

## 6. 昭和54年度利用報告書および昭和53・54年度研究課題

### 6.1 昭和54年度利用報告書（利用点数実績7600点以上）

昭和54年度利用者による利用報告書のうち、利用点数実績が7600点（CPU20時間相当）以上のプロジェクトに関してその全文を以下に掲載した。

注：該当するプロジェクトで利用報告書が未着のものは研究課題名と利用者名のみを6.2項に掲載しました。提出された利用報告書の研究課題名、利用者名が申請書のものと相違しているものについては、センターが申請書通りに訂正しました。このため研究の新たな展開に基づいた報告書の内容が研究課題名とやや異なったものになったものがありますが、上記の取扱いによるものであることを御了承ください。

#### 《略号の説明》

1. 利用分野  
分 ……分子科学  
生 ……生理学  
基 ……基礎生物学
2. プロジェクトコードの第1字目  
分子科学関係 所内 A, H (Hはアイドル時間利用プロジェクト)  
共同・協力研究 B  
施設利用 C～G  
生理学関係 所内 I  
共同・協力研究 J  
施設利用 K～N  
基礎生物学関係 所内 O  
共同・協力研究 P  
施設利用 Q～T
3. 利用区分  
所内 ……分子研, 生理研あるいは基生研の所内利用  
共 ……共同研究  
協前 ……協力研究前期  
協後 ……協力研究後期  
施 ……施設利用A, B  
アイドル ……所内利用でのアイドル時間利用プロジェクト
4. 利用点数の実績/許可  
実 ……利用点数実績  
許 ……利用許可点数

分BD4 共  
 実 26,678  
 許 26,600

固体表面の電子状態および表面化学反応

Electronic States and chemical Reactions on solid Surfaces

○ 恩地勝 (京大理) 岸興作 (阪大理) 足立裕彦 (阪大工) 宮崎栄三 (東工大理)

1) bcc 遷移金属表面への酸素の吸着

現在まで遷移金属表面への化学吸着に関しては数多くの研究が与されてきたが、これは大部分がNi, Pd, Pt等のfcc金属表面に関するものである。鉄やクロム等のbcc金属に関しては、実験、理論ともあり研究が進んでいないのが現状である。また、モリブデンやタングステンに関しては、実験的研究は最近が与されてきたが、理論的には取扱いの難しさもあって、信頼できる研究結果は非常に少ない。現在まで我々もDV-Xαクラスター法により、Ni, Cr, Pdなどのfcc金属表面へのH, C, N, O, S, Seなどの原子やCo, No, O<sub>2</sub>などの簡単な二原子分子の化学吸着について研究を進めて来たが、本研究ではV, Cr, FeおよびMoなどのbcc遷移金属表面への酸素の化学吸着を取り上げ、DV-Xα法による理論計算を行った。

計算に用いたクラスターは図1に示すO・Mg (M = V, Cr, Fe, Mo)である。O原子の位置を変え、bcc(001)面のhollow siteとon-top siteの吸着について計算した。図2はバナジウム表面へ吸着した場合の価電子帯のレベル構造を示す。O原子が近づくとO 2pとV 3dとの相互作用が起り、on-topの場合はdバンドの下部に結合軌道が現われる。これらのレベルはO原子が近づくと低下していく。hollow siteの場合は、

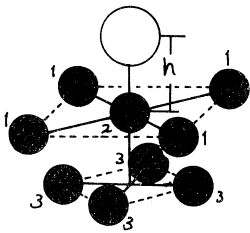


図1.

これらの結合レベルはdバンドの下に分離して現われる。CrやFeの場合も同じようなレベル構造が得られる。図3にはO V<sub>q</sub>の各原子の有効電荷の変化を示した。吸着酸素はhollow siteでもon-top siteでも、やや負のイオン性を示し、V

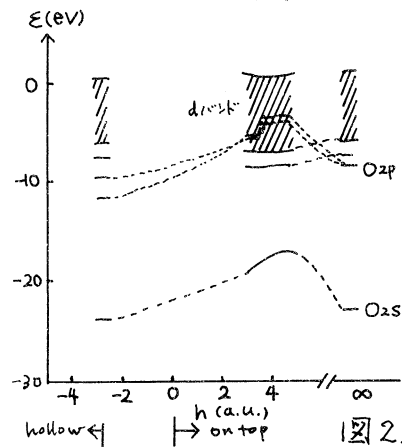


図2.

からOへの電子移行が起ることを判る。またV<sub>q</sub>のクラスター内ではV(2) (中心原子、図1参照)へ電子が集まり、V(3)の原子が正になる。この電子移行の傾向は、Feの場合も同じであるが、Cr表面への吸着の場合は異なる。この場合は、酸素はやはり負のイオンになるが、Cr(2)は正になり、Cr(1)が負のイオン性をもち、モリブデン表面への吸着はCr表面への吸着と似ている。

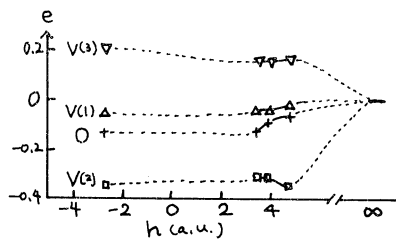


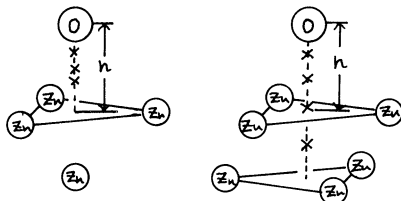
図3.

$O 2p_{xy}$  軌道と  $Me(2)$  原子軌道との結合が強い。また hollow site では  $O 2p_{x,y,z}$   $Me(2)$  の軌道との間の結合性が非常に強い。hollow site と on-top site とを比較すると、hollow site の方が安定と思われるが、吸着位置についての信頼できる議論は、このように簡単なモデルによる計算では困難である。

## 2) 亜鉛表面への酸素の吸着

亜鉛は触媒作用という観点から、興味深い性質をもつ。清浄な亜鉛表面は触媒活性を示さないが、表面が酸化されると触媒活性が高まり、メタールの合成などに用いられている。そこで我々は図4に示すような  $O \cdot Zn_4$  や  $O \cdot Zn_6$  クラスタを用いて、酸素が亜鉛(0001)表面へ吸着した場合と、結晶中へ侵入していく過程についてクラスター計算を行った。hcp の亜鉛(0001)面には2種類の3配位吸着の位置があり、 $OZn_4$  と  $OZn_6$

図4.



クラスターでこれらを表わす。

図5および図6は  $O \cdot Zn_4$  および  $O \cdot Zn_6$  クラスタのレベル構造の変化を示す。図5には  $O$  が吸着した  $Zn$  表面の UPS のスペクトルも示した。酸素が吸着した場合、d バンドの上へ  $5eV$  程度の吸着酸素によるピークが現われるが、クラスター計算の結果でもそれに対応するレベルが現われる。また結合次数の変化から酸素は  $2.5 \sim$

$3.0 a.u.$  に吸着するのが安定と思われる。

$O \cdot Zn_6$  クラスタの場合も吸着に対しては、同じようなレベル構造が得られる。

しかし、 $O$  原子が内部に侵入した時 ( $h \leq 0$ ) には、レベル構造の大きな変化が起る。

すなわち  $O$  と  $Zn$  の軌道による結合性軌道が d バンドの上 F に分かれて現われるようになる。内部に完全に侵入した時のレベル構造は  $ZnO$  の XPS をよく対応している。

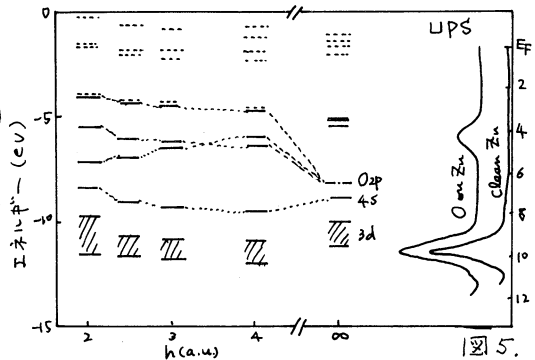


図5.

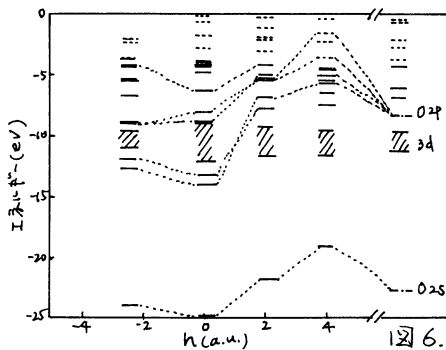


図6.

## 参考文献

H. Adachi: J. Phys. Soc. Japan 47, (1979) 1903.  
 E. Miyazaki, M. Tsukada and H. Adachi: (投稿予定)  
 M. Tsukada and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. (投稿予定)

分BD5 共

Ab initio 分子力場の設定およびその応用研究

費 42,945  
許 42940

Construction of an Ab Initio Force Field and Its Application to Molecular Science

○大沢映二 (北大理)

広田穰 (横

法国大工)・寺田幸正 (名城大薬)・宮坂平 (東理大理)

### 1. 研究目的・内容

本研究は基礎および応用の2部から成っている。基礎部門においては主として分子物理論グループとの共同により Ab initio 力場との仮の名称を与之比新しい力場の設定に當る。これは従来の経験的分子内力場において Westheimer 式 ( $E = E_S + E_D + E_T + E_{VDW} + E_C$ ,  $E$ : 分子の全エネルギー,  $E_S$ : 伸縮項,  $E_D$ : 変角項,  $E_T$ : わがれエネルギー項,  $E_{VDW}$ : 非結合相互作用項,  $E_C$ : その他の cross term, 静電相互作用, 双極子間相互作用, 水素結合等を含む) の各ポテンシャル函数のパラメーターが実験データに基づいて、実験値を再現することを目的として定められていたものの、対象が酸化水素等の無極性あるいは弱極性分子に限定される嫌があるという不利を避けるために想起されたものである。すなわち、構造最適化を含む extended basis set を用いた ab initio 計算による結果を以て実験値に匹敵する対象と考へ、従って一種の計算機実験により任意の極性基を含む官能基を有する小分子の構造、内部立体エネルギー分布、電荷密度分布等を定め、これに基づいて人工的に経験的力場を構築せんとするものである。従ってこのようにして定められた分子内(分子間に関しては後程拡張可能であろう)力場は ab initio 計算において用いる種の近似に基く制約を受けずにいるが、これは ab initio 計算法の発達とともに改良され得る性質のものであり、不十分な実験値のみに基く制限された経験的力場に比較して相若く有用且つ汎用性の高いものと期待される。

一方応用部門は本来、Ab initio 力場が完成した後には注力すべきであるが、応用の手法、分野等の同環には充分な経験と試行が必要であるとともに緊急且つ重要な計算問題が山積して実験化学者の助力を強く要請されていたものもあり、本力場の完成にとすわれずに既存の力場プログラムを用いて緊急度の高い応用問題に當ることとした。

### 2. 研究方法・計算方法

基礎部門においてはとり初め 4-31G basis set を用いた gradient 法による構造最適化を行うこととした。C<sub>4</sub> までの小酸化水素の分子エネルギー-距離面上における極小点および一次鞍点の位置をカバーする多数のコンホメーションを投入した。この際入力座標としては既存の経験的力場 MM2 による構造最適化を行ったものを用いた。

応用部門においては既存の経験的力場のうちから Allinger の MM1, MMPI および MM2 を選んで分子研センターの HITAC に compatible に一部書き直し、この種の動的立体配座解析用に便利をオプシオンを追加あるいは配列を拡大して大分子に適用できるようにしたものを用意した。詳細な計算法についてはこれと之を共同研究委員田氏(名城大薬)提出の報告書を参照されたい。

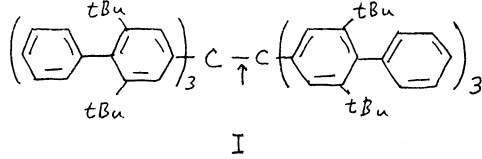
### 3. 研究成果

基礎部門における成果に関しては一部中間報告書にも記したとおり大きく進展した。それは 4-31G 計算による平衡構造がよく知られてきた小酸化水素の実験構造と



必ずしも一致しないことである。一致の程度は実験誤差のかなり越えりしもの、何らかの対策が必要である。たとえばCI法を用いることし一つの解決策であろう。本年度はしかしこの時点を研究を打ち切って次年度以降に委ねる。

応用部門においては実験側から方法の要請もあつてかきうの成果が上がらぬ。まずヘキサフェニルエタン問題が最近再燃し Riekerは化合物Iの結晶を単離し中央C-C結合の長さ

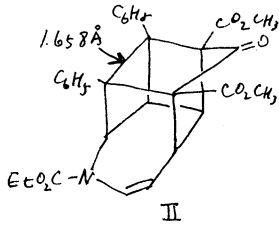


は  $1.474 \text{ \AA}$  と異常に短いと報告した。しかしこの報告は結晶解析結果のR因子が13%と大きいこと等から疑問が持たれたので MMP I 計算を行つたところ  $S_6$  および  $D_3$  何れの構造に

エネルギー極小が存在し中央結合は予想通り  $1.6 \text{ \AA}$  以上の長さであることが判明した。

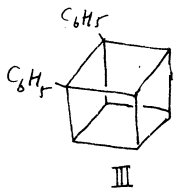
Riekerの結晶解析結果には中央結合以外に  $\text{Me-C}_6$  結合の  $1.41 \text{ \AA}$  等の長さをもつものがより精密化不十分であつて最終解に至つていないと判断された。尚分子Iは272原子から成り、これより Allinger 力場によつて計算された分子中最大である。

アジニホビム5環式カゴ型ケトンIIは加熱によつて速やかに阻カルボニルを伴つて開環

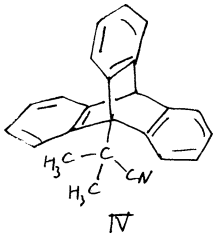


する  $\alpha$ - $\beta$  II 合成する際に貯蔵される光エネルギーの貯蔵源として注目といふ化合物であるが、2つのフェニル基によつて置換されたビズニル  $\sigma$  結合が  $1.658 \text{ \AA}$  という異常に長いことが高い熱反応速度と関係していることが結晶解析によつて明らかになった。有機化学者は一般に分子内の非結合反接エネルギーを過大評価する傾向があり、この現象の発見者シクロブタン環の長いビズニル  $\sigma$  結合の反接によつて異常長が現われると始めに考へた。しかし力場計算を行つてみるとこの考へは否

定された。一般にビズニル  $\sigma$  結合が  $1.6 \text{ \AA}$  以上に伸びることは I 型分子を以て除くと極めて稀である。MNDO 計算を行つるとこの結合長は再現されるの  $\pi$  電子効果の関与していることが明らかである。対称性の高い III について MO を解析して



と HOMO およびその下の MO においてフェニル基の C-C 結合を分して  $\pi$  系の相互作用を行ひ、その結果 'through-bond' 相互作用系特有の S, A 特性の逆転が見られることと認められた。一般に II, III のようなビズニル  $\sigma$  結合に  $\pi$  置換基が適当な幾何学的配置として位置するとフェニル基のような基の間で容易に相互作用を起して結合の伸長を来すことと種々の分子について確かめられた。従つて  $\sigma$  結合の熱エネルギー促進する有用な因子が見出されたと思ふ。



ほかトリブタセレン誘導体の  $\sigma$  結合 IV のような atropisomerism を示すものいかに分子内同軸機構の計算に着手した。

#### 4. 発表・出版実績などは予定

大沢, 化学と情報に関する討論会, 54年11月 筑波。

E. Osawa, Y. Onuki, A. Tsurumoto, Third Int. Congr. Quant. Chem. 54年11月 京都

Quant. Chem. 54年11月 京都

E. Osawaほか, J. Am. Chem. Soc. 投稿予定。

分BB2 協前  
BB2 協後  
実 35,111  
許 41,040

## 金属錯体の電子状態の研究

The study of the electronic structures of transition metal complexes

○佐野元 (名大.理)

### 1. 研究目的・内容

化学における金属錯体の重要性は近年きわめて高まっている。しかし、それらの電子状態や配位結合についてはまだ未解決の点が多く残されている。本研究は非経験的 Hartree-Fock 法と discrete variational (DV)-X $\alpha$  法により、金属錯体の分子軌道計算を行い、主として名古屋大学で行っている実験研究 (XPS, NMR 等) の結果と総合考察することにより、金属錯体の電子状態や配位結合に対するより深い理解を得ることを目的とする。

昭和54年度においては、代表的な金属錯体である正八面体シアノ錯体 ( $[M(CN)_6]^{3-}$ ,  $M: Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) を両方法により計算し、これら錯体の電子状態、及びこれら方法の有用性について研究した。さらに、種々の type の対称性 ( $D_{4h}, D_{3h}, T_d$ ) をもつシアノ錯体及び異常原子価として知られている  $[Ni(mnt)_2]^-$  ( $mnt = \text{マシオニトリルジネオラート}$ ) を研究対象とした。

### 2. 研究方法・計算方法

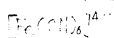
正八面体シアノ錯体の計算は両方法に亙り行った。非経験的 HF 法 (*ab initio* 法) には JAMÖL3 を用い、double-zeta-basis set (metal [7s, 5p, 2d], C と N [4s, 2p]) で計算した。さらに電子密度図を描くプログラム (JAMÖL3 に連結) を三好 (北大.理) とともに共同し作製した。DV-X $\alpha$  法は Slater による電子間 exchange term の近似をもとに、積分をランダムサンプリングによる和に置き換える。きわめて大胆な方法であるが、種々の金属錯体計算に適した長所をもつ。ここでは exchange parameter  $\alpha = 0.70$  により計算した。また他のシアノ錯体及び  $mnt$  錯体についても DV-X $\alpha$  法により計算した。

### 3. 研究成果

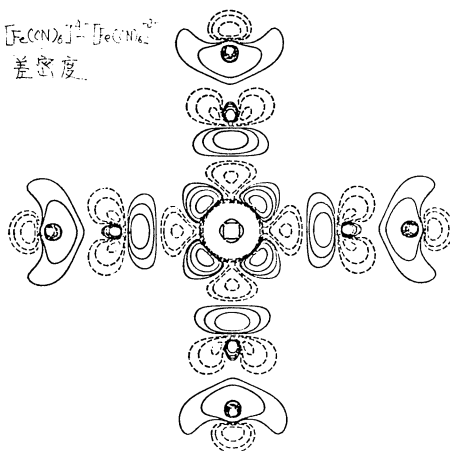
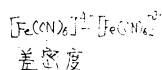
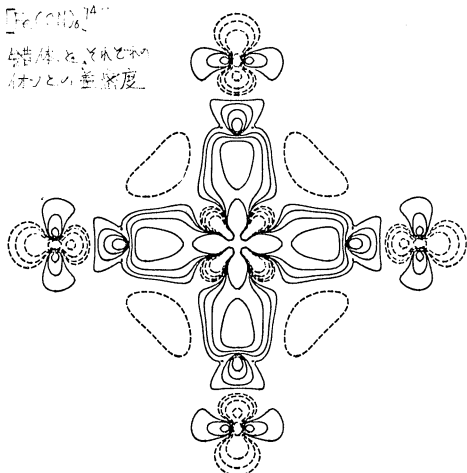
(i) 八面体シアノ錯体について、以下得られた結果を列記する。

- core orbital energies; 絶対値の比較はできない。両方法ともに実験より得られた傾向である  $\Delta E (E_{NiS} - E_{CIS})$  を再現する。さらに  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  において  $Fe\ 2p$  と  $Ni\ 3s$  の差も一致し、XPS の core binding energy の解釈にきわめて有用な事がわかった。
- valence orbital; *ab initio* ( $Fe^{2+}$  の場合)  $4\sigma < d\pi < 5\sigma < 1\pi$  となり、metal d shell が *homio* とならない。しかし、 $\Delta SCF$  の結果は metal  $d\pi$  のイオン化が起り易く、実験結果と一致する。さらに  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  の  $\Delta SCF$  の結果と XPS の valence spectra はよく対応する。X $\alpha$  法は  $d\pi$  が *homio* となり、電子相向が取り入れられている事がわかった。
- Mulliken population; *ab initio* 法は basis set 依存性が大きく、くわしい議論は無理である。X $\alpha$  法での bond overlap population と実験事実とはよく対応し、きわめて信用出来る Mulliken population を与えるものと思われる。
- d-d transition; *ab initio* 法では傾向が一致する。X $\alpha$  法には多重項計算は出来ないが、d-d splitting について定量的に一致する。
- 結合について、 $M^{3+}$ ,  $M^{2+}$  ともに  $\sigma$ -donation が dominant である。そして  $\pi$ -metal-CN の相互作用は *orbital mixing rule* により理解出来る事がわかった。その他、

また、電子密度図より、配位による種々の変化、錯体間の電子密度分布の違いがわかった。これと下図に示す。



錯体と、それと配位原子との差密度



(ii) 他のシアノ錯体について

$D_{4h}$ 型錯体 ( $M(\text{CN})_2$ ;  $M = \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}$ ) において、 $\text{Ag}^+, \text{Au}^+$  の  $ds$  混成の重要性と  $4p$  の 6P の寄与がわかった。また  $T_d$  型錯体 ( $M(\text{CN})_4$ ;  $M = \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ ) における metal の  $sp^3$  混成と oxidation number の違いなどによる結合様式の違いなどが明らかとなった。

(iii)  $\text{mnt}$  錯体について

$[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$  と  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$  について計算し、XPS による実験結果が解釈された。さらに  $\text{epr}$  の結果も合わせて理解された。また  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$  の Ni の酸化数が、異常原子価である  $\text{Ni}^{3+}$  ではなく、 $\text{Ni}^{2+}$  であり、配位子が酸化されている事がわかった。

#### 4. 発表、出版実績または予定

- 佐野、足立、柏木、山寺 錯塩化学討論会、S54年10月 浜松
- 佐野、柏木、足立、山寺 分子構造総合討論会、S54年10月 東京
- 佐野、ハツ野、柏木、山寺 投稿中
- 佐野、足立、山寺 //
- 佐野、柏木、山寺 //
- 佐野、足立、山寺 //
- 佐野、足立、山寺 投稿準備中
- その他

分BB7 協前  
BB7 協後  
実 10.737  
評 24.320

## 固体表面の電子構造の理論

### Theory of Electronic Structure at Solid Surfaces

永吉秀夫 (阪大基礎工)

#### 1. 研究目的・内容

現実の固体の示す物性の中には、表面の存在に由来する現象が少なくない。電子的性質に関していえば、それらの現象の起源を解明するための最も基礎的な知見は、その系で許される1電子状態の研究によって得られる。表面のある結晶の電子状態の中には、無限結晶での状態が表面の存在によって多少変化したものとみなせるバルブ的なもののほかに、表面があるために初めて生ずるいわゆる表面状態がある。表面に局在したこの表面状態は、表面の状況——清浄度、吸着ガスの種類など——に鋭敏であって、表面固有の現象の原因をなしている。

本研究では、このような表面状態をなるべく第1原理にもとづいて計算し、その結果が実験的知見および直観的描像とどのように一致し、どのような新しい予想が得られるかを研究する。こうした研究は結晶表面における構造決定——表面原子の配列、吸着原子の位置など——においても基礎的なデータを提供する。

#### 2. 研究方法・計算方法

本研究では主に半導体結晶の表面を研究対象とする。それは、実際の半導体表面において実験的研究および半経験的モデルに基づく理論的研究がよく進んでおり、半面井底する無限結晶を扱う理論的方法が確立して、しかも比較的単純だからである。

表面系を扱う際の最大の問題点は、表面垂直方向(z方向)での周期性が失われることである。この困難を救うために本研究では、「十分な間隔をおいて並べた薄膜のモデル」を採用する。すなわち、十分な厚み土の薄膜によって表面をもつ結晶の代用とし、さらにこの薄膜を十分な真空間隔dだけ入だてて周期的に並べることにより、人工的にz方向にも周期性をもたせる。今の目的のためには当然d、 $d$ は原子間距離 $a$ に比べて十分大きくなければならない。

こうしてz方向にも人工的な周期を課せば、これに通常の無限結晶で用いられるバンド計算法を適用することができる。コアの電子については自由原子のときと同じとしてあらわには考えず、半導体結晶のバンド計算でよく使われる偽ポテンシャル法をこの系に適用する。この際、バルブの問題のときにもまして特に重要なのは、セルフコンシステントの問題である。表面の影響は単にポテンシャルをつくる原子を欠落させるというだけでなく、存在する原子のつくる個々のポテンシャルをも変形させる働きをする。この効果は、電子間相互作用をセルフコンシステントに考慮することによって、とり入れることができる。本研究ではとりあえず最も簡単なスレーターのXd法によってこの効果をとり入れる。すなわち、イオン芯のつくる偽ポテンシャル $V_0$ を固定し、価電子のつくるポテンシャル $V_e$ を価電子密度 $\rho$ から構成して、これらのポテンシャルからバンド計算によって得られる $\rho$ が仮定した $\rho$ に等しくなるまで計算を反復する。

ところで、 $z$ 方向に人工的に課した周期 $c$ は十分長いので、逆格子空間でみれば長さの短い逆格子ベクトルが多数存在する。従ってイオン芯の偽ポテンシャル  $V_0(\mathbf{q})$ も、無限結晶の計算のときと比べてずっと短い波数に対応する値が必要になる。無限結晶に并して正しい値を与えるように  $V_0(\mathbf{q})$ の形を決めるにしても、 $\mathbf{q}$ の小さいところでの決め方には多少の任意性が残る。

いずれにしても、方法自体は通常のバンド計算と同様であるにせよ、 $z$ 方向の周期が非常に長い異方的な系を扱っているので、独立なポテンシャルのフーリエ成分、波動関数の展開に必要な平面波の数は非常に大きくなり、少し興味深い系を扱おうとすると、扱うべき永年方程式の次元がすぐに1000次元以上になってしまい計算上の困難が大きくなるのが避けられない。この点に関して定量的なことは次項に示す。

### 3. 研究成果

効率的プログラムを完成することを目的にして、まず原子再配列の起こっていない理想的なシリコン(111)面の数値計算を行った。12原子層の薄膜を考え、人工的な真空層の厚さ $d$ を原子間結合距離の3倍( $3d$ )にとった。この面は直観的想像によれば2次元単位胞あたり1本の「切れた結合」が存在するので、バルクの基本エネルギーギャップの中にそれに由来する1枚の表面局在状態のバンドが存在するはずである。数値計算は、イオン芯の偽ポテンシャルとして Appelbaum-Hamann のポテンシャルを使用し、ポテンシャルは波数  $3.1 \text{ \AA}^{-1}$ 、波動関数の展開に使う平面波は波数  $3.0 \text{ \AA}^{-1}$ までとった。これらの値は通常のバルクでの計算でよく使われる値であるが、単位胞が大きいため独立なポテンシャル成分は約150、波動関数の展開に使う平面波の数は約900にのぼる。

計算により得られたバルク的なバンドの定量的な値(例:エネルギーギャップ)は同じパラメータ値を使った完全結晶の計算結果とよく一致する。他方、ギャップ中に2枚(膜には両面があるので)現れる状態の波動関数を調べてみると、確かに多くの $k$ に并しては膜の両面に局在した表面状態が膜中央部での重なりによって多少( $\approx 0.2 \text{ eV}$ )分裂したものであるという見方がよいことがわかる。但し $\Gamma$ 点( $k=0$ )付近では、局在性があまり良くなってこの重なりが大きく、 $0.3 \text{ eV}$ 程度のエネルギー分裂を与える。この状態を詳しく調べるにはもっと厚い膜を使うことが必要である。これに対し、伝導帯の下端付近より下にある状態については人工的な真空層を通しての重なりは十分小さく、この間隙は $3d$ で十分であった。

本計算では10回ほどの反復計算によって収束性をみたが、ポテンシャル  $V(\mathbf{q})$ の値自身でみたとき、必要な精度( $\leq 0.01 \text{ eV}$ )の収束は不充分である。しかしエネルギーバンドでみれば、5回ほどでその程度の収束は得られているようにみえる。本計算では1回の反復計算につき25分のCPU時間を要している。必要な計算量が単位胞の体積の3乗に比例することを考えると、原子が再配列した表面等興味深い系の計算のためには、なお一層のプログラムの効率化が必要であることがわかった。

### 4. 発表

永吉 日本物理学会第35回年会, 80年3月(東京)

分BBS 協前  
CG8 施  
実 29,650  
許 31,920

分子軌道法計算によるアミド化合物の分子内力場の研究

Studies on the molecular force field of amide compounds by the molecular orbital calculations.

菅原洋子 (東大薬)

## 1. 研究目的、内容

タンパク質、ポリペプチドの振動スペクトルにあらわれる、アミド基の振動に由来する吸収帯は、主鎖の構造に関する情報を含んでいる。しかし、その解析に関しては不明の点が残っており、今後の研究をすすめていく上で、アミド結合の分子内力場を確立し、各吸収帯の性格を明らかにすることは重要な課題である。多原子分子の分子内力場に関する研究は、既に実験的方法により数多くなされている。しかし、多原子分子では、実測スペクトルから得られる情報量に比べ、決定すべきパラメーターの数が多いため力場が一義的に決まらないケースが多い。アミド分子の分子内力場もその一例にあたり、あいまいさを含んでいるのが現状である。一先、計算法の改良と電子計算機の発達から、*ab initio* 分子軌道法による多原子分子の分子内力場の計算を、計算精度、計算時間的に可能にした。今後、*ab initio* 分子軌道法による力の定数の計算は、多原子分子の分子内力場を改良していく上に役立つと期待される。そこで、*ab initio* 分子軌道法計算により得られる分子内力場と、実測データを総合的に用いてアミド化合物の分子内力場を改良することを目指すとして、アミド結合をもついくつかの基本分子を選んで *ab initio* 分子軌道法による分子内力場の計算を行ない、計算に用いた基底と得られた力場の精度の検討、実験的方法により決められている分子内力場との比較等を行なった。また、シスアミドは準安定形であるため、分子構造や振動スペクトルの研究がすすんでおらず、*ab initio* 分子軌道法による計算は、今後の実験的研究に役立つと考えられるので、シスアミドについての計算をあわせて行ない、分子構造、分子内力場、基準振動の差異について検討した。

## 2. 研究方法・計算方法

アミド結合をもつ基本的化合物として、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミドを選び、平衡構造 ( $r_e$ )、分子内力場、基準振動数 ( $\omega_i$ )、ダイポールモーメントの基準座標に関する微分 ( $\partial\mu/\partial Q_i$ )、分子内座標に関する微分 ( $\partial\mu/\partial s_i$ ) を、*ab initio* 分子軌道法により計算する。まず、最も simple なアミド化合物であるホルムアミドについて数種の基底による計算を行ない、計算結果を実測データと対照してどの基底を用いた計算が適切かを検討した。アミド化合物については STO-3G 基底による計算は不適當である、4-31G 基底を用いた計算は分子構造と大部分の力の定数について充分な精度を有する。しかし、面外振動の一部の振動形 (ホルムアミドの  $\text{NH}_2$  wagging 等) の力の定数の計算には C, N, O の分極率を含む基底 (4-31G\* 基底) を用いる必要があることが明かになった。そこで、平衡核配置、面内振動の力の定数は 4-31G 基底、面外振動の力の定数の計算は 4-31G 基底と 4-31G\* 基底を用いた計算を行なうこととした。計算結果と実測データとの対照は、分子構造、振動数およびその同位体置換効果、赤外線吸収強度等について行なった。*ab initio* 分子軌道法計算は LMS PACK プログラム

ら、基準振動計算はGF行列法に基づくプログラムを用いて行った。

### 3. 研究成果

これまで、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド（シス形、トランス形）、アセトアミドについて *ab initio* 分子軌道法による平衡構造、分子内力場、基準振動数、 $(\partial\mu/\partial Q_i)$ 、 $(\partial\epsilon/\partial Q_i)$  の計算を行った。

#### i) 分子構造

4-31G基底を用い、gradient法により geometry optimization を行なって得られた平衡構造は、実測値 ( $r_e$  構造,  $r_g$  構造) と計算精度内で一致した。メチル基置換に伴う分子構造の差異についても、計算値と電子線回折による実験値はよく対応を示した。N-メチルアセトアミドのトランス形とシス形の分子構造については、NH結合距離、CNC角に若干の差異が認められた。この計算結果は両形の回転定数の違いをよく説明する。トランス形とシス形のエネルギー差は 実測値  $\sim 1.6$  kcal/mol に対し計算値  $4$  kcal/mol である。

#### ii) 振動数、振動形、赤外線吸収強度

孤立系の実測データの比較的整っているホルムアミド分子について実測値と計算値を比較すると、基準振動の計算値  $\omega_i$  は、基本振動数の実測値  $\omega_i^e$  と比べ  $10\sim 15\%$  大きい。振動形は実験的研究からの帰属と一致し、また振動数の同位体シフトをよく説明した。 $\omega_i$  と  $\omega_i^e$  の差には調和振動子近似による誤差も含まれていると考えられる。N-メチルホルムアミドとアセトアミドに関しては孤立系のデータが少なく、計算結果の評価に若干の問題がある。ホルムアミドと同様に  $\omega_i$  は  $\omega_i^e$  に比べ  $10\sim 15\%$  大きい。振動形は従来の帰属とよく対応した。しかし、赤外線吸収強度は必ずしも説明しておらず、今後気相の赤外線吸収スペクトルの測定を行ない、検討をおこなう予定である。シスアミドについては、実験的にはこれまで  $1\sim 2$  の吸収帯しか明かにされておらず、今回の計算結果をもとに、今後、振動スペクトルの解析を行なう予定である。

#### iii) 分子内力場

先に触れたように、面内振動に関しては4-31G基底による計算で実測スペクトルを説明する力場を得られるが、一部の面外振動（ホルムアミド、アセトアミドのNH<sub>2</sub>wagging、N-メチルホルムアミドのNH out-of-plane deformation、CN torsion）の力の定数については4-31G\*基底による計算が必要である。計算値と、実験的方法から決められたアミド分子の分子内力場を比較すると、面内振動、面外振動とも多くの項でよく対応関係がみられ、これまで実験的方法で用いられてきた計算手法、近似法の妥当性を今回の結果は支持している。しかし、トランス位、シス位関係にある変角座標間の交叉項等、いくつかの項に関して、再検討すべき点があることが明らかになった。N-メチルホルムアミドのシス形とトランス形の力場には大きな差異は認められなかった。細かい差異の有意性に関してはひまづが検討を行っている。

### 4. 発表・出版実績

- Y. Sugawara, Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, *Phys. Chem.* (印刷中)  
Y. Sugawara, Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, *3rd. International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Oct-Nov., 1979*

分BCO 協前

実 9,134  
許 9,120

反応系における分子の構造と反応性に関する理論的研究

A Theoretical Study on the Molecular Structure and Chemical Reactivity of Reacting Systems.

長村吉洋(大阪市大・理)

1. 化学反応系や不安定中間体などの分子構造や化学反応性は、実験的にとらえることが極めてむづかしい場合が多く、理論的考察が求められることは言うまでもないことである。理論的に定義される反応経路上での、平衡核配置や transition state における構造は、反応機構を考える上で決定的な手となる。そこにおける分子の形や反応性の類似点および相異点をのぞく系系について調べることによって、他の分子における反応を推測できることは重要なことである。

ここにおいて、アゾ化合物の光分解を考察する上で必要となるいくつかの励起状態の構造を求め、異性化過程のポテンシャル面の様子を調べた。また HAAH, H<sub>2</sub>AAH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>ABH および H<sub>2</sub>AC 型の分子構造の間に類似性があることも見出された。

2. 分子の構造や反応経路を求めるときは、energy gradient 法を用いるのが通常の手段となってきた。閉殻系はもろろんのこと、doublet や higher multiplicity の場合でも、ほぼ one configuration で記述できる時には、SCF procedure を使用でき、gradient もたやすく求めることができる。

Roothaan 型 RHF 法を用いて、エネルギーが

$$E = 2 \sum_R^{\text{close}} H_{kk} + \sum_{k,l}^{\text{close}} (2 J_{kl} - K_{kl}) + \sum_m^{\text{open}} H_{mm} + \sum_m^{\text{open}} \sum_n^{\text{open}} \left( \frac{a}{2} J_{mn} - \frac{b}{4} K_{mn} \right) + \sum_{k,m}^{\text{close open}} (2 J_{km} - K_{km}) + \Omega$$

のように書きあらわすことができる場合には、energy gradient は

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X^a} = & \sum_r \sum_s \left\{ 2 D_{rs}^c + D_{rs}^r \right\} \left\{ (r^a | r | s) + 2 (r^a | r | s) \right\} \\ & + \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \left\{ 2 D_{rs}^c D_{tu}^o - \frac{1}{2} (D_{rt}^c D_{su}^o + D_{ru}^c D_{st}^o) + \frac{a}{2} D_{rs}^o D_{tu}^o - \frac{b}{8} (D_{rt}^o D_{su}^o + D_{ru}^o D_{st}^o) \right. \\ & \left. + 2 D_{rs}^c D_{tu}^o - \frac{1}{2} (D_{rt}^c D_{su}^o + D_{ru}^c D_{st}^o) \right\} \cdot \left\{ (r^a | s | tu) + (rs^a | tu) + (rs | t^a u) + (rs | tu^a) \right\} \\ & - 2 \text{Tr} (C^c \epsilon^c C^{\dagger} S^a) - \text{Tr} (C^o \epsilon^o C^{\dagger} S^a) + \frac{\partial \Omega}{\partial X^a} \end{aligned}$$

where  $D_{rs}^i = \sum_C C_r^i C_s^i$   $i = \text{closed shell part, open shell part}$

3. 大きな分子のポテンシャル面を考える上で、基本となるような比較的小さな有機化合物や無機化合物の分子構造の変化や電子状態の変化について考察することは助けになる。分子の形や反応性における類似性に注目した場合、電子数が決定的な役割を果たしていることが多い。例えば電子数の変化により、分子構造が変化し、特有の反応性を示すこともある。

第二周期の原子：C, N, O, F を含む化合物において、電子数と分子の構造の間に密接な関係があることは、Walsh 則によって示される通りである。原子の種類が、C から N, N から



Oへ変えて行くと、電子数が1つずつ増し、それに伴う CH bondは、NやOの lone pair にかわる。H<sub>2</sub>ABH<sub>n</sub>型分子についてみると、中性分子で二重結合を持つのは

エチレン CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, メチレンイミン CH<sub>2</sub>NH, ホルムアルデヒド CH<sub>2</sub>O であり、一方、中性で一重結合を持つものは、ヒドラジン NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, ヒドロキシルアミン NH<sub>2</sub>OH, フッ化アミン NH<sub>2</sub>F (すべて sp<sup>3</sup> 混成をとり、non-planar) がある。前者の組と後者の組とでは、電子数が2個ずつちがうが、後者のカチオンラジカルの構造を眺めてみると、すべて平面形をと

ることがわかった。逆に前者のアニオンラジカルは sp<sup>2</sup> に近い形をとる。NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>F のカチオンラジカルにおいては、もともと sp<sup>3</sup> 型の2つの orbital に 4 electrons 入っていたのが、3 electrons に減少すると、共役による安定化が優位に存することがわかる。ところが同じ 2 orb. 3 electrons 系と sp<sup>2</sup>型 2 orbitals 2 electrons 系に電子を1つ加えることにより形成した場合、共役は弱くなってしまふことを示している。また、アニオンラジカルの構造は励起状態の構造に似ていることもある。

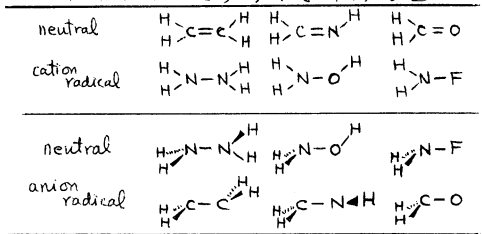


Fig1. Structural similarity of neutral and ion radicals in H<sub>2</sub>AAH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>ABH, H<sub>2</sub>AC systems.

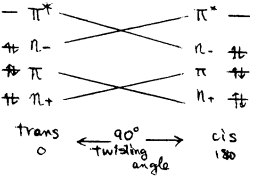
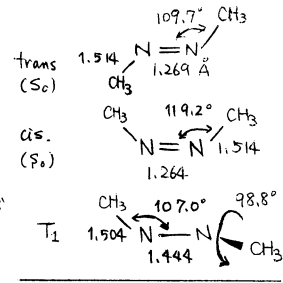
HAAH型分子については、右のような関係がある。

# of π electrons	2	2	3
# of n electrons	3	4	4

4. NN double bond をもった化合物の

励起状態はジアジ化合物の光分解 (ラジカル生成源) を考える上で重要であり、興味ある化合物である。先の計算から、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の励起状態とアニオンラジカルが類似している可能性を試みたが STO-3G basis set では minimum は得られなかった。

dimethyl diimide の ground state および lowest triplet state について RHF 法を用いて optimize した geometry を右に示す。lowest excited state は N-N bond に関し回転した形が安定に存り、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の構造と類似する。



orbital correlation diagram の考察から、NN bond がねじれた構造では HOMO と LUMO が縮重し n → π\* excited state は cis-trans isomerization に関し allowed となる。S<sub>1</sub> state も triplet (T<sub>1</sub>) と同様 n → π\* の one configuration で表わしうるが、RHF 計算によると途中のねじれ角では minimum を与えず、trans 型が安定になってしまう。ねじれた状態での singlet state は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |(A')^2(A'')^0| \pm |(A')^0(A'')^2| \} \quad \text{と} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} |(A')^1(A'')^1| (\alpha\beta - \beta\alpha)$$

の3つの状態が考えられるが、さらに下にある n+ と π も縮重するため、correlation effect を充分評価する必要があるのかもしれない。このような場合には、multi-reference に基づく CI 法により potential 面を決めることが最も妥当な方法であろうと思われる。

5. 長村： 学位論文，1979年  
山辺，長村，湊： J. Am Chem Soc. 投稿予定

分BC4 協前
BC4 協後
実 10.215
許 17.100

## 非経験的分子軌道法による分子振動スペクトル強度の算出

Ab-initio MO Calculation of Intensities of Vibrational Spectra

篠田裕之(富山医薬大薬),

### 1. 研究目的・内容

分子振動スペクトル強度に関する理論研究のほとんどは、電子状態の算出に半経験的分子軌道法を用いたものである。本研究では電子状態の計算に非経験的分子軌道法を用い、分子振動スペクトル強度の解析を行うことを目的とする。CO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の赤外線吸収強度と、HCN二量体の赤外線吸収強度の算出を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究における分子軌道法計算は、全て分子研の GAUSSIAN 70 を用い、基底関数としては 6-31G を使用した。第一段階として、各分子の安定構造をグラディエント法により決定し、さらに、直交座標表示による力の定数と双極子能率の一次微分を算出した。第二段階として、得られた力の定数から基準振動形と基準座標についての双極子能率の一次微分を求め、赤外線吸収強度を算出した。

表1. 分子構造

分子	構造因子
CO <sub>2</sub>	r <sub>CO</sub> = 1.158 Å (1.162 Å)
HCN	r <sub>CN</sub> = 1.140 Å (1.155 Å) r <sub>CH</sub> = 1.051 Å (1.063 Å)
CH <sub>4</sub>	r <sub>CH</sub> = 1.081 Å (1.093 Å)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	r <sub>CH</sub> = 1.073 Å (1.086 Å) r <sub>CC</sub> = 1.317 Å (1.337 Å) ∠HCC = 122.0° (121.3°)

### 3. 研究成果

#### 3-1) CO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

各分子の平衡構造は表1に示してある。カッコ内は実測値である。この表から明らかのように、計算で得られた分子平衡構造における結合原子間距離は、いずれの場合も実測値より 0.01~0.02 Å

短かく、非常に良い結果である。

表2には、赤外活性な基準振動の振動数と吸収強度を示してある。波数は、そのほとんどの計算値が実測値より大きい。その増加量は、約 10% 程度である。強度も実測値が小さいが、良く一致していると考えられる。一般に実測される赤外線吸収強度は、表の単位を用いると、10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-9</sup> であることを対応している。

表2. 赤外線吸収強度

分子	波数 [cm <sup>-1</sup> ]	強度 [cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> ·molecule <sup>-1</sup> ]
CO <sub>2</sub>	2404 (2349)	0.442 × 10 <sup>-5</sup> (0.33 × 10 <sup>-5</sup> )
	644.5 (667)	0.674 × 10 <sup>-6</sup> (0.27 × 10 <sup>-6</sup> )
HCN	906.5 (712)	0.977 × 10 <sup>-6</sup> (v.s.)
	2383 (2089)	0.452 × 10 <sup>-6</sup>
	3692 (3312)	0.105 × 10 <sup>-5</sup> (s.)
CH <sub>4</sub>	3288 (3018.4)	0.556 × 10 <sup>-6</sup> (v.s.)
	1522 (1306.2)	0.309 × 10 <sup>-6</sup> (s.)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	936.1 (995.0)	0.505 × 10 <sup>-8</sup> (m.)
	1127 (949.2)	0.653 × 10 <sup>-6</sup> (v.s.)
	1640 (1443.5)	0.387 × 10 <sup>-7</sup> (s.)
	3302 (2989.5)	0.113 × 10 <sup>-6</sup> (s.)
	3404 (3105.5)	0.220 × 10 <sup>-6</sup> (s.)

### 3-2) HCN二量体

HCN二量体の安定構造をグラディエント法で求める際に、初期構造として、直線型L字型、箱型の三通りを実行した。その結果、それぞれについて、図1に示したような安定構造が得られた。図1の中の数字はÅ単位での原子間距離、カッコ内の数字は全エネルギーである。L字型と箱型では、個々のHCN分子は直線形ではなく、炭素と炭素が互いに遠ざかる方向にわずかにbendしている。

直線型と箱型における基準振動の振動数と赤外線吸収強度の計算結果を表3に示してある。いずれの場合も、低波数領域の4つの基準振動は分子間振動であるが、それの中にも、中程度の強度を示しているものがある。また、前ページのHCN単体の結果と比較すると、直線型では波数シフトが大きく、特にC-H伸縮振動の強度増加が見られる。一方、箱型では、波数シフトは小さいが、伸縮振動における強度減弱が著しい。

各二量体配置間の存在分布などを検討してからでないと定量的な結論は導けないうが、以上の結果から、二量体の存在し得る環境における赤外線吸収スペクトルは、単体のスペクトルとはほぼ同じ波数の振動の強度は減弱し、ややシフトした位置に、強度の強い吸収線が現れると考えられる。

本年度の協力研究において、ラマン線散乱強度の計算は途中までしか実行できなかったことを付記しておきます。

### 4. 発表予定

藤田, 加藤, 諸熊 分子構造総合討論会, 1980年10月 福岡

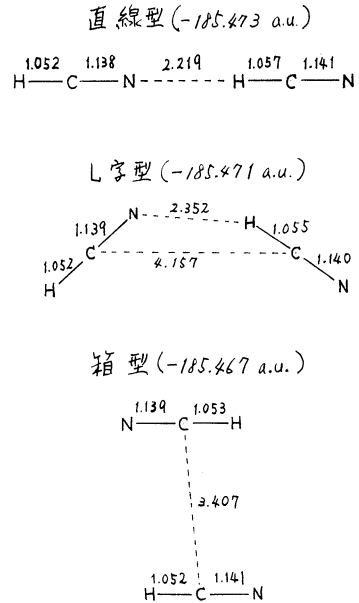


図1. HCN二量体の安定構造

表3. HCN二量体の赤外線吸収強度

直線型		箱型	
波数[cm <sup>-1</sup> ]	強度[cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> pair <sup>-1</sup> ]	波数[cm <sup>-1</sup> ]	強度[cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> pair <sup>-1</sup> ]
80.0	0.913 × 10 <sup>-7</sup>	43.5	0.454 × 10 <sup>-9</sup>
115.1	0.101 × 10 <sup>-7</sup>	58.8	0.112 × 10 <sup>-6</sup>
166.5	0.240 × 10 <sup>-6</sup>	61.2	0.200 × 10 <sup>-6</sup>
167.0	0.192 × 10 <sup>-7</sup>	89.7	0.244 × 10 <sup>-7</sup>
926.0	0.317 × 10 <sup>-6</sup>	903.7	0.425 × 10 <sup>-6</sup>
926.2	0.265 × 10 <sup>-6</sup>	909.9	0.313 × 10 <sup>-6</sup>
1044	0.323 × 10 <sup>-6</sup>	914.8	0.306 × 10 <sup>-6</sup>
1045	0.352 × 10 <sup>-6</sup>	921.1	0.309 × 10 <sup>-6</sup>
2372	0.215 × 10 <sup>-6</sup>	2377	0.769 × 10 <sup>-7</sup>
2392	0.230 × 10 <sup>-6</sup>	2387	0.834 × 10 <sup>-7</sup>
3613	0.166 × 10 <sup>-5</sup>	3678	0.367 × 10 <sup>-6</sup>
3685	0.396 × 10 <sup>-5</sup>	3687	0.375 × 10 <sup>-6</sup>

分BC6 協前  
 実 9.177  
 評 9.120

# 光化学反応の反応性に関する理論的研究

## A Theoretical Study on the Reactivity of Photochemical Reactions

山辺 信一 (奈良教育大, 教育学部)

### 1-A 研究目的, 内容

クラスターイオンの存在は古くから知られているが, 気相におけるその安定性と構造についての知見はほとんどない。Hiraoka と Kebabke<sup>①</sup> はイオン源内試料圧を高めた資料分析計を用いて無極性分子, メタンのクラスターイオンの生成過程の熱力学データを報告している。今回, 我々は  $CH_5^+(CH_4)_{n-1} + CH_4 \rightarrow CH_5^+(CH_4)_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) のクラスターの構造を非経験的 MO により求め, 中性分子のイオン種が与える分子間相互作用の様式を調べた。

### 2-A 研究方法, 計算方法

$CH_5^+$ ,  $CH_5^+(CH_4)$ ,  $CH_5^+(CH_4)_2$  および  $CH_5^+(CH_4)_3$  の形がエネルギー最適化により決められた。用いた MO は 4-31G および 4-31G+P 基底である。後者の GTO の P 軌道の exponent は  $CH_5^+(CH_4)$  系で最適化した値を用いた。MO 計算は GAUSSIAN 70 プログラムによった。

### 3-A 研究成果

まず,  $CH_5^+$  は Kutzelnigg<sup>②</sup> が報告しているとおり  $C_5$  の対称性を持つ構造で, 2つの長い C-H 結合 ( $C_1-H_a$ ,  $C_1-H_b$ ) を有する。注意すべきは, カチオンとしての電子欠損性がその2本の結合に現われず, 残りのメチル基の3本の C-H 結合においてのみ電荷分布が小さい。ところが  $CH_5^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+(CH_4)$  の反応においてはメタンは  $CH_5^+$  の  $C_1-H_a$  または  $C_1-H_b$  を攻撃することになった。この一見矛盾した結果は,  $CH_5^+$  の最低空 MO (LUMO) とその一つ上の LUMO+1 の空間的性質が  $C_1-H_a$ ,  $C_1-H_b$  の方に大きいことを見れば理解される。 $CH_5^+ \cdots CH_4$  の相互作用は水素結合型に近いことが軌道-状態のエネルギー分割<sup>③</sup> からわかった。つまり, クラスター生成過程では, 大した構造上の変化が起こらず, クーロン力, 交換斥力, 電荷移動力および誘起力のバランスから成り立つ弱い相互作用系である。このことは,  $CH_5^+(CH_4) + CH_4 \rightarrow CH_5^+(CH_4)_2$  の生成過程を求める際の重要な知見となる。また  $CH_5^+(CH_4)_2$  が  $CH_5^+ \cdots (CH_4)_2$  か, または  $CH_5^+ \cdots CH_4 \cdots CH_4$  の形かという問に対し, 前者 ( $CH_5^+$  の  $C_1-H_a$ ,  $C_1-H_b$  のそれぞれにメタンが攻撃する) が後者 ( $CH_5^+$  に配位したメタンに二つ目のメタンが攻撃する) より安定であると予想される。事実, エネルギーによる最適化は, その結果を支持している。さらに,  $CH_5^+(CH_4)_2 + CH_4 \rightarrow CH_5^+(CH_4)_3$  の反応では三つ目のメタンは  $CH_5^+$  のメチル基の1個の水素に配位した構造が安定と計算された。4つ目以上のメタンが攻撃する ( $n=4, 5, \dots$ ) 反応は, プログラムの制約で扱えなかったが,  $CH_5^+(CH_4)_3$  の形および  $CH_5^+$  の LUMO, LUMO+1 などの特定の MO の性質により,  $CH_5^+(CH_4)_5$  の構造は  $CH_5^+$  イオンを中心として, その各水素にメタンがメチル基のかさに向けて配向しているモデルが提案された。よって実験結果より推察された  $CH_5^+$  の酸性水素とメタンの C-H 結合が弱いる中心結合をしているモデルは不利と言える。そして, 我々の“恒星 ( $CH_5^+$ ) プラス 遊星群 (メタン)” のモデルからは  $CH_5^+(CH_4)_6$  クラスターの存在は困難であると推察される。基底を 4-31G+P とした MO 計算は  $CH_5^+ \cdots (CH_4)_n$  のみについて行い, 分子間距離の再最適化の結果, 4-31G 基底で求められた構造に比べて, 相互作用エネルギーの増大, 分子間距離の減少が認められたが, 上記の結論を変える程ではなかった。

① K. Hiraoka and P. Kebabke, J. Am. Chem. Soc., 10, 4479 (1975)  
 ② V. Dyziom, V. Staemmler and W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett., 5, 361 (1970)  
 ③ K. Kitaura and K. Morokuma, Int. J. Quant. Chem., 12, 325 (1976)

# 1-B 研究目的,内容

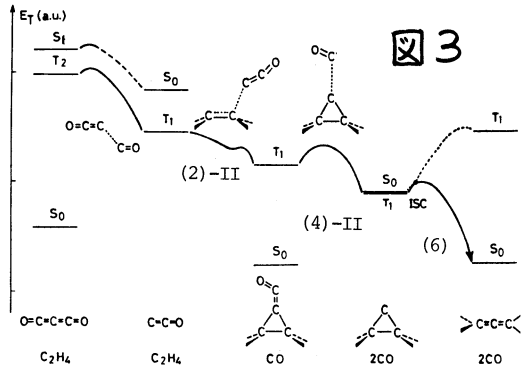
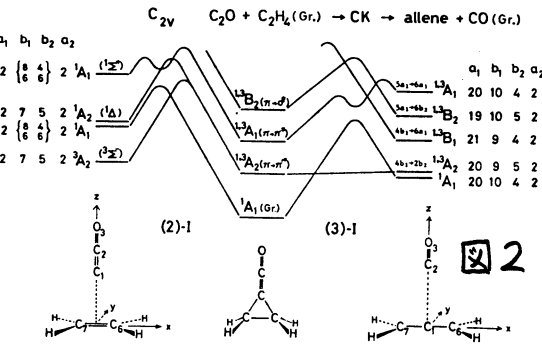
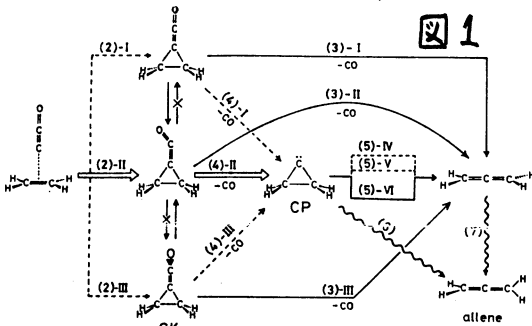
Carbon suboxide(C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)はオレフィンと光化学反応を起すことが知られている。C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>の真中の炭素がオレフィンの2重結合に挿入され、生成物はalleneと-酸化炭素2分子である。  
 $C_3O_2 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_4 + 2CO$  この反応は2段階で進むと考えられている。  
 $O=C=C=O \rightarrow \overset{\cdot}{C}=C=O + CO$  [1],  $\overset{\cdot}{C}=C=O + C_2H_4 \rightarrow CH_2=C^{\cdot}=CH_2 + CO$  [2] この反応機構については、まだよくわかっていないので、我々はab initio計算により反応経路を追跡した。特に興味は[2]の反応の中間体としてCyclopropylidene (CP) および Cyclopropylidene Ketene (CK)が存在するかどうかである。

# 2-B 研究方法,計算方法

GAUSSIAN 70のGRHFプログラムにより、光反応の3重項状態での最小エネルギー経路が求められた。基底はSTO-3Gを用いた。

# 3-B 研究成果

[1]の分解反応はbent経路でC<sub>3</sub>O<sub>2</sub>のbent状態から起ることがわかった。[2]のC\*挿入反応の経路については図1に示されたいくつかの型が考えられる。図で(2),(3),(4)の後に付けたIは最も対称性の高い(C<sub>2v</sub>)経路、IIは“横曲”(C<sub>s</sub>)経路、IIIは“たこ曲”(C<sub>s'</sub>)経路をあらわす。また(5)のIV, V, VIはCPの開環様式(disrotatory, conrotatory, asymmetric)を区別する。それらの型の経路につき、図2に示されたような状態相関図を描いて、有利なものを選別した。この定性的予測では判断できない経路の優劣は、計算によるポテンシャルエネルギーの比較によった。その結果図3のエネルギー一か示すように(2)-II→(4)-II→(6)の機構で進むと判明した。またoverallの反応の律速段階は、(4)-IIのCKから-酸化炭素がぬけてCPが生成する過程であることが示された。



# 4 出版実績

- A S. Yamabe, Y. Osamura and T. Minato, J. Am. Chem. Soc., 102, in press.
- B T. Minato, Y. Osamura, S. Yamabe and K. Fukui, J. Am. Chem. Soc., 102, in press.

