

II 部

目 次

1. 昭和 57 年度研究課題および利用報告書	1
1.1 昭和 57 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績 3800 点未満）	2
1.2 昭和 57 年度利用報告書（利用点数実績 3800 点以上）	10
2. ユーザ発表論文	226
2.1 ユーザ論文一覧	226
2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況	248

1. 昭和57年度研究課題および利用報告書

昭和57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, 1.1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1.2項に掲載した。

《略号の説明》

1. 利用分野
分……………分子科学
生……………生理学
基……………基礎生物学
2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A, H (Hはアイドル時間利用プロジェクト)
	共同・協力研究	B
	施設利用	C~G
生理学関係	所内	I
	共同・協力研究	J
	施設利用	K~N
基礎生物学関係	所内	O
	共同・協力研究	P
	施設利用	Q~T

3. 利用区分

所内……………分子研, 生理研あるいは基生研の所内利用
共……………共同研究
協前……………協力研究前期
協後……………協力研究後期
施……………施設利用 A, B
アイドル……………所内利用でのアイドル時間利用プロジェクト

4. 利用点数の実績/許可

実……………利用点数実績
許……………利用許可点数

1.1 昭和57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58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	分子ビーム法による化学反応素過程	東北大・科学計測研	楠 勲 (1)	646/5,320 ○
BB5	星間雲分子のイオン分子反応機構による生成の電算機シミュレーション	東工大・理・化学	山崎 秀郎 (1)	1,449/1,520 ○
BG7	簡単な分子の多光子吸収過程	三重大・工・資源化学	山崎 昌博 (1)	1,148/1,140 ○
BI2	原子衝突過程における非断熱回転結合誘起遷移の研究	高千穂商大・一般教育	並木 雅俊 (1)	941/2,660 ○
BI3	Fe(III)スピנקロスオーバー錯体の化学平衡	女子栄養大・栄養・栄養	中山 博明 (1)	367/3,800 ○
BI4	2原子分子の超励起状態とその動的諸過程の研究	北里大・医・医学	高木 秀一 (1)	3,102/3,800 ○
BI6	不斉励起子相互作用の研究	東北大・非水研	原田 宣之 (1)	544/3,800 ○
BI8	ヘムの電子状態と共鳴ラマンスペクトル	阪大・医・分子生理	北川 禎三 (1)	24/3,040 ○
協力研究・後期				
BA6	分子線とMPIによる気体の断熱膨張の研究	東北大・科学計測研	楠 勲 (1)	2,949/3,040 ○
BB5	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)	670/3,040 ○

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
BG7	ハロゲン化物の真空紫外光分解過程	三重大工・資源 化学	川崎 昌博 (1)	0/3,800 ○
BI2	原子衝突過程における非断熱回転結合 誘起遷移の研究	高千穂商大・一 般教育	並木 雅俊 (1)	807/1,900 ○
BI4	2原子分子の超励起状態とその動的諸 過程の研究	北里大・医・医 学	高木 秀一 (1)	1,675/1,900 ○
BI8	ヘムの電子状態と共鳴ラマンスペクト ル	阪大・医・分子 生理	北川 禎三 (1)	0/3,800 ○
BI9	動的状態表現に基づく半古典的散乱理 論	お茶大・理・物 理	広川 令子 (1)	0/3,800 ○
BJ1	物理・化学反応を伴う面分子干渉	三重大・工・機 械工学	藤本 哲夫 (1)	1,448/2,660 ○
BJ5	電子状態理論における有効ポテンシヤ ル法の開発と応用	阪市大・理・化 学	北浦 和夫 (1)	1,784/3,040 ○

施設利用 (B)

CK0	視物質ロドプシン及びその類似化合物 のNMR化学シフトと電子構造	東工大・工・高 分子工学	桜井 実 (2)	2,333/12,920 ○
CK2	電子密度解析による原子の酸化状態の 研究	お茶大・理・化 学	細矢 治夫 (2)	1,087/11,400 ○
CK6	分子間相互作用及び分子集合体の分子 軌道法及びNMRによる考察	阪大・薬・製薬 化学	佐々木 喜男 (3)	3,461/7,600 ○
CM2	金属錯体の結晶構造	東大・工・合成 化学	矢野 重信 (3)	1,476/7,600 ○
CQ0	ヘムタンパク (酵素) 活性中心の電子 構造に関する <i>ab initio</i> 分子軌道法 による研究	東北大・非水研	野沢 庸則 (1)	0/4,940 ○
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 学	尾道 京子 (1)	1,196/3,800 ×

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
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)	2,079/3,040 ○
CA2	(Li-Na) ⁺ 系衝突過程	お茶大・理・物 理	石黒 英一 (3)	2,952/3,040 ○
CB1	電導性分子結晶の構造	名大・理・化学	田仲 二郎 (2)	151/3,040 ○
CF2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学 校教育	足立 裕彦 (1)	3,029/3,040 ○
CF5	多配置SCF法による分子の電子状態 の研究	東理大・理・化 学	石田 和弘 (1)	0/3,040 ×
CF7	ポリペプチドの物理化学的研究	阪市大・工・応 用物理	谷本 脩 (2)	1,065/3,040 ○
CG1	有機分子の電子状態の Configuration Analysis	信大・工・工業 化学	鈴木 哲 (1)	0/760 ○
CG4	電子散乱による分子の電子分布の研究	静大・理・化学	柴田 周三 (2)	3,069/3,040 ○
CH2	固体表面における低速希ガスイオンの 中性化確率の理論的研究	奈教大・教育・ 技術	六田 嘉明 (1)	0/3,040 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・化学	尾中 証 (1)	1,088/3,040 ○
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・ 化学	松本 志郎 (3)	3,019/3,040 ○
CI1	分子軌道法によるメスbauerパラメ タの解釈	京大・原子炉実 験所	前田 豊 (3)	0/3,040 ○
CI4	オクタレンの幾何学的構造	東北大・理・化 学第二	中島 威 (4)	2,870/3,040 ○
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研 究	静岡大・教養・ 化学	尾形 照彦 (1)	2,419/3,040 ○

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
CK5	多価イオン-中性原子間電荷移動の計算	東大・工・物理 工学	渡部 力 (3)	0/3,040 ○
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)	2,954/3,040 ○
CK8	多原子分子の非調和分子内力場	京大・薬・薬	町田 勝之輔 (2)	3,697/3,800 ○
CL4	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短 大	田中文夫 (1)	0/2,660 ○
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)	2,808/3,040 ○
CL9	Molecular mechanics 計算による分子構造の解析	名大・農・農芸 化学	加藤 夏樹 (2)	3,383/4,180 ○
CN1	蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・天 然物化学	竹中 章郎 (2)	3,230/3,040 ○
CN6	無機材料の結晶構造解析	名工大・無機材 料工学	大里 齊 (1)	0/760 ○
CO0	QCLDBによる量子化学文献の検索	電通大・共通・ 応用化学	山崎 昶 (1)	0/760 ○
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製 薬化学	後藤 良宣 (2)	1,461/3,040 ○
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 真 (2)	1,373/3,040 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	28/3,040 ○
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)	3,392/5,700 ○
CP9	気体二原子分子のラマン散乱光	豊技大・工・エ ネルギー工学	吉川 典彦 (3)	2,940/3,040 ○

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	つゆ草の花の色素の結晶構造解析	慶応大・理工・ 化学	斎藤喜彦 (3)	0/3,040 ○
CQ3	生体分子系の電子状態の研究	名古屋大・理・ 物理	右衛門佐重雄 (4)	2,460/3,040 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教 育部	長谷川勘一 (2)	833/3,040 ○
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)	45/3,040 ○
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)	3,030/3,040 ○
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 (2)	610/2,660 ○
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・教 養	本多満男 (1)	548/3,040 ○
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	大阪府立大・総 合科学部	寺岡義博 (1)	688/3,040 ○
CS5	モデルポテンシャルを用いた分子計算	九大・教養・物 理	酒井嘉子 (1)	1,961/2,280 ○
CS7	外場を伴った化学反応系のカオスの振舞の計算機実験	静大・教養・物 理	長島弘幸 (1)	2,799/3,040 ○
CS9	ab-initio法による酢酸ナトリウムの力の定数の計算並びに実測の基準振動から得られた結果との比較	東工大・原子炉 工学研	岡本眞實 (2)	1,742/3,040 ○
CT0	Ca, Sr, Ba-希ガス原子間相互作用のポテンシャルの計算	京都工繊大・工 芸・電子工学	播磨弘 (1)	50/3,040 ○
CT1	前期解離速度の数値計算	東工大・理・化 学	児玉健二 (1)	3,014/13,680 ○
CT2	ポリペプチドのC-13ケミカルシフトの計算	徳島大・工業短 大・一般教育	多木敏彦 (2)	35/3,040 ○

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
CT3	共役有機化合物の電子構造	熊本大・理・化学	山口 裕之 (2)	566/1,520 ○
CT4	半導体中の遷移金属不純物の電子構造	東北大・理・物理	吉田 博 (1)	2,494/3,040 ○
CT5	Uracil, Cytosine dimerに関する分子軌道法による研究	大阪工大・一般教育化学	影本 彰弘 (3)	654/3,040 ○
CT7	アルカリハライドの不純物中心の off-centre instability	東北大・理・物理第二	山田 寛 (1)	3,089/4,560 ○
CT8	分子イオンの無放射遷移速度	東北大・理・化学第二	三上 泰 (1)	1,046/3,040 ○
CU0	炭化水素の酸化素反応の非線型光学による研究	名大・工・航空	藤原 俊隆 (3)	916/3,040 ×
CU1	表面の再構成と化学吸着	静大・工業短大	星野 敏春 (3)	2,936/3,800 ○
CU2	アルカリ土類硫酸化物結晶の電子構造の研究	奈良教大・教育・物理	藤村 亮一郎 (2)	2,217/3,040 ○
CU4	遷移金属合金における多体効果の理論研究	阪大・理・物理	五十嵐 潤一 (2)	180/3,040 ○
CU5	ビスチオアシルポリスルフィドの立体配座解析	岐大・工・工業化学	加藤 晋二 (5)	2,738/3,040 ○
CU6	データベース検索	阪大・理・化学	千原 秀昭 (1)	0/380 ○
CU7	水溶液中における分子認識に関する基礎的研究	京大・工・合成化学	田伏 岩夫 (2)	0/3,040 ○
CU8	遷移金属クラスターの電子構造の研究	北大・触媒研究所	舘脇 洋 (2)	2,956/3,040 ○
CU9	遷移金属錯体を用いる酸化に関連する化合物の結晶構造解析	名市大・薬・製薬	後藤 正文 (2)	1,007/2,280 ○

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
CV1	小角電子線散乱法によるシクロプロパ ンの電子密度の研究	北大・理・化学 第二	世喜克彦 (1)	2,951/3,040 ○
所 内				
AA3	遷移金属錯体による触媒反応の分子軌 道論的研究およびその中間体のX-線 解析	化学試料室	高谷秀正 (1)	1,211/1,900 ○
AA4	半経験的MO法による有機化合物の物 性反応性の解明, およびDNMR法に よる分子内部回転障壁の計算	関連領域	岩村秀 (4)	679/3,040 ○
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 (1)	179/380 ○
AB1	分子軌道法による分子及び分子集合体 の電子構造の計算	分子集団・物性 化学	関一彦 (2)	321/3,800 ○
AB8	反応散乱過程における生成物状態分布 の解析	分子集団・基礎 光化学	正畠宏祐 (2)	156/1,900 ○
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 (7)	1,995/3,800 ○
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)	2,442/3,800 ○
AE1	水素結合系におけるプロトン移動過程 のab-initio計算	電子構造 (客員)	広田襄 (1)	3,406/11,400 ○
〈生 理 学〉				
施設利用 (A)				
KA2	ペプチッドホルモンの構造解析	岐阜大・医・第 2生理学	上田基二 (2)	2,733/3,040 ○
KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医	品川嘉也 (4)	1,654/3,040 ○

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
KA6	チトクロム P-450 の作用機構に関する分子軌道法的研究	千葉大・薬・総合薬品学	細谷 東一郎 (2)	0/3,040 ○
〈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)	0/1,520 ○
施設利用 (A)				
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)	0/3,040 ×
QA3	蛋白質の構造と疎水結合	早稲田大・理工・応用物理	斎藤 信彦 (3)	2,889/3,040 ○
QA4	生物学におけるデータの解析の理論と応用	名工大・工・情報工学	石井 直宏 (4)	0/3,040
所 内				
OA3	視覚神経系研究用ランダムドットパターンの作成	基生研制御機構	安井 湘三 (1)	0/3,800 ○
OA4	コンピューターによる遺伝情報の解析	基生研細胞分化	徳永 克男 (1)	0/3,040 ○

1.2 昭和 57 年度利用報告書 (利用点数実績 3,800 点以上)

利 用 報 告 書 目 次

化学反応に関する理論的研究	酒 井 章 吾	14
遷移金属錯体の電子状態, 反応性, 触媒作用に関する MO 研究	榊 茂 好	16
金属錯体における中心金属の酸化数と結合性 III	三 好 永 作	18
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	20
光合成の初期過程の理論的研究	広 田 文 彦	22
活性中間体とラジカル種の構造と反応性の理論的研究	永 瀬 茂・他	24
不安定ラジカル分子の光電子分光の理論的解析	岩 田 末 廣	26
HN ₃ および HNN ₂ のポテンシャル面の MRCI 計算	藪 下 聡	28
有機物及び有機金属化合物の分子構造の理論的研究	竹 下 幸 一	30
H-(C≡C) _n -C≡N 型分子の双極子モーメント関数の非経験的計算	植 村 允 勝	32
Ab Initio 計算による ペンタジェニルアニオンおよびその Li, K 錯体の 安定幾何構造の推定	異 和 行	34
シアン化合物の光解離過程の研究 II	朽 津 耕 三	36
液体および溶液の構造に関する統計力学的研究	小 島 一 光	38
ビニルアジド→アセトニトリルの反応経路の理論的研究	花 村 光 泰	40
重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	蒲 地 幹 治	42
蛋白質と生体膜の動的立体構造の理論的研究	郷 信 広・他	44
固体メタンおよび水の物性の研究	山 本 常 信・他	46
蛋白質の X 線結晶構造解析と精密化	坂 部 知 平・他	50
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	52
非周期性を含む生体高分子の電子状態の研究	今 村 詮	56
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	山 口 兆・他	58
化学相互作用の理論的研究	藤 本 博・他	62
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	64
分子の電子状態の理論的研究	中 辻 博・他	66
遷移金属中の不純物の電子状態	浅 田 寿 生	70
非電解質水溶液の計算機実験	中 西 浩一郎・他	72

分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および構造の研究 …岡 田 勲・他…	76
配分子場理論とその応用……………山 寺 秀 雄・他…	78
分子の電子状態に関する理論的研究……………西 本 吉 助・他…	80
反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算……………小 西 英 之・他…	84
分子の S C F - C I 計算 ……………大 野 公 男・他…	86
シクロペンタジェニルコバルトの触媒作用……………野 村 興 雄……………	88
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…	90
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…	92
有機化合物の自動構造解析……………佐々木 慎 一・他…	94
生物機能に関する分子軌道法的研究……………永 田 親 義・他…	96
生体系及び固体中の動的過程の微視的解明……………権 平 健一郎・他…	98
遷移金属化合物の格子欠陥と電子構造……………森 永 正 彦……………	100
分子の動的構造と電子相関……………今 城 文 雄・他…	102
希薄気体の凝縮素過程の研究……………小 竹 進・他…	104
反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ……………山 高 博……………	106
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…	108
Ab initio分子力場の設定およびその応用研究……………大 沢 映 二・他…	110
分子軌道間相互作用の定量的解析……………大 作 勝……………	114
位相幾何学的ゴム弾性理論の研究……………岩 田 一 良……………	116
励起状態のポテンシャル面およびエネルギー移動に関する理論的研究…伊 藤 礼 吉・他…	118
分子ガス中における電子挙動の研究……………生 田 信 皓・他…	120
固体表面と遷移金属の電子状態……………寺 倉 清 之・他…	122
ラジカルの電子状態のMO計算……………山 本 正 夫・他…	124
Ab Initio MO 法による高分子鎖のモデル化合物のコンホメーシヨ	
ン解析・NMR ビシナルカップリング……………安 部 明 廣・他…	126
溶液中の錯体の構造解析……………大 瀧 仁 志・他…	128
固体表面の吸着分子の電子状態……………山 口 豪……………	130
アシル化合物とハロゲンイオンの気相反応機構の理論的研究……………山 辺 信 一……………	132
分子力場およびAb initio 計算による有機化合物の立体配座の研究…広 田 穰……………	136
化学反応の ab initio 計算 ……………鷲 田 伸 明……………	138
化学結合間電子非局在化機構と分子および反応設計……………稲 垣 都 士・他…	140

非経験的分子軌道法計算による分子内力場の研究	坪井正道・他	142
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	内藤豊昭	144
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	146
分子軌道法による有機分子の立体配座解析	寺田幸正	148
芳香族分子の ZFS 定数	樋口治郎	150
DV - X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究	岡田恵子・他	152
分子の励起状態に関する理論研究	岩田末廣・他	154
金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究	山口克・他	156
C S ₂ の電子励起状態のレーザー分光学的研究	三上直彦	158
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊時雄・他	160
分子軌道法による X線スペクトルの解析	合志陽一・他	164
磁性体表面・吸着の理論	吉森昭夫・他	166
ドーパミンレセプターの分子軌道法的研究	森口郁生	168
固体表面における吸着分子の電子状態と動的挙動	小島勇夫・他	170
ab initio 計算と実験値の併用による 1,2 ジメチルヒドラジンおよびその関連化合物の核四極子結合テンソルの決定	山内薫	172
置換チオフェニウムイオンの分子軌道計算	山下行秀	174
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	176
分子，固体および表面の電子状態の理論的研究	里子允敏・他	180
マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究	広田栄治・他	182
金属錯体の構造化学	伊藤翼・他	184
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	186
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ー計算	小谷野猪之助・他	188
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	木村克美・他	190
UVSOR 用電磁石および加速空洞の設計	渡辺誠・他	192
メタネーションの反応機構の理論的研究	Imre G. Csizmadia	194
液相中の部分構造の研究	宇田川康夫・他	196
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	加藤肇	198
素反応過程の静的経路と動力学機構の研究	笛野高之	200
分子の動的諸過程の理論的研究	中村宏樹・他	204

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	山崎 巖・他	206
化学吸着の動的機構	塚田 捷	208
有効フラグメントポテンシャル法による分子の電子状態の研究	太田 勝久	210
多光子励起及び化学反応過程の研究	Robert E. Wyatt	212
N ₂ 分子間の相互作用	M. Mizushima	214
遷移金属クラスター及び錯体の非経験的研究	Jean Demuynck	216
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	218
三価のリン化合物の構造に関する理論的研究	K. D. Sen	220
励起分子の動的挙動に関する研究	大峰 巖	222
分子軌道法を用いての化学反応の理論的研究	吉岡 泰規	224

化学反応に関する理論的研究

分 BAA 協後
 実 38,693
 許 38,760

Theoretical Studies on the Chemical Reaction

酒井章吾 (関西大工)

1. 研究目的、内容 化学反応に対する理論的理解を深めるため *ab initio* 分子軌道法を用いて種々の反応メカニズムの解釈および予測を行なう。特に化学反応に対する溶媒効果および触媒反応のメカニズムを研究するために、 S_N2 反応に対する溶媒分子の影響、および典型金属原子による触媒作用について取り扱った。

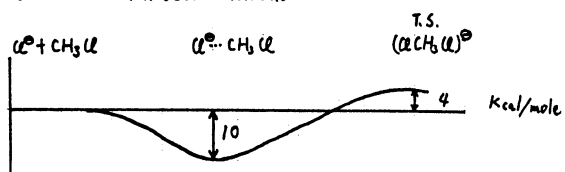
2. 研究方法・計算方法 分子軌道計算は RHF 法、UHF 法を用い、電子相関の効果を含めるためには、摂動展開による Møller-Plesset (MP) 法を用いた。また使用した基底関数は、 S_N2 反応に対しては STO-3G basis Set、金属触媒反応に対しては、3-21G、6-31G** および 6-31G** + diffuse basis Set を用いた。ポテンシャルエネルギー面におけるエネルギー極小および遷移状態の構造と振動解析にはエネルギー勾配法を用いた。使用したプログラムは IMSPACK および Gaussian 80 である。

3. 研究成果

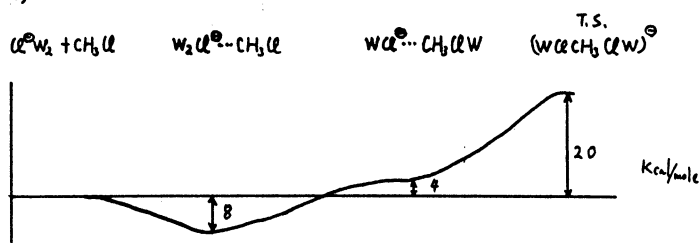
3.1. S_N2 反応に対する溶媒分子の影響 S_N2 反応として $U^{\ominus}(H_2O)_n + CH_3U \rightarrow CH_3U + U^{\ominus}(H_2O)_n$ の反応を取り扱った。 $n=0, 2, 4$ および 6 である。すなわち溶媒分子として、

水分子がない場合、2 つ配位した場合、4 つ配位した場合および 6 つ配位した場合について、反応の進行に伴うポテンシャル面を右図に示した。まず $n=0$ の場合エネルギー障壁なしに、安定な Complex $U^{\ominus} \cdots CH_3U$ を生成する。次にエネルギー的に高くなり CH_3 の inversion が起こる。 $n=2$ の場合、エネルギー障壁なしに安定な complex $(H_2O)_2 U^{\ominus} \cdots CH_3U$ を生成し、次に 1 つの水分子が U^{\ominus} イオンへの配向から CH_3U の U 部分への配位のために移動し、 $(H_2O)U^{\ominus} \cdots CH_3U(H_2O)$ の状態になる。この水分子の移動に対して、エネルギーは高くなる。またこの状態 $(H_2O)U^{\ominus} \cdots CH_3U(H_2O)$ は反応

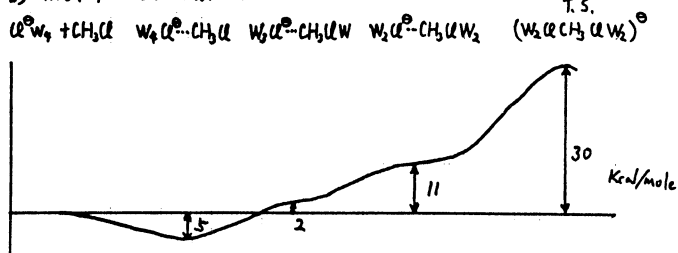
1) without a water molecule



2) with 2 water molecules



3) with 4 water molecules



分 実 許	BA5 協前
	BA5 協後
	28,421
	34,182
	34,200
34,960	

遷移金属錯体の電子状態, 反応性, 触媒作用に関するMO研究

An MO Study of Electronic Structure, Reactivity, and Catalytic ability of Transition Metal Complexes

種 茂好 (熊本大学工学部)

1. 研究目的・内容; 非ウエルナー型遷移金属錯体の結合性, 反応性, 触媒作用の理論的解明は, 錯塩化学・有機金属錯体化学, 触媒化学, 理論化学の直面している. 極めて今日的な研究対象の一つであるのみならず, 有用な遷移金属錯体触媒の設計, 開発, 新しい錯体の合成などに際して, 重要な指針を与えてくれるものと思われる. 本研究課題では, 一連の非ウエルナー型遷移金属錯体の *ab-initio* MO 研究を行なう. それらの構造, 電子状態, 錯体触媒反応における中心金属イオンの触媒作用機構を明らかにすることを目的とし, すでに成果を挙げつつある. さて, 遷移金属-窒素錯体は, 結合性, 構造, 反応性の面から興味深いものであり, N_2 の NH_3 への還元反応機構を通じて, Horváth による詳細な研究が行なわれているが, 結合性, 電荷分布, 配位形態については, 十分な検討が行なわれておらず, 未解決の問題が残されている. そこで, 本年度は, 主に遷移金属窒素錯体の *ab-initio* MO 研究を中心に行なう. 次の諸問題, (i) η^1 -end の配位, η^2 -side の配位のりずれが安定か. 又, その理由は何故か. (ii) η^1 -end の配位結合は, 他の類似配位子に比べ, どのような特徴づけられるか. (iii) N_2 錯体の電荷分布に関する ESCA 研究結果の妥当性を検討し.

2. 研究方法・計算方法; *ab-initio* MO 法 (IMS-Pack プログラム使用) を用いた. 配位子原子に対しては, 4-31G Basis set を, Rh 原子に対しては, Kryspin 3 の (145 8P 7d) set の最も適切な大きい S 関数を取り取り, 0.2 の exponent をもつものに加え, 又, 5P 軌道用は, exponent 0.30, 0.15 の P 関数と, 4d 軌道には, 0.10 の exponent をもつものを加えて得た (145 10P 8d) を [6S 5P 4d] に contract した Basis set を使用した. 配位結合の検討に際して, Kitaura-Morokuma のエネルギー分割法を用いた. これは, 金属-配位子間相互作用を静電相互作用 (ES), 交換反撥相互作用 (EX), σ -donation (FCTPLX), π -back donation (BCTPLX) に分割し, 結合をより詳細に検討しようとするものである.

3. 研究成果・最適構造; 窒素錯体として, $RhCl(PH_3)_2(N_2)$ 錯体を取りあげ, 類似の Co , HCo , HNC , NH_3 , C_2H_4 錯体も検討した. η^1 -endon, η^2 -sidon N_2 錯体については, 座標系を図1に示した. η^1 - N_2 錯体において, $Rh-N$ 距離は実測値 1.97 \AA に比べ 0.1 \AA 過大評価された. C_2H_4 錯体では, $Rh-C$ 距離は, 実測値 2.122 \AA に比べ更だ 0.2 \AA 以上過大評価された. 2.36 \AA の最適値であった. このような過大評価は, X線構造解析の熱振動の補正が不適切であるのか, MO 計算において Basis set が悪いか, あるいは Correlation のとり込みの必要性を示すのか, 今後の検討が必要である.

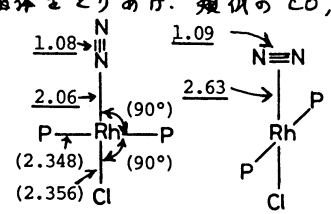


Fig.1 Coordinate system of $RhCl(PH_3)_2(N_2)$; optimized values are underlined, assumed values are in ().

η^1 -endon N_2 錯体の電荷分布: 表1にエネルギー分割結果と Mulliken Population の変化を示した. η^1 - N_2 錯体では, N_2 配位子は全体として negative charge を示し, ESCA 研究, dipole moment 測定と一致しているが, $N_{(1)}$ 原子 (配位窒素原子) には $-0.05e$, $N_{(2)}$ 原子 (

末端置換原子)には $-0.3e$ の負電荷が見られ、これは類似 N_2 錯体の ab -initio MO 研究と一致しているが、拡張ハミルトン MO は、ESCA 研究とは異なる。一方、Koopmans の定理から (遷移金属錯体で中心金属イオンの d 軌道の関与する場合、Koopmans の定理は通用困難であるが、配位子内軌道については、少なくとも定性的には成立する例が多い)、 $N_{(1)}$ IS イオン化ポテンシャルは 428.2 eV 、 $N_{(2)}$ IS は 427.8 eV であり ESCA 研究での帰属と一致している。ASCF 法により検討中であるが、 $N_{(1)}$ IS イオン化は、 δ^+ 電荷を持つ Rh 原子近くに hole を生成するが、 $N_{(2)}$ IS イオン化は、非較的遠い位置に hole ができる。従って、 $N_{(1)}$ IS イオン化ポテンシャルは、 $N_{(1)}$ 上の大きい負電荷にもかかわらず、大きい値となり、 $N_{(2)}$ は負電荷が小さいにもかかわらず、IS イオン化ポテンシャルは $N_{(1)}$ に比べ小さくなるものと思われる。 η^1-N_2 錯体の場合、ESCA

研究において行われたような、ESCA Chemical Shift と電荷分布の議論は困難と考えられる。 η^1-N_2 配位と η^2-N_2 配位の比較 表 1 に示すように η^2 -配位に比べ η^1 -配位の方が安定である。双方の配位形態を EX が同じ値をもつ Rh- N_2 距離で比較すると (実際には、 η^2-N_2 を Rh に接近させた)、表 1 (c) 内の値、あるいは表 2 に示すように、 η^1-N_2 配位は、ES、FCTPLX による安定化が、 η^2-N_2 配位に比べ大である。Vaillard は η^2-N_2 配位は π -back donation 有利と示唆しているが、BCTPLX は、双方でほとんど差がない。 N_2 の静電ポテンシャルは、 N_2 の結合軸方向では、孤立電子対の抜かりにより安定化しているが、結合軸に垂直方向では、 π 電子雲の抜かりが小さく、同時に 2 つの N 核から反発を受けるため不安定化している。この結果、 η^1-N_2 配位では ES 安定化が大きくなる。FCTPLX については、 π 電子雲と孤立電子対の抜かりが、 η^1-N_2 配位で有利であり、結局、 η^1-N_2 が安定となる。

η^1-N_2 配位結合と類似配位子との比較

表 2 f. HNC, CO, HCN, NH_3 錯体の EX の値に等しくなるよう Rh- $\eta^1 N_2$ 間距離を変化させて得た energy component を示した。 η^1-N_2 配位は、ES, FCTPLX 相互作用が他の類似配位子に比べ不利である。一方、BCTPLX は、CO に対して寄与が大きく、 η^1-N_2 配位において、 π -back donation の相対的重要性が示された。

4. 成果; 神, 佐藤, 諸熊, 大久保, 第 32 回錯塩討論会, 1982, 10月。神, 諸熊, 大久保, *Inorg. Chem.*, 投稿準備中, S. Sakaki, K. Kitama, K. Morokuma, K. Okubo, *Inorg. Chem.*, **22**, 104 (1983). S. Sakaki, K. Kitama, K. Morokuma, K. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

Table 1 Energy components, and Mulliken Populations of $RhCl(PH_3)_2(N_2)$ (kcal/mol)

	η^2-N_2	η^1-N_2
BE	-6	-22
DEF	0	0
INT	-6	-22
ES	-1 (-21)	-39
EX	7 (54)	54
FCTPLX	-4 (-10)	-13
BCTPLX	-5 (-17)	-16
R	-3 (-6)	-6
$N(1)$	-0.003	-0.05
$N(2)$	-0.003	-0.03

a) for the optimized structure.
b) in (); Rh- $n^2 N_2 = 2.184 \text{ \AA}$, offering the same EX as n^1-N_2

Table 2 Differences in energy components^{a)} between the reference n^1-N_2 complex and the other complexes at the Rh- N distance giving the same EX value (kcal/mol)

ref.	n^1-N_2				n^2-N_2		
	$R^b)$ (Å)	1.90	1.88	2.07	2.08	2.179	2.184
L	HNC	CO	HCN	NH_3	C_2H_4	n^1-N_2	
ES		-23	-13	-10	-21	-26	-18
FCTPLX		-4	-4	-1	-6	-5	-3
BCTPLX		+2	-3	+3	+2	+2	-1
R		-1	+2	-4	-4	-1	0
M.C. ^{c)}		+0.30	+0.40	-0.34	-0.92	-0.33	0
donor ^{d)}		-13.0	-14.9	-15.6	-11.0	-10.1	-17.0
acceptor ^{e)}		5.6	4.0	5.4		4.9	4.3

- a) [the other complex] - [n^1-N_2 complex].
b) Rh-N distance giving the same EX value.
c) Mulliken charge of coordinating atom.
d) orbital energy of donor orbital (eV).
e) acceptor orbital energy (eV).

分	883	協前
実	6,193	
評	7,600	

金属錯体における中心金属の酸化数と結合性 III

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

三好 永作 (福岡歯科大)

1. 研究目的

金属錯体の金属-配位子間結合の共有結合性は、中心金属の酸化数が増えるとき、増加することが知られている。この、中心金属の酸化数変化にともなう、金属-配位子間の結合性の違いを、次における物理量の計算値と比較することで明らかにすることが本研究の目的である。(a) $d-d$ 遷移状態の励起エネルギー、(b) 軌道エネルギー、(c) 電子密度分布、(d) overlap population、(e) 金属-配位子間の平衡核間距離の諸量の比較、検討を行なう。

2. 計算方法

金属錯イオンとして、 CoF_6^{4-} ($Co: +2$ 価), CoF_6^{3-} (3価), CoF_6^{2-} (4価) を選び、*ab initio* SCF MO 計算を行なった。使用した基底函数は、原子価軌道に対して triple zeta 相当のものである。プログラムは JAMOL3, JAPIC1 を使用した。

3. 研究成果

ここでは、(e) 金属-配位子間の平衡核間距離についての計算結果について報告する。平衡 $Co-F$ 結合距離の計算結果を Table 1. に示す。結晶中での、 CoF_6^{n-} のまわりのイオンからのポテンシャルを、順次考慮して、平衡 $Co-F$ 結合距離を求めた。Method 1~5 の説明を次にのべる。

Method 1. 孤立した CoF_6^{n-} イオンの SCF 計算による。

Method 2. 8個の K^+ イオン (実電荷で近似) を実測位置におき、 CoF_6^{4-} の SCF 計算を行なった。

Method 3. 1の結果に、実電荷近似で求めた、8個の K^+ からのポテンシャルを加えた。

Method 4. 3の結果に、2個の $KCoF_3$ 結晶では、6個の Co^{2+} からの、また、3個の K_3CoF_6 結晶では、6個の K^+ からのポテンシャル (静電ポテンシャルとともに exchange 相互作用によるポテンシャルを含む) を加えた。

Method 5. 3. または 4. の結果に 24 個の F^- からのポテンシャルを加えた。

まず、イオン結合性の強い $KCoF_3$ 結晶の場合、Method 1 では、実測値との著しい差 (Re) を示すが、まわりのイオンからの影響を順次、取り入れることで、実測値とのよい一致が得られた。また、 Re , We ともに急な収束性を示している。Method 4 と 5 の差は、 $Re \sim 1\%$, $We \sim 2\%$ と、極めて小さい。このように、イオン結合性の強い、2価の $KCoF_3$ 結晶では、 $Co-F$ 距離を決める上で、8 K^+ や 6 Co^{2+} からのポテンシャルが重要である。一方、共有結合性の最も強い、4価の CoF_6^{2-} 錯イオンでは、どの方法でも、 Re , We はほとんど変化せず、 $Co-F$ 距離を決める最も大きい要因は、 CoF_6^{2-} 錯イオン中の相互作用であることが明らかである。 Re , We の実測値との一致もよい。3個の K_3CoF_6 結晶は、2価と4価の中間的な場合に当たっている。2価の場合と同様に、Method 4 と 5 の差は、極めて小さく、この Re , We は、収束値に近いものと考えられる。

Table I. Equilibrium Co-F bond distance and a_{1g} vibrational frequency by various methods.

Crystal	Method	System	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})
KCoF ₃	1	CoF ₆ ⁴⁻	2.40	202
KCoF ₃	2	CoF ₆ ⁴⁻ + 8K ⁺	2.09	352
KCoF ₃	3	CoF ₆ ⁴⁻ + 8K ⁺	2.08	436
KCoF ₃	4	CoF ₆ ⁴⁻ + 8K ⁺ + 6Co ²⁺	2.09	504
KCoF ₃	5	CoF ₆ ⁴⁻ + 8K ⁺ + 6Co ²⁺ + 24F ⁻	2.07	513
KCoF ₃	obs.		2.035 ^{a)}	—
K ₃ CoF ₆	1	CoF ₆ ³⁻	2.00	442
K ₃ CoF ₆	3	CoF ₆ ³⁻ + 8K ⁺	1.93	545
K ₃ CoF ₆	4	CoF ₆ ³⁻ + 8K ⁺ + 6K ⁺	1.89	631
K ₃ CoF ₆	5	CoF ₆ ³⁻ + 8K ⁺ + 6K ⁺ + 24F ^{-5/6}	1.89	638
K ₃ CoF ₆	obs.		1.89 ^{b)}	—
Cs ₂ CoF ₆	1	CoF ₆ ²⁻	1.79	629
Cs ₂ CoF ₆	3	CoF ₆ ²⁻ + 8Cs ⁺	1.77	666
Cs ₂ CoF ₆	5	CoF ₆ ²⁻ + 8Cs ⁺ + 24F ^{-4/6}	1.77	667
Cs ₂ CoF ₆	obs.		1.73 ^{c)}	560 ^{d)}

4. 発表. 出版実績または予定

- 1) E. Miyoshi, T. Takada, S. Obara, H. Kashiwagi and K. Ohno ; Int. J. Quantum Chem. 19, 451 (1981)
- 2) 柏木、三好 ; 分子構造総合討論会, 1982年10月, 東京
- 3) 三好、柏木 ; 錯塩化学討論会, 1982年10月, 長崎
- 4) E. Miyoshi, S. Obara, T. Takada, H. Kashiwagi and K. Ohno ; Int. J. Quantum Chem. in press.
- 5) E. Miyoshi and H. Kashiwagi ; Int. J. Quantum Chem. in press.
- 6) E. Miyoshi and H. Kashiwagi ; to be submitted.

命	BB9 協前
実	5,825
許	13,300

励起金属原子の分子による消光過程に対するMCSCF計算

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り, 励起分子種の電子エネルギーが他分子種との相互作用により, 化学結合エネルギーや振動, 回転, 並進エネルギーへ変換する。この機構の詳細を明らかにするために励起原子と単純な分子との相互作用系のポテンシャル曲面を *ab initio* MCSCF 法により描き, 特に交差領域付近における系の電子状態の変化を調べ, 定量的な曲面に基づいた非断熱遷移確率の計算を行うことを目的とした。まず励起リチウム原子の水素分子による消光過程に対して励起曲面と基底状態曲面との交差領域について詳細な計算を行った。励起ナトリウムに対する予備的な計算も試みた。

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法を適用し (*method=1*), あるいはそれにニュートン・ラフソン法を利用して二次の収斂性を与える様追加したもの (*method=2*), Goldfeld 等の制限ステップ法を導出したCI係数と軌道係数を同時に改良するもの (*method=3*), を適時選択して切り換える様にしたものを使用した。基底関数には予備的な計算にはSTO-3Gを用い, 定量的計算にはリチウムに(5-21G), 水素には(4-31G)に2p型分極関数を加えたものを用いた。これらの間の積分値はIMSPACKの1部を用いて計算した。CIには最小基底関数を用いた時は, *valence full CI* を, 拡張基底関数を用いた時は基底及び $2PLi + H_2$ に解離する励起状態に対応する2つの電子配置からの対等な励起を含むように配属した114配置をとった。この数は C_{2v} 対称における計算の際の $A_1, ^2B_2$ 状態の配置の数の和に一致しているが, その内容は多少異っている。2つの状態がほとんど縮重している交差領域では, OVC-MCSCFで得られた関数の間に再度のCIが必要となった。その相互作用行列要素は, Löwdinの公式を用いてコーディングした。非直交性軌道を含むCI波動関数の自然軌道, 電子密度の計算プログラムも新たに作成した。

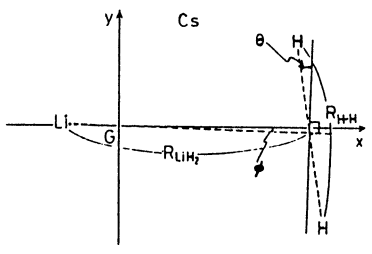


Fig. 1 Geometry of the system

3. 研究成果

C_{2v} 対称極配置において, 基底及び励起両曲面の交差線上の最低点P付近で非断熱遷移が起るためには, 系の a_2 型振動が重要であると考えられる。 C_{2v} 対称から極運動を生じない様に C_s 変形を行い, 変形角 (Fig. 1) に対してP点付近の波動関数の特性を最小基底を用いて調べた。P点からの C_s 変形に対

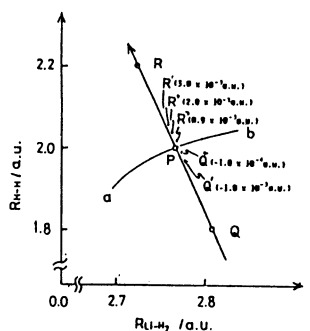


Fig. 2 Reaction coordinate

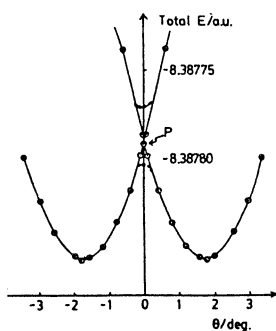


Fig. 3 Total energy vs. Cs deformation angle from point P

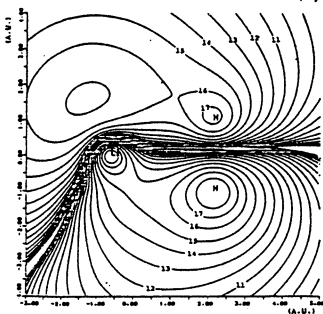


Fig. 4 Contour plots of 3d natural orbital electron density map of A' state, point of P. (contour interval 0.0)

Table 1 Energy difference and energy shifts (a.u.)

$E_2^0 - E_1^0$	$< 1.0 \times 10^{-15}$	7.4×10^{-5}	7.9×10^{-3}	4.3×10^{-2}
$ \Delta E_1 $	5.8×10^{-6}	1.9×10^{-7}	8.5×10^{-10}	$< 1.0 \times 10^{-15}$
$ \Delta E_2 $	7.6×10^{-6}	1.3×10^{-7}	3.5×10^{-9}	$< 1.0 \times 10^{-15}$

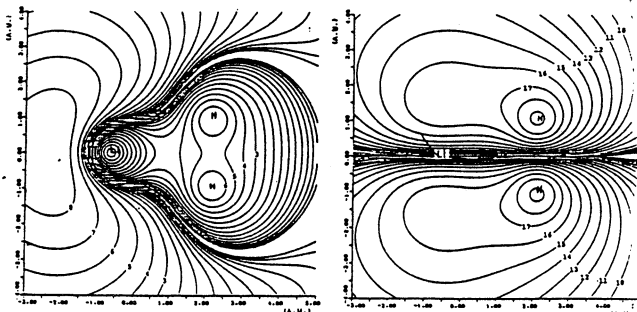


Fig. 5, 6

$\Delta E = 6. \times 10^9$, RES. = $2. \times 10^{10}$ と充分収斂した値を得たが、励起状態は縮退しているため計算は困難であり、反応座標に沿って少し手前の点について計算して、 $E = -10.7464$ a.u., $\Delta E = 3. \times 10^5$ RES. = $1. \times 10^5$ 程度の値を得ている。この困難性は上述のOVC近似が不適当である事にもよると思われるが、拡張基底関数では二次的CIの方法も実用的でないので、電子配置の取り方、他の一般的な方法を検討中である。

4. 発表、出版予定

矢野、関口、水谷、松本、化学会秋季年会(1982年10月)新潟、水谷他 Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中

するポテンシャル曲線は $\theta = 1.8^\circ$ 付近に極小を持ち、xz 平面に関して互いに鏡像の関係にあるエネルギーの等しい1対の状態が得られる。このエネルギーは予め C_{2v} に対称性を強制して得られた値より低い事は注目される。P を通る反応座標上P から 10^3 a.u. 離れた点Q では対称性に強制を加えなくても正しい対称性を持つ基底及び励起状態が得られるが、これよりPの近くでは励起状態の計算は非常に不安定で容易に基底状態に落ちてしまうと共に完全に収斂した結果は C_{2v} の対称性からはずれとすれている。

P 点の基底状態の $3d'$ 自然軌道の電子密度図を Fig. 4 に示した。これと縮退したもう一方の状態に対しても対称的な電子密度図が得られる。細かく計算するとQ から次第にP に近づくにつれて密度図は連続的に変化する。Fig. 4 では L_x の $2p_y$ 軌道と下側のHとの間に結合ができており、P 点より 1.8° 変形した核配置の方が安定なことに対応している。別個に求めた基底状態と励起状態は完全には直交していないので上下両状態間に再度のCIをとって正しい対称性の関数を作った。この時の曲線の変化を Fig. 3 に破線で示した。エネルギーの分裂は、 10^{-5} a.u. 程度であった。種々のエネルギー間隔について、再度のCIを行った際のエネルギー補正の大きさを Table 1 に示した。明らかに上下両エネルギーが接近する場合以外エネルギー

の補正は全く小さいものであり、曲面の性質には影響しない。他方P点においてCIを行った後の $3d'$ 自然軌道は、Fig. 5, 6 に示す様に正しい対称性を示し、2つ又はそれ以上の状態のエネルギーが極めて接近する(非断熱遷移に重要な)領域の電子状態を表わすのに、OVC-full CI が適切なCIを含んでいない事を示している。拡張基底関数による C_s 対称の計算も平行して行っているが C_{2v} に比べて格段に収斂が困難でありP点においては

$\theta = 1^\circ$ で基底状態は $E = -11.0015$ a.u.

BES 協前 分 CES 施	
実	4038
許	3527
	2400
	2600

光合成の初期過程の理論的研究

Theoretical Study on the Primary Process of Photosynthesis

広田文彦 (静岡大 教育)

1. 研究目的・内容

光合成の初期過程における、系Iの反応中心の構造と機能を理論的に研究する。系Iの反応中心はクロロフィルの水分子を含むダイマーと考えられている。その構造は Shipman ら⁽¹⁾により提案されているが、その安定性や機能との相関については未だ明らかでない部分が多い。我々(本研究は分子研・柏木助教との共同研究である)は、昨年度、クロロフィル(モデル)分子について ab initio SCF MO 計算を行い、その結果に基づいて含水ダイマーの構造について検討したが、ここではその重要に詳しく分析し、反応中心としての機能について考察することを目的とする。

また、反応中心のモデルとして別に Fong⁽²⁾により提案されたモデルを検討すると、Wasielewski⁽³⁾によるケト-エノール互変異性モデルの検討も目的とした。

(1) L.L. Shipman, T.M. Cotton, J.R. Norris, J.J. Katz Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 73, 1791 ('76).

(2) F.K. Fong J. Amer. Chem. Soc. 98, 7840 ('76).

(3) M.R. Wasielewski, J.R. Norris, L.L. Shipman, L.-P. Lin, WA. Svec. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 78, 2957 ('81).

2. 研究方法・計算方法

(1). Shipman型ダイマーについては前年度報告した Cailler と Claverie (Acta Cryst. A31, 448, '75)の方法によりその相互作用のエネルギーを計算した。この時、ab initio MO の population analysis の結果を各原子の電荷と見なして、静電相互作用や結合エネルギーを求めた。

(2). Fong 型モデルの計算のために、新しく ab initio 計算を試みた。以前に用いたクロロフィルのモデルはオキソリンゲルケルボメチル基を水素原子で置き換えたものである。したがって、Fong によればこの基はクロロフィルの生体機能にとって極めて重要であると考えられる。彼のモデルではこの基のケト酸素にクロロフィルの Mg に配位した水分子の水素が水素結合してダイマーとなる。よって、カルボメチル基の配位を含む系 I の SCF 計算を分子研ライブラリー JAMOL を用いて行った。

(3). Wasielewski らのケト-エノールモデルを検討するため、その変化を MNDO 法で検討した。用いたプログラムは分子研ライブラリーのモック、分子のサイズに合わせて変更したものである。また Mg のパラメータを MgO, MgH₂ により定めた。

3. 研究成果

(1) Shipman 型ダイマーの分子間相互作用エネルギーを静電相互作用 E_{el} 、分散力 E_{disp} 、斥力 E_{rep} に分け、クロロフィル Chl と H₂O 部分に分けて求めた結果を表 1 に示す。これは中性状態およびカチオン状態の安定構造における値である。安定化エネルギーの主要な部分が、水とクロロフィル(リングケト酸素)の間の水素結合によるものであること、このクロロフィル環の間にかなり大きな分散エネルギーがあることが認められる。

Table 1. Interaction energy of the special pair (kcal/mol).

	Interaction between fragments			Total
	Chl:Chl	(Chl:H ₂ O) 2	H ₂ O:H ₂ O	
Neutral State				
E _{el}	0.5	-21.9	0.2	
E _{disp}	-7.7	-5.9	0.0	
E _{rep}	1.0	10.0	0.0	
Sum	-6.2	-17.8	0.2	-23.8
E _{pol}				-3.1
E _{total}				-26.9
Cationic State				
E _{el}	3.1	-14.1	0.2	
E _{disp}	-8.4	-5.5	0.0	
E _{rep}	1.4	9.0	0.0	
Sum	-3.9	-10.6	0.2	-14.3
E _{pol}				-2.7
E _{total}				-17.0

これはクロロフィル平面環に垂直
には平行な方向(詳しくは前年度
の報告参照)。

カチオン状態では静電エネルギー
は大幅に減少するが、分散エネ
ルギーがなお大きく、安定にダイマ
ーを形成している。またここを用
いた方法では水素結合の形成のた
めに、斥力部分を小さくするパラ
メータを使っているので ab initio
法による解析とは必ずしも一致
しない。ただカチオンダイマーが
分散エネルギーの大きさを寄与して
いることは認められる。現存
我々は電荷移動状態についての検
討を行っており、またクロロフィ
ル面が相互に平行でないう可能性
もあり、これらの結果をこの表と
あわせて検討することにより、反

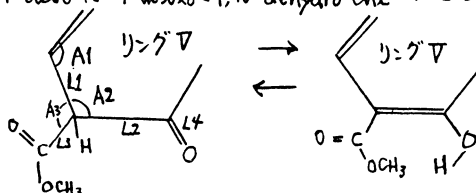
応中心の標能を明らかにしていく予定である。

(2) カルボキシル基を含まないクロロフィルの ab initio 計算は現在、2-ハ
マトリクス計算まで進んでいるが、SCF はまだ収束にいたっていない。次の機会にこ
のグループの効果や、Fong 型ダイマーについての報告する。

(3) ケト-エノール互変異性モデルについては MND 法により、ケト、エノールと各
々につき、リングの関係部分とカルボキシル基の骨格構造をパラメータとして
最適化を行った。その一部を表2に示す。9-deso は 9-desoxo-9,10-dehydro chl の略である。

表2. length (Å) angle (degree)

	L1	L2	L3	L4	A1	A2	A3
keto	1.526	1.575	1.491	1.240	111.5	103.4	134.0
enol	1.487	1.420	1.527	1.357	107.3	108.2	129.9
9-deso	1.487	1.390	1.527	1.090	107.2	108.2	132.2



Wawielewski らはこの分子をエノール型の chl のモデルとしており、その ESR の中心の測
定からケト-エノールのモデルを提出した。しかし、我々の計算では、この分子の電荷分
布、特に odd electron 分布はエノール型のクロロフィルとは著しく異なっており、むしろケ
ト型 chl に近いこと、エノール型の ESR が小さくなることと予想できなことは、イオニ化ポ
テンシャルもケト-エノールでほとんど変化がないことなどから否定的な結果が得られた。

4. 発表

日本生物物理学会20周年会(82.10月豊中), J. Amer. Chem. Soc. 投稿中(相木, 広田, 長嶋, 高田)

BG1 協前 分C07 施	
実許	34,379 37,226 39,140

活性中間体とラジカル種の構造と反応性の理論的研究

Theoretical Study on Structures and Reactivities of Reaction Intermediates and Radicals

・永瀬 茂 (核口大教育), 工藤 貴子 (核口大教育), 内藤 幸隆 (核口大教育)

1. 研究目的・内容

興味ある不安定分子種の安定化反応と高遷移的反応の理論的予測を与えることを目的とする。本年度は、吾々肉薄の化合物である全ケイ素および全ゲルマニウム-炭素重結合化合物の構造と反応性を明らかにすることを中心課題とした。

2. 研究方法・計算方法

分子構造計算は、RHF, CI, およびMP法を用いて実行した。使用した基底関数は double zeta (+polarization) 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解析はエタニール-勾配法により計算した。使用したプログラムは、IMSPAK, GAUSSIAN80, GUGACIT である。

3. 研究結果

(a) ゲルマニウム-炭素重結合の安定性

$H_2Si=CH_2$ と H_2Ge-CH_3 は、ほぼ同程度の熱力学的安定性を示す。 $H_2Ge=CH_2$ は H_2Ge-CH_3 よりも HF/DE+d 計算で 29.2 kcal/mol, MP3/DE+d 計算で 17.6 kcal/mol 不安定である。つまり、ゲルマニウム-炭素重結合化合物を形成しにくく、 $H_2Ge=CH_2$ は H_2Ge-CH_3 とは Fig. 1 に示す遷移状態より分離され、異性化のエネルギー障壁は、HF/DE+d で 36.2, MP3/DE+d で 37.5 kcal/mol である。これは、ゲルマニウム-炭素重結合は異性化に対して十分安定であることを示す。

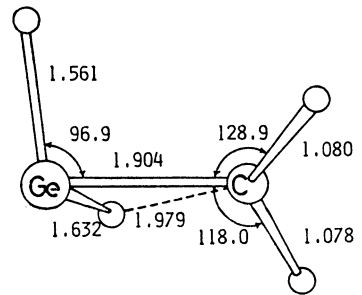


Fig. 1 $H_2Ge=CH_2$ の H_2Ge-CH_3 への異性化反応の遷移状態構造

(b) ケイ素-酸素重結合と炭素-酸素重結合の安定性の比較

Fig. 2 は、脱離反応 $H_2SiO \rightarrow H_2 + SiO$ と転位反応 $H_2SiO \rightarrow H_2Si-OH$ の CI 法によるエネルギー図 (ゼロエネルギーを含む) を示す。脱離反応の障壁は H_2CO のそれとほぼ同程度であった。一方転位反応の障壁は H_2CO と比較すると約 27 kcal/mol を示したが、それは 60.3 kcal/mol のエネルギー障壁が存在する。これは、 H_2SiO 自身遷移的かつ十分安定であることを示す。 H_2CO と比較して著しく相違は、重結合構造と遷移状態とほぼ同程度の熱力学的安定性を示すことである。 (これは適当な遷移状態を導入することにより、重結合構造を非常に安定化させることは可能である。例として、 $F_2Si=O$ は F_2Si-OH よりも 113.3 (MP3/DE+d) kcal/mol も安定である。

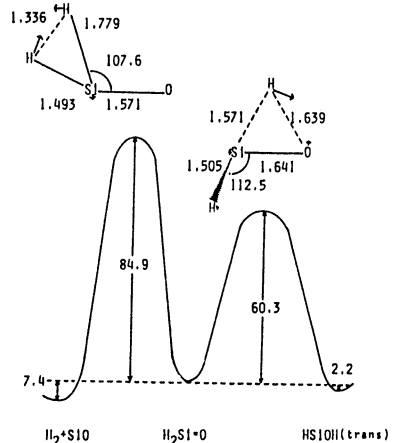


Fig. 2 H_2SiO の大形シイキル一本線

(c) $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ の水の付加反応

Fig. 3 に示すように、弱い complex (1.5 kcal/mol) の形成と 4 中心型の遷移状態を経由して進行し、全反応障壁は 15.1 kcal/mol である。この反応障壁は、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応のそれと同程度である。しかし、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応の障壁と比較すると、断然小さく、 $\gamma_{\text{Si}}=\text{Ck}$, $\gamma_{\text{C}}=\text{Ck}$ 結合の高反応性を示すものがある。この高反応性は、強く分極した π 結合 ($\text{Si}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}$ or $\text{Si}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$) に由来するものと推考された。この正当性を検討する目的で、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応の障壁を計算して見ると、早期に反して 3.2 kcal/mol とはいうべき値を得た。この群 HOMO 準位は、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 < \text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2 \leq \text{H}_2\text{Ge}=\text{CH}_2 < \text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ の順に上昇し、LUMO 準位は同じ順序で低下する。従って、含有 B 族元素の置換結合化合物の反応性は、“charge controlled” ばかりでなく、亦して “frontier controlled” であるといえる。この事実は、より速度論的に安定な含有 B 族の置換結合化合物を設計する上で非常に有用なものである。

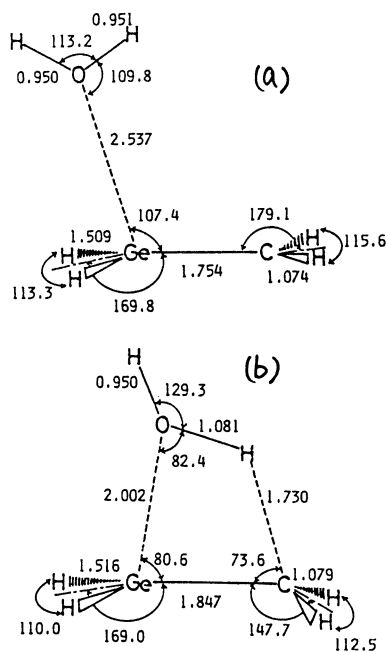


Fig. 3 $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ の水の付加反応 (a) complex (b) 遷移状態

(d) $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ の水の付加反応

$\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ の水の付加は、比較的強い complex と 4 中心型の遷移状態を経由して反応は進行するが、全反応障壁はゼロである。我々が研究した中で、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ が最も高反応性であった。

(e) $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ の HCl の付加反応

HCl の $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ の付加は、弱い complex と Fig. 4 に示すような 2 中心型の遷移状態を経由して進行する。計算によって得られた反応障壁は、我々が観測した 2 倍以下の活性化エネルギーと合理的に一致した。

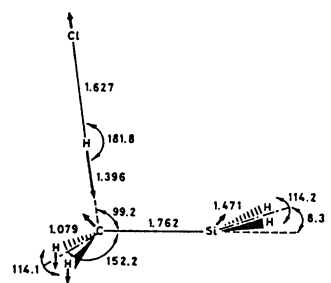


Fig. 4 $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応の遷移状態構造

(f) Grignard 試薬とアルケルシランの H_2CO の反応性

CH_3MgCl と CH_3Li も同じ反応機構で H_2CO のアルキル化をするが、後者の方が反応性は高い。

4. 発表・出版実績については予定

- ・永瀬, 内藤, Tetrahedron Lett., 23, 2585 (1982)
- ・永瀬, 才 46 秋季年会, 57 年 10 A, 新潟
- ・工藤, 永瀬, 才 46 秋季年会, 57 年 10 A, 新潟
- ・工藤, 永瀬, 分子構造総合討論会, 57 年 10 A, 東京
- ・永瀬, 工藤, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 印刷中
- ・永瀬, 工藤, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 363 (1983)
- ・三浦, 永瀬, 野島, 44 林, J. Org. Chem., 48, 0000 (1983)
- ・永瀬, 工藤, J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- ・工藤, 永瀬, J. Organomet. Chem., 投稿中
- ・工藤, 永瀬, J. Phys. Chem., 投稿予定

分 BH2 協前
 実 9,100
 許 11,400

不安定ラジカル分子の光電子分光の理論的解析

Theoretical Analysis of Photoelectron Spectra for Unstable Radical Molecules

岩田末廣 (慶大 理工)

1. 研究目的

不安定分子の光電子分光スペクトルの解析をすすめるために, ab initio SCF CI 計算を行う。測定データのあるものに加えて, 未だ, 測定されていない分子についても計算して, 実験の指針となるようなものが得られるようにする。

2. 研究方法・計算方法

積分・SCF計算は, GAUSSIAN 70 (慶応版), CI計算は, EFCI (慶応版) を使った。

3. 研究成果

a) Table 1 は NO₂ の光電子スペクトルの解析の例である。光電子スペクトルの終状態として, 三重項と一重項があるが, 計算は共に実験とよく一致している。

Table 1
 Asymmetry parameter (β) and assignment of HeI photoelectron spectrum of NO₂

I_p (eV) ^{a)}	E_p (eV) ^{b)}	This work				Shih et al. [17] /CI(eV)	Schirmer et al. [18] ^{c)} /CI(eV)
		β ^{c)}	I_{CI} (eV)	state	main config. d)		
11.25	9.97	0.20	11.23	¹ A ₁	$[\phi_{12}(6a_1) \rightarrow]$	11.39	8.47 (11.25)
13.02	8.20	0.44	13.02	³ B ₂	$[\phi_{11}(4b_2) \rightarrow]$	12.80	10.73 (13.51)
13.60	7.62	0.33	13.30	³ A ₂	$[\phi_{10}(1a_2) \rightarrow]$	13.23	11.34 (14.12)
14.07	7.15	0.31	13.66	¹ A ₂	$[\phi_{10} \rightarrow]$	13.53	11.76 (14.53)
14.52	6.70	0.34	14.55	¹ B ₂	$[\phi_{11} \rightarrow]$	14.95	12.93 (15.71)
17.45			17.25	³ B ₁	$[\phi_{11}\phi_{10} \rightarrow \phi_{12}, \dots]$		15.97 (18.75)
17.77			17.76	¹ B ₁	and $[\phi_8(1b_1) \rightarrow]$		16.24 (19.02)
~18			17.92	³ A ₁	$[\phi_7(5a_1) \rightarrow]$		15.99 (18.77)
			17.99	¹ A ₁	$[\phi_{11}\phi_{11} \rightarrow \phi_{12}, \dots]$		16.16 (18.94)
18.86			19.23	³ B ₂	$[\phi_9(3b_2) \rightarrow]$		17.12 (19.90)

a) Ref. [15]. b) The kinetic energy of the ejected electron.
 c) Standard errors are ± 0.05 .
 d) $\phi_{12}(6a_1) \sim nN + nO$; $\phi_{11}(4b_2) \sim nO$; $\phi_{10}(1a_2) \sim \pi_2$; $\phi_9(3b_2) \sim \sigma NO$; $\phi_8(1b_1) \sim \pi_1$; $\phi_7(5a_1) \sim nO + \sigma NO$.
 e) In parentheses the adjusted values to the experimental lowest ionization energy are given.

b) Figures 1, 2 は, (H₂O)₂ 光電子スペクトルの解析のために計算した H₄O⁺ の構造とポテンシャル曲線である。(H₂O)₂ の光電子スペクトル H₂O の場合と違って, 巾が広く, "vertical 状態" の構造は (H₂O)₂⁺ の安定構造 (adiabatic 構造) からかなりずれていることが示唆されている。ab initio VHF 計算で決めた, 二つの最低状態の構造を Figure 1 に示す。(H₂O)₂⁺ と考えられ構造になっている。二つの状態の相対的エネルギー係数を調べ

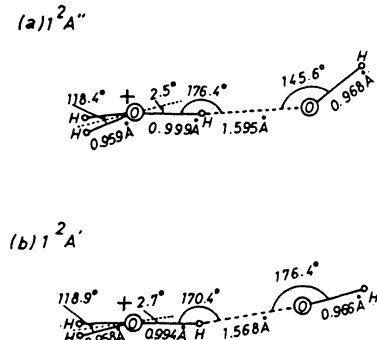


Fig. 1. Optimized geometries of the water dimer cation in the (a) ¹2A'' and (b) ¹2A' states.

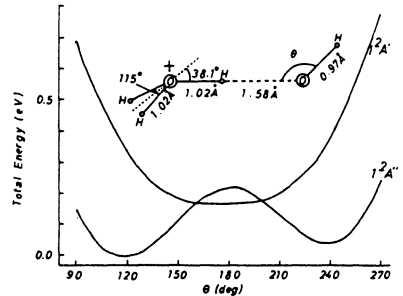


Fig. 2. Calculated total energies of the water dimer cation in the ¹2A'' and ¹2A' states, given as a function of the angle (θ) between the hydrogen bond and the OH radical. The structural parameters used are shown in the insert. The energy scale is given with respect to the minimum of the ¹2A'' state (-151.7768 hartree).

の構造は (H₂O)₂⁺ の安定構造 (adiabatic 構造) からかなりずれていることが示唆されている。ab initio VHF 計算で決めた, 二つの最低状態の構造を Figure 1 に示す。(H₂O)₂⁺ と考えられ構造になっている。二つの状態の相対的エネルギー係数を調べ

るために、CI計算を行なった。その結果を Figure 2 に示す。Table 2 は 水素結合エネルギー等を実験値と比較している。

Table 2
Results of the CI-2 calculations for the water dimer and its cation, compared with the experimental data. All values shown here are in eV

	Theoretical		Experimental
	CI-2a	CI-2b	
(1) the water dimer in the ground state	0	0	0
(2) dissociation limit to H ₂ O + H ₂ O	0.16	0.37	0.24 ^{a)}
(3) the first adiabatic ionic state	9.84	9.71	11.1 ^{b)}
(4) the second adiabatic ionic state	10.00	9.83	
(5) dissociation limit to H ₃ O ⁺ + OH	10.98	11.08	11.73 ^{c)}
(6) dissociation limit to H ₂ O ⁺ + H ₂ O	12.00	11.96	12.84 ^{d)}
(7) difference between (6) and (5)	1.02	0.88	1.11

c) 光イオン化による HCl⁺ A²Σ⁺ v⁺ の振動準位の生成割合と、HCl⁺ A²Σ⁺ v⁺ から X²Π への蛍光発光スペクトルの解析のために、各状態のポテンシャル曲線を CI 法によって計算した。

Figure 3 a) が計算結果、b) が RKR から得られたポテンシャル曲線である。比較するとわかるように、ほとんど "identical" な結果を得た。Figure 4 では Σ⁺ → Π 遷移モメントの結合距離 (r-centroid $\bar{r}_{v'v''}$) 依存性を実験値と ab initio 計算の結果と比較した。実験では絶対値しか得られないが、両者の一致は、実験の誤差内であり、このような計算で、絶対値の見積りもかなりの信頼性をもって行えることを、この研究は示している。

a) Ref. [15]. b) Ref. [1]. c) Ref. [2].
d) $I_0(\text{H}_2\text{O}) = 12.60 \text{ eV}$ [3] and dimerization energy (H₂O) = 0.24 eV (footnote a) were used.

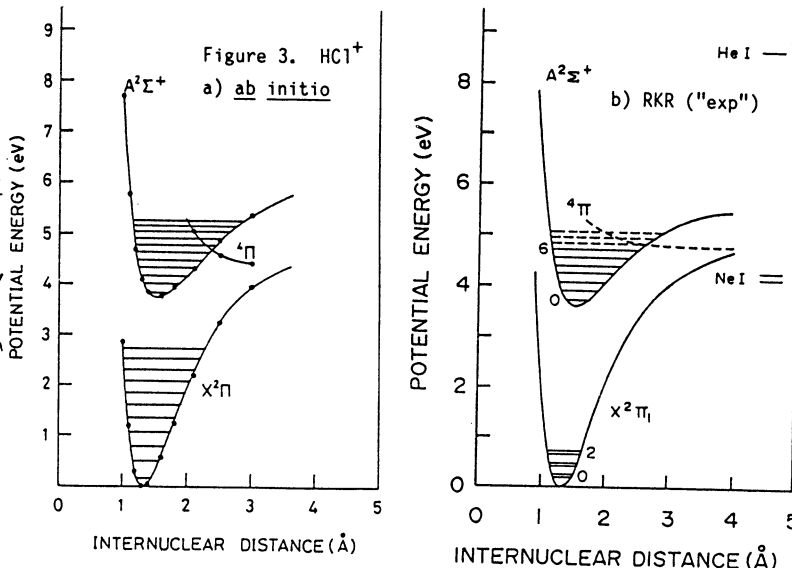


Figure 4. Relative $\bar{r}_e^2(\bar{r}_{v'v''})$ and $\langle \psi(A, v') | \mu | \psi(X, v'') \rangle^2 / Q_{v'v''}$ versus $\bar{r}_{v'v''}$ (Å). The plot shows a linear relationship on a semi-log scale, with data points for ab initio (open circles) and experimental (filled circles) values. The y-axis ranges from 0.1 to 10, and the x-axis ranges from 1.2 to 1.8 Å.

4. 出版実績

- a) 藤又, 坂丸, 三谷, 岩田, 木村, Chem. Phys. 59 (1982) 3798
- b) 佐藤, 友田, 木村, 岩田, Chem. Phys. Letters. 95 (1983) 579
- c) 伊吹, 佐藤, 岩田, J. Chem. Phys. in press.

分	BH6 協前
実	18957
許	24320

HN₃ および HNN₂ のポテンシャル面の MRCI 計算

MRCI Calculation of Potential Surfaces of HN₃ and HNN₂

藪下 聡 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

不安定分子の化学反応研究の一環として、HN₃ および HNN₂ 分子の N-N 結合切断反応 (あるいは HN と N₂ および HNN₂ との結合反応) ポテンシャル面を計算し、これらの分子の反応動力学的挙動について調べた。

2. 研究方法・計算方法

反応座標 (NN 結合距離) に対する HN₃, HNN₂ 分子の最安定核配置は UHF (4-31G) エネルギー勾配法により決定した (表 1, 図 1 参照)。これらの座標を仮定して、MRCI (4-31G**) を行い、ポテンシャル曲線を求めた (図 5 参照)。計算には IMSPAK, EFCI プログラムを使用した。

3. 研究成果

紙数の都合上、HNN₂ 分子に関する計算結果を示す。

(A) ³NH と ²NO の結合による ²HNN₂ の生成様式は π-電子の数より、(3π) および (4π) の二種類が考えられる。反応系の UHF-MO は局在化しており、図 2 に示した VB 型の軌道相関図を与えた。

(B) UHF (4-31G) エネルギー勾配法により決定した、(3π) および (4π) 型 HNN₂ の結合距離・角 (図 1) を表 1 にまとめた。トランス構造 (4π) 型の HNN₂ の最安定状態での全エネルギーを基準にとり、各異での相対エネルギーを求めた。表 1 に結果を示す。

(C) 表 1 より、(3π) および (4π) 型共 ³NH と ²NO の結合反応にはかなりの障壁エネルギーが認められるが、前者の方がその程度は小さい。

(D) MRCI を実行するため、UHF 自然軌道の占有数を求めた。図 3 に (3π) 型のトランス HNN₂ の結果を示す。HNN₂ の (³NH + ²NO) への分解過程での占有数の変化より図 4 に示した自然軌道相関図を得た。図 4 より、反応活性空間 (ARS) は 7 電子・7 軌道 (ARS [7, 7]) と表現すると考えられる。

(E) ARS [7, 7] 内では full CI (V-CI) を行い、reference CSF を作った。MRCI では internal と semiinternal 電子相関に対応する励起を考慮し、external 励起は無視した。したがって PDL CI or FOCI を実行した。計算には 4-31G** basis を用いた。(3π) 型の場合の結果を表 2, 図 5 に示した。

(F) 表 2, 図 5 より、UHF (4-31G**) 法では ³NH と ²NO の結合反応には大きな障壁エネルギーが認められるが、V-CI 法では引力型のポテンシャル曲線を与えた。FOCI では小さい障壁が認められるが、大局的には引力型であった。図 5 より UHF 法では結合エネルギーが零であったが CI 法では 12 kcal/mol 以上の値を与えた。この異の詳細な検討には、FOCI を guess とし、ARS [7, 7] を用いた full MCSCF 計算が望まれる所である。

表1 (HN+NO)反応系の分子構造(結合距離・結合角)と相対エネルギー E_{rel} 値 (Kcal/mol)

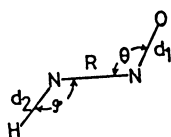
Structure	R(A)	d ₁ (A)	d ₂ (A)	θ(°)	φ(°)	E _{rel}
trans(4π)	1.258	1.294	1.007	118.8	108.5	0.0 ^{a)}
cis(4π)	1.259	1.318	1.016	121.3	114.6	4.94
trans(3π)	1.293	1.346	1.010	109.9	108.1	2.23
cis(3π)	1.285	1.378	1.017	117.7	112.9	3.88

trans(4π)	1.4	1.281	1.010	115.5	103.9	6.45
	1.5	1.279	1.013	113.0	101.0	14.84
	1.6	1.256	1.016	112.8	98.2	23.97
	1.8	1.180	1.021	117.0	95.8	32.72
	1.9	1.166	1.023	117.0	95.3	32.10
	2.0	1.156	1.025	117.3	95.1	30.31
	2.5	1.140	1.030	118.9	101.6	22.76

trans(3π)	1.4	1.307	1.012	109.0	105.3	5.25
	1.6	1.258	1.018	107.5	101.0	16.28
	1.690	1.238	1.021	107.2	99.2	18.29
	1.7	1.237	1.021	107.2	99.0	18.14
	1.8	1.216	1.025	107.1	97.0	16.17
	2.0	1.189	1.029	107.6	94.2	8.67
	4.0	1.157	1.032	108.4	95.2	-3.54

a) -183.9199 (a.u.)

図1 HNNOの分子構造パラメータ



- n_o^{*} — 0.002
- σ_{NN}^{*} — 0.005
- π_{S2} — 0.202
- π_A — 1.000
- π_{S1} — 1.798
- σ_{NN} — 1.995
- n_o — 1.998

図3 UHF自然軌道の占有数の占有数

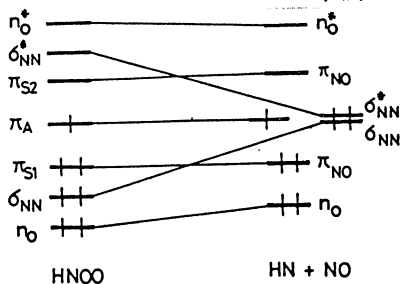


図4 UHF自然軌道相関図[ARS(7,7)]

表2 (HN+NO)反応系(3π)のUHF, Valence CI (V-CI) および First Order CI (FOCI) 法による相対エネルギー (4-31G**基底使用) (Kcal/mol)

R(A)	UHF	V-CI	FO-CI
1.293	0.0 ^{a)}	0.0 ^{b)}	0.0 ^{c)}
1.69	23.06	16.43	9.96
2.0	15.08	20.14	16.65
4.0	-0.62	21.58	12.61

a) -184.0309, b) -184.1014,

c) -184.1551 (a.u.)

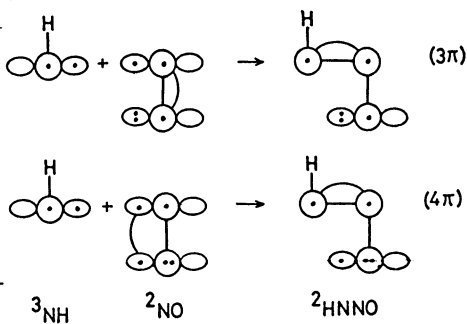


図2 (HN+NO)反応系のUHF MO 相関図; (3π), (4π)はπ電子数

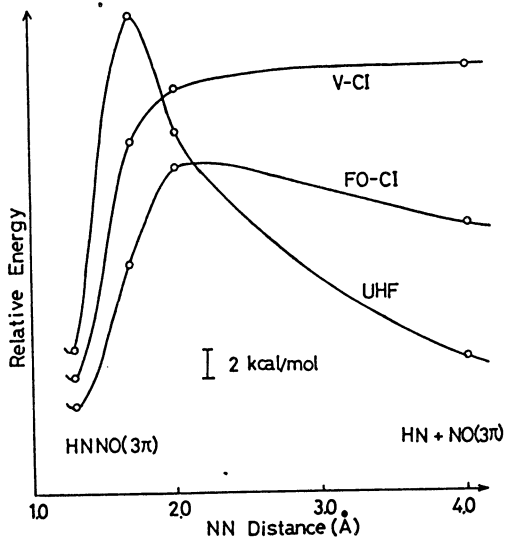


図5 (HN+NO)系のSCF, CI法によるポテンシャル曲面

分 実 評	BID 協前
	BID 協後
	14.994
	15.207
	15.207
	15.240

有機物及び有機金属化合物の分子構造の理論的研究

Theoretical study of the molecular structures of organic compounds
and organometallic compounds

竹下幸一 (北大理)

《星間分子 $H-(C \equiv C)_n-C \equiv N$ ($n=0 \sim 6$) の分子構造の研究》

1 研究目的・内容 ツァノポリアセチレン ($n=0 \sim 5$) は、星間分子として発見されている。これらの分子の発見は、宇宙からのマイクロ波の観測によっておこなわれていて、その際に、分子の回転定数の知識が発見に重要な役割りを果たした。 $n=0 \sim 3$ までの分子については、実験室での合成から回転定数かわかった。しかし、 $n=4, 5$ の分子については、実験室での合成が不可能である。そこで、図は、すでにわかっている $n=3$ までの回転定数から外挿法によって、 $n=4, 5$ の分子の回転定数の予測を行ない、これらの分子の発見に貢献した。最近、gradient 法の開発により、*ab initio*法による分子構造の決定が容易になった。そこで、これらの分子について、*ab initio* SCF-MO 法による分子構造の決定を行い、どの程度回転定数か求まるかを検討した。また、未発見の HC_3N の回転定数の予測を試みた。さらに、スワクトルの強度に関係する dipole moment の計算を行なった。 HC_3N , HC_5N については、CI 法による分子構造の検討を行なった。

2 計算方法 計算には、館脇等による基底関数を用い、H は MID1-3, C, N は MID1-4 を用いた。これらの基底関数は、*spl* valence の性質をもっている。SCF 計算による分子構造の最適化には、gradient 法を用いた。分子構造の最適化には、力の定数の逆行列である Hessian matrix が必要である。この行列は、通常 Murtagh & Sargent 法による iterative な方法によって求めたが、同時に最適化も行なわれる。しかし、ここでは、内部座標に関する力の定数を数値的に求めた後に、最適化を行なった。また、分子が大きくなるほど力の定数の計算量が増加する。そこで、 HC_7N より大きな分子の力の定数は、 HC_5N より小さな分子の力の定数より見積って計算量の減少をはかった。計算に用いたプログラムは、SCF 計算に JAMOL3, gradient 法に GRAMOL を用いた。

3 研究成果 (図1) には、計算によって得られた分子構造がのべてある。

(図1) 分子構造 (Å)

HCN	H — C ≡ N
Cal.	1.061 1.144
Exp.	1.066 1.153
HC ₂ N	H — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.195 1.379 1.148
Exp.	1.057 1.203 1.382 1.157
HC ₃ N	H — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.197 1.376 1.198 1.376 1.148
Exp.	1.057 1.209 1.362 1.222 1.364 1.161
HC ₄ N	H — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.198 1.375 1.201 1.371 1.199 1.375 1.149
HC ₅ N	H — C ≡ C — C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.198 1.374 1.201 1.370 1.202 1.370 1.199 1.375 1.149
HC ₆ N	H — C ≡ C — C — C ≡ C — C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.198 1.375 1.202 1.369 1.203 1.369 1.202 1.370 1.199 1.375 1.149
HC ₇ N	H — C ≡ C — C — C ≡ C — C — C ≡ C — C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
Cal.	1.062 1.198 1.374 1.202 1.370 1.203 1.369 1.203 1.368 1.202 1.370 1.199 1.375 1.149

(法1)

	Rotational constants (MHz)		
	Cal.(Be)	Obs.(Bo)	S (%)
HCN	45156.4	44315.9	+1.90
HC ₃ N	4592.67	4549.07	+0.96
HC ₅ N	1338.612	1331.331	+0.55
HC ₇ N	565.989	564.001	+0.35
HC ₉ N	291.227	290.523	+0.24
HC ₁₁ N	169.324	169.275	+0.03
HC ₁₃ N	107.060	—	—

$$\delta = \frac{\text{Cal(Be)} - \text{Obs(Bo)}}{\text{Obs(Bo)}} \times 100$$
(図2) HC₃N, HC₅Nの分子構造(A)

	H — C ≡ C — C ≡ N
π-CI	1.215 1.376 1.169
SCF	1.195 1.379 1.148
Exp.	1.203 1.382 1.157

	H — C ≡ C — C ≡ C — C ≡ N
π-CI	1.215 1.373 1.214 1.373 1.167
SCF	1.197 1.376 1.198 1.376 1.148
Exp.	1.209 1.362 1.222 1.364 1.161

の計算値と実験値を示した。計算値の方が実験値より7~12%大きく見積られている。分子が大きくなるに、dipole momentの増加は、計算値は直線的に増加せず、増加の割合は小さくなる。

SCF計算値の分子構造を実験値と比較すると、計算値の方が、C≡C, C≡N結合が短く、C—C結合が長くなる。また、HC₅Nについてみると、C≡N結合に近いC≡C結合が他より長くなる。これらの問題は、π電子の非局在化をCI法によって考慮することによって改善されることを期待できる。そこで、π電子内の二電子励起を考慮したπ-CI法により、HC₃N, HC₅Nの分子構造の最適化を行った。用いたプログラムのCOMI(CA)である。図2にその結果を示した。π-CI法により、C≡C, C≡NはSCF値より長く、C—Cは短くなった。HC₅Nの2つのC≡C結合について、その差はあらわれなかった。

4 発表、出版実績または予定

竹下、友成 日本天文学会、昭和57年10月 熊本

竹下、友成 分子構造総合討論会 昭和58年8月 仙台

<< 有機金属化合物の分子構造の理論的研究 >>

血液中で酸素を運搬するヘモグロビンの酸素との結合機構をab initio法による理論的解明を行う目的で、それに用いる大型分子用のgradient法のプログラムの開発と検討を行った。大型分子には、二電子積分の計算量を減らすうえで、半画文化軌道法による近似が有効である。そこで、この近似法が、gradientに及ぼす影響を調べ、一定の結論を得た。また、大型分子にgradient法を適用するには、IAPを用いて二電子積分の高速化をはかる必要がある。しかし、今回は、IAPの検討までにはならず、ポロフィン環を含む大型分子にgradient法を適用する現実的段階にはいたらなかった。

なお、これらの研究は、柏木信助教授との協力研究として行われたものである。

分 実 許	BIS協前
	BIS協後
	8,799
	10,167
	11,030
	11,420

H-(C≡C)_n-C≡N 型分子の双極子モーメント関数の非経験的計算

Ab initio calculations of the dipole moment functions

of H-(C≡C)_n-C≡N type molecules.

植村 允勝 (東京工科大・工)

1. 研究目的・内容

H-(C≡C)_n-C≡N 型分子は $n=0\sim 5$ の分子が星間分子として観測されている。しかし、 $n\geq 2$ の分子については振動スペクトルのデータが得られていない。そこで $n\geq 2$ の分子の分子内カ場と双極子モーメント関数 ($\partial\mu/\partial S$) を非経験的分子軌道法によって計算し、基本振動数 ν_i と赤外強度 $A(\nu_i)$ を予測することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

*計算の対象とした分子: H-(C≡C)_n-C≡N ($n=0\sim 2$), HC≡CH, N≡CC≡N.
 *計算の方法: 分子軌道計算は分子研電算機センター・ライブラリープログラム4 IMSPACK, 及び HONDO9 を使用し、ガウス関数を基底とするハートレー・フォック (HF) 近似で行った。計算値の基底関数に対する依存性を調べる為に、基底関数は、3-21G と 4-31G** を使用した。カ場の計算は gradient 法とカの数値微分により求め、($\partial\mu/\partial S$) は分子を変形 (0.01~0.02 a.u. または 1~2 度) させて双極子モーメントを計算し、これを数値微分して求めた。

3. 研究成果

*計算値と実験値の比較: 3-21G 基底は変角のカ場を異常に大きく与える。また、HCN の $\partial\mu/\partial r_{C\equiv N}$ の符号を正しく再現できない等の欠陥を持っている。これに対して、4-31G** 基底では変角のカ場、及び $\partial\mu/\partial r_{CH}$ 等に於て改善が見られるが、 $\partial\mu/\partial S$ では三重結合が変形する場合に生ずるモーメントの変化を 3-21G 基底より大きく描く傾向が見られる。基底関数を 4-31G** に拡張することは計算値と実験値との対応を一樣に改善するとは言えないが、3-21G 基底の計算値は HF 近似のモデル化による誤差と基底関数のとりかたがたがないことによる誤差の両方を含んでいるのに対して、より拡張された 4-31G** では後者の原因による誤差が相対的に小さくなっていくと考えられるから、以後の議論では 4-31G** 基底の計算値をもとにして、実験値との比較から計算値に対する補正を見極め、実験値がないカ場と $\partial\mu/\partial S$ の予測を行う。表 1 では、4-31G** 基底によるカ場と $\partial\mu/\partial S$ の計算値のうち主要な部分を示す。

*カ場の補正: カ場に於ける (計算値/実験値) の値はそれぞれの変位座標によって異なるが、同じ座標ではほぼ一定の値とみることができると、カ場の計算値をこの値で割った値を実験値がない場合のカ場の推定値とした。

* $\partial\mu/\partial S$ の補正: HF 近似の HCN $\partial\mu/\partial r_{C\equiv N}$ 計算値の中には電子相関による大きな誤差が含まれていることが知られている。そこで実験値が得られている HCN, HCCN, NCCN に於て $\partial\mu/\partial r_{C\equiv N}$ の計算値と実験値の差をとると、1.05~1.45 D/A となる。

これは HCCH, HCN, HCCCN の $\partial\mu/\partial r_{CH}$ に於て得られた(計算値-実験値)の値 0.05~0.26 D/A に比べて著しく大きい。このように、同じ座標に対する $\partial\mu/\partial S$ であっても、分子内の結合状態の変化によって(計算値-実験値)の値に差が現われるが、結合状態の変化と $\partial\mu/\partial S$ の値との間の定量的関係が明らかではないので、ここでは、同じ座標に対する $\partial\mu/\partial S$ の(計算値-実験値)をいくつかの分子について求め、この平均値を $\partial\mu/\partial S$ の計算値に対する補正值とし、($\partial\mu/\partial S$ の計算値-補正值)を $\partial\mu/\partial S$ の推定値とした。カ場の補正、 $\partial\mu/\partial S$ の補正に於て計算値に於ける実験値が得られない場合は計算値を推定値とした。

* 推定値の信頼性: 以上のようにして得られる推定値の信頼性について検討する為、HCCCN の基本振動数と赤外強度を HCCH, NCCN, HCN の実験値を使って推定し、実験値と比較したところ、振動数の推定値は実験値の 0.91~1.04 倍、赤外強度では、強度値が $1 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上とあまり弱くないものについて、実験値の 0.67~2.06 倍となった。以上の結果をもとにして、HCCCN の実験値をも取り入れて、HCCCN の基本振動数と赤外強度を推定したものを表 2 に示す。ここで得られた値も HCCCN の場合と同程度の誤差を含むと考えられる。

* 分子軌道法計算による赤外強度予測の可能性と限界: HF 近似の計算で計算値と実験値に大きな差が見られるのは $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に関与する部分であり、この傾向は基底関数の拡張によっても改善されず、主に電子相関の影響によるものと考えられる。

4. 出版実績・発表又は予定

植村 分子構造総合討論会 1983年8月・14日 発表予定

表 1 Calc. and exp. force const. and $\partial\mu/\partial S$

coord.	molecule	f.c.	$\partial\mu/\partial S$
C≡N str	HCN	24.99(18.70)	0.73(-0.32)
	NCCN	24.69(18.03)	0.61(-0.59)
	HCCCN	24.34(17.21)	1.86(0.41)
CCN bend	NCCN	0.4976(0.2918)	-0.78(-0.42)
	HCCCN	0.5730(0.3556)	0.97(0.92)
C-H str	HCCH	7.107(6.370)	0.97(0.92)
	HCN	7.039(6.251)	1.32(1.06)
	HCCCN	7.075(5.924)	1.41(1.28)
CCH bend	HCCH	0.3729(0.2510)	1.05(1.05)
	HCCCN	0.3848(0.2397)	1.07(1.01)
		mdyn/A	D/A

* experimental values in parentheses

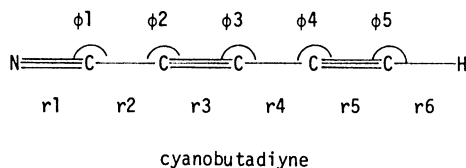


表 2.

Estimated freq. and IR intensities of HCCCN

mode	freq.	A(vi)	assign.
v1	3448	9.31	r6
v2	2338	8.82	r3, r1
v3	2217	0.32	r1, r5
v4	2093	0.00	r5, r3
v5	1148	0.03	r4, r2
v6	614	0.04	r2, r4
v7	661	7.32	phi5
v8	605	2.67	phi3, phi2
v9	487	0.03	phi1, phi4
v10	236	1.55	phi4, phi2
v11	99	0.97	phi2, phi3
	cm ⁻¹	10 ⁻¹ km mol ⁻¹	

分 BJO 協後
 実 18,217
 許 19,000

Ab Initio 計算によるペンタジエニルアニオンおよびその Li, K 錯体の安定幾何構造の推定

An Ab Initio Study of Pentadienyl Anion and Its Li and K Complexes

巽 和行 (阪大理)

1. 研究目的・内容

ペンタジエニルアニオンおよびその Li⁺, K⁺ 錯体の幾何構造と電子状態を調べる。ペンタジエニルアニオンは大きく別けて U 型, S (Sickle) 型, W 型の構造をとるが, 金属が配位しない場合と Li⁺ または K⁺ が配位した場合で各構造の相対安定性がどのように異なるかを計算し, さらに異なった結合様式と電子状態が如何に相対安定性に影響を及ぼすかについて解析する。

2. 研究方法・計算方法

上記の各分子の安定乃至準安定配置のエネルギーの差, および電子状態の差を正當に評価するためには, 各構造パラメーターを最適化する必要がある。この要請に適った ab initio 計算を行なうために IMS ライブラリプログラム "IMSPAK" を使用した。K 原子の基底関数として Pietro ら⁽¹⁾ の STO-3G 関数を選び, Li, C, H 原子については "IMSPAK" 内蔵の STO-3G 関数を用いた。

3. 研究成果

金属の配位していないペンタジエニルアニオンでは W 型が最も安定であり, 最も不安定な U 型とのエネルギー差は 4.9 Kcal/mol と計算された。これまでに発表された種々の計算法による相対安定性の結果を表 1 に比べてある。π 軌道間の相互作用のみを考えると U 型が適していることから, 計算で W 型が安定となる原因は水素原子間の steric 反発が最も小さくなるためと思われる。しかし 6π 電子系であるペンタジエニルアニオンはどの構造においても分子の平面性が保持され, π 電子共役によるエネルギー安定化が重要であることには変わりはない。Bongini らの ab initio 結果では U 型が極端に不安定になっているが, これは仮定した構造で計算を行なっているため, 相対安定性をより定量的に比べるためには最適化された構造を求めることが不可欠であることを示唆している。

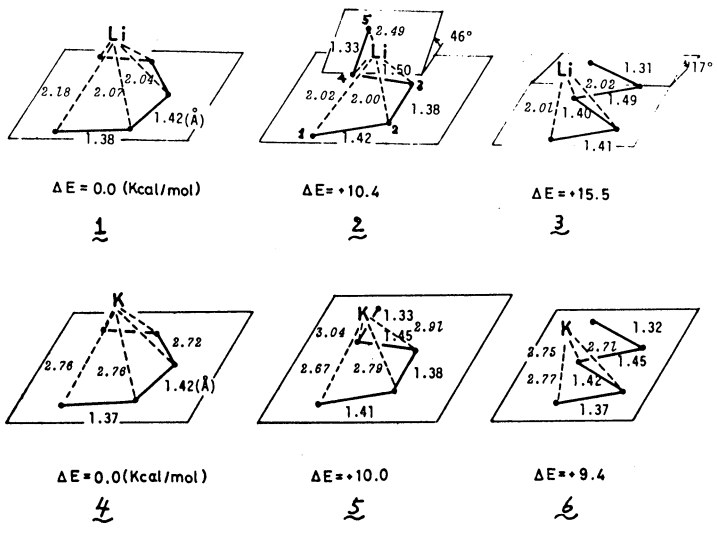
Table 1 The Structures and Stabilities of Pentadienyl Anion

U-shaped	Sickle-shaped	W-shaped	
○	×	×	Orbital Symmetry ^a
0.0 (Kcal/mol)	0.0	+0.2	CNDO/2 ^b
0.0	-2.7	-3.7	MNDO ^c
0.0	-155	-160	STO-3G ^d
0.0	-3.2	-4.9	STO-3G Geometry Optimized ^e

^a R.Hoffmann, R.A.Olofson, J.Am.Chem.Soc., 88, 943 (1966).
^b R.J.Bushby, A.S.Patterson, J.Organomet.Chem., 132, 163 (1977).
^c M.J.S.Dewar, M.A.Fox, D.J.Nelson, Ibid, 185, 157 (1980).
^d A.Bongini, G.Cainelli, G.Cardillo, P.Palmieri, A.U-Ronchi, Ibid, 92, C1 (1975).
^e This work.

