

演 題	改良 new- γ 式を用いた有機化合物に対する極大吸収波長の計算	
発 表 者 (所 属)	中山尚史、長嶋雲兵 ((株) ベストシステムズ、産総研)	
連 絡 先	〒305-0047 茨城県つくば市千現 2-1-1 (株) ベストシステムズ TEL 0298-60-7080 FAX 0298-60-7081	
キ ー ワ ー ド	New- γ Equation, CNDO/S Calculation, INDO/S Calculation, Absorption Wavelength	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・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 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>

【序論】

PPP 法や CNDO/S 法などの半経験的分子軌道法は、有機化合物の励起エネルギーを見積もる方法として古くから用いられている。これらの方法では、2 中心電子反発積分の計算に西本 - 又賀式が多く用いられている。近年西本により改良式 (new- γ 式) が提案され[1]、PPP 法による芳香族化合物の励起エネルギー計算において成功を収めている[2]。しかしながら new- γ 式で用いるパラメタ - k は、分子全体に対して単一のものを使用しているため、大規模分子への適用が難しい。また PPP 法自体が、 π 共役系を有する平面分子にのみ適用可能な方法であるため、メチル基など σ 結合を有する置換基の効果を取り入れることが不可能である。

そこで本研究では、new- γ 式をさらに多くの化合物に汎用的に適用できるように、各結合に異なるパラメタを置く手法を提案する。またこの手法を、CNDO/S 法および INDO/S 法に導入し、約 120 種類の縮合多環式芳香族化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) およびいくつかのカルボニル化合物に適用した結果を報告する。

【計算方法】2中心電子反発積分 γ に、パラメタ - $k_{\mu\nu}$ を結合している原子間にも適用する(式1)

$$\gamma_{\mu\nu} = e^2 / (R_{\mu\nu} + k_{\mu\nu} (2e^2 / (I_{\mu} - A_{\mu} + I_{\nu} - A_{\nu}))) \quad (1)$$

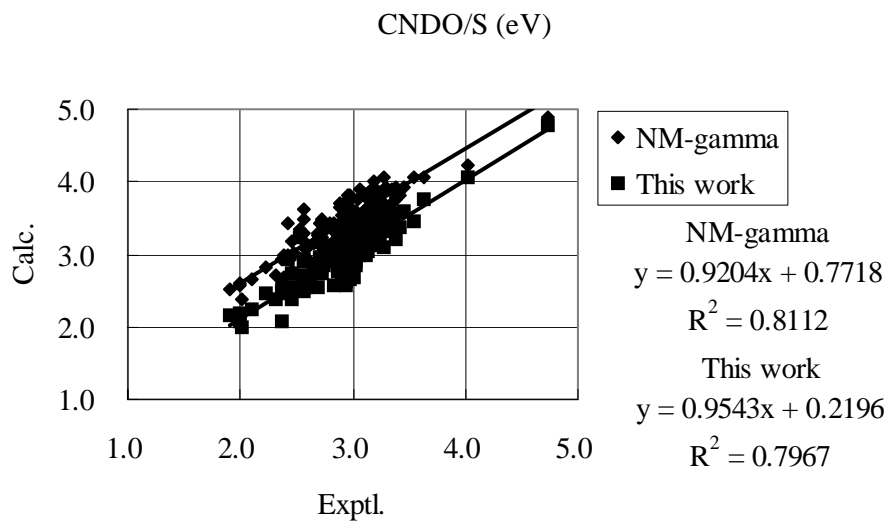
ここで $R_{\mu\nu}$ は原子 μ - ν 間距離、 I_{μ} は原子 μ のイオン化ポテンシャル、 A_{μ} は原子 μ の電子親和力である。各C-C間結合に対するパラメタ - $k_{\mu\nu}$ は、以下の式により決定する(式2: CNDO/S、式3: INDO/S)

$$k_{\mu\nu} = -177.812R_{\mu\nu}^2 + 492.667R_{\mu\nu} - 339.987 \quad (2)$$

$$k_{\mu\nu} = -127.236R_{\mu\nu}^2 + 352.269R_{\mu\nu} - 242.892 \quad (3)$$

これら2つの式は、エチレン、ベンゼンなどの分子に対して最適な $k_{\mu\nu}$ を基準として導出したものである。各化合物の構造は、PM3法による構造最適化計算によって求めたものを用いた。

【結果】CNDO/S法による、PAHsの計算結果を右図に示す。計算した全ての化合物において、CNDO/SおよびINDO/S法ともに、提案した手法による計算値のほうが従来の西本-又賀式による計算値に比べてより実験値に近い値が得られた。



INDO/S計算およびカルボニル化合物に関する計算の詳細は、当日報告する。

【参考文献】

[1] K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**,1876 (1993)

[2] K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1443 (1995)