

1Pa001 DMFC(メタノール直接分解型燃料電池)の電極上での触媒反応の理論計算

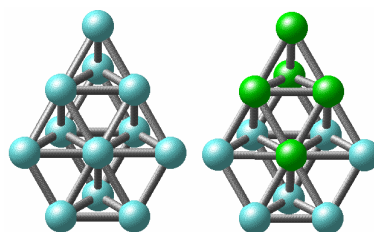
(NEC基礎研) 友成六美

<序>

メタノール直接分解型燃料電池(DMFC)の電極に用いられる白金電極上での電極(触媒)反応の解明をめざして、クラスターモデルを用いた理論計算を行っている。DMFC では負極には白金(Pt)を主体とした Pt-Ru 等の合金触媒を用い、負極における全反応は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ である。反応途中で生成する(と思われる)CO により触媒活性が落ちるという CO 被毒の問題が、DMFC 開発上の大きな課題の一つであり、CO 被毒を抑制する触媒を開発する方向で研究が進んでいる。Pt 触媒に Ru 等を混ぜ合金とする事によりメタノール酸化活性が上がる事が発見されて以来、様々な合金触媒が試されてきた。ここでは表面の CO が H_2O により酸化され CO_2 として脱離する反応を、Pt のみの場合と Pt-Ru 合金の場合に対して行い比較することによって、Ru の役割を検討した。又、クラスターを Pt_3 と Ru_3 、Pt-Ru、等の小分子に換えて MO 計算を行い、電荷分布の変化等の詳細を求めたが、ここでは省略し、ポスターで発表する。

<計算方法>

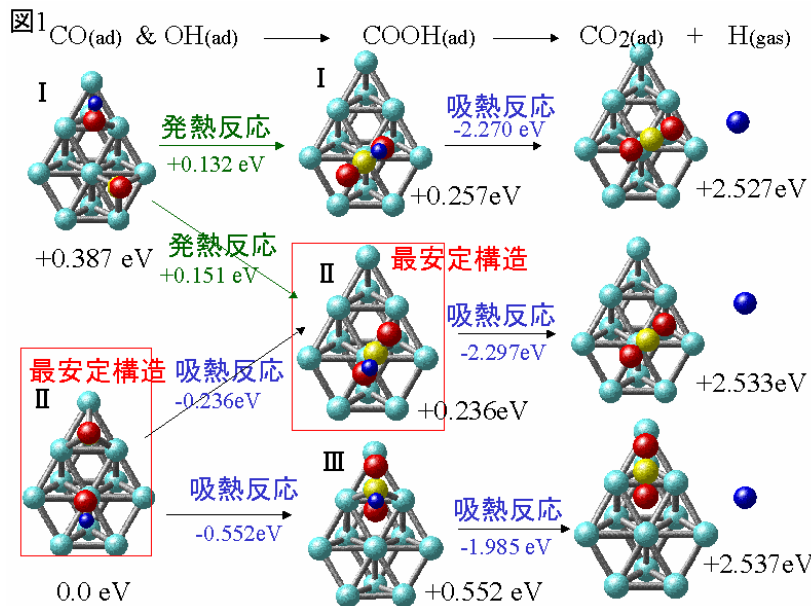
Pt(111)面から表面2層分切り出して Pt_{12} クラスターを考えた(クラスターに2層目を加える事は重要である)。Pt-Ru 合金クラスターは、Pt クラスターの構造に固定して原子だけ Pt を Ru に置き換えた。ここで、Pt-Ru クラスターでは Pt の領域と Ru の領域は別れていることを仮定した(右図参照)。これに CO 分子と OH 分子を独立に吸着させた構造、COOH 分子が吸着した構造、そこから H 原子が脱離して CO_2 分子が吸着した構造、の3通りの構造をモデルとした。DFT 計算には Amsterdam Density Functional (ADF) プログラムパッケージを用いた。金属には effective core potential を用い、(n-1)d と ns を valence とし、C や O は 2s、2p を valence とし、valence 部分を triple-zeta とした基底を用いた。又、Beck の exchange 関数と Perdew の correlation 関数を用いた。さらに、fractional occupation number (FON) technique を用いた。



<結果と考察>

Pt クラスターへの CO 吸着(three-hollow site)、OH 吸着(bridge site、on-top site)では、ADF 計算により吸着エネルギーは実験値を再現することができた。得られた吸着エネルギーは CO の場合 1.43eV、OH の場合で 2.72 eV で、OH 吸着の方が 1 eV 以上も大きい。CO 吸着の場合、Pt クラスターでも Pt-Ru 合金クラスターの Ru 部分でも、吸着エネルギーはほぼ一定である。OH 吸着の場合、Pt-Ru 合金クラスターの Ru 部分への吸着は Pt クラスターへの吸着よりも、吸着エネルギーは約 1 eV 大きく、合金触媒では OH は Ru 部分に優先的に吸着すると思われる。

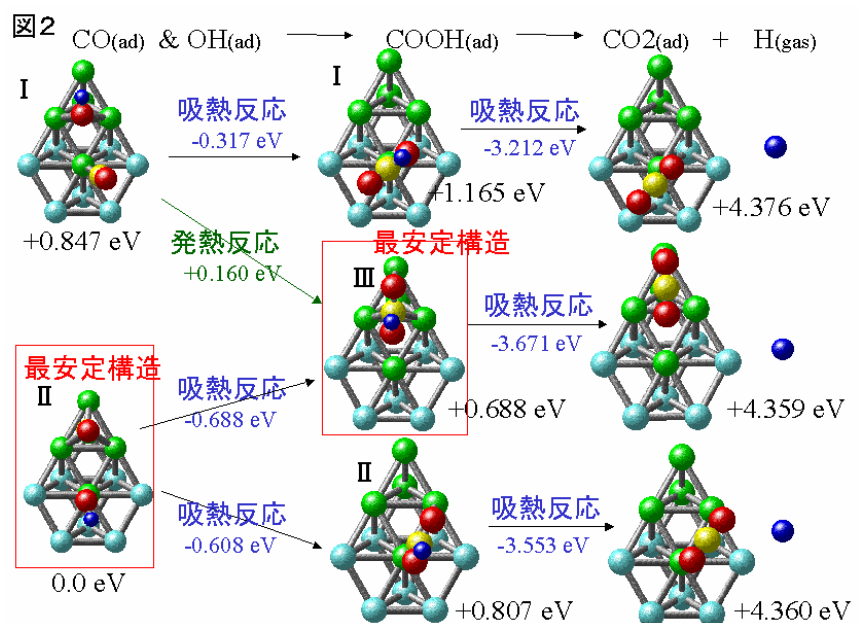
図1に、構造(部分)最適化計算によって得られた、反応経路に従って、表面で CO と OH の共吸着状態が 2 個、COOH 分子が吸着した状態が 3 個、そしてそこから H 原子が引き抜かれ CO_2 分子が緩く吸着している状態を 3 個、与えてある。ここで、 CO_2 吸着の状態では、相対エネルギーは H 原子が気相で無限遠にあると仮定して求めた。図のエネルギーは、CO と OH の共吸着状態(structure II)、これが共吸着状態の最安定構造である、を 0.0 eV とした場合の、各状態の相対エネルギーである。ここから COOH 吸着の最安定状態(structure II)



へは、 0.236 eV の吸熱反応で進む。Structure I の共吸着状態から、COOH 吸着の structure I 状態と structure II 状態へは各々 0.132 、 0.151 eV の発熱反応で進むが、これには OH の migration が必要で、実際には起こりそうもない(活性化エネルギーが大きい)と予想される。COOH が吸着した状態から H 原子が脱離して CO_2 吸着状態へ移行する過程は、どの構造からでも約 2 eV 程の吸熱反応である。

る。ここでの計算では、周囲に存在する多くの H_2O 分子が考慮されていない。実際の H 原子の脱離には周囲の H_2O 分子による水素結合などによってこれほど多くのエネルギーが必要とされずに反応が進むと考えられる。 CO_2 の吸着エネルギーはどの状態でも 0.4 eV 程度と小さく、表面で CO_2 となれば容易に脱離すると予測される。

図 2 には、同様な Pt-Ru 合金クラスターにおける各吸着状態を与えてある。合金クラスターの場合、COOH 吸着の最安定構造は Structure III である。共吸着状態の最安定構造 (structure II) から 3 種の COOH 吸着構造へは、どの反応も吸熱反応で進むが、共吸着状態の structure I から COOH 吸着の最安定構造 (Structure III) へは



0.16 eV の発熱反応で進む事ができる。この反応は CO の migration が必要で、Pt 表面上での CO の migration は実験的にも知られており、この反応は実際に起こりそうである。この反応では、Ru 部分の bridge site に OH が、Ru と Pt の three-hollow site に CO が吸着した状態から CO が表面上を migrate して、Ru 部分の bridge site に COOH が結合した形になる。H 原子脱離に関しては、Pt クラスターの場合よりも大きな吸熱であるが、同様のメカニズムによって容易に反応が進むと考える。この反応経路は bi-functional mechanism の示すメタノール酸化反応の描像と符合する。

亜鉛二価イオン-ピリジン系分子配位化合物の配位構造に関する理論的研究

(岐大地域¹, 名工大院工², 名大院理³) ○和佐田 裕昭¹, 和佐田 (筒井) 祐子²,
 添田 正樹¹, 橋本 智裕¹, 舟橋 重信³

【はじめに】

第一遷移系金属イオン (Sc~Cu) やそれと隣接する第 12 族元素の配位化合物は生体内の機能性タンパク質の活性中心に位置し、触媒や構造維持などのさまざまな役割を果たしている。特に亜鉛は人体の必須元素であり、これらの元素の中では金属タンパク質中に最も多い元素である。配位化合物中の亜鉛は通常二価であり、配位数が周囲の配位子によって、4、5 または 6 に変化することが知られている。このような配位数の可変性は、亜鉛をルイス酸触媒として利用する上できわめて重要であり、配位数の決定要因を明らかにすることが、亜鉛の反応性を開拓する上で必須である。

溶液中でのイオンは、自由な溶媒分子と常に入れ替えながら一定数の溶媒分子を溶媒和しているので、単純な配位化合物と考えることができる。この溶媒和数は溶媒の種類によって変化する。亜鉛 (II) イオンでは、水の溶媒和数は 6 であり、プロピルアミンでは 4 であることが知られている。近年、舟橋らにより、ピリジンおよびその誘導体について系統的な溶媒和数が EXAFS 法により測定され、25℃におけるピリジンの溶媒和数が 6.2 であるのに対し、2-メチルピリジンが 4.3、3-メチルピリジンが 5.3、4-メチルピリジンが 5.9 であることがわかった。一方、従来の報告では、ピリジンが 6、4-メチルピリジンが 4 であり、4-メチルピリジンの溶媒和数を明らかにする必要がある。

以前の我々の研究から、亜鉛 (II) イオンと同様に d^{10} 電子配置である銅 (I) および銀 (I) イオンのニトリル和物の溶媒和数が 4 であることを、EXAFS 法による実験および気相クラスターモデルによる非経験的分子軌道法により明らかにした。気相クラスターモデルでは、金属イオンを気相中で溶媒和させる反応 (1)



の溶媒和自由エネルギーが極小になる n を溶媒和数とした。R=H のときの溶媒和自由エネルギーを図

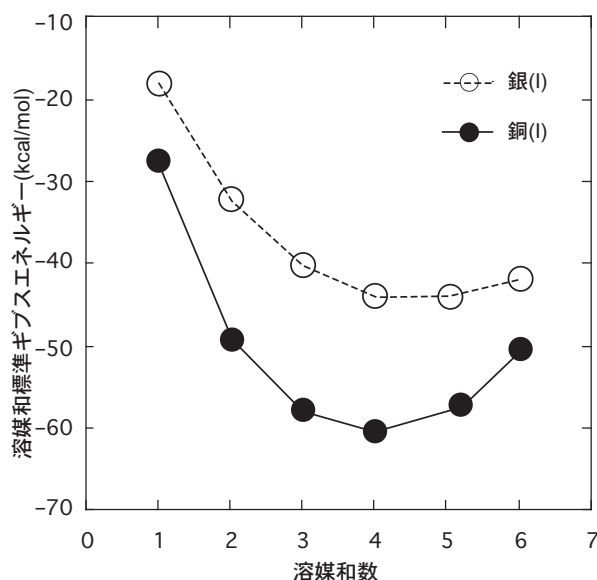


図1 銅(I)および銀(I)イオンの各溶媒和数での溶媒和安定化に対する標準ギブス自由エネルギー変化 (25℃、1気圧)

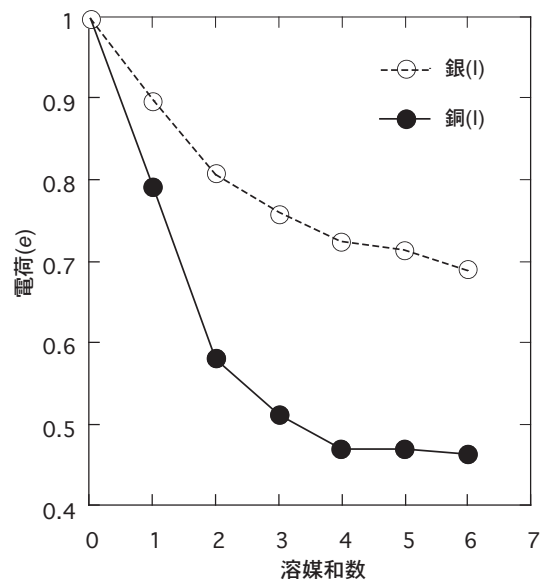


図2 各溶媒和数での中心イオンの電荷

Y. Tsutsui ら、*J. Phys. Chem. A*, **101**, 2900 (1997) および Y. Inada ら *Z. für Naturforsch.*, **54b**, 193 (1999) による。

1に示す。また、中心イオンの電荷の n に対する変化(図2)から、これらの化合物の溶媒和数は、溶媒分子から供与された電子が、空の s および p 軌道に流入して飽和するために要する溶媒の数として得られた。

本研究では、亜鉛(II)イオンのピリジン誘導体の溶媒和構造と溶媒和数およびその決定要因を銅(I)および銀(I)イオンと同様に非経験的分子軌道法を用いて明らかにする。

【方法】

気相クラスターによる溶媒和反応(2)



について、溶媒和自由エネルギーをRHF法および密度汎関数法を用いて計算した。密度汎関数法ではLee-Yang-Parrのcorrelation functionalを使用し、Beckeによる3パラメータhybrid functionalを用いた(B3LYP)。基底関数としては、6-31G*および中心イオンに2個の $4p$ 関数を加えたWachtersのdouble-zeta関数を用い、 $3d$ 関数をtriple-zetaとした。配位子には、Huzinaga-Dunningのdouble-zeta関数を用い、分極関数を加えた(DZP)。配位安定化エネルギーについては、BSSE補正を行った。分子軌道法計算にはGaussian 98を、結果の解析には、MOLCAT、MOPLLOTおよびMOViewを用いた。

【結果および考察】

4-メチルピリジンの一から四溶媒和構造を図3に示す。安定構造では、ピリジン環がプロペラ状に配列している。高配位構造および溶媒和エネルギーの詳細については、当日発表する。

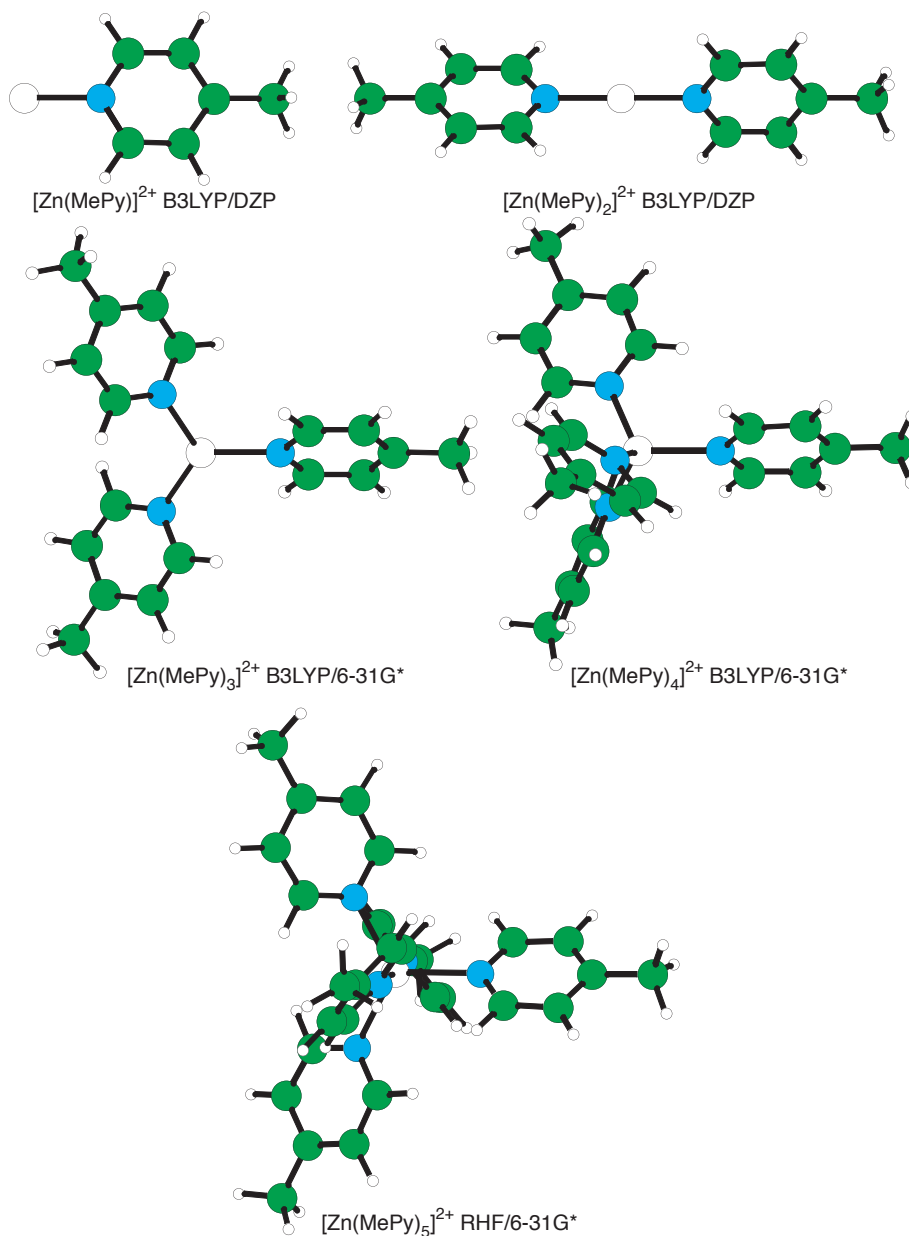


図3 Zn(II)メチルピリジン配位物の構造

第一遷移系列金属イオンの配位子交換反応における結合配位子効果に関する理論的研究 – Fe(III) 上での交換反応における窒素配位座の影響 –

(名工大院工¹, 岐大地域², 名大院理³) ○和佐田 (筒井) 祐子¹, 和佐田 裕昭², 舟橋 重信³

【はじめに】

第一遷移系列金属イオン (Sc~Cu) の配位化合物は生体内の機能性タンパク質の活性中心に位置し、結合状態やその活性の発現機構の解析が待たれている。配位化合物は、正八面体構造が重要であり、正四面体を基本骨格とする有機物と異なった結合形式や構造を有していて、反応の立体化学や方向性については未知の部分が多く興味深い。金属イオンの水交換反応は、もっとも単純な配位子交換反応であるだけでなく、様々な配位子交換反応が類似の反応機構を経ることが実験から予想されること、また、水溶液中で進行する他の配位子交換反応と競合する反応であることから、その反応機構の解明は配位化合物の反応を制御する上でのキーポイントになっている。

第一遷移系列の二価および三価イオンは、水溶液等で六配位正八面体の溶媒和構造をとることが知られており、(1) 式で示されるような溶媒交換反応は一般に周期表の左側で会合的機構、右側で解離的な機構で進行し、「機構の交差」と呼ばれている。



(M=Sc~Cu, $m=2$ または 3, S は溶媒分子)

これまでの溶媒交換反応に関する研究から、単一溶媒が溶媒和したイオン上での交換反応の反応機構は、表 1 に示されるように会合的機構の中間状態である七配位状態の構造安定性に支配されていることが示された。また、七配位状態の構造安定性は、同じ溶媒について比較すると、電荷によらず中心イオンの d 電子配置に依存していて、 d^2 - d^3 、 d^7 - d^8 の間で大きく変化することが示された (表 1 および 2 の行)。この変化の原因は、 d 電子の増加にともなう配位結合の結合次数の減少と、七配位を六配位に変形するモードに関する軌道の占有にともなう Bader-Pearson の二次摂動論の結果とから説明される。さらに、同じ中心イオンについても溶媒の電子供与性が高いときには構造安定性が低下することから、溶媒の電子供与性の高さに反応機構が支配されていることが示された (表 1 および 2 の列)。

表 1 第一遷移系列金属二価イオンの七配位状態の構造安定性

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d 電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCN	IM	IM	IM	TS	IM	IM	IM	IM	TS	TS2	IM
H ₂ O	IM	IM	IM	TS	TS	IM	TS	TS	TS2	TS2	TS2
NH ₃	IM	IM	IM	TS	TS2	TS	sh	TS			

表 2 第一遷移系列金属三価イオンの七配位状態の構造安定性

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
d 電子数	0	1	2	3	4	5	6
H ₂ O	IM	IM	IM	TS	TS	IM	TS

