

9. 昭和 56 年度研究課題および利用報告書

昭和 56 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, 9.1 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 9.2 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 はアイドル利用時間 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

9.1 昭和56年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績3,800点未満)

(昭和57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>

協力研究・前期

BA6	イオン分子反応に関するポテンシャル面	東北大・科学計測研究所	楠 勲 (1)	1,117/11,400 ○
BB1	星間分子発見の可能性を探る	京大・理・物理第2	鈴木博子 (1)	574/1,140 ○
BD8	分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究	東大・薬・製薬化学	平川 暁子 (1)	3,601/22,800 ○
BF2	有機化合物イオンの電子状態の Configuration Analysis	信大・工・工業化学	鈴木 哲 (1)	128/760 ○
BH0	分子における相対論効果	電通大・電気通信・物理工学	松岡 修 (1)	0/3,800 ○
BH1	HC00Hの赤外・マイクロ波分光	東大・理・物理	久世 宏明 (1)	114/1,900 ○
BH4	低スピン鉄(Ⅲ)錯体の常磁性シフト	名市大・薬・製薬	後藤 正文 (1)	196/3,040 ○
BH5	低速電子線回折による結晶表面構造解析	阪大・工・電子ビーム研究施設	埴 輝雄 (1)	1,095/7,600 ○
BH9	白金一次元化合物の結晶構造解析	京大・理・化学	田中 昌子 (1)	0/3,800 ○

協力研究・後期

BA6	イオン分子反応に関するポテンシャル面	東北大・科学計測研究所	楠 勲 (1)	2,026/11,400 ○
BB5	イオン分子反応による星間分子生成のシミュレーション	東工大・理・化	山崎 秀郎 (1)	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
BD8	分子軌道法計算による芳香族分子の分子内力場の研究	東大・薬・製薬化学	平川 暁子 (1)	81/16,340 ○
BF2	有機化合物のイオン化状態の Configuration Analysis	信州大・工・工業化学	鈴木 哲 (1)	730/1,520 ○
BG6	星間分子発見の可能性を探る	名大・理・物理	福井 康雄 (1)	1,279/3,800 ×
BG7	有機分子の真空紫外光分解過程	三重大・工・資源化学	川崎 昌博 (1)	25/1,900 ○
BH9	白金一次元化合物の結晶構造解析	京大・理・化	田中 昌子 (1)	0/3,800 ○

施設利用(B)

CE1	MgO表面へのブタジエンの吸着	理研・触媒研究室	野村 興雄 (3)	0/12,160 ○
CH2	固体表面における希ガスイオンの中性化過程の理論的研究	奈良教大・教育・技術	六田 嘉明 (1)	210/12,160 ○
CJ7	新しい有機ケイ素化合物の半経験的分子軌道計算および分子力場	東北大・理・化学	桜井 英樹 (5)	0/7,220 ○
CJ8	遷移金属メタロサイクルの生成と反応	理研・有機化学第一	若槻 康雄 (1)	2,440/9,880 ○
CM2	金属錯体の結晶構造	東大・工・合成化学	矢野 重信 (2)	1,107/4,940 ○
C09	化学結合間電子非局在化機構と分子および反応設計	岐大・工・合成化学	稲垣 都士 (1)	67/6,080 ○
CP2	非平衡分子動力学法による二次元・三次元剛体球流体の輸送係数	専大・経営・情報管理	内藤 豊昭 (1)	2,527/6,080 ○
CR3	ab initio計算を利用したの生体分子及び医薬品中の各種原子間相互作用に対する Analytical Potential	東大・薬	清水 博 (1)	1,163/6,460 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況
CR6	分子構造とエネルギー移動，化学反応に関する研究	神戸大・理・化	尾道京子 (1)	10/6,840 ○
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)	2,232/2,280 ○
CB1	電導性分子結晶の構造	名大・理・化学	田仲二郎 (2)	0/3,040 ○
CE4	遷移金属の電子構造と磁性	東大・物性研	小口多美夫 (1)	1,428/3,040 ○
CF2	金属化合物の電子状態	阪大・工・原子力工学	足立裕彦 (1)	2,230/3,040 ○
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)	2,760/3,040 ○
CF7	ポリペプチドのコンフォメーション決定とその電子状態のMNDO法による計算	阪市大・工・応用物理・数理工学研究室	谷本脩 (3)	518/3,040 ○
CG5	共役二重結合素分子のためのEOM法のパラメータ化	信州大・繊維・繊維工業化学	渋谷泰一 (1)	0/3,040 ○
CG7	分子構造とエネルギー移動，化学反応に関する研究	神戸大・理・化学	高橋直久 (1)	722/3,420 ○
CH0	原子・分子の三体問題	大阪電通大・工・電子物性	対馬勝英 (1)	0/3,040 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・化学教室	尾中証 (1)	454/3,040 ○
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	青学大・理工・化	松本志郎 (4)	3,133/3,040 ○
CI1	分子軌道法によるメスbauer・パラメーターの解釈	京大・原子炉実験所	前田豊 (3)	89/3,040 ○

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
CI8	DV-X α の法による分子の内殻電子の励起状態の解析	東大・教養・基礎科学	藤 間 一 美 (1)	1,122/3,040 ○
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)	2,664/3,040 ○
CK4	低対称場にある遷移金属イオンのEPR スピンハミルトニアンパラメータの決定	関学大・理・物理	河 盛 阿佐子 (2)	370/2,660 ○
CK5	多価イオンー中性原子間電荷移動の計算	東大・工・物理工学	渡 部 力 (4)	0/3,040 ○
CK6	極性分子間相互作用の研究	阪大・薬・製薬化学	佐々木 喜 男 (3)	2,735/3,800 ○
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)	2,084/3,040 ○
CK8	多原子分子の非調和分子内力場	京大・薬・薬	町 田 勝之輔 (1)	1,954/2,280 ○
CL4	ピコ秒蛍光寿命の解析, フラビン酵素の構造変化に関する研究	三重県立看護短大	田 中 文 夫 (1)	1,368/2,660 ○
CL7	炭素化合物のイオンラジカルの電子状態に関する研究	京大・理・化学	志 田 忠 正 (1)	3,320/21,280 ○
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 (1)	3,640/3,800 ○
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)	14/3,040 ○
CM8	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・文学	竹之下 芳 也 (1)	13/1,140 ○
CN1	蛋白質ー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)	1,026/3,040 ○

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
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)	1,578/3,040 ○
CN5	固体表面の吸着分子の電子状態	静大・工・共通講座	山 口 豪 (1)	2,938/3,040 ○
CN6	無機材料の結晶構造解析	名工大・無機材料工学	大 里 斉 (1)	98/2,280 ○
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・応用化学	山崎 昶 (1)	0/760 ○
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研究	福岡大・薬・製薬化学	後藤 良 宣 (2)	2,982/3,040 ○
C03	QCldb量子化学文献の検索	名大・大型計算機センター	秦 野 寧 世 (1)	0/1,140 ○
CP3	回折法による結晶中分子の分極の研究	名大・工・応用物理	原 田 仁 平 (4)	0/3,040 ○
CP4	気体分子中での電子スオームの振舞い	名工大・工・計測工学	林 眞 (1)	3,420/3,800 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉 川 研 一 (1)	0/3,040 ○
CP6	C-HとC-F基とπ電子系の相互作用	電通大・電気通信・自然化学	中 川 直 哉 (1)	0/3,040 ○
CP7	置換チオフェンの電子密度の計算	名工大・工・工業化学	高 橋 憲 助 (1)	22/3,040 ○
CP9	気体二原子分子のラマン散乱光	豊橋技科大・工・エネルギー工学	吉 川 典 彦 (1)	7/3,040 ○
CQ0	ヘムタンパク(酵素)活性中心の電子構造に関する分子軌道法による研究	東北大・非水溶液化学研究所	野 沢 庸 則 (1)	245/3,040 ○

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
CQ1	つゆくさの色素のX線結晶構造解析	慶応大・理工・ 化学	伊藤正時 (2)	1,479/3,040 ○
CQ3	生体分子系におけるプロトン移動の研究	名大・理・物理	右衛門佐重雄 (6)	1,377/3,040 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名古屋芸大・一 般教育	長谷川勘一 (2)	394/3,040 ○
CQ5	Cu(II)(daco) ₂ (NO ₃) ₂ 結晶中の分子内電子密度分布に関する研究	東工大・工業材 料研究所	田中清明 (2)	1,097/3,040 ○
CQ6	分子軌道法による有機分子の立体配座解析	名城大・薬・分 析センター	寺田幸正 (1)	1,049/3,040 ○
CQ7	DVX2法による多重励起X線スペクトルの解析	理研・固体化学	宇田応之 (2)	6/3,040 ○
CQ9	遷移金属クラスターのDV-X α クラスター計算	阪大・基礎工・ 物性物理	那須三郎 (1)	627/3,040 ○
CR1	DV-X α 法による希土類錯体の電子構造の研究	東工大・理工・ 化学	岡田恵子 (1)	2,820/3,800 ○
CR2	一次元伝導体の電子状態の理論計算	東大・理・化学	森健彦 (1)	1,814/3,040 ○
CR7	S-S結合をもつ分子の電子状態の計算とその化学反応の機構	東洋大・工・物 理	本多満男 (1)	2,514/3,800 ○
CR8	平面四配位コバルト(III)錯体の電子状態	阪大・理・化学	小森田喬志 (1)	0/1,520 ○
CR9	クローム, モリブデン, タングステン表面における遷移金属原子の吸着熱	阪市大・総合化 学	寺岡義博 (1)	515/3,040 ○
CS0	共有結合性半導体表面上における化学吸着の電子理論	東工大・総合理 工学研・材料科 学	神藤欣一 (1)	1,540/3,040 ○

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
	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及びその中間体の X線回析	化学試料室	高谷 秀正 (1)	179/3,800 ○
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・相関分子科学第一	岩村 秀 (5)	129/3,800 ○
AB0	励起状態にある分子の幾何学構造および分子間相互作用	機器センター	木村 啓作 (2)	12/380 ○
AB2	イオン-分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリ計算	分子集団・物性化学	小谷野 猪之助 (3)	1,008/3,040 ○
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)	358/3,800 ○
AB8	交差分子線実験における散乱生成物のデータ解析	分子集団・基礎光化学	正 畠 宏祐 (2)	110/1,900 ○
AC5	羰基励起相互作用の研究	相関領域・相関分子科学第一 (客員)	原田 宣之 (1)	879/3,800 ○
AC7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造・電子状態動力学	花崎 一郎 (5)	1,667/3,800 ○
AD0	励起分子の構造とエネルギー移動, 化学反応機構に関する研究	電子構造 (客員)	加藤 肇 (1)	870/7,600 ○
AD3	光学機器の開発	装置開発室	三谷 祥興 (4)	109/3,800 ○
AD7	光化学反応初期過程の研究	電子構造・基礎電子化学	吉原 経太郎 (7)	50/3,800 ○
AD8	分子内無輻射遷移および光異性化反応過程の理論的研究	機器センター	山崎 巖 (3)	0/1,140 ○

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 A				
KA2	ペプチドホルモンの構造解析	岐大・医・第2 生理学	上田基二 (2)	2,973/3,040 ○
KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医	品川嘉也 (4)	1,336/1,900 ○
KA5	電気シナプスを介する興奮伝導	阪大・基礎工・ 生物学	鈴木良次 (2)	1,913/3,800 ○
〈基礎生物学〉				
協力研究				
PA0	視覚神経系の時空間情報処理機能に 関するシステム論的解析	玉川大・工・情 報通信工学	塚田稔 (1)	449/1,900 ○
施設利用 A				
QA1	神経細胞の形態分類	福井大・工・情 報工学	中村正郎 (1)	0/3,800 ○
QA2	生物系における協同現象の研究	茨城大・理・物 理	泰中啓一 (3)	258/3,800 ○
QA3	蛋白質の構造と疎水結合	早大・理工・応 用物理	斎藤信彦 (3)	3,016/3,040 ○
所内				
OA1	神経回路の非線形解析	制御機構研究系	中研一 (1)	0/1,900 ○

9.2 昭和 56 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

遷移金属錯体の構造，結合性，反応性に関する MO 研究	榊 茂 好・他	108
金属錯体における中心金属の酸化数と結合性	三 好 永 作	112
固体表面の電子状態の理論的研究	永 吉 秀 夫	114
励起金属原子の分子による消光過程に対する MCSCF 計算	水 谷 公 子	116
生体分子の分子内力場	西 村 善 文	118
光合成初期過程の理論的研究	広 田 文 彦	120
アダムスの局在軌道理論による DV-X α 法の改良	浜 田 典 昭	122
O, O ₂ および O ₃ とエチレン系のポテンシャル面の CI 計算	山 口 兆	124
光電子スペクトルの理論的解析	岩 田 末 廣	126
DV-X α 法による固体触媒表面の研究	川 合 真 紀	128
NH および S とエチレンの付加反応に関する理論的研究	藪 下 聡	130
脂肪酸 2 量体の分子軌道研究	林 宗 市	132
水溶液中の部分構造のシミュレーション	片 岡 洋 右	134
メタンのハロゲン置換体の分子構造の理論的研究	竹 下 幸 一	136
蛋白質と生体膜の動的立体構造の理論的研究	郷 信 広・他	138
固体メタンおよび水の物性の研究	山 本 常 信・他	140
H ₂ および H ₂ ⁺ + e 系における動的諸過程の理論的研究	中 村 宏 樹・他	144
蛋白質の X 線結晶構造解析と精密化	坂 部 知 平・他	146
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	148
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	152
CI 法によるポテンシャル面の計算及び反応経路の計算	山 口 兆・他	154
化学反応の動的過程に関する理論的研究	福 井 謙 一・他	156
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰 他	160
分子の電子状態の理論的研究	中 辻 博・他	162
遷移金属中の不純物状態	浅 田 寿 生	166
非電解質水溶液の計算機実験	中 西 浩 一 郎・他	168
分子動力学シミュレーションによる溶触塩の輸送現象および構造の研究	岡 田 勲・他	172

配位子場理論とその応用	山 寺 秀 雄・他	174
分子の電子状態に関する理論的研究	西 本 吉 助・他	176
反応中間体及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	180
分子の SCF-CI 計算	大 野 公 男・他	182
不安定なイオン・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	184
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	186
有機化合物の自動構造解析	佐々木 慎 一・他	188
電子散乱による分子の電子分布の研究	柴 田 周 三・他	190
Na および K チャネルの選択的膜透過に関する分子軌道法的研究	永 田 親 義・他	192
二元及び三元化合物結晶とその混晶系の電子構造	権 平 健 一 郎・他	194
NbO の格子欠陥構造と電子構造に関する研究	森 永 正 彦	196
分子の動的構造と電子相関	今 城 文 雄・他	198
オクタレンの幾何学的構造	中 島 威・他	200
希薄気体の凝縮素過程の研究	小 竹 進・他	202
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	204
オゾニドおよび関連化合物の理論的研究	野 島 正 朋	206
4~7 原子系のポテンシャル・エネルギー曲面の計算	松 為 宏 幸・他	208
Ab initio 分子力場の設定およびその応用研究	大 沢 映 二	210
視物質レチナル及びその類似化合物の NMR 化学シフトと電子構造	安 藤 勲・他	212
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細 矢 治 夫・他	214
水素結合系の 2 次元ポテンシャル面の解析	伊 藤 礼 吉・他	216
分子ガス中の電子挙動の研究	生 田 信 昭・他	218
ラジカルの電子状態の MO 計算	山 本 正 夫・他	220
Ab initio MO 法によるポリオキシド鎖のモデル化合物のコンホメーション解析	安 部 明 廣	222
溶液中の錯体の構造解析	大 瀧 仁 志・他	224
IVb 族 ハロゲン化物イオンの ($a^3 \pi - X^1 \Sigma^+$) 遷移に関する研究	西 村 幸 雄・他	226
エステルと陰イオンの気相反応の機構の理論的研究	山 辺 信 一	228

分子力場計算による有機化合物の立体配座の研究	廣田 穰	230
非経験的分子軌道法によるラジカル，イオン及び反応中間体の研究	永瀬 茂・他	232
化学反応の <i>ab initio</i> 計算	鷺田 伸明	234
非経験的分子軌道法計算による分子内力場	坪井 正道・他	236
安息香酸二量体におけるプロトン移動の活性化エネルギーの計算	広田 襄・他	238
電子キャリアとしての PMS 誘導体	八木 達彦	240
鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究	岡本 宏・他	242
芳香族分子の ZFS 定数	樋口 治郎	244
分子の励起状態に関する理論研究	岩田 末広・他	246
有限温度に於ける遷移金属合金の磁性の理論的研究	梯 祥郎	248
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	諸熊 奎治・他	250
固体表面の電子状態と吸着機構	塚田 捷・他	254
マイクロ波分光及びレーザー分光による分子構造の研究	広田 栄治・他	256
興味ある性質を示す新しい金属錯体の構造化学的研究	伊藤 翼・他	258
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	260
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	関 一彦・他	262
光電子スペクトルを解釈するためのイオン化エネルギーの <i>ab initio</i> 計算	木村 克美・他	264
遷移金属錯体の電子状態に関する理論的研究	北浦 和夫	266
ストレージングにおける電子の軌道解析	渡辺 誠・他	268
メタネーションの反応機構の理論的研究	I. G. Csizmadia	270
光散乱スペクトルによる分子運動の研究	藤山 常毅・他	272
有機分子の反応動力学に関する理論的研究	笛野 高之	274
固体表面の電子状態	寺倉 清之	278
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	280
化学反応経路と障壁の理論的研究	L. L. Lohr	282
MCSCF Geometry Optimization of Diradicals	Weston Borden	284
電気シナプスを介する興奮伝導	入沢 宏・他	286

遷移金属錯体の構造, 結合性, 反応性に関するMO研究*

分 実 計	BAS 協前
	CD 2 施
	24,164
	13,970
	24,320
	20,700

MO Studies of Structure, Bonding Nature, and Reactivity of Transition Metal Complexes

・ 榊 茂好, 大久保捷敏,*² 沖高 勲*² (熊本大工)

1 研究目的, 内容: 遷移金属錯体は, Werner 型錯体, 非Werner型錯体を問はず, 其の結合性, 構造, 反応性について多くの興味ある問題を抱えている。とりわけ, 有機金属錯体に関しては, 1950年代のフィロソフの発見以来, 構造化学的, あるいは結合論的に興味をもたれる様々な錯体の合成されて来た。更に, 有機金属錯体は, 千-グラ-ナツタ触媒に見られるように, 触媒作用を示すもの, あるいは, 錯体触媒反応の中間体のモデルと見られる錯体も, 数多く知られている。このため, 有機金属錯体は錯体化学のみならず触媒化学, 分子科学の面からも興味深い対象となっている。

本研究では, 遷移金属錯体, とりわけ有機金属錯体の *ab-initio* MO 研究を行ない, 構造結合性, 反応性, 触媒作用について分子科学的理解を深める事を目的としている。すでに代表的な原子価有機金属錯体, $Ni(PH_3)_2L$ ($L = C_2H_4, C_2H_2, H_2CO, (CO)_2, CO_2$) について *ab-initio* MO 研究を行ない, L配位子の配位結合性, 配位形態 (side-on vs. end-on etc.) L配位子の歪みの driving force などの構造, 結合性に関する問題を解明して来た。本年度は, 錯体触媒反応の主要な素反応過程である M-CH₃結合への CO 挿入反応をとり上げ, $Pt(CH_3)F(CO)(PH_3)$ における CO 挿入反応において, (i) CO 挿入反応は, CH₃-migration あるいは CO-migration による反応性に関する配位子効果, (ii) 生成物である配位子 $Pt(COCH_3)F(PH_3)$ の構造と結合性の諸問題を検討した。

2. 研究方法, 計算方法; *ab-initio* MO 法を用いた。Pt の core-orbital には Basch-Topley の effective-core potential を, 原子価軌道には対応する (3s 3p 4d) primitives を contract して [3S', 2P, 2d] basis set を使用した。配位子には, geometry optimization に際して STO-2G basis set を, 結合性, energetics の議論に際しては 3-21G basis set を用いた。なお,

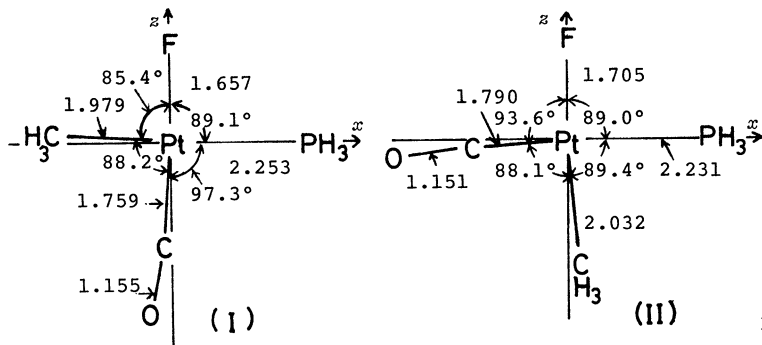


Figure 1 Optimized geometries of $Pt(CH_3)F(CO)(PH_3)$ (Å unit for bond length)

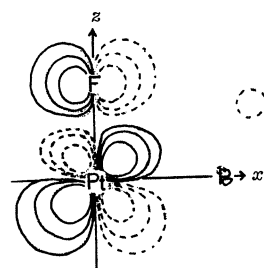


Figure 2 Contour map of the MO of $PtF(PH_3)^+$ mainly composed of the Pt d_{xz} orbital

* 1. 研究内容が連続しているため, 昭56, 前期協力研究, 同後期施設利用をまとめて報告する。* 2 昭56, 後期施設利用の共同利用者。

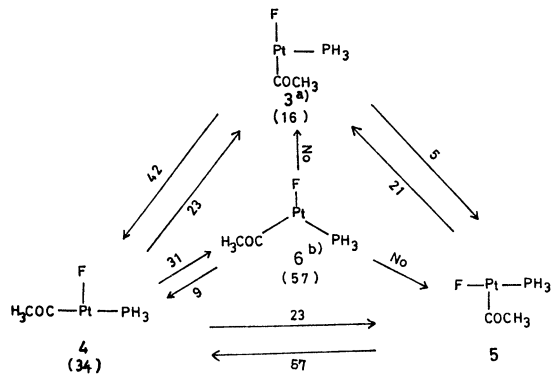
geometry optimization は energy - gradient 法に依り行ない。計算には、Gauss-70, HONDO 等から構成される EMS PACK プログラムを用いた。

3. 研究成果 3.1 $Pt(CH_3)F(CO)(PH_3)$ の構造; 3つの異性体の内、CO挿入反応に直接関与する異性体の最適構造を求め、図1に示した。いづれの構造でも、Pt-P, Pt-CH₃, Pt-CO 結合距離は、実験値 (Pt-P = 2.282~2.34 Å, Pt-CH₃ = 2.054~2.06 Å, Pt-CO = 1.75~1.85 Å) と良く一致している。しかし、Pt-F 結合距離は、Pt(II)-F 結合距離の実測値が知られていないため、計算結果と実測値との直接の比較はできないが、Pt(V)-F = 1.74~1.85 Å, Pt(N)-F = 1.91 Å の実験値と比べると、相当過少評価されていると思われる。これは、アニオン性の強い F 配位子に 24 basis set を用いたためと考えられる。1, 2 は基本的には平面正方形であり次の特徴をもっている; (1) CO 配位子は、 α, β の領域の内側に、CH₃ 配位子はこの領域と避けず位置している。(2) 1 ではトランス効果の強い PH₃ のトランス位に位置するにもかかわらず Pt-CH₃ 結合距離は 1 の方が2より短い。これらの特徴は $PtF(PH_3)_2^+$ 部分の主に $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなる MO の広がりによって容易に説明される。この MO は、Pt $d_{x^2-y^2}$ 軌道に F の Pt, PH₃ の π^* 軌道、Pt の d_{xy} , d_{xz} 軌道が混入する事により、図2に示すように α, β の領域に大きく張り出ししている。 α -電子供与性の強い CH₃ 配位子は、この $d_{x^2-y^2}$ 電子雲の広がる領域と避け、 π -逆供与相互作用の可能な CO 配位子は $d_{x^2-y^2}$ 電子雲の広がる領域内に位置しようとするものがある。2 では Pt-CH₃ 結合が長いのは、この $d_{x^2-y^2}$ 電子雲の広がり、 α, β の領域について $\alpha > 0$, $\beta < 0$ の領域にも大きく張り出ししているためであり、2 では、広がりの大きな $d_{x^2-y^2}$ 電子雲の2つの lobe の間に CH₃ 基が位置する事になり、トランス効果の弱い F 配位子のトランス位に位置するにもかかわらず Pt-CH₃ 結合が長くなるものがある。1 では、 $\alpha < 0$, $\beta > 0$ の領域での $d_{x^2-y^2}$ 電子雲の広がりが小さいため、トランス効果の強い PH₃ のトランス位にありながら、結合距離は短くなっている。

Pt-CH₃ 結合の強さは結合距離と関係なく、PH₃ のトランス位にある1の方が弱い事が、Overlap population より示された。Pt-CH₃ 結合の強さから考えれば1の方がCO挿入反応は容易になると予想される。

3.2 $Pt(COCH_3)F(PH_3)$ の構造; 3種類の T型構造 3~5 と Y型構造 6 (図3参照) により検討した。最適構造の求め

られたものは 4, 5 の2つであった。Fig.3 Relative stabilities of several $Pt(COCH_3)F(PH_3)$ and potential barrier of the mutual isomerization among them. in parentheses; the relative energy (kcal/mol), number near arrow; the potential barrier (kcal/mol)



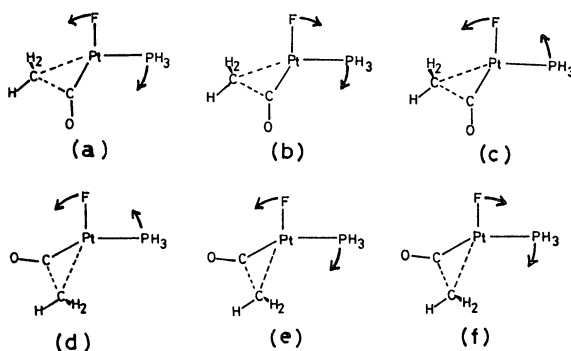
られたものは 4, 5 の2つであった。Fig.3 Relative stabilities of several $Pt(COCH_3)F(PH_3)$ and potential barrier of the mutual isomerization among them. in parentheses; the relative energy (kcal/mol), number near arrow; the potential barrier (kcal/mol)

相対安定性及び異性化過程の potential barrier を図3に示した。6 は最も不安定であり、no barrier 2" 3, 5 に異性化する。この不安定性は、 $d_{x^2-y^2}$ の軌道エネルギーを考慮する事により、容易に説明される。T型錯体では、5 > 3 > 4 の順に不安定となる。トランス効果は F < PH₃ < COR の順に強くなる事が知られているが、4 では、トランス効果の強い COCH₃ と PH₃ が互いにトランス位にあり、3 ではトランス効果の強い COCH₃ のトランス位は、弱い F 配位子があり、

5は最もトランス効果の強いCOCH₃のトランス位は空配位座となり、2になる。この結果安定性は5>3>4の順になるものと考えられる。

3.3 CO挿入反応経路 Y型配位錯体6は、上記のように不安定なlocal minimum 2ではないので、CO挿入反応の生成物から除外し、3~5を生成物と考へ、CO挿入反応を検討した。 $\angle(\text{CO})\text{Pt}(\text{CH}_3)$ ($=\theta$)を反応座標とし、Pt-CH₃距離、CH₃-CO配位子の向き、F、PH₃配位子の位置を最適化した。 $\theta > 55^\circ$ では、Pt-CH₃結合が長くなり、CH₃-CO配位子双方共、互いに向き合う形となるが、F、PH₃の位置はほとんど変わらない。しかし、 $\theta \sim 40^\circ$ に至ると、F、PH₃配位子はその位置を大きく変える。最も安定な変化は、反応系1の場合、Scheme I-a, bの方向、反応系2の場合、Scheme I-dの方向に、F、PH₃が移動した場がある。図4に示すように、a, bは各々60 kcal/mol、dは56 kcal/molのpotential barrierを示した。

それ以外の変化即ちScheme I c, e, 及びfの変化も検討したが、経路c, 経路eは、極めて不安定なT₁ (cは矢印の方向へ40°動かした場合、Aより約40 kcal/mol 不安定、eは約30°動かした場合dより40 kcal/mol 不安定となり、いずれもlocal minimumは見られない。反応系2での経路eはdより約15 kcal/mol 程度不安定は70 kcal/molのpotential barrierを示し、dに比べ相当困難なものである。Scheme Iから明らかになる様に、dの変化はPtF(COCH₃)(PH₃)の5の異性体を与え、bは3を与え、dは4を与える。即ちb, dは1あるいは2からCH₃-migrationが起きた場合に、a, eは1あるいは2からconcerted movement of CH₃ and CO with simultaneous opening of LF₂P₂が起きた場合に対応する。言い換えると、



Scheme I

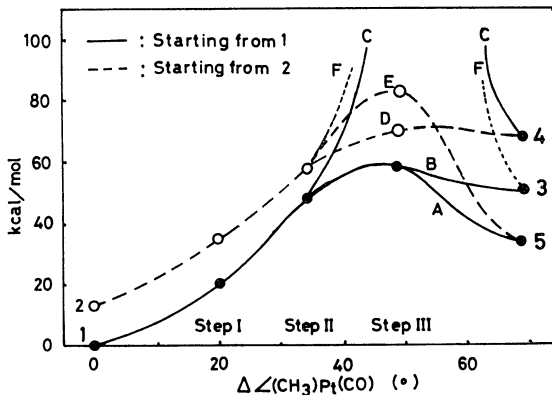


Fig. 4 Energy change in the CO insertion

CO-migrationは反応系1, 2共に困難な反応経路であり、CH₃-migrationは逆に、反応系1, 2共に最も可能性の高い反応経路である。concerted movement of CH₃ and CO ... は1では進行するが、2では進行困難であると言える。実際、Mn(CH₃)(CO)₅ではCH₃-migrationが、IrCl₂(CH₃)(CO)X₂R₃ではconcerted-movement of CH₃ and CO ... でのCO挿入反応が進行すると言われている。本研究の結果は、これらの機構を支持するものである。反応経路を支配する因子; 次に、CH₃-migrationがCO-migrationに比べ容易な理由、又、concerted moving of CH₃ and CO ... with simultaneous opening of LF₂P₂は反応系1では容易な

あるが2では困難な理由を検討した。CH₃-migration CO-migration等の反応経路は、CH₃とCOと接近させた時、F、PH₃がどのように動くかによって決定される。従って、0~40°(この時、F、PH₃、はその位置を変え始める)での電子状態、結合性を検討し、F、PH₃がどちらの方向に動けば、系が安定化されるかを見ればよい。0~40°では、CO...CH₃間のC-C結合は完全ではないが、相当程度形成されている。このCO...CH₃の lone pair 軌道はd_{xy}より軌道エネルギーが不安定なため、図5に示すように、d_{xy}、d_{x²-y²と orbital mixing をする。図5より明らかのように、反応系1では、FとPがScheme I-b, dのように位置を変えると、Pt-F、Pt-P間の結合性相互作用が強くなり、系は安定化する。即ち、CH₃-migrationは、反応系1でも2でも進行する。Scheme I-aの様に動いた場合、Pt-P結合性相互作用は強くなるが、Pt-F反結合性相互作用も強くなる。しかし、元々Pt-F結合は弱く上に、同時に、PH₃、F間の立体反撥も減少するため、反応系1は、bの変化、言い換えれば concerted moving of CH₃ and CO...はCH₃-migrationと同程度に安定な反応経路となるのである。一方反応系2では、Scheme I-eのようにPH₃、Fが動くとき、Pt-F結合性相互作用並びに、Pt-PH₃反結合性相互作用も強くなる。核間反撥はαと同様減少するが、重要な配位結合Pt-PH₃が弱くなるため、potential barrierは高くなる。この結果、反応系1では可能な concerted-movement of CH₃ and COも、2では困難となる。CO-migrationに対応するI-c, fの場合、Pt-F、Pt-PH₃の反結合性相互作用双方が大きくなり、そのため双方の反応系はCO-migrationは困難となる。}

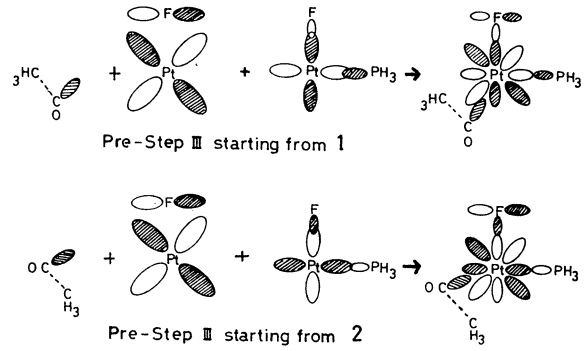
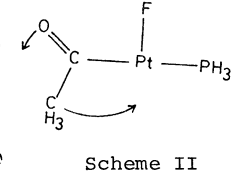


Fig. 5 Orbital mixing between lone-pair of COCH₃⁻ and Pt d orbitals



Scheme II

2からは4が形成されるが、4は図5に示すように、脱アシル反応を容易に起こし得る。これはスキームbに示すように、β-H eliminationと同様に、CH₃基がPtの空配位座に移行しやすいからである。2 Pt(CH₃)X(CO)(PR')₂ ⇌ [Pt₂(μ-X)₂(COR)₂(PR')₂]の平衡系にPR'₃を添加すれば trans-PtX(COR)(PR'₃)₂ が得られる事が知られており、4は [Pt₂(μ-X)₂(COR)₂(PR'₃)₂] と形成する事はできません。結局2からのCO挿入反応は進行しない結果となる。

4. 発表、出版実績、並びにその予定

- 榊, 北浦, 諸熊, 大久保, 有機金属討論会, 昭和56年11月 大阪.
- 榊, 北浦, 諸熊, 大久保, 触媒理論に関する小討論会, 昭和57年7月, 東京
- 榊, 北浦, 諸熊, 大久保, Inorg. Chem., 投稿予定
- なお, S. 55年度までの施設利用, 協力研究については K. Kitaura, S. Sakaki, and K. Morokuma, Inorg. Chem., 20 2292 (1981), 及び S. Sakaki, K. Kitaura, and K. Morokuma, ibid., 21, 760 (1982).

金属錯体における中心金属の酸化数と結合性

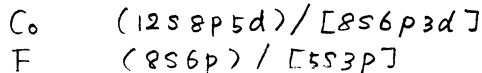
分BB3	協前
	協後
実許	4.264
	5.295
	7.220
	8.320

Oxidation Number and Bonding Nature of Central Metal
in Metal Complexes.

三好 永作 (福岡歯科大)

1. 研究目的 金属錯体において、中心金属の酸化数が増加するにしたがって、金属-配位子間の共有結合性が増すことが一般に知られている。このような結合性についての議論の中で、最も原理的な方法の一つは、電子密度分布を孤立原子またはイオンの場合と直接比較することであると思われる。本研究においては、一例として CoF_6^{n-} ($n=4, 3, 2$) 錯イオンを選び、電子密度分布等を比較していくことで、中心金属の酸化数と結合性の関連を調べることが目的とする。またこれらの金属錯体の結晶中での金属-配位子の平衡核間距離を求めることも興味ある。金属-配位子間の共有結合性の増加に応じて（したがって、中心金属の酸化数の増加とともに）、金属-配位子の平衡距離が短くなり、また、結晶の残りのイオンからの影響も小さくなることが予想される。このような観点から、結晶中のまわりのイオンからのポテンシャルの、金属-配位子平衡距離や電子密度分布に対する影響を調べることも目的の一つである。

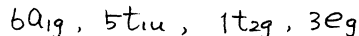
2. 計算方法 CoF_6^{n-} 錯イオンに対して LCAO SCF MO 計算が行なわれた。使用したプログラムは JAMOL3 である。基底函数は次のようなもので、



内殻軌道に対しては、double zeta 相当、原子価軌道に対しては triple zeta 相当の精度をもっている。電子密度分布図を描くために、プログラム JAPIC1 が使用された。

3. 研究成果

(i) 中心金属の酸化数が +2, +3, +4 と増加するにしたがい、Co-F 結合の overlap population が増加し、次の結合性軌道の非局在化の程度が大きくなり、



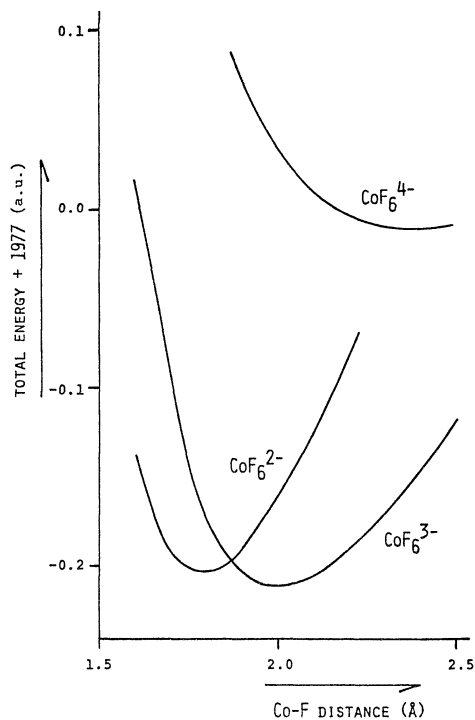
結合領域における電子密度が増し、また、配位子 F のまわりの電子密度分布のゆがみの程度が著しくなることが確かめられた。それらのあらゆる点で、 CoF_6^{4-} 錯イオンの Co-F 結合はイオン結合的であることを示している。また、中心金属 Co のまわりの電荷分布は、 CoF_6^{3-} や CoF_6^{2-} では、 CoF_6^{4-} に比較して約 1 個の d 電子が減少している様子が電子密度の解析から明らかになった。酸化数 +4 の CoF_6^{2-} 錯イオン中の Co のまわりの d 電子分布は d^5 的というよりむしろ d^6 的であると考えられる。

(ii) 孤立した CoF_6^{n-} 錯イオン ($n=4, 3, 2$) の Co-F 平衡距離及び a_{1g} 伸縮振動の波数を実測値とともに Table 1 に示す。共有結合性の強い CoF_6^{3-} や CoF_6^{2-} では、結晶中での実測値に近い値を示すが、イオン結合的である CoF_6^{4-} では、結晶中の実測値との著しい異を呈している。Co-F 距離に対する孤立した錯イオン CoF_6^{n-} のポテンシャルカーブを Figure I に示す。 CoF_6^{4-} では、平衡核間距離の付近でかなり flat になっている。 CoF_6^{4-} を含む KCoF_3 結晶中のまわりのイオンからのポテンシャルを考慮して、この CoF_6^{4-} のポテンシャルカーブの改良を行なった。Figure II にその結果を示す。1は

Table 1. Equilibrium Co-F bond distance and a_{1g} vibrational frequency of the isolated CoF_6^{n-} complexes ($n = 4, 3, \text{ and } 2$).

complex	R_e (Å)		ω_e (cm^{-1})	
	calc.	obs.	calc.	obs.
CoF_6^{4-}	2.40	2.035	202	—
CoF_6^{3-}	1.99	1.89	442	—
CoF_6^{2-}	1.79	1.73	629	560

Figure I. Potential energy curves of isolated CoF_6^{n-} ($n = 4, 3, \text{ and } 2$) as a function of Co-F distance.



シャルも含まれている。

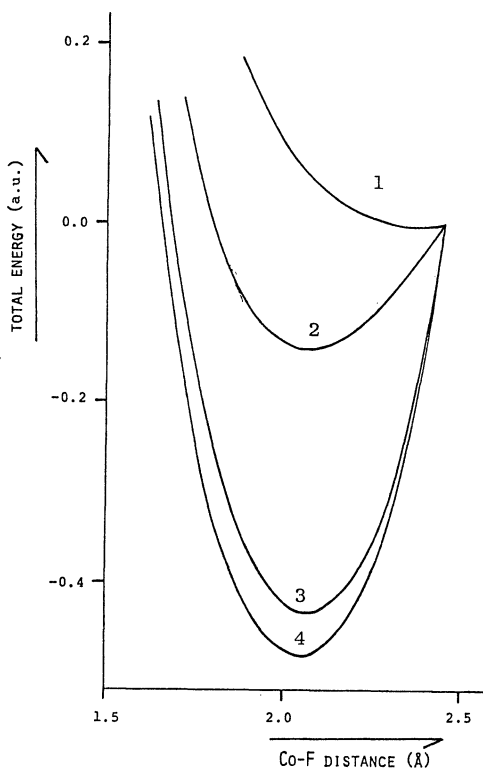
4. 出版予定

E. Miyoshi, S. Obara, T. Takada, H. Kashiwagi, and K. Ohno; Int. J. Quantum Chem. submitted for publication.

E. Miyoshi and H. Kashiwagi; Int. J. Quantum Chem. submitted for publication.

E. Miyoshi and H. Kashiwagi; to be submitted.

Figure II. Potential energy curves of KCoF_3 crystal as a function of Co-F distance. The energy difference from the energy at a Co-F distance of 2.45 Å is plotted for various methods 1-4.



孤立した CoF_6^{4-} のポテンシャルカーブである。2, 3, 4 は、それぞれ、結晶中のまわりのイオン (8K^+ , 6Co^{2+} , 24F^-) からのポテンシャルを、順次、加えて、た結果である。3, 4 のポテンシャルカーブから求めた Co-F 平衡距離は、それぞれ、2.09, 2.07 Å であり、実験値とのよい一致が得られた。なお、6 個の Co^{2+} イオンからのポテンシャルには、静電的相互作用とともに exchange 相互作用によるポテン

固体表面の電子状態の理論的研究

分	B87協前
	B87協後
実	9.3.82
	5.6.52
許	12.9.20
	15.2.20

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

近年特に半導体表面において、原子緩和・再構成といった現象に大きな関心もたれており、こうした系の電子状態の詳しい知識が求められている。本研究では、なるべくパラメータにたよらない第1原理的な方法に基づいて、理論的にこの問題を追求する。本年は、前年に引き続き $Si(111) 7 \times 7$ 再構成面の「空孔モデル」の妥当性を詳しく調べ、引き続き Al を吸着させた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成面についても、吸着サイトに関するいくつかのモデルの比較検討を試みた。

[2] 研究方法・計算方法

A) 一般論。電子状態の計算は、母体半導体で成功してい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(幾何学的配置に無関係)をもとにして、価電子の分布を Slater の $X\alpha$ 法で自己無撞着になるようとり込む。計算上の都合により、表面を含む半無限系を12原子層程度の厚さのスラブのくり返しで代用し、これに通常の3次元結晶で使われているバンド計算の手法を適用する。計算のプログラムは、原子座標とイオン芯の偽ポテンシャルが与えられれば任意の系に適用できるように作成した。

B) $Si(111) 7 \times 7$ 面の空孔モデル。電子構造に関して、提唱されている各種の空孔モデルの本質を与える最も簡単なモデルとして、最初に Fig. 1 に示すような単純化された系($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モデル)を考え、空孔周辺の原子の緩和を入れた計算を始めて行ってみた。さらに、それらの結果をふまえ、空孔の配置をかえた 2×2 モデルについての計算を行って、空孔間の「相互作用」についても考察した。

C) $Si(111)-Al \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 吸着面。前記清浄面の空孔モデルと異り、現実 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期を示す Al 吸着面について同様の計算・考察を行った。 Al 原子の吸着位置は Fig. 2 の3種類を考え、それらの電子構造にどのような差異があり、どれが最も妥当かの考察を試みた。

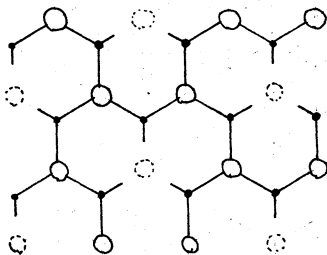


Fig. 1. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 空孔モデル

- ... 第1層原子
- ... 第2層原子

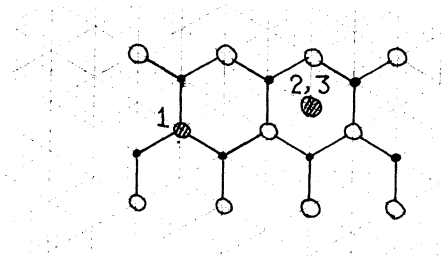


Fig. 2. Al の吸着サイト

- 1... on-top
- 2, 3... 3 fold

Al 面と Si 面の間隔は Si 結合距離の
1... 1倍, 2... 0.33倍 3... 0.82倍

[3] 研究成果

Fig. 3に、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 空孔モデルで得られた表面状態のE-k曲線を示す。予想されるように、これらのバンドは d_{\perp} (面垂直方向のdangling bond)バンド、 d_{\parallel} (横もきのdangling bond)バンドの2種に分類できる。今回得られた表面状態密度 $D_s(E)$ は、そのままでは、空孔周辺の原子緩和を入れても、光電子分光スペクトルの「bulk構造」に対する表面状態のピーク位置を再現しない。この点については 1×1 理想表面も実は同様である。しかし、多体効果のために d_{\perp} 、 d_{\parallel} 状態からの放射電子が1体レベルより0.8eV程度低エネルギーのところから出るようにみえると仮定すれば、実験との一致は良くなる。

Fig. 3のE(k)曲線を見ると、大きな分散をもった d_{\parallel} バンドがあるようにもみえるが、そうだとすると空孔の2次元的配置が重要な意味をもつという結論になる。この点をふまえて行った 2×2 モデルの結果をFig. 4に示す。ここでは、大きな分散をもった d_{\parallel} バンドの存在はさらに明らかで、全体のバンド構造も $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ とやや異っている。 $D_s(E)$ のピーク位置については $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ より実験との一致が悪い。このように空孔間の相互作用が予想外に大きいことがわかり、現実の 7×7 構造に対して提唱されている個々の空孔モデルにおける空孔配置のちがいが、電子状態にも強く影響することが予想される。この点を今の方式で正直に扱うのは不可能なので、適当な系でパラメータ値を合わせたLCAO的な方法によらざるを得ないと思われる。

単位胞が現実には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとっているAl吸着系の予備的結果の例をFig. 5に示す。Al軌道の強く混じったバンドと、吸着後も残るSiの d_{\perp} バンドがみられるが、これは過去において光電子スペクトルから実験的に提出された分散関係とは大きく異なり、 1×1 吸着系についてなされた理論計算と対応させるにも、やや困難な点がある。他の吸着位置で行った計算についてもこの点は同様である。これらに関する詳しいチェックおよび実験の光電子スペクトルの解釈について、現在検討中である。

[4] 発表実績

永吉・塚田 日本物理学会81年分科会(新潟), 永吉 日本物理学会82年分科会(横浜)
H. Nagayoshi & M. Tsukada Surface Science 116 (1982) 163., 永吉 Surface Science 投稿予定

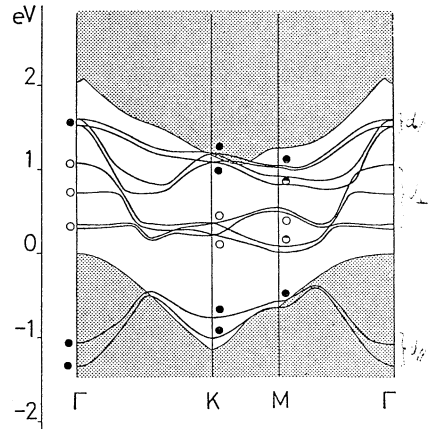


Fig. 3. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 空孔モデル (unrelaxed)

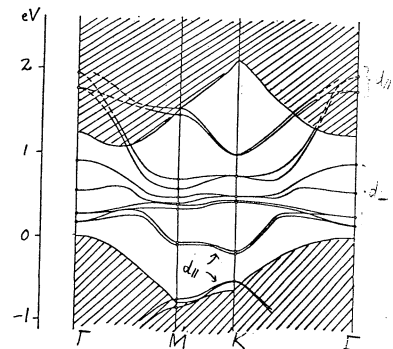


Fig. 4. 2×2 空孔モデル (unrelaxed)

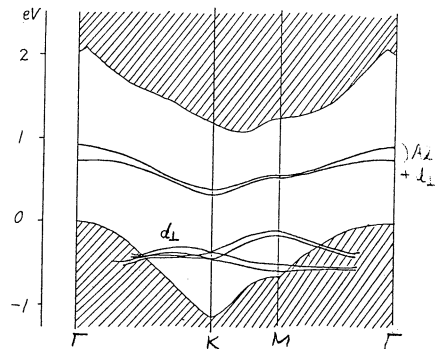


Fig. 5. Al-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モデル3 (Fig. 2参照)

分 B B 9 協前
 実 9.533
 許 10.640

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 (青学大理工)

1. 研究目的, 内容

光化学反応素過程では, ポテンシャル曲面の交差を含む非断熱過程が大きな特徴である。この過程のモデル系として励起金属原子が分子により消光され, 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精密に考察するときは, 大きな系の非断熱遷移を考察する基本となる。励起金属原子の消光断面積は, 分光学的方法により古くから求められており最近の進歩も著しい。消光については定性的なポテンシャル曲面に基づいたLaidlerらの議論があるが, *ab initio* ポテンシャル曲面に基づいた議論はまだ最近始まったばかりである。本研究では, 励起リチウム原子の水素分子による消光過程に関してポテンシャル曲面の交差領域についての詳細な電子状態の変化をMCSCF計算により行ったものである。

2. 研究方法, 計算方法

電子状態の計算は, OVC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用い (*method=1*), あるいはそれにニュートンラプソン法を利用して二次収斂性を与える様 (*method=2*) 追加したものを (RVZGF) を用いた。基底関数はリチウムに (5-21G), 水素

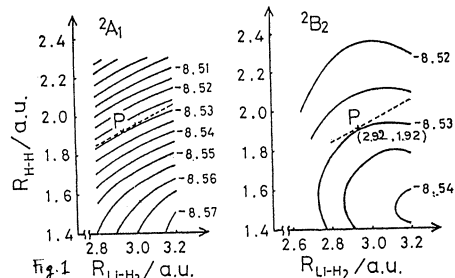


Fig.1 $R_{Li-H_2}/a.u.$

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。核配置は C_{2v} に固定して $2A_1$ 曲面, $2B_2$ 曲面の交差領域について詳細に計算した。CIは *minimal basis* の *full CI* に相当する配置に基底配置からの全2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 $2A_1$ 56 配置, $2B_2$ 58 配置を考慮した。次に非断熱遷移が起こるためには, 系の b_2 型振動が重要であるので b_2 型変形を加えた C_s 核配置に対する計算を予備的に *minimal basis full CI* で行った。

3. 研究成果

昨年度の続きより始め前段の収斂値を0近似として交差領域について *non-brillouin* 項の二乗和 (RES) の値を 10^{-6} 以下として細かく計算した。特にP点の決定に関しては, RES = 10^{-8} 以下とした。Fig1にエネルギーの等高線図を示した。P点は交差線上のエネルギー最低の点であり, 曲面の全体的な様子は *minimal basis* の場合とほとんど同じで

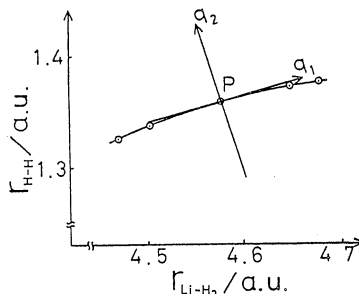


Fig.2 Normal coordinates at point P
 a) The lowest energy point on the intersection of $2A_1$ and $2B_2$ potential energy surfaces

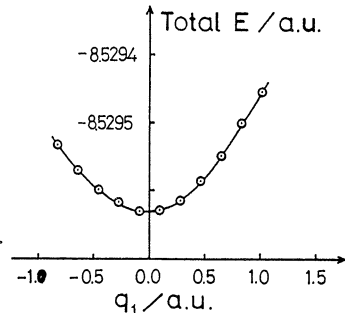


Fig.3 q_1 方向のエネルギー変化

分BC7	協前 協後
実	5,668 713
許	17,700 11,280

生体分子の分子内力場

(ab initio 計算による核酸の振動モードと分子内力場の研究)

Intra Molecular Force Field of Biological Molecules

(Studies on the vibrational modes and the force fields of Nucleic Acids)

○ 西村善文 (東大・薬)

1. 研究目的・内容

目的は、複雑な生体分子の振動形を明確にする事にある。振動形の確立は、生体分子の振動スペクトル(赤外スペクトル, ラマンスペクトル), 特に近年研究が著しく進展している共鳴ラマンスペクトルの解釈をする上で不可欠のものといえる。前年度までの研究により、核酸塩基のウラシル(図1(a)), アデニン(図1(b))の振動形を確立するのに、ab initio MO 計算が有効な手法である事が分っている。今回、前年度までの研究をもとに、 Guanine(図1(c)), Cytosine(図1(d))について、ab initio MO 計算より力の定数を求め、振動形を確立する事を試みた。

2. 研究方法・計算方法

核平衡配置の構造決定と、Forceの計算は、Energy Gradient 法を用いた。力の定数の計算は、最初 cartesian 座標で求め、それを分子内座標に変換した。変換後、基準振動の計算にあたっては、今までの計算を参考にし、表1に示すようにルーチン化したプログラムを作った。内容は、基底が STO-3G による力の定数を、DZ 相当の力の定数への変換、並びに非対角項中小さな力の定数を 0 にする事である。各段階で、振動モードを計算できるようにしてある。

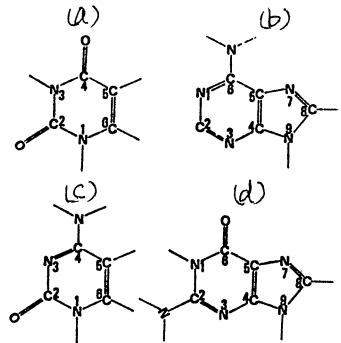


図1. 核酸塩基

3. 研究成果

(A). 核平衡配置の構造

シトシンの STO-3G 基底による Optimized Geometry は次のようになった。 () 内は実測値*

N1C2	1.445	(1.399)	C6N1C2	122.8	(120.6)
C2N3	1.440	(1.356)	N1C2N3	116.7	(118.9)
N3C4	1.309	(1.334)	C2N3C4	117.2	(120.0)
C4C5	1.471	(1.426)	N3C4C5	126.1	(121.8)
C5C6	1.329	(1.337)	C4C5C6	117.0	(117.6)
C6N1	1.388	(1.364)	C5C6N1	119.9	(121.0)
C2O	1.220	(1.237)	N1C2O	119.5	(119.2)
C4N	1.391	(1.337)	N3C4N	116.9	(117.9)

骨格に関してのみ示すが (N-H, C-H に関しては実測がない), ウラシル, アデニンの時と同様, 計算値と実測値 (ニで示したのは, X線結晶解析の種々のデータの平均

VIBRATIONAL MODES IN NUCLEIC ACID BASES FROM AB INITIO SCF-MO CALCULATIONS

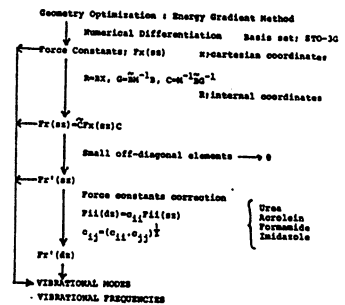


表1. 計算方法

* R. Taylor and O. Kennard
J. Mol. Structure, 73 (1982) 1-28

値)の差は、単結合に於ては、計算値が長め($\sim 0.05 \text{ \AA}$)であり、二重結合に於ては短かめ($\sim 0.02 \text{ \AA}$)である。グアニンの optimized geometry は、国立ガンセンターの相田さんの結果を使用したか、ニトシンの場合と同様である。

(B). 振動モードの計算

B-1, ニトシン

計算値	実測値 (1)	(2)	帰属
① 3691	3367	3356	νNH_2
② 3541		3230	νNH
③ 3497	3155	3176	νNH_2
④ 3143			$\nu \text{C}_6\text{H}$
⑤ 3104	2800	3117	$\nu \text{C}_6\text{H}$
⑥ 1778	1660	1653	$\nu \text{C}=\text{O}$
⑦ 1713	1635	1612	$\nu \text{C}=\text{C}$
⑧ 1639	~ 1700	1694	$\text{NH}_2 \text{ sc}$
⑨ 1584	1538	1533	νRing
⑩ 1513	1500	1498	νRing
⑪ 1448	1465	1462	$\delta \text{NH} + \nu \text{Ring}$
⑫ 1357	1366	1361	$\delta \text{CH} + \nu \text{Ring}$
⑬ 1254	1278	1276	$\nu \text{Ring (Kekule)}$
⑭ 1204	1255	1247	δCH
⑮ 1141	1110	1108	$\text{NH}_2 \text{ rock}$
⑯ 1101	(1082)	1011	νRing
⑰ 995	965	990	δRing
⑱ 908	850	971	νRing
⑲ 754	794	792	Ring breathing
⑳ 587	482	597	δRing
㉑ 526	441	546	δRing
㉒ 521	532	533	$\delta \text{C}=\text{O}$
㉓ 350	(323)	(400)	$\delta \text{C}-\text{NH}_2$

B-2, グアニン (2000 cm^{-1} 以下)

計算値	IR, Ramon*	帰属
⑥ 1802	1702	1678 $\nu \text{C}=\text{O}$
⑰ 1662	1675	— $\text{NH}_2 \text{ sc} + \nu \text{Ring}$
⑧ 1629	1638	1604 νRing
⑨ 1602	1565	1552 $\text{NH}_2 \text{ sc} + \nu \text{Ring}$
⑩ 1581	1550	(1533) $\nu \text{Ring (6)}$
⑪ 1525	1477	(1480) $\nu \text{Ring (5)}$
⑫ 1464	1465	1468 νRing
⑬ 1415	1420	1422 $\delta \text{NH} + \nu \text{Ring}$
⑭ 1350	1375	1392 νRing
⑮ 1343	1362	1361 $\delta \text{NH}, \nu \text{C}-\text{NH}_2$
⑯ 1273	1261	1266 νRing
⑰ 1174	1216	1232 $\delta \text{C}_6\text{H}$
⑱ 1145	1174	1188 νRing
⑲ 1101	1150	1161 $\text{NH}_2 \text{ rock} + \nu \text{Ring}$
⑳ 1079	1118	— $\text{NH}_2 \text{ rock} + \delta \text{NH}$
㉑ 1027	1042	1052 νRing
㉒ 985	950	940 $\delta \text{Ring (5)}$
㉓ 833	850	850 δRing
㉔ 661	(703)	712 $\delta \text{Ring}, \delta \text{C}=\text{O}$
㉕ 619	645	657 $\delta \text{Ring (6)}$
㉖ 534	557	568 $\delta \text{Ring (6)}$
㉗ 481	501	496 $\delta \text{Ring (6)}$
㉘ 332	404	400 δNH_2
㉙ 311	348	343 $\delta \text{C}=\text{O}$

(1) B.F. Putnam and L.L. Van Zandt

(2) H. Susi, J.S. Ard and J.M. Purcell

* J.M. Delabar and M. Majoube

結果のみを上記に示した。実測値そのものがまだあいまいな点もあるが、確実に実測され帰属されたものに関しては、満足できる結果である。ピリミジン塩基に於ける特色は、 1700 cm^{-1} 近くの $\nu \text{C}=\text{O}$, $\nu \text{C}=\text{C}$ 伸縮振動の再現、 1230 cm^{-1} 付近のラマンに非常に強い線のケケレ的モード、 790 cm^{-1} のラマンに非常に強い Ring breathing を再現できる点である。実測と計算で微妙に食い違うのは、 $\text{NH}_2 \text{ sc}$ の位置であるが、ラレーアの計算の際にもこの問題は生じており、実測は水素結合のため高めである事に起因する。

4. 出版実績・発表

西村・坪井・加藤・諸熊

J. Amer. Chem. Soc. 103, 1354 (1981)

分子構造総合討論会 4A09 (1981)

日本化学会 春季年会 (45回) 4U11 (1982)

光合成初期過程の理論的研究

分	BES 協前
	BES 協後
実	3,824
	3,783
許	3,800
	3,800

Theoretical study on the primary process in photosynthesis

広田文彦 (静岡大 教育)

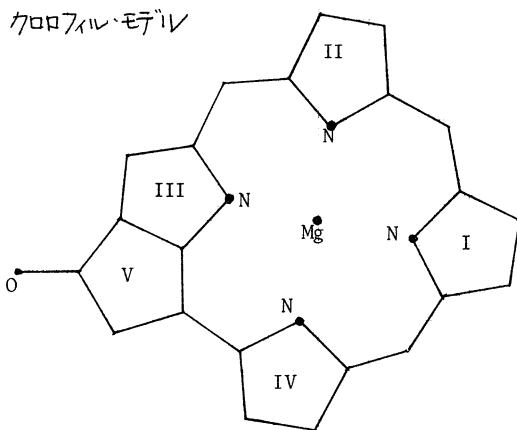
1. 研究目的・内容

緑色植物の光合成系Iでは、アンテナ粒子により吸収された光エネルギーが、ある反応中心に伝達され、そこで「電荷分離反応」が起きて、化学的エネルギーに変換される。光合成細菌でも、同様な反応中心の存在が知られている。細菌系における反応中心はクロロフィルが水分子により結合された二量体(ダイマー)であることが知られており、緑色植物でも、類似の形態が予想されている。しかし、その構造や機能については現在ほとんど明らかでない。

本研究ではこの反応中心を非経験的分子軌道法の計算により研究する。クロロフィルは極めて大きな分子であり、その電子状態や特性は今まで主として半経験理論により取り扱われてきたが、大規模な非経験的計算により、一層の解明が期待できる。本年度はまずクロロフィル分子の電子密度分布やイオン化ポテンシャル等の量を定めること、次にこれらを用いてダイマーの構造を予想すること、そして次にその構造から考えられる反応中心の機能を明らかにすることを目指す。

2. 研究方法、計算方法

取り扱ったクロロフィルは右図のようなもので、X線のデータからモデル化した。全原子を同一平面上とみなし、かたまりがプロポピオン酸系を除き他の置換基を全て省略した。この分子の非経験的分子軌道は所内協力者、植木浩、長嶋雪平らによりJAMOL3プログラムを用いて求められた。我々はクロロフィルダイマーに興味があるので、図のMgの上に水分子を配位した系を取り、その中性、カチオン、アニオンの分子軌道を決定した。用いた基底関数はMgについては valence double, 他の原子はミニマムCGTOである。



上記のMO計算の結果からダイマーの構造を予想するために、分子間力を評価するために我々はCaillietとClaverieの方法(Acta Cryst. A31(75)448)を用いた。この方法では分子間相互作用のエネルギーは、静電相互作用、分散、分散と反散の4項の寄与で表される。分散と反散の項は

$$\sum k_i k_j \left[-\frac{A}{z_{ij}^6} + C \exp(-\alpha z_{ij}) \right]$$

となる。ここで k_i, k_j は原子種によるパラメータ、 A, C, α は原子に依存しないパラメータ、 z_{ij} は原子 i と j の距離はこれらのファンデルワールス半径で割ったものである。

このように原子に依存するパラメータの少ないことがこの手法の一つの長所である。水素結合に関しては上のA, C, dの値が違ってもεを用いることはできる。

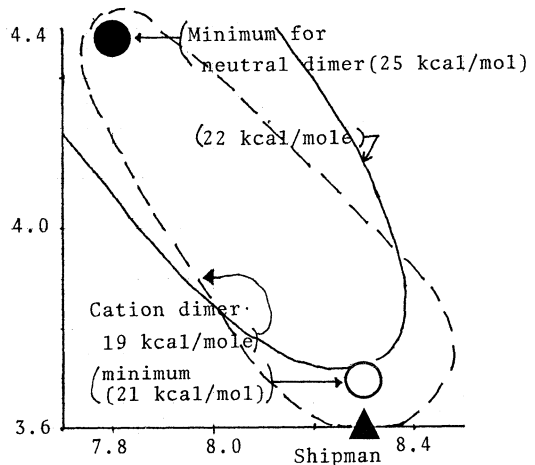
また、分極の寄与と静電相互作用の項は

$$-\frac{1}{2} \sum q_i E_i + \sum \sum \frac{f_i f_j}{R_{ij}}$$

となる。ここで q_i は原子 i の平均分極率、 E_i は原子 i の位置での静電場、 f_i と f_j は各原子の formal (net) charge、 R_{ij} はどの間の距離である。 E_i と f_i は上記の MO 計算で求められた gross atomic population の値から求めた。また q_i は CH_4 , C_2H_6 , H_2O ビリジン、ピロールなどの分極率から推定した。

3. 研究成果

MO 計算の結果は省略しダイマー構造について述べる。ダイマーの構造についてはすでに Shipman らによってそのモデルが提案されている (Proc. Nat. Acad. Sci. 73(17) 1791)。我々はこのモデルから出発して、面間隔と横へのズレ(面の横方向)を変化させて、その分子間相互作用による安定化エネルギーを求めた。その結果を右図に示す。中性状態では面間隔は Shipman らの推定より、着しく大きくなり、カチオンダイマーの状態ではかなり小さくなり、その面の間に π - π 相互作用が期待されるようになる。また、この状態では、中性の場合と、構造上の大きな変化があり、このことは反応中心における電荷分離(ダイマーからの電子放出)反応の有効性を逆反応の防止により大きくすることは効果があると考えられる。また相互作用はかなり大きいためダイマーの安定性を保っている。



更に、生体内における環境の効果も考慮に入れるため、次のようなモデルを考えた。連続誘電体内部に oblate spheroidal cavity を考え、その中にダイマーが存在するとする。通常の spherical cavity では着しく球の半径が大きくなる面に垂直方向の効果を取り入れにくく、このモデルでは oblate の長軸 A, 短軸 B がパラメータとなるが、誘電率 ϵ の系では

$$V_{sol} = \frac{1}{2} \sum f_i f_j \sum \frac{N_{lm} P_l^m(j\zeta_i) P_l^m(\zeta_j) P_l^m(j\zeta_j) P_l^m(\zeta_i)}{\epsilon (P_l^m(j\zeta_0)/Q_l^m(j\zeta_0) - P_l^m(\zeta_0)/Q_l^m(\zeta_0))}$$

ここで f は net charge, P, Q は l 種及び m 種の Legendre 陪多項式、 ζ_0 は $A/C = A/\sqrt{A^2 - B^2}$ また $N_{lm} = j(z - \delta_{lm})(-1)^m (2l+1)(1-\epsilon)/\epsilon C$ である。

この値はすると 7000 Å の V_{sol} は約 1.2 eV ~ 2 eV となり、反応中心の酸化還元電位はイオン化ポテンシャル $-V_{sol}$ (水素電極の絶対電位 37 eV) として 0.5 ~ 0.7 eV と予想され、実験値に近う。また同じ手法で反応中心の電荷移動状態 ($chl^+ - chl^-$) のエネルギーを求めると、 chl 内のローカル励起とはほぼ同じになり、中間状態となる可能性がある。

4. 発表

'81年分子構造総合討論会(京都) 長嶋, 高田, 柏木, 元田 (10A)

分	BG3	前後
実	6.830	58
許	1.9380	2.280

アダムスの局在軌道理論によるDV-X α 法の改良

— 人工多層膜における磁気モーメント分布の計算 —

An Improvement of the DV-X α method by use of Adams' Localized Orbital Theory

— Magnetic-Moment Distribution in multilayered Film —

浜田 典昭 (東大物性研)

1. 研究目的・内容

DV-X α 法で用いているようなそれぞれのatomに局在した軌道をbaseとする計算では、baseの選び方が非常に重要になる。従来のDV-X α 法でもこのことを考慮して、moleculeのself-consistentな計算サイクルの中にbaseを作りなおすルーチンを追加している。ただし、その方法は直感に頼ったもので、baseをエラーに改良して行く体系的な方法を持たない。アダムスの局在軌道理論はこのbaseを求める方法を教えてくれる。

Gaussian typeの関数を用いる時には割合簡単に局在軌道(MOを展開するbase)を作る方法が思い出される。DV-X α 法ではbaseに対する制限を用いるので、数値的にreal spaceでSchrodinger eq.を解いてbaseを定めるので、アダムスの方法によってbaseを作りなおすことは困難である。

一方、APW法やKKR法ではMuffin-tin球の中で求めるべきエネルギー固有値の所(エネルギー)で解いたbaseを用いる。したがってこの中では波動関数の空間的ふるまいは正しく記述される。ただし、baseがエネルギー依存性をもつので固有値を求めるのが少し手間がかかる。局在軌道baseとする形式でもこのようなエネルギー依存性をもつbaseを用いる試みがある。Hodgesによるもの(J. Phys. C 12 (1979) 2965)で、少し形式は複雑になるが、数値計算上は何ら困難ともなれない。特に最近よく用いられるエネルギーについて線型化する手法を採用すれば計算時間も短縮されて実際的方法となる。これにはLAPWを習得することがたいへん参考になる。

こうした観点からAPWのプログラムをLAPWに書き変えることを行なった。また例題として界面での磁性の興味からFe-Vの多層膜の計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

線型化された方法を習得するためにLAPWのプログラムを柳瀬(東北大理, 現在大阪府立総合科学)によるAPWのプログラムから作成した。Feの計算からLAPWとAPWの相違を調べた。両プログラムによるFe-V多層膜の計算を実行し、原子磁気モーメントの分布を調べた。

3. 研究成果

(1) アダムスの方法によるDV-X α 法のbaseの改良は、実際上非常に困難であることがわかり、むしろAPWやKKRで用いられるようなエネルギー依存性をもつbaseを用いるほうが実際的である、という結論に達した。

(2) 柳瀬によるAPW法のプログラムを土台に、LAPW法のプログラムを作成した。

(3) APW法とLAPW法の違いを調べた。

① LAPWでは本方程式を解くので、固有状態を求めるのに要する計算時間はAP

Wよりもはるかに小さい。

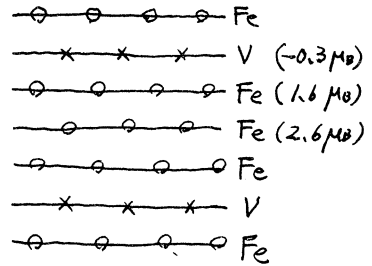
⑩ 固有状態の展開係数から charge 分布を定める所では、むしろ LAPW の方が時間がかかる。

⑪ LAPW と APW では Plane wave を増して行った時の ^{収束性が} 違い、LAPW の方が少し多くの Plane wave を必要とする。

⑫ 1 Ryd 位の範囲内ならば LAPW でも十分な精度が出る。(≤ 0.01 Ryd)

(4) Fe-V 多層膜の計算を行った。

近年真空蒸着の技術が進歩し、一原子層を制御する所まで近づいてきた。この技術を用いて作られた多層膜は、Mössbauer 測定、NMR 測定、Neutron diffraction など行われる。いろいろな物性が測れるものがある。ここでは Fe-V 多層膜の磁気的性質を見るため、図のような unit cell に 4 個の原子を含む結晶について、self-consistent なバンド計算を行った。そして、図の右側に示した原子磁気モーメントを得た。この結果は、random 合金の原子磁気モーメントの計算とよく似た値を示しており、この系については、原子磁気モーメントは、最近接殻の原子組成でほぼ決まることわかった。



今後、unit cell をもう少し大きくして計算を行う予定である。また他の金属についても同様の計算を行うし、実験との比較も、層状構造として特有の性質を見いだすことなども行いたい。

4. 発表

栗田, 柳瀬, 寺倉 日本物理学会 1982年4月 横浜.

分BG5 協前
 実 19,789
 許 20,520

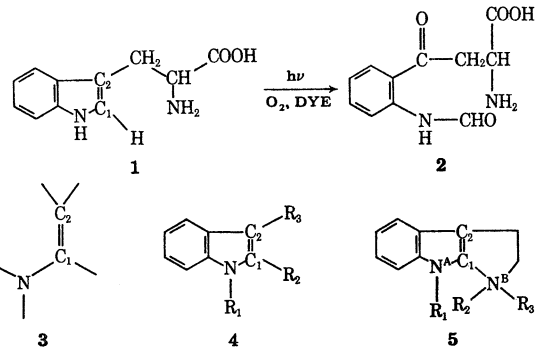
O, O₂ および O₃ とエチレン系のポテンシャル面の CI 計算

CI Calculations of Potential Surfaces for O, O₂ and O₃ plus Ethylene Systems

山口 兆 (慶大 基礎工)

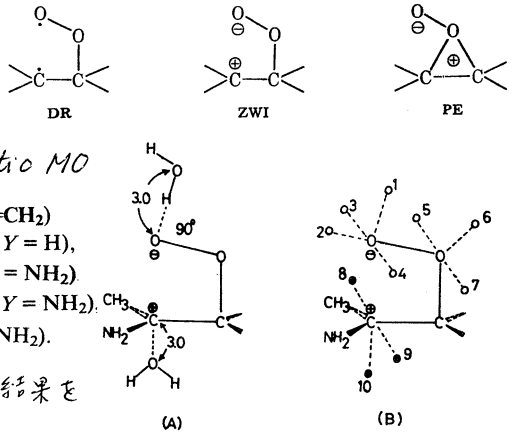
1. 研究目的

トリプトファン誘導体 (1) の炭素・炭素 (2, 3 位) 二重結合の分子状酸素 (¹O₂) による切断; 即ち, ホーミルキヌレン誘導体 (2) 生成反応は, 酵素等の光化学的損傷の問題と関係して大変重要である。最近トリプトファン類と同様の活性二重結合を有するエナミン (3), インドール (4), トリプタミン (5) 系化合物の光酸素酸化反応の物理および有機化学的研究が活発に行われている。現在, この光酸化反応の結果を体系的に整理し, 光化学作用との類似性等を解明するため, 酸化反応中間体の電子状態に関する知見が必要不可欠となっている。本研究では ¹O₂ による酸化反応で生成すると考えられるシラジカル (DR), 双極性イオン (ZWI) およびホーエホキシド (PE) 中間体の分子・電子構造および安定性を分子軌道法 (MO) および CI 法により検討し, 酸化反応機構の理解に役立てることを目的とする。



2. 計算方法

置換エチレン (6-9)-¹O₂ 系における DR, ZWI および PE 中間体のエネルギー, 電子およびスピン密度を *ab-initio* MO 法と *multireference* (MR) CI 法 (INDO) により求めた。また中間体への溶媒和を考慮するため図 1 に示す様な水のクラスタリングを考えた。計算には IMS PACK と OSAKA プログラムを使用した。結果を表 1.2 にまとめた。



○ and ● denote H and O sites of H₂O, respectively.

3. 研究成果

今回の計算より以下の結果を得た。

図 1 ZW への水のクラスタリングモデル

- (1) O₂ のエナミン系への付加体 (XYC₁-CH₂-O₁-O₂) には, 四種類の異なる軌道配置 (σσ, σπ, πσ, ππ) があり, 各配置にフラーおよび三重項スピン状態が可能であるので, 全体として八種類の DR 状態が認められる。一般に, C₁-O₂ 間の距離が大い場合は σπ 型の DR が最も安定となる。
- (2) σσ, σπ-DR 状態では O₁ 上の有効電荷は約 -0.4 であり, 酸素の孤立電子対

の存在を示す。また O_2 上の電荷は程んど零であり、C1上の正電荷は置換基XYの種類に依存している。一方、ZWIでは O_2 上の負電荷が約-0.5であり、XY- CH_2-O-O^{\ominus} 型の極限構造式で表現される状態となっている。

(3) MO および CI法によるDR($\sigma\pi$)とZWIのエネルギー差は基底函数系と置換基(X,Y)の種類に依る。表1.

4-31G基底では、気相中で、 σ の場合DRの方がより安定であり、 π の場合ZWIの方がより安定となる。なお、 π は丁度中間的な場合である。一方、INDO法では π - π に対して、ZWI < DRとなる。逆に、STO-3G基底では、ここで考慮したオレフィンの全てについて、DR < ZWIとなり、極性置換基によるZW状態の安定化を評価出来ない。(4) エチレンおよび π のハーフエポキシド(CPE)中固体は相当するDRおよびZWIよりも不安定である。

(5) ZWIへの水のクラスターリング効果はアミル基を1個導入したことによる安定化と同程度の大きさである。従って、 π の場合、極性溶媒中ではZWIの方がより安定となる。

以上の結果は、電子供与性置換基により活性化された二重結合の O_2 による酸化的切断反応の転位相を理解するのに大変有用である。この点については第3回ICTBBのproceedingに詳述したと見、Yamaguchi, Int. J. Quantum Chem. 20, 393 (1981)。

表1. Energies,^a net charges, and spin densities of substituted ethylenes (6-9) plus molecular oxygen systems by the Hartree-Fock 4-31G (STO-3G) method.

