

8. 昭和55年度研究課題および利用報告書

昭和55年度の研究課題のうち利用実績が3,800点（CPU 10時間）未満のプロジェクトに関しては、8.1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が3,800点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を8.2項に掲載した。

《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

8.1 昭和55年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績3800点未満）

（56年6月末現在）

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) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
〈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	東大・物性研究所	斉藤喜彦 (7)	1,159/7,600 ○
協力研究・前期				
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)	491/2,660 ○
BB1	星間雲におけるイオン-分子反応と分子成長	京大・理・物理第二	鈴木博子 (1)	260/2,280 ○
BB5	星間雲分子生成機構の電算機シミュレーション	東工大・理・化学	山崎秀郎 (1)	529/4,180 ○
BD0	励起分子の構造とエネルギー移動と化学反応	神大・理・化学	加藤肇 (1)	1,047/4,940 ○
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	お茶大・理・化学	細矢治夫 (1)	2,868/6,460 ○
BF2	Configuration Analysisによる光電子スペクトルの解釈 — アントラセン置換体のMolecular Orbital Analysis —	信州大・工・工業化学	鈴木哲 (1)	198/3,800 ○
BF3	Configuration Analysisによる光電子スペクトルの解釈 — ベンゼン置換体のMolecular Orbital Analysis —	信州大・工・工業化学	藤井恒男 (1)	178/2,660 ○
BF4	金属錯体の電子状態とNMRシフト	和歌山工専・一般教育	原敏晴 (1)	2,635/6,080 ×
BF7	分子力場計算による有機化合物の立体配座の研究	横浜国大・工・応用化学	安部和久 (1)	2,615/6,080 ○

プロジェクト 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) 利用報告書 提出状況
BF8	アセチレンの極端真空紫外スペクトルの解析	筑波大・物理工学系	早石達司 (1)	657/3,800 ○
BG0	窒素, 酸素を含む有機化合物の非経験的分子軌道計算	北大・応用電気研究所	勝又春次 (1)	1,149/3,800 ○
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)	0/6,840 ○
BB1	星間化学データベースの開発	京大・理・物理	鈴木博子 (1)	77/1,140 ○
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	お茶大・理・化	細矢治夫 (1)	1,700/3,800 ○
BF2	有機化合物イオンの励起電子状態の Configuration analysis による解釈	信州大学・工・工業化学	鈴木哲 (1)	478/1,140 ○
BG6	星間化学データベースの開発	名大・理・物理	福井康夫 (1)	1/760 ○
BG7	光分解状態の研究	三重大・工・資源化学	川崎昌博 (1)	0/2,280 ○
BG8	分子力場計算による有機化合物の立体配座の研究	横浜国大・工・応用化学	広田穰 (1)	2,450/6,840 ○
BG9	多座配位子を含む遷移金属錯体の構造	金沢大・教養・化学	関崎正夫 (1)	0/6,840 ○
施設利用 B				
CA2	NO ₂ の電子状態	お茶大・理・物理	石黒英一 (3)	969/8,360 ○
CC3	遷移金属クラスターの炭化水素に対する化学吸着についての電子構造研究	電通大・材料科学科	井早康正 (3)	0/3,800 ○

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) 利用報告書 提出状況
CF8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大・第5工学系	佐々木 慎一 (5)	3,796/5,700 ○
CG2	アンミン錯体 (Co^{3+}) の電子状態	和歌山工専・一般教育科	原 敏晴 (1)	434/2,660 ×
CG7	電子状態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・化	野田 千古 (1)	274/7,980 ○
CH2	固体表面原子・分子によるイオンの中和過程の理論的研究	奈良教大・教育・技術	六田 嘉明 (1)	2,788/6,460 ○
CJ5	4～7原子系のポテンシャルエネルギー曲面の計算	東大・工・反応化学	松 為宏幸 (3)	3,307/4,940 ○
CJ7	有機ラジカル, 特に IVB 族メタロイド置換基を有する	東北大・理・化学	吉 良 満夫 (1)	0/8,360 ○
CK8	高分子鎖のからみ合い運動の計算機シミュレーション	福井大・工・繊維工業研究施設	岩 田 一良 (1)	3,322/9,120 ○

施設利用 (A)

CA0	原子分子の動力学的計算	九大・教養・物理	大 旗 淳 (2)	2,627/3,040 ○
CA1	イオン-原子衝突の理論的研究	筑波大・物理学系	原 俊介 (2)	0/1,900 ○
CA5	分子の連続状態が関与する過程に対する R 行列法	東大・宇・航空研	島 村 勲 (3)	0/1,900 ○
CB1	電導性分子結晶の構造	名大・理・化学	田 仲 二郎 (2)	209/1,900 ○
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	阪大・基礎工・化工	笛 野 高之 (5)	1,688/3,040 ○
CB8	水素結合系に与える放射壊変の効果	都立大・理・化学	生 田 茂 (2)	0/1,900 ○
CC1	光化学反応機構に関する量子化学的研究	千葉大・薬・総合薬品科学	津 田 穰 (2)	883/2,660 ○

プロジェクト 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) 利用報告書 提出状況
CC5	振動励起状態にある分子の分光学的研究	岡山大・薬	玉懸敬悦 (1)	100/1,900 ○
CC7	遷移金属中の不純物状態	静岡大・工業短期大学部・共通	浅田寿生 (1)	385/2,660 ○
CE0	分子のSCF-CI計算	北大・理・化第二	大野公男 (8)	2,989/3,420 ○
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	名大・理・化学	杉浦聡 (1)	719/1,900 ○
CF5	多配置SCF法による分子の電子状態の研究	理科大・理・化学	石田和弘 (2)	509/1,900 ○
CF7	PolypeptideのConformation決定と、その電子状態のGreen関数法によるab initioの計算	阪市大・工・応用物理	谷本脩 (3)	538/1,900 ○
CG2	アンミン錯体(Co ³⁺)の電子状態	和歌山高専・一般教育科	原敏晴 (1)	434/2,660 ×
CG5	共役二重結合系分子のためのEOM法のパラメータ化	信大・繊維・繊維工業化学	渋谷泰一 (2)	105/1,900 ○
CG6	二分子モデルでの二次光学応答	東北大・工・応用物理	宮崎博司 (1)	1,804/1,900 ○
CH0	原子・分子系の三体問題	大阪電通大・工・電子物性工学	対馬勝英 (1)	0/1,900 ○
CH4	遷移金属合金の電子構造の研究	奈良県立医大・医・医	赤井久純 (1)	348/1,900 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中証 (1)	2,900/6,460 ○
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MCSCF計算	青学・理工・化	松本志郎 (2)	1,891/1,900 ○
CH8	ReO ₃ の構造解析と電子密度分布の決定	豊橋技科大・工・第二工学系	森永正彦 (1)	2,119/1,900 ○

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) 利用報告書 提出状況
CH9	分子における電子相関	京大・理・化	安井潤 (1)	543/1,900 ○
CI0	薬物の電子状態に関する研究	徳島大・薬	松木洋子 (1)	0/1,520 ○
CI1	分子軌道法によるメスバウアー・パラメーターの解釈	京大・原子炉実験所	前田豊 (2)	2,455/12,160 ○
CI4	ヘプタレンの幾何学的構造	東北大・理・化学第二	中島威 (1)	2,591/2,660 ○
CI8	DV-X α 法による分子の内殻電子の励起状態の解析	東大・教養・基科	藤間一美 (1)	1,147/1,900 ○
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形照彦 (1)	182/1,900 ○
CJ2	置換型二元合金の電子の運動量密度分布	青山学院大・理工・物理	塩谷百合 (2)	1,214/1,900 ○
CK2	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-II	お茶の水女子大学・理学研究科化学専攻	山田景子	0/2,660 ○
CK4	低対称場にあるFe ³⁺ とCr ³⁺ のEPRスピンハミルトニアンパラメーターの決定	関学大・理	河盛阿佐子 (1)	97/1,900 ○
CK5	多価イオン-中性原子間電荷移動の計算	東大・工・物工	渡部力 (5)	556/1,900 ○
CK6	極性分子間相互作用の研究	阪大・薬・製薬	佐々木喜男 (3)	210/1,900 ○
CK7	配置間相互作用法を使ったイオン化状態の研究	東大・理・化学	小杉信博 (1)	1,824/1,900 ○
CK8	多原子分子の非調和分子内力場	京大・薬・薬学科	町田勝之輔 (1)	2,023/3,040 ○
CL0	異なるスピン状態におけるクロスオーバー錯体の電子密度分布	東大・物性研	木戸真美 (2)	310/1,900 ○

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) 利用報告書 提出状況
CL1	ギ酸分子等の赤外・マイクロ波分光	東大・理・物理	久世宏明 (1)	264/1,900 ○
CL2	MX ₃ 物質のバンド計算	東大・理・物理	島信幸 (1)	3,734/11,780 ○
CL3	分子ガス中の電子挙動の研究	徳島大・工業短期大学部・電子工学科	生田信皓 (3)	3,717/4,940 ○
CL4	ピコ秒蛍光寿命の解析	三重県立看護短大・看護学科	田中文夫 (1)	1,906/3,420 ○
CL5	オキシアニオンの電子状態	東北大・理・化学第二	安積徹	45/1,900
CL6	分子及び固体での局所的結合力の研究	東大・物性研	寺倉清之 (3)	354/1,900 ○
CL9	Molecular Mechanics計算による分子構造の解析	名大・農・農芸化学	加藤夏樹 (2)	1,295/1,520 ○
CM1	生体関連物質の ESR スペクトルの解析	京大・原子炉実験所	藁科哲男 (1)	1/1,900 ○
CM2	金属錯体の結晶構造	東大・工・合成化学	矢野重信 (2)	1,827/1,900 ○
CM3	クロロメタン・ラジカルカチオン及び関連分子カチオンの励起状態と光分解との関係	北九州大・文	竹之下芳也 (1)	36/1,140 ○
CM4	金属亜鉛及び酸化亜鉛表面の活性点構造の理論的研究	東工大・理・化	宮崎栄三 (1)	6/1,900 ○
CM5	ポリオキシド鎖〔CH ₂ CR ₁ R ₂ O〕 _x (R ₁ , R ₂ , :H, CH ₃) にみられるゴーシュ酸素効果	東工大・工・高分子工学	安部明廣 (1)	3,699/3,800 ○
CM6	DV-Xα 法による固体触媒表面の研究	理研・固体化学	川合真紀 (2)	1,598/1,900 ○
CN0	低速電子線回析による結晶表面構造解析	阪大・工・電子ビーム研究施設	塙輝雄 (3)	326/2,660 ○

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) 利用報告書 提出状況
CN1	蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・天然物化学研究施設	竹中 章 郎 (2)	1,840/3,800 ○
CN2	分子動力学法を用いた溶融塩の静的及び動的性質の研究	東工大・原子炉工学研究所	河村 和 孝 (3)	2,998/6,080 ○
CN3	溶液中の錯体の構造解析	東工大・理・電子化学	大瀧 仁 志 (5)	763/2,660 ○
CN4	星間分子生成反応の電算機シミュレーション	東工大・理・化学	山崎 秀 郎 (1)	170/2,660 ○
CN5	固体表面の吸着分子の電子状態	静大・工学部・共通講座	山口 豪 (1)	1,847/2,660 ○
CN6	Ca ₄ PtO ₆ 結晶の構造解析	名工大・無機材料・工学科	大里 齋 (1)	111/2,280 ○
CN7	白金一次元化合物の構造解析	京大・理学部・化学	田中 昌 子 (1)	0/2,660 ○
CN8	ギ酸 2 量体の分子軌道研究	京大・化学研究所	林 宗 市 (2)	2,523/5,320 ○
CN9	アセチレンの極端真空紫外スペクトルの解析	筑波大・物理学	早石 達 司 (1)	2,619/2,660 ○
C00	QCLDBによる量子化学文献の検索	電通大・電気通信・共通講座	山崎 昶 (1)	1/760 ○
C01	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製薬	後藤 良 宣 (2)	1,829/2,660 ○
C02	Si11 ⁺ (a ³ π-x ¹ Σ ⁺) 遷移に関する研究	九州大・生産科学研究所	西村 幸 雄 (2)	2,588/2,660 ○
C03	第2周期原子のハイドライドの内殻励起状態の研究	名大・大型計算機センター	秦野 甯 世 (3)	2/1,140 ○
C04	高圧下における稀ガス固体の非金属-金属転移	阪大・基礎工学物性物理工学	浜 重一朗 (1)	51/1,520 ○

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) 利用報告書 提出状況
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およびその中間体のX線解析	化学試料室	高谷 秀正 (1)	322/15,200 ○
AA4	新しいπ-電子系化合物のNMRスペクトルと電子構造解析	相関領域研究系 相関分子科学第一	岩村 秀 (3)	97/3,800 ○
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・物性 化学部門	関 一彦 (2)	517/3,800 ○
AB2	イオン-分子反応におけるポテンシャル面とトランジェクトリー計算	分子集団研究系 ・物性化学	小谷野 猪之助 (3)	1,913/7,600 ○
AB5	芳香族化合物-アルカリ金属錯体への水素の吸着	極低温センター	榎 敏明 (1)	1,381/3,800 ○
AB7	有機化合物の気相光電子スペクトルを解釈するためのイオン化ポテンシャルのab initio計算	分子集団・基礎 光化学	木村 克美 (3)	3,782/7,600 ○
AB8	交差分子線実験における最適条件の決定	分子集団研究系 基礎光化学	正 畠 宏祐 (2)	0/3,800 ○
AC5	掌性励起相互作用の研究	相関領域研究系 相関分子科学第二	原 田 宣之 (1)	1,184/3,800 ○
AC7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造研究系 電子状態動力学 部門	西山 岩男 (4)	486/3,800 ○
AC8	CI(配置間相互作用)による電子相関の研究	理 論 (外国人研究員)	I. Shavitt (1)	734/19,000 ○
AC9	励起電子状態の理論的研究	理 論 (外国人研究員)	Sigrid Peyerimhoff (1)	3,670/19,000 ○

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) 利用報告書 提出状況
-----------	-------	----	------------------	--------------------------------

〈生理学〉

施設利用

KA1	飽和移動ESRによる生体膜の動的解析	函館工専・電気工学	下山雄平 (1)	18/1,900 ×
KA2	ペプチドホルモンの構造解析	岐阜大・医・第2生理学	上田基二 (2)	1,686/1,900 ○
KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医	品川嘉也 (5)	0/380 ○

所内

IA1	シナプスの可塑性の画像処理による研究	高次神経機構	塚原仲晃 (4)	67/3,800 ○
IA2	生物試料におけるフレネル回折コントラスト	生理機能研究施設	有井達夫 (3)	24/3,800 ○

〈基礎生物学〉

施設利用

QA0	生体内分子認識	京大・工・合成化学	山村和夫 (2)	0/1,900 ○
QA1	神経パルス列の解析と神経回路網の同定	福井大・工・情報工学	中村正郎 (3)	0/1,900 ○

所内

OA2	フォトクロムの光吸収スペクトルに及ぼす2電子励起電子配置の効果	基生研・制御機構・客員部門	古谷雅樹 (1)	691/7,220 ○
-----	---------------------------------	---------------	-------------	----------------

8.2 昭和55年度利用報告書(利用点数実績3,800点以上)

利用報告書目次

化学反応機構に関する理論的研究	酒井章吾	102
イオン分子反応の素過程	楠勲	104
層間化合物のクラスター法による電子状態の計算	大西植平	106
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	野沢庸則	108
固体表面の電子構造の理論的研究	永吉秀夫	110
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	水谷公子	112
陽イオン性分子のクラスター生成の機構の理論的考察	山辺信一	114
光合成における水分解ならびに酸素発生反応の分子軌道法的研究	楠正美	未提出
分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究	平川晓子	116
化学反応のab initio計算(CF ₃ ラジカルの発光)	鷲田伸明	118
NH ₃ のν ₄ ・2ν ₂ バンドの解析	佐々田博之	122
ヒドラジンの分子内力場, および電子励起状態の構造の研究	浜田嘉昭	124
アミン分子の分子内ポテンシャルの研究	浜田嘉昭	126
分子の光イオン化断面積の研究	広田文彦	128
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	130
大型分子のMCSCF計算	青山智夫	132
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	山高博	134
侵入型化学吸着についてDV-Xα法にもとづくcluster計算	新上和正・他	136
化学反応を支配する静的及び動的因子の理論的研究 ラジカル, イオン及び反応中間体の構造と反応性の理論的研究	永瀬茂	138
クラスター模型による金属硫化物の電子構造 層状遷移金属化合物の電子構造の計算	足立裕彦	140
アダムスの局在軌道理論によるDV-Xα法の改良 — Mulliken 近似における全エネルギー —	浜田典昭	142
遷移金属薄膜及び表面の電子状態の研究	赤井久純	144
配置間相互作用法による不安定中間体の計算	山口兆	146
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	郷信宏・他	148

固体メタンおよび水の物性の研究	山本常信・他	150
H_2 及び $H_2^+ + e$ 系における動的諸過程の理論的研究	中村宏樹・他	154
蛋白質の X 線結晶構造解析と精密化	坂部知平・他	156
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	158
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	今村詮・他	162
化学反応の動的過程に関する理論的研究	福井謙一・他	164
基底状態と励起状態の電子相関	中辻博・他	168
非電解質水溶液の計算機実験	中西浩一郎・他	172
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	174
遷移金属錯体の電子状態に関する分子軌道研究	榊茂好	176
配位子場理論とその応用	山寺秀郎・他	178
分子の電子状態に関する理論的研究	西本吉助・他	180
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	182
NO を触媒とする水素原子の再結合反応	野村興雄	184
簡単な分子イオンのポテンシャル	楠勲	186
分子による電子散乱の研究	広田文彦	188
イオンクラスター、金属クラスターの安定性と構造に関する理論的 研究	加藤博史・他	190
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	前田松夫・他	192
電子散乱による分子の電子分布の研究	柴田周三・他	194
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	196
磁性半導体 $CuFeS_2$ のバンド構造	権平健一郎・他	198
半導体および金属表面および界面の電子構造	神原武志・他	200
希薄気体の凝縮素過程の研究	倉谷健治・他	202
ホモ共役炭素環状カルベンの構造と反応性	村橋俊一・他	204
Ab initio 分子力場の設定およびその応用研究	大沢映二・他	206
遷移金属メタロサイクルの生成と反応	若槻康雄	208
非経験的分子軌道法計算による分子内力場	西村善文・他	210
視物質レチナールの NMR 化学シフトと電子構造	安藤勲・他	212
多糖類の電子構造 — モデル化合物および関連化合物 —	大作勝	214

水素結合系の二次元ポテンシャル面の解析	伊藤 礼吉・他	216
炭素化合物のイオンラジカルの電子状態に関する研究	志田 忠正	218
ラジカルの電子状態のMO計算	山本 正夫・他	220
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	諸 態 奎 治・他	222
固体表面の電子状態と吸着機構	塚 田 捷・他	226
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	230
金属錯体の構造	伊 藤 翼・他	232
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	234
分子系の電子状態と分子間相互作用	米 澤 貞次郎	236
CI法の応用	岩 田 末 廣	240
分子内力場	坪 井 正 道	244
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	246
ストレージングにおける電子の軌道解析	渡 辺 誠・他	248
カルボニウムイオンの安定性に関する計算	R. Jaffe	250
Ni-CO 錯体の電子状態の研究	I.G. Csizmadia	252
光散乱スペクトルによる分子運動の研究	藤 山 常 毅・他	254

分 BA4 協同
実 21,800
計 25,460

Theoretical Studies on the Chemical Reaction Mechanism

酒井 章吾 (分子研)

1. 研究目的・内容

$C^+ + H_2$ の反応は、これまで、多くの実験的、理論的研究が行われてきた。最近、稱と Othinger による $C^+(^2P) + H_2 \rightarrow CH^+(A^1\pi) + H$ の反応は、chemiluminescence 法により研究され、反応生成物 $CH^+(A^1\pi)$ の振動、回転分布が測定された。本研究は、この稱らにより行われた実験結果を説明するため、 CH_2^+ 系のポテンシヤル、エネルギー面の計算を行なった。特に、上記反応を説明するために必要な $^2A'$ の断熱ポテンシヤル面の非断熱遷移に注目して計算を行なった。

2. 計算方法

ポテンシヤル面の計算には、POL-CI 法を用いた。先づ、6-31G** basis set を用いて、7 配置の MCSCF 法により valence orbital を決め、この空間での全ての電子配置、更に、この配置から全ての 1 電子励起配置を加えた。電子配置の数は、 $^2A'$ 状態は 2038, $^2A''$ 状態は 1820 となった。

3. 研究成果

表 1 に、計算により得られた、反応物と生成物のエネルギーを示した。計算値は実験値と比べて非常に一致を示している。上記反応については、次の結論を得た。

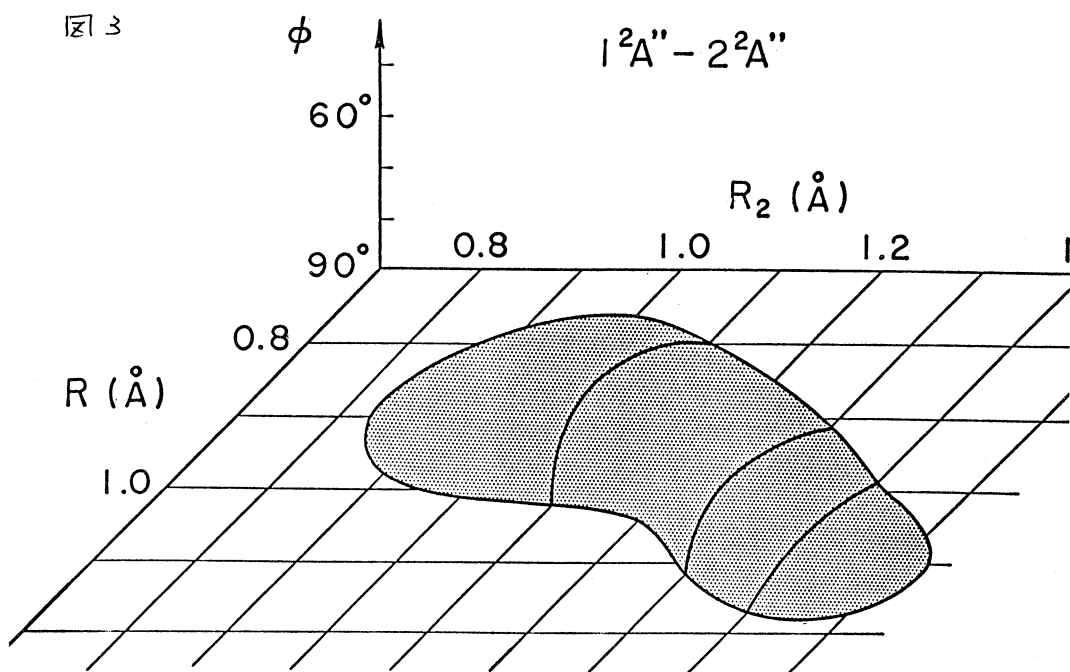
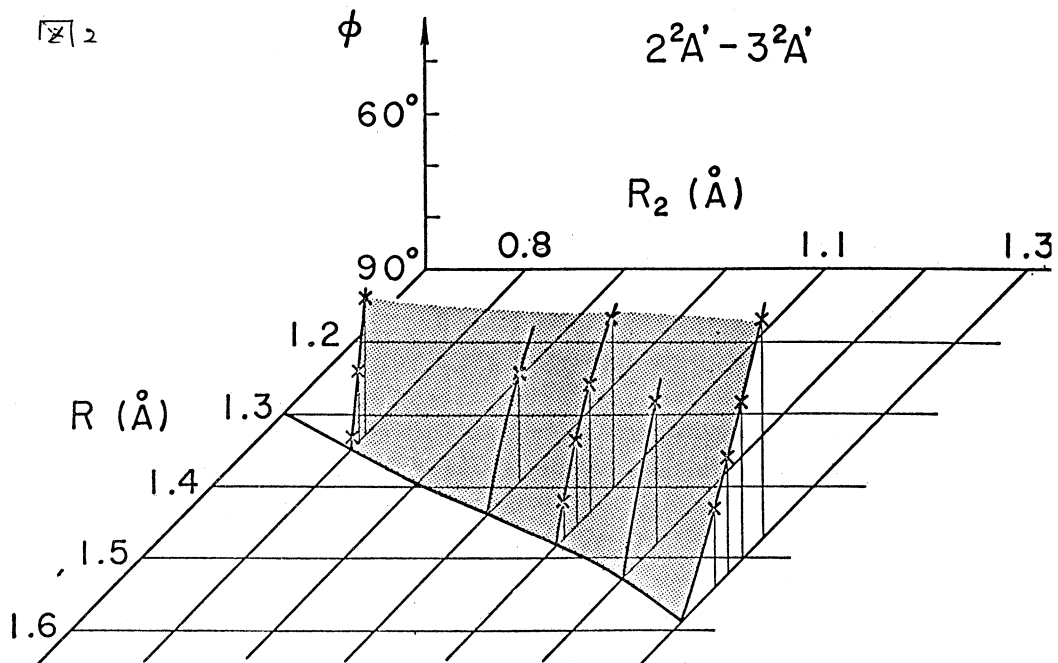
(1) 図 1 に、 $^2A'$ と $^3A'$ の間の avoided crossing の領域を示した。 $CH^+(A^1\pi)$ を得るためには、 C_{2v} symmetry に近い領域で C^+ が H_2 を攻撃する必要がある。(2) この反応チャネル以外に、電子的基底状態(それぞれ対称性の)で起こる多くの反応チャネルが存在し、上記反応の断熱性は、非常に小さいと考えられる。(3) 従って、上記反応は、相対的互進運動が avoided crossing の面(図 1)に垂直の場合に最もよく起こり、この場合、過剰のエネルギーは、大部分、生成物 ($CH^+(A^1\pi)$) の振動エネルギーとして消費される。(4) $CH^+(A^1\pi)$ へ到るもう一つの機構は、 $^1A''$ から $^2A''$ への非断熱遷移を経る経路である。この場合、avoided crossing の面は、傾斜面(図 2)となり、 $^2A'$ 面での反応より起こりにくいと考えられる。(5) 上述のように、上記反応の断熱性は非常に小さく、 $^2A''$ を経る機構も否定できず、また、低エネルギーの場合には、この機構は、 2A_2 の短寿命中間体を経ると考えられる。以上の計算結果は、実験結果とよく対応している。

4. 発表

J. Chem. Phys. に投稿中。

表 1.

	計算値	実験値
$C^+(^2P) + H_2$	0	0
$C^+(^3P) + H_2^+$	4.56	4.3
$CH^+(^1\Sigma^+) + H$	0.56	0.4
$CH^+(^3\Pi) + H$	1.49	1.5
$CH^+(^1\Pi) + H$	3.56	3.4



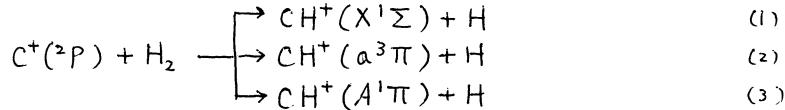
分	BA6協前
実	5.99/
許	6460

イオン分子反応の素過程

Elementary Processes of Ion-Molecule Reactions

○ 楠 勲 (東北大学科学計測研究所)

イオン分子反応 $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$ は p 電子を含む系としては最も簡単な反応である。低エネルギーの衝突では、次の3つの反応が実験的に確認されている。



特に、(3)の反応は Kusumoki-Ottinger¹⁾ によって、化学発光法にて詳細に研究され、生成物の振動・回転分布などが判明している。しかし、この反応生成物に到る経路は、従来の理論的研究では全く明らかにされていなかったため、分子研の理論系グループの協力のもとで、*ab initio* 法でこの系の幾つかのポテンシャル面を計算することを試みた。今回の研究は、前回からの継続であり、2、新たに幾つかの配置についてポテンシャル面を計算で求めた。前回の報告では、 C_s 対称性にて $2^2A'$ と $3^2A'$ ポテンシャル面が或る配置で *avoided crossing* をすることを報告したが、それを系統的に研究するために今回は C_{2v} 対称性においてポテンシャル面を詳細に調べた。

計算は Gaussian 70 を含んだ諸態らのプログラム IMSPACK を用いて行った。用いた Basis Set は 631 G** で、分子軌道(MO)は7個の多配位を使、2 MC SCF 法で求めた。ポテンシャルエネルギーの計算は CI 法を用いた。この際、 $1a_2'$ は殻になる軌道として凍結させ、6個の valence MO から 18 個の external MO への1電子および2電子励起を考慮した。 2B_2 および 2A_1 対称性の場合、CI 計算に用いた配位数はそれぞれ 1024 と 1014 である。幾何学的配置としては、 R が C 原子と H_2 分子の中点との距離を表わし、 R_2 が H-H 間の距離を表わしている。

計算で得られた 1^2B_2 、 1^2A_1 および 2^2A_1 のポテンシャル面を図1、2、3にそれぞれ示す。 1^2B_2 ポテンシャル面上では、 $C^+(^2P) + H_2$ から出発した最小エネルギー経路は、初期には引力の働く領域に進み、 $R = 1.4 \text{ \AA}$ および $R_2 = 0.85 \text{ \AA}$ で $E = -20 \text{ Kcal/mol}$ の浅いポテンシャル井戸に達する。 C_{2v} 対称性に制限するとその井戸からの出口はなりの短寿命の CH_2^+ 複合体が形成されると思われる。

1^2A_1 ポテンシャル面では、 $C^+(^2P) + H_2$ からの最小エネルギー経路は $R = 2 \text{ \AA}$ 付近で著しく斥力的になり、 $R = 1.5 \text{ \AA}$ および $R_2 = 1.1 \text{ \AA}$ で $E = 77.7 \text{ Kcal/mol}$ の鞍部点に達する。この鞍部点を含んだ稜線は 1^2A_1 および 2^2A_1 ポテンシャル面の *avoided crossing* のラインであり、いわゆる *seam* と呼ばれる場所である。その鞍部点を越えると、その経路は CH_2^+ 分子の基底状態の平衡配置に対応する深いポテンシャル井戸 ($E = -88.9 \text{ Kcal/mol}$, at $R = 0.47 \text{ \AA}$, $R_2 = 2.08 \text{ \AA}$) にまで達する。 1^2B_2 と 1^2A_1 ポテンシャル面を重ね合せてみると図上で実線で示した部分で互いに交わる。この交線の最低エネルギー部分は負であり、引力部に位置している。この二つの状態は対称性を失くすと、共に C_s 対称性の $2A'$ 状態になり、 1^2B_2 面の最小エネルギー経路は 1^2A_1 面の最小エネルギー経路につな

がる。したがって、基底状態の CH_2^+ は $\text{C}^+(2P) + \text{H}_2$ から出発してエネルギー障壁を越えることなく達成される。これは Mahan²⁾ や Pearson-Roueff³⁾ らの描いたイメージとよく一致している。

図3に 2^2A_1 ポテンシャル面を示す。始原子 $\text{C}(1D) + \text{H}_2^+$ から出発した最小エネルギー経路は降下の道となり、 1^2A_1 ポテンシャル面との *avoided crossing* により、形成された狭いポテンシャルの溝に達する。*avoided crossing* 点 (1^2A_1 の鞍部点) でのエネルギーギャップは約 8 Kcal/mol と小さく、両ポテンシャル間での *adiabatic transition* に好都合である。しかし、電子相関関数による考察を行うと、*avoided crossing* における電子配位の変化は $3a_1^2 4a_1' \rightarrow 3a_1' 1b_2^2$ を伴うので、両状態間の *coupling element* は小さいと思われる。また、 C_{2v} 対称性に動きを制限すると CH^+ の反応生成物に到達しないが、 2^2A_1 状態は対称性をくずすと $\text{CH}^+(A^1\Pi) + \text{H}$ の生成物の状態に相関する。 C_s 対称性におけるポテンシャルの状態は後期に詳しく調べた。 2^2B_2 に対するポテンシャル面も同様に調べたがここでは述べない。

- 1) I. Kusunoki and Ch. Ottinger, J. Chem. Phys. 71, 4227 (1979)
- 2) B. H. Mahan and T. M. Sloane, J. Chem. Phys. 59, 5661 (1973)
- 3) P. K. Pearson and E. Roueff, J. Chem. Phys. 64, 1240 (1976)

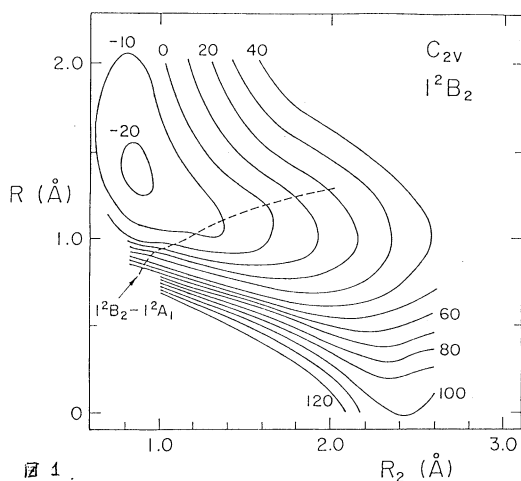


図 1.

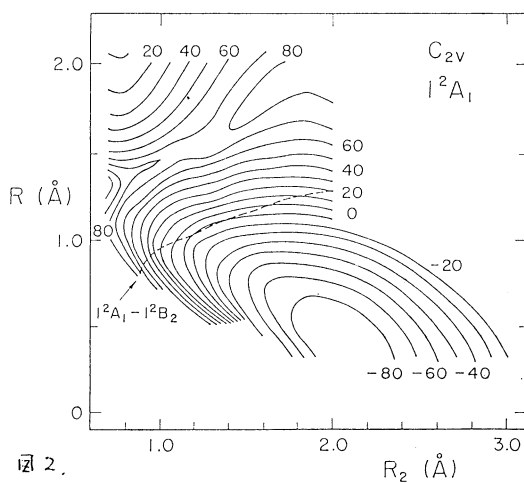


図 2.

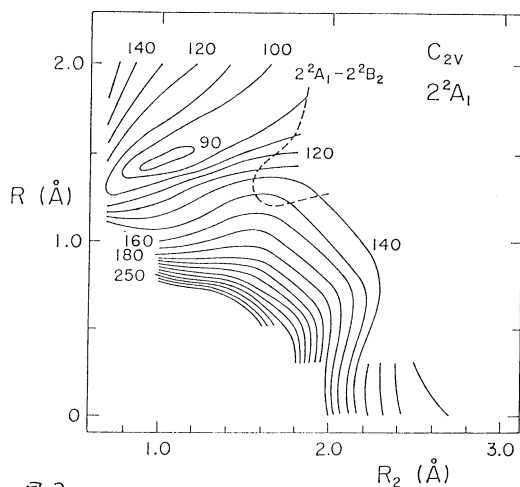


図 3.

分	B	B	協	前
実	14400			
許	28880			

層間化合物のクラスター法による電子状態の計算

Electronic structure calculations of the graphite intercalation compounds based on the DV-X α cluster method

大西 播千 (東大 物性研)

1. 研究目的・内容

グラファイト層間化合物の電子状態の計算を DV-X α cluster 法で行い、インターカレーションの種類を色々を変え、電子構造、電荷分布の変化と比較検討することが目的。

グラファイトを simulate するクラスターとして C₄₈H₂₄ をとり、中心にインターカレーションを置いた C₄₈H₂₄M のクラスター (73 原子) で計算を行った。クラスターの種類は、C₄₈H₂₄, C₄₈H₂₄Li, C₄₈H₂₄K, C₄₈H₂₄Fe, C₄₈H₂₄Cl, C₄₈H₂₄Br, C₉₆H₄₈Br₂ である。得られた結果は、電子構造 (電子軌道)、charge transfer (Mulliken population analysis による)、電荷分布 (図形出力) である。

この研究は、1980, 9月仙台における層状化合物の国際学会で発表することになった。

2. 研究方法・計算方法

とり扱うクラスターが非常に大きなものであり、クラスターの数も多いため、分子研の大型計算機を利用し、DV-X α 法で計算した。使用したプログラムは、理論系分子基礎理論研の堀田助教授の所にある DV-X α クラスター法のプログラム (symmetrical orbital を作成するプログラム、MO 計算をするもの、Density of state を図形出力するプログラム等) である。7種類 of クラスターと carbon layer 間の距離変化の結果をみるため2種類のクラスターを追加して計9種類の系について self-consistent な計算を行った。1つのクラスターの結果が収束するために2000回程度の iteration が必要、1回の計算に10~20分の CPU time が必要であった。電荷分布の図形出力は計算機センターの Graphic display 装置を用いた。

3. 研究成果

1980, 7月仙台での層状化合物の国際会議において、上述の計算結果を発表した。このような大型計算は、分子研での能率的な計算システムのもとで初めて可能になったと思われる。インターカレーションを self-consistent な cluster 計算でモデル化したのは、新しい成果であると思われる。Halide intercalants においては、charge transfer があまりなく、intercalants はほぼ neutral であること、transition-metal (Fe)

の intercalation について新しい情報が得られたこと, Halide transition-metal (Fe) の valence orbital の energy level が Fermi level に pair していることがわかったこと, 等, 従来の計算では得られなかった新しい結果を得ることができた。

4. 発表・出版実績または予定

S. Ohnishi, M. Tsukada, and S. Sugano, 第4回山口コンファレンス「層状物質の
物理と化学国際会議」 9/8~10, 1980, 仙台
S. Ohnishi, M. Tsukada, and S. Sugano, *Physica B*. to be published

分 BB4 協前
分 BB4 協後
実 7694
計 23180

野沢庸則

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

Electronic Structures of Heme-enzyme-Active Centers
Studied by Molecular Orbital Calculation

1. 研究目的・内容 生体反応の中心の一つであるヘムタンパク酵素と酸素分子との相互作用を電子構造的に解明することを目的として、ヘムタンパク酵素-酸素錯体の活性中心モデルの電子状態を *ab initio* 分子軌道法を用いて研究した。ヘムタンパクと酸素分子との相互作用の研究で、それらが可逆的に結合するヘモグロビンの酸素錯体の場合とそれらの電子構造は実験的、また理論的研究の大問題であるが、まだ解決をみていない。酸素分子を活性化させるチトクローム P450 の場合にはさらに未解決の段階である。これらヘムタンパク酵素と酸素分子との相互作用における特徴は酸素が結合する補欠分子族であるヘムとそれに結合している 5 配位子の性質への依存性である。ヘモグロビンとチトクローム P450 はそれぞれプロトヘムを持つが 5 配位子は前者では窒素原子であり後者ではオレートアニオンである。我々は基本のヘモグロビン酸素錯体の電子構造の解明とヘム酵素と酸素分子との相互作用における 5 配位子との関連を *ab initio* 分子軌道法による電子状態の計算から検討した。

2. 研究方法・計算方法 ヘモグロビンチトクローム P450-酸素錯体のモデルではその 5 配位子をアンモニアイオン HS^- (硫化水素アニオン) で近似し、構造に対応する化合物の X 線ならびに EXAFS の実験から決定された値を若干理想化しヘムと平面分子として、全体として Cs 対称性を残した。(図参照) 使用したプログラムは JAMOL3 である。

基底関数は Roos らによって求められたものをベースとした。(Table I) 鉄の 3d 軌道は double zeta として以外 *minimal basis set* である。

3. 研究成果 遊離の酸素分子では縮退した反結合性 π 軌道 π_g^* はヘムと結合することにより $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}$ 面に対称な π_g^a と非対称な π_g^b に分裂する。ヘム酸素錯体はほぼ反磁性であることから我々の興味は主

Table I. Basis Sets used for HEMO-O₂ and P450-O₂

Atom	HEMO-O ₂	P450-O ₂
	H ₂ N-HEMO-O ₂	HS ⁻ -HEMO-O ₂
Fe	(11s, 7p, 4d) / (4s, 3p, 2d)	(11s, 7p, 4d) / (4s, 3p, 2d)
N	(7s, 3p) / (2s, 1p)	(7s, 3p) / (2s, 1p)
C	(7s, 3p) / (2s, 1p)	(7s, 3p) / (2s, 1p)
H	(3s) / (1s)	(3s) / (1s)
O	(7s, 3p) / (2s, 1p)	(7s, 3p) / (2s, 1p)
S		(10s, 6p) / (3s, 2p)
Total COTO's	173	175

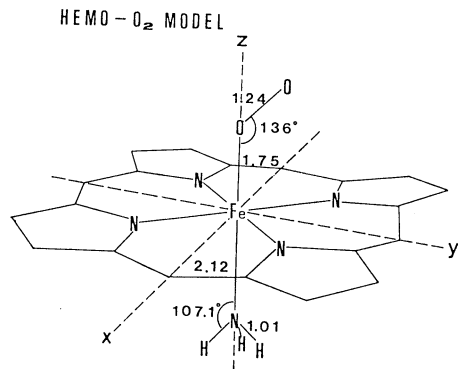


Table II SCF Total Energies and Mössbauer Parameters Calculated for Various Electronic Configurations of Model Oxyheme (HEMO-O₂)

State	formal occupation number								total energy	Mössbauer parameter		direction of largest V_{ii}^a
	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xy}	π_g^a	π_g^b	π_g^*		ΔE_Q	η	
$1A'$	2	2	2	0	0	2	0	-2444.6630	0.64	0.50	zz	
b^5A'	2	2	1	0	1	1	1	.6674	3.60	0.15	zz	
a^5A'	1	2	2	1	0	1	1	.6951	-4.19	0.15	zz	
b^5A'	1	2	2	0	1	1	1	.7056	0.79	0.36	zz	
a^5A'	2	2	1	1	0	1	1	.7064	1.42	0.68	yy	
$1A'$ (b^3A')	2	1	2	0	0	2	1	.7506	-1.19	0.72	yy	
b^3A'	2	1	2	0	0	2	1	.7520	-1.21	0.65	yy	
a^3A'	1	2	2	0	0	2	1	.7526	0.93	0.01	xx	
a^3A'	2	2	1	0	0	2	1	.7512	-1.17	0.53	xx	
	observed ^b									-2.10	0.23	yy or xx

a) The symbols x, y, and z denote molecular axes in Fig. 1.

として一重項状態であるが、プログラムの制約から $(d_x)^6(\pi_g^2)^2$ の一重項のほかに $(d_x)^5(d_x)(\pi_g^2)(\pi_g^2)^2$ の電子配置であらわせる五重項と $(d_x)^5(\pi_g^2)(\pi_g^2)^2$ であらわせる三重項(と一重項)の SCF エネルギー計算した。(Table II と III) 結果として三重項のグループとそれと同一の電子配置をもつ閉殻の一重項 $^1\Gamma(^3\Gamma)$ が閉殻の一重項 $^1A'$ よりも約 0.085 a.u. (2.3 eV) 低い SCF エネルギーを Table II の HEMO-O₂ (ヘモグロビン-酸素錯体モデル) の場合に与えた。一方、Dedieu¹⁾ の同様の計算によるとこの差は 0.036~0.051 a.u. (0.98~1.39 eV) であり、彼らは相関エネルギーを考慮すると閉殻の $^1A'$ が基底状態であると結論した。しかし、我々の計算結果のように $^1A'$ と $^1\Gamma(^3\Gamma)$ の差が 2.3 eV であると相関エネルギー(我々の見積りによると 2.0 eV)を考慮しても $^1\Gamma(^3\Gamma)$ (閉殻の $^1A'$ との相互作用による安定化を考えると $^1\Gamma(^3\Gamma)$ のうちでも $^1A'(^3A')$ が基底状態の主たる電子配置の一つであると結論される。Mössbauer Parameter も $^1A'(^3A')$ は実験値と一致する値を与えるのに対して $^1A'$ は実験値と一致しない。(Table II) また、Fe-O の結合も前者が bonding であるのに対し後者は antibonding であること (Table V) も SCF エネルギーからの推定を支持するものである。更に、Table IV の Mulliken の Population Analysis の結果は $^1A'(^3A')$ 状態は Fe(III)-O₂ と記述できる状態であるという重要な結果を与えている。分子軌道 P450-酸素錯体モデル (P450-O₂) では $^1A'(^3A')$ と $^1A'$ の SCF エネルギーの差は 0.123 a.u. (3.5 eV) とさらに大きく (Table III) の場合は相関エネルギーを考慮しても $^1A'(^3A')$ が確実に基底状態となっていることを示している。Population Analysis による結果では $^1A'(^3A')$ の Fe(III)-O₂ 性比は HEMO-O₂ の場合よりも更に明確になっている。また HEMO-O₂ の場合と同様 O-O 結合が $^1A'$ の場合よりも $^1A'(^3A')$ の方が切れやすくなっていることが Table V の Population Analysis の結果は示している。

4. 発表・出版実績等は予定 野次、篠野、長嶋、小原、相木、錯塩化学討論会、第31回、昭和56年9月(仙台)、生物物理学会、第19回、昭和56年10月(福岡)発表予定、野次、篠野、長嶋、小原、相木、J. Am. Chem. Soc. 投稿準備中、文献 1) A. Dedieu et al., *Nouveau J. Chim.*, **3**, 653(1979).

Table III SCF total energy and d-electron configuration for P450-O₂

State	formal occupation number										SCF total energy (a.u.)
	DY	DA	DC	DX	DB	O ₂	O ₂	S			
	d _{xy} ² -x ² -y ²	d _{xy}	d _{xz}	d _{x²-y²}	d _{yz}	a _g ^a	a _g ^b	a _g ^c	a _g ^d	a _g ^e	
¹ A'	2	2	2	0	0	2	0	2			-2785.88882
³ A' ¹ S	2	2	2	0	0	2	1	1			.93455
³ A' ¹ C	2	2	1	1	0	1	1	2			.9110
³ A' ¹ M	1	2	2	0	0	2	1	2			-2786.0034
³ A' ¹ A	2	1	2	0	0	2	2	1			.00746
³ A' ¹ H	2	2	1	0	0	2	1	2			.012138
³ A' ¹ O	2	2	1	0	0	1	2	2			.002946
³ A' ¹ O	2	2	1	0	0	1	2	2			.005077
² A'	2	2	2	0	0	2	1	2			-2785.83522
² A' ¹ C	2	2	1	0	0	2	2	2			.75908

Table IV. Gross AO Populations

AO	HEMO-O ₂		AO	P450-O ₂	
	¹ A'	³ A' ¹ M net charge		¹ A'	³ A' ¹ M net charge
2s	1.89	1.88	2s	1.88	1.87
2p _x	1.51	1.51	2p _x	1.50	1.52
2p _y	1.56	1.59	2p _y	1.55	1.59
2p _z	1.06	1.21	2p _z	1.17	1.24
3d _{xy}	1.86	1.80	3d _{xy}	1.85	1.80
3d _{x²-y²}	1.54	1.36	3d _{x²-y²}	1.54	1.38
3d _{yz}	1.60	1.56	3d _{yz}	1.61	1.56
3d _{zx}	1.10	1.76	3d _{zx}	1.14	1.74
4s	0.23	0.27	4s	0.24	0.27
4p _x	0.09	0.14	4p _x	0.12	0.18
4p _y	0.20	0.22	4p _y	0.19	0.20
4p _z	0.20	0.22	4p _z	0.19	0.21
3d _{xy} ²	1.99	1.96	3d _{xy} ²	1.99	1.97
3d _{x²-y²}	1.97	1.98	3d _{x²-y²}	1.97	1.98
3d _{yz}	1.84	1.02	3d _{yz}	1.73	1.03
3d _{xy}	0.24	0.36	3d _{xy}	0.23	0.32
3d _{x²-y²}	0.15	0.1	3d _{x²-y²}	0.26	0.50
2s	1.53	1.51	2s	1.53	1.51
2p _x	1.36	1.40	2p _x	1.32	1.35
2p _y	1.25	1.24	2p _y	1.25	1.24
2p _z	1.25	1.24	2p _z	1.25	1.24
3s	1.47	1.47	3s	1.89	1.84
3p _x	1.80	1.78	3p _x	1.76	1.67
3p _y	1.17	1.19	3p _y	1.24	1.25
3p _z	1.17	1.19	3p _z	1.91	1.95

Table V. -Overlap Populations

Bonds	Type	HEMO-O ₂		P450-O ₂	
		¹ A'	³ A' ¹ M	¹ A'	³ A' ¹ M
O ₃ -O ₃	s-s	-0.20	-0.18	-0.19	-0.18
	s-p	0.05	0.07	0.06	0.07
	p-s	-0.02	0.01	-0.02	0.02
	p-p	0.61	0.37	0.57	0.37
	total	0.44	0.27	0.41	0.27
Fe-O ₃	s-s	-0.02	0.00	-0.02	-0.00
	s-p	-0.02	0.02	-0.02	0.02
	p-s	0.01	0.03	-0.01	0.03
	p-p	-0.02	0.07	-0.01	0.07
	total	0.02	0.03	0.02	0.03
Fe-N _{pyrr}	s-s	0.01	0.01	0.06	0.01
	s-p	0.03	0.04	0.03	0.03
	p-s	0.05	0.05	0.05	0.05
	p-p	0.08	0.10	0.08	0.09
	total	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe-Laxial	s-s	0.05	0.06	0.05	0.06
	d-p	0.25	0.29	0.29	0.27
	s-s	-0.00	-0.00	0.00	0.00
	s-p	0.00	0.01	0.00	0.01
	total	0.02	0.02	0.05	0.05
Fe-Laxial	p-p	0.05	0.07	0.07	0.10
	d-s	0.01	0.01	0.02	0.02
	d-p	0.03	0.03	0.08	0.10
	d-p	0.11	0.14	0.22	0.28
	total	0.11	0.14	0.22	0.28

分 BB7 協前
分 BB7 協後
実 11.115
許 25.8.40

固体表面の電子構造の理論的研究

Theoretical Study on the Electronic Structure at Solid Surfaces

永吉秀夫 (阪大基礎工)

[1] 研究目的・内容

本研究では、主に半導体表面における緩和・再構成・吸着といった現象をとりあげ、こうした現象のおきた表面の電子状態の詳細を研究するが、その際つねに、これらの表面を無限系として扱う。本年は、最近関心をもたれている $Si(111)7 \times 7$ 再構成面の計算を試みた。この再構成面の原子配列についてはさまざまなモデルが提唱されているが、まだ確定的な段階に至っていない。本研究では、電子構造の点から、そのいくつかのモデル — 特に空孔モデル — の妥当性について調べてみる。

[2] 研究方法・計算方法

A) 一般論。電子状態の計算は、母体の半導体結晶で成功している方法の一つである偽ポテンシャル法による。各原子のイオン芯の偽ポテンシャルをもとにして、価電子の分布を Slater の $X\alpha$ 法で自己無撞着な形でとり入れる。連続固有値をまともな扱うのを避けるため、有限の厚さの薄膜で表面系の代用とし、この薄膜を十分な間隔で周期的に並べた人工的3次元結晶を考えることにより、通常無限結晶で使われているバンド計算の手法がそのまま使えるようにする。計算プログラムは、原子座標と各原子のイオン芯の偽ポテンシャルを与えられればどんな系にでも適用できるように整備中である。

B) $Si(111)7 \times 7$ 再構成面の空孔モデル。空孔モデルでは、 7×7 の単位胞の中で表面第1層の原子のうちいくつかは脱落し、もともとの縦むきの dangling bond d_{\perp} の他に、空孔のまわりに横むきの dangling bond d_{\parallel} が生ずる。正直に 7×7 の単位胞で計算するのはとうてい不可能なので、第一歩としては Fig. 1 のように表面原子の $1/3$ を空孔点にした簡単化された模型 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モデル) を扱う。これは、状態密度等に関する限り、空孔モデルの本質をとらえた最も簡単なモデルであるといつてよい。

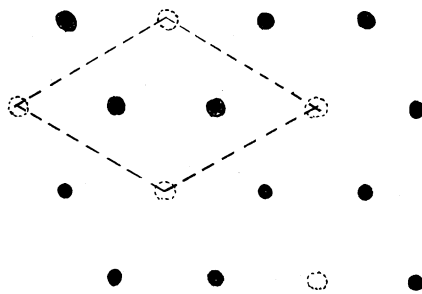


Fig. 1. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モデル。表面第1層の原子を示す。

面平行に長周期をもつこのような系では、モデル化した薄膜の厚さを可能な限り薄く留めるのが望ましい。このため、以前の理想表面の計算で用いた12原子層の薄膜の両側の



Fig. 2. モデル2 (12層モデル)。破線は空孔を含む面。 Fig. 3. モデル1。波線は水素原子面。

最外層に空孔を入れたモデル2 (Fig. 2)の他に、ごく少数の原子集団でこうした系を表わすクラスターモデルで行われるように、膜厚は薄くするかわりに不要な dangling band (今の場合は膜の片面全体)を水素原子で飽和させたモデル1 (Fig. 3)を考えた。

[3] 研究結果

膜厚を薄くするために考えたモデル1に対する数値計算の結果は、バンドギャップ付近の状態の波動関数が大きく“真空”中にしみ出してしまふことを示した。この系のポテンシャルは模式的に Fig. 4 のようなふるまいを示し、性質の異なる無限に広い面が向きあったこのような超格子モデルは、その真空間隔をどんなに広くと、ても、二種の面の仕事関数の違いに起因して、単一表面のモデルとして不適当であることがわかった。

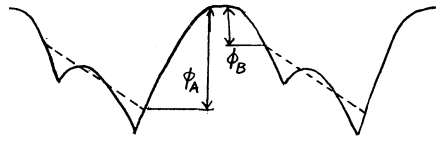


Fig. 4. モデル1のポテンシャル

12原子層を使うモデル2の数値計算は、非常に大きな計算を要するものの、分子研の行列対角化ライブラリ“NICER”の使用等によるプログラムの高速化により反復計算のループに乗せることができた。収束の遅いポテンシャル成分が増え、しかも互いの coupling が強くなって、計算の手数が増えたが、ほぼ収束の段階に至った。最終的なバンド構造を Fig. 5 に示す。bulkのバンドギャップ内および価電子帯上端付近には、10枚の表面状態(および共鳴状態)があり、「薄膜内で少し干渉した両側の面の表面状態」という描像を支持するように、2枚ずつ5組のペアになっている。これらの状態は、波動関数の値を真空間で計算することにより、図に示すように、 d_{\perp} 的なバンド、 d_{\parallel} 的なバンド等に分類された。これらは、LCAO的な物理的描像に対応させることができるが、そのときの共鳴積分の値等については、単純な描像による推定とは必ずしもよく一致しないことが導き出される。クラスターモデルについて発表されている結果と比して特徴的なことは、ギャップ内かなり伝導帯近くに現われた d_{\parallel} 的なバンドである。このバンドは空いたバンドであるから、光電子放射の実験にはかからないが、 2×1 再構成面と成されているような光吸収の実験を行えば原理的には検出されるべきものである。

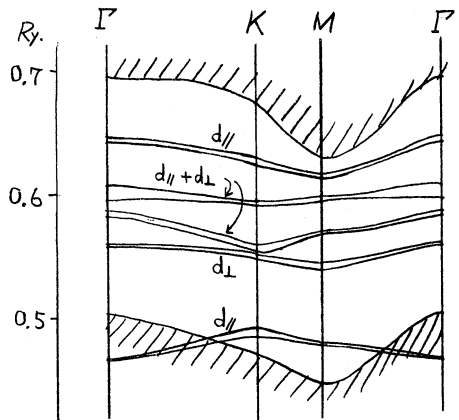


Fig. 5. 表面状態の dispersion.

今後、空孔のまわりの原子位置の緩和の効果、単位胞のあまり大きくない範囲での空孔配列の変化の影響などを調べることにより、各種実験との定量的一致がどの程度得られるかをみて、空孔モデルの是非を論ずる予定である。

[4.] 発表実績

日本物理学会 1981年 年会, 表面分科.

分 BB9 協前
 実許 5997
 2.600

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

Nonempirical MCSCF Calculations on the Quenching Process of Excited Metal Atoms by Molecules

水谷公子 (青山学院大学理工)

1. 研究目的・内容

光化学反応素過程においては、ポテンシャル曲面の交叉を含む非断熱過程が大きな特徴であり、この過程のプロトタイプとして励起金属原子が分子により消光されて、励起エネルギーが振動のエネルギーに変化する過程の電子状態の変化を簡単な系について出来るかぎり精密に考察することは、大きな系の非断熱遷移の様子を知る上での基本となるであろう。励起ナトリウム原子の消光については実験的に消光断面積が求められており、古く Magee, Ri, Leidler らに始まる定性的なポテンシャル曲面に基づいた多くの議論はされているが、これを現在の少なくとも半定量的な意味のある *ab initio* ポテンシャル曲線を用いて検討することは意義のあるものである。本研究はまず一番簡単な系として励起リチウム-水素分子の系を選び、最小基底セットを用いた計算結果から励起リチウムの消光において重要と思われる C_{2v} 核配置について、十分大きな基底関数を用いて、非断熱遷移に重要なポテンシャル曲面の交叉領域の MCSCF 計算を行なったものである。

2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算は、0VC 近似の MCSCF 法に従い、平尾らのカップリングオペレーター法を適用し (*method* = 1)、あるいはそれにニュートン・ラフソン法を利用して二次の収斂性を与える用追加 (*method* = 2) したものを (RV2GF) を用いた。基底関数はリチウムに (5-21G)、水素に (4-31G) の double- ζ 型に、水素上の分極関数を加えたものを用いた。CI は、*minimal basis* の full CI に相当する配置に基底関数からの全ての1電子励起配置と対2電子励起配置を追加し、分離系で重要であった非対2電子励起配置を加えた $3A \cdot 56$ 配置、 $3B_2 \cdot 58$ 配置を考慮した。

3. 研究成果

拡張基底を用いた MCSCF 計算では、僅かに占有されたエネルギーの近接した多数の MO がエネルギー零の付近に密集してその間に *Swapping* が起こり、それが CI 係数の追従的变化とリンクして振動現象、及び発散を引き起こす。Li-H₂ の相互作用の大きい核配置に対する MO 係数や CI 係数の 0 近似を直接物理的洞察から推定するのは困難であったので、比較的簡単な条件下に求めた波動関数より出発して、次第に核配置を変更しつつ、1つ前の収斂結果を次に 0 近似として、MCSCF 計算をくりかえして必要な領域に近づける方法をとった。出発点は $R_{Li-H_2} = 1.00 \text{ a.u.}$ 、 $R_{H-H} = 1.4 \text{ a.u.}$ で、この時は独立した H₂ 分子及び Li 原子について別々に求めた波動関数をもとにしてほぼ完全な MCSCF 関数を計算することが出来た。最初は教回 *method* = 1 で計算した後、*method* = 2 ぐくり返し、*non-brillouin* 項の二乗和 (RES) が 10^{12} 以下を収斂としていた。 R_{H-H} を 1.4 a.u. に固定し $R_{Li-H_2} = 30.0, 20.0, 15.0 \text{ a.u.}$ と順調に収斂したが、その後 14.0, 13.0, 12.0 と進むにつれ、*level shift* の選択を適切にする事が必要となり、10.0 a.u. の付近で RES の振動が起こり、*level shift* の調整のみではうまく中がなかつたので、CI 係数の修正に *damping* を入れたりしたかうまくいかなかつた。

M O 係数と C I 係数を交互に修正する現法では両者の循環現象がおこり、根本的な収斂の困難性を含んでいるので、両者を同時に修正する (method=3) プログラム (RV2NC) を作成した。このプログラムは出来たばかりで有効性を示す結果はまだ少ない。ポテンシャル曲面の計算では、核配置の変化を非常に小さくしよば収斂性は良好であるが、計算時間等も考え合わせて RES = 10^{-8} 以下と甘くして 0.2 a.u. 間隔で相互作用の大きい領域の計算を進めていった。しかし $R_{Li-H_2} = 6.0$ a.u. 付近で再び収斂が困難となった。これは $R_{HH} = 2.0$ a.u. と水素間距離を広げながら R_{Li-H_2} を小さくしてゆくことにより計算を進めることができた。このよう

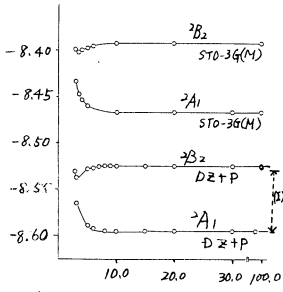


図1. (1): Exp. value of excitation energy

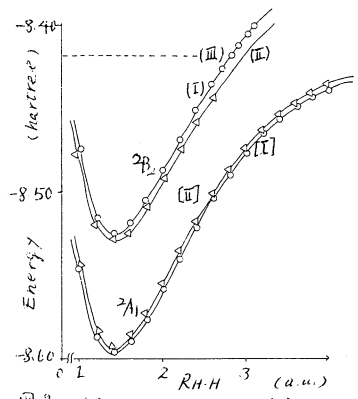


図2
 (I) $R_{Li-H_2} = 100.0$ a.u. (II) $R_{Li-H_2} = 6.0$ a.u.
 (III) Dissociation energy of H_2

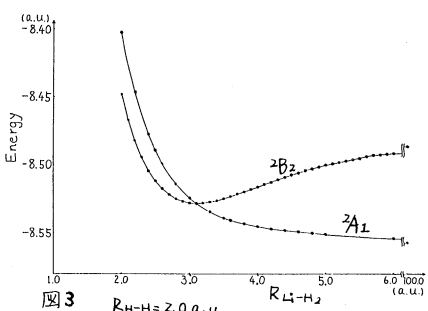


図3 $R_{HH} = 2.0$ a.u.

うにして $2A_1$, $2B_2$ 曲面の交叉領域まで計算を行なった。交叉領域に入るまでの計算過程で得られた結果の一部を次に示す。図1は $R_{HH} = 1.4$ a.u. での $2A_1$, $2B_2$ ポテンシャル曲線で破線は minimal basis set を用いた時の結果である。図2は $R_{Li-H_2} = 100.0$ a.u. (I), $R_{Li-H_2} = 6.0$ a.u. (II) での R_{HH} に対するポテンシャル曲線で、 $R_{Li-H_2} = 6.0$ a.u. 付近まではほぼ平行しており、ほとんど相互作用はないことを示している。次に $R_{HH} = 2.0$ a.u. での R_{Li-H_2} に対するポテンシャル曲線を図3に示す。この図で $2B_2$ 曲線上に $R_{Li-H_2} = 3.0$ a.u. 付近に浅い極小が見られ、底部で $2A_1$ 曲線との交叉が起っている。この望みは、minimal basis set を用いた場合にも見られ、これは基底関数の大小によるものではないと結論できる。ポテンシャル曲面の全体的な様子も minimal basis set の結果とほとんど変わらなかった。 $2A_1$, $2B_2$ 曲面の交叉領域付近のエネルギーの等高線図を図4、図5にそれぞれ示す。

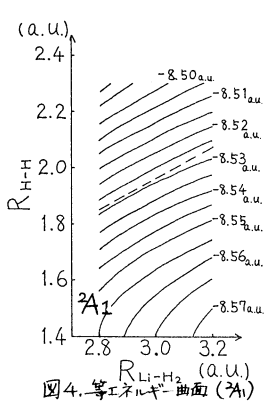


図4. 等エネルギー曲面 ($2A_1$)

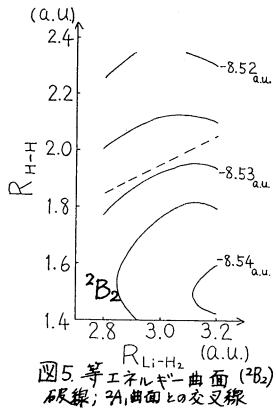


図5. 等エネルギー曲面 ($2B_2$)
 破線: $2A_1$ 曲面との交叉線

今後交叉点付近のポテンシャル曲面の基準座標についての検討、零点エネルギーの補正を考慮してよりくわしい解析を行なうことが必要である。

4. 発表予定

水谷、松本、関口 分子構造総合討論会 56年10月(京都)

1/分 Bcb 協前
 1/分 Bcb 協後
 実 27.296
 許 33.440

陽イオン性分子のクラスター生成の機構の理論的考察

A Theoretical Study on the Mechanism of the Cluster Formation of Cationic Species

○山辺 信一 (奈良教育大. 教育学部)

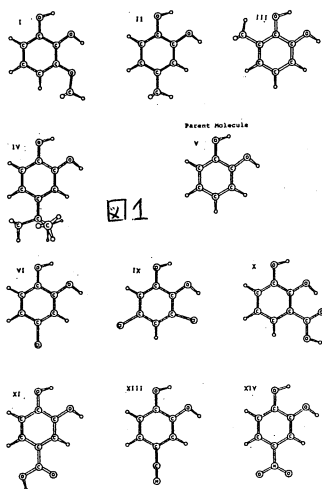


図1

1-A. 研究目的, 内容

酸化還元反応 $Ox_1 + Red_2 \xrightleftharpoons{k_{12}} Ox_2 + Red_1$ が外圍型電子移動反応機構で進行する場合、速度定数 k_{12} は Marcus 理論を用いて定量的な議論が出来る。 Ox_1/Red_1 の酸化還元電位の既知の酸化剤を使用し、種々の温度で k_{12} を測定し、Marcus 理論を使うと、 Ox_2/Red_2 の酸化還元電位が見積られる。 Ox_2 として一電子酸化剤を用い、 Red_2 として有機化合物、benzene-1,2-diol 誘導体を用いた場合の、それぞれの標準還元電位 (E°) が測定されている。今回、我々は E° と MO 計算により求められる最高被占準位のエネルギー (ϵ_{HOMO}) と中性分子とカチオンラジカルの全電子エネルギーの差 (ΔE_T) の相関を調べた。

2-A. 研究方法

benzene-1,2-diol (catechol) 誘導体の構造を CNDO/2 MO で最適化する。その構造での ϵ_{HOMO} と ΔE_T を同じく CNDO/2 MO

で計算する。なお、 E° は溶液中の測定値であることを考慮して、分子の持つ異核原子のまわりに正電荷を配位してエネルギーを評価した。

3-A. 研究成果

図1に11個の Catechol 置換体の構造、図2に E° vs. ϵ_{HOMO} および E° vs. ΔE_T の相関を示す。図2より、置換基 X が電子吸引性の場合、良い相関が見られるが、X が供与性の時は相関が悪い。このズレが逆に E° を求める際の Marcus 理論の適用限界を示していると考えられる。X の種類とベンゼン環に付く位置により、Catechol の酸化されやすさの変化が軌道相互作用の立場で統一的に説明される。

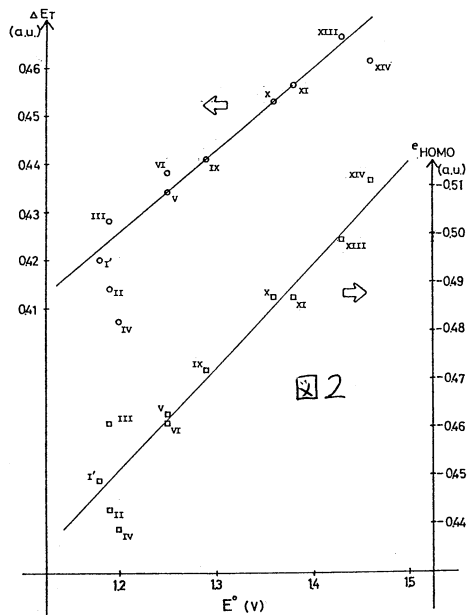


図2

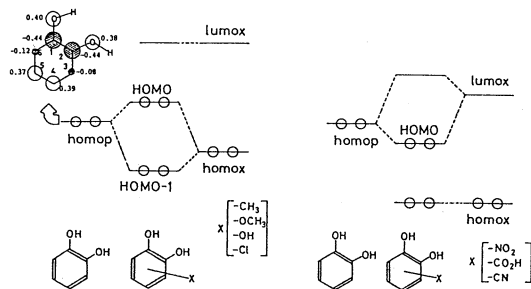
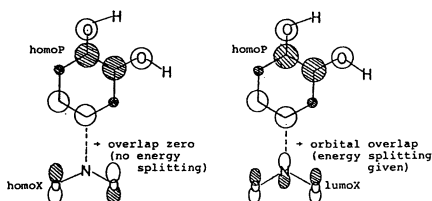


Table Ia. The total energies (E_n 's) and the stabilization energies ($\Delta E_{n-1,n}$'s) of $H^+(CO)_n$ clusters for optimized geometries in Figure Ia.

n	Number of basis functions (4-31G)	Cluster	Point group of the cluster	E_n (a.u.)	$\Delta E_{n-1,n}$ (Kcal/mole)	$\Delta H_{n-1,n}^0$
0	18	CO	$C_{\infty v}$	-112.55237		
1	20	H^+CO	$C_{\infty v}$	-112.77933	-142.4	-139.0
2	38	$H^+(CO)_2$	$D_{\infty h}$	-225.34450	-8.0	-12.8
3	56	$H^+(CO)_3$	D_{3h} C_{2v}	-337.86688 -337.90272	18.8 -3.7	-6.6
4	74	$H^+(CO)_4$	D_{2h}	-450.46094	-3.7	-6.3
5	92	$H^+(CO)_5$	C_{2v}	-563.01822	-3.1	-6.2
6	110	$H^+(CO)_6$	D_{2h}	-675.57486	-2.7	-5.8

Table Ib. E_n 's and $\Delta E_{n-1,n}$'s of $H^+(N_2)_n$ clusters for optimized geometries in Figure Ib.

n	Number of basis functions (4-31G)	Cluster	Point group of the cluster	E_n (a.u.)	$\Delta E_{n-1,n}$ (Kcal/mole)	$\Delta H_{n-1,n}^0$
0	18	N_2	$D_{\infty h}$	-108.75424		
1	20	H^+N_2	$C_{\infty v}$	-108.95026	-123.0	-113.7
2	38	$H^+(N_2)_2$	$D_{\infty h}$	-217.72957	-15.7	-16.0
3	56	$H^+(N_2)_3$	D_{3h} C_{2v}	-326.46086 -326.48974	14.4 -3.7	-4.0
4	74	$H^+(N_2)_4$	D_{2h}	-435.24963	-3.6	-3.8
5	92	$H^+(N_2)_5$	C_{2v}	-544.00898	-3.2	-3.5
6	110	$H^+(N_2)_6$	D_{2h}	-652.76832	-3.2	-3.2

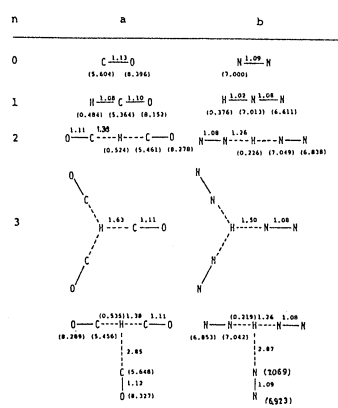
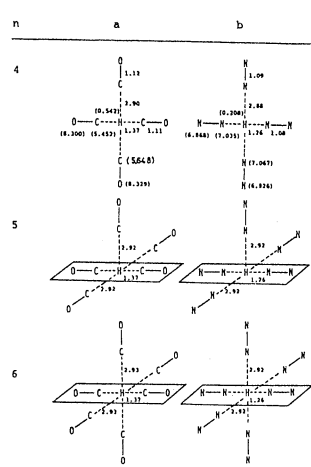
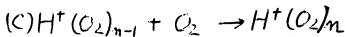
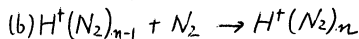
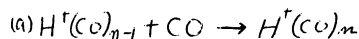


図 1



1-B. 研究目的, 内容

最近, カナダの Kebrule 5 により高圧質量分析計を用いて次の反応(負相)の熱力学データが報告されている。



本研究では上記の気相溶媒反応の実測エンタルピー変化($\Delta H_{n-1,n}^0$)に注目し, フラスタリング反応の機構を調べた。

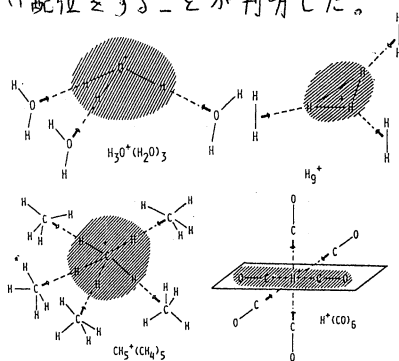
2-B 研究方法

フラスタリングの際の安定化エネルギー($\Delta E_{n-1,n}$)を4-31G基底のMO計算で求めた。プログラムはGAUSSIAN70の拡張版のIMSPACKを使った。構造はfull optimize。

3-B 研究成果

Table Ia, Ibに求めたエネルギー, 図1に構造と電荷分布を示す。 $H^+(CO)_3$ と $H^+(N_2)_3$ の D_{3h} 構造では $\Delta E_{2,3} > 0$ となり, 最も対称性の高い形が不安定となった。このことが象徴しているように, $H^+(CO)_n, H^+(N_2)_n$ では

$n=2$ までのフラスタリングが形成されると, $n \geq 3$ では中性分子COおよび N_2 が氷素結合程度の弱い配位をすることが判明した。



4. 発表. 出版実績または予定

A 山辺信一, 湊敏, 木村優 J. Phys. Chem. 投稿中

B 山辺信一, 平尾公彦 分子構造総合討論会, 1980年10月 九州大学(福岡)

B 山辺信一, 平尾公彦 J. Amer. Chem. Soc., 103, EP刷中(1981)

B 平尾公彦, 山辺信一 Chem. Phys. Letters, 印刷中(1981)

分 BD8 協前
分 C17 施
実 13552
許 24700

分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究

Ab initio Calculation of Force Constants of Aromatic Molecules.