IM: 極小点, TS: 鞍点, TS2: 二次の鞍点, sh: 肩

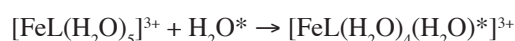
ところで、配位溶媒分子 S の一部が他の配位子 L に置き換わった $[\text{MLS}_5]^{n+}$ 型の錯イオンでは、水交換反応の速度が配位子 L の電子供与性に依存していることが知られていて、結合配位子効果と呼ばれている。とくに、鉄 (III) やクロム (III) のアクア錯体とモノヒドロキシ錯体では、アクア錯体がそれぞれ 1.6×10^2 , $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、モノヒドロキシ錯体が 1.2×10^5 , $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でありモノヒドロキシ錯体の方が数 100 ~ 数 1000 倍反応速度が速く、反応機構も解離的になることが知られている。しかし、この反応の立体化学は実験的には明らかになってはいない。六配位正八面体構造を有する配位化合物の配位子交換反応では、侵入配位子の隣から配位子が脱離する *cis* 攻撃と、中心イオンの反対側から脱離する

trans 攻撃が考えられる。アクア錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の水交換反応では七配位の中間体を経由するのに対し、 OH^- を Cl^- で置き換えたモノクロロ錯体 $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ では七配位遷移状態を経由して反応が進むことが明らかになった。また、*cis* 攻撃の遷移状態は *trans* 攻撃の遷移状態と比較して 5.7 kcal/mol ほど不安定であることから、単一溶媒で優先的に起こっていた *cis* 攻撃よりも *trans* 攻撃が起こりやすいことがわかった。

本研究では、電荷の影響がない場合の結合配位子の効果を電子論的に明らかにするために、電氣的に中性で水よりも電子供与性が高いアミンやニトリルを結合配位子としたときの水交換反応の反応経路を解析する。

【方法】

水交換反応の反応機構が会合的中间状態の安定性に大きく支配されていること、また、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の水交換反応は会合的機構で反応が進むことから、会合的機構の配位子効果を解析する。中心イオンと第一配位圏および侵入水分子からなるモデル系



について、配位座 N の混成が異なるアミンおよびニトリルのモデルとして $\text{L}=\text{NH}_3$ および HCN について反応の立体化学を明らかにした。また、六配位始状態および会合的機構の七配位中間状態のポテンシャル面上での安定性および配位安定化エネルギーを調べた。基底関数としては、中心イオンに 2 個の 4p 関数を加えた Wachters の double-zeta 関数を用い、3d 関数を triple-zeta とした。配位子には、Huzinaga-Dunning の double-zeta 関数を用い、分極関数を加え、UHF レベルで電子状態を計算した。配位安定化エネルギーについては、BSSE 補正を行った。分子軌道法計算には Gaussian 98 を、結果の解析には、MOLCAT、MOPLLOT および MOView を用いた。

【結果および考察】

NH_3 を結合配位子としたときの六配位 Fe(III) イオン $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ の水交換反応の始状態 $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 、 H_2O はエネルギー極小構造であり、侵入水分子と中心イオンの距離 $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 3.875 Å である (図 1a)。会合的経路の *trans* 攻撃では $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ が 2.307 Å の中間体 (図 1c) が存在し、反応の方向に対応するモードは 101.2 cm^{-1} であり、六配位始状態に対して、15.1 kcal/mol だけ高い。この中間体に至る遷移状態 (図 1b) の $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 2.491 Å、始状態に対する高さは、15.2 kcal/mol であり、中間体は浅い極小である。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ では $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 2.209 Å、水交換反応に関与する振動モードは 148.5 cm^{-1} であるので、今回得られた反応中間体は構造的にやや解離的であるといえる。一方、*cis* 攻撃の反応経路には、中間体は存在しない。七配位状態の構造安定性に対する結合配位子効果は $\text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ であり、電子供与性だけではなく電荷の効果が大きい。HCN との比較、および電子供与性の寄与に関する電子論についてさらに議論する。

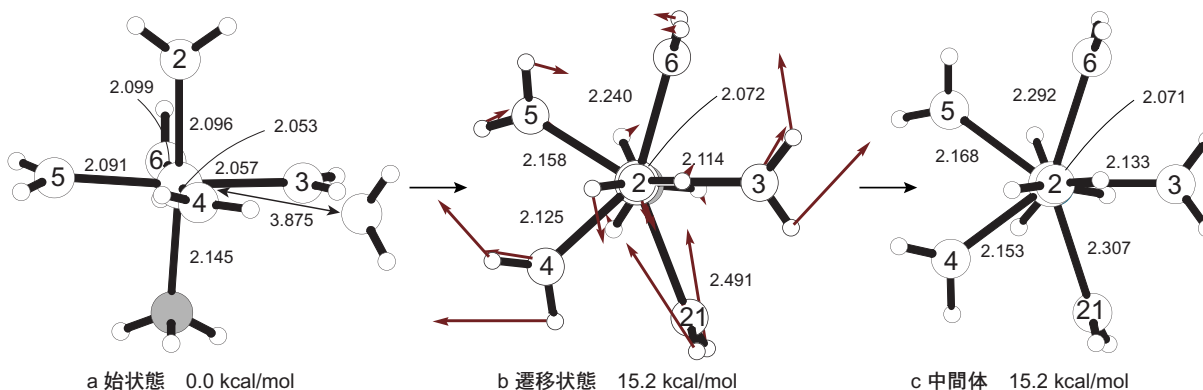


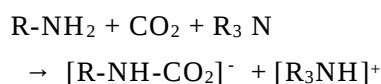
図 1 $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ の水交換反応の *trans* 攻撃の経路上での構造

1Pa004 密度汎関数を用いたブチルアミンカルバメートにおける炭素同位体効果の解析

(東工大・原子炉) ○小野ゆり子, 藤井靖彦
(東工大・工学部) 川内進
(SUNY StonyBrook) 石田孝信

【概要】一級アミン及び二級アミンは二酸化炭素と可逆反応しカルバメートを生成する。カルバメートは取り扱いやすさ、安全性、効率の面から化学的炭素同位体濃縮の媒体として注目されているが、どのアミンを選択するかは重要な問題である。同位体分離に用いる反応形を選択するにあたり、一般にスペクトルデータより同位体分離係数の理論算定が可能であることが知られているが、算出に用いる正確な分光データを実験的に得ることは困難であることが多い。本研究では密度汎関数を用い4種のブチルアミンカルバメートに対し構造最適化及び振動数計算を行い、理論的分離係数を算出し、高い分離係数をもたらす分子の各種因子について考察を行った。

【計算対象】アミンは二酸化炭素と非常に親和性が高く、二酸化炭素の吸着分離に広く用いられている。二酸化炭素は1級アミンもしくは2級アミンと反応し、この反応で生じる物質はカルバミン酸塩(カルバメート)と呼ばれる。反応は次式で表される。



液層中の $[\text{R-NH-CO}_2]^-$ と気層中の CO_2 との間に炭素の同位体の交換反応が起こり、 ^{13}C はカルバメート中に濃縮されることがいくつかの実験と理論で証明されている。

【理論】換算分配関数比 (s/s') は、Bigeleisen-Mayer¹⁾によって導き出され、分子内振動から評価することが出来る。一般に次のように表される同位体交換反応を考える。



平衡定数 K は、分配関数 Q を用いて次に表される。

$$K = \frac{(Q_{\text{BX}} / Q_{\text{AX}})}{(Q_{\text{BX}'} / Q_{\text{AX}'})}$$

ここで全ての分子内振動と分子外振動とが調和振動であるとみなすと換算分配関数比は次の式で表され、 $b(u_i)/b(u_i')$ はBigeleisen-Ishidaの方法より次に定義される。また分離係数 α は次の式で定義される。(h : プランク定数, c : 光速, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ν_i : i 番目の基準振動の振動数, s : 分子構造の対称数, $u_i = h\nu_i/kT$)

$$\frac{s}{s'} f = \prod_i \frac{u_i}{u_i'} \frac{\exp(-u_i/2)\{1 - \exp(-u_i')\}}{\exp(-u_i'/2)\{1 - \exp(-u_i)\}}$$

$$\ln b(u_i) = -\ln u + \frac{u}{2} + \ln(1 - e^{-u})$$

$$\ln \alpha = \ln \frac{s}{s'} f[\text{Carbamate}] - \ln \frac{s}{s'} f[\text{CO}_2]$$

【方法】 Gaussian98A11 を用いて Origin2000(SGI)上で計算を行った。計算手法、基底関数は B3LYP/6-311+G を用いた。 CO_2 及びカルバメートの構造最適化を行った後、分子振動数解析を行い、求められた全振動数を用いて換算分配関数比及び分離係数を算出した。算出される分離係数の絶対値ではなく、複数のカルバメートの炭素同位体効果の相対的な傾向のみに関心があるので Scale Factor による振動数の補正は行っていない。

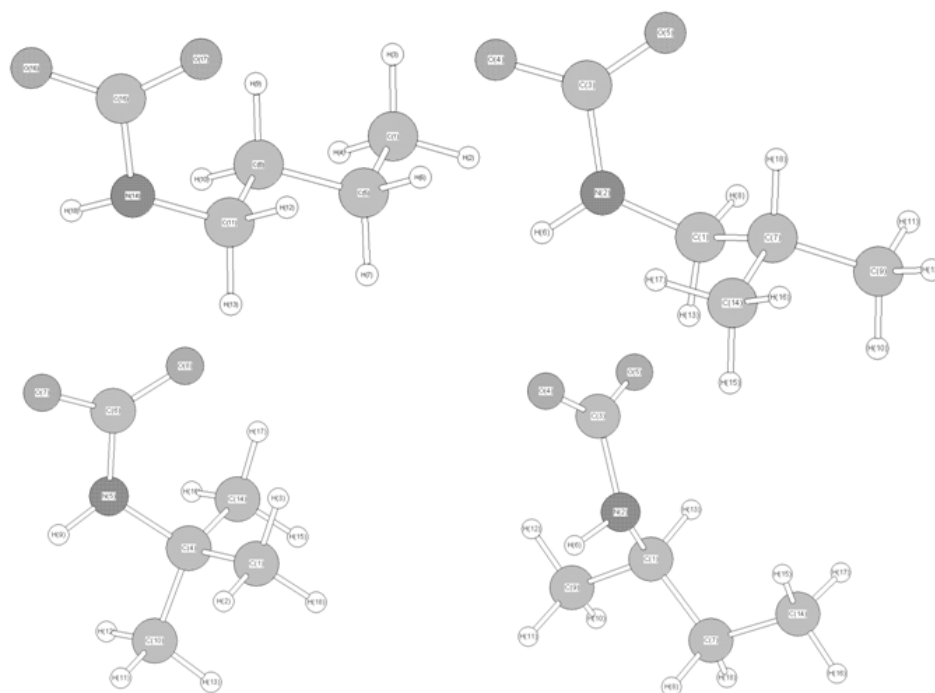
【結果】4種のC4アミンからなるカルバメートについて計算を行った。最適化後の構造を図

に示す。また得られた構造より計算された振動数より、換算分配関数比及び分配係数の計算を行ない実験値との比較ⁱⁱを行った。構造最適化はそれぞれの分子について考えられる全てのコンフォメーションについて行い、最もエネルギーの低い構造を採用した。他のコンフォメーションについても同様に振動数計算及び分配係数の計算を行ったが、最低エネルギーを持つ構造から得られた分配係数と大きな相違は確認されなかった。ブチルアミンカルバメートは分子内相互作用を及ぼす基を持たない為と考えられる。実験値との比較を表に示す計算対象とした分子の中では、炭化水素基の分岐が多くなる程、分配係数は小さくなる。炭化水素基の分岐がアミノ基より近い位置で起こると分配係数は小さくなる傾向を示した。また分離係数とカルバメートのCO₂基のMulliken電荷とは

相関関係があることが確認された。同位体分配係数測定には非常に精密な扱いが必要であるが、NMR測定等を用い、より簡便に分離係数の相対的な傾向の推定が可能であることが示唆された。

表 計算により得られたブチルアミンカルバメートにおける炭素同位体分配係数と実験値の比較

	Experimental (S ₁₃ ^{max})	Mulliken charge	Calculated (α)
tBA	1.5	+0.42	1.0128
sBA	1.57	+0.39	1.0130
iBA	1.96	+0.35	1.0132
nBA	1.78	+0.30	1.0133



図． B3LYP/6-311++(2df,2p)による最適化後の4種のブチルアミンカルバメートの構造。

左上より時計回りに n-butylamine-CO₂ , i-butylamine-CO₂ , s-butylamine-CO₂ , t-butylamine-CO₂ ,

ⁱ J. Bigeleisen, M. G. Mayer, . Chem. Phys. 15, 251 (1947)

ⁱⁱ J. P. Agrawal, Solvent carrier method for the separation of carbon-13 and oxygen-18 isotopes by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in non-aqueous solutions, Ph. D. dissertation, Columbia University (1967)

NO 分子の励起状態の理論的研究

(東京農大 生物産業学部) ○ 阪井健男

【序】NO 分子は、生体内から大気中にいたるまで幅広い環境で多彩な化学反応に重要な役割を果たすことが知られており、その反応機序や物性の研究が注目されている[1]。しかし、15 電子という小規模系ではあるものの NO の電子構造は非常に複雑で、反応研究の基礎となるべき電子構造についての理解はまだ十分であるとは言えない。特に、励起状態に関する理論計算は実験的研究と比べると貧弱で、最近の信頼できる報告は de Vivie and Peyerimhoff(V&P)[2]や Langhoff ら[3]に限られる。'90 年代以降も新しい分光学データの集積が進んでいることを考えると、励起状態に対する理論研究の充実が強く望まれる。そこで、本研究では、大規模な基底関数系と MCSCF/MRCI 法を用いた高精度の *ab initio* 理論計算によって、Rydberg 状態を含む、可能なかぎり広いエネルギー領域における NO 分子の電子状態の性質を記述・解明する。

【方法】過去の研究から、NO 分子の電子構造は低い励起状態から原子価および Rydberg 的電子構造の交錯による複雑なポテンシャルによって特徴づけられることが明らかになっている。このため、本研究では原子価および Rydberg 状態の双方を柔軟に記述可能な基底関数系として、Dunning らによる aug-cc-pVQZ 基底関数[4]に、さらに表 1 に示す diffuse な基底関数(3s,3p,3d,1f)を加えた[9s8p7d4f2g]/(16s10p7d4f2g)基底系を用いる。この基底系をもとに、まず N₂O の 2p 電子のみを相関させた State Averaged (SA) CASSCF 計算を行い、各状態のエネルギー配置の概略を得た。計算は C_{2v} 対称性で実行したが、MO には $C_{\infty v}$ 対称性を保持するよう equivalent restriction を課している。この段階の CAS は、active な軌道数の組み合わせ(a_1, b_1, b_2)で表示すると (444)である。次に、SA-CASSCF 波動関数/MO を初期入力として、 Π, Φ に対応する B_1 対称性に対しては(455)、 Σ^+, Δ に対応する A_1 に対しては(644)を active にした CASSCF 計算を各状態毎に実施した。これらの CASSCF 波動関数で CI 係数が 0.05 以上の CSF を参照配置として MRSDCI 計算を行い、最終的なポテンシャル曲線を決定する。CI の次元数は、およそ 200 万から 700 万となった。計算は全て MOLCAS5.4[5]によって行われている。

表1 Rydberg Exponents		
	N	O
s	0.021000	0.036779
	0.012540	0.012187
	0.004950	0.004038
p	0.018750	0.024000
	0.009690	0.012540
	0.003825	0.004950
d	0.036779	0.053414
	0.012187	0.018527
	0.004038	0.006426
f	0.087628	0.122207

【結果】上記の基底関数系と CASSCF/MRCI 計算スキームによって決定した $X^2\Pi$ ($1B_1$) の分光学定数を表 2 に示す。全体として満足すべき実験との一致が見られる。

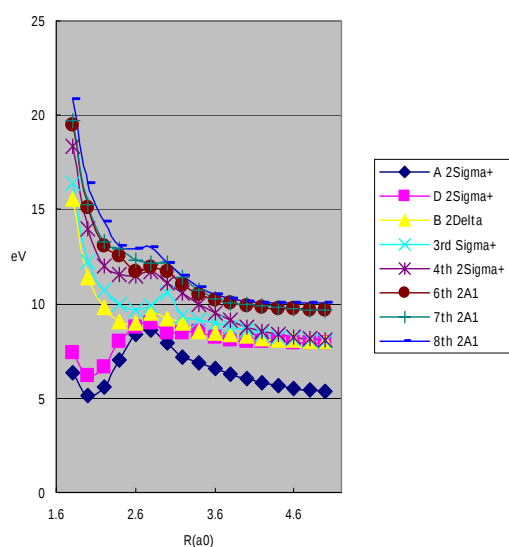
SA-CASSCF によって得られた A_1 および B_1 対称性のポテンシャル曲線を図 1,2 に示す。この結果については、特に state averaging の効果に配慮して注意して扱うべきものだが、すでに電子構

造が確立された、1) B_1 の第 1 励起状態 ($C^2\Pi-B^2\Pi$) ポテンシャルの double minimum 構造と $C^2\Pi$ の Rydberg 性、2) A_1 の第 1,2 状態 ($A,D^2\Sigma^+$) のポテンシャル配置と Rydberg 性が定性的には再現されている。この段階で、改めて各状態の電子構造の原子価/Rydberg 性を判定するために基底状態 $X^2\Pi(1B_1)$ 平衡核配置付近における $\langle r^2 \rangle$ を 1 として波動関数の広がりを見ると、 $R=2.0a.u.$ 付近では B_1 では第 6~8 励起状態で 3 前後、 A_1 では全ての状態で 2.5~3 となり、これらの状態の記述には Rydberg 型電子構造の寄与を考慮すべきであることが示唆される。現在、この結果をもとに各励起状態のポテンシャル曲線の CASSCF/MRSDCI 計算と振動解析を実施中である。結果と分析の詳細は、討論会当日に議論する。

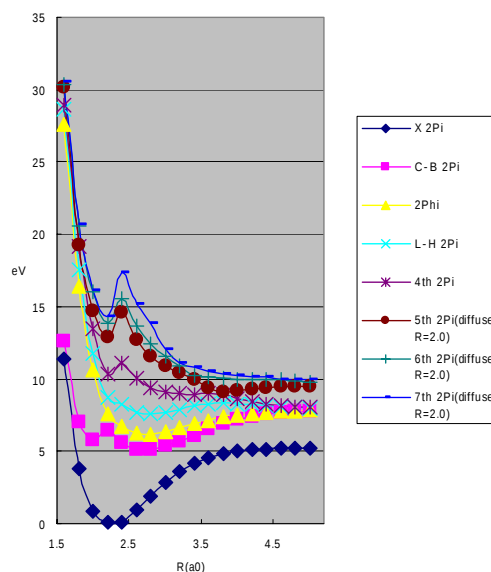
表 2 $X^2\Pi(1B_1)$ 分光定数

定数	$R_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	e
本研究	1.147	1954	14.50	1.72
V&P[2]	1.159	1836	n.a.	1.68
Langhoff ら[3]	1.155	1910	n.a.	n.a.
	1.151	1904	14.08	1.67

NO 2A1ポテンシャル(SA-CASSCF)



NO 2B1ポテンシャル(SA-CASSCF)



- 文献 [1] Richter-Addo G., Legzdins P. and Burstyn J., Chemical Reviews, **102**(4), 857(2002).
 [2] de Vivie R. and Peyerimhoff S. D., J.Chem.Phys., **89**(5), 3028(1988). [3] Langhoff S.R., Partridge H. and Bauschlicher Jr. C. W., J.Chem.Phys.,**94**(10),6638(1991) [4] Kendall R. A., Dunning Jr. T.H. and Harrison R.J., J.Chem.Phys.,**96**(9), 6796(1992). [5] *MOLCAS* Version 5.4, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R .A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (2002).

New, simple inorganic species

Laura Gagliardi*

Department of Physical Chemistry 'F. Accascina'

Viale delle Scienze - Parco d'Orleans II - Pad. 17

90128 Palermo - Italy

Abstract

Ab initio quantum chemistry and isoelectronic thinking can be used to predict new inorganic species. A recent example [1] are the surprisingly stable Group-4 tetra-azides $M(N_3)_4$, which are lower-lying isomers to the $(N_5)M(N_7)$; $M=Ti, Zr, Hf, Th$, predicted earlier. They present a unique structural feature, namely the M-N-N-N fragments are linear.

Our new insights to heavy-element chemistry include the prediction of the existence of the a series of tetrahedral molecules with general formula $M(Au)_4$; $M=Ti, Zr, Hf, Th, U$ [2]. They correspond to Au in the formal valence state -1 and indicate that gold can act as a ligand similar to the halogen series. Of the $M(Au)_4$ species studied, $U(Au)_4$, the first predicted mixed gold uranium compound, has a short M-Au bond, 2.71 Å, which would locate Au between Br and I from the bond length point of view in the U-tetra-halide series. Energetically, the U-Au bond is weaker than the corresponding U-Br and U-I bonds.

[1] L. Gagliardi and P. Pyykkö *Inorg. Chem.* **42**, 3074-3078 (2003).

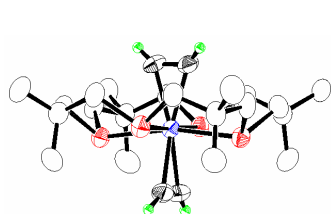
[2] L. Gagliardi *J. Am. Chem. Soc.*, web release (2003).