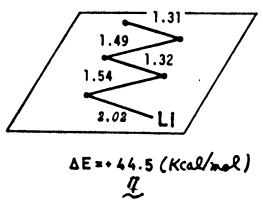
Li⁺ または K⁺ が配位すると逆に U 型が最も安定な構造になる。この U 型錯体では Li-C 距離は 2.04 ~ 2.18 Å, K-C 距離は 2.72 ~ 2.76 Å で金属は 5 つの炭素原子からほぼ等距離

(1) W.J. Pietro et al., Inorg.Chem., 18, 2225 (1979)

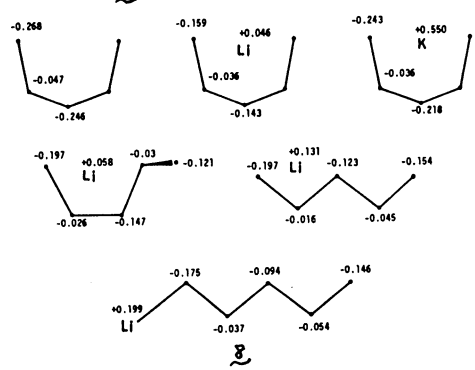


離にあり 7⁵構造をとっている。金属が片方の3つの炭素に寄った 7³型の配置はとらない。Sickle型 Li 錯体の場合は Li と C₁, C₂, C₃ 炭素の距離はほぼ 2.0 Å で 7³構造をとり、K 錯体の場合は K-C₃ が少し長くなってはいるが 7³構造とみさせる。しにがって C₄-C₅ 距離が 1.33 Å と短くなり、二重結合性が局在化してくる。ここで興味深いことは、Sickle型 K 錯体ではペンタジエール部分は依然として平面に

近いのに反して、Li 錯体では C₄-C₅ 結合が、C₂-C₃-C₄ 平面より 46° 立ち上がった形をとることである。ペンタジエールが平面でなくなるとπ共役による安定化が減少することになるが、Li⁺イオンはそれを犠牲にして余りある強い相互作用を C₄-C₅ π電子と持つことになる。このことは K 錯体がイオン結合性が強くペンタジエールアニオンとしての性格を残すのに対し、Li 錯体では Li-C 共有結合性を強く帯びることと関係している。確かに Sickle型 K 錯体では K 原子上の電荷は +0.62e にも達するが、Li 錯体では +0.06e とほとんど中性に近い値を示す。W型錯体では Li, K 両方の場合はほぼ完全な 7³型の配置をとり C₄-C₅ 結合が二重結合的になる。これに伴って C₃-C₄ 結合が伸び、π共役が緩められる。



一方、Li がペンタジエールに配位した構造の代表として 7³のような W型ペンタジエールに Li が末端の炭素に配位した形を考えた。構造パラメーターを最適化すると当然のことながら 5つの炭素間で結合交替が見られ、ガタジエンに CH₂Li が置換したような形になる。7³は他のπ錯体型よりもかなり不安定で U型錯体との安定性の差は 45 Kcal/mol もある。



数種の分子の電荷分布をまとめてみると、どの構造においても C₂, C₃, C₅ 上に負電荷が溜まることがわかる。また K 原子上の大きな正電荷と Li 上の小さな正電荷の対照が著しい。

4. 発表予定

巽, 中村, 笛野 銻塩化学討論会 58年10月豊中

分	BJ2 協賛
実	8,543
許	11,400

Photodissociation of Cyanogen Compounds II

○ 朽津耕三 (東大理),

1 研究目的

アルゴン準安定原子と BrCN の反応によって生成する CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 発光には、数多くの強度変則が存在する。それらのうち、 $B^2\Sigma^+ v=12, N=10, v=14, N=7, 10, v=17, N=17, 19$ の強度変則を解析した結果、これらは $B^2\Sigma^+ \sim 4\Pi$ 状態間の回転擾動に起因すると結論された。CN ラジカルの二重項および四重項励起状態については、1971 年に Schaefer らによる CI 計算がある。しかし彼らの結果によれば、 $B^2\Sigma^+ \sim 4\Pi$ の回転擾動は $B^2\Sigma^+$ の $v > 25$ で起すなければならぬので、実験結果と矛盾する。そこで本研究は、さらに正確な計算によって $B^2\Sigma^+$ と 4Π の相対位置を定め、 $B^2\Sigma^+$ のこれらの振動準位に近接する 4Π の振動準位を帰属することを目的とした。これらの状態について高い精度のポテンシャル曲線を計算した。また、この計算は、CN ラジカル生成の親分子である HCN, BrCN 等について高い励起状態の計算を行い、CN 電子励起ラジカル生成のダイナミクスを研究する一連の理論的研究の一部として行われたものである。

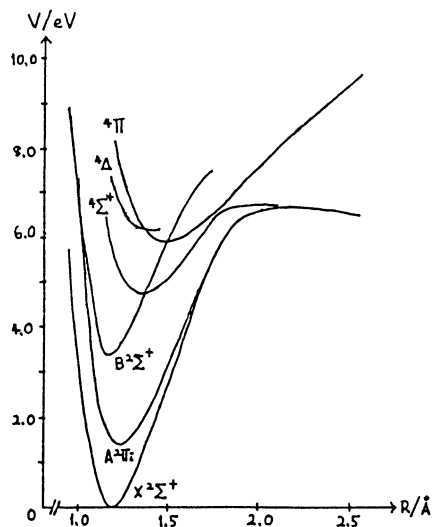
2. 計算方法

計算は分子科学研究所・分子理論第二部門のグループとの協同研究として行った。プログラムは分子研 GAMESS package に含まれる MCSCF 法を採用した。この方法では、各電子状態に対して最適化された分子軌道を生じさせながら CI 計算を行なうので、通常の CI 法に比べて小さな次元数（ここでは 400 ~ 500 次元）で高い精度の計算が可能である。計算方法は以下に行なった。(i) 基底関数として Dunning (9s5p)/(3s2p) basis に各原子上に d -関数をつけ加えたものを用いた。(ii) 各電子状態についてほぼ同程度の条件で電子相関を考慮するために、共通の“電子配置空間”内で MCSCF を実行した。(iii) MCSCF 計算ではプログラムを改良し、特定の励起状態に解を収束させるようにした。例えば、 4Π 状態と $4\Sigma^+$ 状態はエネルギーが近いので、反復計算の途中で両者のエネルギーが逆転することがあり、そのため求める電子状態の解が得られない。これを防ぐため、求めようとする電子状態の空間対称性に着目し、その対称性をもった状態を選択的に収束させるようにした。(iv) $R < 1.1 \text{ \AA}$ では $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$ および $B^2\Sigma^+$ のポテンシャル曲線が交差するので、MCSCF 法では収束しない。そこで、この領域では通常の CI 計算を行った。ただし、MCSCF 法と同程度のエネルギーの下がり方をさせるため、CI の次元を約 8000 次にとり、さらにスケールリングすることにより MCSCF 解と滑らかにつないだ。

3. 研究成果

計算で得られたポテンシャル曲線は、 $B^2\Sigma^+$, 4Π のほか $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$, $4\Sigma^+$ および 4Δ の一部である。それらを次のページの図に示す。今回の計算の結果、 4Π 状態は $B^2\Sigma^+ v=12, 14, 17$ のすぐ近くに存在することがわかり、実測スペクトルの帰属に強い根拠が得られた。また、 4Π のすぐ近くに 4Δ が存在することが見出された。これも将来実験的に確認されるであろう。また、計算された $B^2\Sigma^+$, 4Π のポテンシャル曲線に対して以下のような予備的考察を行い、

両者の振動準位の相対位置を見積、た。(i)ポテンシャル曲線を極小値のまわりの3点について2次関数で近似して r_e , T_e を求めた。(ii) r_e , T_e を(i)の値に固定して、Morse近似によりその他の分子定数を求めた。その結果を下の表に示す。表から、今回の計算ではSchaeferらの計算に比べてはるかに実測に近い分子定数が得られたことがわかる。得られた分子定数から $B^2\Sigma^+$ および 4Π の振動準位について次の事が結論された。(i) $B^2\Sigma^+$ $v=12, 14, 17$ と 4Π $v=6, 11$ がそれぞれ近接している。(ii)これらの振動準位について、回転定数 B_v の計算値は実測値に非常に近い。(iii) T_e の値は実測に比べて約0.2eV高い。したがって 4Π の振動レベルの帰属には振動準位8個分の不確定性がある。以上のことから、現在のところ $B^2\Sigma^+$ $v=12$ に近接する 4Π の振動レベルは $v=2, 3, 4$ のいずれかであると推論できる。一方、CN(B-X)発光の回転振動の解析から、 $B^2\Sigma^+$ $v=12$ と 4Π $v=0, 1, 2$ のいずれかが近接すると推定されている。この相違の原因は次の2点に求めることができる。(i) v が大きいのでMorse近似が成り立たなくなる。(ii)MCSCF計算でCIをとる関数空間が小さい。(i)については反復法を用いた精度の高い振動準位の計算を予定している。また、(ii)については適当なC-N核間距離についてCIの関数空間を上げ、MCSCF計算を行う、 $B^2\Sigma^+$ と 4Π のエネルギー差を調べたことを計画している。



$B^2\Sigma^+$	this work	Schaefer	obsd.	4Π	this work	Schaefer	obsd.
T_e / eV	3.402	3.765	3.193	T_e / eV	5.909	5.326	—
D_e / eV	6.335	4.335	6.9	D_e / eV	3.582	0.853	1.9 (i)
r_e / Å	1.164	1.226	1.151	r_e / Å	1.483	1.629	—
ω_e / cm^{-1}	2216.9	1765.2	2164.1	ω_e / cm^{-1}	1152.3	873.0	1030 (10)
$\omega_e x_e$ / cm^{-1}	24.05	32.53	20.25	$\omega_e x_e$ / cm^{-1}	11.49	13.15	36 (11)
B_e / cm^{-1}	1.926	1.636	1.970	B_e / cm^{-1}	1.187	0.927	1.15 (4)
d_e / cm^{-1}	0.0254	0.0262	0.0222	d_e / cm^{-1}	0.0155	0.0154	—

本研究の結果により、CN($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 12-12, 14-14, 17-14バンドに見られた強度異常の原因が $B^2\Sigma^+ \sim 4\Pi$ 状態間の回転振動によるものであることが理論的に裏付けられ、 $B^2\Sigma^+$ のこれらの振動準位に近接する 4Π の振動準位を推定することができました。このような情報を実験的に求めるのは困難なので、それをかなり正確に得ることができた点は大なる意義があり、たとえます。

なお、プログラムの改良などに協力して頂いた長村吉洋博士(慶大理工)に感謝する。

4. 発表予定

高塚和夫, *伊藤治彦, **長村吉洋, *永田敬, ***尾崎裕, *近藤保, 中村宏樹, *折津耕三
(分子研, *東大理, **慶大理工, ***国立公喜研)

CNラジカルの電子励起状態I. ポテンシャル曲線のabinitio計算
分子構造総合討論会 58年8月仙台

分	BJ3	協賛
実	5,312	
許	5,320	

液体および溶液の構造に関する統計力学的研究

Statistical Mechanical Study of the Structure of Liquids and Solutions.

小島 一光 (名大 工)

1. 研究目的・内容

溶液系とくに二成分液体混合系(たとえば、水-アルコール系など)に関する実験的研究は古くから行なわれており、それらの熱力学的諸性質において、いくつかの興味ある事実が知られている。しかしながら、これら熱力学的諸性質の特徴は、溶液構造、すなわち、溶質-溶質間、溶媒-溶媒間、溶質-溶媒間、それらの相互作用と、正確に関連づけられて議論されている例は少ない。そこで我々は、Hickwood-Buffの溶液論を用いて二成分溶液の熱力学的性質、とくに濃度ゆらぎの特徴を溶液中における分子間相互作用と溶液構造という観点から議論した。

Hickwood-Buff理論の特徴は、次式で定義されるパラメータ G_{ij} が重要な役割をもっている。

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad \dots (1)$$

ここで $g_{ij}(r)$ は二体相関関数である。実際、 G_{ij} を用いて、溶液の圧縮率、部分モル体積などが表現される。またこの G_{ij} は i 種分子と j 種分子の相関が強いほど大きく、それらの濃度ゆらぎと関連づけられる。したがって、 G_{ij} は溶液の圧縮率、部分モル体積、濃度ゆらぎが測定されたら求めることができる。

一方 G_{ij} は $g_{ij}(r)$ を求めることができれば、(1)式によって計算できる。 $g_{ij}(r)$ は液体混合系に関する Percus-Yevick 方程式を解くことにより求めることができる。

2. 研究方法・計算方法

混合系に関する Percus-Yevick 方程式とは次のようにあらわされる。

$$h_{ij}(r) = C_{ij}(r) + \sum_{k=1}^n \rho_k \int h_{ik}(|r-r'|) C_{kj}(r') dr' \quad \dots (2)$$

$$C_{ij}(r) = g_{ij}(r) [1 - \exp\{-\beta u_{ij}(r)\}] \quad (3)$$

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1, \quad u_{ij}(r) : \text{分子間ポテンシヤル} \quad \beta = 1/kT$$

この方程式は分子間ポテンシヤル $u_{ij}(r)$ を仮定することにより解くことができる。我々は同種分子間、または異種分子間のポテンシヤルの効果が $g_{ij}(r)$ を通して G_{ij} にどのように反映するかを調べるために $u_{ij}(r)$ として最も一般的な

Lennard-Jones ポテンシヤル, $u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6 \right\}$ を用いた。

ここで σ_{ij} は分子の大きさ、 ϵ_{ij} はポテンシヤルの強さに関連したパラメータである。実際、計算に便利なように、 σ_{ij} と ϵ_{ij} を単位とした量

$$\rho^* = \rho \sigma_{ij}^3, \quad T_{ij}^* = kT/\epsilon_{ij}, \quad r^* = r/\sigma_{ij}$$

を方程式(2),(3)は次のような方法で解くことができる。(3)式を(2)式に代入すると

convolution type の積分方程式が得られる。したがってこの積分方程式はフーリエ変換を用いることにより容易に解くことができる。すなわち $\rho \rightarrow 0$ の極限では $c_{ij}(r) = h_{ij}(r) = f_{ij}(r) = \exp\{-\beta u_{ij}(r)\} - 1$ であるからまず $c_{ij}(r), h_{ij}(r)$ に $f_{ij}(r)$ を代入し (2) 式を用いて最も低次の近似解を求め、次にこの近似解を再び (2) 式に代入することによりより ρ の高次項を求める。このようにくりかえしを行ない ρ の高次項の寄与がほとんどなくなる、たとへば計算を終了し、 $g_{ij}(r)$ を求める。

ここでフーリエ変換は Fast Fourier Transform の方法、(1) 式の積分は Simpson の方法により行なう。

3 研究結果

分子間ポテンシャル $u_{ij}(r)$ のパラメータ $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ は純成分の $\epsilon_{ii}, \sigma_{ii}$ によるように定義した $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ 。我々は溶液を構成する純成分の性質 ($\epsilon_{ii}, \sigma_{ii}$ によって指定) のちがいにより、溶液系の A_{ij} がどのように影響を及ぼすかを約 30 種類の系について計算を行なった。これらの系が液体状態であるようにするため $z = \frac{z}{2}(A_{00} + \rho_{00}) = 0.45$ と計算を行なった。

$\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}$ が同じで σ_{ii} と σ_{jj} が $\sigma_{jj}/\sigma_{ii} > 2.5$ のとき解を得ることができない。また σ_{ii}, σ_{jj} が同じ場合 $\epsilon_{jj}/\epsilon_{ii} < 0.3$ のとき同様に解を得ることができない。これらの極端に性質の異なる粒子を混合して、安定な混合系をつくることのできるということを暗示している。また z の値を変化させた場合もほぼ同様の結果が得られる。一方実験結果は、水-エタノール系、 CCl_4 -アルコール系などについて得られておりこれらの系の A_{ij} のふるまいの特徴は、ある混合比のところ A_{ii}, A_{jj}, A_{ij} のいずれかが極大値、または極小値をとることである。水-エタノール系、 CCl_4 -アルコール系は古くから熱力学的諸量の異常性が指摘されており、さまざまな解釈がなされている。混合系における Percus-Yemick 方程式から得られた $g_{ij}(r)$ を用いた計算結果ではこれらの実験系とよく似たふるまいをする系として ($\sigma_{jj}/\sigma_{ii} = 1.25$, $\epsilon_{jj}/\epsilon_{ii} = 0.6$), ($\sigma_{jj}/\sigma_{ii} = 1.5$, $\epsilon_{jj}/\epsilon_{ii} = 0.5$) のような系が得られた。

さらに、 $g_{ij}(r)$ が計算できると溶液系の熱力学的量 (圧縮率、圧力、部分セル体積) を求めることができる。これらの値についていくつかの検討を加えた。とくに系の体積を一定にして計算を行なうと純成分の圧力の値が 2 倍ほど違うところがこの程度の差では A_{ij} の値にほとんど影響を与えないことがわかった。

以上の計算結果から水-エタノール系、 CCl_4 -アルコール系のような複雑な系において z のふるまいを反映する σ_{ii} と分子間引力の強さを反映する ϵ_{ii} の差によって A_{ij} の基本的な挙動が Percus-Yemick 方程式によって大體説明されることわかった。

4 発表および出版予定

小島一光・野村治康, 理論化学における計算機実験の役割と可能性 57年12月8日
(昭和57年度文部省科学研究費総合研究(B)) 京都

小島一光・野村治康 加藤直 J. Sol. Chem 投稿予定

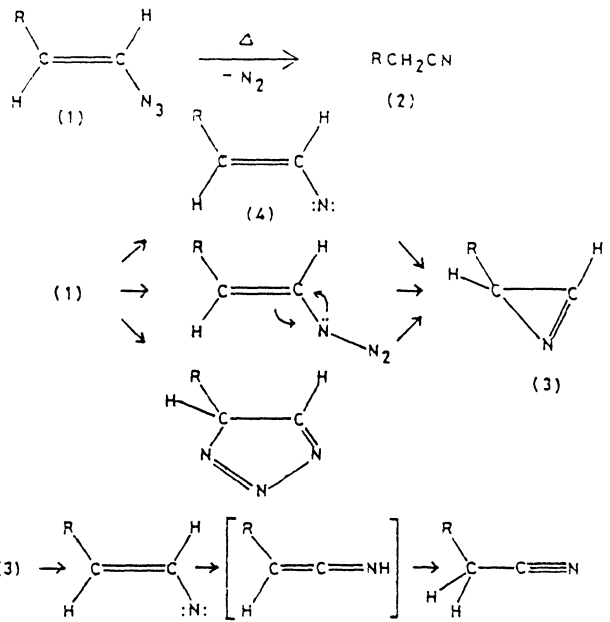
分 BJ4 協後
 実 16,850
 許 19,000

ビニルアジド→アセトニトリルの反応経路の理論的研究

An ab initio MO Study on the Reaction: Vinylazide → acetonitrile.

花村 光泰 (東北大理)

[1.] 研究目的・内容 ビニルアジド(1)の熱分解によりニトリル(2)を生ずる反応は良く知られているが、反応機構はまだ明確になっていない。実験的研究より、反応中間体として2H-アジリン(3)、ビニルニトレン(4)を経ると仮定されている。そのうちアジリン生成の反応経路は、実験・理論的研究がなされており、右図の3つの反応機構が提唱されている。またニトリルの生成機構は、研究されておらず、仮定された機構は、アジリンが開環反応によりビニルニトレンを生じ、そこから反応中間体として、ケタニミンを経てニトリルを生ずる。我々は、ビニルニトレンまたはアジリンからニトリルを生成する反応について、ab initio MO法を用いてポテンシャル面を求め、反応機構を明確にする。また、生成系、反応系及び遷移状態の電子状態と幾何構造、並びに規準振動解析による振動構造も研究した。



[2.] 計算方法 計算方法は、RHF法を用い、基底関数は構造の最適化に関して、4-31G基底である。更に、その最適構造で、standard double zeta+pol.基底(DZP基底)を用いてエネルギーを評価した。また、RHF法で得られた電子配置を参照配置として、1電子・2電子励起配置を含めたCI法により全エネルギーを評価する。使用したプログラムは、IMSPAKプログラム及び、CIプログラムは、ALCHEMYのdirect-CIプログラムである。

[3.] 研究成果 (1)ビニルニトレン この分子は、全エネルギーの接近した2つの電子状態が存在する(エネルギーの低い電子状態を $1\pi^2n^2$ 、高い方を $1\pi^22\pi^2$ とし、RHF法による最適構造を図1に示す)。エネルギー差は、DZP基底で約24 kJ/molである。 $1\pi^2n^2$ の電子状態は、HOMOがN原子上の分子内孤立電子対(10a')であり、一方 $1\pi^22\pi^2$ の方は、HOMOがCとNの二重結合(2a')を示す。また、平面構造の $1\pi^2n^2$ は、面外振動に関して座の振動数を持つ遷移状態であり、そこから約4 kJ/mol安定な非平面構造のビニルニトレンが存在する。

(2) アジリン→アセトニトリル反応経路

最初に、 C_s 対称性を保持してアジリンとアセトニトリルの間の反応経路を研究した。その結果、図1のTS2に示す構造の遷移状態を得た。TS2からIRCを計算すると、反応系方向は、アジリンの経路が求まるが、生成系方向には、メチルイソシアナミドの経路が求まる。また分子軌道相関図を調べると、アジリンとアセトニトリルの基底状態は相関しないことが判明した。そこで、 C_1 対称性で遷移状態を求めた。その結果、図1のTS4に示す構造を持つ遷移状態を得た。また、TS4からIRCを計算すると、生成系方向はアセトニトリルの経路が求まるが、反応系方向には、ビニルニトロンの構造 $1\pi^2 2\pi^2$ の経路が求まる。

(3) 反応機構

反応経路と分子構造を図1に、またDZP基底、RHF+CI(S+D)法で計算したポテンシャル図を図2に示す。TS2とTS4のエネルギー差は、約60 kJ/molであり、またメチルイソシアナミドとアセトニトリルの異性化の遷移状態のエネルギーは、TS2とTS4のエネルギーより低い。従って、この反応の機構は、次の2つが考えられる。(i) ビニルニトロンから反応中間体としてアジリンを経て遷移状態TS2を通りメチルイソシアナミドを生成する。更に、1,3-メチル基転移反応を経て、アセトニトリルを生成する。(ii) ビニルニトロンから、遷移状態TS4を経て直接アセトニトリルを生成する。

[4] 発表

- ・花村光泰・L.L.Lohr・諸熊奎治：分子構造討論会1982年10月東京
- ・L.L.Lohr, M.Hanamura and K.Morokuma, J. Amer. Chem. Soc., 投稿中。

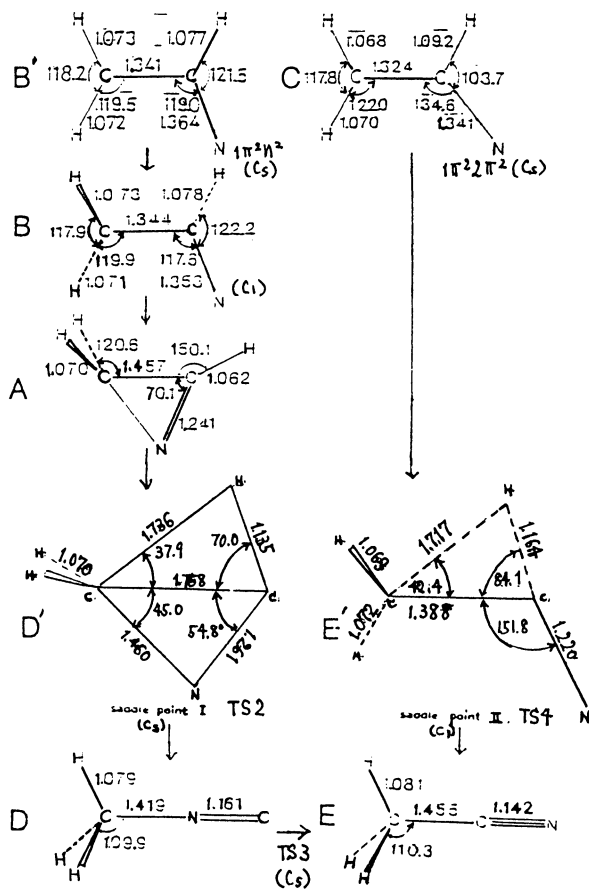


図1. 反応経路と幾何構造 (RHF法, 4-3 1 G 基底; 単位, 度, Å)

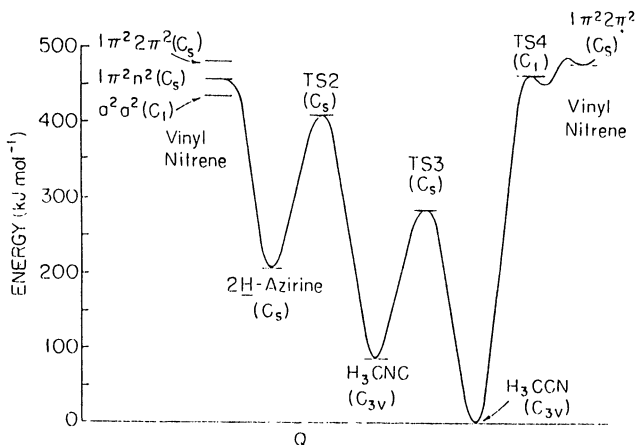


図2. ポテンシャル図 (RHF+CI(S+D)/DZP)

分 BJ6 協賛
 実 16,566
 許 16,720

重合反応の反応規則や立体規則に関する研究

Study on Reaction Control and Stereocontrol in Polymerization.

(大阪大学理学部) 菊池幹治

ビニル化合物およびジエン化合物が重合して高分子にすることは古くから知られているが、まだ不明な点も少なくない。たとえば、酢酸ビニルは容易にラジカル重合するが、ビニルエーテルをラジカル重合で高分子にすることは極めて困難である。このような比較的よく似たビニル化合物の間の着しい反応性の相違に対し色々な推論が提出されているが、重合素過程に関する知見が不十分であり未解決の問題がある。この点を解明するには、モノマーや生長活性種の性質および重合素過程に関する基礎データが必要である。近年、*ab initio* 分子軌道法の発展とコンピューターの進歩により、量子化学の計算は精密化し、分子構造や化学反応性の理解に有用な知見を提供することが知られている。従って、*ab initio* 分子軌道法を重合反応素過程の解明に利用し、重合反応規則に関する基礎データを導くことを目的として本研究に着手した。今年度は STO 4-31G を原子軌道の基底函数に用い、SCF 完全最適化を試み、ビニルおよびジエン化合物の最適構造を決定した。さらに、それぞれのエネルギーレベルから予測される物性値を実測と比較した。

計算に採用したモノマーはエチレン、プロピレン、布化ビニル、アクリレイン、アクリロトリル(AN)、アクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)、酢酸ビニル(VAc)、メチルビニルエーテル(MVE)、フェニルビニルエーテル(PVE)、メチルビニルケトン(MVK)、ステレン(St)、 β -メチルステレン、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、ブタジエンおよびイソプロレンである。

図1に完全最適化したMAの分子構造を示す。C=C結合とC=O結合が *cisoid* 型をとる *S*-シスが *S*-トランスより 0.56 Kcal/mol だけ安定であると算出された。分光学的研究も *S*-シスが *S*-トランスより 0.33 Kcal/mol 安定であることを示しており、計算結果は正しい分子構造を予測している。¹⁾ MMA については立体規則性重合との関連で、

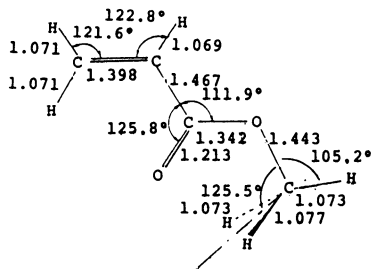


Figure 1 Optimized Molecular Structure of MA.

トランス体が空室カシス体が安定か以前より注目されて来た。計算結果は図2に示すような *S*-トランス体の方が 0.31 Kcal/mol だけ *S*-シス体よりも安定であることを予測する。MMA に

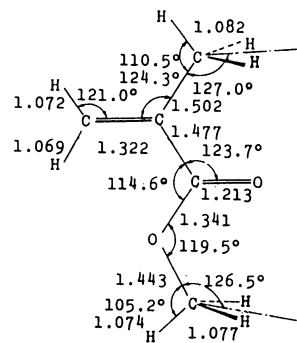


Figure 2 Optimized Molecular Structure of MMA.

は実験値がよく実測と直接比較することは困難であるが、昨年 MMA の同族体であるメタクリル酸ジフェニルメチルの X 線解析がなされ、*S*-トランス体が安定な構造と結論された。²⁾ これらの結果は、*ab initio* 分子軌道法が分子構造の予測に大変有効である

ることを示している。アクリル酸やメタクリル酸について計算したところ、前者はS-シス体、後者はS-トランス体がより安定な構造と算出された。メタクリル酸およびそのエステルがS-トランス体になるのは一般的な傾向と推論できる。実際のデータが望まれる。スチレンに対して 10^{-2} hartree/bohrの精度で算出したところ、ビニル基はベンゼン環に対して 10.5° の傾斜をもっているという結果になった。この結果は、メチル基とベンゼン環のオルソ水素のH原子間及び隣を考慮すると当然のことであるが、現在までスチレンの場合にたずさわった多くの研究者は予想もしなかったことである。生長ラジカルモデルになるベンジラジカルのESRスペクトルは、不対電子がベンゼン環への流入が比較的小さいことを示す。³⁾この原因に上記のようなH原子及び隣によるねじれが考えられる。

算出された各化合物の最高被占軌道(ϵ_{ho})および最低空軌道(ϵ_{lv})のエネルギーレベルを表1に示す。何れの場合もオレフィン部分の π 電子系の関与する分子軌道であり、 ϵ_{ho} は各モノマーのイオン化ポテンシヤル、 ϵ_{lv} は電子親和力に対応することが予想される。電子親和力の目安として半波還元電位($E_{1/2}$)を用いると、⁴⁾図3に示すような相関が認められた。 ϵ_{ho} とイオン化ポテンシヤルの相関はすべての場合に満足とはいえないが、モノマーのイオン化ポ

Table 1 Energy Levels of HOMO and LUMO.

Compounds	ϵ_{ho} (Hartree)	ϵ_{lv} (Hartree)
CH ₂ =CHCHO	-0.3977	0.0888
CH ₂ =CHCOCH ₃	-0.3926	0.0956
CH ₂ =CHCOOCH ₃	-0.3947	0.1042
CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	-0.3744	0.1111
CH ₂ =CHCN	-0.3955	0.1018
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-0.3203	0.1328
CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂	-0.3171	0.1354
CH ₂ =CHC ₆ H ₅	-0.3028	0.1151
CH ₃ CH=CHC ₆ H ₅	-0.2940	0.1206
CH ₂ =CHOC ₆ H ₅	-0.3056	0.1391
CH ₂ =CH ₂	-0.3795	0.1862
CH ₂ =CHOCOCH ₃	-0.3672	0.1508
CH ₂ =CHCH ₃	-0.3566	0.1950
CH ₂ =CHOCH ₃	-0.3431	0.2073

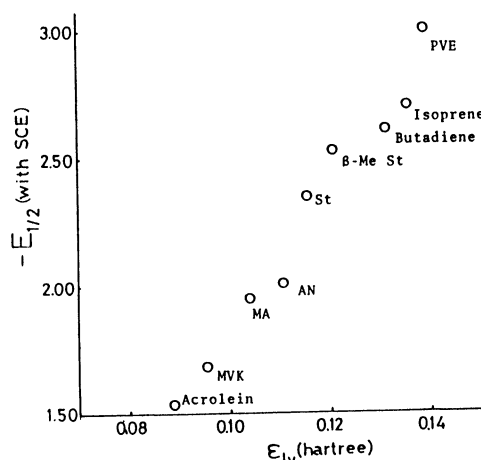


Figure 3 Relation between ϵ_{lv} and $E_{1/2}$

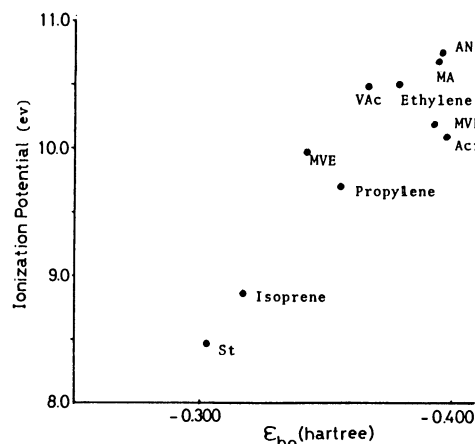


Figure 4 Relation between ϵ_{ho} and Ionization Potential.

テンシヤルが同一装置で測定されたものではないことを考慮すると、この程度の相関はMO法の有用性を示すものと考えられる。今後、上記モノマーのイオン化ポテンシヤルを実測する予定がある。Ref. 1)G.I.L.Jones et al., J. Mol. St., 18, 1 (1973). 2)M.Kageyama et al., Makromol. Chem., 183, 2863 (1982). 3)W.T.Dixon et al., J. Chem. Soc., 1964, 4857. 4)T.Fueno et al., J. Polym. Sci., 40, 511(1959).

分 CA4 施
 実 27,448
 計 38,000

蛋白質と生体膜の動的立体構造の理論的研究

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(昭和火教養), 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。
- 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。われわれは、下記の振動解析およびモンテカルロ法による新しい理論的方法を用いて、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。

本年は、上記b)に関する研究にしほって報告する。

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。水素原子は、水素結合に参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、24個の回転し得る二面角がある。われわれは、立体構造エネルギー関数の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次微分行列を求める。別に運動エネルギーの係数行列も計算する。この2つの対称行列を同時対角化することにより、この蛋白質分子全体の規準振動のモードを計算する。また、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調和近似の成立する範囲よりも広い範囲の揺ぎの様子を調べている。

3. 研究成果

図1に得られた振動数スペクトル分布を示す。図2に、規準振動モードの例を示す。低振動モードにおいては、分子全体が動きに参与しており、分子は連続体的に振る舞う。

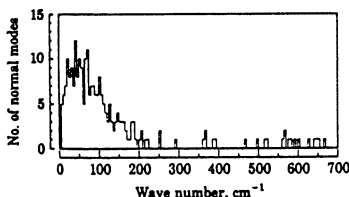


FIG. 1. Histogram of calculated frequencies of normal modes of vibration in a small globular protein BPTI. Low-frequency motions are studied by treating only dihedral angles as variables. The frequencies are shown by corresponding light wave numbers. Number of normal modes in each interval of 5 cm^{-1} is shown.

図3に、規準振動から求めた主鎖および C^{β} 原子の揺ぎの大きさ、X線結晶解析におけるB因子から求めた揺ぎの大きさを比較している。定性的な一致はよい。この揺ぎには、約30の低振動モードが、約8割の寄与をする。これらのモードに対応する協同変数が、この蛋白質の動的構造を記述する重要な変数である。

また、上述のエネルギー関数の強力な極小化法により、球状蛋白質の一部に化学修飾を施し

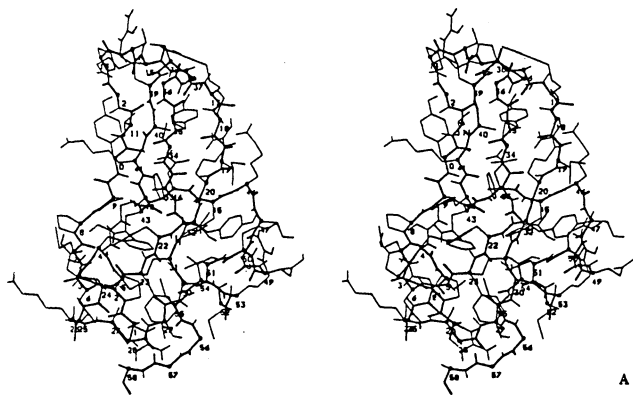
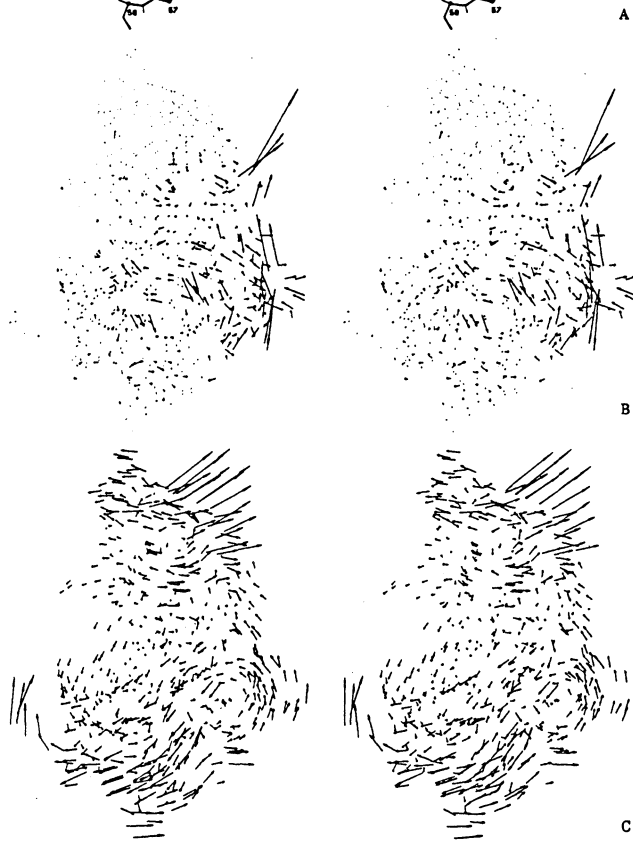


FIG. 2. Stereo drawings illustrating displacements of atoms in two normal modes of vibration in BPTI. (A) Main-chain (thick lines) and side-chain (thin lines) bonds in BPTI. The C^α atoms are numbered. (B) Displacement vectors of atoms in the 70th normal mode of vibration with frequency of 118.8 cm⁻¹. Root-mean-square displacements of atoms, calculated to occur when this mode is excited thermally at room temperature, are shown by vectors that are magnified 100 times for easy perception. Atom positions are aligned as in A. (C) Same as in B but for the 240th (the second from the lowest) normal mode, with frequency of 6.9 cm⁻¹. Magnification of vectors is 20 times.



た場合の立体構造の変化を計算し、NMRによる実験と良い一致を見た(下記文献5)。これは、より一般には、蛋白質に小さな修飾を加えたときの構造変化を、理論的に予測し得ることを意味する。

4. 発表・出版実績予定

- Go, N., J. Stat. Phys. **30**, 413-423 (1983).
- Go, N. and Abe, H., Int. J. Pept. Prot. Res. 印刷中.
- Go, N. and Kano, F., Int. J. Pept. Prot. Res. 印刷中.
- Go, N., Noguti, and Nishikawa, T., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 印刷中.
- Yoshioki, S., Abe, H., H., Noguti T., Go, N. and Nagayama, K. J. Mol. Biol. 投稿中.

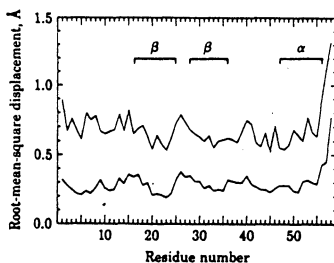


FIG. 3. Root-mean-square displacements of main-chain and C^α atoms averaged over those of each residue are plotted against residue number. The lower curve is the result of the present calculation, which is based on the second-derivative matrix but is partially corrected for the anharmonicity observed mainly in the low-frequency modes. The upper curve is obtained from isotropic B factors determined x-ray-crystallographically by J. Deisenhofer for all individual nonhydrogen atoms (personal communication) without making corrections for static lattice disorder. Locations of secondary structures (β-sheet and α-helix) are indicated.

分 CA8 施
 実 142,528
 許 152,000

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the Properties of Solid Methane and Water

° 山本常信(京大理)、岡田謙吉(京大理)、片岡洋右(京大理)、玄川昭二(京大理)
 上原浩史(京大理)、古田好史(京大理)、榎 和男(京大理)、浜田秀孝(京大理)
 藤田博子(京大理)、M.L.Klein(京大理)、大嶋一人(京大理)、窪田通孝(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溶液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、簡単な二次元及び三次元モデルを作り、Monte Carlo (MC) 及び Molecular Dynamics 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液相が現われることなど、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。

これらに基づき、今年度は、主として、MC法により、水溶液の熱力学的性質を研究する。研究の第一歩として、二次元モデル¹⁾を使い、希薄水溶液と濃厚水溶液を調べる。

2.1 研究方法・計算方法 (希薄水溶液)

無極性分子の無限希釈水溶液の溶解の異常性について、溶質の溶解に伴う熱力学量の変化と溶質周りの水構造の関係を、計算機実験により求めた。さらに、溶質間相互作用を考慮した疎水性相互作用の自由エネルギー変化と溶質間の動径分布関数を計算した。これらの計算は、いずれも、圧力一定で温度変化についてである。

[モデル]

水分子間相互作用 U_{ww} ¹⁾、水分子-溶質分子間相互作用 U_{sw} 、溶質分子間相互作用 U_{ss} は次の通りである。二次元モデルである。

$$U_{ww} = U_{ij}^{ww}(R) + U_{ANISO}^{ww}, U_{sw} = U_{ij}^{sw}(R), U_{ss} = U_{ij}^{ss}(R)$$

L-Jポット、ジョーニクス・パラメータは、 $\sigma_{ww} = 2.12$ 、 $\epsilon_{sw} = 1.71$ 、 $\epsilon_{ss} = 1.3A$ 、 $\epsilon_{ww} = 0.721$ 、 $\epsilon_{sw} = 0.721$ 、 $\epsilon_{ss} = 0.082 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。水分子間相互作用の最安定エネルギーは、 $\epsilon_0 = 5.89 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。この分子間距離は $R_0 = 2.76A$ である。水分子数は、1440 である。無限希釈水溶液は、さらに 10 の溶質分子を、希薄水溶液では、20 の溶質分子を加えた。

[無限希釈水溶液]

WIDOM の方法を用いた。MC法で、純水のアニカニアルを作り¹⁾、ゴースト分子(溶質)の配置を乱数で決め、溶質-水間相互作用を計算し、純水のアニカニアルで平均して、標準化学ポテンシャルの変化を得た。さらに、標準エンタルピー変化、標準エントロピー変化及び溶質分子-水分子間動径分布関数を計算した。

[希薄水溶液]

純水のラジアンブルは、2コノ溶質を入れ、 $144 + 2\sigma$ の系で平均Eとり、疎水性相互作用の大きさ δA^{HI} と溶質分子間動径分布関数を計算した。

3.1. 研究成果(希薄水溶液)

溶解度 γ 曲線を図1に、標準化学ポテンシャルの変化 $\Delta \mu_r$ 、標準エンタルピー変化 ΔH_r 、標準エントロピー変化 ΔS_r を図2に、溶質分子-水分子間動径分布関数 $g_{sw}(R)$ を図3に示す。低温で、溶解度が増加し、溶解により、大きな負のエンタルピー変化、負のエントロピー変化を有する水溶液の特徴が、計算により得られた。これに対応して、低温になるに従い、 $g_{sw}(R)$ のピークは、鋭くなり、溶質のまわりで、水の構造が、歪んでいる結果を得た。これから、低温でのエントロピーの減少、エンタルピーの減少は、水が、より安定な氷様構造を作ることに由来すると説明できる。このモデルは、疎水性相互作用の大きさ δG^{HI} が、温度上昇と共に減少するという実測に対応する結果を導いた。(図4) この時の溶質分子-溶質分子間動径分布関数 $g_{ss}(R)$ を図5に示す。低温では、S-W-SとS-Sの会合が生じ、温度が上がるとS-S会合が増え、S-W-S会合が減る。従って、このモデルは、合理的であると考えられる。(δG^{HI} は、S-S会合の自由エネルギーである。)

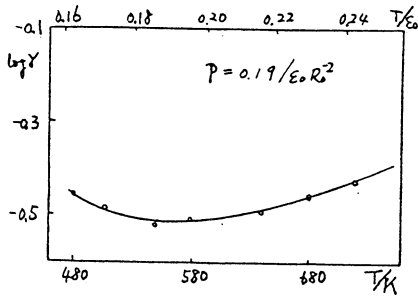


図1

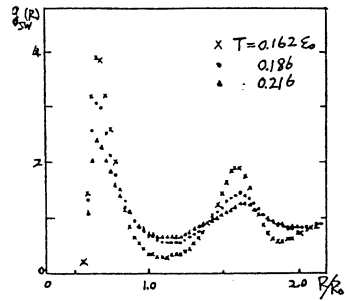


図3

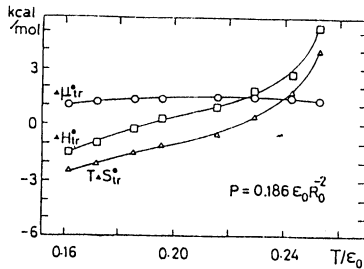


図2

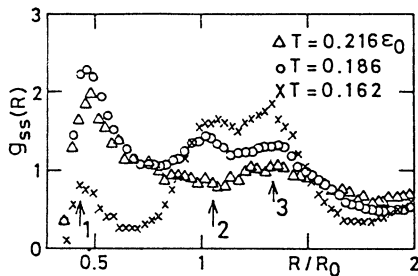


図5

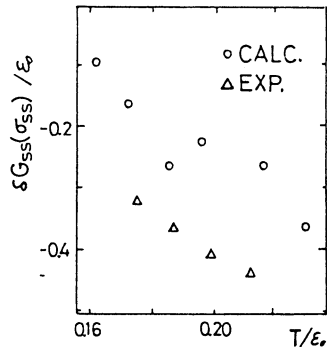


図4

2.2. 研究方法・計算方法 (濃厚水溶液)

上部及び下部臨界温度をもつ水溶液の計算機実験により、分子間相互作用と臨界温度、各種熱力学量及び構造の温度、濃度依存性との関係を明らかにするために、下記の模型を作った。Wは二次元水¹⁾、Sは二次元溶質であり、角度の自由度 φ_s を持つ。二分子間相互作用エネルギーを次のように書く。LJは Lennard-Jones Potential.

$$U_{ww} = U_{LJ}^{ww}(R) + U_{ANISO}^{ww}, \quad U_{ww} \text{ は Ref 1 参照.}$$

$$U_{ws} = U_{LJ}^{ws}(R) + U_{ANISO}^{ws}, \quad U_{ANISO}^{ws} = \epsilon_{HB}^{sw} \cdot S(R) \cdot (-\cos 4\varphi_s)(-\cos 4\varphi_w)/4$$

$$U_{ss} = U_{LJ}^{ss}(R)$$

Lennard-Jones parameter は、 $\sigma_{ww}=2.12$, $\sigma_{ss}=2.28$, $\sigma_{sw}=2.24$, $\epsilon_{ww}^{LJ}=4721$, $\epsilon_{sw}^{LJ}=0.5$, $\epsilon_{ss}^{LJ}=2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、LJ partのみでは相分離する。非等方的部分は、水が氷的構造をとると溶質がその中に最大で 4 kcal mol^{-1} の U_{ws} で入るように入らせた。576個から成る溶液のMC法を行い、濃度 $\chi_s = N\langle(\Delta X)^2\rangle$ 、Kirkwood-BuffのParameter G_{ww} , G_{ws} , G_{ss} を求めた。さらにこれと独立に、Widomの方法により、溶液におけるそれぞれの化学ポテンシャル μ_w, μ_s を求めた。これにより、自由エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーを求めた。

3.2. 研究成果 (濃厚水溶液)

- ① 良く混った Sample から出発して、1万ステップ程度でほぼ平衡に達する。(図6) (1ステップは576 moves) これにより標準的計算では1.2万ステップ経過後の3万ステップについて統計平均をとった。
- ② G_{AB} は $7 \sim 10 \text{ \AA}$ までの動径分布関数 g_{AB} の積分から求めた。(図7)
- ③ $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ は、溶質の濃度 $\chi_s = 0.50$ 付近で最大となる。(図8)
- ④ $\chi_s = 0.50$ での $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ は、温度 $T \sim 0.24 \text{ } E_0$ で最大となる。(図9)
- ⑤ G_{AB} の χ_s 依存性は、局所的に相分離の傾向をもつことを示している。(図10)
- ⑥ Widomの方法から求めた化学ポテンシャルの濃度微分と③で述べた Kirkwood-Buff の parameter から求めたそれとは、大ききの程度と濃度依存性の傾向がほぼ合うことから、③の方法での G_{AB} と Widomの方法による μ_s, μ_w の値は矛盾しない。
- ⑦ 動径分布関数 $g_{AB}(r)$ は、濃度に強く依存する。特に $\chi_s = 0.50$ における低温 $T = 0.202 \text{ } E_0$ の $g_{ss}(r)$ は、高温度 ($0.236, 0.270 \text{ } E_0$) でのそれと大きく異なり、水が作る低密度氷的構造のすき間に溶質が入っていることを示している。
- ⑧ μ_s, μ_w の χ_s 依存性を求める時、分子あたりの面積を一定とした。そこで 過剰 Helmholtz Free Energy の χ_s 依存性で、相分離を議論できる。これにより、低温 ($T = 0.202 \text{ } E_0$) では良く混っているが、高温 ($T = 0.236, 0.270 \text{ } E_0$) では臨界温度に近いことがわかる。
- ⑨ Coop と Everett の経験則によれば、図11の矢印の点が臨界温度である。
- ⑩ 臨界点近傍であるにもかかわらず $N\langle(\Delta X)^2\rangle$ の最大値が1.4なのは系の size が小さいためである。以上で上部及び下部臨界温度をもつ溶液の模型ができたと言える。

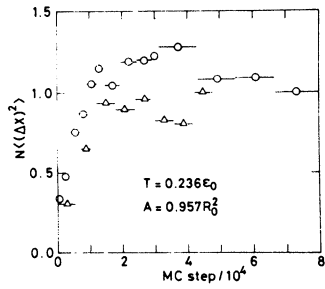


図6
濃度から対
MCステップ数

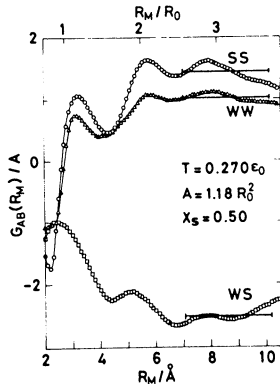


図7
 $G(R_M) \equiv \int_0^{R_M} [g(r) - 1] dr^{(2)}$
対 R_M

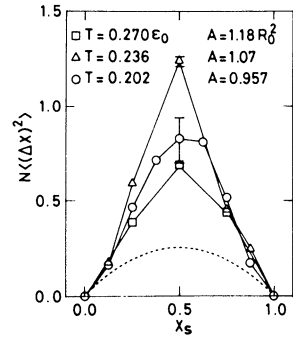


図8
濃度から対
溶質の濃度

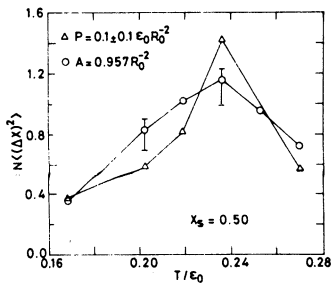


図9
濃度から対 温度

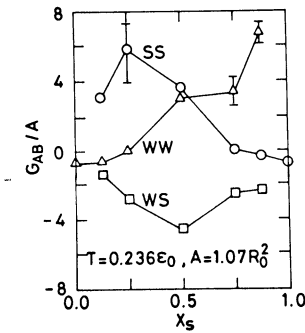
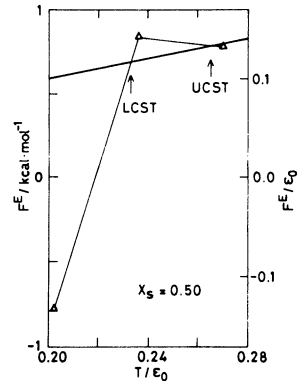


図10
 G_{AB} 対 溶質の濃度



過剰ハルムホルツ
自由エネルギー対
温度

4. 発表、出版実績予定

Kataoka, Hamada, Nosé & Yamamoto, J. Chem. Phys. 77, 5699 (1982)	
片岡、山本	分子構造総合討論会 1982年 10月東京
藤田、片岡、山本	分子構造総合討論会 1982年 10月東京
岡田、松本、片岡、山本	分子構造総合討論会 1982年 10月東京
藤田、片岡、山本	溶液化学シンポジウム 1982年 12月京都
岡田、片岡、山本	化学会第47春季年会 1983年 4月京都
片岡、岡崎、能勢、山本	化学会第47春季年会 1983年 4月京都

5. Reference

- 1) 山本他 センターレポート 1 71 (1980)

分	CBP 施
実	16,032
許	20,520

蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

Crystal structure analysis of proteins by X-ray

○坂部知平, 坂部貴和子, 神谷信夫 (名大理) 佐々木教祐 (名大・医療短大), 松島正明 (大医大).

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2つのことな, 1段階がある。第1段階はタンパク質の構造モデルを得ることと目的として行われる。これには重原子多重同位置換法による位相計算とそれを使って計算された電子密度分布図に従ってタンパク質の構造モデルを組み立てる作業を含む。この種の研究は年々多くのタンパク質並びに核酸, ビールなどに於いて行われており, 医学, 薬学, 農学, 工学と諸分野の基礎作りにも大いに貢献してきた。この研究に使用された回折角度データの範囲は分解能2.5Å以下である。次にα-グルコース筋肉の収縮タンパク質の一つであるニワトリ砂α36-77タンとDNase I 複合体(分子量74,000)について昨年より分解能を高め分解能5Åの解析を行った。

第2段階は第1段階で得られた構造モデルからタンパク質の各原子座標を読み取り母結晶から得られた角度データを用いて結晶学的方法により構造を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である。精密化され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て反応機構を研究する場合などに役立つ。これに関連する研究としては昨年に引マフマブタス亜鉛イ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。本年はこれに加えてバクテリアのタンパク質タンパク質分解酵素阻害剤であるアラズニノストレブタンについて分解能2.0Åまでのデータをを使って精密化を行った。

2. 研究方法・計算方法

○第1段階の研究... 回折角度は名古屋大学工学部超強力X線室に設置されている理学電機社製4軸自動回折計を用いて測定された。α36-77タン・DNase I 複合体結晶は反射能が弱いので回折強度極大線発生装置RU-200より発生させたX線を使用することが必須である。重原子座標は各2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合成図や差フリー合成図から求められた。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された。この結果を用いて多重同位置換法により位相計算が行われ, 引マ鏡を用いて電子密度分布の計算が行われた。

○第2段階の研究... フタス亜鉛イニスリンについては昨年とはほぼ同様の方法を用いて精密化を完了した。昨年に引マフマブタス protein と水との disorder 構造を中心に検討した。水についてはニ水が結晶中の運河のようになつていて水と原子のパラメータを表わす二

とが示されてみれば我々が得た構造の正しさの評価をどのように行うかが問題であった。最小自乗法を用いた精査化では占有率が1のみを扱うことは異方性温度因子を用い、7000個の原子座標マトリックス(9x9)のdisorder部分は計算の都合から4つの7000個の原子座標マトリックス(ca 600x600)最小自乗法が使用された。1サイクルに必要な時間は160分であり、本年は6サイクルの精査化を行い、最初の3cycleは構造の埋め込みを各サイクル毎に行い、最後の3サイクルは差を修正して行った。

7000個の原子座標マトリックスを扱うにはテーラーのZ²A²法を用いた。HendricksonとKonnerdによるrestraint least-squares refinementを用いて行い、この方法は最小自乗法により精査化されるものの中でstereochemical structure (bond length, angle, etc) を比較既知のものから大きく乖離するといふことを含み得るという特長を持つ。このタンパク質の原子数7087のうち比対称単位中の2分子含まれるものを精査化されるべき原子数は1416である。一方2.5Å分解能でのデータ数は約6000、Z²A²法でのデータ数は約15,000である。2.5Åでのデータに対する精査化は1cycleで10分、Z²A²法でのデータは20分を必要とする。今回は2.5Åでのデータを7cycle、Z²A²法でのデータを9cycleの精査化を行いR factorが0.54 → 0.41 → 0.38まで下がった。この時点をremoved D-Fourierを行い構造モデルを組み立てた。

4. 研究成果

1. G-77タンパク質-DNAse I複合体の構造は5種類の重原子誘導体を用いて分解能5Åの電子密度分布図を計算しこれを6Å分解能まで修正して得られた結果を確かめ、より確かなG-77タンパク質とDNAse Iの構造モデルを作り結果は論文に発表した(2)。
2. 7000個の原子座標マトリックス(分子量11,400)を扱うには分解能2.0Åでのデータを用いて精査化を行いR factorが0.38まで下り、同時にRemoved Fourier図から新たに構造モデルを得てMER法により得られたものと比較対称単位中に存在する2分子の間隔を確かめと検証し論文に記す(4)。
3. 7000個の原子座標マトリックスを扱うには本年も昨年に引き続きタンパク質のdisorder構造を中心に検証した。今回タンパク質の標準偏差や温度因子のstandard deviationを用いて構造を検証した。これを習得した経験を本年8月に京都で行われた国際結晶学会主催のComputing Schoolで紹介し、この種の研究をどのように行うべきかについてlectureを行った(6)。

5. 発表・出版業績などは平定

1. 坂部知平, 坂部量知子, 佐々木教祐, 近藤博司, 生物物理 S126 22 (1982)。
2. H. Sakabe, K. Sakabe, K. Sasaki, H. Kondo, T. Ema, N. Kamiya & M. Matsushima. J. Biochem. 93 299 (1983)。
3. M. Matsushima, N. Kamiya & H. Sugino, "SSE monograph" in press Elsevier North-Holland.
4. N. Kamiya, M. Matsushima & H. Sugino, J. Biochem. 投稿準備中。
5. 佐々木教祐, 坂部知平, 坂部量知子 日本結晶学会年会講演要旨集 4A-11 57年 学習院大学。
6. H. Sakabe, K. Sasaki, K. Sakabe, Computing in Crystallography, Oxford Pressにて印刷予定。

分 CB2 施
実 53,050
許 56,620

酵素反応機構及び分子間相互作用の分子軌道法的研究

Molecular Orbital Studies on the Enzymatic Reactions and the Intermolecular Interactions

○梅山秀明, 中川節子, 広野修一(北里大兼)

1. 研究目的・内容

酵素分子は、生体にとって必須な生体高分子であり、蛋白質である。生命現象の解明のために、酵素反応における一般的かつ重要な機構を見出す目的で、分子軌道法を導入し、研究を行なった。

酵素分子にも種々のものがあり、酵素と基質の結合時には、その高分子構造の全体が大きく変化する場合と、一部だけが変化する場合があるが、一般に触媒反応が進行する時点では、ある程度 rigid な構造を保ったまま、分子の一部の構造だけが変化する場合が多い。勿論、酵素反応は原則的には、高分子の化学反応として取扱われなければならないが、好都合なことに、固溶体中の小さな分子の反応のように扱うことができる。

一方、それ程大きな分子を取扱えないという制約が存在しているのであるが、現在の所、分子間相互作用を化学的精度に近い値で算出できるのは、*ab initio* 分子軌道法だけである。そこで固溶体中の小分子の反応という概念を振り所にして、反応部位を分子軌道法で扱い、周辺のアミノ酸残基等を模動的に取込むことにより、酵素反応機構の研究を理論的に進めることが可能である。

本研究では、生化学的にも、構造的な側面からも詳細な研究が進められているトリプシン分子を取上げ、生体内反応で重要な位置を占めるタンパク質の加水分解反応の理論的研究を行い、活性部位を構成するアミノ酸残基の役割を明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

計算には、IMSPACK の拡張版を用いた。基底関数には、4-31G 及び STO-3G を使用した。

一電子積分ルールの改良… 56 年度に、アミノ酸残基の静電的影響と、点電荷による一部取込んだ計算を行なったが、今年度はアミノ酸残基の STO-3G Mulliken Net Atomic Charge Library[†] を利用して、20 種のアミノ酸残基を本且細かに取込んだ計算を行なった。これに伴い、IMSPACK の一電子積分ルールの拡張を行なった。プロトシ・テナ・バンクの座標及びアミノ酸残基の点電荷は、自作のプログラム PCHAIN により作成し、ファイルに保存した後、IMSPACK により自動的に読み込まれる。

二電子積分ルールの改良… IMSPACK 内の Gaussian 70 の二電子積分ルールでは、全エネルギーに影響しないような十分小さな値を持つ二電子積分の計算を、完全に計算を遂行する前の段階において、回避させることにより、演算時間を短縮するように工夫されている。しかし、基底関数 70 次程度の計算ではあまり問題とならないが、150 次以上の大形分子の計算では、全エネルギーの値に影響を与える 10^{-6} a.u. 以上の積分数に対し、演算時間がかかり長くなる傾向が出てくる。これは、大形分子では、計算の回避機能が十分に働いていない点である。そこで、この問題を解決する目的で、二電子積分ルールの改良を行なった。[†] Sheridan & Allen, JACS, 103, 1544 (1981).

3. 研究成果

トリプシンの反応機構を Fig. 1 に示した。活性部位は、Ser195, His57 及び Asp102 の catalytic triad によって構成されているが、アシル化及び脱アシル化の過程で、His-Asp 間のプロトンが、His 側に存在するのか、Asp 側に存在するのかという問題は、この分野の長年の課題であった。近年、NMR 及び中性子線回折によって、His 側にプロトンが存在することが報告されると共に、我々のグループも MO 法により同様の結果を報告して来た。今年度は、(1) 中性子線回折に用いられた、MIP (monoisopropylphosphoryl)-トリプシンを取上げ、His-Asp 間のプロトンの問題を更に掘り下げて検討すると共に、(2) アシル化過程の遷移状態に及ぼす、アミノ酸残基の影響及び、(3) ES 複合体形成時の基質の歪みに関する研究を行った。

(1) MIP-トリプシンでは、基質のかわりにテトラヘドラル型のリン酸基が結合しているため、反応の遷移状態類似物とみなすことができる。MIP-トリプシンの中性子線回折では、注目しているプロトンが、His 側に存在することが報告されているので、MO 法を用いて、同じ結論が得られるかを検討した。Fig. 2 には、計算に用いた構造を、Table 1 には、モデルを示した。

His-Asp 間のプロトン (H^{β}) を、His から Asp へ移動させ、そのエネルギー差を求めた。 H^{β} の移動に対して、どのアミノ酸残基かどの程度影響を与えるかを見積るために Table 1 の各種モデルを用いた。

結果は、Fig. 3 の実線として示した。モデル I では、His 側に H^{β} が存在する方が、12 kcal/mol 安定である。

モデル II は、まわりのアミノ酸残基の静電的影響を取り除いたものであるが、プロトン移動前後のエネルギー差は、8 kcal/mol である。この値をモデル I に比較してみると、移動に及ぼすアミノ酸残基の影響は、4 kcal/mol あることがわかる。同様にして、モデル III と

IV を用いて oxyanion hole ($HCO^{192}-NH_2^{194}$ と $HCO^{192}-NH_2^{193}$) の効果を、モデル V と VII を用いて、Asp102 と水素結合を形成している残基 ($HCO^{55}-NHCH_2CO^{56}-NH_2$ と H_2O^{214}) の効果を、モデル VIII

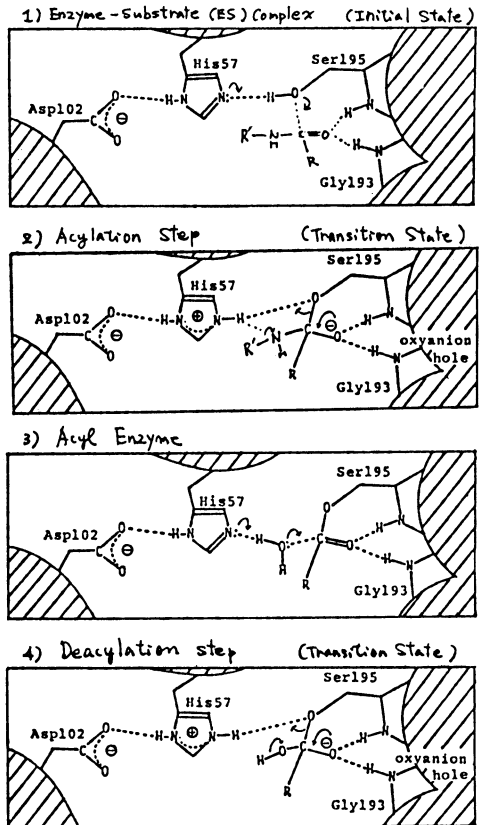


Fig. 1 トリプシンの反応機構

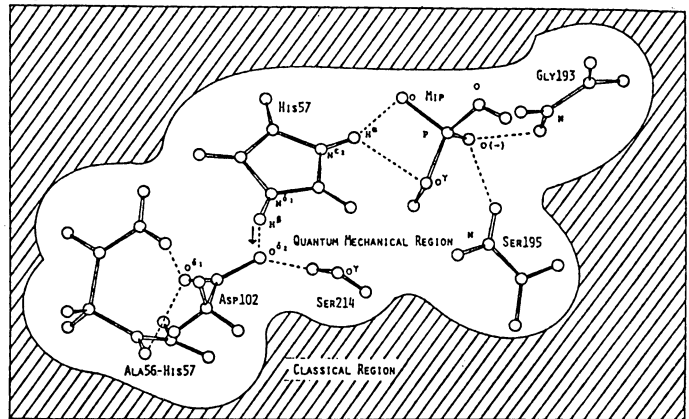


Fig. 2 MIP-トリプシン複合体の計算モデル構造

を用いてリソ氨酸 (Mip) の効果を探めた。oxyanion hole は, H^A が Asp 側につくことと僅かに支持するが, Asp102 のまわりの三つの水素結合及びリソ氨酸基は, His 側に H^A が存在することを強く支持する。

次に脱アシル化過程のモデル基質 $HOCO^-HOH$ (Tsd) を用いて, 同様の計算を行った。結果は, Fig. 3 の破線で示した。Mip の計算とはほぼ等しい結果が得られた。このことから, 実際の脱アシル化反応においても, H^A は His 側に存在するものと考えられる。

モデル VIII のような, His-Asp 部分のみを酵素から切り出したモデルでは, プロトンが Asp 側についてる方が安定であるが, 基質部分も含め周囲のアミノ酸残基を取り込み, 酵素の状態に近づけると, His 側に存在する方が安定となることがわかった。このことは, マクロな分子として初めて機能を発揮する酵素の特性を示すものとして興味ある結果があると考えられる。

(2) トリプシンの反応機構では, Fig. 1 に示したように, アシル化過程において, テトラヘドラル型の遷移状態又は中間体を経て, 反応が進行すると考えられている。基質のカルボニル酸素は, oxyanion hole と水素結合を形成し, 反応が促進されることと期待される。そこで, テトラヘドラル付加物形成における, oxyanion hole の影響を検討した。更に Asp102 とトリプシン内の全アミノ酸残基の影響も検討した。

計算に使用したモデルは, Table 2 に示した。モデル a と b のうちには, Ser195 に対して異なるモデル構造を使用しているが, 基本的に安定であるが, 初期状態 (E) から遷移状態 (T) への変化に及ぼす, oxyanion hole の効果は, それぞれ, 16 及び 13 kcal/mol と計算された。Table 3 には, モデル b を使用した場合の, エネルギー分割の結果を示した。静電的効果によつて, T が安定化されるのかわかる。

次に, モデル d を用いて, Asp102 の効果を探め, Table 3 にその結果を示した。Asp102 は, T を 22 kcal/mol 安定化させ, 主として静電的効果によることかわかる。更に, モデル c を用いて, Asp102 を含め, トリプシン内のアミノ酸残基の静電的影響を探めた。結果

Table 1. Calculated models

Model	Molecules
I	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd, H ₂ O ²¹⁴ , HCO ⁵⁵ -NHCH ₂ CO ⁵⁶ -NH ₂ ^{57*} , HCO ¹⁰² -NH ₂ ^{103*} , HCO ¹⁰⁴ -NH ₂ ^{105*} , PCAA†
II	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd, H ₂ O ²¹⁴ , HCO ⁵⁵ -NHCH ₂ CO ⁵⁶ -NH ₂ ^{57*} , HCO ¹⁰² -NH ₂ ^{103*} , HCO ¹⁰⁴ -NH ₂ ^{105*}
III	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd, H ₂ O ²¹⁴ , HCO ⁵⁵ -NHCH ₂ CO ⁵⁶ -NH ₂ ^{57*} , HCO ¹⁰² -NH ₂ ^{103*}
IV	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd, H ₂ O ²¹⁴ , HCO ⁵⁵ -NHCH ₂ CO ⁵⁶ -NH ₂ ^{57*}
V	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd, H ₂ O ²¹⁴
VI	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷ , Mip or Tsd
VII	Ac ¹⁰² , Im ⁵⁷

* Calculated by the use of STO-3G basis set.

† The amino acid residues of the trypsin molecule except those included in Model II, which are approximated by point fractional charges in the calculation.

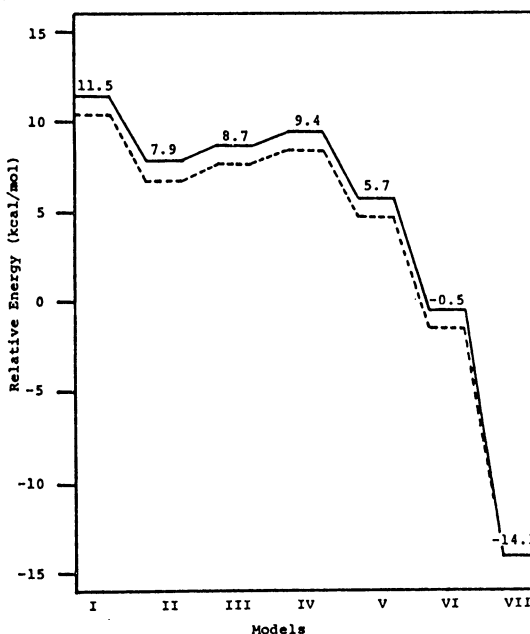


Fig. 3 プロトン移動の相対的エネルギー

は、 T を 13 kcal/mol 安定化させる。

以上の結果より、oxyanion hole 及び Asp 102 が静電的效果により、アシル化過程にみける、テトラヘドラル型の遷移状態を大いに安定化させ、活性化エネルギーをさげることにより、触媒反応を促進することが明らかとなった。

(3) Fig. 1 に示した ES 複合体形成時において、基質の分解を受けるヘプタド-結合部は、平面からピラミッド形に幾分歪んでいることが、臍臓トリロフィン阻害物質とトリロフィンの複合体の X-線解析によって示されている。そこで、この問題を取上げ、歪みのエネルギーの算出を行うと共に、どのようなアミノ酸残基が、歪んだ構造を安定化させるかを検討した。

この研究は、現在も進行中であるが、oxyanion hole 及び Ser 195 の O^+ 、更に阻害物質自身の直接するアミノ酸残基の影響しているという結果が得られている。

TABLE 2
Various model structures⁺

Model	Core	Environment
	reactive site	oxyanion hole
a I [†]	$57_{Im, sub_{Fa, 195_{Me}}$	$194-195_{Mfa, 192-193_{Fa}}$
T [*]	$57_{Im(+), sub_{Fa, 195_{Me(-)}}$	$194-195_{Mfa, 192-193_{Fa}}$
b I	$57_{Im, sub_{Fa, 195_{Wa}}$	$194-195_{Fa, 192-193_{Fa}}$
T	$57_{Im(+), sub_{Fa, 195_{OH(-)}}$	$194-195_{Fa, 192-193_{Fa}}$
	reactive site-oxyanion hole	other amino acid residues
c I	$57_{Im, sub_{Fa, 192-193_{Fa, 194-195_{Mfa, 195_{Me(-)}}$	Fractional point charges
T	$57_{Im(+), 192-193_{Fa, 194-195_{Mfa, 195_{Me-sub_{Fa(-)}}$	Fractional point charges
	reactive site	Asp 102
d I	$57_{Im, sub_{Fa, 195_{Wa}}$	$102_{Po(-)}$
T	$57_{Im(+), sub_{Fa, 195_{OH(-)}}$	$102_{Po(-)}$

⁺sub, scissile peptide bond linkage of substrate; I, T represent initial and transition states, respectively; Im, imidazole; Im(+), imidazole cation; Fa, formamide; Me, methanole; Mfa, methylformamide; Wa, H_2O ; Po(-), formate; Fa-Me(-), a tetrahedral adduct of formamide and methanole anion; Fa-Wa(-), a tetrahedral adduct of formamide and hydroxide ion; Mfa-Me, $NH_2COCH_2CH_2OH$; Mfa-Me-Fa(-), $NH_2COCH_2CH_2OCO^+HNH_2$.

[†]A super molecule consisting of $57_{Im, sub_{Fa, 192-193_{Fa}}$, and $194-195_{Mfa-195_{Me}}$ was used for CE molecule.

^{*}A super molecule consisting of $57_{Im(+), 192-193_{Fa}}$, and $194-195_{Mfa-195_{Me-sub_{Fa(-)}}$ was used for CE molecule.

TABLE 3

Energy decomposition analyses in kcal/mole for the effects of the oxyanion hole and of Asp 102

	oxyanion hole	Asp 102
$\Delta\Delta E$	-13.4	-21.7
ΔE_S	-17.1	-24.0
ΔE_X	11.7	8.2
ΔP_L	-3.7	-2.1
ΔC_T	-2.9	-2.5
ΔM_{IX}	-1.3	-1.3

4. 発表・出版実績または予定

1. 中川, 梅山, 森口 日本薬学会年会, 58年4月, 東京.
2. 衣野, 中川, 梅山 Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1983) 投稿中.
3. 中川, 梅山 J. Mol. Biol. 投稿予定.

分	CB3 施
実	5,994
許	6,080

非周期性を含む生体高分子の電子状態の研究

A Study on the Electronic Structure of Biopolymers
Including Aperiodicity

今村 詮 (滋賀医科大学・元島大理)

1. 研究目的・内容

生体高分子が生体内の機能を発現するには、その周期性のなかに非周期性を含むことによる多様性(起因)をいさと考へよう。この非周期性の効果が生体高分子の電子状態にどのような反映を及ぼすかを見ることにし、生体高分子の機能と電子レベルを解明することが可能になることを考へよう。このため本研究では、この非周期性を含む生体高分子の電子状態を解析する方法を確立し、生体高分子である核酸や蛋白質への適用の第一段階として、簡単なモデル系に適用する予定である。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道法として ab initio 法を用い、これを Santy 法 (S. F. O'Shea & D. P. Santy, Theor. Chim. Acta, 59, 1 (1979))。SCF 模動論を用いた非周期性をとり込むことを考へる。我々は周期的異なる二本の高分子鎖間の相互作用をこの模動論による記述する方法を得たのである、この方法はこの非周期性に対して適用できる。

二本の isolate された分子を A, B a Crystal Orbitals は tight-binding 近似による、以下 ϕ を用いて書ける。

$$\phi_{kxix}^{(0)}(R) = (1/N_x)^{1/2} \sum_{l^x=0}^{N_x-1} \sum_{\mu=1}^{M_x} \exp(i k^x l^x) C_{ip}^{(0)}(k^x) \times \chi_{\mu}(T_x^{l^x} R - l^x a_x), \quad (1)$$

$$k^x = 2\pi p_x / N_x, \quad (p_x = 1, 2, \dots, N_x)$$

この ϕ は電子の位置ベクトル、 a_x は格子ベクトルである。また 2 個の高分子 A, B の周期に対して 2 次式が成立する。すなわち

$$m_A a_A = m_B a_B = a \quad (2)$$

m_A, m_B は高分子 A, B の並進ベクトル、 a は模動系の並進ベクトル、 m_A, m_B は適当な整数である。以上より、模動系に対する零次の波動関数が得られる。すなわちこの零次の波動関数を用い、重なり積分や Fourier 行列要素の中の高分子間の相互作用に際して項と項の項を l^x を展開し、これを上述した Santy 法を用いた相互作用系を密度行列を求めたのである。この密度行列を求めた方法は通常 SCF 計算と同じ様式、これを計算を行う。

ワゴにそく可こ非同調性による相互作用の強い系へ適用できるようにするために、高分子の局在化軌道を求め、これに基底とする零次の摂動関数を求める。さらに、Santvyの摂動論を拡張して、分子間高次の項を取り入れたもの定式化を行う。つまり、この方法を創始の異なるいくつかのやり方/酸がなるポリマー系に適用して、このコンホメーションや電子状態を求めた方法と確立する。

3. 研究結果

この述べた方法の信頼度と見るために、下図に示した2つのmodel系について計算を行った。左側のmodelは、水素分子が一方は2Åの間隔で、他方は3Åの間隔を並んでいるという仮想的な高分子系である。また右側のmodelは、3Åの間隔で水素分子のかわりにHF分子が並んでいる系で、この高分子系では、分子が分極しているとその効果も見ることが出来る。このように系では、この高分子系では、摂動系は6Åの周期性を持つ。つまり、この6Åの周期性をtight-binding近似をこの系に適用すること出来る。このより、この系に対して摂動論を適用した場合、tight-binding近似によるSCF計算の結果と比較することが出来る。用いたbasis setはSTO-3Gである。

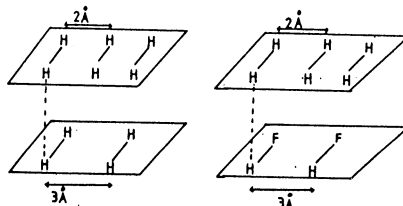


Table 1. Total electronic energies per supercell obtained by the perturbation and the tight-binding SCF method for the two interacting hydrogen molecule-polymers.^a

Distance (Å)	Total electronic energy (perturbation)				Total electronic energy (SCF)	Difference ^c	Interaction energy ^d
	zeroth order	first order	second order	sum ^b			
2.6	-13.5717	-3.5710	0.0084	-17.1343	-17.1357	0.0014	0.0033
3.0	-13.5717	-3.1790	0.0017	-16.7490	-16.7492	0.0002	0.0009
3.5	-13.5717	-1.7494	0.0002	-15.3209	-15.3210	0.0000 ₂	0.0002

^aAll energies are in a.u.

^bThe sum of the zeroth order, the first order, and the second order terms.

^cEnergy difference in total electronic energy between the perturbation and the SCF method.

^dTotal energy difference including nuclear repulsion terms between the isolated and the interacting polymeric systems by the SCF method.

得られた結果の一部を表1に示す。このDistanceは2つの水素分子の高分子系間の距離を示している。この表より理解できることは、SCF法で得た結果は、摂動論による結果とほぼ一致を示している事が解る。水素分子とHF分子とがらなる系に対しては同様の結果を得、この方法の有用性が確認された。

現在我々は、この得た方法をさらに一般化し、蛋白質の電子状態の計算を心く、プログラムを整理、および定式化を進めている。

4 参考文献・発表・出版定稿予定

- (1) A. Imamura et al., J. Chem. Phys., 26, 6067 (1982).
- (2) 今村ら, 分子構造総合討論会, 仙台, 1983, 発表予定.

分 CB7 施
 実 39,077
 許 51,680

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 (阪大基礎工), 吉岡 泰現 (阪大基礎工), 藪下 聡 (阪大基礎工), 南 幸作 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

本研究課題は不安定分子および分子系の構造と反応性の解明を目的としているが、ここ数年酸素酸化反応系で生成する中間体を主要な研究対象としてきた。本年度は ①置換オレフィン (特にエーテル) の一重項酸素による酸化反応で生成するジラジカル (DR) および双極イオン (ZW) 中間体の電子構造とそれらの相対安定性 ② DR および ZW への水の配位エネルギーの計算とそこから中間体の相対安定性の変化、③パーオキシエチレンカチオンラジカル中間体の分子・電子構造の解明を研究目的とした。①および②から、溶媒和によるオレフィン類の酸素酸化反応機構の変化についての知見を得ることができ、また③より最近特に注目されている DCA (ジシアミアンラセン) を増感剤として使用するオレフィン類の光酸化反応機構についての理論的考察が可能となる。

2. 研究方法 計算方法

¹DR, ³DR, ¹ZW 中間体の全エネルギーの計算には ¹PUHF, ³UHF および ¹RHF 解を使用し、後続の CI 計算には相当する解の自然軌道を使用した。不安定分子クラスターの分子構造と少数系についてはエネルギー勾配法を使用して決定し、大きい系では部分的に最適化して決めた。基底函数として、4-31G, 6-31G** のいずれかを用い、ISMPAK(C) および EFCI プログラムにより計算した。

3. 研究成果

(A) 目的①を検討した。(オレフィン (X₁YC=CH₂) + ¹O₂) 系で生成する DR および ZW 中間体の相対エネルギー、 $\Delta E_{DR-ZW}^{calc} = E_{DR}(A) - E_{ZW}(B)$ [A=¹PUHF, MRCI; B=¹RHF, MRCI] を Table 1 にまとめた。Table 1 より、X=Y=NH₂ では ZW の方が DR より安定であるが、エーテル系 (X, Y=OH, OCH₃) では DR の方が ZW より安定であることがわかる。この事より、 ΔE_{DR-ZW}^{calc} は置換基の電子供与能に依存することが予想されるが、実際、ハメットの σ 値と (1) 式の関係が成立することがわかった。ここで $\sigma_i = -\sum \sigma_p(X)$ であり、E_s は溶

$$\Delta E_{DR-ZW}^{calc} = -62.0 \sigma_i + 73.4 + \Delta E_s \quad (1)$$

媒和エネルギーである。(1) 式は他のオレフィンにも適用可能であり、Table 1 の 5 行目

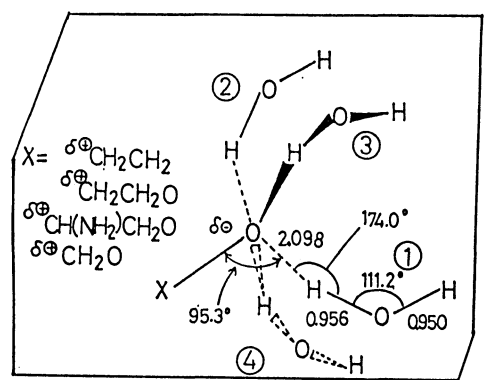
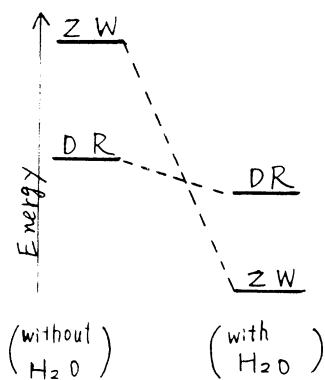


図2. (ZW酸化反応中間体 + nH₂O)系の分子構造

同様の变化は他の酸化反応中間体への水のクラスタリングにおいても予想されることである。そこで図2に示したクラスターの構造について、DRとZW状態での水の配位エネルギー E_s を計算した。

Table 2 にその計算値と骨格炭素および酸素上の正味電荷をまとめた。Table 2 より、ZW 状態では水1個につき 8 ~ 11 kcal/mol 程度の配位安定化エネルギーが得られ、DR 状態でのそれは 1 ~ 2 kcal/mol にすぎない。これらの値は末端酸素原子上の正味電荷に比例しており安定化は主として、クーロン型相互作用に基づくものと解釈される。しかし、CH₂CH₂O の δ による π 型の ZW への配位エネルギーは前者の方が大きく、正味電荷とは逆の傾向にあり、構造特異性を示す。

以上の結果より、(1)式での溶媒和エネルギー差 ΔE_s に対して以下のモデルを作った。

Table 2 The solvation energy (E_s) of water clustered about the diradical (DR) and zwitterionic (ZW) states of oxy- and peroxy-intermediates, and net charges calculated by the HF 4-31G method (kcal/mol)

Compounds	State	(H ₂ O) _n	E_s	Net charges			
				c_α	c_β	o_1	o_2
CH ₂ CH ₂ O	³ DR [$\sigma^{1\pi^1}$]	0	0.0	-0.27	-0.09	-0.36	---
		1	-1.23	-0.27	-0.10	-0.37	---
	³ DR [$\pi^{1\pi^1}$]	0	0.0	-0.30	-0.06	-0.38	---
		1	-1.20	-0.30	-0.08	-0.39	---
	¹ ZW [$\sigma^0\sigma^2$] ^{a)}	0	0.0	-0.12	-0.07	-0.61	---
		1	-8.84	-0.08	-0.09	-0.66	---
		2	-20.6	-0.06	-0.09	-0.69	---
		4	-37.9	-0.02	-0.13	-0.74	---
CH ₂ CH ₂ OO	³ DR [$\sigma^{1\pi^1}$] ^{c)}	0	0.0	-0.28	-0.04	-0.41	-0.03
		1	-2.70	-0.28	-0.04	-0.40	-0.04
	³ DR [$\pi^{1\pi^1}$] ^{d)}	0	0.0	-0.33	-0.02	-0.42	-0.03
		1	-2.60	-0.33	-0.02	-0.41	-0.04
	¹ ZW [$\sigma^0\sigma^2$] ^{e)}	0	0.0	-0.05	0.01	-0.49	-0.37
		1	-7.86	-0.02	0.03	-0.48	-0.41
(NH ₂)CHCH ₂ OO	³ DR [$\sigma^{1\pi^1}$] ^{c)}	0	0.0	0.12	-0.04	-0.41	-0.04
		1	0.0	0.36	0.02	-0.53	-0.46
	¹ ZW [$\delta^0\sigma^2$]	1	-10.8	0.37	0.02	-0.51	-0.48

a) the optimized geometry of ¹_{DR} is assumed., b) the optimized geometry of ¹_{ZW} DR is assumed., c) the optimized geometry of ¹_{DR} of (NH₂)₂C=CH₂ is assumed., d) the optimized geometry of ¹_{ZW} DR of CH₂CH₂OO is assumed., e) the optimized geometry of ¹_{ZW} [$\sigma^0\sigma^2$] of (NH₂)₂C=CH₂ is assumed. These optimized geometries are given in the appendices.

$\Delta E_S \cong 39 \text{ kcal/mol}$ (2a)
 $\Delta E_S \cong 51 \text{ kcal/mol}$ (2b)
 結果を Table 2 の II, III にまとめた。
 (2a), (2b) は中程度以下の非常に強い溶媒和状態のモデルと考えられる。これらのモデルは液相中でのエーテルエーテル類の酸化反応機構について良好な説明を与えるのみならず、他のオレフィン類の反応様式についての予測を与えることが示された。²⁻⁴⁾

(c) 目的③について検討した。エチレンカチオンラジカルへの 3O_2 の付加により生成する $^{\oplus}CH_2CH_2OO\cdot$ ラジカルの電子構造を図3に示し、各状態での最安定核配置をエネルギー勾配法により決定した。図4にその結果を示した。また Table 3 には相対エネルギーと正味電荷・スピン密度をまとめた。Table 3 より $^{\circ}\pi^{\cdot}$ 構造が $^{\pi}O^{\cdot}$ より不安定であり、付加反応中にオレフィン骨格のシス-トランス異性化が起りうることを示す。DCA 増感剤による酸化等については紙数の都合上省略する。²⁻⁴⁾

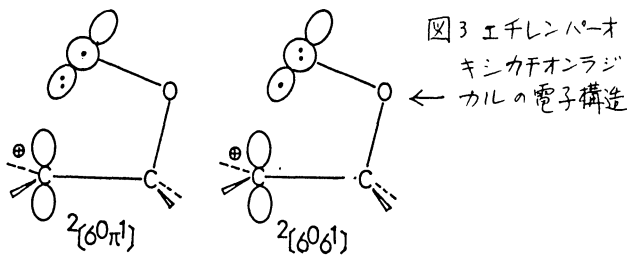


図3 エチレンパーオキシカチオンラジカルの電子構造

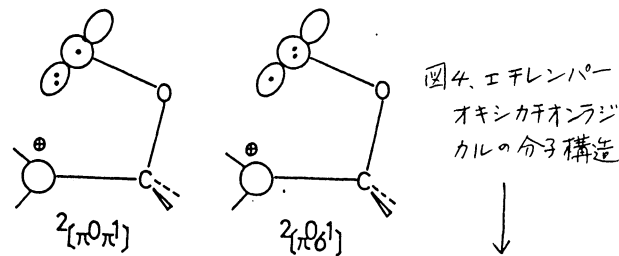


図4. エチレンパーオキシカチオンラジカルの分子構造

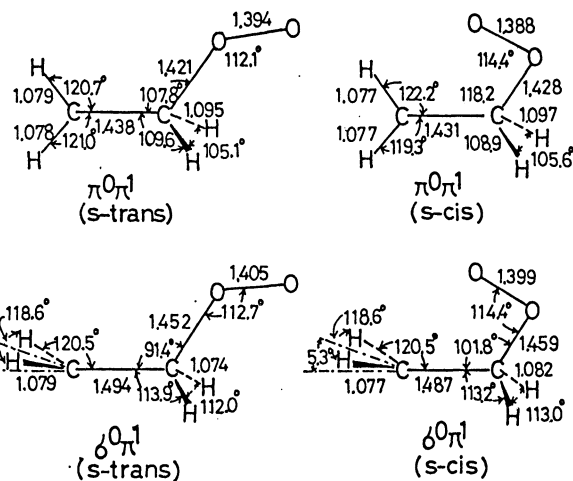


Table 3 Relative stabilities ($E_{rel.}$), net charges and spin densities of the four radical states of ethylene peroxy cation radical determined by the UHF 6-31G** method ^{a)}

4. 発表

1. 山口, 笛野, 日化 46 秋季年会発表
2. 山口, 吉岡, 笛野 第16回酸化反応討論会発表
3. 山口, 恒川, 吉岡, 笛野, 同上
4. 山口, 石川, 池田, 笛野, 同上

Structure	$E_{rel.}$	Net charges				Spin densities			
		C_a	C_B	O_1	O_2	C_a	C_B	O_1	O_2
$^{\pi}O^{\cdot}$ s-trans	0.0	0.11	0.02	-0.37	0.06	-0.01	-0.01	-0.04	1.05
$^{\pi}O^{\cdot}$ s-cis	2.49	0.09	0.01	-0.32	0.01	0.01	-0.01	-0.00	1.02
$^{\pi^0}O^{\cdot}$ s-trans	11.1	0.12	0.03	-0.39	0.07	-0.00	0.04	-0.13	1.09
$^{\pi^0}O^{\cdot}$ s-cis	16.6	0.08	0.02	-0.34	0.02	-0.00	0.05	-0.11	1.07
$^{\sigma^0}O^{\cdot}$ s-trans	11.9	0.15	0.07	-0.42	0.10	-0.01	-0.01	-0.04	1.05
$^{\sigma^0}O^{\cdot}$ s-cis	20.5	0.15	0.03	-0.29	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	1.02
$^{\sigma^0}O^{\cdot}$ s-trans	22.0	0.16	0.07	-0.43	0.11	-0.01	0.04	-0.12	1.10
$^{\sigma^0}O^{\cdot}$ s-cis	35.5	0.14	0.03	-0.31	0.02	-0.01	0.05	-0.02	1.05

a) kcal/mol.

分	CC	施
実	22,868	
許	36,480	

化学相互作用の理論的研究

A Theoretical Study of Chemical Interactions

○藤本 博, 古賀伸明, 遠藤政孝, 畑上 到 (京大工)

1. 研究目的. 内容

化学反応や化学相互作用においては, 実際に相互作用にあずかる分子の領域は, ほとんど反応中心とその周辺の数個の原子に限定され, それ以外の部分はあまり影響を受けない. 分子の特定の構造単位に局在化した反応領域, あるいは相互作用領域を分子全体に非局在化した正準分子軌道を用いて把握することは難しい. 本研究者らは, 相互作用をもっとも直接的に表現する局在化軌道の方法を定め, 化学反応にあずかる分子の領域について考察した.

2. 計算方法

局在化軌道としては, 相互作用フロンティア軌道, 相互作用混成分子軌道を用いた. 前者は, 二つの分子間の非局在化相互作用を, 後者は, 二つの分子間の軌道相互作用を表現する軌道であり, すでに発表済みである. 局在化軌道を組み立てるうえで必要になる正準分子軌道および種々の原子積分は ライブラリプログラム「IMSPAC」「IMSPAK」を用いて計算した.

3 研究成果

(1) 図1に, ヘキサトリエンの分子平面から7.5 Å上にプロトンを置き, プロトンを炭素-炭素結合に沿ってC₁上からC₃-C₄の中心上まで動かしていった時に相互作用フロンティア軌道がどのように変化するかを示す. プロトンがC₁上(I), C₁-C₂の中心上(II), C₂上(III)にある時に求まる軌道は互いに類似し, C₁-C₂結合に局在化したπ型の軌道が得られる. このことは, C₁-C₂結合が, プロトン化に対する一つの反応領域であることを示す. ところが, C₂-C₃上(IV)にプロトンが移動すると, 軌道は効果的に局在することはなく, C₁からC₂, C₃, C₄にまたがる領域に広がる. さらに, プロトンがC₃上(V), C₃-C₄の中心上(VI)にまで移動すると, プロトンとの相互作用にあずかる軌道はC₃-C₄結合上に局在化する. この結果は, C₁-C₂, C₃-C₄結合はプロトンへの電子供与性に富むが, C₂-C₃結合は反応性が低いという, 有機化学的直観を理論計算によって視覚化して, もっとも直接的

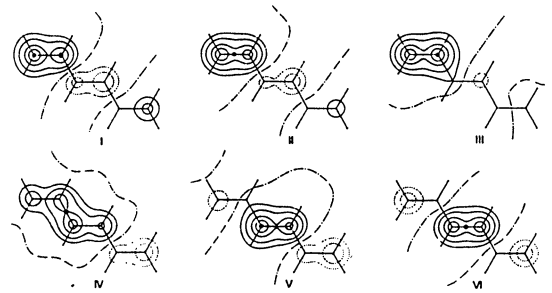


Figure 1. The occupied hybrid MO of hexatriene. The location of proton is indicated by a dot.

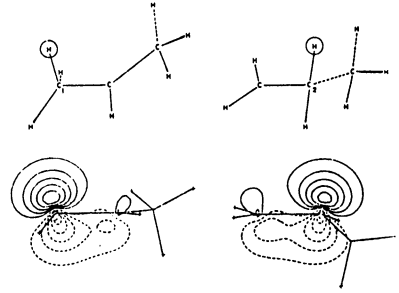


Figure 2. The interactive hybrid MO of propene for proton addition. C₁ protonation on the left and C₂ protonation on the right.

に表示しているひとつの顕著な計算例である。この例からも明らかのように、非局在化相互作用は分子の中に反応あるいは相互作用にあずかる領域を定める能力を有する。

図2はプロピルカチオンをプロピレンとプロトンとに分けて求めた相互作用混成分子軌道である。上述のように非局在化相互作用は反応にあずかる分子の構造単位を定める作用を持つが、その構造単位のなかに反応中心を特定するのは分極相互作用の役割であり、これは軌道相互作用を表現する局在化軌道をつくることにより明らかにすることができる。Markownikoff則で知られる選択則も軌道のひろがりで見れば図2の程度の差である。

(2) 反応における触媒の効果は、反応の過程で新たに生成する結合にも現われるはずである。触媒効果は本来局所的なものであるから、触媒が存在する系と存在しない系について分子軌道計算を行い、相互作用を表す局在化軌道に変換して比較すれば、その本質が理解しやすくなると考えられる。一例として、図3に示すエチレンへの水素アニオンの求核的付加反応におけるニッケル錯体の触媒効果について非経験的計算を行った。図4はニッケル錯体を含まない場合に、エチレンと水素アニオンの間の相互作用を表すエチレンの軌道である。水素アニオンからエチレンへの電子の非局在化においては π^* 軌道が大きな役割を果たすが、重なり反応を通じて π 軌道も相互作用に関与してくる。点線で示される反結合性領域が隣接炭素原子上で大きくひろがり、実線で示される結合性領域が反応中心で小さくなっているのはこのためである。二重結合に対する求核的付加反応は起りにくいという実験事実に対応している。図5には、エチレンをニッケル錯体に配位させ、そのエチレンに水素アニオンを近づけた場合について、

エチレン分子の相互作用混成分子軌道を示す。図5の上の図は2価のニッケル錯体と下の図は0価のニッケル錯体を配位させた場合である。0価、2価という順に反応中心の結合性領域が大きくなり、隣接炭素原子上の反結合性領域は小さくなる。このように、相互作用を表す局在化軌道を用いると、オレフィンが遷移金属錯体、特に高原子価状態の錯体に配位した時に求核的付加反応を受けやすくなるという実験事実が、反応の推進力である非局在化相互作用および分極相互作用が強化され、反応を抑制する重なり反応が弱められる結果であることが視覚的にとらえられる。複雑な非経験的理論計算の結果を直観的に理解しやすくする目的で、多数の系に応用をはかりつつある。

4. 出版実績

1. 藤本, 遠藤, 畑上, 古賀, *Tetrahedron Lett.*, 23, 5559 (1982)
2. 藤本, 古賀, 遠藤, 畑上, 福井, *Isr. J. Chem.*, 印刷中
3. 藤本, 古賀, *Tetrahedron Lett.*, 23, 4357 (1982)

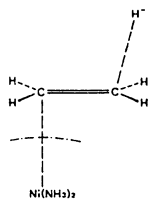


Figure 3. Interaction model of nucleophilic additions.

