラムを用いて求めることができる。その結果、高い対称性を有する構造における振動解析の結果を用いれば、 K_0 を評価することも可能である。

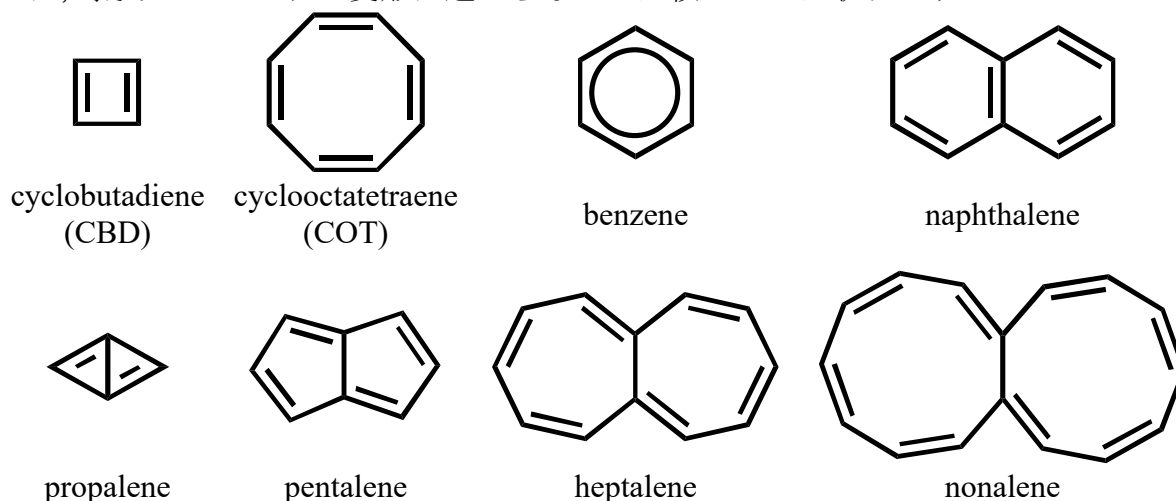
【計算方法】

定常状態の幾何学的構造は、多配置参照自己無撞着場法 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)により最適化した。6-31G(d,p)基底を用い、MCSCF 活性空間には、一組(inner set)の valence π 軌道をすべて含めた。定常状態間のエネルギー差は、多配置参照配置間相互作用法の一つである second-order configuration interaction (SOC)法および多配置参照摂動法(multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory = MCQDPT)を用いて再評価した。

非断熱相互作用(NAC)積分を評価するために、状態平均化 MCSCF (SA-MCSCF)波動関数を用いた。含めた状態は、基底状態と結合交替振動と同じ対称性を有する励起状態である。確認のために、より多くの励起状態を含めた SA-MCSCF 計算も行った。詳細は、各分子の考察において述べる。

【結果と考察】

本研究では、以下に示した典型的な共役炭化水素である。ベンゼンとナフタレンでは、擬ヤーン・テラー変形は起こらないが比較のために取り上げた。



詳細な結果は当日報告するが、pentalene と heptalene を除いて、pJT 項および K_0 項は文献値と比較できる値が得られ、本方法が pJT 効果の定量的な評価に適用可能であることを示すことができた。pentalene と heptalene では、基底状態と第一励起状態のエネルギー差が小さく、摂動法に基づく pJT 項を過大評価する傾向が見られた。

今後は、多様な系に適用し、本方法の有用性を評価していく予定である。現在、COT と propalene における非平面化過程に適用し、その有用性を評価している。さらに、azides および nitrilimines に適用し、線形構造から屈曲構造への変形過程の解釈が可能かどうか評価し始めている。

【参考文献】

- 1) Beersuker, I. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067–1114.
- 2) Toyota, A.; Koseki, S. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*(6), 2100–2106.
- 3) Koseki, S.; Toyota, A. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*(31), 5712–5718.
- 4) Toyota, A.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*(33), 6668–6675.
- 5) Toyota, A.; Muramatsu, T.; Koseki, S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10775–10785.
- 6) Schmidt, M. W. *et al.* (GAMESS). *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.