平川 暁子 (東大薬)

1. 研究目的・内容

振動スペクトル情報は、物質の同定分析のみでなく分子構造についての知見や構造変化の追跡に役立つが、その際振動型の帰属や振動数の解釈が不備であると困難をひきおこす。少原子分子においては各種の実測データから該当分子の分子内力場を一義的に求めることも可能であるが、多原子分子になるとそれは難しくなる。そのため特別な力場の形を仮定したり類似分子の力場定数の転用が可能であると仮定して振動計算を行ない、振動数・振動型を予測してきた。ところが芳香族化合物の分子内力場については飽和化合物の場合と異なり、力場の形・転用しうる力場定数に問題が残されている。芳香環又は異項芳香環は核酸塩基、芳香族アミノ酸残基、芳香族アミン等として生化学的に重要な役割をはたしており、振動スペクトルの測定はその挙動について豊富な情報を提供するがこれを利用してためには芳香環の振動について明らかにしておく必要がある。

近年振動分光学の一手段として、非経験的分子軌道法計算によって力の定数・振動数・振動子強度を予測し、実測のスペクトルデータと比較しその解釈に役立てることができるようになった。そこで芳香環分子の分子内力場を非経験的分子軌道法計算から予測することを目的として、ベンゼンについて 4-21 G 基底関数を用いて計算を行なったところ、 B_{2u} 対称に属する振動についてのみ計算値と実測値との関係に異常がみとめられた (54年度後期協力研究報告)。そこでこのような現象がベンゼンについてのみ起るのか芳香族環分子あるいは共役二重結合系分子に共通の性質であるのかどうか、その理由は何か、このような系列の分子に適した基底関数は何かを明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

芳香族分子としてベンゼン・ピリジン・ピラジンをえらび、エネルギー配勾法により平衡構造 (r_e) の最適化、デカルト座標系での力の定数 (F_x)・基準振動数 (ω_i) の算出を行なった。用いた基底関数は 4-21 G (ベンゼン)、3-21 G (ベンゼン、ピリジン、ピラジン) である。またベンゼンについては Dunning のダブルゼータ基底関数 (DZ) を用いて平衡構造の最適化および s_1 (層核呼吸振動座標, A_{1g})、 s_{14} (層核ケクレ伸縮振動座標, B_{2u})、 s_{15} (CH 変角振動座標, B_{2u}) に沿った変位構造での全エネルギーの算出をおこなない、これよりポテンシャル面の非調和性定数 (s_1 については 3 次および 4 次、 s_{14} 、 s_{15} については 4 次の定数) を求めた。ベンゼンの 4-21 G 基底関数で求めた F_x は、デカルト座標から環の剰余座標を除外した対称座標への変換マトリックス (B_5^T) を用いて対称座標系の一般力場定数 (F_5^T) に変換し、実測よりえらめた対称座標系一般力場定数 (F_5^0) および非調和性を考慮して DZ 基底関数より求めた力の定数 (2 次項) と比較検討した。なお実測一般力場定数は各種同位体置換分子 ($H \leftrightarrow D$) の基本振動数および基本振動数の重原子同位体依存性 (ベンゼンでは $^{12}C \leftrightarrow ^{13}C$, ピリジンでは $^{14}N \leftrightarrow ^{15}N$) の実測値より最少二乗法により求めたものである。また振動の非調和性実測値は赤外およびラマンスペクトルの倍音・結合音の帰属を、同位

体置換分子 ($H \leftrightarrow D$, $^{12}C \leftrightarrow ^{13}C$) 相互のスペクトル比較して確かめ決めたものである。

3. 研究成果

(1) 最適化平衡構造について：ベンゼンの 3-21G, 4-21G, DZ 基底関数による最適化平衡構造を (表 1) に示す。実験値と比較するとダブルゼータ-SCF 平衡構造計算値の精度 ($\sim 0.02 \text{ \AA}$) を満たしているが、DZ の場合の r_{cc} が実験値に一致していることは注目値する。(3) の項で記す DZ 基底関数による力の定数が実験の力の定数に近い値をとることと関連して重要な結果であると考えられる。ピリジン・ピラジンの最適化平衡構造の詳細については 55 年前期報告書に記す。

(2) 振動数について：ベンゼン (4-21G), ピリジン (3-21G), ピラジン (3-21G) 各々の計算振動数と実験振動数およびその比 (R) を (表 2) に示す。 R の値は各分子のほとんどの振動についてダブルゼータ-SCF 計算の精度内にあるが、本研究の最初の課題と成った $B_{2u}(D_{2h})$ 対称に属する振動についての計算振動数-実験振動数関係の異常はベンゼン特有のものではなくピリジン・ピラジンの場合にも表われており、芳香環分子に共通のものであることがわかった。なおピラジンの振動帰属については永年の論争があったが本計算結果はこれに最終的結論を与える資料となったと考えられる。

(3) 力の定数について：ベンゼンの $\delta_1, \delta_{14}, \delta_{15}$ 対称座標の力の定数 (F_{ij} マトリクスの対角項) を (表 3) に示す。振動数の計算値-実験値関係に対応して、4-21G 基底関数を用いた場合の計算値は実験値の 1.2~1.3 倍と与えられる。 δ_1, δ_{15} ではこの一般性に一致しているが δ_{14} では計算値の方が小さい。一方 DZ 基底関数を用いた場合、 $\delta_1, \delta_{14}, \delta_{15}$ の力の定数はいずれも実験値に近づいている。即ち DZ は 4-21G に比べ芳香族分子に適した基底関数であることが示唆され、実際低い非正軌道準位の基底関数依存性が関係している(検討中)。

(4) 非調和性について： $\delta_1, \delta_{14}, \delta_{15}$ に沿って一次近似的非調和ポテンシャル定数を求めた。その値はまわめて小さく、非調和性の符号と大きさのオーダーは実験に一致する。

(表 2) (2000 cm^{-1} 以下の面内振動のみを記す)

	ベンゼン (D_{6h})				ピリジン (C_{2v})				ピラジン (D_{2h})			
	sym	exp	4-21G	R	sym	exp	3-21G	R	sym	exp	3-21G	R
ν_1	A_{1g}	992	1076	1.08	A_1	992	1083	1.09	A_g	1015	1113	1.10
ν_3	A_{2g}	1343	1544	1.15	B_2	1218	1327	1.09	B_{2g}	1346	1508	1.12
ν_{6a}	E_{2g}	608	695	1.14	A_1	605	690	1.14	A_g	602	678	1.13
ν_{6b}					B_2	652	749	1.15	B_{2g}	699	794	1.14
ν_{8a}	E_{2g}	1597	1767	1.11	A_1	1580	1749	1.11	A_g	1580	1734	1.10
ν_{8b}					B_2	1572	1741	1.11	B_{2g}	1523	1682	1.10
ν_{9a}	E_{2g}	1177	1323	1.12	A_1	1218	1356	1.11	A_g	1232	1363	1.11
ν_{9b}												
ν_{12}	B_{1u}	1011	1140	1.13	A_1	1029	1137	1.10	B_{1u}	1021	1116	1.09
ν_{14}	B_{2u}	1308	1371	1.05	B_2	1375	1536	1.12	B_{2u}	1149	1181	1.03
ν_{15}	B_{2u}	1149	1224	1.07	B_2	1148	1191	1.04	B_{2u}	1063	1114	1.05
ν_{18a}	E_{1u}	1036	1128	1.09	A_1	1068	1199	1.12	B_{1u}	1135	1249	1.10
ν_{18b}					B_2	(1065)	1158	(1.09)				
ν_{19a}	E_{1u}	1479	1655	1.12	A_1	1482	1654	1.12	B_{1u}	1490	1645	1.10
ν_{19b}					B_2	1439	1608	1.12	B_{2u}	1413	1558	1.10

(表 1)

	$r_{cc}(\text{Å})$	$r_{CH}(\text{Å})$
3-21G	1.3842	1.0718
4-21G	1.3845	1.0721
DZ	1.3976	1.0705
exp	1.397	1.084

(表 3)

	$\delta_1(A_g)$	$\delta_{14}(B_{2u})$	$\delta_{15}(B_{2u})$
4-21G	8.92	3.84	0.3
DZ	8.78	4.41	0.58
exp	7.51	3.97	0.48

4. 発表

平川, 菅原, 加藤, 諸熊 日本化学会春期年会 1981年4月 東京

分 BD9 協前
分 BD9 協後
実 49579
許 50920

化学反応の *ab initio* 計算 (CF₃ ラジカルの発光)

Ab initio Studies of Chemical Reactions.
(Emission of CF₃).

鷲田伸明 (国立公害研)

1. [研究目的]

国立公害研において CF₃X (X=H, Cl, Br) の真空紫外光分解により、CF₃ ラジカルの二種類の発光が観測された。図-1 にこれらのスペクトルを示す。発光は UV 領域 (200-300nm) のものと visible 領域 (450-700nm) の二種類が見つかり、いずれも 3 気圧の He を加えた場合、relaxation が観測された。その際 UV 発光には振動構造が現われたが、visible 発光は連続帯であった。これらの発光は CF₃H の場合 Ar (11.83, 11.55 eV), CF₃Cl の場合 Ar および Kr (10.64, 10.03 eV), CF₃Br の場合 Ar, Kr, Xe (9.57 eV) の各共鳴線の照射により発光し、その強度比はほぼ一定であった。これらの発光の発光条件とそのスペクトルを調べた結果以下の事が分った。

- 1). 紫外部 (200-300nm) と可視部 (450-700nm) に二種類の発光が観測される。
 - 2). 両発光とも極めて強い発光で、これらの発光の遷移は allowed である。
 - 3). UV 発光には構造が現われ、bound-bound state 間の遷移により、visible 発光には構造がなく bound-repulsive state 間の遷移による発光である。
 - 4). UV 発光の state 間のエネルギーは約 4.8eV、visible 発光の state 間のエネルギー差は約 1.8eV である。
 - 5). UV 発光の upper state は CF₃ の基底状態より約 6.2 eV 高い。
 - 6). UV 発光の upper state と CF₃ の基底状態間の geometry はかなり変化している。
 - 7). UV 発光のスペクトルに片および 2 モードの全対称振動が強い事からこの発光の upper state は D_{3h} の構造が望ましい。
 - 8). UV および visible の二つの発光はほぼ同じ条件で発光し、同じ様に quench される。従って両発光の upper state は同じか非常に近接した state である。
- 以上の条件を満たす state が CF₃ の電子状態の中にあるかどうかを立証するために、*ab-*

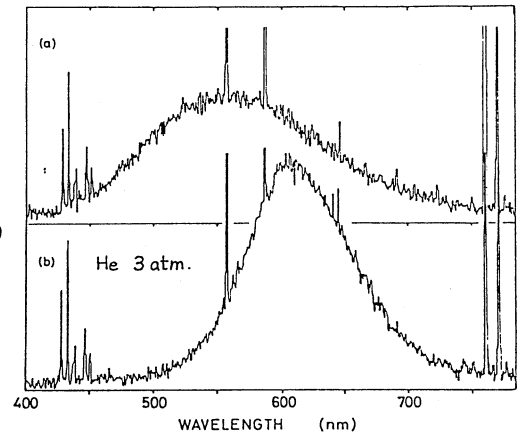
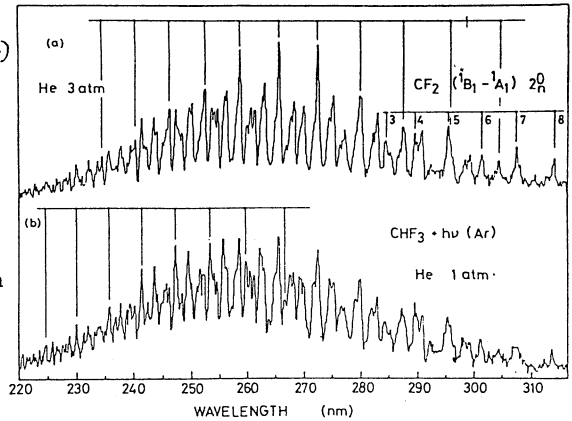


図-1.

initio 理論計算により
 CF_3 の電子状態の計算
 を行った。
 2. [計算方法]
 計算は主として RHF
 (4-31G basis set) +
 一電子励起 CI 法により
 行った。Rydberg
 orbital は炭素原子上
 に 0.02 および 0.005 の
 exponent を加え記述
 した。これらの計算に
 より、 CF_3 の各電子状
 態の surface を描き、
 重要な state について
 は geometry
 optimization を行った。
 さらにいくつかの state
 の計算に際しては、炭
 素原子に d 軌道 (0.8
 exponent) を加え、
 polarization がエネルギー
 を与える効果を検討
 した。

3. [研究成果]

既に知られている様に、

CF_3 の基底状態の構造は C_{3v} の対称性を持つ。我々の計算では C-F bond の長さが 1.355 \AA 、
 F-C-F の angle が 111.6° で報告されている実験値とよく一致している。この基底状態の構
 造のまま、一電子励起を行ない計算された state とエネルギーは、 A_1 (9.4 eV), E (10.1 eV),
 A_1 (10.2 eV), A_2 (10.6 eV), E (11.0 eV) ... となり、全ての励起状態が非常に高い値
 となった。次に CF_3 の構造を平面 (D_{3h}) にし、同様の計算を行った結果、全ての励起状態
 のエネルギーが下がり、図-2 に示す potential energy surface が得られた。図-2 の最低エ
 ネルギーの A_2' state は基底状態、 A_1' state は $\pi \rightarrow S_1$, A_2'' state は $\pi \rightarrow \pi^*$, A_1' は $\pi \rightarrow S$ の
 Rydberg 遷移に相当している。図から明らかな様に基底状態と upper bound state の間に、
 repulsive 型の A_1' state が存在し、実験結果と定性的な一致を見ら。図-2 で示された
 state 間で、 $A_2'' \rightarrow A_2''$, $A_1' \rightarrow A_1'$ は禁制遷移 (D_{3h}) となる。従って実験で測定された発光
 がもし D_{3h} 構造ならば、U.V. 発光は $A_1' \rightarrow A_2''$, visible 発光は $A_2'' \rightarrow A_1'$ 遷移で説明される。
 また縮重している E' state は Jahn Teller 効果により C_{2v} の e の state (A_1, B_2) に分
 れる。四つの upper bound state (A_2'' , $E(A_1, B_2)$, A_1') について geometry optimization
 を行ない、得られた構造とそのエネルギーを図-3 に示す。図-3 の各 state の F₁ 書き込み

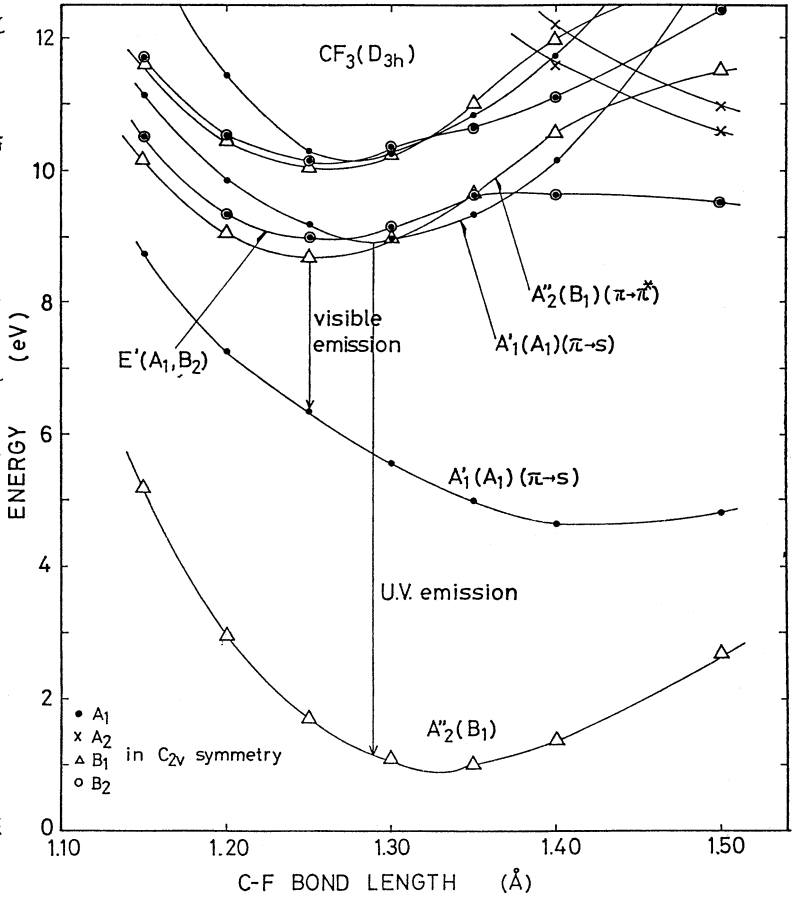


図 - 2.

数字は C_{3v} の基底状態からのエネルギー、 D_{3h} ($r=1.252$) に書かれた () 内の数字は後述する軌道を加えた場合のエネルギーである。

図-3の左端の C_{2v} 対称の B_2 state は基底状態の B_1 state との間が禁制遷移であり、従って、この $B_2 \rightarrow B_1$ は実験で得られた UV 発光に相当し得ない。

図-3の右端の C_{2v} 対称の A_1 state は A_1 (bound) \rightarrow A_1 (repulsive) が 1.3eV , A_1 (bound) \rightarrow $B_1(X)$ (bound) が 4.2eV とエネルギー的には実験で得られた visible 発光 (1.8eV), U.V. 発光 (4.8eV) と非常によく一致し、しかも両遷移とも許容遷移であるが、U.V. 発光の upper state (A_1) と C_{3v} の基底状態とのエネルギー差 (7.5eV) は実験値 (6.2eV) より高く、また U.V. 発光に全対称振動のみが現われるという実験事実とは完全に矛盾する。

図-3の中央の二つの D_{3h} 対称の A_1' および A_2'' state に関しては、 $A_2'' \rightarrow A_2''$, $A_1' \rightarrow A_1'$ の遷移が禁制であるため、U.V. 発光に関しては A_1' (bound) \rightarrow $A_2''(X)$ (bound) ($r=1.289\text{\AA}$, エネルギー差 7.8eV) により説明され、visible 発光に関しては A_2'' (bound) \rightarrow A_1' (repulsive) ($r=1.252\text{\AA}$, エネルギー差 2.4eV) により説明されることになる。これらの D_{3h} 対称の励起状態は U.V. 発光に全対称振動が強く現われるという点では実験結果とよく一致するが、エネルギー的には実験結果よりかなり高い値となる。これらの D_{3h} の各 state に関して炭素原子に d 軌道を入れた polarization がエネルギーに与える効果を検討してみた。その結果 A_1' , A_2'' , A_1' の各 state のエネルギーが各々約 0.7eV 程下がり、 A_1' (bound) \rightarrow $A_2''(X)$ (bound) 間のエネルギーが 7.1eV , A_2'' (bound) \rightarrow A_1' (repulsive) 間のエネルギーが 2.3eV となり polarization がエネルギーに与える効果が予想以上大きい事が判明した。こ

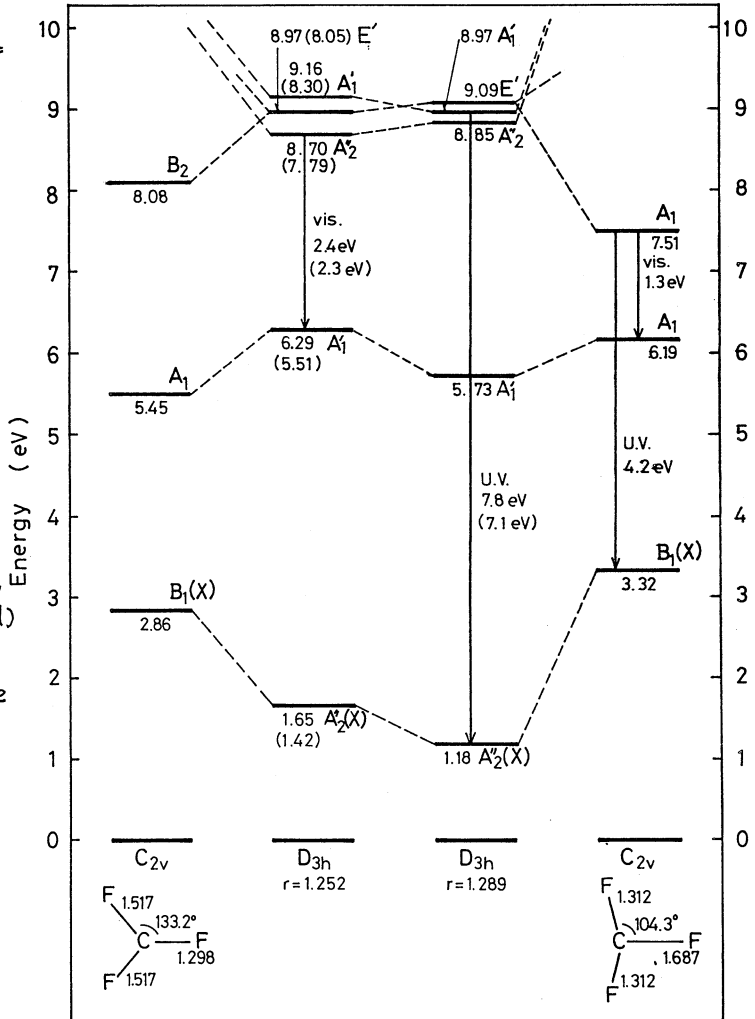


図-3.

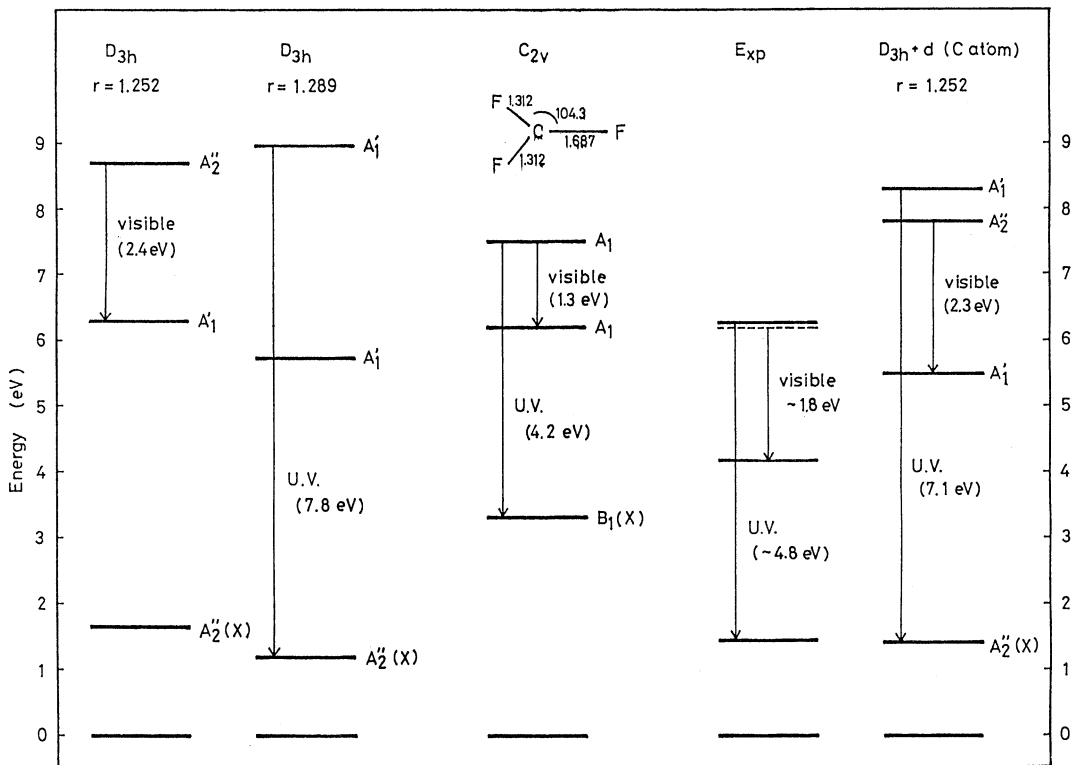


図 - 4

これらの結果は実験値と共に図-4に示されている。

結果は実験値よりまだかなり高く、今後より良い basis set と、より精度ある CI 計算を続ける予定である。

C_{2v} 対称の構造の場合も d 軌道を入れた計算を行ったが、どちらの場合も逆にエネルギーが 0.3-0.5 eV 程度高くなった。これらの場合は polarization が geometry に与える効果も大きいと思われる。この点も今後検討するつもりである。

4. [表および出版予定]

鷲田伸明、須藤正子、永瀬茂、諸熊奎治 第15回高速反応討論会、55年12月 大阪
 鷲田、永瀬、諸熊 J. Chem. Phys. 投稿予定

分 BE3 協前
分 CM9 施
実 4.407
許 5.700

NH₃ の ν_4 ・ $2\nu_2$ バンドの解析

Analysis of the ν_4 and $2\nu_2$ Bands of Ammonia

佐々田 博之 (東大、理)

1. 研究目的・内容

最も基本的な対称コマ分子の一つである NH₃ を取り上げ、高分解能分光法によって、遷移周波数・分子定数を精密に決定することを目指した。ここで着目した ν_4 バンドと $2\nu_2$ バンドには、 $\nu_4 a$ 振動励起状態と $2\nu_2 s$ 状態の間に存在する共鳴的なコリオリ相互作用の影響が強く表われている。(波動関数が反転操作に対し対称な準位を S、反対称のものを a と書く) このため、このバンドの解析は分光学的にも興味深い。

2. 研究方法・計算方法

ν_4 ・ $2\nu_2$ バンドについては、これまで、¹⁴NH₃ の格子分光器を使った赤外分光が行なわれていた。また、 ν_4 振動励起状態の反転マイクロ波遷移が、一部観測されていた。本研究では、CO レーザーを光源としたシュタルク分光と、180 GHz までのマイクロ波分光(分子研との共同研究)による高精度・高感度の測定を行なった。これらは、¹⁴NH₃ と ¹⁵NH₃ のそれぞれについて約 150 本の ν_4 ・ $2\nu_2$ バンドの振動回転遷移と約 70 本の反転遷移に帰属することができた。周波数決定精度は、レーザーシュタルク分光が約 30 MHz、マイクロ波分光が約 0.1 MHz と考えられ、高精度でしかも包括的なバンド解析に必要なデータを得た。

昨年度までに、 $\nu_4 a$ 状態と $2\nu_2 s$ 状態間の共鳴的なコリオリ相互作用を正確に取り扱う解析方法は、既に試みられていた。ハミルトニアン行列の基底には、下表の 5 準位を採り、対角成分には、遠心力歪定数を H の項迄考慮した。非対角成分には、コリオリ相互作用 (Z...), ℓ 型二重項相互作用 (8...), シュタルクエネルギー (μE ...) を考えた。この 5x5 のハミルトニアン行列を使って、51 コのパラメータを最小自乗法により決定したが、

フィットの標準偏差は 390 MHz で、実験精度と比較して、かなり悪かった。

$\nu_4, \ell=+1, J, K+1, a$	$E_{\nu_4}^a (J, K+1, \ell=+1)$				
$\nu_4, \ell=-1, J, K-1, a$	$q_a f (J, K+1) f (J, K-1)$	$E_{\nu_4}^a (J, K-1, \ell=-1)$			
$2\nu_2, J, K, s$	$2f (J, K+1)$	$2f (J, K-1)$	$E_{2\nu_2}^s (J, K)$		
$\nu_4, \ell=+1, J, K+1, s$	$\frac{(K+1)M}{J(J+1)} \mu E$	0	0	$E_{\nu_4}^s (J, K+1, \ell=+1)$	
$\nu_4, \ell=-1, J, K-1, s$	0	$\frac{(K-1)M}{J(J+1)} \mu E$	0	$q_s f (J, K+1) f (J, K-1)$	$E_{\nu_4}^s (J, K-1, \ell=-1)$
	$\nu_4, \ell=+1, J, K+1, a$	$\nu_4, \ell=-1, J, K-1, a$	$2\nu_2, J, K, s$	$\nu_4, \ell=+1, J, K+1, s$	$\nu_4, \ell=-1, J, K-1, s$

$$f(J, K \pm 1) = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

一方、NH₃ 分子の理論的研究から、 ν_4 状態と $2\nu_2$ 状態間、および、 $(\nu_4 + \nu_2)$ 状態と $2\nu_2$ 状態間のコリオリ結合エネルギーが大きいことが指摘されていた。上記の解析方法は、これらの状態間のエネルギー差が 700 cm⁻¹ 程度と大きく、 ν_4 状態と $2\nu_2$ 状態への影響は、ハミ

ルトニアンの特角成分に含まれる各分子定数に繰り込むことができるとした扱いだった。しかし、 v_4 状態と $2v_2$ 状態間に共鳴的なコリオリ相互作用が存在するため、このような扱いは精度の高い実験データを説明することはできないことが明らかになった。解析モデルの精度を上げて、最小自乗フィットの計算を行なった。

3. 研究結果

v_4 状態と (v_4+v_2) 状態からの影響を解析に取り入れるために、二通りの方法を比較検討した。簡単な摂動計算から、 v_4 状態と $2v_2$ 状態とのコリオリ結合定数 Z に、 v_4 状態と (v_4+v_2) 状態からの影響で回転依存項が付け加わることがわかる。左下表には、この方法を使った場合に決定された各分子定数を示した。 Z の回転依存項が、良い精度で決まり、フィットの標準偏差も約100MHzに減少した。他方、摂動によらず、正確に他の振動状態とのコリオリ相互作用を取り入れ、大きな次元のハミルトニアン行列を扱う方法も調べた。 v_2 状態については、上田達により精密な測定が行なわれており、このデータを使って、 v_4 状態と v_4 状態間のコリオリ相互作用を正確に取り入れて解析を進めた。これにより、各コリオリ相互作用定数は、 $Z(v_4s-v_2a)=9.824(24)\text{cm}^{-1}$ 、 $Z(v_4a-v_2s)=10.128(21)\text{cm}^{-1}$ と求められたが、 (v_4+v_2) 状態からの影響を考慮していないため、フィットの標準偏差は

Determined Molecular Constants of $^{14}\text{NH}_3$ (in cm^{-1})

	$v_4 s$	$v_4 a$	$2v_2 s$	Ground a)
v_0	1625.8782(15)	1626.9754(16)	1597.0739(35)	
B	10.17993(18)	10.17531(12)	10.3018(24)	9.9441172
C-B	-4.01495(22)	-4.0078(11)	-4.3660(27)	-3.7146624 b)
D_J	1.0308(55)	0.975(10)	0.594(18)	0.8404628 E-3
D_{JK}	-1.974(11)	-1.836(22)	-0.796(46)	-1.5511653 E-3
D_K	1.2213(69)	1.137(13)	0.390(32)	1.0 b) E-3
H_J	0.301(48)	0.225(79)	-0.289(95)	0.225858 E-6
H_{JJK}	-1.43(16)	-1.37(28)	2.74(29)	-0.786904 E-6
H_{JJK}	2.06(22)	2.14(35)	-5.11(57)	0.970479 E-6
H_K	-0.50(11)	-0.56(15)	3.12(32)	0.0 b) E-6
C_ζ	-1.51491(27)	-1.52228(66)		
η_J	-0.782(20)	-0.689(40)	E-3	
η_K	0.835(23)	0.741(41)	E-3	
τ_J	0.017(385)	1.67(61)	E-6	
τ_{JK}	-0.048(828)	-2.9(14)	E-6	
τ_K	1.63(59)	2.88(88)	E-6	
q_0	0.14644(15)	0.1513(12)		
q_J	-0.1021(36)	-0.1152(70)	E-3	
μ_0	1.4528(44)		1.02 c)	1.47123
μ_J	0.27(33)			0.18355 E-3
μ_K	-0.45(36)			-0.35027 E-3

(μ : in Debye)

$$Z = 1.283(14) - 1.716(55) \times 10^{-3} [J(J+1) - K^2] + 2.4(13) \times 10^{-3} K^2$$

$$f_{42} = 4.34(29) \times 10^{-4}$$

4. 発表・出版実績または予定

佐々田 「 NH_3 振動励起状態の高分解能分光」学位論文、東京大学(1981)

改善されなかった。

右下表には、左下表の分子定数から計算された遷移周波数のテーブルを一部示した。これは精度の高い周波数標準として使用することが可能である。

	J	K	$1/\text{CM}$	SIGMA
GA- V4A RR (4	1)	1725.3929	0.0019
GA-2V2S QR (5	1)	1726.3859	0.0021
GA-2V2S QR (6	6)	1729.0307	0.0012
GS- V4S RR (5	4)	1729.2332	0.0011
GA- V4A RR (5	4)	1731.6944	0.0011
GA-2V2S QR (6	5)	1734.9526	0.0013
GS- V4S RR (5	3)	1735.8115	0.0013
GS- V4S RR (6	6)	1736.5062	0.0010
GS- V4S PR (4	1)	1737.3817	0.0024
GA- V4A RR (5	3)	1738.0681	0.0014
GA- V4A RR (4	0)	1738.8564	0.0035
GA- V4A RR (6	6)	1739.3902	0.0012
GA- V4A PR (4	1)	1740.0194	0.0026
GA-2V2S QR (6	4)	1740.2995	0.0012
GS- V4S PR (4	2)	1740.5735	0.0017
GS- V4S RR (5	2)	1741.4241	0.0015
GA- V4A PR (4	2)	1742.4233	0.0016
GA- V4A RR (5	2)	1743.0534	0.0016
GS- V4S PR (4	3)	1743.7521	0.0014
GS- V4S RR (6	5)	1744.6034	0.0011
GA-2V2S QR (6	3)	1744.7476	0.0016
GA- V4A PR (4	3)	1744.9832	0.0022
GA-2V2S QR (7	7)	1745.0828	0.0012
GS- V4S RR (5	1)	1745.7346	0.0022
GA- V4A RR (5	1)	1746.4668	0.0025
GS- V4S PR (4	4)	1746.6071	0.0012
GA- V4A PR (4	4)	1747.4159	0.0013
GA- V4A RR (6	5)	1748.0872	0.0012
GA-2V2S QR (6	2)	1748.0960	0.0026
GA-2V2S QR (6	1)	1750.1808	0.0036

分BE4協前
 実 25.778
 許 25.840

ヒドラジンの分子内力場、および電子励起状態の構造の研究

Ab initio calculation of force field, and the structure of the electronic excited states of Hydrazine.

○ 渡田嘉昭 (東大某)

1. 研究目的・内容

ab initio MO法を分子内力場に応用する際、Hartree Fock SCF法で得られた力の定数を使って実測値を再現するには予測する場合に非対角項はそのまま、伸縮の対角項は10%変角の対角項は20%小さくするという経験的補正を行なっている。一方、ab initio計算の直接結果を最初の出発点として力の定数のセットを実測に合うように求めようとする試みが始まっているが、そのとき、非対角項ほどの程度信頼性があるのかを確立しておかねばならない。またヒドラジン分子には振幅の大きな分子内運動があり、振動回転スペクトルを理解する上で、分子内ポテンシャル関数についての十分な情報が必要とされる。

以上の目的を達するため、この研究では電子相関を取り入れた高精度の計算を行ない同時に、高分解能赤外スペクトルの測定を行なって様々な検討を加えた。

2. 方法

basis setとして6-31G* (dz + polarization)を用、計算プログラムは分子研IMS-PACKを使用した。wavefunctionは、CI法によって求めた。まず、Hartree Fock SCF計算を行ない、その結果をreference configurationとした。excited configurationは、1s orbitalをfrozenにして、全ての1電子、2電子励起配置を取り入れた。configurationの数は1電子励起が203、2電子励起が20706である。このことにより、valence electronの重要な電子相関は全て考慮されたことになる。エネルギーを計算する際、さらに4電子励起の効果とDavidsonの近似式 $\Delta E(Q) = (1 - C_0^2)\Delta E(CS + D)$ に依り加えた。

GeometryやForce fieldに関するパラメータは、各原子核の位置を分子内曲線対称座標に沿って動かし、各点でのエネルギーを計算し、対角項に3次項を加えた。変位座標の2次多項式

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (S_i - S_i^0)(S_j - S_j^0) + \frac{1}{6} \sum_i (S_i - S_i^0)^3$$

に、最小二乗法によりあてはめて、求めた。その際、Data pointはA-symmetry blockで220 points、B-symmetry blockで56 pointsである。

3. 成果

今回の計算で得られた成果は、以下の諸点である。

- 1) 次頁の表1に示すように、Geometryに関するパラメータは、CIの効果を取り入れることにより改善された。NN軸の長さも、Hartree Fock近似ではd軌道を加えても、実測(Electron Diffraction)に比べて約0.04 Å短く計算されたが、今回、実測と非常に良く再現している。
- 2) 得られた2次のforce constantを用いて、振動計算を行なった。次頁の表2は、重水素化したヒドラジンN₂D₄について、MO計算による結果、Durigらの文献値、今回の新しい実測の結果と比較したものである。CI法による計算でいっぺんの振動モードも

数%ないし10%振動数が低くなっている。これは、数%の程度で実測を説明する力の定数のセットが得られことである。この差の数%は非調和性の効果と basis setの問題と考えらる。

表1. Geometry of Hydrazine

	Obs.		MO calc.	
	MW	ED	6-31G*(CI)	4-31G*
NH ^o			1.018	1.000
NH ⁱ	1.008	1.023	1.021	1.003
NN	1.447	1.449	1.448	1.414
∠HNH	113.	94.0	106.65	107.9
∠NNH ^o	109.2	106.5	105.94	107.9
∠NNH ⁱ		111.2	110.82	112.1
∠(tor)	88.9	91.0	90.05	91.3

(単位: 長さ Å 角度 deg.)

(iii) 4-31G^{*} Hartree Fock SCF 計算の結果と force constant matrix を比較すると、非対角項では、その符号、大きさにほとんど変わっていない。このことは、実測に合うような forcefield を得ようとした場合、非対角項は、

表2. Comparison of Observed and Calculated Vibrational Frequencies of Hydrazine-d₄ (cm⁻¹)

Assignments	Durig (gas)	Obs.		MO calc.	
		(liquid)	This work	6-31G*CI	4-31G*
1.ND ₂ a-str.		2415	2532	2648	2831
2.ND ₂ s-str.		2353		2526	2695
3.ND ₂ sci.	1140	1193		1230	1391
4.ND ₂ twist.	1009	1032	(1015)	1071	1165
5.NN str.	933	936		1025	1069
6.ND ₂ s-wag.	688	727	645	721	777
7. torsion		300	291	289	342
8.ND ₂ a-str.	2431	2493	2542	2643	2833
9.ND ₂ s-str.	2431	2493	2436	2514	2683
10.ND ₂ sci.	1197	1194	1194	1277	1366
11.ND ₂ twist.	985	987	972	1021	1104
12.ND ₂ a-wag.	722	987	723	810	838

4. 発表 出版の実績、予定

田中、浜田、菅原、坪井、加藤、諸熊 日本化学会春季年会 東京 (1981)
 田中、浜田、菅原、坪井、加藤、諸熊 投稿準備中

分BE4 協後
実 12.250
許 12.540

アミン分子の分子内ポテンシャルの研究

Study on the intramolecular potential of Amines

○ 浜田嘉昭 (東大薬)

1. 研究目的・内容

55年度前期までの一年間、 NH_2CH_3 , NH_2NH_2 , NH_2OH を対象として、 $5\sigma-3\mu$, $4-31\mu$, $4-31\mu^*$ など E basis set とする Hartree-Fock SCF 法により、分子内力場・赤外線吸収強度などを計算してきた。これらの研究の目的はアミン類を対象とした場合の統一的理解を得るために、力の定数の符号・大きさ・赤外強度などに対する要因の分子軌道法的理解、転用性の問題などを考察することであるが、その為に結合様式の異なる分子種をもう少し増やす必要が生じた。そこで今回は NH_2CN , NH_2NC , NHCH_2 , CH_2CHNH_2 について以前と同様の計算を行ない、また、 NH_2CN に関してはラマン分光の測定を行なった。

2. 研究方法・計算方法

Basis set としては $4-31\mu$, $4-31\mu(N^*)$ (アミノ基の窒素原子のみに d-関数を入れず)、 $4-31\mu^*$ (H 原子以外のすべての原子に d-関数を入れる) を使い、計算プログラムは分子研登録の HONDO によった。構造は gradient 法ですべての原子座標を最適化した。最適化構造を中心として各原子を直交座標に浴びて 0.03 a.u. 変位した英での gradient を数値微分して力の定数を求めた。双極子モーメントの微分は 0.02 a.u. 動かして得た。これらはすべて分子内座標系に変換し直して考察した。 NH_2CN については、ab initio 計算と従来の振動の帰属の一部不一致が生じたので、ラマンスペクトルの偏光解消度の実験を行なった。

3. 研究成果

シアナミド・イソシアナミド——① NH_2CN の骨格変角振動に関して以前報告されていた実験的帰属と理論計算の違いが生じた。その為ラマン効果の偏光解消度の測定を行ない、同時に赤外強度の計算結果と以前のいくつかの実験報告スペクトルを比較検討した結果、従来の帰属を修正すべきことがわかった。② ab initio 計算の直接的結果(調和振動数)ではアミンの縦ゆれの $\omega_{\text{calc}}/\omega_{\text{obs}}$ の比が他の振動形に比べいつも高く出まっていた (NH_2OH , NH_2NH_2 , NH_2CH_3)。今回、二極小ポテンシャルに関するパラメータを、ab initio 計算による三つの情報値(平衡構造・調和振動数・反転障壁の高さ)から決めなおし、改めて縦ゆれ反転のエネルギーレベルを計算してみると、 NH_2CN に関しては一応実験との対応で満足のできる結果が得られた。 NH_2NC に関しては更に信頼のおける予測ができたと考えられる。③ NH_2NC は唯一ある実験報告を支持する結果を得た。また実験上異常に強い N-N 伸縮の赤外吸収強度をうまく説明できた。④ この二つの互変異性体の充光学的性格の比較を行なったところ、 NH_2CN はアミンに、 NH_2NC はアミンに類似していることがわかり、電子波動関数の違いから理解できた。⑤ XCN , XNC 系に対し、力の定数の Coupling 項、 $S_{\text{XC}}/S_{\text{CN}}$ の符号と大きさは置換原子(基)の電気陰性度との関連で理解できた。

メチレンイミン・ビニルアミン — ①不対電子を持っている窒素原子に関してはd-関数を入り入れることが、その原子周辺の構造・力の定数の計算に必須であることがメチルアミン等以前の研究で示されたが、他の重い原子にもd-関数を入れるべきである(4-31G*)かどうかは、計算時間に大きな違いである。今回対象とした分子でもd-関数のとり込みは、アミノ基の窒素原子のみ(4-31G(N*))で、4-31G*と本質的に同じ結果が得られることがわかった。ニアナミド系でも同様である。②ビニルアミンは以前、マイクロ波分光により測定されたのが唯一の分光学的報告である。アミノ基非平面性については確実な結果は得られず未解決の問題であった。但し、第一振動励起状態が基底状態より約65 cm⁻¹にあることが回転スペクトルの相対強度から推測され、これが反転レベルであると仮定された。また非平面であることよりNH₂基のC-N平面からのずれ(θ_{inv})は34°と見積られていた。ab initio計算結果によると $\theta_{\text{inv}}=43^\circ$ と実験的推測より約10°大きくなり、これは計算の精度以上の差である。ニアナミド系と同じように二極小ポテンシャル(計算の障壁の高さ=741 cm⁻¹)下での縦ゆれ反転レベルを計算すると、基底状態の反転分裂幅は68 cm⁻¹となり、この値は先の65 cm⁻¹に全く一致する。③ビニルアミンはエチレンイミン(計算続行中)と共に、エチルアミンの熱分解で得られるものであるが、これらの振動スペクトルは観測されていない。我々はこの実験を計画しているが、その予測として40 cm⁻¹程度の精度で計算されたと考える。④力の定数の非対角項のうち値の大きなものに関して特に考察した。骨格の伸縮とのcoupling項は、その伸縮に伴うdissociation productの構造と顕著な対応関係があり、dissociationに伴う構造変化にかなり直接に反映するような符号を持っていることを示している。

4. 発表・出版実績または予定

浜田・市川・菅原・坪井・加藤・諸熊	分子構造総合討論会	福岡(1980)
市川・浜田・菅原・坪井・加藤・諸熊	投稿準備中	
浜田・坪井・加藤・諸熊	投稿準備中	

分BE5 協前
実許
6.828
7.220

分子の光イオン化断面積の研究

Calculation on the molecular photoionization cross sections

広田文彦 (静岡大 教育学部)

1. 研究目的・内容

近年, 光電子スペクトルの実験的研究は大いに進展し, 多くの分子についてイオン化ポテンシャルの値ならず, イオン化断面積や, さらにその角度依存性(異方性パラメータで表される)の測定も可能となった. 一方, 理論的研究はイオン化ポテンシャルに関してはCI法応用で見られるように大きな成果が上がっているが, 断面積の研究は, 放出電子を平面波で近似するものを除いてはまわめて限られている. この近似はX線光電子スペクトルのように高エネルギーの電子が放出される時以外は根拠には乏しい. 筆者は先に量子欠損の値を応用した半経験的の方法を提出したが, これはエネルギーの極く低い領域以外には適さない. そこで *ab initio* に計算する方法をとり, より広い範囲の解析を試みている. 特に木村克美(分子研)教授らのグループで多くの異方性パラメータが測定されており, その解析のおこなえるプログラムを開発し実行を当面の目標としている.

2. 研究方法・計算方法

束縛状態の分子の波動関数はライブラリプログラム JAMOLIS を用いて計算し, これからその分子(イオン)のつくるポテンシャルを求め, 球調和関数 Y_{lm} を用いて展開(一中心で)する. 放出電子の部分波 ϕ_{elm} は連立積分方程式

$$\phi_{elm} = F_e + \int F_e(kr_1) G(kr_2) \sum (Y_{lm} | V(r) + \frac{1}{r} | Y_{lm}) \phi'_{elm} dr + \int F_e(kr) G_e(kr) \times f_{el} dr$$

の解として求まる. ここで F_e, G_e は l - l 部分波の正則解と非正則解, V はポテンシャル f_{el} は束縛MOの部分波, λ は ϕ と f の直交性を保証するための Lagrangian multiplier である. この式を $l=10$ 位で切った *Samo-Kouri* の方法で解くことは容易. 断面積, 異方性パラメータが求まる. 我々のプログラムでは C_{2v} 以上の対称性のものをしか扱えずかったので, これを C_{2v} 対称にまで拡張するたため, いくつかのプログラムを制作した. 特にポテンシャルの展開とその角度積分の項が複雑になるため, および $\beta=1$ に関する表式を処理するあたりに問題となったため, 現在 H_2O 分子について検討中である. また従来のプログラムであつかえる問題として CO_2 分子と C_2H_2 (アセチレン) 分子の計算に l の cut-off 値を変化させて行う. l -依存性を明らかにするに役を計た. (木村克美(分子研), 岡田範義(北大 能研) との共同研究である.)

3. 研究成果

プログラムを C_{2v} 対称の分子にまで拡張する作業は一段落してはいるが, check するための適当なソフトウェアがないため その結果に対する確信がなく, 現在種々の方法を検討中である. 今では CO_2, C_2H_2 分子に関する結果を報告する.

図1にCO₂分子の光イオン化断面積, 図2に異方性パラメータを示す.

この結果は $\lambda=10$ (π_g, σ_g)

または $\lambda=11$ (π_u, σ_u)

までの連立で解いたものである. 12 または 13

までの連立方程式の解は

40eV で 5% 以下の差

しかない. ほぼ十分

と考えられる. 断面積は

シンクロトロン放射を用

いた実験と比較的よく一

致している. しかしい

くも単調な曲線となり.

形状共鳴と考えられる大

きな構造も示していない.

特に $4\sigma_g$ の β は X_{α} 法

による計算では強い共鳴

構造が見られるが, 我々

の計算には現れていない.

これは λ の cut off によ

る不十分性を示すか, 静

電近似のためか. 今と

ころ不明である. より大

きな λ まで連立させて解

を求めるとどうなるかと

試みている. 我々の結果

が特に β に関して高エネ

ルギー側で X_{α} 法より, 実

測と一致が良くないこと

から考え, もっと大

きな λ まで考える必要が

あると予想される. 我々

の電子と束縛MOとの直交

性は各対称表現の最高被占軌道

についてのみ考慮したが,

より低い軌道の直交性につ

いての問題も残っている.

断面積が大きくなる理由の

一つと考えられる. 種々の

制限はあるが, 現象の

主要な面は理論的に示し

ておけると考えられる.

アセチレン分子については

CO₂ よりも λ の cut off

が小さくてよいと考えら

れるが, 実験値がほとんど

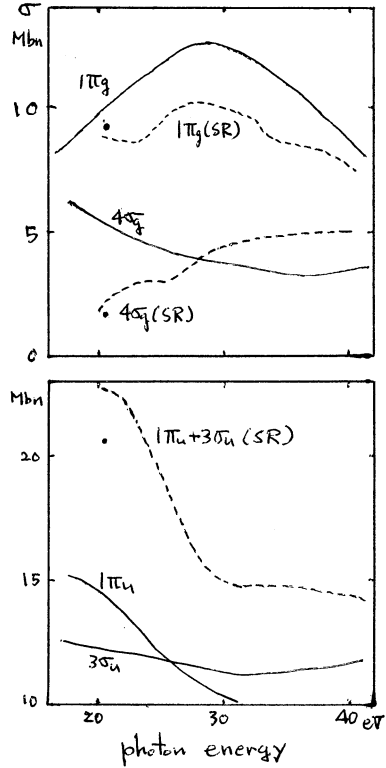


図1. CO₂ の光イオン化断面積 (SR はシンクロトロン放射の実験値)

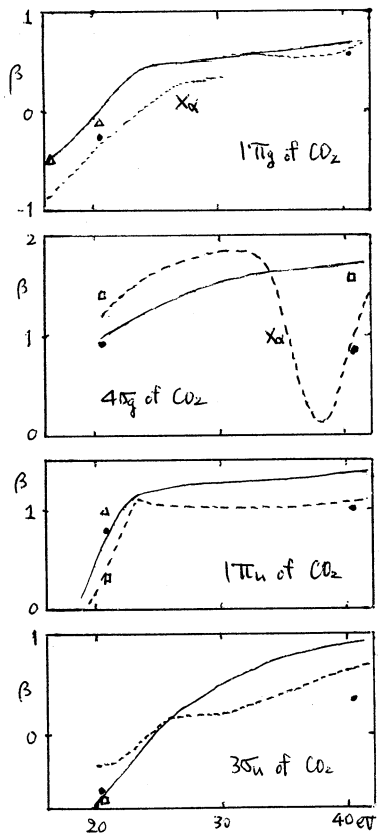


図2. CO₂ の asymmetry parameter (●, △, □ は実験値)

4. 発表

元田, 角田, 木村 J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 投稿予定.

今	BE7 前
	BE7 後
実	22 39K
計	34 960

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. 研究目的・内容

生体分子(酵素・タンパク・DNA etc.)を電子状態の側面から扱うとすると、巨大すぎて実際の計算を行う事ができない。それ故に、一方では、解析的なポテンシャルや静電的なポテンシャルを用いており、他方では、活性中心や反応中心を取り出して、化学反応や物性を局所的に取り扱う方法である。この二面からアプローチがあってこそ、巨大な生体分子の電子状態や反応性が解明されるものと思われる。後者の見方で、このprojectを行っている。(エントロピーや振動状態も含めることが必要である。)

フラビン酵素におけるフラビンと蛋白質の相互作用は、およそ次の5種に分けて考えることができる。1. 水素結合 2. スタッキング 3. 静電相互作用 4. 疎水の相互作用 5. 斥力。もちろんコンフォメーションの変化は、酵素の機能に重要な役割を演ずるが、活性部位でのコンフォメーション変化の効果は、5種類の分子間相互作用の大きさを変えるものとして理解できる。ここでは、水素結合の効果とスタッキング効果について考察した。

2. 研究方法・計算方法

ab initio MO計算に関しては、JAMOL3を用い、mapに関しては、JAPIC1と2を用いた。水素結合効果やスタッキング効果のab initio計算では、基底関数の選択が重要である。水素結合効果に関しては、ギ酸の二量体やformamideの二量体の計算結果と実験値との比較より、STO-3G(minimal basis set)が適していることがわかった。また、スタッキング効果に関しては、分子間相互作用の計算に適した基底関数を選ぶため、電荷移動型相互作用が詳細に研究されている(ベンゼン+TCNE)系と(ナフレン+TCNE)系を、種々の基底関数で計算した。これらの系をSTO-3Gで計算すると分子間相互作用エネルギーはほとんどゼロに近い。したがって、分子間相互作用のab initio MO計算には、diffuse orbitalを含める必要がある。まず、分子間相互作用に最も関係の深いπ軌道にdiffuse πを加えたSTO-3G π-splitを用い、4-31G(valence double zeta)で計算した結果と比較した。STO-3G π-splitで計算すると、4-31Gとほぼ同程度の結合エネルギーが得られることがわかった。

3. 研究成果

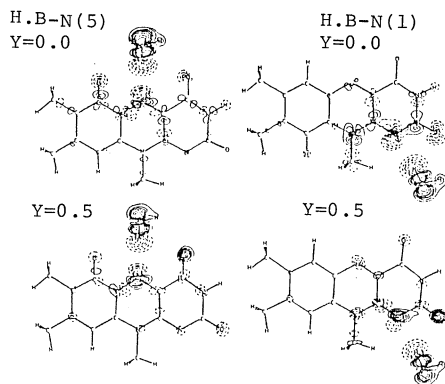
水素結合に関して、1. 水素結合による分極がフラビンの極性基部分にわたって非局在化していること、C(8)は、π-タイプの方極を通してかなり敏感である。2. O(14)とN(5)での水素結合は、N(5)上の電子受容性を著しく促進する。3. C(4a)の電子受容性は、N(3)HやN(5)での水素結合することにより増加し、N(1)やO(12)で水素結合することにより減少する。

スタッキング効果に関しては、1. 芳香族残基は、弱い電子供与体ふるまいをし、フラビンは、弱い電子受容体の挙動を示す。2. タンパクの芳香族残基が、フラビンの疎水性部分と相互作用するとフラビンの親水性部分のπ電子populationが変化する。しかし、芳香族残基がフラビンの親水性部分と相互作用するならば、フラビンの疎水性部分は影響を受けたり。

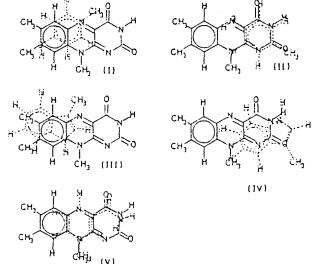
(次のページに図と表をのせてある。)

[図と表]

The difference electron density of lumiflavin and water complex. (a) H(1)-hydrogen bonding (b) N(5)-hydrogen bonding. The full lines indicate density increases and dotted lines decreases. Values of these lines are, successively, ± 0.0005 , ± 0.0010 , ± 0.0015 , ± 0.0020 , ± 0.0030 , ± 0.0040 , ± 0.0060 , ± 0.0100 , ± 0.0200 (e/Å³). Y = 0.0 (lumiflavin-water plane), Y = 0.5 (0.5 A.u. plane above lumiflavin-water plane).



- (I) FMN - tyrosine complex model in *Desulfovibrio vulgaris* flavodoxin. (lumiflavin-P-cresol)
- (II) FMN - P-cresol complex model in Old Yellow enzyme. (lumiflavin-P-cresol)
- (III) FMN - tryptophane complex model in *Desulfovibrio vulgaris* flavodoxin. (lumiflavin-skatole)
- (IV) FMN - tryptophane complex model in *Clostridium NP* flavodoxin. (lumiflavin-skatole)
- (V) FAD - NADH complex model in glutathione reductase. (lumiflavin-N-methyl-1,4-dihydro-nicotinamide)

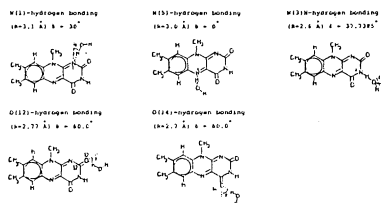


Lumiflavin - P-cresol, lumiflavin - skatole, and lumiflavin - N-methyl-1,4-dihydro-nicotinamide complexes. (intermolecular distance R = 3.5 Å)

basis set	geometry	threshold δ (a)	binding energy δ (b)	total differential dipole moment (Debye)	gross charge on lumiflavin
STO-3G	I	1×10^{-3}	1×10^{-6}	-2.489	0.193
3-21G	II	1×10^{-3}	1×10^{-6}	-2.071	0.003
3-21G	III	1×10^{-3}	1×10^{-6}	-2.358	0.307
3-21G	IV	1×10^{-3}	1×10^{-6}	-1.950	0.004
3-21G	V	1×10^{-3}	1×10^{-6}	-0.415	0.005

(a) a threshold for $|\delta_{ij}|$. (b) a threshold for $|\delta_{ij}|_{ij}$

Possible structure of lumiflavin and water complexes. N(1)-hydrogen bonding, N(5)-hydrogen bonding, O(12)-hydrogen bonding, O(14)-hydrogen bonding and N(13)H-hydrogen bonding.

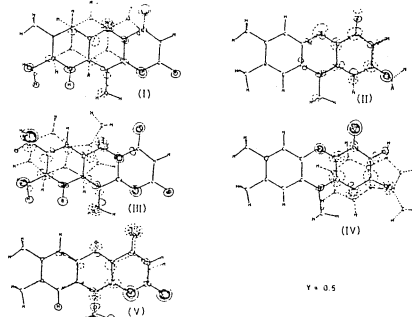


Total energy, LUMO energy, N(5) or C(4a) coefficient of LUMO and the calculated charge migration, ΔQ , due to hydrogen bonding between H₂O and lumiflavin.

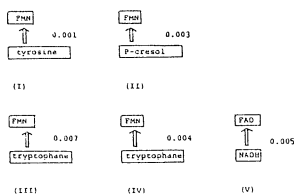
$$\Delta Q = Q(\text{lumiflavin, hydrogen bonding}) - Q(\text{lumiflavin, free})$$

	N(1)-H.B. (R = 3.1 Å) $\theta = 30^\circ$	N(5)-H.B. (R = 3.0 Å) $\theta = 0^\circ$	O(12)-H.B. (R = 2.77 Å) $\theta = 60^\circ$	O(14)-H.B. (R = 2.3 Å) $\theta = 60^\circ$	N(13)H-H.B. (R = 2.4 Å) $\theta = 37.7385^\circ$	HO-H.B.
ΔQ	-0.0211	-0.0262	-0.0303	-0.0457	+0.0735	—
ΔE (kcal/mol)	-5.64	-5.78	-6.25	-5.51	-7.81	—
LUMO energy	0.1271	0.1237	0.1283	0.1258	0.1478	0.1345
HOMO energy	-0.2306	-0.2275	-0.2292	-0.2267	-0.2079	-0.2209
HOMO-LUMO energy	-0.3577	-0.3511	-0.3575	-0.3525	-0.3557	-0.3553
N(5)	0.5476	0.5524	0.5452	0.5504	0.5323	0.5426
C(4a)	-0.4123	-0.4299	-0.4107	-0.4169	-0.4284	-0.4214

The difference electron density of lumiflavin-H₂O, lumiflavin-skatole and lumiflavin-N-methyl-1,4-dihydro-nicotinamide complexes. The full lines indicate density increases and dotted lines decrease. Values of these lines are, successively, ± 0.0004 , ± 0.0008 , ± 0.0016 , ± 0.0020 (e/Å³). Y = 0.5 means 0.5 A.u. plane above flavin plane between the stacking complexes.