System	State	Energy (eV)	Net charges				Spin density			
			P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
6	¹ RHF	3.559	0.181	-0.076	-0.394	-0.562
	(ZWI)	(7.012)								
	¹ UHF	0.0	-0.138	-0.030	-0.412	-0.031	-1.272	0.157	-0.089	1.037
	($\sigma\pi$)	(0.0) [b]								
7	¹ RHF	1.595	0.342	-0.049	-0.429	-0.575
	(ZWI)	(4.277)								
	¹ UHF	0.0	0.085	-0.041	-0.419	-0.032	-1.010	0.119	0.088	1.037
	($\sigma\pi$)	(0.0) [c]								
8	³ UHF	-0.014	0.085	-0.043	-0.417	-0.033	1.002	-0.137	0.067	1.007
	($\sigma\pi$)	(0.0)								
	¹ RHF	1.061	0.503	-0.011	-0.435	-0.576
	(ZWI)	(3.992)								
	¹ UHF	0.0	0.278	-0.023	-0.418	-0.034	1.036	0.114	-0.090	-1.010
	($\sigma\pi$)	(0.0) [d]								
9	³ UHF	-0.011	0.278	-0.025	-0.416	-0.036	1.002	-0.133	-0.069	1.005
	($\sigma\pi$)	(0.003)								
	¹ RHF	-0.248	0.842	0.024	-0.444	-0.574
	(ZWI)	(2.770)								
	¹ UHF	0.0	0.642	-0.020	-0.420	-0.035	-0.891	-0.020	-0.101	1.038
	($\sigma\pi$)	(0.0) [e]								
	¹ UHF	0.468	0.607	0.000	-0.445	-0.019	-0.898	0.148	-0.218	1.105
	($\sigma\sigma$)	(0.411)								
	³ UHF	0.460	0.608	0.004	-0.449	-0.023	0.879	-0.032	-0.035	1.068
	($\sigma\sigma$)	(0.446)								

^a Total energies are [b] -266.261 (-263.299), [c] -282.210 (-279.003), [d] -321.190 (-317.586), and [e] -337.123 (-333.272) h, where the values by STO-3G are in parentheses.

表2. Total energies, net charges, and bond indices of ¹O₂ plus enamines (8,9), indole (4a) and tryptamine (5) systems by the HF CI method.

System	State	Energy (ΔE^2)	Net charges				Bond indices			
			P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	W ₁₂	W ₂₃	W ₃₄	W ₄₁
8 ^a	S ₀ (ZWI)	-1964.338 (-0.132)	0.366	0.054	-0.170	-0.355	1.055	0.937	0.954	0.484
	S ₁ ($\sigma\pi$)	-1964.206 (0.0)	0.116	0.139	-0.134	-0.114	1.198	0.692	1.051	0.083
8 ^{a,c}	S ₀ (ZWI)	-2999.438 (-0.279)	0.391	0.055	-0.162	-0.390	1.059	0.932	0.955	0.451
	S ₁ ($\sigma\pi$)	-2999.159 (0.0)	0.129	0.144	-0.124	-0.133	1.030	1.199	1.055	0.689
9 ^a	S ₀ (ZWI)	-2059.863 (-0.849)	0.535	-0.005	-0.148	-0.473	1.053	0.914	0.935	0.336
	S ₁ ($\sigma\pi$)	-2059.014 (0.0)	0.255	0.077	-0.156	-0.127	1.234	0.611	1.056	0.069
4a ^b	S ₀ (ZWIa)	-3355.991 (-0.042) ^d	0.309	0.101	-0.155	-0.326	1.053	0.825	0.977	0.577
	S ₁ ($\sigma\pi$)	-3353.149 (0.0) ^d	-0.085	0.064	0.039	-0.085	1.154	0.689	1.157	0.165
5 ^b	S ₀ (ZWIa)	-3675.765 (-0.109) ^d	0.277	0.111	-0.157	-0.325	1.051	0.828	0.979	0.584
	S ₁ ($\sigma\pi$)	-3672.856 (0.0) ^d	-0.119	0.070	0.053	-0.105	1.156	0.693	1.156	0.172

^a RHF CI (3) for ZWI and UHF-NO CI (3) for $\sigma\pi$ -DR.
^b RHF CI (3) for both the ZWI a and $\sigma\pi$ -DR.
^c The hydrogen bonding with two water molecules were taken into account.
^d Equation (5) was used.

分 BH2 協前
 実許 5087
 1,9000

光電子スペクトルの理論的解析

Theoretical Analysis of Photoelectron Spectra

岩田未廣 (慶大理工)

1. 研究目的

He I, He II, X線励起の光電子スペクトルの理論的解析をエネルギーと角度の両面から研究する。内殻電子の励起過程の理論的研究する。

2. 研究方法

報告 CR4 に記した方法を用いる。

3. 研究成果

代表的なものを以下紹介する。

(1) メチレンラジカル CH₂ の理論光電子スペクトル

CH₂ ラジカルの最低三重項と一重項のエネルギー差に関する議論は、実験面ではまだ解決がつかないように見える。CH₂ ラジカルの光電子スペクトルの理論計算を行ない、He I 光電子スペクトルがこの問題の解決を与える可能性を論ずる。基底関数としては、館脇・藤永の MIDI4* に diffuse spd を加えたものを使った。1³B₁ 状態に対して RHF MO を求め、次いで、valence 型空軌道を岩田の方法で決めて CI 計算を行った。CI は Full valence + Single excitations である。対称的に CH 距離を変え、かつ HCH 変角についてもポテンシャルエネルギー曲線を抽いた。

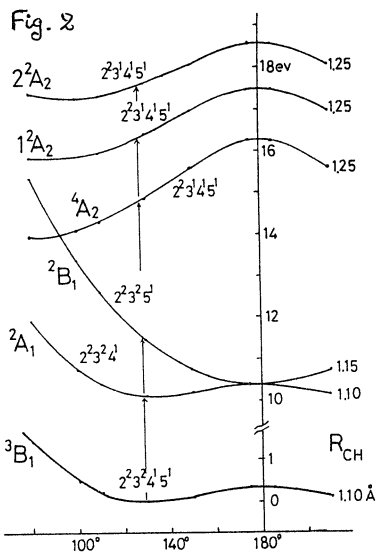
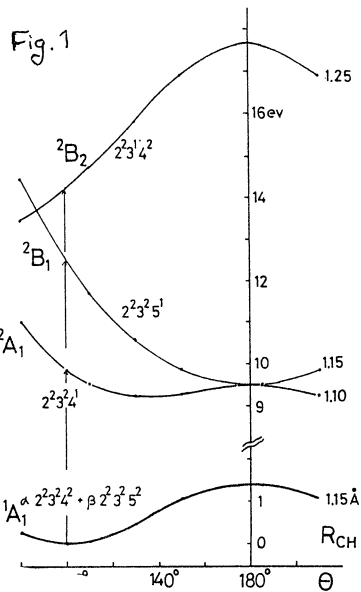
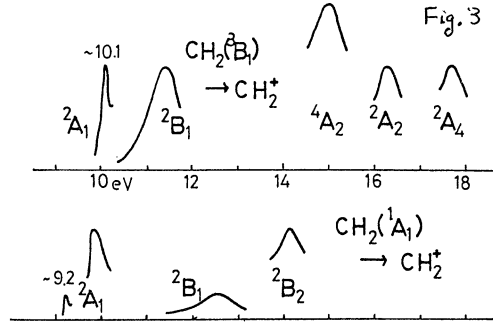
Figs. 1 と 2 は、それぞれ、1¹A₁ と 1³B₁ から "詩容" と予想されるイオン化状態のポテンシャル曲線である。

1¹A₁ と 1³B₁ の波動関数は、零次近似で

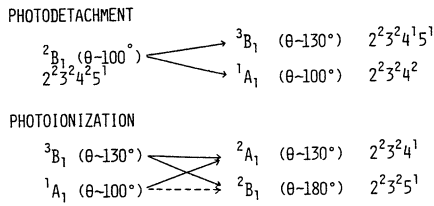
$$\Psi(1^1A_1) \cong \alpha(2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2) - \beta(2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2) \equiv \alpha 2^2 3^2 4^2 - \beta 2^2 3^2 5^2$$

$$\Psi(1^3B_1) \cong 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 \equiv 2^2 3^2 4^2 5^1 \quad \alpha > \beta$$

とがわかるので、一電子イオン化の終状態は図のようになる。Figs. 1, 2 から推定される光電子スペクトルが Fig. 3



である。 $1A_1$ と 1^3B_1 のメチレンの光電子スペクトルには大きな違いが予想される。特に、 15eV 以上のスペクトルは 1^3B_1 のものと推定されるから、これらのスペクトルは 1^3B_1 のモニターに便しよう。 $1A_1$ と 1^3B_1 のエネルギー差を調べるには、 $9 \sim 10.5\text{eV}$ 付近を高分解能で測定する必要がある。Linberger 等の Photo-detachment と Photoionization の違いを圧に示す。Photodetachment では始状態が $2B_1$ になって、終状態 1^3B_1 と $1A_1$ を調べられ、Photoionization では、この始状態を使うことができる。 CH_2 を作る条件を変えることによって始状態を区別できよう。



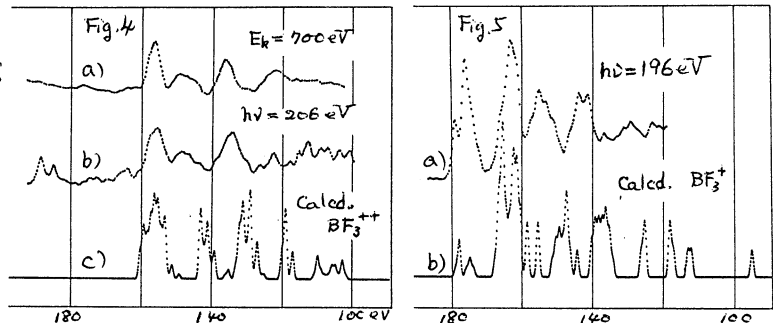
(ロ) ニトロ基を含む化合物の光電子スペクトルの解析。ニトロ基は lone pair orbitals が3個あり、光電子スペクトルの解析に論議があったが、光電子分光の角度依存性の実験と CI 計算によって、 NO_2 、 CH_3NO_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ のスペクトルの一つ一つのあつた解析に成功した。Table 1 は NO_2 ラジカルの例である。

Table 1. Asymmetry parameter (β) and assignment of HeI photoelectron spectrum of NO_2

$I_{\text{ion}}(\text{eV})^{\text{a}}$	$E_{\text{kin}}(\text{eV})^{\text{b}}$	This work			Literatures	
		β	$I_{\text{CN}}(\text{eV})$	State Main Config.	Shih et al. ¹⁵ $I_{\text{CN}}(\text{eV})$	Schirmer et al. ¹⁸ $I_{\text{CN}}(\text{eV})$
11.25	9.97	0.20	11.23	ψ_{A_1} ($\phi_{1z^2}(6a_2) - \pi$)	11.39	8.47 (11.25)
13.02	8.20	0.44	13.02	ψ_{B_2} ($\phi_{1z^2}(4b_2) - \pi$)	12.80	10.73 (13.51)
13.60	7.62	0.33	13.30	ψ_{A_2} ($\phi_{1z^2}(1a_2) - \pi$)	13.23	11.34 (14.12)
14.07	7.15	0.31	13.66	ψ_{A_2} ($\phi_{1z^2} - \pi$)	13.53	11.76 (14.53)
14.52	6.70	0.34	14.55	ψ_{B_2} ($\phi_{1z^2} - \pi$)	14.95	12.93 (15.71)
17.45			17.25	ψ_{B_1} ($\phi_{1z^2}\pi + \phi_{1z^2} - \pi$) and ($\phi_{1z^2}(1b_2) - \pi$)		15.97 (18.75)
17.77			17.76	ψ_{B_1} ($\phi_{1z^2}(1b_2) - \pi$)		16.24 (19.02)
~ 18			17.92	ψ_{B_1} ($\phi_{1z^2}(5a_2) - \pi$)		15.99 (18.77)
			17.99	ψ_{A_1} ($\phi_{1z^2}\pi + \phi_{1z^2} - \pi$)		16.16 (18.94)
18.86			19.23	ψ_{B_2} ($\phi_{1z^2}(3b_2) - \pi$)		17.12 (19.90)

a) Ref. 15. b) The kinetic energy of the ejected electron.
 c) Standard errors are ± 0.05 .
 d) $\phi_{1z^2}(6a_2) \sim \phi_{1z^2}(6a_1)$; $\phi_{1z^2}(4b_2) \sim \phi_{1z^2}(4b_1)$; $\phi_{1z^2}(1a_2) \sim \phi_{1z^2}(1a_1)$; $\phi_{1z^2}(3b_2) \sim \phi_{1z^2}(3b_1)$; $\phi_{1z^2}(1b_2) \sim \phi_{1z^2}(1b_1)$; $\phi_{1z^2}(5a_2) \sim \phi_{1z^2}(5a_1)$; $\phi_{1z^2}(5a_1) \sim \phi_{1z^2}(5a_2)$.
 e) Ref. 18.
 f) Ref. 19. In parentheses the adjusted values to the experimental lowest ionization energy are given.

(ハ) BF_3 のオービタル光電子分光の光励起エネルギー依存性の解析。 BF_3 の B 原子の $1s$ 電子のイオン化エネルギーは 202.8eV である。シンクロトロン放射光を使って、 202.8eV 前後の励起によって放出される電子エネルギーの測定を行った。Fig. 4 は 206eV (shape resonance のピーク) を励起した時の電子スペクトル (b) と電子励起の時の電子スペクトル (c) がほぼ一致し、 BF_3^{++} を終状態と示すことと示す。Fig. 5 は、 196eV 励起では、終状態が BF_3^+ となっていることを示す。計算は Full valence CI である。



4. 発表・出版実績

- a) 小杉, 黒田, 岩田, Chem. Phys. 58 267 (1981)
- b) 早石, 岩田, 笹沼, 石黒, 森岡, 飯沼, 中村, J. Phys. B 15, 29, (1982)
- c) 石黒, 岩田, 鈴木, 三國, 佐々木, J. Phys. B in press (1982)
- d) 勝又, 城久, 三谷, 岩田, 木村, Chem. Phys. in press (1982)
- e) 金森, 岩田, 三國, 佐々木 分子構造討論会 1982 10月 東京 (予定)

分BH3 協前
 実 7,493
 許 15,960

DV-Xα 法による固体触媒表面の研究

Study of Electronic State of Catalyst Surface by DV-Xα Method.

○川合真紀(理研)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は、固体触媒、特に金属酸化物触媒の表面電子状態に關し、クラスターモデルを用いた DV-Xα 法による分子軌道計算を行ない、光電子分光法、触媒表面諸性質の測定と合わせて、その状態を明らかにする事にある。

なお、本研究は分子研・塚田捷助教授との協力研究として行なわれた。

2. 研究方法・計算方法

計算は、足立(兵庫教育大)、塚田・里子(分子研)らの開発による DV-Xα クラスター法のプログラムを用いて行なった。酸化物クラスターモデルとしては、Td 対称の SiO₄H₄, ZrO₄H₄ および、Td 対称の ZrO₄ unit - つと SiO₄ unit = つと結合した複合酸化物クラスター、SiO₄ unit 3 つを含むクラスター等を用いて計算を行ない、実験的に求めた状態密度との比較を行ない、電子状態を考察した。

光電子分光(XPS)の測定は、理研の HP5950A ESCA を用い、SiO₂, ZrO₂ および SiO₂ 上に ZrO₂ を担持した複合酸化物試料について実験的に状態密度を求めた。

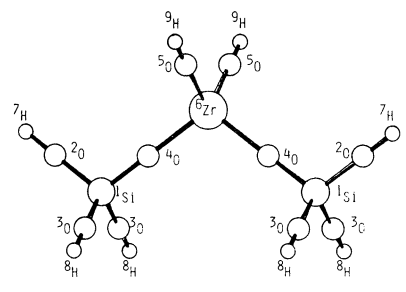
3. 研究成果

二種の金属と含む複合酸化物触媒は、各々単独酸化物の場合と異なる、表面性質を示す。特に、ZrO₂/SiO₂, TiO₂/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ 表面では複合酸化物形成により、強酸点の出現する事が知られている。このような強酸点出現機構を知る目的で、SiO₂ に ZrO₂ を担持した複合酸化物触媒を調整し、その電子状態を XPS を用いて調べると同時に DV-Xα 法により SiO₂, ZrO₂/SiO₂ の電子状態をクラスターモデルを用いて計算した。

ZrO₂/SiO₂ はジルコニ(ZrSiO₄)の結晶構造から小さなクラスターを切り出し、モデルとした(図-1)。

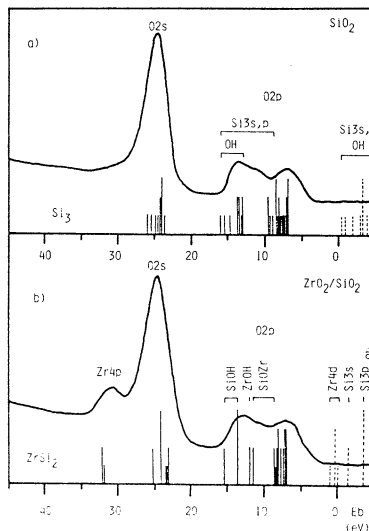
SiO₂ のモデルは、図-1の Zr の位置に Si を置き、Si-O の距離は SiO₂ 結晶中のものを用了。

実験的に求めたフェルミレベル付近の状態密度と、計算によって求めたものとを 図-2 に示す。(実線が実測値、棒線は計算値) 求めた状態密度は実測値とよく一致した。Mulliken Charge Analysis により求めた各原子上の電荷、および各原子間の



(図-1) ZrO₂/SiO₂ クラスターモデル

bond order と検討した結果(表-1), 複合酸化物を形成すると, ZrO_2 unit から SiO_2 unit への電子の流れ込みが生じ, SiO_2 unit 上の $Si-O$ 間の bond order が, SiO_2 そのものの場合と比べ, およそ二倍の強さになっている事がわかった。この時, SiO_2 上の OH の bond order には影響はなく, ZrO_2 unit に隣接した $Si-O$ にのみこの効果が現われている。表面の酸強度と $Si-O$ と $O-H$ bond の強さの比として考えると, ZrO_2/SiO_2 の場合に表面 H がプロトンとして切れやすくなっている事が理解できる。以上のように, 本研究の結果, ZrO_2/SiO_2 の複合酸化物触媒における強酸点の出現は, $Si-O$ bond が強くなった結果, OH の H が切れやすくなるためと理解できる。



(14-2) SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 の状態密度

	Mulliken charge	Bond order		Mulliken charge	Bond order
9H	+0.56		9H	+0.51	
5O	-1.28	0.55	5O	-1.12	0.54
6Si	+2.81	0.28	6Zr	+2.67	0.21
4O	-1.37	0.26	4O	-1.31	0.10
1Si	+2.61	0.20	1Si	+2.59	0.44
2O	-1.18	0.27	2O	-1.21	0.41
7H	+0.55	0.55	7H	+0.55	0.55
1Si		0.27	1Si		0.39
3O	-1.20	0.55	3O	-1.22	0.55
8H	+0.56		8H	+0.56	

(表-1) 各原子上の電荷と原子間の bond order

4. 発表・出版実績または予定

M. Kawai, M. Tsukada and K. Tamaru.

"Surface Electronic Structure of Binary Metal Oxide Catalyst ZrO_2/SiO_2 "
 Surface Sci. 111, L 716 (1981)

分 BH6 協前
 実 16,709
 許 17,100

NH および S とエチレンの付加反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Addition Reactions between Ethylene and NH (S)

NHCO および HN₃ のポテンシャル面の CI 計算

CI Calculations of Potential Surfaces of HN₃ and HNCO

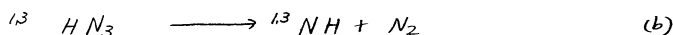
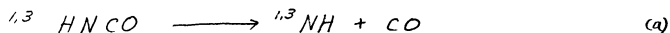
菅下 聡 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

本研究は客員部門の笹野教授との協力研究であるが、討議の結果上記副題の研究が本研究室実験部門との関連により望ましいということになったので、課題名を変更した。本研究は HNCO および HN₃ の解離ポテンシャル面を CI 法により計算し、これらの分子の衝撃波および光化学実験の結果と対応させることを目的とする。これは「NH ラジカルの化学」を明らかにするために重要な意味を持ち、実験サイドからも興味深い。

2. 研究方法・計算方法

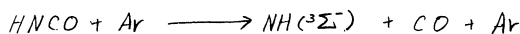
計算には SCF + gradient の部分は IMSPAK を、CI の部分は EF CI のプログラムを使用した。HNCO, HN₃ とともに基底関数は 4-31 G を使い、SCF レベルは (一重項は RHF, 三重項は UHF)



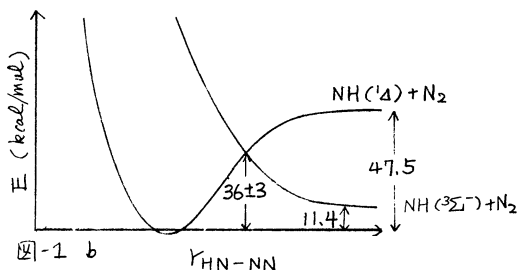
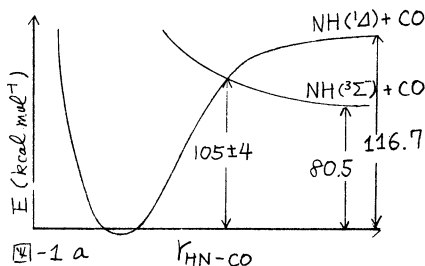
の minimum energy path を求直し、その上で RHF 軌道又は UHF-NO (自然軌道) を使った種々の型の CI 計算を行なった。

3. 研究結果

本研究室の最近の実験によると、HNCO, HN₃ の衝撃波による熱解離反応は



で支配的に進んでいること、そして熱力学データ、RRKM 理論による計算等からそのポテンシャル曲面は図-1 のようになることが示唆されている。



(a) HNCO minimum energy path の概略を
 図-2 に示す。LHF レベルでは三重項ポテンシ
 ャル面上に平衡点 ($r_{\text{NC}} = 1.374 \text{ \AA}$) と解離の遷移
 状態 ($r_{\text{NC}} = 1.644 \text{ \AA}$) が現われるのが特徴的であ
 る。一重項には 2 Ref, 三重項に関しては 1 Ref
 の S+D CI 計算 (配置関数の選択の域値は 5μ
 hartree) の結果を図-3 に示す。破線は一重項の
 経路上での三重項のポテンシャル曲線を示して
 いる。

この図-1, 3 から HNCO の
 解離エネルギーは一重項, 三重項とも実験値を良
 く再現していることがわかる。交差点の位置は,
 共通の核配置で考える必要があり, 現段階では
 確定的なこととは言えない。また実験条件が低圧
 極限領域であるから, 三重項の曲面上に平衡点が
 存在する可能性は完全に否定出来ない。交差点は
 $r_{\text{NH-CO}} = 1.5 \sim 2.0 \text{ \AA}$ と予測出来るが, このときスピ
 ンの反転はほぼ N 上に存在した直交 P 軌道上でおこ
 る。またこの反転に関する Ar の効果も考える必要
 がある。

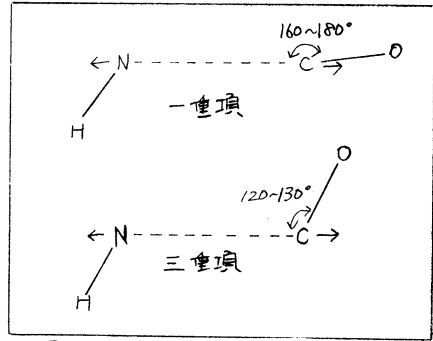
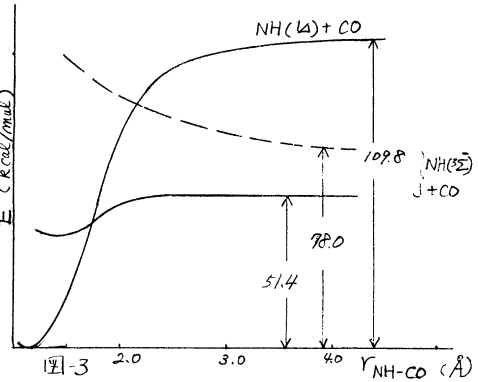
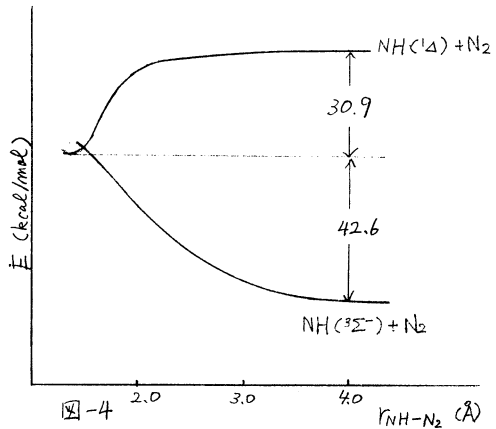


図-2 HNCO の minimum energy path



(b) HN_3 この場合も LHF レベルで三重項ポテ
 ンシャル面上に平衡点 ($r_{\text{NN}} = 1.363 \text{ \AA}$) と遷移状態
 ($r_{\text{NN}} = 1.505 \text{ \AA}$) が現われた。 HNCO と同様の
 CI 計算により図-4 を得た。解離エネルギーに
 関して, 実験値との一致は良くない。また CI 計
 算によると三重項状態には平衡点がない。

HNCO , HN_3 と基底関数の改良 (d 軌道
 を入れる), CI 法の改良 (HN_3 に関して MR-
 CI), 交差点の決定等を 57 年度予定している



4. 発表・出版実績または予定
 数下、山口、海野 投稿準備中

脂肪酸2量体の分子軌道研究

分 BH7 協前
実 4504
許 20,900

Molecular Orbital Investigation of Fatty Acid Dimer

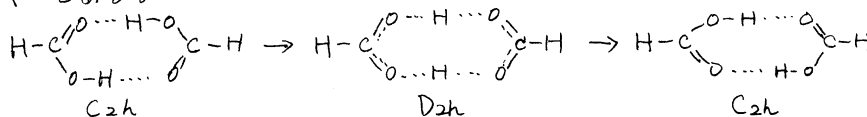
林 宗市(京大化研)

1 研究目的・内容

我々は各種カルボン酸結晶の赤外吸収スペクトルの温度変化を研究し、一つの安定型と2個の陽子が同時に移動してできる準安定型とが共存すること、また、温度が変わると二つの型の割合が変化することを見出した。最近、安息香酸結晶の¹³C 固体NMRと陽子のT₁の測定を行ない、2個の陽子が同時に移動する時のポテンシャルバリアーの有効高さが1.17±0.02 kcal/molなる値を得た。この値は、今までマイクロウェーブの実験や分子軌道の計算により推定された値(23~82 kcal/mol)に比べると、かなり小さく、今までの算定に使われた仮定や計算方法が不満足であることを見出した。そこで最も単純なカルボン酸であるギ酸の2量体につき、電子状態の計算を行ない、このポテンシャルバリアーの高さを求める。また、プロピオン酸のC_β-C_α-C=O基がシス型とトランス型の分子型について、各型の安定構造および両型間のエネルギー差を求める。

2 研究方法・計算方法

ギ酸については、4-31Gの基底関数を使って、エネルギー勾配法により平衡構造の最適化を行なう。また、ポテンシャルバリアーの頂上では、分子はD_{2h}の対称性を持つと考えられるので、この対称性の制約の下に構造の最適化を行なう。この二つの構造につき、CI計算を行ない、エネルギーを再評価する。その後、基準振動の計算を行ない、零点エネルギーの補正をして、二つの構造のエネルギー差からポテンシャルバリアーの高さ(V₀)を求める。なおギ酸の場合、下図に示したように、二つの安定構造(C_{2h})は同一のエネルギーである。



プロピオン酸については、STO-3Gの基底関数を用いて、C_β-C_α-C=O基がシス型のものとトランス型のものについて平衡構造の最適化を行ない、両型間のエネルギー差を求める。プログラムはIMSPACKを用いる。

3 研究成果

表1に最適化によって得られた構造についての結合距離および結合角を示す。安定C_{2h}構造については、電子線回折の実測値を併記した。実測値と計算値は非常に満足の一一致を示しており、最適化された構造は非常に妥当なものであることが分る。C_{2h}構造とD_{2h}構造における特記すべき相違点は、D_{2h}構造にみられるO...O距離の短縮(2.705-2.393=0.312Å)である。このことは陽子移動に際しては陽子のみがる

表1 実測と最適化構造

	C _{2h}		D _{2h}
	実測 ^a	計算	計算
C=O	1.220Å	1.217Å	1.261Å
C-O	1.323Å	1.313Å	1.261Å
O...O	2.703Å	2.705Å	2.393Å
C-H	1.082Å	1.072Å	1.071Å
∠O=C-O	126.2°	125.1°	124.7°

^a Acta.Chem.Scand., 23, 2848(1969).

のではなく、O...O伸縮振動の様な他の分子振動とカップルする必要があることを示している興味深い。

表2には、これらの最適化された二つの構造に對して計算されたエネルギー、なすびにその差であるバリヤーの高さ V_0 を掲げた。まず4-31G基底関数を使ったSCF計算から14.7 Kcal/molの V_0 が求まっている。これまでに報告されている

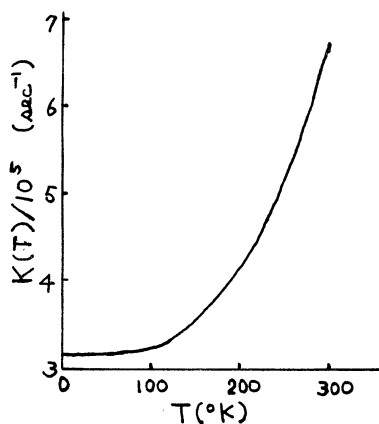
表2 ギ酸2量体のエネルギーの計算値

E	C _{2h}	D _{2h}	V ₀
	a.u.	a.u.	Kcal/mol
4-31G	-376.9832	-376.9599	+14.7
CI	-0.5736	-0.5774	-2.4
零点エネルギー	0.0757	0.0674	-5.2
計	-377.4811	-377.4699	+7.1

ab initio 計算の結果の最小値は23 Kcal/mol であるが、この場合STO-3Gの基底関数を用いるか、またC_{2h}構造に對して最適化された構造のO...O距離2.5Åの制約のもとD_{2h}に對するエネルギーが計算されている。それ以外の計算はいずれも40 Kcal/mol以上の値を与えているが、それは(1)水素以外の原子の座標を固定しているため、バリヤーの頂上での構造がC_{2h}構造となっている、(2)O...O距離を固定している、或は(3)使っている基底関数が不十分である、などの組合されたことに起因している。つぎにCI計算をほどこした結果、 V_0 は2.4 Kcal/mol 減少した。これはCIによる効果がD_{2h}構造において、より顕著であることに起因している。基準振動の計算結果から、零点エネルギーの補正を行なうと、 V_0 はさらに5.2 Kcal/mol 減少して、最終的に7.1 Kcal/mol となった。ギ酸2量体に対する信頼できる実測値はこれまでに報告されていないためそれとの比較は出来ないが、はじめに述べた安息香酸結晶中でのNMRによる実測値1.7 Kcal/mol と比べると、まだかなり大きい。この原因としては、(1)分子が単なる、(2)安息香酸結晶中ではO...Oの距離が2.64Åとギ酸の場合の2.703Åより短縮している、(3)計算の近似がまだ不十分である、などが考えられるが、いずれにしても、これまでに報告されているバリヤーの高さよりは、はるかに小さな値が得られた。

バリヤーの高さが7.1 Kcal/mol の場合、陽子の移動速度が温度によりどう変化するかを検討した。バリヤーの形にEckart関数を假定して、各エネルギー状態に對するトンネル効果も考慮した移動速度を計算し、つぎにボルツマン因子を掛けて温度に對する移動速度 $K(T)$ を求めた。(図1)

図1. 陽子同時移動速度の温度変化



プロピオン酸のシス型とトランス型について最適化された構造は、COOH基についてはギ酸のそれにほぼ近いもので、両型間のエネルギー差は2.18 Kcal/mol 程度の値が得られた。この値は杖之がまきに、原子-原子ポテンシャルを用いて求めた値(1.5~2.3 Kcal/mol)にほぼ等しいものである。また、孤立した2量体ではシス型の方がトランス型より安定であることが示された。

4. 発表・出版定稿または予定

林・梅村・加藤・諸熊 分子構造総合討論会 56年10月京都
加藤・諸熊・梅村・林 近日投稿予定

水溶液中の部分構造のシミュレーション

分 BH8 協前
 実 14557
 許 15960

Simulations of local structures in Aqueous Solutions

○片岡洋右(京大理)

1. 研究目的・内容

溶液によるレイリー散乱・振動スペクトル等の実験的研究により、液相中にある種の部分構造が有限の寿命を持って存在することが強く示唆されるに至っている。そこで、部分構造の形・大きさ・寿命をミクロスコピックに見るために、電子計算機によるシミュレーションを行う。分子数や観測時間が限られるが、一方で、観測領域の大きさを調節でき、さらに観測時間のスケールを変えられるため、通常の実験と相補的な見方ができる。

2. 研究方法・計算方法

当初は現実的な水溶液をねらったが、準備不足のため、以下のように、水に対する、最も簡単な模型の一つである2次元水模型¹⁾を使い、溶質としては、Lennard-Jones型のものを使った。こうした溶質は、水の中では、いわゆる hydrophobic interaction のため、寄り集る傾向があり、この極限は二相分離として見ることができ、シミュレーションにより、直接的に二相分離を見るのは、システムが大きさが不十分であるため、非常に困難である。一方、溶質間の有効相互作用 ϵ_{eff} は、溶質間の動径分布関数 $g_{ss}(r)$ を使って、次のように求めることができる。

$$g_{ss}(r) = \exp\left(-\frac{\epsilon_{eff}(r)}{k_B T}\right) \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

二相分離する系の中でも、Lower Critical Temperature を持つ系では、この温度以下では、均一相になる点で大変興味深い。こうした系では ϵ_{eff} が激しく温度変化をしていると考えられる。これを目標に、20% Solution についての、モンテ・カルロ(MC)法による Simulation を温度をかえて行った。

3. 研究成果

二次元水分子 115 個、L-J Solute 29 個の系について、各温度で 144×4 万個の configuration を MC により系り、後半の 144×3 万の configuration について平均して、 $g_{ss}(r)$ を求めた。図 1 に、低温 ($T = 0.169 \epsilon_0$) と高温 ($T = 0.337 \epsilon_0$) におけるものを示す。ここで、 ϵ_0 は水素結合の大きさの最大値である。密度は一定とし、1 分子あたりの面積 $A = 0.801 R_0^2$ 、 R_0 は水素結合の長さである。使用した相互作用のパラメータを、W を Water, S を Solute とし、通常の記号で表わす。

$$\begin{aligned} \epsilon_{ww}(\text{水素結合}) &= \epsilon_0, & \sigma_{ww}(\text{水素結合}) &= R_0 \\ \epsilon_{ww}(\text{中心力}) &= 0.012 \epsilon_0, & \sigma_{ww}(\text{中心力}) &= 0.768 R_0 \\ \epsilon_{ws}(\text{ " }) &= 0.339 \epsilon_0, & \sigma_{ws}(\text{ " }) &= 0.768 R_0 \\ \epsilon_{ss}(\text{ " }) &= 0.068 \epsilon_0, & \sigma_{ss}(\text{ " }) &= 0.768 R_0 \\ & & &= \sigma \end{aligned}$$

動径分布関数の温度変化が激しく、温度を変えたことにより、構造変化が起こったことがわかった。 $g_{SS}(r)$ の主なpeakである $r \sim \sigma$ と $r \sim 2\sigma$ における高さを温度に対してplotしたのが第2図である。

溶質間有効相互作用 $\epsilon_{eff}(\sigma)$ は、低温では正、高温では負であることが判った。式(1)より、 ϵ_{eff} を求め、 $r \sim \sigma$ と $r \sim 2\sigma$ の値を温度に対してplotした。(図3) 図3から、 $T \leq 0.25\epsilon_0$ では、Solute間には水分子が入って、 2σ は存在した構造が主であること、 $T \geq 0.25\epsilon_0$ では、Solute同士が直接接した構造が主であることが判った。代表的なconfigurationを図4に示した。白丸がSoluteである。

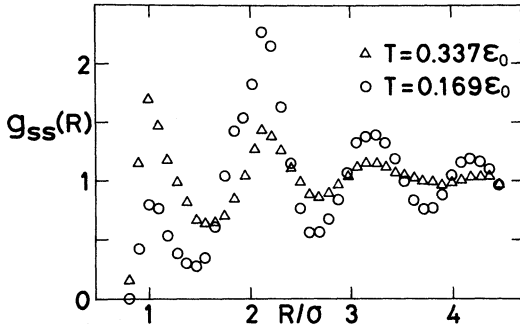


図1. 20% Solution における溶質-溶質動径分布関数の温度依存性。温度上昇にともなう、Main Peak が入水がわかる。

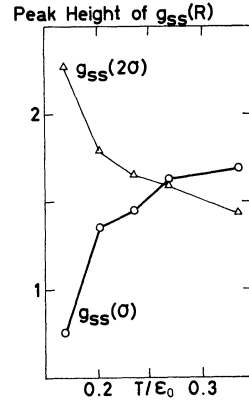


図2. $g_{SS}(R)$ のピークの高さの温度依存性

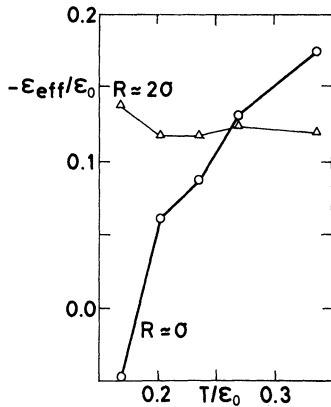
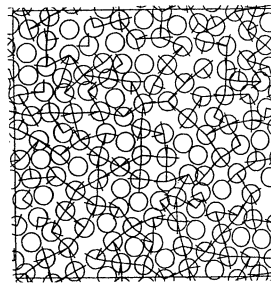
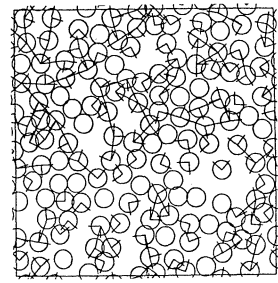


図3. 有効相互作用エネルギーの深さ $(-\epsilon_{eff})$ の温度変化



$T = 0.169\epsilon_0$



$T = 0.337\epsilon_0$

図4. 20% Solution の Configuration の例
白丸が Solute, 丸に L があるものが
二次元の水分子。二分子間の相互作用エネルギーが $-0.56\epsilon_0$ 以下も水素結合として結ぶ

4. 発表予定

片岡・山本 分子構造総合討論会 57年/10月 東京

5. Reference

1) K.Okazaki, S.Nosé, Y.Kataoka and T.Yamamoto, J. Chem. Phys. 75, 5866 (1981)

分	BI&協
実	11.380
許	11.400

メタンのハロゲン置換体の分子構造の理論的研究

Theoretical study of molecular structure of halomethanes

竹下幸一(北大理)

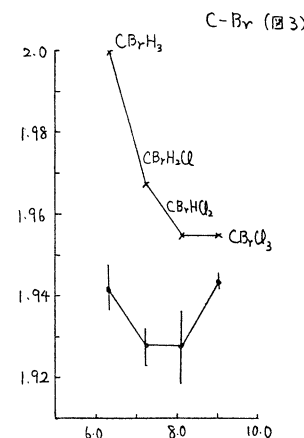
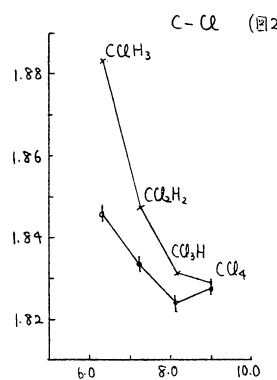
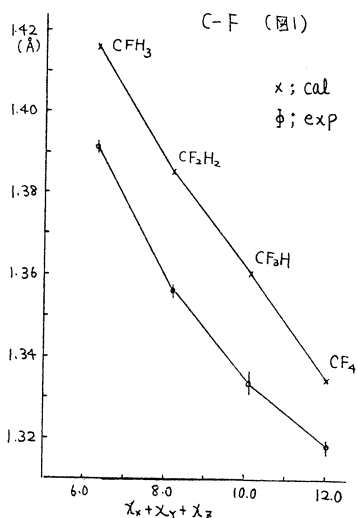
1. 研究目的・内容　メタンの水素のハロゲン置換体であるハロメタンの分子構造の決定が、電子線回折法や回転スペクトルの観測によって試みられてきた。そして、ハロメタンの分子構造と、置換基の電気陰性度や数との間には一定の相関があることが明らかにされている。すなわち、ハロメタン $CAXYZ$ において、 $C-A$ の核間距離は他の3原子 X, Y, Z の電気陰性度の和 $X_x + X_y + X_z$ が大きければ短くなり、小さければ長くなる傾向を示す。さらに結合角 $\angle X-C-Y$ において、 X, Y の電気陰性度が大きければ結合間の斥力が小さくなって結合角は小さくなり、電気陰性度が小さければ結合角は大きくなる傾向を示す。これらの傾向は、Gillespie の経験則として知られている。ハロメタンの実験値では、フッ素の置換体については上述の傾向が顕著であるが、原子が大きくなる臭素の置換体になると電気陰性度との相関が弱くなる化合物が見い出され注目されている。この研究の目的は、*ab-initio*法による $LCAO-SCF-MO$ 計算と *Gradient method* を用いて、一連のハロメタンの分子構造を決定し、ハロメタンの分子構造について理論面からの知見を得ることを目的とする、なおこの研究は、柏木浩助教授との協力研究として行なわれたものである。

2. 研究方法・計算方法　この研究では、メタンのフッ素と塩素の置換体 ($CH_kF_lCl_m$, $k+l+m=4$) 14種のハロメタンと、臭素を含んだ置換体 ($CBrH_3, CBr_2F, CBr_2Cl, CBr_2H, CBr_2Cl_2$) の5種のハロメタンおよびメタンの計 20種の分子について分子構造の決定を行なった。分子構造の決定には、*ab-initio*法による $LCAO-SCF-MO$ 法と *Gradient method* を用いた。SCF計算において用いた基底関数は、爺脇等による基底関数 ($H, Br; MID13, C, F, Cl; MID14$) である。これらの関数は、*valence orbital* が *double zeta* の *quality* を有する。SCF計算に用いたプログラムは $JAMOL$ である。

Gradient method による分子構造の最適化には、一般的に用いられている *Munagb Surgut* 等による *iterative* な方法でなく、以下の方法を開発し使用した。いま注目している分子構造が最適値構造の近く近傍にあるとし、ポテンシャル面を全対称内部座標を用いて2次曲面の式で近似する。最適値分子構造を決定するには、全対称内部座標に関する力の定数と力を求めればよい。力は *Gradient method* を用いて計算し、力の定数は力の差から数値的に求めることが可能である。この方法を用いると、全対称内部座標の個数を N とすると、 $N+1$ 回の SCF 計算と *Gradient* 計算から力の定数が求まり、さらに $1 \sim 2$ 回の計算で最適値分子構造を求めることが可能である。この方法は、分子の対称性が高い場合に有利であり、また最適化の回数か予測可能なことから計算計画をたてるうえでも便利である。ハロメタンについて全対称内部座標の個数は、 C_{3v} 対称性の CBr_2Cl_3 等では3、 C_{2v} 対称性の CF_2Cl_2 等では4、 C_s 対称性の CBr_2HCl_2 等では6となる。また *Gradient* 計算では、分子の対称性等の条件を用いると、全対称内部座標の個数だけの *Cartesian force* の成分を求めればよい。*Gradient method* のプログラムは、北大センターライブラリ-GRAMOLを

用いた。

3. 研究成果 最適化によって得られた分子構造の検討を、計算値と実験値との比較電気陰性度との相関について行なう。C-Fの核間距離について、SCF計算値は電気陰性度との強い相関を示している。また置換基の影響を、 CF_nH_{4-n} , $n=1\sim 4$, CFX_3 , $X=H, Cl, F$, CF_2X , $X=H, F, Cl, Br$, CF_nCl_{3-n} , $n=0\sim 3$, $CF_2H_nCl_{2-n}$, $n=0\sim 2$ の系についてみると、SCF計算値は実験値の傾向をよく再現した。(図1)は、 CF_nH_{4-n} , $n=1\sim 4$ の系について比較したものであり、横軸は電気陰性度の和である。C-Clの核間距離では、実験値と電気陰性度との相関は弱くなるが、SCF計算値は電気陰性度との相関が実験値よりは強く出ている。実験値と計算値とについて置換基の影響をみると、 $CClX_3$, $X=H, Cl, F$, CCl_nH_{4-n} , $n=1\sim 4$, CCl_nF_{3-n} , $n=0\sim 3$, $CCl_2H_nF_{2-n}$, $n=0\sim 2$ の系では、SCF計算値と実験値の傾向は一致している。しかし、 CBr_nCl_{3-n} , $n=0\sim 2$ の系では、一致しない。実験値では、Clの個数の増加とともにC-Clの距離は長くなるが、SCF計算値はその逆で、電気陰性度との相関を示している。(図2)は、 CCl_nH_{4-n} の系についての比較である。C-Brの核間距離にみると、実験値と電気陰性度との相関は極めて弱くなる。一方SCF計算では、電気陰性度との相関は残っている。(図3)は CBr_nCl_{3-n} , $n=0\sim 3$ の系についての比較である。特に、 CBr_2Cl_3 は実験値では、 CBr_2HCl_2 よりもC-Brが長く出ている。これは、電気陰性度との相関よりも、置換基の原子が大きくなることによる立体的な影響だと考えられる。計算値では、 CCl_nH_{4-n} の系の CCl_4 や CBr_nCl_{3-n} の系の $CBrCl_3$ において電気陰性度との相関が弱くなっていて、立体的な障害が見られる。しかし、この計算では、電気陰性度の影響を強く見積る傾向があり実験値を再現できなかったものとみられる。次に結合角についてみると、計算値と実験値との一致はよく、電気陰性度との相関も強い。変角 $\angle H-C-H$ は、 CH_4 を除いて $110.8^\circ\sim 114.5^\circ$ と大きくなり、 $\angle F-C-F$ は CF_4 を除いて $108.3^\circ\sim 109.6^\circ$ と小さくなる。また $\angle C-Cl-C$ は、 CCl_4 と $CBrCl_3$ を除いて $110.2^\circ\sim 112.3^\circ$ の値を得た。 $CBrCl_3$ は、実験値が 109.7° と小さく電気陰性度との相関で注目されていたが、計算値では 108.8° を得た。



4. 発表予定

竹下 分子構造総合討論会 57年10月東京

蛋白質と生体膜の動的立体構造の理論的研究

分 C A 4 施
実 34955
許 34960

Theoretical study of dynamical structures of proteins and membrane

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), 阿南洋一郎(九大理)

1. 研究目的・内容

生体高分子系の立体構造に関する統計物理学的研究を3つの問題について行っている。

a. 球状蛋白質の特異的立体構造への折れたくみ過程のシミュレーション。これは生物学的には、分子レベルにおける形態形成の問題である。物理学の立場からは、情報を持った有限の非周期系における相転移類似の現象である。われわれは、この複雑な現象の本質を理解するために、蛋白質のきわめて理想化・単純化された格子模型を導入し、その性格を研究している。

b. 機能している球状蛋白質の立体構造の動的揺ぎ。蛋白質分子の機能を理解する上で、その構造の動的側面を理解することは、本質的であると考えられている。この分野の研究は、蛋白質のX線解析において温度因子の測定が可能となって来たこと、生体高分子を対象とするNMR研究において、シグナルの同定が容易になった等の事情により、ここ数年急激に注目を集めている。理論的には、古典ニュートン方程式の積分による、いわゆる分子運動学の方法が、世界的にも、2・3のグループによって用いられている。われわれは、下記のエントナル法による新しい方法を用いて、この問題にとり組んでいる。

c. 生体膜中の脂質分子の運動。脂質分子の単分子膜を計算機内に構成し、その動きを、古典ニュートン方程式を積分することによって研究する。

上記a)に関する報告は、昨年行ったので、本年は、上記b)に関する研究にしばって報告する。

2. 研究方法・計算方法

われわれは、現在58個のアミノ酸からなる小さな球状蛋白質BPTI (bovine pancreatic trypsin inhibitor) をとり上げ、この分子の揺ぎを計算している。われわれは、この分子中の回転し得る二面角のみを独立変数として扱う。結合長や結合角などは、標準値に固定しておく。水素原子は、水素結合に関与し得る場合をのぞいて、親原子に含ませて扱う。この扱いにおいては、BPTIには、241個の回転し得る二面角がある。よって、241次元空間の1点が、蛋白質分子の1つのミクロな立体構造に対応する。各立体構造に対して、そのエネルギー(立体構造エネルギー関数)を考える。われわれは、この関数の2次微分を高速で計算するプログラムを開発した。これによって2次微分を求めその知識を用いて、エネルギー関数の極小化を行う。極小点においても、2次微分を求め、その値から、極小点近傍で、エネルギー関数が調和近似できる範囲での関数形を知る。次に調和近似の成立する範囲を知るために、極小点における2次微分行列を対角化する方向に、蛋白質分子を実際に変形し、そのエネルギーを計算した。次節では、主にその計算結果について述べる。現在は、極小点で求めた2次微分行列を用いた、非等方的モンテカルロ法によってより広い範囲の揺ぎの様子を調べている。

3. 研究成果

立体構造エネルギー関数の極小点における2次微分行列を対角化する方向に蛋白質分子を変形して求めたエネルギー関数の例を、図1に示す。横軸は、立体構造を表わす24次元の空間におけるユークリッド距離

$$d = \left(\sum_{i=1}^{24} (\Delta \theta_i)^2 \right)^{1/2}$$

を表わしている。たて軸は、立体構造エネルギー関数である。2次微分行列の固有値を大きい方から番号付けたとき、それぞれ37番目、118番目、179番目、235番目の方向のものが、曲線a、b、c、dである。グラフ

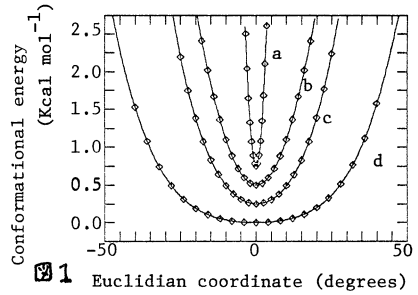


図1 Euclidian coordinate (degrees)

を見やすくするために、エネルギーの原点を $0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ づつずらして示してある。曲線a、b、cは、熱的揺ぎの範囲で、調和的である。曲線dには、熱的揺ぎの範囲内でも、非調和性がみられる。24の全ての方向について求めた曲線について調べたところ、その内198の方向については、エネルギー曲線は、調和的であった。残りの43の方向には、非調和性が見られたが、これらの方向は、主としてエネルギー変化の緩やかな柔らかい方向であった。これらの事実は、蛋白質の熱平衡状態における揺ぎが、おもむき調和的、あるいは固体的、であることを示している。それと同時に、非調和的な側面があることも示している。これは、蛋白質の動的性質を解明していく上で重要な種象となるものである。図

2は、柔らかい方向への変形の内容を示す図の例である。これは図1の曲線dを求めた方向、すなわち、2次微分行列の235番目の固有値の方向であり、その方向は、その固有ベクトルで示される。この方向に蛋白質分子を変形することは、

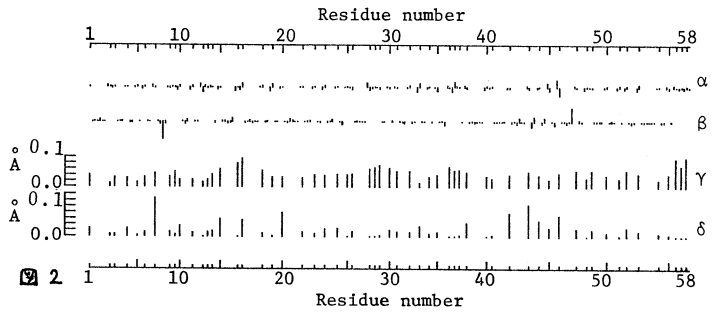


図2 Residue number

多くの回転し得る2面角を同時に一定の割合で変えることにより、てもらされる。図の横軸は、2面角の通し番号であり、目もりには2面角の属する残基番号が付てある。αとβは、それぞれ主鎖2面角、側鎖2面角の変化(上が正、下が負)を棒グラフで示している。γは、C^α原子の変位を、δは、側鎖の、主鎖に固定した座標系に対する変位を示している。図に見るように、これは、蛋白質分子全体に変位のおよび、非局所的変位である。

4. 発表・出版実績手には予定

1. Noguti, T., Gō, N., Ooi, T. and Nishikawa, K., *Biochim. Biophys. Acta* (1981) 671, 93-98.
2. Kanō, F. and Gō, N., *Biopolymers* (1982) 21, 565-581.
3. Noguti, N. and Gō, N., *Nature* (1982) 296, 776.
4. Gō, N. and Abe, H., *Biopolymers* (投稿中)
5. Gō, N. and Kanō, F., *Biopolymers* (投稿中)

固体メタンおよび水の物性の研究

分 CA8 施
 突 45.930
 許 52.440

Study of the Properties of Solid Methane and Water

・山本常信(京大理)、岡田謙吉(京大理)、片岡孝右(京大理)、
 広川昭二(京大理)、上原若史(京大理)、古田好史(京大理)、
 松本 要(京大理)、柴田秀孝(京大理)、藤田博子(京大理)。

1. 研究目的・内容

固体メタンおよび水の物性と分子間相互作用及び分子運動の関連を統計力学的に研究することを目的とする。以下では、今年度の主なテーマである水のシミュレーションについて述べる。

水についての研究では、その物性・構造・分子運動の温度・密度依存性を系統的に研究することが重要である。我々は、昨年度、簡単な三次元模型を作り、Monte Carlo (MC) Simulationにより、高密度及び低密度の固相の存在すること、及び、その中間の密度領域で複相が現われること等、水の相図の主な特徴が再現されることを確認した。

また、低温、低密度領域において、水の熱力学量が異常性を持つことを示し、水の構造の温度・密度変化との関係を明らかにした。

これをふまえて、今年度は、主として、Molecular Dynamics (MD)法により、水の動的性質を研究する。あわせて、MC法により、各種の分布関数を計算する。また、氷溶液における Monte Carlo Simulationの予備的検討を行う。

2. 研究方法・計算方法

2.1 水分子の構造

簡単のため、水分子は、図1のような剛体であると仮定する。

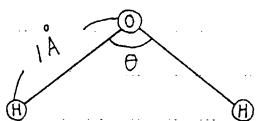
図2の軸まわりの慣性モーメントを次のように仮定する。(Z軸が2回対称軸)

$$I_x = 2m \cdot (1\text{\AA})^2$$

$$I_y = \frac{2}{3}m \cdot (1\text{\AA})^2$$

$$I_z = \frac{4}{3}m \cdot (1\text{\AA})^2$$

ここで、 m はH原子の質量、分子の質量 $18m$ である。



$$\cos \theta = -\frac{1}{3}$$

$$\theta = 109.47^\circ$$

図1

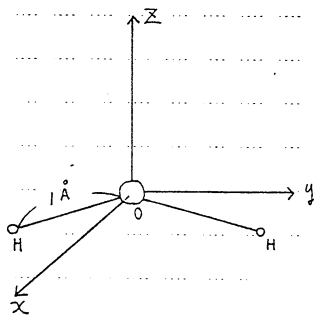


図2

2.2 ポテンシャルエネルギー

Ben' Naim Stillinger のポテンシャルを簡単化して、2分子間のポテンシャルエネルギー $-V_{ij}$ を次のように表わした。

$$V_{ij} = U_{LJ}(r_{ij}) \cdot S_{LJ}(r_{ij}) + S_{HB}(r_{ij}) * T(\omega_i, \mu_{ij}) * T(\omega_j, \mu_{ij}) \cdot f_{HB} \\ + S_{NB}(r_{ij}) \cdot (1 - f_{HB})$$

才1項は、等方的部分であり、遠方では Switching function $S_{LJ}(r_{ij})$ で cut した点を除けば Lennard-Jones 型のポテンシャルエネルギーである。

才2項は、水素結合を表わしている。正四面体的に、4本の水素結合の腕が分子から出ている。(+)の腕が2本と、(-)の腕が2本)。2分子の間に、符号の異なる腕により、水素結合が結ぶ。適当な分子間距離でのみ、この異方的相互作用が働く。

才3項は、水素結合しない分子同志の間に短距離の反撥力をおいたもので、これにより、低温度、低圧力下では、cubic iceが、低温度、高圧力下では、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。

V_{ij} の具体的表式は、Ref. 1) に述べたので、ここでは省略する。

2.3 Molecular Dynamics Simulations

分子数 216個の系に、周期境界条件を仮定して、Newton-Euler の方程式を、角度部分に quaternion を使って、predictor-corrector 法により数値的に解いた。

MD 計算を 1 ステップ進める時の時間刻み Δt は

$$\Delta t = 6.9399 \times 10^{-16} \text{ sec.}$$

とした。計算は、二つの体積、 $V = 0.80 V_0$ と $V = 0.954 V_0$ について行った。ここで、 V は 1 分子あたりの体積であり、 V_0 は、低密度水の低温での体積である。各体積で、温度 $T = 3000\text{K}, 1000\text{K}, 600\text{K}, 500\text{K}, 400\text{K}, 350\text{K}, 300\text{K}, 250\text{K}$ 付近の 8 つの点で計算した。また、計算は、3000K から始め、順次冷却して、250K にまで至った。

各温度の計算に際しては、その目的の温度に系を調整した後、系を平衡に到達させるために、1500 ステップ計算して、そのデータを捨て、その後データを平均を求めるのに使用した。尚 250K 付近では、3000 ステップ捨てた。こうして 3000K ~ 400K の各温度では、4500 ステップ、350K ~ 250K では、9000 ステップに渡るデータを得た。

計算に要する CPU time は 1 ステップあたり、約 1 秒であった。

Hamiltonian H の保存性は、 $T = 300\text{K}$, $V = 0.954 V_0$, 7500 ステップ間で $\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} / \langle H \rangle \sim 2 \times 10^{-5}$ である。

2.4 Static Quantities

MD 法で計算した圧力、エネルギー及び動径分布関数は、Monte Carlo 計算の結果と比較して、良く一致した。

3. 研究成果

以下にまず通常の密度、温度に対する結果を示し(温度 $T=3.0 \times 10^2 \text{ K}$, 体積 $V=0.954V_0$) (3.1~3.4)、ついで 温度体積依存性を述べる。(3.5~3.7)

3.1 変位の二乗平均の時間依存性(図3)の値から、自己拡散係数 $D=1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。これは 実験値 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と比較できる大きさである。

3.2 速度自己相関関数を図4に、その Fourier 変換を図5に示した。図5にある室温で二つのピークは、IR、ラマン、中性子非弾性散乱の実験と比較できる。

3.3 角速度自己相関関数の一例を図6に示した。その Frequency Spectrum 図7にあるピークは中性子非弾性散乱の実験値と対応する。

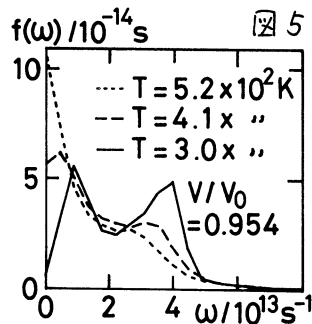
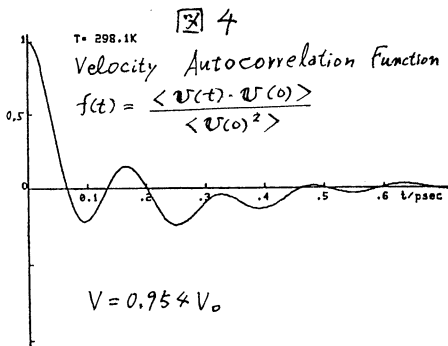
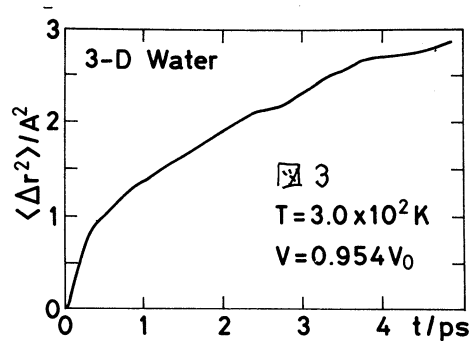
3.4 双極子の方向の緩和のようすを図8に示した。 $\langle \cos \theta(t) \rangle \propto \exp(-t/\tau_d)$ と書く時の τ_d は $2 \times 10 \text{ ps}$ と推定され、誘電緩和時間の観測値(6.7 ps)より、少し長い値である。

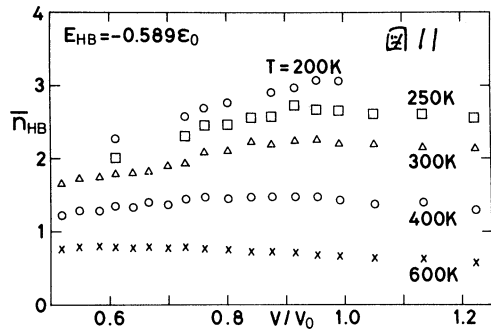
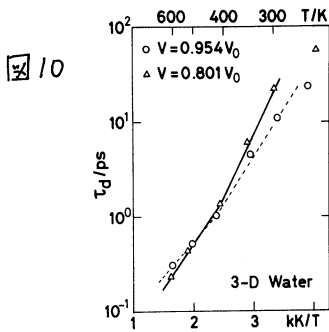
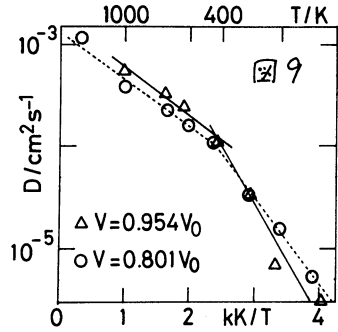
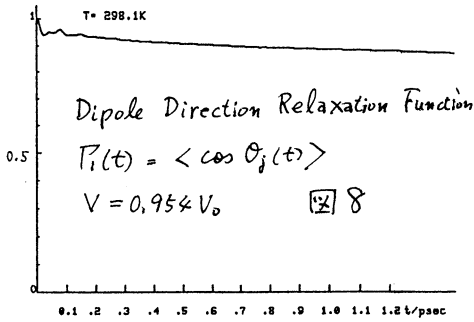
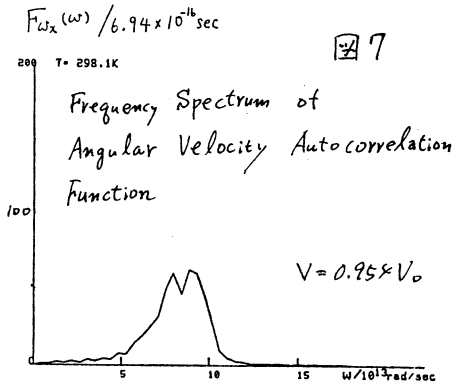
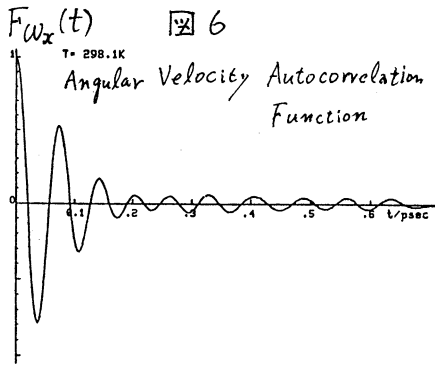
3.5 自己拡散係数 D の温度、密度依存性を図9に示した。図9から密度一定の場合、 D は $\propto \exp(-E_A/kT)$ と書けることがわかる。ただし、 E_A は $T > 400 \text{ K}$ では、 2.2 kcal/mol 、 $T < 400 \text{ K}$ では、 6.0 kcal/mol である。($V=0.954V_0$)

さらに、この図から、等温圧縮により、 $T > 400 \text{ K}$ では D は減少するのに対し、 $T < 400 \text{ K}$ では D は増加することがわかる。低温で D が圧縮に伴い増加するのは 有名な水の異常性の一つである。この異常の消える温度が 400 K であることを我々は新たに主張したい。図5から、 $T > 400 \text{ K}$ では、拡散的運動が主であることがわかる。

3.6 双極子の方向の緩和時間 τ_d の温度、密度変化を図10に示した。ここでも 400 K が境界とみることもできる。

3.7 1分子から出る水素結合の本数の平均値 \bar{n}_{HB} の、温度、体積依存性を図11に示した。水の通常の体積 $V \sim 0.9 \sim 1.0$ 付近を見ると、等温圧縮にともない、 \bar{n}_{HB} が増加するか、減少するか境界が 400 K 付近にあることがわかる。





4. 発表、出版定稿または予定

山本 Gordon Research Conference, 1982年1月, Ventura, U.S.A.

片岡、山本. VI. International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interaction, 1982年7月ミナ

浜田、能勢、片岡、山本. VI. International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interaction, 1982年7月ミナ

松本、片岡、山本. VI. International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interaction, 1982年7月ミナ

藤田、片岡、山本. 分子構造総合討論会, 1982年10月東京

5. Reference

1) 山本他, センターレポート 2, 150 (1981)

分 CA9 施
 実 16.875
 許 17.100

H₂ および H₂⁺ + e 系における動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Dynamic Processes in the H₂
 and the H₂⁺ + e Systems

中村宏樹(東工大工*), 高木秀一(北里大医)

1. 研究目的、内容

分子の関与する散乱状態として最も単純な系である H₂⁺ + e 系を例にとり、散乱状態の他、超励起状態やリドベルク状態といった分子の高い励起状態を、理論的に研究する。また、これらの状態の関与する動的過程の機構を明らかにする。

2. 研究方法、計算方法

H₂⁺ + e 系の散乱状態の計算には、楕円座標で定式化した Kohn の変分法を用いる。変分法の試行関数として、2中心クーロン波を含み、かつ、2電子系としては大次元の変分計算を行う為、精度のよい散乱状態の波動関数や、弾性散乱に伴う位相のずれが得られる。(詳しくは参考文献1を参照) プログラムは、一部に市川行和氏作成のもの(2中心クーロン波角度部分)と東大計算機センターのライブラリ(連立方程式解法)を含む他は、我々が作成した。

リドベルク状態を記述する重要なパラメータである量子欠損は、位相のずれを、電子の入射エネルギーがゼロでの値に外挿して求める。外挿には padé 近似を利用する。padé 近似の展開係数を求めるプログラムは東大センターのライブラリを用いた。色々な核間距離 R ごとに求めた量子欠損 μ(R) (断熱的量子欠損) は、散乱状態とリドベルク状態を統一的に記述する上で重要な量である。我々は、分子のリドベルク状態からの自動イオン化に、多チャンネル量子欠損理論を適用し、μ(R) を用いて、イオン化の速度を求めた。(発表文献2参照)

共鳴状態は、分子系での動的過程で重要な役割りを果たすことが知られている。例えば、H₂ + e 系の場合、²Σ_g(2pσu)² 状態は、解離的再結合や電子衝突による解離に関与し、紫外域での H₂ の光解離では、¹Σ_u, ¹Π_u 共鳴状態が重要である。共鳴状態を記述する重要な量に、共鳴エネルギー E_r と幅 Γ がある。これらのパラメータは、変分法で求めた位相のずれ η を、最小二乗法により、関数形 η = a + b · √E + tan⁻¹{∑_{i=1}^N [Γ_i / (E - E_{r,i})]} で再現することにより求めた。ここで、E は入射電子のエネルギーであり、添字 i は N 個の共鳴状態を区別するのに用いた。N = 1 ~ 4 とした。その他の量は最小二乗法で求めるべきパラメータである。プログラムは我々が作成した。

動的過程の一例として、H₂ の基底状態から、²Σ_g(2pσu)² に励起されて起る解離過程を扱った。この場合、共鳴状態のエネルギーは、イオン化のしきい値より十分高いので、核の感じる力は局所的であるとした。共鳴状態に初期状態の核の分布を保ったまま遷移したとすれば、核間距離が R になったとき共鳴状態に留る確率 survival probability P(R) は、

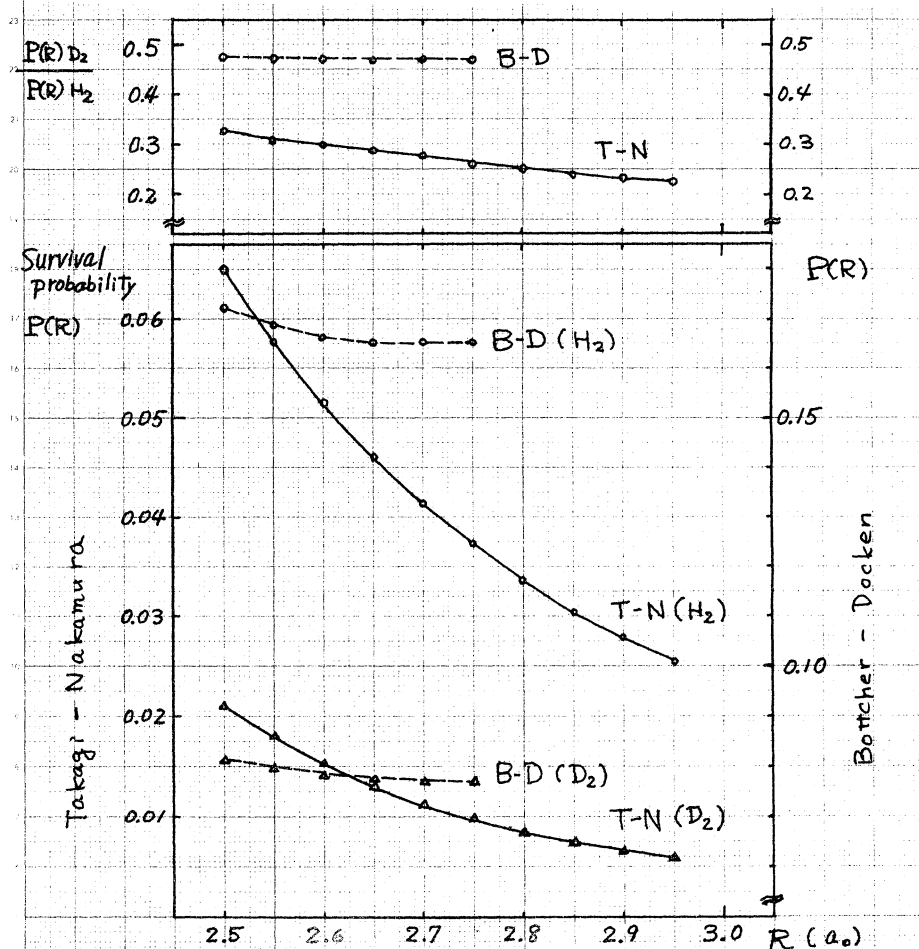
$$P(R) = \int dR_0 |\chi_{\nu}(R_0)|^2 \exp \left[- \int_{R_0}^R \frac{\Gamma(R_s)}{hU(R_s)} dR_s \right] \dots (1)$$

で与えられる。χ_ν(R) は H₂ の振動波動関数、U(R) は核の相対速度である。解離的再結合を計算するには、(1) 式の ∫ dR₀ |χ_ν(R₀)|² を、入射電子のエネルギーと E_r(R₀) が等しいところでの Γ(R₀) で置き換ればよい。χ_ν(R) の計算は WKB 法によった。プログラムは自作である。

* 現在、分子研

3. 研究成果

散乱状態の計算で、今回追加したのは次の2点である。(1) $P\pi$ 波散乱での共鳴状態の帰属、及び相関関を確立する為の追加計算。(2) S波散乱に於る共鳴状態のパラメータ決定の為の追加計算。これらの計算により、s, $p\sigma$, $p\pi$, $d\sigma$ 波の singlet, triplet 散乱両方について、色々なRについて ($1.0 \leq R \leq 2.6$) 計算が完了した。また、対応する $\mu(R)$ の値が求り、かつ、2電子励起共鳴状態のパラメータ及び帰属が確定した。動的過程の研究では、前節で述べた2つの解離過程について、survival probability 及び終状態のエネルギー分布について結果を得た。下図に H_2 の励起、解離過程に対する survival probability を、我々の変分計算による $E_r(R)$ と $\Gamma(R)$ を用いた場合と、Bottcher と Docken による値を用いて計算した場合の比較を示す。survival probability、同位体効果ともに、共鳴状態のパラメータに強く依存していることがわかる。



3. 発表、出版実績、または予定

1. 高木、中村 J. Phys. B **13** 2619 (1980)
2. 高木、中村 J. Chem. Phys., **74**, 5808 (1981)
3. 高木、中村 日本物理学会 '81年10月, 新潟
4. 高木、中村 Phys. Rev. 投稿準備中

蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

分 CB& 施
実 6.022
許 20.140

Crystal structure analysis of proteins by X-ray

0坂部知平、坂部量知子、神谷信夫（名大理） 佐々木教祐（名大・医療短大）

1. 研究目的・内容

X線結晶構造解析によるタンパク質結晶構造の研究には明らかに目的のことなつた2種類のものがある。

その一つは重原子多重同型置換法により位相を求め、それと使、と得られた電子密度分布図に従、とタンパク質の3次元構造モデルを組み立てることを目的とする研究であり、この場合は分解能2.5Å以下の強度データを使用する。この種の研究はこれまで多くのタンパク質について行われており、医学、薬学、農学、工学と諸分野の基礎作りに大いに貢献して来た。我々のグループはモバクテリアのタンパク性タンパク質分解酵素阻害剤であるアラズニノストレブケン(2.8Å分解能)と筋収縮に關して重要なタンパク質であるG-アクトニン・DNase I 複合体(6Å分解能)について研究を進めている。

他の一つは構造モデルから得られたタンパク質の各原子座標と結晶学的な方法により精密化して正確な位置パラメータと温度因子を得ることに目的とするものがある。精密化は母結晶についてのみ高分解能(2Å以上)のデータを用いる必要がある。精密化した原子パラメータは2次元NMRによる溶液内でのタンパク質の構造研究や物性並びに分子軌道法を用いた反応機構と研究する場合などに役に立つ。これに關する研究としては昨年比引まつりマブタニニスリンの構造を分解能1.1Åデータを用いて精密化した。そして最終段階として側鎖や溶媒のdisordered structureのassignmentとrefinementを中心として検討した。

2. 研究方法、計算方法

①の研究…回折強度は4軸型自動回折計を用いて測定された。重原子座標は各々の重原子誘導体と母結晶との構造因子を用いて計算された差パターンを合成因子差フーリエ合成回から指定された。重原子座標は占有率及び温度因子を含めて最小自乗法を用いて精密化した。この結果を用いて多重同型置換法により位相計算が行われ、統一した電子密度分布図の計算が行われた。

②の研究…強度データとしては昨年と同様、4軸型自動回折型を用いて収集された分解能1.1Å以下の約33,000γを使用した。まず、一昨年精密化を行、た各原子パラメータを用いて計算されたフーリエ図、差フーリエ図、その他温度因子などあらゆる結果を総合してdisordered structureのassignmentを正しく、他の可能性は否の否とらつて数ヶ月以上かけて念入りに行つた。その理由は先回の精密化の際にはじめて水分子のdisordered structureを導入したからである。

産物の精密化は昨年の報告書に書いたのと同様の方法を用いた。 $\lambda = 2.1$ にて水に於いては等方性温度因子が 30 \AA^2 以下の場合には異方性温度因子を導入し、 9×9 ブロック対角マトリックス最小自乗法により精密化した。また $\lambda = 2.1$ にて分子中の占有率 0.1 ありしものを温度因子が 30 以上のものに於いては 4×4 のブロック対角マトリックスに置かれた。また $\lambda = 2.1$ の disordered structure の部分は各々の部分毎に等方性温度因子を用いたフルマトリックス最小自乗法により精密化された。また disordered structure としてこの水分子は 3 つのブロックに分けて 270×270 の大ブロック対角マトリックス近似最小自乗法で精密化した。また $\lambda = 2.1$ にて構造の規格化は精密化 4 cycle 毎に行われた。精密化後 F - F 因子、 D - F 因子、subtract D - F 因子と計算し、assignment の良否、refinement の方法の良否を検討した。その後更に精密化を行なった。この場合構造の規格化は 2 cycle 毎に行なった。

4. 研究成果

1. プラスミノストレブレン (分子量 11,400) に於いては 3 \AA の重原子誘導体を用いて得られた分解能 2.8 \AA の電子密度分布図を用いて構造モデルを組み立て原子座標を得た。
2. G-アブケン・DNase I 複合体に於いては 5 \AA の重原子誘導体を用いて分解能 6 \AA の電子密度分布図からアブケン分子の形を得た。このものの分子量は $72,000$ である。
3. ナタニ亜鉛 $\lambda = 2.1$ にて結晶構造の精密化は 4°C で集めた 1.1 \AA のデータ $33,000$ を用いて行われた最終段階の R 因子は 0.125 であった。前半の精密化に於いて末端基を含む 9 残基の side chain と 346 \AA の水分子 233 の disordered structure としてこのものと考へられた。精密化のあとに F - F 因子より disordered structure の部分の構造を、大く理論値から求められていることとわかり、 $\lambda = 2.1$ にて構造の規格化は 2 cycle 毎に後半の精密化に於いては行なった。その後 $\lambda = 2.1$ にて更に 1 \AA の side chain の disordered structure としてこのものとわかった。最終的には亜鉛の d-電子や結合電子の出力とみるための後半の精密化に於いては構造因子の計算に於いて Zn と S の異常分散項を加えた。理論、結果を分析中であるため今年度の報告書に書く予定である。

5. 発表・出版業績予定

1. 神谷信夫、松島正明、杉野弘、日本結晶学会 講演要旨集 28-6、56年九州大学
M. Matsushima, N. Kamaya, H. Sugino, Acta Cryst. A supplement C-22 (1981).
2. 坂部知平、坂部量知子、佐々木教祐、神谷信夫、松島正明、近藤博司、日本生物物理学会 380、56年九州大学
坂部知平地 6巻、名古屋大学 X線回折研究のあゆみ 1 NO.4 (1982)
3. 佐々木教祐、坂部知平、坂部量知子、日本結晶学会 講演要旨集 18-8、56年九州
K. Sakabe, N. Sakabe, K. Sasaki, Acta Cryst. A supplement C-54 (1981)
N. Sakabe, K. Sasaki, K. Sakabe, Acta Cryst. A supplement C-50 (1981)
坂部量知子、佐々木教祐、坂部知平、日本生物物理学会 444、56年九州
N. Sakabe, K. Sakabe, K. Sasaki, Acta Cryst. 投稿準備中

酵素反応機構及び分子間相互作用の分子軌道法的研究

分 CB2 施
実 17,640
許 41,800

MOLECULAR ORBITAL STUDIES ON ENZYMIC REACTIONS AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS

梅山 秀明 (北里大薬), 中川 節子 (北里大薬), 広野 修一 (北里大薬)

1. 研究目的・内容

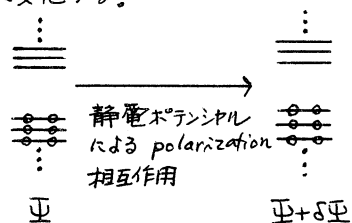
酵素は生物が生きるために重要な役割を演じる触媒作用を営む蛋白質である。それは常温において非常に効率よく機能するので、多くの化学者、生物学者の研究対象となってきた。酵素反応を解明するということは、基質が分解する時に、活性部位に存在するアミノ酸残基がどのような役割を演じるかを研究することである。我々のグループはカルボキシペプチダーゼA (CPA) やトリプシンの活性部位のいくつかのアミノ酸残基を *ab initio* 法によって計算し、酵素反応の研究を行ってきた。しかし酵素は巨大な分子であり、活性部位のアミノ酸残基を、多くのアミノ酸残基が取り囲んでいる。まわりを囲んでいるアミノ酸残基は活性部位に対して、たとえばイオンやヘリックスとして不均一場を形成している。これらの不均一場が酵素反応にどのように影響して、どのような役割を果たしているかを量子化学的に研究した。

2. 研究方法・計算方法

昭和55年度に、CPA やトリプシンにおいて、活性部位に限って、*ab initio* 計算を、基底函数系を工夫して、実行した。今年度、活性部位のまわりのアミノ酸残基の影響を計算するために、静電的影響 (δH) としてハミルトニアンに取り込んだ。結果としてハミルトニアンは $H + \delta H$ となる。そのため全波動函数も Ψ から $\Psi + \delta\Psi$ に変化する。

静電ポテンシャル近似で取り込む時に任意性が存在する。そこで、下記のような方法を採用した。

(1) イオン性アミノ酸残基 (N末, Glu, Asp, Arg, Lys, C末) は他と比較して、活性部位に対して非常に強く影響すると考えられるので、イオン性アミノ酸残基を点電荷として含める。



(2) アミノ酸残基が結合したペプチド鎖は蛋白質の中で α -ヘリックスや β 構造を形成する。これらの構造は活性部位の電子状態に影響を与えるかも知れない。そこで $-CONH-CH_2-$ の構造に対して point fractional charge を使用した。

使用したプログラムはガウシアン70 を骨格としていろいろな option が加えられたプログラムである。

活性部位のアミノ酸残基をモデル化するが、これについての妥当性については既に述べたのでここでは省略する。

3. 研究成果

(1) カルボキシペプチダーゼA

基質の結合してなる native CPA の活性部位の構造を Fig. 1 に示した。Zn²⁺ に対して

Glu 72, His 196, His 69 が配位している。His 69 の N^{δ1} は亜鉛に配位しているが, His 69 の N^{ε2} は Asp 142 の O^{δ1} と水素結合を形成している。今, His 69 N^{ε2} と Asp 142 O^{δ1} の間に存在する水素を H^α と名付ける。この H^α が His 69 N^{ε2} に共有結合すれば His 69 の電荷状態は中性であり, あるいはもし Asp 142 O^{δ1} に共有結合すれば, His 69 の電荷状態は -1 となる。His 69 N^{δ1} は亜鉛原子に配位しているので, His 69 の電荷状態は亜鉛との電荷状態との関連で重要であることは容易に理解できる。そこで, CPA の His 69 と Asp 142 の間の H^α の位置を予測するために *ab initio* 計算を実行した。

計算するにあたって Table 1 にあるようないろいろなモデルを考えた。Fig. 2 に CPA のイオン性アミノ酸残基を含んだ活性部位の構造を示した。

まず Zn²⁺-His 69^N-Asp 142⁻ モデル (モデル I) において H^α の移動に対するエネルギー (δE) を計算した。E^I と E^T をプロトンが移動する前と後のモデル系の全エネルギーとすると $\delta E = E^T - E^I$ と書ける。その結果は Table 2 に示した。SE の値は約 -28 kcal/mol で, H^α は Asp 142 に結合した方が安定という結果であった。

2 プロトンだけが移動した後の活性部位の構造を「A」と名付けた。2 プロトン移動に関して, モデル III は, モデル I に Glu 270⁻ と H₂O を加えた構造である。

H^α 移動に対する δE の値は Fig. 3 に示すように -15 kcal/mol であり, やはり H^α は Asp 142 に結合する方が安定であった。さらにモデル III に Glu 72⁻ と His 196^N を考慮したのがモデル IV であり, Fig. 1 で示した構造となる。モデル IV において, H^α 移動に対する δE は 0 kcal/mol で, H^α は Asp 142 か His 69 のどちらにも結合できない結果であった。さらに, モデル V のように CPA 内のイオン性アミノ酸残基を計算に含めると, H^α 移動に対する δE は 12 kcal/mol となった。この結果は, H^α は His 196 に結合している方が安定であることを意味している。モデル IV では, 結合すべき基質の C 末端を考

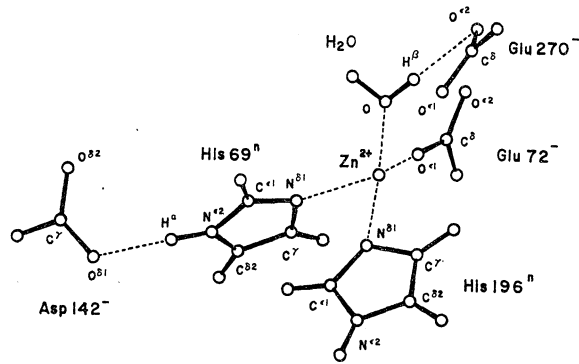


Fig. 1. The model structure used in the calculations.