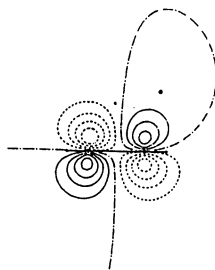


Figure 4. Interactive hybrid MO of ethylene. Dot signifies attacking hydride ion.

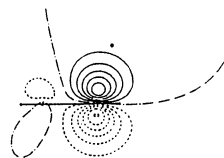


Figure 5. Interactive hybrid MOs of ethylene in the presence of $Ni(NH_3)_2$ complex.

光化学反応機構に関する量子化学的研究

分 CC1 施
 実 45,058
 許 48,260

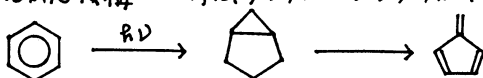
Quantum Theoretical Researches on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬)・津田 穰・茂川節子・長山 清

1. 研究目的・内容

本課題では、*ab initio* MO法を用いて、光及び電子線等の照射により生起する分子の励起状態の反応性を明らかにすべく研究を行なっているが、本年度は次のテーマで研究を行なった。

a. ベンゼンの光異性化反応機構——特に、プレフルベンからフルベンへの異性化反応経路、



b. 高い不斉化合物の構造と振動解析——これは、ベンゼンの光異性化により生成する異性体は、三、四、五員環が縮環した不斉化合物の仲間であるので、一連の不斉化合物の構造特性について研究を行なった。

c. パーフルロカーボン (PFC) 類と O₂ 分子との分子間相互作用——これは、光反応ではないが、近年人工血液として注目されている PFC と O₂ 分子との相互作用力が何に基づくかについて研究を行なった。

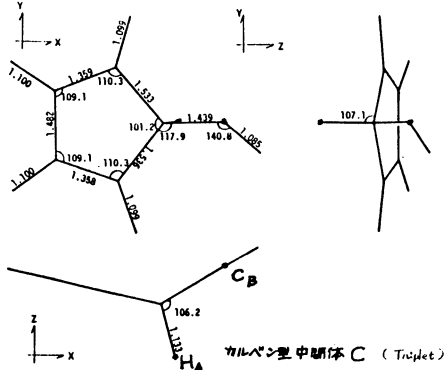
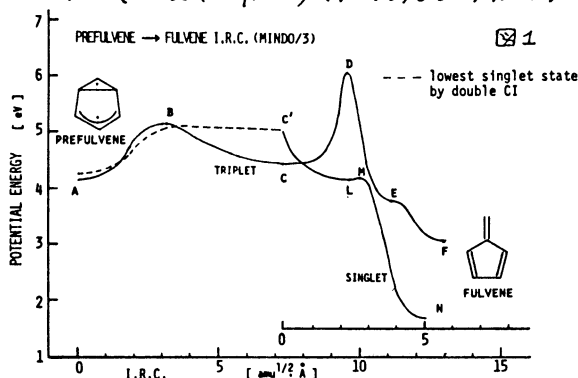
2. 計算方法

MO計算、構造最適化には主として IMS PACK を使い、対称性の高い分子の構造最適化及び基準振動解析には HONDO 4 及び GAMESS を使った。aではポテンシャル面の概略を知るために MINMO/3法による REACTプログラム(茂川作成)を用いた。

basis set は aでは 3-21G, bでは分子が大きくなる時間がかかるので STO-3G, cでは種々の basis set を比較するため STO-3G, 3-21G (+S & P GTF), 6-31G, 6-31G* を用いて行なった。

3. 研究成果

a. 昨年度行なったプレフルベンの基準振動解析に基づき、その最低級数の基準振動1と2番目の基準振動2の方向に分子が変形した時に起こる反応を調べた。その結果、1, 振動は、三員環のヘッド位置にある C-H 結合の縦ゆれ振動でプレフルベンの up form (☆) と down form (☆☆) の変換に参与している。変換に要するエネルギーは 3.49 kcal/mol で、down form の方が若干 (0.268 kcal/mole) 安定である。フルベンへの異性化は次の2振動が参与している。



ν_2 振動 (A_1') はヘッド C-H 結合の横ゆれ振動であり、三員環の開環反応を生起する。この方向への変形をもとに最低三重項状態のポテンシャル曲面上を IRC を求めたのが図 1 の A-B-C-D-E-F である (MINDO/3)。途中カルベン型の中間体 (C) が生成する。C 系について、3-24g で構造最適化を行なった所、構造は図 1 とほぼ同じエネルギーはプロフペンより 0.044 eV 高いことがわかった。中間体 (C) から H_A 原子が C_B 原子に転移するとフルベンが生成する。構造 C から singlet の IRC 経路を求めたのが C'-L-M-N である (MINDO/3) A-B-C-L 付近は S₀ と T₁ の level が近く、正確な singlet 経路を求めるには二電子励起配置の寄与を含める必要がある。

b. 高い沸点化合物であるプリスマン, キュバン 表 1

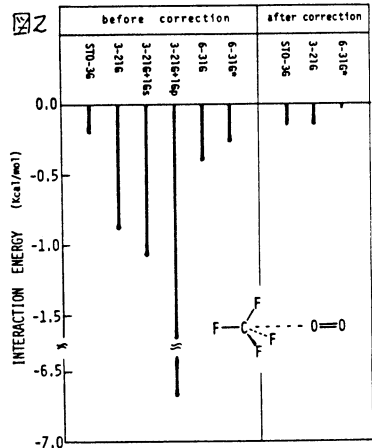
及び最近合成されたペンタプリスマンについてその基準振動数を計算した結果を表 1 に示す。計算値と実測値との対応には、実測値既知の沸点化合物であるシクロアロパン, シクロブタン及びベンゼンの基準振動数について回帰直線を用いて補正した値を用いた。キュバンの場合は実測値と計算値の一致は非常に良い。ペンタプリスマンは実測の IR 吸収の強度が不明であるが、実測値と計算値の対応はかなり良い。プリスマンでは赤外強度の強いものについては良い対応を示すが、帰属が不明の弱い吸収がいくつかある。これは実測データが分子対称性から決まる許容基準振動数より多いことから、倍音又は結合音と思われる。

c. PFC のモデル化合物として CF₄ と O₂, CF₄-O₂, CF₄-N₂ 系について HF 近似内で相互作用エネルギーを計算した。はじめに、各分子の核配置を最適化した後、CF₄ と O₂ の配向を種々変えて計算した所、図 2 の配置が最も安定となった。(STO-3G) 次に、この配置を保ったまま、分子間距離を変化させた時に得られる相互作用エネルギーの極小値 E_{int} を求めた。この E_{int} は Basis set 依存性が大きいが、Basis set Superposition Error (BSSE) の補正を行なうと Basis set 依存性は事実上消失し、E_{int} の計算値の信頼性が改善される。補正された E_{int} の値は、Basis set を大きくするほど零に近づくことから、PFC と O₂ との相互作用力は Hartree-Fock 近似内では求められない力、分散力であると結論した。CF₄-N₂ についても同様の結果を得た。

	PRISMANE (D3h)		STO3G		EXPERIMENT
	CRUDE	ELABORATED	CRUDE	ELABORATED	
A2"	2497	3076	3735	3071	3066(S)
	1068	1397	1671	1346	
	693	956	1156	916	950(M)
E'	2490	3068	3723	3061	3066(S)
	895	1194	1554	1248	1223(S)
	689	952	1269	1010	
	645	900	1049	826	881(W)
	595	841	1003	788	798(S)
					1765(W)?
					1640(W)?
					733(W)?
					670(M)?

	CUBANE (Oh)		STO3G		EXPERIMENT
	CRUDE	ELABORATED	CRUDE	ELABORATED	
T1u	2455	2982	3682	2958	2992(VS)
	921	1218	1559	1218	1235(S)
	669	928	1054	805	852(S)

	PENTAPRISMANE (D5h)		STO3G		EXPERIMENT
	CRUDE	ELABORATED	CRUDE	ELABORATED	
A2"	2446	2972	3680	2956	2973
	850	1136	1541	1204	1231
	630	883	956	724	768
E1'	2447	2973	3670	2948	2973
	934	1233	1581	1236	1273
	779	1055	1425	1109	1069
	683	944	1090	834	875?
	648	904	1056	806	875?



4. 発表・出版実績

1. 芳川・浦辺・津田, 分子構造総合討論会 57年 10月 東京
2. 津田・酒井・芳川, 同上
3. 長山・津田・芳川, 同上 ; 日本薬学会第103年会, 58年 4月 東京

分 CC2 施
実 90,136
許 101,080

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 貞次郎, 川村 尚, 諫田 克哉, 牛尾 二郎,
波田 雅彦, 曾和 孝義, 榎 左千夫, 太田 勝久

1. 研究目的と内容

本課題は、次の4つの研究テーマについて、理論計算を行なった。

- 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. 遷移金属をふくむ有機金属化合物と多核金属錯体の電子状態
- 1c. 新しい force approach の崩壊と展開 - Effective Core Potential 法の利用
- 1d. 新しい force approach の崩壊と展開 - 化学反応経路と遷移状態

2. 研究方法と計算方法

- 2a. SAC法と SAC-CI 法におよんだ。プログラムは中辻が作成し、基底状態、励起状態、種々のイオン化状態、電子付加状態などが容易に、精度よく計算できる。
- 2b. King, Dupuis, Rys による HÖNDÖG プログラムに、牛尾が小さな修正を加えて利用した。
- 2c. 北浦、諸熊より頂いた Effective Core Potential のプログラムに、波田が小さな修正を加えて利用した。
- 2d. Accurate Hellmann-Feynman force の方法によるエネルギーの二次微分を、諫田がプログラム開発し、それを用いた。

3. 研究成果

3a. CO₂, N₂O, CS₂, COS, C₂H₄, NO などの分子について研究したが、ここでは、CO₂ の電子スペクトルについて得られた結果(表1)と、CO₂, CS₂, COS 分子についてイオン化スペクトルを研究した結果(図1, 図2)を示す。まず、CO₂ の電子スペクトルについて満足な同定がなされていることが分る。Rydberg states ^{1,3}T_g の実験値がやや低いが、これは、励起状態において構造(LOC)が変化し ^{1,3}A_u states と avoided crossing を起すためと考えられる。図1に実験により得られたイオン化スペ

表1. LOWER VALENCE AND RYDBERG VERTICAL EXCITATION ENERGIES OF CO₂ (eV)

STATE ^a	ORBITAL PICTURE ^b	SECI	WINTER BENDER GODDARD CI	ENGLAND ERMLER MC-CI	SAC-CI		EXPTL.
					VALENCE ONLY	VALENCE PLUS RYDBERG	
¹ T _g	1x - 4e _u	7.24	7.35	8.65	8.04	8.15	8.1
³ T _g (R)	1x - 3e _g (e)	9.31	8.95	8.86	—	8.23	8.3
¹ A _u	1x - 4e _u	8.02	7.83	9.02	8.67	8.80	8.8
¹ T _g (R)	1x - 3e _g (e)	9.83	9.23	9.10	—	8.95	8.4-8.6
³ T _g	1x - 4e _u	8.66	8.24	9.42	9.05	9.19	
¹ T _u	1x - 4e _u	8.66	8.27	9.42	9.13	9.27	
¹ A _u	1x - 4e _u	8.99	8.38	9.43	9.25	9.32	9.3-9.4
¹ T _g (R)	1x - 2e _g (p _g)	12.19	11.07	11.20	—	11.00	11.08-11.20
³ T _g (R)	1x - 4e _u (p _g)	12.28	11.49	11.43	—	11.31	
¹ T _g (R)	1x - 4e _u (p _g)	12.46	11.53	11.45	—	11.39	11.4-11.6
³ T _g	1x - 4e _u	11.04		12.13		11.79	
³ A _g	1x - 4e _u	12.22		12.91		12.44	

^a (R) DENOTES RYDBERG EXCITED STATE.

^b ORBITALS CALCULATED BY THE VALENCE PLUS RYDBERG BASIS ARE USED.

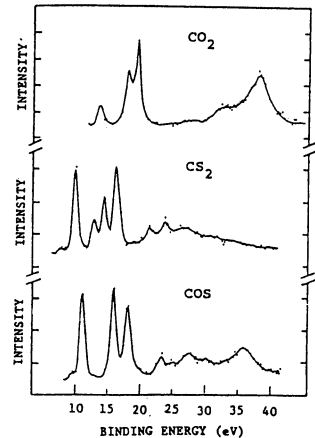


図1. Experimental photoelectron spectra of CO₂, CS₂, and COS observed by Allan et al.

クトル, 図2にSAC-CI理論により得られた理論スペクトルを示した。理論スペクトルは, 実験スペクトルの傾向をよく再現している。とくに, 20-45 eV 領域には多くの shake-up 状態が存在し, これが広い実験スペクトルの原因にすぎないことが分かる。

3b. 金属-炭素多重結合をもつ錯体はオレフィンメタセシスなどの化学反応の中間体として注目される。我々は金属-炭素二重結合をもつ二種類のカルベン錯体として Fischer 型錯体 $(CO)_5Cr=C(H)(OH)$, $(CO)_4Fe=CH(OH)$ と Schrock 型錯体 $H_2(CH_3)Nb=CH_2$, および三重結合をもつカルビん錯体として $(CO)_5Cr\equiv CH^+$, $Cl(CO)_4Cr\equiv CH$ について研究した(図1)。計算から得られた金属-炭素多重結合の性質と反応性を表1にまとめた。これから, 金属-炭素の一重, 二重, 三重結合の性質とそれらの違いが次のように明らかになった。① $M=C$, $M\equiv C$ 結合の結合距離は実験値とほぼ一致した。Nb=C と Nb-C との結合距離の差は Ta=C と Ta-C との実験値の差と一致した。② $M=C$ および $M\equiv C$ の結合エネルギーは $C=C$, $C\equiv C$ 結合の 120 および 230 kcal/mol と比べて小さい。

Schrock 型錯体の $M=C$ 結合は Fischer 型錯体の結合より強い。これは両者の $M=C$ 結合のまわりの回転バリアーの大きさの違いとしてもあらわれている。③ orbital correlation diagram から金属-炭素多重結合が炭素から金属への σ transfer と金属から炭素への π back transfer によって生成することが示された。④ Fischer 型錯体およびカルビん錯体については反応性などに基いてカルベンおよびカルビん炭素が正の電荷をもつと考えられていたが, 計算結果ではどの錯体でも金属と多重結合した炭素は負の電荷をもつ。⑤すべての錯体の反応性は charge control ではなく frontier control であるとして統一的理解できる。Fischer 型錯体とカルビん錯体の場合, 金属と多重結合した炭素は LUMO において最大の係数を持ち, この炭素に求核試薬が攻撃することがわかる(図2)。他方, Schrock 型錯体の場合には, 金属と多重結合した炭素が求電子

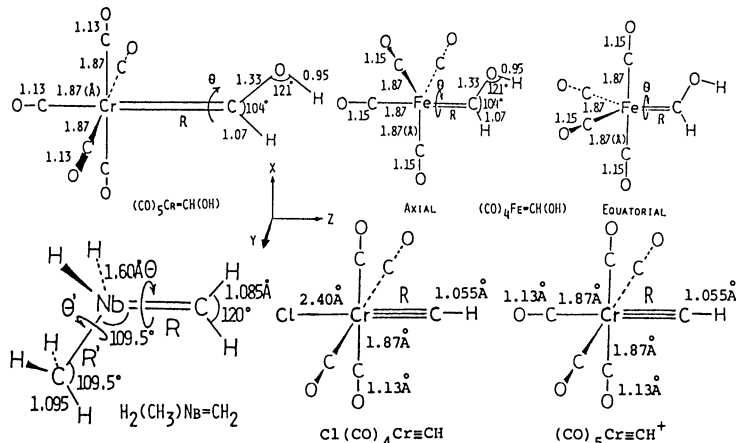


図1. Fischer 型, Schrock 型カルベン錯体, およびカルビん錯体の geometry

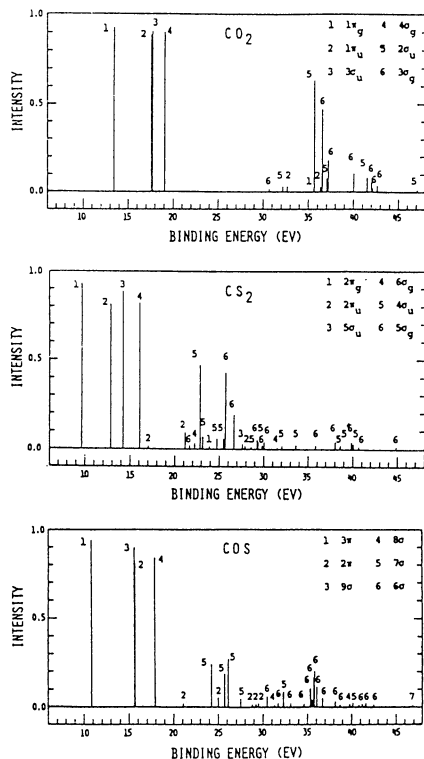


図2. THEORETICAL IONIZATION SPECTRA OF CO , CS_2 , AND COS CALCULATED BY SAC-CI THEORY

試薬によって攻撃されやすいという反応性は HOMO (図3) で最大の係数がカルベン炭素上にあることから説明できる。

表1. SUMMARY OF THE PROPERTIES OF M=C AND M≡C BONDS IN METAL CARBENE AND CARBYNE COMPLEXES

PROPERTIES	CARBENE COMPLEX				CARBYNE COMPLEX
	FISCHER TYPE		SCHROCK TYPE		
	Cr=C	Fe=C ^A	Nb=C	Nb-C	Cr=C ^B
ROTATIONAL BARRIER (KCAL/MOL)	0.41	2.94	11.3(21) ^C	0.23	0
BOND ENERGY (KCAL/MOL)	44.4	36.8	108(75) ^C	- (40-60) ^C	-
BOND LENGTH (Å)	2.00(2.04)	2.00	1.89(2.026) ^F	2.07(2.246) ^C	1.62(1.69) ^E
FORCE CONSTANT K (MDYN/Å)	1.62	1.25	5.96	5.52	8.57
ω (CM ⁻¹)	330-530 (391-449) ^F	290-460 (377-474) ^G	900-970	840-940	1070-1190
CHARGE OF M	+0.80	+0.52	-0.10	-0.10	+0.90
CHARGE OF C	-0.19	-0.22	-0.66	-0.92	-0.42
FRONTIER MO	LUMO (NUCLEOPHILIC ATTACK OF REAGENT)	LUMO (NUCLEOPHILIC ATTACK OF REAGENT)	HOMO (ELECTROPHILIC ATTACK OF REAGENT)	HOMO (ELECTROPHILIC ATTACK OF REAGENT)	NEXT LUMO ^H (NUCLEOPHILIC ATTACK OF REAGENT)
COEFFICIENT ON CARB. OF FRONTIER MO	0.66	0.73	0.57		0.46

^ACALCULATED VALUES FOR AXIAL ISOMER.

^BCALCULATED VALUES FOR CL(CO)₄CR=C₃H₅.

^CEXPERIMENTAL VALUE FOR TACp₂(CH₂)(CH₃).

^DEXPERIMENTAL VALUE FOR (CO)₅CR=C(OMe)Ph.

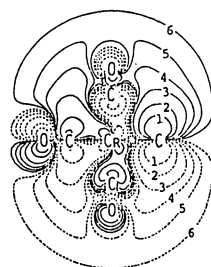
^EEXPERIMENTAL VALUE FOR I(CO)₄CR=CCH₃.

^FEXPERIMENTAL VALUE FOR CR-C(O) IN CR(CO)₆.

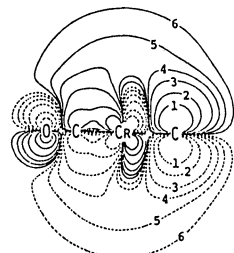
^GEXPERIMENTAL VALUE FOR FE-C(O) IN FE(CO)₅.

^HNEXT LUMO. LUMO(Nb-CL σ*, ε = 2.99 eV).

NEXT LUMO(Nb=C π*, ε = 3.49 eV).

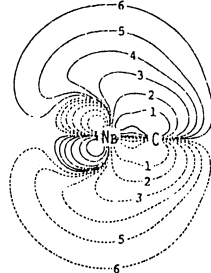


$$(CO)_5Cr=CH(OH) \quad C(C_{CARB.}) = 0.66$$



$$(CO)_5Cr=CH^+ \quad C(C_{CARBYNE}) = 0.63$$

図2. Fischer型錯体とカルベン錯体のLUMO



$$H_2(CH_3)Nb=CH_2 \quad C(C_{CARBENE}) = 0.57$$

図3. Schrock型錯体のHOMO

3c) Acculate-Hellmann-Feynman Force Approach を Effective-core potential法と組み合わせて、無機化合物・有機金属化合物に Force concept を応用するための、基礎的な研究を行った。以前の研究によって既存の基底にその一次微分を加えると Hellmann-Feynman 定理が成立することが示されている。表1に Sodium halide の平衡核間距離を示した。Energy gradient (EG)と Hellmann-Feynman(H-F) force で求めた値は、微分形を加えた family set の場合よく一致している。また family set の場合との Sodium halide もとの basis set (parent) に比べて実験値に近づいている。以上より H-F force は十分定量的であり、この方法の有用性が理解できるであろう。図2は、MgCl₂ と H₂S の電子密度差; $\Delta\rho(AB_2) = \rho(AB_2) - \rho(A) - \rho(B) - \rho(B')$ の等高線図である。直線分子である MgCl₂ では、Mg 原子の近傍では電子は下方に偏極しており、Mg-Cl bond の上方で増加している、図3の構造よりも小さな平衡角度をもつ H₂S では、S 原子近傍で電

表1 Equilibrium bond length to Na + X of sodium halides

NaX	equilibrium bond length (Å)				Exptl.
	parent	family			
		EG	H-F force		
		Na	X		
NaF	1.804	1.872	1.884	1.880	1.92549
NaCl	2.415	2.370	2.383	2.384	2.36079
NaBr	2.579	2.506	2.513	2.533	2.50230
NaI	2.802	2.736	2.741	2.760	2.71145

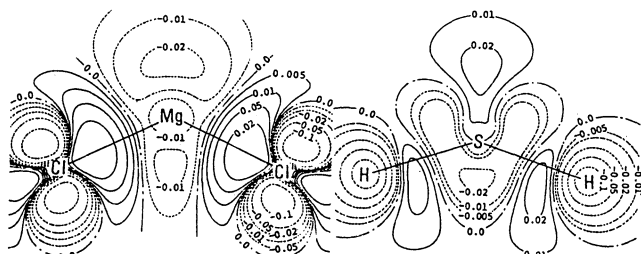


図1. Density difference map of MgCl₂ and H₂S

子は上方に偏極しており、S-H bondの下方で増加している。これらのことから forceの方向が容易に予測できる。このような電子の挙動は第2周期の原子からなる分子と同じものであり電子雲先行、追従として知られている。

3d) *Accurate Hellmann-Feynman approach* によれば 数値としてのエネルギーの二次微分が得られるだけでなく、直感的に理解しやすい解析をすることができる。ここでは一例として HCN \rightleftharpoons HNC の異性化反応を取った。反応中 C-N間の距離があまり変化しないことに注目し、C-Nを固定し H上の一次微分形基底を加えた。図1は Hellmann-Feynman force によって求めた反応経路を示している。

図2は TS から HCN を生成する path での電子密度の微分を示している。TS では H の左側の密度が増し電子雲先行を表わしている。エネルギー曲面の変曲点付近である点 A では、H のまわりの密度にあまり変化は見られないが、生成物 HCN の段階では、予想どおり H 付近での電子雲追従が見られる。

図3は、TS における電子密度の変化を分解したものである。電子雲追従を示している *renormalization* 項は、overlap の変化に起因し、より強い電子雲先行を示している *relaxation* 項は軌道の組換えによるものである。

The geometry of the transition state. (in Å)

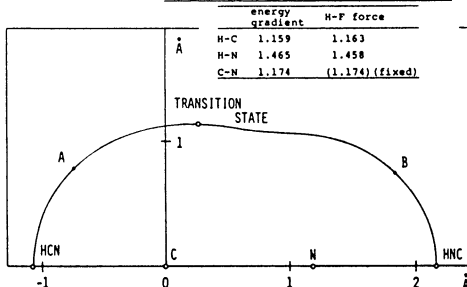


図1. HCN \rightleftharpoons HNCの化学反応路

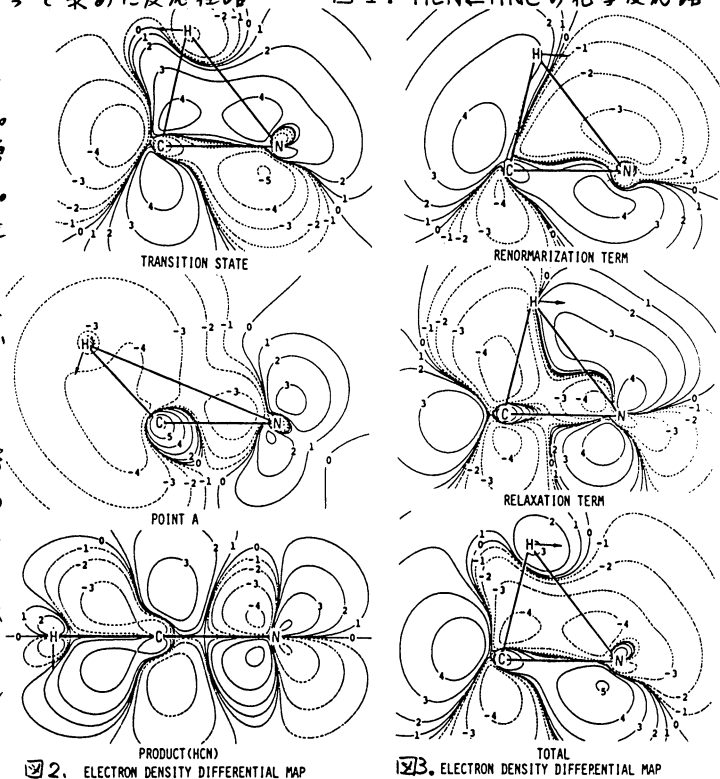


図2. ELECTRON DENSITY DIFFERENTIAL MAP

図3. ELECTRON DENSITY DIFFERENTIAL MAP

4. 発表・出版実績

- (1) 中辻, 諫田, 米澤, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1961 (1982).
- (2) 中辻, 諫田, 浪田, 米澤, *J. Chem. Phys.*, **21**, 3109 (1982).
- (3) 中辻, 牛尾, 藤, 米澤, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 426 (1983).
- (4) 中辻, 浪田, 諫田, 米澤, *Intern. J. Quantum Chem.*, **23**, 387 (1983).
- (5) 中辻, 浪田, 米澤, *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 573 (1983).
- (6) 中辻, 大西, 牛尾, 米澤, *Inorg. Chem.*, in press (1983).
- (7) 中辻, *Chem. Phys.*, **95**, 425 (1983); *Intern. J. Quantum Chem.*, in press (1983).
- (8) 中辻, 太田, 米澤, *J. Phys. Chem.*, in press (1983).

下図に hcp 3d, 4d 遷移金属について、核子の電子の density の enhancement $(\rho/\rho^{NR})^2$ と hyperfine coupling constant の enhancement $(F(E_F)/\rho^{NR})^2$ の具体的数値の比較を示す。

	Sc	Ti	Y	Zr	Tc
$(\rho/\rho^{NR})^2$	1.19	1.21	1.74	1.77	1.93
$F(E_F)/\rho^{NR})^2$	1.04	1.04	1.17	1.16	1.18

(2) 3d 立方晶系強磁性金属の H_{hf}

3d 遷移金属の Fe, Co, Ni のうち, Fe の H_{hf} の非相対論的値 $\pm 260 \text{ kG}$ は, 実験値 (-339 kG) にくらべて低い値を与えている。そこで, 相対論的效果がどの位の寄与をするかを調べる目的で Fe, Co, Ni に対し, H_{hf} を計算した。Co, Ni に対しては, これまでの様に, 大体の一致は見えた。Fe に対しては, やはり, 計算値は, 相対論的效果によって, 8%程の改善を見ることができ, (-280 kG) との寄与は, 主として, core-polarization の relativistic enhancement に由来している。実験値との不一致の原因は不明である。

(3) supercell 法による不純物, 合金系を取り扱った。

合金系を, 規則的に構造で換えて, バンド計算と同様の手法で電子状態を計算する試みは近年の計算機の発達によって, 扱い易い有望な方法と見做されよう。ここでは, Fe-Co 系, Ni-Pd 系で, 高連 LMTO バンド計算法を用いて, 扱った。CPA の結果との比較も興味深い。現在進行中である。

4. 発表, 出版実績を予定

(1) 浅田, 寺倉

日本物理学会 1982年10月 札幌

(2) 浅田, 豊野, 寺倉, Freeman

日本物理学会 1983年3月 東京

(3) 豊野, 浅田

日本物理学会 1983年3月 東京

(4) Asada, Terakura

J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 1387-407

(5) Terakura, Hamada, Oguuchi, Asada

J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 1661-78

(6) Asada, Terakura

J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 799-803

(7) Asada, Terakura

J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 45-46

分	CDP	施
実	57,948	
許	68,780	

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), 田中秀樹 (京大工), 東原秀和 (京大工), 林直人 (京大工), Pawel Gierycz (京大工), 石川矯 (都立大工)

1. 研究目的・内容

本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って、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レベルで解明することにある。われわれはすでに無極性分子の無限希釈水溶液¹⁾及びメタノール水溶液(無限希釈水溶液²⁾と5モル%水溶液)に関するモンテ・カルロ計算を行なったほか、疎水性の著しいアルコールとしてト-ブタノール(TBA)をとりあげ、TBA+水の分子対ポテンシャルのMO計算による決定と無限希釈水溶液のモンテ・カルロ計算を行なった。また Andersen により提案された定温MD法のアルゴリズムを確立し、水の場合の計算に成功した³⁾。本年度はこれらの成果を基礎としてTBA水溶液のモンテ・カルロ計算による static な構造の解析、親水性の溶質としての尿素と水との分子対ポテンシャルのMO計算による決定と定温MD法による尿素の無限希釈水溶液の計算を行なった他、関連した計算として Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用する二原子分子の混合液体についての予備的な研究を試みた。

2. 研究方法・計算方法

この研究はすべて、複雑な異方性の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 のエネルギー勾配法による決定、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自乗法による分子対ポテンシャル化。
- (2) 非球対称ポテンシャル系のモンテ・カルロ計算 (Metropolis scheme)。
- (3) 球対称及び非球対称ポテンシャル系の定温 molecular dynamics 法計算。

これらの諸計算のうち、エネルギー勾配法、ab initio MD 計算は分子研 GAUSS 70, INSPAK 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ものであり、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) 無限希釈におけるTBA周囲の水和構造⁴⁾

これについての概要は昨年度の報告ですでに述べた。TBAの場合メタノールと同様に水和殻を6つの部分に分割し、エネルギーと構造の角度依存性を調べた。これによると、lone pair 方向の水は必ずしも安定ではないことが示され、一方、-OH基のHの方向の水素結合とその近傍の疎水基方向で著しい構造とエネルギーの安定化がみられた。しかし、このことは水和殻の不安定性を意味するのではなく、むしろ bulky なTBA分子のまわりに水和殻が広がっていると考えられ、メタノールの場合と同様の水分子の分布図(図1参

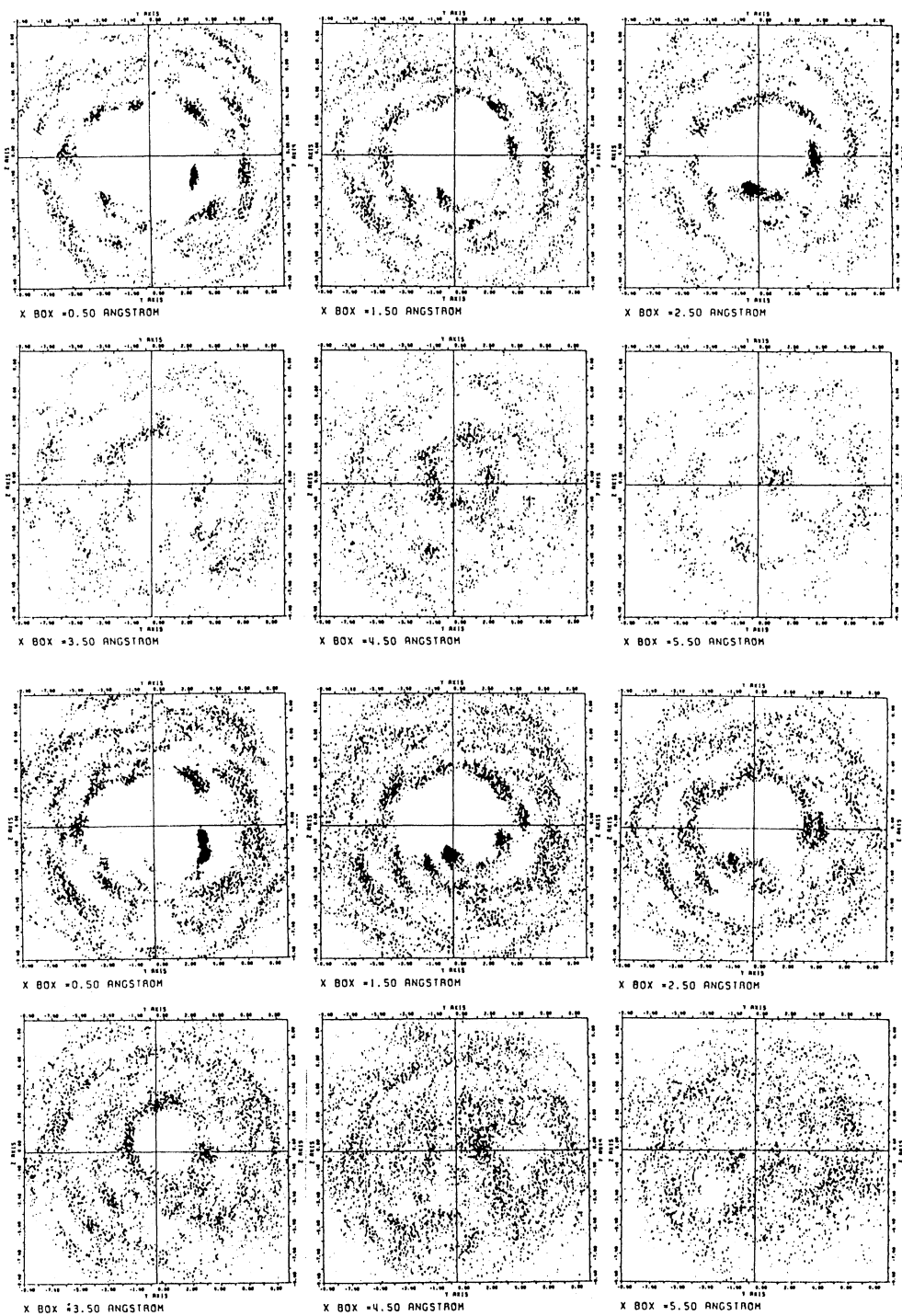


Figure 1. Density distribution diagrams of water molecules around TBA
 Upper two rows for oxygen atoms and lower two for hydrogen atoms.

照)より、このことは明確であろう。図はTBAの分子軸に平行な1Åの厚さの層を示すが、これを重ね合わせることによって顕著な水和構造を立体的にみる事ができる。

(Ⅱ) 水+尿素の分子対ポテンシャルエネルギー関数⁵⁾

表記のポテンシャルは Del Bene や Onita-Pullman による計算があるが、われわれはSTO-3GレベルでのMO計算により、凡そ850個の異なる dimer configuration に対してポテンシャルエネルギーを求め、これを非線型最適化の手法により、次の形のポテンシャルに解析的にあらわすことに成功した。

$$V(x_w, x_u) = \sum_{i,j} \sum_{k,l} \left(\frac{q_{ij} q_{kl}}{r_{ij} r_{kl}} + \frac{a_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{b_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) \quad (1)$$

図2は尿素の平面上におけるポテンシャルの等高線を与えている。図3はyz面以外でのポテンシャルを示すもので、yz平面上のポテンシャル極小方向(——と-----)にくらべx軸方向(-----, -----, -----)はかなり浅いことがわかる。

(Ⅲ) 無限希釈における尿素周囲の水和構造⁵⁾

上記のポテンシャルと水-水間にMCYポテンシャルを用い、無限希釈水溶液系(尿素1個+水215個)の定温分子動力学計算を行なった。熱浴との衝突確率は先の水の結果より $p = 0.0025$ とし、時間ステップ 2×10^{-16} 秒で40,000ステップまで行ない、最初の16,000ステップを除いたあとについて諸量を計算した。この膨大な計算結果の解析は依然続行中で、特に動的性質の計算については次年度の報告にゆずるが、平衡の性質については、これまでメタノールとTBAについて得られたのと同様の種類の情報が得られている。この結果からみると、尿素は水の構造をあまり破壊してはいないが、エネルギー

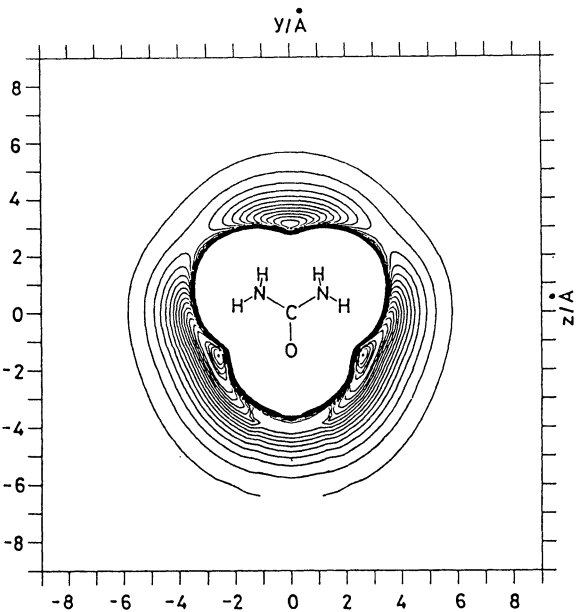


Figure 2. Isoenergy contour map of urea-water pair potential.

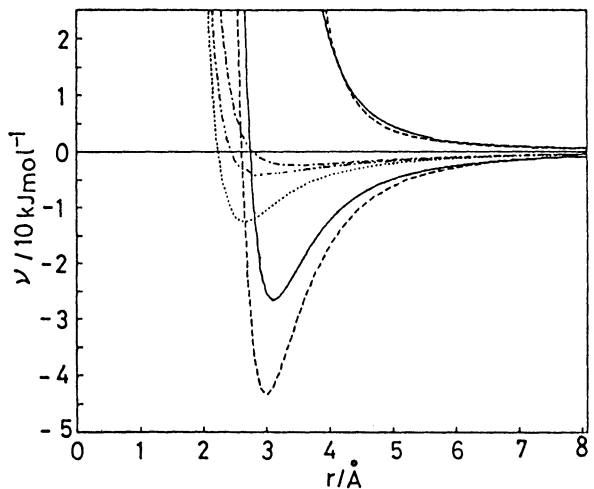


Figure 3. Potential energy function for urea-water.

的安定化も少ないことがわかる。表1はこれを示したもので、全体 (U_t) ではわずかに安定となっているが、水のみのポテンシャルエネルギー U_w は純水より極めてわずかなのであるが却ってより正となっている。図7と同様の水分子の密度分布を尿素分子平面について示したのが図4であり、周囲の水構造の積極的な形成はみとめられていない。またこの分布を図2のポテンシャルと重ねあわせると、興味深い。すなわち水の分布とポテンシャルの深さとは必ずしも平行していないことがわかる。

Table 1. Thermodynamic properties of an infinitely dilute aqueous solution of urea.

System	T	U_t	U_w	U_s	U_u
Urea soln.	298.21	-35.98	-35.73	-34.66	-87.87
Pure water	298.88	-35.75	-35.75		

(IV) 二原子分子液体の二成分系の構造と熱力学的性質⁶⁾

水溶液系の計算を補完し、また溶液化学的な立場からの研究として2つの L-J 相互作用中心を有する剛体回転子モデルによる二原子分子の等モル二成分系の分子動力学計算を行った。この計算では N_2 分子を基準にとり、それと同一の原子径と原子間距離を有するが、引力相互作用の異なる原子を持つ仮想的な分子について各純成分液体と混合液体の性質を調べた。ここで主な興味の対象は各成分分子の周囲の両成分の局所的配置、すなわち local composition であるが、計算によると二原子分子系でも分子全体の引力相互作用差が同じなら、対応する L-J 二成分系と同様の局所組成を示すが、若干、引力相互作用差が緩和される傾向があることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 岡崎, 東原, 中西, 渡辺 Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2827 (1982).
- 2) 岡崎, 中西, 東原 J. Chem. Phys. 73, 454 (1983).
- 3) 田中, 中西, 渡辺 J. Chem. Phys. 73, 2626 (1983).
- 4) 中西, 碓, 岡崎, 東原 J. Chem. Phys. 投稿中
- 5) 田中, 中西, 東原 J. Chem. Phys. 投稿準備中
- 6) 中西, 田中 "Chemical Engineering Thermodynamics" chap. 36, S. A. Newman ed., Ann Arbor Sci. Pub. Co. (1983).

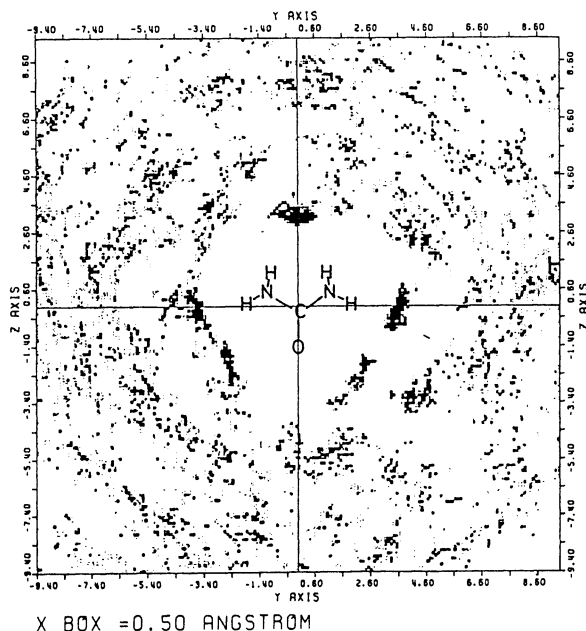


Figure 4. Density distribution diagram of water molecules around urea.

分	CDI 施
実	20,404
許	26,600

分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および構造の研究

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

○岡田 勲(東工大総合理工), 高木 隆三(東工大原子炉研), 山口 敏男(東工大総合理工)

1. 研究目的・内容

イオン性融体は実用上も、いろいろ利用されるまた将来の新しい用途も予測されているが、基礎の見地から見ると電荷を有した最も簡単な液体とも見なせる。しかしながら、液体に対して微視的性質を測定する実験手段は適当なものもなく、また統計力学的な手法を使った純理論もそう有力なものとはなり得なかった。これらの理論的・実験的困難さと回避する一つの手段として分子動力学シミュレーション(MD)を用い、しかもできるだけ実験事実に基づいて、構造や動的性質を微視的見地から明らかにしようという目的の研究を行っている。

2. 研究方法・計算方法

計算のプログラムは我々が作ったものを用いている。バルクの液体の場合には、MDの常法に従って計算している。特にイオン性融体の場合には速達力であるクーロン力が問題となるが、その計算には Ewald の方法を使用している。

3. 研究成果

3.1. 熔融 NaCl 微小液滴の性質

液体の表面層の性質はバルクの性質と異なることは知られているが、ミクロ的視点からどのように異なっているかを定量的に知る実験手段はほとんどなく知見に乏しい。そこで MD により表面層の性質を調べるとの目的で、代表的イオン性物質である NaCl 融体の微小液滴について検討した。

イオン数 64 個, 216 個, 512 個の孤立系に關して内部エネルギー一定の条件で MD を行なった。(64 個, 216 個の系に關しては温度一定(1200K)の条件でも行なった。)ペアポテンシャルは Born-Mayer-Huggins 型で Fumi と Tosi の固体について求めたパラメータ値を用いた。2 体系をすべて 2 のイオン固について計算し、周期境界条件を加味したバルクの系と求めた値と比較した。

液滴の中心からの距離に於ける密度及び配位数の変化を図 1 (216 個, 512 個の系) に示す。配位数が一定の領域を核、そこから密度が変化可能な領域を中間層、密度が変化可能な領域を表面層と名づけた。64 個, 216 個 512 個の結果と比較すると、中間層および表面層の厚さは、大きな差が認められず、いずれの系でも約 10 Å であり、それより中心側はバルクと同じような性質を示している。表面の最外層における配位数は約 2 で、その領域における最近接イオン間の距離はバルクのものよりも

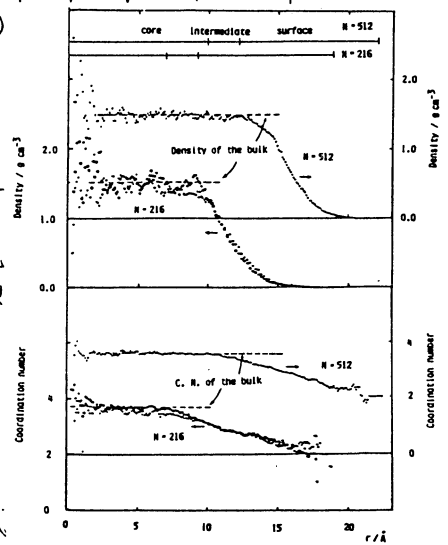


Fig. 1 Density and coordination number vs. distance from the center of mass.

0.2 Å 程度短いことが分った。平均2乗変位は表面層の方が大きいので、密度が小さい割にはその値が小さいので、表面層においてイオン-イオンの相互作用がより強くなっていることが分る。

3.2. 熔融 $MgSiO_3$ 及び水の入った熔融 $MgSiO_3$ の性質

地球深部のモデル物質として熔融 $MgSiO_3$ が考えられ、またそれに水が加わったものについても興味があるが、これは高温であるためにその性質を実験的に解明することは非常に困難で、MD などシミュレーションは有効であると思われる。 $MgSiO_3$ は基本セルに Mg 43個, Si 43個, O 129個, 計215個を配し、一辺の長さを 14.04 Å (比重2.59) とした。(系I) 水はメルト中で OH の形で存在するもの (dissolved water) と考え、基本セルに H 10個, Mg 40個, Si 40個, O 125個, 計215個を配し一辺の長さを 14.14 Å とし、1ステップの長さを 5×10^{-16} s とした。(系II) ペアポテンシャルは

$$\phi_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_s (h_i + h_j) + \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{h_i + h_j}\right)$$

とした。ここで z は電荷数, e は単位電荷, f_s は定数 6.9478×10^{-6} dyn (= kcal mol⁻¹ Å⁻²) a はイオン半径に相当するパラメーター, h は softness parameter で、これらは宮本らバ水晶 Mg_2SiO_4 について求めたものを用いた。H については値が求められていないのでとりあえず a, h とともに 0 とした。このようにすると O-H 間のペアポテンシャルは 1.1 Å に極小値を有し、実際の結晶の値 0.95 Å より大きくなるが半定量的議論ではこれで十分かといえたいと考へる。2体相関関数は Si-O のオノピーク位置は (I), (II) と同じで 1.63 Å で、ガラス状シリケートで実験的に求められている値 1.61~1.62 Å と良く一致している。O-O のオノピーク位置は (I), (II) とともに 2.65 Å で 1.63 Å の $\sqrt{2}$ の 2.66 Å にほぼ等しいから Si の周りの O の四面体構造を取っていることが分る。酸素原子の結合状態を調べるとケイ素に結合していないもの、ケイ素1個と結合しているもの、ケイ素2個と結合しているものの数を調べるとさう表1のようになった。水が加わるとはより、1個のケイ素と結合している酸素の割合は減少し、ケイ素と結合していない酸素の割合が増加する。またケイ素に結合している酸素の個数は (I), (II) と同じで4個である。自己拡散係数を見積るために平均2乗変位を求めたが、(I) については小さすぎて計算時間内では求められなかった。O の 10^{-7} cm²/s のオーダー以下であり、(II) については H, Mg, Si, O についてそれぞれ 1.8×10^{-5} , 1.3×10^{-5} , 1.4×10^{-6} , 3.2×10^{-6} cm²/s と求められた。

Table 1 The number of the bonds of O with Si

system	0	1	2	total
(I)	7 (5.4 %)	72 (55.8 %)	50 (38.8 %)	129
(II)	18 (14.4 %)	54 (43.2 %)	53 (42.4 %)	125

4. 発表・出版実績については予定

- (1) 岡田, 松井, 河村, 日化誌 1982 910.
- (2) 三上, 岡田, 山口, 大瀧, 河村, Proceedings of the First International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Apr. 20~22 1983 京都 p.350
- (3) 早川, 大瀧, 岡田, 日化春季年会, 1983年4月 京都
- (4) 岡野, 岡田, 大瀧, 高木, VI International Symposium Solute-Solute-Solvent Interactions
- (5) 岡田, 岡野, 大瀧, 高木, Chem. Phys. Lett 投稿予定 「1982年7月 筑波」

分 CD3 施
実 10,535
許 19,000

配位子場理論とその応用

Ligand Field Theory and Its Application

○ 山寺秀雄 (名大. 理. 分子研), 吉川雄三 (名大. 理), 益田裕一 (名大. 理), 佐野 亮 (名大. 教養)

1. 研究目的

金属錯体の構造や性質を理解することを目的として, 本年度は以下三テーマについて計算機の利用をした。

- $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{phen})]$ $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{phen})_2]$ の X 線結晶構造解析 (phen; θ -フェナントリン).
- 溶液中の硫酸イオンの電場勾配.
- 種々の Pd 錯体の XPS スペクトルの解釈.

2. 研究方法. 計算方法.

- 単結晶 X 線解析を UNICS III にて行, た.
- SO_4^{2-} の回りに点電荷を置き, *ab initio* MO 計算をし, S 及び O での電場勾配を求めた. プログラムは JAMOL3 を用いた.
- $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ の計算を行, られた内殻軌道 3p, 3d, 4s と原子価軌道 4d, 5s 向のクーロン積分を計算した.

3. 研究成果

a) 構造解析の結果を図 1 ($[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{phen})]^-$) 及び 図 2 ($[\text{Cu}(\text{CN})(\text{phen})_2]^+$) に示す. 陰イオンは 4 配位で, ほぼ四面体であり, 一価陽イオンは 5 配位で三角両すい型である. CN⁻ イオンの配位状況は両者できわめてよく似ており, これら錯体が類似した電子状態をもつことを示す.

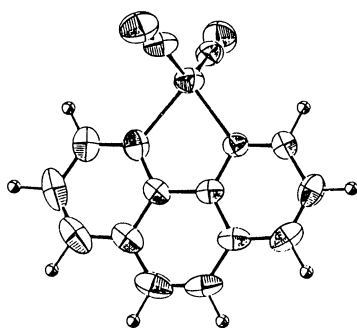


図 1

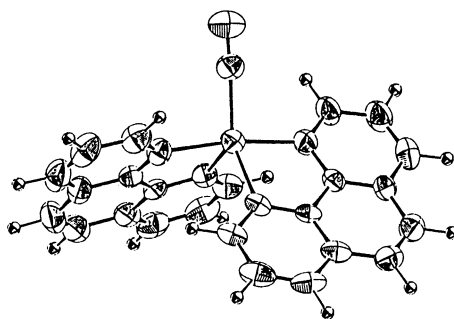


図 2

b) 溶液中のイオンの回転運動は, 電解質溶液の動的側面を理解する上で重要であり, 硫酸イオンは基本的なものである. このような観点より ^{17}O -NMR の実験を行い, ^{17}O のシフトの線幅を得た. これを理解するため, 硫酸イオン (代表的な酸素酸) の近傍に存在するイオンの影響を MO 計算より見積, った. 図 3 のように点電荷を置き, *ab initio*

MO計算を行い、電場勾配を求め、 ^{17}O の核の四極子結合定数及び非対称性パラメーターを計算した。結果を表1に示す。 $+e$ の電荷が SO_4^{2-} に最も近づいた場合でも、 O の四極子結合定数は孤立したものに比べ、約8%の増加であり、平均化すれば孤立したものとほとんど同じであると考える。今後の実験値の解釈にと、く有用なものである。

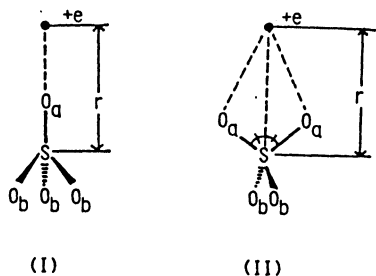


図3 ab initio MO計算に用いた
+e電荷と硫酸イオンの配置

表1 ab initio MO法により計算した、種々の+e電荷と硫酸イオンの配置における、酸素原子位置での電場勾配および四極子結合定数

r / Å		(I) ^{a)}			(II) ^{a)}		
		eq/a.u.	e ² qQ/h/MHz	η'	eq/a.u.	e ² qQ/h/MHz	η'
2.90	{O _a ^{a)}	1.65	10.2	0.0	1.57	9.8	0.02
	{O _b	1.51	9.4	0.12	1.52	9.4	0.03
3.25	{O _a	1.56	9.7	0.0	1.55	9.6	0.02
	{O _b	1.52	9.4	0.09	1.52	9.4	0.01
3.63	{O _a	1.51	9.4	0.0	1.54	9.6	0.01
	{O _b	1.53	9.5	0.02	1.52	9.4	0.02
isolated SO ₄ ²⁻							
		eq/a.u.	e ² qQ/h/MHz	η'			
		1.52	9.4	0.0			

c) 種々のパラジウム錯体のPdの内殻電子結合エネルギーをXPSより得、この実験値を説明するため、Pdの3p, 3d, 4sと4d, 5sとのクーロン電子相反積分を計算した。計算結果は、実験より得られた傾向をよく説明するものであり、Pd錯体の電荷を推定させる可能性を示した。

4 出版、発表実績または予定

- 佐野・木村・山寺・島海・伊藤、投稿予定
- 益田、山寺、"
- 佐野、山寺、"

分 CD5 施
 実 91,283
 許 103,360

分子の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules

○西本吉助、甲斐栄子、北浦和夫、松下叔夫、田中英雄、櫻森与志喜、荒川透、菊地武司
 (大阪市立大 理)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは電子状態理論を用いて、(A)光異性化反応機構、(B)生体関連分子の反応性、(C)遷移金属錯体の結合性と反応性の研究と、(D)これら3の研究上有用な電子状態理論の応用も及びせようとする。本年度は、光異性化反応としてはチレンのチオケテンとエチニルメルカプタンへの異性化(A-1)と1,2-diazeneの異性化反応(A-2)、生体関連分子としては還元型フラセンの反応性と水素結合の影響、又、遷移金属錯体については、平面四配位Pd錯体をとり上げ、トランス効果を詳細に解析した。新しい方法としては、有効内殻ポテンシャルを分子に拡張した、有効フラグメントポテンシャルの応用を行った。

2. 計算方法

電子状態計算は全て非経験的方法を用い、分子軌道計算は分子研.ライブラリアプログラムのIMPACTとGAUSSIAN 80による。CI計算は当グループで開発したQSPT-CIプログラムで行った。Pd錯体はKahn等の相対論的有効内殻ポテンシャルを用いた計算した。この計算のプログラムはKahnのものとともに、分子研.理論系と共同開発した。

3. 研究成果

(A-1) 最近、チレン、 λ は3500Åの光を照射するとチオケテン、 λ と、エチニルメルカプタン、 λ に異性化することが見出された。この反応で興味深いのは、生成物で水素原子のランダム化がみられることである。この反応の反応機構を明らかにするために、まず、基底状態のポテンシャルエネルギー面を計算を行った。構造計算は3-21G*でエネルギー勾配による最適化と振動解析を行い、得られた構造103Åを用いて、6-31G*でエネルギーを計算した。GH₂Sの考え得る可能な異性化の経路を図1に示した。ここ2、算用数字は平衡構造を表し、ヤリシメ数字はSaddle pointを示す。図2にはゼロ点振動エネルギーの補正を加えた各異性体の相対的基底エネルギーを示す (path 1-3はゼロ点補正なし)。

path 1-2-3 は左電子型でC-C部分はvinylideneと同じ電子構造を持っている。従って、vinylidene ⇌ acetylen と同じように2→3の反応は小さなエネルギー障壁を持つと期待できる。実際、計算結果は6 kcal/molとなり、この異性化は容易にみられることを示している。同様に、2→1のエネルギー障壁も比較的小さく、4 kcal/molとあり、path 1-5 -6, 5-7 はC₂H₂型の lone pair を持つカルビニル型の構造をとる。5→1の反応ではH-Cのσ結合軌道とGe-Sのπ型反結合軌道の間の強い相互作用のため、比較的低いエネルギー障壁を示す。また、Ge-Sの反結合性のため、IIではC₂-Sのweaker

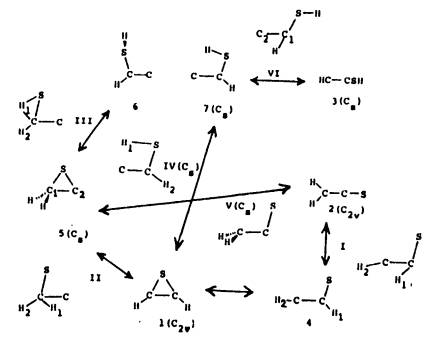


図1. GH₂Sの考え得る異性化の経路。

ring が生じてもよい。ε→ε は G の lone pair が C-S の反結合性軌道を attack することによつて進行する。基本的には分子内 S_N2 型の反応と同じで、エネルギー障壁は 22 kcal/mol である。一方、ε→ε は 65 kcal/mol と大きな障壁を与える。ε, δ は SH 部分の回転異性体であり、障壁は 5 kcal/mol 程度である。以上のことをかき、ε→2→2 の反応は容易に進行するが、ε→ε のエネルギー障壁が大きいから ε→ε はあまりに小さいと思ふ。

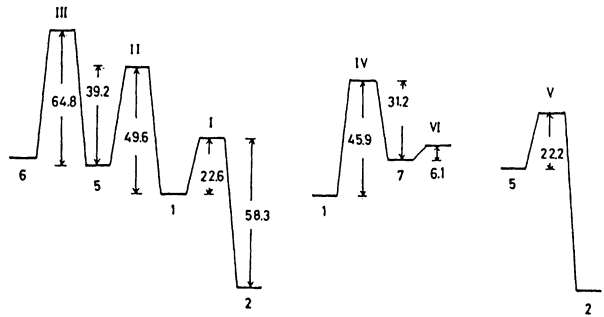


図2. ゼロ点補正を加えて、各異性体の相対的エネルギー (kcal/mol) と活性化エネルギー

(A-2) bicyclic azoalkane の光反応は、その炭素骨格の大きさや形によつて異つた生成物と与えることから、反応機構について興味を持つ。本研究では bicyclic azoalkane の中で最も小さい 1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexane の計算を行い、反応機構について考察した。構造は STO-3G で、エネルギーは 4-31G で計算した。基底状態は 2 体同位配座で、励起状態は 3 体同位配座を考慮した CI 法で計算した。この光反応の考え得る scheme のうち、本研究では炭素原子の 1,3 転移について scheme 1, N₂ の脱離は scheme 3 (図3) に従つて、各々反応座標を仮定してポテンシャルエネルギー曲線を求めた(図4)。この反応は 1 重項反応であることが実験で明らかであること、この中で基底状態(S₀)と最低三重項状態(T₁)のみを示した。この T₁ 状態は安定な反応中間体であり、メチレン基の回転に対するエネルギー障壁を計算したところ、障壁は非常に低く、このメチレン基はほぼ自由に回転することが分つた。このことから、1→2→3 は stepwise に進行すると考えられ、この置換体による分子の立体構造に関する実験結果を説明することができる。この 'A' (B₂) 状態は R (Σ⁺ N₂ 距離) が 1.8 Å のときより高い 'A' 状態と avoided crossing をおこして極大となるが R が 2.0 Å 付近では極小となる。一方、この 'A' (B₂) 状態を 1.8 Å 付近で極大にするか、この場合、より高い状態が C-N 結合の切断状態であるため、容易に N₂ が切れると与えられた。図4に示すように、ε→ε は 1 重項状態ではエネルギー障壁が非常に小さく、εは容易に ε に異性化すると考えられる。従つて、R=2.0 Å で 'A' 状態への intersystem crossing、つまり ε から 1 重項状態への intersystem crossing が効率よくおこれば、この 'A' 状態から N₂ が脱離して ε

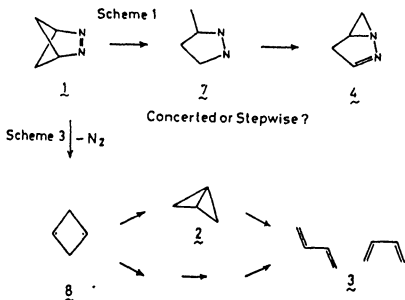


図3 1,2 shift と N₂ 脱離の反応経路

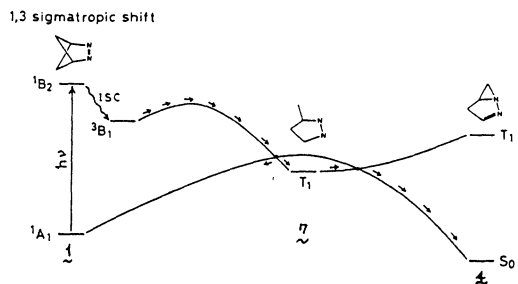


図4 1,3 sigmatropic shift のポテンシャルエネルギー曲線

を与えたと考えられる。

(B) フラゼンの反応性が構造によるように変化することを知らなくては、全体におけるフラゼン酵素の触媒作用を理解する上で基本的なことは思われる。本研究では、還元型フラゼンが水素結合による2変容の影響について考察した。計算は全て STO-3G による ab -initio法で行った。

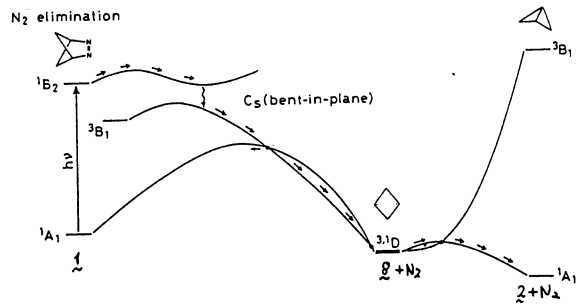


図4 N₂脱離反応のポテンシャルエネルギー曲線

図5に示す可能な水素結合位に H₂O が1分子から5分子結合してゆき、合計17通りのモデルについて計算を行った。free ルミノフラゼンでは、HOMO の位がかりかす、N(5) と C(4a) 位が同程度に電子供与性が高く、親電子試薬の攻撃を受けやすい位置と考えられるが、N(5) の電荷は δ^- で C(4a) は δ^+ であることから、O₂ のような中性の親電子試薬は N(5) よりもむしろ C(4a) 位を攻撃しやすいと予想される。図6に各水素結合系についての HOMO のエネルギー準位と各原子上の HOMO の係数をプロットしてある。HOMO のエネルギー準位は、モデル I-III-V (H₂O が I, II, V 位に計3個水素結合してゆく系) が最も高くなり、従って還元剤としてのルミノフラゼンの反応性が最も大きいと期待できる。注目すべきことは、ルミノフラゼンの還元性は、全サイトに水素結合がある場合よりも、いくつかのサイトが空いている場合で最も大きくなるということである。亦、還元型ルミノフラゼンの反応性は親水的水素結合で最も大きくなる。このため、D-amino acid oxidase など、フラゼン補酵素が蛋白質の親水部に位置してゆきと考える。又、最も活性が高い C(4a) 位は、N(1) と N(3) 位の水素結合によるより活性化され、両サイトに水素結合がある場合に最も活性になると考えられる。

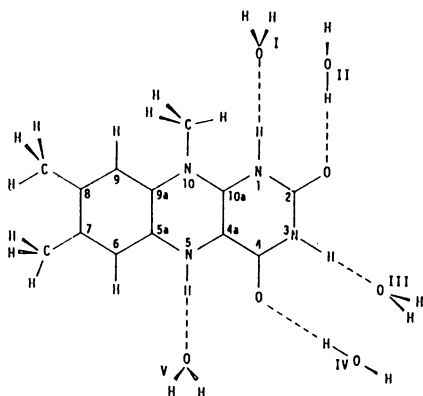


図5. フラゼンと水の水素結合系のモデル。

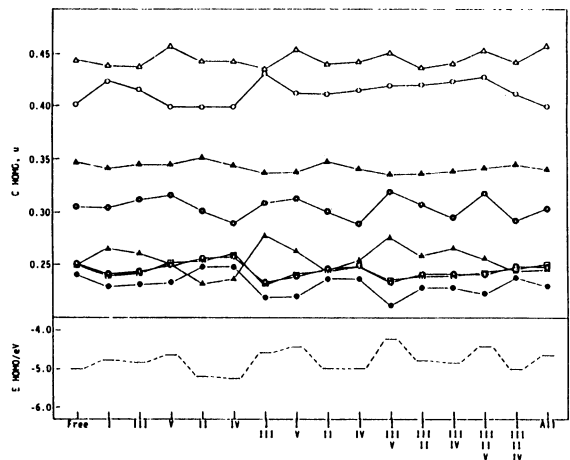


図6. 各水素結合モデルにおけるフラゼンの HOMO エネルギー準位 (E HOMO) と各原子サイトの HOMO の係数の大きさ。

(C) トランス効果は錯体の構造や反応性を理解する上で重要な概念であることはよく知られていることになり、本研究では、トランス効果の電子的效果を詳細に解析することによって、トランス効果による金属-配位子間の結合エネルギー変化を半定量的に評価できるような指標を導出することを試みた。計算は $\text{trans-PdCl}_2\text{XY}$ ($X, Y = \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{C}_2\text{H}_4$) にて、相対論的有効内殻ポテンシャルを用いた *ab initio* 法で行った。結合エネルギーの解析は、エネルギー分割法を行い、立体反発項、使与項、逆使与項がトランス位の配位子によってどのように変化するかを計算した。

図7に計算から得られた構造パラメータを示した。図8は Pd-X 結合エネルギーがトランス位の配位子によるエネルギー変化を各成分毎にプロットしたものである。(使与項は変化が小さいため省略した) これらの結果から、 Pd-X 結合の強度により、トランス位の配位子の影響を主に立体反発項に受けるもの ($\text{Pd-NH}_3, \text{Pd-PH}_3$) と使与項に受けるもの ($\text{Pd-C}_2\text{H}_4$) の2通りの場合があることが分った。又、両成分共、エネルギー変化は、トランス位-配位子のイオン化ポテンシャルの逆数にほぼ比例することが明らかになった。

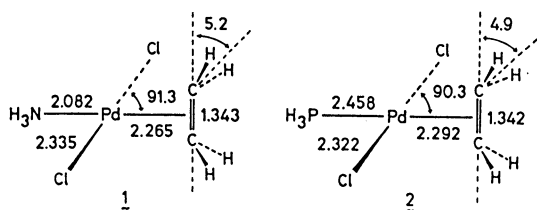


図7 最適化した構造パラメータ。記入の値のみは奥側面に固定した。結合距離はÅ、角度は度。

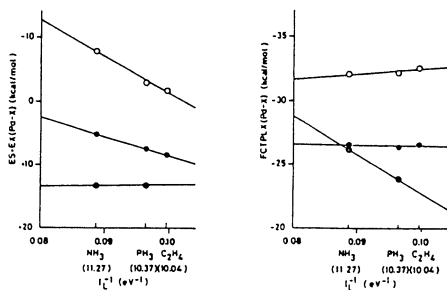


図8 Pd-X ($\circ \text{NH}_3, \bullet \text{PH}_3, \bigcirc \text{C}_2\text{H}_4$) の結合エネルギー成分 ($E_{\sigma\sigma}$: 立体反発項, $FCPRX$: 使与項) の $1/I^2$ による変化 (kcal/mol)

(D) 有効フラグメントポテンシャル法は、興味又る現象に直接関与する電子を除いて、他の内殻電子や結合電子を有効ポテンシャルで置きかえることによって、計算機時間を大幅に節約する手法である。この手法によると、従来実験的に不可能であった大きな系(錯体、生体内の巨大分子、有機材料等)に於いてもポテンシャルエネルギー面の計算が可能になる。フラグメントでの有効ポテンシャルを決めることと並に、分子計算のためのプログラムを開発を終り、ZMSPACKに組み込んだ。現在、いくつかの分子間化合物について計算を行い、信頼度を調べている。

4. 発表・出版奨励等は予定

田中、石下、西本 J. Am. Chem. Soc. in press
 石下、田中、長村、西本 Theoret. Chim. Acta in press
 甲斐、西本、八木 Biochem. Intern. submitted
 荒川、西本、土浦 Theoret. Chim. Acta 投稿予定
 太田、土浦、吉岡、藤巻 Chem. Phys. Letters submitted
 小原、土浦、藤巻 Chem. Phys. Letters submitted

田中、西本 長化学討論会、57年10月、金沢
 甲斐、西本、八木 生化学会、57年10月、大阪
 荒川、土浦、西本 長化学討論会、57年10月、長崎
 荒川、土浦、西本 化学会年会、58年4月、京都
 田中、西本 化学学会、58年4月、京都

分 CD7 施
実 16,455
許 18,240

反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

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

○ 小西英之, 尾嶋平次郎, 中田尚男 (愛知教育大), 梶井寛, 武田直仁 (多岐大薬)

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、電子衝撃イオン化と光イオン化にて異なる挙動を示すニトロメタンイオンの崩壊機構について、特に励起状態からの崩壊の寄与について検討し、また、遷移金属錯体の構造と特異的性質の理論的検討の一環として、銅(I)・銅(II)混合原子価錯体のモデル化合物の電子状態から混合原子価錯体の構造と安定性の検討を行なった。

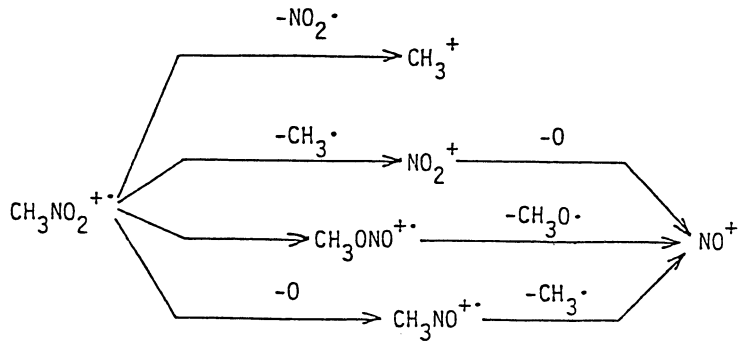
2. 研究方法・計算方法

ニトロメタンの分子軌道とポテンシャル面の *ab initio* 計算には分子軌道ライブラリの Gaussian 80 プログラムを用いた。基底として STO-3G および 4-31G 関数を用い、電子相関は Muller-Plenet の 3 次の摂動計算により評価した。また、遷移金属錯体には筆者らの開発した INDO 型の半経験的 SCF MO プログラムを用いた。

3. 研究成果

i) ニトロメタンのマススペクトロメトリーにおける崩壊機構

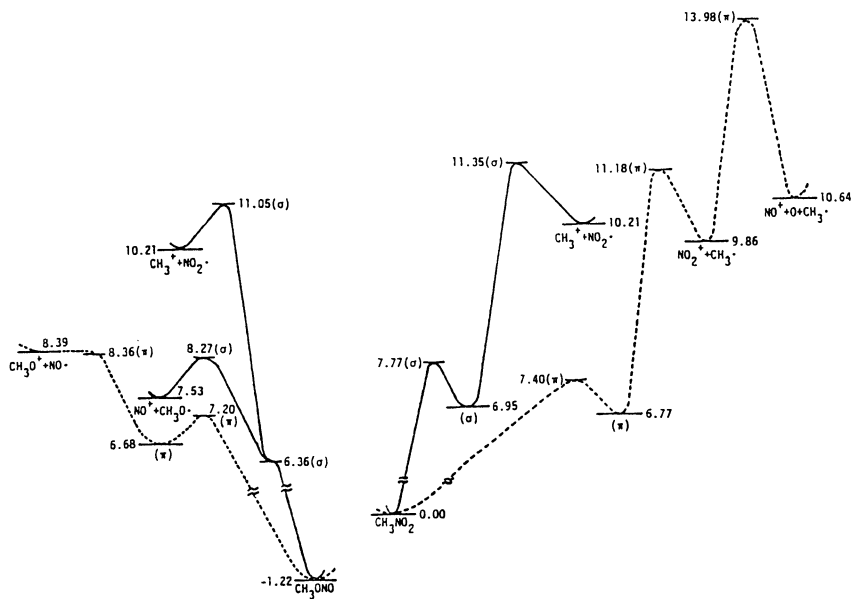
ニトロメタンの光イオン化のコインシデンス法による結果を基に、 CH_3^+ と NO_2^+ が分子イオンの異なる電子状態から由来する可能性の検討、及び NO^+ 生成に用いるニトロメタンが転位してできた亜硝酸メチルからメトキシラジカルが脱離する場合と、 NO_2^+ から 2 次崩壊として O が脱離する場合との比較検討等を、分子イオンの、及びフラグメントの最適化構造を求め、さらに遷移状態の構造推定を行なうことにより得られた potential energy profile を用いて行なった。ニトロメタンおよび亜硝酸メチルから生じるイオンとして σ および π ラジカルイオンがそれぞれ考えられるが、これらのイオンからの反応において系の持つ対称性が維持されると仮定すると、ニトロ基および亜硝酸基の平面性のために、反応座標は σ ラジカル (実線) と π ラジカル (破線) の両タイプについて得られる。この結果、ニトロメタンを出発とする最低エネルギーの経路としては、 CH_3^+ 生成は σ ラジカルから、また NO_2^+ 生成は π ラジカルから



Scheme Major Decomposition Routes for Nitromethane.

の場合との比較検討等を、分子イオンの、及びフラグメントの最適化構造を求め、さらに遷移状態の構造推定を行なうことにより得られた potential energy profile を用いて行なった。ニトロメタンおよび亜硝酸メチルから生じるイオンとして σ および π ラジカルイオンがそれぞれ考えられるが、これらのイオンからの反応において系の持つ対称性が維持されると仮定すると、ニトロ基および亜硝酸基の平面性のために、反応座標は σ ラジカル (実線) と π ラジカル (破線) の両タイプについて得られる。この結果、ニトロメタンを出発とする最低エネルギーの経路としては、 CH_3^+ 生成は σ ラジカルから、また NO_2^+ 生成は π ラジカルから

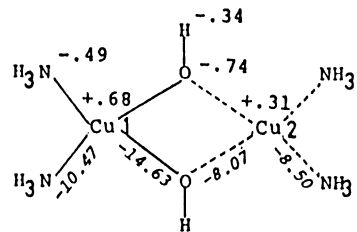
ジカルからおこる。亜硝酸メチル IV の場合は、ラジカルから NO^+ 、πラジカルからは CH_3O^+ が生成され、C-O結合断裂によってはこのタイプのラジカルから CH_3^+ が生成される。また、 NO_2^+ からの二次断裂による NO^+ 生成も許されるエネルギー領域にある。



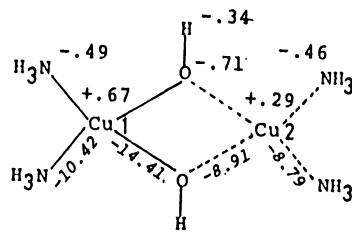
これらの結果は、ニトロメタンからの CH_3^+ と NO_2^+ の出現エネルギーに差があり、分子イオンにおける異なる電子状態からの断裂を示唆しているものと考えられること、また、 NO^+ 生成にあたって、光電子スペクトル IV のオメガ2バンドでは軌位生成物の亜硝酸メチルから、オメガ5バンドでは高い励起状態に生じた NO_2^+ の二次断裂によって生成すると考えられる。

ii) 銅(I)・銅(II)混合原子価錯体の構造と安定性

遷移金属複核錯体において、電気化学的に一電子還元されると混合原子価錯体が生成されること、X線解析やESRスペクトルなどで確認されている。金属原子間に相互作用をもつ複核銅錯体を基にモデル錯体を考へ、配位子や立体構造を変化させて、一電子還元したときの混合原子価錯体の構造と安定性を検討した。末端配位子として NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^- を選んだが、一電子還元した際に最も安定となるのは NH_3 であり、錯体の電荷と配位原子の電気陰性度により安定性の順序が決まり、また、還元前の平面構造が還元後変形する傾向を示された。還元された銅(I)と架橋配位子 (OH^-) との結合は、イオン結合性の減少とともに d-p π 型結合が弱まるが、一方還元されない銅(II)と架橋配位子とのイオン結合性が増すことが示された。



Model I-a (Non-Planer:Cs)



Model I-b (Non-planer:Cs)

4. 発表実績・予定

佐々木, 小西, 中田, オルガノ有機化合物のマススペクトロメトリ-討論会, 1983年5月, 投稿予定

分	CEφ施
実	15,626
許	17,100

分子のSCF-CI計算

SCF-CI calculation 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), 竹下幸一(同), 長内有(同), 村上明德(同), 志田典弘(同)

(1) 研究目的, 内容

- i) H_3O^+ : 全対称伸縮反転振動の対称・反対称二重準位間の遷移エネルギーを求めることに目的がある。従ってポテンシャル面の計算と, 伸縮反転エネルギー準位を求めることが中心課題である。
- ii) $C_n (n=3 \sim 6)$: 星周空間に見出される diffuse band の由来は, 直鎖炭素分子によるという推測がなされている。ここではSCF-CI法により C_n の分子構造と励起準位を求めることを目的とする。
- iii) $H-C \equiv C_n-CN (n=0, 5)$: この分子は, 星周空間にその存在が予測されている。rotational constant を計算して観測値と比較をして, これを基に未発見の $n=6$ の場合 ($HC_{13}N$) の rotational constant を予測する。
- iv) ハロメタン分子: メタンのハロゲン置換体の構造決定を電子回折のグループと協力して行う。
- v) H_2O^- : 解離性電子付着の実験で観測されている3つの peak の由来を共鳴状態の計算を通して行う。特に3番目の peak は, 今までの計算では実験値との一致が悪く計算の改善もしくは同定の再検討が望まれる。

(2) 研究方法, 計算方法

- i) H_3O^+ : ポテンシャル面はJAMOL3, COMICAL2を用いてSCF, CIの計算を行う。伸縮・反転の二つの自由度が結合した場合の準位を求めるプログラムの作成を行う。
- ii) $C_n (n=3 \sim 6)$: 分子構造を決定するためにJAMOL3, GRAMOLを用いて計算する。また励起準位および電子状態の計算はCOMICAL2を使用する。
- iii) $H-C \equiv C_n-CN$: split valence の基底関数をSCF gradient法(JAMOL-GRAMOL)により求める。
- iv) ハロメタン: split valence 及び split valence + 分極関数を用いてSCF-Gradient法により構造を求める。
- v) H_2O^- : QHQにより(南チャンネルのカット); 共鳴状態をCI(COMICAL2)による求める。

(3) 研究成果

- i) H_3O^+ : ポテンシャル面についてはDuijneveldtの(9s5p/5s)を[5s3p/2s]に縮約した基底関数に分極関数として, 酸素に2ケのd関数, 水素に1ケのpを加えてSCF-CI計算が進行中である。振動準位のプログラムは完成した。Dierckxが計算したポテンシャル面を利用すると二重準位差は約50cm⁻¹と有る。

- ii) C_m : C_3 と C_4 を split valence の基底関数を用いて SCF, CI を行い以下の結果を得た。 C_3 : 分子構造, 励起エネルギーとも, 実験値および以前の精密な計算と良好一致を得た。 C_4 : 計算した分子構造では $\cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot$ といった結合交替がなく $C = C = C = C$: を構造となった。 また実験で観測されている 2.43 eV の吸収は ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ によると思われる。
- iii) $H \leftarrow C \equiv C \rightarrow N$: 回転定数は $n=0, 1$ は約 $1 \sim 2\%$ over estimate するか n が大きくなると誤差は小さくなる。 即ち $n=4$ で観測値 290.523 MHz に対し計算値 291.224 MHz , $n=5$ で観測値 169.275 MHz に対して計算値 169.324 MHz となる。 これらから $HC_{13}N$ の計算値 107.060 MHz はかなり信頼出来ると考えられこの分子の発見に寄与するものと期待される。
- iv) ハロメタン分子: split valence による計算された分子構造は, 電子線回折の解析結果と良好一致を見た。 重いハロメタンになると分極度数が重要となる。
- v) H_2O^- : 実験により観測される peak ($7.0 \text{ eV}, 9.1 \text{ eV}, 11.8 \text{ eV}$) の起源を各々 ${}^2B_1, {}^2A_1, {}^2B_2$ の共鳴状態に対応すると考え計算を行っている。 外側2個 ($4a_1$) の電子だけを考慮した CI では 2B_2 の計算値の実験値への一致は良くない。 近似を値めて, $4a_1$ と内側の電子との相関を考慮することにより幾分の改善がなされたがまだ十分とはいえない。

(4) 発表

- | | | |
|------|---------------|-------------|
| 田中皓 | 第一回理論化学シンポジウム | 57年8月 (京都) |
| 竹下幸一 | 分子構造討論会 | 57年10月 (東京) |
| 竹下幸一 | 天文学会 | 57年10月 (熊本) |

分 CEI 施
実 4,330
許 4,560

シクロペンタジエニルコバルトの触媒作用

Catalytic Activity of Cyclopentadienylcobalt ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$)

野村興雄 (理研)

1. 研究目的・内容 本研究は昨年理研の若槻康雄氏が「遷移金属メタロサイクルの生成と反応」という課題で行った研究の継承・発展である。シクロペンタジエニルコバルト ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$; CpCo と略記) はアセチレンの寡量化の良い触媒であるが、触媒作用がはっきりしない為、更に選択性を上げたり、活性を上げる事ができず、実用触媒開発は今一步の所で停滞している。

CpCo の触媒作用に関してはホフマンらの電子状態に基づいた統一的理解があり、広く流布している。若槻・山崎らはこれに反する実験例を多く見出し、立体的な因子も顧慮しなければならぬ事を示した。CpCo の触媒作用の電子論的考慮は野村・若槻・北浦らによって Cp 環の電子溜の見地から成されている。この考えは諸熊・山崎の参加を得て実験・理論の両面から更に洗練された。今回は、この予想を電荷分布の面から確かめようとした。

2. 研究方法・計算方法 諸熊らによって分子研に登録された IMSPAK プログラムを北浦が系に適する様に改良したもので計算を行い分子軌道を求めた。ab initio SCF MO法である有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が入っている。基底はダブルゼータである。電荷分布は全体の電荷分布から構成部分 (Cp, C_2H_2 , Co など) を除いた差とし、化学結合の主要部がどの様に変化するかに着目した。考察の対象とした分子の形の一例が図1に示されている。これは Co を通る Cp 環の二等分面を鏡映面として持つ。実際に存在する分子ではなく、中間的にこの様な配位化合物が出来るかと考えられている。分子の形を定めるパラメータは計算で最適化して定めた。しかし、Co-C $_2\text{H}_2$ の距離や Co-Cp 間の距離などは SCF 法では定まらないので、化学的知識から妥当と思われる値に設定した。

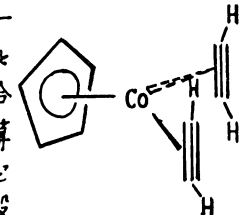


図1 bis(η^2 acetylene) (η^5 Cyclopentadienyl)Cobalt

3. 研究成果 Co 原子上の電荷はマリケンの電子占有数解析 (Population Analysis) によると +0.30 で、 C_2H_2 の配位及びその環化によって殆ど変わらない。図1に示したアセチレンの配位した錯体では CpCo の電荷は負になっており、アセレンから CpCo へ電子の供与が起っている。しかし、配位アセチレンが環化して Co を含むメタロサイクルになると CpCo の電荷は全体として正になる。環化により CpCo に溜っていた電荷がメタロサイクルに流れ出す。

アセチレンの配位による電荷分布の変化を図2に示す。鏡映面での差電荷を示す。Co の d 軌道の電荷の一部は逆供与によりアセチレンの $1\pi^*$ に入る。この為図2でミス型に曲った炭素の対電子が入るべきローブに +0.01 の荷電の多い部分が生じる。しかし、これはアセチレンと Co の結合性を表しており、 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ が CpCo から遠ざかるように働く。

Cp と Co の間の広い空間には僅かではあるが正の電荷が溜っている。空間の広さを考えるとこの量は無視すべきではない。Co と鏡映面上の C の間の電荷は減少しているが、位相が同じで節面がないことより、CoCp は結合性で安定化している。

図3,4はアセチレンの配位したときの電荷密度(ρ_{Ac_2})とそれかメタロサイクルを作ったときの電荷密度(ρ_{AMS})から差引いたもの($\Delta\rho = \rho_{AMS} - \rho_{Ac_2}$)である。 C_p 上の変化は僅かである。結合上は電荷が増す、環内は減る。 C_p と C_o 間の空間電荷は殆ど変化しない。

4. 発表・出版実績は予定
 若槻・野村・北浦・栢燕・山崎
 J. Am. Chem. Soc. 105, 1907(1983)
 野村・若槻・北浦・山崎
 Sci. Papers IPCR 75, 118(1981)
 野村・若槻・北浦
 VII Sagamore Conference on Charge, Spin & Momentum Densities, Nikko, Aug. 26 (1982)
 日本化学会第46秋季年会 2M14
 10/2 (1982) 新潟

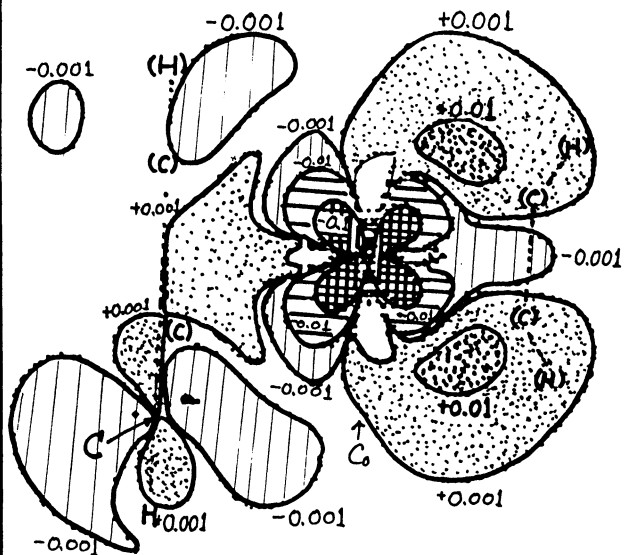


図4. アセチレンの環化の前後における $C_p C_o$ の電荷分布の変化(鏡映面上)

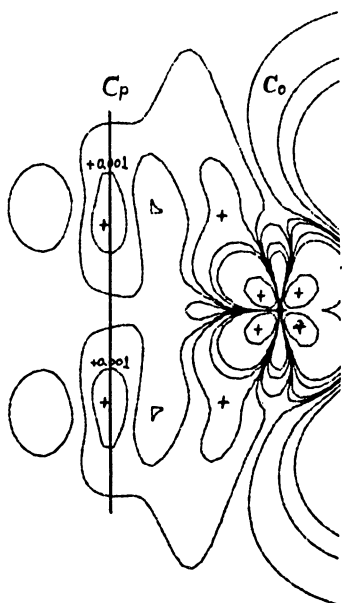


図2. $CpCo(C_2H_2)_2$ (図1)の電荷から $CpCo$ と $(C_2H_2)_2$ の電荷を差引いた差電荷 $\rho(CpCoAc_2 - CpCo - Ac_2)$ の等高線図(鏡映面での電荷の差を示してある。面上にあるのは左下の C_p 環上の CH 部分のみである。単位は電子/ \AA^3 である。)

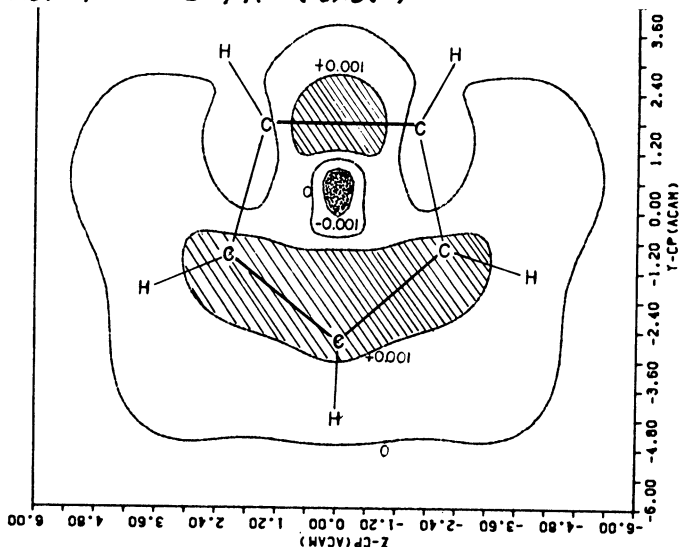


図3. アセチレンの配位した $CpCo$ とそれか環化してメタロサイクルを作った $CpCo$ の C_p 環上での電荷の変化

分	CE6	施
実	32,921	
許	33,440	

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 of Structure and Stability of Ion Unstable Ion and Metal Clusters

○加藤博史・宇尾公彦 (元大 教養)

ここ十年近くの分子の電子状態の理論計算の発展はめざましいものがある。この背景には、電子の軌道という簡潔な描像に基づく体系的な理論の確立と、大型電子計算機の著しい進歩がある。化学における定性的な理論を構成してきた理論化学は、今や、次元の定量的な予見の時代へと移りつつある。理論の発展段階からみて、現在もっとも必要なのは、分子や分子イオンの励起状態を精度良く記述できる汎用性のある計算方法、理論の開発である。本研究の目的は、波動関数のクラスター展開法を利用して、分子の基底状態、励起状態、イオン化状態を、化学の要求する精度で記述できる方法の開発である。

電子相関問題のアプローチの仕方として、大きく分けて三つある。一つは、変分法に基づく方法であり、その代表がCI法である。他一つは摂動法に基づく多体論であり、それと有知な数学的手段であり、固有の哲学がある。CI法は簡便で直接的な方法であり、けれども、CI展開の収束は遅く、より近似を上げるに従って困難さが増大する。又 *size consistent* ではないという欠陥もある。摂動論は数値を求むばかりではなく、理論的説明の意義を生み出すという長所はあるとせよ、電子相関は摂動として扱うには大きすぎる。次の方法が波動関数のクラスター展開を利用する方法である。この方法は非変分的であるが摂動法とも異なる。ある意味では変分法、摂動法の欠陥を補う方法である。展開の収束がCI法に比べて速いことと、*size-consistency* を満たすこととが、よくついでに利便があるにも拘らず、クラスター展開理論があまり使われなかつたのは、単に計算上の困難、例えば、非線形な非対称連立方程式、非対称行列の対角化といふことにある。

本研究では Roos の *Direct CI procedure* を我々のクラスター展開法に適用し、*Direct Cluster Expansion Method* を開発した。又 *Super computer* の処理方式に合うアルゴリズムを考え、そのソフトウェアも開発した。その基本的な考えは次の通りである。大次元固有値問題ではベクトルの $\mathbf{H}\mathbf{C}$ を得ることが解決上において本質的に重要である。但し \mathbf{H} は大次元行列、 \mathbf{C} は固有ベクトルの近似値である。一般には分子積分と展開係数の積の形で表現される。従って、固有値問題は分子積分より直接解くことが可能で、必ずしも *Hamiltonian Matrix* \mathbf{H} を組み立てる必要はない。このアルゴリズムの導入により、分子計算の困難であった大きな系への応用が可能となり、分子の相関問題に対する新しいアプローチが提供されたといえる。過言ではない。クラスター展開理論は、分子の基底状態、励起状態とも同等に精度良く記述できる理論であり、電子相関問題も、本研究により一層発展するものと期待される。Glyoxal と Benzene への適用した結果の一部を次頁に記載する。詳しくは原論文を参照されたい。

K.Hirao, "Direct Cluster Expansion Method. Application to Glyoxal"
J.Chem.Phys. in press.

K.Hirao and H.Kato, "Cluster Expansion of the Wavefunction. Ionization of Benzene"
Chem.Phys.Lett. in press

Glyoxal ground state energies.

	Trans energy a.u.	Correlation energy a.u.	Cis/trans separation kcal/mol	Barrier kcal/mol
SCF ^{a)}	-226.5182	0.0	5.9	7.5
CI (S+D)	-226.8877	-0.3695	5.0	6.8
Cluster	-226.9390	-0.4208	4.6	6.4

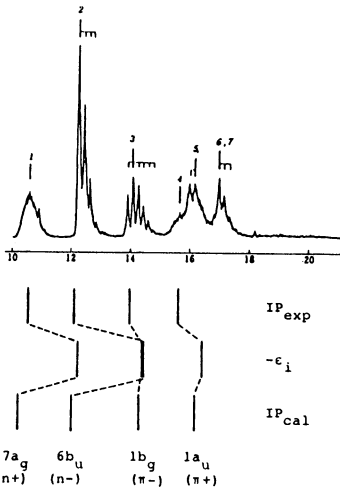


Figure 4. Photoelectron spectrum of *trans* glyoxal and calculated ionization potentials.

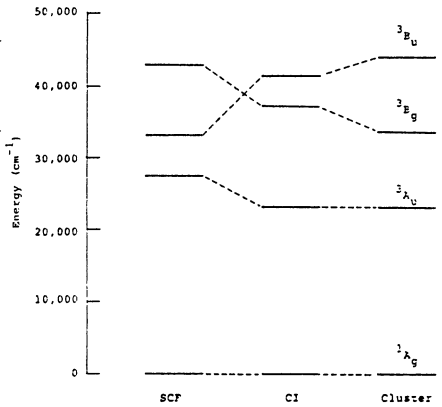


Figure 2
Vertical excitation energies for the three lowest triplet states of glyoxal.