The charge flux diagram in flavoprotein



4. 発表・出版実績または予定

- 渡辺, 西本, 柏木 生物物理学会, 55年10月 東京
- 渡辺, 柏木, 西本 日本化学会第43春季年会, 56年3月 東京
- 渡辺, 柏木 Int. J. Quantum Chem. 投稿予定
- 渡辺, 西本, 柏木 Seventh International Symposium on Flavins and Flavoprotein 投稿予定
- 渡辺, 西本, 柏木, 八木 同上

投稿予定
投稿予定

分 BE8 協前
BE8 協後
実 5.602
許 38.380

大型分子のMCSCF計算

The MCSCF calculation for the large molecule

青山 智夫 (電気通信大学)

今日多くの問題に電子相関の重要性が認識されている。電子相関を扱う手法として種々の方法が提示されている。しかし大型分子 (biological な活性を持つような) にまで適用可能な方法となると極めて少ない。大型分子の計算という数値計算上の制約から分子内の電子の記述を1粒子型の分子軌道 (1体関数) にせざるを得ず、この粗な関数系から変分原理と摂動理論を使って限られたディスクとCPU時間内に有意な計算を行わなければならぬ。結局種々の制約から Configuration interaction (CI), Multi-Configurational-Self-consistent-field (MCSCF), Many Body Perturbation Theory (MBPT) に限定される。この3つの方法はそれぞれ特長を持っており、ある1法で他のものを代替させることは出来ない。にもかかわらずCI法のCHEMICALを除いて他の2法のプログラムについては世界的に見ても完成プログラムはもとより、計画すら立てられていない。このような状況を考え我々 [長嶋 (北大), 柏木, 山本 (分子研)] はMCSCFのプログラムを作成する計画を立てた。

MCSCF法のアルゴリズムにはSCF法におけるRoothaan法のような標準的なものは無い。しかし小さな分子ではすでにいくつかの方法が適用されてその数値計算上の有用性が検討されて来た。我々は種々の方法の中で次の2法: Unitary Transformation 法と Complete active space SCF (CASSCF) に注目した。この2法の特長欠点は次の通りである。分子研のH-200-Hシステムを考慮するとCASSCF法を採用せざるを得ない。

	CAS	Unitary
収束性	△	○
計算量	少	中
アルゴリズムの複雑さ	複雑	中
角化 メモリ	小	大
ディスク スペース	小	大

CASSCFでは次の点がプログラム作成上問題になった。

1) CASSCFではある空間で完全CI計算を行うので全 Configuration state function (CSF) を高速に generate する方法。

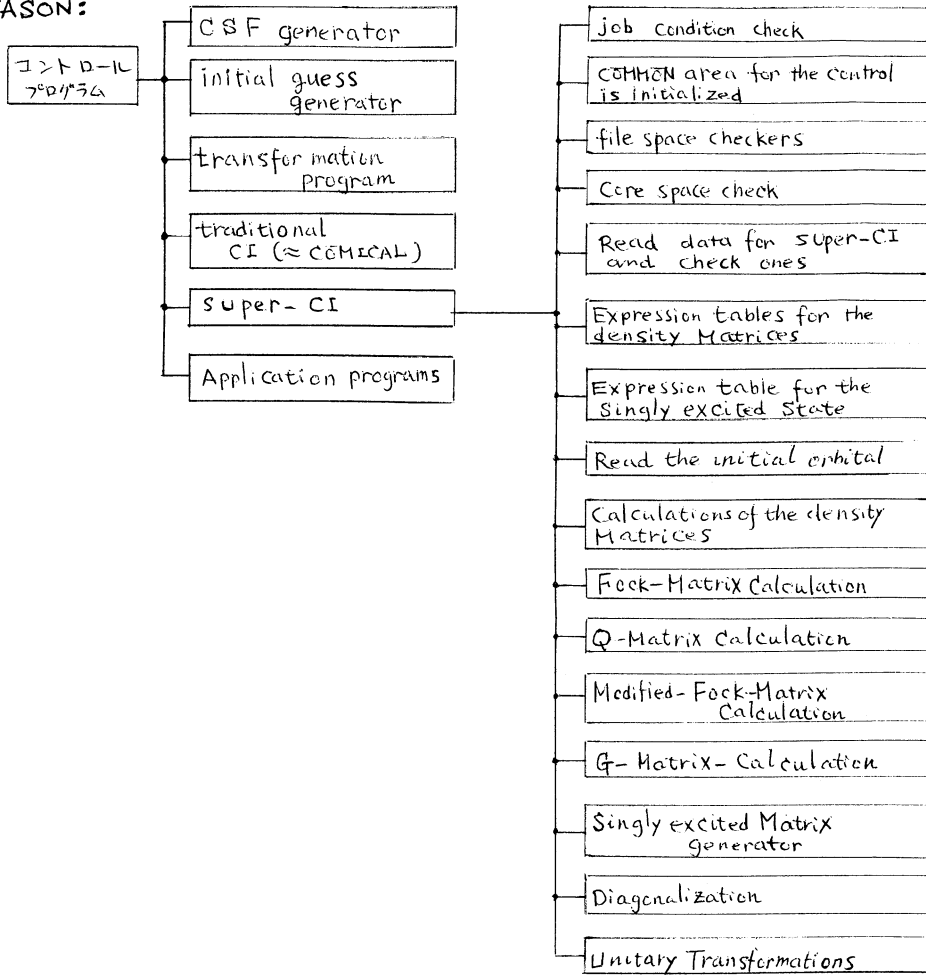
2) CIの結果を使って改善された1粒子分子軌道を求めるための軌道変換プログラム (SuperCI) の必要性。

3) 多量の分子軌道ベースの反撓積分を求めるための transformation program の開発。

これらは現存するプログラムが無かったり、又あってもMCSCF用に作られていないので使用出来ない ~~こと~~ ^点が多く、新たにコーディングしなければならなかった。我々はこのMCSCF/CASSCFシステムをJASONと呼び、次のような論理構成に設計した。各論理ユニット間のデータの受渡しは全てファイルを経由している。また各ユニット内のサブルーチンは他のユニットからCALLされず局所的なプログラム構成を成している。

筆者はこのJASONシステムの Super-CI部分を担当し課題番号を使って、この Super-CI について述べる。Super-CI の formulation は Roos (I.J.Q.C, 1981, xxxx) に準

JASÖN:



概し, CAS E Multi-化したものである。この拡張 Multi-CAS は Roes の方式を active space について不完全さを仮定して扱えば良い(求めた explicit 形式は分子研理論系のセミナーで発表)

Super-CI unit は上表のようにブロック化されており、ユーザは各ブロックを自由に呼びつけて目的とする計算を行うことが出来る。CPU 不足システムダウンについても十分考慮されている。Super-CI は現在 coding を終り debug 中である。

分	BFE	協前
分	CJO	施
実	19/152	
計	19380	

Ab initio MO法によるネオペンチル型助溶媒分解反応機構の研究

Ab initio MO Study on the Mechanism of Neopentyl-type Solvolyses

山 高 博 (阪大・産研)

1. 研究目的

ネオペンチルエステル(1, X=アレンスルホナート)の助溶媒分解反応は、メチル基の転位したセ-アミルカチオンを経た生成物のみを与えるが、セに至る経路と12は、環連のC-X結合のイオン化を経て二段階が進む可能性(k_c 機構)とイオン化とメチル基の転位とが協奏的に起こる可能性(k_A 機構)が考えられる(scheme)。我々は、以前この反応の機構を明らかにするために、分子内の種々の原子をその同位体で標識し、反応速度同位体効果(IE)を測定した。 k_c 機構では β -, γ -炭素の結合が形式的には変化し得ないにもかかわらず、正のIEが観測されたこと、および α -位での遷移が類似の k_A 反応での値に似ていることから、この反応は k_A 機構が進行することが示唆された。しかし、 k_c 経路が生成する一級のカチオンが C_β - C_γ 超共役により安定化されているとすると、この経路での β -, γ -位のIEが観測の値を示すことも完全に否定できない。実際、IEのモデル計算の手法をこの反応系に適用すると、 k_A 経路についてはC-X結合の断裂がメチル基の転位よりも先行した、 C_α に角12のlooseな遷移状態(TS)が観測のIEは無理なく再現できたが、 k_c 経路についても大きな C - C 超共役の寄与を仮定すれば、実験結果を説明することは可能であった。そこで、本研究では、このC-C超共役により安定化された k_c 経路が、どの程度の β -, γ -位のIEを与えるかを明らかにし、かつ k_c 、 k_A 両経路の全この位置でのIEを計算し求め、観測の値と比較検討することにしよう。実際の反応はいずれの経路が進んでいるかを判定する。

2. 研究方法、計算方法

計算はIMSPACKによる。用いた基底関数は3-21Gである。実際の反応に用いた化合物は16個の重原子を含む大型分子であるが、ここでは脂離基XをOHとし、またネオペンチル基の β 位の二つのメチル基を水素で代用したプロピルアルコール(2)をモデル化合物として選んだ。したがって k_c 経路はプロピルアルコールのイオン化の反応と可。計算の手法は以下の通りである。①出発物と、 k_c 経路生成物の1-プロピルカチオン(3)の構造を各々gradient法による最適化する。②最適化した構造に基づいて振動の力場を計算し、IEを求めるプログラムに基いて平衡のIEを計算する。 k_c 経路は単純なイオン化であるので平衡のIEは速度のIEのよい目安となる。③さらに、 k_c 経路のTSのモデルとして C_α -O距離を有限の値に固定した構造(4a, $R_{C-O}=2.3\text{\AA}$, 4b, $R_{C-O}=2.7\text{\AA}$)に基づいて、②と同様の計算を行う。IEを求めた。ただし、この場合は、反応座標のモードに属する C_α -O伸縮振動は求められないが、この振動のIEへの寄与は別に推定する必要がある。④ k_A 経路は層格転位を伴うので、出発物と中間体イオンとの間の平衡のIEは速度のIEのよい目安と見られる。そこでこの経路のTSモデルとしてprotonated cyclopropane(5)を用いて②と同様にIEを求めた。この場合も③の場合と同様に、反応座標の振動の寄与等を別途推定する必要があり。⑤最後

に k_A 経路の別の型の T S モデルと 1, 2, 3 と 5 の中間の構造で R_{C-X} を有限値に固定して最適化しようとしたが、この場合はシクロプロパン環が副環としてその構造に与ったため、目的を達せなかった。

3. 研究成果

化合物付与は $3N-6$ (2, 3, 5) および $3N-7$ (4) 個の正の振動を持つ。また $C_\alpha-C_\beta-C_\gamma$ 角が 91° のもの (3a) と

84° のもの (3b) の二種が安定構造として得られたが、いずれの場合も $C_\beta-C_\gamma$ 超共役の効果も反映して $C_\alpha-C_\beta$ が短かく ($\sim 1.39 \text{ \AA}$)、 $C_\beta-C_\gamma$ が長く ($\sim 1.75 \text{ \AA}$) になっている。振動力場を用いて計算した IE の値も実験値と共に表に示した。この結果が一目につくことは、 k_C 経路での β -, γ - ^{14}C IE が正の値を示すことである (2, 4)。これは、SN1 型の k_C 経路で、形式的には反応に直接関与していない β -, γ - ^{14}C の炭素でも正の ^{14}C IE があろうとしていることと一致しており、反応機構研究の際の ^{14}C IE 利用の本質にかかわる重要な問題がある、実験による裏付けを必要としている。また同じ経路での α -DIE (~ 1.39) は、最近 SN1 での α -DIE の limiting value が D_1 当り 1.32 であるという従来の考え方に疑問が提出されることになっている。その妥当性を支持している。表の実験値と計算値とも比較してみると、 k_C 経路での β -, γ - ^{14}C IE は両者よく対応しているが、 γ -D₃ は実験値が正の IE、計算値が逆 (1 より小さい) IE と、両者はくい違っており、 k_C 経路の可能性は否定される。一方、 k_A 経路 (5) での計算値は全体的に実験値とよく対応している。 α -D $_2$ IE は実験値より小さいが、この反応で予想される大きな反応座標の振動からの寄与およびこの反応の loose TS (小さい $C_\alpha-C_\gamma$ 結合生成) と 5 との構造の差を考慮すれば矛盾なく理解できる。事実、IE のモデル計算によれば、TS は C_α に関して非常に loose であり、かつ C_α IE への反応座標の振動からの寄与は全体の約 40% に達している。 α -D $_2$ や γ -D $_3$ の計算値と実験値との差も同様に理解することができている。このように、MO 法によるモデル化合物の IE の値と実験値を比較することにより、この反応は k_A 経路に進んでいると判定される。

Scheme

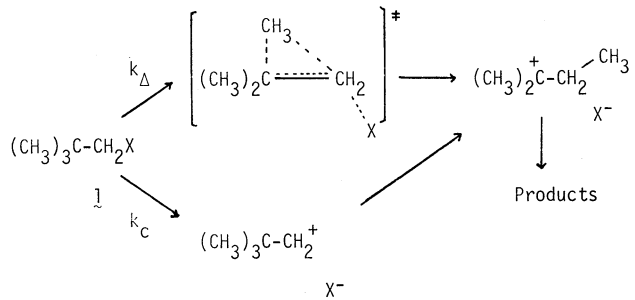


Table. Calculated and Observed IEs

	KIE(obsd)	IE(4a)	IE(4b)	IE(3a)	IE(3b)	IE(5)
α - ^{14}C	1.073±0.002	1.039	1.039	1.035	1.033	1.039
β - ^{14}C	1.019±0.002	1.022	1.026	1.029	1.027	1.026
γ - ^{14}C	1.037±0.003	1.016	1.025	1.039	1.043	1.047
α -D $_2$	1.187±0.001	1.288	1.392	1.362	1.268	1.099
β -D $_2$	-----	0.969	0.972	0.993	1.000	1.051
γ -D $_3$	1.123±0.002	0.955	0.940	0.973	0.995	1.075

4. 発表・出版実績または予定

宇藤, 山崎, 永瀬, 諸熊 J. Org. Chem. 投稿予定

1分 BF9 協前
 実 7516
 許 15580

侵入型化学吸着について DV-Xα法にもとづく cluster 計算

DV-Xα model Calculations for the Chemisorption on the Transition Metals

^A物性研究所, ^B分子研究所

○新土和正^A, 大西尚平^A, 塚田健^B

利用期間 4~5月トかけて2回 各々4~5月の期間分子研に行き塚田先生の下で、計算機を利用した。

利用目的 遷移金属表面で、 CO の原子 (C, N, O) は吸着して表面内部ト侵入するコトが見、ホエホエしている。この現象の理論的研究を行なうため CO の知見を得るためト計算を素行した。

利用方法 遷移金属をシミュレートする CO の遷移金属原子から成るクラスターと吸着子 (C, N, O, F) とから成る系の電子構造の計算を行なう。このため最近発表された CO の DV-Xα法に基づくクラスター計算の方法を用いた。

計算結果 この計算では 金属表面は 6個の下原子から成り、(この対称性は D_{3d}) CO を吸着子 (C, N, O, F) を近づけて中ま、表面と吸着子との間の距離を変化させ6つ場合ト分けて計算を行なう。Fig. 1) 先ず、吸着子 CO の 6個の下原子から成る Ti_6 クラスターの計算結果を Fig. 2ト挙げてある。[I]

この結果を見ると、全体の特性は Ti の bulk のバンド計算ト比べて得られたものとよく一致して density of states (DOS) が併せられている。また Ti の bulk のバンド計算とは異なる特徴がある。バンド計算で得られた DOS は Fermi レベル付近では小さいト対して、我々の計算では Fermi レベルの所に Ti の表面を持つ金属の DOS の特徴を表面状態ト対応して見られる。また CO の π を構成して CO の分子軌道を調べると全て ungerade 対称軌道から成っているコトもわかる。我々は CO の表面状態の軌道の対称性から CO のバンド電子が占有しているコトから化学吸着の際に Ti の表面の構造が変化しているコトは面白いト考ふ。

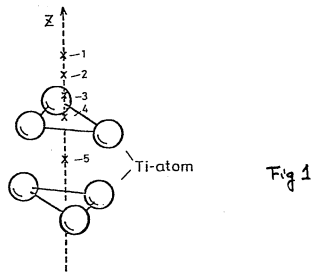


Fig 1

[II] Fig 3. は、 Ti_6 と N 原子の距離を変化させた時ト起る分子軌道のエネルギーレベルトを示す。特に 4 → 5 の間で Fermi レベル付近の軌道が Fermi レベルと交差しているコトもわかる。このコトから、4 → 5 ト行く化学吸着過程では、 Ti の 1st layer (吸着子トより近い層) と 2nd layer 間の距離が延び、逆に、1st layer

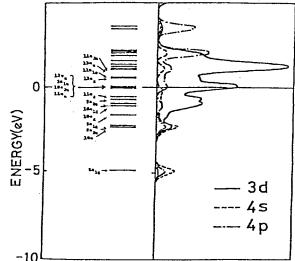


Fig 2

よ、下層子の間の距離が精密なことがわかった。

[III] Fig 4 は Ti_6N_5 -クラスターと Ti_6 クラスターの a_{1g} 対称軌道のマリアン change が示してあり、このクラスターはともに D_{3d} 対称性をもっている。吸着後と吸着前の軌道と比較すると、 Ti_6 cluster の a_{1g} 対称軌道に対応した軌道が Ti_6N_5 cluster に見られることがわかる。このことから吸着前と吸着後の金属表面での下層子の格子が歪んでいることが結論づけられる。

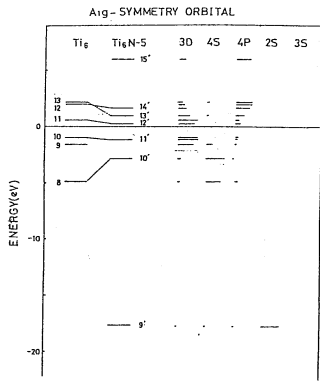


Fig 4 からわかるように、 Ti_6N_5 クラスターでは、 Ti_6 クラスターよりも大きな歪みが生じていることが確認された。このことから、上述の結果はクラスターを大きくしても変わらないことが確認された。

現在、このことで得られた結果をもとにして、化学吸着における非断絶近接の研究に取り組んでいる。

計算結果の巻表

- (1) J. Phy. C へ 投稿中
- (2) J. Phy. C へ 投稿準備中

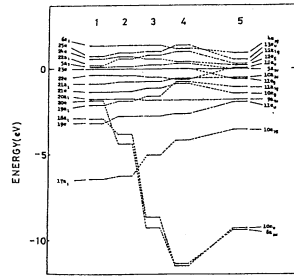


Fig 3

a_{1g} 軌道は結合性の軌道であるからである。

結局 [I], [II], [III] から得られることを要約してみると、金属表面での N_2 の吸着がなると、その吸着近接は、金属表面の格子歪みと強く結びついていることが結論された。この格子歪みは、(つまり吸着と非吸着による、生じた電荷の移動に伴って、金属表面の格子の歪み) を吸着層を論じたのは、これは始めてである。

さらに上記の結果からクラスターを、と大きくして見ると、このように結果が変わるのだから、補助的に計算が行な

分	BGI 協前
分	BGI 協後
実	54.552
許	61.940

化学反応を支配する静的及動的因子の理論的研究

Theoretical Study on Static and Dynamical Factors Controlling Chemical Reactions

ラジカル、イオン及び反応中間体の構造と反応性の理論的研究

Theoretical Study on the Structure and Reactivity of Radicals, Ions, and Reaction Intermediates

永瀬 茂 (横浜国大教育)

1. 研究目的・内容

興味ある反応中間体やラジカル種の分子構造と反応機構を非経験的分子軌道法の観点より研究し、構造と反応性を支配する基礎的因子をアミダニ限リ統一的理解すると同時に、新しく分子系あるものは反応系を理論的に探察することを目指すとした。この目的のために実験研究者との共同研究も行った。

2. 計算方法

波動関数とポテンシャルエネルギーは、RHF法、UHF法、GVB法及びCI法によって計算した。この時使用した基底関数は、double zeta (DZ) basis setで、目的に応じて3sとpolarization function あるいはRydberg function を付加させた。ポテンシャルエネルギー面上の定常点の分子構造や振動状態はエネルギー勾配法を使用することによって決定した。単分子計算の実行のために使用したプログラムはセンターライブラリーのIMSPAC, IMSPAK 及び分子物理論グループのプログラムである。

3. 研究結果

1) 有機ケイ素化合物におけるケイ素多重結合の理論的研究⁽¹⁻³⁾

ケイ素を含む下等飽和結合は、1966年にYoonのGusevskiiら⁴が、1,1-ジケイ素エタニクロプロパンの量子力学計算により生じた寿命短時間中間体の存在を報告した以来、類々の有機ケイ素化合物との比較において多くの人の関心を集めている。本研究では $X_2Si=CH_2$ ($X=H, F, CH_3$) を取り上げ、ケイ素-炭素二重結合の安定性、性質、1重項状態と3重項状態の構造などを、4-31Gと4-31G**基底関数を用いて、RHF、GVB法及びCI法によって計算した。平衡構造の計算結果の一例をFig. 1に示す。

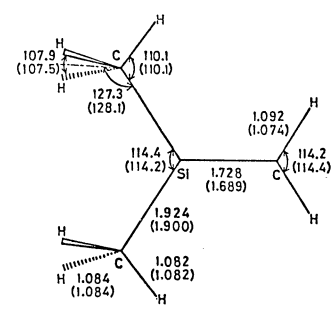


Fig. 1 (a)はRHF法、(b)はGVB法

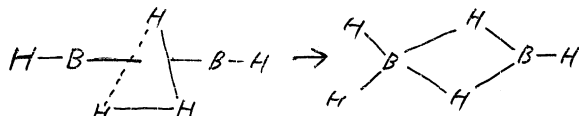
得られた主要結合は、(a)基底状態は1重項である。(b)ケイ素多重結合は炭素多重結合と比較するとかなり弱いが、従来考えられていた共轭性結合ではある。(c) $\nu_{Si=C}$ の振動は 1000 cm^{-1} 付近にある。(d) 置換基Xをアミダニ選択することによって、安定な化合物として分離可能である。(e) ケイ素多重結合の計算には、分極関数及び電子相関の考慮が重要である。

ii) CF_3 ラジカルの発光スペクトルの理論的研究⁴⁾

最近、国立公衆衛生院の齋田と須藤により CF_3X の真空紫外分解により CF_3 ラジカルの新(11)発光が UV領域(200~300nm)と visible領域(450~700nm)に見出された。この発光過程を明らかにするために、 CF_3 ラジカルの11くつみの励起状態のポテンシャルエネルギー面を RHF(4-31G + Rydberg AO) + CI法によって計算した。 CF_3 の基底状態は C_{3v} の対称性をもち非平面形であるが励起状態では平面形の D_{3h} あるいは C_{2v} 構造をとる。結論として観測された発光は D_{3h} 構造よりであり、UV発光は $2A_1' \rightarrow 1A_2''$ (7.1eV) に、visible発光は $2A_2'' \rightarrow 1A_1'$ (2.3eV) と帰属した。

iii) $B_2H_5^+$ カチオンの構造と異性化反応⁵⁾

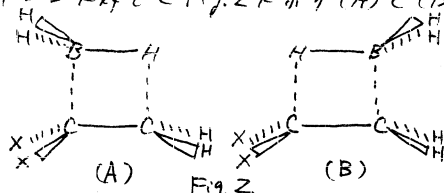
$B_2H_5^+$ イオンの11くつみの幾何構造と右記の異性化反応の遷移状態の構造を 4-31G 基底関数を用いて決定した。



この種の反応の遷移状態のエネルギーを精度よく評価するには、分極関数の寄与と電子相関の効果は相当重要と見做すことが、その検討は予定されている。

iv) ハイドロボレーシオン反応の置換基効果と立体選択性⁶⁾

我々は先に $C_2H_4 + BH_3$ 反応のポテンシャルエネルギー面上の定常点を詳細に調べることにより、3中心型のπ錯体が形成された後に2中心型の遷移状態を経由してハイドロボレーシオンが協奏的に進行するとする2段階機構を提唱した。今回は置換エチレン $CH_2=CXY$ (X, Y = H, CH₃, F) を取り上げ、置換基効果と立体選択性を検討した。電子吸引性の置換基をつけるとともに、π錯体は形成されにくくなり、 $CH_2=CF_2$ では安定化エネルギーは実際上ゼロ近くにあり、活性化エネルギーも増大する。これは逆に電子供与性の基を導入する程、明確な2段階機構をとる、活性化エネルギーも減少する。置換エチレンに対して Fig. 2 に示す (A) と (B) の2通りの遷移状態があるが、(B) のようなボレーシオンが置換基のある炭素に付加する方が活性化エネルギーは小さい。この原因を明らかにするために活性化エネルギーを各種相対作用(静電項、交換項、分極項、電荷移動項)の和として表わしてその相対重要性を検討した。



v) オゾニドの酸分解反応の中間体の遷移計算⁷⁾

阪大の野崎らの最近の発表によって提唱された反応中間体のモデル計算をおこなった。その相対安定性と反応機構を検討した。

4. 発表・出版依頼予定

- 1) 花村・永藤・諸熊 日化才42秋季年会特別討論会, 仙台(1980)
- 2) 花村・永藤・諸熊 分子構造総会討論会, 福岡(1980)
- 3) M. Hamamura, S. Nagase, and K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.*, 1813 (1981)
- 4) 齋田・須藤・永藤・諸熊 才15回高度反応討論会, 大阪(1980)
- 5) N. K. Ray, S. Nagase, and K. Morokuma, to be published
- 6) S. Nagase and K. Morokuma, to be published
- 7) M. Miura, N. Nojima, S. Kusabayashi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 0000 (1981)

分	BG2協前
分	BG2協後
実	16.776
許	27.360

クラスター模型による金属硫化物の電子構造

層状遷移金属化合物の電子構造の計算

Electronic Structure of Metal Sulfides by Cluster Model

Calculation of Electronic Structure of Layer Transition Metal Compounds

足立裕彦 (兵 拡大)

1. 目的

遷移金属の硫化物を始めとするいろいろな化合物は層状結晶構造をとるものが多い。これらの化合物の物理的、化学的性質は非常に興味深いものであり、特に触媒作用や intercalation などの性質は実用面から注目されている。これらの興味ある性質はその電子状態に基づくものと考えられるが、結晶構造や電子構造が複雑であるため、あまりよく理解されていないのが現状である。そこでクラスター模型を用いて、局所的な電子状態を詳しく調べ、これらの化合物の電子構造を推定し、その性質を理論的に説明し、また結晶構造との関連などについても議論することは有意義であると考える。

金属硫化物としては、このほかいろいろな結晶構造ととり得る。例えば、パイライト型、NiAs 型、NaCl 型 構造等をとるものが多く存在する。このような硫化物についても研究することは、硫化物の一般の性質を理解したり、化合物の性質を分類する場合にも役立つものと考えられる。

また原子番号が 50 を超えるような金属については相対論の効果が非常に大きくなると考えられる。これらの化合物については、相対論の効果が電子状態にも大きく現れらるると考えられ、これを調べることは理論的にも興味深いことである。

2. 方法

数値計算には discrete variational (DV) X α 法を用いた。X α ポテンシャルのパラメータは従来どおり $\alpha=0.7$ とした。また重い金属の化合物については相対論の Dirac-Slater 法により4成分の波動関数を計算した。

計算したクラスターの幾何学的構造としては、配位子の位置が八面体 (NaCl 型、CdI₂ 型、Pyrite 型、NiAs 型など)、四面体 (ZnS 型など)、P432m 型 (MoS₂ 型など) の場合を遡り、 M_nX_{6n} を Oh 対称の MeX_6^{n-} 、Td 対称の MeX_4^{n-} および D_{3h} 対称の MeX_6^{n-} クラスターで近似した。層状化合物の場合、層状化合物としての特徴を表現するために比較的大きなクラスター、例えば Ti₆S₁₂ などの計算も行った。

また、相対論的効果について調べたため、いろいろな層状化合物の計算も行なった。クラスターの金属-非金属のきまりは結晶中の値を用いた。

3. 研究成果

i) 層状構造をもつ硫化物では、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W の金属のまわりの 6p のイオン原子が配位した Oh 対称および D_{3h} 対称のクラスターの計算を行った。その結果から、結合次数を調べた。表1に示すように IV 族の Ti では Oh 対称の方が D_{3h} 対称より安定であり、V 族の Ta では両方ともほぼ同等で、VI 族の W では D_{3h} 対称の方が結合が強くなるということが判った。これは実際の実験事実とよく一致する。

表1 MeS_6 クラスター
Overlap population
() は D_{3h} クラスター
の値

Ti		
0.264 (0.257)		
Zr	Nb	Mo
0.227	0.389	0.163 (0.176)
Hf		
0.235	Ta 0.188 (0.187)	W (0.181)

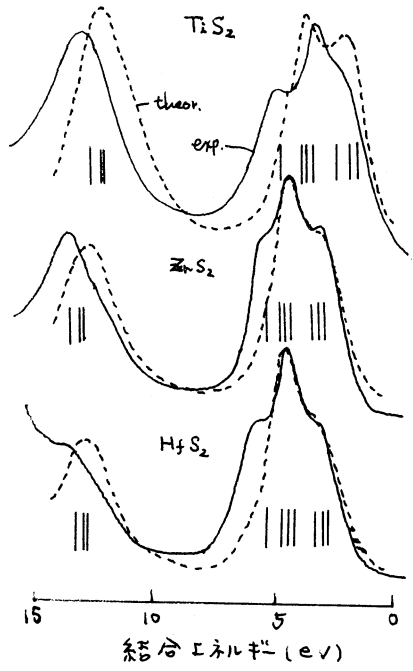


図1.

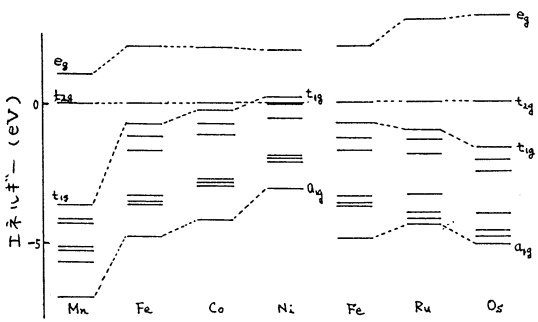


図2.

図1は層状化合物 MeX_2 の XPS の実験結果およびクラスタの価電子レベル、さすにクラスタ計算から得られたレベルの組成と Scaled の計算した原子のイオン化断面積の値とから得られた XPS の理論スペクトルを比較した。実験と理論の一致はよいが、 HfS_2 の場合実験では 15 eV 付近に大きなピークが見られ、非相対論の結果とは一致しない。しかし相対論の計算では、 Hf 4f 準位がこの付近に現れ、実験よく一致するようになる。

ii) バイライト型化合物のクラスターのレベル構造を図2に示した。 a_{1g} から s まで各のレベルは S 3p による価電子準位であり、 t_{2g} と e_g が O_h 対称の配位子場で分裂して金属の d 準位に相当する。 Ni の場合を以て t_{2g} が最高 occupied 軌道になる。 Mn の場合、価電子帯と d 準位間のエネルギーギャップが大きいが、 Fe では急に小さくなり、 Ni では d 準位が価電子帯にかくれようことになる。金属 d と S 3p との間の相互作用を見ると、 Mn から Fe になると急に大きくなり、 Co 、 Ni ではやや小さくなる。この事は e_g と t_{2g} の分裂のし方によく反映している。 Fe 、 Ru 、 Os と同期律表の下へ変化すると、d-s 3p 間の相互作用は強くなる、つまり、共有結合性が強くなる。これはやはり $t_{2g}-e_g$ のレベルの分裂に現れ出ている。鉄族の場合、 S 3p と金属 3d の原子軌道準位の相対的位置関係で d-価電子間のギャップが小さくなる、つまり、 Fe 、 Ru 、 Os では、この相対的位置はあまり変化がなくてギャップに大きな変化はないが、相互作用が強くなるのでやや大きくなる。

4. 発表

是立、分子構造討論会 '80, 秋, 九大
物理学会年会 '80, 3月, 東京
是立、投稿準備中

分	BG3 協後
実	6648
許	9880

アダムスの局在軌道理論によるDV-X α 法の改良

— Mulliken近似における全エネルギー —

An Improvement of the DV-X α method by use of Adams' Localized Orbital Theory — Total Energy in Mulliken Approximation —

坂田典昭 (東大物性研)

1. 研究目的・内容

d遷移金属は周期律表の左方の元素では水素をよく溶かし、安定な水素化物を作るが、右方の元素では二のようなことはない。また、表面でのCO, N₂などの吸着を考えると、左方の元素で解離吸着し、右方の元素で分子のまま吸着することが知られている。これはdバンドを占める電子数が、遷移金属原子とH・N・C・Oなどの非遷移原子との結合の強さを支配していることの現れであると思われる。このような一連の遷移金属の性質の傾向を明らかにするため、足立裕彦氏(阪大工, 現在兵庫教育大教授)と寿倉助教(東大物性研)との協同研究で、足立裕彦氏の開発したDV-X α クワスター法において全エネルギーを計算する方法を完成させた。この方法を試すため、CO分子について計算を実行し、精度を確認した。またこれによって、Mulliken近似が全エネルギーに及ぼす影響を明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

DV法では乱数標本で3次元空間の積分を行うため誤差が大きく、そのまま用いたのでは全エネルギーを精度よく求めることができない。そこで次のようなトリックを用いる。分子の計算を行うのに用いたのと同じ乱数標本、同じbasis set, 同じMulliken populationで構成原子の計算も行う。たとえばCO分子に対してこうして得られる分子及び原子(この原子は基底状態にはなく励起された状態になる)の全エネルギーをE_{CO}及びE_{C*+O*}と書くと、E_{CO} - E_{C*+O*}はDV法による誤差が相殺して精度よく計算できる。E_{C*+O*}は原子の計算で求められるから、一次元の数値積分で求められ、したがってE_{CO}が精度よく求められる。我々はこのプログラムを完成し、CO分子についての計算を実際に行なって精度を確認した。

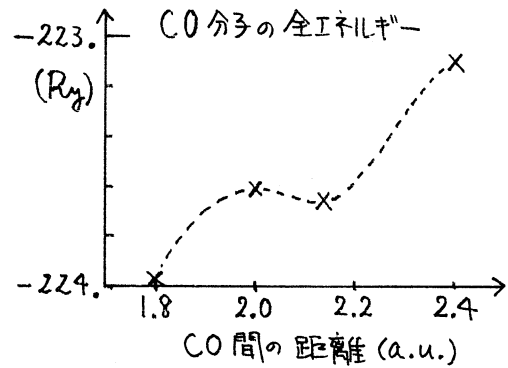
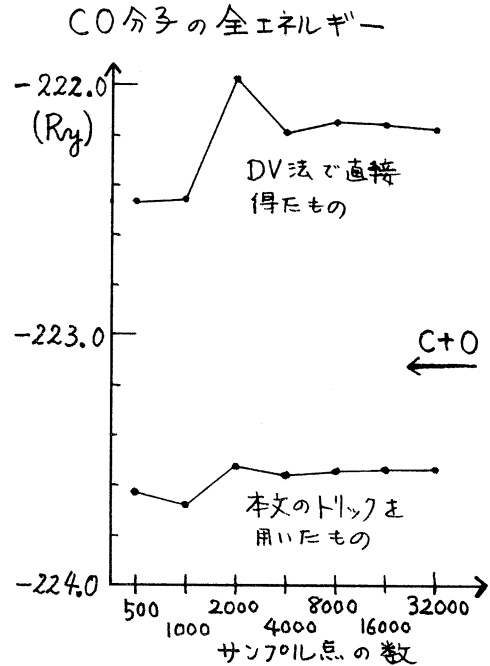
DV-X α 法では今のところMulliken近似を用いて計算を行っているが、CO分子の全エネルギーの計算からMulliken近似の悪い点が明らかになった。

3. 研究成果

Figure 1はサンプル点を増して行った時のCO分子の全エネルギーの収束状況を示している。DV法で直接求めたものはサンプル数8000以上で単調減少を示しているが、32000点においてCとO原子の全エネルギーの和よりもはるかに大きく、COの結合が得られない。これに比べ、上記のトリックを用いると4000点付近で収束が得られ、500点程度でもだいたい値は得られることがわかる。二つの折線は平行移動に近い関係を示しているが、この平行移動によって重なる部分は乱数による誤差というよりは、無限空間を積分するために用いたサンプル点の密度のとり方に由来しているものと思われる。

Figure 2はCO間の距離の関数として全エネルギーをプロットしたものである。(サンプル数は8000点の計算。) 計算点は4点のみであるが、ほぼ実験値近くに極小値

が得られる。しかし距離1.8 a.u.の計算値は異常に下っており、原子のまわりでまろい電荷分布を仮定しているMulliken近似の要さであると思われる。又、50から2万軌道、1電子1個を励起させた時の全エネルギーを計算すると、基底状態の全エネルギーよりもおおかたはあがるか下がってしまう。これはX α 法における励起状態の求め方に原理的な問題があることにも依るが、大部分はMulliken近似のせいであろう。



4. 発表・出版実績または予定

坂田・幸倉・足立 物理学会年会 1981年4月 広島

遷移金属薄膜及び表面の電子状態の研究

分B94協後
実 4.069
許 8.360

Electronic Structure of Transition Metal Films and Surfaces

赤井久純 (奈良県立匠大・物理)

1. 研究目的・内容

金属表面の関与した現象 — 触媒反応, 化学吸着, 光電効果, 表面磁性 等々を研究していく上で, 表面の如何なる化学的あるいは物理的効果と 固体電子論の立場から明らかにしていくことは重要である。特に, 遷移金属表面は, 外界との相互作用において, 多彩な様相を示し, 大変興味深い。遷移金属表面に対する, 理論的アプローチの一つの方法として, 第一原理に基づいた, n -電子エネルギー・スペクトラムの計算を, 自己無撞着に実行することは, バルク (bulk) において, バンド計算のはたしてきた役割を思いおこすならば, 極めて重要であると考えられよう。現在まで, この種の計算方法として layer kKR 法, linear APW 法, OPW 法, (LCAO) DVX 法等が 確立されつつあるが, いずれも, 大規模な計算であったり, 又, 表面エネルギーの計算にたえる精度を有していない等の点において 必ずしも実用的であるとは言い難い。

※) このような観点から, 我々は, 十分な精度と簡便さと兼ね備えた, 表面電子状態の計算方法を開発することを計画した。現在有力な方法であると考えているのは, A・R・Williams 達によって 遷移金属及びその化合物の結晶状態での 凝集機構を議論するために開発された Augmented Spherical Wave (ASW) 法である。これは元来 close packed な結晶に対して有効な方法であるが, そのアイデアを表面電子状態の計算にも応用することが可能である。※) 本研究は塚田捷助教授との協力研究である。

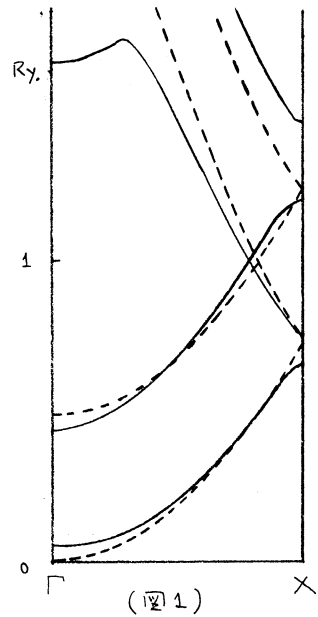
2. 研究方法・計算方法

第一段階として ASW 法を薄膜に適用する。その有効性をいくつかの簡単な系についてチェックした後, 第二段階として, 現実的な系について計算を行ない, これまで他の方法で得られている結果と比較する。次に, 現実的な系についての計算を, 自己無撞着に実行する。方法としては, spin density functional アプローチを局所近似で取り扱う。この時点で, 種々の物理量を実際に計算し, 表面現象のメカニズムをさぐっていく。最後に, 開発した手法を, 半無限系に適用し, より現実的な問題への手がかりをつくっていきたい。

ASW 法を実際に行なうために必要とされる計算は, バンド計算における kKR 法と共通する部分がかかりある。即ち, muffin-tin ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式を muffin-tin 表面上で課した境界条件の下に解くこと, 実空間での構造グリーン関数をもとめること, 又, そのフーリエ成分を計算すること, 行列の対角化等々である。これら計算するためのプログラムは, 以前より kKR 法を行なうための開発してきたプログラムを一部流用したり, あるいは ASW 法に特有のものを新規に開発した。既成のライブラリー等は, 利用していない。

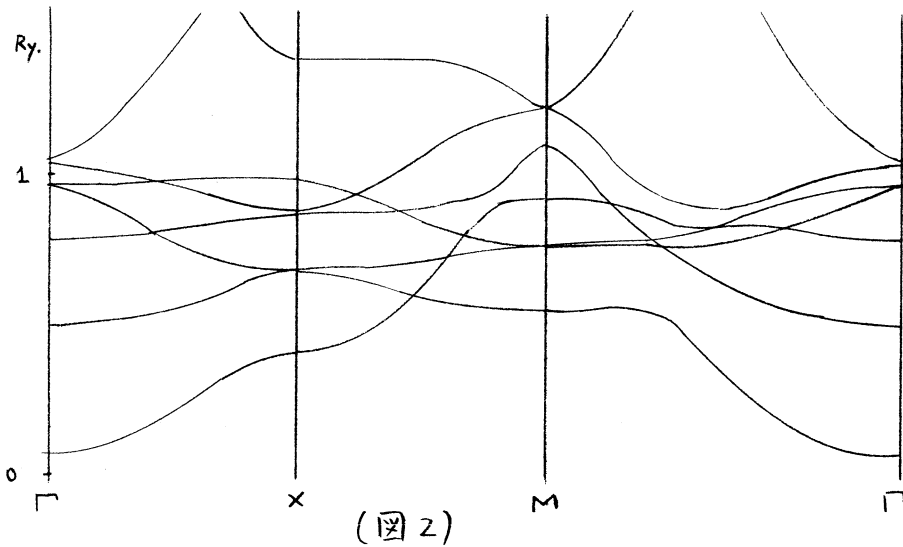
3. 研究成果

ASW法では、波動関数を、各原子のまわりで定義された、“補強された球面波” (ASW) の一次結合で近似する。これは、スレーターのAPWが基本的な平面波による記述であることに対して、より原子に局在した波動関数を用いることによりAPWにおける冗長な計算を、精度を落とさずに簡潔化しようとしたものである。このような意味からも明らかのように、ASWは free-space での電子状態に対して、最も悪い結果を与える。そこで、まず、薄膜に対してどの程度の記述が期待できるかを確認する意味で、ポテンシャル $V(x, y, z) = V_0$ ($|z| < a$) $= 0$ (otherwise) についてASW法を用いてエネルギー・スペクトラムを計算した。結果を図1に示すが、低エネルギー側に関する限り、さほど悪い結果を与えていないことがわかる(実線がASW、点線が正確なスペクトラム)。次にCu単層膜について計算した例を図2に示す。高エネルギー側で明らかに不都合な点を容易に指摘することが出来るが、これは、少し工夫することによって改善することが出来るであろう。目下のところ、i) 表面ポテンシャルをステップ関数で近似している点 ii) 真空への浸み出し部分が単一のエネルギーの波動関数で記述されている点 について不満足があるが、これらは、例えば、表面外側に仮想的な空格子を配置して基底関数を増やすことにより克服することが出来る。Cu以外に現在Fe, W, Cu, Moについての計算を進めている。



4. 発表・出版実績を以て予定

赤井. J. Phys. Soc. Japan 投稿予定



分B95 協後
 実計 16.063
 許計 17.100

配置間相互作用法による不安定中間体の計算

MR CI Calculations of Unstable Intermediates

山口 兆 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

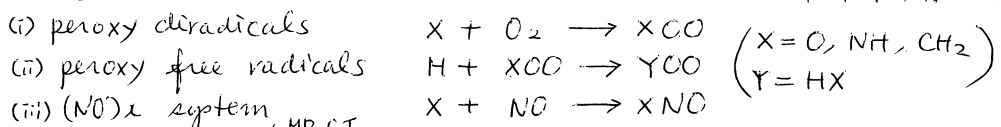
本研究は不安定中間体の電子構造を配置間相互作用法(CI法と略す)を用いて研究することを目的とする。不安定中間体は一般に擬縮退系と称された物質系に属するものが多く、その理論的取扱ひにおいて、いっしょに multi-reference (MR) CI法の適用が 必要不可欠である。MR CI法の適用に際して、(i) 近似縮退軌道群をいかに選択するか、(ii) reference 配置をどのように選択するか、および (iii) 多配置の中で、特に重要なものをいかに選択するかという三つが特に重要な技術的問題である。本研究では、O および C₂ 分子とオキシ・アンモニア等の反応で生成すると考えられている、2, 3 の不安定中間体の基底および低励起状態の研究を通して、上記問題に就いて考察し、今後二分子反応の状態相関図等の作製の基礎資料とする。

2. 研究方法・計算方法

MR CI 計算に必要な不安定中間体の基底分子軌道は ab-initio UHF 431G 法により決定した近似的自然軌道を用いた。基底および低励起状態の良好な balance のとれた CI 計算のために、比較的近似縮退度の高い 3 から 4 個の自然軌道を選択し、特にこれらを活性軌道と判定した。活性軌道より生成する全配置を MR CI 計算の reference にした。従って reference 配置空間のエネルギーレベルは、基底分子軌道の unitary 変換に関して不変である。この条件は MR CI 波動関数を O_B および M_O 概念の両方より説明可能であるので、特に不安定中間体の電子状態の特徴を把握する上で有用である。計算には、IMSPACK, E_H CI および我々の小プログラムを使用した。

3. 研究成果

今回考察した反応系は以下の様に大別された。二分子反応中間体の基底および



および低励起状態の波動関数は表 1 の様に分類された。

表 1 中間体の活性反応空間を用いる MR CI 波動関数

中間体	活性軌道 (AD)	活性電子 (AE)	活性反応空間 (ARS)	reference 配置 (R)
XCO	3	4	$[\pi_{51}, \pi_A, \pi_{52}]^4$	6: A(4), S(2)
YCO	4	5	$[\sigma_{10}, n_2, \sigma_{10}^*, n_1]^5$ $[\sigma_{10}, \pi, \sigma_{10}^*, \pi^*]^5$	20: A'(10), A''(10)
XCO	4	5	$[\sigma_2, \pi, \sigma_1, \pi^*]^5$	20: A'(10), A''(10)

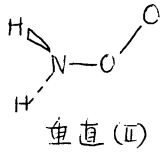
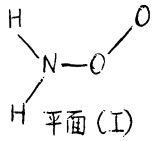


図1 H₂NO₂分子の分子構造

表2 平面(I)および垂直(II)型 H₂NO₂分子のπおよびn-ラジカル状態間の相対安定性のHFおよびCI計算

State	UHF	ARS CI			
		R	T = 10 ³	T = 10 ²	T = 10
planar π	0.0 ^{a)}	0.0 ^{b)}	0.0 ^{c)}	0.0 ^{d)}	0.0 ^{e)}
	0.84	1.07	1.28	1.81	1.88
perpendicular π	-0.24	-0.17	0.49	0.76	0.77
	0.84	0.47	0.92	1.13	1.33

a) -204.8041 h. b) -204.8516 h. c) -204.9276 h. d) -204.9693 h. e) -204.9817 h.

表3 平面(I)および垂直(II)型 H₂NO₂分子のvertical 励起エネルギーのCI計算

State	ARS ^{a)}	Planar (I)				Perpendicular (II)			
		R	T = 10 ³	T = 10 ²	T = 10	R	T = 10 ³	T = 10 ²	T = 10
A'(nπ*)	β	1.07	1.28	1.81	1.88	0.64	0.43	0.55	0.56
A'(ππ*)	α	6.10	5.32	5.28	5.25	7.05	6.13	6.08	6.01
A'(π*σ*)	α	6.23	6.90	6.56	-	7.09	7.36	7.27	-
A'(σπ*)	β	9.74	7.30	7.43	7.20	9.20	6.14	6.16	5.99
A'(n ₂ π*)	β	11.31	10.19	10.23	9.96	11.25	11.66	10.28	9.46

a) ARS (α) = [π₂, π₁, σ_{OO}, σ_{OO}'] and ARS (β) = [n₂, n₁, σ_{OO}, σ_{OO}']. The ARS (γ) = [π₂, π₁, n₂, n₁, σ_{OO}, σ_{OO}'] was not used for computational economy.

今回の計算でπ₂ YCO, XN'D フリーラジカル種の基底および低励起状態共に良くつぎ合のしれたMR CIを算出するために、表1に示した様に、対称性の異なる各状態に対して、少くとも2個の異なる電子系を活性反応空間 (ARS と称す) にする必要があることが示された。例を H₂NO₂ に取り、表1, 2 および 図1, 2 に結果を示した。表1より、H₂NO₂ 基底状態では、UHF および R-CI レベルで II (π) 型が ARS-CI レベルで I (π) 型が最も安定であることがわかる。表2より、I 型には、nπ*, ππ*, π*σ* および σ*π* と帰属する低励起状態が存在し、特に nπ* と ππ* 遷移は、これは O₃ の Chappuis および Hartley 帯に相当することがわかる。Giguère と Heiman は液体アンモニアと KO₃ 系で生成する活性種の吸収 (λ = 350 nm) を H₂NO₂ の吸収と帰属して113。もし級上の帰属が正しいとすると基底状態に比較して ππ* 励起状態 (これはイオン状態) が特に溶媒により安定化されていることにある。しかし Chespiris と Sakisov は気相中で H₂NO₂ は不安定であり、H₂N と O₂ に分解して113ことを報告しているため、現在詳細な計算を進行中である。一方、図2に示した様に、MR CI は H₂NO₂ の同種異性化反応の状態相関図を与え、他の系および反応経路に対しては事情は同じである。従って、MR (ARS) CI 法は状態相関図の作製に大変有効であることが結論される。

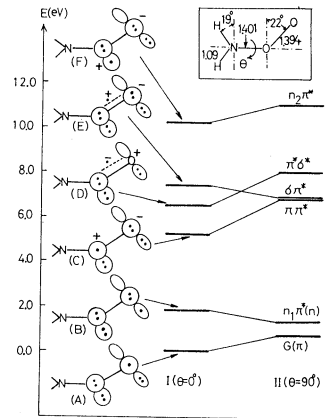


図2 H₂NO₂分子のエネルギーレベル

4. 発表 山口・岩田 Chem. Phys. Letters 26, 325 (1980)

山口・CI法に因る同種シンボリック 56年2月 発表

分CA4 施
 実 15.4/3
 評 15.5/0

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), 野口俊之(九大理)

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みら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きた。まず最初に仮想的な二次元模型の場合につき、折れたみ過程の平衡論的性格を研究し、いくつかの重要な問題点を解明することができた。次により現実的な三次元の場合につき、球状蛋白質の折れたみ過程の統計物理学の側面を明らかにすることが本研究の目的である。三次元の場合についての研究成果の一部は昨年も報告したが、その後研究の重点を折れたみ過程の運動論的側面の解明にうつしつある。そのためにはまず、計算機実験の結果を運動論的側面に着目して解析する方法を開発する必要がある。我々は、この問題を再び、二次元の場合に立ちもどって研究し、成果をまとめることができたのでここに報告する。

2. 研究方法・計算方法

今の場合“蛋白質分子”は正方格子上の格子高分子である。我々は、49個のユニットからなる“球状”蛋白質を考えた。生状態における特異的立体構造を図1に示す。この構造は生理的条件において実現されるエネルギーの極小構造であるが、一般的には、格子高分子内のボンド角の値の変化に対応して極めて多々、異なる構造が可能である。我々は、この格子高分子のユニット間に次の二種類の特異的な分子内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)鎖上の局所部がとりしめす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。我々の場合、モンテ・カルロ法の試行回数が物理的な時間に比例する量であることが保障されている。

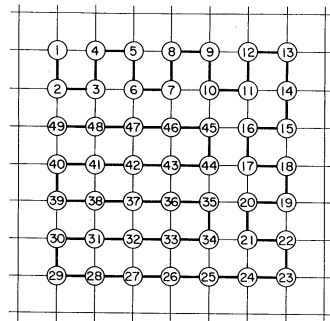


図 1

3. 研究成果

図2に計算機実験の記録の一部を四示した。横軸は試行回数で、縦軸は格子蛋白質の秩序の度合を表わす2つの量を表わしている。αは分子の空間的な広がりを表わす量で、mは分子内に働いている長距離相互作用のエネルギーの絶対値に比例する量である。この様な計算機実験の十分に長い記録を作り、それから系の秩序を表わす物理量の時間相関関数を計算する。図3および4にその様にして計算された規格化された時間相関関数の短時

間領域および長時間領域における振る舞いを図示した。ここで×は長距離相互作用のエネルギー、○は短距離相互作用のエネルギー、△は分子の空間的広がりを表わす量 λ についての時間相関関数を表わす。いろいろな場合について、この様にして求められた時間相関関数は、単に2つの指数関数の和として表わすことが出来ることがわかった。遅い緩和過程の緩和時間は、時間相関関数を計算するのに用いた物理量の性格に依存しないことから分子全体のfoldingとunfoldingの過程に対応していることがわかる。早い緩和過程は、分子が折れた→まれた状態およびこわれた状態にある時の分子内運動緩和過程を反映している。分子内に働いている、長距離相互作用および短距離相互作用の相対的な強さをいろいろに変えて実験を行ない、その結果を比較検討することにより、折れた→み過程における核形成の役割等を議論することが出来た。

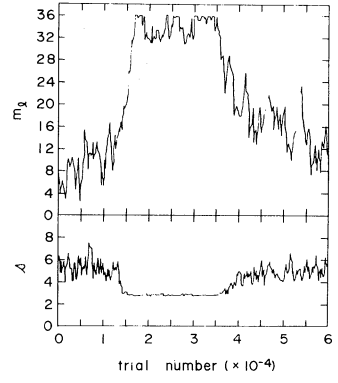


図 2

以上述べた研究の他、われわれは、当プロジェクトのもとで、次の研究も行っている。

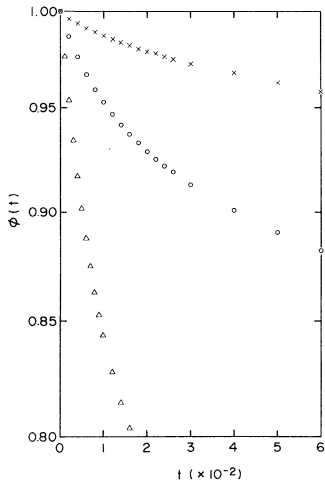


図 3

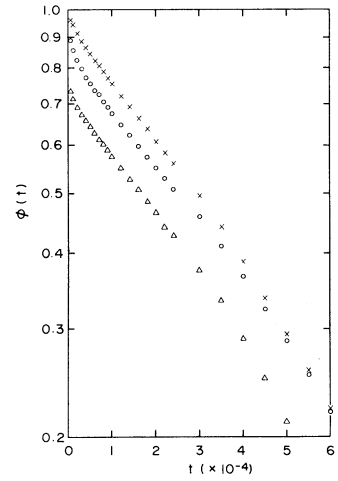


図 4

(a) 小さな球状蛋白質、BPTI、に似せた三次元格子模型の

folding-unfolding 軌

跡の計算機実験とその解析、(b) 同じ、BPTIの、生状態における特異的立体構造の幅の小さい揺ぎのモンテカルロ法によるシミュレーション(これは、格子模型よりはより現実的な模型につき、経験的な分子内力場を仮定して行っている)、および(c) 脂質分子単層膜の動的構造、分子運動序の手法による研究。これらの研究についての成果の本レポートへの報告は、来年以降行っていく。

4. 発表・出版実績等には予定

1. Noguti, T. and Gō, N., Biophys. Biochem. Acta. (投稿中)
2. Kanō, S. and Gō, N., Biopolymers (投稿中)
3. Mizuno, H., Abe, H. and Gō, N., Sixth Biophysics Congress, 1981年8月 Mexico City

分CAB施

突許 4326/
48640

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the Properties of Solid Methane and Water

○山本常信(京大理)、岡田謙吉(京大理)、片岡洋右(京大理)、尾崎芳昭(京大理)、能勢修一(京大理)、古田好史(京大理)、松本要(京大理)、上原若史(京大理)、小橋宏司(京大理)、広川昭二(京大理)

1. 研究目的・内容

水素結合による Random Network 構造のため、水の構造・物性は温度及び密度に顕著に依存する。この依存性を、具体的な分子間相互作用を仮定して、統計力学的に系統的に調べる。我々は、すでに、水の二次元模型によるシミュレーションにより、水の熱力学量に及ぼす異常性の本質的部分を示し、さらに、動的構造の研究を進めている。今回は、これに続いて、三次元的並進運動と三次元的回転運動をゆるした簡単な三次元水模型を作り、モンテカルロシミュレーションをまず行った。多くの熱力学量について異常性が詳しく調べられている低圧領域から、実験的にも理論的にも研究が十分には進んでいない高圧領域まで穏当圧力のない領域で、単一の模型に基づいて、水の物性の基本的特徴を理解することを目標とする。

2. 研究方法・計算方法

[模型]

水素結合の異方的特徴の基本的部分と見え、かつ、シミュレーションを行いやすい形の分子間相互作用を次のように設定した。(3-D模型と呼ぶ)それは、3つの部分からなる。

①正四面体的に、4本の水素結合の腕が分子から出ている。(十の腕が2本と、一の腕が2本)。2分子の間に、符号の異なる腕により、水素結合が生じる。適当な分子間距離でのみ、この異方的相互作用が働く。— U_{HB}

②2分子が近づきすぎると、等方的な反発力が働く。具体的には、Lennard-Jonesポテンシャルを使う。— U_{LJ}

③低圧下では、cubic iceが、高圧下では、ice VII, VIIIのように、二つの cubic iceが入れこになったものが実現するように、水素結合しない分子同志の間に短距離の反発力を、おく。— U_{NB}

分子iと分子jの中心を結ぶ位置ベクトルを r_{ij} 、分子iの主軸から測った r_{ij} の方向余弦を、 (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) として、分子i,j間の相互作用を次のように書く。 $R = |r_{ij}|$

$$U_{ij} = U_{LJ} + U_{HB} + U_{NB}$$

$$U_{LJ} = 4E \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\}$$

$$U_{HB} = S_{HB}(R) f_{HB}(i,j) T_{ij}(i) T_{ij}(j)$$

$$U_{NB} = S_{NB}(R) \{ 1 - f_{HB}(i,j) \}$$

$$T_{ij}(i) = \frac{9}{8} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} z_i(ij)(1-z_i(ij)) + (1+z_i(ij)) x_i(ij) y_i(ij) \right\}$$

$$S_{HB}(R) = \begin{cases} A_{HB} \cdot 3^6 \cdot 2^{-4} (R_M - R_m)^6 (R - R_m)^7 (R - R_M)^4 & R_m < R < R_M \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$f_{HB}(ij) = 1 - \frac{1}{16} (1 - 3^{\frac{3}{2}} x_i(ij) y_i(ij) z_i(ij))^2 (1 - 3^{\frac{3}{2}} x_j(ji) y_j(ji) z_j(ji))^2$$

$$S_{NB}(R) = \begin{cases} \epsilon_1 & R \leq R_1 \\ \epsilon_1 + \epsilon_2 S(R, R_1, R_2) & R_1 < R \leq R_2 \\ (\epsilon_1 + \epsilon_2) S(R, R_3, R_4) & R_2 < R \leq R_3 \\ 0 & R_3 < R \end{cases}$$

$$S(R, R_1, R_2) = \frac{(R - R_1)^2 (3R_2 - R_1 - 2R)}{(R_2 - R_1)^3}$$

ここで、関数 $T_{ij}(i)$ は分子 i の腕 j と i の方向を向いているかを表すものである ($-1 \leq T_{ij}(i) \leq 1$)。 $S_{HB}(R)$, $S_{NB}(R)$ は、それぞれ U_{HB} , U_{NB} の距離依存性を表す。 $S(R, R_1, R_2)$ は、Bm Naim Stillinger の Switching Function である。 f_{HB} は方向に関する Switching Function であり、分子 j が分子 i の Hydrogen Bond 方向にあれば "1"、non bonded の方向にあれば "0" の値をとる。

上の式に現われるパラメーターの値としては、今回は以下のものを採用した。

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0.071 \text{ kcal/mol}, \quad \sigma = 2.82 \text{ \AA} \\ A_{HB} &= 6 \text{ kcal/mol} \\ R_m &= 1.90 \text{ \AA}, \quad R_M = 4.40 \text{ \AA} \\ \epsilon_1 &= 0.5 \text{ kcal/mol}, \quad \epsilon_2 = -0.6 \text{ kcal/mol} \\ R_1 &= 2.76 \text{ \AA}, \quad R_2 = 3.50 \text{ \AA}, \quad R_3 = 4.40 \text{ \AA} \end{aligned}$$

図 1 に、 i, j が水素結合した場合の U_{ij} の R 依存性を、図 2 に、回転角依存性を示した。 $R=R_0$ は、最も強い水素結合をもちうる距離を示す。低圧氷及び高圧氷の $T=0\text{K}$ のエネルギーの体積依存性を図 2 に示した。また、 $-\epsilon_0$ を、最低エネルギーとする。

図 1 には、比較のために、Stillinger の ST2 ポテンシャル、Clementi の CI ポテンシャルをも示してある。我々の 3-D 模型では、シミュレーションに要する時間を大幅に短縮するために、 $R > 4.40 \text{ \AA}$ で $U_{ij} = 0$ とした。

【モンテカルロ・シミュレーション】

低密度領域では 216 個の分子系、高密度領域では 432 個の分子系について、周期境界条件を仮定し、MC 計算を行った。液相の領域では、高温の個々の分子が Random Orientation をもった Sample を徐々に冷却して、合計 334 個の (V, T) 面上の点についてエネルギー E 、圧力 P 等を計算した。これらの平均値を求めるためには、最初の 1000 ステップ (1 ステップは 256 MC moves を意味する) を捨て、続く 4000 ステップについて平均をとった。 ($N=216$ の場合、 $N=432$ については 1000 ステップ経過後の 1600 ステップを採用した。)

【最小自乗法による状態方程式の導出】

液相に相当する V - T 領域内で 251 点にわたって求めた E 及び P の値を、次の形の関数形

を仮定して、最小自乗法によって係数を決めた。

$$E = \sum_m \sum_n a_{nm} \left(\frac{0.30 V_0}{V - 0.45 V_0} \right)^n \left(\frac{0.2 \varepsilon_0}{T - 0.034 \varepsilon_0} \right)^m$$

$n=0,1,2,3$
 $m=0,1,2,3$

$$\left(\frac{P}{P_{ideal}} - 1 \right) = \sum_m \sum_n b_{nm} \left(\frac{0.30 V_0}{V - 0.45 V_0} \right)^n \left(\frac{0.2 \varepsilon_0}{T - 0.034 \varepsilon_0} \right)^m$$

$n=0,1,2,3$
 $m=0,1,2,3$

この二つの状態方程式から、熱膨張係数 α 、等温圧縮率 K_T 、定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_P 等の熱力学量を求め、水についての観測値と比較した。

3. 研究成果

① V を 1 分子あたりの体積とし、低密度水の値 V_0 を基準とすることにする。 $T=0\text{K}$ で $V \sim V_0$ に低圧水が、 $V \sim 0.52 V_0$ に高圧水が存在し、低圧水から高圧水へ、 $P=4\text{kbar}$ で転移する。(図3)

② 低圧水は、 $V=V_0$ の条件のもとで、加熱を続けると $T \approx 375\text{K}$ で圧力の低下がおこる。これは、低圧水より密度の高い液相の出現を示す。

③ 高圧水は $V=0.52 V_0$ の条件のもとでは $T \approx 500\text{K}$ で融ける。

④ $0.52 V_0 \leq V \leq 1.0 V_0$ で 高温の Sample ($600\text{K} \sim 1000\text{K}$) を冷却すると、動径分布関数 $g(R)$ (図4)、Binding Energy ($BE_i = \frac{1}{2} \sum_j U_{ij}$) の分布、Bonding Energy (U_{ij}) の分布、Cluster size の分布、水素結合数の分布等 Molecular Distribution Functions から、液体の水の特徴をもった相が得られる。

⑤ 密度一定のもとでの E vs T plot、温度一定のもとでの P vs. V plot 等に液相の限界に対応すると見られる anomaly がある。さらに、 E 及び P のゆらぎが非常に大きい領域も、液相の限界に相当すると考えられる。こうした見方により、図5に示したように、液相の限界を決めた。

⑥ $V (\leq 1.0 V_0)$ 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より、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もつ。(図6)

⑦ 低温低圧領域では、大きな比熱 ($\sim 10R$) を持つ。(図7の傾き + kinetic energy の寄与を記)

⑧ 低温低圧 ($T \sim 275\text{K}$, $P \sim 0.5\text{kbar}$) では、よく発達した Random Network が得られた。

⑨ 状態方程式から求めた熱力学量は、低温低圧領域においてよく知られている異常性を拡大した形で再現している。高温高圧領域 ($T \sim 400\text{K}$, $P \sim 15\text{kbar}$) において、二次元モデルで見られたような形の熱力学量の異常性も、弱いながら認められる。(図8~図11)

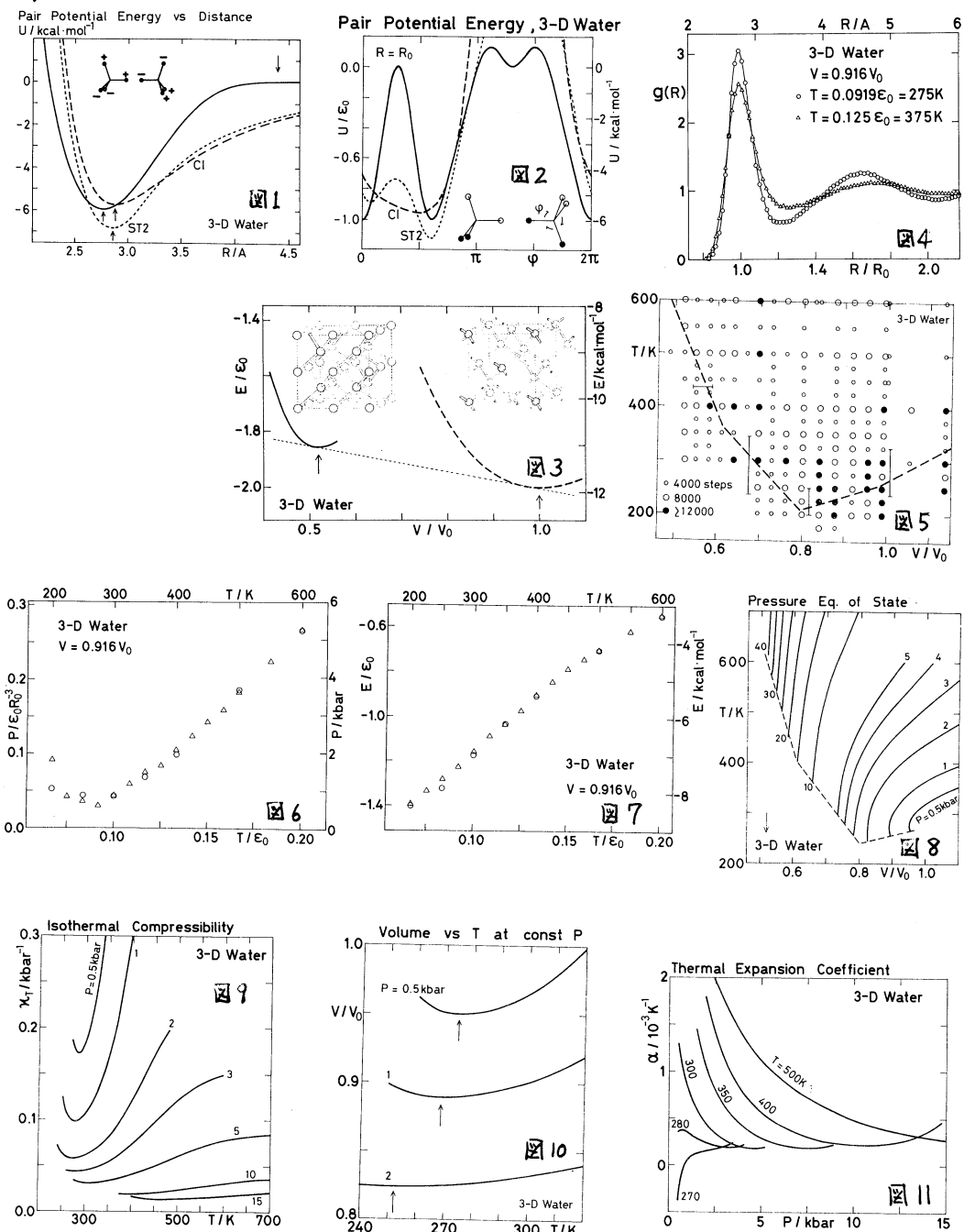
⑩ 以上示したように、3-D Water 模型は、水の物性を広い範囲で、半定量的に再現できる。低温の領域では、温度ごまみを細かくした詳細な計算を行うことにより、水についての観測との詳しい比較が可能になると期待される。また、扱いやすい模型であるので、水の動的性質をこの模型で研究するのが、次の段階である。

この他、電子密度近似により、メタン-希ガス系における異方的分子間相互作用を求め分子と結晶の対称性を満たす直交関数系による展開形として表わした。(岡田)

分子における電子相関エネルギー等を、Green 関数及び多体摂動論に基づくダイアグラム展開法により求め、CI法、変分法によるもの及び実験結果と比較した。(上原)

4. 発表・出版実績予定

・片岡、栗田、能勢、山本 日本化学会春季年会 81年4月東京
 ・栗田、能勢、片岡、山本 分子構造総合討論会 81年10月京都 発表予定
 ・栗田、能勢、片岡、山本, *J. Chem. Phys.* 投稿予定
 ・岡田 分子構造総合討論会 81年10月京都 発表予定



分	CA9 施
実	13.836
許	14.060

H_2 および $H_2^+ + e$ 系における動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Dynamic Processes in the H_2 and the $H_2^+ + e$ Systems

○中村宏樹 (農工大工), 高木秀一 (北里大医)

1. 研究目的・内容

分子の高励起状態、及び分子イオン+電子系に於る低エネルギーでの散乱状態は、理論的な取り扱いも難しく、いまだ明らかでない点が多い。一方、これら高励起状態と散乱状態が関与する反応も多く知られている。例えば、電子衝突による分子の解離、光解離、解離的再結合、ペニンイオン化、各種自動イオン化がある。我々の研究の目的は、断熱近似 (Born Oppenheimer 近似) の基で H_2^+ による電子の弾性散乱を精度よく計算することにより、同時に H_2 の 2 電子励起共鳴状態及び Rydberg 状態の情報を引き出し、これらの知見を基に先に例として挙げた反応の機構を明らかにすることにある。また量子欠損理論の代表される動的過程を扱う理論の開発、検証を目指している。 多チャンネル

2. 研究方法、計算方法

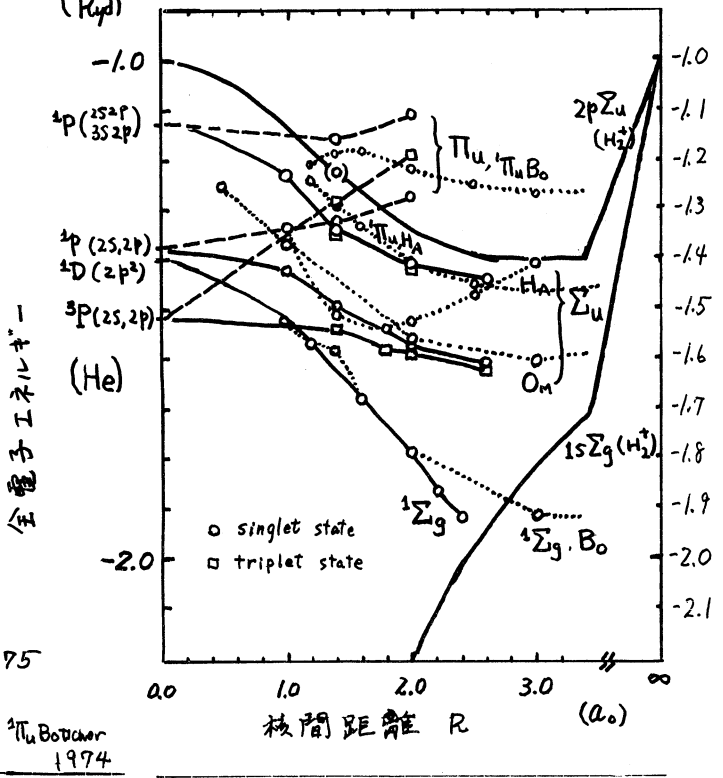
H_2^+ による電子の弾性散乱を精度よく計算する為、Kohn の変分法を楕円座標で定式化して用いた。この計算で特徴的なのは、変分の試行関数として 2 中心クーロン関数を含むものであり H_2^+ から離れた所での電子状態を精度よく記述すること、また近距離についても、60~120 という多くのスレーター型の基底を用いている為、今迄にない高い信頼性の計算ができる点にある。変分計算によって求めた位相のずれが共鳴散乱を示す衝突エネルギー依存性を示しておれば、エネルギー依存性をローレンツ型関数を含む関数を再現することにより、2 電子励起共鳴状態のエネルギー E_r と幅 Γ を決定できる。また衝突エネルギーがゼロの点での位相のずれを外挿により求め量子欠損も算出する。用いたプログラムの主要部分は ① 2 中心クーロン関数の数値解、② ハミルトニアン行列要素の数値積分、③ 連立方程式を解き位相のずれを求める、の 3 つの部分より成る。① の角度部分の計算は市川行和氏 (フラスマ研) 提供のプログラムを用いている。

3. 研究成果

昨年度は特に 2 電子励起共鳴状態を色々な核間距離について調べた。位相のずれの計算を、 $d\sigma$, $p\sigma$, pP 波について行い 2 で述べた方法で励起状態に関するパラメータを得た。図 1 に 2 電子励起状態のエネルギー (核反発を除く) を示す。我々の計算以外の値 (図中点線) は、2 乗可積分な (L_2) 波動関数による取り扱いであり、衝突エネルギーが低い場合信頼性に乏しい。その理由は低エネルギーでは連続状態との結合及び H_2^+ の分極が無視できなくなる点にあるが、こういったことが低エネルギーでの我々の計算値とのずれとなって表われている。 $^2\Pi_u$ 状態は取り扱い方により異なった結果が報告されており興味深い。この共鳴状態はエネルギーが高く、我々の計算では核間距離 $R=2.0 a_0$ で最も低い状態ですら非弾性散乱のチャンネルが開いたエネルギー ($2p\sigma_u(H_2)$ 以上) にある。従って我々の取り扱いでも正しい境界条件を満たしていない。しかし、 $R=1.4 a_0$ での第 1 励起状態は弾性散乱の境界条件を満たしており信頼性の高い値であるが、図 1 を見る限り非弾性散乱のチャンネルが開いている共鳴状態の計算値もこれら信頼性の高い値と適当な相関図を形成し

していることがわかる。 $R=1.4a_0$ で $2p\sigma_u(H_2^+)$ 上の (o) 印は非弾性散乱のチャンネルによるにせの共鳴準位である。図2と3に ${}^1\Sigma_g$ と ${}^1\Sigma_u$ の第1共鳴状態に於る共鳴幅 Γ の値と E_r とともに示す。低エネルギーに於る L2 法の欠陥が、 Γ についてはより顕著にみられる。 ${}^1\Sigma_g$ 状態は解離的再結合や電子衝突による解離で、 ${}^1\Sigma_u$ 状態は光解離で重要な役割を果たすと考えられる。今回得られた知見を基に、これら解離過程を再評価する必要があると考え、現在その作業を進めている。

図1. 2電子励起共鳴状態、エネルギー準位



Ha Hazi ${}^1\Sigma_u$ 1979, ${}^1\Pi_u$ 1975
 Om O'Malley 1969
 B₀ ${}^1\Sigma_g$ Botcher, Docken 1974, ${}^1\Pi_u$ Botcher 1974

図2.

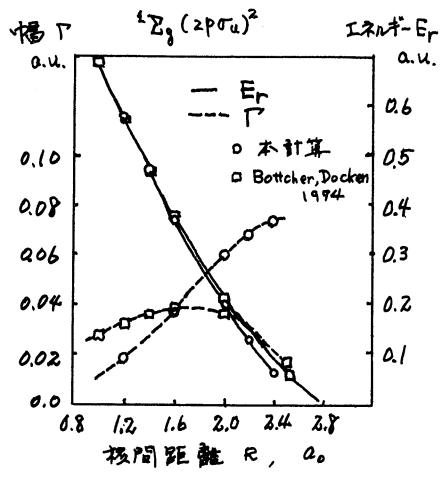
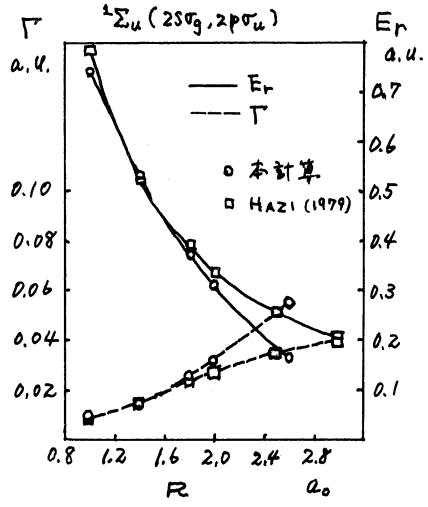


図3.