分BC7 協前  
分F27 協後  
実 25.848  
許 36.480

ab initio 計算によるウラシル化合物の分子内力場の研究

Studies on the molecular force field of uracil compounds  
by the ab initio calculations

西村 善文 (東大薬)

### 1. 研究目的・内容

非経験的分子軌道法を用いて、核酸塩基(アデニン・ウラシル)の基準振動数、分子内力場の計算を行なう。得られた結果を、今までの実験データと比較検討する。その比較にあたっては、振動数の再現の観点だけではなく、種々の同位体置換基効果をも含めて検討する。核酸塩基のように大きな分子においては、力の定数の非対角項を含めて、実験的に決定するのは非常に困難である。もし実験値を再現する力の定数を実験的に求めても、その妥当性を議論するのは、難かしい。よって、非経験的分子軌道法から得られる力の定数は、妥当性の検討に値する。その場合、核酸塩基だけではなく、そのフラグメントと考えられる、小さな分子を取り出してきて、種々の basis set で非経験的分子軌道法による基準振動の決定を行ない、実験値と比較し、その basis set の精度を考慮する方法で、核酸塩基の基準振動の計算を行なった。又、振動モードの妥当性を議論するために、共鳴ラマン効果の実験をも比較検討の材料とする。

### 2. 研究方法・計算方法

ウラシル、アデニンの計算においては、STO-3G の basis sets で行なった。核平衡配置の構造の決定と、力の計算はエネルギー・グラディエント法を用いた。力の定数の計算は、cartesian coordinate で求めた。分子内座標は redundancy をのぞいた座標で、基準振動の数と一致するものをえとび、分子内座標に対する力の定数は、cartesian coordinate の力の座標から変換した。又 STO-3G basis sets の精度をみるため、核酸の部分構造と考えられる、アクロレイン、ウリアは STO-3G と 4-31G の basis sets で、又、イミダゾールについては、STO-3G と 3-21G basis sets で計算した。これらの基準振動の計算結果は、STO-3G だと力の定数の内、伸縮と変角の力の定数の評価の程度が異なることが分り、ウラシルについては、4-31G 相等に変換した力の定数を、ウリア、アクロレインからの変換定数の平均より評価したものを考慮して求めた。

### 3. 研究成果

(A) 構造 : ウリア、アクロレイン、イミダゾールは2種類の basis set で計算を行なった。アクロレインに関しては、実験値の  $r_{C-N}$  と Optimized Geometry の差は 4-31G basis set で  $-0.001 \sim -0.024 \text{ \AA}$  のはん囲内であり、STO-3G basis set で  $+0.044 \sim -0.032 \text{ \AA}$  のはん囲内であった。ウリアの時は実験値は水素結合をしている時の値と比較すると計算値は  $C=O$  が短かく、 $C-N$  が長くなっている。又この場合でも、3G basis set の方が実験値との差は大きい。イミダゾールでは、実験値と比して、3-21G basis set で  $-0.03 \sim +0.017 \text{ \AA}$ 、STO-3G basis set では  $-0.029 \sim +0.034 \text{ \AA}$  の計算値がえられた。ウリア、アクロレイン、イミダゾールにおいて、全般的にいえる事は、STO-3G basis set で得られた Optimized Geometry の方が double zeta basis set で得られる Optimized Geometry より実験値との差は大きく、しかも実験値より長めに

ている事である。以上を参考にし、ウラシル、アデニンは、STO-3G basis setで Optimized Geometry を計算した。ウラシルでは、骨格に関しては、 $-0.015 \sim +0.058 \text{ \AA}$  のはん囲内にあった。アデニンでは、実験値と比して  $-0.040 \sim +0.071 \text{ \AA}$  のはん囲内にあったが、イミダゾールリング部位の差が大きく、実験値を再考する必要がある。(核酸塩基に関する実験値はX線結晶構造解析の結果である。)

(B) 基準振動計算 : Geometryの計算と同じく、ウラシル、アクロシニン、イミダゾールでは single zeta と double zeta の両方で計算を行なった。その計算結果、例えばウラシルのSTO-3G basis set で得られる force を 4-31G basis set 相等に変換できると、各因子を求めた。今アクロシニンを例にとると、STO-3G basis set から得られる力の定数を使用して、基準振動数を計算すると、実験値に比して 7~27% 過大評価している。4-31G basis set の時 10~14% であるので、Geometryの計算の時と同様 4-31G basis set の方が精度が高い。よって分子内座標の力の定数を変換し、4-31G 相等の力の定数を得た。4-31G basis set の力の定数と STO-3G basis set の力の定数の比を、ウラシル、アクロシニン、ホルムアミドの計算結果で平均すると次のようになる。

C=O str.	C-C str.	N-H str.	C-H str.	C=O bend	C-H bend
0.82	0.96	0.87	0.82	1.08	0.91

STO-3G basis set で得たウラシルの分子内座標に変換した力の定数のマトリックスに各因子をかけて、4-31G 相等の基準振動の計算を行なった。結果は下のようになる。結果や帰属が明確な高波数、低波数の方を示している。

STO-3G	2110	2044	2009	1712	1627	1613	1549	1426	1358	1231	1065	1054	839
変換	1972	1942	1849	1648	1552	1531	1525	1376	1301	1188	1087	1036	822
実験値	1716	1662	1611	1507	1462	1422	1398	1236	1217	1104	1010	988	792
帰属	$\nu_2=0$	$\nu_{rI}$	$\nu_{rII}$	$\delta_{NH}, \nu_{rIII}$	$\delta_{NH}, \nu_{rIV}$	$\nu_{rV}$	$\nu_{rVI}$	$\delta_{CH}$	Pring	String	Pring	$\nu_{rVII}$	

帰属にあたっては、実験から得られた帰属とほとんど同一の結果が得られ、今回の計算手法は、核酸塩基のように大きな分子の基準振動の決定に非常に有効である事が分った。又一連の同位体置換による波数シフトを計算した結果、波数シフトの大きさ、各振動向のカーブリングとも、実験値を再現した。例として、 $^{15}N$  同位体シフトの計算値と実験値をF1にまとめる。一部は実験データがない。

実験	1716	1662	1611	1507	1462	1422	1398	1236	1217	1104	1010	988	792
$^{15}N$ シフト exp.	-	-2	-3	-13	-	-7	-8	-	-	-	-	-	-2
calc.	-7	-1	-2	-15	-16	-8	-6	-3	-2	-11	-15	-15	-5

同様に、アデニンについても、上記の結果に更にイミダゾールの計算を加味して基準振動数の計算を行ない、実験と比較した。

#### 4. 発表、投稿予定

西村、坪井、加藤、諸熊、第3回国際量子化学会議 1979年 10月京都  
 西村、坪井、加藤、諸熊、J. Amer. Chem. Soc. 投稿予定

分BD9 協後

実 11.447  
許 13.300

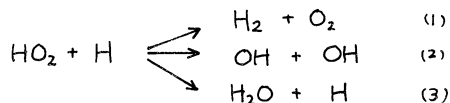
## 化学反応の ab initio MO 計算

Ab initio Studies of Chemical Reactions.

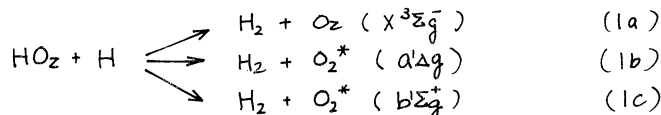
国立公害研 鷲田 伸明

化学反応の ab initio 計算として H+HO<sub>2</sub> の反応を UHF 431G + CI 計算により研究した。  
① H + HO<sub>2</sub> の反応

HO<sub>2</sub> ラジカルと水素原子の反応は3種の過程が存在する事が知られている。



これらの3種の過程は実験では  $f_1=0.62$ ,  $f_2=0.27$ ,  $f_3=0.11$  である事が分っている。更に(1)の過程で生成する酸素分子は基底状態( $^3\Sigma_g^-$ )の他に二種の一重項励起酸素分子( $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ )が存在し、その生成比が0.60:0.015:0.0003である事が報告されている<sup>(2)</sup>。



本研究ではこれらの反応が何故この様な過程で進むのかを明らかにするため ab initio 計算によりこれらの反応機構を研究するものである。

② 水素原子引き抜き反応:  $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

(1a)(1b)(1c)の各反応はH原子によるHO<sub>2</sub>からの水素引き抜き反応である。この反応の場合、O-O-H-H分子が遷移状態であると考えられる。まずOOHのH原子の側から水素原子が攻撃する反応経路をUHF 431Gによる geometry optimization を行ない、遷移状態の geometry およびその potential barrier の計算を行った。この場合反応のポテンシアル面には triplet surface と singlet surface があり、これが生成するO<sub>2</sub>の一重項および三重項状態と関係している事は直感的に分る。431G計算による triplet 状態と singlet 状態のOOHH分子の遷移状態での geometry は図-1に示す。この場合計算された遷移状態のエネルギーはHO<sub>2</sub>+H から triplet が16.6 kcal/mol singlet が18.5 kcal/mol となった。更に triplet の遷移状態のエネルギーを631G\*\*で計算してみた結果、そのエネルギーは16.2 kcal/mol となり431Gの場合と殆んど変わらない値を示した。

次にUHF 431G で求めた triplet と singlet の遷移状態の geometry (図-1)を用いて、遷移状態のエネルギーを one reference CIにより計算した。この計算の結果  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Delta_g$  のO<sub>2</sub>を生成する各ポテンシアル面での遷移状態エネルギーは各々-1.4, 6.4, 29.0 kcal/mol となり、全体の反応経路は図-2に示される様なものであると推定された。これらの計算結果は① triplet の遷移状態は殆んど no barrier である(この事実はこの反応ルートがほぼ collision frequency に近い速い反応で進むという実験結果とよく一致する)。②  $^1\Delta_g$  を生成するポテンシアル barrier は数 kcal/mol である(この事実はO<sub>2</sub>( $^1\Delta_g$ )の生成がO<sub>2</sub>( $^3\Sigma_g^-$ )の生成の約1/50である実験事実と一致する)。③  $^1\Sigma_g^+$  を生成するポテンシアル barrier は非常に高い(この事実はO<sub>2</sub><sup>\*</sup>( $^1\Sigma_g^+$ )の生成率が非常に低い(基底状態のO<sub>2</sub>の約1/2000)という実験結果とよく一



致する。

今後の計画としてはCI計算のレベルをより高め、より正確なエネルギーの見積りを行う。

③ 反応(2) および(3)。水素原子の付加反応。

反応(2)の遷移状態はH-O-O-H型の分子であり、反応(3)の遷移状態はO-O $\overset{H}{\curvearrowright}$ 型の分子である。これらの遷移状態のgeometry およびエネルギーの計算は現在進行中である。

【文献】

- 1) A.A. Westenberg and N. DeHaas, J. Phys. Chem., 76, 1586 (1972)
- 2) N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda, J. Phys. Chem., 82, 18 (1978)

図 1.

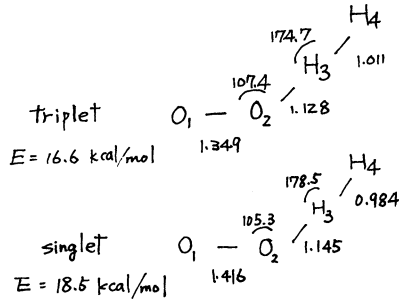
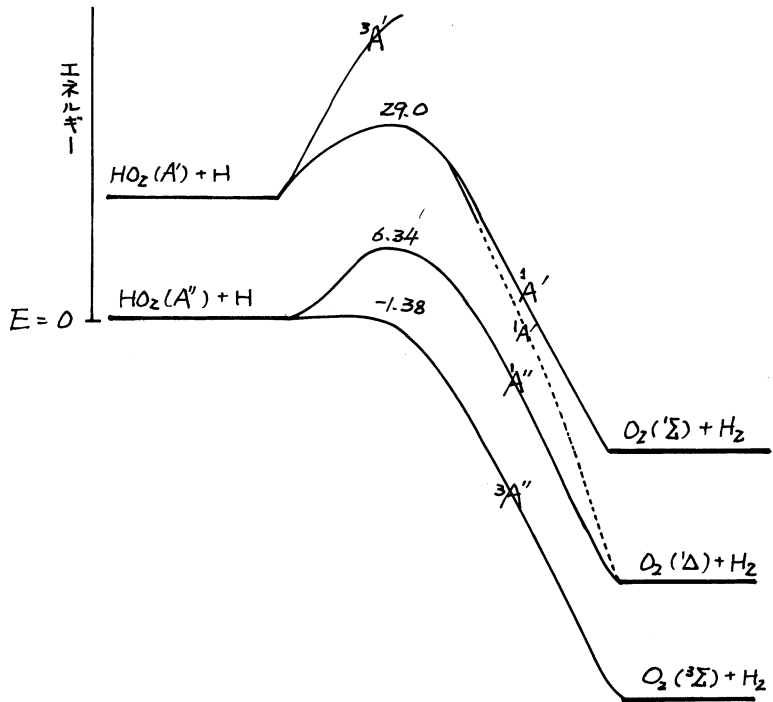


図 2.



分BE4 協後  
 実 9,793  
 許 15,960

分子軌道法によるアミン類の分子内力場の研究

Ab initio Calculation of Force Constants of Amines

○浜田嘉昭(東大薬)

1. 研究目的・内容

実験的な振動分光学において、振動形の帰属と振動数の解釈はしばしば困難が伴う。これは実験的に決めるに力の定数の Cross-term の定量的、物理的考察が難しいためである。4-31G や STO-3G の basis set を使ったの ab initio 分子軌道法計算は、実測値を 10% 以内の誤差で再現する力の定数のセットを与え、振動分光学における一手段としてこの信頼を得て来つゝあるが、計算例はまだ充分に多くはない。この研究では比較的簡単な分子を対象として二つの面から検討を行なう。

- i) 一般の化学者が使用出来る範囲内で、どの程度の basis set を使えば最も実用的であるのか。
- ii) 振動分光学的観測量として、振動数、強度、遷移モーメントの方向、幾何的構造とよりあげ、実測と計算の比較・検討を行なう。

2. 研究方法・計算方法

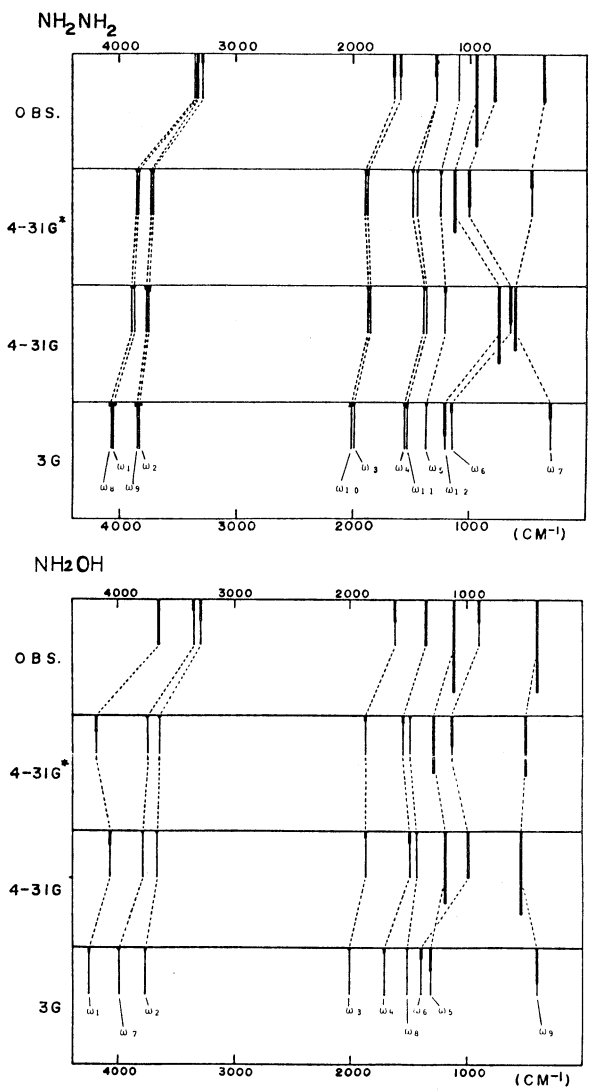
Basis set としては三種類を使った。Single zeta 近似としての STO-3G basis set, Double zeta 近似としての 4-31G split-valence basis set, 4-31G に更に水素以外の原子には polarization function (d-軌道) をとり入れたもの: 4-31G\* である。実測値の構造を出発として energy gradient 法で fully optimized geometry を得る。この平衡点を中心としてすべての原子を 0.03 a.u. 変位した位置での Hellmann-Feynman force を数値微分することにより、力の定数、従って振動数を得る。双極子モーメントの座標に関する微分は数値的に得た。対象分子としてはメチルアミン、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンの三つのアミンとし、従来の実験報告に合わせ、更に重水素置換体(ヒドラジン)も含め、高分解能の赤外線吸収スペクトルをフォーシェ変換分光器で測定し、実測値の再評価を試みた。

3. 研究成果

構造に関してはそれぞれの basis set に関して Pople 等によって調べられた一般傾向をもって、方法の精度内において実測と対応の良い結果が得られる。右図はヒドロキシルアミンについての結果である。basis を大きくすると全般的に改善されるが、骨格の結合長はかなり悪くなる。N-O = 1.403 Å (obs. 1.453), N-N = 1.414 Å (obs. 1.449), C-N = 1.452 Å (obs. 1.474) (いずれも 4-31G\* basis での計算値) は、それほど悪くないが、Hartree-Fock 法の限界に陥っているようである。分子軌道法計算で出た力定数の力定数  $F_x$  を分子内対称座標系での力定数  $F_s$  に変換し、実験報告にある文献

	obs	4-31G*	4-31G	STO-3G
OH	1.016	1.003	0.999	1.044
NH	0.962	0.947	0.952	0.995
NC	1.453	1.403	1.443	1.428
<HNN	107.1	106.5	111.3	103.5
<CNH	103.3	104.7	105.8	104.5
<HON	101.4	103.7	106.0	101.4

値と比較すると、多くの非角な非対角要素で大きさは、号ともに満足すべき対応が得られ、計算結果の实用的信頼性を示している。但し実験的(経験的)値との不一致が顕著な所が数ヶ所あり、これはむしろ、実験値改定の必要を意味しよう。特に従来 Urey-Bradley の仮定に基づいて非常に小さく見積もられていた重要な cross-term が、かなりの大きさの値を持つことがあつた。ヒドラジンとヒドロキシルアミンについての結果をまとめた形で右図に示した。対応する実験値と計算値とが破線で結ばれている。吸収強度は太線で示した。実験の強度は定性的な値を5段階に区別した。アミノ基の縦ゆれ振動( $\omega_6, \omega_{12}: \text{NH}_2$ ,  $\omega_5: \text{NH}_2\text{OH}$ )を正しく得るには、 $d$ -軌道まで考慮しなげればならないことがわかる。STO-3Gでは、振動数の相対的位置関係に多少不安が残る。相対的な強度に関しては4-31G, 4-31G\*ともほぼ同じ結果を与える。絶対強度に関しては実験がなく比較出来ないが、3Gでは、振動の振幅が小さいことを反映して一桁程度小さめに出ている。双極子モーメントの座標に関する微分は遷移の方向と与えられ、これも定性的には実験と良い一致を示した。但しN-C伸縮振動はN-C軸に平行な遷移モーメントと成った。遷移モーメントの内容を定性的に近似で更に詳しく検討した結果、これはN-C伸縮に伴って各原子核上の電子分布の再配分が起ることに伴う効果と、核の変位に従う電荷による双極子モーメントの変化がN-C軸方向で相殺して軸に垂直な成分のみが残ったためである。このような機構による考察は他の振動形に関して経験的な概念と良く合うようである。



4. 発表, 出版予定

浜田, 菅原, 田中, 坪井, 加藤, 諸熊  
 浜田, 田中, 菅原, 坪井, 加藤, 諸熊

日本化学会春季年会 大阪 (1980)  
 J. Phys. Chem. 投稿準備中

分BE6 協後

種々の配位子を持つ鉄ポルフィンの電子構造の理論的研究

実 31,921  
許 34,200

Theoretical study on the electronic structure of iron-porphine  
with various ligands

小 原 繁 ( 北大・理 )

1. 研究目的・内容           ヘモグロビン(Hb)やミオグロビン(Mb)あるいはペルオキシダーゼ等のヘム基を含むヘムタンパクは生体内で重要な役割を荷負っている。これらのヘムタンパクが機能するとき、ヘム基の酸化数やスピンの変化したり鉄原子がポルフィリン面に垂直な方向で移動するなど、電子状態や分子構造の複雑な変化が伴っている。この様に複雑な生体内反応の反応過程を解明する目的の多くの物理化学的測定が行なわれており、ヘム基の電子状態や分子構造の理論的研究はこれらの研究を補強・推進する上で重要である。

物理化学的測定の一つにヘム基の鉄のメスバウアースペクトルの測定があり、ペルオキシダーゼでは過酸化水素を分解する反応での二つの反応中間体のスペクトル測定がされている。メスバウアースペクトルには鉄の酸化数やスピンの変化が敏感に反映されているので、スペクトルの理論的解析を実行することはヘム基の電子的状況を把握し、反応過程を研究する上で有効な研究手段である。

Hbの酸素結合と四次構造の変化の機構が研究されている。このときの四次構造の変化はヘム鉄の移動が起因しているので、鉄の移動のエネルギー変化を研究することはヘムタンパクの構造変化と機能を研究する上で基本的知見を与える。

このようなヘム基の電子状態や分子構造の変化を研究するには、精度の高い電子波動関数を求めることが必須である。ヘム基の基本骨格である鉄ポルフィンでさえも37個の原子と8個の電子から構成される大型分子であり、その電子波動関数を求めることは容易ではない。大型分子の非経験的計算を実行するプログラムシステムの開発も研究を実行する為の重要な要素である。

本研究では、まず、鉄ポルフィン(FeP)、デオキシヘムのモデルとしてのFePにピリジンが結合したFeP(Py)、及び酸化炭素がヘムに結合した系のモデルとしてのFeP(Py)(CO)について解殻系に対する制限ハートリーフック法の大型計算を実行して電子波動関数を求める。次に、メスバウアースペクトルを理論的に解析する上で必要な理論式中のパラメーターの値を決定し、この式を使用して実験的研究だけでは確定していないFePの基底状態の電子配置の考察を行なう。また、FePの鉄の移動のエネルギー曲線を求め、鉄の3d電子配置とエネルギー変化の関係を調べる。

2. 研究方法、計算方法           FeP, FeP(Py), 及びFeP(Py)(CO)について非経験的LCAO SCF MO 計算を実行する。計算で使用する基底関数は、鉄はdouble zeta, 窒素原子及びCOはvalence double zeta, 他の炭素原子と水素原子はsingle zetaである。計算の実行の際に半直交化軌道に基づく積分近似( $|S_{ij}|: 0.001, \langle ij|ij \rangle: 1 \times 10^{-6}$  a.u.)を利用し計算精度を落とさずに計算労力を減らす。

3. 研究成果                       メスバウアースペクトルの測定から得られるisomer shift ( $\delta$ )とquadrupole splitting ( $\Delta E_Q$ )の大きさを表わす理論式中のパラメーター

の値を決定するために、FeTPP(2-MeIm)とFeTpivPP(1-MeIm)(CO)の $\delta$ と $\Delta E_Q$ の実測値とFeP(Py)及びFeP(Py)(CO)の核上の電子密度 $\rho(0)$ と電場勾配 $U_{xx}, U_{yy}, U_{zz}$ の計算値を使用した(Table 1)。

Table 1 Equations of  $\delta$  and  $\Delta E_Q$

$$\delta = -0.28[\rho(0) - 11339.0]$$

$$\Delta E_Q = \frac{2.07}{2} |v_{zz}| (1 + \frac{1}{3})^{1/2}$$

この式を使用しFePの基底状態と考えられている ${}^3A_{2g}$   
 ${}^3E_{ga}$ での $\delta$ と $\Delta E_Q$ の計算値をTable 2に示す。 $\delta$ は実測  
 値に近いが $\Delta E_Q$ の一致は良くない。しかし、 ${}^3E_{gb}$ が ${}^3E_{ga}$ にエネルギー的に近い(1.4eV)  
 ことから ${}^3E_{gb}$ が ${}^3E_{ga}$ と混合することを考慮しなければならぬ。 ${}^3E_{gb}$ の混合の割合と $\Delta E_Q$   
 の変化を調べ、 ${}^3E_{gb}$ が約20%混合したときに実測値に一致することがわかった。この程度  
 の混合が実際にあるか否かを確かめる為に ${}^3E_{ga}$ と ${}^3E_{gb}$ の二次元CI計算を行なった。実際  
 に約20%の混合があった。また、 ${}^3E_g$ の対称性を持つ他の3d電子配置も考慮したLigand  
 field CIの結果でも ${}^3E_{gb}$ の混合が大きいことを示している。以上のことから、FePの基  
 底状態が ${}^3E_g$ であること、また、メスバウアースペクトルの理論的解析が基底状態の電子  
 配置を決定する上で有効な方法であることがわかる。

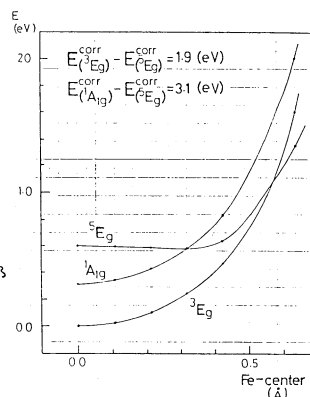
Table 2  $\delta$  and  $\Delta E_Q$  of Fe-porphine (mm/sec)

calc.	$\delta$	$\Delta E_Q$
${}^3A_{2g}[(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_z)^2]$	0.36	0.11
${}^3E_{ga}[(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_z)^1]$	0.44	2.66
${}^3E_{gb}[(d_{xy})^1(d_{xz}, d_{yz})^3(d_z)^2]$	0.34	4.53
obs.		
FeTPP	0.52	1.51
FeOEP	0.52	1.51

FePの鉄がポルフィン面に垂直に移動  
 したときのポテンシャル曲線をFig. 1に示  
 す。この図では、異なるスピン状態間の  
 電子相関エネルギーの差の補正が行われ  
 ている。図から1)高スピンは他のスピ  
 ンと異なるエネルギー変化をする。これ  
 は、 $3d_{xy}$ 軌道に電子が占有することに  
 起因している。2)鉄が面外にあるとき、  
 高スピンが基底状態になりやすい。鉄が  
 面外にあるデオキシヘムの基底状態が高  
 スピンであることと良く対応している。

本研究で求めた電子波動関数は、メスバウアースペクトルの理論的解析ができる精度の  
 のものであり、また、鉄の移動と電子状態の特徴を把握することの可能なものである。その  
 上、波動関数を得るための計算時間が、本研究での最大の系のFeP(Py)(CO)でさえも約10  
 時間(M-180 計算機)であり、この時間は種々の配位子が結合したヘム基の理論的研  
 究を実現することが可能な計算時間である。以上のことから  
 ヘム基が関与する系の理論的研究を行なう為の障壁の一つを  
 克服したと考えられ、今後の研究の進展が期待される。

Fig. 1 Potential surfaces



#### 4. 発表・出版実績または予定

- 柏木, 小原 錯塩化学討論会, 1979年10月 静岡
- 小原, 柏木 分子構造討論会, 1979年10月 東京
- 小原, 柏木 生物物理学会, 1979年10月 名古屋
- 小原, 柏木 Third International Congress of Quantum Chemistry 1979年11月 京都
- 柏木, 小原 同上
- 小原, 柏木 Int. J. Quantum Chem. 投稿予定

命BE7 協後

実 7,839  
許 13,300

## フラビン酵素の構造と機能についての理論的研究

Theoretical studies of functions and structure of flavoprotein

### ○ 渡辺 義孝 ( 阪市大 理 )

#### 1. 研究の目的・内容

FAD (フラビンアデニンヌクレオチド) または, FMN (フラビンモノヌクレオチド) を補酵素とするフラビン酵素の電子伝達機構を理論的に研究する。

最近, いくつかのフラビン酵素の三次元構造がX線解析によって決められ, 活性中心での FMN や FAD の結合状態が明らかになった。(とくにここでは, *Desulfovibrio vulgaris flavodoxins* の アミノ酸側鎖のチロシン(TYR-98)と FMN についてである。)

また, Old Yellow 酵素の場合に, 北川らにより多くのフェノール化合物は, 酸化状態の FMN と強く結合していることが, 共鳴ラマン分光法で測定された。

これらの実験結果を参考にして, ab initio MO 法により, フラビンの電子状態およびフラビンとチロシンの錯合体の電子状態などを研究する。

#### 2. 研究方法・計算方法

JAMOL 3 program を用いて, Lumiflavin と P-cresole の電子状態について, ab initio LCAO-MO-SCF 計算により理論的に研究した。

基底関数としては, STO-3G を用い, 計算においては, 半直交化軌道に基づく積分近似を行った。( thresholds  $S_{ij} = 0.01$ ,  $(ij|ij) = 0.0001$  (a.u.) )

この近似による全エネルギーの誤差は, 0.01 a.u. 以下と見積られている。

Lumiflavin と P-cresole の孤立系に関しての, HOMO (最高被占軌道) と LUMO (最低空軌道) を  $\pi$  平面より 0.5 (a.u.) 上方位置で求めており, Total charge density map に関しては, 1.5 (a.u.) 上方位置で求め描かれている。

#### 3. 研究成果

まず, P-cresole と Lumiflavin の2つの  $\pi$  共役系の相互作用を考えるために, それぞれの孤立系での HOMO, LUMO と Total charge density map を作図した。

P-cresole に関しては, Fig. 1 での (HOMO) の map より, O 上に  $\pi$  電子の係数が大きく, また, Lumiflavin に関しては, Fig. 3 での (HOMO), N(1) 上の係数が大きく, フロトンが付きやすい。また, Fig. 4 に (LUMO) に関しては, N(5) 上の係数が大きく, 電子を受け取りやすいことがわかる。

P-cresole と Lumiflavin の相互作用については, P-cresole の O が, Lumiflavin の N(5) 上に来て, N(1) 上に P-cresole の CH<sub>3</sub> が来る構造が, P-cresole の HOMO と Lumiflavin の LUMO の位相の重なりが非常に良く, Complex として安定に存在すると思われる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

“なし”

5. 以後 P-cresole と Lumiflavin の stacking について STO-3G+diffuse  $\pi$  の basis set を用い計算を行い, 電子伝達系のモデル化合物として, NADH と FAD の Complex の計算を行う予定である。

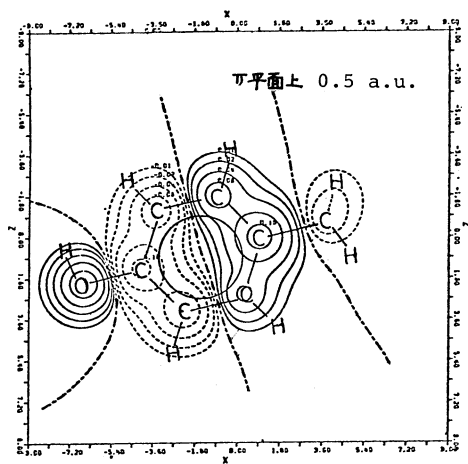


Figure 1 P-cresole  $\pi$  HOMO

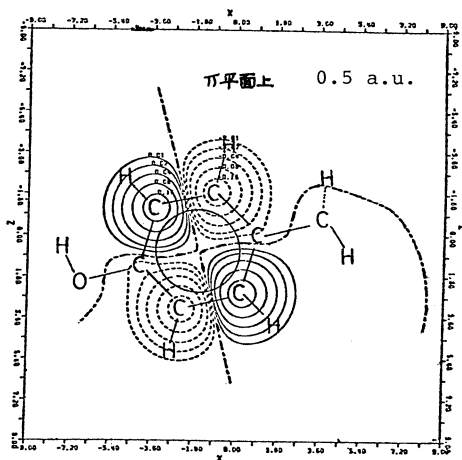


Figure 2 P-cresole  $\pi$  LUMO

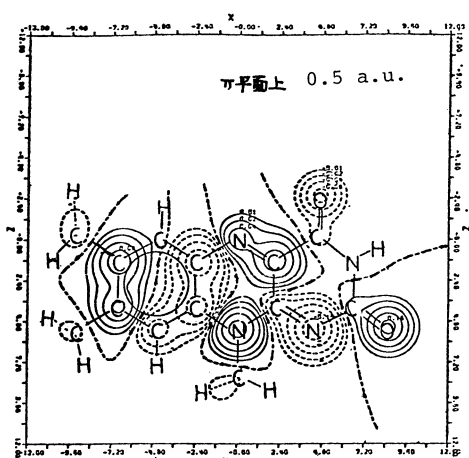


Figure 3 Lumiflavin  $\pi$  HOMO

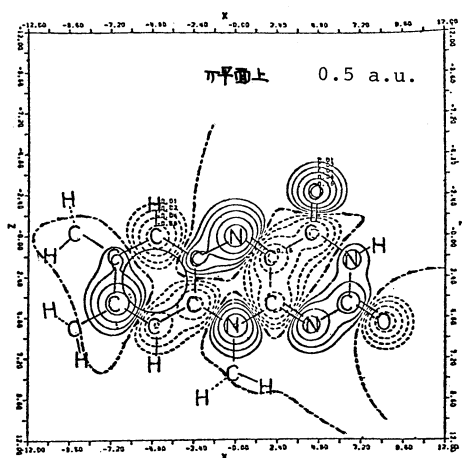


Figure 4 Lumiflavin  $\pi$  LUMO

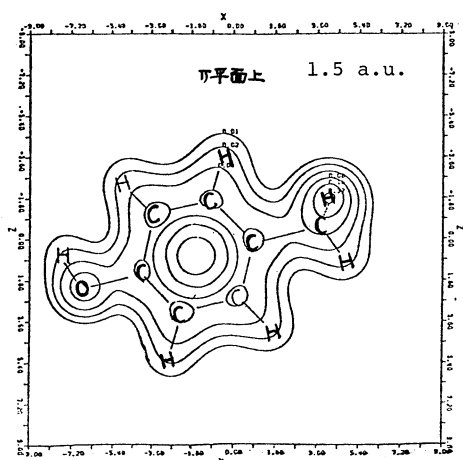


Figure 5 P-cresole Total charge density map

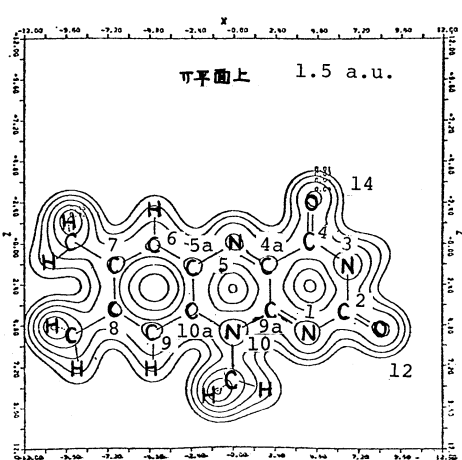


Figure 6 Lumiflavin

分CA2 施

NO<sub>2</sub>の電子状態

実 10,839  
評 17,100

Electronic States of NO<sub>2</sub>

°石黒英一(お茶大理), 佐藤浩史(お茶大理), 守田恵子(お茶大理)

### 1. 研究目的・内容

NO<sub>2</sub>分子は比較的安定なラジカルである事等、化学的に興味深い分子であるにもかかわらず、その電子状態については理論的にも実験的にも満足のいく説明はなされていない。特にポテンシャルエネルギー面を計算し、化学反応を調べるという試みはあまり手が付けられていない。これは主に、基底状態といくつかの低い励起状態が非常に接近しているためポテンシャルエネルギー面が複雑になってしまうためである。そこで我々は、これまで2つのN-Oの距離が等しい、いわゆるC<sub>2v</sub>対称性で扱われてきたNO<sub>2</sub>を、幾何学的に大きく形を変化させて、応用の効く広い範囲のポテンシャルエネルギー面を計算することを目的とし、この研究に取りかかった。ただし、諸事情により、対象とするのは基底状態のポテンシャルエネルギー面に限定し、定量的にも信頼のできる計算を行なう。そして得られたポテンシャル面からNO<sub>2</sub> → NO + Oという解離に関する情報、即ち、最小エネルギー経路や障壁の高さを求めたい。

### 2. 研究方法・計算方法

基底状態のポテンシャルエネルギー面を、C<sub>s</sub>対称性の幾何学的配位を大きく変化させて求める。方法としてはSCF法とCI法を用いるが、これまでのところSCF計算が完了している。基底関数としては、McLean, Loew and BerkowitzのCGTO (double zeta quality)を用いた。ただし分極関数は含まれていない。全エネルギーは2つの $\overline{NO}$  (Rとr)と $\angle ONO(\theta)$ の3つの変数の関数として求める。しかし、3つを全て同等に変化させるには実際上無理があるので、一方の $\overline{NO}(R)$ を平衡配位の長さ2.25 auに固定してしまい、rとθのみを変化させることにした。rは0.5 auおきに2.25 auから5.0 auまで、θは15°おきに0°から180°まで変化させ、特に重要と思われる領域においては、やや詳細に計算を行なった。計算機プログラムとして、SCF法での計算には分子研のJAMOL 3を用い、CI法での計算には分子研のCOMICAL 2を用いる。

### 3. 研究成果

計算はすべて分子研計算機センターで行なった。これまでにSCFレベルの基底状態ポテンシャルエネルギー面が $2.25 \text{ au} \leq r \leq 5.0 \text{ au}$ ,  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ という広い範囲にわたって求められている。このポテンシャル面からは、実験とは異なり不等辺三角形の分子構造が平衡配位となった。ただし、この結果の正否に関しては、さらにCI計算による検討が必要であって、これまでの計算だけからは何とも断定できない。さらに、このポテンシャル面からNO<sub>2</sub> → NO + Oという解離の経路に対する概略も把握できた。これまでの計算範囲では、ポテンシャル障壁は現れていない。さらに広い範囲で計算すれば障壁が現れるかも知れないが、それほど高くはならないと予想される。



ところで、ポテンシャル面を構成する各分子構造でのエネルギー計算に要する時間は約5分(CPU時間)であった。また、いずれの計算においても、それが基底状態に対するエネルギーであることを確かめるため、同様の計算を数回ずつ行なった。

今後の問題として考えているのは主に次の3点である。

- (1)  $\gamma$ のさらに大きい部分でのエネルギーを計算し、ポテンシャル障壁の有無を確認する。
- (2) CI計算を行なって、特にポテンシャルエネルギー面の底の部分や、障壁があるならばその高さを詳細に調べる。
- (3) 固定していたRを変化させて、その影響を調べる。

只今、CI計算のためのプログラム、COMICAL-2のテストランを行なっているところである。

#### 4. 発表・出版業績または予定

守田, 佐藤, 石黒 日本物理学会 54年10月松山

守田, 佐藤, 石黒 ICQC 54年10月京都

守田, 佐藤, 石黒 The International Journal of Quantum Chemistry 出版予定

分CAA 施

実 16,650  
許 17,100

三次元格子模型による蛋白質の特異的立体構造への折れた $\gamma$ み機構の研究

Study of the mechanism of protein folding by three dimensional lattice model.

○郷信広(九大理), 武富敬(九大計算センター), 水野裕重(九大理),  
加納文晶(昭和大教養).

### 1. 研究目的・内容

球状蛋白質の特異的立体構造に関する情報は、そのアミノ酸配列の中に含まれている。アミノ酸配列の中に書き込まれた情報に従って、蛋白質分子がその特異的立体構造へと折れた $\gamma$ まれていく形態形成の過程は、物理学の立場からは有限の非周期系における相転移類似の現象とみなすことができる。申請者はこの問題の本質をその表面上の複雑さにまどわされることなく、理解しようという意図を持って、蛋白質をきわめて理想化し単純化することにより格子模型を導入し、その性格を研究して来た。まず最初に二次元の場合につき研究し、球状蛋白質の折れた $\gamma$ み過程に関する統計物理学的側面に関し、いくつかの重要な問題点を解明することが出来た。本研究の目的は、分子研の大型計算機を利用していただくことにより、より現実的な三次元の場合につき球状蛋白質の折れた $\gamma$ み過程の統計物理学的側面の研究をやることにある。

### 2. 研究方法・計算方法

“蛋白質分子”は立方格子上の格子高分子である。三次元格子蛋白質の模型として、我々は最初に58個のアミノ酸からなる小さな球状蛋白質であるBPTIに似せたものを考えた。

図1にその立体図を示す。図2に実際の蛋白質分子の背骨構造の立体図を示してある。立体構造の特徴を立方格子上という制限の中でかなりよく表現することが出来る。図1に示した立体構造は生理的条件において実現される特異的立体構造であるが、一般的にはこの格子高分子内のボンド角、二面角の値の変化に対応してきわめて多くの異なる立体構造が現われる。我々は、この格子高分子のユニット間に次の2種類の特異的な分子内相

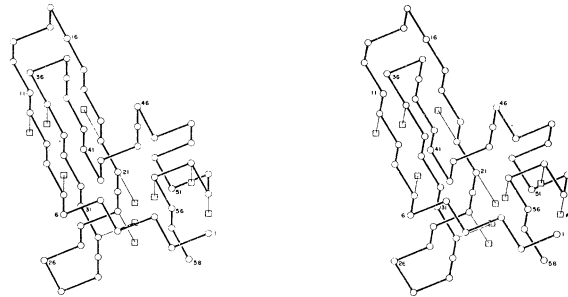


Fig. 1. Stereodrawing of the native conformation of the lattice model of BPTI (bovine pancreatic trypsin inhibitor) on the cubic lattice. Fifty eight backbone units and ten sidechain units are designated by spheres and squares, respectively. Units 16-36 form a long twisted antiparallel  $\beta$ -structure. The structure consisting of units 48-56 is a lattice-model representation of an  $\alpha$ -helix. The section of units 30-40 threads correctly through the "loop" consisting of units 5-25 (compare Figure 2).

相互作用を仮定する：(1)鎖上で遠く離れたユニット間に働く長距離相互作用、および(2)鎖上の各局部がとりやあい局所的立体構造を指定する短距離力。そしてこの格子高分子の動的振舞をメトロポリスによるモンテ・カルロ法で調べる。

### 3. 研究成果

蛋白質の折れた $\gamma$ み転移は、統計物理学的には、一次相転移に類似の現象であり、計算機実験の手法で研究するのは、必ずしも容易ではない。昭和54年1月に分子研の計算機利

用を開始させていただいた時には以前から研究に用いていた二次元格子模型の場合のプログラムを一部手直しして用いた。しかし、既に二次元の場合になされていた種々の定量的な解析方法を適用するためには、計算機プログラムの効率を約一桁向上する必要があることが判明した。そのため54年度は、当初の約半年をかけて、プログラムを全面的に書き直し、一桁の効率向上

に成功した。55年秋からは、改良型プログラムを用いて上記蛋白質BPTIの折れた>み過程の計算機実験を精力的に遂行している。この研究成果の一部は、既に昨秋、ドイツのレーゲンスブルックで開かれた蛋白質の折れた>み過程に関する国際会議において発表した。計算機実験の解析を進める上で、我々が採用している方法の一つを図3に示す。横軸は計算機実験における試行回数で物理的には時間とみなすことができる。縦軸は高分子の背骨によって計ったユニットの番号を示している。この図は局所構造の生成消滅の歴史を示している。局所構造とは、格子高分子の連続したユニットの連がりて特異的立体構造中におけるのと同じ局所的立体構造を持っている部分を言う。その様な局所構造をこの図では黒いカラムで示している。黒いカラムの生成消滅を見ることにより蛋白質の折れた>み過程において局所構造の生成消滅がいかに進んだかを見ることことができる。この様な図形の解析の結果、蛋白質の折れた>み過程はきわめて統計的な過程であること、亦なわち一定の折れた>みの道筋を認識することがむづかしいことが明らかになって来た。しかし折れた>みの道の定義を充分粗視化することにより、いくつかの重要な道が浮かび上がってくる可能性もあり、この点を明らかにすべく、現在計算結果の解析を進めている。

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. Gō, N., Abe, H., Mizuno, H. & Taketomi, H., "Local Structures in the Process of Protein Folding", in "Protein Folding", Rainer Jaenicke, ed. Elsevier, 1980.
2. 加納, 武富, 郷 生体分子の構造に関する討論会, 1980年7月 名古屋
3. Mizuno, H., Abe, H. & Gō, N., J. Mol. Biol. 投稿中

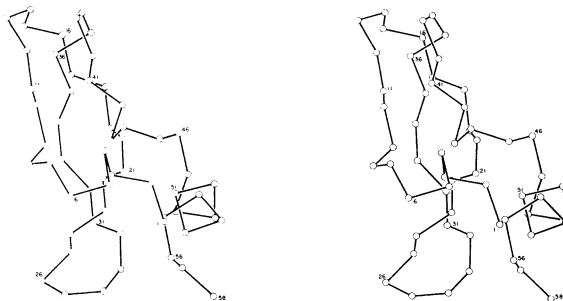


Fig. 2. Stereodrawing of the native backbone conformation of pgal BPTI, drawn by using the atomic coordinates obtained by the X-ray analysis<sup>16)</sup>. The conformation in Figure 1 is chosen to mimic this conformation.

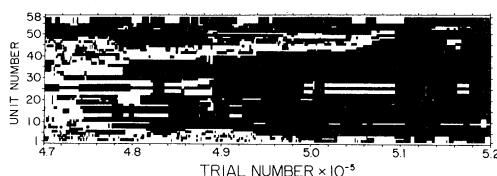


Fig. 3. History of local structures in a process of folding of the lattice model of BPTI. A local structure is defined as a contiguous section of the chain which takes the same local conformation as in the native conformation, and is shown here by one continuous stretch of a black column at each trial number. By comparing with Figure 1 we can see in detail a series of events leading to the complete folding.