*laurag@ciam.unibo.it

新規 Mo ビスアセチレン錯体 $\text{trans-Mo}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})_2(\text{syn-Me}_8[16]\text{aneS}_4)$ (**1**) の *ab initio* 分子軌道法による研究の再検討

(阪 府 大 総 科) ○ 安 達 知 浩 、 中 嶋 淳 、 小 関 史 朗

[序] 既知のシン型 16 員環クラウンチオエーテルをもつ η^1 , η^2 のビス π 酸錯体 $\text{trans-Mo}(\text{R})_2(\text{syn-Me}_8[16]\text{aneS}_4)$ ($\text{R} = \eta^1, \eta^2\text{-}\pi$ 酸) の構造特性はクラウンチオエーテルが *syn* 型の立体配座をとるために 2 つのアキシャル位が異なった立体的環境と電子的摂動を受けることになり、*anti* 型とは全く異なる効果が期待される。ビス $\eta^1\text{-}\pi$ 酸錯体 ($\text{R} = \eta^1\text{-}\pi$ 酸 = N_2 , CO , PhNC) では混んだ側の Mo-R 距離が反対側より小さいことが構造特性であるが、ビス $\eta^2\text{-}\pi$ 酸錯体 $\text{R} = \text{HC}\equiv\text{CH}$ (**1**) では両者の Mo-R 距離が違わないのが特徴であり、**1** についてはその簡単な EHMO 計算では構造特性が一致しておらず、そのため未発表である。



$L = \text{syn-Me}_8[16]\text{aneS}_4$

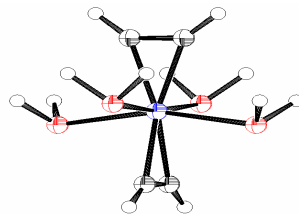


図 1 $\text{trans-Mo}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2(\text{syn-L})(\mathbf{1})$ 図 2 $\text{trans-Mo}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2[\text{syn}(\text{-SH}_2)_4](\mathbf{1-M})$

図 1 に示す **1** は現在も唯一のトランスビスアセチレン錯体であるが、その構造特性をまとめると

- (1) 2 つのアセチレン配位子が互いに staggered で *trans* S-Mo-S に eclipsed ないわゆる *s-e* 立体配座をとる。
- (2) 混んだ側の Mo-C 距離 (2.160(8) Å) が反対側のそれ 2.143(8) Å とほぼ等しい。
- (3) $\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{aneS}_4)$ が T_d に歪んだ近似的 C_{2v} 対称をとる。

となる。

[方法] (1) はビス $\eta^2\text{-}\pi$ 酸錯体に共通な特性で、(2), (3) の構造特性を理論化学的に解明するためクラウンチオエーテルと同じ C_2 対称の MoS_4 骨格を持つ図 2 のようなモデル錯体 $\text{trans-Mo}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})_2[\text{syn}(\text{-SH}_2)_4](\mathbf{1-M})$ の *ab initio* 計算を行った。

[結果] その結果の一部を表 1 に示す。(図 2 は MP2-2 の結果を示す)

表 1

Parameter	Obsd.	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP2-4	MP2-5
$R_{\text{Mo-S1}}(\text{\AA})$	2.475(2)	2.561	2.475	2.475	2.475	2.475
$R_{\text{Mo-S2}}$	2.443(2)	2.561	2.443	2.443	2.443	2.443
$R_{\text{Mo-C1}}$	2.160(8)	2.182	2.194	2.236	2.248	2.184
$R_{\text{Mo-C3}}$	2.143(8)	2.171	2.184	2.191	2.166	2.209
$\angle \text{S1-Mo-S3}^\circ$	167.4(3)	161.9	169.9	180	180	162.1
$\angle \text{S2-Mo-S4}$	176.8(3)	169.6	172.1	180	169.6	180
$E_{\text{rel.}}(\text{HF[MP2] kcal/mol})$	—		0 (0)	14.6 (12.2)	11.3 (9.4)	4.0 (2.9)

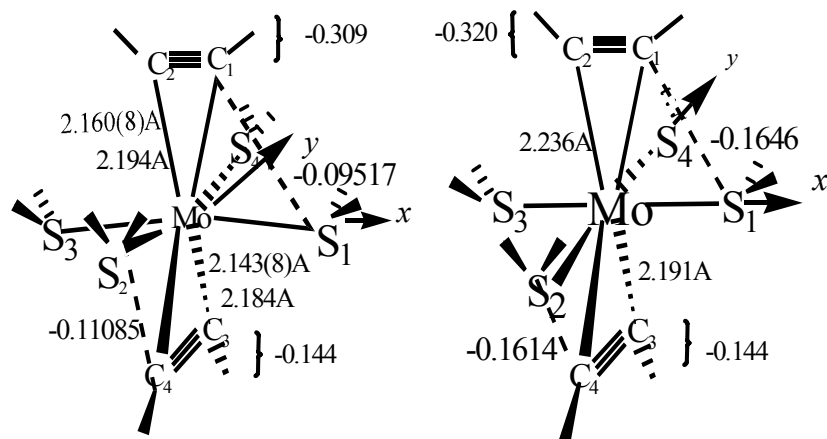


図3 MP2-2、及びMP2-3の各々の最適化構造

MP2-1では全体の最適化を行ったがMo-Sが実測値より長くなり、MP2-2以下ではMo(*syn*-Me₈[16]aneS₄)のマクロサイクリック効果を考慮してMo-S距離は実験値に固定して計算した(以下表の下線部は固定)。*trans*-S-Mo-S角に近似的Td歪みを持てるMP2-2の方がMoS₄及びMo-Cを再現すると共に相対的エネルギーが十数カロリー安定であり、*trans*-S-Mo-S角を平面にしたMP2-3の計算では実験値を再現できなかった。解析の結果S...C間の反発が(3)に示すTdの原因であり、(2)の特性とは無関係であることが判った。図3の各々の最適化構造において、配位ビスアセチレンの{付無名数はそれぞれの配位アセチレンのnet chargeを示すが、環炭素側に相当する軸配位座の値がその反対側より負の絶対値が大きく、その側への逆供与性が大きい η^1 - π 酸錯体と同じ傾向である。このことと構造特性(b)即ちMo-C距離がほぼ等しい実験事実を併せ考えると、より混まない側での供与性の有利性が示唆される。

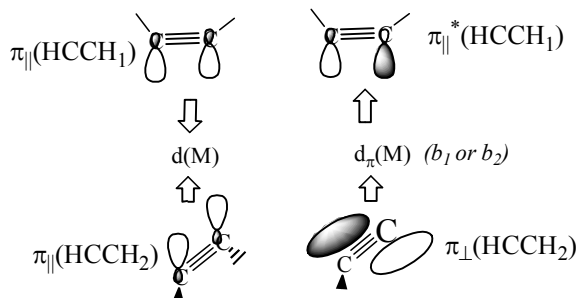


図4 1-MにおけるMoとアセチレン間の相互作用

配位アセチレンの供与軌道は $p_{||}$ と $p_{\perp}$ からなる4電子供与体として考える必要性が指摘されており、1-Mでは図4のようにアセチレンの配位の $\pi_{||}^*$ はトランス位のもう一つのアセチレンの $\pi_{\perp}$ と同じ既約表現に属することになり、元来別個に扱われていた別の配位子の塩基性と酸性が同じ表現に属することになる。1-MのHOMO付近の $2b_1, 2b_2$ を詳細に調べるとエネルギーはほぼ同じであるが $d_{\pi}(\text{Mo}) \Rightarrow \pi_{||}^*(\text{HCCH})$ が結合的であるのに対しそのトランス位の $\pi_{\perp}(\text{HCCH})$ と $d_{\pi}(\text{Mo})$ は反結合的であり、より重要である両者が結合的に相互作用する軌道はずっと低い $1b_1, 1b_2$ であることが判った。さらに $1b_1$ が $1b_2$ に比べてより安定で、そのため(2)の構造特性が生じており、1-Mのようなトランス配位子の塩基性が直接そのトランスの配位子の配位に影響する場合にはフロンティア軌道以外の軌道の影響を考慮する必要性を見出した。

Pd(0)錯体触媒によるアリインの カルボスタニレーションに関する理論的研究 —アピカルサイトは触媒反応にとって本当に重要か？—

(京大福井セ) 松原世明

多くの理論解析の結果、H-H や C-H といった結合の d^{10} 電子状態を持つ $(PR_3)_2Pd(0)$ 錯体への酸化的付加反応は、エカトリアル平面で起こることが良く知られている。これは、結合解裂に必要な電荷移動相互作用がエカトリアル平面で起こるためである。したがって、アピカルサイトの重要性についてはこれまで知られていなかった。最近著者は、極度に分極した Sn-C 結合の解裂・生成反応ではアピカルサイトがエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たし、反応は従来の反応機構とは全く異なる新規反応機構で進行することを理論的に明らかにした。[1-3] 本研究では、素反応同様、触媒反応においてもアピカルサイトが律速過程のエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たすことを密度汎関数法(B3LYP)により理論的に明らかにした。[4]

実験的に新たに見い出されたイミノホスフィン Pd(0)錯体によるアリインのカルボスタニレーションの触媒反応サイクルは、図1のように提案されている。最初に Pd 錯体と相互作用する反応基質がアリインかアルキニルスタナンかに依って、サイクル A およびサイクル B の二つの反応サイクルが考えられる。本研究では、全体の反応エネルギー面がより低かったサイクル B について焦点を当てて議論を行う。アリインおよびアルキニルスタナンのモデル分子としてベンザインおよび $SnH_3C \equiv CH$ をそれぞれ用いた。

サイクル B では図2に示したように、まずベンザインが Pd(0)錯体と相互作用し、p 錯体 4 を生成する。次にアルキニルスタナンが 4 と反応するが、二つの反応経路 b および c が存在することが分かった。 d^{10} 電子状態を持つ中間体 4 のエカトリアル平面はふさがれており、従来の機構では配位子が解離するなどして活性サイトを用意する必要があるが、アピカルサイトをうまく利用して反応は進行することが本研究で新たに明らかになった。

アピカルサイトは律速過程のエネルギー障壁を下げる

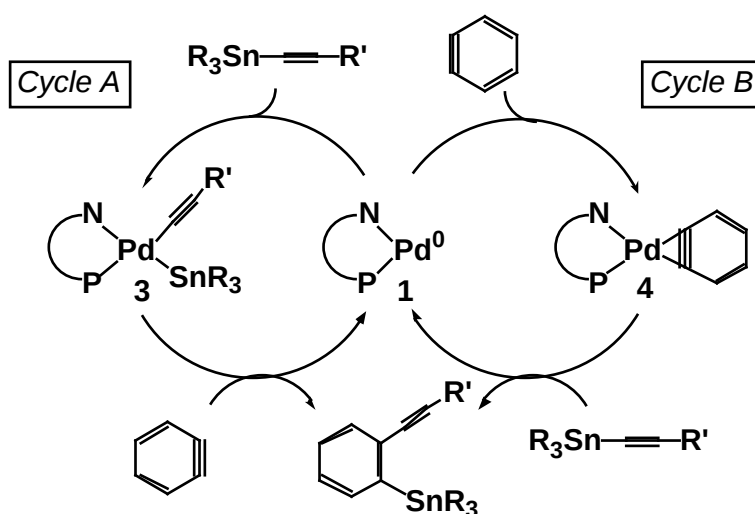


図1. 提案されたイミノホスフィン Pd(0)錯体によるアリインのカルボスタニレーション触媒反応サイクル

重要な役割を果たしている。経路 b では、アルキニルスタナンの Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化付加することなく、ヘテロリテックに解裂して正電荷をもつ Sn はベンザイン炭素に引きとられる。C-C σ 結合の場合はこの反応経路は存在しない。一方、経路 c では、Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化付加し、遷移状態 TS5 を経由して反応は進行する。アピカルサイトの役割と Sn-C σ 結合の解裂機構の詳細は当日議論する。図 2 に示すように、反応のエネルギー面は経路 b の方が経路 c よりもエネルギー的に安定である。この傾向は錯体の中心金属が同族の Ni の場合も同じであるが、Pt の場合は金属の個性を反映して経路 c の方が経路 b よりもエネルギー的に安定であることが分かった。

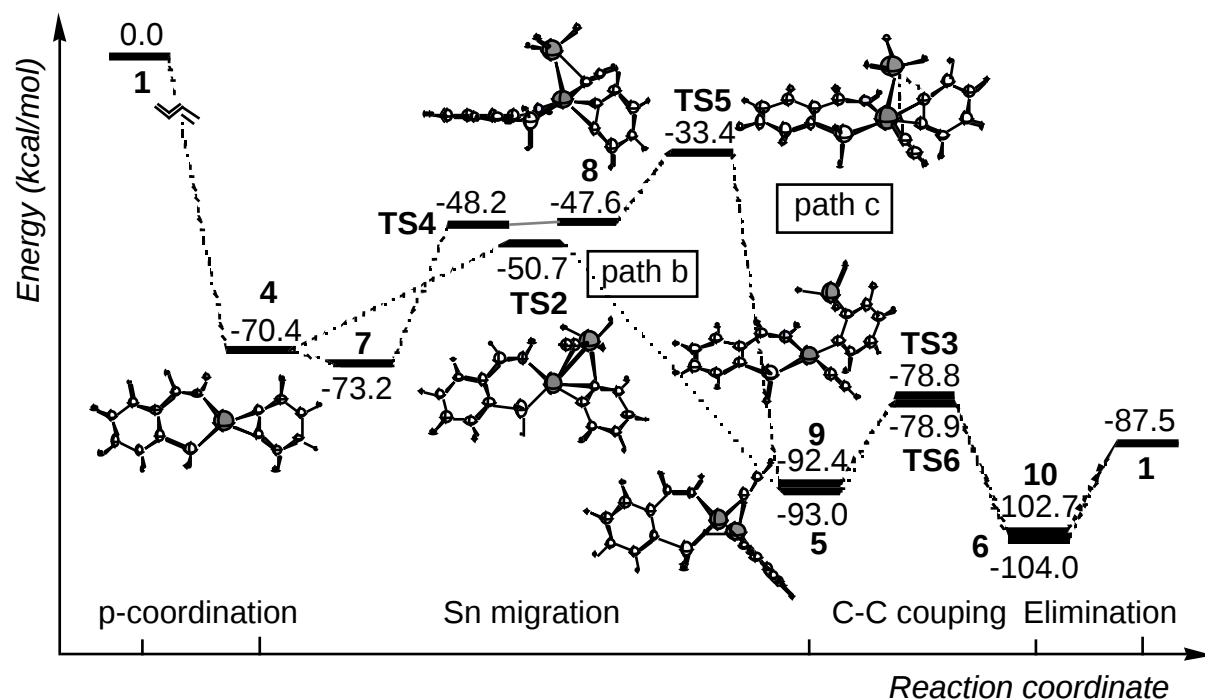


図 2. イミノホスフィン Pd(0)錯体によるベンザインのカルボスタニレーション触媒反応の反応エネルギー面と主要中間体と遷移状態の最適化構造

【参考文献】

- (1) "Importance of the Apical Site of the $(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}$ Complex on the Elementary Reactions. A Density Functional Study"
T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **21**, 2662-2673 (2002).
- (2) "Density Functional Study on the Mechanism of the C-X (X=Sn, Ge, Si, C, H) σ bonds Oxidative Addition of $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (R=SnH₃, GeH₃, SiH₃, CH₃, H) to the $(\text{PH}_3)_2\text{M}$ (M=Ni, Pd, Pt) Complexes. Does the Substrate Approach the Metal in a Parallel or Perpendicular Manner?"
T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **21**, 4482-4489 (2002).
- (3) "Density Functional Study on the Mechanism of the Oxidative Addition of the Highly Polarized Sn-C σ -Bond to the $(\text{LH}_3)(\text{L}'\text{H}_3)\text{Pd}$ and $(\text{LH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{LH}_2)\text{Pd}$ (L, L'=N, P, As, Sb) Complexes"
T. Matsubara, *Organometallics*, submitted for publication.
- (4) "Density Functional Study on the Carbostannylation of Aryne by the Palladium(0)-Iminophosphine Catalyst. Does the Apical Site Really Contribute to the Catalytic Reaction?"
T. Matsubara, *Organometallics*, submitted for publication.

亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの 電荷分離に関する密度汎関数計算

(三重大工) ○三谷 昌輝・伊藤 良美・加藤 織恵・吉岡 泰規

【序】金属ポルフィリンは生体内の化学反応における電子伝達に重要な役割を果たしており、光合成モデルとして光誘起電子移動に関する実験的研究が広く行われている。しかしながら、電子移動の反応過程に対する非経験的手法を用いた理論的研究は、これまで余り報告されていないようである。一方、遷移金属錯体の電子構造計算に密度汎関数理論（DFT）が有効であることがわかってきており、近年、金属ポルフィリン複合体のような大きな分子にも適用されつつある。また、時間依存密度汎関数理論（TDDFT）により得られた金属ポルフィリンの励起エネルギーは、実験結果とよい対応を示すことが報告されている。したがって、DFT 計算を適用することにより、金属ポルフィリンの光誘起電子移動に参与する電子状態の詳細を理論的に解析できるものと期待される。

亜鉛ポルフィリン（ZnP）－メチルビオロゲン（MV）複合体に対して ZnP を光励起すると、電子供与体となる ZnP から電子受容体となる MV へ電子が移動し電荷分離状態が生成する（図 1）。本研究では、ZnP－MV 複合体の分子間電子移動に関する理論解析の第一段階として、ZnP と MV の積層モデルを用いて hybrid 型 DFT 計算を行い、閉殻状態（ZnP－MV²⁺）と 1 重項（ZnP⁺↑－MV⁺↓）および 3 重項（ZnP⁺↑－MV⁺↑）の電荷分離状態（ビラジカル状態）に対して相対的な安定性と分子間の配向の関係を検討する。

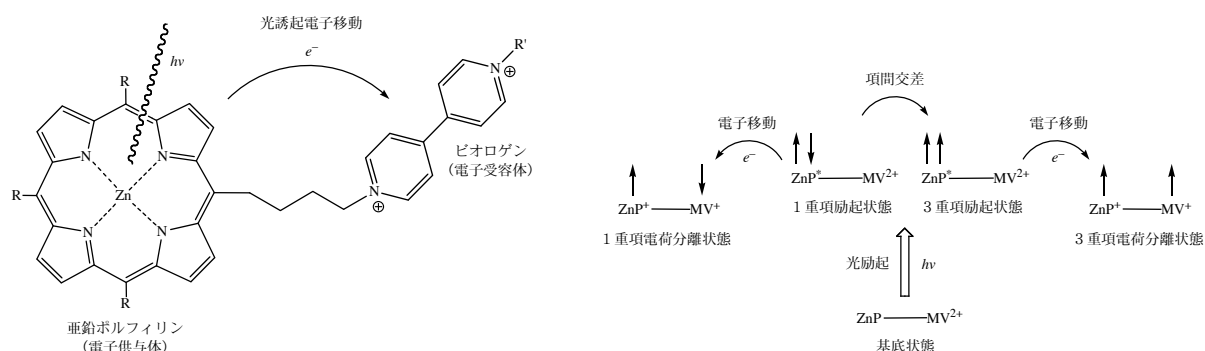


図 1. 亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの光誘起電子移動

【計算】B3LYP-DFT 法により ZnP および MV²⁺ の構造をそれぞれ最適化して、ZnP と MV²⁺ が平行な配向となるように配置し積層モデルを構成した（図 2）。分子間相互作用に対する DFT 計算の汎関数依存性を確認するために、HF 近似および hybrid 型の交換相関汎関数である B3LYP・MPW1PW91・PBE1PBE 近似を適用し、分子間距離を変数として ZnP－MV 複合体の閉殻状態に対するポテンシャル曲線を作成した。基底関数は、亜鉛原子に Wachters の DZ 基底関数、その他の原子に Pople の 6-31G(d)基底関数を用いた。

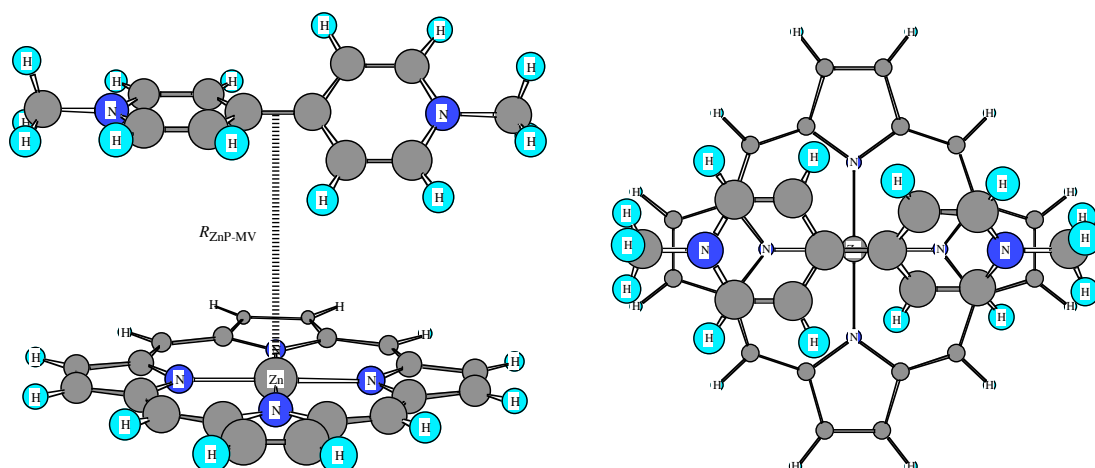
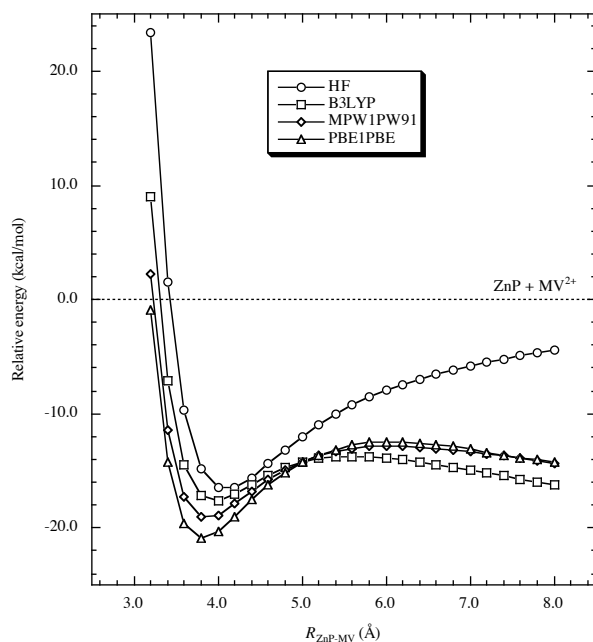