4. 発表・出版実績または予定

- 高木、中村 J. Chem. Phys. (mag 15) 1981
- 高木、中村 日本物理学会 1980年10月福井, 1981年4月広島
- 高木、中村 ICPEAC 1981年7月 (abstractに投稿済)

分(CBO)施
実 4.18.3
許 23940

蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

Crystal structure analysis of proteins by X-ray

○坂部知平、坂部貴知子、神谷信夫 (名大理)、佐々木教祐 (名大、医療理大)

1. 研究目的・内容

蛋白質結晶は一般に30%以上の水を含む結晶中で、分子配列は低分子化合物結晶に比べて規則性に乏しい。従って二水分子の二重結晶と比べての蛋白質結晶構造解析の研究は分解能 2.5\AA 以内のデータにより行われ、その結果蛋白質構造の模型を得た段階で終止せざるをえない情況がある。しかしながら蛋白質の活性は水溶液中で発現されることから蛋白質と水との相互作用を知ることが機能や物性の研究をする上で必要であり、さらに解析された構造に基づいて蛋白質の物性や分子軌道法を用いて反応機構などを研究する場合に非常に正確な原子座標や分子全体並べの local flexibility についてのパラメータが必要である。二重結晶構造解析の立場から研究するには蛋白質の構造を精密化して結晶中に存在する水分子の位置を決定し、水知した蛋白質構造を得たその flexibility を研究する必要がある。現在我々のプロテイン結晶を用いた蛋白質結晶構造を精密化する手法について研究して、採集は多く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にその目的を達したことを考へておく。そのシンクروتロン放射線X線源として巨大分子結晶の強度データ収集に利用するようになると、二水分子より高角側での反射を観測するにその可能性が高いこと、生理的にも、医学的にも重要な多くの蛋白質についてこの研究が行うべきである。

2. 研究方法・計算方法

昨年、報告書では精密化に分解能 1.2\AA までの強度データを $21,000\gamma$ を用いたと記したが、その後さらに 1.1\AA 分解能までの強度データは 4°C の恒温室に設置された Hilger-Watt 4軸自動回折計により収集し、今回の精密化にはこれを利用した。

精密化の開始時に用いた水分子結晶の構成原子座標はその等方性温度因子が 30\AA^2 以下の場合には異方性温度因子を仮定し、 9×9 のプロックマトリクスを最小自乗法により精密化されたものをその等方性温度因子が 30\AA^2 以上の場合には 4×4 のプロックマトリクスを最小自乗法により精密化されたものである。水分子の座標については今回初めて disorder の存在を仮定し、7-リンド、D-7-リンドを用いてその位置を再決定を行った。精密化には 270×270 のプロックマトリクスを最小自乗法を用いて行った。その方法は蛋白質結晶構造解析への適用ははじめてである。剛体運動の解析には理研の伊藤徹三氏から作られたプログラムを用いて行った。

4. 研究結果

4°C での準高分解能 1.1 Å のデータ 33038 を用いて γ -インズリンの結晶構造の精密化に 9×9 フォックの γ -インズリンの近似最小自乗法を用いて、結果、R 因子は 0.155 に減少し、90 の水素原子 (γ -インズリン分子に結合しているもの) は D-7-1 工団上で確認できることができた。この結果、異方性温度因子を用いた精密化が水素原子の確認には有効であることが証明された。

この結果を分析すると結晶中の構造と溶媒のものは比較が可能になる。

1. B10His の N ϵ 原子には水素原子が結合しているが N δ 原子には結合していないことがわかった。この結果は Tanford と Epstein の溶媒中の観測したものと一致する。
2. 銅錯の末端 γ -グルタミン酸は staggered conformation をとっており、この結果は γ 軸は flipping mode で動いていることを示す。

また、helical region, β -sheet, β -bent などの二次構造における水素結合の geometry を詳しく分析することになり、理論的に予測されたもののほかのものは計算し出したことができた。

γ -インズリン分子の動的な性質は各々の原子の異方性温度因子を用いて調べられた。TL 及び TL δ 法を用いて分析した結果、 γ -インズリンは 6 量体、 γ の単量体、B 鎖の α -ヘリックスに属する translational vibration と libration の解を得ることができた。しかしながら、得られた値が持つ意味については、より正確なものには温度変化の実験を行う必要がある。

本年4月には 270×270 フォックの γ -インズリンの近似最小自乗法による精密化を試みた。これは水の正確な構造と出たため、隣の原子との間の相関性を考慮するために導入された。これから分析を開始するが、次年度の報告書に結果を掲げることができることになる。

5. 発表・出版記録

坂部、坂部、佐々木、日本化学会第42秋季年会講演集(Ⅲ)特別討論会、仙台、1980 (1980)。

坂部、坂部、佐々木 "structure studies on molecules of Biological Interest" 509 (1981), Oxford University Press.

坂部 Lorne Conference on Protein Structure and Function, Melbourne, 1981年2月

分CB2施

実 35.2/4
許 38.760

酵素反応機構 及び 分子間相互作用の分子軌道法的研究

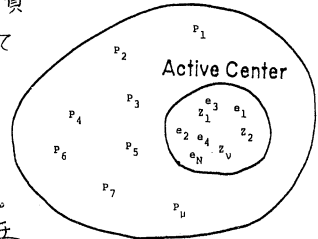
Molecular Orbital Study on Enzymatic Reactions and Intermolecular Interactions

○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

生物の機能にとって非常に大切な高分子として核酸と蛋白質がある。蛋白質の中でも酵素は生体のほとんどの反応に対して触媒作用を管んでいて、酵素の機能の解明は人類にとっての夢と言ってもよい。現在まで非常に多くの酵素が発見され研究されているが、中でもセリンプロテアーゼとカルボキシアブチラジンはX線

Enzyme 四1



Electron (e_1, e_2, \dots, e_N)
Nucleus (Z_1, Z_2, \dots, Z_N)
Point charge (P_1, P_2, \dots, P_M)

X線解析の結果から得られる情報は非常に価値があるが、現在の技術では、酵素反応のどこの安定中間体しか解明できない。そこでX線解析から得られない情報を理論的に与える意味が生まれる。理論的研究の1つとして量子化学的方法があるが、計算機の非常なる進歩という情況と合致して、*ab initio* 法に代表されるその方法は非常に強力なる道具となってきている。54年度の我々の研究ではトリプシン、カルボキシアブチラジンについて酵素の活性位置だけを包含 *ab initio* 計算を実行したが、55年度は活性位置だけでなく酵素全体を包含することを考慮しながら計算を実行した。結果としてセリンプロテアーゼ、カルボキシアブチラジンの酵素反応の解明に非常に価値ある知見が得られた。それらを中心に報告する。

2. 研究方法・計算方法

ab initio 法を酵素反応に応用するとしても、高分子全部を LCAO-MO-SCF 法で解くことは現在不可能である。そこで何らかの工夫をして酵素を解かねばならぬ。下の式で示されるように活性位置はそのまま完全な分子として取り込みそのまわりを静電場として取り込み近似的に使用した。そのモデル図は右上に示されている。次に活性位置のアミノ酸残基をモデル化する。

静電ポテンシャル (点電荷による近似)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^M \frac{P_{\gamma}}{r_{\gamma i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\gamma=1}^M \frac{Z_{\alpha} P_{\gamma}}{R_{\alpha \gamma}} + \sum_{\gamma, \delta} \frac{P_{\gamma} P_{\delta}}{R_{\gamma \delta}}$$

酸残基をモデル化する。セリンプロテアーゼ、カルボキシアブチラジンの酵素反応はプロトン移動が大切なので活性位置のアミノ酸残基をモデル化する時の指標として

- 1-3 項 活性部位の小形分子のハミルトニアン
- 4 項 活性中心部の電子と点電荷間の位置の演算子
- 5 項 活性中心部の核と点電荷間の位置の演算子
- 6 項 点電荷間の位置の演算子

する時の指標としてプロトン親和エネルギーを使用した。その結果ヒスチジンをイミダズル、アスパラギン酸及びグルタミン酸をギ酸、セリンをメタノールにモデル化した。一才、活性位置のまわりに対して蛋白質の主鎖はすべて取り込み、イオン性の側鎖もすべて取り込んだ。蛋白質のヘアード鎖を取り込むことによって蛋白質が持っている誘電率も一部考慮したことになる。もちろんヘリックス効果やβ構造の効果も自動的に取り込んでいる。

計算方法としては *ab initio* LCAO-MO-SCF 法に従い、Program は改良された Gauss 70 の次数を大きくしたものを使用し、計算機は分子科学研究所の M-200 を使用した。

3. 研究成果

トリプシンの活性位置は図1のような構造をしている。実験で最も問題とされているのは His 57 と Asp 102 の間にある水素が酵素反応の過程で His 57 から Asp 102 へ移動するかどうかである。この場合に His 57-Asp 102 間のプロトン移動 (H^{α}) は Ser 195 から His 57 へのプロトン移動 (H^{β}) に強い影響を受ける。即ち酵素反応の進行のためには H^{α} の移動は必須であるので、比較は H^{α} が移動した時に H^{β} はどこに存在することが最も安定かという問題になる。54年度分子研施設利用研究では Ser 195-His 57-Asp 102 系に対して methanol-Imidazole-Formic acid のモデル系を使用して H^{α} と H^{β} の移動のポテンシャルエネルギー地図を書き 図3に示すような結果を得た。計算された3体系において、 H^{β} が His 57 に結合している構造 (B) が最も安定であった。そこで55年度分子研施設利用計算において、酵素反応という高分子反応をより詳しく解明するために上記の3体系のまわりの水素結合しているアミノ酸残基、軌道の重なりからの相互作用がなくしかもイオン性のアミノ酸残基、そして蛋白質の中で極性の性質を示すヘプタド鎖を計算に組み込んだ。図2に示すように、 H^{α} 、 H^{β} のプロトン移動に關係する3体系への水素結合は3つあり、それらはいずれも Asp 102 に關係している。表1はその結果を示しているが、水素結合による A, B, C, D 構造のエネルギー変化を A に対する B, C, D の相対的エネルギーとして表わしている。これら水素結合の影響を図4に水素結合の加減性を仮定して図示した。M(I) は3体系においての A に対する B, C, D の相対的エネルギー、M(II) は水素結合の影響下における A に対する B, C, D 構造の相対的エネルギーである。構造 B は余り影響を受けない、構造 C と D がかなり影響を受けていることがわかる。従って3つの水素結合を考慮しても H^{β} は His 57 に結合している。次にイオン性アミノ酸残基の構造 A, B, C, D に対する影響を計算した。その結果は表2に示されている。構造 B, C, D の A に対する相対的エネルギーはあまり変化しなかった。

Table 1. Influences of the side chain moiety of Ser 214 and the peptide bond moieties of Ala 56 and His 57 on the α and β proton transfer

Position	Energy levels in kcal/mol relative to that at the A position		
	Without including hydrogen bond	With including Ser 214	With including Ala 56 and His 57
B	24.6	25.2 (0.7) ⁺	24.7 (0.1) ⁺
C	22.9	27.8 (4.9)	26.0 (3.1)
D	37.9	43.2 (5.3)	41.2 (3.3)

⁺The difference between the energy levels with and without including the hydrogen bonds.

Table 3. Relative energies in kcal/mol at the B, C and D position relative to that at the A position with including the deformation formamide and the stabilization energies between the Ser-His-Asp system and the deformation formamide

Position	Relative energy	Stabilization energy
A	0	-4.5
B	22.5	-6.6
C	21.6	-5.8
D	34.3	-8.1

Table 2. Energy levels in kcal/mol at the B, C and D position relative to that at the A position with including point charges

Position	Energy level
B	25.6 (0.3) ⁺
C	29.2 (1.5)
D	45.0 (11.8)

⁺The difference between the energy levels with and without including the point charges.

Table 4. The calculated decrease ($\Delta\Delta E$) in kcal/mol of the barrier height of the α proton transfer due to Asp 102 and the energy decomposition analyses.

Stabilization energy between Ser 195 ^{N-} His 57 ^N and Asp 102 ⁻		Stabilization energy between Ser 195 ⁻ His 57 ⁺ and Asp 102 ⁻		Difference ΔE^{T-} ΔE^I
ΔE^I	-32.6	ΔE^T	-45.2	$\Delta\Delta E$ -12.6
Energy decomposition analyses				
ES ^I	-31.1	ES ^T	-42.4	ΔES -11.3
EX ^I	11.7	EX ^T	11.3	ΔEX -0.4
PL ^I	-6.5	PL ^T	-7.0	ΔPL -0.4
CT ^I	-4.5	CT ^T	-4.8	ΔCT -0.4
MIX ^I	-2.1	MIX ^T	-2.2	ΔMIX -0.1

同様に蛋白質のペプチド鎖の影響を考慮しても結果は変わらなかった。今までの所、基質の部分の考慮をしなかったが、ミハリス状態の基質を計算に入れると表3のようになり、やはり構造BとDは入れかわりない。水素結合、まわりのイオン性アミノ酸残基、ミハリス基質の影響を考慮しても構造Bは構造Dに約21kcal/mol安定である。基質の分解の過程を計算に含めたとしても21kcal/molの差は逆転しないと考えられる。

以上のことより我々の計算結果はトリプトシンの酵素反応においてあらゆる生化学の教科書に書いている電荷リレーシステムを指示しない。

Asp102がHis57からプロトンを受け入れることとは、それではどのような役割を演ずるのであろう？図5の(一)はSer195からHis57へのH⁺移動のpotential energy変化を示す。一対(一)はAsp102なしのSer195-His57の2体系においてのH⁺移動のpotential energy変化を示す。両方の曲線にははさまれた部分がAsp102による影響である。この部分のエネルギーがどのようなものが解明できればAsp102の役割がはつきりする。このためエネルギー分割法を利用した。表4はその結果を示している。Asp102による影響 $\Delta E = -12.6 \text{ kcal/mol}$ をエネルギー分割すると、ほとんど ΔES によることが判明する。よってAsp102は静電的幾何構によってSer195からHis57へのプロトン移動を下降させることが示された。

以上、トリプトシンの反応機構に関する論文は量子化学的手法で生物化学に attack しているので J. Mol. Biol. (分子生物学では確感ある雑誌) に投稿し受理された。

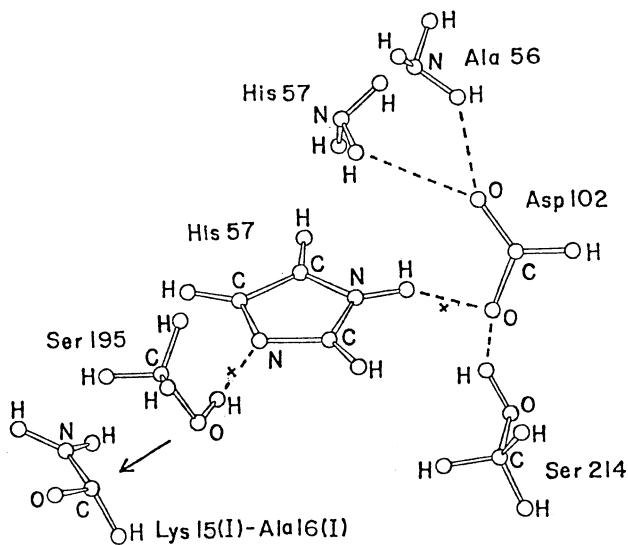


図2.

Calculated structure consisting of the side chain models of Ser 195, His 57, Asp 102 and Ser 214, the peptide nitrogen group/models of Ala 56 and His 57, and the peptide linkage model of Lys 15(I)-Ala 16(I). The sign of cross shows the position into which the proton moves

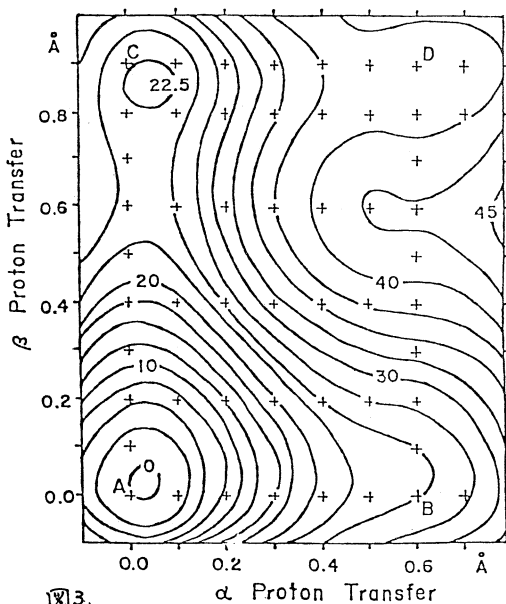


図3.

Potential energy surface of α and β proton transfer.

- A: Ser 195ⁿ-His 57ⁿ-Asp 102⁻
- B: Ser 195⁻-His 57⁺-Asp 102⁻
- C: Ser 195ⁿ-His 57⁻-Asp 102ⁿ
- D: Ser 195⁻-His 57ⁿ-Asp 102ⁿ

カルボキシプロパゲンビについても同様の方法で計算し成功した。論文は Chem. Phys. Lett. に受理された。

4. 発表・出版実績または予定

梅山, 中川, 野本	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 2874 (1980).
中川, 梅山, 北浦, 諸熊	Chem. Pharm. Bull., <u>29</u> , 1 (1981).
梅山, 工藤, 中川	Chem. Pharm. Bull., <u>29</u> , 287 (1981).
梅山, 工藤	Chem. Pharm. Bull., <u>29</u> , 554 (1981).
梅山, 中川, 工藤	J. Mol. Biol., in press
中川, 梅山	Chem. Phys. Lett., in press
中川, 梅山	J. Theoret. Biol., 投稿中
梅山, 中川	Chem. Pharm. Bull., <u>29</u> , 918 (1981).
梅山, 中川, 野本, 森口	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 745 (1980).
梅山, 野本	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 2279 (1980).
梅山	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 1317 (1980).
中川, 梅山, 工藤	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 1342 (1980).
梅山	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 1633 (1980).
梅山	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 1740 (1980).
梅山, 中川	Chem. Pharm. Bull., <u>28</u> , 2292 (1980).

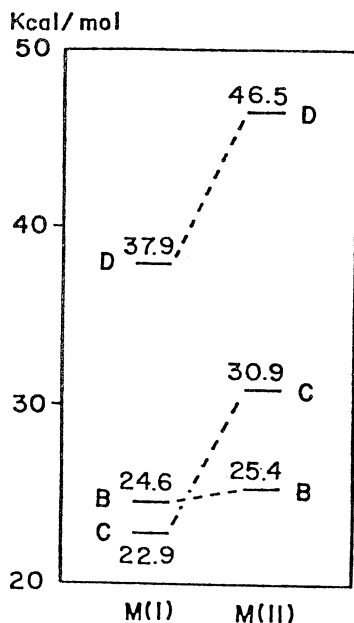


図4.

Energy levels in kcal/mol at the B, C and D position relative to that at the A position.

M(I): the Ser 195-His 57-Asp 102 system.

M(II): the Ser 195-His 57-Asp 102 system with including three hydrogen bonds around Asp 102.

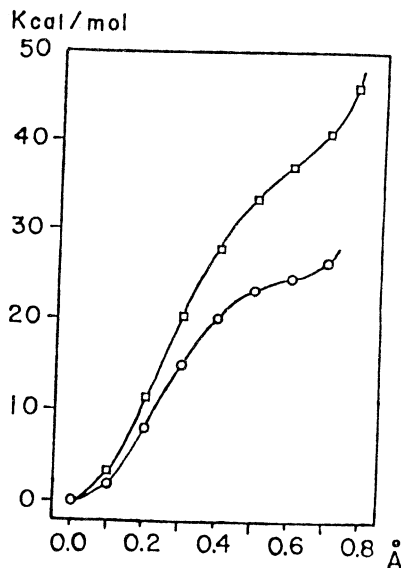


図5.

Potential energy curves of the a proton transfer with or without including Asp 102.

Circle: the Ser 195-His 57-Asp 102 system.

Rectangular: the Ser 195-His 57 system.

分CB3施
実 33.836
許 50.220

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

Study on the Relation between the Electronic Structures and the Conformations of Biopolymers

○今村詮 (滋賀医大), 幸田光恵 (滋賀医大)

1. 研究目的・内容

生体高分子の電子状態とコンホメーションとの関連を調べる研究は、その生体機能の発現と関連して非常に重要である。特に近年、核酸の構造と発癌性との関連が注目されてあり、高分子の電子状態の重要性が認識されてきた。しかし核酸あるいはポリヌクレオチドの電子状態の計算は、その分子が大きいだけに、オメガマーかあるいは核酸塩基の部分のみととりあげて計算された例が散見されるのみである。そこでわれわれは主鎖を取り入れた核酸あるいはポリヌクレオチドのコンホメーションの計算とあわせてのプログラムを開発しつつ、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を行なう。

2. 研究方法・計算方法

現在、主として、生体高分子を対象とする、軌道を含めたCNDO/2法によるプログラムを作成している段階であるが、このプログラムが完成次第、以下の分子について取り扱えるべく予定である。

- 1) 核酸塩基の集合の電子状態の計算
- 2) 核酸主鎖の電子状態の計算
- 3) 塩基対と主鎖の電子状態の計算 (双方を含む)

計算は主として、CNDO/2法によるが、チェックの意味から、非経験的分子軌道法も随時利用する。

3. 研究成果・発表・出版実績等には予定

大作, 重見, 今村, 村田 日本化学会第41春季年会, 55年4月

今村, 幸田, 加藤 日本化学会第41春季年会, 55年4月

今村, 立花, 大作 分子構造総合討論会, 55年10月

幸田, 立花, 今村 分子構造総合討論会, 55年10月

立花, 今村 分子構造総合討論会, 55年10月

篠原, 今村 日本生物物理学会第18回年会, 55年10月

今村 第39回日本癌学会総会, 55年11月

大作, 河村, 今村, 村田 日本化学会 中国四国・九州支部合同大会, 55年10月

大作, 佐々木, 今村, 村田 日本化学会 中国四国・九州支部合同大会, 55年10月

今村 日本薬学会第100年会 シンポジウム, 55年4月

分CCO施
 実 42,703
 許 57,000

化学反応の動的過程に関する理論的研究

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

福井謙一, 山辺昭雄, 藤本博, 赤木和夫, 山下晃一, 坂憲次, 寺前裕文 (京大工)

1. 研究目的・内容

本研究グループは, ab initio 分子軌道法を用いて, 化学反応の動的過程に関する理論的研究を目的としている。具体的テーマとして, 以下のものを取り上げた。

極限的反応座標の概念を用いて, 化学反応動力学の微視的検討を目的とした, (1) 化学反応の動力学に関するIRCアプローチ, 又, 化学相互作用の局所的な特徴を表現する軌道を求める手法として, (2) 混成分子軌道による化学相互作用の記述, さらに, 最近興味を持たれている分子種に関して, それらの電子状態と反応性の関連を明らかにする目的で, (3) クラウンエーテルへのカチオン遷移性 (4) 窒素錯体の還元機構 (5) 官能基化合物の反応性とポテンシャル関, 等によって研究を進めた。

2. 研究方法・計算手法

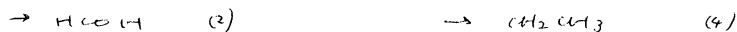
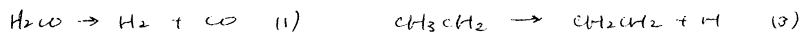
分子軌道 及び ポテンシャル関の計算には, Gaussian 70, Gaussian 76 プログラムを用い, 分子軌道の最適化・IRCの追跡に要するエネルギー勾配の計算には, HONDO 及び Gaussian 70 (IMSPAK) を用いた。

3. 研究成果

(1) 化学反応の動力学に関するIRCアプローチ

イ. IRCの平衡気圧係における動的挙動 (1) 2) 3)

赤外領域へのレーザーを用いられるようにになり, 気相系における振動モードの遷移励起による化学反応の制御が可能となりつつある。そこで, 極限的反応座標 (ERC) を用いて反応に好都合な振動モードの理論的解析, 又, 反応に伴う各振動モード間の結合等に関して検討を行った。モデル系として, 異性化・分子内裂の2種の反応系であるホルムアルデヒド, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を取り上げた。



それぞれ反応の遷移状態から出発したIRCは, 平衡気圧係 (気相系) において, ホルムアルデヒドの場合, (1), (2) を CH_2 基の変角振動モードに収束した。又, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の場合, (3), (4) はそれぞれ C-C 伸縮振動モード, CH_3 基の横ゆれモードに近かった。

ロ. 以下振動励起の機構と反応動力学 (4) 5)

IRCとそこから出発した振動座標をいう概念を用いて, 新しい化学レーザーの研究との関連において, $\text{C}_2\text{H}_2\text{FOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{CO} + \text{HF}$ をモデル反応として, 以下振動励起の機構と反応動力学の微視的検討を行った。

(2) 混成分子軌道による化学相互作用の記述⁶⁾

化学相互作用においては、電子対の組み換えが、試薬と反応物質の間の限られた領域でおこり、残りの部分は反応過程を通じてほとんど変化しない。それにもかかわらず、反応の選択性を構成原子全体に非局在化した分子軌道を用いて説明しようとする試みが広く行われている。上に述べた化学反応の本性を考えれば、非局在化した軌道よりも、ある種の局在化軌道を用いた方が相互作用を明確に表現できると思われる。以下に化学相互作用系を構成する二つの分子系の分子軌道に、ある種の変換をほどこすことによって、化学相互作用を記述する目的に適した局在化混成分子軌道が得られることを示す。

いま、相互作用する二つの分子の一方の分子軌道を ϕ_i ($i=1, 2, \dots, s$)、他方の分子軌道を ψ_k ($k=1, 2, \dots, t$) とする。この分子軌道を用いて両者の軌道間の相互作用を表わす行列 P を定義すれば、その積 P^+P はエルミト行列である。これは、ユニタリ一行列 U によって容易に直交化され、固有値 Π を与える。

$$P^+P U = U \Pi$$

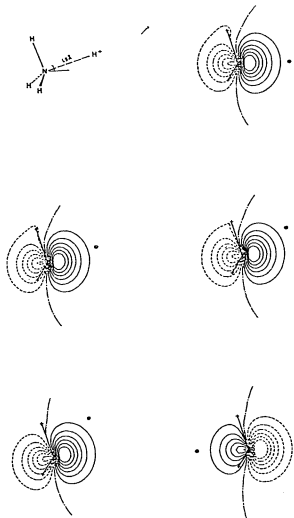
いま、 $s \leq t$ と仮定し、固有値 Π_i が $i=1, 2, \dots, s$ について 0 でないとするれば、次式で示される一組の変換によって、二つの分子のそれぞれについて新しい軌道を求めることができる。

$$\phi'_i = \Pi_i^{-1/2} \sum_{k=1}^t \sum_{j=1}^s P_{j,k} U_{k,i} \phi_j \quad (i=1, 2, \dots, s)$$

$$\psi'_k = \sum_{i=1}^s U_{i,k} \psi_i \quad (k=1, 2, \dots, t)$$

この変換は、行列要素 $P_{j,k}$ が一般に ϕ_j と ψ_k の重なり積分 $S_{j,k}$ に比例しないために、自己無撞着になるまでくり返す必要があるが、これが完了すれば、正準軌道を用いた場合に $s \times t$ 個の軌道の組によって記述された相互作用が、 s 組の軌道対 ϕ'_i と ψ'_k ($i=1, 2, \dots, s$) によって表現できることになる。たとえば、相互作用している二つの分子の一方が、ただ一

個の軌道しか持たない場合には、他の一方の分子の軌道の数に関係なく、ただ一對の軌道の組によって相互作用が記述できることになる。図に、アンモニアにプロトンが接近したときに、相互作用にあずかるアンモニアの孤立電子対軌道を示す。プロトンの位置が変わっても、軌道の変形は少なく、もっとも有利な接近の方向が、上述の方法によって求められる軌道の広がりより判定できることがわかる。本方法は、化学反応をはじめ、さまざまな相互作用に対して、簡便に利用でき、複雑な相互作用を数個の混成分子軌道に集約することによって、反応の領域などについて明快な概念が得られる点にその特徴がある。



(3) Crown ether のカチオン選択性に関する研究 7)

crown ether のカチオン選択性は、主に crown ether の持つ空孔の大きさ、カチオン
の大きさとの関係で決まり、また、それらの間の相互作用は主に、エーテルの持つ酸素の
孤立電子対軌道とカチオンとの静電的相互作用が大きい寄与を占めていると考えられてき
た。しかしながら、この様な簡単な説明では、このエーテル類の持つ特異的な性質を十分説
明できない。本研究では、12-crown-4 及びそのカチオン (H^+ 及び Li^+) 錯体の MO 計算を
行いこの 2 つの性質について検討した。

crown ether と +1 価のカチオンとの静電的相互作
用の評価のため、12-crown-4 の静電ポテンシヤル
の計算を行った。12-crown-4 の中のこのポテンシ
ヤルは、図 1-1 に示す様に、中心より 1.2 Å 以内で
約 -45 Kcal/mol ほぼ一定である。カチオンとの
錯体形成に伴う安定化エネルギーは、 H^+ 及び Li^+
に対してそれぞれ 175.4, 198.6 Kcal/mol と計算
された。これらの値は、先に静電ポテンシヤルか
ら評価された値に比べてかなり大きい。従って、静
電相互作用のみが錯体形成に寄与しているとは考
えられない。

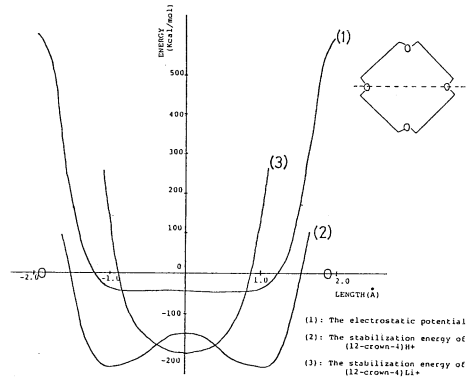


図 1. 安定化エネルギーと静電ポテンシヤルの 24 断面との変化

このことについて検討するため、北浦一護 他らの方法により安定化エネルギーを
各種の相互作用エネルギー、静電 (ES) 及び電荷移動 (CT) 相互作用等に分割した。ES は
 H^+ 及び Li^+ 錯体をそれぞれ 49.4 及び 50.1 Kcal/mol と計算され、静電ポテンシヤルから評
価された値に近い。CT 相互作用に基づくものはそれぞれ 106.2, 126.5 Kcal/mol と計算され
ES のそれに比べて大きい。従って ES 相互作用のみならず CT 相互作用も錯体形成に重要
な寄与をしていることがわかる。12-crown-4 の中の静電ポテンシヤルは、中心より 1.2 Å の
範囲内では一定であった。しかしながら、0-0 軸にそってカチオンを動かした所、図 1 に
示す様に Li^+ とは中心で、 H^+ とは酸素原子に近い位置で最安定であった。この結果は、 H^+
と Li^+ の様に 12-crown-4 の空孔に比べてイオン半径の小さいカチオンを取り込む場合、空孔
とイオンサイズの適合性はカチオン選択性にあまり影響しないことを示している。クラ
ウンカチオン間の相互作用は、静電的なものだけでなく、CT 相互作用が大きい寄与を占
める、大きさの条件だけが選択性を支配するわけではない。Crown ether の持つ特異的な性
質については、後で先に指摘した様に、溶媒の効果を含めて検討する必要がある。

(4) 窒素錯体の還元機構に関する研究 8) 9) 10)

Mo 及び W の窒素錯体の窒素分子配位子へのプロトン付加した錯体が、還元反応中間体とし
て注目されている。本研究では、それらのモデル錯体として、 $Cr(Ph_3)_2N_2Hx$ ($x=0 \sim 3$) の MO
計算を行った。その結果、窒素錯体への付加するプロトンに、Cr 原子の d 軌道電子を容易に
与えることのできる軌道を持ち、2 あり、これらより大きな電荷移動がプロトンへ生ずること
がわかる。更に、プロトン化エネルギー (300~350 Kcal/mol) は Co 窒素錯体に対して得られ
た値に比べて大きく、従って、プロトン化に伴う安定化エネルギーの大きさが配位窒素分
子の還元を有利に進行させる原因と考えられる。これは、電荷移動相互作用だけでなく、
静電、分極相互作用も安定化に寄与する存在である。また、3 つ目のプロトン付加位置が
生成物 (NH_3 と N_2H_4) の比に関与していることも理解された。

(5) 含窒素化合物の反応性とポテンシャル面

1. CH_3N_2 の崩壊反応のポテンシャル面. 11)

CH_3N_2 の崩壊反応における活性化エネルギー, 生成エネルギーを非経験的分子軌道法を用いて求め, 等電子系 CH_3CO の崩壊反応との比較を行った。

2. ビニルアジドの崩壊機構 12)

ビニルアジドの脱窒素反応の機構を, 協奏的・二段階過程の2つの立場から考察し, それらのポテンシャル面を求めた。

3. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}$ の水素転移反応と絡繰効果 13)

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}$ の水素転移反応における水素の運動をIR Cを用いて追跡し, 遷移状態近傍における絡繰 (H_2O) との相互作用を論じた。

4. 発表・出版実績予定

- 1) 山下, 山田, 福井 分子構造総合討論会, 55年10月福岡
- 2) 山下, 山田, 福井 Chem. Phys. Lett. 投稿予定
- 3) 山下, 山田, 福井 Theoret. Chim. Acta 投稿予定
- 4) 山下, 山田, 福井 日本化学会春季年会, 56年4月東京
- 5) 山下, 山田, 福井 投稿準備中
- 6) 藤本, 石賀, 福井 J. Am. Chem. Soc. 投稿中
- 7) 山田, 塚, 山田, 福井 Tetrahedron 投稿予定
- 8) 塚, 山田, 山田, 福井 分子構造総合討論会, 55年10月福岡
- 9) 山田, 塚, 福井 Inorg. Chem. 投稿予定
- 10) 山田, 塚, 福井 Inorg. Chem. 投稿予定
- 11) 山下, 上ノ山, 山田, 福井 Chem. Phys. Lett. 投稿中
- 12) 山田, 塚, 上ノ山, 福井 Tetrahedron 投稿予定
- 13) 山下, 上ノ山, 山田, 福井 投稿準備中

1/分 CC2 施

実 34.232
許 53.580

基底状態と励起状態の電子相関

Electron Correlations in Ground and Excited States

○中辻 博(京大工), 太田勝久(京大工), 鎌田克哉(京大工), 牛尾二節(京大工),
早川俊昭(京大工), 川村 尚(京大工), 林田 茂(京大工)

1. 研究目的・内容

本課題では、次のような研究テーマを中心として、その計算を行った。

(a). 波動関数のクラスター展開法による基底状態と種々の励起状態における電子相関の研究：この研究の目的は波動関数のクラスター展開法を内殻や閉殻の基底状態のみならず、励起状態・イオン化状態・アニオン状態にも応用し、電子相関を研究するとともに、この理論の有用性を示すことにある。この理論は SAC 法, SAC-CI 法としてすでに報告してきたところである。(Nakatsuji, Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2053, 4279 (1978), Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 51, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979).) First version のプログラムによる計算例は、上記の CPL の論文・昨年の報告書に記した。今回はこれをさらにレベルアップし、イオンやアニオンも対象として含めた。^{1,3} ここでは、この 2nd version のプログラムによるホルムアルデヒドの種々の状態に対する計算結果を中心に報告する。

(b). SCF 理論における Force : Force という量は実際的にも概念的にもたいへん有用な量である。とくに Hellmann-Feynman 定理を満たす波動関数によれば、この有用性は数値的な面にとどまらず、ポテンシャルの 1 次微分と 2 次微分が関係する諸現象の系統的な理解など、得るところが大きい。このアプローチに沿って最近重要な発展がえられ、^{4,5} その有用性を確かめるために、いくつかのテスト計算を行った。

以下では、上記のテーマの懐に方法・成果について述べ、出版実績はまとめて記す。なお本課題では、電場下の分子の構造に関する研究も行い、興味ある結果がえられたが、⁷ 紙面の都合で省略する。

2a. 研究方法と計算方法

SAC 法と SAC-CI 法の理論とアルゴリズムは別にまとめたので、ここでは省略する。計算的には SAC 法の ground state は HF に全 2 の 1-2 電子励起をふくみ、4 電子励起は、2-2 の pair collision の形に立って計算している。また、SAC-CI 法による励起状態は、全 2 の 1-2 電子励起をふくみ、さらに重要な 3 電子励起は基底状態の電子相関を reference として計算している。そのため、精度の高い結果が比較的容易に得られることになる。ここではホルムアルデヒドの基底状態と励起状態、イオン化状態とアニオン状態に応用した。用いた基底は valence basis として Huzinaga-Dunning の [3s2p/2s] set, および Rydberg basis として C と O に 3s, 3p の diffuse basis を加えた。

3a. 研究成果

基底状態の SAC 計算により、電子相関エネルギーは -0.220293 au と計算され、(1+2) CI の -0.206097 au に比して、さらに約 1 割のエネルギーの低下が見られた。SAC-CI 法

によつて得られた vertical excitation energy とその振動子強度の結果は Table I と II にまとめられている。これらは、価電子励起と Rydberg 励起をふくんでいるが、現在の結果はいずれについても、実験値との一致は良好である。このうち、とくに、 $1(\pi \rightarrow \pi^*)$ 励起については、valence 性と Rydberg 性について議論がある。我々の結果では、valence basis のみによる計算によつて、 $\Delta E = 10.9$ eV が得られ、Table I の Rydberg basis を含む結果と殆んど同じであった。しかしながら、2次元メントの値は、2つの基底を幾分異なり、Rydberg 性の存在も見られた。Van Veen 等 (Chem. Phys. 16, 337, '76) によつて測定された 8.50 eV の吸収は、 $3(5a_1(\sigma) \rightarrow \pi^*)$ と考えられる。

Table III に、SAC-CI 法によつて得られたイオン化ポテンシャルの値を示した。 $5a_1$ と $1b_2$ の帰属には実験的にも一時的混乱が見られたが、我々の結果は、現在は確立されていゝ帰属と一致している。Koopmans と 4SCF の値は一般に悪いが、とくに後者は常に小さすぎる。このことは、イオン化状態における電子相関は、基底

Table I. Vertical excitation energy of formaldehyde for valence and Rydberg excitations (eV).

State	Orbital picture	SAC-CI ^a		Exptl. ^b	YM ^c EOM	LD ^c CI	HG ^c GVB-CI
		V	NV				
$3A_2$	$n+\pi^*$	3.67	3.70	3.5, 3.3~3.6	3.46	3.70	3.68
$1A_2$		4.13	4.16	4.1, 4.2	4.04	4.07	4.09
$3A_1$	$\pi+\pi^*$	6.08	6.10	6.0, 5.6~6.2	5.29	6.21	5.95
$1A_1$		10.80	10.83	10.7	10.10	11.05	10.77
$3B_2$	$n+3s$	6.84	6.92	7.09, 6.7~7.0	---	6.94	7.08
$1B_2$		6.99	7.07	7.091, 7.13	7.28	7.10	7.16
$3B_2$	$n+3p_z$	7.76	7.83	7.92			7.99
$1B_2$		7.91	7.99	7.97, 8.00			8.08
$3A_1$	$n+3p_y$	7.85	7.92	8.11	---	7.81	8.05
$1A_1$		7.92	8.00	8.14	8.15	7.86	8.09
$3A_2$	$n+3p_x$	8.14	8.22				8.31
$1A_2$		8.13	8.20				8.32
$3B_1$	$5a_1(\sigma)+\pi^*$	8.49	8.52	8.50 ^d			
$1B_1$		9.46	9.49	9.0	9.19	9.30	
$3A_2$	$1b_2(\sigma)+\pi^*$	10.78	10.80				
$1A_2$		11.17	11.19				
$3B_1$	$\pi+3s$	11.03	11.06			11.27	10.68
$1B_1$		11.13	11.16	10.7	11.2	11.29	10.73
$3B_1$	$\pi+3p_z$	11.94	11.98				11.57
$1B_1$		12.12	12.16	11.6~11.9	12.2		11.66

a Calculated with valence & Rydberg basis. Excitation energies are relative to the ground state energy -114.051227 au.

c YM : Yeager-McKoy, reference 18.
LD : Langhoff-Davidson, reference 20.
HG : Harding-Goddard, reference 22.

Table II. Oscillator strength for singlet excitations of formaldehyde (au)^{a, b}

State	Orbital picture	SAC-CI-V	SAC-CI-NV	Exptl. ^d	YM ^d EOM	LD ^d CI	HG ^d GVB-CI
$1A_1$	$\pi + \pi^*$	0.184(0.232) ^c	0.167(0.212) ^c		0.10	0.222	0.255
$1B_2$	$n + 3s$	0.0200	0.0203	0.028	0.02	0.034	0.006
$1B_2$	$n + 3p_z$	0.0287	0.0294	0.032			0.038
$1A_1$	$n + 3p_y$	0.0402	0.0417	0.017	0.05	0.0003	0.015
$1B_1$	$5a_1(\sigma)+\pi^*$	0.0048	0.0048		0.002	0.0014	
$1A_1$	$n + 3d_{yz}$	0.0192	0.0186	0.015			0.0005
$1B_1$	$\pi + 3s$	0.0416	0.0423			0.00057	0.026
$1B_1$	$\pi + 3p_z$	0.0327	0.0336				0.026

a The transition to the state of A_2 symmetry is forbidden.

b Results obtained with valence & Rydberg basis.

c Values in parentheses were obtained with valence only basis.

d YM : Yeager-McKoy, reference 18. LD : Langhoff-Davidson, reference 20. HG : Harding-Goddard, reference 22.

Table III. Ionization potential of formaldehyde (eV)^a.

State	Orbital picture	Koopmans	Δ SCF	SAC-CI-V ^b	SAC-CI-NV ^b	Exptl.
² B ₂	n + ∞	12.12	9.67 ^c	10.48	10.56	10.88 ^d , 10.9 ^e
² B ₁	π + ∞	14.67	12.66	14.66	14.70	14.38 ^d , 14.5 ^e
² A ₁	5a ₁ + ∞	17.56		15.75	15.83	15.85 ^d , 16.2 ^e
² B ₂	1b ₂ + ∞	19.23		17.59	17.64	16.25 ^d , 17.0 ^e
² A ₁	4a ₁ + ∞	23.65		21.77	21.81	21.15 ± 0.15 ^f

a Results obtained with valence & Rydberg basis.

b Relative to the neutral ground state energy -114.051227 au.

2b. 研究方法と計算方法

Hellmann-Feynman Force という量は、概念的に有用な量ではあるが、従来の LCAO-SCF 波動関数では、ほとんど Hellmann-Feynman 定理が成立しなかった。本研究では「LCAOの基底に、その基底の微分形が含まれているならば、一般の SCF 波動関数で、H-F 定理が成立する」という定理を発見し、この定理のオー近似として、従来の基底の組に、その一次微分形を加えることを試みた。この方法によれば、良い近似で H-F 定理が成立するばかりでなく、基底の改良に従って、波動関数が改良され、それから得られる property も良くなることが期待できる。実際の計算には、元になる基底 (parent) として STO-NG, N-31G, [3S2P/2S] CGTO など一般に使われているものを用い、その一次微分形を加えた基底の組 (family) について、H-F force と energy gradient を計算し、その

表4 H-F force, AO error, energy gradient and SCF energy of CO (parent: [3S2P] R_{CO}=1.632 a.u.)

	parent	family	family with bond f'n
C AO error			
s1	0.4943	0.0062	-0.0040
s2	-0.0932	0.0052	-0.0005
s3	0.0012	0.0002	0.0002
p1π	0.2574	0.0104	-0.0065
p2π	-0.0001	0.0002	0.0001
p1σ	0.3816	0.0117	0.0094
p2σ	0.0023	0.0003	0.0006
total error	1.3007	0.0446	-0.0074
H-F force	-3.1998	-1.7094	-1.7007
energy gradient	-1.8990	-1.6648	-1.7080
O AO error			
s1	-0.7986	-0.0079	0.0020
s2	0.0167	0.0	0.0053
s3	-0.0096	-0.0008	-0.0029
p1π	-0.6379	-0.0102	0.0030
p2π	-0.0005	-0.0014	-0.0007
p1σ	-0.7835	-0.0248	-0.0181
p2σ	-0.0036	-0.0002	-0.0001
bond f'n s	—	—	0.0
pπ	—	—	-0.0026
pσ	—	—	-0.0002
total error	-2.8553	-0.0565	-0.0144
H-F force	4.7543	1.7213	1.7224
energy gradient	1.8990	1.6648	1.7080
SCF energy	-112.3278	-112.4480	-112.4703

状態のそれより小さいことを思いあわせれば理解できるところである。

最後にアニオン状態の SAC-CI の結果は、-0.7 ~ -1.2 eV の電予親和力をあたえたが、これは実験による -0.66 ~ -1.24 eV のピークに対応するものと思われる。

値を比較した。使用プログラムは、POLYATOM を gradient 計算ができるように改造した POLYGRAD^o, および HONDOG^o に若干の改造を加えたものであった。

3b. 研究成果

本研究のアプローチによればテスト計算を行なった全てにおいて良い近似で H-F 定理が成立した。表4には、Huzinaga-Dunning の [3S2P] set を parent として用いた CO 分子の closed shell HF 法による結果を示す。H-F force と energy gradient の差 (error term) を各 AO の寄与に分解した AO error がそれぞれ大幅に減少し、H-F force と energy gradient がほぼ一致するようになった。

また、通常の *polarization function* と同程度の *energy* の改良も見られた。このことは核間距離を変えた広い範囲で成立し、*force* の *curve* から得た平衡核間距離や力の定数も良い対応を示している。(表5) 同様のことは MC-SCF 法や *open-shell* RHF 法でも確かめられた。(出版(5)) また、3原子分子である H_2O や HNO 分子に対して、本方法を応用した

表2 平衡核間距離と力の定数(CO[3s2p]set)

(実験値: $R_{CO} = 2.132 \text{ \AA}$, 力の定数 = 19.01 mdy/\AA)

basis set	property	energy gradient	H-F force for C	H-F force on O
parent	bond length	2.151	—	—
	force const.	>0.67	—	—
family	bond length	2.105	2.125	2.130
	force const.	21.99	20.93	20.56
family with bond fn	bond length	2.095	2.088	2.096
	force const.	23.62	24.04	23.49

ところ、伸縮に対する *force* の「け」なく、変角に対しても H-F *force* と *energy gradient* が一致することを確認された。図1には、 HNO 分子の O に働く *force* の変角成分を示す。*family* に対しては、両者はよい一致を示し、通常使われる *parent* での *energy gradient* よりも良い値が得られることがわかる。

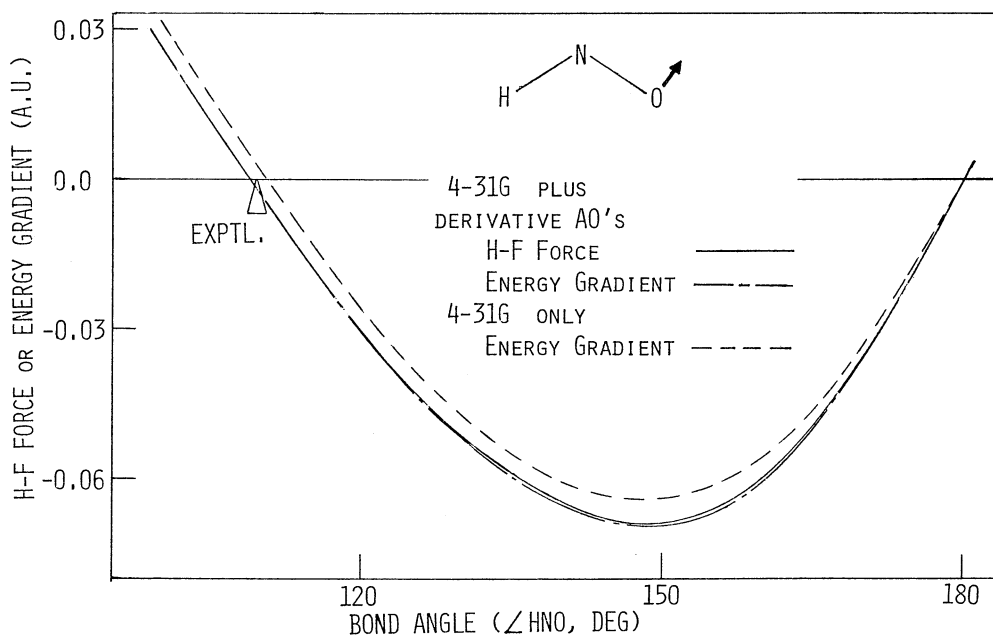


図1. HNO 分子の O に働く力の变角成分と結合角 (parent: 4-31G)

4. 発表・出版実績

- (1) 中辻・平尾, *Int. J. Quantum Chem.* in press; 分子構造総合討論会 '80年10月福岡
- (2) 平尾・中辻, *Chem. Phys. Lett.* 79, 292 (1981); 分子構造総合討論会 '80年10月福岡
- (3) 中辻・大庄・平尾・米澤, 投稿予定
- (4) 中辻・諫田・米澤, *Chem. Phys. Lett.*, 75, 340 (1980); 分子構造総合討論会 '80年10月福岡
- (5) 中辻・早川・波田, *Chem. Phys. Lett.* in press.
- (6) 中辻・諫田・米澤, 投稿予定; 分子構造総合討論会 '80年10月福岡
- (7) 中辻・早川・米澤, *J. Am. Chem. Soc.*, in press; 分子構造総合討論会 '80年10月福岡

非電解質水溶液の計算機実験

分CD0施
実 15.532
許 26.980

Computer Experiments on Aqueous Solutions of Nonelectrolytes

○中西浩一郎(京大工), 岡崎進(京大工), 沖野不二雄(京大工), 田中秀樹(京大工)

1. 研究目的・内容

われわれは計算機実験の手法を用い、実験室的には得られない微視的な情報を直接計算することにより、水溶液中の疎水性水和および疎水性相互作用の現象を解明しようとする。これまで無極性水溶液(CH₄ ~ n-C₅H₁₂に相当するLennard-Jones粒子)に対するモンテ・カルロ計算を行ない、疎水性水和の溶質径依存性¹⁾および温度依存性²⁾を検討した。しかし乍ら、アミノ酸、核酸塩基並びに生体高分子関連分子は疎水性基と共に親水性基を併せ持つており、このようなbifunctionalな溶質に対する水和構造を明確にするに期待されている。今年度は、このような溶質としてまずメタノールを選り、無限希釈水溶液のモンテ・カルロ計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

a) 分子対ポテンシアル モンテ・カルロ計算に必要な分子対ポテンシアルのうち、水-水についてはMCYポテンシアルを用いたが、水-メタノールについてはまだ知られていないので、ここではMD計算を用いる非経験的方法によって新たに決定した。分子1, 2間の相互作用エネルギー $-V(x_1, x_2)$ は、その配置での全エネルギー $-E(x_1, x_2)$ と、それと各単体でのエネルギー $-[E(x_1) + E(x_2)]$ との差として与えられる。ここでは水とメタノールについて、STO-3Gにおけるab initio計算を分子群GAUSS70, IMSPAKを用いて、500以上の配置に対して $V(x_1, x_2)$ を求め、極端な反発を示すものを除き、最終的に475個の配置を用いて次式で示すポテンシアル関数をFig. 1のモデルに対して平滑化させた。

$$\begin{aligned}
 V(x_1, x_2) = & \delta_{HW} \delta_{HM} (1/r_{22} + 1/r_{32}) + \delta_{HW} \delta_{CM} (1/r_{23} + 1/r_{33}) - \delta_{HW} \delta_{MM} (1/r_{24} + 1/r_{34} + 1/r_{25} + 1/r_{35}) \\
 & + \delta_{HW} \delta_{MM} (1/r_{44} + 1/r_{55}) - \delta_{HW} \delta_{HM} (1/r_{22}^3) - \delta_{HW} \delta_{CM} (1/r_{43}^3) + a_{HH} (1/r_{22}^6 + 1/r_{32}^6) \\
 & + c_{MH} (1/r_{22}^{12} + 1/r_{32}^{12}) + a_{HC} (1/r_{23}^3 + 1/r_{33}^3) + b_{HC} (1/r_{23}^6 + 1/r_{33}^6) + c_{HC} (1/r_{23}^{12} + 1/r_{33}^{12}) + a_{HO} (1/r_{21}^3 + 1/r_{31}^3) \\
 & + b_{HO} (1/r_{21}^6 + 1/r_{31}^6) + c_{HO} (1/r_{21}^{12} + 1/r_{31}^{12}) + a_{OH} (1/r_{12}^3) + b_{OH} (1/r_{12}^6) + c_{OH} (1/r_{12}^{12}) \\
 & + a_{OC} (1/r_{13}^3) + b_{OC} (1/r_{13}^6) + c_{OC} (1/r_{13}^{12}) + a_{OO} (1/r_{11}^3) + b_{OO} (1/r_{11}^6) + c_{OO} (1/r_{11}^{12})
 \end{aligned}$$

この場合の係数値の非線形最適化にはHook-Jeeves法を用いた。

b) モンテ・カルロ計算上で得たポテンシアル関数を用い、Metropolisの手法に従ってモンテ・カルロ法による計算機実験を行なった。分子数Nは純水系では216個、メタノールの無限希釈水溶液ではメタノール1個、水215個、温度Tは298.15 K、Vは水および水溶液の分子容とした。配置は純水では180万個、溶液では450万個発生させ、それぞれ平衡到達後のものについて平均し、種々の量を計算した。

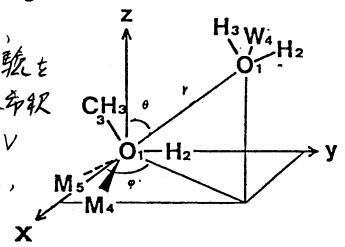


Fig. 1

3. 研究成果

a) ポテンシアル関数^{3,4)} 決定された $V(x_1, x_2)$ の一断面($\varphi = 90^\circ$)をFig. 2に示す。た

ただし各方向(θ)において分子間距離と水の配向を最適化している。90°と210°付近の極小は水素結合によるものであり、0°~30°、270°~360°は疎水的となっている。これらはメタノールの bifunctional な性質と水に対する異方性をよくあらわしている。

b) ポテンシャルエネルギーの角度依存性^{3,4)} メタノールから見た水を6方向に区分し、6.5Å以内のものについてポテンシャルエネルギーを求めた結果もFig. 3に示す。●は水-水間の相互作用のみを計算したもので、直接水構造に対応し、▲は溶質をも含めたものであり、溶質構造に対応している。

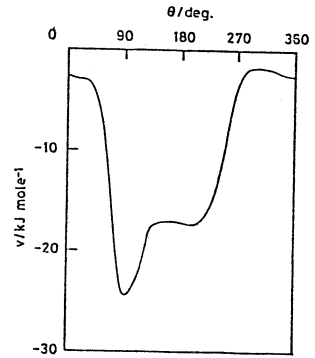


Fig. 2

水構造のみをみると、疎水基の方向に対応している30°, 270°, 330°では、 $\theta = 90 \sim 210^\circ$ までの親水基方向の水と比較してエネルギー的に非常に安定化しており、親水基の存在下では疎水基方向の水はかなりの程度の疎水性水配を示すことがわかる。一方、OH基および lone pair 方向の水はメタノールと水素結合し、エネルギー的には疎水基方向の水と同程度に安定化している。しかし $\theta = 150^\circ$ の中間領域ではその安定化はみられない。

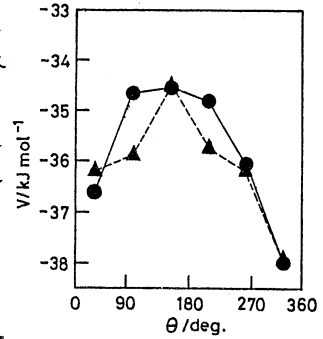


Fig. 3

c) 水和構造の角度依存性⁴⁾ 溶質と水の酸素-酸素動径分布関数をFig. 4に示す。結果は前項で述べた状況と対応している。すなわち、親水性基方向では第一 peak に示された非常に大きい相関により、水素結合による強固な水和が示され、一方疎水性基方向では相関は小さくブロードでしかない。遠距離にまでおよび、何らかの cage 形成を明示していることが注目される。

以上要するに、親水性基方向ではメタノールは substitutional に水構造に組み込まれるのに対して、疎水性基方向では疎水性水和による水構造の安定化がみられることがわかる。

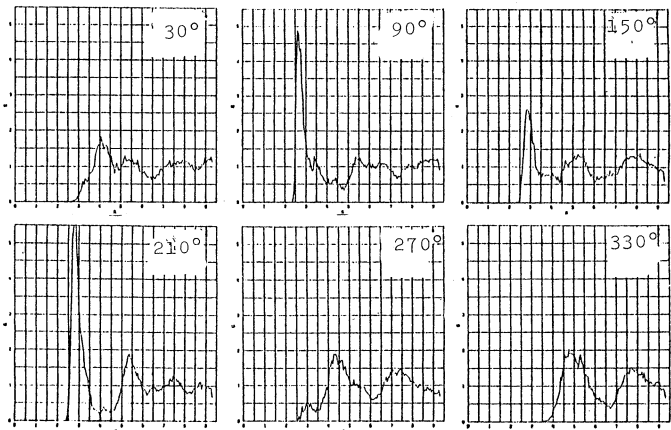


Fig. 4

d) その他の成果 メタノール

5%水溶液のモンテ・カルロ計算, Lennard-Jones 粒子および v^2 = 分子分子⁶⁾ = 成分系溶液についての計算模擬実験も行ない、一部は56年度に継続の予定である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) S. Okazaki, K. Nakanishi, et al., J. Chem. Phys., 24, 0000(1981).
- 2) K. Nakanishi, S. Okazaki, J. Chem. Phys. 投稿準備中.
- 3) S. Okazaki, K. Nakanishi, H. Tsuchihara, Anal. Chim. Acta, CTO, 印刷中.
- 4) S. Okazaki et al. 投稿準備中.
- 5) K. Nakanishi et al., J. Chem. Phys., 印刷中.
- 6) H. Tanaka et al., Intl. Chem. Eng. Cong., モンテペル (1981.10).

分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および構造の研究

分CDI施

実 28207
許 28500

Transport Phenomena and Structure 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), 竹内誠(東工大総合理工)
古金谷博(東工大総合理工), 三上益弘(東工大総合理工), 橋野裕(東工大総合理工)

1 研究目的・内容

液体の構造や微視的性質などの解明は固体・気体のそれに比して困難な面が多く遅れているが、近年 *Monte Carlo* (MC法) や *Molecular Dynamics* 法 (MD法: 分子動力学法) の計算機実験が、特に計算機の大容量化、高速化の恩恵で発展してきて、理論や実験で解明の困難であった問題も解明されるようになってきた。我々は電解質液体として最も単純なイオン性融体の移動度、拡散係数などの動的性質および構造などの実験結果の解釈としてMD法を用いて微視的見地から見ていくことを主な目的として開始したが、最近ではケイ酸塩などの重合している融体の構造や水溶液の構造や動的性質の解明にまでも拡張してきている。特に融体、水溶液の構造については、従来のX線回析法では一次的情報しか得られず、しかも、たかだか4~5Å程度の近距離の構造しか分らぬという欠点があるが、X線から導かれる $i(s)$ 曲線 [$s = 4\pi \sin\theta/\lambda$: θ は散乱角の値, λ はX線の波長, $i(s)$ は *structure function*] にMD法で得られる動径分布関数の Fourier 変換がよく一致するようにMD法のペアポテンシャルを試行錯誤により決めていくことにより三次元的な遠距離までの構造を決める方法を提案し、実際にいくつかの簡単な液体について行ないつつある。

2 計算方法

MD法の基本的な計算方法は昨年の報告書にも述べたので、ここでは略す。今回は、 SiO_2 のような網目構造を持つもの、および水溶液のような水分子という構造を有する分子種を含むものに対して、個々の原子間に距離だけの関数として表わされるペアポテンシャルのいわゆる「中心力モデル」を仮定した。いずれの場合もクーロン力はEwaldの方法により計算を行った。MD法のプログラムおよびそれに関連するプログラム(角度相関、自己拡散、自己速度相関, *self exchange velocity*, $si(s)$, ケイ酸塩の環のメンバー数, 立体図など)は我々自身が開発したものを利用した。

3. 研究成果

3.1 熔融シリカの構造

一連の熔融ケイ酸塩のMD法による研究の手始めとして熔融シリカの構造を中心とした物性をMD法で研究した。熔融シリカの構造はX線回析法などで研究されている。X線から求められる *structure function* $i(s)$ は二体分布関係 $g_{ii}(r)$ と(1)式の関係が成り立つ。

$$\left[\sum_{i=1}^m z_i f_i(s) \right]^2 i(s) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m z_i z_k f_i(s) f_k(s) \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 [g_{ik}(r) - 1] \frac{\sin sr}{sr} dr \dots\dots\dots (1)$$

ここで $f_i(s)$ は i の原子散乱因子, z_i は i の原子分率, ρ_0 は平均数密度を表わす。 $f_i(s)$ は s に依存するから、(1)式に基づいて $i(s)$ から Fourier 変換により $g_{ii}(r)$ は厳密には求められないので、X線の回析の解析においては、近似式に基づいて Fourier 変換を行なわれなければならない。また、 $i(s)$ がまだ振動している領域(例えば 15\AA^{-1})で積分を打ち切る誤差も入ってくる。そこでMD法で得られる $g_{ii}(r)$ から(1)式に従って $si(s)$ を求めX線回析から得られて

いるものと比較してそれになるべく一致するようにMD法のペアポテンシャルを求めた。

ペアポテンシャルは forsterite 結晶の内部エネルギーが最小になるように次のパラメーターを決めたものを基にして変化した。

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + f_0(B_i + B_j) \exp\left(\frac{A_i + A_j - r}{B_i + B_j}\right)$$

ここで S_i, O の Z はそれぞれ $+4, -2$ と置いた。また $A_{Si} = 0.64 \text{ \AA}, A_O = 1.84 \text{ \AA}, B_{Si} = 0.0125 \text{ \AA}, B_O = 0.13 \text{ \AA}$ $f_0 = 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1} (= 6.9478 \times 10^{-14} \text{ erg 分子}^{-1} \text{ \AA}^{-1})$ であり、基本セルに 100 個の Si , 200 個の O 原子を配して十分系が平衡に達してから蓄量を計算した。図 1 に X 線回折による 2053 K における $S_i(s)$ の値 [Y. Waseda and J. M. Toguri, *Metal, Trans.* **8B**, 563 (1977)] と MD 法で得られたものを比較して示した。また以前にガラス状 SiO_2 に提案した [L. V. Woodcock, C. A. Angell and P. Chocaman, *J. Chem. Phys.* **65**, 1565 (1976)] ペアポテンシャルを用いて同じ条件で MD 法を行なったところ図 1 の破線のような結果が得られ、これは明らかに実験値と大部異なる。本 MD 法で求められた structure function とかなり一致していることから本 MD 法で得られた構造に関する知見は十分満足できるものと考えられる。図 2 に電子動径分布関数の実験の結果と MD 法の結果を対比して示す。X 線回折の結果は 1 \AA 以下にもピークがあり、その結果が絶対的に正しいわけではないことを示している。得られた二体分布関数のピークの位置を表 1 に X 線回折の結果得られた値と比較して示す。MD 法と X 線回折の結果の一致は良く、しかも X 線回折の通常の解析では得られない第一ピークの位置も MD 法では求めることができた。

3. 2 塩化リチウム水溶液の構造

塩化リチウム水溶液 ($LiCl:H_2O; 1:4$ および $1:22$) についても中心力モデルに基づき MD を行ない、構造を X 線回折の結果と比較しながら三次元的に明らかにした。水分子は Li^+ , Cl^- イオンに対して、それぞれ双極子の方向、 $H-O$ の方向を向けて配位している。

4 発表 出版

岡田・高木・河村 *Z. Naturforsch.* **35a**, 493 (1980); 岡田・高木 *Z. Naturforsch.* 印刷中;
橋野・岡田 溶液化学シンポジウム, 1980年10月東京; 橋野・岡田 日化春季年会
1981年3月東京; 岡田・松井・河村 日化誌 投稿予定; 高木・岡田・河村
Z. Naturforsch. 投稿予定

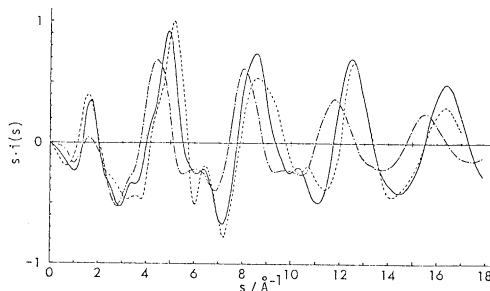


Fig. 1 $s_i(s)$ curves for molten SiO_2
—: X-ray diffraction; ----: MD with the present pair potentials; ·····: MD with the pair potentials by Woodcock et al.

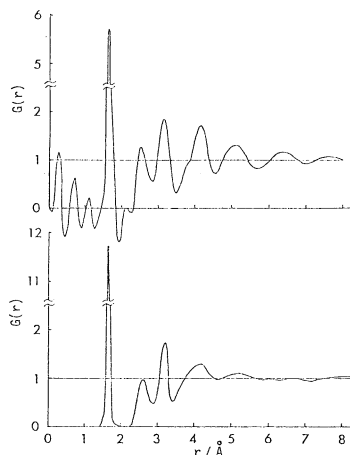


Fig. 2 Comparison of $G(r)$ obtained by X-ray analysis (upper) and that by MD (lower).