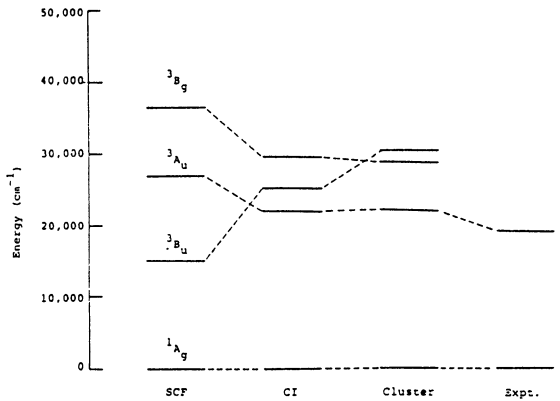
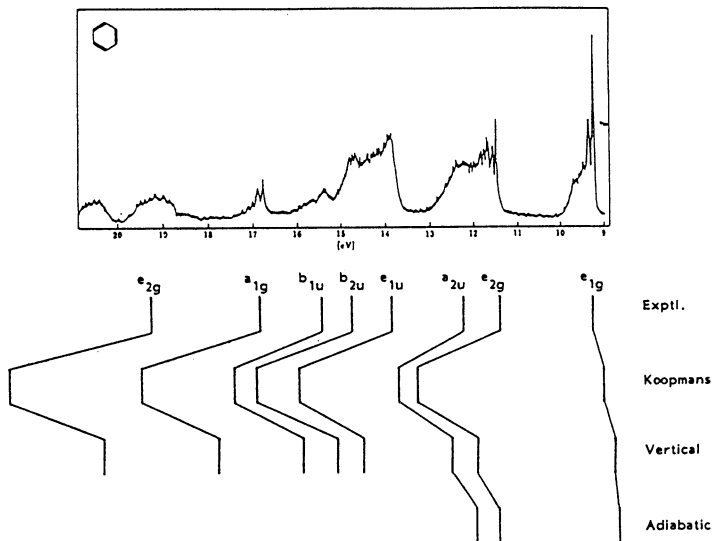


Figure 3
Adiabatic excitation energies for the three lowest triplet states of glyoxal.



ベンゼンのイオン化状態の計算.

Adiabatic I_p は Jahn-Teller 効果を考慮して計算した。

分	CE9 施
実	5,784
許	9,500

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) 松村秀司(同) 新海章弘(同)
 波多野靖(同) 片山裕之(同) 山川 浩(同) 横山明宏(同)

1. 研究目的・内容

高分子フィルムの変形と分子運動(分子配向)との関連をモデルを用いて追求するとともに、力学的異方性に対する分子配向効果のあらわれ方を定量的に評価する方法を確立する点にある。結晶性高分子を延伸すると変形とともに結晶、非結晶鎖が配向し、光学的異方性(例えば、複屈折性、赤外、可視二色性、ラマン散乱強度の異方性等)があらわれる。

この光学的異方性を定量的に評価、解析し、力学的性質との対応づけを明確にすべく現行、光学的異方性の定量的評価の方法として、偏光蛍光法(高分子非結晶鎖の配向に関する知見)、レーザーラマン散乱強度と分子配向(結晶鎖)、及び結晶及びその高次組織の変形機構と結晶各面の配向との対応づけを検討するとともに、一方、フィルムの延伸方式と試料形状に対する内部に発生する応力分布の相関を有限要素法解析を用いて検討しているが、ここで報告するのは、それらのうちから紙面の都合上、レーザーラマン散乱強度評価の方法及び直交二軸ベクトルを用いて結晶分子鎖軸の配向分布関数をみちびく方法を以下に示す

2. 研究方法・計算方法

2.1 レーザーラマン散乱強度と分子配向

レーザーラマン散乱強度から分子配向を評価する方法は、これまでのところ確立されてはいない。この方法を厳密なものとするべく、試料には帰属の明確なポリエチレンをえらび、実用性の高い斜め45°入射の反射法測定の方法について以下詳細の式を示す。

$$\begin{aligned}
 I_s &= I_0 \left\langle \sum_i \sum_k (P_2 \cdot P_{2k}) (P_{2k} \cdot E_{\lambda PN}) L E_{\lambda PN} [C] [A] [a'] [\alpha] [a']^T [a]^T [c] \right. \\
 &\quad \times [E_{\lambda PN}]^* (E_{\lambda PN} \cdot P_{1i}) (P_{1i} \cdot P_1) \left. / \sum_j \sum_l (P_2 \cdot P_{2l}) (P_{2l} \cdot E_{\lambda PN})^* L E_{\lambda PN} [C]^* [A]^* [a] [\alpha] [\alpha] \right. \\
 &\quad \times [a]^T [a]^T [C]^* [E_{\lambda PN}]^* (E_{\lambda PN} \cdot P_{1j})^* (P_{1j} \cdot P_1) \left. \right\rangle \\
 &= I_0 \sum_i \sum_k \sum_j \sum_l (P_2 \cdot P_{2k}) (P_{1i} \cdot P_1) (P_2 \cdot P_{2l}) (P_{1j} \cdot P_1) (P_{2k} \cdot E_{\lambda PN}) (E_{\lambda PN} \cdot P_{1i}) (P_{2l} \cdot E_{\lambda PN})^* \\
 &\quad \times (E_{\lambda PN} \cdot P_{1j})^* \left\langle L E_{\lambda PN} [C] [X_0] [C] / E_{\lambda PN} [C]^* [X_0] [C]^* [E_{\lambda PN}]^* \right\rangle \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで、式中の $(P_2 \cdot P_{2k})$ 等は、入射角 γ_0 (γ_0')、屈折角 γ_{mp} (γ_{mp}') で与えられるポライザー、アナライザーを通過する光線の電気ベクトルの入射光線、屈折光線を含む面内での屈折光線に垂直なベクトルに対する成分であって、例えば $(E_{\lambda PN} \cdot P_{1j}) (P_{1j} \cdot P_1)$ によって P_1 は $E_{\lambda PN}$ 上に斜景される。 P_1, P_2 はポライザー、アナライザーの振動方向であり、 $E_{\lambda PN}$ は2つの異常光線ベクトル、 $[C]$ は位相差 $[\alpha]$ 、 $[\alpha']$ は散乱単位の分極率テンソル(2階対称テンソル)であり、 $*$ は複素共役系、 $\langle \rangle$ は散乱系をあらわす。 (1) 式を分子配向量で規定される部分 $\langle \rangle$ と光路の補正をあらわす部分 $\langle \rangle$ とに分けると

$$\begin{aligned}
 I_s &= I_0 \sum_i \sum_k \sum_j \sum_l \sum_p \sum_r F_{ijkl} C_{ii} C_{jj} C_{2k} C_{2l} N_{oppr} T^{ijkl} \text{topbr} \\
 &\quad \times \exp \{-i[\Delta_i \delta_0 - \Delta_j \delta_p]\} \exp \{-i[\Delta_k \delta_q - \Delta_l \delta_r]\} \quad (2)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta_i, \Delta_j = \begin{cases} 1 & i, j = 2 \\ 0 & i, j = 1 \end{cases}$ $\Delta_k, \Delta_l = \begin{cases} 1 & k, l = 2 \\ 0 & k, l = 1 \end{cases}$

となる。さらに、式中の測定方法及び試料の光学的性質に依存する項、 $F_{ijkl}C_{ii}C_{jj}C_{kk}C_{ll}$
 $N_{opqr}^{ijkl} = H_{opqr}$ と分子配向に依存する項、 T_{opqr}^{ijkl} について示すと

$$I_s = I_0 \left\langle \sum_{P=1}^3 H^{PPPP} T^{PPPP} + 2 \sum_{P=1}^3 \sum_{Q=2}^3 H^{PPQQ} T^{PPQQ} + \sum_{P=1}^3 (H^{PQQP} T^{PQQP} + H^{QPQP} T^{QPQP} + 2H^{PQQQ} T^{PQQQ}) \right. \\
\left. + 2 \sum_{P=1}^3 \sum_{Q=2}^3 (H^{PQQP} T^{PQQP} + H^{QPQP} T^{QPQP} + H^{PQQQ} T^{PQQQ} + H^{QPQQ} T^{QPQQ}) \right. \\
\left. + 2 \sum_{P=1}^3 \sum_{Q=2}^3 (H^{PPQR} T^{PPQR} + H^{PPRQ} T^{PPRQ}) \right\rangle \quad (3)$$

で与えられる。一方 T_{opqr}^{ijkl} は Euler 角を用いた結晶分子配向分布関数で与えられる 4 階テンソルの座標変換であられる方向余弦の 4 乗平均値である。電子計算機を用いてこの (3) 式を一軸延伸ポリエチレンフィルムのレーザーラマン散乱強度の評価解析に使用する。

2.2. 結晶分子鎖軸まわりに顕著な配向の選択性が認められる場合の配向分布関数

これ迄、結晶分子鎖軸の配向分布の表示は分子鎖ベクトル V_c の方位をアフィン変形から評価していたので、 V_c 軸まわりの a, b 軸の選択性をあらわしえはからしたが、ここでは Euler 角 θ, ϕ, η を用いた配向分布関数として

$$w(\cos\theta, \phi, \eta) = w(\cos\theta, \phi, \eta) \frac{\lambda_1 \lambda_2^4 \lambda_3^3}{[\lambda_2^2 \cos^2\theta + \lambda_3^2 \sin^2\theta (\lambda_1^2 \cos^2\phi + \sin^2\phi)] [P \cos^2\eta + Q \sin^2\eta + R \sin 2\eta]} \quad (4)$$

を提出する。ここで、 $P = (\lambda_2^2 \cos^2\phi + \lambda_3^2 \sin^2\phi) \cos^2\theta + \lambda_1^2 \lambda_3^2 \sin^2\theta$, $Q = \lambda_2^2 \sin^2\phi + \lambda_3^2 \cos^2\phi$

$R = \cos\phi \sin\phi \cos\theta (\lambda_3^2 - \lambda_2^2)$ であり、 λ_i は変形の名主軸方向の延伸率である。 $w(\cos\theta, \phi, \eta)$ は未延伸時の配向分布関数である。

3. 研究成果

3.1. レーザーラマン散乱強度と分子配向との関係を定量化し、

一軸ポリエチレンの $B_{1g} + B_{2g}$ 対称種帰属 (波数 1294 cm^{-1}) の H-H 散乱系、V-V 散乱系の実測曲線と計算曲線との比較を、

Fig 1 に示した。計算は非常に複雑化するが、厳密に媒体の複屈折寄与を行おうと両者の曲線がにかよっている。(この評価計算に分子研の電子計算機を使用している。)

3.2. 高分子結晶分子鎖の配向分布関数を、

ロール延伸ポリエチレン (延伸率 2.0) について (4) 式から計算した結果のうち、 $\phi = 30^\circ$ の場合を Fig 2 に示す。この方法は従来の Roe の方法と比べ、非常に簡便で、配向分布関数評価が容易に出来る点、工業的にも大いに応用できるものと確言する。

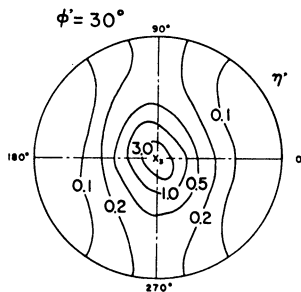


Fig 2

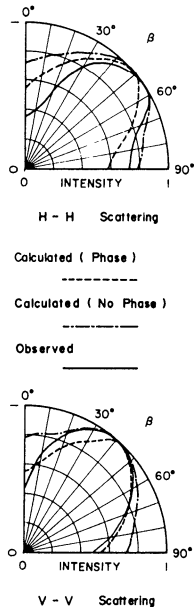


Fig 1

4. 発表・出版実績 未定

日比, 前田, 勝野, 片山, 西山, 名工大学報, 34, 185 (1982)

日比, 前田, 平田, 林, 山名, 高分子論文集, 40, 7月号掲載決定済

日比, 前田, 河村, 伊藤, 横山, 同上, 39, 379 (1982)

日比, 前田, 横山, 伊藤, 河村, J. Polym. Sci. 投稿準備中

日比, 前田, 横山, 河村, 高分子論文集 投稿予定

有機化合物の自動構造解析

分	CF8 施
実	9,828
許	19,000

Automated Chemical Structure Analysis of Organic Compounds

○佐々木植一、阿部英次、高山千代蔵、宮下芳勝、藤原蔵、高橋由雅、市川正寿、角一雄、宮林延良（豊橋技術科学大学）

1. 研究目的

有機化合物の構造をそのスペクトルデータより推定するコンピュータプログラムシステム CHEMICS の開発を行っている。前年度に引き続き対象とする未知化合物の含みうる元素種の範囲を従来の C, H, O から C, H, N, O, S, ハロゲンに拡大して新システムの開発を行う。

2. 研究方法

作成の目標となっている CHEMICS プログラムシステム の概念を図に示した。基本的な入カデータは未知化合物の分子式と IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ の各スペクトルデータである。分子式を質量スペクトルと $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから推定するシステムもすでに完成しているが、その結果を CHEMICS の入カデータとして採用するの否かユーザーの判断に委ねられている。

i) データ解析部 図のデータ解析部ではあらかじめ設定してある 630 種の部分構造 (コンポーネントと呼ぶ) のうちこれらの入カデータに矛盾しないものを選び出す。この作業はシステムに組み込まれている相関表を使って行われる。また、使用者である化学者がコンピュータプログラムによる自動解析の及ばないスペクトルデータの精密な解析を行う為の会誌形式のサブシステムを付加することや本年度の新たな目標となっている。図に示したようにこの部分からの入カは入カしたスペクトルデータに矛盾しないコンポーネントであり、その各々についての存在可能な最小数と最大数が予測されている。

これは次の構造組立部の入カデータとなるわけである。

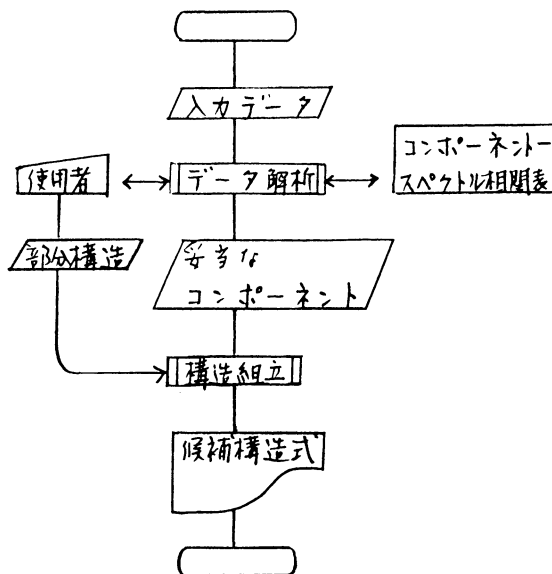
ii) 構造組立部 ここでは与えられたコンポーネント群の制限範囲内で分子式を満足する可能なすべての構造異性体を組み立てる。その為にはまず、分子式を満足する可能なすべてのコンポーネントの集合を列挙することから始めなければならない。つぎにその各々につき、スペクトルデータとの整合性を検定する。可能なデータ解析部においてはあるコンポーネントを帰属 (うるピーク (あるいは吸収帯) がスペクトル中に存在するかどうか) で、その存在を判定しているが、ここでは集合全体として重複や漏れなくスペクトルに帰属 (うるかどうか) を判定するわけである。この検定に合格したコンポーネント集合を組み立てループに廻される。組み立ては原理的には集合中の各コンポーネントの結合を一つなぎ合わせ一つ一つの完成した構造式を作り出す作業である。当然のことながら多くの場合、この一つなぎ合わせ方は一通りだけではないので一つの集合から複数個の構造式が可能である。この為には重複なくかつ漏れなくすべての可能な一つなぎ合わせを列挙するプログラムを作成しなければならない。また、使用者である化学者は多くの場合試料の構造について何等かの知見を持っていることが多い。これはこの知見を有効に生かす為には任意の大きさの部分構造の入カが可能なシステムを付加させる。

3. 研究成果

目標としたプログラムの原型はほぼ完成した。2. で述べたデータ解析部については、新しく設定した630種のコンポーネントの各々につきIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMRの各スペクトルとの相関表(各コンポーネントが各スペクトルなどの範囲に吸収ピークを与えるのを記述したものを)を作成した。この相関表は今後も改訂を繰り返す必要のあるが、一応使用に耐えるものが出来上がった。会話形式のスペクトル解析サブシステムについては一部として¹H-NMRデータのカップリングを見つけ出し各ピーク群に帰属されるコンポーネントの種類を絞りこむルーチンが出来上がった。このサブシステムについては今後も新しいルーチンを増やして行く予定である。

構造組立部については基本となる構造列挙のプログラムが完成した。さらに新しく任意の部分構造の入力が可能となり、具体的に回答として出される候補構造式の中に必ず含まれる部分構造(POSISTRUCTURE)と決して含まない部分構造(NEGASTRUCTURE)がそれぞれ独立に複数個入力出来る。また2個以上のPOSISTRUCTUREを入力する際には相互の重複を許すのを指定できる。この機能を付け加えたことにより、出される候補構造式を精選すること出来るようになった。対象とする化合物の含む元素種の範囲を旧システムのC, H, OからC, H, N, O, S, ハロゲンに拡大したことにより、それが増える傾向にある候補構造式の数をこの機能によって旧システムと同等の水準に保てるようになった。

本年度に目標としたプログラムは一応完成領域に達した。今後実用的なものとする為にはアルゴリズムの改良による演算時間の短縮、入出力部を使い易くする事などが残されている。また現時点では候補構造式は構造異性体のレベルにあるものは立体異性体まで拡張することも検討中である。



新CHEMICSの概念図

4. 発表

- 佐々木、阿部、藤原、Vth International Conference on Computers in Chemical Research and Education 57年7月 Washington D. C.
- 阿部、藤原、市川、宮林、佐々木 第51回情報化学討論会 57年11月 豊橋
- 阿部、藤原、宮林、市川、佐々木 同上
- 佐々木、阿部、藤原、宮林、吉富 日本化学会第47春季年会 58年4月 京都

分 CG9 施
実 23,990
許 33,440

生物機能に関する分子軌道法的研究

MO study on the biological functions

○永田 親義・五百城 義和・相田 美砂子・中山 勉
(国立がんセンター研究所 生物物理部)

1. 研究目的・内容

核酸の持つ生物機能と電子構造との関連を明らかにすることを目的として、核酸構成成分のうち最も重要な役割を果たしていると考えられる核酸塩基に対して、*ab initio*法を用いて、分子軌道法的にアプローチする。

核酸塩基間にはスタッキングエネルギーが存在していて安定化エネルギーに寄与していることは知られているが、それがどのような種類のかによるものなのかについては、はっきりしていなかった。そこで、エネルギー分割法を用いて、これを明らかにする。さらに、高度好熱菌 tRNA の熱安定性がどのようにして生じるかについて、スタッキングエネルギーを基礎にして明らかにする。

DNA は 相補的な G:C, A:T 水素結合対の生成・開裂によって、すべての生命機能の情報を伝えていくが、グアニンの O⁶ 位にアルキル化がおこると突然変異が誘導されることが実験的に知られている。この理由は、塩基対生成による安定化エネルギーによって説明できることを明らかにする。

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。

使用した basis set は、スタッキングエネルギーに関しては 4-31G, 水素結合エネルギーに関しては STÖ-3G である。

dispersion energy は、second-order sum-of-state 擾動法で求めた。

3. 研究成果

I. スタッキングエネルギーについて^{1), 2)}

一重鎖の poly A における、アデニン塩基のスタッキングの配置を Fig. 1 に、スタッキングエネルギーと各成分を Table 1 に示す。この結果、塩基間相互作用には主に、dispersion energy が寄与しており、次に大きく寄与するのは charge transfer energy であることがわかる。¹⁾

高度好熱菌 tRNA では、TψC ループにおける T₅₄ の 2 位の O が S に変わっていることが耐熱性の原因となっていることが知られている。そこで、T が S²T に変わると隣接の G とのスタッキングエネルギーがどのように変わるかを調べた。Fig. 2 に、スタッキングの配置を、Table 2. にその結果を示す。T が S²T に変わると、スタッキングエネルギーが約 1 Kcal/mol 増加し、これは約 7% の熱安定性の増大に寄与しうることを示される。²⁾ また、O が S に変わって増加するスタッキングエネルギーの成分は dispersion energy の増大と、逆に働く electrostatic energy の減少である。

これは、O含有塩基とS含有塩基の電子構造の違いから説明できる。²⁾

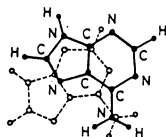


Fig. 1. Conformation of adenine-adenine stacking in single-stranded poly A obtained by X-ray analysis



Fig. 2. Conformation of base moieties of G₁₃:T₁₄:Ψ₁₅ in yeast tRNA^{Met} obtained by X-ray analysis. Hydrogen atoms are neglected here.

II. 水素結合エネルギーについて³⁾

Fig. 3は水素結合対の配置を、Fig. 4はO⁶-MeG:CとO⁶-MeG:Tの水素結合エネルギーの距離依存性、角度依存性を示す。³⁾

グアニンは通常、シトシンと水素結合対を生成するが、O⁶位がメチル化されると、シトシンとは結合しにくくなり、通常は結合対をつくらないチミンと水素結合しやすくなるのがわかった。このことが、O⁶位アルキル化が突然変異をひきおこす原因になると考えられる。

4. 発表・出版実績

- 1) 相田, 永田
Chem. Phys. Lett., **86**, 44 (1982).
- 2) 相田, 永田, 大峰, 諸熊
J. theor. Biol., **99**, 599 (1982).
- 3) 永田, 武田, 相田
Mutation Research, **105**, 1 (1982).

Table 1
Interaction energy and its components for adenine-adenine base stacking in single-stranded poly A (kcal/mole)

Components of SCF interaction energy, E_{SCF}	
electrostatic energy, E_{ES}	-0.2745
exchange repulsion energy, E_{EX}	+4.233
polarization energy, E_{PL}	-0.1403
charge transfer energy, E_{CT}	-2.276
coupling term, E_{MIX}	+0.1397
E_{SCF}	+1.681
dispersion energy, E_{disp}	-6.61
total interaction energy, E_{TOTAL}	-4.93

TABLE 2
Energy components obtained by the energy decomposition method for G:T and G:s²T (kcal/mol)

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

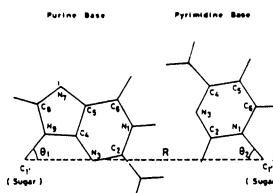


Fig. 3 The parameters to determine the Watson-Crick base pair. R is the distance between the carbon atoms C_6' and C_1' of the deoxyribose rings which are linked to the bases. θ_1 and θ_2 are the angles between the glycosidic links and the line $C_1'C_6'$.

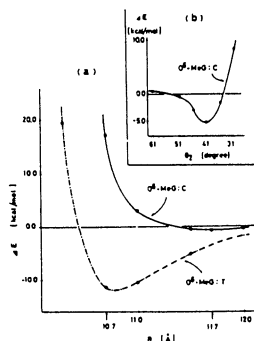


Fig. 4 (a) Interaction energies for O⁶-MeG:T and O⁶-MeG:C obtained by changing the distance R with the fixed value of the angles ($\theta_1 = \theta_2 = 51^\circ$). (b) Interaction energy for O⁶-MeG:C obtained by changing θ_2 with the fixed value of R and θ_1 (11.7 Å and 51° , respectively). For O⁶-MeG:T, the minimum energy is attained at almost the same distance and angles as those for the normal base pairs.

生体系及び固体中の動的過程の微視的解明

分	CHI 施
実	4,712
許	7,220

Microscopic Interpretation of Dynamical Processes in Biological Systems and Solids.

権平健一郎(電通大), 神原武志(電通大), 高梨幹夫(電通大), 緒方文雄(電通大)
河野弘昌(電通大), 吉原明彦(電通大), 幸崎三智夫(電通大), 水橋誠二(電通大)

1. 研究目的・内容

たばいに関連し現象としては共通点も少くないが、対象としては別物である三つのことばらミクロナな立場から考究するのだが、この研究の目的であった。

第一は、多くの生体膜に共通して発現するトランス—ゴーシュの相転移の機構を明らかにし、その膜機能との関連を調べることである。

第二は、光合成や細胞内呼吸作用において本質的に重要な役割を荷う鉄族イオンを含む蛋白質分子間の電子伝達の機構と特徴を明らかにすることである。この手始めとして、Feイオンを含むチトクロムCについて、リガンドの歪みと $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ 転移、系の平均的電子数と $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ 転移、電子伝達の温度変化などを研究する。

第三は、水素貯蔵の問題との関連において、金属—水素系の物性一般を総合的に理解することの一環として、遷移金属表面への水素の吸着、内部への吸収について考える。このために先利刃状転位や格子間位置付近におけるプロトンに対するポテンシャル、内部及び表面における水素原子の拡散係数を計算する。

2. 研究方法・計算方法

生体膜の相転移について、脂質膜のアルキル鎖の部分は短冊形あるいはシリンダー形のコアで置き換えて考え、コア間の相互作用はマイナス6乗—マイナス12乗の不原ポテンシャルを用いる。平面三角格子状に配列したポーラーヘッド間にも短距離斥力を考慮する。トランスとゴーシュとの違いは、最も粗い近似ではそのアルキル鎖の占める空間の体積の差として表現される。このような脂質分子間の相互作用は、結局それぞれ独立に振動する調和振動子の集団としてモデル・ハミルトニアンで表現される。調和振動子の振動数は、モデル・ハミルトニアンを使って求めた自由エネルギーが最小になるように決める(セルフコンシスチント—アインシュタイン—モデル)。

チトクロムC中のFeイオンの電子状態は、周囲のリガンドよりの結晶場によって分裂する。分裂の様子は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} とで全く違う。たとえば弱結晶場(高スピン)の場合基底状態は Fe^{2+} では $4T_{2g}$ 、 Fe^{3+} では $6A_{1g}$ である。こうした電子状態の違いが周囲の振動モードと結合して、 $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ 転移を惹き起こし、ひいては電子伝達に本質的な寄与をするという立場をとって、ヘム蛋白質の電子伝達機構をシミュレートする。周囲の蛋白質分子間の振動として、分子間すなわち分子全体の振動と分子内振動とがあるが、それぞれ、セルフ・コンシスチント・アインシュタイン・モデルを用いて計算に盛り入れる。

金属内のプロトンに対するポテンシャルは、拡張ヒュッケル法を用いている。原子軌道間数はHerman-Skillmanによって数値的に与えられたものをガウス型軌道間数に適合させた。系の全エネルギーの計算にはAnderson-Hoffmanの近似を用いた。計

算はニオビウム—水素系で行っているが、刃状転位附近の原子配置は de Hosson がモリブデンの刃状転位について決定したものをそっくり借用し、単にニオビウムの格子定数にスケールアップすることにした。

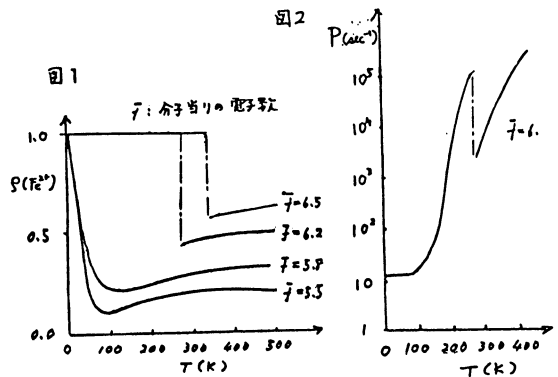
拡散係数すなわち隣接サイトへ跳び移る遷移確率を決める最も重要な因子は、周囲の振動モードとのカップリングであるが、これを考慮するために三たびセルフコンシステント・アインシュタイン・モデルを使う。水素—金属原子の相互作用は、Fukaiらによるダゲル・ボルン・メイヤー型ポテンシャルを用い、遷移確率の計算には、Flynn—Stoneham のスモール・ポラロン・モデルに従った。

3. 研究成果

研究室の旅費が不足であったこと、幾つかの見込み違いのために申請時間(従って、許可時間)が十分でなかったことなどの理由により、分子研計算機センターを主として利用して結果を得たのは、Nb—H系の拡散係数の計算だけであったが、プロジェクトの他の部分についても簡単に成果を述べる。

生体膜の相転移について、2で述べたような幾つかの単純化のもとに、ゲルキル鎖をシミュレートする短冊型の回転に対するポテンシャル・カーブを決定した。このカーブ自体は、ほぼ安全と思われる形に得られているが、脂質分子間の相互作用が余りにも単純化されているために分子回転が協同的になる傾向が弱く、相転移が明瞭に現れない。現在なおモデルの改良を検討中である。

ケトクロームCの電子伝達について、これまでに得られた結果は、ほぼ右の二つの図にまとめられる。図1は、1分子当りの電子数(α 電子及び π 電子)を変えたときの F_2^{2+} の成分比の温度変化である。そして図2は、1分子当りの平均の電子数 $\bar{n}=6.2$ で、電子伝達に急激な変化が出現するように幾つかのパラメータを決めた場合の、電子伝達の温度変化を示す。



プロトンのポテンシャルについて、計算の精度には、なお若干不十分な点があるが、ほぼ安全なポテンシャル・カーブが得られている。しかし、プロトンの周囲の金属原子の緩和の効果は未だ十分には考慮されておらず、これが拡散係数の計算値が実験値となおかなりの隔りがあることの主要な理由であろう。水素の拡散係数について、Nb内部において interstitial site から隣接の interstitial site へ、また表面において bridge site から隣接の bridge site へ跳び移る遷移確率を得た。実験との一致は十分ではないが、オーダー的にはほぼ安全であることから、内部での拡散はトンネリング、一方表面では熱活性化ジャンプにより説明できることが示唆される。

4. 発表

①高梨, 神原, 権平 ②橋本, 神原, 佐々木, 権平 ③吉原, 神原, 佐々木, 権平 日本物理学会第37回年会 57年10月札幌
 ④高梨, 杉浦, 神原, 権平 ⑤吉原, 神原, 佐々木, 権平 ⑥橋本, 山本, 池田, 神原, 佐々木, 権平 ⑦河野, 神原, 佐々木, 権平 第38回年会 58年3月東京
 ⑧橋本, 神原, 権平 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中 ⑨吉原, 神原, 権平 J. Phys. 投稿予定 ⑩河野, 神原, 権平 J. Phys. 投稿予定

分 CH8 施
 実 9,106
 許 9,120

遷移金属化合物の格子欠陥と電子構造

Lattice Defects and Electronic Structures of
 Transition Metal Compounds.

森永正彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

遷移金属化合物には、数%から数十%に及ぶ原子空孔(又はイオン空孔)があるものがある。これら格子欠陥を理解することは、その物性を知るうえで重要である。そこで本研究では、特徴的な空孔を有するニオブ化合物(NbO, NbN, NbC)と金属間化合物NiAlについて、格子欠陥の電子構造に及ぼす影響について詳細に調べた。

2. 研究方法・計算方法

DV-X α クラスタ法により、電子構造の計算を行なった。兵庫教育大学の足立氏開発によるプログラムを用いた。

3. 研究成果

(a) ニオブ化合物 図1(a),(b)(c)に各々、NbO NbN NbC の電子の状態密度の計算結果を示す。これらは陰イオン空孔を含む化合物である。各図の左側の図が空孔を含むクラスター、右側の図が、空孔のない仮想クラスターの結果である。両者を比較することにより、陰イオン空孔の存在により、フェルミ準位(E_f)近傍のNi-4dの状態密度に大きな変化が現われていることが分かる。例えば、(a) では P_1 ピーク、(b) では P_2 ピークがあり、(c) ではピークはないがやはり、Nb-4dの状態密度が高くなっている。これら空孔バンドの存在がニオブ化合物の特徴である。

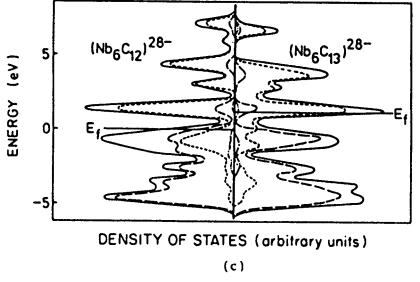
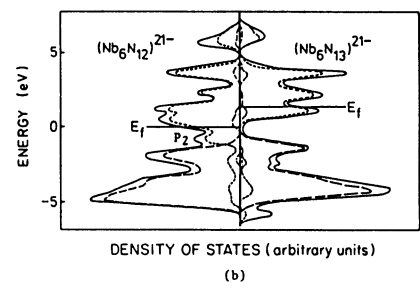
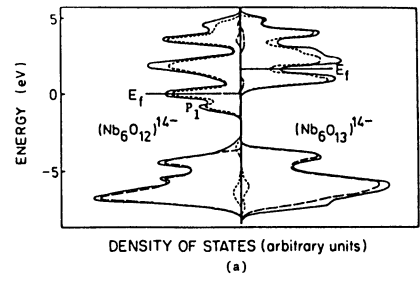


図1 状態密度; (a)NbO, (b)NbN (c) NbC.

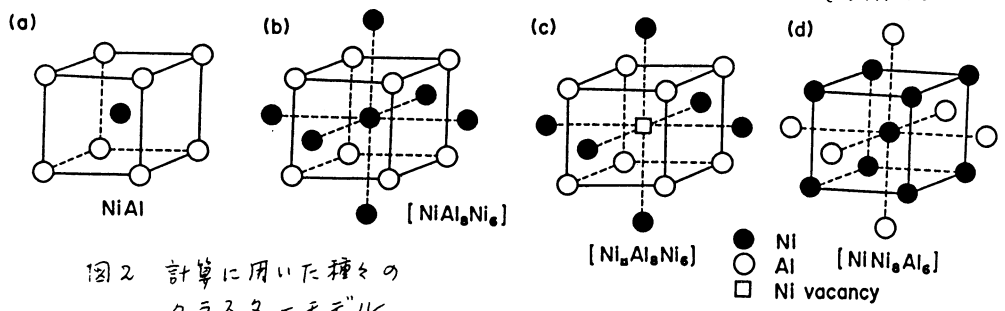


図2 計算に用いた種々のクラスターモデル。

(b) $NiAl$ $NiAl$ はCsCl型の構造(図2(a))をもつ金属間化合物である。広い非化学量論的組成領域があり、それに基づく特徴的な組成に依存した欠陥構造を有する。つまり50 at% Ni以下の組成では、Ni原子空孔が存在し、50 at% Ni以上の組成ではNi原子がAl原子と置換する。そこで計算に用いたクラスターモデルは、50 at% Ni以下では $[Ni_{10}Al_6Ni_6]$ (図2(b))とNi空孔の存在する $[Ni_{10}Al_8Ni_6]$ (図2(c))、50 at% Ni以上では $[AlNi_8Al_6]$ およびAlサイトとNiが置換した $[NiNi_8Al_6]$ (図2(d))などである。Ni空孔は図3(a)に示すように、 E_f 近傍に $9e_g$ と $9t_{2g}$ のNi-3d成分の空孔レベルを作る。(b)の空孔のないときは、これらのレベルは、いずれも2つにスプリットしている。図4に示すように、このため電子の状態密度は変化し、 P_2 ピークは P_3 ピークより高くなる。AlサイトとNiが置換した場合もやはり図5に示すように、Ni-3d成分の P_1 ピークが E_f 直下に現われている。

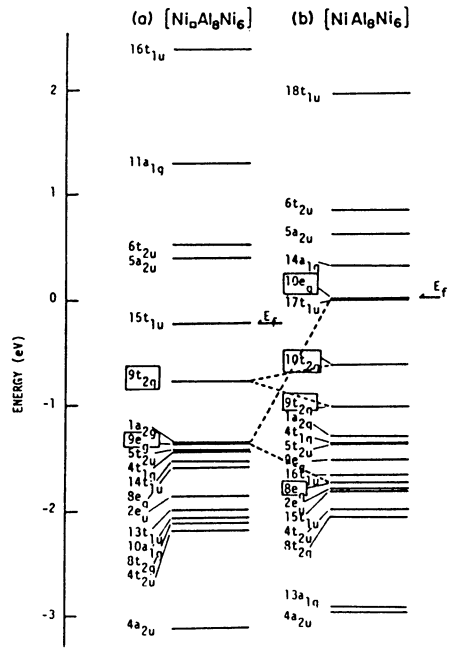


図3 エネルギーレベル構造

このように $NiAl$ において欠陥(defects)の存在により、defect levelsが E_f 近傍に現われ、dバンドの状態密度が変化する。また、原子間の結合次数や欠陥の周りの原子のイオン価も変化するが、できるだけ化学量論組成、 $Ni_{50}Al_{50}$ の電子状態を維持するような欠陥が導入されている。

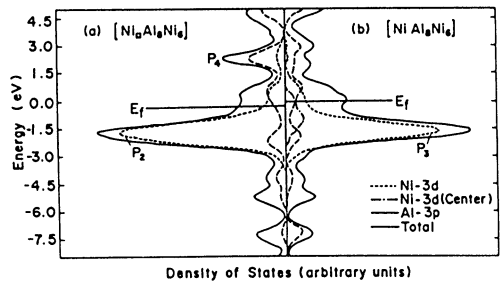


図4 状態密度; Ni空孔の影響

4. 発表、出版実績または予定

- 1) 森永、佐藤、青木、足立、原田 Phil. Mag. 47, 107 (1983).
- 2) 森永、足立、塚田 J. Phys. Chem. Solids 44, 301 (1983).
- 3) 森永、佐藤、原田、足立、大場、斎藤 J. Phys. C. 16, L177 (1983).
- 4) 森永、湯川、足立 学振才123号、特別研究報告 24, 91 (1983).
- 5) 青木、佐藤、森永、原田、足立, Sagamore VII Conference, 1982年8月日光で発表.
- 6) 森永、湯川、足立 日本金属学会(昭和57年9月)、日本物理学会(同月)発表.

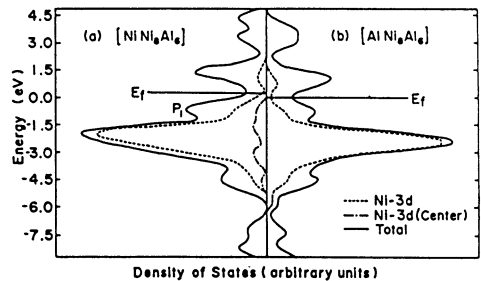


図5 状態密度; Ni置換の影響

分	CH9 施
実	8,147
許	26,980

分子の動的構造と電子相関

Dynamic structures and electron correlation
in molecules

京大理

○ 今城 文雄 竹腰 清乃里 安井 潤 岩井 正博

1. 研究目的、研究内容

「電子相関」 有限多体系である分子系において、その電子状態を多体論的手法で検討する。特に電子相関の問題に対し、多体擾動論を中心とした手法で研究を行い、系統的な方法論の確立を目的とする。さらに電磁場に対する分子のレスポンスにおいて多体論的な計算から電子相関の効果を調べる。また、磁気共鳴分光学の理論解析を行う。

「動的構造」 分子構造に対して総合的(動的, 静的)な知見を得るために、従来まで知られていない、特殊な立体効果や電子効果を実験的及び理論的に研究することを目的として、固体高分解NMR やその他の実験的手法で得られる分子の動的挙動及び特殊な電子効果が原因と思われる挙動に対して *ab-initio* MO法、経験的分子力場などを適宜に活用して、検討する。

2. 研究方法、計算方法

「電子相関」 分子の電磁的性質の研究のうち今年度は、外場に誘発された *relaxation* 効果を中心に、*Hartree-Fock* 解 (RPA型の *vertex* 補正を含む) を基にして、多体擾動的に電子相関を検討することを中心とし、特に従来まで問題のあったフェルミコンタクト相互作用による核スピン結合を検討した。計算において *Hartree-Fock* 解を基とめ、*Gauss 70*, *Gauss 76* 及び分子研ライブラリ等を用いた。但しSCF 部分は自作である。積分変換、分子積分、MBPT 計算 *Coupled-Hartree-Fock* 計算等は全て自作のプログラムを用いた。

「動的構造」 実験データの最小二乗法による解析は自作のプログラムを用い、分子構造の最適化及び配位間エネルギー差の計算には分子研ライブラリ *EMSPAK/C* 又は分子力場計算を適宜用いた。

3. 研究成果

「電子相関」 HD分子におけるフェルミコンタクト相互作用を例にあげ、外場をくりこんだ *Hartree-Fock* 解を *finite-field* の手法で求め、電子相関効果をこの一粒子状態を基にしてMBPT で求めた。核 σ -X ントに関する数値微分を実行し得られた核スピン結合定数の結果は、表1に示す様に非常に良好なものであった。kelly type のMBPT で問題であったおん達の通数が完全に解決されている。これは、従来までの擾動計算が *self-consistency* term, 即ちRPA型の高次項をくりこんでいないためである。

計算において *fixed basis* の制限をはずし 外場の存在下での *scaling factor* の最適化を行い、その有効性が判った。さらに高次項をとりこむ手法である $\Psi^{(n)}$ potential の方法との比較を行った。 $\Psi^{(n)}$ potential を用いる方法も高次項がRPA型に入るが、hole indice. 及び *time ordering* に制限がつけられていること

Table 1. Fermi contact contribution to J_{HP}

	J_{HP}
Zeroth order (CHF)	54.3
Second order	-15.4
Third order	-1.7
Total sum	37.2
Experiment	42.9
Fermi contact (estimated)	40.0

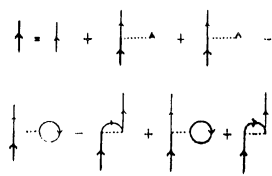


Fig.1 \tilde{G}_{HF}, G_{HF}^2

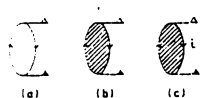


Fig.2 0-th order diagram
(a) Kelly type, (b) MBPT, (c) P^H

により、Gauge 不変性の様な保存則を破ることが判った。これに反して、今回用いた手法は、Consistent manner で高次項まで取りこみ、理論的正当性が理解された。さらに Hartree-Fock 法がその絶対値を over estimate すること従来から指摘されてきたが、その内容に関しては物理的説明が与えられていなかった。今回の研究はこれに対して、明解な解説を与えよことに成功した¹⁾；BH 分子は閉殻常磁性分子として興味をもたれている。今回磁化率、磁化しやへい互計算し常磁性の導電及び電子相関効果をしらべた²⁾；磁化しやへいは元素チニソル量であるが、反対称成分の計算例は未だない。そこで必要は分子積分を作成し、order estimate した³⁾；その他水素結合系の NMR データの理論解析を行った。4)

「動的構造」

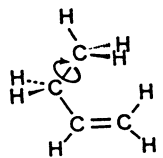


Fig.3

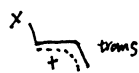


Fig.4

前回(センターレポート Nos)で経行中であったモデル化合物(Fig3)による非結合引力的相互作用の存在に対する ab initio 計算が終了した。MMP1 分子カ場計算では失印の手巾の回転障壁は、4.84 kcal/mole と計算されたものに付し、STO-3G で構造最適化して 4.31 kcal/mole の値は、3.54 kcal/mole であり、これはトリプロセニ橋頭位 X アル基の回転障壁に対する MMI, 及び CNDO/2k 計算での結果の傾向に近く一致する。即ち CNDO/2k 計算で示唆された回転の遷移状態におけるハリ水素との引力相互作用の存在が明らかになった。次に置換アシル化合物(Fig4)の反転位置は X の置換基に非常に影響されるという実験結果に付して ab-initio 計算により、検討した。先ず X=Cl, CH₃, OCH₃, SCH₃, NH₂, BH₂ の各化合物に対して構造最適化を STO-3G で試みた。Cis 型の CH₃, BH₂ 以外は全て収束し左がこの 2つの場合安定構造が見つからなかった。従って Cis 型はこの二化合物において不安定型ではないかと考えられる。Cis-trans 両配座間のエネルギー差及び反転位に電子分布の関係を検討すべく、より高いレベルの ab-initio 計算を検討中である。又、トロ、8-XALV オフタレンにおいて示された、固体中の分子の平面内回転について分子同位体ニシゲルによる検討も行っている。

4. 発表, 出版

- 1) 岩井, 雑誌 Phys. Rev. A 28 (1983) 印刷中.
- 2) 岩井, 雑誌 Int. J. Quantum Chem 23 (1983) 印刷中.
- 3) 岩井, 雑誌 Chem. Phys. Lett. 95 596 (1983).
- 4) 岩井, 雑誌, 前田 J. Magn. Reson. 投稿準備中
- 5) 岩井, 雑誌 理論化学ニシゲル '82年 8月(京都)
- 6) 岩井, 雑誌 分子構造討論会 '82年 10月(東京)
- 7) 岩井, 雑誌 日本物理学会 '83年 4月(東京)
- 8) 今城, 竹腰, 田尻, 石川, 寺尾, 雑誌, 河野, J. Chem. Phys 78 1104 (1983)
- 9) 今城, 前田, 竹腰, 寺尾, 雑誌 Chem. Phys. Lett. 92 642 (1982)
- 10) 竹腰, 今城, 寺尾, 雑誌 構造有機化学討論会 '82年 10月(京都)
- 11) 竹腰, 今城, 寺尾, 雑誌 日本化学会 '83年 4月(京都)

希薄気体の凝縮素過程の研究

分 C17 施
実 6,724
許 24,320

Study on Elementary Process of Nucleation and Condensation

○小竹 進(東大工境界研), 佐野 妙子(東海大産研), 山下 雅道(宇科研)

1. 研究目的・内容

気体分子からの Cluster 生成は 物理化学, 宇宙物理学, 気象学等の広い分野で重要な現象である。しかし この Cluster 生成の初期過程である凝縮核の生成については今までのところ明かでない。このような気体凝縮(すなわち Cluster の生成)の初期過程の基礎研究として, 超音速自由噴流法を用いて気体の温度・密度が急激に低下するときの二量体(dimer)の生成過程を実験的に調べてきた。その結果 (1)二成分系混合気(分子 A, B)の場合 二種類の型の dimer が生成する。すなわち 同種分子からなる dimer A·A および B·B と 異種分子からなる dimer A·B とである。(2)異種分子を少量添加すると 同種分子からなる dimer の生成量が大きく変化する。異種分子が添加されると 混合気の比熱比が変化し 気体の膨張過程における温度・密度履歴が変化し こうした結果が生ずることも考えられる。また 膨張過程での分子の振動状態の緩和現象も影響を及ぼすとも考えられるが, この現象は主に dimer 生成・消滅の衝突過程によって支配されるので ここではこうした分子の運動論的過程を Molecular Dynamics 法により調べることにした。

2. 研究方法

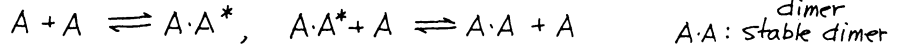
超音速自由噴流のような急激な温度低下による非平衡状態での衝突過程を調べる方法として (i) 2~3 分子系での衝突過程を取り扱う古典軌道-モンテカルロ法と (ii) 多分子系での衝突を扱う Molecular Dynamics 法とがある。本研究ではこれら二つの方法を用いた。現象を簡単化するため 二成分系混合気として単原子分子である Ar-Xe 系を選んだ。

(i) 古典軌道 - モンテカルロ法

分子の物理化学的性質と dimer 生成・消滅過程との個々の結びつきを具体的に把握するためには この方法は有用な方法である。安定な dimer (stable dimer) の生成は まず多量に存在する分子から 三分子反応



あるいは



によって生成すると考えられる。いずれの過程においても, 安定な dimer が生成するためには 三分子系へのエネルギー移動が重要である。しかし 三分子系は不安定分子を安定化するより, むしろ安定分子を不安定化, 三者の結合したもの ないしは分解の働きをすることも考えられる。すなわち $A \cdot A + B \rightarrow A \cdot B + A$, $A \cdot B \cdot A$, $A + B + A$ となる。ここでは van der Waals 的な結合をもつ A·B 分子系と三分子系 C との

衝突過程を考える。A・B+Cの衝突は最終的にはA・B+C, B・C+A, A+B+C あるいはA・B・Cのいずれかになる。分子の運動はHamiltonの式で表わし 全体のポテンシャル関数はLennard-Jones (6-12)ポテンシャルを仮定した二分子間ポテンシャルの和で与える。A・B分子はその質量中心まわりに回転運動, 振動運動を行っており これに対し, 十分離れた ある衝突パラメータ, 初速度をもつ分子Cが衝突する。A・B分子の回転・振動, A・BとCの初期位置, 相対速度をモンテカルロ法により与え, それぞれの最終状態にいたる確率を求める。相対速度 確率にはボルツマン分布を仮定している。自由噴流中ではない範囲で温度が変化するため, 対応する温度数点につき計算し, 温度の関数として速度定数を求めた。この速度定数を用い 噴流中のdimer, trimerの生成・消滅過程を数値実験し, 終端でのdimer濃度を求めた。

(ii) Molecular Dynamics 法

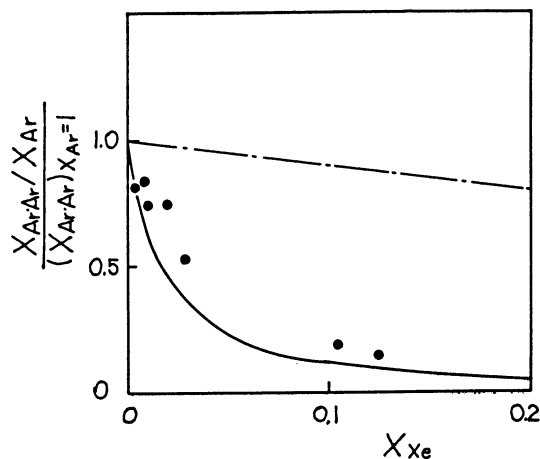
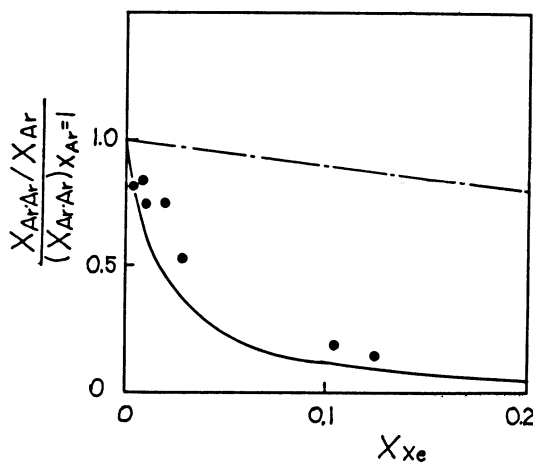
512個の分子の三次元運動を考慮して 急激な気体膨張に伴う温度低下により生成するdimerの非平衡濃度を計算した。境界条件は少数分子で多分子系を表わすため 周期的境界条件を用いた。初期値として 各分子の速度はボルツマン分布を仮定し 位置とともにモンテカルロ法により与える。

3 研究成果

超音速自由噴流による実験では右図の

●で示すように, Ar中にXeを添加するとAr・Arは大きく減少し, Xe・XeはArの添加により変化しない。またAr・XeはAr高濃度の混合気中極大濃度を示す。

これらの現象を説明するため, 数値実験を行ない, その結果を図中に実験で示した。単原子分子系でdimer生成・消滅に最も重要なパラメータはポテンシャルの深さである。Ar・ArはXeとの衝突によりAr・Xeへ, Ar・XeはXeによりXe・Xeへと変換され, 逆にXe・XeとAr・Ar・XeとArの衝突ではそれぞれAr・Xe, Ar・Arへと移行しないことが明らかとなり, これから超音速自由噴流中での各種dimerの生成挙動を説明することができる。



4 発表・出版実績

- (1) Kotake et al, Research Note (ISAS) 1981-2
- (2) Yamashita et al, J. Chem. Phys., 75, 5355 (1981)
- (3) 佐野 他, 第10回日本伝熱シンポジウム 講演論文集 340 (1981-5)

分CJ中施
実 10,470
許 15,960

反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ

Ab Initio MO Approach to the Reactivity-Selectivity Principle

山 高 博 (阪大・卒研)

1. 研究目的

反応性-選択性関係則(RSP)は有機化学の基本概念の一つであり、近年その可否が物理有機化学の論争の的になりつつある。この問題に置換基の導入による反応性の変化と遷移状態(TS)構造の変化の問題に集約することが出来る。本プロジェクトではアミン類のカルボニル化合物への付加反応を取り上げ、反応種の構造変化と、反応熱、活性化熱、およびTS構造の変化との関連を調べ、RSPの正当性を評価する。同時に、TS構造研究の最良の実験手段である同位体効果(IE)をも計算し、TS構造とIEとの関連についても調べる。

2. 3. 研究方法・成果

NH₃とCH₂Oとの反応におけるTSおよび生成物の構造並びに力定数をMSPACK, 3-21G 基底関数で決定した。次にアミンとしてNH₂F, CH₃NH₂, カルボニル化合物としてCH₃CHO, HOCHOを選び各々の反応について同様の計算を行った。これらの反応は溶液中の通常反応といえるイオン中間体($\text{N}^+-\text{C}-\text{O}^-$)を経るのではないが、四中心型TSを経る段階で生成物のアミノアルコールに付くことがわかった。各反応のTSの構造は図1に、また反応熱および活性化熱を表1に示した。但しこの内、NH₃とHOCHOとの反応の値は文献値である。表1からわかる様に、 ΔE と ΔE^\ddagger との間には常に一定の関係は存在せず、この系が速度-平衡間の自由エネルギー関係則の成立しない系であることがわかる。これは、TSの性質、特に求核基素の状態が原系と生成系との中間の状態に付くこと(Loffler仮説の不成立)を反映しているとして理解される。これに対し、 ΔE^\ddagger とHOMO(アミン)-LUMO(カルボニル)エネルギー差との関係は良好である(図2)。TS構造については、NH₂FとCH₂Oとの反応のTS構造が他の場合と大きく異なっていることが目につく。この反応の場合には、同じ四中心型であったとしてもHの移動がN-C結

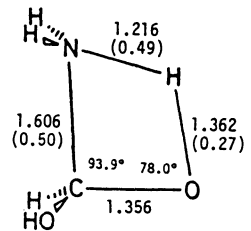
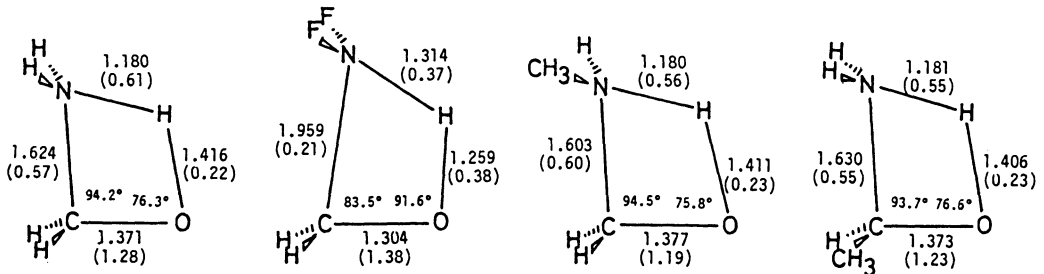


図1.



生成よりも大きく先行したTS構造をしよう。TS構造に対する置換基の効果を検討する為には、安定分子に対する効果も補正する必要があり、この目的の為には1式で示したPaulingの式が有効である。ここにnはPauling bond orderで、TS

$$R = R_0 - a \ln n \quad (1)$$

この結合状態の変化のよい目安になる。各TSについて計算した値を図1のカッコ内に示した。図3は本反応のO'Ferrall-Joncks型 reaction mapで、縦軸、横軸にTSのO-H結合およびN-C結合のn値を取り、各反応のTSの位置をプロットしてある。このmapによつて置換基によるTSの位置の相対的変化がよくわかる。重要な点には以下の二点がある。

(1) 置換基によつてNH-OとNC-Nとが逆方向に変化する。(2) mapに示された直線上で左上に行く程反応はless reactiveになる。このことは、less reactiveに対する程TSはproduct-likeになるとするLoffler-Hammond則と一致せず、この反応系がRSP不成立の系であることを意味している。一語、この結果は、TS構造変化に対するThornton則、あるいはO'Ferrall-Joncks型の取り扱いによつて矛盾なく説明することが出来る。O'Ferrall-Joncks型の考え方は、図3のreaction mapにおける四つの隅のエネルギーに対する置換基効果によつてTS構造の変化の方向を予測する。例えば、アミノ基(Fなど)を置換すると、左下、右上の隅に対応する原系、生成系の安定性には相対的に大きな影響を与えないが、左上、右下の極端的なイオン種には大きな影響を与える。NH₃ → NHF₂への変化は図3の左上隅を安定化し右下隅を不安定化するから、TSはより左上の方向に移動する。このTSの位置の変化は計算結果と一致している。

この様に、中性分子から極性TSを経て一段階で中性の生成物を与える多中心反応のある本反応においては、RSPは成立しないこと、しかしその場合でもTS構造の定性的な変化は、従来の物理有機化学的考え方と矛盾がないことが明らかとなった。なお、高レベルのエネルギー計算、力定数および1Eの計算については今後行う予定である。

4. 発表、出版実績については予定

山高、宇藤、永瀬、花村、諸熊 第46秋季年会、57年10月、新潟

同上、J. Org. Chem. 印刷中

山高、永瀬、宇藤、J. Am. Chem. Soc., 投稿予定

表1、各反応の反応熱と活性化熱

No		ΔE^*	ΔE
1	CH ₃ NH ₂ + CH ₂ O	29.2	-19.7
2	NH ₃ + CH ₂ O	31.9	-17.8
3	NHF ₂ + CH ₂ O	45.2	-23.5
4	NH ₃ + CH ₃ CHO	34.7	-14.4
5	NH ₃ + HOCHO	40.8	-3.7

図2. フロントiers軌道エネルギー (EV)

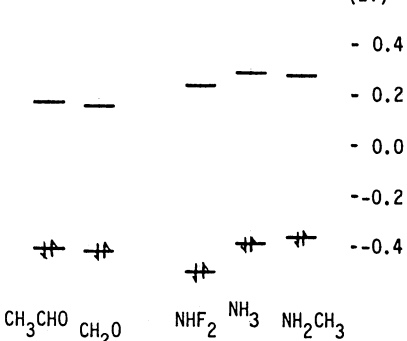
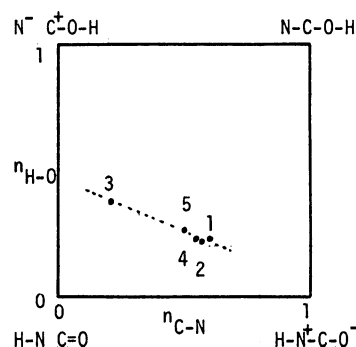


図3. O'Ferrall-Joncks型マップ



分	CJ5 施
実	18,706
計	22,420

4~7原子系のポテンシャルエネルギー曲面の計算

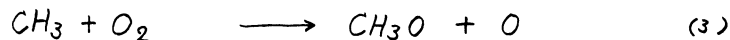
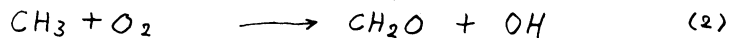
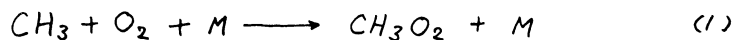
Calculation of Potential Energy Surfaces of 4~7 Atomic Systems

○松為宏幸(東大工), 越光男(東大工), 神谷健秀(東大工)

1. 研究目的と内容

本研究グループは, 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, 燃焼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巨視的な観測のみから重要な素過程について微視的な情報を得, 信頼できる結論を下すことは一般的に困難である. 本プロジェクトの主要な目的は, 実験的に得られる情報を補うために, 種々の反応系についてポテンシャルエネルギー曲面を計算し, その結果を用いて反応機構の統一的な検討を行なう事である. この方針に沿って, 前年度に引き続き, $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ 系のポテンシャルエネルギーの計算を行なった.

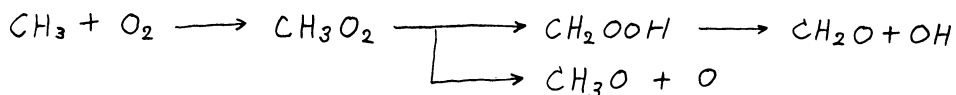
メタンの酸化反応は, 炭化水素の燃焼過程あるいは高層大気中の反応等を理解するために重要であるが, 多くの素反応中, CH_3 と O_2 との反応は, 特に不明の点が多い.



比較的低温においては, 3分子再結合反応(1)が主要であることが知られているが, 2分子反応の存在の可能性もあり, 明らかでない. また, 高温における2分子反応の過程として(2), (3)のそれぞれが考えられているが, いずれの反応が重要であるかの検討も充分なされていない. 本研究では, 上述の系につき, 特に2分子反応(2)の機構を調べ, 最終的には2分子反応(2), (3)の反応の相対的重要性, 反応速度の温度依存性を明らかにするための情報を得ることを目的とした.

2. 研究方法・計算方法

下記のような中間体を經由する反応経路が考えられている.



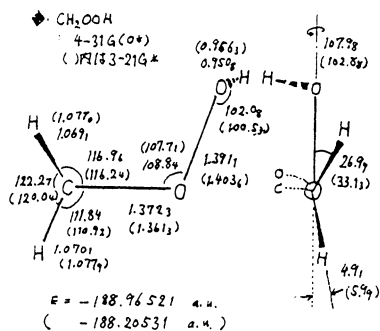
これらの中間体, 遷移状態の分子構造・エネルギーを求めた. 構造の最適化は, UHF + エネルギー勾配法によった. 基底関数は, 3-21G*によって分子構造を決定し, さらに6-31G**でエネルギーを計算した. 電子相関エネルギーは, MP3を用いて評価した. 使用したプログラムは IMSPACK および GAUSSIAN 80 である.

3. 研究成果

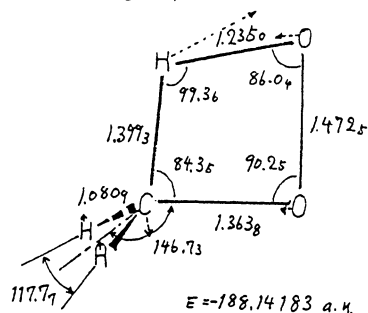
CH_3O_2 は HO_2 と同様に C_s 対称性をもち、 $2A''$ (基底状態)、 $2A'$ の低い電子状態をもつ。 ($2A'' \rightarrow 2A'$ の断熱励起エネルギー: $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ / UMP3, 6-31G**)

CH_2OOH は図のような非対称的な構造をもつ。 $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OOH}$ の H の転位反応の反応経路として、 C_s 対称の経路が考えられるが、電子状態は $2A'$ となって CH_3O_2 の基底状態とは一致しない。このため、遷移状態へ到る経路上で $2A'$ と $2A''$ のポテンシャル面に conical crossing が生じている。図に遷移状態の構造を示す。また、生成する CH_2OOH は、 C_s 対称の経路上では安定構造をとらない。 CH_3O_2 の基底電子状態が $2A''$ であること、および CH_2OOH の平衡構造が C_1 対称であることなどから、H 原子が大きく迂迴してゆく経路も詳細に検討されたが、遷移状態は見つからなかった。

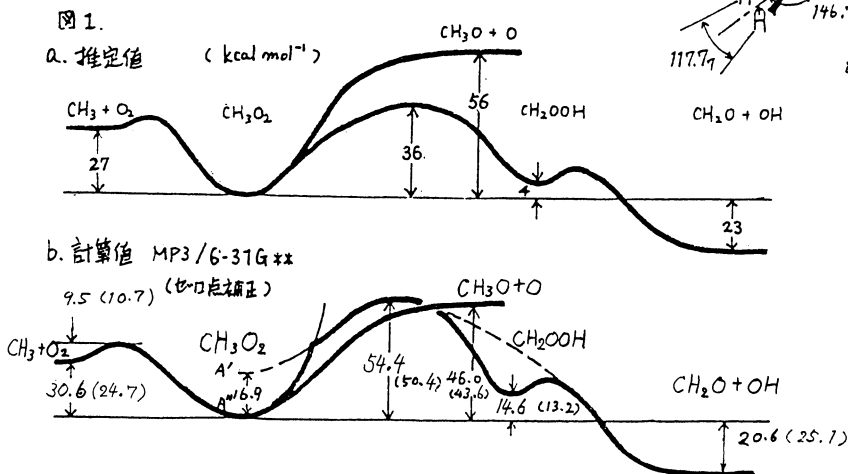
Benson の方法により熱化学データなどから推定されたポテンシャルエネルギー、および今回の計算値を示す。 $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ のエネルギーの計算値は、著しい基底関数・電子相関依存性を示す ($\text{UHF}/6-31\text{G}^{**}$ で -1.9 , $\text{UMP3}/6-31\text{G}^{**}$ で $46.0 \text{ (kcal mol}^{-1})$)。したがって、これらのエネルギーの定量的な比較、反応速度やその温度依存性の検討はより高精度の計算結果を待たねばならないが、大きな困難が予想される。しかしながら、本研究によって、実際の反応における重要性は不明であるが、以前提唱されていた4中心型の遷移状態の存在の可能性が示されたと言える。



◆ TS. $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OOH}$ ($2A'$)
 : 3-21G*



4. 発表・出版予定 未定



分 CJB 施
 実 45,463
 許 45,980

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 . Carlos Jaime (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を基本として構築されてきた経験的分子力場にならして ab initio 計算等による情報を加味した新しい汎用力場を作成することを最終目標とするが、差し当り炭化水素に関して現行の経験的力場の改良を行う、力場作成に関する経験を積むことを目標とする。

一方、応用研究部門は本来 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その特徴と限界に関して十分に留意すれば、緊急性の高い諸問題に適用しても十分に役に立つ結論が得られることが多い。このような理由から、三つの応用計算を行なった。

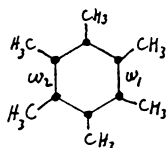
2. 研究方法・計算方法

Ab initio 計算には IMSPAK および Gaussian 80 を用いた。力場計算には MM2, MM1/MMPI および MM2' (後述) を用いた。

3. 研究成果

3.1 改良経験的力場 MM2' の作成¹⁾

昭和56年度利用報告書に述べたように、MM2 にならしてわがれポテンシャルおよび非結合相互作用ポテンシャルに関する不備を補うために新しいパラメーターを作成し、21種の標準炭化水素セットの構造、および44種の標準炭化水素セットの生成熱を最も良く再現するように調節を行なった。この際とくに留意したのは α -ヘキサン結晶の単位格子定数、ダイヤモンドの C-C 結合長およびメチルシクロヘキサンの axial-equatorial エネルギー差であった。計算および実験の生成熱値の差の標準偏差は $0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。このようにして作られた MM2' はその後の検討によると MM2 に比べてはつきりと優れた performance を示した。まず cis-1,2,3,4,5,6-ヘキサメチルシクロヘキサン **1** の椅子-椅子反転の活性化熱実験値 17.7 kcal/mol にならして MM2 は 11.6 kcal/mol しか再現できなかったが MM2' は 16.9 kcal/mol を与える。次頁に MM2' による **1** のわがれエネルギー表面図を示したが、この分子においては配座変換過程の鞍点においてとくに H/H 間の非結合距離が減少するから、MM2 のように依然として '硬い' 水素原子を用いる力場ではうまく処理できない。

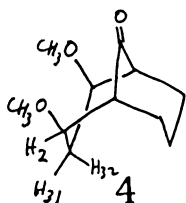


1

最近シクロヘキサンの椅子-椅子反転の気相における測定値 $^1\text{H NMR}$ 法によって行われ $12.1 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ (ΔH^\ddagger) という値が報告された。²⁾ MM2 による計算値は 11.8 , MM2' による 10.5 kcal/mol である。MM2' は完全とはいえない難い MM2 ような格段に優れている。

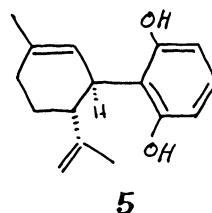
物における優勢配座について、分子力場計算法と一般化 Karplus 式との組合せによる多数の回転異性体より成る系の配座解析法。⁵⁾

最近 Haasnoot, Altona⁵⁾ により発表された経験的-一般化 Karplus 式は有機分子のプロトン nmr におけるシナル結合定数 (3J) の標準偏差値約 0.4 Hz の精度を以て再現するのと同様に有用であるが、その応用法をさらに推し進めて多数の配座異性体を含む系について全異性体の構造と存在比を力場計算の多用により求め、 $^3J_{HH}$ の平均値を再現することと試みつつある。本研究はその予備検討の一環として 4 の優勢配座の決定を行なったのである。4 は椅子-椅子配座では 2,4-ジメトキシ基が立体的に不利な syn-diaxial 型となるのと同様に配座をとる可能性があると考えられている。しかし両配座に関して付けた O-C₂ 結合のまわりの回転異性体を考慮すると椅子-椅子配座の $^3J_{H_2H_3}$ の計算値 (3.85 Hz) と実測値 (3.90 Hz) とよく一致した。



3.5 カンナビジオール (5) の分子内回転⁶⁾

5 はいわゆる Hashish の主成分の一つとしてよく研究されている。5 はいわゆる幻覚作用は無いが痙攣阻止作用がある。¹H および ¹³C NMR の温度変化から中央結合のまわりの回転が束縛回転であって、その ΔG^\ddagger が CDCl₃ 中 22° において 14.7 kcal/mol に達することが認められた。



この回転障壁の性質を明らかにするために MM2' 計算を行い、3-3 において述べたことと似て、中央結合を介する 1,6-遠距離非結合原子間反発が主要因であることが明らかになった。

4. 発表・出版実績および予定

- (1) C. Jaime and E. Osawa, Tetrahedron, in press.
- (2) B. D. Ross and N. True, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1382-1383.
- (3) E. Osawa, G. Szalontai and A. Tsurumoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, in press.
- (4) C. Jaime and E. Osawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. in press.
- (5) C. Jaime, E. Osawa, Y. Takeuchi, and P. Camps, submitted for publication in J. Org. Chem.
- (6) V. V. Kane, A. R. Martin, C. Jaime and E. Osawa, submitted for publication in J. Org. Chem.

分	CKI 施
実	6,127
許	6460

分子軌道間相互作用の定量的解析

Quantitative Analysis on Interactions between Molecular Orbitals

○大作 勝 (広島大理)

1. 研究目的・内容

分子軌道間相互作用の大きさを決定する事は、いろいろな化合物のイオン化ポテンシャル、プロトンハイパーファイン結合定数、核磁気共鳴スペクトルなどの光学的手段より得られるデータを解析する上で非常に重要である。このためには局在化分子軌道(LMO)を基礎とした方法がある。

一方、軌道間相互作用を説明する言葉として Through-space, Through-band という考え方は Hoffmann の方法と導き出され、化学における諸現象の説明として応用されてきた。しかしながら、この Through-space, Through-band 相互作用という言葉の使用法は必ずしも統一されていない。ここでは Through-band 相互作用の中心を詳細に解析し、上記の言葉の意味を明らかにしたことを報告する。

2. 研究方法・計算方法

ここでは典型的な Through-band 相互作用をすると考えられる 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(Ⅱ)をとりあげ、これに加之 2 種のモデル化合物 Ⅰ, Ⅲを考へ、これらの化合物の ab initio SCF 計算を実行した。基底として STO-3G, 標準 exponent を用い、プログラムは GAUSSIAN 70 を使用した。LMO は Canonical MO (CMO) の Edmiston-Ruedenberg の方法により得た。ここでは 2 個の Lone-pair Orbitals (LPO) 間相互作用の種類を形別に別けて解析し、それらの形別における LPO 間相互作用エネルギーの大きさを追跡した。計算の詳細を記述は可なり報告がある(大作, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 3443 (1978), 今村, Tetrahedron, 37, 2195 (1981)) 略す。

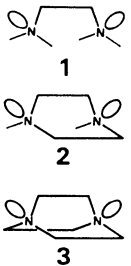


図 1

3 研究結果

モデルⅠでは、2個の LPO はそれぞれ a bond を通してのみ相互作用する事が出来、モデルⅢは 2 本のパスを持つ。これは、モデルⅠの LPO エネルギーの挙動を解析すれば、1本のパスにおける相互作用の様式を明らかに出来、モデルⅢにおける LPO エネルギーの挙動の解析は、2本のパス間の

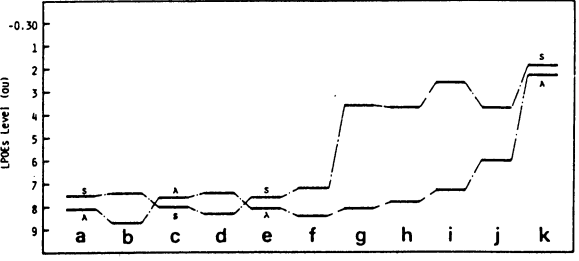


図 2

相互作用の大きさを計算することが出来る。この事より、分子系における Through-band 相互作用の様子は以下の様なモデル化結合によって得られた結果を用いて説明することが出来る。

モデル①

図2はモデル①におけるLP0エネルギー変化を示したものである。軌道エネルギー差が E_{0A} Symmetric (S), antisymmetric (A) 結合のエネルギー差を図3に示す。状態は Pure Through-band と呼ばれることが随分と結合間の相互作用の大きさを考慮に入れたものである。したがって、この状態では2個のLP0間の Through-space 相互作用は禁止されている。この状態では2個のLP0間の相互作用は非常に小さく、これを解析の出発点とする。図から見て2個のLP0間の Through-space 相互作用は含まれていない。この事より、2個のLP0間の相互作用が最も大きいのは σ の形の相互作用であることを理解出来る。したがって1本の Through-band 相互作用の道すべで最も優勢な相互作用は σ と π と π (Through-space 型) 相互作用であることを結論づける。

モデル②

モデル②はLP0間の相互作用の解析により、2本のパス間の相互作用の大きさを判断出来る。典型的な相互作用時の軌道エネルギー差が E_{0A} , δ 間のエネルギー差を図4に示す。この各相互作用時におけるLP0エネルギーの解析より、状態は示すパス間の相互作用がモデル②の S, A 間のエネルギー差を支配している事が解る。

分子②

モデル①, ②を得た結果をもとにして分子②のLP0間の相互作用を説明することが出来る。(図5)。すなわち、分子②における S, A 間のエネルギー差は、直示する相互作用により、またパス内の相互作用による重要なものは C-C 結合を介したLP0間の相互作用であることを判明した。

この分子系についてこの結果を報告したが、現在この方法をより広範囲の分野に適用可能なものとするの改良・開発を計画、実行中である。

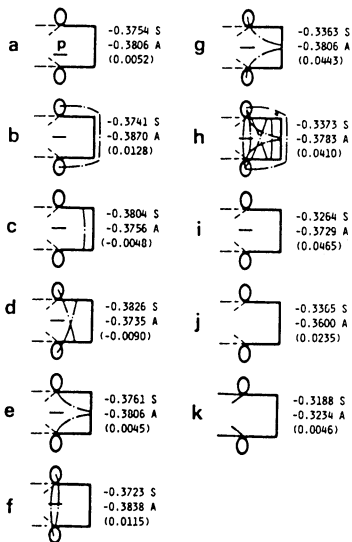


図3

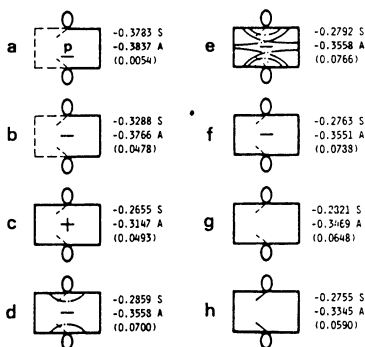


図4

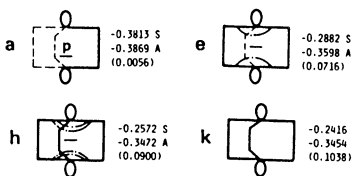


図5

4 発表・出版定稿予定

(1) 今訂. 文作. 赤木, 分子構造総合討論会 1982年10月 東京

分	CK3 施
実	18,220
許	18,240

位相幾何学的ゴム弾性理論の研究

Study of Topological Rubber Elasticity Theory

岩田 一良 (福井大・工)

1. 研究目的・内容

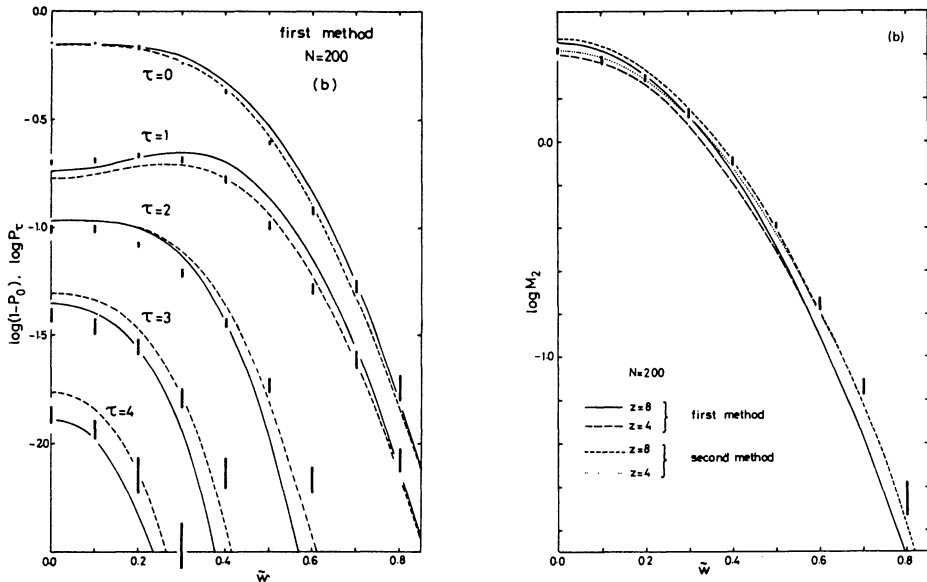
最近、精密に検定された規則的網目を作る技術が発達し、剛性率を分子論的立場から研究することや中性子小角散乱法により、巨視的変形下で架橋高分子の慣性半径を測定が可能になった結果、これまでのゴム弾性理論は根本的に矛盾を含んでいることが明らかになって来た。本研究の目的は、あいまいな仮定を一際排除して、統計力学の原理にだけ基づく新しいゴム弾性理論を作り上げることにある。理論の基礎的部分や粗い近似に基づく理論や数値計算などは既に昨年度までに発表した。本研究の直接の目的は、近似の精度を上げた分布関数や自由エネルギーの式を導き、それらに基づく数値計算を行なう、実測の剛性率や計算機シミュレーションの結果と定量的に比較することにある。

2. 研究方法・計算方法

本研究は理論の部とモンテカルロ法を用いた計算の部から成っている。また、対象とする系は、2本の環状高分子から成る系と架橋点の価数4の規則網目系のものであり、前者はこの理論で用いられる近似の検定を行なうためのものである。上で述べた基本原理を具体化するに当たっての手掛りは(i)高分子を submolecules に分解し、Gauss のまわり数 T を submolecule 対に肉するまわり数 Θ_{ij} の和に分解すると Θ_{ij}^2 は submolecule i と j の代表点間の距離 r_{ij} の -4 乗で減少する近距離関数となるから、 T を固定した高分子対の位相幾何学的分布関数を計算することが submolecules の向のさまざまな接触確率の計算に還元されること、および(ii)網目はループの集合であり、ループは架橋高分子の線型結合であるから、網目全体の位相幾何学的分布関数を計算するには、系内の全ての架橋高分子対に肉する位相幾何学的分布関数を知れば良いということにある。本理論において近似の程度が問題となるところは、submolecules に肉する接触確率の部分であり、今回の研究に於ては接触確率の向の高次の相関を考慮するように工夫してある。文献1には2本の環状高分子系の分布関数の新しい理論と単純立方格子モデルを用いた分布関数のモンテカルロ計算の結果が報告しており、そこでは理論とモンテカルロ計算の結果が定量的に良く一致していることが示されている。また、網目系に対する分布関数や自由エネルギーの近似を上げた式は既に導かれており、目下それらに肉する論文を作成中である。この理論に基づいて自由エネルギーの数値計算を行なうに当たって、新しいモンテカルロ法のアルゴリズムを開発する必要がある。今回このために「Fission-Fusion 法」と名付けた非常に強力なモンテカルロ法の新しい手法を発見した。これはエルゴード定理および中央極限定理に基づいて、最も代表的な submolecules の接触状態のサンプルを見つけ出す方法である。計算プログラムは行列演算が中心であるので IAP が効率良く働くように注意をはらった。

3. 研究結果

イ) 二本の環状高分子から成る系¹⁾ 単純立方格子モデルに関する位相幾何学的分布関数 $P_c(\bar{w})$ と位相幾何学的二次モーメント $M_2(\bar{w})$ を理論およびモンテカルロ法を用いて計算した。 T は Gauss のまわり数, \bar{w} は環状高分子の重心間距離である。 高分子の長さ $N=100, 200, 400$ の場合について計算したが、例として $N=200$ の場合の $P_c(\bar{w})$ と $M_2(\bar{w})$ を下に示した。 図の中で曲線は理論値, 垂直の棒はモンテカルロ計算の結果を表わしており, 棒の長さは信頼度 90% の範囲を示している。 また, z は理論計算の際用いられた *submolecule* の長さ, *first method* および *second method* は理論の違いを表わしており, 其の詳しい説明は文献 1 に与えてある。 この図から分かるように, 理論とモンテカルロ計算の結果は良く合っており, ここで用いられた近似法はゴム弾性理論に用いても良いことを示している。



ロ) 4個の規則網目系 イ) で用いたものと同じ水準の近似法に基づく網目の自由エネルギーの表示式を導き²⁾, 2で述べた「Fission-Fusion法」と名付ける新しいモンテカルロ法を用いてこの自由エネルギーを計算するプログラムを作成した。 目下, 計算規模を 1/10 に落した予備計算を終了した段階にあり, この結果を分析してプログラムのエラーの有無を最終的に検定しているところである。 この段階で既に, 「Fission-Fusion法」は予想した以上に強力な CPU 時間を大いに短縮する点に成功していることが分った。

4. 発表・出版実績または予定

¹⁾ K. Iwata J. Chem. Phys. 78, 2778-2787 (1983). 第 33 回高分子討論会

²⁾ 若田, 投稿予定, 第 34 回高分子討論会発表予定。

分	CK9 施
実	5,309
許	16,720

励起状態のポテンシャル面およびエネルギー移動に関する理論的研究

Theoretical Study on the Potential surfaces of Excited States and Energy Transfer

- 伊藤 礼吉 (早大理工), 齊藤 俊和 (早大理工), 森 和英 (早大理工)
- 矢野 圭一 (早大理工), 笹金 光徳 (早大理工)

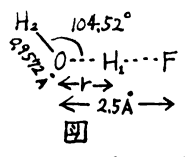
1. 研究目的・内容

光異性化に関する励起状態の反応ポテンシャル面を非経験的分子軌道法を用い計算しその機構に関する知見を得る。特に、有機光化学の代表的な異性化反応である二重結合まわりのシストランス反応, および近年の超高速時間分割スペクトルの発達により実験的に研究が活発に進められている水素結合系における光誘導プロトン転移反応に重点をおく。前者の例としては a) アゾメタン (AM) の光異性化を取り扱ってその非断熱遷移への寄与についての研究を進めた。また、後者としては、モデル計算として b) $F \cdots HOH$ 水素結合系の励起状態を例にとり、プロトン転移反応ポテンシャル面の計算および、吸収、発光スペクトルの line shape の解析を行なった。

2. 研究方法・計算方法

a) アゾメタンの光異性化: 異性化の機構としては 3つの機構が考えられる。第1は N-N 結合の回転, 第2は C-N-N の反転, として第3は直線構造を介する反転機構である。他の理論計算によれば第3の機構はエネルギー的に不利であることが知られているので, これについては考えなかった。分子構造に関しては, トランス-AM は 4-31G, シス-AM 及び互変異性体については STO-3G を用いて最適化したものを用いた。プログラムは Gaussian 76, 80 を用いた。ポテンシャル面の計算は STO-3G を用いて一電子励起 CI (SECI) により行なった。更にポテンシャル面が交差する付近においては二電子励起 CI を考慮した。

b) $F \cdots HOH$ 水素結合系の励起状態: 計算に用いた分子構造を左図に示す。計算の簡単化のため LH_2OH_2 , および水素結合外の OH_2 結合距離 $d(OH_2)$ は水分子の実測値 $104.52^\circ, 0.9572 \text{ \AA}$ に固定し, 水素結合距離 $d(OF)$ は r を 0.9572 \AA に固定したもとして基底状態について最適化した値 2.5 \AA を採用した。基底関数としては 6-31G を用い, 励起状態は内殻を除いたすべての一電子励起配置を考慮した CI 計算から求めた。プログラムは Gaussian 76 に CI 部を加えたものを用いた。振動解析は押田らにより一次元 Schrodinger 方程式に適用された Störmer - Levy 差分法を用い, 得られた振動固有値と振動波動関数から吸収スペクトル, 発光スペクトルに対する フランク・コンドン因子を見積り, 相対強度の算出を行なった。



3. 研究結果

a) アゾメタンの光異性化: 最適化した構造を図1に示す。STO-3Gでは結合距離がいくぶん長めに出ている。4-31Gの場合が実験等と言われている長さに近い。シス-AMの構造を用いて 図2, 3 にポテンシャル面を示した。基底状態は回転機構の方が反転に比べて高くなっているが 90° 付近では HF 解に問題がある。励起状態は $(n\pi^*)$ と $(\pi\pi^*)$ が考えられる。 $S_1(^1n\pi^*)$ 及び $T_1(^3n\pi^*)$ の励起状態は回転と反転では様子を異にしている。エネルギー的には回転機構が有利なことがわかる。しかも基底状態との交差があるため, S_1

状態は異性化反応が有利なため蛍光を発しないといえる。また T_1 では G への Frank-Condon 遷移が不利となり、交差点からの遷移が速くおこり、隣光は見られないと考えられる。また T_2 の介在が、議論されているが、我々の計算では、異性化の機構として考えなくて良いことが分かった。すでに指適したように 90° ねじれた構造では HF 解を用いるにはまだ議論する必要がある。図4には 95° 及び 100° ねじれた配置で CNN 角をかえて求めたポテンシャル面である。 θ が 115.38° では分子は C_2 の対称性だが、それ以外では対称性がなくなるため、2ヶ所でポテンシャル面の非交差がみられる。図の基底状態 G は、図3で 180° ねじれた基底状態の頂点であることから回転機構の S_2 ポテンシャル面は交差点付近で反転機構へ移る断熱ポテンシャルになっていると考えられる。従って光異性化が回転か反転かを区別するのではなく、むしろ2つの機構の協奏によって反応が進むと考えた方が妥当であると思われる。

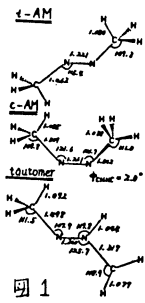
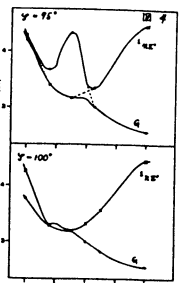
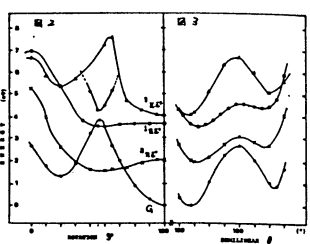


図1



b) $F \cdots HOH$ の励起状態：図1に計算から得られたポテンシャル曲線を示す。図から解かるように基底状態ではプロトンの平衡位置は 1.0 \AA 附近であり、系はほぼ $[O \cdots H \cdots F]$ の形をとっている。一方、励起状態ではその位置は大きくフッ素原子側に移動しており ($d(FH) = 0.95 \text{ \AA}$) 系は $[O \cdots H \cdots F]$ のプロトン転移形と考えられる。これより、この系においては、光励起によりプロトン転移が起こる可能性があるかと推察される。

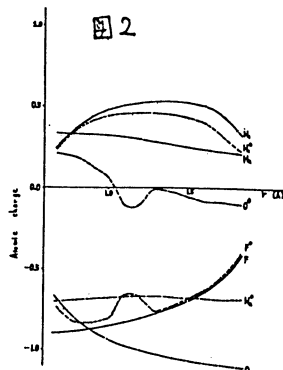


図2に基底状態および第1励起状態での各原子の gross atomic charge の変化を示す。右肩に * を付けたものは励起状態であり、付けていないものは基底状態である。基底状態から励起状態に移ったときの電子密度の変化は、O原子に関してほぼ1電子程度の減少を示しており、それに対し H_2 原子上の電子密度は逆にほぼ1電子程度の増加を示している。つまりこの励起状態は、酸素原子上の π 電子が水素結合外の水素原子上へ移動するものであると結論される。一方、基底状態での平衡点付近でO原子とF原子の間で励起状態で特異的な電子の供受が見られる。これは、水素結合上でのプロトンの移動によって、O原子の π 軌道は不安定化するのに対し、F原子上の π 軌道はプロトンの接近によって安定化を示すためこの領域で両軌道エネルギーは接近し分子軌道に著しい混合を生じることによる。なお振動解析および「Frank-Condon」因子の見積りは前年度得られた結論と定性的に一致しているためここでは省略する。

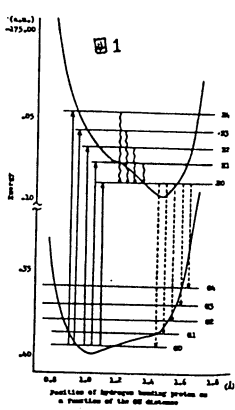


図3

4. 発表・出版実績または予定

- 発表実績：矢野 圭一、伊藤 礼吉 分子構造討論会 1982年10月 東京
- 発表予定：岩田 久道、西本 隆、森 和英、伊藤 礼吉 第46回 日本化学会秋季年会 1983.8. 北海道
- 出版予定：未定

分 CL3 施	
実 7.271	
許 7600	

分子ガス中における電子挙動の研究

A Study of Electron Behavior in Molecular Gases

○ 生田信皓 (徳大工短), 伊藤幸範 (徳大工短), 湯浅真典 (徳大工)

1 研究目的

モンテカルロシミュレーション (MCS) により、電界の存在する分子ガス中の電子挙動を計算し、ボルツマン方程式の解、あるいは実験的に得られる電子スオームパラメータと比較し、分子ガスの各種衝突断面積を決定することから、本研究の主目的である。MCS による研究は得られる結果に統計的バラつきを残り、計算に長時間を要するなどの欠点があるが、妥当な計算方法、サンプリングの方法を用いれば、衝突過程における克明なデータを得ることから、これより理論的に推論されるに止まっていた衝突を介しての電子(分子)運動という確率過程に、実証的研究手段を与えることになり、電子の速度分布関数の確率的意義、スオームパラメータの妥当性などに関して直接的な検討を行うこととなる。

2. 研究方法

分子ガス中のシミュレーションを行う前に、分布関数、スオームパラメータと衝突断面積との間の基本的な関係を理解するために、昨年に引き続き、衝突断面積 $\beta_T(\epsilon) = \beta_0 \epsilon^r$ と仮定したモテラガス中における電子運動の計算を行った。計算には定 Δt 法¹⁾を用い、微小時間 Δt 毎の time serial sampling (TSS)、衝突毎にデータを記憶する collision sequential sampling (CSS) の両方法と、同じシミュレーションに対して並列に行った。TSS では、逆電界方向 γ として、速度 v, v_x, v_y, v_z , エネルギー $\epsilon, \epsilon_{||}, \epsilon_{\perp}$, 衝突周波数 ν , 自由行程 (期待値) $1/N\beta_T(\epsilon)$, 拡散係数 $D_T(\epsilon) = \nu/3N\beta_T(\epsilon)$, $D_{v||}, D_{v\perp}$ など速度空間における諸量の外、位置空間において $\langle x \rangle, \langle R^2 \rangle$ (R : 径方向変位), $\langle x - \langle x \rangle \rangle^2, \langle x - \langle x \rangle \rangle^3$ など電子輸送のデータを記録した。CSS では衝突回数 N_c , 自由行程 λ_1, λ_2 , 飛行時間 $\Delta T, \Delta T^2, \Delta x, v_x \Delta T, \Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2$ などの累積値を記録した。TSS 諸量からは、速度空間および位置空間における時間的存続確率を、CSS 諸量からは衝突の間を占める移動、拡散など電子輸送の基礎データが得られる。

3 研究成果

ガス分子密度 N を集めた衝突断面積、単位距離当りの衝突確率 $N\beta_T(\epsilon) = 7.5 \times 10^{-2}, 10, 14 \times 10^{-2}, 18 \times 10^{-2}$ の4種、電子-分子質量比 $m/M = 10^{-2}, 10^{-4}$ および D で、弾性衝突を仮定して計算を行った。このような条件では、ボルツマン方程式の二項近似解が解析的に得られる(3項近似でも、それに近い解となる²⁾)、その解との比較により、電子群の分布関数、輸送係数の検討を行った。

電子速度 v , エネルギー ϵ , 衝突周波数 ν のような速度空間諸量の TSS による時間平均値は、解析解とよく一致する。これは速度空間におけるこれらの量の存続確率が、解析的に得られる分布関数で正しく記述されていることを示す。これに対して、CSS で得られる衝突間の飛行時間 ΔT は、その単純平均 $\langle \Delta T \rangle = (\sum \Delta T / N_c)$ が $1/\nu$ に一致するのみで、電子輸送率を直接支配する ΔT の時間平均 $\overline{\Delta T}$ は、直接分布関数からは与えられない。例之は $\overline{\Delta T}$ は横方向拡散係数 D_T に対応する量 $\overline{v_y \Delta T}$ が、 $\overline{v_y^2 \Delta T} = \sum v_y^2 \Delta T^2 / 2 \sum \Delta T = \sum \lambda_{\perp}^2 / 2 \sum \Delta T$

と記述できるから、

$$D_T = \frac{d}{4\pi} \langle R^2 \rangle \quad (1)$$

に対して直接的な意味をもつ。一方 D_T は速度分布関数の導関数 $F_0(\epsilon)$ から

$$D_T = \int_0^\infty [v^2/3v] F_0(\epsilon) d\epsilon \quad (2)$$

と定義されているが、 $v^2/3$ の一方向の乗平均速度と、 $1/v$ の $\langle \Delta T \rangle$ を与えるので、 D_T は $v_y^2 \Delta T$ の全電子についてのアンサンブル平均を表わしている。すなわち、エネルギー ϵ をもつ電子の拡散期待値の存在確率(分布関数)の重みをつけた平均値である。しかし、この値はあくまで電子エネルギーが一様に保たれ、それに対応した時間だけ飛行することを前提とした平均の期待値であって、電界によって加速され、

そのエネルギーを変化させ、飛行する電子についての拡散 ($v_y^2 \Delta T$) を表わすことは、当然不可能であろう。電界が存在し、衝突におけるエネルギー損失が大きいときは、電子軌道は一般に曲りの程が大きいものとなる。いま速度(エネルギー)分布関数が正しく記述されているとすれば、この曲った軌道に存在する電子の速度(エネルギー)ベクトルの存在確率を表わす苦であるから、 D_T はそれら速度ベクトルに対応する $v^2/3v$ の分布関数 $F(v, \theta)$ の重みつき平均、また $D_{T\perp}$ は $v^2 \sin^2 \theta / 3v$ の重みつき平均を表わすが、決して軌道運動の長さ ΔT の時間平均 $\overline{\Delta T}$ に対応して $v_y^2 \Delta T$ の全電子についての平均を正しく表わすことはできないことが理解される。事実、電界 $E=0$ 、エネルギー損失率 $2W/M=0$ と仮定して行った MCS の結果は、 $D_T = D_T$ が得られ、エネルギー不変をそれそれ $1/10$ 秒の直線飛行する電子に対してのみ、分布の重みつき平均が時間平均と一致することを示した。両者の相違は、飛行毎の平均エネルギーゲインが大き(軌道の曲りが強くなる)程大きく理わかる。また $2W/2e$ の大きい条件で大きくなる。従来 D_T/M の測定値から $D_T = D_T$ を前提として衝突断面積を求められたが、条件によってかなり大きい誤差(数10%)を生じているおそれがある。

以上か57年途中に得られた結果である。さらに分布関数によって表現できる輸送係数の限界を、 ϵ による拡散係数、ドリフト速度その他の量について検討する必要がある。分子ガス中における輸送係数から、衝突断面積を正しく求める目的からも、これらの検討は必要である。一方実験に得られる輸送係数を正しく表現する方法も早く見出されなければならぬ。

4 発表実績

- 1) 生田、伊藤、豊田: J. J. A. P. 22, 117 (1983)
- 2) 伊藤、生田、豊田: J. Phys. D, 16, 293 (1983)
- 3) 生田、伊藤: Bulletin of Faculty of Engng, Tokushima Univ. 19, 73 (1982)
- 4) 生田: 3rd International Swarm Seminar (Dunnsbruck 1983) submitted

表1 電子の衝突に関する諸量の比較

	E	M/M	単位	$7.5E^{\pm}$	10	$14E^{\pm}$	18E
v Anal	1	10^{-2}	$10^8 s^{-1}$	4.45	3.68	3.34	3.06
$1/v$ Anal	1	10^{-2}	$10^9 s$	2.25	2.72	2.99	3.72
$\langle \Delta T \rangle$ MCS	1	10^2	"	2.24	2.71	2.98	3.72
$\overline{\Delta T}$ MCS	1	10^2	"	2.20	3.01	4.08	5.43
$\overline{\Delta T} / \langle \Delta T \rangle$ MCS	1	10^2	"	0.98	1.10	1.36	1.65
$\overline{\Delta T} / \langle \Delta T \rangle$ MCS	0	0	"	1.16	1.41	2.00	3.48
D_T Anal	1	10^2	$10^{16} cm^2 s^{-1}$	1.17	1.23	1.41	1.15
D_T MCS	1	10^2	"	1.17	1.22	1.41	1.15
D_T MCS	1	10^2	"	1.13	1.16	1.26	1.06
$\Sigma \lambda^2 / \Sigma \Delta T$ MCS	1	10^2	"	1.13	1.16	1.26	1.06
D_T MCS	0	0	"	1.12	1.26	1.41	0.988
D_T MCS	0	0	"	1.12	1.26	1.41	0.988
$\Sigma \lambda^2 / \Sigma \Delta T$ MCS	0	0	"	1.12	1.26	1.41	0.988

固体表面と遷移金属の電子状態

分	CL6 施
実	40,305
許	51,680

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

○寺倉清之(東大物性研), 浜田興昭(東大物性研), 小口多美夫(東大物性研)

1. 研究目的・内容

局所密度汎関数法を用いて、遷移金属(合金、化合物)の固体の電子状態、および表面や界面の電子状態を調べる。57年度は3つの重点目標を置いた。1つは、molecular beam epitaxy (MBE) による人工層状物質の界面での電子状態および磁性の研究。2つは、遷移金属酸化物における金属・非金属の問題、および超交換相互作用の具体的な計算。3つは、一般のポテンシャルの場合のバンド計算プログラムの開発。最初の2つの問題においても、いわゆる non-muffin-tin の効果が必要であると思われる部分があるが、57年度はその効果が本質的な役割をはたしているであろうと思われる問題を調べる。

2. 研究方法・計算方法

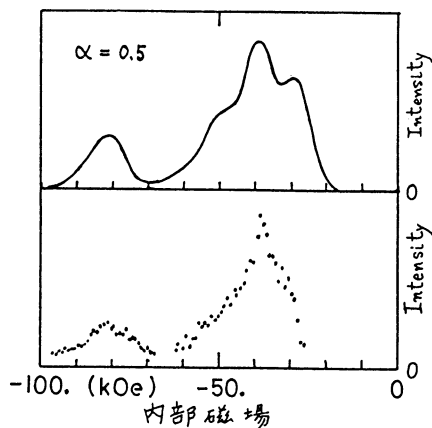
i) 人工層状物質の界面での電子状態および磁性 ; Fe-V系を扱った。Fe及びVがそれぞれ3~5層程度の厚さを持ち、交互に重ねられた系についてLAPW (Linearized APW) 法によりバンド計算を行い、各層毎の磁気モーメントを局所スピンドensity汎関数法の範囲でセルフ・コンシステントにおこなった。FeとVは周期率表で近くに存在し、互いにも体心立方格子であり、かつ格子定数も近いので、実際の試料でもかなりきれいな格子を組んでいることがわかっていて、実際は、最稠密面(110)のスタッキングルになっているようであるが、計算は(110)面スタッキングの地(001)面スタッキングルについて行った。計算で扱った系では、(110)面スタッキングでは単位胞内の原子数は64であり、磁気的に非等価な原子数は44である。(001)面スタッキングの場合にはそれぞれ8, 5である。磁気的に非等価な原子数が増ると計算の収束が大変遅く、1回のiterationにM=200Hで30分程度を要し、大体50回程度のiterationsを行う必要がある。

ii) 遷移金属酸化物について ; このテーマ自身が2つのパートからなっている。一つは、反強磁性体MnO, FeO, CoO, NiOの絶縁性をバンド理論で説明しようとするもので、もう一つは、超交換相互作用もバンド理論で扱おうとするものである。最初の目的はMnOとNiOに対してASW (augmented spherical wave) 法によりいくつかの磁気配列についてセルフ・コンシステントなバンド計算を行った。ASW法は本質的にはKKR法と同じであるが、structure Green functionのエネルギー・パラメータの線型化を行っているので、計算速度はKKR法より10倍以上速い。超交換相互作用の問題に対しては、ランダムな磁気配列を1つの媒質の中に、特定の2つの原子の磁気モーメントの向きを指定し、その2つの磁気モーメントの相対角度の関数として相互作用エネルギーを計算することにより、ハイゼンベルグ・モデルでの交換相互作用パラメータを求めた。この計算にはmuffin-tin potential modelでのCPA (coherent potential approximation) を用いて、ランダムな磁気配列を1つの媒質の電子状態を

記述した。

3. 研究成果

i) 人工層状物質の界面での電子状態および磁性 ; Fe-V系で (110), (001) の各スタッキングに対応して、層毎の磁気モーメントを求めた。結果は、用いる相関交換ポテンシャルに多少は依存するが、全体としては浜田が以前に行った Fe-V合金系の環境効果の理論で得られている結果に一致することがわかった。界面での Fe, V に対して、 $\times 2$ バウアー効果と NMR により内部磁場の分布が得られている。図1に、Vの内部磁場分布の実験結果と理論解析の結果が示されている。Vの磁気モーメントはFeによっても誘起され、Vの内部磁場の値が、Vの近傍のFeの個数についての情報が得られる。従って、内部磁場の分布から界面でのFe, Vの配置についての概略を推測することが出来る。理論解析によれば、MBEによっても作られた Fe-Vの界面では Fe と V が島状の分布をしていることがわかる。本来、Fe と V は規則合金を作るので、この結果は MBE によっても作られた界面という特殊な事情によるものである。Feの内部磁場分布もコンシステントに説明される。



ii) 遷移金属酸化物について ; 図2は MnO について F (強磁性), AF I と AF II (共に反強磁性、なお、AF II が基底状態) 及び常磁性 (Para, 磁気モーメントの向きがランダム) の各状態についてバンド計算を行って得られた状態密度を示している。0.6 ~ 0.65 Ryd の縦線はフェルミレベルを示しており、基底状態の AF II では、はっきりしたバンドギャップがあることがわかる。(Para でも小さいギャップがある。) 基本的には MnO の絶縁性的性質はバンド理論で説明可能であると思われる。NiO でも、基底状態の AF II では小さいギャップが生じる。(しかし Para ではギャップが完全に消失してしまう)ので、バンド理論の不十分性を示していると考えられるべきかも知れない。

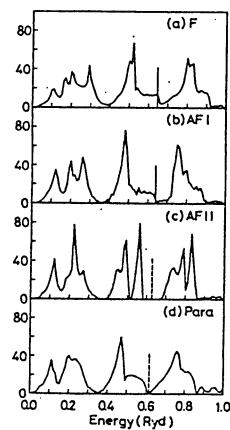


図 2

超交換相互作用の計算結果は、定性的には実験とよく一致するが、理論は factor 3 程度過大評価になった。

4. 発表実績および予定

- 浜田典昭, 寺倉清之, 柳野章 : J. Mag. Mag. Mat. 35巻 7 (1983).
- 寺倉清之, 小口多美夫, A.R. Williams, J. Kübler : Phys. Rev. Lett に投稿
- 小口多美夫, 寺倉清之, A. R. Williams : Phys. Rev. B に投稿
- 浜田典昭 : J. Phys. F に投稿予定

ラジカルの電子状態のMO計算

分	CL8	施
実	15,732	
許	18,240	

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)

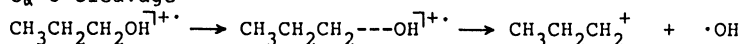
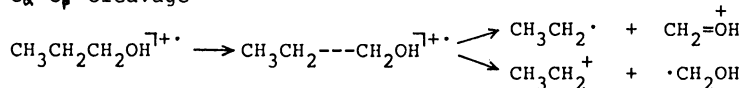
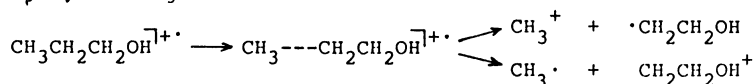
1. 研究目的・内容

有機化合物の質量分析は応用面では著しい飛躍がみられる一方, その理論的な解明は不十分である。未知物質の構造解析に質量スペクトルを用いる際, 予想される構造式から生じるはずのフラグメントイオンの有無を検討するだけでなく, それらのイオンの相対強度までも理論的に検討できれば, 質量分析法は構造決定により有力な手段となる。我々は質量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いる。電子衝撃(EI)質量分析では, 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, 我々はn-ブタンのフラグメント化過程について, MO計算の結果から低い衝撃電圧では変角を伴った協奏的な脱離が優勢であることを報告した。本年はn-ブタンと等電子的である1-プロパノールのフラグメント化過程についてのポテンシャル曲線を ab initio MO法を用いて計算し, フラグメント化の機構を検討した。

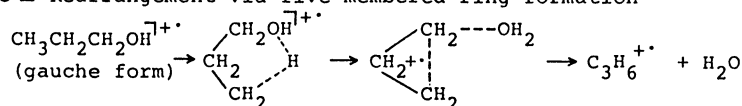
2. 研究方法・計算方法

まず, 分子イオン及び考え得る生成フラグメントの最適化ジオメトリーをSTO-3G基底を用いて求め, エネルギーは, そこで得られた最適化ジオメトリーを使い4-31G基底を用いて計算した。次に, 下に示す2種類の反応スキームを仮定してそれぞれについてのポテンシャル曲線を求めた。

Scheme I Simple bond cleavage

I-a C_α-O cleavageI-b C_α-C_β cleavageI-c C_β-C_γ cleavage

Scheme II Rearrangement via five-membered ring formation



ポテンシャル曲線の計算は仮定した反応経路に沿ってSTO-3G基底を使ってジオメトリー最適化を行いエネルギーは4-31G基底を用いて計算した。MO計算は分子研プログラ

ΔIMSPAKを用いた。ポテンシャル曲線の結果と衝撃電圧8Vから25VまでのEISパケトル結果とを比較した。

3. 研究成果

(1) H₂O脱離— Table 1に1-プロパノールの分子イオンの全エネルギーを示した。M⁺⁺とM⁺はそれぞれ Franck-Condon状態にある分子イオンと平衡構造の分子イオンを示す。M⁺⁺は, gauche形の方がtrans形より安定である。Fig.1に示すように gauche形では酸素の形式電荷は正, α位炭素は負で, この間に働く静電引力が推進力となって Scheme IIで示した五員環を形成することが予想される。実際, ポテンシャル曲線を計算した結果, 安定な中間体(c)を得た(Fig.2)。Fig.2の(a)から(b)の領域ではC-C-Cの変角がおこり, (b)から(c)の領域ではα位水素が移動し, (c)から生成系の領域でC-O結合が伸びてH₂Oが脱離しているのがわかる。(a)から(b)へ変形する際に酸素原子とα位炭素原子の間に電荷移動が生じているのがみられた。

Table 1 Hartree-Fock Total Energy (E_{HF}) of 1-Propanol (a.u.).