図2．亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの積層モデル

【結果】ZnP-MV 積層モデルの分子間相互作用に対するポテンシャル曲線を、図3に示す。極小エネルギーの位置は、HF > B3LYP > MPW1PW91 > PBE1PBE の順に分子間距離が大きい位置に見られる。 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ 付近にあるエネルギー極小点での安定化エネルギーは、HF (17kcal/mol) < B3LYP (18kcal/mol) < MPW1PW91 (19kcal/mol) < PBE1PBE (21kcal/mol) の順に大きくなる。 $R_{\text{ZnP-MV}} = 5.0\text{\AA}$ 以上の領域でのポテンシャル曲線は、HF 法を適用すると $\text{ZnP} + \text{MV}^{2+}$ の極限へ漸近していくが、DFT 法を適用すると $\text{ZnP} + \text{MV}^{2+}$ の極限へ漸近せずに別の電子状態に収束していく。

HF 計算による $\text{ZnP} \rightarrow \text{MV}$ の電荷移動は、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ で0.06であり、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ で0.00であるが、DFT 計算による $\text{ZnP} \rightarrow \text{MV}$ の電荷移動は、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ の近傍で0.2程度であり、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ で0.4程度である。DFT 計算で求めた ZnP-MV 複合体の HOMO と LUMO は、



$R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ では ZnP と MV のそれぞれにほぼ局在化していたが、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ では ZnP と MV の分子間に非局在化していた。したがって、DFT 計算のポテンシャル曲線は、電荷移動した電子状態に向かっていると考えられる。このことから、DFT 近似を用いた結果は、 $\text{ZnP-MV}^{2+} \rightarrow \text{ZnP}^{+\uparrow} - \text{MV}^{+\downarrow}$ に対する1重項不安定性の影響を反映していることが示唆される。

発表当日は、電荷分離状態に対する結果も併せて報告する。

図3．亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの積層モデルに対する分子間相互作用のポテンシャル曲線

O₂⁺イオンの内部原子価状態と解離ダイナミクス

(九大院総理工^a, 青森大^b) 平山 亮^a、山本 典史^a、長内 有^b、三好 永作^a

【序】

昨年の本討論会において、24~45eV における O₂⁺イオンの高励起状態について報告し、その領域における主な状態が内部原子価状態であることを示した^[1]。今回、引き続き同じ領域において振動解析を行い、実験スペクトルの主な特徴を良く再現したスペクトル図を得た。さらに、今回計算によって得られた情報としきい光電子光イオン同時測定法で実験から得られた解離情報(物質構造科学研究所の彦坂等による)から、この状態における解離ダイナミクスについて議論する^[2]。この解離ダイナミクスには、非断熱近似的な遷移及びリドベルグ状態も関与していると思われるので、それらについても計算を行う予定である。

【計算方法】

基底関数としてスレーター型関数(STF)で Clementi&Roetti の(6s4p)に 2 個の 3d 関数(軌道指数:2.5,1.15)及び 1 個の 4f 関数(軌道指数:2.5)を加え STF(6s4p2d1f)を使用した。分子の対称性として C_{∞v}を使用し、1s 電子を除いた 11 電子、8 軌道を活性空間として 20 状態平均 CASSCF 計算を行い分子軌道を得た。得られた状態平均の分子軌道を使用して CAS 空間からの 1,2 電子励起による Second Order CI 計算(SOCI)を $4\Sigma_g^-$, $2\Sigma_g^-$, $4\Pi_g$, $2\Pi_g$ に対して行った。CASSCF 及び SOCI の計算にはプログラム ALCHEMY2 を使用した。理論的強度の電子部分を 1 電子イオン化配置の割合とし、核部分の Franck-Condon factor を discrete variable representation(DVR)法を用いて求めた。また、非断熱遷移確率については、Zhu-Nakamura の公式により計算を行い、リドベルグ状態の計算には、これに数個のリドベルグ状態の軌道を表す関数を加えた基底関数を使用する予定である。

【結果・考察】

右に、24-50eV におけるしきい光電子分光法によって得られたスペクトル (a)、DVR 法による振動解析によるスペクトル (b) を示す。計算によって得られたスペクトル図が実験スペクトルの主な特徴を良く再現していることがわかる。

27.5eV 付近のピークは、 $2\Sigma_u^+$ が主な状態であるが、27.5eV 以上の領域で

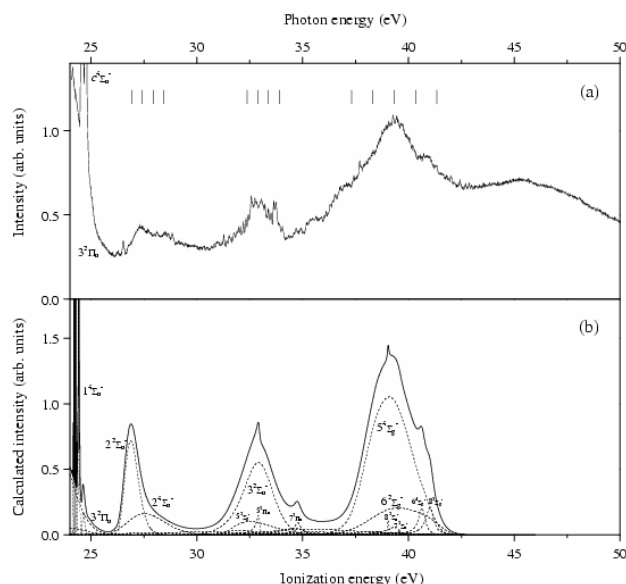


図 1. しきい光電子分光法(a)・DVR 法(b)によるスペクトル

[1] 平山, 山本, 本城, 三好, 分子構造総合討論会講演要旨集 P.558 (2002 神戸)

[2] Y.Hikosaka, T.Aoto, R.I.Hall, K.Ito, R.Hirayama, N.Yamamoto, E.Miyoshi, J.Chem.Phys. *in press*.

は $2\ ^4\Sigma_u^-$ の寄与も大きい。33eV 付近のピークは、これまで $a\ ^2\Pi_u$ と帰属されていたが、 $3\ ^2\Sigma_u^-$ が正しい帰属である。また、 $5\ ^2\Sigma_g^-$ 、 $5,7\ ^2\Pi_u$ は小さな寄与を与えている。39.5eV 付近のピークでは、 $5\ ^4\Sigma_g^-$ が主な状態であり、その右肩には $6\ ^4\Sigma_g^-$ と $8\ ^2\Sigma_g^-$ の重ね合わせと考えられるピークが現れている。

解離過程ダイナミクスについて、ここでは 27.5eV 付近を中心とするブロードなピークのエネルギー領域について見ていく。上で述べたこの領域における主な状態である $2\ ^2\Sigma_u^-$ は、図 2. のポテンシャル曲線からわかるように L_5 (表 1. 参照) に収束する。また $2\ ^4\Sigma_u^-$ は L_3 に収束しているが、非断熱近似的な遷移も考えれば L_4 にも収束している。図 1. から、ピークの中心では $2\ ^2\Sigma_u^-$ の強度が強く、中心からずれるにつれて $2\ ^4\Sigma_u^-$ の割合が増していることがわかる。このことは、図 3. でピークの中心では L_5 の強度が L_3 の強度と比較して大きく、中心からはずれた領域では L_3, L_4 の強度が比較的大きくなっていることを巧く説明している。

その他の領域の解離過程、非断熱遷移確率、リドベルク状態の計算結果は当日発表する。

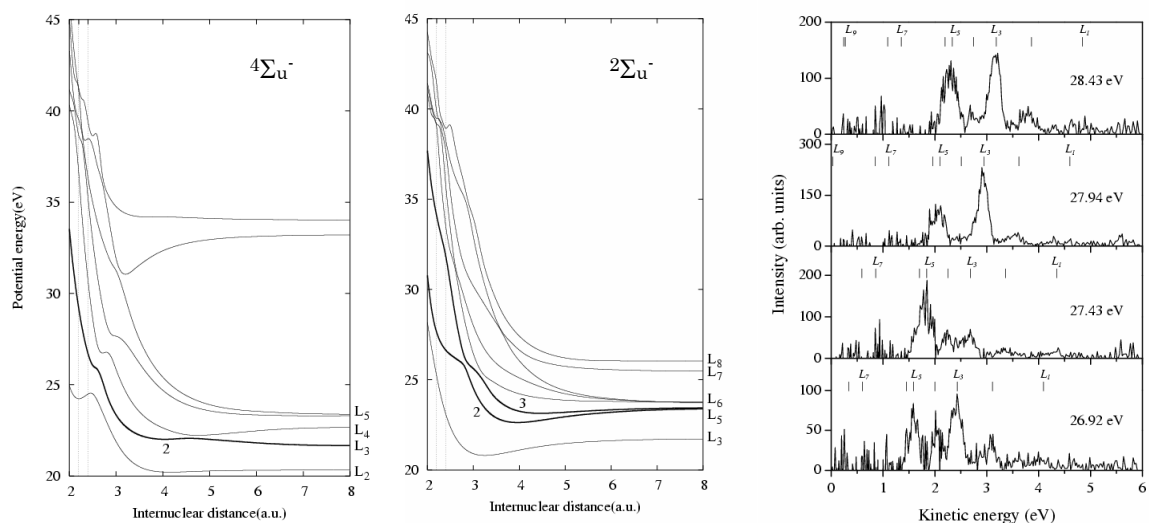


図 2. O_2^+ ポテンシャルエネルギー曲線

図 3. O^+ フラグメントの
運動エネルギースペクトル

表 1. 低い 10 の解離極限とそれらを生じる O_2^+ の状態

Label	Products	Dissociation energy D(eV)	Arising molecular states
L_1	$O^+(^4S) + O(^3P)$	18.733	$2,4,6[\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$
L_2	$O^+(^4S) + O(^1D)$	20.700	$4[\Sigma^-, \Pi, \Delta]_{g,u}$
L_3	$O^+(^2D) + O(^3P)$	22.057	$2,4[\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi]_{g,u}$
L_4	$O^+(^4S) + O(^1S)$	22.923	$4\Sigma_{g,u}^-$
L_5	$O^+(^2P) + O(^3P)$	23.750	$2,4[\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta]_{g,u}$
L_6	$O^+(^2D) + O(^1D)$	24.024	$2[\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma]_{g,u}$
L_7	$O^+(^2P) + O(^1D)$	25.717	$2[\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi]_{g,u}$
L_8	$O^+(^2D) + O(^1S)$	26.246	$2[\Sigma^-, \Pi, \Delta]_{g,u}$
L_9	$O^+(^4S) + O(^5S)$	27.879	$2,4,6,8\Sigma_{g,u}^+$
L_{10}	$O^+(^2P) + O(^1S)$	27.940	$2[\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$

ポリ塩化ビフェニル類の構造とフェニル基の ねじれ角に対するポテンシャルの計算

(九大院理・九大総理工*) ○中垣 雅之 山本 典史* 野瀬 健 下東 康幸 関谷 博

〈序論〉ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、生体内のエストロゲン受容体に結合する内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) としてその物理化学的性質に興味をもたれている。しかし、全ての PCB がエストロゲン受容体に結合するわけではなく、塩素原子の置換部位や他の置換基の有無により受容体との結合性が大きく異なる。本研究では、4 位に OH 基をもつ 8 つの PCB 分子について、密度汎関数理論計算を行った。これらの分子はエストロゲン受容体に対しての結合性が異なることが実験的に明らかにされている[1]。しかしながら、分子間のどのような違いによってエストロゲン受容体に対する結合性が異なるかについては解明されていない。本研究においては、幾何構造と電荷分布の計算を行い、分子間の相違を比較した。さらに、エストロゲン受容体に対しての結合性の違いに PCB の 2 個のフェニル環のねじれ角が関係すると推定し、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算し、塩素原子の置換位置によってポテンシャル形状がどのように変化するかについて検討した。

〈方法〉構造最適化及び振動数計算を行い、各分子の最安定構造を決定した。また、2 つのフェニル環のねじれ角を 0° から 180° まで 20° 刻みで変化させ、制限付き構造最適化を行い、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。Natural population analysis 法[2]を用いて各原子に電荷を分配することによって、最安定構造における電荷分布を求めた。全ての計算は密度汎関数法 B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。

〈結果と考察〉最安定構造における各分子のフェニル環のねじれ角を表 1 に示す。6 つの分子においてねじれ角は約 90° である。すなわち、2 つのフェニル環が直交した場合が安定である。しかし、2,2',3',4',5'-CB-4-ol と 2',3,3',4',5'-CB-4-ol の最安定構造におけるフェニル環のねじれ角は、それぞれ 99.3° 125.6° であり、 90° より大きな値をとる。ねじれ角が塩素原子の置換位置に依存する原因を調べるために、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。その結果を図 2 に示す。計算を行った 8 つの分子全てで平面構造 ($\theta = 0^{\circ}, 180^{\circ}$) が最も不安定である。しかし、ポテンシャルエネルギー障壁の大きさは、ビフェニルの 2,2',6,6' 位の原子の種類によって異なる。2,2',6,6' 位に複数の Cl 基をもち、Cl 基同士が隣接する分子では平面構造のポテンシャルエネルギー障壁が大きく、2,2',6,6' 位に Cl 基を 1 つしかもたな

い分子では障壁は小さい。

電荷分布計算の結果から、3位のCl基は他のCl基と異なり負電荷をもっている。また、振動数計算の結果、3位にCl基をもつ分子のOHの伸縮振動の波数は、他の分子より約 60cm^{-1} 小さい。この結果は、3位のCl基は隣接するOH基と分子内水素結合していることを示している。

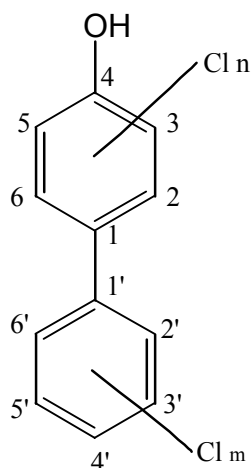


図1. PCB-4-olの構造

表1. 最安定構造における2つのフェニル環のねじれ角

PCBs	θ (degree)
2,2',3',4',5'-CB-4-ol	99.3
2,2',3',4',6'-CB-4-ol	90.9
2,2',3',5',6'-CB-4-ol	90.6
2,2',4',6'-CB-4-ol	90.7
2',3,3',4',5'-CB-4-ol	125.6
2',3,3',4',6'-CB-4-ol	90.1
2',3,3',5',6'-CB-4-ol	90.1
2',3,4',6'-CB-4-ol	90.2

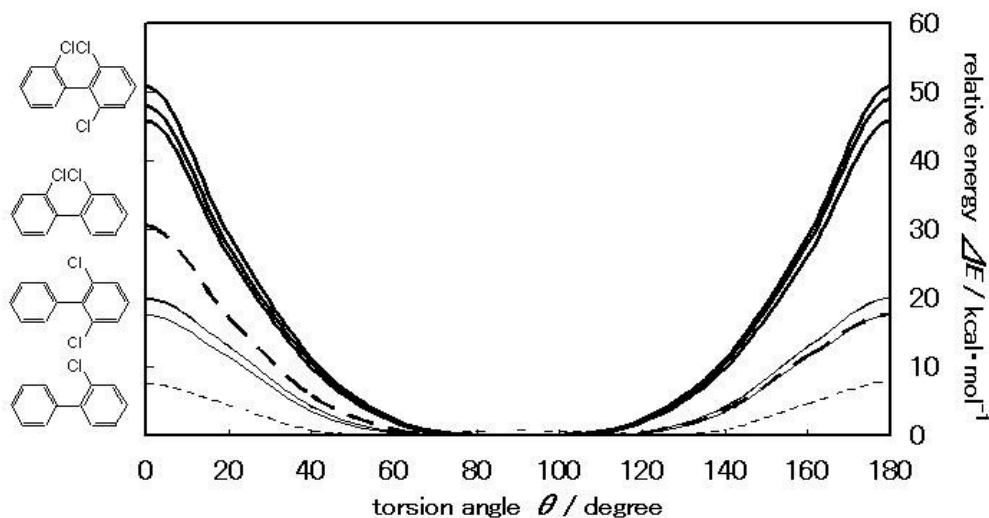


図2. ねじれ角 θ に対するポテンシャルエネルギー曲線

〈参考文献〉

- [1] K. Conner, K. Ramamoorthy, M. Moore, M. Mustain, I. Chen, S. Safe, T. Zacharewski, B. Gillesby, A. Joyeux, P. Balaguer, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 145 (1997) 111.
- [2] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.

(アドバンスソフト(株)/(株)日立製作所 機械研究所) ○稲葉亨

(東京大学 生産技術研究所) 田原才静

((株)富士総合研究所) 西川宜孝

(東京大学 生産技術研究所) 佐藤文俊

(東京大学 生産技術研究所/アドバンスソフト(株)) 柏木浩

【序】

本研究グループはタンパク質の性質を電子レベルで理解することを目標に、タンパク質のための密度汎関数法プログラム ProteinDF¹⁾を開発し、その全電子計算の収束過程を強力にサポートする擬カノニカル局在化軌道法 (QCLO; Quasi-Canonical Localized Orbital) 法²⁾を提案している. これらのプログラムにより、経験がほとんどなくともタンパク質の分子軌道 (MO) 計算が達成できるようになる見込みである.

QCLO は局在化軌道 (LO) の一種であり、例えばアミノ酸残基といった任意の範囲に局在化しているが、その中ではカノニカル軌道の性質を持つ軌道である. この QCLO をつなげて、タンパク質の高品位な初期値 MO を作成することで、タンパク質の全電子計算をほぼ確実にこなえ、同時に SCF 計算の繰り返し回数を低減できる.

本手法の有効性を示すため、本研究ではジスルフィド結合が複雑に絡まりあったヘテロダイマータンパク質であるインスリン (図 1) に QCLO 法を適用し、その全電子計算を実行した.

【計算モデルの作成】

インスリンの立体構造データは PDB³⁾の pdb1HLU.ent を用いた. 局所構造の歪みが大きい場合 AMBER⁷⁾を用いて、1935 個の水分子中で 20ps の分子動力学計算を行い、安定構造を得た. 続いて、水分子を全て取り出し、インスリン中の荷電を持つカチオンや N 末端、アニオンと C 末端のアミノ酸をすべて中性化した. すなわち、アニオンや C 末端は溶媒側に水素を加え、カチオンや N 末端は溶媒側の水素を抜き取った構造をインスリン計算モデルとした. 原子数、電子数はそれぞれ 784、3078 であった.

【インスリン全電子計算のシナリオ】

インスリンの全電子計算は図 2 に示す 4 段階の計算過程を経て達成された. ここで、黒の楕円は計算したペプチド鎖を模式的に示している. また、インスリンは α 鎖、 β 鎖がそれぞれ 21 残基、30 残基のペプチド鎖で構成されているが、便宜上、 β 鎖の残基番号は α 鎖からの通し番号とした.