Table 1 The position of the peaks for the pair correlation functions

	$Si-Si$	$O-O$	$Si-O$
First peak (exp.)	3.16	2.60	1.62
(MD)	3.12	2.65	1.62
Second peak (MD)	5.0	5.0	4.0
	(Å)		

遷移金属錯体の電子状態に関する分子軌道研究

分CD2施
実 22.43/
許 3.3060

Molecular Orbital Study on Electronic Structure of Transition Metal Complexes

○ 種 茂好 (熊本大工)

1. 研究の目的・内容 最近、非ウエルナー型遷移金属錯体が、数多く合成され、その構造、結合性が、錯塩化学、分子科学の両面から興味を持たれている。その多くの多様な反応性を示す場合が多く、又、錯体触媒反応の中間体のモデルと考えられる場合もしばしばあり、触媒化学の面からも興味深い。

本研究では、遷移金属錯体、とりわけ上述した非ウエルナー型遷移金属錯体の *ab-initio* MO 研究を行ない、構造、電子状態などについて分子科学的理解を深める事を目的としている。既に、 $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$, $Ni(PH_3)_2(C_2H_2)$, $Ni(PH_3)_2(CO_2)$ の *ab-initio* MO 研究を行ない、その構造的特徴である、 C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 配位子の歪みの *driving force* を明らかにした。そこで、類似の $Ni(PH_3)_2(H_2CO)$, $Ni(PH_3)_2(CO)_2$ の *ab-initio* MO 研究を行ない、これら錯体の構造を支配する因子を明らかにすると共に、配位結合性を、 C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 錯体と比較した。

2. 計算方法 *ab-initio* MO 法を用いた。HONDO, *Gauss-70* 等からなる IMS program package を使用した。配位子原子については、4-31G, Ni原子については、Roos-Veillard-Vinot の (12S, 6P, 4d) set に基づく、contracted Basis set (4S, 3P, 2d) を用いた。配位結合性の検討のため、軌道-諸態のエネルギー分割を行なった。錯体の構造は、文献値を参考に決めたが、図1に示した *geometrical parameters* の最適化した。

3. 研究成果 Ligand Distortion

低原子価錯体の配位子はしばしば大きく歪む事が知られている。 H_2CO 配位子の歪みを検討した所

図1に示すように 32° の歪み角で最安定であった。表1に昨年

度検討した C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 錯体の歪み角を実験値と比較して示したが、いずれの場合も、実験値との一致は良好である。表2に、歪み角 0° , 32° の両構造のエネルギー分割結果を示した。いずれの構造でも、供与相互作用に対応する FCTPLX は、逆供与相互作用に対応する BCTPLX の約 $1/4$ 程度であり、 H_2CO の side-on 配位では、逆供与相互作用が、主に寄与している事が明らかとなった。

この事に対応し、Mulliken Population 4. H_2CO の配位により、Ni の 3d AO Population の減少と、 H_2CO 上の electron Population の増大を示している。歪み角 0° に比べ、歪み角 32° では、交換反発 EX が小さくなり、BCTPLX による安定化が、大きくなり、

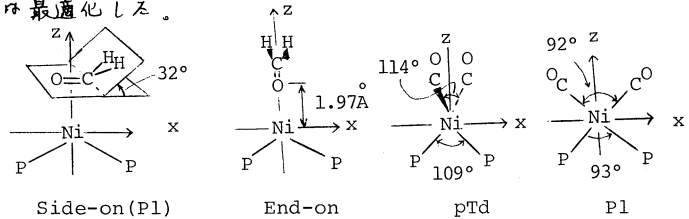


Figure 1 Geometries and optimized geometrical parameters

Table 1 L ligand distortion in $Ni(PH_3)_2L$ ($L=C_2H_4$, C_2H_2 , CO_2 , or H_2CO)

	calcd.		exptl.	
C_2H_4	26°	28.4°		$Ni(CNBU^t)_2$ (TCNE)
		26°		$Ni(CY_2PC_2H_4PCY_2)(C_2Me_4)$
C_2H_2	40°	31°		$Ni(CnBU^t)_2(C_2Ph_2)$
	CO_2	42°	47°	$Ni(PCY_3)_2(CO_2)$
H_2CO	32°	42°		$Ni(PPh_3)_2[(CF_3)_2CO]$
		26.6°		$Ni(PEt_3)_2(Ph_2CO)$

後者により得られる安定化の方が前者により得られる安定化に比べ二倍程度大きく、配位子の歪みは、主に逆位と相互の増大によるものであり、交換反撥の減少も無視できなから要因となっている。

Side-on vs. End-on: R_2CO の side-on 配位錯体は知られているが、

End-on 配位錯体は単純とされておらず、反応中間体として推察されているにすぎない。End-on 配位の不利な理由を明らかにする為、End-on 錯体の MO 計算を行ない、結果を表 2 に示した。最適構造 ($R_{Ni-O} = 1.97 \text{ \AA}$) での BE (= $E_*(Ni(PH_3)_2(H_2CO)) - E_*(Ni(PH_3)_2) - E_*(H_2CO)$) は side-on 配位に比べて著しく不安定であり、この配位形態は side-on 配位に比べて不利な事示している。最適構造でのエネルギー分割は、End-on 配位では、静電相互作用 ES, BCTPLX, FCTPLX, による安定化は小さいが、EX による不安定化も小さい。end-on 配位の不利な理由は明らかとならない。Ni-O 距離を短かくし、EX の side-on 配位の EX と同じ値となる距離で、他の相互作用を比較すると、end-on 配位では、side-on 配位に比べ BCTPLX による安定化が小さい。この為、end-on 配位は side-on 配位に比べて不利となっている事が判る。これは、End-on 配位では、Ni の $d\pi$ と、 H_2CO の π^* との重なりが side-on 配位に比べ小さい為であり、 H_2CO の π 軌道は C 原子の $p\pi$ 軌道からの寄与が大きく、O 原子の $p\pi$ 軌道からの寄与が小さい事を考えれば容易に理解される。

Planar vs. pseudo-Tetrahedral: $Ni(PH_3)_2(R_2CO)$ は Planar (Pl) 構造であるか、 $Ni(PH_3)_2(CO)_2$ は pseudo-Tetrahedral (pTd) 構造である。これらのモデル IV 錯体 $Ni(PH_3)_2(H_2CO)$, $Ni(PH_3)_2(CO)_2$ について、MO 計算を行ない、結果を表 2 に示した。MO 計算でも、 $Ni(PH_3)_2(H_2CO)$ は Pl 構造が、 $Ni(PH_3)_2(CO)_2$ は p-Td 構造が安定となり、実験結果を再現している。又、同表に示したエネルギー分割の結果から、 $Ni(PH_3)_2(H_2CO)$ の p-Td 構造が Pl 構造より不安定であるのは、BCTPLX による安定化が小さい為であり、 $Ni(PH_3)_2(CO)_2$ では p-Td 構造が Pl 構造より安定であるのは、EX による不安定化が小さい為である。これらの結果は、 $Ni(PH_3)_2$ 部の $d\pi$ 軌道と H_2CO の π^* 軌道の重なり、及び CO の lone pair 軌道と $Ni(PH_3)_2$ の d 軌道との重なりを考慮する事により容易に説明される。

配位結合性の比較: C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 , H_2CO , CO 配位子の配位結合性を相互に比較する事は興味深い。いずれの配位結合も、ES, BCTPLX からの安定化の寄与が大である。ES は配位子原子上の negative charge が増加すると共に増加し、BCTPLX は π^* 軌道エネルギーの安定化と共に増大する。従って、配位子原子の negative charge と π^* 軌道エネルギーからの配位結合の比較が可能となる。 C_2H_2 は、その C 原子が δ^- 電荷を帯び、又 π^* 軌道も比較的安定な事から配位結合は強くなる。一方、 CO_2 , H_2CO は、C 原子上に δ^- 電荷を帯び、ES の安定化は小さく配位結合は、 C_2H_2 より弱くなる。発表投稿、北浦、神、諸熊、Inorg. Chem., in press. 神、北浦、諸熊、Inorg. Chem., 投稿中、神、北浦、諸熊、第 30 回、錯塩討論会、(1980、1981)

Table 2 Energy components between $Ni(PH_3)_2$ and L ($L=H_2CO$ or $(CO)_2$) (kcal/mol unit)

	$Ni(PH_3)_2(H_2CO)$					$Ni(PH_3)_2(CO)_2$	
	side-on			end-on		pTd ^{c)}	Pl ^{c)}
	Pl	pTd					
	0°	32°	32° ^{a)}	1.97	1.66 ^{b)}		
BE	-32	-42	-14	-7	5	-46	33
DEF	11	20	20	0	0	6	28
INT	-44	-62	-34	-7	5	-52	6
ES	-101	-102	-96	-27	-95	-102	-114
EX	161	157	155	42	157	136	174
BCTPLX	-67	-74	-55	-13	-39	-42	-41
FCTPLX	-15	-17	-13	-7	-17		
R	-21	-25	-25	-2	0	-18	-17

a) distortion angle. b) R_{Ni-O} (\AA) c) per a Ni-CO

配位子場理論とその応用

分 CD3 施
実 12.403
許 14.440

Ligand-field theory and its application

○山寺 秀雄 (名大.理) 佐野 充 (名大.教養) 高井 治樹 (名大.理)

1. 研究目的・内容

遷移金属錯体のもつ種々の構造、性質、反応等を理解することは、化学の研究にと、
 欠くことができない。このために、従来から配位子場理論が用いられてきた。この理
 論はきわめて実用的なものであるが、パラメーター理論であり、その物理的基礎につい
 ては、まだ多くの問題が残されている。

本研究は非経験的分子軌道計算プログラム JAMOL3 を用いて、金属錯体の研究を行
 い、配位結合に対するより深い理解を得るばかりでなく、金属イオンの巻媒和に関し、
 新しい知見を得ることを目的とした。

すなわち、種々のシアノ錯体 ($[M(CN)_6]^{3-}$ ($M = Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$), $[Fe(CN)_6]^{4-}$,
 $[M(CN)_2]^-$ ($M = Ag^+, Au^+$), $[Hg(CN)_2]$) の計算を行、くあり、有用な知見が得られた。
 それにひき続き、平面形型の配位結合を研究するため、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の計算を行、た。

また、金属イオンの水和に関する問題とともに、 Cu^{2+} イオンの軸方向へのひるゆがみ
 に関し、より一層の理解を深めることも目的であった。

2. 研究方法、計算方法

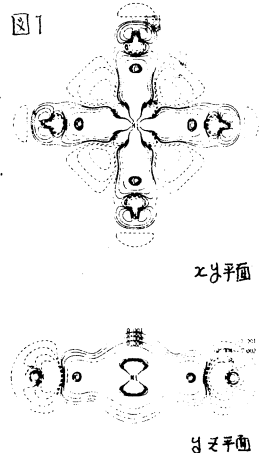
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ の計算にあたり、は、次の base を用いた。Ni [11s8p4d/8s,6p,2d], C と N
 $[9s5p/4s2p]$ であり、double-zeta である。対称性は D_{4h} を用いた。なお原子間距離
 は実験値を用いた。

金属イオンの水和を扱う一歩として、 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$) について、
 $M-OH_2$ の距離を optimize した。用いた base は M [10s6p3d/7s5p2d], O [7s3p/4s2p]
 $H[3s/2s]$ であり、ほぼ double-zeta である。対称性は D_{2d} であり、 H_2O は固定した原
 子間距離である。計算はきわめて大規模であり、二電子積分の一部を無視して簡略化を
 行、た。全エネルギーの計算値の精度は控之目に見て 10^4 a.u. 程度である。

3. 研究成果

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ について

計算された軌道の準位と性格は、 $[Co(CN)_6]^{3-}$ の場合と似てあり、
 $3a < 4a < metal d < 5a < 1e$ である。MO 図と軌道混合則より、Ni-CN
 結合にと、は、Ni 4s の寄与が重要であることがわかった。また、
 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ と $\{Ni^{2+} + (CN^-)_4\}$ の電子密度差 (図 1 に示す)
 により、 d_{xy} 軌道から π へへの π -back-donation, Ni^{2+} による
 CN^- の分極などがわかった。28 平面 (分子面) の π -back-donation
 は、 $1\pi-d\pi-2\pi$ 線型結合によ、て生じ、N の π_x, π_y の電子が増
 加することとなる。また、その程度は、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ と同じくらい
 で、 $[Co(CN)_6]^{3-}$ より大きい。一、 d_{yz} と d_{zx} の π -back-donation
 はほとんど生じない。



$[M(H_2O)_6]^{2+}$ について

計算結果を図2, 3 及び表1に示す。 $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ では $Zn-OH$ の距離の実験値 2.08 \AA と計算値 2.04 \AA はよく一致する。また, この錯イオンの *minimal basis set* の結果は 2.00 \AA であり, *basis set* を *double-zeta* にすることにより, 結果が改善されることわかる。また, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ の $Ni-OH_2$ 距離の計算値は 2.05 \AA であり, 実験値 2.05 \AA と一致する。

$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ では, Cu^{2+} イオンの電子配置 (d^9) のため, ヤーン-テラー効果により, J 軸が伸んだ構造になると予想される。実験から見られる構造 (溶液のX線回折, EXAFS) は軸方向へ伸びており, ヤーン-テラー効果により J 軸方向へ伸びる理由として, Cu d_{xz} 軌道と $4s$ 軌道との混合により, d_{xz} 軌道が安定化し, 電子配置は $d_{xy}^2 d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{z^2} d_{x^2-y^2}^1$ となり, 軸方向の配位子が伸びる, との説を提出した。(H. Yamatera, *Acta Chem. Scand.*, **A33**, 107 (1979)) これを確かめるため, *minimal-basis* のMO計算を行い, その *potential surface* を得たが, (前年度) 実験結果を説明することはできなかった。今回は *double-zeta basis set* を用いて計算したが, 図3に示したように軸方向へ伸びた場合と縮んだ場合の安定点とは同じエネルギーを持つ。 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ や $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ の場合とは異なり, 実験と一致しない。軸方向へ伸びた場合を見ると, $4s$ 軌道のMOの係数が大きくなり, 山寺説を支持するようにみえるが, さらに詳しい研究が必要である。次年度はこれらの問題及び水和熱の計算を行う予定である。

図2

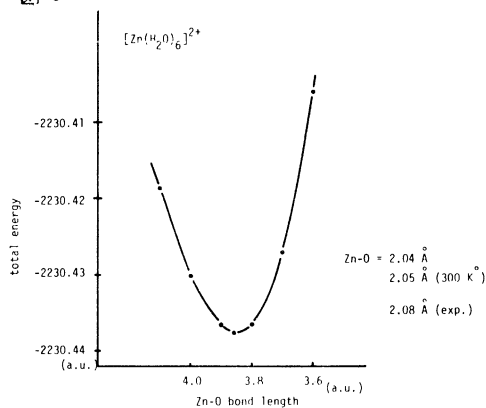
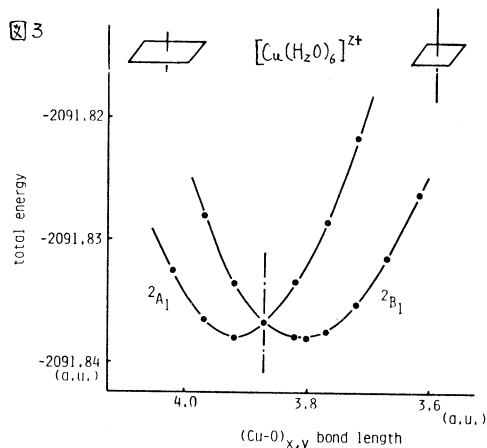


図3



4. 発表・出版実績または予定

- 佐野, 山寺 分子構造総合討論会, 56年10月 福岡
- 佐野, 山寺 *Chem. Lett.*, 1980, 1495.
- 佐野, 柏木, 山寺, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中

表1

$Ni-OH_2$ 距離 / a.u.	全エネルギー / a.u.
3.8	-1960.0351
3.9	.0376
4.0	.0336
4.1	.0247

分CD5施
 実 33.990
 許 35.720

分子の電子状態に関する理論的研究

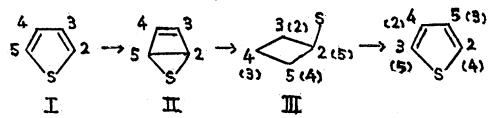
Theoretical Study on the Electronic Structure of Molecules.

○西本吉助(阪市大理), 甲斐榮子, 渡辺義寿, 菊地武司, 松下叔夫, 田中英次, 熊澤紀之, 櫻森与志香

1. 研究目的, 内容 本プロジェクトは, 複素環有機化合物の光化学反応の機構と *ab initio* MO-CI計算により求めた *potential energy curve* を基礎として, 理論的に研究すること, および, 金属錯体の化学結合, 配位子-配位子相互作用および反応性と CNDO/2法により理論的に研究することを目的とする。具体的には,

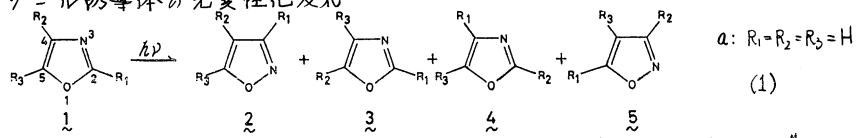
(i) 複素環化合物の光化学反応

- ナオフェン誘導体の光異性化反応 3-フェニルナオフェンの光異性化反応を次のスキームに沿って計算を行った。



この反応は, Dewarbenzene 型の間接体を経る代表的な例である。

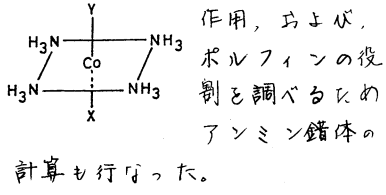
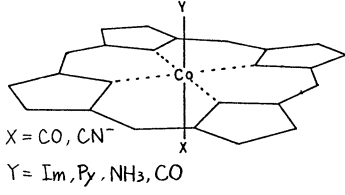
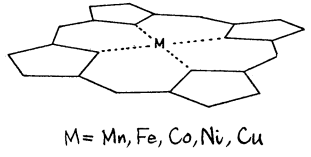
- オキサゾール誘導体の光異性化反応



この反応は, 昨年度行なったイソオキサゾールの光異性化反応の逆反応で, しかも, 置換基の位置, 溶媒の極性が主生成物が異なる。反応中間体, 反応機構はと実験的にはほとんど判っていないので, 興味ある反応である。

(ii) 金属錯体の化学結合と反応性

平面型金属ポルフィンと六配位金属ポルフィンの化学結合と配位子-配位子相互作用, および,

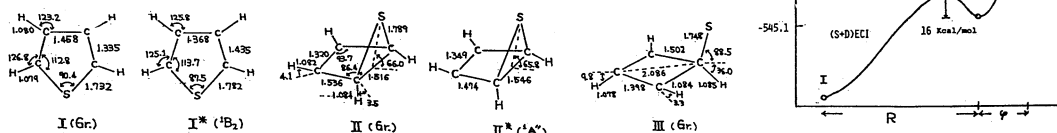


2. 研究方法, 計算方法 *ab initio* MO計算は, 分子研ライブラリ-プログラム IMS-PAC と, CI計算は, 当研究室で開発されたプログラムを用いた。基底関数には, STO-3G *minimal basis set* を用いた。励起状態は, 主として1電子励起配置のみを考慮し, 必要に応じて *active MO* と選択し, 2, 3電子励起配置を加えたCI計算で求める。それぞれの反応について適当な *geometric parameter* を選択し, それに沿って構造を最適化し, ポテンシャル曲線と決定する。

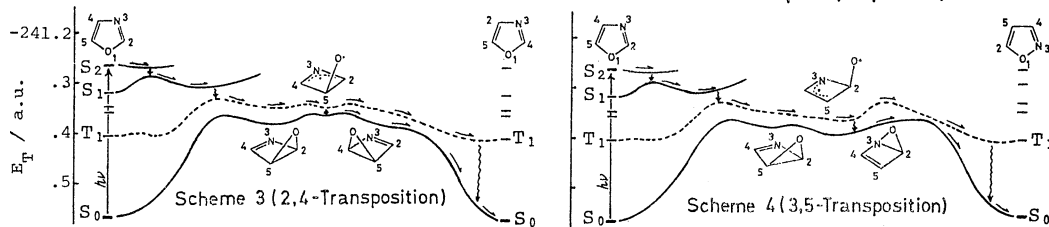
CNDO/2法のパラメータとして, 配位子に対しては標準値を用い, 金属に対しては, すでに我々が提案した値を用いた。金属は *low spin* 状態の電子構造と仮定したので, ポルフィン部分は平面構造をとっていると考えられる。

3. 研究成果

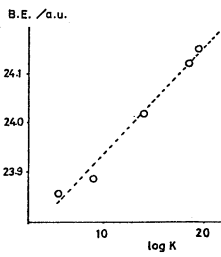
(i) チオフェン誘導体の光異性化反応 下図に各分子の構造を示した。励起状態は SECI 法で求めた。I, II も励起状態では、大きな結合交換が生じている。一方 III は、励起がイオウ原子上に極在化しているため構造の変化はほとんど生じない。前記のスキームのポテンシャル曲線を右図に示す。基底状態は、SCF で求めた構造を用いて (1+2) CI 計算を行ない、励起状態は、SECI のそれを用い、1 または 2 個の参照関数からの (1+2) CI 計算で求めた。(R = C₂-C₃ 距離, φ = ∠C₂C₃S)



(ii) オキサゾール誘導体の光異性化反応 まず、式(1)で 1a → 4a (2,4-Transposition) と 1a → 5a (3,5-Transposition) について考察を行った。その結果、1a の S₂(ππ*) 状態から、disrotatory motion により, Dewarbenzene 型中間体となる。そして、O 原子が、C₄ の方へ立ち上がることにより 4a に、N₃ の方へ立ち上がることにより 5a に変換することになった。active MOs を決めて、そのからの (1+2+3) CI 計算で求めた反応のポテンシャル曲線と下図に示す。



(iii) 平面型金属ポルフィンと六配位型金属ポルフィンの電子構造 平面型金属ポルフィンの結合エネルギーと、エチレンジアミン錯体の実験的に得られた安定性(K)をプロットすると右図の様に、きれいな直線関係が得られた。金属について low spin 状態を仮定しているため、π型相互作用は小さいこととわかる。また、イオン化ポテンシャルについて実験値と比較すると、全体に 2eV 程度大きい。表1. イオン化ポテンシャル (eV)



	free porphrin	Fe	Co	Ni	
this calc.	a _{1u}	8.82	8.88	8.88	8.88
	a _{2u}	8.57	9.03	9.07	9.10
obs.	a _{1u}	6.72	6.50	—	6.44
	a _{2u}	6.39	6.80	—	6.62

4. 発表, 出版実績等

田中, 松下, 西本 光化学討論会, 55年10月, 津; 田中, 長村, 松下, 西本 Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 No.5 (1981); 甲斐, 西本 錯塩化学討論会, 55年10月, 東京; Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中; 分子構造総合討論会, 55年10月, 九州

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

分 CD7 施
 実 12.540
 許 12.540

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

○ 小西英之, 尾嶋平次郎, 中田尚男 (愛知教育大), 鈴木真言, 武田直仁 (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計算し、反応の機構および構造・性質の特徴の検討を行なうことを目的としているが、本年度は主にマススペクトロメトリーにおける気相単分子分解と考えられる反応に注目した。近年よく用いられるようになった化学イオン化(CI)による分析では、メタンやソルタン等の試薬ガスを用いた場合プリカーサーイオンとしては試料分子のプロトン化物が考えられるが、アンモニアを試薬ガスとした場合にはスペクトルに特異なピークが現われることがあり、プリカーサーイオンとしてアンモニウム付加イオン等の存在を考へざるを得ない。まず、フラグメンテーション機構の検討に先だつて、プロトン化物やアンモニウム付加イオンの構造推定を行なった。一方、通常の電子衝撃法(EI)において特徴的な McLafferty 南裂の置換基効果の検討を、軽化水素を昨年度の1級水素から2級水素に変更することによって行なった。



2. 研究方法・計算方法

対象とする分子が比較的大きく、また多種類にわたって最適化構造を求めるため、主にMINDO/3法を用い、ab Initio法としては分子研ライブラリーa HONDO4プログラムを用いた。

3. 研究成果

酸素原子を含む化合物のアルコール, エテル, ケトン, エステル等を例にした。アンモニアを試薬ガスとするCIマススペクトロメトリーにおいて予測されるプリカーサーイ

Table Energies of Complexes

	E a.u.	E(protonated) a.u.	PA kJ/mole	E(ammonium) adduct a.u.	-ΔH kJ/mole	
NH ₃	-8.7136	-8.9958	741(846) ^a	-17.7258	43(105) ^c	
H ₂ O	-12.5515	-12.7780	595(708) ^a			
CH ₃ OH	-18.2949	-18.5397	643(762) ^a	-27.2904	-0.8	
(CH ₃) ₂ O	-24.0305	-24.2862	671(792) ^a	-33.0218	-11	
(CH ₃) ₂ C=O	-28.7101	-29.0049	774(811) ^a	-37.7317	68	
(CH ₃) ₂ C(OH)NH ₂	-37.4321	N	-37.7315	786		
		0	-37.7242	767		
	-44.8886	-45.1884	787	-53.9119	72	
	-53.6071	N	-53.9109	798		
		0	-53.9029	777		
CH ₃ COOCH ₃	-40.1549	0 _{C=O}	-40.4571	793(818) ^a	-49.1827	84
		0 _{-O-}	-40.4185	692(743) ^b		

^a R. Yamdagni and P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 98, 1320(1976).

^b F. M. Benoit and A. G. Harrison, *ibid.*, 99, 3980(1977).

^c J. D. Payzant and A. J. Cunningham, Can. J. Chem., 51, 3242(1973).

オンとしてのプロトン化物やアンモニウム付加イオンの構造推定を行なった。MIND/3法による結果を表と図に示した。proton affinity (PA) の計算値はいずれも実験値に比べて小さくなる傾向があるが、Oの sp^2 型 lone pair 軌道と比較してOやNの sp^3 型 lone pair 軌道へのプロトン化の場合は誤差がいくぶん大きい。しかし、数値の大小関係はOに拘りてはほぼ満足すべきものとなっている。アンモニウム付加

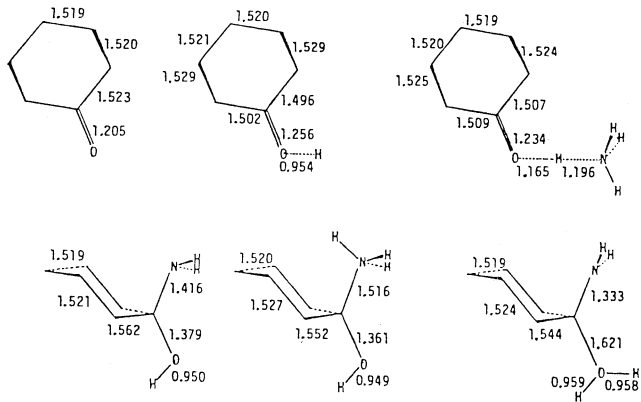
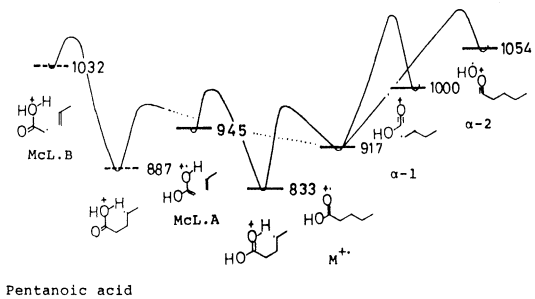
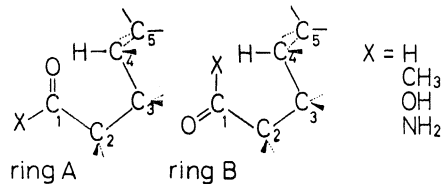


Fig. Geometries of complexes (in Å).

イオン形成の反応熱(-ΔH)からは、Oの sp^3 型 lone pair 軌道よりも sp^2 型 lone pair 軌道を通じての付加イオン形成の方が著しく起こりやすいことを示している。また、ケトン類のスピリトルにおいては、付加イオンの脱水ピークが認められることから、C-N間の共有結合をもつプロトン化アミアルコールの生成が考えられているが、計算結果はアミアルコールのN-プロトン化物がカルボニル酸素への水素結合型付加イオンとほぼ同程度の安定性をもつことを示している。プロトン化物およびアンモニウム付加イオンの計算による構造推定から、プロトン化物でのO-H⁺結合距離はPAの大小関係に対応し、エーテル型のOよりもカルボニル型のOの方が短い。アンモニウム付加イオンの場合、O-H⁺結合距離は同様の傾向を示すが、特に sp^3 型 lone pair の場合には長くなるもの、N-H⁺結合は逆の傾向を示す。また、アンモニウム付加イオンのO-H⁺...N結合はほぼ直線状となる傾向を示している。

E2マ22ペクトロメトリーにおけるMcLafferty崩壊においては、6員環遷移状態を経て水素原子が転位した後は崩壊反応が起る。そこで、転位する水素による反応の起こりやすさに差があるので、昨年度の1級水素の代りに2級水素となるような化合物を選び、また、2通りの遷移6員環構造(A環およびB環)を仮定し、置換基効果をも検討した。各イオンのエネルギー準位を中性分子を基準としてkJ/mol単位を示した。フラグメントイオン過程はいずれも吸熱反応であり、エネルギー準位から主にA環を経るが、特に酸、アミドの場合にはB環を経る可能性も示唆される。



Pentanoic acid

4. 発表予定

小西, 中田, 武田, 鈴木, 立松, 第16回有機化合物のマ22ペクトロメトリー討論会, 56年6月, 東京

分	CEI 施
実	8.804
許	9.500

NOを触媒とする水素原子の再結合反応

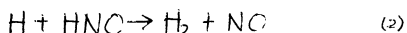
HYDROGEN RECOMBINATION REACTION WITH NO AS A CATALYST

野村 興雄 (理化学研究所・触媒研究室)

1. 研究目的・内容

NO 分子は大気汚染物質の一つとして注目されてきた。NO 分子の関与する反応の詳細に調べて公衆対策をたてる事は望まれている。この分子は反応性が非常に高い為既存の実験手段でこの分子の関与する化学反応に関して得られる情報は限られている。理論的考察により不足部分を補っていく。

二個の水素原子が結合して水素分子になる事は初等化学の常識である。しかし稀薄気相反応の場合、その生成速度は衝突の回数から推定されるより遙かに遅い。反応熱が逆反応へと使われる為である。この熱の散逸を促進すると共に、化学反応を起す興味ある系として標記反応である。これは次の二つの素反応より成る。



(1) の反応は岩田氏との共同研究により明らかにされた¹⁾²⁾で、今回は(2)に重点を置いて計算を行った。

1) O. Nomura & S. Iwata, Chem. Phys. Lett. 66 523 (1979)

2) O. Nomura, Int. J. Quantum Chem. 18 143 (1980)

2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN 70 UHF プログラムを用いて反応経路を探索する為のポテンシャルエネルギー面を描き、反応に伴う分子の形の変化を最適化した。特に一度 H と結合した NO が再び H₂ と NO に分れる機軸を考察しながら計算を行った。

ポテンシャル面を用いて Trajectory 計算を行い、反応速度の Order でも推定できる様にプログラムの開閉を行う事を平行してやった。

3. 研究成果

(1) H + HNC の反応 付加する水素原子が HNC の面外且つ N の側から接近する時のポテンシャル曲線を図 1 に示す。H と N の距離 R(NH) が 3Å 以上離れると事実上解離したとみさせるので、3Å の時のエネルギーを基準とした。2Å 付近に約 1 kcal/mol の山が見られるが、HNC の分子の形を H の接近に応じて最適化する事によりこれは消失した。これより H₂NO は H を活性化せずとも生成する。これが中間体として存在する筈である。

H₂NO 生成の過程で分子の形がどう変化するかを図 2 に示す。R(NH) に対してとられた左右の縦軸はそれぞれ結合角及び結合の長さを表す。注目する点を簡潔書きに述べる。

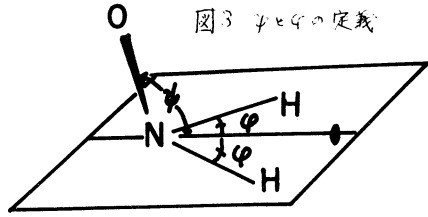
(a) H₂NO の安定な構造は C_s 対称である。しかし一つの NH 結合が他より伸びる非対称な変形の方が NH の対称伸縮よりもエネルギー的に有利である。即ち、結合の伸縮に当って N の sp² 混成を採つよりは、N の軌道が HNC 面内の σ 軌道と π 軌道(面外)に分離し、H* と N の p_π が相互作用する方が起り易い。

(b) NO の p_π の枝格が明瞭となった領域 (>1.7Å) では、∠HNC はほぼ一定となる。

即ち HNC はほぼ独立な分子の形をしている。

(3) NH, NC 距離は H* の接近の影響を殆ど受けない。

(4) H* は π_{NC} のへりに沿って近づいて来る。R(NH*) が小さくなると π_{NC} が壊れて $p\pi$ の性格が強くなって来るので、H* の接近する方向 ψ , ϕ (図3) で表わすと ψ も ϕ も減少する。R(NH*) = 2Å で $\psi = 92^\circ$ となり、H* は N のほぼ真上にある。R(NH*) がこれよりも小さく成って NH₂ の性格が強調されると、 $p\pi$ が sp^2 に変化し、最後には擬 NH₂ 的構造になる。その結果 ψ も ϕ も、更には θ も増し、 112° へ向かっていく。



(5) この経路で H₂ + NC へ分れる事は無い。

(ii) H₂ + NC の反応 H₂NC から H₂ + NC になるには、H 同士が対称的に近寄る必要がある。NC の基底状態では π_x 乃至 π_y に不対電子があるが、此等は R_x 及び R_y (z 軸を分子軸にとる) と等価であるから、例えば R_x が H₂NC の鏡映面に対して反対称とすると、R_y は対称と成るから許容な経路と成る。φ = 10°, 20°, 54°; R(NH*) = 0.3Å, 1.03Å, 2Å と夫々3点ずつとしてエネルギー計算を行って R 所極小が二つあった。一つは H₂NC で、他は H₂ + NC である。遷移状態は R₀(NH*) = 1.03Å で φ = 20° である。H₂NC から測って R ポテンシャル障壁の高さは 150 kcal/mol とある。これは 2H + NC → H₂NC の生成熱にほぼ等しい。二つの極小のエネルギー差は約 30 kcal/mol である。

以上要約すると、H* は HNC の面外 N 側より接近して H₂NC と成り、その生成熱を使って HNH の対称偏角振動のポテンシャル障壁を越えて H₂ + NC へ解離する。

4. 発表出版履歴予定

野村 分子構造総合討論会 1980 10月福岡
野村 理研報告 1981 予定

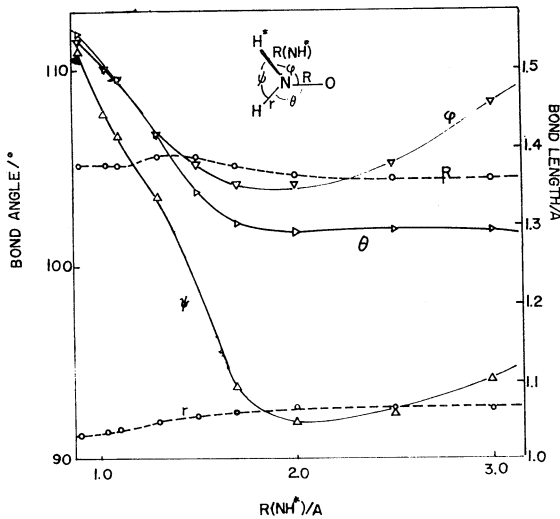


図1 HNC の分子の形の NH* の距離による変化。

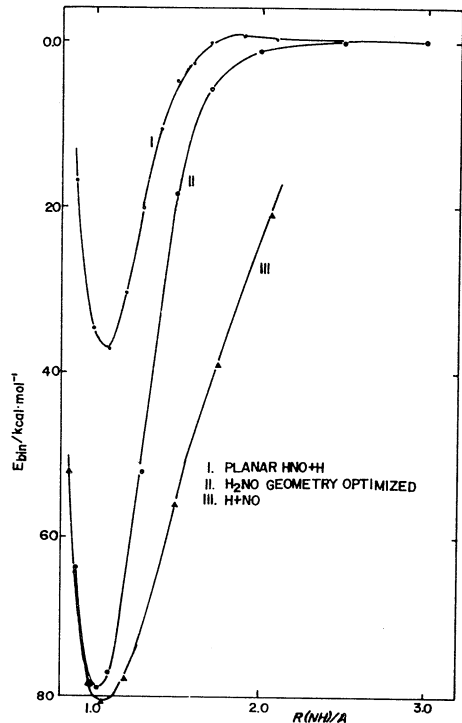


図2 HNC と HNC-H* のポテンシャル曲線 STO-3G

簡単な分子イオンのポテンシャル

分CE3施
実 7.490
許 10.260

Potentials of Simple Molecular Ions

○ 楠 勉 (東北大学科学計測研究所)

当初の予定では、 CH_2^+ 系の計算はすでに完了して BH^+ と NH^+ のポテンシャル計算を行うはずであったが、 $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$ の反応に関与するポテンシャルの計算が未完了なため後期もその計算を続行した。計算方法については前期の報告「イオン分子反応の素過程」で述べたのと同じである。後期は主として $2A'$ 状態について計算を行った。計算に用いた幾何学的配置を図1に示す。二つの配置のうち (b) は反応の前期過程に、(a) は後期過程の考察に用いた。

図2は $1^2A'$ 状態において、 $R_2 = 0.8, 1.1, 1.3 \text{ \AA}$ に固定した場合、 R と ϕ を関数にしてその断面を描いたものである。 $R_2 = 0.8 \text{ \AA}$ においては、最小エネルギー経路は中のあらゆる角度において引力が働き、 $\phi = 90^\circ$ において 1^2B_2 の浅いポテンシャル井戸に到達する。 C_{2v} における 1^2B_2 と $1^2A'$ 状態間の交差はここでは avoided crossing になっている。 $R_2 = 1.1$ および 1.3 \AA のポテンシャルの断面からは、初期の 1^2B_2 複合体からより安定な $1^2A'$ 複合体に進むには数 kcal/mol の障壁が存在するように見える。この反応は Mahan と Slean²⁾ および Liskow ら³⁾ によってすでに議論されており、その考察をより明確にした。

$2^2A'$ のポテンシャルの断面は図3に示す。 $R_2 = 0.8 \text{ \AA}$ に対しては、ポテンシャルエネルギーは R の減少に伴って徐々に増加するが、しかし $R > 1.4 \text{ \AA}$ においては ϕ にあまり依存しない。この面と $3^2A'$ 面との avoided crossing の seam は図中に破線として示さず

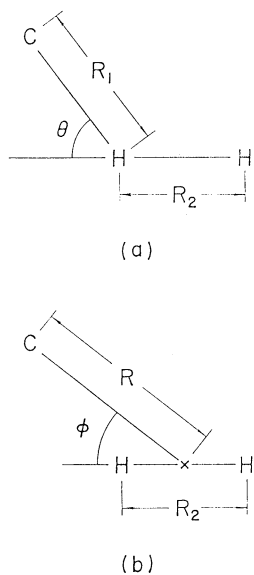


図 1

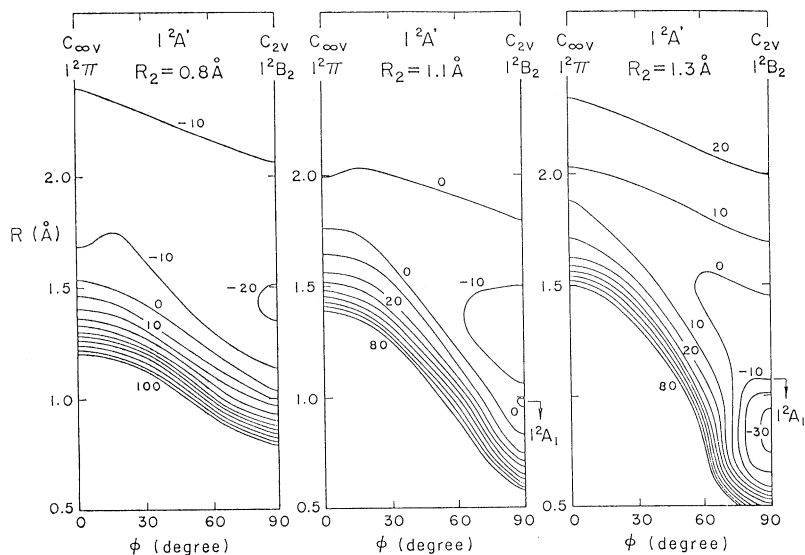


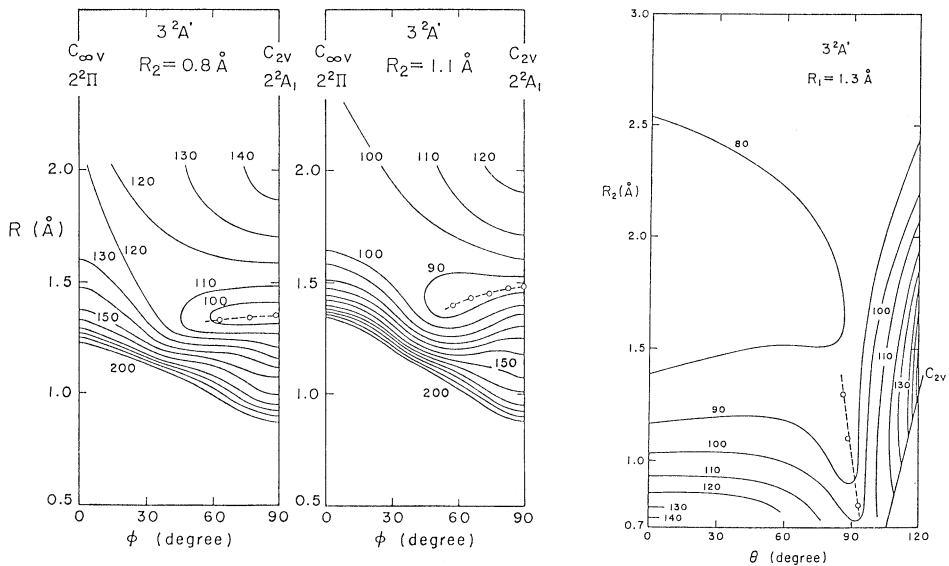
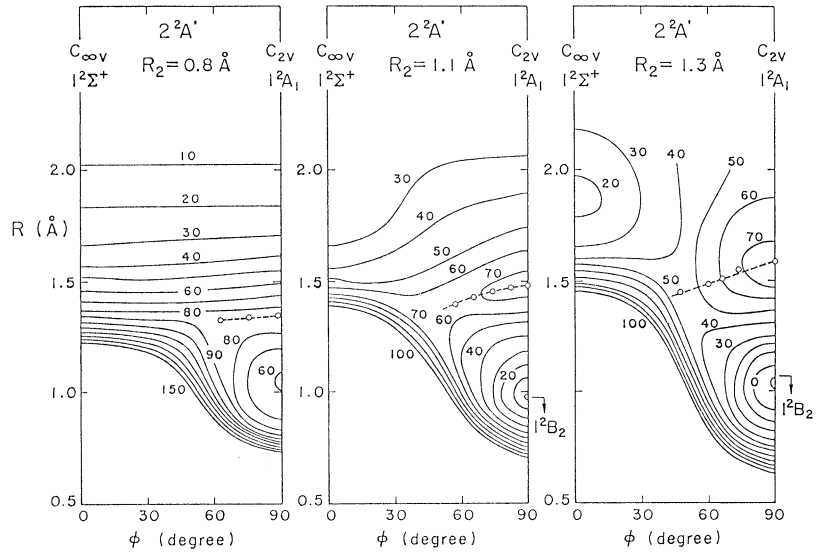
図 2

いる。 $2^2A'$ → $3^2A'$ の nonadiabatic transition は、軌道がこの seam を垂直に交差するときにこの領域で起ると期待される。この領域は、 $R=1.35 \text{ \AA}$ 付近で $\phi=90^\circ$ と 60° の間でポテンシャル面の接線になっている。したがって、 $C^+(2P)$ は中の大きい角度で H_2 に接近するときはその seam に進み、adiabatic transition を起すと期待される。

$3^2A'$ のポテンシャル面は $R_2=0.8$ および 1.1 \AA に固定した場合の断面と、図1の(a)の配置で $R_1=1.3 \text{ \AA}$ に固定した場合を示す。 R_2 を固定した場合は、図3に対応するもので avoided crossing の領域は浅い井戸になっている。この avoided crossing の領域から出てゆく経路 $R_1=1.3 \text{ \AA}$ に固定したポテンシャル断面で見ることが出来る。そこではポテンシャル面は R_2

の大きい方向に向い、また θ の小さい方向に向い、で下降してふり、生成物 $CH^+(A^1\Pi)+H$ にポテンシャル障壁なしに導く。

以上の結果から $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+(A^1\Pi) + H$ の反応は $2^2A' \rightarrow 3^2A'$ の nonadiabatic 遷移を経る直接的に進み得ると結論できらる。



分子による電子散乱の研究

分	CE5 施
実	5.109
許	5.320

Electron Scattering from Molecules

・広田文彦 (静岡大 教育)

1. 研究目的・内容

- A. 高速電子線の分子による散乱強度を求め、実測の強度の解析を行う。特に小散乱角部分には分子形成による電子雲の変形が顕著にみられることが知られており、これを調べることにより、分子内の電子分布の特徴を研究する。また弾性散乱と非弾性散乱のそのまの解析から、電子分布や電子相関、励起状態の性質などを調べます。
- B. 低速電子線の分子による散乱を、静電場近似から始め、交換効果、分子効果を含めて検討する。これにより分子-電子の相互作用の特性を明らかにする。また $T = \alpha$ 近似として、UV 光による分子の光イオン化の断面積を計算し、その実測値の解析を行う。この計算はこれまで $X\alpha$ 法によるものや、Stieltjes-Tchebycheff 法によるものしかなかったが、これにより、ab initio に角度依存性を求めることができる。

2. 研究方法・計算手法

- A. 高速電子には Born 近似が応用できる。ライブラリー・プログラム JAMOL3 で分子波動関数を求め、これから得られる電子密度をフーリエ変換して散乱強度を求める。小角散乱には興味があるので、電子分布を r -中心展開して変換することにより弾性散乱強度を求めた。エネルギーロススペクトルはライブラリー・プログラム EFCI (若田久作製) で解析した。非弾性散乱については現在、電子相関を取り入れる方法を検討中である。電子分布については、弾性散乱だけについての解析で充分であるので、計算上の基底関数系の取り方と実測値の比較を行う。その精度を検討している。(この項 A. は柴田周三、寺田仁 (静岡大理) との共同研究である。)

- B. JAMOL3 で求めた分子関数から、分子のつくる静電場を求め、その場中の電子の方程式を Sams-Kouri の方法で求める。更に交換効果を含めることもできる。分子効果は分子+原子核の波動関数を求めてそのポテンシャルを用いることにより考慮できるが、この案を現在進行中である。分子イオン化ポテンシャルを用いることにより光イオン化断面積の計算ができる。この方法では放出電子の角度依存性を求めることができるのが特長である。

3. 研究成果

- A. これまで $N_2, H_2O, CO, CH_4, C_2H_6, B_2H_6$ などの弾性散乱強度を計算し、実測と比較した。これらでは小散乱角部分で独立原子モデルの計算値からの大きな変化が認められ、これは化学結合による電子雲の変形として理解される。 N_2 や B_2H_6 などでは実測値との一致をうるためには分子関数を基底系に加える必要があった。 H_2O や CH_4 では DZ の基底で充分である。これらの分子波動関数で弾性散乱強度はほぼ十分に説明できることができ、電子雲の変形の様子が実験的にも明らかにされたことになる。

エネルギー損失スペクトルは $H_2O - H_2O$ 分子錯体について計算した。錯形成に伴う新しいピークの位置については 1 eV の範囲で一致したが、現在のところ遷移強度の計算が不可能であるため満足すべき解析はできていない。また非弾性散乱強度は CF レベルの波動関数では不十分であると考えらるゝので、 CI を含めた計算を行っている。

B. 低エネルギー線に関する結果の一部として、 N_2 分子の光イオン化断面積に関する結果をあげる。 N_2 は実験結果が豊富で理論の検討に適している。図1に3種の異なるMOからのイオン化断面積を示した。ここで、放出電子の軌道を束縛したMOに直交化したものと、してはいないものと、としておる。 OSA , NSA としている。 SR は実測であり、 $X\alpha$ は計算値である (Davenport)。

$1\pi_u$ に関しては細い構造は別として実測とよく対応している。しかし、 σ_g, σ_u ではかなりの差があり、特に σ_g では 30 eV 附近の山がでておらず不十分である。この理由は我々の中心展開の項数が不十分であるか、一電子モデルの欠点の検討中である。

σ_u の場合は NSA では全く大ますぎる断面積が得られる。ところが図2に示した異性性パラメータではむしろ OSA の結果がよくない。つまりこの両者とも満足できる結果は π_u についてしか得られていない。これは静電近似のためと考えられ、現在交換ヤング極の効果を検討している。 O_2 分子についても同様な結果が得られている。 $1\pi_g$ のイオン化については β の高エネルギー側での実測との一致がよくない。

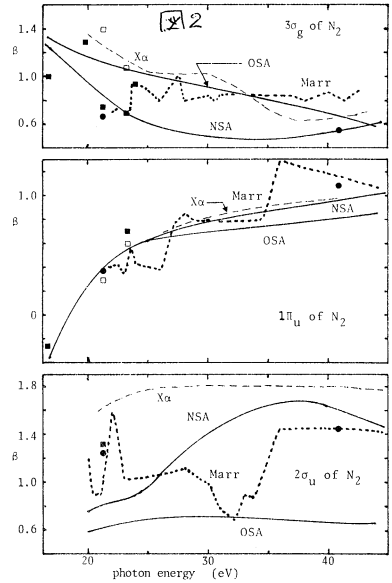
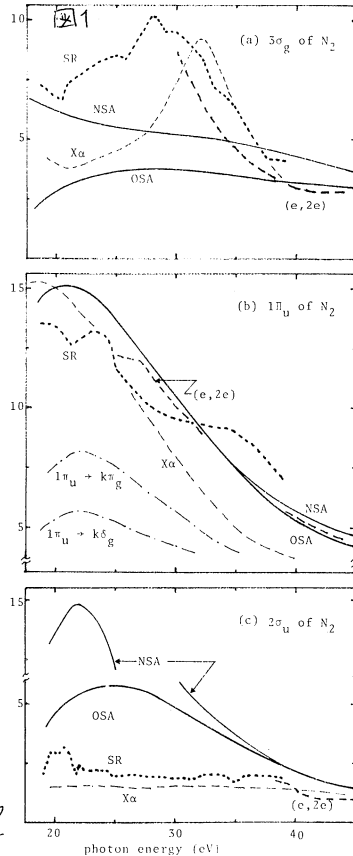


図1. 光イオン化断面積
 図2. 異性性パラメータ β
 ○は実測値 (Marrの実測)
 他は本文参照

4. 発表・出版

守部, 寺田, 広田, 柴田
 広田, 小山, 柴田
 広田, 角田, 柴田
 片山

日本化学会秋季年会 昭和55年10月 (仙台)
 J. Mol. Structure 70 305 (1981)
 J. Phys. B. in press
 Chem. Phys. Letters. 74 17 (1980)

分CE6施
実 20,906
計 21,660

イオンクラスター、金属クラスターの安定性と構造に関する理論的研究

Theoretical Study of Structure and Stability of Ion Clusters and Metal Clusters

○加藤博史、戸尾公彦 (名大教養)

最近、イオン、金属及びそのクラスター等電子的不安定な化合物が、直接詳細に観測されるようになる。その精密な電子状態や原子配置を明らかにする、より一層定量的な理論の要請が高まっている。本研究の目的は、こうしたイオンや金属のクラスターの電子構造を高精度に計算するための方法の開発と確立を図り、クラスターの電子状態を理論的に明らかにし、その分子構造、振動、回転構造を解明し、これらのクラスターの生成機構及び熱力学的諸量、各種クラスター間の平衡定数、反応速度を理論的に精度良く求めることにある。

(1) 波動関数のクラスター展開法に関する研究

波動関数のクラスター展開法は、原子分子の電子状態の高精度の理論及び計算を可能にする有用な理論の一つである。この方法の利点は、展開が *physical* であり、物理的にも重要な項を考慮することで、その高次効果が自動的にくり込まれ、早い収束が得られること、変分法と結びつけることで、orbital の SCF 効果が完全に含まれる事にある。従ってクラスター展開法は、いわゆる SCF 理論の自然な拡張であり得る。本研究では先きに提唱した基底状態に対する *Symmetry-Adapted-Cluster* (SAC) 理論を励起一重項、三重項状態に拡張し、励起状態に対する SAC 理論を導入した。この新しい理論を Be 原子の励起状態、 H_2O 分子の Rydberg 状態及び CH_2 の一重項、三重項エネルギー分裂の問題に応用した。Be 原子では SAC 理論は厳密解 (full CI) に極めて近い値を与え、 H_2O の Rydberg 励起エネルギーの計算値は実験値と良く一致を示した。又 CH_2 の一重項、三重項エネルギー差は SAC 理論では 11.8 kcal/mol と予想された。これらの結果は、励起状態に対する SAC 理論が、他の方法と比較しても数倍優れており、励起状態を高精度に記述する理論として有望である事を示唆している。

(2) 大次元非対称行列式の解法に関する研究

大次元対称行列式の解法の一つである Davidson の方法を一般化し、大次元非対称行列式の左右固有ベクトル、固有値を求める新しい *algorithm* を開発した。その基礎は *Non-variational* な固有値方程式である。この方法の利点は、最低固有値だけでなく、我々の欲する *higher roots* を直接求める事ができること、又根が縮退していても、収束はほぼ問題ないことにある。この *algorithm* は上記クラスター展開法理論の数値計算の際、利用された。数値計算上からもこの方法の有用性が実証された。

(3) イオンクラスターの構造と安定性に関する研究

イオンクラスター $H^+X(H_2)_n$ ($X = H_2, CO, N_2, O_2, n = 0, 1, 2$) の電子状態を、*ab initio* SCF 法及び CI 法で計算し、クラスターイオンの安定性と構造を明らかにした。又クラスターリングの機構 — まず水素結合程度のもう間カよ、く配位し、これから shell を形づくる。この shell に次々と *surroundings* が形成されてゆく — を理論的に明らかにした。又 *cation cluster* は *anion cluster* とは本質的に異なっており、

こうして道も議論され。

(4). Li_nH_m の理論的研究

典型的なイオン結合を有する (Li^+H^-) lithium hydrides の電子状態を *ab initio* SCF 法, *energy-gradient* 法で計算し, その幾何構造, 安定性を議論した。

Li_nH_m ($1 \leq m \leq n \leq 4$) の研究では lithium hydrides は hydrogenation による, 安定化する事が示され, oligomer $(LiH)_n$ から一連の Li_nH_m 中で最も安定であることが確かめられた。Oligomer のモデルとして, 平面形である Fence, Ring 構造, 三次元構造として Fence, Ring 構造の二量体である Fence-Dimer, Ring-Dimer の4つを採択し, $(LiH)_n$ $n \leq 8$ の oligomer の構造, 安定性を理論的に解明した。

計算により, LiH が oligomerize する傾向がある事が確かめられた。安定構造については, n が奇数では D_{nh} 対称性の Ring (planar cyclic) 構造が最も安定であり, n が偶数の場合には, 三次元構造が平面構造より安定となり, n の増大につれ, 安定性が増す傾向がみられた。又 Li-H の bond length は Li-H 結合のイオン性と深く関連していること, 又 anion-anion (H-H) 間距離は cation-cation (Li-Li) 間距離よりも常に大きくなる傾向等, 結晶構造との対比で, 興味ある結果がいくつか得られた。

(5). *s*-triazine cations の Jahn-Teller Distorsion に関する研究。

1,3,5-*s*-triazine は空間対称性 D_{3h} に属しており, 最高被占軌道は縮退した $\pi(e'')$ 及び lone pair $n(e')$ 軌道である。従ってこれらの縮退軌道からのイオン化による cations では Jahn-Teller 効果により $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ 構造に deform する事が予想される。つまり π -cation (${}^2E''$) は ${}^2B_1, {}^2A_2$ に一方 n -cation (${}^2E'$) は ${}^2A_1, {}^2B_2$ に split する。我々は *energy-gradient* 法によりこれらの π -, n -cations の構造を求め, Jahn-Teller 効果による構造変化を明らかにした。その結果, π -cations ではイオン化に伴い, bond distance が影響を受け, n -cation では bond angles が変化することが明らかになった。こうした構造変化は π -及び n -縮退軌道の nodal property と深く関連している。Jahn-Teller energy 差及び, 振動構造と構造変化との関連についても併せて議論された。

Publication List

1. Cluster Expansion of the Wavefunction. Symmetry-Adapted-Cluster (SAC) Theory for Excited States, K.Hirao and H.Nakatsuji, Chem.Phys.Lett., in press.
2. A Generalization of Davidson's Method to Large Nonsymmetric Eigenvalue Problems, K.Hirao and H.Nakatsuji, Chem.Phys.Lett., in press.
3. Theoretical Study of Structure and Stability of $H^+(CO)_n$, $H^+(N_2)_n$, $H^+(O_2)_n$ Clusters ($n=1-6$), S.Yamabe and K.Hirao, J.Amer.Chem.Soc., in press.
4. Theoretical Study of Structure and Stability of $H^+X... (H_2)_n$ Clusters, K.Hirao and S.Yamabe, Chem.Phys.Lett., in press.
5. Theoretical Study on the structure and Stability of $(LiH)_6$ by the Energy-Gradient Method, H.Kato, K.Hirao and K.Akagi, Chem.Phys.Lett., 77, 580 (1981).
6. A Study of the Electronic Structures of Lithium Hydrides, Li_nH_m ($m \leq n \leq 4$), H.Kato, K.Hirao, I.Nishida, K.Kimoto and K.Akagi, submitted for publication in J.Phys.Chem.
7. Theoretical Study of Structure and Stability of Oligomers of LiH, H.Kato, K.Hirao and K.Akagi, submitted for publication in Inorganic Chemistry.
8. Theoretical Study on the Jahn-Teller Distorsion of π - and n -cations of *s*-triazine, H.Kato, K.Hirao and K.Yamashita, submitted for publication in Chem.Phys.Lett.

分	CE9 施
実	6.831
計	2.600

高分子固体の巨視的変形に原因ある分子運動の光学的ならびに力学的解析

Optical and Mechanical Analysis of Molecular Movements caused by Macroscopic Deformation in Solid Polymers.

○前田松夫(名工大工) 日比貞雄(名工大工) 藤田健一(名工大工)
 窪谷信夫(名工大工) 藤本浩一(名工大工)

1 研究目的・内容

高分子フィルムを延伸する際、発せられる光学的及び力学的性質の異方性を定量化し、両者の相関係とより厳密に解析の上で、光学的異方性評価の方法とX線回折、偏光顕微鏡及びレーザラマン散乱強度等による多面的検討を試み、結晶及び非結晶領域の配向挙動を解析し、力学的性質との対応と明らかになることと目的とする。これまで高分子の延伸に伴う変形機構を力学的に解析しに例は少ない。このため、ひびきの対応と考へるべく高分子微結晶粒子の集合体モデルを基礎として延伸による塑性滑りに原因ある配向挙動と定量的に取り上げ、マイポリエチレン結晶での滑り系によって生ずる塑性変形と光学的実験結果と比較検討して微視的要素の運動と解析的に考察するにため、最大塑性仕事及び最小滑りの原理と対応問題として利用し、ひびきの要素にその方位に依存して活動滑り系への到達の優先と付与する。次に単純で具体的な例としてロール延伸及び一軸延伸ポリエチレンの変形に伴うひびきの状態から結晶内各直法線バクトルの配向挙動とモデルに基づくシミュレーションによって計算して、実際の極図にあらわれる結晶各直法線バクトルの配向挙動がどのような滑り系によって与えられるかと解析する。

一方、非結晶領域の配向挙動と評価の上で有名な偏光顕微鏡における蛍光偏光パターンから高分子媒体の偏光率、吸収の効果と厳密に消去するにため、媒体の効果と既に発表した補正式を導入して実験結果の解析を進め、一軸及び直交二軸延伸PVAフィルム系の延伸による分子鎖の配向と評価する。さらに高分子鎖内の側鎖コンフォメーション変化の例としてシンジオタフテイツフ1,2ポリプロピレンフィルム延伸に伴う配向挙動を取扱い、偏光顕微鏡と特徴ある強度曲線があらわれる現象に注目し、これとより詳細に検討すべく各々の結合により発せられるラマン強度散乱強度の異方性を検討し、同時にラマン散乱強度と分子配向との関係と一般化するための定量化式とみわびく。

2 研究方法・計算方法

2.1 結晶性高分子(高密度ポリエチレン)の結晶の塑性滑りにともなう配向挙動

まず高密度ポリエチレン(以後HPEと略称する)フィルムを一軸及びロール延伸の際あらわれる結晶各直法線バクトルの配向挙動と極図解析により定量的に評価する。次に試料を結晶集合体と見なして延伸時の内部応力は結晶粒子(要素)の方位に依存して滑り活動の優先性をもつ結晶粒子内及び粒子内滑り機構をモデル的に設定し、最後に対応問題の最適解からHPE巨視的の各種の滑り系集合体中の活動滑り系を決定し配向挙動のモデルシミュレーションを行なう。この結果求められる極図と実際の極図と比較し、実際のものにシミュレーション結果を近づけるにため、いかなる滑り系が各方位に対して優先に利用されるかあるいは臨界剪断応力、剪断ひびきの滑り系の種類及び方位依存性を検討する。さらに本序では結晶高次組織であるLamellaの塑性変形とシミュレーションの中に組み入れるべく、選定する座標系と局所座標系を導入してより現実に近いモデル

ルに改良ある。以上のシミュレーションを分子研電子計算機により行なう。

2.2 偏光光法による一軸及び直交二軸延伸PVAフィルム非結晶領域の配向評価

媒体の擾乱及び吸収を補正して偏光強度評価の式と反射法及び透過法測定との間に、それぞれみくらびを、具体的にモデル物質と組合せ、補正法の妥当性を検証し、一軸及び直交二軸延伸PVAフィルムの偏光強度の評価の適用し、PVA非結晶領域の配向状態と解析あり。偏光強度評価における式補正を導入し検証解析あり及び分子研電子計算機と使用あり。

2.3 レーザラマン散乱強度と分子配向との関係

ラマン散乱強度と分子配向との関係と定量的に評価する方法はBowerにより示されているが、結晶における分析値を整理されている。すなわちイオン結晶領域の整理である。一般に高分子鎖は結晶の中でTrans zig zagあるいはHelixを形成するのでbond角と分子鎖軸と、結晶主軸と特定の幾何関係で与えられる。ラマン活性バンドはそれぞれの結合の起因のものがあるから、単純なイオン結晶のような対称性を考えることはできない。

この点と厳密なものとして分極率テンソルを用い、配向分布関数の球面調和関数展開を試み、媒体の擾乱を補正と導入する式とみくらびを、分子配向とラマン散乱強度の関係と対応づける評価式とみくらびを、シンジオソフアイツク1,2ポリブタジエンフィルムの延伸とともに分子配向と散乱強度の関係を分子研電子計算機を用いてシミュレーションあり。

3. 研究成果

3.1 HPEフィルム一軸及びロール延伸フィルムの変形により生ずる非結晶配向挙動のモデルシミュレーションと実際の試料での配向挙動の解析を分子研電子計算機と使用して遂行し、前述のようにlamellaの変形と考慮できる局所座標系の採りにより、広角X線及び小角X線の測定データの解析結果を上記シミュレーションに導入することが可能になり、その計算結果により、変形初期はHPE結晶のb軸まわりのa₁軸回転と含むLamellaの滑り位となり、変形が進むとchain slipが優位になる。これより、これまでこの定量的な解析にもとづく各報告とつながる結果となっており、この結果は繊維学会年次大会で報告した。3.2 偏光光法による評価方法の一般化と述べて、すでに繊維学会誌に投稿し今年6月号に掲載決定あり、引続き一軸及び直交二軸延伸PVAフィルムの偏光法による非結晶領域の配向挙動と分子研電子計算機と使用して解析し、一軸延伸PVAフィルム系は繊維学会誌に投稿者であり、直交二軸延伸PVAフィルム系は繊維学会年次大会で発表した。3.3 レーザラマン法散乱強度と分子配向との関係と定量的に解析あり、一般式とみくらびを、式の妥当性と分子研電子計算機により検証し、解析法として、繊維学会年次大会で発表し、理工高分子論文集に掲載準備中である。さらに引続きシンジオソフアイツク1,2ポリブタジエンフィルムのラマン散乱強度と分子配向との関係の解析を進めている。3.4 NMR法による分子配向及び角動分析の解析法は現在再評価の検討中。

4. 発表・出版実績等には予定

日比 前田 角谷 藤田 畑、繊維学会年次大会 56年5月 東京、日比 前田 尾崎 青原 木下 同上、日比 前田 藤田 勝野 尾崎 同上、日比 藤田 前田 野田 鈴木 尾崎、繊維学会誌 掲載決定済 (31,6 (1981)) 日比 前田 野田 鈴木 尾崎 又向、同上 投稿中、日比 藤田 前田 木下 今田 滝野、繊維学誌、36, 1311 (1980)、加藤 日比 藤田 前田 宮脇、繊維学誌、36, 1411 (1980) 日比 前田 勝野 尾崎、高分子論文集 投稿準備中、日比 前田 今田 滝野 再谷、材料技術準備中

電子散乱による分子の電子分布の研究

分CG4施
実 5.7/6
許 7.600

Electron distribution in molecules by electron scattering

○柴田周三(静大・理)・寺田 仁(静大・理)・小沼茂樹*(静大・理)

1. 研究目的・内容

高速電子線による気体分子の小角散乱はオーボルトン近似を適用する事により議論する事が出来ます。我々の研究室では以前から簡単な分子について弾性及び非弾性散乱強度を測定してきており、これまで分子科学研究所の大型計算機を使用して、弾性散乱強度の理論値を幾つかの分子について分子波動関数を用いたオーボルトン近似により計算しました。この理論値を実測値・独立原子モデル(IAM)による計算値と比較検討し、もし理論値と実測値の一致が充分とみなされれば、実測値の検証がなされると共に、用いた分子波動関数の近似精度が充分であるとして、分子波動関数から得られる電子分布を議論する事が出来ます。今後の目標としては、散乱強度における化学結合効果つまり実測値とIAM値との差が分子形成による電子分布の変化などの様に対応しているかについての知見を得る事、分子によつてどの程度の分子波動関数を用いれば良いかの経験則を見つけ出す事、そして、弾性散乱強度だけでなく非弾性散乱強度についても計算を行ない、実測値との比較検討を行な、ていく計画です。

2. 研究方法・計算方法

実験方法の概略; 入射電子線には30keVの高速電子線を用い、2コの偏向コイルを用いて入射角を変えています。測定条件はビーム電流 $4 \times 10^7 A$ 、真空度 $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ であり、測定範囲は s で $0.3 \sim 16.0 A'$ です。測定値はreference nozzleを用いて試料ガスビームの拡がりの効果を補正し、結合効果の現われない s で $8 \sim 16 A'$ のあたりでIAM値に最小二乗法により規格絶対化を行な、ています。尚、IAM値の計算にはTavard, et al のX線散乱因子を用いています。

計算方法の概略; 分子波動関数を用いたオーボルトン近似による理論弾性散乱強度は以下の様にと与えられます。先づ、散乱振幅 $f(s)$ は、

$$F(s) = \langle \Psi^{H0*} | \sum_{a=1}^N e^{i s \cdot R_a} (\sum_{i=1}^Z e^{i s \cdot R_{ai}}) | \Psi^{H0} \rangle \times \left(\frac{Z}{a_0 s^2}\right)$$

と与えられます。ここで、 R_a は原子aの位置ベクトル、 R_{ai} は原子aから見た電子iの位置ベクトルを表わします。

次に分子構造因子は次式の様にと与えられます。

$$f(s) = \langle \Psi^{H0*} | e^{i s \cdot r} | \Psi^{H0} \rangle = \sum_{l=1}^{\infty} \int \rho^l(r) e^{i s \cdot r} dr$$

ここで、 i は i 番目の軌道を表わします。そして、 $\rho(r)$ は球関数展開($\rho^l(r) \approx \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}^l(r) Y_{lm}^l(\theta)$)を $l=16, m=16$ まで行な、て近似しました。すると、

$$f(s) = 4\pi \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (i)^l \int \rho_{lm}^l(r) j_l(sr) r^2 dr Y_{lm}^l(\theta)$$

ここで、 $\rho_{lm}^l(r)$ は $\rho(r)$ の軌道部分の成分、 j_l は l 次の球面ベセル関数、 Y_{lm} は球面調和関数であります。これより、弾性散乱強度は $I_{ela} = |f(0)|^2$ より、

$$I_{ela} = \left[\sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^Z Z_a Z_b j_0(s R_{ab}) - 2 \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^Z Z_a e^{i s \cdot R_a} f(s) + |f(s)|^2 \right] \times \left(\frac{Z}{a_0 s^2}\right)^2$$

で与えられます。

尚、独立原子モデル値は次式で与えられます。

$$I_{\text{ela}}^{\text{IAM}} = \left[\sum_{a=1}^N (Z_a - f_{ra})^2 + \sum_{a \neq b}^N \sum_{b=1}^N (Z_a - f_{ra})(Z_b - f_{rb}) f_0(sV_{ab}) \right] \times \left(\frac{2}{4\pi s^2} \right)^2$$

実際の計算で、分子波動関数は Gaussian 70 又は JAMOL3 を使用して求め、これを使用して、我々の作成したプログラムで弾性散乱強度の計算を分子科学研究所大型計算機で行なっています。

3. 研究成果

これまでに弾性散乱強度の計算は N_2 , H_2O , CO , H_2CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 について行ないました。最初に N_2 と H_2O で様々な MO (STO-6G, 4-31G, DZ, DZ+b.f., TZ, TZ+b.f., TZ+d, CI) を用いて計算を行ない、用いる MO の図表を付け、 H_2O は DZ で充分であり、 N_2 では bond function 又は d を加えるか CI が必要でした。この結果を基に CH_4 を DZ で、 CO , H_2CO を C_2H_2 を DZ+b.f. で計算し、実験と良く一致した。しかし、 C_2H_6 では b.f. が必ずしも有効でない事が分り、DZ と DZ+d で計算したところ両者共実験と一致した。例として、メタンの結果を図に示す。図1は弾性散乱強度を sI で、 s で $0 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ に結合効果と考えられる IAM 値が s のずれが見られ、理論値は実験値と良く一致している。図2に電子密度差分布を示す。分子形成により C 原子附近及び分子の外側で電子密度が増加している事が分る。主として外側の電子密度の減少が散乱強度の s の小さいところの減少に対応している。又、他分子との比較から分子中の H 原子の割合が大きい程結合効果は大きい。その他 CO , H_2CO , C_2H_2 では s で $4 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で理論値が IAM 値より大きくなる傾向が見られた。

4. 発表

• Electron distribution in water by high-energy electron scattering; S. Shibata, F. Hirota, N. Kakuta & T. Muramatsu Int. J. Quant. Chem 18 ('80) 281

• Electron scattering intensity calculation; F. Hirota, H. Terada & S. Shibata Bull. Fac. Ed. Shizuoka Univ. 31 ('80) 49

• High-energy electron scattering by diborane F. Hirota, N. Kakuta & S. Shibata J. Physics B (81) Print

広田文彦 (静大教育) が共同研究者である。

*はサブプロジェクト X 線回折による構造解析に関係し、このプロジェクトとは関係しない。

分子	IAM-MO	
	IAM	EXP
CH_4	35%	33%
C_2H_2	25	31
C_2H_4	37	43
H_2O	24	25
H_2CO	17	21
N_2	2	10
CO	5	7

図1 CH_4 の弾性散乱強度

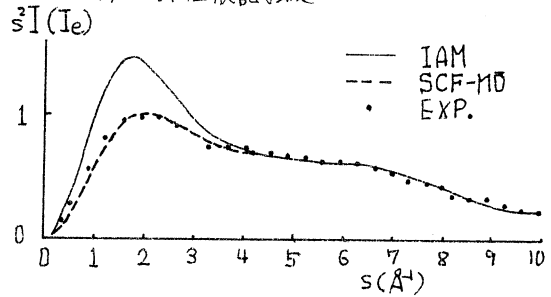
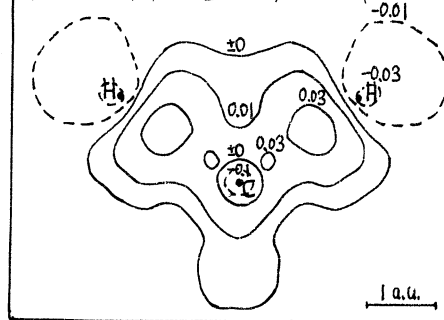


図2 CH_4 の電子密度差分布



好熱菌の耐熱機構に関する分子軌道法的研究

分 CG9 施

実 17.5/1

許 17.480

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

○永田 親義 , 五百城 義和 , 相田 美砂子 (国立がんセンター研究所)

1. 研究目的・内容

80 °C 以上の高温で生育可能な高度好熱菌が単離され、その細胞画分は、それぞれ、耐熱性を持つことが知られており、その耐熱性の機構を説明する試みが多くの研究グループによってなされている。なかでも、tRNA は、分子が比較的小さく、構造も詳しくわかるため、その耐熱性の機構についてかなり詳しく研究されてきた。

その結果、高度好熱菌の tRNA は、特異な塩基配列を持つのではなく、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、T Ψ C ループ中のリボチミジン (T) の 2 位の O が S におきかわった 2-チオリボチミジン (S²T) に変わるだけであることがわかった。この変化がなぜ耐熱性をもたらすかについては、水素結合の強化、塩基間スタッキングの強化、糖部分のコンホメーションの固定化、Mg²⁺ との結合能強化、等がその原因として考えられているが、いずれが最も支配的な因子であるかについてはまだよくわかっていない。