Form	M (neutral)	M ⁺⁺	M ⁺
	RHF/4-31G	UHF/4-31G	UHF/4-31G
trans	-192.83147	-192.48896	-192.49550
gauche	-192.83177	-192.48831	-192.49704

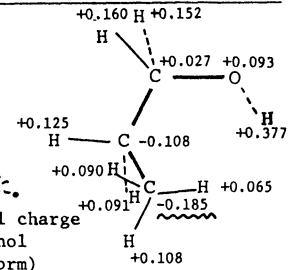


Fig.1 Formal charge of 1-propanol (gauche form)

(2) C_α-C_β, C_α-O, C_β-C_γ結合の開裂— Fig.3に gauche形の単純開裂過程のポテンシャル曲線を示した。trans形についても同様の結果が得られた。[C₃H₇⁺+OH]系の方が[C₂H₅⁺+CH₂=OH]系より約0.65eV安定であるが, この図は Hartree-Fockエネルギーを示しており, 実際には電子相関エネルギーを考慮しなければならない。[C₂H₅⁺+CH₂=OH]系の方が[C₃H₇⁺+OH]系より約1本結合が多く, 電子相関エネルギーを考慮すれば [CH₂OH+CH₂]系の方が安定になりうる。

今回の計算から低いエネルギーを与えた時は分子イオンと脱氷によるイオンを生じ徐々にCH₂OHが増えると予想され実験結果と一致した。

4. 発表・出版 竹内, 山本, 西本
有機マス討論会, 58年5月東京; 山本, 竹内, 西本 Int. J. Mass Spectrom Ion Phys, 44, 239 (1983); 竹内, 山本, 西本, ibid., 印刷中。

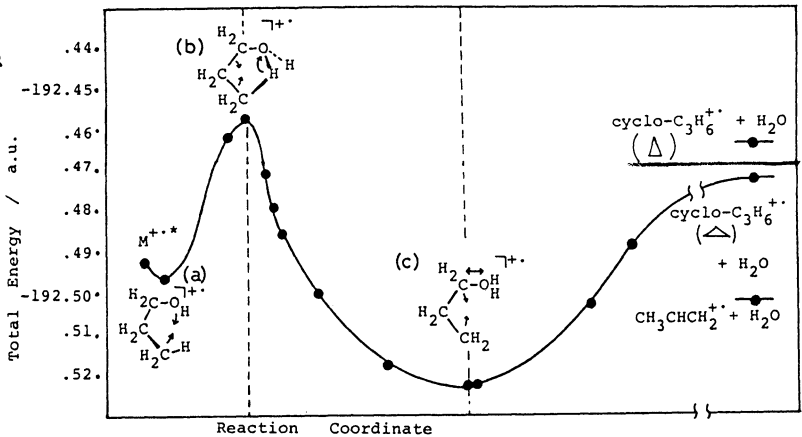


Fig.2 Potential curve for H₂O elimination from 1-propanol cation (4-31G).

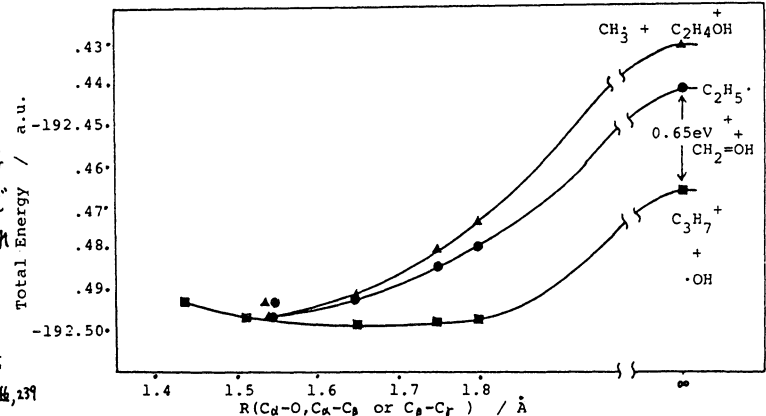


Fig.3 Potential curves for simple bond cleavage (1-propanol, gauche).

分CM5 施
実 8,644
許 11,400

Ab Initio MO 法による高分子鎖のモデル化合物のコンホメーション解析. NMR ビシナルカップリング

Conformational Analysis of Model Compounds of Polymer Chains

by Ab Initio MO Method. NMR Vicinal Couplings

○安部明彦(東工大), 安藤 勲(東工大)

1. 研究目的・内容

3 ボンド離れた炭素の間のNMRビシナルカップリング(3J)の二面角(重)依存性がKarplusにより原子価結合法を用いて研究されて以来, NMRビシナルカップリングは溶液中の分子のコンホメーションを得るための有効な道具となってきた。これらの方法は高分子のコンホメーション解析に適用されてきた。しかし, 本研究の対象のポリオキサランのコンホメーション解析に適用できるNMRビシナルカップリングの系統的な研究はまだなされていない。本研究では含酸素環状化合物の $^{13}C-H$ 及び ^1H-H ビシナルカップリングの重依存性をNMR測定と量子化学的方法により明らかにする。また, これをポリプロピレンイキッドのモデル化合物ジメトキシプロパンのコンホメーション解析に適用する。

2. 研究方法・計算方法

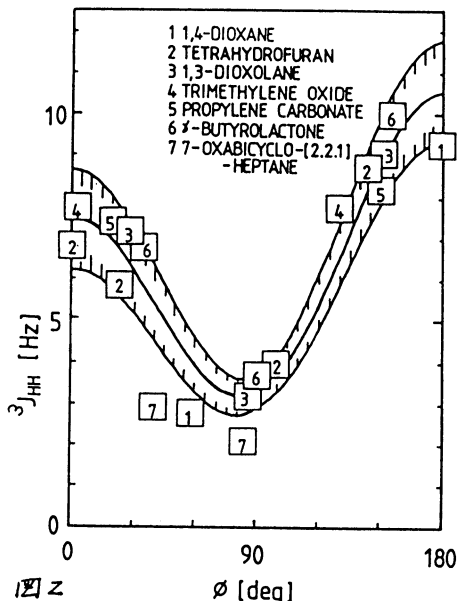
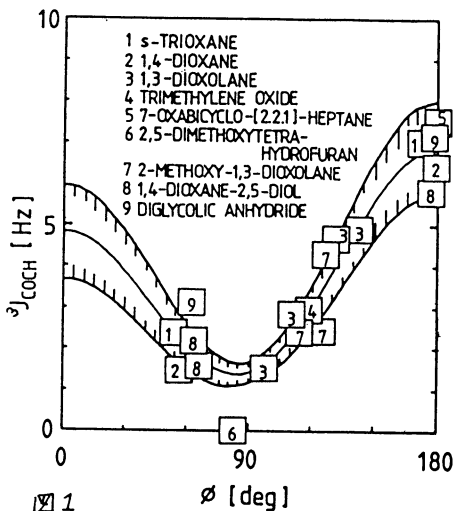
図1, 2 に示した含酸素環状化合物をビシナルカップリングの決定に使用した。実験は重クロロホルム溶液中でNMR測定を行った。NMR分光器としてフーリエ変換JEOL PS-100及びFX-200分光器を使用した。

各化合物の二面角はX線解析による文献値及びAb Initio STO-3G MO法を用いて決定した。

ビシナルカップリングの重依存性の理論計算はfinite perturbation-INDO法を用いて行った。

3. 研究成果

実験を決定した $^{13}C-H$ 及び ^1H-H ビシナルカップ



リング定数を重対してプロットしたものを図3, 4に示した。これらの結果はビニルルカフリングの重依存性がKarplusの式に従うことを示している。最小二乗法により求めたKarplus式は次のようになる。

$$^{13}\text{C}-^1\text{H} : \quad {}^3J = 2.21 \cos 2\varphi - 1.03 \cos \varphi - 3.64 \quad (\text{Hz})$$

$$^1\text{H}-^1\text{H} : \quad {}^3J = 2.86 \cos 2\varphi - 1.54 \cos \varphi + 6.12 \quad (\text{Hz})$$

これらの式より得られるゴーシ及びトランス配座における 3J は典型的な鎖状エーテルのそれと比較的良く一致した。

finite perturbation-INDO法により計算した 3J の重依存性を図3, 4に示した。

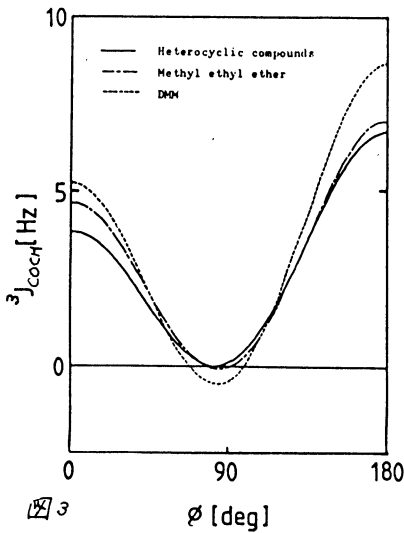


図3

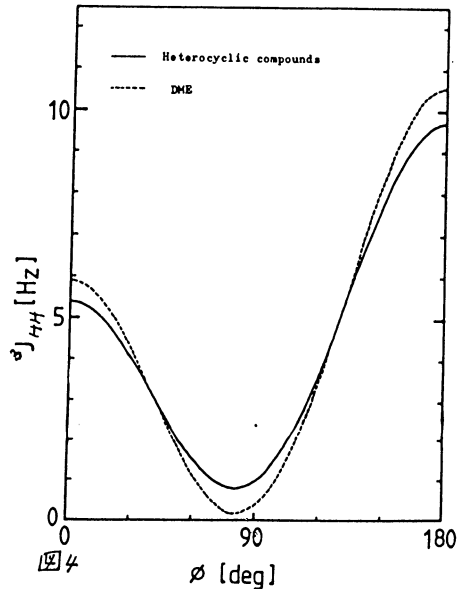


図4

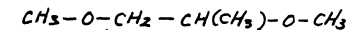
$^{13}\text{C}-\text{H}$ ビニルルカフリングの場合; 含酸素化合物, メチルエチルエーテル, ジメトキシメタン(DMM)についての計算結果を示してある。また, $^1\text{H}-^1\text{H}$ ビニルルカフリングの場合; 含酸素化合物, ジメトキシエタン(DME)についての計算結果を示してある。それぞれの化合物から得られた結果はお互によく一致していることがわかる。また, 実験結果ともよく一致している。このことは理論から得られたKarplus式が信頼できることを示している。

上記のビニルルカフリングの重依存性を適用して決定したジメトキシプロピンのコンホメーションエネルギーを表1に示した。bond a において, ガス状態と遷移性溶媒 C_6D_{12} 中のコンホメーションエネルギーは若干の差があるがお互に近い値を示している。

表1 ジメトキシプロピンのコンホメーションエネルギー (kcal/mol)

	E_α	E_β
(bond a)		
Gas	-0.46	0.6
in C_6D_{12}	-0.3	0.9
	E_0	
(bond b)		
in C_6D_{12}	0.75	

4. 発表: 式根予定
山田・安藤 第分子年次大会, 58年5月京都
安藤・山田・安藤 J. Mol. Structure 投稿予定



E_α, E_β : トランス基準のゴシ(+)、(−)のエネルギー
 E_0 : トランス基準のゴシのエネルギー

溶液中の錯体の構造解析

分CNS 施

実 25,261

許 25,840

Structural Analysis of Complexes in Solution

○大瀧仁志(東工大総合理工)、石黒慎一(東工大総合理工)、竹内誠(東工大総合理工)

田村祐介(東工大総合理工)、李孝光(東工大総合理工)、小提和彦(東工大総合理工)

1. 研究目的・内容 本プロジェクトは、X線および中性子回折法により溶液中の錯体や分子の構造ならびに系全体の時間的・空間的・平均構造を決定し、更に、これらの実験値にもとづいて、各原子間に作用する二体ポテンシャルを改良し、これを用いて分子動力学法により、溶液の三次元的動的(瞬間的)構造やいろいろな動的性質を解明することを目的としてきた。具体的には、(1)溶液のX線構造解析のプログラム整備 (2)溶液中の金属錯体のX線構造解析、(3)純液体のX線構造解析、(4)電解質水溶液のX線構造解析と分子動力学研究 などである。

2. 計算手法 X線構造解析プログラムは、我々とスウェーデン王立工科大学のJohanssonとSandström両博士との共同研究で開発されたKURVLRとNLPLSQのプログラムを用いた。両プログラムは、山口敏男(東工大総合理工)により、計算機センターライブラリーに登録され、一般公開されている。分子動力学法プログラムは、中心力モデルにもとづく二体ポテンシャルを用いるもので(角度相関、自己拡散、自己速度相関、動径分布関数、立体角などを計算する)我々が開発したものである。

3. 研究成果

A 計算プログラム、X線構造解析プログラム(KURVLRとNLPLSQ)は、一般ユーザーにも使用を許可するため、分子研プログラムライブラリーに登録し、マニュアルも提供した。

B. 溶液中の金属錯体の構造

(イ)水溶液中のビスおよびトリスエチレンジアミンNi(II)錯体の構造¹⁾: $Ni(en)_2^{2+}$ 錯体中では、2個のenが平面に配位し、2個の水分子が軸上に配位した八面体構造をとる。Ni-N結合距離は2.10 Åで、Ni-O結合距離はほぼ同じ値をとる。Ni...C距離は、2.82 Åである。 $Ni(en)_3^{2+}$ 錯体中では、 Ni^{2+} は6個のN原子に結合し、正八面体構造でNi-NおよびNi...C原子間距離はそれぞれ2.20 Åと2.88 Åである。

(ロ)水溶液中のチオシアン酸カドミウム(II)錯体の構造²⁾: $Cd(NCS)^+$ 錯体は、 Cd^{2+} イオンのまわりにNCS⁻イオンがN原子で配位しており、さらに5個の水分子が配位し、八面体構造をとる。Cd-N結合距離は、2.34 Åである。Cd-OH₂距離は2.31 Åであり、 $Cd(OH_2)_6^{2+}$ 中のそれと殆どかわらない。

(ハ)水溶液中のオキソニウムイオン、 $CoCl^+$ 、 $CoCl_4^{2-}$ 錯体の構造^{3,4)} 水溶液中では、 H_3O^+ イオンのまわりには4個の水分子が存在し、そのうち H_3O^+ と3個の水分子との距離は、2.44 Å、他の1個の水分子との距離は2.90 Åである。2.90 Åにある水分子と H_3O^+ イオンとの相互作用は極めて弱く、事実上結合(水素結合)を形成していないと考えられる。 $CoCl^+$ 錯体中では、 Co^{2+} イオンの残りの配位座は5個の水分子によって占められており、Co-Cl、Co-OH₂距離は、それぞれ2.35 Å、2.14 Åである。 $CoCl_4^{2-}$ 錯体中では、Co-Cl結合距離は2.29 Åで正四面体構造としている。

(二)水溶液中のモノおよびトリス(グリシナト)Ni(II)錯体の構造⁵⁾ モノ錯体では、4個の水分子と1個のグリシニオンが配位している。Ni-OH₂, Ni-O(OCO), Ni-N結合距離は、2.08 Å ~ 2.09 Å である。トリス錯体では、3個のグリシニオンが配位しており、Ni-OおよびNi-N間距離は、それぞれ2.03 Å および2.14 Å で、少し歪んだ八面体構造をしている。

C. 純液体の構造

液体ホルムアミドの構造⁶⁾ 液体ホルムアミドの分子内構造は、C=O: 1.24 Å, C-N: 1.33 Å, N---O: 2.25 Å であり、気体や結晶中での値と殆ど変わらない。液体ホルムアミドは、-NH₂...O=CH-水素結合でつながった Open-chain 構造をとっていると考えられる。N---O結合距離は3.05 Å であり、結晶中(2.88-2.94 Å)よりいくらか長くなっている。ab initio MO 計算によれば、長い鎖を形成する際には、環状二量体を形成するよりもむしろ鎖状構造の方が安定な構造をとり得ることを示しており、実験結果とよく一致した。

D. 電解質水溶液のX線構造解析と分子動力学研究

(イ)濃厚LiCl水溶液の構造と動的性質⁷⁾ X線回折データにもとづいて改良された中心力モデルによる二体ポテンシャルをつかって Molecular Dynamics 計算を行った。求められた各原子対の二体相関関数から、Li⁺の周囲には、平均5個(4~6個の範囲で配位数は分布している)の水分子がおよそ2.11 Å 離れて存在する。Li⁺の水和数は、従来濃厚水溶液中で報告されている値(m=4)より大きい(希薄な(2M)溶液中で観測されている値(m=6)よりやや小さい)。また、水和数が一定の値ではなく、分布をもっていることから、Li⁺の水和数は濃度に大きく依存することが予期される。水和している水分子の配向、各イオンの自己拡散係数、回転拡散係数、などが計算されている。

(ロ)濃厚CsI水溶液の構造⁸⁾

4.07 M CsI 水溶液中で、80% 程度の Cs-I イオン対生成が確認された。Cs-O, I-O, Cs-I 結合距離は、それぞれ、3.01, 3.70, 3.94 Å と求められた。Cs⁺, I⁻ イオンの周りの水分子の配向が決定された。この結果は、X線回折法による測定値とよく一致している。

4. 発表、出版実績または予定

- 1) 藤田、大瀧、Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 455 (1982).
- 2) 竹内、大瀧、Abstracts VI ISSSSI, Minoo, Osaka (1982).
- 3) 大瀧、李、松本、山口、Proceedings XXII ICCSC, Budapest, Hungary (1982).
- 4) 李、松本、山口、大瀧、Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 443 (1983).
- 5) 小提、大瀧、第5回溶液化学シンポジウム 京都 (1982)
- 6) 大瀧、真木、Reibnegger, Rode, Abstracts VI ISSSSI, Minoo, Osaka (1982), Bull. Chem. Soc. Jpn. (1983). 印刷中
- 7) 岡田、橋野、李、大瀧、Abstracts VI ISSSSI, Minoo, Osaka (1982); "Ions and Molecules in Solution" Ed. N. Tanaka, H. Ohtaki and R. Tamamushi, Elsevier (1983). 印刷中
- 8) 田村、修士論文、東京工業大学 (1983).

固体表面の吸着分子の電子状態

分	CNS	施
実	4,008	
許	4,180	

Electronic Structure of Molecules Chemisorbed on Solid Surfaces

山口豪(静大工)

1. 研究目的・内容

われわれは、反応作用という化学的な表面研究に、固体物理学において重要な役割を果たした配位子場理論の描象を基礎として、物理学的にアプローチすることを目差す。固体物理学における配位子場理論では、中心金属イオンと周囲の配位子から成るクラスターを考へ、中心金属イオンの電子状態に対する配位子の影響を調べた。従って、視点は中心金属イオンにあり、配位子は副次的な役割しか果たさなかった。表面物性への配位子場理論の応用は、逆に、配位子に視点がある。何故なら、配位子が反応作用においては重要な役割を果たすことが、化学者によって明らかにされてきたからである。(文献: M. M. Jones 著, 小林・鳥居訳「配位子の反応性と触媒作用」東京化学同人) しかし、歴史的にすでに取扱われた反応の例は膨大な数にのぼるが、われわれの知識は極めて不完全で、いまだに包括的な理論と呼べるものはない。

配位子が正電荷をもった固体表面の金属イオンに配位したとき、いくつかある効果の中で、反応作用に中心的な役割を果たすものは、配位子の電荷分布が金属イオンの方向に歪み分極効果であると、化学者の間では言われている。もしそういうことが起れば、正電荷と結合し易い「求核試薬」によって配位子は分極・分解し易くなり、負電荷と結合し易い「求電子試薬」によって、逆に、分極・分解し難くなる。これらの作用をもつものの中には、炭素Cの化合物という化学がよく出まってくる物質だけでなく、固体物理学で長い間興味の対象であった遷移金属イオン、たとえば、パラジウムPdの錯体である固定化触媒もある。従って、われわれの将来における直接の研究対象は、これら遷移金属イオン錯体に絞られるであろう。

2. 研究方法・計算方法

以上のような固体表面の反応作用を取扱う、なるべく普遍的な理論を得るために、それに至る一里塚として、次のようなモデルを考察する。すなわち、固体表面に吸着した吸着子の及ぼす、半無限固体媒質の歪みを求める。次に、この歪みによって生じる、吸着子に働く奇パリテ、の結晶場を求める。そして、この奇パリテ、の結晶場によって惹き起こされる、吸着子の電荷分極を求める。この分極が反応や触媒作用に重要な役割を果たす、先に述べた分極である。ここでは、吸着によって生じる固体表面の歪みが、反応作用において重要な役割を果たしている。この点が、われわれの中心的な立脚点である。化学における反応作用は一般に局在しているので、歪みが固体内に一樣に広がっているのではなく、吸着子を中心としたある領域に局在化していることが必要である。そうであれば、固体表面と吸着子というわれわれの対象とする系は、歪みが比較的大きな吸着子近傍の固体表面のクラスターと吸着子という比較的少数系に還元できる。たとえば、吸着子の電子状態を求めるには、この固体表面から剝り取ったクラスターと吸着子から成る系を考へて、計算を行えば充分であろう。

3. 研究成果

無限媒質である一般には異方的な弾性体のグリーン函数はすでに良く知られていて、これを用いて積分することによって、歪みその他の種々の物理量が求められている。われわれはこれを発展させて、まず、平面境界があるときの半無限媒質のグリーン函数を得た。ここで、われわれは以下の積分を解析的に実行可能にするために、等方的な半無限媒質に限り、境界面の存在および吸着子の及ぼす外力の二つから生じる異方性に注目する。準備的計算として、このグリーン函数を平面境界上で積分すると、自由表面の歪みは、表面に平行方向には正弦波動的な、表面に垂直方向にはエクスponentialに小さくなる、というよく知られたレイリー波の振幅を得た。そこで、自由表面（ノイマン問題）が吸着子からの外力を受けて緩和する様子を調べるために、吸着子からの力が、(i) δ 函数型、(ii) クローンカ ($1/r$)、(iii) 半径方向の大きさがエクスponential型 (e^{-ar}) の中心力、(iv) 湯川型 (e^{-ar}/r) および (v) 半径方向の大きさがガウス型 ($e^{-a^2r^2}$) の中心力の各場合について、半無限媒質の任意の点での歪みを得た。このうちで、とくに、(v) のガウス型の中心力の場合には、表面に平行方向の歪みの大きさは、吸着子の位置からの距離 r の大きいところでは殆んどエクスponentialに小さくなること、表面に垂直方向の歪みの大きさは r の誤差函数を r で割ったもののように小さくなること、また、表面に平行方向よりも垂直方向の方が歪みが大きいので、等“歪み”面は表面に垂直方向に縦長の回転楕円体になること、が分った。従って、われわれは、この縦長の回転楕円体を半無限媒質から剝り出して、この回転楕円体と吸着子の系を問題に取り扱うことができる。

次に、われわれの立場を変えて、吸着子の役割を、半無限媒質の表面に半球を剝り抜きここに半径の異なる(半)球を詰め込む、という力学的モデルで置き換える。すなわち、半球を剝り抜いた半無限媒質の表面上で変位を与えて(ディリクレ問題)、任意の点での歪みを求める。そのために、まず、この系のグリーン函数を得た。これを積分して得た歪みの大きさは、表面に平行方向には $1/r^3$ 、垂直方向には $1/r^2$ のように小さくなることが分った。従って、この場合も、実際には、表面に縦長の回転楕円体を剝り抜いて、議論を進めることができる。

ここでの計算は、次の段階の計算である吸着子の電荷分極の計算を見通し良く実行するために、特殊函数の積分などは解析的に行ったが、その補助計算、とくにグラフ、フ・ディスプレイを用いた作図その他は電算機を用いた。その他、Si(111)面のadatomによる歪みの計算においても電算機を使用している。

4. 発表・出版実績または予定

- 山口 日本物理学会, 57年10月札幌
- 山口 “ ”, 58年3月東京
- 山口 Phys. Rev. A27 (1983) 646

分 505 施
 実 43,357
 許 44,460

アシル化合物とハロゲンイオンの気相反応機構の理論的研究

A Theoretical Study on the Mechanism of the gas-phase Reaction between an acyl compound and a halide ion

山 辺 信 一 (奈良教育大学・教育学部)

1-A 研究目的, 内容

2-oxetanone や diazetine 等の 4 員環化合物の熱分解反応について置換基効果が調べられている。これらの分解は立体特異的に起こること知られている。本研究では 2-oxetanone の熱分解経路を理論的に追跡し、反応機構解明を目的とする。

1-B 研究方法・計算方法

2-oxetanone の平衡構造や分解経路は半経験的 MO 法として MNDO, 非経験的 MO として 4-31G 基底を用いた。後者は分子研の IMSPAK の load-module を用いて計算した。

1-C 研究成果

2-oxetanone の構造は最適化の結果、平面分子であったことがわかった。これにより、その分解過程で平面性が保持されたかどうか相関図により調べることができる。図 1 に示した状態相関図により、 C_s の対称性が維持されることが判明した。図 2 に C_s 対称性を保つたまま熱分解する時のエネルギー変化を示す。MNDO 法は、4 員環構造の安定化を過大評価するので、99.3 kcal/mole と不合理な活性化エネルギーを算出する。4-31G MO は 50.9 kcal/mole を与える。実際活性化エネルギーはエチン側に大きな置換基が付いている 2-oxetanone に対し約 40 kcal/mole である。置換基効果を考えれば 4-31G のエネルギーの方が MNDO のそれより当然信頼できるが、MNDO 法にも一定の補正を加えれば、活性化エネルギーへの置換基効果が吟味できることがわかった。遷移状態は大きな zwitter ion 性を示している。その ion 性を加速するような置換基が付ければ大きく反応性があがることが判明した。図 3 は反応座標において対称性の制限が全球をカバーするのではなく、反応の終りではむしろ軌道重なりが重要で、 C_s 対称性が破れることを示す。

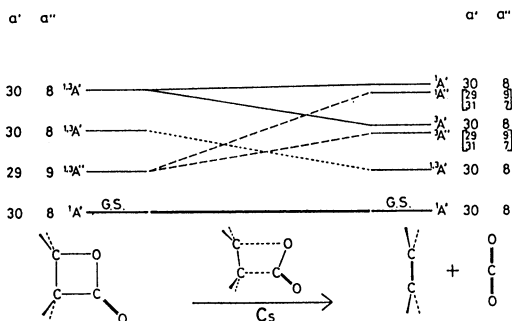


図 1 2-oxetanone 分解の状態相関図、両端に a', a'' 対称軌道への全電子の振り分け方を示す。

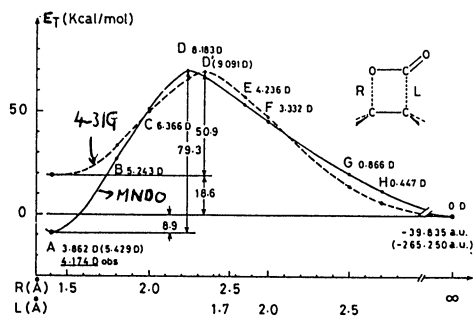


図 2 2-oxetanone 熱分解に伴うエネルギー変化。図中の A, B, ... H で付数値は双極子能率。

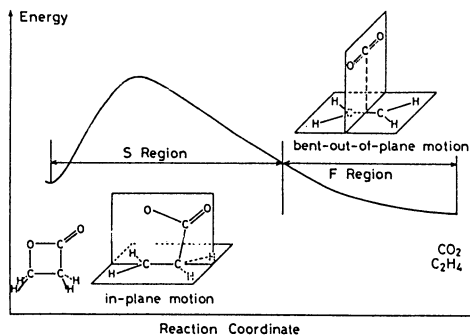


図 3 反応路を制御する対称性 (S Region) と軌道重なり (F Region) の模式図。

2-A 研究目的, 内容

飽和炭化水素への求核置換反応 S_N1, S_N2 の機構を理論的に調べる。 S_N1 と S_N2 の相違は反応座標に沿ったポテンシャルエネルギーの差で説明されてきた。しかし、そのような解釈では置換基が単なる水素か bulky なものに推移する時の機構の連続的変化の合理化をできない。例えば第2級炭素上の求核置換反応は簡単に S_N2 又は S_N1 と帰属できない。本研究では S_N1-S_N2 の「スチークル」の解明を目的とする。

2-B 研究方法・計算方法

- I $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{Cl} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightarrow [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{Cl}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$
 II $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{Cl} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightarrow [(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{Cl}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$
 III $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightarrow [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$
 IV $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightarrow [(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$
 V $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CH}_3^+ \cdots \text{OH}_2$
 VI $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{t-Bu}^+ \cdots \text{OH}_2$

I~IV のメチル反応の経路および構造を 4-31G 基底で最適化した。 OH^- , Cl^- には水分子1個配位。

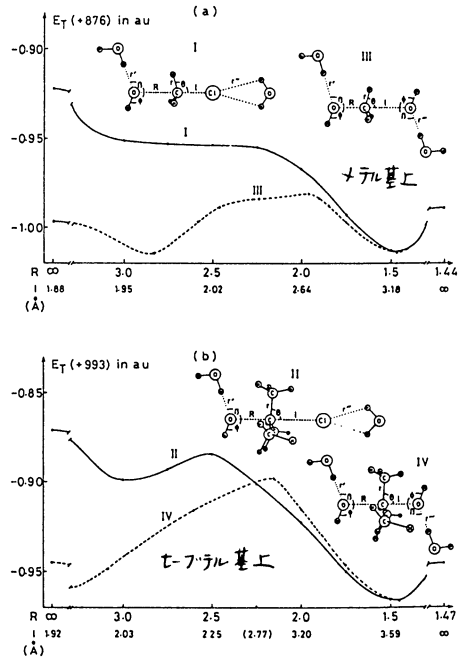


図4 塩化メチル, tert- 塩化ブチル上の OH^- による求核置換反応 I, II。メチル基, tert- ブチル基上の OH^- 交換反応 III, IV。

試薬 OH^- の酸素上には diffuse P GTO を加えた。計算は分子軌道の IMSPAK の load-module を用いた。

2-C 研究成果

図4 (a), (b) に 塩化メチル, tert- 塩化ブチル上の OH^- 求核置換反応のエネルギー変化(実線)を示す。また、メチル基 tert- ブチル基上での OH^- 交換反応のエネルギー(破線)も示す。 tert- ブチル基で C-Cl が早く切れたため、ブチル基の右側で Cl^- と OH^- の入れ替えが容易に起こる。そのため、 OH^- の交換反応と共有化に付きあう。図5には、II~IV のエネルギーカーブ間の「乗り替え」機構が模式的に示されている。

溶媒が水の時、脱離基がとれた後のメチルが図6に描かれている。対称構造と非対称構造のエネルギー差が小さいため、図7のような反転が起り大なる交換比率となる。

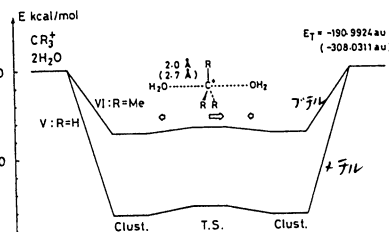


図6 メチルカチオン, tert- ブチルカチオンの左右に水分子が配位した時のエネルギーダイアグラム。

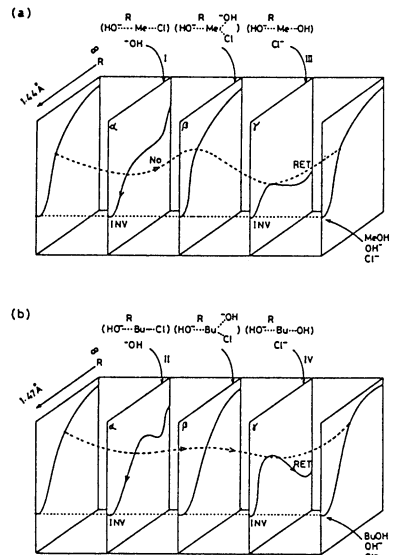
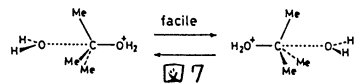
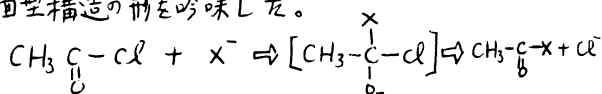


図5 メチル, tert- ブチル上で共有化が起こる、起るの区別を与えるエネルギー曲面の模式図



3-A 研究目的, 内容

不飽和炭化水素の一つである酸塩化物上の求核置換反応の経路および機構についてMO計算で調べる。この反応は有機化学や生化学において重要であり、数多く実験的研究がなされている。最近 Braumann は気相中で上記反応を扱い、有名な四面型中間体はポテンシャル面の極小にあるのではなく、極大点にあることを示唆した。本研究では気相中での塩化アセチルとハロゲンイオン (F⁻, Cl⁻) の反応のポテンシャル面を調べ、四面型構造の形を吟味した。



3-B 研究方法・計算方法

MO計算は4-31G+P+M'基底を用いた。P, P', G, T, OはそれぞれF, Clのイオンに加え、それぞれ指数は0.09, 0.07である。IMSPAKのload moduleを使用した。

3-C 研究成果

図8に求められたポテンシャルエネルギーの変化を示す。試薬の違いにより大きな相違が認められた。F⁻の場合、塩基性大のため、ほとんど単調にエネルギーが安定化していく。四面型中間体は見当らない。Cl⁻の時、気相反応特有のdouble-well型の曲線が得られた。Braumannの指摘とあり、四面体型構造は極大点であることがわかった。反応経路としては、O=C-Meが面を保ったまま、試薬と脱離基が円を描くように入れかわる。この経路は基底のlumo(π*)と(lu+1)mo(σ*)が有効に混ざるような変形で説明される。そのmixingにより空軌道(LUMO)の準位は大きく低下し、試薬の電子を受け入れ易くする。つまり、反応に伴う変形と電荷移動相互作用の協調により反応が加速されている。図9にはカルボニル化合物の求核置換反応の反応性の大きい順に左から右に並べられている。経路に沿って変形後の基底の空軌道(LUMO)が、その順序に従って正しく階段状に並んでいることがわかる。よってLUMOが反応性の指標であることが諒解された。図10にはその順序の中の2つと見の基底とアニオンの反応で、それぞれ遷移状態および中間体を得られた結果を示す機構の差がわかる例である。

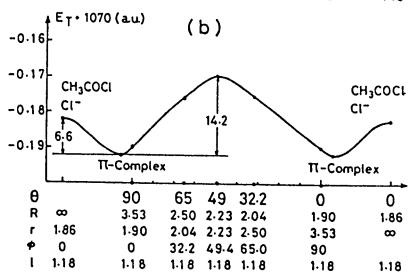
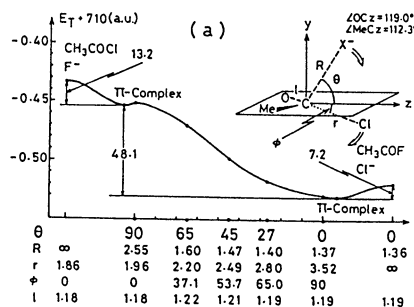


図8 塩化アセチル(CH₃CO-Cl)へのF⁻, Cl⁻の求核置換反応。

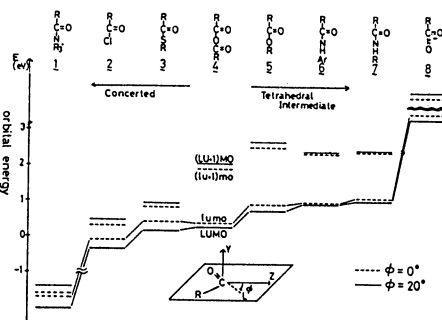


図9 反応基底の最低空分軌道(lumo, LUMO)とその上の空軌道[(lu+1)mo, (LU+1)MO]のエネルギー準位。

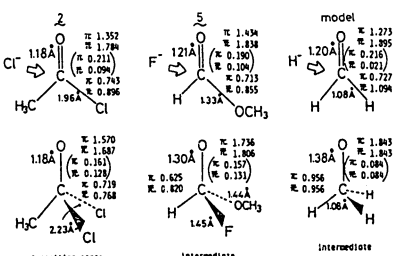


図10 不飽和炭素上の求核置換で、遷移状態、中間体の差がわかる例。

4-A 研究目的, 内容

芳香族化合物の不飽和炭素にお核試薬X⁻が攻撃する経路を調べた。そして反応における中間体の有無がとん有目定で判定されるかを求めた。

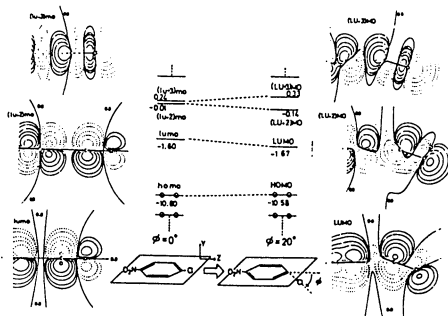
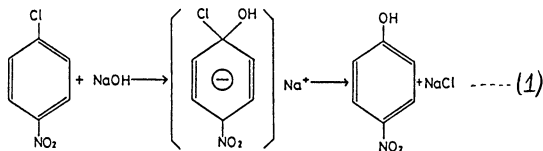
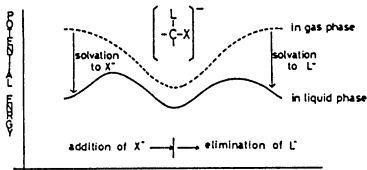
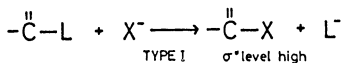
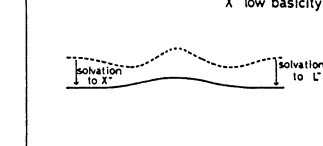
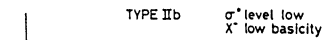
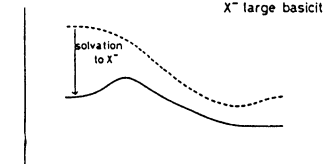
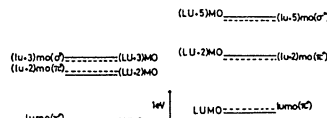


図11 1,4-ニトロ-フェノールイオンへの空軌道への反応に伴う変形の効果。エテルギーはeV単位。



4-B 研究計算方法

MO計算は4-31G 基底を用いた。攻撃試薬OH⁻の酸素上には diffuse PSTDを追加した。分子研のIMPACTのload moduleを用いた。



4-C 研究成果

(1)の反応経路(図省略)は脱離基塩素が50%とベンゼン環の面から折れ下るように変形し、かつ試薬OH⁻が近回しきかぶ炭素に接近する。基質のこの変形に伴う空軌道の形および準位の変化を図11に示す。変形がLUMOの準位を押し下げ、電荷移動を受け入れ易くしていることがわかる。図12ではO^{*}の空軌道の準位が中間体の有無を決めていることを示す。図13で液相、気相のホランヤルエテルギーの相違を模式的に示す、試薬の塩基性や基質のO^{*}空軌道の準位によって反応機構が変わってくる。

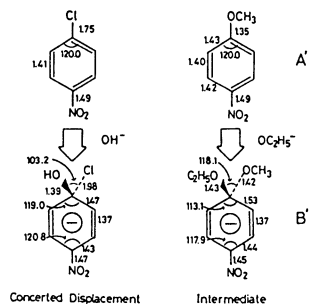


図12 2つの1,4-ニトロ置換体のアニオンに対する反応性と機構の相違。長さ、角度で示す。

図13 不飽和炭素にお核置換反応のエテルギーカーブの3つの型。実線 溶液中、破線 気相中の模式図。

① 発表 出版実績 主な予定

- 1 湊, 山辺, J. Org. Chem., 印刷中
- 2 山辺, 山辺, 湊, J. Chem. Soc., 投稿中
- 3 山辺, 湊, J. Org. Chem., 印刷中
- 4 山辺, 湊, 川端, Can. J. Chem., 投稿中
- 5 H⁺(Et₂O), H⁺(DMSO), 山辺, 湊, 干尾 投稿予定
- 6 RH...C=C 725ター, 山辺, 居干尾, Chem. Phys. Letters, 92, 172 (1982)
- 7 フォンキエリカンの分解, 湊, 山辺, 小田, Can. J. Chem., 60, 2940 (1982)
- 8 キ酸エテルとF⁻反応, 山辺, 木月, 湊, J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 98, 2043 (1982)

分C06施
実 5,248
許 11,400

分子力場およびAb initio 計算による有機化合物の立体配座の研究

Studies on the Conformations of Organic Molecules by Empirical Molecular Force Field Approach and Ab initio Calculation.

広田 穰 (横浜国大工)

1. 研究目的 筆者は有機分子の最安定配座構造に寄与する置換基間の立体的相互作用(OH...π 水素結合, Vander waals力, CH...π相互作用)の研究を主に分子力場計算を使用して行ってきた。今年度は1-Phenyl-propane-2-ol(1)の分子力場計算の結果に基づき、この分子のAb initio 平衡構造最適化計算、規準振動解析を行ない優位配座を支配する因子についてより詳しい検討を行なうことを目的とする。さらに、この種の研究をより大きな分子に対して将来応用するための下準備として9-(1-methoxyethyl)-1-hydroxy-4-methoxytupylene(2)の立体化学を分子力場計算を用いて検討し、実験結果をどの程度再現するか調査する。

2. 計算方法 (a) Ab initio 計算 平衡構造最適化計算のプログラムは、最大原子数が20を超えても計算が可能なるように分子研諸熊研究室で手直しがされたGAUSS 70の特別バージョンを使用した。規準振動解析はCPU時間の制約から207のルートカットを使用する通常の方法の適用が無理であったので、構造最適化座標を利用した三点法近似により、行なった。(b)分子力場計算 分子研ライブラリープログラムの中からMM2を使用し構造最適化計算を行ない、安定コンホメーションを求めた。

3. 研究成果 (a) 1-Phenyl-propane-2-ol(1)のAb initio計算による研究 分子力場計算で求められた安定配座を入力初期座標として平衡構造最適化計算を行ない、その結果を表1に示す。E_{init.}は分子力場で求めた配座のエネルギー。E_{opt.}がAb initio計算で構造最適化した配座のエネルギーである。ΔEはPhとMeがantiの配座を基準とした時の相対エネルギー。αはPh-CH₂結合のまわりのベンゼン環のおしれ角である。

表1 Energies of the various conformers of 1-Phenyl-2-propanol (Ab initio)

E _{init.} (Hartree)	-417.455368	-417.456108	-417.462367	-417.454622
ΔE ₁ (kcal)	+0.46	0	-3.93	+0.93
ω	60.89	178.18	177.51	300.79
α	42.05	31.13	32.22	25.89
E _{opt.} (Hartree)	-417.465196	-417.465458	-417.466180	-417.464622
ΔE ₂ (kcal)	+0.16	0	-0.45	+0.52
ω	60.92	177.50	178.09	300.0
α	41.10	32.22	33.25	24.26

表1に示されるように最安定配座はPhとMeがantiでベンゼン環とOH基が分子内OH...π水素結合を形成しているものであり、PhとMeがantiの配座でOHがベンゼン環に対してanti-periplanarに位置している配座を水素結合を形成していない場合の比較規準として選ぶとOH...π水素結合の

エネルギーはΔH=-0.45kcal/molと考えることができる。この値は、当研究室におけるIRスペクトルの温度変化の実験から求めた水素結合エネルギーの実測値ΔH=-1.0kcal/molとよく一致し、基底がSTO-3Gなのでエネルギーの絶対値についてはそれほど確か存事はいえないが、定性的には、この分子では分子内OH...π水素結合の存在がこの分子の安定配座に大きな寄与をしていることがエネルギー計算の結果からうかがわれる。さらにこの分子

における分子内OH...π水素結合の存在を確かめるために各配座のOH伸縮振動の波数をAb initio計算により求めた。

表2. Ab initio計算で求めたOH伸縮振動波数

cm ⁻¹	水素結合形成せず	OH...π水素結合形成
$\bar{\nu}$ (calcd.)	4264	4245
$\bar{\nu}$ (scaled)	3654	3638
$\bar{\nu}$ (obsd.)	3627	3604

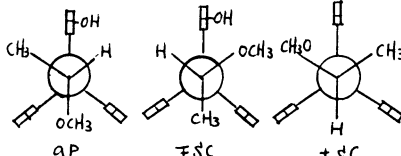
表2中の $\bar{\nu}$ (scaled)は、メタノールについて厳密な規準振動解析で計算したOH伸縮振動の波数4254cm⁻¹と観測値3644cm⁻¹との比1.167を換算係数としてスケールリングした値である。

表2に示されているようにOH...πが可能な配座においてはOH結合がいくらか弱くなっていることが計算からもうかがわれ実験結果と良い対応を示している。また、このOH...π水素結合が可能な配座においてのみOHプロトンとベンゼン環の炭素原子との間に弱ながらも正の結合次数($n \approx 10^{-2}$)が得られ、弱ながらもOHとベンゼン環との間に引力的相互作用が働いている事を支持する結果が得られた。以上の事より、この分子においては分子内OH...π水素結合が優位配座を支配する重要な因子であるということが定性的に明らかになされたが、今後さらにOH...π水素結合エネルギーの大きさを定量的に議論するためにはSTO-3Gで最適化した座標を用いて4-31G基底でエネルギーの再計算を行なう必要があると思う。また、力場計算には水素結合項が含まれていないため、この分子については最安定配座を正しく予測しなかつたが、各配座におけるジオメトリーはAb initioで決めたそれと大差なく、力場計算は水素結合項を組み入れれば、有機化学者にとって容易に分子の立体化学を研究できる有効な方法になりうると思われる。

(b) 9-(1-methoxyethyl)-1-hydroxy-4-methoxytriptycene (2)の分子力場計算による研究

このトリプタセン分子の立体化学を考える時、橋頭位置換基-トリプタセン骨格間の結合に対して3種の回転異性体ap, fsc, ±scが可能である。橋頭位についている3種の置換基(H, CH₃, OCH₃)の立体的高さを考えるとCH₃ > OCH₃ > Hとなるが、この分子においては、これらの置換基の高さだけからでは説明しえない回転異性体の存在比がCDCl₃中のNMRの結果から示された(CDCl₃中では立体的に不利な±sc体がfsc体よりも多量に存在している: 存在比 fsc 25%, ±sc 75%)。この異常な挙動の原因を解明するために、まずMM2分子力場計算で各異性体の立体エネルギーを求めたところ、

表3 回転異性体の立体エネルギー

	ap	fsc	±sc
			
E (kcal/mol)	28.88	29.40	31.56

と反して、置換基の立体的高さをほぼ反映した結果が得られた。これは前述の1-phenyl-propane-2-olの場合と同様に力場計算に水素結合項が含まれていないためと考えられるので、今後、分子内水素結合を考慮して力場計算を行ない、このトリプタセン分子の立体化学についての検討を加えていこうと考えている。

4. 発表、出版実績、または予定

安部、広田 “第15回構造有機化学討論会” 57年10月 発表

広田、関屋、安部、田代、西尾、大沢 Tetrahedron Vol.39, (1983) 論文受理 掲載予定

化学反応の *ab initio* 計算

分 C08 施
実 29,043
許 30,400

Ab initio studies of Chemical Reactions

鷺田伸明 (国立公衆研)

1. 研究目的・内容

(i) 我々は最近、水素原子および酸素原子とケテンとの反応の速度定数を *pulsed radiolysis resonance absorption system* を用いて決定した。これらの反応機構を明らかにするために非経験的分子軌道法によりポテンシャルエネルギー面の計算を行った。

(ii) 前年度、我々は CF_3 ラジカルの新しい発光を UV 領域と *visible* 領域に真空紫外光分解により見出し、励起状態のポテンシャルエネルギーを研究した。本年度は更に実験的に発光が観測されている CH_3 ラジカルを取り上げ、 CF_3 ラジカルの励起状態と比較検討することにより、 CH_3 ラジカルの励起状態の特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

ケテンの反応のポテンシャルエネルギーは、UHF (4-31G) 法を用いて計算した。ポテンシャルエネルギー面上の定常点、エネルギー勾配法により決定した。 CH_3 ラジカルの基底状態及び励起状態のポテンシャルエネルギーは、RHF + 1電子励起CI法により計算した。用いた基底関数は、6-31G** である。Rydberg 状態の記述には、exponent が 0.02 (3s & 3p) と 0.005 (4s & 4p) の2種類の *diffuse function* を炭素上に2用いた。

3. 研究成果

(3-1) 水素原子とケテンの反応

図1は、 $CH_2CO + H$ 反応のポテンシャルエネルギー図を示す。水素原子は、 CH_2CO の末端の炭素原子に近接するのが最も有利で、CC軸と約110°の角度を持ち、ケテンを攻撃する。この時、ケテンの $C=O$ 基は、攻撃水素原子側

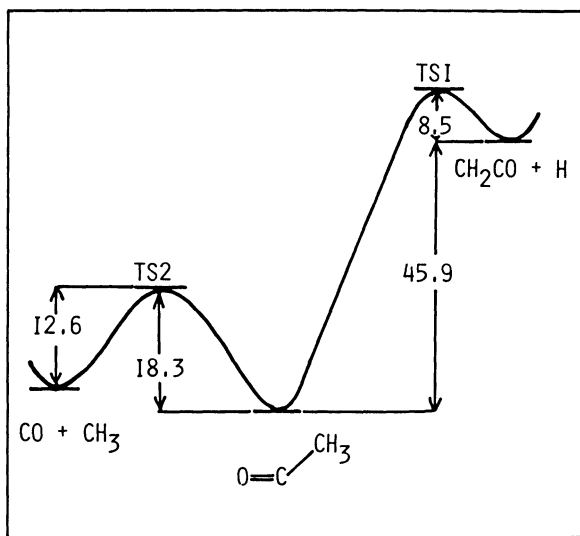


図1 $CH_2CO + H$ 反応のポテンシャルエネルギー図 (kcal/mol)

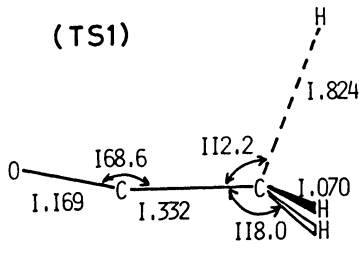


図2 $CH_2CO + H \rightarrow CH_3CO$ 反応の遷移状態

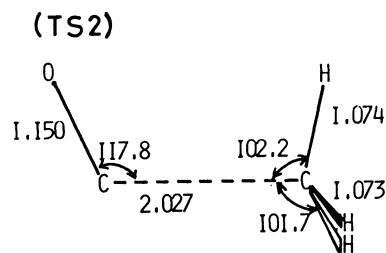


図3 $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ 反応の遷移状態

に $\text{cis-} \text{trans}$ する。遷移状態は図2に示すように相当に "early" の構造をとり、エネルギー障壁は 8.5 kcal/mol である。水素原子の付加は、 45.9 kcal/mol の発熱反応で、振動励起したアセチルラジカル (CH_3CO^*) を生成すると考えられる。生成したアセチルラジカルの一酸化炭素とメチルラジカルへの解離は、エネルギー障壁が 18.7 kcal/mol の遷移状態 (図3) を経由する、 5.7 kcal/mol の吸熱反応である。

以上より、水素原子とケテンの反応は、図4に示す反応機構をとると考えられる。付加反応(a)により生成するアセチルラジカルは、過剰エネルギーを約 46 kcal/mol もつが、高圧下で(a)反応(b)によりオゾン体の衝突により失われる。しかし衝突による失効が有効でない低圧下で(a)アセチルラジカルは過剰エネルギーは、解離反応へのチャンネルの障壁 (約 18 kcal/mol) より十分大きく、反応(c)が進行して、一酸化炭素とメチルラジカルが生成される。

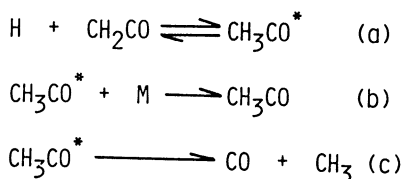
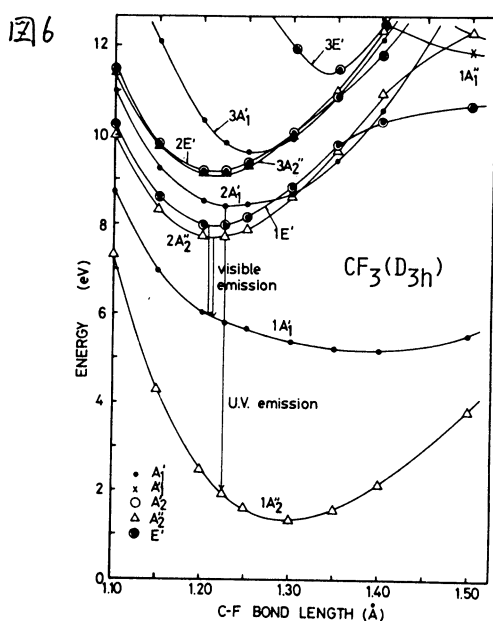
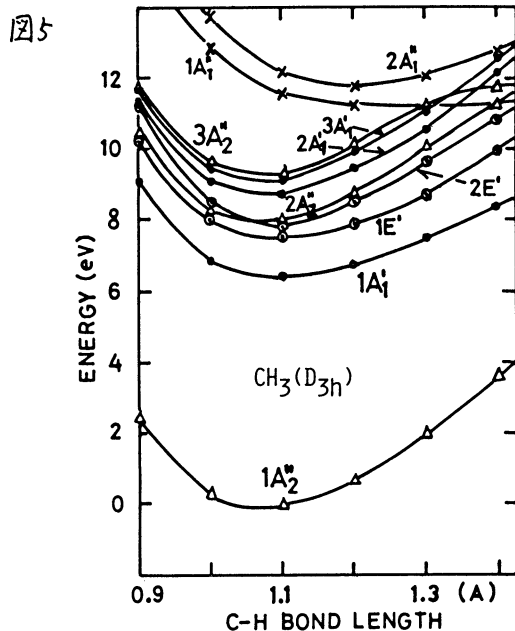


図4 水素原子とケテンの反応スキーム

(3-2) メチルラジカルの励起状態のポテンシャルエネルギー面

図5に示す、 D_{3h} 平面構造の CH_3 ラジカルの各種励起状態のポテンシャルエネルギーを、C-H結合距離の関数として求めたものを示す。最低励起状態は $A_1'(2A \rightarrow 3s)$ である。 $1E'$ と $2E'$ は、 $(2p_x \rightarrow 2p_x)$ 励起と $(2p_x \rightarrow 3p_x)$ 励起の混合状態である。 $2A_2'$ は $(2p_x \rightarrow 3p_x)$ 励起である。比較のため図6に CF_3 ラジカルのポテンシャルエネルギーを示す。現在 CH_3 ラジカルの対称性を C_{2v} まで取り扱った時のポテンシャルエネルギーも検討中である。



1) 鷲田 島山 高木 京極 佐藤. *J. Chem. Phys.* **78**, 4533 (1983)
 2) 鷲田 須藤 永瀬 長嶋 諸熊. *J. Chem. Phys.* **78**, 1025 (1983)

分	C09 施
実	8,325
許	8,360

化学結合間電子非局在化機構と分子および反応設計

Mechanism of Electron Delocalization between Chemical Bonds and Design of Molecules and Reactions

○ 稲垣都士, 石田勝 (岐大工)

1. 研究目的・内容

われわれは、化学結合間の電子非局在化の機構を解明して、新しい分子および反応の設計を試みてきた。前年度、化学結合間電子非局在化機構の理論的研究から、非環式共役系の安定性が軌道位相の連続-不連続性により決定されていることを見い出して、既知の多くの現象を統一的に解釈することに成功した。なかでも、 C_6H_6 π 共役ジアニオンの異性体、すなわちトリメタレンメタンジアニオンとグタジエンジアニオンの相対的安定性への応用は、合成試薬としての有機分子の多価イオンの開発応用が活発に行なわれている現在、重要な意義をもつ。そこで、基本としての π 共役炭化水素をモデルに多価イオン有機分子種の合成試薬としての潜在的価値を検討する一環として、本研究では高級同族体 C_6H_8 ジアニオンおよびジカチオンの異性体の相対的安定性および分子構造を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

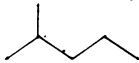
まず、軌道位相の連続-不連続性から C_6H_8 = 価イオンの異性体の相対的安定性を予測した。対照する実験事実がなかつたので、つぎに *ab initio* 分子軌道法による計算機実験で、STO-3G basis set で分子構造をもとめた。この最適化構造をもとめて 4-31G basis set での *ab initio* 計算も併用した。計算プログラムは分子研 IMSPACK を使用した。

3. 研究成果

C_6H_8 の炭骨格の違いによる異性体は 1~4 がある。軌道位相の連続-不連続性から予測される安定性の序列は 1, 2 > 3 > 4 だ。1 と 2 についてはあいまいな結論しか得られない。そこで、STO-3G basis set を用いて *ab initio* 分子軌道計算による構造の最適化を行なった結果、1 > 2 > 3 > 4 の結果を得た(表 1, 2)。この最適化構造にもとづく 4-31G basis set を用いたの計算も同じ安定性の序列を示して、単純な軌道位相の連続-不連続性からの予測を支持した。骨格 1 と 2 のエネルギー差は、他の異性体間の差よりはるかに小さいが、このことも軌道位相の連続-不連続性から予測されたことである。

分子構造には顕著な特徴が認められる。骨格 1~3 はかなり長い結合によってふたつのアリルイオンに分離した形になっている(図 1, 2)。電荷分布(図 3, 4)もこれと符号して「アリル」の末端と中央の炭素でいちじくしく異なる。しかしながら、もっと不安定な骨格 4 はペンタジエールイオンと炭素カチオンから成ると考えることができる。

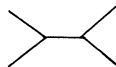
Hess と Schaad による一電子あたりの共鳴エネルギーにもとづくジアニオンの安定性の序列は 1 > 3 > 2 > 4 で本研究の結果とは一部逆である。また、本研究途中 Mills による発表された実験結果は 1 > 2 で本研究の結論と一致する。



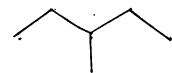
1



2



3



4

表1. C_6H_8 ジアニオンの相対的エネルギー*

ジアニオン	ST039/ST039	4319/ST039
1	-53.4	-34.8
2	-52.2	-31.2
3	-36.1	-18.5
4	0.0	0.0

*単位 Kcal/mol

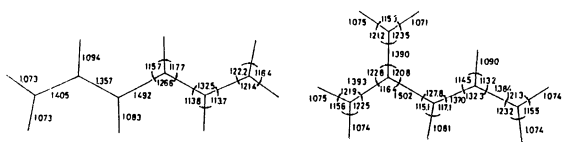


図1. C_6H_8 ジアニオンの最適化構造

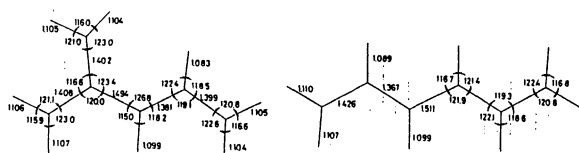


図2. C_6H_8 ジカチオンの最適化構造

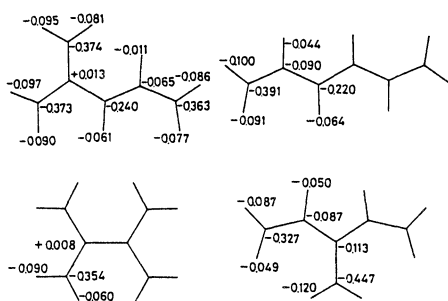


図3. C_6H_8 ジアニオンの電荷分布

表2. C_6H_8 ジカチオンの相対的エネルギー*

ジカチオン	ST039/ST039	4-319/ST039
1	-53.4	-47.1
2	-52.0	-46.3
3	-40.7	-33.7
4	0.0	0.0

*単位 Kcal/mol

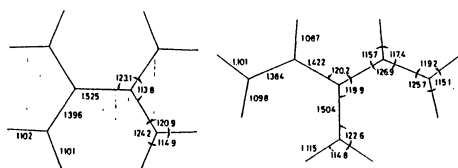
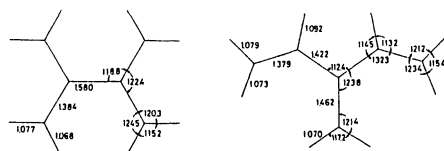


図4. C_6H_8 ジカチオンの電荷分布

4. 発表・出版実績または予定

柏垣、河田、平林, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3724 (1982)

柏垣、河田、平林, J. Org. Chem., 印刷中

柏垣、河田、平林, 日本化学会第48秋季年会, 発表予定

分 CPφ 施
実 69,329
許 69,920

非経験的分子軌道法計算による分子内力場の研究

Studies on the Intra-Molecular Force Field by an ab initio MO method

○ 坪井正道, 平川暁子, 沢田嘉昭, 西村善文 (東大・薬)

1. 研究目的・内容

昭和53年にこのプロジェクトを開始して以来、同様の目的で研究を進めて来た。その過程で派生した問題点や成果は、概略をその都度、'センターレポート'に報告した通りである。従来は比較的小さな分子から生体関連の大きな分子まで、ab initio MOの結果と実測の振動スペクトルの関連を様々な角度から検討し、理論計算と実測値から、どのような意味のある内容を引き出し得るかが研究の主題であった。今年度は1)分子内の回転異性体という、小さな変化に対する、計算と実測の関連。2)分子間の弱い相互作用 3)不安定な1,3-反応中間体に対する適用。以上の3点に関して非経験的分子軌道法の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

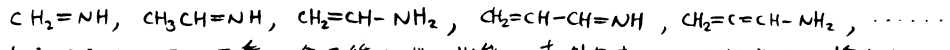
4-31G, 窒素のみ分極関数を入れた4-31G(N*)をbasis setとして、HONDO, EMSPACKのプログラムを使用した。構造最適化, 双極子能率の変化座標に関する数分など、従来の報告通りである。我々の対象とする分子は、赤外あるいはラマン分光法による特徴の実測を行っているものであり、常に相互に比較を行ない、両者の手法の利点を引き出すようにしている。

3. 研究成果

上記研究目的1)に関してはアリルアミン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) をその題材とした。トリルアミンはC-C, C-N軸まわりの回転により、合計5つの非等価な異性体が存在する。そのうち4つが従来、マイクロ波分光で確認されていたが、残りの1つの存在が未確認であった。4-31G(N*) basis setによる分子内回転によるエネルギーマップをFig-1に示した。未測定のスグ-formは900cm⁻¹程度、他の異性体よりエネルギー的に不安定で、室温でのボルツマン分布は2%程度であり、通常の測定では検出不可能であったことが理解できる。各々の異性体について力の定数・振動数を計算し、振動スペクトルを解析した。異性体の相対比については、ab initioと振動スペクトルの結果は、満足のものであった。また Fig-1のポテンシャルで、分子内回転のエネルギーを計算すると、遠赤外スペクトルを良く説明しうることがわかった。

2)のテーマに関しては、ホルムアミド2量体を4-31G basis setで計算した。Fig-2に示したのは、分子間の低振動数とその振動型である。これらの値はホルムアミドないしは関連する分子の低振動数の実測値に非常に近い。非調和性を含めた分子間力とその運動形態について更に詳しく検討している。

3)に関しては、アミン類の熱分解によって生じる反応性中間体の構造、分子内力場の計算をした。これらには以下の分子種を含む。



これらのうち、3~5番の分子種はガス状態の赤外分光としては初めて検出することがで

また、これらの
同定とスペクトル
の解釈に、*ab*
initio MO法の
結果が重要な役割
をはたした。

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$
はアリルアミンを
熱分解する時に主
に出来る分子種で
あるが、これを
含めた他の構造異
性体のエネルギー
マップを現在も計
算続行中である。

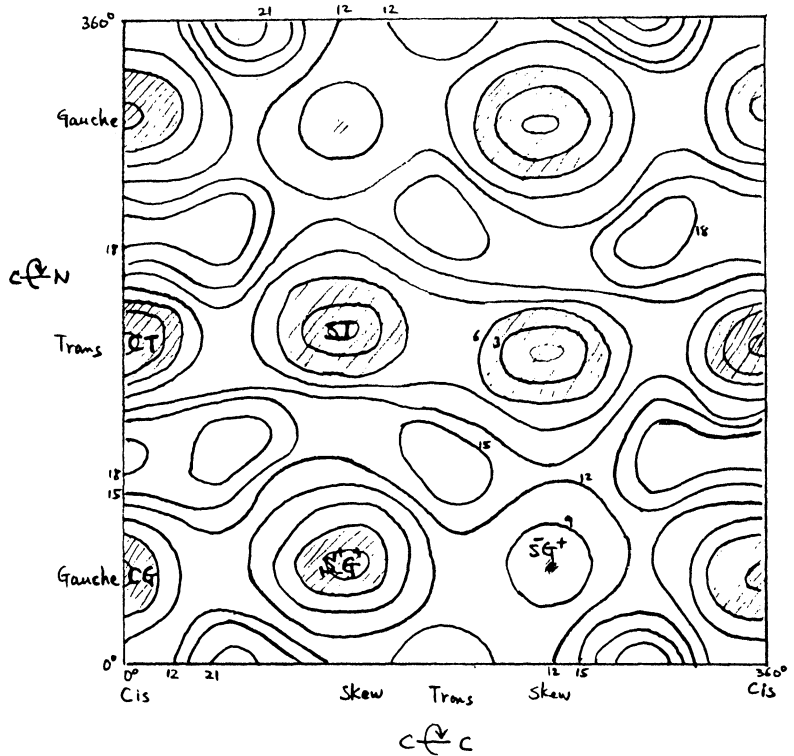
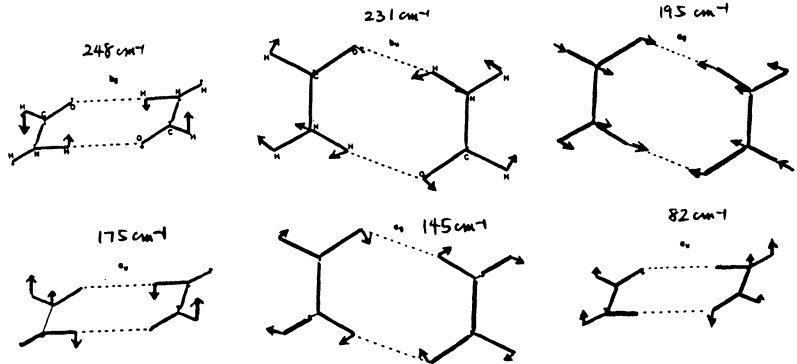


図-1. アリルアミンの分子内回転による等高線図
(数値はCT-formを0とした時の相対的エネルギーを100
cm⁻¹単位で表わした。斜線は谷にあたる)

図-2

ホルムアルデヒド環状二量体
の分子間振動数と
振動型 (4-31 G basis
set による計算値)

そのデータは途中で
プロジェクトに参加した
Marek J. Wójcik により
計算された。



4. 発表・出版の実績・予定

- 市川・茨田・菅原・坪井・加藤・諸熊 Chem. Phys. 72 301 (1982)
- 茨田・田中・菅原・平川・坪井・加藤・諸熊 J. Mol. Spectrosc. 96 313 (1982)
- 松沢・山内・杉津・茨田・坪井 日本化学会 春季年会 (京都) (1983)
- Wójcik, 平川・坪井 日本化学会 春季年会 (京都) (1983)

分 CP2 施
 実 4,418
 許 9,880

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

Transport Coefficients of Hard-Sphere and Hard-Disk Fluids
 via Non-Equilibrium Molecular Dynamics.

内藤 豊明 (専修大・経営)

1. 研究目的・内容

本研究では適当な境界条件を課することにより速度勾配、温度勾配等が存在する非平衡状態をシミュレートするという非平衡分子動力学法を用いることにより流体中における、線型応答理論の適用限界を超えた非線型輸送現象の解明を最終目的とする。

流体を構成する分子の分子間相互作用としては当面、非常に簡単であるが、すべての古典流体の理論の基礎をなす剛体球相互作用を採用する。これは、非線型輸送現象のより本質的に物理問題であるような複雑、困難な問題に対しては、この簡単な相互作用とする系に対して的確な情報を得ることが不可欠であると考えからである。将来的には、これらの結果の上に立って、高分子等内部自由度を持つ複雑な分子を含む流体をも取り扱おう事を考えている。

具体的には非線型輸送係数を、その現象論的な定義式から求め、対応する物理量の勾配に対する依存性を決める事を第一の目的とし、合わせて時間的・空間的な各種相関関数や非平衡状態に特徴的な分子運動の解明を第二の目的とする。57年度では、以前の三次元系における計算の後を受けた二次元剛体円板系の非線型粘性係数の速度勾配に対する依存性を決める事を目的とした計算を継続して行った。

2. 研究方法・計算方法

z方向に一様な速度勾配Wが存在する Couette flow をシミュレートするため図1に示したような一般化した周期的境界条件を採用する。「箱」の中にN個の分子を入れz方向には通常の周期的境界条件を課し、x-y方向に対しては箱内の分子jに対して、上方の箱内へのイメージj'の速度 $(u_{j'}, w_{j'})$ 、位置 $(x_{j'}, z_{j'})$ を、分子jの速度、座標 (u_j, w_j) 、 (x_j, z_j) に対して

$$u_{j'} = u_j + W L, \quad w_{j'} = w_j; \quad x_{j'} = x_j + W L t, \quad z_{j'} = z_j + L. \quad (L: \text{時間})$$

と与える。jの下側の箱内へのイメージj'に対しては、これらの式で符号+を-にかえたものをを用いる。分子jが箱内から上側に出た時、対応するイメージj'が箱の下側から入ってくるとする。

粘性係数は圧カテナリルのσ-z成分 P_{xz} から Newton の関係式 $P_{xz} = -\eta \epsilon$ を用いて決めたものを η_p 、開放系であることからシステムの温度が上昇するが、その温度上昇率 $\frac{dT}{dt}$ から $C_D \frac{dT}{dt} = \eta W^2$ ($C_D = k_B$: 定積比熱) を用いて決めたものを η_T とする。

使用したプログラムは筆者が開発したもので、現象の特徴的な相関時間、相関距離が大きい事から大まなシステムで長時間の計算を可能にするため、高速化を第一目標としたものである。また、ゆえに同一の物理的時間間隔に対する計算に要する C.P.U time は単純な P.L.G. アルゴリズムではシステムの大まな N に対し N^3 で増加するが、空間をセルに分割すること

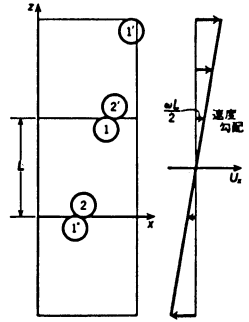


図 1

により同一セル及び隣接セル内の分子だけの衝突を考へ、 N^3 が増加する部分に最小限にし
てゐる。また衝突時間の表の操作を最小限にするため、各ステップ毎に操作する作業用の
表と、倉庫的な表とに分けて用ゐてゐる。更に Hitac 200H の I. A. P. 機能を有効に活用す
る事を行なう事により I. A. P. なしの場合に比して 2~3 倍の高速化が得られてゐる。

3. 研究成果

剛体円板の直径 σ 、質量 m 、および T_0 に任意の温度と
した時、 $\tau = \sigma^2 (m/k_B T)^{1/2}$ を用い、無次元の温度 θ 、速度勾
配 w_0 、粘性係数 η_0 は $\theta = T/T_0$, $w_0 = \tau w_0^{-2} = \sigma^2 (\frac{m}{k_B T})^{1/2} / (m k_B T)^{1/2}$
 $\eta_0(w_0, \rho_r) = \eta(T, \frac{w_0}{\sigma}, \rho_r) / (m k_B T)^{1/2} \cdot \sigma^2$ と定義する。

ここで $\rho_r = \rho/\rho_c$, ρ_c は closed packed density である。

計算はシステムの大さき $N = 110, 224, 504, 896, 2016$
及び 10976 に対し、外部から与えた速度勾配 $w = 0.0025,$
 $0.005, 0.01, 0.02, 0.04$ 及び 0.08 の値に対し、密度 ρ_r
として $\rho_r = 0.1, 0.4, 0.735$ の三条件に対して行なつた。

計算開始時の初期状態は $\theta = 0.5$ の流体相をとつた。
 $N = 2016, \rho_r = 0.735, w = 0.01$ の場合の実現した速度分布
および温度上昇の模様とそれを図 2, 図 3 に示す。

温度の上昇率から求めた η と圧カテシソルから求めた
 η^* とは、大きなシステムで w の値が大きくなる場合(この
場合は温度分布に大きな定常的な曲がりが生じてしまい
温度の均一性が保証されない)を除いて、互いに良く
一致する(±5% の範囲で)。

図 4 に種々の N の値に対する η_0 (η^* と η_0 との平均)
と速度勾配 w_0 との関係を示す。密度は $\rho_r = 0.735$ である。
図 4 の結果から N を固定して考へると η_0 は $\ln w_0$ の形で
 w_0 が小さくなるにつれて増大する事が解かる。但し $N =$
10976 の場合は二次元系特有の大きな揺ぎのためか、

精度が悪く、もう一段の解析が必要である。他方 w_0 を固定
してみると $N \rightarrow \infty$ で η_0 は有限、従つてこの二つの事実
からは $N \rightarrow \infty, w_0 \rightarrow 0$ の Navier-Stokes の粘性係数は $\ln w_0$ の形
で発散すると推定される。しかしながら、前述のまう
に $N = 10976$ のデータの精度が悪いこと、および図 4 から
わかるまうに $\ln w_0$ の依存性が顕著になる w_0 の代表的な
値が N が大きくなるに従つて減少する事から最終的な結
論を下すには、まだ不十分であると考えてゐる。

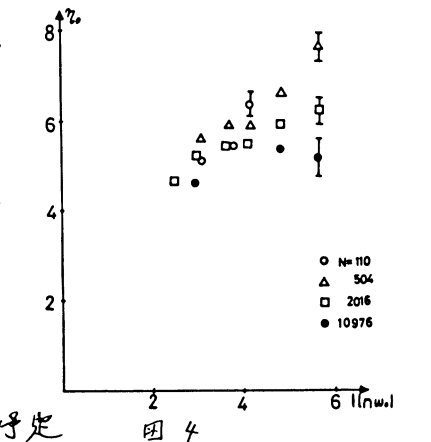
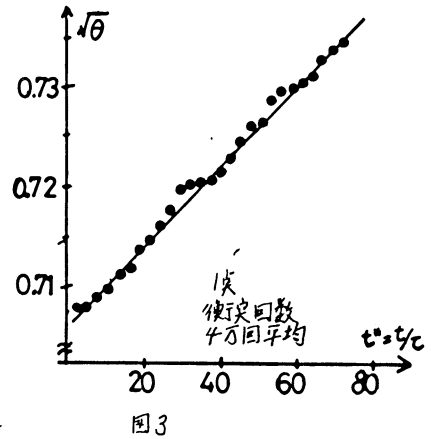
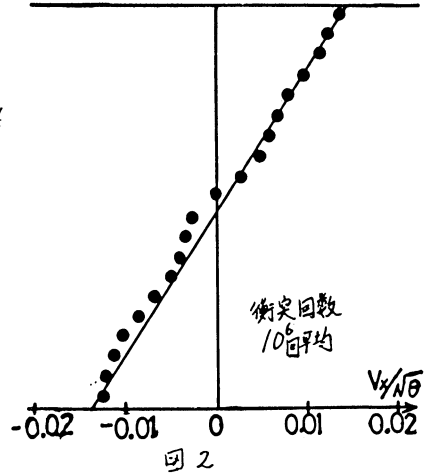
非平衡状態における円対称からズレた二体分布関数、

および各種の速度相関関数の計算を進行中である。

4. 発表実績および出版予定

内藤 日本物理学会第 37 回年会 1982 年 9 月 北大

内藤 J. Phys. Soc. Jpn または J. Chem. Phys. に投稿予定



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	7,617
許	7,600

Study of density correlations 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

このプロジェクトにおいては、鎖状分子集合体の統計熱力学的性質および粒子状分子集合体における相安定性と外力の関係を理論的に明らかにすることを追求している。

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密度の相関等分子形態に関する性質と系の自由エネルギー、浸透圧等を記述するにふ(要素)さわしいスケール変数を見出すことを当面の目標とし、今年度は3次元無熱溶液を中心として検討した。

粒子状分子集合体についてはこれが結晶体を構成している場合を対象とした。Self Consistent Einstein 近似を用いて、粒子の熱振動の振中が外力や表面の存在によって如何に影響するかを明らかにする。この研究は粒子凝集体における破壊現象の究明のためのアプローチでもある。

2 研究方法, 計算方法

2.1 鎖状分子集合体の場合. シミュレーション法を用いている。3次元立方格子で周期的境界条件をみたす一辺の長さしなる格子空間上に N 個の m -mer をランダムに配列したものを作成する。電算機プログラムはこのような配列(以下サンプルと呼ぶ)を次々に作成し、短期ファイルを通じて磁気テープに記録する。別のプログラムはこのテープ(或は短期ファイル)からサンプルを讀みとって、重心のまわりの鎖要素の分布、慣性半径2乗平均、末端間距離2乗平均およびサンプル上に更に1ヶの鎖分子を追加配列するときの可能な配列総数の平均値 $\langle \omega(m, \phi) \rangle$ (ϕ : 鎖要素濃度) 等を算出する。

2.2 粒子結晶体の場合 既に導出してある系の力学的・熱的性質を記述している方程式について更に詳細に検討した。FCC, BCC 結晶に対する方程式の係数の値を、モースポテンシャルを用いて第5隣接相互作用までを考慮に入れて求めた。この過程で電算機を利用している。次にそれを用いて、粒子の熱振動振中の歪に対する依存性と、単軸引張と単純剪断の場合について調べた。これらの計算と整理, 図表化する段階でも計算機を利用している。

3. 研究成果

3.1 鎖状分子集合体の場合 先ず孤立鎖の場合、その末端間距離の2乗平均はよくわかっておりように、

$$\langle R_e^2 \rangle \propto (m-1)^2 \quad \nu = 0.6$$

を満足することが確かめられた。

さて鎖分子重心のまわりの鎖要素の相関を2つの分布関数 $P_I(m, \phi, r)$ と $P_{II}(m, \phi, r)$ で表わす。ここで P_I は重心の属する鎖の要素の分布を表わし、 P_{II} は他の鎖の要素の分布である。 r は格子間隔を単位としての重心からの距離である。昨年度報告の2次元空間の場合と同じく、2つの系 (m, ϕ) と (m', ϕ') において若し $m^{\nu d-1} \phi = m'^{\nu d-1} \phi'$ であるならば、両系の分布関数の間に次の関係が成立することを確かめた。(Fig.1)

$$g^{nd-1} P_{\text{I}}(n, \phi, r) = P_{\text{I}}(n', \phi', r')$$

$$\text{但し } d=3, \quad g = n/n', \quad r' = g^{-2}r$$

このことは、2次元空間の場合と同様、鎖の形態に関する性質がスケール変数 $\chi = n^{nd-1}\phi$ で記述されることを示す。

一分子の自由エネルギーに関係するものとして $\ln\{\langle \omega(n, \phi) \rangle / \langle \omega(n, 0) \rangle\}$ を χ に対してプロットしてみると、異なる n に属する各点は、夫々別の曲線をつくり1本のマスター曲線をつくらない。(Fig. 2) とこそがこれを $y = n^{nd-1}\delta\phi$ ($\delta = 0.078$) に対してプロットすると1本の曲線をつくる。(Fig. 3) これは2次元空間の場合と異なる結果であった。

以上のことは多くの理論、いくつかの実験が何れの性質も χ のみで記述できるとしているところとも一致しない。ここでは詳述できないが、われわれは、われわれの結果は従来の理論や実験で見逃されていた問題も指摘していると考えている。

3.2 粒子結晶体について 単純引張りの場合 構成粒子の熱振動の変形に対する応答は、FCC 結晶とBCC結晶で全く異なることがわかった。BCCの場合、引張り方向に垂直な方向の振巾は、格子間距離の減少にもかかわらず増加する傾向をもつ。このことはBCC結晶で見られる劈開の前駆現象と考えられる。

単純剪断の場合、熱振動の変形に対する応答はFCCでもBCCでも定性的には同様であるが、BCCの方が敏感である。

線形近似の範囲では、任意の変形は上記2つの型の変形の重ね合せで表現できるので、得られた結果はより一般的に適用可能である。

4 発表

1. H. Okamoto, K. Itoh and T. Araki, J. Chem. Phys., 78, 15, 1983
2. H. Okamoto, J. Chem. Phys. 投稿中
3. M. Sugiyama, J. Phys. Soc. Jpn., 52, 1983, in press
4. 岡本, 高分子学会講演 昭57, 5, 昭58, 5.
5. 杉山, 日本物理学会講演 昭58, 3.