まず、STEP1 では、アミノ酸 1 残基ごとの全電子計算を行った. STEP2 では、簡便に STEP1 により得られたアミノ酸残基の近似電子密度を合成して初期値とし、残基番号 1~3、2~4、3~5

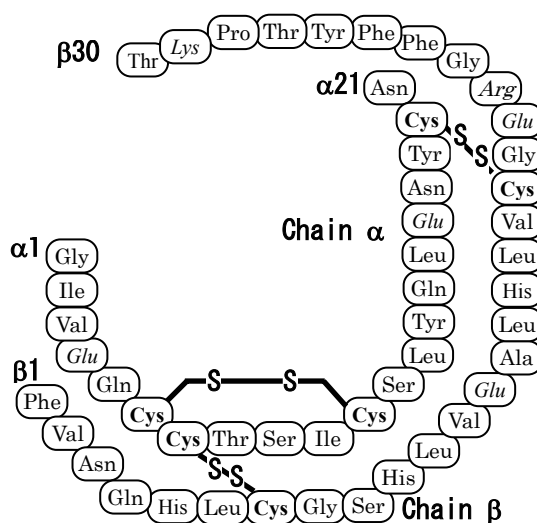


図 1 インスリンのアミノ酸配列図

Chain α																					
Num.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Residue	Gly	Ile	Val	<i>Glu</i>	Gln	Cys	Cys	Thr	Ser	Ile	Cys	Ser	Leu	Tyr	Gln	Leu	<i>Glu</i>	Asn	Tyr	Cys	Asn
STEP1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
STEP2																					
STEP3																					
STEP4																					

Chain β																																
Num.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51		
Residue	Phe	Val	Asn	Gln	<i>His</i>	Leu	Cys	Gly	Ser	<i>His</i>	Leu	Val	<i>Glu</i>	Ala	Leu	<i>His</i>	Leu	Val	Cys	Gly	<i>Glu</i>	<i>Arg</i>	Gly	Phe	Phe	Tyr	Thr	Pro	<i>Lys</i>	Thr		
STEP1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●		
STEP2																																
STEP3																																
STEP4																																

図2 インスリンの全電子計算の計算シナリオ

といった重なりを持つ3残基の全電子計算を行った。STEP3以降QCLOを用いた。STEP3残基番号1～9の初期値は、STEP2により得られた1～3の1～2の2残基と、2～4、3～5、4～6、5～7、6～8の真中の1残基、7～9残基の8～9の2残基のQCLOを取り出して合成し、初期値を作成した。同様にSTEP4では、STEP3の1～9、8～15、14～21、22～30、29～37、36～44、43～51のペプチド鎖のQCLOを合成して初期値を作成し、51残基の計算を行った。

このシナリオのポイントは、複雑なトポロジーを生むジスルフィド結合に対応するために、これを構成するCysを持つペプチド鎖の構造は相方のCysもつなげた状態で切り出すことである（例：STEP2のTyr19-Cys20(-Cys40)-Asn21、Val39-(Cys20-)Cys40-Gly41）。これにより、中間STEPのペプチド鎖は全ての共有結合部で必ず互いに1残基の重なりを持つ。

【計算結果】

上記シナリオの全電子計算にはMPIにより並列化された密度汎関数法プログラムProteinDFを用いた。このプログラムは、MOだけでなく電子密度と交換相関ポテンシャルもガウス型（補助）基底関数で展開している。本計算ではValence Double型の基底関数セットを使用しており、軌道数、補助基底関数の数はそれぞれ4443、8074となった。最終的なインスリン全体の全電子計算は35回のSCF計算を要し、SCF計算1回にかかった実時間は、900MHzのItanium2プロセッサ32台を用いた場合、平均約1時間であった。

タンパク質はサイズが大きい上に、半導体的な電子状態を持ち占有軌道と非占有軌道との間のエネルギーギャップはわずかしかない。加えて、インスリンは複雑なトポロジー構造を持っている。このような計算系において、本研究ではSTEP3における各ペプチド鎖の長さを指定しただけで、その全電子計算に成功した。現在、タンパク質の表面に関するよりリアルな取り扱いについて検討している。本研究は、文部科学省ITプログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」において実施された。

参考文献：

- 1)Sato, F. et al.: Calculation of all-electron wavefunction of hemoprotein cytochrome c by density functional theory, Chem. Phys., Lett. 341, pp645-651, 2001
- 2)Kashiwagi, H. et al.: Convergence process with quasi-canonical localized orbital in all-electron SCF calculation on proteins, Molecular Physics, 101, pp81-86, 2003
- 3)Protein Data Bank: <http://www.rcsb.org/pdb/>
- 4)AMBER7: <http://www.amber.ucsf.edu/amber/amber.html>

2, 2'-ビイミダゾールを用いた 水素結合集積型金属錯体の電子状態 -遷移金属の種々の酸化状態における分子間水素結合ポテンシャル-

(九大院総理工) ○森寛敏・三好永作

【序】

2,2'-ビイミダゾール (H_2BIIm) は、金属との配位結合形成と同時に、プロトンの一つ脱離させ HBIIm を生成することで、 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 型分子間水素結合による多量体を形成する (図 1). 近年, このような H_2BIIm の性質を利用し, 集積型遷移金属錯体 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{HBIIm})_2]_n$ が合成された [1,2]. ここで, HBIIm 分子間に形成された水素結合ポテンシャル障壁は, 水素結合周辺の電荷分布に著しく依存する [3]. 従って, HBIIm 錯体に含まれる遷移金属を適切に選択することで, 量子融解状態を発現できる可能性があると考えられ, 現在, 種々の集積型 HBIIm 遷移金属錯体の合成が試みられている. 量子融解状態をもつ新しい金属錯体の分子設計を行うには, 遷移金属の種々の酸化状態における分子間水素結合ポテンシャルの形状を理論的に予測することが重要である. そこで本研究では, HBIIm 金属錯体の電子構造と水素結合ポテンシャルを *ab initio* 分子軌道法により解析し, 遷移金属の酸化状態と水素結合ポテンシャルの関係について検討した.

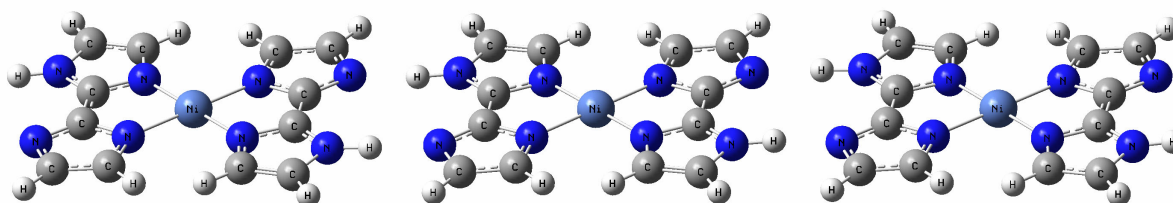


図 1 集積型錯体 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{HBIIm})_2]_n$ の一次元直鎖構造

【理論計算】

一次元直鎖 HBIIm 錯体のモデルとして, $[\text{Ni}(\text{II})(\text{HBIIm})_2]_2 \cdot [\text{Ni}(\text{II})(\text{HBIIm})_2]_3 \cdot [\text{Ni}(\text{II})(\text{HBIIm})_2]_4$ の構造最適化・振動数解析を行った. $\text{Ni}(\text{II})$ 導入を行う前にも, H_2BIIm は相補的水素結合による一次元直鎖構造をもつことが知られている. そこで, $(\text{H}_2\text{BIIm})_2 \cdot (\text{H}_2\text{BIIm})_3 \cdot (\text{H}_2\text{BIIm})_4$ についても同様に構造最適化・振動数解析を行い, $\text{Ni}(\text{II})$ 導入による分子間水素結合ポテンシャルの変化を解析した.

全ての計算は B3LYP 法で行った. 基底関数には CEP-31G に (d,p) 分極関数を加えたものを用い, C, N, Ni の内殻電子は有効内殻ポテンシャル (ECP: SBKJC) で置換した.

【結果・考察】

計算により得られた $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$, $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ ($n=2-4$) の 1 水素結合ユニット当たりの結合エネルギーを表 1 に示した. いずれの系においても, 結合エネルギーにはサイズ(n)依存性が認められず, ユニット間の協同的な効果はないことが分かる. また, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ と $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ の結合エネルギーは, それぞれ約 25 kcal mol^{-1} , 16 kcal mol^{-1} と大きな違いがみられる. 更に, Ni(II) 導入による分子構造の変化の結果, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ の相補的水素結合の二極小ポテンシャルの障壁高は, $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ よりも 11 kcal mol^{-1} も低下している (表 2). これらの結果から, 「Ni(II) の導入が, 水素結合ユニットに集積型金属錯体の形成に必要な水素結合強度をもたせる」という重要な役割を担っていることが分かった.

では, Ni(II) 導入による水素結合の強化は, どのような要因により引き起こされるのであろうか? 表 2 に $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ と $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ の構造パラメータを示している. これらのデータは, Ni(II) により HBIIm の水素結合長が短くなり, 同時に水素結合角 ($\angle \text{N-H}\cdots\text{N}$) が 180° に近くなることを示している. つまり, Ni(II) と HBIIm 間に形成されている配位結合の存在により, 水素結合がより直線的に配向できるようになるのである. このような構造変化により, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ は $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ より分子間水素結合を形成しやすい環境となり, 分子間水素結合が強まると考えられる.

現在 Ni(II) 以外の金属・酸化状態についても調査を進めており, 当日はそれらの結果も含めて量子融解状態の生成の可能性について議論する予定である.

表 1 水素結合ユニットあたりの結合エネルギー / kcal mol^{-1}

n	2	3	4
$(\text{H}_2\text{BIIm})_2$	16.2	15.9	15.8
$[\text{Ni(HBIIm)}_2]_2$	25.8	23.5	-

表 2 水素結合のパラメータ B3LYP/CEP-31G(d,p)

		$(\text{H}_2\text{BIIm})_n$	$[\text{Ni(HBIIm)}_2]_n$
結合長 / Å	N-H	1.04	1.06
	N $\cdots$ H	1.87	1.74
結合角 / deg.	N-H $\cdots$ N	164.1	169.5
ポテンシャル障壁 / kcal mol^{-1}		17.2	6.3

【参考文献】

- [1] M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe, and K. Nakasuji, PNAS **99**, 4950 (2002).
- [2] M. Tadokoro and K. Nakasuji, Coord. Chem. Rev. **198**, 205 (2000).
- [3] H. Mori, H. Sekiya, E. Miyoshi, K. Mogi, and Y. Sakai, J. Phys. Chem. **119**, in press (2003).

二光子吸収(TPA)現象の量子化学的研究

(阪大院理¹⁾・阪大院基礎工²⁾・産総研究³⁾) ○ 山田 悟¹⁾, 中野雅由²⁾, 鎌田賢司³⁾, 太田浩二³⁾, 岸亮平²⁾, 新田友茂²⁾, 山口 兆¹⁾

【序】レーザーの発明以降，位相のそろった強電場が簡単に得られるようになり，非線形光学 (NLO) 現象の理論的・実験的研究が広く行われるようになった．特に近年，注目を集めているのは二光子吸収 (TPA) 現象である．TPA とは 2 つの光子を同時に吸収・励起する NLO 過程で，吸収確率は光電場強度の二乗に依存するので，励起はレンズにより収束されたレーザーの焦点付近など強度の極めて大きいごく限られた領域においてのみ起こることになる．この特質を利用し，長波長の励起光を用いた三次元データの記憶・結像， μm オーダーの超微細化工等の新技術への応用が研究されている．これらを実現するには高効率の二光子感光物質が必要になり，分子レベルの NLO 応答量である二光子吸収断面積を増大させる研究が進められている．中でもイオン性有機分子種において，同サイズの中性分子種に比べ非線形光学応答量が増大するなどの特異な NLO 特性を持つ種が存在することが実験的研究から明らかにされ，注目を集めている．しかしその応答機構についてはほとんど明らかになってはいない．本研究においては，(1) 窒素架橋型，(2) ジアセチレン架橋型の 2 種類の π 共役系における中性分子とジカチオンの 2 つの電荷状態について，量子化学計算に基づき TPA スペクトル等を求め，イオン性有機分子種における二光子吸収断面積増大の可能性について議論する．

〔計算〕二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}(\omega)$ は第二超分極率 γ の虚数パート ($\text{Im } \gamma$) を用いて以下のよう

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{8\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2} L^4 \text{Im } \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (1)$$

ただし L は局所場補正項である．さらに， $\text{Im } \gamma$ は摂動展開による Sum-Over-State 表式で，

$$\begin{aligned} \text{Im } \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = & \text{Im } \frac{1}{\hbar^3} \left[\left\{ \sum_{m \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{mm} \mu_{mm} \mu_{m1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - 2\omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})} + \dots \right\} \right. \\ & - \left\{ \sum_{m, n \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{m1} \mu_{1n} \mu_{n1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - 2\omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{n1} - \omega - i\Gamma_{n1})} + \dots \right\} \\ & \left. + \left\{ \sum_{m, n, l \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{mn} \mu_{nl} \mu_{l1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{n1} - 2\omega - i\Gamma_{n1})(\omega_{l1} - \omega - i\Gamma_{l1})} + \dots \right\} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

と書ける．ただし， $\hbar \omega_{m1}$ は遷移エネルギー， μ_{nm} は遷移モーメント， Γ_{m1} は緩和項である．Configuration interaction (CI) 法等を用いて基底・励起状態間の励起エネルギー，遷移モーメント等を算出し，これらをパラメータとして TPA スペクトルの計算を行った．

[結果] (1) 窒素 (N) 架橋 π 共役分子

図 1 の分子 4,4'-diaminodiphenylamine (DADPA) は N 架橋型の最小デンドリマーモデルの一つである．この系のジカチオン状態は，我々が対称分極共鳴構造 (SRIP) と呼ぶ特異な構造 - NLO 特性相関を持つ系であり，この基底状態と第 1 励起状態との間の遷移エネルギーの低下・遷移モーメントの増大，という特徴を持つ．この特徴は TPA 特性の増大にも寄与すると予測される．

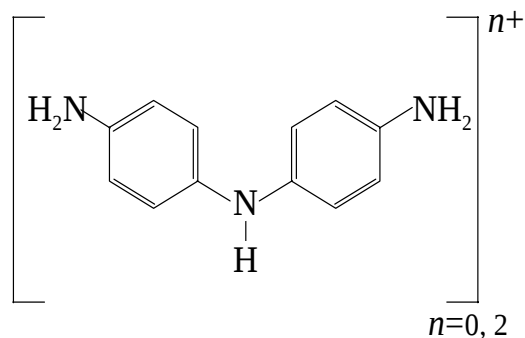


図 1 . N 架橋 π 共役分子 (DADPA)

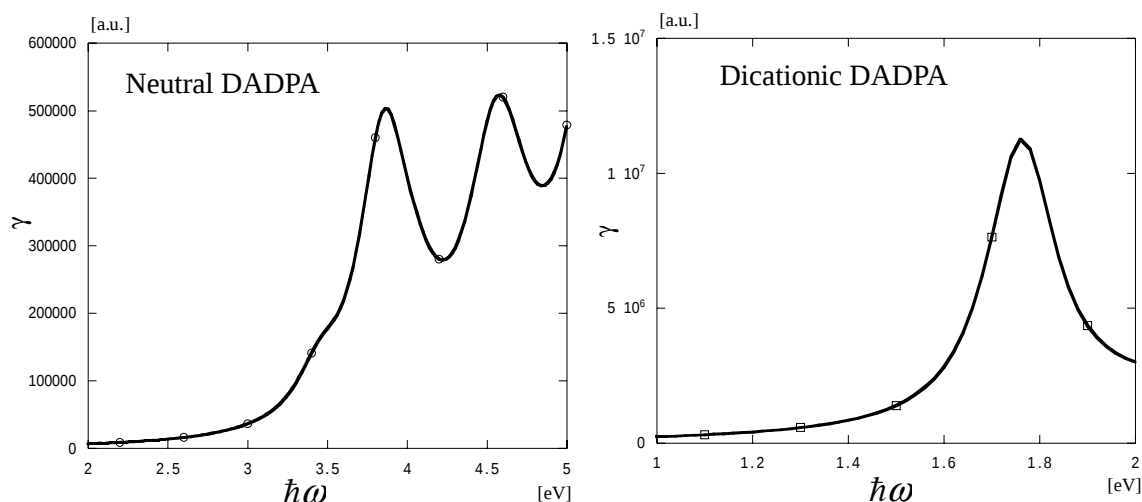


図 2 . N 架橋 π 共役分子における二光子吸収スペクトル (calculated by CI-SD)

図 2 に示されたとおり，中性・ジカチオン状態 2 つの状態の二光子吸収スペクトルは大きく異なる． $\sigma^{(2)}$ も中性系で 338 GM ($\hbar\omega=3.85$ eV)，ジカチオンでは 1790 GM ($\hbar\omega=1.76$ eV) [GM = $10^{-50}\text{cm}^4 \cdot \text{second}/\text{molecule} \cdot \text{photon}$] と，予想通りジカチオンで増大を示した．

(2) ジアセチレン架橋 π 共役分子系における TPA

図 3 に示す幾つかのジアセチレン架橋 π 共役分子について，TPA スペクトルがフェムト秒レーザーを用いて測定され， $\sigma^{(2)}$ が同サイズの二重結合架橋 π 共役分子の測定値に比べずっと大きく，ジカチオン化すると短波長での TPA の増大が見られたことが報告された．この系についても (1) と同様に量子化学計算に基づく解析を行った．

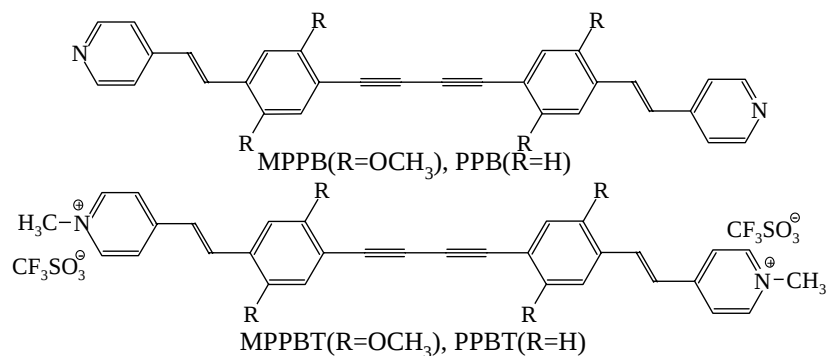


図 3 . ジアセチレン架橋 π 共役分子系

(1) , (2) とともに詳細は当日発表する．

XH 伸縮振動スペクトルの吸収強度に関する理論的考察

(慶大理工) ○高橋 開人、菅原 道彦、藪下 聡

<序>

重原子と水素原子からなる XH 結合を含む多原子分子の XH 伸縮振動スペクトルに関しては、その結合が独立に振動するというローカルモード描像による解析が適している。さらに、Burberry らは様々な有機化合物の CH 伸縮振動の高次倍音スペクトルを観測し、その吸収強度が分子の形に関係なくほぼ等しくなることを報告している。¹我々は硝酸や酢酸などの酸及びメタノールなどのアルコールの OH 伸縮振動、そしてエタン、エチレン、アセチレン及びベンゼンの CH 伸縮振動スペクトルを理論的に計算してきた。今回は遷移モーメントの方向及び吸収強度と分子の形や結合の種類の違いに関して詳しく分析した。

<理論・計算方法>

B3LYP 汎関数と 6-311++G(3df,3pd)を用いて構造最適化を行った後、XH 結合に関するポテンシャル関数と双極子モーメント関数を計算した。グリッド法による数値計算にて、XH 伸縮振動スペクトルのピーク位置と吸収強度を求めた。

一次元の振動のシュレディンガー方程式を満たす波動関数と位置座標を変数とする双極子モーメント関数は次の Sum Rule を満たす。(ここで、 $C = 8\pi^3 N_A / 3000 h^2 c$)

$$C \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0 | (d\vec{\mu}/dR)^2 | \Psi_0 \rangle = C \sum_{V=1}^{\infty} h\nu_{0V} \langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_V \rangle^2 = \sum_{V=1}^{\infty} A_{0 \rightarrow V} \quad (1)$$

上式より、ゼロ点準位から励起状態 V への吸収強度 $A_{0 \rightarrow V}$ の和は、ゼロ点準位における双極子モーメントの導関数の自乗の期待値より得られ、ゼロ点振動領域における双極子モーメント関数の 1 次微分が大きく寄与することがわかる。ここで、双極子モーメント関数 $\vec{\mu}$ はベクトル量であり、上の式において直交座標の成分にわけて計算され、それらの自乗和として吸収強度が求まる。この座標の取り方は任意であり、どのような取り方をしても自乗和として計算される値は変化しない。XH 結合の振動運動によって生じる電荷分布の変化は XH 結合軸成分が大きいという考えのもとに、双極子モーメント関数の座標として XH に平行な方向とそれに垂直な方向が一般に用いられてきた。

<OH 伸縮振動に関する結果>

硝酸、トリフルオロ酢酸、酢酸、メタノール、*tert*-ブチルアルコールについて(1)式の左辺から基音の強度 $A_{0 \rightarrow 1}$ を引いた値、つまり全ての倍音の吸収強度の和に対応する値に関して OH 結合について平行方向と垂直方向に分けた座標によって計算された各成分及びその和は次のようになった。

$\sum_{V=2}^{\infty} A_{0 \rightarrow V}$	OH	OH ⊥	和
硝酸	2.10	1.25	3.35
トリフル酢酸	2.76	0.95	3.71
酢酸	2.35	0.82	3.17
メタノール	2.76	0.61	3.37
ブチルアルコール	1.78	0.62	2.40

このように各成分の和は酸とアルコールでほとんど等しい値になるが、酸においては強度の寄与がふたつの成分からなるために、分析が困難となる。そこで、OH 結合の伸縮振動による電荷分布の変化

$\int [\mu_r(R_{OH}) - \mu_r(R_{OH,eq})]^2 dR_{OH}$ が最大になる、 $\mu_r(R_{OH}) = -\sin \theta \times \mu_{OH\perp}(R_{OH}) + \cos \theta \times \mu_{OH\parallel}(R_{OH})$ の角度 θ を求めた。この r とそれに対して垂直の r^* の方向を軸として計算した全倍音吸収強度は次の表のようになる。

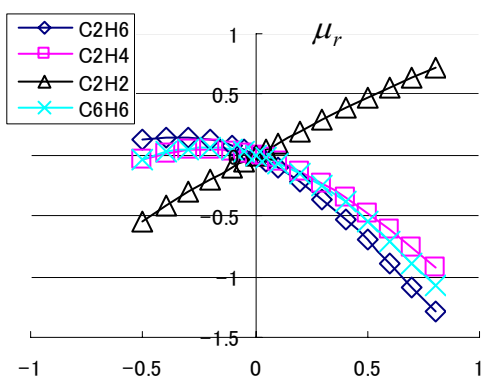
$\sum_{V=2}^{\infty} A_{0 \rightarrow V}$	r	r^*	和
硝酸	3.08	0.27	3.35
トリフル酢酸	3.53	0.18	3.71
酢酸	2.94	0.22	3.16
メタノール	3.34	0.03	3.37
ブチルアルコール	2.40	0.00	2.40

ここで、 r の方向は分子によって異なるが OH 軸方向に対して OC もしくは ON 結合と反対の方向に 15° から 30° 傾いた方向にあった。このことから、多原子分子において OH 結合の伸縮振動に対する遷移モーメントは OH 結合の軸からずれた方向にあることが分かり、双極子モーメント関数については OH 結合における局所的な電荷分布の変化だけではなく分子全体からくる電荷分布の変化を考慮しなくてはならないことが分かった。現在はこれらの分子における r 方向の双極子モーメント関数の振る舞いを分析している。

<CH 伸縮振動に関する結果>

有機化合物は、炭素上の混成軌道の種類によってその構造が大きく異なる。そこで、炭素数は同じであるがその混成が異なるエタン、エチレン、アセチレンの CH 伸縮振動スペクトルを計算し、その違いを分析した。下の表にはピーク位置の情報として Birge-Sponer プロットにて求めた調和項と非調和項が記載されている。なお、表に書かれた吸収強度は一つの CH 結合の吸収強度に規格化しており、実験のスペクトルと比較するには CH 結合の個数をかける必要がある。

	エタン	エチレン	アセチレン	ベンゼン
調和項	3066.9	3169.2	3406.0	3175.6
非調和項	53.7	53	50.5	54.7
$A_{0 \rightarrow 1}$	37.5	11.7	44.3	14.3
$A_{0 \rightarrow 2}$	0.114	0.173	0.869	0.399
$A_{0 \rightarrow 3}$	4.28E-02	4.51E-02	2.91E-02	4.74E-02
$A_{0 \rightarrow 4}$	4.13E-03	3.60E-03	1.56E-03	3.37E-03
$A_{0 \rightarrow 5}$	3.46E-04	3.18E-04	1.53E-04	2.74E-04
$A_{0 \rightarrow 6}$	3.83E-05	4.27E-05	3.81E-05	3.76E-05



sp^3 から sp へと混成軌道の p 性の寄与が減るとピーク位置は高エネルギー側にシフトしていく。またこの混成の変化に応じて、 $V=3$ 以降の高次倍音の吸収強度は低下している。左の図には吸収強度の主成分となる各分子の双極子モーメント関数 μ_r を示している。ベンゼンの値がエチレンの値と非常に近い値を示していることや、アセチレンの μ_r が他の分子とは異なる振る舞いをする原因について考察を行っている。

¹⁾ : M. S. Burberry and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768.