我々は T が S²T に変わることにより、G₅₃:T₅₄: Ψ ₅₅ のスタッキングが強まり、その結果、tRNA の高次構造の要である T Ψ C ループと D ループとの会合が強められることが耐熱化の主な原因になると考え、このことを *ab initio* 法で計算した塩基間スタッキングエネルギーを比較することによって確かめることを本プロジェクトの目的としている。(G; グア)シン, Ψ ; シュドウリジン)

昨年度の計算の結果、T₅₄: Ψ ₅₅ のスタッキングエネルギーは、T が S²T に変わってほぼほとんど増大しないことが見出された。今年度は、G₅₃:T₅₄ のスタッキングエネルギーが、T を S²T におきかえることによってどのように変わるかを調べ、さらに、どのような力が、その変化に最も大きく寄与しているかを明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

塩基の座標は X 線回折データを用い、tRNA 中の塩基の配置は tRNA^{Phe}(yeast) の X 線回折データから求めた。高度好熱菌 tRNA の X 線結晶構造解析はなされていないが、CD スペクトルや NMR スペクトルによると、考えている部分の塩基配置については両者はほとんど変わらないという結果が得られているので、同一の配置を仮定した。塩基間距離は T: Ψ 間は 3.54 Å, G:T 間は 3.45 Å である。

プログラムは IMSPACK を使用し、4-31G basis set で計算を行った。分散力は、second order sum-of-state perturbation 法によって求めた。

3. 研究成果

塩基間スタッキングエネルギー E_{TOTAL} は、SCF 計算から得られる E_{SCF} と分散力 E_{disp} との和として得られる。E_{SCF} は、エネルギー分割法によって各成分

に分解した。

$$E_{SCF} = E_{ES} + E_{EX} + E_{PL} + E_{CT} + E_{MIX}$$

$$E_{TOTAL} = E_{SCF} + E_{disp}$$

Table

Energy components obtained by the energy decomposition method for G:T and G:s²T

[Kcal/mol]

	G:T	G:s ² T
E _{SCF}	+ 3.87	+ 3.37
E _{ES}	+ 1.27	+ 0.563
E _{EX}	+ 5.64	+ 6.32
E _{PL}	- 0.594	- 0.724
E _{CT}	- 2.64	- 2.96
E _{MIX}	+ 0.190	+ 0.170
E _{disp}	- 6.55	- 7.00
E _{TOTAL}	- 2.68	- 3.63

この計算によって T の 2 位の O が S に変わると G:T スタッキングエネルギーは 0.95 kcal/mol 増大するという結果が得られた。この G は、ヘリックス構造を成す TψC stem の端にあるので、ヘリックス構造とのスタッキングが強くなることは、エントロピー的にも大きな寄与がある。tRNA 融解の熱力学的解析によると、三次構造の融解エンタルピーが約 1 kcal/mol 増大すると、たとえ融解エントロピーに変化がなくても、三次構造のほどける温度は約 7°C 上昇する。したがって、T が s²T に変わることによる塩基間スタッキングエネルギーの増大は、高度好熱菌の tRNA の熱安定性のかなりの部分を説明しうると考えられる。

T が s²T に変わることによる、G とのスタッキングエネルギーの増大は、主に分散力と静電カにその原因があることがわかった。

分散力の増大は T と s²T の orbital energy level の相違によると考えられる。すなわち、s²T は T に比べて、HOMO 及び HOMO に近い被占軌道は高く、LUMO 及び LUMO に近い空軌道は低い。

静電カの変化は、O と S の電子密度の顕著な違いによると考えられる。この部分には、G のアミノ基が重なっており、このアミノ基の N との静電的な反発が、O が S に変わることによってかなり減少すると考えられる。

塩基間スタッキングは、かなり以前から分子軌道法の対象となってきたが、ab initio 法による計算は、まだあまり行われていない。本プロジェクトの結果、塩基間スタッキングには、分散力の寄与がかなり大きいことが、はっきりと示された。

4. 発表・出版予定

相田, 永田

第 18 回 生物物理学会 1980 年 10 月 東京

相田, 大峰, 諸熊, 永田

Biochim. Biophys. Acta 投稿中

分CHI施
実 12.068
許 18.620

磁性半導体 CuFeS_2 のバンド構造

Electronic Band Structure of Magnetic Semiconductor CuFeS_2

権平健一郎 (電通大), 水橋誠二 (電通大), 横山悟一 (電通大)

1. 研究目的・内容

カルコパイライト CuFeS_2 は比較的希少な反強磁性半導体で Neel 点が高く, 結晶構造が同じである他の 1-III-VI₂ 半導体と比べて光学吸収端が著しく低いなど特徴的な物性を示す。またこの物質と CuAlS_2 との混晶系 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ の物性も又と異なる変えて調べられており, x の変化による金属-非金属転移など幾つか興味ある事実が知られている。主として磁性正荷子鉄の d 電子の伝導に与かる電子との相互作用が諸物性を規定する上で本質的な役割を果たしており, d バンドと価電子バンド・伝導バンドの相対位置やバンドの形が微妙に影響していると考えられる。 CuFeS_2 あるいはこれらの混晶系は応用面でも半導体デバイスとしての利用の可能性が注目されている。これらの物性を理解する上で出発点となる詳しいバンド構造を第一原理から計算することが本研究の目的である。この目的のために, 既に確立された方法と見做されており, 我々の研究室でも一昨年来これらのバンド計算への適用のルーティン化を以てして来た self-consistent-charge spin-polarized DVX 法を用いて CuFeS_2 の電子構造を計算する。

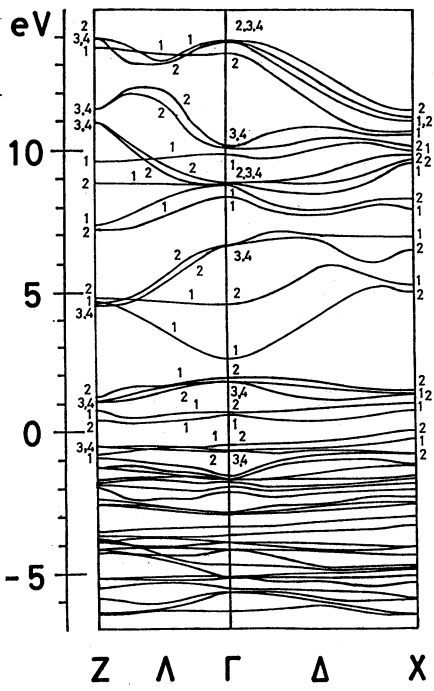
2. 研究方法・計算方法

バルク結晶の電子状態の計算に対する DVX 法の適用は既に幾らかの著者達によって論じられ, 我々も別の機会に詳しく述べたので, ここでは今回の計算に特徴的な点のみを記すにとどめる。結晶の空間群は D_{2d}^{13} , 反強磁性相では既に対称性が低下する。 unit cell. に 2CuFeS_2 を含む。結晶の波動関数を構成する基底として, 数値的に得られた原子軌道 (Cu と Fe の $3s \sim 3p$, S の $3s \sim 3p$) を用いた。X 線ラマン散乱の ω は 0.7 とし, サンプルサイズは unit cell 内に 2000 点とした。電荷の self-consistency は Mulliken の gross population を用いて判別し, 達成された consistency は input 及び output の population の差が 0.02 以下である。

3. 研究成果

CuFeS_2 のほぼ満足すべき精度のバンド構造を計算することになった。以下にその計算結果について話し, 幾つかの点に付いて議論する。

計算結果 計算したバンド構造を左に示した。計算はここに示した line 上で行われている。Fermi レベルをエネルギーの 0 にとった。図中の小さい数字は波動関数の対称性を示す。たとえば, Γ の上段 1 とすれば, 波動関数は Γ_1 であることを意味する。



バンド構造の特徴 価電子バンドは s の成分を主とし、これに Cu の $3d$ あるいは Fe の $3d$ がかなり混じっている。すなわち、比較的深い方(エネルギーの低い方)のエネルギーレベルは S が支配的であるが、エネルギー的に高い方の大多数のレベルではむしろ Cu の $3d$ が主要な成分である。Fermiレベルは極く近傍にある二・三のレベルでは Fe の $3d$ が最も大きい成分として含まれている。

Fermiレベルの上には価電子バンドと非常に小さなギャップで Fe の少数スピン成分の d バンドがある。 d バンドの中でも $3d$ は他の軌道と混じりほぼ同じ種類の d バンドを形成するが、 $3d$ は s の成分がかなり程度混じっている。

伝導バンドは Cu あるいは Fe の $4s$ 軌道や軌道から成る。

バンド構造の特徴を表す d バンドの位置、ギャップの値などをTABLE Iにまとめられている。その他、後の特徴を列挙すると、価電子バンドのトップは X 点にあるが、伝導バンドの底は Γ 点において Γ 点でのdirect gapは 3.1 eVである。この値は、赤外線での光反射の π - π と良く一致している。minimum gapは従ってindirectで 2.65 eVとなっている。

今回の計算より得られた最も興味ある特徴は、非占有の Fe の d バンドが価電子バンドの頂上からわずか 0.3 eVのindirect gapを以下存在することである。

電荷分布 self-consistentに求めた各原子の軌道の電子占有数をTABLE IIに示した。各イオンの電荷は Cu $Fe^{0.6-0.7}$ と近いことになる。一方、スピン分極の値、すなわち各原子の磁気モーメントの値は Fe イオンが 3.88 μ_B 、 Cu イオンはほぼ 0 である。

議論 計算結果と実験データと比較すると、光吸収端は計算値 0.72 eV、実験値 0.6 eV、基礎吸収端は計算値 3.10 eV、実験値 3.2 eV、鉄イオンの磁気モーメントは計算値 $3.88 \mu_B$ 、実験値 $3.85 \mu_B$ というようにいづれもこの種の計算としては驚く程一致は良好で、計算結果の信頼性を示すものと存する。

この物質の電気伝導性については、 $90^\circ K$ タイプ、 P タイプともを併りすが大変小さいが、このことを価電子バンドの上の方のバンドがFermi準位の近く上にあるminority spinの d バンドの中が非常に小さいこととコンシスラントである。

minority spinの d バンドと価電子帯とのギャップが 0.3 eVとかなり小さいことを考えると $CuFeS_2$ が半金属になり可能性があり、特徴的な物性と説明する。

4. 発表・出版

濱嶋, 神原, 権平 日本物理学会36回年会 58年3月広島, Phys. Rev. に投稿中。

TABLE I

K point:	Z	-A	-Γ	-Δ	X				
$E_F - d\bar{g}$	0.93	0.81	0.92	1.01	1.06	0.86	0.75	0.71	0.72
	1.28	1.01	1.14	1.24	1.16	1.18	1.17	1.07	0.97
	1.62	1.66	1.97	2.24	2.25	1.85	1.47	1.37	1.33
$E_F - d\bar{g} + p$	1.84	2.13	2.38		2.18	1.90	1.56	1.35	
	1.80	2.11	2.20		2.36	2.35	2.04	1.67	1.48
Fundamental	5.06	4.83	4.21	3.56	3.10	3.62	4.51	5.33	4.96

Minimum indirect gap = 0.30eV (X-A₂)

TABLE II

	majority spin	minority spin	
Cu	3d	4.82	4.81
	4s	0.27	0.27
	4p	0.38	0.38
Fe	3d	4.88	1.24
	4s	0.30	0.24
	4p	0.47	0.29
S	3s	0.91	0.91
	3p	2.26	2.24

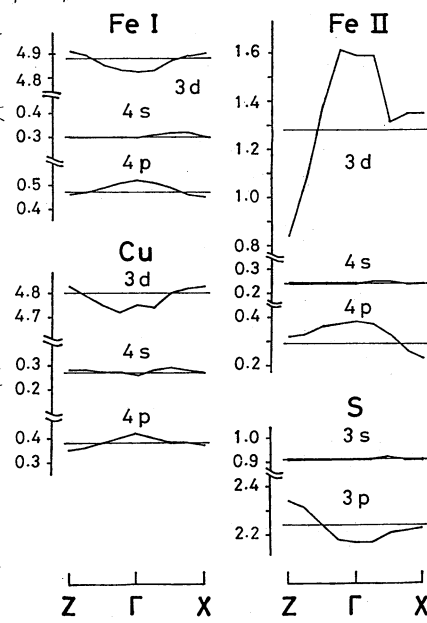


図 軌道占有数のk-依存

分CIB施
実 13.553
許 14.820

Electronic Structures of Surface and Interface of Semiconductors and Metals

○ 神原武志(電通大物工), 坂嶋俊樹(電通大物工)

1. 研究目的・内容

遷移金属×半導体の表面および界面は、触媒作用や電子デバイスにとつて非常に重要な働きをしてゐる。これらの現象のミクロな機構を解明して応用の道を開大するためには、電子的レベルでこれらの現象を研究することが必要不可欠である。近年これらの表面や界面の電子構造を解明するための実験的および理論的研究が多数なされるようになってきた。しかしバルクの場合に比べて歴史も浅く、現象自身も外的条件に大きく影響されるため、統一的な表面・界面の物性を理解する段階には致つてゐない。個々のデータを着実に積み上げて、つぎはくるであろう break through の展望をひそくための礎石作りをすると共に、個々の系を応用する際の基礎的データを作る——これが本研究の目的である。

本研究の内容は、遷移金属の清浄表面、 H_2 , N_2 , O_2 , CO 等が吸着した表面の電子構造とスピン分極を self-consistent charge spinpolarized DVX α 法によつて計算すること、およびIII-V族、II-VI族半導体の単結晶および混晶系の表面と界面の電子構造をグリーン関数を Cluster-Bethe lattice 法で計算することであった。しかし本年度で計算を終了したものは、バナジウムとクロムの(100)表面の電子構造とスピン分極についてだけで、残りは来年度以降にもさされた。

2. 研究方法・計算手法

バルク結晶×クラスターの電子構造の計算におつた十分な見評のあるスピン分極 self-consistent-charge DVX α 法を用いてバナジウムおよびクロム(100)面の5層から成る薄膜の電子構造を計算した。DVX α 法の特長は、ポテンシャルと基底関数として任意の形のものを用いて得る点であり、表面のようなポテンシャルを経験的に与えるのをさしこ系に対して非常に適した手法である。クーロンポテンシャルとして、原子の球対称な電荷分布を重ね合せた電荷を用いてポアソン方程式を解いて得られるものを用いた。交換相互作用は $\alpha=0.7$ の X α ポテンシャルを用いた。基底関数として 1S から 4P までの原子軌道関数から作られる2次元 Bloch 関数を用いて、数値積分における標本数はフェルミ分布関数を各原子について重ね合せた分布関数を用いて分布させ、単位格子あたり 2000 点とした。空間の積分は、バルク結晶の四面体法を2次元に直した三角法を用いて、2次元フェルミアン帯を2個に分割して行なつた。電荷の self-consistency は Mulliken の gross population を用いて判別した。

3. 研究成果

バナジウムについての結果は前年度の利用報告書に記載してあり、詳細は「横山, 平下小口, 神原, 権平 (J. Phys F Metal Phys. 10 (1981) in press) に報告してあるのと

本報告書ではクロムについての結果を記述する。

計算は、バルク結晶と同じ層間隔を持つ Cr(100) 5 層薄膜、および表面層の surface relaxation の効果を調べるために表面層とオニ層の間隔を 10% 伸ばした薄膜と 10% 縮めたものについて行った。得られた結果は各薄膜の (1) エネルギーバンド構造, (2) 局所電子状態密度, (3) 各 Cr 原子の電荷とスピン分極, (4) 電荷およびスピン分極の空間分布である。以下にこれについて主要ものを説明する。

(1) エネルギーバンド構造

Relaxation のない薄膜のバンド構造を図 1 に示す。d バンド中は約 8 eV である。図中の黒丸は Cr の波動関数が 75% 以上表面に局在している状態を表す。Relaxation した場合のバンド構造は図 1 とあまり異ならない。

(2) 局所状態密度 (DOS)

Relaxation のない薄膜のオニ, オス, オス層の局所状態密度と全状態密度を図 2 に示す。オニ層 DOS にはスピン分極の効果が顕著に表れている。オス層 DOS はバルクの DOS に近く表面の効果はオス層にはほとんど及んでいない。表面 Relaxation による層間隔が縮まると表面 DOS は中が広がる。オス, オス層 DOS はあまり変化しない。

(3) 電荷分布

self-consistent に求めた各層の 3d, 4s, 4p 軌道の電子分布を表 1 に示す。有限量の電子が 1 層を

オス層へ移動して行く。

no Relaxation film の各層の

スピン分極は 2.57, -0.96,

0.64 である。表 1. 各軌道の電子占有数反強磁性的に分極している。オス層の値はバルクの値 0.6 とほぼ一致している。表面層の分極はバルクの 4 倍となっており表面は磁気活性であるという結論が得られた。表面層間隔が広がるにつれて表面スピン分極は増加している。

4. 発表・出版

平下, 横山, 神原, 権平 J. Phys. F 投稿中

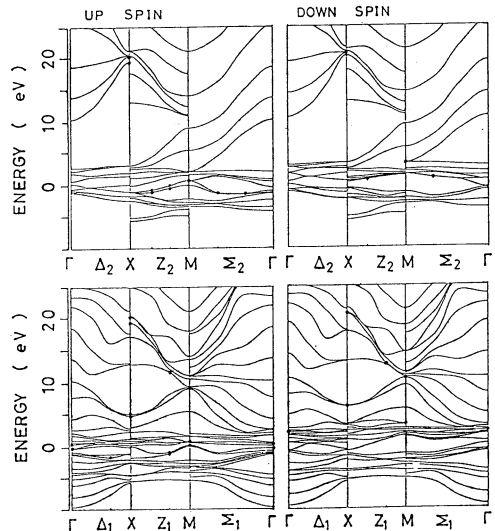


図 1 エネルギーバンド構造

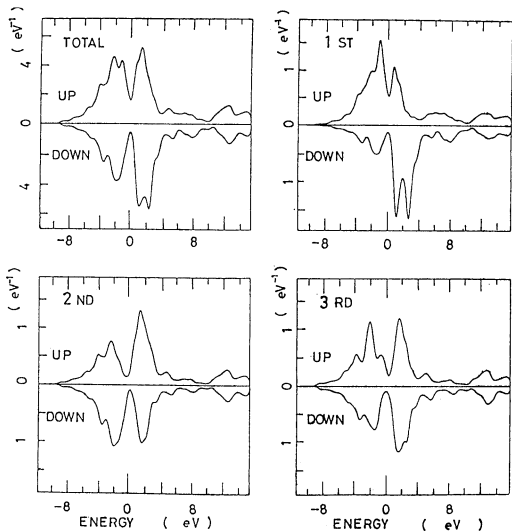


図 2 各層の局所状態密度

希薄気体の凝縮素過程の研究

Study on Elementary Process of Nucleation and Condensation

分C17施
実 25.706
許 31.160

○ 倉谷健治(東大宇航研) 小竹進(東大宇航研) 佐野妙子(東海大産研) 山下雅道(東大宇航研)

1. 研究目的・内容

気体凝縮の初期過程の基礎研究として、超音速自由噴流法を用いて温度、密度が急激に低下するときの dimer の生成過程を実験的に調べてきた。その結果、つきのことが明らかになった。(1) 二成分系混合気(分子 A, B) の場合、二種類の型の dimer が生成する。すなわち同種分子から成る dimer A:A および B:B と異種分子から成る dimer A:B である。(2) 異種分子を少量添加すると dimer 生成量が大きく変化可能。Ar-N₂, Ar-Cl₂, Ar-C₂H₄ 系では Ar-Ar dimer の濃度は内部構造により種種な異種分子(N₂, Cl₂, C₂H₄) を加えると減少する。Ar-N₂ 系では N₂-N₂ dimer は Ar を加えても有利変化しないが Ar-Cl₂, Ar-C₂H₄ 系では Cl₂-Cl₂, C₂H₄-C₂H₄ dimer は Ar を加えると有利増加する。(3) Ar-He, Ar-Kr, Ar-Xe 系でも Ar-Ar dimer は He を加えても有利変化しないが, Kr, Xe を添加すると有利減少する。(4) CO₂-Kr, CO₂-Ar, CO₂-Ne, CO₂-N₂, CO₂-C₂H₄ 系では CO₂-CO₂ dimer は Kr, Ar, Ne, N₂ の添加でその濃度を増大するが, C₂H₄ を加えると減少する。

異種分子が添加されると、混合気の比熱比が変化し、膨張過程の温度、密度履歴が変化し、こうした結果が生ずることを考えられるが、その理由について現象を十分に説明することはむずかしい。こうした現象は主に dimer 生成・消滅の衝突過程において支配されると考えられるので、分子の運動論的過程を問題にする。多分子系の Molecular dynamics 法と 2~3 個分子の Molecular dynamics 法(古典軌道-モンテカルロ法)とを用いて、超音速自由噴流のような非平衡状態での dimer 生成・消滅過程の数値解解をする。一段階として、分子運動論的平衡濃度の算出を行った。

2. 研究方法・計算手法

(i) 多分子系 Molecular dynamics 法による dimer 平衡濃度の算出

Ar-Ar 系 (Ar 100% 系) および Ar-10% Xe 系について、Molecular dynamics 法を用いて、多分子系の衝突過程を調べて dimer の平衡濃度を算出した。

三次元的な分子の運動は次式で与えられる。

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i$$

ここで、 F_i は他分子から分子 i に及ぼす力であり、 Φ はポテンシャル関数として与えられた Van der Waals 力のみとする。また、ポテンシャル関数は二分子間のポテンシャルの和として与えられると仮定し、Lennard-Jones (6-12) ポテンシャルを仮定した。境界条件は出来たところから多数の分子で多数分子系を表すために周期性境界条件を用いた。初期条件として、速度はボルツマン分布を、位置は一様分布を仮定してモンテカルロ法に与えられた。考慮した分子数は 512 である。

(ii) 古典軌道-モンテカルロ法による分子衝突過程

多分子系 Molecular dynamics 法では系全体の衝突過程を考慮するため、分子の物理化学的性質と dimer 生成・消滅過程の個々の結びつきを具体的に把握することは示す。これは古典軌道-モンテカルロ法により三分子間の衝突のみを抽出し、分子の物理化学的性質と dimer 生成・消滅の反応確率を調べた。

これは van der Waals 的結合をもった A-B 分子系と三分子 C との衝突過程を考えた (図1)。

A・B+C の衝突は最終的に A+B+C, B+C+A, A+B+C のいずれかになる。A・B 分子は θ の質量中心軸に回転運動および振動運動を行っており、これに対し、十分離れて (距離 s) 衝突パラメータ b および初速度 v をもつ分子 C が衝突する。 (b, v) の組み合わせによって、A・B の回転エネルギー、振動エネルギー

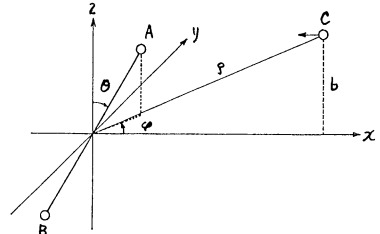


図1 座標系

値、初期位置をモンテカルロ法により選出し、前節同様分子運動の数値計算を行えば、定られた最終過程 (A+B+C, B+C+A, A+B+C) への反応確率 $P(b, v)$ が求まられる。 (b, v) の組み合わせについても同様を計算を行い、最終的反應確率 P_{if} を求めた。この確率を用いて、各 dimer の平衡濃度、および平衡状態における各 dimer の生成・消滅過程を調べた。この計算した系は Ar-Xe, Ar-Ce 系についてある。

3. 研究成果

図2~4に計算結果の一例を示す。図2, 3は Ar-100%系, Ar-Xe(10%)系での Ar-Ar dimer 数の時間変化であり、図3から明らかのように、Xe を10%添加した Ar-Xe 系では Ar-Ar dimer 平衡濃度が約30%減少している。図4は Ar-Xe 系について求めた反応確率 P_{if} であり、図中の数値は () 内の分子が衝突し矢印の方向へ変化した際の確率である。

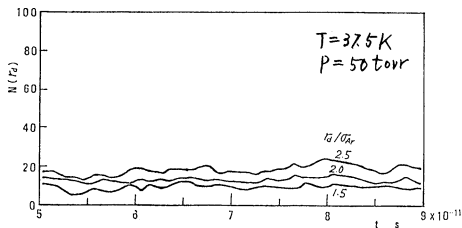


図2 Ar-100%系で生成する Ar-Ar dimer の数

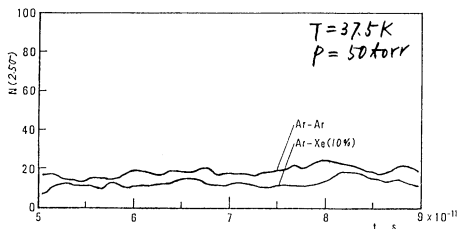
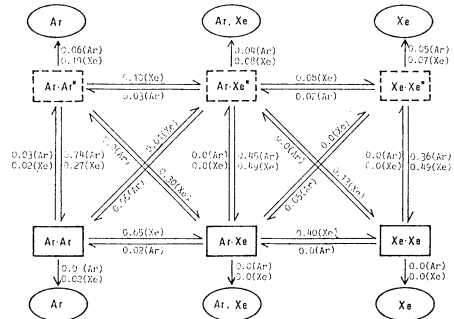


図3 Ar-Ar dimer 生成への Xe 添加による影響



a. T=37.5 K

図4 Ar-Xe 系での反応確率 P_{if}

4. 発表: 出版実積子には予定

山下, 佐野, 寿木, 小竹 才17日日本物理学会 (1980-5) 録
Katoko, Yamashita, Sano, Aoki, Karatani, Research Note

ISAS RN-142, Inst. Space and Aero. Sci., Univ. Tokyo

佐野, 山下, 寿木, 小竹. 才18日日本物理学会 (1981-6) 録

分CJ4施
実 4826
許 4940

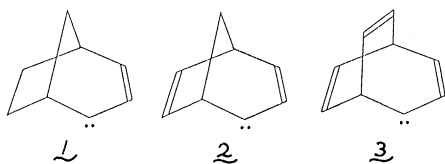
ホモ共役炭素環状カルベンの構造と反応性

The Reactivity and Electronic Structure of
Homoconjugated Carbocyclic Carbenes

○村橋 俊一 (阪大 基礎工), 直田 健 (阪大 基礎工)

1. 研究目的, 内容

右のような環状カルベン bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylidene 2 および bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien-4-ylidene 3 は, 2価炭素の σ 軌道から空の p 軌道への昇位に際し, 6π電子系を形成して安定化する, いわゆるホモ共役



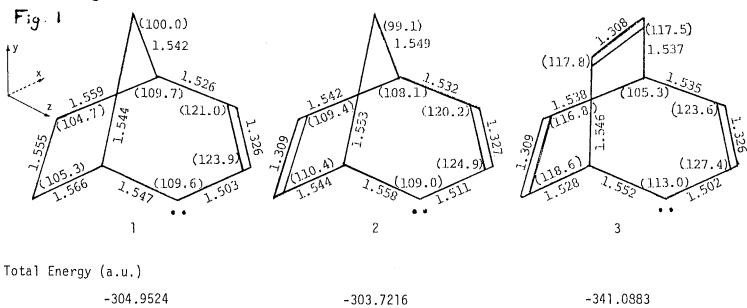
の寄与を受けると考えられる。我々は, これらホモ共役環状カルベンを新規に合成し, その反応性を詳細に検討した結果, オレフィンへの付加反応において求核性を示す。等の実験事実を得た。本研究では, これら環状カルベンについて *ab initio* 分子軌道法による計算を行ない, 分子構造と電子状態を明らかにする。さらにそれらのデータをもとに, ホモ共役炭素環状カルベンの構造と反応性(親電子性, 求核性等)を予測する一般的かつ定量的な指標を得る事を目的とすると同時に, 当研究室で実験的に得られた多くの興味あるカルベンの反応性を出来る限り統一的な観点より考察する。

2. 研究方法, 計算方法

上記の環状カルベン 1~3 および, いくつかの典型的なカルベンの一重項状態について MINDO/3 および *ab initio* STO-3G のエネルギー勾配法により最適化し, 平衡核配置を決定した。各々のカルベンの電子状態の計算は, MINDO/3 および STO-3G で決定された geometry を用いて, STO-3G, 4-31G の2種の基底により行なった。またカルベン-オレフィンの相互作用計算は, カルベンとオレフィンの STO-3G による geometry を固定させたまま, STO-3G 基底で計算した。以上の計算にはセンターライブラリーの IMSPAK プログラムを使用した。

3. 研究成果

geometry 一重項環状カルベン 1~3 について *ab initio* STO-3G で最適化し, 分子の最安定構造を決定した。Fig. 1 に代表的な結合距離と結合角および全エネルギーの値を示す。これらの環状カルベンは我々により新たに合成されたものであり, 不安定なビニルカルベン ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の bicyclic なモデルとして, その構造を明らかにした最初の例である。



Electronic Structure

Table I に 1~3 および X4 レン, ジフルオロカルベンの STO-3G geometry におけ

る HOMO, LUMO の 2 価炭素上における LCAO の係数を示す。1~3 では、HOMO LUMO と π 、いわゆる完全な π , p から π や非局在化しており、これらカルベンの孤立電子対が π から少しずれた構造を持つことを示している。この事実は、それぞれの STO-3G Localized Orbital の計算結果からも明らかである。

Fig. 2 には基底に 4-31G を用いた Frontier Orbital Energy を挙げる。1, 2 では HOMO-LUMO 間のエネルギー差が小さく、共役系を持つ事を示している。2 は 1 と比べてもそのエネルギー差が小さく、さらに 6, 7 位炭素の 2 重結合を含むホモ共役による安定化がおこっている事をよく説明しており、このときの 1 と 2 の HOMO-LUMO 間隔の差 0.44 eV は、我々が、Brown, Diaz らの実験データより求めたホモ共役安定化エネルギーの値、0.47 eV と一致する。

Reactivity 1~3 はオレフィンとの付加反応において弱い求核性を示す。この事実は Fig. 2 の Frontier Orbital Energy より説明できる。1, 2 では、HOMO の準位は求核性のジメチルカルベンの HOMO よりもさ

らに高く、これらカルベンの求核性を強く示唆している。一方、LUMO に着目すると、HOMO とのエネルギー準位が接近しているため HOMO から電子の非局在化がより大きくおこっており、LUMO による親電子性が阻害されているものと考えられる。

さらに実際の反応系に即し、1 とスチレンの 2 種の接近モデルを考え、それぞれ各種相互作用エネルギーを計算した。p 接近では交換エネルギーが σ 接近に比べて特に大きく、そのための全体のエネルギー和では p 接近の方が大きくなっている。これは右図 \star 部分とスチレンとの立体反発が大きすぎるため、一般のカルベン-オレフィン系で有利な p 接近よりもむしろ、より反応性の低い σ 接近が有利に存することを意味しており、これら環状カルベンの求核性にはこのような立体因子も大きな役割を果していると考えられる。

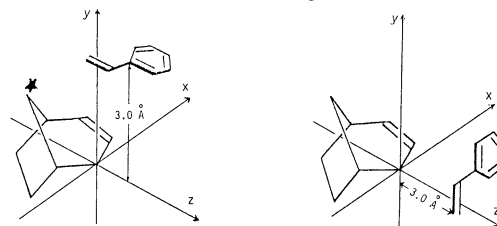
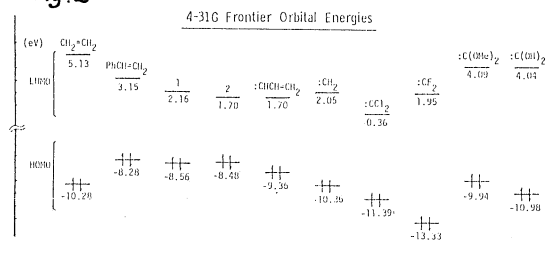
4. 発表・出版実績または予定

村橋, 直田, 永瀬 日本化学会春季年会, 1981年 4月, 東京.
村橋, 奥村, 直田, 永瀬 J. Am. Chem. Soc., 投稿予定

Table I Coefficients of LCAO for Singlet Carbenes

	1	2	3	CH ₂	CF ₂
HOMO					
1s	-0.1217	-0.1126	-0.1088	-0.1415	0.1466
2s	0.5656	0.5263	0.5113	0.6440	-0.6306
2p _x	-0.5879	-0.5445	-0.5450	-0.6961	0.4634
2p _y	-0.0428	-0.0080	0.0387	0.0	0.0
2p _z	0.4337	0.4537	0.4254	-0.2638	0.3713
LUMO					
1s	-0.0038	-0.0053	0.0116	0.0	0.0
2s	0.0240	0.0255	-0.0616	0.0	0.0
2p _x	-0.0628	-0.0117	0.0733	0.0	0.0
2p _y	0.7068	0.6896	0.6952	1.0000	0.9535
2p _z	0.0481	-0.0166	-0.0449	0.0	0.0

Fig. 2



Energy (kcal/mol)	p-approach	σ -approach
Electrostatic	-3.2	0.9
Exchange Repulsion	16.2	4.1
Polarization	-0.1	-0.2
Charge Transfer	-3.0	-0.2
Total	9.9	4.7

分CJ6施
 実 23.377
 許 23.560

Ab initio 分子力場の設定およびその応用研究

Construction of an ab initio Force Field and Its Application to Molecular Science

○ 大沢映二 (北大理), 広田 穰 (横浜国大工), 小貫慶昭 (北大理), 今城文雄 (京大理)

1. 研究目的・内容

本研究課題は基礎および応用の二部から成り、基礎部門においては従来実験データのみを基にして構築されてきた経験的汎用分子力場は ab initio 計算による情報を加味して新しい力場を作成することを最終的目標とするが、差し、まず簡単な炭化水素に関する構造最適化を含む 4-31G basis set による計算を行って結果を検討する。

一方応用部門は本来 Ab initio 力場の完成しな後に注力すべきであり、応用の可能性や新しい分野の開拓には充分な経験が必要であることには実験化学者側からの要請が強いもの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扱われる。

2. 研究方法・計算方法

Ab initio 計算には分子研のライブラリープログラムパッケージ /MSPAK を用いた。経験的力場計算にはこれら分子研ライブラリープログラムである MM2 を用いた。ほかに半経験的分子軌道法として Dewar の MNDO の QCPE 版を 100 原子、250 basis orbital 用に拡大したものを採用した。この MNDO プログラムにはさらに Mulliken の Overlap population 計算用アプリケーションもつけ加え、Si, P, S, Cl 用の種々異なるタームを追加した。

3. 研究成果

3.1 n-ブタンの Torsional energy surface について。

Ab initio 力場の設計の一環として最も基本時に重要な n-ブタンの回転異性体の検討を行った。四つの異性体中エトに関しては信頼できる実験値があり、計算結果とよく一致する。本計算結果は MM2 による緩和構造と固定して行った STO-3G 計算結果と大合う。問題は syn-体のエネルギーであり、実はこの値は炭化水素用一般力場の中々わが水ポテンシャルの形と係数を定めたための最大要因となる。

配位異性体	kcal/mol		
	STO-3G/MM2 ^a	4-31G/Grad.	Exp.
Anti	0.0 (C _{2d})	0.0 (C ₂)	0.0
AG 障壁	3.56 (C ₂)	3.55 (C ₂)	3.63
Gauche	0.88 (C ₂)	0.98 (C ₂)	0.89
Syn	5.99 (C _{2v})	6.13 (C ₂)	—

^a M.L. Allinger ほか, J. Comput. Chem. 1981, 1, 181.

かわらず等閑視された。本計算の結果も STO-3G/MM2 の値および STO-3G/PRDDO 計算による値 (5.68 kcal/mol) (S. Scheiner, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3723) と比べると basis set を大きく、より構造を用いたほどこの値は大きく右の傾向がかわられる。

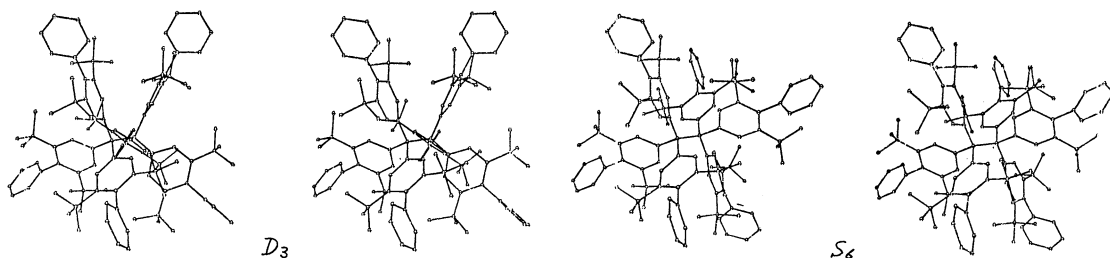
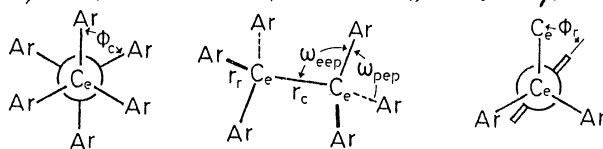
Allinger^a による電子相関相互作用補正の推定値 (-0.9 ± 0.4 kcal/mol) を考慮に入ると n-ブタンの syn 障壁高さの最良推定値として 5.2 ± 0.4 kcal/mol という値が得られる。

3.2 ヘキサフェニルエタンとその誘導体に関する構造とエネルギー

最終的な結果を以下に表および図として示した。Rieker's の X線結晶解析に関しては最近 Olah により疑義を表明している (G. A. Olah ほか, *J. Org. Chem.* 印刷中)。

方法	$\Delta\Delta H_f^a$	D_3					S_6				
		r_c	ω_{pep}	ω_{eep}	ϕ_c	ϕ_r	r_c	ω_{pep}	ω_{eep}	ϕ_c	ϕ_r
[ヘキサフェニルエタン]											
MM2	-3.66	1.602	105.5	113.2	4.5	50.4	1.606	105.4	113.3	60.0	52.9
MNDO	-2.57	1.681	106.2	112.6	9.7	57.1	1.682	106.2	112.5	60.0	53.7
[ヘキサキス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-ピフェニル)エタン]											
MM2	-6.31	1.630	104.9	113.7	6.4	48.7	1.635	103.8	114.7	60.0	48.5
X線								105.8	115.7	58.4	56.7
							1.474	102.2	112.3	60.3	51.1
								104.9	114.8	61.3	54.9

^a $\Delta\Delta H_f(D_3) - \Delta H_f(S_6)$, kcal/mol. ほかの単位は長さ Å, 角度 deg.



3.3 その他に行なった応用計算の題目のみを掲げるとつぎのようになります。trans-シクロオクテン, およびノンのエネルギー表面計算, ビス(トリプタシル)エーテル, -カルブライド, シラン およびメタンの安定立体配座の構造および異性化エネルギー障壁の計算, カクオフィレン, ヘテロカチオン等数種のセスキテルペンの安定配座とその相互変換機構に関する計算, ポリフェニルエタン型分子における through-bond coupling による中心結合伸長機構に関する計算, 1,4-ジチンを含む Diels-Alder 反応性に関する計算等。

4. 発表. 出版実績および予定

- (1) 大沢, 第13回構造有機化学討論会, 55年10月, 名古屋.
- (2) 白浜, 大沢ほか, 第24回香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会, 55年9月, 郡山.
- (3) 大沢, 小貫, *Mislow, J. Am. Chem. Soc.* 投稿中.
- (4) 原野, 伴, 安田, 大沢, 菅松, *J. Am. Chem. Soc.* 印刷中.
- (5) 安田ほか, *Chem. Lett.* 1981, 685.
- (6) 白浜, 大沢ほか, *Tetrahedron Lett.* 1981, 1527.

分CJ8施

実 9823
許 12.920

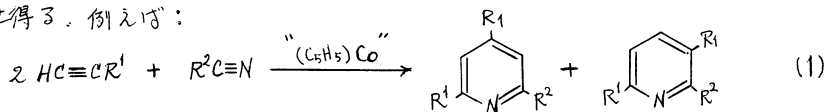
遷移金属メタロサイクルの生成と反応

Formation and Reaction of Transition Metal Metallocycles

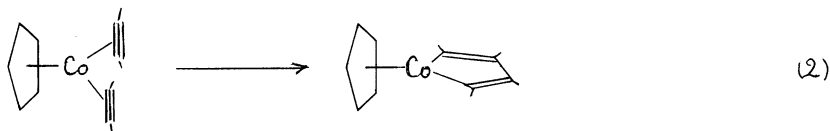
若槻康雄 (理化学研究所)

1. 研究目的

遷移金属と不飽和化合物との相互作用は触媒反応と密接に関連したものであるが、これに関して最近注目されている新しい反応にメタロサイクル(金属原子を含む環状化合物)生成反応がある。我々は $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$ の系と2分子のアセチレンやオレフィン類との反応でコバルトメタロサイクルを単離し、そこに更に2つの化合物を反応させたことにより種々の(複素)環状化合物の合成に利用してきた。いくつかの場合には反応は触媒的に進行させ得る。例えば:



典型的な例である2分子のアセチレンからコバルトシクロペンタジエンが生成する反応のKineticを解析することにより、そのKey-stepは次のようなものであることが確認できている:



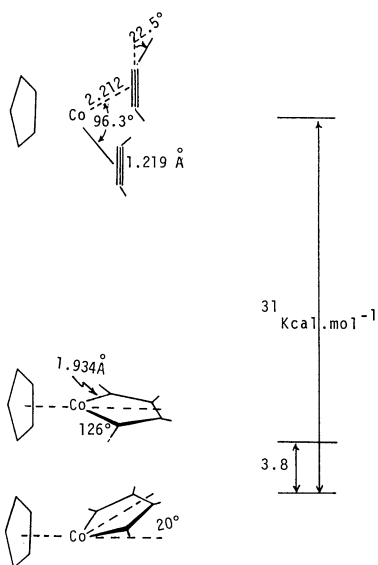
他の金属を用いるメタロサイクル生成反応においても一般的に同様な反応機構が推定されるので、上図をモデルとしてそのエネルギー相関々係を明らかにし、電子論的理解を与えることを目的とした。

2. 計算方法

錯体の *ab-initio* MO計算は、Gauss-70, HONDO をもとにして分子研で開発された IMSPACK プログラムによった。H, Cの基底関数は組込みの STO-3Gを用いた。Coの1s-3pについてはTopicolによるモデルポテンシャルを使用し、4s, 4pはこれに対応するものを、3d軌道についてはHayの、(4, 1)にContractしたdouble-ξモードの基底関数を用いた。式(2)に示された二つの錯体(中間体)はいずれもCs対称をもつとし、置換基は全て水素として計算を行なった。原系のビス(アセチレン)錯体については計算により最適構造を決定し、生成系のメタロサイクルについては、コバルト-α炭素距離とα位水素の角度、さらにメタロサイクルのC₅H₅-環に対する傾きについて最適化を行なった。ただしどちらもC₅H₅環に関しては最適化は行っていない。

3. 研究成果

計算の結果えられた最適構造と、それらのエネルギー相関々係を図に示す。(2)式の反応を中心金属についてのみ考えると、配位的に飽和な18電子(希ガス電子)構造をもつ全



属原子が、配位不飽和の16電子構造の状態に変化するものであるが、計算結果は上図の様にメタロサイクルの方が30 kcal/mol程度安定であり、従って式(2)は発熱反応である。Co-炭素の結合の生成と、新たに形成される炭素-炭素結合の寄与がDriving-forceになっていると考えられる。メタロサイクルは、(C₅H₅)環と直交したものであり、20°程度傾いた方が安定であり、他の反応基質(式(1)に示した例ではニトリル)が中心金属と攻撃して次のステップの反応がおこるのに好都合であると思われる。

4. 発表

若槻, 野村, 山崎, 北浦 日本化学会第43春季年会, 1981年4月東京
 若槻, 野村, 山崎, 北浦 J. Chem. Soc. 投稿予定

分CJ9施
実 13,490
許 25,840

非経験的分子軌道法計算による分子内力場

Intra Molecular Force Field from ab initio MO Calculation

○西村 善文, 菅原 洋子 (東大・薬)

1. 研究目的, 内容

目的は, 生体分子の基本構成単位である核酸並びにアミドの振動形を明確にする事にある。これら振動形の確立は, 核酸, 蛋白質の赤外吸収スペクトル, ラマンスペクトルの情報を有効に引き出すために必要である。前年度までの研究により, ウラシル, ホルムアミドの振動形や力場を確定するのに ab initio MO 計算が有効な手法である事が分ったので, 今回は, 対象分子を大きくして, ab initio MO 計算による分子内力場を求めた。更に, 分子の基本骨格内で, 分子内力場の transferability がどのくらい成立しているかについても検討を加えた。核酸に関しては, アデニン, シトシンの分子内力場をえ, 振動形の検討を行なった。アミドに関しては, N-メチルアセトアミドについて分子内力場, 赤外線吸収強度の計算を行ない, ホルムアミド, N-メチルホルムアミド等で既に入れた結果と統合して, アミド化合物の分子内力場について検討をおこなった。

2. 研究方法, 計算方法

核平衡配置の構造の決定と, Force の計算は Energy Gradient 法を用いた。力の定数の計算は, 最初 cartesian coordinate で求め, それを分子内力場に変換した。アデニン, シトシンの計算は, STO-3G の基底を用いた。N-メチルアセトアミドの計算は 4-31G 基底を用い, アミド結合部分の面外振動に関しては, 4-31G*基底を用いた。使用したプログラムは, IMSPACK, NCTB である。

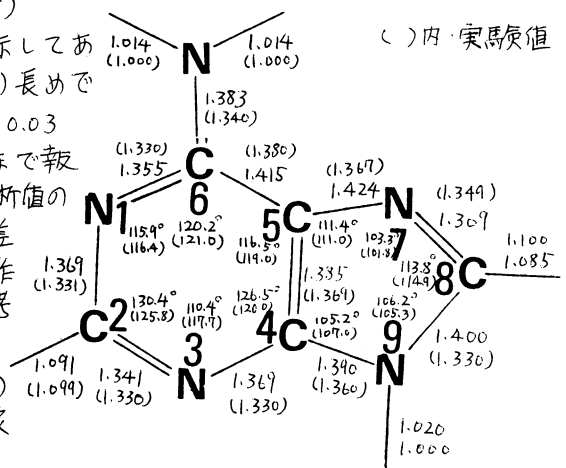
3. 研究成果

α) 核酸塩基 (アデニン) (分担者 西村)

図1にアデニンの Optimized Geometry が示してある。計算値の方が X線結晶解析の実験値より長めである (結合距離)。計算値と実験値の差は, 0.03 ~ 0.07 Å である。しかし実験値として, 今まで報告されている種々のアデニンの結晶構造解析値の平均値を実験の値としてとると計算値との差はそれ程大きくなく, 結晶中で種々の相互作用がある事を考えるとおかしくない事だと考えられる。

次に Optimized Geometry の近傍で力の定数を計算した。27個の面内振動だけを対象とし, 基準振動の計算を行なった。表1の

図1, アデニンの Optimized Geometry



分	CKO	施
実	8.437	
許	8.360	

視物質レチナールのNMR化学シフトと電子構造

NMR Chemical Shifts and Electronic Structures of Retinals as Visual Compounds

安藤 勲・桜井 実・山延 健・井上 義夫・中條 利一郎 (東工大・工)

1. 研究目的・内容

光受容過程の中でレチナール分子を取りまく溶媒環境が影響すると思われる現象がいくつかある。一つはロドプシンの長波長シフトであり、これをシフト塩基のプロトン化とレチナール分子のアミノ酸残基からの溶媒効果により説明しようとする報告が多数ある。また、レチナール分子の *All-trans* から *11-cis* への光異性化も溶媒環境を受けるといふ報告もある。したがって、レチナール分子の受ける溶媒効果からの影響を調べる必要がある。本研究ではレチナール分子及び関連化合物である直鎖状共役系化合物の¹³C NMR化学シフトと電子構造の関連性及び溶媒効果も調べる。

2. 研究方法・計算方法

All-trans レチナール分子及び直鎖状共役系化合物(アクロレイン, クロトンアルテド, $\alpha,4$ -ヘプタジエン-6-オン)の¹³C NMR化学シフトを広い範囲の誘電率 ϵ をカバーする混合溶媒(ジメチルスルホキシド- d_6 : $\epsilon = 46.7$ と四塩化炭素: $\epsilon = 2.2$)中で測定した。

¹³C NMR化学シフトの計算は、溶媒-溶質相互作用の評価に reaction field 相互作用に基づいた Klopman の 'Solvaton' モデルを組み込んだ CNDO/2 及び INDO法を用いて平均励起エネルギー近似法及び sophisticated な方法である finite perturbation theory により行った。

溶媒-溶質相互作用は Klopman の提案したモデルにしたがって次のような仮定に基づいて評価した。

- i) ある誘電率 ϵ をもった aprotic 非溶媒中の溶質の各原子のまわりに電荷 (solvaton) が誘起する。
- ii) 溶質と solvaton の相互作用の大きさは溶媒の polarity に依存する。
- iii) solvaton 同士は相互作用しない。
- iv) 溶質 (I) と solvaton (S) の相互作用は $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon} \cdot \frac{Q_I Q_S}{r_{SI}}$ で表わされる。但し、 Q_S は solvaton の電荷で、solvaton が associate している原子の電荷 Q_I と同じ大きさである。しかし、電荷の符号は逆である。 r_{SI} は solvaton とそれが associate している原子との距離である。

以上の仮定に基づいた溶媒-溶質相互作用の Hamiltonian H_{solv} を M 個の電子及び N 個の核をもった分子の固有の Hamiltonian H_{inh} に加えて、着目している系の Hamiltonian H と評価した。

$$H = H_{inh} + H_{solv}$$

$$H_{inh} = -\sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n^N \frac{Z_n}{r_n} + \frac{1}{2} \sum_i^M \sum_j^M \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

$$H_{\text{soln}} = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon} \left[\sum_L^M \sum_S^N \frac{Q_S}{r_{SL}} - \sum_K^N \sum_S^N \frac{Q_S Z_K}{r_{SK}} \right]$$

これらのHamiltonianに基づいてCNDO/2及びINDO法の計算を行い、得られたMOを用いて化学シフトの計算を行った。Gaussian 70 HONDO プログラムを使用して直鎖状炭素系化合物について一部MO計算を行ったが現在整理中である。

3. 研究成果

i) All-Trans レナチール分子の¹³C-NMR化学シフトの溶媒依存性の観測結果と平均励起エネルギー近似法による計算結果の比較

All-trans レナチール分子の炭素部分の炭素の化学シフトを溶媒の $\varepsilon-1/2\varepsilon$ の関数としてプロットすると、誘電率の増加と共に奇数番号の炭素の化学シフトは直線的に炭素場シフトし、偶数番号の炭素のそれは直線的に高磁場シフトした。しかも、その変化量はカルボニル基から遠ざかるにつれて小さくなる傾向を示した。図1に観測及び計算した $\varepsilon=1$ と50との化学シフト差 $\Delta\delta$ をポリエン炭素の番号に対してプロットした。これらの傾向はよく一致している。これにより ε の増大と共に奇数番号炭素の電子密度は減らし、偶数番号のそれは増大すること、及び結合の交替性がくずれることなどが明らかになった。以上のことから、適用した溶媒-溶質相互作用モデルが実際の系をよく表わしているものと考えられる。

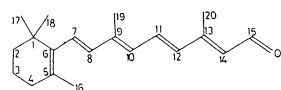
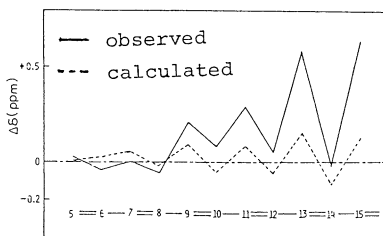


図1

ii) 直鎖状炭素系化合物の¹³C-NMR化学シフトの観測結果とfinite perturbation法による計算結果の比較

上記の方法は厳密な議論を行うときに平均励起エネルギーの値の決め方がいまいちが残ってくる。そこで、sophisticatedな方法であるfinite perturbation法が注目される。本節ではカルボニル基を含む炭素系化合物にその方法も適用し、計算した化学シフトと観測値の比較を行った。計算値を横軸、観測値を縦軸としてプロットしたものを図2に示した。実線は原点を通る45°の理論直線であり、各データはその直線上にある。このことは計算はよく観測結果をよく説明していることを意味している。したがって、この方法が化学シフトと電子構造の関連性を調べるときに有効な方法であることがわかった。

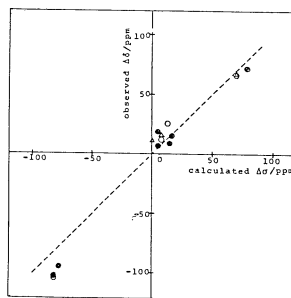


図2

今後の予定として、この方法を炭素結合の長い化合物及びレナチール分子に適用してより定量的な議論を行いたい。

4. 発表・出版実績または予定

- a) 桜井・山本・安藤・中條, 日本化学会, 1981年4月(東京)
- b) 桜井・安藤・井上・中條, Photochem. Photobiol., (1981) 印刷中

分岐施
実 11.434
許 11.780

多糖類の電子構造 - モデル化合物および関連化合物 -

Electronic structure of Poly Saccharides) - Model Compounds and Related Compounds -

○大作 勝 (広大理)

1. 研究目的・内容

多糖類(以下糖と略す)は生体内に非常に重要な役割を果している。可溶性糖は動物中ではグリコーゲン中に存在し、また植物中ではセルロース中に存在している。このことから生体高分子、特に糖およびそのモデル化合物の動的および静的分子構造とこれら状態における電子構造との関係を知る事は有意義である。しかしながら、糖の分子構造は一般に非常に複雑であり解析が容易でない。そこで糖のモデル化合物としてポリヒドロキシメチレン (PHM) およびポリビニルアルコール (PVA) ととりあげ、これらの電子構造と半経験的分子軌道法 (CNDO/2) にて調べ、分子構造との関係と解析しようとした。また糖の類似の構造を持つポリ- α -ヒドロキシアクリン (PHP) の電子構造と分子構造との関係も同様の方法を期すべく報告し得る。

2. 研究方法・計算方法

PVA についての今日までいろいろと結晶モデルが報告され、そのうちの立場の分子構造についての議論がなされてきている。ここでは、まず一本鎖だけを考えた場合のシンジオタフチン形 (Syn) とアイソタフチン形 (Iso) の間の静的構造の安定性の比較をし、これらの一本鎖の場合の二種の結晶構造間の安定性の差異と電子論的説明し、糖の構造を議論するために基本的なデータを得ようとした。また PHM については、一本鎖の場合のみを取りあげ、PVA の場合と同様の計算を行った。さらに PHP については、 β -位について水酸基の方向が異なる可能性があり、この場合に最も安定な構造となるのを調べ、X線構造解析の結果と比較し、糖の水酸基の方向は決定している要因が何であるかを知ろうとした。計算方法、エネルギー分割の方法、および各項の意味の詳細は可なり報告がある(今村ら, J. Chem. Phys., 61, 115 (1974); 大作ら, Macromolecules, 11, 970 (1978)) 略す。

3. 研究成果

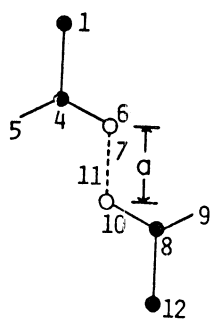
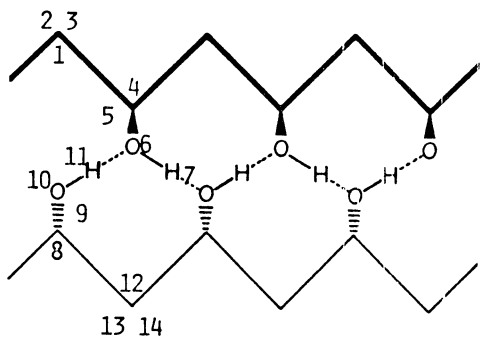
1 本鎖の場合、PVA には Iso 形が Syn 形よりも安定となり、一方 PHM には Syn 形が安定となる。

Total energy (eV) of PVA and PHM

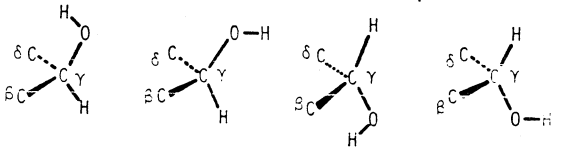
Energy	PVA-Iso	PVA-Syn	PHM-Syn	PHM-Iso	
Total	-1950.17	-1949.58	-1477.45	-1477.40	
Total intrasegment	-1920.45	-1921.12	-1446.77	-1446.82	
Total one center	-1619.68	-1620.78	-1284.43	-1284.53	
Total two center	-300.77	-300.34	-162.29	-162.29	
Total intersegment	-29.71	-28.45	-30.68	-30.57	
Total two center	O-1	-14.85	-14.22	-15.29	-15.24
	O-2	--	--	-0.05	-0.04
	O-3	--	--	--	--

バネ結果, PVAの場合には水素結合が構造の安定性に大きく寄与していることに対し, PHMでは, 水素結合が分子構造の安定性にあまり大きく寄与していない事が判明した。この事から, 糖中の環骨格のコンフォイキエーションの安定性に対し, 水素結合はあまり重要な役割を演じないであろうと予測される。

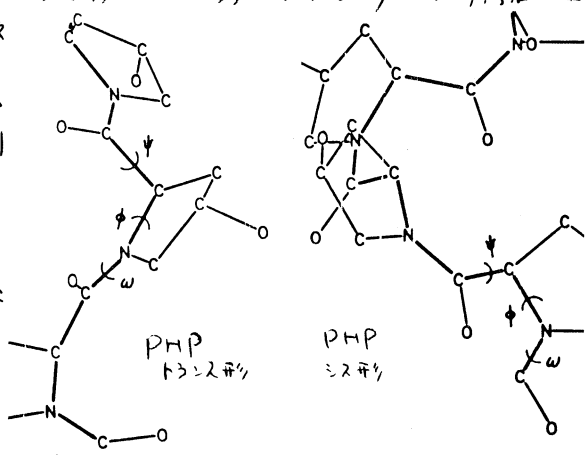
つぎにPVA二本鎖の場合について述べる。PVAの結晶モデルについては種々の報告がある。このうちBunnのモデルとSakuradaのモデルが有力である。二本の分子鎖が同一平面上にあるのがBunnのモデルであり, Sakuradaのモデルでは二本の分子鎖は同一平面上にない(上図)。ここにはこの二種のモデルを考慮し, 11種のモデルがエネルギー的に有利なるかと調べた。その結果, Sakuradaのモデルのほうが有利なる事が判明した。つまり, この二種者のモデルのエネルギー差の原因について調べた結果, その主たる原因は二本の分子鎖間の水素結合の割合度によると結論した。



さらに糖の環について水酸基の方向によるエネルギー差を調べるためにPVPの8位の水酸基の方向をCND0/2法により再現した。その結果この水酸基の方向はCND0/2法で十分説明できる事が判明した。またPHPは分子骨格の配置を正四面体形とシス形とを考へるが, この二種の全エネルギーを分割し, PHPの溶液中での動的考察を説明した。



以上の結果より, 糖のより正確な分子を取扱うため, モデル化合物, 関連化合物について得られたデータを十分に参考し得る事が判明した。次の段階では, 糖の分子を取扱い, 糖の生体内における考察と糖の糖子構造と関係について説明するようとした。



4. 発表・出版実績をたけ予定

- 1) 大伴, 島本, 今村, 村田, Polym. J., (1981) (F.P.印刷中).
- 2) 大伴, 島本, 村田, 今村, Polym., (1981) (F.P.印刷中).
- 3) 大伴, 河村, 村田, 今村, Int. J. Biol. Macromol., (1981) (F.P.印刷中).

分	ck9施
実	4221
計	9500

水素結合系の二次元ポテンシャル面の解析

Calculations of two-dimensional potential surface
in Hydrogen Bond Systems

○伊藤礼志, 斎藤俊和, 森和英, 矢野圭一, 笹金光徳 (早大理工・化学科)

1. 研究目的, 内容

水素結合系の構造あるいは振動スペクトルの解析は、古くから三原子モデルの経験的ポテンシャルを用いて理論的に検討されてきた。近年非経験的分子軌道法の発達により、分子間ポテンシャルについても信頼のおける結果を与えつつある現状により、分子軌道法によって求めたポテンシャルが水素結合系の実測値再現性を満たすかどうかについて調べる。

(1) 三原子系の伸縮振動のみに注目すれば、二次元ポテンシャル内の量子力学的振動解析により振動固有値が求まる。我々は一次元 Störmer-Levy 差分法による量子力学的振動解析を基礎として、変分法 (断熱近似解を基底関数とする) および SCF-CI 法 (SCF 解を基底関数) の二次元振動解析プログラムを開発した。このプログラムの有効性は Lippincott-Schröder などの経験的ポテンシャルについては実証されているが、 $M\bar{O}$ ポテンシャル面については更に検討の余地が残っている。

(2) オー一段階として $(HCl_2)^-$ など hydrogen bichalide ion について $M\bar{O}$ ポテンシャル面を求める。実験的には、これらの水素結合は対称な単一極小ポテンシャルをもち、 $\nu_3 \approx 1300\text{ cm}^{-1}$ (HF_2^-), 700 cm^{-1} (HCl_2^-, HBr_2^-) および $\nu_1 \approx 600\text{ cm}^{-1}$ (HF_2^-), 250 cm^{-1} (HCl_2^-), 170 cm^{-1} (HBr_2^-) である。重水素同位体効果は ν_3 によって $1.4 \sim 1.5$ を示し ($\nu_H/\nu_D = 1.4 \sim 1.5$)、調和振動的であるとされている。 $M\bar{O}$ によるポテンシャル面の計算は $(HF_2)^-$ および $(HCl_2)^-$ について polarization function を考慮した SCF 計算 (ab-initio) が行なわれており、 $(HF_2)^-$ については単一極小、 $(HCl_2)^-$ については弱い二極小ポテンシャルであるとされている。我々は Gaussian-70 および Gaussian-76 に、5000 次元まで経済的に可能な SDSR-CI プログラムを接続し、いくつかの二原子分子および $(HCl_2)^-$ に適用した。次に振動解析においてスペクトル実測値を再現しうる基底関数および計算のレベル (SCF, CI) の決定を行なう。

(3) オニ段階として $R_2O \cdots HX$ ($R = H$ or Me , $X = \text{ハロゲン}$) 系への計算の拡張を行ない、振動前期解離現象の可能性を調べる。またカルボン酸環状二量体におけるプロトン移動についてポテンシャル面を求め、トンネル現象の可能性およびプロトン転移反応速度定数について調べる。

2. 研究方法, 計算方法

本年度は $(HCl_2)^-$ について主に計算を行なった。 $M\bar{O}$ ポテンシャル面の計算には 4-31G および 4-31G** (no d function on Cl) を用いた。前者は Gaussian-70-SDSR CI プログラムにおいて用い、後者は Gaussian-76-SDSR CI プログラムにおいて用いた。CI は polarization および内殻軌道を CSF から除き、3321 次元で計算を行なった。基底関数、計算レベルの比較を行なうため $Cl \cdots Cl$ 面および $Cl \cdots H \cdots Cl$ 面について独立な一次元振動解析を行なった。振動解析は 3 点内挿法により求められたメッシュ点の組 (ポテンシャル計算値以外の点は内挿法により求める) について一次元 Störmer-Levy 差分法を適用して行なった。平衡核間距離は上記内挿値より一次元ポテンシャル上の値として求めた。

3. 研究成果

(HCl₂)⁻ の Cl...Cl 距離を 3.228 Å に固定し、プロトンのみを動かしたときの MO ポテンシャル概形を Fig. 7 に示す。4-31G ではどの計算レベルにおいてもポテンシャルは単一極小であったが、水素に 2p polarization function の入った計算では対称二極小ポテンシャルであった。中心の障壁の高さは最大 404 cm⁻¹ であるので、振動基底状態より下である。また中心障壁は SCF ポテンシャル面で最大となり、CI, SDQ の順に低くなる傾向をもつ。Table 1 に振動遷移波数 ν_1 および ν_2 を示す。Geometry については Table 2 に示す。 ν_3 については 4-31G^{**} の計算値は実測値と良好一致を示す。 ν_1 についても同様であるが、Cl...Cl 距離はいずれの基底関数を用いても長めに出る。また、振動遷移波数は SCF-CI-SDQ の順で大きくなり、核間距離についても同様の傾向が見られる。

Table 1. Transition wave numbers (in cm⁻¹) and isotope frequency ratio in (HCl₂)⁻ hydrogen bond complex.

methods	4-31G			4-31G ^{**}			Experimental Value			
	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	
ν_3	SCF	1044	688.0	1.56	553.0	278.6	1.99	658	436	1.51 ^{a)}
	CI	1089	726.5	1.50	686.2	387.1	1.77	736	498	1.48 ^{b)}
	SDQ	1112	745.4	1.49	711.5	408.7	1.74	729	512	1.42 ^{c)}
ν_1	SCF	274.0	—	—	266.3	—	—	—	—	302 (Na ⁺ HCl ₂ ⁻)
	CI	289.6	—	—	287.4	—	—	—	—	250 (K ⁺ HCl ₂ ⁻)
	SDQ	288.9	—	—	269.8	—	—	—	—	250 (Rb ⁺ HCl ₂ ⁻)

a) Na⁺HCl₂⁻ b) K⁺HCl₂⁻ c) Rb⁺HCl₂⁻ d) Cs⁺HCl₂⁻

Table 2. Optimized geometry (in Å) and barrier height (in cm⁻¹)

methods	4-31G		4-31G ^{**}		barrier height	Exptl. min. pos. b)
	min. position ^{a)}	min. position ^{b)}	min. pos. ^{a)}	min. pos. ^{b)}		
SCF	0.0	3.222	±0.228	3.158	404.4	3.14 (Cs ⁺ HCl ₂ ⁻) 3.22 (MeuNHCl ₂)
CI	0.0	3.264	±0.194	3.227	205.5	
SDQ	0.0	3.274	±0.189	3.234	115.9	

a) proton displacement value from the central position (in Å).

b) Cl-Cl distance (in Å).

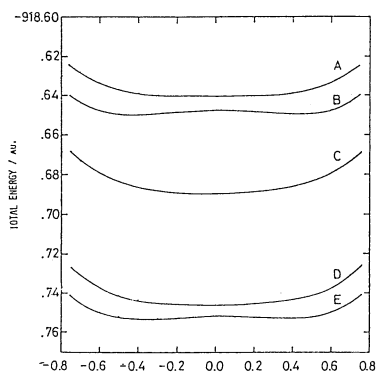


Fig. 1. PROTON DISPLACEMENT VALUE FROM THE CENTRAL POSITION. A - 4-31G SCF, B - 4-31G^{**} SCF, C - 4-31G CI (basis. 1326), D - 4-31G CI (basis. 3321), E - 4-31G^{**} CI (basis. 3321), in au.