分子CAS 概  
 実 15,987  
 許 28,500

分子の連続状態が関与する過程に対するR行列法

R-Matrix Method for Molecular Continuum Processes

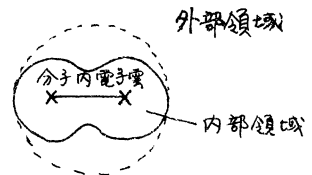
島村 勲 (東大宇宙研), 石田和弘 (東理科大理)

1. 研究目的・内容

分子の束縛状態, とくに基底状態の理論的研究に比べると, 連続状態の理論的研究は著しく遅れている。これにはいろいろ理由があるが, そのうち大きいものは, 連続状態が関与する物理過程が多様なこと, 高いエネルギー範囲にわたっての研究が必要のために万能薬といえるような理論的手法が望むべくもないこと, 波動関数が無限遠にまでいつまでも振動しなげら延びていて規格化不能 ( $L_2$  関数でない) のため, 種々の分子積分の計算が著しく困難なこと, などである。最近, 低エネルギー連続状態が関与する過程の一部, 即ち低エネルギー電子・分子衝突による弾性散乱や回転励起, 及び光電離について, 束縛状態型の波動関数を用いてある程度の結果を得ようとする試み(いわゆる  $L_2$  法)がいくつかあるが, いろいろ, 規格化不能な関数の性質を束縛状態型関数で表わそうというのだからおのずから限界があり, 限られた情報しか望めない。そこで, 束縛状態型手法の長と連続状態型手法の利点とを組み合わせた方法によって, これまであまり研究されていなかった分子の連続過程を調べようとするのが本研究の目的である。念頭においている過程は, 電子・分子衝突による回転・振動励起, 弾性散乱, 分子の解離, とくに解離性電子付着に伴って起るさまざまな現象, 電子状態の励起, 光による電離, 解離, などである。いろいろこれらをするべくいっぺんに解明することは到底不可能だから, 当面, 電子・分子衝突による弾性散乱と回転励起に焦点をしかけることにする。

2. 研究方法・計算方法

衝突電子が分子内電子の雲の外にいたりすると内側に入ってきたときと物理的情况が全く異なることに着目する。前者の場合を外部領域, 後者を内部領域と呼ぶ。外部領域では衝突電子と分子内電子とは見合がつかず, 衝突電子の波動関数は典型的な連続状態型の関数で, 一般には複数個



のチャンネルに属し, そのうち1つは必ずしも規格化不能である。衝突電子の感するポテンシャルは, 位置が決まれば一義的に決まる行列形のポテンシャル(局所的)である。即ち衝突電子と分子内電子との交換による相互作用は正しく, しかもポテンシャル行列の各要素は一中心展開が可能で, 波動関数の漸近形からK行列が決められる。回転励起の閾値の付近の衝突エネルギーでは電子の運動と回転の運動についてのBorn-Oppenheimer分離は出来ない。外部領域でのこれらの事情と比べて内部領域はかなり異質である。まず, この電子がそれとある分子内電子との電子加入射してきた衝突電子であるかを区別することは出来ない。従って, 下でこの電子を同等に取扱う必要がある。すなわちこの電子の肉のエネルギーのやりとりが盛んで, 交換相互作用も強い。この領域では連続状態と束縛状態とが混ざった区別はない。従って全エネルギーが多少変わっても波動関数の性質が何かの閾値

を境にして急に急変をこらさず。有限領域での波動関数は規格化可能である。この電子が感じるポテンシャルも原子核の位置に特異点をもつ多中心ポテンシャルで、一中心展開は必ずにくい。すべてのエネルギー電子と回転の運動のBorn-Oppenheimer分離が可能である。これは、全電子の固有エネルギーのやりとりのおかげである。

これらの事情を考慮に入れれば、内部領域は従来の量子化学で行ってきたような束縛状態型手法で、Born-Oppenheimer近似を使って、分子軸固定座標系で、下への電子を同等に取扱うのがよいと考えられる。但し、領域が有限なので、必要は分子積分は有限区間(領域)について行われなければならない。一方、外部領域では多チャネルの典型的なポテンシャル散乱問題を解く、衝突理論の取扱いが適当である。ポテンシャルは一中心展開とし、交換ポテンシャルは考えない。分子のいろいろな回転状態を入れてこれについても多チャネルの扱いをする。内・外部状態をこのように別々の扱いをして、境界は多チャネル波動関数の値と微係数の行列が連続するように与え漸近的なK行列が得られる。

この考え方を具体化した理論的手法としては、Wigner(1946)が原子核反応のために提唱したR行列法が使える。Shimamura(1977)が電子-原子衝突について示したR行列法をもとにして、Burke, Mackey, and Shimamura(1977)は、2原子分子による電子の散乱を扱う手法を導いた。我々はこれをさらに発展させ、多原子分子の場合にどうすればよいか、有限領域多中心積分の計算法も含めて研究した(Ishida and Shimamura, 1979)。

### 3. 研究成果

分子積分は、Gause型basis functionsを用いると良い近似のもとに、かなり高い軌道角運動量をもつbasis functionも含めて計算可能であることがわかった。有限領域ではこのような報告はここにもない。これを用いて実際に分子積分、Hamiltonian行列要素を求め、内部領域の波動関数の性質をよめる一般プログラムを完成した。さらに外部領域での多チャネル散乱問題(close coupling equations)を有効に解くプログラムを考案してプログラム化した。これらのプログラムのテストとして、まず最初に行ったのは電子と陽子との散乱問題、即ち単純なクーロン散乱である。この問題は解が正確にわかっている。つぎに実在の分子の一つとして水素分子と電子との衝突を計算した。この系についてはすでに各種の近似法での計算が発表されていて、比較検討が行いやすい。交換相互作用効果もきちんと考慮した詳細な計算と殆んど一致する結果が我々のプログラムから得られた。現在は $C_2H_2$ と電子との衝突の計算をしている。未だ経路が浅いために、全系の角運動量を $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ とこまめに考慮に入れなければならない。外から来た電子の軌道角運動量は、内部領域ではこまめにこまめに、配位向相互作用もこまめに入れたらこのこまめさんとしてK行列が得られるが、個々の分子をどう取りかかると見当がつかないで、いろいろ試している段階である。basis functionsの選定方も単純ではある。即ち、 $\Sigma$ 状態の衝突についておぼろげな計算を終了した。

### 4. 発表・出版実績又は予定

K. Ishida and I. Shimamura, XIth Intern. Conf. Phys. Elect. Atom. Collisions, (Sept. 1979) Abstracts of Papers, p. 296

I. Shimamura and K. Ishida, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 投稿予定

K. Ishida and I. Shimamura, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 投稿予定

分CA6 施

分子スピノルの計算

実 9.534  
許 9.500

The Calculations of the Molecular spinors

○ 青山智夫 (電気通信大学情報処理センター 土方研)

分子系のスピンの取扱いはいろいろな方法がある。最も普通に行われているのはスピノ演算子を含めた非相対論的ハミルトニアンと軌道関数  $\varphi^+(r)$  に  $\alpha\beta$  スピン関数を乗じた  $\varphi^+(r, 1/2), \varphi^+(r, -1/2)$  で系をあらわす方法である。一方  $\varphi^+(r, 1/2)$  等はスピノ自由度のつく状態空間内での状態ベクトルの成分とすることもできる。このような考えに立つと Pauli のスピノ理論に到達する。Pauli の理論では系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_S \tag{1}$$

となりこれに状態  $\psi$  を作用させて、

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{2}$$

ここで  $\hat{H}_0$  は非相対論的ハミルトニアン、 $\hat{H}_S$  はスピノ演算子  $S$  を含む種々の相互作用項。 $S$  は Pauli-matrix  $\sigma$  で表わされている。 $\psi$  は次のような Pauli-スピノルの Slater 行列式 (又はその線形結合) で表わされる。

$$\psi = \det |\varphi^+|, \tag{3}$$

$$\varphi^+ = \begin{bmatrix} \varphi^+(r, 1/2) \\ \varphi^+(r, -1/2) \end{bmatrix}. \tag{4}$$

$\varphi^+$  は非相対論的波動関数  $\varphi^+(r, 1/2)$  をスピノル形に書いたものでなく、 $\hat{H}$  と交換する  $J, J^2, S^2$  演算子の固有値にとられる。このような固有関数は、

$$\varphi^+ = f(r) \chi_{K\mu} \tag{5}$$

$$\chi_{K\mu} = \sum_m C(l, 1/2, j; m, \mu-m) Y_{lm} \phi_{\mu-m} \quad (\mu-m = \pm 1/2). \tag{6}$$

ここで  $C$  は Clebsch-Gordan 係数、 $Y$  は球面調和関数、 $\phi$  は  $S$  の固有関数  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  である。添字  $K$  は  $j, l$  を同時に決める。このようにして Spin 1/2 の粒子 (電子, 陽電子, ...) の各状態関数が求まる。下表はそれを表にしたものである。

$\chi_{K\mu}$	$K$	$j$	$l$	$m$	$\mu$	non-relativistic
$S_{1/2}$	-1	1/2	0	0	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	S
$P_{1/2}$	1	1/2	1	-1, 0, 1	"	P
$P_{3/2}$	-2	3/2	1	"	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	P
$d_{1/2}$	2	3/2	2	-2, -1, 0, 1, 2	"	d
$d_{3/2}$	-3	5/2	2	"	$-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	d

この表のような  $\chi_{K\mu}$  を使い軌道関数  $f(r)$  を何らかの方法で決定し  $\hat{H}$  に作用させれば  $\varphi^+$  の線形結合の形で非相対論的な 2 成分分子スピノルを得る。けれども Pauli 近似は  $\hat{H}_S$  の中に天下り的に  $S$  を導入したことなど特別な仮定が多く満足すべき近似とはいえない。この点を解決したのが Dirac の彼によれば

$$\hat{H}_D \psi = E\psi \tag{7}$$

がスピノ 1/2 粒子の満足すべき方程式である。ここで  $\hat{H}_D$  は Dirac-ハミルトニアンで

$$\hat{H}_D = c\alpha \cdot P + c^2\beta + V \tag{8}$$

ここで  $c$  は光速,  $\alpha, \beta$  は Dirac-matrix.  $\hat{H}_D$  を満足する固有関数はちょうど Pauli 運動の重ね合せ,

$$\psi^\pm = \begin{bmatrix} f(r) \chi_{k\mu} \\ -ig(r) \chi_{-k\mu} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

のように書かれる.  $\psi^\pm$  の  $f(r) \chi_{k\mu}$  を大成分と呼び  $-ig(r) \chi_{-k\mu}$  を小成分と呼ぶ. (9) のスピノルは 3次元回転に対し別々に (大成分) 閉じている. 小成分の  $-k$  は反転に対し不変という条件から来る. Dirac ハミルトニアンは一粒子でしか定義されていないのでこれを多粒子化する. 普通 Dirac-Fock ハミルトニアンが用いられる.

$$\hat{H}_{DF} = \sum_i \hat{H}_D(i) + \sum_{i,j} 1/r_{ij} \quad (10)$$

(10) 式の波動関数を展開する base として (9) の形の原子スピノルに必ずしも適当とは思われない. というのは  $\hat{H}_{DF}$  と  $\hat{H}_D$  ではポテンシャルが異なるから. そこで  $f(r)$  と  $g(r)$  に少し自由度を持たせるために次のように大成分を分離したスピノルを用いる.

$$\begin{bmatrix} f(r) \chi_{k\mu} \\ -ig(r) \chi_{-k\mu} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} f(r) \chi_{k\mu} \\ 0 \end{bmatrix} \& \begin{bmatrix} 0 \\ -ig(r) \chi_{-k\mu} \end{bmatrix} \quad (11)$$

こうして分子系における  $f(r) g(r)$  の変化は SCF で自動的にとり入れられる. しかし (11) のように分離した basis sets の中には電子的でない解 ( $|g(r)| \gg |f(r)|$ ) が含まれてしまう. このため、変分法の「真の値よりも近似解は必ずエネルギー的に上」という補助定理が成立しなくなってしまう. 従って全エネルギーが下ったからといって真の解に近づいたとはいえない.

軌道関数  $f(r) g(r)$  は J.P. Desclaux の MC-numerical Dirac-Fock (原子の) プログラムの数値解を最小 2乗法で GTO に fit したものを用いた. こうして (11) 式の 4-成分スピノルが定義出来、それを  $\hat{H}_{DF}$  に作用させると相対論効果の入った全エネルギーが求まる. こうして非相対論の *ab-initio* 計算と比較すれば全エネルギーに対する相対論効果は計算される筈である. しかし実際この方法で相対論効果を計算すると  $H_2$  で  $-1.0$  eV のような異常な値となってしまう. 45 ぐらいの basis を用いても  $-0.01$  eV ぐらいである. この欠点をのがれるために Dirac-Fock ハミルトニアンの非相対論的極限の方程式を作り計算すると,

basis		[H <sub>2</sub> ]		relativistic E. (ev)		T.E. (au)		
3G	2G	-1.5	$\times 10^{-4}$	1.109262				左表のようにならざる結果を得た. (H原子の relativistic 効果 = $-1.8 \times 10^{-4}$ eV)
3G	3G	-1.6	"	1.096733				その他の分子についても計算を行い次のような結果を得た.
3G	4G	-1.6	"	1.090449				
3G	5G	-1.6	"	1.089329				
(3,1)G	(4,1)G	-2.5	"	1.132063				molecules
(3,1)G	(1,2)G	-3.3	"	1.134804				LiH
(4,1,1)G	(2,1,1)G	-3.7	"	1.119366				-0.0623
(3,1,1,1)G	(2,1,1,1)G	-3.7	"	1.117704				8.060037
								Li <sub>2</sub>
								-0.065
								15.578358
								HF
								-2.4
								100.31257
								F <sub>2</sub>
								-4.7
								199.37822
								H <sub>2</sub> CO(G <sub>0</sub> )
								-1.8
								113.8641

いずれも Li, C, O, F 原子の相対論効果と比較して妥当な値である. (原子の効果の合計の 85~90%)

実 32,231  
許 33,440

Intermolecular Force and Phase Transitions in Water and Solid Methane.

山本常信(京大理), 岡崎慶二(京大理), 片岡洋右(京大理), 能勢修一(京大理)  
岡田謙吉(京大理), 尾崎芳昭(京大理)

1. 研究目的・内容

Random Network の発達した液体の典型としての水を、具体的な分子間相互作用を仮定して、統計力学的に研究する。温度効果のみならず、圧力効果(密度効果)を広範に系統的に調べる。中心課題は、T-P 面上での水の物性の統計力学的理解にある。3次元での計算を目標とし、さしあたっては2次元化したモデルでの simulation を実行する。

2. 研究方法・計算方法

次のような、2次元化した4電荷模型を考案した。2次元空間を円板が動く。円板1と2を結ぶ軸から測った角度  $\varphi_1, \varphi_2$  と分子間距離  $R_{12}$  に依存する異方の相互作用  $U_{12}$  が、円板1, 2間に働く。(図1)

$$U_{12}(R_{12}, \varphi_1, \varphi_2) = U_{LJ}(R_{12}) + S(R_{12})U_{EL}(R_{12}, \varphi_1, \varphi_2)$$

ここで、 $U_{LJ}$  は Lennard-Jones ポテンシャル、 $S$  はいわゆる Switching Function,  $U_{EL}$  は水素結合を表わす静電ポテンシャルエネルギーであり、4電荷模型を多重極展開して単純化したものである。(図1, 2参照)

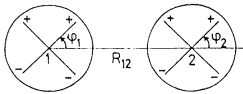


図1 2次元4電荷模型

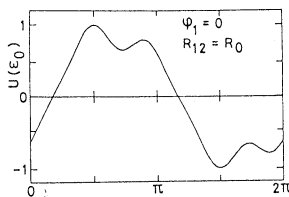


図2 分子間力の異方性を示す一例。+と-が向き合ったとき、水素結合が最も強い。

粒子数  $N = 64$  の系について、周期境界条件を仮定し、Monte Carlo 法により、氷(低圧相及び高圧相)と液相を Simulate した。

$U$  が最小値の  $-\epsilon_0$  をとる  $R = R_0$  を長さの単位とし、 $\epsilon_0$  をエネルギー及び温度の単位とする。圧力の単位は  $\epsilon_0 / R_0^2$  となる。

以下の物理量を、温度  $T$  及び分子当りの面積  $A$  の関数として求めた。エネルギー  $E$ , 圧力  $P$ , 動径分布関数  $g(r)$ , 比熱  $C_A$ , 熱膨張率  $\alpha$ , 圧縮率  $K$ , 内部圧  $(\partial E / \partial A)_T$ 。また、液相での構造の温度・圧力変化を見るために、Binding Energy, 水素結合数 Coordination Number 等の分布や、分子配置図を求めた。さらに、拡散係数等の動的な量を、MD法により、京大理学部において求めている。



### 3. 研究成果

①  $A \approx 1.0 R^2$  に低圧氷が存在し、 $A \leq 0.5 R^2$  に高圧氷が存在する。 $T = 0 K$  では、理想的低圧氷から、理想的高圧氷へ、 $P = 0.19 \text{ E}_0/R^2$  で転移する。

② 低圧氷は、 $T \approx 0.21 \text{ E}_0$  で融ける。密度一定のもとでの加熱を続けると、氷の圧力より低圧の液相が現れる。これは、氷より密度の高い液相の存在を示す。

③  $A \approx 0.9 R^2$  で十分高温 ( $T \sim 1 \text{ E}_0$ ) の Sample を冷却すると  $T \approx 0.17 \text{ E}_0$  付近まで液相が続く。

④ 温度一定のもとで液相を圧縮又は膨張させて、圧力、エネルギー等の変化から、液相の限界を決定できた。(図3)

図3に示したように、低圧氷と高圧氷の中間の密度領域に液相が存在する。これは現実の水の最も基本的特徴である。

⑤  $A (\leq 1.0 R^2)$  一定で冷却すると、 $P$  は高温では減少するが、低温では水素結合による構造の発達にともない、結合の腕は互いに「つっぱり合い」、圧力は増加しだし、 $P$  は  $T$  の関数として極小を持つ。(図4)

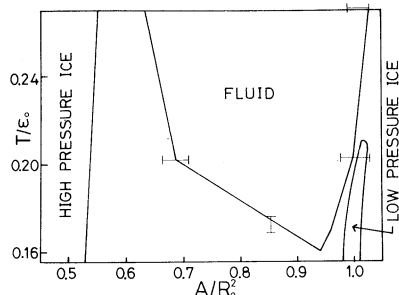


図3 各相の存在限界

⑥ 低温・低圧領域 ( $T \sim 0.18 \text{ E}_0$ ,  $P \sim 0.19 \text{ E}_0/R^2$ ) で、圧力一定のもとで  $A$  を温度の関数として表わすと、最小点が存在する。(図5)。同じ軸上で、 $K$  はわずかに高温側で最小点を持つ。なお、固相はともかく液相では、文字通り 0 に近い圧力は得られなかった。圧力は力の微妙なバランスで決まるものであり、今回の2次元模型では、液相では、 $P \geq 0.14 \text{ E}_0/R^2$  しか得られなかった。我々は模型の改良により、液相での圧力の原点のシフトは可能と考える。

⑦ 低温・低圧領域では大きな比熱  $C_A$  を持つ。 $C_A \sim 10 R$ 。比熱は昇温・加圧により減少する。

⑧ 低温・低圧領域では、よく発達した Random Network が得られた。

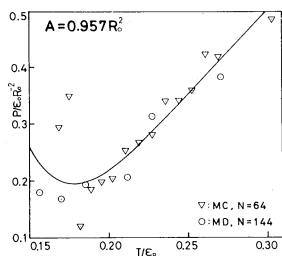


図4 密度一定での圧力の温度依存性

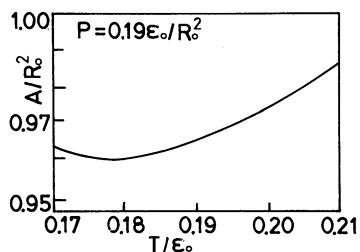


図5 圧力一定での面積の温度依存性

### 4. 発表・出版実績または予定

片岡, 岡崎, 能勢, 山本 分子構造総合討論会 '79年10月東京

山本 シンポジウム「溶質間相互作用と溶媒物性との相関に関する研究」'79年12月横浜

岡崎, 片岡, 山本 J. Chem. Phys. 投稿予定

分CA9 施

H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e 系における動的過程の理論的研究

実 28.702

Theoretical Studies of Dynamic Processes in the H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e Systems

許 28.880

○中村宏樹 (東京農工大、工)、高木秀一 (北里大、医)

### 1. 研究目的、内容

H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e の体系における動的過程の機構を理解することを目的とする。H<sub>2</sub><sup>+</sup> による電子の弾性散乱に伴う位相のずれを精密に計算することにより、H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e 系の電子の連続状態を正確に把握する。これに基づいて (i) H<sub>2</sub> の光イオン化、H<sub>2</sub><sup>+</sup> の電子による回転励起の研究、(ii) 2電子励起共鳴状態、リドバルグ状態といった H<sub>2</sub> の(超)励起状態の研究を行う。また上記(ii)の研究をふまえて、2電子励起状態を経由して起る H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e 系での解離的再結合とリドバルグ状態にある H<sub>2</sub> からの非断熱的自動イオン化について研究する。

### 2. 研究方法、計算方法

H<sub>2</sub><sup>+</sup> による電子の弾性散乱を断熱近似の範囲内で扱う。2中心クーロン場での散乱問題の定式化に基づき、Kohn の変分法に2中心クーロン波を用いて位相のずれの計算を行う。2中心クーロン波とは、本研究では2つの  $\frac{1}{2}+$  の電荷が H<sub>2</sub><sup>+</sup> の核間距離だけ離れて置かれた場での電子の連続状態波動関数のことを指す。短距離型の試行関数としては、

$$\chi_i(\mathbf{r}_1)\chi_i'(\mathbf{r}_2) = \xi_1^{n_1} e^{-\alpha \xi_1} P_{l_1}(\eta_1) \xi_2^{n_2} e^{-\alpha \xi_2} (\xi_2 - 1)^{\frac{m_2}{2}} P_{l_2}^m(\eta_2) e^{im_2 \varphi_2}$$

型の関数の線型結合を用いる。ここで  $(\xi, \eta, \varphi)$  は回転楕円体座標、 $P_l^{(m)}$  はルジャンドルの(陪)関数である。位相のずれの衝突エネルギー依存性から2電子励起共鳴状態の幅及びエネルギーを計算する。またエネルギーを零に外挿することにより、リドバルグ状態の重要な指標である(断熱的)量子欠損を求める。

電子の連続状態を正しく計算することは、分子の光イオン化や電子衝突による回転励起などを理論的に研究する場合重要な問題である。変分法によって得た H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e 系の波動関数と、Weinbaum 型の H<sub>2</sub> の基底状態波動関数を用いて光イオン化の断面積、及び異方性パラメータ  $\beta$  の予備的な計算を行う。

自動イオン化の問題は、リドバルグ状態を1つとイオン化のチャンネルを1つ考えることにより、2チャンネル量子欠損理論(QDT)で見通しよく定式化できる。振動脱励起による自動イオン化の速さは、QDTによると断熱的量子欠損  $\mu(R)$  と H<sub>2</sub><sup>+</sup> の振動波動関数  $\chi_{v''}(R)$  から成る積分  $\langle \chi_{v''}(R) | \left( \frac{\cos}{\sin} \right) \mu(R) | \chi_{v'}(R) \rangle_R$  を用いて解析的に表わすことができる。このQDTによる公式は、①上記積分が  $v \neq v'$  で小さく②  $\mu(R)$  の核間距離 R 依存性が弱い場合 crude Born Oppenheimer 近似(CBO)による公式と一致する。この2つの公式、及び述以上中間に位置するいくつかの公式についてイオン化の速さを計算することにより、自動イオン化の特徴及びCBOによる公式の成立条件について検討する。

H<sub>2</sub><sup>+</sup> + e 系での解離的再結合は  $d_{\sigma}$  波と結合した  $^1\Sigma_g(1\sigma_g^2)$  2電子励起状態を経由して解離が起る。よって  $^1\Sigma_g$  状態を各核間距離毎に計算する必要があるが、今回は核間距離 2.0 a<sub>0</sub> について調べる。

### 3. 研究成果

位相のずれについては、核間距離  $R=2.0 a_0$  の  $S, P_0, P_2$  波にひきつづき<sup>(1),(2)</sup>  $P_0$  波 ( $R=1.4 a_0$ , 衝突エネルギー  $E=0.3 \sim 1.1 Ry$ ),  $P_2$  波 ( $R=1.4 a_0$ ,  $E=0.3 \sim 1.2 Ry$ ),  $d_0$  波 ( $R=2.0 a_0$ ,  $E=0.2 \sim 0.8 Ry$ ) について計算した。<sup>(6)</sup>  $d_0$  波の例を図1に示す。位相のずれの3ヶタめが停滞になるよう、63~108個の短距離型試行関数を用いた計算であり、分極の効果、及び部分波の結合の問題からみても現在最も信頼できる計算値と考えられる。2電子励起共鳴状態は、上記エネルギー領域中に  $(10u, 20g), (20u, 20g), (10u^2)$  及び2つの  $30u$  状態が見い出され、極とエネルギーを決定した。試行関数の自由度が大きい点や、 $L_2$  基底を用いる方法と異り連続状態の影響が厳密にとり込まれている点など信頼性の高いデータといえる。量子欠損については束縛状態での計算値とよい一致が得られた。光イオン化の全断面積、異方性パラメータ  $\beta$  を光の波長 736, 650, 580 Å について計算する一方、波動関数の精度との関係を調べた。<sup>(4)</sup> (光イオン化の計算は主にアズマ研にて行った) 自動イオン化の問題はイオン化の速さを意味するエネルギー幅  $\Gamma$  を  $H_2$  について計算した。振動状態の変化の大きさと  $\Gamma$  の関係は Berry の propensity rule として知られているが、この rule について系統的に調べた。また2チャンネル RQT D による公式の単純化に伴う誤差を系統的に調べることにより自動電離に於ける CBO 近似の成立条件を明らかにした。<sup>(2)(5)</sup>

図1.  $d_0$  波位相のずれ (2中心クーロン波の位相基準)

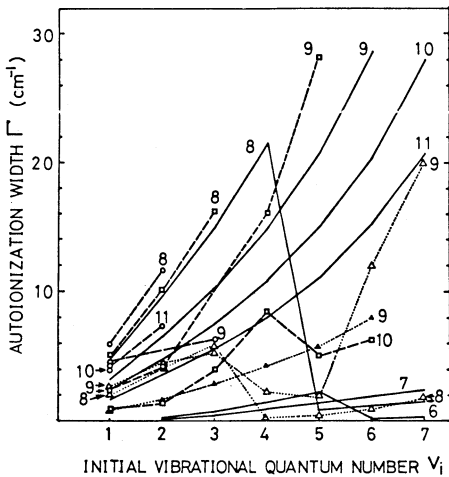
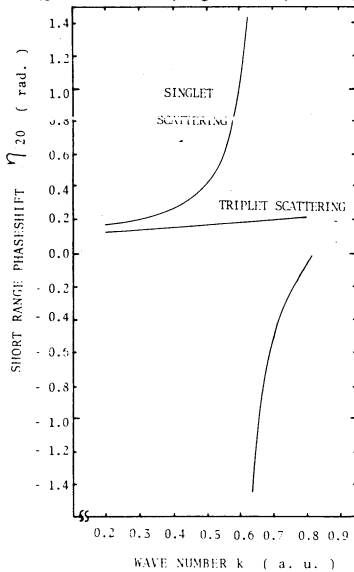


図2.  $H_2(10g, mPa)$  からの振動脱励起に伴う自動電離  
 図中の数字は主量子数  $n$ ; — 本結果,  $\blacktriangle$  Berry & Nielsen,  
 $\circ$  orth,  $\triangle$  Shaw & Berry,  $\square$  para }  $H_2$  実験, Dehmer Chupka

### 4. 発表、出版実績、または予定

- (1) 高木、中村 XI ICPEAC (1979) 京都 abstracts P 278
- (2) 高木、中村 同上 シンポジウム (Electron Molecule) 東京, invited papers P 61
- (3) 高木、中村 III ICQC (1979) 京都 abstracts 2-5-41
- (4) 市川、高木、中村 同上 2-5-18
- (5) 高木、中村 J. Chem. Phys. 投稿中
- (6) 高木、中村 Contribution from the Research Group on Atoms and Molecules, Progress Report XIII (お茶大、石黒研発行) (1980) 投稿中。

分CBO 施

蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

実 41,420

Crystal structure analysis of proteins by X-ray and refinement

許 45,600

〇坂部知平, 坂部量知子, 佐々木教祐, 神谷信夫 (名大理)

### 1. 研究目的・内容

我々の研究はX線結晶構造解析により結晶内に含まれる蛋白質をはじめすべての溶媒や溶質分子の構造を原子レベルで決定し、高い精度の情報に基づいて蛋白質の分子構造論を確立し、さらに温度変化や溶媒の組成変化等による起る蛋白質結晶構造の変化を調べることにより蛋白質の物性を明らかにすることとを目的としてゐる。

インスリンは糖尿病の特効薬であることから、その構造研究は医学的にみても重要である。インスリンの構造模型は、1969年に Hodgkin 教授を中心とした Oxfordグループの人々により行われていたブタス亜鉛インスリンの結晶構造解析の研究において得られた分解能2.8Åの多量同型置換ブーリエ図に基づいて組立てられた。その結果、それ以前に積み上げられてきた層化化学的研究結果はこの模型をもとに一応集大成された。構造と生理活性との関係については十分な情報が得られず、その後、研究成果を待たずして得られた。現在我々はブタス亜鉛インスリン結晶により蛋白質結晶構造を精密化する手法について研究しており、将来はなるべく沢山の蛋白質の結晶構造を精密化して構造を詳しく分析することによりその目的を達したと考へてゐる。

### 2. 研究方法・計算方法

これは広く行われてきた多量同型置換法による蛋白質の解析では母結晶とそれと同型を2種類以上の重原子同型置換結晶を用いて位相を決定するため、得られた構造は従って結晶間同型のくずれにより生ずる誤差の影響をまぬかれない。そこでさらに精度の高い構造を得るにはその構造と母結晶から得られた回折強度のみを用いて精密化する必要がある。精密化には種々の方法があるが、我々の最も精度の高い段階と温度因子を得るために逆空間最小二乗法を用いた。ターゲットは Rubredoxin と並んで現在のところ蛋白質結晶構造解析で最も高い分解能である1.2Å以下の反射21,000ヶ方を用いられた。ターゲットは4℃の恒温槽に設置された Higer-Watt 4軸自動回折計により測定された。今回、精密化の開始時に用いられた原子座標や等方性温度因子はそれと微分差ブーリエ合成法や或いは対角逆逆空間最小二乗法により精密化されたものである。原子数の非対称単位中に存在するインスリン2分子に由来する水素原子を除き、disordered atom を含むすべての原子と6量体の形成に必要とする亜鉛原子を含む821ヶ方原子と、それに約240ヶ方の水分子と7エン酸1分子に由来する13ヶ方原子と合計1076ヶ方原子であった。今回も等方性温度因子が30Å<sup>2</sup>以下の原子約700ヶ方に對して異方性温度因子を仮定し、9×9の707ヶ対角逆逆空間最小二乗法により精密化を進められた。インスリンや7エン酸分子に關しては model fit の707ヶ方を用いて構造を視覚化と数値化の精密化毎に行つた。それに約240ヶ方の水分子については disorder を仮定せし、精密化の初期には non-bonded energy の最小にするように精密化と数値化の7行、それから energy refinement を行つた。精密化の1ヶ方

ルは構造因子の計算とフロッグ対角近似最小二乗法による若パラメータのシフト量の計算からなる。また、10サケル毎に、7-リ工図、重かにD-7-リ工図を計算し、精密化がうまく行われたいるか否かを調べる、さらにまた、*assign* された原子座標を修正した。

#### 4. 研究成果

今回 *starting set* として用いられた各原子のパラメータは等方性温度因子を仮定して対角近似最小二乗法による精密化を行、その結果得られたものである。この *starting set* を用いて計算された信頼度因子は0.14であり、さらに水素原子を除いて計算された位相を用いて得られたD-7-リ工図上は約80%の水素原子が確認された。水素原子が確認された意味は結晶学的に見れば層目構造の精密化の方法がかなり確立されたことであり、分子生物学的に見れば層目構造の安定化や反応性と密接に関連する水素結合、疎水結合、イオン結合などと同様に水素原子の電子密度の大きさを見ることができるとである。イオン結晶の精密化には多くのむづかしい問題があるが、その中でも特にむづかしいのは結晶中に約30%含まれている水分子の位置を正しく決定することである。困難な理由としては次の点がある：水分子はイオン結晶と比較すると一般に熱振動が大きい、電子密度が小さい、水領域には親水性残基の側鎖があり、その水分子は *disorder* している場合や水分子と区別がつかない、水素原子の確認がうまくい場合は水分子は球形であり、しかも層目分子や水分子との結合に関して *geometry* がよく知られていない、また、水の占有率は水分子の占有率よりも低く、また、その位置は非常にむづかしい。そこで、今回の水素原子の確認は、この *starting set* の精度が水分子をも含めてかなり高いことを示している。

今回の精密化は等方性温度因子が30Å<sup>2</sup>以下の原子に対して異方性温度因子を仮定して949フロッグ対角近似最小二乗法により更に精密化を繰り返した結果、信頼度因子が0.11までに減少し、しかもイオン結晶した約90%の水素原子がD-7-リ工図上に平測された位置に現れた。この結晶の場合、*unit cell* の数 $21,000 \times$  フロッグ精密化すべきパラメータ数 $700 \times 9 = 378 \times 4 = 7804$  のパラメータに対して、*unit cell* の数 $2.7 \times$  である。一般に低分子結晶の場合、パラメータは5~10である。さらに精密化に使用されたデータの精度も低分子の場合に比べて非常に低い。また構成原子の温度因子もイオン結晶の場合、平均 $20 \text{Å}^2$  であることから、低分子化合物の場合に3Å<sup>2</sup>と比較すると桁々かゝるに大きい。その水分子は、むしろ最小二乗法の計算が正しく計算されたよりも前述したようにD-7-リ工図上の水素原子の現れ方が一段と良く、これは、これほどの常識をばかすに越したことはない。また水素原子は、むしろ現れやすくなる、これは、分子生物学的見地から特に意義深い。また異方性温度因子が得られたことは今後層目分子の剛体振動解析が可能になることも重要である。

#### 4. 発表・出版業績について

佐々木、坂部、坂部、日本結晶学会、1979年11月

神谷、坂部、坂部、佐々木、日本結晶学会、1979年11月

坂部、坂部、佐々木 "Structure Studies on Molecules of Biological Interest", Oxford University Press. 印刷中

分C2 施  
 実 31,506  
 許 31,540

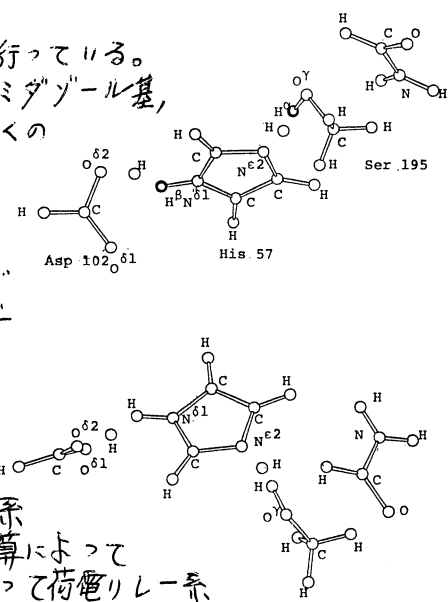
酵素反応機構及び分子間相互作用の分子軌道法的研究

Molecular Orbital Study on Enzymatic Reactions and Intermolecular Interactions

○梅山秀明(北里大薬), 中川節子(北里大薬), 工藤貴子(北里大薬)

1. 研究目的・内容

酵素反応機構の解明を目的として分子軌道計算を行っている。セリンプロテアーゼの酵素反応機構は、水酸基、イミダゾール基、カルボキシル基からなる水素結合系に関連づけて多くのX線学者、及び物理化学者、生化学者によって研究されてきた。その水素結合系の酵素反応における役割について2つの機構が提案された。その1つはヒスチジンからアスパラギン酸へのプロトン移動がセリンからヒスチジンへのプロトン移動のエネルギー障壁を下げるために重要な役割をするという荷電リレー系である。もう一つはセリンアニオン、ヒスチジンカチオン、及びアスパラギン酸アニオンのイオン化構造がセリンからヒスチジンへのプロトン移動と共に安定化される系である。この報告では後者の系が前者のそれよりも直当であることを、量子化学計算によって示す。非経験的分子軌道計算はリプスコームらによって荷電リレー系に対して実行された。しかし彼らの計算において、2つのプロトン移動のポテンシャルエネルギー地図が描かれなかった。プロトン移動のエネルギー地図は2つの機構の決着の材料となる。



2. 研究方法・計算方法

すべての量子化学計算に *ab initio* closed shell single determinant LCAO-SCF-MO法を使用した。プログラムは Gaussian 70であり、70基底以上の計算は諸熊らによって付け加えられた option を利用した。計算機は分子科学研究所の M-180 である。計算するための構造は pancreatic trypsin inhibitor (PTI) - trypsin 錯体の X線解析のデータから得られた。活性位置にあるアミノ酸残基の Ser195, His57, Asp102 に対してメタノール、イミダゾール、ギ酸で代用した。PTI の Lys(15) と Ala(16) の間のペプチド鎖に対してホルムアミドでモデル化した。Ser 195 と His 57 の間のプロトンを  $\alpha$ , His 57 と Asp 102 の間のプロトンを  $\beta$  と名づける。

3. 研究成果

図1は Ser 195, His 57, Asp 102 の3つのアミノ酸残基モデルからなる水素結合系においての  $\alpha$  と  $\beta$  のプロトン移動のポテンシャルエネルギー地図である。セリンプロテアーゼに対して、このような大規模計算によるポテンシャルエネルギー地図をまだだれも発表していない。地図の原点近くで、ポテンシャルエネルギーは最も安定である。 $\alpha$  又は  $\beta$  が移動した状態は原点より不安定であり、 $\alpha$  と  $\beta$  が移動した状態は最も不安定である。

次にPTIのモデルのホルムアミドも含んだ構造で計算した。この場合に反応機構を判定する上で大切な4点, A, B, C, Dを選んだ。現実近くの構造をA, nを中性, -をアニオン, +をカチオンとすれば, その形は [Ser(n)-His(n)-Asp(-)]となる。αだけ移動した構造をB [Ser(-)-His(+)-Asp(-)], βだけ移動した構造をC [Ser(n)-His(-)-Asp(n)], αとβが共に移動した構造をD [Ser(-)-His(n)-Asp(n)]とそれぞれ定義する。水素結合系とPTIモデルとの相互作用はA, B, C, Dの位置でそれぞれ -3.4, -5.1, -4.8 として -6.6 kcal/molだった。図2に, PTIモデルの存在する場合に, B, C, Dでのエネルギーレベルは存在しない場合に比べて11くらい低くなっていることが示されている。しかしPTIモデルが計算に含まれたとしても, 酵素反応機構の結論は変わらない。

荷電リレー構造の機構が正しければD点でのエネルギーレベルはB点でのそれよりも安定でなければならぬ。-αにおいてイオン化機構が正しければ, B点での構造がD点でのそれよりも安定でなければならぬ。その結果として, イオン化機構が妥当である。従って我々の結果は「His 57が一般塩基触媒機能を果す時にαだけ移動する」というBenderやWangの提案していた機構を指示する。

酵素の活性位置において Asp102の側鎖の Oδ2は Ser 214の側鎖と水素結合し, 同じく Asp102の Oδ1は His 57, Ala 56の1°アミド鎖と水素結合距離にある。これら3つの水素結合の影響を取り入れて計算しても結論は変わらない。

酵素は高分子であり活性位置以外にたくさんのイオン化したアミノ酸残基を含んでおり。ここでは Arg, Lys, Asp, Gluの側鎖を考慮して計算に含めた。この場合も結論は変わらない。

さらに我々はセリンプロテアーゼに類似した化学反応を見つけ計算を実行している。このタイプの仕事は酵素反応の解明に役に立つ。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 梅山 Chem. Pharm. Bull., 27, 3180 (1979)
- 中川, 梅山, 工藤 Chem. Pharm. Bull., in press (1980)
- 梅山, 中川 Chem. Pharm. Bull., in press (1980)
- 梅山 Chem. Pharm. Bull., in press (1980)
- 梅山 Chem. Pharm. Bull., in press (1980)
- 梅山, 中川, 野本 Chem. Pharm. Bull., submitted (1980)
- 梅山, 中川, 工藤 分子構造討論会, 発表予定 (1980)

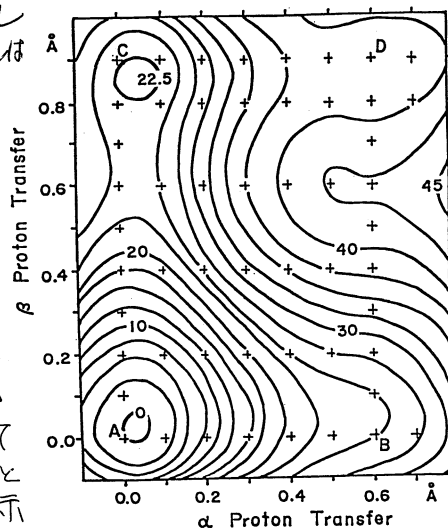


図1.

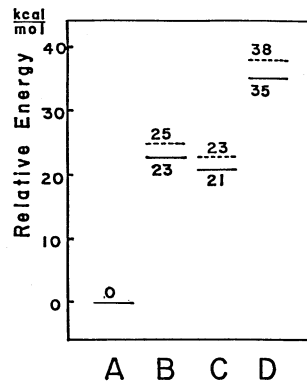


図2. Position

分CB3 施  
分BF1 協後  
案 22,078  
許 42,560

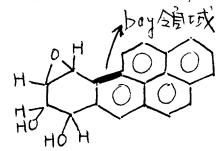
生体高分子の電子状態とコンホメーションの関連についての研究 I.  
芳香族炭化水素ダイオールエポキシドの電子状態と発癌性  
Study on the relation between the electronic structures and the conformations of  
dipolymers. I. Electronic structures and carcinogenicities of aromatic hydrocarbon dipolymers

今村 詮 (滋医大), 幸田 光恵 (滋医大), 大下 用秀 (広大理)

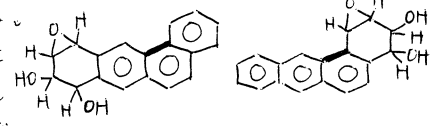
### 1. 研究目的・内容

生体内の現象の多くは、生体高分子と小分子との相互作用によっておこされる。すなわち、核酸や蛋白質などの生体高分子が、小分子と相互作用し、電子状態が変化する、その結果コンホメーションが変化する。このような変化するためには、われわれは生体高分子の研究と並行して、生体内の現象に関連する小分子の電子状態の研究と並行しておこなっている。この一連の研究の第一として、多環芳香族炭化水素の電子状態と研究し、その発癌性との関連を明らかにする。その結果を報告する。

近年、発癌性のある多環芳香族炭化水素は、ダイオールエポキシドに変化して作用するという考え方が有力に行われている。これらの分子が発癌性を示す条件として、その中のbay領域と呼ばれる位置の存在が必須であると示された(右図参照)。  
すなわち、bay領域が存在すると、その位置と隣りのベンゼン環はダイオールエポキシドができて、発癌性が高くと出張するものがある。事実、同一ベンズエポキシドラセンでも、ダイオールエポキシドの位置による発癌性が全く異なることが知られている。



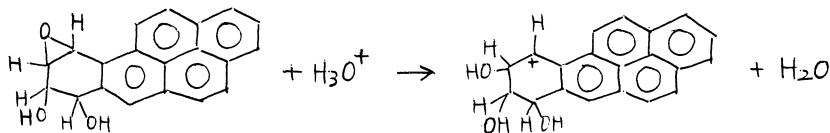
これらの結果は、多環芳香族炭化水素ダイオールエポキシドの発癌性は、bay領域と分子の電子状態と密接な関係があると考えられる。さういふに、観察ど、この関係を明らかにするための研究も、多くの人達によって進められている。われわれも、電子状態と発癌性の関係を明らかにするために分子軌道法を用いて研究をおこなった。



### 2. 研究方法・計算方法

多環芳香族炭化水素ダイオールエポキシドは、核酸、とくにグアニンの位置の(アミ)基と結合することが知られている。しかし、このダイオールエポキシドが、どのように変化して発癌を引き起こすかは、よくわかっていない。そこで、以前にわれわれは、 $S_N1$ 型反応機構と、 $S_N2$ 型反応機構を分子軌道法で研究し、 $S_N1$ 型反応機構の方が、発癌性によりよく相関することを見いだした。したがって、以下の議論は、 $S_N1$ 型反応機構についておこなう。

いま、ベンズエポキシドを例にとりこの $S_N1$ 型反応機構を示すと、下を示すように、



カルボニウムカチオン生成によるエネルギー変化によるこの反応の進行の難易を知ることができ。したがって、(1)式で与えられる $\Delta E$ の大小がわかれば、カルボニウムカチオンの生成のしやすさがわかることになる。



$$\Delta E = E(\text{テトラールエポキシドのカチオン}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{テトラールエポキシド}) - E(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (1)$$

こゝに  $E(\dots)$  は、括弧内に書かれた分子の全エネルギー - エネギをいふ。

$\gamma = 2$  の  $\Delta E$  を計算し、 $\gamma$  の化合物の毒性と比較するために、括弧内の分子の全エネルギーを計算しなくてはならない。このために、これらの分子の Geometry を決める必要がある。この Geometry は、CNDO/2法の近似を用いて、エネルギー配法による計算した。すなわち、不特定なカチオン分子の Geometry を決定するにはこの方法が有効である。なお、この Geometry は、かつたりにテトラールエポキシドについて求め、 $\gamma = 1$  は必ずしも  $\beta = 2$  の環状構造で、 $\gamma = 2$  の多環芳香族炭化水素の Geometry を決定した。同様にして  $\text{H}_2\text{O}$ 、および  $\text{H}_3\text{O}^+$  の Geometry も決定した。

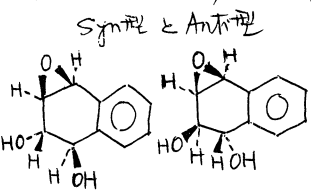
### 3 研究結果

bay領域の存在の有無による反応性の相違、および分子の大きさの効果を見るために、一連の多環芳香族炭化水素について計算を行った。その結果を表1に示す。この表でかつたりに  $\beta$  から  $\alpha$  へカチオンまで  $\Delta E$  の増大を見ると、分子が大きくなるにつれて、徐々に  $\Delta E$  は減小する傾向がある。すなわち、分子が大きくなるにつれて、反応性は少

表1 多環芳香族炭化水素の  $\Delta E$

	$\Delta E$ (kcal/mol)	
	Syn型	Anti型
ナフタリン	36.0	33.7
アントラセン	29.0	27.6
ピラセン	22.4	21.1
ペンタセン	17.5	16.2
ヘキサセン	14.1	—
フェナントレン	16.6	14.6
クリセン	15.5	13.6
ベンズ[ <i>a</i> ]ピレン(1)	23.1	21.2
ベンズ[ <i>a</i> ]ピレン(2)	7.6	—
ベンゾ[ <i>a</i> ]ピレン	1.0	-0.95

いづつ増加していくことを示している。つまり、bay領域の存在の効果を見るために、フェナントレンとアトロセンを比較してみよう。この2つの分子は、大きさは同じであるが、前者は bay領域を有するのに対して、後者は bay領域がない。この2つの分子の  $\Delta E$  を比較すると、前者の値は後者の値より小さく、bay領域が  $\Delta E$  の減少、すなわち反応性の増加に大きく寄与していることがわかる。さらに興味深いのは、ベンズ[*a*]ピレン誘導体で、101 テトラールエポキシドでも、bay領域に隣接しているベンゼン環にテトラールエポキシドがつけられている分子 - ベンズ[*a*]ピレン(2) の方が、後者の  $\Delta E$  が小さく反応性が増加することを示しているのに対して、bay領域に隣接していないベンゼン環に付いたときは、 $\Delta E$  はあまり小さくならない。



ベンゾ[*a*]ピレンの  $\Delta E$  は極めて小さく、また Anti型のものが Syn型より小さい。この計算結果は、発癌実験の結果とよく対応している。またベンズ[*a*]ピレンの  $\Delta E$  がかなり小さく、かつたりにクリセン、フェナントレンの場合に  $\Delta E$  が増加しているが、この結果も発癌実験の結果とよく一致している。結局、このテトラールエポキシドの反応性は bay領域の存在による増大と増強され、また分子の大きさによる増強される。したがって、ベンゾ[*a*]ピレンは、この二つの効果が非常にうまく組み合わさるため、強い発癌性を示すようになる、と考えることもできよう。

### 4. 発表・出版実績予定

- 今村 日本癌学会 54年9月(東京)
- 今村, 幸田, 加藤 日本癌学会 55年4月(大阪)
- 今村, 幸田, 加藤 GANN 投稿予定

分CB7 施

CI法によるポテンシャル面の計算および反応経路の計算

実 51,173  
評 56,620

Calculations of Potential Surfaces by the CI Method and Calculations of Reactions Paths.

○ 留野高之(阪大基礎工), 山口 兆(阪大基礎工), 榎下 聡(阪大基礎工)

永瀬 茂(阪大基礎工)

### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトは、当研究所研究室で行っている酸素原子(O)およびニトレン(NH)とオレフィンの反応に関する電子的機構および反応動力学的挙動を解明することを第一の目的としている。また、これらの反応に関する他の研究室からの実験結果を合わせて研究し、その量子化学的解明に寄与することを第二の目的としている。さらに、 $O_2$ とオレフィンの反応を上記反応と類似性を有するので、あわせて研究する。O, NHおよび $O_2$ は、いわゆる不安定中間体と称される活性分子種に属しており、その反応性の解明は、これらの活性分子種の電子状態の詳細な解明を前提としている。従って、本研究は、まず不安定中間体および活性分子種の電子状態の特性を把握すること、当面の目的とする。その為、これらの分子種の電子状態の計算法として有効なCI法を検討し、それを用いて、電子スเปクトルを計算する。その後、CI法を用いて上記反応のポテンシャル曲面を解明する。さらに、それに基づき、反応動力学的研究を開始する予定である。

### 2. 研究方法・計算方法

分子軌道(MO)法およびCI法に基づく理論化学の手法を用いて上記反応を理論的に研究する。MO計算では、各状態に最も適切なHartree-Fock(HF)解を求め、その電子状態を研究する。実際の計算では、諸態、加藤氏に于きIMS-ab-initio program package を使用して、非経験的にMOおよびエネルギーを算出した。CI計算においては、まず各状態に最も適切な自然軌道(NO)を近似的に上記のHF解より決定し、これを用いてNO-CI計算を行い、励起エネルギーを決定する。CI計算では若田氏に于きIMS Multireference(MR) CI program を使用した。このprogramは不安定分子種の基底および励起状態を統一的に考察する目的で作られており、特に1の研究目的には必要不可欠であることがわかっており。

### 3. 研究成果

(i) まず、ab-initio HF法の適用限界を調べる目的で、HMODの8種類のdiradical状態をunrestricted HF(UHF)4-31G法で計算した。予想通り、UHF法は、これらのdiradical状態を定性的に正しく表現しており、restricted HF(RHF)法と比較して、大変良い結果を与えることが判明した。また、UHF法により計算した励起エネルギーは&VB法によるそれと定性的に一致した。その結果はUHF法の適用性を評価するのに重要と判断し、JCPに投稿し、すでに印刷されている。

(ii) (i)の段階でUHF法が定性的に正しい結果を与えることが判明したので、UHF-MOより求めたエネルギーgradientを用いて、 $CH_2CH_2O$  diradical中間体の幾何構造を決定した。この分子はエチレンオキサイドのC-O結合解離およびエチレンハ

のO原子の付加反応に關係して重要な中間体であり、詳細な研究が望まれていた。特に三重項O原子とエチレンの付加反応の機構については、Scheer-KleinとCvetanovicが相異なる見解を提出しており、理論的計算による判定が必要とされていた。今回の計算では、後者の説が正しいことが証明された。よって、Chem. Phys. Lett. に投稿し、すでに印刷されている。

(iii) (i), (ii)の段階でHF法は定性的議論に有効であることが証明されたが、定量的議論には不十分であることも判明した。従つて次にpost HF法としてのCI法の検討を行った。その為に、まず最近問題になっているCH<sub>2</sub>O分子を選択し、(i), (ii)の処理をした後、UHF-NOを求めた。さらにUHF-NOを用いたMR CI計算(UHF-NO CI)を行い、UHFの結果を検討した。UHF-NO CI計算の結果は、UHF法の定性的信頼性を証明すると共に、GUB-CI法との類似性をも示した。従つてUHF-NO CI法は不安定分子の計算法として、GUB-CI法と同様に有効であることが証明された。よって Chem. Phys. Lett. に投稿し、すでに受理されている。

(iv) full MR-CI法は原理的には、いかなる分子にも適用可能ではあるけれども、実際の応用においては、比較的小さな分子に限られている。そこで" Limited (L) MR CI法に替つて、full MR-CIの結果を extrapolate すること、およびL-MR-CIの信頼性を check することを検討した。この為に、L-MR-CI法で使用する振動数 $\omega$ と変動させ、電子相関エネルギーの $\gamma$ 依存性を検討した。この問題は理論的に各種の問題と関連しており、現在投稿準備中である。

#### 4. 発表、予定

山口、萩下、笛野 J. Chem. Phys. 71, 2321 (1979).