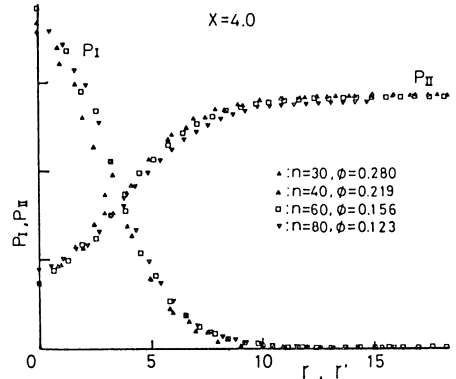


Fig. 1

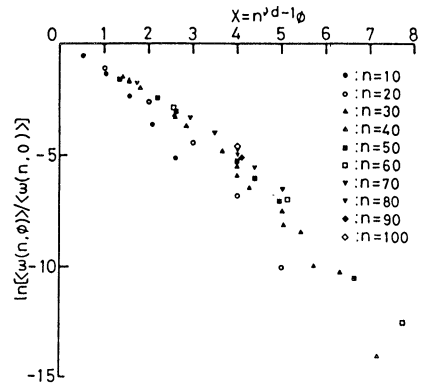


Fig. 2

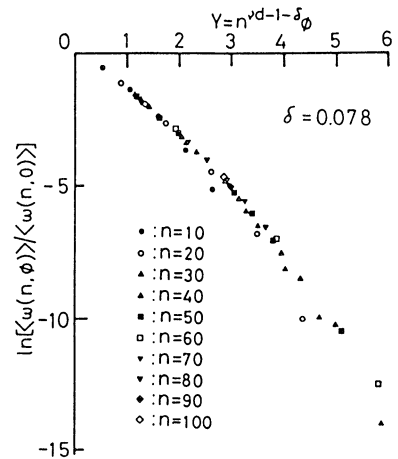


Fig. 3

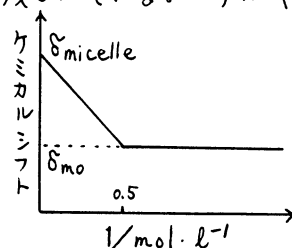
分 CQ6 施
実 4,222
計 5,700

分子軌道法による有機分子の立体配座解析
(ミセル形成に伴う ^{13}C NMR のケミカルシフト変化)
Conformational analysis of organic compounds by
molecular orbital methods. (^{13}C NMR chemical shift
changes correlated with micelle formation)

寺田幸正 (名城大薬)

1. 研究目的・内容

界面活性分子の水溶液はある濃度以上になるとミセルを形成するが、この事は溶液の性質に種々の変化を引き起こすと共に、色々の分野に対する応用の面からも重要である。しかし、このミセル形成に対する理論には未だ不明の部分が多く残されている。アルキルサルフェイトのナトリウム塩 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$) の ^{13}C NMR を濃度を変えつつ測定すると、ある濃度より低いところではケミカルシフト値が一定であるのに対し、高濃度側では低磁場シフトが認められる。濃度の逆数に対してケミカルシフト値をプロットすると右図のようになる。 $\Delta\delta_m = \delta_{\text{micelle}} - \delta_{\text{mo}}$ として、この $\Delta\delta_m$ がミセル状態とモノマー状態とのケミカルシフトの差を表すものとする。炭素数が 6 (SHS), 8 (SOS) および 10 (SDS) の場合を例にして $\Delta\delta_m$ の値を表すと下のようになる。



	$\Delta\delta_m$ (ppm)									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
SHS	-0.77	0.62	0.66	0.92	0.45	0.28				
SOS	-0.44	0.83	0.83	1.03	1.10	0.89	0.62	0.38		
SDS	-0.47	0.85	0.85	0.99	0.98	0.87	0.87	0.69	0.43	0.18

(H. Okabayashi, T. Yoshida, K. Matsushita, Y. Terada, *Chemica Scripta*, 20/117 (1982))

C1 の高磁場シフトを例外とすると各炭素の $\Delta\delta_m$ の値はどの化合物の場合も炭素鎖の中ほどで最大となるが、これは炭素鎖の中ほどで低磁場シフトが最大となり、両端に近づくほど小さくなることを示している。この事に対する理由にはいくつかの可能性があり、実際にはそれらの理由の組み合わせの結果このような観測結果が得られると考えられるが、その一つとして溶液中で自由回転している炭素鎖がミセル形成によってその運動に制限を受け、その結果相対的に最安定立体配座 (all anti) の影響が強くと現れるという事が挙げられる。この事を分子軌道法による計算によって証明しようと試みた。

2. 研究方法・計算方法

SHS 分子を例にとり右のようなアニオンについて $\left[\begin{array}{cccccc} 0 & & & & & \\ & \searrow & & & & \\ & & \text{S} & \text{O} & \text{C}_1 & \text{C}_2 & \text{C}_3 & \text{C}_4 & \text{C}_5 & \text{C}_6 \\ & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \end{array} \right]^-$ で STO-3G 基底関数による *ab initio* MO 計算を行なった。プログラムは慶応大学理工学部岩田未廣助教授の私用ライブラリによる Gaussian-70E 使用させていただいた。各々の C-C 結合を anti 又は gauche および gauche' に固定し、これらの組み合わせによって生じる全立体配座について計算を行なった。ただし C1 だけは SO_3 の中の酸素

素原子の一つに対して anti に固定した。溶液中で自由回転している場合の各配座の存在比は Boltzmann 分布則に従うものとし、MO 計算の結果得られる total energy 値を使って配座の存在率をもとめた。

3. 研究成果

各炭素上の電荷密度に配座の存在率を掛けることにより計算した加重平均値をもとめ、この値と all anti 配座の電荷密度とを比較したが、実験結果との相関々係は認められなかった。しかしラマンスペクトル等の研究によれば溶液中で C2 炭素もその動きに可成りの制限を受けていることがわかるので、C1-C2 結合も anti 又は gauche に固定しても良いと考えられる。この仮定のもとに結果を整理しなおした。電荷密度の値に配座の存在率を掛けて得られた値を C_F とし、これが自由回転系の各炭素の電荷密度を表すものとする。O-C1-C2 以外の結合を全て anti に固定した立体配座に対する電荷密度を C_M とし、これがミセル状態の電荷を示すものと考えると $C_F - C_M$ は下表のようになる。

$$(C_F - C_M) \times (-10^7)$$

[C1-C2 を anti とした場合]						[C1-C2 を gauche とした場合]					
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
103	184	229	314	150	73	211	341	488	633	228	242

どの炭素に対しても負の値が得られ、C1 の炭素以外がミセル形成によって位相シフトする事と一致している。又 $C_F - C_M$ の絶対値は C4 で最大となり両端に近づくほど小さくなっているが、この事も先の実験結果と良く一致している。

^{13}C NMR のケミカルシフトに影響を与える要因は多く、通常は電荷密度だけでは説明できないことが多い。しかし希薄溶液中とミセル状態との比較では他の要因がうまく打ち消し合い、電荷密度の変化と ^{13}C ケミカルシフトとが関係づけられる数少ない例の一つと思われる。更に他の化合物に対しても計算を続行中である。

4. 発表予定

寺田・岡林・吉田 日本化学会秋季年会 昭和 58 年 8 月

分	Q8 施
実	18,999
許	19,760

芳香族分子のZFS定数

(分子構造)

ZFS Parameters of Aromatic Compounds

(Molecular Structure)

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のゼロ磁場定数(ZFS定数)に関係ある問題を、現在比較的容易に使用可能なプログラムを用いた計算により検討し、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。

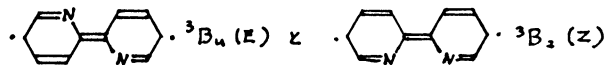
本報告では、昨年度に引き続き2,2'-ビピリジルについて、我々の研究室で行っている最低励起三重項状態(T_1)のESR並びにりん光スペクトルの実験との関連において、平面構造を仮定した場合のEおよびZ配座異性体における T_1 状態の最適化された分子構造、並びに両者の中間の配座における電子状態の概略について計算を行った結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

(E)-および(Z)-2,2'-ビピリジルにおいて、平面構造を仮定し、STO-3G minimal basis setでIMSPACKを用い、UHF法により T_1 状態の分子構造の最適化の計算を行った。次に、基座状態(S_0)のE配座異性体のピリジル基の構造を固定し、中央のC-C結合の周りに一方のピリジル基を回転させた場合の S_0 状態のエネルギー変化を、RHF法により計算した。

3. 研究成果

(E)-および(Z)-2,2'-ビピリジルの T_1 状態について、本計算によっ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。この結果と S_0 状態の最適化された構造¹⁾とを比較すると、最大の湾曲の正準構造が



であることから推定されるように、両配座異性体とも T_1 状態においてロバキノイド的な構造である。特に、両ピリジル基を結ぶ C_2-C_2' 結合の距離がそれぞれ約0.18Å減少し、 $R(C_2-C_3)$ と $R(C_2-N_1)$ が約0.1Å増加している長が顕著な変化である。また、ピリジル環中においては、 S_0 状態に比較して両配座の T_1 状態における他の $R(C-C)$ と $R(C-N)$ も若干増加しており、結合角については $\angle C_2 N_1 C_6$ と $\angle N_1 C_2 C_3$ がそれぞれ約1.6°と2.6°減少している他はすべての $\angle C-C-C$ と $\angle C-C-N$ が増加している。

他方、両配座異性体を比較した場合、対応するこれらの結合距離、結合角、並びに電荷密度の間には特に顕著な差は見出されな。また、E配座異性体に比較してZ配座異性体の方が、 C_3 と C_3' に結合した H_3 と H_3' 原子間の反接のため、 $R(C_2-C_2')$ および $\angle C_2 C_3 H_3$ と $\angle C_2' C_3' H_3'$ が必ずかゝり長くなり、 $R(C_2-H_3)$ が必ずかゝり短くなっている。また、E配座異性体に比較して、Z配座異性体の電荷密度 $|Q(H_3)|$ も必ずかゝり減少して

いる。これらの傾向は、 S_0 状態の場合りと全く同様である。また、 T_1 状態における両配座間のエネルギーを比較すると、 E 配座は Z 配座より 0.25 eV 安定で、基座状態と比較してその差は減少している。

次に、 S_0 状態においてピリジル環の構造を平面の場合に固定し、 C_2-C_5 軸の周りに回転させて両ピリジル面間の角度変化によるエネルギーの変化を計算した。

図2に示すように、 E 配座のピリジル環を用いた場合(実線)平面 Z 配座より約 35° 回転させた状態で準安定なエネルギーの極小値が得られる。他方、 Z 配座のピリジル環を用いた場合(点線)もほぼ同様の結果が得られた。なお、この極小値は、平面 Z 配座に比較して 0.24 eV の高さである。この結果は、 Z 配座では H_3 と H_3' 間の反接があるため平面構造が安定だが、 E 配座ではこのような反接がないため平面構造が最も安定になるという簡単な理由によって説明することが出来る。

4. 発表予定

現在準備中

1) 植村, センターレポート, 3, 244 (1982).

図1.(Z)-2,2'-ビピリジルにおいて $\angle N_1 C_2 C_3 = 122.1^\circ$ に訂正。

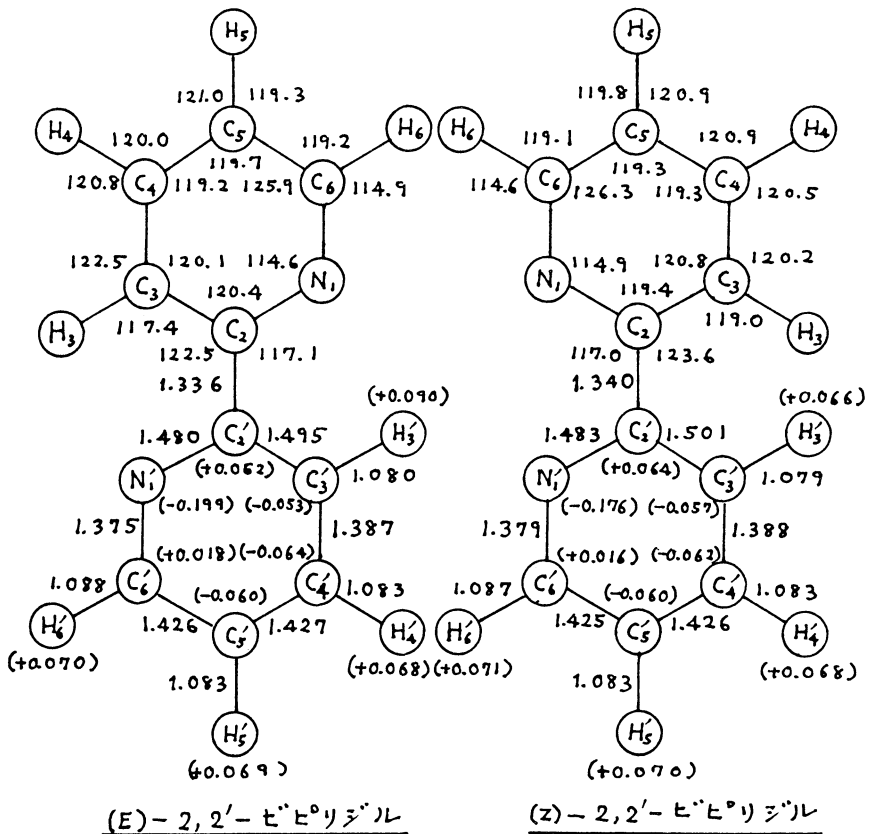


図1. 最低励起三重項状態の分子構造:
(上部)-結合角(度); (下部)-結合距離(Å); (括弧内)-電荷密度。

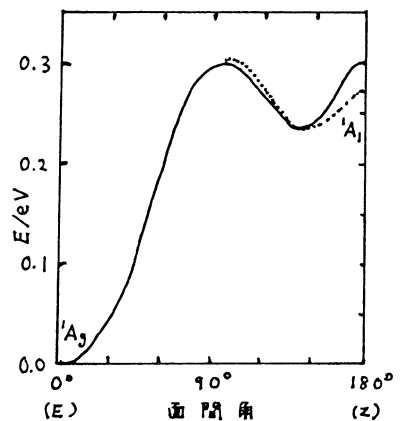


図2. 2,2'-ビピリジルの両ピリジル面間角によるエネルギー曲線

分	CRI	施
実	14,156	
許	15,960	

DV-X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究

A Study on the Electronic Structure of Transition-Metal Complexes

Using the DV-X α Cluster Calculations

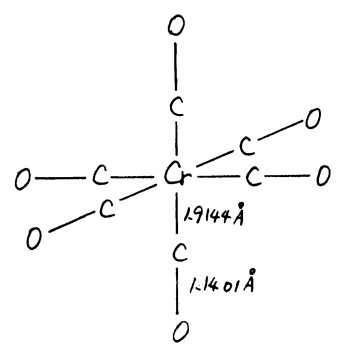
○岡田 聡子, 倉田 正治 (東工大 理)

1. 研究目的・内容

X α 法は大きな電子系で exchange 効果を取り入れるために提案された Slater の exchange-potential, 及び Local Density Functional 法から導かれた exchange-potential を用いる方法である。又、Ellisらによって開発された DV-X α 法は、多原子分子を取り扱う際に生じる多中心積分の困難を克服するために、巧みな数値計算を用いる方法である。即ち多中心 potential を持つ Schrödinger 方程式を解くのに必要な種々の積分を、空間にとらえた Sample 点で数値的に計算する。従って muffin-tin potential の様な近似的な potential を用いる必要も無いし、basis set も解析的な関数に限らず数値的な関数を用いることが出来る。前回この方法を代表的な希土類の水和イオン [Ce(OH₂)₉]³⁺ に応用し実験結果を説明するよゝ結果を得た。そして、今までのところ、希土類金属錯体の電子状態に関しては Tensor 演算子法による半経験的な計算が大部分であり、非経験的の SCF 計算を行なった例はなかったが、希土類の錯体の様なかなり大きな系の電子構造を知る上で DV-X α 法は有力な手段であり、又、従来と異なる方法で希土類の電子状態を記述することが重要であることを示唆した。今回は、この方法の妥当性及び計算条件による精度について再検討するために、他にも種々の方法で電子状態が計算されている遷移金属錯体 Cr(CO)₆ について DV-X α 計算を行ない、他の計算方法との比較を行なった。また、Cr(CO)₆ は理論的にも実験的にもよく研究されている代表的な遷移金属錯体であり、X線及び中性子線による構造解析、光電子、可視・紫外吸収、MCD及びラマンスペクトルの測定など数多く行なわれている。今回の計算結果からこれらの実験結果を再検討し、錯体の電子構造や結合性について理解を深めることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

使用したプログラムは兵庫教育大、足立裕彦助教授らの開発したものである。クラスタの構造は図に示す様に Oh 対称。Cr-C-O の結合距離は X線及び中性子線による構造解析の結果 (Rees and Mitschler 1976) に従った。DV-X α 計算のサンプル数は最高 10000 点までとり、Slater の "transition state" を用いて各軌道のイオン化エネルギー、最高占有軌道から非占有軌道への遷移エネルギーを求めた。



3. 研究成果

計算結果を表に示す。Cr(CO)₆ の電子状態の研究は光電子スペクトルの測定とともに活発に行われ、*ab initio*, CNDOをはじめ MSW-X α , DV-X α 法による計算から各軌道のエネルギーや性質が求められている。今回の計算で得た各分子軌道のエネルギーと帰属の妥当性はこれらの計算からも支持された。特に、錯体内の電荷密度, "transition state" から求めた遷移エネルギーはより実測値に近い値であった。又、可視・紫外部に現われるスペクトルの帰属も重要であるが、Grayらはこの領域に現われる吸収帯を配位子場分裂 t_2g 軌道内の $d-d^*$ 遷移によるものと解釈している。以後、吸収及びMCDスペクトルの新たな測定が行われこの点についての検討を試みられていたが、今回の計算結果から、可視部の吸収帯は、Crの $3d$ 軌道からカルボニル基COの π 軌道への charge transfer 遷移であり、 $d-d^*$ 遷移は紫外部にありと帰属された。

表 Cr(CO)₆ の分子軌道

sym brock	固有値 (EV)	軌道数	Mulliken Population analysis														
			Cr						C								
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	1s	2s	2p	3s	1s	2s	2p	3s
1 1 A _g	-5828.73271	2.0	1.0000														
2 1 A _g	-659.04067	2.0		1.0000													
1 18 T _{1u}	-561.61845	6.0			1.0000												
3 1 A _g	-508.98682	2.0															
1 3 E _g	-508.98682	4.0															
2 18 T _{1u}	-508.98681	6.0															
2 3 E _g	-270.89274	4.0															
4 1 A _{1g}	-270.89273	2.0							.9978								
3 18 T _{1u}	-270.89265	6.0							.9978								
5 1 A _{1g}	-73.41669	2.0							.9979								
4 18 T _{1u}	-46.47847	6.0							.9979								
5 1 A _{1g}	-28.36584	2.0															
3 3 E _g	-28.31931	4.0															
5 18 T _{1u}	-28.26936	6.0															
7 1 A _{1g}	-15.69846	2.0															
4 3 E _g	-13.76313	4.0															
6 18 T _{1u}	-13.75642	6.0															
9 1 A _{1g}	-12.13029	2.0															
1 5 T _{1g}	-11.72065	6.0															
7 18 T _{1u}	-11.62912	6.0															
5 3 E _g	-11.45896	4.0															
1 15 T _{1u}	-11.09274	6.0															
1 8 T _{1g}	-10.87171	6.0															
9 18 T _{1u}	-10.26026	6.0															
2 5 T _{1g}	-6.18002	6.0															
9 18 T _{1u}	-2.14418	6.0															
2 15 T _{1u}	-1.52435	6.0															
3 5 T _{1g}	-0.48720	6.0															
2 9 T _{1g}	-0.48085	6.0															
6 3 E _g	-0.10201	6.0															
9 1 A _{1g}	1.03034	6.0															
19 18 T _{1u}	3.00604	6.0															
7 3 E _g	4.18250	6.0															
10 1 A _{1g}	6.75588	6.0															
11 18 T _{1u}	8.30617	6.0															
11 1 A _{1g}	11.39166	6.0															
9 3 E _g	12.03992	6.0															
12 18 T _{1u}	17.16640	6.0															
9 3 E _g	18.50773	6.0															
12 1 A _{1g}	22.13220	6.0															
Total population			2.0000	1.9999	1.0000	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999
			2.16823	1.0.2117													

4. 発表・出版業績または予定

K.Okada, Y.Kaizu, H.Kobayashi, 4th ICQC, June 1982 Uppsala
 岡田 海津・小林 錯塩化学討論会, 57年10月 長崎

分子の励起状態に関する理論研究

分	CR4 施
実	30,022
許	36,100

A theoretical study of excited states of molecules

○岩田末廣 (慶大理工), 大峰 巖 (慶大理工), 富宅喜代一 (慶大理工)

1. 研究目的

I. 励起状態とイオン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プログラムの改良を行う。II. CI計算によって得られたハミルトニアン行列Hより, 直接に周波数依存分極率 $\alpha^{BA}(\hbar\omega)$ を計算するプログラムを開発する。III. 光学的に興味ある分子, 未知の分子について, これらの方法を応用する。

2. 研究方法・計算方法

I. 慶応版 GAUSS 70 を積分・SCF 計算に用い, EFCI プログラムを CI 計算に利用している。今年度も, プログラムの改良をすすめた。たとえば, SCF 計算用の初期軌道を, 一般的基底関数用に作製する部分を書き加えた。

II. 和 $S^{BA} = -\sum_k \langle 0|B|k\rangle \langle E_k - E_0 \rangle^{-1} \langle k|A|0\rangle$ を CI ハミルトニアン行列 H を対角せず, 直接に計算するアルゴリズムを見出し, コーディングした。ここで $|k\rangle$ は H の固有ベクトル, E_k はその固有値であるが, 和 S^{BA} の計算にはそれらの知識は不要で, $|0\rangle$ と E_0 だけが必要である。和の計算は結局連立方程式を解くことによって可能になる。また, $|k\rangle, k=0, 1, \dots, M_s$ と M_s+1 個の固有ベクトルが解けている時には, 和を2重に合計

$$S^{BA} = -\sum_{k=1}^{M_s} \langle 0|B|k\rangle \langle E_k - E_0 \rangle^{-1} \langle k|A|0\rangle + \sum_{k=M_s+1} \langle 0|B|k\rangle \langle E_k - E_0 \rangle^{-1} \langle k|A|0\rangle$$

する項のみ, 上の方法を適用することができ, なる。このことは, 周波数依存分極率 α を, 励起エネルギー近傍まで計算する時に有益である。

3. 研究成果

I. 他の研究グループとの共同研究も数多く行ったが, ここでは 特に興味ある結果を示す。

II. Table 1 と Figure 1 は, Ne と B^+ の相互作用ポテンシャルとそれから得られた分光学定数である。基底関数は MIDI4* に, B^+ 用に tight sp を Ne 用に $3s3p$ 用の diffuse sp を加えたものである。CI は $[2s^2, 2p^2, 2p^4]$ を "active orbitals" にした full CI からの一電子励起である。基底状態は 10000 cm^{-1} 程の解離エネルギーもなく, 結合距離は長いのに対して, $1^1\Pi$ 状態は, 7000 cm^{-1} 程の解離エネルギーをもつ。結合距離は短くなっている。 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ の "エキシマー" 型発光が, 真空紫外部に予想される。この遷移は, B^+ の $1^1P \rightarrow 1^1S$ の性格が強いのて, 強く許容である。同様なポテンシャルエネルギー曲線は, $Ar + B^+$ についても描ける。計算結果を Table 1 に, 加えた。

III. 周波数依存分極率は, 実験的にも, 理論的にも, 求めにくい量である。2. II. で述べた方法によって, 水の分極率を計算した。Figure 2 (B) に例示したように, $\hbar\omega$ が励起エネルギーと一致する近傍まで, 現在の方法は適用できる。

Table 1. Calculated Structural Parameters of NeB^+ and ArB^+ .

	NeB^+			ArB^+	
	$X1^1\Sigma^+$	$A1^1\Pi$	$82^1\Sigma$	$X1^1\Sigma^+$	$A1^1\Pi$
r_e (Å)	2.227	1.692	2.490	2.367	1.342
ω_e (cm^{-1})	192.9	645.5	179.7	228.5	583.5
$x\omega_e$ (cm^{-1})	-7.2	-44.0	-8.7	-1.0	-8.4
$E(v^1=0)$ (cm^{-1})					
$-E(X1^1\Sigma^+ v^1=0)$	0.0	74860	78870	0.0	53900

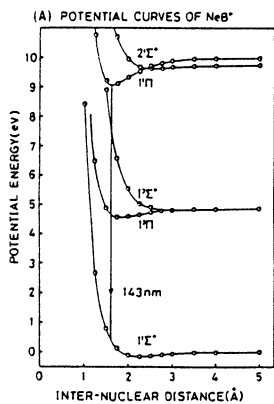


Figure 1 The potential energy curves of NeB^+

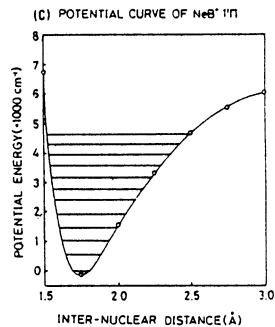
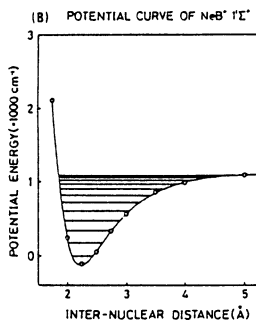
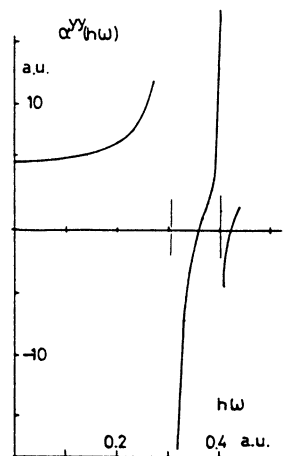
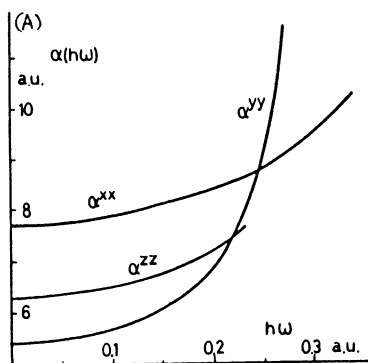


Figure 2. H_2O の分極率



4. 発表・出版実績

- a) 岩田 分子構造討論会, 58年8月 仙台
- b) 岩田, 佐藤, Saunders, 同上
- c) 鷹野, 細矢, 高田, 岩田, 同上
- d) 岩田 日本化学会 58年8月 札幌
- e) 石黒, 岩田, 三國, 佐々木, J. Phys. B 15 (1982) 1841
- f) 鷹野, 細矢, 岩田, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 3998
- g) 藤久, 城丸, 三谷, 岩田, 木村, Chem. Phys. 69 (1982) 423
- h) 佐藤, 友田, 木村, 岩田, Chem Phys Letters 95 (1983) 579

分 CSI 施
実 20,198
許 20,900

金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究

A Quantum Chemical Study on the Electronic States and Reactivity of Metal and Metal Oxide Clusters

○山口 克(京府大)、小林久芳(京府大)、吉田和弘(京大工)、川上博史(京大工)

本プロジェクトは金属に関する研究(I)および金属酸化物に関する研究(II)から構成されているので、2部に分けて報告する。

I-1. 研究目的・内容

遷移金属単結晶面に吸着した小さな分子の構造・電子状態について調べたことは、表面科学だけでなく理論化学・触媒化学における重要な研究テーマである。本研究では特に、一酸化炭素および窒素分子のFe、Ni、Cu表面への吸着、またアセチレンのNi表面への吸着について調べ、分子と金属原子との相互作用を化学反応の立場から考察した。

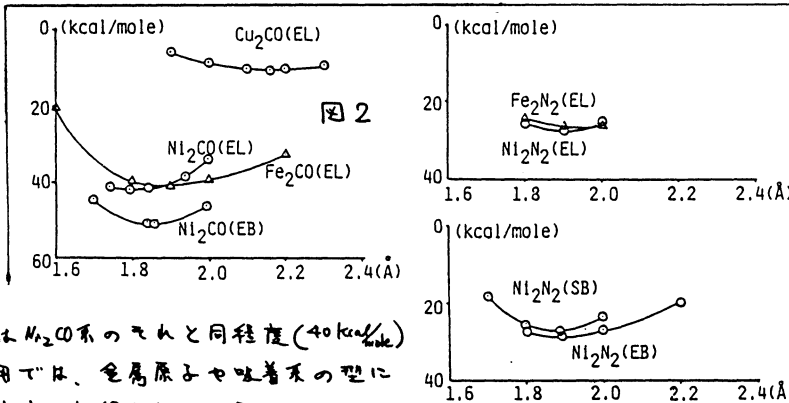
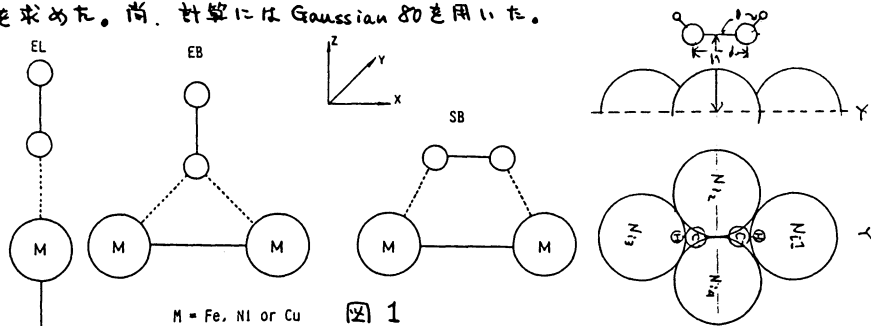
I-2. 研究方法・計算方法

吸着系を分子と表面原子2個(CO、N₂吸着)または4個(C₂H₂吸着)で表わしたクラスターモデルを用いた。吸着系の構造は図1に示した。CO、N₂吸着については、M(金属原子)-CあるいはM-N間のみを変化させて安定構造と吸着安定化エネルギーを求めた。C₂H₂吸着では、C-C-H角(θ)、C-C結合長さ(d)およびC-C軸の表面からの高さ(h)について最適値を求めた。尚、計算にはGaussian 80を用いた。

I-3. 研究成果

CO、N₂とM₂の相互作用による安定化エネルギーを図2に示す。Cu₂CO系ではEL型でのみ安定化が得られ、その大きさは10 kcal/moleである。Ni₂CO系での安定化は実験から予想されるようにCu₂CO系より大きく、EL型で42、EB型で51 kcal/moleである。Fe₂CO系ではEL型のみ論ずるがその安定化エネルギーはNi₂CO系のそれと同程度(40 kcal/mole)である。N₂との相互作用では、金属原子と吸着系の型によらず27~28 kcal/moleの安定化が得られている。

C₂H₂とNiとの相互作用では、最終的な安定構造としてθ=125°、d=1.4Å、h=1.3Åが得られた。これはC原子上の混成軌道sp²に近いことを示すとともに、C₂H₂は吸着によりおろり



大きな分子変形をもちという実験結果を裏づけている。

II-1. 研究目的・内容

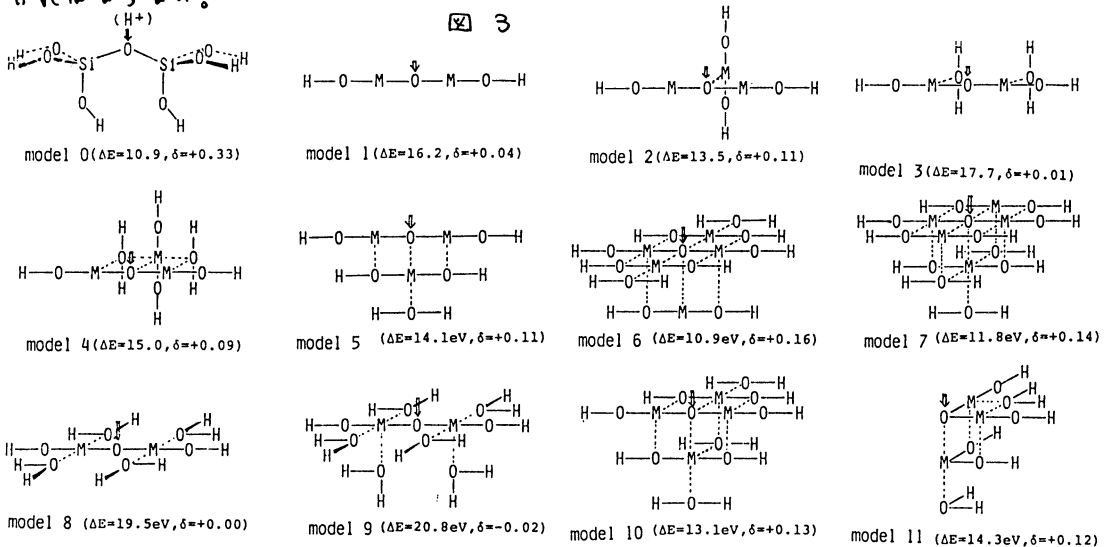
固体酸塩基触媒であるCaO, MgO等の活性点に、比較的高温で発現するものと、より低温で発現するものがあることが知られている。本研究では特に後者、即ち塩基性に焦点を当て、MgOの種々の微視的構造とBrønsted塩基性の強さとの関連を調べた。

II-2. 研究方法・計算方法

種々は $(M_2O)_x$ の鎖を基本構造として、それらの鎖外何本も複雑にからみ合、て表面が形成されると考え、その観点から種々のクラスターモデルについて計算し、それらの鎖間の相互作用により、特定のO原子の塩基性如何が変化するかを調べた。(Gaussian 80を使用)

II-3. 研究成果

計算結果の一部を図3に示す。図中の ΔE はO位置に H^+ が吸着した時の安定化エネルギー、 δ は吸着したH上の電荷である。これより次のことが示される。塩基性を強めるための構造要因は、(a)活性点Oに対する他の鎖からのM₂配位が少いことと、(b)主鎖の活性点に隣接したM₂への、他の鎖からのO配位が少いことであり、その効果の強さは(a)>(b)である。(c)吸着プロトンとの静電的な引力は、 ΔE に対してあまり寄与しない。従ってmodel 6,7のような結晶表面に近い構造は、ほとんど塩基性を示さず、model 8,9のような2配位の種々の酸素は極めて強い塩基点となり得る。model 10,11のようにO原子がedge, cornerにあるからとて、強い塩基性を示すわけではなく、やはり配位数に関する(a),(b)の2条件が満たされなければならぬ。



II-4. 発表・出版実績を以下に示す

- 小林・堀・吉田・山口 触媒討論会B、57年10月 新潟
- 小林・堀・吉田・山口 J. Am. Chem. Soc. 投稿中
- 小林・寺前・山辺・山口 触媒討論会A、58年8月 北海道(予定)
- 小林・寺前・山辺・山口 Chem. Phys. Lett. 投稿予定
- 川上・吉田・米沢 触媒討論会B 58年3月 京都
- 川上・吉田・米沢 J. Chem. Soc. Faraday II 投稿予定

分	CS ₂	施
実	3,981	
許	11,400	

CS₂の電子励起状態のレーザー分光学的研究

Laser Spectroscopic Study of Low-lying Electronic States of CS₂

三上直孝 (東北大理)

1. 研究目的, 内容

CS₂の電子励起状態における分子構造や電子緩和過程は未解決の問題が多く残されている。気体電子スペクトルが極めて複雑で、その詳細な解析が困難であったことがその最大の要因である。本研究はCS₂の最低励起一重項状態の分子構造及び緩和過程をレーザー分光学的方法によって研究することが目的である。超音速分子流を用いて極低温のCS₂気体を生成し、その電子スペクトルの観測を行い、励起電子状態のポテンシャルエネルギー面を*ab initio*計算によって求めて励起分子構造を推定し、その結果に基づいて観測された特異なスペクトルを解析した。

2. 研究方法, 計算方法

(実験) CS₂気体をヘリウム等のキャリアガスに混合し、パルスノズルを用いた超音速分子流中で極低温気体を発生し、色素レーザー励起による蛍光励起スペクトル及び燐光スペクトルを観測した。

(計算) 分子研計算センタープログラム"EF CI"を用い励起電子状態のエネルギーを結合距離 R_{CS} 、結合角 θ_{SCS} の関数として計算した。AOとしてMIDI-4*型を用い、結合角の大きな変化を予想して S 上の分極関数として3d軌道を加えた。 (R_{CS}, θ_{SCS}) の各点において基底状態におけるMOをSCFによって求め、低エネルギー励起一重項、三重項について各々7個の空及び占有軌道間の一電子励起配置によるCI計算を行った。

3. 研究成果

(実験) 図1は極低温気体におけるCS₂の蛍光励起スペクトルである。この領域はV-systemといわれる' $\Sigma_g^+(X) \rightarrow B_2(V)$ '遷移である。この' $B_2(V)$ '状態は直線分子の励起状態' Δ_u 'がRenner-Teller分裂した成分の一つであり、従来の気体吸収スペクトルの解析からは $R_{CS} = 1.54 \text{ \AA}$ 、 $\theta_{SCS} = 163^\circ$ とされていた。図に示された主なバンドからの蛍光スペクトルを観測するとs-c-s変角振動の偶倍音が異常に長く続くスペクトルが得られ、励起状態での θ_{SCS} は基底状態(直線分子)にくらぶ著しく曲っていると予想された。また図1のスペクトルの不規則な振動構造は励起状態の変角振動方向のポテンシャルが著しく非調和的であることを示している。

(計算) 図2は種々の θ_{SCS} に対して R_{CS} を変化させたときの' B_2 '状態のエネルギーを示す。いずれも $R_{CS} = 1.65 \text{ \AA}$ 付近において極小となる。図3は $R_{CS} = 1.65 \text{ \AA}$ における θ_{SCS} 変化を示す。上の' A_2 'と' B_2 'は直線分子の' Δ_u 'がRenner-Teller分裂した成分で、下の' A_2 'は' Σ_u^- 'に由来するものである。

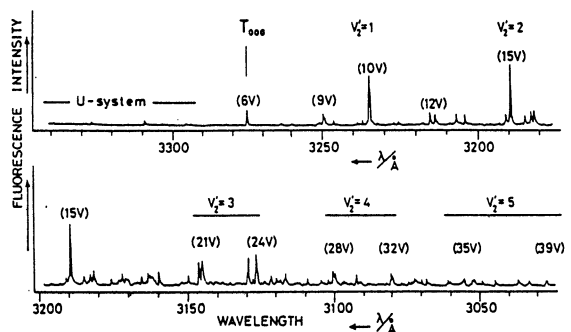


図1. 超音速分子流中の極低温CS₂気体の蛍光励起スペクトル。

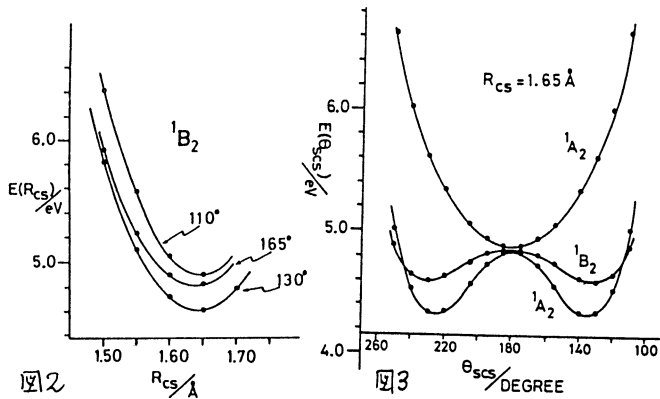


表1 Calculated molecular constants of CS₂

State	R _{CS} (Å)	θ _{CS2} (deg.)	V _{max} (cm ⁻¹)	
¹ B ₂ (V)	calc.	1.645	131	2660
	(obs. a)	(1.54)	(163)	(~1300)
³ A ₂ (R)	calc.	1.644	136	4800
	obs. b)	1.64	135.8	~3300
¹ Σ _g ⁺ (X)	calc.	1.564	180	-
	obs. c)	1.5545	180	-

- a) Jungen et al., Can. J. Phys. 51 (1973) 1471.
 b) Klemm, Can. J. Phys. 41 (1963) 2034.
 c) Smith et al., J. Chem. Phys. 54 (1971) 2632.

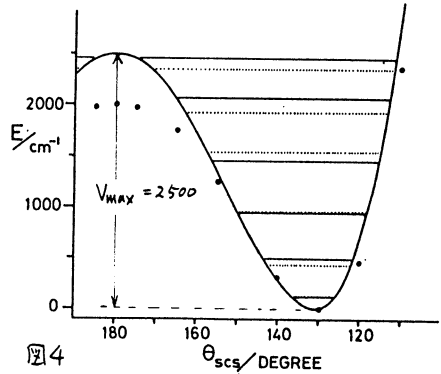
問題となる¹B₂状態はθ_{CS2} = 130°付近で極小となり、従来の値より今回の実験による予想に近い。計算の信頼性を確かめる目的で同様の方法によって基底状態¹Σ_g⁺(X), 及び励起三重項状態³A₂(R)のポテンシャルエネルギーを計算し極小点での分子常数を表1に示した。³A₂及び¹Σ_g⁺については計算値と実測値の一致は良く、¹B₂状態についても信頼性があると思われる。従って¹B₂状態の分子構造として表1に示す計算値(特にθ_{CS2} = 131°)を用いて以下の解析を行った。

(解析) 図3の¹B₂状態のポテンシャル曲線はE(θ) = -k₂θ² + k₄θ⁴型の解析関数で良く近似できることが示され、調和振動子展開法によってそのポテンシャル内の振動準位を計算し、図1から得られる振動準位と比較した。k₂, k₄はポテンシャル障壁V_{max}, 及びポテンシャル極小の位置θ₂に依存するパラメーターとして表現され、振動準位が実測値に近い場合を表2に示した。V_{max} = 2500 cm⁻¹のとき実験値との対応が最も良い。その場合(case III)のポテンシャル曲線及び振動準位を図4に示す。ここで黒丸はab initio計算で求めたポテンシャルである。

(結論) 以上の結果よりCS₂の¹B₂(V)励起状態に関して得られた分子常数を表3にまとめて記した。

表2 Calculation of the vibrational levels of the ¹B₂(V) state

Parameters	Case (I)	Case (II)	Case (III)	Case (IV)		
V _{max} (cm ⁻¹)	2000	2250	2500	2750		
θ (cm ⁻¹)	148	189	200	220	Quantum number	Corresponding ^{a)} bands observed
θ ₂ /2	1.84	2.08	2.14	2.24	v ₂ (bent)	(cm ⁻¹)
	0	0	0	0	0	0
	346	336	376	367	1	370
	784	835	830	794	2	816
Levels (cm ⁻¹)	1394	1239	1334	1467	3	(1247~1445)
	1810	1755	1955	2140	4	(1712~1922)
	2368	2099	2339	-	5	(2187~2514)



4. 発表

三上, 笠原, 伊藤, 岩田 分子構造総合討論会,
 1982年10月 東京,
 笠原, 三上, 伊藤, 岩田, 鈴木. Chem. Phys.
 投稿予定.

表3 Molecular constants of the ¹B₂(V) state

V ₀₀₀ (obs.)	30530 cm ⁻¹	
v ₂ (obs.)	370 cm ⁻¹	
Barrier height (estimated) V _{MAX}	2500 ± 250 cm ⁻¹	
R _{CS} (calc.)	1.645 ± 0.01 Å	
θ _{CS2} (calc.)	131° ± 5°	
回転定数	B (calc.)	0.1140 ± 0.006 cm ⁻¹
	A (calc.)	3.6 ± 0.7 cm ⁻¹

分 CS3 施
実 87473
許 101840

化学反応の動的過程に関する理論的研究

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄, 田中一義, 山下晃一, 堀憲次, 寺前裕之, 小泉雅彦, 浅井美博, 長岡正隆
(京大工)

1. 研究目的・内容

本研究グループでは主として *ab initio* 分子軌道法を用いて化学反応の動的過程を理論的に研究することを目的としている。具体的には以下の3つの研究テーマについて理論計算を行った。

- (1) 一次元ポリマーの非経験的計算
- (2) 金属錯体の安定構造および結合性に関する研究
- (3) 有機化合物の開裂素過程に関する反応路解析

2. 研究方法・計算方法

分子軌道およびポテンシャル面の計算には GAUSSIAN 80 プログラムを用いた。分子構造の最適化, IRC の追跡に必要な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, HONDOG プログラムを用いた。一次元ポリマーの結晶軌道の計算には POLYGAUS プログラム (エルラーゲン大の S. Suhai 博士による) を使用した。このプログラムは GAUSSIAN 70 の積分ルーチンを使用している。このプログラムに ECP の積分ルーチンを付け加えて使用した。

3. 研究成果

(1) 一次元ポリマーの非経験的計算

過去, 約10年間に *ab initio crystal orbital* (CO法)を用いて多くのモデルポリマーの計算が行われ, その電子状態や安定構造に関する研究がなされてきている。しかしながらその大部分は水素および第2周期元素(Li~Ne)からなる系であり, 基底も STO-3G などの最小基底によるものがほとんどであった。第3周期元素(Na~)より重い原子を含んだポリ

マーの計算例としては $(HCl)_x$ と $(SN)_x$ があげられるにすぎない。これは通常の分子軌道計算と同様に軌道数の増加により2電子積分の数が急速に増大し, 計算が事実上不可能になってしまうからである。

一方, 通常の分子軌道の計算では重原子を含む系に対して Kahn らの有効殻ポテンシャル近似 (ECP) が開発され, かなりの成果をおさめてきている。そこでモデルポリマーとしてポリイン $(C_2)_x$

Table II. The Koopmans' ionization potential (I.P.), the band gap (B.G.), and the band width of the highest occupied band (B.W.) of polyynes.^a

Basis set	Number of neighbours	I.P.	B.G.	B.W.
STO-3G ^b	5	0.329	0.428	0.242
STO-3G ^c	6	0.299	-	0.260
LP-3G ^b	5	0.414	0.347	0.183
LP-3G ^{b,d}	5	0.521	0.422	0.197
4-31G ^b	3	0.478	0.485	0.201
LP-31G ^b	3	0.516	0.518	0.197
7s3p ^e	4	0.348	-	0.273
7s3p ^{b,e}	3	0.460	0.457	0.211
7s3p ^{b,f}	3	0.476	0.472	0.208

^aAll units are shown in a.u..

^bPresent work.

^cFrom reference 10 by Karpfen.

^dAt STO-3G optimized geometry.

^eAt 7s3p optimized geometry from reference 10,

see also Table I.

^fAt 4-31G optimized geometry.

Table I. The optimized bond lengths of polyynes.

Basis set	Number of neighbours	r_{C-C} (Å)	r_{C-C} (Å)
STO-3G ^a	5	1.176	1.402
STO-3G ^b	6	1.185	1.394
LP-3G ^a	5	1.305	1.540
4-31G ^a	3	1.166	1.339
LP-31G ^a	3	1.130	1.321
7s3p ^b	4	1.199	1.358
7s3p ^b	2	1.198	1.364

^aPresent work.

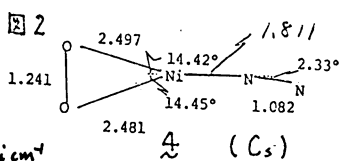
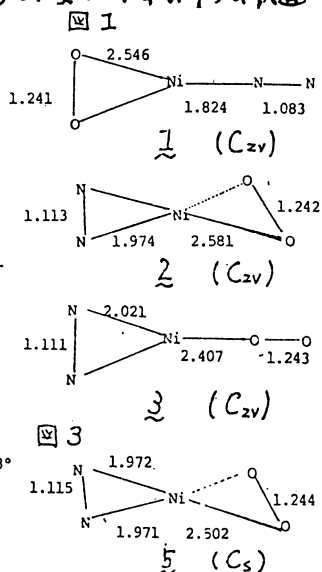
^bFrom reference (10), by Karpfen.

を用いて、ECP 近似による結晶軌道を計算した。基底には STO-3G, 4-31G, LP-3G, LP-31G を用いた。数値誤差をさけるために overlap matrix $S(k)$ の固有値が 0.02 以下の固有ベクトルは無視した。相互作用は最小基底で 5 番目のセルまで、SV 基底では 3 番目のセルまで考慮した。Table I に各基底によって得られた C-C, C≡C 各結合長さを示した。以前に Karpfen によって報告されている値も示してある。4-31G および LP-31G による値はおおむねよく一致しており、以前の結果ともよく一致している。しかしながら LP-3G による結果では C-C 結合, C≡C 結合ともに約 0.15 Å 程度の過大評価をしており、最小基底 + ECP による構造の最適化には問題があるように思われる。また LP-3G 程ではないが、STO-3G による結果も若干過大評価していることがわかる。Table 2 にイオン化ポテンシャル、価電子-伝導バンド間のギャップ、および最高価電子バンド(π バンド)のバンド幅について示した。4-31G による結果を基準として考えると、イオン化ポテンシャルとバンド幅においては STO-3G によるものが、最もずれが大きく LP-3G によるものよりも悪い値となっている。一方、ギャップについては LP-3G によるものが最もずれているのがわかる。注目すべきは LP-3G を用いて STO-3G の核配置で計算した結果であり、4-31G の値により近くなっている。従って LP-3G 等の最小基底を用いた場合でもエネルギーバンドの記述については良好であると思われる。実際、ここには示していないが、ポリエチレンについてもエネルギーバンドは良く一致した。また同じ方法を用いてポリシラン $(SiH_2)_x$ の安定構造および電子状態を計算した。ポリマーの計算においても ECP 近似は有用であると考えられる。

(2) 金属錯体の安定構造 および結合性に関する研究。

$Ni(O_2)(N_2)$ 錯体の安定構造 および結合性は、この錯体が Ni-O, Ni-N 結合を分子中に持つ事により興味を持たれる。本研究では、 $Ni(O_2)(N_2)$ 錯体の安定構造, Ni-O, Ni-N 結合の結合性、及び各構造間の異性化の機構に対する検討を行った。基底としては Ni 原子に対し Roos 等の (1256p4d) 基底を [5s3p1d] に縮約し、更に 1G の p, d 軌道を加えたもの、N, O 原子に対しては 3-21G 基底を用いた。

$Ni(O_2)(N_2)$ の安定構造として 1, 2, 3 のような 3 つのタイプが考えられるが、この等 C_{2v} 最適化構造を図 1 に示した。1, 2, 3 の全エネルギーは -1760.8203, -1760.7937, -1760.7885 au と構造 1 が最も安定であると計算された。1, 2 に対し振動解析を行った結果、いずれの場合も 3 つの虚のモードが得られた。1 に対する 3 つの虚のモードの方向から $Ni(O_2)(N_2)$ の安定構造は C_s 対称性を有している事が予想される。 C_s 対称性内での核配置の最適化を行った結果を図 2 に示した。構造 4 のエネルギーは -1760.8203 au であり 1 とほとんど変化がなく、 O_2 等により突刺された構造であると考えられる。3 の振動解析の結果は O_2 , N_2 配位子の回転異性化反応は C_i 対称性で進行する事を示している。しかし虚の振動数は $194.3 i\text{cm}^{-1}$



187.2 cm^{-1} , 73.8 cm^{-1} と小さく、そのため C_s 対称性を保て回転する場合と大きな差はないと思われる。従って本研究では全過程において C_s 対称性を保持させ回転異性化反応を考察した。これは N_2 回転に対する虚の振動モードを持つ。もしこれが C_1 対称性に存在する遷移状態に対応する C_s 対称性内の構造であるならば、 N_2 回転に対する虚の振動モードの方向に核を最適化すれば \pm の構造が得られるはずである。しかし N_2 部分を非対称にして核配置を最適化した結果図 4 に示す点を得られた。この結果は N_2 side-on 構造はこのような C_{2v} 対称性を持つのではなく 2 つの Ni-N 結合が非対称であることを示している。従って N_2 部分の回転反応の遷移状態は更に N_2 部分が回転した状態と考えられる。 O_2 配位子の分子内回転異性化反応も N_2 回転と同様であると予想される。 O_3 in 等が N_2 end-on 構造は観測できたが、 O_2 end-on 構造を観測できなかった事から考え、 O_2 配位子回転の障壁は小さいと思われる。以上の結果を図 4 にまとめた。

これはより安定であったがこの事理由を検討するために北瀬-諸熊の手法を用いてエネルギー分割を行い、結果を表 1 に示した。表中で負の符号はエネルギーの安定化を示す。FCTPLX, BCTPLX は血似的に σ -donation, π -back donation による安定化と見做す事ができる。これはより安定であるのは、 \pm において \pm におけるよりも σ -donation による安定化が大きいためであると考えられる。

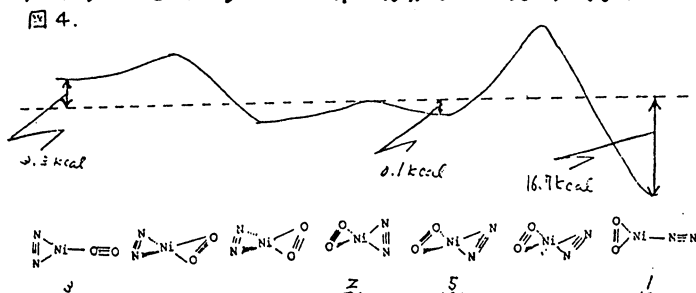
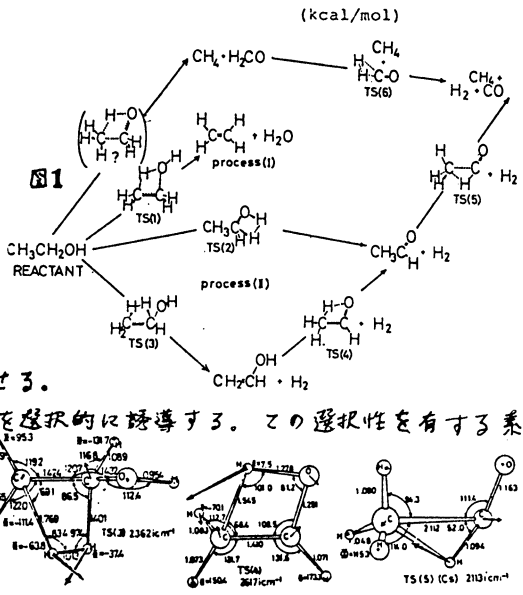


Table 1 Energy Decomposition of $Ni(O_2)(N_2)$

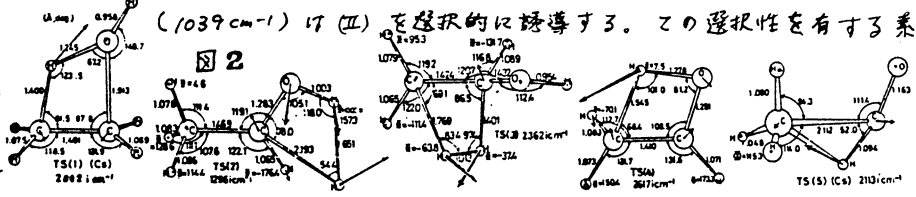
	N_2 end-on	side-on
es	-56.0	-41.7
ex	72.1	73.4
FCTPLX	-24.5	-14.9
BCTPLX	-26.5	-28.3
Mix	0.6	-8.2
ΔE_{T_0}	-34.3	-19.7

以上の他に、新しいエネルギー分割法に対する研究も行った。

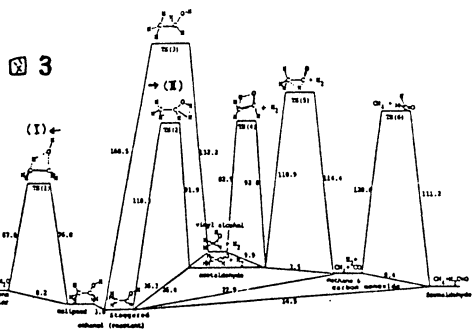
(3) 有機化合物の開裂系過程の反応路解析
 エタノールは気相中、レーザー誘起反応によって種々に開裂する。 HF レザー (3644 cm^{-1}) は、低下圧 (I) $\rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$ (I) を優先的に $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ (II) 進行させ、10 Torr $\rightarrow CH_3\cdot + CH_2OH\cdot$ (III) 以上の熱的平衡条件では、圧力と無関係に、(II) : (I) : (III) = 3 : 2 : 1 の生成比で開裂させる。



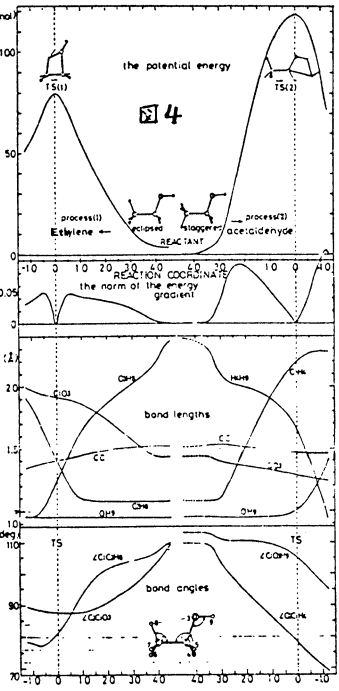
CO_2 レザー (1039 cm^{-1}) 17 (II) を選択的に誘導する。この選択性を有する素過程 (I), (II) について IRC の概念を用いた反応路解析



を行い、開裂機構を理論的に検討した。蒸過程を説明する為に使った反応機構モデルを図1に示した。この機構上現われる遷移状態(TS)の最適化された核配置、及び、屋の振動数を持つ振動モードの変位ベクトルを図2に示した。TSを含む各平衡点の相対エネルギーの計算値を図3に示した。TS(1)の活性化エネルギーの値が最低で、エネルギー的に有利なことを示す。



(I)と(II)の反応経路解析の結果得られたIRC沿いのポテンシャルエネルギー(PE)、エネルギー勾配のノルム(Ng)、主な結合長・結合角の変化を図4に示した。(I)の前半では、分子面上をO原子が円弧を描きながらCO長を伸ばしながら動く。脱離するH原子はTS(1)近傍のNgが最大になる地点付近から急激に動き始める。一方、(II)では最初からCH₂基側のC-H結合が急激に伸び、角OCHの減少も顕著である。Ngも反応の前半部で最大となり、PEが急激に変化している。O原子側の脱離H原子はTS(2)の近傍から動き始め、この時点では先のC-Hは、ほとんど伸び切っている。反応物の振動解析によると1200 cm⁻¹付近にCO伸縮モードを1100 cm⁻¹付近に逆対称CCO変角モードを持つ。CO₂レーザーは2922のうちのいずれかを励起していると考えられるが、これらは反応初期過程においてCOの伸びが著しい(I)のIRC方向の変位モードにつながると予想される。故にCO₂レーザーが(II)を有利に誘導したことが説明される。一方、HFレーザーはOH伸縮モード(~4000 cm⁻¹)を励起していると考えられるが、(I)・(II)とも反応初期のIRC方向の後の動きはOH伸縮を全く伴っていないから、他のモードへのエネルギー移動を引起こしているものと推定される。



本研究グループで、基本的な有機化合物の開裂過程としてエタノールの他に、羧酸及びチオホルムアルデヒドの反応経路を解析した。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 山下, 山辺 分子構造総合討論会, 57年10月東京: 投稿準備中
- (2) 小泉, 山下, 山辺 分子構造総合討論会, 57年10月東京: 投稿準備中
- (3) 岡崎, 小泉, 堀, 山辺 日本化学会春季年会, 58年4月京都
- (4) 寺前, 田中, 山辺 J. Less-Common Metals, 88, 239 (1982): Solid State Comm., 44, 431 (1982): Solid State Commun., in press.
- (5) 寺前, 山辺, 今村 Theoret. Chim. Acta, in press.
- (6) 浅井, 堀, 山辺 分子構造総合討論会, 57年10月東京
- (7) 堀, 浅井, 山辺 Inorg. Chem., 投稿中

分CS4施
実 27,061
許 30,020

分子軌道法によるX線スペクトルの解析

Studies of Analysis of X-ray Spectra by Molecular Orbital method

合志 陽一, 飯田 厚夫, 福島 整 (東大、工)

(1. 目的) 蛍光X線スペクトルの形状が、X線を発している原子の状態に応じて変化することは良く知られている。この変化は、スペクトルを構成している微細構造の変化によるものである。この微細構造の変化は一般に観測されるスペクトルの半値幅より小さい為、完全に分離測定することは現存の理論からは全く不可能である。これに対し、分子軌道法を用いて微細構造の位置等を計算し、現実のスペクトルの形状変化を説明しようとする試みは、かなり以前から行われてきた。その多くは、価電子を含むスペクトルに対し、経験的パラメータを含む手法を適用したものである。これらの手法は、計算が極めて簡便であるという大きな利点がある一方で、客観性に乏しく未知物質の解析には適用が難しい。従って、経験的要素の少ないより一般性に富む解析を行なう為、semi non empirical的な手法としてのX法の応用について検討を行なった。今回は、その一つの段階として、数値演算処理(deconvolution)によって微細構造を判別しやすくした α -S K β 線に対して、微細構造の相対位置と相対強度を計算し、用いたプログラムの有用性を中心に検討を行なった。

(2. 計算方法) 用いたプログラムはDV(Discrete Variational)-X法と呼ばれるもので、同じものがIMSライブラリにある。(IMSのシステムはランダーフロー対策がなされていない為、ライブラリのほうは今のままでは動かない。また、本報告での計算は、配列不足の為ライブラリでは実行出来ない。) 微細構造の相対位置は、このプログラムにSlaterのtransition state methodを応用することによって計算出した。また相対強度は、プログラム実行と同時に生成する波動関数値を用い、遷移ブラケット($E^i \langle \psi_i | p | \psi_j \rangle$)... μ : 磁気モーメント, μ : 電子の遷移する二つの準位の波動関数, E: 放出光子のエネルギー)の計算より求めた。 α 値については、同じプログラムでの他の結果(Adachi et al, 1980年)と対応させることなども考慮し、 $\alpha=7$ とした。なお、使用したプログラムはすべて足立(足立教育大), 藤間(理研)による作成のものである。

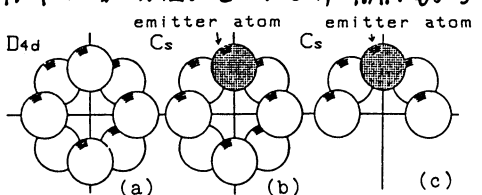


Fig.1 Cluster model of α -S

α -SはFig.1(a)に示す様にS原子が84王冠状に配列した分子より構成される。計算対象モデルは、このクラスターを基本とした。原子をすべて等価とみなせばこのクラスターはD4dとして扱われる。この場合K β 線放出過程の初期状態に1sに生ずる空孔は、クラスター全体で一ヶ生ずることになる。現実には、1sは各原子に局在していると考えられるから、空孔もやはり局在しているであろう。このことから、エミッタアトムを一つ区別するモデル(Fig.1(b))を採用することにした。このことは、H-F法の例(Grigbahn et al, 1977年)でも示されている。

なお、スペクトルに対する数値演算処理(deconvolution)については、別途に行なった報告(著者、福島, 飯田, 合志, 第21回春応用物理学会講演会, 1972)等を参照されたい。

(3. 結果) まず、微細構造の相対位置を検討した。本プログラムでは、モデルの空間にばらまいたサンプル点の数値の荷重和により行列要素を求めている為、サンプル点の数が

計算精度を決める大きな要因である。相対位置の計算では通常点数(2000点)で実行した。結果を実測及び数値演算処理結果とあわせてFig.2に示すが、処理後に現われた微細構造と極めて良い対応が得られた。Fig.2はスペクトルと対応がとりやすい様、全体に約1.2eV、計算位置を低エネルギー側へ平行移動させた。計算結果から、低エネルギー側の強度の低い成分は3s成分が大部分で、高エネルギー側に行くにつれて3p成分がふえ、最も高エネルギー側の強いピークは3pローンペアによることがわかる。これは、過去の報告(Salaneck et al, 1975等)と矛盾しない。

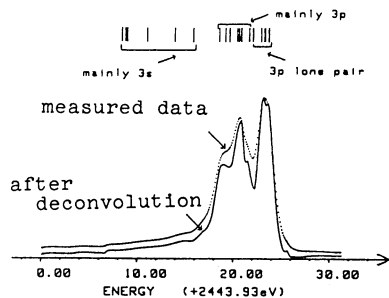


Fig.2 Comparison between results by Xα and deconvolution

次に、この結果に付随して生成した波動関数を用いて相対強度を求めた。結果に、FWHM 0.7eV 相当の Lorentz 曲線をたたみ込んだものがFig.3である。Fig.2と比較して分かる様に、実測との対応は良くない。検討を重ねた結果、極端な精度不足が原因ではないかと考えられた。この為、Fig.3のいくつかの構造についてサンプル点を2000点から4000点に増して計算を試みた。結果の一部がTable.1である。34aはローンペアの一つの準位で、30aはFig.3中最も強度の強い準位であるが、点数を増すと現実のスペクトルに近づく傾向がわかる。しかし、一本の計算に70分近く(2000点で35分)かかり、また4000点でもまだ精度不足であった。これを補う為、まず原子をへらしたFig.1(c)のモデルを用い、4000点で計算した。結果がFig.4でかなり改善されている。さらに、空孔による軌道緩和は3pより1sが支配的であることから、1sの空孔のみ考慮することで全構造が計算出来るのではないかと考え、6000点でFig.1(b)のモデルで計算を行った。結果がFig.5である。Fig.3に比べてかなり改善されているが、充分ではない。またサンプル点の分布パターンを変化させてもFig.5の形状は変化し、精度はまだ不足していることが判明した。さらにこれより、モデルの対称性の低さやまた精度不足の一因であると考えられる。事実、対称性の高いSO₂⁺(Ta)のK_β線を検討してみたところ、2000点での結果でもFig.6

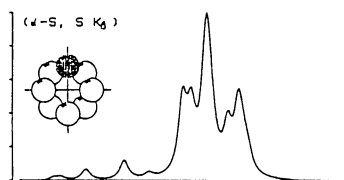


Fig.3 Results of Xα

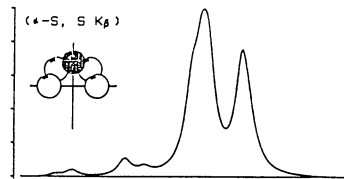


Fig.4 Results of Xα

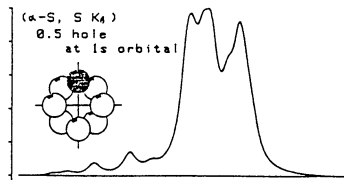


Fig.5 Results of Xα

Table 1 Change of calculation results due to the number of sample point

transition	relative intensity		energy position (eV)	
	point No. 2000	point No. 4000	point No. 2000	point No. 4000
1s - 34a	110.4	135.3	2468.44	2467.80
1s - 30a	275.5	213.7	2465.97	2464.86

に示す様に、K_β, K_β'の面積強度比まで実測とよく一致した。6000点でも、また分布パターンを変えても強度の変化は2-3%であった。

以上の検討から、DX-α法はX線スペクトルの微細構造の位置と性質を検討するには充分な精度をもちているが、相対強度には、モデルによって極端に精度が不足することが判明した。これは、本法の種分精度不足が大きな原因と考えられ、この点を改良したGX-α法等の応用の検討も必要であろう。(発表: 福島, 飯田, 合志, X線分析討論会, 1982 東京, Spectrochim. Acta 投稿予定)

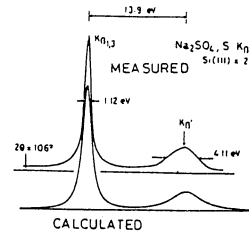


Fig.6 SO₂⁺ S K_β SPECTRUM

磁性体表面・吸着の理論

分	CS6 施
実	4.439
許	4.560

Theory of chemisorption on a surface of a ferromagnetic metal

○青森昭夫(阪大基礎工), 奥地斐男(阪大工), 笠井秀明(阪大工)

1. 研究目的, 内容

磁性体, 特に金属強磁性体表面での吸着子については, 吸着子の状態, 挙動などについて, 強磁性体である事による特別な性質は通常金属表面の場合と比較して, 特に着しい違いがないと言われている。しかし, Ni, Fe など为例にとれば, 磁気的エネルギー, 磁気的電子励起のうちのなほ, 決して小さいものではない。したがって, このような強磁性体金属表面での吸着子の振舞いの中には, 磁気的エネルギーや中らそのかわる初果が現われても不思議ではないように思われる。ここでは, 金属強磁性体表面の吸着子に対して簡単なモデルを設定し, その挙動, 性質について, 理論的研究を行う。

2. 研究方法, 計算方法

先ず, 金属強磁性体表面, 吸着子系の電子状態についての基礎的な情報を得るために, モデル計算を行う。ハバードモデル, あるいはさらに電子間の交換相互作用を考慮したモデルで金属表面, 吸着子系を記述し, 電子相関を考慮した近似方法を用いて電子状態の数値計算を行う。電子間クーロン相互作用をハートリーフック近似で取扱った計算は, すでに行われている。しかし, 電子相関の初果を取り入れた計算は, 強磁性状態にある清浄表面および吸着子系に対しては, 我々の知る限りでは行われていない。一般的に言って, 常磁性状態と強磁性状態とのエネルギーの比較が問題になる場合には, 電子相関の初果が重要で, 本質的であると考えられる。したがって, 近似的にはあるけれども, 電子相関の初果を取り入れた本計算は重要であると思われる。ハバードの第2近似の一部分である, アロイ, アナロジーを用いて, 清浄表面および吸着子系の電子状態を計算する。一般に, 電子間クーロン相互作用は, 電子の運動方程式に対して, セルフ, エネルギー一部分として取込まれるが, 特に, この近似においては, セルフ, エネルギーで異なるサイトにまたがるものは含まれない。したがって, 各サイトでのセルフ, エネルギーを電子のグリーン関数と同時にセルフ, コンシステントに決めていくことにより, 電子状態が求められることになる。具体的な計算方法は, ① バンド幅, 電子間相互作用の大きさを与えて, 先ず, バルクの電子状態を求める。このとき, バルクでは, 3次元の並進対称性があるから, サイトに依存しない唯一のセルフ, エネルギーを求めることになる。セルフ, エネルギーに関する方程式を解くには, 複素関数の関数値極小化のプログラムを用いる。

②つぎに, 清浄表面の電子状態を求めるが, 次の手順にたがう。

③表面(第0層)の影響は, 第 n 層まで及びと仮定し, それよりも深い層 l ($l \geq n+1$)での電子状態は, バルクのものと同じとする。そして, 表面から第 n 層までのグリーン関数を求める。

④求めた第 n 層までのグリーン関数を用いて第 $n+1$ 層のグリーン関数を計算し, 電子状態密度および磁化をバルクのものと比較する。もし一致しなければ, n を $n+1$ として, ③④を繰返す。

吸着子系の場合にも、同様の手順により、吸着子とその周辺の電子状態を求める。このときには、異なるサイトにまたがるグリーン関数も求める必要があるため、関数値極小化のプログラムと複素行列逆係数とする連立一次方程式を解くプログラムとを併用する。

3. 研究成果

金属強磁性体は単純立方構造で、(001)面を表面とし、吸着子はこの表面で、金属原子の上に位置しているとする。また、一原子当りの平均電子数は1とする。この系を記述するハミルトニアンは、次のように与えられる。

$$H = H_A + H_S + H_{A-S} \quad (1)$$

$$H_A = \epsilon_a \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + U_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} \quad (2)$$

$$H_S = T \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum_{j\sigma} t C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \sum_{j\sigma, \sigma'} J (C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma'} C_{j\sigma} - \frac{1}{2} n_{i\sigma} n_{j\sigma'}) \quad (3)$$

$$H_{A-S} = V \sum_{\sigma} (C_{a\sigma}^{\dagger} C_{0\sigma} + C_{0\sigma}^{\dagger} C_{a\sigma}) \quad (4)$$

H_A は吸着子に対するハミルトニアンで、 ϵ_a は原子レベル、 U_a は原子内クーロン相互作用である。 H_S は金属強磁性体に対するもので、 T は原子レベル、 U は原子内クーロン相互作用、 J は原子間の交換相互作用、 t は最隣接格子点間の電子のとび移り積分である。 H_{A-S} は吸着子と金属との相互作用の部分であり、簡単のために電子のとび移り積分 V だけ考慮している。

(1) バルクと清浄表面

図1はバルクの磁化 m を交換相互作用 J の関数として示している。 J には金属を常磁性状態から強磁性状態へ転移させる臨界値のあることがわかる。図2には、(001)表面から数原子層の局所磁化が示されている。表面の存在は、ここで採用した2つのパラメータについて、表面付近の局所磁化を減少させていることがわかる。

(2) 吸着子系

図3には、吸着子とその隣接点での局所磁化が示されている。吸着子の存在もまた、その周辺の磁化を減少させることがわかる。

以上の結果から、電子相関の効果は少くともここで取扱った近似の枠内で、表面付近および吸着子周辺の磁化を減少させる傾向をもつと考えられる。

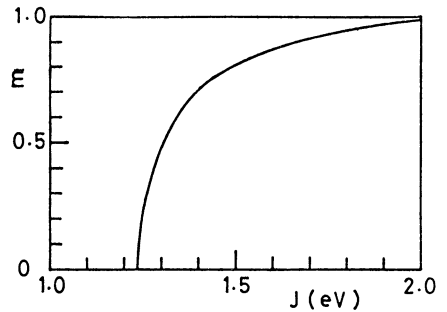


図1. バルクの磁化 m と交換相互作用 J ($t = -2.0 \text{ eV}$, $U = 10.0 \text{ eV}$)

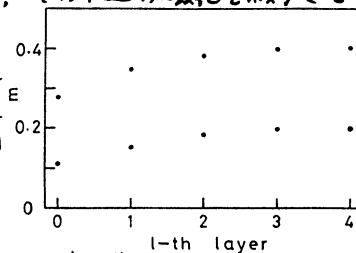


図2. 表面第 l 層の磁化 (バルクの磁化が 0.2 と 0.4 の場合)

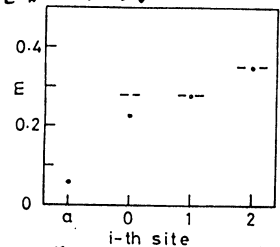


図3. 吸着子 (a) とその隣接点の磁化 m . (バルクの磁化が 0.4 で $V = -2.0 \text{ eV}$, $U_a = U$ の場合) --印は清浄表面での磁化。

4. 発表、出版実績

吉森、豊地、笠井 第10回磁性薄膜、表面国際会議 1982年9月横浜
笠井、豊地、吉森 J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 22

分 CS8 施
実 5,083
許 6,460

ドーパミンレセプターの分子軌道法的研究

Mapping of the Dopamine Receptor : A Molecular Orbital Study

森口郁生 (北里大 薬)

1. 研究目的. 内容

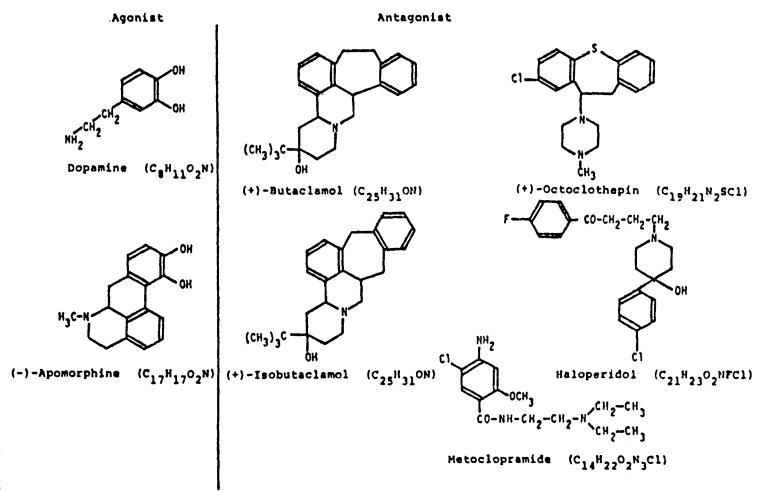
生体の receptor と化学物質との相互作用は、薬物の薬理活性や毒性の解明及びそれらの予測において重要である。その相互作用を研究する上での bottle neck は、receptor の立体構造が解明されていないことである。薬物の target が通常の遊離酵素の場合には、立体構造がかなり解明されているので、当大学の梅山らが研究を進め及び進めようとしている。quantum mechanical, dynamical, classical mechanical, electrodynamical, statistical mechanical な多方面からのアプローチが可能である。しかし、薬学領域における現状は、receptor の立体構造の解明を待っている程の余裕はない。そこで receptor 側をブラックボックスにして研究を進めて行かざるを得ないが、その過程の中で、相互作用をできるだけ忠実に再現することが必要である。化学物質の側から相互作用を研究する時に、それによってコンフォメーションが大きく変化するものは不適當である。その意味で、semi-rigid な pharmacophore を持つドーパミン系薬物は好適な系と思われるので、今回それらを研究対象に選んだ。

化学物質の様子は、正確な波動関数によって示され、その電子雲の広がり方の濃淡と軌道の energy level が receptor との相互作用に関係してくる。前者の特徴を空間で定量化するには、静電ポテンシャルの計算は1つの良い方法と考えられる。今回は、後者の性質は無視して、ドーパミン系薬物の静電ポテンシャルを研究した。もちろん静電ポテンシャルを計算することに originality はなく、より正確な静電ポテンシャルの map を基礎に、receptor との結合の空間的特徴をいかに pick up するかが大切である。そのために、種々のドーパミン系薬物の3次元静電ポテンシャルマップを比較し、その特徴から、receptor に対する薬物分子の orientation の決定や、receptor の薬物結合部位の電気的性質の解明を目指して研究を進めている。

2. 研究方法・計算方法

計算した薬物は、図1に示すように agonist として dopamine, apomorphine, antagonist としては、butaclamol, isobutaclamol, octoclotheptin, haloperidol, metoclopramide の計7種である。計算に用いた個々の分子の座標は、表1に記載の方法で求めた XDC は X 線結晶解析のデータ、MMI は Allinger 5 の Molecular mechanics のアロケ

図1. Agonists and Antagonists of Dopamine Receptor



ラム, MNDOは, Dewar'sの半経験的分子軌道法プログラムを意味し, 大沢ら(北大)による改良版を用いた. MNDOは, X線解析から得られた水素の位置を決めるのに使用した. また, 座標変換に, 三井ら(東大)による最小自乗法プログラムLSFITを使用した. 薬物の波動関数を *ab initio* で計算するために, modified IMSPAC (諸熊らのプログラムを中り, 梅山が改良)を使用した. *ab initio* 計算の *basis set* には, STO-3Gを使用した. 本来なら 4-31G+

	Estimation of Coordinates	Norm of Dipole Moment Vector (Debye)	
		MNDO*	STO-3G*
Dopamine	MNDO	3.108	3.157
Apomorphine	MM1	2.250	2.564
Haloperidol	XDC MNDO (H atoms)	1.998	2.971
Octoclothepin	XDC	1.969	2.460
Metoclopramide	XDC MNDO (H atoms)	6.285	6.340
Butaclamol	MM1	1.398	1.195
Isobutacclamol	MM1	2.175	2.401

*: MNDOとSTO-3Gのdipole momentの間には, 0.97の相関がある.

polarization functionの *basis set* を使用すべきであるが, 計算時間の関係で, STO-3Gを使用した. 前記7種の分子について, *ab initio*法 (STO-3G), MNDO法それぞれによる Mulliken population analysis からの *atomic charge* を使った静電ポテンシャルと, 波動関数 (STO-3G) を直接使用した静電ポテンシャルの3つを比較した. 3番目のポテンシャルを計算する時には, 広野, 梅山の作成したprogramを使用した. その概要を以下に示す. 孤立体分子の計算から得られた波動関数を ψ_0 , ハミルトニアン H_0 , その期待値を E_0 とする. +1の仮想電荷を点 α に置いた時のハミルトニアンを H_1 とすると, $H_1 - H_0 = \sum_i \frac{1}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha a}}$ ($r_{i\alpha}$: 仮想電荷と i 番目の電子との距離, $R_{\alpha a}$: 仮想電荷と α 番目の原子核との距離, Z_{α} : α 番目の原子の原子番号) ここで $E_1 = \langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle$ とすると, 点 α における静電ポテンシャル $V(\alpha)$ は, $E_1 - E_0 = \langle \psi_0 | H_1 - H_0 | \psi_0 \rangle$ に相当する.

3. 研究成果

・3つの方法による静電ポテンシャルマップの比較

STO-3G及びMNDOの *net atomic charge*, STO-3Gの *wavefunction* の3方法から算出した静電ポテンシャルマップを比較した結果, ①分子の *van der Waals* 半径付近では, 3つのmapで, 幾分様子が異なる. しかし, ②3次元 *potential map* の大局像は, いずれともよく似ており, 少なくとも, 静電 *potential map* の定性的特徴は, 計算方法に左右されないと考えられる.

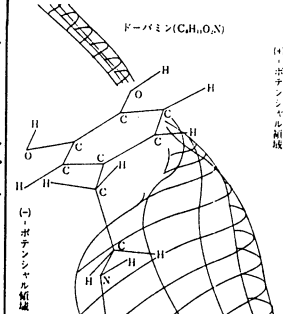
・ドーパミン系薬物の静電ポテンシャルマップの特徴

ドーパミンの静電ポテンシャルマップを図2に示す. ドーパミンの各原子上の点電荷が作る静電 *potential* で, *potential* が0になる曲面は, catechol環平面とはほぼ垂直に交差し, dopamine分子の長軸にはほぼ平行である. そしてその面の両側に (+) *-potential* 領域と (-) *-potential* 領域ができる. これは dopamine分子の静電的性質が, 比較的単純な双極子能率であることを示唆している. 残りの6種の薬物でも, 共通骨格 (*phenylalkylamine*) 部分には, 同様の特徴が見られた. 表1に, 各分子の *dipole moment* をあわせて示してある. 現在, *potential* の特徴の定量化を検討中.

4. 発表

広野, 中川, 梅山, 森口. 日本薬学会第103年会 58年4月 東京

図2. ドーパミン分子の静電ポテンシャル曲面*



* *Ab initio*法 (STO-3G) の *atomic charge* を使用して計算した.

分	CT6	施
実	8.707	
許	12.540	

固体表面における吸着分子の電子状態と動的挙動

Molecular Dynamics and Electronic Properties on Solid Surfaces.

○小島勇夫(東工大)、河島正和(東工大)

1. 研究目的・内容

近年の電子分光や分子線などの表面研究手段の進歩に伴い、固体表面上における分子の組換えを含む反応についてもかなり詳細な知見が蓄積されており、電算機を利用した分子軌道法などによる解析に期待がもたれている。また、遷移金属、合金、酸化物などの表面上の特定の原子配列や電子状態と分子との相互作用の関係を調べることは、触媒作用を理解する上で重要な課題である。

本研究では、固体表面と分子の相互作用を微視的にかつ動的に解析するための第一歩として以下の二点を中心に検討した。

(I) 銅表面上の水素の解離吸着について、モレキュラーダイナミクスにより動的に解析し、Stickneyらの分子線による実験結果と比較した。

(II) Cu-Pd合金の表面では、各成分原子が互いに規則正しく配列し、この原子配列と吸着分子の結合が調べられている。ここでは、DV-X α 分子軌道法を用いて、Cu₃Pd合金の(100)面を例に、Pdの電子状態とCOの吸着状態を調べた。

2. 研究方法 計算方法

モレキュラーダイナミクスでは、Cu表面の周期性を考慮したLondon-Eyring-Polanyi-Satoのポテンシャルを用いた。Cu表面とH原子の結合に関するパラメータについては、吸着熱の実験値や、Popleらのプログラムをd-orbitalを含むように改良したCNDO法による計算を参考にした。トラジエクトリの計算では、モンテカルロ法による取り扱いが可能なプログラム、MODYCS4および表面原子の熱振動を考慮したプログラム、MODYCS2(プログラム作成は、いずれも河島、小島、実益による)によった。

Cu-Pd合金の電子状態の計算は、DV-X α 法(プログラムSCAT, 足立裕孝氏作成)によった。用いたクラスターは、fcc構造の(100)面を切り出した右図のようなPd₉, PdCu₈, Cu₉など(あり、PdCu₈クラスターでは、Pd原子は8個のCu原子により囲まれており、かつ表面に露出した構造となっている。COは中心原子にon-topで吸着すると仮定した。

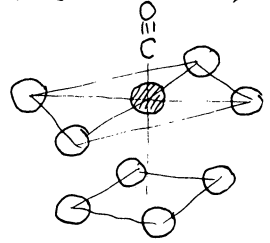


図. 1 Mqクラスター

3. 研究成果

(I) Cu(100)面にH₂分子が分子軸を平行に近づく場合は、解離吸着に到るには約6 kcal/molの活性化障壁が存在し、この値は表面上のサイトによらず、H₂分子の並進、振動および回転の初期状態を変えてトラジエクトリを追跡したところ、解離吸着は主に並進のエネルギーによって生じることがわかった。解離吸着を生じさせるためには、並進エネルギーにthreshold値が存在し、この値は活性化障壁の値よりも

約1 Kcal/mol程度小さく、振動エネルギーの効果も見られなかった。H₂分子の表面への入射角を変えて解離吸着に対する依存性を調べたところ、表面に垂直な運動量成分が解離に有効であることが示された。この様子を Sticking 率の分子線の実験結果と合わせて図2に示した。実験値と理論曲線の対応はここで構成したCu(100)-H₂系のポテンシャル曲面がより近似となっていることを示している。また、理論的解離吸着確率は、水素気体の温度が1000 Kではよく実験値と一致しているが、低温では著しく小さくなっている。これは、Cu表面の熱振動を考慮することにより改善される。図3は、熱振動しているCu表面とH₂分子間の相互作用の様子をモデル的に示したもので、この場合ではCu原子の振動位相が重要であり、また並進エネルギーがエネルギー障壁の半分程度でも解離吸着を生じることがある。

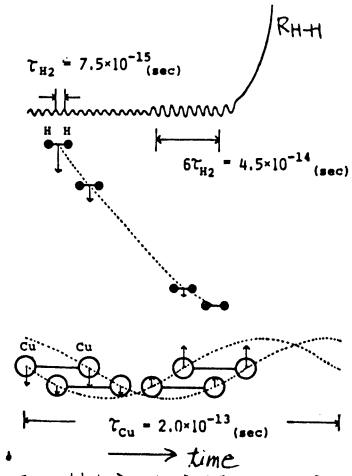


図3 熱振動する銅表面とH₂分子の相互作用

(II) Pd表面は様々な触媒反応に高い活性を示すが、Cu表面の活性は一般に低い。Cu原子と遷移金属の合金触媒では、Cu原子は活性を減らす効果をもつとされている。ここであったCu₃PdクラスターはCu₃Pd (α')合金の(100)表面をモデル化したもので、表面のPd原子は最近接格子点をすべてCu原子で占められている。Cu-Pd原子間の相互作用は、Pd-Pd間のものより小さいため、計算された分子軌道において価電子帯、特に中心のPd原子の表面垂直方向のd軌道の分布に注目すると、Cu₃PdクラスターではPd₃クラスターよりバンド幅が狭く、フェルミ面近くの状態密度も小さい。また、電荷分布を調べると図4に示されるように中心のPd原子にわずかの相違がみられ、表面からの電子のしみ出しがCu₃Pdクラスターでは小さくなっている。これらの効果から、COの結合力を弱めているものと考えられる。

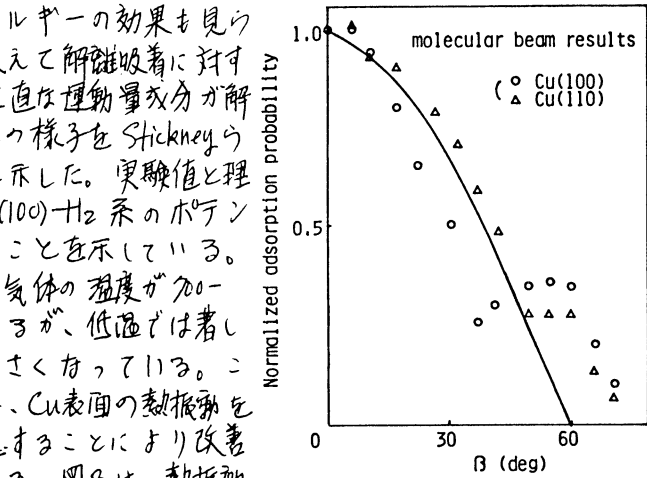


図2 H₂解離吸着の入射角依存性

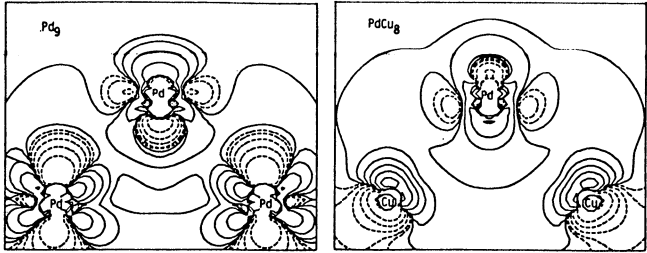


図4 電荷の空間分布(全電荷密度から球対称の電荷を差し引いたもの、実線は+, 波線は-)

4. 発表・出版実績または予定

小島, 足立, 安益, Surface Sci., (印刷中), 小島, 宮崎, 安益, 投稿予定, 河島, 小島, 宮崎, 安益, 表面科学, 投稿予定

分 CT9 施
実 4,620
許 10,640

ab initio 計算と実験値の併用による 1,2ジメチルヒドラジン
および 2 の関連化合物の核四極子結合テンソルの決定

Determination of the nuclear quadrupole coupling tensors for
1,2-dimethylhydrazine and related molecules by combination of
the *ab initio* calculation with experimental values

○ 山内 薫 (東大理)

[1] 研究目的・内容

マイクロ波分光法によって得られる核四極子結合定数は、分子内の四重極をもつ原子核の周囲での電場勾配の情報を持っている。しかし、窒素核については、その結合定数が小さいため、慣性主軸系での結合テンソルの非対角項を決定できない。そこで本研究では、実験では決めることのできない結合テンソルの主軸の方向や主値についての情報と *ab initio* 計算によって補うことを目的とし、特に分子として *N-N* 軸まわりに回転異性体を持つ分子をとりあげ、異性体による窒素核の環境のちがいを、窒素に結合するメチル基のおよぼす影響などについて考察した。また、基底関数や核の位置により結合テンソルの値がどのように変化するかについても調べた。

[2] 研究方法・計算方法

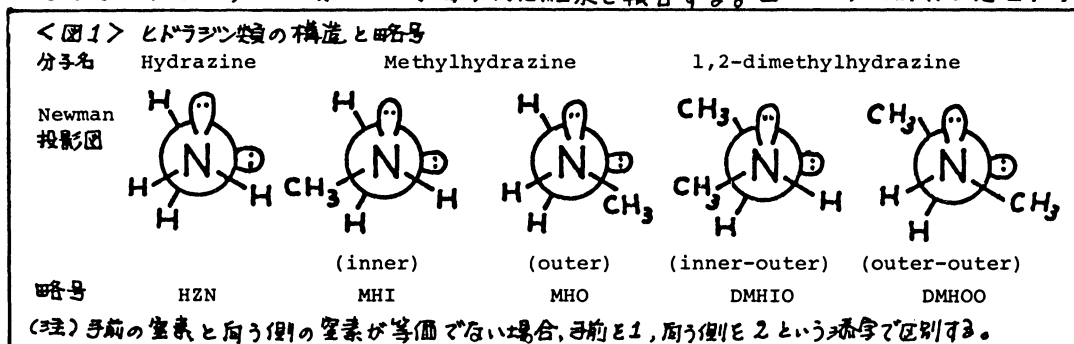
核 *A* の周囲の電場勾配 $g_{\alpha\beta}^{(A)}$ (α, β は x, y, z を表わす。) は、

$$g_{\alpha\beta}^{(A)} = \sum_{j=1}^N Z_j \frac{3R_{\alpha j}R_{\beta j} - \delta_{\alpha\beta}R_j^2}{R_j^5} - \langle \psi | \sum_{i=1}^n \frac{3r_{\alpha i}r_{\beta i} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2}{r_i^5} | \psi \rangle \quad \text{---(1)}$$

で与えられる。ここで $R_{\alpha j}$ は *j* 番目の核の α 座標、 $r_{\alpha i}$ は *i* 番目の電子の α 座標、また Z_j は *j* 番目の核の電荷を表わす。使用したプログラムは HONDOG であるが、このプログラムでは $g_{\alpha\beta}$ を計算できないので、新たにサブルーチン EQQ を作成し HONDOG につけ加えることによって $g_{\alpha\beta}$ を求めた。(1) 式の積分を計算するために $R_{\alpha\beta}$ の多項式を活用した。基底関数は、6-31G* などを用いた。ヒドラジン、メチルヒドラジン、1,2ジメチルヒドラジンなどのヒドラジン類の他にイミン類などについても計算を行なった。ヒドラジン類については、4-31G(N*) 基底を用いて最適化した平衡核位置において $g_{\alpha\beta}$ を計算した。核四極子結合テンソル $\chi_{\alpha\beta}$ は、電場勾配テンソル $g_{\alpha\beta}$ と $\chi_{\alpha\beta} = e g_{\alpha\beta} Q$ の関係を持つ。Q は核四重極モーメントであり、窒素の場合 $Q = 1.93 \pm 0.08 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ を採用した。プログラムの作成にあたって、諸熊研の加藤重樹博士の協力を得た。

[3] 研究成果

ここでは、ヒドラジン類について得られた結果を報告する。図 1 に今回計算したヒドラ



ジンを示した。MH および DMH については、ここに示す2つの回轉異性体が存在するので、それぞれの異性体について核四極子結合テンソルを計算した。

(3-1) 核四極子結合テンソルの主軸系での値

結合テンソルの主軸系での値 χ_{zz} と η について得られた結果を図2に示した。ここで η は、 $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy}) / \chi_{zz}$ で定義される量で、結合テンソルの非対称度を表わしている。図2に示される様に、メチル基が結合している窒素核での χ_{zz} および η の値は、それぞれ -6.3 MHz, -0.35 であるが、メチル基がないヒドラジン型の窒素核での値は、およそ -5.8 MHz, -0.42 であり、窒素核が持つ置換基によって (χ_{zz}, η) のおよその値が決まることがわかる。また、DMHOOの窒素核の周囲の電場勾配は、DMHIOの2つの非等価な窒素核のそれぞれの中間の値を持つことがわかる。

(3-2) 核四極子結合テンソルの主軸の方向

ヒドラジン類について得られた結合テンソルの主軸の方向について表1にまとめた。角度 θ_1, θ_2 の定義について図3に示した。結合テンソルのz軸のN-N軸に対する角度 θ_1 は、メチル基が結合しているかどうかにかかわらず、いずれも約 104° であり、この方向はいわゆる孤立電子対の方向である。DMHIOについてみると、2つの窒素核はともにメチル基に結合しているが、outerのメチル基をもつ窒素核とinnerのメチル基をもつ窒素核では、x軸の角度 θ_2 が 10° 以上も異なることがわかる。この θ_2 についても DMHOOの値は、DMHIO₁ と DMHIO₂ の中間の値とすることがわかる。

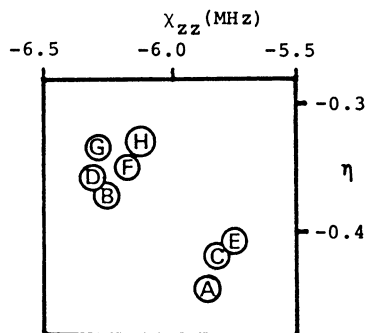
(3-3) 核四極子結合テンソルの実験値との比較

DMHについて、マイクロ波分光によって決定した慣性主軸系での結合テンソルの対角項と、今回得られた計算値と比較し、表2に示した。実験値からは結合テンソルの主軸系での情報と得ることはできないが、今回の計算によれば、主軸の方向および主値、更にそれぞれが異性体によってどのように変化するのがわかる。

[4] 参考文献、出版関係または予定

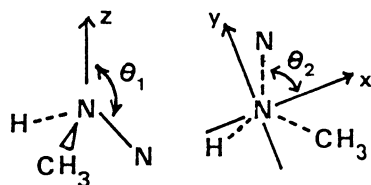
山内, 杉津, 杉江, 竹尾, 松村, 加藤, 諸熊; 分子構造総合討論会, 58年8月仙台。

<図2> χ_{zz} - η プロット



A: HZN F: DMHIO1
B: MHI1 G: DMHIO2
C: MHI2
D: MHO1
E: MHO2
H: DMHOO

<図3> 結合テンソルの主軸系



<表1> 結合テンソルの主軸の方向 (degree)

	θ_1	θ_2
HZN	103.73	90.74
MHI ₁	103.51	84.76
MHI ₂	104.70	87.60
MHO ₁	103.26	93.25
MHO ₂	103.75	88.34
DMHIO ₁	103.48	82.86
DMHIO ₂	104.09	96.20
DMHOO	103.43	88.25

<表2> DMHの核四極子結合定数の比較 (MHz)

		obs.	calc.
DMHIO ₁	χ_{aa}	3.56 (50)	3.26
	χ_{bb}	0.98 (50)	1.25
	χ_{cc}	-4.54 (50)	-4.51
DMHIO ₂	χ_{aa}	0.35 (50)	2.34
	χ_{bb}	-3.64 (50)	-4.81
	χ_{cc}	3.29 (50)	2.47
DMHOO	χ_{aa}	3.16 (20)	2.93
	χ_{bb}	-0.25 (20)	0.23
	χ_{cc}	-2.91 (20)	-3.16

分 CV 〆 施	
実 算	4,313
許 算	5,700

置換チオフェニウムイオンの分子軌道計算。 1. クロロチオフェニウムイオン類。

ab initio calculation of substituted thiophenium ions.

