

励起状態における化学結合・エネルギー移動・
反応ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical study on chemical bonds, energy transfers,
and reaction dynamics in excited states

2007年12月

早稲田大学大学院理工学研究科
化学専攻 電子状態理論研究

馬場 健

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	研究背景	5
2.1	励起状態の電子状態理論	5
2.1.1	一電子励起配置間相互作用 (CIS)	6
2.1.2	時間依存密度汎関数理論 (TDDFT)	8
2.1.3	多配置自己無撞着場 (MCSCF)・多参照摂動 (MRMP) 法	11
2.1.4	クラスター展開法 (SAC/SAC-CI 法)	15
2.2	波動関数に対する解析	17
2.2.1	電子密度解析	17
2.2.2	自然軌道 (NO) と自然原子軌道 (NAO), 自然結合軌道 (NBO)	21
	第 2 章の参考文献	26
第 3 章	I_h 対称性分子の縮退軌道間励起におけるエネルギー準位と一般則	29
3.1	緒言	29
3.2	理論と計算方法	30
3.3	結果と考察	32
3.3.1	$(B_{12}H_{12})^{2-}$	32
3.3.2	C_{60}	38
3.4	結論	44
	第 3 章の参考文献	45
第 4 章	アンチモン (V) ポルフィリン錯体の励起状態と光解離反応	47
4.1	緒言	47
4.2	計算方法	49
4.3	結果と考察	49
4.3.1	基底状態と構造	49
4.3.2	励起状態	52
4.3.3	軸配位子の解離	54

4.4	結論	56
	第4章の参考文献	58
第5章	ジベンゾスベレンとその誘導体の励起状態ダイナミクス	61
5.1	緒言	61
5.2	計算方法	62
5.3	結果と考察	63
5.3.1	S_0 および T_1 状態の構造	63
5.3.2	$S_0 \rightarrow S_n$ 励起	64
5.3.3	$S_1 \rightarrow S_n$ 励起	66
5.3.4	$T_1 \rightarrow T_n$ 励起	67
5.3.5	$S_1 \rightarrow T_1$ 遷移	68
5.4	結論	69
	第5章の参考文献	71
第6章	エネルギー密度解析 (EDA)	73
6.1	緒言	73
6.2	理論とプログラム	74
6.3	応用：Bond-EDA を用いた Diels-Alder 反応の解析	80
	第6章の参考文献	88
第7章	自然原子軌道 (NAO) を用いたエネルギー密度解析 (NAO-EDA)	91
7.1	緒言	91
7.2	理論	91
7.3	応用	93
7.3.1	二酸化炭素	93
7.3.2	Li_9^+ クラスタ	96
7.4	結論	101
	補遺：汎関数依存性	101
	第7章の参考文献	103
第8章	総括と展望	105

第 8 章の参考文献	110
謝辞	111
研究業績	113

第 1 章 序論

分子の電子励起状態は基底状態と全く異なる挙動を示すことも多く、励起分子の反応性や物性、励起状態で起こる化学反応を理解することは基礎・応用の両面で重要である。実験ではレーザー分光などの分光技術の進歩によりフェムト・アト秒のダイナミクスなど様々な広がりを見せている。一方、分子軌道 (MO) 法や密度汎関数理論 (DFT) を用いた理論的研究も、実験で観測困難な分子の計算や、励起状態の構造予測やスペクトルの同定などに有効であり、昔から研究が進められている。特に近年、電子状態理論の発展—例えば最近では多配置参照摂動理論 (MRMP)、時間依存 DFT (TDDFT) 法の開発—や計算機性能の著しい向上により、これまで困難であった大規模分子の励起状態に対しても高い精度で計算を行えるようになった。また実験結果の解釈や理解だけでなく、新たな反応・材料設計などにも使われつつある。

しかしながら、電子状態計算で得られる結果は、通常全系のエネルギーや分子軌道の組であり、分子が大規模になるほど反応の活性部位や局所的な挙動を検討することは容易ではない。そのため、計算結果から有意な情報を抽出する方法、すなわち解析手法の重要性がますます増している。例えば電子密度解析は分子内の原子における電荷の偏りや電荷移動量を評価することが可能である。昔から Mulliken や Löwdin の方法が広く用いられ、近年でも Weinhold らの自然電子密度解析 (NPA)、Bader の Atoms in Molecules (AIM) 法など様々な方法が提案されている。また、電子密度解析以外にも Mayer の結合次数解析、Morokuma らの相互作用エネルギー分割法など様々な手法が提案されている。最近 Nakai によってエネルギー密度解析 (EDA) が提案された。これは分子系のエネルギーを構成原子に分割するための新しい解析手法である。種々の理論的手法、例えば相互作用エネルギーを見積る方法、非経験的分子動力学 (AIMD) 法との組み合わせなどにより新たな知見を得ることに成功しており、その適用範囲は非常に幅広い。

本論文では、いくつかの分子の励起状態における化学結合・エネルギー移動・反応ダイナミクスの電子状態計算を用いた検討について報告する。特に特定の励起状態において共通する法則について述べる。さらに EDA の応用と理論的拡張についても報告する。自然原子軌道 (NAO) 基底と EDA を組み合わせることにより、両者の利点を生かした解析手法の開発について報告する。

本論文は 8 章より構成される。以下にその概要を示す。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べる。

第 2 章では、本研究の理論的な背景として電子状態計算およびその解析法について述べる。特に励起状態計算法として一電子励起配置間相互作用 (CIS) 法, TDDFT 法, 多配置参照法 (MCSCF, MRMP) について、また電子密度解析法として Mulliken 電子密度解析 (MPA), Löwdin 電子密度解析 (LPA), NPA について述べる。

第 3 章では、対称性の高い分子に対する励起状態のエネルギー準位において、凍結軌道解析 (FZOA) を用いた一般則について述べる。通常、対称性の高い分子には多くの縮退軌道が存在し、励起状態はそれら縮退軌道間の励起配置で表される。FZOA を用いた先行研究により、直線分子 ($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$) や T_d , O_h 構造の金属錯体に対して以下の法則が見出されている：(i) 縮退軌道間の励起においては最も高い励起準位が許容の励起である；(ii) その励起は他の励起に比べてエネルギーのギャップが大きい。本章では上記の一般則が分子種ではなく分子の対称性により導き出される法則であることを、 I_h 対称性という高次の対称性を持つ分子に対しても成立することを確認した。

第 4 章では、アンチモン (V) ポルフィリン錯体の励起状態と光解離反応に関する検討を報告する。メチル基とメトキシ基が軸位に配位したアンチモン (V) ポルフィリン錯体では、光照射によりメトキシ基が特異的に解離を起こすことが報告されている。TDDFT 法によりこの錯体の励起状態を検討したところ、ポルフィリンの Q,B バンドに対応する励起状態と、メトキシ基の n 軌道からポルフィリン環の π^* 軌道への励起、軸方向の 3 中心非結合性軌道からポルフィリン環の π^* 軌道への励起が存在することを確認した。さらに置換基を解離させた時のこれら励起状態の挙動を検討することにより、実験結果との対応を確認した。

第 5 章では、ジベンゾスベレン (DBCH) とその誘導体 (DBCH-5-ol, DBCH-5-one) の励起状態ダイナミクスについて報告する。これら化合物のピコ秒およびナノ秒時間分解過渡吸収スペクトルは DBCH, DBCH-5-ol と DBCH-5-one とでは大きく異なる。各化合物の一重項および三重項励起状態の計算を MRMP 法の一種である MCQDPT 法にて行った。その結果、DBCH と DBCH-5-ol のピコ秒の過渡種は S_1 状態であり、ナノ秒の過渡種は T_1 状態であることが確認された。一方、DBCH-5-one のピコ秒およびナノ秒の過渡種は共に T_1 状態であり、 S_1 過渡種の寿

命はピコ秒のオーダーよりも短い。さらに、これら励起状態間のスピン-軌道カップリング (SOC) 係数は、DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow T_1$ の係数のみが大きな値をとる。これは $S_1 \rightarrow T_1$ 系間交差の遷移確率が大きいことを意味し、El-Sayed 則にも対応することを確認した。

第6章では、エネルギー分割法の理論的背景と EDA について概説する。さらに EDA の応用として、Bond-EDA による Diels-Alder (DA) 反応の解析について述べる。EDA の拡張である Bond-EDA は全エネルギーを原子と結合領域の両方に分割できる解析手法である。ブタジエンとエチレン間の DA 反応における反応物、遷移状態 (TS)、生成物に対して核間距離、MPA と Bond-EDA の結果を比較検討したところ、Bond-EDA の結果は結合交代・結合生成をエネルギー単位で評価できることを確認した。さらに配向選択性をもつ 1-メトキシブタジエンとアクロレイン間の DA 反応を同様にして検討したところ、それぞれの TS の構造において新たに生成される結合のエネルギー密度に顕著な違いがあり、定量的に評価できることを明らかにした。

第7章では、自然原子軌道 (NAO) を用いた EDA (NAO-EDA) の開発について報告する。従来の EDA では MPA の類推により分割を行っていたため、基底関数依存性が大きい可能性があった。そこで、Weinhold らによって開発された NAO を基底とした EDA の開発を行った。従来の EDA, Löwdin 基底の EDA (LSO-EDA), NAO-EDA とそれらに対応する電子密度解析 (MPA, LPA, NPA) を、 CO_2 分子と Li_9^+ クラスターの2種類の計算に適用し、基底関数依存性を検討した。前者ではいずれの方法も信頼できる値を与えたが、NAO-EDA が最も依存性が小さい。後者のケースでは従来の EDA では基底関数依存性が大きい、NAO-EDA は最も依存性が小さく信頼できる値を与える。補遺では汎関数依存性について示してある。

第8章では、本研究で得られた結論を総括し、さらに展望について述べる。

第 2 章 研究背景

2.1 励起状態の電子状態理論

電子状態理論は量子力学を基礎としている。つまり、Schrödinger の波動方程式

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

を解き (H は分子の電子ハミルトニアン), エネルギー E と波動関数 Ψ を得ることにより, 分子の電子状態に関する知見を得ようとするものである。しかし, 現実的な系に対して厳密に Schrödinger 方程式を解くのは不可能であり, 電子状態理論はいかにこの方程式に対する近似解を求めるのかによって発展してきた。近年, 非経験的分子軌道 (*ab initio* MO) 法や密度汎関数理論 (DFT) の展開により, 基底状態に対する分子の物性や反応性に関する議論, 例えば, 活性化エネルギーや生成熱の予測, 分子構造の決定, 赤外振動スペクトルの同定などが高精度に行えるようになった。これらは, 基底状態に対する電子状態理論が高度に確立したため可能になったと言える。

一方, 分子の電子励起状態に対しては, 基底状態と全く異なる挙動を示すことも多く, 励起分子の反応性や物性, 励起状態で起こる化学反応を理解するために理論が果たす役割は非常に大きい。これは基底状態と異なり, 実験では直接励起状態の構造や電子状態を測定するのが困難なためでもある。励起状態に対する電子状態理論も昔から取り組まれてきているが, 基底状態と励起状態とでは異なった特徴を持つので, 励起状態を記述するためにはそのための枠組みが必要がある。基底状態が最低エネルギー固有値をもつ解であれば, 励起状態はそれ以外のよりエネルギーの高い固有値をもつ解である。基底状態の波動関数を Ψ_g , 励起状態の波動関数を Ψ_e とすれば, 次のような関係が成り立つ:

$$\langle \Psi_g | \Psi_e \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\langle \Psi_g | H | \Psi_e \rangle = 0 \quad (2.3)$$

注意しなければならないのは, 励起状態の解は通常複数あるので, それらがすべてこの関係を満たさなければならないことである。したがって, 電子状態理論における励起状態計算法は, 基底状態のそれよりは複雑になることが多い。近年の電子状

態理論の発展により、励起状態計算についても有効で高精度な方法が確立しつつある。次節以降では、それらについて概説する。

2.1.1 一電子励起配置間相互作用 (CIS)[4, 5]

基底状態に対する参照関数として、Hartree-Fock (HF) 単一行列式波動関数

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_i \chi_j \cdots \chi_n| \quad (2.4)$$

を選ぶところから始める。ここで n は系の電子数であり、 χ は、

$$\chi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.5)$$

のように、 N 個の原子軌道 (AO) 基底関数で展開されるスピン軌道である。ここで、 $\mu, \nu, \lambda, \sigma, \dots$ は AO 基底を、 i, j, k, l, \dots は基底状態で占有されている軌道を、 a, b, c, d, \dots は基底状態で非占有の軌道を、 p, q, r, s, \dots は任意の分子スピン軌道であるとする。分子軌道係数 $\{c_{\mu i}\}$ は HF 方程式を解くための通常の自己無撞着場 (SCF) 手続きで決定される

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (2.6)$$

ここで、 \mathbf{S} は重なり行列、 \mathbf{C} は分子軌道係数行列、 ε は軌道固有値の対角要素、 \mathbf{F} はフォック行列であり、フォック行列の要素は

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} (\mu\nu||\lambda\sigma) \quad (2.7)$$

のように、1 電子コアハミルトニアン H と反対称化 2 電子積分

$$(\mu\nu||\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} [\phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) - \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.8)$$

を使って表される。式 2.6 を解くことにより、基底状態の全エネルギーが得られる：

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\text{HF}} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^{\text{HF}} P_{\lambda\sigma}^{\text{HF}} (\mu\nu||\lambda\sigma) + V_{\text{NUC}} \quad (2.9)$$

ここで、 \mathbf{P}^{HF} は HF 密度行列

$$P_{\mu\nu}^{\text{HF}} = \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.10)$$

であり、 V_{NUC} は核間反発エネルギーである。

式 2.4 に対し占有スピン軌道と非占有スピン軌道を入れ替えることにより、 $n(N-n)$ 個の一電子励起行列式を作ることができる：

$$\Psi_i^a = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_j \cdots \chi_n| \quad (2.11)$$

$$E_{ia} = E_{\text{HF}} + \varepsilon_a - \varepsilon_i - (ia||ia) \quad (2.12)$$

ここで、分子軌道基底での反対称化 2 電子積分を導入した。

$$(pq||rs) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu p} c_{\nu q} c_{\lambda r} c_{\sigma s} (\mu\nu||\lambda\sigma) \quad (2.13)$$

このような一電子励起波動関数とエネルギーは、系の励起状態に対する一次近似として考えることができる。しかしながら、波動関数として式 2.11 のような行列式を用いた場合、(1) スピン二乗演算子の固有関数になっておらず、閉殻に対する純粋なスピン状態を与えないこと、(2) スピン軌道は基底状態に対して決定されているため、非占有軌道を占有とすると励起よりむしろイオン化の表現に近いこと、(3) 縮退スピン軌道への励起を適切に記述できないことといった欠点がある。

このような欠点を克服するために、取り得る全ての一電子励起行列式の線形結合で励起状態波動関数を表す：

$$\Psi_{\text{CIS}} = \sum_{ia} a_{ia} \Psi_i^a \quad (2.14)$$

これが一電子励起配置間相互作用 (CIS) 波動関数 [5] である。CIS 係数 $\{a_{ia}\}$ は、全一電子置換空間で多電子ハミルトニアン A を対角化することによって決定する。その行列要素は次のように書ける：

$$A_{ia,jb} = \langle \Psi_i^a | H | \Psi_j^b \rangle = [E_{\text{HF}} + \varepsilon_a - \varepsilon_i] \delta_{ij} \delta_{ab} - (ja||ib) \quad (2.15)$$

この固有値が、励起状態の全エネルギー E_{CIS} となる。

CIS の特徴として、(1) 励起状態 Ψ_{CIS} は基底状態 Ψ_{HF} に厳密にハミルトン直交する (Brillouin の定理)、(2) CIS 係数は変分的に決められるので、 Ψ_{CIS} がイオン化状態よりも励起状態を正確に表現できるよう全波動関数はリラックスされる、(3) 閉殻系の場合、 Ψ_{CIS} は純粋な 1 重項、3 重項状態を記述できる、(4) 解析的勾配が決定できる、(5) size-consistent を満たすことがあげられる。

CIS 法は一般に HF 法と同レベルの理論であると考えられている。つまり、電子相関が考慮されていない。経験的に CIS 法で得られる起起エネルギーは 1 eV 近く過大評価し、また励起状態の順番も間違えることが知られており、あまり定量的な議論には向かないと言える。しかし、計算コストが小さく、また上記のような利点もあるため、簡便な励起状態計算法として広く用いられている。

2.1.2 時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) [6–12]

時間依存の Kohn-Sham (KS) 方程式は、独立粒子系において、有効 1 粒子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ が存在することを仮定すると次のように導出できる：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.16)$$

独立粒子系では、軌道 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ を与える。有効ポテンシャルは次のような表式となる：

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v(t) + v_{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.17)$$

ここで、 $v(t)$ は外場である。自己無撞着場 v_{SCF} は次式で定義される：

$$v_{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.18)$$

ここで交換－相関ポテンシャルは交換－相関作用 A_{xc} の汎関数微分として与えられる：

$$v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}, t) = \frac{\partial A_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \approx \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho_t]}{\partial \rho_t(\mathbf{r})} = v_{\text{xc}}[\rho_t](\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

ここで、位置と時間に関する ρ の（未知）汎関数 A_{xc} は、ある時刻 t での位置の関数 ρ_t である E_{xc} （時間依存 KS 理論の交換－相関汎関数）で近似している。この時間での局所近似は断熱近似と呼ばれ、標準的な汎関数を用いた場合に低価電子励起状態をよく記述できることが知られている。

次に、外場に応答を与え、KS(または HF) ハミルトニアンに対する摂動を考える：

$$\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = \delta v(t) + \delta v_{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.20)$$

ここで、 $\delta v_{\text{SCF}}(\mathbf{r}, t)$ は自己無撞着場の線形応答であり、次式で与えられる電子密度の変化から生じる：

$$\delta \rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{ai} \delta P_{ai}(\omega) \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) + \sum_{ia} \delta P_{ia}(\omega) \phi_i(\mathbf{r}) \phi_a^*(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

ただし、上式は周波数表現に変換してある。 $\delta P_{pq}(\omega)$ は非摂動分子軌道を基底とした KS/HF 密度行列に対する線形応答であり、便宜上 δP を空孔-粒子 (δP_{ai}) と粒子-空孔 (δP_{ia}) に分けてある。時間依存摂動理論を用いると、KS/HF 密度行列に対する線形応答は次式のように書き下すことができる：

$$\delta P_{pq}(\omega) = \frac{\Delta n_{pq}}{(\varepsilon_p - \varepsilon_q) - \omega} \delta v_{pq}^{\text{eff}}(\omega) \quad (2.22)$$

ここで Δn_{pq} は占有数の差で、 $(p, q) = (a, i)$ のとき 1, $(p, q) = (i, a)$ のとき -1 である。ポテンシャル δv_{SCF} は密度行列の応答に依存する：

$$\begin{aligned} \delta v_{pq}^{\text{SCF}} &= \sum_{rs} K_{pq,rs}(\omega) \delta P_{rs}(\omega) \\ &= \sum_{bj} K_{pq,bj}(\omega) \delta P_{bj}(\omega) + \sum_{jb} K_{pq,jb}(\omega) \delta P_{jb}(\omega) \end{aligned} \quad (2.23)$$

ここでカップリング行列 \mathbf{K} を導入した (\mathbf{K} については後述)。式 2.20 と式 2.23 を式 2.22 に代入し、さらにいくつかの数学的操作を行うことにより、

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - w \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \delta P \\ \delta P^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta v \\ -\delta v^* \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

となる。ここで、行列 \mathbf{A}, \mathbf{B} は次式のように定義される：

$$A_{ai,bj} = \delta_{ab} \delta_{ij} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + K_{ai,bj} \quad (2.25)$$

$$B_{ai,bj} = K_{ai,jb} \quad (2.26)$$

TDDFT におけるカップリング行列 \mathbf{K} は、

$$\begin{aligned} K_{pq\sigma,r\sigma\tau} &= \frac{\partial v_{pq}^{\text{SCF}}}{\partial P_{rs}} \\ &= \frac{\partial v_{pq}^{\text{CLB}}}{\partial P_{rs}} + \frac{\partial v_{pq}^{\text{xc}}}{\partial P_{rs}} \\ &= \left(\phi_{p\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{q\sigma}(\mathbf{r}) | \phi_{s\tau}^*(\mathbf{r}') \phi_{r\tau}(\mathbf{r}') \right) \\ &\quad + \int \phi_{p\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{q\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}')} \phi_{s\tau}^*(\mathbf{r}') \phi_{r\tau}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= (p_{\sigma} q_{\sigma} | s_{\tau} r_{\tau}) + (p_{\sigma} q_{\sigma} | w_{\sigma\tau} | s_{\tau} r_{\tau}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

ここで σ, τ はスピンを表す。断熱近似ではカップリング行列は ω に対し独立であり、分子軌道が実のときはこの行列も実となる。なおカップリング行列 \mathbf{K} を

$$K_{pq\sigma,r\sigma\tau} = (p_{\sigma} q_{\sigma} | s_{\tau} r_{\tau}) - (p_{\sigma} r_{\tau} | s_{\tau} q_{\sigma}) \quad (2.28)$$

とすれば、時間依存 HF (TDHF) 方程式が得られる。TDHF は乱雑位相近似 (RPA) とも呼ばれ、このときの \mathbf{A} 行列はちょうど CIS ハミルトニアンに対応する。また、 \mathbf{B} 行列の解釈も明確で、励起と脱励起の効果を含む。よって RPA は CIS では考慮に入っていない高次の相関効果を含む。一方、TDDFT ではこれらの効果に加え、さらに交換-相関ポテンシャルによる相関効果を含む。

励起エネルギーは応答関数の極として、つまり式 2.24 の左側の行列がゼロ固有値となるようにして計算される：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = w \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

ここで、 $X_{ai} = \delta P_{ai}(\omega)$, $Y_{ia} = \delta P_{ia}(\omega)$ と表記した。結局、この非エルミート固有方程式を解けば、その固有値が励起エネルギーとなる。通常量子化学では軌道 $\psi_{i\sigma}$ は実数なので、式 2.29 は

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\rangle = w^2|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\rangle \quad (2.30)$$

のように変換でき、計算の次元を半分にすることができる。さらに、 $(\mathbf{A} - \mathbf{B})$ が正であれば、

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}\mathbf{T} = w^2\mathbf{T} \quad (2.31)$$

$$\mathbf{T} = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2}|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\rangle \quad (2.32)$$

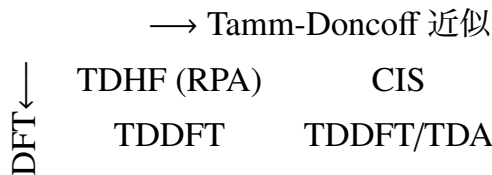
のように、エルミートな固有値問題に変換できる。実際の計算では、この式を用いることが多い。

また、この導出の途中で Tamm-Dancoff 近似 (TDA) を導入すると、

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = w\mathbf{X} \quad (2.33)$$

のように、通常の TDDFT の半分の次元のエルミート固有値方程式となる [13]。TDDFT/TDA では占有軌道から非占有軌道への励起は含むが、非占有軌道から占有軌道への脱励起が含まれない。すなわち、精度は若干落ちるものの、より低計算コストの励起状態計算を行うことも可能である。

CIS, TDHF, TDDFT の関係をまとめると次のようになる：



TDDFT 法の計算コストは CIS 法とほぼ同程度でありながら、価電子励起エネルギーを精度よく再現できるため、現在では幅広く用いられている。しかしながら、TDDFT, TDDFT/TDA はともに一電子励起理論であり、CIS と同様に 2 電子励起のような多電子励起過程を記述することはできない。また、従来の汎関数を用いた TDDFT では電荷移動 (CT) 励起や Rydberg 励起エネルギーを大きく過小評価することが知られていることにも注意が必要である。ただし最近この問題に対する理論的な改良も報告されている [14–16]。

2.1.3 多配置自己無撞着場 (MCSCF) ・ 多参照摂動 (MRMP) 法

多配置自己無撞着場 (MCSCF) 法 [17–19] は HF 法での単一配置の代わりに、複数の配置を用いるもので、静的な電子相関を含めることができる方法である。

まず全電子波動関数を電子配置 (CSF) Φ_I の線形結合で表す：

$$\Psi_A = \sum_I C_I \Phi_I \quad (2.34)$$

ここで、 C_I は CI 係数、 Φ_I は MO を用いた Slater 行列式である。MCSCF の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E^{\text{MCSCF}} &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{IJ} C_I C_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \\ &= \sum_{IJ} C_I C_J \left\{ \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} h_{ij} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl}^{IJ} (ij|kl) \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

ここで、 γ_{ij}^{IJ} と Γ_{ijkl}^{IJ} はそれぞれ一体、二体の縮約密度行列である。このエネルギーを決定するために MCSCF 法では、MO 係数、CI 係数の両方の関数であるとして、次のような変分問題を解く：

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_I} = 0 \quad (2.37)$$

通常は Newton-Rapson 法や augmented Hessian 法などを用いて、逐次的に MO および CI 係数を決定する。

MCSCF 法で基底状態だけでなく励起状態も記述することはできるが、求めた各状態の波動関数が互いに直交していないという問題がある。この問題を除去するために、通常 MCSCF 法を用いた励起状態計算では、状態平均 (SA) を取りながら MCSCF 波動関数を求める SA-MCSCF 法が用いられる [20, 21]。MCSCF で求める各状態に対し重み因子 (w_R) を導入する。

$$\begin{aligned} E^{\text{SA-MCSCF}} &= \sum_R w_R \langle \Psi_R | H | \Psi_R \rangle \\ &= \sum_R w_R \sum_{IJ} C_I^R C_J^R \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

ここで R は各状態を表し、 C_I^R は各状態の CI 係数である。重み因子は、

$$\sum_R w_R = 1 \quad (2.39)$$

を満たし、通常は各状態の寄与が等分になるように指定する。2 状態を求める (例えば基底状態と第一励起状態) のであれば、 $w_1 = 0.5, w_2 = 0.5$ のようにする。この状態平均された MCSCF エネルギーを変分的に決定する。

MCSCF 法では適切な配置を選択するためには、化学的な直感や重要な軌道を選ぶ必要があり、選択によって収束性や精度に大きな影響を与える。最も一般的な配置の選択は、完全活性空間 (CAS) アプローチ [22] である (または完全最適化反応空間 (FORS) [23] とも呼ばれる)。CASSCF 法では HF 計算で得られた MO を活性空間と不活性空間に分ける。活性 MO では全ての電子配置を考えるが、不活性 MO は 2 電子占有軌道か非占有軌道のどちらかとし、MCSCF 波動関数を決定する。活性空間の選別は手動で行う必要があり、また活性 MO 内では完全 CI を実行することになるので、あまり大きくすることはできない。

MCSCF 法は静的な電子相関が含まれているものの、相関エネルギーの大部分を計算できないことが知られている。軌道緩和の効果は通常電子相関をあまり取り込まず、相関エネルギーを得るためには、MO を固定したまま行列式を増やしたほうが効果的であるためである。MCSCF 法は、単配置の HF 波動関数で定性的に記述できないようなケースに、HF 波動関数を拡張して正しく記述できる結果を与えると考えられてる。

MCSCF 法で考慮できていない動的相関を取り込むために、多参照理論の枠組みに基づく摂動理論が展開されている [24–29]。これは HF 法に対する Møller-Plesset

摂動 (MP) 法に相当する。多参照状態に対するゼロ次ハミルトニアンを取り方は単配置の場合 (HF/MPn) と異なり唯一ではないので、いくつかの方法が提案されている。Rayleigh-Schrödinger 摂動論に基づく単状態多参照摂動法である多参照 Møller-Plesset 摂動 (MRMP) 法 [27, 30, 31] では、まず全ハミルトニアン H をゼロ次のハミルトニアン H_0 と摂動 V に分ける：

$$H = H_0 + V \quad (2.40)$$

ここで、

$$H_0 = |\Phi_\alpha\rangle E_\alpha^{(0)} \langle \Phi_\alpha| + \sum_k |\Phi_k\rangle E_k^{(0)} \langle \Phi_k| + \sum_q |\Phi_q\rangle E_q^{(0)} \langle \Phi_q| \quad (2.41)$$

Φ_α は CASSCF 参照状態、 Φ_q は CAS 外の単一行列式状態、 Φ_k は Φ_α に直交な多行列式状態を表す。これらのゼロ次のエネルギー $E_\alpha^{(0)}, E_k^{(0)}, E_q^{(0)}$ は

$$E_\lambda^{(0)} = \sum_i P_{ii}^\lambda \varepsilon_i, \quad \lambda = \alpha, k, q \quad (2.42)$$

ここで P_{ii}^λ は状態 λ に対する一電子密度行列である。軌道エネルギーは

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | F | \psi_j \rangle \quad (2.43)$$

ここで F は次式で与えられる一般化フック演算子である：

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} P_{kl}^\alpha \left[(ij|kl) - \frac{1}{2} (il|kj) \right] \quad (2.44)$$

カノニカル軌道の組 ϕ_i は非活性、活性、仮想準空間内で行列 F をブロック対角化することによって得られる。 α における 1 次摂動まで含めたエネルギー $E_\alpha^{(0-1)}$ は、

$$\begin{aligned} E_\alpha^{(0-1)} &= \langle \Phi_\alpha | H_0 | \Phi_\alpha \rangle + \langle \Phi_\alpha | V | \Phi_\alpha \rangle \\ &= \langle \Phi_\alpha | H | \Phi_\alpha \rangle \equiv E_\alpha^{\text{CAS}} \end{aligned} \quad (2.45)$$

となり、 α における CASSCF エネルギーに等しい。2 次の摂動項まで含めると、

$$E_\alpha^{\text{MRMP}(0-2)} = E_\alpha^{\text{CAS}} + \sum_q \frac{\langle \Phi_\alpha | V | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | V | \Phi_\alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (2.46)$$

ここで、 Φ_q は CAS 参照配置からの全 1,2 電子励起配置としている。MRMP 法は変分法と摂動法の長所を組み合わせた形になっている。言い換えると、静的な電

子相関と動的な電子相関を同時にバランスよく考慮でき、例えば解離を含めたポテンシャルエネルギー曲面の記述などに有用である。励起状態計算も参照となる CASSCF 波動関数を用意すれば容易に可能である。

MRMP 法は単状態の多参照摂動理論であるが、SA-CASSCF 関数を参照関数とし、複数の電子状態を同時に記述できるようにしたのが多配置擬縮退摂動 (MCQDPT) 法 [29] である。MCQDPT 法では CASSCF 波動関数に対する van Vleck 摂動をとり、有効ハミルトニアンを構築する。2 次摂動までの有効ハミルトニアンは

$$(H_{\text{eff}}^{\text{MCQDPT}(0-2)})_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | H | \Phi_\beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_q \left\{ \frac{\langle \Phi_\alpha | V | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | V | \Phi_\beta \rangle}{E_\beta^{(0)} - E_q^{(0)}} + \frac{\langle \Phi_\beta | V | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | V | \Phi_\alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_q^{(0)}} \right\} \quad (2.47)$$