山口、萩下、笛野、加藤、諸経 Chem. Phys. Lett. 70, 27 (1980)

山口、萩下、笛野、加藤、諸経、岩田 Chem. Phys. Lett. in press (1980).

山口、岩田 投稿予定

分CC2 施  
BFO 協後  
実 29,554  
許 39,140

分子系の電子相関のクラスター展開法による研究

Electron Correlations in Molecules by the Cluster Expansion Theory

○中辻 博(京大工), 太田勝久(京大工), 早川俊昭(京大工), 諫田克哉(京大工),  
牛尾二郎(京大工)

1. 研究目的・内容

波動関数のクラスター展開法は、電子相関を研究するうえで有効な方法である。SAC (Symmetry-adapted-cluster)法はこれを開殻系も含む任意の状態に一様化したものである。とくに、その one-electron limit は orbital theory の拡張にあたり、これを pseudo-orbital theory と呼ぶ。SAC-CI theory は、SAC theory の補空間内厳密に励起状態の基底にする、こゝる事を用いて励起状態の電子相関を求める理論である。本課題では、①これらの理論を實際に適用し、理論的にも予想されることおりの良好な波動関数を得られることを確認すること、②さらに定着化したこゝる pseudo-orbital 法による CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub> radical の分子構造と振. 定数を求めることを目的とした。

2. 研究方法・計算手法

SAC 法、SAC-CI 法の形態とともに、その解法の形態についても興味ある差異が見られ、それぞれについて変分的方法と非変分的方法とを採用した。詳細は出版の境に未だ論文にあるのを省略する。pseudo-orbital theory は、1 回の対角化を済む。

3. 研究成果

まず、基底状態と励起状態の電子相関を SAC 法と SAC-CI 法で求めた結果について示れる。またこの理論が非常に高次の CI の結果を格段に少ない変数の数でありながら殆んど

Table 1. Vertical Excitation Energies of Water (eV)

Excitation State	Winter <sup>a</sup> Goddard Bobrowicz CI	Buenker <sup>b</sup> Peyerimhoff CI	Yeager <sup>c</sup> McKoy Segal EOM	SAC-CI		Exptl. <sup>a</sup>	
				SAC-CI-V <sup>d</sup> (変分法)	SAC-CI-NV <sup>d</sup> (非変分法)		
1b <sub>1</sub> + 3s <sub>a1</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	7.61	7.30	7.22	6.97	7.24	7.4, 7.49
1b <sub>1</sub> + 3p <sub>y</sub> b <sub>2</sub>	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	9.46	9.20	9.02	8.85	9.18	9.1
1b <sub>1</sub> + 3p <sub>z</sub> a <sub>1</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	10.06	9.90	9.48	9.54	9.90	10.0
1b <sub>1</sub> + 3p <sub>x</sub> b <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	10.16	10.32	9.61	9.58	9.95	10.17
1b <sub>1</sub> + 3b <sub>2</sub> (CH*)	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>				12.04	12.40	
1b <sub>1</sub> + 6a <sub>1</sub> (CH*)	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>				12.09	12.46	
3a <sub>1</sub> + 3s <sub>a1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	9.82	9.80	9.54	8.99	9.35	9.67, 9.7
3a <sub>1</sub> + 3p <sub>y</sub> b <sub>2</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	11.47	11.21		10.82	11.23	
3a <sub>1</sub> + 3p <sub>x</sub> b <sub>1</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	11.92	11.72		11.30	11.72	(11.91)
3a <sub>1</sub> + 3p <sub>z</sub> a <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	12.08			11.43	11.88	

<sup>a</sup> N.W. Winter, W.A. Goddard and F.W. Bobrowicz, J. Chem. Phys. 62, 4325 (1975).  
<sup>b</sup> R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Letters 29, 253 (1974).  
<sup>c</sup> D. Yeager, V. McKoy and G.A. Segal, J. Chem. Phys. 61, 755 (1974).  
<sup>d</sup> Relative to the SAC-V energy for the ground state, -76.142755 au.  
 Dimensions for the SAC-CI calc.: 370(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), 254(<sup>1</sup>A<sub>2</sub>), 274(<sup>1</sup>B<sub>1</sub>), 326(<sup>1</sup>B<sub>2</sub>).

現すること成、基底状態と励起状態の双方について確かめられた。その結果は文献<sup>1)</sup>に示してある。表1には、H<sub>2</sub>Oの励起エネルギーの結果を示した。基底はDunningのCGTOであり、3s, 3pのRydberg AOを加えた。SAC-CI法の結果は実験値とも、large-scale CIの結果ともよく対応していること成分る。ちなみにSAC-CI法における変数の数は表の脚注に示したとおりである。

つぎに、pseudo-orbital theoryをCH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>ラジカルの分子構造とhfs結合定数に適用した結果を記す。これらの系列のラジカルについては、GordyらによるESRの研究があり、hfs定数の実験値より不対電子のs-characterを求め、その値からこれらのラジカルのout-of-plane angle  $\phi$ を推定している。その結果は表2に示したとおり、 $\phi(\text{CH}_3) = 0^\circ$ ,  $\phi(\text{SiH}_3) = 15.1^\circ$ ,  $\phi(\text{GeH}_3) = 13.1^\circ$ であり、SiH<sub>3</sub>とGeH<sub>3</sub>の間で異常が認められる。他方、ESF理論などによれば、 $\phi$ の変化は、 $\phi(\text{CH}_3) < \phi(\text{SiH}_3) \approx \phi(\text{GeH}_3)$ と予想される。本研究では、さらに種々の開殻の原子・分子で比較的材料のスピン密度を算出すること成分、<sup>5)</sup> pseudo-orbital theoryを用いて、分子構造とhfs定数を研究した。さらに分子振動の効果についても研究した。計算に用いた基底はHuzinaga-Dunningによるdouble  $\sigma$ クラスのCGTOであり、変角振動の波動関数は一次元断熱ポテンシャル上で調和振動子を用いることにより変分的に決定した。計算結果は表2に示したとおりである。断熱的な分子構造の計算結果は、SiH<sub>3</sub>とGeH<sub>3</sub>ではほぼ等しく、とくに大きな異常は認められない。また、これらの分子の反転障壁は約3 kcal/molと小さく、分子振動の効果成重要であると予想される。実際その効果は分子構造にもhfs定数にも大きく、とくに分子構造についてはGordyらの結果をsupportする方向に変化していること成注目される。hfs定数については、電子相関などの効果も大切だと想像され、検討する予定である。

Table 2. Structure and hfsc of AH<sub>3</sub> radicals.

AH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiH <sub>3</sub>	GeH <sub>3</sub>
opt. geom. r (Å)	(1.079)	1.472	1.515
$\phi$ (Deg)	0	16.1	15.9
hfsc A (Gauss)	39.4	-173.8	-42.7
H (Gauss)	-26.5	-10.1	-0.01
inversion varrier (Kcal/mol)	0.0	3.0	2.9
ave. geom. $\phi$ (Deg)	0.0	14.0	13.5
ave. hfsc A (Gauss)	48.9	-158.6	-38.3
H (Gauss)	-24.9	-15.4	-4.5
Exptl. geom. <sup>a)</sup> r (Å)	1.079	1.48 (SiH <sub>4</sub> )	1.53 (GeH <sub>4</sub> )
$\phi$ (Deg)	0.0	15.1	13.1
Exptl. hfsc <sup>a)</sup> A (Gauss)	38.3	190 (Xe)	75+3 (Xe)
H (Gauss)	23.0	8.1+0.5 (Kr)	15+2 (Kr)

a) W. Gordy et.al. J. Chem. Phys. 45 1751 (1966), Phys. Rev. 176 443 (1968).

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 中辻, Chem. Phys. Letters, 67, 329, 334 (1979).
- 2) 中辻, Symposium on Many-Body Theoretical Approaches to Electron Correlation in Molecules, 1979年10月, 神戸.
- 3) 中辻・干尾, 第3回量子化学国際会議, 1979年11月, 京都
- 4) 太田・前田・中辻・米沢, 分子構造総合討論会, 1980年10月, 福岡.
- 5) 太田・中辻・米沢, J. Chem. Phys. to be published.

分CD1 施  
 実 27.091  
 許 26.980

分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象および構造の研究

Transport Phenomena and Structures of Molten Salts Studied by Molecular Dynamics Simulation

○岡田 勲(東工大総合理工), 高木 隆三(東工大総合理工), 三上 益弘(東工大総合理工), 古金谷 博(東工大総合理工), 竹内 誠(東工大総合理工)

1. 研究目的・内容 液体の諸物性の研究は固体あるいは気体のそれと比較して理論面において特に遅れている。液体の理論的取扱いが困難な主な理由の一つは多体問題を取扱わねばならないことにあるが、その困難さを回避する一つの手段として1950年代の後半に計算機シミュレーションという方法が考え出され、Monte Carlo法(MC法)とMolecular Dynamics法(MD法)による研究が行われてきた。1960年代は主として液体アルゴンに代表されるいわゆる単純液体について行われ大きな成果を収めてきた。液体アルゴンに次いで単純な液体系は溶融アルカリハライドに代表されるイオン性融体であり、計算機の進歩により1970年代に入ってこの系にも応用されるようになった。我が国においては溶融塩のシミュレーションに注目する人は少なかったが、我々は1973年から我が国においては初めて溶融塩のMD法を開始した。この研究を通じて溶融塩の主として構造と拡散や電気伝導などの輸送現象の関係を明らかにしていくことを目的としている。分子研の計算機を使用する以前は主として東大の計算機センターの計算機を使用していたがMD法のような長時間ジョブを必要とする計算には極めて不便で研究の能率は悪かった。

2. 計算方法 MD法はイオン間に有効二体ポテンシャル(effective pair potential)を仮定し、数百個の適当な粒子数を選り、密度の実験値から求めた一辺の長さを有する基本セルと称する立方体の中に適当に配置する。その基本セルの周囲を基本セルと同じ配置をもったセル(レプリカ)が無限に取り囲む。基本セル内のイオン*i*の時間*t*における座標を $\vec{r}_i(t)$ と書くと、Newtonの力学のオラズ法則から差分近似により次の式が導かれる。

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \sum_j \vec{F}_{ij}(t) / m_i \quad \dots \dots (1)$$

ここで $\vec{F}_{ij}(t)$ は粒子*j*から*i*に及ぼす力であり*m<sub>i</sub>*は質量を表わす。 $\Delta t$ はアルカリハライドの場合 $10^{-15}$ の程度とする。(1)式から*i*の時間*t*および*t*における位置と、時間*t*における*i*に及ぼす力を求めれば、次の時間*t*+ $\Delta t$ における位置を求めることができる。この操作を基本セル中のすべてのイオンについて次々に行っていけば、これより基本セル中の粒子の動きを知ることができる。イオンが基本セルから飛び出せば、その隣のイオン(ゴースト)が隣のレプリカから入り込むので粒子密度一定の条件は常に保たれる。イオンの配置が平衡状態に達した後に諸量を求める。(1)式における力は $\vec{F}_{ij} = -\text{grad} U_{ij}$ から求める。

ここで $U_{ij}$ は有効二体ポテンシャルである。二体ポテンシャルとしては(2)式で表わされる

$$U_{ij} = Z_i Z_j e^2 / r + A_{ij} b \exp \{ (r_i + r_j - r) / \rho \} - c_{ij} / r^6 - d_{ij} / r^8 \quad \dots \dots (2)$$

Born-Mayer-Huggins型のポテンシャルを用いた。ここで*Z*は電荷数、*e*は単位電荷、*A*はPauling factor,  $\rho$ はsoftness parameter,  $r^0$ はイオンの半径に対応する長さである。*C*はdipole-dipole相互作用の係数、*d*はdipole-quadrupole相互作用の係数である。*b*,  $\rho$ ,  $r^0$ , *C*, *d*のパラメータは結晶について求められているものを用いた。(2)式のクーロン項は長距離にわたって収束しないのでEwaldの方法という特殊な方法を用いて計算を行った。これに計算の大半を要することがイオン性融体のMDの困難な点である。

3 研究成果 次の3つの項目について成果が得られたので項目別に記す。

(a) LiCl-RbCl 混合塩系における Chemla 効果の解釈。

共通陰イオンを有する電荷対称の二元系(熔融塩)たとえばLiCl-RbClにおいて、この二つの陽イオンの内部移動度(陰イオンを基準とする)の相対的な大きさは温度および濃度の関数であり、ある条件下ではイオン半径、質量ともに大きいRb<sup>+</sup>イオンの方がLi<sup>+</sup>イオンより大きくなること知られている(Chemla (シエムラ)効果)。この現象は20年以前に見出されていたがその十分な解釈はなされていなかった。我々はMD法によりこの現象を再現できることを確かめ、その機構を説明することができた。電導度やイオンの移動度をMD法で求めるには極めて時間を要するので、我々はイオンの移動度は隣接する陽イオンと陰イオンの離れる速さと密接な関係があるという仮定をした。異符号間の二体分布関数 $\rho_{21}$ の二度目に2を切る点(R)内に含まれる隣接イオンの平均距離が、 $R_2$ まで離れて行く平均速度をself-exchange velocity (SEV)と定義し、このSEVをもって隣接する陽イオンと陰イオンの離れる速さとした。このSEVと移動度の実験値との間には図1に示すとおりよい直線関係があることが分った。そこで(Li-Rb)Cl (50-50モル%)のLi<sup>+</sup>およびRb<sup>+</sup>と、比較の為に単一塩LiCl, RbClの1100KにおけるSEVを求めた。それを表1に示す。この表から分子と取り、SEVの順序はRb<sup>+</sup>(単一塩) < Li<sup>+</sup>(混合塩) < Rb<sup>+</sup>(混合塩) < Li<sup>+</sup>(単一塩)となり50-50モル%の混合塩においてRb<sup>+</sup>の方がLi<sup>+</sup>より速いことが再現された。

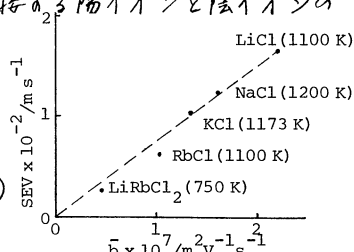


Fig. 1 SEV vs. internal mobility

この原因は次のように考えられる。LiClではLi<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>の二体ポテンシャルの谷は深く二つの陰イオンが近くにあるためLi<sup>+</sup>は一つのCl<sup>-</sup>から他のCl<sup>-</sup>に"表面"を伝って容易に移ることができると大きなRb<sup>+</sup>の共有する混合塩ではCl<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>間の距離が大きくなるために容易に移れなくなる。一方Rb<sup>+</sup>についていえばLi<sup>+</sup>の混ざった混合塩では自由空間の体積は少なくなるが、活発なLi<sup>+</sup>の運動に引きずられてCl<sup>-</sup>の運動が活発になるので単一塩中よりもRb<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>のSEVが大きくなる。このために混合塩中でLi<sup>+</sup>とRb<sup>+</sup>の移動度の逆転が起ると思われる。

Table 1 SEV (m/s)

Salt	Li <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>
LiCl	165	---
RbCl	---	63.2
LiRbCl <sub>2</sub>	66.1	100

(b) イオン性融体の電解伝導率(以前に比電導率といわれた)の温度の関数としての極大。

熔融TlClに対して電解伝導率は温度に対して極大値を有するが自己拡散係数には極大が見出されないことが知られている。(SEV/モル体積)がこれに対応するので、TlClについてこの値と自己拡散係数をMD法で求めた。その結果を図2に示す。図で分子のように電解伝導率の極大が再現されたがその理由は次のように考えられる。温度が上昇し体積が増大するとオニ近接イオン(同符号イオン)との距離が増大するためオニ近接イオンがより強く引きつけられて離れにくくなり、SEVはあまり大きくならないためである。

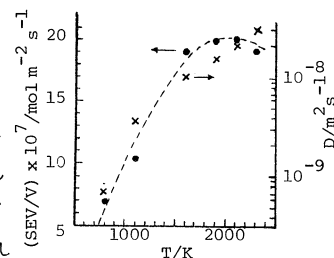


Fig. 2 SEV/V and dif. coeff.

(c) 高圧下での熔融KClのMD。 紙面の都合で詳細は略すが高圧下で諸物性値を求めた。

4 発表

3(a)に関して、岡田、高木、河村 日化才41春季年会 1980年4月大阪、岡田、高木、河村、Z. Naturforsch., 35a, (1980) in press; 3(b)に関して、岡田、高木、古金谷、電気化学協会才47大会 1980年4月横浜; 3(c)に関して 高木、岡田、河村 日化才41春季年会 1980年4月大阪

分CD2 施  
 実 27,838  
 許 28,500

遷移金属錯体の電子状態に関する分子軌道研究

A Molecular Orbital Study on Electronic Structure of Transition Metal Complexes.

○ 榎 茂 好 (熊本大工)

1. 研究の目的、内容;  $N_2$ ,  $CO_2$  などの配位能力の小さい分子も遷移金属錯体を形成する事が知られている。これらの錯体は、不活性な  $N_2$ ,  $CO_2$  などと錯体形成により活性化し、 $N_2$  固定,  $CO_2$  固定に利用すると言う観点から、又、不活性分子の配位結合に関する分子科学見地から興味を持たれている。しかし、これらの錯体の構造, 配位結合性, 電子状態などについて、十分な研究が行われておらず、MO 研究が待たれている。本研究では、その第一歩として、 $M(PH_3)_2(CO_2)$ , ( $M = Ni(0), Cu(I)$ ) について、*ab-initio* LCAO-SCF-MO 研究を行なう。(i)  $CO_2$  は、図1に示す side-on 配位, C-配位, end-on 配位などの配位形態をとるか。(ii) side-on 配位の  $Ni(PCy_3)_2(CO_2)$  ( $Cy = C_6H_{11}$ ) については、 $CO_2$  配位子は著るしく歪んでいるが、その driving force は何か。(iii)  $CO_2$  の配位結合は、Dewar-Chatt-Duncanson モデルの  $\pi$ - $\pi$  供与,  $\pi$ - $\pi$  逆供与相互作用のいずれの寄与が大きいか、を検討した。

2. 研究方法、計算方法 *ab-initio* LCAO-SCF-MO 法を用いた。

MO 計算には、主に Gauss-70, HONDD から構成される IMS-Program Package を使用した。使用した Basis set は次の通りである。H 原子は  $6-31G$ 、二周期原子については、Pople の  $4-31G$  Basis set をそのまま用いた。Ni & Cu 原子については、Roos-Veillard-Vinot の (12S, 6P, 4d) Basis set から、最も diffuse な 2 つの S 軌道, 1 つの P, d 軌道を取り除き、S, d 軌道には exponent 0.2 の diffuse な軌道と、P 軌道には exponent 0.25 の diffuse な軌道とを加えて得られた (11S, 6P, 4d) Basis set と (4S, 3P, 2d) に Contract した Basis set を用いた。なお Contract は、exponent の減少する順に (6, 2, 2, 1 / 4, 2, 1 / 4, 1) のように行なった。配位結合性の検討は、従来、Mulliken Population で行なわれていたが、電荷分布から見た場合、間接的議論しかできない。本研究では、北浦-諸熊のエネルギー分割法により、各種の相互作用のエネルギーの寄与を知り、配位結合の詳細を検討を行なった。

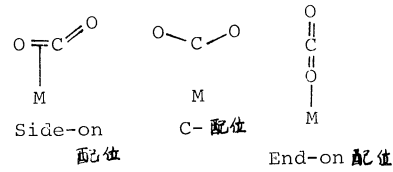


図1  $CO_2$  の3種の配位形態

3. 研究成果 3.1 配位形態と配位結合性

図1に示した3種の配位形態について MO 計算を行なう。結果を表1に示した。(Side-on 配位の  $Ni(PH_3)_2(CO_2)$  では  $CO_2$  が歪んでいる事が知られている。後述するように  $\angle OCO = 138^\circ$  で最も安定となる。表1の結果は  $139^\circ$  に対するもの)。Ni(0)錯体では、side-on 配位が最も安定で、C 配位, end-on 配位は可能

表1 3種の配位形態における  $M(PH_3)_2(CO_2)$  ( $M = Ni(0), Cu(I)$ ) の Interaction energy (INT) と Binding energy (BE)<sup>a)</sup>

	$Ni(PH_3)_2(CO_2)$		$Cu(PH_3)_2(CO_2)^+$			
	side-on <sup>b)</sup>	C 配位 end-on	side-on <sup>b)</sup>	C 配位 end-on		
INT	-61	4	-3	23	27	-18
BE	-27	5	1	57	28	-14

Kcal/mol 単位。a)  $INT = E_t(M(PH_3)_2(CO_2)) - E_t(M(PH_3)_2) - E_t(distorted CO_2)$   
 b)  $BE = E_t(M(PH_3)_2(CO_2)) - E_t(M(PH_3)_2) - E_t(4g, structure CO_2)$ ,  $\angle OCO = 139^\circ$



とは思えない。Cu(I)錯体では、end-on配位は安定であるが、他の2つの配位形態は非常に不安定である。エネルギー分割を行なひ、Ni(0)錯体ではside-on配位が、Cu(I)錯体ではend-on配位が安定となる理由を検討した。表2でside-on配位とend-on配位を比較すると、前者では交換反撥(EX)による不安定化が大きいが、静電相互作用(ES)、逆供与相互作用(BCTPLX)による安定化も大きい。side-on配位のNi(0)錯体とCu(I)錯体を比較すると、前者ではEXによる不安定化は大きい。ES、BCTPLXによる安定化も大きい。表

表2 M(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の相互作用に関するエネルギー分割 (Kcal/mol)

	Ni(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )			Cu(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	
	Side-on	Side-on	end-on	Side-on	End-on
	(0°)	(139°)		(139°)	
INT	15	-61	-3	23	-18
ES	-71	-76	-14	-31	-22
EX	148	131	24	105	20
FCTPLX	-12	-16	-4	-13	-4
BCTPLX	-41	-70	-7	-35	-8
R	-9	-30	-4	-3	-3

3に示した Mulliken Population も side-on配位のCu(I)錯体に比べNi(0)錯体では、CO<sub>2</sub>配位により、Niのd orbital populationが著るしく減少し、CO<sub>2</sub>のelectron Populationが著るしく増加して

表3 M(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)の Mulliken Population Analysisの結果

	Ni(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )				Cu(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>			
	M	a) fragment		end-on	fragment	a) fragment		end-on
		Side-on	C配位			Side-on	C-配位	
M	27.75	27.43	27.73	27.70	28.16	28.22	28.25	28.15
3d	9.71	9.12	9.63	9.64	9.93	9.82	9.95	9.91
CO <sub>2</sub>	22.00	22.69	22.13	22.02	22.00	22.08	21.96	21.98

あり、Side-on配位のNi(0)錯体ではCu(I)錯体に比べ逆供与相互作用の大きい事を示している。end-on配位ではEXによる不安定化も小さいが、供与相互作用(FCTPLX)、BCTPLXによる安定化も小さい。表3の

Mulliken Populationも、end-on配位では配位により余り変化してゐず、FCTPLX、BCTPLXの小さい事に対応している。従つて、EXによる不安定化の大きいSide-on配位では、BCTPLX、ESによる安定化が必要であり、Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のようにd電子のエネルギー準位も高く、振がりも大きい場合は、BCTPLX並に、Niの電子雲とCO<sub>2</sub>の核との静電相互作用が大きくなり、side-on配位が安定となるが、Cu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>ではCu(I)の正電荷によりd電子のエネルギー準位も安定で、振がりも小さく、Side-on配位の安定にならなひ。一方、FCTPLX、BCTPLXの小さいend-on配位では、ESによる安定化が必要であるが、この構造では電子雲-核の静電相互作用が小さい為、Cu(I)のように中心金属が正電荷を持つ場合に点電荷静電相互作用が安定となり、end-on配位が可能となる。

3.2 Side-on配位 Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)におけるCO<sub>2</sub>配

位子の歪み: 表2に示した様に、∠OCO = 0°に比べ∠OCO = 139°を安定化する最大の相互作用はBCTPLXである。図2に示した様に、∠OCOの減少により、CO<sub>2</sub>のelectron Populationが増加し、Ni atomic Population, Niの3d orbital Populationは減少し、逆供与相互作用が歪みの増大と共に増大してゐる。従つて、CO<sub>2</sub>の歪みが増大すると、その元軌道エネルギーが安定化し、その結果、逆供与相互作用が強くなり、歪みが構造が安定化するものと思われる。

4. 発表: 柳, 北浦, 諸熊, 錯塩討論会, 54年10月淡松, 北浦, 柳, 諸熊, 錯塩討論会, 54年10月淡松, 北浦, 柳, 諸熊, ICQC, 54年10月京都, 出版; 柳, 北浦, 諸熊, Inorg. Chem., 投稿予定, 北浦, 柳, 諸熊, Inorg. Chem., 投稿中.

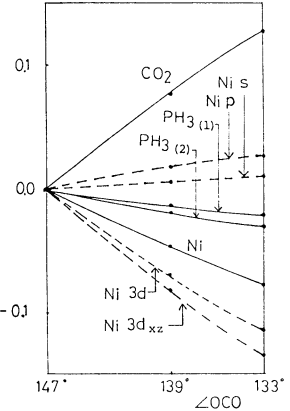


図2 Side-on配位 Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>におけるCO<sub>2</sub>の歪みによるMulliken Populationの変化

○山寺秀雄(名大理), 高井治樹(名大理)

## 1. 研究目的・内容

遷移金属化合物は一般に単核または多核の遷移金属錯体を含む構造を持つので、これらの錯体の構造や性質と配位子場理論に基づいて理解することは、遷移金属化合物の化学の研究にとって欠くことができない。配位子場理論は、実験的パラメータを用いる半経験的理論としては完成の域に近づきつつあり、角関数重なりモデルなどの実用的な理論もある。しかし配位子場理論の物理的基礎については、まだ未解決の点が残されている。

本研究はJAMÖL3などの計算プログラムを用いて金属錯体の *ab initio* MO計算を行い、主として名古屋大学で行う理論的実験的研究の結果と総合考察することにより、配位結合に対するより深い理解を得ることを目的とする。

昭和54年度においては、 $\text{Cu}(\text{II})$  錯体の変形 (Jahn-Teller効果) を研究対象とした。 $\text{Cu}(\text{II})$  錯体は正八面体形ではなく、正方軸方向に伸びた形またはこれに近い形をとることが知られている。Jahn-Tellerの理論は正方の歪みを予測するけれども、歪みの方向を正確に伸びるか縮むかについては何もいえない。分子振動の高次項を考えると伸びた形が安定になることがわかってきた。しかし配位原子が非等価で正方軸方向に縮んだ形が安定となるような環境にあっても伸びた構造がとられる傾向があるという事実は、 $\text{Cu}(\text{II})$  錯体が  $d^9$  電子配置固有の性質としてそのような立体化学的特性を示すということを示唆する。

山寺は分子軌道理論に基づいて  $\text{Cu}(\text{II})$  錯体の電子状態を考察し、配置間相互作用を考慮すると正方軸方向に縮んだ  $^2A_{1g}$  状態よりも伸びた  $^2B_{1g}$  状態のほうが安定になることを示した。この理論的考察の結果を *ab initio* 計算によって裏付けるとともに、 $\text{Cu}(\text{II})$  錯体の電子状態を明らかにし配位結合に対する理解を深めることが当面の目的であった。

## 2. 研究方法・計算方法

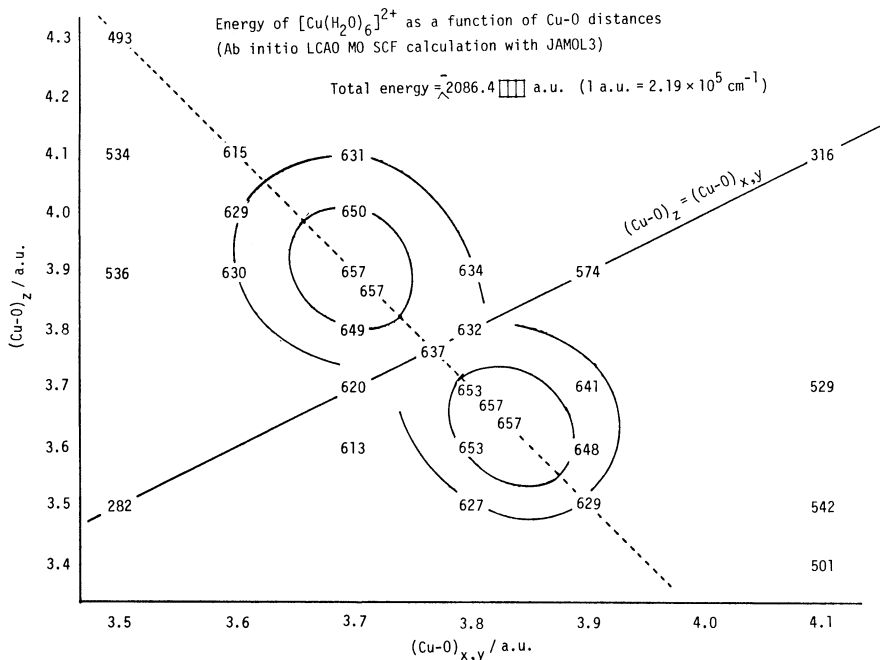
研究の対象とする  $\text{Cu}(\text{II})$  錯体の選択に当っては、(i)実在するもの、(ii)電子数ができる限り少ないもの、という基準に従い、 $[\text{CuF}_6]^{4-}$  と  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  を選んだ。計算にはJAMÖL3プログラムを用い、基底関数はCGTO (Contracted Gaussian-type orbitals) で、 $\text{Cu}$  [4s, 3p, 1d],  $\text{F}, \text{O}$  [2s, 1p],  $\text{H}$  [1s] の各基底関数はそれぞれ single-zeta である。Cu-F または Cu-O 結合距離を変化させて多数の計算を行うので、正確さと犠牲性として簡単な基底関数を選んだ。このことはエネルギー絶対値における誤差を大きくするであろうが、当面の問題は錯体の歪みに伴うエネルギー変化であるから、この目的のためには十分有用であると考えた。

$[\text{CuF}_6]^{4-}$  は  $D_{4h}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は  $D_{2d}$  対称として計算を行った ( $D_{2d}$  では  $D_{4h}$  と同様  $s$  と  $d_{z^2}$  は  $A_1$ ,  $d_{x^2-y^2}$  は  $B_1$  に属する)。 $[\text{CuF}_6]^{4-}$  については17種、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  については30種以上の幾何学的条件のもとでエネルギー計算を行った。結合距離がわずかに異なる場合に対する計算結果の比較や異る初期条件から出発して得た結果の比較から、全エネルギー計算値の精度の控え目らみて  $10^{-4}$  a.u. 程度 (ただし正確さは  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  a.u.) と思われる。

## 3. 研究成果

(i)  $[\text{CuF}_6]^{4-}$ : 正八面体形  $[\text{CuF}_6]^{4-}$  については Cu-F 距離 3.8-3.9 a.u. で全エネルギーが極小となった。これに  $\text{CuF}_6$  錯体においてみられる Cu-F 平均距離 3.81 ( $\text{Ba}_2\text{CuF}_6$ )-3.90 a.u. ( $\text{Na}_2\text{CuF}_6$ ) と全く一致する。正方軸方向に伸びた場合については、 $(\text{Cu-F})_{x,y} = 3.6$  a.u. (= 1.9 Å, 実験値に相当) とすると、 $(\text{Cu-F})_z$  の増加とともにエネルギーが低くなる。xy 面内の  $\text{CuF}_4^{2-}$  と他の F との反撥により  $\text{CuF}_6^{2-}$  は単独では不安定を示すこと示すと思われる。

(ii)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ : 得られた結果を図に示す。図中の数字は全エネルギーの値 -2086.4000 a.u. の有効数字の最後の3桁である。正八面体形を仮定すると、全エネルギーは Cu-O 距離  $\approx 1.767$  a.u. で極小値を示す。これは実在の  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の短い Cu-O 距離に相当し、軸方向の長い Cu-O 距離よりは短い。正方に歪んだ場合については、 $(\text{Cu-O})_z$ ,  $(\text{Cu-O})_{x,y}$  が 3.887, 3.707 a.u. および 3.667, 3.817 a.u. にエネルギーの極小が見出され、この二つのエネルギー値の間に有意の差はみられなかった。z 軸方向に伸びた場合のエネルギー極小値における  $(\text{Cu-O})_z / (\text{Cu-O})_{x,y}$  の比は 1.05 で、実在の錯体における値 1.14 より小さい。また Jahn-Teller エネルギーは  $440 \text{ cm}^{-1}$  で、実験値  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  の約 1/5 であった。これら実験値との不一致の原因としてつぎのよきことが考えられる。(a) 実験値は固体結晶において得られたものであるから協同効果により変形が強められていり可能性がある。(b) 計算に用いた波動関数は minimal basis, spin-restricted であり、最大限の軌道 (Cu 4p まで) しか考慮されていない。錯体の歪みのよき二次的の問題を扱うための軌道の数および質が不十分であったのかもしれない。計算の精度は相互の比較とあるに十分であったが、正確さという点においては不満足であった。(c) この種の問題を扱うには、広い範囲にわたる配位間相互作用を考慮する必要があるかもしれない。



#### 4. 発表・出版実績または予定

Yamatera, Acta Chem. Scand., A33, 107 (1979); Yamatera, Sano, XXI Int. Conf. Coord. Chem., Toulouse, 1980.

吉川雄三(名大理)

## 1. 研究目的・内容

分子またはイオンの溶存状態を直接調べるのに、現在のところ、適当な物理化学的測定手段は見当たらない。本研究は金属錯体の関与するイオン対の構造および安定性を経験的力場計算法(コンホメーション解析)により解析しようとするものである。この方法により、結晶中の構造とは異なるであろう溶存状態を的確に捕えることができれば、他の物理化学的実験手段と相補的なあるいはそれらをリードする研究方法が思い出せるのではないかと期待するものである。

## 2. 研究方法・計算法

経験的力場計算法は分子の安定性および構造を(経験的なパラメータを用いるものの)計算のみにより求める方法である。それは化合物の性質を調べる際、分子軌道法を用いた計算法と時には相補的な時には肩を並べる非常に有力な手段でもある。

この計算法の要点は次のとおりである。まず、解析しようとする分子を形成している各原子の初期座標を与える。この分子のひずみエネルギーを、平衡位置からの結合距離の伸縮、結合角の変角、結合軸のまわりのトーションおよび非結合原子間相互作用(van der Waals力、荷電した原子間では静電的相互作用も含む)について計算し、その大きさが最小となるまで各座標を変化させる。こうして分子のひずみの程度(安定性)および構造を求める。実際に単離できている化合物について、計算結果と実験結果との間には、一般によい対応がみられている。そしてこの手法は、異性体の構造帰属、分子内回転機構の解明、化学反応における立体効果の評価などに成功裏に応用されてきている。さらにこの計算法は、非常に簡便であることも手伝って、未知化合物も含めた実際には単離できない化合物や現有の物理化学的手段によってはその性質や状態を調べることができない系に対しても応用でき、たとえば反応中間体の性質に対して有効な傍証を与えるものとして大いに役立っている。

## 3. 研究成果

前記の経験的力場計算法により以下に示す系のエネルギー状態および構造について解析した。

(1)	$\Lambda$ -[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	— PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> — 29 H <sub>2</sub> O	ここで
(2)	〃	— SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — 29 H <sub>2</sub> O	en= H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ,
(3)	〃	— ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> — 29 H <sub>2</sub> O	エチレンジアミン;
(4)	〃	— (+)tart <sup>2-</sup> — 9 または 25 H <sub>2</sub> O	tn= H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ,
(5)	〃	— (-)tart <sup>2-</sup> — 9 または 25 H <sub>2</sub> O	トリメチレンジアミン;
(6)	〃	— (X)tart <sup>2-</sup> — 9 または 25 H <sub>2</sub> O	tart <sup>2-</sup>
(7)	$\Lambda$ -[Co(tn) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	— (+)tart <sup>2-</sup> — 25 H <sub>2</sub> O	= -OOCCH(OH)CH(OH)COO <sup>-</sup>
(8)	〃	— (-)tart <sup>2-</sup> — 25 H <sub>2</sub> O	酒石酸イオンである。

これらの系のような金属錯イオンが関与するイオン対のコンホメーション解析の例はこれまでには見受けられない。また各系の最後の  $n\text{H}_2\text{O}$  は水溶液中での溶媒分子の影響まで考慮したものである。今回の試みにより、直接共有結合のような強い結合のないイオン対の構造解析も充分可能であることがわかった。

系1~3(表1)の組では対陰イオンの荷電が高いものほどエネルギーの安定化が大き

表1  $\text{[Co(en)}_3\text{]}^{3+}-\text{XO}_4^{n-}-29\text{H}_2\text{O}$  系のコンホメーション解析のエネルギー値

$\text{XO}_4^{n-}$	Bond	Angle	Nonbond	Torsion	Charge	Total
$\text{PO}_4^{3-}$	10.3	29.9	26.8	3.6	-456.4	-385.9 Kcal/mol
$\text{SO}_4^{2-}$	7.6	21.4	8.4	3.5	-349.2	-308.3
$\text{ClO}_4^-$	7.0	17.6	-2.4	2.8	-218.8	-193.8

く強固なイオン対を形成することが明確に示されている。利用者が特に興味を持っているのは系4~6(表2)における立体選択的イオン会合の問題である。水溶液中におけるイオン対の構造を調べる適切な物理化学的手段はないが、それらの安定性はイオン会合定数

表2  $\text{[Co(en)}_3\text{]}^{3+}-\text{tart}^{2-}-9, 25\text{H}_2\text{O}$  系のコンホメーション解析のエネルギー値

	Bond	Angle	Non bond	Torsion	Charge	Total
(+) $\text{tart}^{2-}-25\text{H}_2\text{O}$	8.3	24.4	22.0	1.8	-406.7	-350.2 Kcal/mol
(-) $\text{tart}^{2-}-25\text{H}_2\text{O}$	8.1	25.7	22.0	0.8	-399.7	-343.1
(X) $\text{tart}^{2-}-25\text{H}_2\text{O}$	8.0	28.7	23.8	4.0	-404.1	-339.7
(+) $\text{tart}^{2-}-9\text{H}_2\text{O}$	7.4	24.4	32.8	4.1	-267.5	-199.2
(-) $\text{tart}^{2-}-9\text{H}_2\text{O}$	7.4	22.1	30.8	-0.6	-252.4	-192.6
(X) $\text{tart}^{2-}-9\text{H}_2\text{O}$	7.6	20.0	31.3	2.9	-263.6	-201.9

の測定値から推定することかできる。しかし25H<sub>2</sub>O系に対する現段階での計算結果は実験結果と完全には対応していない。すなわち実験的にはその安定化エネルギーの大きさは系6 > 4 > 5であるが、計算結果は系4 > 5 ~ 6となっており、計算の手順(初期座標の選り方)および各々のポテンシャル関数に対するパラメータの設定(静電的相互作用に対して用いる誘電率の大きさの決定も含む)になお問題を残しているといえる。系4~6については、水分子の配置(初期座標)を変えた解析をいくつか行ったところ、特に系6の場合に、用いた初期座標によっては"local minimum"(局所的最小化構造)に落ち込みやすいことがわかった。上述の実験結果との不一致は系6が"local minimum"に落ち込んでいることが原因であるかも知れない。そこで酒石酸イオンをより動きやすくするために、まわりをとりまく水分子の数を減らした系(9H<sub>2</sub>O系)について計算を行ったところ、それらの系の熱力学的データを矛盾なく説明する結果を得ることができた。系7, 8に対しては熱力学的データがないが系7がより安定という計算結果が得られており、液体クロマトグラフィーにおける溶離順の挙動とよく対応している。以上の成果は、今後いくらかの修正は要するものの、適切な測定手段のない系の解明に大いに役立つものと信ずる。

#### 4. 発表・出版予定

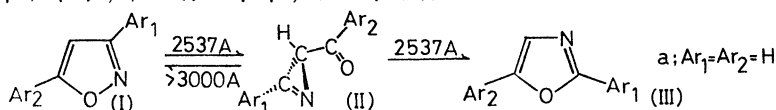
吉川、錯塩化学討論会、1979年10月、浜松。 吉川、Chemistry Letters 投稿予定。

○西本吉助(阪市大理), 田中英次, 長村吉洋, 松下叔夫, 甲斐榮子, 渡辺義寿, 熊澤紀之

### 1. 研究目的

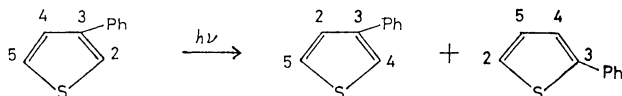
複素五員環化合物のいくつかは, 光照射により原子価異性化反応を起こし, 対応する異性体を与える。本研究では, この原子価異性化反応の最も代表的な例と考えられる, イソオキサゾール誘導体とチオフエン誘導体について, その反応機構を理論的に研究するため, 分子軌道法計算を行った。

・イソオキサゾール $\rightarrow$ オキサゾールの異性化反応



この反応は, 3員環の中間体を経て進行する代表的な例であり, とくに, このアジリン中間体の反応性が, 吸収する光の波長に強く依存するので, 実験的にも, 理論的にも非常に興味がおかれている。

・チオフエン誘導体の光異性化反応



この反応は, bridged-valence中間体を経て進行すると考えられており, さらに, 置換基の違いによって, 異なる異性体を与えるため, その反応機構に興味がおかれている。

### 2. 研究方法

分子軌道法計算は, ライブラリープログラム IMS GAUSS70/HONDO を用い, STO-3G minimal basis set によって行なった。励起状態は, 一電子励起配置間相互作用 (SECI) 法で求めた。ここで内殻からの励起を除くすべての配置を考慮した。

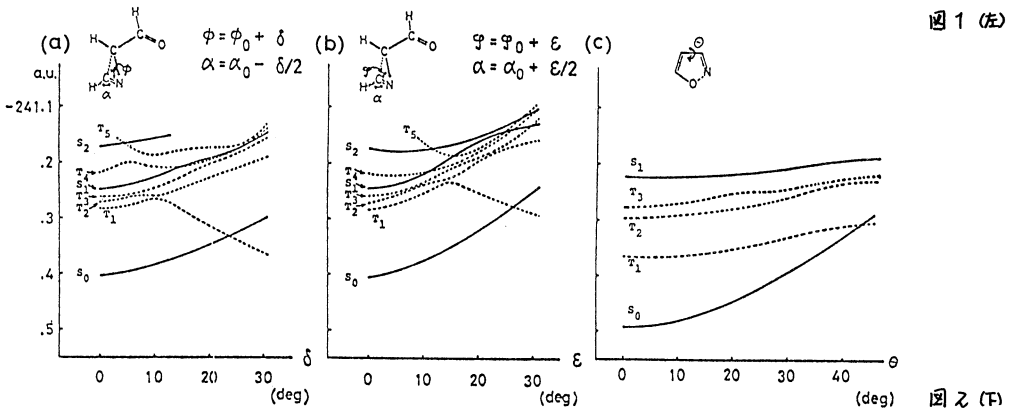
### 3. 研究成果

・イソオキサゾール $\rightarrow$ オキサゾールの光異性化反応

イソオキサゾール, アジ

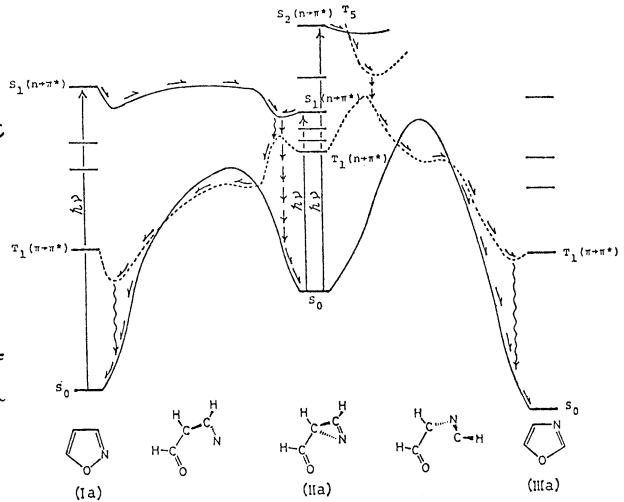
リン中間体, オキサゾールの geometry は, STO-3G minimal basis set を用いて optimize したものと用いた。この geometry を用いて, (Ia), (IIa), (IIIa) の励起状態を求めた。(Ia) の  $T_1, T_2$  状態は  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  状態,  $T_3, S_1$  状態は  $(n \rightarrow \pi^*)$  状態, (IIa) の  $T_1, S_1$  状態は C=O 基の  $(n \rightarrow \pi^*)$  状態,  $T_2, S_2$  状態は C=N 基の  $(n \rightarrow \pi^*)$  状態,  $T_2, T_3$  状態は  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  状態, (IIIa) の  $T_1, T_2$  状態は  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  状態,  $T_3, S_1$  状態は  $(n \rightarrow \pi^*)$  状態であった。

いくつかの low-lying states について, 反応に関与する geometric parameters と, 基底状態の核配置から, それぞれ独立に変化させて, 各状態のエネルギーの変化を調べた。azirine 環の C-N 結合の解裂に対して  $\delta > 10^\circ$  の  $T_1$  状態が大きく安定化する (図1(a))。また, azirine 環の C-C 結合の解裂に対しては,  $S_2$  状態の外に flat な potential curve を与えるが,  $\delta > 15^\circ$  の  $T_1$  状態が大きく安定化する (図1(b))。他の geometric deformations に対しては, 各状態とも, 大き



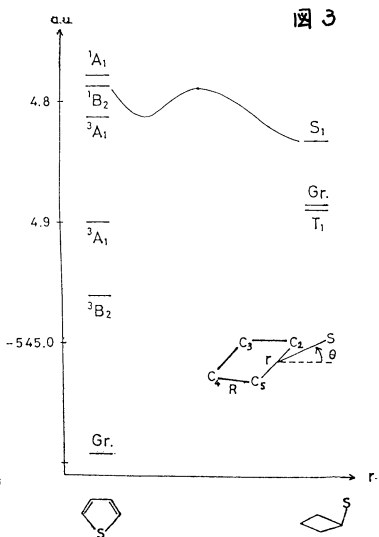
く不安定した。isoxazide の O-N 結合の解裂を記述する geometric deformations については、各励起状態とも比較的 flat な potential curves を与える。図1(c)には、C-C-C-N torsional angle  $\theta$  に対する結果を示す。

以上の結果ともとにして、estimate した上記反応の reaction paths と、図2に示す。これにより、azirine 中間体の波長に依存する反応性は、2つの reactive 状態が、それぞれ、C=O 基、C=N 基に局在していること、また、これら2つの状態が異なる生成物へ導く path を持っているためであるといふことがわかった。



。オキソフエンの光異性化反応 図3に、オキソフエンの各励起状態のエネルギーを示す。実験からは、一重項状態から起こると考えられているため、一重項状態に注目する。いくつかの geometric parameters と、各状態のエネルギー変化を調べると、 ${}^1B_2$  は  $R \approx 1.40 \text{ \AA}$  で最も安定になり、一方  ${}^1A_1$  は  $\theta \approx 30^\circ$  で最も安定になる。これらは励起状態の電子分布から容易に説明することができる。

中間体として図3の右下に示した分子を仮定し、その基底状態の核配置は STO-3G で求めた。この反応の最低励起一重項状態の potential 曲線と図に示す。ここで  $r$  と最も重要な parameter とし、他は粗く optimize した。



#### 4. 発表・出版実績を手付けする

- 田中, 松下, 長村, 両本: 3rd ICBC 54年11月京都 / 田中, 長村, 松下, 両本; 松下, 長村, 田中, 両本: 光化学討論会 54年12月東京
- 田中, 長村, 松下, 両本: Int. J. Quantum Chem. 1980 in press, J. Am. Chem. Soc. 投稿中

分CD7 施

実 10,712  
許 15,200

反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

A Calculation on the Electronic Structures of Reaction Intermediates and Transition States by Molecular Orbital Methods

○ 山西英之, 尾崎平次郎, 中田尚男 (愛知教育大), 鈴木真言 (名城大薬)

### 1. 研究目的・内容

種々の化学反応における反応中間体や遷移状態の電子状態を分子軌道法を用いて検討し、反応解釈の理論的深化をはかるとともに、あわせてこのような目的に適う計算方法の検討も亦行なうことを目的とする。

研究内容は、

#### I. 有機マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の理論的検討

- i) EIマススペクトロメトリーにおける経験的フラグメンテーション則の検討
- ii) CIマススペクトロメトリーにおけるプリカーサーイオンの検討とフラグメンテーション則の確立
- iii) QET理論の検討

#### II. 遷移金属錯体による触媒反応機構の理論的検討

- i) 水素化, カップリング反応等の触媒反応機構の検討
  - ii) 複数錯体の特異的性質の検討
- である。

### 2. 研究方法・計算方法

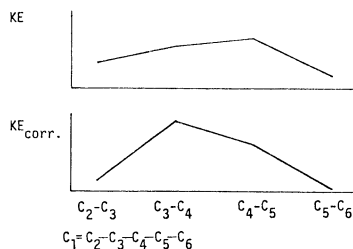
実験により得られた結果を理論づけ、また、理論計算の結果を実験にフィードバックさせるため、多種類の比較的大きな分子をMO計算の対象とする。したがって、INDO, MIINDOおよび同レベルの錯体計算用半経験的方法等を中心として用い、ab Initio法を適宜採用し、さらにLMOへの交換等を行なう。

### 3. 研究成果

本年度における主な成果は内容II)におけるものであった。

#### A. C<sub>6</sub>およびC<sub>7</sub>アルケン類のEIマススペクトロメトリーにおける断裂機構

不飽和脂肪族炭化水素のEIマススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーションは、転位反応がかなりの割合でおこるために得られるスペクトルは分子構造との対応がつけ難いが、KE (電子衝突により生成する過剰運動エネルギーを有するイオンの) スペクトルでは、主として分子イオンの単純断裂によって生成するイオンを捕えているため分子構造との対応がよい。一方、KEスペクトルは方法の原理上、質量の大きいイオンが捕獲し難いため、ヘキセンおよびヘ

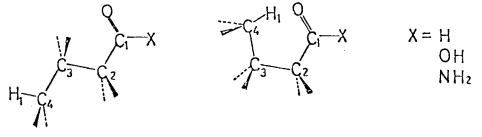




アテン異性体向の構造類似性を利用した補正法を考案し、結合断裂位置にして直接MO計算と比較できる実験結果を導いた(図中のKE<sub>corr.</sub>)。INDO法により全異性体の安定性を考へられるコンホマーを計算し、全エネルギーの2原子項E<sub>AB</sub>を用いた結合断裂の確率予測式をたてて実験結果と比較したところ、σ-π相互作用の最大値のコンホマーからの断裂がはたしやすきことが示唆された。

