

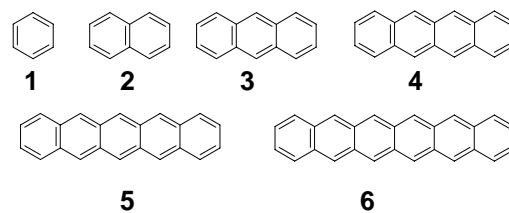
演 題	新しい2中心電子反発積分を用いたZINDOによる芳香族炭化水素の電子スペクトル計算	
発 表 者 ( 所 属 )	吉田岳史, 古後義也, 蛭田公広*, 太刀川達也, 時田澄男, 西本吉助** (埼玉大工, *日清紡, **岡山理大)	
連 絡 先	〒338-8570 埼玉県さいたま市下大久保 255 TEL/FAX 048-858-3536 e-mail:sgr4120@post.saitama-u.ac.jp	
キ ー ワ ー ド	new- $\gamma$ , ZINDO, 分子軌道法	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 等	ベンゼン~ヘキサセンの芳香族炭化水素について, 最長吸収極大波長が実測値と一致するように半経験的な分子軌道計算 ZINDO のパラメータ New- $\gamma$ $k$ を求めた。得られた $k$ の値を用いて, 様々な芳香族炭化水素の吸収波長を計算化学的に求め, 実測値と比較して汎用性のあるパラメータであるかどうかを検証した。	
環 境	適 応 機 種 名	PC/AT 互換機
	O S 名	SGI IRIX 6.5, Linux RedHat 7.2
	ソ ー ス 言 語	FORTTRAN
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 ( 右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い )	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス, 出版社等から市販 ソフトの頒布は行なわない ・その他	具 体 的 方 法
	・未定	

## 1. 緒言

ZINDO 分子軌道法<sup>1)</sup>は, 非平面化合物の電子吸収スペクトルの予測を目的とし, INDO/S 近似をベースにして開発された方法である。本研究では, 西本によって提案され, PPP 分子軌道法で従来の計算値に改善のあった New- $\gamma$ 法<sup>2)</sup>を ZINDO に適用することを試みた。New- $\gamma$ のパラメータ  $k$  の値を計算値と実測値が一致するように求めて, 縮合多環芳香族炭化水素の電子吸収スペクトルの予測値が実測値とどう相関するかを検討した。

## 2. 方法および結果

右に示すアセン類 (ベンゼン 1, ナフタレン 2, アントラセン 3, テトラセン 4, ヘプタセン 5, ヘキサセン 6) の分子について, AM1 によって構造最適化した座標を用いて ZINDO による計算を行った。2 中心電子反発積分の計算式は(1)に示したように, New- $\gamma$ タイプの式を用いた。 $F_r$  の値は Zerner らの報告<sup>1)</sup>に従って 1.2 に固定し,  $k$  の値を変えて計算を行い, それぞれの化合物の吸収波長が実測値と



$$\gamma_{rs} = \frac{F_r e^2}{R_{rs} + \frac{F_r k \cdot 2e^2}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}}} \cdots (1)$$

合うような  $k$  の値  $k_{ZINDO}^0$  を求めた。ここから回帰式(2)を算出した。式(2)を用いて化合物 1~6 の 6 員環数  $m$  に対する  $k_{ZINDO}$  の値を Table 1 のように定めた。PPP の場合に同様にして求めた回帰式(3)より得られた  $k_{PPP}$  の値を Table 1 に示す<sup>3)</sup>。PPP による回帰式(3)の相関係数は 0.9703 であるのに対して、ZINDO の回帰式(2)の相関係数は 0.9922 であり、後者の方が相関がよい(Figure 1)。

Table 1 ZINDO および PPP による実測波長と一致する  $k$  の値

$m$	1	2	3	4	5	6
$k_{ZINDO}^0$	1.39	1.55	1.78	1.99	2.29	2.52
$k_{ZINDO}$	1.35	1.57	1.80	2.03	2.26	2.49
$k_{PPP}^0$	0.85	1.25	1.29	1.71	2.14	2.52
$k_{PPP}$	0.81	1.14	1.47	1.80	2.13	2.46
$\lambda_{max}$ (nm)	208	283	367	458	557	653

$k_{ZINDO}$  回帰式

$$k = 0.23m + 1.12 \quad \dots (2)$$

(相関係数  $r^2 = 0.9922$ )

$k_{PPP}$  回帰式

$$k = 0.33m + 0.48 \quad \dots (3)$$

(相関係数  $r^2 = 0.9703$ )

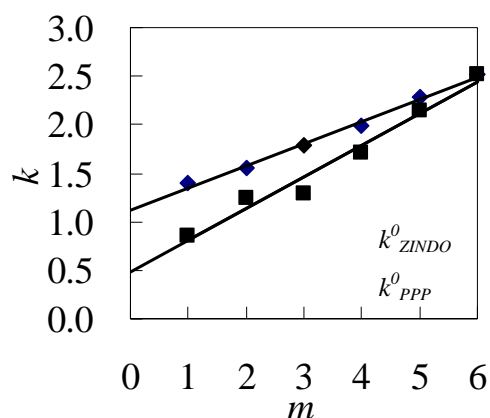
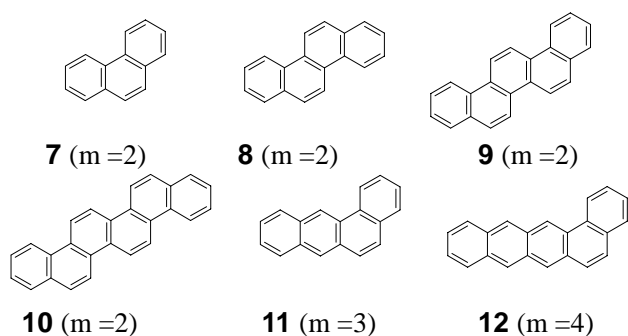


Figure 1 アセン類の員数  $m$  と ZINDO または PPP 計算における最適  $k^0$  の値



化合物 7, 8, 9, 10, 11, 12 について  $m$  の値を蛭田らの方法<sup>3)</sup>にしたがって決定し、それから Table 1 で求めた  $k_{ZINDO}$  の値を使って計算を行った。結果を Figure 2 に示す(と実線)。比較のため、ZINDO における  $k = 1.00$  による計算結果をと破線で示す。 $k_{ZINDO}$  は相関線の傾きが 1 に近い(1.054)のに対して、 $k = 1.00$  では、それよりも傾きが低く(0.791)、式(2)にもとづく New- $\gamma$  法の優位性が示された。現在系統的に芳香族炭化水素について計算を行っており、当日はその結果について詳細に報告する。

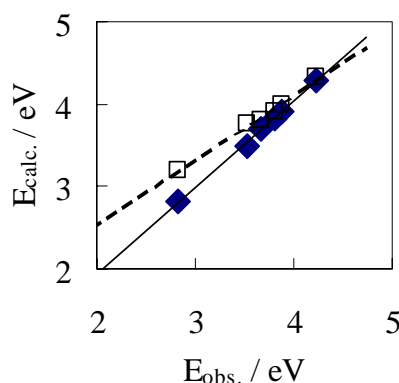


Figure 2  $k_{ZINDO}$  または  $k = 1.00$  によって計算した化合物 7~12 の計算値と実測値

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、ZINDO プログラムを提供していただいた故 Zerner 教授およびその研究グループの方々に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) J. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **32**, 111-134 (1973).
- 2) K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1876 (1993).
- 3) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, K. Nishimoto, *Dyes Pigm.*, **48**, 35-41 (2001).