

演 題	20 個以上の縮合環を持つヘテロ芳香族化合物の PPP 計算	
発 表 者 (所 属)	矢野 雅彦, 野口 文雄, 西本 吉助*, 細矢 治夫**, 時田 澄男 (埼玉大学工学部 *岡山理科大学 **お茶の水女子大学名誉)	
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:noguchi@apc.saitama-u.ac.jp	
キ ー ワ ー ド	PPP MO calculation, New-	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	PPP-MO 計算プログラムをバージョンアップして, 20 個以上のベンゼン環をもつ縮合多環芳香族炭化水素 (PAHs) も計算できるようにした。そこで 20 個以上の環をもつ分子について計算をしたところ, ある種の周辺構造のものに限って, 異常な電子の局在化が起きていることが示された。	
環 境	適 応 機 種 名	DOS/V
	O S 名	WindowsNT/2000
	ソ ー ス 言 語	C, C++(コンパイラ: Borland 社 Borland C++ Builder5)
	周 辺 機 器	特になし
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 未定	具 体 的 方 法

1. はじめに

当研究室では以前 PPP-MO プログラムを FORTRAN から C++へと移植したが, 計算できる六員環の数が 20 前後と少ないという問題があり, 20 個以上の縮合環をもつ PAHs への対応が困難であった。また出力図が分かりにくいという問題点があり, OpenGL を用いて改良を行った。改良したプログラムを用いて, 平行四辺形型 P(m,n) (m: 層の数, n: 環の列数) とコロネン型 O(n)'s とペリレン型 X(n)'s の末端にある, 位の炭素原子 1 個をヘテロ原子(窒素)で置換したものについて計算を行い, 細矢等が HMO 法で得た結果を検証した。

2. 計算方法

計算のパラメータはこれまでに本グループが使ってきたものを用いた。但し, 自己無撞着場 (SCF) の計算の反復数は 40~200 で, 各化合物については NM- または New- を用いて計算を行った。New- とは, 大きな共役系の分子に対して, 分極の度合いに応じたパラメータ k で電子間反発積分の値を見積もり, PPP 計算を行う方式である。 k の値は SP (Spectroactive portion) 法に従い,

$k_{sp} = 0.33 I + 0.48^2$ (I は cata-縮合 PAHs の SP 中に含まれる六員環の数) を用いて計算を行った。

今回は、原子数が最大 238、結合数が最大 315 のものまで計算を行った。

3. 結果と考察

P型においては 位をヘテロ原子にした場合、図1のようにヘテロ原子周辺だけではなく大きく離れたところからの電荷の偏りが見られた。また同じP型でも 位では 位のような電荷の偏りはほとんど見られなかった(図2)。他のP型についても計算したが同様に窒素が 位のものには電荷の偏りが見られ、 位のものには電荷の偏りは見られなかった。同様にO型やX型のものについてヘテロ原子を 位と 位のものに計算したところ、P型の 位のような電荷の偏りはほとんど見られず、 位と 位の差もほとんど見られなかった。

次に各分子の双極子モーメントを求めた結果、X型やO型(図3)、P型の 位のものについてはほぼ一定の1.5Dの値を示したが、P型の 位のものだけ双極子モーメントが大きく増加し、更に列の数とともに、電子系の分極が増すことがわかった(図4)。

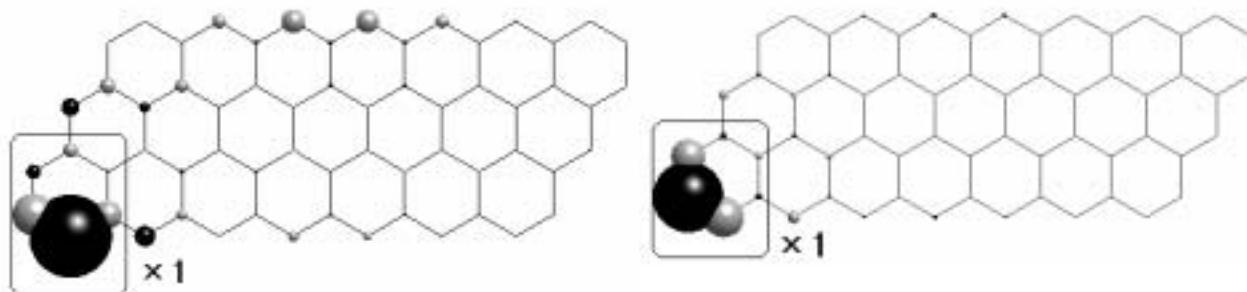


図1. P(3,7) のヘテロ原子が 位の電子密度 (×4) 図2. P(3,7)のヘテロ原子が 位の電子密度 (×4)
(注: 黒が1より大きい,灰色が1より小さい) 電子密度を表す 球の大きさが差の絶対値を表している)

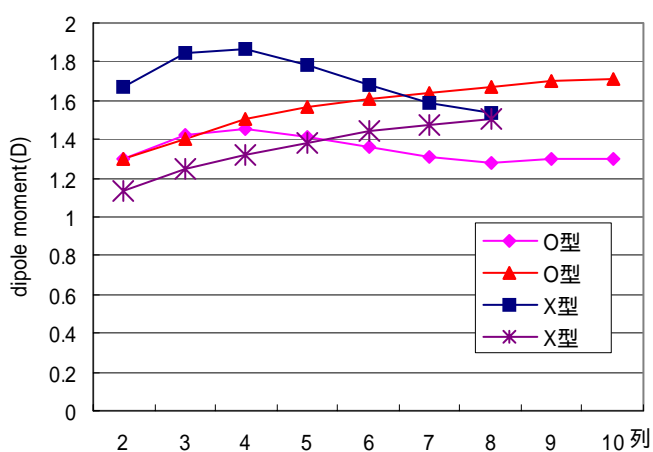


図3. 三層のO型・X型分子の双極子モーメントの変化

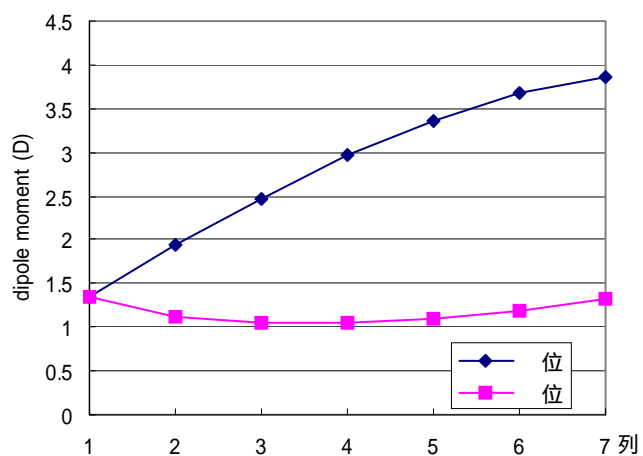


図4. 三層P型分子の双極子モーメントの変化

この結果は、細矢等がHMO法で見出した、大きな縮合多環芳香族炭化水素の電子系のトンネル電子移動(Tunneling Electron Transfer)効果¹⁾を裏付けるものである。

参考文献 1) H.Hosoya et al., *J. Chem. Inf. Computer. Sci.*, **41**, 512-516 (2001)

2) 蛭田公広, 時田澄男, 西本吉助, *染料と薬品*, **42**, 181 (1997)