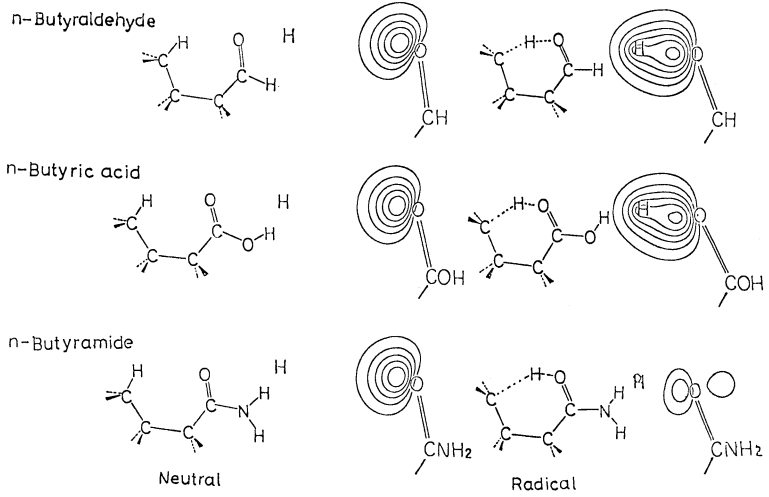
### B. McLafferty 断裂機構のMO法による検討

有機化合物のマススペクトロメトリーではMcLafferty断裂と呼ばれる転位反応の際に6員環遷移状態を経る断裂反応がよく知られている。右図のような系での置換基効果を検討する目的でINDO法により鎖状および環状配置について電子状態を求めたところ、H<sub>1</sub>がC<sub>4</sub>からカルボニル基のへ転位する反応に対して、H<sub>1</sub>の正電荷とOの負電荷の大きさがともにn-ブチルアルデヒドよりn-ブタン酸およびn-ブチルアミドにおいて大きく、静電的にみてアルデヒドより酸・アミドの場合の方がはたしやすきことが示され、実験事実と一致している。また、カルボニル基の酸素のスピンの密度の大きさをMcLafferty断裂のはたしやすさに対応づけられた。さらに、結合強度指数としてのE<sub>AB</sub>を基に断裂をたす結合のゆわやすさに生成する結合の強さを考へると、やはり反応のはたしやすさとの対応がよく、計算結果はいずれの観点からも実験事実をよく説明できることがわかった。



MO法を用いての反応座標の検討も行なった。下図は環状配置の際の最適

化構造と、酸素の孤立電子軌道のLMOを中性分子とラジカルカチオンとについて図示したものであるが、中性分子ではH<sub>1</sub>とOの向は軌道間の電子反発のためにはらがつているが、ラジカルでは酸素がほぼ転位してしまつたといえる環状構造が安定である。



### 4. 発表実績および予定

- A. 小西, 増田, 中田, 土屋 第14回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会, 54年11月 東大
- 小西, 渡辺, 中田, 土屋 第15回同討論会, 55年6月 名古屋
- B. 小西, 守江, 中田 同上

分CD9 施  
 実 24,440  
 許 24,320

小さい多原子分子のポテンシャル面の計算

Calculation of Potential surfaces of small molecules

○田中 皓(北大理), 本城信志(北大理), 竹下幸一(北大理)

(1) 研究目的, 内容

(i) Ketene の励起状態の isomerization path の計算: 田中は SCF-CI により Ketene isomer (Ketene, hydroxymethylene, oxirene) の基底状態のエネルギーと minimum energy paths に関する詳しい計算を行い, 次のことを示した。即ち実験による。

$^{12}\text{C}^1\text{H}_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{}^{12}\text{C}^1\text{H}_2 + \text{C}^{16}\text{O}$  のみならず  $\text{C}^{12}\text{H}_2 + \text{}^{16}\text{C}^{16}\text{O}$  が生じる。いわゆる photo-Wolff-rearrangement に oxirene ( $\text{}^1\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ) が介在することが示唆されているが, 用いられた photon のエネルギーと, 計算による Ketene と oxirene のエネルギー差の比較から, oxirene が介在するとすれば, それは分子の励起状態にあるのではなく, 基底状態であることが予測された。又 preliminary な計算によって, ketene-formylmethylene-oxirene の励起状態の minimum energy path と基底状態の energy surface が交差すると見込まれている。この交差が本当なら, 交差を通過して励起状態から基底状態への無輻射遷移により基底状態 oxirene の介在が説明されると期待される。そこで, 交差が本当かどうか, あるとすればエネルギー的にどの位置にあるか, 無輻射遷移の高い確率を思いつくかどうか調べる。

(ii)  $\text{HCO}$ ,  $\text{HCO}_2$  のポテンシャル面: 実験によって  $\text{HCO}$  は hydrocarbon flame bands の発生源であることが強く示唆されている。田中は STO-3G による CI 計算により全体のポテンシャルの計算と, extended basis による preliminary な CI 計算から  $2A'$ ,  $2A''$  状態が hydrocarbon flame bands の upper state となる可能性が大きいことを示した。ここでは hydrocarbon flame bands の assignment にしついで, upper state の geometry optimization を行って, エネルギー差と geometry 計算値, 実験値の比較を行う。 $\text{HCO}_2$  は種の二つ相反元中で中間体として介在することが知られている。計算の側から言うと, 基底状態のポテンシャル面は詳しく調べられているが, 興味を持たれる励起状態のポテンシャル面は良く知られていない。励起状態の全体のポテンシャル面を調べることを目的とする。

(2) 研究方法, 計算方法

(i) Ketene の励起状態の計算は  $4-31G$  あるいは  $DZ+P$  によって励起状態の ketene-formylmethylene-oxirene の isomerization に関する minimum energy path を計算し, path 上での基底状態との交差の有無を調べる。計算方法は SCF-CI。

(ii)  $\text{HCO}$  は 4 つの低い多重項状態に対する optimum な geometry を求めて, geometry とエネルギー差を, 実験と比較する。 $DZ+P$  diffuse の basis による SCF-CI 計算を行う。 $\text{HCO}_2$  は STO-3G による full valence CI を行う。ポテンシャル面の全体像を求める。計算には JAMOL3, COMICAL2 を用いる。

### (3) 研究成果

(i) 4-3/6 basis を用いた計算によって、ketene の第一励起状態  $1A_2$  から、formylmethyl radical の 19 minimum energy path 中に、基底状態の surface の一部と交差すると言う結果を得た。しかし、交差の有無、交差するとすれば、そのエネルギーについては分極関数を含む計算を要する。DZ+P による計算は完了しているが、継続して計算中である。

(ii) HCO については計算が終了して、現在論文をまとめている段階にある。hydrocarbon flame bands の内各々 4.9 eV と 5.12 eV に peaks を持つ。A, B-bands の upper states は各々 2nd  $^2A'$ , 2nd  $^2A'$  状態と、共に強く bent して ( $104^\circ - 100^\circ$ )、C-O の核間距離は約  $1.4 \text{ \AA}$  である。HO<sub>2</sub> については、full valence CI による計算を遂行中である。

### (4) 発表、出版実績、予定

田中皓、吉嶺忠 : 分子国際量子化学会、54年10月-11月 (京都)  
発表の一部に分子研での計算も含めた。

田中皓 : Theoretical Aspects of Chemical Reactions and  
molecular Interactions 54年11月 (岡崎、分子研)

竹下幸一、田中皓 : On the Excited States Formyl Radical (HCO)  
投稿予定、雑誌未定

分CEO 施  
実 76.269  
許 76.000

大きな分子のSCF-CI計算

SCF-CI calculations of large molecules

大野公男, 佐々木可止, 田中皓, 三好永作, 野村力, 長嶋聖平 (北大理)

(1) 研究目的, 内容

(i) ライブラリープログラム JAMOL の内、積分計算プログラムの能力増強。  
特に、d軌道を含む分子積分プログラムの高速化を計る。

(ii) ライブラリープログラム COMICAL の整備。FACOM-23075 に対して開発されたプログラムを HITAC Mueses 上にコンバート出来たので、従来から使いたくかった部分がある。たものを改善し、更に機能の向上を計る。

(iii) ポルフィンクロロリンの電子状態の研究: 光合成の初期過程を研究する上で、クロロフィルの電子状態を研究することが望まれる。しかし、この分子はポルフィン環に付く残基が大きく、計算遂行は現在では困難である。クロリンはポルフィン環の一端を水素で飽和した構造を持つが、光吸収の実験によると可視部に強い吸収極大を持ち、そのスペクトル構造はクロロフィルと大変よく似ている。ポルフィンもクロリンもほぼ同じ位置に吸収極大を持つが、その強度についてはクロリンと対称的で可視部の吸収は非常に弱い。両者の励起状態の波動関数を比較検討することによって、クロロフィルの研究の参考となる。

(iv) ピロール分子の SCF-CI 計算: 実験によると、ほとんどの一重項励起状態がリドベルグ状態であることを示唆している。一方我々が以前に行なった  $\pi$ -CI や Butscher と Thunemann の大規模な CI 計算を行なったが、その結果によると、多くの低い励起状態がリドベルグ状態であることを示した。しかし、いくつかの異一致を見ている。又後者の計算では実験で示唆された 3d リドベルグ状態を記述するために必要な基底関数が含まれていない。ここでは、より良い基底によって計算を行う。

(v)  $CoF_6$  の SCF-CI 計算: 以前に、基底状態及び低い励起状態に対する SCF エネルギーを用い、リガントフィールド理論に元ずいて、10Dq とスレーターコンドンパラメータを求め、それらのパラメータを用いて CI を行い  $CoF_6^{2+}$ ,  $CoF_6^{3+}$ ,  $CoF_6^{4-}$  の d-d 遷移のスペクトルの解釈を得た。又 CT 状態については SCF 計算のレベルで応答の解釈を得ている。ここでは d-d 状態と CT 状態について統一したレベルで電子相関の効果を調べつつ励起状態の解析を行う。

(2) 研究方法, 計算方法

(iii) クロリンとポルフィンの計算は、minimal basis に基づき、基底状態の SCF orbital を得て、この orbital により、基底状態及び励起状態の CI 計算を行う。得られた波動関数を用いて、振動子強度の計算を行う。

(iv) DZ+diffuse (35, 3p, 3d in molecular center) の基底関数系により、multi-reference CI により励起状態と基底状態の波動関数を求める。得られた励起状態の波動関数を解析して、リドベルグ状態が分子型か状態なのか調べる。

(V) 既に求められた SCF 軌道を用いて、同一方式の CI により  $d-d$  及び CT 遷移の状態の波動関数を求め、励起エネルギーの実験値との比較、及び励起状態の波動関数の解析を行う。以上の計算では JAMOL3, COMICAL2 を用いた。

### (3) 研究結果

(i) JAMOL3 の分子積分の高速化は 6 月に完了した。

(ii) COMICAL2 の整備は 8 月に完了し、以後の計算に用いられた。

(iii) ポルフィンとクロリンの電子状態の研究は、共に可視部の吸収に対する励起エネルギーについては計算と実験値とのよい一致が得られたが、高くエネルギー側に行くほど一致が悪くなる。基底関数が足りないせいか、CI の CSF の選び方が問題がなまはつきりしていない。可視部の吸収に対する励起状態の波動関数を調べると、重要な電子配置の重みが、クロリンとポルフィン、かなり異なるので、この波動関数を用いて振動子強度を求めた計算を現在すすめている。

(iv) ビロールの計算はほぼ完了し、現在まとめの段階に入っている。ほとんどの重要な励起状態はトリプル状態となる。励起エネルギーの実験値と計算値のよい一致もみられた。

(v)  $CoF_6$  系の計算は、行うべき CI 計算のタイプを検討している段階でまだ計算は進んでいないが、継続して研究を行う。

### (4) 発表、出版実績

大野公男 第 3 回国際量子化学会、54 年 10 月 - 11 月 (京都)

大野公男 *Horizons of Quantum Chemistry*, 7245 (1980) Eds. K. Fukui and B. Pullman

長嶋聖典、高田俊和、田中皓、大野公男、分子構造討論会 54 年 10 月 (東京)

田中皓、野村カ、野呂武司、館脇洋、分子の配置間相互作用プログラムのシステム COMICAL2  
55 年 2 月

実 25,269  
 許 38,000

## Application of CI method to the excited states

○ 岩田 末廣 (理研), 小杉 信博 (康大理)  
 野村 興雄 (理研), 井川 明 (東京電機大工)

## 1. 研究目的・内容

配置間相互作用 (CI) 計算プログラムを用いて簡単な分子の励起状態, イオン化状態の理論計算を行なう。2原子から7, 8原子系の分子について, 実験値との比較に耐えうる精度の計算値 ( $\pm 0.2 \sim 0.5 \text{ eV}$ ) が得られるレベルまで電子相関効果を考慮する。特に電子相関効果が顕著に見られる現象の解明に力をそそぐ。同時に, 用いるCI計算プログラム「EFCI」の特徴を生かして電子相関の物理的意味を明らかにするような解析を行なう。CI計算での基底分子軌道の選び方, 参照電子配置の選び方についても検討する。

プログラム「EFCI」(分子研計算機ライブラリ・プログラム「IPCREP」として登録申請中) はすでに完成しているが, 部分的に本研究用に補強する必要がある。高い励起状態に対しても解を得るために固有値問題の解法を工夫する。一電子物理量の期待値を得るためのプログラムを組込む。自然軌道を得るためのプログラムも同時に組込む。

以上のような研究目的に沿って研究を進めてきた [ $\text{N}_2$  と  $\text{CO}$  の原子価殻イオン化領域の光電子スペクトルの解析: 小杉, 黒田, 岩田: *Chem. Phys.* 39 (1979) 337]。本研究では  $\text{O}_3$  (オゾン) 分子を選んだ。 $\text{O}_3$  の分子構造は基底状態 ( $^1A_1$ ) のものに固定し,  $\text{He II}$  光電子スペクトル (PES) 中の垂直遷移の帰属を試みた。特に, 大規模CI計算を実行する前の予備的な計算を中心として研究を進めた。

## 2. 研究方法・計算方法

$\text{O}_3$  のSCF解をプログラム「理研版 GAUSSIAN 70」(分子研計算機ライブラリ・プログラム「RKNGAU」として登録申請中) によって求めた。STO-6G型の最小基底セットを用い, Table 1に示すような被占数の制限のもとで, すべての電子配置 (CSF) を作り出した。その数をTable 2に示した。ただし, CI4計算ではエネルギーの低いものから約1/3だけを考慮した。CI1~CI3の基底分子軌道としては, 最低励起三重項状態  $^3B_2: (1a_1)^2 \dots (6a_1)^2 \cdot (1b_2)^2 \dots (4b_2)^2 \cdot (1b_1)^2 (1a_2)^1 (2b_1)^1$  のSCF解を選んだ。CI4では閉殻状態:  $(1a_1)^2 \dots (4b_2)^2 \cdot (1b_1)^2 (1a_2)^2$  のSCF解を選んだ。

## 3. 研究成果

Table 3にPESで観測される最初の強い三つのバンドに対する計算結果を他の

Table 1

The occupation numbers in four types of CI calculations.

orbital classification		CI1	CI2	CI3	CI4	CI4 <sup>a)</sup>
core	$1a_1 1b_2 2a_1$	6	6	6	6	6
inner valence	$3a_1 2b_2 4a_1$	6-5	6-5	6-5	6	6
$\sigma$ valence	$5a_1 3b_2 4b_2 6a_1$	} 11-9	7-5(8-6) <sup>b)</sup>	7-3(8-4)	7-5(8-6)	8-4
$\pi$ valence	$1b_1 1a_2 2b_1$		4(3)	4(3)	4(3)	4
$\sigma$ excited-	$7a_1 5b_2$	0-2	0-2	0-4	0-2	0-2

a) The ground state CI for the monopole intensity calculation.

b) The  $^2A_2$  and  $^2B_1$  states in parentheses.

Table 2

The numbers of CSF's in CI1-4

	CI1 <sup>a)</sup>	CI2 <sup>a)</sup>	CI3 <sup>a)</sup>	CI4 <sup>b)</sup>	CI4 <sup>c)</sup> ( $^1A_1$ ) <sup>b)</sup>
$^2A_1$	3359	1556	3399	366(1110) <sup>c)</sup>	195(565)
$^2B_2$	3313	1525	3351	364(1110)	
$^2A_2$	3298	751	2439	223(665)	
$^2B_1$	3386	779	2481	221(658)	

a) Symmetry- and spin-adapted CSF's.

b) Single Slater determinants.

c) The total number of generated Slater determinants in parentheses.

結果と比較して示した。実験的には第一バンドが  ${}^2A_1$  であること以外はわかっていない。電子相関を考慮した理論計算でも一致した結果が得られていない。本研究の計算及び拡張基底セットを用いた予備的なCI計算から、Koopmansの定理が二重にこわれることがわかった (Koopmans  ${}^2A_2 < {}^2A_1 < {}^2B_2 \rightarrow CI {}^2A_1 < {}^2B_2 < {}^2A_2$ )。Table 4~7 に各対称性ごとに高い励起状態までの結果を示した。報告されているHeII PESでは最初の三つのバンド以外は複雑なサテライト束のスペクトルになっていて、エネルギー値だけで計算を対応させることは困難である。monopole近似による強度計算を利用して行なった帰属をTableに示した。強度分布がかなり異常であるが、その原因はO<sub>3</sub>分子のπラジカル性にある。すなわち、O<sub>3</sub>の基底状態は単一電子配置では記述できず  $(1a_1)^2 \dots (4b_2)^2 \cdot (1b_1)^2 \times (1a_2)^2$  と  $\times (2b_1)^2$  の最底二配置による記述が不可欠で、Koopmansの定理が適用できるような閉殻系からの一電子イオン化という描像が全く成り立たない。

#### 4. 発表実績

小杉, 黒田, 岩田:

The Third Int. Congress  
Quantum Chem. 1979.10.京都

Table 3 The three lowest ionization potentials (in eV)

	PES <sup>c)</sup>	CI1 <sup>a)</sup>	CI2 <sup>a)</sup>	CI3 <sup>a)</sup>	CI4 <sup>a)</sup>	Koopmans <sup>b)</sup>	CI <sup>b)</sup>	GV8-CI <sup>d)</sup>	MCSCF-CI <sup>e)</sup>	Green's Function <sup>f)</sup>
$1^2A_1$	12.75	12.75	12.75	12.75	12.75	15.01	12.51	12.91	12.53	12.81
$1^2B_2$	13.02	13.15	13.14	13.14	12.94	15.39	12.74	13.03	13.09	13.19
$1^2A_2$	13.57	13.82	13.98	13.98	13.62	13.24	13.39	13.59	12.81	13.08

a) The IP of the  $1^2A_1$  state is fitted for the experimental value 12.75 eV.

b) The basis set is of double-zeta quality augmented with two sp type bond functions and CI is the first order CI from the CI2 type reference state [N.Kosugi, H.Kuroda and S.Iwata, unpublished work].

c) J.M.Dyke et al., J.Chem.Soc.Faraday Trans. 2(1974)1828.

d) P.J.Hay, T.H.Dunning Jr. and W.A.Goddard III, J.Chem.Phys. 62(1975)3912.

e) H.Basch, J.Am.Chem.Soc. 97(1975)6074.

f) L.S.Cederbaum et al., Mol.Phys. 34(1977)381.

Table 4  
Results for the  ${}^2B_1$  states (in eV)

	CI1	CI2	CI3	CI4	100· MP  <sup>2</sup> 1b <sub>1</sub> 2b <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	PES
$1^2B_1(\pi^5)$	14.25					
$2^2B_1(\pi^3)$	16.71	16.91	16.87	17.17	37 8	-16.54
$3^2B_1(\pi^5)$	17.53					
$4^2B_1(\pi^5)$	18.96					
$5^2B_1(\pi^3)$	21.62	22.13	21.94	22.28	41 2	-19.99
$6^2B_1(\pi^5)$	21.87					

a)  $100 \cdot |\text{MP}_k(2b_1)|^2$  We form an estimate of relative intensities by using the squares of monopole matrix elements for various holes defined as  $|\text{MP}_k(i)|^2 = |\langle \bar{a}_i \psi_0^0 | \psi_k^+ \rangle|^2$  where  $\bar{a}_i$  annihilates an electron from the spin orbital  $\phi_i$  in the ground-state wavefunction  $\psi_0^0$ , and  $\psi_k^+$  is the wavefunction of the k-th ionized state.

Table 5  
Results for the  ${}^2A_2$  states

	CI1	CI2	CI3	CI4	100· MP  <sup>2</sup> 1a <sub>2</sub>	PES
$1^2A_2(\pi^3)$	13.82	13.98	13.98	13.62	63	13.57
$2^2A_2(\pi^5)$	14.97					
$3^2A_2(\pi^5)$	16.96					
$4^2A_2(\pi^5)$	19.03					
$5^2A_2(\pi^5)$	20.95					
$6^2A_2(\pi^5)$	22.07					

Table 6  
Results for the  ${}^2A_1$  states

	CI1	CI2	CI3	CI4	100· MP  <sup>2</sup> 5a <sub>1</sub> 6a <sub>1</sub> 7a <sub>1</sub>	PES
$1^2A_1(\pi^4)$	12.75	12.75	12.75	12.75	0 71 0	12.75
$2^2A_1(\pi^4)$	16.51	16.39	16.41	16.00	0 0 0	
$3^2A_1(\pi^4)$	17.89	17.97	17.98	18.20	19 7 0	-17.45
$4^2A_1(\pi^6)$	19.19					
$5^2A_1(\pi^4)$	19.99	19.87	19.64	20.35	24 0 0	
$6^2A_1(\pi^4)^a)$		21.53		21.57	2 0 0	-19.99
$7^2A_1(\pi^4)^a)$		22.05		22.56	31 0 0	

a) The numbering of the states is temporary because the CI1 solutions for the  ${}^2A_1$  are not obtained.

Table 7  
Results for the  ${}^2B_2$  states

	CI1	CI2	CI3	CI4	100· MP  <sup>2</sup> 3b <sub>2</sub> 4b <sub>2</sub> 5b <sub>2</sub>	PES
$1^2B_2(\pi^4)$	13.15	13.14	13.15	12.94	1 66 0	13.02
$2^2B_2(\pi^4)$	15.76	15.65	15.68	15.19	0 1 0	-15.57
$3^2B_2(\pi^6)$	17.94					
$4^2B_2(\pi^4)$	18.43	18.41	18.35	18.67	3 11 0	-17.45
$5^2B_2(\pi^4)$	20.33	20.26	20.27	20.13	6 1 0	
$6^2B_2(\pi^4)^a)$		20.79		21.65	43 1 0	-19.99
$7^2B_2(\pi^4)^a)$		22.10		22.42	20 0 0	

a) The temporary numbering of the states.

分CE2 施

実 15.501  
許 21.280

## 化学反応のポテンシャル面に関する理論的研究

Theoretical studies on the potential surface of chemical reaction

○ 酒井章吾 (関西大・工)

1. (研究目的) 近年実験技術の進歩に伴ない化学反応機構について、微視的なレベルからの知見が多く得られるようになった。それに伴ない、これらの実験結果を理論的立場から解釈し、さらに新たな実験を示唆するために、化学反応のポテンシャル面に対する情報が不可欠である。本研究では2つの反応ポテンシャル面および中間体の構造とその物理量について研究を行なった。すなわち(1)  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$  の系について、反応物の初期状態に対する反応断面積のふるまいについて解釈した。(2)  $C^+ + H_2$  の系については、化学発光実験の結果を解釈するために、4つの状態のポテンシャル面とその間の相互作用について調べた。(3) 反応中間体として重要なパーオキシイドの類似物であるFSDラジカルが最近見つけられた。それでこのラジカル分子の構造および種々の物理量について計算を行なった。

2. (研究方法、計算方法) 取り扱ったすべての系に対して非経験的分子軌道法を用いた。

(1)  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$  の系に関して、Basis SetはTriple zeta plus Polarization (P型 Gaussian 関数)を用いた。構造の最適化にはUHF-MOエネルギー勾配法を用いて求めた。この反応系のポテンシャル面の計算は配置間相互作用(complete-CI)の方法を用いた。(2)  $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$  の系に関して、Basis Setは6-31G\*\*を用い、ポテンシャル面はMC-SCF-Pol-CI計算を行なって求めた。(3) FSDラジカルに関して、Basis Setは4-31GにPolarization 関数としてBond functionを加えたものを用いた。この分子の最適構造はUHF-MOエネルギー勾配法を用いて求めた。状態間(A' state, A'' state)の遷移エネルギーは1電子および2電子励起まで考慮した配置間相互作用の計算を行なって求めた。

3. (研究成果)

(1)  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$  系:  $H_3^+$  の6個の対称性の構造に対して、エネルギーを極小にする構造およびその全エネルギーを計算した。その結果、T字型の構造が最も安定であり、これは、 $H_3^+$  とHラジカルのcomplexであることがわかった。右図のT字型の反応系に対して基底状態および最低励起状態のポテンシャル面を計算した。その結果、基底状態では始原系から生成系へbarrierのないdown hillのポテンシャルであった。生成系付近では $H_3^+$  とHのcomplexである小さなminimalが見られる。反応は $H_2$ の結合軸の中心に $H_3^+$ の一方の水素が攻撃していくような型で進む。また一方励起状態においては、始原系から生成系へ急速にエネルギーが上昇していく。基底状態の反応経路にそった励起エネルギーは非常に大きく、また反応の進行にそって、急速に大きくなる。ゆえに $H_3^+$  と $H_2$ が接近するところで電子移動がおこるならばそれは反応の非常に初期においてのみおこると考えられる。反応分子( $H_2$ または $H_3^+$ )の振動準位が大きい場合は、それらの分子間のresonance charge transferが十分おこりうると考えられる。しかしそれら起るのは反応

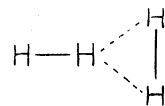


図1. T字型モデル



の非常に初期でのみ起こりうる。H<sub>2</sub><sup>+</sup> と H の complex について振動数を計算した。ゼロ点振動の補正を行なった結果この complex は H<sub>2</sub><sup>+</sup> と H から約 3 Kcal/mol の安定化があることがわかった。またこの complex の安定化は主に H<sub>2</sub><sup>+</sup> と H の間の電荷移動エネルギーによる。

(2) C<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → CH<sup>+</sup> + H 系: H<sub>2</sub> 分子へ C<sup>+</sup> 原子の接近の方向として C<sub>∞v</sub> (colinear) の場合と C<sub>s</sub> 対称性の場合についてポテンシャル面の計算を行なった。

i) C<sub>∞v</sub> Approach: Colinear のポテンシャル面を下図に示す。C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P) + H<sub>2</sub> の反応は約 20 Kcal/mol のエネルギー障壁を持つ。CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Σ) + H への径路と約 10 Kcal/mol の安定化状態を経由する CH<sup>+</sup>(<sup>3</sup>Π) + H への径路になる。また CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H を生成するポテンシャルは C(<sup>3</sup>P) + H<sub>2</sub> を始原系とし、約 20 Kcal/mol の障壁ののち CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H よりも約 10 Kcal/mol 安定な状態を通り CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H を生成する。このポテンシャル面においては、実験的に見いだされている C(<sup>3</sup>P) + H<sub>2</sub> → CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H への径路は見られない。

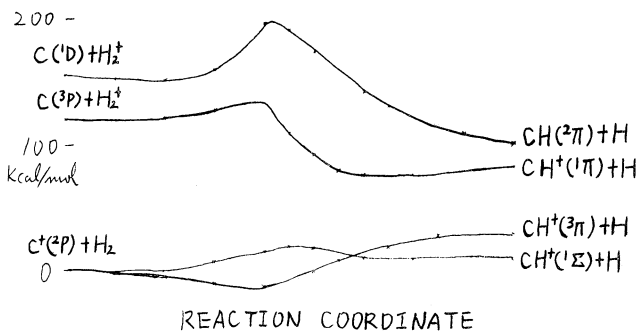


図 2. Colinear に関するポテンシャル

ii) C<sub>s</sub> Approach: Colinear から < C H H を変化した場合のポテンシャルを右図 (C-H=1.3 Å, H-H=1.1 Å) に示した。図から見られるように実験的に観測されている C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P) + H<sub>2</sub> → CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H の反応は C<sub>s</sub> 対称性、すなわち < C H H = 90° 付近で CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Σ) + H を生成するポテンシャルと CH<sup>+</sup>(<sup>1</sup>Π) + H を生成するポテンシャルの間で avoided cross を起こして生ずる。すなわち C<sup>+</sup> による、はざとり機構で反応が起こると考えられる。より詳細な点に関しては、現在進行中である。

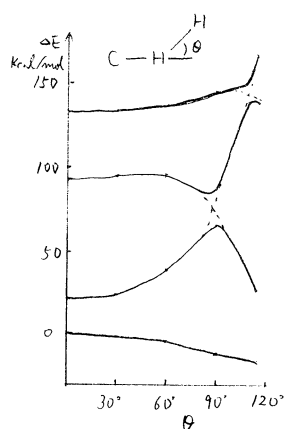


図 3. ポテンシャル

(3) FSO ラジカル: 計算により <sup>2</sup>A'' 状態と <sup>2</sup>A' 状態の構造を求めた。実験的に求められている <sup>4</sup>A'' 状態の構造とよい一致を示した。またそれぞれの状態における Force Constant, Vibrational Frequencies, dipole moment をも計算した。計算した <sup>2</sup>A' ← <sup>4</sup>A'' 遷移エネルギーは下図に示した。分子の構造を計算によ、て求めるとき、Second row の原子に電気陰性度の大きな原子が隣接している場合は、Polarization function が非常に重要である。

4. [発表・出版実績または予定]

- 酒井、加藤、諸熊、国際量子化学会議 1979年11月京都
- 花村、酒井、諸熊、国際量子化学会議 1979年11月京都
- 酒井、加藤、楠、諸熊、分子構造総合討論会 1980年10月福岡
- 酒井、諸熊、Chem. Phys. 投稿中
- 酒井、加藤、諸熊、J. Chem. Phys. 投稿予定
- 酒井、加藤、楠、諸熊、J. Chem. Phys. 投稿予定

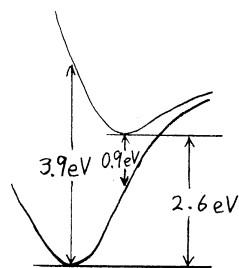


図 4. FSO の遷移エネルギー

分CE3 施
BA6 協後
実 11,431
評 20,520

## イオン分子反応の素過程

### Elementary Processes of Ion-Molecule Reactions

○楠 勲(東北大科研)

#### 1. 研究目的・内容

化学反応の本質を探るには、分子線やイオンビームなどによって良くコントロールされた反応系を作り出し、生成物の状態も運動エネルギー、電子状態、振動回転分布などの内部エネルギーを知る必要がある。さらに、これらの結果に理論的検討を加え、反応モデルと結びつけることが重要である。また、実験結果とは全く独立に、純理論的(先験的)に系のポテンシャルを計算し、軌道計算などを経て反応をシミュレーションして実験と比較すれば、化学反応への理解は数段と深まるであろう。

最近我々は、 $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$  のイオン分子反応で、イオンビーム法を用いて上記の理論的な情報を得た。この反応は、非断熱過程を含む化学反応の典型として注目されているばかりでなく、星間分子の中で最も重要な分子である  $CH^+$  の生成機構としても重要である。我々は、この反応の機構を理解するために、*ab initio* 法によるポテンシャル曲面の計算を行い、反応系から生成系への道筋などのように開かれるかを調べることにした。我々が調べようとした反応は  $C^+(^2p) + H_2 \rightarrow CH^+(A^1\pi) + H$  であるが、他にも  $C^+(4p) + H_2 \rightarrow CH^+(b^3\Sigma^-) + H$  の反応が実験で観測された。これで見られた化学発光スペクトルは  $CH^+(b^3\Sigma^- \rightarrow a^3\pi)$  とみられたが、このスペクトルについては報告が乏しく、しかも分子の振動量子が未知であった。我々の実験では、分子振動による多くのバンド構造が見られ、振動量子の粗い決定を行ったが、その結果からはして妥当か否かを、*ab initio* ポテンシャル計算で確かめることも目的である。

#### 2. 研究方法 計算方法

$CH^+(b^3\Sigma^-, a^3\pi)$  のポテンシャルの計算には、分子研のルーチンプログラムの Gaussian 70 を利用し、triple-zeta プラス polarization basis set (C に対しては (10s6p1d) / [5s3p1d], H に対しては (5s1p) / [3s1p]) を用いて制限 Hartree-Fock (RHF) にて分子軌道 (MO) の計算を行った。そして、 $a^3\pi$  に対しては  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)(1\pi_x)$  と、 $b^3\Sigma^-$  に対しては  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi_x)(1\pi_y)$  と基準配置にし、それからのすべての二重励起及び三重励起配置(ただし、C 1s 核からの励起は考えない)を含めて、CI法でポテンシャルの計算を行った。このCIの計算には諸態によって開発されたプログラムを使用した。得られたポテンシャル曲線からは通常の方法によって分子の振動量子などを求めた。さらに電子遷移モーメントも求められた波関数を使って各核間距離において計算した。

$CH_2^+$  系のポテンシャルも同様に Gaussian 70 を利用し、double-zeta の標準的な basis set を用いて MO を計算した。CI の計算も上述のものと同様しい。この系は3原子7電子(うち、C (1s) の凍結を考えると5電子系)であるが、CI計算を行うと一頁のポテンシャルの計算に約40分を費した。最初は直線配置で計算を進めたが、 $CH^+(A^1\pi)$  への道筋は開けないので、Cs 対称で  $A'$  系のポテンシャル曲面を下から4番目までを計算を求めた。

### 3. 研究成果

$\text{CH}^+$ の $a^3\pi$ および $b^3\Sigma^-$ のポテンシャル曲線並びに両状態間の電子遷移モーメントを図1に示す。これらのポテンシャル曲線から得られた分子常数は、実験から得られた値と共に表1に示す。実験値と理論値の一致は極めて満足すべきものである。特に $r_e$ については $0.01\text{\AA}$ の範囲で一致し、 $T_e$ は絶対値で $910\text{cm}^{-1}$ 、3%の割合で一致している。振動の調和振動項 $\omega_e$ 及び非調和振動項 $\omega_e x_e$ は実験値よりも明らかに大きく、これらの分子常数を用いて計算された振動スペクトルは実験スペクトルとまわめてよく一致を示している。計算された $a^3\pi - b^3\Sigma^-$ 間の電子遷移モーメントは核間距離 $R$ の増加と共に著しく減少している。この傾向は $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ の場合と類似しているが、減少の割合はそれより緩やかである。さらに、スペクトル強度の解釈のためにこれらの値を用いて、Franck-Condon因子、 $\gamma$ セントロイド、振動子強度の計算を幾つかの回転量子数 $J$ 値に対して行った。振動子強度の値を見ると、 $v'=0, 1, 2$ からのエミッションはそれぞれ $(0,0), (1,0)$ および $(2,1)$ バンドが最強であることが判る。これは実験事実とよく一致する。

$\text{CH}_2^+$ 系のポテンシャルは、 $C_2$ 対称性が分るについて計算を行った。 $\text{C}^+(^2P) + \text{H}_2$ とスタートし、 $\text{CH}^+(A^1\Pi) + \text{H}$ の終状態に達するには二つのポテンシャル曲面の *avoided crossing* が必要で、 $\text{C}^+$ が $\text{H}_2$ 分子軸に直角に入り、一方の水素に近づくときこのような状況が生ずることが判った。詳しくは次回に報告する。

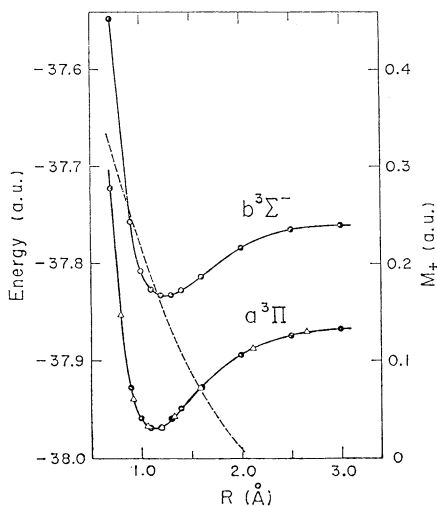


図1.

$\text{CH}^+$ の $a^3\pi$ および $b^3\Sigma^-$ 状態に対するCIポテンシャルエネルギー曲線、この記事における計算値は黒丸で示されている。(  $a^3\pi$  に対し $1.15\text{\AA}$ のところでは $-37.96864$  Hartreeである。)  $a^3\pi$ と $b^3\Sigma^-$ 状態間の遷移モーメント $M^+$ は破線で示されている。

表1.  $\text{CH}^+$ の $a^3\pi$ と $b^3\Sigma^-$ 状態の分子常数の理論値と実験値の比較

	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_e$ ( $\text{\AA}$ )
$b^3\Sigma^-$	29750 (28872)	2103 (2040)	55 (50)	1.237 (1.245)
$a^3\Pi$	0	2764 (2631)	85 (64)	1.130 (1.136)

### 4. 発表・出版実績または予定

楠, Ottinger, 酒井, 加藤, 諸熊 原子衝突研究会 55年1月東京  
 楠, 酒井, 加藤, 諸熊 J. Chem. Phys. 72 (1980) 6月1日号に掲載予定

分CE4 施

磁性半導体の電子構造

実 16,382  
許 17,860

Electronic Structure of Magnetic Semiconductors

小口多美夫 (電通大物工)

## 1. 研究目的・内容

スピネル型結晶構造をもつる元化合物としてはフェライト ( $MFe_2O_4$ ,  $M$ は金属) を始め数多くの物質が存在するが, そのうち半導性を示しかつ強磁性を示す物質としてクロムスピネル  $CdCr_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_4$ ,  $HgCr_2Se_4$  が知られている。クロムスピネルの光学的および電気的性質はその磁気的整列状態と強い相関をもっている。光学的には温度の低下もしくは外磁場の増加に伴う光吸収端の低エネルギー側への偏移が報告されている。また, 電気的には強磁性相における電気伝導度の金属的溫度依存性, さらに負の磁気抵抗効果も報告されている。これらの特異な物性を理解するのために治験に実験的なと解釈が試みられているが電子構造に関する理論的研究は定量的には行なわれておらず結論的なことはわかっていない。したがって, その理解のために電子構造の理論的計算が急務である。

本研究の目的はself-consistentにポテンシャルを決定する方法を用いてクロムスピネル  $CdCr_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_4$ ,  $HgCr_2Se_4$  のバンド計算を実行し, 特異な物性を理解する上での理論的基礎づけを行うことである。クロムスピネルのような元化合物に対してself-consistentな電子構造計算が行なわれたい例は少なく, さらにスピン分極を考慮に入れた計算はほとんど報告されていない。そこで上記目的のためにバンド計算プログラムを開発し, さらに汎用化を図って他の化合物のバンド計算へと発展できるようにする。

## 2. 研究方法・計算方法

計算方法としては最近原子分子, 固体, 固体表面などさまざまな系への電子構造計算に応用されているreasonableな結果を与えているdiscrete variational (DV)  $X\alpha$ 法を用いた。このDV- $X\alpha$ 法の特徴として, 行列要素を見積る上での多中心積分を乱数標本積分により処理しているのび一般に用いられているMuffin-tinポテンシャルを解析的基底関数を要求せず, 計算する系に応じたポテンシャルや非解析的関数を自由に用いることができる。特に化合物ではポテンシャルにおける球対称からのズレが方向性結合や結晶場の存在のためにかなり大きくMuffin-tinポテンシャルでは正しい表現を与えない。この計算では電荷分布として各原子でself-consistentに求められた電荷の重み付けを用いたポアソン方程式を解きCoulombポテンシャルを求め, またexchange-correlationとして $X\alpha$ ポテンシャルが含まれている。さらに, 基底関数となる原子軌道としては個々の原子について解かれた数値的関数を用いた。次に行列要素が乱数標本積分により見積る永年方程式を解いて固有値, 固有ベクトルが求まる。そしてMullikenの方法を用いて各軌道に分配させた電荷をくり返し法により収束させたバンド構造を得る。以上の手続きに従って作製したプログラムは4つのステップから構成されリリースカードは約5000枚である。乱数標本点3000点を用いて求められたバンドは0.2eV以内の収束誤差で得られるのにクロムスピネルについて約7時間を要した。また各標本点での基底関数の値を計算中常時ストップしておくために, 約100MByteのデータセットが必要であった。

### 3. 研究成果

ワロムスピネル  $CdCr_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_4$ ,  $HgCr_2Se_4$  のバンド計算により以下の成果が得られた。

1). バンド構造 : バンド構造の一般的様子は3つの化合物ともたいへんよく似ている。比較的狭い価電子帯, かなり振った伝導帯を以て2つの枝 ( $d_{xy}$  と  $d_{yz}$ ) をもつたいへん狭い  $d$  帯で構成されている。上向きスピンと下向きスピンに并ぶる分散は本質的には同じだが,  $d$  帯だけはかなりその位置が異っており exchange-splitting は約 3eV である。  $d$  帯を除く構造は  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  に并ぶる Katsuki の結果とよく対応づけができる。3化合物におけるギャップ中バンド中およびイオン間の電荷移動の違いより  $CdCr_2S_4$  から  $CdCr_2Se_4$ ,  $HgCr_2Se_4$  と行くに従ってより強い covalency をもつことが示唆された。

2). スピン分極 : 分り当りの飽和磁気モーメントとしては  $6\mu_B$  が得られ実験値と一致する。  $Cr3d$  軌道のスピン分極は約 3.5 であるがそのうち 0.5 はカルコゲンイオン ( $S, Se$ ) の最外殻  $p$  軌道と結合した  $Cr3d_{xy}$  ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) 軌道からの寄りである。この他にカルコゲンイオンの最外殻  $p$  軌道が  $Cr3d$  とは逆向きに分極しているのが新たに発見された。この差分極の大きさは  $Cr3d$  と比べて  $\frac{1}{2}$  と桁小さく 0.3 であるが, もし本当であるとするとワロムスピネルではある種の左リ磁性が存在することになる。この差分極は  $Cr3d_{xy}$  軌道とカルコゲンイオン最外殻  $p$  軌道の結合状態における後者の成分が両スピンを異なるところから生じて来ている。物理的には, その結合状態に入っている電子のうち上向きスピンをもちものは  $Cr$  の位置にある局在スピンの交換相互作用により  $Cr$  イオンに引きつけられておりカルコゲンイオンの位置では下向きスピンをもちものが支配的になっているのだからと考えられる。この点に関して, NMR の実験結果は定性的に一致しておりさらに中性子回折などでの定量的観測が待たれる。

3). 拡張Hückel法によるバンド構造との比較 :  $Cd$ 化合物については以前に拡張Hückel法(EHT)でバンド計算を行っており, それと比較をみるとEHTによるバンド構造は定性的なバンドの対応づけはできるがバンド中および  $d$  帯の位置について正しい情報を与えていないことがわかった。

4). 計算方法についてのコメント : スピン分極を考慮し入れたself-consistentなバンド計算が元化合物に対して行なわれた例は少なく, 本計算もDV-X $\alpha$ 法により可能となった。スピン分極などを定量的に議論する上で計算のself-consistencyは欠くべからざるものである。もっとも, DV-X $\alpha$ 法では乱数標本積分を行っておりので大きな系に存るとかなりの標本点を必要としそのあての点で基底関数などをストアしておかなくては存しないので非常に多くのデータセットを要するという問題がある。実際, プログラム開発においてこの多量のデータをやりとりするところが一番苦労をした。しかしながら, データセットを確保できればこのDV-X $\alpha$ 法はかなり複雑な系に対しても原子・分子同様より計算結果を与え, 新たな知見が得られるものと期待される。

### 4. 発表・出版予定

小口, 神原, 権平	バンド計算短期研究会	54年6月	東京
小口, 神原, 権平	日本物理学会	54年10月・松山, 55年3月	東京
小口, 神原, 権平	I. C. Q. C.	54年11月	京都
小口	電気通信大学	修士論文 (unpublished)	
小口, 神原, 権平	Phys. Rev. B	(to be published in B 22)	

分CF1 池

遷移金属表面の電子状態

実 15.564  
許 15.580

Electronic Structure of Transition Metal Surfaces

平下紀夫(電通大・物工)

### 1. 研究目的・内容

遷移金属は触媒として重要な物質であると共に、表面の磁気モーメントの消滅(いわゆる *dead layer* の存在)や光電子分光におけるスピン分極の符号の問題など、その物性は理論的にも大変興味深いものがある。これらの物性を統一的に理解するためには、その表面電子構造を知る必要があるが、理論的にも実験的にもまだまだ不明瞭な点が多い。従って、理論的に表面電子構造を求める際に、経験的なパラメータを採用する方法を用いて電子構造を計算しても信頼できる結果は得られない。そのうえ、表面付近の層間での電荷移動が本質的に重要であるので、 $\sigma$ -原理から非経験的に計算を行うことが不可欠である。しかしながら、半無限結晶の表面も $\sigma$ -原理からまともな取扱うことは実際には不可能であるから、我々は薄膜の電子構造を $\sigma$ -原理より求めることにする。もちろん、半無限結晶の表面と薄膜の表面とでは幾らか事情が異なるが、極端に薄いものだけならば、その違いは本質的なものではない。また薄膜には薄膜のものに特有な興味もある。

このような立場から、すでに阪大・足立グループや分子研・塚田グループによりクラスターの電子構造における有効性が確かめられている DV-X $\alpha$  法を採用することにした。この *spin-polarized self-consistent charge DV-X $\alpha$*  法を薄膜に適用するためのプログラムを開発し、実験的にも理論的にも最もよく研究されている系の一つである Ni や Cr の清浄表面の電子構造を計算し、その表面磁性等を解明する。さらに、吸着系および表面原子再配列系の電子構造を計算し、吸着によるスピン分極の変化及び再配列の機構に関する知見を得ることを目的にして本プロジェクトを遂行した。

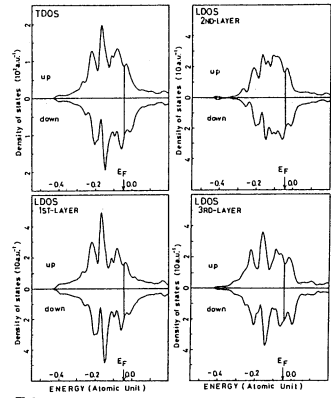
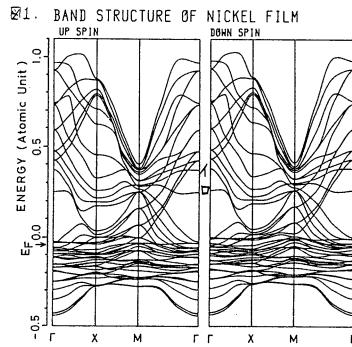
### 2. 研究方法・計算方法

DV法の最大の長は、ポテンシャル及び基底関数として任意の形のものを用いることができる点にある。従って、ワロンポテンシャルは Muffin-Tin 近似を用いずに原子の球対称な電荷分布の重ね合せから、Poisson 方程式を解いて求める。交換相関相互作用は X $\alpha$  ポテンシャルを  $\alpha = 0.7$  として用いる。さらに、基底関数系としては、1s から 4p までの原子軌道の一次結合により 2次元的な Bloch 基底を用いる。ただし、永年方程式の次元を小さくするために *core* を凍結し、*valence state* の Bloch 基底を *core state* のそれに直交させる。標本桌は Painter と Ellis に従って、各原子のまわりに Fermi 分布型の分布関数を与え、その重ね合せより全分布関数を決め、それに従って分布させる。(今回の計算に於いては標本桌の総数は単位格子当り 2000 桌である。)  $k$ -空間の積分は、四面体法を二次元に応用した三角法を用い、SBZ を 72 個の微小領域に分けて行っている。電荷の *self-consistency* は Mulliken の *gross population* 解析で monitor しながら、電荷分布の空間的 *deviation* を *least square fitting* 法により minimize することにより行なう。

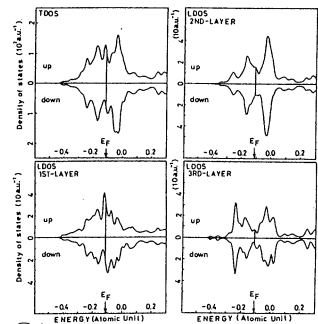
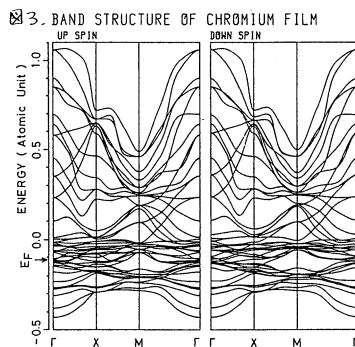
### 3. 研究成果

以下に、強磁性相の Ni 清浄理想(100)表面(5層の薄膜)について得られた結果を示す。

図1はそのバンド構造を、図2はその全状態密度及び各層に射影した局所状態密度を与え  
 る。dバンドの中は約7eVで表面層では約6eVと小さく有り、exchange splittingは  
 約0.7eVとなっている。第1層と第3層の局所状態密度に見られるdバンドの中央の非  
 常に高いピークは各層の  $d_{xz}, d_{xy}$  軌道 (x軸は surface normal) が強く混成した resonance state 的  
 なレベルによる。さらにΓ点の higher state (図1中のイ、ロ) は、表面層の  
 $d_{xz}, s$  軌道がかなり支配的な surface state 的 なレベル  
 と考えられ、しきい値付近  
 の Photo-ESP の値を負にす  
 る等々を与える。表面磁性  
 については、第2層、3層  
 の原子は約0.6μBの磁気モ  
 ーメントを持つが、第1層  
 ではほとんど磁気モーメン  
 トを失う傾向にある。



次に、反強磁性相のCr着床理想(100)表面(5層の薄膜)について得られた結果を示す。  
 Niの場合と同じく図3、図4はそれぞれ、そのバンド構造と状態密度を表わす。dバンド  
 の中は約8eVで表面層で  
 は7eVになっている。  
 また、表面層の  $d_{xz}, d_{xy}$  軌  
 道が支配的な surface state  
 的 なレベルが、フェルミレ  
 ベル近傍に見られ、表面層  
 の局所状態密度は鋭いピーク  
 が現われている。このため  
 表面が磁気的に bulk よりも  
 活性になる傾向にある。各  
 層の原子当りの磁気モーメン  
 トは、第1層で 1.2μB、第3層で 0.6μB、第2層では、1層  
 3層とは逆向きに 0.8μB 程度であった。



Ni, Cr両方について、第3層の局所状態密度が bulk のそれと多少異なっていること、あるいは  
 self-consistency がまだ十分でないことなど、なお改良すべき点はあるか。薄膜の電子構造  
 の本質的な点は抑えていると思われる。改良の方向としては幾つか考えられるが、4s, 4p  
 基底関数のとり方を工夫するだけでも更に結果はよくなることか、preliminary な考察でも  
 確かめられている。

4. 発表・出版実績または予定

- 平下, 神原, 権平 日本物理学会('79-秋), 54年10月松山
- 平下, 神原, 権平 3rd ICQC '79 Kyoto
- 平下, 神原, 権平 基研短期研究会, 54年11月京都
- 平下, 神原, 権平 日本物理学会('80年会), 55年3月東京

分CF9 施

遷移金属錯体の電子状態の計算

実 10,320  
許 11,020

Calculations of the electronic structure of the transition-metal complexes.