1. Chlorothiophenium ions.

〇 山下行秀 (名工大)

1. 研究目的

曾根らは一般に不活性と考えられている2-クロロチオフェンが塩化アルミニウムの存在下で活性ベンゼン誘導体と反応して対応する2-アリールチオフェンを生成することを報告した¹⁾。この反応を説明するために、 $AlCl_3-HCl-CH_2Cl_2$ 系及び超強酸中、低温で種々のクロロチオフェンへのプロトン付加で生ずるクロロチオフェニウムイオンを、¹H NMRにより確認し、報告した²⁾。引続き、クロロチオフェンよりも反応性に富むと考えられるフロモチオフェン類へのプロトン付加で生ずるフロモチオフェニウムイオンについても、¹H NMRで確認している³⁾。本研究の目的は、置換チオフェニウムイオン類の*ab initio*計算を、置換チオフェン類の計算と共にし、反応性の検討及び置換チオフェニウムイオンの性状を明らかにすることである。また、既に得られた置換チオフェニウムイオン類の¹H NMRの結果と合せて、理論計算の結果を吟味することである。これまでのところ置換基として塩素原子について計算されているため、これについて報告する。

2. 計算手法

*ab initio*計算は GAUSSIAN 70 プログラム(ライブラリープログラム IMSPAK)を利用した。チオフェンの分子軌道計算については、ヘテロ原子イオンにd軌道を入れるか入れないかで、今日でも議論されているが、本計算では基底関数はSTO-3G minimal basis setとした。これは最も簡単な*ab initio*計算法であり、定量的には問題があるかもしれない。しかし、定性的には充分であろう。今後、更に豊富な基底関数を用いた計算もすることをお望ましい。

分子構造の最適化の際、その初期分子構造としてBaker⁴⁾の値を用いた。また、C-Cl結合長の初期値はHarshbarger⁵⁾の値を用いた。クロロチオフェニウムイオン類では、プロトンの付加した炭素に結合した2つの原子以外は、同一平面上にあるとし、その2つの原子とその炭素のなす結合角の初期値は 109.5° とした。クロロチオフェニウムイオンの計算において、そのSCF繰り返し計算の為に初期分子軌道は、アニオン状態の分子軌道にカチオン分だけ電子を入れて組み立てた。また各繰り返しのたびに、古い軌道と新しい軌道と比較させた。これは、カチオン状態でSCF計算が、そのままで収斂しないためである。

3. 研究成果

本計算でチオフェン、2-クロロチオフェン、3-クロロチオフェン、2,3-ジクロロチオフェン、2,4-ジクロロチオフェン、2,5-ジクロロチオフェンと3,4-ジクロロチオフェン及びそれぞれにプロトン付加したカチオン状態の計算を行なったことである。

1) 最適化構造——チオフェンの計算結果は、他の基底関数の計算⁶⁾と比較すると、単結合のみより長く、二重結合のみより短くなるというSTO-3G計算の特長と一致している。一般的に、塩素で置換された炭素の環の内側の角は大きくなり、その炭素の炭素-炭素結

合長も長くなる傾向がある。また、 $C_{\beta}-H$ 及び $C_{\beta}-Cl$ 結合長は、 $C_{\alpha}-H$ 及び $C_{\alpha}-Cl$ 結合長よりも長い。一方カチオン状態では、予想される様に、プロトン付加された炭素の結合角は、 sp^3 四面体角に近くなっている。 C_2-C_3 結合、 C_4-C_5 結合及び $N-C_2$ 結合が長くなり、逆に、 C_3-C_4 結合及び $N-C_5$ 結合が短くなるっている。また、炭素-水素結合長は C_5-H_5 、 C_3-H_3 、 C_4-H_4 の順に短くなるっている。 C_2-H_2 及び C_5-H_5 結合長は、中性分子の対応する結合長に比べ長くなっている。しかし、 C_3-C_6 及び C_5-C_6 結合は逆に、短くなるっている。これはカチオン状態で、塩素原子の共鳴効果強く作用していることを示している。H NMR のデータから、チオフェニウムイオン類では、 $^3J_{34} > ^3J_{45}$ であり、この計算された構造は、予想された構造と一致している。

2) 電荷分布 —— チオフェン及びクロロチオフェン類へのプロトン付加の位置は、Total charge を最も負の大きな値の炭素原子と一致している。また、カチオン状態では、正の電荷は、3位炭素よりも5位炭素の方に多く局在化していることが明らかとなっている。また、 sp^3 炭素に結合した塩素を除いて、置換基塩素上には正電荷がある。これも、カチオン状態での塩素原子の共鳴効果を示している。

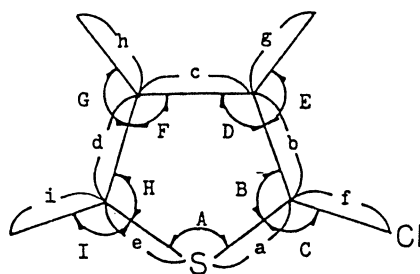
3) 計算全エネルギー —— β 位の塩素置換は、 α 位のそれと比べ、その分子の全エネルギーを安定にする。(ただし、プロトン付加に対しては5位の塩素置換基の方が、3位のそれよりも安定化効果は大きい。二置換体では、2,4-ジクロロチオフェンから生ずるカチオンが最も安定であることが明らかとなっている。

4) 参考文献

- (1) 曾根 J, 日本化学会第41回春季年会, 予稿集 2N10 (1960)
- (2) 横山 J, Chem. Letts, 1961, 913
- (3) 山下 J, 日本化学会第46回秋季年会, 予稿集 4P15 (1982)
- (4) Baker et al, J. Mol. Spectry, 7, 58 (1961)
- (5) Harshbarger et al., Acta Cryst., B26, 1010 (1970)
- (6) Amato et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 1275 (1982)

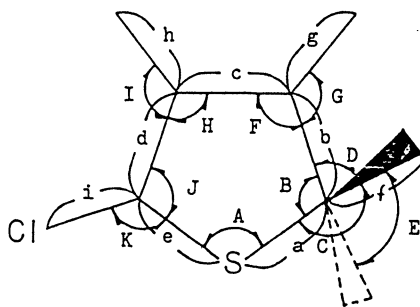
4. 投稿予定有り。

2-Chlorothiophene



a = 1.7391	(Å)	$\angle A = 89.50$	(°)
b = 1.3372		$\angle B = 113.80$	
c = 1.4541		$\angle C = 120.35$	
d = 1.3347		$\angle D = 110.99$	
e = 1.7344		$\angle E = 125.01$	
f = 1.7706		$\angle F = 112.57$	
g = 1.0802		$\angle G = 124.75$	
h = 1.0803		$\angle H = 113.13$	
i = 1.0799		$\angle I = 119.99$	

2H,5-chlorothiophenium ion



a = 1.8148	(Å)	$\angle A = 91.48$	(°)
b = 1.5112		$\angle B = 106.54$	
c = 1.3469		$\angle C = 109.99$	
d = 1.4411		$\angle D = 111.15$	
e = 1.6853		$\angle E = 108.02$	
f = 1.0941		$\angle F = 115.09$	
g = 1.0924		$\angle G = 120.08$	
h = 1.0832		$\angle H = 111.18$	
i = 1.7364		$\angle I = 122.16$	
		$\angle J = 115.72$	
		$\angle K = 122.10$	

分 実 計	AAφ 所内
	HAφ アイドル
	64999
	414,369
	70000
	308,200

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

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

○ 諸熊奎治、加藤重樹、小原繁、長村吉洋

(分子研理論研究系分子基礎理論第一)

1. 研究目的・内容

本研究グループは主に *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行ってきた。具体的な研究テーマは、1) 多原子分子における分子内振動緩和 2) スルファン分子における S...N 結合の安定性 3) S_N2 反応における溶媒の影響 4) オキシアールの分子構造と安定性 5) 遷移金属錯体による分子内 C-H 結合の活性化 6) Pt ジホスフィンへの CH_4 の酸化的付加反応等である。

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、GAUSSIAN 80 あるいは GAMESS を使用した。また GAUSSIAN 80 については、1) *time option* の設定 2) 有効内殻ポテンシャル近似に基づいた分子構造最適化 3) *main* ファイルへのデータの直接の入出力など、機能追加を実施した。この機能は分子研ライブラリに登録されている GAUSS 80 にも追加されている。また、GAMESS については長村を中心にコンバージョンが実行されライブラリープログラムとして登録されている。

3. 研究成果

○ 多原子分子における分子内振動緩和

分子振動の高い励起状態の動的挙動に関する知見は、単分子反応をはじめとする化学反応、無輻射遷移等の電子緩和過程の機構を論ずる上で重要である。本研究では、古典的モデルにより、多原子分子の分子内振動緩和、具体的には、クロロフォルム ($CHCl_3$) の C-H 伸縮モードの高い振動励起状態から他の振動モードへのエネルギー移動について考察をおこなった。ポテンシャル・エネルギー関数は解析関数を仮定しその中に含まれる 2 次、3 次の力の定数は Hartree-Fock 法 (基底関数は、Double- ζ に中心炭素に d 関数を加えたもの) により求めた。classical trajectory の計算は、分子のハミルトニアンを $H = H_0 + H_{int}$, $H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2\mu} + V(Q_i) \right)$ と表わし、 $t = 0$ において H_0 の固有状態に一致するように QCT 法により初期値を設定し、状態の時間変化を調べた。振動状態分布は、ヒストグラム法及びモーメント法により解析し、また、 H_{int} のスペクトル解析等によりエネルギー移動の機構を考察した。結果は、(1) C-H 伸縮振動が $v = 7$ の場合、約 2 ps で統計分布が達成される、(2) $v = 3$ 以下の場合には低振動数をもつ振動モードへほとんどエネルギーが移動しないこと、(3) C-H 伸縮からのエネルギー移動は、速く減衰する Damped Oscillator と遅い exponential 型の減衰で書け、前者は Fermi-resonance によることがわかった。

○ OCS_2 の光解離動力学について

分子の光解離動力学については、これまで多くの理論的研究がなされてきたが、大部分仮想的なポテンシャル・エネルギー面に基づいて取り扱われてきた。本研究では CS_2 の $1^1\Sigma_u^+$ 状態の前期解離を取り扱い、解離生成物 CS の振動状態分布に注目する。実験的には、振動分布に直線的サブライザルが成り立つ例として知られている。まず、この問題を扱うには、ポテンシャル・エネルギー面を求める必要がある。計算にあたり、Buenker らによって開発された CI プログラムを IMSPACK の積分、MCSCF 波動関数を使用できるように改良した。ポテンシャル面は、DZP 基底関数を用いて 9 配置の MCSCF 法を行いこれにより得られた

valence 軌道を使って Multi-reference CI 法により求めた。ポテンシャル面を解析関数により 5 点し、非断熱遷移と反発型ポテンシャル面上での動力学的計算は、現在、遂行中である。

○アジリンの光開環反応経路

2H-アジリンの光開環反応の経路を明らかにするため、四つの低い励起状態に対して MCSCF 計算を行い CN 角 θ のいくつかの値に対し他の構造パラメータを総て最適化してポテンシャル曲線を求めた。 ${}^1(\pi\pi^*)$ から ${}^3A'$ 状態へ項間交差が起り、ついで ${}^3A'$ のエネルギー極小付近で基底状態へ再び項間交差が起るという従来から考えられてきた三重項経路の他に、 ${}^1(\pi\pi^*)$ 状態から環状のまま ${}^1(\sigma\pi^*)$ 状態に変化し、それが ${}^1A'$ ポテンシャル面を通して開環し、これが基底状態に変換されるという経路が存在しうることが示唆された。

○ベンゾキノジメタンの分子構造と電子状態

m-ベンゾキノジメタンピラジカルの基底状態（三重項か一重項か）、それらの構造、安定な p-異性体とのエネルギー差などは、実験的にも理論的にも興味深い問題である。ここでは、必要最低限の電子配置を考慮して、 1A_1 状態にたいしては 2 配置 MCSCF 法、 3B_2 に対しては UHF 法を使って、STO-3G 基底での最適な構造を求めた。 1A_1 の不対電子は環外の炭素に局在した 3B_2 の不対電子は環内で非局在化した構造が得られた。DZ 基底を使い、電子相関を考慮すると、 3B_2 が基底状態で、 1A_1 は約 10 kcal/mol 上にあることがわかった。

○オキシアリルの分子構造と電子状態

オキシアリルは、シクロプロパノンの開環異性化の遷移状態、あるいは Favorskii 転移の中間体などに擬せられてきた。この系は、トリメチレンメタンと類似した 4π 軌道・4 電子に加えて酸素原子上の孤立電子対が高準位にあるので、多くの電子配置がエネルギーの低い状態に寄与しうる。単純に閉殻系 SCF 法で計算してみると、最近 1A_1 状態はイオンのであり、シクロプロパノン反旋開環の遷移状態であると言う結果が得られる。

ところが、同じ状態を 5 軌道・6 電子系のすべての可能な電子配置を考慮した MCSCF 法を用いて正確に記述すると、

$$\psi = C_1 | \dots 1b_2^2 5b_1^2 2b_2^2 | - C_2 | \dots 1b_2^2 5b_1^2 1a_2^2 | + \dots$$

で、 $C_1 = 0.780$ 、 $C_2 = 0.580$ となり、ピラジカルであることがわかる。さらに構造最適化し、基準振動解析を行ってみると、これは遷移状態ではなく反応中間体（エネルギー極小）であることがわかった。オキシアリルの 1A_1 状態からは共旋と反旋の二つの反応経路がひらけており、エネルギー障壁の低い方をとって反応が進行することが示唆される。

○リン・炭素多重結合を含む分子の気相中プロトン・アフィニティー

ホスフォエテン、ホスフォエチン及びホスフォベンゼンの気相中プロトン・アフィニティー (PA) を解析的エネルギー分配法を用いて理論的に算出し、基底関数及び電子相関の影響を調べた。ホスフォエテンとホスフォベンゼンでは split-valence SCF level で P 位と C 位での PA の差はほとんどない。しかし、分極関数を P に加え、電子相関を考慮すると P 位の protonation が 50 kJmol⁻¹ ほど有利になる。一方、ホスフォエチンでは SCF level においてさえも C 位の方が P 位よりもプロトン付加が有利になっている。

○アンモニオアルキルスルフラン分子における S...N 結合の安定性

モデル化合物 $H_2NCH_2\theta CH_2SHX^+$ ($X = H, Cl$) における環状アンモニオアルキルスルフランの S...N 結合の安定性、及びイオウ原子上 3d 軌道の重要性を研究した。4-31G* 基底を用いると安定な環状構造を得られるが、4-31G 基底では、S...N 結合が切断され、環状構造が得られない。

$H_2N \cdots SH_3^+$ を用いた S...N 結合のエネルギー分割の結果、S...N 結合は、S と N 原子間の静電相互作用及び電荷移動相互作用によると考えられ、3d 軌道は、それらの相互作用を増大させる方向に働くことが理解できる。

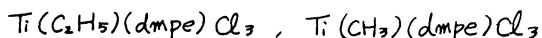
本研究は、J.A.C.S. 誌に投稿中である。

OS_N2反応に置ける溶媒の影響

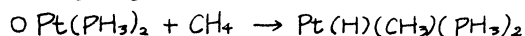
化学反応に与える溶媒の影響をS_N2反応; $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0,2,4,6$) について非経験的分子軌道法を用いて検討した。溶媒が影響しない場合 ($n=0$) エネルギー障壁なしに安定な compound $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ が生成し、次にCH₃の inversion が起こる。水2分子が Cl^\ominus イオンに配位している場合 ($n=2$) エネルギー障壁なしに安定な complex $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ を生成し、次に1つの水分子が Cl^\ominus イオンへの配位からCH₃ClのCl部分への配位のために移動し、 $(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ の状態になる。この水分子の移動に対してエネルギーは高くなる。またこの状態は反応進行の途中状態であり、エネルギー極小の状態ではない。次にCH₃部分の inversion によりエネルギー障壁を越える。 $n=4$ の場合、 $n=2$ の場合とほぼ同様に反応が起こる。すなわち、安定な complex $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ 生成のち、水分子の移動のあと $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ をへて、CH₃部分の inversion が起こる。 $n=6$ の場合、これは Cl^\ominus イオンの第1溶媒は殻が満たされた場合であり、 $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ の complex を生成するためには、1つの水分子が第1溶媒和殻からぬけなければならない。この反応メカニズムについても計算した。以上の結果については現在論文作成中である。

O遷移金属によるCH結合活性化

化学的に不活性なCH結合を活性化する機構の解明は長年の有機金属化学のテーマの一つである。三配位 $\text{Pd}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)$ において、分子内CH結合活性化が生じている系を a b i n i t i o 法により初めて見出した。この分子構造には三つの特徴が見出され; 1) CH結合 (1.13Å) が他のCH結合 (1.08Å) よりも 0.05 Å 長い; 2) $\angle \text{CCPd}$ が 88° で sp^3 混成の 109° よりもかなり小さい; 3) Pd...H距離が 2.13Å で短い。HとPH₃が入れ変わった三配位化合物でも同様なはずんだ構造が見出された。この系でCC軸まわりに 60° 回転すると $\angle \text{CCPd} = 98^\circ$ 、 $\text{H}\cdots\text{Pd} = 2.88\text{Å}$ になり相互作用が小さくなる。また、c i s 位が空にならない構造や軸方向からβHが接近するものでは、Pd...Hの強い相互作用が見い出されない。



で実験的にM...H相互作用が見いだされたという報告がされている。下(H)₃(C₂H₅)(PH₃)₂, Ti(H)₃(CH₃)(PH₃)₂ により理論的に平衡構造を求めたが、強い相互作用はみだされなかった。



遷移金属と炭化水素の反応の基礎的研究は、触媒化学や合成化学の面から重要である。CH₄のPt(PH₃)₂への酸化的付加反応の遷移状態を求め、H₂のPt(PH₃)₂への付加との比較を行った。反応はH₂の場合と異なり熱的中性であり、遷移状態も生成物により近い。特に注目されるのは、遷移状態でのPt-H距離が生成物のPt-H結合距離とほぼ同じであり、このため、反応座標にはPt-Hの伸縮運動はほとんど含まれず、変角運動が主になっている点である。

4. 共同研究

1. "NiCの電子構造" 北浦、諸熊、I. G. Csizmadia
2. "t-RNAの熱的安定性の分子軌道法的研究" 相田、永田、大峰、諸熊
3. "Ni(0)化合物の非経験的分子軌道法的研究; Ni(PH₃)₂L (L=H₂COあるいは(CO)₂)の立体化学と種々の配位子の配位結合の比較" 榊、北浦、諸熊、大久保
4. "CF₃ラジカルの発光スペクトル: CF₃の蛍光の励起スペクトル、量子収率、及びポテンシャル曲面" 齋田、須藤、永瀬、長嶋、諸熊
5. "コバルト・メタロサイクル; ビス-アセチレン-コバルトからコバルトシクロペンタジエンへの変換" 若槻、野村、北浦、諸熊、山崎

6. "Pt(II)-CH₃結合へのCO挿入反応の経路" 榑、北浦、諸熊、大久保

5. 論文

1. Y. Sugawara, A. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Force Constants of Trans and Cis N-Methylformamide from Ab Initio SCF MO Calculations, Chem. Phys. 62, 339 (1981).
2. S. Sakai, S. Kato, K. Morokuma and I. Kusunoki, Potential Energy Surfaces of the Reaction: C⁺+H₂→CH⁺+H, J. Chem. Phys. 75, 5398 (1981).
3. S. Obara, K. Kitaura and K. Morokuma, A Comparative Study of Ab-initio Effective Core Potential and All-Electron Calculations for Molecular Structures and Transition States, Theo. Chim. Acta 60, 227 (1981).
4. S. Sakai, K. Kitaura, and K. Morokuma, Structure and Coordinate Bonding Nature of Nickel(0) and Copper(I) Carbon Dioxide Complexes. An ab Initio Molecular Orbital Study, Inorg. Chem. 21, 760 (1982).
5. K. Morokuma, Molecular Structure and Reaction Mechanisms as Studied by the ab initio Energy Gradient Method, in "Frontiers of Chemistry", Ed. K. J. Laidler, Pergamon, Oxford (1982), p.143.
6. K. Kitaura, K. Morokuma and I. G. Csizmadia, The Electronic Structure and Nickel Carbide, THEOCHEM, 5, 119 (1982).
7. K. Morokuma, Potential Energy Surface of the S_N2 Reaction in Hydrated Clusters, J. Am. Chem. Soc. 104, 3732 (1982).
8. M. Aida, C. Nagata, I. Ohmine and K. Morokuma, Ab initio Molecular Orbital Study of the Thermostability of the Extreme Thermophile t-RNA: Role of the Base Stacking, J. Theo. Biol. 99, 599 (1982).
9. K. Ichikawa, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Ab Initio Study on Cyanamide and Isocyanamide, Chem. Phys. 72, 301 (1982).
10. Y. Hamada, N. Tanaka, Y. Sugawara, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Force Field in the Methylamine Molecule from Ab Initio MO Calculation, J. Mol. Spectr. 96, 313 (1982).
11. K. Morokuma, S. Kato, K. Kitaura, S. Obara, K. Ohta and M. Hanamura, Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions, ed. P. O. Löwdin and B. Pullman, "New Horizons of Quantum Chemistry", p.221 (1983).
12. S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma and K. Ohkubo, Ab Initio MO Study of Nickel(0) Complexes: Stereochemistry of Ni(PH₃)₂L (L=H₂CO or (CO)₂) and Comparison of Coordinate Bonds of Various Ligands, Inorg. Chem. 22, 104 (1983).
13. N. Washida, M. Suto, S. Nagase, U. Nagashima and K. Morokuma, Emission Spectra of CF₃ Radicals. IV. Excitation Spectra, Quantum Yields, and Potential Energy Surfaces of the CF₃ Fluorescences, J. Chem. Phys. 78, 1025 (1983).
14. S. Kato, R.L. Jaffe, A. Komornicki and K. Morokuma, A Theoretical Study on the Mechanism of Electronic to Vibrational Energy Transfer in Hg(³P) + CO Collisions, J. Chem. Phys. 78, 4567 (1983).
15. S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E.R. Davidson and W.T. Borden, Ab Initio Study of m-Benzoquinodimethane, J. Am. Chem. Soc. 105, 1791 (1983).
16. Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma and H. Yamazaki, Cobalt Metallocycles. 11. On the Transformation of Bis(acetylene)cobalt to Cobaltacyclopentadiene, J. Am. Chem. Soc. 105, 1902 (1983).
17. S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma and K. Ohkubo, Reaction Paths of CO Insertion into Pt(II)-CH₃ Bond. An MO Study, J. Am. Chem. Soc. 105, 2280 (1983).

AA1 所内
分 HA4 分付
実 64,999
計 3,800
許 1,400

分子, 固体 および 表面の電子状態の理論的研究.

Theoretical Studies on Electronic Structures of Molecules, Solids and Surfaces.

〇 里子允敏 (分子研), 島信幸 (分子研), 三谷忠興 (分子研), 堀米利夫 (分子研)
〇 榎敏明 (分子研).

1. 研究目的・内容.

本研究は 固体, 固体表面 および 一次元物質の諸物性を それらの電子状態にそとづいて, 調べることである. 具体的には ① 遷移金属表面上での水素解離吸着 ② 金属微粒子・クラスターの諸物性と表面効果 ③ 金属の酸化過程 ④ TCNQの電子状態 ⑤ グラファイト・アルカリ金属化合物の電子状態 等が含まれる.

2. 計算方法.

SCF-DV-X α 法により, 固体・擬一次元物質の電子状態を求めた. バンド計算において, RHFの制限を URHFの計算かできるおりにした. また LCAO-X α -カ場法においては, 全エネルギーを求められるおりに, また 数値基底だけでなく STO基底による計算もできるおりに変更した.

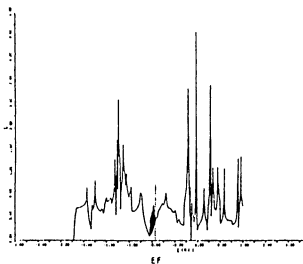
3. 研究成果.

i) 遷移金属表面上での水素解離吸着. 水素分子は多くの遷移金属表面上では解離吸着するが Cu表面では解離しない. また アルカリ土類金属において, Mg表面では解離しないが, Ca, Sr, Ba上では解離吸着する. Niに対して遷移金属の電子相関が支配するという説があったが, LCAO-X α -カ場法により, 上の実験事実が次のおりに説明し得るおりが分った. 金属表面上での水素の解離力は, H₂の軌道から金属4s軌道への電子供与による反解離力と 金属から H₂の*軌道への逆供与による解離力とのバランスにより決定される. Ni金属のブリッジ位置への水素分子の吸着は解離しない. その原因は, ブリッジのたの H-Ni間の距離が長すぎ逆供与が小さすぎることと Niのd軌道が有効に作用しないためである. それに反し, on-top位置に近づく場合, 金属のd_{yz}軌道から逆供与が有効に働き, 水素は解離する. Cu上では, 閉殻のたの d_{yz}と H₂の*とで作る反結合軌道にも電子が占有されるたの, d軌道による解離力は消滅する. この機構によると, アルカリ土類金属の H₂ 解離を容易に理解し得る. Mgはd軌道が関係せず H₂は解離吸着しない. Caは自由原子ではd電子をもたないが, 金属では価電子に3d軌道がたの寄与しており, たのたのたの H₂は解離吸着されるおりがわかった.

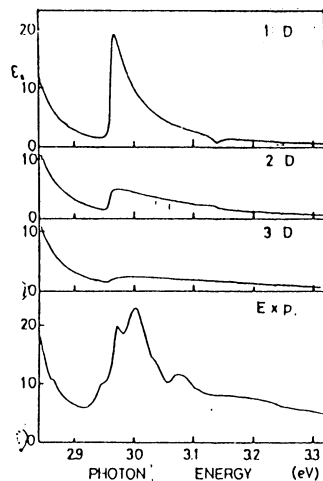
ii) 金属微粒子・クラスターの諸物性と表面効果. 微粒子の性質は, 種々の点で固体とは異なる. たのし 微粒子の諸性質を電子論的に研究したものは少ない. まず微粒子の凝集機構について調べた. 原子数 N の 微粒子の原子間距離 a, 凝集エネルギー E_b の N 依存性は $a = a_{\infty} + \alpha N^{-1/3} + \dots$, $E_b = \epsilon_{\infty} N + \beta N^{2/3} + \gamma N^{1/3} + \dots$, と書ける (a_∞, ε_∞は固体の値). 原子間の相互作用を単純な 2体ポテンシャルの

和で近似すると、 N の増加とともに、 α は減小($\alpha > 0$) として $\beta > 0$, $\gamma < 0$ とする。試々の種々の物質について LCAO-X α -法場法により α , E_b を求めると、 $\textcircled{1}$ s, d^n ($5 \leq n < 9$) に對して $\alpha < 0$ $\textcircled{2}$ s^2, d^0, d^n ($n < 5$) に對して $\alpha > 0$ とする事がわかった。 $\textcircled{1}$ の場合 金属-金属結合は $\textcircled{2}$ の金属により 反結合に電子が入るようになるため、 $\textcircled{2}$ の場合 結合軌道に電子がより入ったためと分った。

iii) グラファイト・アルカリ金属化合物の水素解離 グラファイト・アルカリ金属化合物は、水素に対して触媒活性で、オルソ・パラ水素転換反応、水素・重水素交換反応等を行う。水素吸着能はアルカリ金属依存性をもち、 $K > Rb > Cs$ の順となること、ステージ依存性をもち、 $\textcircled{1}$ ステージより $\textcircled{2}$ ステージの方がより強い触媒作用をもつ。これらの挙動を説明するために まず アルカリ金属のはいっている C_6H 化合物に対して URHF-X α バンド計算を行い 右図の状態密度を得た。上は $C_6\pi^*$, 下は π バンド" であり、直下の黒くぬれた部分が H によるバンドである。この計算結果では H の電荷はやや正となった。アルカリ金属を入れた場合や、クラスタの計算は次年度の予定である。



iv) TCNQの電子状態 分子錯体として擬一次元系と構成する物質の中で アクセプターの典型物質の一つとして、TCNQ があげられる TCNQ系の物性と理解する為の、最低一重項励起子状態について "Dynamical Coherent Potential Approximation" (DCPA) を用いて 反射スペクトル、誘電率を計算した。励起子バンド中 T , 分子内振動エネルギー ω , 励起子-分子内振動相互作用 δ とし、励起子状態密度を 1次元, 2次元, 3次元のそれぞれ" の形状と仮定して 吸収スペクトルを求めた(右図)。1次元的状態密度がよく実験値を再現しているのがわかる。これは TCNQ 結晶では 分子が (110) 方向に短い分子間隔で積層しているため、その方向に励起子バンドが大きな分散を持つためと考えられる。



4. 発表 出版実績 または その予定

- N. Shima, J. Phys. Soc. Japan 52, 578 (1982).
- 里子允敏, 日本物理学会 '82 秋季年会.
- C. Satoh and M. Tsukada Surf Sci. に投稿準備中.
- 里子允敏, ファジクス 22, 177 (1983).
- 和田芳樹, 小川 裕, 十倉 紘紀, 三谷 洋興, 国府 隆夫, 日本物理学会 82 秋季年会.
- 榎 敏明, 佐野 瑞, 井口 洋夫, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983 in press.

分 実 験	AA2 所内
	HB4 4000
	21.669
	8.964
	7.2800

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○ 広田 榮治 (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), 田浦 祐子 (分子研), 水島 正喬 (分子研,
Univ. of Colorado), J. E. Butler (分子研, NRL), 金森 英人 (分子研)

1. 研究目的, 内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることと目的とする。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と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む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もちき, その固有値を計算する。このプロセスと遷移の始状態と終状態について個別に行い, 遷移周波数をもとめる。実験を開始する前に適当な分子定数を用いてスペクトルを予想し, これに従って実測を行う順次分子定数を改善して行くが一般的な方法である。充分な数の実測値がえられれば, 最小二乗法(線型および非線型)によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトルの変化(ゼーマン効果およびマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不充分でスペクトルが完全に分離観測できないときはシミュレーションによる解析を行うこともある。

3. 研究成果

(i) CF_3 ラジカルの ν_3 バンドの観測と解析および分子内力場。赤外半導体レーザーによって観測し, マイクロ波分光のデータを併用して解析した。これらの結果とマトリックス中の赤外スペクトルの結果と援用して分子内力場を計算した。

(ii) PH_2 ラジカルのマイクロ波および色素レーザー分光。3本のQ branch遷移をマイクロ波分光によって測定する一方, 色素レーザー励起スペクトルからGSCDをもちき, すでに発表されているLMRの結果も併用して, 振電基底状態の分子定数を精密に決定した。次いでこれらの定数から基底状態のterm valueをもちき, 励起スペクトルの振動数に加えることにより $\tilde{A}(000)$ 状態のterm valueをえ, この状態での攝動を明確にした。

(iii) CH_3O , CD_3O のマイクロ波スペクトル。 CH_3O における超微細構造の解析を完了するとともに, CD_3O に対して同様 分光測定, 解析を行った。

(iv) CH_2F ラジカルのマイクロ波および赤外半導体レーザー分光。回転スペクトルを視るための超微細構造を解析した。また α 状態の分子定数を決定した。分子は平面に近く、 ν_4 (CH_2 面外変角) オービット状態は基底状態より約 300 cm^{-1} にあることがわかった。

(v) $\text{H}_2\text{CS } \tilde{\alpha}^3\text{A}_2, \nu_5=1-\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1, \nu=0$ レーザー励起スペクトルと α 状態における MODR。

三重項 α 状態の分子定数、とくにスピン・スピン、スピン・回転相互作用定数、フェルミおよび双極子相互作用超微細構造定数の精密に決定した。これは三重項励起状態の超微細構造定数と気相において決定した最初の例である。

(vi) CCN ラジカル $\tilde{\text{A}}^2\Delta_i(010)-\tilde{\text{X}}^2\Pi_r(010)$ レーザー励起スペクトル。 $\tilde{\text{A}}(010)$ 重- $\tilde{\text{X}}(010)\Delta$, $\tilde{\text{A}}(010)\Sigma-\tilde{\text{X}}(010)\Pi$ を観測、Renner 効果により $\tilde{\text{A}}$ 電子振動回転相互作用を考慮して解析を行った。また $\tilde{\text{A}}(020)\Gamma-\tilde{\text{X}}(020)$ 重 $\tilde{\text{X}}$ の ν を測定を行った。

(vii) 差周波レーザーによる $\text{HO}_2 \nu_1$ バンド。色素レーザーと Ar^+ レーザーの差周波出力を用いて観測、解析を行った。すでに報告されている ν_2, ν_3 バンドの結果を併せ、この重要なラジカルの平衡分子定数を決定した。

(viii) マイクロ波分光、LMR, 赤外半導体レーザー分光による 2 原子ラジカル等の分子構造。 $\text{SiN}(^2\Sigma^+)$, $\text{CF}(^4\Pi)$, $\text{PD}(^3\Sigma^-)$, $\text{PO}(^2\Pi)$, $\text{NCl}(^3\Sigma^-)$, $\text{SiF}(^2\Pi)$, $\text{SiCl}(^4\Pi)$, $\text{FeO}(^5\Delta)$ を研究した。また HPO のマイクロ波スペクトルを観測、解析した。

(ix) NO_3 の ν_3 振動回転バンド。赤外半導体レーザーによって測定し、回転定数などの分子定数をもとめた。スペクトルにいくつかの異常が見られ、その原因について考察した。

(x) 振動励起状態における O_2 のマイクロ波スペクトル。水島によって解析が行われた。

(xi) マイクロ波および色素レーザー分光のスペクトルデータ処理。ミニコンを蓄積されたデータと大型計算機の記憶素子に転送し、種々の処理が可能とした。

4. 発表および出版実績

鈴木, 柿本, 斎藤, 広田, 日化中46秋季年会, 1982年10月新潟。遠藤, 斎藤, 広田, 同上。斎藤, 遠藤, 広田, 同上。山田, 広田, 同上。広田, 同上。山田, 広田, 分子構造総合討論会, 1982年10月東京。広田, 同上。鈴木, 斎藤, 広田, 同上。谷本, 斎藤, 遠藤, 広田, 同上。斎藤, 遠藤, 高見, 広田, 同上。遠藤, 斎藤, 広田, 同上。川口, 斎藤, 広田, 同上。遠藤, 斎藤, 広田, 日本物理学会第38年会, 1983年3月八王子。高木, 鈴木, 斎藤, 広田, 同上。柿本, 広田, 日化中47春季年会, 1983年4月京都。斎藤, 遠藤, 広田, 同上。遠藤, 斎藤, 広田, 同上。鈴木, 斎藤, 広田, 同上。谷本, 斎藤, 遠藤, 広田, 同上。大橋, 川口, 広田, 同上。山田, 遠藤, 広田, 同上。石渡, 川口, 田中, 広田, 同上。上原, 川口, 広田, 同上。川口, 斎藤, 広田, 同上。

永井, 田中, 広田, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 15, 341 (1982)。遠藤, 斎藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 92, 443 (1982)。川口, 遠藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 93, 381 (1982)。遠藤, 水島, Jap. Appl. Phys. 21, L379 (1982)。天壁, Bernath, 山田, Nature 296, 372 (1982)。柿本, 広田, J. Mol. Spectrosc. 94, 173 (1982)。遠藤, 斎藤, 広田, J. Mol. Spectrosc. 94, 199 (1982)。天壁, 川口, 柿本, 斎藤, 広田, J. Chem. Phys. 77, 159 (1982)。遠藤, 山田, 斎藤, 広田, J. Chem. Phys. 77, 3376 (1982)。天壁, Bernath, 山田, 遠藤, 広田, J. Chem. Phys. 77, 5284 (1982)。広田, 山田, J. Mol. Spectrosc. 96, 175 (1982)。斎藤, 遠藤, 高見, 広田, J. Chem. Phys. 78, 116 (1983)。山田, 広田, J. Chem. Phys. 78, 669 (1983)。

AAS 所内	
分 HA7	アイビ
12287	
11947	
15200	
32800	

金属錯体の構造化学

Structural Study on Coordination Compounds

○伊藤 翼・鳥海幸四郎・杉本昌子・伊藤晴子(愛教大)
(分子研 相関分子科学才一部門)

1. 研究目的・内容

主として、種々の金属錯体の化学特性と、分子構造、結晶構造との関連において研究することを目的とする。特に、環状有機分子(テトラアザシクロアルカン類)が金属イオンに平面状に配位することにより生ずる新しい化学特性——たとえば、安定な異常高原子価錯体の生成、これに構成単位と見做される新しい一次元錯体の合成など——、またそれにより明瞭に発現する金属イオンの個性などが研究された。

2. 研究方法・計算方法

目的に適した試料(新化合物を含む)を合成し、諸物性、反応性を調べ、これと、単結晶X線解析、NMRをともにより決定した分子構造、結晶構造との関連を研究する。下記の研究課題(i)(iii)においては、モデル系について分子軌道計算も行い電子構造を調べた。使用したプログラム：構造解析の計算には UNICS III E, 分子軌道計算には IMSPACK E を使用した。その他、非線型最小二乗法による計算は SALS E を使用した。

3. 研究成果

(i) 6配位 Zn(II) 錯体の配位構造—— Zn^{2+} の配位平面から浮上りとそのポテンシャル面
ポルフィリンやフクロシアメンなどの Zn(II) 錯体は、ほとんど全て、 Zn^{2+} が配位子の4つの窒素が作る平面から 0.2~0.4 Å 浮上り、といることが知られている。これは、環状配位子の hole size に比べ Zn^{2+} が大きいと説明されている。本研究で、hole size の異なるテトラアザシクロアルカン類を含む種々の 6配位 Zn(II) 錯体を合成し、その構造を X線解析により決定した。その結果、ポルフィリンなどに比べてより大きな cavity size をもった配位子系でも、 Zn^{2+} が N_4 面から浮上りた out-of-plane 構造をとる例や、同一面内配位子でも軸配位子の種類が異なると、in-plane とはったり out-of-plane 構造をとったりすることわかった。モデル系 $trans-[ZnCl_2(NH_3)_4]$ に関する ab initio MO 計算結果は、 Zn^{2+} が N_4 面から浮上りに関するポテンシャル面が極めて flat であることを示している。 $Zn(II)$ 錯体の浮上りに関する配位構造の多様性は、電子の学因にも強く関係している。

(ii) Ni(II)-Ni(IV), Pd(II)-Pd(IV) 一次元混合原子価錯体および関連する異常高原子価錯体の合成・構造・性質

金属イオンの大きさに比べて、少し小さい hole size をもつ環状有機分子——テトラアザシクロアルカン類——を配位子として用いると、異常高原子価錯体のある比較的稳定な金属錯体を合成することができ、昨年度に引き続き、この観点に立ち、 Ni^{3+} , Ni^{4+} , Pd^{4+} を含む新しい錯体を合成し、そのいくつかの構造を決定した。 Ni^{4+} , Pd^{4+} の系は、ハロゲン架橋2価—4価一次元混合原子価錯体をも生成し、電気伝導性をとる低次元化合物の固体物性と構造の観点からも研究を行った。Pdの系では、同一面内配位子 cyclam を含む Pd(II) 錯体、Pd(IV) 錯体、Pd(II)-Pd(IV) 混合原子価錯体の合成単離に成功し、これらの構造決定により一次

元化合物の生成に伴う構造の変化をはじめと詳細に検討することがある。

(iii) 分子内配位結合距離の相関とその電子的要因解析からみた金属イオンの個性

昨年度から継続して、一連の $trans-MX_2N_4$ 型錯体について、単結晶X線解析を行い、系統的に配位結合距離 $M-N$ (面内方向) と $M-X$ (軸方向) の相関関係を調べた (図)。これらの間には、一般に負の相関があり、その程度は著しく金属イオンの種類に依存する。モデル系について *ab initio* MO 計算を行い、金属イオンに固有な配位結合軸に沿ったポテンシャル面の形状に基づき電子的要因を考察した (本誌 No.3 p.258 参照)。

(iv) 二重項-六重項スピンフローストバー $Fe(II)$ 錯体のスピン状態に及ぼすキレート環 size 効果

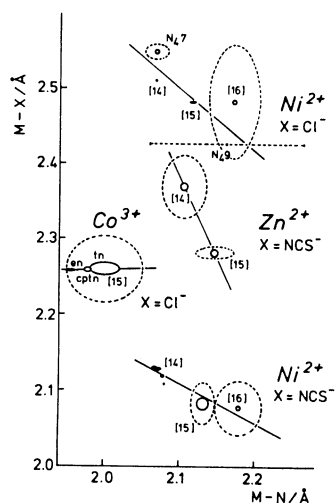
カリシアルテヒドと直鎖状テトラミン類から得られる Schiff 塩基類およびその類縁体を含む $Fe(II)$ 錯体は、LiAlH₄ スピン平衡系となる。メケレン鎖の長さの異なる種々のテトラミン類 (tet) を用いて、キレート環サイズの影響を錯体を合成し、構造、固相及び溶液状態の磁気的性質を調べた。[$Fe(Sal_2 3.2.3-tet)$](NO₃), [$Fe(Sal_2 3.3.3-tet)$](NO₃) の系では、キレート環のメケレン鎖1ヶのちがいは5員キレート環か6員環かのちがいで、配位構造 ($trans-FeO_2N_4$ 型) を変えずに、固相状態を完全な低スピン、高スピン状態を生じさせる。溶液錯体のスピン状態は、二級アミンへの溶媒和の影響を強く受ける。この研究の過程で、平衡点近傍の物性の実験値のせから、非線形最小二乗法に基づくデータの統計処理により、平衡定数、物性の値を決定するという新しい方法論が開発された。

(v) その他

非晶質試料、溶液状態における金属イオン周りの構造を EXAFS 法により調べるためのプログラム類の開発・整備、基礎的実験が行われた。また、金属-金属結合をもつ化合物の光化学反応に関連した錯体、一次元 Pt(II)-Pt(IV) 混合原子価錯体、糖質を含む金属錯体を新しい材料、新しい化学特性をもつ化合物の構造解析が行われた。

4. 発表・出版業績を下記は予定 (昨年度からの継続を含む)

- 島海, 伊藤ら, *Acta Cryst.* **B38**, 807 (1982). 吉川, 島海, 伊藤, 山本, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1422, (1982). 島海, 伊藤ら, *Acta Cryst.* **B38**, 959 (1982). 梅井, 伊藤ら, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 300 (1982). 伊藤, 杉本, 伊藤, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1971 (1982). 杉本, 島海, 伊藤, *Acta Cryst.* **B38**, 2453 (1982). 野依, 伊藤ら, *Tet. Lett.* **23**, 2949 (1982). 佐藤, 矢野, 島海, 伊藤, 吉川ら, *Inorg. Chem.* **21**, 2360 (1982). 杉本, 伊藤, 藤田ら, *Inorg. Chem.* **22**, 950 (1983). 杉本, 藤田, 伊藤ら, *Inorg. Chem.* **22**, 955 (1983). 伊藤, 杉本, 島海, 中山, 岡崎ら, *Chem. Lett.* 121 (1983). 岸中, 島海, 伊藤ら *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 87, (1983). 田中, 辻川, 島海, 伊藤 *Acta Cryst.* **B38**, 2793 (1982). 梅井, 矢野, 島海, 伊藤, 吉川, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 201 (1983). 山下, 伊藤, 島海, 伊藤 *Inorg. Chem.* (1983) 印刷中. 山下, 伊藤, 伊藤 *Inorg. Chem.* 投稿中. 加藤, 伊藤 才47回日北春季年会 昭和58年4月京都 (投稿中).



分	AA6 前内
実	HA1 アイム
計	43215
	79616
	57000
	95000

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、山本 茂義、斎藤 稔* (分子研、* 受託大学院生・名古屋大)

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しているので、以下の各節でaとbを併記する。

1. 研究目的・内容

1 a. 分子軌道計算のプログラムJAMOL、図形処理のプログラムJAPIC、MCS CF計算のプログラムJASONの改良、開発を継続して行っている。57年度の重点は次の二点であった。

(イ) 大型分子のポテンシャル面を計算するためのJAMOLの改良

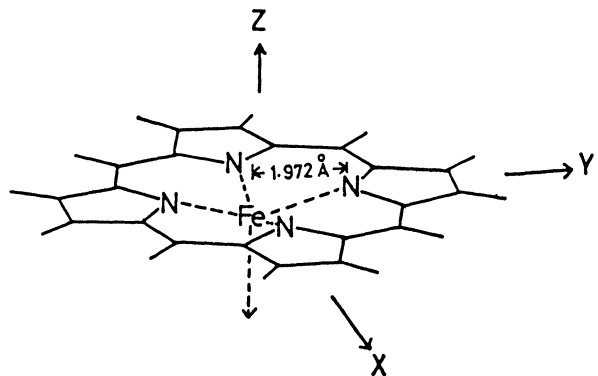
半直交化軌道をベースとする積分近似法における重なり積分と交換積分に関するThresholdを二組使えるようにすることにより、金属ポルフィリンなどの大型分子のポテンシャル面を高速かつ高精度で計算できるようにする。

(ロ) アレイプロセッサ用アルゴリズムを用いたテストプログラムの試作

分子研電子計算機センターでは昭和59年度にスーパーコンピュータを導入することを計画している。そのためにIAPにより高速演算を行えるアルゴリズムを検討し、図形処理プログラムの高速化、分子積分の変換プログラムの試作を行っている。

1 b. 鉄ポルフィリン、クロロフィル、CoFeのab initio MO計算を継続して行っている。57年度では特に鉄ポルフィン錯体の中心金属および上下配位子のポテンシャル曲線の計算において見るべき成果があった。

鉄ポルフィンでは互いに近接した複数のエネルギーレベルが基底状態附近に存在している。これらは鉄イオンのスピン状態が異っていたり、配位子との間の電荷移動の結果生じてくる状態である。このため上下配位子の入れかえや、分子構造の微妙な変化に伴い、基底状態は様々に変化し、ヘム蛋白の多様な機能を発現している。これを解明するために鉄ポルフィン(FeP)については図1のように鉄イオンを動かしてポテンシャル曲線の計算を行った。FeP(py)₂については、2個のピリジン配位子を上下方向に移動してポテンシャル曲線の計算を行っている。



2. 研究方法・計算方法

1. および2. を参照。

図1. 鉄ポルフィンの分子構造と鉄イオンの移動方向

3. 研究成果

3 a. 1 b に述べたような大きな分子のポテンシャル曲線は高精度で高速に計算する必要がある。このため半直交化軌道をベースにした積分近似において積分を省略する *threshold* を二組使用できるようにプログラムを改良することにより、約 0.01 eV の精度でポテンシャル曲面を求める方法を確立した。

また、アレイプロセッサの利用については、M200H-IAP を用いて、図形処理については約 2 倍高速化し、分子積分の変換については、80 軌道の全二電子積分の変換を CPU 時間 20 分前後で行えるようになった。

3 b. 図 1 の鉄ポルフィンの 2 価と 3 価の種々の状態について鉄イオンの面外移動のポテンシャル曲線を求めた。曲線の最小点はポルフィン面内であるが、 $d_{x^2-y^2}$ の被占電子数がゼロの電子配置では深い二次曲線であり、ハイ-spin 状態では曲線がきわめてなだらかである。こうして得たポテンシャル曲線と、簡単な方法で見積った第 5 配位子—ポルフィン間のポテンシャルとを合成したものが図 2 の曲線である。実験から得られた平衡位置との一致はきわめてよい。また、実験から得られた Ni ポルフィンなどの Ni の面外振動の波数と計算から得られた振動数は同じオーダーである。FeP(py)₂ についても大変に興味ある結果が得られている。このように *ab initio* SCF MO 計算によって得られる配位結合のポテンシャル曲線は信頼性が高く、平衡核間距離、面外振動数の予測ができるばかりでなく、酸素反応に伴う状態変化の予測の強力な手段になる。

4. 発表・出版

Hiroshi Kashiwagi, *Comp. Phys. Comm.* 26, 411-414 (1982).

Shigeru Obara, and Hiroshi Kashiwagi, *J. Chem. Phys.*, 77, 3155-3165 (1982).

Mitsuru Sano, Hiroshi Kashiwagi, and Hideo Yamatera, *Inorg. Chem.*, 21, 3837-3841 (1982).

Kimio Ohno, Keiji Morokuma, Fumihiko Hirota, Haruo Hosoya, Suehiro Iwata, Hiroshi Kashiwagi, Shigeru Obara, Yoshihiro Osamura, Shigeyoshi Yamamoto, Nobuhiro Kosugi, Kichisuke Nishimoto, Kiyoshi Tanaka, Masatomo Togashi, and Shinichi Yamabe, *Theochem*, 91, 1-252 (1982).

Yoshitaka Watanabe, Kichisuke Nishimoto, and Hiroshi Kashiwagi, "Flavins and Flavoproteins", 537-540 (Vincent Massey and Charles H. Williams, Editors, Elsevier North Holland Inc. 1982).

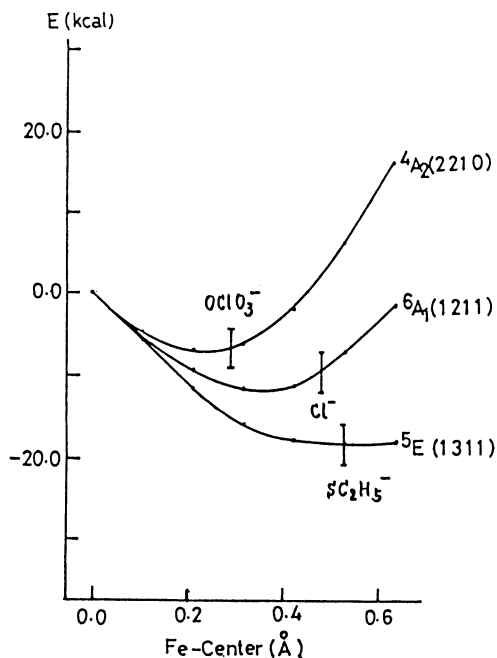


図 2. $OClO_3^-$, Cl^- , $SC_2H_5^-$ を第 5 配位子とする鉄ポルフィリン錯体の鉄イオンのポテンシャル曲線。I は平衡位置の実験値。

分 AB2 所内
実 10,445
許 19,000

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。

Calculation of the Potential Surface and the Trajectory for Ion-Molecule Reaction.

○ 小谷野猪之助(分子研), 田中健一郎(分子研), 加藤立久(分子研)

1. 研究目的・内容

イオンと分子の低エネルギー領域での衝突における電荷移動反応は、反応系と生成系のエネルギー準位の差や、分子とイオンの各振動準位間のFrank-Condon因子の大きさなどによって議論され、それらに基いたモデル計算もいくつか提案されている。電荷移動反応において、反応イオンの状態を区別した反応断面積の状態依存性を調べることで、これまで議論されてきたモデル計算の実験との比較をし検討を試みた。また、このモデル計算だけでは説明が不可能である $Ar^+ + NO \rightleftharpoons NO^+ + Ar$ 系の, Abinitio SCF 計算によるポテンシャル面を得て、定性的な説明を加えた。

2. 研究方法・計算手法.

イ) イオン-分子間の電荷移動反応の反応断面積の計算.

イオン-分子間の電荷移動反応に対しては、始状態 i と終状態 j の二つの振動状態間での最も適する二準位近似を用いて求めた反応断面積 σ_{ij} と、その互いの状態間のFrank-Condon 因子 $f_{i \rightarrow j}$ を乗じた形で反応断面積を見積もり、可能な終状態すべてにわたって和をとる事で、始状態 i の相違による反応断面積の依存性を調べる。

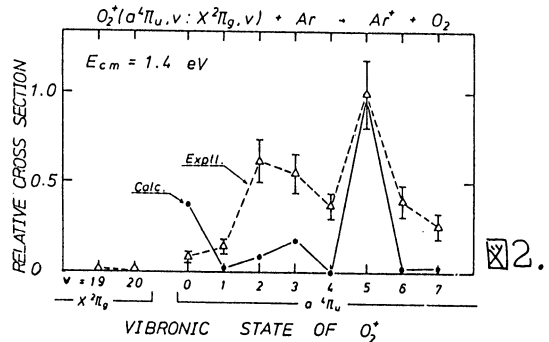
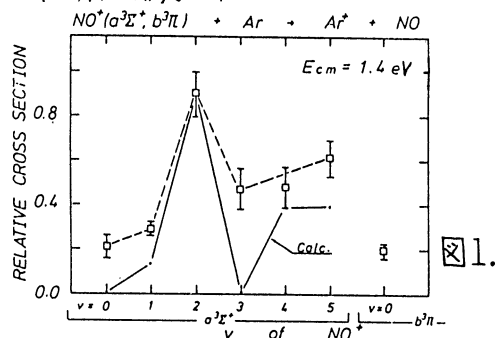
$$\sigma_i(v) = \sum_j \sigma_{ij}(v; v') \cdot f_{i \rightarrow j}$$

ここで σ_{ij} は, Rapp や Francis らの提案した式を用いた。

$$\sigma_{ij}(V, \Delta E) = \frac{1}{2} \cdot f \int_0^b \text{sech}^2 [(\Delta E/E_h) \cdot \frac{1}{2} \cdot (a_0 \pi b / 2)^{1/2}]^2 \cdot 2\pi b \cdot db$$

(注: V : 衝突エネルギー, f : 終状態の統計的重み, a_0 : 第1ホア半径, b : 衝突半径)

また, 2原子分子のFrank-Condon 因子 $f_{i \rightarrow j}$ は, Morse 関数型のポテンシャルを用いて、各振動状態の波動関数を Laguerre 多項式で展開し数値積分する事により得た。このF-C 因子は、高精度計算を行なって Nicholls の発表している数値と、高振動準位 ($v \geq 20$) まで、有効桁数4桁まで一致した。



このモデル計算を、 $\text{NO}^+ + \text{Ar}$ 系と $\text{O}_2^+ + \text{Ar}$ 系とに適用した結果と、我々の行った実験結果を図1、図2にそれぞれ示す。一応実験結果を説明する事のできる計算結果を得た。

ii) $(\text{Ar} + \text{NO})^+$ 系のポテンシャル面の計算。

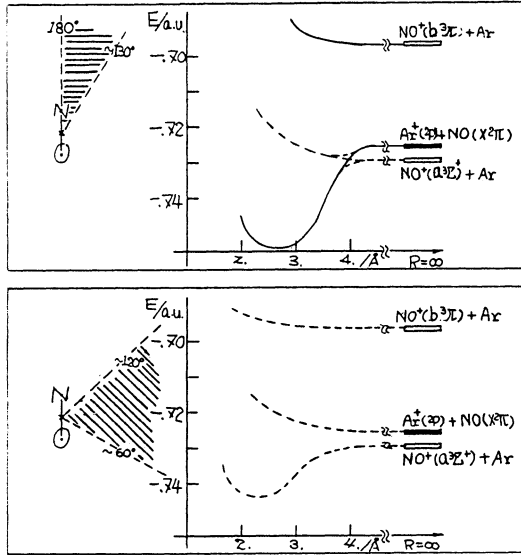


図3.

我々は実験的に次の電荷移動反応の正逆方向について、 $\text{NO}^+(a^2\Sigma^+) + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ar}^+(2P_{1/2}) + \text{NO}(x^2\Pi)$ (1) のスピン-軌道準位(J)を選別し、各々の内部状態に対する電荷移動反応断面積を個別に求めた。この結果、この電荷移動反応(1)は二種類のメカニズムを経由して起こると予想された。つまり、始状態と終状態の準位間のエネルギー差に敏感な共鳴的なメカニズムと、エネルギー差に無関係なメカニズムの2つを考えなければ、実験結果は説明できない。そこでIMSPACKのGAUSSIANプログラムを用い $(\text{Ar} + \text{NO})^+$ 系の三重項状態のポテンシャル面を計算した。

3. 研究成果

二つの電荷移動状態の始状態と終状態のポテンシャル関係が、共鳴的なメカニズムで絡み合っている系については、(i)に述べた簡単なモデル計算で実験結果を十分に説明できる。一方、特徴的な結果を与えた $(\text{Ar} + \text{NO})^+$ 系のポテンシャル計算結果を述べる。 $(\text{Ar} + \text{NO})^+$ 系は、NO軸に関してArの接近方向の違いによりポテンシャルの様子が二種類に大別される。大別された二種のポテンシャルに対し、二つの異なるメカニズムが対応する事が解かった。

図3に示す様に、NO軸に近い方向からのArの接近では、 $(\text{Ar}^+ + \text{NO})$ と $(\text{NO}^+(b^2\Pi) + \text{Ar})$ の状態間の相相互作用が大きく交換積分により安定化した $(\text{Ar}^+ + \text{NO})$ 状態は、 $(\text{NO}^+(a^2\Sigma^+) + \text{Ar})$ 状態と交差する。この非交差点で、 α 成分面の遷移が起こり、Landau-Zenerモデルで表わされるメカニズムにより電荷移動が起こり進位間のエネルギー差は関係しない。一方、NO軸と直交に近い方向からの接近では、 $(\text{Ar}^+ + \text{NO})$ と $(\text{NO}^+(a^2\Sigma^+) + \text{Ar})$ の状態間の相相互作用が大きく、この二つの状態間では非交差点はなく、Rosen-Zenerモデルで表わされるメカニズムにより電荷移動反応が起こり振動準位間の共鳴効果は現われる。 $\text{NO}^+(a^2\Sigma^+)$ イオンは(1 π)MOが半占有されるのに対し、 $\text{NO}^+(b^2\Pi)$ イオンは(5 σ)MOが半占有され、この半占有された軌道への電子の受授で、Arとの電荷移動がおこる事を考えれば、NO軸に異なるArの接近方向による二つの異なるポテンシャル関係が生じた事は定性的に理解できる。

4. 発表.

- ・小谷野, 田中, 加藤 物理学会春期年会 58年 3月 東京
- ・小谷野, 田中, 加藤 化学会春期年会 58年 4月 京都

分 実 許	AB7 所内
	HA6 71414
	10,165
	15,200
	11,400

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、とくに水素結合二量体の He(I) 光電子スペクトルの測定を行ってきた。これまでに、水、メタノール、ギ酸の二量体の光電子スペクトルを得、これらの実験結果を解釈するために前年度にひきつづき二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エネルギーを求めてきた。

今年度は主に水二量体におけるイオン化のしきい値と垂直イオン化エネルギーとの関係(光電子スペクトルの中)を明らかにする目的で $(\text{H}_2\text{O})_2$ および $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ($1^2A'$ および $1^2A'$ 状態)のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。これらの曲面から得られるイオン化エネルギーおよびイオンの解離エネルギーと実験から得られる値と比較し、水素結合体の光イオン化の特徴であるプロトン移動と解離の様子を明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

前年度の研究から $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の geometry-optimization によって得られる平衡構造は H_3O^+ と OH の錯合体とみなせることがわかったが、この構造に対する断熱イオン化エネルギーはイオン化のしきい値並びに垂直イオン化エネルギーの実験値と比べてはるかに小さい。断熱、垂直両イオン化エネルギー、 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の解離エネルギーを統一的に解釈するため、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ のポテンシャルエネルギー曲面を計算で求め、Franck-Condon原理に基づく解析を行った。ポテンシャル曲面は図1に示したモデルで、 $(R_{\text{OO}}, \gamma_{\text{OH}})$ を変数とし他のパラメータは実験値に固定して計算した。プログラムは IMSPACK を用い基底関数系は 4-31G を使用した。カチオンについては UHF 計算を行い広い領域でよい収束を見た。ポテンシャルエネルギー V は $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 系の全電子エネルギー (-151.8148 a.u.) を基準とし、 ΔSCF 値を $(R_{\text{OO}}, \gamma_{\text{OH}})$ の変数として求めた。 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の解離エネルギーは、 $1^2A'$, $1^2A'$ 両曲面のポテンシャルエネルギーの極小点(表1に $\text{Min}(1^2A')$, $\text{Min}(1^2A')$ で示した)からの値の他、geometry-optimization によって得られた構造からの値も求めた。 $(\text{H}_2\text{O})_2$ についても $(R_{\text{OO}}, \gamma_{\text{OH}})$ に関するポテンシャル曲面を求め、この曲面上に許される振動準位から近似的な方法で実効的な Franck-Condon 領域を見積った。この Franck-Condon 領域の両端でのイオン化エネルギーの差を求め、実験で得られた光電子スペクトルのバンド幅と比較した。

3. 研究成果

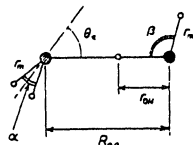
計算によって得られたポテンシャルエネルギー曲面のうち、 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の基底状態 ($1^2A'$) に対する結果(等高線図)を図2に示した。この曲面の極小位置(⊗)が $(\text{H}_2\text{O})_2$ の

ポテンシャル曲面の極小位置(図2の+印)から非常に遠く離れた点にあることが明瞭に読みとれる。この極小位置 $\text{Min}(1^2A')$ は、geometry-optimizationで得られた構造とよく一致している。この曲面の特徴は、垂直イオン化位置から Min へ向けての自動的な(activation energy がいらない)プロトン移動を表現していると解釈される。曲面上のこれら二つの点は、それぞれ $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ なる解離の極限へなめらかにつながっている。 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の第一励起状態($1^2A'$)に束しても、比較的似たプロトン移動型ポテンシャル曲面が得られた。これら二つの曲面の $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 解離極限でのエネルギー差は水分子の第一(1^2B_1)と第二(1^2A_1)イオン化エネルギーの差によく一致している。

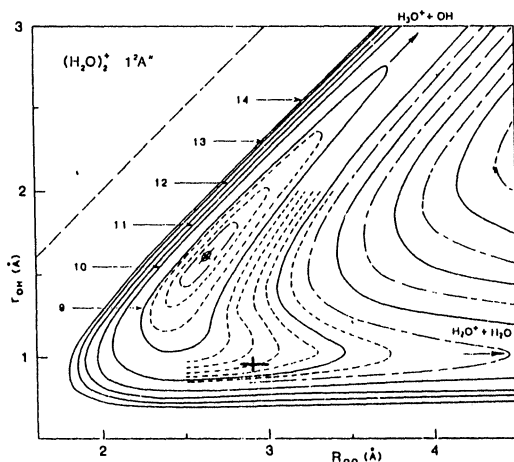
二つのイオン化状態のポテンシャル曲面上で得られる2種の解離エネルギー(D_e)を表1にまとめた。いずれの曲面上でも $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ への D_e の方が $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ に比べてはるかに小さい。この結果は実験結果とよく一致する。さらに今回の計算結果は、イオン化のしきい値の実測値から求めた D_e の下限(表1の exptl.) の値を少くとも約0.5 eV 大きい値に修正しなければならぬことを示唆している。

[図1]

$(\text{H}_2\text{O})_2, (\text{H}_2\text{O})_2^+$ の構造模型



[図2] $(\text{H}_2\text{O})_2^+(1^2A')$ ポテンシャル面



[表1] $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の解離エネルギー

Equilibrium geometry	Dissociation channel	D_e / eV	
		calc.	exptl.
$\text{Min}(1^2A'')$	$\text{H}_3\text{O}^+(X) + \text{OH}(^2\Pi)$	0.97	(0.52)
	$\text{H}_2\text{O}^+(1^2B_1) + \text{H}_2\text{O}$	2.34	(1.6~1.7)
$\text{Min}(1^2A')$	$\text{H}_3\text{O}^+(X) + \text{OH}(^2\Pi)$	0.43	-
	$\text{H}_2\text{O}^+(1^2A_1) + \text{H}_2\text{O}$	3.80	-

4. 発表・出版実績または予定

- 1) S. Tomoda, Y. Achiba, K. Nomoto, K. Sato, K. Kimura; Chem. Phys., 74(1983)113.
- 2) S. Tomoda, K. Kimura; Chem. Phys. 74(1983)121.
- 3) S. Tomoda, K. Kimura; in "Ions and Molecules in Solution", in press.
- 4) S. Tomoda, K. Kimura; Chem. Phys., to be published.
- 5) K. Sato, S. Tomoda, K. Kimura, S. Iwata; Chem. Phys. Lett., 95(1983)579.
- 6) 友田・木村; 日本化学会'82年秋季年会, 1982年10月.
- 7) 友田・木村; 分子構造総合討論会, 1982年10月.
- 8) 友田・木村; 日本化学会'83年春季年会, 1983年4月.

分	ACI 前内
	HB3 下内
実	6205
計	7961
	53800
	53800

UVSOR用電磁石および加速空洞の設計

Design of Magnets and Cavities for UVSOR

渡辺 誠 (分子研), 内田 章 (分子研), 松戸 修 (分子研), 蓮本正美 (分子研), 山本弘典 (分子研, 福井大工), 春日俊夫 (分子研).

1. 研究目的・内容

現在分子研ではシンクロトロン放射を用いた極端紫外光源 (UVSOR) の建設が進行している。55, 56年度にはプログラムSYNCHROを用いストレージリングと入射用シンクロトロン電子軌道解析を行い、これら加速器の基本設計を行った。今回はこれらの主要部である電磁石および加速空洞の設計のための計算を行った。ストレージリング全体の設計に関しては、パンフレットUVSOR-9を参照されたい。

2. 研究方法・計算方法

電磁石または加速空洞に必要な磁場または電場は、ストレージリングの基本設計の要求からきまる。磁場または電場は、マクスウェル方程式と電磁石または加速空洞の形状と与える境界条件のもと解いて求めることができる。まず、簡単な式からおおむねの形状を定め、次にプログラムTRIM (磁場) またはプログラムSUPERFISH (電場) を用いて試行錯誤的に計算して、要求とみたす形状のものを探した。

3. 計算結果

1) 電磁石

ストレージリングの電磁石は偏向電磁石、4極電磁石、6極電磁石、スキュー4極電磁石、Z-ステアリング電磁石からなる。以下では偏向電磁石について報告する。偏向電磁石に必要な磁場 B_0 は 600 MeV の時 9.09 kgauss であり、一様部分 ($\Delta B/B_0 \leq 1 \times 10^{-4}$ の部分) は 84 mm (1' 程度) である。この要求を満足するものを求めるため種々の形状の磁極について計算を行い、最終的に図1 a) および図1 b) に示す断面形状を決定した。図2に図1 a), b) の形状とした電磁石の磁場分布を示す。必要な性能をもっといえることが解る。磁極、ヨークの材質は低炭素含有量の純鉄である。

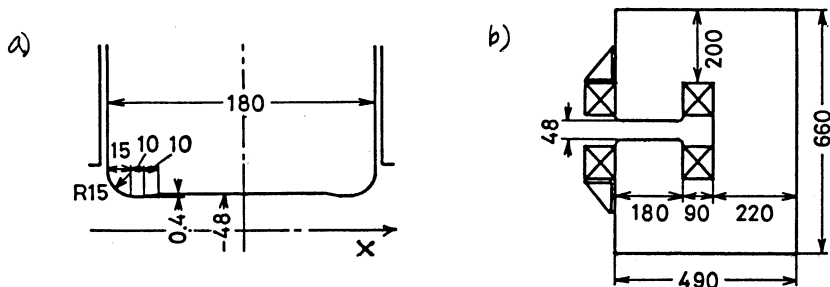


図1 偏向電磁石の断面図。a) 磁極, b) 全体。

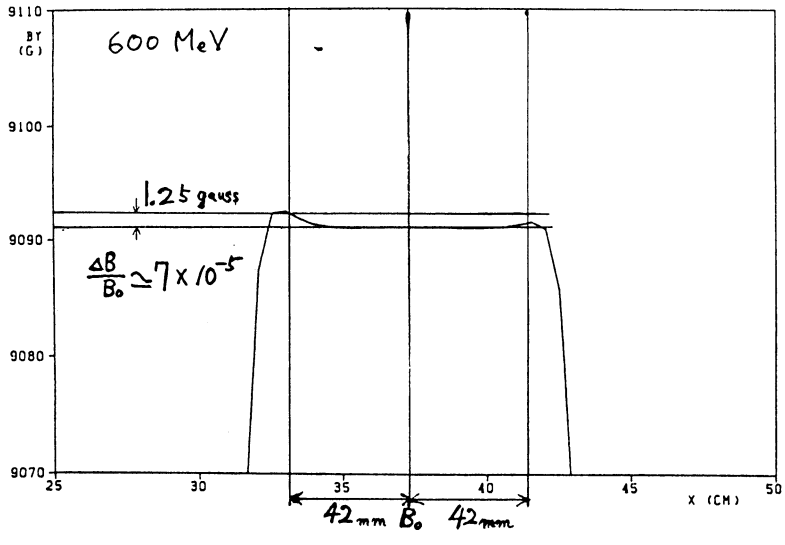


図2 偏向電磁石の磁場分布。

2) 加速空洞

図3 a)に加速空洞の概念図を示す。加速空洞に粒子を基本共振周波数は $f \approx 90.2$ MHz である。図3 a)のなかを示した電極間隔が $d = 18.8$ mm のとき約 90.2 MHz の共振周波数が得られた。図3 b)にこの場合の電気力線を示す。加速空洞内の高周波は最低次数のTMモードである。次数の高いモードの共振周波数が基本周波数 f の整数倍に等らないうように形状を選んだ。空洞の内面を銅とし、シールドインサートレスやQ値も求めた。

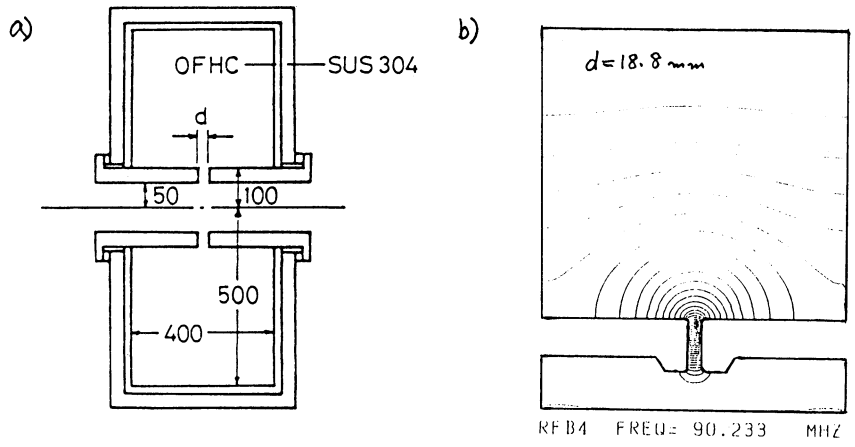


図3 加速空洞。 a) 断面図, b) 電気力線。

4. 発表・出版実績等は予定
渡辺 誠也, UVSOR-9 (1982).

分 AC4 所内
実 17,910
許 19,000

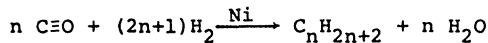
メタネーションの反応機構の理論的研究

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of Methanation

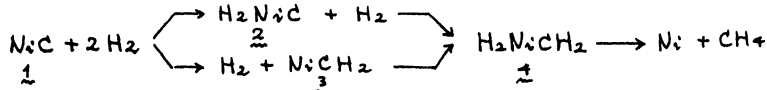
○ Imre G. Csizmadia (分子研・トヨタ大学)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトは、酸化炭素と水素分子から炭化水素を合成する反応である Fisher-Tropsch や Sabatier-Senderens 合成の反応機構を理論的に解明することとを目的としてゐる。



前年度は、キ一分子である NiC の電子状態の研究を行つた。今年度は NiC に H₂ が付加反応の可能な二キ一



に含み得る各分子について、構造と電子状態を明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算は、Ni は Roos-Veillard-Vinot の基底関数の d 軌道を Hay が改良した set にあつかふたものを採用し、他の原子については Binkley-pople-Hefner の 3-21 G 基底関数を用いた。波動関数は RHF と GVB の両方法で求めた。GVB では、2キ一に含み得る全分子で電子相関のとりこみかたを分子毎に一定に保つたように、7組の電子対の相関を考慮した。分子の構造は RHF、GVB 法ともに Energy Gradient を用いて計算した。全々の計算は、分子研ライブラリアプログラム IMSPACK と加藤氏の GVB 法計算プログラムを用いて行つた。

3. 研究結果

NiC に 1 分子の H₂ が付加した生成物として、その最適化構造を表 1 に示す。NiCH₂ は C_{2v} の対称性を持つが、H₂NiC は少し反ワセラミッド型に変形してゐることがかつた。

Table I Ab Initio Molecular Energies for Singlet Ground States of Nickel Carbide Dihydrides

Species	Parameter	Geometry		E(hartree)	
		SCF	GVB	SCF	GVB
NiCH ₂ (C _{2v})	Ni-C	1.725Å	1.923Å		
	C-H	1.089Å	1.094Å	-1542.7196	-1542.8859
	HCH	108.4°	109.6°		
H ₂ NiC (C _s)	Ni-C	2.504Å	2.630Å		
	H-Ni	1.480Å	1.578Å	-1542.5478	-1542.6105
	HNiH	99.1°	120.5°		
	HNiC	130.8°	119.7°		
Relative Stability: ΔE (KJ/mole)				451.0	723.0

NiCに2分子のH₂が付加した生成物先についてはいくつかの構造異性体—H₂NiとCH₂部分が同一平面をなすもの(A)と、2つの面が90°回転してゐるもの(B)と、各々のために、H₂NiCとCH₂の互角に、H₂Ni部分がバントしてゐる構造が考えられた。計算結果(表2)は、AとBの両方が安定構造であると予測してゐる。

Table II SCF and GVB Optimized Molecular Geometries and Energies for the two conformers A and B of H₂NiCH₂ (IV)*

Method	Conformer*	∠C	∠Ni	θ	Ni-C	C-H	Ni-H	HCH	HNiH
SCF	A	180°	180°	0°	2.334	1.089	1.491	108.9°	96.3°
	B	180°	180°	90°	2.400	1.089	1.500	109.2°	99.2°
GVB	A	180°	180°	0°	2.401	1.099	1.548	108.1°	109.1°
	B	180°	180°	90°	2.057	1.121	1.564	105.6°	98.7°
						1.120	1.528		

* Conformer A is the planar (C_{2v}) structure
Conformer B is the C-Ni twisted (90°) structure

スカーに含み分子反応物、反応中間体と生成物のエネルギー—を記して示してある。最終生成物 Ni+CH₄ について NiとCH₄の距離を5ÅにLF super moleculeの結果をみる。この結果から、NiCにH₂を付加してCH₄を生成する反応は、発熱反応であり、熱化学的には起るべき反応であるとわかる。勿論、この反応が実際に、融媒中に進行するかどうかについてはさらに検討が必要である。

Table VI. The Energetics of NiC Hydrogenation

System	Total Energy (hartree)	
	SCF	GVB
NiC + 2H ₂	-1543.6917	-1543.8956
H ₂ NiC + H ₂	-1543.6708	-1543.7532
NiCH ₂ + H ₂	-1543.8425	-1544.0286
H ₂ NiCH ₂	A	-1543.8278
	B	-1543.8258
Ni-CH ₄	-1543.9584 (d ⁸ s ²)	-1544.0866 (d ⁹ s ¹)

* Conformer A is the planar (C_{2v}) structure
Conformer B is the Ni-C twisted (90°) structure

参考文献: 出版地種子は指定

北原, 清彦, Csizmadia, J. Mol. Struct. (THEOCHEM 5) (1982) 119.

北原, 清彦, Poirier, Csizmadia, THEOCHEM 投稿予定

分	AC6 所内
実	HBφ アドレ
許	10,302
	13,959
	19,000
	38,000

液相中の部分構造の研究

"EXAFSによる液相中および非晶質の部分構造"

The Study of Local Structure of Liquid

宇田川康夫, 加藤直, 加茂川恵司, 田路和幸, 五十嵐良作, 伊藤信幸, 兵頭志明

(分子研)

1. 研究目的, 内容

液体および非晶質は気体のように完全にランダムに運動しているわけではなく, また単結晶のように空間的に規則正しく配列しているわけでもない。しかし非晶質もミクロに見れば決った構造を持ち, 液体もいわゆる"部分構造"を作っており, "行動単位"をユニットとして流動している。そして非晶質は物性として有用な性質を示すものも多く, 触媒活性はそのうち特に応用の広いひとつである。また液体は大部分の化学反応の場を提供し, また相分離等の臨界現象は物性的にも興味深い。しかるに上に述べたような構造上の特徴から液体と非晶質の構造決定の手段が少く, 未だ不明な点が多い。

本プロジェクトでは光散乱, X線散乱, およびX線の吸収を利用して液体および非晶体の部分構造の研究を行おうとするものである。

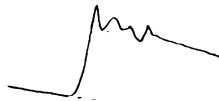
昨年度の本報告では主として"光散乱による非電解質水溶液中に形成される部分構造と相分離"について触れたので, 本年度は"EXAFSによる液相中および非晶質の部分構造"について述べたい。

2. 研究方法, 計算方法

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) はX線領域での原子固有の特性吸収端の高エネルギー側数 ~ 4 eVの領域に現れる振動構造のことである。これはその原子の周囲の局所構造を反映し, その解析によって吸収原子の種類, 数, 距離, それに平均位置からのゆらぎの程度等についての情報を得ることが出来る。最大の特徴は対象物質の相を問わないことで, X線回折による構造決定の不可能な液体や非晶質の構造決定に特に適している。しかし, EXAFSのひとつの欠点はその解析法が一義的ではないことであり, 実験結果の整理, 解釈にはいくつかの仮定とある程度の計算を必要とする。

EXAFSの実験結果とそれに必要な計算は次の通りである。

1. 測定



実験制御用マイクロコンピュータ

↓ 8" Floppy

インテリジェント端末

↓ 1200 ボー

M200 H

2. 最小自乗法による

バックグラウンドのさし引き

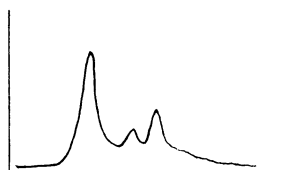


SUBROUTINE FIT

3. 振動の抽出



4. フーリエ変換



FFT

5. シミュレーション

3. 研究成果

EXAFDは上述のように対象物質の相を問わず構造を決められるという特徴を有する。従って反応によって生成物の相が変化する反応の素過程の研究に最適の手段といえる。そこで液相中への硝酸ニッケルの溶解がうばじヨリ、ケイ酸エチルとの反応、ゲルの生成、乾燥、固化、焼成、還元と5ステップを経て調製されるアルコキシド法によるシリカ担持ニッケル触媒の調製素過程の各段階でのニッケル原子の部分構造と、含浸、乾燥、焼成、還元による作られる含浸法による調製法の各段階の構造を研究し、触媒調製法のちがいにより組成が同じで活性の異なる触媒が得られるかを明らかにした。詳細は下記の学会予稿集を参照されたい。

4. 発表実績

- 田路、宇田川、田辺、上野 分子構造総合討論会、57年10月、東京
田辺、上野、田路、宇田川 同上
田路、宇田川、田辺、上野 表面科学討論会、58年2月、東京
田路、宇田川、上野 日本物理学会、58年3月、東京
田辺、上野、小寺、田路、宇田川 日本化学会、58年4月、京都
高井、上野、小寺、田路、宇田川 同上
高崎、上野、小寺、田路、宇田川、 同上
田路、宇田川、 Jpn. J. Phys. Soc. in press
伊藤、藤山、宇田川、 Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 379 (1983).

分 ADP 新内
実 8,018
許 15,200

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

Studies on Structure of Excited Molecule, Energy Transfer and Mechanism of Chemical Reaction

・加藤 肇 (分子研、神戸大理)

1. 研究目的・内容

各種ポリケイ金属分子の吸収スペクトル及びレーザー光で特定の電子振動回転エネルギー準位へ励起した場合に得られる直接光励起した準位、エネルギー移動した準位、分解生成した励起分子、原子からの発光スペクトルを解析し、

- 1) 各エネルギー準位の分光定数を決定する。
- 2) 分光定数を用いて、ポテンシャルエネルギー曲線を決定する。
- 3) スペクトル強度分布の解析を行ない、より精度の高いポテンシャルエネルギー曲線と電子遷移モーメントの核間距離依存性を明らかにする。
- 4) 解離限界近傍のポテンシャルエネルギー曲線と遷移確率はどのように検討する。
- 5) 分子回転、回転による遠心力の影響をより正確に評価する。

2. 研究方法・計算方法

観測したスペクトルチャートより波数を読み、真空補正した数値に $\frac{1}{12}$ 乗し最小自乗法 (PPOLRF) で各準位の振動回転分光定数を決定する。

求めた分光定数に基づいて Rydberg-Klein-Rees 法 (RKR) で各準位のポテンシャルエネルギー曲線を求める。

高振動準位、回転量子数の大きい準位の場合には遠心力による歪をより正確に評価する Hutso の方法 (CDIST) で分光定数を再評価し、ポテンシャルエネルギー曲線を求める。

ポテンシャルエネルギー曲線が求まると、 ψ のポテンシャルに於ける一次元振動子に関する波動方程式を数値的に解いて、固有値、波動関数を読み、各光学遷移に於けるフランク-コンドエ因子を計算する。(FCF)

遷移強度の観測値と計算値の比較より遷移モーメントの核間距離依存性を求める。

解離限界近傍及び解離的連続帯への遷移スペクトルの強度分布の解析と計算に基づき離散的ポテンシャル、連続ポテンシャルを求めると共に、励起分子のエネルギー移動過程、緩和機構に注目し、特にポテンシャルエネルギー曲線との関係及び他の原子分子との衝突による影響について研究する。この場合、特に解離生成した励起原子の微細準位の分布比を注用する。

3. 研究成果

RbCs 分子を $K_{n+1}L$ の 5682 Å 線で励起した場合、振動量子数 $0 \sim 12$ までに一連の線スペクトル及びそれに続く連続帯への遷移に於ける連続スペクトルを観測した。一連の線スペクトルのエネルギーは励起状態、基底状態の振動、回転量子数を v', j' と v'', j'' とする。

$$hD = T_e + E_{v'j'} - E_{v''j''}$$

$v'' = 0, E_{v''j''} = \sum_{ij} Y_{ij} (v \pm \frac{1}{2})^2 j(j+1)$; T_e は電子エネルギー差、
 と表わされる。

観測した一連の線スペクトルより、最小自乗法で Dunham 型係数 Y_{ij} が決定した。
 この結果を図 1 に示す。

ところで、このようにして決定した定数は最小自乗法が本何
 次まで行なうかに依存する。
 特に重心力歪定数 D_v, H_v 等を
 求めるに、最小自乗法依存
 性をなくする方法が Hutson
 により提唱された。これは回
 転角 $J=0$ の Σ 状態に
 エネルギー曲線が示す、 $v=0$
 のときは回転定数は

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 \mu c} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{v,0}$$

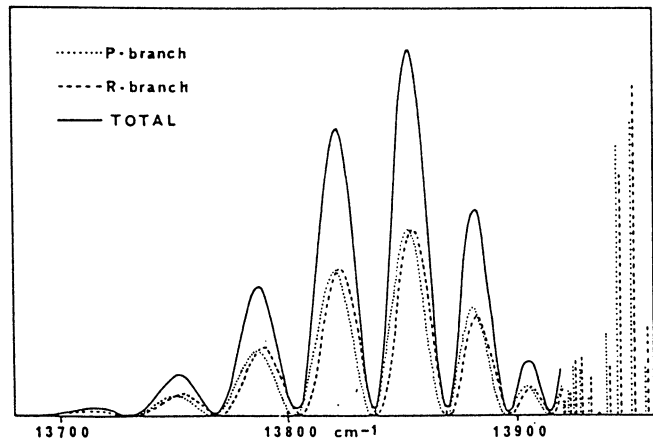
と定義しよう。振動の波動
 関数を求めることに依り計算
 ができる。この原理で重心力
 歪定数 D_v, H_v を各振動準
 位について求めた。

このように求めた分光定数
 を用いて、回転量子数 J の
 和 Σ 状態の曲線を描き、 J
 には基づいて、振動の波動関数を
 求めスペクトル強度の計算を行
 った。右図に解離的連続帯
 及び J に続く連続スペクトル
 強度の計算結果を示す。これ
 は観測結果にたい一致を示し
 正確な和 Σ 状態が求めら
 ったことを示している。

図 1.

Dunham type coefficients for the $X^1\Sigma^+$
 state of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ (cm^{-1})

$Y_{10} = 49.922$	$Y_{01} = 1.705 \times 10^{-2}$
$Y_{20} = -0.87162 \times 10^{-1}$	$Y_{11} = -0.938 \times 10^{-4}$
$Y_{30} = -1.61999 \times 10^{-3}$	$Y_{21} = 1.616 \times 10^{-6}$
$Y_{40} = 4.79331 \times 10^{-5}$	$Y_{31} = -1.372 \times 10^{-8}$
$Y_{50} = -9.10614 \times 10^{-7}$	$Y_{02} = -0.264 \times 10^{-6}$
$Y_{60} = 9.51328 \times 10^{-9}$	$Y_{12} = 1.052 \times 10^{-8}$
$Y_{70} = -5.31689 \times 10^{-11}$	$Y_{22} = -2.886 \times 10^{-10}$
$Y_{80} = 1.21841 \times 10^{-13}$	$Y_{32} = 1.742 \times 10^{-12}$
$D^e = 3833$	



4. 発表・出版実績 等は平定.

加藤・松井・野田

J. Chem. Phys. 5678 (1982)

尾道・加藤

Bull. Chem. Soc. Japan 1983年9月号掲載予定.

加藤・小林

J. Chem. Phys. 1983年7月号掲載予定

分	AD1 計内
実	HBI 711L
許	25,864
	67,700
	26,600
	68,400

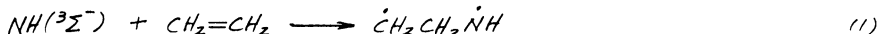
素反応過程の静的経路と動力学機構の研究

Minimum-Energy Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

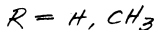
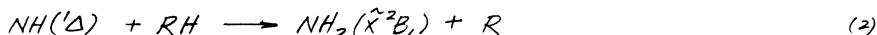
高野 高之 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

一中心ジラジカル種の一つである NH の化学反応性の果体については、現在なお不明確な点が多い。本研究では、まず昨年度の研究の経緯として、NH(3Σ⁻) の付加反応



によって生成する三重項ジラジカル自体の異性化経路について詳細に検討した。ついで、NH(Δ) の H 原子引抜き反応



の経路を追跡した。これらから、同種の素反応過程に対する今後の実験的研究に指針を与える点において有意義であると思われる。

2. 研究方法

電子構造の計算はすべて 4-31G UHF SCF 法により、エネルギー勾配法を併用して反応系の最適構造を求めることを基本とした。必要に応じて分極関数を含め、代表的構造について振動解析を行った。これらに使用したプログラムは IMSPAK Gaussian 70 および Gaussian 80 である。さらに、CI 計算が不可欠と思われる場合には、Multi-reference double-excitation (MRD) CI 計算を実施した。使用したプログラムは Buenker¹⁾ によるものである。

3. 研究成果

3.1 三重項 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ の異性化

1 重項状態に変化したジラジカルは、容易に閉環してアジリジンとなる。²⁾ ここでは、3 重項状態に可能な素過程について検討を加えた。

(a) Conformation の変化 4-31G SCF 最適化によると、末端 CH₂ 部分の face (F) および edge (E) 構造のそれぞれに対して、N-H 結合が edge 形のままで s-cis (E_c) と s-trans (E_t) 形に配置した、合計 4 個のエネルギー極小が存在する。これらのうち、後述の内容との関連において、FE_c 体と EE_t 体のみの構造を図 1 に示す。

4 種の構造の相対エネルギーは表 1 のごとくである。4-31G 構造について、4-31G** SCF 計算をもし試みる。EE_t 体が最安定である。

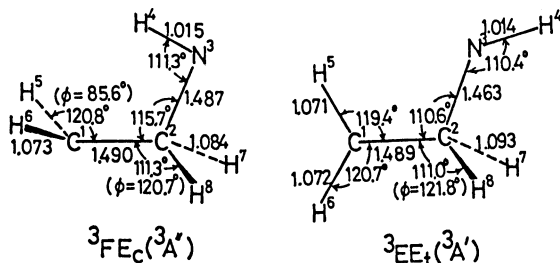


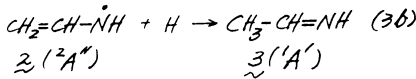
図 1. $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ の ${}^3\text{FE}_c$ および ${}^3\text{EE}_t$ 最適構造

Face CH₂ と edge CH₂ のいずれの場合も、N-H結合の E_c → E_t 変形に於けるエネルギー障壁は 1.5 kcal/mol といわれている。これとは対照的に、CH₂基の F-E間変形の際の障壁は極めて低い (< 0.5 kcal/mol) ことが報告された。

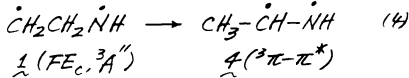
(b) α-H 脱離と 1,2-H 移動

3重項 CH₂CH₂NH に可能な化学反応過程として、α-H 脱離
 $\dot{C}H_2CH_2\dot{N}H \rightarrow CH_2=CH-\dot{N}H + H$ (3a)
 $\underset{1}{\sim}(FE_c, {}^3A)$ $\underset{2}{\sim}({}^3A')$

がエネルギー的に最も有利であると予想される。これはさらに H 付加により、2 重項にいたるであろう。



一方、1,2-H 移動



によって生成する 4 (3重項 π-π' 励起状態) は 2 ({}^3A') + H よりも安定であると思われるので、反応 (3a) との比較において検討を必要とする。

図2は、上記の反応過程に伴うポテンシャルエネルギー変化の SCF 計算結果を示したものである。反応 (3a) のエネルギー障壁 ΔE[‡] = 26.3 kcal/mol は、反応 (4) に於ける値 ΔE[‡] = 60.5 kcal/mol に比べてはるかに小さい。この状況は CH=CH[•] の場合³⁾ と類似している。反応 (3b) に対しては ΔE[‡] = 0 kcal/mol である。

図3と図4は、それぞれ α-H 脱離 (3a) と 1,2-H 移動 (4) の遷移状態 (TS) の最適構造を図示したものである。これらの TS 構造は、それぞれジラジカル 2 の EE_c ({}^3A') 体および FE_c ({}^3A') 体と関連することが報告された。

表1 3重項 CH₂CH₂NH の相対エネルギー (kcal/mol)

AO 基底	Face CH ₂		Edge CH ₂	
	³ FE _c	³ FE _t	³ EE _c	³ EE _t
4-31G	-0.27	(0.0) ^{a)}	0.38	-0.32
4-31G**	0.42	(0.0) ^{b)}	0.30	-0.39

a) E = -132.80001 hartree.

b) E = -132.87617 hartree.