Table 1
Calculated models^{a)}

Model	Proton transfer
I Zn ²⁺ , His 69 ^N , Asp 142 ⁻	α
II Zn ²⁺ , H ₂ O, Glu 270 ⁻	β
III Glu 270 ⁻ , H ₂ O, Zn ²⁺ , His 69 ^N , Asp 142 ⁻	α, β
IV model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N	α, β
V model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N , #IAA, #Arg 145 ⁺	α, β
VI model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N , #IAA, #SArg ⁺ , #SCT ⁻	α, β
VII model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N , *SCT ⁻	α, β
VIII model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N , *SArg ⁺ , *SCT ⁻	α, β
IX model III, *Glu 72 ⁻ , *His 196 ^N , #IAA, #SArg ⁺ , #SCT ⁻ , *MCR	α

^{a)} The fragments labeled by * and # are approximated by point fractional charges and by integral charges in the calculation, respectively. IAA: 50 ionic amino acid residues are included in the calculation; Arg 145⁺: guanidinium group of Arg 145 in native CPA is included in the calculation; SArg⁺: guanidinium group of Arg 145 which moves toward the C-terminus of the substrate is included in the calculation; SCT⁻: C-terminus of the substrate is included in the calculation; MCR: 305 main chain residues are included in the calculation.

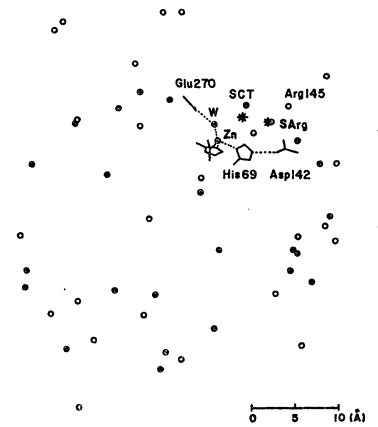


Fig. 2. The model structure including all ionic amino acid residues and C-terminus of substrate in CPA as integral charges.

慮した。H^βの移動に対するδEは21kcal/mol (Fig.3)なので、H^αはHis 196に結合して11子が安定であった。モデルⅡでは、さらに蛋白質の主鎖の影響を取り込んだ。CPAは38%のαリックス構造と17%のβ構造を含むので、その結果に興味を持たれた。δEの値は19.5kcal/molで、モデルⅦ (δE=20.7kcal/mol)と比較において、H^αの移動は主鎖に影響が小さいことがわかった。以上のH^αの移動に関連した計算から、H^αは酵素反応時にはHis 196に結合して11子ことが推測される。中性子線回折の実験から証明されることか楽しみである。

図2270は触媒反応時にZn²⁺に配位した水からプロトンを引き抜くと思われるが、このプロトン(H^β)の移動に関連して、H^αの位置が影響が小さいかどうかを計算した。今、H^αとH^βの両方が移動した構造を「C」と名付ける。H^αとH^βの両方の移動に関連して、モデルⅡからⅦまでを対象にして計算した。その結果はFig.3に示してある。H^βの移動後にH^αが移動するエネルギーの傾向(構造C)は構造Aの場合と似ている。結局、構造Aばかりでなく、構造Cを考へてもH^αはHis 196に結合して11子ことが示された。

H^αはHis 196に結合して11子と思われるので、H^αを移動しないで、H^βの移動だけを計算した。モデルⅢからモデルⅦまでの結果がFig.3に示してある。H^βのみで、移動が至じょうな結果を示した。これについてさらに詳細な計算から、H^βのみの移動を検討中である。

(2) トリプシン

トリプシン様酵素はAsp102, His 57, Ser195からなる水素結合系を含んでいる。酵素反応の最初の段階として、His 57のN^{ε2}はSer195のO^δからプロトンを引き抜く。基質が結合する前はHis 57 N^{ε2}とSer195 O^δが隣合っているが、基質が結合すると、Ser195の動きによって、その距離が近づくことが知られている。このInduced-fitの酵素反応における役割を研究した。

トリプシンの活性部位の構造はFig.4に示してある。計算に使用したモデルはTable3に示した。活性部位のまわりのイオン性(アミ)酸残基を含んだ構造をFig.2に示した。Fig.4の中で示されたSer195 O^δに結合したH^αの移動はSer195 O^δの基質のカルボニル

Table 2
Relative energies of a proton transfer in model I and of β proton transfer in model II

Distance of proton transfer (Å)	Relative energy (kcal/mol)	
	model I	model II
0.0	0	0
0.1	-2.4	-3.1
0.2	-0.5	-1.3
0.3	2.2	1.4
0.4	3.4	2.7
0.5	1.8	1.7
0.6	-2.7	-2.0
0.7	-9.8	-8.3
0.8	-18.2	-16.7
0.9	-25.5	-26.7
1.0	-27.8	-37.4
1.1	-	-47.6
1.2	-	-54.8
1.3	-	-55.4

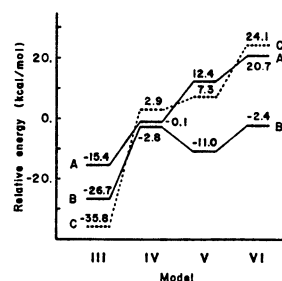


Fig. 3. Relative energies of the A, B and C states of models III to VI.

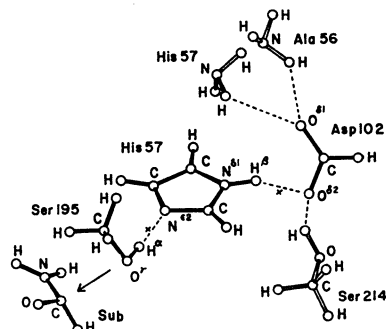


Fig. 4. The model structure of active site used in the calculations of the complex trypsin.

ル酵素に対する攻撃と関連してゐるので、 H^{α} 移動の障壁は Ser195 の求核性の性質と結びついて大切である。

Table 3 に示されたモデル I (基質なし)、モデル II (基質あり) における H^{α} の移動のポテンシャル曲線は Fig. 6 に示してゐる。モデル I における障壁は 67 kcal/mol であり、モデル II においては 23 kcal/mol である。モデル I はモデル II よりも 44 kcal/mol も高い障壁を持っていた。この結果は H^{α} の移動は native トリプシンよりも complex トリプシンにおいて容易であることを示している。今、 H^{α} と H^{β} が移動する構造 (A), H^{α} のみ移動する構造 (B), H^{β} のみ移動する構造 (C), H^{α} と H^{β} が共に移動する構造 (D) を定義する。(A) に対して相対的な (B), (C), (D) のエネルギーレベルが Fig. 7 に示してゐる。モデル I においても、モデル II においても Asp102⁻-His57⁺-Ser195⁻ 構造が、Asp102ⁿ-His57ⁿ-Ser195⁻ 構造より安定であり、さらに Complex の方が安定なイオン構造であった。

従って、以上の計算から、His57ⁿ Ser195^o の水素結合が酵素反応にとってかなり大切であり、酵素反応時にイオン構造が安定になるといふことが示された。

4. 発表・出版の実績または予定

- Nakagawa and Umeyama, Chem. Phys. Letters, **81**, 503(1981).
- Nakagawa and Umeyama, J. Theoret. Biol., **96**, in press(1982).
- Nakagawa and Umeyama, FEBS Letters, **139**, 181(1982).
- Nakagawa and Umeyama, Bioorganic Chemistry, in press(1982).
- Umeyama and Nakagawa, Chem. Pharm. Bull., submitted(1982).
- Umeyama and Nakagawa, J.Theoret. Biol., submitted(1982).

Model	Proton transfer
I ^b Asp 102 ⁻ , His 57 ⁿ , Ser 195 ⁿ , Ser 214, NH ₂ 56, NH ₂ 57, #IAA	α, β
II ^c Asp 102 ⁻ , His 57 ⁿ , Ser 195 ⁿ , Ser 214, NH ₂ 56, NH ₂ 57, #IAA', Su ^b	α, β

^a The fragment labeled by # is approximated by integral charges in the calculations; IAA', 25 ionic amino acid residues in addition to Ca²⁺; IAA, 25 ionic amino acid residues in addition to Lys 15(I); NH₂ 56, the peptide moiety of Ala 56; NH₂ 57, the peptide moiety of His 57; Sub^b the peptide moiety of Lys 15(I)-Ala 16(I)

^b Native trypsin; ^c complex trypsin with the substrate model

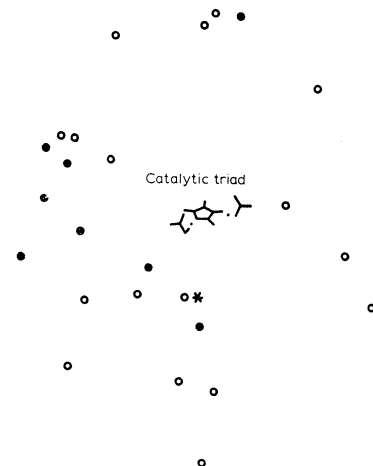


Fig.5. The model structure of the catalytic triad including all ionic amino acid residues and Lys 15(I) side chain of substrate in complex trypsin as integral charges.

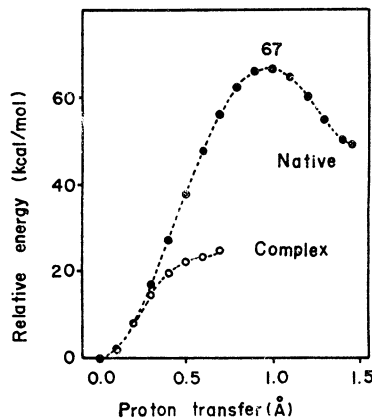


Fig.6. Potential energy curves for a proton transfer in native trypsin (●---●); and complex trypsin (○---○).

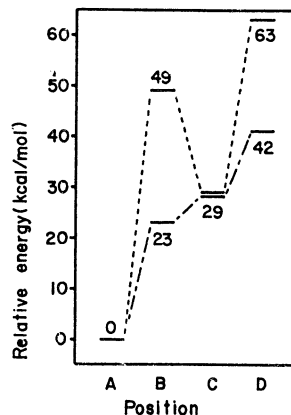


Fig.7. Energy levels in kcal/mol at the B, C and D positions relative to that at the A position: (---) native trypsin (model I); (—) complex trypsin (model II).

分CB3 施
実 6308
許 1,9000

生体高分子の電子状態とコンformationの関連についての研究

Study on the relation between the electronic structures and the conformations of biopolymers

〇今村 詮 (滋医大), 立花 明知 (滋医大), 幸田 光恵 (滋医大)

1. 研究目的, 内容

生体高分子は、生体内の種々の現象に関連して、重要な役割を果している。そのとき、生体高分子がどのようなコンformationをとるかによって、その役割もことごとく異なる。このコンformationは、当然のことながら、生体高分子の電子状態によって決定されることとなる。したがって、生体高分子の電子状態をともめ、そのコンformationを知ることは、電子状態が生体高分子の機能とどのように関連するかを知ることもなる。

ここでは、本研究では、こまごまとしたポリアミノ酸のコンformationを決定する因子は、生体高分子のどの部分の骨子によるかと調べ、例えば、ポリ-L-アラニンでは、右巻きメーリングスが安定であるのは、メチル基と、そのメチル基の属するセグメントから距離離れたセグメント中のカルボニル基の間の相互作用があることとありかゝる。こまごまとした研究は、主として一本鎖のポリアミノ酸のコンformationについてであるので、今後主として、鎖間相互作用が、分子構造のどの部分の骨子によって決定されるかについて研究を進める。この第一歩として、ベータ構造をとったときの鎖間相互作用、特に側鎖が、鎖間相互作用にどのように骨子あるかと調べ始めたところである。

2 研究方法・計算方法

高分子の電子状態は、強い結合の近似を用いる。すなわち、周期的境界条件を用いることにより、高分子の波動関数とエネルギーを求めらる。 (記号は J.C.P. 44, 115 (1974) 参照)

$$\psi_{ks} = (1/N)^{1/2} \sum_{t=1}^N \sum_{j=1}^N (c_{ks,jt}) \chi_t (T^j_{1t} - j\alpha)$$

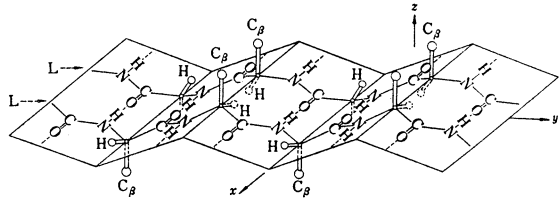
$$c_{ks,jt} = \exp(ikj) (c_{ks,t} \quad k = 2\pi p/N \quad (p = 0, 1, 2, \dots, N-1))$$

この係数 $(c_{ks,t})$ は、変分法を用いることにより求めらる。すなわち、高分子の計算にはかなり多くの積分が必要となるので、とりあえず、CNDD/2法型の近似を適用して、変分法を用いた。すなわち、通常は、Fockの行列要素を求め、くりかえし固有値問題をとり、いわゆるiterativeに、SCF計算を繰り返すが、高分子系の計算では、注意をこらして発散するのを、McWeenyが提唱したDensity Matrixを用いる方法による解決を用いた。この方法によりSCF計算が発散しないようにするの系について、iterative計算が収束するところまで求めた。

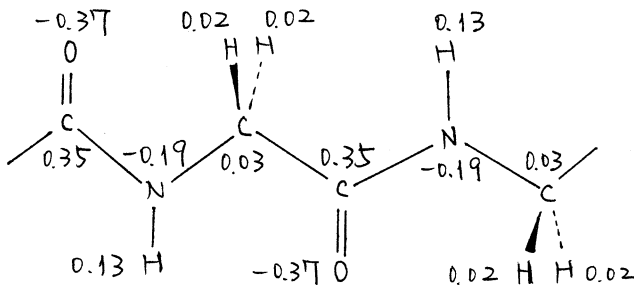
すなわち、計算のために用いたプログラムは、われわれが開発したもので、CNDD/2法の積分は計算できるようにしてある。このプログラムには、軌道も含ませることになり、またScrew Axisの対称性も含まれるようにしてある。すなわち、積分の一部は、Peple'sのCNDDのプログラムからとった。発散の心配は非常に少なくなったが、計算時間は、通常のSCF法に比してかなり長くなった。

3. 研究成果

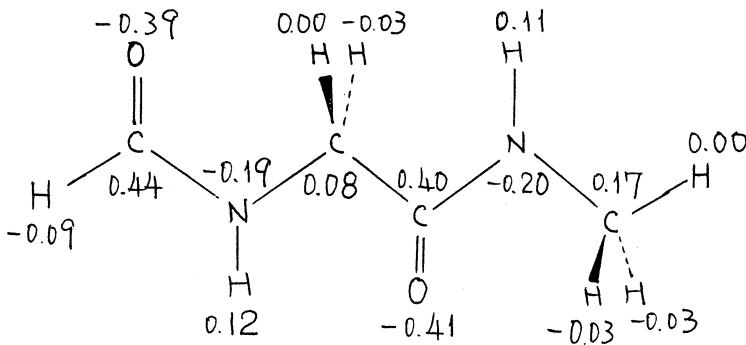
今回は、鎖間相互作用の研究の一歩として、ポリグリシンの逆平行ベータ構造の電子状態を計算した。逆平行ベータ構造は、下記に示したような構造をとっており、二つのポリアミノ酸が逆方向に向き、その間でC=O部分とN-H部分の間での水素結合による、安定化作用を認められている。すなわち、逆平行ベータ構造と同じ構造を有する一本鎖のポリグリシンについて、ポリマーとオリゴマーを計算した。その電荷分布を下記に示す。



ポリマー



オリゴマー



全体の電荷分布の様子には、似ているが、カルボニル基の部分については、かなり異なっていることがわかる。すなわち、水素結合の強さも、オリゴマーとポリマーで異なってくる可能性がある。今後、この形に基づき、一本鎖になったときに、電荷分布、エネルギーなどのような影響がどのようなものか、また、鎖間相互作用にどのような影響を与えるかを研究していく予定がある。

4 参考文献 未定

分CB7 施
実 24,971
許 28,120

CI法によるポテンシャル面の計算および反応経路の計算

Calculations of Potential Surfaces and Reaction Paths
by the CI Method

○ 山口 兆, 吉岡 泰規, 藪下 聡, 谷 興俊, 南 幸作
(阪大基礎工)

1. 研究目的

本研究は非経験的分子軌道法(MO法)および配位相相互作用法(CI法)を使用してポテンシャル面を求め、反応素過程に関する動力学的実験事実の合理的説明を行ない、反応系の動的振舞いを支配する諸因子を解明し、化学反応の本質を理解することを目的とする。また化学反応の本質論的理解は分子論に立脚した反応設計を可能にするものであり、工学的にも大変重要である。従来より、我々は本研究課題において、省エネルギー、環境問題等に密接に関係する酸化反応の分子論的研究を進めており、本年度は酸化物中間体のスピン多重度によるエネルギー差に注目した研究を行った。このエネルギー差は酸化反応における外部磁場効果等の効率と関係しており、最近特に重要視されている。

2. 計算方法

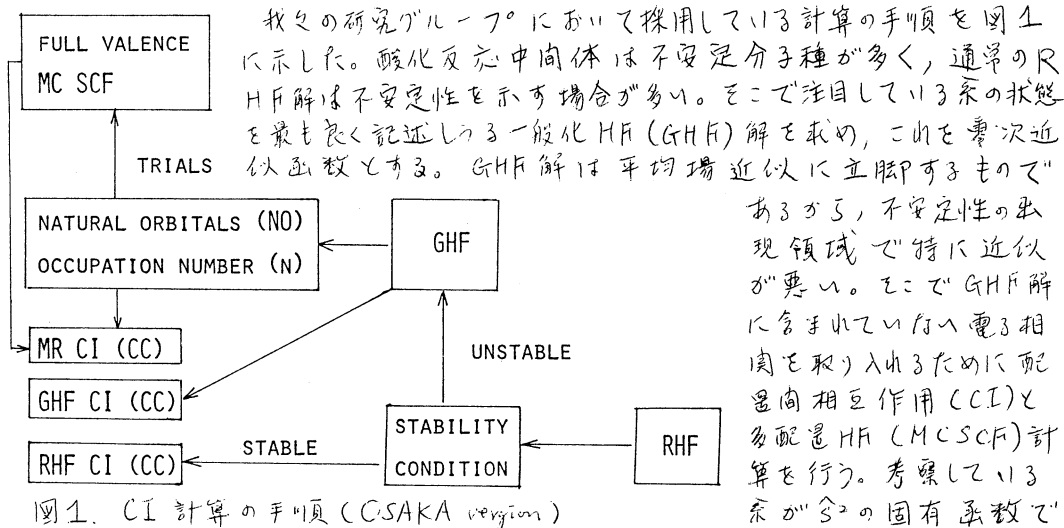


図1. CI計算の手順(CSAKA version)

良く記述される場合は、GHFの自然軌道(NO)とその被占数をCIとMCSCF計算の試行函数の作成に使用する。一方、系が磁性的相対作用を含む場合、GHF軌道そのものをCI計算に用いる。図1の計算を行うために、IMSPACK(GAUSS70, HONDO), ERICI, MCSCF(LIMITARY)のプログラムを使用していたが、現在これを組み合わせてCSAKA versionを作製した。

3. 研究成果

オレフィン類($XYC=CWZ$)と一重項酸素(O_2)との反応で生成する過酸化物中間体(1)の分子および電子構造をGHFおよびエネルギー勾配法を使用し決定した。1の電子状態として、1,4-シラジカル(CDR), 双極性イオン(ZW)

および π^0 -Iホキッド(PE)が可能であるか、置換基(X~Z)の電子供与性が弱い時は、 $DR < ZW < PE$ であり、強い時は $ZW < DR < PE$ であった。これらの関係はオレフィン類の光酸化反応の解析に大変有用であるが末尾に示した(1)~(4)の論文に書いたので詳細は省略する。

CH_2CH_2O および $HNOO$ ではラジカル軌道の方向性より、 $\pi\pi$, $\pi\sigma$, $\sigma\pi$ および $\sigma\sigma$ の四種類のDR構造が可能である。各DR状態の有効交換積分(2J)は次式で定義される。(J値はDRのハイゼンベルグモデルに使用した文献5)

$$2J = {}^1E_x - {}^3E_x \quad (X=CI, R, PUHF, UHF, etc)$$

ここで、1,3はスピン状態を表現し、Xは計算法を示す。RはMR CIで使用したreference 3x3 CIを、PUHFは一重項に射影したUHF解を示す。結果を表1,2に示す。表1より、 CH_2CH_2O のJ値はMR CI ($T=10, \mu h$)によれば $(\pi\pi, \sigma\pi)$ および $(\pi\sigma, \sigma\pi)$ 構造に対し、それぞれ負、正であり、modified 金森-Goodenough則より予想される傾向と一致する。一方、UHF法ではJ値は全ての状態に対して正となるが、逆に小規模MR CI ($T=100, \mu h$)では全て負となる。表2より、 $HNOO$ のJ値はUHF, PUHFおよびR法では $(\pi\pi, \sigma\sigma)$ 状態に対して負、 $(\pi\sigma, \sigma\pi)$ 状態に対して正となる。

表1 CH_2CH_2O の有効交換積分(2J)

State	UHF	R	MR CI (T)			E_{es}
			100	50	10 (μh)	
2J($\sigma\pi$)	2.2	2.7	-5.0	-2.8	0.4	2.2
2J($\pi\sigma$)	1.7	2.2	-4.8	-3.0	0.8	3.2
2J($\sigma\sigma$)	1.3	-1.8	-9.3	-7.2	-4.9	-4.8
2J($\pi\pi$)	0.6	-0.1	-6.9	-5.5	-3.4	-3.6

MR CIではJ値は $T > 100, \mu h$ の場合、全ての状態に対して負となり、 $T=10, \mu h$ の時 $(\pi\pi, \sigma\sigma)$ に対して負、 $(\sigma\pi)$ に対して正となる。また $(\pi\sigma)$ に対してもおつかに負となる。

以上、J値は近似的に強く依存するかMR CI ($T=10, \mu h$)法による結果は比較的妥当なものであると考へられた。

表2 $HNOO$ の有効交換積分(2J)

States	UHF	PUHF	R	MR CI (T)			
				1000	500	100	10 (μh)
2J($\pi\pi$)	-1.8	-3.5	-4.7	-17.0	-18.3	-17.2	-12.4
2J($\pi\sigma$)	1.3	2.6	2.4	-8.9	-9.4	-6.5	-0.5
2J($\sigma\pi$)	3.2	6.5	5.1	3.6	-7.0	-10.7	5.8
2J($\sigma\sigma$)	-0.9	-1.8	-3.5	-11.6	-11.5	-12.0	-14.0

4. 発表

- (1) 山口, 藪下, 留野, Chem. Phys. Lett. 28, 572 (1981).
- (2) 山口, 藪下, 留野, Chem. Phys. Lett. 28, 566 (1981).
- (3) 山口, 留野, 斎藤, 松浦, Houk, Tetrahedron Lett. 789 (1981).
- (4) 山口, 藪下, 留野, Houk, J. Am. Chem. Soc. 103, 5073 (1981).
- (5) 山口, 吉岡, 留野, Chem. Phys. 20, 175 (1977).

化学反応の動的過程に関する理論的研究

分	CC&施
実	85.406
許	91.200

A Theoretical Study on the Aspects of Chemical Reaction
Dynamic

○福井謙一・山辺時雄・藤本博・山下晃一・堀憲次・寺前裕之・上ノ山周・古賀伸明
(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行ってきた。具体的には以下のテーマをとり上げた。

- (1) 最近、興味を持っている分子種について、それらの電子状態の研究
- (2) 極限的反應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、化学反応の動力学に関する IRC アプローチ
- (3) 化学相互作用の局所的な特徴を表現する、混成分子軌道による化学相互作用系の研究

2. 研究方法・計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算には Gaussian 80 プログラムを用いた。さらに分子構造の最適化、IRC の追跡に関するエネルギー勾配の計算には Gaussian 80 の他に、分子研公開プログラムの IMSPAK 及び HONDO プログラムを用いた。

3. 研究成果

(1) 分子種の電子状態に関する研究

ア) 金属錯体の電子状態に関する研究

遷移金属窒素錯体における配位窒素分子の還元機構について、Cr モデル錯体を用いて検討を行った。¹⁾ さらに Crown Ether のカチオン選択性、²⁾ ビニルアジドの分解反応³⁾ について研究を行った。現在 Cu の 2 核錯体、Ni の窒素錯体について研究を進めている。

イ) XF_6^- アニオン ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) の電子状態に関する研究⁴⁾

TMTSF のカチオンラジカル塩 $(\text{TMTSF})_2\text{A}$ は高圧下において超電導体への転移を起すことがよく知られている。本研究ではこれらのカウンターアニオンのうち、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- の電子状態について考察した。基底には STO-3G に diffuse な d 軌道を加えたものを用いた。現在、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 NO_3^- などのアニオンについても研究を進めている。

ウ) マグネシウムクラスター中における水素原子の挙動に関する研究⁵⁾

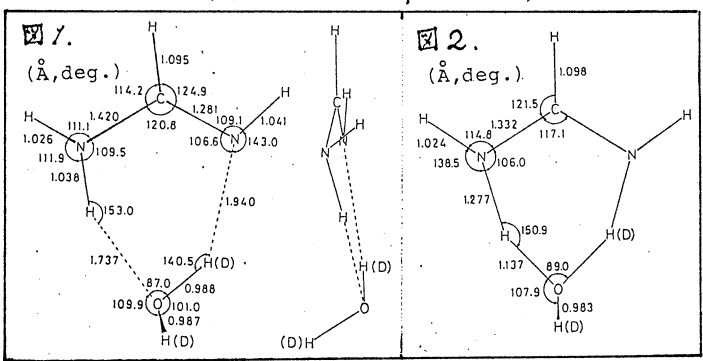
バルク金属中における水素原子のモデルとして、マグネシウムクラスター内の水素原子のエネルギー的な安定性を調べた。分子軌道計算には STO-3G 基底を、クラスターとしては $\text{Mg}_3 \sim \text{Mg}_{12}$ までを用いた。金属マグネシウム中では水素原子は特定のマグネシウム原子とは結合をつくらず、また水素アニオンのような性格を有していることなどが明らかとなった。

(2) 化学反応の動力学に関する IRC アプローチ

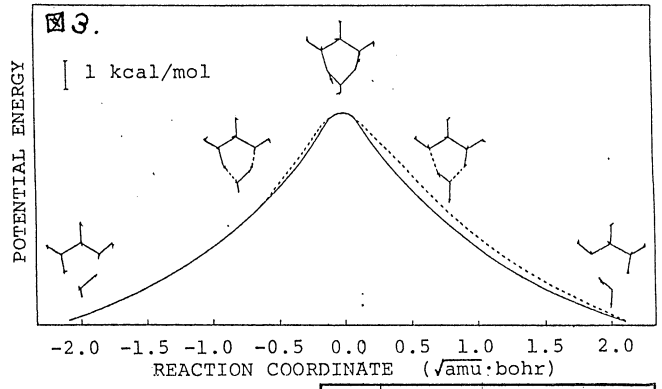
ア) Fornamidine + 水素の分子間水素移動反応とその同位体効果に関する研究⁶⁾

水素移動反応は、多くの化学反応系に含まれる基本的過程であり、その機構の詳細な検討は、化学反応性に関する種々の問題をより深く理解する手助けになると思われる。特に生体系でのプロトン移動、及び水分子との水素交換を通しての溶媒効果等、興味ある問題が含まれている。そこで、amino-imine 互変異性の最も簡単な例として Fornamidine ($\text{NH}_2\text{-CH=NH}$) をモデルとして、水分子との分子間水素移動反応の反応経路を極限的反應態標を用いて追跡した。更に、水分子を重水分子に置き換えて、反応系の動的挙動に及ぼす同位体効果を解析した。非経験的分子軌道の計算には STO-3G 基底を用いた。

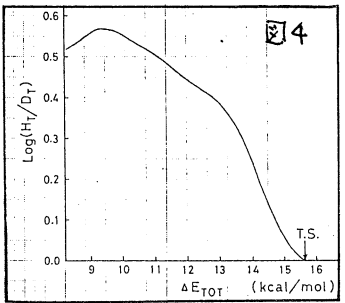
図1、図2に始状態、遷移状態についてエネルギー勾配法を用いて求めた最適核配置を示す。始状態の OH 、 $\text{NH}(\text{ND})$ 水素結合を通して構成される6員環は、ほぼ同一平面上にあることが分かる。又、 OH 、 $\text{NH}(\text{ND})$ 水素結合距離は、それぞれ 1.737 \AA 、 1.940 \AA と得られ、Formic Acid、



Formamide の二量体に関して報告されている理論値と比較して、毎々の値を示している。遷移状態は C_2 対称性を持ち、塵の振動数は、 1476 cm^{-1} (重水素置換系では 1273 cm^{-1}) と得られる。又、ポテンシャル障壁は、 15.65 kcal/mol と得られ、同系の分子内水素移動について先に得られた値に比べて、約 $1/4$ に低下し、このモデルに基づく水分子の影響が重要であることが明らかになった。図3に、IRCに沿ったポテンシャル変化を示す。実線は示す非置換系のポテンシャルは左右対称であるのに対し、



これは、非対称で、特に N-D 結合を生成する右半面でのその値は大きくなり、している。このことから、重水素及酸素の置換質量がIRCに沿って変化することから示され、又、図4に示す半古典的に求めた、非置換系、置換系のトンネル確率の対数比にも、その影響が及ぼされている。この様に、同位体効果を含めた、複雑な化学反応系の原子の運動がIRCを用いて一次元モデルに還元して考察することができ、今後、より実際の体系への応用において、トンネル効果を各反応速度の決定と予測している。



1) IRCの平衡点近傍における動的挙動^{7), 8), 9)}

ウ) CH₃N₂の開裂反応のポテンシャル面¹⁰⁾

エ) エタノールの脱水反応に関する理論的研究¹¹⁾

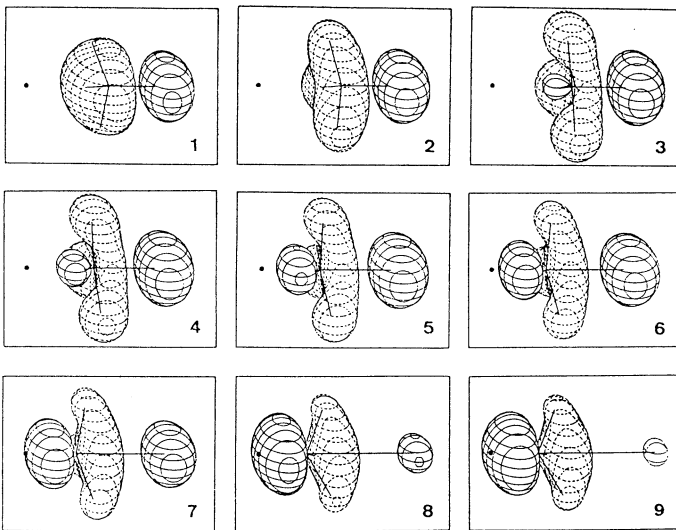
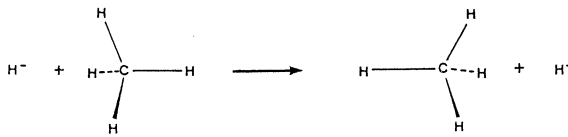
気相中でのエタノール脱水に関して、その遷移状態の構造を求めて、反応過程を追跡した。さらにエーテル生成過程との差についても考察を行った。

(3)混成分子軌道による化学相互作用系の研究¹²⁾

化学相互作用を正準分子軌道を用いて解析することは、軌道相互作用の概念を生み出し成功を収めてきた。しかしながら、本来局所的な性質を持つ化学相互作用を取り扱うためには、非局在化した正準分子軌道よりもある種の局在化軌道の方が適切であると考えらる。そのような局在化軌道の一つとして、通常分子軌道を変換して得らる混成分子軌道がある。この混成分子軌道の方法を用いると、S個の分子軌道を持つ分子とT個の分子軌道を持つ分子とが相互作用する時にS×T個の軌道の組み合わせによって表わされた軌道相互作用が、小さい方の分子の分子軌道の数に等しい軌道の対で簡潔に表現される。以下に混成分子軌道を用いることによって、反応過程における相互作用の変化の様子が視覚的に捉えらることを示す。

図5に、水素アニオンがメタンを攻撃するS_N2反応において水素アニオンと相互作用するメタンの混成分子軌道を、石田ら³⁾が求めた極限的反應座標(IRC)に沿った9点について示す。反応は(1)から(9)に向かって進む。図5で黒点は水素アニオンの位置を、実線は結合性領域を、点線は反結合性領域をと水ぞ水表わす。水素アニオンはただ一つの軌道しか持たないので、この軌道に全ての軌道相互作用が集約されていく。反応初期(1)では、反結合性領域が攻撃水素アニオンに対して大きく広がり、水素アニオンの接近を妨げる。これは被占軌道間の交換反発によるもので、反応障壁をうみ出す。(2)~(4)と反応が進むにつれてメタンの反応中心では反結合性領域が小さくなり、結合性領域があらわされてくる。これは、水素アニオンからメタンへの非局在化相互作用が大きくなり、結合が水素アニオンと炭素の間に生じ始めたことを示

図5



す。一方、三つのメタル水素は反結合性の領域にとり囲まれている。この反結合性領域は交換反転によるもので、これによってメタル水素の反転が引き起こされる。(5)は遷移状態である。遷移状態においては、反応中心の結合性領域がかなり成長している。メタル水素は、やはり反結合性領域にとり囲まれている。さらに反応が進み、反応末期に至ると(9)、反応中心には大きな結合性領域が成長しており、C-H結合が生成していることがわかる。メタル水素の反結合性領域は、反応初期や遷移状態と比べて小さくしぼみ、反転が終わろうとしている。

このように、反応経路に沿って混成分子軌道を求め、それを図示すれば、反応を促進する力や妨げる力の変化が視覚的に把握できるので、混成分子軌道の方法は、極限的反應座標と組み合わせることによって、何ら経験的なデータを用いずに非経験的分子軌道計算の正確さを生かしながら、有機化学的直観に合致した反応過程を再現し、視覚化する手段として有用である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山辺・堀・福井 Inorg. Chem. in press
- 2) 堀・山田・山辺 Tetrahedron in press
- 3) 山辺・上ノ山・漆・堀 Tetrahedron 投稿予定
- 4) 寺前・田中・山辺 Solid State Comm. in press
- 5) 寺前・山辺・福井 分子構造総合討論会 56年10月 京都
- 6) 上ノ山・山下・山辺 日本化学会春季年会 57年4月 東京
山下・上ノ山・山辺・福井 Theoret. Chim. Acta 60, 303 (1981)
- 7) 山下・山辺・福井 Chem. Phys. Lett. 84, 123 (1981)
- 8) 山下・山辺・福井 Theoret. Chim. Acta 60, 523 (1982)
- 9) 山下・山辺・福井 J. Am. Chem. Soc. 投稿中
- 10) 山下・上ノ山・山辺・福井 Chem. Phys. Lett. 83, 78 (1981)
- 11) 小泉・山下・山辺 分子構造総合討論会 56年10月 京都
- 12) 藤本・畑上・古賢・遠藤・福井 投稿準備中

光化学反応機構に関する量子化学的研究

分 CCI 施
実 12,372
許 12,540

Quantum Theoretical Researches on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大 薬) 津田 穰 · 茂川 節子

1. 研究目的・内容

芳香族化合物の光化学反応の典型例であるベンゼンの光異性化反応のポテンシャル曲面を求めることとを討議した。ベンゼン分子は光励起により、種々の異性体を生成するが、プロフルベンはこの光異性化反応のポテンシャル曲面における重要な中間体であり、ベンズバレン、フルベンを生成する途中に経由すると信じられている。しかし、実験的には、オレフィンとの付加生成物の構造から推定されているのみで単離はされていない。このような準安定中間体の構造及びそのポテンシャル面については、精度の良い理論計算からの知見が有力な予測情報を与えるものと期待される。

そこで、まず、この分子が準安定分子として存在するかどうかを確認するために、分子構造の最適化を行ない、ついでその各々の基準振動解析の計算を行った。基準振動解析は赤外・ラマンスペクトル解析の上で重要であるが、分子の反応性を考える上からも有力な情報となる。つまり、基準振動の一つは反応始源系から反応生成系へ至る化学反応経路の始点又は終点に相当するからである。

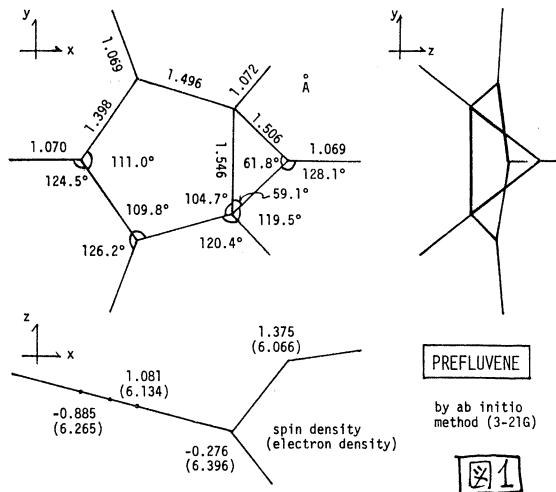
2. 計算方法

計算には *ab initio* UHF MO法を用い、プログラムはエネルギー勾配法により最適核配置、基準振動計算が可能な IMSPAK を使用した。基底関数系にどれを使うかについては、UHF計算で CPU 時間が非常にかかることを考慮して、はじめに Pople らの STO3G、3-21G、4-31G、及び Fujinaga らの MINI1, MIDI1 を用いて、水、エチレン分子について最適核配置と振動解析の計算を行い、精度と CPU 時間を検討した。表 1 に、エチレン分子についての結果を示す。MINI1, MIDI1 は basis

表 1. 種々の basis set でのエチレン分子の最適核配置及び基準振動

Ethylene	STO3G	321G	431G	MINI1	MIDI1	MINDO/3	Exp. ^{out}
No. 1 vib. B _{2u} ν ₁₀ r	948. 1.147	942. 1.140	935. 1.132	851. 1.030	940. 1.138	699. 0.846	826.
No. 2 vib. B _{2g} ν ₈	1181. 1.252	1156. 1.226	1125. 1.193	1104. 1.171	1184. 1.256	816. 0.865	943.
No. 3 vib. B _{1u} ν ₇	1172. 1.235	1114. 1.174	1163. 1.226	1087. 1.145	1138. 1.199	976. 1.028	949.
No. 4 vib. A _u ν ₄	1278. 1.249	1165. 1.139	1168. 1.142	1165. 1.139	1196. 1.169	888. 0.868	1023.
No. 5 vib. B _{1g} ν ₆	1444. 1.168	1387. 1.122	1387. 1.122	1287. 1.041	1385. 1.121	1025. 0.829	1236.
No. 6 vib. A _g ν ₃	1619. 1.206	1523. 1.135	1521. 1.133	1443. 1.075	1514. 1.128	1299. 0.968	1342.
No. 7 vib. B _{3u} ν ₂	1745. 1.208	1640. 1.136	1640. 1.136	1533. 1.062	1636. 1.133	1310. 0.907	1444.
No. 8 vib. A _g ν ₂	2042. 1.258	1843. 1.136	1857. 1.144	1836. 1.131	1850. 1.140	1825. 1.124	1623.
No. 9 vib. B _{3u} ν ₁	3635. 1.216	3312. 1.108	3306. 1.106	3439. 1.151	3264. 1.092	3539. 1.184	2989.
No. 10 vib. A _g ν ₁	3682. 1.217	3333. 1.101	3331. 1.101	3487. 1.152	3297. 1.090	3556. 1.175	3026.
No. 11 vib. B _{1g} ν ₅	3803. 1.226	3378. 1.089	3378. 1.089	3596. 1.159	3337. 1.075	3551. 1.144	3103.
No. 12 vib. B _{2u} ν ₉	3817. 1.229	3409. 1.098	3409. 1.098	3607. 1.161	3368. 1.084	3570. 1.149	3106.
r 平均 標準偏差	1.218 0.033	1.134 0.037	1.135 0.040	1.118 0.051	1.135 0.052	1.007 0.142	
平衡核配置							
C-C (Å)	1.3060	1.3148	1.3161	1.3491	1.3083	1.3168	1.337
C-H (Å)	1.0820	1.0732	1.0728	1.1120	1.0698	1.0993	1.103
< HCH	115.65°	116.17°	116.02°	116.47°	115.62	110.95°	116.2°
TOTAL ENERGY (hartrees)	-77.07396	-77.60099	-77.92217	-77.48664	-77.56157		
CPU TIME(sec.) (SCF+GRAD.)	10.35	21.51	30.79	13.94	37.20	0.75	
M200H							

r は計算値と実測値の比、MINDO/3計算は標準M200Hで行なは



表ス. プレフルベンの振動解析

Prefluvene (Cs symmetry)

No.	symm.	cm ⁻¹	No.	symm.	cm ⁻¹
1	A'	382	16	A'	1135
2	A''	428	17	A''	1147
3	A'	580	18	A''	1206
4	A'	701	19	A'	1236
5	A''	740	20	A''	1382
6	A''	780	21	A'	1401
7	A''	790	22	A''	1415
8	A''	826	23	A''	1501
9	A'	833	24	A'	1534
10	A'	894	25	A'	3358
11	A''	994	26	A'	3363
12	A'	1009	27	A'	3377
13	A'	1041	28	A'	3384
14	A''	1089	29	A'	3409
15	A'	1099	30	A'	3431

図1

set がコンパクトでかつ精度の良い結果が得られることを期待したが、結果からみれば、3-21G, 4-31Gはほぼ似たような結果を与えるが、実測値との誤差(%)の値は平均としては小さいがそのバラツキ(標準偏差)は大きめで、又計算時間もかなりかかることがわかった。プレフルベンは準安定分子であり、少なくともD_{2h} levelの計算をたいして、3-21G baseを置いた。

3. 研究成果

UHF計算による構造最適化の結果(図1)、プレフルベンは最低三重項状態のポテンシャル面上の一つの極小点に存在することがわかった。そのエネルギー位置はベンゼン分子より、0.145403 hartree (3.956 eV)高い所にある。別に、4-31Gにより最適化構造を求めたが大差な相違はなかった。スピン密度を見ると、ほぼ、三員環のヘッド位置の炭素原子と五員環のアリル部位の炭素原子上に存在することがわかった。表スには基準振動解析を示す。このうち、最低波数の振動は、図2(a)に示すように三員環のヘッド位置のC-H結合のたてゆれ振動であり、二番目の振動はその横ゆれ振動である。これらの振動方向に分子が変形した時に、どのような反応が起こってくるかについては現在検討中である。

4. 発表

津田・尾川・岡村, 光化学討論会 IA115, 56年9月札幌
 尾川・津田・浦辺, 分子構造総合討論会 57年10月京. 予定
 尾川・津田, J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

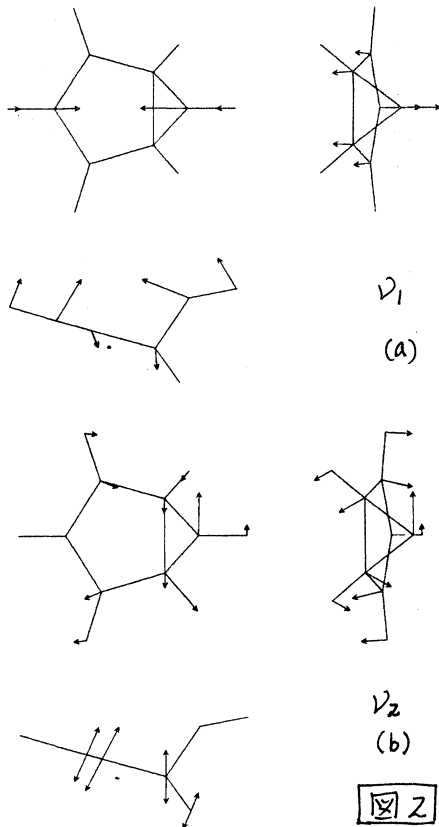


図2

分CC2施
実 133,040
許 137,940

分子の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Molecular Electronic Structure

(京大工) 中辻 博, 米澤 豊次郎, 川村 尚, 太田 勝久,
諫田 克哉, 牛尾 二郎, 林田 茂, 大西 洋子, 波田 雅彦

1. 研究目的と内容

本課題では、次の3つの研究テーマについて、理論計算を行った。

- 1a. 波動関数のクラスター展開法による種々の励起状態の電子相関に関する研究
- 1b. 遷移金属をふくむ多核金属錯体と金属クラスターの電子状態
- 1c. 新しいforce approachの応用と展開 - とくにエネルギーの二次微分について -

2. 研究方法と計算方法

- 2a. SAC法とSAC-CI法のアルゴリズムについては、すでに報告した。(CPL, 67, 329, 334 (1979)). プログラムは中辻が作成し、基底状態のみならず、励起状態・イオン化状態・電子付加状態などを、容易に計算することができる。
- 2b. KingらによるHONDOGプログラムに小さな修正を加えたものによった。
- 2c. エネルギーの二次微分を計算するプログラムを作成し、計算した。

3. 研究成果

3a. 図1にH₂Oの2S電子のイオン化とそのサテライトピークの実験結果と、SAC-CI法による得た理論値(太い実線)とを比較した。主ピークの一致は極めてよく、また、ショルダーに現れているサテライトを説明している。表1は、種々の二重項ラジカルの超微細積分定数の値をまとめたものである。UHF, AUHFが信頼できないことは、数値を見ても明白。Pseudo-orbital theoryではスピン相関のみを考慮していたが、SAC-CIでは電子相関も正しく考慮している。表から、これらの相関効果のカップリングは非常に大切であることが見られる。CH₃とC₂H₅のα炭素の値には相関効果で+10 eVあることが分かっており、従って、SAC-CIの方が実験と一致している。ビニル、フェルミルなどのラジカルについても、電子相関の効果を含めることにより、実験との一致は良くなる。

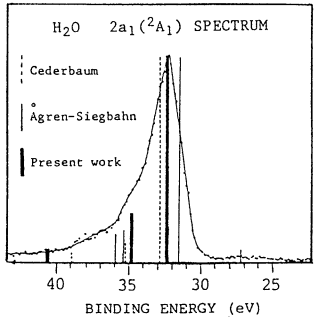


図1. H₂Oの2Sイオン化と、そのサテライトピークの実験と理論値

表1. 二重項ラジカルの超微細積分定数(ガウス)

Molecule	Nucleus	UHF	AUHF	Pseudo-Orbital	SAC-CI	Exptl.
CH ₃	C	71.3	24.8	39.4	28.4	38.3
	H	-40.6	-13.2	-26.5	-21.9	-23.0
CH ₃ CH ₂	C	76.4	28.1	45.1	23.9	39.1
	C	-28.4	-9.3	-18.3	-13.6	-13.6
	H _α	-39.6	-12.8	-26.0	-18.7	-22.4
	H _β	24.6	15.7	20.1	22.7	26.9
	C ₁	206.3	147.2	142.4	113.4	107.6
$\begin{matrix} & H_4 & & & \\ & & & & \\ H_5 & -C_2 & - & C_1 & -H_3 \\ & & & & \\ & H_1 & & & \end{matrix}$	C ₂	-65.7	-15.3	-13.7	-7.4	-8.6
	H ₃	-17.2	7.1	11.1	17.4	13.3
	H ₄	49.6	25.2	24.4	29.3	34.2
	H ₅	66.4	36.5	39.3	47.5	68.5
	BeH	Be			-62.1	-55.1
	H			47.2	67.2	69.1
NH ₂	N	15.0	5.2	7.4	15.7	10.3
	H	-36.3	-11.9	-24.2	-19.3	-23.9
O-C-H	C	167.6	164.1	159.1	134.3	131.0
	H	114.8	95.9	109.2	115.3	127.0
	O	-14.8	-7.9	-14.1	-9.3	
NO ₂	N	43.5	44.0	42.5	37.7	54.8
	O	-10.1	-8.2	-9.1	-13.5	-16.3

3b-1. Dirhodium Complexとそのカチオンの電子状態

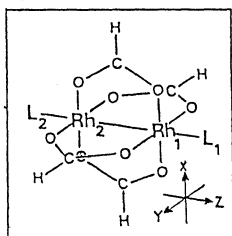


図2. Geometry of Dirhodium Complex

図2に計算した Dirhodium Complex の構造を示す。図3にUHF計算によって得られたカチオンラジカルの state level diagram を示す。図は中性分子のRHFエネルギーを基準に記してある。基底状態の電子配置は $L = OH_2$ 、 PH_3 のときは $\delta^2 \pi^4 \pi^* 4 \delta^* 2 \sigma^1$ で、 L のないものは δ^* 軌道が SOMO である。 $L = OH_2$ のときに ${}^2A_g(\sigma)$ と ${}^2B_{1u}(\delta^*)$ とのエネルギー差は 0.19 eV で、この計算値だけでどちらが基底状態かを定めるのは困難である。表2に $L = OH_2$ のカチオンの遷移エネルギーを実験値と合わせて示す。実験値との比較的よい一致から基底状態が ${}^2A_g(\sigma)$ であることが支持される。 ${}^2B_{1u}(\delta^*)$ を基底状態とするとスペクトルを矛盾なく説明することができない。図4に $L = PH_3$ の中性分子の density difference $\Delta\rho (= \rho(\text{complex}) - \sum_i \rho_i(\text{Rh}^{++}) - \sum_j \rho_j(\text{O}_2\text{C}^-) - \sum_k \rho_k(\text{PH}_3))$ の図を示す。実線が電子密度の増加、破線が減少をあらわしている。2つのRh原子間に電子密度が増加しており、直接のRh-Rh結合が存在すると思われる。また、carboxylate anionのOからの σ transfer と軸配位子のPからの大きい σ transferの様子がわかる。

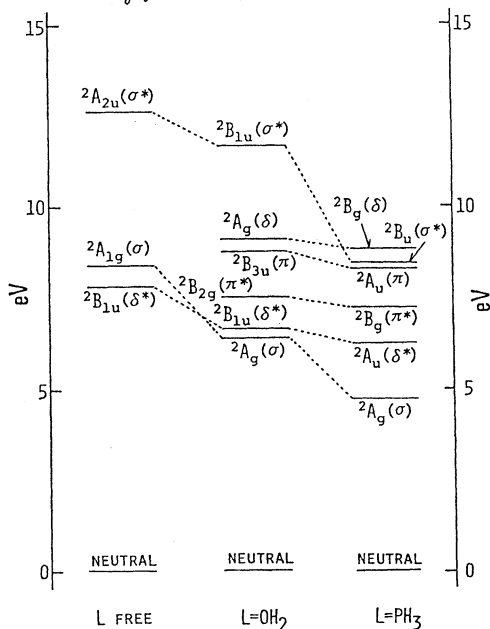


図3. State Level Diagram of $Rh_2(O_2CH)_4 L_2^+$

表2. $Rh_2(O_2CR)_4(H_2O)_2^+$ の電子スペクトル

D_{2h} transition	type	selection rule	transition energy (eV)	oscillator strength
${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{1u}$	$\delta^* + \sigma$	z (weak)	0.19	3.86×10^{-8}
${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{2g}$	$\pi^* + \sigma$	forbidden	1.10	0.0
${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{3u}$	$\pi + \sigma$	x, y	2.31	1.13×10^{-3}
${}^2A_g \rightarrow {}^2A_g$	$\delta + \sigma$	forbidden	2.68	0.0
${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{1u}$	$\sigma + \sigma^*$	z	5.25	0.396

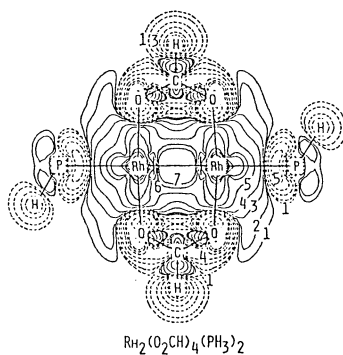
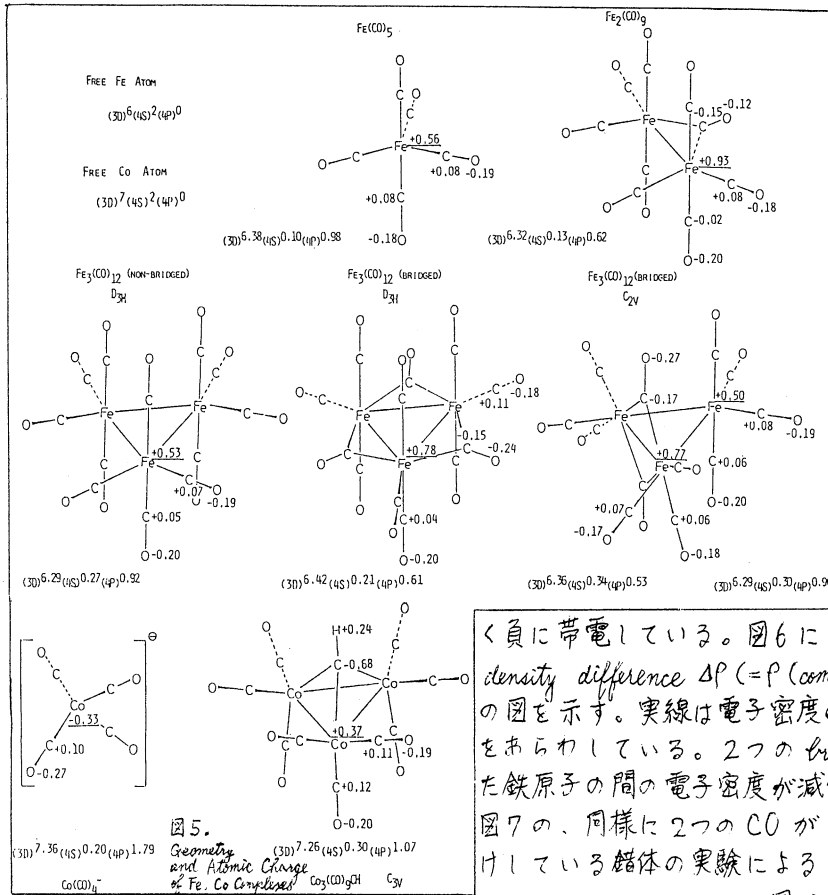


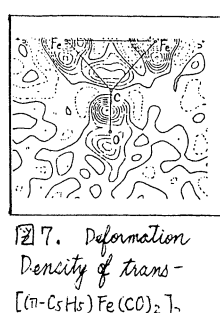
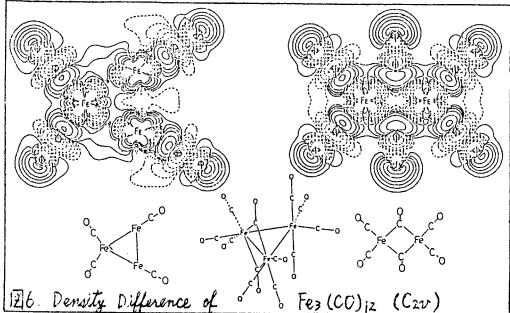
図4. Density Difference of $Rh_2(O_2CH)_4(PH_3)_2$

3b-2. 金属クラスター錯体の電子状態と電子分布

図5に計算した鉄錯体 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ (COの配位のしかたが異なる3種類)、またコバルト錯体 $Co(CO)_4$ 、 $Co_3(CO)_4CH$ の構造と net gross atomic charge、金属のAO population を示す。鉄の電荷は bridging CO のある場合とない場合とで大きく変わり、bridging CO の結合した鉄原子の正電荷は、結合していないものより増大している。それに対応



する量の電子は主に bridging CO に流れて、bridging CO は Terminal CO に比べて金属と強く相互作用するのがわかる。鉄錯体において、鉄原子の数が一核から三核へと増すにしたがって 4S の population が増えている。3d の population の変化は小さい。Co₃(CO)₉CH の apical C は大きく負に帯電している。図6に C_{2v} の Fe₃(CO)₁₂ の density difference Δρ (= ρ(complex) - Σρ(atom*i*)) の図を示す。実線は電子密度の増加、破線は減少をあらわしている。2つの bridging CO の結合した鉄原子の間の電子密度が減少しており、これは図7の、同様に2つのCOが2つの鉄原子に橋かけしている錯体の実験による density difference と同じ結果である。電子密度が減少していることからこの鉄原子間には直接の結合はないと考えられる。



3c. 新しい force approach の開発と展開 — 特にエネルギーの二次微分について —
最近、我々は Hellmann-Feynman 定理が良い近似で成立する波動関数を求める方法を発見した。この方法は parent AO {χ_r} にその一次微分形 {∂χ_r/∂x_r} を付加するというものである。エネルギーの一次微分に Hellmann-Feynman 定理が成立していることを利用するとエネルギーの二次微分の解析的表現は非常に簡単となり、次式が得られる。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_A \partial x_B} = \frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial x_A \partial x_B} + \sum_A \left[\sum_{r,s} P_{rs} \delta_{AB} \langle r | \frac{\partial}{\partial x_A} \left(\frac{x_A}{r^3} \right) | s \rangle + \sum_{r,s} P_{rs} \left\{ \langle \frac{\partial r}{\partial x_B} | \frac{x_A}{r^3} | s \rangle + \langle r | \frac{x_A}{r^3} | \frac{\partial s}{\partial x_B} \rangle \right\} + \sum_{r,s} \frac{\partial P_{rs}}{\partial x_B} \langle r | \frac{x_A}{r^3} | s \rangle \right] \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial X_A} \left(\frac{X_A}{r_A^3} \right) = \frac{-3X_A Y_A}{r_A^5}, \quad (Y_A \neq X_A); \quad \frac{r_A^2 - 3X_A^2}{r_A^5} + \frac{4}{3}\pi\delta(A), \quad (Y_A = X_A) \quad (2)$$

表3に[352P/25]CGTOをparentとして計算したN₂とH₂Oのforce constantを示した。H₂Oは基準振動に変換したものでQ₁はO-Hの全対称伸縮、Q₂はHOHの変角に対応している。オ1項は核間反発の変化に対応し、オ2項は電場勾配による項、オ3項は電子密度固定で核付近にある電子雲のFermi項を表わしている。オ4項はAOの係数固定でのAOの移動による項でオ3項と相殺している。differential density $\partial P_{rs} / \partial Y_B$ から来る項は波動関数の規格直交化から来る

renormalization項と virtual軌道が混ざってエネルギーの上昇を軽減するrelaxation項に分けられる。N₂とH₂OのQ₁モードでは両項は相殺しているが、Q₂モードでは共に正で両項とも核変位をこまたげる方向に働いている。これは図8によっても確かめられる。図8はQ₂モードに対応する $\partial P_{rs} / \partial Y_B$ の等高線図である。右端に示したTotalは、正に電子雲遷移を表わしている。

さらにこの図形はgeneralized Berlin diagramともよく一致しており、核変位にもなって最も効果的に電子雲の变形が行なわれることがわかる。

	N ₂		H ₂ O	
	$-\frac{\partial F_{N1}}{\partial X_{N1}}$	$\frac{\partial F_{N1}}{\partial X_{N2}}$	$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_1^2}$	$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_2^2}$
nuclear term	10.980	10.980	3.040	-1.481
$Z_{A,r,s} \int P_{rs} \langle r \frac{3x_A^2 - r_A^2}{r_A^5} s \rangle$	-20.236	—	-2.212	1.113
$Z_{A,r,s} \int P_{rs} \langle r -\frac{4}{3}\pi\delta(A) s \rangle$	5098.689	—	26.016	46.620
$Z_{A,r,s} \int P_{rs} \langle r \frac{x_A}{r_A^3} s \rangle$	-5093.035	-14.581	-26.270	-46.261
total	-3.601	-3.601	0.574	-0.009
renormalization term	5.883	5.883	0.376	0.065
relaxation term	-0.637	-0.637	-0.338	0.076
total	5.247	5.247	0.038	0.141
grand total	1.645	1.645	0.613 (3938 cm ⁻¹)	0.132 (1803 cm ⁻¹)
experimental value	1.474		3657 cm ⁻¹	1595 cm ⁻¹
from energy gradient for family set	1.625			
for parent set	1.734			

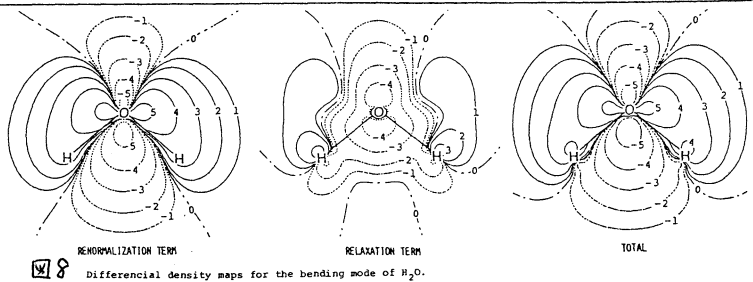


図8 Differential density maps for the bending mode of H₂O.

4. 発表・出版実績

- (1) 中辻・米沢, Chem. Phys. Lett., **87**, 426 (1982).
- (2) 太田・中辻・前田・米沢, Chem. Phys., **62**, 49 (1982).
- (3) 平尾・中辻, J. Comp. Phys., **45**, 246 (1982).
- (4) 中辻・諫田・波田・米沢, J. Chem. Phys., in press.
- (5) 中辻・諫田・米沢, J. Chem. Phys., in press.
- (6) 中辻・牛尾・米沢, to be published.
- (7) 中辻・大西・牛尾・米沢, to be published.

分	CC7 施
実	3985
許	6460

遷移金属中の不純物状態

- HCP 遷移金属におけるスピン格子緩和 -

Impurity States in the Transition Metals

- Spin-lattice Relaxation in HCP Transition Metals -

浅田寿生 (静大工短)

1. 研究目的、内容

遷移金属中の不純物状態の研究のための前段階として、遷移金属の核スピン格子緩和と hcp 対称性に対して理論的に研究した。スピン格子緩和時間 T_1 は、核スピンと伝導電子間の種々の相互作用の大きさに依存し、Fermi エネルギーを μ 伝導電子の核近傍での波動関数の振幅が反映される。本研究は、cubic 対称の場合にくらべて、その対称性がひくいために扱いがどの様に複雑になるか、その formal を側面を調べ、次に、バンド理論によってその電子状態を計算し、その結果を用いて、 T_1 を評価し、実験値がどの程度まで再現できるか、どの様なメカニズムが支配的であるか、等を示したものである。

2. 研究方法、計算方法

電子状態の計算は、LMT0 法にともなう、atomic sphere approximation の下で self-consistent に行う。partial density of states (PDOS) の off-diagonal DOS の計算には irreducible wedge τ 396 K 英 τ として linear tetrahedron の方法により行った。relativistic effect は spin-orbit interaction だけを無視し、mass-velocity + Darwin 項をとり入れて取り入れた semi-relativistic scheme で取り扱った。contact interaction による hyperfine coupling constant の計算は、relativistic に正しい方式に従うために、Dirac 方程式を取り扱った。

3. 研究成果

(1) semi-relativistic scheme における contact interaction の評価について。

本計算においては、semi-relativistic scheme で計算がなされた。contact interaction では、その hyperfine coupling constant κ 1 τ 、Fermi の表式

$$H_s = \frac{8\pi}{3} \mu_B R(0)^2 \quad (1)$$

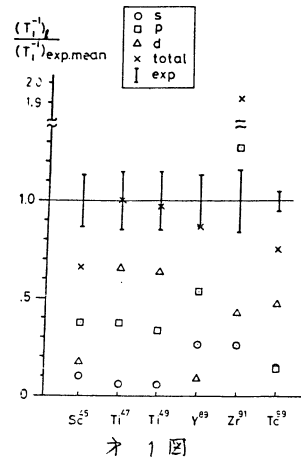
は、relativistic hyperfine matrix element $H_{hfs}^{rel} = -\sum e \vec{\alpha}_i A_i$ a matrix element を計算する時に Dirac a four component wavefunction a minor componentに、それか major component の位置によって α 階級を比例すると $\propto R$ 近似により等となる。本研究では、Breit (1930), Pyykkö et al (1973) 等の指摘に従い、 $R(0)^2$ のかわりに、Dirac 方程式の解を用いて

$$-\frac{1}{4\pi c} \int_0^R \phi_1 \phi_2 dr \quad (2)$$

(ただし、 $\phi_1(r)$, $\phi_2(r)$ は major, minor component) が用いられた。この事を指摘し (2) によれば、relativistic enhancement は atomic number について、 μ_B \rightarrow μ_B 増加し κ が増え、よって contact interaction の T_1 の分子の relativistic 補正による変更は、 κ \propto μ_B 、density of states (DOS) の E_F における値の変更から μ_B \pm なることを示した。

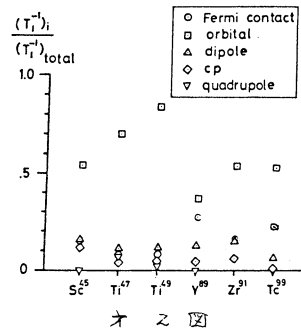
(2) off-diagonal contributions の詳細.

hcp metal においては, cubic symmetry の破れと
 共に, その対称性の低下により, interaction 向 には
 (および) 異なる角運動量 間での, cross
 term の T_{ij} に寄与する. 以前 Narath はこの off-diagonal
 contribution について, contact interaction と core=
 polarization 向の寄与が大きいと論じたが, 本研
 究では, 相互作用として ① contact, ② orbital, ③
 dipolar, ④ quadrupolar, ⑤ core-polarization
 の4つを考へ, $l=2$ まで取り出した時に起る off=
 diagonal contribution を取り考慮し, その表式を
 導いた. 数値的データ等については下に示す.

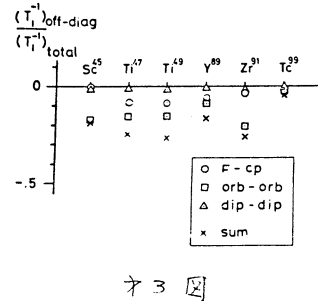


(3) 結果.

(i) 図1に実験値と理論値の各対称性(角運動量)に分解したものととの比較を示す. Zr を除いて, total theoretical value は実験値とかなり良く再現されることわかる. 遷移金属である $d(l=2)$ からの寄与は当然大きい. $p(l=1)$ からの寄与は非常に大きい. この点での解析で, s と d の two band model ではないかと推測(可)いふことがわかる.



(ii) 図に相互作用で分解したものととの寄与の割合を示す. orbital の寄与が主要であることが見られるが, この中で quadrupolar interaction が無視されて来た $l=2$ の element には $l=2$ は (この I と p の比による) 必ずしも一概に無視されるべきではない. (T_{ij}^{49} を参照).



(iii) off-diagonal contribution を図3に示す. これらは total と (して) 全寄与の 20~30% であり negative であるが, hcp symmetry により $l=2$ の contribution を正確に評価することは重要である. 寄与の中で大きいのは, orbital-orbital 向で $l=1$, と $l=2$ の状態間の off-diagonal が main であることとわかる.

以上, これまで本格的にやられてこなかった hcp metal における relaxation rate を ab-initio を band 理論の結果を用いて, 実験と reasonable な結果を得る, その材料論的意義は大きいとされている.

