

分子内相互作用の理論解析

名大情報科学 ○山田 健太、古賀 伸明

ykenta@nagoya-u.jp

【序】

分子内相互作用は、化合物の性質や機能に対して大きな寄与をしている。例えば、遷移金属錯体触媒では、遷移金属が持つd軌道によるアゴスティック相互作用が起こっている。このような相互作用を理論的に解析することによって、さまざまな分子系の電子論的特徴に対する知見や示唆を得ることができると考えられる。そこでわれわれは、共鳴構造の電子状態を定義して、共鳴効果や超共役の非局在化の解析に用いられてきた、Moら[1]によるBlock-Localized Wavefunction、以下BLW法に注目した。本研究では、 π 性の相互作用だけにしか適用できなかったこの方法を、水素結合のような σ 性の相互作用の解析にも適用できるように一般化し発展させ(modified BLW、以下mBLW)、いろいろなタイプの分子内相互作用の解析を行ってきた。

【理論】

電荷移動相互作用を無効化して、孤立電子対や分子内結合のようなフラグメントに分子軌道が局在化している電子状態を求める方法である、mBLW法で構造最適化したとき(相互作用がない状態、fictitious)のエネルギーと、そのような制限を課さない電子状態で構造最適化したとき(相互作用がある状態、natural)のエネルギーの差(式1)を相互作用エネルギー E_{int} と考える。ただし現状では、電子状態の計算方法としてHartree-Fock (HF)近似を採用している。

$$\begin{aligned}
 E_{int} &= E(natural) - E(fictitious) && \text{(式1)} \\
 &= E(HF//HF) - E(mBLW//mBLW) \\
 &= \{E(HF//HF) - E(mBLW//HF)\} + \{E(mBLW//HF) - E(mBLW//mBLW)\} \\
 &= E_{ct} + E_{def}
 \end{aligned}$$

ここで $E(A//B)$ は、方法Bで最適化した構造において、方法Aで求めた電子エネルギーを表し、 E_{ct} は電荷移動相互作用エネルギー、 E_{def} は変形エネルギーである。

mBLW法で求められる電子状態は、指定する基底関数を用いずに注目する分子軌道を記述するという条件を課して、系全体で最適化することによって求めたもので、架空の電子状態ということができる。他方、HF法で求められる電子状態は、そのような束縛条件のない、全基底関数を用いて求められる自然な電子状態である。したがって、この解析で求まるエネルギーはオブザーバブルな量ではないが、化学的かつ電子論的に有益な情報であると考えられる。

【計算内容・結果】

mBLW法の適用例として、エタン分子を含め2, 3の分子における分子内相互作用を解析した。エタンの解析結果として、重なり型配座が交換反発相互作用による不安定化が大きいため、相対的にねじれ型配座が安定であることがわかった。詳細やその他の結果は当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] Mo, Y.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1687