4. 発表・出版実績または予定

斎藤, 森, 伊藤, 日本化学会1980年秋季年会 1980年10月, 仙台.
 森, 筈金, 伊藤, 早稲田大学理工学研究所報告 92 (1980) 60.
 K. Sasagane, K. Mori & R. Itoh, Chem. Phys. Lett. (投稿中)
 T. Saitoh, K. Mori & R. Itoh, Chem. Phys. (投稿準備中)

分C7施
実 3.986
計 5.200

炭素化合物のイオンラジカルの電子状態に関する研究

Studies on the Electronic Structure of Radical Ions of Hydrocarbon Molecules

志田 忠正 (京大理)

1. 研究目的内容

シクロプロパン、シクロブタンカチオンラジカルはJahn-Teller(J-T)効果により分子構造はそれぞれ $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$, $D_{2d} \rightarrow D_2$ 又は C_{2v} に変形すると考えられる。またシクロペンタンについては中性分子で $D_{5h} \rightarrow C_s$, C_2 の擬回転を起すことが知られており¹⁾シカチオンの分子構造を知ることは興味深い。

本研究では上記不安定炭化水素のσカチオンラジカルの最安定分子構造をab initio法¹⁾によって求め、J-T効果あるいは擬回転による構造変化を見積った。また実験的に得られたESRスペクトルと比較するため、各カチオンラジカルの最適化された分子構造に対しPseudo-orbital(P.O.)法²⁾を適用しESR超微細結核定数を非経験的に算出した。本研究は木田(京大)、中辻(京大)、久保(京大理)との共同研究として行われ、用いた計算法は中辻、木田の開発になるものがある。

2. 研究方法・計算方法

飽和炭化水素のσカチオンラジカルのESR超微細結核定数は分子構造に大きく依存する。³⁾そこで本研究では先づJ-T効果等による分子構造の変化を正しく見積るためにHONDÖG⁴⁾を用いてUHF法より分子構造を最適化も行った。(STO-4g minimal basis set⁵⁾)。次に、かくして求めた最安定構造に対しP.O.法を適用して超微細結核定数を算出した。P.O.法は従来用いられた分子に対するUHF, SEHF法等と比べてスピン相関が正しく考慮されており種々のσ, πラジカルについて超微細結核定数の見積りに良い結果と与えることが分る。²⁾

3. 研究成果

図1に三、四員環のJ-T効果による構造変化を示す。三員環(D_{3h})ではπ軌道、σ軌道にそれぞれ結核空間 $E''(R_x, R_y)$, $E'(x, y)$ が存在し、これらはJ-T歪みにより四つの二重項状態 B_1, A_2, B_2, A_1 を発生する。計算上の4つの二重項状態はこれによって行われる。一方、四員環ではπ性、σ性二つの結核空間のJ-T歪みで存在する状態は図1に示すように仮定同数の空間1階高の状態で存在する。この本研究ではエネルギー的により安定な $E(\sigma)$ 空間からの状態についての計算を行った。五員環については中性分子で C_2, C_s がほぼ同程度に安定な擬回転を行って C_1 となる¹⁾ことが知られている。本研究では C_s 構造について計算した。以下、結核の割合は三員環の結果のみと記載する。

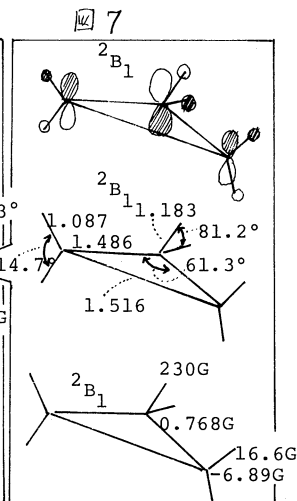
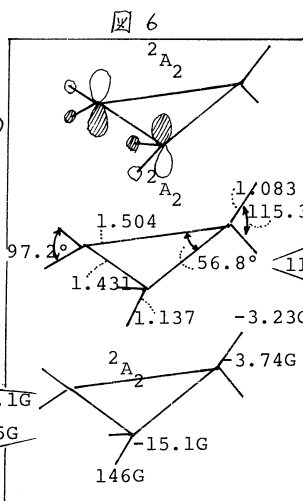
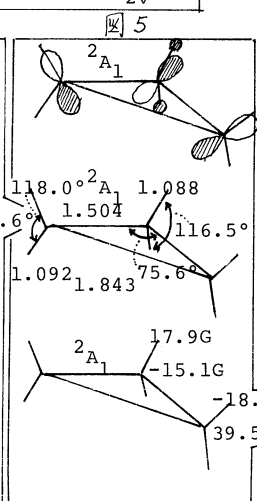
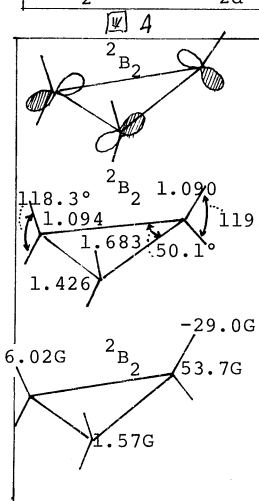
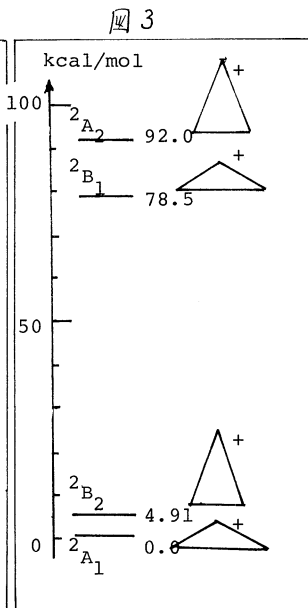
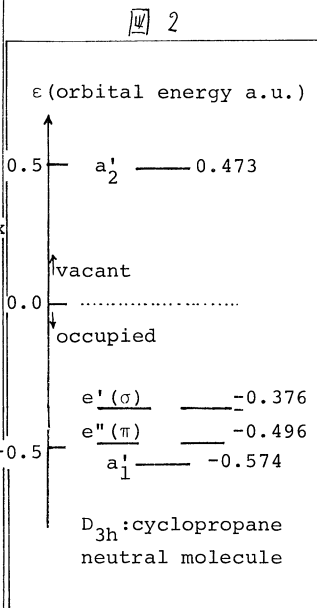
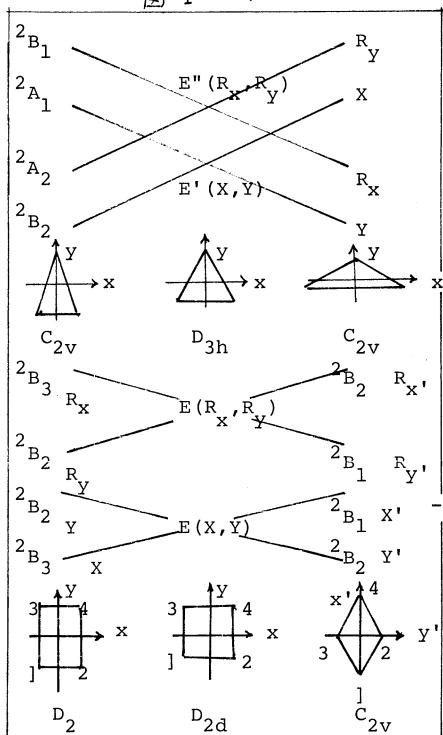
参照のため図2に中性のシクロプロパン D_{3h} , A_1 の計算結果を示す。(分子構造はSuttonらの実験値を引用⁶⁾)。HOMOおよびその下の軌道は $E''(\sigma)$, $E''(\pi)$ で、その間の E', E'' 空間の軌道は図2に示した4つの二重項を発生する予想される。分子構造の最適化結果、 $E''(\pi)$ の軌道は A_2 と $E''(\sigma)$ からの B_2 で長-短長二等辺三角形構造に4双束し、また $E''(\pi)$ からの B_1 と $E''(\sigma)$ からの A_1 は短-長-短二等辺三角形構造に4双束した。図3はこれら4つの状態のエネルギー準位を示す。また各状態の半軌道の軌道相と最適化分子構造およびP.O.法を用いた超微細結核定数は図4~7に示す。一般に半軌道の結核性は部分軌道にLH失うことによる結核性が弱まり結核距離の伸縮、軌道に交結性部分では結核距離の伸縮が短くなることと予想されるが図4~7の結果は予想と異なっている。図4~7の結果は特に注目すべきことは $E''(\sigma)$ から発生する B_2, A_1 ではC-C結核長が中性分子の 1.524Å から $0.1\sim 0.3\text{Å}$ も伸縮し、 $E''(\pi)$ からの A_2, B_1 ではC-CのみならずC-Hも中性の 1.07Å に比べて $0.07\sim 0.11\text{Å}$ と大きく変化していることである。またCの作る三員環の大きさはσ系の B_2, A_1 では中性の時よりも、π系の A_2, B_1 では小さくなっている。またπ軌道の超微細結核定数は B_2 ではP.O.法の 1.0 の分極効果の負の因子 (-29.0G) が算出され、また $E''(\pi)$ からの A_2, B_1 では半軌道のπ軌道とπ軌道の大きさの差 $(146\text{G}(A_2)$ と $230\text{G}(B_1))$ と大きく異なる値が得られる。

4. 発表・発表実績の予定

久保幸志 放射線化学討論会 55年10月京都; 久保幸志 ESR討論会 55年11月横浜
 志田・江川 日化56年度春季会 56年3月東京; 久保幸志, 志田, 中辻 日化56年度春季会 56年3月東京
 K. Ohta, H. Nakatsuji, H. Kubodera, and T. Shida, to be published.

5 参考文献

- 1) D. Cremer and J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 99, 1354 (1975).
- 2) H. Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys., 68, 4279 (1978); K. Ohta, H. Nakatsuji, K. Hirao, and T. Yonezawa, *ibid* 73, 1770 (1980).
- 3) T. Shida, H. Kubodera, and Y. Egawa, Chem. Phys. Lett. 79, 179 (1981); M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunume, J. Am. Chem. Soc., in press (1981).
- 4) IMS Library Program HONDOG (WF10-004).
- 5) W. J. Here, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969).
- 6) "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", L. E. Sutton 1 ed., The Chemical Society, London (1965).



分	CL&施
実	6.519
計	8.360

ラジカルの電子状態のMO計算

Ab initio MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○山本正夫(奈良女大理), 竹内孝江(奈良女大理), 岩井薫(奈良女大理)

1. 研究目的・内容

電子衝撃形質量分析計のイオン化室で生成するカチオンラジカルは、その分解が極めて速いため、中間体を実験的にとらえることが困難である。本研究では、このような電子衝撃による有機化合物のフラグメンテーション機構を解明することを目的とする。

開裂様式は、電子衝撃電圧に依存し、各生成イオンの量は衝撃電子のエネルギーの関数として現われ得る。究極的には、全衝撃エネルギーにわたるEI/MSの定量的解析が、目的であるが、昭和55年度では、低エネルギー電子衝撃における開裂機構について研究をおこなった。EI/MSでは、フラグメントイオンからC-C結合切断位置の区別が出来る最も簡単な化合物はn-ブタンであり、n-ブタンおよびこれと等電子的であるn-プロピルアミンとn-プロパノールの低エネルギー電子衝撃による開裂機構を検討した。研究内容は、

- i) n-ブタン, n-プロピルアミン, n-プロパノールのそれぞれのカチオンラジカルの最適化構造におけるtrans形とgauche形の比較
- ii) これらの化合物のEI/MSに現われるフラグメントイオンの生成機構と衝撃エネルギーの関係の検討
- iii) 準平衡理論(QET)の適用の可能性の検討である。

2. 研究方法・計算方法

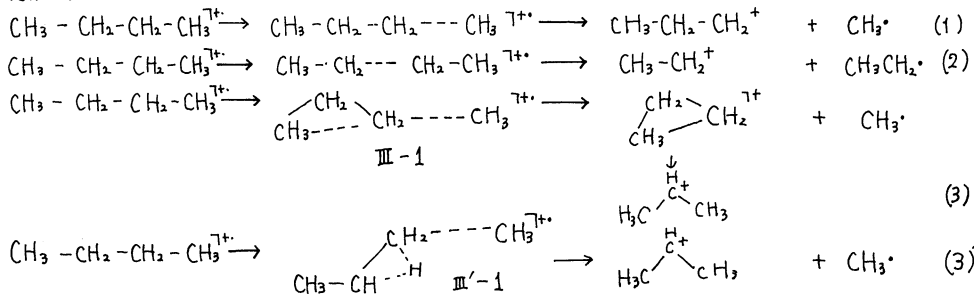
n-ブタン, n-プロピルアミン, n-プロパノールは、それぞれtrans形とgauche形をもっている。それぞれについて、Franck-Condon状態と中間体である分子カチオンおよび生成物の計算をおこなった。いずれの場合についても、分子研プログラムIMPSPAK energy gradientを使って、STO-3G基底でジオメトリ最適化を行い、そのエネルギーは、STO-4-31G基底を使って計算した。

3. 研究成果

(3-1) n-ブタンの低エネルギー電子衝撃による開裂

まず単純開裂のみを考え、端のC-C結合をFranck-Condon状態より約0.1Å長い1.65Åから始めて最適化した分子カチオンは、中央のC-C結合が約1.85Åまで伸びて安定化した。端の結合をさらに0.05Å伸ばして1.70Åから始めると、この端のC-C結合が1.84Åまで伸びてエネルギー最小となった。従って、単純開裂のみを考えた計算では、中央のC-C結合の方が切断され易い結果となった。一方、EI/MSのスペクトルからは、低い衝撃電圧では端のC-C結合開裂が圧倒的に多く、衝撃電圧の上昇につれて中央のC-C結合開裂が増加した。実験と計算による予測との矛盾を解決するために、Scheme Iに示す(1), (2)の単純開裂に加えて、(3), (3')の分解過程を考えた。

Scheme I

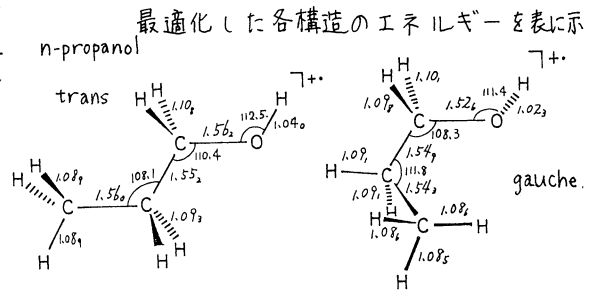


(3) および(3')の計算結果は、これらの分解過程がほとんどエネルギー障壁を持たず、協奏的に進行し、最も安定な生成物である2-プロピルシカチオンが生じることを示した。このことから、低い衝撃電圧では(3), (3')の分解が優先し、電圧が高くなるにつれて(1)と(2)の単純開裂過程が増えると推論できる。

またIII-1の中間体では、少レジオメトリーが異なることから最適化を始めると、 $\text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{CH}_3^{\cdot}$ に分解する過程の存在も示された。QETで C_3H_6^+ の生成を説明するには、2回の結合切断が必要である。加えて C_3H_6^+ の顕著にあらわれるiso-ブタンについてもMO法を用いると、変角を考えることにより説明することができる。

(3-2) n-プロピルアミンとn-プロパノール

Total energy / A.U.	
UHF/STO 4-31G	
n-butane ⁺ (trans)	-156.675
n-butane ⁺ (gauche)	-156.670
n-propyl amine ⁺ (trans)	-172.758
n-propyl amine ⁺ (gauche)	-172.760
n-propanol ⁺ (trans)	-192.495
n-propanol ⁺ (gauche)	-192.497



した。上に示す結果よりC-C結合開裂に対してヘテロ原子は顕著な効果を持っていることがわかる。すなわち、中性分子においては、n-ブタン、n-プロピルアミン、n-プロパノールのすべてが、trans形が安定であるのに対し、電子を一つ失った分子カチオンにおいてはn-プロパノール、n-プロピルアミンでは、gauche形の方が安定となっている。したがって、ヘテロ原子がはいった方が環をまいた構造となり易く、転位反応などが起こりやすいと予想される。n-プロパノールの分子イオンでは、C-O結合がFranck-Condon stateより0.1~0.14 Å長くなって、エネルギーが最小となっている。n-プロパノールの最適化ジオメトリーと電荷の分布から、 H_2O 脱離は、 δ 位の炭素に結合している水素を引き抜いて生じると予想される。

4. 発表・出版実績または予定

- 竹内, 西本, 広田, 山本 日本化学会第43春季年会, 56年3月東京
- 竹内, 山本, 西本 有機マススペクトロメトリー討論会, 56年6月東京
- 竹内, 西本, 田中, 山本, 広田 Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 投稿予定

分	AAO 所内
	HAO 研員
実	38,000.
許	242,744
	374,886

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・花村光泰・小原繁 (分子研理論研究系
分子基礎理論第一)

1. 研究目的・内容

本研究グループは、主として *ab initio* 分子軌道法を用いて、有機分子、第二周期元素を含む分子、及び遷移金属錯体について、分子の構造や電子状態あるいは化学反応機構について理論的研究を行ってきた。具体的には、

- 1) effective core potential (ECP) 近似を用いた分子軌道によるエネルギー勾配の計算法の開発とプログラムの作製、及び GUGA-CI プログラムとの結合の為のプログラム作製、
- 2) 化学反応のポテンシャル面のキャラクタリゼーション、
- 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) 遷移金属錯体の分子構造と反応機構

などが含まれる。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も数多く行っている。

2. 計算方法

ab initio SCF, CI, エネルギー勾配法、ECP 近似法等を使って計算を実行した。これらのプログラムは、IMSPACK として総括されており、その主要部は計算機センター・ライブラリーに登録、一般公開されている。又、I. Shavitt 教授らにより開発された GUGA-CI プログラムと IMSPACK とを結合した計算も行なった。

3. 研究成果

A. *ab initio* 計算の新しい方法の開発

- 1) ECP 近似による分子軌道及びエネルギー勾配の計算¹⁾

Kahn 及び Topiol らにより求められた原子の原子価軌道に対する ECP を用い、分子軌道とエネルギー勾配を計算するプログラムを開発作製した。これを用いて、HF₂O, HSiCH などの分子について平衡核配置及び遷移状態の分子の構造とエネルギー差を調べ、これらが ECP 近似により受ける誤差が小さいという知見を得た。

- 2) GUGA-CI と IMSPACK との結合

GUGA-CI と IMSPACK を data set を介して結合させる為のプログラムの修正を行ない、このプログラムを用いて CH₃-CO-H₂O 計算を行なった。

B. ポテンシャルエネルギー面の特徴と化学反応機構

1) $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$ の反応とポテンシャルエネルギー面²⁾

C^+ イオンが H_2 に種々の向きから衝突する時のポテンシャルエネルギー面を精密な理論的計算により基底状態及び励起状態について求め、 $C-H-H$ の角度が約 95° で衝突した時に非断熱遷移が起こって反応が進行すること、この生成物が大きな回転エネルギーを持つ可能性のあることを明らかにした。

2) $HF + CO \rightarrow HF + CO$ 反応における反応座標³⁾

Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) 分子の構造、及び規準座標とその振動数の変化を解析し、いくつかの特徴を明らかにした。

3) $CH_3CH_2F \rightarrow CH_2=CH_2 + HF$ ⁴⁾

IRC とそれに垂直な規準座標を基礎にして、反応過程におけるエネルギー分配の機構についてのモデルを提出した。MO 計算によってポテンシャル面上の定常点の位置を決定し、規準座標と IRC を計算した。反応生成物 HF の振動励起の起源は、IRC 曲率の大きい領域における IRC の主成分の変化にあることを明らかにした。

4) $CH_2=CHF$ の単分子反応⁵⁾

$CH_2=CHF$ 一重項及び三重項状態における 10 個の素反応の遷移状態や中間体の構造を MO 計算によって決定した。 $\alpha\alpha$ -及び $\alpha\beta$ -HF 脱離反応の IRC を計算し、反応生成物におけるエネルギー分配機構を論じた。

C. 光化学反応機構に関する理論的考察

1) ポリエンの光異性化^{6), 7)}

2) アジリンの光開環反応機構⁸⁾

Generalized Valence Bond (GVB) 法におけるエネルギー勾配法を用いて 4 つの低い電子状態に対して、全構造パラメータを $\angle C-N-C$ 角の関数として最適化した。得られた結果に基づいて、アジリンの光化学開環反応について新しい反応機構を提案した。

D. 有機反応機構と反応速度

1) 有機ケイ素化合物 $X_2Si=CH_2$ ($X=Me, F, H$) の分子構造と異性体間の熱力学的安定性⁹⁾

$XSi-CH_2X$, $X_2HSi-CH$ 及び X_2SiCH_2 の安定な分子の構造を RHF-エネルギー勾配法で求め、エネルギーを CI 法により計算したが、いずれの置換基 X についてもシラエチレン (X_2SiCH_2) が安定であることが明らかになった。又、シラエチレンは水と反応すると約 5 kcal/mol の活性化エネルギーによりシラノールが生成 (約 82 kcal/mol 発熱) することが理論的に予測された。

2) 有機ケイ素化合物 $XSi \equiv CY$ ($X=H, F$; $Y=H, SiH_3$) 及び異性体の分子構造と合成単離の可能性

$X=F$, $Y=SiH_3$ 置換体ではアセチレン型 ($XSi \equiv CY$) が最も安定であり、 $Si \equiv C$ 三重結合分子を安定に単離し得る可能性のあることがわかった。

3) ハイドロボレイションの反応機構: $C_2H_4 + BH_3 \rightarrow CH_3CH_2BH_2$ ¹⁰⁾

この反応は二段階であり、まず弱い三中心 π 錯体が形成し、次に四中心遷移状態を経て生成物に到る。第二段階が律速で、生成熱、活性化エネルギーがそれぞれ 32.5 , 6.7 kcal/mol と計算された。

ニ) $Sym-\eta$ -norbornemol における分子内水素結合の理論的考察¹¹⁾

エネルギー勾配法により総マの原子の平衡核配置を決定し、OH伸縮の振動数とイオン化ポテンシャルを理論的に計算して実測との比較から四つの異性体のうち $syn-cis$ 型だけに分子内水素結合が存在していることが明らかになった。

ホ) Norbornene と norbornadiene の π 系の非平面性と反応性¹²⁾

Norbornene 及び norbornadiene 及びその誘導体の MO 計算による最適構造は、いずれも π 系が平面構造から endo 側にずれていることが見出された。norbornene では親電子反応は exo から起ることが知られているが、この原因をエネルギー分割法によって解析、また非平面性との関連を調べた。

E. 遷移金属錯体の分子構造、化学結合及び反応機構の考察

1) $Pt(PH_3)_2 + H_2 \rightarrow Pt(PH_3)_2(H_2)$ の分子の構造と反応機構¹³⁾

ECP 近似を用いエネルギー勾配法により決定された分子構造において計算された $\nu(Pt-H)$ は実測と良い一致がみられ、また、CI 計算から $Pt(PH_3)_2(H_2)$ の安定化エネルギーがシス型とトランス型でほぼ同じであることが明らかになった。 H_2 の酸化的付加は、シス型の遷移状態を経由シバルクなホスフィン同士の間接によりシス型よりもトランス型生成物へ反応が進行することが考えられる。

ロ) Co^+ と炭化水素 (CH_4 , C_2H_6) の反応

ECP 近似を用いエネルギー勾配法により反応中間体の分子の構造を SCF MCSCF 法により決定した。 $CH_4 \cdots Co^+$ については、電子相関を考慮した計算を行った。

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、こゝではその幾つかについて題目のみを記す。

1) 擬似縮重系について非経験的 UHF 及び UHF NO CI 法による研究: χ チレン β -ホルド (CH_2OO) (山口、藪下、苗野、加藤、諸熊、岩田, Chem. Phys. Lett. 71, 563 (1980).)

ロ) ハイドロボレイションの反応機構: $C_2H_4 + BH_3$ 反応の非経験的分子軌道法による研究 (永瀬, Ray, 諸熊, J. Am. Chem. Soc. 102, 4536 (1980).)

ハ) CH^+ の $a^3\Pi-b^3\Sigma^-$ 遷移の非経験的計算 (楠, 酒井, 加藤, 諸熊, J. Chem. Phys. 72, 6813 (1980).)

ニ) H_2 分子による励起状態フッ素原子の η エンケン η の半古典的研究 (George, Yuan, Jaffe, Komornicki, 諸熊, Skuse, Isr. J. Chem. 19, 337 (1980).)

ホ) ホルムアミド α の定数と dipole derivative の非経験的計算 (菅原, 浜田, 平川, 坪井, 加藤, 諸熊, Chem. Phys. 50, 105 (1980).)

ハ) 光合成過程の水の分解の分子軌道法による研究: マンガンとプロトン受容部位の役割 (楠, 北浦, 諸熊, 永瀬, FEBS Letters, 117, 179 (1980).)

ト) ポリエンの光異性化: ポテンシャルエネルギー面と標準振動モードの解析 (大峰, 諸熊, J. Chem. Phys. 73, 1907 (1980).)

- 4) カーボキシペプチターゼにおける $Zn-H_2O-Glu\ 270$ の分子軌道研究 (中川, 梅山, 北浦, 諸熊, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 29, 1 (1981).)
 5) *N*-Me ホルムアミドの振動 (菅原, 坪井, 加藤, 諸熊, Chem. Phys. 投稿中)
 6) CH_2^+ (油井, 加藤, 諸熊, 楠, J. Chem. Phys. 投稿中)
 7) ウラシルの振動 (西村, 坪井, 加藤, 諸熊, J. Am. Chem. Soc. 103, 1354 (1981).)
 8) QCLDB - Quantum Chemistry Literature Data Base (長村, 山辺, 広田, 細矢, 岩田, 柏木, 諸熊, 富樫, 小原, 田中, 大野, Int. J. Quantum Chem. 18, 393 (1980).)
 9) Thermophilic Bacteria の熱抵抗性の機構 (永田, 合田, 大峰, 諸熊)
 10) アミン分子の非経験的研究 (浜田, 田中, 菅原, 平川, 坪井, 加藤, 諸熊)
 11) $FeCl_2(NH_3)_2 + H_2O \rightarrow FeCl(NH_3)_2(H_2O) + Cl$ の反応とトランス効果 (北浦, 神, 諸熊)
 12) $Ni(PH_3)_2L$ ($L=HCHO, CO_2$) の分子の構造と配位結合の様式 (神, 北浦, 諸熊)
 13) $Co(III)$ ペンタアンミン錯体における配位子間相互作用の影響 (原, 北浦, 諸熊)
 14) M_n イオンによる光合成過程での水の分解の触媒的特異性 (楠, 北浦, 諸熊, 永田, FEBS Letters 117, 179 (1980).)

5. 参考文献

- 1) K. Kitaura, S. Obara and K. Morokuma, Chem. Phys. Lett. 77, 452 (1981).
- 2) S. Sakai, S. Kato, K. Morokuma and I. Kusunoki, J. Chem. Phys. 投稿中.
- 3) K. Morokuma, S. Kato and K. Hirao, J. Chem. Phys. 72, 6800 (1980).
- 4) S. Kato and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 73, 3900 (1980).
- 5) S. Kato and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 印刷中.
- 6) I. Ohmine and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 73, 1907 (1980).
- 7) I. Ohmine and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 74, 564 (1981).
- 8) S. Kato and K. Morokuma, Chem. Letters, 投稿中.
- 9) M. Hanamura, S. Nagase and K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 22, 1813 (1981).
- 10) S. Nagase, N. K. Ray and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 102, 4536 (1980).
- 11) K. Morokuma and G. Wipff, Chem. Phys. Lett. 74, 400 (1980).
- 12) G. Wipff and K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 21, 4445 (1980).
- 13) K. Kitaura, S. Obara and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 印刷中.

分	AAI所内
実	HAI71014
許	158446
	28277
	38000
	52000

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, 里子允敏, 星野敏春 (分子研分子基礎理論ホ-部門)
 坂田忠良, 川合知二 (分子研基礎電子化学部門)

1. 研究目的・内容 固体表面・界面の電子状態や、表面における様々の分子過程の理論研究は、不均一触媒反応、電極反応、半導体デバイス加工、センサー、超高真空、プラズマ-炉壁相互作用、結晶成長など多くの応用分野と関係しており、それらの基礎と指導原理を与える上で重要である。本研究では具体的な課題として、①表面準位とその他表面に特有な電子構造の解明、②表面原子の再構成機構、及び吸着層の超格子構造の電子論的な起源、③ステップ・エッジ・コーナー・空格子点などの表面欠陥に伴う局在電子状態と化学活性の関係、④原子の吸着・吸収機構、分子の解離吸着機構、⑤吸着、脱離、表面拡散、反応散乱などの動的過程、特に非断熱遷移を含む諸過程をとりあげている。

昨年度までの研究によって、各種酸化物の中性表面における電子状態の特徴を明らかにした。特に表面原子層における共有結合性の増加、表面準位の起源とその個性、各種の表面欠陥に伴う電子構造と荷電状態について、その詳細を解明した。ReO₃(100)面の二種の表面構造モデルと理論的に予言し、メタセシス触媒反応の活性との関係を示した。MoやZn上への酸素吸着、Ti表面でのunderlayer型吸着についても、電子状態に基づく研究を行った。本年度はXX法によるカ場計算プログラムの開発に努力を集中し、基本的部分の完成を見た。又、前年度に引き続き酸化物表面の研究を行い、構造安定性や反応活性の観点から関心を集めていた極性表面の特異な電子状態の解明をめざした。更に現在、論争的になっているSi(111)面の7x7超格子モデルに、電子構造の立場からの基礎づけを与える事を目標に、表面空格子点や吸着による電子状態の変化と研究した。固体表面における原子・分子の動的現象と特徴づける素過程についても、その基礎理論の研究を開始した。

2. 研究方法・計算方法 欠陥又は吸着など、比較的局在した電子状態が関係する現象では、表面を数個~十数個(場合によっては20~30個)の原子集団で近似するクラスター法が有効である。本研究で使用するDV-Xα法はこの様な比較的大きなクラスター系の電子構造を、ホ-原理から決定する上で、信頼性のある方法である。一方、全エネルギーカ場の計算の場合には、現存するDV-Xα法プログラムでは近似が粗すぎるため、使用できない。このため新しいカ場計算プログラムを開発しているが、詳しくは研究成果の項で記述する。グリーン関数法やリカージョン法などと結合して、無限系としての表面電子状態を研究したり、大規模クラスターの計算を簡単に行う時には、アンダーソンの化学擬ポテンシャル法(CPP法)が有効である。我々は実用的なCPP法プログラムの開発と試行計算を行っている。

3. 研究成果

3-a) ZnO, MgO, TiCなどの極性表面における電子状態と吸着

仮に表面イオンの電荷がバルクのそれと同じとすれば、理想極性表面の構造は不安定である。従って再構成が無い時の化合物極性表面の電子構造は、バルクから期待されるもの

と違った特異な性質を示し、それが極性面の安定性や反応活性と関係しているものと思われる。我々はこの事情を明らかにするため、図1, 2のクラスターを用いて $ZnO(0001)$,

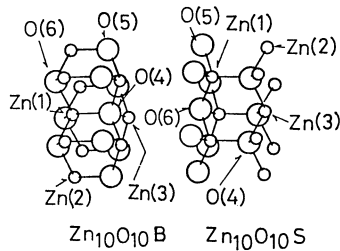


図 1.

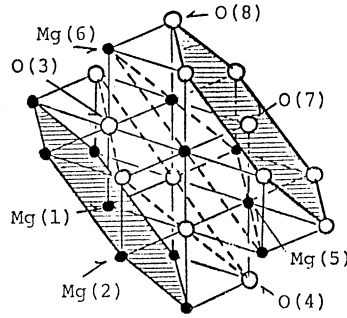


図 2 $Mg_{13}O_{13}$

$MgO(111)$, $TiC(111)$ 各表面の電子構造を計算した。一般に安定な極性面では $\sigma_s = -\sigma_b d/a$ (d : 二重層の間隔, a : 二重層の周期, σ_b : バルクのイオン面電荷密度) の補償電荷が誘起される必要がある。クラスター計算の結果は、表 I にみ

る様に無限系表面で期待される値に近い。この補償電荷は ① 真性表面準位とフェルミ準位との交差, 及び ② 最外面と内側の面におけるイオン軌道の著しい混成によって生じる事を明らかにした。 $MgO(111)$ 面のモデルクラスターについて、局所状態密度を図3に示す。

内部イオンごとの状態密度は、結晶の電子構造から予測されるのと同じであるが、最外層カチオンのそれは単体金属的な様相を示す。この傾向は他のクラスターでも一般に認められた。こうした表面カチオン層の特異な電子構造が、極性表面の高い反応性と関係すると思われる。

3-b) $Si(111)$ 面 7×7 超格子構造模型の電子論的研究

$Si(111) 7 \times 7$ 再構成面については、各種の実験から空格子点模型が支持されつつあるが、未だ確立していない。その様な模型の是非を明らかにするために、表面空格子点に特有な電子状態、空格子点周辺の格子歪みが電子構造に及ぼす効果、空格子点の存在する表面における吸着系電子状態の特徴を調べた。

理想 $Si(111)$ 表面として $Si_{13}H_{15}$, $Si_{16}H_{21}$, $Si_{19}H_{21}$ の3種類の大きさ

表 1

		Mulliken charges			
clusters		$Zn_{10}O_{10}^B$	$Zn_{10}O_{10}^S$	$Mg_{13}O_{13}$	$Ti_{13}C_{13}$
Bulk Surface	cation	1.33	1.18	1.46	1.55
	anion	-1.31	-1.16	-1.39	-1.48
1	cation	1.07	0.97	0.63	0.73
	anion	-1.00	-0.83	-0.77	-0.76
$-\sigma_s/\sigma_b$		0.78	0.77	0.49	0.49
d/a		0.75	0.75	0.50	0.50

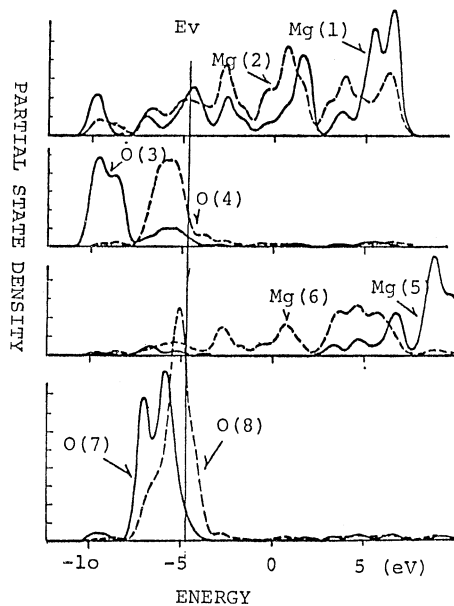
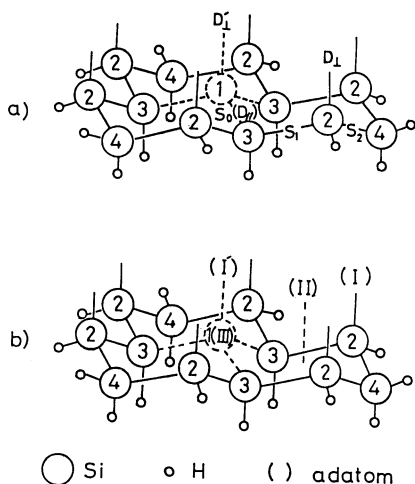


図 3

図 4



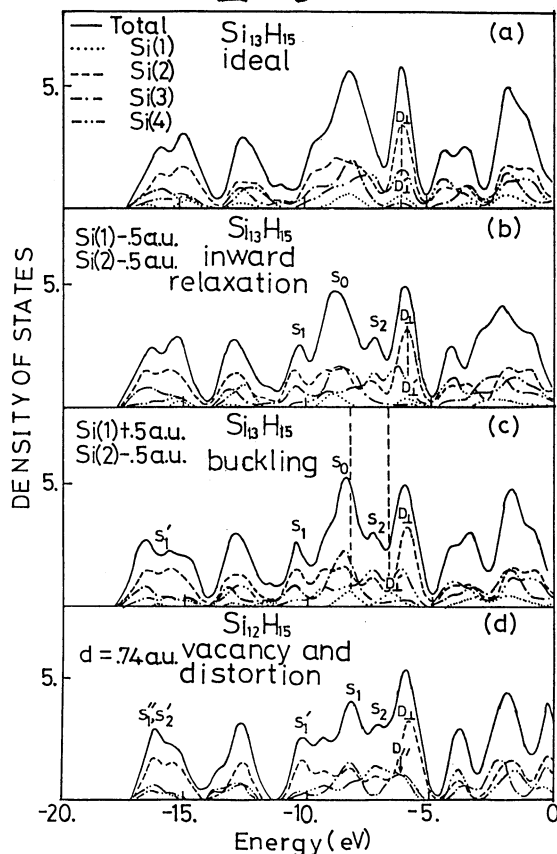
のクラスターを用いて計算を行なった結果、 $Si_{13}H_{15}$ クラスターでも、最も正確と信じられている Schlüter らのバンド計算の特徴をよく再現することがわかった。次に $Si_{13}H_{15}$ クラスターを基礎として、空格子点とそのまわりに適当な格子歪みを取り入れた清浄表面、及び H, Cl, Ag などガが吸着した系の電子構造を図4のクラスターによって、計算した。その結果はそれぞれ対応する系で行われた紫外光電子分光から求められた電子状態の特徴をよく説明する。Si(111)表面の電子構造がいかに敏感に、表面の原子配列の影響を受けるかを図5に示す。清浄表面や吸着系の各種の実験との比較を総合して、Si(111) 7×7 再構成面では、空格子点の存在が不可欠であるとの結論を得た。Si(111)/Ag 系では電子状態の解析により、低温吸着相では Ag は Si の直上に位置している事を明らかにした。下地を高温にして得られる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 吸着層では、Ag はオー層とオニ層の間に入る事が推定された。

3-c) X α 法における力の計算プログラムの開発とその応用

X α 法は分子、固体などの電子状態計算にきわめて有力な方法であり、イオン化エネルギー、結合距離、解離エネルギーなどが求められた。全エネルギーの計算では LCAO-X α -GTO, LCAO-X α -STO, LCMTO 法などの方法が開発されてきたが、LCAO法による力の計算はこれまで報告されていない。電子状態に基づく力の計算は、分子の平衡核配置や反応経路を調べる上で有力である事は知られている。そこで X α 法における力の計算プログラムを開発し、表面構造、吸着構造などへの適用を試みた。

X α 法においても HF法と同様に Hellmann-Feynman の定理が原理的には成り立つが、実際の数値計算では基底系が有限であるための補正項が必要である。X α 法におい

図 5



このエネルギー勾配を求めると、原子 μ に対し

$$F_{\mu} = -\frac{\partial E}{\partial R_{\mu}} = F_{\mu}(1) + F_{\mu}(2)$$

となる。 $F_{\mu}(1)$ は Hellmann-Feynman 項で、

$$F_{\mu}(1) = -Z_{\mu} \left(\sum_{\nu(\neq \mu)} \frac{Z_{\nu} R_{\mu\nu}}{R_{\mu\nu}^3} - \int \frac{\rho_{\mu}(r) Z_{\mu}}{r_{\mu}^3} dv \right),$$

そして $F_{\mu}(2)$ は波動関数の変化からの項で、

$$F_{\mu}(2) = -2 \sum_i^{occ} \int \frac{d\psi_i}{dR_{\mu}} (h - \epsilon_i) \psi_i dv$$

である。従って (1) 式を計算すれば、力が求められるが、我々はこの力を多原子系に対しても便利な式に変形する。原子に働く力を、原子間の有効二体間力に分解する。その結果、

$$F_{\mu} = \sum_{\tau} f_{\mu\tau}^c(1) + \sum_{\tau} f_{\mu\tau}^c(2)$$

となる。 $f_{\mu\tau}^c(1)$ は原子間の静電力で、長距離相互作用、 $f_{\mu\tau}^c(2)$ は波動関数の歪みによる

力で、短距離相互作用の項である。このようにする事によって、原子間の相互作用がとらえやすくなり、又原子の多い場合の計算が便利になる。

この方法を Al(111) 表面における酸素の吸着に適用した。モデルクラスター Al_4 (四面体構造) をとり、一つの面の中心の直上から面内に原子を移動させて、多原子に働く力を求めると、図6の様になった。原子の平衡位置として面上からの高さ 1 a.u. が得られ実験値 1.3 a.u. 及び他の方法による結果と比べて (LDF, 光電子放出と計算状態密度との比較で求めた値など) 非常によい結果が得られた。酸素原子が表面から中に侵入すると、表面か一層 Al(1) と二層 Al(2) との間に強い反発力が働く。更に O が侵入すると O と Al(2) 間に引力が働き、小さなエネルギー極小値ができる。面上の平衡位置から侵入するための活性エネルギーは、約 0.8 eV と見積られ、実験ともよく一致している。

この力の計算は、吸着構造、表面構造 とくに格子欠陥周囲の原子配置の見積りなどにも有効と考えられ、現在応用を試みている。

4. 発表・出版実績または予定

- ① 星野, 塚田 ② 塚田, 宮崎, 足立 ③ 里子, 塚田 ④ 足立, 宮崎, 塚田 (日本物理学会 55年10月), ⑤ 里子 (応用物理学会), ⑥ 足立, 宮崎, 塚田, ⑦ 塚田 ⑧ 星野, 塚田, ⑨ 里子 (日本物理学会 56年3月) ⑩ 松本, 塚田 (触媒討論会 55年9月) ⑪ 塚田, 津田, 南 J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1115, ⑫ 塚田 J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1183 ⑬ 宮崎, 塚田, 足立, Suppl. a la Revue Le Vide Les Couches Minces, no 201 (1980) 176, ⑭ 中村, 星野, 塚田, 大西, 菅野, J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl. A p1051 ⑮ 塚田, 星野 Intern. J. Quantum Chem. (1981) in press, ⑯ 星野, 塚田 Solid State Commun. (1981) in press, ⑰ 中村, 星野, 塚田, 大西, 菅野, J. Phys. C (1981) in press ⑱ 塚田, 宮崎, 足立 J. Phys. Soc. Jpn. (1981) submitted, ⑲ 新上, 大西, 塚田, 菅野 J. Phys. C. (1981) submitted. ⑳ 大西, 塚田, 菅野 Physica B (1981) in press

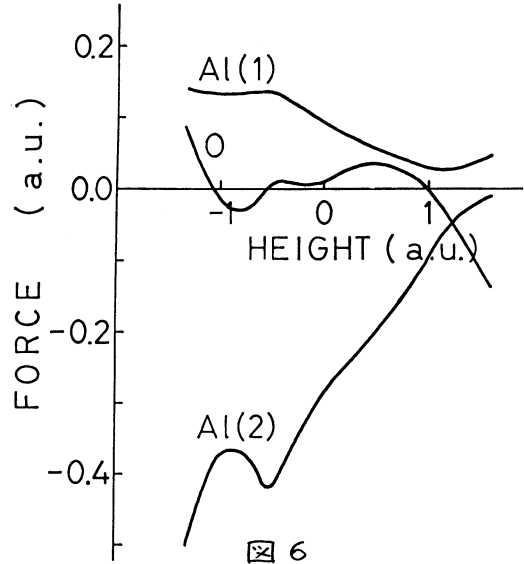


図 6

分	AA2所内
実	9873
許	15200

マイクロ波分光学およびレーザー分光学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), 永井啓一(分子研), Jon T. Hougen(分子研, NBS)

1. 研究目的・内容

高分解能分光学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と目的とする。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、とくに下対電子をもつフリーラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子種では、下対電子の軌道角運動量, スピン角運動量が消失してないもので、そのスペクトルは一般に微細および超微細構造を示し、下対電子をもたない分子ではこれらの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分野において、これらの分子を追跡する手がかりともなるものである。以上の主要テーマの他に、分子科学上重要と判断される分子についての精密分光学(例えばマイクロ波分光学による無極性分子の分子構造), 新しい分光学的手法の開発, 新しい現象の発見と解明等を行う。

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学, あらうはこれらの光源を2つ以上用いた二重(多重)共鳴分光学を用いる。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のふくみら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り, その固有値と計算する。このプロセスを遷移の始状態と終状態について個別に行い, 遷移周波数ともめる。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, これに従って実験を行い, 順次分子定数を改善して行くのが一般的方法である。充分な数の実験値がえられれば, 最小二乗法(線型および非線型)により分子定数と決定する。電場および磁場によるスペクトル変化(シュタルクおよびゼーマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不充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's case (a) 2原子ラジカル。SF($^2\Pi_c$)の振動回転スペクトルと赤外半導体レーザー分光学による測定し, マイクロ波分光学の結果と併せて非常に精密な分子定数とえた。振動回転スペクトルの観測には, 新たに開発した放電電流変調法を用いた。

(ii) 非直線3原子ラジカル。基本的3原子ラジカルの一つである HO_2 の ν_2 (H-O変角), ν_1 (H-O伸縮)振動回転バンドと赤外半導体レーザー, (アルゴンイオン・色素)差周波レーザー分光学によりそれぞれ測定し, 精密な分子定数とえた。さらに DO_2 のマイクロ波スペクトルを観測解析した。FCOについては新たに ^{13}C 種の ν_1 振動回転バンドを測定し, この分子についてえられている情報をより確実なものとした。同様の測定, 解析をFSOの振動回転バンド [ν_1 (S-O伸縮), ν_2 (S-F伸縮)], CSO の純回転スペクトルにつ

いて行った。

(iii) カルベン。 もともと基本的カルベンである CH_2 とアチレンの光分解により 1 重項 ($\tilde{\alpha}^1A_1$) に生成し, $\tilde{\alpha}^1B_1(0, 14, 0)$ および $(0, 13, 0)$ への遷移と色素レーザー励起により観測した。回転構造の解析から $\tilde{\alpha}$ 状態には 1 cm^{-1} に達する大きな揺動のあることがわかった。HCF の分子構造により詳細に決定するため DCF の $\tilde{A}^1A''(0, 0, 0) - \tilde{X}^1A'(0, 0, 0)$ バンドと色素レーザー励起分光の方法で観測解析し, 構造定数を決定した。さらに HCCl $\tilde{A}^1A''(0, 5, 0) - \tilde{X}^1A'(0, 0, 0)$ 遷移に見出された大きなゼーマン効果と, 1 重項 (\tilde{A}^1A'') - 3 重項 ($\tilde{\alpha}^3A''$) 相互作用により説明した。

(iv) BO_2 。 V_2 変角振動励起状態での有効回転定数が従来用いられてきた Hougen の理論からの予想と異なる点に注目し, この不一致と Renner-Teller 効果とよく似た高次の振動回転相互作用により説明した。

(v) ClBO 。 BO_2 の研究で偶然この直線分子の B-Cl 伸縮振動バンドが観測された。さらにはマイクロ波分光により, より精密な測定, 解析を行った。

(vi) 赤外レーザー・色素レーザー二重共鳴分光 (IODR) による \tilde{A} 状態の NH_2 。昨年変換ヒモづき $\tilde{A}(0, 9, 0) \rightarrow \tilde{A}(0, 8, 0)$, $\tilde{A}(0, 9, 0) \rightarrow u$ 遷移と観測解析した。u 準位は電子基底状態の高励起振動状態と考えられるが, 帰属は未だ不確実である。

(vii) CH_3 および CF_3 。赤外平等性レーザー分光により CH_3 ν_2 バンド (面外振動) の振動回転スペクトルを測定した。 $v=2-1$, $3-2$ のホフトバンドの観測などから, CH_3 は完全に平面構造をとっているが, 面外振動は負の非調和性が大きく, 電子励起状態との振動相互作用により説明した。一方 CF_3 についてはすでに赤外平等性レーザーにより ν_2 バンド (縮重 C-F 伸縮振動) の振動回転スペクトルを測定し, Q branch の帰属に成功していたが, さらにマイクロ波分光により純回転スペクトルを測定した。LE がこの CF_3 は CH_3 と異ってピラミダル構造をとることが確立された。F 核による超微細構造分裂は大きく, 一つの回転遷移は数百 MHz にわたる分布する成分から成立している。

4. 発表・出版実績の概略

六田, 遠藤, 斎藤, Duncan 分子構造総合討論会, 1980年10月福岡。斎藤, 遠藤, 六田 同上。遠藤, 斎藤, 六田 同上。永井, 山田, 遠藤, 六田 同上。柿本, 六田 同上。天笠, 川口, 柿本, 斎藤, 六田 同上。

六田, 遠藤, 斎藤, 吉田, 山口, 町田 日化学43年会, 1981年3~4月東京。斎藤, 遠藤, 六田 同上。永井, 遠藤, 六田 同上。遠藤, 永井, 六田 同上。川口, 六田 同上。山田, 遠藤, 六田 同上。大橋, 斎藤, 鈴木, 六田 同上。鈴木, 斎藤, 六田 同上。Hougen 同上。

柿本, 斎藤, 六田 J. Mol. Spectrosc. 80, 334 (1980)。川口, 山田, 六田, Brown, Buttenshaw, Parent, Sears J. Mol. Spectrosc. 81, 60 (1980)。松村, 田中, 遠藤, 斎藤, 六田 J. Phys. Chem. 84, 1793 (1980)。遠藤, 吉田, 斎藤, 六田 J. Chem. Phys. 73, 3511 (1980)。松村, 川口, 永井, 山田, 六田 J. Mol. Spectrosc. 84, 68 (1980)。大橋, 柿本, 斎藤, 六田 J. Mol. Spectrosc. 84, 204 (1980)。山田, 永井, 六田 J. Mol. Spectrosc. 85, 416 (1981)。大橋, 川口, 六田 J. Mol. Spectrosc. 85, 427 (1981)。遠藤, 斎藤, 六田 J. Chem. Phys. 74, 1568 (1981)。川口, 山田, 浜田, 六田 J. Mol. Spectrosc. 86, 136 (1981)。

分 AAS 所内
HA771DL
17.050
17.100
実許 0
15.200

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), 伊藤晴子 (名大理)

1. 研究目的・内容

主として, 単結晶 X 線解析により, 種々の興味ある性質をもつ新しい金属錯体の分子構造, 結晶構造を決定することと目的とする。本研究課題で次の系の構造解析と行う。[A] 異常原子価錯体, 高至化合物に関連した N_4 および N_6 型環状配位錯体。[B] 近年有機合成等脚光を浴びてゐる M-P 結合をもつ錯体に関連して, その立体化学の基礎となる一連の Co(III)-P 結合をもつ新しい錯体。[C] 新しい Mo 錯体。[D] アミノ酸の不斉置換機能をもつキラルな N 置換 Co(III) 錯体。[E] 興味ある物性を示す化合物の分子構造, 結晶構造の決定。その他, [F] 我々のグループで合成したテトラアミンジプロパルカン類の Ni(II) 錯体の水溶液中に示す singlet-triplet スピン平衡系, これに関連したおそれる Fe(III) 錯体の水溶液中で示す doublet-sextet スピン平衡系について, 平衡定数の決定などを通じて系の性質を明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

研究課題全体について詳記することはない。個々の研究テーマの方法論の詳細については, 4 項の論文に記載又は記載予定であり, 本稿には省略する。使用したプログラム: X 線解析には UNICS III を, 平衡定数決定等溶液挙動の解析には非線形最小二乗法 SALS に主として使用した。なお, 本年度 UNICS III をライブラリープログラムに登録した。

3. 研究成果

上記の [A], [B]... の分類ごとに研究対象とした化合物を, X 線解析と行うものについては, 結晶データ, 最終 R 因子と 1 試料について 2 行以内で可能な限り記載することにした。

3. 研究成果

上記の [A], [B]... の分類ごとに研究対象とした化合物を, X 線解析と行うものについては, 結晶データ, 最終 R 因子と 1 試料について 2 行以内で可能な限り記載することにした。

[A] N_4 および N_6 型環状配位錯体

- ① 1.4.8.11-テトラアミンジプロパルカン銀(II)過塩素酸塩 - Pbnm form - : 斜方晶系, $a = 13.024(2)$, $b = 14.516(1)$, $c = 9.594(1)$ Å, $U = 1513.1(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.57$, $D_m = 1.85$ g cm⁻³, $R = 0.034$, 215° 照射 ($2\theta < 65^\circ$).
- ② 1.4.8.11-テトラアミンジプロパルカン銀(II) 過塩素酸塩 - P1 form - : 三方晶系, $a = 8.647(2)$, $b = 9.794(2)$, $c = 8.056(1)$ Å, $\alpha = 67.26(1)$, $\beta = 117.53(1)$, $\gamma = 122.42(1)^\circ$, $U = 448.4(2)$ Å³, $Z = 1$, $D_c = 1.84$, $D_m = 1.87$ g cm⁻³, $R = 0.026$, 385° 照射 ($2\theta < 70^\circ$).
- ③ (1R,2R,4S,7S,8R,9R,11S,14S)-2,5,5',7',9,12,12',14'-テトラアミンジプロパルカン Ni(II) (C10₄)₂ : 正三角晶系, P4₃2₁2, $a = 8.872(1)$, $c = 33.365(2)$ Å, $U = 2626.5(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.44$, $D_m = 1.44$ g cm⁻³, $R = 0.034$, 234° 照射 ($2\theta < 155^\circ$, CuK α).
- ④ cis(NCS)₂-bis(1,4,7,10-テトラアミンジプロパルカン) Ni(II) : 斜方晶系, Pbn2₁, $a = 11.349(1)$, $b = 16.231(2)$, $c = 9.503(2)$ Å, $U = 1758$ (16) Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.42$, $D_m = 1.41$ g cm⁻³, $R = 0.040$, 2033° 照射 ($2\theta < 70^\circ$, MoK α).
- ⑤ trans-ジプロパル-1,4,7,10-テトラアミンジプロパルカン Ni(II) : 単斜晶系, P2₁/n, $a = 12.102(1)$, $b = 16.503(2)$, $c = 7.672(2)$ Å, $\beta = 96.54(1)^\circ$, $U = 1549.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.45$ (-100°C), $D_m = 1.46$ (20°C) g cm⁻³, 3170° 照射 ($2\theta < 60^\circ$), $R = 0.049$, 700°C 照射。
- ⑥ 1.4.7.10-テトラアミンジプロパルカン Ni(II) (C10₄)₂ : 斜方晶系, Pcn2₁, $a = 14.357(2)$, $b = 16.104(1)$, $c = 8.249(1)$ Å, $U = 1967.9(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.64$, $D_m = 1.63$ g cm⁻³, 2065° 照射 ($2\theta < 65^\circ$), $R = 0.048$.
- ⑦ trans-ジプロパル-1,4,7,10-テトラアミンジプロパルカン Ni(II) : 単斜晶系, C2/c, $a = 16.747(5)$, $b = 10.340(2)$, $c = 11.703(5)$ Å, $\beta = 126.16(1)^\circ$, $U = 1644.6(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.45$ (-102°C), $D_m = 1.42$ (16°C) g cm⁻³, 3058° 照射 ($2\theta < 65^\circ$), $R = 0.028$, -102°C 照射。
- ⑧ 1.4.7.10.13.16-ヘキサアミンジプロパルカン Co(III) Cl₃ : 三方晶系, R $\bar{3}$, $a = 9.298(1)$, $c = 16.851(2)$ Å, $U = 1261.6(3)$ Å³, $Z = 3$

$D_c = 1.68, D_m = 1.67 \text{ g cm}^{-3}$. 952 及 93 (20° < 65°), $R = 0.021$.

⑨ $1,4,8,11\text{-tetrafluoro-3,7,10-trifluorophenyl Ni}(\text{PF}_6)_2$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 8.537(2), b = 15.665(2), c = 7.947(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115.42(1)^\circ$, $U = 952.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, 2786 及 93 (20° < 65°), $R = 0.060$.

B Co(III)-P 配合物之结构分析 — 配位化学

⑩ $\text{trans}-(\text{NCS})_2[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 23.093(3), b = 17.513(3), c = 9.755(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.23(1)^\circ$, $U = 3806(1) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.441(-105^\circ\text{C})$, $D_m = 1.427(25^\circ\text{C}) \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 5310 及 93 (20° < 55°), $R = 0.044$, 700° C 分解.

⑪ $\text{cis}-(\text{NCS})_2[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: 三方, $P\bar{1}$, $a = 13.158(2), b = 14.138(2), c = 9.723(1) \text{ \AA}$, $d = 104.94(1)^\circ$, $\beta = 97.47(1)^\circ$, $\gamma = 103.60(2)$, $U = 1663.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, 6790 及 93, $R = 0.050$, -100°C 分解.

⑫ $\text{trans}-(\text{NCS})_2[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)](\text{PF}_6)_3(\text{PF}_5)_3(\text{F})_3$: 三方, $R\bar{3}$, $a = 26.003(2), b = 27.080(5) \text{ \AA}$, $U = 15858(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$, 4576 及 93 (20° < 60°), $R = 0.060$.

⑬ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{M}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PMe}_2)]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 17.719(2), b = 8.776(1), c = 14.466(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108.01(1)^\circ$, $U = 2213.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.801$, $D_m = 1.803 \text{ g cm}^{-3}$, 3687 及 93 (20° < 60°), $R = 0.043$.

⑭ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})(1R,2R\text{-chxn})(\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2)](\text{ClO}_4)_2$: 单斜, $P2_1$, $a = 19.562(3), b = 16.852(1), c = 9.695(7) \text{ \AA}$, $\beta = 91.24(8)^\circ$, $U = 3201.3(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, 6578 及 93 (20° < 50°), $R = 0.052$.

C 含 Co 配合物之结构分析 — 配位化学

⑮ $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 单斜, $C2/c$, $a = 25.345(4), b = 8.513(1), c = 22.887(3) \text{ \AA}$, $\beta = 102.30(1)^\circ$, $U = 4994.8(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.51 \text{ g cm}^{-3}$, 4430 及 93, $R = 0.038$.

⑯ $\text{cis}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CoCl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 单斜, $C2/c$, $a = 15.791(3), b = 13.806(2), c = 12.664(6) \text{ \AA}$, $\beta = 100.25(1)^\circ$, $U = 2717.0(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.60$, $D_m = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$, 2517 及 93, $R = 0.050$.

D 分子内配位配合物之结构分析 — 配位化学

⑰ $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\beta_2-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R}-\text{ala})(1,5R,7R,11-\text{Me}_6-2,3,2-\text{cat})]\text{Br}_2$ ($\text{ala} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{cat} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$): 单斜, $P2_1$, $a = 11.713(1), b = 20.31(2), c = 10.113(1) \text{ \AA}$, $U = 2404.6(6) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.60 \text{ g cm}^{-3}$, $D_m = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$, 2345 (20° < 60°), $R = 0.054$.

⑱ $\text{trans}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{R}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_3)$: 单斜, $C2$, $a = 28.475, b = 7.853, c = 17.831 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $D_c = 1.45$, $D_m = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$, 3824 及 93, $R = 0.042$.

E 配合物之结构分析 — 配位化学

⑳ $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 16.179(2), b = 3.794(2), c = 15.814(2) \text{ \AA}$, $\beta = 119.1(1)^\circ$, $Z = 2$, $D_c = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, 1445 及 93, $R = 0.047$.

㉑ $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{HSO}_4)_4$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 10.654(1), b = 10.252(1), c = 8.505(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93.17(1)^\circ$, 1445 及 93, $R = 0.029$.

㉒ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})_2$: 单斜, $P2_1/a$, $a = 17.844(3), b = 12.432(2), c = 9.575(1), \beta = 92.55(1)^\circ$, 4049 及 93, $R = 0.045$, -70°C 分解.

㉓ $[\text{Ni}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{en})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{H}_4 = \text{D-712777}$, $\text{en} = 2740277$): 单斜, $P2_1$, $a = 16.401(2), b = 23.311(3), c = 15.965(6) \text{ \AA}$, $Z = 8$, ...

F 配合物之结构分析 — 配位化学

上記⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫⑬⑭⑮⑯⑰⑱⑲⑳㉑㉒㉓の4面已述過塩素酸アンモニウム [Fe(Salt,trans)]NO₃ の水溶液中に示す low spin-high spin 平衡を示す。至極低温で測定された温度依存性から、平衡定数、 ΔH 、 ΔS E 決定可能。又平衡成分固有な電子スピン磁化率 χ_{spin} を示す。

4. 発表: 出版及発表論文は予定。(昨年度の状況から) 伊藤, 島田, 伊藤, 菅原, Acta Cryst. B36, 2454 (1980). 伊藤, 島田, ibid., B27, 240 (1981). 島田, 伊藤, ibid., B27, 83 (1981). 菅原, 伊藤, 島田, 伊藤, J. Am. Chem. Soc., 102, 7932 (1980). 伊藤, 島田, 伊藤, J. Chem. Lett. 1980, 1605. 望月, 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2535 (1980). 伊藤, 島田, J. BCSJ, 28, 1046 (1981). 伊藤, 伊藤, 島田, Acta Cryst. B27, 87 (1981). 伊藤, 伊藤, 島田, 伊藤, BCSJ 28, 1047. ①②: 伊藤, 島田, 伊藤, 第31回年会. ③ 伊藤, 島田, 伊藤, Acta Cryst. B37, 17 (1981). ④-⑦: 伊藤, 島田, 伊藤, 第31回年会. ⑧: 伊藤, 島田, 伊藤, 伊藤, BCSJ 28, 1047. ⑨: 伊藤, 島田, 伊藤, 伊藤, J. Am. Chem. Soc., 102, 7932 (1980). ⑩: 伊藤, 島田, 伊藤, 伊藤, J. Chem. Lett. 1980, 1605. ⑪: 伊藤, 島田, 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2535 (1980). ⑫: 伊藤, 島田, 伊藤, 伊藤, J. BCSJ, 28, 1046 (1981). ⑬: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, Acta Cryst. B27, 87 (1981). ⑭: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, BCSJ 28, 1047. ⑮: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, J. Am. Chem. Soc., 102, 7932 (1980). ⑯: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, J. Chem. Lett. 1980, 1605. ⑰: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2535 (1980). ⑱: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, J. BCSJ, 28, 1046 (1981). ⑲: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, Acta Cryst. B27, 87 (1981). ⑳: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, BCSJ 28, 1047. ㉑: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, J. Am. Chem. Soc., 102, 7932 (1980). ㉒: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, J. Chem. Lett. 1980, 1605. ㉓: 伊藤, 伊藤, 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2535 (1980).

分	AA6 所内
	HA/TIDIL
実	34,396
計	52,000

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 Investigations of Electronic Structures of Metal Complexes

○ 柏木 浩、長嶋雲矢*、山本茂義 (分子研、* 愛媛大学院生・北大理)

このプロジェクトは a. 量子化学プログラムの開発と b. 金属ポルフィリ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っているので、以下の各節で a と b を併記する。

1. 研究目的・内容

1 a. JAMOL3プログラムの改良(作成者: 柏木 浩^{*1}、高田俊和^{*2}、三好永作^{*3}、小原繁^{*1}、佐々木不可止^{*2}、*1 分子研、*2 北大理、*3 福岡大学)。JAPIC1及びJAPIC2図形処理プログラムの開発(作成者: 三好永作^{*3}、佐野 充^{*4}、渡辺義孝^{*5}、柏木浩^{*1}、*4 名古屋大教養、*5 阪中大理)。JASON、MCSCFプログラムの開発(作成者: 長嶋雲矢^{*1,*4}、青山智夫^{*6}、山本茂義^{*1}、柏木 浩^{*1}、*6 電通大)。これらは相互に関連したプログラムでそれぞれ大規模な ab initio MO計算、分子軌道と電子密度の図形出力及びMCSCF計算を目的としている。

1 b. このプロジェクトが計算を行った代表的な分子を Table 1 に示した。昭和55年度では生体系で最も重要な役割を荷っているヘム酸素錯体とクロロフィルの MO計算に重点を置いた。ヘム酸素錯体の電子状態は Fe(II)O₂ か Fe(III)O₂ かという議論が長年にわたって続けられてくるが未だ解決を見えていない。多数の実験データと理論計算にもみかわらず結論を見ることができていない。ヘム酸素錯体の電子状態を知ることは酸素呼吸によって生命活動をしている全ての生物についての理解のために不可欠の問題である。この研究は野沢庸則(北大理水産、協力研究員)との共同研究である。クロロフィルは光合成の中心であることは言うまでもないが、この研究はクロロフィルの種々の状態の波動関数を求めることから光化学反応中心における電荷分離のメカニズムを解明することと関係している。広田文彦(静大教養)と高田俊和^{*2}との共同研究である。

Table 1. Ab initio MO calculations of metalloporphyrins.

molecule	symmetry	atom	AO	basis set
FeP	D4h	37	300	DZ
FeP	D4h, C4v	37	184	PD
FeP(Py)	C2v	48	223	PD
FeP(Py)CO	C2v	50	241	PD
FeP(NH ₂)O ₂	Cs	43	173	M1
Chlorophyll	C1	45	169	M2

DZ: double zeta, PD: partial double, M1: minimal(3d split), M2: minimal(3s, 3p split).

2. 研究方法・計算方法

2 a. 省略。

2 b. 研究方法は ab initio MO法による理論計算とその結果の解析である。波動関数、物理量などの計算は JAMOL3 を用い、解析のための図形処理には JA

PI C 1 と J A P I C 2 を用いた。ヘム酸素錯体については Figure 1 のモデル化合物の計算を行った興味ある 9 状態の波動関数を求め、全エネルギーと Mössbauer スペクトルのデータの解析による研究を行った。クロロフィルについては側鎖を水素原子で置きかえた骨格で水分子一個が Mg に配位した錯体について SCF 計算を行った。

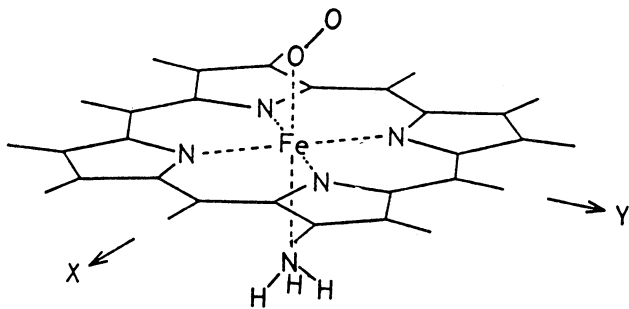


Figure 1. Model complex of oxy-heme.

中性の分子の他にカチオンとアニオンの波動関数を求め、イオン化ポテンシャルと電荷分布を計算した。対称性の低い大きな分子の波動関数計算において半道交化軌道をベースにした積分近似が非常に有効であった。

3. 研究成果

3 a. J A M O L 3, J A P I C 1, J A P I C 2 は分子研電計算機センターライブラリプログラムとして公開されている。J A P O N は開発中である。

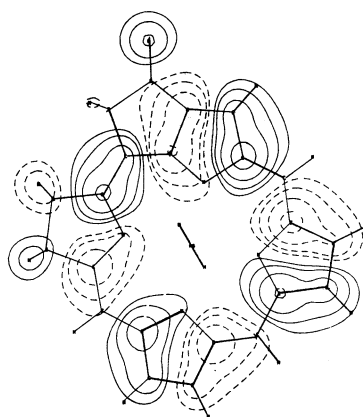


Figure 2. Contour map for the highest occupied molecular orbital (HOMO) of chlorophyll monomer. Contours are constructed for a plane 1.2 a.u. above the molecular plane.

3 b. 前述したようにヘム酸素錯体の電子状態は $Fe(II)O_2$ か $Fe(III)O_2^-$ かという議論がなされてきた。この研究では $(d\epsilon)^6(\pi_g^4)^2$ 内殻電子状態と $(d\epsilon)^5(d\epsilon)'\pi_g^4(\pi_g^6)'$, $(d\epsilon)^5(\pi_g^4)^2(\pi_g^6)'$ の三種の電子配置の 9 個の状態を求めた。ここで、 π_g^4 と π_g^6 は酸素分子の反結合 π 軌道で、それぞれ $Fe-O-O$ 面に対称なものと反対称な軌道である。結論は最後のものが全エネルギーから、Mössbauer スペクトルを説明する点でも基底状態の主要成分とみられることができる。この状態の酸素分子は O_2^- に近い。鉄-酸素間の overlap population も最初の閉殻状態では負であるのに対し、最後のものはかなり大きい正の値を示し、結合の安定性を支持している。従って $Fe(III)O_2^-$ が解答である。クロロフィルについては中性分子、カチオン、アニオンについての SCF 計算を行った。Figure 2. は最高被占軌道の等高線図で D4h の対称性の金属 porphyrin の $1a_{1u}$ 軌道 (π) に相当する。カチオン、アニオンについての軌道の変移は小さい。電荷分布の変化も特定の原子に集中することなく非局所的である。光合成初期過程における電荷分離のメカニズムについて、得られた結果に基づく研究を続行中である。

4. 発表・出版

E. Miyoshi, T. Takada, S. Obata, H. Kashiwagi, and K. Ohno, *Int. J. Quant. Chem.* **19**, 451 (1981). M. Sano, Y. Hatao, H. Kashiwagi, and H. Yamateta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 1523 (1981).

分 AB3 研内
HAS 研内
実 17188
許 15938
18000
38200

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 (京大・工)

1. 研究目的・内容

- a) 我々は、*ab initio* SCF-MO 法により、*dihodium tetracarboxylate complex* の電子状態を研究してきた。本研究では、さらに、UHF法を用いてこの complex の cation radical の計算を行ない、Rh-Rh 結合の性質の解明と、ESR による実験データとの比較を行なった。また Rh の valence shell を double-z basis にして同様の計算を行ない、興味ある結果を得た。
- b) 我々は既に、SAC 展開法において、スピン相関のみを考慮しに pseudo-orbital 法を用い、種々のラジカル分子の基底状態において、良好な計算結果を得ている。本研究ではさらに、電子相関の効果、および、スピン相関と電子相関の coupling effect を考慮し、さらに SAC-CI 法により二重項励起状態も計算するプログラムを作成した。以下、そのテスト計算の結果を報告する。

(2-a) 研究方法・計算方法

SCF 計算は、HONDO Program (QCPE No. 336) に小さな修正を加えたものによる。

(3-a) 研究成果

dihodium tetracarboxylate (DRTC) complex は、右に示した構造をもち、axial ligand L が、 $L = OH_2, NH_3, PH_3$ について、中性分子の電子状態の計算を、RHF 法により行った。本研究では、この complex の cation radical の電子状態を、UHF

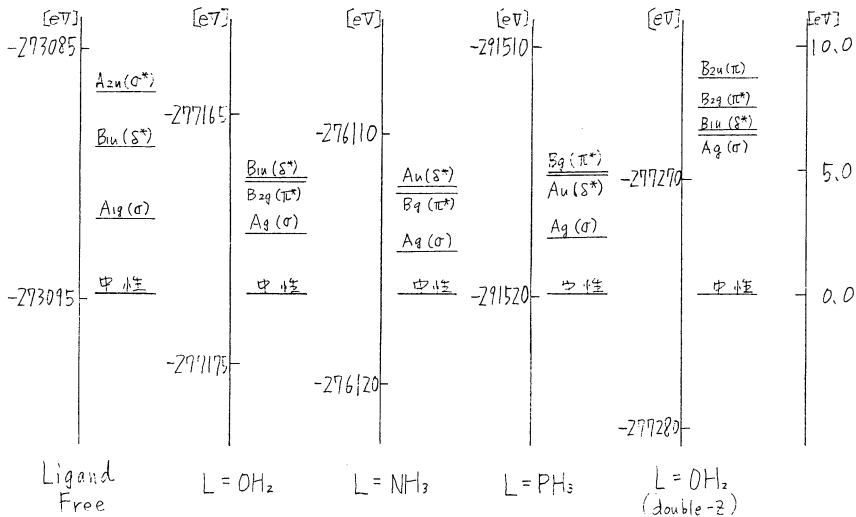
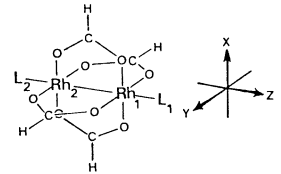


図 1. State Level Diagram of DRTC-Cation Radical
()内は singly occupied MO

法を用いて計算した。図1にその state level diagram を示してある。この図は、中性分子の RHF energy を基準に記してある。あべらの化合物について、 σ cation が一番安定であり、cation の singly occupied MO (SOMO) は、 σ であることがわかる。L=H₂O の cation については、Norman らの SCF-X α -SW 計算では、SOMO は δ^* symmetry であり、我々の結果と異なる。 δ^* cation と π^* cation とのエネルギー差は、L 行きのどの化合物でも小さいが、 σ cation と δ^* , π^* cation とのエネルギー差は、L=NH₃, PH₃ では、L=OH₂ の場合よりも大きい。またこの図より、cation の吸収エネルギーの値を求めることもできる。Atomic Population Analysis により、各 σ cation の net gross charge を求めると(図2)、Rh の charge は、L が σ だと +0.98 であり、(このが、L が π とくと OH₂, NH₃, PH₃ だと各々 +0.87, +0.81, +0.63 と小さくなる、であり、axial ligand から Rh への charge transfer が起こっていることがわかり、またこの相互作用は L=PH₃ のとき一番大きい。carboxylate cage の charge は、4つの化合物ともほとんど同じ値である。ligand から Rh への charge transfer 相互作用は(図3)、ligand の lone pair 軌道から Rh の空の non-bonding 性の強い σ^* 、及び σ 軌道へ起こり、adduct の HOMO は、4d⁵のみならず、5p_z 軌道に比較的大きな係数を持っている。表1でわかるように、 σ 軌道の 5p_z の係数は、L=PH₃ が最も大きく、L=OH₂ が最も小さい。また表1には、phosphorus-centered ligand の ESR data と比較するために、L=PH₃ の spin density matrix の対角要素の値も挙げて、P の 3s, 3p_z 軌道の係数が実験値に比べて小さい。表2に axial ligand 付加による AO population の変化を示す。charge transfer 相互作用のために、Rh の 5p_z の増加と ligand の ns, np_z の減少が

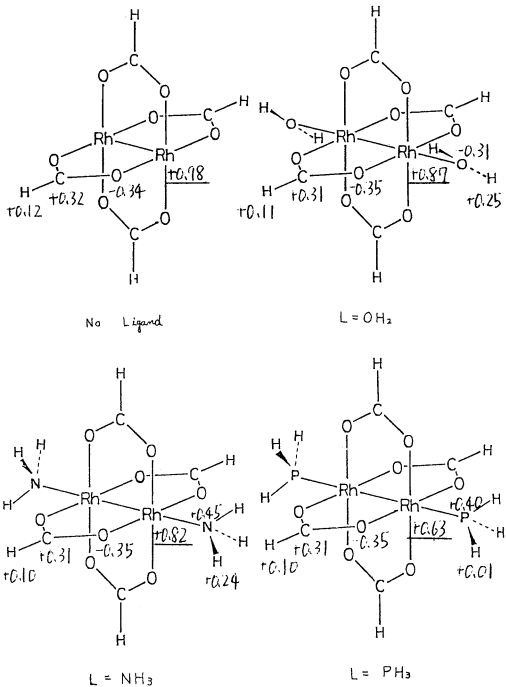


図2. Gross Atomic Charge of DRTC Complex Cation

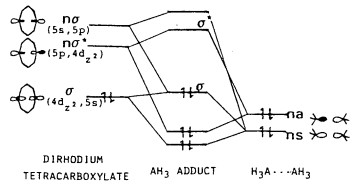


図3. Nature of the charge-transfer interaction in dirhodium tetracarboxylate complexes.

