PCBの電子励起エネルギーのAb initio MO法計算

廣川　昭二　(九州大学大学院工学研究院), 今坂　智子　(九州大学大学院芸術工学府), 今坂　藤太郎　(九州大学大学院工学研究院)

概要

HF法とCIS法によるエネルギー計算と電子相関エネルギーの加算則を用いると，$S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 電子励起エネルギーを約2%以下の誤差で計算できます．PCB分子の捩れ角と励起エネルギーはオルト塩素数に依存することなどが分かりました．

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル（PCB）は地球環境汚染の主要物質の１つとして，また，カネミ油症の原因物質として知られています．図１に示すように，PCBは２つのベンゼン環が結合したビフェニル（BP）を母体として，BPの水素原子が塩素原子に置換された構造をもっています. ビフェニルは図１のすべてのXがHの分子であり、また、例えば，2,4'-DCBはX2とX4'がClのジクロロビフェニルです．一般に、PCBは２つの環がC1-C1' 結合まわりに捩れた構造になっています．オルト位置（図１の2, 6, 2', 6'の位置）の塩素数$n_{o\text{-}Cl}$が１個あるいはゼロのPCBは扁平構造（コプラナ構造）をとることができ，ポリ塩化ジベンゾ - パラ - ダイオキシン（PCDD）などと同様の内分泌撹乱性をもつと考えられています．オルト位置の塩素原子が多いPCBについては神経毒，細胞毒であるとの多数の研究があります. これまでに数種のPCBについて，基底状態S_0 と励起状態S_1 の間の電子遷移のスペクトルがREMPI法で測定されています．[1-3] このREMPI電子分光法では振動遷移を伴わない 0-0 電子遷移を高精度に測定できます。本研究 [4] では24種のPCBについて, $S_1 \leftarrow S_0$ 電子励起に伴う構造変化と励起エネルギーに関するアブイニシオ分子軌道（ab initio MO）法計算を行いました．計算結果はREMPI法の実験結果とよく一致しています.

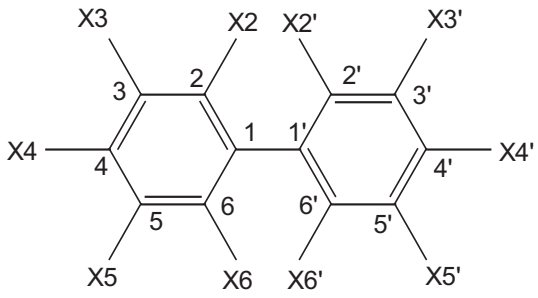

図１： PCBの構造．1, 2, ・・・, 6'の番号は炭素原子Cを示し, Xは水素原子Hまたは塩素原子Clを示します.

2. 計算方法

PCBのS_0 状態とS_1 状態の構造とエネルギーをHF法，CIS法，CIS(D)法を使用して求めました．HF法とCIS法は同程度の近似方法なので，励起エネルギーの計算に際してはS_0 状態とS_1 状態の誤差の相殺がある程度期待できます．HF法とCIS法による構造とエネルギーの計算誤差を調べるために，BPについてCASSCFによる計算を行いました．BPのHF構造はCASSCF構造とほぼ正確に一致しました．CIS法は使い易い計算方法ですが，励起状態のエネルギー順位を正しく与えない場合があることや，異なる電子状態のポテンシャルエネルギー曲面（PES）が交差しやすいことなどが知られています．最近の研究 [5] では，CIS法は多くの場合にほぼ正しい構造を与えるという結果が得られています．実際，BPのCIS構造はCASSCF構造とかなりよく一致しました．しかし，CIS法で求めたPCBのS_1 状態のPESには数個の極小がありますから，幾つかの分子の真の平衡構造の決定にはCIS(D)法を用いる必要がありました．[4]

Ab initio MO法計算は九州大学情報基盤センターの高性能演算サーバIBM eServer p5とスカラー並列サーバCOMPAQ AlpherServer GS320を利用して行いました． 計算化学ソフトはGaussian 98とGaussian 03を用いました．[6] 昨年