第二量子化演算子を V に代入し、行列要素の代わりに分子積分と軌道エネルギーを用いてあらわに表記すると：

$$\begin{aligned} (H_{\text{eff}}^{\text{MCQDPT}(0-2)})_{\alpha\beta} = & E_\alpha^{\text{CAS}} \delta_{\alpha\beta} - \sum_{pq,B} \langle \Phi_\alpha | E_{pq} | \Phi_\beta \rangle C_B^\beta \sum_e \frac{u_{pe} u_{eq}}{\varepsilon_e - \varepsilon_q + \Delta E_{B\alpha}} \\ & - \sum_{pqrs,B} \langle \Phi_\alpha | E_{pq,rs} | \Phi_\beta \rangle C_B^\beta \left[\sum_e \frac{u_{pe} g_{eqrs}}{\varepsilon_e - \varepsilon_q + \varepsilon_r - \varepsilon_s + \Delta E_{B\alpha}} \right. \\ & + \left. \sum_e \frac{g_{pers} u_{eq}}{\varepsilon_e - \varepsilon_q + \Delta E_{B\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_e \frac{g_{parb} g_{aqbs}}{\varepsilon_a - \varepsilon_q + \varepsilon_b - \varepsilon_s + \Delta E_{B\alpha}} \right] \\ & - \sum_{pqrstu,B} \langle \Phi_\alpha | E_{pq,rs,tu} | \Phi_\beta \rangle C_B^\beta \sum_e \frac{g_{pers} g_{eqtu}}{\varepsilon_e - \varepsilon_q + \varepsilon_t - \varepsilon_u + \Delta E_{B\alpha}} \\ & + (\alpha \leftrightarrow \beta) \end{aligned} \quad (2.48)$$

ここで、

$$g_{pqrs} = (pq|rs) \quad (2.49)$$

$$u_{pq} = (h_{pq} - \delta_{pq} \varepsilon_p) - \sum_i^{\text{DOC}} (2g_{pqii} - g_{pii q}) \quad (2.50)$$

$$\Delta_{B\alpha} = E_B^{(0)} - E_\alpha^{(0)} \quad (2.51)$$

軌道のラベル i, a, e はそれぞれ、2 電子占有 (DOC)、活性、外部軌道を表し、添字 p, q, r, s, t, u は活性軌道のみで和を取る。この有効ハミルトニアンを対角化すれば、エネルギー固有値が得られる。

MCQDPT 法は理論的に MRMP 法を包括した形となっている。つまり参照関数に単一の CAS 波動関数を用い、求めるエネルギー状態を一つとすれば、同等の式が得られる。励起状態計算において、相互作用する複数の状態が近いエネルギーとなると擬縮退をおこし、MRMP 法では取り扱いが困難となるが、MCQDPT 法はこのような場合に特に有用である。

MRMP/MCQDPT 法と同等な理論としては、CASPT2 法 [25, 26]/MS-CASPT2 法 [28] や CASMP2 法 [24] などがある。活性空間の取り方で精度と計算コストが依存する点は、MCSCF と同様である。しかしながら、摂動的な取り扱いで動的な相関を取り込めるため、これらの手法は励起状態のエネルギーをよく再現し、ポテンシャルエネルギー曲線も妥当な記述を与える。また活性空間を適度に制限する方法として計算コストを軽減する方法などが提案されている [32–34]。

2.1.4 クラスタ展開法 (SAC/SAC-CI 法)[35]

高精度に多電子系の電子相関を取り扱う方法として、クラスタ展開法が知られている。Nakatsuji らによって提案された SAC および SAC-CI 法 [36–39] はその一種である。

一般に電子相関は主に非占有軌道への散乱を伴う電子衝突に由来する。多電子系では、2 電子衝突はよく起こるのであろうが、3 電子や 4 電子以上の電子衝突の確率は小さい上、例えば 4 電子衝突は 2 つの別の場所で起こった 2 電子励起として考えることが可能である。このような電子衝突を表す電子相関演算子の和を考えると、

$$T = \sum_I C_I T_I^\dagger \quad (2.52)$$

高次の衝突を含んだ波動関数は、

$$\Psi_g = \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots \right) \Psi_{\text{HF}} \quad (2.53)$$

ここで、 T^2, T^3 は 2 組、3 組の同時の衝突を表しており、 $\frac{1}{2}, \frac{1}{6}$ などの因子は衝突の組が区別できないことを表している。この式は、次式のように簡単に表される：

$$\Psi_g = \exp(T) \Psi_{\text{HF}} \quad (2.54)$$

これがクラスタ展開（もしくは、カップルドクラスタ；CC）法の基礎である。

この CC 法は CI 法と異なり，非線形な展開であることに注意が必要である。つまり CC 法の波動関数は S^2 の固有関数になっていない。

そこで SAC 法では，衝突演算子を系の対称性を満たすように，symmetry adapted な励起演算子 S_I^\dagger をとる：

$$S = \sum_I C_I S_I^\dagger \quad (2.55)$$

全対称で 1 重項閉殻における SAC 展開の波動関数は，

$$\Psi_g = \exp(S)\Psi_{\text{HF}} \quad (2.56)$$

のように表される。式 2.56 に変分原理を応用すると，次式が得られる：

$$\langle \Psi_g^{\text{SAC}} | H - E_g | \Psi_g^{\text{SAC}} \rangle = 0 \quad (2.57)$$

$$\langle \Psi_g^{\text{SAC}} | (H - E_g) S_I^\dagger | \Psi_g^{\text{SAC}} \rangle = 0 \quad (2.58)$$

ここで E_g は基底状態のエネルギーであり，これを解くことによって波動関数を得ることができる。

さらに基底状態 SAC 波動関数 Ψ_g^{SAC} に対して，励起状態の空間を張る関数系 $\{\Phi_K\}$ を定義すると：

$$\Phi_K = P R_K^\dagger \Psi_g^{\text{SAC}} \quad (2.59)$$

ここで， P は基底状態と直交になるような射影演算子

$$P = 1 - |\Psi_g^{\text{SAC}}\rangle\langle\Psi_g^{\text{SAC}}| \quad (2.60)$$

$\{R_K\}$ は励起状態の対称性を持つ励起演算子である。式 2.57, 2.58 より， Φ_K は

$$\langle \Phi_K | \Psi_g^{\text{SAC}} \rangle = 0 \quad (2.61)$$

$$\langle \Phi_K | H | \Psi_g^{\text{SAC}} \rangle = 0 \quad (2.62)$$

を満たす。したがって，励起状態の波動関数は，関数系 Φ_K の線形結合

$$\Psi_e^{\text{SAC-CI}} = \sum_K d_K \Phi_K \quad (2.63)$$

と表すことができ，これが SAC-CI 波動関数である。SAC 法と同様に， d_K を変分的もしくは非変分的に決定して励起状態の波動関数を得ることができる。また

Ψ_g^{SAC} と $\Psi_e^{\text{SAC-CI}}$ は励起状態が満たすべき条件 (式 2.2, 2.3) を満たしている。さらに、SAC-CI 展開は、基底状態の電子相関をもとに励起状態の電子相関を記述するために、通常の CI 展開よりも速い収束性をもつといった特長がある。

実際の SAC/SAC-CI 計算では、1 重項励起状態、3 重項励起状態だけでなく、2 重項のイオン化状態、電子付加状態、さらに 4-7 重項の計算が可能である [40, 41]。さらに効率的に計算を実施するために、配置選択法や演算子の選択が行われる。SAC-CI 法と同等の理論としては、CCLR 法 [42, 43], EOM-CC 法 [44] がある。

2.2 波動関数に対する解析

通常、量子化学計算では、エネルギー固有値の他に、正の電荷を持つ核の周りを負の電荷を持つ電子雲が広がっているという波動関数が得られる。実際の化学は「原子」とそれをつなぐ「結合」で考えられる。したがって、波動関数が与えられたときに、原子と電子密度がどれぐらい原子に割り当てられるのか、また 2 つの原子が結合しているのをどのように決定するのかという問題が生じる。

そこで、波動関数の情報を何らかの方法で分割するという解析手法が提案されている。注意しなければならないのは、原子の電荷などは観測可能量ではないということである。つまり、電子密度そのものは観測可能であるが、分子環境下における原子の電荷、結合の電子数といった量は観測できないため、一意に決定できない。そのため解析手法も唯一のものがあるわけではなく、多くの方法が提案されている。得られた結果も化学的直感や数値的安定性などの観点から妥当性を検討する必要がある。

2.2.1 電子密度解析

1 電子を含む単一の分子軌道からある点 \mathbf{r} における電子密度 ρ (電子の存在確率) は、

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.64)$$

で与えられる。分子軌道を基底関数の線形結合で表した上、全空間で積分し、さらに全ての占有軌道について和を取ると、

$$\begin{aligned} \sum_i^{N_{\text{occ}}} \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \sum_i^{N_{\text{occ}}} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \int \phi_\mu \phi_\nu^* d\mathbf{r} = \sum_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \\ &= N_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (2.65)$$

全電子数を与える。ここでこれを一般化し、各軌道に対する占有数 n を導入する。単一行列式波動関数であれば n は 0,1,2 のいずれかであるが、相関波動関数では非整数となりうる：

$$\begin{aligned} \sum_i^{N_{\text{orb}}} n_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \sum_{\mu\nu} \left(\sum_i^{N_{\text{orb}}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \right) S_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \\ &= N_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

ここで \mathbf{P} は密度行列、 \mathbf{S} は重なり行列である。

Mulliken 電子密度解析 (MPA) [45–48] では、この $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ 行列を用い、電子を原子ごとの寄与に分割する。対角要素 $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$ は AO ϕ_μ の電子数、非対角要素 $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ は ϕ_μ, ϕ_ν 間で共有している電子数と考え、それぞれに寄与を等分配する。結局原子 A の寄与は、

$$\rho_A^{\text{MPA}} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (2.67)$$

となる。原子 A の正味の電荷 q_A は核電荷 Z_A との差

$$q_A^{\text{MPA}} = Z_A - \rho_A^{\text{MPA}} \quad (2.68)$$

で与えられる。

一方、任意の α に対して

$$\begin{aligned} \sum \mathbf{P} \mathbf{S} &= N_{\text{elec}} \\ \sum \mathbf{S}^\alpha (\mathbf{P} \mathbf{S}) \mathbf{S}^{-\alpha} &= \mathbf{S}^\alpha N_{\text{elec}} \mathbf{S}^{-\alpha} \\ \sum \mathbf{S}^\alpha \mathbf{P} \mathbf{S}^{1-\alpha} &= N_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (2.69)$$

のような数学的操作を導入することもできる。ここで、 $\alpha = 1/2$ とすれば、Löwdin の対称直交化基底

$$\phi' = \mathbf{S}^{-1/2} \phi \quad (2.70)$$

を用いた解析となる。これを Löwdin 電子密度解析 (LPA) と呼ぶ [49]。LPA での原子 A の正味の電荷は、

$$q_A^{\text{LPA}} = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu} \quad (2.71)$$

で与えられる。

このような電子密度解析には、次のような問題が生じうる：(1) 対角要素が 2 以上になりうる。つまり 1 つの軌道に 2 つ以上の電子が入ることになってしまい、Pauli の原理を破る。(2) 非対角要素が負になる場合がある。2 つの基底関数間に「負」個の電子があることになり、非物理的な描像となってしまう。(3) 非対角要素を 2 軌道間で等分割する明確な理由がない。例えば、電気陰性度が大きく異なる原子間であっても均等に配分されてしまい、化学的な直感に反する。(4) 原子 A に属する基底関数で小さな指数を持つもの（例えば分散関数）は、原子 A の記述でなく、そこから離れたところの記述に使われる可能性がある。しかし電子密度は原子 A に属するものとして計算される。MPA では上記の問題が全て存在する。LPA では (1)-(3) の問題は解決されているが、(4) の問題はなお存在する。しかしながら LPA は、回転に対して普遍性がないことに注意が必要である。

\mathbf{P} と \mathbf{S} を用いて、結合の強さを表す情報、すなわち結合次数を定義することも可能である。Mayer の結合次数 [50, 51] では

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\nu\mu} \quad (2.72)$$

のようになる。Mayer の結合次数は多くの場合妥当な結合次数を与えるが、上記と同じ問題を抱えていることに注意が必要である。もちろん、電子密度解析と同様、結合次数解析も唯一のものがあるわけではない。

MPA や LPA 以外にも上記の問題を解決・改善するような多くの電子密度解析が提案されている。アプローチの一つに、電子密度を基底関数ではなく空間的な分割を行うことによって、原子の領域を決める方法がある。このとき、正味の電荷 (q_A) は

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

で決めることができる。ここで、 Ω は原子の領域である。 Ω の定義法はいくつかあるが、最も広く受け入れられているのは Bader によって提案された Atoms In

Molecules (AIM) 理論である [52]。AIM 理論は、電子密度のトポロジー、つまり 3 次元的な極大、極小、鞍点を用いたゼロフラックス面に基づいて解析される：

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.74)$$

ここで $\nabla\rho(\mathbf{r})$ は $\rho(\mathbf{r})$ の勾配ベクトル場、 \mathbf{n} は面上のユニタリーな規格化ベクトルである。物理的にゼロフラックス面は電子密度の全ての方向に対する最小を取り囲み、全ての原子で最大となるような分割である。このゼロフラックス面で空間を分割することによって、電子密度を原子ごとに分割することが可能である。AIM 法で求めた電荷は基底関数系にほとんど依存しない。しかし、得られた結果が化学的直感に合わないケースも多い。

Hirshfeld (または stockholder) の方法 [53] も、AIM と同様に空間分割のアプローチであるが、分子の電子密度 ρ_{mol} と架空分子の電子密度 ρ_{promol} を用いて決定される。 ρ_{promol} は、基底状態の原子の電子密度 ρ^{at} (通常は球面的に平均をとる) に対する和で定義される：

$$\rho_{\text{promol}}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{A}}^{\text{atoms}} \rho_{\text{A}}^{\text{at}}(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

空間の各点における実分子の電子密度 ρ_{mol} は、その点における promolecule 電子密度に対する原子電子密度の寄与の比 (重み因子)

$$w_{\text{A}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{A}}^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{promol}}(\mathbf{r})} \quad (2.76)$$

を用いて、

$$\rho_{\text{A}}^{\text{mol}} = w_{\text{A}}(\mathbf{r})\rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

のように表される。つまり、Hirshfeld 法での正味の電荷は

$$q_{\text{A}}^{\text{Hirshfeld}} = Z_{\text{A}} - \int w_{\text{A}}(\mathbf{r})\rho_{\text{mol}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.78)$$

となる。Hirshfeld 法と同様なアプローチとして、Voronoi 法 [54–56], Voronoi Deformation Density (VDD) 法 [57, 58] などがある。

別のアプローチとして、静電ポテンシャル (ESP) を利用する方法がある。点 \mathbf{r} における ESP は電子分布のみを反映する電子密度と異なり、核と電子の両方からの

寄与がある。全 ESP は核による項と電子による項の和で与えられる：

$$\phi_{\text{ESP}}(\mathbf{r}) = \sum_A^{\text{nuc}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.79)$$

ポテンシャルの第 1 項は核電荷と位置から簡単に計算できるが、第 2 項は電子密度、つまり波動関数の情報が必要である。ESP は分子間相互作用や分子認識過程を理論的に説明する手段としてよく用いられている。この計算により得られた静電ポテンシャルにフィットするように、点電荷を van der Waals 面上かその近くに置く。電荷を置く点の置き方により、CHelp 法 [59], CHelpG 法 [60], Merz-Kollman (MK) 法 [61] などの方法がある。

2.2.2 自然軌道 (NO) と自然原子軌道 (NAO), 自然結合軌道 (NBO)

k 次の縮約密度行列 γ_k は次のように定義される：

$$\gamma_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_k) = \frac{N_{\text{elec}}}{k} \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_k, \mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{elec}}}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{elec}}}) d\mathbf{r}_{k+1} \dots d\mathbf{r}_{N_{\text{elec}}} \quad (2.80)$$

通常、ハミルトニアンは 1 および 2 電子演算子なので、量子化学で重要になるのは 1 次、もしくは 2 次までである。1 次の縮約密度行列を座標 1 について積分すると、電子数 N_{elec} が得られる。また 1 次の縮約密度行列を対角化すると、

$$\gamma_1 \Theta = n \Theta \quad (2.81)$$

固有ベクトル Θ と固有値 n が得られ、これらはそれぞれ自然軌道 (NO) と占有数と呼ばれる。単一行列式 RHF 波動関数の場合、1 体の縮約密度行列は、フォック行列の形成で使われる密度行列と同一であり、NO は占有数が 0, 2 のいずれかである。MCSCF, CI, CC のような多行列式波動関数の場合、占有数は 0 から 2 までの非整数の値を取る。UHF 波動関数の場合も同様に非整数の占有数となる。

Löwdin により導入された NO は元々、完全 CI 波動関数の、つまり与えられた基底関数系でできる限り最良な密度行列を指す [62]。もしそのような NO を用いれば、CI 計算は最速で収束することが知られている。完全 CI でない、つまり電子相関を完全に考慮できていない計算で得られた NO では、収束性は厳密に保証され

ていない。しかしながら、通常の計算では全電子相関の大部分を検討できていると考えられるので、占有数はその軌道が重要かどうかを判断するのに用いられる。例えば MCSCF 法では、NO を用いて軌道を活性空間に含めるか否かの評価に用いられる。

NO の考え方をいれれば、原子もしくは分子軌道に電子を割り当てる、つまり原子ごとの電荷や結合を評価することが可能になる。Weinhold らによって提案された自然原子軌道 (NAO) は 1 体の縮約密度行列を用いて分子環境下にある「自然な」原子軌道の形を決めようとするものである [63–65]。つまり、ある原子 A に属する NAO $\{\theta^A\}$ は、原子縮約密度行列 γ_1^A の固有関数

$$\gamma_1^A \theta^A = n^A \theta^A \quad (2.82)$$

であり、与えられた波動関数に対する最大占有数を取る直交な原子軌道として求められる。また、同じ原子の NAO 間だけでなく、異なる原子間の NAO もまた直交になるように決定する：

$$\langle \theta_p^A | \theta_q^B \rangle = \delta_{pq} \delta_{AB} \quad (2.83)$$

実際には NAO は次のような操作で作成される。(1) 電子密度の原子ブロックごとに対角化を行い、非直交な “pre-NAO” $\{\tilde{\theta}^A\}$ を得る。

$$\langle \tilde{\theta}_p^A | \tilde{\theta}_q^A \rangle = \delta_{pq} \quad (2.84)$$

$$\langle \tilde{\theta}_p^A | \tilde{\theta}_q^B \rangle \neq 0 \quad (2.85)$$

占有数により、基底状態での純粋な (占有) AO に対応する自然最小基底 (NMB) と残りの (非占有) 自然 Rydberg 基底 (NRB) に分けられる。純粋な原子の場合ではこれらは占有数は 2 または 0 で、pre-NAO は「教科書」的な AO と対応する。しかし、分子環境下では他の中心にある軌道との重なりがあり、占有数も直接原子の電子密度とは対応しない。つまり pre-NAO は強占有な NMB と弱占有な NRB に分けられる。(2) 各中心の強占有な pre-NAO $\{\theta_{p,S}\}$ について、他の中心の全ての強占有 pre-NAO に直交になるようにする：

$$\langle \theta_{p,S}^A | \theta_{q,S}^B \rangle = \delta_{pq} \delta_{AB} \quad (2.86)$$

このとき、最大占有数の特徴を保ったまま直交化を行うようにするため、占有数加重対称直交化 (OWSO)[64] を導入する：

$$\{\theta_{p,s}\} = \mathbf{T}_{\text{OWSO}}\{\tilde{\theta}_{p,s}\} \quad (2.87)$$

このとき変換行列 \mathbf{T}_{OWSO} は、 $\tilde{\theta}$ の占有数、つまり

$$\tilde{n}_p = \langle \tilde{\theta}_p | \gamma_1 | \tilde{\theta}_p \rangle \quad (2.88)$$

を重み因子とし、元の $\tilde{\theta}$ と θ と間で平均二乗偏差が最小になるように決めるものである：

$$\sum_p \tilde{n}_p \int |\theta_p - \tilde{\theta}_p|^2 d\tau = \text{minimum} \quad (2.89)$$

ここで、各 p に対し $n_p = 1$ のようにすれば、式 2.89 は Löwdin の対称直交化に相当し、OWSO はこの最大類似性による一般化にあたる。(3) 各中心の弱占有 pre-NAO について、その中心の強占有 NAO と Gram-Schmidt の直交化を用いて直交になるようにする：

$$\{\theta'_{p,w}\} = \mathbf{T}_{\text{Schmidt}}\{\tilde{\theta}_{p,w}\} \quad (2.90)$$

(4) 弱占有 NAO について、他の中心にある全ての弱占有 NAO と、OWSO 手続きで直交化する：

$$\{\theta_{p,w}\} = \mathbf{T}_{\text{OWSO}}\{\theta'_{p,w}\} \quad (2.91)$$

これらの手続きを踏み最終的に得られた直交化基底を単に NAO と呼ぶ。通常 NMB は電子密度の 99% 以上の寄与を持ち、波動関数に対する非常にコンパクトな AO での表現になっている。また、回転に対して不変であることが証明されている。NAO 基底による密度行列の対角要素はちょうど軌道占有数であり：

$$n_p = \langle \theta_p | \gamma_1 | \theta_p \rangle \quad (2.92)$$

Löwdin の方法と同様に必ず $0 \leq n_p \leq 2$ 、つまり Pauli の原理を満たし、また基底関数系のサイズを大きくしても一定の値に収束するという特徴も知られている。ある中心の NAO について和を取ると原子の電子密度になり、

$$\rho_A^{\text{NPA}} = \sum_{p \in A} n_p = \sum_{p \in A} \langle \theta_p | \gamma_1 | \theta_p \rangle \quad (2.93)$$

MPA や LPA と同様に電子密度解析を行うことができる。NAO に基づく電子密度解析は自然電子密度解析 (NPA) [64, 65] と呼ばれ、NPA での原子 A の正味の電荷は、

$$q_A^{\text{NPA}} = Z_A - \rho_A^{\text{NPA}} \quad (2.94)$$

で与えられる。

NAO を用いて Lewis 構造に合うように (このときの電子構造を自然 Lewis 構造 (NLS) と呼ぶ)、電子対の結合様式を記述する局在化多中心軌道を求めて解析を行うのが自然結合軌道 (NBO) 解析 [65] である。実際には、全 N_{elec} 電子密度の最も取り得る Lewis 様記述を与えるように、NAO と同様に 1 電子縮約密度行列を用い、 $N_{\text{elec}}/2$ 個の電子対の局在化された最大占有数軌道の直交化基底を作成する。

まず、NAO の最適な線形結合を取って自然混成軌道 (NHO) h_A を作る：

$$h_A = \sum_p a_p \theta_p \quad (2.95)$$

NAO と同様に、NHO は全基底空間を張る完全直交系である。NHO のうち、ほぼ純粋な NAO の性質を持つ軌道、つまり占有数が 2 に近い (実際には占有数 > 1.999) 軌道を内殻 NBO とし、以下の検討からは外す。次に、単一の NHO からなる (占有数閾値 n_{thresh} 以上) 1 中心「孤立電子対 (非結合)」軌道と、

$$\ell_A = h_A \quad (2.96)$$

2 つの NHO の規格化された線形結合である 2 中心「結合」軌道

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (2.97)$$

に分類する。ここで、 a_A, a_B は分極係数で、 $a_A^2 + a_B^2 = 1$ を満たす。これらの係数は、($a_A = a_B$) であれば共有結合、($a_A > a_B$) であればイオン性結合に対応する。ただし、極端に分極した 2 中心 NBO ($a_A \gg a_B$) と、1 中心の ℓ_A ($a_A = 1, a_B = 0$) は区別がつかないことに注意する必要がある (通常 $a_A^2 \geq 0.95$ の場合は、1 中心軌道 ℓ_A として取り扱う)。同位相の Ω に対し、逆位相の「反結合」軌道

$$\Omega_{AB}^* = a_A h_A - a_B h_B \quad (2.98)$$

も作られる。この Ω_{AB}^* は非 Lewis 的であり、基底状態 NLS の記述には寄与しないが、電子授与、共鳴、分子間水素結合等に重要な役割を果たす。最後に、全ての残りの軌道を「Rydberg 様」1 中心 NBO r_A とする。この軌道も非 Lewis 的である。

実際に高占有数 1,2 中心軌道を決定するには、まず 2 原子ペアで構成される 2 中心密度行列 ${}^a\gamma_1^{AB}$ を考える。この密度行列は各原子の 1 中心密度行列 γ_1^A と非対角要素から成り、これを対角化して：

$${}^a\gamma_1^{ABa}\Omega_{AB} = {}^an_{AB}{}^a\Omega_{AB} \quad (2.99)$$

ただし、 ${}^an_{AB} \geq n_{\text{thresh}}$ となるような高占有数固有軌道 ${}^a\Omega$ を各原子について式 2.97 のように規格化混成寄与に分ける。ここで区別するために、 ${}^ah_{A(B)}$ を原子 A における原子 B 方向への混成寄与と表記する。2 中心軌道の候補を分子内の他の全原子を探索し、予備的な混成軌道 ${}^ah_{A(B)}, {}^ah_{A(C)}, \dots$ を得る。その間の重なりを取り除くため、対称直交化して最終的な直交 NHO 系 $h_{A(B)}$ を得る：

$$\sum_B \int |{}^ah_{A(B)} - h_{A(B)}|^2 d\tau = \text{minimum} \quad (2.100)$$

$$\langle h_{A(B)} | h_{A(C)} \rangle = 0 \quad (2.101)$$

結局、射影された 2 中心電子密度 ${}^h\gamma_1^{AB}$ の固有値問題に帰着され、

$${}^h\gamma_1^{AB}\Omega_{AB} = n_{AB}\Omega_{AB} \quad (2.102)$$

この固有関数と固有値はそれぞれ NBO Ω_{AB} および Ω_{AB}^* とそれらの占有数に対応する。実際は n_{thresh} を満たす 1 中心 l_A 電子密度を除去して (“depleting”) 2 中心 NBO を探索し、また n_{thresh} を変えて、それぞれの閾値での最適な、つまり高い占有数を取る Lewis 構造を探す。さらに、1,2 中心結合の探索で NBO の数が不十分な場合、すなわち内殻、非結合電子対、結合 NBO の占有数の和が電子数より大幅に小さい場合には、3 中心結合の探索も行われる。2 中心の場合と同様に 1 電子縮約密度行列から、1,2 中心の寄与を除去したあと、3 原子 \times 3 原子ブロック対角化して、3 中心結合および非結合 NBO τ_{ABC}, τ_{ABC}^* を得る。最も高い占有数の NLS となる NBO を最終的な結果とする。

第 2 章の参考文献

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, 1996), new edition.
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, 1999).
- [3] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley & Sons, 2000).
- [4] J. E. D. Bene, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **55**, 2236 (1971).
- [5] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [6] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, edited by D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995), p. 155.
- [7] M. E. Casida, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, edited by J. M. Seminario (Elsevier Science, Amsterdam, 1996), Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4.
- [8] C. Jamorski, M. E. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **104**, 5134 (1996).
- [9] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [10] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 573 (1997).
- [11] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).
- [12] S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 375 (1999).
- [13] S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 291 (1999).
- [14] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
- [15] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124**, 094105 (2006).
- [16] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 064109 (2006).
- [17] A. C. Wahl and G. Das, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer, III (Plenum Press, New York, 1977), vol. 3 of *Modern Theoretical*

- Chemistry*, pp. 51–78.
- [18] B. O. Roos, in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, edited by B. O. Roos (Springer-Verlag, 1992), vol. 58 of *Lecture Notes in Chemistry*.
- [19] M. W. Schmidt and M. S. Gordon, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
- [20] K. K. Docken and J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **57**, 4928 (1972).
- [21] J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **59**, 6424 (1973).
- [22] B. O. Roos, in *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, edited by K. P. Lawley (Wiley, Chichester, England, 1987), vol. 69, p. 399.
- [23] K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, M. M. Gilbert, and S. T. Elbert, *Chem. Phys.* **71**, 41 (1982).
- [24] J. J. W. McDouall, K. Peasley, and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **148**, 183 (1988).
- [25] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [26] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [27] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992).
- [28] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [29] H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **99**, 7983 (1993).
- [30] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 397 (1992).
- [31] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 59 (1993).
- [32] H. Nakano and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 90 (2000).
- [33] H. Nakano, J. Nakatani, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **114**, 1133 (2001).
- [34] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* **23**, 1166 (2002).
- [35] 波田雅彦, 中辻博, 「SAC-CI法の理論と応用」, 日本化学会編『季刊化学総説 No.46 高精度分子設計と新素材開発』, (学会出版センター, 2000).
- [36] H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).
- [37] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 362 (1978).
- [38] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 329 (1979).
- [39] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 334 (1979).

- [40] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 331 (1991).
- [41] H. Nakatsuji and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **98**, 7179 (1993).
- [42] H. Koch and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **93**, 3333 (1990).
- [43] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **93**, 3345 (1990).
- [44] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- [45] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [46] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1842 (1955).
- [47] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2338 (1955).
- [48] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2343 (1955).
- [49] P.-O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **5**, 185 (1970).
- [50] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 270 (1983).
- [51] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 396 (1985).
- [52] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [53] F. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
- [54] G. F. Voronoi and Z. Reine, *J. reine u. angew Math.* **134**, 198 (1908).
- [55] N. N. Medvedev, *J. Comput. Phys.* **67**, 223 (1986).
- [56] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [57] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. FonsecaGuerra, and E. J. Baerends, *Organometallics* **15**, 2923 (1996).
- [58] C. F. Guerra, J. W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **25**, 189 (2004).
- [59] L. E. Chirlian and M. M. Francl, *J. Comput. Chem.* **8**, 894 (1987).
- [60] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).
- [61] B. H. Besler, K. M. Merz, Jr., and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **11**, 431 (1990).
- [62] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [63] A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **78**, 4066 (1983).
- [64] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [65] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).