この研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「慶應義塾大学・機能創造ライフコンジュゲートケミストリー(LCC)」の支援を受けている。謝意を表する。

【序】 ハロゲン分子 X₂ の光吸収および光分解過程は古くから研究されているが、そのスピン軌道 (SO : Spin-Orbit) 相互作用の影響は原子 X に強く依存し、非常に興味深い。また、最近では解離原子の全角運動量 J の orientation や alignment、つまり m_J 分布に関する詳細な情報も測定可能になり、微細構造準位間の非断熱遷移を含む解離のメカニズムが、徐々に明らかになってきている。

これまで我々は SOCI (Spin-Orbit Configuration Interaction) 法により、Cl₂ の異なる解離極限に相関する状態間の非断熱遷移過程 ($2nd \Omega = 1_u$ ($C^1\Pi_u$) $\rightarrow$ $3rd \Omega = 1_u$ ($3\Sigma^+_u$ (1441)))、Cl₂, Br₂, I₂ の同じ解離極限に相関する状態間の非断熱遷移過程 ($2nd \Omega = 1_u$ (C) $\rightarrow$ $1st \Omega = 1_u$ ($A^3\Pi_{1u}$) および $3rd \Omega = 1_u \rightarrow 4th \Omega = 1_u$) に関する理論研究を行った (図 1 参照)。その結果、非断熱遷移が生成物の分布に重要な役割を果たすとともに、原子の SO 分裂の違いが非断熱遷移確率に大きな影響を与えることを示した [1-3]。本研究では、このような解析結果を踏まえ、SOCi 法により、Cl₂, Br₂, I₂ の光吸収断面積および生成物のチャネル分岐比 $\Phi(X+X^*) = (X+X^*) / \{(X+X) + (X+X^*)\}$ ($X = X(^2P_{3/2})$, $X^* = X(^2P_{1/2})$) を求め、X の種類による値の違いの原因を解析した。(I₂ の $^1\Pi_u$ ($2nd \Omega = 1_u$) 状態は慣例では B" 状態であるが、本予稿では、Cl₂ および Br₂ と共通のラベルである C 状態と呼ぶことに注意。)

【計算方法】 SOCI 法により、Cl₂, Br₂, I₂ の基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲線、および基底状態から励起状態への電気的遷移双極子モーメント $\mu(R)$ の計算を行った。これらの値を用いて、量子論的に [4]、基底状態から $A^3\Pi_{1u}$, $B^3\Pi_{0+u}$, $C^1\Pi_u$ ($2nd \Omega = 1_u$) の励起状態への光吸収断面積を求めた。さらに、(1)式より生成物のチャネル分岐比 $\Phi(X+X^*)$ を計算した。

$$\Phi(X+X^*) = \frac{(X+X^*)}{(X+X) + (X+X^*)} = \frac{\sigma(B) + \sigma(C)p}{\sigma(A) + \sigma(B) + \sigma(C)} \quad (1)$$

ここで、 σ は基底状態から各励起状態への光吸収断面積、 p は $2nd \Omega = 1_u$ (C) $\rightarrow$ $3rd \Omega = 1_u$ の動径結合による非交差型非断熱遷移確率である。

【結果および考察】 図 2 に、本研究で求めた Cl₂ および Br₂ の基底状態から A, B, C 状態への光吸収断面積を示す。このうち、C 状態への遷移だけがスピン許容であり、いずれの分子も 10^{-3} Å^2 程度の大きさを持つ。A 状態は、C 状態と同じ $\Omega = 1_u$ の対称性をもち、X が重くなるほど C 状態との SO 混合に

よる intensity borrowing が強くなるため、その断面積は急激に増加するものの、その値は C 状態のものよりは小さいままである。

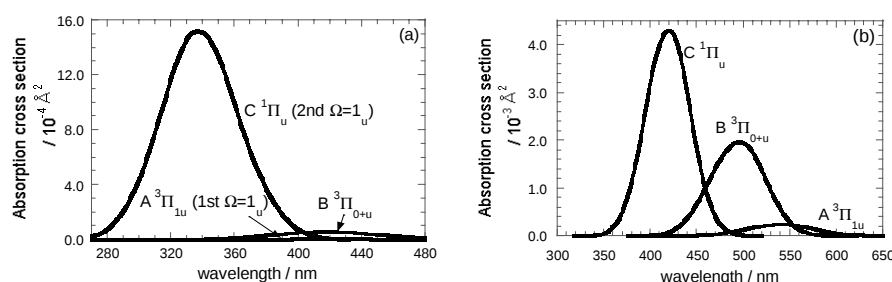


図 2 基底状態から A, B, C 状態への光吸収断面積 ((a): Cl₂, (b): Br₂)

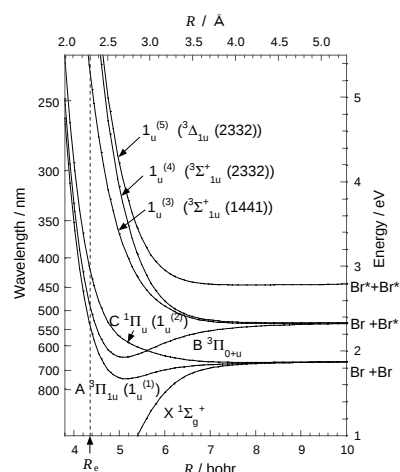


図 1 Br₂ のポテンシャルエネルギー曲線

一方、B 状態は、 $\Omega = 0_u^+$ の対称性をもち、その SO 混合は A, C 状態とは独立に起こるため、X が重くなるほど、B 状態の光吸収断面積は C 状態のものに比べて相対的に大きくなる。このため、 Cl_2 では C 状態へのスピン許容励起が支配的であるが、 Br_2 では B 状態の寄与がかなり大きくなり、 I_2 にいたっては、その主成分は B 状態のものとなる。C 状態のピーク波長は Cl_2 : 336.2 (331.1) nm、 Br_2 : 419.6 (420) nm (括弧内は実験値 [5-7]) であり、また A, B 状態への吸収についても、実験値と良い一致が得られた。

これらの光吸収断面積を与える $\mu(R)$ の R 依存性を調べたところ、いずれの分子でも、A, C 状態へのものは、R とともに単調に減少するが、B 状態へのものは、6 bohr 付近にピークを持つことがわかった。これは、以前 I_2 でなされた Lamrini ら [8] の解析結果を否定するものである。そこで、 $X \rightarrow B$ 遷移に対する $\mu(R)$ の詳細を調べたところ、特に X, B のそれぞれの状態での SO 配置混合によりピークが生じ、特に 3 重項成分間の $\mu(R)$ が重要であることがわかった。

図 3 に、 Cl_2 の 2nd $\Omega = 1_u$ (C) $\rightarrow$ 3rd $\Omega = 1_u$ に関して、半古典的な数値積分より求めた非断熱遷移確率と、先に求めた Rosen-Zener-Demkov (RZD) 公式による確率 p_{RZD} [3] の波長依存性を比較したが、よく一致することがわかる。 Cl_2 では、SO 分裂の値が比較的小さく、非断熱遷移に関する断熱エネルギー差が小さいため、この非断熱遷移確率は無視できないが、SO 分裂が大きい Br_2 および I_2 では、この確率は 10^{-7} および 10^{-9} 程度であり、無視できる [1,2]。この結果は、以前 Cooper ら [6] が Br_2 において述べた、この非断熱遷移の可能性を完全に否定するものである。

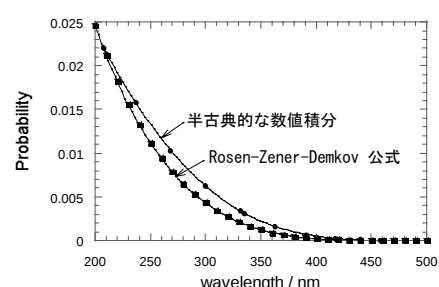


図 3 Cl_2 の 2nd $\Omega = 1_u$ (C) $\rightarrow$ 3rd $\Omega = 1_u$ の非交差型非断熱遷移確率の波長依存性

図 4 に、本研究で求めた光吸収断面積、および 2nd $\Omega = 1_u$ (C) $\rightarrow$ 3rd $\Omega = 1_u$ の非断熱遷移確率 p として p_{RZD} を用いて(1)式より計算した生成物のチャンネル分岐比 $\Phi(X+X^*)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)を示す。この分岐比が、

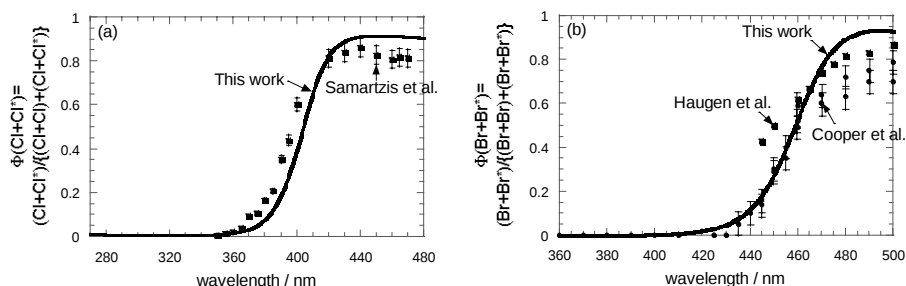


図 4 生成物のチャンネル分岐比 $\Phi(X+X^*)$ ((a) : Cl_2 , (b) : Br_2)

これまでの実験値 [5,6,9] とよい一致を示していることがわかる。 Cl_2 では、この非断熱遷移確率が無視できないため、短波長側ではこの非断熱遷移を経由した Cl^* が生じ、長波長側では B 状態を経由した Cl^* が生じる。しかし、 Br_2 では、この非断熱遷移は無視できるため、分岐比は光吸収断面積の波長依存性だけから決まり、生成する Br^* は B 状態を経由したものだけとなる。この結果は X^* の角度分布に関する実験的解析と合致するものである。

【参考文献】 [1] Y. Asano et al. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 348 (2003). [2] Y. Asano et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 703 (2003). [3] Y. Asano et al. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9873 (2001). [4] G. G. Balint-Kurti et al. *Comput. Phys. Commun.*, **74**, 289 (1993). [5] P. C. Samartzis et al. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5201 (1999). [6] M. J. Cooper et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 2901 (1998). [7] S. Hubinger et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **86**, 1 (1995). [8] M. Lamrini et al. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8780 (1994). [9] H. K. Haugen et al. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3402 (1985).

(産総研グリッド研^a・筑波大数理^b) ○福井 玲^b・長嶋 雲兵^a・平野 恒夫^a

【序】

我々は、これまで、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法を用いることで、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoH などについて、いかに精度よく分子分光定数を予測できるか検討を行ってきた。

本研究では、これらの中から CoH を取り上げ、多配置の SDCI (MR-SDCI) および ACPF (MR-ACPF、多配置 averaged coupled-pair functional 法) によるさらに詳細な検討を行った。CoH 分子については、古くから多くの実験がなされており¹⁻⁶、その基底状態は遠赤外磁気共鳴の実験から $X^3\Phi$ とされている⁶。しかし、理論計算は極めて少ない上^{7,8}、基底状態の $X^3\Phi$ ばかりか、励起状態の $a^5\Phi$ についてさえも、実験値を再現するには至っておらず、精度の高い計算による電子状態の決定と分光定数の決定の意義は大きいと考える。

特に本研究では、CoH については MR-SDCI 法によっても精度は不十分であり、MR-ACPF 法による計算が必要であることが明らかになったので報告する。

【方法】

基底関数は、Co に Roos⁹ の ANO ((21s, 15p, 10d, 6f, 4g)/[8s, 7p, 5d, 3f, 2g])、H に Dunning¹⁰ の aug-cc-pVQZ ((6s, 3p, 2d, 1f)/[4s, 3p, 2d, 1f]) を用いた。波動関数には、Co の 3s、3p、3d、4s 及び H の 1s 軌道を active orbital、Co の 2s、2p を closed-shell orbital として最適化し、Co+ の縮退度に応じて状態を平均した CAS-SCF 軌道を用いた MR-SDCI 法及び MR-ACPF 法を行った。また、Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (MR-SDCI+Q+E_{rel}) を行った。MR-SDCI 法には、Davidson の補正 (MR-SDCI+Q) を行い評価した。分光定数は、平衡構造付近のポテンシャル関数を求め、 $r(\text{Co-H})$ の変位座標 $[r(\text{Co-H}) - r(\text{Co-H})_{\text{ref}}]$ の 4 次の多項式にフィットし、その展開係数から分光定数を算出した。全ての分子軌道計算は MOLPRO を用いて行った。

【結果・考察】

基底状態 ($X^3\Phi$) と励起状態 ($a^5\Phi$) について得られた計算結果の一部を実験値と比較したものを表 1 に示す。CoH の基底状態 ($X^3\Phi$) と励起状態 ($a^5\Phi$) のエネルギー準位を較べると、MR-SDCI+Q+E_{rel} 法では実験とは逆の結果となるのに対し、MR-ACPF 法では実験を再現し、基底状態である $^3\Phi$ の方が低くなることが分かった。これは、表中に示した基底状態 ($X^3\Phi$) の結合長 r_e から明らかであり、MR-SDCI+Q+E_{rel} 法で相対論補正をすることにより結合長が伸びてしまい、問題があることが分かる。一方、MR-ACPF の値は比較的良好であり、相対論の補正 (MR-ACPF+E_{rel}) を行うことで、ほ

ば実験値を再現することが分かった。

以上は、過去の FeH についての結果と類似しており、truncation に基づく size inconsistency の問題が生じているものと考えられる。例えば、FeH の MR-SDCI+Q 法による計算では実験とは逆に、high spin の ${}^6\Delta$ の方が low spin の基底状態である $X^4\Delta$ より低いエネルギーになってしまう。しかし、田中らによって MRCPA 法を用いることで初めて ${}^6\Delta$ の方が $X^4\Delta$ より 0.27 eV (実験値は 0.25 eV) 高く計算できることが明らかにされ、¹¹ これは、MR-SDCI 法の持つ size inconsistency に基づくものと理解されている。CoH についても同様な原因であると考えられる。詳細は講演で報告する。

表 1. CoH の基底状態 ($X^3\Phi$) と励起状態 ($a^5\Phi$) についての計算結果

		$r_e / \text{\AA}$	B_e / cm^{-1}	D_e / cm^{-1}	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$E(a^5\Phi - X^3\Phi) / \text{eV}$
$X^3\Phi$	Exp.	1.542			1925.2	0.671±0.01
	MR-SDCI+Q	1.5350	7.2206	0.00050	1728.55	$a^5\Phi > X^3\Phi$
	MR-SDCI+Q+E _{rel}	1.5403	7.1704	0.00024	2471.71	$a^5\Phi < X^3\Phi$
	MR-ACPF	1.5549	7.0364	0.00045	1760.30	$a^5\Phi > X^3\Phi$
	MR-ACPF+E _{rel}	1.5439	7.1373	0.00044	1811.39	$a^5\Phi > X^3\Phi$
$a^5\Phi$	Exp.					
	MR-SDCI+Q	1.6246	6.4456	0.00034	1773.46	
	MR-SDCI+Q+E _{rel}	1.6231	6.4580	0.00016	2526.22	
	MR-ACPF	1.5779	6.8335	0.00042	1746.33	
	MR-ACPF+E _{rel}	1.5687	6.9135	0.00042	1765.72	

【参考文献】

- (1) A. Heimer, *Z. Phys.*, **104**, 448 (1937). (2) L. Klynning and H. Neuhaus, *Z. Naturforsch*, A **18**, 1142 (1981). (3) L. Klynning and M. Kronekvist, *Phys. Scr.*, **24**, 21 (1981). (4) L. Klynning and M. Kronekvist, *Phys. Scr.*, **6**, 61 (1972); **7**, 72 (1973). (5) A.E. Stevens Miller, C.S. Feigerie, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1549 (1987). (6) S.P. Beaton, K.M. Evenson, T. Nelis, and J.M. Brown, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4446 (1988). (7) D.P. Chong, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, Jr., S.P. Walch, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2850 (1986). (8) M. Freindorf, C. M. Marian, and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1215 (1993). (9) R. Pou-Amerigo, M. Merchan, I. Nebot-Gil, P.O. Widmark and B. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **92**, 149 (1995). (10) T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989). (11) K. Tanaka, M. Sekiya, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4558 (2001).