4. 発表, 出版実績等は予定

浅田, 寺倉 日本物理学会 56年4月 名古屋, 56年10月 新潟

Asada and Terakura: to appear on J. Phys. F: vol 12 (1982)

Asada and Terakura: submitted to J. Phys. F

分	CD&施
実	42.971
許	44.080

非電解質水溶液の計算機実験

Computer Experiments on Aqueous Solutions of Nonelectrolytes

○ 中西浩一郎(京大工), 岡崎進(京大工), 田中秀樹(京大工), 碓賢史(京大工), 石川矯(都立大工), 足達義則(名工大)

1. 研究目的・内容

この研究の目的は計算機実験の手法を用い, 実験室での測定で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本質を分子論的に解明することにある。われわれはすでに無極性分子水溶液(溶質はメタンなどに相当する Lennard-Jones 粒子) に対する一連のモンテ・カルロ計算を行ない, ¹⁻³⁾ さらに進んで, 二官能性分子を代表としてメタノールをとりあげ, 水+メタノール分子対ポテンシアル関数の MO 計算にもとづく決定と, メタノール希薄水溶液の水物構造のモンテ・カルロ計算をも行った。本年度はこれらの結果を基礎として, メタノールの水物構造と疎水性相互作用のモンテ・カルロ計算, t -ブタノール+水の分子対ポテンシアル関数の MO 計算による決定, 定温 MD 法のアルゴリズムの確立, など一連の計算機実験を行った。

2. 研究方法・計算方法

この研究はまず, 複雑な異方性分子間相互作用を有する分子を取扱うので, 計算方法は大別して次の三つとなる。

- (1) 分子の geometry のエネルギー平衡配位による決定, 水素結合性二量体のエネルギーの MO 計算, MO データの非線形最小乗法による分子対ポテンシアル化。
- (2) 非球対称ポテンシアル系のモンテ・カルロ計算 (Metropolis scheme)。
- (3) 球対称及び非球対称ポテンシアル系の定温 molecular dynamics 法計算。

これらの諸計算のうち, エネルギー平衡配位法, *ab initio* MD 計算は分子研 GAUSS70, IMSPAK などのプログラムを用い, それ以外の計算はすべて自作のことであり, 特に(3)はプログラム作製自体が研究目的である。

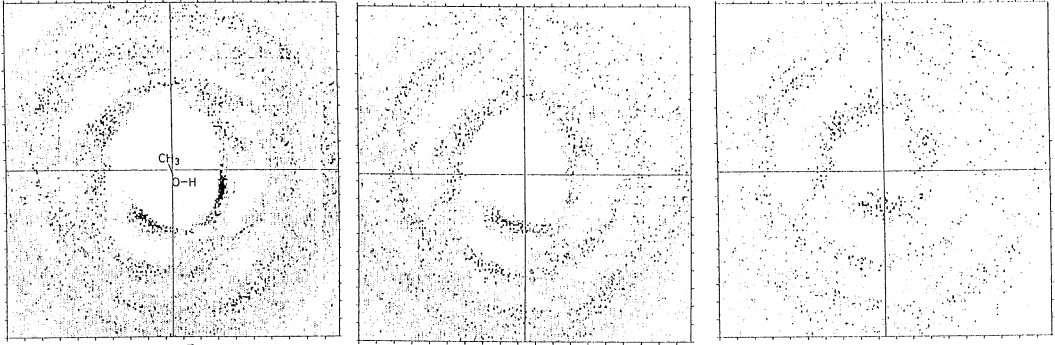
なお, 計算時間の大半は(2)の部分の計算に使われた。

3. 研究成果

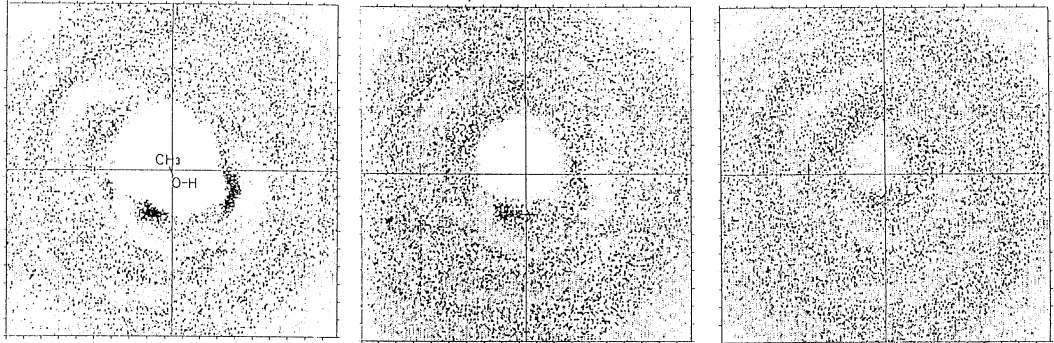
(I) 無限希薄溶液におけるメタノール周囲の水物構造^{4,5)}

これはこの年のモンテ・カルロ計算の概要にこのことはすでに昨年度の報告で述べた。またエネルギー構造にこの角度依存性の主要な点と予てである。従ってこの包括的な検討を行なうため, メタノールの周囲の水分子の分布状況と, その水素原子, 酸素原子の濃度図にこの調った。この目的のため, セル中心に一定の配位にメタノールがくるよう各モンテ・カルロデータ中の分子の位置を座標変換し, セルを 1 Å の厚みの直方体にならした。各スライス中の(yz 面上の)平面的 H, O 原子の分布をプロットして示した。その結果を, 純水にこの図にこの水分子の分布とを比較して, 図 1 に示す。明らかにメタノールの周囲に水和殻と考えられるスポット状の構造が生じていることがわかり, これは iceberg と呼ばれる実体なのである。

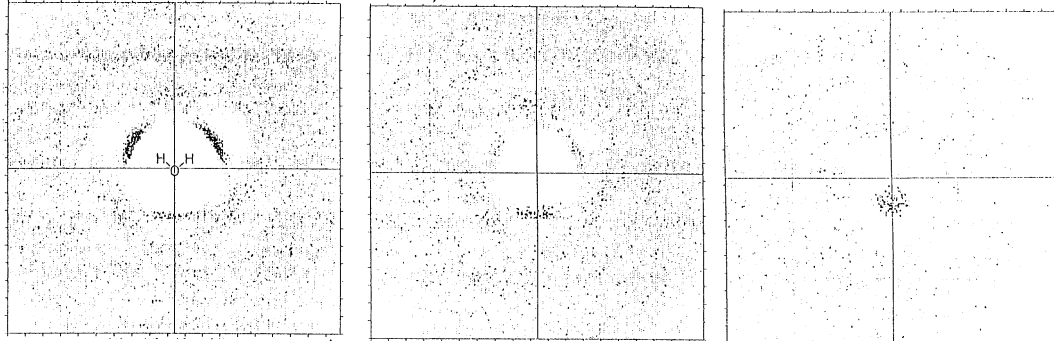
(1) メタノール周囲の水の O atom の分布



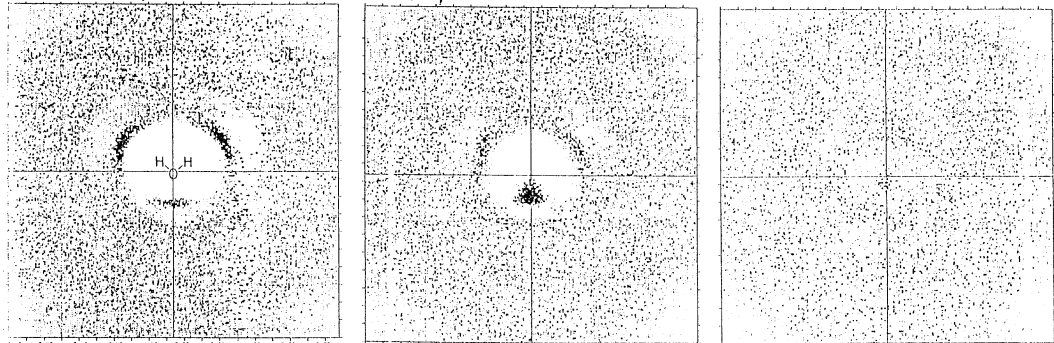
(2) メタノール周囲の水の H atom の分布



(3) 水の周囲の水の O atom の分布



(4) 水の周囲の水の H atom の分布



x BOX = 0.50 ANGSTROM

x BOX = 1.50 ANGSTROM

x BOX = 2.50 ANGSTROM

図 1. メタノール周囲の水の構造 $\uparrow y \rightarrow z$

[II] 水 + tert-ブタノールアルコールの分子対ポテンシカルエネルギー関数⁶⁾

まず tert-ブタノールの分子構造を STO-3G レベルでのエネルギー勾配法により決定した。その結果を図2に示す。次にこの geometry に基づいて水 + tert-ブタノールの分子対ポテンシカルを MO 計算により決定した。そのモデルは先にメタノールに用いたのと類似してメチル基は一つの相互作用中心でおきかえ、残りの電荷に同じでも同様である。図3はモデルを示す。このモデルに基づいて、ポテンシカル関数は次の形を仮定し、

$$V(x_A, x_B) = \sum_{i,j} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} + \frac{b_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{c_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \quad (1)$$

合計27個のパラメータを Hooke-Jeeves の直接探索法により非線形最適化した。その結果得られたパラメータ値を表1に示す。この値を(1)式に使うと V を計算すると MO 値と標準偏差 2.57 kJ mol⁻¹ を再現する。種々の検討の結果から、このポテンシカルは水-ブタノール相互作用の水素結合も含めた場特性をよくあらわしていることが確かめられた。一例として C-O-H 角でのエネルギー等高線図を図4に示す。

[III] 無限希釈における tert-ブタノール周囲の水知構造⁷⁾

上記のポテンシカルと水-水向に MCY ポテンシカルを用い、無限希釈水溶液系(tert-ブタノール 1個 + 水 215個)のモンテ・カルロ計算を行った。その膨大な計算は依然継続中であるが、メタノールの場合と同様の水知構造の図形表示の一部を図5に示す。明らかに水知数はメタノールに比してより明確で、より大きな格がわを示している。

[IV] 5% メタノール水溶液のモンテ・カルロ計算⁸⁾

メタノールの有限濃度の水溶液のモンテ・カルロ計算と[II]に準じて行った。系はメタノール 11個と水 205個よりなり、19.5 mol% 水溶液である。この結果の検討も継続中であるが、一つの例として適当な条件下でのメタノールのメチル基に対する他分子中のメチル基の配位数分布が調べられている。これによると、配位数 0, 1, 2 の分率はそれぞれ 0.68, 0.30, 0.02 となり、メタノール分子のうち 30% が疎水性相互作用により結合していることがわかった。

[V] 定温 Molecular Dynamics 法の水への応用⁹⁾

最近 Andersen は通常の NEV アニマルによる MD 法計算とは異なり、NTV アニマルを用い、定温定圧での MD 計算を行なう方法を提案している。このこと自体は以前にも極濃らや Woodcock が試みているが、水と水溶液の MD 計算を軽便とした場合に魅力ある方法であるので、この方法を LJ 流体および水への応用のためのアルゴリズムの確立を目標として種々の計算も行った。この方法では各分子はある確率 p で系の周囲に挿入された熱浴とエネルギー交換を行なう。p の決定方法は種々考えられるが、ここでは自己拡散係数に基いて決定による。水に対する MD 法プログラムは predictor-corrector 法を採用し、分子配向のパラメータとしては Euler 角の代りに quaternion を用いた。

まず LJ 流体としては Ar を考へ、種々の p とともに定温定圧での自己拡散係数の変化を調べると、p = 0.005 とするものが最適と考えられるが、その際、温度は 120 K 付近で 0.2 K 程度のずれがおこるから、D とはほとんど計算誤差範囲内に通常の p = 0 と同一である。

とがわかった。水の場合と同様の自由度を考慮して $\rho = 0.005$ で行ったが、内部エネルギーは様々なMC値 $-35.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対し $-35.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 ΔT は 0.73 K であり、拡散係数と文献値 $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ に対し $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と、十分な満足を得た結果であった。水については種々の分布関数を求めたが、その結果とよく一致した。一例として動径分布関数の場合を図6に示す。これらの結果より、水の場合も含めて定温MD法のアルゴリズムは確立されたと考えられる。

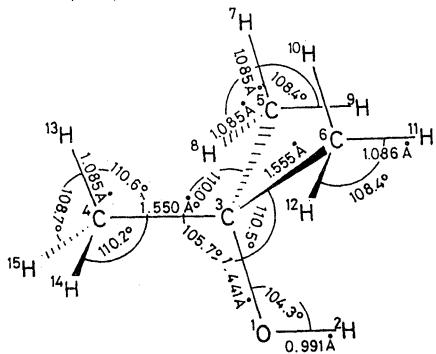


図2. *t*-ブタノールの geometry

表1. 式(1)の係数の最適値

q_{HH}	14.0	q_{HB}	14.0	q_{CB}	12.4
a_{HH}	- 5.6	b_{HH}	- 450.0	c_{HH}	25550.0
a_{HC}	55.9	b_{HC}	-8035.0	c_{HC}	4000.0
a_{HO}	29.8	b_{HO}	- 40.0	c_{HO}	500.0
a_{OH}	2.2	b_{OH}	- 450.0	c_{OH}	3250.0
a_{OC}	123.1	b_{OC}	-3410.0	c_{OC}	2210000.0
a_{OO}	69.5	b_{OO}	320.0	c_{OO}	2000000.0
a_{HM}	- 7.2	b_{HM}	1955.0	c_{HM}	484150.0
a_{OM}	- 86.4	b_{OM}	-1115.0	c_{OM}	4570000.0
R_W	0.133	R_B	0.16		

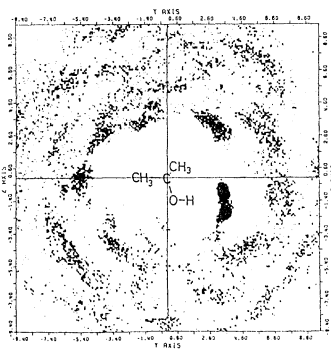


図5. *t*-ブタノールの周囲の水の構造: $X = 0.5 \text{ \AA}$

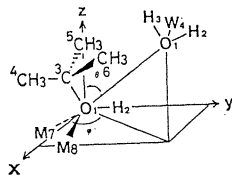


図3. 分子対ポテンシャル決定のための水+*t*-ブタノール dimer のモデル

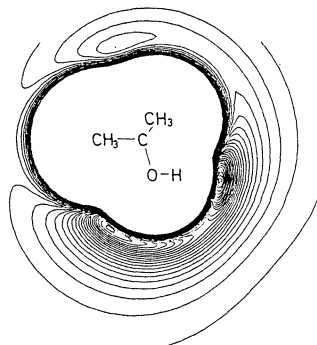
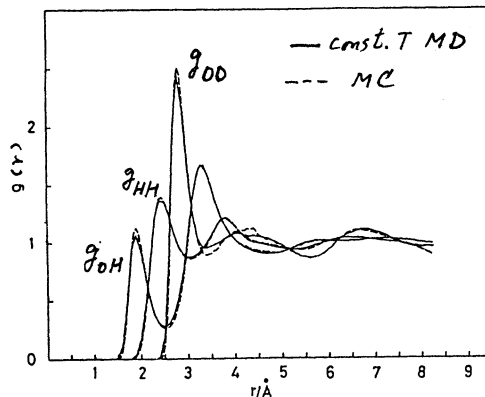


図4. 水+*t*-ブタノールのポテンシャル surface: 図3のYZ平面での断面。

図6. 水の動径分布関数



4. 発表・出版実績または予定

- 1) S. Okazaki et al., *J. Chem. Phys.* **21**, 2421 (1979).
- 2) S. Okazaki et al., *J. Chem. Phys.* **24**, 5863 (1981).
- 3) S. Okazaki et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 投稿中.
- 4) K. Nakanishi et al., *Chem. Phys. Lett.* **84**, 428 (1981).
- 5) K. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.* 投稿中.
- 6) 確地, 分子構造総合討論会, 1981年10月, 京都.
- 7) K. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.* 投稿予定.
- 8) K. Nakanishi et al., *J. Soln. Chem.* 投稿予定.
- 9) H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* 投稿中.

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

分 CD1 施
実 24.929
計 26.220

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), 三上益弘(東工大総合理工)

1. 研究目的・内容 溶融塩は多数の原子種から構成されており, そのためX線や中性子回折から得られている動径分布関数からだけではその液体構造は明らかにされるとは言い難い。そこで本研究では, 溶融塩中の各イオン間の有効ペアポテンシャルを試行錯誤的に求め, 分子動力学シミュレーションを行ない, その液体構造を明らかにするとともに, 拡散や電気伝導などの輸送現象を解明することを目的としている。

2. 研究方法・計算方法 分子動力学計算は温度一定の方法で行なった。基本セル中の粒子数は, アルカリ硝酸塩で540個(アルカリイオン:108, N:108, O:324), KClでは216個(K:108, Cl:108), $MgCl_2$ では240個(Mg :80, Cl:160), $KHgCl_3$ では215個(K:43, Mg :43, Cl:129)である。 $CaCl_2$, $KCaCl_3$ ではそれぞれ $MgCl_2$, $KHgCl_3$ と同じ個数を用いた。

3. 研究成果

(1) 溶融 $LiNO_3$, $RbNO_3$ の構造に関する知見

これらの溶融塩の構造解析はX線や中性子回折により行なわれているが, 得られる動径分布関数は構成原子種のペアの組の重ね合わせたもの(6組)であるため, 各ペアについての部分動径関数を長距離にわたって求めることも, 三次的に全体の構造を明らかにすることも不可能であった。そこで硝酸イオンの中心カモデル(CFM)と剛体モデル(RBM)をつくり, X線と中性子回折から得られている干渉関数を再現する有効ペアポテンシャルを試行錯誤的に求め分子動力学シミュレーションを行ない, 液体構造を明らかにした。図1, 2には, それぞれX線回折の動径分布関数 $G^X(r)$ の実験値とシミュレーションの結果を $LiNO_3$, $RbNO_3$ に対して示した。ここで $LiNO_3$ では RBM に H1 と H2 があがるが, H1 は NO_3^- の N と O に与える電荷に, Ab initio 計算から得られている値 (N: 0.66e, O: -0.5533333e) を採用したモデル, H2 は古川により提案された値 (N: e

O: $-\frac{2}{3}e$) を用いたモデルである。図から明らかなように電荷の影響はほとんどない。 $LiNO_3$, $RbNO_3$ 共に, X線回折測定の信頼性の高い長距離(3Å以上)での一致は良い。図3は中性子回折の実験値(鈴木・福島)と

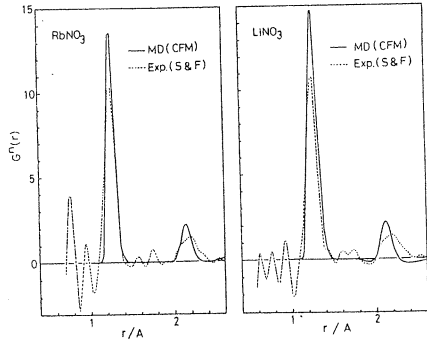
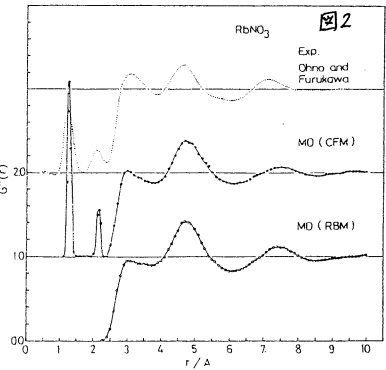
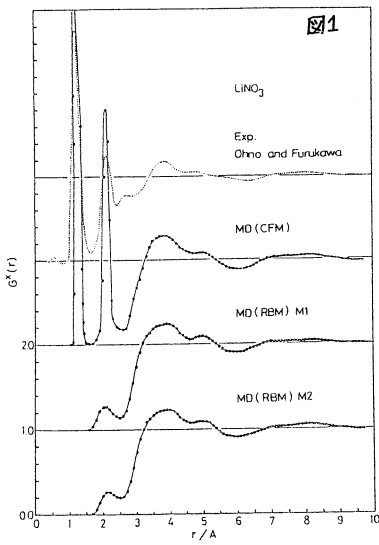
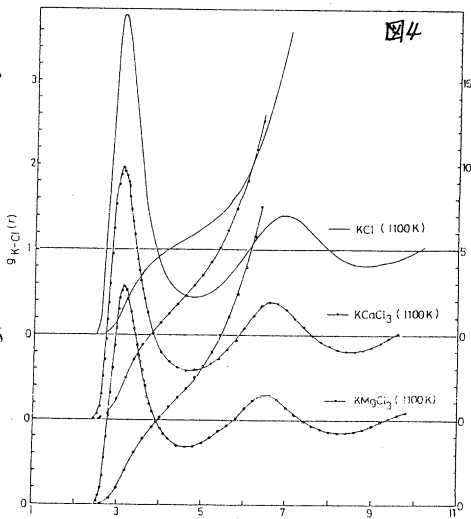


図 3

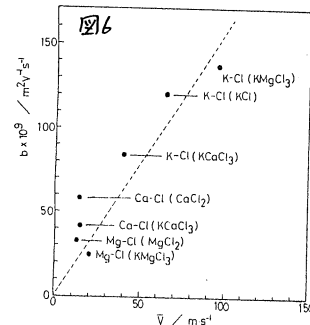
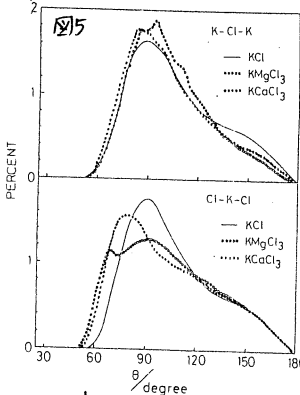
CFMの結果をNO₃の分子内の範囲について示した。中性子回折は特に短距離範囲で、測定の信頼性が高く、その致が良いことから、本研究で得た有効ペアポテンシャルはNO₃の分子内にもよく再現することがわかる。その他に、CFMで各ペアの動径分布関数、近接三粒子のなす角度の分布関数、NO₃のまわりのアルカリイオンの角度分布関数を計算した。この結果、アルカリ硝酸塩の液体構造の特徴として次のことが明らかになった。(a)硝酸塩イオンのまわりでイオン半径の小さいリチウムは比較的強く結びついており、主にNO₃と同一平面内に多く分布する一方、ルビジウムはイオン半径が大きいので、その結びつきは弱く、角度分布も平面から約30°の方向が多くなる。また、両イオンとも、NO₃の平面内での角度分布はほとんどランダムに近い。(b)NO₃とNO₃の配向には相関がなくランダムである。

(2) 溶解性KCl, HgCl₂, CaCl₂及びそれらの混合塩KCaCl₃, KCaCl₃の電気伝導度と液体構造の関係について。

カリウムを含む溶解性塩(KClとHgCl₂ および KClとCaCl₂の混合系)においてKとClの相対移動度に奇妙な現象が実験的に知られている。すなわち、KCl中にHgCl₂を添加して濃度を減らし、その後HgCl₂のモル組成50%で極大になり、その後再び減りゆく。一方、CaCl₂を添加すると単調に減りゆく。この現象の機構はまだ不明の点がある。そこで我々はこれらの系の分子動力学計算を行ない、部分二体相関関数、三体の角度分布関数などの構造に関する諸量と、相対速度自己相関関数、移動距離の二乗の平均、SEV (Self exchange velocity) などの運動に関する諸量を求め、液体構造からこれらの系の電気伝導現象の解釈をした。図6には、Behl, Egan (1957) が実験的に得たClと陽イオン(K, Hg, Ca)の相対移動度とシミュレーションから求めたClから陽イオンが離れる速度 \bar{v} (SEV)の相関を示した。図4, 5には、それぞれKとClのペアの二体相関関数 $g_{K-Cl}(r)$ とK-Cl-K, Cl-K-Clの三体の角度分布関数を示した。



KHgCl₂では $g_{K-Cl}(r)$ のネービーフがKClの場合より低くなり、ネービーフは浅くなる。角度分布はKClの場合には90°にピークがあるが、70°と90°の2つのピークに分れる。これらのことやリング構造の状況からKHgCl₂中では、Hgのイオン半径が小さいためClはそのまわりに強く束縛されHgCl₂やHg-Cl-Hgを単位としてリングが形成されKは隙間存在が構造に存在する。KCl中ではヒュークは特定のClに近接する確率が低くなり、容易にClから離れることができるようになる。一方KCaCl₃中ではCaのイオン半径が大きいのでモル体積はKHgCl₂より小さく、CaのまわりのClの個数は6個に近く、すき間も小さく密に詰まっている。そのため $g_{K-Cl}(r)$ のネービーフはKClの場合より低くなり、束縛は弱くなるが、ClのまわりのKは振動運動をして離れにくくなる。



4. 参考文献・出版実績または予定

- ① R. Takagi, I. Okada and K. Kawamura Z. Naturforsch **36a**, 1106 (1981)
- ② I. Okada and R. Takagi Z. Naturforsch **36a**, 378 (1981)
- ③ 岡田勲, 松井義人, 河村雄行 日化誌 6月号 (1982)
- ④ 三上, 岡田, 河村 分子構造討論会 1981年10月京都 ⑤ 三上, 岡田, 河村 J. Chem Phys 投稿予定
- ⑥ 三上, 岡田, 河村 Z. Naturforsch 投稿予定

配位子場理論とその応用

分C D3 施
実 15.866
許 16.340

Ligand Field Theory and Its Application

山寺秀雄 (名大理, 分子研), 益田祐一 (名大理), 佐野亮 (名大教養),
吉川雄三 (名大理)

1. 研究目的, 内容

本研究は非経験的分子軌道法により, 遷移金属錯体における諸問題について, 新しい知見を得ることを目的とした。1981年度は以下の研究を主に実施した。a) 前年度および, それ以前に行なった研究についての再計算および投稿用図の作製など。(内容等はすでに前年度に記したので, 「4. 出版実績」に関係論文を示す。) b) 金属イオンと水との相互作用について, 金属-水結合距離, 水和エネルギーと電子状態との関連について分子軌道計算より研究した。c) パラジウム化合物の電子状態, Pdの内殻電子3p, 3d, 4sの結合エネルギーシフトを明かにするため, Pd, $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ の分子軌道計算を行なった。

2. 研究方法, 計算方法

ab initio MO計算はJAMOL3を用いた。また, density mapはJAPICを用いて作製した。M²⁺, M³⁺のatom scfはATOMHFを用いた。計算は $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)および $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (M=Cr, Fe)について, M-OH₂の距離をoptimizeするように行った。用いたbasis setはM(10s, 6p, 3d/7s5p2d), O(7s3p/4s2p), H(4s/2s)であり, D_{2d}の対称性を用いた。一方, Pd化合物はPd, Pd²⁺, Pd⁴⁺, $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ について計算した。 $[PdCl_4]^{2-}$ と $[PdCl_6]^{2-}$ はそれぞれD_{4h}とO_hの対称性を用いた。basis setはPd(17s/11p8d/10s7p4d), Cl 4-31G+P(0.07)である。

3. 研究成果

o $[M(OH_2)_6]^{2+}$ について
計算したM-OH₂距離をTable 1に実験値とともに示す。得られた値はCr²⁺とCu²⁺をのぞき, 実験値と良く一致している。Cr²⁺とCu²⁺はd⁴, d⁹電子配置を持ち, ヤーン-テラー効果を示すことが知られているが, 計算結果もそれを示し, ゆがんだ構造が最も安定となる。しかし, $[Cu(H_2O)]^{2+}$ は実験的に求められている軸方向へ延びた形(Cu-O_{ax}=1.94, Cu-O_e=2.43 Å)に, 計算結果はならず, double minimumを持つ。Table 2に安定点で得られた結合エネルギーを示す。これは第1水和殻の水和エネルギーに相当する量である。得られた傾向は実験とよく合う。これらのくわしい解析を今後行う。

Table 1. The calculated M²⁺-OH₂ bond lengths (Å) for $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
calc.	2.14	2.29	2.19	2.14	2.09	2.05	2.00	2.12	2.04
exp.	——	2.20	2.12	2.08	2.04	1.94	2.43	2.08	

Table 2. The calculated hydration energies (kcal/mol) for $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

Cr	Mn	Fe	(Fe ³⁺)	Co	Ni	Cu	Zn
365.4	360.8	376.8	(661.2)	379.6	403.6	409.0	403.7

○ Pd 錯体について

ESCA の実験より得られた Pd の 3p, 3d, 4s のシフトを解釈するため、MO 計算を行った。得られた軌道エネルギーとそれらの差及び charge を Table 3 に示す。3p-3d と 3d-4s とともに $Pd < [PdCl_4]^{2-} < [PdCl_6]^{2-}$ である。Table 3. The orbital energies of Pd, $[PdCl_4]^{2-}$ and $[PdCl_6]^{2-}$.
実験的には $3p-3d$ が $Pd > [PdCl_4]^{2-} > [PdCl_6]^{2-}$,

3d-4s が $Pd < [PdCl_4]^{2-} < [PdCl_6]^{2-}$ となる。

3d-4s については定量的にも実験値を再現している。軌道の動径分布等の解析をすすめている。

	Pd	$[PdCl_4]^{2-}$	$[PdCl_6]^{2-}$
3p	555.2 ₄	554.9 ₉	559.7 ₉
3d	364.9 ₆	364.6 ₃	369.3 ₉
4s	96.8 ₈	95.7 ₉	100.3 ₀
3p-3d	190.2 ₈	190.3 ₆	190.4 ₀
3d-4s	268.0 ₈	268.8 ₄	269.0 ₉
charge	46.00	45.30	45.45

4. 発表・出版実績または予定

- 1) "An Ab Initio Calculation of the Electronic Structure of the $[Co(CN)_6]^{3-}$ Ion", M.Sano, Y.Hatano, H.Kashiwagi, and H.Yamatera, Bull.Chem.Soc.Japan, 54, 1523 (1981).
- 2) "The Electronic Structures of Bis(cis-1,2-dicyano-1,2-ethanedithiolato)nickel Complexes", M.Sano, H.Adachi, and H.Yamatera, Bull.Chem.Soc.Japan, 54, 2636 (1981).
- 3) "The DV-X α MO Study of the Electronic Structures of $[M(CN)_6]^{3-}$ (M=Cr, Mn, Fe, and Co) and $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ", M.Sano, H.Adachi, and H.Yamatera, Bull.Chem.Soc.Japan, 54, 2898 (1981).
- 4) "An Ab Initio MO Calculation for the Bonding Structure of $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ", M.Sano, H.Kashiwagi, and H.Yamatera, Bull.Chem.Soc.Japan, 55, 750 (1982).
- 5) "The Electronic Structures of Linear Dicyano Complexes", M.Sano, H.Adachi, and H.Yamatera, Bull.Chem.Soc.Japan, 55, 1022 (1982).

M.Sano and H.Yamatera, *IS₄I in M₂mol* (1982)

佐野 才31回 錯塩化学討論会 仙台 (1981)

佐野. 山寺. 投稿準備中

分子の電子状態に関する理論的研究

分 CD5 抽
実 63.688
許 64.600

Theoretical Study on the Electronic Structure of Molecules.

○西本吉助(阪市大理), 甲斐栄子, 菊地武司, 松下叔夫, 田中英次, 極森与志喜, 荒川透

1. 研究目的および内容 本プロジェクトは,

① 複素環有機化合物の光化学反応のいくつかについて, *ab initio* MO-CI 計算により求めた *potential energy curve* を基礎にして, その反応機構を理論的に考察する

② 金属錯体の化学結合, *ligand-ligand* 相互作用, 反応性等を, *ab initio* MO 法により理論的考察を行う

ことを目的とする。具体的には,

(i) 複素環有機化合物光化学反応

(i-1) Thiirene の光反応 1,2,3-thiadiazole は光照射により N_2 と C_2H_2S に分解し, IR による研究から C_2H_2S は *thioketene* と *ethenylmercaptan* であることが示された。また, D, 13C 置換などによる詳細な研究から, 1,2,3-thiadiazole への 250nm の光の照射により, まず thiirene (1) が生成し, さらに 350nm の光の照射により *thioketene* (2) と *ethenylmercaptan* に異性化することがわかった。本課題では, この水素移動反応 (1) \leftrightarrow (2) の反応機構を理論的に考察した。

(i-2) Oxazole の光異性化反応 この反応は, *isoxazole* の異性化反応に比べて, 非常に複雑な生成物の *distribution* を示し, 置換基の種類とその位置により種々の生成物を与える。反応スキームとして, *azirine* 型中間体を経る機構と, *Deweroxazole* 型中間体を経る機構が考えられるが, 実験的に確認されていない。本課題では, この異性化反応の機構と中間体もしくは遷移状態の構造と電子状態を理論的に考察した。

(i-3) 共役 π 電子系水素結合体の励起状態 水素結合する供与体と受容体の両方が共役 π 電子系を持ち, 水素結合を通じて直接 π 電子系が結ばれると, 蛍光が特異的に消光される現象はよく知られている。この消光消光機構として, 電子移動に続くプロトン移動による機構が提唱されている。また, この様な水素結合体の励起状態は, 蛋白や DNA などの生体系の光反応とも関連があり, 興味深い問題である。本課題では, モデル系として *Aniline-Pyridine* 系の励起状態を理論的に考察した。

(ii) 金属錯体の化学結合 金属錯体の安定性などを考えるときに, その基本となるのはトランス効果である。我々はこのトランス効果について, Pd(II) オレフィン錯体と MO 法を用いて計算し, σ -トランス効果, π -トランス効果及び相互の関係等について理論的に研究している。本課題では, $trans-[Pd(C_2H_4)(CO_2X)]$ ($X = PH_3, NH_3$) というモデル錯体を取り上げ, *trans* 位の配位子の違いによる金属-オレフィン結合について考察した。

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-PACK* と, CI 計算は当研究室で開発されたプログラムを用いた。

基底状態の平衡構造は, *STO-3G*, *4-31G** で, 遷移状態, 振動解析には *3-21G** を用いた。励起状態は, (i-1) については *GRHF* 法により, (i-2) 及び (i-3) については, *SECI* 法と, 数

個の active MOs を選り、その中で σ , π 電子励起配置を含めた CI法により求めた。それぞれの反応について適当な geometric parameter と反応座標として選り、それに沿って構造を最適化し、ポテンシャル曲線と決定した。

Pd については, Hay による effective-core-potential を用い, 配位子の基底関数には 4-31G を用いた。構造の最適化は, 後述の図に示す geometric parameter についてのみ行ない, 他のもについては, 実験値に固定した。

3. 研究成果

(i-1) Thiuirene の光反応 図1に1,2の基底状態の最適化構造を示す。括弧内は STO-3G の値で同じ結果を与える。表1に振動解析の結果を示した。分極関数による改良は 653 , 561 cm^{-1} を除くと 5% 以内である。この2つの mode については約 20% にもなる。これは 4-31G では C-S 結合が 1.978 \AA と非常に長くなるためである。図2に1の $1^1A'$ 状態(1), 2の $1^1A'$ 状態(2)の構造を示す。この構造変化はそれぞれの SOMO の形から容易に説明できる。図3に $1^1A'$ 状態のポテンシャル曲線を示す。1' \leftrightarrow 2' への反応が進行するためには, まず1'において水素原子の反転が起こる必要がある。このエネルギー障壁は 10 kcal/mol 程度であり容易に1'が生成すると思われる。1' \leftrightarrow 2' のエネルギー障壁として約 90 kcal/mol が得られた(各々の θ について他の全ての構造パラメータを最適化した)。大きなエネルギー障壁を与える原因として SOMO' と LUMO の不利な相互作用が考えられる(図6)。基底状態では最初にカルベン型の中間体(4)が生成し, 次に水素1,2シフトが起こる。4の構造を図4に, 1,2シフトの遷移状態の構造(5)と imaginary vibration ($650i$)を図5に示す。1 \rightarrow 4 へのエネルギー障壁は約 35 kcal/mol , 4 と 5 のエネルギー差は 6 kcal/mol である。この4 \leftrightarrow 5 の反応では, HOMO-LUMO の都合良い位相関係から

	3-21G*	4-31G ²⁾	obs. ³⁾
a ₁	653	509	
	1002	939	
	1865	1935	1663
	3574	3645	3207
b ₁	779	808	563
b ₂	561	448	
	1078	996	910
	3509	3548	3169
a ₂	981	934	

Table 1. Vibrational frequencies in cm^{-1}

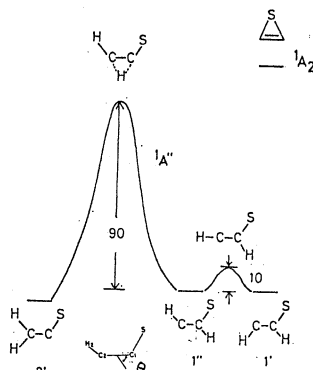


図3 $1^1A'$ 状態のエネルギー曲線

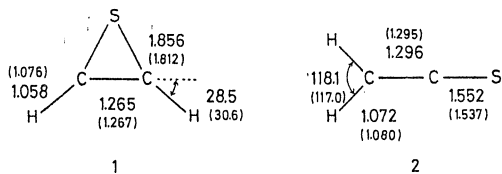


図1. 基底状態の平衡構造

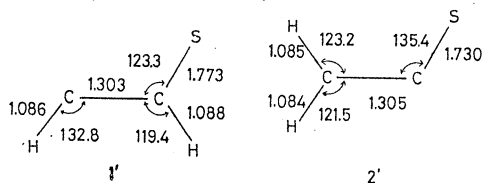


図2. 励起状態($1^1A'$)の平衡構造

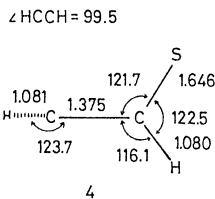


図4 4の平衡構造

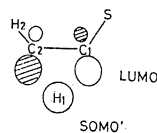


図6

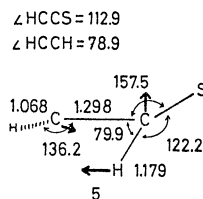


図5 遷移状態の構造

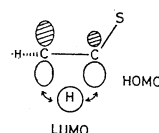
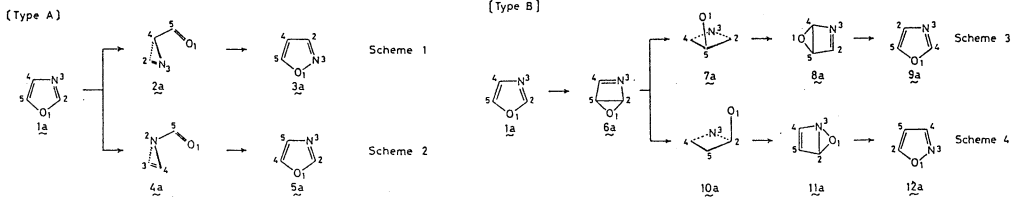


図7

得られるエネルギー障壁が低くなることが理解できる(図7)。

(i-2) Oxazole の光異性化反応 Oxazole の光異性化反応は、その異性化のパターンによつて次の4つの反応スキームに分類することができる。



ここでは、Scheme 3, 4 について述べる。これらの Scheme はそれぞれ3つのstepから成る。1st stepは、ring closureで6aが生成する過程である。C₂-C₅ 距離Rを反応座標として求めたポテンシャル曲線が図8である。図中の数値はエネルギー障壁の高さ

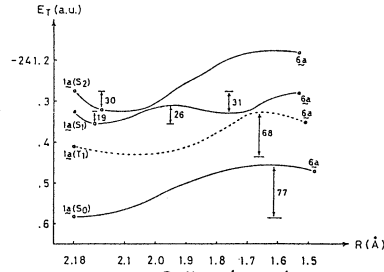


図8. Scheme 3, 4 の 1st step のポテンシャル曲線

(kcal/mol) を表す。この図からわかるように、 $R \sim 2.0 \text{ \AA}$ で $S_2 \rightarrow S_1$ の internal conversion と $R \sim 1.7 \text{ \AA}$ で $S_1 \rightarrow T_1$ の intersystem crossing (ISC) が効率良く起これば、反応は容易に進行する。実際、計算結果からこれらの遷移が起こりやすいと考えられる。一方、基底状態での反応は、エネルギー障壁が 77 kcal/mol あり、進行しない。

2nd step は、O 原子の sigmatropic migration、3rd step は、ring opening である。2nd step の反応座標として、図9に示すパラメータを用いた。3rd step は、Scheme 3 については C₄-C₅ 距離R', Scheme 4 については C₂-N₃ 距離R'を用いた。その結果を、図10, 11に示す。

Scheme 3, 4 とともに、よく似た energy profile を与える。Scheme 3 では、7a が遷移状態であるのに対し、Scheme 4 では、10a よりも前にあること、Scheme 4 は T₁ 状態では反応が進行しないことなどが相違点である。Scheme 3, 4 とともに T₁ → S₀ の ISC により反応が進行し、生成物を与える。

また、O 原子の migration の方向は、aryl 基の位置(2位 or 5位)によるものと考えられる。

(i-3) 共役π電子水素結合体の励起状態

Aniline, Pyridine の平衡構造は実験値を用い、水素結合距離のみ最適化した。Aniline の平衡構造は amine 基が pyramidal であるが、この場合水素結合による安定化エネルギーは、amine 基が planar の場合に比べてかなり小さくなった。従つて、以下では planar のみ考慮する。

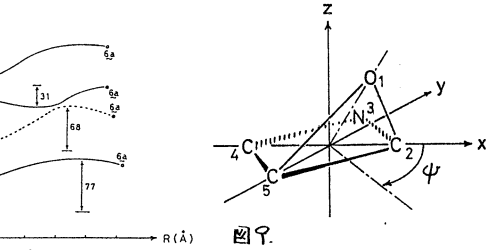


図9.

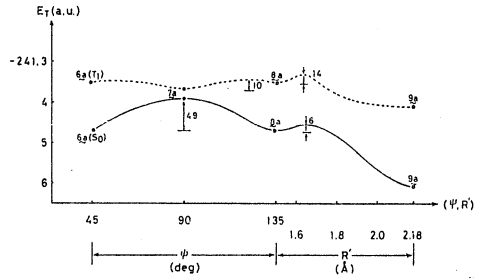


図10 Scheme 3 の 2nd, 3rd step のポテンシャル曲線

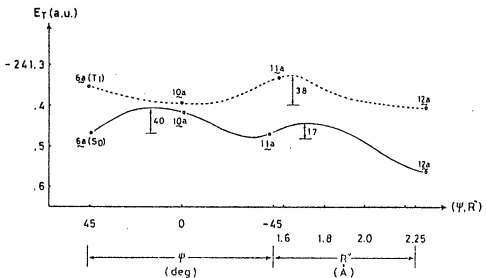


図11 Scheme 4 の 2nd, 3rd step のポテンシャル曲線

図12は、Rのみを変化させたときの状態エネルギーの変化、図13は、そのときのdonor(D)→acceptor(A)の負電荷の移動量を示す。ここで、 $'A'(1)$ はDの $\pi\pi^*$ 、 $'A'(2)$ はAの $\pi\pi^*$ 状態である。 $'A'(1)$ についてみると、 $R \sim 1.7 \text{ \AA}$ 付近で最も不交差になるが、状態の性格がLEからCT状態に急変する。プロトン移動のエネルギー障壁は約30 kcal/molと高いが、SDTCIではかなり小さくなる。即ち、Anilineは基底状態ではDよりもAとしての性質を持っているのに対し、励起状態では逆の性質を持つこと、また同時に電荷移動も起きることなど非常に興味深い結果が得られた。このことは、系は異なるが実験的にも検出されている。

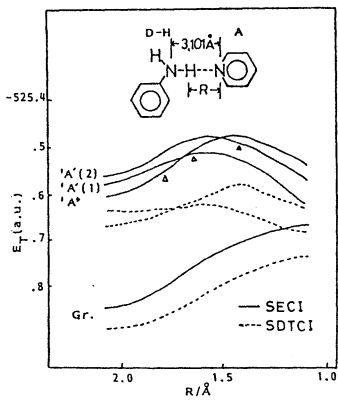


図12 Rによる状態エネルギー変化

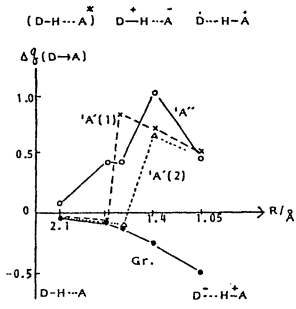


図13 RによるD→Aの負電荷の移動

(ii) $\text{trans-[Pd(C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2\text{X]}$ の化学結合 $\text{X} = \text{PH}_3, \text{NH}_3$ についてそれぞれ最適化した構造を図14に示す。ただし、 $\text{X} = \text{NH}_3$ については現在最適化の途中である。エチレンの配位様式は、Zeise塩にみられるように他の3つの配位子のつくる面に垂直である。一方、面内にあるものについては、 $\text{X} = \text{PH}_3, \text{NH}_3$ いずれの場合もPd-エチレン間には解離した。C=C結合距離は両錯体とも約 1.34 \AA ず、配位していないエチレンの4-3/4による計算値 1.316 \AA からの伸びは小さい。また、 CH_2 部分のbentback角も両錯体とも約 90° ず、平面からのずれは小さい。このことは、既知のPd(II)-オレフィン錯体の構造データから予想される「配位エチレンの変形は小さい」ということに矛盾しない。Pdのd π の電子密度は、両錯体とも大きな差はなく、Pd-C $_2\text{H}_4$ 結合の強さの差は、主に σ -donationに依るものと考えられる。実際、 PH_3 は NH_3 より多くの電子をPdに供与しており、このため C_2H_4 からPdへの σ -donationは不利になり、その結果 PH_3 錯体の方がPd-C $_2\text{H}_4$ 結合は弱くなっている。一方、Pdの C_2H_4 への π -backdonationに対しては、 PH_3 錯体は有利であるが、この系の場合には、Pd-C $_2\text{H}_4$ 結合への寄与は π -backdonationよりも σ -donationの方が大きいために、 σ -donationに不利な PH_3 錯体で結合が弱くなったと考えられる。互いにトランス位にある配位子間の π 相互作用によるmutual influenceについては、より詳細な解析が必要で、現在、エネルギー分割法により検討中である。

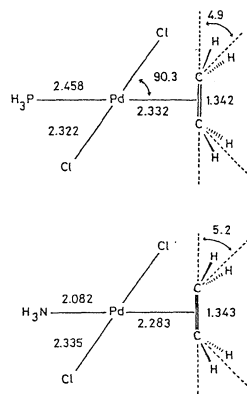


図14. $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2\text{X}]$ の構造

4 発表, 出版実績または予定

- ・松下, 西本; 田中, 西本 光化学討論会, 56年9月, 札幌。
- ・松下, 長村, 田中, 西本 投稿中。
- ・甲斐, 西本 Inorg. Chim. Acta 1981, 58, 107.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982, 55, 1242.

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 C D 7 施
実 10.872
許 12.160

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。本年度は主に、有機マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の理論的検討の一環として、i) 化学イオン化 (CI) マススペクトロメトリーにおけるプリカーサーイオンの検討とフラグメンテーション則の確立, ii) 電子衝撃 (EI) マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の検討, iii) EI マススペクトロメトリーにおける励起状態の寄与の検討、の各テーマについて行なった。

2. 研究方法・計算方法

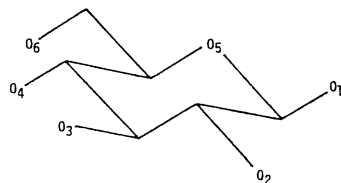
対象とする分子が比較的大きく、また多数の分子について最適化構造を求めるときには主に MIINDO/3 法と INDO 法を、比較的小さな分子については分子研ライブラリの EMSPAK, HONDO 法を、そして MCSCF 計算のために ALIS を用いた。

3. 研究成果

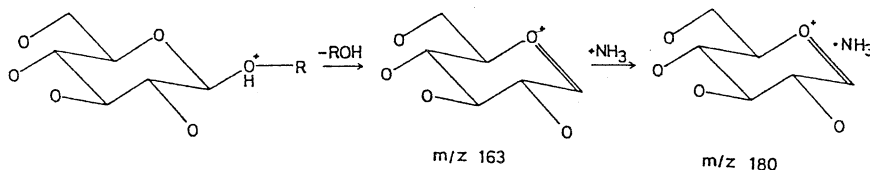
i) CI マススペクトロメトリーにおけるアンモニウム付加イオンの構造

アンモニアを試薬ガスとする CI マススペクトルでは、メタンやイソブタンを試薬ガスとした場合にはみられない特異なピークが現われることがある。これは、反応イオンとしての NH_4^+ が試料分子と種々の付加イオンを作りやすいためにフラグメンテーションの機構が複雑になったためと推定される。MIINDO/3 法による最適化構造の推定を行ない、 β -D-Glucopyranose の proton affinity (PA) とアンモニウム付加イオン形成の反応熱 ($-\Delta H$) の計算値をえた。それぞれ付

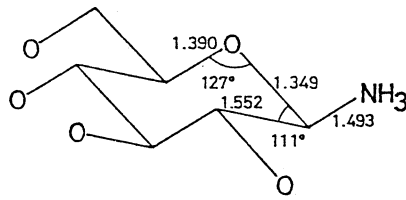
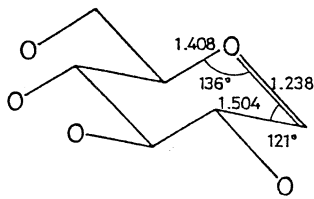
Position	PA kJ/mole	$-\Delta H$ kJ/mole
01	707	27
02	711	40
03	715	22
04	725	23
05(ax)	730	
05(eq)	718	
06	691	



加位置の異なる種々の付加イオンの生成が推定されるが、環内酸素へのプロトン付加は容易におこって安定なイオンとなるものの、アンモニウム付加イオンは側鎖におけるものしかえられなかった。また、フラボン配糖体等の例では $[\text{M}-\text{ROH}+\text{NH}_4]^+$ と解釈される質量数をもったイオンが確認され、次の機構が推定される。

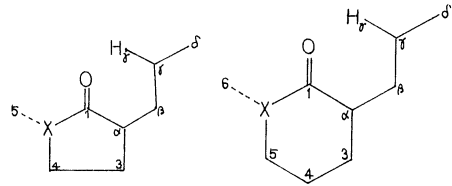


計算による構造推定からは、中間のイオンホモを検出される生成イオンとして次のような結果が得られ、生成イオンの反応熱が 86 kJ/mol であることからこの機構が支持されたものといえよう。



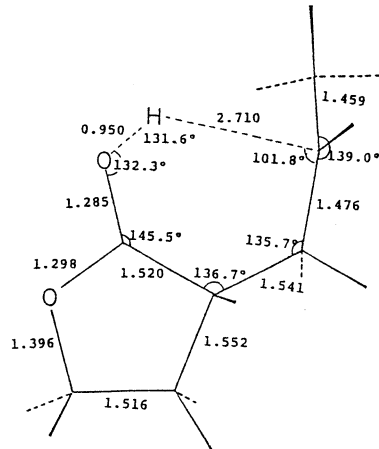
ii) 環状化合物の McLafferty 崩壊における置換基効果

EI マスス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に崩壊反応がおこる。分子内に5員環ホモが6員環構造をもつ右図のような化合物において、置換基 X による McLafferty 崩壊の起こりやすさの順序は鎖状化合物の場合に比べて異なる。MINDO/3 法による中間体の構造推定から、分子内の環状構造の存在は McLafferty 崩壊によって遷移状態の構造がとりやすくなるために有利と示される。



iii) EI マススペクトロメトリーにおける高エネルギー領域での N_2O の崩壊機構

N_2O 分子の KE マススペクトル (遷移の運動エネルギーをもつイオンのマススペクトル) において、フラグメントイオン間の強度比は衝撃電子のエネルギーによって顕著な変動を示す。KE スペクトルが観測可能となるのは衝撃電圧が約 35V 以上においてであるため、この高エネルギー領域における崩壊過程は他の方法によってもほとんどわかっていない。STO-3G および valence shell のみの double zeta 崩壊を用い、ALIS プログラムにより MCSCF 計算を行なった。通常の EI スペクトルではフラグメントイオンとして NO^+ の方が N_2^+ より多く観測されるが、KE スペクトルでは N_2^+ の方が崩壊後に大きな運動エネルギーをもつため観測にかかりやすい。2価イオンからの崩壊はクーロン反撥のために KE スペクトルに現われやすいと考えられるが、2価イオンの出現エネルギーの実験値は 36.4 eV であり、計算値もその近くに種々の状態が存在することを示している。1価イオンの場合も含めて、どのイオン状態がこの崩壊が優先するかについての理論的検討をさらに進めているところである。



4. 発表実績・予定

°小西, 中田, 武田, 鈴木, 立松, 第16回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会, 1981年6月, 投稿予定 °小西, 中田, 投稿予定 °小西, 中田, 土屋, 日本質量分析学会第30回年会, 1982年5月

分子のSCF-CI計算

分	CE&施
実	11,470
許	11,400

SCF-CI calculations of molecules

○大野公男(北大理), 佐々木不可止(同), 田中皓(同), 野呂武司(同), 野村力(同), 三好永作(同), 竹下幸一(同)

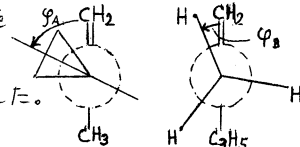
(1) 研究目的, 内容

本プロジェクトにおいては分子の電子遷移に伴うスペクトルの測定, 分子の構造, 断熱ポテンシャルの計算をSCF, CI, 及びSCF-gradient法を用いて行なった。以下に概略を述べる。

(i) 振動法によるCIエネルギーの外挿法: BuenkerとPeygimhoff(BP)による外挿法が最もよく用いられている。この方法はCSFを選択するしきい値ごとに, 選択されたCSFによるCIのエネルギーを得て, これをしきい値に對してプロットして, しきい値が零, 即ち全CSFによるエネルギーを外挿する。この方法では外挿値のグラフから読み取ると云う不確かさがある。ここではグラフによらずに外挿値を求める方法を考察する。

(ii) ピロール分子の電子遷移スペクトルの測定: 同分子の電子遷移スペクトルの帰属はまだ明確でない。上述の方法によって励起エネルギーを求めてスペクトルの解析を行う。

(iii) 2-Cyclopropyl propene の分子構造の決定: 電子線回折法によって同分子の構造決定が小中池により試みられている。右図のように三員環の内部回転角を φ_A , メチル基の内部回転角を φ_B とすると, 実験の解析からは $\varphi_A \approx 60^\circ$, $\varphi_B = 0^\circ$ と, $\varphi_A \approx 115^\circ$, $\varphi_B = 0^\circ$ の二つの可能性があることが示された。本研究ではab-initio計算の側から構造を調べる。



(iv) ハロメタン分子の構造: ab-initio計算による結果と, 木村研(北大理)において行なわれている電子線回折の解析結果と比較検討をして, 構造決定に資する。

(v) $\text{HC}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-N}$ の分子構造: $n=4$ までは星間分子として発見されている。 $n=2$ については同位元素置換体のマイクロ波解析から精度よく構造が求められているが, $n=3, 4$ については回転定数が知られていても, 分子構造パラメターの値は明確ではないので, 計算によって構造を調べる。

(2) 計算方法

前項(ii), (iv), (v)においてはsplit valence basisによる, SCF-gradient法による。用いたプログラムはJAMOL3, GRAMOL, 及びTEXSASである。

小池についてはD区基底に中ぐらゝに拡がった π 軌道, 及び分子の中心に置いた拡がったS, p, d型の軌道を加えて計算を行った。計算はSCF及び多参照関数によるCIによる。用いたプログラムはJAMOL3とCOMICAL2である。CI計算においては次元数が非常に大きくなるので, 前項(i)で述べた新方式の外挿法によってエネルギーを求めた。ここでは新しい外挿法について簡単に述べる。

CIエネルギーの外挿法は, 重要な励起CSFの選択, 参照関数と選択されたCSFによるCI計算, 全CSFによるエネルギー値の外挿, と三段階に分けられる。

(a) 重要な励起CSFの選択: 参照関数の空間をA, 励起CSFによる空間をBとする。i番目の励起CSFのエネルギー低下の寄与 ΔE_i は次のように見積る。

分 C E 6 施
 実 34.299
 許 35.340

不安定なイオン・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 on Structure and Stability of Unstable Ions and Metal Clusters

○加藤博史・宇尾公彦(名大教養)

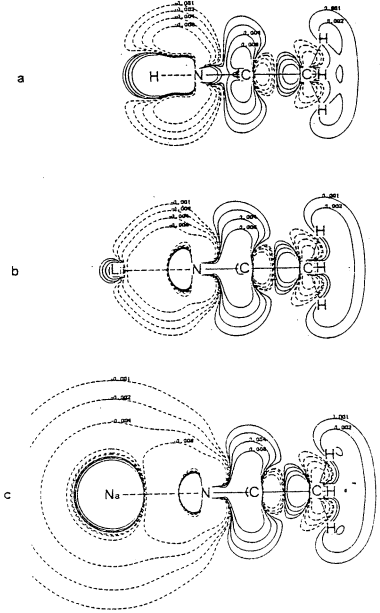
イオンクラスターや金属クラスターの存在は古くから知られているが、その詳細な知見はほとんどなかった。最近質量分析計をはじめとする物理的測定手段の発達により、そうしたクラスターが気相中で直接観測されるようになってきた。イオンクラスターについては、高層大気現象や液相中における溶媒和との関連で、又金属クラスターについては微粒子や結晶構造との問題と興味ある実験データが累積されつつある。本研究の目的はイオンクラスターや金属クラスターの電子状態を明らかにし、その分子構造、振動構造を解明し、これらクラスターの熱力学的諸量を理論的に求め、クラスター生成機構を支配する電子的、構造的因子を整理し、総合的に見地より、イオンクラスターや金属クラスターを理論的に解明することにある。

(1)、波動関数のクラスター展開法による励起分子の研究

本研究者が既に実証してきた様に、クラスター展開法は、原子分子の相関効果を表現する有効な方法の一つである。この方法は SCF 理論の自然な拡張であり、基底状態と励起状態をともな *balanced* に記述できるという利点とあっており、原子分子の電子状態の高精度の理論及び計算が期待される。しかし従来の計算プログラムは人間の思考様式に沿ったいわゆる *imule force* 法であり、必ずしも実用的ではなかった。本方法の利点を考慮すれば、実用的なソフトウェアの開発、つまりコンピュータの情報処理法にマッチしたプログラムの設計が緊急の課題であった。Direct CI法と呼び、*The Direct Clusters Expansion Method from Molecular Integrals* を開発し、現在プログラムを作製中である。この方法によって、ベンゼン程度の分子の相関問題を扱えるかと思っている。

(2)、イオンクラスターの理論的研究

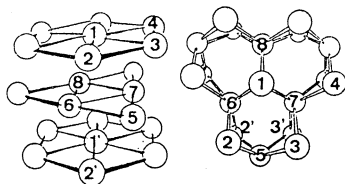
種々のイオンクラスターの電子状態を *ab initio* SCF 法及び CI法を使って計算し、クラスターイオンの安定性とその構造を明らかにした。クラスターイオンは中心イオンと溶媒の組合せて次の様な Type に分けることができる。(a) *Proton-shell cluster* 中心イオンがプロトンの時は、まず最初のプロトンの *inner shell complex* が形成される。この *shell complex* の形成には静電力が大きく働いているが本質的には溶媒からプロトンへの *charge transfer (CT)* が重要であり、結合は共有結合性を帯びており、この *shell complex* は *rigid* な構造を保っている。一旦、この *shell complex* ができると、次からはこの *shell complex* に次々と新しい *solvents* が攻撃し、クラスターが生成してゆく。この例は H_n^+ ,



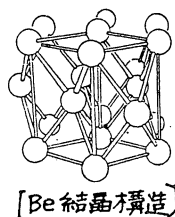
$H^+(Ne)_n$, $H^+(CO)_n$, $H^+(CH_3CN)_n$ 等であり、こうした *aprotic solvents* は *shell complex* の中心のプロトンが *terminal hydrogen* を攻撃する。溶媒が *protic solvents* の場合は *enhanced* され水素結合によって *clustering* は生成してゆく。 $H^+(H_2O)_n$, $H^+(HCN)_n$, $H^+(CH_3OH)_n$ らはこの例である。(b) *symmetrical cluster* 中心イオン *size* のある *cation* や *anion* の場合は、中心イオンは単に電場の *origin* として働き、静電カによって溶媒と結合する。この結合は *con* と *induced* dipole の静電的な力によるものであり、イオン結合である。従って結合には方向性がなく、一般には立体障害がほとんどなくなるような対称性の高い ($n=3$ *trigonal*, $n=4$ *Td*, $n=5$ *trigonal bipyramidal*, $n=6$ *Oh*) 構造が安定となる。又イオン半径も構造を決定する重要な因子である。 $Li^+(CH_3CN)_n$, $Na^+(CH_3CN)_n$, $F^-(CH_3CN)_n$, $Cl^-(CH_3CN)_n$ らはこの例である。右側の図は $H^+(CH_3CN)_n$, $Li^+(CH_3CN)_n$, $Na^+(CH_3CN)_n$ での *density difference map* であり、イオン-溶媒間の結合が共有結合性かイオン結合性かの差が明らかである。イオン-クラスターの生成機構は、ここにあげられた分類されるものではないが、中心イオンと溶媒の電う状態を反映してイオン-クラスターは種々興味ある構造と安定性を示す。

(3) Be_{18} , Be_{20} クラスターの最安定構造とクラスター内 He 原子の影響

Be 原子は $(2s)^2$ の閉殻構造を持ち、その *dimers* は *Van der Waals* 分子とよばれ、*weak-bonding* 性を示す。一方 Be の結晶は右図に示す六方晶系で、その凝集エネルギーは 76 Kcal/mol である。本研究では、結晶の最小ユニットに近い Be_{20} , Be_{18} について *STO-3G*, *energy* 勾配法で最安定構造を求め、結合の本質、多体効果、安定性を論じたい。又これらのクラスターの重心に He 原子を置き、侵入型不純物のモデル



Be₂₀ クラスター (7.6.7)

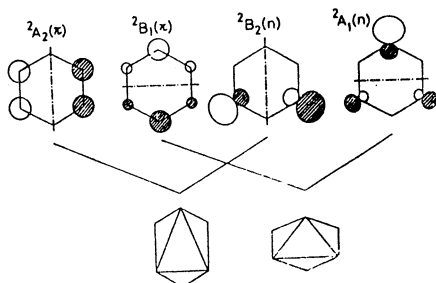


[Be 結晶構造]

としてその影響を検討したい。(Be₁₈ の構造は侵入 He 原子の最安定位置、Be₂₀ 内の位置は最も不安定) クラスターの最安定構造はいつでも全体として球形に近くなるという興味ある結果が得られている。

(4) ベンゼン、ボラジン、トリアジン のイオン化状態、Jahn-Teller 効果

Benzene, *Borazine*, *s-Triazine* はいずれも D_{3h} の異性体であり、最高被占準位は $e''(\pi)$, $e'(\sigma)$ の様子を縮重し、そのイオン化に伴い、 π^+ -cation (${}^2E'$) π^+ - or σ^+ -cation (${}^2E'$) は e' 対称の振動と結合して *Jahn-Teller distortion* を遂行する。本研究では *SCF energy-gradient* 法で、中性分子の基底状態と π^+ , σ^+ の 2B_1 , 2A_2 , 2A_1 , 2B_2 状態の最適構造を求め、*Jahn-Teller effect* の影響、構造変化と *Jahn-Teller splitting* を理論的に検討したい。



Theoretical Study on the Stability and Structure of $H^+(HCN)_n$ and $M^+(CH_3CN)_n$ ($M^+ = H^+, Li^+$ and Na^+) Clusters,

K.Hirao, S.Yamabe and M.Sano, J.Phys.Chem., in press.

Theoretical Study on the Gas-Phase Solvation of the Proton by Methanol and Dimethyl Ether,

K.Hirao, M.Sano and S.Yamabe, Chem.Phys.Lett., 87, 181 (1982).

Theoretical Study on the Structure and Stability of $X^-(CH_3CN)_n$ ($X=F$ and Cl , $n=1,2,3,4$) Clusters,

S.Yamabe and K.Hirao, Chem.Phys.Lett., 84, 598 (1981).

Theoretical Study on the Jahn-Teller Distortion of π^- and σ^- -cations of s-Triazine,

H.Kato, K.Hirao and K.Yamashita, J.Mol.Struct.(THEOCHEM) in press.

The Energy-Minimum Configurations of Be_{18} and Be_{20} Clusters and the Effect of He Atom in these Clusters

H.Kato, K.Hirao and H.Teramae, submitted for publication.

分 CE9 施
実 6.706
許 6.840

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

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(同) 藤田健一(同) 河村昌寛(同) 勝野歳康(同)
坂田雄二(同) 松村秀司(同) 新海章弘(同) 波多野靖(同)

1. 研究目的・内容

高分子固体の変形と分子運動(配向)との関連をモデルを用いて実験的追究と力学的解析の双方から追究することを目標とする。このために先ず、結晶及び非結晶相の分子配向挙動を定量的でより厳密に評価する方法を検討しており、結晶相中の微結晶の配向に関しては、主に広角及び小角X線回折による結晶粒子の配向とラメラ組織の変形との対応を検討し、一方で高分子結晶粒子の塑性変形と結晶粒子内滑り系の選択性並びに結晶粒子間あるいはラメラ間に存在する非結晶鎖が結晶粒子の塑性変形に及ぼす効果を力学的に検討し、また試料内の応力・ひずみの分布が滑り系の選択性に対してどのように影響するかを検証している。さらに、このような結晶塑性変形を引き起させる非結晶鎖の試料の巨視的変形に伴う配向挙動をより正確に評価すべく、これら発表した偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価の式¹⁾をより厳密な非晶一般的评价式として発展させた理論式を誘導したので以下の項に実験的検討と具体的な配向評価を行なう。すなわち、解析の簡単な透過法²⁾と複雑化する反射法測定³⁾にわけ、評価式の合理性を検証すべく、延伸PVAに新たに適用し解析を進めている。今後は他の高分子、シジオタクチック1,2ポリブタジエン及びPET、アイソマーに適用して検討と評価を行なう予定である。また、この偏光蛍光法と類似の方法で、レーザーラマン散乱強度の異方性と分子配向との対応を明示する一般式を導いた。特にこれまでの方法は、散乱光経路が単独に考えられる光路に限られるため、フィルム状試料での散乱強度が不十分なために実験的評価が困難であった。この点を考慮し、フィルムの試料で反射法測定による散乱強度の異方性の解析(特に屈折の効果により解析を複雑化する)を可能にする式を導き⁴⁾、一軸延伸ポリエチレンフィルムの分子配向と散乱強度の関係を解析すべく計算を行なう。(このポリエチレンの結晶は対称種と帰属が明確になっているので、ラマン散乱の解析に適している。) 別に、延伸過程での局所変形の発生原因と試料内応力・ひずみ分布を力学的に調査、解析する目的でこのプロジェクトチームで行なうべき有限要素法解析は弾塑性近似のもとに、二次元⁵⁾から擬似三次元へと拡張して計算を進めてきたが、この方法を三次元に拡張して結晶、非結晶相から構成される結晶性高分子の変形時の応力・ひずみ状態の変化の計算に適用し、これに基づいて二種類の構造単位(微結晶及び非晶鎖)の運動を解析する。

2. 研究方法・計算方法

2.1. 偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価

すでに報告した偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価法¹⁾は、蛍光分子と高分子鎖との平行染着かつ吸収、発光軸ベクトルの蛍光分子軸への一致を仮定して最も計算を単純化した上で、特に機器補正に重点をおいた解析法である。今回行なった改良点は、蛍光分子と高分子鎖軸との染着角度及び蛍光分子内に存在する吸収・発光軸の方向を区別して評価する点である。これらを考慮した一般式を偏光蛍光強度の球面調和関数展開の方法で誘導することができた。この二一般式を、これまで使用している一軸及び直交二軸延伸PVAフィルムの蛍光強度の評価に適用し、PVA非結晶鎖の配向機構を解析する。

2.2. レーザーラマン散乱強度と分子配向の関係

延伸高分子フィルムのラマン散乱強度と分子配向の関係を定量的に評価する方法として、反射法の場合の一般式を導いたので、これを対称種及び帰属が明確なポリエチレンの延伸フィルムの場合に適用し、評価の方法の妥当性を検証する。これまでの報告はすべて結晶単位胞の対称性で整理されているが、この方法は

ラマン散乱の原因から考えると正当ではない。そこで我々は高分子鎖内の各ボンドの分極に原因するラマンテンソル(散乱単位テンソル)から因子群解析に基づく結晶での分極テンソルを計算し、さらには結晶集合体としての試料のラマン散乱強度を評価する式を導き、計算を進めた。

2.3. 結晶性高分子内結晶の塑性滑りに伴う配向挙動と有限要素法解析

延伸に伴う結晶の塑性滑りと配向挙動の対応づけは昨年度重点的に解析を進めたので、本年度は一軸延伸ポリプロピレンフィルムを試料として、これを再延伸する際の試料フィルム表面と平行な試料内平面に発生する応力、ひずみの分布を弾塑性構成方程式に基づく有限要素法の擬似三次元解析法による計算し、次にこの有限要素法解析を三次元解析に拡張して適用する適切な具体的方法を見出して、試料内応力、ひずみ分布の集体を計算し、結晶の塑性滑りに伴う結晶配向挙動のモデルシミュレーションに適用する。

3. 研究成果

3.1 偏光分光法による高分子非結晶鎖の配向評価をより一般化して記述し、解析する方法を確立し、評価の簡単な透過法測定の場合については高分子論文集に投稿し、本年6月号に掲載決定²⁾され、反射法及び透過法でかつ試料を傾斜して測定する場合の評価法は、繊維学会年次大会及び高分子討論会に発表するとともに Polymer 誌に投稿準備中である。³⁾

この評価法の妥当性は一軸及び直交二軸延伸 PVA フィルムの非結晶鎖の配向評価の場合に適用し検証した。この際分子研電子計算機を使用して妥当性を確認した。

3.2 レーザラマン散乱強度と分子配向挙動との関係を定量的に評価する一般式を導き、本年の高分子討論会に発表する。⁴⁾ また、一軸延伸ポリエチレンフィルムに結晶集合体モデルを適用して散乱単位のラマンテンソルから計算される散乱強度から分子配向を定量的に評価する方法は、繊維学誌に投稿済である。さらにこれを一般化して、反射法によるラマン散乱強度の評価法は現在 Polymer 誌に投稿準備中である。⁵⁾

3.3 一軸延伸ポリエチレンの延伸に伴う結晶各主軸の選択配向性の解析を極図を用いて行った結果、これまで一軸延伸試料の場合に近似的に行われていた、繊維試料台を用いた結晶各面法線の配向分布と異なることが明らかにされた。したがって一軸延伸試料といえども、球晶高次構造をもつ PP 及び PE の場合、極図による評価を行うことが必要であることが判明した。また一軸延伸した PP フィルム再延伸時の試料の応力-ひずみ曲線及び試料内応力、ひずみ分布の解析にこれまで行ってきた二次元解析を擬似三次元解析に拡張(三次元解析に移行の中間段階)して有限要素法解析し、試料の厚さ方向の応力、ひずみ評価が可能になり、この研究も高分子討論会に発表する。⁷⁾ 一方ロール延伸ポリエチレンフィルムのフィルム面内の特定方向への再延伸時には Kink band の発生が認められ、この原因及び成長過程について X 線回折法と有限要素法解析を併用して検討及び解析を遂行した結果を、現在高分子論文集⁸⁾に投稿準備中である。

4. 発表・出版実績または予定

1. 日比, 藤田, 前田, 野田, 鈴木, 尾崎; 繊維学誌, 27, T 215 (1981)
2. 日比, 前田, 河村, 伊藤, 横山; 高分子論文集 掲載決定済
3. 日比, 前田, 伊藤, 横山, 河村; 繊維学会 昭和57年度年次大会 研究発表会 講演要旨集 P145
日比, 前田, 横山, 石津, 林; 高分子討論会 発表予定
日比, 前田, 横山, 伊藤, 河村; Polymer 誌投稿準備中
4. 日比, 前田, 勝野, 片山; 高分子討論会 発表予定
5. 日比, 前田, 山名, 光石, 村井; 材料, 30, 770 (1981)
6. 日比, 前田, 勝野, 片山, 西山; Polymer 誌 投稿準備中
7. 日比, 前田, 坂田, 山川, 梅田; 高分子討論会 発表予定
8. 日比, 前田, 平田, 林, 山名; 高分子論文集 投稿準備中

有機化合物の自動構造解析

分 CF8 施
実 14,487
許 17,860

Automated Chemical Structure Analysis of Organic Compounds

佐々木順一，阿部英次，宮下芳勝，藤原巖，高橋由雅，奥山敏，豊場信一，田中雄一朗，西村孝（豊橋技科大 工）

1. 研究目的・内容

有機化合物の構造をスペクトルデータより，自動的に推定するシステム，CHEMICSの開発を行なっている。現在，炭素・水素・酸素を対象元素としたシステムは完成している。更に実用性のあるシステムとする為に，対象元素を炭素・水素・酸素・硫黄・窒素・フッ素・塩素・臭素・ヨウ素に拡げることを試みた。CHEMICSシステムは図-1の様なモジュールから成り立っており，現在そのシステムの一部となるIR，¹³C-NMRスペクトルの解析部を完成し，構造組立部の基礎研究を終了した。

2. 研究方法・計算方法

(i) スペクトル解析モジュール

スペクトルデータ（IRについては吸収位置と強度，¹³C-NMRについては化学シフト，強度，多重度）を入力し，それらのデータに矛盾しないコンポーネント（部分構造）を，予め設定したコンポーネント群（413個）の中から選び出すサブシステムである。このコンポーネントの選出には相関表（吸収位置・強度と部分構造との関係を示す表）が用いられる。コンポーネントを断り器とするフィルター役目をするこの相関表は，ASTMデータ及び種々のスペクトル集より抜き出したデータを統計的に処理し作成した。スペクトルの自動解析においてこの相関表が最も重要である為，より実用性に富む優れた相関表を作成することがスペクトル解析モジュール開発の中核となっている。現在は，IR，¹³C-NMRのスペクトルデータを入力することにより，自動的に候補部分構造が選ばれる自動化システムが完成している。またシステムと利用者とか会話を行なう事によって，より柔軟に部分構造の選出が出来るような会話型スペクトル解析プログラムを作成中である。

(ii) 構造組立の基礎研究

(i) 部分構造組立てプログラムの開発

このプログラムは，ある分子式が入力された時，その分子式から考えられる全ての可能な構造異性体を列挙するものである。また「ある特定の部分構造を含む」という条件付きの構造を列挙することも可能である。この構造の列挙には以下に示す4つの属性を持つ部分構造（コンポーネント）がその組立て部品として用いられる。

コンポーネントの属性

- (1) 部分構造を表現する記号とそのエントリ番号（表-1の「番号，記号」に相当）
- (2) その部分構造が結合しうる原子の制限（結合属性）
- (3) 部分構造を構成する元素組成と水素不足数（組成属性）

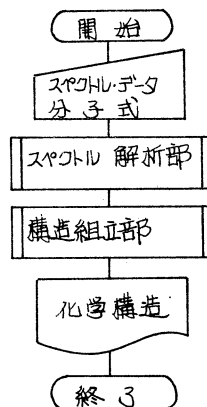


図-1 CHEMICSシステムの基本構成

(4)結合性を持つ原子自身の性質 (元素種属性)

当然この構造組立てプログラムは、炭素・水素・酸素・硫黄・窒素・フッ素・塩素・臭素・ヨウ素を取り扱うことができる。この構造組立ての基本アルゴリズムは従来の結合スツック法である。この構造組立てプログラムの基本構成は図-2に示す通りである。

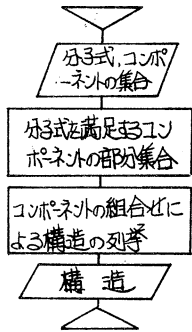


表-1 コンポーネントとその属性

番号	記号	結合属性	組成属性						元素種属性		
			C	H	O	N	S	X			HD
1	-CH ₃	nsc	1	3	0	0	0	0	0	CS	HD; 水素不足数
2	-CH=O	nbc	1	1	1	0	0	0	1	cd	nsc; 飽和炭素の結合禁制
3	-CH=S	nbc	1	1	0	0	1	0	2	cd	nbc; 結合禁制なし
...	db; =重結合
24	>C=O	nbc, nbc	1	0	1	0	0	0	2	cd	cs; 飽和炭素(sp ² 炭素)
38	=CH ₂	db	1	2	0	0	0	0	1	cd	cd; sp ² 炭素

図-2 構造組立てプログラムの基本構成

1) Y. Kudo and S. Sasaki, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 16, 43 (1976)

3. 研究成果

(i) スペクトル解析モジュール

スペクトル解析の有用性を検討する為に、代表的な化合物を選び試験した結果を図-3に示した。グラフから、分子式を満足するコンポーネントのうち、約7割がスペクトル解析により断り落とされることがわかる。この様に対象元素を拡張した場合でもスペクトル解析の有効性は極めて高いといえる。

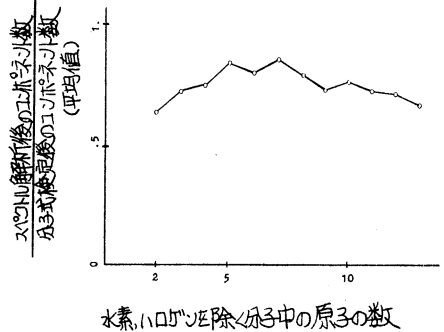


図-3. スペクトル解析モジュールの試験結果

(ii) 構造組立て

任意の分子式に対して試験した結果の一例を表-2に示す。これは与えられた分子式に対して列挙された構造の数である。このプログラムが構造1個を発生するのに要する平均演算時間は8.9 msecである(M-200H)。また、このプログラムはコンポーネントの属性表を変えるだけで、より拡張されたコンポーネント群に適用できる柔軟性を有し、更にスペクトル解析モジュールからのデータを用いるように改良することで、CHEMICSシステムに組み込むことが可能である。

表-2 列挙された構造の数

分子式	構造の数	分子式	構造の数
C ₃ H ₈	1	CoH ₂ O	989
C ₅ H ₁₂	3	C ₁₀ H ₂₃ N	1238
C ₇ H ₁₆	9	C ₁₀ H ₂₁ X	507
C ₁₀ H ₂₂	75	C ₆ H ₁₅ NOS	5076
C ₁₀ H ₂₀	852	C ₈ H ₆	218

4. 発表・出版実績または予定

- 佐々木, 阿部, 藤原, 山崎, Anal. Chim. Acta., 133, 499 (1981)
- 佐々木, 阿部, 藤原, 山崎, 奥山, Anal. Chim. Acta., 133, 527 (1981)
- 佐々木, 阿部, 藤原, 奥山, 喜田, 山崎, 第4回情報化学討論会 1981, 10, 東京
- 佐々木, 阿部, 藤原, 奥山, 西村 第45回日本化学会春季年会, 1982, 4, 東京
- 佐々木, 阿部, 藤原, 奥山 同上

電子散乱による分子の電子分布の研究

分 CG4 施
実 6493 E
許 6460

Electron Distribution in Molecules by Electron Scattering

○ 柴田周三(静大理), 寺田 仁, 関山秀雄, 小沼茂樹*

1. 研究目的、内容

電子による散乱強度は、電子分布 即ち 波動関数と関係する。このため散乱強度の実験と波動関数からの計算を比較することにより、分子の波動関数を検討することができ、したがって電子分布を求めることができる。分子は簡単なものでないと計算が おづましいが、このような分子は気体状のため取扱いやすく、散乱強度の点からも、X線よりも電子線の方法がすぐれている。Bartell と Brockway により Ar 原子の電子分布が測定されてから多くの分子が研究されてきた。¹⁾ しかしながらこれは全散乱強度の測定であり、弾性散乱の測定は極めて少ない。弾性散乱は、非弾性散乱とちがって電子量であるから計算は比較的容易である。高速電子を使えば Born 近似が成立つので、分子軌道法を用い弾性散乱強度を計算し実験と比較した。本年はベンゼンとシクロヘキサンについて行なった。

2. 研究方法、計算方法

実験に 30 keV の高速電子を気体ノズルから噴出させた分子ビームに当て、この散乱電子をフотオン計数法で測定する。試料へ入射する電子線は2つの偏向コイルで入射方向が 10° までかえられる。装置の光軸方向への散乱は $S = 16 \text{ \AA}^{-1}$ に相当する。分子の電子分布の変化が散乱強度にさくのは S でせいぜい数 \AA であり、 16 \AA^{-1} で分子は原子の集団として充分みなしうる領域であり、独立原子モデルによる散乱強度に、実験の散乱強度を規格化してよい。計算は次のようにして行なった。ホルン近似による電子の散乱振幅 F は、

$$F = (\Psi_{H0} | \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^{iS \cdot R_{\alpha}} - \sum_{\lambda} e^{iS \cdot r_{\lambda}} | \Psi_{H0})$$

のようになる。したがって

$$\sigma = |F|^2 = \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} e^{iS \cdot (R_{\alpha} - R_{\beta})} - 2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^{iS \cdot R_{\alpha}} f(S, \Omega) + |f(S, \Omega)|^2 \right\rangle_{\Omega}$$

$$\text{ここで} \quad f(S, \Omega) = (\Psi_{H0} | e^{iS \cdot r} | \Psi_{H0}) = \int \rho_{H0}(r) e^{iS \cdot r} dV$$

R_{α}, R_{β} は α 原子, λ 電子の位置ベクトル, Z_{α} は α 原子の原子番号で f は構造因子である。ここで ρ は電子密度であるが、球面調和関数で展開すると次のようになる。

$$f(S, \Omega) = \sum_{\ell} \sum_m S_{\ell m}(\Omega) \int \rho_{\ell m}(r) j_{\ell}(sr) r^2 dV$$

ここで $j_{\ell}(sr)$ は ℓ 次の球面ベッセル関数で $S_{\ell m}(\Omega)$ は実球面調和関数である。

波動関数 Ψ は SCF-MO²⁾ Gauss 型基底のもので、基底関数として Huzinaga-Dunning と double-zeta (DZ) のものを用いた。

分子波動関数はJAMOL3を用いて計算し、全エネルギーの期待値は次のとおりであった。

ベンゼン	DZ	GTÖ (955p/452p ; 4s/2s)	-230.638 a.u.
シクロヘキサン	DZ	GTÖ (955p/452p ; 4s/2s)	-234.121 a.u.