第 3 章 I_h 対称性分子の縮退軌道間励起におけるエネルギー準位と一般則

3.1 緒言

分子の対称性は化学的な性質を決める基本的な特徴である。幾何構造、基準振動、分子軌道 (MO)、電子状態は対称性によって支配される。例えば、電子状態間の遷移には選択律が存在し、対称性により許容・禁制遷移が決まるなど、同じ対称性に属する分子は構成原子が違っていてもよく似た傾向を持つことが知られている。また、対称性が高い分子は特徴的な性質を示すことが多い。特に無機錯体は有機分子よりも高次の対称性を持つものが多く、結晶場や配位子場などの視点でよく議論されている。配位子場理論は結晶場と MO 法の組み合わせで構築されており、遷移金属錯体の電子スペクトルや磁氣的性質の解釈に有用である。しかし配位子場理論では場の対称性は妥当に考慮されているものの、配位子場パラメータの解釈が難しく、パラメータの改良 [1] も不十分であったため、角重なり模型 (AOM) [2] やセラー結晶場 (CLF) 理論 [3] がよく用いられる。これらは経験的・半経験的 MO 法の枠組みから配位子場理論を構築したものであるが、やはり多くのパラメータが必要となるため、汎用的に用いるのは困難である。

近年、対称性の高い分子の励起状態に着目されている。励起状態は電子・エネルギー移動、光触媒など様々な現象にとって非常に重要であるが、さらに高対称性分子の場合、上述のように励起スペクトルの分裂や許容・禁制遷移の関係等に特徴的な傾向を示すためである。対称性の高い分子には多くの縮退軌道が存在するので、数個の励起状態が同じ縮退軌道間の励起配置を持つ。このような励起状態に関する理論的研究は主に励起スペクトルの帰属などに限られており、十分な解析がなされているとは言えない。これは無機錯体の分野での配位子場理論のような定性的な概念があまり構築されていないためである。このような背景のもと、筆者が所属している研究室では、縮退軌道間の励起状態準位の分裂やエネルギーに関して一般的な性質を定性的に議論するための方法、Frozen-Orbital Analysis (FZOA) を提案している [4–6]。FZOA は励起に関与する主配置のみを考慮する方法であり、単純化して検討することが可能になる。これまで $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ の対称性をもつ直線分子や、 T_d , O_h , C_{4v} 対称性をとる金属錯体に対して FZOA を用いた検討を行い、次のような

一般則を見いだした：(i) 縮退軌道間の励起においては最も高い励起準位が許容の励起である，(ii) そのような励起はほかの励起に比べエネルギーギャップが大きい。

本章では， I_h 対称性を持つ分子を検討した結果について報告する。 I_h 対称性を持つ分子の中でも，近年応用面からも着目されているものとして，バックミンスターフラレーン C_{60} や $(B_{12}H_{12})^{2-}$ が挙げられる。 C_{60} はよく知られているように I_h 対称性の構造をとり，その発見以来機能性分子として応用が期待され，数多くの研究がなされている。 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ もカゴ状分子として I_h 対称性の構造をとることが知られており，他元素を内包したり，触媒としての機能が報告されている。したがって，このような I_h 対称性を持つ分子の励起状態を定性的に理解することは非常に重要である。本研究ではこれら I_h 対称性分子， $(B_{12}H_{12})^{2-}$ ， C_{60} の縮退軌道間励起状態のエネルギー準位について，FZOA での定性的な解析と一電子励起配置間相互作用 (CIS) や symmetry adapted cluster(SAC)-CI [7–10] による計算との比較を行う。それにより，上記の一般則が成り立つことを確認し，化学において包括的なものであることを報告する。

3.2 理論と計算方法

まず FZOA [4] の概要を述べる。通常，縮退軌道間の励起には複数の励起配置が存在する。例えば，CO 分子 ($C_{\infty v}$) の価電子 π - π^* 励起を考えると，最高占有軌道 (HOMO) が 2 重，最低非占有軌道 (LUMO) が 2 重に縮退しているため， 2×2 の 4 種の状態が存在する。1 重項励起状態は，対称性を考慮すると

$$\Delta E(^1\Sigma^+) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ia} + 2K_{ia}) + \{2(ai|jb) - (ab|ij)\} \quad (3.1)$$

$$\Delta E(^1\Delta) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ia} + 2K_{ia}) - \{2(ai|jb) - (ab|ij)\} \quad (3.2)$$

$$\Delta E(^1\Delta) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ja} + 2K_{ja}) + \{2(aj|ib) - (ab|ij)\} \quad (3.3)$$

$$\Delta E(^1\Sigma^-) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ja} + 2K_{ja}) - \{2(aj|ib) - (ab|ij)\} \quad (3.4)$$

となる。ここで， i, j, \dots は占有軌道， a, b, \dots は非占有軌道を表し， ε は軌道エネルギー， J, K はそれぞれクーロンおよび交換積分， $(ai|jb)$ ， $(aj|ib)$ ， $(ab|ij)$ は 4 中心 2 電子積分である。対称性を考慮することにより， $\varepsilon_i = \varepsilon_j$ ， $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ ， $J_{ia} = J_{jb}$ となるが， $J_{ia} \neq J_{ja}$ である (K も同様)。3 重項励起状態に対しても，

$$\Delta E(^3\Sigma^+) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ia}) + \{-(ab|ij)\} \quad (3.5)$$

$$\Delta E(^3\Delta) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ia}) - \{-(ab|ij)\} \quad (3.6)$$

$$\Delta E(^3\Delta) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ja}) + \{-(ab|ij)\} \quad (3.7)$$

$$\Delta E(^3\Sigma^-) = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (-J_{ja}) - \{-(ab|ij)\} \quad (3.8)$$

となる。

FZOA では、上式をまとめて

$$\Delta E = A + B + C \quad (3.9)$$

としてエネルギー準位の分裂を検討する。A項は軌道エネルギー差、B項はクーロンおよび交換積分、C項は残りの項となる。A項はすべて同じ値をとるので、分裂に関与するのはBおよびC項である。B項により(Σ^- , Δ)と(Δ , Σ^+)と分かかれ、さらにC項によりそれぞれが分裂し、最終的には3つの状態が得られる。1重項と3重項を比較すると、1重項では交換タイプの積分が含まれるが、3重項では含まれない。 K_{ia} と K_{ja} 、また($ai|jb$)と($aj|ib$)との差は、 J_{ia} と J_{ja} の差に比べて値が大きいため、1重項励起状態では K_{ia} 、 K_{ja} 、($ai|jb$)、($aj|ib$)の値によって各状態のエネルギー準位の相対関係が決まる。これら積分の値は各軌道の重なりのおよび大きさによって決まるが、 i 軌道と a 軌道の重なりの方が j 軌道と a 軌道の重なりよりも大きいため、一般に $K_{ia} > K_{ja}$ 、($ai|jb$) > ($aj|ib$)が成り立つ。したがって、1重項励起状態では、

$$\Delta E(^1\Sigma^+) \gg \Delta E(^1\Delta) > \Delta E(^1\Sigma^-) \quad (3.10)$$

という関係が成立する。一方、3重項励起状態ではこれらの積分が含まれないため、

$$\Delta E(^3\Sigma^+) < \Delta E(^3\Delta) < \Delta E(^3\Sigma^-) \quad (3.11)$$

という関係が成り立ち、分裂幅も小さい。ここで重要な点は、これらの関係は分子軌道の対称性と性質のみによって導かれたものであるということである。同様の関係は、他の直線分子の π - π^* 励起や、対称性の異なる MoF_6 (O_h)、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (O_h)、 MoF_4 (C_{4v})でも成立する。これら積分や励起エネルギーの数値、実験値との比較については文献[4-6]にある。さらにこれらの状態の波動関数を定式化し、遷移モーメントを求めることも可能である。

本研究では、 $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ 、 C_{60} について検討する。Hartree-Fock (HF) 法による基底状態計算はHONDO[11]を用いて行った。FZOAの計算は、オリジナルのプログ

ラムを用いた。また、比較検討のため SAC-CI 法 [7-10] を用いた励起状態計算も行った。SAC-CI および CIS の計算には SAC/SAC-CI プログラム [12] を用いた。基底関数は、 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ の計算では B,H とともに cc-pVDZ [13], C_{60} の計算では C に STO-3G [14] を用いた。 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ の構造は HF 法で最適化し、B-B 間距離は 1.821 Å, B-H 間距離は 1.194 Å である。 C_{60} ではすべての CC 間距離を 1.42 Å とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 $(B_{12}H_{12})^{2-}$

$(B_{12}H_{12})^{2-}$ は図 3.1 に示したようなカゴ状構造をとり、HOMO, LUMO とも 4 重縮退となる。縮退 HOMO の I_h 点群での既約表現は G_u , LUMO では G_g となる。各縮退 HOMO の D_{2h} 点群対称性での指標はそれぞれ $a_u, b_{1u}, b_{2u}, b_{3u}$, 縮退 LUMO ではそれぞれ $a_g, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}$ となり、MO との対応関係は図 3.1 に示した。これら縮退軌道間の励起は、

$$G_u(4) \times G_g(4) = A_u(1) + T_{1u}(3) + T_{2u}(3) + G_u(4) + H_u(5) \quad (3.12)$$

となり $A_u, T_{1u}, T_{2u}, G_u, H_u$ の 5 種が存在する。ここで括弧内の値はそれぞれの個数である。この 5 つの状態の励起エネルギーを FZOA, CIS, SAC-CI で計算し

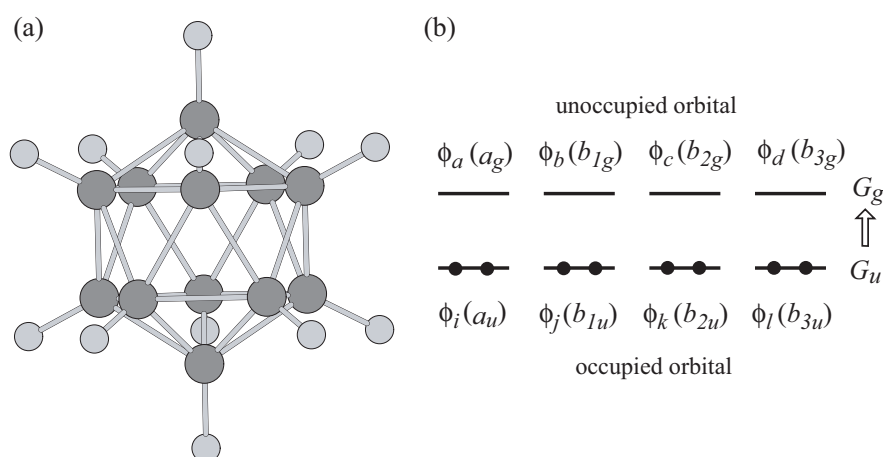


図 3.1 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ (a) I_h 構造, (b) 縮退占有, 非占有軌道

表 3.1 FZOA, CIS, SAC-CI 法による $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ の縮退軌道間 1 重項励起状態のエネルギー (in eV)

	FZOA	CIS	SAC-CI
T_{1u}^a	12.06	10.18	9.76
T_{2u}	9.26	8.93	8.79
G_u	9.15	8.82	8.53
H_u	8.84	8.53	8.43
A_u	8.77	8.29	8.27

^a dipole allowed

表 3.2 Bethe の対称低下法による $I_h \rightarrow D_{2h}$ 点群対称性低下と既約表現

I_h	D_{2h}
T_{1u}	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
T_{2u}	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
G_u	$A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
H_u	$A_u + A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
A_u	A_u

た結果を表 3.1 に示す。FZOA の結果は CIS や SAC-CI と一致せず、定量的な結果を与えない。これは FZOA は CIS 計算で活性空間を制限したことに対応することからも分かる。しかし 1 重項励起状態の順番は FZOA, CIS, SAC-CI とともに $T_{1u} \gg T_{2u} > G_u > H_u > A_u$ となっていることが分かる。つまり T_{1u} が大きくスプリットしてかつ最も大きい励起エネルギーとなるという定性的な傾向は方法論によらず一定であり、これは従来の研究結果ともよく一致する。

次に、1 重項励起状態の各準位に対して FZOA を用いて波動関数を決定する。この際 Bethe の対称低下法により、 I_h 点群対称性を D_{2h} 点群に落として検討した。表 3.2 に I_h 点群 $\rightarrow D_{2h}$ 点群における既約表現の対応関係をまとめた。これにより $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ の FZOA による波動関数は次のようになる：

$$A_u : \Psi(A_u) = \frac{1}{2} (\Phi_i^a + \Phi_j^b + \Phi_k^c + \Phi_l^d) \quad (3.13)$$

$$T_{1u} : \Psi(B_{1u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^b + \Phi_j^a + \Phi_k^d + \Phi_l^c) \quad (3.14)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^c + \Phi_j^d + \Phi_k^a + \Phi_l^b) \quad (3.15)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^d + \Phi_j^c + \Phi_k^b + \Phi_l^a) \quad (3.16)$$

$$T_{2u} : \Psi(B_{1u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^b + \Phi_j^a - \Phi_k^d - \Phi_l^c) \quad (3.17)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^c + \Phi_j^d - \Phi_k^a - \Phi_l^b) \quad (3.18)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{2} (\Phi_i^d + \Phi_j^c - \Phi_k^b - \Phi_l^a) \quad (3.19)$$

$$G_u : \Psi(A_u) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3\Phi_i^a - \Phi_j^b - \Phi_k^c - \Phi_l^d) \quad (3.20)$$

$$\Psi(B_{1u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Phi_i^b - \Phi_j^a - \sqrt{5}\Phi_k^d + \sqrt{5}\Phi_l^c) \quad (3.21)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Phi_i^c - \sqrt{5}\Phi_j^d - \Phi_k^a + \sqrt{5}\Phi_l^b) \quad (3.22)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Phi_i^d + \sqrt{5}\Phi_j^c - \sqrt{5}\Phi_k^b - \Phi_l^a) \quad (3.23)$$

$$H_u : \Psi(A_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_k^c - \Phi_l^d) \quad (3.24)$$

$$\Psi(A_u) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_j^b - \Phi_k^c - \Phi_l^d) \quad (3.25)$$

$$\Psi(B_{1u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\sqrt{5}\Phi_i^b - \sqrt{5}\Phi_j^a + \Phi_k^d - \Phi_l^c) \quad (3.26)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\sqrt{5}\Phi_i^c + \Phi_j^d - \sqrt{5}\Phi_k^a - \Phi_l^b) \quad (3.27)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\sqrt{5}\Phi_i^d + \Phi_j^c + \Phi_k^b - \sqrt{5}\Phi_l^a) \quad (3.28)$$

ここで、 Φ_i^a は MO ϕ_i から ϕ_a への symmetry-adapted な一電子励起配置関数 (configuration state function) である。この波動関数から得られる FZOA による 1 重項励起状態のエネルギーは、次のようになる：

$$\begin{aligned} \Delta E(^1T_{1u}) = \Delta\varepsilon + & \left\{ \frac{1}{2} (-J_{ib} + 2K_{ib}) + \frac{1}{2} (-J_{kd} + 2K_{kd}) \right\} \\ & + \left[\frac{1}{2} \{-(ij|ba) + 2(ib|aj)\} + \frac{1}{2} \{-(kl|dc) + 2(kd|cl)\} \right] \end{aligned}$$

$$+2 \{-(ik|db) + 2(ib|dk)\} \Big] \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1T_{2u}) = \Delta \varepsilon + & \left\{ \frac{1}{2} (-J_{ib} + 2K_{ib}) + \frac{1}{2} (-J_{kd} + 2K_{kd}) \right\} \\ & + \left[\frac{1}{2} \{-(ij|ba) + 2(ib|aj)\} + \frac{1}{2} \{-(kl|dc) + 2(kl|cl)\} \right. \\ & \left. -2 \{-(ik|db) + 2(ib|dk)\} \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1G_u) = \Delta \varepsilon + & \left\{ \frac{3}{4} (-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{1}{4} (-J_{jb} + 2K_{jb}) \right\} \\ & + \left[-\frac{3}{2} \{-(ij|ba) + 2(ia|bj)\} + \frac{1}{4} \{-(jk|cb) + 2(jb|ck)\} \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\Delta E(^1H_u) = \Delta \varepsilon + (-J_{jb} + 2K_{jb}) + \{-(jk|cb) + 2(jb|ck)\} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1A_u) = \Delta \varepsilon + & \left\{ \frac{1}{4} (-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{3}{4} (-J_{jb} + 2K_{jb}) \right\} \\ & + \left[\frac{3}{2} \{-(ij|ba) + 2(ia|bj)\} + \frac{3}{2} \{-(jk|cb) + 2(jb|ck)\} \right] \end{aligned} \quad (3.33)$$

ここで、前節で述べたように対称性を考慮して表式化を行っている。また、 $\Delta \varepsilon$ は軌道エネルギー差であり、式 3.9 での A 項である。その他の項も、クーロン及ぶ交換積分に基づく B 項、および 4 中心 2 電子積分に基づく C 項に対応している。

エネルギー準位は、 B 項により (T_{1u}, T_{2u}) と G_u, H_u, A_u の 4 種に分裂し、さらに C 項により T_{1u}, T_{2u} も分裂し 5 種になることが分かる。3 重項励起準位のエネルギーに対しても、同様にして、

$$\begin{aligned} \Delta E(^3T_{1u}) = \Delta \varepsilon + & \left\{ -\frac{1}{2} J_{ib} - \frac{1}{2} J_{kd} \right\} \\ & + \left\{ -\frac{1}{2} (ij|ba) - \frac{1}{2} (kl|dc) - 2(ik|db) \right\} \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^3T_{2u}) = \Delta \varepsilon + & \left(-\frac{1}{2} J_{ib} - \frac{1}{2} J_{kd} \right) \\ & + \left\{ -\frac{1}{2} (ij|ba) - \frac{1}{2} (kl|dc) + 2(ik|db) \right\} \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\Delta E(^3G_u) = \Delta \varepsilon + \left(-\frac{3}{4} J_{ia} - \frac{1}{4} J_{jb} \right) + \left\{ \frac{3}{2} (ij|ba) - \frac{1}{4} (jk|cb) \right\} \quad (3.36)$$

$$\Delta E(^3H_u) = \Delta\varepsilon + (-J_{jb}) + \{-(jk|cb)\} \quad (3.37)$$

$$\Delta E(^3A_u) = \Delta\varepsilon + \left(-\frac{1}{4}J_{ia} - \frac{3}{4}J_{jb}\right) + \left\{-\frac{3}{2}(ijlba) - \frac{3}{2}(jk|cb)\right\} \quad (3.38)$$

という表式が得られる。3重項励起状態においても、 B 項により (T_{1u}, T_{2u}) と、 G_u, H_u, A_u の4種に分裂し、さらに C 項により T_{1u}, T_{2u} も分裂し5種になることが分かる。

さらに励起エネルギーの準位について検討するため、FZOAによる励起エネルギー (式 3.29–3.33) の各項について、積分値をまとめた結果を表 3.3 に示す。ただし、比較を簡単にするため、 B 項はクーロン積分 J と交換積分 K 、 C 項は (occ, occ'|vir, vir') と (occ, vir|occ', vir') タイプの積分にまとめて示した。まず B 項をみると、クーロン積分 J はどの励起状態準位でも約 5.70–5.79 eV となり、準位にはあまり依存しない。これは、FZOAでのクーロン積分は $AO \phi_i \phi_i^*$ 、および $\phi_a \phi_a^*$ の電子密度の空間的な重なりであり、その積分値は空間的な距離に大きく依存する。一方、交換積分 K は (T_{1u}, T_{2u}) では約 0.60 eV なのに対し、 G_u, H_u, A_u は約 0.12–0.16 eV となり、大きな違いが見られる。これは K_{ja} が K_{ia} や K_{jb} より大きいことを意味しており、交換積分では対称性の異なる MO 同士の寄与が大きいことを示唆している。結局、 B 項全体としては、縮退 (T_{1u}, T_{2u}) と擬縮退の (G_u, H_u, A_u) の組に分かれることになる。 C 項では、(occ, occ'|vir, vir') タイプの積分の寄与は比較的小さいが、(occ, vir|occ', vir') タイプの積分の寄与が大きいことが分かる。特に T_{1u} では約 1.13 eV と大きい正の値となり、 T_{2u} では約 -0.30 eV と負の値をとる。これにより、 C 項全体では、 T_{1u} が約 2.16 eV と大きく正に、 T_{2u} は -0.61 eV と負になっており、 T_{1u}, T_{2u} は C 項で大きく分裂することが分かる。一方、 G_u は 0.19 eV と正に、 H_u, A_u はそれぞれ -0.16, -0.20 eV と負になり、分裂幅は比較的小さい。FZOAによる1重項励起のエネルギー準位とその遷移モーメント、および3重項励起のエネルギー準位について表 3.4 に、また1重項励起準位のFZOAによる分裂の様子を図 3.2 に示した。表 3.4 および図 3.2 から、 T_{1u} の分裂が大きく、他の準位とのエネルギーギャップが大きいことが分かる。また、遷移モーメントは T_{1u} のみ値を持っており、 T_{1u} が許容遷移であることを確認できる。

3重項励起のエネルギー準位についても表 3.4 に示す。どの準位も 8.56–8.74 eV となり、その幅は約 0.2 eV と小さい。また、順番も1重項励起とは異なっている。3重項励起の積分値を調べるためには、表 3.3 の B 項におけるクーロン積分 J と C

表 3.3 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ の励起状態に対する FZOA による積分値

State	A Term (eV)		B Term (eV)		C Term (eV)		
	$J_{occ,vir}$	Total	$K_{occ,vir}$	Total	(occ, occ vir, vir')	(occ, vir occ', vir')	Total
T_{1u}					0.0830	1.1252	2.1674
T_{2u}					0.0095	-0.3007	-0.6109
G_u					-0.0068	0.0952	0.1973
H_u					-0.0544	-0.1088	-0.1633
A_u					0.1020	-0.0468	-0.1956

表 3.4 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ の励起状態に対する FZOA による励起エネルギーと遷移モーメント

State	Singlet		Triplet	
	Excitation Energy (eV)	Transition dipole $\langle \Phi_{occ}^{vir} r 0 \rangle$	Excitation Energy (eV)	Excitation Energy (eV)
T_{1u}	12.06	1.2713	8.56	8.56
T_{2u}	9.26	0.0000	8.63	8.63
G_u	9.15	0.0000	8.74	8.74
H_u	8.84	0.0000	8.72	8.72
A_u	8.77	0.0000	8.59	8.59

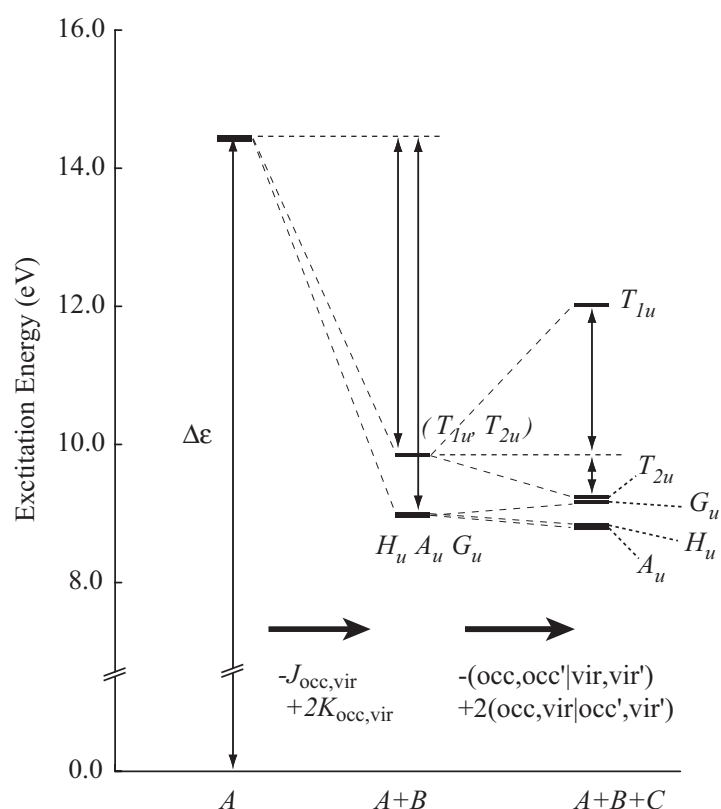


図 3.2 FZOA による $(B_{12}H_{12})^{2-}$ の 1 重項励起におけるエネルギー準位分裂

項における $(occ, occ'|vir, vir')$ のみを考えればよい。つまり、上述のように B 項は準位によってあまり変わらず、 C 項の寄与は小さい。そのため、3 重項励起では分裂幅が小さくなる。

3.3.2 C_{60}

図 3.3 に示すように、 C_{60} は I_h 構造をとる。 C_{60} は HOMO-1 が 5 重縮退、HOMO が 5 重縮退、LUMO が 3 重縮退、LUMO+1 が 3 重縮退となり、縮退軌道はそれぞれ H_g, H_u, T_{1u}, T_{1g} 既約表現に属する。また、これらの軌道の D_{2h} 対称性での表現は、HOMO-1 では $a_g, a_g, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}$ 、HOMO では $a_u, a_u, b_{1u}, b_{2u}, b_{3u}$ 、LUMO では b_{1u}, b_{2u}, b_{3u} 、LUMO+1 では b_{1g}, b_{2g}, b_{3g} に対応する。これらと MO との対応関係も図 3.3 に示した。これら縮退軌道間励起は HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO+1 の 3 種が考えられる。縮退軌道間励起は、HOMO→LUMO

では,

$$H_u(5) \times T_{1u}(3) = T_{1g}(3) + T_{2g}(3) + G_g(4) + H_g(5) \quad (3.39)$$

HOMO-1→LUMO では,

$$H_g(5) \times T_{1u}(3) = T_{1u}(3) + T_{2u}(3) + G_u(4) + H_u(5) \quad (3.40)$$

HOMO→LUMO+1 では,

$$H_u(5) \times T_{1g}(3) = T_{1u}(3) + T_{2u}(3) + G_u(4) + H_u(5) \quad (3.41)$$

となり (括弧内の数字はそれぞれの個数である), どの励起でも T_1, T_2, G, H の 4 つの異なる状態が存在する。また HOMO→LUMO は ungerade 同士なので禁制励起, HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO+1 は gerade, ungerade 間の遷移であるから許容である。

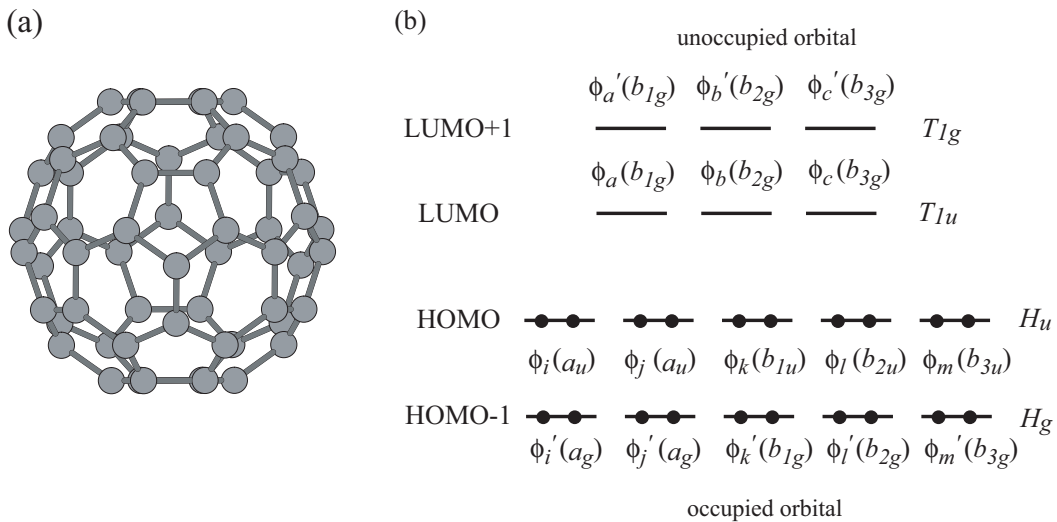


図 3.3 C₆₀ の (a) I_h 構造, (b) 縮退占有, 非占有軌道

1 重項縮退軌道間励起エネルギーを FZOA および CIS 法で計算した結果を表 3.5 に示す。HOMO→LUMO 励起をみると, FZOA では T_{1g}, T_{2g}, G_g が 3.9–4.1 eV なのに対し, H_g はそれらから 0.8 eV 程度のギャップが存在する。CIS でも H_g が一番高い準位で, 他の準位よりギャップが大きい。HOMO→LUMO+1 励起では, FZOA による励起エネルギーは T_{2u}, G_u, H_u が 5.7–5.9 eV なのに対し, 許容である T_{1u} は 6.91 eV で, 他の準位より 1 eV ほど高い。CIS でも, T_{1u} が 6.25 eV で

表 3.5 FZOA, CIS 法による C_{60} の縮退軌道間 1 重項励起状態のエネルギー (in eV)

	FZOA	CIS
HOMO (H_u) \rightarrow LUMO (T_{1u})		
H_g	4.80	4.41
G_g	4.08	3.74
T_{2g}	3.99	3.65
T_{1g}	3.88	3.41
HOMO (H_u) \rightarrow LUMO+1 (T_{1g})		
T_{1u}^a	6.91	6.25
T_{2u}	5.90	4.57
G_u	5.78	4.86
H_u	5.66	4.85
HOMO-1 (H_g) \rightarrow LUMO (T_{1u})		
T_{1u}^a	7.71	6.90
G_u	6.14	5.84
H_u	6.10	6.08
T_{2u}	6.08	6.51

^a dipole allowed

他の 3 準位が 4.6–4.9 eV となっており、同様の傾向を示していることがわかる。HOMO-1 \rightarrow LUMO 励起では、FZOA による励起エネルギーは T_{2u} , G_u , H_u が約 6.1 eV なのに対し、許容である T_{1u} は 7.71 eV であり、他の準位と比べ 1.7 eV ほど高い。CIS では、 G_u , H_u が 5.8–6.1 eV, T_{2u} は 6.51 eV, 許容である T_{1u} は 6.90 eV で、励起準位の中で最も高い傾向は変わらない。以上の結果が示すように、許容遷移である HOMO \rightarrow LUMO+1, HOMO-1 \rightarrow LUMO 励起ともに、許容である T_{1u} のエネルギー準位が最も高く、また他の準位よりもギャップが大きくなっている。一方、禁制励起である HOMO \rightarrow LUMO ではこのような傾向はみられない。

C_{60} に対しても前節と同様のアプローチにより解析を行う。以下では、HOMO-1 \rightarrow LUMO について考察する。Bethe の対称低下法 (表 3.2) により D_{2h} 点群での 1 重項励起状態の T_{1u} , T_{2u} , G_u , H_u エネルギー準位に対する波動関数は以下のようになる：

$$T_{1u} : \Psi(B_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\sqrt{3}\Phi_i^c + \sqrt{3}\Phi_m^b + \sqrt{2}\Phi_i^a + \sqrt{2}\Phi_j^a \right) \quad (3.42)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\sqrt{3}\Phi_m^a + \sqrt{3}\Phi_k^c + \sqrt{2}\Phi_i^b + \sqrt{2}\Phi_j^b \right) \quad (3.43)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\sqrt{3}\Phi_k^b + \sqrt{3}\Phi_l^a + \sqrt{2}\Phi_i^c + \sqrt{2}\Phi_j^c \right) \quad (3.44)$$

$$T_{2u} : \Psi(B_{1u}) = \frac{1}{2\sqrt{10}} \left\{ \sqrt{2}(\sqrt{5}-1)\Phi_l^c - \sqrt{2}(\sqrt{5}+\sqrt{1})\Phi_m^b \right. \\ \left. + (\sqrt{5}+\sqrt{3})\Phi_i^a - (\sqrt{5}-\sqrt{3})\Phi_j^a \right\} \quad (3.45)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{2\sqrt{10}} \left\{ \sqrt{2}(\sqrt{5}-1)\Phi_m^a - \sqrt{2}(\sqrt{5}+\sqrt{1})\Phi_c^k \right. \\ \left. + (\sqrt{5}+\sqrt{3})\Phi_i^b - (\sqrt{5}-\sqrt{3})\Phi_j^b \right\} \quad (3.46)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{2\sqrt{10}} \left\{ \sqrt{2}(\sqrt{5}-1)\Phi_k^b - \sqrt{2}(\sqrt{5}+\sqrt{1})\Phi_l^a \right. \\ \left. + (\sqrt{5}+\sqrt{3})\Phi_i^c - (\sqrt{5}-\sqrt{3})\Phi_j^c \right\} \quad (3.47)$$

$$G_u : \Psi(A_u) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Phi_k^a + \Phi_l^b + \Phi_m^c \right) \quad (3.48)$$

$$\Psi(B_{1u}) = \frac{1}{4\sqrt{15}} \left\{ 2(3+\sqrt{5})\Phi_l^c + 2(3-\sqrt{5})\Phi_m^b \right. \\ \left. + \sqrt{2}(\sqrt{5}-3\sqrt{3})\Phi_i^a - \sqrt{2}(\sqrt{5}+3\sqrt{3})\Phi_j^a \right\} \quad (3.49)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{4\sqrt{15}} \left\{ 2(3+\sqrt{5})\Phi_m^a + 2(3-\sqrt{5})\Phi_c^k \right. \\ \left. + \sqrt{2}(\sqrt{5}-3\sqrt{3})\Phi_i^b - \sqrt{2}(\sqrt{5}+3\sqrt{3})\Phi_j^b \right\} \quad (3.50)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{4\sqrt{15}} \left\{ 2(3+\sqrt{5})\Phi_k^b + 2(3-\sqrt{5})\Phi_l^a \right. \\ \left. + \sqrt{2}(\sqrt{5}-3\sqrt{3})\Phi_i^c - \sqrt{2}(\sqrt{5}+3\sqrt{3})\Phi_j^c \right\} \quad (3.51)$$

$$H_u : \Psi(A_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_k^a - \Phi_l^b \right) \quad (3.52)$$

$$\Psi(A_u) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\Phi_k^a + \Phi_l^b - 2\Phi_m^c \right) \quad (3.53)$$

$$\Psi(B_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\sqrt{2}\Phi_l^c - \sqrt{2}\Phi_m^b + \Phi_i^a - \Phi_j^a \right) \quad (3.54)$$

$$\Psi(B_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\sqrt{2}\Phi_m^a - \sqrt{2}\Phi_k^c + \Phi_i^b - \Phi_j^b \right) \quad (3.55)$$

$$\Psi(B_{3u}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\sqrt{2}\Phi_k^b - \sqrt{2}\Phi_l^a + \Phi_i^c - \Phi_j^c \right) \quad (3.56)$$