大西 播平 (東大・物性研)・中村 勝弘 (東大・物性研)・大熊 謙治 (東大理)

### 1. 研究目的・内容

結晶中の遷移金属クラスター(とくに、鉄族原子の配化物, 硫化物から成る)の電子構造を計算によって求め、それが metal-ligand の距離変化によってどのような影響を受けたかを調べる事が目的である。

果体的に行なった研究内容は次の4点である。

- (1) 高圧下の光吸収スペクトルの圧力変化の実験データと比較するための計算を行なうこと。
- (2) 超高圧下における3d電子の spin state, high-spin と low-spin, を調べること。配位子の種類( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ )にどのように依存するかも調べる。
- (3) X線による遷移金属原子の内殻励起に伴う shake-up satellite peak について計算すること。とくに, peak の強度に對する圧力効果も調べて, shake-up の起る mechanism を計算機実験により、知見を得ること。
- (4) 波動関数や charge 分布の図形出力を行うルーチンを開発すること。

### 2. 研究方法・計算方法

研究は分子研, 理論研究室, 塚田助教と共同で行った。

計算は, DV-X $\alpha$ クラスタ法による計算である。DV-X $\alpha$ プログラムは spin-restricted, unrestricted の両方のバージョンを用いた。

$MnO_4$ ,  $FeO_4$ ,  $FeS_4$  clusters について self-consistent な計算を十分収束するまで行い, それぞれの距離変化に応じて計算を行った。

データの解析は物性研でも行なった。

図形出力はモリガウフクディスクドライブを用い, 波動関数や charge の map を分子研にて書いた。

計算時間は, 一つ一つの収束に1~2時間程度かかるため, 距離変化の計算も色々行った結果, 当初予定の100時間を越えてしまった。

### 3. 研究成果

分子研の計算機を用いたことによる成果として次のような事柄があげられる。

- (1) 計算時間が非常に速いことと, cost が少いため, 収束計算と距離変化依存性を逐次調べるような長い計算が可能であったため, 実験データと比較して十分満足できるような計算結果が得られたこと。これにより, 計算機実験による圧力効果のシミュレーションが可能であることが判明した。(1の(1)に関連したこと)



- (2) 超伝導下における spin 状態を、計算により予測できることがわかった。  
 $\text{FeO}$  クラスタについて、左結果では、low-spin 状態の収束解は、非常に *Metal-ligand* の距離が左縮された状態でありと安定に存在する。FeS<sub>6</sub> についても同様の結果が得られている。このように、極限状態が有ると存在し得るような電子状態を DV-X $\alpha$  クラスタ法でシミュレートできることがわかった。
- (3) 内部励起の問題は、transition state の計算と同様に spin-unrestricted での計算を行う。たゞ強度の圧力効果は、現在継続して計算中である。
- (4) 固形圧力ルーチンを開発して、球動問題の change map を分子内で行い、クラスタクォンティス法を用いて出力し、距離変化に伴う軌道角動量の変化等を調べることにできた。

#### 4. 発表, 及び予定

- 大西・菅野 地球環部の物理 ( 研究費, 特定研究の発表 ) 55年2月仙台
- 大西, 梶山, 菅野, 丁. Phys. C 予定 Correlation effects on the slake up stability based on DV-X $\alpha$  cluster calculation

分CG2 施

実 8.729  
許 9.120

$Co^{3+}$  錯体の電子状態

The Electronic Structures of  
 $Co^{3+}$  Complexes

中原 敏 晴 (和歌山高専), 中島良昭 (和歌山大学)

### 1. 研究の目的と内容

分光学・核磁気共鳴・H-D交換反応・生成エネルギーなど、諸々の詳細な実験の対象となっている、低スピン・アンミンコバルト錯体(6配位)とその置換体について、基底、及び励起状態のエネルギーと電子状態を正確に理論的に導出し、それらを用いて、種々の物理量(紫外可視分光吸収特性、 $^{59}Ni$ ,  $^{59}Co$ 核磁気共鳴の化学シフト値、アンミンのHのH-D交換速度、生成エネルギー $\Delta H$ 、など)、特にNMR化学シフト値の実験結果を定量的に説明することを、目的とする。

### 2. 計算方法

二通りの方法を併行して実行しているので、以下に二部に分けて記述する。

#### A. 半経験的方法

錯体を包含して多くの分子の電子状態が、 $CNDU$ ,  $INDU$ ,  $MINDU$ ,  $MNDU$ など、いろいろな半経験的SCF法によって調べられている。本研究で用いる半経験法の特徴は、とくに錯体内部の電子分布を正確に求めるため、次のような工夫をした点にある: (a) 金属原子( $Co^{3+}$ )および配位子分子のポラリザビリティはそれぞれUV分光、電子分光から定められたパラメータを用いる。(b)従って、公式は $MINDU$ 法を基本とし、いくつかの理論的検討による修正を加えた。(c)金属原子と配位子間の共有結合(配位結合)の度を規定する重要なパラメーター、即ち、重なり積分は従来半経験法における求め方をやめて、錯体の構成要素個々(金属原子及び各配位子)についての予備的に *ab initio* SCF計算によることを得た。正確なAO, あるいはMOを用いて、IMSのプログラムモジュールを使用して求めた。

#### B. *ab initio* 計算による方法

IMSに施設利用を許可されて以降、諸懸教授と北浦博士の指導を得て、錯体( $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  および  $[CoX(LNH_3)_5]^{3+}$  ( $X = Br^-, Cl^-, H_2O, NO_2^-, CN^-$  など))の電子状態の *ab initio* SCF計算にかかった。計算する錯体の個数が多い(シリーズ)ので、CPU時間の関係もあり、はじめにいくつかの方法を試みた: *double zeta*, *STO-3G*, *Pseudopotential*, *Pseudoorbital (Lanl2 set)*, *diffusion function* 等、錯体構成要素のどこにどの水を使えば適切か。その結果;

(a) 金属原子( $Co^{3+}$ )に *Pseudopotential* をつかい、配位子にはそれを用いる、かつ *STO-3G* でやる方法、

(B) 金属原子 ( $\text{Co}^{3+}$ ) と配位子中の原子の両方に Pseudopotential をつかい, basis set は minimal base 程度による方法, の2方法を併用することに方針をきめた。(Br の base は, IMS の加藤氏より御教示いただいた)

以上の2方法(半経験法と ab initio 法)で, 錯体分子の電子状態を求めて, 次の段階で, それらの結果(MO等)を用いて, NMR シフト等の物理量を求めるために, まず, Lipscomb, Tokutomi の公式(Ramsey 公式の SCF 法への拡張)にそとづく, NMR シフトの計算プログラムを開発中である(CPU 時間不足にて今のところ中断)。一番の問題点は, 励起状態として CI をしている MO をつかう点と, MO-MO 2電子反発積分が必要のため,  $10^6$  order の AO 積分を MO 積分に変換するのに CPU 時間をとらざる点である。前者については, 予備的に CHELCK によると, excited states の MO が, エネルギーの高いところでは, 個々には非常に対称性が悪いにも関わらず, NMR シフト値としては, 錯体全体の対称性をほぼ満たす結果が得られた。

### 3. 研究成果.

(1) 錯体の構成要素個々の ab initio SCF.  $\text{Co}^{3+}$  ((212141)および(3347)の2baseを),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ , en (ethylene diamine),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  の各々について, Topiol, Kahn 等の Pseudopotential を用いて, 計算した。各々について, 軌道エネルギー, MO-MO 反発積分, を求め,  $\text{Co}$  と配位子 MO 間の重なり積分も求めた。このようにしてえたパラメータを用いた半経験的 SCF 計算の一部は, 1979年10月, 須松市の「錯塩化学討論会」で発表した。結果は比較的良く, 特に,  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$  の場合にトランス位アミンへの「トランス効果」が明確かつ安定に得られる。

(2) 錯体全体の ab initio 計算。分子研における Pseudopotential program の開発と併行して仕事を進めたこと, また本人の未熟の爲, 予備的作業に手間どった(例えば,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \rightarrow \text{CoX}(\text{NH}_3)_5$  と進むか, 直接  $\text{CoX}(\text{NH}_3)_5$  にかかるとか, etc.) が, 現在までに,  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]$ ,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]$ ,  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  の結果が得られ, 基底状態の電子分布の置換による変化について, 良好な結果が得られている。ただ,  $\text{X} = \text{Br}^-$  の場合, 予想外にも  $\text{Br}^-$  から  $\text{NH}_3$  への電子供与が大きく,  $\text{Br}^-$  に対する basis set (diffusion function の可否) を検討せねばならない。電子状態より具体的に物理量(NMR シフト等)を求めるプログラムは未完成である。

(この研究は, 来年度も引き続き発展させたく, 貴研・諸熊教授・北浦氏との「協力研究」をお願い致したく, 申請中です。)

1980年3月10日

原・記

### 4. 発表・出版実績または予定

原, 中島, 錯塩化学討論会, 79年10月, 須松。

原, 北浦, 諸熊, 同上(発表予定), 80年10月。

分CG9 施

### 好熱菌の耐熱機構に関する分子軌道法的研究

実 14,212  
許 19,000

MO study on the mechanism of heat-resistance of thermophilic bacteria

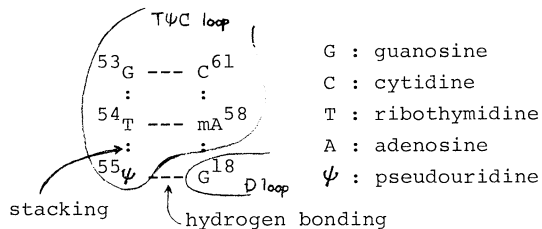
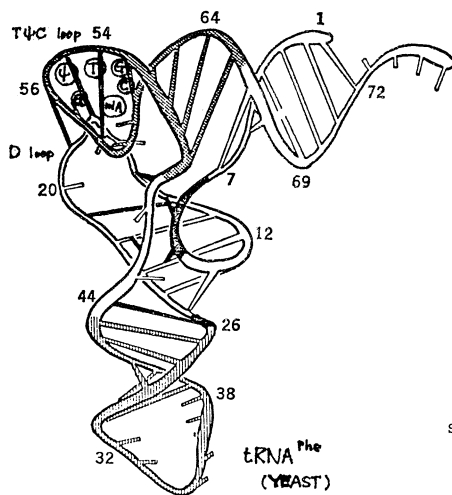
○永田親義(国立がんセンター研), 楠正美(明治大学),  
相田美砂子(国立がんセンター研)

#### 1. 研究目的・内容

硫黄含有化合物(S化合物)は、酵素の活性中心、蛋白質の高次構造の保持、膜透過性筋収縮、放射線障害の防御作用など、生体反応において、種々重要な役割を果たすことが知られている。これらS化合物の生物学的特性を、電子構造を基礎に解明することを目的とし、ここでは特に、好熱菌の耐熱機構をS化合物の電子構造をもとに解釈する。

好熱菌がなぜ高温(80℃以上)に耐えて生存しうるかについては多くの実験的研究がなされている。その結果、好熱菌のtRNAは特異な塩基配列をもつのではなく、その一次構造は通常の菌のtRNAとほとんど変わらず、主な変化は、TψCループの中のT(リボチミジン)の2位のOがSにおきかわったS<sup>2</sup>Tに変わるだけであることがわかった。しかしこの変化がなぜ安定化をもたらしうかについては、まだ明らかにされていない。

現在、最も有力な考えとして、TがS<sup>2</sup>Tに変わることにより、53G↑54T↑55ψ 間のスタッキングが強まり、その結果、TψCループとDループとの結合が強められて、tRNAの高次構造が保持されることが耐熱化の原因であるといわれている。本プロジェクトの目的はこのことを、ab initio計算で確かめることである。



#### 2. 研究方法・計算方法

使用プログラムは GAUSSIAN GENERAL で、分散力は、摂動法によって求めた。分子の座標は、X線回折データを用いた。

#### 3. 研究成果

##### I. UREA, THIOUREA

核酸塩基の骨格の一部を成す Urea ( $O=C\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ ) とそのS化合物である Thiourea ( $S=C\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ ) をモデル化合物として、O化合物とS化合物のスタッキングエネルギーとその構成成分の特徴を調べた。表Iは、STO-3Gで探したそれぞれの最も安定な配置

における、4-31Gによる値(+dはSにd軌道を含めた場合)である。それぞれの場合のO-N間の距離はほとんど同じで、約3.4 Åであった。

表 I

	Urea - Urea 4-31G	Urea - Thiourea 4-31G	Thiourea - Thiourea +d	Thiourea - Thiourea 4-31G	Thiourea - Thiourea +d
$\Delta E_{SCF}$	-4.54	-5.32	-5.24	-6.78	-6.59
ES	-4.35	-4.81	-4.71	-5.84	-5.60
EX	+1.11	+1.13	+1.13	+1.53	+1.53
PL	-0.24	-0.36	-0.38	-0.61	-0.65
CT	-1.08	-1.29	-1.32	-1.80	-1.87
$E_{disp}$	-1.05	-1.17	-1.24	-1.62	-1.79
$\Delta E_{TOTAL}$	-5.59	-6.49	-6.48	-8.40	-8.38

表 I から次のことがわかる。

[ kcal/mol ]

- i OがSに変わることによって、スタッキングエネルギーは大きくなる。
- ii 主に寄与しているのは 静電氣的相互作用である。
- iii スタッキングエネルギーへの d軌道の寄与は、この場合、無視しうる。

さらに、Thiourea の S の電子密度は、Urea の O よりも小さいが、 $\pi$ 電子密度は、S の方が O よりかなり大きいという結果が得られた。以上のことから、O が S に変わることによるスタッキング相互作用の増大は、主に S の  $2p\pi$  軌道に基因し、このことは、核酸塩基の場合にもあてはまると考えられる。

## II. 核酸塩基

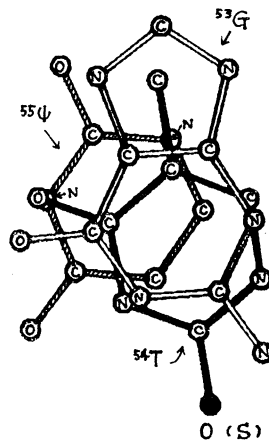
まず初めに、 $54T \uparrow 55\psi$  の塩基間のスタッキングエネルギーを 4-31G basis set を用いて計算した。塩基の空間配置は tRNA<sup>Phe</sup> (YEAST) の X線回折のデータを用い(下図参照: H原子は省略してある)、塩基間距離は、実験値 3.54 Å を用いたが、3.4 Å についても計算した。I-iii の結果から、d軌道は考慮しなかった。

表 II

	T(O) - U	T(S) - U	T(O) - U	T(S) - U
	3.54Å	3.4Å	3.54Å	3.4Å
$\Delta E_{SCF}$	+1.77	+2.71	+1.82	+2.77
$E_{disp}$	-3.80	-4.68	-4.06	-4.98
$\Delta E_{TOTAL}$	-2.03	-1.97	-2.24	-2.21

[ kcal/mol ]

表 II から、 $54T \uparrow 55\psi$  の間では、T の 2位の O が S に変わってもこの配置をとる限り、スタッキングエネルギーに大きな差はないことがわかる。したがって、両者の差は、 $53G \uparrow 54T$  の間のスタッキングによると予想され、現在、これについての計算を計画している。



## 4. 発表

- 相田, 永田 ; 第17回生物物理学会 1979年 10月 名古屋  
 相田, 永田 ; 3rd ICQC 1979年 10月 京都

分CH1 施

二原子分子の固体表面による非弾性散乱

案 10.640

許 10.640

Inelastic Scattering of Diatomic Molecules by Solid Surfaces

○権平健一郎(電通大), 横山悟一(電通大)

1. 研究目的・内容

原子, 分子などの重い粒子が固体表面に衝突して散乱される場合の散乱の確率や角度分布を計算して結果を実験と比較することにより, 固体表面の原子配置, 表面の電子状態などについて知見を得ることが第一段階の目的である。原理的にはX線や電子線を使って表面の状態を調べるのと同様であるが, 原子線や分子線の場合には相互作用の形などにそれなりの制約がある一方, 侵入深度が浅いため極く表面に限られた情報が純粋に得られるなど, X線や電子線による方法と補完的な役割を果たすことが期待される。散乱に際しては, 弾性散乱だけでなく, 固体内にフォノンその他の素励起を生じめたり, 表面状態を励起したりすることによって入射粒子がエネルギーを失う非弾性散乱も期待される。非弾性散乱の振幅は固体表面の単なる static な情況だけでなく, 素励起や刺戟に対する応答など dynamic な特性についても情報を与える。入射粒子が完全にエネルギーを失って表面上に留まる吸着現象や原子の離合集散が行われる表面での化学反応なども広い意味で非弾性散乱と見ることができる。結晶成長, 表面の腐蝕, 触媒作用などの研究のためにもこれらの吸着・脱離や化学反応などの動的過程の解明が重要である。これが最終の目的である。

2. 研究方法・計算方法

表面における弾性散乱を一般的に取り扱うために, Schrödinger 方程式を close coupling 法によって一変数の連立微分方程式に書き直し, これを Gordon の方法によって近似的に解く。はじめ, この approach は非弾性散乱にも使えるというつもりであるが, のちになって非弾性散乱に適用することは困難であることに気が付いた。

close coupling 法 表面およびこれに平行な面内では周期性があるからポテンシャル関数  $V(r)$  と面内の座標  $x, y$  について Fourier 展開することができ,

$$V(r) = \sum_{i,j=0,1,\dots} v_{ij}^{(2)} \exp(i\mathcal{G}_{ij} \cdot R) \quad R: 2次元ベクトル(x, y) \quad z: 法線方向座標$$

$$\mathcal{G}_{ij}: 2次元の逆格子ベクトル$$

波動関数も同様に Fourier 展開する。  $k$  と遠方での波数ベクトル  $k$  の表面への射影として

$$\Psi(r) = \sum_{m,n=0,1,\dots} \psi_{mn}(z) \exp[i(\mathbf{K} + \mathcal{G}_{mn}) \cdot R]$$

Schrödinger 方程式  $(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}) \Psi(r) = 0$  は次の様に書かれる。

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + k^2 - (\mathbf{K} + \mathcal{G}_{mn})^2\right] \psi_{mn}(z) + \sum_{m',n'} U_{mn,m'n'}(z) \psi_{m'n'}(z) = 0, \quad U_{mn,m'n'}(z) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} v_{m-m', n-n'}^{(2)}(z)$$

Gordon の方法  $\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + [\epsilon - U(z)] \psi(z) = 0$  を解くために,  $z$  の区間  $z$  多数の微小区間に分割し, それぞれの微小区間内の  $U(z)$  を  $z$  に linear なりフレンスポテンシャル

$$U_c(z) = U(\bar{z}) + (z - \bar{z}) \left[ \frac{dU(z)}{dz} \right]_{z=\bar{z}}$$

で置き換える。各微小区間ごとに Airy 関数として独立な解が与えられる。各区間ごとの解は Airy 関数の重ね合わせで表され, これを適宜に接続して全区間の固有関数を近似する。連立微分方程式 (coupled equation) についても原理的には全く同様に取り扱われる。

### 3. 研究の成果

第一段階として Gordon の方法をプログラム化することにし、先ず coupling を無視した一次元の場合についてこれを完成し幾つかの場合に適用した。更に第二段階としてこのプログラムを coupled equation に拡張する作業を続けている間に偶然の機会に Gordon 自身によって作られたプログラムが当の分子研のライブラリー中に登録されていることを知った。しかし、このプログラムは余人には解読困難な所があつて進むには走らせることができなかったのので、これを実行可能にする作業に取り掛かつたが未だ完全には成功していない。従つて研究はなお初期段階であつて成果と言へる程のものも得られていないが一応完成した一次元の場合を中心にこれまでに得られた結果を報告する。

#### (i) 一次元 Morse ポテンシャルにおける束縛状態

uncoupled equation について Gordon の方法を得失を検討するために Morse ポテンシャルにおける束縛状態の固有値と固有関数の計算を試みた。固有値については、知られている厳密解と桁まで一致する解が容易に得られた。しかし、計算の能率は予想した程にはよくない。4桁まで一致する解を得ることも不可能ではないが、特に励起状態については区間の分割の幅を相当地に細かく取らなければならないので4桁以上の精度と必要とする場合にはこのままでは実用的でない。我々のプログラムでは、微小区間の両端における  $\psi(x)$  の値の差が割る操作があるために、極端に分割を細かくすると却つて精度が悪くなってしまう場合があるが、これは方法そのものに内在する本質的な欠陥ではない。幾つかの改良を試みて部分的には成功している。

#### (ii) 二極小ポテンシャルの固有状態

Morse ポテンシャルを例として、Gordon の方法が十分有効であることを確かめたのでこれを二つの極小点を持つポテンシャルに対する固有値と固有関数の計算するのに応用した。H<sub>2</sub>O 分子間の水素結合について、その結合エネルギーやプロトンの振動状態を明らかにすると同時に、固相の表面層における多極小ポテンシャルによる散乱を扱うための基礎的データを蓄積することが狙いである。Lippincott-Schrödinger による解析的な形を与えられている二極小ポテンシャルを用いる。毎て微分方程式を両端から解いて行って中央までつなげる通常のやり方では、中間の極大の部分と通過するとき精度が極端に落ちてしまい、意味のある結果が得られなかったものである。基底状態と4つの励起状態を計算したが、Gordon の方法は十分な精度で結果を与えてくれる。

#### (iii) 散乱問題の uncoupled equation について

本研究の本来的な目的は固相表面の粒子の散乱を解析することである。static なポテンシャルによる弾性散乱ならば Gordon の方法が直ちに適用できる。complex の関数を扱うこと、無限遠の境界条件が違っているが本質的な困難はない。表面のポテンシャルとして考えられる幾つかり型を仮定して反射強度のエネルギー依存を計算した。しかしながら uncoupled 方程式だけと扱っていることは、面内の周期的構造を全く考慮していないことを意味し、 $k=0$  の回折線の強度を計算していることに他ならない。回折現象は coupled eq. と解くことによって計算できる。coupled eq. の取扱いはプログラム自作がまだ完成していないが、極く少数(1桁~4桁)の逆格子点だけを考慮する予備的な計算と観察をした結果はこの方法が有用であることと示唆している。

4. 発表実績 横山, 神原, 権平 物理学会分科会 54年10月 松山, 物理学年会 55年3月 東京

分AAO 所内  
HAO 研  
実 722,750  
許 779,000

## 分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules  
and the Mechanism of Chemical Reactions.

○ 諸熊奎治, 加藤重樹, 北浦和夫, 大崎巖, 永瀬茂, 矢野圭一, 花村光泰, 楠正美.

(分子研理論研究系分子基礎理論才一)

### 1. 研究目的, 内容

近年, 大型電子計算機の発達により, ab initio 分子軌道法による分子の電子状態の計算が可能になり, 分子構造や化学反応機構について, 有用な知見を手立てしているが, 本研究グループは, 主として, この ab initio 分子軌道法を用い, 化学反応機構, 遷移金属錯体, その他, 分子の構造や電子状態の諸問題について, 理論的研究を行ってきた。具体的には, (1) ab initio 分子軌道法の新しい方法の開発と計算機プログラムの作製, (2) 化学反応のポテンシャル面の特徴と動的過程の関連, (3) ポリエンの光異性化反応を初めとする光化学反応機構, (4) 有機化学反応の速度と機構, (5) 遷移金属錯体の構造と結合様式, (6) 分子構造と物性等が含まれる。又, 本研究グループは, 研究所内外の実験及び理論研究者との共同研究により, 分子力場の計算や励起状態の計算を行ってきた。

### 2. 計算方法

本研究グループは, ab initio SCF, CI, エネルギー勾配法等を使って計算を行ってきた。これらのプログラムは, IMSPACK として総括されており, その一部は, 計算機センター・ライブラリーに登録, 一般公開した。又, 一部の研究には半経験的 MINDO/3 法を用いた。

### 3. 研究成果

#### A. ab initio 計算の新しい方法の開発

##### 1) Local-Density Functional (LDF) 近似を用いた分子の全エネルギーの計算<sup>1)</sup>

LDF 法に対して, 通常, Gauss 軌道を用いた ab initio LCAO-SCF のアルゴリズムを導入し, 分子の全エネルギーを精度良く計算するプログラムを開発した。これを用いて, 2原子分子の分光学的定数や多原子分子の平衡核配置について計算を行い, 実験値に対して極めて良い一致を見た。

##### 2) エネルギー勾配法の多配置 SCF 法への拡張<sup>2)</sup>

分子の平衡核配置, 化学反応の遷移状態, 力の定数を計算する上で, 強力な方法であるエネルギー勾配法も Roothaan open, Pair 型 MCSCF, GVB 法に拡張するプログラムを作製した。更に, これを用いて, HF 法では記述できない, Trimethylene Diradical 反応中間体の構造最適化を行った。

#### B. ポテンシャルエネルギー面の特徴と化学反応機構

##### 1) 反応生成物のエネルギー分布とポテンシャル面の特徴 - $C_2H_4F \rightarrow C_2H_3F + H$ <sup>3)</sup>

長寿命反応中間体を経る上記反応の反応生成物エネルギー分布は, 実験的, 理論的に多くの研究がなされているが, ここでは, 出口フェンネルの遷移状態の構造に基づき実験結果の解釈を試みた。分子軌道計算による遷移状態の振動, 回転状態の特徴から実験的に観測されている反応生成物の非統計的分布が説明できることがわかった。



ロ) 反応生成物のエネルギー分布とポテンシャル面の特徴 -  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  の4中心解離反応に関する理論的考察<sup>4)</sup>

極限的反応座標を用いて、反応生成物のエネルギー分布を説明する理論的モデルを提出し、上記反応について計算を行なった。実験的に観測されている反応生成物、HFの振動励起は反応座標の曲率が增大する領域で決まることわかり、この種の反応では、反応の動的過程をポテンシャル面の局所的領域を解析することにより、理解できることを示した。又、統計的仮定を導入して、反応生成物の並進、振動、回転エネルギーの分布を計算し、実験値とよく一致をみた。

ハ) ビニルフルオライドの解離反応のポテンシャル面

ビニルフルオライドの解離反応に含まれる1重項、3重項状態における9個の素反応について、遷移状態及び反応中同体の構造とエネルギーについて計算を行ない、実験的に提出されている反応機構について論じた。

C. 光化学反応機構に関する理論的考察

イ) ポリエンの3重項シストランス異性化反応のポテンシャル面<sup>5)</sup>

ab initio 及び MINDO/3法により、7<sup>th</sup>シエンからスケルベンまでのポリエンについて3重項状態のシストランス異性化反応のポテンシャル面を計算し、異性化反応の統一的解釈を試みた。

ロ) ポリエンのシストランス光異性化の動力学<sup>6)</sup>

MINDO/3法のポテンシャル面を用いて、ポリエンの3重項状態におけるシストランス異性化反応に対する Classical Trajectory 計算を行ない、2重回転に対する新しい機構を提出した。

ハ) フォルムアルデヒドの光反応に対する置換基効果 -  $\text{HFCO}$  のポテンシャル面<sup>7)</sup>

$\text{HFCO}$  の基底状態の解離、異性化反応の遷移状態の核配置、エネルギー、力の定数を計算し、 $\text{H}_2\text{CO}$  との違いを明らかにすると共に、新しい実験の可能性を示唆した。

ニ)  $\text{H}_2 + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$  のポテンシャル面

上記反応について、基底状態、励起状態のポテンシャル面を計算し、実験結果の解釈を試みた。

ホ) ジアゾメタンの解離反応に関する考察

上記反応の機構については、1重項あるいは3重項生成物の可能性について、実験的、理論的に議論、対称になっているが、ここでは、解離のポテンシャル面について計算を行ない、1重項-3重項遷移について考察した。

ヘ) アジリンの光開環反応機構に関する考察

CVB-gradient 法を用いて、アジリンの開環反応に関与する4個のポテンシャル面を計算した。

D. 有機反応機構と反応速度

イ) エチレンへの水素付加反応の同位体効果<sup>8)</sup>

ab initio 分子軌道法により得られた、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$  の反応に対する試薬、遷移状態のエネルギー、核配置、力の定数を用いて、絶対反応速度論に基づく反応速度の計算を行ない、実験値と比較すると共に、同位体効果について、温度依存性、位置選択性の理論的予測を行なった。

ロ) ラジカル付加反応に対する置換基効果に関する分子軌道法的解釈  
オレフィンへのラジカル付加反応について、攻撃ラジカルとオレフィンの置換基の効果を系統的に調べ、実験結果の統一的な解釈を行なった。

イ) ハイドロボレーションの機構に関する考察

$BH_3 + C_2H_4$  の反応についてπ錯合体と遷移状態の構造とエネルギーを求めた。

#### E. 遷移金属錯体の構造と化学結合

イ)  $Ni(PH_3)_4$  ( $L=C_2H_4, C_2H_2$ ) の配位子の構造変化と結合

エネルギー分割の方法により、遷移金属とオレフィンの結合様式について考察し、オレフィンの構造変化の重要性について議論した。

ロ) カルボキシペプターゼAにおける亜鉛イオンの役割りについて

上記生体反応系におけるプロトン移動についてポテンシャル面を計算し、亜鉛イオンが配位水の脱プロトン化に重要な役割りを果たすという結論を得た。

ハ) 光合成過程における水の分解に対するMnの役割りについて

Mnの価数と水の分割について考察し、Mn(III)が水の分解に重要な役割りを果たすという結論を得た。

#### F. 分子構造の諸問題について

イ) FSOラジカルの基底状態と励起状態の構造と電子状態<sup>10)</sup>

上記ラジカルの $^2A'$ と $^2A''$ 状態の構造、力の定数及び状態間遷移のエネルギーとモーメントを求め、実験値と比較した。

ロ) チアペンタンの構造と電子状態

6 $\alpha$ チアペンタンの構造の最適化を行なった。Hypervalentなる原子を持つ分子には、分極率数を考慮することにより、実験値が説明できることがわかった。

#### 4. 共同研究

本研究グループは、所内外の研究者と共同研究を行なっているが、ここでは、その幾つかについて題目のみを記す。

イ) アミド類のカ場と赤外線吸収に関する計算 (菅原、浜田、平川、坪井、加藤、諸熊, Chem. Phys., 印刷中)

ロ) 核酸分子のカ場について分子軌道法的考察

ハ)  $CH^+$  の  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  遷移に関する *ab initio* 計算 (楠、酒井、加藤、諸熊, J. Chem. Phys., 印刷中)

ニ)  $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$  のポテンシャル面

ホ) Co(II)錯体の電荷分布に対する実験と理論の比較

ヘ) 遷移金属に対するCO<sub>2</sub>の結合に関する分子軌道法的解析

ト) CH<sub>2</sub>CHOの構造最適化 (山口、藪下、苗野、加藤、諸熊, Chem. Phys. Lett., 20, 27, (1980).)

チ) メチレンパーオキシド、γイラジカルの構造最適化

リ) H<sub>3</sub> のリードベルグスペクトルに関する理論 (King, 諸熊, J. Chem. Phys. 71, 3213 (1979).)

ヌ) 非経験分子軌道法による分子振動スペクトル強度の算出

ル) ベンゼンのナノ秒光分解 (中島、住谷、大峰、吉原, J. Chem. Phys. 72, 2226

(1980).

- 7) フラビン置換体の励起状態 (志賀, 仁科, 大峰, 堀池, カサイ, 松井, 眞, 山野,  
J. Biochem. 87, 281 (1980)).

5. 発表

- 1) 北浦, 里子. 諸態. Chem. Phys. Letts. 55, 206 (1979).
- 2) 加藤. 諸態. Chem. Phys. Lett. 65, 19 (1979).
- 3) 加藤. 諸態. J. Chem. Phys. 72, 206 (1980).
- 4) 加藤. 諸態. J. Chem. Phys., 印刷中.
- 5) 大峰. 諸態. J. Chem. Phys., 印刷中.
- 6) 大峰. 諸態. J. Chem. Phys., 投稿中.
- 7) 諸態, 加藤, 平尾. J. Chem. Phys. 印刷中.
- 8) 永瀬, 筒野. 諸態. J. Am. Chem. Soc., 101, 5849 (1979).
- 9) 永瀬, Ray. 諸態. J. Am. Chem. Soc., 印刷中.
- 10) 北浦, 神. 諸態. Inorg. Chem. 投稿中.
- 11) 酒井. 諸態. Chem. Phys., 印刷中.

分AA1 新内  
HA4 新内  
実 134.091  
計 148.200

# 固体表面の電子状態と吸着機構

## Electronic Structure of Solid Surfaces and Chemisorption Mechanisms

◦ 塚田 捷 (分子研) 里子 允敏 (分子研) 坂田 忠良 (分子研)  
川合 知二 (分子研)

1. 研究目的・内容 金属・酸化物・半導体など固体表面における電子状態や、原子・分子と固体表面間の相互作用を理論的に研究するため、DV-X $\alpha$ クラスター法およびDV-X $\alpha$ バンド法による数値計算を行う。表面の電子状態と原子再配列機構、ステップ・エッジ・空格子点など各種表面欠陥に伴う局在電子状態と化学活性、各種表面における原子・分子の吸着機構の基礎を明らかにする事が本プロジェクトの主目的である。

更に表面・層状物質・次元伝導体など異方性固体の電子状態を第一原理から計算するための、DV-X $\alpha$ バンド法の開発とその応用も本プロジェクトの課題の一つである。

2. 研究方法・計算方法 固体表面の信頼できる電子状態を求めるには、半経験的な計算では欠点が多く、非経験的な計算法を用いる事が必要である。通常の *ab initio* HF 法や CI 法は高精度の結果が得られるが、分子と比べて必然的に大規模になる表面系計算では必ずしも実用的でない。この点で DV-X $\alpha$  法は第一原理からのセルフ・コンシステントな計算でありながら、原子数の多い系でも少ない計算時間で実行できる事、一部の電子相関効果が入っている事、各種スペクトルスコピーの解析が容易にできる事など、多くの利点がある。DV-X $\alpha$  クラスター法の計算プログラムは、従来、分子研・阪大グループが中心となり開発を進めており、標準的な部分は完成している。今年度はクラスター外部の影響をとり入れるための改良、物理量を計算するためのルーチンの作成、計算の効率化などで、種々プログラムの開発・拡張を行った。DV-X $\alpha$  バンド法は空間的に広かった電子状態の計算には不可欠であり、クラスター法とは相補的とも言えるが、本年度その開発に着手した。モンテ・カルロ法による数値積分の実行法や、電子密度の中心関数によるフィットのさせ方などに工夫をこらし、精度の向上をめざした。

### 3. 研究成果

A) 酸化物表面 ルチル (110) 面について、5配位と6配位  $Ti_2$  を共に含む  $Ti_4O_{16}$  クラスター、その中央最外層酸素が欠けた  $Ti_4O_{15}$  クラスター、その他種々のクラスターについて分子軌道計算を行った。酸素原子は中心とされる事、残された電子の一つは2個の最近接  $Ti$  の混成軌道からなる禁制帯内の欠陥準位に入り、他の一つは伝導帯にあり欠陥にはゆるく束縛される事がわかった。清浄表面では5配位  $Ti_2$ 、2配位  $O$  に局在した表面準位がござい、そのエネルギー差はELSの実験をよく説明する。欠陥に伴う価電子帯状態密度の変化、欠陥準位の位置、仕事関数の変化、バンド・ベンディングの変化など実験とよく対応する結果が得られた。SrTiO<sub>3</sub> (001) 面の真性表面準位は、従来の現象論的理論では禁制帯の中央付近にあり、実験と矛盾していた。我々の表面から4層迄のイオンを含むクラスター計算によって、表面第一層イオンの共有結合性がバルクに比べて増加し、このため真性表面準位が伝導帯の近くに押し上げられる事案が明らかになった。イオン性の強い結晶表面における電子状態の重要な一般的特徴として、配位が減少した最外層イオンの位置に強い実効電場が印加されるので、軌道が著しく分極されて、こ

のため特徴的な表面準位が現れる。これは清浄表面のみならず、表面空格子点、ステップ、エッジなどの原子的尺度での乱れで局在電子状態ができるとき、その共通の原因となっている。我々は酸化物表面の多数のクラスター計算から、この事実を発見すると共に、個々の具体的な系についてその特徴を調べた。実験が存在する場合には、ほぼ良好な一致が得られている。表面と原子・分子の相互作用を調べる時、このような局在電子状態の知識は重要な手がかりになると思われる。

B)  $\text{ReO}_3$  の表面電子状態とエチレンのメタセシス機構  $\text{ReO}_3$  (100) 面の構造と電子状態の関連、酸素空格子点による局在準位、エチレン2分子間の相互作用に及ぼす  $\text{ReO}_3$  表面の影響について、種々のクラスター計算に基づく研究を行った。以下の結果が得られている。i) 表面でのイオンの価数がバルクと同じならば、電気的中性の条件から半数の表面  $\text{Re}$  は  $\text{O}$  イオンで被覆されている。この表面は幾何学的、及び電子論的理由によつて、メタセシス反応に対する活性をもちない。ii) 上記の最外層酸素以外の格子酸素に比べて容易に除去される。この時、原子的尺度で平らな表面が現れるが、この表面構造では最外層  $\text{Re}$  イオンの価数がバルクより1だけ減少し、電気的中性条件を回復する。これは最外層  $\text{Re}$  上に局在し著しく分極した、 $6p_z + 6s + 5d_{z^2}$  型の表面状態に電子が流入する事によつて起る。iii) 表面酸素空格子点があると、それに伴う電場効果で深い欠陥準位ができる。この準位は ii) の真性表面準位と同様、真空側に降り出していて表面近くの分子と著しい相互作用を起し易い。iv) 上記 ii) 又は iii) の表面での吸着モデルクラスター ( $\text{Re}_2\text{O}_{9,8}$ ) -  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  各種の DV-X $\alpha$  クラスター計算を行った。2つのエチレンの分子軸、分子面が共通になる配置では、分子内の C-C 間二重結合が切断される事、違うエチレンの C-C 間に正の結合次数が現れる事がみられた。以上はプロパンの単結晶表面でのメタセシス反応の実験から想定された機構を、理論的に裏づけるものである。

C)  $\text{Si}$  (111) 面の電子状態と空格子点模型  $\text{Si}$  (111) の安定面である  $7 \times 7$  再構成面について、多数の模型が提案されたが、いまだに未解決のようである。我々は最近脚光を浴びた空格子点模型の妥当性を検討するために、空格子点を含む表面に特徴的な電子構造、特にその dangling bond の性質と周辺の格子歪みとの関係と、種々のクラスター模型によつて研究してある。基本的には Pandey 模型をオー原理から裏づける結果が得られたが、詳細は検討中である。

D) 異方性物質の DV-X $\alpha$  バンド計算 前述の新らしく開発した方法により、ポリエチレン、ポリアセチレンなどの電子状態を計算し、光吸収、UPS など実験をよく説明する結果を得た。E) 金属表面・吸着系の電子状態 F) 遷移金属化合物の電子構造と物性 これらについては下記又は Ann.Rev など参照して下さい。

4. 発表・出版実績または予定 ① 塚田, 里子, 足立 金属学会 (54年10月名古屋) ② 塚田里子, 南 ③ 里子, 塚田 (②, ③) 日本物理学会 54年10月松山 ④ 里子, 塚田 量子化学国際会議 54年11月京都 ⑤ 塚田 ⑥ 里子 ⑦ 里子, 塚田 ⑧ 塚田, 足立 ⑨ 星野, 塚田 ⑩ 新上, 大西, 塚田 ⑪ 大西, 菅野, 塚田 ⑫ 島, 塚田 (⑤~⑫) 日本物理学会 55年3月東京 ⑬ 川合, 塚田, 足立, 里子, 坂田 Surf. Sci. 71 640 (1979) ⑭ 足立, 塩川, 塚田, 里子, 菅野 J. Phys. Soc. Jpn. 47 1528 (1979) ⑮ 塚田, 里子, 足立 J. Phys. Soc. Jpn. 47 1610 (1979) ⑯ 塚田, 里子, 足立 J. Phys. Soc. Jpn. 48 200 (1980) ⑰ 塚田, 津田, 南 J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中 ⑱ 塚田 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中 ⑲ 津田, 藤森, 塚田 J. Catal. 投稿中

分AA2 内  
実 32,285  
許 39,900

## マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○広田栄治(分子研), 斎藤修二(分子研), 山田千穂(分子研), 遠藤泰樹(分子研),  
川口建太郎(分子研), 柿本政雄(分子研), 永井啓一(分子研)

### 1. 研究目的・内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることを目的とする。対象としてとりあがる分子は、放電や化学反応等によって生成する短寿命のもので、とくに不対電子をもつラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子種では、不対電子の軌道角運動量、スピ角運動量が消失していないので、そのスペクトルは一般に微細および超微細構造を示し、不対電子をもたない分子では之らにない電子構造に関する貴重な情報がえられる。さらに観測される短寿命分子の高分解能スペクトルは、化学反応論等の広い研究領域において、これらの分子を追跡する際の手がかりとなるものである。以上の主要なテーマ他に、無極性分子をマイクロ波分光によって研究している。無極性分子は一般に対称性が高く、分子構造論上きわめて重要な地位を占めている。一方もっとも分解能の高い分光法の一つであるマイクロ波分光は、永久双極子モーメントをもたない分子には適用できない。しかし最近分光器の性能が著しく向上し、適当な同位体置換を行えばマイクロ波スペクトルを観測できるようになってきている。このようにして、いくつかの基本的な分子の精密構造決定を行う。さらに上記二つのグループ以外の分子でも、分子科学上重要と判断される分子についての分光、あるいは新しい分光学的手法の開発、新しい現象の発見と解明を行う。

### 2. 研究方法・計算方法

実験手段としては、マイクロ波およびラジオ波、固定波長赤外ガスレーザー( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ), 可変波長赤外半導体レーザー, 高分解能CW色素レーザーと光源とした分光法、あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重(多重)共鳴分光法を用いる。観測されたスペクトルの解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細構造相互作用を考慮した分子のハミルトニアンを作り、適当な基底関数系を用いてエネルギー行列をとめ、その固有値を計算する。このプロセスで遷移の初状態と終状態について個別に行い、遷移周波数をとめる。実験を開始する前に適当な分子定数を用いてスペクトルを予想し、これに従って実測を行い、順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。充分な数の実測値がえられれば、最小二乗法(線型および非線型)によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトル変化(シフトおよびゼーマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不十分でスペクトルが完全に分離観測できないときはシミュレーションによる解析を行うこともある。

### 3. 研究成果

(i) Hund の case (a) 2原子ラジカル 半導体赤外レーザー分光によって  $\text{CCl}$ ,  $\text{CF}$  の振動回転遷移(大部分  $v=1 \leftarrow 0$ ,  $\text{CCl}$  では  $v=2 \leftarrow 1$  も一部観測)を観測し、分子定数とその振動による変化を精密に決定した。 $\text{CF}$  の解析で明らかになったことは、 $^2\Pi_{1/2}$  と  $^2\Pi_{3/2}$  よりも小さいが、かなり大きなゼーマン効果をもつことがわかった。この事実を

利用して、 $CF_2^{2\Pi_{1/2}}$  のもっとも低い回転遷移  $J=3/2 \leftarrow 1/2$  を観測するに成功した。また同様の発想から、以前に何度も試みて成功しなかった  $FSF, 2\Pi_{1/2} (2\Pi_{3/2} \text{ はすでに観測済み})$  のマイクロ波スペクトルを観測した。

(ii)  $BO_2$  における Renner-Teller 効果と振電相互作用 赤外半導体レーザー分光によって  $\nu_3$  振動回転バンドを観測し、この振動が異常に低く、また大きな負の非同位項をもっていることを示した。これは  $\tilde{A}$  状態との振電相互作用のためと思われる。 $\nu_3$  基音バンドだけでなく、 $\nu_2$  状態からのソフトバンドも多数観測され、Renner 効果の詳細な解析が可能になった。Hougen の理論との不一致も見出されている。

(iii) 新しい原子ラジカル 従来イオウの酸化反応でしばしばその存在が仮定されてきた  $HSO$  と高分解能色素レーザー励起ケイ光スペクトル分光法により研究し、 $DSO$  についてのデータと併せて分子構造と精密に決定した。電子基底状態については、マイクロ波分光によって超微細構造定数を多く求めより詳細な精密な分子定数をも求めた。 $FCO$  もその存在が推定される分子構造に関する詳しい情報が欠如していた分子である。赤外半導体レーザー分光によって  $\nu_1, \nu_2$  振動回転バンドが解析された。

(iv)  $CH_3, CF_3$  ラジカル 赤外半導体レーザーにより、 $CH_3 \nu_2, CF_3 \nu_3$  振動回転バンドを観測を行った。帰属は部分的に成功している。

(v) カルベン  $HCF, HCCl$  カルベンは有機化学反応において重要な役割を演じている。そのうち可視域に吸収をもつ2種の色素レーザー励起スペクトル分光法で研究した。 $HCF$  では分子定数と精密に決定し、 $HCCl$  ではそのスペクトルから揺動と交換成分が大きなゼーマン効果 ( $\sim 0.15 \text{ MHz/G}$ ) を示すことを見出した。現在その解析を進めている。

(vi) サブドップラー分光 (a) 内部変調ケイ光 (IMF) 分光法による超微細構造飽和効果を利用して IMF 法により  $PH_2$  の超微細構造を  $\tilde{X}, \tilde{A}$  状態について観測し、 $PH_2$  は  $\tilde{X}$  だけ  $\pi$ 、 $\tilde{A}$  だけはラジカルであることが明確に示された。(b) 赤外可視レーザー二重共鳴分光による  $NH_2$  ( $\tilde{A}$  状態) の分子構造 赤外レーザー磁気共鳴 (LMR) 分光器の吸収セルに色素レーザーを導入することにより、新しい分光法を開発した。この方法により  $\tilde{A}$  状態の  $NH_2$  のエネルギー準位構造、g 因子等について新しい情報を得た。

(vii) 無極性分子の分子構造 (a)  $^{12}C^{16}O^{18}O$  純回転遷移をマイクロ波分光法により測定し、回転定数と従来の高分解能赤外の結果より数倍の精度で決定した。(b) エタン 昨年変にひきつづいて、 $CH_3CH_2D, CD_3CH_2D, CH_2DCH_2D$  (gauche) (何れも基音状態) と、振動振動励起状態の  $CH_3CHD_2$  のマイクロ波スペクトルを観測し、内部回転ポテンシャルだけでなく、分子構造についてもより精密な詳細な情報を得た。

#### 4. 発表・出版実績については予定

遠藤, 斎藤, 広田 分子構造総論討論会, 1979年10月東京。柳本, 広田 同上。

川口, 広田, 山田 同上。

柳本, 斎藤, 広田 J. Mol. Spectrosc. 印刷中。大橋, 柳本, 斎藤, 広田 同上。

松村, 川口, 永井, 山田, 広田 同上。

松村, 田中, 遠藤, 斎藤, 広田 J. Phys. Chem. 印刷中。

山田, 永井, 広田 J. Mol. Spectrosc. 投稿中。川口, 山田, 渡田, 広田 同上。

遠藤, 吉田, 斎藤, 広田 J. Chem. Phys. 投稿中。大橋, 川口, 広田 J. Mol. Spectrosc. 投稿中。

分AA5 所内

実 15,480  
許 20,900

### 金属錯体の構造

### Structural Study on Coordination Compounds

○伊藤 翼(分子研), 島海幸四郎(分子研),

#### 1. 研究目的・内容

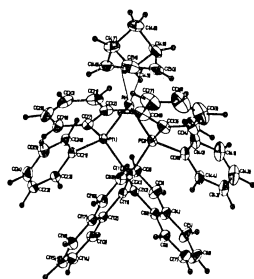
単結晶X線解析用のプログラムシステムの導入。種々検討の結果, UNICSシステム(日本結晶学会)の最新版 UNICS III システム(桜井, 小林(理研), (1979))を導入することにした。これを用い, 主として構造化学的に重要な金属錯体の構造を単結晶X線解析により決定する。当面, スピン異性と関連する系, 機能的な錯体解媒, 光学活性現象に関連する系などの構造解析を行う。その他, 電子スペクトル, NMRスペクトルなどの解析により, 興味ある性質をもつ溶存錯体の熱力学的定数(平衡定数,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  etc) 反応速度定数などを決定し, 系の性質を明らかにする。

#### 2. 研究方法・計算方法

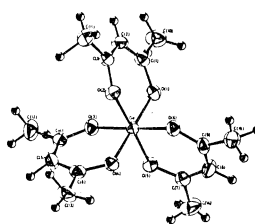
研究方法・計算方法について, 研究課題全体として特記することはない。おおむね, 方法論としては確立しているが, 又は up-date された新しい方法論に従った。個々のテーマの細かい方法論的問題 実験方法については省略する。なお UNICS III の導入にあたってはライブラリープログラム開発(UNICS III (桜井, 小林))と共同協力して行った。

#### 3. 研究成果

UNICS III システムの利用が可能となった。現在までに, このプログラムシステムを利用して, 9ヶの金属錯体の構造が明らかにされた。以下に, 解析された錯体の構造を示す。図の題目のとこりに示した a), b), c) ……などは第4項“発表”の項の reference 番号である。



[Rh((+)589-binap)(nbd)]<sup>+</sup> a)

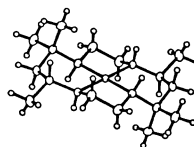


(-)589-[Ge(acac)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> b)

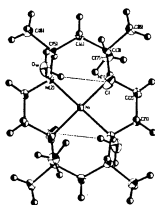




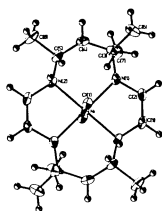
Trans-[CoCl<sub>2</sub>(cptn)]<sup>+</sup> e<sup>-</sup>



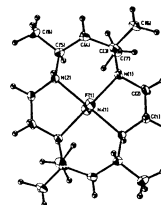
[Ni(meso-Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>c)</sup>



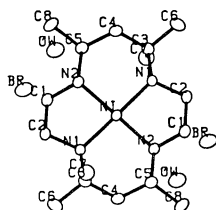
[Ni(meso-Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>c)</sup>



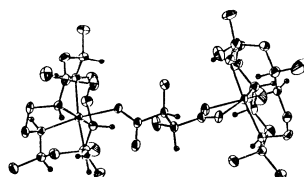
[NiCl<sub>2</sub>(meso-Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)]·2CHCl<sub>3</sub><sup>c)</sup>



[NiF<sub>2</sub>(meso-Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)]·5H<sub>2</sub>O<sup>c)</sup>



[Ni(meso-Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in the P<sub>cab</sub> form<sup>c)</sup>



[Ni<sub>2</sub>(S,S-1,7-CTH)<sub>2</sub>(d-tart)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> d)

個々の構造の discussion については第4項に示した論文に記載，又は記載の予定である。  
 この他，環状配位子を含むNi(II)錯体の singlet-triplet 平衡系について，溶液中の平衡定数等熱力学的パラメータの決定，平衡成分個々の電子スピンクトルへの分離などが行われた。  
 (第4項 f)

#### 4. 発表・出版実績又は予定

a) 鳥海，伊藤，高谷，公開シンポジウム，“錯体における立体選択性と光学分割”1980年1月(大阪)；J. Am. Chem. Soc.，投稿中。b) 伊藤，鳥海，上野，斎藤，Acta Cryst. 投稿中。  
 c) 鳥海，伊藤，第29回錯塩化学討論会，1979年10月(浜松)にて一部発表；一部を Chem. Letters, 1395C(1978) に発表済。d) 伊藤，藤田，鳥海，伊藤，日本化学会第41回春季年会，1980年4月(大阪)。e) 佐藤，太田，鳥海，伊藤，日本化学会第41回春季年会，1980年4月(大阪)；Acta Cryst. 投稿準備中。f) 望月，藤本，伊藤，伊藤，Bull. Chem. Soc. Jpn.，投稿中。

分AA6 所内  
HA1 研ビル  
実/24.082  
許/205.200

量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究

Development of Programs for Quantum Chemistry and Investigation of Electronic Structures of Metal Complexes

○ 柏木 浩、小原 榮\* (分子研、\*受託大学院生)

このプロジェクトは研究課題名に示されているように、a. 量子化学プログラムの開発 (JAMOL3の開発) と b. 鉄ポルフィンを中心とする金属錯体の電子構造の研究の二つから成立している。以下の各節では a と b を併記する。

1. 研究目的・内容・方法

1a. JAMOL3プログラムは *ab initio* SCF MO 大規模計算のプログラムで、JAMOL2をベースに北大理学部佐々木千石、高田俊和、三好永洋、他と協力して開発した。このレベルアップの目的は金属ポルフィリンのような大型で様々な対称性を持つ系について、できるかぎりよい軌道セットを用いて容易にSCF波動関数を求めることである。JAMOL2から拡張された点は次の通りである。

