
生物と機能性材料における MCD スペクトル： 理論的研究

課題番号：13650883

平成13年度～平成14年度 科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）

研究成果報告書

平成15年3月

京都大学図書



9810059192

附属図書館

研究代表者 江原 正博

(京都大学大学院工学研究科助教授)

はじめに

本研究では、これまで理論化学が積極的に応用されていなかった生物や機能性材料における MCD スペクトルの理論研究に新しい可能性を切り拓くことを目的とした。主に次のテーマについて研究を行った。

(1) 芳香族化合物の励起状態、イオン化状態、および電子付加状態

芳香族化合物は生物の光化学過程において重要な役割を担っており、その励起状態は重要な研究課題である。CD, MCD は近接する励起状態の解析に有効であり、これら環状ポリアセン類の励起状態には数多くの実験的研究が報告されている。しかしながら、電子相関を含めた MCD に関する理論研究は報告されておらず、定量的に解析する理論的手段は皆無といっても過言でない。そこで、芳香族化合物の MCD スペクトルの研究を行なう第一段階として、分子の励起状態を精密に計算する基礎的研究を実施した。フランとチオフエンの励起スペクトルの研究では、リドベルグ状態と $\pi-\pi^*$ 励起が強く相互作用する結果が得られ、最近報告された実験や理論の研究の結果と比較することによって精密な帰属を行なった。これらの五員環化合物の励起状態を比較することにより、それらの理論的帰属を確立した。ピリジンの研究においても理論は実験を精密に再現しており、 $n-\pi^*$ および $\pi-\pi^*$ 励起状態の正確な帰属を与えた。パラ-ベンゾキノンの励起状態・イオン化状態およびそのアニオンラジカルの励起状態について、精密な理論計算を行なった。イオン化状態および断熱電子親和力は実験を良く再現した。アニオンラジカルの励起状態については、本質的に面白い問題があり、これまで幾つかの異なる帰属が実験的に報告されてきたが、溶媒との相互作用を考慮することにより、明確な帰属を与えることに成功した。

(2) 有限摂動法に基づく相対論的 MCD 理論の開発と応用

MCD で観測される値は、これまで理論的には sum-over-state の方法に基づいて研究がなされていた。本研究では、有限摂動法による定式化を行ない、さらに相対論的な効果を含めて計算する方法を開発した。相対論的ハミルトニアンを用いて、GUHF-SECI (generalized unrestricted Hartree-Fock-singly excited configuration interaction) 波動関数で展開することによって MCD の A 値および B 値を計算する方法を展開した。この方法を CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 分子に応用し、MCD スペクトルにおける相対論的効果を評価した。その結果、 CH_3I では相対論的効果が極めて大きく、相対論を考慮して初めて符号が再現できる場合があることがわかった。

(3) ポリシラン化合物の σ 共役に起因する特異的な励起スペクトル

ポリシラン化合物は、C-C結合と全く異なる σ 共役を持つことから特異的な光学活性を示す。SAC-CI法を用いてカルボテトラシランのコンフォメーションに由来する特異的な励起スペクトルを定量的に再現することに成功し、新たな知見を得た。また、Si-Si-Si-Si二面角を $0^\circ \sim 180^\circ$ に制御した化合物が合成され、その光電子スペクトルがはじめて観測されたが、そのイオン化ポテンシャルの二面角依存性を理論的に解明した。本研究では、コロラド大学のJ. Michl教授との共同研究として行った。

(4) 精密理論スペクトロスコピー

(4.1) 精密なスペクトロスコピーの研究には、一電子過程と多電子過程で記述される状態を同時に精度良く記述することが重要である。多電子過程を精密に記述する SAC-CI general- R 法を展開し、特に、価電子イオン化スペクトルに観測されるサテライトピークの定量的な研究に応用した。VI族およびV族のハイドライドである H_2X 分子($X=O, S, Se$), XH_3 分子($X=N, P, As$)で観測される多電子過程のサテライトピークについて系統的な研究を行ない、リドベルグ励起あるいは価電子励起を伴う shake-up 状態に分類することによって、スペクトルの詳細を明らかにした。また、 CS_2 , OCS の研究では、実験で観測された相関ピークすべてについて、理論計算から詳細な帰属を行い、それらが多数の多電子過程の状態から構成されていることを示した。特に、低エネルギー領域では、最近観測された $2^2 \sigma_u^-$ 状態を理論的に確認し、高エネルギー領域では、強い final-state 配置間相互作用によって分裂した $2^2 \sigma_u^-$ 状態および $2^2 \sigma_g^+$ 状態のピークが存在することを示した。 N_2O 分子では5つの相関ピークによるバンドが観測されているが、これらのスペクトルの形状を理論は詳細に再現した。ピーク I, II はそれぞれ $2^2 \sigma_u^-$ および $2^2 \sigma_g^+$ 状態のサテライトピークであり、ピーク III~V は $(5^2 \sigma_u^-)^{-1}$ および $(4^2 \sigma_u^-)^{-1}$ 状態が分裂した相関ピークであることを示した。これらの研究では、実験の分解能をしのぐ精度でスペクトルを理論的に提案し、スペクトルの詳細を明らかにした。