なお, T_{1g}, T_{2g}, G_g, H_g も同じ式となる。この波動関数から FZOA による各 1 重項励起状態のエネルギー表式を導出すると次のようになる：

$$\begin{aligned} \Delta E(^1T_{1u}) = \Delta\varepsilon + & \left\{ \frac{2}{5}(-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{3}{5}(-J_{lc} + 2K_{lc}) \right\} \\ & + \left[\frac{2}{5} \{-(ij|aa) + 2(ia|aj)\} + \frac{3}{5} \{-(lm|bc) + 2(lc|bm)\} \right. \\ & \left. + \frac{4}{5\sqrt{6}} \{-(il|ca) + 2(ia|cl)\} \right] \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1T_{2u}) = \Delta\varepsilon + & \left\{ \frac{2}{5}(-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{3}{5}(-J_{lc} + 2K_{lc}) \right\} \\ & + \left[-\frac{1}{10} \{-(ij|aa) + 2(ia|aj)\} - \frac{2}{5} \{-(lm|bc) + 2(lc|bm)\} \right. \\ & \left. - \frac{1}{5\sqrt{6}} \{-(il|ca) + 2(ia|cl)\} \right] \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1G_u) = \Delta\varepsilon + & \left\{ \frac{8}{15}(-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{7}{15}(-J_{lc} + 2K_{lc}) \right\} \\ & + \left[\frac{11}{30} \{-(ij|aa) + 2(ia|aj)\} + \frac{2}{15} \{-(lm|bc) + 2(lc|bm)\} \right. \\ & \left. - \frac{3}{5\sqrt{6}} \{-(il|ca) + 2(ia|cl)\} \right] \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(^1H_u) = \Delta\varepsilon + & \left\{ \frac{1}{3}(-J_{ia} + 2K_{ia}) + \frac{2}{3}(-J_{lc} + 2K_{lc}) \right\} \\ & + \left[-\frac{1}{3} \{-(ij|aa) + 2(ia|aj)\} - \frac{1}{6} \{-(lm|bc) + 2(lc|bm)\} \right] \end{aligned} \quad (3.60)$$

ここで, $\Delta\varepsilon$ は軌道エネルギー差であり, 式 3.9 における A 項である。その他の項も, クーロン及ぶ交換積分に基づく B 項と 4 中心 2 電子積分に基づく C 項に対応している。 B 項により (T_{1u}, T_{2u}) と G_u, H_u の 3 種に分裂し, さらに C 項により T_{1u}, T_{2u} も分裂し, 最終的に 4 つの状態が得られることが分かる。3 重項励起状態においても同様に表式化できる。

さらに, FZOA による励起エネルギー (式 3.57–3.60) の各項について, 積分値をまとめた結果と遷移モーメントを表 3.3 に示す。前節と同様に B 項はクーロン積分 J と交換積分 K , C 項は (occ, occ'|vir, vir') と (occ, vir|occ', vir') タイプの積分にまとめて示した。 B 項のうち T_{1u}, T_{2u}, G_u 準位は表式は異なるが, いずれも

表 3.6 C_{60} の HOMO-1 \rightarrow LUMO 励起状態に対する FZOA による積分値と遷移モーメント

State	A Term (eV)		B Term (eV)		C Term (eV)			Transition dipole $\langle \Psi_{\text{occ}}^{\text{vir}} r 0 \rangle$
	$J_{\text{occ,vir}}$	$K_{\text{occ,vir}}$	Total	(occ, occ' vir, vir')	(occ, vir occ', vir')	Total		
T_{1u}	-3.71615	0.76719	-2.94896	-0.12584	1.31004	1.18420	2.01952	
G_u	-3.75582	0.79659	-2.95923	-0.09116	-0.27964	-0.37080	0.00000	
H_u	-3.71018	0.71922	-2.99096	0.14673	-0.52845	-0.38173	0.00000	
T_{2u}	-3.67349	0.71380	-2.95969	0.07027	-0.50194	-0.43167	0.00000	

-2.95 から -2.96 eV の範囲の値を取り、非常に近い。これらに比べ H_u は -2.99 eV と少し寄与が大きい。 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ と同様に、 B 項の寄与のほとんどはクーロン積分であることが分かる。 C 項では、 $(occ, occ'|vir, vir')$ タイプの積分の寄与は比較的小さいが、 $(occ, vir|occ', vir')$ タイプの積分の寄与が大きいことが分かる。これも $(B_{12}H_{12})^{2-}$ での考察と一致する。しかし、 C 項では各準位の傾向は異なり、 T_{2u}, G_u, H_u はいずれも -0.37 から -0.43 eV と負の寄与であるのに対し、 T_{1u} のみが約 1.18 eV と正の寄与である。結局、 B 項が各準位でほとんど変わらず、 C 項がこのような傾向を示すために、 T_{1u} と他の準位とのギャップが大きくなることが示唆される。また T_{1u} のみが遷移モーメントに値をもっている。このように、 C_{60} の HOMO-1→LUMO 励起においても、一般則が成立している。

この HOMO-1→LUMO の結果は対称性によってのみ導かれるので、HOMO→LUMO+1 励起、HOMO→LUMO 励起においても同様な議論が成立する。つまり、波動関数の係数や形は同じであり、異なるのは波動関数の符号と積分値だけである。

3.4 結論

先行研究で示した FZOA により見いだされた縮退軌道間励起の 2 つの法則：(i) 縮退軌道間の励起においては最も高い励起準位が許容の励起である、(ii) そのような励起はほかの励起に比べエネルギーギャップが大きい、が I_h 対称性の分子にも成立するか検証した。 I_h 点群は非常に対称性が高いため、 I_h 対称性を持つ分子には 3 重、4 重、あるいは 5 重に縮退する軌道が存在する。そのためこれら軌道間の励起には複数の、かつ複雑なパターンが存在する。本研究では先に示した法則が分子種によらず、これら縮退軌道間の組み合わせにも成立すること、さらに FZOA 積分値の議論からも既報と同様の議論が可能であることを示した。分裂幅の大小、許容・禁制遷移は波動関数と積分によって決まるが、その波動関数と積分はすべて対称性によって決定される。言い換えると、縮退軌道間励起の法則は、分子が有機化合物、無機化合物であるかどうかにかかわらず、対称性によってのみ支配されるものであり、普遍的な法則である。

第 3 章の参考文献

- [1] M. Gerloch and R. Slade, *Ligand-field parameters* (Cambridge University Press, England, 1973).
- [2] C. Schäffer and C. Jørgensen, *Mol. Phys.* **9**, 401 (1965).
- [3] M. Gerloch, *Magnetism & Ligand-Field Analysis* (Cambridge University Press, England, 1983).
- [4] H. Nakai, H. Morita, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.* **100**, 15753 (1996).
- [5] H. Morita, H. Nakai, H. Hanada, and H. Nakatsuji, *Mol. Phys.* **92**, 523 (1997).
- [6] H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2033 (1998).
- [7] H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).
- [8] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 362 (1978).
- [9] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 329 (1979).
- [10] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 334 (1979).
- [11] M. Dupuis, S. Chin, and A. Marquez, *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids* (Plenum Press, New York, 1992), pp. 315–338.
- [12] H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, J. Hasegawa, T. Nakajima, H. Nakai, O. Kitao, and K. Toyota, *SAC/SAC-CI program system (SAC-CI96) for calculating ground, excited, ionized, and electron-attached states having singlet to septet spin multiplicities* (1996).
- [13] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [14] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).

第 4 章 アンチモン (V) ポルフィリン錯体の励起状態と光解離反応

4.1 緒言

ポルフィリンは環の中心に様々な元素を導入して錯体を形成すること、またポルフィリン面の軸上に対して様々な配位子をとることが知られている。導入される中心元素としては遷移金属、例えば鉄 (II) やマグネシウム (II) などがよく知られており、これらのポルフィリン誘導体はそれぞれヘム・クロロフィルといった重要な生体関連物質である。

遷移金属だけでなく、Ge(IV), Sn(IV), P(V), As(IV), Sb(V) のような 14,15 族典型元素をポルフィリンに挿入することも可能である。このような典型元素ポルフィリン錯体では、遷移金属ポルフィリン錯体では見られないような興味深い現象が観測されている。例えば、ポルフィリン錯体に特徴的な現象として光誘起電子移動反応があるが、通常の遷移金属ポルフィリン錯体ではポルフィリン面に対して水平な方向でのエネルギー・電子移動がほとんどであり、垂直な方向、つまり軸方向のエネルギー・電子移動はほとんど知られていない。ところが、最近アンチモン (V) ポルフィリン錯体において軸方向の配位子を通じた光エネルギー移動が観測され、その研究が精力的になされている [1, 2]。リン (V) ポルフィリン錯体でも同様な分子内エネルギー・電子移動に関する研究が行われている [3, 4]。また、15 族ポルフィリン錯体は中心元素上の水酸基のプロトンの酸性度の高さを利用して、アルミニウムポルフィリンのメチル体と反応させることで、異種核を持つ珍しい積層型ポルフィリンを得ることができる [5]。こういった典型元素ポルフィリン錯体は光エネルギーを効率よく使えるため、光触媒や光機能性材料として最近着目されており、実際に応用研究も行われている [6]。このように、典型元素ポルフィリン錯体は、“ポルフィリン環～中心金属元素～軸配位子”の電子移動・エネルギー移動に特徴があり、特に軸配位子との相互作用が重要である。一般に金属ポルフィリン錯体の軸配位子は光誘起により解離反応を起こすことが知られている。通常遷移金属ポルフィリン錯体では、遷移金属の d 軌道がポルフィリン π 電子系の HOMO-LUMO の間に存在するか否かで励起状態 (ポルフィリン配位子由来の (π - π^*) と (d - d^*) や (d - π^*)) が大きく変わり、さらに軸配位子の解離・会合により様々な光反応を起こす。一方、典型元素ポルフィリン錯体は様々な軸配位子をとって 5 あるいは 6 配

位となりうるが、遷移金属と異なり典型元素の場合、軸上の置換基は共有結合的な結合で配位する。またポルフィリン面上下ともに配位子をとる、つまり6配位の場合、軸方向は3中心結合となっていると考えられ、形式的に Octet rule を破る超原子価化合物となる [7]。そのため典型元素ポルフィリン錯体の場合には遷移金属ポルフィリン錯体の考察は適用できず、また理論的研究もほとんどなされていない。

最近 Akiba らは図 4.1 に示すようなメチル基とメトキシ基が配位した6配位アンチモン(V)テトラフェニル(TPP)ポルフィリン錯体 ($[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$) において紫外光 (350 nm) 照射によりメトキシ基が優先的にラジカル解離を起こすという、特異的な光解離反応を報告した [8]。具体的には、 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+ \text{Br}^-$ の溶液に紫外光を照射すると、まず最初に $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OH})]^+ \text{Br}^-$ が主として生成し、さらに紫外光を照射すると最終的な生成物として $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{Cl})]^+ \text{Br}^-$ が確認された。出発物質 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+ \text{Br}^-$ および反応中間体 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OH})]^+ \text{Br}^-$ はともに完全に消失した。メチル基をもつアンチモン(V)ポルフィリン錯体は報告例がない。またこの錯体の Sb-O 結合と Sb-C 結合の違いも興味深く、光化学反応の新たな知見を与えることが期待される。そこで本研究では電子状態計算を用いることにより、アンチモン(V)ポルフィリン錯体の励起状態を検討し、この光解離反応について理論的に検討することを目的とする。

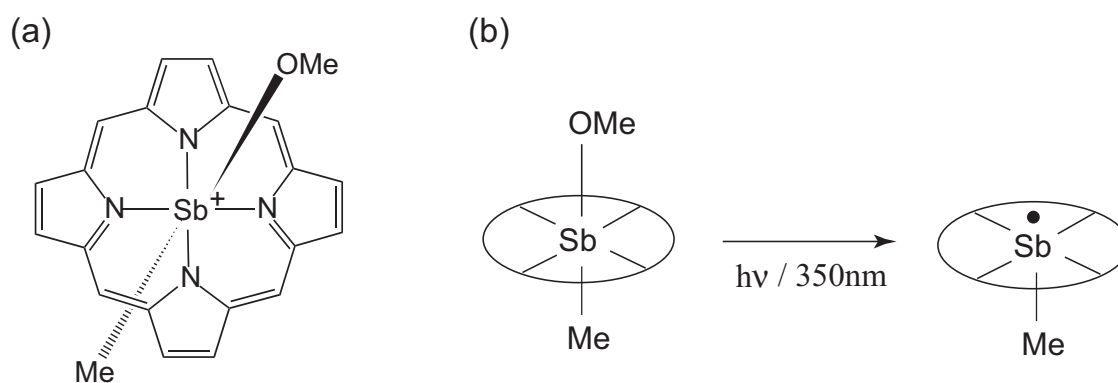


図 4.1 (a) $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$, (b) $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の光軸配位子解離反応

4.2 計算方法

本研究では、アンチモン (V) ポルフィリン錯体の励起状態を理論的に取り扱う。実験ではポルフィリン環はテトラフェニルポルフィリン (TPP) であるが、計算ではフリーベースポルフィリン (FBP) として取り扱った。またカウンターアニオンも無視した。つまり取り扱う分子は軸配位子としてメチル基とメトキシ基をもつ $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ である。まず密度汎関数法 (DFT) を用いて $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ 分子、およびそれからメチル基、メトキシ基がそれぞれ解離した後の分子の構造最適化を行った。次に、時間依存 DFT (TDDFT) 法により励起状態を計算した。計算はすべて C_3 対称性で行った。用いた汎関数は Hartree-Fock 交換, Slater 交換 [9], Becke 交換 [10], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 相関 [11] および Lee-Yang-Parr (LYP) 相関 [12] 汎関数からなる B3LYP 汎関数 [13, 14] である。H, C, N, O に対する基底関数には Dunning の correlation-consistent polarization plus valence double zeta (cc-pVDZ) 系 [15] を, Sb に対しては, Hay-Wadt らによる Los Alamos 有効内殻ポテンシャル (ECP) とそれに対応する基底系 (LanL2DZdp)[16, 17] を用いた (ECP は 46 電子内殻, 価電子の基底系は 2s3p1d)。全ての計算は Gaussian03 プログラムパッケージ [18] で行った。

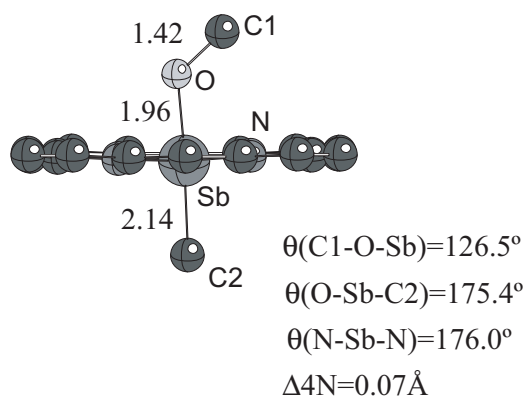
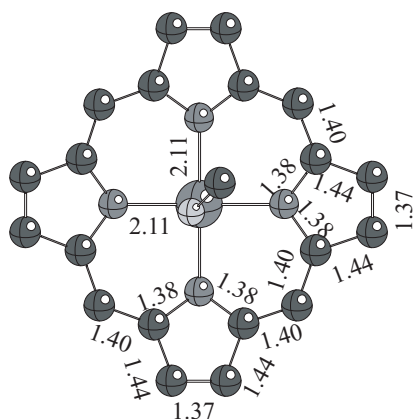
4.3 結果と考察

4.3.1 基底状態と構造

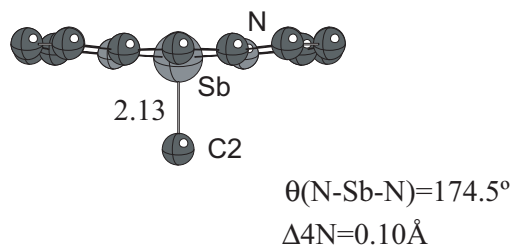
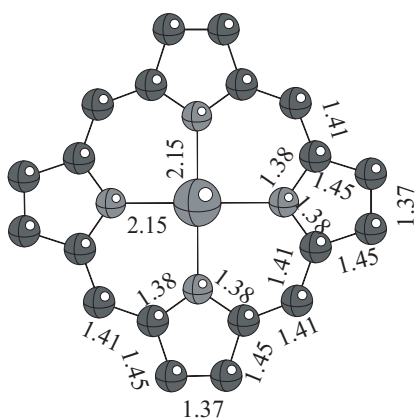
図 4.2 に $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の最適化構造, メトキシ基が解離した後の構造, メチル基が解離した後の構造を示す。図中に 4 つの窒素原子でつくる平均平面からの中心元素の浮きを表すパラメータ ($\Delta 4\text{N}$) も示してある。いずれの構造においても $\Delta 4\text{N}$ は 0.1 Å 以内であり, ポルフィリン環から中心元素がほとんどずれないことを示している。また, ポルフィリン環も平面を維持していることが分かる。この結果は報告されている 6 配位アンチモン (V) ポルフィリン錯体に対応する。さらに片方の軸配位子が解離して 5 配位構造になっても, 元の構造を維持することも分かった。

各構造の全エネルギーと反応熱を調べたところ, メトキシ基の解離に必要な反応

(a) $[\text{Sb}(\text{FBP})(\text{Me})(\text{OMe})]^+$



(b) $[\text{Sb}(\text{FBP})(\text{Me})]^+$



(c) $[\text{Sb}(\text{FBP})(\text{OMe})]^+$

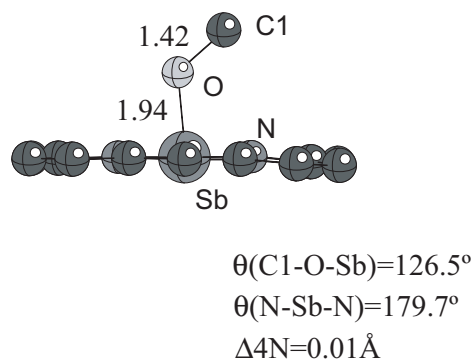
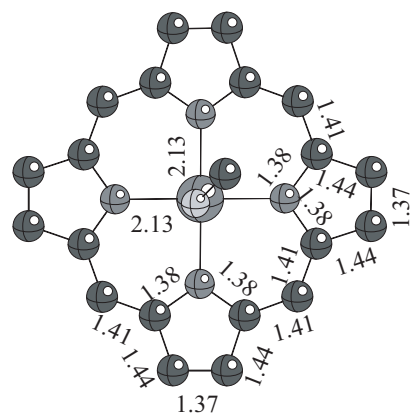


図 4.2 (a) $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$, (b) メトキシ基解離後, (c) メチル基解離後の最適化構造 (水素原子は省略)

表 4.1 [Sb^VFBP(Me)(OMe)]⁺ の HOKO, LUKO 近傍の主要な KS 軌道

	Symmetry	Orbital energy /eV	Character
Occupied Orbitals			
H-10	a'	-11.82	axial-3c(σ)
H-9	a''	-11.36	Por(π)
H-8	a'	-11.35	Por(π)
H-7	a''	-10.71	Por(π)
H-6	a'	-10.70	Por(π)
H-5	a''	-10.50	Por(π)
H-4	a'	-10.48	Por(π)
H-3	a'	-10.42	axial-3c(n) + Por(π)
H-2	a''	-9.83	OMe(n)
H-1	a''	-9.13	Por(π)
H	a'	-9.04	Por(π)
Unoccupied Orbitals			
L	a'	-6.11	Por(π^*)
L+1	a''	-6.10	Por(π^*)
L+2	a'	-4.31	Por(π^*)
L+3	a'	-3.45	axial-3c(σ^*)

^aH: HOKO; L:LUKO

熱は 71.8 kcal/mol, メチル基の解離には 62.6 kcal/mol であった。したがって, 熱力学的にはメチル基の解離の方が有利であり, Sb-O 結合は Sb-C 結合より強いことが示唆される。

表 4.1 に [Sb^VFBP(Me)(OMe)]⁺ の主要な Kohn-Sham (KS) 軌道の軌道エネルギーと性質を示す。ポルフィリンの次最高占有 KS 軌道 (HOKO-1) と HOKO, および最低非占有 KS 軌道 (LUKO) と LUKO+1 の軌道準位はほぼ縮退している。これらは Gouterman の 4 軌道として呼ばれる軌道である。また HOKO-2 はメトキシ基の非結合電子対の軌道である。HOKO,LUKO 近傍はポルフィリンの π, π^* 軌道が多いが, それ以外にこの錯体の特徴として, HOKO-10 は軸配位子の 3 中心結合性軌道が主な軌道 (axial-3c(σ)), HOKO-3 は軸配位子の 3 中心非結合性軌道が主な軌道 (axial-3c(n)), LUKO+3 は軸配位子の 3 中心反結合性軌道が主な軌道 (axial-3c(σ^*)) といった軌道が存在することが挙げられる。

4.3.2 励起状態

表 4.2 に最適化構造における $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の TDDFT で求めた励起状態の励起エネルギー、振動子強度、主配置の帰属を示す。比較のために、FBP の励起状態の計算結果も示してある。ポルフィリン環は通常紫外～可視波長領域に強い吸収を持つ。 $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する紫外領域 400nm 付近の極めて強い吸収帯は B バンド (または Soret 帯) と呼ばれる。また、480～650nm を中心とした可視領域に禁制ではあるがかなり強い吸収帯 (Q バンド) をもつ。FBP の低エネルギーの励起状態 (Q,B バンド) は Gouterman の 4 軌道モデルで定性的に説明がつくことが知られている。TDDFT 法による FBP の計算はすでに Scuseria[19] や Gisbergen ら [20] によってなされているが、汎関数や基底関数、構造が異なるものの、今回の計算結果も以前の研究とよく一致している。

$[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の $1^1\text{A}'$, $1^1\text{A}''$ の主配置は Gouterman 軌道間の励起、すなわちポルフィリン環の $\pi-\pi^*$ 励起であり、振動子強度もほぼ 0 であることから、これらの励起状態は FBP での Q バンドに対応する。また $3^1\text{A}'$, $3^1\text{A}''$ の主配置もポルフィリン環の $\pi-\pi^*$ 励起であり、振動子強度が約 0.5 であることから、これらの励起状態は FBP での B バンドに対応する。FBP と $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ とでこれら状態の励起エネルギーはほとんど変わらない。一方、 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の $2^1\text{A}'$, $2^1\text{A}''$, $4^1\text{A}'$, $4^1\text{A}''$ 状態は FBP には見られない励起状態である。 $2^1\text{A}'$, $2^1\text{A}''$ の主配置は HOKO-2 から、LUKO と LUKO+1, すなわちポルフィリン環の π^* 軌道への励起である。この HOKO-2 は軸配位子であるメトキシ基の n 軌道である。同様に、 $4^1\text{A}'$, $4^1\text{A}''$ の主配置は HOKO-3, 2つの軸配位子とアンチモン間の 3 中心非結合性 (n) 結合から LUKO と LUKO+1, すなわちポルフィリン環の π^* 軌道への励起である。また、この励起状態にはポルフィリン環の $\pi-\pi^*$ 励起も混ざっている。振動子強度も 0.021–0.029 と、小さいながらも値をもつ。

実験では 350 nm (約 3.5 eV) の UV 光を照射して光反応を観測している。 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の B バンド ($3^1\text{A}'$, $3^1\text{A}''$) は 3.397–3.477 とこれに近く、振動子強度も大きいことから通常のポルフィリン錯体と同様に B バンド ($3^1\text{A}'$, $3^1\text{A}''$) で吸収しているものと考えられる。また、若干ながら $4^1\text{A}'$, $4^1\text{A}''$ でも UV 光のエネルギーに近いこと、および振動子強度が小さいながらも値があることから、吸収

表 4.2 FBP と [Sb^VFBP(Me)(OMe)]⁺ の 1 重項低励起状態

State	Main configuration	Character and Assignment	Excitation energy /eV	Oscillator strength	
<i>Free Base Porphyrin (FBP)</i>					
1 ¹ B _{1u}	0.55	(H → L+1)	[Q _x band] ^a	2.264	0.0000
	0.48	(H-1 → L)			
1 ¹ B _{2u}	0.51	(H → L)	[Q _y band] ^b	2.420	0.0000
	-0.48	(H-1 → L+1)			
2 ¹ B _{1u}	0.44	(H-3 → L+1)	[B band] ^c	3.306	0.4271
	-0.36	(H → L+1)			
	0.25	(H-1 → L)			
1 ¹ B _{3g}	0.68	(H-2 → L+1)		3.397	0.0000
2 ¹ B _{2u}	0.37	(H-3 → L)	[B band] ^c	3.477	0.6363
	0.35	(H-1 → L+1)			
	0.31	(H → L)			
1 ¹ A _g	0.68	(H-2 → L)		3.575	0.0000
<i>[Sb(FBP)(Me)(OMe)]⁺</i>					
1 ¹ A'	0.53	(H → L)	Por(π) → Por(π*) [Q band]	2.336	0.0001
	-0.48	(H-1 → L+1)			
1 ¹ A''	0.53	(H → L+1)	Por(π) → Por(π*) [Q band]	2.337	0.0000
	0.49	(H-1 → L)			
2 ¹ A''	0.70	(H-2 → L)	OMe(n) → Por(π*)	3.020	0.0001
2 ¹ A'	0.70	(H-2 → L+1)	OMe(n) → Por(π*)	3.077	0.0020
3 ¹ A'	0.39	(H → L)	Por(π) → Por(π*) [B band]	3.332	0.5477
	0.32	(H-1 → L+1)			
	0.24	(H-4 → L)			
	-0.20	(H-3 → L)			
3 ¹ A''	0.39	(H → L+1)	Por(π) → Por(π*) [B band]	3.334	0.5574
	-0.33	(H-1 → L)			
	-0.24	(H-4 → L+1)			
	0.18	(H-3 → L+1)			
4 ¹ A''	0.61	(H-3 → L+1)	axial-3c(n) → Por(π*) Por(π) → Por(π*)	3.649	0.0206
	0.26	(H-4 → L+1)			
	0.17	(H-6 → L+1)			
4 ¹ A'	0.60	(H-3 → L)	axial-3c(n) → Por(π*) Por(π) → Por(π*)	3.665	0.0290
	0.25	(H-4 → L)			
	0.21	(H-6 → L)			

^a Exptl.: 1.98–2.02 eV

^b Exptl.: 2.33–2.42 eV

^c Exptl.: 3.11–3.33 eV

が起こるものと考えられる。

4.3.3 軸配位子の解離

次に軸配位子の解離を検討する。メチル基およびメトキシ基と中心元素間距離を最安定構造から 0.1 Å 刻みで 1.0 Å まで伸ばした際のポテンシャルエネルギーカーブ (PEC) を図 4.3 に示す。ただしこの際、他の構造パラメータは変化させていない。図において、x 軸の負方向はメチル基の解離に、正方向はメトキシ基の解離に対応する。なお、縮退軌道間励起については、A' 対称性の励起状態のみを示した。基底状態はどちらの配位子の解離でも不定化する。不安定化する大きさは解離距離に依存し、配位子による違いはあまりみられない。2つの $\pi-\pi^*$ 励起状態（安定構造での $1^1A'$ および $3^1A'$ ）の基底状態からのエネルギー差は解離による影響はほとんどない。しかし、基底状態が不安定化するため励起状態のエネルギーは相対的に不安定化し、図に示したような挙動となる。

次に、安定構造での $2^1A'$ 状態、すなわちメトキシ基の n 軌道からポルフィリン π^* 軌道への励起状態について調べた。メチル基の解離に関して、 $\pi-\pi^*$ 状態と同様な挙動を示し、単調に不安定化する。つまり、メチル基の解離による影響は小さい。一方、メトキシ基の解離では大きく異なる挙動を示し、解離距離にしたがい相対的に安定化し、0.3 Å 以上で、 $\pi-\pi^*$ 状態 (Q バンド) より低い最低励起状態になり、0.4 Å 付近で最安定となり、さらに解離すると不安定になる。この励起状態はメトキシ基の解離方向に安定点を持つ。

同様に、安定構造での $4^1A'$ 状態、すなわち配位子の 3 中心非結合性 (n) 軌道からポルフィリン π^* 軌道への励起状態についても、メチル基の解離については一様に不安定化を示すのに対しメトキシ基の解離に対しては他の励起状態との関係で複雑な挙動を示すが、概して安定化していることが分かる。0.2–0.3 Å 解離すると、 $\pi-\pi^*$ 状態 (B バンド) より低い状態に、さらに 0.6 Å 解離すると、もう一つの $\pi-\pi^*$ 状態 (Q バンド) より低い状態になる。また、メトキシ基が解離するにしたがい別の励起状態が 3–4 eV 付近に現れる。この状態の主配置はメトキシ基の n 軌道から配位子 3 中心 σ^* 結合への励起であり、最安定構造では 5.44 eV と相対的に高い励起エネルギーを取るのに対し、メトキシ基の解離の距離にしたがい徐々に安定化し、1.0 Å までメトキシ基を解離させると、他の励起状態より安定、すなわち

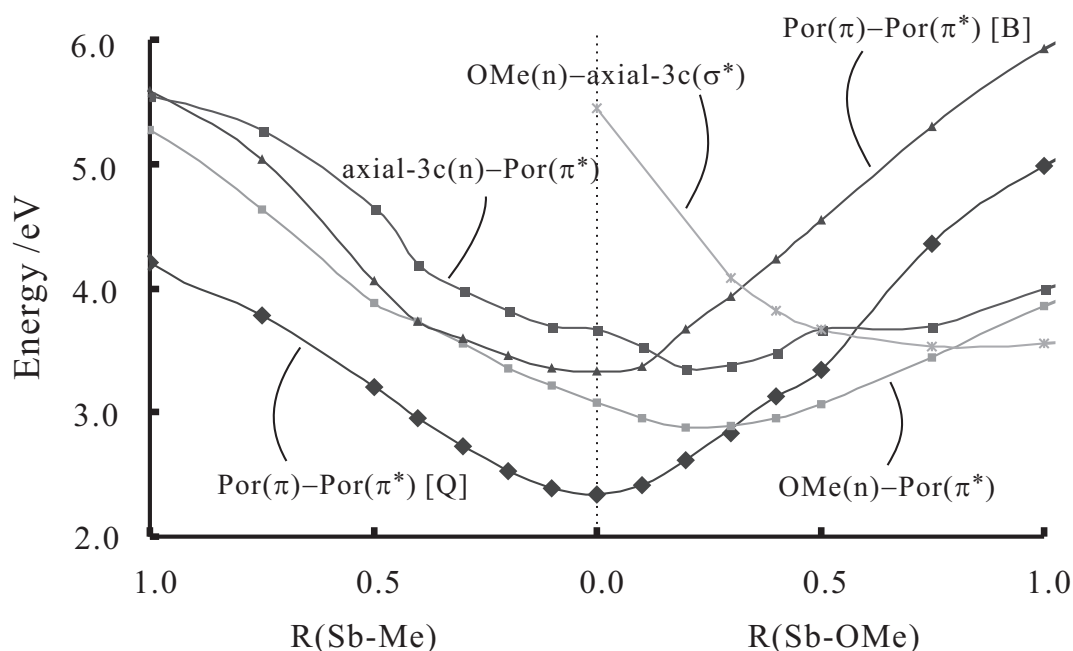


図 4.3 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ のメチル基およびメトキシ基解離による主な励起状態の変化