1a1. 取り扱える Contracted Gaussian Type Orbital (CGTO) の数の制限を200から数百に拡張。

1a2. 二電子積分の計算の高速化。

1a3. 半直交化軌道をベースにした二電子積分の新しい省略法の採用。

1a4. CGTOの対称軌道への二電子積分変換の新しいアルゴリズムの採用。

1a5. SCF計算における過剰な線型依存の排除。

1a6. 電場勾配の計算。

Table 1 Basis set of Fe-porphine

atom	double zeta		partial double zeta	
	GTO	CGTO	GTO	CGTO
Fe	(14s11p5d)/[8s6p2d]		(12s8p4d)/[8s6p2d]	
N	(8s4p)/[4s2p]		(7s3p)/[3s2p]	
C	(8s4p)/[4s2p]		(7s3p)/[2s1p]*	
H	(4s)/[2s]		(3s)/[1s]**	

1b. 鉄ポルフィリンはヘム蛋白の活性中心として生体で重要な働きをしている。これらの機能を解明する基礎としてJAMOL3を用いたような研究を行った。

1b1. Table 1の double zeta set、300軌道を用いた鉄ポルフィン(FeP)の種々の状態についての計算。今後の計算の規準となるような波動関数、物理量を求めることを目的とした。

1b2. Table 1の partial double set を用い FeP の種々の状態について、Fe イオンの面外移動のポテンシャル面の計算を行った。Fe イオンは high-spin 錯体では面外、low-spin と intermediate-spin 錯体では面内に位置することが知られており、酸素分子の配位と関連して重要な問題となっている。

1b3. partial double set を用い FeP、FeP(Py)、FeP(Py)CO の種々の状態のMO計算を行い、メスバウアースペクトルの解析による FeP の基底状態の同定、Py、CO の配位結合の特徴、結合エネルギーなどの分析を行った。

## 2. 研究成果

2a. JAMOL3の開発の直接の成果は右のTable 3に示されている。1a1により300軌道計算が実現された。1a3の半直交軌道をベースとする方法により高精度で約90%の積分を省略し、300軌道計算の場合積分の数は2千万個である。1a2と1a4の効果はCPU時間に表われている。5分以内にアントラセン24原子80軌道の計算ではM-180で1分、M-200で5分である。1a5はFePのdouble zeta計算で重要な役割をなした。

1a6の電場勾配の計算は1b3で大きな成果をあげた。JAMOL3プログラムはセンターのプログラムのライブラリに登録され一般に開放されている。

2b. FePのdouble zeta計算1b1の第一の成果はpartial double setを用いた計算が軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電場勾配などの諸量の値について信頼度が高いことを確認できたことである。Table 2のよりに約5分の1のCPU時間で計算ができることはより複雑な分子の計算のための朗報である。1b1の結果としてFePの電子状態について多くの情報が得られているが、ここではTable 3にイオン化ポテンシャルの結果を示すにとどめる。光電子スペクトルの実験データとの一致は極めてよい。

1b2についてはhigh-spinの場合のみFeイオンの面外ポテンシャル面が平であるという結果が得られた。1b3についてはメスバウアースペクトルの解析によりFePの基底状態が ${}^3E_g$ であること、C0の結合エネルギーで実験値と近い数値が得られたこと。より詳細な結果については協同研究のプロジェクト「種々の配位子を付した鉄ポルフィンの電子構造の理論的研究」の利用報告書を参照されたい。

## 3. 発表・出版実績または予定

1979年錯塩討論会、分子構造総合討論会(2報)、生物物理学会、ICQC(3報)。

1980年Sanibel Symposia(招待講演を含め2報)。

出版、Int. J. Quantum Chem. などへ投稿予定。

Table 2 Computational data of Fe-porphine

	JAMOL 3	HITAC M-180 (IMS)	
		double	partial double
			$C_{14}H_{10}$ STO-3G
number of AO	300	184	80
$\left[ \frac{\text{strongly related}}{\text{total AO pairs}} \right]^2$	0.10	0.12	0.25
number of TEI of SO	$23.4 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$	$0.3 \times 10^6$
CPU time (hours)	9.8	2.0	0.18

Table 3 Ionization potentials (eV) of Fe-porphine  ${}^3E_g$  (DZ)

orbital	cation state	$\epsilon$	reorganization energy	$\Delta E^{SCF}$	obs. FeOEP
$1a_{1u}$	${}^4E_u$ 1	-6.39	0.41	5.98	6.06
$5a_{2u}$	${}^4E_u$ 2	-6.87	0.43	6.43	6.48
$2e_g (d_{\pi})$	${}^4A_{2g}$	-13.04	6.15	5.20	

分ABC 前内

実 11,334  
許 32,300

分子系の電子状態と分子間相互作用

Electronic Structure of Molecular Systems and Molecular Interactions

米澤 貞次郎 (分子研客員)

1. 研究目的・内容

本課題ではおもに下記の2つの研究を行った。1つは非経験的分子軌道法による dirhodium tetracarboxylate complex の電子状態の研究であり、もう1つは電場下の分子の電子状態と分子構造に関する研究である。前者においては complex における Rh-Rh 結合の nature の解明と、最近当研究室で得られた ESR による実験データとの比較検討を目的とし、後者においては分子の電子状態に対する強電場の影響とそれによる生じる分子構造の変化を非経験的に計算し、静電気理論の差之元による電場下の分子の構造に関する手続的なモデルを得ることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

complex の電子状態の SCF 計算は、HONDŌ Program (QCPE No. 336) に小さな修正を加えたものによる。電場下の分子の計算は Polyatom (QCPE No. 238) に energy gradient のプログラムを追加したものによる。これによる AO の floating も direct に行った。

3. 研究成果

まず、dirhodium tetracarboxylate complex の電子状態について述べる。計算した化合物は右図に示した構造をもち、リガンドが L、 $L = OH_2, NH_3, PH_3$  について計算した。L =  $PH_3$  については d 軌道の奇子についても検討した。これらの分子の全々について HOMO は  $\sigma$  軌道であり、 $(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\delta^*)^2(\sigma)^2(\sigma^*)^0$  となり、Rh-Rh 結合は形式的に一重結合であることが示された。HOMO の係数は ESR の結果と良い対応を示した。リガンドと Rh-Rh との相互作用は、図1に示した通り、リガンドのローンペアから Rh の空の non-bonding 性の強い  $\sigma^*$  および  $\sigma$  軌道への charge transfer interaction であり、adduct の HOMO は  $4d_{z^2}$  のみならず 5p 軌道にも比較的大きな係数をもっている。

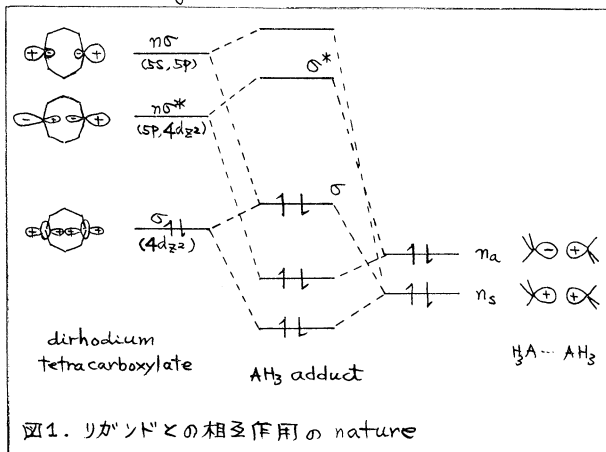
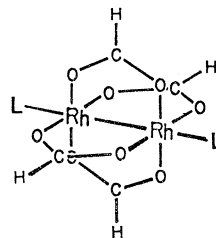


図1. リガンドとの相互作用の nature

図1の相互作用は、 $PH_3$  の場合特に大きく、 $H_2O < NH_3$  は比較的小さい。いわゆる back-donation も幾分見られた。つぎに、carboxylate cage と Rh-Rh との相互作用についても解析し、主に、Rh から、carboxylate の  $\pi^* MO$  への CT 相互作用であり、これが Rh-Rh 結合の  $\pi$  軌道と  $\delta$  軌道を相対的に安定化させる役割を果たしていることが示された。とくに  $\sigma$  軌道については、電子相関の役割が大切であることもあり、さらに

検討する予定である。

つぎに電場下の分子の電子状態と分子構造について研究した結果についておべる。強い電場下に分子をおくと果の電子雲は定性的には電場の方向に移動するのであるが、その変化は分子構造、分子振動などの変化としても反映されるであろう。本研究では非経験的計算によつて個々の分子における効果を調べるとともに、ESF理論の考えを用いて予測的なモデルを得ることをも目的とした。電場下ではAOの中心を核に固定せずfloatする効果は大切であると予想され、ここではenergy gradient中のエラー項を零にすることにより直接的にそれを行った。従つて、波動関数はHellmann-Feynman定理を満たしている。以下エチレンを例にとつて結果を説明する。図2にC=Cに平行に0.1au (5.1×10<sup>10</sup> V/m)の電場をかけた場合の電子雲の変化を示した。電子雲の変化はC-Cの中央に傾いて反対称的である。さらにC-H bondに沿つて注目すると、bond densityは電場の方向にbentしていることが分かる。

これを模式的に示したのが図3(a)である。この自由電子雲の変化(Δρ)による核Aに誘起される力は

$$\Delta F_A = \int \Delta\rho(r) \frac{|r_A|}{r^3} d\tau + f z_A \equiv F_{int} + F_{ext}$$

と書ける。bent bondの電子雲はbentの方向に核を引く(+) (F<sub>int</sub>)、また核は電場と静電的に相互作用して(+) (F<sub>ext</sub>)。各核が電子雲において完全にshieldされれば(gross charge < 0) 電子雲の効果(F<sub>int</sub>)がF<sub>ext</sub>を逆にする。この仮説をたててみる。

net RGAC > 0 のとき |F<sub>int</sub>| < |F<sub>ext</sub>| ; 電場の逆方向  
 net RGAC < 0 のとき |F<sub>int</sub>| > |F<sub>ext</sub>| ; 電場の正方向  
 ここで net RGAC は net reorganized gross atomic charge の略である。図3(b)に示した実際に計算された力は、確かに上の仮説と一致している。また、bond length については、一般に homopolar bond では上の結果よりも、また、Hückel 的考察をも併せることから予想される。図4に示した optimized geometry は、

確かにこのことを支持している。我々はかなり広範な分子についてこの仮説を検証したが、今のところこれがよいモデルであることが確かめられている。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 中辻・米澤・川村, 無機化学と電子状態理論の接点, 1980年6月, 分子研.
- (2) 中辻・諫田・午尾・大西・川村・米澤, 分子構造秘会討論会, 1980年10月, 福岡.
- (3) 中辻・金山・早川・原田・中川・米澤, 第3回量子化学国際会議, 1979年10月, 京都.
- (4) 中辻・早川・米澤, 日本化学会年会, 1980年4月, 大阪.

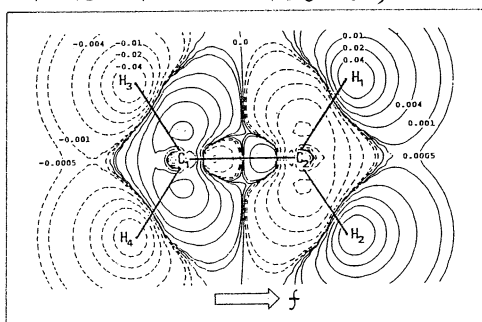


図2. エチレンにおける電子雲の変化 (Δρ)

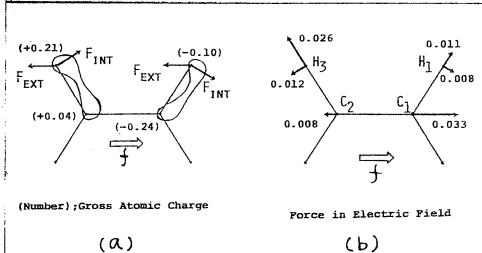


図3. (a) 電場下の bent bond と gross atomic charge (b) 電場下において核に生じた force

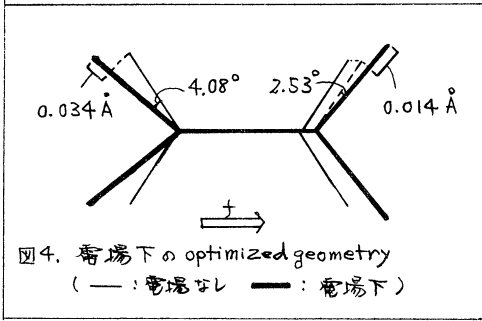


図4. 電場下の optimized geometry (—: 電場なし —: 電場下)

分AB4 所内  
 費 22,005  
 許 30,400

光イオン化断面積の計算のための新しい基底関数

A new basis set for calculating the photoionization cross section

岩田末廣 (分子研客員)

1. 研究目的・内容 理研版 GAUSSIAN 70 と一般性のある配置相相互作用プログラム (EFCI) を改良し、分子科学研究所計算機センターのライブラリーに登録する。分子の光イオン化断面積の計算のために、新しい基底関数を導入し、必要な積分のコード化をする。

2. 研究方法・計算方法

(1) EFCI プログラムでは、CI の行列要素の計算に Reeves のアルゴリズムを用いている。そのアルゴリズムでは、Bonded functions を基にした Configuration State Functions (CSF) を用いる。この方法では、電子数が増すと共に時間が急速にかかり始める。そのため簡単なプログラムを作り、Reeves のアルゴリズムの Subroutine を呼び回数数を少くした。この改良の結果、以前の 2/3 以下の計算時間になった。以下にその方法について述べる。

CSF-A と CSF-B の closed shell 部分のリストを CA, CB, open shell 部分のリストを HA, HB とする。closed shell になっている軌道数を NCA, NCB (CA と CB の大きさ) とする。ここで、 $NCA \geq NCB$  と仮定する。CSF-A と CSF-B の行列要素の計算は、次の四通りに分かれる。

I.  $NCA - NCB \geq 3$ . 常に行列要素は零

II.  $NCA - NCB = 2$ . CA 中, CB に含まれていない軌道は、a と b の 2 個に限られていて、その a と b は HB に含まれている。HA 中の軌道はすべて HB に含まれている。この時のみ non zero で 2 電子積分が残る。

III  $NCA - NCB = 1$ . non zero になるのは、次の場合。

III-a. CA 中, CB に含まれていない軌道が、a と b の 2 個ある。a と b は HB の中にある。且つ、(1) HA は完全に HB に含まれているか、(2) HA のうち、HB に含まれていない軌道は c 一つであって、この c は、CB 中にある。この時、2 電子積分が残る。

$$(1) \begin{matrix} A & / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & \alpha & \beta & \gamma \\ B & / & / & \cancel{2} & 4 & 2 & 3 & \alpha & \beta & \gamma \end{matrix}$$

$$(2) \begin{matrix} A & / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & 4 & \alpha & \beta \\ B & / & / & 4 & 4 & 2 & 3 & 2 & \alpha & \beta \end{matrix}$$

III-b. CA 中, CB に含まれていない軌道は、a 1 個だけである。

(1) a が HB に含まれていない時には、HA は HB に完全に含まれていなければならない。  
 a が HB に含まれているか、(2) HA は HB に完全に含まれているか、(3) HA の中に HB に含まれていないものが 1 個だけある。(1) と (3) は 2 電子積分、(2) は 1 電子積分も残る。

$$(1) \begin{matrix} A & / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & \alpha & \beta & \gamma \\ B & / & / & 2 & 2 & x & y & \alpha & \beta & \gamma \end{matrix}$$

$$(2) \begin{matrix} A & / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & \alpha & \beta & \gamma \\ B & / & / & 2 & 2 & 3 & 2 & \alpha & \beta & \gamma \end{matrix}$$

$$(3) \begin{matrix} A & / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & y & \alpha & \beta \\ B & / & / & 2 & 2 & 3 & x & 2 & \alpha & \beta \end{matrix}$$

IV NCA - NCB = 0. non zero になるのは、次の場合.

IV-a. CA と CB の違いは 2 個の軌道. HA と HB の違いも 2 個に限る.

CA 中の a と b が CB に含まれていなければ、  

$$A \begin{matrix} / & / & 2 & 2 & 3 & 3 & 4 & 5 & \alpha & \beta \end{matrix}$$

$$B \begin{matrix} / & / & 4 & 4 & 5 & 5 & 2 & 3 & \alpha & \beta \end{matrix}$$
 E の a と b は HB の方に入っていないければいい  
 けない。同様に、CB 中の c と d が CA に含まれていなければ、HA の方に入っていないければならない。

IV-b. CA と CB の違いは 1 軌道. CA 中の a は CB に、CB 中の b は CA にそれぞれ

含まれていない時. (1) HA と HB の違いが 2 個の時には、HA 中に b、HB 中に a が入っていないければならない。(2) HA と HB の違いが 1 個の時、HA 中に b が入っているかあるいは HB 中に a が入っている。(3) HA と HB に違いがない。(1), (2), (3) が 2 電子積分のみ、右側の (2) が 1 電子積分も残る。

IV-c. CA と CB が等しい。

(1) HA と HB の違いが 2 個の時 (2) 1 個の時, (3) HA と HB が等しい時に分類される。

言葉で説明すると理解されにくいですが、例をみるとどんな場合に non zero となるか明瞭であろう。このような分類を前もってしておくのは、Reeves のアルゴリズムを使わない時にも有効であろう。

(2) 理研版 GAUSSIAN 70 は基底関数が最大 126 まで許される。HONDO の積分パッケージから d 関数を含む 2 電子積分の計算のサブルーチンを導入した。種々の SCF 計算が可能のように拡張してある。また、最近、岩田が開発した、球中の電子数を解析するプログラムが、Population analysis の一部としてくみこまれている。

(3) 光イオン化で放出された電子の波動関数の分子近傍の形を近似するために、関数  $e^{-\alpha r^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  を使ってみる。この関数の利点は、束縛電子を記述する GTF との 1 電子積分や 2 電子積分も比較的容易に計算できることである。今年、原子への応用のためのプログラムを開発した。

3. 結果

上記 (1) と (2) のプログラムを使った計算結果は、岩田が加わっているプロジェクト報告に示した。(3) については、水素原子の光イオン化断面積の計算をし、厳密解と比較した。 $\alpha$  のきめ方と、 $|\mathbf{k}_i|$  のきめ方を適切にすると、厳密解に近くなるが、 $\alpha$  と  $k_i$  を決める合理的方法を見出す理論が今後の課題であることがわかった。

4. 発表

(3) について、岩田, XI ICPEAC (1979) 京都

分AB6 附内

分子内力場

東 11,673  
許 15,200

Intra-molecular force field

○坪井正道(分子研客員)

### 1. 研究目的・内容

この仕事の目的は、分子内力場決定の補助として役立つ *ab initio* MO計算を行なうことにある。三原子分子や四原子分子においては、振動回転スペクトルの精密な解析が可能であり、分子内力場については実験によつてじゅうぶん詳細な知識が得られる。これに対し、五原子分子以上の大きい分子では実験だけから一義的に力の定数のセットを決定するここがいつも可能であるとは限らなくなる。得られる限りの実験データをすべて説明できる力の定数のセットが複数存在し、それを1つにしぼることは「類似分子間の力の定数の転用性」の仮定を用いてもなお不可能であることが少なくない。むしろ、大きい場合大きいあいまいさを残したまゝであるというのが現状である。ところが一方、最近 *ab initio* MO計算法が高度に発展し、これら複数の力のセットをしぼっていくことを可能とする場合が多くなりつつある。これを以下に述べるような分子に適用するというのが本研究の内容である。

対象分子の選取 現段階で *ab initio* MO の方法を有意義に適用できる限界付近の大きさを持ち、しかもその結果の有用性の大きい、或いは恩恵をうける分野の広さうな、分子群として次の2種を選んだ。

[I] 生体系の振動スペクトル解析に直接つながらる分子 生体高分子系の赤外線吸収スペクトルやラマンスペクトルは数多くの吸収帯やラマン線を示し、潜在的には多くの情報を提供しているが、その読取りが容易でない。特に最近では、高速スキャンフリーエ変換赤外分光計(FTIR)、波長可変パルスレーザー、多波長同時測光用検出系などの開発が進み、紫外吸収や蛍光測定に用いるのとあまりちがわない濃度の試料溶液少量でマイクロ秒程度の高速振動分光法が現実的となりつつあるので、上記「読取り」の要望がますます高くなってきている。「読取り」には、各吸収帯やラマン線に相当する振動形が確実にわかっていることが必要である。現在までにポリペプチドや核酸塩基について力の定数を推定し、これを用いて基準振動の力学的計算を行ない、これを多くの経験的方法による振動形帰属の助けにするという試みがなされて来ている。これはたしかに大きい成功をおさめて来ているが、或点から先には進んでいない。これは力の定数、特に cross terms の推定に大きなあいまいさの幅があるからである。ここで *ab initio* の電子エネルギー計算によってその幅をせまくすることは現在確実に可能である。これは可能な力の定数のセットの数をしぼることによって、振動形帰属の信頼性を高めることに役立つはずである。

具体的には、(a) 蛋白質ポリペプチド鎖に関連して、ホルムアミド  $\text{HCONH}_2$ 、Nメチルホルムアミド  $\text{HCONHCH}_3$ 、アセトアミド  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 、Nメチルアセトアミド  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ 、を、(b) 核酸に関連して、ウラシルとアデニンとを(そしてこれらの断片としてのアクロレイン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ 、尿素  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ 、イミダゾール  $\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{N}$  を)、(c) 神経伝達物質およびその阻害薬への出発としてベンゼンとピロリジンとを取上げた。



II 柔軟性アミン よく知られているようにアンモニア分子は、対称変角振動座標の延長方向に変形していくと、低い ( $24 \text{ kJ/mole}$ ) ポテンシャルの山を過して容易に反転する。アンモニアの水素の1つをC, N, O原子で置き換えた分子にもこの反転は存在し、その上内部回転その他の分子内大振幅運動もこれにかぶるして複雑な変形運動をおこす。更にこれらの分子では回転による遠心力歪も大きく、またコリオリ相互作用の可能性をも含む。こうしてこれらのアミン分子の振動回転スペクトルは極めて異常なものとなり、その解釈は多くの未知パラメータを含むので容易でない。スペクトル解釈の困難さは、赤外線吸収強度の非常に弱いアミノひねり振動について不確定な要素が多いという点にも起因する。しかし若しこれらを解決すればこれは  $sp^3$  窒素をふくむ化合物の諸性質理解に貢献するところが多くないであろう。この点に注目してわれわれは過去20年、主に東大薬学部において メチルアミン  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , ヒドラジン  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , ヒドロキシアミン  $\text{NH}_2\text{OH}$  の赤外線吸収スペクトルを研究して来た。今回この3分子を *ab initio* MO 計算による分子内力場研究の対象として取上げた。

## 2. 研究方法・計算方法

Basis set としては、(i) single zeta 近似の Slater-type orbital の3項 Gaussian 展開 (STO-3G), (ii) double zeta 近似の 4-31G, (iii) これに更に d-軌道関数を加えて p 軌道関数にひすみを与えることができるようにしたもの (4-31G\*) の3種を用いた。IMSPACK プログラムにより energy gradient を求め、数値的微分で力の定数を得た。適当な分子内変位座標に変換し、ここで今迄に経験的に求められていた力場との比較を行ない、次いで新しい基準振動数を東大理島内研で開発された NCTB の一部を使って計算した。

## 3. 研究成果

まず第一に、 $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{HCONHCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , ウラシル,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  の7分子について現在最良と考えられる力の定数セットを得た。その良否は、このセットで計算した振動数および赤外吸収強度がいかに実測と一致しているか、また同位体 (D や  $^{15}\text{N}$ ) シフトの様相が計算と実測といかに一致するかによって判定した。但し、計算振動数は実測振動数より一様に10~15%高い。これはポテンシャルの非調和性を考慮してもなお数%の不一致を残すことになる。第二に、STO-3G  $\rightarrow$  4-31G  $\rightarrow$  4-31G\* と近似を高めていくことがいかに本質的意味を持つか、或いは不必要かを、個々の分子、また振動の対称種ごとに明らかにした。なお、一級アミンのアミノひねり振動は  $1320 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  にあるべきことを結論し、ヒドラジンの2つのアミノひねり準位向のコリオリ相互作用定数を  $S^a = -0.3568$ ,  $S^c = -0.5347$  と見積もった。更に、アミン類の赤外吸収帯の遷移モーメントの方向が分子の振動形とどう関連するかを明らかにし、その機構を電荷の動きによって説明することを試みた。たとえば  $\text{NH}_2\text{OH}$  の "N-O伸縮" 吸収帯に何故垂直吸収帯の性格が出るのか理解できた。

## 4. 発表・出版実績または予定

菅原・浜田・平川・坪井・加藤・諸熊, 3rd. Int. Congr. Quant. Chem., 31-S-18, 京都1979.

西村・坪井・加藤・諸熊, 3rd. Int. Congr. Quant. Chem., 31-S-11, 京都1979.

浜田・菅原・田中・坪井・加藤・諸熊, 日本化学会第41春季年会, 1D 37, 大阪1980.

菅原・浜田・平川・坪井・加藤・諸熊, Chem. Phys., 印刷中。(ホルムアミド)

西村・坪井・加藤・諸熊, 投稿予定。(ウラシル)

浜田・田中・菅原・坪井・加藤・諸熊, 投稿予定。(メチルアミン, ヒドラジン, ヒドロキシアミン)

分AB7 所内

# 有機分子のイオン化エネルギーと光イオン化断面積の理論計算

案 25,411  
評 26,600

Theoretical Calculations of Ionization Energy and Photoionization Cross Section for Organic Molecules.

○木村克美(分子研), 阿知波洋次(分子研), 野本克則(分子研), 角田範義(分子研)

## 1. 研究目的・内容

これまで申請者らは約150個の基本的有機分子のHeI (584Å) 光電子スペクトルから2f以下<sup>2</sup>の価電子イオン化エネルギーを実験的に決定してきた。これらの目的は置換基効果, SUM RULE, おじ水角との関連, 等のイオン化エネルギーの問題と, スペクトル強度に關係する光イオン化断面積の問題とを研究することにあった。これらの光電子スペクトルとイオン化エネルギーは系統的に編集され, スペクトル集として出版されている[HeI Photoelectron Spectra of Organic Compounds, K. Kimura et al., Monograph Series of Research Institute of Applied Electricity No. 25 (1970)]。本計算の目的はこれらの基本的有機分子を系統的に調べ、ab initio計算ですべてのイオン化バンドの帰属を行おうにことであり、これまで各イオン化バンドの光イオン化断面積の計算を行おうにことであった。結果的には、光電子スペクトルの帰属についてはほぼ目的が達せられた(GAUSSIAN 70, SCF MO計算)。しかし、光イオン化断面積については当初予定していたプログラムがうまく働かず、将来の課題とするにこした。なお、今回は実験のイオン化エネルギーとの対応についてはKoopmansの定理を仮定した。多数の光電子スペクトルをほぼ同一の実験条件で測定し、一方同じ程度の精度で計算した理論値との系統的な比較はこれまでまだ行われておらず、本研究の意義は十分あると考へてゐる。

## 2. 研究方法・計算方法

とりあげた化合物は次の系列に分けることかてゐる。1) アルカン類 ( $C_n$  まで), 2) フル化アルキル RF ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 3) アルキルアルコール ROH ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 4) チアアルコール RSH ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 5) エーテル  $RO R'$  ( $R=R'=Me, Et$ ), 6) アルキルアミン  $RNH_2$  ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 7) エトロアルカン  $RNO_2$  ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 8) シアノアルカン  $RCN$  ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 9) アルキルアルデヒド  $RCHO$  ( $R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ), 10) アロキアルデヒドの塩基置換体  $CH_nC_{3-n}CHO$  ( $n=2, 1, 0$ ), 11) ケトン類 ( $Me_2C=O, MeEtC=O$ ), 12) アルキル酸  $RCOOH$  ( $R=H, Me, Et$ ), 13) アルキル酸の塩基置換体  $C_nH_{2n}O_2$  ( $n=3, 2, 1, 0$ ), 14) エタンの塩基置換体  $CH_3CH_nCl_{3-n}$  ( $n=2, 1, 0$ ), 15)  $XCH_2CH_2Y$  型分子 ( $X, Y=OH, OCH_3, NH_2, SH$ ), 16) エチレンのアルキル置換体, 17) エチレンの塩基置換体, 18) おじ水分子 ( $H_2NH_2, CH_3HNNH_2, H_2O_2, CH_3OOCCH_3, H_2SSH, CH_3SSCH_3, NH_2OCH_3$ ), 19) ベンゼン-置換体  $X-C_6H_5$  ( $X=OH, NH_2, F, CN, CH_3$ ), 20) エチレンの誘導体

計算は GAUSSIAN 70 による SCF MO 計算を行ひ、Koopmansの定理を仮定してイオン化エネルギーを求め、HeI 光電子スペクトルの結果と比較した。各分子の原子の座標については、できるだけ最新のデータを用ひた(Landolt-Börnstein, New Series, Vol.7)

### 3. 研究成果

GAUSSIAN 70 (4-31 G) によって得られた軌道エネルギー ( $\epsilon$ ) を光電子スペクトルの垂直イオン化ポテンシャル ( $I$ ) に対してプロットしたのが図1である。ここでは、その一部を示すことのみで、図1の(a)はアルカン類、(b)は元系の炭化水素、(c)はエチレンの塩素置換体、(d)はカルボニル化合物である。とくに(d)においては、バラツキが大きいのが注目される。

なお、本計算結果は前述の光電子スペクトル集に盛り込まれ、新たに編集されて1981年学会出版センターより出版される予定である。

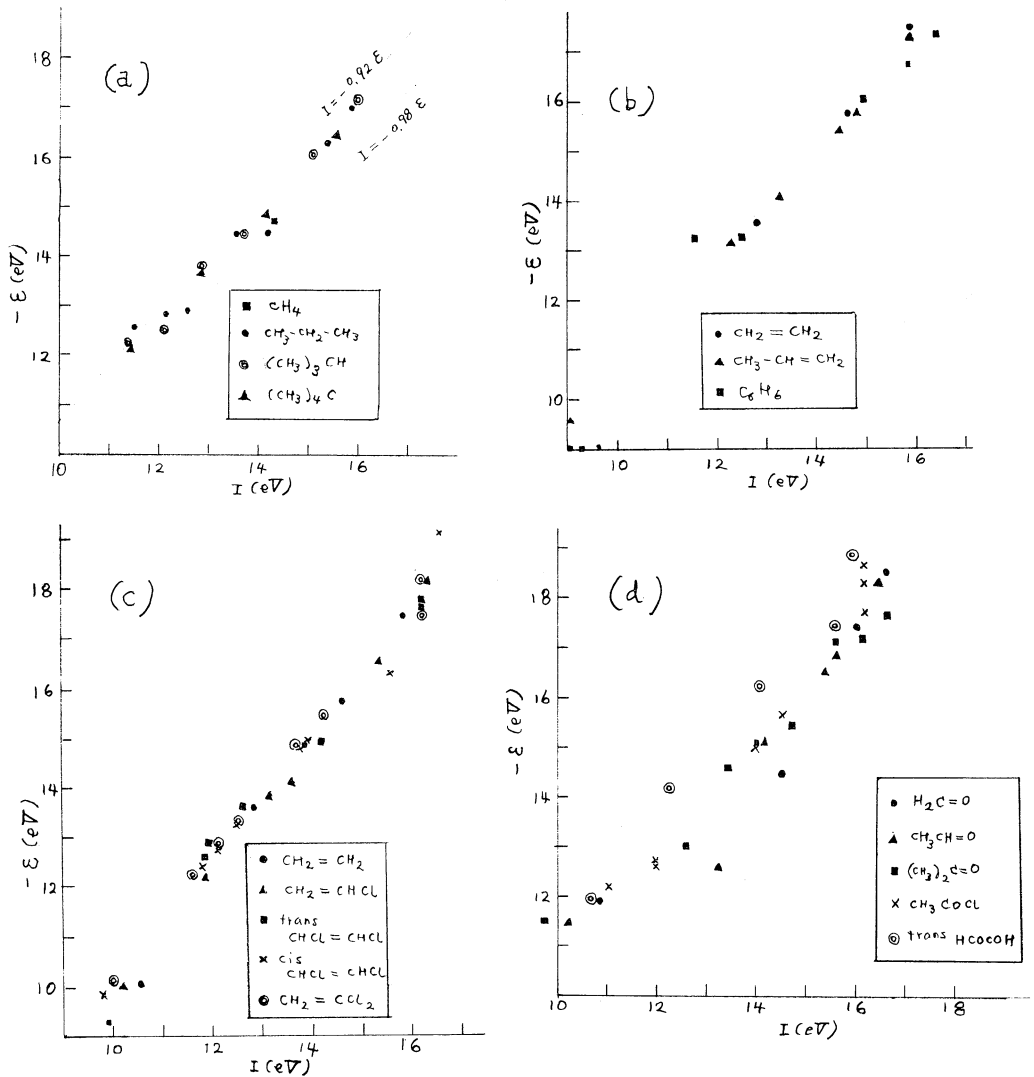


図1. GAUSSIAN 70 (4-31 G) によって得られた軌道エネルギー ( $\epsilon$ ) と光電子スペクトルの垂直イオン化ポテンシャル ( $I$ ) の関係

分A9 所内  
HA2 747L  
実 52,345  
許 57,000

遷移金属錯体の電子状態と反応性に関する理論的研究  
Electronic Structure and Reactivity of Transition Metal Complexes

○北浦和夫 (分子研)

1. 研究目的・内容

遷移金属錯体は構成する金属原子、安定化配位子の種類、数やその立体構造の違いによって多くの分子を配位活性化する。配位活性化がどのような因子によって支配されるかを知ることは、有用な反応性を持つ錯体の設計をする上で不可欠である。電子状態理論による金属と配位子の結合の研究はそのための基礎となる知見を与えると考えられる。我々は、錯体における金属と配位子の結合を概念的に把握する方法として、結合エネルギーと静電、交換反発と電荷移動(授受と逆授受)の各相互作用の寄与を分割する方法(エネルギー分割法)を提出し、この方法によって錯体における金属と配位子の結合を研究した。

2. 研究方法・計算方法

IMSPACKプログラムを用いて ab initio MO法による計算を行った。基底関数は double- $\zeta$  レベルのものを用いた。エネルギー分割法はすでに弱い相互作用を解析に用いたことがあり、金属と配位子の結合はかなり強い相互作用であるために、従来の方法をそのまま適用することはできないので、我々は新しい分割法を提案した。静電 (ES) と交換反発 (EX) 相互作用は従来の同じであり、強い相互作用系では電子雲の分極型の変化は、古典的互斥場によるものより交換分極が大きく、電荷移動相互作用と独立と考えるのは無意味であるため、従来の分極と電荷移動相互作用の両方を包含して授受 (FCTPLX,  $\alpha$  は配位子から金属へ、電荷移動型相互作用をいう) と逆授受 (BCTPLX, 金属から配位子へ  $\alpha$ ) 相互作用と定義した。

3. 研究結果

Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 金属-πレフィンの結合は錯体の結合の一つの典型である。エネルギー分割法がこの結合に対してどのような情報を与えるか、としてその従来の(定性的)な説明とどのように対応するかを示すために、標記のモデル錯体で Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の間の結合を解析を行った。

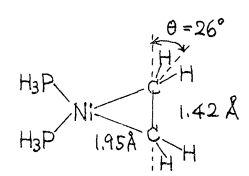


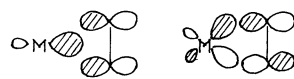
図1. Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)の構造

MO計算によって決めた構造を図1に示す。ただし、Ni-P 結合距離は <math>\langle \text{PNiP} \rangle</math> は最適化してあり、得られた錯体は類似の存在する錯体 Ni(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) の構造データとよく一致を示している。表1には結合エネルギーとその相互作用成分を示す。結合エネルギーの計算値 30 kcal/mol (表中負符号は安定化を示す) は類似の錯体 Ni(PR<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (R=O-isobutyl) の実験値 33 kcal/mol とよく対応している。表1中、DEF はフリーのエチレンを配位して変形したエチレンのエネルギー差で、 $\alpha$ -結合距離が 0.1 Å  $\alpha$   $\alpha$ 、CH<sub>2</sub> 部分が 26°  $\alpha$   $\alpha$  したときの不安定

表1. Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)の結合エネルギーとその相互作用成分 (kcal/mol)

	$\theta=26^\circ$	$\theta=0^\circ$
BE	-30	-19
DEF	15	9
INT	-45	-28
ES	-132	-120
EX	168	157
FCTPLX	-16	-13
BCTPLX	-54	-44
R	-11	-20

化である。INT は  $Ni(PH_3)_2$  と  $C_2H_4$  の電子の相互作用エネルギー、結合エネルギー  $(BE) = DEF + INT$  である。INT は  $\sigma$  と  $\pi$  の概念的相互作用  $ES, EX, FCTPLX, BCPLEX$  とよぶものの組み合わせに分割される。表1の結果を示すように、 $Ni-C_2H_4$  の結合は  $\pi$  逆供与相互作用 (BCPLX) が重要役割を占めていることがわかる。又、配位エネルギーがバントするにともなうこの相互作用の重要性が増大していることもわかる。以上の結果は Dewar-Chat-Duncanson の金属-オレフィン結合モデルと対応している、 $\sigma$  供与逆供与相互作用の相対的重要性を(半)定量化したことに留意を要している。



$\sigma$ -供与  $\pi$ -逆供与

Dewar-Chat-Duncanson の結合モデル

$Ni(PH_3)_2(CO_2)$  不活性な  $CO_2$  分子を錯体に配位させ活性化することにより、 $CO_2$  を炭素のソースとして利用する可能性がよくなること、 $CO_2$  錯体には大きな興味を持たれる。表1の結果は実在の  $Ni(PPh_3)_2(CO_2)$  のモデルである。我々はエネルギー分割法で、 $CO_2$  の  $\pi$  の  $\pi$  配位様式における  $Ni(PH_3)_2$  と  $CO_2$  の結合の解析を行った。

計算に用いた構造を図2に示す。計算では  $<O-C-O$  を最適化した。得られた結合角  $139^\circ$  は  $Ni(PPh_3)_2(CO_2)$  の実験値  $133^\circ$  によく一致している。結合エネルギーは  $27 \text{ kcal/mol}$  と低い(比較するべき実験データはない)。供与、逆供与相互作用はそれぞれ  $16$  と  $70 \text{ kcal/mol}$  で、 $Ni-CO_2$  の結合は主に逆供与相互作用によることがわかる。(表2)

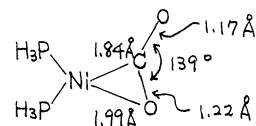
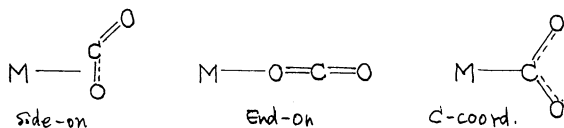


図2.  $Ni(PH_3)_2(CO_2)$  の構造

$CO_2$  の配位様式は次のようなものがある。我々は



なぜ  $Ni(PH_3)_2(CO_2)$  が  $CO_2$  の side-on 型の配位をするのかを明らかにするために、各配位様式での計算を行った。End-on, C-coord. 型は結合エネルギーは正(不安定化)になり、特に後者は不安定化が大きいことがわかった。(表2) エネルギー分割の結果を示すように、End-on の場合、供与、逆供与ともに Side-on に比べて非常に弱い。従って End-on が Side-on より安定になるにはもう一つの安定化要素である静電相互作用が十分大きい必要があることがわかる。

表2.  $Ni(PH_3)_2(CO_2)$  の結合エネルギーとその相互作用成分 (kcal/mol)

	Side-on	End-on	C-coord.
BE	-27	1	5
DEF	34	4	1
INT	-61	-3	4
ES	-76	-14	
EX	131	24	
FCTPLX	-16	-4	
BCPLX	-70	-7	
R	-30	-3	

エネルギー分割の結果を示すように、End-on の場合、供与、逆供与ともに Side-on に比べて非常に弱い。従って End-on が Side-on より安定になるにはもう一つの安定化要素である静電相互作用が十分大きい必要があることがわかる。そこで我々は予想的に理想的な錯体  $Cu(PH_3)_2(CO_2)^+$  ( $Ni(PH_3)_2(CO_2)$  と等電子的である) について計算を行った。結合エネルギーは Side-on, End-on と C-coord. に対応してそれぞれ  $57, -14$  と  $28 \text{ kcal/mol}$  になり、予想通り End-on が最も安定であるという結果が得られた。

#### 4. 発表、出版予定

北浦、柳、諸熊 第29回錯体化学討論会、59年10月静岡  
北浦、柳、諸熊 Inorg. Chem. 投稿中

分ACD所内

ボロン化合物の理論的研究

実 26.154  
評 26600

Theoretical Study of Boron Compounds

N. K. Ray (分子研・テリ-大学)

### 1. 研究目的・内容

ボロン化合物の構造と反応性を量子化学的手法を用いて理論的に研究する。具体的には前者の例として  $B_2H_5^+$  の種々の異性体の安定構造の決定とその相対的安定性を決める因子を明らかにする。後者の例としてはハイドロボレーニオン反応の代表例として  $BH_3 + C_6H_6$  及び  $BH_3 + C_2H_2$  系を取り上げる。ハイドロボレーニオン反応は合成化学的に非常に有用な反応を利用されたものであり、反応機構も従来より実験的に盛かんと研究されてはいるが、機構の詳細に関しては明瞭な解答は得られていない。1978年にユリはじめて理論的に研究が11ヶ月連続して報告されたが、これらの結論は右に述べた通り統一的理解は依然として不明である。本研究では非経験的分子軌道法を利用してこのことより、出来る限り精度の高い反応のポテンシャルエネルギー面(特に中間体と遷移状態の構造とエネルギー)を算出し、ハイドロボレーニオン機構を統一して議論することを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

ボロン化合物の構造及び反応の中間体と遷移状態の幾何及び振動構造は、非経験的分子軌道法によるエネルギー勾配法により決定した。反応中間体と遷移状態は力定数行列の固有値が負の値を持つかどうかで判定した。基底関数としては minimal basis set (STO-3G), double zeta basis set (4-31G) 及び高極細果を取り入れた 6-31G<sup>\*\*</sup> basis set を用いた。計算方法は Hartree-Fock SCF 法を、電子相関効果は電子励起77を考慮した配置相相互作用 (CI) 法により、2行えた。CI 計算には direct CI 法を用いた。

### 3. 研究結果

i)  $BH_3 + C_6H_6$  反応 反応体から最終生成物 ( $C_6H_5BH_2$ ) へ行く途中に、図1に示すような構造を持つ2つの定常点 (A) と (B) をポテンシャルエネルギー面上で見出した。基準振動の解析より (A) は反応中間体 ( $\pi$ -complex) で、(B) は遷移状態 (saddle point) であった。 $\pi$ -complex は  $\pi$  軌道の反応初期段階に生成し、3中心結合をしてゐる。遷移状態は4中心型の構造をとり、新しい結合 (C-H と C-B) の生成と古い結合 (B-H と C=C) の切断が協奏的に起る。これは Brown の提唱した単純な4中心機構あるいは Streitwieser 等の3中心 complex 機構と対照的な結果である。エネルギー変化図を図2に示す。Dewar 等の結論とは異なり  $\pi$ -complex の生成にはエネルギー障壁は見出されなかった。しかし  $\pi$ -complex から生成物へ行く途中にはエネルギー障壁があり(全反応の障壁段階と見ると)、Schleyer 等及び Lipscomb 等の全反応の障壁は無いという計算結果とは大きく異なる。本研究による最も精度の高い計算 (4-31G+CI(5+D+O)) では、全反応の障壁は 5.6 kcal/mol の実験値より尚ほ若干高い値 (2.3 kcal/mol) と算出された。

ii)  $BH_3 + C_2H_2$  反応 図1と図2とで性質はほぼ同じであるが、反応障壁は  $BH_3 + C_6H_6$  反応より若干低かった。

iii)  $B_2H_5^+$  の構造 現在も検討中である。

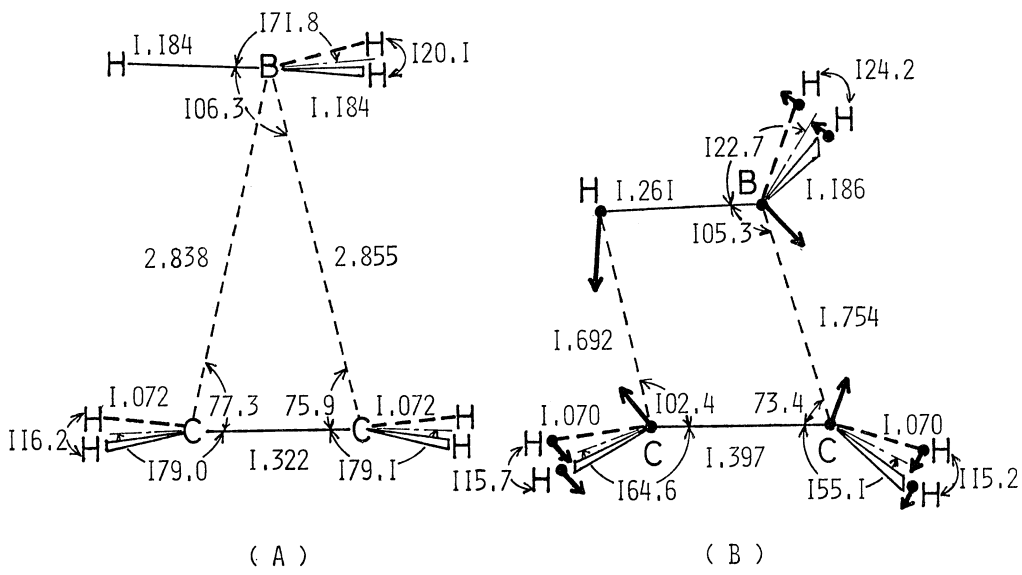


図1.  $\pi$ -complex 中間体 (A) と遷移状態 (B) の 4-31G SCF 法により得られた幾何構造 (度とÅを用いる). (B) 中の矢印は遷移状態の反応座標の変位ベクトルを示す.