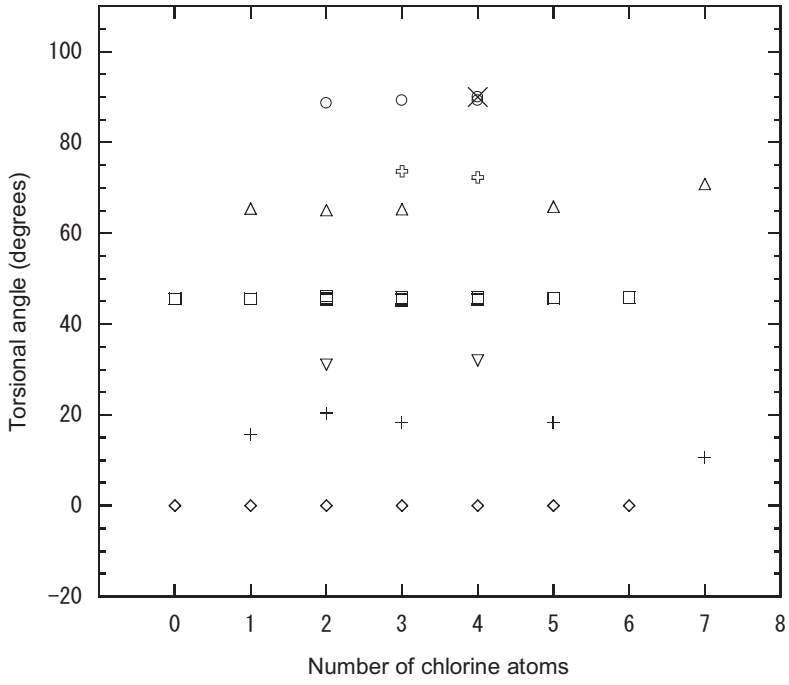

図２： 捩れ角とn_{Cl}, $n_{o\text{-}Cl}$ との関係．S_0 状態に対しては，□は$n_{o\text{-}Cl}$ = 0，△は$n_{o\text{-}Cl}$ = 1，○は$n_{o\text{-}Cl} \geq 2$　を表します．S_1 状態に対しては，◇は$n_{o\text{-}Cl}$ = 0，十は$n_{o\text{-}Cl}$ = 1，▽は$n_{o\text{-}Cl}$ = 2，白十字は$n_{o\text{-}Cl}$ = 3，×は$n_{o\text{-}Cl}$ = 4を表します．

度の高性能演算サーバによる計算は定額制資源占有タイプ８CPUを利用しましたが，今春の無料キャンペーンでは，４CPUと２CPUで多数の分子を並行して計算しました.

3. S_0 状態とS_1 状態の構造

BPとPCBの捩れ角と全塩素数n_{Cl}, オルト塩素数$n_{o\text{-}Cl}$ の関係を図２に示します. 図２から分かるように，基底状態S_0 のPCBは，$n_{o\text{-}Cl} = 0$，$n_{o\text{-}Cl} = 1$，および$n_{o\text{-}Cl} \geq 2$ の３つのグループに分けられ，この結果は他の研究結果 [7] と一致します. 励起状態S_1 のPCBは$n_{o\text{-}Cl}$ に応じた５つのグループになります. S_0 状態とS_1 状態におけるPCBの捩れ角は$n_{o\text{-}Cl}$ によって決まることが分かります. このことはS_0 状態からS_1 状態への励起に伴うエネルギー変化ΔE が$n_{o\text{-}Cl}$ と関係付けられることを示唆しています.

4. $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 電子励起エネルギー

励起エネルギーの計算精度を高めるには電子相関エネルギーを考慮に入れる必要があります. 基底状態の電子相関エネルギーは真のエネルギーとHFエネルギーの差として定義されています. 本研究では, 励起状態の電子相関エネルギーを真のエネルギーとCISエネルギーの差と定義します. この便宜的な定義による電子相関エネルギーは真の電子相関エネルギーの大部分を含むと考えられ，実用目的には十分です.

多くの分子の場合に、基底状態 [8-9] と 励起状態 [4,10-12] のいずれにおいても，電子相関エネルギーには加算則が成り立ち，分子の構成要素の成分の和として電子相関エネルギーを表すことができます. PCBの電子相関エネルギーは母体のBP, オルト位置の塩素原子およびオルト位置以外の塩素原子の寄与から成ると考えられます. それゆえ、$S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 電子励起エネルギーΔE は次のように表わすことができます.

$$\Delta E = \Delta E^{\text{CIS-HF}} + \Delta b_{\text{BP}} + n_{o\text{-}Cl}\,\Delta b_{o\text{-}Cl} + n_{n\text{-}Cl}\,\Delta b_{n\text{-}Cl}. \qquad (1)$$

ここに，$\Delta E^{\text{CIS-HF}}$ はHF法とCIS法で計算した励起エネルギー（零点振動エネルギー差を含む），Δb_{BP} は母体BPのS_1 状態とS_0 状態における電子相関エネルギーの差, $\Delta b_{o\text{-}Cl}$ と$\Delta b_{n\text{-}Cl}$ はそれぞれオルト位置の塩素原子とオルト位置以外の塩素原子による電子相関エネルギーの差です. また，$n_{n\text{-}Cl}$ はオルト位置以外の塩素数です. BP，2,4'-DCB，4,4'-DCBの3種類の分子の実験データ [3] を使って求めたΔb_α (α = BP, o-Cl, n-Cl) の値を表１に示します. 図3は，(1)式を利用して計算したBP,

表１：電子相関エネルギー差

	Δb_α (cm^{-1})
Δb_{BP}	-5723.8
$\Delta b_{o\text{-}Cl}$	-1170.6
$\Delta b_{n\text{-}Cl}$	29.5