最低 1 重項励起状態となる。このような解離性の励起状態はメチル基の解離ではより高いエネルギーを取るので PEC 上には現れない。

軸配位子の解離による励起状態の PEC の挙動をさらに検討するために、KS 軌道エネルギーについて調べた結果を図 4.4 に示す。ポルフィリンの 2 つの π 軌道 (安定構造での HOKO-1, HOKO), 2 つの π^* 軌道 (安定構造での LUKO, LUKO+1), つまり Gouterman の 4 軌道は, 両配位子の解離でほとんど軌道エネルギーが変わらない。これは上記のように $\pi-\pi^*$ 励起状態 (Q, B バンド) の励起エネルギーが解離距離に依存しないことと一致する。つぎに安定構造での HOKO-2, メトキシ基の n 軌道に対応する KS 軌道を見ると, メチル基の解離方向では軌道エネルギーが変化しないのに対し, メトキシ基の解離により不安定化する。これはメトキシ基の n 軌道からポルフィリンの π^* 軌道が主配置の励起状態において, メチル基の解離では励起エネルギーが変化しなかったのに対し, メトキシ基の解離では不安定化することによく対応する。軌道エネルギーの不安定化の度合いは解離距離が短いときは大きい, 解離距離が長くなると徐々に小さくなる。次に, 軸配位子の 3 中心非結合性 (n) 軌道を見ると, とともに解離にしたがって不安定化している。不安定化

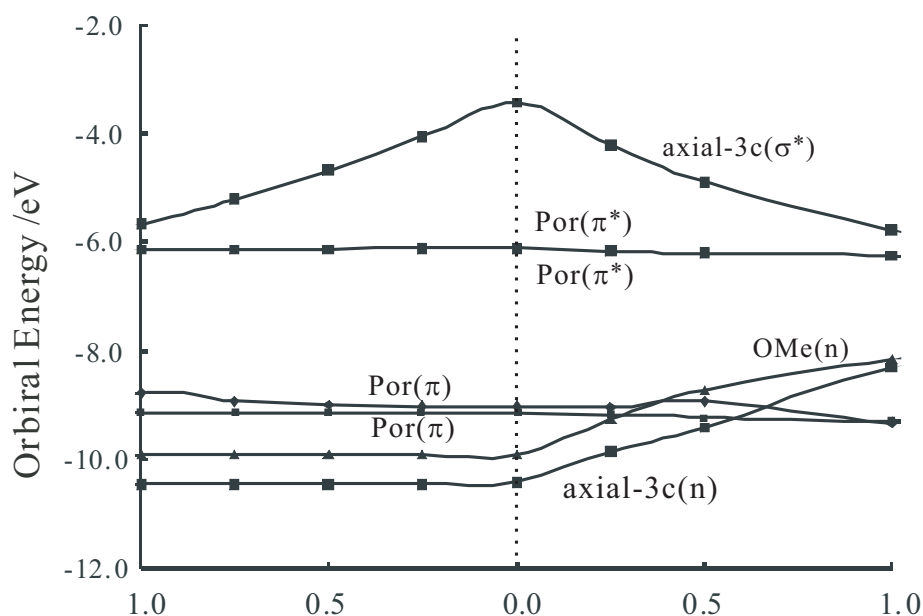


図 4.4 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ のメチル基およびメトキシ基解離による主な KS 軌道エネルギーの変化

の傾向はメチル基よりメトキシ基の解離のほうが大きい。ここで注意すべきは、完全にメトキシ基が解離すると、メトキシ基の n 軌道と軸配位子の 3 中心非結合性 (n) 軌道は、同じ非結合電子対からなる軌道に縮退することである。軸配位子の 3 中心反結合性 (σ^*) 軌道は配位子の解離にしたがい不安定化するが、配位子の違いにはあまり依らない。なお軸配位子の 3 中心結合性 (σ) 軌道の軌道エネルギーは相対的にかなり低い。

このように、軸配位子の存在と、軸配位子とアンチモン間の結合により、この錯体の励起状態は特徴的なものとなる。メチル基とメトキシ基の比較により、2つの配位子の影響が大きく現れていることが分かる。つまり、メトキシ基と軸配位子 3 中心結合が関与した励起状態の挙動が実験で観測される特異な光解離反応を示すものと考えられる。

4.4 結論

本研究では、 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{FBP}(\text{Me})(\text{OMe})]^+$ の励起状態を検討することにより、アンチモン (V) ポルフィリン錯体で観測された特異な光解離反応について検討した。

[Sb^VFBP(Me)(OMe)]⁺ の構造は、ポルフィリンは平面性を保ち、Sb 原子もポルフィリンの面からほとんどずれない。KS 軌道に関しても、他のポルフィリン錯体と同じ様に、ポルフィリン骨格の π 軌道が存在している。また、HOKO, LUKO 近傍にメトキシ基の非結合性軌道や軸配位子の 3 中心結合が存在している。これらの軌道が関与するため、錯体の励起状態も特徴的となる。つまり、[Sb^VFBP(Me)(OMe)]⁺ 錯体の低励起状態にはポルフィリン骨格の π - π^* 励起、メトキシ基の非結合性軌道からポルフィリンの π^* 軌道への励起、軸配位子の 3 中心非結合性軌道からポルフィリンの π^* 軌道への励起、メトキシ基の非結合性軌道から軸配位子の 3 中心反結合性結合への励起が存在する。これらの励起状態は配位子の解離に対して挙動が異なり、 π - π^* 励起は解離に対して不安定化するのに対し、それ以外の 3 つの励起状態は、メトキシ基の解離に対して挙動が大きく異なる。よって、メトキシ基と軸配位子 3 中心結合が関与した励起状態の挙動が実験で観測される特異な光解離反応を示すものと考えられる。

第 4 章の参考文献

- [1] G. Knor, *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 505 (2000).
- [2] T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. C* **6**, 227 (2005).
- [3] K. Hirakawa and H. Segawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **123**, 67 (1999).
- [4] K. Susumu, K. Tanaka, T. Shimidzu, Y. Takeuchi, and H. Segawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **12**, 1521 (1999).
- [5] Y. Yamamoto and K.-Y. Akiba, *J. Org. Chem.* **611**, 200 (2000).
- [6] T. Shiragami, K. Tanaka, Y. Andou, S. Tsunami, J. Matsumoto, H. X. Luo, Y. Araki, O. Ito, H. Inoue, and M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. A* **170**, 287 (2005).
- [7] K.-Y. Akiba, ed., *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Wiley-VCH, 1998).
- [8] K.-Y. Akiba and G. Mori, private communication.
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [10] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [12] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [14] P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [15] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [16] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [17] Basis sets were obtained from the Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) Basis Set Order Form, URL <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [19] R. E. Stratmann and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).

- [20] S. J. A. van Gisbergen, A. Rosa, G. Ricciardi, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **111**, 2499 (1999).

第 5 章 ジベンゾスベレンとその誘導体の励起状態ダイナミクス

5.1 緒言

光化学反応機構を理解するためには、光により生成される分子過渡種の構造とダイナミクスを明らかにすることが重要である。過渡種には 1 重項や 3 重項励起状態、イオン化ラジカル状態などがあり、これらは物理・化学的な反応過程において大切な役割を果たす。時間分解吸収分光法は過渡種を特定し、それらの存在寿命を測定するのに用いられ、中でも時間分解ラマン分光法は過渡種における構造をより詳細に観察することができる。

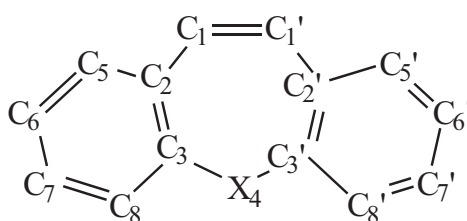
これまで Takahashi らは時間分解法を用いてさまざまな化合物の研究を行ってきた [1]。彼らは 5-ジベンゾスベレン (5H-ジベンゾ [a,d] シクロヘプテン; DBCH), 5-ジベンゾスベレノール (5H-ジベンゾ [a,d] シクロヘプテン-5-オール; DBCH-5-ol), 5-ジベンゾスベレノン (5H-ジベンゾ [a,d] シクロヘプテン-5-オン; DBCH-5-one) のナノおよびピコ秒時間領域での励起ダイナミクスについて報告している [2]。DBCH および DBCH-5-ol のピコ秒時間分解吸収スペクトルはよく似ており、これを 1 重項第 1 励起状態 (S_1) $\rightarrow S_n$ 励起に帰属している。DBCH の吸収 (600 nm) と DBCH-5-ol の吸収 (608 nm) は 2 つの減衰成分から成り立ち、それぞれ (13.6 ps, 1.7 ns), (13.4 ps, 1.3 ns) であった。一方、DBCH-5-one のピコ秒における吸収バンドと減衰時間は、DBCH や DBCH-5-ol とは大きく異なっていた。ポンプ光照射後すぐに 420 nm 付近に広い吸収帯が確認されるが、約 10 ps 後に 413, 430 nm の 2 つに分かれ、時間経過に伴ってこれらは明瞭に区別できるようになるという過渡吸収スペクトルが得られた。また、ナノ秒時間領域でのレーザー時間分解によって得られたこれら 3 種類の化合物の 3 重項第 1 励起状態 (T_1) 過渡種の吸収スペクトルは、互いに非常によく似た傾向を示した。さらに、DBCH-5-one の T_1 過渡種のスペクトルはピコ秒吸収スペクトルと実質的に同じものになった。したがって、DBCH-5-one の S_1 過渡種のみが複雑な振舞いを示すことが明らかにされた。Takahashi らはこの DBCH-5-one の S_1 過渡種の複雑な振舞いにはカルボニル基が関与していると推測したが、その過渡種のダイナミクスは明らかにされていない。

本研究の目的は、DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の励起状態過渡種を理論計算を用いて比較検討することにより、上記の DBCH-5-one のピコ秒時間分解スペ

クトルにおける特殊な振舞いの原因を明らかにすることである。次節では、基底状態 (S_0) および T_1 状態の構造最適化計算、1重項および3重項励起状態に関する電子状態計算、 $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差の遷移確率の評価に関する理論的手法について述べる。第3節では、 S_0 と T_1 状態、 $S_0 \rightarrow S_n$ 励起、 $S_1 \rightarrow S_n$ 励起、 $T_1 \rightarrow T_n$ 励起、 $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差に関して、それぞれ結果と考察を述べる。最後に、第4節でこれらの結果をまとめる。

5.2 計算方法

本研究では、図 5.1 に示した DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の基底状態と、1重項および3重項の低励起状態を理論的手法により取り扱う。類似構造のジベンズ [b,f] アゼピンと 5H-ジベンズ [b,f] オキセピン (DBCH の $-\text{CH}_2-$ 結合がそれぞれ $-\text{NH}-$ および $-\text{O}-$ 結合に置換されたもの) に関しては X 線回折による構造が知られている [3, 4] が、我々の知る限り、DBCH とその誘導体の構造は基底状態についてさえ報告されていない。そこで、まず始めに3種類の DBCH 誘導体の S_0 および T_1 状態について構造最適化計算を密度汎関数法 (DFT) により行った。用いた汎関数は Hartree-Fock (厳密) 交換, Slater 交換 [5], Becke 交換 [6], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 相関 [7] および Lee-Yang-Parr (LYP) 相関 [8] 汎関数からなる B3LYP 汎関数 [9, 10] である。構造最適化計算では、基底関数として Dunning の correlation-consistent polarization plus valence double zeta (cc-pVDZ) 系 [11] を用いた。これ



- (a) DBCH : $X=\text{CH}_2$
- (b) DBCH-5-ol : $X=\text{CH}(\text{OH})$
- (c) DBCH-5-one : $X=\text{CO}$

図 5.1 ジベンズスベレン誘導体

ら化合物は C_s 点群の対称性を保つようにした。最適化計算は Gaussian03 プログラムパッケージ [12] を用いて行われた。

次に、最適化された S_0 および T_1 構造からの 1 重項および 3 重項低励起状態計算を行った。計算方法には多配置擬縮退摂動 (MCQDPT) 法 [13] を用い、基底関数は Dunning の D95V[14] を用いた。MCQDPT 法は、状態平均完全活性空間自己無撞着場 (SA-CASSCF) 法 [15–17] による波動関数を 0 次の参照関数とし、さらに動的電子相関を 2 次の摂動まで考慮したものである。DBCH の活性空間には 5 つの結合性 π 軌道と 5 つの反結合性 π^* 軌道を含めた。DBCH-5-ol と DBCH-5-one では上記の 8 つの軌道に加えて、シクロヘプタトリエンの置換基の非結合電子対 (n) の軌道を加えた。したがって、 m 個の軌道に n 個の電子をもつ活性空間を (ne, mo) と表記すると、DBCH は (10e, 10o) となり、DBCH-5-ol と DBCH-5-one は (12e, 11o) となる。

最後に、1 重項と 3 重項状態間の遷移確率の計算について述べる。項間交差の遷移確率はスピン-軌道カップリング (SOC) の期待値の二乗に比例する。Breit-Pauli SOC ハミルトニアンは以下の式で表される。

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \sum_{i,N} \frac{Z_N}{r_{iN}^3} (\mathbf{r}_{iN} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_i - \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i) \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \right\} \quad (5.1)$$

ここで α は微細構造定数、 Z は核電荷、 r, p, s はそれぞれ位置、運動量、スピン演算子である。添え字 i, j は電子、 N は核を意味する。第 1 項は 1 電子 SOC 演算子であり、第 2 項は 2 電子 SOC 演算子である。1 重項と 3 重項低励起状態に対する SOC 定数 $\langle \psi_S | H_{SO} | \psi_T \rangle$ は MCQDPT 波動関数を用いて見積もった。MCQDPT とスピン-軌道 MCQDPT 計算 [18] は GAMESS プログラムパッケージ [19] を使って行われた。

5.3 結果と考察

5.3.1 S_0 および T_1 状態の構造

DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の構造最適化計算を S_0 および T_1 状態に対して B3LYP/cc-pVDZ 計算レベルで行った。これらの化合物の最適化構造パラメータを表 5.1 に示す。DBCH 誘導体は『蝶型』の構造をしており、中央の舟型 7 員環

に2つの『羽』, すなわちフェニル環が付加している。S₀ 状態におけるこれらの2つのフェニル環の2面角 ϕ は, DBCH, CBCH-5-ol, DBCH-5-one に対しそれぞれ, 128.3, 126.6, 161.9° であった。すなわち DBCH-5-one は DBCH や DBCH-5-ol と比べてより平面的であることが分かる。この違いは5位の炭素における結合性に由来している。つまり, この炭素の結合は, DBCH-5-one では sp² であり, DBCH と DBCH-5-ol では sp³ であるためである。T₁ 状態では, この2面角が変化し, DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one に対してそれぞれ 151.7, 146.4, 180.0° となる。したがって, S₀ → T₁ 励起によってこれらの化合物は平面性を増すことが分かる。

S₀ → T₁ 励起による大きな構造変化は C₁-C₁' 結合にも現れている。S₀ 状態の C₁-C₁' 結合長は, DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one についてそれぞれ 1.356, 1.357, 1.353 Å であり, C₁-C₁' 結合が二重結合であることを対応する。一方, T₁ 状態ではこの距離が長くなり, それぞれ 1.468, 1.469, 1.460 Å となる。これらの距離は C-C 一重結合長に対応する。S₀ → T₁ 励起による C₁-C₁' の結合的性質の変化は隣接した結合にも影響を与えており, この励起によって C₁-C₂ と C₁'-C₂' の距離が約 0.07 Å 短くなっている。

5.3.2 S₀ → S_n 励起

3種類のDBCH誘導体の1重項基底状態と低励起状態についてMCQDPT法を用いてエネルギー計算を行った。表5.2に励起の種類と対応する励起エネルギーおよび振動子強度を示した。これらの計算において化合物の構造は前節で述べたS₀状態の最適化構造に固定した。そのため, 表5.2に示した値は垂直励起のエネルギーに対応する。Takahashiらによってこれらの化合物の紫外吸収スペクトルが観測されている[20]。計算された励起状態のうち強度の強いものが, 観測された吸収バンドに帰属できる。

表5.2に示したとおり, DBCHではすべての励起がπ-π*型の励起であった。DBCH-5-olとDBCH-5-oneでは, 中央の7員環のヒドロキシル(OH)基とカルボニル(C=O)基にそれぞれn型の軌道が存在するために, π-π*に加えてn-π*型の励起が含まれている。DBCH-5-olとDBCH-5-oneのn-π*励起エネルギーの位置は異なっており, DBCH-5-oneでは低い位置にあるが, 一方DBCH-5-olでは比較的高い位置にあることが分かる。つまり, DBCH-5-oneのS₁状態はn-π*型であ

表 5.1 S₀ および T₁ 状態における DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の最適化構造の結合長 (単位: Å) と 2 つのフェニル基の 2 面角 ϕ (単位: °)。括弧内の値は S₀ 状態の値からの差

	S ₀	T ₁	
<i>(a) DBCH</i>			
C ₁ -C ₁ '	1.356	1.468	(0.112)
C ₁ -C ₂	1.465	1.396	(-0.069)
C ₂ -C ₃	1.416	1.450	(0.034)
C ₃ -C ₄	1.513	1.512	(-0.000)
C ₂ -C ₅	1.410	1.445	(0.035)
C ₅ -C ₆	1.392	1.378	(-0.015)
C ₆ -C ₇	1.398	1.411	(0.013)
C ₇ -C ₈	1.396	1.405	(0.009)
C ₈ -C ₃	1.400	1.391	(-0.009)
ϕ	128.3	151.7	(23.4)
<i>(b) DBCH-5-ol</i>			
C ₁ -C ₁ '	1.357	1.469	(0.112)
C ₁ -C ₂	1.465	1.396	(-0.070)
C ₂ -C ₃	1.415	1.450	(0.035)
C ₃ -C ₄	1.523	1.528	(0.005)
C ₂ -C ₅	1.411	1.445	(0.034)
C ₅ -C ₆	1.392	1.378	(-0.014)
C ₆ -C ₇	1.399	1.410	(0.011)
C ₇ -C ₈	1.396	1.407	(0.011)
C ₈ -C ₃	1.399	1.387	(-0.012)
C ₄ -O	1.427	1.429	(0.002)
ϕ	126.6	146.6	(20.0)
<i>(c) DBCH-5-one</i>			
C ₁ -C ₁ '	1.353	1.460	(0.107)
C ₁ -C ₂	1.452	1.389	(-0.064)
C ₂ -C ₃	1.421	1.454	(0.033)
C ₃ -C ₄	1.504	1.511	(0.007)
C ₂ -C ₅	1.417	1.449	(0.032)
C ₅ -C ₆	1.387	1.374	(-0.013)
C ₆ -C ₇	1.401	1.411	(0.010)
C ₇ -C ₈	1.388	1.398	(0.010)
C ₈ -C ₃	1.411	1.399	(-0.012)
C ₄ =O	1.229	1.230	(0.002)
ϕ	161.9	180.0	(18.1)

表 5.2 MCQDPT 法による S_0 最適化構造における 1 重項低励起状態の計算結果

	Excitation character	Excitation energy (eV)	Oscillator strength	Band peak (eV) [20]
<i>(a) DBCH</i>				
S_1 ($1^1A''$)	$\pi-\pi^*$	4.48	0.000	
S_2 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	4.98	0.697	4.38
S_3 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	5.37	0.003	
S_4 ($3^1A''$)	$\pi-\pi^*$	5.51	0.041	5.56
S_5 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	5.80	0.004	
<i>(b) DBCH-5-ol</i>				
S_1 ($1^1A''$)	$\pi-\pi^*$	4.71	0.003	
S_2 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	4.92	0.018	4.41
S_3 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	5.27	0.006	
S_4 ($3^1A''$)	$\pi-\pi^*$	5.27	0.742	5.58
S_5 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	6.36	0.030	
S_6 ($4^1A''$)	$n-\pi^*$	6.43	0.082	
<i>(c) DBCH-5-one</i>				
S_1 ($1^1A''$)	$n-\pi^*$	1.93	0.001	
S_2 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	2.45	0.053	3.58
S_3 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	3.06	0.040	4.03
S_4 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	4.25	0.001	
S_5 ($3^1A''$)	$\pi-\pi^*$	5.57	0.377	4.92
S_6 ($4^1A'$)	$n-\pi^*$	6.10	0.026	

り, DBCH-5-ol の S_1 状態は DBCH と同様に $\pi-\pi^*$ 型である。

5.3.3 $S_1 \rightarrow S_n$ 励起

文献 [1, 2] によれば, DBCH と DBCH-5-ol のピコ秒時間分解吸収スペクトルはそれぞれ 600 nm (2.07 eV) と 608 nm (2.04 eV) の波長領域に現れる。これらのバンドは構造緩和した S_1 過渡種からの励起であると実験的に帰属されている。通常 S_1 励起状態の安定構造は, T_1 励起状態の安定構造と近い。本研究では T_1 状態の最適化構造を S_1 過渡種の安定構造と見なし, $S_1 \rightarrow S_n$ 励起エネルギーおよび振動子強度を計算した。結果を表 5.3 に示した。

表 5.3 MCQDPT 法による T_1 状態の最適化構造における 1 重項低励起状態の計算結果

	Excitation character	Excitation energy from S_1 (eV)	Oscillator strength ($S_1 \rightarrow S_n$)
<i>(a) DBCH</i>			
S_1 ($1^1A''$)	$\pi-\pi^*$	0.00	
S_2 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	2.13	0.002
S_3 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	2.84	0.002
S_4 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	3.08	0.000
<i>(b) DBCH-5-ol</i>			
S_1 ($1^1A''$)	$\pi-\pi^*$	0.00	
S_2 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	0.73	0.000
S_3 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	1.48	0.002
S_4 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	1.81	0.000
S_5 ($3^1A'$)	$\pi-\pi^*$	2.77	0.000
S_6 ($3^1A''$)	$n-\pi^*$	2.84	0.000
<i>(c) DBCH-5-one</i>			
S_1 ($1^1A''$)	$n-\pi^*$	0.00	
S_2 ($2^1A'$)	$\pi-\pi^*$	0.26	0.002
S_3 ($3^1A'$)	$n-\pi^*$	1.30	0.022
S_4 ($2^1A''$)	$\pi-\pi^*$	1.72	0.001

DBCH と DBCH-5-ol の $S_1 \rightarrow S_2$ 励起エネルギーはそれぞれ 2.13 および 1.48 eV であり、これらは過渡吸収スペクトルの値、すなわち 2.07 および 2.04 eV とある程度一致している。これらの計算結果は実験による帰属を裏付けるものである。一方、DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow S_2$, $S_1 \rightarrow S_3$ 励起エネルギーは 0.26, 1.30 eV であると算出された。 S_1 状態は $n-\pi^*$ 型であるために、 $\pi-\pi^*$ 型である S_2 への励起の振動子強度は弱く、 $n-\pi^*$ 型である S_3 への励起の強度は比較的強くなる。しかしながら、どちらの励起エネルギーの計算値も、実験によるピコ秒時間分解吸収バンドの波長、2.85 および 2.99 eV と比べてかなり小さい。

5.3.4 $T_1 \rightarrow T_n$ 励起

DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one のナノ秒時間領域の吸収スペクトルはレーザーフラッシュフォトリススによって測定された [1, 2]。415–435 nm 付近に現れ

た吸収バンドは酸素存在下で消失するために、これらのバンドは実験的に T_1 過渡種に帰属された。表 5.4 に $T_1 \rightarrow T_n$ 励起エネルギーとそれらの振動子強度を示した。分子構造は T_1 状態で最適化されたものを用いた。DBCH-5-one の S_1 状態は $n-\pi^*$ 型であったが、 T_1 型は $\pi-\pi^*$ である。DBCH と DBCH-5-ol については、 S_1 と T_1 のどちらも $\pi-\pi^*$ 型に対応している。

DBCH の 415 nm (2.99 eV) における吸収スペクトルおよび DBCH-5-ol の 423 nm (2.93 eV) におけるスペクトルは、それぞれ $T_1 \rightarrow T_3$ 励起に帰属される。DBCH-5-one では、可視領域にいくつかの励起状態が存在している。エネルギー的な見地から、434 nm (2.86 eV) と 415 nm (2.99 eV) のバンドは、それぞれ $T_1 \rightarrow T_7$ および $T_1 \rightarrow T_8$ 励起に帰属された。これらの励起エネルギーは、ピコ秒領域の吸収スペクトルの値とも一致している。したがって、DBCH-5-one の S_1 過渡種の存在寿命はピコ秒よりも短いと予想できる。

5.3.5 $S_1 \rightarrow T_1$ 遷移

DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の S_1 過渡種の存在寿命の違いを明らかにするために、 S_1 状態から T_1 状態への遷移確率を検討する。表 5.5 にスピン-軌道 MCQDPT 計算で求めた SOC 定数を示した。この二乗の値が項間交差の遷移確率に比例する。DBCH および DBCH-5-ol の S_1 状態と T_1 状態の間の SOC 定数はほぼゼロであった。式 5.1 で与えられた SOC ハミルトニアンが値を持つためにはスピン角運動量とともに軌道角運動量が必要である。DBCH と DBCH-5-ol の S_1 および T_1 状態はどちらも $\pi-\pi^*$ 型であり、そのため SOC 定数は小さい。一方、DBCH-5-one の $S_1 \cdot T_1$ 状態間の SOC 定数は、それぞれ $n-\pi^*$ 型と $\pi-\pi^*$ 型という異なる配置を持つために、大きな値を持つ。また DBCH-5-one の $S_2 \cdot T_2$ 状態は、それぞれ $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ 型の配置である。したがって、 $S_1 \rightarrow T_2$ および $S_2 \rightarrow T_1$ 遷移の SOC 定数は小さくなり、 $S_2 \rightarrow T_2$ 遷移の SOC 定数は大きな値を持つ。結果として、DBCH-5-one の S_1 過渡種についての議論は、 $n-\pi^*$ 型の最低励起状態を持つ有機分子では極めて速い項間交差が起こるという El-Sayed 則 [21, 22] に対応している。

表 5.4 MCQDPT 法による T_1 状態の最適化構造における 3 重項低励起状態の計算結果

	Excitation character	Excitation energy from T_1 (eV)	Oscillator strength ($T_1 \rightarrow T_n$)
<i>(a) DBCH</i>			
T_1 ($1^3A''$)	$\pi-\pi^*$	0.00	
T_2 ($2^3A'$)	$\pi-\pi^*$	1.61	0.000
T_3 ($2^3A''$)	$\pi-\pi^*$	2.41	0.003
T_4 ($2^3A'$)	$\pi-\pi^*$	2.61	0.000
<i>(b) DBCH-5-ol</i>			
T_1 ($1^3A''$)	$\pi-\pi^*$	0.00	
T_2 ($1^3A'$)	$\pi-\pi^*$	1.59	0.001
T_3 ($2^3A''$)	$\pi-\pi^*$	2.56	0.000
T_4 ($2^3A'$)	$\pi-\pi^*$	2.74	0.002
T_5 ($3^3A''$)	$n-\pi^*$	3.17	0.000
<i>(c) DBCH-5-one</i>			
T_1 ($1^3A''$)	$\pi-\pi^*$	0.00	
T_2 ($2^3A''$)	$n-\pi^*$	0.42	0.000
T_3 ($1^3A'$)	$\pi-\pi^*$	0.55	0.002
T_4 ($2^3A'$)	$n-\pi^*$	1.33	0.002
T_5 ($3^3A'$)	$\pi-\pi^*$	1.40	0.000
T_6 ($3^3A''$)	$\pi-\pi^*$	1.46	0.008
T_7 ($4^3A''$)	$n-\pi^*$	2.97	0.001
T_8 ($4^3A'$)	$\pi-\pi^*$	3.29	0.001

5.4 結論

本研究では、DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one の 1 重項および 3 重項の低励起状態について理論的検討を行った。 S_0 状態の最適化構造の励起エネルギーは、実験による紫外吸収バンドとほぼ一致した。また、 T_1 状態の最適化構造を用いた $S_1 \rightarrow S_n$ および $T_1 \rightarrow T_n$ 励起状態計算を用いて、3 種類の化合物のピコ秒およびナノ秒時間分解吸収スペクトルを帰属することを試みた。その結果、ピコ秒領域で観測された DBCH および DBCH-5-ol の過渡種は S_1 状態であり、ナノ秒領域で観測された過渡種は T_1 状態であることが確認できた。一方、ピコ秒およびナノ秒領域に現れ

表 5.5 SO-MCQDPT 法による DBCH, DBCH-5-ol, DBCH-5-one に関する 1 重項・3 重項低励起状態間のスピン-軌道カップリング (SOC) 定数

	SOC constant (cm ⁻¹)
<i>(a) DBCH</i>	
$S_1 (\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1 (\pi-\pi^*)$	0.00
<i>(b) DBCH-5-ol</i>	
$S_1 (\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1 (\pi-\pi^*)$	0.00
<i>(c) DBCH-5-one</i>	
$S_1 (n-\pi^*) \leftrightarrow T_1 (\pi-\pi^*)$	63.36
$S_1 (n-\pi^*) \leftrightarrow T_2 (n-\pi^*)$	0.18
$S_2 (\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1 (\pi-\pi^*)$	0.02
$S_2 (\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_2 (n-\pi^*)$	8.75

た DBCH-5-one の過渡種は、どちらも T_1 状態であることが明らかになった。さらに DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow T_1$ 遷移確率を計算し、その確率が DBCH や DBCH-5-ol のものと比べてはるかに大きい、すなわち S_1 過渡種の寿命が極めて短いことを示した。 S_1 過渡種の短い寿命が、DBCH-5-one のピコ秒時間分解吸収スペクトルの特異的な挙動の原因であり、この結論は El-Sayed 則と一致している。

第 5 章の参考文献

- [1] H. Takahashi, *Structure and Dynamics of Electronic Excited States* (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [2] M. Sakai, M. Mizuno, and H. Takahashi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 919 (1998).
- [3] J. P. Reboul, B. Cristau, and J. C. Soyfer, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2683 (1980).
- [4] J. A. G. Drake and D. W. Jones, *Acta Crystallogr.* **B38**, 200 (1982).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [8] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [10] P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [11] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [13] H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **99**, 7983 (1993).
- [14] T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer, III (Plenum Press, New York, 1976), vol. 3, pp. 1–27.
- [15] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [16] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [17] P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [18] D. G. Fedorov and J. P. Finley, *Phys. Rev. A* **64**, 042502 (2001).
- [19] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elber, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [20] H. Takahashi, private communication.
- [21] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834 (1963).