解離エネルギーはそれぞれ 41.6, 54.8 eV で実測は 57.4, 73.0 eV である。

3. 研究成果 ベンゼン および シクロヘキサンの弾性散乱強度を図1, 図2に示した。 $s = 1 \text{ \AA}^{-1}$ のところで、ベンゼンでは35% , シクロヘキサンでは42%の独立原子モデルによる散乱強度からの変化が実測された。シクロヘキサンはベンゼンよりも結合電子が多いため 大きな散乱強度の変化がみられたと考へらる。実測によれば変化は $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ 近くでみとめらる。一応、DZの計算は、ベンゼンでは極めて良い一致を与えた。したがってDZは充分良い波動関数といはよう。しかし、シクロヘキサンでは一致はそれほどよくなかった。さらにシクロヘキサンについて bond function を考慮して計算する必要があるが、時間不足でできなかった。

図3は、ベンゼンの分子面およびそれに垂直な断面でみた電子分布である。分子の形成によって原子の電子分布が収縮したことや C-H の結合電子の分布の様子が図から充分理解される。

図1. ベンゼンの弾性散乱強度

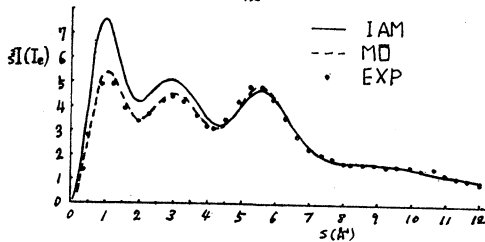


図2. シクロヘキサンの弾性散乱強度

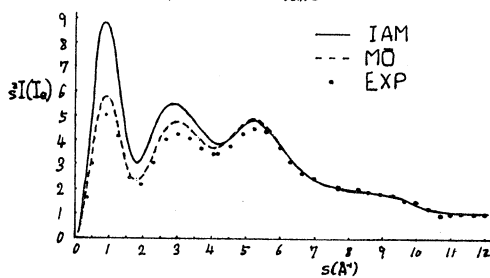
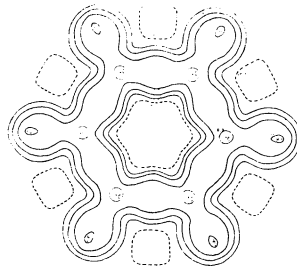
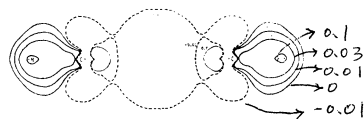


図3 a. ベンゼンの電子分布



b. 分子面に垂直にみる (a.u.)



*はこのプロジェクトに関係なく、共同研究者として石田文彦氏(静大教育)が113。

1. R.A. Bonham and M. Fink High Energy Electron Scattering Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1974)
2. 寺田, 石田, 柴田 分子構造総合討論会要旨集 p144 (1981) 京都

分 CG9 施
実 22.616
計 22.800

Na および K チャネルの 選択的膜透過 に関する 分子軌道法的研究

MO study on the selective permeability of the Na and K channels

○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 生物物理部)

1. 研究目的・内容

表現形質発現の場としての生体膜は、生物作用の複雑さを反映して多彩な機能をもち、生物学における最も魅力ある研究課題の一つである。なかでも神経膜における Na および K チャネルの機能、とくにこれらの選択的透過性については、Hodgkin, Huxley (1952年)以来、多くの研究がなされてきた。しかしながら、これらのイオンチャネルの構造および機能の詳細についてはまだよくわかっていない。本研究では、電子構造を基礎に、各種モデルについて分子軌道計算をおこない、カチオンチャネルの選択的透過性の機構を知る手がかりを得ることを目的とする。

神経膜における Na および K チャネルの透過性を規定する因子はまだ何もわかっていないが、Hille らは各種イオンを用いた実験を基礎に透過の分子機構を提案した。すなわち、イオンの透過はチャネルを構成する原子(水あるいはカルボニルの O 原子)が作るポテンシャル場をカチオンが通る一種の化学反応とみなすことができるという。もしそうだとすれば、チャネルとカチオンとの間の電子移動による非局在化エネルギーが大きいものほど活性化エネルギーが低下してイオンは透過しやすくなる。そこで、チャネルの形と大きさについての各種モデルを考え、分子軌道法を用いてイオンの透過性との関係を調べた。

2. 研究方法・計算方法

IMSPACK のプログラムを用いて ab initio MO 計算をおこなった。

STO-3G basis set を用いた場合、非局在化エネルギーが異常に大きくなり、結果が信頼しがたいので、最近、Huzinaga らによって発表された MINI3 basis set を用いて計算をおこなった。この場合、LiOH, NaOH, KOH の Li-O, Na-O, K-O 間距離は、それぞれ 1.80 Å, 2.05 Å, 2.50 Å となり、実験値 1.96 Å, 2.30 Å, 2.69 Å をほぼ満足に再現できる。したがって、以下の計算は MINI3 basis set を用いておこなった。

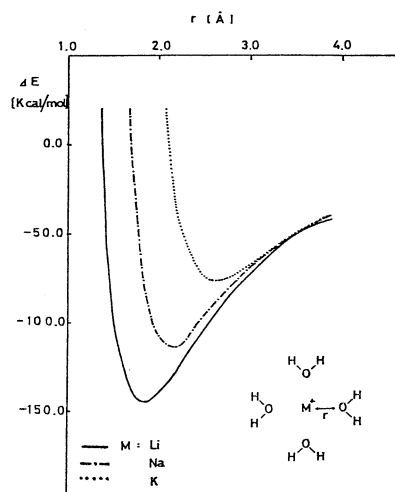
3. 研究成果

多くの実験から、Na チャネルと K チャネルは互いに独立であり、イオンの透過は対応するチャネルに特異的に起こることがわかっている。しかしながら、チャネルの形と大きさについては不明の点が多く、種々議論されている。Hille は、Na チャネルについて 3×5 Å の長方形と推察しており、一方、K チャネルについては、五角形あるいは六角形のいずれかで、大きさは Na チャネルよりも小さく、直径 3 Å 程度と推定した。実験から推定されたこれらのモデルの妥当性を知るために、種々の形と大きさについて非局在化エ

Table 1 The diameter R [Å] of the channel and the delocalization energy ΔE [kcal/mol].

structure of channel		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
tetragon	R	2.5	3.1	3.7
	ΔE	-145.4	-113.9	-76.4
pentagon	R	3.1	3.6	4.2
	ΔE	-160.3	-131.9	-92.6
hexagon	R	3.5	3.8	4.5
	ΔE	-162.6	-141.9	-105.5

Figure 1 Change of delocalization energy by the distance between the cation and oxygen atoms of the channel.



エネルギーの値を計算し (Table 1, Figure 1), 実験と比較, 検討した。

まず, Naチャンネルについてみると, 非局在化エネルギーは, 四→五→六角形となるにつれて大きくなり, 透過しやすくなる傾向がある。しかし, 形と大きさの点で最もよく実験に対応するのは四角形の場合である。また, Naチャンネルの特異性は K⁺をほとんど通さないのに対して, Li⁺は Na⁺と同等あるいはそれ以上に通しやすいことである。Table 1 にみられるように, Li⁺の非局在化エネルギーが比較的大きく, 一方 K⁺の値が非常に小さいことはこのこととよく対応する。一方, Kチャンネルの場合は, Naチャンネルより小さく, 直径約3Åと推定されている。しかし, Table 1, Figure 1 からみる限り, KチャンネルはいずれもNaチャンネルよりも大きい傾向をもっており, この点, 実験からの推定と一致しない。この理由としては次のようなことが考えられる。1) 実験的にチャンネルの大きさを推定する場合, 分子模型を用いるために原子間平衡距離を実際より短くみとる傾向がある。2) イオンにより水和状態が異なっていて, Na⁺は水和状態, K⁺は裸の状態チャンネルを透過する。したがって後者の場合, イオン半径が大きいにもかかわらず, チャンネルは小さい。しかしながら, Table 1 にみられるように, 裸のK⁺について, 四, 五, 六角形のいずれについても3Åより大きな直径の値が得られることからみて, Kチャンネルを3Å程度と小さくみつけている Hille らの推定は再検討の必要があると思われる。

以上のように, 分子構造がほとんどわかっていないイオンチャンネルについて分子軌道法を基礎に新しい知見を見出し, 実験的研究への示唆と新しい視点を与えることができた。

4. 発表

- 1) 永田親義, 相田美砂子 第18回生物物理学会 1980年10月 東京
- 2) 永田親義, 相田美砂子 第19回生物物理学会 1981年10月 福岡

分	CH1	施
実	29.820	
許	31.160	

二元及び三元化合物結晶とその混晶系の電子構造

Electronic Structure of Single and Mixed Crystals of Binary and Ternary Compounds

○権平健一郎, 神原武志, 濱嶋俊樹, 緒方文雄(電通大)

1. 研究目的・内容

二元・三元の化合物半導体の物性を本質的・系統的に理解するための基礎となる電子構造と非経験的な行き方で計算するのが目的である。

電子工業の飛躍的な発展につれて半導体その他の固体素子の特性に対する要求は益々多様化する傾向にある。一般に二元系・三元系化合物は、元素半導体に比べて当然の事ながら種類が多く、その物性も多岐に亘り、幅広い応用の可能性が期待されている。近年、結晶成長技術の進歩によって、極めて再現性よく信頼できる精密な測定が可能になった。精密な測定の結果は、それに見合う精度の理論計算から得られる電子構造などマイクロな情報と比較検討することによって一層有意義なものとなり、これらの物質の構造・性質に関して本質的な理解を促すものとなる。

本研究では、磁性半導体であるクロムスピネル $CuCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_4$, カルコパイライト型 II-IV-V₂ 化合物 $ZnGeP_2$, $CdGeP_2$, $ZnSiP_2$ などのエネルギーバンド構造を計算し、更に光スペクトル等実験と直接比較できる状態密度、磁性化合物についてはスピン分極などを DVXα法によって計算する。

2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算への DVXα法の適用については多くの著者が論じており、我々もいろいろの機会に述べて来たが、ここでもその要点を記す。

先ず原子の問題、必要ならばこれに井戸型ポテンシャルを附加した問題を解いて基底関数を決定する。これからブロッホ基底を作る。一方、結晶のクローンポテンシャルとしては、各原子軌道の占有数を適当に仮定して原子の電荷分布を定め、これの重ね合わせに対するポアソン方程式の解を用いる。交換ポテンシャルは、Xα法の処方箋に従って(電荷密度)^{1/3}に比例するものとする。比例係数すなわちスケールパラメータαは

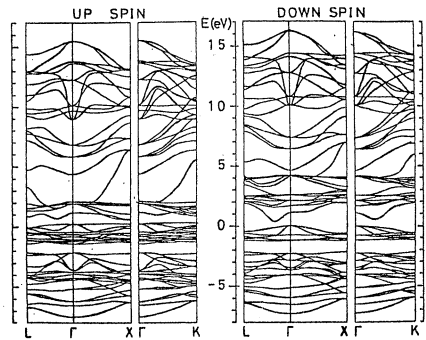
0.7を採用した。結晶全体の固有関数は、先のブロッホ基底の1次結合として表す。結晶全体のハミルトニアンHの行列要素は、単位胞内で一定の方式でランダムに分布させた標本点 r_l で評価し、適当な重み $W(r_l)$ を乗じて加え合わせることで得られる。

$$H_{ij} = \sum_l W(r_l) \langle \phi_i(r_l) | H | \phi_j(r_l) \rangle$$

同様に重み分は

$$S_{ij} = \sum_l W(r_l) \langle \phi_i(r_l) | \phi_j(r_l) \rangle$$

として評価される。これらの行列要素によって書かれた永年方程式を解いて全系の固有関数に



第1図

に対する近似的な表式が得られる。この固有関数による電荷分布を Mulliken の方法によって各原子軌道に振り分ける事によって、次のステップにおける原子軌道の占有数とする。こうして、最初に結晶のポテンシャルを作る時に仮定した占有数と、永年方程式を解いて得られる全系の電荷分布ともう一度各原子軌道に振り分けた占有数とがコンシステントになるまでこのステップを繰り返す。

行列要素の評価のための標本点は、単位胞内に3000点とった。また、全電荷分布を計算するためのk空間の標本点は、 Γ , Z , X の各点、すなわち Brillouin 帯内に4点とった。

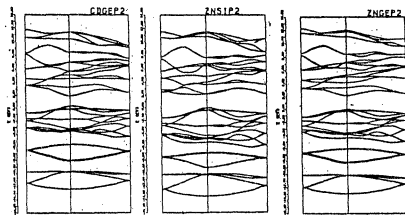
3. 研究成果

まず、クロムスピネル CuCr_2S_4 のエネルギーバンドを計算した。フェルミ面近傍のバンドの様子を前ページの第1図に示した。Cr の3d バンドの相対的位置がスピンの向きによって著しく違っており、Cr のスピン分極を明らかに裏付けている。4束した各原子軌道の占有率から各イオンの電荷を求めると $\text{Cu}^{1.34+}[\text{Cr}^{1.55+}]_2[\text{S}^{1.11-}]_4$ となる。Cu の価数が+1と+2の間にあることは予期される所であるが、Cr とSの価数がイオン結合として予期されるものよりかなり小さく、共有結合性の効果が無視できないことを示している。Cr の3d 軌道のスピン分極は3.12, 4s, 4p 軌道も僅かながら分極していて、Cr 原子1個あたりの磁気モーメントは $3.25\mu_B$ である。Cu の3d 軌道、Sの3p 軌道が、1桁小さいけれども計算の精度から見て無視し得ない程度の逆向きの分極を示していることは興味深い。

CuCr_2Se_4 と CuCr_2Te_4 に対する同様な計算結果を右の第2図に示した。各イオンの電荷は $\text{Cu}^{1.25+}[\text{Cr}^{1.41+}]_2[\text{Se}^{1.02-}]_4$, $\text{Cu}^{0.85+}[\text{Cr}^{1.03+}]_2[\text{Te}^{0.73-}]_4$ となり、陰イオンがS, Se, Te と進むにつれて共有結合性がより顕著になることを示している。Cr の価数が小さくなって行くにつれてスピン分極は逆に僅かずつ大きくなっている。すなわち Cr 原子1個の磁気モーメントは Se 化合物で $3.54\mu_B$, Te 化合物では $3.74\mu_B$ である。

最後にカルコパイライト型非磁性化合物 CdGeP_2 ,

ZnSiP_2 , ZnGeP_2 のバンドを第3図に示す。

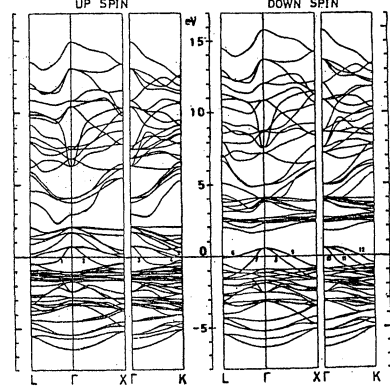
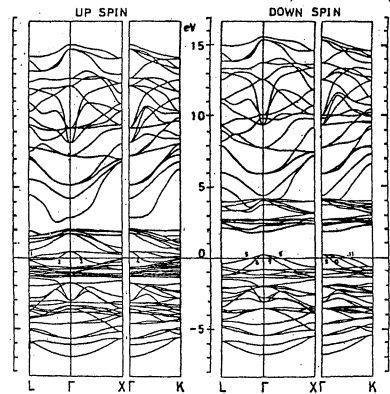


第3図

4. 発表

坂川, 濱嶋, 緒方, 神原, 権平 J. Phys. C 15, 2613-23 (1982)

緒方, 濱嶋, 神原, 権平 J. Phys. C (印刷中)



第2図

NbO の格子欠陥構造と電子構造に関する研究

分 CH8 施
実 4541
許 5320

Determination of Electron-Density Distribution around a Defect in NbO.

森永正彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

一般に固体結晶の物性を理解するためには結晶に含まれている原子空孔、転位などの格子欠陥の理解が必要であるのは周知のことである。しかしながら現在までに、格子欠陥の周囲での電子密度分布や格子振動について直接的な実験が殆どなされていない。そこで本研究では、特徴的な原子空孔の規則配列を有する遷移金属酸化物 NbO を用い、X線精密構造解析を行ない、これらを検討した。更に DV-X α クラスタ法を用い、空孔による電子構造への影響を調べた。

2. 研究方法・計算方法

トリアーク炉を用いチョコラルスキー法により NbO の単結晶を作製し、単色 Mo K α 線を用い、X線積分強度を常温と 188 K で測定した。分子研、鳥海氏の援助により通常の構造解析プログラム (UNICS) を使って解析を行なった。また DV-X α クラスタ法による NbO の電子構造の計算には、兵庫教育大の足立氏の開発のプログラムを用いた。

3. 研究成果

(a) 構造解析 188 K での D 合成の結果を図 1 に示す。酸素空孔に隣接するニオブ原子のまわりの電子密度分布は異方的で、Nb-O 空孔方向に約 1.5 e/A³ の正のピーク、Nb-O 方向に約 1.0 e/A³ の負のピークがある。これを Nb 原子の格子振動が空孔の存在により異方的になったとして解析すると、これらのピークは共に消失する。このとき表 1 に示すように、Nb-O 空孔方向の Nb 原子の振動振幅 $\langle u_{11}^2 \rangle$ は Nb-O 方向のそれ (つまり $\langle u_{22}^2 \rangle$) に比べ約 1.2 倍大きい。同様に Nb 空孔に近接する O 原子の振動振幅も空孔方向に約 1.4 倍大きくなっている。このように、明らかに空孔の存在により、それに隣接する原子の格子振動に異方性が現われる。つまり空孔に近接する原子の電子密度が空孔側に動的に (または一部静的な電子密度の拡がりもあるが) 局在しようとする傾向にある。

(b) DV-X α クラスタ計算

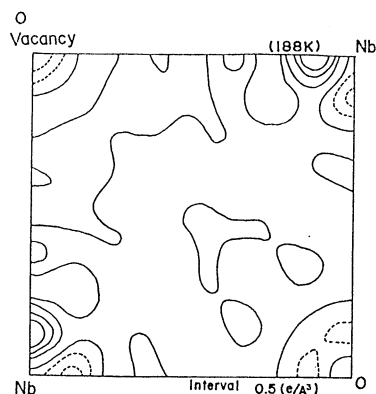


図 1. NbO の D 合成の図

表 1. Nb および O 原子の平均自乗振幅

Mean-Squared Displacements

	(Nb) (Å ²)		(O) (Å ²)	
	$\langle u_{11}^2 \rangle$	$\langle u_{22}^2 \rangle = \langle u_{33}^2 \rangle$	$\langle u_{11}^2 \rangle$	$\langle u_{22}^2 \rangle = \langle u_{33}^2 \rangle$
room temperature (296K)	0.0033(01)	0.0030(01)	0.0076(06)	0.0054(03)
Low temperature (133K)	0.0019(01)	0.0016(01)	0.0049(03)	0.0035(01)

分子の動的構造と電子相関

分	CH9	施
実	4702	
許	11.400	

Dynamic Structure and Electron Correlation in Molecules

(京大理)

○ 今城文雄, 安井潤, 竹腰清乃理

1. 研究目的・内容

本プロジェクトの内容は2つに大別される。

「電子相関」; 比較的小さな分子系をとり上げて, これらにおける電子相関を明らかにする。方法論としては, 原子核理論で成功をおさめている多体摂動論を主として用いる。昨年度は磁場に対する分子系のレスポンスと電子相関の関係についての検討を主に行った。最終的な目標としては, 電子相関の問題に対して多体摂動論の特色を生かして, 従来の変分法等では得られなかった情報を得て, 系統的な方法論を確立することにある。

「動的構造」; 特にメチル基の束縛回転における分子内ポテンシャルを求め, 及び回転障壁に及び分子内置換基の立体及び電子効果を調べることを目的とする。固相状態における分子のスピンの格子緩和時間の温度変化より実験的に決定したメチル基の回転障壁と分子カ場計算及び半経験的分子軌道計算による回転障壁と比較し, 回転障壁の原因を明らかにする。また特殊な電子効果の有無をモデル化合物について *ab initio* 計算を行って明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

「電子相関」; Hartree-Fock MO を出発的にとり, 摂動演算子の行列要素の計算, 二電子積分のMO基底への変換を経て, 摂動計算を行った。Hartree Fock MO を求める段階では Gauss-76 IMSPAK (分子研ライブラリ) を用い, その他のステップは自作のプログラムを用いた。系として H_2 , HF, F_2 の3つの2原子分子を扱い, これらの磁化率, 磁気しゃんテンソルに対し電子相関効果を摂動論的に考察した。CGTO 基底として Clementiらの基底をもとにさらに拡張された基底を用いた。H₂ に対しては [6s, 4p, 1d], HF に対しては [8s, 6p, 3d/5s, 3p, 1d] である。

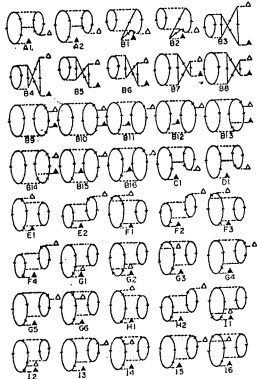
「動的構造」; 分子カ場計算は Allinger らの MMI/MMPI 計算を用いた。回転障壁の計算には付属している (大澤らによって改良された) Wiberg-Boyd の bond-driving 法を用いた。半経験的分子軌道法としては CNDO/2 法及び Fisher-Kollman のパラメータを用いた改良 CNDO/2 (CNDO/FK) 法を用いた。回転障壁の計算には Rigid Rotor モデルを考えた。Ab-initio 計算には Geometry optimization を含む分子研のプログラム (IMSPA, IMSPAK) 及び Gauss-76 を用いた。

3. 研究成果

「電子相関」; H_2 , HF, F_2 の磁化率, 磁気しゃんテンソルについて, 通常行なわれる Coupled-Hartree-Fock (CHF) 法に対するダイアグラムの解析から, 純虚な摂動に対しリング型のダイアグラムの Cancellation を示し, 数値計算の結果から p -h Ladder 型のダイアグラムの寄与が本質的に重要であることを見出した。一方これと独立に外場と電子相関のニ

重摂動展開を行い、電子相関について二次迄の全てのダイアグラムの計算を行った。磁化率について表式を(1), (2)に示した。CHF法に含まれる true correlation (Fig.1, Table I)に

Fig. 1. Second-order non-CHF diagrams for the paramagnetic term. Each diagram has an exchange counterpart, and for half the diagrams A and B may be interchanged.



$$\chi_{\text{CF}}^{\uparrow} = 2 \sum_{\alpha} \langle \langle 0 | (A_{\alpha} \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}}) \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}} | 0 \rangle \rangle_{\text{corr}} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{CF}}^{\uparrow} = 2 \text{Re} \sum_{\alpha} \langle \langle 0 | (A_{\alpha} \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}}) \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}} | 0 \rangle \rangle_{\text{corr}} \times \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}} \frac{1}{E_0 - A_{\alpha}} | 0 \rangle \rangle_{\text{corr}} \quad (2)$$

TABLE I. Second-order non-CHF contributions to the fluorine shielding in HF (in ppm) with set B.

	F origin	H origin
G1	-30.83	-32.05
G2	31.62	37.35
G3	13.54	13.91
G6	-15.64	-14.71
G11	27.49	25.04
G12	-25.97	-26.48
G14	-11.37	-11.58
G16	9.88	8.32

対応するダイアグラムの個々の値はかなり大きい。各々に符号が逆の Counterpart が存在し最終的な値は小さなものとなる。この様に数値的に CHF 法の有効性を確認できた。CHFダイアグラムのうち最も重要な Ladder type のものを $p-h$ のペアに分割して磁氣的性質と電子状態について興味ある結論が得られた。

動的構造; メチル置換トリプタセニにおけるメチル基の束縛回転について、橋頭位のメチル基及びパリ位のメチル基の回転障壁を実験的に求めたが、その回転障壁の原因を MMI 分子カ場計算を行ったところ、橋頭位のメチル基の回転に関しては実験よりも 7 kcal/mol 高く算出された。一方、パリ位のメチル基についてはほぼ等しい値が得られた。CNDO/TK 法による分子軌道計算での回転障壁は、橋頭位・パリ位の双方に対して値自体の大きさは実験に近い値が得られたが、その大きさの順序の再現性はあまりよくなかった。橋頭位のメチル基の回転障壁におけるカ場計算の過大な値は、パリ位と橋頭位メチル基の相互作用が、回転に対してカ場計算では反発が増大する (特に van der Waals 及び angle bending) のに比べて、分子軌道計算では、逆に安定化することにある。これは、回転の遷移状態における橋頭位メチル基とパリ位水素との間の非結合的力相互作用によることを考えられるが、これを明確にする為、モデル化合物 (cisoid-ブタン, 1,1,1-トリビニルエタン) について geometry optimization を含む ab initio 計算を現在続行中である。9-メチルトリプタセニの 10 位の置換基による速い buttressing 効果及び 1-メチルナフタレニにおけるメチル基の束縛回転及び分子全体の分子面中における回転についても実験を行ない、一部計算により解釈を試みた。

4. 発表, 出版実績または予定

- 岩井, 穂積 J. Chem. Phys. (1982) 印刷中
- 岩井, 穂積 日本物理学会 56年10月(新潟)・57年4月(横浜)
- 岩井, 穂積 Chem. Phys. Lett. 投稿予定
- 安井, 穂積 J. Chem. Phys. 76, 468 (1982)
- 竹腰, 今城, 寺尾, 穂積, 岡澤, 吉川 構造有機化学討論会 56年10月(岡山)
- 今城, 竹腰, 寺尾, 穂積 J. Am. Chem. Soc., 103 (1982) 印刷中
- 今城, 竹腰, 寺尾, 穂積 J. Phys. Chem., 86 (1982) 印刷中

5. 利用者に岩井正博の関わり。

オクタレンの幾何学的構造

分 C14 施
実 8829
許 9,120

Geometrical Structure of Octalene

中島 威 (東北大理), 小園史朗 (東北大理)

研究目的・内容

オクタレン $C_{14}H_{12}$ は、2次 Jahn-Teller 効果に基づく分子対称性の低下を示すペンタレン C_8H_6 、ヘプタレン $C_{12}H_{10}$ の higher homologue として、その C-C 結合距離に関する幾何学的構造に興味を持たれている。これらの分子の原子価異性化反応の活性化エネルギーを ^{13}C -NMR スペクトルの温度変化から求めた最近の研究結果によると、ペンタレン、ヘプタレンの場合と異なり、オクタレンでは、平面構造を仮定した場合の D_{2h} 構造と C_{2v} 構造とでは、前者の方が安定で、 $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ の分子対称性の低下は起きていることが示唆されている。一方、半経験的 MO 法 (PPP MO 法に variable bond length 法と組み合わせたもの) を用いて C-C 結合距離の分布と最適化した所、SCF の段階で $2.03 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 π 電子に関する 2 電子励起 CI を考慮した場合 $3.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、更に Davidson の近似で 4 電子励起 CI を加味した場合は $0.49 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ、いずれも C_{2v} 構造の方が安定であるという結果がえられた。また、MND0 法を用いて構造の最適化を行った所、SCF の段階で $20.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、2 電子励起 CI を考慮した場合は $12.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、4 電子励起 CI を加味した場合は $6.85 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ、いずれも C_{2v} 構造が安定であるという同様の結果がえられた。このような事情の下で、ab initio 法によって幾何学的構造を最適化して見ようというのがこの研究の目的である。

2 研究方法・計算方法

計算方法は、先にペンタレン、ヘプタレンの場合に用いたものと同じで、STO-3G 法に gradient 法と組み合わせ、結合距離、結合角 (平面内の) を最適化した。 D_{2h} 構造、 C_{2v} 構造のそれぞれで最適化構造がえられるが、これら構造間のエネルギー差を見積るには、4-31G + CI 法による。CI は π 電子に関する 2 電子励起 CI をすべて取り入れ、4 電子励起 CI は Davidson の近似式によって考慮した。使用したプログラムは分子研計算機センターの Gaussian-81 である。

3 研究成果

D_{2h} 、 C_{2v} 構造のそれぞれで最適化構造がえられ、前者では、分子周辺の C-C 結合の距離は、MND0 法による結果と同様、極めて均一化されている。一方、後者では、分子周辺に強い結合交替が見られ、短い結合距離は $1.32 \sim 1.35 \text{ \AA}$ 、長いものは $1.46 \sim 1.49 \text{ \AA}$ であり、結合交替の程度は MND0 法による結果よりも大きく与えている。両構造間のエネルギー差は、4-31G 基底の SCF 段階で $10.62 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、2 電子励起 CI を考慮した場合は $7.59 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、4 電子励起 CI を加味した場合は $3.41 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ、いずれも C_{2v} 構造の方が安定であっ

た。この結果は、 D_{2h} 構造の方が安定であるという実験からの推定と一致しているが、この推定には、現実のオクタレンの非平面構造から平面構造をもたらしに要する平面化エネルギーとして、実験的推定値約 5 kcal mol^{-1} が用いられており、この推定と信ずるためには、この値の再検討が必要であると思われる。いずれにしても、この計算結果からえられる顕著な事実は、ペンタレン、ヘプタレンでは、非対称構造 (C_{2h}) の安定化エネルギーが、2電子励起CIを考慮することによって著しく増加し、4電子励起CIを加味することによってむしろ増加するのに対して、オクタレンでは C_{2v} 構造の安定化エネルギーが、2電子励起CIを考慮すると減少し (減少高は $3.03 \text{ kcal mol}^{-1}$)、4電子励起CIを加味することによって著しく減少する (減少高は $4.18 \text{ kcal mol}^{-1}$) ということである。この事は、ペンタレン、ヘプタレンの周辺は $4n$ 員環を形成しているのに対して、オクタレンの周辺は $4n+2$ 員環に属するという事実と関連していると思われる。またこの事は、CIを取り入れながら構造の最適化を行おうと、エネルギー差を見積るのに $6-31G$ 基底を用いるとがの近似のより高い計算方法を用いれば、安定化エネルギーがむしろ可能性があることを示唆している。

4 発表・出版実績または予定

小園, 片岡, 花村, 中島 分子構造総合討論会 1982年10月 東京 で発表の予定
小園, 片岡, 花村, 中島 Theoret. Chim. Acta に投稿予定

蒸薄気体の凝縮素過程の研究

分	CI7 施
実	11,506
許	15,200

Study on Elementary Process of Nucleation and Condensation

○小竹 進(東大工境研), 竹野妙子(東海大産研), 山下雅道(宇料研), 倉谷健治(宇料研)

1. 研究目的・内容

気体分子の凝縮の初期過程について超音速自由噴流法による実験を行なうとともに, dimer, higher の生成消滅過程を計算機実験した。ノズルより高圧の気体を真空中に噴出させると, 断熱膨張により気体は冷却され, 同時に気体の密度, 衝突数も急激に低下する。自由噴流を反応場として捉えると, 反応の特性時間が流体力学的な特性時間と比較して大きくなる。いいかえれば, 化学種の変化に必要な衝突数が自由噴流中のある点より下流で得られなくなる。その点で化学種の濃度は凍結されるため, その噴流中の終端濃度を知ることにより逆に反応についての情報を得ることができる。ソースの圧力, 温度, 気体の比熱比, 注目する化学種の濃度, ノズル口径など変えれば, 自由噴流中での気体の膨張の履歴を選ぶことができ, これまで分子の回転, 振動状態の緩和, 気体の凝縮などの研究に超音速自由噴流法が活用されて来た。低温の得られる自由噴流法により単純な構造をもち分子間の相互作用も弱く容易には凝縮しない気体についても実験することができる。分子間ポテンシャルが単純でまたよくわかっている分子系についてまず計算機実験との比較を試み, 多原子分子系, 強い相互作用をもつ系を更に取り上げる。これにより分子の物理・化学的性質をもとに凝縮の素過程を理解することができる。

安定で長寿命の dimer, 小さな cluster が生成するには, 新しい結合の形成に伴ない過剰となるエネルギーを除去してやる必要がある。過剰エネルギーを吸収するものとしては, 水三分子, cluster 構成分子の内部運動, cluster 内の分子運動があげられるが, 簡単な分子の dimer の生成では水三分子の存在が重要なものであると推測できる。そこでこれに着目し, 二成分混合気を用いて実験すると, 低濃度の異種分子の存在により dimer の濃度が大きく変化することがわかった。異種分子を系統的に選ぶことにより水三分子の物理・化学的特性と dimer の安定化, 消滅との関係を探ることができる。また高エネルギー状態にある dimer を水三分子が失活させるの, 水三分子が中間的に dimer を形成し触媒的にふるまうのかといった水三分子の関与する様式についても, 混合気による実験は有用な情報を与えると考えられる。

2. 研究方法

凝縮過程を計算機実験するのに, 多分子系をそのまま扱う Molecular Dynamics 法と, 2(3) 分子系を扱う古典軌道-モンテカルロ法を用いた。後者は分子の衝突の場面のみ計算するため多数の衝突例を調べられる。しかし反応分子の初期状態(相対的並進運動, dimer の振動回転状態)について何らかの分布(ここでは熱分布)を仮定するため, その妥当性については他の方法により調べなければならぬ。また自由噴流中では広い範囲で温度が変化するため, 仮に終端での dimer 濃度を推定するのに重要な dimer 濃度が平衡値からずれ始める領域より下流での反応速度を求めるにせよ, 多数温度での計算が必要である。他方 Molecular Dynamics 法では, 多分子系を計算し気体の温度

は全系のエネルギーに関連づけられるため、反応分子の状態分布についての仮定は必要でない。しかし有意の結果を得るには、多数回の衝突を経た上でなければならず、とり上げる分子数、観測時間を考慮することとなる。自由噴流中で衝突しつつある気体をそのままシミュレートすることも可能であるが、分子数の適切な設定が必要である。

両方法とも分子は球対称とし Lennard-Jones ポテンシャルを用い、多分子系にポテンシャルの加積性を仮定した上、各分子の三次元運動を計算した。分子のパラメータとしては比較的高温での粘度等から求められているものを用いている。自由噴流実験では希ガス分子他に多原子分子も扱っているが、その結果と計算実験との不一致、非対称性を加えた計算との比較から、凝縮におけるポテンシャルの非対称性の影響を明らかにできると期待できる。計算実験では仮想的分子を用い、各物理・化学的特性と凝縮の素過程の関係を調べた。

(i) Molecular Dynamics

512の分子の三次元運動を計算した。境界条件は少数の分子が多分子系を表わすための周期的境界条件を用いた。各分子の速度は熱分布、位置は一様とし計算を開始する。

(ii) 古典軌道-モンテカルロ法

2分子が(準)安定な dimer を形成して、3分子がこれに衝突する場面を計算した。衝突後 dimer は生き残る、消滅する、3分子が新しい dimer を形成する確率を求める、推定された速度定数を用い自由噴流中の dimer の濃度を計算することになる。

3. 研究成果

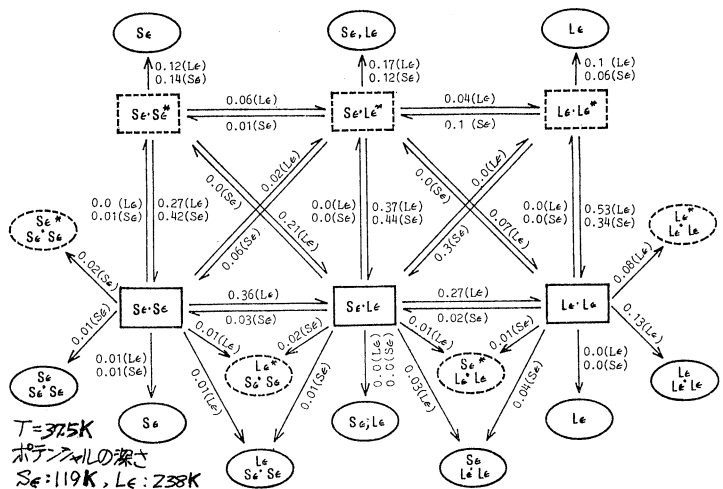
単原子分子二成分系での結果が、自由噴流、計算機実験を結びつける上で非常に重要である。Ar-Xe系では、Ar中にXeを少量添加するとAr-Ar dimerは急激に減少し、逆にXe-XeはArの添加により増大する傾向を示す。異種分子よりなる dimer, Ar-XeはAr高濃度の混合気で極大濃度をあたえる。これらの現象は前号で報告した、Ar 100%, Ar-10%Xe系のMolecular Dynamicsの結果、古典軌道法による dimer 生成消滅反応の net work で示された反応確率の二つと傾向が符合する。更に定量的議論を可能にするため両実験を進めた。一方、現実の分子は定ったパラメータの組をもち、各パラメータは相互に関連している。

そこで仮想的分子を用い

どの要素がどれだけ気体の凝縮に関与しているのか調べた。ポテンシャルの深さは非常に重要であり右にL-J系での反応確率(カッ)内は衝突する分子を示す。

4. 発表、出版実績

山下、佐野、小竹、Fenn,
 J. Chem. Phys., 75, 5355 (1981)
 佐野、青木、山下、小竹
 第19回日本伝熱シンポジウム
 (1982-5) 名古屋



分	CJ&施
実	13.563
許	13.300

Ab initio MO法によるネオペンテル型加着媒分解反応機構の研究

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

山 高 博 (阪大・産研)

1. 研究目的

ネオペンテルエステル(1, X=アレンスルホナート)の加着媒分解反応は、メチル基の転位したネオペンテルカチオンを経た生成物のみを与えるが、そこへ至る経路としては、揮発のC-X結合のイオン化を経る二段階で進む可能性(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、分子内の糖々の原子をその同位体で標識し、反応速度同位体効果を測定した。 k_c 機構では β -, γ -炭素の結合は形式的には変化しないにもかかわらず、これらの標識位置で正の同位体効果が観測されたこと、および α -位の値が類似の k_A 反応の値に似ていることから、この反応は k_A 機構で進行することが示唆された。しかし k_c 経路で生成する一級のカチオンがC β -C γ 超共役によって安定化されるという点と、この経路での β -, γ -位の同位体効果が観測の値を示すことも完全に付合定ま可なり。実際、同位体効果のモデル計算を行うとこの反応系に適用すると、 k_A 経路についてC-X結合の断裂がメチル基の転位よりも先行した、Cdに周12 loose遷移状態が実際の値と無理由なく再現できたが、 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が可能であった。そこで、このC-C超共役によって安定化された k_c 経路が、どの程度の β -, γ -位の同位体効果を与えるかを明らかにし、かつ k_c , k_A 両経路での各々の位置での同位体効果を計算を求め、実際の値と比較検討することによって、実際の反応がどちらの経路で進むかをも決定するために、本研究を始めた。

2. 研究方法・計算方法

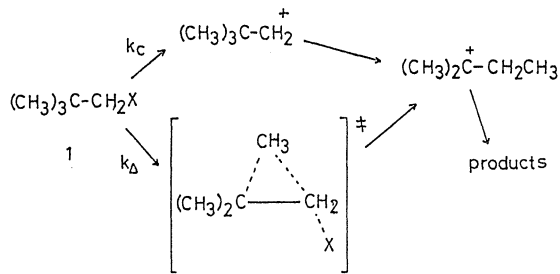
このうち、1-プロポニール(2)を1のモデル化合物とし、その幾つかのプロポニルカチオンへのイオン化過程の同位体効果を3-21Gレベルで求めた。その結果、 k_A 経路のモデルであるprotonated cyclopropaneへのイオン化段階での同位体効果は、この加着媒分解反応における実際の値と定性的に一致しているが、 k_c 経路のモデルである1-プロポニルカチオンへのイオン化での同位体効果は、一割(γ -D α)で実際の値と付合可なり。このことは、この反応が k_A 機構で進むことを示すものと考えられた(55年度報告書)。そこで56年度は、2よりも実際の値に近いモデル化合物として、1のスルホニ酸の割合をH $_2$ Oでおき換えた(CH $_3$) $_3$ CCH $_2$ OH $_2^+$ (3)を用い、これらの k_A 経路の遷移状態を求め、速度同位体効果を計算した。計算はIHSPACK、STO-3G基底関数を用いて行った。

3. 研究成果

2の糖々のカチオンへのイオン化では、ポテンシャルエネルギーは単調に増加して遷移状態が存在し得なかったのに対し、3のネオペンテルカチオンへのイオン化(k_A 経路)では、図に示したような遷移状態が存在した。従って、この系を用いると、 k_A 経路での

反応速度同位体効果を計算すること
 ができず。得られた値を実験値
 と共に表に示した。計算の結果、
 各々の位置で正の同位体効果が得
 られたが、このことは、以前に計
 算した k_C 経路の同位体効果が一
 部 ($\gamma-D_3$) の値 (1.0 より
 も小さい値) を与えたことと対照
 的である。個々の値を実験値と較
 べると、いずれの標識位置に
 ついても計算値の方が大きくなっ

Scheme

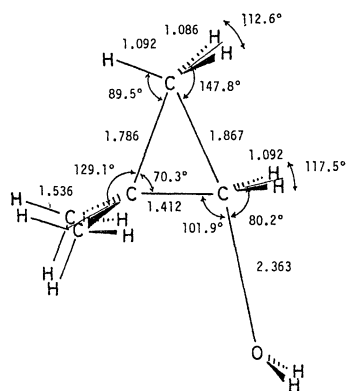


ている。特に重水素の値についでこの傾向が著しい。この原因はいくつか考えられるが、
 中でも S_D - $3G$ 基底関数を用いた計算によって得られる振動数が大きめに出る傾向があ
 ることが重要な原因の一つであろう。他にも、1 を与えてモデル化したこと、および溶媒を
 考慮していないことの遷移状態構造への影響や、遷移状態分子と溶媒分子との直接的な相
 互作用の同位体効果への影響などが考えられる。モデル化の性格上、定量的な一致は期待
 できないものの、計算値と実験値が定性的に一致したことは重要である。以前行った β
 の種々のカチオンへのイオン化で k_C および k_A 両経路をモデル化する手法では、 k_C 経
 路についてはともかく、協奏反応である k_A 経路がうまくモデル化されることがあるが疑
 問として残されていたが、今回の結果は、用いた基底関数のレベルは低くはなかつたが、定性的
 に計算で得られた k_A 経路の同位体効果と実験値とが矛盾がないことを示している。従っ
 て、これまでに得られていた結果と今回の結果とを合わせると、ネオペンチル系の
 加溶媒分解反応は k_A 経路が進行すると結論される。

分子軌道法は一般に、溶媒が反応のエネルギー量に重要な役割を果たす溶液反応の研究に
 有用な方法ではあると考えられているが、エネルギー量(すなわち反応のしやすさ)や
 geometry の計算はたか、本プロジェクトのように実験的に検出できる量とこれの速度
 同位体効果に注目することが、分子軌道法の溶液反応への
 の一つの応用の道になると期待される。

Calculated and Observed Kinetic Isotope Effects
 for the k_A Process of Neopentyl Derivatives

	Kinetic Isotope Effects (75 °C)	
	Obsd for 1	Calcd for 3
$^{12}k/^{14}k$ at α	1.073±0.002	1.079
$^{12}k/^{14}k$ at β	1.019±0.002	1.047
$^{12}k/^{14}k$ at γ	1.037±0.003	1.062
k_H/k_D (D_2) at α	1.187±0.001	1.248
k_H/k_D (D_3) at γ	1.123±0.002	1.304



4. 発表、出版定稿の予定

宇藤・山崎・永瀬、花村、諾熊, *J. Org. Chem.* 投稿準備中

分 CJ3 施
実 10.129
評 10.260

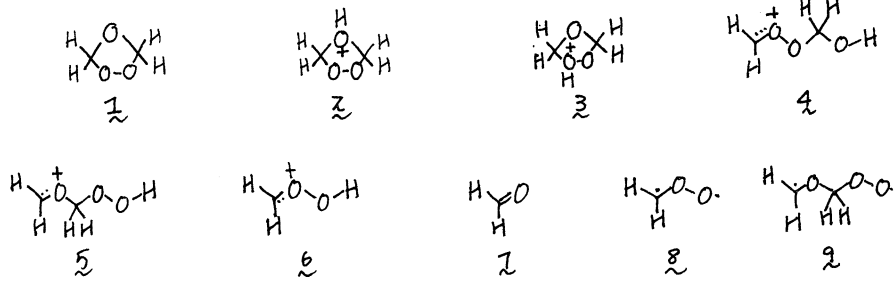
オゾンドおよび関連化合物の理論的研究

A Theoretical Study of Ozonide and the Related Compounds

野島正爾 (後文)

1. 研究内容・目的

オゾンド (1,2,4-ト) オキシラン) は、酸触媒存在下での反応機構式に従って分解する。この見かけ上複雑ではあるが興味深いオゾンドの挙動を解釈し、さらに今後の研究を進めるうえでの指針を得るためには、この反応における各々の中間体のモテリ計算が必要と有りである。このような観点から9種類のモテリ化合物について26 micro SCF-MO法を用いて検討した。

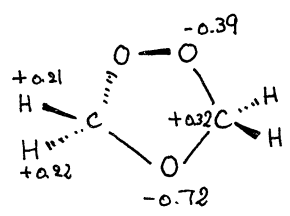
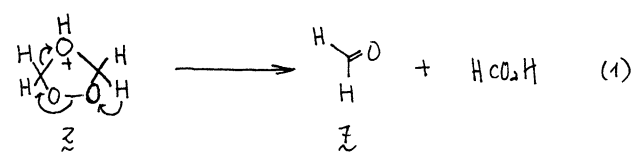


2. 研究方法・計算方法

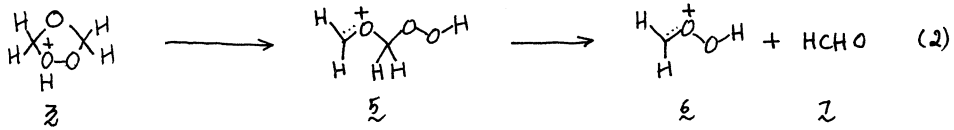
モテリ化合物 1~9 の幾何構造、電子状態、相対安定性を4-31G基底関数を用いたRHF-SCF法で得た。

3. 研究結果

計算結果から得られた電子状態情報は次の通りである。(a)酸触媒存在下では、オゾンドは2つのプロトン化された種をお互いに存在する。(b)オゾンドのイータール酸素はもっとも反応性の高い部位であり、その結果平衡状態での割合は高い。(c)中間体を生成する反応ではホルムアルデヒドとギ酸を等量生成する(式1)。



この反応が段階的に進むと考えると、中間体(すなわち遷移状態)を生成する必要があるが、その相対的エネルギー差が67kcal/molあることから、この反応は漸進的に進むと考えられる。(d)中間体3とカルボキシウムイオン5(つまりC-O結合の切断により生成する)の間のエネルギー差はない。従って中間体5はすばやく互に変換するものと思われる(式2)。(e)カルボキシウムイオン5は、アンビデント



好親電子剤として付く。実験事実、強い
求核攻撃時互の C-1 と、一方の求核攻撃
は C-3 を攻撃することを示している。

(+) プロトン化シクロカルボキシキニドと
ホルムアルデヒドとのエネルギーの物は、
対応する中間体互くらべて 18 kcal/mol

だけ安定であることを示している。この結果は、おしを生成するとして、対応する
中間体というよりけむしろ、遷移状態において関与することを示唆する。

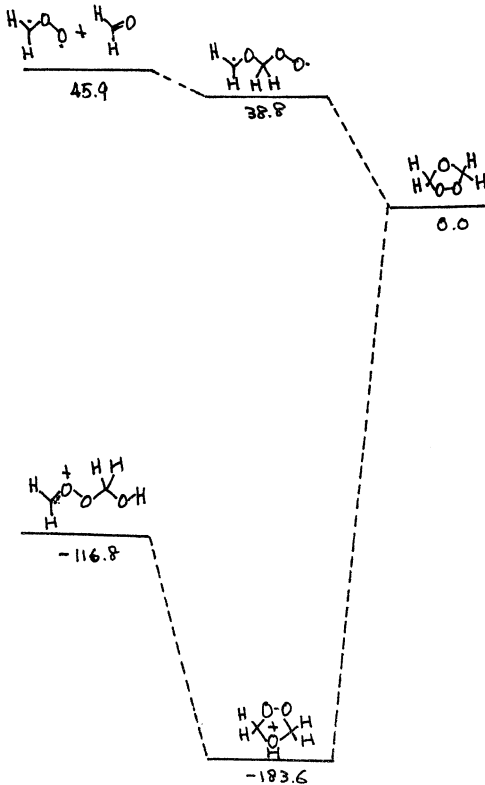
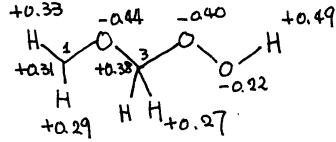
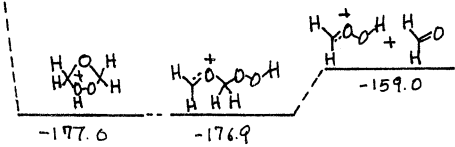


図. モチル化合物の相対エネルギー:
オゾニドを標準としてある
(kcal/mol).



4. 発表履歴

三浦, 野島, 竹林, 永頼 第32回有機反応機構討論会 56年10月 武蔵

4~7原子系のポテンシャル・エネルギー曲面の計算

分 CJ5 梅
実 11.324
評 15.200

Calculation of Potential Energy Surface
of 4~7 Atomic Systems

○松為 宏幸(東大工) 越 光男(東大工) 藤井 信行(長岡技大化)

1. 研究目的と内容

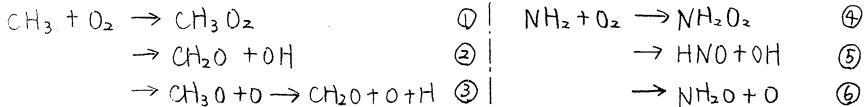
C/H系, N/H系の燃焼反応における素過程の速度定数の測定と反応機構の検討, 及びこれらの高温素反応過程の基礎として重要な二原子分子のエネルギー移動過程と解離過程の検討を, 主として衝撃波管を用いた実験により行なっているが, 突然火災系のような複雑な系においては実験的に得られる限られた情報のみから総合的な素過程について信頼できる結論を得る事は一般的に困難である。また二原子分子のエネルギー移動・解離過程においても, 得られる巨視的な性質の量のみから微視的な過程の詳細を知る事はできない。本研究の主要な目的は, 実験的に得られる情報を補うために, 信頼できるポテンシャル・エネルギー曲面と種々の反応系について計算し, その結果を用いて動力学的計算, 又は遷移状態理論等の計算を行ない反応機構の総合的な検討を行なう事である。この方針に沿って前年度に続いて以下の系のポテンシャル曲面の計算と動力学的計算を行なった。

- 1) 実験的に明らかでない $NH_2 + O_2$ 系, 及びこれと類似の $CH_3 + O_2$ 系の反応経路の予測
- 2) $HCl - Ar$ 衝突のポテンシャル曲面の計算と, その曲面上での動力学的計算
- 3) $NO - Ar$ 系の σ M- Σ A O ポテンシャル曲面上での動力学的計算

2. 研究方法及び成果

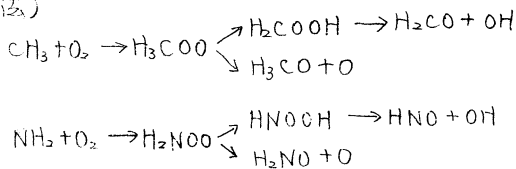
2-1) $CH_3 + O_2$ 系 及び $NH_2 + O_2$ 系のポテンシャル曲面の計算

メチルラジカルと酸素の反応は炭化水素の燃焼過程で重要な素過程であるが, 下記②, ③の反応についてはいずれの反応が重要であるか実験的に充分明らかでない。



また類似の反応系である④~⑥の過程についても前年度に継続して検討を行なった。

(方法)



上記の反応経路の反応生成系, 中間体等のエネルギーを UHF法により計算した。基底関数は主に 3-21G, STO-3G, 一部に 6-31G* 等を用い, 平衡構造はエネルギー勾配法により最適化した。計算に使用したプログラムは IMSPACK

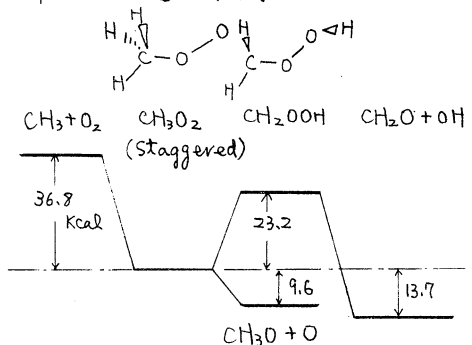


図 1

及び HÖNDÖG である。

(成果)

CH₃+O₂系 3-21Gを用いた基底状態の各安定構造に於けるエネルギーは図1に示すようになる。遷移状態の計算はできていないため、反応障壁の高さは明らかでない。熱力学データによる結合エネルギーD(CH₃O-O)の推定値約57 Kcal/molに対して計算値は-9.6 Kcal/molとなり、着しい不一致を示す。分極用数、相関エネルギーの効果が大い事が予想される。遷移状態の計算とともに今後検討してゆく予定である。

NH₂+O₂系 前年度のSTO-3Gによる計算を引き続き、3-21Gで平準化構造の最適化を行なった。その結果、HNOOHの構造はO-O間の長さの不一致(0.06 Å 長い)を除いて前回の計算と良く一致したが、H₂NOOについては安定な構造を得る事が出来なかった。6-31G*を用いた計算では安定な構造を得る事が確認され、分子構造の決定に分極用数とトリプル結合の必要のある事が明らかとなった。またNH₂+O₂ → H₂NOOのエネルギー差は約21 Kcal/mol (6-31G*による値)となり、CH₃+O₂の場合とは全く異なる傾向を示している。

2-2) ab-initio ポテンシアル曲面上の古典的モンテカルロ・トラジェクトリー法によるHCl-Ar系の振動エネルギー移動速度の計算

(方法) HCl-Ar系のポテンシアル曲面をUHF法により計算した。基底用数は3-21G*あり、使用したプログラムはIMSPAKである。H-Cl間の距離性に関して(平準化核間距離性)±0.2 Åの範囲で、またHCl-Ar間の距離性に関して1.8~4 Åの範囲で、84点の異なる配置についてポテンシアルを求め、その結果をスプライン用数を用いて原子間相対距離の解析的関数として表わし、古典的トラジェクトリー計算を行なった。モンテ・カルロ法により、並進及び回転温度が1500, 2000, 3000, 4500 °KにおけるHCl分子のv=1→0の振動遷移の断面積、緩和時間を求めた。3000 °K以下では遷移確率が10⁻³以下と小さくなるため、Gentry等のDECENT法を適用して断面積を評価した。

(成果) HClとArの相互作用ポテンシアルは、動径方向に関しては指数型反発ポテンシアル、角度依存性に関しては、θ=0(Cl-H-Ar)を中心としたガウス関数に近いポテンシアルとなり、便宜的に良く用いられるAdditive pair wiseポテンシアルに比べて小さな角度依存性を示す。得られた振動緩和時間は実数値の1/3程度で、温度依存性は一致している。従来のadditiveポテンシアルによる計算値が20~50倍実測値より遅かったのに対して良く一致している。振動遷移は回転準位が25からしか起こらず、並進エネルギーに対する依存性は小さく、R-V過程が支配的である事が明らかになった。

2-3) DM-ZAO法によるNO-Ar系の古典的モンテカルロ・トラジェクトリー計算

NO-Ar系のポテンシアル曲面をDM-ZAO法により求め、その曲面上で(2-2)項と同様のトラジェクトリー計算を行ない、並進-回転温度が2000~7500 °Kの範囲で振動緩和時間を求めた。用いたプログラムは本プロジェクトで開発した。得られた結果は実測値とほぼ一致する。HCl-Ar系と異なり、T-V過程の方が重要である。

3. 発表・出版実績 又は予定

越, 淳羽 高速反応討論会 1981年10月 仙台

越, 淳羽 17th International Symposium on Gas Kinetics, 発表予定

手崎, 越, 松島, 淳羽 投稿準備中

分 CJ6 施
実 31,854
評 22,680

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)

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る。基礎部門においては従来実験データのみに基づいて構築されてきた経験的分子力場において ab initio 計算による情報を加味して新しい汎用力場を作成することを最終目標とするが、差し支えて炭化水素に関して現行の経験的力場の改良を行って力場作成に関する経験を積むことを目的とする。

一方応用部門は本来 Ab initio 力場が完成した後にとりかゝるべきであるが、既存の力場を用いても、その特徴と限界に気づけば、緊急性の高い諸問題に適用して充分に後に立つ結論が得られることが多い。このような理由から主として新しい応用の可能性を検討するといふ意味も含めて種々の応用問題を扱った。

2. 研究方法・計算方法

Ab initio 計算には分子研ライブラリープログラムパッケージ IMSPAK 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, MM1/MMPI を主として用いた。その他については前年度利用報告書を参照されたい。

3. 研究成果

3.1 Ab initio 力場の支配力場としての改良 MM2 力場の作成¹⁾

前年度に行なった n-ブタンのわかれエネルギーに関する 4-31G basis set / gradient 法による ab initio 計算の結果に基づいて、現在最も普及している経験的力場 MM2 の一般的に分子のわかれ表面上「高い」位置——鞍点を含む——の性質をよく再現できなかったという欠点を除く試みを行った。この際あわせて H 原子をより小さく、C 原子をより大きく変更すべきであるといふ、従来の使用経験に基づき要請をも採用した。まず、最近発表された 1,16-ジメチルデカヘドランの結晶中の分子構造等を含む新しい標準炭化水素セットを用いて C-C 結合の回転障壁を再現すべくパラメーターの再調整を行った結果、表 I に示すように現行 MM2 に比べて大巾な改良を実現することができた。現在

他の構造パラメーターおよび生成熱計算用パラメーター等も含めて最小二乗法による最適化を行っている。

表 I C-C 結合回転障壁, kcal/mol

化合物	実験値	MM2	改良 MM2	
n-ブタン	a → g	3.4	2.5	3.3
	g → g	5.1 ^a	3.8	4.7
2,3-ジメチルブタン	a → g	4.3	3.1	4.8
	g → g	—	5.0	7.0
ペンタメチルエタン	7.0	4.1	7.0	
ヘキサメチルエタン	10.0	5.3	10.0	

^a ab initio 計算による推定値。前年度利用報告書参照。

3.2 三次元わがれエネルギー表面図の作成と応用^{2,3)}

力場計算法の特長を利用して広範囲三次元わがれエネルギー表面図を短時間に作成すると有機立体配座解析の際に極めて有用である。まず三次元表面描画プログラムに種々のオプションを加えてわがれエネルギー表面作成に便利なものを作成した。これにより単一ジョブによって広範囲に二つの独立な二面角を變化させつつMM計算を行い、プロッターによって表面図を作成することができ、図1に簡単な例としてビシクロ[4.2.1]ノナン-9-オンの反転機構に関連した表面図を示した。図2はこれらにより行われた唯一つの

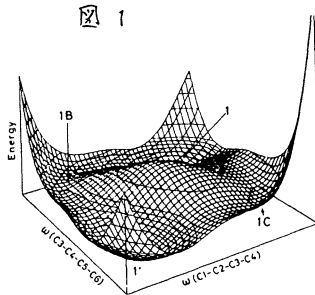
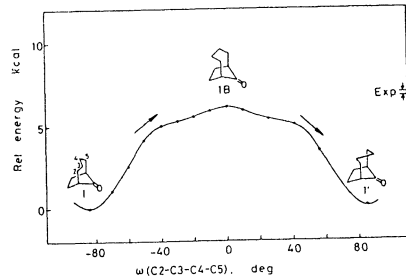


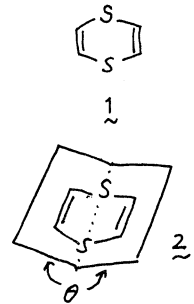
図2



二面角を回転させて得た torsional profile を示した。図1と比べると明らかのように1→1C→1''のほかに同程度に有利な経路を呈している。

3.3 1,4-ジチインの分子構造⁴⁾

従来1,4-ジチイン(1)の優勢配座は結晶中に見出された舟型(2)であると考えられて来た。しかしMSPAK/gradient法を用いて'puckering'動きをsimulateしてみると非常に平坦なわがれエネルギー表面を得る。むしろ1,4-シクロヘキサジエンと同様に平面型が



表II 1,4-ジチイン(1)のエネルギー

計算法	θ, deg	E _{boat} -E _{planar}	注
HMO	132	-6.4 kcal/mol	Kreevoy, 1958
EHT	140	-2.16	Ray, 1967
STO-3G	131	-14.6	Gl sso, 1981
STO-3G/Grad.	153.0	0.02	本研究
MNDO/FP	162.7	0.38	本研究

安定型と考へるべきであろう。1)の各種誘導体はDienophileとして活性の高いものがある。

4. 発表, 出版実績などは予定

- (1) C. Jaime, 大沢映二, 第14回構造有機化学討論会(1982.10.京都)発表予定.
- (2) E. Osawa, *J. Comput. Chem.* 印刷中.
- (3) 大沢映二, 永井英毅, 投稿原稿作成中.
- (4) 早川健二, 壬生伊子, 大沢映二, 藤松顕, 投稿中.

分 OK 施
実 6292
許 13.300

視物質 レチナル及びその類似化合物の NMR 化学シフトと電子構造

NMR Chemical Shift and Electronic Structure of Retinals and Their Analogues as Visual Pigments

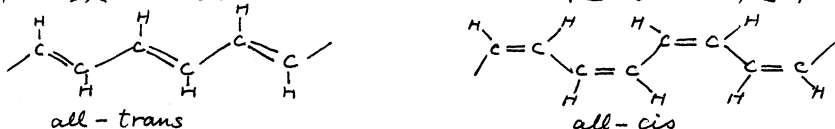
○安藤 勲, 桜井 実, 斎藤 真一 (東工大)

1. 研究目的・内容

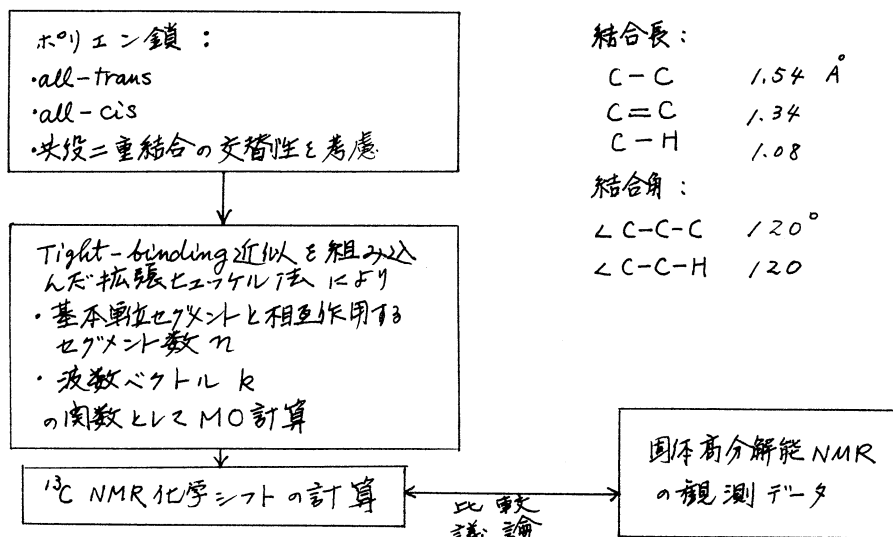
レチナルは炭素-炭素の共役二重結合鎖部(ポリエン鎖部)からなる分子である。この二つの部分が視覚に重要な役割を演じている。我々はレチナルの¹³C NMR 化学シフトの観測と電子構造の MO 計算を通して二つの部分の役割を研究してきた。炭素-炭素の共役二重結合鎖はレチナル分子に限らず天然に多く存在しており、その共役二重結合鎖の長さ、幾何異性体、置換基の種類、数及び位置などによって機能の効率が異なる。これらの生体関連物質の鎖部の電子構造を理解することが、その鎖部の機能を明らかにできる一歩と考えられる。このような主旨にしたがって、本研究は炭素-炭素共役二重結合鎖としてポリエン鎖と並び¹³C 化学シフトと電子構造の関連性を検討するのが目的である。

2. 研究方法・計算方法

ポリエン鎖として all-trans と all-cis の構造のものを取りあげた。



¹³C 化学シフトの計算は、Tight-binding 近似と拡張ヒュッケル法を組み込んで sum-over-state (SOS) 法により行った。この手順を簡単に diagram で示した。



3. 研究成果

i) 高分子鎖の¹³C NMR化学シフト理論の定式化

低分子化合物のNMR化学シフトと電子構造との関連性については高い精度で量子化学的手法により行われてきた。高分子鎖の化学シフトと電子構造の関連性を本質的に低分子化合物のそれと変りがないけれども、高分子鎖の場合その立体化学構造の多様性により低分子化合物に比べて複雑になる。しかし、Tight-binding近似を行うことにより周期性の構造をもった高分子鎖の計算が可能となる。¹³C化学シフトは主として常磁性項の寄与(σ^P)が支配的であるが、 σ^P をSOS法にたがって定式化した。途中を省略すると高分子鎖の σ^P はkの関数として次式が得られた。

$$\sigma_j^P(k) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2} \sum_m \sum_n \frac{\text{tr} \text{unocc}}{n} \langle r^{-3} \rangle_{2P} (E_m^n - E_0)^{-1} \times \frac{2}{3} \left[\sum_{\alpha} \left\{ \begin{aligned} & C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha} \right\} (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} + \\ & C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) - (C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) \times \\ & (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) \left. \right\} + \sum_{\alpha} \left\{ \begin{aligned} & (C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} + \\ & C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) - (C_{jm}^{R,\alpha} \times \\ & C_{jn}^{R,\beta} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) - \\ & (C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) \right. \\ & \left. - (C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} - \right. \\ & \left. C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) - (C_{jm}^{R,\alpha} C_{jn}^{R,\beta} + C_{jm}^{I,\alpha} C_{jn}^{I,\beta} - C_{jm}^{R,\beta} C_{jn}^{R,\alpha} - C_{jm}^{I,\beta} C_{jn}^{I,\alpha}) \right. \\ & \left. (C_{ln}^{R,\alpha} C_{lm}^{R,\beta} + C_{ln}^{I,\alpha} C_{lm}^{I,\beta} - C_{ln}^{R,\beta} C_{lm}^{R,\alpha} - C_{ln}^{I,\beta} C_{lm}^{I,\alpha}) \right\} \end{aligned} \right]$$

但し、 $C_{jm}^{I,\alpha}$ の MO の係数であり、その添字 I は複素部、j は j 番目の原子、m は m 番目の MO、 α は 2P α を意味する。(E_m - E₀) は一重項-一重項励起エネルギーである。

ii) σ^P の計算値と観測値の比較

表 I に all-trans 及び all-cis ポリエン鎖の¹³C化学シフトを k について平均した値 ($\bar{\sigma}^P$) を n の関数として示した。n が 6 程度になると $\bar{\sigma}^P$ の値は一定になっている。

n	$\bar{\sigma}^P$ (ppm)	
	all-trans	all-cis
2	-222.67	-225.69
4	-221.33	-225.67
6	-221.33	-225.73
8	-221.33	-225.73
10	-221.33	-225.73

この表から all-trans ポリエンの化学シフトの方が all-cis ポリエンより約 3 ppm ほど高磁場シフトしていることがわかる。文献に報告されている両者の化学シフトは all-cis が all-trans より約 10 ppm 程高磁場に現われる。この結果は計算値と一致である。この不一致の原因がなんであるかについては現時点では不明であるが、計算に使用した a) 幾何学的パラメータ、b) MO のレベルなどの問題について検討中である。

4. 発表・出版実績または予定

- M. Sakurai, I. Ando, Y. Inoue & R. Chûjô, *Photochem. Photobiol.*, **34**, 367 (1981)
- 山延健, 桜井実, 安藤勲, 中條利一郎, 第20回NMR討論会, p.220 (1981) 東京
- 山延健, 中條利一郎, 安藤勲, 高分子討論会, (1982) 予定

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

分	CK2 施
実	6558
許	9.120

Studies on the Oxidation States of Atoms
by the Electron Density Analysis

○細矢治夫(お茶大理), 山田景子(お茶大理)

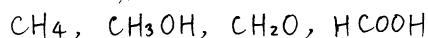
1. 研究目的・内容

原子の電子状態の尺度として便利な使われ方をしている酸化状態・酸化数という古典的な概念を、量子化学的に見直す試みは、これまで行なわれていなかった。我々は、岩田の方法により電子の波動関数から電子密度の3次元的な分布を解析的に求め、球面平均電子密度の分子形成による増分 $\Delta\rho_0(R)$ と酸化数との間に定量的な関係があることを見出した¹⁾。昨年度の報告書でも報告した。このように、この方法が酸化数概念の意味づけを行なうのに有効であることが明らかとなった。そこで、他の系にもこの方法を適用して方法論を確立し、さらに酸化数、酸化状態を量子化学的に解明することを目的とした。

酸化数は、無機化合物を中心に便利な指数として古くからよく用いられている。これに対して、有機化合物の酸化還元反応は反応としてはたいへんよく知られているが、その電子状態、特に酸化状態についての理論的なアプローチはほとんどなされていない。そこで今回、有機化合物の酸化還元反応の系として CH_4 , CH_3OH , CH_2O , HCOOH をとりあげ、検討した。

2. 研究方法・計算方法

有機化合物の酸化還元反応の系として、次のものについて計算した。



基底関数は、Pople流のSTO-6G, 4-31G, 4-31G**と、最近藤永らによって提案された³⁾MIDI-4, MIDI-4*である。これらの化合物の各原子上に半径Rの球をとり、 $\Delta\rho_0(R)$ を計算する。

使用したプログラムは、GAUSSIAN 70(岩田氏作製、一部山田改訂)である。

3. 研究成果

既に、分子形成による球面平均電子密度の増分 $\Delta\rho_0(R)$ と酸化数との間に、有意の相関のあることがわかっているのでも $\Delta\rho_0(R)$ についてのみ議論する。

酸化数は、酸素(-2)、水素(+1)を基準とし、分子全体の総和が零となるように各原子に正負の整数値を割りふったものである。図1は、酸素原子上の $\Delta\rho_0(R)$ を半径Rに対してプロットしたものである。結合領域で $\Delta\rho_0(R) > 0$ となっており、分子内の酸素原子が原子状態の酸素より電子密度が大きくなっていることがわかる。又、各酸素原子について大きな差は見られず、酸素原子を割りふりの基準とすることの妥当性を示している。さらに逆の見方をすれば、この結果は酸化状態を解析するこの方法の有用性を示すものともいえる。

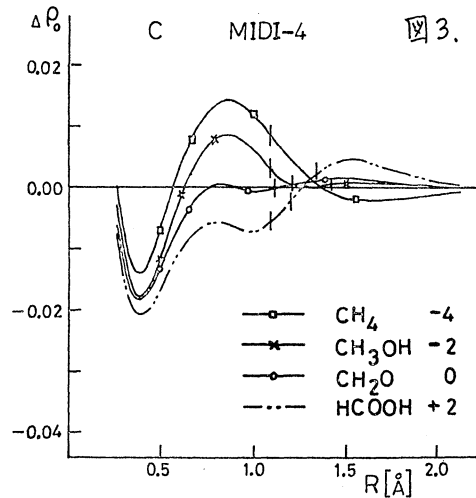
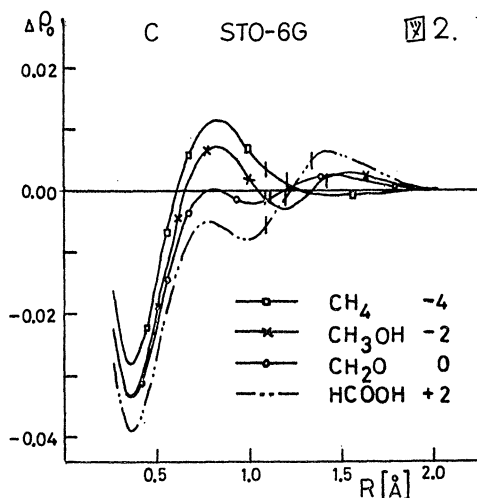
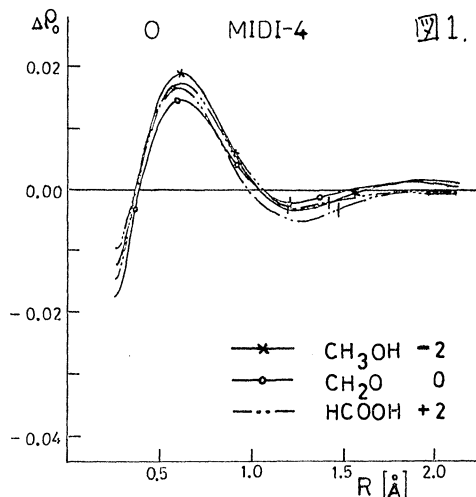
図2, 図3は、炭素原子を中心とする電子密度解析の結果である。図中、1.0~1.5Å付近の縦の線は、隣りの原子の位置である。精度の異なる2つの計算結果がたいへんよく類似していることは注目に値する。元来有機化合物に対して一般的には行なわれてはいないが、無機化合物の場合と同様に酸化数の値を形式的に割りふると、 $\text{CH}_4(-4)$, CH_3OH

(-2), CH_2O (0), HCOOH (+2)となる。炭素原子に割りふったこれらの値は、結合領域での $\Delta\rho_0(R)$ の値と非常に良い対応を示している。表1に例として $R=0.8\text{\AA}$ での値をまとめた。このことから、有機化学反応においても炭素原子のまわりの電子密度に、段階的な変化の起きていることが明らかとなった。現在 CO_2 についての計算と実行中である。最後に、5種類の異なる基底関数を用いた計算から基底関数依存性について得られた知見をまとめると次のようになる。

- 1) 同一の原子種について、同一の基底関数による結合領域の $\Delta\rho_0(R)$ の相対値は、いずれも化学常識から割りふられた酸化数とよい相関をもつ。
- 2) d型基底関数の影響は大きい。異なる分子内の同一原子種についての酸化状態の相対的關係は変わらない。

表1.

化合物	形式的酸化数	$\Delta\rho_0(0.8\text{\AA})$	
		STO-6G	MIDI-4
CH_4	-4	0.01111	0.01334
CH_3OH	-2	0.00684	0.00775
CH_2O	0	0.00014	0.00013
HCOOH	+2	-0.00513	-0.00581



4. 発表・出版実績または予定

山田, 細矢, 岩田 分子構造総合討論会, 1981年10月 京都

山田, 細矢, 岩田 J. Am. Chem. Soc., 104, XXXX (1982).