表1 MO coefficient of singly occupied MO σ (σ^*)

Site	Ligand Free	Axial Ligand AH ₃			L = PH ₃ spin density matrix 対角要素	From ESR data* for Rh(OAc) ₄ (L)Ph ₂
		OH ₂	NH ₃	PH ₃		
Rh	4d _{z²}	0.679	0.651	0.586	0.386	0.3 ~ 0.7
	5s	0.218	0.194	0.159	0.019	2.02 ~ 2.06
	5p _z	0.129	0.200	0.269	0.101	—
A	ns	—	0.085	0.022	-0.002	0.038 ~ 0.073
	np _z	—	0.046	0.208	-0.007	0.09 ~ 0.14
	nd _{z²}	—	—	0.013	0.000	—
H	1s	—	0.056	0.022	0.088	—
Max coeff in carboxylate		0.065	0.077	0.077	—	—

* R=C₆H₅; PH₃=P(Ph)₃, P(OPh)₃, P(OCH₃)₃; C₆H₅.

が著しく、その変化は茶え、Change in valence AO population
L=PH₃で最も大きい。
by axial ligand addition
of DRTC complex cation

また ligand の nPx, nPy
軌道への back-donation
も見られる。以上の結
果は、中性分子の RHF
計算の結果とパラレル
であるといえる。

L=OH₂ の complex に
ついては、Rh の valence
shell 4d, 5s, 5p を
double- ζ の basis set
(Clementi & Rastti) にして
中性 (RHF closed) 及び

cation radical (UHF open) の計算を行う、[=。中性分子の
電子配置は $\sigma^2 \pi^4 \pi^{*2} \sigma^* s^{*2}$ となり、Rh-Rh 結合は、single-
 ζ の場合と同様、-重結合であることが示された。しかし図4、Orbital energy level diagram
of DRTC with L=H₂O
(closed-shell RHF)
し HOMO は、single- ζ の結果と異なり σ^* であり、Nor-
manらの X α 計算結果と一致した。しかしながら、cation
radical について UHF 計算を行なうと、図1右側の
state level diagram からわかるように、 σ cation の δ が
 σ^* cation より安定となる。したがってこの場合、 σ cation と σ^* cation とのエネルギー差はひら
うに小さく、実験的にも興味のもたれるところである。また、single- ζ の場合に比べ、 σ^*
cation と π^* cation とのエネルギー差が大きくなっている。中性分子の orbital energy
level を、single- ζ の結果と合わせて、図4に示す。double- ζ に変わるとことにより、
全体に、orbital energy が低くなる、特に、 δ 、 σ 、 σ^* 軌道の安定化が著しい
ことがわかる。

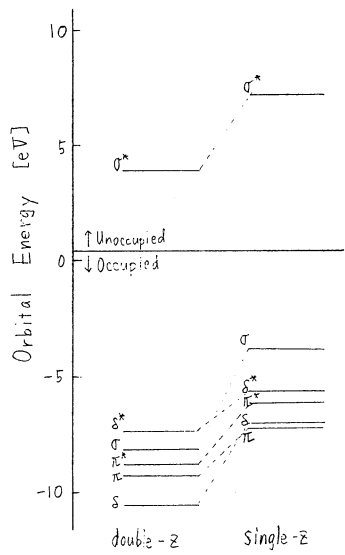
(2-b) 計算方法

採用した linked SAC generator は以下に示したものであり、Boys, Reeves の bonded
function 型の スピン関数に基づいている。これらの linked generator により 5 スピン系
までの全ての二重項対称励起演算子を構成している。

- ① ${}^0S_a^a |0\rangle = (A_a^\dagger a_i + A_a^\dagger a_i) / \sqrt{2} |0\rangle = (i) (i) (m)$
- ② ${}^0P_{S_a^a} |0\rangle = (A_a^\dagger a_i : A_a^\dagger a_m - A_a^\dagger a_i) / \sqrt{2} |0\rangle = (i) (m) (i)$
- ③ ${}^0S_m^m |0\rangle = A_m^\dagger A_m |0\rangle = (a)$
- ④ ${}^0S_a^m |0\rangle = A_m^\dagger A_a |0\rangle = -(m) (i)$
- ⑤ ${}^1S_a^b |0\rangle = ({}^0S_a^a {}^0S_b^b |0\rangle) = (i) (X) (j) (m) (i) (j)$
- ⑥ ${}^2S_a^b |0\rangle = ({}^0S_a^a {}^0S_b^b |0\rangle) = (i) (a) (b) (m) (j) (b) (i) (j)$
- ⑦ ${}^2S_m^m |0\rangle = ({}^0S_a^a {}^0S_b^b |0\rangle) = (i) (a) (b)$
- ⑧ ${}^4S_a^m |0\rangle = ({}^0S_a^a {}^0S_m^m |0\rangle) = -(m) (i) (a) (j)$

($|0\rangle$: open-RHF, i, j : doubly occupied, m : singly occupied, a, b : virtual.)
また、unlinked operator は以上の linked operator の2次の積まで考慮する。ただし、用
意系においては、これらの unlinked operator は系の対称性を満たしておらず、対称射影
演算子が必要である。以上の演算子の中で用意系におけるスピンの電子相関に特徴的
な linked operator は ②, ④ の1体、2体のスピンの極項である。また unpaired orbital

Site		Axial Ligand AIn		
		OH ₂	NH ₃	PH ₃
Rh	4dx ² , 4dy ² , 4dz ²	-0.026	-0.044	-0.040
	4dz ²	-0.011	-0.011	+0.029
	4dx ² , 4dy ²	0.000	-0.001	-0.022
	5s	-0.034	-0.041	-0.058
	5px, 5py	+0.014	-0.000	+0.023
	5pz	+0.169	+0.249	+0.412
A	ns	-0.087	-0.007	-0.184
	npz	+0.042	-0.208	-0.179
	npx, npy	+0.047	+0.207	+0.163
	ndx ² , ..., ndxz	—	—	+0.059
H	1s	-0.106	-0.087	-0.093



の変化に対応し, lower excited state の記述に大きく寄与する operator ③, ④ も重要である。こゝの閉殻系に特効的な operator と, 電子相関に重要な singlet-type の2体の linked operator ⑤ とによる unlinked effect にも興味を持たれる。実際のプログラミングにあたりは①~④の linked 或いは unlinked operator に基づいて配置を生成せず, 独立な対称励起配置のみを予め生成する。次に, 生成された各々の配置に linked, 或いは後教個の unlinked のラベルをふりつける方法を用いた。

(3-b) 研究成果

テスト計算例として, NH₂ ラジカルの基底および励起状態の計算結果を記載する。用いた基底関数は STO-6G minimal set, 座標は, NH=1.024Å, ∠HNH=103.4°である。基底状態の結果を表3に, 励起状態の計算結果を表4に示した。表3では open-RHFからのエネルギー低下量を相角化する3行の次元とともに示した。PS₂タイプを主とした SECI 法では, 0.005 au のエネルギー低下である。pseudo-orbital 法と SECI(SP only)の差, 0.0003 au が PS₂タイプの unlinked effect である。電子相関に重要な2体の linked operator を考慮することにより pseudo-orbital, SECI法の約10倍のエネルギー低下が計算された。(1+2)CIで 0.048 au, SACで 0.049 au である。両者の差 0.001 au は SACにおける unlinked effect である。これは2体×2体の unlinked effect を含んでいる。しかし, 今回のテスト計算で用いた基底関数系では virtual orbital が2個であるため比較的小さな効果しか計算できていない。SAC-CI, SECI, (1+2)CI法で求めた励起エネルギーを表4に示した。3つの方法の中で SECIの第1励起エネルギーを除くと, SAC-CI法の励起エネルギーが各stateにおいて最も低くなる。

Table 3.
Ground state of NH₂ (²B₁) radical. (STO-6G minimal basis set)

Method	S(1)	S(2)	S(1)+S(2)	Corr. Energy (a.u.)
*RHF-open	---	---	---	0.0
UHF	---	---	---	-0.002454
SECI (SP only)	8	0	8	-0.005268
SECI	22	0	22	-0.005290
(1+2) CI	22	118	140	-0.047976
pseudo	8	0	8	-0.005541
SAC	22	118	140	-0.048557

第1, 第2励起状態は unpaired orbital への1電子励起, 第3, 第4励起は unpaired orbital から virtual orbital への1電子励起に対応している。(4)発表・出版実績

Table 4.
Doublet excited states of NH₂.

State	SAC-CI	SECI	(1+2)CI
1. ² A ₁ (3a ₁ -1b ₁)	0.066077* (3.12ev)	0.095058 (2.73ev)	0.086408 (3.66ev)
2. ² B ₂ (1b ₂ -1b ₁)	0.293699 (9.31ev)	0.344606 (9.52ev)	0.309553 (9.73ev)
3. ² A ₁ (1b ₁ -4a ₁)	0.462563 (13.9ev)	0.539342 (14.8ev)	0.485450 (14.5ev)
4. ² B ₂ (1b ₁ -2b ₂)	0.515931 (15.4ev)	0.581171 (16.0ev)	0.538341 (16.0ev)
5. ² B ₁ (3a ₁ -4a ₁)	0.527345 (15.7ev)	0.583935 (16.0ev)	0.543966 (16.1ev)
6. ² A ₂ (3a ₁ -2b ₂)	0.536438 (15.9ev)	0.584510 (16.1ev)	0.554770 (16.4ev)

$$\text{RHF: } (1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^0(2b_2)^0$$

*All energies are relative to the HF energy, -62.931091 a.u.

- (a-1) 中辻, 牛尾, 諒田, 大西, 川村, 未沢.
Chem. Phys. Lett. 49, 299(1981)
- (a-2) 中辻, 諒田, 牛尾, 大西, 川村, 未沢.
分子構造総合討論会, 55年10月, 福岡
- (b) 大田, 中辻, 未沢.
分子構造総合討論会, 55年10月, 福岡

分 A4 所内
 実 12.685
 評 19.000

CI 法の応用

Application of CI method

岩田 末廣 (理研, 分子研, 慶大理工)

1. 研究目的

分子の励起状態とイオン状態を配置面相互作用 (CI) 法を用いて研究する。

2. 研究方法

原子価型励起状態やイオン状態の電子構造の記述に適した、「原子価型空軌道 valence type vacant orbitals ψ_{ν} 」を決める方法を開発し、RIKEN GAUSSIAN 70 に組みこんで利用した。その他、RIKEN-GAUSSIAN 70 の改良をすすめた。CI 計算には、EFCI プログラムを用いた。このプログラムの改良も一層すすめた。

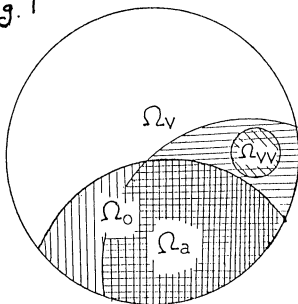
3. 研究成果

代表的なもの以下紹介する。

(1) Valence type vacant orbitals の決定方法の提案とその応用。分子の SCF 被占軌道 $\{\phi^{\alpha}\}$ の組がはる空間を Ω_0 とする。一方、その分子を構成している原子の被占軌道の組 $\{\phi^{\alpha}\}$ のはる空間を Ω_a とする。 Ω_a の次元は、 Ω_0 の次元より大きい。化学的常識から Ω_0 は、 Ω_a に包含と含まれている。 Ω_a の次元を N_a 、 Ω_0 の次元を N_0 とすると、少なくとも $N_a - N_0$ 個の分子軌道が、 Ω_0 の外側 (Ω_0^c) で、かつ Ω_a に含まれている。これらの軌道は、被占軌道には直交しているが、原子の被占軌道の性質をもっている。原子価型空軌道 (valence type vacant orbitals) と呼ぶ。Fig. 1 に、空間の間の関係を図した。 ψ_{ν} を求める手順は簡単であり、RIKEN-GAUSSIAN 70 に Link 514 として組みこまれた。このようにして求めた ψ_{ν} は、空間的に広がった gaussian 関数を基底関数に加えた時でも、tight であって、化学的直感に合った反結合性の軌道となっている。

この空軌道を用いて、 H_2O の基底状態の MCSCF 計算と CI 計算を行った。下の表にその結果を示す。右に、同じ基底関数と分子構造を用いた Laidig, Saxe and Schaefer

Fig. 1

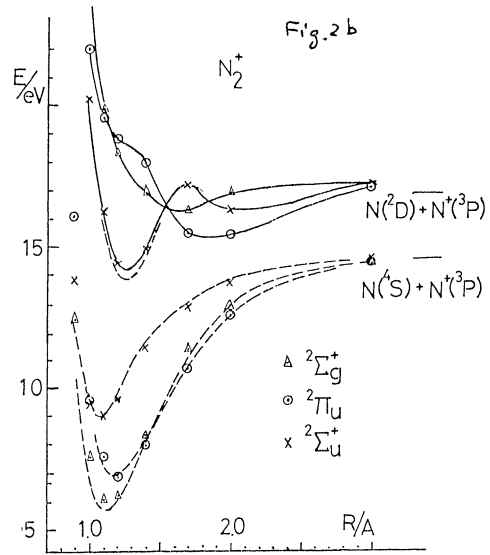
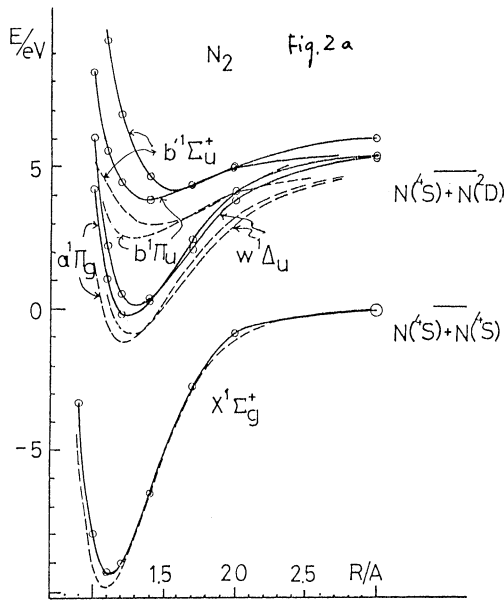


COMPARISON OF CI ENERGIES OF THE GROUND STATE H_2O ^{a)}

	Active valence orbitals ($n_3 - i_7$)	Active valence orbitals ($n_2 - i_7$)	Laidig, Saxe and Schaefer [B]
MCSCF ^{b)}			
1st cycle	(7) -76.03064 hartree ^{c)}	(9) -76.03389	HF (1) -76.00995
Converged	(7) -76.04073	(9) -76.04216	HF+SD ^{d)} (361) -76.15002
Full Valence CI	(18) -76.04213	(37) -76.05352	HF+SD MCSCF (361) -76.15002
Full Val. + SD (frozen 1s)	(2051) -76.14158	(2051) -76.14158	HF+SDT (3203) -76.15116
Full Val. + SD (including 1s)	(6026) -76.15468	(7528) -76.15475	HF+SDT MCSCF (3203) -76.15577
			HF+SDTQ (17678) -76.15760
			HF+SDTQ MCSCF (17678) -76.15766

a) Basis set and geometry are taken from ref. [1]. b) The wavefunction is given in eq. (13).

c) The number of configuration state functions. d) With a frozen 1s approximation: $(224)^{c_1} - 76.13729$.



(J. Chem. Phys. 13, 1765 (1980)) の大規模 CI, MCSCF と比較した。(φ₃~φ₇) [うち、φ₃~φ₅は 被占 SCF 軌道, φ₆と φ₇が この方法で求めた valence vacant orbitals] に 8 電子をつめて作られる全電子置かりの一電子・二電子励起を含めた CI は 6026 次元となるが、このエネルギーは HF+SDT MCSCF のエネルギーに近くなっている。

Fig. 2a と b は N₂ と N₂⁺ のポテンシャルエネルギー曲線である。破線が実験の曲線であり、実線と ○ × Δ が計算結果である。基底状態の解離極限をエネルギーの原点とし、計算値は、基底状態 X'Σ_g⁺ の R=3.0 Å で、実験曲線と一致するように平行移動させた。特に、N₂⁺ の実験と一致は良く、実線を引くと、破線の部分がみえなくなる程である。特に興味ある点は、X'Σ_g⁺ の曲線は、Roos ら (Chem. Phys. 18, 157 (1980)) の Complete Active Space SCF よりもより結果となっていることである。

(2) He I 光電子スペクトルの帰属。

50 以上の簡単な分子のイオン状態のエネルギー計算し、光電子スペクトルの帰属を行なった。この CI 計算にも、上に述べた valence vacant orbitals を使って成功をおさめた。50 程のうち、約 2/3 の分子については、特別な注意も不要であったが、特に共役系を含む分子やジラジカル性の分子のイオン化状態の計算には、参照電子配置のえらび出しに、細心の注意が必要であった。Fig. 3a, b, c に、その典型的な例を示した。NO, NO₂ は共に、中性分子が二重項であるので、光電子スペクトルで観測される終状態は、三重項と一重項があって、特に複雑になっているにもかかわらず、非常によい結果が得られている。O₂ については、同様の結果を得た。チオホルムアミドは、イオン化に伴ない分子内の電荷移動がおこり、この結果が著しく、いわゆる CI 帯と呼ばれるものが観測される。ホルムアルデヒドも、同様である。一連の分子について、ほぼ同程度の近似の CI 計算を行なった結果、多くの疑問を払い去ることができた。CI 法をイオン化状態の計算に適用する基本的な問題を解決し、信頼性の評価が行うことができた。

(3) BF_3 , BCl_3 , BBr_3 の内殻電子軌道スペクトルの理論的研究。

4. 研究成果.

- a) 岩田末廣, 1980年化学会秋季年会, 55年9月, 仙台
- b) 岩田末廣, 石黒英治, 鈴木芽生, 三國晃, 佐々木泰三, 分子構造論学会, 55年10月, 福岡.
- c) 木打克美, 勝又春治, 阿知波洋治, 山崎トモ子, 岩田末廣, 分子構造討論会, 55年10月, 福岡.
- d) 岩田末廣, 小杉信博, 日米セミナ, 55年11月, 仙台
- e) 小杉信博, 岩田末廣, Chem. Phys. 投稿中.
- f) 岩田末廣, Chem. Phys. Letters, 投稿中.
- g) 早石達司, 中村正年, 岩田末廣, J. Phys. B. 投稿中.
- h) 岩田末廣, 化学会年会 56年4月, 東京
- i) 木村克美, 勝又春治, 阿知波洋治, 山崎トモ子, 岩田末廣, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", 学会出版セリ.
- k) 岩田末廣, American Conference on Theoretical Chemistry, 56年6月, Boulder.
- l) 山口北, 岩田末廣, Chem. Phys. Letters, 76 375 (1980)

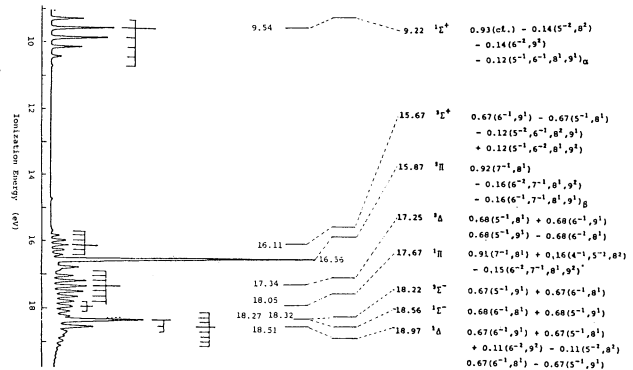
Nitrogen Monoxide NO

$$(ct.) = (40)^2(10)^4(50)^2(20)^0$$

4 5,6 7 8,9

$$|N\rangle = 0.95(8^1) - 0.14(6^2, 8^1, 9^1)$$

CI-V (Reference CSP's are selected.)



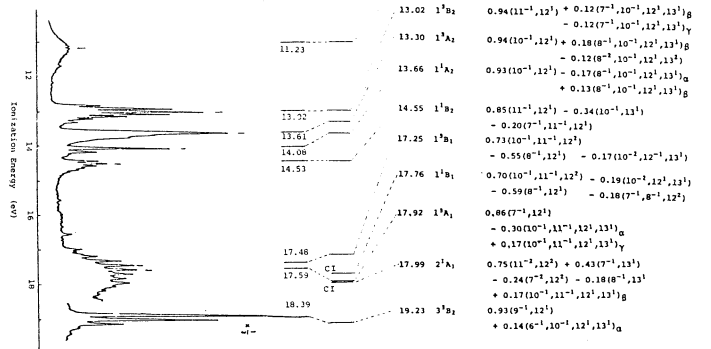
Nitrogen Dioxide NO₂

$$(ct.) = (5a_1)^2(10_x)^2(30_x)^2(10_z)^2(40_x)^2(6a_1)^0(20_x)^0$$

7 8 9 10 11 12 13

$$|N\rangle = 0.95(12) - 0.13(10^2, 12^2)$$

CI-I, using MO (6a₁) and MO (2b₂) as occupied valence orbitals.



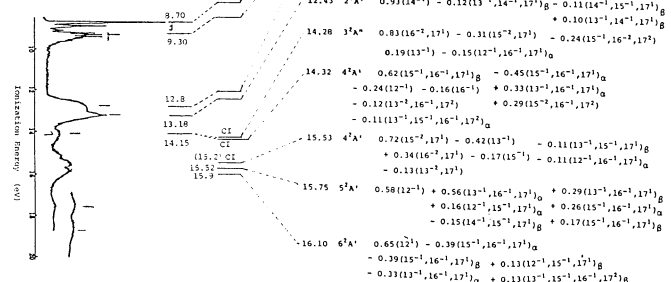
Thioformamide NH₂CHS

$$(11a)^2(2a)^2(12a)^2(12a)^2(3a)^2(13a)^2(4a)^0$$

12 13 14 15 16 17

CI-II, using MO (17) as an occupied valence orbital.

$$|N\rangle = 0.96(ocr) - 0.11(15^2, 17^2)$$



分	ABB 所内
実	HA9A1D1V
許	6.15.6
	22.4.13
	7.6.00
	30.4.00

分子内力場

Intra-molecular force field

坪井正道(東大薬)

1. 研究目的・内容

目的は同じ題目, 同一プロジェクトのもとで1980年3月までに行なつた研究のと同様であるが, その成果を勘察し, 目標がやや拡大して来たといえる。すなわち, 今回は, *ab initio* MO 計算に基づいて,

(1) 中程度の大きさをもつ分子の *unequivocal* な力の定数セットを確立する方法を定め, 何種かの重要な分子について実際にそれを求めること,

(2) 大振幅分子内運動のポテンシャルを定めること,

(3) やや複雑な分子, 特に生体関連分子の基準振動形を定めること

の三つを目標とするに至つた。対象に選んだ分子は20種であるが, これらは次の4群に分類される。(A)アミド類, (B)核酸関係, (C)アミン類, (D)芳香環分子。

2. 研究方法・計算方法

使用プログラムは, IMSPACK, HÖNDÖ, NCTB。既に報告済みの分子もふくめ今まで試みた全分子名と, 用いた *basis set* とを下に示す。

類 (担当者)	(A)アミド類 (菅原洋子)	(B)核酸関係 (西村善文)	(C)アミン類 (浜田嘉昭)	(D)芳香環分子 (坪井暁子)
分子 (basis set)	HCONH ₂ (4-31G, 4-31G*) CH ₃ CONH ₂ (") HCONHCH ₃ シス トランス (±) CH ₃ CONHCH ₃ (4-31G, 4-31G*)	NH ₂ CONH ₂ (STÖ-3G, 4-31G) H ₂ C=CH-C=O (STÖ-3G, 4-31G) ウラシル (STÖ-3G, modif.) シタリール (STÖ-3G, 3-21G) アデニン (STÖ-3G, modif.) NH ₂ CSNH ₂ (STÖ-3G, 4-31G)	CH ₃ NH ₂ , NH ₂ NH ₂ , NH ₂ OH (STÖ-3G, 4-31G, 4-31G*) (4-31G(N*), 4-31G*) 6-31G*-CI NH ₂ CN, NH ₂ NC, NHCH ₂ CH ₂ =CHNH ₂ CH ₃ CH ₂ NH ₂ NHCHCH ₃ シス トランス CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂ (4-31G, 4-31G(N*), 4-31G*)	ベンゼン (4-21G, Dunning-CI) ピリジン (3-21) ピロラジン (3-21)

これらの分子の計算の大部分は, それぞれの担当者に割当てられた許可時間を用いて行われ, その成果はそれぞれの担当者によって報告されるはずである。本プロジェクトに割当てられた時間は, 特に計算時間を必要とするCI計算其他に補助として使用された。

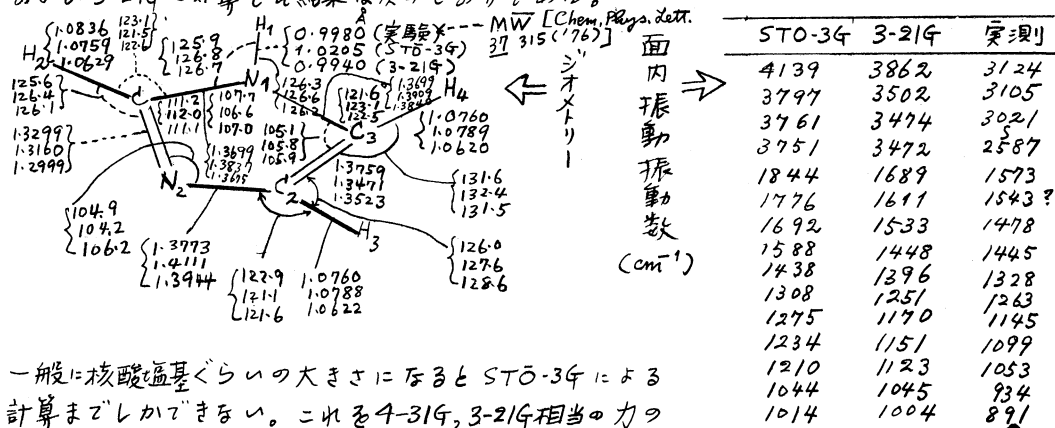
3. 研究成果

以下にそのような補助的計算成果, ならびに若干の総合的成果を述べる。

(A)アミド類。ペプチド結合の力の定数, そのシス トランスによるちがひ, そのちがひの原因等が次第に明確になつて来るのが主要な成果である。ニニニは, 主題からはやや外れるが, シス形 HCONHCH₃ 分子の幾何学的構造について得られた成果を一言述べる。この分子の実は1979年菅原ら [Chem. Phys. Lett., 67, 186] の赤外スペクトル測定によって確定するに至つたのであるが, その時この分子の構造について得られた情報は, 回転定数A-B

= 1.324 cm⁻¹ であること、そしてこれはトランス形で既知の結合距離、原子価角をすべてそのまま保って分子内回転したと仮定した場合の A-B=1.258 cm⁻¹ よりも有意に大きいこと、の又集だけであった。今回 ab initio MO 計算によって「シス形の <C'NC' はトランス形のよりも 2~3 度大きい、他の結合距離、原子価角はすべてトランスと等しい」と結論すべきかという根拠が与えられた。

(B) 核酸塩基。プリン類の力場について知識を得るため、イミダゾールについて STO-3G および 3-21G で計算した結果は次のとおりである。



一般に核酸塩基ぐらゐの大きさになると STO-3G による計算までしかできない。これを 4-31G, 3-21G 相当の力場定数になおすには、その fragment 分子 (NH₂CONH₂, CH₂=CH-CO, イミダゾール等) について STO-3G 力定数 → 4-31G 力定数の

(現在平川・富永らの検討中)

補正因子を求めておくのが有効であり、これは満足すべき結果を導くことが示された(例)。

(C) アミン類。メチルアミンの 4-31G* の F マトリックス要素を得、その非対角要素の値はそのまゝ固定し、4 つの同位体 (CH₃NH₂, CD₃NH₂, CH₃ND₂, CD₃ND₂) の実験振動数のうち帰属確定と思われる 28 個をデータとし、最小二乗法によって対角要素を決定した。これは非対角項を考慮しない限り現段階で最良の力場であると考えられる。実際にこの力場はメチルアミンの振動数と赤外吸収強度とをよく説明した。これは今後、重要分子について実用的力場を決定するための一般的方法を示唆している。

なお、この計算は F マトリックスの非対角項の化学的意味付けをなした。たとえば、メチルアミンの C-N を伸ばし、これを切れれば NH₂ ラジカルと CH₃ ラジカルとになる。それらの geometry とメチルアミン自身の geometry とを比較することによって C-N 伸縮と他の振動モードとのカプリング項、特にその符号を理解しようという提案(浜田)等いたのである。

(D) 芳香環分子。Dunning double ζ の basis set, CI 法取入れのベンゼン力場計算の一部を行なった。これは芳香環には Dunning basis set が 4-21 よりもよい結果を与えるらしいという興味ある示唆を得る一因となった。

4. 発表

菅原・平川・坪井・加藤・諸熊, 分子構造総合討論会 1980 年 10 月福岡; Chem. Phys. 投稿中。

西村・坪井・加藤・諸熊, J. Am. Chem. Soc., 103, 1354 (1981)

田中・浜田・菅原・坪井・加藤・吉若熊, 日本化学会春季年会 1981 年 4 月東京。

浜田・市川・菅原・坪井・加藤・諸熊, 分子構造総合討論会 1980 年 10 月福岡。

分AB9所研
HA2 PTH
実 15.166
許 7.782
15.200
29.800

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

○北村和夫(分子研)

1. 研究目的・内容 本プロジェクトは遷移金属錯体の反応性と電子状態理論による研究を主たる目的とする。前年度は遷移金属原子と配位子の結合性を明らかにする一つの手法として費与、逆位と相互作用の解析法をその下へ錯体への適用結果について報告した。しかしながら、錯体の反応性をよりよく理解するためには、中間体も含めてその構造と遷移状態と計算分子軌道計算によることは明らかである。本年度はその方向への発展として、有効内殻ポテンシャル近似を用いたエネルギー勾配法の開発を行い、その手法を用いた錯体の平衡構造と遷移状態の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法 重原子を含む分子の電子状態の計算で、*ab initio* 有効内殻ポテンシャル近似法の有用性と信頼性は確立しつつある。ハミルトニアン, H^{ECP} , は原子価電子のみを含み、内殻電子から原子価電子へのポテンシャルは有効ポテンシャル, V^{ECP} ,

$$H^{ECP} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \left(\frac{Z_a - N_a^c}{R_{ia}} + V_{ia}^{ECP} \right) \right] + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a,b} \frac{(Z_a - N_a^c)(Z_b - N_b^c)}{R_{ab}} \quad (1)$$

で置き換える。このハミルトニアンでのエネルギー勾配を計算するためには、通常の *ab initio* の法で必要行列要素の微分に加えて、 V^{ECP} の行列要素の核座標に対する微分を計算しなければならぬ。これは行列要素の並進不変性を使って容易に計算することができる。

$$\left\langle \chi_a \left| \frac{\partial V^{ECP}}{\partial R_b} \right| \chi_b \right\rangle = - \left(\left\langle \frac{\partial \chi_a}{\partial R_b} \right| V^{ECP} \right| \chi_b \right) + \left\langle \chi_a \left| V^{ECP} \right| \frac{\partial \chi_b}{\partial R_b} \right\rangle \quad (2)$$

我々は Kahn 等の有効内殻近似を用いたエネルギー勾配を計算するプログラムを開発し、IMPACT *ab initio* MO プログラムシステムに組み込んだ。

3. 研究成果 ① $Pt(PH_3)_2 + H_2 \rightarrow Pt(H)_2(PH_3)_2$ の遷移状態 Bosch 等の理論的有効内殻ポテンシャルを Pt に用いて、上記エネルギー勾配法で反応物と生成物の平衡構造を RHF 法で計算した。又、 H_2 の $Pt(PH_3)_2$ へのシス付加の経路の遷移状態を決めた。(Fig. 1) この錯体は生成物より存在するため構造パラメータの計算値と実験値を直接比較することはできないが、知れたような類似化合物の構造

から求った計算値は妥当な値を与えていると言える。遷移状態での反応座標は H_2 と Pt の相対運動の成分が主で P-Ph 角の変角運動の成分が少し含まれている。H-H の原子間距離は他の分子のものに比べて約 4% しか伸びていない。反応熱と活性化障壁の高さは、RHF で最適化した構造を用いた CI 法で計算した。CI 法は、RHF 波動関数からみよ 1 体と 2 体の全励起状態を考慮した。(約 67,000 配置) 又、RHF

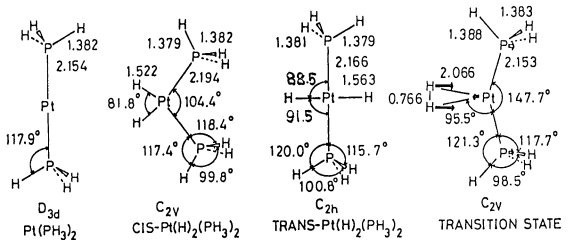


Fig.1 The fully optimized geometries (in Å and degrees) of $Pt(PH_3)_2$, $cis-Pt(H)_2(PH_3)_2$, $trans-Pt(H)_2(PH_3)_2$ and the transition state. Arrows in the transition state show the reaction coordinate vector.

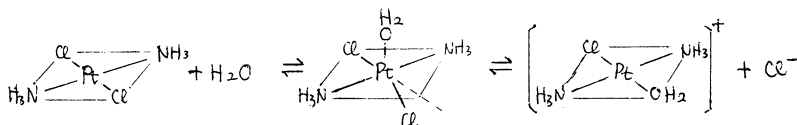
で基振動数の計算を行い、ゼロ点振動エネルギーの補正も行い、 T_{00} を求む。その結果を Table I にまとめあげる。反応熱はトランス錯体で 22 kcal/mol, トランス錯体で 20 kcal/mol 発熱となる。トランス生成物からする経路の活性化障壁の高さは 7 kcal/mol でゼロ点補正をすると 8 kcal/mol になり、いづれにしてもこの反応が容易に起こることを示唆している。類似化合物、 $Pt(PH_3)_2$ への H_2 の付加が容易に起こる実験事実と合っている。しかし、配位子の大きさや配位性の強さの程度によつては常温で H_2 と反応しない事もあつた。この 2 つの因子がどの程度エネルギーに影響を与えるかを分子軌道法に、現在置換基スフィンで計算を行っている。

Table I. Calculated Energy Profile Relative to $Pt(PH_3)_2 + H_2$ (in kcal/mol)

method	transition state	cis- $Pt(H)_2(PH_3)_2$	trans- $Pt(H)_2(PH_3)_2$
RHF	+5.2	-36.9	-38.0
CI	+8.7	-27.0	-25.1
CI+QC ^a	+7.1	-27.0	-24.2
CI+QC+ZPC ^a	+8.2	-21.7	-20.5

^aQC : Correction for unlinked quadruple excitations (Davidson, E.R.; Silver, E.W. Chem. Phys. Lett. 1977., 52, 403.). ZPC : Correction for zero-point energy.

②配位子置換反応機構とトランス効果。配位子置換反応とトランス効果について考察するに先づ最もよく研究された PtCl₂(NH₃)₂ のアコ化反応について、相対論的有効核ポテンシャル法で ab initio MO 計算を行った。反応スキームは次の通りである。



とされている。(トランス錯体についても同様) 反応物と生成物についてエネルギー勾配法で構造計算し結果を Fig. 2 に示す。全体的に結合距離が少し短めになっているが、配位性数値が異なる。計算結果は配位子のトランス効果の強さをよく反映しており、その順序は $\text{Cl} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ となっている。配位性の相対的安定性は $PtCl_2(NH_3)_2$ のトランスが 17 kcal/mol 3 つより安定で、 $[PtCl_2(NH_3)_2(H_2O)]^+$ は 3 つが 8 kcal/mol トランスより安定になる。5 配位中間体についても安定構造の計算を行った所、五角双錐型は互に平面で置換した方が好ましい。従つて五角双錐型は遷移状態の可能性が高い。この反応で付水素の効果が大いであると考へられている。これを評価するために、現在上記モデルから得られた分子の H_2O と含銅錯体の構造とエネルギーの計算を行っている。

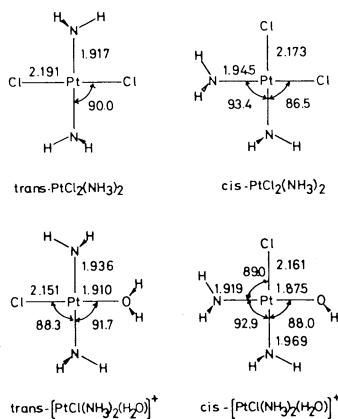


Figure 2 Optimized geometries. (distances in Å and angles in degrees)

4. 発表・出版予定

- 北浦, 柳, 菅熊 第30回錯塩化学討論会, 55年10月東京
- 北浦, 小原, 菅熊 Chem. Phys. Letters 94, 452 (1981)
- 北浦, 小原, 菅熊 J. Am. Chem. Soc. 103, 0000 (1981)

分ACI所内
 実 11.086
 計 19.000

ストレージリングにおける電子の軌道解析

Analysis of the Orbit of Electrons Circulating in Storage Ring

渡辺 誠(分子研), 内田 章(分子研)

1. 研究目的・内容

分子研ではシンクロトロン放射(SOR)を用いた極端紫外光源計画(UVSOR)をかねてから推進してきた。このUVSORは600 MeVの電子ストレージリングであり、その入射器は15 MeVの線型加速器と前段加速器とすする600 MeVのシンクロトロンである。図1に、UVSOR施設の平面図を示す。SOR用ストレージリングでは、エミッタンスが小さくかつ、ブロー用長い直線部かつ、磁石の配列が要求される。本研究では、ストレージリング内の電子の軌道解析を行い、上記の要求を満足するUVSORの磁石の配列を決めた。

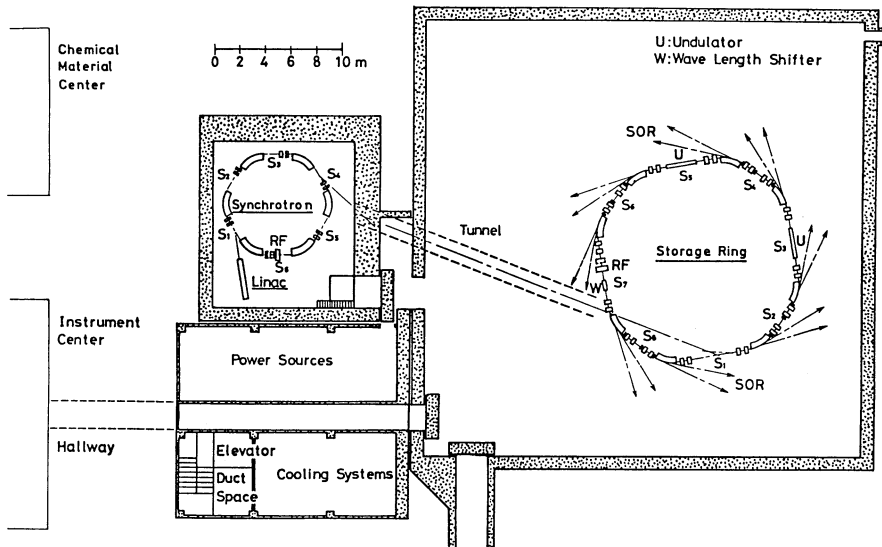


図1. UVSOR
 施設の平面
 図。(地下2階)

2. 研究方法・計算手法

一般に磁場は以下のように表わされる。

$$\begin{cases} B_z(x) = B_0 + B'(0)x \\ B_x(z) = -B'(0)z \end{cases} \quad \text{偏向電磁石,} \quad \begin{cases} B_z(x) = B'(0)x \\ B_x(z) = -B'(0)z \end{cases} \quad \text{四極電磁石}$$

ここで x, z は平衡軌道からの電子の変位であり、 $B'(0) \equiv \left. \frac{\partial B_z}{\partial x} \right|_{x=0}$ である。この磁場の中での電子の運動方程式は、以下の式で与えられる。

$$\frac{d^2x}{ds^2} + K_1 s = 0$$

ここで s は軌道長の距離であり, K_1 は

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{1x} = \frac{1}{\rho^2} - \frac{B'(c)}{B_0 f} \\ K_{1z} = \frac{B'(c)}{B_0 f} \end{array} \right. \quad \text{偏向電磁石,} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_{1x} = -\frac{B'(c)}{B_0 f} \\ K_{1z} = \frac{B'(c)}{B_0 f} \end{array} \right. \quad \text{四極電磁石}$$

である。この方程式の解は

$$x = a\sqrt{\beta} \cos(\psi - \theta), \quad \psi \equiv \int \frac{ds}{\beta}$$

を与えられ, エミッタンスは以下の式で表わすことができる。 a は初期値である。

$$\epsilon = \pi \left(\frac{1 + \alpha^2}{\beta} x^2 + 2\alpha x x' + \beta x'^2 \right) = \pi a^2, \quad \alpha \equiv -\frac{1}{2} \frac{d\beta}{ds}$$

本研究では SYNCH プログラムを用い, β 関数を計算し ϵ を求め, さらに ψ 関数を求めた。

3. 研究成果

種々の電磁石の配列に関して軌道解析を行い, 1 で述べた要求と満足する電磁石の配列として, 図 2 に示すものを選んだ。この配列では, グラウを挿入することができ長い直線部が 4ヶ所と短い直線部が 4ヶ所ある。どの直線部にも交組の交連の四極電磁石を置く。この配列における β 関数と ψ 関数を図 2 に示す。これらの関数は安定であり, かつ小エミッタンスを与える。($\epsilon \approx 6\pi \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{rad}$)。10% の $x-z$ coupling を仮定すると, 偏向部での電子ビームの断面は全幅で $C. 6 \text{ mm} \times C. 4 \text{ mm}$ となり, 小さな光源が得られる。これらの結果をもとにして UVSCR の基本設計を行った。

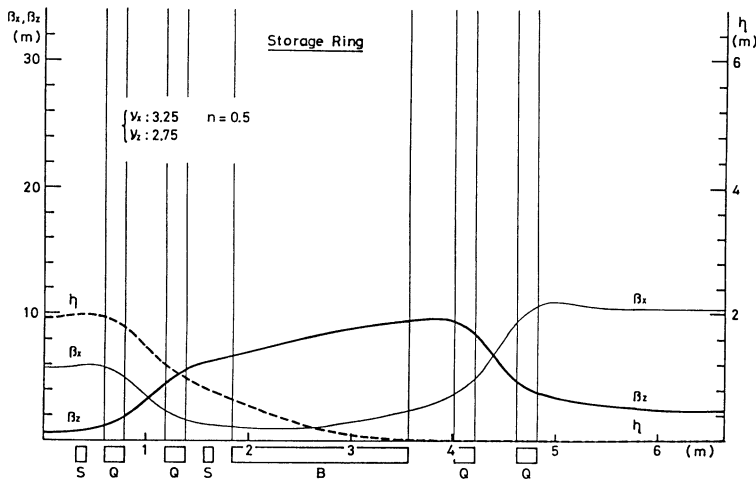


図 2. UVSCR ストレージングの β 関数, ψ 関数。

4. 発表・出版実績又は予定

M. Watanabe et al. : Proc. 3rd Symp. Accelerator Science and Technology, Osaka (1980), P. 341.

M. Watanabe et al. : IEEE Trans. NS-28, June (1981) to be published.

分研所内
 実 17091
 許 19000

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

本報告は、昨年度の計算機利用報告書 (P. 143) の続きである。本人の滞在が月ま
 とと短期間であったため、内容的には、昨年度の報告と本質的には同じである。こ
 こでは、 $C_2H_5^+$ カチオンの安定性に関する計算結果のまとめについて報告する。本研究の
 目的は、次の通りである。(1) $C_2H_5^+$ は classical か nonclassical かを定める。
 (2) $C_2H_5^+$ に2個以上の安定核配置が存在するかどうかを調べる。(3) この分子の電子
 状態を正しく記述するには、どのような基底関数を使う必要があるか。(4) 電子相関を
 考慮するに当り、どのようなタイプの電子相関を取り入れる必要があるかを調べる。

2. 計算方法

昨年度の報告に詳しく記述したのでここでは簡単にふれる。先づ、6-31** basis
 set を用いて、図1の核配置について最適化し、更に、これら核配置をつなぐ鞍点の核
 配置を求めた (HF法による)。次に、GVB、CMC 及び CI 法を用いて、電子相関
 の影響を調べた。

3. 研究成果

図2、3に計算結果をまとめた。ここから次のこと
 云える。(1) 気相では、 $C_2H_5^+$ は classical な安定構
 造を持たない。(2) DZP-basis set の CMC 法は、正
 しい結果を与える。特に、non-classical イオンの記
 述には、6個の occupied orbital に対して、7個の un
 occupied orbital を用意する必要のある。(3) GVB
 -PP法は、classical と non-classical の間の電子相
 関の違いを正しく記述できなかったため、この問題を扱うには
 不適當である。(4) この研究では、核配置を HF 法を
 用いて求めたが、電子相関を考慮した方法で求めること
 望ましい。

4. 発表

The Third Annual West Coast Theoretical Chemistry
 Conference (April 22-24, 1981) での口頭発表を行
 った。

* 図2, 3には、Ames 研究所で行った計算結果を合
 せられている。

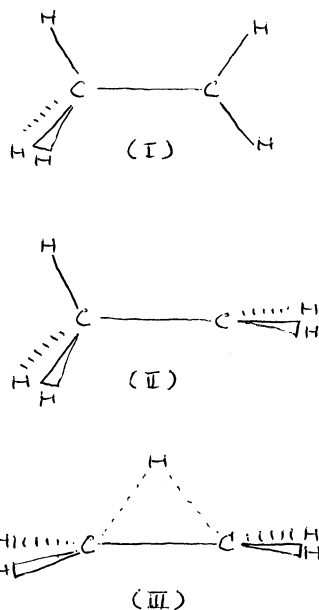
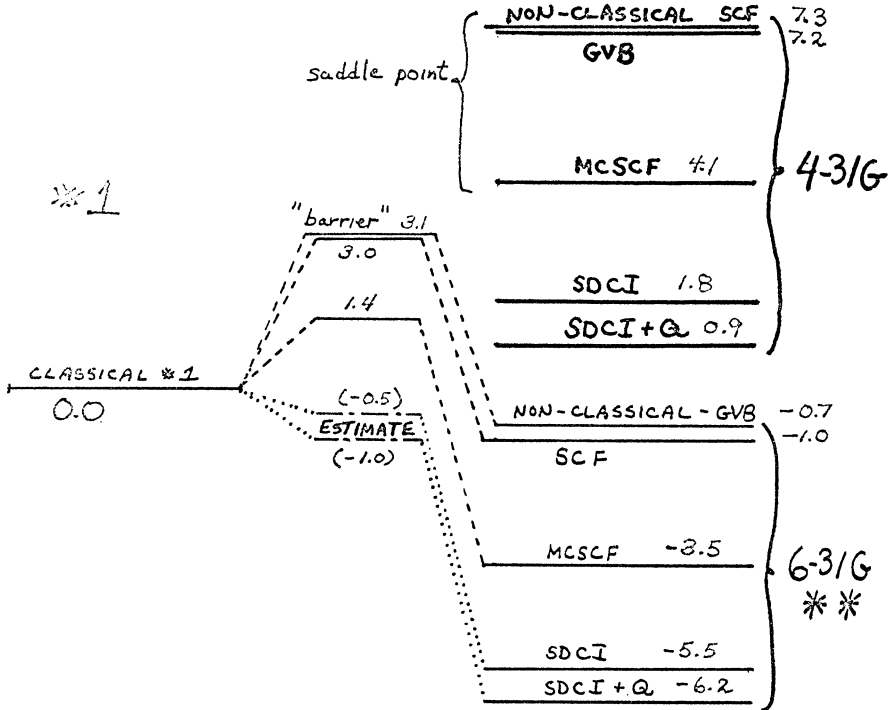


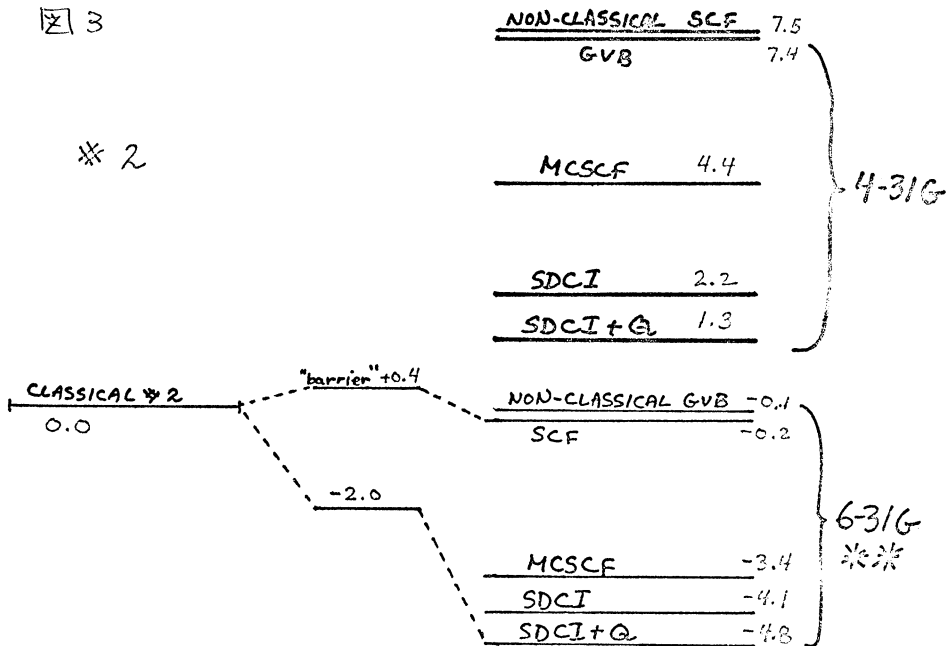
図 1

(文責: 加藤重樹(分研))

2



3



分AC4所内
 実 7759
 許 7600

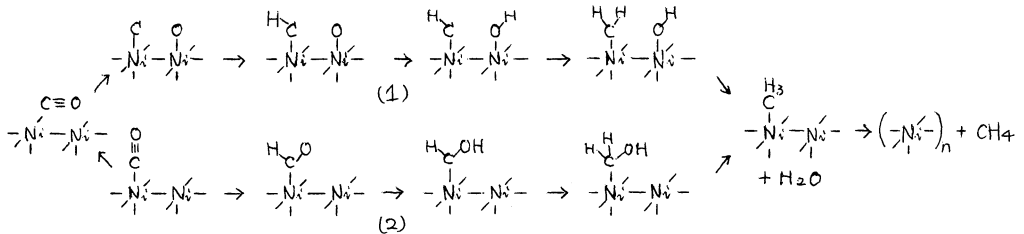
Ni-CO 錯体の電子状態の研究

Study of Electronic Structure of Ni-CO Complexes

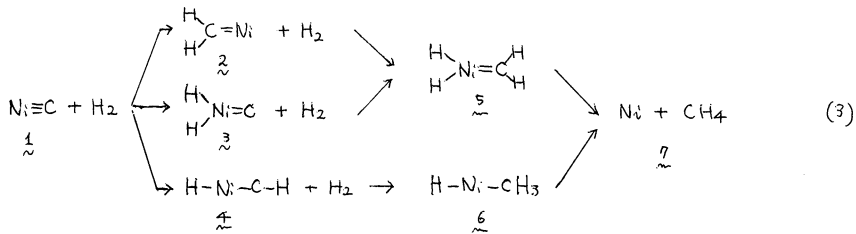
○ I. G. Csizmadia (分子研・トロント大学)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトは触媒による一酸化炭素分子の還元反応の反応機構を明らかにすることを目的とする。ニッケル触媒を用いた一酸化炭素分子から炭化水素を合成する方法はFisher-Tropsch反応としてよく知られていいる例である。この反応は二つの異なる機構が提案されていいる。



これらの触媒反応機構をよりよく理解するため、我々は二つの異なる経路(1)に到達するモデル系として、ニッケルカーバイドの水素化反応をとりあげてその機構を研究する。Ni₃Cの水素化反応の経路としては次のようなものが考えられる。



このモデル反応の反応物系、生成物系と中間体2～6について非経験的分子軌道法による2. 平衡構造とエネルギーを計算する予定である。現在2～6については予備計算の段階であるため本報告ではNi₃Cの電子状態と構造について述べる。

2. 計算方法

Ni原子の基底関数はRous-Veillard-Vinotのsp関数とHayのdiffuseを含むd関数を用い、CとH原子についてはCsizmadia等のものを採用した。計算はRHF法とQVB法で行った。QVB法ではNi₃Cの3重結合に対応する1つのσと2つのπ結合電子対をcorrelateさせた。全2の計算はIMSPACKプログラムを用いて行った。

3. 研究結果

Table IはNi-C核間距離に対するRHF法とQVB法による計算結果を示す。解離エネルギー(D₀)はQVB法で23 Kcal/molと算出した。この値は他の遷移金属カーバイドのD₀ (Ni₃Cは実験値なし)から予測された値80 Kcal/molに比べてかなり小さい。QVB法は、しばしば、正確な

Do の 50% 程度
 の値と与える
 ことを考へて
 と Ni≡C の Do
 は 46~80 kcal
 程度と期待す
 ます。Ni≡C の
 伸縮振動数 (ω_e) は RHF 法
 で 1512 cm⁻¹ で
 GVB 法で 1219
 cm⁻¹ と与へた。
 一般に RHF 法
 は正確な値より
 大きな値を
 与へ、GVB 法は
 小さな値を
 与へる。

1219 < ω_e < 1512 cm⁻¹
 と期待できる。R=C
 の ω_e, 1051, 13 cm⁻¹, か
 ら考へて、計算値
 は妥当である。
 RHF 軌道エネルギー
 レベルを図 1 に
 示す。Ni の電子配
 置はほぼ (3d)⁹(4s)¹
 と C は (2s)²(2p)² で
 Ni の 4s と C の 2p
 の軌合を作り、
 Ni の (dπ)³ と C の
 (2pπ)¹ と 2本の π

軌合を作り、2 本の σ 軌合様式から期待できるよりに Ni≡C はかなり電極性である。(Ni^{+0.56}-C^{-0.56}) Ni≡C の反応性は、u 2 は、今の所、Ni 側がかなり electrophilic であるといふこと以上のことは言えない。すなわち、若干の反応 (3) の反応中間体の計算を続行中である。

4. 発表

北原、清隆, Csizmadia J. Mol. 函. に投稿中.

Table I. SCF and GVB Results for NiC with Variable Bond Length

R (Å)	SCF Results		GVB Results				
	E (hartree)	E (hartree)	Net charge on Ni	GVB Coefficients ^{1,2}			
				a	b	c	d
1.50	-	-1544.05075	+0.473	0.935	-0.354	0.937	-0.350
1.65	-1543.9184	-1544.08486	+0.520	0.909	-0.416	0.927	-0.374
1.75	-1543.9163	-1544.09241	+0.543	0.892	-0.453	0.925	-0.380
1.85	-1543.9080	-1544.09280	+0.559	0.874	-0.486	0.926	-0.378
1.95	-1543.8966	-1544.08890	+0.569	0.857	-0.516	0.929	-0.369
2.05	-	-1544.08271	+0.569	0.839	-0.544	0.935	-0.354
2.15	-1543.8722	-1544.07564	+0.556	0.821	-0.591	0.944	-0.331
2.30	-	-1544.06542	+0.449	0.793	-0.609	0.960	-0.280
2.50	-1543.8685	-1544.05551	+0.325	0.759	-0.651	0.982	-0.188
2.70	-	-1544.05470	+0.133	0.739	-0.674	0.990	-0.142
3.00	-	-1544.05519	+0.073	0.724	-0.690	0.990	-0.145
3.50	-	-1544.05573	+0.025	0.713	-0.701	0.989	-0.149
4.00	-	-1544.05600	+0.008	0.709	-0.705	0.989	-0.150
4.50	-	-1544.05612	+0.002	-	-	-	-
5.00	-	-1544.05617 ⁴	+0.001	0.707	-0.707	0.989	-0.151
10.00 ³	-	-1544.05619 ⁴	+0.000	0.707	-0.707	0.989	-0.151 ⁵

$$1 \left\{ \begin{matrix} a(3d_{yz}+2p_y)^2 & + & b(3d_{yz}-2p_y)^2 \\ c(\sigma)^2 & + & d(\sigma^*)^2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} a(3d_{xz}+2p_x)^2 & + & b(3d_{xz}-2p_x)^2 \end{matrix} \right\}$$

³These pairs, at infinite separation, come to a{...(3d_{yz})²...} + b{...(2p_y)²...}, { a(3d_{xz})² + b(2p_x)² } and { c(2s)² + d(2p_z)² }. This means that the electronic configuration is (d_{x²-y²)²(d_{z²})²(d_{xy})²(4s)²(d_{xz})¹(d_{yz})¹ and (2s)²(2p_x)¹(2p_y)¹ at the dissociation limit.}

⁴The little difference in energy of 5 and 10 Å may be due to the numerical error perhaps caused by convergence threshold

Table II. Properties of NiC Computed from SCF and GVB Results.

property	Values	
	SCF	GVB
r ₀ (Å) ^a	1.673	1.805
E ₀ (hartree) ^a	-1543.91863	-1544.09333
ω _e (cm ⁻¹) ^b	1512.2	1219.3

a) The value of r₀ and E₀ were calculated from a four point fit of the type: E=E₀+ar+br²+cr³.
 b) The fundamental vibrational frequencies were calculated according to the following relationship: ω_e=5142.8 √κ/μ. The force constant κ was computed as (d²E/dr²) from the above four point fit and the reduced mass for Ni⁵⁸C¹² was taken to be 9.94095.

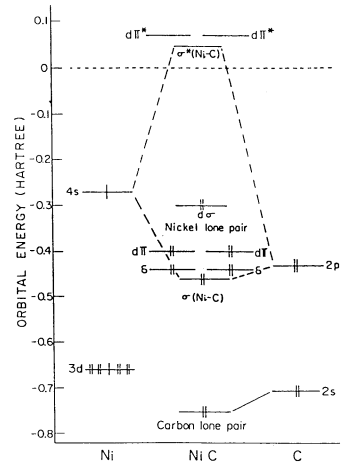


Fig. 1 Orbital energy levels

分	AC6 研内
	HBO 研内
実	15,748
許	646
	19,000
	38,000

光散乱スペクトルによる分子運動の研究

Light Scattering Study of Molecular Motion

○藤山常毅, 宇田川慶夫, 加藤直, 伊藤信幸, 兵頭志明, 飯田文郷, 祖父江晋

(分子研分子構造研究系分子動力学部門)

1. 研究目的, 内容

液相の示す物性の研究や液相内反応の研究の結果は、液相中にある種の特定の分子配置の偏り、すなわち部分構造が有限の寿命を持って存在することを示唆している。相分離や化学反応の緩和時間等を微視的に理解する上で、部分構造の大きさを寿命を知ることは極めて重要であり、そのための方法論の確立が必要とされている。我々は光散乱スペクトルが部分構造の形成を最も直接的に反映することに注目し、これを用いた方法論の確立を目的としているが、今回は主に動的側面に重点を置いた。具体的には、溶液中の輸送現象を担う分子単位を“行動単位”として定義し、散乱スペクトルの測定からこの行動単位を求めることにより部分構造を形成する分子の協同的な運動を考察した。

光散乱が部分構造を分子の集まりとしてとらえるのに対して、振動スペクトルは個々の分子からみた微視的な情報を与える。しかし、水等の含水性液体については基本音のスペクトルの解析は極めて困難であり、倍音以上の高振動スペクトルが有力な手段となりうる。近年、高振動励起状態の記述に対する local mode 表現の有用性が認められつつあるが、不明な点も多く残されている。そこで我々は、まず 1) local mode 的吸収帯が出現する条件及び 2) normal mode 表現との連続的理解を得るための定式化という 2 点を目的として研究を提案させた。また、基本音のスペクトルの解析が詳細に行なわれている CHCl_3 について、分子間相互作用の影響が高振動スペクトルに現われる機構について考察した。

2. 研究方法, 計算方法

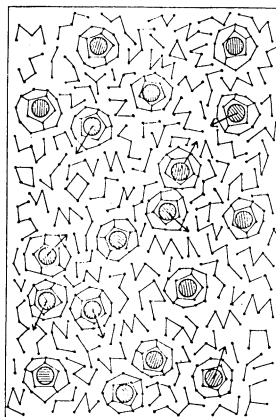
光散乱スペクトルと溶液中の協同運動 光ビーム法を用いた観測装置により光散乱 (レイリー散乱) 電場の時間相関関数を測定し、運動論的拡散係数 L を求める。 L は行動単位の大きさ及び自己拡散係数に対応する数個のパラメータを用いて記述される。最小二乗法を用いて L の濃度依存性を最も良く再現するパラメータの値を決めたが、 L とパラメータの間の関係が非線型となるため、逐次近似を用いてこれを行なう。

高振動励起状態の記述と分子間相互作用 CH 伸縮振動の基本音を含めた高振動スペクトルをフーリエ変換型赤外分光器、可視紫外分光器及び熱レンズ効果を利用した微弱吸収測定装置を用いて測定する。強度、重心周波数を一次元 local mode 表現に基づいて解析を進め、一次元換算のポテンシャル及び双極子モーメント関数 $\mu(R)$ (R : 核間距離) を高次の項を含めて求める。一次元的取扱いが不十分であると予想される低倍音領域は、二次元的解析を用い、normal mode と local mode との相関を明らかにし、合せて双極子モーメント関数の交叉項に関する情報を得る。次に *ab-initio* を用いて $\mu(R)$ を計算し、実験値と比較する。*ab-initio* 計算は IMSPACK プログラムを用いて行なった。用いた基底は $4-31G^*$ 及び $6-31G^*$ である。

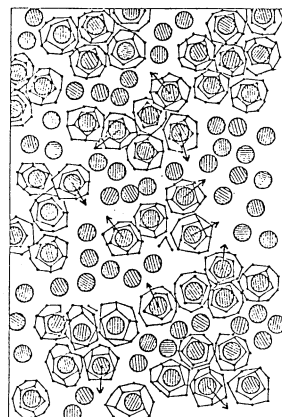
3. 研究成果

光散乱スペクトルと溶液中の協同運動 一例として、 t -ブチルアルコール (TBA) 水

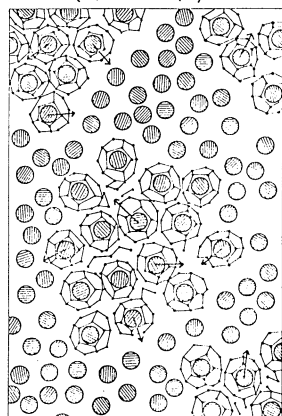
溶液における結果を示す。TBAは固体の結晶性水和物(水分子が多面体の籠を作ってゲスト分子を囲んだ構造をとる)を作ることが知られており、溶液中でも類似の部分構造の存在が期待される。実際光散乱の測定により、右図(a)及(b)のような混合状態をとっていることが分る。(\circ 水分子, \odot TBA分子) 先の解析より、この系では1個のTBA分子を囲む籠を単位として協同運動していることが明らかになった。また温度を上げると、高濃度側(b)では温度の上昇により籠同士が更に寄り集まり(c)、相分離の前駆現象が現われていることが分った。



(a)



(b)↑ (c)↓



高振動励起状態の記述と分子間相互作用

1) local mode model による吸収強度の従来表現は高倍音スペクトルのみならず適用できなかった。そこで、低倍音領域をも説明し得るような吸収強度の定式化を行ない、normal mode表現と連続的に理解できることを示した。2) C_6H_6 , C_6H_2 , $CH_2=CCl_2$, $CHCl_3$ について吸収スペクトルを測定し、C-H結合方向のM(R)を2次項まで求めた。ab-initio計算の結果は実験結果とかなり良い一致を示し、M(R)を求める際に用いた一次元近似が良い近似であることがわかった。3) 同一炭素原子を共有する2つのC-H結合がlocal mode的になる条件を明らかにするために、 $CH_2=CCl_2$ のC-H結合について二次元的に解析した。その結果、 $(\nu, 0) \pm (0, \nu)$ に相当するmodeは ν が高い程mixingが小さくなりまた縮重して行くため、いわゆるlocal mode的になること、また強度もこのmodeに集中して行くことが明らかになった。しかし他の遷移確率の小さい準位についてはmixingがそれ程小さくなく、全ての高倍音準位が必ずしもlocal mode的であるとはいえないことがわかった。4) $CHCl_3$ のC-H伸縮振動(ν_1)の基本音の強度は、倍音以上の強度に比べて気相と液相の差が大きい。ab-initio計算の結果はM(R)の1次の係数が極めて零に近いことを示しており、これは気相の強度を説明するのに都合が良い。 $CHCl_3$ 向の水素結合がM(R)に与える影響を調べるために、 $CHCl_3-CCl_4$ 二成分溶液における $CHCl_3$ の ν_1 の吸収強度を測定し、M(R)を実験的に求めた。その結果、水素結合形成によってM(R)の極大値の位置がC-H結合の方向に沿って移動し、そのために1次の係数の絶対値が増大し、基本音の強度が増加することがわかった。

4. 発表, 出版実績または予定

- ①伊藤・藤山, 分子構造総合討論会, 55年10月福岡, ②玉懸・兵頭・藤山, 同, ③玉懸・兵頭・藤山, 第11回岡崎コンファレンス, 55年12月, ④玉懸・兵頭・藤山, 日本化学会春季年会, 56年4月東京, ⑤兵頭・玉懸・藤山, 同, ⑥伊藤・藤山, 同, ⑦伊藤・加藤・藤山, Bull. Chem. Soc. Jpn., 掲載予定, ⑧玉懸・兵頭・藤山, 同, 投稿予定 ⑨玉懸・兵頭・藤山, 同, 投稿予定 ⑩兵頭・玉懸・藤山, 同, 投稿予定

編 集 後 記

今年も無事センターレポートNo.2を皆様のお手元に届けることができホッとしているところです。毎年6月前後は、センターレポート原稿依頼（含利用報告書）や利用報告書の整理，発行論文の整理，利用点数のまとめ，印刷伺い等に，8月は校正に追われる次第です。

本レポートを編集していて感じることは，コンピュータの変革の激しさと，ユーザ数／使用CPU時間の著しい伸びです。特にコンピュータの世界は御存知のように，最も変革の激しい世界ですが，当センターも創設以来その変革に遅れないように，常に最新の設備を導入する姿勢でやっています。したがって1年のうちに機器構成図は何回も変わることになり，どの時点のものを掲載すべきか迷ったりすることがあります。1年前に導入したシステムのままではすぐに陳腐化してしまって，時代遅れになりかねない状況です。しかし，コンピュータの世界はまだ過渡期であり，まだまだ入口に近い所ではないかと思わざるを得ません。昔に比べて格段に便利になったのは確かですが，テレビや車のレベルから見るとまだまだ不完全品の感があります。それだけこの世界が大きいということかも知れませんが，大型コンピュータを導入するということは，まずそのために専用の建物（空調，フリーアクセスフロア，配線，電源つき）を用意しなければならず，通常は新規に建築するか大改造をすることになり，コンピュータ本体よりもお金がかかったりします。おまけに，空調機の消費電力は，コンピュータの約2倍にもなります。運用するためには専任のオペレータが数名必要です。フリーアクセスフロアをはがしてみると無数の太いケーブルが，不規則に山のように横たわっています。機器の入れ替えやシステムジェネレーションを行おうとすると，数日間もシステム停止しなければならず利用者に迷惑をかけます。こうしたことから現在の大型コンピュータは商品としては不完全品ではないかと思うわけです。しかし，不完全品でもいいから是非使いたいという需要があるために，センターの存在価値も大きいと言えるのでしょう。大型コンピュータがテレビ，車なみに大衆化してしまっただけではもうすることがなくなるわけでした……………。コンピュータが円熟期を迎えるのはいつのことだろうか。

（伊奈 論）

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート

1981年8月発行

No.2（1980年4月～1981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3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