[22] S. K. Lower and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **66**, 199 (1966).

第 6 章 エネルギー密度解析 (EDA)

6.1 緒言

現在、分子軌道 (MO) 法や密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算は、理論を専門とする研究者だけのものではなく、実験を専門とする研究者も広く使いこなす時代に成りつつある。これは、電子状態計算が分子構造や分子定数を決定する一種の『測定装置』としての地位を築きつつあることを意味している。また理論計算においては、測定可能な量だけでなく、測定不能な量も計算結果として得られる。例えば、全電子密度は測定可能量であるが、1 電子密度はそうではない。他にも、Fukui のフロンティア電子論では、最高占有軌道 (HOMO) や最低非占有軌道 (LUMO) といった特定の軌道 (1 電子波動関数) の電子密度、さらには、その位相さえもが化学反応性を理解する上で重要となる。つまり、量子化学計算の結果には測定可能・不可能によらず自然現象を理解するために必要な様々な情報が含まれており、理論研究を進める上では、これらの情報をいかに引き出すかが重要となる。

しかしながら、近年の著しい計算機性能の向上により計算対象が大規模系にまでおよぶにつれ、情報の抽出というものが困難になってくる。そこで、情報を抽出する方法、すなわち解析手法の充実が重要である。このような状況の下、2002 年に Nakai はエネルギー密度解析 (EDA)[1] を提案した。EDA は MO/DFT 計算で得られる「分子全系のエネルギー」を、「分子を構成する各原子」に分割するというものである。EDA を用いると、局所的なエネルギーの変化や、反応前後での活性化部位の評価など、これまでの手法では困難であった化学現象を解析することが容易となる。つまり有機電子論が電子の流れで化学反応を理解するのに対して、EDA を用いればエネルギーの流れで種々の物理・化学現象を理解することが可能になる。これまでにマロンアルデヒドの異性化反応 [2]、メチル基内部回転 [3]、マロンアルデヒドのプロトン移動反応 [4]、シリコン表面上の分子吸着反応 [5]、銅クラスターのサイズ依存性 [6] などの応用を行っている。また、EDA の発展として、Kitaura-Morokuma (KM) 法や制限変分空間 (RVS) 法などの物理的に意味のある相互作用エネルギーを見積る方法と組合せた Interaction-EDA [7]、QM/MM 法との組み合わせ [8]、分子中の結合エネルギーを見積ることができる Bond-EDA [9]、主成分解析との組み合わせ [10] を提案している。また、非経験的分子動力学 (AIMD)

計算に EDA を適用し、さらに短時間フーリエ変換 (ST-FT) と組み合わせることにより、エネルギー移動スペクトログラム (ETS) を得ることに成功している [11]。他にも、空間分割関数を用いた数値グリッドに基づく EDA (Grid-EDA) [12] やガウス基底周期境界条件 (PBC) 計算への拡張 [13] も行っている。これら拡張された方法についても、10-S-3 超原子価結合 [14]、金属水素化物中の結合 [15, 16] など応用を展開している。

本章では、まず EDA の理論について概説し、プログラムについても簡単に述べる。つぎに応用例として Bond-EDA を Diels-Alder 反応に適用したケースを示す。

6.2 理論とプログラム

最初に Nakai によるオリジナルの EDA[1] について説明する。Hartree-Fock (HF) 法や DFT 法における全エネルギー E は統一的に次式のように表わすことが可能である：

$$E = E_{\text{NN}} + E_{\text{KIN}} + E_{\text{NE}} + E_{\text{CLB}} + c_{\text{HFx}}E_{\text{HFx}} + c_{\text{DFTx}}E_{\text{DFTx}} + c_{\text{DFTc}}E_{\text{DFTc}} \quad (6.1)$$

ここで E_{NN} , E_{KIN} , E_{NE} , E_{CLB} はそれぞれ核間反発エネルギー、運動エネルギー、核電子引力エネルギー、クーロン反発エネルギー、 E_{HFx} は HF 交換エネルギー、 E_{DFTx} および E_{DFTc} は DFT の枠組みにおける交換および相関エネルギーである。 c_{HFx} , c_{DFTx} は HF および DFT 交換の割合であり、 c_{DFTc} は DFT 計算のときにのみ 1 となる。例えば、HF 計算の場合 (c_{HFx} , c_{DFTx} , c_{DFTc}) は (1.0, 0.0, 0.0) であり、純粋 DFT 計算の場合は (0.0, 1.0, 1.0)、ハイブリッド DFT 計算の場合には用いる汎関数によって決まる。EDA ではこれらエネルギー項ごとに原子の寄与を見積もる。

まず核間反発エネルギーは次式のようになる：

$$E_{\text{NN}} = \frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (6.2)$$

ここで Z_α と \mathbf{R}_α ($\alpha = A, B, \dots$) はそれぞれ原子 α の核電荷と座標である。この項について原子 A に対する部分和をとることにより、原子 A に関する核間反発エネルギーを得る：

$$E_{\text{NN}}^A = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (6.3)$$

運動エネルギー項は

$$E_{\text{KIN}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_\mu \right\rangle \equiv \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} \quad (6.4)$$

となる。ここで χ_μ は原子軌道 (AO) 基底, $P_{\mu\nu}$ は AO 基底の密度行列である。運動エネルギー項を原子ごとの寄与に分割するため, EDA では Mulliken の電子密度解析 (MPA) [17] の類推を用いる。つまり,

$$E_{\text{KIN}}^A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PT})_{\mu\mu} \quad (6.5)$$

となる。核電子引力エネルギー項

$$E_{\text{NE}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu \left| -\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} \right| \chi_\mu \right\rangle \quad (6.6)$$

の分割は, 運動エネルギー項と同様であるが, 核の引力エネルギーの半分を AO を通じて電子へ, 残り半分を直接核へと分割する点で異なる:

$$\begin{aligned} E_{\text{NE}}^A &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu \left| -\sum_B \frac{Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}|} \right| \chi_\mu \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu \left| -\frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} \right| \chi_\mu \right\rangle \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_B P_{\mu\nu} V_{B,\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} V_{A,\nu\mu} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_B (\mathbf{PV}_B)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\mathbf{PV}_A)_{\mu\mu} \end{aligned} \quad (6.7)$$

ここで \mathbf{r} は電子の座標である。クーロンおよび HF 交換エネルギー項は運動エネルギー項 E_{KIN} と同様にして分割することができる:

$$\begin{aligned} E_{\text{CLB}}^A &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) \left| \chi_\mu(1) \chi_\lambda(2) \right. \right\rangle P_{\lambda\sigma} \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} J_{\nu\mu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PJ})_{\mu\mu} \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{HFx}}^A &= \frac{1}{4} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) \left| \chi_\lambda(1) \chi_\mu(2) \right. \right\rangle P_{\lambda\sigma} \\ &\equiv \frac{1}{4} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} K_{\nu\mu} = \frac{1}{4} \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PK})_{\mu\mu} \end{aligned} \quad (6.9)$$

DFT に特有の交換相関エネルギーは、通常グリッドを用いた数値求積にて求められる：

$$E_{\text{DFTxc}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \approx \sum_A \sum_g \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) \rho(\mathbf{r}_g) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (6.10)$$

ここでは交換相関寄与をまとめて表した。 ρ および ε_{xc} はそれぞれ電子密度および全系における交換相関エネルギー密度である。また、 g はグリッド、 \mathbf{r}_g はグリッド座標、 p は原子に依存した分配関数、 ω はグリッドに依存した重み関数である。したがって、原子 A の交換および相関エネルギー密度は以下のように表すことができる：

$$E_{\text{DFTx}}^A = \sum_g \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) \rho(\mathbf{r}_g) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] \quad (6.11)$$

$$E_{\text{DFTc}}^A = \sum_g \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) \rho(\mathbf{r}_g) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (6.12)$$

最終的に原子ごとのエネルギー密度は、式 6.3, 6.5, 6.7, 6.8, 6.9, 6.11, 6.12 より

$$E^A = E_{\text{NN}}^A + E_{\text{KIN}}^A + E_{\text{NE}}^A + E_{\text{CLB}}^A + c_{\text{HFx}} E_{\text{HFx}}^A + c_{\text{DFTx}} E_{\text{DFTx}}^A + c_{\text{DFTc}} E_{\text{DFTc}}^A \quad (6.13)$$

となる。MPA と同様に、これら原子エネルギー密度の総和は全エネルギーとなる：

$$E = \sum_A E^A \quad (6.14)$$

次に原子だけではなく結合領域にも分割する解析手法、Bond-EDA[9] について述べる。従来の EDA と同様に、項ごとに原子および結合領域に分割する。核間反発エネルギーは、原子領域にはエネルギーを割り振らず、結合領域にそのすべてを割り振る。

$$E_{\text{NN}}^{\text{AA}} = 0 \quad (6.15)$$

$$E_{\text{NN}}^{\text{AB}} = \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (6.16)$$

運動エネルギー、核電子引力エネルギー、クーロンエネルギー、および HF 交換エネルギーに関しては、EDA では MPA[17] を基にしていたが、Bond-EDA では Mulliken 結合次数解析 [17] を基にする。Mulliken の結合次数解析では、原子およ

び結合の電子密度 N^{AA}, N^{AB} は次式で与えられる：

$$N^{AA} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (6.17)$$

$$N^{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (6.18)$$

ここで S は重なり積分である。よって、運動エネルギー項は、

$$E_{\text{KIN}}^{AA} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} \quad (6.19)$$

$$E_{\text{KIN}}^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} \quad (6.20)$$

のように分割される。同様に、核電子引力エネルギー項は、

$$E_{\text{NE}}^{AA} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} V_{A,\nu\mu} \quad (6.21)$$

$$E_{\text{NE}}^{AB} = \sum_{\mu \in B} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} V_{A,\nu\mu} + \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} V_{B,\nu\mu} \quad (6.22)$$

クーロンエネルギー項は、

$$E_{\text{CLB}}^{AA} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma \in A} P_{\mu\nu} (\chi_{\nu} \chi_{\mu} | \chi_{\sigma} \chi_{\lambda}) P_{\lambda\sigma} \quad (6.23)$$

$$E_{\text{CLB}}^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma \in B} P_{\mu\nu} (\chi_{\nu} \chi_{\mu} | \chi_{\sigma} \chi_{\lambda}) P_{\lambda\sigma} \quad (6.24)$$

HF 交換エネルギー項は、

$$E_{\text{HFx}}^{AA} = -\frac{1}{8} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma \in A} P_{\mu\nu} (\chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\sigma} \chi_{\mu}) P_{\lambda\sigma} - \frac{1}{8} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} (\chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\sigma} \chi_{\mu}) P_{\lambda\sigma} \quad (6.25)$$

$$E_{\text{HFx}}^{AB} = -\frac{1}{4} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma \in B} P_{\mu\nu} (\chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\sigma} \chi_{\mu}) P_{\lambda\sigma} \quad (6.26)$$

のように分割される。注意すべきは、運動エネルギー項と HF 交換エネルギー項において、結合領域への寄与の半分を原子領域に割り当てている点である。

DFT 交換相関エネルギー項に関しては、次のようにして分割する：

$$E_{\text{DFTxc}}^{\text{AA}} = \sum_{\alpha} \sum_g \omega_g p_{\alpha}(\mathbf{r}_g) \varepsilon_{\text{xc}} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \sum_i C_{\nu i}^* \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}_g) C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_g) \quad (6.27)$$

$$E_{\text{DFTxc}}^{\text{AB}} = 2 \sum_{\alpha} \sum_g \omega_g p_{\alpha}(\mathbf{r}_g) \varepsilon_{\text{xc}} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_i C_{\nu i}^* \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}_g) C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_g) \quad (6.28)$$

ここでは交換相関項に関してまとめて表記した。 C は MO 係数である。DFT 交換相関項の分割の詳細に関しては、文献 [18] を参照されたい。

最終的に、原子および結合エネルギー密度、 $E^{\text{AA}}, E^{\text{AB}}$ は、

$$E^{\text{AA}} = E_{\text{NN}}^{\text{AA}} + E_{\text{KIN}}^{\text{AA}} + E_{\text{NE}}^{\text{AA}} + E_{\text{CLB}}^{\text{AA}} + c_{\text{HFx}} E_{\text{HFx}}^{\text{AA}} + c_{\text{DFTx}} E_{\text{DFTx}}^{\text{AA}} + c_{\text{DFTc}} E_{\text{DFTc}}^{\text{AA}} \quad (6.29)$$

$$E^{\text{AB}} = E_{\text{NN}}^{\text{AB}} + E_{\text{KIN}}^{\text{AB}} + E_{\text{NE}}^{\text{AB}} + E_{\text{CLB}}^{\text{AB}} + c_{\text{HFx}} E_{\text{HFx}}^{\text{AB}} + c_{\text{DFTx}} E_{\text{DFTx}}^{\text{AB}} + c_{\text{DFTc}} E_{\text{DFTc}}^{\text{AB}} \quad (6.30)$$

となる。また、全エネルギー、EDA と Bond-EDA には次の関係が成り立つ：

$$E = \sum_A E^A = \sum_A E^{\text{AA}} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E^{\text{AB}} \quad (6.31)$$

現在、EDA プログラムは量子化学計算パッケージ GAMESS [19, 20] をもとに開発を行っている。ただ EDA 自身は非常にシンプルな表式なので、種々の量子化学計算プログラムとリンクすることは容易であり、実際、HONDO [21, 22] や Gaussian [23] へのリンクも行われている。通常 EDA は SCF 計算が収束した後、他のプロパティ計算と同じようにして実行される。必要な計算コストは高々 SCF1 回分である。また特別なインプットファイルを用意する必要もない。

GAMESS での EDA の実行例について述べる。図 6.2 に一酸化炭素分子、B3LYP/cc-pVQZ 計算のインプット例を示す。このように、インプットは 1 行（ネームリスト \$EDA）を追加し、EDA 計算を実施することを指定（EDAFLG=.TRUE.）するだけで、他はオリジナルの入力のままでよい。

図 6.2 にアウトプット例を示す。運動エネルギー密度 (EKIN)、核電子引力エネルギー密度の原子寄与 (ENAI)、同電子寄与 (EEAI)、クーロンエネルギー密度 (ECLB)、交換エネルギー密度 (EEXC)、相関エネルギー密度 (ECLB)、核間反発エネルギー密度 (ENUC) のように各項が出力される（なおアウトプット中 E1EL は EKIN, ENAI, EEAI の和、EELC は E1EL と ECLB, EEXC, ECOR の和である）。これらの和が全エネルギー密度 (ETOT) である。

```

$CONTRL SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 COORD=UNIQUE UNITS=ANGS $END
$SYSTEM TIMLIM=600 MWORDS=16 $END
$SCF $END
$BASIS GBASIS=CCQ $END
$DFT DFTTYP=B3LYP METHOD=GRID $END
$EDA EDAFLG=.TRUE. $END
$DATA
CO - Carbon monoxide - B3LYP/cc-pVQZ EDA
CNV 4
C      6.0      0.000      0.000     -0.642
O      8.0      0.000      0.000      0.482
$END

```

図 6.1 GAMESS/EDA のインプット例 (一酸化炭素分子 ; B3LYP/cc-pVQZ)

```

-----
ENERGY DENSITY ANALYSIS (MULLIKEN)
-----
----- AO-BASIS COMPONENT -----
      EKin      ECLB      EXEXC      RHOMUL
1 C  1 S   34.010251   14.685860   -0.753247    2.098940
2 C  1 S   -0.069044   -1.014221    0.040344   -0.184670
3 C  1 S    0.270996    1.875270   -0.044550    0.443251
.
.
.
----- ONE-ELECTRON ENERGY COMPONENT -----
      EKin      ENAI      EEAI      EECF
1 C      37.838400   -54.881610   -55.371576    0.000000
2 O      75.088560  -100.860140  -100.370174    0.000000
TOTAL   112.926960  -155.741750  -155.741750    0.000000
----- ELECTRONIC ENERGY COMPONENT -----
      E1EL      ECLB      EEXC      ECOR
1 C     -72.414786   28.398990   -5.138594   -0.232280
2 O    -126.141754   48.087138   -8.136486   -0.341413
TOTAL  -198.556541   76.486128  -13.275079   -0.573693
----- TOTAL ENERGY COMPONENT -----
      ENUC      EELC      ETOT      VIRIAL
1 C     11.301689   -49.386670  -38.084980    2.006517
2 O     11.301689   -86.532515  -75.230825    2.001895
TOTAL    22.603379  -135.919184 -113.315805    2.003443

```

図 6.2 GAMESS/EDA のアウトプット例 (一酸化炭素分子 ; B3LYP/cc-pVQZ)

したがって、ユーザーはこれまでの量子化学計算とまったく同じ感覚で、EDAの結果を得ることが可能である。

6.3 応用：Bond-EDA を用いた Diels-Alder 反応の解析

分子中の化学結合を評価することは、結合の生成、開裂が伴う化学反応の理解には不可欠である。電子状態計算は、反応物、生成物と同様、遷移状態 (TS) の構造やエネルギーなど実用的な情報を与える。さらに、MPA[17] などを用いて部分電荷や結合次数などを評価することも可能である。しかし、直接結合エネルギーや化学反応におけるその変化を見積もることは困難である。

前節で述べたように、Bond-EDA では余分な計算をせずに、定量的に結合エネルギーを見積もることが可能である。この節では、実際に Bond-EDA を用いて結合エネルギーとその変化を検討することにより、化学反応の解析を行った結果について述べる。適用した反応は、[4+2] 環化付加反応としてよく知られている Diels-Alder (DA) 反応である。具体的には、シス-1,3-ブタジエンとエチレン間の DA 反応および 1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレイン間の DA 反応である。まずこれら反応における反応物、TS、生成物の各状態において DFT 計算により最適化構造を求め、各構造で Bond-EDA 計算を行った。構造最適化には Gaussain03 [23] を用い、Bond-EDA 計算は、GAMESS [19, 20] プログラムにオリジナルのコードをリンクして実施した。DFT 計算で用いた汎関数は Hartree-Fock (厳密) 交換、Slater 交換 [24], Becke 交換 [25], Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 相関 [26] および Lee-Yang-Parr (LYP) 相関 [27] 汎関数からなる B3LYP 汎関数 [28, 29] である。基底関数には Dunning の correlation-consistent polarization plus valence double zeta (cc-pVDZ)[30] を用いた。

まず、シス-1,3-ブタジエンとエチレン間の DA 反応を検討した。この反応の反応物、TS、生成物の最適化構造と原子のラベルを図 6.3 に示す。よく知られているように、この DA 反応は C_2 対称性を維持しながら、協奏的に反応が進行する。反応物、TS、生成物の全エネルギー及び結合エネルギーを表 6.1 にまとめた。対称性で同じになる値は省略してある。計算で得られた活性化エネルギーと生成熱はそれぞれ、20.07, 38.17 kcal/mol である。これらは、活性化エネルギーおよび生成熱の実験値 $25.1 \pm 2, 38.4$ kcal/mol [31] を適切に再現している。負の結合エネルギー

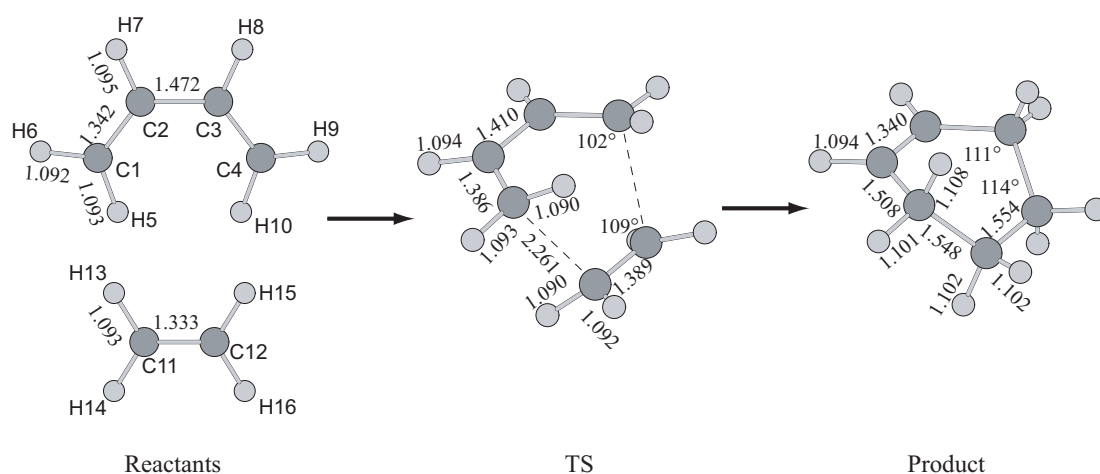


図 6.3 シス-1,3-ブタジエンとエチレンの Diles-Alder 反応

ギーは、原子間に引力的な相互作用が存在することを表しており、大きな相互作用は化学結合に対応するものである。反応物において、C2-C3 の結合エネルギーは -149.03 kcal/mol であるが、C1-C2 (C3-C4)、C11-C12 の結合エネルギーはそれぞれ、 -206.65 , -212.28 kcal/mol である。それゆえ、C-C の一重結合、二重結合はそれぞれ、約 -150 , -210 kcal/mol の結合エネルギーをもつ。これらの結果は炭素間の結合距離にも対応しており、以前報告した結果 [9] ともよく一致している。C-H 結合の結合エネルギーは、 -105 から -115 kcal/mol の範囲をとる。これら以外の原子間には相互作用はあるものの、値は小さい。

生成物では、C1-C2 (C3-C4)、C11-C12 の結合エネルギーは -150 kcal/mol に近く、これは C-C の一重結合に対応する。C2-C3 は、 -188.50 kcal/mol であり、その絶対値は反応物の C-C 二重結合よりもわずかに小さい値をとる。C-H 結合の変化は比較的小さい。新たに形成された結合 C1-C11, C4-C12 は、 147.40 kcal/mol であり、C-C 一重結合に対応する。また、原子エネルギー密度、主要な原子間以外の結合エネルギー密度には顕著な違いは見られない。したがって、結合エネルギーの変化は、反応中における結合交替とよく対応する。

一方、TS の結合エネルギーは、生成物よりも反応物の結合エネルギーに近い値を与えていることが分かる。これは、TS と反応物の結合距離の関係とよく似た挙動となっている。また新たに生成された結合である C1-C11, C4-C12 は、 -33.16 kcal/mol の結合エネルギーを有しており、その絶対値は、生成物の値よりもかなり

小さい。TSにおけるこの結合の距離は、2.261 Å であり、生成物の 1.548 Å よりもかなり大きい。それゆえ、TS での結合エネルギーの変化も、構造変化に非常によく対応している。

表 6.1 ブタジエンとエチレンの DA 反応における原子および結合エネルギー密度 (kcal/mol 単位)

	Reactants		TS		Products
<i>Atomic energy density</i>					
C1	-23709.61	-23718.15	(-8.55)	-23723.18	(-13.57)
C2	-23727.26	-23724.74	(+2.53)	-23727.27	(-0.01)
H5	-313.35	-311.10	(+2.25)	-313.07	(+0.28)
H6	-311.72	-312.99	(-1.27)	-315.08	(-3.36)
H7	-316.92	-318.19	(-1.27)	-318.49	(-1.58)
C11	-23721.83	-23720.86	(+0.97)	-23722.43	(-0.61)
H13	-312.38	-311.61	(+0.77)	-314.98	(-2.59)
H14	-312.38	-312.78	(-0.40)	-315.94	(-3.56)
<i>Bond energy density</i>					
C1-C2	-206.65	-186.13	(+20.51)	-143.15	(+63.49)
C1-C3	18.42	19.18	(+0.77)	18.46	(+0.04)
C1-C4	7.05	8.76	(+1.71)	6.30	(-0.75)
C1-H5	-107.06	-106.23	(+0.83)	-99.18	(+7.89)
C1-H6	-105.73	-108.11	(-2.39)	-104.68	(+1.05)
C1-H7	17.50	18.63	(+1.12)	16.22	(-1.28)
C1-H8	-4.34	-4.40	(-0.05)	-4.33	(+0.01)
C1-H9	0.07	0.03	(-0.04)	0.08	(+0.00)
C1-H10	-2.29	-3.62	(-1.33)	-2.61	(-0.33)
C1-C11		-33.16	(-33.16)	-147.40	(-147.40)
C1-C12		5.55	(+5.55)	16.80	(+16.80)
C1-H13		1.87	(+1.87)	8.73	(+8.73)
C1-H14		1.24	(+1.24)	4.60	(+4.60)
C1-H15		-0.49	(-0.49)	-1.36	(-1.36)
C1-H16		-0.26	(-0.26)	-0.47	(-0.47)
C2-C3	-149.03	-166.05	(-17.01)	-188.50	(-39.47)
C2-C4	18.42	19.18	(+0.77)	18.46	(+0.04)
C2-H5	3.38	1.16	(-2.22)	3.33	(-0.05)
C2-H6	2.92	6.86	(+3.94)	7.31	(+4.39)
C2-H7	-115.62	-118.03	(-2.41)	-118.33	(-2.71)
C2-H8	14.81	15.84	(+1.03)	15.57	(+0.75)
C2-H9	-3.97	-4.39	(-0.42)	-3.75	(+0.23)
C2-H10	7.97	8.92	(+0.95)	6.35	(-1.63)
C2-C11		4.88	(+4.88)	14.47	(+14.47)
C2-C12		7.52	(+7.52)	8.25	(+8.25)
C2-H13		0.59	(+0.59)	0.41	(+0.41)

表 6.1 (continued)

	Reactants		TS [†]		Products [†]	
C2-H14			0.41	(+0.41)	-1.57	(-1.57)
C2-H15			0.44	(+0.44)	0.31	(+0.31)
C2-H16			-0.76	(-0.76)	-1.08	(-1.08)
H5-H6	16.27		15.03	(-1.24)	11.74	(-4.53)
H5-H7	-4.13		-3.76	(+0.37)	-2.42	(+1.71)
H5-H8	0.06		0.05	(-0.01)	0.09	(+0.03)
H5-H9	0.04		-0.03	(-0.07)	0.00	(-0.04)
H5-H10	-0.29		-0.07	(+0.22)	-0.75	(-0.47)
H5-C11			1.86	(+1.86)	6.62	(+6.62)
H5-C12			3.25	(+3.25)	3.23	(+3.23)
H5-H13			-0.69	(-0.69)	-3.77	(-3.77)
H5-H14			1.97	(+1.97)	3.61	(+3.61)
H5-H15			0.13	(+0.13)	0.16	(+0.16)
H5-H16			-0.28	(-0.28)	-0.60	(-0.60)
H6-H7	5.24		4.59	(-0.65)	3.74	(-1.50)
H6-H8	0.11		0.09	(-0.01)	0.14	(+0.04)
H6-H9	0.01		0.03	(+0.01)	0.01	(-0.01)
H6-C11			1.40	(+1.40)	6.08	(+6.08)
H6-C12			-0.90	(-0.90)	-3.02	(-3.02)
H6-H13			0.81	(+0.81)	3.87	(+3.87)
H6-H14			-0.19	(-0.19)	-0.32	(-0.32)
H6-H15			0.03	(+0.03)	0.11	(+0.11)
H6-H16			0.05	(+0.05)	0.18	(+0.18)
H7-H8	4.74		5.08	(+0.34)	5.35	(+0.61)
H7-C11			-0.33	(-0.33)	-2.06	(-2.06)
H7-C12			0.21	(+0.21)	0.03	(+0.03)
H7-H13			-0.50	(-0.50)	-0.42	(-0.42)
H7-H14			0.06	(+0.06)	0.28	(+0.28)
H7-H15			-0.03	(-0.03)	0.03	(+0.03)
H7-H16			-0.06	(-0.06)	-0.03	(-0.03)
C11-C12	-212.28		-193.70	(+18.58)	-148.05	(+64.22)
C11-H13	-110.79		-111.33	(-0.54)	-104.69	(+6.11)
C11-H14	-110.79		-110.07	(+0.73)	-102.26	(+8.53)
C11-H15	8.14		8.01	(-0.12)	7.64	(-0.50)
C11-H16	8.14		8.85	(+0.71)	6.72	(-1.42)
H13-H14	15.87		14.92	(-0.96)	12.32	(-3.55)
H13-H15	5.22		4.78	(-0.45)	6.02	(+0.80)
H13-H16	-3.70		-3.38	(+0.32)	-2.97	(+0.73)
H14-H16	5.22		4.99	(-0.23)	5.81	(+0.59)
Total	-147102.52	-147082.45	(+20.07)		-147140.68	(-38.17)

[†] カッコ内の値は反応物からの差

次に、1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレインの DA 反応に関して検討を行う。この反応は位置選択的な反応としてよく知られた例であり、オルト異性体とメタ異性体の2つの生成物が得られる。オルト異性体は熱力学的に不安定であるのにもかかわらず、主生成物である。図 6.4 はオルト付加、図 6.5 はメタ付加反応の TS および生成物の構造である。この反応は、置換基のために非同期的な協奏的なメカニズムで反応が進むため、構造は非対称である。特に、オルト異性体の歪みが大きい。

表 6.2 にこの反応の主要な結合エネルギー密度と全エネルギーを示した。まず、生成物について注目する。計算された生成熱は、オルト付加体が 25.98 kcal/mol、メタ付加体が 29.66 kcal/mol であり、オルト生成物の方が不安定である。オルト生成物とメタ生成物間の結合距離の差は、どれも 0.01 Å 以内と小さいにもかかわらず、結合エネルギーはかなり異なる結果となった。例えば、オルト生成物中の C1-C11 の結合距離と結合エネルギーはそれぞれ、1.539 Å, -144.03 kcal/mol、メタ生成物では 1.547 Å, -133.40 kcal/mol となった。また C4-C12 の結合距離と結合エネルギーは、オルト体でそれぞれ 1.549 Å, -128.13 kcal/mol、メタ体で 1.536 Å, -143.24 kcal/mol となった。これらの結果は嵩高い置換基に起因するものと予想される。

次に TS について議論する。オルト異性体の計算による活性化エネルギーは、14.88 kcal/mol でありメタ異性体の 20.70 kcal/mol よりも小さい。生成される結合 C1-C11, C4-C12 を除き、2つの TS 間の結合エネルギー、結合距離ともに違いは小さい。オルト体の TS における C1-C11 の結合エネルギーは、54.74 kcal/mol であり、その絶対値は、メタ体 TS の値 34.89 kcal/mol よりも大きい。一方、C4-C12 の結合エネルギーはオルト体とメタ体でそれぞれ、-17.39, -48.26 kcal/mol である。このオルト体 TS の絶対値は、メタ体 TS に対してかなり小さい。これらの結果は、オルト体での C1-C11 および C4-C12 の結合距離、1.996, 2.714 Å, およびメタ体での同距離、2.294, 2.120 Å とよく対応している。さらに、これらはフロンティア電子論 (FMO) に基づいた従来の議論にも対応する。すなわち、図 6.6 に示したように、支配的な反応は大きな係数をもつフロンティア軌道同士が重なるオルト体が生成する場合であることとも一致する。