(4.2) SAC-CI法を原子スペクトルの定量的な帰属に応用した。Ne, Na, Al原子と等電子イオンについて主量子数 $n=4$ までのリドベルグ s, p, d および f 状態の全ての励起状態について、大規模な STO 基底関数系を用いることによって、実験スペクトルを極めて高い精度で再現した。励起エネルギーの実験値からの誤差は全ての状態で mhartree のオーダーであった。幾つかの状態はいまだ実験では観測されておらず、本研究の結果が今後の実験スペクトルの帰属の基準を与えると考えられる。

(4.3) Cl_2O および Cl_2O_2 分子は、成層圏におけるオゾン分解反応に直接関与する分子として、その光化学反応過程は注目されている。最近、これらの分子の精密な紫外および真空紫外ス

ペクトルが観測されているが、これまでいくつかの異なる帰属が報告されてきた。SAC-CI法を用いてリドベルグ状態および価電子励起状態の計算を行ない、詳細な帰属を行なった。また、 $XONO_2$ ($X=F, Cl, Br, I$) 分子はオゾン分解反応で重要となる XO 分子の貯蔵物質として注目されており、最近 He I 光電子スペクトルが報告された。この分子系のイオン化スペクトルを SAC-CI 法で研究することにより、ハロゲン原子を置換することによる系統的な価電子イオン化スペクトルの変化と性質を明らかにした。

(5) 励起状態の構造およびダイナミクス

SAC/SAC-CI 法の解析的エネルギー微分法の定式化を行ない、分子の基底状態、励起状態、イオン化状態および電子付加状態に対して応用できる汎用性の高いエネルギー勾配法を完成した。分子の励起状態やイオン化状態には、基底状態からの一電子過程と多電子過程で記述される状態が存在し、励起状態ダイナミクスでは構造緩和の結果、多電子過程や様々なスピン状態が主役となる場合がある。そこで、多電子過程や高スピンの状態を精密に記述することができる SAC-CI general- R 法の解析的微分法を開発し、様々な性質の励起状態やイオン化状態の分光定数の計算に応用した。SAC-CI general- R 法の解析的微分法は、特に断熱励起エネルギーの定量的な計算にきわめて有効である。また、局在化軌道の性質を有効に利用した電子相関法で問題となるポテンシャル曲線の不連続的な振舞いを解消するための方法 (MOD 法) を開発した。これまで破綻が確認されていたベンゼンのポテンシャル曲線に応用し、この方法が有効であることを示した。これにより、任意の励起状態のポテンシャルを、安定に計算する方法が確立された。

以上の研究の結果、生物や機能性材料の基礎となる分子系の励起状態、イオン化状態、電子付加状態に関して、極めて精密な理論スペクトロスコピーを達成することに成功した。さらに、MCD スペクトルの理論研究に有効である方法を開発し、応用することに成果を収めた。今後、この方法を発展させ、多くの分子系の MCD スペクトルに関する理論研究が展開していくことを期待している。

平成15年3月

研究代表者 江原 正博

研究組織

研究代表者： 江原 正博 (京都大学工学研究科助教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成13年度	2,200	0	2,200
平成14年度	1,400	0	1,400
総計	3,600	0	3,600

研究発表

(1) 学会誌等

1. J. Wan, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Electronic excitation spectrum of thiophene studied by symmetry-adapted cluster configuration interaction method", *J. Chem. Phys.* 114, 842-850 (2001).
2. J. Wan, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Electronic excitation and ionization spectra of azabenzene: Pyridine revisited by the symmetry-adapted cluster configuration interaction method", *J. Chem. Phys.* 114, 5117-5123 (2001).
3. A. K. Das, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Excited states of Ne isoelectronic ions: SAC-CI study", *Eur. Phys. J. D* 13, 195-200 (2001).
4. M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, "Theoretical study on the outer- and inner-valence ionization spectra of H₂O, H₂S and H₂Se using the SAC-CI general-R method", *J. Chem. Phys.* 114, 8990-8999 (2001).
5. M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradients of the excited, ionized and electron-attached states calculated by the SAC-CI general-R method", *Chem. Phys. Lett.* 347, 493-498 (2001).
6. M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradient of high-spin multiplet state calculated by the SAC-CI method", *Chem. Phys. Lett.* 350, 351-358 (2001).
7. M. Ishida, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Outer- and inner-valence ionization spectra of NH₃, PH₃, and AsH₃: symmetry-adapted cluster configuration interaction general-R study", *J. Chem. Phys.* 116, 1934-1943 (2002).
8. P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Electronic excitation spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O: A SAC-CI study", *J. Chem. Phys.* 116, 2425-2432 (2002).
9. A. K. Das, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Excited States of Na and Al Iso-Electronic Ions: Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Study", *Intern. J. Quantum Chem.* 87, 81-88 (2002).
10. Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Downing, and J. Michl, "Relativistic effects on magnetic circular dichroism studied by GUHF/SECI method", *Chem. Phys. Lett.* 355, 219-225 (2002).
11. K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Elimination of singularities in molecular orbital derivatives: Minimum orbital-deformation (MOD) method", *Chem. Phys. Lett.* 356, 1-6 (2002).

12. Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Excited and ionized states of p-benzoquinone and its anion radical: SAC-CI theoretical study", J. Phys. Chem. A 106, 3838-3849 (2002).
13. M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, "Fine theoretical spectroscopy using SAC-CI general-R method: outer- and inner-valence ionization spectra of CS₂ and OCS", J. Chem. Phys. 117, 3248-3255 (2002).
14. H. A. Forgarty, H. Tsuji, D. E. David, C.-H. Ottosson, M. Ehara, H. Nakatsuji, K. Tamao, J. Michl, "Peralkylated Tetrasilanes: Conformational Dependence of the Photoelectron Spectrum", J. Phys. Chem. A 106, 2369-2373 (2002).
15. Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Excited and ionized states of aniline: Symmetry adapted cluster configuration interaction theoretical study", J. Chem. Phys. 117, 2045-2052 (2002).
16. K. Toyota, M. Ishida, M. Ehara, M. J. Frisch, H. Nakatsuji, "Singularity-free analytical energy gradients for the SAC/SAC-CI method: Coupled perturbed minimum orbital-deformation (CPMOD) approach", Chem. Phys. Lett. 367, 730-736 (2003).
17. M. Ehara, S. Yasuda, and H. Nakatsuji, "Outer- and inner-valence ionization spectra of N₂O and HN₃: SAC-CI study", Z. Phys. Chem. 217, 161-176 (2003).
18. P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Theoretical investigation on the valence ionization spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O by correlation-based configuration interaction methods", J. Chem. Phys. 118, 5811-5820 (2003).

(2) 口頭発表

1. 豊田、江原、中辻、「局在化軌道を用いた SAC/SAC-CI 法：エネルギーとそのグラディエント」、第 5 回理論化学討論会 (2001 年 5 月、仙台)
2. 石田、豊田、江原、中辻、「SAC-CI general-R エネルギー解析的微分法の開発と応用」、第 5 回理論化学討論会 (2001 年 5 月、仙台)
3. 安部、石田、豊田、江原、中辻、「開殻系三原子分子の励起状態に関する研究：SAC-CI general-R 法によるスペクトルおよび分子構造」、第 5 回理論化学討論会 (2001 年 5 月、仙台)
4. 江原、石田、豊田、中辻、「多電子課程の精密なスペクトロスコピー：SAC-CI general-R 法

による研究」、分子構造総合討論会 (2001年9月、北海道)

5. 豊田、石田、江原、中辻、「非カノニカル分子軌道を用いた SAC/SAC-CI エネルギーの解析的微分法」、分子構造総合討論会 (2001年9月、北海道)

6. 本田、波田、江原、中辻、Downing、Michl、「磁気円二色性の有限摂動法による定式化と相対論的効果」、分子構造総合討論会 (2001年9月、北海道)

7. 石田、豊田、江原、中辻、「SAC-CI general-R 法による分子のイオン化スペクトルの研究：サテライト状態に関する精緻な解析」、分子構造総合討論会 (2001年9月、北海道)

8. 中田、江原、中辻、「アジン類の価電子イオン化スペクトルに関する研究」、第6回理論化学討論会 (2002年5月、大坂)

9. 倉本、江原、中辻、「金属表面吸着分子の光電子スペクトルに関する理論的研究」、第6回理論化学討論会 (2002年5月、大坂)

10. 江原、安田、豊田、中辻、「内殻励起スペクトルの理論的研究：SAC-CI 法の応用」、分子構造総合討論会 (2002年9月、神戸)

11. 中田、江原、中辻、「ヘテロ原子を含む不飽和化合物の価電子イオン化スペクトルに関する研究」、分子構造総合討論会 (2002年9月、神戸)

12. 倉本、江原、中辻、「金属表面吸着分子の光電子スペクトルに関する理論的研究」、分子構造総合討論会 (2002年9月、神戸)

(3) 出版物

1. M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, H. Nakatsuji, "SAC-CI general-R method: theory and applications to the multi-electron processes", *Reviews in Modern Chemistry*, p. 293-319, edited by K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002).