相対論的 MP2 法による遷移金属 NMR 化学シフトの理論的研究

(京大院工) ○福田良一、安居淳、山田直昭、中辻博

【理論的背景】NMR 化学シフトは、価電子の角運動量が原子核の近傍に作る局所的な磁場と、核磁気モーメントとの相互作用として解釈され、以下のような 4 項の寄与に分解できる。

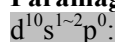
$$\sigma_{A,tu} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial B_t \partial \mu_{Au}} \right|_{B_t = \mu_{Au} = 0} = \sigma_{tu}^{\text{dia}} + \sigma_{tu}^{\text{para}} + \sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{SD}) + \sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{FC}) \quad (1)$$

ここで、 σ_{tu}^{dia} は反磁性項(diamagnetic term)であり、主に閉殻からの原子的な寄与である。 $\sigma_{tu}^{\text{para}}$ は常磁性項(paramagnetic term)であり、主に軌道角運動量の寄与である。 $\sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{SD})$ 及び $\sigma_{tu}^{\text{SO}}(\text{FC})$ はそれぞれ、spin-dipolar(SD)項、Fermi contact(FC)項で、磁場とスピン軌道(SO)相互作用により誘起されたスピン角運動量の寄与である。SD 項、FC 項は相対論に起因する磁気遮蔽である。化学シフトのメカニズムは元素固有の性質で、下図のように周期律表上の位置から予測できることが、我々のグループにより提唱されている。さらに、典型元素の化学シフトでは、置換基として重元素を含む場合、重元素置換の効果として、相対論に起因する FC 項が化学シフトに主要な寄与をすることが我々の研究¹⁾により示された。我々の研究により、典型元素のハロゲン化物で一般的に観測される重ハロゲン置換による高磁場シフト、“normal halogen dependence” (NHD)の原因が、SO 相互作用であることが明らかにされている。

本研究で取り上げる前期遷移金属元素(d^n 電子配置)の NMR 化学シフトでは、d-d* 励起エネルギーによる d-excitation mechanism が予測される。Ti や V 元素では、重ハロゲン置換による低磁場シフト、“inverse halogen dependence” (IHD)が主に観測されている。本研究の目的は、 d^n 電子配置をとる遷移金属元素の化学シフトのメカニズムを、電子相関を考慮した相対論的分子軌道計算により明らかにすることである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Paramagnetic mechanism



p-electron d-hole mechanism



p-electron mechanism



Diamagnetic mechanism

Heavy element

Relativistic effect



d-excitation mechanism

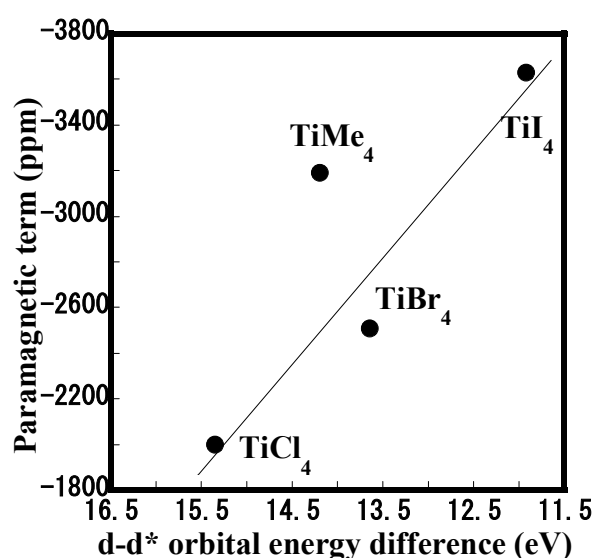


p-hole mechanism

【計算方法】Douglas-Kroll-Hess の quasi-relativistic (QR) theory を磁場に対する相対論効果も考慮した理論に拡張し、²⁾ これを用いる。ゲージ依存性を除くため GIAO を用い、Generalized-UHF 法により磁気遮蔽定数を求める方法である GIAO-QR-GUHF-SCF 法と、電子相関の効果を 2 次の多体摂動法(MP2)により考慮し、磁気遮蔽定数をエネルギー微分法で求める GIAO-QR-GUHF-MP2 法を用い NMR 化学シフトを計算した。

【⁴⁹Ti-NMR 化学シフト】Table に ⁴⁹Ti-NMR 化学シフトの GIAO-QR-GUHF-MP2 法による遮蔽定数の理論値と化学シフトを示す。また、TiCl₄ を基準とした NMR 化学シフトを示す。理論値は実験値をよく再現した。式(1)により、遮蔽定数を各項に分解すると、化学シフトに主要な寄与をするのは常磁性項であることが分かる。TiX₄ 化合物の常磁性項の値と Ti の d 軌道と d*軌道とのエネルギー差をプロットすると図ようになる。ハロゲン化物では、常磁性項と d-d*軌道エネルギー差に相関が見られ、周期律表から予測される d-excitation mechanism により化学シフトが説明できる。軽いハロゲン化物ほど d 電子が強くバインドされている。そのため励起エネルギーが大きくなり、常磁性項に対する d-d*励起の寄与が小さくなる。観測されている IHD の起源は d-excitation mechanism による常磁性項であることが明らかになった。また、アルキル化合物 (TiMe₄)はハロゲン化物と違った相関を示した。

重ハロゲンの効果は、FC 項に現れているが、全遮蔽定数への寄与は典型元素の場合と比べて小さく、常磁性項の変化に隠れてしまう。典型元素では、価電子 sp 軌道が化学シフトに大きな寄与をし、核上に電子密度を持つ s 電子がコンタクト相互作用を生じるが、遷移金属では、d 軌道の寄与が主であり、s 電子の化学結合及び化学シフトへの寄与が小さいためであると考えられる。チタン核 NMR では、むしろ、双極子相互作用である SD 項の寄与が大きくなっている。



電子相関の効果は、Ti-Cl、Ti-Me、Ti-Cp のように結合の種類が変化する場合に化学シフトへの寄与が認められたが、ここにあげた化合物では、GUHF-SCF レベルでも化学シフトの傾向は再現できた。当日は、バナジウム、マンガン等の NMR 化学シフトの結果も示し、電子状態と化学シフトのメカニズムについて報告する。

1) H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada Chem. Phys. Lett. **233**, 95 (1995)

2) R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys, **118**, 1015 (2003)

⁴⁹Ti shielding constant and NMR chemical shift with GIAO-QR-GUHF-MP2 method (ppm)

Molecule	Magnetic shielding constant				Chemical shift		
	Dia.	Para.	SD	FC	Total	Theory	Exptl.
TiCl ₄	1604	-2002	-16	125	-289	0	0
TiBr ₄	1603	-2511	-57	161	-804	515	483
TiI ₄	1610	-3630	-207	231	-1996	1707	1278
TiMe ₄	1599	-3192	-13	128	-1478	1189	1325
Cp ₂ TiCl ₂	1600	-1134	-5	111	572	-861	-773
Cp ₂ TiI ₂	1602	-1534	-29	182	221	-510	-517

(Cp=η⁵-C₅H₅)

分子の内殻励起における スピン軌道分裂と交換分裂：核間距離との関係

(分子研、総研大) ○小杉信博、益田周防海、初井宇記、石田俊正

(ローマ大) Stefano Stranges

2p 内殻の励起スペクトルは $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ からなるスピン軌道(SO)分裂、つまり jj 結合の描像で解釈され、強度比も $2p_{3/2} : 2p_{1/2} = 2 : 1$ を仮定することが多い。しかし、内殻電子が完全に系外に飛び出す(イオン化する)ときの常識は励起電子が系内に留まっている内殻励起には当てはまらない。内殻電子と励起電子の間に交換(EX)相互作用があるからである。すでに、リンやイオウなど第2周期元素を含む分子である PF_3 , SF_6 , OPF_3 , SPF_3 , NSF_3 の 2p 励起スペクトルでは弱い反結合性空軌道への励起が複数存在し、その中に jj 結合に基づいた解析が破綻した($2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の分裂によるピーク強度比が 2:1 から大きく崩れた)励起状態が見つまっている[1-4]。一方、第3周期元素以降の 2p 内殻準位は第2周期より深いので、SO 相互作用が非常に大きくなり、EX は非常に小さくなる。そのため、 jj 結合の描像は崩れない。逆に第1周期の 2p 価電子では、SO は非常に小さく EX が主要な相互作用となる。すなわち、第2周期元素は SO と EX が同程度の大きさ(1~2eV)となる特殊なケースに属していることになる。SO はそもそも原子固有の相互作用であるのに対し、EX の方は 2p 内殻とまわりの原子との重なり積分に依存(正確には励起先の空軌道の形に依存)する。また、重なりは結合距離に依存する。このような性質を利用すれば、ピーク比から内殻励起状態における結合距離の変化を見積もれる可能性がある。ここではひとつの試みとして Breit-Pauli ハミルトニアンに基づいた *ab-initio* スピン軌道 CI 計算値[5]と実測値の比較から SF_6 と CS の 2p 内殻励起状態における結合距離の変化量を見積もってみたので、報告する。

図1に SF_6 の 2p 吸収スペクトルを示した。イオン化より下に弱い Rydberg 遷移と $S2p_{1u} \rightarrow 6a_{1g}^*$ 励起が存在する。後者ははっきり(a)と(b)の2つに SO 分裂しているが、強度比は jj 結合を仮定したときの 1:0.5 ではなく、1:1.28 である。この分子では 2p 軌道は3重縮重しているので、強度異常の原因は EX しかありえない。図2に $S\ 2p_{1u} \rightarrow 6a_{1g}^*$ 励起での1重項と3重項の交換分裂幅(ST 分裂)を横軸に、縦軸に S-F の結合距離 R_{SF} 、強度比(低いエネルギーのピーク強度を1とする)、SO 分裂幅をプロットした。 R_{SF} 依存性は SF_6 の核間距離を実際に変化させて理論計算から求めた。それ以外の領域の強度比や分裂幅は ST 分裂幅をパラメータとしたモデルハミルトニアンで見積もってある。この図から R_{SF} が小さくなると ST 分裂は大きくなり、その結果、 jj 結合の描像が崩れて高エネルギー側のピークが成長してくる様子がわかる。この計算では SF_6 の基底状態の結合距離ではピーク強度比が 1.80 となって実測とあわず、実測値の 1.28 になるには結合距離が 0.12Å ほど延びる必要があることを予測している。

表1に CS 分子で垂直遷移と平行遷移を分離した $S2p \rightarrow \pi^*$ 励起スペクトル(ここでは実測スペクトルは省略)の実測値と計算値を相対エネルギー準位と強度比に関して比較した。基底状態の結合距離は 1.535Å であるが、 $2p_{1/2}$ 領域の強度と相対エネルギーを過大評価していることがわかる。これは、交換相互作用を過大評価しているためであり、実測に合わせるには結合距離を大きくして交換相互作用を減らす必要がある。距離を 1.700Å まで大きくすると実測とよく合うようになる。この結果はスペクトルで観測されている分子振動の微細構造の解析から予測される結合距離変化と一致しており、計算の精度が良好であることがわかった。

図 1
SF₆ の S2p 領域に於ける
軟 X 線吸収スペクトル

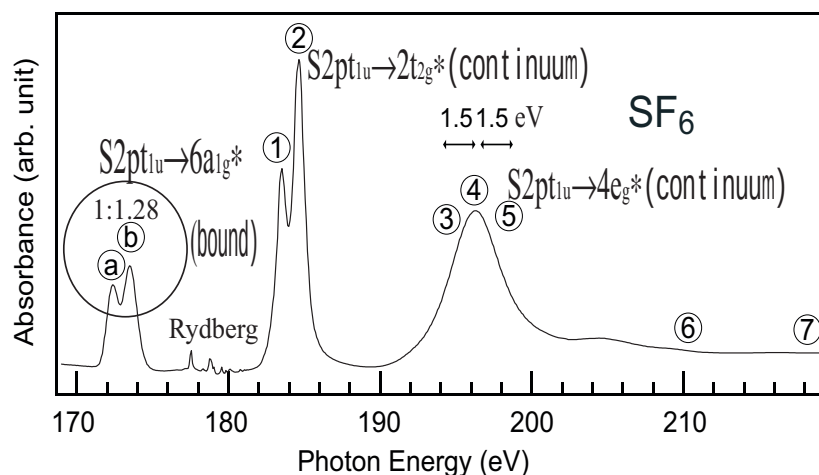


図 2
SF₆ S2pt_{1u}→6a_{1g}*励起の
1 重項 3 重項分裂幅に対する
S-F 結合距離 R_{SF} の関係、
ピーク強度比 I(H)/I(L)の関係
及びピーク分裂幅の関係
(L=(a), H=(b)、図 1 より)

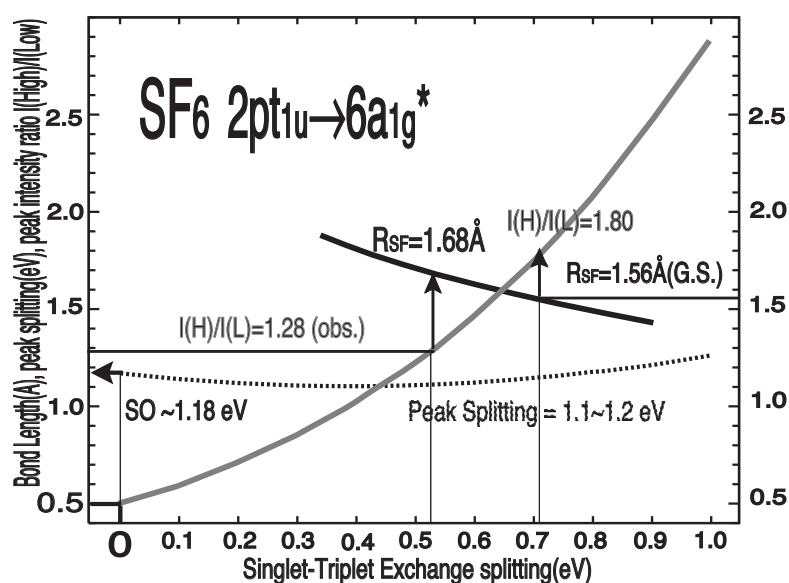


表 1 CS S2p- π^* 励起(対称性分離)におけるピーク分裂幅と強度比の結合距離依存性。実測と計算値

	obs		calc (R=1.700Å)		calc (R=1.535Å)	
	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$
2p _{3/2}	0.00 eV (3%)		0.00 eV (4%)		0.00 eV (4%)	
	0.15 eV (34%)		0.11 eV (31%)		0.15 eV (18%)	
		0.18 eV (5%)		0.14 eV (0%)		0.20 eV (0%)
	0.19 eV (24%)		0.16 eV (26%)		0.23 eV (38%)	
		0.34 eV (51%)		0.36 eV (52%)		0.55 eV (39%)
2p _{1/2}	1.31 eV (20%)		1.24 eV (20%)		1.28 eV (7%)	
	1.31 eV (19%)		1.26 eV (19%)		1.31 eV (33%)	
		1.45 eV (44%)		1.44 eV (48%)		1.66 eV (71%)

- [1] J.T. Francis, N. Kosugi, A.P. Hitchcock et al., Phys. Rev. A **52** (1995) 4665.
- [2] N. Kosugi, R.G. Cavell, A.P. Hitchcock, Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 490.
- [3] J.J. Neville, A. Jürgensen, R.G. Cavell, N. Kosugi, A.P. Hitchcock, Chem. Phys. **238** (1998) 201.
- [4] A. Jürgensen, N. Kosugi, R.G. Cavell, Chem. Phys. **247** (1999) 445.
- [5] N. Kosugi, T. Ishida, Chem. Phys. Lett. **329** (2000) 138.

1. 緒言

芳香族性は現代有機化学において非常に重要な概念であるが、理論的な基準が明確に定義されていない。芳香族性のよく知られた定義は環状共役化合物とそれに対応する非環状共役化合物の π 共役エネルギーの差として知られている。この概念から π Hückel 分子軌道法を基に $(4n + 2)\pi$ 則が生まれた。この HMO 理論を用いた芳香族性の概念は解りやすく、これを基により正確な数値の基準が出された。しかし、これらの改良を含め全て HMO 理論に基づいているため、非平面分子やより複雑な分子にこの概念・方法を適用するのはしばしば困難な場合がある。最近、Schleyer らは核磁気共鳴の化学シフトに対する遮へい効果を基にした芳香族性に対する指標として nucleus independent chemical shift (NICS) を提唱した。NICS の値は芳香族性と反芳香族性の分類法としては適当であるが、その定量性に関してはしばしば問題が在る。

我々は最近 ab initio 分子軌道法を基にした CiLC 解析法を用い、ベンゼンの芳香族性を特徴づけた。これに基づき 6 員環化合物の π 型共役化合物の芳香族性を報告した。この討論会においてはこの定義をさらに拡張し一般的な環状化合物の芳香族性に対する新しい指標を定義し、この指標の有効性について $(4n + 2)\pi$ 則について検討した。また、この新しい指標をいくらかのペリ環状反応の遷移状態に対し応用し反応と芳香族性に関し新しい知見を得たので報告する。

2. 計算方法及び理論

計算には ab initio 分子軌道法を用いた。芳香族性の解析のための各結合に対し CiLC 解析法を用いた。CiLC 解析法の手順は次のとおりである。

- (1) 取り扱う軌道 (通常 π 軌道) の全空間において CASSCF 計算を行う。
- (2) CASSCF 計算の後、CAS 空間においてユニタリー変換を行い局在化軌道を求める。この求められた局在化軌道は原子軌道様 (p_π) の軌道になっている。
- (3) 求められた局在化軌道空間内で determinante レベルで Full CI を行う。この結果電子状態は分子の原子軌道様の軌道に対する電子の占有状態で表わすことができる。

CiLC 解析法では各配置で一つの結合をシングレットカップリング項と分極項で表されるものとする。すなわち各配置の中で、隣り合せの軌道間が同じスピン同士の結合 (トリプレットカップリングと呼ぶ) に線を入れた場合、ある特定の結合部分とその他の部分に分かれる配置が存在する。この配置をその結合に対するシングレットカップリング項と呼ぶ。また、その軌道間で、一方の軌道に電子が偏った形の配置が存在し、これをその結合の分極項として取り扱う。

芳香族性に対する指標 IDA (Index of Deviation from Aromaticity)

一つの環状に対する芳香族性の指標として次のような定義を行う。

- (1) 環を構成する各結合の電子状態は等価で在ること。
- (2) 各結合においてシングレットカップリング項と分極項が等価になること。

以上の 2 つの条件からの擦れを芳香族性からの擦れとして表す。(1)については当然であり、(2)

は共鳴安定化を示す。このような条件で以下の様な指標として表す。

$$IDA = D_s + D_p + G_{sp} \quad (1)$$

$$D_s = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - S_{av}|}{S_{av}}}{n} \quad (2)$$

$$D_p = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|PA_i - P_{av}| + |PB_i - P_{av}|}{2P_{av}}}{n} \quad (3)$$

$$G_{sp} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - PA_i| + |S_i - PB_i|}{2S_i}}{n} \quad (4)$$

- S_i : weight of the singlet coupling term for the i-th bond
 S_{av} : average of the weights of the singlet coupling terms for all bonds
 PA_i, PB_i : weights of the polarization terms for the i-th bond
 P_{av} : average of the weights of the polarization terms for all bonds
 n : number of bonds in the ring

3 . 結果 C_nH_n の環状化合物の化合物の指標を表に示す。

表 1 C_nH_n 環状化合物の芳香族性

Molecules	D_s	D_p	G_{sp}	IDA
C_4H_4 (D_{4h})	0.0	0.0	0.1272	0.1272
C_4H_4 (D_{2h})	0.9621	0.9111	0.5738	2.4470
C_6H_6 (D_{6h})	0.0	0.0	0.0474	0.0474
C_6H_6 (D_{3h})	0.6800	0.4101	0.4175	1.5076
C_8H_8 (D_{8h})	0.0	0.0	0.1375	0.1375
C_8H_8 (D_{4h})	0.9103	0.6361	1.0415	2.5878
C_8H_8 (D_{2d} : boat)	0.9922	0.8769	3.7037	5.5729
$C_{10}H_{10}$ (D_{10h})	0.0	0.0	0.0225	0.0225
$C_{10}H_{10}$ (C_2)	0.9929	0.8931	7.3124	9.1984
(Twist type)				
$C_{10}H_{10}$ (C_2)	0.9845	0.8334	2.7106	4.5285
(Naphthalen-like)				
$C_{10}H_{10}(C_s)$	0.0269	0.0577	0.0607	0.1453
(Heart type)				

表から (4 n + 2) 則が説明できる。詳しい説明、及びペリ環状反応の遷移状態と芳香族性の関係及び反応の特性については当日発表する。

S_0 - S_1 遷移に伴う電気双極子の変化

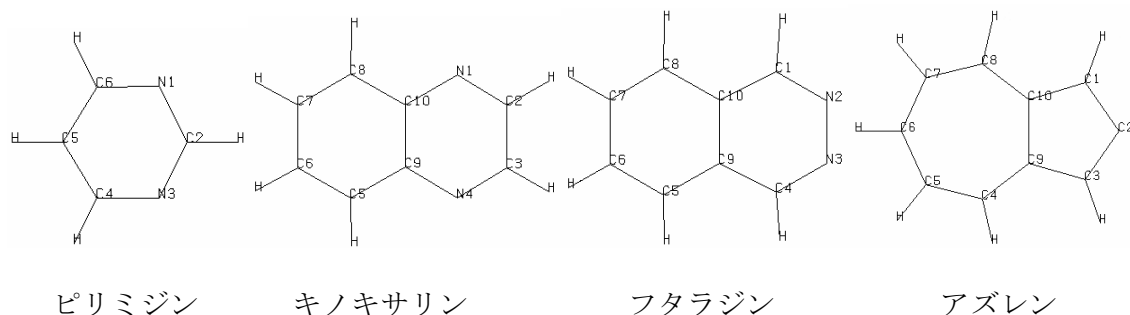
(東農大、北大電子研) ○竹下幸一、大田信廣

【はじめに】

ピリミジンやアズレンは、基底状態から第一励起一重項状態への遷移 (S_0 - S_1 遷移) に伴って、電気双極子の符号が変化することが知られている。分子のこのような性質を利用し、励起光と外部電場を制御することにより、分子モーターの設計が可能と考えられる。

本研究の目的は、理論計算を用いて、分子モーターの素材を探るために、ピリミジンやアズレン以外の S_0 - S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化する分子を見出すことにある。

【方法】 本研究では、ピリミジン、キノキサリン、フタラジン、アズレン及びその F、Cl、 NH_2 、CN 置換体に関して、 S_0 、 S_1 状態の電気双極子を計算した。下図に、ピリミジン、キノキサリン、フタラジン、アズレンの分子の分子構造と、置換体の位置を示すための炭素原子の番号付けを示す。



探求する置換体は、その分子構造が C_{2v} の対称性を保持するものに限定した。ピリミジンの置換体では、 C_2 または C_5 位置での、各々の一置換体に関して計算を行った。キノキサリンとフタラジンの置換体では、 C_6 と C_7 位置での二置換体に関して計算を行った。アズレンの置換体では、一置換体として C_6 位置で、二置換体として、 C_1 と C_3 、 C_4 と C_8 、または C_5 と C_7 位置での三種類の置換体に関して計算を行った。

理論計算には、基底関数として、6-31G 及び 6-31G** の二種類を用いた。電子状態の計算には、MCSCF 法を用いた。双極子能率の計算には、 S_0 状態に関しては最適化分子構造を、 S_1 状態に関して垂直励起と最適化分子構造での値を求めた。計算には、GAMESS プログラムを使用した。

【結果と考察】はじめに、 S_1 電子状態の決定を行うため、垂直励起エネルギーの計算を行った。その結果、ピリミジン及びその置換体は 1B_1 状態、キノキサリン及びその置換体は 1B_1 状態、フタラジン及びその置換体は 1A_2 状態、アズレン及びその置換体は 1B_2 状態となった。また、それらの主な電子配置は、ピリミジン及びその置換体は $b_2 \rightarrow a_2$ 、キノキサリン及びその置換体は $a_1 \rightarrow b_1$ 、フタラジン及びその置換体は $b_2 \rightarrow b_1$ 、アズレン及びその置換体は $a_2 \rightarrow b_1$ である。

