

## 共鳴理論を用いた不対電子密度の計算(2)

○辻井秀和<sup>1</sup>、成田進<sup>1</sup>、野村泰志<sup>1</sup><sup>1</sup>信州大学繊維学部(〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

## 【緒言】

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。共鳴理論は $\pi$ 電子共役系の閉殻系に適用され、 $\pi$ 結合長の説明や $\pi$ 電子の分布の解明に大きな成果を挙げた。また Longuet-Higgins は奇数の $\pi$ 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]、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。去年我々はこのLonguet-Higgins流のアプローチ法を偶数 $\pi$ 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した[2]。本研究では去年の考えに基づいて偶数の $\pi$ 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について更なる検討をする。

## 【方法】

閉殻系に適用され大きな成果を取めた共鳴理論には、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。しかし励起三重項状態を取り扱う際に、この仮定は成り立たない。

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。各共鳴構造に対応する $\pi$ 電子エネルギーを求める為に、ヒュッケル法とPPP法を用いた。

次に不対電子密度について、*ab initio* 6-311+G(2d,p) 基底系を用いて計算し単純共鳴理論との比較考察の対象とした。ここで単純共鳴理論とは系の炭素原子上に2個のラジカルを配置しケクレ構造数を求める。ケクレ構造数が最多になるラジカル配置をもっとも安定な配置と考え、その配置のみを考慮に入れて不対電子密度を算出する。

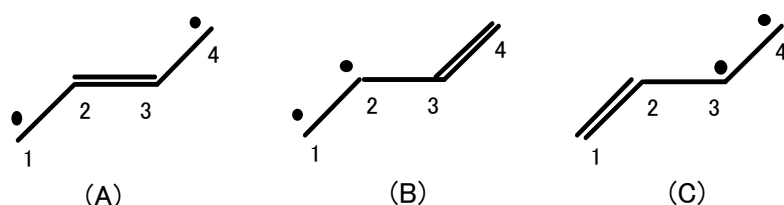


図1.トランスブタジエンのラジカル配置

つまり図2において1と4の炭素の不対電子密度が0.66、2と3の炭素は0.33となる。

発表当日はCI法、PPP近似による開殻MO法による結果も考察に入れる。

## 【結果】

結果の例としてオルトジキノメタンを挙げる(表1、図2参照)。

C1,C8の位置にラジカルをとった時のみに最多のケクレ構造数をとる事により単純共鳴理論による不対電子密度はC1において1.000となる。これは開殻MO法による値と定性的に一致しているとみなせる。

当日は他の分子の計算結果についても発表する予定である。

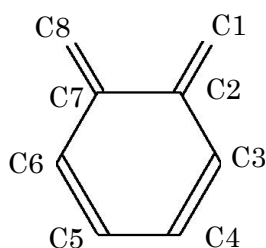


図2.オルトジキノメタン

表1.オルトジキノメタンの不対電子密度

位置	単純共鳴理論	開殻MO法*1
C1	1.000	0.874
C2	0.000	0.030
C3	0.000	0.048
C4	0.000	0.035

\*1 6-311+G(2d,p)

## 【参考文献】

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

[2]辻井・成田, SCCJ2008 秋季年会(2008 高知大学) 2P13