山田, 細矢, 岩田 the Sagamore VII Conference, 1982年8月 日光, 発表予定

References

1) S. Iwata, Chem. Phys. Lett., 69(2), 305 (1980)

2) 山田, 細矢, 岩田 分子構造総合討論会, 1980年 福岡

3) H. Tatewaki and S. Huzinaga, J. Comput. Chem., 1, 205 (1980)

分 9 施
実 13,756
許 18,620

水素結合系の二次元ポテンシャル面の解析

Calculation of Two-dimensional Potential Surface

in Hydrogen Bond Systems

伊藤礼吉(早大理工), 斎藤俊和(同), 森和英(同), 矢野圭一(同), 筈金光徳(同)

1. 研究目的・内容

本研究は *ab-initio* MO-CI 法を基礎として、水素結合錯体における二次元ポテンシャル面を求め、分子構造定数およびスペクトル定数を解析するものである。簡単な分子からなる水素結合錯体についても X-H および X...Y 距離、 ν_{XH} および $\nu_{X...Y}$ を精度良く分子軌道法によって再現することは多くの試みにもかかわらず成功しているとは言い難い。そこで *ab-initio* MO 法を用い、基底関数の選択、Single and Double excitation CI (SD-CI) について議論し、*Super-molecule* の近似により全系のエネルギーを計算してポテンシャル関数を求めることは、水素結合の振動スペクトル解析には重要なファクターとなりつつある。今年度扱った分子種は、 $(Cl...H...Cl)^-$ 、 $HOH...F^-$ 、 $HCN...HF$ および(水素結合種ではないが) $H_2C...N\equiv N$ の解離過程の 4 種である。

2. 研究方法・計算方法

水素結合系の全電子エネルギーを計算するには、結合距離の短い水素結合では摂動法よりも *Super-molecule* 近似を考えた方がよいことが知られている。本研究では *ab-initio* MO 計算プログラムとして Gaussian 76 (SCF) を使い、これに SECI および SDCI プログラムを接続させて計算を行なった。 $(Cl...H...Cl)^-$ および $HCN...HF$ については SDCI を使い、 $HOH...F^-$ および $H_2C...N\equiv N$ については SECI を用いた。基底関数は $(Cl...H...Cl)^-$ では Dunning の $(Cl[6s5p1d], H[2s1p], 4-31G^{**}, 4-31G^{(**)})$ (H のみに polarization function を加えたもの) および $4-31G$ を用いた。CI 計算 (SDCI) は $4-31G^{**}$ 系以下について各行なした。 $HOH...F^-$ 系は $6-31G$ を使い、SECI にとどめた。(励起 Singlet 状態のポテンシャルも求めた。) $HCN...HF$ では $4-31G^{(**)}$ を使い SDCI 計算を行なった。 $H_2C...N\equiv N$ は $4-31G$ を使い、SECI 計算を行なった。得られたポテンシャル面について振動解析を行ない、水素結合系の赤外・遠赤外領域 ($HOH...F^-$ については紫外領域) のスペクトル挙動を理論的に求めた。振動解析プログラムは前 3 分子については一次元および二次元ポテンシャル面に対する差分法 (Stormer-Levy 法) を用いた。特に二次元ポテンシャルの場合は振動系の SCF, CI 計算を行なった。 $H_2C...N\equiv N$ については Energy Gradient プログラムを用いて振動に関する諸定数を求めた。

3. 研究成果

求めたポテンシャル面の例を $(Cl...H...Cl)^-$ および $HOH...F^-$ について Fig. 1 および 2 に示す。二に示した図は $(Cl...H...Cl)^-$ については $4-31G^{(**)}$ の SCF 計算による二次元ポテンシャル面である。 $R_{Cl...Cl} = 3.158 \text{ \AA}$ であり、 $C_2H_2Cl_2$ の 3.14 \AA とほぼ対応している。中心障壁の高さは 404 cm^{-1} であり $R_{Cl...Cl} = 3.158 \text{ \AA}$ の断面における二極間の距離は 0.456 \AA である。CI を行なうと $R_{Cl...Cl}$ は長くなり、中心障壁は減少して二極小間の距離が減少する結果が得られた。これは表 1 に示すように、CI の導入で減少することおよび $\nu_{Cl...Cl}$ が CI の導入で増大することに対応して表われてくる。Isotope frequency ratio は中心障壁が高い二極小ポテンシヤ

ルの場合は $\sqrt{2}$ より小さくなり、中心障壁の低い場合は1.6程度に増大している。(青藤俊和)

Table 7. Vibrational frequency of HCl_2^- (Calculated)

no	ν_1 (cm^{-1})	ν_3^{H} (cm^{-1})	ν_3^{D} (cm^{-1})	$\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$
SCF	337.5	464.7	337.1	1.38
CI	315.8	499.5	315.1	1.59
SDQ	311.2	507.3	310.5	1.63

$\text{HOH}\cdots\text{F}^-$ については6-31Gを用いたSECI計算により、プロトン転移ポテンシャルを基底状態およびSinglet励起状態について計算し、振動解析を行なって紫外吸収および蛍光スペクトルの形状について議論した。この結果は基底状態では $\text{HOH}\cdots\text{F}^-$ が安定であるが励起状態では $(\text{HO}\cdots\text{HF})^+$ 構造が安定となるため、蛍光スペクトルが紫外吸収スペクトルより長波長シフトすると共に形状が紫外と鏡像関係に出てくるというKashaの推測(1979)を証明することになった。(森和英)

$\text{HCN}\cdots\text{HF}$ については4-31G^(**)を用いたSDCI計算(direct CI)の結果Curtiss & Pople(1973)のSCF計算と調和振動子近似によるスペクトル定数計算の改良が行なわれた。これにより、基底関数の選択とCIの次元が水素結合錯体の構造およびスペクトル定数解析に重要であり、これらの改良が更に必要であることが示された。(笹金光徳)

$\text{H}_2\text{C}\cdots\text{N}\equiv\text{N}$ の解離過程については N_2 が CH_2 を含む面でbondした構造が安定なため $^1\text{A}_1$ 状態の解離はin plane bendingが有利であること、およびC-N距離1.7Åのと π で $^1\text{A}_1$ 状態の解離の径路上にavoid crossingが見られ、 $\pi_g^*(\text{CH}_2\text{N}_2) \rightarrow \pi(\text{CH}_2+\text{N})$ と $\pi(\text{CH}_2\text{N}_2) \rightarrow \pi(\text{CH}_2+\text{N}_2)$ 間のオービタル交差によるものであることが示された。(矢野圭一)

4. 発表・出版実績または予定

- 森・鈴木・伊藤 分子構造総合討論会 56年10月京都
- 笹金・鈴木・森・伊藤 同上 同上
- 青藤・森・伊藤 同上 同上
- 矢野・伊藤 同上 同上
- 笹金・森・鈴木・青藤・伊藤 日本化学会年会 56年10月岡山
- 森・笹金・鈴木・青藤・伊藤 同上 同上
- T. Saitoh, K. Mori & R. Itoh, Chem. Phys. 投稿予定
- T. Saitoh, K. Mori & R. Itoh, Contrib. Res. Group At. Mol. 17 (1981) (submitted)

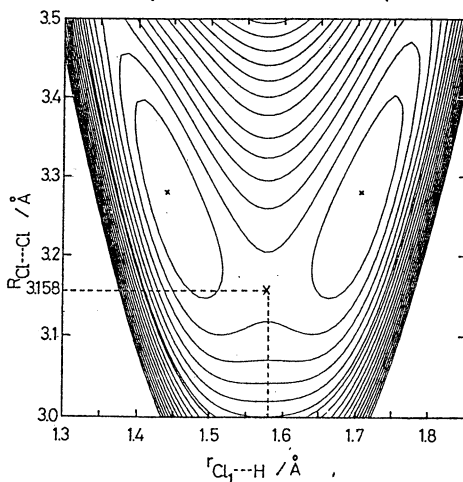


Fig. 1. potential Surface of HCl_2^-

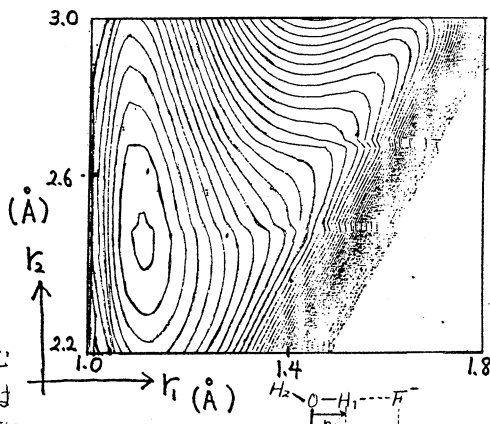


Fig. 2. potential Surface of $\text{HOH}\cdots\text{F}^-$ in the Ground Electronic State.

分子ガス中の電子挙動の研究

分	CL3 施
実	6.145
許	6.840

A study of electron behavior in molecular gases

○ 生田信皓 (徳大工短) 伊藤秀範 (徳大工短) 豊田一成 (徳大工M2)

1. 研究目的・内容

電界の存在するガス中の電子の挙動についてモンテカルロシミュレーション(MCS)を行い、電子の速度分布関数をはじめ種々のスオームパラメータ(ドリフト速度、拡散係数など)を正確に求め、別にボルツマン方程式を解いて得られる値と比較するなどして、次のような検討を行う。

- (1) 正確なMCSの技法を確立する。このため、まず弾性衝突、等分散性を仮定し、種々の断面積($\sigma(E) = \sigma_0 E^Y$, Y : 変数)をもつモデルガス中の電子の挙動をMCSにより求め、MCS技法の正確さをチェックする。主として定 Δt について行うが、他の方法による計算も行い、その正確さを評価する。
- (2) MCSによる電子挙動の研究は、計算時間が長くみ、る欠点はあるがボルツマン方程式を解くまうろな手法で得られない利点。すなわち衝突過程の克明な記録検訂が可能、サンプリングの方法が自由で、種々の実験的観測法に対応したデータ処理が可能、境界条件、初期条件などが自由に与えられる、過渡状態から定常状態まで時間的観測が可能などとうまく利用して詳細なスオーム特性の研究を行う。
- (3) 実在の分子ガスについて、MCSにより電子スオームの諸パラメータを求め、実験値あるいは既報の断面積から計算した値と比較することにより、分子ガスの衝突断面積の妥当性を検討する。(これは本研究の最終目的であり、この領域に早く到達し得ればならぬが、それ以前にかなり問題点が残っており、それらの解決のため、56年夏は大半の時間を費した。)

2. 研究方法

乱数を用いて電子のガス分子との衝突を確率的手法により扱い、その運動を追跡する。このようなモンテカルロ法による電子運動のシミュレーションにおいて、筆者らは定 Δt 法を提案した。今エネルギー E をもつ電子の衝突周波数を $\nu(E)$ とするとある定まった微小時間 Δt 間に衝突を起す確率は $(1 - \exp[-\nu(E)\Delta t])$ であるから、一様乱数 ξ_1 を求めてそれ以下に現われたら衝突を起した、それ以上に現われたら衝突を起さなかったと判定する。衝突したときは電子の散乱角、衝突後の運動方向などを別の乱数列 ξ_2, ξ_3 などを用いて決定し、エネルギー損失を求め衝突後の速度などを計算する。衝突しなれば加速エネルギーを加えて E' を求め次の飛行時間 Δt についての衝突の判定を行う。電子の位置、速度、エネルギー等は Δt 毎に計算し、必要なサンプリング手法に従って加算、記憶させる。電子1ヶについて計算が終れば、次に全電子についてその運動を追跡し、それらのデータを処理して必要な諸パラメータを求める。

衝突過程におけるエルゴード性の検討なども、MCSサンプリングの方法によって簡単に行うことができ、アンサンブル平均、時間平均、および分布(速度など)、また衝突間の自由行程、飛行時間の単純平均、時間平均、分布などを求め検討することが可能である。

3. 研究成果

56年度においては、目的(1)、および(2)について一応の成果を得た。

- (1) MCS手法として広く用いられている Null Collision法、Free Flight Time法などと筆者らが提案した定Δ法とを比較検討した。Null Collision法は弾性衝突のみで既に計算法の妥当性に向題あり、その利便とよんでいる計算時間の短縮を行うよう Null Collision 同浴数を設定すれば誤差が大きくなることを示した。また Free Flight Time法は非弾性衝突を含めるとき計算法の妥当性に向題お起る。これらに対し定Δ法は手法上の不合理は起らず、いくら計算時間は長いが正確な値を求めることのできる。現在の結果では、解析値と0.5%程度の誤差内で計算が可能と考えている。これは諸外国における報告(3~4%)と比べて大変大きい精度的向上であり、高精度の検討を可能とする。
- (2) 電子スロームパラメータの解析値とMCS値の比較により、平均自由行程λと横方向拡散係数D_Tの解析表示が不適当であることを明らかにした。平均エネルギー、平均速度、衝突同浴数などの極めてよい一致に対し、λ、D_Tでは解析値との差は30~100%に達し(λ/E = 3.06, m/M = 0.01の場合 m, Mは電子及ガス質量)、運動空間で定義された

$$\lambda_T = \int_0^{\infty} \frac{1}{N g(E)} F(E) dE, \quad D_T = \frac{v_i}{3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{N g(E)} F(E) dE, \quad \left(\int_0^{\infty} F(E) dE = 1, v_i = \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \right)$$

$$\lambda_M = \frac{\sum \lambda_i}{\sum \Delta T_i}, \quad D_T = \frac{d}{2 dt} < R^2 \quad \left(\begin{array}{l} \lambda_i: \text{自由飛行距離}, R: \text{電子の標的円} \\ \Delta T_i: \text{自由飛行時間}, \text{直径} \end{array} \right)$$

など実空間におけるパラメータとは本質的に定義が異なることを示し、かつその物理的の意味も明らかにした。

- (3) Neガス中、電極の境界条件(反射係数)、電離、反跳を考慮した実際的条件下でMCSを行い、Steady State Townsend法によるスローム諸量と計算した。一オムルツマン方程式と解いて求めた値との比較を行い、よい一致を得た。またMCSにおける電子の履歴別サンプリング、滞在時間内サンプリングなどを行い、スローム特性に新しい知見を加えた。

4 発表実績・予定

- 1) 豊田, 生田: 物理学会年会 56.4.1a7
- 2) 豊田, 生田: 電気学会(全国) 56.3. No.60
- 3) 豊田, 生田: 電気学会(全国) 56.3. No.61
- 4) 生田, 伊藤, 豊田: 物理分科会 56.10.4p3
- 5) 豊田, 伊藤, 血藤, 生田: 物理分科会 57.4.2p4
- 6) 豊田, 伊藤, 血藤, 生田: 電気学会(全国) 57.3. No.67
- 7) 生田, 伊藤, 豊田: 宇宙スローム研究会 56.11(科研予定)
- 8) 豊田, 伊藤, 生田: 電気学会放射線研究会 56.11 ED-81-55
- 9) Itoh, Toyota, Ikuta: J. Phy. D. 投稿中
- 10) Ikuta, Itoh, Toyota: J. Phy. D. 投稿中
- 11) Ikuta, Itoh, Toyota: J. J. A. P. 投稿中
- 12) Ishida, Kondo, Toyota Itoh, Ikuta: J. Phy. D. 投稿予定

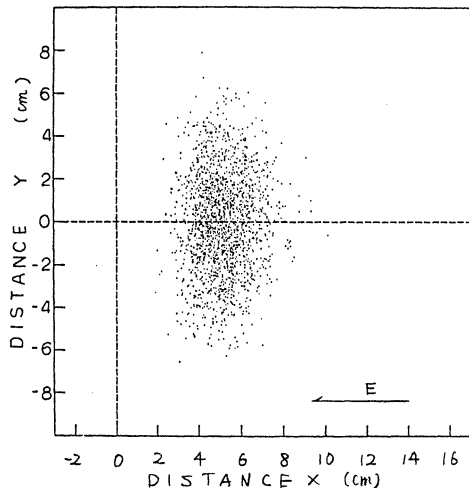


図1. 放出後0.15ms後の電子空間分布(Ng(E)=18E, E=1)

ラジカルの電子状態のMO計算

分	CL8 施
実	12.122
計	15.200

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—我々は電子衝撃質量スペクトル (EI スペクトル) の理論的、定量的解釈を目的として研究を進めてきた。EI イオン源内で有機分子はイオン化され励起分子イオンとなりフラグメント化する。通常分子イオンの寿命は非常に短く、そのジオメトリーと変形の実験的決定は実際には不可能で、その推定に ab initio MO 法を使うことは有力な手段である。前年、n-ブタン、n-プロピルアミン、n-プロパノールに関して反応中間体と生成フラグメントの計算結果からフラグメント化の反応機構を提案したので、本年は n-ブタンについて反応始状態である分子カチオンからフラグメントに開裂するまでの過程のポテンシャル曲線を計算し、フラグメント化過程の機構を計算結果から示した。さらに、フラグメントイオン生成の機構と衝撃エネルギーの関係についても検討した。

2. 研究方法・計算方法—ポテンシャル曲線の結果と衝撃電圧 8V から 25V までの EI スペクトル結果とを比較した。ポテンシャル曲線の計算では次の仮定をした。①ポテンシャル曲線は開裂する C-C 結合について示す。②反応初期では切断する C-C 結合の変化は小さくそのため他の C-C 結合や C-H 結合の距離や結合角は変化しない。③切断する C-C 結合距離が 2.0 Å 以上になると、他のジオメトリーも再配列されるためジオメトリー最適化を行なう。ポテンシャル曲線の計算は STO-3G 基底、4-31 G 基底のそれぞれを用いて行なった。また MO 計算にあたっては分子研プログラム IMSPAK を用いた。

3. 研究成果—n-ブタンの EI スペクトル結果は m/z 43 ($C_3H_7^+$) のピークが圧倒的に大きく衝撃電圧が低くなるにつれて $C_3H_7^+$ の相対存在比が増加することを示している。これは端の C-C 結合切断によるものと考えてよい。

単純開裂機構 (端の C-C 結合開裂過程 (I), 中央の C-C 結合開裂過程 (II)), 変角を伴う協奏的開裂機構 (C-GH の変角を伴う開裂過程 (III')) についてポテンシャル曲線の計算をした結果を Fig. 1, Fig. 2 に示した。これら 3 つの開裂過程は次に示す特徴をもつことがわかった。

(I) 端の C-C 結合が伸び反応中間体 $CH_3CH_2CH_2\cdots CH_3^{7+}$ を経て $CH_3CH_2CH_2^+$ と CH_3 にフラグメント化する。フラグメント化するのに活性化エネルギーを必要とし、低エネルギー衝撃の場合分子イオンのまま安定化する。(Fig. 1)

(II) 中央の C-C 結合が伸び反応中間体 $CH_3CH_2\cdots CH_2CH_3^{7+}$ を経て $CH_3CH_2^+$ と CH_3CH_2 にフラグメント化する。(I) と同様、活性化エネルギーを必要とし、低エネルギー衝撃では分子イオンとして安定化する。(Fig. 1)

(III') スペクトル結果より $C_1 + C_3$ への開裂が圧倒的に生じ、また 2-プロピルカチオンが最も安定な $C_3H_7^+$ であると計算されたので、①開裂する C-C 結合が 2.0 Å より短い分子イオンについて反応始原系 (R) 側から (T) 方向へのポテンシャル曲線 ((R) → (T)) (Fig. 2 (a)(b) の左側の曲線) と ②生成系 (P) 側から (T) 方向へのポテンシャル曲線 ((P) → (T)) (Fig. 2 (a)(b) の右側の曲線) を描いた。((P), (T), (R)) については (1) 式を参照。

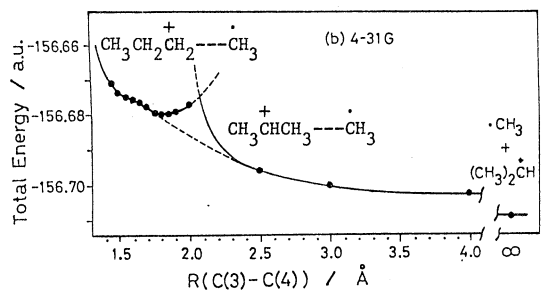
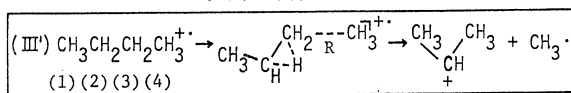
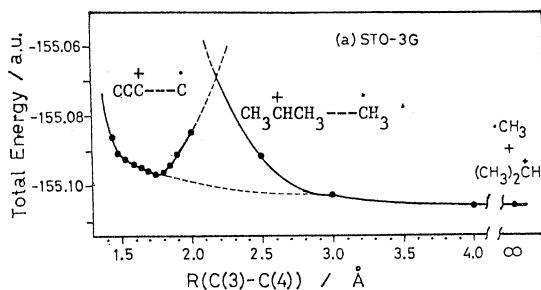


Fig. 1 Calculated Potential Curve for Fragmentation with Stretching Mode Control.

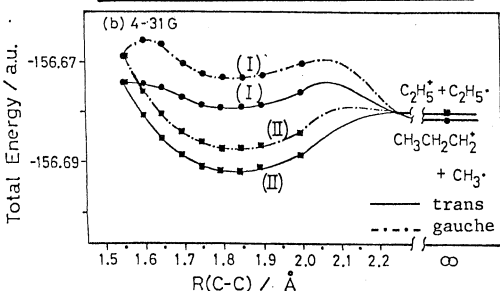
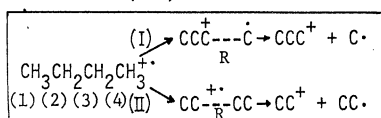
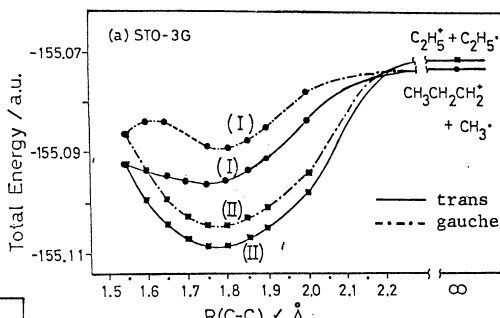
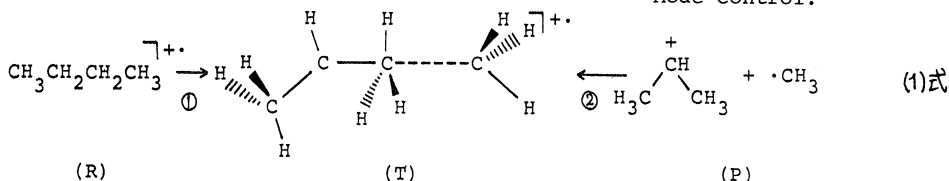


Fig. 2 Calculated Potential Curve for Fragmentation with Bending Mode Control.



その結果をFig.2に示した。Fig.2より少し高いエネルギー障壁があるのがわかる。また、エネルギー障壁の反応始原系側では $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---CH}_3$ の構造をとり、生成系側では $\text{CH}_3\text{CHCH}_3^+ \cdots \text{CH}_3$ の構造をとっているという結果が得られた。そこで、このエネルギー障壁でproton tunnelingが予想される。

低い衝撃電圧では(III')でエネルギー障壁をほとんど持たず安定化するプロセスを通り、最も安定な生成系 $\text{sec-C}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_3^+$ に進むと予想された。また、(I)、(II)の単純開裂機構では、低い衝撃電圧では分子イオンとして安定化し分子イオンとして検出されると考えられる。衝撃電圧が増加するにしたがって活性化エネルギーを得、(I)、(II)の過程で進むフラグメンテーションの相対割合が増加すると考えられる。これは実験結果と一致する。

4. 竹内・山本・西本, 有機化合物のマススペクトロメトリー討論会, 57年5月京都。

竹内・山本・西本, 日本質量分析学会, 57年6月ホノルル。

竹内・西本・山本・田中・広田, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 投稿中。

分 CMS 施
実 4700
許 14.060

ab initio MO 法によるポリオキシド鎖のモデル化合物のコンホメーション解析

Conformational Analysis of Model Compounds of Polyoxide Chains
by ab initio MO Method

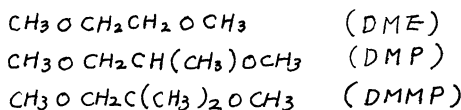
安部明廣 (東工大)

1. 研究目的・内容

高分子鎖のコンホメーションをより深く洞察するために MO 法によるアプローチは有益は有益な情報を与える。平野ら及び私共はポリオキシド鎖のコンホメーションを解析するためにそのモデル化合物 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{OCH}_3$ で表わされる一連の化合物 ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$; $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$) のコンホメーションエネルギーを CNDO/2 MO 法により計算した。これらの計算は NMR などの分光学的方法から得られたコンホメーションエネルギーの値と比較的よく説明した。しかし、コンホメーションエネルギーを正しく理解するにはどうしてモ非経験的 MO (ab initio) 法を用いて上記のモデル化合物のエネルギーの計算を行う必要がある。本研究の目的は上記のモデル化合物のコンホメーションエネルギーを STO 3G 及び STO 4-31 basis set の ab initio 法により計算し、CNDO/2 法の結果及び実験値と比較することによりポリオキシド鎖のコンホメーションエネルギーを量子化学的立場から解釈することである。

2. 研究方法・計算方法

ポリオキシドのモデル化合物として次のものをを用いた。

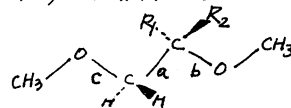


MO 法として Gaussian 70 IMP program package の STO 3G 及び STO 4-31G basis set の ab initio 法を用い、上記の化合物がとりうるコンホメーションの全エネルギーを計算した。計算に使用した結合長及び結合角は Abe & Mark (Set A) と電子線回折のデータ (Set B) を用いた。

表 1

	Set A	Set B
結合長, Å		
C-C	1.53	1.504
C-O	1.43	1.410
C-H	1.10	1.109
結合角, deg.		
$\angle \text{COC}$	111.5	110.7
$\angle \text{CCO}$	109.5	113.2
$\angle \text{CCH}$	109.5	110.1

モデル化合物の結合を次のように定義した。



3. 研究成果

上記のモデル化合物においてとりうるコンホーマの全エネルギーを計算し、その結果から算出したコンホーマ間のエネルギーを CNDO/2 の結果及び実験値と共に表すに示した。

i) DME: 結合 α のまわりのコンホーマーション (E_{α_2}) は CNDO/2 法では G^+ がトランス (T) より安定になり実験結果と一致している。しかし、*ab initio* 法では STO 3G 及び 4-31G とともに T がより安定になり実験結果と違っている。結合 β , C のまわりのコンホーマーション (E_{β_2}) は CNDO/2 及び STO 3G 法とも T がより安定であることと示し実験結果と一致している。二次相互作用エネルギー (E_{w_2}) について、CNDO/2 法は負の値を示しているが、STO 3G 法 (set A) は正の値を示し実験結果と一致している。一次相互作用エネルギーについては CNDO/2 は合理的な結果を示したが、二次相互作用エネルギーについては STO 3G 法の方が実験結果をよく説明した。

ii) DMMP: 結合 α のまわりのコンホーマーションは CNDO/2 及び STO 3G と 4-31G 法とも T がより安定であることを示し、実験結果とよく一致している。

iii) DMP: 結合 α のまわりのコンホーマーション (E_{α}) について、実験結果は G^+ がより安定であることを示しているが、CNDO/2 及び STO 3G と 4-31G 法とも実験結果を説明していない。また、 E_{β} , E_{δ} , E_{γ} , E_{ω} の計算値と実験値の一致も余りよいとは言えない。

全体を通してみると、*ab initio* 法の計算結果において実験結果をよく説明できない部分が見られ、この不一致の起因について検討する必要がある。*ab initio* 法では経験的なパラメータを一切排除しているために電子相関の効果が入っていないために、極性原子の入っている上記のモデル化合物における実験結果との不一致の起因となっているものと考えられる。このことを改善するために電子配置間相互作用を考慮する必要があると思われ、今後の課題である。

表2

compound		conformational energy, kcal mol ⁻¹						exptl
		CNDO/2		ab initio 3G		ab initio 4-31G		
		set A	set B	set A	set B	set A	set B	
DME	E_{α_2}	-0.07	-0.26	0.74	0.28	3.39	2.37	-0.4
	E_{β_2}	1.67	0.99	2.58	2.19			1.25
	E_{w_2}	-0.83	-0.84	0.22	-0.81			0.4
DMP	E_{α}	0.23		0.74		4.08		-0.7
	E_{β}	-0.18		1.01		5.98		0.6
	E_{δ}	2.27		7.60				2.0
	E_{γ}	-1.14		-0.14				0.0
	E_{ω}	1.69		3.80				1.1
	E_{w}	-0.75		2.51				0.4
DMMP	E_{α}	0.20		0.80		3.42		0.5
	$E_{\alpha} + E_{w}$	1.03						
	$E_{w'}$	-1.71		0.76				

a) $\alpha, \beta, \delta, \gamma, \omega$ のほろつの結合をほさんだ原子又は原子グループ間の一次相互作用, w は4つの結合をほさんだ原子又は原子グループ間の二次相互作用を意味する。(A.Abe et al., *Macromolecules*, 12, 1092 (1979))

4. 発表・出版実績または予定

a) 笹沼裕二, 安藤勲, 安部明廣, 植根市太郎, 第1回高分子年次大会予稿集, P.874 (1982) 東京

溶液中の錯体の構造解析

分 CN3 施

実 7205

許 7220

Structural Analysis of Complexes in Solution.

○大瀧仁志(東工大統合理工), 竹内 誠, 李孝光, 岡野広明

1. 研究目的. 内容

液体構造についての最も直接的情報はX線および中性子回折法による動径分布関数から得ることができる。しかし、X線回折法による構造解析では得られた動径分布関数を、構造モデルを仮定することなく各原子対の部分相関関数に分離することは困難である。中性子回折法では同位体を用いることにより部分相関関数にある程度算定することは可能であるが、すべての原子について中性子散乱長の大きく異なる同位体を求めることは事実上不可能であり、また装置は極めて大がかりである。一方、シミュレーション計算からは各構成粒子の3次元動的分布に関する情報を得ることができ、遠距離の構造についても知ることができ、しかもシミュレーション計算で重要な2体ポテンシャル関数を正確に求めることは極めて困難である。

そこで我々はX線回折から得られる構造関数 $S \cdot i(s)$ とMD法より得られる $S \cdot i(s)$ がよりよく一致するように2体ポテンシャルのパラメータを決定し、これを用いてシミュレーション計算を行うという方法で液体の構造についての研究を進めてきた。現在KCl-LiCl混合溶融塩、塩化リチウム、次化リチウムの各水溶液についての研究を行っているが、ここではLiCl-KCl混合溶融塩について得られた結果のみを報告する。

2. 研究方法. 計算方法

X線回折測定 測定試料としてLiClとKClのモル分率がそれぞれ58.8%と41.2%の共晶混合物を用いた。X線回折測定は加熱装置をとり付け、 θ - θ 型X線回折装置を用い設定温度を395°Cにして行った。 θ (2 θ :散乱角)が4°~60°の角度領域でシンチレーションカウンターが40,000カウントを計数する時間を記録した。測定した回折強度はバックグラウンド、偏光、吸収および非干渉性散乱の補正を行った。得られた散乱強度 $I_{e.u}$ より次式にしたがって構造関数 $i(s)$ を求めた。

$$i(s) = (I_{e.u} - \sum X_i f_i^2(s)) / (\sum X_i f_i(s))^2 \quad (1)$$

ここで $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$, X_i は単位体積あたりの原子 i の個数, f_i は原子散乱因子である。

MDシミュレーション 216個の粒子(Li:63, K:45, Cl:108)を1辺の長さが18.123 Åの立方体の中に配置して、温度一定のシミュレーションを行った。用いた2体ポテンシャルは(2)式で示すようなHuggins-Mayer型のもので、そのパラメータはFumiとTosiにより得られたものを初期値として用い、X線回折から得られた $S_i(s)$ とシミュレーションから得られた $S_i(s)$ がよく一致するように σ の値を少しずつ変化させて求めた。MD法およびそれに関連するプログラムは我々自身が開発したものを利用した。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} \cdot b \cdot \exp\left\{\frac{1}{\sigma}(a_i + a_j - r)\right\} - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{d_{ij}}{r^8} \quad (2)$$

3. 研究成果

本研究で用いた2体ポテンシャルのパラメータを示す。

表 1

Ion pair	A_{ij}	$C_{ij}/10^2 \text{erg } \text{Å}^6$	$d_{ij}/10^2 \text{erg } \text{Å}^8$
$\text{Li}^+ - \text{Li}^+$	2.00	0.073	0.030
$\text{Li}^+ - \text{K}^+$	1.625	1.216	0.849
$\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$	1.395	2.000	2.400
$\text{K}^+ - \text{K}^+$	1.250	24.30	24.00
$\text{K}^+ - \text{Cl}^-$	1.000	48.00	73.00
$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$	0.750	116.7	234.3

$\rho/\text{Å}^{-1} = 0.34$ $b/10^{12} \text{erg} = 0.339$
 $\sigma_{\text{Li}^+} : 0.866, \sigma_{\text{K}^+} : 1.563, \sigma_{\text{Cl}^-} : 1.663$

表 2

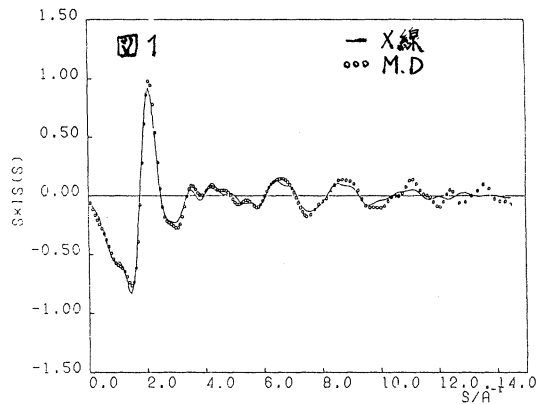
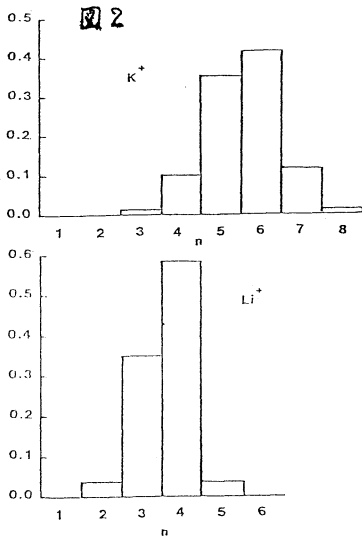
Ion pair	$\text{Li}^+ - \text{Li}$	$\text{Li}^+ - \text{K}^+$	$\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$	$\text{K}^+ - \text{K}^+$	$\text{K}^+ - \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$
$r/\text{Å}$	3.75	4.06	2.33	4.40	3.11	3.85

このように結晶で求められたパラメータの値をわざわざ変えるだけで図1に示すように、MDの結果は実験から得られたS.D.S) 曲線を比較的よく再現することができた。したがってこのようにして得られた2体ポテンシャルは少くとも構造を再現する上で有効と見なすことができると考える。MDから得られた $g_{ij}(r)$ の第1ピークの位置を表2に示す。

図2は Li^+ イオンおよび K^+ イオンの最近接にある Cl^- イオンの数の分布を示した。この図からこれらのイオンはこれまでX線あるいは中性子回折の結果から推定されているような一定の配位数を持っていないことがわかる。すなわち、これらのイオンの持つ最近接イオンの数は錯体化学などで知られている配位数とは趣を異にしており、各イオンは必ずしも常に同じ数の他原子によりとり囲まれているのではない、かなり広範に配位数の分布をもっていることが明らかになった。

つぎに Li^+ イオンのまわりにある最近接 Cl^- イオンの配位構造について調べた。 Li^+ イオンに配位している Cl^- イオン同士の距離の分布を調べると 3.83Å の位置にピークが存在し、 $\text{Cl}^- - \text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ の角度が 103° の時最も相関が高かった。表2に示したように $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ 間の距離は 2.33Å であるところから Li^+ イオンのまわりの Cl^- イオンはほぼ正四面体に近い構造をとっていると考えられる。

図2は Li^+ イオンのまわりにある最近接 Cl^- イオンの配位構造について調べた。 Li^+ イオンに配位している Cl^- イオン同士の距離の分布を調べると 3.83Å の位置にピークが存在し、 $\text{Cl}^- - \text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ の角度が 103° の時最も相関が高かった。表2に示したように $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ 間の距離は 2.33Å であるところから Li^+ イオンのまわりの Cl^- イオンはほぼ正四面体に近い構造をとっていると考えられる。



4. 発表および出版予定

- 1) 岡野, 岡田, 大瀧 第12回中化連秋季大会, 56年10月 名古屋
- 2) 李, 岡野, 大瀧, 岡田 第4回溶液化学シンポジウム 56年11月 静岡
- 3) 竹内, 大瀧 日本化学会 第45春季年会 57年4月 東京
- 4) 岡野, 岡田, 大瀧, 高木 投稿予定

IVb 族ハロゲン化物イオンの ($a^3\Pi-X^1\Sigma^+$) 遷移に関する研究

分	C02 施
実	6275
許	7220

Ab initio calculation of the $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ transition in group IVb monochloride ions

○西村幸雄(九大生研)、水口俊則(九大総理工)

1. 研究目的・内容

最近、ヘリウム放電フロー中における $SiCl_4$ の反応において、310~350nm 領域に $SiCl^+$ の $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 遷移による発光スペクトルが見出されている。¹⁾ 著者らは ab initio 計算により $SiCl^+$ の $a^3\Pi$ および $X^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線を求め、前記の帰属が正しいことを確認した。²⁾ 今回は CCl^+ 、 $GeCl^+$ の $a^3\Pi$ および $X^1\Sigma^+$ のポテンシャルエネルギー曲線を ab initio 計算により求め、IVb 族モノハロゲン化物イオンの $a^3\Pi-X^1\Sigma^+$ 遷移の特性を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

計算は分子科学研究所理論系の協力のもとに分子研ライブラリープログラム GUGA-CI を用いて行った。 CCl^+ および $GeCl^+$ は $C_{\infty v}$ の夾群に属するが、これを C_{2v} と仮定し、単独指標表にしたが、各軌道を対称性別に a_1 、 a_2 、 b_1 および b_2 軌道に分けた。 a_1 軌道でつくられる分子軌道は σ 型、 b_1 および b_2 軌道でつくられる分子軌道は π 型である。ポテンシャルエネルギー曲線は IVb 族原子を原点におき、Z 軸上で塩素原子の位置を変化させることにより求めた。用いた基底関数は Dunning の CGTO 関数 ($C: (9s5p)/[3s2p]$ ³⁾、 $Ge: (13s9p5d)/[7s5p3d]$ ⁴⁾、 $Cl (11s7p)/[6s4p]$ ⁵⁾) で、分極関数として各原子に d 軌道 ($C 3d$ 、 $Ge 4d$ 、 $Cl 3d$) を一つ加えた。CI 計算は single reference - single and double excitation - CI (SD-CI) により行い、4 電子励起に対する補正を Davidson の近似式 (式 (1)) で評価した。

$$\Delta E_0 = E_{SD} + (E_{SD} - E_{SCF})(1 - C_0^2) \quad (1)$$

ΔE_0 : 4 電子励起に対する補正を加えたエネルギー

E_{SD} : SD-CI によるエネルギー、 E_{SCF} : SCF によるエネルギー

C_0 : 主配置の重み

SDCI の際、C の $1s$ 、Ge の $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ および Cl の $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 軌道は凍結し、10 個の価電子の 1 電子、2 電子励起のみを考慮した。得られた各状態のポテンシャルエネルギー曲線を 5 次元多項式で近似し、Dunham 解析により分光定数を計算し、実験値との比較を行った。

3. 研究成果

Fig. 1 および 2 に 4 電子励起に対する補正を加えた $X^1\Sigma^+$ 、 $a^3\Pi$ および $A^1\Pi$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線を示した。 CCl^+ の $X^1\Sigma^+$ 状態の場合、 $r > 2.0 \text{ \AA}$ において主配置の重みが 0.93 以下となり、SD-CI によるポテンシャルエネルギーの計算は不可能であった。このことは $r > 2.0 \text{ \AA}$ においては $7a_1 \rightarrow 8a_1$ の 2 電子励起、 $2b_1 \rightarrow 3b_1$ と $2b_1 \rightarrow 3b_2$ の 1 電子励起配置を reference に加えた multi-reference - CI が必要となることを示唆している。 $a^3\Pi$ 状態は CCl^+ 、 $GeCl^+$ とともに引力型ポテンシャルであるが、後者のポテ

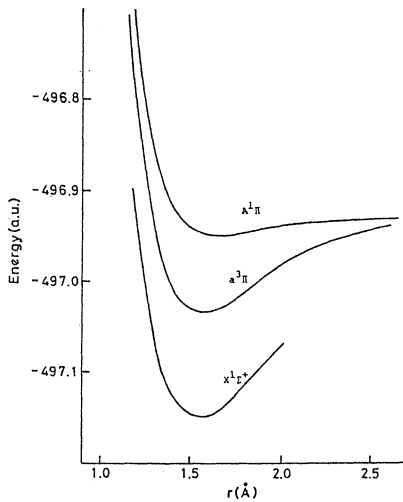


Fig. 1 Potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ of CCl^+ .

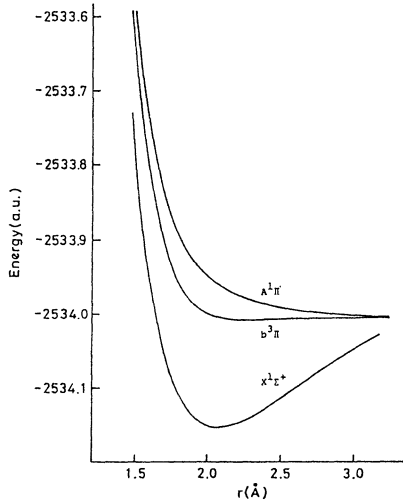


Fig. 2 Potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ of $GeCl^+$.

ンシヤル井戸は浅い。SiCl⁺の結果との比較から a³Π 状態の結合性は CCl⁺ → SiCl⁺ → GeCl⁺ の順に低下する傾向がある。一方、A¹Π 状態は CCl⁺ では浅い井戸を有する引力型ポテンシヤルであるが、GeCl⁺ では反発型になっている。また、SiCl⁺ においても Π 状態は反発型であった。これらの結果に対応して CCl⁺ では a³Π → X¹Σ⁺ および A¹Π → X¹Σ⁺ 遷移による発光スペクトルが観測されている。Table 1 に Dunham 解析により得られた各状態の分光定数を示した。これらの値は実験値とよく一致している。

4. 発表・出版実績または予走

水口, 辻, 西村, 小原, 諸熊 分子構造総合討論会 56年10月京都

水口, 諸熊, 辻, 西村, 小原, 諸熊 日本化学会第45春季年会 57年4月東京

5. 参考文献

- 1) M. Tsuji, T. Mizuguchi and Y. Nishimura, *Can. J. Phys.*, **59**, 985 (1981).
- 2) 水口俊則, 辻正治, 西村幸雄, 小原繁, 諸熊全治, 分子構造総合討論会(56年10月)
- 3) H. F. Schaefer, III (ed.), "Methods of Electronic Structure Theory", Plenum Press, New York, 1977.
- 4) G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 110 (1980).

Table 1 Spectroscopic constants for the $A^1\Pi$, $a^3\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ states

a) CCl^+

State		T_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)
$A^1\Pi$	CI	43696.4	809.4	30.1	0.721	1.618
	Exp. ^{a)}	42350.0	922.5	21.5	—	—
$a^3\Pi$	CI	24743.6	1167.2	12.1	0.768	1.568
	Exp. ^{b)}	25481.0	1120.2	7.5	—	—
$X^1\Sigma^+$	CI	0.0	1184.1	5.6	0.785	1.551
	Exp. ^{a)}	0.0	1185.0	5.0	—	—

b) $GeCl^+$

State		T_e (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)
$A^1\Pi$	CI	Repulsive	—	—	—	—
$a^3\Pi$	CI	31814.0	227.9	23.0	0.148	2.186
$X^1\Sigma^+$	CI	0.0	517.4	2.66	0.168	2.055
	Exp. ^{c)}	0.0	523.5	2.78	—	—

a) Yu. Ya. Kuz'yakov and V.M. Tatevskii, *Nauchn. Dokl. Vysheki Shkoly Ser. Khim. i. Khim. Teknol.*, **2**, 237 (1959).

b) T. Mizuguchi and Y. Nishimura, unpublished data.

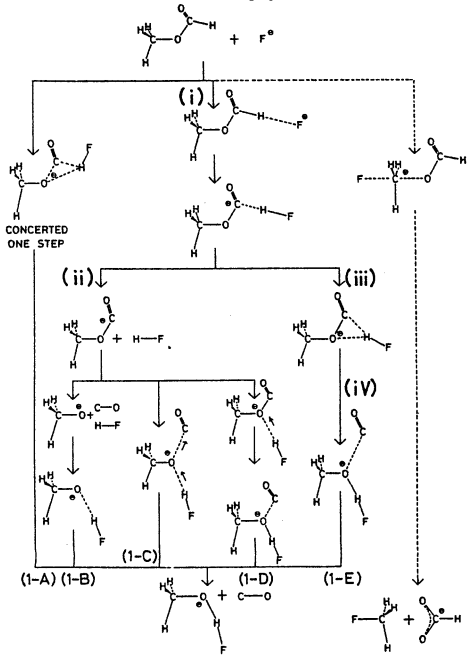
c) M. Tsuji, T. Mizuguchi and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 318 (1981).

分 C05 規
 実 19944
 許 22.040

エステルと陰イオンの気相反応の機構の理論的研究

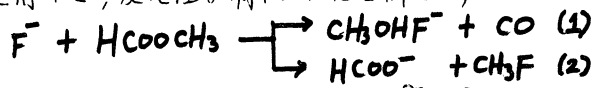
A Theoretical Study on the Mechanism of the Gas Phase Reaction between Alkyl Formate and Anion

山辺 信一 (奈良教育大・教育学部)



1-A 研究目的, 内容

最近, イオンサイクロロン共鳴法により, 気相中の負イオンのエステルへの求核置換反応がよく研究されている。負イオンとして F^- , OH^- , CH_3O^- 等を使い, エステルとして $HCOOR$ (alkyl formate) を用いて, 反応性が調べられた。例えば;



に対し, 有名な四面体型中間体 $[F-\overset{\ominus}{O}-C-H]$ の有無が問題となった。

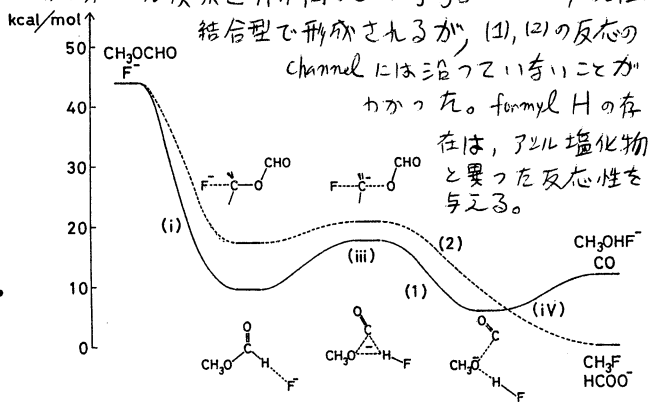
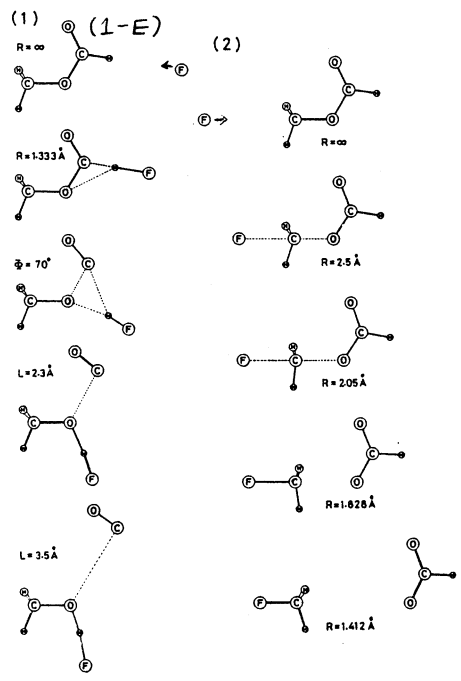
本研究では, (1), (2) の経路の概略を求め, 気相反応の特徴を調べた。

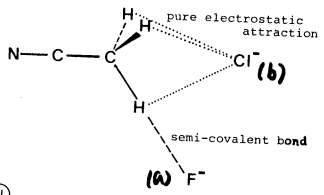
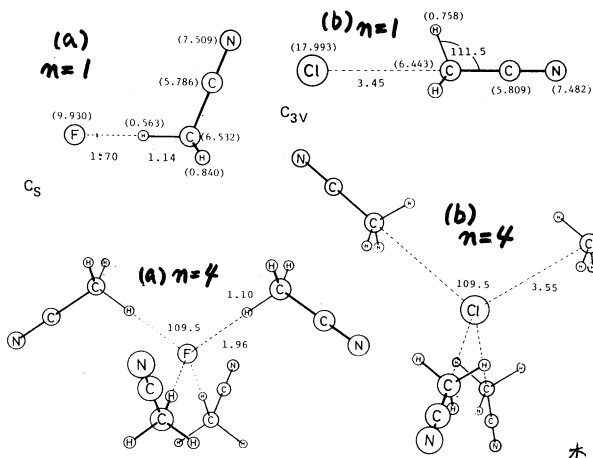
2-A 研究方法

左図に示すいくつかの経路を 4-31G 基底で minimum-energy path として追跡する。用いたプログラムは GAUSSIAN 70, 求められたポテンシャルカーブは 4-31G+ で再評価した。

3-A 研究成果

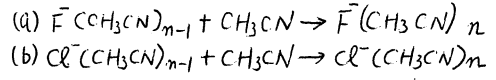
エステルを比較した結果, (1-E) と (2) が有利な経路であることがわかった。(1-E) は formyl H を F^- が攻撃することにより起り, (2) は S_N2 型反応である。(1-E) で, F^- の強い求核性のため, まず $H-F$ 分子が形成され, それから酸素原子に移動し, 最後に CO が押し出される。問題の四面体型中間体は, F^- がエステルのカルボニル炭素を下方から攻撃することで, 配位





1-B 研究目的,内容

カ+ダの Kebarde 5 により, 高压質量分析計を用いて次の気相反応の熱力学データが報告されている。



本研究では $n=1\sim 4$ の実測エンタルピー変化に注目し, 各クラスターの構造を調べた。

2-B 研究方法

クラスター生成時の安定化エネルギーを 4-31G+PGTO 基底の MO 計算で求めた。PGTO の exponent とし, F^- に 0.09, Cl^- に 0.07 を用いた。70 行 70 列の拡張版の IMPACK を使った。構造は $n=1$ に対し, full optimize, $n \geq 2$ に対し, 結合部分のみ optimize。

3-B 研究成果

$n=1$ で, $F^-(CH_3CN)$ と $Cl^-(CH_3CN)$ の構造は対照的である。3セトニトリルのメチル基に対し, F^- は一本の H-C 結合に沿って共有結合的に配位するので対し, Cl^- は大きなイオン半径 (1.67 Å) を持つため, メチル基の主軸 (C_{3v}) の延長上に 7-ロンカが大きくなる位置に配位する。 $n \geq 2$ では, F^- , Cl^- を中心にして 3セトニトリルのメチル基部分が配向する形が安定となる。図に $n=4$ の場合のクラスターの構造が示されている。エンタルピー変化は ± 2 kcal/mole の誤差内で再現できた。

4 発表・出版実績 または予定

- 1) 松村佳子, 山辺信一, 柳沢保徳, 藤村亮一郎, Surface Science, 109, 311 (1981)
- 2) 同上, Jap. J. Appl. Phys., 20, L720 (1981)
- 3) 山辺信一, 平尾公彦, Chem. Phys. Letters, 84, 598 (1981)
- 4) 松村佳子, 藤岡宏朗, 山辺信一, 藤村亮一郎, J. Phys. Soc. Japan, 51, 351 (1982)
- 5) 平尾公彦, 山辺信一, Chem. Phys. Letters, 87, 181 (1982)
- 6) 平尾, 山辺, 佐野, J. Phys. Chem. 印刷中
- 7) 山辺, 平尾, 居平, Chem. Phys. Letters, 印刷中
- 8) 山辺, 大月, 湊, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 投稿中
- 9) 湊, 山辺, 小田, Can. J. Chem., 投稿中
- 10) 湊, 山辺, J. Org. Chem., 投稿中
- 11) 山辺, 平尾, 分子構造総合討論会, 1981年10月, 京都工繊大学

分子力場計算による有機化合物の立体配座の研究

分 C06 施
実 6.081
許 7.220

Studies on the Conformations of Organic Molecules by
Empirical Molecular Force Field Approach.

広田 穰(横浜国大工)

1. 研究目的 筆者は $ArCH_2CH_2XR$ ($X=CHOH, SO, CO$) 型分子の立体化学と分子力場計算を用いて研究し、一般に Ar と R が gauche で CH_3 と R が anti の配座が最も安定であることを報告している。今年度はそれを引き続き、Ab-initio 法による計算を分子力場計算と並行して行ない、上記分子の優位配座を決定する因子(置換基間の立体反発、芳香環とアルキル基との間の $CH\cdots\pi$ 引力的相互作用 etc) についてより詳しい検討を行なうことを目的とした。なお実際の計算においては、Ab-initio 計算の際にかかる CPU 時間を考慮し、モデル化合物として $PhCH_2CH(OH)R$ ($R=CH_3$ or tBu) を選んだ。

又、計算方法 計算のためのプログラムは分子研のライブラリープログラムか、理論系諸熊研究室所有のものを使用させてください。使用したプログラムのファイル名とメンバー名は以下のものである。なお、Ab-initio 計算における平衡構造最適化のためのプログラ

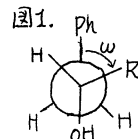
	ファイル名	メンバー名	
分子力場計算	JYSI#S0US.MMIPI1		ソースプログラムをコンパイルで使用
Ab-initio 計算	1. 閉殻 RHF 法	AA0AB6.GAUSY80.PRG	実行型ロードモジュール
	2. 平衡構造最適化	AA0AB6.@KM.GAUSNEW.PRG	実行型ロードモジュール

ムは、最大原子数が 20 を超えなくても計算ができるように、諸熊研究室のスタッフの方々が手直しをして下さったものである。

3. 結果 (A) 分子力場計算 1-Phenyl-propane-2-ol (1) と 3,3-Dimethyl-1-phenyl-butane-2-ol (2) について、種々のコンホメーションについてエネルギー極小化した結果を表 1 に示す。2 面体角は、図 1 に示すようにとり、反時計回りを正とした。

表 1. $PhCH_2CH(OH)R$ の種々のコンホメーションにおけるエネルギー

R	-CH ₃ (1)			-t-Bu (2)		
	ω (2面体角)	E (kcal/mol)		ω (2面体角)	E (kcal/mol)	
	60	11.58	180	60	16.44	180
	180	11.99	300	180	16.11	300
	300	12.06		300	17.22	



ベンゼン環平面は紙面に平行になるように配向し、OH プロトンは紙面の前方に向いている。表 1 に示されるように、 CH_3 体(1)では $\omega=60^\circ$ の配座が最安定となり、 Ar/R Gauche の配座が最も安定となるというこれまでの計算結果と矛盾しない結果が出る。しかし、 tBu 体(2)においては $\omega=180^\circ$ の配座が最安定となっており、フェニル基と tBu 基との間の立体的な反発がかなり大きいことがうかがわれる。事実、極小化した座標を検討してみると、 tBu 体(2)の $\omega=60^\circ$, $\omega=300^\circ$ の配座ではベンゼン環平面が $\omega=180^\circ$ の配座に比較して $\pm 20^\circ$ くらいおじれ、 tBu 基との立体反発を緩和しているようである。R が Et, iso-Pr のものについても同様の計算を行なったところ、安定な配座の順番は両化合物とも ① $\omega=60^\circ$, ② $\omega=180^\circ$, ③ $\omega=300^\circ$ であり、芳香環とアルキル基間の $CH\cdots\pi$ 引力的相互作用の存在が示唆される。しかし、力場計算には水素結合の関与が考慮されていないので $OH\cdots\pi$ 水素結合がこれらの分子で存在するならば配座の安定性は上記の結果と異なることが充分考えられる。そこで、

次に *Ab-initio* による計算を行なった。

(B) *Ab-initio* 計算 基底関数は STÖ-3G を用いた。構造最適化は Me 体(Ⅰ) についてのみを行い、*t*-Bu 体(Ⅱ) では、最適化は CPU 時間の制約から無理なのでエネルギーだけを求めた。その際、入力データの構造パラメータは①力場計算で求められたものか② *Ab-initio* 計算で Me 体について最適化したパラメータ (*t*-Bu 部分だけは力場計算のもの) を利用した。

結果を表 2 Me 体(Ⅰ)、表 3 *t*-Bu 体(Ⅱ) に示す。二面体角は力場計算の場合と同じである。

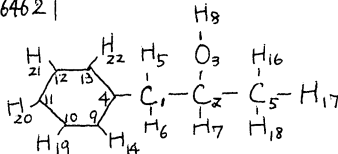
表 2 *Ab-initio* 計算で求めた(Ⅰ)の各配座のエネルギー

ω (二面体角°)	60	180	180(OH \cdots π 可能)	300
E (Hartree)	-417.46520	-417.46546	-417.46610	-417.46462

図 2

表 3 *Ab-initio* 計算で求めた(Ⅱ)の各配座のエネルギー

ω (二面体角°)	60	180	300
E_2 (Hartree)	-533.18227	-533.18848	-533.18189
E_2 (Hartree)	-533.18813	-533.19653	-533.18976



* E_1 , E_2 は入力データとして上記の①, ②を使用して求めたエネルギーである。

Me 体(Ⅰ) では力場計算の結果と異なり $\omega=60^\circ$ の配座よりも $\omega=180^\circ$ の配座の方が安定となり、かつ $\omega=180^\circ$ の配座でも OH \cdots π 水素結合が可能な配座が、この相互作用のない配座よりも 0.4 kcal 程度安定となった。最安定化された出力座標を検討してみると、 $\omega=60^\circ$, $\omega=300^\circ$ の配座異性体では、力場計算の結果同様アルキル基とフェニル基との立体的反発を避けるためにベンゼン環平面がかなりねじれており、両基の間の立体的反発がかなり大きいことが示唆される。また、力場計算の結果から予想された CH \cdots π 引力的相互作用については、メチル基とフェニル基の各原子間の距離は、一番短いもので 2.9 Å であり、引力的相互作用が働いているとは考えにくい。むしろ、 $\omega=180^\circ$ で OH \cdots π が可能な配座で OH プロトンと、ベンゼン環の距離がかなり短くなっており (OH(8) \cdots C(9) は 2.5 Å)、エネルギーの安定化と合せて考えると、OH \cdots π 水素結合の存在を示唆するようである。他方、*t*-Bu 体(Ⅱ) では、各配座間のエネルギー差が数 kcal のオーダーと大きくなり、配座の安定性の順番も力場計算の場合と異なっている。これは、*t*-Bu 基とフェニル基の間の立体的な混み合いの度合いがかなり大きく、エネルギー極小となる配座が入力座標とはかなり違っているためと考えられる。これまでの結果をまとめてみると、力場計算は定性的な配座の安定性の予測にはかなり便利なものであり、*Ab-initio* 計算のかなり良い初期入力データとなる。しかし、水素結合項が、力場計算には含まれていないことから、水素結合が可能な化合物では、安定な配座の予測を誤る可能性もあり、*Ab-initio* 計算による構造最適化を行なう必要があると思われる。今後、モデル化合物 Me 体(Ⅰ) について、 ω の変化だけでなく、C(2)-C(3) 結合の回りの -OH プロトンの回転を考慮した各配座について、分子力場計算を行なってエネルギーの極大、極小値を求め、極小値については、*Ab-initio* 計算による最適化を行ない、実験結果との比較検討を加えて行きたいと思う。

4. 出版実績または予定

- ・伊藤雅之、廣田穰, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2093 (1981)
- ・廣田穰、安部和久、関屋俊之、田代寛 *Chem. Lett.*, 685 (1981)
- ・廣田穰、安部和久、田代寛、西尾元宏 *Chem. Lett.*, (1982) 6月号掲載予定

分 C07 施
 実 52.736
 許 53.960

非経験的分子軌道法によるラジカル、イオン及び反応中間体の研究

Ab Initio MO Study of Radicals, Ions, and Reaction Intermediates

・永瀬 茂 (横浜国大教育), 内藤幸隆 (横浜国大教育), 工藤 貴子 (横浜国大教育)
 渡部和代 (横浜国大教育)

1. 研究目的・内容

不安定分子種の構造と電子状態及び反応機構を非経験的分子軌道法の観点より明らかにする。とりわけ興味ある有用な分子種と高遷移状態の反応の理論的設計を試みることを目的とした。このために、積極的に実験研究者とも共同で研究した。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道法計算はRHF法, UHF法及びCI法を用いて実行した。使用した基底関数は double zeta (+ polarization) basis set である。ポテンシャルエネルギー面上の定常点の構造と振動状態はエタルギー勾配法を用いて求めた。使用したプログラムは、HONDO4とIMPACTである。

3. 研究結果

a) Z重結合を有する有機ゲルマニウム化合物の構造と反応性¹⁻³

ホウ素族金属元素であるゲルマニウムは同族の炭素化合物とは異なり、Z重結合構造 ($>Ge=Ge<$ や $>Ge=C<$) はZ価構造 ($-Ge-Ge-$ や $-Ge-C-$) と同程度の熱力学的安定性を示す。(このZ重結合構造のZ価構造へ異性化する際のエネルギー障壁が相当なもので、適当な実験条件のもとではZ重結合を含むゲルマニウム化合物の存在は可能である。同族のケイ素と比較すると、ゲルマニウムはZ重結合を形成しにくく傾向があるが、11くつこの点でゲルマニウムZ重結合はケイ素Z重結合と類似した性質を持つ。図1より予想できるように、ゲルマニウム及びケイ素Z重結合は親電子試薬に対する求核試薬に対する非常に反応性が高く、炭素Z重結合では通常起さる反応も容易に起こる。従って不安定な化合物として単離するには、適当な置換基を導入して速度論的に安定にする必要がある。

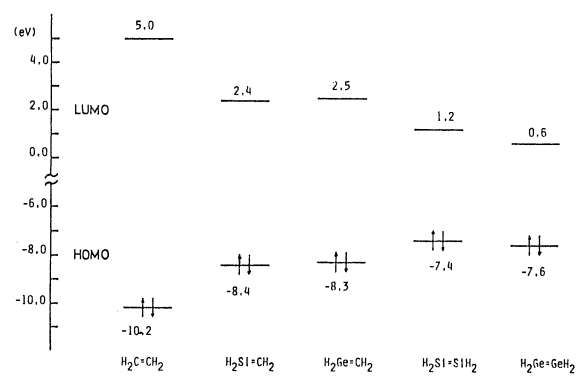


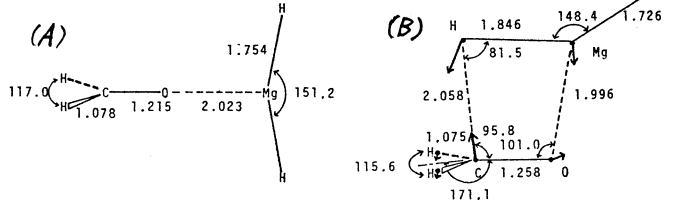
図1 フロンティア軌道エネルギー準位 (eV)

b) Grignard 試薬の電子状態とケテンへの付加反応機構⁴⁻⁶

Grignard 試薬は polar 機構をとり得る1電子移動機構とリケテンへの付加反応の両方からなるため、ポテンシャルエネルギー面上の特性を検討した。Grignard 反応は遷移状態-Complex 中間体形成段階と、反応の律速となる4中心遷移状態を経由する段階よりなる。図2はHMgHのH₂COへの付加反応の計算例を示す。Polar 機構における

常定された2つのπ-型の間 図2. σ-complex 中間体(A)と遷移状態(B)

両方存在した。Grignard 試薬(RMgX)のRをMe, Et, i-Pr, t-Bu基とする程、又Grignard 試薬と溶媒(例エーテル)を配位させる程、Polar機構より1電子移動機構が優勢になる。



c) 7-置換ノルボルナジエンの構造と付加反応の立体選択性⁷⁻⁸

7-置換ノルボルナジエンへの付加は、sym-exo, sym-endo, anti-exo, 及び anti-endo攻撃が考えられるが、この立体選択性を支配する因子を明らかにするために相互作用エネルギー、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的重要性を検討した。

d) 置換アセチレンの末端付加の立体化学と溶媒効果⁹

NH₂のH-C≡C-CNへの付加反応を取り上げ、極性溶媒中ではanti付加するが無極性溶媒中ではcis付加することを明らかにした。生成するzwitterionic 中間体の溶媒効果も検討した。

e) 環状カルケンの構造と反応性¹⁰

村橋(阪大基理工)らによって合成された環状カルケン bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylidene と bicyclo[3.2.1]octa-2-en-4-ylidene の構造、電子状態及びアシルケンの付加反応の"philicity"を明らかにした。

f) オキサイドの酸分解反応

野島(阪大工)らの実験によって提唱された中間体の構造を求め(図3)、反応機構を議論した。

g) H+C₆H₆反応の基度論的同位体効果¹²

佐藤(東工大)らの実験によって得られた同位体効果を、遷移状態理論によって計算した。

8. 発表・出版履歴を以て平定

- 1) 工藤, 永瀬, 分子構造学会討論会, 56年10月
- 2) 工藤, 永瀬, Chem. Phys. Lett., 89, 375 (1981)
- 3) 工藤, 永瀬, J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- 4) 永瀬, 内橋, Tetrahedron Lett., 印刷中
- 5) 永瀬, J. Am. Chem. Soc., 投稿予定
- 6) 永瀬, 本96秋季年会, 57年10月, 新潟, 発表予定
- 7) 永瀬, Houk, Tetrahedron Lett., 23, 19 (1982)
- 8) Houk, 永瀬, J. Am. Chem. Soc., 投稿予定
- 9) Houk, Strogier, Rozeboom, 永瀬, J. Am. Chem. Soc., 104, 323 (1982)
- 10) 村橋, 奥村, 龜田, 永瀬, J. Am. Chem. Soc., 印刷中
- 11) 三浦, 池上, 野島, 44林, 永瀬, 有機反応機構討論会, 56年10月 筑波
- 12) 遠田, 奈極, 網島, 佐藤, 永瀬, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中

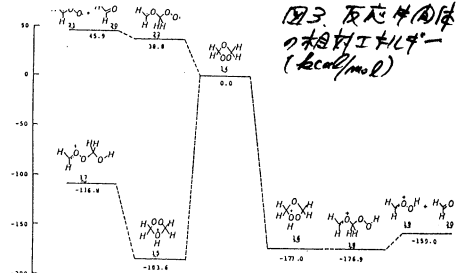


図3. 反応中間体の相対エネルギー (kcal/mol)

化学反応の ab initio 計算 (CF₃ ラジカルのポテンシャルエネルギー面)

分 08 施
実 31.877
許 38.760

Ab-initio Studies of Chemical Reactions (Potential energy surfaces of CF₃ Radicals)

鷲田 伸明 (国立公害研)

1. 研究目的

CF₃ ラジカルの新しい二種類の発光 (UV および visible 発光) が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見つかった。これらの発光に相当する CF₃ ラジカルの電子遷移を明らかにする目的で、CF₃ ラジカルの電子状態と、そのポテンシャルエネルギー面の計算を ab-initio-CI 法を行った。

2. 計算方法

Valence 電子の計算は 4-31G* (d 軌道の exponent 0.8) を行ない、Rydberg orbital は炭素原子上に 0.0Z (3s および 3p) 0.005 (4s および 4p) の exponent を加え記述した。励起状態の計算は一電子励起 CI 法により行った。一電子励起の configuration は基底状態に対して (方法 I) と興味ある励起状態に対して (方法 II) との二つの方法を行った。これらの計算により CF₃ ラジカルの各電子状態のポテンシャルエネルギー面を描き重要な state に関しては geometry optimization を行った。

3. 研究成果

CF₃ の基底状態の構造は C_{3v} の対称性を持つ事はよく知られている。ここでの計算では CF bond の長さが 1.298 Å, FCF の angle が 111.3° で報告されている実験値 (1.32 Å, 111.1°) とよく一致している。この基底状態の構造のまま方法 I で一電子励起 CI 計算を行った結果を図-1 に示す。A₁ と E 状態は基底状態の 2pπ 軌道から Rydberg 軌道への励起であり A₂ 状態は valence state である。これらの励起状態のエネルギーは全て 9eV より高い。図-1 の左図は対称性を平面構造、D_{3h} にした時の結果である。A₂ の valence state 以外の状態のエネルギーは全て低くなった。今求めようとしている CF₃ ラジカルの発光は全対称振動 (ν₁, ν₂) が強く現われている事から D_{3h} 構造に注目し、そのポテンシャルエネルギー面を計算した。

方法 I による CF₃ のポテンシャルエネルギー面を図-2 に示す。1A₁' と 2A₁' は 2pπ から 3s および 3p の Rydberg 軌道 (ケレ valence の性質が入っている) への遷移。2A₁' と 1E' は 3pπ および 3pσ の Rydberg 軌道への励起である。これらの状態は C_{3v} への deformation に対しては不安定である。また 1A₁' 状態は CF の結合距離が長くなるに従って 2pπ から valence の CF antibonding 軌道への励起が主体とな

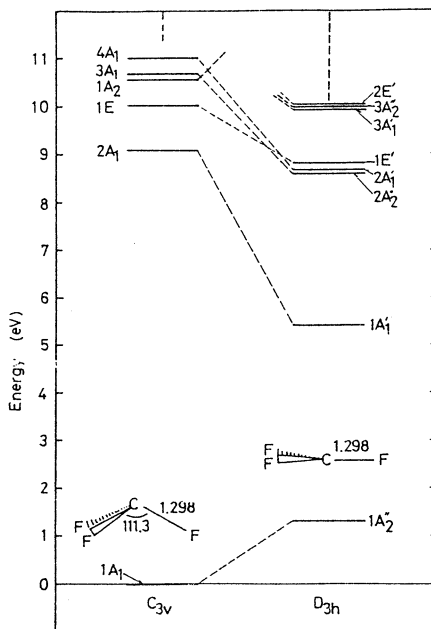


図-1.

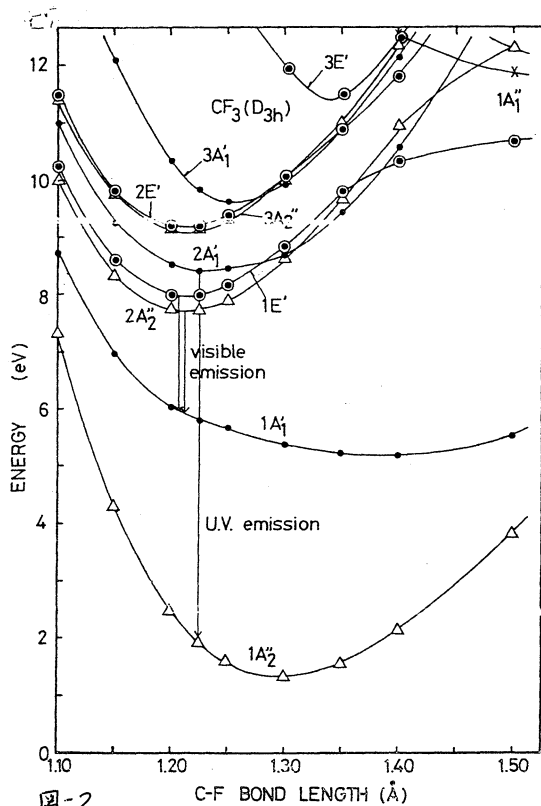


図-2

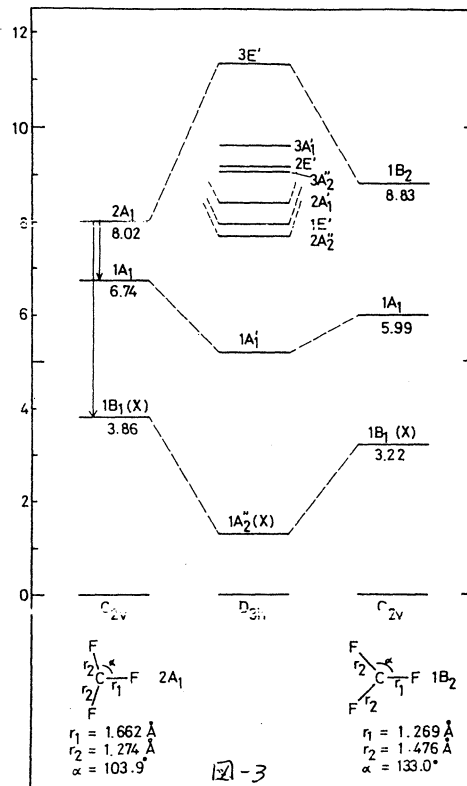


図-3

り、この状態が repulsive 型である事を示している。図-2 に示された状態の中許容遷移は $2A_1 \rightarrow 1A_2$, $2A_2 \rightarrow 1A_1$, $1E' \rightarrow 1A_1$ である。従って観測された CF_3 の UV 発光は $2A_1 \rightarrow 1A_2$, visible 発光は $2A_2$ または $1E' \rightarrow 1A_1$ への遷移に相当していると考えられる。この結果は UV emission が bound-bound 間の遷移であり visible emission が bound-repulsive 間の遷移である点で実験と定性的な一致を見た。図-2 に示したエネルギー値は実験値より 1eV 以上高い事から、より正確なエネルギー値を方法 II によって求めた。求められた値は $2A_2$ が 6.6 eV ($r = 1.211 \text{ \AA}$), $1E'$ が 6.8 eV ($r = 1.215 \text{ \AA}$), $2A_1$ が 7.5 eV ($r = 1.214 \text{ \AA}$) で実験値とかなり良い一致を見た。また発光の遷移エネルギーは UV 発光が 5.4 eV, visible 発光が 1.2 eV とこれも実験とよく一致した。

図-2 に示された状態は C_{2v} への deformation により Jahn-Teller 効果に基づくエネルギーの splitting があると考えられる。計算の結果では Rydberg 状態である $1E'$ と $2E'$ 状態では Jahn-Teller 効果は殆んど起らず、valence state である $3E'$ 状態では図-3 に示すような Jahn-Teller 効果が起こる事が分った。図-3 の $2A_1 \rightarrow 1B_1$, $2A_1 \rightarrow 1A_1$ 遷移は許容であるが、 C_{2v} 対称は実験結果と一致しない事が分った。

4. 発光および発光予定

鷺田、須藤、永瀬、諸熊 第15回高速反応討論会 55年12月 大阪

鷺田、須藤、秋元、永瀬、諸熊 分子構造総合討論会 56年10月 京都

N. Washida, M. Sutoh, S. Nagase, U. Nagashima, K. Morokuma, J. Chem. Phys., to be published

非経験的分子軌道法計算による分子内力場の研究

分	CP8 施
実	26540
計	57000

Studies on the intra-molecular force field by ab initio MO method

○ 坪井正道, 浜田嘉昭, 菅原洋子 (東大・薬)

1. 研究目的・内容

ab initio MO法を振動分光学上のパラメータに適用する場合の様々なレベルの問題をアミン類を対象として調べて来たが、この研究報告はその従来の研究の延長である。ここに計算すべき観測パラメータとしては、分子の幾何学的構造、分子内振動数、赤外線吸収強度である。計算上のレベルとしては basis set の大きさ、分極函数の効果、一電子波動近似(Hartree-Fock SCF法)か、電子相関(CI法)も考慮するかなどであり、それらのパラメータに対する分子軌道法の解釈、実測値を再現ないしは予測する上での実用性・留意点などに明確にすることに努めた。また特定の分子に対しては、これらの計算に基づいて、従来の測定・解釈を見直し、必要に応じて新たな測定を行ない、ab initio計算・従来の実測値間にある矛盾点を明らかにしていく事を研究の内容としている。

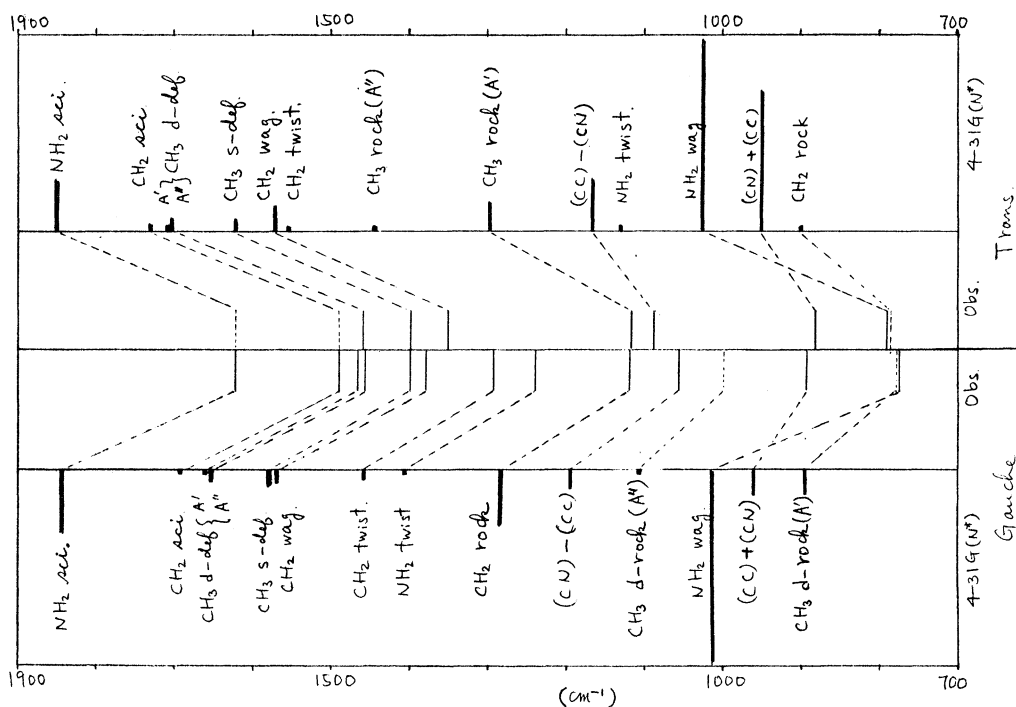
2. 研究方法・計算方法

ab initio MO計算の basis set としては、4-31G, 孤立電子対をもつ窒素のみに分極函数を入れた 4-31G(N*), 及び水素以外にすべて分極函数を入れた 4-31G*を用いた。計算プログラムは分子研登録の HONDO を主に用いた。Gradient法を用いて、すべての原子配置を最適化した平衡構造に対して力の定数を計算した。双極子能率の座標微分は各原子を 0.02 a.u. 変位した点での双極子能率の数値微分として得た。これらはすべて分子内座標系に変換して考察した。ヒドラジン分子については 6-31G* を basis set として、CI計算を行なった。これは分子研・センターレポート No. 2 と同じ方法である。

3. 研究成果

エチルアミン —— エチルアミンには trans, gauche の2つの回転異性体が存在しうすが、構造的にも、振動スペクトル上にも明確に区別した実験的研究はない。同位体置換した分子種について、赤外線吸収・ラマンスペクトルが報告されているが、多くの振動バンドが未帰属ないしは不一致があった。回転異性体の構造的、電子状態的(力の定数)差異を明確にすることは化学構造上の基本的課題であるので、この分子を題材に選んだ。4-31G(N*) basis set を用いて MO計算を行なった。異性体間の構造上の顕著な違いはまず、骨格の LCCN であり、trans の場合、メチルとアミノ基の水素の発散が反映して、gauche に比べ 4° 広がっている。また、メチレン基の水素が LNCCH に関し非等価で、NC軸上で見た時に NH₂ の三角形内に入る水素が約 5° 大きくなっている。この非等価性は、メチレンの C-H伸縮振動に関し、実際に合うような力の定数を決定する時、2つの C-H結合の変位座標を対称化したような座標を baseにとると fit できないことから証明された。力の定数の off-diagonal element を ab initio の値に固定し、diagonal element を固定のほうにした gauche form の実測値に合うように最小自乗法的に決定した。この、ab initio value から実測値に合う値への変換 factor が他の異性体でも対応する力の定数で同じだと仮定して、Trans form の力の定数のセットを得た。このセットは実測スペ

クトルで未帰属だった比較的強い吸収バンドを見事に予測しており、この方法の妥当性を示している。さて2つの異性体間力常数の対角項を比較すると、アミノ変角を除いて他のものはtransの方が大きな(10%内外)値を持っている。これは電子状態の微小な変化を反映していて興味深い。しかし、振動形、振動数の大きな違いは主に構造の違いに依存しており、gaucheにおける対称性の低下が、transにおけるA', A''対称種間の相互作用を起こしていることによっている。ab initio MO法の直接結果と、今回の解析による帰属との比較を一部の波数領域のみ、下図に示した。



(上図で、計算スペクトルの縦軸の長さは強度を表わしている)

ヒドラジン、ヒドロキシルアミン — ヒドラジンについては6-31G* - CI E ヒドロキシルアミンは4-31G* basis setでのHartree-Fock法で曲線座標系での非調和定数を計算し、それを直線座標(基準座標)系の定数に非線型変換を行ない、実測値とどの程度まで近づくかを検討した。一部は既に学会で発表した。

4. 発表・出版の実績・予定

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 田中・共田・菅原・坪井・加藤・諸熊 | 日本化学会春季年会 東京(1982) |
| 共田・田中・平川・坪井・加藤・諸熊 | 〃 |
| 菅原・平川・坪井・加藤・諸熊 | 〃 |

分 CPI 施
実 17.395
許 17.480

安息香酸二量体におけるプロトン移動の活性化エネルギーの計算

Calculation of the Activation Energy for the Proton Transfer in the Benzoic Acid Dimer.

