

共鳴理論を用いた不対電子密度の計算

○ 辻井秀和¹、成田 進¹¹信州大学繊維学部 (〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

<序>

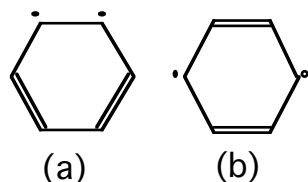
古典的な共鳴理論はライナス・ポーリングにより量子力学的共鳴の考えに基づいて提案された。彼によって提案された共鳴理論は π 電子共役系の基底状態（閉殻系）に適用され、 π 結合長の説明や π 電子の分布の解明に大きな成果を挙げてきた。また Longuet-Higgins は奇数の π 電子を持った交互炭化水素分子系（開殻系）について考察し[1]、この系に対して古典的共鳴理論から導かれる不対電子密度の大きさとヒュッケル法から得られる不対電子密度の大きさに密接な関係があることを指摘し、不対電子密度を知る為の2つの異なったアプローチ法（古典的共鳴理論と分子軌道法）がある事を示した。本研究ではこのLonguet-Higgins流のアプローチ法を偶数 π 電子系に拡張し、古典的共鳴理論を用いて三重項状態における不対電子密度を求める方法を提案する。この方法を用いて奇数、偶数の π 電子からなる様々な分子の不対電子密度を求め、この古典的なアプローチ法の妥当性を検討する。

<方法>

閉殻系に適用され大きな成果を収めた共鳴理論には「暗黙の仮定」、つまり個々の共鳴構造はエネルギー的にはほぼ等価と見なせるという仮定があるように思われる。一般にエネルギー ε_i を持つ系の存在確率 p_i はボルツマン分布を仮定すると $p_i = g_i e^{-\beta\varepsilon_i} / \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}$ で表される。ここで β は $1/(kT)$ 、 g_i

は i 番目の状態の縮重度である。もし個々の共鳴構造がエネルギー的にはほぼ等価ならば各共鳴構造の存在確率は単純に $p = \frac{1}{K}$ と表せる（ K はケクレ構造の総数）。この考え方はPBO（ポーリングボンド

オーダー）計算の基礎にもなっている。励起三重項状態の取り扱いではこの暗黙の仮定が成立しないのは明らかである。例えばベンゼンの励起三重項状態を表す共鳴構造の一部は図1の(a)と(b)のように描けるが（ \cdot は不対電子を表す）、これらの状態のエネルギーが等しくないのは直感的にも明らかで



あり、これらの共鳴構造は同一の重みで考慮されてはならない。

本研究ではボルツマン分布を仮定しこの重みを計算し、不対電子密度を計算する。このため各共鳴構造に対応する π 電子エネルギーを求める必要があるが、ヒュッケル近似を使えば簡単にこれらのエネルギー

図1. 三重項共鳴構造の一部 を求めることができる。(a)に対応するエネルギーは $6\alpha+4.472\beta$ 、

(b)のそれは $6\alpha+4.000\beta$ となる。しかし、このヒュッケル近似による π 電子エネルギー評価には大きな問題があるように思われる。図1の例を用いてこの問題を明らかにしよう。最大の問題は不対電子間の相互作用は全く考慮されてはおらず、不対電子エネルギーは共に同じ値 2α で表されている点にある。各共鳴構造式に対応する π 電子エネルギー評価には電子反発の考慮が必要欠くべからざるよう

に思われる。発表当日はPPP近似によるエネルギー評価も合わせて議論するつもりである。現段階ではナフタレン分子について、図2に三重項共鳴構造の一部を、表1にヒュッケル法によるエネルギー評価を掲げておく。

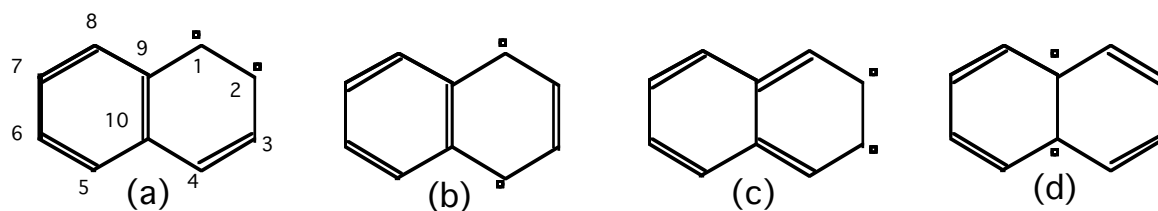


図2. 三重項共鳴構造の一部

表1. ナフタレン三重項共鳴構造のケクレ構造数とヒュッケル法によるエネルギー評価 (β 単位)

共鳴構造式	エネルギー差	ケクレ構造数
(a)	0.000	2
(b)	-0.424	2
(c)	-0.470	1
(d)	-1.480	1

<結果と考察>

最初に一般的な考察をし、次にナフタレンについて得られた結果を考察する。

ボルツマン分布の性質により $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) の極限では最低エネルギーを持つ共鳴構造が支配的になり、また $\beta \rightarrow 0$ ($T \rightarrow \infty$) の極限では全ての共鳴構造が全く等価に評価されるようになるのは明らかである。実際の不對電子密度の計算では最低エネルギーの共鳴構造とそれに近いエネルギーを持つ共鳴構造を考慮するだけでよく、高いエネルギーを持つ共鳴構造は無視できると思われる。

次にナフタレン分子についての考察であるが、ヒュッケル法によるエネルギー評価では共鳴構造式(a)のエネルギーが一番低く、ナフタレンの1、2、3、4、5、6、7、8の位置の不對電子密度が等価で0.25近くの値を取るはずである。しかし *ab initio* 6-31G(D) 基底計算による結果では、共鳴構造式(a)よりも(b)が支配的であるという結果になった(位置1、4、5、8の不對電子密度が0.42)。これはヒュッケル法によるエネルギー評価のまずさによるものと思われ、現在PPP近似で再評価中である。エネルギー差は -0.424 (β 単位) しかないので再評価によって逆転する可能性は非常に大きいと思われる。もし(b)のエネルギーが最低になれば位置1、4、5、8の不對電子密度は0.5となるので、*ab initio* 6-31G(D) 基底計算結果を古典的共鳴理論で説明できることになる。

当日は他の分子の計算結果についても発表をする予定である。

<参考文献>

[1] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**(1950),265-274