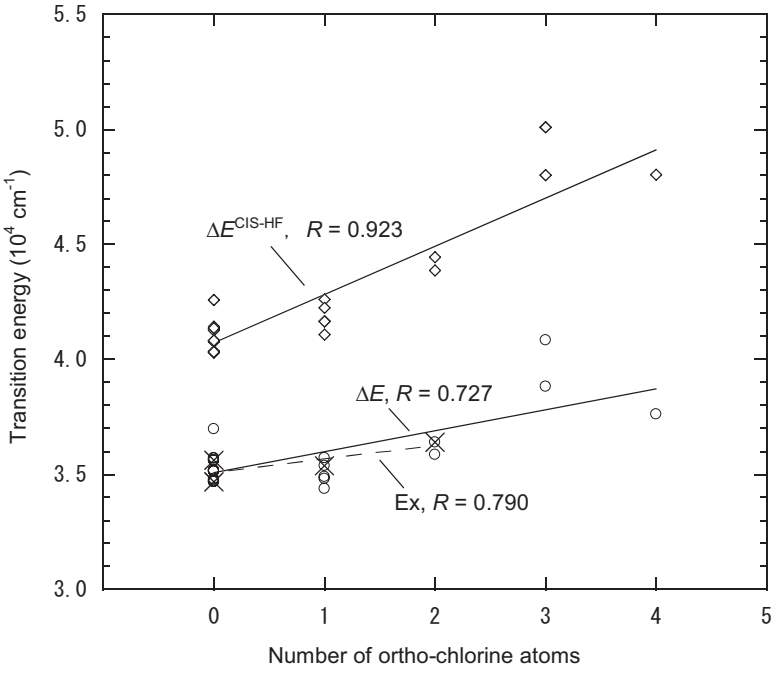

図３：S_1←S_0 0-0 励起エネルギーと$n_{o\text{-}Cl}$ の関係．○は計算値ΔE,
◇は$\Delta E^{CIS\text{-}HF}$，×は測定値を示します．

重水素化したBP，および24種のPCBのS_1←S_0 0-0 電子励起エネルギーを$n_{o\text{-}Cl}$ に対してプロットしたものです．この図３が示すように，ΔE と$n_{o\text{-}Cl}$ の間には高い相関があります．2,2'-DCBをテスト分子とすると，計算値は測定値 [3] と誤差0.01%で一致します．また，2,2'-DCB，2,4'-DCB，4,4'-DCBのΔE の計算値の大小関係は実験値の大小関係と一致しています. BPやPCBの電子励起に伴う捩れ角の変化が0-0 電子励起エネルギーの測定を難しくしていますが，[3] これまでに報告されている実験結果 [1,2] と計算結果の差は2%以下です．

5. まとめ

基底状態と励起状態のいずれにおいても，PCBの捩れ角とエネルギーはオルト塩素数に依存しています．PCBのS_1←S_0 0-0 電子励起エネルギーに対する電子相関エネルギー補正は，主として母体のビフェニルとオルト塩素原子の電子相関への寄与によります．電子相関エネルギーの加算則を利用することにより，PCBのS_1←S_0 0-0 電子励起エネルギーを約2%以下の誤差で求めることができました．本研究の電子励起エネルギー計算法は高度のPost-HF理論の適用が困難な大きな有機化合物に対して有用であると考えられます．

謝辞

本研究は環境省の研究助成金によって行われました．PCBに関する予備研究は九州大学芸術工学部の親川仁和氏の助力を得て行いました．また，九州大学情報基盤センターから提供していただいた計算サービスに深く感謝します．

文献

(1) Y. Takei, T. Yamaguchi, Y. Osamura, K. Fuke, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 577.
(2) H.-S. Im, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7337.
(3) R. Zimmermann, C. Weickhardt, U. Boesl, E. W. Schlag, *J. Mol. Struct.* 327 (1994) 81.
(4) S. Hirokawa, Tomoko Imasaka, Y. Oyakawa, T. Oishi, Totaro Imasaka, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 772 (2006) 31.
(5) K. B. Wiberg, Y. Wang, A. E. de Oliveira, S. A. Perera, P. H. Vaccaro, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 466.
(6) Gaussian 98, Revision A.9, and Gaussian 03, Revision C.01 and C.02, Gaussian, Inc.
(7) S. Arulmozhiraja, P. C. Selvin, T. Fujii, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1765.
(8) D. Barić, Z. B. Maksić, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1612.
(9) D. Barić, Z. B. Maksić, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 11577.
(10) S. Hirokawa, Tomoko Imasaka, Y. Urakami, *J. Molec. Struct. (Theochem)* 622 (2003) 229.
(11) Tomoko Imasaka, S. Hirokawa, *J. Molec. Struct. (Theochem)* 710 (2004) 19.
(12) Tomoko Imasaka, S. Hirokawa, Totaro Imasaka, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, at press.