下表に、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化する分子と、双極子能率の値、及び垂直励起エネルギーを示す。これらの値は、基底関数として 6-31G**を用い、 S_1 状態は垂直励起電子状態のものである。

物質名	双極子能率 (Debye)		垂直励起エネルギー (eV)
	S_0	S_1	
5-フルオルピリミジン	-0.82	1.07	4.51
5-クロルピリミジン	-0.55	1.28	4.59
2-アミノピリミジン	-0.36	1.42	4.45
キノキサリン	-0.21	0.29	4.19
6, 7-ジフルオルフタラジン	-2.44	2.07	4.12
6, 7-ジクロルフタラジン	-2.15	2.50	4.05
アズレン	-1.54	0.69	0.77
4, 8-ジフルオルアズレン	-1.88	0.41	0.69
4, 8-クロルアズレン	-1.53	0.26	0.42

上記の分子のみが、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化した。これは、いずれの基底関数でも、また S_1 の最適化分子構造においても、同じ傾向を示した。ピリミジンは、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化的ことが知られているが、この計算では同符号であった。

S_0-S_1 遷移に伴って双極子能率の値が比較的大きく変化する分子は、6, 7-ジフルオルフタラジンと6, 7-ジクロルフタラジンである。しかし、これらの S_1 電子状態は 1A_2 状態であり、 S_0-S_1 遷移は非許容遷移である。

1Pa022 スピン軌道相互作用による $O(^3P) + CH_3 \rightarrow CH_3O$ 反応の非断熱遷移過程に対する理論的研究

(東大院工¹・原研²・お茶大理³) ○八木清,¹ 高柳敏幸,² 武次徹也,³ 平尾公彦¹

[序] 二分子衝突反応では、解離極限から分子同士が近づき衝突するまで、複数の電子状態が関与することが多い。特に開殻系では、スピンまで考慮すると電子状態の数が非常に多くなり、電子励起状態が反応性に与える影響については現在も明らかになっていない。これまで、電子状態間の非断熱遷移が分子の運動エネルギーとのカップリングにより起こる機構はよく調べられてきたが、近年、スピン軌道相互作用による非断熱遷移が新たな機構として注目を集めている。例えば、二原子+原子衝突系として、 $H_2 + X(^2P) \rightarrow HX + H$ ($X=F, Cl, Br$)に対する理論研究が最近続々と発表され、^{1,3} また $H_2 + Cl(^2P) \rightarrow HCl + H$ において、スピン・軌道相互作用により分裂した電子励起状態 $Cl(^2P_{1/2})$ の方が基底状態 $Cl(^2P_{3/2})$ よりも反応性が高いという Liu らの実験報告があった。⁴

本研究では、 $O(^3P) + CH_3 \rightarrow CH_3O$ に対しスピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応へ及ぼす影響を理論計算により明らかにする。この反応系は多原子分子反応であり、これまでの二原子・原子衝突反応にはない比較的低振動数のモード(CH_3 の変角運動)を持っており、そのような振動モードがダイナミクスへ与える影響を見ることができる。さらに、この反応はラジカル・ラジカル反応であり、その機構を解明する上でも重要である。Ab initio 分子軌道計算により断熱ポテンシャルエネルギー曲面とスピン軌道相互作用を求め、反応性量子散乱計算により反応速度定数を求める。

[計算方法] 系全体の対称性を C_{3v} に保ち、6 状態平均の CASSCF 計算により解離極限 $O(^3P) + CH_3$ へ関連する 4 つの電子状態($^2E, ^2A_2, ^4E, ^4A_2$)を求めた。ただし、active 空間には full valence(11 軌道 13 電子)を用いた。さらに、それぞれの状態に対しポテンシャルエネルギー曲面(PES)とスピン・軌道相互作用の行列を MR-SDCI/6-311G (2df,2pd) レベルで求めた。ここで CH 距離は CH_3 分子の平衡距離に固定し、CO 距離と CH_3 変角座標をあらわに扱った。図 1 に得られたポテンシャルエネルギー曲線を示す。

得られた PES を用いて、量子散乱計算を行った。近年、R-matrix propagation 法に吸収ポテンシャルを用いる方法が Aguilar らにより提案された。⁵ この方法では、生成系へ進行する flux は吸収されるため、状態から状態への反応確率などは求められないが、全反応確率は求められる。特に大きなメリットは反応系の配置のみ考慮すればよいので、通常の実験性散乱計算に必要な複雑な座標変換をせずにすむことである。図 1 から分かるように、非断熱遷移が期待されるのは $r_{CO} > 3.0 \text{ \AA}$ の領域であり、この領域での遷移確率が分かればここでは充分であり、生成系の状態分布は必要ない。本研究では、Aguilar らの方法を多状態の動力学計算に拡張した。

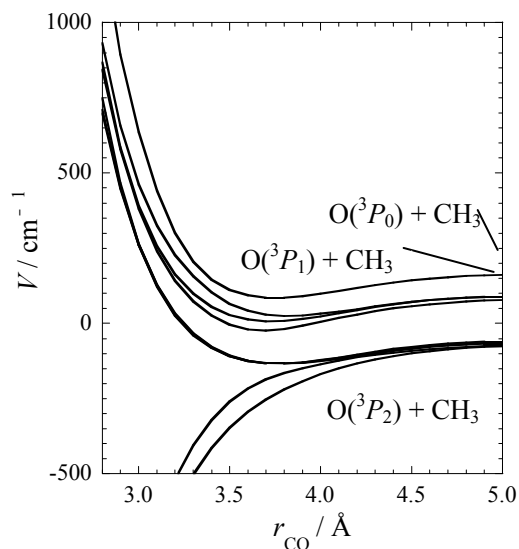


図 1. CO 距離(r_{CO})に対するポテンシャルエネルギー曲線。

反応経路に基づく1次元モデルと衝突座標(CO距離)とCH₃変角振動の2次元モデルの量子散乱計算を行い、反応速度定数を求めた。

[結果・考察]

得られた反応速度定数を実験値⁶と共に図2に示す。1次元の単状態と多状態の計算結果の比較から、スピン軌道相互作用による非断熱遷移の効果により、低温において反応速度が大きくなることが分かる。1次元と2次元モデルの反応速度定数はほぼ同じ挙動を示すが、後者は累積反応確率において振電遷移の様子が見られた(詳細は当日発表)。

どの方法でも実験値と比較的良好な一致が得られた。反応速度定数が図のように温度依存性を示すことは2002年にFockenbergらにより報告されたが、それまでは温度依存性はないとされていたため、現在も議論が続いている。理論計算では反応速度定数は温度依存性を示し、Fockenbergらの実験結果を支持する。この反応の断熱ポテンシャルエネルギーは活性障壁を持たないが、アレニウスプロットが正の温度依存性を示すのは系全体の回転により、障壁ができるためであることが明らかになった。

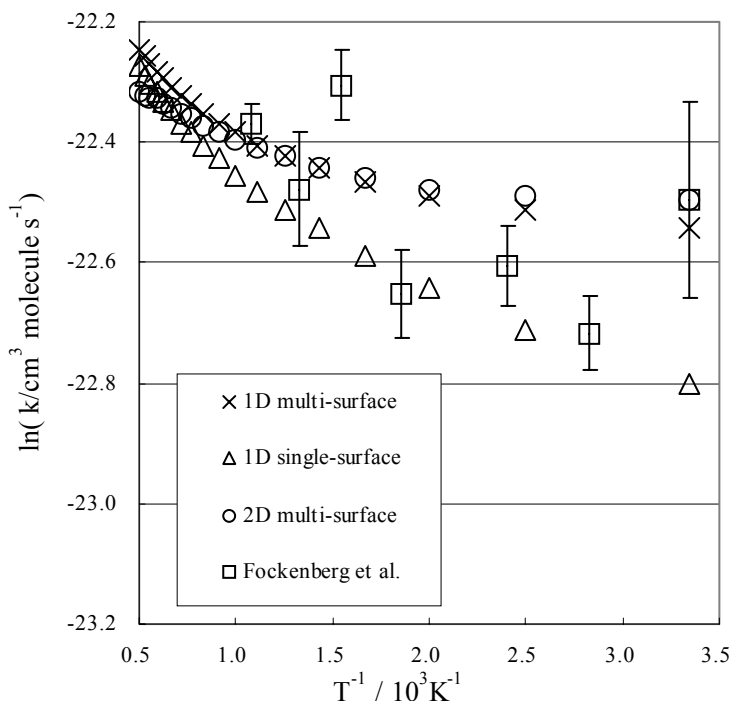


図2. CH₃+O→CH₃Oの反応速度定数。1次元多状態、1次元1状態と2次元多状態による理論計算値(それぞれ1D multi-surface, 1D single-surface, 2D multi-surface)と実験値の比較。

[参考文献]

1. M. H. Alexander, H. -J. Werner, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **109**, 5710 (1998); M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H. -J. Werner, J. Chem. Phys. **113**, 11084 (2000).
2. N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, M. H. Alexander, G. Capecchi, and H. -J. Werner, Phys. Rev. Lett. **91**, 013201 (2003).
3. T. Takayanagi and Y. Kurosaki, J. Chem. Phys. **113**, 7158 (2000).
4. S. -H. Lee and K. Liu, J. Chem. Phys. **111**, 6253 (1999); F. Dong, S. -H. Lee, and K. Liu, J. Chem. Phys. **115**, 1197 (2001).
5. F. H. -Larrañaga, X. Giménez, and A. Aguilar, J. Chem. Phys. **109**, 5761 (1998).
6. C. Fockenberg, G. E. Hall, J. M. Preses, T. J. Sears, J. T. Muckerman, J. Phys. Chem. A **103**, 5722 (1999); C. Fockenberg and J. M. Preses, J. Phys. Chem. A **106**, 2924 (2002).

ジフェニルアセチレンの光化学的挙動に関する

理論的研究

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃 細川将

【序論】 π 電子共役系を有する分子の光化学的挙動は基礎的な分光学のみならず、光機能性材料などの材料工学的側面からも大いに関心がもたれている。本発表においては、液晶分子の観点からも興味を持たれ、分光学的な研究も数多くありながら、その光化学的描像に関して明確でない点も多いジフェニルアセチレン (DPA : 図 1) の電子励起状態を非経験的分子軌道法により理論的に検討した結果を報告する。

【計算方法】 CASSCF 法により DPA の S_0 の最安定構造を求め、その点における電子励起状態の特徴を検討した。次に D_{2h} の条件下で、 S_1 から S_4 の安定構造、さらに幾何学的制限なしでの S_1 の最安定

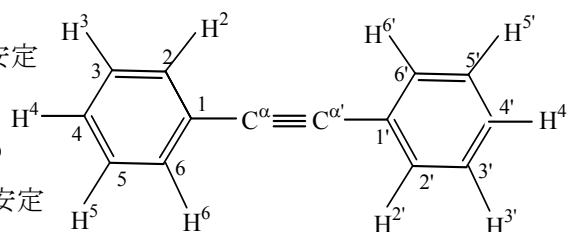


図 1 ジフェニルアセチレン (DPA)

構造を求めた。これらをもとに、フランク-コンドン領域から S_1 の最安定構造に至るまでの電子

状態およびその幾何学的変化について追跡した。また、これらに対しては必要に応じ、MRMP2 法によりエネルギーの補正を行った。なお、CASSCF の規模は予備的 CI 計算から 10 電子 10 軌道で、用いた基底関数は DZP である。

【計算結果】 まず、はじめに DPA の S_0 の安定構造を求め、 D_{2h} の対称性を有していることが分かった。表 1 にはその主な最適化パラメーターを示す。 $C^\alpha \equiv C^{\alpha'}$ 結合は三重結合であり、ベンゼン環部分は芳香族ベンゼンのそれに近い。また、それを結びつける結合 C^1-C^α ($C^{1'}-C^{\alpha'}$) は通常の C-C 単結合よりも若干短くなっており、ベンゼン環部分と $C^\alpha \equiv C^{\alpha'}$ の共役による効果と解釈できる。表 2 にはこの構造における各状態の対称性、性質の帰属と MRMP2 補正後の励起エネルギーを示した。 S_1 およ

表 1 Characteristic optimized parameters of DPA under D_{2h}

び S_2 はそれぞれベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 励起による B_{2u} 、 B_{3g} に帰属できる。このことは、表 1 の S_1 、 S_2 の安定幾何学配置にも反映されている。す

	A_g	B_{2u}	B_{3g}	B_{1u}	A_u
Bond distances (in Å)					
$R(C^\alpha-C^{\alpha'})$	1.204	1.217	1.217	1.260	1.290
$R(C^1-C^\alpha)$	1.449	1.409	1.410	1.380	1.382
$R(C^1-C^2)$	1.402	1.439	1.439	1.432	1.427
$R(C^2-C^3)$	1.395	1.423	1.423	1.382	1.388
$R(C^3-C^4)$	1.390	1.387	1.388	1.401	1.393

なわち、 S_1 、 S_2 ともベンゼン環部分が肥大している。一方、遷移強度が第一励起状態圏で大きな B_{1u} を有する S_3 の安定構造は三重結合部分が長くなり、ベンゼン環部分の芳香族性が消失したキノイド構造で特徴付けられる。

これは S_3 が HOMO-LUMO の一電子励起によってよく記述されることを考えれば、その形状によっても合理的に解釈される。 A_u 対称性を有する S_4 は三重結合の面内 π 電子軌道から LUMO への一電子励起によってよく記述される。 S_3 が、いわば、三重結合の面外 π 電子軌道から LUMO への一電子励起によるものであることから、 S_3 と S_4 は類似した電子励起状態として帰属できる。

次に、 S_1 の大域的な安定構造を求めた。その結果、 C_{2h} の対称性を有することが分かった。その主な最適化パラメータを表 3 にまとめた。 $C-C$ 結合が二重結合的な長さになった、トランス屈曲形構造で特徴付けられる。

表 3 Characteristic optimized parameters of DPA in S_1 in A_u under C_{2h}

Bond distances (in Å)					
$R(C^{\alpha}-C^{\alpha'})$	1.357	$R(C^1-C^{\alpha})$	1.425	$R(C^1-C^2)$	1.422
$R(C^2-C^3)$	1.388	$R(C^3-C^4)$	1.404	$R(C^4-C^5)$	1.392
$R(C^5-C^6)$	1.384				
Bond angles (in degree)					
$\alpha(<C^1C^{\alpha}C^{\alpha'})$	127.9				

以上の結果は実験値とも良い一致を示している。実験の励起エネルギーは計算の主遷移 $S_0 \rightarrow S_3$ のそれに近く、また各状態における安定構造で求めた回転定数は実験結果をよく再現していた。また、 S_1 のトランス屈曲形最安定構造を含めて、それぞれの構造での分子内力場の計算を行ったところ、FC 領域における S_0 、 B_{1u} の安定状態、 S_1 の大域的安定構造における振動数が実験のそれをよく再現していることが分かった。なお、 B_{1u} の安定状態は電子励起直後数ピコ秒間過渡的に観測されるものと解釈される。

これらの結果をもとに、FC 領域での S_3 への励起から S_1 の大域的安定構造へ至る反応経路については当日発表する。

二次光応答能を持つユニットからなるデンドリマー状モデル系の二次分極率

(信州大繊維) ○野村泰志、渋谷泰一

【序】

樹木状巨大分子であるデンドリマーには、その構成ユニット数が枝分れ世代の増加と共に指数関数的に増大するという構造的特徴がある。ある種のデンドリマー類で知られている光収集機能[1]においては、効率的な分子内エネルギー移動の存在に加え、その構造的特徴、すなわち、光中心たるユニットの高次世代での急激な増加が重要な役割を果たしている。また、その特徴は、高密度、高性能の光応答性素子の開発の面からも興味深い。我々は、以前、光中心がデンドリマー状に連なった系に対するモデルとした連成振動子系において、その系の光に対する線形および三次の非線形応答における、デンドリマーサイズ依存性について検討した[2]。そのモデル系においては、ユニットである各々の調和振動子が光中心であり、光との相互作用としては、一量子遷移のみが許容であるような双極子近似的な相互作用を仮定していた。そのため、その系は二次の非線形分極率を持たず、二次の光学応答性に関しては検討できなかった。

そこで、ここでは、ユニット自体が光に対して二次の応答性を有する場合のデンドリマーについて、分子全体としての二次応答性を、その二次分極率を計算することにより評価し、特にデンドリマーサイズに対する依存性に注目して検討する。

【方法】

モデル系は、全て等価な調和振動子がデンドリマー状に連なった連成振動子系とする。この系の固有状態は、その連成振動系の基準振動の量子状態により容易に記述できる。ユニットに二次の光応答性を持たせるため、ここでは、ユニットである調和振動子と光との相互作用を表す遷移モーメントとして、振動座標に比例する（通常の変極子）項に加え、その二次に比例する項も考慮することにする。このようにすると、全系の遷移モーメントは、

$$\hat{O} = \sum_j \hat{O}_j = \hat{O}^{(1)} + \hat{O}^{(2)}$$

と書ける。ここで、 $\hat{O}_j$ は j 番目のユニットの遷移モーメントで、また、

$$\begin{aligned} \hat{O}^{(1)} &= \bar{\mu}_0 \sum_j \hat{O}_j \sum_{\ell} c_{\ell j} (A_{\ell} + A_{\ell}^{\dagger}) \sqrt{\bar{\mu}_0 / \bar{\mu}_{\ell}} \\ \hat{O}^{(2)} &= r \bar{\mu}_0 \sum_j \hat{O}_j \sum_{\ell, \ell'} c_{\ell j} c_{\ell' j} (A_{\ell} + A_{\ell}^{\dagger}) (A_{\ell'} + A_{\ell'}^{\dagger}) \bar{\mu}_0 / \sqrt{\bar{\mu}_{\ell} \bar{\mu}_{\ell'}} \end{aligned}$$

である。ここで、 $\bar{\mu}_0 = \left| \langle 1 | \hat{O}_j | 0 \rangle_j \right|$ 、 $\hat{O}_j$ は j 番目のユニットの振動方向を表す単位ベクトルであり、ここでは、その方向と遷移モーメントのそれが一致するものとしている。また、 $\bar{\mu}_{\ell}$ と A_{ℓ} ($A_{\ell}^{\dagger}$) は、各々、基準モード ℓ の周波数と消滅（生成）演算子、 $c_{\ell j}$ はモード ℓ のユニット $\{j\}$ での展開係

数である。そして、 r は二次の項の寄与の大きさを示すパラメータである。

二次分極率の計算は、Orr と Ward により与えられている状態和の式、

$$\begin{aligned} \chi_{ABC}(\omega; \omega_1, \omega_2) = & \frac{K(\omega; \omega_1, \omega_2)}{2! \hbar^2} \sum_P \sum_{n, m \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_A | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_B | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_C | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)(\omega_{ng} - \omega_2)} \\ & + \frac{\langle g | \hat{\mu}_B | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_A | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_C | g \rangle}{(\omega_{mg} + \omega_1)(\omega_{ng} - \omega_2)} + \frac{\langle g | \hat{\mu}_B | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_C | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_A | g \rangle}{(\omega_{mg} + \omega_1)(\omega_{ng} + \omega)} \end{aligned}$$

に従って行う。上式において、 $\sum_P$ は、二つの組 $(\omega_1; \hat{\mu}^B)$ と $(\omega_2; \hat{\mu}^C)$ の交換和を表し、 ω_{mg} は、緩和定数を考慮した周波数差 $(\omega_{mg} - i\Gamma_{mg})$ である。

【モデル計算】

ここでのモデル系においては、二次分極率には遷移モーメントの二次の項の寄与の程度を示すパラメータ r についての一次と三次の項のみが寄与する。ここでは、簡単のため、三次の項を無視することにする。このような場合、二次分極率が系のサイズにどのように依存するかを、その大きさ $|\mu|$ (ここでは、 $\sqrt{\sum_{i,j,k}^{x,y,z} |\mu_{ijk}|^2}$ と定義する) を、単一ユニットから、枝分れの世代数が 4 までの 5 つの系に対して検討してみる。デンドリマーの構造として、中心ユニットから平面上に 120° で二つに枝別れしてゆくようなユニットの幾何配置を仮定すると、静電場条件における $|\mu|$ の値は、単一ユニットの場合を 1 とした相対値で、世代数の順に、1、1.6、2.3、3.8、5.7 となった。ここで比較のため、全てのユニットの遷移モーメントの方向が完全に一致しているような場合について、その $|\mu|$ の相対値は、世代数 0 (単一ユニット) から順に、1、3、7、15、31 のように、構成ユニット数と等しくなることがわかった。このように、 $|\mu|$ の相対値が上記二種類の幾何配置に対して大きく異なることから、ユニットの幾何配置は、デンドリマーの二次の光学応答性に大きな影響を与えることがわかった。

ここで示した計算結果は、ユニット間のカップリングがそれほど強くない (連成振動子系において、振動子間カップリングの力定数は、振動子自身のその 10 分の 1) 場合であるが、そのカップリングの程度が、二次応答性にどのように影響をあたえるか、の検討も行う。また、上記二種類以外の幾何配置について、さらには、パラメータ r についての三次の項がどのように二次分極率に寄与するかについての検討も行う。

【参考文献】

- [1] R. Kopelman et al., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1239 (1997).
- [2] Y. Nomura and T. Shibuya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 767 (2002).
- [3] B. J. Orr. And J. F. Ward, *Mol. Phys.*, **20**, 513 (1971).