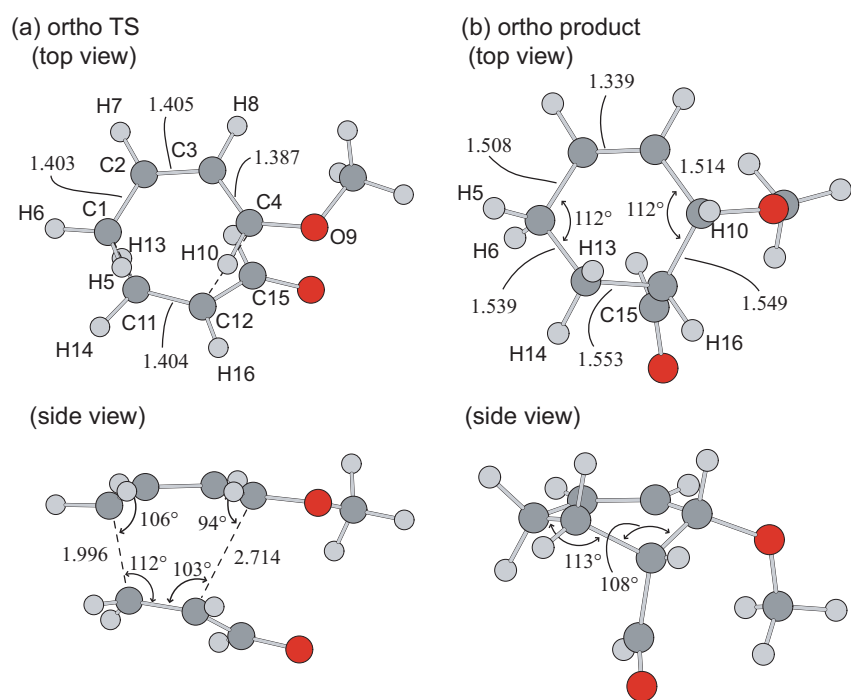


図 6.4 1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレインの DA 反応 (オルト付加)

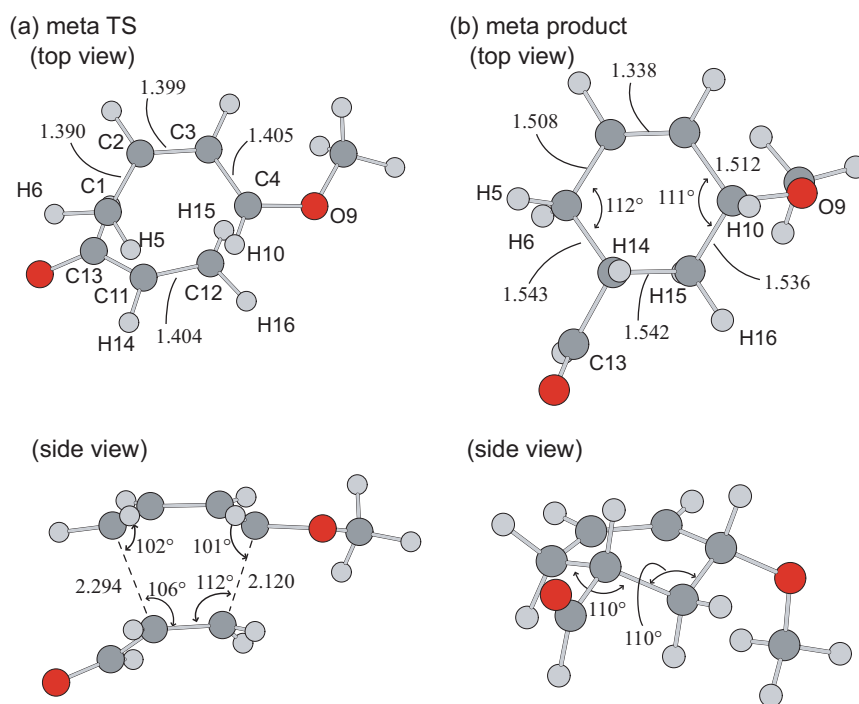


図 6.5 1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレインの DA 反応 (メタ付加)

表 6.2 1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレインにおける DA 反応の主要な結合エネルギー密度 (kcal/mol 単位)

Reactant	ortho addition			meta addition		
	TS	Product	TS	Product	Product	
C1-C2	-181.35	-140.69	-182.60	-142.32	(+66.85)	
C1-H5	-106.80	-102.20	-106.61	-101.37	(+5.81)	
C1-H6	-104.99	-100.17	-107.79	-98.69	(+6.30)	
C2-C3	-151.26	-180.12	-165.67	-179.53	(-28.27)	
C2-H7	-114.74	-113.36	-117.28	-113.78	(+0.96)	
C3-C4	-174.17	-130.25	-159.94	-134.59	(+39.58)	
C3-H8	-113.15	-113.76	-116.13	-114.01	(-0.86)	
C4-O9	-165.81	-144.69	-156.01	-141.92	(+23.89)	
C4-H10	-117.07	-106.50	-113.63	-107.79	(+9.27)	
O9-C9'	-143.75	-148.28	-145.90	-149.99	(-6.24)	
C9'-H9' ^a	-112.08	-112.55	-112.35	-113.31	(-1.23)	
C9'-H9' ^b	-110.90	-109.79	-109.71	-110.38	(+0.52)	
C9'-H9' ^c	-110.90	-109.63	-111.32	-110.00	(+0.90)	
C1-C11	-54.74	-144.03	-34.89	-133.40	(-133.40)	
C4-C12	-17.39	-128.13	-48.26	-143.24	(-143.24)	
C11-C12	-162.55	-135.66	-161.59	-129.16	(+50.80)	
C11-H13	-108.88	-102.50	-108.07	-102.10	(+6.78)	
C11-H14	-106.55	-105.15	-105.33	-101.88	(+4.67)	
C12-C15	-138.17	-132.16	-143.18	-139.12	(-0.95)	
C12-H16	-112.11	-98.92	-107.44	-102.95	(+9.16)	
C15-O15'	-239.01	-238.89	-244.10	-243.78	(-4.77)	
C15-H15'	-114.97	-111.88	-115.38	-111.21	(+3.76)	
Total	-290021.08	-290047.06	-290000.37	(+20.70)	(-29.66)	

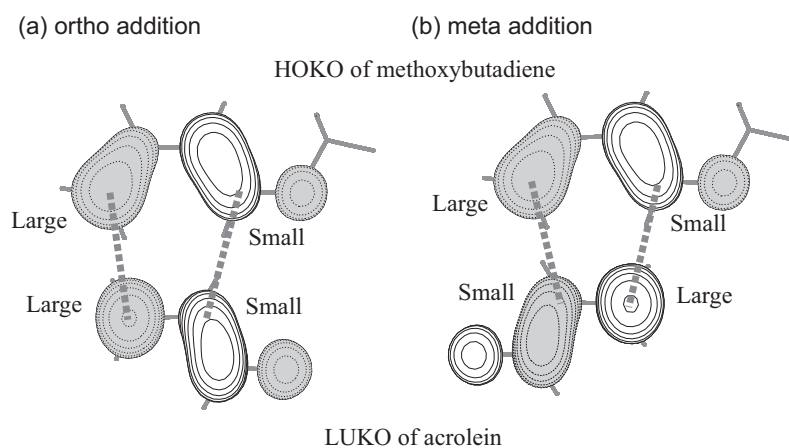


図 6.6 1-メトキシ-1,3-ブタジエンとアクロレインの DA 反応におけるフロンティア軌道 (最高占有 KS 軌道 (HOKO) と最低非占有 KS 軌道 (LUKO))

最後にまとめると、Bond-EDA により見積もられた結合エネルギーを調べることで、結合生成、結合交替が伴う DA 反応、TS で生成された結合の安定性を定量的に理解することができた。特に位置選択性に関しては、TS で新たに生成される結合の違いで理解することが可能である。このように、Bond-EDA は化学反応を検討するために重要な情報を与えることが確められた。

第 6 章の参考文献

- [1] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).
- [2] H. Nakai and K. Sodeyama, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 203 (2002).
- [3] Y. Kawamura and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 673 (2003).
- [4] H. Nakai and K. Sodeyama, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **637**, 27 (2003).
- [5] H. Nakai, M. Katouda, and Y. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **121**, 4893 (2004).
- [6] H. Nakai and Y. Kikuchi, *J. Comput. Chem.* **27**, 917 (2006).
- [7] Y. Kawamura and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **25**, 1882 (2004).
- [8] Y. Kawamura and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 64 (2005).
- [9] H. Nakai and Y. Kikuchi, *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 317 (2005).
- [10] M. Takeuchi, A. Nakata, and H. Nakai, *Chem. Lett.* **34**, 844 (2005).
- [11] Y. Yamauchi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **123**, 034101 (2005).
- [12] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **126**, 034103 (2007).
- [13] H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda, and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 132 (2007).
- [14] Y. Yamauchi, K.-y. Akiba, and H. Nakai, *Chem. Lett.* **36**, 1120 (2007).
- [15] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *J. Alloys Compd.* **446-447**, 96 (2007).
- [16] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *Acta Mater.* **55**, 6673 (2007).
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [18] Y. Kikuchi and H. Nakai, *to be submitted*.
- [19] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elber, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [20] M. S. Gordon and M. W. Schmidt, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria (Elsevier, 2005), pp. 1185–1189.
- [21] M. Dupuis, S. Chin, and A. Marquez, *Relativistic and Electron Correlation Ef-*

- fects in Molecules and Solids* (Plenum Press, New York, 1992), pp. 315–338.
- [22] M. Dupuis, A. Marquez, and E. R. Davidson, *HONDO 99.6, 1999, based on HONDO 95.3* (1999), M. Dupuis, A. Marquez, and E.R. Davidson, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Indiana University, Bloomington, IN 47405.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [27] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [29] P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [30] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [31] K. N. Houk, Y. Li, and J. D. Evanseck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **31**, 682 (1992).

第 7 章 自然原子軌道 (NAO) を用いたエネルギー密度解析 (NAO-EDA)

7.1 緒言

化学・物理現象を理論的に解明するために、電子状態計算によって得られる波動関数やエネルギーに対して様々な解析手法が提案されている。例えば、第 2 章で述べたように、電子密度解析から得られる原子の電子電荷分布は、波動関数の化学的解釈にとって有用な情報である。Mulliken の電子密度解析 (MPA)[1] は最も有名で広く使われている方法であるが、いくつかの問題が報告されている。たとえば、MPA は非物理的な負の値を与えることがあり、またその結果は基底関数に大きく依存することが知られている。特に、分極や分散関数などの高次の基底関数を用いたときにこれらの問題点は顕著になる。この弱点を補うために、Löwdin の電子密度解析 (LPA)[2]、Weinhold らにより提案された自然密度解析 (NPA)[3, 4]、Bader による Atoms in Molecules (AIM)[5] など多くの方法が提案されている。

第 6 章で述べたように、全エネルギーを構成原子に分割するというエネルギー密度解析 (EDA)[6] を筆者の所属するグループでは提案しているが、EDA の分割手法には MPA の類推を採用している。したがって EDA による結果も基底関数依存性が非常に大きい可能性がある。そこで本章では、EDA の基底関数依存性を確認するとともに、基底関数依存性を減らすべく LPA の基底である Löwdin の対称直交化軌道 (LSO) や自然原子軌道 (NAO)[3, 4, 7] を用いた EDA の拡張について報告する。NAO は NPA の基底であり、占有数加重対称直交化変換 (OWSO)[3, 4] によって元の原子軌道 (AO) から得られるものである。特にこの OWSO はより大きな基底関数を用いた場合の NPA の数値的安定性を保証している。本章では従来の EDA と、今回提案する NAO-EDA および LSO-EDA を二酸化炭素と Li_9^+ クラスタについて適用した結果、さらに比較のためにそれぞれに対応する電子密度解析の結果を示し、特に基底関数依存性について議論する。

7.2 理論

EDA の基礎理論についてはすでに第 6 章で述べた。

電子密度解析と同様に，EDA でも任意の基底をとることが可能である。ここでは EDA を改良するため，Weinhold らにより開発された NAO 基底を用いる。NAO は，分子環境下における原子 A の有効な自然軌道として記述される局在化一中心軌道である。規格直交基底 NAO ϕ_μ は，非直交基底 AO χ_ν から OWSO 手続き [3, 4]

$$\phi_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \chi_\nu \quad (7.1)$$

により変換することで得られる。OWSO 変換行列の構築方法や NAO の特徴に関しては，原著論文 [3, 4, 7] やその引用文献に詳細に記述されており，第 2 章でも簡単に述べた。最も重要な特徴としては，NAO の空間的な広がりや分子環境下での有効な原子の電荷の下で最適化されていることである（つまり，原子が正電荷を持つ場合にはより収縮し，負電荷を持つ場合にはより広がった軌道となる）。変換行列 \mathbf{X} を用いて得られた NAO 基底 \mathbf{P}^{NAO} での密度行列は，以下のように与えられる。

$$\mathbf{P}^{\text{NAO}} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{P} \mathbf{X}^{-1\dagger} \quad (7.2)$$

NAO 基底における原子 A の運動エネルギー密度 $E_{\text{KIN}}^{\text{NAO},A}$ は，OWSO 変換行列によって定義される。

$$E_{\text{KIN}}^{\text{NAO},A} = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P}^{\text{NAO}} \mathbf{T}^{\text{NAO}})_{\mu\mu} = \sum_{\mu \in A} \{ (\mathbf{X}^{-1} \mathbf{P} \mathbf{X}^{-1\dagger}) (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X}) \}_{\mu\mu} \quad (7.3)$$

クーロンエネルギー密度，HF 交換エネルギー密度も同様にして見積もられる。核間反発エネルギー密度は，電子密度に依存しないため従来の EDA（式 6.3）と同じである。DFT の交換相関エネルギー密度もグリッドによる分割のため従来と同じ表式（式 6.11, 6.12）となる。最終的に NAO-EDA における各原子のエネルギー密度は次のようになる：

$$E^{\text{NAO},A} = E_{\text{NN}}^A + E_{\text{KIN}}^{\text{NAO},A} + E_{\text{NE}}^{\text{NAO},A} + E_{\text{CLB}}^{\text{NAO},A} + c_{\text{HFx}} E_{\text{HFx}}^{\text{NAO},A} + c_{\text{DFTx}} E_{\text{DFTx}}^A + c_{\text{DFTc}} E_{\text{DFTc}}^A \quad (7.4)$$

さらに，変換行列を

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} \quad (7.5)$$

のように選んだ場合，式 7.2 は，Löwdin の対称直交化に対応する。ここで， \mathbf{S} は重なり行列である。そのため，LSO 基底による EDA (LSO-EDA) も上記と類似の手続きにより求めることが可能である。

7.3 応用

今回開発した NAO-EDA と LSO-EDA, さらに従来の EDA を CO_2 と Li_9^+ に対する DFT 計算に適用した。DFT 計算は B3LYP 汎関数 [8–13] を用いて実行した。また, それぞれに対応する電子密度解析も検討した。用いた基底関数は, 最小基底の STO-3G[14], Pople の 6-31G[15, 16] および 6-311G 系 [17], Dunning-Hay の価電子 double- ζ 系 [18], Dunning の correlation consistent 基底関数系 [19] である。ただし, 基底関数によってはリチウム原子用のものが提案されていないので, それらは省いた。全ての計算は, GAMESS プログラム [20] を用い, EDA 計算はオリジナルのコードを GAMESS にリンクして実施した。

7.3.1 二酸化炭素

二酸化炭素の中心の炭素における MPA, LPA, NPA の結果を表 7.1 に示した。構造は実験値 (C-O 距離 1.16 Å) を用いた。全電子数に対する炭素の密度の割合をカッコ内に示した。炭素の Mulliken 電子密度は, 3.482 (15.83%) から 5.841 (26.55%) までの値をとる。6-31G(3df), 6-31+G(3df), aug-cc-pVTZ では, 4 以下の値となる。つまり, これらでは炭素原子は +2 以上の電荷を持つことを意味する。割合の平均と標準偏差は, それぞれ 24.24% と 2.53% である。Löwdin 電子密度は, 5.520 (25.09%) から 6.529 (29.68%) の値をとる。いくつかの Löwdin 電子密度は 6 より大きな値をとる。このことは炭素原子が化学的な直感と矛盾する負の電荷を持つことを意味する。一方, 自然電子密度は, 4.973 (22.47%) から 5.633 (25.60%) までの値をとる。STO-3G の場合に一番大きな値となり, これは他の基底関数による結果 (約 5.0) とは異なる結果である。NPA の標準偏差は, 0.127 (0.58%) となり, この値は 3 つの解析手法の中で最も小さい。

従来の EDA, LSO-EDA, NAO-EDA により得られた中心炭素のエネルギー密度, および全エネルギーを様々な基底関数を用いて計算した結果を表 7.2 に示した。またカッコ内に全エネルギーに対する原子エネルギー密度との比率を示した。従来の EDA の比率は, 19.72% から 20.21% まで変化し, 平均では 20.14% である。標準偏差 0.10% は, Mulliken 電子密度の値に比べてかなり小さい。LSO-EDA の比率は, 19.53% から 20.68% まで変化する。LSO-EDA での平均比率と標準偏差は, そ

表 7.1 二酸化炭素における炭素原子の電子密度 (q_C) に関する基底関数依存性。
 カッコ内の値は全電子数に対するパーセント比 (q_C/q_{Total})

	MPA		LPA		NPA	
STO-3G	5.665	(25.75)	5.829	(26.49)	5.633	(25.60)
6-31G	5.443	(24.74)	5.727	(26.03)	5.051	(22.96)
6-31G(d)	5.284	(24.02)	5.776	(26.26)	4.984	(22.65)
6-31G(2d)	5.365	(24.39)	6.113	(27.79)	4.997	(22.71)
6-31G(3df)	3.897	(17.72)	6.475	(29.43)	4.996	(22.71)
6-311G	5.495	(24.98)	5.738	(26.08)	5.081	(23.09)
6-311G(d)	5.489	(24.95)	6.037	(27.44)	5.037	(22.90)
6-311G(2d)	5.617	(25.53)	6.299	(28.63)	5.011	(22.78)
6-311G(3df)	5.841	(26.55)	6.529	(29.68)	5.020	(22.82)
6-31+G	5.326	(24.21)	5.585	(25.39)	5.054	(22.97)
6-31+G(d)	5.252	(23.87)	5.646	(25.66)	4.984	(22.65)
6-31+G(2d)	5.562	(25.28)	5.972	(27.15)	4.985	(22.66)
6-31+G(3df)	3.482	(15.83)	6.266	(28.48)	5.000	(22.73)
6-311+G	5.414	(24.61)	5.598	(25.44)	5.085	(23.11)
6-311+G(d)	5.499	(25.00)	5.896	(26.80)	5.034	(22.88)
6-311+G(2d)	5.647	(25.67)	6.145	(27.93)	5.006	(22.75)
6-311+G(3df)	5.269	(23.95)	6.324	(28.74)	5.019	(22.81)
D95V	5.677	(25.80)	5.675	(25.80)	4.996	(22.71)
D95V(d)	5.517	(25.08)	5.773	(26.24)	4.943	(22.47)
D95V+	5.495	(24.98)	5.520	(25.09)	5.009	(22.77)
D95V+(d)	5.382	(24.46)	5.633	(25.61)	4.949	(22.50)
cc-pVDZ	5.670	(25.77)	6.102	(27.74)	4.981	(22.64)
cc-pVTZ	5.768	(26.22)	6.422	(29.19)	5.035	(22.89)
aug-cc-pVDZ	5.831	(26.50)	6.201	(28.19)	4.964	(22.57)
aug-cc-pVTZ	4.419	(20.08)	6.281	(28.55)	5.029	(22.86)
最小値	3.482	(15.83)	5.520	(25.09)	4.943	(22.47)
最大値	5.841	(26.55)	6.529	(29.68)	5.633	(25.60)
平均値	5.332	(24.24)	5.982	(27.19)	5.035	(22.89)
標準偏差	0.557	(2.53)	0.305	(1.38)	0.127	(0.58)

表 7.2 二酸化炭素における炭素原子のエネルギー密度 (E_C) と全エネルギー (E_{Total}) に関する基底関数依存性 (Hartree 単位)。カッコ内の値はパーセント比 (E_C/E_{Total})

	EDA		LSO-EDA		NAO-EDA		Total energy
STO-3G	-37.55102	(20.20)	-38.43323	(20.68)	-38.47270	(20.70)	-185.88273
6-31G	-38.01449	(20.18)	-37.96637	(20.15)	-39.31266	(20.86)	-188.41470
6-31G(d)	-38.02342	(20.17)	-38.32583	(20.33)	-39.41701	(20.91)	-188.49796
6-31G(2d)	-38.01635	(20.17)	-37.57143	(19.93)	-39.50650	(20.96)	-188.50961
6-31G(3df)	-37.63640	(19.96)	-38.16258	(20.24)	-39.26726	(20.83)	-188.52753
6-311G	-37.99481	(20.16)	-38.18361	(20.26)	-39.18979	(20.79)	-188.47227
6-311G(d)	-38.00342	(20.15)	-38.16769	(20.24)	-39.38255	(20.89)	-188.56045
6-311G(2d)	-38.08182	(20.20)	-37.82744	(20.06)	-39.36032	(20.87)	-188.56470
6-311G(3df)	-38.06297	(20.18)	-38.22434	(20.27)	-39.41735	(20.90)	-188.57821
6-31+G	-37.97814	(20.16)	-37.99135	(20.16)	-39.25424	(20.83)	-188.42386
6-31+G(d)	-38.00467	(20.16)	-38.16049	(20.24)	-39.33633	(20.87)	-188.50747
6-31+G(2d)	-37.98960	(20.15)	-37.51728	(19.90)	-39.44493	(20.92)	-188.52156
6-31+G(3df)	-37.90856	(20.11)	-38.02774	(20.17)	-39.30324	(20.85)	-188.53428
6-311+G	-37.95659	(20.14)	-38.13234	(20.23)	-39.16070	(20.78)	-188.47768
6-311+G(d)	-37.99613	(20.15)	-38.08650	(20.20)	-39.33182	(20.86)	-188.56633
6-311+G(2d)	-38.10145	(20.21)	-37.78692	(20.04)	-39.32100	(20.85)	-188.57006
6-311+G(3df)	-38.07671	(20.19)	-38.12326	(20.22)	-39.36560	(20.87)	-188.58206
D95V	-37.97991	(20.15)	-38.13321	(20.23)	-39.35258	(20.88)	-188.45332
D95V(d)	-38.05435	(20.18)	-38.64233	(20.50)	-39.50620	(20.95)	-188.53883
D95V+	-37.97859	(20.15)	-38.11557	(20.22)	-39.32856	(20.87)	-188.46196
D95V+(d)	-38.03512	(20.17)	-38.58980	(20.47)	-39.45095	(20.92)	-188.54541
cc-pVDZ	-37.98529	(20.15)	-38.53061	(20.44)	-39.44289	(20.92)	-188.51825
cc-pVTZ	-38.00323	(20.15)	-37.94612	(20.12)	-39.36470	(20.87)	-188.58015
aug-cc-pVDZ	-37.90462	(20.10)	-36.81228	(19.53)	-39.46692	(20.93)	-188.53549
aug-cc-pVTZ	-37.18110	(19.72)	-37.70634	(19.99)	-39.30588	(20.84)	-188.58439
最小値		(19.72)		(19.53)		(20.70)	
最大値		(20.21)		(20.68)		(20.96)	
平均値		(20.14)		(20.19)		(20.87)	
標準偏差		(0.10)		(0.22)		(0.06)	

れぞれ 20.19%, 0.22% である。NAO-EDA の比率は, 20.79% から 20.96% の変化があり, 平均値は 20.87% である。NAO-EDA の標準偏差 0.06% は, これらの解析法の中で最も小さい値である。それゆえ, NAO-EDA は 3 種の解析法の中で基底関数依存性が小さいことが確認された。

7.3.2 Li_9^+ クラスタ

Li_9^+ は, 小さなリチウムクラスタの中でも「マジックナンバー」のクラスタ [21–23] として知られており, また Mulliken タイプの解析にとって取り扱いが困難な系でもある。ここでは, 最も安定な異性体である, 中心の原子に対してアンチプリズムな構造を持つクラスタを検討した。構造パラメータは B3LYP/cc-pVDZ レベルで最適化したものを用いている。最適化された中心と外側の原子間の距離は 2.637 Å である。

表 7.3 に, MPA, LPA, NPA によって得られた中心リチウム原子の電子密度を示した。また, 全電子数に対する比率もカッコ内に示した。注目すべきことは, Mulliken 電子密度はいくつかの基底関数系で非物理的な負の値をとることである。例えば cc-pVDZ の場合, 大きな負の値 -7.459 (-28.69%) となる。MPA の標準偏差は 3.427 とかなり大きい。一方, LPA と NPA で得られた電子密度は用いた基底関数系ですべて正の値である。LPA での平均誤差と標準偏差はそれぞれ 3.736 (14.37%), 0.160 (0.62%) であり, NPA ではそれぞれ 3.826 (14.72%), 0.196 (0.76%) である。NPA の標準誤差は LPA のそれよりわずかに大きい, STO-3G の結果を除いた場合, 0.081 (0.31%) と小さくなる。

従来の EDA, LSO-EDA, NAO-EDA による中心リチウム原子のエネルギー密度について様々な基底関数を用いて計算した結果を表 7.4 に示した。また, 全エネルギーに対する中心リチウム原子のエネルギー密度の比率もカッコ内に示した。従来の EDA での比率は, 10.00% から 11.64% までの値をとる。MPA で見られたような極端な振る舞いは見られないが, 標準偏差は 0.40% と比較的大きな値となった。一方, LSO-EDA では 11.10% から 12.27% までの値をとり, 平均の比率は 11.61% である。標準偏差は 0.39% となり, 従来の EDA と同程度である。NAO-EDA での比率は 10.66% から 11.12% までの値をとり, 平均の比率は 10.83% である。標準偏差は 0.12% であり, 3 つの解析手法の中で最も小さい。

表 7.3 Li_9^+ クラスタにおける中心リチウム原子の電子密度 (q_{Li}) に関する基底関数依存性。カッコ内の値は全電子数に対するパーセント比 ($q_{\text{Li}}/q_{\text{Total}}$)

	MPA		LPA		NPA	
STO-3G	3.145	(12.10)	3.625	(13.94)	3.129	(12.03)
6-31G	-4.399	(-16.92)	3.974	(15.28)	3.978	(15.30)
6-31G(d)	-5.116	(-19.68)	3.695	(14.21)	3.956	(15.21)
6-31G(2d)	-6.463	(-24.86)	3.565	(13.71)	3.868	(14.88)
6-31G(3df)	-4.521	(-17.39)	3.679	(14.15)	3.889	(14.96)
6-311G	0.796	(3.06)	4.141	(15.93)	3.922	(15.09)
6-311G(d)	-2.256	(-8.68)	3.750	(14.42)	3.862	(14.85)
6-311G(2d)	-0.074	(-0.29)	3.619	(13.92)	3.827	(14.72)
6-311G(3df)	3.157	(12.14)	3.686	(14.18)	3.859	(14.84)
6-31+G	-2.447	(-9.41)	3.960	(15.23)	3.964	(15.25)
6-31+G(d)	-3.336	(-12.83)	3.686	(14.18)	3.956	(15.22)
6-31+G(2d)	-4.920	(-18.92)	3.565	(13.71)	3.878	(14.92)
6-31+G(3df)	-6.044	(-23.25)	3.683	(14.16)	3.895	(14.98)
D95V	-5.670	(-21.81)	3.879	(14.92)	3.770	(14.50)
D95V(d)	-7.084	(-27.25)	3.593	(13.82)	3.691	(14.20)
cc-pVDZ	-7.459	(-28.69)	3.696	(14.22)	3.745	(14.40)
cc-pVTZ	0.320	(1.23)	3.717	(14.30)	3.857	(14.83)
最小値	-7.459	(-28.69)	3.565	(13.71)	3.129	(12.03)
最大値	3.157	(12.14)	4.141	(15.93)	3.978	(15.30)
平均値	-3.081	(-11.85)	3.736	(14.37)	3.826	(14.72)
標準偏差	3.427	(13.18)	0.160	(0.62)	0.196	(0.76)

表 7.4 Li_9^+ クラスタにおける中心リチウム原子のエネルギー密度 (E_{Li}) と全エネルギー (E_{Total}) に関する基底関数依存性 (Hartree 単位)。カッコ内の値はパーセント比 ($E_{\text{Li}}/E_{\text{Total}}$)

	EDA			LSO-EDA			NAO-EDA			Total energy
STO-3G	-7.45545	(11.21)	-7.37901	(11.10)	-7.39621	(11.12)	-66.49342			
6-31G	-7.56066	(11.21)	-7.77032	(11.52)	-7.31854	(10.85)	-67.47281			
6-31G(d)	-7.51808	(11.14)	-7.89458	(11.70)	-7.34377	(10.88)	-67.47634			
6-31G(2d)	-7.42635	(11.01)	-8.18063	(12.12)	-7.25805	(10.76)	-67.47968			
6-31G(3df)	-7.71010	(11.42)	-8.28312	(12.27)	-7.19320	(10.66)	-67.48450			
6-311G	-7.01596	(10.40)	-7.56330	(11.21)	-7.25369	(10.75)	-67.48065			
6-311G(d)	-6.76591	(10.03)	-7.59925	(11.26)	-7.21574	(10.69)	-67.48556			
6-311G(2d)	-7.74638	(11.48)	-7.67029	(11.37)	-7.28234	(10.79)	-67.48586			
6-311G(3df)	-7.64622	(11.33)	-7.64327	(11.33)	-7.28461	(10.79)	-67.49000			
6-31+G	-7.66425	(11.36)	-7.76594	(11.51)	-7.31145	(10.84)	-67.47329			
6-31+G(d)	-7.60203	(11.27)	-7.88345	(11.68)	-7.33690	(10.87)	-67.47687			
6-31+G(2d)	-7.52892	(11.16)	-8.16455	(12.10)	-7.26352	(10.76)	-67.47985			
6-31+G(3df)	-7.64172	(11.32)	-8.23330	(12.20)	-7.22075	(10.70)	-67.48457			
D95V	-7.55460	(11.20)	-7.59067	(11.25)	-7.42150	(11.00)	-67.47296			
D95V(d)	-7.47686	(11.08)	-7.65436	(11.34)	-7.42420	(11.00)	-67.47492			
cc-pVDZ	-7.22598	(10.71)	-8.11390	(12.02)	-7.33791	(10.87)	-67.48443			
cc-pVTZ	-7.85366	(11.64)	-7.73986	(11.47)	-7.24657	(10.74)	-67.49440			
最小値		(10.03)		(11.10)		(10.66)				
最大値		(11.64)		(12.27)		(11.12)				
平均値		(11.12)		(11.61)		(10.83)				
標準偏差		(0.40)		(0.39)		(0.12)				

図 7.1 に、(a) 全電子数に対する中心リチウム原子の電子数の比 ($q_{\text{Li}}/q_{\text{Total}}$), (b) (a) のスケールを拡大したもの、(c) 全エネルギーに対する中心リチウム原子のエネルギー密度の比 ($E_{\text{Li}}/E_{\text{Total}}$) を様々な基底関数に対してプロットしたものを示す。MPA は負から正へ激しく変化している。LPA と NPA は MPA ほどの大きな変化は示していないが、LPA の変化は NPA よりも若干大きい。一方、従来の EDA の振る舞いは MPA とは異なる。LSO-EDA の振る舞いもまた LPA と異なる。NAO-EDA の振る舞いはほぼ平坦であり、非常に基底関数依存性が少ないことを示している。注目すべきは、最小基底 STO-3G の場合、従来の EDA と LSO-EDA の結果が、NAO-EDA とよく一致することである。同じ挙動が、図 7.1(b) での電子密度解析でも見られる。しかしながら、通常最小基底による計算は、非局在化しているような電子状態について妥当な結果を与えることはない。なぜなら、これらを正確に記述するためには分極関数と分散関数が必要なためである。少ない基底関数依存性を持つ解析手法である NAO-EDA は、よりよい基底関数を用いた計算では必要である。