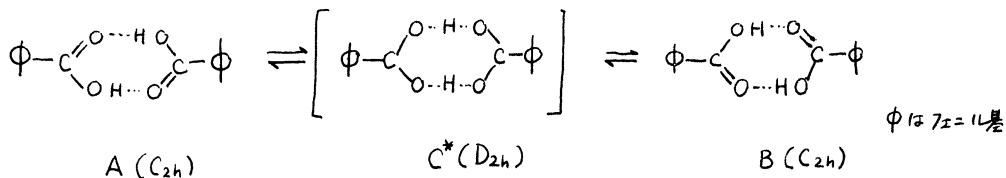
○ 佐 田 襄 (京大理), 長 岡 伸一 (京大理) 寺 原 淳 (京大理),
三 宅 清 照 (京大理)

1. 研究目的・内容

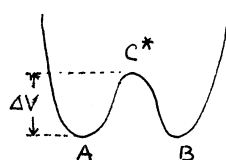
我々は最近、安息香酸二量体において、水素結合に沿って2個のプロトンが同時に移動する際の活性化エネルギーE, プロトンNMRのT₁の測定から決定し、この値とOHの伸縮振動数から安息香酸結晶中でのプロトン移動に対するポテンシャルバリアーεを約5.3 Kcal/molであると推定した。この値はこれまで緩酸二量体などについてab initio計算より得られていたバリアーの高さ、23~51 Kcalよりもはるかに小さく、これまでの計算に問題があったことと示していると考えられる。特に従来の計算ではプロトン移動に際しての構造の緩和が十分に考慮されていなかったため大きなバリアーの値が得られたのではなからかと考え、二量体、遷移状態について構造の最適化を行ってab initio SCFの計算を行った。

2. 研究方法、計算方法

安息香酸二量体は電子数が多いので、STO-3Gの基底関数を用いて計算し、酢酸の二量体については4-31G, STO-3Gの両方の基底関数を用いて計算してその結果を比較検討した。計算はIMSPACおよびIMSPAKのプログラムを用い、構造の最適化はエネルギー勾配法により行った。安息香酸二量体におけるプロトン移動の過程は下図で示される。



プロトン移動によりA(C_{2h})は遷移状態C*(D_{2h})を経てB(C_{2h})となる。A, BについてはC_{2h}の対称性の制限のもとで構造の最適化を行い、遷移状態の構造については3つの場合について計算を行った。



(1) AとBを重ね合わせ、その座標の平均を取り構造の最適化は行わない。(2) D_{2h}の対称性の制限のもとで構造の最適化を行う。(3) カルボキシル基の構造の最適化は行うが、フェニル基の位置は動かさない。この3つの場合におけるC*のエネルギーとAのエネルギーの差がバリアーΔVを求めた。酢酸についても同様である。

3. 研究成果

表1に二量体について計算で得られた最適の構造における結合距離、結合角、結合エネルギーの値と、実測値を示す。計算によって得られた結合距離、結合角は実測値と一般に良く一致を示すが、O-O間の距離については、STO-3Gでの計算値は4-31Gでの計算

値, 実測値より幾分短し。会合エネルギーの値についてはSTO-3Gの結果の方が実測値に近い。

表1. 安息香酸, 酢酸の二量体の構造と会合エネルギー

C _{2h}	計算値			実測値	
	安息香酸(STO-3G)	酢酸(STO-3G)	酢酸(4-31G)	安息香酸	酢酸
C=O (Å)	1.24	1.24	1.22	1.23	1.231
C-O	1.35	1.35	1.33	1.32	1.334
C-C	1.52	1.54	1.49	1.48	1.506
O...O	2.52	2.53	2.72	2.64	2.684
∠O=C-O (度)	123.7	124.1	122.7	122	123.4
∠C-O-H	107.9	108.0	111.5	113	110.0
会合エネルギー (Kcal/mol)	—	16.8	20.3	—	14.6

表2に上記(1), (2), (3)の場合について計算で得られた遷移状態の構造とポテンシャルバリアーの計算値ΔVの値を示す。

D _{2h}	安息香酸(STO-3G)			酢酸(STO-3G)			酢酸(4-31G)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
C-O (Å)	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.28	1.26	1.28
H...H	2.30	2.25	2.15	2.34	2.25	2.12	2.23	2.38	2.27
O...O	2.51	2.32	2.38	2.52	2.33	2.38	2.70	2.39	2.48
∠O-C-O (度)	124.1	126.0	121.8	124.6	126.3	120.5	122.7	124.3	119.4
∠C-O-H	118.2	116.1	116.5	118.9	116.1	117.4	118.6	121.2	121.8
ΔV (Kcal/mol)	18.3	4.4	8.6	20.4	4.8	9.6	35.7	14.5	22.3

これらの計算も構造の最適化によってΔVが大きく減少することを示している。STO-3Gによる計算では、安息香酸の場合の方がΔVの値が小さく、その差は小さく、安息香酸におけるフェニル基の存在はプロトン移動におけるΔVには大きな影響を与えていないと考えられる。(1)の場合と比べて、構造の最適化を行った(2)の場合にはΔVの値はSTO-3Gの計算では約15 Kcal/mol、4-31Gの計算結果では約20 Kcal/mol以下、4-31Gの場合の方がΔVの構造の最適化により減少はしているが、実験値ΔVは5.3 Kcal/molと比較するとSTO-3Gによる計算結果の方が実験値に近い。結論として、構造の最適化を行ってab initio計算を行えば、従来の計算結果よりも実測値に近い値を得ることが出来ること、したがってプロトン移動の過程においてはカルボキシル基の骨格全体について構造の緩和が起つてゐることが示されたい。なお、本研究の進行中に、Graf等(J. Chem. Phys. 75 2914 (1981))が酢酸の二量体についてab initio計算と構造の最適化を行って得た結果を報告しているが、彼等の遷移状態の構造と、我々の酢酸の遷移状態の構造との間にはかなりの違いがある。本研究は大阪市立大学 西本吉助教授、松下叔夫氏との共同研究として行われ、実際の研究は上記申請者のうち長岡、広田により行われた。西本、松下両氏の御助力に厚く感謝する。

4. 発表・出版予定

長岡, 広田, 松下, 西本. 分子構造総合討論会 56年10月京都 Chem. Phys. Lett. 投稿中

分 CP8 施	
実	4.368
許	4.560

電子キャリアとしての PMS 誘導体

Study on PMS derivatives as electron carriers

八木 達彦 (静岡大 教育)

1. 研究目的・研究内容

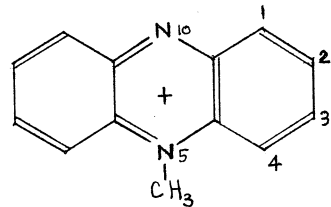
PMS (5-methylphenazinium methyl sulfate) は NADH 等と非酵素的に反応する電子キャリアとして、生化学や臨床試験に用いられる。しかし、この物質は光に対して不安定で、定量的な取り扱いが困難である。我々は PMS の各種誘導体を合成し、その電子キャリアとしての能力や光安定性を調べた。その結果、置換基の種類や位置によって大きな差があることが認められた。この結果を理論的に解析し、キャリアとしての能力の高低を明らかにするとともに、よりよいキャリアの開発指針を定めることが目的である。有名なキャリアの開発はバイオマスからの水素発生、電気エネルギー発生システムのために必要なのである。

2. 研究方法, 計算方法

これまで合成された誘導体から、 $-CH_3$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-Cl$ 置換体を選び、そのエネルギー、電子分布、反応性を分子軌道法により検討した。計算には半経験的分子軌道法の一つである MNDO 法 (Demmer ら JACS 91(197)4899) を採用し、分子軌道ライブラリーのプログラムを一部修正して利用した。このライブラリープログラムは構造パラメータ最適化ルーチンがついており、我々は置換基の構造などを部分的に最適化した。

研究上問題になった点は、

(1) 置換基の位置、右図の (1,4) か (2,3) かは実験的に区別しえたが、1 と 4 の区別について理論的に検討した。合成法は置換フェタジエン (N- CH_3 化していないもの) をジメチル硫酸により N-メチル化しているため、置換フェタジンの 2 つの N 位置の反応性とフロンティア電子密度から求め、またその結果を、1-置換 PMS と 4-置換フェタジンのエネルギーとも比較した。



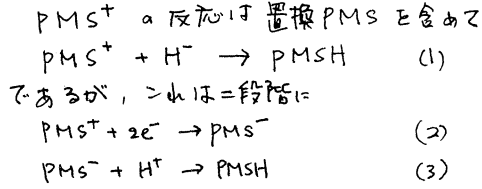
(2) 置換 PMS (+) は NADH と $X-PMS(+)$ と $X-PMSH$ という反応をすると考えられるが、この反応の速度が置換基 X によって 2 つ々以上の差がある。このとき、 $X-PMS(+)$ の分子の電子的性質に相関が求められるか、また PMSH とのエネルギー差が相関するかなどを重点的に研究した。

3. 研究成果

(1) 置換基の位置について：上述のように N₉ と N₁₀ の HOMO の係数と置換フェタジンの全エネルギーについての結果の一部を表 1 に示す。この結果から 1 か 4 かについては 1-置換体、2 か 3 かについては 3-置換体の可能性が大きいことが認められる。ただし

メチル置換体については2か3かがある
 きり決定できない。また場合によっては
 (反応条件), N-メチル化以外の反応
 が起る可能性があり, 後述する。

(2) 反応性について



として進む可能性もある。この場合には

おそらく(2)が律速となるであろう。遂にH⁺が先にNを攻撃する可能性もある。

よから反応性指数として, 各状態のエネルギー差が一つ考えられる。表2にN(7c)の
 の物質について実験から求めた反応指数

表1. (置換7c)の (置換PMS(+))の
 位置 HOMO の係数 (相対エネルギー(eV))

置換基	位置	HOMO の係数		(置換PMS(+))の相対エネルギー(eV)	
		N10	N5	N10	N5
CH ₃ O-	1	0.236	0.251	0.694	0.288
	2	0.291	0.253	0	0.080
Cl-	1	0.280	0.284	0.773	0.054
	2	0.287	0.285	0	0.012
NH ₂ -	1	0.186	0.225	2.36	0.100
	2	0.267	0.166	0	0.184
CH ₃ -	1	0.284	0.283	1.04	0.078
	2	0.289	0.285	0	-0.018

PCy₂ (最大活性の半分活性を示す濃度の
 の対数)と共に示した。

表2.

PCy ₂	置換基	E(PMS ⁺)	E(PMS ⁺)	PMS ⁺ のLUMO
		-E(PMSH)	-E(PMS ⁻)	の軌道エネルギー
6.60	1-CH ₃ O	20.7 eV	8.04	-5.92
6.23	1-Cl	21.4	8.59	-6.21
5.87	1-CH ₃	21.1	8.19	-6.02
5.86	(PMS)	21.2	8.31	-6.06
4.48	1-NH ₂	20.7	7.94	-5.81

実験から最も反応性の大きいものは

1-CH₃O 置換体であり, 次に1-Cl

(2-Clも血い), 逆に1-NH₂は

PMS自体より反応性が小さいことが

わかってる。残念なことにこの

系列に一致する指数は明らかにな

ない。特に意外なのは1-メチルPMSで、この反応性が著しく大きいということは我々の
 の調べた量の甲にはいまい反応とわかってる。他の物質については, 定性的な傾向の一
 致がみられる。1-Cl PMSの反応性が大きく, 1-NH₂ PMSの反応性が小さいことは上に
 あげた各理論量から理解しうることである。我々はここで示した量以外にも, 電荷分布
 や, NADの反応エネルギーとの合致。反応経路でのエネルギー変化等も検討したが, 上と
 同様, 1-メチルPMSの大きな活性を支持するデータは見い出されてない。

よるがえて考えるとメチル基がどのようにCH₃と大きな違いを示すこと自体, 化学
 的な常識からは予想しにくいことである。何かしら特殊な効果があるものと考えられる。
 一つの可能性として1-メチル7cについて考えると, 2か3 N-メチル化する反応は4
 位置のメチル化と競争する。4位置の反応性が極めて大きいとはHOMOの係数から予想
 できる。この1-メチル-4-メチル-5(W)-H 7cジエンはメチル7cより安定であり, 其
 の反応性もCl-PMSに近い。現在これらの物質の構造決定を実験的に行っている。今後の
 課題として①より定性的, 定量的な反応指数を見い出すこと ② NAD系との相互作用
 溶媒を考慮した反応とすること ③ 反応経路を決定すること などを考えている。

4. 発表
 なら

鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究

分CQ2施
実 6,280
許 6,840

Study of Density Correlation and Phase Stability of the Assemblies of Chain and/or Particle Like Molecules

○岡本 宏(名工大), 杉山 勝(名工大)

1 研究目的 内容

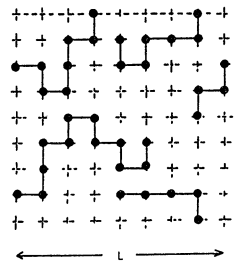
われわれの研究室では鎖状分子集合体の熱力学的性質と分子集合体にもみられる応力破壊について研究してきた。両者は一見異質であるが、破壊現象も熱力学的現象としてとらえる場合、共通する問題がある。昭56年度におけるそれぞれの目的と内容は次の通りである。

鎖状分子集合体の研究については、鎖状分子の重心のまわりの鎖要素密度の相関にもとづいて、この系の鎖両端間距離の2乗平均、状態相等と記述するにふさわしいスケール変数を見出すこと。とりあえず、2次元無熱溶液系を対象とする。

破壊現象に関しては粒子状分子が結晶構造をつくって集合している場合を考える。この集合体の相の安定性について応力場の効果、表面の影響、表面近傍での粒子の熱運動との関係、等について研究する。

2 研究方法 計算方法

鎖状分子集合体についてはシミュレーションによった。2次元3角格子、正方格子で周期的境界条件をみたす、1辺の長さ(格子点数)で N の m -mer をランダムに配列したものを (Fig. 1) を作成する。電算機プログラムはこのよき配列(以下サンプルと呼ぶ)を次々と作成し、それを磁気テープ上に記録する。別に用意したプログラムはこの磁気テープからサンプルを読みとって重心のまわりの鎖要素の分布、鎖末端間距離2乗平均



と $\langle R_e^2 \rangle$ を算出する。

粒子状分子結晶体については、既に得られている基礎方程式、すなわち、有限変形連続体模型に Self Consistent Einstein 近似を適用して得られた系の力学的・熱的性質を記述している方程式から出発することとした。系が圧縮、引張り、剪断の応力場にあるとき、構成粒子の熱振動とその不安定化等について検討した。オ1段階として基礎方程式を線型化したものを用いた。これらの計算を整理し、図表化する段階で電算機を利用した。

3 研究成果

鎖状分子集合体について、まず孤立鎖 $N=1$ の場合、その末端間距離の2乗平均 $\langle R_e^2 \rangle$ がよくわかれているように、

$$\langle R_e^2 \rangle \propto (m-1)^2 \quad \langle R_e^2 \rangle = 1.47 \sim 1.50$$

を満たすことが確かめられた。さて鎖分子の重心のまわりの鎖要素の相関と2つの分布関数 $P_S(m, \phi, r)$ と $P_I(m, \phi, r)$ で表わすこととする。ここで P_S は重心の属する鎖分子の要素分布を表わし、 P_I は他の鎖の要素分布である。中 ϕ は鎖要素の濃度であり、 r は格子間隔を単位としての重心からの距離である。これらの分布関数の間には次のような変換則が成

立つことがわかった。すなわち、 n, ϕ, r で与えられる分布関数 $P_{\frac{1}{2}}$ の値と別の n', ϕ', r' で与えられる分布関数 $P_{\frac{1}{2}}$ の値とは $n \sim n', \phi \sim \phi', r \sim r'$ の間に次の関係

$$n/n' = g, \phi' = g^{2\nu-1}\phi, r' = g^{-2\nu}r$$

があれば

$$g^{2\nu-1} P_{\frac{1}{2}}(n, \phi, r) = P_{\frac{1}{2}}(n', \phi', r')$$

である。その例を Fig. 2 に示した。この例では $n=75, \phi=0.50, n'=45, \phi'=0.69$

で上の $n \sim n', \phi \sim \phi'$ の関係をほぼ満足している。このとき、70-mer の分布につき、距離の尺度と縦軸の値を上式に従って変換したものは 40-mer の分布とよく一致を示す。このことは n と ϕ の関数である鎖状分子集合体の統計的性質が 1 つのスケール変数 $n^{2\nu-1}\phi$ で記述できることを暗示している。Fig. 3 はその一例であって

$\langle R^2(n, \phi) \rangle / \langle R^2(n, 0) \rangle$ を $x (= n^{2\nu-1}\phi)$ に対してプロットすると種々の重合度 ($n=9 \sim 105$) での結果が同一曲線上に集まることを示している。Fig. 4 は

$\ln[(1-\phi)\sigma(n, \phi)] / \langle \sigma(n, 0) \rangle$ について同様なプロットを行なう、かつ三角格子系の結果と正方格子系の結果を同時に示してある。マスター曲線が格子系にいくらか依存することは示している。

以上のことは 2 次元空間で次のような粗視化が成立すると考えるとわかりやすい。すなわち、格子間隔 b なる空間での N 個の n -mer の配列は、粗視化 $n \rightarrow n' (= n/g), b \rightarrow b' (= g^{\nu}b)$ によって格子間隔 b' なる空間での N 個の n' -mer の配列に変換できこの 2 つの状態はある意味で互に等価である。

粒子状分子結晶については以下のことが得られている。粒子間ポテンシャルに Morse 関数を仮定して、相安定臨界点での巨視的状態量 P_c (等方性), T_c および微視的変数 a_c, λ_c (a : 格子間隔, λ : 粒子の熱振動の振中の 2 乗平均, 添字 c は臨界状態を示す) を与える式。引張りと剪断応力場の下で同様な取扱いをするためには、粒子の熱振動と応力場の方向性の間に対称性のあることを導いた。これによって与えられた応力場の下で粒子の熱振動の不安定現象が最初どの方向に生ずるかを定量的に計算できることになった。これは破壊現象と強いつながりがあると予想される。

4 発表

岡本, 伊藤 日本物理学会 1982年, 岡本, 伊藤, 荒木 J. Chem. Phys. 予定
 杉山 日本物理学会 1982年, 杉山 Prog. Theor. Phys. 投稿中

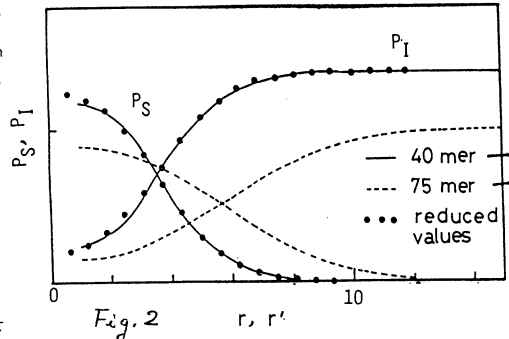


Fig. 2

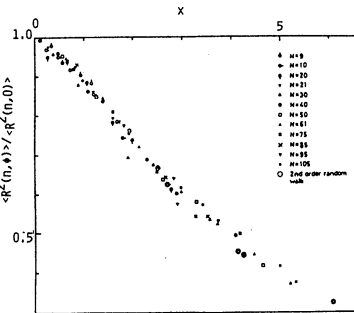


Fig. 3

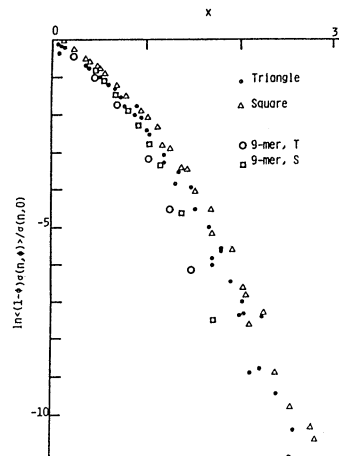


Fig. 4

分CQ8施
実 4021
許 4180

芳香族分子のZFS定数

(予備的計算)

ZFS Parameters of Aromatic Compounds

(Preliminary Calculation)

樋口治郎(横浜国大工)

1. 研究目的・内容

芳香族分子の最低励起三重項状態における電子スピン共鳴(E SR)の研究において、これらのスペクトルの微細構造から得られるゼロ磁場分離定数(ZFS定数)についてはベンゼン分子を除いては非経験的計算はほとんど行われていない。本研究においては、現在比較的容易に使用可能なプログラムを用いて得られる分子構造と波動関数を用いてZFS定数並びに三重項状態に關係ある分子定数を計算し、実験値との対応を検討し、不十分な場合は計算方法を改良し、実験のみからでは求める事が困難な知見を得ることを本来の目的としている。

本報告で取り上げた2, 2'-ビピリジルについては、数年来我々の研究室でりん光状態(最低励起三重項状態)のE SR並びにりん光スペクトルの研究を行っており、多くの興味ある実験結果が得られている。この分子は、遊離の状態ではE配座をとるが、りん光状態のE SRの測定結果から、溶媒の種類によつては、溶媒中のZ配座の分子数がE配座の分子数より増加することも知られている。しかし、基座状態においても、両配座間のエネルギー差の実験値は求められていない。従つて、最低励起三重項状態について研究を行うのに先立ち、今回は、平面構造を仮定して基座状態について得られた計算結果について報告する。なお、56年度に許可されたCPU時間内では両配座に関する計算が完了しなかったため、報告の一部は昭和57年4月中に得られた結果を含むことを行記する。

2. 研究方法・計算方法

(E)-および(Z)-2, 2'-ビピリジルについて、まず平面構造を仮定し、STO-3G minimal basis setで、IMSPACKを用い、RHF法により基座状態の分子構造の最適化の計算を行った。

3. 研究成果

(E)-および(Z)-2, 2'-ビピリジルの基座状態について、本計算によつて最適化された分子構造を図1に示す。図中で、各配座異性体の上部には結合角(度)、下部には結合距離(Å)を、また下部の括弧内には各原子の電荷密度(gross charge)を示した。この結果から両配座異性体を比較した場合、これらの値には特に顕著な差は見出されず。ただ、E配座異性体に比較してZ配座異性体の方が、C₃原子とC_{3'}原子に結合したH₃とH_{3'}原子間の反接りため、結合角 $\angle C_2 C_3 H_3$ および $\angle C_2' C_2 C_3$ と結合距離 $R(C_2-C_2')$ がわずかに増え、結合距離 $R(C_3-H_3)$ がわずかに減少している。また、E配座異性体に比較して、Z配座異性体の電荷密度 $|Q(H_3)|$ もわずかに減少している。

また、基座状態における両配座異性体間のエネルギーを比較すると、E配座はZ配座より0.27 eV安定であるという結果が得られた。これまでに、りん光状態については、

Z配座異性体も観測されているが、基底状態については、結晶のX線回折、不溶性溶媒中の双極子モーメント、UV、NMRの測定から安定な配座は平面形E配座で、Z配座異性体は観測されていない。なお、理論計算については、拡張Hückel法とCNDO/2法を用いた例があるが、得られた電荷密度や両配座間のエネルギー差の値の信頼性にはかなり疑問がある。それゆえ、本報告における値は、これまでに得られた値よりも十分に参考になり得る結果である。もし、実際に両配座間のエネルギー差が本計算値に近ければ、現在までに基底状態のZ配座異性体が観測されていないことも理解することが出来る。

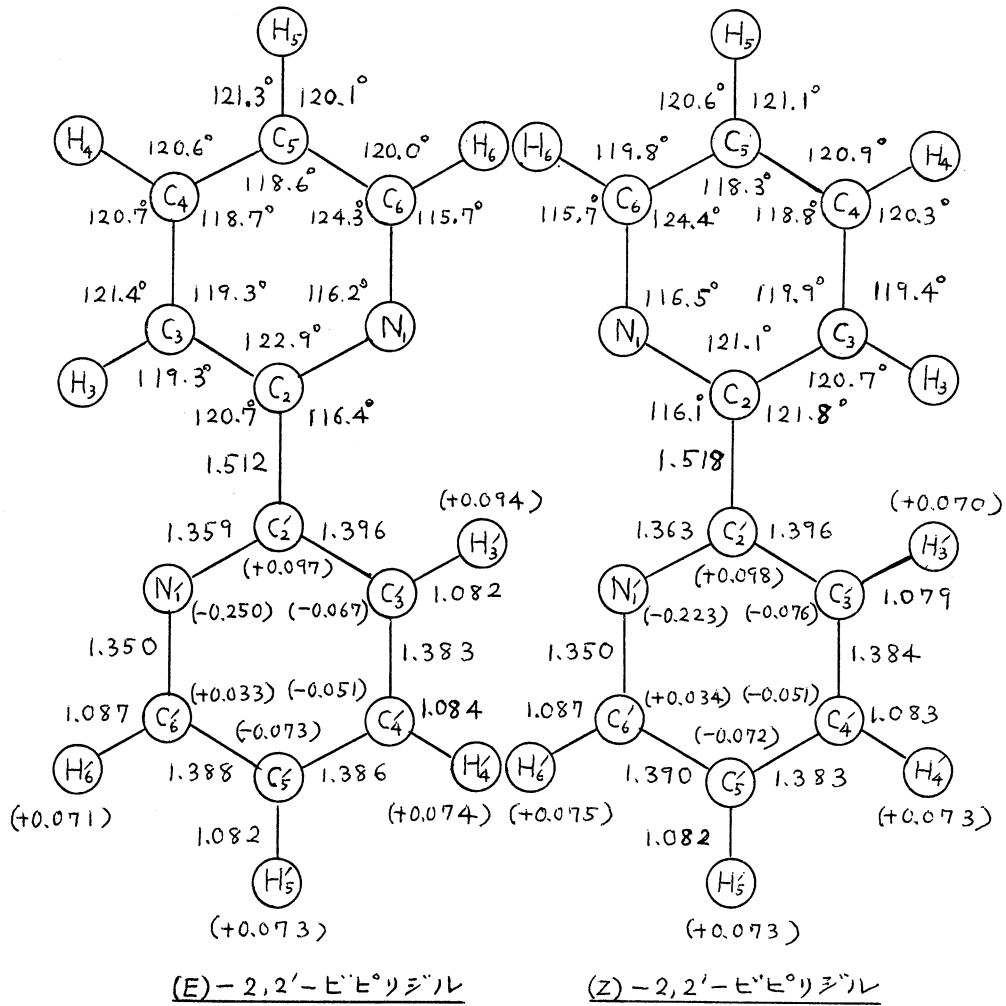


図1. 基底状態の分子構造：(上部)一結合角；(下部)一結合距離(Å)；(括弧内)一電荷密度。

4. 発表予定

2,2'-ビピリジールの最低励起三重項状態の計算が終了した後発表する予定がある。

分 CR4 施
実 15,306
許 19,000

分子の励起状態に関する理論研究

A theoretical study of excited states of molecules

● 岩田 末廣 (慶大理工), 大峰 巖 (慶大理工)

1. 研究目的

(イ) 励起状態とイオン化状態のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行うため、CIプログラムを改良を行う。特に大次元固有値問題の解法を新しいアルゴリズムに代わって簡略する。(ロ) CI法に必要な valence orbitals の決定法を開発する。(ハ) 分子光学的に興味ある分子の問題に応用する。(ニ) 溶液内での励起分子の動的挙動を調べるためのプログラム開発を行う。(ホ) 半経験的理論を利用してスチルベンの光異性化反応過程の解析を行う。

2. 研究方法

(イ) 大次元対称行列の固有値を効率よく多数求めるアルゴリズムを開発し、EFCIプログラムに結合させた。方法の概要は次の通り。対称行列 H の m 個の固有値 E_j とその固有ベクトル C_j を求める。

STEP (i) $2M$ 個の初期ベクトル C_j^0 ($j=1, \dots, 2M$) を決める。 $M \geq m$

STEP (ii) $H C_j^0 = f_{ij} C_j^0$, $f_{ij} = \tilde{C}_i^0 H C_j^0 = \tilde{C}_i^0 H_j^0$ を計算する。

STEP (iii) $2M$ 次元の対称行列 $(F)_{ij} = f_{ij}$ を対角化する。

$$FL = L\Lambda$$

M 個のベクトル $C_j^1 = \sum_{i=1}^{2M} C_i^0(L)_{ij}$ と $H_j^1 = H C_j^1 = \sum_{i=1}^{2M} h_{ij}^1(L)_{ij}$ を計算する。

STEP (iv) M 個のベクトル $C_{m+j}^1 = \left\{ h_j^1 - \Lambda_j C_j^1 - \sum_{i=1}^{j-1} C_{m+i}^1 (\tilde{C}_{m+i}^1 h_j^1) \right\} d_j^{-1/2}$

を $j=1, 2, \dots, M$ について計算する。 $d_j^{-1/2}$ は C_{m+j}^1 の規格化因子。

STEP (v) $h_{m+j}^1 = H C_{m+j}^1$ を計算し、 $(F)_{ij} = \tilde{C}_i^1 H C_j^1$ ($i, j=1, 2, \dots, 2M$) を求めて、STEP (iii) にもどる。

STEP (v) の d_j が小さい値より小さくなれば、 j 番目の根が求まったことになる。

この方法では 常に $2M$ 個のベクトルを取り扱う。この方法の一つの利点は、いくつかの固有ベクトルが既知の場合 K は、STEP (i) において C_j^0 を既知ベクトルと直交させておきさえすれば、以降の STEPS で、(原理的には) 直交の手続きが不要であって、Variation collapse を心配する必要のないことにある。非対称行列の固有値問題にも拡張できる。

(ロ) 多基底座標を用いた時の空軌道 (CI 計算に直した) を決定するプログラムを開発した。まず occupied orbitals を Ruedenberg 流の localized orbitals に展開しなおし、一つの localized orbitals φ_i に対して Exchange integral K_{ij} が最大になるように、空軌道空間から φ_j を定める。 φ_j を互に直交化し、CI 計算用の空軌道を決定する。この方法の実行に必要な積分は $(ik|ljj)$ と $(ii|lkj)$ のみである。このような空軌道を初期軌道として、GVB 型の valence orbitals を決定すると収束が早い。

(i) RIKEN version の EFCI と GAUSSIAN70 を改良し、慶大 YGM (Yagami) version に発展させた。

(ii) 溶媒中でのポリエン分子の反応の動的側面を調べるために、量子化学計算と分子動力学 (MD法) 計算を組み合わせた。量子化学計算では分子内のエネルギー計算には MINDO 法を使い、エネルギー勾配を求めた。溶媒分子間、溶媒-溶質相互作用エネルギーには、L-J型およびその拡張を使って計算した。プログラム開発の面では MD計算のための CLAMPS に MINDO を組合せるのに成功した。

3. 研究成果

数箇の都合で一部を下に記す。他の課題 BH2 にも、成果の一部を記す。

(i) ブタジエンの光異性化過程を研究するため、すべての回転運動に伴うポテンシャルエネルギー曲面を計算した。この *ab initio* CI 計算に際し、上記 2(i) に述べた原子価型 valence orbitals を用いた。valence full CI の結果、回転ポテンシャルにも、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ と $\pi \rightarrow \pi^*$ 型励起の相互作用が重要であることがわかった。

(ii) 水およびアルゴン中のエチレンが、三重項に励起後エネルギーがどのように緩和し、三重項エチレンの安定構造である *gauche* エチレンになるかを追跡している。この研究にはエチレン内のすべての振動自由度を含めている。各振動モードの振動緩和に対する溶媒の効果は、モード依存性の著しいことを見いだした。e-c 結合の回転運動は、溶媒の影響のために Diffusion-like になるが、-c C-C 伸縮運動には、溶媒の影響は小さく、緩和が遅いことが確認された。

4. 発表・出版実績・予定

a) 岩田, *Amer. Conf. Theor. Chem.*, 1981 June, Boulder

b) 山田, 細矢, 岩田, *Amer. Conf. Theor. Chem.*, 1981, June Boulder

c) 山田, 細矢, 岩田, 分子構造討論会, 1981 10月 京都

d) 岩田, 化学会 1982年春青年会, 1982 4月 東京

e) 楠, 岩田, 加藤, 諸熊, 日本物理学会春の会, 1982 3月 横浜

f) 岩田, 藤井, 佐藤, *Int. Sym. Chem. Kinetics Related to Atmospheric Chem.* 1982 June 筑波

g) 岩田, 藤井, 佐藤, 日本化学会 1982年秋青年会, 1982. 9月 新潟

h) 鷹野, 細矢, 岩田, *Sagmore Conference on Charge, Spin and Momentum Density*, 1982, Aug. 晩

i) 鷹野, 細矢, 岩田, 分子構造討論会, 1982, 10月 東京

j) 大峰, 分子構造討論会, 1982, 10月 東京

k) 岩田, "Quantum Chemistry Literature Data Base", Elsevier (1982)

l) 岩田, *Chem. Phys. Letters*, 83 234 (1981)

m) 野村, 岩田, *J. Chem. Phys.* 74 6830 (1981)

n) 鷹野, 細矢, 岩田, *J. Amer. Chem. Soc.* in press (1982)

o) 住谷, 吉原, 大峰, *J. Chem. Phys.* to be published.

分 CR5 施
実 10643
許 10640

有限温度に於ける
遷移金属合金の磁性の理論的研究。
Studies of Finite-Temperature Magnetism
of Transition Metal Alloys.

梯 祥郎 (阪大理)

1. 研究目的・内容

有限温度に於ける金属及び合金の磁性は、最近、長足の進歩をとげており、汎函数積分法とCPAを結びつけた、所謂、Single Site Fluctuation theory (SSF)で比較的良く、熱力学的な磁気的性質を説明できる事が、具体的計算を通してはつきりしてきた。(筆者もまた、具体的数値計算を通して、この事を確かめてきた。)しかしながら、SSF theoryは、原子配置についての揺らぎ(環境効果)、磁気的スピンの揺らぎの両方について、単純な分子場理論である為に、(i)磁気的短距離秩序(MRO)を記述できない。(ii)常磁性状態とスピンガラス状態を区別できない。等の重要な欠点を有している。そこでこれらの理論的欠点を改善し、多様な磁気的性質を示す3d遷移金属合金の有限温度の磁性を、遍歴電子理論の立場から、統一的に理解する事を研究目的とする。

2. 研究方法・計算方法

上述の第1点については、既に、ベータ近似の範囲内で、理論的改良を行ない、FeとCuについて計算を実行して、かなりの成功をおさめている。そこで、第2点、即ち、CPAを越えた環境効果の新しい有限温度理論を作り上げる。汎函数積分法に基づいて、熱平均値についての2次のモーメントまで正しい近似を行なえば、遍歴電子系を一種のインゲン系に変換できる事を以前、筆者は示した。この事に目を付ければ、ランダムスピン系の記述に有効な分布函数の方法を用いて、原子配置の揺らぎを取り入れ、同時に、スピンガラス状態をも記述できるベータ近似の遍歴電子理論を作り上げる事ができる。

次に、実験的に古くから研究されているFeNi及びNiMn合金について、従来のシングルサイト理論と、新しい環境効果の理論の両方を用いて、磁気的性質を調べて行く。

まず、FeNi合金に於ては、筆者は、理論的に未解明であった熱膨張異常(所謂、インバー効果)の原因が、Feの局在モーメントの振中の可変性にある事を、一般的なビリアル定理に基づいて、従来から指摘し、シングルサイト理論に基づいて、具体的な熱膨張係数、比熱、磁化温度曲線等の計算を行なってきた。次の段階として、この系に於ける磁場効果としての帯磁率と強磁性体積磁歪、圧力効果としての体積弾性率、 $\alpha T/\rho$ 等に見られる異常について、同様の計算を行なって説明を試みる。これらの物理量を具体的に計算する事は、インバー効果の原因を一層明確にするだけでなく、シングルサイト近似の適用範囲を明確にする上で是非必要であるが、長時間の計算を必要とする為、これを省略し、不可能であった。

NiMn合金は、強磁性を示すNiと反強磁性結合を示すMnから成っている為に、原子配置に関する揺らぎの効果が大きい。従って、この合金系では、シングルサイト理論による記述が、最も悪くなる事が期待される。また、この合金系は、古くから強い環境効果を示す事が実験的に、50年以上も前から知られ、(i)Cu₃Au型の原子規則化と共に、その強磁性が、

急激に急進する。(ii)不規則合金では、5 at% Mn濃度以上で、スレーター-ポーリング曲線から下へずれ、約5%で消失する。(iii)20~25% Mn不規則合金では、温度を下げて行くとき低温で磁化の急激な減少がみられる。(iv)磁化の消えは高温でも、内部磁場分布の広がりが見られスピンドラス状態、或いは、ミフト磁性の存在が実験的に示唆されている。等の複雑な磁性を示す事がわかってゐる。そこで、新しい環境効果の理論をまず、この系に適用し、その磁性を調べていく事により、この様な複雑な磁性の原因を明らかにしていくと共に、理論の妥当性を確かめる。数値計算の結果、この系について、理論的記述が、うまく行けば、次に、FeNi, FeMn系に環境効果の理論を適用してその磁気的性質を明らかにして行く予定がある。計算方法は、シングルサイト理論の場合、与えられたパラメタに対して、(1) CPA eqs. (30), (2) Charge ポテンシャルを定める eqs. (20)、計5つの複素積分方程式を含む自己無撞着方程式を、繰り返し法で解く。環境効果を取り入れた新しい理論では、更に、局在モーメントの期待平均値の配置平均についての1乗と2乗に関する自己無撞着方程式(40)が、付く加わる。

3. 研究成果、

従来、計算時間の制限から遂行できなかったFeNi合金の強制体積磁歪、体積弾性率の電子的寄与、高磁場帯磁率、常磁性帯磁率、 T_c の圧力変化等を、シングルサイト理論に基づいて計算した結果、これらの濃度・温度依存性を定性的に説明できた。強制体積磁歪は、Feの濃度を小さくしていく時、Feの局在モーメントの磁場・温度変化が急激に大きくなる結果として、実験の異常が説明できる。体積弾性率のソフト化の原因も、やはり、Feの局在モーメントの体積微分の大きな温度変化に起因するものがある事が確かめられた。従って、これらの研究成果から、従来からの主張である「インバー効果の原因が、Feの大きな局在モーメントの可変性にある」事が、ほぼ確立されたと考えられる。

新しい環境効果の理論を用いて、NiMn合金の有限温度の磁気の状態を調べたところ、既に述べた様も、NiMn系の複雑な磁気的性質(i~iv)と、遍歴電子理論の立場から、初めて、定性的・半定量的に説明できる事が、示された。次に、現実の合金系では、不規則合金でも、原子規則度 τ が、かなりある事が報告されている事に注目して τ を変化させた場合の磁化、帯磁率の変化と、磁気相図の τ 依存性を調べ、(i)スピンドラス転移温度 T_g は、原子規則度 τ の急増と共に大きく減少し、実験的に評価された τ を用いれば、実験と同程度の T_g が得られる事。(ii)磁化温度曲線の τ 依存性の、大体的様相を今の理論で再現できる事。(iii)原子の規則-不規則変態を伴った帯磁率の温度変化と、 τ 依存性を考慮した計算により、良く説明できる事を明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

(1)「NiMn合金の有限温度磁性」物性研短期研究会('81, 11月)東京；(2) Theory of the Finite-Temperature Magnetism of NiMn — Local Environment Effect and Glass-Like Phase : J. Phys. Soc. Jpn 51('82) 94-104；(3) Theory of the Invar Effect in FeNi Alloy II. Forced Volume Magnetostriction and Bulk Modulus : J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中；(4)「NiMn合金の有限温度磁性II」日本物理学会('82, 4月)横浜；(5)「FeNi合金に於けるインバー効果」(4)に同じ；(6)「Local Environment Effect of FeNi Alloy at Finite Temperatures」ICM('82, 9月)京都。(予定)

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

分 実 許	AA□所内
	HA□アソ
	114,932
	236,617
	17,800
304,000	

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

○ 諸熊奎右, 加藤重樹, 小原繁, 長村吉洋, 花村光泰, 渡辺義孝

(分子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、分子の電子状態、化学反応機構の研究をおこなってきた。具体的な研究テーマは、多くの場合、昨年と同様であるが、

(1) 遷移金属錯体の構造と化学反応機構 (2) ケイ素化合物の化学反応機構 (3) クラスター内の化学反応 (4) 衝突におけるエネルギー移動の機構等が含まれる。

2. 計算方法

ab initio 分子軌道計算は、IMSPACK を主に用い、必要に応じて HONDO を用いた。また、ECPポテンシャルのプログラムを再度積分の制限を拡張することや、ECP近似による原子の計算のプログラムの作製を行なった。更に、classical trajectory のプログラム等を作製した。

3. 研究成果

A. 遷移金属錯体の分子構造、化学結合及び反応機構の考察

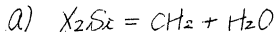
a). $Pt(PH_3)_2 + H_2 \rightarrow PtH_2(PH_3)_2$ の電子構造と反応性

上記反応の遷移状態について *energy decomposition analysis* (EDA) を行ない、電子的相互作用の特徴を調べた。 H_2 から Pt 錯体への CT が -10.7 kcal/mol, Pt 錯体から H_2 への CT が -7.2 kcal/mol と計算された。後者は、主に Pt 錯体の面内 $d\pi$ 軌道からの CT であり、遷移の容易さは、この $d\pi$ 軌道の不安定化の度合と関連していることがわかった。

b). Co^+ と炭化水素等 (H_2, CH_4, C_2H_6) の反応

上記反応の生成物として報告されている Co^+H , Co^+CH_2 及び Co^+CH_3 の分子構造を GVB 関数によるエネルギー均配法で決定した。RHF 法を用いると CoH 結合の結合エネルギーが負になるなどの不都合が生じたが、GVB 法ではこの様なことがなく、さらに実測された反応熱をよく再現する結果が得られ、 CoR や CoH 結合の GVB pair による記述が本質的になっている。また、 Co^+CH_2 錯体において、RHF 法では、 CH_2 部分が三重項メチレンに近い分子構造になるのに対して、GVB 法では、三重項メチレンに近く、分子構造を決定する上でも、金属と配位子の結合の記述に注意を要することを示している。

B. ケイ素化合物の化学反応機構



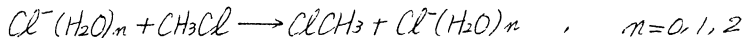
シラエチレン ($H_2Si = CH_2$) と水の反応は、反応系より数 kcal/mol 安定な中間体を経て進むことがわかった。また、この反応のエネルギー障壁は、約 10 kcal/mol であり、約 70 kcal/mol の発熱反応であることがわかった。一方、 $F_2Si = CH_2$ と水の反応では、遷移状態が反応系より約 7 kcal/mol 安定であり、ポテンシャル障壁は存在しない。以前、フッ素置換体は、熱化学的に安定であることを示したが、水等の極性溶媒に対して極めて不安定である。

b) 二量化反応

$H_2Si = CH_2$ の二量化反応は、反応系より約 0.2 kcal/mol 安定な中間体を通り、そこから約 3.0 kcal/mol 高い遷移状態を経て生成系 (ジシラシクロプロパン) に至る。この反応は、約 90 kcal/mol の発熱を示し、エネルギー障壁は約 3 kcal/mol である。一方、フッ素置換体では、遷移状態のエネルギーは、反応系より低く、エネルギー障壁は存在しない。従って、フッ素置換体は、水分子との反応と同様に、二量化反応に対しても極めて不安定であることがわかる。シラエチレンを合成、単離する為には、適切な置換基を選択することが必要である。その様な置換基は、熱化学的安定性を増加させる為に、Si より電気陰性度が高く、π 結合と共役可能な置換基、更に、他の分子が接近できないようにするために橋脚、置換基であると考えられる。

C. クラスタ中での S_N2 反応のポテンシャル・エネルギー面

最近水和クラスタによる S_N2 反応の初の実験が行われたのを機に、次のモデル反応性についてポテンシャルエネルギー面を SCF エネルギー勾配法で計算し、始原錯体、始原遷移状態、生成錯体、生成系の構造とエネルギーを調べた。



$n=0$ においては、系は先が始原錯体を次り、次に CH_3 反転遷移状態を通じて生成錯体を作る。 $n=1$ では、始原錯体が CH_3 反転と H_2O 移動を連続的に行う経路と同時に進行する経路がエネルギー的にほぼ等しいが、前者がエンタルピー的に有利である。 $n=2$ では先が H_2O 1ヶが Cl^- から塩化メチルの Cl 前に移動し、次に CH_3 反転が起こり、最後にもう1ヶの H_2O が移動する経路が最も起こり易い。上記 $n=1, 2$ のいずれの場合も H_2O の移動は活性化エネルギーをほとんど要しないが、これは Cl^- の C_{3v} 軸に沿って、移動する H_2O を塩化メチルまで送りどけるからである。

D. Effective Fragment Potential とその応用

分子の電子状態を *ab-initio* 法で容易に計算できる様に行ってきたが、大きな分子、分子集団や重、原子を含む系では現在でも容易とは言えない。本研究では系の内殻電子のみならず、部分系をも有効ポテンシャルで表わす近似的な *ab-initio* 法 (Effective Fragment Potential 法) について研究を行った。EFP法に依れば分子間相互作用に

直接関与する電子 (interaction electron) のみを SCF 計算で考慮すればよく、計算時間、計算容量等が大巾に短縮される。実際 NH_3 分子の N の $1s$, NH の σ 結合を EF P で表わし、 N 上の lone pair electron のみを考慮し、 $(\text{NH}_3)_2$, $(\text{NH}_3)_3$, BH_3-NH_3 , $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, H^+-NH_3 , Li^+-NH_3 について試算的計算を 6-31G 基底関数系で行なった。その結果、例えば $(\text{NH}_3)_2$ で *ab initio* 法との相違は、結合距離で 0.03 \AA , 結合エネルギー 1.0 kcal/mol であった。十分満足できる結果とは言えないが、今後、Coulomb ポテンシャルの *fitting* の改良等を通じて十分明確な見通しが得られるものと考えている。

E. 分子衝突におけるエネルギー移動に関する研究

a) $\text{CO}_2 + \text{Li}^+$ の T-V エネルギー移動

上記の系に対して、相互作用のポテンシャル及び相互作用による CO_2 の基準振動へ働く力を *ab initio* 分子軌道法により求めた。これらの結果に基づき、回転に対して IOS 近似を用い、半古典的方法により、振動励起の全断面積及び微分断面積の計算を行なった。特に、標的分子の振動状態に対する非調和性に注目し、フェルミ共鳴の衝突断面積におよぼす影響等について考察を行なった。

b) $\text{Hg}(^3P) + \text{CO}$ における E-V エネルギー移動の機構について

$\text{Hg}(^3P) + \text{CO}(v=0) \rightarrow \text{Hg}(^1S) + \text{CO}(v \geq 0)$ は典型的な E-V エネルギー移動系であり、これまで、幾つかの実験的及び理論的研究がおこなわれてきた。本研究では、*ab initio* 分子軌道法によるポテンシャルエネルギー面を用いて、E-V エネルギー移動の研究を行なった。結果は、(a) Complex mechanism によりエネルギー移動が起こること、(b) 共線的衝突モデルがよい近似になっていること等がわかった。また、実験に見られる非直線的なサプライズ *plot* が、2つの異なる機構を仮定することなく説明できることが示された。更に、 CO 分子の振動励起の起程についてポテンシャル・エネルギー面の特性に基づいて説明をおこなった。

c) 多原子分子の分子内緩和について

多原子分子の高振動励起状態の種子を知ることは、化学反応機構を論じる上で極めて重要である。本研究では、半古典的モデルを用いて具体的な分子に対するモデル計算をおこなひ、分子内緩和に対する明確な描像を得ることを試みた。

A. 共同研究

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

a) 脂肪酸 2 量体の分子軌道研究

b) 遷移金属錯体の構造、結合性、反応性に関する MO 研究

- c) *ab initio* 計算による核酸の振動モードと分子内カ場の研究
- d) 分子軌道法計算による芳香族分子の分子内カ場の研究
- e) 第IV族ハロゲン化物の発光スペクトル

5. 発表

- a) 北補, 小原, 諸熊, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2891 (1981)
- b) 加藤, 諸熊, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6285 (1981)
- c) 加藤, 諸熊, *Chem. Lett.*, 1021 (1981)
- d) 北補, 神, 諸熊, *Inorg. Chem.*, **20**, 2292 (1981)
- e) 稻村, 加藤, 諸熊, 楠, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5398 (1981)
- f) 小原, 北補, 諸熊, *Theo. Chim. Acta.*, **60**, 227 (1981)
- g) 長村, 山辺, 広田, 細矢, 岩田, 稻木, 諸熊, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **21**, 86 (1981)
- h) 諸熊, 北補, *Energy Decomposition Analysis of Molecular Interactions in "Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials"*, ed. P. Politzer and D.G. Truhlar, Plenum, New York (1981), p.215
- i) 諸熊, 加藤, *Potential Energy Characteristics for Chemical Reactions, in "Potential Energy Surface and Dynamics Calculations"*, ed. D.G. Truhlar, Plenum, New York (1981), p.243

分	AA1	所内
実	HA4	
許	49,400	
	119,641	
	3,276	
	178,600	

固体表面の電子状態と吸着機構

Electronic Structure of Solid Surfaces and Chemisorption Mechanisms.

°塚田 捷(分子研), 里子允敏(分子研), 星野敏春(分子研), 坂田忠良(分子研)
川合知二(分子研), 島 信幸(分子研)

1. 研究目的・内容

固体表面を舞台として起こる種々の現象, 即ち分子の吸着・脱離過程, 表面原子の再配列現象等を解明する為には, 表面の原子構造と電子状態との関連を明らかにする事, また表面状態と吸着分子との相互作用過程を動的に追求する事が必要である。本プロジェクトではDV-LCAO-X α 法, LCAO-X α -力場法, CPP法等を用いた第一原理からの数値計算, 或いはモデル化された簡単な系を数値的に解く事等によって, 固体表面における静的・動的現象を解明する。また, 異方性物質の一つとして, 擬1次元物質の電子状態と其の物性への影響を, DV-LCAO-X α 法を用いて調べる。

2. 研究方法・計算方法

DV-LCAO-X α 法は, 固体表面の電子状態を非経験的に, しかも比較的容易に計算出来る手段として役立って来た。然し与えられた静的原子配置に対する電子状態の計算に留まらず, 固体表面原子の再構成の際の原子変位の大きさ, または分子の固体表面への吸着・脱離等の動的過程を明らかにするには, 従来のDV-LCAO-X α 法では精度や計算可能な規模の制約等の為に, 満足な結果は期待出来無い。本プロジェクトでは, これらの制約を越える為にLCAO-X α -力場法並びに解析的CPP法(chemical pseudopotential法)を用いて固体表面の動的過程の数値計算を行なった。

LCAO-X α -力場法では, 行列要素の数値積分の計算にrandom sampling法(DV法)を用いずに, Gaussian quadrature法を用いる事により, 計算精度の改善を得ている。また原子の重きを, 全エネルギー面の計算を経ずに, 原子に働く力場を直接計算する事により, 計算規模の縮小を図っている。なお力場の計算に際しては, LCAO法を用いる事によるHellmann-Feynman定理の破れの補正をする事が重要である。また, ある原子に働く力を他の原子からの力に分解する事により, 吸着・脱離過程のより詳細かつ明確な物理的解釈が可能となった。

解析的CPP法では, 従来のCPP法におけるbond parameterを, Slater関数で展開した解析的AOを用いて解析的に計算する事により, 原子の変位の効果を正確にとり入れる事が可能となり, 複雑な系(但しbond近似が良いと思われる系)での原子変位と全エネルギーとの関係を論ずる事が出来る様になった。

固体表面における分子の吸着・脱離過程では, 分子の色々な状態に対応するポテンシャル面の交叉領域での状態の乗り移り過程が重要なポイントになるが, 非断熱過程を含む動的過程の基礎研究は遅れている。此处では, ポテンシャル面の交叉領域を持つ1次元系に分子と固体表面の励起モードとの間の相互作用と, 表面のランダムな力の影響を考慮した簡単な系を設定し, その運動方程式をstochastic trajectory法により数値的に解いて吸着・脱離の非断熱的動的過程を研究する。

遷移金属を含む擬1次元物質の相転移現象を理解する為には現実的な電子構造とフェル

ミ面の情報が必要である。その為に対論的効果を含めたLCAO-X α 法に基づくバンド計算を行ない、色々な物理量を計算して相転移との関連を調べた。

3. 研究成果

i) Al(111)面への酸素原子の吸着 Al₄正四面体クラスターへの酸素原子の吸着過程を、LCAO-X α -カ場法により計算した。吸着酸素の平衡位置はEXAFSによる実験値と良く対応する。また表面Al層を通過する際の活性エネルギーについても、実験からの推定値と対応する値が得られた。これらによりLCAO-X α -カ場法の有効性を確かめられた。吸着・脱離過程における原子種依存性の系統的研究、表面の再構成・相転移問題、欠陥の周囲の原子の変位等の問題への応用を検討中である。

ii) Si(111)面の空格子点模型と電子状態 Si(111)面での7 \times 7構造を明らかにする為に、一つ或いは三つのvacancyを持つSi(111)面クラスターについて、原子変位に対する全エネルギーの極小化を、解析的CPP法を用いて行なった。vacancyの周りの原子変位に伴ない、bond状態がsp³からsp²+pに変化する事により、被占軌道のs成分が増える為に全エネルギーが低くなる事がわかった。この効果は、3 vacanciesの時の方(表面原子当り1.3 eVの得)が1 vacancyの時(表面原子当り1.0 eVの得)よりも大きい。こうして井野の、Si(111)面7 \times 7構造における3 vacanciesモデルの妥当性が示された。

iii) TiC(111)極性表面の電子状態と電荷分布 TiC(111)極性表面の表面準位と表面緩和との関係を、DV-LCAO-X α クラスター法を用いて調べた。表面緩和の有る場合、無い場合それぞれの表面準位と表面でのダングリングボンドの方向を計算する事により、オニ層(Ti)とチニ層(C)の間隔がある縮んでいるというICISS(Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)の実験と一致する結果を得た。

iv) 非断熱過程を考慮した吸着・脱離の理論的研究 2に述べた様な簡単なモデルハミルトニアンを用いた計算により、ポテンシャル面の交叉領域での乗り換え確率と断熱パラメタとの関係、固体表面へのエネルギーの散逸状況についての知見を得た。基底系の準断熱ポテンシャル面から交叉領域をよぎる場合、表面熱浴系との相互作用によって、励起系への遷移確率は増大しLandau-Zener理論における断熱パラメタよりは小さいみかけの断熱パラメタによって遷移確率が決定される事がわかった。励起系の準断熱ポテンシャル面から交叉領域をよぎる時、基底状態への遷移確率は断熱パラメタの増加と共に1から減少するが極小値を経過した後増加に転ずる。従って所謂断熱的領域では単純なLandau-Zener理論とは逆に基底状態への遷移確率が大きい事が確かめられた。こうした現象の物理的機構を明らかにすると共に、荷電を著しく変化させる吸着又は脱離過程に関する実験の説明を試みた。

v) NbSe₃の電子構造とCDW相転移 擬1次元物質NbSe₃の相対論的バンド計算を行ないフェルミ面を明らかにした。結晶の複数chain構造を反映して5つのフェルミ面が存在し、異なる転移温度で独立なネスティングを起こして特異な物性を示す事がわかった。

4. 発表・出版実績または予定 里子 Chem. Phys. Lett. 82 111 ('81); 星野・塚田 学芸(81新報); 里子・野塚田, 野子(同); 塚田(同); 島(同); 里子 学芸(82横浜); 塚田(同); 島 J. Phys. Soc. Jpn. 51 11 ('82); 川合(同); 塚田・田丸 Surf. Sci. 111 1716 ('81); 塚田・宮崎・足立 J. Phys. Soc. Jpn. 50 3632 ('81); 塚田・星野 Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. 15 445 ('81); 新上・大西, 塚田・菅野 J. Phys. C, SSP 14 5575 ('81); 星野・塚田 Surf. Sci. 115 104 ('82); 塚田・星野 J. Phys. Soc. Jpn. (Subm.)

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

分 AA2 所内
実 18,558
許 19,000

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), 鈴木哲雄 (分子研), Jon T. Hougen (分子研, NBS)

1. 研究目的・内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることと目的とする。対象としてとりあげる分子は、主として放電や化学反応等によって生成する短寿命のもので、とくに不対電子をもつフリーラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子の高分解能スペクトルは一般に微細および超微細構造を示し、その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報がえられる。短寿命分子は化学反応論、環境科学、天文学物理学等多くの関連分野において重要な役割を演じており、その高分解能スペクトルはこれらの分子種の追跡する手がかりとなる。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、新しい分光学的手法の開発等を行う。

2. 研究方法・計算方法

実験手段は、マイクロ波およびラジオ波、固定波長赤外ガスレーザー (CO_2 , N_2O , CO), CO_2 励起遠赤外レーザー、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子分光法、あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重(多重)共鳴分光法である。観測されたスペクトルの解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細構造相互作用をふくめ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求め、その固有値を計算する。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、遷移周波数を求め、実験を開始する前に適当な分子定数を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な方法である。充分な数の実験値がえられれば、最小二乗法(線形および非線形)によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトルの変化(シタルクおよびゼーマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不足すると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) CF_3 および CH_3 ラジカル。 CF_3 のマイクロ波スペクトルの微細および超微細構造を詳細に観測、解析した。このスペクトルは非常に複雑なので、計算機の助けを借りて帰属を行った。この結果基底状態の B_0 が決定されたので、前年度測定した ν_3 バンド赤外半導体レーザースペクトルを再検討し、Q branch に加えて P, R branch の帰属に成功した。また E 型共鳴の解析を通じて C_0 も決定することができ、 CF_3 の分子構造がはじめて確定された。 CH_3 については前年度の ν_2 バンドにひきつづき、差周波レーザー分光により ν_3 バンドを測定した。また非調和性をふくめた分子内力場の計算を行った。

(ii) BO_2 および NCO ラジカル。 $\nu_2 \text{K}^2 \leftarrow \text{X}^2 \pi_{3/2}$ 遷移を赤外半導体レーザーによって測定し、Renner-Teller 効果と顕著に示す $\text{K}^2 \Sigma$ 状態の分子定数を精密に決定した。さらにもう一つの Renner-Teller 分子として知られていいる NCO ととりあげ、マイクロ波分光によって $\text{u}_2=1$ 状態の回転スペクトルを観測、解析した。

(iii) カルベン HCF および HCCN. $HCF \tilde{A}^1A''(010) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ 遷移と色素レーザー-励起スペクトルの方法で観測し, \tilde{A} 状態に大きな振動を見出した。そのうち $K_{-1}=1$ のシリーズはとくに振動が著しく, 2個のシリーズの双方とももう一組のサテライトシリーズに伴っていることを確めた。この現象は電子的ユリオリ相互作用によることを説明した。また振動と受け持た多くの線がゼーマン効果を示すことを観測した。そのうち効果の著しい $K=0, J=13\sim 16$ に注目し, 三重項との相互作用による説明を試みた。一方マイクロ波分光により, HCCN の回転スペクトルを検出し, このカルベンが基底電子状態と直線形であることを確めた。

(iv) NH_2 および PH_2 ラジカル。 NH_2 については昨年度にひまづつき赤外レーザー・色素レーザー二重共鳴 (IODR) の実験を行った。今回は $\tilde{A}(0,9,0)$ の他 $\tilde{A}(0,11,0)$ へも励起を行い, \tilde{A} 状態において $(0,12,0) \leftarrow (0,11,0), (0,11,0) \rightarrow (0,10,0)$ の振動遷移を観測した。このうち前者の Q branch $N_{1,N-1} \leftarrow N_{0,N} (N=1\sim 7)$ はとくに興味深く, $N=3$ での種々の "u" 準位への遷移も観測された。一方 PH_2 についてはすでに飽和分光などの方法により超微細構造を明らかにしたが, 今回2本の Q branch 遷移をマイクロ波分光で測定し, 振動基底状態の超微細構造定数を精密に決定した。

(v) メトキシルラジカルのマイクロ波スペクトル。 CH_3O は有機化合物の酸化反応の中心におよび重要な中間体の一つとして知られているが, 今回そのマイクロ波スペクトルの観測に成功し, 超微細構造を解析した。 CD_3O についても目下測定, 解析を進めている。

(vi) CH_2F および CHF_2 ラジカル。 CH_3 は平面, CF_3 は非平面ピラミッド型構造ともこのことをすでに示した。その中間にある標記2種のラジカルととりあわせ, マイクロ波および赤外半導体レーザーによる研究を行った。その結果 CH_2F は僅かに非平面で, 反転分裂は 200 cm^{-1} に達することがわかった。

(vii) 非直線 XYZ 分子の分子内力場と v_e 構造。 HO_2, FCO, FSO, HCF などによって非調和性と含めた分子内力場の解析を行い, v_e 構造を推定した。

(viii) NO_2 および O_2 のマイクロ波スペクトル。 NO_2 については $V_1, V_2, V_3, 2V_2$ 振動励起状態, また水島正喬の $v=0$ および $v=1$ の O_2 のマイクロ波スペクトルを精密に測定した。

4. 発表および出版実績

広田, 分子構造総合討論会, 1981年10月京都。遠藤, 山田, 斎藤, 広田, 同上。谷本, 斎藤, 広田, 田中, 同上。川口, 鈴木, 斎藤, 広田, 同上。鈴木, 斎藤, 広田, 同上。山田, 広田, 川口, 同上。鈴木, 斎藤, 広田, 日化45年会, 1982年4月東京。遠藤, 斎藤, 広田, 同上。斎藤, 遠藤, 広田, 同上。山田, 天竺, Bernath, 遠藤, 広田, 同上。川口, 遠藤, 広田, 同上。広田, 山田, 同上。遠藤, 永井, 山田, 広田, 日本物理学会1982年春の分科会, 1982年3月横浜。永井, 田中, 広田, 同上。

谷本, 斎藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 88, 300 (1981)。広田, 遠藤, 斎藤, 吉田, 山口, 町田, J. Mol. Spectrosc. 89, 223 (1981)。永井, 遠藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 89, 520 (1981)。広田, 遠藤, 斎藤, Duncan, J. Mol. Spectrosc. 89, 285 (1981)。永井, 山田, 遠藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 90, 249 (1981)。遠藤, 斎藤, 広田, J. Chem. Phys. 75, 4379 (1981)。山田, 広田, 川口, J. Chem. Phys. 75, 5256 (1981)。川口, 広田, 山田, Mol. Phys. 44, 509 (1981)。鈴木, 斎藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 90, 447 (1981)。広田, Faraday Disc. 71, 87 (1981)。

分 実 許	A A 5 所内
	H A 7
	25.409
	12.002
	28.500

興味ある性質を示す新しい金属錯体の構造化学的研究

Structural Study on Chemically Interesting Coordination Compounds

○伊藤 翼・鳥海幸四郎・杉本昌子・伊藤晴子 (慶教大)
(分子研 関分子科学第一部門)

1. 研究目的・内容

主として、単結晶X線解析により、種々の金属錯体の分子構造、結晶構造を調べ、化学特性との関連を調べることを目的とする。本課題で、次の系の研究を行った。

- (i) 分子内配位結合距離の相関とその電子的要因 — 金属イオンの個性 —
- (ii) 異常原子価錯体の構造 (昨年度から継続)
- (iii) 錯体における電子密度分布
- (iv) 新しいテトラアザ環状配位錯体
- (v) 新奇な化合物の構造

上記課題 (i) については、分子軌道計算を行い、電子的要因解析を行うことも目的の一つである。

2. 研究方法・計算方法

主たる実験手段は、単結晶X線解析である。使用したプログラム：構造解析の計算には、UNICS III を、分子軌道計算には、IMSPACK を使用した。

3. 研究成果

(i) 分子内配位結合距離の相関とその電子的要因 — 金属イオンの個性 —

ホールサイズの異なるテトラアザ環状配位子を含む一連のトランス- MX_2N_4 型錯体 ($M = Ni^{2+}, Co^{3+}$, $X = Cl^-, NCS^-$) について、単結晶X線解析を行い、系統的に配位結合距離 $M-X$ (軸方向) と $M-N$ (面内方向) の相関関係を調べた。 $M = Ni^{2+}$ の系では、強い相関 — $M-X$ が長い程、 $M-N$ は短い — が認められ、その程度は、 X に依存する (図1)。一方、 $M = Co^{3+}$ の系では、現在、系統的に研究を進めている段階であるが、既知の類似化合物のデータを併せ考えると、上記のような相関はほとんど認められない。分子内、分子間の立体化学的影響はほとんど認められず、上記の相関の有無は、金属イオンに個有な電子的要因に由来していると思われる。モデル系、 $trans-[MCl_2(NH_3)_4]$ ($M = Ni^{2+}, Co^{3+}, Zn^{2+}$) について、*ab Initio* MO 計算を行った。上記の現象は、各金属イオンに個有な配位結合軸に沿ったポテンシャルエネルギー曲面の形状に由来している (図2)。

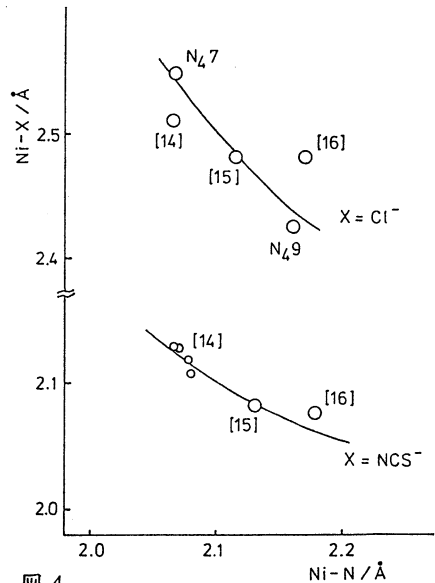


図1

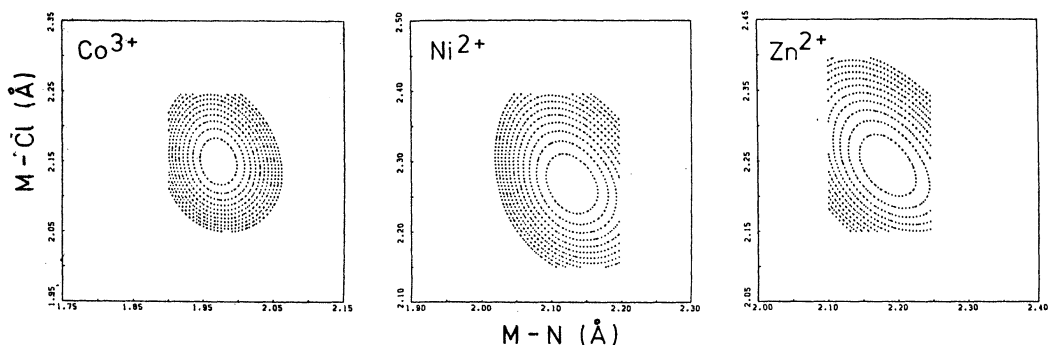


図 2

(ii) 異常原子価錯体

テトラアザシクロアルカンは、しばしば、異常原子価状態にある金属イオンを取り込み安定な化合物を生成する。昨年度から継続していた $Ag(III)$ 錯体の構造決定を終了し、本年度は、 $Ni(III)$ 錯体、 $trans-[NiCl_2(Cl_4Jan=N_4)](ClO_4)$ の構造を明らかにした。

(iii) 錯体における電子密度分布

X線回折法を用いて三次元電子密度分布を実測することを目的として、 $[Co(hexaen)]Cl_3$ (hexaen = 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexadecacyclooctadecane) について、低温 (106K) で精密な反射強度の測定を行った。電子密度に関する差合成図上には、Co原子核近傍に3d電子密度分布の異方性が明瞭に観測され、また、Co-N結合軸上には、配位結合形成に伴う電荷の集中が観測された。現在、電子数解析などの計算を行っている。

(iv) 新しいテトラアザ環状配位錯体

ラセミ-5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacycloalkane の光学分割を行い、その $Ni(II)$ 錯体の構造、絶対配置を決定した。また、この様な系ではめずらしい上記の配位子を含む $Ni(III)$ のジアqua錯体の単離に成功し、その構造を決定した。

(v) その他

C=C 2重結合のねじれに関連して、東北大理、桜井英樹教授と共同で、 $(Me_3Si)_2C=C(SiMe_3)_2$ の構造を決定した。C=C結合は 29.5° ねじれており、距離は、 $1.368(3)$ Å とのびている。

4. 発表・出版実績または予定

昨年度から継続のもの：T. Ito, H. Ito, K. Toriumi, *Acta Cryst.* **B37**, 1412 (1981). T. Ito, H. Ito, K. Toriumi, *Chem. Lett.*, **1981**, 1101. K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya ら, *Acta Cryst.* 印刷中. Y. Yoshikawa, K. Toriumi, T. Ito, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中. K. Toriumi et al., *Acta Cryst.* 印刷中.