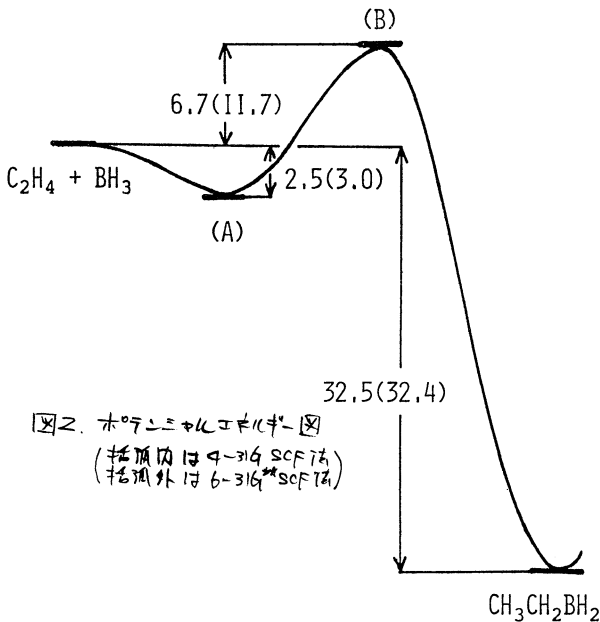


図2. ポテンシャルエネルギー図 (括弧内は 4-31G SCF 法, 括弧外は 6-31G\*\* SCF 法)

表I 全エネルギー障壁 ( $\Delta E$ )

計算方法 <sup>a)</sup>	$\Delta E$ (kcal/mol)
4-31G	11.7
4-31G + CI(S+D)	9.7
6-31G**	6.7
4-31G + CI(S+D+Q)	5.6
Exp. <sup>b)</sup>	$2 \pm 3$

a) S=1電子励起, D=2電子励起  
Q=4電子励起補正  
b) T.P. Fehner, JACS. 93, 6366 (1971)

4. 出版履歴をたどると

永瀬, Ray, 諸藤, J. Am. Chem. Soc., 102, 0000 (1980)  
Ray, 永瀬, 諸藤, 投稿予定

分AC3 所内  
実 17,309  
許 38,000

カルボニウムイオンの安定性に関する計算

Calculation of Carbonium Ion Stability

Richard. L. Jaffe (分子研、Ames 研究所)

### 1. 研究目的、内容

有機化学反応の反応中間体として重要な役割りを果たすカルボニウムイオンについては、これまで多くの実験的、理論的研究がなされてきた。とりわけ、橋かけ構造を持つ非古典的カルボニウムイオンの存在の可能性については、現在に到るまで論争の対象であり、未だ解決を見えない。分子軌道法に基づく理論的研究においても、Pople らの系統的な研究を初め、数多く取り扱われしてきたが、その結果は、計算に用いた近似に依存し、確定的な結論を得るに到っていない。本研究では、これまでの取り扱いに比べ、(a)分極関数を加えることにより、系を記述するのに充分な基底関数を用いる、(b)次元配置間相互作用(CI)計算を行ない、電子相関の影響を考慮すること、及び、(c)古典的、非古典的構造に対して力の定数を計算し、それらの相対安定性に対する分子振動の寄与を考慮すること等により、2~5個の炭素原子を含む非古典的小さいカルボニウムイオンの安定性について、信頼し得る結論を得ることを目標とした。また、電子状態理論の問題として、古典的、非古典的カルボニウムイオンの安定核配置や相対安定性に対する、基底関数や電子相関の影響について考察を行なった。

### 2. 計算方法

(a)核配置最適化：古典的、非古典的カルボニウムイオンの相対安定性のような、エネルギー差が小さい系の問題を論じる際には、あらゆる核座標の自由度に対して最適化を行う必要がある。ここでは、エネルギー勾配法を用いて核配置の最適化を行なった。用いた基底関数は、4-31G及び6-31G\*\*基底関数である。又、波動関数としては、ハートリー・フォック(HF)法、GVB法、CMC法を用いた。

(b)電子相関の見積り：電子相関を考慮するにあたって、上述のGVB法、CMC法と異なり、CI法を用いた。CI法では、HF参照配置から全ての1電子、2電子励起配置を取り込む(S+D)CI計算を行なった。更に、Davidsonの方法により、4体励起のunlinked cluster項からくる寄与を考慮した。

(c)力の定数：分子の相対的安定性を議論する場合、エンタルピー項だけでなく、エントロピー項の寄与も無視できない。ここでは、分配関数の計算に必要な基準振動を得るため、エネルギー勾配法を用いて力の定数を計算した。

(d)計算機プログラム：本研究を遂行するにあたり、分子研、理論研究系のIMS ab initio systemを用いた。また、一部の計算には、計算機センターに登録されているHONDDOプログラムを用いた。

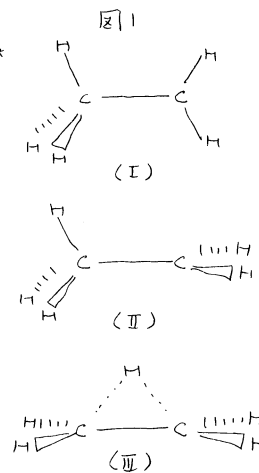
### 3. 研究成果

#### (a) $C_2H_5^+$ イオン

$C_2H_5^+$ イオンの安定構造としては、図1にみられる古典的構造(I)、(II)及び非古典的構造(III)が考えられる。先づ、構造(I)、(II)、(III)に対して、4-31G基底を用いて核配置の



最適化を行なった。波動関数は、HF, GVB, 13軌道を含むCMC法を用いた。更に、分極関数の影響を調べるため、6-31G\*\*基底を用いて、HF法による計算を行なった。結果は、電子相関及び分極関数の寄与を考慮しても、安定核配置に顕著な影響を与えないことが分かった。次に、4-31G HF, 4-31G GVB 6-31G\*\* HF 法によって決められたそれぞれの安定構造において、様々なレベルの電子相関を考慮した計算を行ない、次の結果を得た。(1) 4-31G HF法では、非古典的構造はポテンシャル面の鞍点となり、4-31G基底を用いたGVB, CMC 及びCI法による計算でも古典的構造が非古典的構造より安定であるという事情は変わらない。(2) 4-31G基底を用いて、CMC法で最適化された非古典的構造で基準振動の計算を行なうと、全ての振動が実の振動数を持つ。これは、4-31G基底の範囲内でも電子相関を考慮すると、非古典的構造がポテンシャル面の極小点になることを示している。



(3) 6-31G\*\* HF法では、古典的構造(I), (II)と更に、非古典的構造もポテンシャル面上の極小点となり、これらの相対安定性は、(III), (II), (I)の順になり、分極関数の影響は、非古典的構造の電子状態を記述する上で重要であることが分かった。又、これらの点で、CMC, CIの計算を行なうと非古典的構造の安定性が増した。(4) 6-31G\*\*基底HF法を用いて、構造(II), (III)間のプロトン転位に対する鞍点の位置を決めた。HF法の範囲では、構造(II)から(III)への鞍位に対して低いポテンシャル障壁が存在することが分かった。しかし、この鞍点でCI計算を行なうと、ポテンシャル障壁が消失、C<sub>s</sub>対称性の範囲内では、非古典的構造のみが安定構造を取り得るとの結論を得た。以上の結果より、カルボニウムイオンの相対的安定性を議論する場合には、分極関数を含めた基底関数を用い、電子相関を考慮した取り取りを行なう必要がある。これまでの計算結果では、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>において、古典的構造(II)は安定構造ではあり得ないことが分かったが、構造(I)に比べて、CC軸まわりの内部回転に対してポテンシャル障壁があり、安定構造である可能性がある。これを確かめるため、現在、(I)から(III)へのプロトン転位の鞍点の計算を行なっている。

(b). C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> イオン

上述のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>の計算により、最適核配置は、基底関数、電子相関により、大きな影響を受けないことが分かったので、先づ、4-31G HF法を用いて、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>の全ての可能な構造に於いて最適化を行なった。次に、6-31G基底を用いて計算を行なったが、核配置に顕著な違いはなかった。現在、CI計算を行なっている。

4. 発表  
未定

(文責: 加藤亨樹(分子研))

1. 研究目的

配置相相互作用プログラム (EFCI) を用い、分子の励起状態とイオン化状態の電子構造を研究する。

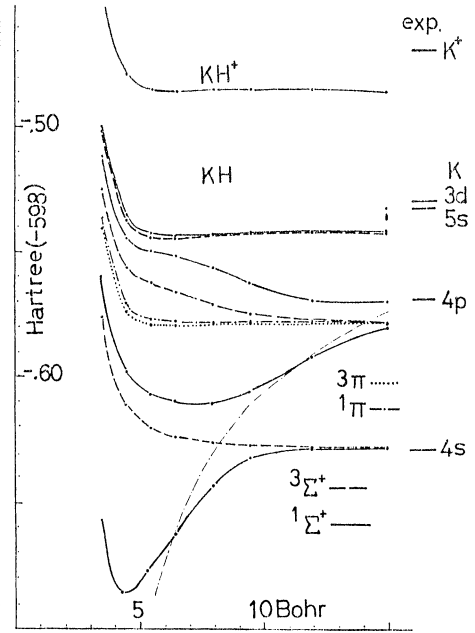
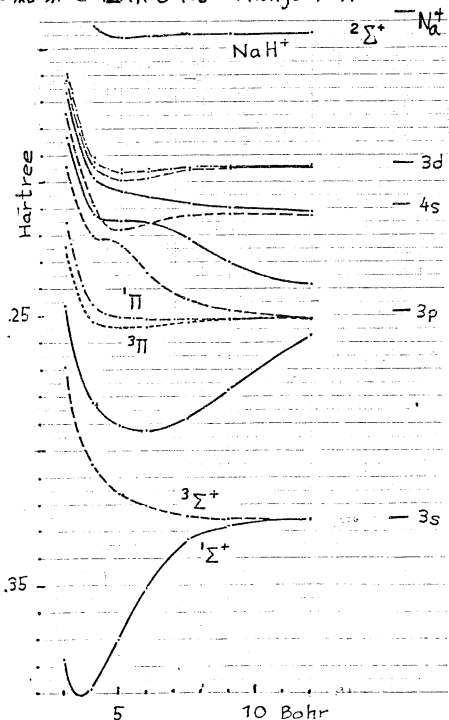
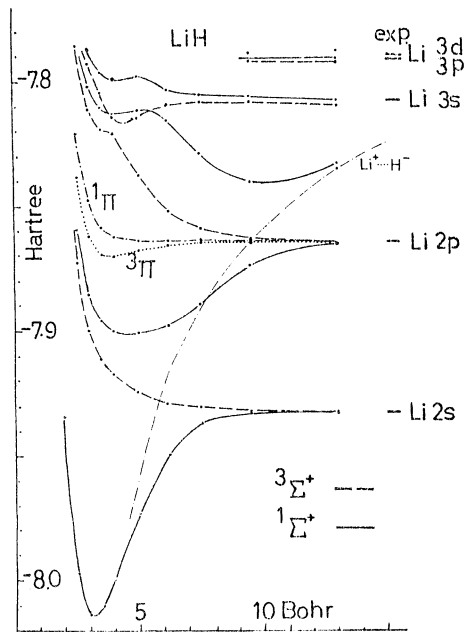
2. 研究方法・計算方法

CGTFを基底関数とし、RIKEN GAUSSIAN 70で分子積分を計算し、SCF MOを求めた。CI計算に用いたEFCIプログラムの説明は、部分的には、発表済みだが、79年度に行なった修正の一番大切な点は、本報告集に記した。

3. 研究成果

(1) Alkali hydrides のポテンシャル曲線

原子価電子が2個という簡単な2原子分子の励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を調べた。えられた結果を図示した。HingzeらのSTFを基底関数とし、MCSCF法を用いた結果と比較すると、LiHで今回の結果は、少し良くないが、NaHとKHの曲線の形、状態間の向かくでは、ほぼ同等の結果を得た。しかし、このことは、必ずしも、NaH, KH



の結果が LiH の場合より信頼できることを意味していない。今回の CI 計算では、内殻軌道を除いて、与えられた基底関数から作られる全ての軌道に 2 電子をつめて作られる全 CSF を含む CI (Full CI) を行なったので、得られた曲線の精度は、用いた基底関数の良し悪しで決定されている。H 上には、H 原子用の 2 個の s 型 GTF に、 $\alpha=0.02$  の s と、 $\alpha=1.0$  の p GTF を加えた。Li 上の関数をつくるのに、2 度程失敗をして、最終的には、1s2s 用に、Huzinaga-Dunning の Double zeta に Dunning-Hay による 2p 用 CGTF と、 $\alpha=1.0$  の d、3s ( $\alpha=0.01$ ) と 3p ( $\alpha=0.006$ ) の GTF を加えた。Na 用は、Gando-Ravani-Clementi の CGTF に 3p ( $\alpha=0.28, 0.06$ ), 4s ( $\alpha=0.008$ ), 4p ( $\alpha=0.006$ ), d ( $\alpha=0.4, 0.015$ ) を加えた。K では、Roos-Veillard-Vinot の CGTF に、Na と同様に、4p, 5s, 5p と 2 個の d 型 GTF を加えた。

## (2) CH<sub>2</sub> と CF<sub>2</sub> のポテンシャル曲面と電子相関の解析

EFCI プログラムでは、いろいろな電子配置からの電子相関エネルギーへの寄与を分析することができる。CH<sub>2</sub> と CF<sub>2</sub> の <sup>1</sup>A<sub>1</sub> と <sup>3</sup>B<sub>1</sub> のエネルギー差をきめている因子とその構造依存性をしらべた。

## (3) CI 計算における外挿法

分子が大きくなったり、用いる基底関数の個数が増えると、CI の次元数は著しく増大する。EFCI では、普通は、まず、highest occupied と lowest vacant orbitals のうち若干のものを "valence" orbitals として決めて、これらの軌道にある与えられた数の電子をつめて作ることでできる Configuration State Functions (CSF) をすべてを Reference CSF とする。この次元を M<sub>R</sub> とする。この Reference CSF からの一電子・一電子励起 CSF を作る。この次元を M<sub>0</sub> とする。M<sub>0</sub> が大きくなると、M<sub>0</sub> の中から「重要な」CSF をえらび出す (Configuration Selection) 必要が生ずる。このために、EFCI では、多次元系への 2 次の R-S 摂動論を使う。Reference CSF だけ 4 の CI の解を零次として、その N 番目までの状態への 2 次摂動の寄与が T<sub>R</sub> より大きくなるもの CSF だけ 4 をえらび出す。えらび出した CSF の次元を M<sub>sel</sub> とする。Configuration Selection CI は、(N/M<sub>R</sub>, M<sub>sel</sub>/M<sub>0</sub>, T<sub>R</sub>) で特徴づけられる。Reference CSF が多次元である時には、しきい値 T<sub>R</sub> で、M<sub>sel</sub>=M<sub>0</sub> を挿入するより、 $\lambda = M_{sel}/M_0$  を使って、 $\lambda=1$  の点を外挿した方がよいことを見出した。T<sub>R</sub> をかえた CI を行い、その CI エネルギー E( $\lambda$ ) を  $\lambda^{-1}$  でプロットするとなめらかな曲線がえられる。E( $\lambda$ ) は  $\lambda^{-1}$  の多項式で近似できて、E(1) を近似することができる。

## (4) 基本的分子のイオン化ポテンシャルの計算

簡単な基本的分子の He I 光電子スペクトルを系統的に帰属するため、6-31 基底を使って、イオン状態の CI 計算を行った。X 原子置換の効果や、O を S に、N を P に置きかえた時の効果も調べる。ほとんどの場合、CI 計算による I<sub>p</sub> は、He I スペクトルによって得られる vertical I<sub>p</sub> と 0.1 ~ 0.4 eV 以内で一致し、CI 計算は、スペクトルの帰属に有効であることを示した。炭化水素については、別に報告する。

5. 発表

岩田, The Symposium on Many-Body Theoretic Approaches. 神戸, 1979

岩田, 日本物理学会 1980 年春季年会, 東京

木村, 勝又, 阿知波, 山崎, 岩田, 分子構造討論会 1980 福岡

## 6.2 昭和54年度研究課題一覧（利用点数実績7600点未満）

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
〈分子科学〉				
共同研究				
BD6	分子の電子密度の精密測定および測定精度向上に関する方法論的研究	東京大・物生研	齊藤喜彦 (6)	396/3,800
協力研究・前期				
BB4	ヘムタンパク酵素活性中心の電子構造の分子軌道法による研究	東北大・非水研	野沢庸則 (1)	1,442/15,200
BB9	励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的MCSCF計算	青山学院大・理工	水谷公子 (1)	3,637/9,120
BC1	NbSe <sub>3</sub> のバンド構造	東京大理学系 研究科・理	島信幸 (1)	6,054/9,120
BC2	(SN) <sub>x</sub> のバンド構造	東京大理学系 研究科・理	押山淳 (1)	101/9,120
BA2	分子レベルからみた異物に対する生体応答	徳島大・教養	吉川研一 (1)	1,903/5,700
BA7	ヘテロロポソンの光電子スペクトルの帰属	熊本大・理	山口裕之 (1)	0/4,560
BA8	高分解能赤外分光法による分子構造の研究	東京大・理	中川徹 (1)	0/760
BB1	星雲間におけるイオン-分子反応と分子成長	京都大・理	鈴木博子 (1)	911/4,560
BB5	イオン-分子反応による星間分子生の電算機シミュレーション	東京工大・理	山崎秀郎 (1)	191/6,080
BC3	清浄及びガス吸着した薄膜の電子構造	電気通信大	神原武志 (1)	5,955/6,080
BC5	分子軌道法による半導体表面の電子状態の研究	金沢工大・工	西田昌彦 (1)	2,918/6,080
BC9	エチレンの非調和分子内力場	京都大・薬	町田勝之輔 (1)	2,591/3,800

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
BD0	励起分子の構造とエネルギー移動および化学反応	神戸大・理	加藤 肇 (1)	5,013/6,080
BD1	金属-金属結合の研究	名古屋工大・工	尾中 証 (1)	1,042/1,140
BD2	Mg-ポルフィンの非経験的 LCAO SCF MO計算	北海道大・理	高田 俊和 (1)	2,480/6,080
BD3	遷移金属錯体による触媒反応の分子軌道論的研究	名古屋大・理	山川 仁 (1)	0/6,080
協力研究・後期				
BA2	分子レベルからみた異物に対する生体応答	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	4,731/6,080
BB1	星間雲におけるイオン-分子反応と分子成長	京都大・理	鈴木 博子 (1)	2,457/3,800
BB4	ヘムタンパク酵素活性中心の電子構造の分子軌道法による研究	東北大・非水研	野沢 庸則 (1)	5,368/15,200
BB5	星間雲分子生成機構の電算機シミュレーション	東京大・理	山崎 秀郎 (1)	3,178/6,080
BC1	NbSe <sub>3</sub> のバンド構造	東京大・理	島 信幸 (1)	277/9,120
BC9	エチレンの非調和分子内力場	京都大・薬	町田 勝之輔 (1)	1,094/3,800
BD0	励起分子の構造とエネルギー移動及び化学反応	神戸大・理	加藤 肇 (1)	4,347/6,080
BD7	金属小クラスターの電子状態と生成機構	名古屋大・教養	加藤 博史 (1)	0/15,200
BD8	分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究	東京大・薬	平川 暁子 (1)	7,070/24,320
BE0	ボロン化合物のK吸収スペクトルの帰属	大阪市大・工	石黒 英治 (1)	1,100/3,800

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
BE1	炭化水素化合物のイオンラジカルの電子状態に関する研究	京都大・理	志田忠正 (1)	1,237/3,800
BE2	分子の電子構造計算による「原子の酸化状態」概念の再検討	お茶の水女子大 ・理	細矢治夫 (1)	1,486/6,840
BE3	NH <sub>3</sub> , $\nu_4$ , 2 $\nu_2$ バンドの解析	東京大・理	佐々田博之 (1)	478/1,140
BE5	分子の光イオン化断面積の計算	静岡大・教育	広田文彦 (1)	1,768/1,900
BE8	金属錯体のスピン相互作用の計算	電気通信大	青山智夫 (1)	6,139/6,080
BE9	金属錯体の電子状態と構造反応性	大阪大・基礎工	大塚斉之助 (1)	0/7,600
施設利用 B				
CB6	原子の相対論的ハートリー・フォック計算	奈良女大・理	香川貴司 (1)	1,264/6,500
CC4	分子動力学法を用いた熔融塩の静的及び動的性質の研究	東工大・総合理 工学研	三上益弘 (1)	7,509/11,020
CC7	遷移金属中の不純物状態	静大・工業短大	浅田寿生 (1)	13/11,400
CD6	GTO及びSTO basis set による分子の諸性質のab initio 計算	京都大・理	上原浩史 (2)	7,335/10,260
CH0	Faddeev 方程式に依る分子三体系の組み替え反応の解析	大阪電気通信大 ・工	対馬勝英 (1)	2,689/11,400
施設利用 A				
CA0	原子・分子の動力学的計算	九州大・教	大旗淳 (2)	2/1,900
CA1	イオン-原子衝突の理論的研究	お茶の水女子大 ・理	佐藤浩史 (2)	5,664/6,460

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
CA7	有橋炭化水素ラジカルの幾何的および電子的構造に関する研究	京都大・工	川村 尚 (2)	1,982/4,180
CB1	電導性分子結晶の構造	名古屋大・理	田仲 二郎 (3)	3,398/4,180
CB4	ヘムの電子構造とヘモグロビンのアロステリック効果	名古屋大・理	妹尾 康喜 (1)	11/1,900
CB8	水素結合系に与えるトリチウム壊変の効果	東京都立大・理	生田 茂 (1)	5,451/7,600
CB9	分子集合系の電子状態に関する理論的研究	京都大・工	山辺 時雄 (4)	3,054/4,180
CC0	化学反応の動的過程に関する理論的研究	京都大・工	福井 謙一 (5)	3,887/4,180
CC1	光化学反応機構に関する量子化学的研究	千葉大・薬	津田 穰 (3)	91/3,800
CC3	SCF-X $\alpha$ -SW 法による金属表面への化学吸着の研究	電気通信大	井早 康正 (3)	0/4,180
CC6	1電子および2電子2原子分子の電子エネルギーの精密計算	奈良女大・理	村井 友和 (2)	96/4,180
CC9	イオン性融体の計算機シミュレーションによる構造および輸送現象の研究	東京工大・総合理工学研究	古金谷 博 (1)	3,745/7,600
CD0	無極性分子の希薄水溶液のモンテカルロ計算	京都大・工	中西 浩一郎 (3)	7,100/7,600
CD8	生体分子の電子構造	名古屋大・理	別府 良孝 (1)	1,972/4,180
CE5	分子による電子散乱の研究	静岡大・教育	広田 文彦 (1)	7,618/7,600
CE6	分子の電子状態 — とくに Li-小クラスターの電子状態と安定性の非経験的計算	名古屋大・教養	加藤 博史 (1)	7,471/7,600

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
CE7	原子・分子の相関問題に関する研究	滋賀医科大・医	平尾公彦 (1)	1,858/4,180
CE8	有機化合物と遷移金属錯体との相互作用を見るための分子軌道計算	名古屋大・理学 研究科	杉浦聡 (1)	1,033/4,180
CE9	高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに力学的解析	名古屋工大・工	前田松夫 (3)	4,873/5,320
CF0	マトリックス中に生成する分子錯体の構造	Univ. of Salford (東京大・理)	鐸木茂子 (1)	2,483/4,180
CF2	遷移金属クラスターの分子軌道計算	大阪大・工	足立裕彦 (2)	8,110/7,600
CF3	遷移金属錯体の分子軌道計算	東京大・物生研	大場茂 (1)	7,356/7,600
CF4	分子軌道計算による遷移確率	大阪電気通信大 ・工	谷口一雄 (1)	5,494/5,700
CF5	多配置SCF法による分子の電子状態の研究	東京理科大・理	石田和弘 (2)	4,101/4,180
CF6	揺動媒質における量子拡散の数値計算	静岡大・教養	北原和夫 (2)	1,676/4,180
CF7	グリーン関数法による分子の電子状態のab-initio計算	大阪市大・工	谷本脩 (3)	39/4,180
CF8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木慎一 (5)	214/4,180
CG0	局在電子・格子系の共鳴ラマン散乱とルミネッセンス	東京大・工	高河原俊秀 (1)	3,638/4,180
CG1	Configuration Analysisによる芳香族置換体電子スペクトルの解釈	信州大・工	鈴木哲 (1)	0/4,180
CG3	アルカリ金属の電子状態の計算	名古屋大・教養	西田功 (1)	0/4,180



プロジェクトコード	研究課題名	所 属	代表利用者 (メンバー数)	点 数 (実績/許可)
CG4	電子散乱による分子の電子分布の研究	静岡大・理 信	柴田 周三 (1)	4,898/4,940
CG5	共役二重結合系分子のためのEOM法のパラメータ化	信州大・繊維	渋谷 泰一 (2)	0/4,180
CG6	分子性結晶に於ける励起子・格子系の共鳴ラマン散乱とルミネッセンス	東京大工学系研 究科	宮崎 博司 (1)	5,120/6,460
CG7	二原子分子のポテンシャル曲線とフランク-コンドン因子の計算	神戸大・理学研 究科	野田 千古 (1)	4,044/4,180
CH2	固体表面原子による低速イオン散乱の中性化確率の研究	奈良教育大・教 育	六田 嘉明 (1)	7,593/7,600
CH3	視物質の発色団の光異性化の理論的研究	名古屋大・理	垣谷 俊昭 (2)	834/5,320
CH4	遷移金属合金及び化合物の電子構造の研究	奈良県立医大・ 医	赤井 久純 (2)	2,137/5,320
CH5	金属 - 金属結合の研究	名古屋工大・工	尾中 証 (1)	3,480/4,180
CH6	励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的MCS-CF計算	青山学院大・理 工	松本 志郎 (3)	45/5,320
CH7	X $\alpha$ 法によるパラジウム表面のイオウの吸着の研究	東京大・理	松本 良夫 (1)	5,163/5,320
CH8	ReO <sub>3</sub> の構造解析と電子密度分布の決定	豊橋技科大	森 永正彦 (1)	2,021/5,320
CH9	分子の分光学的諸量の多体摂動法的計算	京都大・理	佐柳 修 (4)	6,539/6,840
CI0	薬物の電子状態に関する研究	徳島大・薬	松木 洋子 (1)	0/5,320
CI1	分子軌道法によるメスバウアーパラメーターの解釈	京都大・原子炉 実験所	前田 豊 (1)	1,504/5,320
CI2	再構成・半導体表面の原子配置とその電子構造	大阪大・理	星野 敏春 (1)	6,111/6,840

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
CI3	遷移金属での化学吸着の $Dv-X\alpha$ のモデル計算	東京大・理	新上 和正 (1)	6,221/6,840
CI4	2, 3の有機化合物の安定核配置	東北大・理	中島 威 (2)	1,740/5,320
CI5	簡単な分子の電子状態の SCF 計算	九州大・教養	竹田 宏 (1)	80/380
CI6	遷移金属化合物表面の電子構造	電気通信大	神原 武志 (1)	5,252/5,320
CI7	希薄気体の凝縮素過程の研究	東京大・宇宙航空所	倉谷 健治 (4)	5,316/5,320
CI8	DV-X $\alpha$ 法による分子の内殻電子の励起状態の解析	東京大・教養	藤間 一美 (1)	2,533/2,660
CI9	金属ポリマー, (SN) <sub>x</sub> , のバンド構造	東京大・理	押山 淳 (1)	6,501/6,840
CJ0	ab initio MO法によるネオペンチル型加溶媒分解反応機構の研究	大阪大・産業科学研	山高 博 (2)	5,190/5,320
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静岡大・教養	尾形 照彦 (1)	0/2,660
CJ2	置換型二元合金の電子の運動量密度分布	東京大・物生研	和光 信也 (2)	420/3,420
CJ3	酸触媒によるオゾナイドの交差2量化の活性中間体の理論的研究	大阪大・工	野島 正朋 (1)	407/2,660
CJ4	ホモ共役炭素環状カルベンの構造と反応性	大阪大・基工	村橋 俊一 (1)	0/3,420
CJ5	4~7原子系のポテンシャル・エネルギー曲面の計算	東京大・工	松為 宏幸 (3)	1,318/2,660
所 内				
AA3	遷移金属錯体による触媒反応の分子軌道論的研究	化学試料室	高谷 秀正 (1)	1,682/7,600

プロジェクトコード	研究課題名	所 属	代表利用者 (メンバー数)	点 数 (実績/許可)
AA4	新しい $\pi$ -電子系化合物のNMRスペクトルと電子構造の解析	相 関	岩 村 秀 (5)	6,641/7,600
AB0	励起状態にある分子の幾何学構造および分子間相互作用	機 器 セ ン タ ー	木 村 啓 作 (2)	1,209/3,800
AB1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算	分 子 集 団	関 一 彦 (3)	819/7,600
AB2	イオン-分子反応による星間分子の生成と消滅の機構	分 子 集 団	小谷野 猪之助 (3)	3,344/3,800
AB5	多原子価化合物の物性	極低温センター	榎 敏 明	90/760
AB8	交差分子線実験における最適条件の決定	分 子 集 団	正 畠 宏 祐 (1)	57/7,600
AC1	反射スペクトルのクラマース・クローニヒ解析	装 置 開 発 室	渡 辺 誠	201/3,800
AC2	固体の分極エネルギー	分 子 集 団 (外国人研究員)	David Fox	3,289/3,800

〈生 理 学〉

施設利用 A

KA1	飽和移動 ESR による生体膜の動的解析	函館高専・電気工	下 山 雄 平 (1)	1,171/3,040
KA2	ペプチドホルモンの構造解析	岐 阜 大 ・ 医	上 田 基 二 (2)	747/4,180
KA3	大規模神経回路網のシミュレーション	千 葉 大 ・ 工	谷 中 勝 (1)	2,188/5,320

所 内

IA0	感覚情報の成りたちと中枢機構に関する研究	分 子 生 理	亘 弘 (1)	466/3,800
IA1	計算機画像処理システムによる中枢神経系シナプス可塑性の研究	生 態 情 報	塚 原 伸 晃 (2)	20/7,600

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
〈基礎生物学〉				
0A0	遺伝子の構造解析	発生生物	鈴木義昭 (3)	0/11,400
0A1	網膜細胞の時空間におけるウィナー カーネルの計算	制御機構	中研一 (2)	0/15,200

### 6.3 昭和53年度研究課題一覧

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
〈分子科学〉				
共同研究				
BB6	分子科学における大型分子軌道計算	北海道大・理	大野 公男 (7)	58,305/156,000
協力研究				
BA0	分子化合物の基礎的研究	北里大・薬	中川 節子 (1)	0/10,000
BA1	高速分子積分プログラムのJAMOL3システムへの組み込み	北海道大・理	佐々木 不可止 (1)	187/10,000
BA2	生理活性を有する物質の物理化学的性質	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	0/5,000
BA3	励起分子の回転異性体の Ab initio MO-CI計算	大阪市大・理	西本 吉助 (1)	18,798/25,000
BA4	化学反応のポテンシャル面に関する理論研究	関西大・工	酒井 章吾 (1)	19,997/20,000
BA5	遷移金属錯体の電子状態に関する理論研究	熊本大・工	楠 茂好 (1)	10,212/12,500
BA6	イオン分子反応の素過程	東北大・科学計測研	楠 勲 (1)	36/5,000
BA7	1,2-および1,3-ジキノシクロブタンジオン類の電子スペクトルと磁気円二色性スペクトル	熊本大・理	山口 裕之 (1)	4,681/7,500
BA8	分子の振動回転スペクトルの解析	東京大・理	中川 徹 (1)	0/2,000
BA9	[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> の分子軌道計算	東京大・物性研	大場 茂 (1)	12,026/20,000
BB0	結晶内及び表面上分子クラスターの電子構造の計算	東京大・物性研	大西 権平 (1)	100/10,000

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
BB1	星間雲におけるイオン-分子反応と分子成長	京都大・理	鈴木博子 (1)	797/2,500
BB2	金属錯体の電子状態の計算	名古屋大・理	佐野充 (1)	8,616/20,000
BB3	分子軌道法による金属錯体の電荷密度分布	北海道大・理	三好永作	1,763/10,000
BB4	金属ポルフィリンの磁気円偏光二色性の分子軌道法による解析	東北大・非水研	野沢庸則 (1)	888/15,000
BB5	星間雲分子生成消滅に関するイオン分子反応モデル	東京工大・理	山崎秀郎 (1)	1,680/9,500
BB7	固体表面の電子構造の理論	大阪大・基礎工	永吉秀夫 (1)	1,279/2,500
施設利用				
CA0	原子・分子の動力学的計算	九州大・教養	大旗淳 (2)	1,157/1,500
CA2	NO <sub>2</sub> の電子状態	お茶の水女子大・理	石黒英一 (3)	2,280/10,000
CA1	イオン-原子衝突の理論的研究	お茶の水女子大・理	佐藤浩史 (2)	289/10,000
CA5	分子の連続状態が関与する過程に対するR行列法	東京大・宇航研	島村勲 (2)	0/10,000
CA7	有橋炭化水素ラジカルの幾何的および電子的構造に関する研究	京都大・工	川村尚 (2)	6,197/10,000
CB1	電導性分子結晶の構造	名古屋大・理	田仲二郎 (3)	0/500
CB3	生体高分子の電子状態とコンホメーションの関連についての研究	滋賀医科大・医	今村詮 (1)	4,635/10,000
CB4	ヘムの電子構造	名古屋大・理	妹尾康喜 (1)	0/2,500

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
CC0	化学反応の動的過程に関する理論的研究	京都大・工	福井謙一 (5)	3,060/5,000
CB9	分子集合系の電子状態に関する理論的研究	京都大・工	山辺時雄 (4)	6/5,000
CB8	水素結合系に与えるトリチウム壊変の効果	東京都立大・理	生田茂 (1)	32/10,000
CC3	SCF-X $\alpha$ -SW法による金属表面への化学吸着の研究	電気通信大	井早康正 (3)	281/10,000
CC1	光化学反応機構に関する量子化学的研究	千葉大・薬	津田穰 (3)	53/7,500
CC4	分子動力学法を用いた熔融塩の静的及び動的性質の研究	東京工大・総合理工学研	三上益弘 (1)	4,269/5,000
CC5	微視的素反応過程の分光学的研究	岡山大・薬	玉懸敬悦 (1)	0/5,000
CC6	1電子および2電子2原子分子の電子エネルギーの精密計算	奈良女子大・理	村井友和 (2)	1,770/2,500
CC7	遷移金属中の不純物状態	静岡大・工短	浅田寿生 (1)	124/5,000
CC8	低速電子回折および光電子分光の角度依存性の強度計算	東大・物性研	村田好正 (3)	0/5,000
CC9	イオン性融体の計算機シミュレーションによる構造および輸送現象の研究	東工大・総合理工学研	古金谷博 (1)	2,593/2,500
CA3	グリーン関数を用いてヘムなどの生体分子の電子状態励起エネルギーの計算	大阪市大・工	岩井健 (2)	901/5,000
CA4	3次元格子模型による蛋白質の特異的立体構造への折れたたみの機構の研究	九州大・理	郷信広 (3)	24,635/25,000
CA6	分子スピノルの計算	電気通信大	青山智夫 (1)	6,879/15,000

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
CA8	固体メタンにおける分子間力と相転移	京都大・理	山本常信 (5)	16,093/20,000
CA9	H <sub>2</sub> および H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e系における動的諸過程の理論的研究	東京大・工	中村宏樹 (2)	45/25,000
CB0	蛋白質のX線構造解析と精密化	名古屋大・理	坂部知平 (3)	24,823/25,000
CB2	酵素反応機構の分子軌道法的研究	北里大・薬	梅山秀明 (3)	21,200/25,000
CB5	分子軌道法計算によるアミド化合物の分子内力場の研究	東京大・薬	菅原洋子 (1)	4,609/15,000
CC2	分子系の電子相関のクラスター展開法による研究	京都大・工	中辻博 (3)	10,581/20,000
CB6	原子の相対論的ハートリー・フォック計算	奈良女子大・理	香川貴司 (1)	0/15,000
CB7	C I法によるポテンシャル面の計算及び反応経路の計算	大阪大・基礎工	笛野高之 (5)	22,917/25,000
所 内				
AA0	分子の電子状態と化学反応に関する理論的研究	理 論	諸熊奎治 (6)	122,344/150,000
AA2	マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究	分子構造	広田栄治 (1)	5,488/15,000
AA3	遷移金属触媒反応の分子軌道論的研究	化学試料室	高谷秀正 (2)	277/10,000
AA4	新しいπ-電子系化合物のNMRスペクトルと電子構造の解析	相関領域	岩村秀 (4)	589/2,000
AA5	金属錯体の構造	相関領域	伊藤翼 (2)	2,780/5,000
AA1	固体表面の電子状態と吸着機構	理 論	塚田捷 (2)	31,422/75,000



プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)
AA9	大次元ネットワーク上の電子構造の計算	理論(客員)	細矢治夫 (1)	0/5,000
AA6	量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究	電算機センター	柏木浩 (2)	26,949/75,000
AA7	対称性及び勾配を使った効率の良い ab initio 計算	理論 (外国人研究員)	Harry F. King (1)	26,818/35,000
AB0	励起状態にある分子の幾何学構造および分子間相互作用	機器センター	木村啓作 (2)	93/10,000
AB1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算	分子集団	関一彦 (3)	1,937/10,000
AB2	イオン-分子反応による星間分子の生成と消滅の機構	分子集団	小谷野猪之助 (2)	0/10,000

<生理学>

施設利用

KA0	タンパク質の折れたたみと entropy-enthalpy 曲線	京都府立医科大・第一生理学	磯貝芳徳 (1)	0/10,000
-----	----------------------------------	---------------	-------------	----------

所内

IA0	感覚情報の成りたちと中枢機構に関する研究	分子生理	亘弘 (6)	272/5,000
IA1	計算機画像処理システムによる中枢神経系シナプス可塑性の研究	生態情報	塚原伸晃 (2)	32/10,000

## 7 資 料

### 7.1 電子計算機センター運営委員会規程

分子研内規第 2 号

昭和 53 年 4 月 28 日制定

第 1 条 分子科学研究所電子計算機センター（以下「センター」という。）の管理運営に関する重要事項を審議し、センター長に助言するため、センターに電子計算機センター運営委員会（以下「委員会」という。）を置く。

第 2 条 委員会は、センター長、センター助教授、分子科学研究所 2 名、基礎生物学研究所 1 名、生理学研究所 1 名、分子科学研究所外 4 名、計 10 名の委員をもって構成し、分子科学研究所長が委嘱する。

2 各研究所からの委員は、各研究所長の推せんによる。

3 所外委員は、分子科学研究所運営に関する委員会の推せんによる。

4 委員会に委員長を置き、委員の互選による。

第 3 条 センター長、センター助教授以外の委員の任期は 2 年とする。

第 4 条 委員会は、委員長が招集し、その議長となる。

第 5 条 委員会は、必要に応じて関係者の出席を求め意見を聴取することができる。

第 6 条 委員会の庶務は、電子計算機センターにおいて取扱う。

#### 附 則

この規程は昭和 53 年 4 月 28 日から施行し、昭和 56 年 3 月 31 日限り効力を失う。

### 7.2 各種委員会委員（○印は委員長）

計算機委員会（昭和 51 年 12 月～53 年 3 月）

○土 方 克 法	電通大教授，分子研客員教授
長 倉 三 郎	東大物性研教授
鈴 木 功	東京大学教授
石 田 晴 久	東大大型計算機センター助教授
津 田 健 三	名大プラズマ研計算機センター助手

諸熊奎治	分子研教授，センター長
広田栄治	分子研教授
塚田捷	分子研助教授
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授
亘弘	生理研教授

電子計算機導入委員会（昭和53年6月）

○諸熊奎治	分子研教授，センター長
土方克法	電通大教授，分子研客員教授
岩村秀	分子研教授
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授
岡田修一	分子研管理局次長
亘弘	生理研教授
黒岩常祥	基生研助教授

電子計算機センター運営委員会（昭和53～54年度）

○諸熊奎治	分子研教授，センター長	センター委員
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授	〃
広田栄治	分子研教授	分子研所内委員
土方克法	電通大教授，分子研客員教授（53年度）	分子研所内委員 → 所外委員
米沢貞次郎	京大工教授，分子研客員教授（54年度）	分子研所外委員 → 所内委員
大野公男	北大理教授	分子研所外委員
田仲二郎	名大理教授	〃
千原秀昭	阪大理教授	〃
亘弘	生理研教授	生理研委員
黒岩常祥	基生研助教授	基生研委員（53年度）
中研一	基生研教授	〃（54年度）

昭和55年度委員は田仲，千原教授に替って朽津耕三教授（東大理），西本吉助教授（阪市大理）が新しく選出されました。この他の委員は再任です。今回に限り委員の任期は昭和56年3月31日までです。

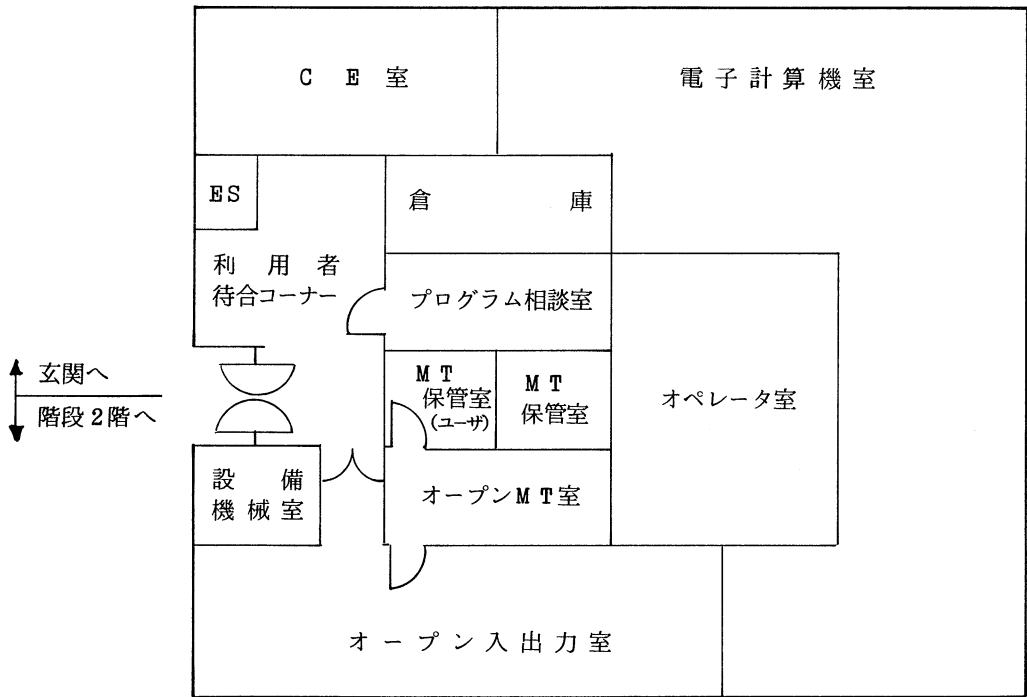
電子計算機機種選定委員会（昭和54年12月）

- 諸 熊 奎 治 分子研教授, センター長
- 柏 木 浩 分子研電子計算機センター助教授
- 広 田 栄 治 分子研教授
- 米 沢 貞次郎 京大工教授, 分子研客員教授
- 亘 弘 生理研教授
- 中 研 一 基生研教授

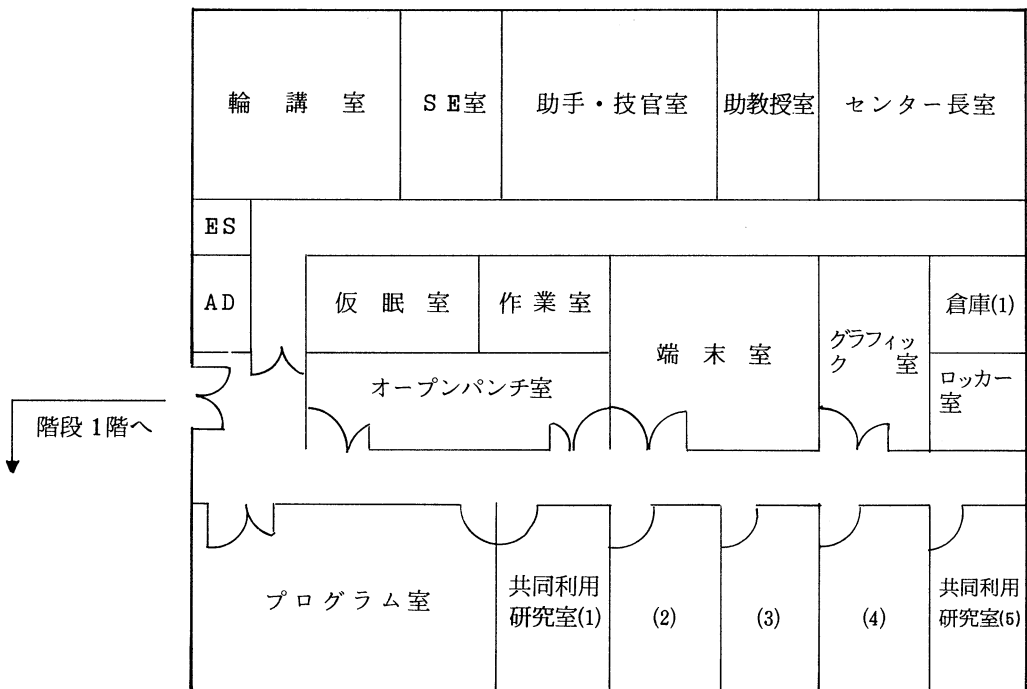
### 7.3 建 物 図

《センター棟平面図》

1 階



2 階



#### 7.4 端末設置状況（昭和55年6月現在）

(1) RJEステーション

(分子研) 所内	実験棟	HT 540/80
	研究棟	〃
生理学研究所		HITAC M-150
		HITAC 20

(2) 電話回線

300 ボー	3回線	設置端末数	17回線
1200 ボー	2回線	〃	2回線

(3) 構内回線（専用線）

1200 ボー	8回線
---------	-----

#### 7.5 応用プログラム相談員一覧（昭和54年度）

北 浦 和 夫	分子研特別協力研究員	昭和54年4～7月
小 原 繁	北大理，分子研受託大学院生	昭和54年4～12月
永 瀬 茂	阪大基礎工研究生	昭和54年8～9月
酒 井 章 吾	関西大工研究生	昭和54年10月～55年3月
花 村 光 泰	東北大理，分子研受託大学院生	昭和55年1～3月

#### 7.6 ユーザ論文一覧（昭和55年6月末までにセンターに提出されたもの）

題 名	著 者 名	発 表 誌
Electron Spin Resonance Study of the Pyramidal Geometry around the Tervalent Carbon Atom of the Bicyclo[2.1.1]hexan-5-yl Radical <sup>1)</sup>	Takashi KAWAMURA Shigeru HAYASHIDA Teijiro YONEZAWA	Bull. Chem. Soc. Japan <b>52</b> (1979)1780
Nanosecond Laser Photolysis of the Benzene Monomer and Eximer	Nobuaki NAKASHIMA Minoru SUMITANI Iwao OHMINE Keitaro YOSHIHARA	J. Chem. Phys. <b>72</b> (1980)2226

題 名	著 者 名	発 表 誌
Discrete Variational $X\alpha$ Cluster Calculations of Electronic Structure for Uranium Compounds	Syoji SHIOKAWA Hirohiko ADACHI Shosuke IMOTO	J. Phys. Soc. Japan <b>48</b> (1980)327
Cluster Model Investigation of Chemisorptions for Chalcogens on Nickel	Hirohiko ADACHI	J. Phys. Soc. Japan <b>46</b> (1979)1671
Cluster Theory of Atomic and Molecular Chemisorptions on Ni and Cu	Hirohiko ADACHI	J. Phys. Soc. Japan <b>47</b> (1979)1903
Discrete Variational $X\alpha$ Cluster Calculations. III. Application to Transition Metal Complexes	Hirohiko ADACHI Syoji SHIOKAWA Masaru TSUKADA Chikatoshi SATOKO Satoru SUGANO	J. Phys. Soc. Japan <b>47</b> (1979)1528
Cluster Model for Electronic Structure and Bonding Mechanism of Interstitial Hydrogen in Iron Series Transition Metals	Hirohiko ADACHI Shosuke IMOTO	J. Phys. Soc. Japan <b>46</b> (1979)1194
An MO Study on the Structure and the Stability of the $CH_5^+$ ( $CH_n$ ) <sub>n</sub> Cluster (n=0, 1, 2, and 3)	Shinichi YAMABE Yoshihiro OSAMURA Tsutomu MINATO	J. Am. Chem. Soc. <b>102</b> (1980)2268
Ab Initio Calculations on the Hydration Energies of Br-Ion	Shigeru IKUTA	Chem. Phys. Lett. <b>68</b> (1979)179
A Theoretical Study on the Photochemical Reaction of Carbon Suboxide with Ethylene	Tsutomu MINATO Yoshihiro OSAMURA Shinichi YAMABE Kenichi FUKUI	J. Am. Chem. Soc. <b>102</b> (1980)581
Local Structures in the Process of Protein Folding	Nobuhiro GO Haruo ABE Hiroshige MIZUNO Hiroshi TAKETOMI	Protein Folding (1980)167

題 名	著 者 名	発 表 誌
Molecular Evolution in Interstellar Clouds. I — Ion Chemistry in Dense Clouds —	Hiroko SUZUKI	Prog. Theor. Phys. <b>62</b> (1979)936
Geometry Optimiztion of the Ring-opened Oxirane Diradical; Mechanism of the Addition Reaction of the Triplet Oxygen Atom to Olef- ins	Kizashi YAMAGUCHI Satoshi YABUSHITA Takayuki FUENO Shigeki KATO keiji MOROKUMA	Chem. Phys. Lett. <b>70</b> (1980)27
Surface Electronic Structure of SrTiO <sub>3</sub> Studied by the DV-X $\alpha$ Cluster Method	Masaru TSUKADA Chikatoshi SATOKO Hirohiko ADACHI	J. Phys. Soc. Japan <b>48</b> (1980)200
Electronic Structure of Adsorbed Oh <sup>-</sup> on the Defect Site of TiO <sub>2</sub> Surface	Tomoji KAWAI Masaru TSUKADA Hirohiko ADACHI Chikatoshi SATOKO Tadayoshi SAKATA	Surface Sci. <b>81</b> (1979)L640
Theory of the Surface Electronic Structure and Defect States of Rutile by the DV-X $\alpha$ Cluster Calculation	Masaru TSUKADA Chikatoshi SATOKO Hirohiko ADACHI	J. Phys. Soc. Japan <b>47</b> (1979)1610
Molecular Orbital Study on a Chlorine Anion Cryptate	Hideaki UMEYAMA	Chem. Pharm. Bull. <b>27</b> (1979)3180
Cluster Expansion of the Wavefunction. Electron Correlations in Ground and Excited States by SAC(Symmetry-Adapted-Cluster)And SAC CI Theories	Hiroshi NAKATSUJI	Chem. Phys. Lett. <b>67</b> (1979)329
Cluster Expansion of the Wavefunction. Calculation of Electron Correlations in Ground and Excited States By Sac And SAC CI Theories	Hiroshi NAKATSUJI	Chem. Phys. Lett. <b>67</b> (1979)334



題 名	著 者 名	発 表 誌
Cluster Theory of Atomic and Molecular Chemisorptions on Ni and Cu	Hirohiko ADACHI	J. Phys. Soc. Japan 47 (1979)1903
Energy Gradient in a Multi-Configurational SCF Formalism and its Application to Geometry Optimization of Trimethylene Diradicals	Shigeki KATO Keiji MOROKUMA	Chem. Phys. Lett. 65 (1979)19
Total Energies Molecules With the Local Density Functional Approximation and Gaussian Basis Sets	Kazuo KITaura Chikatoshi SATOKO Keiji MOROKUMA	Chem. Phys. Lett. 65 (1979)206
An ab Initio Approach to Organic Reaction Rates. Kinetic Isotope Effects in the Reaction $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$	Shigeru NAGASE Takayuki FUENO Keiji MOROKUMA	J. Ame. Chem. Soc. 101 (1979)5849
Potential Energy Characteristics and Energy Partitioning in Chemical Reactions: Ab Initio MO Study of $H_2CCH_2F \rightarrow H_2CCHF + H$ Reaction	Shigeki KATO Keiji MOROKUMA	J. Chem. Phys. 72 (1980)206

# 利用報告書索引

固体表面の電子状態および表面化学反応	恩地 勝・他……………	37
Ab initio 分子力場の設定およびその応用研究	大沢 映二・他……………	39
金属錯体の電子状態の研究	佐野 充……………	41
固体表面の電子構造の理論	永吉 秀夫……………	43
分子軌道法計算によるアミド化合物の分子内力場の研究	菅原 洋子……………	45
反応系における分子の構造と反応性に関する理論的研究	長村 吉洋……………	47
非経験的分子軌道法による分子振動スペクトル強度の算出	篠田 裕之……………	49
光化学反応の反応性に関する理論的研究	山辺 信一……………	51
ab initio 計算によるウラシル化合物の分子内力場の研究	西村 善文……………	53
化学反応の ab initio MO 計算	鷲田 伸明……………	55
分子軌道法によるアミン類の分子内力場の研究	浜田 嘉明……………	57
種々の配位子を持つ鉄ポルフィンの電子構造の理論的研究	小原 繁……………	59
フラビン酵素の構造と機能についての理論的研究	渡辺 義孝……………	61
NO <sub>2</sub> の電子状態	石黒 英一……………	63
三次元格子模型による蛋白質の特異的立体構造への折れたたみ 機構の研究	郷 信広・他……………	65
分子の連続状態が関与する過程に対する R 行列法	島村 勲・他……………	67
分子スピノルの計算	青山 智夫……………	69
水および固定メタンにおける分子間力と相転移	山本 常信・他……………	71
N <sub>2</sub> および N <sub>2</sub> <sup>+</sup> +e 系における動的過程の理論的研究	中村 宏樹・他……………	73
蛋白質の X 線結晶構造解析と精密化	坂部 知平……………	75
酵素反応機構及び分子間相互作用の分子軌道法的研究	梅山 秀明・他……………	77
生体高分子の電子状態とコンホメーションの関連についての研究 I . 芳香族炭化水素ディオールエポキシドの電子状態と発癌性	今村 詮・他……………	79
CI 法によるポテンシャル面の計算および反応経路の計算	笛野 高之・他……………	81
分子系の電子相関のクラスター展開法による研究	中辻 博・他……………	83
分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象および 構造の研究	岡田 勲・他……………	85
遷移金属錯体の電子状態に関する分子軌道研究	榊 茂好……………	87
配位子場理論とその応用	山寺 秀雄・他……………	89

金属錯体のコンホメーション解析	吉川雄三……………	91
分子の電子状態に関する理論的研究	西本吉助・他……………	93
反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算	小西英之・他……………	95
小さい多原子分子のポテンシャル面の計算	田中皓・他……………	97
大きな分子のSCF-CI計算	大野公男・他……………	99
配置間相互作用を使った励起状態の研究	岩田末廣・他……………	101
化学反応のポテンシャル面に関する理論的研究	酒井章吾……………	103
イオン分子反応の素過程	楠勲……………	105
磁性半導体の電子構造	小口多美夫……………	107
遷移金属表面の電子状態	平下紀夫……………	109
遷移金属錯体の電子状態の計算	大西植平・他……………	111
Co <sup>3+</sup> 錯体の電子状態	原敏晴・他……………	113
好熱菌の耐熱機構に関する分子軌道法的研究	永田親義・他……………	115
二原子分子の固体表面による非弾性散乱	権平健一郎・他……………	117
分子の電子状態および化学反応機構に関する理論的研究	諸熊奎治・他……………	119
固体表面の電子状態と吸着機構	塚田捷・他……………	123
マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究	広田栄治・他……………	125
金属錯体の構造	伊藤翼・他……………	127
量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究	柏木浩・他……………	129
分子系の電子状態と分子間相互作用	米澤貞次郎……………	131
光イオン化断面積の計算のための新しい基底関数	岩田末廣……………	133
分子内力場	坪井正道……………	135
有機分子のイオン化エネルギーと光イオン化断面積の理論計算	木村克美・他……………	137
遷移金属錯体の電子状態と反応性に関する理論的研究	北浦和夫……………	139
ボロン化合物の理論的研究	N. K. Ray……………	141
カルボニウムイオンの安定性に関する計算	R. L. Jaffe……………	143
CI法の応用	岩田末廣……………	145

## 編 集 後 記

分子研電子計算機センターの仕事に就いてから早くも1年4ヶ月が過ぎようとしている。初めての公務員生活で民間にいたときと意識のギャップを感じたりもしながら、とにかく1年目は夢中のうちに過ぎ去った。この間、無人運転システムの完成をはじめセンター運営もやっと軌道に乗り始め、出版物も速報をはじめ活字印刷物を発行できるようになり、センターらしくなってきました。一方、当初予想されなかった電力料金の大巾値上げ、LP用紙の値上げという試練に見舞われ、厳しい状況を迎えています。こうした中でよりよいユーザーサービスを行っていくにはどうしたらよいかを考えていなくてはと思っています。

さて、本号は記念すべき第1号なわけですが、それだけに内容・編集方法については至らない点が多々あるものと思いますが、どうかご容赦ください。読者の皆様のご意見、ご希望がありましたら遠慮なくお聞かせください。終りにあたって、執筆していただいたセンターの方々、共同研究係および研文印刷のご協力に感謝致します。

(伊奈 諭)

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート

1980年8月発行

No.1 (1979年1月～1980年3月)

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター  
〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地  
電 話 <0564> 52-9770 (代表)

印 刷 研 文 印 刷 社  
〒444 愛知県岡崎市梅園町3丁目7番地  
電 話 <0564> 22-1235