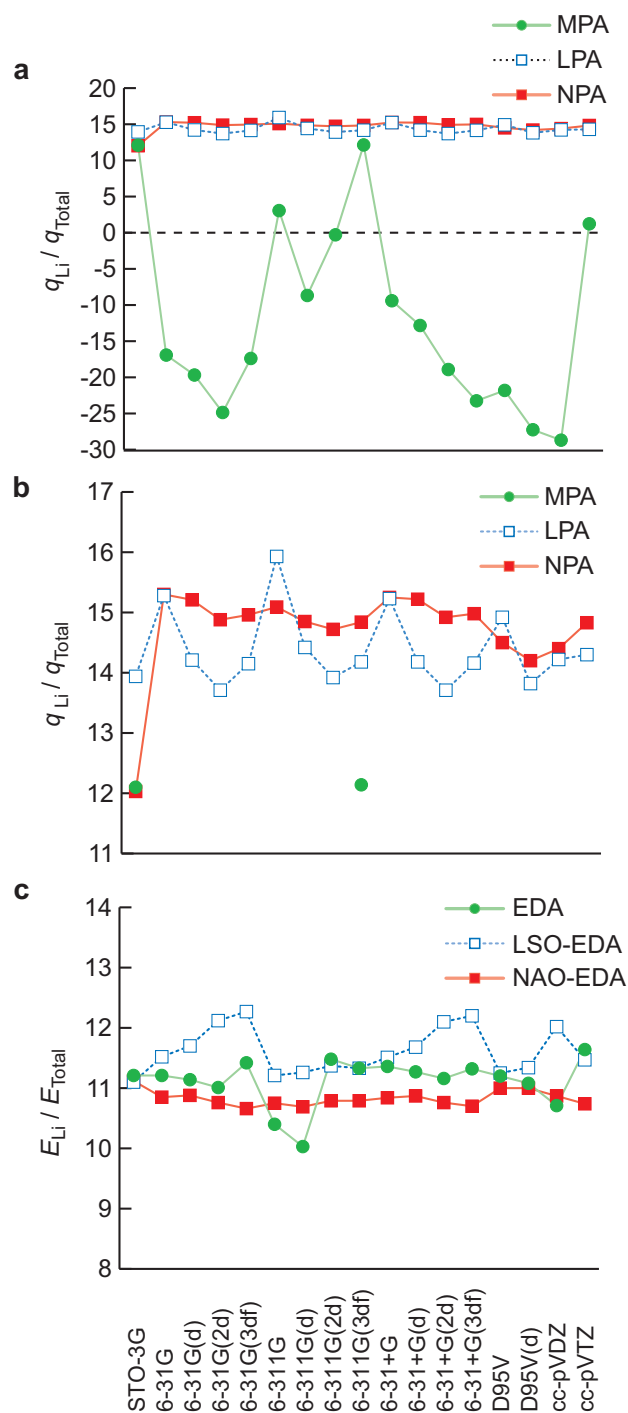


図 7.1 (a) および (b) Li_9^+ クラスターにおける中心リチウム原子の電子密度に関する基底関数依存性。(c) 同エネルギー密度に関する基底関数依存性。全ての値はパーセント比である。縦軸の幅は (a) が $-30\% \sim -20\%$, (b) が $11\% \sim 17\%$ である。

7.4 結論

本研究では、NAO 基底と LSO 基底を用いた EDA の改良（それぞれ、NAO-EDA, LSO-EDA）を提案した。この改良を二酸化炭素と Li_9^+ の DFT 計算に適用し、従来の EDA との比較を行った。数値検証により、MPA は大きく用いた基底関数に依存し、LPA と NPA はその好ましくない基底関数依存性を改良することがわかった。Mulliken タイプの分割を用いている従来の EDA も基底関数に依存するが、電子密度の依存よりもその変化は小さい。本研究で提案した LSO-EDA と NAO-EDA は、従来の EDA で見られた好ましくない基底関数依存性を改良する。特に、NAO-EDA はよい結果を与えることが分かった。それゆえ NAO-EDA は、より大きな基底関数を用いた場合の化学・物理現象の定量的な検討に強力な道具になると考えられる。

補遺：汎関数依存性

ここでは、EDA の汎関数依存性を議論する。調べた汎関数は、SVWN [10, 12], BLYP [11, 13], BOP [11, 24, 25], PBELYP [13, 26, 27], PBEOP [24–27], 50% の HF 交換項と 50% の Becke88 交換項 [11] および LYP 相関項からなる BHHLYP [13] および B3LYP [8–13] である。表 7.5 に、6-31G および 6-31G(d) 基底関数系を用いた場合の Li_9^+ における中心リチウムの電子密度とエネルギー密度を示した。その他の計算条件などは、7.3 節と同様である。

3つの電子密度解析の汎関数依存性は、表 7.3 に示した基底関数依存性よりもはるかに小さいが、MPA の変化は LPA と NPA よりも大きい。例えば 6-31G の場合、MPA, LPA, NPA はそれぞれ $-5.13 \sim -3.85$, $3.95 \sim 3.98$, $3.93 \sim 4.01$ の値をとる。さらに、MPA の結果は全て非物理的な負の値となっている。一方、LPA, NPA は全て正の密度で、ほぼ同じ値を与えている。

エネルギー密度に関しては、基底関数依存性よりも若干大きな汎関数依存性を示している。特に、HF は $E_{\text{Li}}/E_{\text{Total}}$ の比率の最小値 9.8% を、SVWN は最大値 12.1% を与える。LSO-EDA と NAO-EDA は、従来の EDA と比較すると汎関数依存性が低いことが分かる。したがって、本章で提案した NAO-EDA は、異なる基底関数だけでなく異なる汎関数を用いた場合にも堅牢な結果を与えることが期待される。

表 7.5 L_i^0 クラスタにおける中心リチウム原子の電子密度 (q_{Li}) とエネルギー密度 (E_{Li}) および全エネルギー (E_{Total}) に関する汎関数依存性。カッコ内の値は全エネルギーに対する中心リチウム原子のエネルギー密度のパーセント比 (E_{Li}/E_{Total})

	Population			Energy density (in Hartree)				Total energy (in Hartree)		
	MPA		NPA	EDA		NAO-EDA				
	LPA	LPA		LSO-EDA	NAO-EDA					
6-31G										
HF	-4.64	3.95	3.93	-6.58163	(9.84)	-7.80128	(11.66)	-7.42102	(11.10)	-66.87924
SVWN	-5.13	3.96	4.01	-8.05718	(12.15)	-7.68740	(11.60)	-7.18906	(10.84)	-66.28928
BLYP	-4.25	3.97	3.97	-7.72188	(11.45)	-7.73748	(11.47)	-7.27078	(10.78)	-67.46574
BOP	-4.41	3.96	3.98	-7.69992	(11.40)	-7.74802	(11.47)	-7.27314	(10.77)	-67.53022
PBELYP	-3.85	3.98	3.95	-7.75741	(11.52)	-7.72603	(11.47)	-7.26369	(10.79)	-67.33576
PBEOP	-3.99	3.97	3.97	-7.73275	(11.47)	-7.73650	(11.48)	-7.26646	(10.78)	-67.40347
BHHLYP	-4.42	3.98	3.98	-7.23677	(10.72)	-7.80604	(11.57)	-7.38359	(10.94)	-67.48227
B3LYP	-4.40	3.97	3.98	-7.56066	(11.21)	-7.77032	(11.52)	-7.31854	(10.85)	-67.47281
6-31G(d)										
HF	-5.46	3.66	3.93	-6.56297	(9.81)	-7.88772	(11.79)	-7.43632	(11.12)	-66.88158
SVWN	-5.82	3.70	3.98	-8.04565	(12.14)	-7.82062	(11.80)	-7.18195	(10.83)	-66.29524
BLYP	-4.96	3.70	3.94	-7.67570	(11.38)	-7.86928	(11.66)	-7.30247	(10.82)	-67.47100
BOP	-5.11	3.69	3.96	-7.67546	(11.37)	-7.87927	(11.67)	-7.30388	(10.82)	-67.53418
PBELYP	-4.51	3.70	3.92	-7.69455	(11.43)	-7.85774	(11.67)	-7.29233	(10.83)	-67.34291
PBEOP	-4.66	3.70	3.94	-7.69252	(11.41)	-7.86783	(11.67)	-7.29400	(10.82)	-67.40861
BHHLYP	-5.15	3.70	3.96	-7.19252	(10.66)	-7.91747	(11.73)	-7.40636	(10.97)	-67.48438
B3LYP	-5.12	3.70	3.96	-7.51808	(11.14)	-7.89458	(11.70)	-7.34377	(10.88)	-67.47634

第 7 章の参考文献

- [1] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [2] P.-O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **5**, 185 (1970).
- [3] A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **78**, 4066 (1983).
- [4] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [6] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).
- [7] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [9] P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [13] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [14] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [15] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [16] J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **62**, 2921 (1975).
- [17] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [18] T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer, III (Plenum Press, New York, 1976), vol. 3, pp. 1–27.
- [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elber, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [21] I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V. Bonačić-Koutecký, and J. Koutecký, *Phys. Rev. B* **35**, 9437 (1987).

- [22] V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, and J. Koutecký, *Chem. Rev.* **91**, 1035 (1991).
- [23] V. Bonačić-Koutecký, J. Jellinek, M. Wiechert, and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **107**, 6321 (1997).
- [24] T. Tsuneda and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 510 (1997).
- [25] T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **110**, 10664 (1999).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).

第 8 章 総括と展望

本論文では、分子の励起状態における化学結合・エネルギー移動・反応ダイナミクスの電子状態計算を用いた検討について報告した。縮退系の励起状態に対して共通してみられる法則を確認し、分子の励起状態に対する光反応やダイナミクスを理論計算により検討した。またエネルギー密度解析 (EDA) の化学反応への応用と理論的拡張、特に基底関数依存性についても報告した。

第 3 章から第 5 章では、いくつかの励起状態計算法を用い、実際の分子について理論的検討を行った。

第 3 章では、高対称性の分子における励起状態のエネルギー準位に対して確認されていた法則—縮退軌道間の励起においては最も高い励起準位が許容の励起であり、またその励起は他の励起に比べてエネルギーのギャップが大きい—が $(B_{12}H_{12})^{2-}$ や C_{60} といった I_h 対称性の分子に対しても成立することを確認した。また凍結軌道解析 (FZOA) を用いることにより、励起状態の分裂の様子を示し、分子種ではなく分子の対称性により一般的に導き出される法則であることを示した。

第 4 章では、メチル基とメトキシ基が軸位に配位したアンチモン (V) ポルフィリン錯体に関する特異な軸配位子解離反応について時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) により検討を行った。この錯体の励起状態には、ポルフィリンの Q,B バンドに対応する励起状態と、メトキシ基の n 軌道からポルフィリン環の π^* 軌道への励起、軸方向の 3 中心非結合性軌道からポルフィリン環の π^* 軌道への励起が存在することを確認でき、これら励起状態の軸配位子の解離に伴う挙動が重要であることを示した。

第 5 章では、ジベンゾスベレン (DBCH) とその誘導体 (DBCH-5-ol, DBCH-5-one) の励起状態について多配置擬縮退摂動 (MCQDPT) 法を用いることにより、実験で報告されていたピコ秒およびナノ秒時間分解過渡吸収スペクトルが DBCH, DBCH-5-ol と DBCH-5-one とで大きく異なる原因を検討した。DBCH と DBCH-5-ol のピコ秒の過渡種は S_1 状態であり、ナノ秒の過渡種は T_1 状態であるが、DBCH-5-one ではピコ秒・ナノ秒ともに過渡種 T_1 状態であることによることを示した。さらに、DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow T_1$ の遷移確率のみがスピン-軌道カップリングにより大きくなることが示された。

第6章からは、EDA を用いた解析と理論的拡張について報告した。

第6章では EDA の総説と結合エネルギー密度解析 (Bond-EDA) を用いた Diels-Alder (DA) 反応の解析について示した。DA 反応における反応物、遷移状態 (TS), 生成物に対して Bond-EDA の結果は結合交代・結合生成をエネルギー単位で評価できることを確認した。さらに配向選択性をもつ DA 反応では、TS の構造において新たに生成される結合エネルギー密度に顕著な違いがあることを示した。Bond-EDA が化学反応を定量的に評価できることを明らかにした。

第7章では、自然原子軌道 (NAO) を用いた EDA (NAO-EDA) の開発について述べた。NAO は占有数加重対称直交化変換 (OWSO) によって元の原子軌道 (AO) から得られるものであり、大きな基底関数を用いた場合の数値的安定性が保証されている。実際に CO₂ 分子と Li₉⁺ クラスターの基底関数依存性について従来法との比較を行い、NAO-EDA を用いれば大幅な改善が可能であることを示した。

本論文では、電子状態理論計算が分子の励起状態における化学結合・エネルギー移動・反応ダイナミクスの検討に大いに有効であり、また局所的なエネルギーという評価も理論的検討に有用であることを示した。さらに、これらの組み合わせ、つまり励起状態計算に対するエネルギー密度解析の展開が今後の展望として期待される。なぜなら、従来、励起状態計算では励起エネルギー、振動子強度や電子密度といった情報しか得られず、その計算から十分に情報を引き出せているとは言えないためであり、励起状態計算に対する解析手法の充実は、電子状態理論計算の有用性を増すと考えられるからである。

そこで、本論文の最後として励起状態計算に対する EDA の予備的検討について述べる。具体的には最も簡便な励起状態計算法である一電子励起配置間相互作用 (CIS) 法 [1, 2] に EDA を拡張し、ホルムアルデヒドに適用した結果について報告する。

第2章で述べたように、CIS での基底状態と励起状態とのエネルギー差 (励起エネルギー) は次式で表される：

$$\Delta E_{\text{CIS}} = \sum_{ia} a_{ia} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \sum_{ijab} a_{ia} a_{jb} (ia||jb) \quad (8.1)$$

ここで i, j, \dots は占有分子軌道 (MO), a, b, \dots は非占有 MO, a_{ia} は CIS 係数, ε は軌道エネルギー, $(ia||jb)$ は反対称化 2 電子積分である。基底状態に対する EDA と

同様に、式 8.1 を項ごとに構成要素に分割する。式 8.1 の第一項は軌道エネルギー差であり、これを次式のように分割する：

$$\varepsilon_i^\mu = c_{\mu i} \langle \mu | f^{\text{HF}} | i \rangle \quad (8.2)$$

$$\varepsilon_a^\mu = c_{\mu a} \langle \mu | f^{\text{HF}} | a \rangle \quad (8.3)$$

ここで、 μ は適用する基底であり、通常は AO をとり、 $c_{\mu i}$ は通常の MO 係数となる。また、 μ を自然原子軌道 (NAO) や自然結合軌道 (NBO)[3–5] といった変換された軌道をとることも可能であり、このとき $c_{\mu i}$ は AO に対する MO 係数のようにそれぞれの基底での MO 係数にあたるものである。また、 f^{HF} は一電子フォック演算子である。次に 2 体相互作用部分である式 8.1 の第二項の分割を次式のように行う：

$$(ia||jb)^\mu = \frac{1}{2} c_{\mu i} [(\mu a|jb) - (\mu j|ab)] + \frac{1}{2} c_{\mu a} [(i\mu|jb) - (ij|\mu b)] \quad (8.4)$$

最終的に、適用する軌道 μ に対する励起エネルギー寄与は

$$\Delta E_{\text{CIS}}^\mu = \sum_{ia} a_{ia} (\varepsilon_a^\mu - \varepsilon_i^\mu) + \sum_{ijab} a_{ia} a_{jb} (ia||jb)^\mu \quad (8.5)$$

となる。上記のとおり、基底 μ に AO を取れば、通常の CIS-EDA となり、NAO をとれば NAO-CIS-EDA、NBO をとれば NBO-CIS-EDA となる。

つぎに CIS-EDA をホルムアルデヒドに適用した結果について述べる。用いた基底関数系は cc-pVDZ[6] である。プログラムは GAMESS[7, 8] を修正したものを用いた。表 8.1 に低一重項励起状態に対する原子ごとの Mulliken 電子密度 (MPA) および基底状態との差、励起エネルギー密度差を示す。原子ごとの励起エネルギー密度は、全励起エネルギーが構成原子に割り振られたものであり、ある励起状態における励起エネルギーの分布を表すと言える。例えば、 S_1 では、酸素原子に 1.35 eV 割り当てられるが、水素原子も同程度 (1.23 eV) の励起エネルギーをもつことがわかる。一方、炭素原子は 0.76 eV とそれらより励起エネルギーは小さい。これは電子を受け取っている側であるからだと予想される。 S_2 では、酸素原子が大きなエネルギー (6.41 eV) もっており、酸素に励起エネルギーが局在化していることがわかる。 S_3 では、炭素と酸素原子にエネルギー (それぞれ 3.95, 5.33 eV) もっており、 S_2 よりは励起エネルギーが非局在的である。これらは、主配置が S_1 が $n-\pi^*$ 、 S_2 が $\sigma-\pi^*$ 、 S_3 が $\pi-\pi^*$ であることとよく一致している。また、水素原子のように必ずし

表 8.1 CIS 法で計算されたホルムアルデヒドの低 1 重項励起状態に対する原子ごとの電子密度と励起エネルギー差。電子密度のカッコ内の値は基底状態に対する差。励起エネルギーの実験値は、 S_1 : 4.0, S_2 : 9.0, S_3 : 10.7 eV。

	S_1		S_2		S_3	
(a) 電子密度						
C	-0.36	(-0.58)	-0.17	(-0.40)	-0.06	(-0.29)
O	0.10	(+0.40)	0.04	(+0.33)	0.07	(+0.37)
H	0.13	(+0.09)	0.07	(+0.03)	0.00	(-0.04)
H	0.13	(+0.09)	0.07	(+0.03)	0.00	(-0.04)
(b) 励起エネルギー密度 (eV)						
C	0.76		2.08		3.95	
O	1.35		6.41		5.33	
H	1.23		0.68		0.43	
H	1.23		0.68		0.43	
Total	4.57		9.86		10.15	

も電子密度差と励起エネルギー密度は対応しないことも分かる。このように励起状態にも EDA を展開することにより、励起エネルギーも局所的な量として評価することが可能となる。

表 8.2 に主要な NBO のタイプとその混成の様子、NBO-CIS-EDA の結果を示す。NBO を用いることにより、励起元と励起先の軌道について σ 性の軌道であるか π 性の軌道であるか等の帰属が容易である。例えば S_1 では、酸素の非結合性軌道 ($n(O^\pi)$) が 2.96 eV, C-H の σ 性軌道が 1.46 eV と大きく正の励起エネルギーが割り振られ、一方、CO 間の π 性軌道が -2.39 eV と負の励起エネルギーをとることが分かる。これはちょうどこの励起状態が $n-\pi^*$ 励起を主配置とする状態であることも対応しており、また電子を受けとる反結合性軌道が安定化していることが分かる。つぎに S_2 では、CO 間の π 性軌道が大きな負の値をとっているが、酸素の σ 性をもつ n 軌道と CO の σ 性軌道が大きな正の励起エネルギー密度をとることがわかる。これも同様に S_2 が $\sigma-\pi^*$ 励起を主配置をとることも対応しているが、酸素の σ 性をもつ n 軌道のほうが重要であることがわかる。そして S_3 では、 $\pi-\pi^*$ 励起を主配置となっているように、CO の π 軌道が大きな励起エネルギー密度をとっている。このように NBO-CIS-EDA を用いることにより、軌道のタイプといった情報と励起エネルギー密度の関係を精密に検討可能である。

表 8.2 ホルムアルデヒドの低 1 重項励起状態に対する NBO-CIS-EDA による励起エネルギー密度

NBO Type	Hybrid composition	Excited states		
		S ₁	S ₂	S ₃
Core(O)	O(1s)	0.00	0.01	0.00
Core(C)	C(1s)	0.00	0.00	0.00
n(O ^σ)	O(sp ^{0.71})	0.00	7.08	0.16
n(O ^π)	O(2p)	2.96	0.00	-0.01
π(CO)	0.82*O(2p) + 0.57*C(2p)	0.00	0.00	8.93
σ(CO)	0.82*O(sp ^{1.39}) + 0.57*C(sp ^{2.04})	0.00	2.00	-0.08
σ(CH)	0.76*C(sp ^{1.96}) + 0.66*H(1s)	1.46	1.28	0.30
σ(CH')	0.76*C(sp ^{1.96}) + 0.66*H'(1s)	1.46	1.28	0.30
π*(CO)		-2.39	-2.74	-0.48
σ*(CO)		0.00	0.00	-0.25
σ*(CH)		0.14	0.00	-0.05
σ*(CH')		0.14	0.00	-0.05
σ*(O)		0.34	0.36	0.13
Rydberg(C)		0.38	0.55	0.78
Rydberg(H)		0.03	0.01	0.23
Rydberg(H')		0.03	0.01	0.23
Total		4.57	9.86	10.15

このように、励起状態計算に EDA を拡張することにより、原子ごと、あるいは構成する軌道に励起エネルギーを分割することが可能となり、励起エネルギーの局在化の様子やエネルギー移動が定量的に評価することができる。本手法は励起状態計算の解析手法として、非常に有用であることが確かめられ、種々の応用が期待できる。今後、計算機性能はさらに向上すると考えられ、電子状態理論計算が使われる場面はますます増えるであろう。そのような中、本論文で示したような解析手法を活用し、励起状態計算を用いた現象解明が盛んに行われることを期待して本論文の結びとする。

第 8 章の参考文献

- [1] J. E. D. Bene, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **55**, 2236 (1971).
- [2] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [3] A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **78**, 4066 (1983).
- [4] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [5] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [6] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [7] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elber, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [8] M. S. Gordon and M. W. Schmidt, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria (Elsevier, 2005), pp. 1185–1189.

謝辞

本研究は、早稲田大学理工学術院、中井浩巳教授のご指導のもとで行われました。中井先生には、これまでの研究におきまして様々なご教授とご助言をいただきました。また遅筆な自分に対し最後まで叱咤激励をいただきました。ここに謹んで御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、多くのご助言・ご意見をいただきました早稲田大学 伊藤紘一教授，古川行夫教授，広島大学 秋葉欣哉名誉教授に厚く御礼申し上げます。

また、第4章に関しましては、秋葉教授および化学科多田研究室 森悟朗氏のご協力のもと遂行させていただきました。第5章におきまして、早稲田大学 高橋博彰教授・東京大学 土屋荘次名誉教授には実験的観点から様々な助言をいただき、特に高橋教授には実験データの提供もいただきました。ここに感謝申し上げます。

そしてこれまで一緒に机を並べた中井研究室のメンバーにも多大なるご協力をいただきました。今村穰博士には本論文をまとめるにあたり、多くのご助言とご支援をいただきました。研究室初期のメンバーである後藤東一郎氏，川原井康夫氏，河合正暁氏のご指導や意見の交換は研究の基礎となりました。袖山慶太郎博士，河村芳海博士には長く研究室生活を共にし，公私共にお世話になりました。大塚教雄博士，山内佑介博士，星野稔博士，中田彩子博士，小林正人博士，菊池那明氏，渥美照夫氏にも貴重なご助言をいただきました。特に山内氏，中田氏には本論文をまとめるにあたりご支援をいただきました。なお，本研究の一部は岡本宗彦氏，副田隆介氏，石井基樹氏，竹内真理氏の協力のもと行われたことを特に付記いたします。全員の氏名を挙げることはできませんが，ここに記した以外の方々にも多くのご支援をいただきましたことを御礼申し上げます。

最後に、これまでの長い間研究生生活を送ることを理解していただきました両親に感謝いたします。

2007年12月

研究業績

投稿論文

○ (1) (報文)

“Application of Bond Energy Density Analysis (Bond-EDA) to Diels-Alder Reaction”
Chem. Lett., **36**, 616-617 (2007).

T. Baba, M. Ishii, Y. Kikuchi, and H. Nakai

○ (2) (報文)

“Natural Atomic Orbital Based Energy Density Analysis: Implementation and Application”
Chem. Phys. Lett., **424**, 193-198 (2006)

T. Baba, M. Takeuchi, and H. Nakai

○ (3) (報文)

“Energy Density Analysis of Kohn-Sham DFT Method and Its Applications”
Bull. Soc. Discrete Var. X α , **18**, 7-19 (2005).

T. Baba, Y. Yamauchi, Y. Kikuchi, Y. Kurabayashi, and H. Nakai

○ (4) (報文)

“Theoretical Study on Excitation Dynamics of 5-Dibenzosuberene and Its Derivatives”
J. Mol. Struct., **735-736**, 211-216 (2005)

H. Nakai and T. Baba

(5) (報文)

“Theoretical Design of Monofunctional Psoralen Compounds in Photochemotherapy”
Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 1341-1349 (2007).

A. Nakata, T. Baba, and H. Nakai

(6) (報文)

“Energy Density Analysis of the Chemical Bond Between Atoms in Perovskite-type Hydrides”
J. Alloys Compd., **446-447**, 96-100 (2007).

Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai

(7) (報文)

“Theoretical Study on the Excited States of Psoralen Compounds Bonded to a Thymine Residue”

J. Comput. Chem., **25**, 179-188 (2004).

A. Nakata, T. Baba, H. Takahashi, and H. Nakai

(8) (報文)

“Ab Initio Molecular Dynamics Study on the Excitation Dynamics of Psoralen Compounds”

J. Chem. Phys., **119**, 4223-4228 (2003).

H. Nakai, Y. Yamauchi, A. Nakata, T. Baba, and H. Takahashi

(9) (報文)

“Unified approach to the analysis of the chemical bond in hydrides and hydrocarbons”

Acta Mater., *in press*.

Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai

講演

(1) “New expression of the chemical bond in perovskite-type oxides”

the Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM6), Jeju, South Korea, November 2007

Y. Shinzato, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai

(2) “Development of novel analysis methodologies for excited state calculations”

International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto, July 2007

T. Baba, Y. Imamura, and H. Nakai

(3) 「全エネルギー分割による金属系水素化物 Mg_2NiH_4 , $TiFeH_2$ の構成原子の役割の理解」

日本金属学会 2007 春期講演大会 (習志野), 2007 年 3 月

新里喜文, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳

(4) 「自然結合軌道 (NBO) に基づくエネルギー密度解析 (EDA) の開発」

分子構造総合討論会 2006 (静岡), 2006 年 9 月

馬場健, 今村穰, 中井浩巳

(5) 「エネルギー分割によるペロブスカイト型水素化物 $AMgH_3$ ($A = Na, K, Rb$) の化学結合の新しい表現」

日本金属学会 2006 秋期講演大会 (新潟), 2006 年 9 月

新里喜文, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳

(6) “New Expression of the Chemical Bond in Hydrides Using Atomic Energy Densities”
The Fourth International Conference on DV- $X\alpha$ Method, Jeju, South Korea, August 2006
Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai

(7) 「エネルギー密度解析 (EDA) の励起状態計算への拡張」
日本化学会第 86 春季年会 (船橋), 2006 年 3 月
馬場健, 中井浩巳

(8) 「量子化学計算に基づく錯体水素化物の化学結合の定量的評価」
日本金属学会 2006 年春季講演大会 (東京), 2006 年 3 月
新里喜文, 小宮健嗣, 高橋義孝, 戎戎, 守作直人, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳

(9) 「エネルギー密度解析 (EDA) 法の励起状態への拡張」
第 18 回 DV- $X\alpha$ 研究会 (東京), 2005 年 8 月
馬場健, 中井浩巳

(10) 「Natural Atomic Orbital に基づく Energy Density Analysis の改良」
日本化学会第 85 春季年会 (横浜), 2005 年 3 月
竹内真理, 馬場健, 中井浩巳

(11) 「量子化学計算における新しい解析法の開発と応用: Energy Density Analysis」
ナノ学会第 2 回大会 (東京), 2004 年 5 月
河村芳海, 菊池那明, 馬場健, 河東田道夫, 石井基樹, 中井浩巳

(12) 「Energy Density Analysis (EDA) の GAMESS への組み込みといくつかの応用」
分子構造総合討論会 2003 (京都), 2003 年 9 月
河村芳海, 馬場健, 中井浩巳

(13) “Development of Energy Density Analysis and Its Applications”
226th ACS National Meeting, New York, USA, September 2003
T. Baba, Y. Kawamura, and H. Nakai

(14) 「アンチモン (V) ポルフィリン錯体の光解離に関する理論的研究」
日本化学会第 83 春季年会 (東京), 2003 年 3 月
副田隆介, 馬場健, 中井浩巳

- (15)「表面励起プロセスの電子的メカニズムに関する理論的研究」
特定領域研究「光機能界面の学理と技術」第1回研究成果公開シンポジウム（東京），2003年1月
中井浩巳，馬場健
- (16)「アンチモン(V)ポルフィリン錯体の励起状態と光化学反応に関する理論的研究」
分子構造総合討論会2002（神戸），2002年10月
馬場健，副田隆介，中井浩巳
- (17)「ソラレン化合物のDNAへの光付加反応における励起状態ダイナミクスの理論的研究」
第29回生体分子科学討論会（岡崎），2002年7月
中田彩子，馬場健，高橋博彰，中井浩巳
- (18)「ソラレン化合物のDNA光付加反応の電子的メカニズムに関する理論的研究」
日本コンピュータ化学会2002春季年会（東京），2002年7月
中田彩子，馬場健，高橋博彰，中井浩巳
- (19)「Energy Density Analysis (EDA)による3中心結合の解析」
第6回理論化学討論会（大阪），2002年5月
馬場健，中井浩巳
- (20)「Ab initio MO法によるジベンゾ7員環化合物の励起状態ダイナミクスの研究」
日本化学会第81春季年会（東京），2002年3月
馬場健，高橋博彰，中井浩巳
- (21)「Ab initio MO法によるソラレン誘導体の励起状態ダイナミクスの研究」
日本化学会第81春季年会（東京），2002年3月
中田彩子，馬場健，高橋博彰，中井浩巳
- (22)「Ab initio MDシミュレーションによるソラレン誘導体の励起状態ダイナミクスの研究」
日本化学会第81春季年会（東京），2002年3月
山内佑介，中田彩子，馬場健，高橋博彰，中井浩巳
- (23)「リボヌクレオチド還元酵素およびモデル化合物におけるC-H活性化メカニズムに関する理論的研究」
日本化学会第81春季年会（東京），2002年3月
山田一人，馬場健，中井浩巳

(24) 「ジベンゾ 7 員環化合物の励起状態ダイナミクスに関する理論的研究」

分子構造総合討論会 2001 (札幌), 2001 年 9 月

馬場健, 中田彩子, 高橋博彰, 中井浩巳

(25) 「ソラレン誘導体の励起状態ダイナミクスに関する理論的研究」

分子構造総合討論会 2001 (札幌), 2001 年 9 月

中田彩子, 馬場健, 高橋博彰, 中井浩巳

(26) 「 I_h 対称性分子の縮退軌道間励起におけるエネルギー準位と一般則」

分子構造総合討論会 2000 (東京), 2000 年 9 月

岡本宗彦, 馬場健, 中井浩巳

(27) 「Eu(III)- β -diketonato 錯体の発光強度増大に関する理論的研究」

日本化学会第 76 春季年会 (東京), 1999 年 3 月

馬場健, 中井浩巳