新規：H. Sakurai, T. Ito ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 302 (1982). H. Ito, J. Fujita, K. Toriumi, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2988 (1981). T. Ito, M. Sugimoto, K. Toriumi, H. Ito, *Chem. Lett.* **1981**, 1477. H. Ito, M. Sugimoto, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 印刷中. M. Sugimoto, J. Fujita, K. Toriumi, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 投稿中. M. Sugimoto, H. Ito, K. Toriumi, T. Ito, *Acta Cryst.* 印刷中. 杉本、伊藤ら 第45回日化年会、昭57年4月、東京。鳥海、吉川、伊藤、第45日化年会、昭57年4月、東京。

AA6 所内
HAI アドル
49,686
56,434
57,000
57,600

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 若、長嶋雲兵^{*}、山本茂義 (分子研、^{*}受託大学院生・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理論的研究の二つから成立っている。以下の各節でaとbを併記する。

1. 研究目的・内容

1 a. 分子軌道計算のプログラムJAMOL、図形処理のプログラムJAPIC、MCSCF計算のプログラムJASONの改良・開発を継続して行っている。56年度の重点は次の三点であった。イ) JAPICにカラーグラフィックディスプレイへの表示機能を附加したこと、ロ) JASONの開発、ハ) アレイプロセッサのためのアルゴリズムの開発を始めたこと。図1に示すようなベクタプロセッサやパラレルプロセッサなどいわゆるスーパーコンピュータの導入計画の具体化にともない、従来の計算機とかなり特性の異なるスーパーコンピュータの高速演算能力を利用するために新しいアルゴリズムの開発が必要になった。当面M-200HのIAPについて新しいアルゴリズムの検討を始めた。

1 b. 金属ポルフィリンは生体系で重要な役割を担っている。クロロフィルは太陽の光エネルギーの化学エネルギーへの変換の初期過程での主役であり、鉄ポルフィリンを含むヘム蛋白は主として酸素化合物の処理、電子伝達などを行っている。56年度で当プロジェクトが理論研究の対象とした主な金属錯体はクロロフィル、鉄ポルフィン(FeP)、FeP(py)F、FeP(py)O、FeP(NH₃)O₂、CoF₆である。クロロフィルについては光合成反応中心Iのダイマ構造の推定、生体中におけるイオン化ポテンシャルの見積もりなどを行った。鉄ポルフィン錯体についてはヘム蛋白中で重要な電子状態の同定とその特徴の研究に重点をおいた。CoF₆錯体についてはCoの酸化数が2, 3, 4の種々の状態について電子分布、配位結合の性質、Co-Fポテンシャルカーブの酸化数依存性を詳細に検討した。これらのテーマに関する協力研究のプロジェクトは次の通りである。

- 光合成初期過程の理論的研究
広田文彦 (静大教育)
- ヘム蛋白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 (東北大非水研)
- 金属錯体における中心金属の酸化数と結合性
三好永作 (福岡畜科大)

それぞれの詳細についてはセンターレポートの番号及び前号の利用報告を参照されたい。

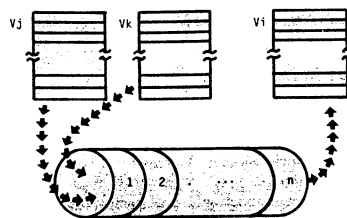
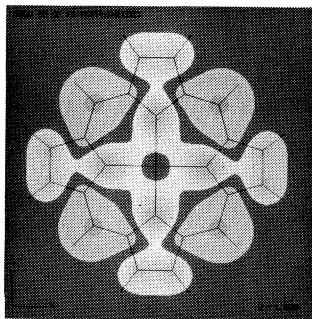


図1 パイプライン方式のベクタプロセッサの演算処理。ベクタV_jとV_kの加算が連続的に行われ結果がV_iに入れられる。

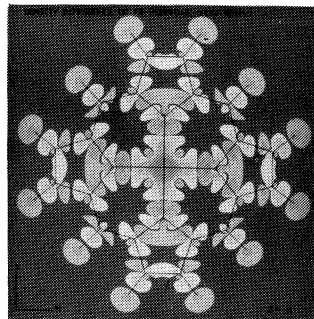
2. 研究方法・計算方法

2 a. 省略

2 b. *ab initio* MO法による計算とその結果の理論的解析を軸としている。波動関数、物理量などの計算は、JAMOLを用い、図形処理にはJAPICを用いている。クロロフィルの研究には多様な理論的方法を用いている。



A



B

詳細は協カ研究の報告を参照。図2 カラーグラフィックディスプレイによる鉄ポルフィリンの電子構造の表示。A. $5a_{2u}$ 分子軌道、B. $d\pi$ 軌道からのイオン化による分子面上での電子密度の変化。

3. 研究成果

3 a. JAPICのカラー

画像処理は伊奈技官の開発したカラー図形処理ルーチンCANVASを用いて行われる。JAPICの役割はJAMOLにより計算される分子軌道を入力とし、分子の座標系の格子点での分子軌道の関数値、電子密度の値などをCANVASの形式に合わせて出力することである。結果の例を図2に示した。分子軌道や電子密度のカラー表示は電子構造の直感的理解のために強力な手段である。JASONは主としてFORTRANで書かれた約2万ステップのプログラムでCAS (Complete Active Space) - Super-CI法による多配置関数計算のプログラムである。現在、CI部分までのデバッグを完了している。

3 b. クロロフィルについては真空中でのイオン化ポテンシャルと電子親和力及び生体中におけるイオン化ポテンシャルを得、反応中心Iの中性及びイオン状態のダイマ構造をカ場計算により求めた。鉄ポルフィリン錯体については生体系において重要な化学種の電子状態について多数の知見を得た。例えば、ヘム酸素錯体の基底状態の主電子配置は、 $d^5 - O_2^-$ であることなど。 $[CoF_6]^{4-}$ と $[CoF_6]^{3-}$, $[CoF_6]^{2-}$ の配位結合の特性がまったく異なることをCo-Fのポテンシャル曲線などから明らかにし、結晶中の平衡核間距離を周囲のイオンの影響を取り入れることにより再現した。詳細については前述の協カ研究の報告書、または次節の最後の文献を参照されたい。

4. 発表・出版

- Y. Osamura, S. Yamabe, F. Hirota, H. Hosoya, S. Iwata, H. Kashiwagi, M. Morokuma, M. Togashi, S. Obara, K. Tanaka, and K. Ohno, *J. Chem. Int. Compt. Science*, 21, 86 (1981).
- H. Kashiwagi and S. Obara, *Int. J. Quant. Chem.*, 20, 843 (1981).
- M. Sano, H. Kashiwagi, and H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 55, 750 (1982).
- 長 哲郎、小林長夫、生越久靖、杉本博司、柏木浩、大勝靖一、飯塚哲太郎、石村巽、「ポルフィリンの化学」、共立出版 (1982)。

分	ABI 所内
実	5237
許	11,400

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

Calculation of the Electronic Structure of Molecules and Molecular Assemblies with Molecular Orbital Method

○関 一彦, 佐藤直樹, 市村憲司 (分子研)

1. 研究目的, 内容

本研究は、種々の分子軌道法により、分子及び分子集合体の電子構造を計算し、我々のグループで行った二つの固相及び気相における有機化合物の光電子スペクトルの結果と併せて、分子及び分子集合体の電子的性質の解明を旨とするものである。昨年度まで、トリアトファン、アジ化ベンゼン、ケイ皮酸エチル等の分子軌道を計算して光電子スペクトルの解釈を行い、又、有機結晶中に置かれたイオンによる分極エネルギーの数値計算を行った。

今年度は、ポリメチレン鎖の電子構造か、分子中の炭素数や分子のコンフォメーションにどのように依存するかを計算により調べ、気相及び固相におけるヘキサトリアコンタン ($n-C_{36}H_{74}$) の光電子スペクトルと併せて、種々の状態におけるポリエチレンの電子構造を推定した。

2. 研究方法, 計算方法

長鎖のアルカンの電子状態を計算するため、計算方法としては余り複雑なものを用いることはできない。このため、IMSPACK 中の GAUSSIAN 70 による minimal base E 用いた ab initio 計算を採用し、 $n-C_3H_8 \sim n-C_{15}H_{32}$ の種々のコンフォメーションにおける分子軌道を計算した。結合距離は $C-C = 154 \text{ pm}$, $C-H = 109 \text{ pm}$ とし、結合角は四面体角とした。

アルカンのコンフォメーションは、剛体球モデル近似の中で変化を許した。この近似では、各 $C-C$ 結合の周りに、1つのトランス (t) 状態と2つのゴーシユ (g^+ , g^-) 状態を許すものである。これらの繋がり方としては、 tt , tg^+ , g^+g^+ , g^+g^- などを含め、各コンフォマーの統計重率は、縮重度と、各コンフォマーの Boltzmann 因子でまきるとした。このうち、 g^+g^- は、立体障害 (ペンタン効果, 図1参照) のために、 g^+g^+ よりもかなりエネルギーが高くなり、Boltzmann 因子は小さい。しかし、分子鎖が長くなると多重度が大くなるために無視できなくなる。しかし、 $g^+g^-g^+$ は更にエネルギーが高くなるため無視した。各コンフォマーの座標計算にはプロプログラムを作成し、 t , g^+ の指定のみで座標計算を行えるようにした。また、 g^+g^- では、実際のコンフォメーションが、最も g^+ や g^- が互にかかりあっているという分子力場による計算があるの2 (Scott & Scheraga 1966, Abe, Jernigan, & Flory 1966) ペンタンにっしては、この構造に基づく計算を行った。

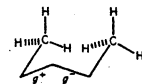


図1 ペンタン効果

光電子スペクトルとの比較を行うため、被占準位の各軌道エネルギーに中心をもつ $\alpha = 0.5eV$ のガウシアン関数を置き、これらの重ね合わせで光電子スペクトルのシミュレーションを行った。

各ガウシアンピークの強度を一定とした。これは光イオン化断面積が分子軌道によるものとして検討する。

3. 研究成果

可能なコンフォーマー数は炭素数 n と共に急激に増大する。ゆえにこのコンフォーマーについて計算することは不可能である。このため、(i) $n-C_3H_8 \sim n-C_{12}H_{24}$, $n-C_{15}H_{32}$ の all-trans 型, (ii) $n-C_5H_{12}$, $n-C_6H_{14}$ の全コンフォーマー, (iii) $n-C_8H_{18}$ と $n-C_{12}H_{26}$ のいくつかのコンフォーマーについて計算を行った。これから次の結論が得られた。a) 被占準位の大体の形は $n-C_{12}H_{26}$ を以ては余り変化せず、この程度の炭素数で g^+g^- のモデルをとりこむことができる。b) ある n の分子では、被占準位の形は、コンフォーマーによることがり替化する (図2)。但し、 $n-C_{36}H_{74}$ の気相光電子スペクトル (200°C で測定) から判断すると、実現可能なコンフォーマー混合体としての平均構造は、all-trans のものから大きくはずれない。c) 最高被占準位の軌道エネルギーから求まるイオン化ポテンシャル I は、all-trans から小さくはならず、 $n-C_{12}H_{26}$ の all- g^+ 型は約 1eV ほどの変化がみられる。 g^+g^- 形のエネルギーでは all-trans よりも I が小さくなるが、これは立体障害等に向いた軌道の為であり、現実的な g^+g^- 構造では all-trans より I は大となる。このことから、種々のコンフォーマーの混合体の最高 I は all-trans のものに対応していることがわかる。但し、長鎖化合物では、all-trans の統計重量は極めて小さいため、実験的に得られたイオン化しきり値は、all-trans の I に対応する上限となる。

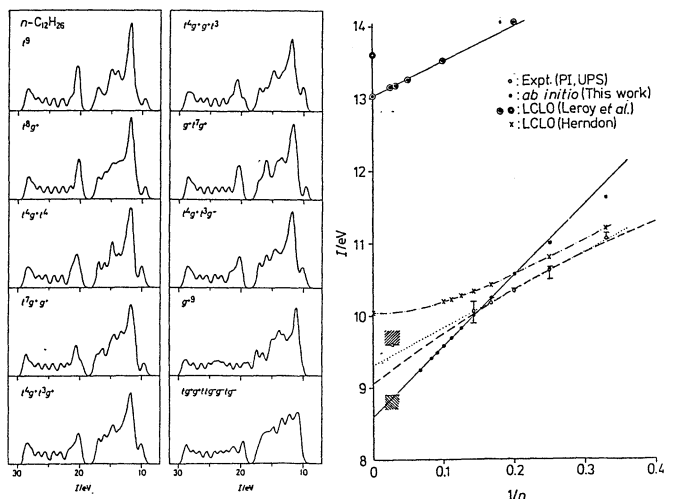
図3に、このことを考慮して描いた $1/n$ の関数としての I の値を示す。 $n-C_3H_8 \sim n-C_7H_{16}$ の実験値は、all-trans に対応するものとみられる。ab initio から得られる I は $1/n$ に対して良好な直線関係にある。同様の直線関係を実測値に仮定して外挿すると、ホリ I 4 eV 程度の I とし、9.3 eV を得る。又、 $n-C_{36}H_{74}$ の気相、固相光電子スペクトルから推定される I の上限、下限を斜線で示した。上記の外挿はこの範囲を通っているが、Herndon による向位軌道法による外挿 (一実鎖線) はこの領域から外れており、この外挿法を適用できないことを示している。

4. 参考文献、出版実績などは予定

- 原田、務台、泉塚、利津、奥、佐藤、井口、Scientific Papers of the College of General Education University of Tokyo, **31**, 101 (1981).
- 奥、橋本、佐藤、井口 J. Chem. Phys. 投稿予定.

図2(左) $n-C_{12}H_{26}$ の各コンフォーマーの光電子スペクトルのシミュレーション

図3(右) 炭素数 n の逆数に対してプロットした n -Pルカンのイオン化ポテンシャル



分	AB7 所内
実	12.107
評	13.300

光電子スペクトルを解釈するための分子のイオン化状態の *ab initio* 計算

Ab Initio Calculations of Ionic States for Interpreting Molecular Photoelectron Spectra

木村克美(分子研)、阿知波洋次(分子研)、友田真二(分子研)、佐藤健児(分子研)

1. 研究目的・内容

基礎光化学部門(分子研)では、超音速ノズルビーム型の光電子分光装置を用いて気相における分子間化合物、とくに水素結合による会合体のHe(I)光電子スペクトルの測定を行っている。最近、水、ギ酸、メタノールについて2量体の光電子スペクトルが得られているので、それらを解釈するために、2量体の価電子の分子軌道およびイオン化状態の理論的計算によってイオン化ポテンシャルを求めている。一つはSCF-MOのエネルギーからKoopmansの定理($-E_i = I_i$)によって求める方法、もう一つはイオンの電子状態のエネルギーをCI法を使って直接求める方法を用いる。2量体のほか、水分子の場合にはさらにクラスターのイオン化ポテンシャルを理論的に計算し、凝縮相の光電子分光の値と比較する。

2. 研究方法・計算方法

まず、IMSPACKを用いて $(H_2O)_2$ 、 $(CH_3OH)_2$ 、 $(HCOOH)_2$ およびそれらのカチオンについて、SCF-MO計算およびVHF計算を行った。水のクラスター $(H_2O)_n$ については、 $n=8$ のクラスターまでSCF-MO計算を実行した。中性分子のSCF-MOのエネルギーからKoopmansの定理によりイオン化ポテンシャルを求めた。

$(H_2O)_2$ と $(H_2O)_2^+$ の平衡構造を求めるには、Gradient法によりgeometry-Optimizationを行った。なお、SCF-MO計算において用いたbasis setは3-31Gまたは4-31Gである。

$(H_2O)_2^+$ の最低の2種類の電子状態は非常に接近しているので、CI計算を行って基底状態を決定した。用いたプログラムは慶応大学の岩田末廣氏のEFCIである。SCFの結果によれば、 $(H_2O)_2^+$ は H_3O^+ とOHとの水素結合体とみなせることがわかったので、CI計算では H_3O^+ とOHの分子構造の実験値を使い、水素結合は直線を仮定し、これに対しO-Hのなす角度を変化させながらそれぞれの構造における中性分子のMOを求め、それらを用いて $(H_2O)_2^+$ の ${}^2A'$ と ${}^2A''$ の対称性の電子状態のうち最も安定な状態のエネルギーをCI計算によって求めた。用いた基底関数はO原子についてはDZP、H原子についてはDZである。

3. 研究成果

$(H_2O)_2$ の垂直イオン化ポテンシャル 表1に示してあるように、2種類の方法つまり、Koopmansの定理によりSCF-MOエネルギーから求める方法とイオンのCI計算による方法によってイオン化ポテンシャルを求めた。後者ではイオンのMOとして中性のものをを用いた。なお計算に用いた $(H_2O)_2$ の分子構造は実験値(Dykeら1980年)および1-31Gを用いたGradient法によって得られた構造である。表1の中の垂直イオン化

ポテンシャルは He I 光電子スペクトルから決定した値である。

表 1. 水分子 2 量子体のイオン化ポテンシャル (単位は eV)

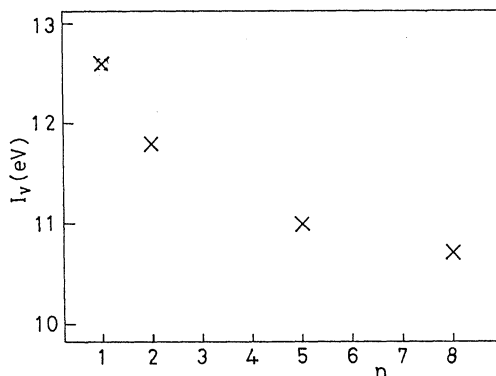
I_V (exptl.)	(1) 分子構造は実験値 (Dykeら)				(2) 分子構造は Gradient 法による				
	SCF-MO[6-31G]		CI(Ion)		SCF-MO[6-31G]		CI(Ion)		
	-ε	MO	E State		-ε	MO	E State		
1	12.1 ± 0.1	12.73	2a" (10)	11.07	² A"	12.34	2a" (10)	10.69	² A"
2	13.2 ± 0.1	14.02	8a' (9)	12.44	² A'	13.54	8a' (9)	12.09	² A'

(H₂O)₂⁺ の平衡構造と解離エネルギー Gradient 法により求めた結果によれば、プロトドナー側の H⁺ がプロトアクセプター側へ移動する H₃O⁺-OH 錯体とよぶべき構造を示した。構造最適化の計算は ²A' と ²A" の 2 種類の対称性について行ったが、いずれもプロトン移動した構造を与え、エネルギーはほとんど等しい。(H₂O)₂⁺ の H₃O⁺ + OH への解離エネルギーは H₂O⁺ + H₂O への解離エネルギーより小さいことがわかった。

(H₂O)_n クラスタのイオン化ポテンシャル n=2~8 について、氷の構造を仮定し、SCF-MO エネルギーから Koopmans の定理によってイオン化ポテンシャルを求めると、図 1 に示すように、n が大きくなるにつれて値は収束し、n=8 でほぼ氷の値に近くなることがわかった。

(CH₃OH)₂ および (HCOOH)₂

これらについては、4-31G により SCF-MO エネルギーを求め、Koopmans の定理によってイオン化ポテンシャルを求めた。その結果、最近得られた He I 光電子スペクトルの結果をよく説明することがわかった。



4. 発表・出版実績または予定

1) S. Tomoda, Y. Achiba, K. Kimura, Chem. Phys. Lett. 87, 197 (1982).

2) 友田、阿知波、佐藤、木村、分子構造総合討論会、1981年10月。

3) 佐藤、友田、岩田、木村、投稿準備中。

4) 友田、木村、日本化学会 '82 春季年会 1982年4月。

5) S. Tomoda, K. Kimura, VII ISSSS I, 1982年6月発表予定

6) S. Tomoda, K. Kimura, 投稿準備中

図 1 (H₂O)_n クラスタのイオン化ポテンシャルの比較 (Koopmans の定理を仮定)

分 89 所内
 実 486/
 許 57/58
 19,000
 52,000

遷移金属錯体の電子状態に関する理論的研究

An MO-theoretical Study of Transition Metal Complexes

○ 辻 彌和夫 (分子研)

本プロジェクトは遷移金属錯体の結合、構造、反応性と電子状態理論により研究することとを目的とし、そのために有用な方法の簡便化を求めた。前年度に我々が開発した有効内殻ポテンシャルを用いたエネルギー勾配法によって錯体の反応系のパテンシャル面の計算が実際的に可能となり、反応機構の理論的研究に有力な道具を提供した。この方法を使えば、錯体の一連の基本的な反応の機構とそれらを支配する電子的因子を明らかにするために前年度の酸化付加反応の研究に引き続き、本年度はアルキル錯体のβ水素脱離反応の研究を行った。一方、有効内殻ポテンシャルの拡張として、内殻電子のみならず、配位原子の部分、例えば反応中心から遠く離れたππ反応に直接関与しない結合電子等も有効ポテンシャルを与える方法の開発を行った。この方法によると大きな置換基を持つ錯体も計算が容易になり、電子的效果のみならず、しばしば反応の重要な支配因子である立体効果をも扱うことが可能になる。又、この方法は錯体のみならず、一般に、全体固態分子または分子の電子状態計算にも有用性をほのめさせることが期待できるものがある。

1. Pd(II) アルキル錯体の熱分解反応¹⁾

アルキル錯体はいろいろの溶解反応の重要な中間体であり、その反応性の研究は興味がある。中でもβ水素脱離は還元的脱離反応と並にアルキル錯体の重要な東反応であり、この反応の容易さが錯体の熱安定性を支配することが推測される。ここでは、trans-Pd(PH)₂(PR)₂ のモデル錯体として、trans-Pd(H)(C₂H₅)(PH)₂ を考え、その熱分解反応機構を有効内殻ポテンシャル近似を用いた ab initio MO法によって行った。

Scheme 1 に示す経路を考え、これに含めらる錯体 1~12 について一重項基底状態を RH 下で計算した。これらの錯体の構造は未知であるため、エネルギー勾配法による平衡構造を計算した。Fig. 1 に 1 の最適化構造を示す。Pd, C, H とこの P はほとんど平面内になり、エチル基の構造は free のエチル C₂H₅ 部分と余り違わない。一方配位的に不飽和な錯体 2 ではエチル基

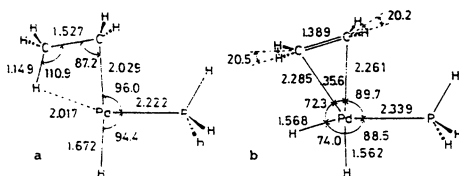
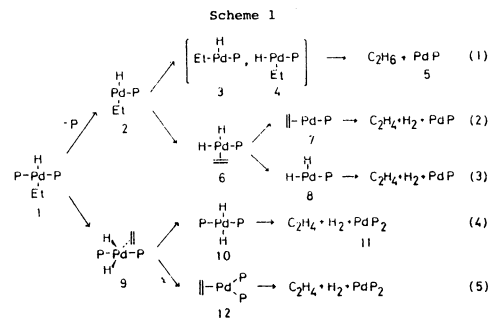


Fig. 2. Optimized geometries of 2 and 6.

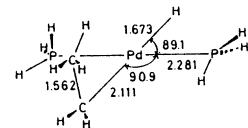


Fig. 1. Optimized structure of Pd(H)(C₂H₅)(PH)₂, 2. The bond lengths are in Å and angles in degrees.

が大きい活性化さしであることがわかる。
 (Fig. 2a) この分子面内の一つのd軌道が空のためPdとCH₃グループの交換反応が小さくあり、CH₃がPdにより近づくためと考えると、計算によればβ水素脱離の活性化障壁は小さく(約5 kcal/mol)との遷移は容易に起こり得ることを示唆している。Fig. 3はこの反応の全体的な熱化学データを示す。この遷移は容易に起こることを示唆していることが知られている。従って、経路(2), (5)又は(3)の可能性が大きい。反応物としてのβ水素脱離生成物の構造計算は現在進行中である。

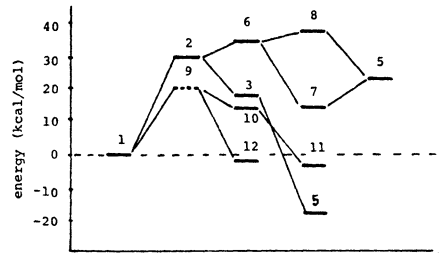


Fig. 3. Ab initio thermochemical data for each decomposition pathways of 1 (see Scheme 1).
 ---: The geometry of 9 did not converge enough as yet. Therefore the estimated energy is shown for 9.

2) Effective Fragment Potential (EFP)²⁾

近來 LMO (localized molecular orbital) はよく似た環境にある分子に作用する結合固有の軌道としてよく近似できることが知られている。これによれば基準となる分子の結合の LMO を使って大きな分子の近似的波動関数を組成することから可能な興味深い試みが行われてきた。これは利用にはいたるべく注意が必要である。LMO のもとでは fragment の有効な一電子ポテンシャルを標準的分子で求め直す。これはより大きな系の部分の有効ポテンシャルとして用いて計算を単純化するものである。例としてこの方法のテストとした NH₃ の化合物の場合、NH₃ の内殻電子と三本の N-H 結合電子の LMO は free の NH₃ と化合物中ではほとんどかわらないと、N の lone pair 電子は有効ポテンシャルを free の NH₃ で作る。これは従って N lone pair 電子を除いた化合物中の NH₃ は有効ポテンシャルで扱える。有効ポテンシャルは次のように書く。V^{EFP} と projection operator 項、V^{EFP} の和で表わした。

$$V^{EFP}(r_i) = \sum_{I}^{center} V_I^{EFP}(r_i) = \sum_{I} \frac{Z_I}{r_{Ii}} \left\{ 1 + \sum_{K} A_{IK} (x_i - x_K)^{2IK} \right. \\ \left. \times (y_i - y_K)^{2IK} (z_i - z_K)^{2IK} \exp(-\alpha_{IK} \cdot |r_i - r_K|^2) \right\} \\ V^{EFP}(r_i) = \sum_j^{fragment\ orbital} \beta_j | \phi_j \rangle \langle \phi_j |$$

表 1 は NH₃ の P3X-1 をあげてある。これを用いて (1) の計算結果と ab initio 法との比較 (表 2) がわかる。よってこの方法の再現性が得られた。

- 1) 北浦, 諸熊, 中 28 回有機金属討論会, 大阪, 1981.
- 2) 北浦, 諸熊, 分子構造組合討論会, 京都, 1981.

表 1. NH₃ の EFP P3X-1^{a)}

center	(l, m, n)	exp.	coeff.
N	0 0 0	28.556	0.9306
Z _N ^{b)} =1.9938	0 0 0	1.4423	1.1347
	0 0 1	0.2244	-0.2192
H	0 0 0	1.6715	388.49
Z _H ^{c)} =0.0021			

a) NH₃ の主軸を Z 軸とした。

表 2. EFP と full ab initio の計算結果の比較

complex	R _{X...N} ^{a)} (Å)	ΔE (kcal/mol)
H ⁺ ...NH ₃		
EFP	0.93	222
full	1.01	222
L ⁺ ...NH ₃		
EFP	2.04	66
full	2.07	50
H ₂ B...NH ₃		
EFP	1.91	48
full	1.71	41

a) X...NH₃ で、NH₃ と X は free の奥側構造に固定し、分子間距離のみを最適化した。

分	ACI 所内
	HBI アイユ
実	1986.3.22
許	1986.6.3
	68400

ストレージリングにおける電子の軌道解析

— 入射用シンクロトロンにおける電子の軌道解析 —

Analysis of the Orbit of Electrons Circulating in Storage Ring

— Analysis of the Orbit of Electrons Circulating in Injector Synchrotron —

渡辺 誠 (分子研), 内田 章 (分子研), 松本 修 (分子研).

1. 研究目的・内容

1981年4月より分子研極端紫外光源(UVSR)本体の建設が始まった。これは600 MeVの電子ストレージリングであり、その入射器は15 MeVの線型加速器を前段加速器とする600 MeVのシンクロトロンである。昨年度はストレージリングにおける電子の軌道解析についての報告を行った。今回は入射用シンクロトロンの軌道解析結果について報告する。シンクロトロンの平面図を図1に示す。図1に示した電磁石の配列は本研究において決定したものであり、シンクロトロン内で電子を安定にまわし得るものである。(UVSR全体の配置図については昨年度の報告を参照されたい。)

2. 研究方法・計算方法

一般に電磁石内の磁場は以下のように表わされる。

$$\left\{ \begin{array}{l} B_z(x) = B_0 + B'(0)x \\ B_x(z) = -B'(0)z \end{array} \right. \quad \text{偏向電磁石,} \quad \left\{ \begin{array}{l} B_z(x) = B'(0)x \\ B_x(z) = -B'(0)z \end{array} \right. \quad \text{4極電磁石.}$$

ここで x, z は平衡軌道からの電子の変位であり、 $B'(0) = \left. \frac{\partial B_z}{\partial x} \right|_{x=0}$ である。この磁場中の電子の運動方程式は以下の式で与えられる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2x}{ds^2} + K_{1x} s = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta P}{P} \\ \frac{d^2z}{ds^2} + K_{1z} s = 0. \end{array} \right.$$

ここで s は軌道上の距離であり、 K_{1i} は

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{1x} = \frac{1}{\rho^2} - \frac{B'(0)}{B_0 \rho} \\ K_{1z} = \frac{B'(0)}{B_0 \rho} \end{array} \right. \quad \text{偏向電磁石,}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{1x} = -\frac{B'(0)}{B_0 \rho} \\ K_{1z} = \frac{B'(0)}{B_0 \rho} \end{array} \right. \quad \text{4極電磁石}$$

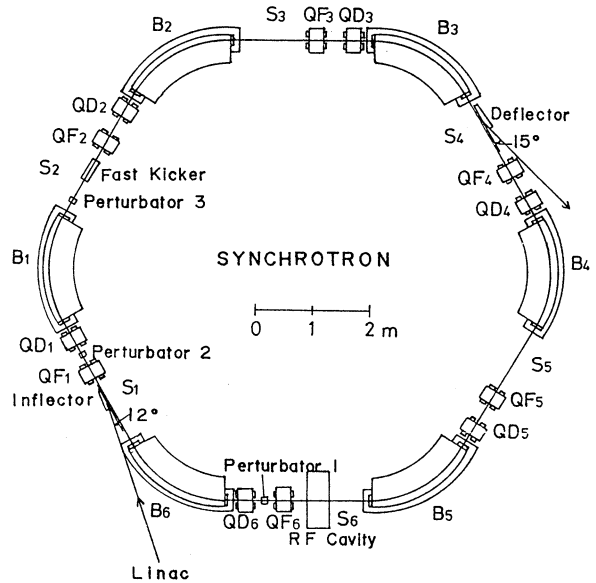


図1. シンクロトロンの平面図。

である。Pは電子の運動量、 B_0 は偏向電磁石の中心軌道上の磁場、 ρ は軌道半径である。この方程式の解は

$$x = x_\beta + x_p, \quad z = z_\beta$$

で与えられ、 x_p (z_β も同様)は

$$x_p = a_x \sqrt{\beta_x} \cos(\phi_x - Q), \quad \phi_x \equiv \int \frac{ds}{\beta_x}$$

である。 x_p は $x_p = \eta \Delta P / P$ で与えられる。本研究ではSYNCHプログラムを用いて安定な解を探し、図1に示す電磁石の配列を決めた。

3. 研究成果

図1の配列では、偏向電磁石6台、4極電磁石12台でシンクロトロンが構成される。偏向電磁石の軌道半径は1.8mであり、11.1 kgaussまで有磁すると対応する電子のエネルギーは600 MeVとなる。4極電磁石は水平方向に対して収束(QF)と発散(QD)の2種類があり、それぞれのK値の最大値は 5 m^{-2} である。600 MeVの場合、最大磁場勾配は1 kgauss/cmとなる。1秒に最大3回加速する。インфлекターと直線部 S_1 に、パートベイターを直線部 S_1, S_2, S_6 に設置する。残りの直線部に、電子取り出し用のファーストキッカー、デフレクターや高周波加速空洞を置く。この配列に対して前項の計算方法に従って計算した β_x, β_z および η を示す。これらの関数は安定な解となっている。直線部では β_x が β_z より大きく、偏向電磁石内では β_z が β_x より大きい。ただし、どちらも8m以下である。 η は最大1.4mであり適当な値である。1981年度末には、上記の電磁石は完成したが、本格的な試運転は電源の都合により1983年4月からの予定である。

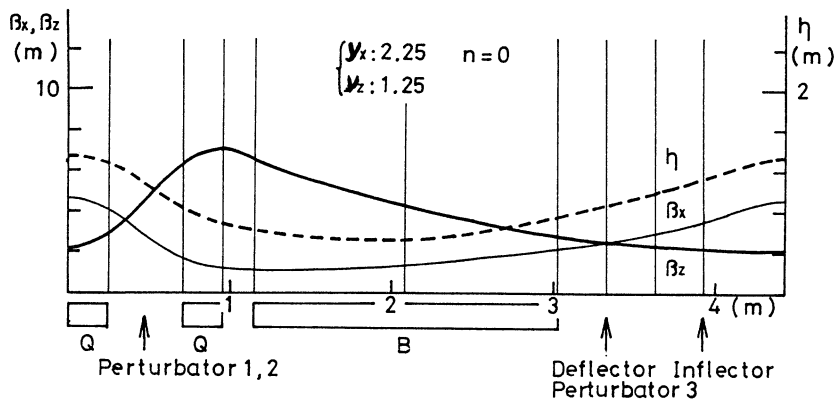


図2. 入射用シンクロトロンベーターの関数 (β_x, β_z) およびエネルギー分散関数 (η).

4. 発表・出版実績または予定

M. Watanabe et al., IEEE Trans. NS NS-28 (1981) 3175.

I. Koyano et al., Nuclear Instrum. and Methods 195 (1982) 273.

分	AC4 所内
実	19,154
許	19,000

メタネーションの反応機構の理論的研究

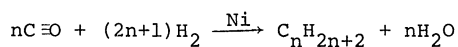
Theoretical Study on the mechanism of "methanation"

I.G. CSIZMADIA

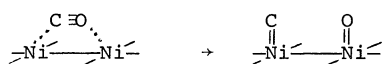
Department of Chemistry, University of Toronto, Canada

1. PURPOSE

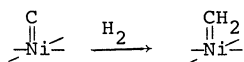
According to one of the proposed mechanisms for the Fischer-Tropsch synthesis of higher hydrocarbons



and that of the Sabatier-Senderens synthesis of methane ("methanation"), nickel carbide is formed when carbon monoxide is chemisorbed on a nickel cluster surface:



This nickel carbide is envisaged to be reduced subsequently to nickel carbene



that may either polymerize to higher homologs or be reduced further to CH₄. For this reason it is of some importance to understand the hydrogenation of diatomic NiC before any understanding might be gained about the mechanistic intricacies of both the methanation reaction and the Fischer-Tropsch Synthesis. However, before such a study might be undertaken the electronic structure of nickel carbide, NiC, had to be understood at the first place. The present study aimed exactly that.

2. METHOD

The Ni basis set employed is that of Roots et al. augmented in terms of a non-bonded d orbital as suggested by Hay, while the C basis set was reported by Mezey et al., together with a set of contraction coefficients that led to a sester (2.5) zeta basis.

Calculations were performed on a HITAC M-200H computer at the Institute for Molecular Science (Okazaki, Japan) using the IMSPACK program, based on GAUSSIAN70 and HONDO, coupled with a GVB program. The GVB calculations necessitated several configuration expansions using pairwise excitation. In the case of :NiC: only three electron pairs were involved corresponding to the "triple bond" (σ, π_x and π_y) of nickel carbide.

3. RESULTS

The results of molecular calculations performed at both the SCF and GVB levels using various internuclear separations for NiC are summarized in Table 1. Characteristics of the harmonic bonding potential derived from GVB data (Table 1) are given in Table 2. The dissociation energy, calculated as 23 kcal mol⁻¹, does not compare well with the figure of 80 kcal mol⁻¹ obtained by extrapolation from available experimental D₀ values. Experience indicates that for systems of this type only about half of the dissociation energy is available from GVB computations. Consequently, we must accept the following inequality: 46 kcal mol⁻¹ < D₀ < 80 kcal mol⁻¹.

TABLE 1
SCF and GVB data for NiC with variable bond length

R(Å)	SCF	GVB		GVB coefficients ^{a,b}			
	E(hartree)	E(hartree)	Net charge on Ni	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	-1544.07864	+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	-0.674	0.990	-0.142
2.70	—	-1544.05470	+0.133	0.739	-0.651	0.982	-0.188
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 ^d	+0.001	0.707	-0.707	0.989	-0.151 ^e
10.00 ^c	—	-1544.05619 ^d	+0.000	0.707	-0.707	0.989	-0.151 ^e

^a[a(3d_{yz} + 2p_y)² + b(3d_{yz} - 2p_y)²] [a(3d_{xz} + 2p_x)² + b(3d_{xz} - 2p_x)²]. ^b[c(o² + d(o^{*})²]. ^cThese 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 implies an electronic configuration of (d_{x²-y²)¹ (d_{xy})¹ (d_{xy})¹ (4S)¹ (d_{xz})¹ (d_{yz})¹ for Ni and (2s)² (2p_x)¹ (2p_y)¹ for C at the dissociation limit. ^dThe very small difference in energy of between R = 5 and 10 Å may be due to numerical error perhaps resulting from the convergence threshold.}

TABLE 2
Properties of NiC computed from SCF and GVB data

Parameter	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

^aValues of r₀ and E₀ were calculated from a four-point fit of the type: E = E₀ + ar + br² + cr³. ^bFundamental vibrational frequencies were calculated from the relationship, ω_e = 5142.8/√kμ. The force constant k was computed as (d²E/dR²) from the above four-point fit and the reduced mass for ⁵⁸Ni¹²C was taken as 9.94095.

4. PUBLICATION

The above results will be published jointly with Professor K. Morokuma and Dr. K. Kitaura in the Journal of Molecular Structure (THEOCHEM). The paper is expected to appear late 1982 or early 1983.

分 実 計	AC6 研内
	H B 研内
	6757
	15249
	15200
	18.000

光散乱スペクトルによる分子運動の研究

“非電解質水溶液中に形成される部分構造と相分離現象”

～2-ブトキシエタノール水系について～

Light Scattering Study of Molecular Motion

藤山常毅, 宇田川康夫, 加藤直, 加茂川恵司, 五十嵐良作, 伊藤信幸, 兵頭志明

(分子研分子構造研究室分子動力学部門)

1. 研究目的・内容

我々は今まで光散乱スペクトルの解析から溶液中にある種の分子の偏り, すなわち部分構造が有限の寿命をもって存在していることを明らかにしてきた。先に, 2-ブタールアルコール (TBA) - 水系での解析から, 水の高濃度領域ではTBA分子のまわりを水分子がとり囲んだ“かご構造”が形成されており, 温度の上昇に伴ってこの“かご構造”がより集まる傾向にある事を示した。幾つかの非電解質水溶液では, 温度を上げる事により相分離が起る現象が知られており, かご構造の寄り集まりは相分離の前駆現象ではないかと推測される。部分構造の形成といったミクロに起る現象と, 相分離の様なマクロに起る現象との関係をも更に詳しく調べることを目的として, 2-ブトキシエタノール (BE) - 水系について, 光散乱スペクトルおよびラマン散乱スペクトルの解析を行った。光散乱スペクトルの強度から得られる濃度ゆらぎの二乗平均値は, 部分構造形成についての情報に敏感であり, 溶液研究の有用な手段となる。また, ラマン散乱スペクトル等の分子情報を併用する事により, ミクロな構造についてより詳細な情報を得ることが期待される。そこで, これらを合わせて用いることにより, “かご構造”生成の有無, 部分構造の形成と相分離の関係も明らかにした。

2. 研究方法

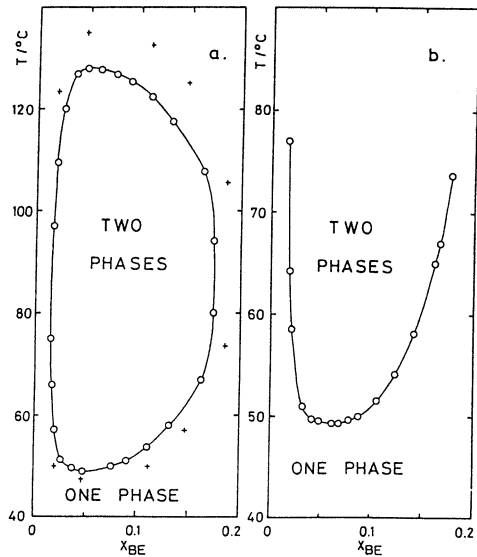
〈ラマン散乱スペクトル〉 当研究室のラマン散乱観測装置を用いて, 骨格振動領域のラマン散乱スペクトルの濃度依存性を観測した。水溶液と, 重水溶液について測定したところ, BEの濃度の減少と共に 840 cm^{-1} のピーク強度は増加し, 890 cm^{-1} のピーク強度が減少する顕著な変化が観測された。 970 cm^{-1} のピーク強度で規格化した両ピーク強度の濃度依存性を図1に示す (水溶液について 840 cm^{-1} のピーク強度: ○, 890 cm^{-1} : ●; 重水溶液について 840 cm^{-1} : △, 890 cm^{-1} : ▲)。水の場合には $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ に, 重水の場合には $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に *libration band* の肩がかり, BEの低濃度ではベースラインの傾きが変ることになる。しかし, 両溶液で同様な傾向を示しているのがわかる。バンドのアライメントを行うに当たって, IMSプログラムライブラリー; NCTBプログラムを用いて, BEのOH基がとれたブチルエーテルについて基準振動の計算を行った。その際, カの定数や構造定数はエーテル系について島内らが報告している値を使用した。

〈光散乱スペクトルと溶解曲線〉 既報の光散乱観測装置を用いて, 散乱光強度を測定した。既報の方法によって求めた, 濃度ゆらぎの二乗平均値 $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ の濃度, 温度依存性を図2に示す。また, 溶解曲線と $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ の対比を検討するに当り, 文献値にバラツキがあるため下側の分離温度についても測定した (図3-a に文献値からの溶解曲線と, b-に測定した結果を示す)。理想混合錯体モデルを用いて $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ のモデル計算を行い, 実測の $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ の解析を行った。

3. 研究成果

[ラマン散乱スペクトル] 島内らが先に、幾つかのエーテル分子のコンホメーションについて行った結果をふまえて、振動バンドのアサイメントを行った。200-600 cm^{-1} のバンドのアサイメントから、Neatでは主にTGT T ($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) が存在していると考えられ、840 cm^{-1} のピークはエーテルC-Oの伸縮振動と帰属された。C-O伸縮振動は、強度が強くと分子のコンホメーションによって、波数シフトすることが知られており、890 cm^{-1} のバンドの増加はTGT TからTGT GTやTGT TGへのコンホメーション変化によると考えられた。このことから、 $X_{BE} \sim 0.04-0.06$ 以下の濃度では、より括弧の小さい形状をとるBE分子が増えると考えられた。

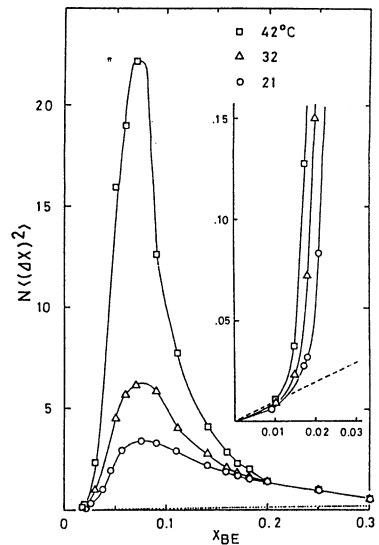
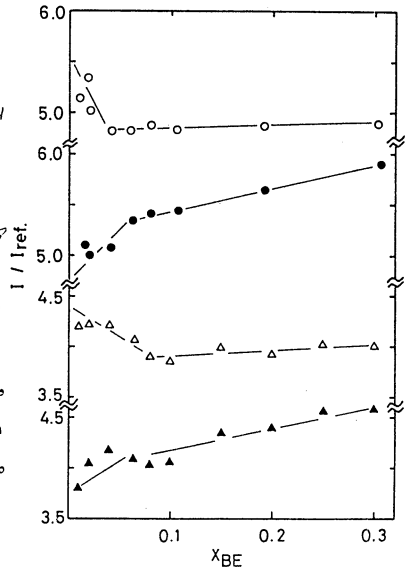
[光散乱スペクトルと溶解曲線] 巾着の濃度依存性と溶解曲線を比較すると、巾着の立ち上がる濃度と溶解曲線が切り立つ濃度がほぼ一致しているのがわかる。また巾着がピークをむつ濃度と溶解曲線が最小をとる濃度がほぼ一致しているのがわかる。巾着の解析から0.02 < X_{BE} < 0.2の濃度領域では $g[(\text{H}_2\text{O})_{50}\text{BE}]$ と $g[(\text{H}_2\text{O})_4\text{BE}]$ 型の部分構造が形成され、温度の上昇と共に g や n が増大すると考えられた。そして、0.02 < X_{BE} < 0.2の溶液を70~110°Cの温度まで上げると、 g や n は非常に大きくなって0.02と0.2の二つの濃度に分離してしまうと解釈された。また、ラマン散乱の結果を合わせて考えると、



$g[(\text{H}_2\text{O})_{50}\text{BE}]$ 型の部分構造は、ミセルの様にBE分子が集ったまわりを水分子がとり囲んだものでなく、1個のBE分子の回りを水分子がとり囲んだ“かご構造”のより集まりと考えた方がよいという結果を得た。

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, 56年10月 京都
- ② 伊藤, 加茂川, 宇田川, 故藤山 日本化学会45春年会, 57年4月 東京
- ③ Bull. Chem. Soc. Japan 投稿予定



分	AD1 新内
実	HBI 7141L
許	24,373
	64,864
	26600
	68400

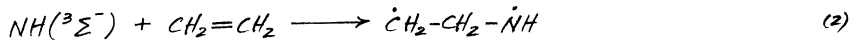
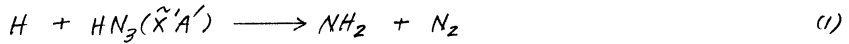
有機分子の反応動力学に関する理論的研究

Theoretical Approach to the Reaction Dynamics of Organic Molecules

苗野 高之 (阪大基礎工・分子研)

1. 研究目的・内容

気相系反応過程の電子構造論的側面からその動力学的挙動の解明を目的として、ポテンシャルエネルギー曲面、反応経路、エネルギー障壁機構、反応速度の光学的考察を行うことは多大の意義がある。本研究では、とくに次の二つの反応



について検討した。反応(1)は、速度の測定はなされておらず、¹⁾ 動力学機構には不明確な点が残されており、さらに、生成ラジカルが電子・振動状態ともに励起した $NH_2(\tilde{A}^2A_1, \nu_2 \leq 15)$ として観測されるという異質性をもっている。²⁾ 反応(2)は、 $CH_2(\tilde{X}^3B_1), O(\tilde{X}^3P)$ と等電子性を中心ラジカル種の反応として単純な反応のようでありながら、実際には、付加体を経由したと考えられる最終生成物の確認がなされておらず、³⁾ 反応のメカニズムは不明である。これらの反応の理論的研究は、それ自体が有用であるだけでなく、同種系過程に対する今後の研究に指針を与える点においても意義があろう。

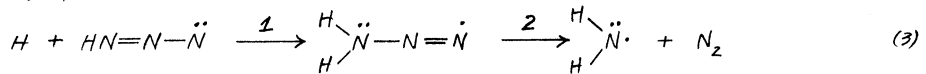
2. 研究方法

電子構造の計算はすべて 4-31G SCF法により、エネルギー勾配法を併用して最適構造を求めることを基本とした。必要に応じて 6-31G** 計算も行い、代表的構造については振動解析を行った。使用したプログラムは IMSPAK Gaussian 70 である。

3. 研究成果

3.1. $H + HN_3(\tilde{X}^1A')$ との反応

偏角振動 (ν_2) のみで励起した $NH_2(\tilde{A}^2A_1)$ の生成すること、さらに HN_3 が不飽和結合を有する分子であることから考え、反応は H の HN_3 の付加体の生成を経る二段階反応であると予測される。



(a) $HN_3(\tilde{X}^1A')$ の最適構造は下記のようである。基本振動数を表1に示す。

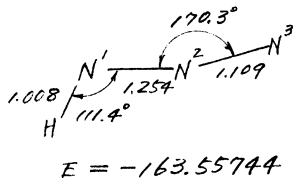


表1 $HN_3(\tilde{X}^1A')$ の基本振動

$\nu(\text{cm}^{-1})$			$\nu(\text{cm}^{-1})$		
計算	実験 ⁴⁾	帰属	計算	実験 ⁴⁾	帰属
511.2	527	NNN bend	1427	1265	NNN sym str.
570.6	588	a'' bend	2352	2140	NNN asym str.
1092	1151	HNN bend	3647	3497	NH str.

(b) 付加体 HHN_3 . HN_3 への H 付加による生成ラジカル HHN_3 の基底状態 (G) は、平面構造 (C_s) をとっていることがわかった。最小基本振動数は 155.5 cm^{-1} (a'') であり、平面構造はきわめて平坦なエネルギー極小に対応する。4 組の π 電子の分布状態は表 2 のごとくであり、 N' には電子対が局在し、 N^2-N^3 結合はスピリ分極している。

基底状態 (G)

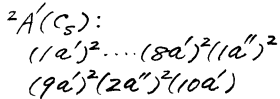
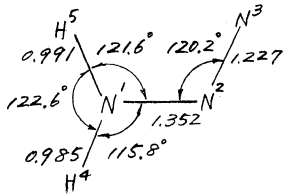


表 2 HHN_3 ラジカルの電子構造

状態	既約表現	E (hartree)	スピリ	π 電子分布			
				N'	N^2	N^3	
G	${}^2A'(C_s)$	-164.16947	α	0.982	0.282	0.825	
				β	0.980	0.778	0.242
				Gross	1.873	1.061	1.067
E	${}^2B_2(C_{2v})$	-164.11531	α	0.884	0.371	0.746	
				β	0.966	0.712	0.292
				Gross	1.850	1.112	1.038

(c) 付加反応経路. 反応 (3) の第 1 段階の最低エネルギー経路を追跡した。ポテンシャルエネルギーの変化は図 1 のごとくであり、付加のエネルギー障壁は $\Delta E = 4.10 \text{ kcal/mol}$ であった。入射 H 原子は、まず $\text{HN}=\text{N}-\text{N}$ 面に垂直な方向から N' 原子に接近し、非平面構造の遷移状態 (T^*) を経て、付加体 (G) に入るといえる。

付加の遷移状態 (T^*)

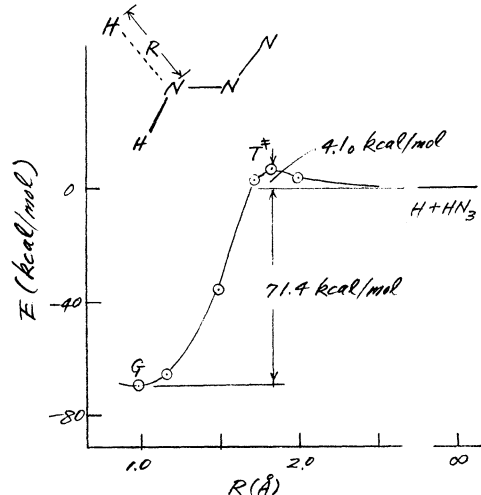
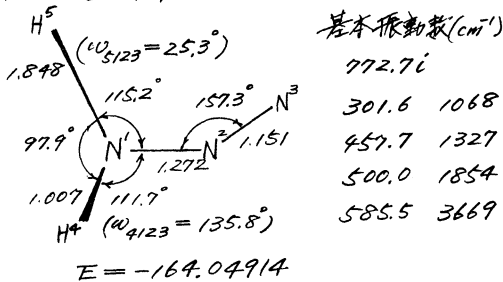


図 1. $\text{H} + \text{HN}_3 \rightarrow \text{HHN}_3$ のポテンシャルエネルギー側面図

(d) 付加反応速度. 標準的遷移状態理論 (透過係数 $\kappa=1$) によって、付加反応の 2 次速度定数を計算した。出口点エネルギーを考慮して $E_0 = 4.34 \text{ kcal/mol}$ とする。計算結果は図 2 に示すごとくである。 $T=300-500 \text{ K}$ において

$$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} = 1.72 \times 10^{10} e^{-4.52 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} \quad (4)$$

となり、全反応 (1) に対する実験結果¹⁾

$$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} = 1.53 \times 10^{10} e^{-4.6 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} \quad (5)$$

とよく一致している。

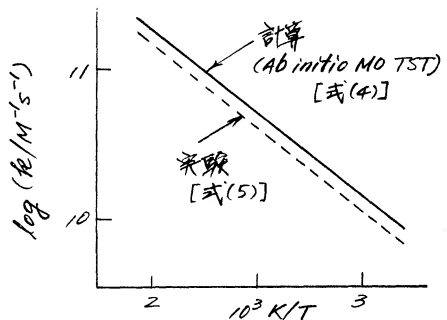


図 2. HN_3 への H 付加速度定数

(e) HHN_3 の分解過程. 付加体 HHN_3 の $\text{N}-\text{N}^2$ 結合切断による分解反応の過程を辿った. 図3はポテンシャルエネルギーの変化を示したものの一つである.

曲線a — 付加体(G)の分解の最低エネルギー経路. 分解の進行に伴って C_s 対称性を失い, 非平面構造の鞍点(A)を経て $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1) + \text{N}_2$ に接近する. エネルギー降下は $\Delta E = 5.0 \text{ kcal/mol}$ である.

曲線b — 付加体が平面構造(C_2)を保ったままに(すなわち *least-motion* 過程によって)分解するものと仮定した場合. 状態関数から予想されるごとく, $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1) + \text{N}_2$ に接近. $\Delta E = 12.8 \text{ kcal/mol}$.

曲線c — 付加体初態状態(E)の最低エネルギー経路. 対称性は C_{2v} から C_s' に低下し, $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1) + \text{N}_2(a^1\Pi_g)$ に相関する.

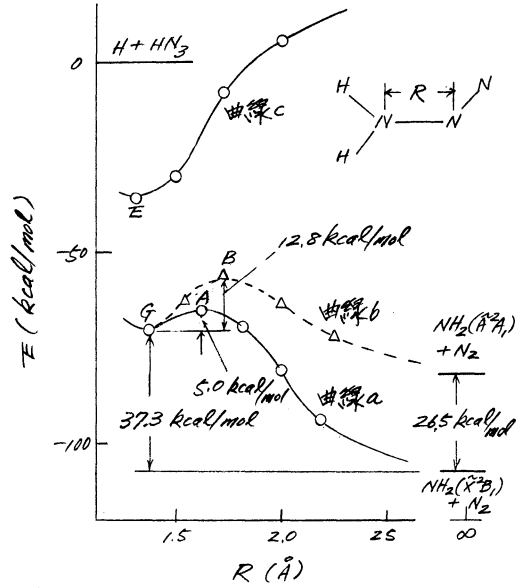


図3 $\text{HHN}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_2$ のポテンシャルエネルギー図.

(f) 動力学機構. 反応(1)の初期段階はHの付加である. 気相では, 付加体は直ちに分解し, 少くとも一部は $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ となる可能性が十分にある.

3.2 $\text{NH}(\tilde{3}\Sigma^-)$ と $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ との反応

反応の第1段階は, 反応式(2)で示されるような付加反応であると考えられる. 生成した3重項ジラジカルは, *face-to-face* (FF)形の1重項ジラジカルを経て開環する可能性がある. しかし, この内部エネルギーが高い場合, H脱離やH移動を経由して分解するであろう.

(a) $\text{NH}(\tilde{3}\Sigma^-)$ の付加. 付加反応によって生成する3重項ジラジカルからUに付加の遷移状態の最適構造は, N-H結合がC-C結合に対して *s-cis* 配向した *face-to-edge* (FE_c) 構造である. 基準系 $\text{NH}(\tilde{3}\Sigma^-) + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ を基準にした相対エネルギー ΔE は, 表3に示すごとくである. 用いた各種方法の中では, 4-31G** UHF SCF法が最も信頼し得るように思われる.

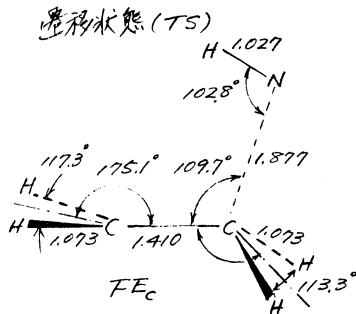


表3 $\text{NH}(\tilde{3}\Sigma^-) + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\tilde{3}A'')$ におけるエネルギー変化 ΔE (kcal/mol)

基底	方法	TS		Equilib.	
		FE_c	FE_t	FE_c	FE_t
4-31G	RHF SCF	29.2	32.8	6.5	5.8
	CI, T→0 ⁵⁾	20.8	24.5	5.9	6.7
	"Full" CI ⁵⁾	13.1	16.8	2.2	3.3
4-31G	UHF SCF	13.7	17.1	4.0	4.3
4-31G**	UHF SCF	8.1		-8.9	

(6) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(3A'')$ の異性化と分解。 ジラジカル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(3A'', \text{FE}_c)$ を基準として、
 この異性体およびH脱離体の最適構造における相対エネルギー(脱離H原子を含めた値)
 を求めた。 結果を図4に示す。

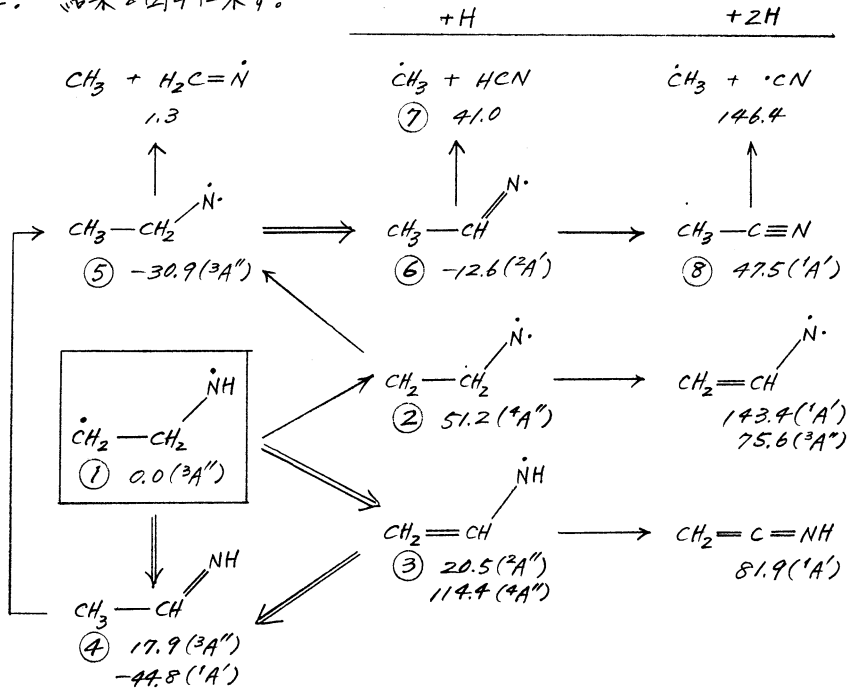


図4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(3A'', \text{FE}_c)$ のH移動および分解によるエネルギー変化

エチルニトロゲン⑤は比較的安定であるので、ジラジカル①が⑤、⑥を経て⑦、⑧に
 いたる経路はエネルギー的に有利であると考えられる。このことは、HCNおよび CH_3CN
 の生成が実験により確認されていることと矛盾しない。⑤の生成が①→③→④→⑤
 によるか①→④→⑤によるかは、現在のところまだ明確ではない。

文 献

- 1) G. Le Bras and J. Combourieu, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 559 (1973).
- 2) O. Kajimoto, T. Kawajiri and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 315 (1980).
- 3) D. W. Cornell, R. S. Berry and W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 544 (1966).
- 4) C. B. Moore and K. Rosengren, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4108 (1966).
- 5) T. Fueno, V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecký and K. Yamaguchi, 投稿中

4. 発表計画

- 苗野, 7th International Symposium on Gas Kinetics, Göttingen (1982年8月)
 苗野, 近藤, 山口 *J. Phys. Chem.* 投稿予定
 苗野, 山口 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定

分	AD2 祈内
	HB2 アイドル
実	2389
	42640
計	15200
	228000

固体表面の電子状態

— グリーン関数法の不純物系、ランダム系への応用 —

Electronic Structure of Solid Surface

— Application of Green Function Method to Impurity and Random System

寺倉 清之 (東大物性研)

1. 研究目的・内容

固体表面の電子状態の研究はここ数年非常に盛んであり、理論的計算の方法も種々工夫がなされている。しかしながら、固体表面を現実的に扱う例はたいへん少ない。多くは、クラスターや薄膜を用いたモデル計算である。この意味で固体表面を現実的なレベルで扱うことが強く望まれる。その第一歩は固体表面を半無限系として考えることから出発する。我々は、この半無限の固体表面を固体におけるひとつの欠陥として捕えている。この観点に立って固体から固体表面への一連の繋がりをみると、一般に云う不純物系の延長に固体表面が存在していると考えることが出来る。

本プロジェクトでは、固体表面の電子状態をより現実的なレベルで理解するための第一段階として、その電子状態を計算するのにかなり有効な方法であるグリーン関数法の不純物系への応用を試みた。

- i) 遷移金属内の磁気応答の問題から不純物によるその変化の問題へと移り、
- ii) その不純物間の相互作用への拡張という一連の研究により、遷移金属における一般の性質が示された。また、
- iii) CPA を用いてランダム系への展開が図られた。

2. 研究方法・計算方法

- i) 遷移金属中の磁気応答および不純物によるその変化の問題

我々の研究室ですでに開発してあるグリーン関数法によるバンド計算から off-diagonal グリーン関数及び非局所帯磁率を求めるプログラムを用いた。

計算の対象としては、遷移金属中興味ある磁気的性質を持つ鉄、ニッケル、パラジウムを取り上げた。また不純物系としてパラジウム中の4d遷移金属を用いた。

- ii) その不純物間の相互作用の問題

プログラムをその不純物間の相互作用エネルギーが計算できるように拡張し、非磁性鉄中の2つの磁気モーメントについてこれを応用し、隣接原子間交換相互作用エネルギーを計算した。

- iii) ランダム系への展開

置換合金の電子状態を計算できるように、グリーン関数法とCPAを組み合わせたプログラムを作成した。

高温での鉄の磁気的性質を調べるために、磁気モーメントの向きがランダムな系に対して応用した。

3. 研究成果

- i) 遷移金属(鉄・ニッケル・パラジウム)の磁気応答がグリーン関数法によるバンド計

算に基づいて計算され、一連の遷移金属の持つ一般的な磁反的性質が議論された。特に、フェルミ準位が局所状態密度のかなり高いピークに位置している時は、まわりの原子のd電子のスピン分極から受ける中心原子のスピン分極は正となり、その逆の場合は負になるという一般的な傾向が示された。この性質はspバンドのスピン分極を説明し、また不純物のd電子のスピン分極に現れる大きな exchange enhancement を説明し得た。

ii) 非磁性鉄について隣接原子間交換相互作用エネルギーが計算された。得られた結果に基づいて鉄の磁性が議論され、実験との定性的一致が得られた。

iii) グリーン関数法とCPAを組み合わせた置換合金の電子状態を計算するプログラムが開発され、鉄の高温での磁性を議論するために応用された。磁気モーメントの向きがランダムな鉄に対して電子状態が計算され、モーメントの向きがランダムになった効果により、

④ 局所磁気モーメントの減少は小さい。

⑤ 遠距離の鉄原子間の交換相互作用はかなり小さくなる。

ことが示された。

4. 発表・出版予定

寺倉・沢田・小口・浅田 J. Phys. F (投稿中)

小口・寺倉・沢田 J. Phys. F (")

分子の動的諸過程の理論的研究

分 AD4 所内
実 9839
許 11,400

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

中村宏樹, 高塚和夫(分子研), 広川分子(お茶の水女子大理, 分子研)

1. 研究目的・内容

分子の動的諸過程, たとえば励起分子の崩壊過程, 非断熱原子衝突過程, 化学反応素過程, 電子-分子衝突過程などにおける基本的メカニズムの解明と断面積等の諸量の評価を行うことを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 半古典的散乱行列理論に基づいて原子衝突による非断熱過程を取扱う。回転結合誘起遷移については我々の開発した動的状態表現の理論を用いる。動径結合と回転結合の両者が共存する多準位系も, 動的状態を基底とする表現によって通常の動径結合だけが存在する多準位系につまり擬似交差だけをもつポテンシャルエネルギー曲線系に変換される。従って, ファイマンの経路積分法と Landau-Zener-Stueckelberg あるいは Rosen-Zener 理論とを用いることにより散乱行列が表現される。しかも, すべての遷移が新しい擬似交差点近傍に局在化される。経路をたどることによって微分断面積の計算も可能である。現在具体例として $(Li-Na)^+$ 系の衝突問題を扱っている。

(2) 化学反応素過程に関して, (i) 時間依存する波束の運動を古典軌道上で追跡することによって比較的容易に計算で電子効果を取り入れることの実現新しい半古典的手法を開発している。また, (ii) 局在化した遷移とそれら遷移間の断熱的干渉の伝播との種の形が反応を表現し反応を定性的に理解するための手法の開発も計画している。

(3) マルチチャンネルの電子-分子散乱過程の研究を Schwinger の変分原理に基づく新しい手法で進めている。この方法には通常の変分法にみられる発散の困難がなくしかも収束が早くなることが期待される。プログラムはほぼ完成している。

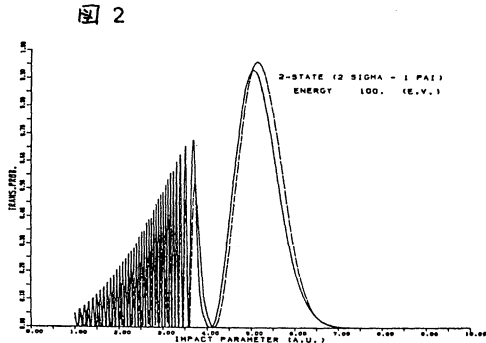
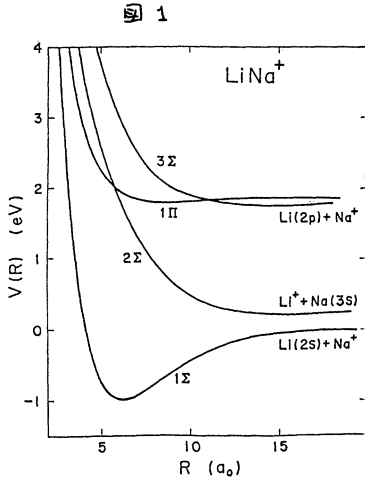
以上いずれの研究においても使用しているプログラムはすべて独自に開発したものあるいは開発を進めているものである。今後は利用可能な既存プログラムとの結合も考えたい。

3. 研究成果

昨春秋以後に始まったプロジェクトであるαZ'のテーマについても研究は現在進行中である。

(i) $(Li-Na)^+$ 系についてはいくつかの中間結果が得られている。2 keV 以下の衝突エネルギーで $Li(2S) + Na^+$, $Li^+ + Na(3S)$, $Li(2p) + Na^+$ の3準位系で電荷移行や $Li(2S \rightarrow 2p)$ の励起過程を扱うことが出来ることが知られている。また, $1\Sigma - 2\Sigma$ 及び $2\Sigma - 1\Pi$ の2準位系での計算を行い断熱ポテンシャルを基底とした Rosen-Zener 型理論と動的状態表現に基づく半古典論とがともに有効であることが判った。現在微分断面積の計算を進めている。図1にポテンシャルエネルギー曲線を示す。図2は $2\Sigma - 1\Pi$

遷移に対する確率 vs. 衝突径数のグラフで、破線が動的状態表現に基づく半古典論の結果、実線が量子力学的緊縮能合法の結果である。図3は1Σ-2Σ遷移の全断面積である。3st. は1Σ, 2Σ, 1Πの3準位系の結果で、回転結合によって確率が1Πに流れるため2Σの確率が減ることを示している。



(2) 超球座標による FH₂ 共振反応系の研究を半古典論を用いて具体的に進めている。

(3) 現在、3原子分子による電子の弾性散乱の計算を試験的に行っており良い結果が得られている。報告は次回に行う。

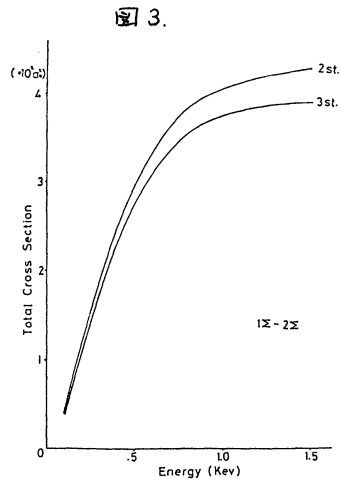
4. 発表

広川命子, 中村宏樹, 石黒英一

日本物理学会 昭和57年3月

(横浜国立大学)

「動的状態表現に基づく半古典的散乱理論とその(Li-Na)⁺系への応用 II」



分	ADS 所内
実	15.166.
許	15.200

化学反応経路と障壁の理論的研究

Theoretical Investigations of Chemical Reaction Pathways and Barriers

Lawrence L. LOHR, Jr. (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA)

1. Purpose and substance

It is the purpose of these investigations to obtain information about the pathways and barriers of several chemical reactions by carrying out extensive ab initio quantum chemical calculations. The principal system studied is the gas-phase C_2H_3N system, which exhibits a number of stable structures including 1H-azirine, 2H-azirine, ketenimine, methyl isocyanide, and acetonitrile (methyl cyanide). Recent experimental investigations^{1,2} of C_2H_3N rearrangements were based on the generation of unstable singlet vinyl nitrene by the pyrolysis of vinyl azide. UV PES was used to monitor the appearance of 2H-azirine at 650 K and of the more stable acetonitrile above 750 K.

An additional theoretical study is the calculation of proton affinities for different attachment sites in phosphabenzene, an "aromatic" phosphine, and the comparison of these affinities to those computed for PH_3 and alkyl phosphines.

2. Method of investigation and computation

The chemical problems described above were studied by carrying out ab initio quantum chemical calculations at the IMS Computer Center from 15 September 1981 to 14 November 1981 while L. L. LOHR was a Visiting Scientist at IMS. The calculations were principally single-determinant (SCF) calculations carried out using the IMSPACK system. Extensive use was made of the gradient computation option in the location both of equilibrium geometries and of transition states (saddle points).

3. Results

A. C_2H_3N Equilibrium Geometries and Transition States

Calculations performed first at the 4-31G level and then at the DZP/4-31G level (double-zeta plus polarization basis functions used at geometries located with 4-31G basis functions) indicated the following results (Table 1).

1. Singlet vinyl nitrene is unstable with respect to methylene rotation and ring closure to form 2H-azirine. As there is no barrier, vinyl nitrene is itself a transition state (TS1) for methylene rotation in 2H-azirine. The energy change (DZP/4-31G) is $-186.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2. With the assistance of M. HANAMURA there was located a transition

state (TS4) with only C_1 symmetry on a path connecting 2H-azirine and acetonitrile. The energy (DZP/4-31G) relative to singlet vinyl nitrene is $+83.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3. A more favorable path from 2H-azirine to acetonitrile is that maintaining C_s symmetry and proceeding via methyl isocyanide with a transition state energy (DZP/4-31G) of only $+42.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ relative to singlet vinyl nitrene. The subsequent conversion of methyl isocyanide to acetonitrile has been previously studied,^{3,4} with a barrier (TS3) well below the energy of TS2. Our result is somewhat surprising, but may be accounted for by analysis of the molecular orbitals involved in the transformations.

B. Phosphabenzene Proton Affinities

Geometry optimizations at the 4-31G level for C_5PH_5 and $C_5PH_6^+$ yield proton affinities of 819.0 and $816.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the P and α -CH protonation sites, respectively. It is hoped to make comparisons to the isoelectronic Si species.

4. Publication plans

It is planned that several manuscripts will be prepared in collaboration with Professor K. MOROKUMA reporting the results of these studies.

Table 1. Relative Energies for C_2H_3N Equilibrium Structures and Transition States

Molecule	Symmetry	$\Delta E (\text{kJ mol}^{-1})$		
		4-31G	DZP/4-31G	DZP
Vinyl nitrene (TS1) ^a	C_s	0	0	0
2 H-Azirine	C_s	- 98.8	-186.6	-188.9
TS2 ^a	C_s	+172.0	+ 42.7	-----
Methyl isocyanide	C_{3v}	-312.0	(-331.4) ^b	-333.8 ^c
TS3 ^a	C_s	-----	(-130.3) ^b	-143.6 ^c
Acetonitrile	C_{3v}	-401.4	(-411.6) ^b	-----
TS4 ^a	C_1	+112.4	+ 83.3	-----

^a TS1, TS2, etc. denote transition states

^b Ref.(3); DZP basis set used at experimental, not 4-31G geometry

^c Ref.(4)

References

1. H. Bock and B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
2. H. Bock, S. Aygen, and R. Dammel, submitted for publication.
3. L. T. Redmon, G. D. Purvis, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **69**, 5386 (1978).
4. P. Saxe, Y. Yamaguchi, P. Pulay, and H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3718 (1980).

分	AD6 附
実	18.752
許	19.000

MCSCF Geometry Optimization Diradicals

Weston Thatcher Borden - Department of Chemistry

University of Washington, Seattle, Washington 98195 U.S.A.

The purpose of this research was to establish the optimal geometries for several diradicals of current interest. Three diradicals were studied -- 2-methylenecyclopentane-1,3-diyl, m-quinodimethane, and cyclohexane-1,4-diyl.

Ab initio MCSCF calculations were carried out using STO-3G and 3-21G basis sets. Geometries were optimized using gradients computed analytically with the IMSPAC program written by S. Kato and K. Morokuma.

In 2-methylenecyclopentane-1,3-diyl the small (105°) $C_1-C_2-C_3$ bond angle was found to be chiefly responsible for lifting the degeneracy of the two trimethylenemethane type nonbonding pi molecular orbitals in the 1A_1 state. The stabilization of $2b_1$ with respect to a_2 results in a greater occupation of the former and qualitatively rationalizes the results found by Berson regarding the regioselectivity of the cycloaddition reactions of the diradical. However, MCSCF calculations carried out with the occupation numbers of the two orbitals set equal reveal only a small energetic effect resulting from the greater occupation of $2b_1$ in the optimal MCSCF wavefunction.

Optimal geometries were obtained for the 3B_2 and 1A_1 states of m-quinodimethane using UHF calculations for the former and MCSCF calculations for the latter. CI calculations are being carried out at the University of Washington in order to compute the singlet-triplet splitting at this level of theory. Other properties of this diradical are also being computed.

The geometry of chair cyclohexane-1,4-diyl, a species presumed to be involved in the Cope and other rearrangements, has been optimized and the diradical shown to be a true intermediate, rather than a transition state. It has been found that the STO-3G basis set gives incorrect relative energies for this intermediate and 1,5-hexadiene, so that a split valence basis set must be used to locate accurately the transition states connecting the intermediate with 1,5-hexadiene and the boat diradical. Work on this project is being continued in Professor Morokuma's group at IMS.

It is anticipated that the results of all three of these studies will eventually be published.

生	IA3 所内
実	3,809
許	3,800

電気シナプスを介する興奮伝導

Propagation of Excitation via Electric Synapses

○ 入沢 宏 (生理研), 永田 浩 (生理研)

1. 研究目的 内容 心筋細胞は低抵抗のギャップ結合により、隣接する細胞と結合しているため、心筋細胞は全体として、あたかも一つの細胞のようにふるまっている。このため、隣接する細胞は同期して興奮するし、また早い速度で興奮をつたえることが出来ると考えられる。心筋興奮の機構をしるため、心筋細胞膜を介するイオンの動きを膜電流として測定することが出来た。従って、イオン流を定量的に分析することにより、細胞の興奮性を数量的にあらわすことが出来た。

われわれは、先に Hodgkin-Huxley 型の一種の微分方程式をこき、步調取り分作業筋とのシュミレーションを行ったので、今回はこのような細胞を複数個ケーブル状に接続させたモデルについて興奮伝導のシュミレーションを行ない、多数個よりなる心筋細胞が、一つの細胞の性質を合計することにより示されるか否かを検討することとした。

2 研究方法

本研究に使用されたプログラムは、一種又は二種類までの細胞をケーブル状にならべ、左端の細胞に任意の強さ、期間、周期を持つ、周期刺激を加えることにより、膜電位の変化をシュミレートするためのものである。個々の細胞の膜電位は、以下に示す方程式によりモデル化できることが実験によって確かめられており、これをルンゲ-フッタ法によって数値的に解析した。

$$dE/dt = f(E, \ast)$$

$$d\ast/dt = G(E, \ast)$$

ここで、 E は細胞の膜電位、 \ast はイオンチャネルの状態を表わすベクトル
 $f \cdot G$ は非線型関数である。

さらに ライン状に並べられた細胞の左端より、 i 番目の細胞は次式による

$$dE_i/dt = f_i(E_i, \ast_i) + d[(E_{i-1} - E_i) + (E_{i+1} - E_i)]$$

$$d\ast_i/dt = G_i(E_i, \ast_i)$$

ただし、先に述べたように心筋細胞同志は、gap junction と言われる構造によって低い抵抗により結合されている。このことより d は gap junction のコンタクタンスである

なお \ast は 7 次元程なので、複数個の細胞を計算する場合膨大な方程式が連立することになる。さらに $G(E_i, \ast_i)$ の中には指数関数が非常に多く、多大な計算時間を要することとなる。そこで本プログラムでは、上記の問題を解決し、計算時間を短縮するために、指数関数をすべて配列中に格納しておき、非線型関数を折れ線で近似する方法

をとりことした。

3. 研究成果

房室結節といわれるタイプの細胞は、外部から刺激を与えられなくても自動的に、拍動する能力を持っている。これを自動能と言うが、このタイプの細胞を45個直線ケーブル状に並べたシステムのを端に、房室結節の持っている固有周期よりも短い周期を持った刺激を加える実験を行った。

その結果システム全体の細胞は、加えられた刺激周期に同期し、左側の細胞から右側の細胞へ興奮波が伝播し、伝播速度もほとんど実測値に近い値が得られた。

心臓は、洞房結節の固有周期によって拍動している。このペースメーカーといわれる機能も調べるために、5個の洞房結節細胞と10個の房室結節細胞を結合させたシステムを作製し、シミュレートした。

その結果システム全体は、洞房結節細胞と、房室結節細胞の持つ各個固有周期の中間的な周期で同期した。実際の心臓との相違点については、さらに研究が必要である。

4. 発表, 出版実績

Reconstruction of Sino-atrial Node Pacemaker Potential
Based on the Voltage Clamp Experiments
Kaoru Yamao, Akinori Noma, and Hiroshi Irisawa

Pacemaker Mechanisms of Rabbit sinoatrial Node cells
Hiroshi Irisawa and Akinori Noma

編 集 後 記

人間の脳の仕組みがある程度分るようになったのは比較的最近のことらしい。なぜ右脳半球と左脳半球の二つに分かれているのか。それぞれはまったく同じ役割りを負って働いているのかどうか。両半球間にはどの程度のつながりがあるのかといったようなことがである。それによるとコンピュータの分野においても非常に興味深い事実が明らかになっている。そのひとつは外観の同じ左脳と右脳がまったく（あるいは殆んど）別の役割りを担って分業を行っていることである。しかも両者は全く別物ではなく脳梁という神経線維の束で結合されていて、左脳と右脳の情報伝達・交換ということが行われている。これはあたかも二つのコンピュータがチャンネル結合装置（CTCA）を通して結合された疎結合（LCMP）システムの形態に類似している。しかし重要なのはその機能である。左脳は言語、計算など論理的・デジタル的なシーケンシャル処理を司り、右脳は非言語的な音楽、感情、直観、空間認識などのアナログ的な並列処理を得意とするのである。ここに現在のコンピュータシステムとの決定的な差が存在する。今のコンピュータは左脳の延長線上にあり左脳の機能は急ピッチでコンピュータライズされている。左脳の代弁者としてのコンピュータはそのメモリ容量・処理スピードを武器に左脳に追いつき追い越す部分がある。しかし右脳にはまったく太刀打ちできないのが現状である。皮肉にもコンピュータの発展が従来脇役とされていた右脳の重要性を再認識させる形となった。人間の脳の構造は未来のコンピュータへの示唆を無限に含んでいるように見える。その昔、未熟なデジタルコンピュータとアナログコンピュータを結合して高速演算を行おうというハイブリッドコンピュータというものが注目された時期があった。けれどもさしたる成果は上がらなかった。これはアナログコンピュータにデジタル的な処理の代替をさせようとしたこと自体が不合理だったからではないか。未来のスーパーコンピュータ（？）とは現在あるような高速デジタルプロセッサと今後の課題である右脳のアナログ的認識・判断能力をもったプロセッサとがLCMP結合（疎結合）されたハイブリッドコンピュータのことではないだろうか…。

最後に利用報告書のまとめと整理、提出論文別刷の整理とタイプ入力をしてくれた事務補佐員の中根三恵さん、どうもご苦労様でした。（伊奈 諭）

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

1982年8月発行

No.3（1981年4月～1982年3月）

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター

〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

電 話 <0564> 54-1111（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