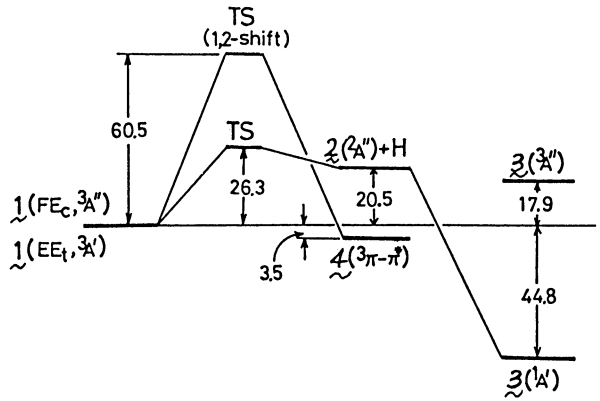


図2 CH₂CH₂NH (1) の α-H 脱離過程 (3a) および 1,2-H 移動過程 (4) のエネルギー準位図。エネルギー差は kcal/mol 単位

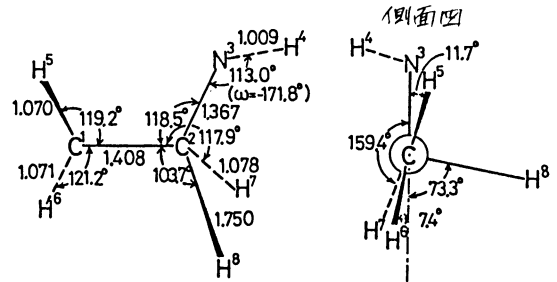


図3 α-H (H⁵) 脱離の TS 構造。

側面図に示した角度は C¹C²N³ 面に於ける二面角

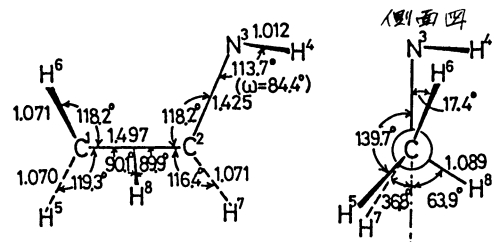
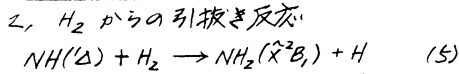


図4 1,2-H (H⁸) 移動の TS 構造

3.2 NH(Δ) の H 原子引抜き反応

NH(Δ) が共有結合に容易に挿入することによく知られているが、同時に、NH($^3\Sigma^-$) と同様のジラジカル性を示して、H 原子を直接引抜き能力をも備えている。これは、明らかに、NH(Δ) の closed-shell 電子構造 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2[(\pi_x)^2 - (\pi_y)^2]$ と縮重関係にある open-shell 電子構造 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(\pi_x)(\pi_y)$ のほう²⁾ に起因するものである。

(a) H_2 との反応 反応例として



を取扱った。反応経路は、前述の核間距離 $R(H-N)$, $r(H-H)$ における最適構造を便宜的に 1 重項 UHF SCF 計算して求め、その経路上での MRD-CI 計算によるエネルギー極大位置をもつ遷移状態 (TS) とした。さらに、電子状態の選択のため 10^{-4} hartree の $T=0$ 参考配置として 3 個を採用することをもって標準とした。CI の次数は 2678 である。

上記の方法により得られた TS 構造を図 5 に示す。反応は平面性 (C_s 対称) を維持して進行する。

図 6 は、NH(Δ) と NH($^3\Sigma^-$) による引抜き反応の 4-31G CI ポテンシャルエネルギー側面図である。NH(Δ) 反応の $\Delta E^\ddagger = 8.3$ kcal/mol は、NH($^3\Sigma^-$) 反応の $\Delta E^\ddagger = 28.6$ kcal/mol²⁾ に比べて顕著に小さい。いずれの場合も、open-shell 電子配置 $(1a')^2 \dots (4a')^2(5a')(2a'')$ の寄与 (2 乗重率) は、反応経路を通じて 0.93 以上である。NH(Δ) の反応に伴うエネルギー変化 $\Delta E = -25.2$ kcal/mol は、生成熱の乗数値⁴⁾ から算出した反応熱 $\Delta H^\circ = -26.1 \pm 3$ kcal/mol とよく一致している。

NH(Δ) の反応について、4-31G** 基底による計算結果を比較すると、表 2 のごとくである。分極関数の効果は僅小である。

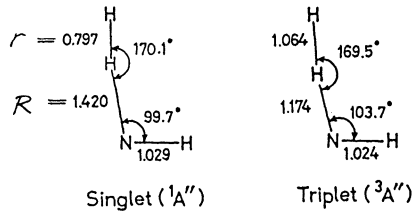


図 5. NH($\Delta, ^3\Sigma^-$) + $H_2 \rightarrow NH_2(\tilde{X}^2B_1) + H$ の TS 構造

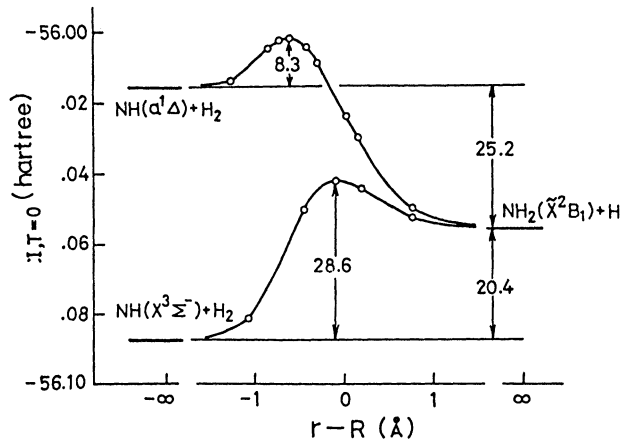


図 6. NH($\Delta, ^3\Sigma^-$) + $H_2 \rightarrow NH(\tilde{X}^2B_1) + H$ のポテンシャルエネルギー側面図 (4-31G MRD-CI)。エネルギー差は kcal/mol 単位

表 2. NH(Δ) + $H_2 \rightarrow NH_2(\tilde{X}^2B_1) + H$ の ΔE^\ddagger と ΔE

AO 基底	関数	NH(Δ) + H_2	TS	NH $_2(\tilde{X}^2B_1)$ + H
		E	ΔE^\ddagger	ΔE
		(hartree)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
4-31G	SCF	-55.93806	20.4	-20.3
	CI, T=0	-56.01497	8.3	-25.2
	"Full" CI ^{a)}	-56.01631	6.5	-26.3
4-31G**	SCF	-55.96470	19.6	-25.3
	CI, T=0	-56.12366	8.5 ^{b)}	-25.0
	"Full" CI ^{a)}	-56.12924	5.8	-26.6

a) Davidson 補正。 b) $T=10^{-4}$ hartree の外挿。

(b) CH_4 との反応 パラフィン
からの H 引抜き反応の例として

$\text{NH}(\Delta) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1) + \text{CH}_3$ (6)
を、 $\text{NH}(\Sigma^-)$ の反応との比較におい
て取扱った。

H_2 との反応の場合と同様にし
て求めた TS 構造を図 7 に示す。た
だし、 $T_{\text{min}} = 10 \mu\text{hartree}$ を採用し、
外挿により $T=0$ におけるエネ
ルギーを得た。

ΔE^\ddagger および ΔE の 4-31G CI 計
算結果を $\text{NH}(\Delta)$ と $\text{NH}(\Sigma^-)$ の場
合に同じく比較すると、表 3 のよう
である。 H_2 のときと同様に、 $\text{NH}(\Delta)$
反応の ΔE^\ddagger は $\text{NH}(\Sigma^-)$ 反応のそれ
に比べてかなり小さい。この結果
は、(i) $\text{NH}(\Delta)$ によるパラフィン
からの H 引抜きが、C-H 結合への挿入
に比べて本質的に不利をがらむ、い
く分競走的に起りうること、(ii) 引
抜きは失活によって生じた $\text{NH}(\Sigma^-)$
によるものではないことを意味し、
高圧極限における気相反応実験から
帰納された見解⁵⁾ を強く支持するも
のである。 $\text{O}(\text{D})$ とパラフィンとの
反応の場合⁶⁾ にも、英体は恐らく類似
してゐるものと思われる。

文 献

- 1) R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Theoret. chim. Acta*, **35**, 33 (1974); **39**, 217 (1975).
- 2) T. Fueno, V. Bonačić-Koutecký, and J. Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 0000 (1983).
- 3) L. B. Harding, *J. Phys. Chem.*, **85**, 10 (1981).
- 4) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd Ed., Wiley, New York, 1976.
- 5) (a) O. Kajimoto and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 484 (1981); (b) O. Kondo, J. Miyata, O. Kajimoto and T. Fueno, *ibid.*, **88**, 424 (1982).
- 6) H. Yamazaki and J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3703 (1964).

4. 発表計画

苗野, 山口, 近藤 *J. Phys. Chem.* 投稿中
苗野 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定
苗野 第18回高圧反応討論会, 東京 (1983年11月) 発表予定

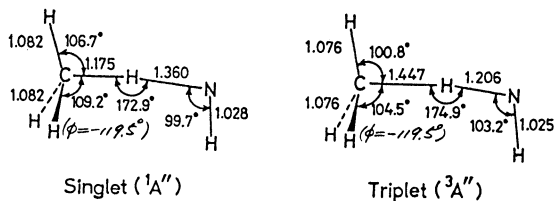


図 7. $\text{NH}(\Delta, \Sigma^-) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1) + \text{CH}_3$
の TS 構造。

表 3. $\text{NH}(\Delta, \Sigma^-) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1) + \text{CH}_3$
の ΔE^\ddagger と ΔE (4-31G MRD-CI)

NH の状態	方法	NH + CH ₄	TS	NH ₂ + CH ₃
		E (hartree)	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
Δ	SCF	-94.95099	24.7	-14.4
	CI, T=0	-95.10981	13.6 ^{b)}	-17.0
	"Full" CI ^{a)}	-95.11592	9.0	-17.1
Σ^-	SCF	-95.02018	50.4	29.0
	CI, T=0	-95.18209	37.7 ^{b)}	28.3
	"Full" CI ^{a)}	-95.18851	33.1	28.5

a) Davidson 補正。

b) $T_{\text{min}} = 10 \mu\text{hartree}$ (CI 沢数は約 5000)
より外挿。

分	AD4 所内
実	HB5 対内
計	7830
	10686
	15200
	22800

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹, 高塚和夫 (分子研)

1. 研究目的・内容

励起分子の崩壊過程, 原子分子過程における非断熱遷移, 化学反応素過程の衝突論的研究, 電子-分子衝突過程等の分子の動的諸過程の理論的研究を行い, 各種過程のメカニズムの解明と遷移確率や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) 原子分子過程における非断熱遷移の研究

動径結合と回転結合の両者を含む一般の多準位散乱系に適用することの出来る我々が提唱した動的状態表現の理論を用いる。この表現での Landau-Zener-Stückelberg あるいは Rosen-Zener 公式を用いて、半古典論的散乱行列が評価される。この際、断熱ポテンシャルエネルギーの複素座標空間への解析接続を行う必要がある。この理論は散乱問題に限らず、束縛状態、前期解離等の分光学的問題にも適用可能である。具体的には $(\text{Li}-\text{Na})^+$ 系の散乱問題及び原子分子のコリオリ相互作用による前期解離の問題に適用した。使用したプログラムはすべて我々自身で作ったものである。

(2) 化学反応素過程の研究

ウィグナー分布関数に類似した特性関数を用いて座標空間は運動量空間で定義されている量子力学的状態を位相空間に写像し、そこで古典軌道を走らせると、新しい半古典論的手法の開発を進めている。運動量に分布がある為に古典軌道を走らせるだけでトンネル効果が有効に取り入れられる。また、波動関数と直接関連した量を扱うのではなく、量子効果を取り入れられると期待される。理論の構成に若干時間がかかっており、まだ一部プログラムの作成とテストを進めている段階である。古典軌道の計算には Bulirsch-Stoer の積分スキームを用いている。その他、ポテンシャルエネルギー曲面のトポロジーと反応の起り易さとの関係と超球座標系を用いて調べる研究を進めている。現在まだ共線形反応を調べている段階である。固有値問題の解法には再規格化 Numerov 法を用いている。

3. 研究成果

(1) 動的状態表現理論の原子衝突過程への応用

動的状態表現の量子力学的定式化を行い、半古典論的手法の適用条件を明確にすることができた。また、それにより我々が興味を持っているエネルギー領域での原子衝突過程では半古典論近似が良く近似となりうることを分かった。 $(\text{Li}-\text{Na})^+$ 衝突系への応用を行い、回転(コリオリ)結合を含む衝突系を扱いき、さきく統一的に取扱うことを示した。衝突の全断面積だけでなく微分断面積をも計算した。

(2) 動的状態表現理論の前期解離過程への応用

コリオリ相互作用による原子分子の前期解離は従来振動論でのみ取扱われていた。角運動量量子数が大きくなるとこの取扱いが無効になることは明らかであるが、これに代る手法はなかった。動的状態表現を用いることにより、これが可能となり、しかも一般多準位系の統一的取扱も可能になった。多チャンネル量子欠損理論と動的状態表現とを用いることにより前期解離を定式化し、共鳴線幅の回転量子数依存性を調べ振動論では扱えない場合が容易に生ずることを示した。

(3) 化学反応過程の研究

新しい半古典論的手法による反応の研究は、現在理論構成の整備一部プログラムの作成とテストランを行っている段階で具体的な成果はまだ得られていない。超球座標系の応用による共線形反応の研究では、何種類かのLEPSポテンシャル超曲面から得られる内部量子状態のポテンシャルエネルギー曲線の超球半径依存性を求め、ポテンシャル曲面のトポロジーと反応の起こりやすさについて若干の定性的知見を得ることができた。ポテンシャル障壁の位置と形状、及び反応系の粒子の質量などの効果を見るのに超球座標系が便利であることが判った。

4 発表・出版実績または予定

- H. Nakamura Phys. Rev. A26, 3125 (1982)
H. Nakamura Chem. Phys. (印刷中) (1983)
R. Hirokawa, H. Nakamura and E. Ishiguro XIII ICPEAC (Berlin) 7月(1983)
H. Nakamura XIII ICPEAC (Berlin) 7月(1983)
H. Nakamura 8-th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry (Halifax) 8月(1983)
中村 分子構造討論会 昭58. 8月

分	AD8	所内
実	6.054	
許	7.220	

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

Theoretical studies of intramolecular radiationless transitions and photoisomerization processes

○山崎 巖, 村尾俊郎, 山中考弥, (分子研・機器センター)

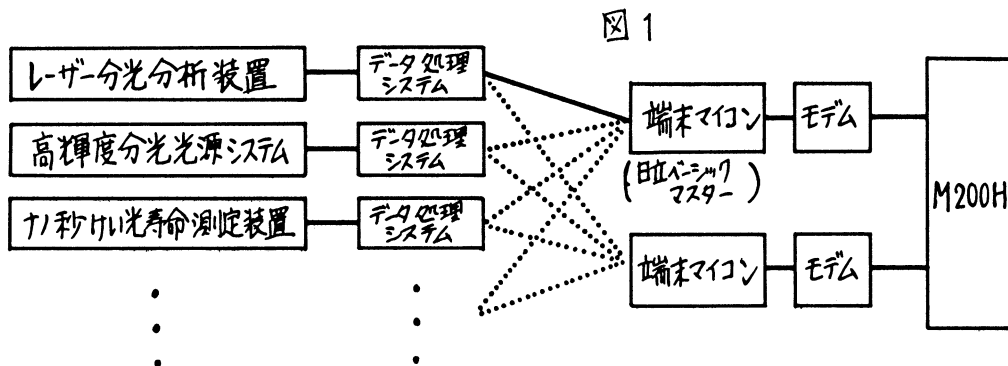
本年度の利用は次の2点について行なわれ、以下にその中間報告を記す。

1. 機器センター実験装置データ処理システムと大型計算機との結合

機器センターに設置されている実験装置のなかには、かなりの量のデータを高速で処理することを要するものがあり、これらについては大型計算機とオンライン結合することが望ましい。また大型計算機のオンライン利用によって遠隔地からの機器センター利用者が短い滞在期間の間に、実験の妨げを同時にデータ処理を行うことが可能となり、さらに実験結果あるいはデータ処理結果を磁気テープへ転送し、それを持ち帰ることも可能となる。このような観点から、実験装置に付属したデータ処理システムの大規模計算機(以下、M-200H)との結合を進めている。

本年度はその第一段階として、現在機器センターで使用しているマイクロコンピュータのうちの1台をM-200Hと結合しデータ転送のソフトウェアを試作した。用いる回線は構内専用回線であり本研究所研究施設用のポートセレクタを介して結ばれている。今回の試作では端末マイコンとして日立ベーシックマスターを使用し、それにより既存の端末制御プログラム“tss 29h”の供給が受けられた。ここでは“tss 29h”を改造しベーシックマスターのフロッピーディスクとM-200Hの間のファイル転送、すなわちオリジナルデータの送信と計算結果の受信を行なわせるようにし、さらに種々のグラフィック表示のプログラムを追加した。

今後の方針 複数の実験装置に関連したデータ処理に関して、大型計算機の利用の方法にはいろいろ方法があると思われる。ここで未だ結論は出ていないが、第1図に示すように現段階では、それぞれの実験装置に付属するコンピュータを規格統一し、フロッピーディスクの互換性をもち、M-200Hと直接結合していない装置についてもディスクを介して処理ができるようにしている。



2. 植物光合成色素系におけるエネルギー伝達

植物光合成色素系におけるエネルギー伝達の機構を明らかにする目的で、ピコ秒レーザーを用いた時間分解けい光分光法により直接的に追跡する。実験手順としては(1)ピコ秒レーザー照射によって発生されるけい光の減衰を各観測波長毎に測定し、200~300個のけい光減衰曲線から各時刻の時間分解スペクトルを得る。(2)個々の時間分解スペクトルについてスペクトル成分分析を行なう(図2参照)。(3)各スペクトル成分のけい光強度について時間変化を求める。(4)実験式に基づいて計算機シミュレーションを行ない、実験曲線と最適の理論曲線を選び、エネルギー移動速度パラメータを決定する。(図3参照)

(2)-(4)の過程はM-200Hで行なわれ、計算結果は再び端末機にもとせられる。1個の試料について解析すべきスペクトルは20~30個、1個のスペクトルは512チャンネル(16ビット)から成る。

研究成果 光合成色素系 *スピロリソーム* におけるエネルギー伝達が表面から内部へ逐次的に起る様子がけい光スペクトルの変化としてはじめて捉えられ、そのスペクトル解析から、構成している色素たんぱく質のエネルギー伝達時間的挙動が明らかになり、その結果エネルギー伝達が $\exp(-2kt^{1/2})$ 型の実験式で表わされる速度式で起っていることがわかった。

謝辞 今回のTSS端末の利用に際し、電算機センター西本技官、伊奈技官、柏木助教授に深く感謝の意を表す。

発表・出版実績 予定

山崎・三室・村尾・吉原・藤田, 分子構造総合討論会, 1982年10月東京

山崎, 三室, 村尾, 吉原, 藤田, Photochem. Photobiol. 投稿中.

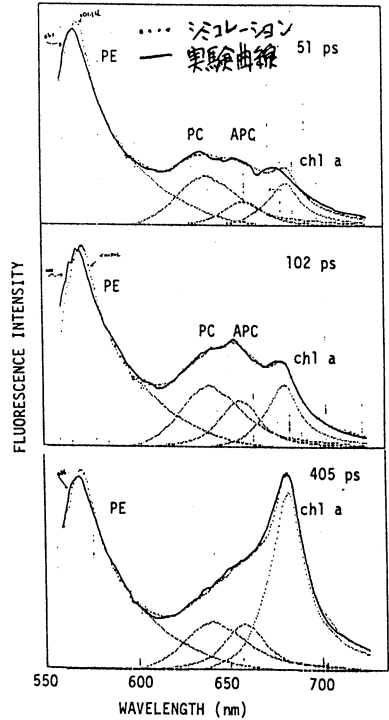


図2. スペクトル解析の実例

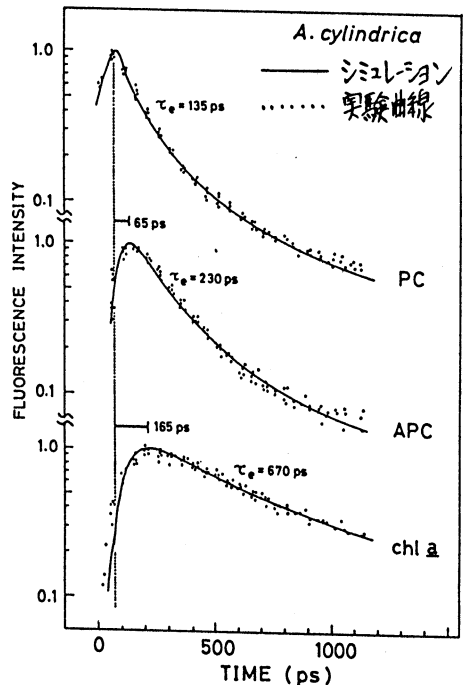


図3. 光合成色素系の各構成色素からのけい光減衰曲線

分 AD9 所内
実 14,384
計 19,000

Dynamical Mechanism of Chemisorption

塚田 捷 (東大理, 分子研)

1. 研究目的・内容

i) 固体表面における非断熱的過程

固体表面においては、複数の準断熱ポテンシャルにまたがる興味深い現象が数多く見られる。例えば、化学発光、エキソ電子放出、イオン中和、電場蒸発、電極反応などである。これらの現象の素過程を理解するには、ポテンシャル面の交差域における振舞い、特に遷移確率とエネルギー散逸の特徴を明らかにする必要がある。本研究では電子-正孔系、格子-振動系などの表面の無限大の熱浴自由度を、吸着系と結合する調和振動子の系でモデル化して、波動関数を各透熱状態で展開するときの確率振中の運動方程式を、ストキャスティックトラジェクトリー法によって解析した。

ii) 化合物半導体における深い不純物の電子状態

II-VI族やIII-V族の化合物半導体は、オプトエレクトロニクス分野において最近非常に注目を集めている。しかし様々な不純物が混入しやすく、その物性制御が実用面で一つの問題となっている。一般に、不純物の中でいわゆる“深い不純物”は、母体半導体の電氣的・光学的性質に大きな影響を与えるが、その振舞いについては解明されているとは言い難い状況にある。この様な観点から不純物レベルを第一原理から計算することが要望されている。本研究ではII-VI族(ZnO)及びIII-V族(GaP)中の置換型3d遷移金属不純物について、その不純物準位をDV-X α クラスター法によって計算した。

2. 研究方法・計算方法

i) 確率振中 A_1, A_2 に対する運動方程式

$$i\hbar \dot{A}_1 = \varepsilon_1 [z(t)] A_1 + V A_2 + Q(t) A_1$$

$$i\hbar \dot{A}_2 = \varepsilon_2 [z(t)] A_2 + V A_1 - Q(t) A_2$$

$$Q(t) = R(t) + \int_0^t K(t-\tau) (|A_1(\tau)|^2 - |A_2(\tau)|^2) d\tau$$

を独自に開発したストキャスティックトラジェクトリー法のプログラムによって積分する。ここで、 $R(t)$ はガウス分布に従うランダムポテンシャルであり、マサツ核 $K(t)$ は熱浴スペクトルと結合定数によって

$$K(t) = \sum (\gamma \eta_a^2 / \hbar \omega_a) \cos(\omega_a t) \quad (\eta_a: \text{結合定数}, \omega_a: \text{熱浴の基準振動モード})$$

と書ける。熱浴スペクトルを $P(\omega) = (\omega/D) \exp[-\omega/D]$ に、 $\eta_a = \eta = \text{一定}$ と仮定した。

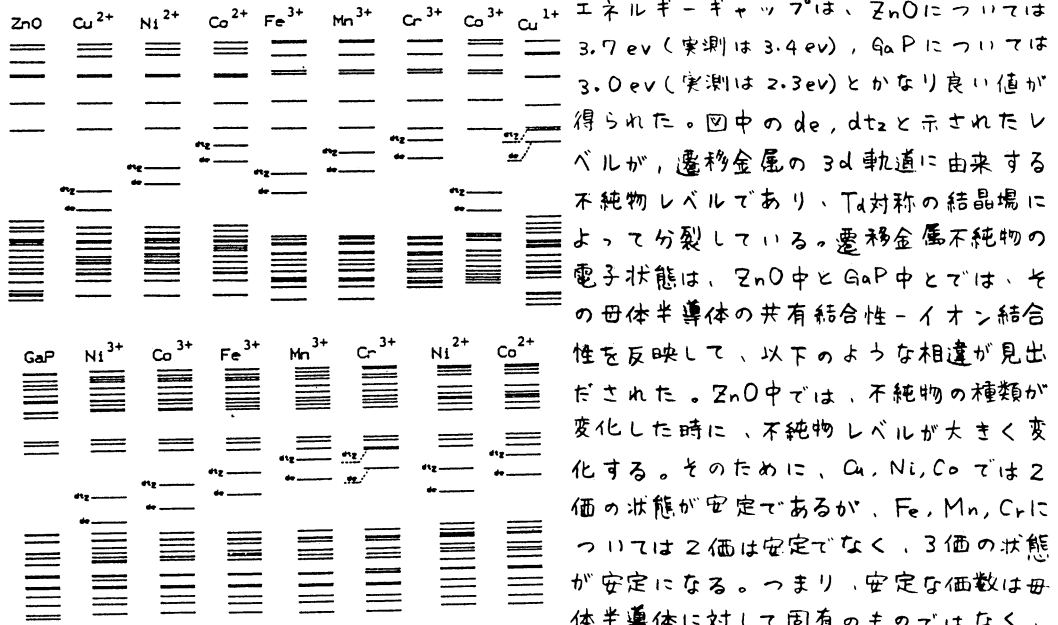
ii) 不純物状態を計算するクラスター模型については、不純物のまわりのオ6隣接原子までを含み、全部で59個の原子からなるものとした。境界の取り扱いとしては、ダングリングボンドに対応する境界原子の sp^3 軌道を基底から除くという方法をとった。

3. 研究成果

i) 基底状態から出発する場合は、定性的には Landau-Zener (L-Z) 理論の結果と似ているが、熱浴との結合が強いほど、また速度 v が小さいほど、透熱的遷移の確率が増加する。励起状態から交差域をよぎる場合は、L-Z理論とかなり違った特徴が現れる。すな

わち断熱パラメタの小さいとき、断熱的遷移の確率はL₂理論より大きいが、 λ の増加とともに極大値をとった後著しく減少する。励起系あるいは基底系のいずれから出発する場合にも、表面熱浴系との相互作用によって透熱的振舞いが強調される。この定性的結論は、電子遷移と結びついた表面反応を考えるうえで、重要な手がかりを与える。

ii) DV-X α クラスタ法によって得られたエネルギーレベルの構造を下図に示す。



遷移金属不純物の種類によって異なるのである。多価性については、Cu と Co に対して計算を行なったが、価数が変化したときのレベル変化も比較的大きい値となった。一方、GaP 中では、不純物状態に対する共有結合性の効果がまいて、不純物種の変化に対するレベル変化は小さくなる。そのために、Ni から Cr までの全ての不純物について、3 価の状態が安定となる。また、価数が変化したときのレベル変化も小さく、多価な状態が実現しやすい傾向にある。このように、遷移金属不純物の電子状態は、イオン結合性の強い II-VI 族においては、遷移金属原子の 3d 状態の性質をかなり強く残しているが、共有結合性の強い III-V 族においては、その共有結合性の効果を強く受けたものとなっている。

4. 発表・出版実績または予定

源間 日本物理学会年会 1983.3 中央大学

M. Tsukada J. Phys. Soc. Jpn., 51 (1982) 2927

M. Tsukada, T. Hoshino J. Phys. Soc. Jpn., 51 (1982) 2562

M. Tsukada, H. Adachi and C. Satoko to be published in Prog. Surf. Sci.

分	AEF 計内
	HB6 7410L
実	22,801
計	46,151
	26,600
	62,700

有効フラグメントポテンシャル法による分子の電子状態の研究
*Theoretical Study of the Electronic Structures of Molecules
 by the Effective Fragment Potential Method*

○太田 勝久 (分子研)

1. 研究目的・内容

原子・分子の電子状態を理論的に研究する際、化学的に不活性な電子と有効なポテンシャルで置換し、活性な電子のみを *ab initio* 計算で考慮することは、多くの配位子を持つ金属錯体や、溶液中のクラスター分子等を対象とする際有用な方法論である。本研究では、有効内殻ポテンシャル法 (ECP) の拡張として、内殻電子のみならず、系の不活性な部分の電子も有効なポテンシャルで置換する *Effective Fragment Potential (EFP)* 法の開発に活用を行なった。この EFP 法は LMO の *transferability* に関する理論的基礎を置くものであり、その近似の程度は Frozen Orbital 近似程度と期待される。また、従来の Fractional Charge 近似法のように静電ポテンシャルだけ考慮したものと異なり、電荷移動、分極効果も有効に考慮されている。従って分子構造の最適化にも EFP が直接使用でき、また反応過程での立体効果等も考慮することが可能である。

2. 研究方法・計算方法

本研究では NH_3 フラグメントの EFP の開発とそのテスト計算を行なった。EFP の一電子モデルポテンシャルは次式で示され、クーロン相対作用項 V_C^A と、交換相互作用項 V_P^A との和である。

$$V^A(r) = \left\{ -\sum_k \frac{Z_k}{r_k} + \sum_i^N 2J_i(\theta_i^A) \right\} - \sum_i^N \{ K_i(\theta_i^A) \} = V_C^A(r) + V_P^A(r)$$

(θ_i^A : フラグメント A の不活性軌道)

さらに、 V_C^A は次の Gauss 型の展開で近似し、 V_P^A は不活性軌道 θ_i^A のシフト演算子の形で考慮する。

$$V_C^A(r) = \sum_I \left[-\frac{Z_I^0}{|r-r_I|} - \sum_J \frac{1}{r^3} \left\{ \sum_K A_{IJK} (x_I - x_I)^{l_{IJK}} (y_I - y_I)^{m_{IJK}} (z_I - z_I)^{n_{IJK}} \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-d_{IJK} |r - r_I|^2) \right\} \right]$$

$$V_P^A(r) = \sum_i^N B_i^A |\theta_i^A \times \theta_i^A|$$

3. 研究成果

NH_3 の EFP は $R_{NH} = 1.012 \text{ \AA}$, $\angle HNH = 106.67^\circ$ の分子構造で決定した。(表 1) ここでは、N の 1s core と 3本の NH 結合軌道に EFP で置換し、*lone pair* 電子だけを活性に扱っている。また EFP 決定に用いた reference basis は 6-31G 基底であり、実際の EFP を含む計算では N 上 $(-)$ -31G 基底のみを置き 8 次元となっている。

(NH₃)₂ について3種のポテンシャル曲線を図1に示した。ab initio 計算では6-31G 基底を用いながら電子を考慮している。Frozen 近似では proton donor の N1s と3つの NH 結合を LMO にして frozen している。EFP 法では、やはり proton donor の N1s を EFP で置換し、acceptor の NH₃ は ab initio 計算を行なっている。3つの曲線の一致は非常に良く、水素結合距離およびそのエネルギーは ab initio で 2.29 Å, -3.86 kcal/mol frozen 近似で 2.31, -3.66, EFP で 2.28, -3.79 となっている。図2ではより強い donor-acceptor 系として BH₃-NH₃ の結果を示した。平衡結合距離は ab initio, EFP でそれぞれ 1.70 Å, 1.80 Å, 相互作用エネルギーはそれぞれ -41.2 kcal/mol, -41.8 kcal/mol である。また図3に示した H⁺-NH₃ 系では、ab initio, EFP でそれぞれ 1.01 Å, 0.93 Å, 相互作用エネルギーは -222.2, -217.6 kcal/mol であり、各系において EFP の結果は ab initio と満足できる一致を与えている。最後に図4に (NH₃)₃ の結果を示した。ここでは nh₃ は直接動かない (NH₃)₂ の spectator fragment として用いられている。EFP と ab initio の一致は極めて良く R_{NH} = 2.23 Å (ab initio) 2.24 Å (EFP), ΔE = -4.86 (ab initio), -4.82 kcal/mol (EFP) である。

4. 出版予定

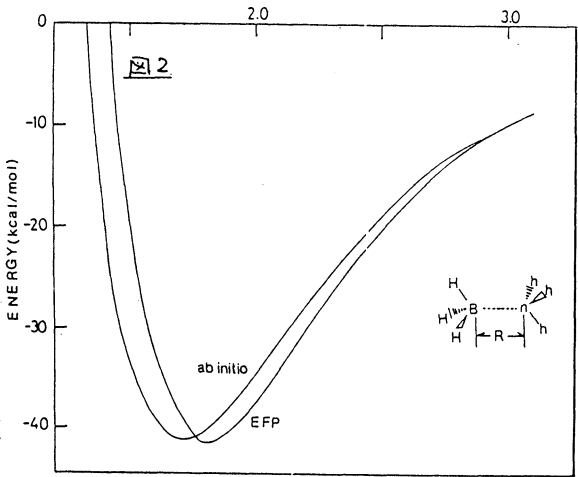
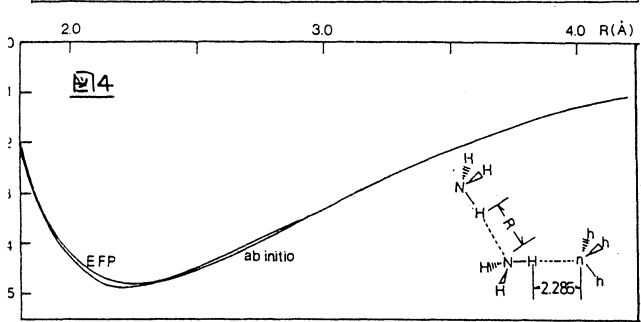
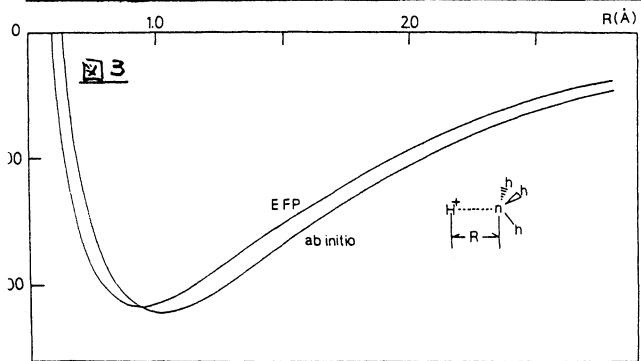
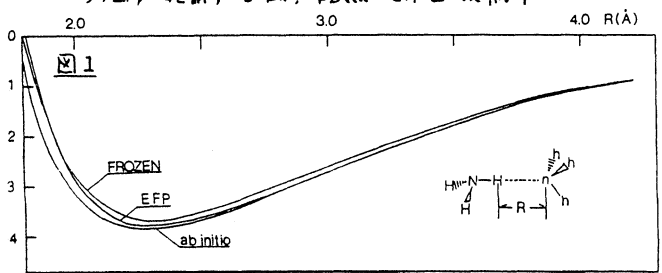
太田, 北前, 吉岡, 諸熊 C.P.L 投稿中

表1

Exchange Parameters		B(N _{1s}) = 15.0000			
Effective Nuclear Charges		Z _N = 2.2707			
		Z _O = 1.61000			
		Z _H = 0.13000			
Coulomb Potential Functions					
Center	R dependence	ε	type	exponent	coefficient
I				a ₁ /Å ²	A ₁ /eV
N	1	s		0.002230	0.994150
	1	s		1.578900	1.378000
	1	x		0.348130	-0.431870
	1	x		56.150000	1.000000
	0	s		0.002226	-0.049600
	0	s		0.023031	0.011688
H ^b	1	s		0.001172	-0.372450
	1	s		0.750030	1.212300
	1	x		0.763880	1.575100
	1	x		0.515160	-1.790000
	1	x		0.131600	0.085704
	1	x		2.309800	-0.058309
	0	s		0.001689	0.023014
	0	s		1.091900	-0.857420
	0	x		0.486010	0.657790
	0	x		9.377600	0.717220
	0	x		0.028752	0.001328
	0	x		0.836910	0.094152

^a The NH₃ geometry is R_{NH} = 1.0124 Å and ∠HNH = 106.67° with the C_{3v} axis in the z direction. The 6-31G basis set.

^b Only the totally symmetric combination of the three H contributions should be included.



多光子励起及び化学反応過程の研究

分 AE2 所内
実 5,551
許 6,080

Computational Studies of Multiphoton Excitation and Chemical Reactions

Robert E. Wyatt (分子研, テキサス大学化学科)

1. 研究目的・内容

非分離型非調和振動子系のモデル (Hénon-Heilesポテンシャル) を用いて多光子励起過程におけるモード選択性を数値計算によって研究することとを目的とする。用いた Hénon-Heiles ポテンシャル系には二種類の準周期的軌道 (Q^{int}) と非周期的軌道 (N) が存在するが、 Q^i 及び Q^j 状態の多光子励起におけるモード選択性が得られるかどうかまたそのレーザー周波数及び強度に対する依存性がどうなるかを調べる。 Q^i 状態は2次元調和振動子形の状態で標準振動形であり、 Q^j 状態は主に x -モードに非調和性を持つ状態である。

2. 研究方法・計算方法

用いた Hénon-Heiles 系のハミルトニアンは次式で与えられる ($\hbar\omega = 1$ で次元座標を用いる) :

$$H = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \lambda(xy^2 - \frac{x^3}{3})$$

$$= -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\right) + \frac{1}{2}r^2 - \frac{\lambda r^3}{3} \cos 3\theta \quad (1)$$

$$\lambda = 0.1118$$

単一モードのレーザー場と分子との相互作用は $-\mu E_0 \cos \omega t$ と表わす。 μ は Hénon-Heiles 系の双極子モーメントで次式で近似する :

$$\mu(x, y) = \mu_0 + \mu_x x + \mu_y y + \frac{1}{2}\mu_{xx} x^2 + \mu_{xy} xy + \frac{1}{2}\mu_{yy} y^2$$

全体系の波動関数 $\Psi(x, y, t)$ を分子の固有状態 $\psi_i(x, y)$ で展開する,

$$\Psi_i(x, y, t) = \sum_j C_{ji}(t) \psi_j(x, y)$$

i は初期状態を表わす。 $C_{ji}(t) (t = 2\pi/\omega)$ の計算には周期性微分方程式の解法に用いられる Floquet の手法を用いる。 $C_{ji}(t)$ から時刻 t での遷移確率 $P_{ij}(t)$, 吸収された光子数, 長時間平均の遷移確率 \bar{P}_{ij} , 長時間平均の吸収光子数などを計算する。

3. 研究成果

量子力学的計算によっても Q 状態がモード混合をあまり起さず、局在化した準周期性軌道として存在し、しかも特に Q^i 状態は多光子による選択的励起を有効に起こしうることを分かった。

第1回に用いた Hénon-Heiles 系の 99個の準束縛状態のエネルギー準位を示す。古典的な解離限界より低、所に 66個の準位がありその中 44個が Q^i 型, 22個が Q^j 型である。

第2,3回に基底状態からの長時間平均遷移確率 \bar{P}_{ij} を示す。 $\hbar\omega = 0.95$ 及び 1.0 , レーザー強度 $E_0 = 0.05$ 及び 0.10 の結果を与えてある。•印は対してゐるのは N 状態を意味する。

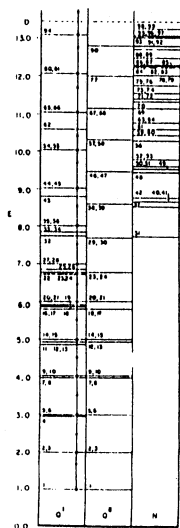
$\hbar\omega = 0.95$ のときには N 状態が励起され易く、特に E_0 が増すとそれが顕著である。 $\hbar\omega = 1.0$ では Q^i 状態が選択的に励起されていることが分る。

第4回に基底状態からの励起確率の時間変化の一例を示す。 Q 型と N 型の状態を区別す

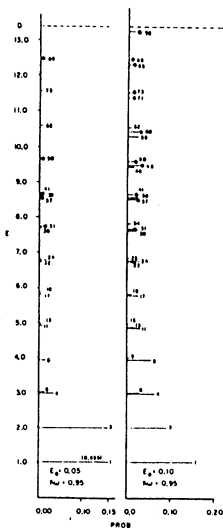
る古典的な臨界エネルギーより上でも Q^I 状態が大きい確率で励起されていることが分る。
 以上の計算によって、 W と E_0 をうまく調節すれば量子力学的にも、 Q^I 状態からなる梯子を連続的に多光子で励起することが可能であることがわかった。即ち、 $\hbar\omega$ はこの梯子の階層あるいはその整数倍に十分近いこと、レーザー強度 E_0 は同調が乱れな、かつにする程度には強いことが必要である。

4. 発表・出版予定

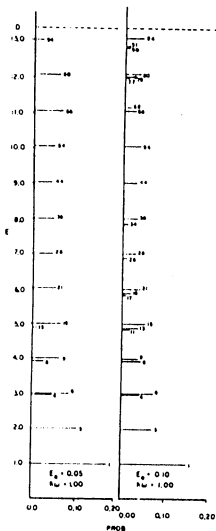
R.E. Wyatt, G. Hase and H.S. Taylor, Phys. Rev. A (印刷中)



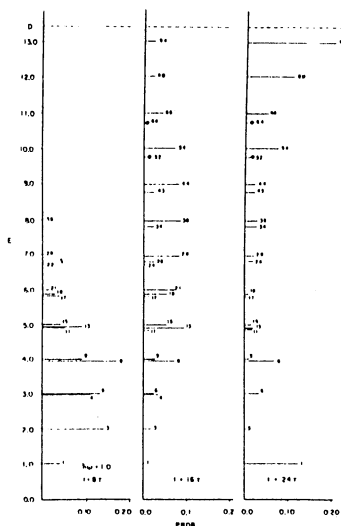
第一図
 Hénon-Heiles 系
 へのエネルギー準位



第二図
 基底状態からの長時間平均遷移確率
 •印は N 状態を表す



第三図
 基底状態からの長時間平均
 遷移確率
 •印は N 状態を表す



第四図
 基底状態からの遷移確率の
 時間変化
 ($\hbar W = 1.0, E_0 = 0.1, I = 25W$)

AE4 所内
分 HB7 付付
2729
3609
15200
23800

N₂ 分子間の相互作用

Intermolecular potential between N₂ molecules

M. MIZUSHIMA (Department of Physics, University of Colorado)

1. 研究目的 地球大気の 78.05% は N₂ 分子より成り、N₂ の性質は大気の本質を知らしめるに最も重要なものである。特に霧層の形成はマッコー波、赤外波の分子による吸収によるが、周知の通り、この範囲の電磁波の吸収は O₂ 分子 (60 GHz, 120 GHz, 430 GHz 等) と H₂O 分子によるものである。但し水蒸気、塵粒子等は実際には重要な役割を演じているが、この範囲の分子による吸収は、一方向の N₂ 分子は電気-磁気双極子によるものでない、廻折-磁気双極子によるものである。しかし電気四重極子による地磁気吸収はあり得るかも知れない、これは実際に観測された。(C. Camy-Peyrat, J.-M. Flaud, L. Delbouille, G. Roland, J. W. Brault, & L. Testerman, J. Physique Lettres 42 (1981) L-279-283), 1 分子果して N₂ 分子は電気四重極子による吸収があるか?

N-原子核は 99.635% は ¹⁴N であり、自然には 0.365% の同位原子核 ¹⁵N も存在する。このうち ¹⁴N¹⁵N との分子は地球大気中に存在するわけである、この分子は対称性破綻から電気双極子を持ち得るが、従って廻折によるミリ波、赤外波の吸収があるのではなかったか? 著者は先にこの問題を「天」(Commento At. Mol. Phys. 11, (1982) 119), 20 行の吸収線は ¹⁴N¹⁵N 50% の加算によるもので、 10^{-5} cm^{-1} の強度では見えないとした。電気双極子によるものは違いないが、その強さは 10^{-5} Debye 以下であると見られる。

以上 2 つの N₂ 分子間の相互作用の理解を、このボーン-インクル理論を深げることによって N₂-N₂ の dimer も存在し得る。dimer の研究は最近まで進んでおらず、殆ど知られていない分子は液体や固体に存在する dimer と同じくその性質一般を知ることは重要である。N₂-N₂ の分子間力は 2 つのボーン-インクルの深さによるものであり、F. H. Ree & N. W. Winter (J. Chem. Phys. 93, (1980) 322) は MO-LCAO-SCF を用いて、T 型の dimer を安定であると予測した。N₂ 分子は電気四重極子を持つが、四重極子同士の相互作用は距離逆 4 乗であり、T 型の N₂ の組合せで、比較的ボーン-インクルの最も短距離で安定な分子間相互作用を形成し、多くの計算結果は、これと一致する。しかし T 型の dimer があるとは考えられ、これは電気双極子相互作用によるものであり、従ってこの廻折はマッコー波、赤外波 (20 GHz) であり、吸収線を持つが、これは上述の理由から重要な予測である。今のところ N₂ gas による吸収は、有人は知らず、H₂O のマッコー波の赤外吸収線の N₂ gas による影響はマッコー波の 10 周波で異様に強くなるという結果がある。

Ree-Winter の計算は CI であり、これは dispersion force を考慮しない。分子間力のボーン-インクル理論の追加は dispersion force の寄与が大きくなるが、従って Ree-Winter は正しくないと見られる。R. M. Berns & A. van der Avond (J. Chem. Phys. 92 (1980) 6107) は解析法で dispersion force を取り入れた。X 型の dimer を安定であると見出し、多くの SCF は Ree-Winter 型である。B. Johnson & G. Karlsson (J. Chem. Phys. 94 (1981) 2896) は SCF-CI の計算をした。Monte Carlo simulation を液体に適用した。分子間力の精確な計算は

供, 本研究の元になった。SCF-CIで N_2-N_2 dimer の安定形を求めたのが
外に9桁の目的で, 2の結果はマッシュ波吸収で実測し, 大気のマッシュ波吸収に適用
できると言及している。

2. 研究方法 Basic set として double-zeta plus polarization, 即ち 9557d をとり,
HONDO による CI を行った。これは 4255 の 1 electron excitations と 6070 の
2-electron excitations をとり出した。

3. 研究結果, この方法で得られた N_2 の原子半径は R_e として SCF では 1.085 Å
CI を入れたときは 1.112 Å となり, 実験では 1.0975 Å, これは SCF の結果に近い。

T-型 dimer については 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, と 20.0 Bohr での計算がなされた,
SCF では 8.0 Bohr から 20.0 Bohr へと -0.00017 Hartree とする深さのポテンシャル
minimum が得られ, CI を入れたときは 8.0 Bohr が minimum が出現して
 -0.00059 Hartree となり, dimer 1.1 Å ほど CI を重要にする。その深さ, 約
150 cm^{-1} , が dimer の安定化に充分であるか否か, 未知, 足りず, 1 と
重なりは T-型 対 X-型 の差より大きくなる可能性がある。

4. 結果討論 9桁の計算は昭和57年6月1日始まり, 実験, 著者の浄日期間は7月6日
まであり, 充分な計算がなされた。今この論文の発表が目的の計算は, 著者
の難日及び連絡12桁まで進捗する予定であり, 実験, 実際には環の事例から
連絡は不要
と, 1桁の計算は不満足な結果, 1桁の計算は, 2桁の計算は
1桁と異なる。

分	AE5 所内
実	5,898
許	19,000

遷移金属クラスター及び錯体の非経験的研究

Ab Initio Study of Transition Metal Clusters and Complexes

Jean Demuyne (University of Strasbourg)

PURPOSE

The purpose we are interested in deals with the study of the interaction of the monomer Fe and the dimer Fe₂ with methane. According to Barrett and coworkers [JACS, 101, 222 (1979)] the Mossbauer spectrum of isolated iron atoms in a methane matrix demonstrates the inertness of this system while the isomer shift of the dimer Fe₂ trapped in the same matrix provides with strong evidence that chemical reaction between Fe₂ and CH₄ occurred.

Although the theoretical study of a reasonable potential surface for the reactions: (1) Fe + CH₄ → HFeCH₃, and (2) Fe₂ + CH₄ → H(Fe)₂CH₃, appears very difficult from the point of view of computational effort, we decided to start this project because of its potential interest as a model for both homogeneous and heterogeneous catalysis.

METHOD

The chemistry of transition metals is theoretically not simple because of the presence of several low-lying atomic states likely to be involved in bonding and derived from the 4s²3d⁶, 4s¹3d⁷ and 4s¹4p¹3d⁶ configurations in the case of iron.

Because these atomic states are very poorly described at the Hartree-Fock level, electron correlation has to be included in the molecular calculations. It is found that CI (1+2) [that is single and double excitations from one SCF reference configuration] considerably improves the calculation of the energy gap between the two configurations 3d⁶4s² and 3d⁷4s¹ relatively to SCF calculations.

If we wanted to study a kind of hydrogen shift reaction HA-B → A-BH, the starting sets of reference configurations for the ultimate CI (1+2) treatment would ideally include configurations built from the occupation of both bonding and corresponding antibonding orbitals describing the three active bonds C-H*, H*-Fe, and Fe-CH₃. Before using these very sophisticated techniques for the study of reactions (1) and (2) we started the study of some simple systems.

RESULTS AND DISCUSSION

-The Fe atom and the choice of the basis set

Wachter's basis set (14s 11p 5d) [J.C.P. 52, 1033 (1970)] augmented with the

diffuse d function of Hay [J.C.P. 66, 4377 (1977)] was contracted to a (5s,4p,3d) set I and to a (5s,4p,2d) set II.

The basis set I favors the $3d^6 4s^2$ configuration and the basis set II favors the $3d^7 4s^1$ configuration at the SCF level of theory (see HAY) with the CI treatment appreciably improving the results. Besides basis set II well reproduces the energy gap between the two atomic states.

- The systems Fe-H and Fe-CH₃

Depending on whether the atomic character of Fe is $4s^2 3d^6$ or $4s^1 3d^7$ like, the states was considered for FeH.

CI calculations are obviously needed in order to be able to compare the energy of states of different spin multiplicity and also to allow proper mixing of the basic $3d^6 4s^2$ and $3d^7 4s^1$ configurations. Some preliminary calculations show that the participation of the 3d orbitals to the bonding is negligible, in agreement with the recent work of Walch and Bauschlicher [J.C.P. 78, 4597 (1983)].

- The Fe₂ molecule

With the latter remark in mind it was thought that the very difficult task of finding out the lowest electronic states of the Fe₂ molecule [see, for example the work of SHIM and GINGERICH, J.C.P. 77, 2490 (1982)] may be not necessary for our purpose, and we decided to restrict our calculations to the study of the three following problems: (1) has Fe₂ molecule to be considered as the interaction of two ⁵F or two ⁵D atoms? (2) within these two classes of electronic configurations, what is the importance of the bonding contribution due to the d electrons? (3) what may be the importance of the atomic $3d^6 4s 4p$ configuration?

To get some insight about these systems, SCF + CI(1+2) calculations have been carried out.

Configuration I $(4s\sigma)^2 (d\sigma)^2 (d\sigma^*)^2 (d\pi)^2 (d\pi^*)^2 (d\delta)^3 (d\delta^*)^3$ corresponds to two ⁵F interacting Fe atoms with strictly localized d electrons. Three states ${}^7\Sigma_u^+$, ${}^7\Sigma_u^-$, ${}^7\Gamma_u$ arise from this configuration. The configuration I describes a bound molecule with an equilibrium bond length of $\sim 2.6\text{\AA}$.

Configuration II $(4s\sigma)^2 (4s\sigma^*)^2 (d\sigma)^2 (d\sigma^*)^2 (d\pi)^2 (d\pi^*)^2 (d\delta)^2 (d\delta^*)^2$ corresponds to two ⁵D interacting atoms also with strictly localized d electrons. Attempts to get some binding contribution due to the d electrons (cf. point (2)) have been made for both cases (⁵F + ⁵F) and (⁵D + ⁵D) and it turned out that these states all are less stable than the ones built from localized d orbitals.

Further study is in progress in France.

AE6 研内
分 HB8 研内
実 12/26
許 12/83/
1/400
1/200

金属の相転移に関する理論的研究

Theoretical Study of Phase Transition in Metal

○ 那須全一郎 (分子研), 林秀光 (分子研)

(その工)

1. 研究目的・内容

最近、有機合成化学の進歩によって種々の一次元鎖状物質が合成されるようになってきた。これらの鎖状物質の構成要素である原子や分子が最外殻に一個の不対電子(又は正孔)を持つ場合、合成される物質は一次元金属であると予想されるが、実際は一次元金属の不安定性を反映して、あるものは反強磁性体になり、又、あるものは、超伝導体やパイエルス型絶縁体となる。合成の結果得られた物質はこれまでにないきわめて特異な性質を持つものが多いので、多くの研究者の興味を惹きつけた。しかし、実際の合成に於いては、如何なる構成要素を如何に連結すれば如何なる物性を持つ物質が出来るかという指導原理が存在するのかがという否定的であり、甚々経験に基づいている様に思われる。この研究の目的はこのような新物質合成の指導原理をきわめて一般的な立場から理論的に導く事である。

上記の如き一次元金属の相転移は結局一次元金属中の電子の基本的な三つの性質(通歴性、電子相関、電子格子相互作用)の対立又は協調の結果として起るのであるから、これ等の性質の様々な組合せに関して起りうる相とどこに於ける素励起の性質を説明すれば、指導原理が導びがけると考えられる。

2. 研究方法・計算方法

相転移の性質を平均場やR.P.A., 変分法等々を使って明らかにする。

計算方法は主として方程式の数値解法と多次元積分法である。

3. 研究成果

一次元金属中の電子の通歴性(共鳴積分) T , 分子内電子相関 U , 分子間電子相関 V , 振動電子相互作用 S の各要素を含むモデルハミルトニアンを作り、断熱近似の範囲内で相図を作成した。これによれば、平均場近似では $S+2V=U$ を境界にしてパイエルス相と反強磁性相がわかれ、 S と U は対立し、 S と V は協調する事が判明した。

4. 発表・出版実績 または予定

那須 日本物理学会 1983年3月 東京 八王子

那須 J. Phys. Soc. Jpn 投稿予定

(そのII) 本研究は申請後メンバー追加された 林秀光 によるものである。

1. 研究目的・内容

超イオン伝導体における可動イオン間の静的・動的相関に対するアニオンの電子分極の効果調べる。この為、イオン間のクーロン力、コア斥力、電子分極率を考慮した、モンテカルロ法に依る計算機実験を行う。

2. 研究方法・計算方法

α -AgI を具体例として取り上げ、以下の様な System Size, イオン間力, 初期条件を用いて Metropolis のアルゴリズムを実行する。

(i) System Size

Ag^+ , I^- 128個ずつ。

(ii) イオン間力

クーロン力, コア斥力は次の2体中心力で表わされるとする。

$$U_{ij}(r) = H_{ij} \frac{1}{r^n} + Z_i Z_j e^2 \frac{1}{r} \quad (i, j = Ag^+ \text{ or } I^-)$$

Ag^+ がつくる内部電場は、 I^- の電子分極に依りスクリーンされる。この効果は次の様にして取り入れる。まず内部電場 E により、 I^- は $P = \alpha E$ なる双極子モーメントを持つ (α は I^- の電子分極率)。この双極子モーメントが E と弱め合うアニオンの電場を生じさせる。

なを、相互作用の総和に要する計算時間節約の為、単位胞を $32 \times 32 \times 32$ のメッシュに分け、イオンはその上の点のみを動くとし、あらゆる距離に対してあらかじめ相互作用を計算しておく。

(iii) 初期条件

今回は、 I^- は bcc 格子に固定し、電子分極のみ許す。 Ag^+ の一様分布密度の大きい 12 (ゆ) サイトは、六つの bcc 格子に分けられるが、最初 Ag^+ はこの中の一つの bcc 格子にあるとする。

3. 研究成果

熱平衡に達した後、10万回のモンテカルロステップを実行し、動径分布函数 $g_{Ag, Ag}(r)$ を計算した。 $g_{Ag, Ag}(r)$ の計算結果は、 I^- の電子分極が Ag^+ 間の静的相関を弱める事を示している。しかし、 Ag^+ の拡散障壁の大きさや動的相関に対する I^- の電子分極の効果については今後の研究課題である。

4. 発表

林 日本物理学会 1983年3月 東京

分 AE7 所内
実 18,942
許 19,000

三価のリン化合物の構造に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Structure of Trivalent Phosphanes

K. D. Sen University of Hyderabad, Hyderabad India

1. Purpose and Substance

Conformations of the compounds of general formula X_2Y_4 have been the subject of extensive spectroscopic and theoretical studies. With X as an element of the second row in the periodic table, the molecular conformations are expected to provide interesting possibilities due to the structural features such as the large X-X bond distance and the participation of d orbitals in bonding. In this study we shall be concerned with the relative conformer stability of diphosphine, P_2H_4 and phosphinodifluorophosphine H_2PPF_2 respectively.

2. Method of investigation and computation

In the light of above it was considered worthwhile to carry out the geometry optimized calculations of total energy to ascertain the relative conformer stability of P_2H_4 and H_2PPF_2 . Here, we give the result of such calculations with the Hartree-Fock (HF) method using the 6-31 G* basis set. Effect of electron correlation was incorporated using the CI(SD-QC) approach, with the correction from the quadruple excitations (QC) estimated through Davidson's formula.

3. Results

The results of our calculations on P_2H_4 and H_2PPF_2 have been listed in Tables 1-3, respectively. The dihedral angle, ω , for P_2H_4 is defined as in Fig. 1. The HF optimized geometries for the gauche and trans conformers give rise to very similar total energies. The calculations of correlation energy have been carried out at these HF optimized geometries. The relative conformer stability is calculated to be gauche > trans > cis for P_2H_4 as well as H_2PPF_2 both at HF and CI level respectively. Though the effect of electron-correlation does not change the ordering it decreases the gauche-trans energy difference. Whereas the present conclusion in the case of P_2H_4 is in agreement with the experimental result obtained on P_2H_4 , the microwave data on H_2PPF_2 indicate an almost exclusive trans conformer in the gas phase. For P_2H_4 , we have calculated the potential surface along the dihedral angle, ω . All of the structural parameters without ω have been optimized within the HF wavefunction. The potential surface, given in Fig 1, shows

clearly that the trans form is an equilibrium geometry as well as the more stable gauche form. The barrier from the trans to the gauche conformation is, however, as small as 0.25 kcal/mol and 0.37 kcal/mol with the HF and the CI(SD+QC), respectively. For the trans conformer we have also performed the normal coordinate analysis based on the force constants obtained from HF calculations. The calculated smallest force constant is 72 cm^{-1} and it corresponds to the rotational mode. The zero-point vibration energy is 0.10 kcal/mol with the harmonic oscillator approximation and the trans conformer will change to gauche easily. For H_2PPF_2 , we also estimated the rotational barrier. At the $\omega=140$, we calculated the total energy with all other structural parameters optimized with HF. The lower limit value of the barrier from trans to gauche is estimated to be 0.75 kcal/mol and 0.89 kcal/mol with the HF and the CI (SD+QC) calculations, respectively.

4. Publication Plans

Undecided.

Table 1. A comparison of the HF optimized geometry obtained in the present work with the experimental estimates. Bond distances are in angstrom and the angles are in degrees respectively.

Molecule	Theoretical geometry			Experimental geometry
	Parameter	Gauche	Trans	
P_2H_4	P-P	2.214	2.231	2.219
	P-H _{int}	1.401	1.404	1.417
	P-H _{ext}	1.402	1.404	1.414
	<PPH _{ext}	101.2	95.9	99.1
	<PPH _{int}	96.8	95.9	94.3
	<H _{int} P ₁ H ₂	95.6	94.5	92.0
	$\omega(\text{H}_{\text{int}}\text{P}_1\text{P}_2\text{H}_{\text{ext}})$	77.3	180	74.0
	H_2PPF_2	P-P	2.201	2.209
P-F _{int}		1.610	1.609	1.587
P-F _{ext}		1.611	1.609	1.587
P-H _{int}		1.400	1.404	1.42
P-H _{ext}		1.402	1.404	1.42
<PPF _{int}		101.0	96.4	97.2
<PPF _{ext}		96.5	96.4	97.2
<DPH _{ext}		97.6	94.7	90.3
<DPH _{int}		95.2	94.7	90.3
<FP ₁ F ₂		96.8	98.3	98.2
<HP ₂ H		96.5	94.7	93.2
$\omega(\text{F}_{\text{ext}}\text{P}_1\text{P}_2\text{H}_{\text{int}})$	71.7	178.0	(trans)	

Table 2. Relative energy in kcal/mol corresponding to the various conformers of P_2H_4 . The correlation energy contribution is given under $\Delta\text{CI}(\text{SD-QC})$.

Conformer (ω)	HF	$\Delta\text{CI}(\text{SD-QC})$	Total
Cis (0°)	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00
Gauche (77.3°)	-4.66	-0.04	-4.70
Trans (180°)	-3.60	-0.57	-4.17

^aThe HF energy for the cis conformer is -683.74458 hartree and the CI(SD-QC) correlation energy is -0.24603 hartree.

Table 3. Relative energy in kcal/mol corresponding to the various conformers of $\text{P}_2\text{F}_2\text{H}_2$.

Conformer (ω)	HF	$\Delta\text{CI}(\text{SD-QC})$	Total
Cis (0°)	0.00 ^a	0.00 ^a	0.0
Gauche (71.7°)	-3.52	+0.17	-3.35
Trans (178°)	-3.41	+0.16	-3.24

^aThe HF for cis conformer is -881.47680 hartree and CI(SD-QC) correlation energy is -0.46078 hartree.

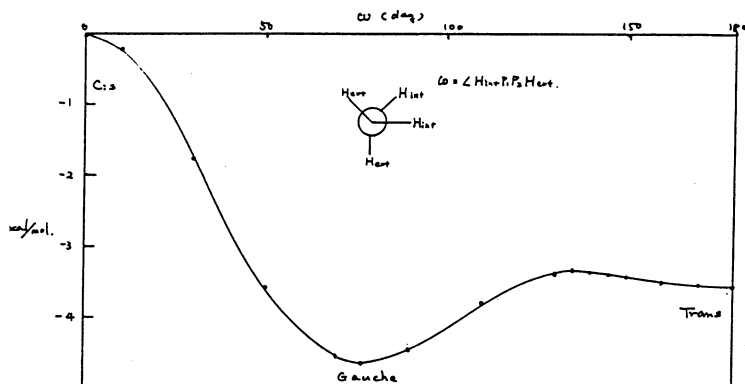


Fig.1 Rotational potential surface of P_2H_4 . Zero of energy is the HF energy of cis conformer, -683.74459 hartree.

分	B11 協前
実	AES 所内
許	12,579
	14400
	26900

励起分子の動的挙動に関する研究
(励起分子の溶媒内エネルギー緩和)

Dynamical behavior of excited state molecules

(Energy relaxation processes of excited molecules in solutions)

大峰 巖 (慶応大学 理工学部, 分子科学研究所)

このプロジェクトのもとに行われた研究は以下の三つに分けられる。

- (1) 溶液内に於ける励起分子のエネルギー散逸についての研究。
 - (2) ポリエンの高励起状態を通じた光異性化過程の研究。
 - (3) ギルの相転移に関する理論的研究。
- であり、以上の各々について述べる。

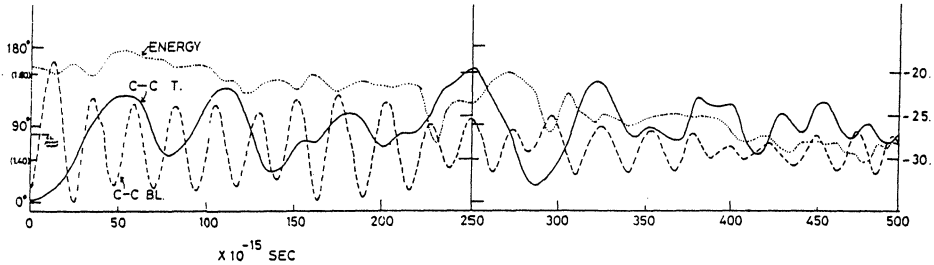
1 溶液内に於ける励起分子のエネルギー散逸

目的: 溶液内に於ける励起分子の動的過程について学ぶ。その一例として、溶液中に於けるエチレンの光異性化反応について調べた。エチレンをアルゴン及び水中に入れ光励起によりエチレンを電子状態に上げた後、その電子的エネルギーが如何にポリエンの内殻モードに変換され、周りの溶媒に散逸されて行くかについて理論解析を行った。

手段方法: 量子力学的計算(MINDO III)のエネルギー勾配法と、経験的ポテンシヤル(シートジコンド, central force model)により力の場を計算し、それに基づき分子力学(Molecular Dynamics; MD)法により trajectories 計算を行った。MDには周期性境界条件を用い、1-cell 当り 1-エチレンと 27-水分子又は 125-Ar を入れた。具体的なステッブとして、時間間隔 $\Delta t = 0.125 \times 10^{-15} \text{ sec}$ を用い、基底状態の Run を 4000 (initial) + 4000 (real) + α ステッブまで走らし、ある時間(t)に突然にエチレンを電子的励起状態とする。その時の遷移は Frank-Condon 的であるとする。この励起状態のポテンシヤル面上(ここでは triplet state 上)で MD を 8000 ステッブ (1 psec) 以上走らせ、この途中の過程でのエネルギー散逸の機構を解析した。

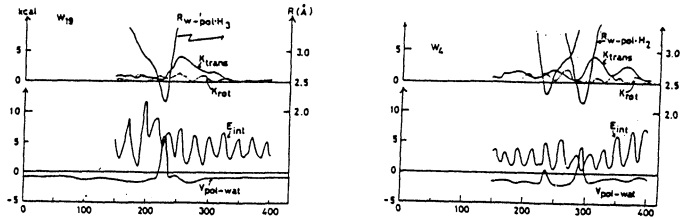
結果と解析: 水(27個)溶媒中でのエチレンの運動の trajectory の一例を図 1 に示してある。C-C 軸周りの回転で C-C の結合の伸縮が同時に中ぐりと Decay していき、又エネルギーも中ぐりと失われている。しかし、エネルギーの失われ方は $t \approx 230, 700 \times 10^{-15} \text{ sec}$ に大きな揺らぎを使い、その時々数 kcal のエネルギーが散逸する。この揺らぎは、エチレンと水との Impulsive Hard Collision (IHC) 即ち、ポテンシヤル V_{pol} 水の強い repulsive な部分によって、エチレンの振動エネルギー(V)が水の並進運動エネルギーに移動(V \rightarrow T)していき、これが図 1 より明白である。この IHC による V \rightarrow T エネルギー移動は溶媒分子同志の相互作用に、強くより $E_{\text{Ar-Ar}} \approx 0.2 \text{ kcal}$ しかないアルゴン溶媒中でのエチレンのエネルギー失われは大幅に遅くなる。実際、 $t \sim 1 \text{ psec}$ でエチレンのエネルギーは水中で 20 kcal 失われ、Ar 中では 5~6 kcal 失われるだけである。表 1 に示してある様に IHC

ETHYLENE IN WATER (#27); TRIPLET STATE TRAJECTORY



T: torsional motion
B.L.; Bond length stretching

Fig. 1



の数も水では多く Ar では小さくなる
のことが分る。Ar-Ar の相互作用
の大きな (E_{Ar-Ar}) を増やすと
IHC の数も増え、エネルギーの
ロスも大きくなるのことが列目の
データより分る ($E_{Ar-Ar}=10$)。
エネルギーの移動の挙動性の解
析を行う、その結果は、IHC の固
定の溶媒分子 (例 Ar) が IHC の
振動のアクセラレーターで、その
IHC は Diffusive に、二三
層目の Ar 中に移動しながら、IHC
を失う、ということが明らかになった。

Table 1

Collision Number (upto 1 psec)

V_{pol-ar} -WAT	H ₂ O	A _r	A _r ($e_{ar-ar}=10.0$)	A _r ($e_{ar-ar}=0.0$)
< 0.2 kcal/mole	97	39	109	52
< 0.4	85			36
< 1.0	49	14	85	15
< 2.0	17	5	51	5
< 5.0	2	0	5	0
Total energy loss at 1 psec	~20	~5-6	~23	~5
# of tra- jectories	10	10	2	2

pol → Ar* , Ar* → Ar. 又 7-マンカの影響、ランジバン方程式からの注
釈も。

2. 高解起状態を通じたポリエンの光異性化過程

スチレンの光異性化が高解起状態にある Ag^{*} を通じて、非常に高効率でおこしていることを示した。この Ag^{*} は Covalent と ionic の 2 つの Character をもっており、Covalent の component である two epim flips により回転が enhance されていることを示した。

発表, 出版

- 大峰 分子構造 総合討論会 57年9月東京
- 大峰, 田中 J. Chem. Phys. VII, 5725 (82)
- 相田, 永由, 大峰, 諸熊 J. Theor. Biol 99, 599 (82)
- 大峰 J. Chem. Phys. 投稿予定

分子軌道法を用いたの化学反応の理論的研究

分 B17 協前
 実 18,539
 計 19,000

Theoretical Study of Chemical Reactions

吉岡泰規(阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

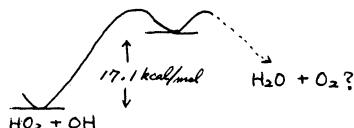
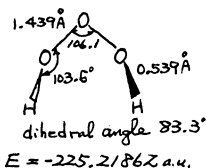
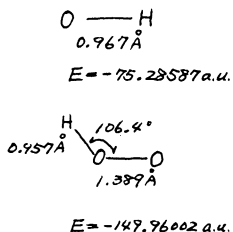
有機、無機化学反応の理論的研究を目的とし、始原系や生成系の安定性と構造と、SCF および CI を用いて、研究を行なう。またエネルギー勾配法を使用し、反応中両体系は遷移状態の構造決定、活性化エネルギー、反応経路等の構造およびエネルギー関係と評価する。特に反応系としてはラジカル反応を対象とし、ラジカル構造の安定性と反応性を取り扱う。更に二原子分子の双極子モーメントや分極率等の物性値の定量的研究を行なう。

2. 研究方法・計算手法

Ab initio による分子軌道と配置相相互作用の計算を行なう。SCF に対しては、エネルギー勾配を計算し、安定な構造を決定する。プログラムとしては、分子群にある EMS PAK および CI には Unitary group approach によるものを使用する。

3. 研究成果

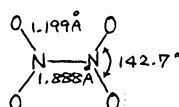
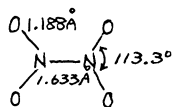
最近、hydroxyl radical と hydroperoxyl radical との反応 $\text{HO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ の速度論的研究が多く報告されている。しかし、その反応機構を言及した研究は少ない。この反応の mechanism を考えると、一重項状態のポテンシャル面上で反応が進行する場合と、三重項状態との二つの場合が考えられる。後者の場合、OH ラジカルは HO_2 ラジカルの水素原子側に近づき、 HO_2 の OH 結合の分極をひき起こし、水素原子を引き抜くことが期待される。この時の活性化エネルギーは小さく、生成物は $\text{H}_2\text{O}(^1\text{A}_1)$ と $\text{O}_2(^3\Pi)$ と予測される。一重項状態の場合、生成物の酸素分子が O_2 になるか $\text{O} + \text{O}$ になるかが明確でない。反応初期過程で、OH ラジカルがまず HO_2 ラジカル of 端の酸素原子を攻撃し、結合を形成するものと仮定して、 HO_2OH の geometry optimization を行なった。



HO_2OH の geometry optimization は、構造に対して制限を用いず、また gradient の norm が小さくなるごとにエネルギーも減少していくことから、得られた構造はポテンシャル面上で真の minimum になっており、安定な構造である。また $\text{HO}_2 + \text{OH}$ よりもわずか 17.1 kcal/mol だけエネルギー的に不安定であるのは興味深い。計算手法は 4-31G basis set を使用し、SCF

levelで geometry optimization を行った。

次に、 N_2O_4 の光分解反応を目的とし、 N_2O_4 の基底状態および励起状態の研究を行った。使用した basis set は 4-31G で、ここで示すのは SCF level の結果である。基底状態と最低励起-重項状態の構造は



基底状態からの vertical excitation energy を次表に示す。

	Singlet (eV)	Triplet (eV)	
B_{3u}	4.58 (4.18)	4.05	() の値は adiabatic excitation energy
B_{2g}	6.69	6.32	
B_{1u}	8.95	5.06	

距離依存性のポテンシャル面を描くまではいたっていないが、 A_g と B_{1u} は解離にもなっていて、 NO_2 の基底状態に収束する。また B_{3u} と B_{2g} は $\text{NO}_2 + \text{NO}_2^*$ に解離していくと予測される。実際のポテンシャル面を描くにあたっては、SCF level よりも CI 法の方が適切である。

最後に、 LiH , NaH , Li_2 , Na_2 の分極率の評価を SCF と CI 法を用いて行った。その結果を次の表に示す。

	Present work (\AA^3)		Experiment (\AA^3)
	SCF	CI	
LiH	$\alpha_{ } \begin{cases} 22.09 \\ 25.47 \end{cases}$	$\begin{cases} 25.65 \\ 29.49 \end{cases}$	$\Delta\alpha = 1.7 \pm 4.0$
NaH	$\alpha_{ } \begin{cases} 39.26 \\ 32.23 \end{cases}$	$\begin{cases} 53.68 \\ 38.69 \end{cases}$	
Li_2	$\alpha_{ } \begin{cases} 253.22 \\ 178.73 \end{cases}$	$\begin{cases} 342.15 \\ 153.26 \end{cases}$	$\bar{\alpha} = 229 \pm 20$
Na_2	$\alpha_{ } \begin{cases} 359.97 \\ 230.64 \end{cases}$	$\begin{cases} 411.79 \\ 202.56 \end{cases}$	$\bar{\alpha} = 202 \pm 20$

LiH , NaH とともに、電子相関の効果によって、分極率の両成分は増加している。また電子相関の効果は LiH より NaH の方が大きい。これは HOMO が、 LiH よりも NaH において、広く広がっているためであると思われる。 Li_2 の分極率は実験値とよく対応している。しかしながら、 Na_2 の分極率に対しては向題がある。実験値では Na_2 の分極率は Li_2 よりも小さいが、我々の評価は逆である。 Na_2 の HOMO は $2p$ 軌道より形成されており、 Li_2 の HOMO より広がっていることが期待される。事実、 K_2 の分極率は、 Li_2 , Na_2 よりも大きな値を有している。

4. 発表・出版実績または予定

なし。

2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載した。発表年度は必ずしも1982年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の分として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2.2項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも明確にプロジェクト名が明記されずに提出されたものは、提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

2.1 ユーザ論文一覧

今年度提出された論文別刷数は計190件である。以下にその標題、著者名、発表誌名を掲載する。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってある。

- 1: Evaluation of Polymer Noncrystalline Chain Orientation with a Polarized Fluorescence Method

Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Masahiro KAWAMURA, Keiko ITOH and Akihiro YOKOYAMA / Kobunshi Ronbunshu, 39(1982)379

- 2: The Ab Initio Optimized Geometry of the 6-Silylcyclohexadienyl Radical

Mitsuo KIRA and Hideki SAKURAI / Chem.Lett., (1982)221

- 3: An Ab Initio Approach to the Mechanism of the Grignard Reaction
S.NAGASE and Y.UCHIBORI / Tetrahedron Lett., 23(1982)2585

- 4: Comparison of the Citations in Quantum Chemistry Literature Data Base QCLDB and other Computer-Readable Databases -Chemical Abstracts Condensates, CASearch and INSPEC

Akira YAMASAKI / Denki Tsushin Daigaku Gakuho, 32(1982)283

- 5: Electronic Properties of Disulfide Bond. III

Mitsuo HONDA and Masahiro TAJIMA / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn., 25(1982)727

- 6: Stability of the Crystal Structures of Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) by CNDO/2 Calculations

Masaru OHSAKU, Toshie HATAMOTO, Hiromu MURATA and Akira IMAMURA / Polymer, 23(1982)776

- 7: A Hydrogen Rearrangement of Formamidine and the Solvent Effects thereupon
K.YAMASHITA, M.KAMINOYAMA, T.YAMABE and K.FUKUI / Theoret.Chim. Acta, 60(1981)303
- 8: Dynamic Behavior of the IRC in Chemical Laser Systems
Koichi YAMASHITA, Tokio YAMABE and Kenichi FUKUI / Theoret.Chim. Acta, 60(1982)523
- 9: Topological Rubber Elasticity Theory. II. SCL Networks
Kazuyoshi IWATA / J.Chem.Phys., 76(1982)6375
- 10: Photoionisation Mass Spectrometric Study of Acetylene in the VUV Region
T.HAYAISHI, S.IWATA, M.SASANUMA, E.ISHIGURO, Y.MORIOKA, Y.IIDA and M.NAKAMURA / J.Phys.pt.B., 15(1982)79
- 11: The Boron K Photoabsorption Spectra of BF₃, BCl₃, and BBr₃
Eiji ISHIGURO, Suehiro IWATA, Yoshio SUZUKI, Akira MIKUNI and Taizo SASAKI / J.Phys.pt.B., 15(1982)1841
- 12: Valence Type Vacant Orbitals for Configuration Interaction Calculations
Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 83(1981)134
- 13: Analysis of the Oxidation State and Oxidation Number by Ab Initio Molecular Orbital Calculations: Chlorine and Sulfur Compounds
Keiko TAKANO, Haruo HOSOYA and Suehiro IWATA / J.Am.Chem.Soc., 104(1982)3998
- 14: Photoelectron Angular Distribution and Assignments of Photoelectron Spectra of Nitrogen Dioxide, Nitromethane and Nitrobenzene
Shunji KATSUMATA, Haruo SHIROMARU, Kazuhiro MITANI, Suehiro IWATA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys., 69(1982)423
- 15: Molecular Dynamics Simulation of the Structure of SiO₂ Melt
Isao OKADA, Yoshito MATSUI and Katsuyuki KAWAMURA / J.Chem.Soc. Jpn., 6(1982)910
- 16: Why O⁶-Alkylguanine is Specifically Promutagenic? Ab Initio Molecular Orbital Consideration

- Chikayoshi NAGATA, Eriko TAKEDA and Misako AIDA / Mutat.Res.,
105(1982)1
- 17: Ab Initio MO Study on Base Stacking: Adenine-Adenine Interaction
in Single-Stranded Polyadenylic Acid (Poly A)
Misako AIDA and Chikayoshi NAGATA / Chem.Phys.Lett., 86(1982)44
- 18: Large-Scale Theoretical Calculations in Molecular Science -Design
of a Large Computer System for Molecular Science and Necessary
Conditions for Future Computers
Hiroshi KASHIWAGI / Compt.Phys.Comm., 26(1982)411
- 19: Ab Initio MO Studies of Electronic States and Mössbauer Spectra
of High-, Intermediate-, and Low-Spin Fe(II)-Porphyrin Complex
Shigeru OBARA and Hiroshi KASHIWAGI / J.Chem.Phys., 77(1982)3155
- 20: On the Electronic Structure of the Polar Surface of Compound
Crystals
Masaru TSUKADA and Toshiharu HOSHINO / J.Phys.Soc.Jpn.,
51(1982)2562
- 21: Electronic Structures of Chemisorption Systems on Si(111) Surface
I. Si(111) 7x7 /H,C1
Toshiharu HOSHINO and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 115(1982)104
- 22: Electronic Structures of Chemisorption Systems on Si(111) Surface
II. Si(111) /Ag System
Toshiharu HOSHINO / Surf.Sci., 121(1982)1
- 23: Stereocontrolled Synthesis of Clerodin Homolog -A Synthetic
Approach to Structure-Activity Relationships
Yasuhiro KOJIMA and Natsuki KATO / Tetrahedron, 37(1982)2527
- 24: Ab Initio MO Calculations for Hexacyano Complexes
Mitsuru SANO, Hiroshi KASHIWAGI and Hideo YAMATERA / Inorg.Chem.,
21(1982)3837
- 25: Electronic Structure of Magnetic and Non-Magnetic Substitutional
3d Transition Metal Impurities in Germanium
H.KATAYAMA, H.YOSHIDA and K.SHINDO / Solid State Commun.,
44(1982)999

- 26: Lattice Dynamics of Black Phosphorus
C.KANETA, H.KATAYAMA, H.YOSHIDA and A.MORITA / Solid State Commun., 44(1982)613
- 27: Ab Initio Molecular Orbital Study on the Thermostability of the Extreme Thermophile tRNA: Role of the Base Stacking
Misako AIDA, Chikayoshi NAGATA, Iwao OHMINE and Keiji MOROKUMA / J.Theor.Biol., 99(1982)599
- 28: The pK_a Value of His 57-Asp 102 Couple in the Active Site of Bovine Pancreatic β -Trypsin: A Molecular Orbital Study
Hideaki UMEYAMA and Setsuko NAKAGAWA / J.Theor.Biol., 99(1982)759
- 29: Ab Initio Molecular Orbital Study on the Effects of Zinc Ion, its Ligands and Ionic Amino Acid Residues for Proton Transfer Energetics between Glu 270 and Zn Co-Ordinated Water Molecule in Carboxypeptidase A
Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA / J.Theor.Biol., 96(1982)473
- 30: The Role of the Environment around the Catalytic Triad in β -Trypsin: A Molecular Orbital Study
Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA / Bioorg.Chem., 11(1982)322
- 31: Charge State of his 57-Asp 102 Couple in β -Trypsin: A Molecular Orbital Study
Hideaki UMEYAMA and Setsuko NAKAGAWA / Chem.Pharm.Bull., 30(1982)2252
- 32: Cyclic Orbital Interaction and Orbital Phase in Acyclic Conjugation
Satoshi INAGAKI, Hirofumi KAWATA and Yoshio HIRABAYASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 55(1982)3724
- 33: Studies of Liquid Water by Computer Simulations. II. Static Properties of a 3D Model
Yosuke KATAOKA, Hidetaka HAMADA, Shuichi NOSE and Tsunenobu YAMAMOTO / J.Chem.Phys., 77(1982)5699
- 34: Computer Experiments on Aqueous Solution. I. Monte Carlo Calculation on the Hydration of Methanol in an Infinitely Dilute Aqueous

- Solution with a New Water-Methanol Pair Potential
Susumu OKAZAKI, Koichiro NAKANISHI and Hidekazu TOUHARA /
J.Chem.Phys., 78(1983)454
- 35: Temperature Effect on the Hydrophobic Hydration in Aqueous Solution of Nonpolar Molecule by Monte Carlo Calculation
Susumu OKAZAKI, Hidekazu TOUHARA, Koichiro NAKANISHI and Nobuatsu WATANABE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 55(1982)2827
- 36: Molecular Dynamics Studies on the Local Composition in Model Mixtures of Nonspherical Molecules
Koichiro NAKANISHI, Hideki TANAKA and Hidekazu TOUHARA / Ann Arbor Sci., / "Chemical Engineering Thermodynamics", Ann Arbor Sci., Chap.36, (1982)439
- 37: Free Energy of Mixing, Phase Stability, and Local Composition in Lennard-Jones Liquid Mixtures
Koichiro NAKANISHI, Susumu OKAZAKI, Kenji IKARI, Tetsuji HIGUCHI and Hideki TANAKA / J.Chem.Phys., 76(1982)629
- 38: Photochemistry of Metal-Metal Bonded Compounds. I. Isolation and X-Ray Molecular Structure Analyses of Orthometalated Triphenyl Phosphite Manganese Carbonyl Derivatives and Reaction Mechanisms of Orthometalation from Photodegradation of Manganese Carbonyl Derivatives with Sn-Mn Bond
Satoru ONAKA, Yoshinori KONDO, Nobuhiro FURUICHI, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)87
- 39: Unified Analytical Evaluation of Two-Center, Two-Electron Integrals over Slater-Type Orbitals
Jun YASUI and A.SAIKA / J.Chem.Phys., 76(1982)468
- 40: Barriers to Rotation of Methyl Groups in Methyltriptycenes
Fumio IMASHIRO, Kiyonori TAKEGOSHI, Takehiko TERA0 and A.SAIKA / J.Am.Chem.Soc., 104(1982)2247
- 41: Electron Correlation Effects on Magnetic Properties of Molecules
Masahiro IWAI and A.SAIKA / J.Chem.Phys., 77(1982)1951
- 42: Remote Buttrressing Effect on Rotation of Methyl Groups in 10-

Substituted 9-Methyltritycenes

- Fumio IMASHIRO, Kiyonori TAKEGOSHI, Takehiko TERAO and A.SAIKA /
J.Phys.Chem., 86(1982)3306
- 43: Diffusion Coefficient of Electrons in Real Space
Nobuaki IKUTA, Hidenori ITOH and Kazushige TOYOTA / J.Appl.Phys.,
22(1983)117
- 44: Scaling Relations of Two-Dimensional Athermal Multichain Systems
by Computer Simulation
Hiroshi OKAMOTO, Kazuya ITOH and Takabumi ARAKI / J.Chem.Phys.,
78(1983)975
- 45: Existence of a Vacancy Band in Electronic Structures of Niobium
Metal Compounds
M.MORINAGA, K.SATO, A.AOKI, H.ADACHI and J.HARADA / Philos.Mag.,
47(1983)107
- 46: Determination of Charge Densities in ReO₃
M.MORINAGA, K.SATO, J.HARADA, H.ADACHI, S.OHBA and Y.SAITO /
J.Phys.pt.C., 16(1983)177
- 47: Electronic Structure and Phase Stability of ZrO₂
M.MORINAGA, H.ADACHI and M.TSUKADA / J.Phys.Chem.Solids,
44(1983)301
- 48: Electronic Structure of Polyacenacene. A One-Dimensional Graphite
T.YAMABE, K.TANAKA, K.OHZEKI and S.YATA / Solid State Commun.,
44(1982)823
- 49: MO Study on Charge Distributions in Octahedral PF₆⁻, AsF₆⁻ and SbF₆⁻
Anions
H.TERAMAE, K.TANAKA and T.YAMABE, / Solid State Commun.,
44(1982)431
- 50: A Theoretical Study on the Stability of the CH₃NN Radical and its
Decomposition Path
K.YAMASHITA, M.KAMINOYAMA, T.YAMABE and K.FUKUI / Chem.Phys.
Lett., 83(1981)78
- 51: IRC Approach to Chemical Dynamics: Toward Mode-Selective Chemical

Reactions

- K.YAMASHITA, T.YAMABE and K.FUKUI / Chem.Phys.Lett., 84(1981)123
- 52: Theoretical Study on the Nature of the Interaction between Crown Ethers and Alkali Cations -Relation of Interaction Energy and Ion Selectivity
- Kenzi HORI, Hideo YAMADA and Tokio YAMABE / Tetrahedron, 39(1983)67
- 53: Theoretical Study on Dinitrogen Complexes. Change of the Electronic Structure of the N₂ Moiety due to Protonation
- Tokio YAMABE, Kenzi HORI and Kenichi FUKUI / Inorg.Chem., 21(1982)2046
- 54: Asymmetric Synthesis of α -Amino Acids Using Chiral Cobalt(III) Complexes
- Masanobu AJIOKA, Shigenobu YANO, Kenichi MATSUDA and Sadao YOSHIKAWA / J.Am.Chem.Soc., 103(1981)2459
- 55: Absolute Configuration of (-)₅₈₉-2,2'-Bipiperidine: Crystal Structure of (-)₅₄₆-Trans-Dinitrobis((-)₅₈₉-2,2'-Bipiperidine) Cobalt(III) D-3-Bromocamphor-9-Sulfonate Tetrahydrate, (-)₅₄₆-Trans-[Co(NO₂)₂((-)₅₈₉-2,2'-Bpp)₂](D-BCS)·4H₂O
- Mitsunobu SATO, Yoichi SATO, Shigenobu YANO, Sadao YOSHIKAWA, Koshiro TORIUMI, Haruko ITOH and Tasuku ITOH / Inorg.Chem., 21(1982)2360
- 56: Inner-Core Excitation Spectra of Transition-Metal Compounds:
- I. P-XPS
- T.YAMAGUCHI, S.SHIBUYA and S.SUGANO / J.Phys.pt.C., 15(1982)2625
- 57: Inner-Core Excitation Spectra of Transition-Metal Compounds:
- II. P-D Absorption Spectra
- T.YAMAGUCHI, S.SHIBUYA, S.SUGA and S.SHIN / J.Phys.pt.C., 15(1982)2641
- 58: The Structures of both the Kinetic and the Thermodynamic Isomers of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanesilver(II) Perchlorate as Determined by X-Ray Analyses

- Tasuku ITO, Haruko ITO and Koshiro TORIUMI / Chem.Lett.,
(1981)1101
- 59: The Structure of Trans-Dichlorobis[(+)-(S,S)-Trans-1,2-Diaminocyclopentane]Cobalt(III) Chloride Hydrochloride Dihydrate,
Trans-[CoCl₂{(+)-Cptn}₂]Cl.HCl.2H₂O
Masafumi GOTO, Kyoko OHTA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Acta Cryst., B37(1981)1189
- 60: The Structure of Trans-Dichloro(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) Nickel(III) Perchlorate
Tasuku ITO, Masako SUGIMOTO, Koshiro TORIUMI and Haruko ITO / Chem.Lett., (1981)1477
- 61: Structure of (1R,2R,4S,7S,8R,9R,11S,14S)-1,2,4,7,8,9,11,14-Octamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanenickel(II) Perchlorate
Tasuku ITO, Haruko ITO and Koshiro TORIUMI / Acta Cryst., B37(1981)1412
- 62: Crystal Structure of Tetrakis(Trimethylsilyl)Ethylene at -70°C¹
Hideki SAKURAI, Yasuhiro NAKADAIRA, Hiromi TOBITA, Tasuku ITO, Koshiro TORIUMI and Haruko ITO / J.Am.Chm.Soc., 104(1982)300
- 63: Structure of Flavanthrene
Koshiro TORIUMI, Kinko KOYANO, Naoki SATO, Hidemasa TAKAYA, Tasuku ITO and Hiroo INOKUCHI / Acta Cryst., B38(1982)959
- 64: Optical Resolution of rac-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (L), Circular Dichroism Spectra of Ni(II) Complexes with the Active Ligand, and the Absolute Configuration of (-)₅₈₉-[Ni(SS-L)₂(D-Tart)(H₂O)](ClO₄)₂·2H₂O as Determined by the X-Ray Analysis
Haruko ITO, Junnosuke FUJITA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 54(1981)2988
- 65: Isomerism of the Metal Complexes Containing Multidentate Ligands. IX. Structure of the Meso Isomer of [Co(Hexaen)]³⁺ (Hexaen = 1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecane)
Yuzo YOSHIKAWA, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO and Hideo YAMATERA /

Bull. Chem. Soc. Jpn., 55(1982)1422

- 66: Structure and Absolute Configuration of [(+)₅₈₉-(R)-2,2'-Bis(Diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl](8,9,10-Trinorborna-2,5-Diene)Rhodium(I) Perchlorate, the Precursor of a Catalyst for Highly Enantioselective Hydrogenations
Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO, Hidemasa TAKAYA, Toshiaki SOUCHI and Ryoji NOYORI / Acta Cryst., B38(1982)807
- 67: Preparation and Molecular Structure of Cis-Diaqua[(7s,14s)-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane] Nickel(II) Chloride
Haruko ITO, Masako SUGIMOTO and Tasuku ITO / Bull. Chem. Soc. Jpn., 55(1982)1971
- 68: Structure of Cis-Bis(Isothiocyanato)(1,4,7,10-Tetraazacyclotetradecane)Nickel(II). Electronically Controlled Cis Coordination
Masako SUGIMOTO, Haruko ITO, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Acta Cryst., B38(1982)2453
- 69: Preparation and Structure of (R)-(-)- and (S)-(+)-2,2'(2,2-Dimethyl-2-Silapropane-1,3-Diyl)-1,1'-Binaphthalene
R. NOYORI, N. SANO, S. MURATA, Y. OKAMOTO, H. YUKI and T. ITO / Tetrahedron Lett., 23(1982)2969
- 70: A Chelate Ring Size Effect on Spin States of Iron(III) Complexes with Hexadentate Ligands Derived from Salicylaldehyde and 4,8-Diazaundecane-1,11-Diamine(3,3,3-Tet) or 4,7-Diazadecane-1,10-Diamine(3,2,3-Tet), and their X-Ray Structures
Tasuku ITO, Masako SUGIMOTO, Haruko ITO, Koshiro TORIUMI Hiroaki NAKAYAMA, Wasuke MORI and Masao SEKIZAKI / Chem. Lett., (1983)121
- 71: Theoretical Study of the Gas-Phase Interaction between a Chloride Ion and a Solvent Molecule
S. YAMABE, N. IHIRA and K. HIRAO / Chem. Phys. Lett., 92(1982)172
- 72: A Theoretical Study on the Cis/Trans-Isomerization of Azodioxymethane

- Tsutomu MINATO, Shinichi YAMABE and Hisakazu ODA / Can.J.Chem.,
60(1982)2740
- 73: Molecular-Orbital Study of the Gas-Phase Reactions between Methyl
Formate and the Fluoride Ion
Shinichi YAMABE, Hideo OHTSUKI and Tsutomu MINATO / J.Chem.Soc.
Faraday Trans., 78(1982)2043
- 74: 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(1982)181
- 75: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of L-Ascorbic Acid by
Tris(Oxalato)Cobaltate(III) and Tris(1,10-Phenanthroline)Iron(III)
Complexes in Aqueous Solution
Masaru KIMURA, Miwako YAMAMOTO and Shinichi YAMABE / J.C.S.Dalton,
(1982)423
- 76: X-Ray Diffraction Studies on the Structures of Cadmium Iodide
Complexes in Water and in DMSO Solutions
Hitoshi OHTAKI and Georg JOHANSSON / Pure Appl.Chem.,
53(1981)1357
- 77: A Comparison between Structures of Aqua and Ammine Complexes in
Solutions as Studied by an X-Ray Diffraction Method
Hitoshi OHTAKI / Adv.Solution Chem., (1981)67
- 78: X-Ray Diffraction Studies on the Structures of Tetra- and Higher-
Ammine Complexes of Copper(II) Ion in Aqueous Solution
Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
52(1979)415
- 79: An X-Ray Diffraction Study on the Structure of Hexa-
Amminecadmium(II) Ion in Aqueous Solution
Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
52(1979)1223
- 80: X-Ray Diffraction Studies on the Structures of Diammine- and
Aquisilver(I) Complexes in Aqueous Solution
Masunobu MAEDA, Yoshiteru MAEGAWA, Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi

- OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 52(1979)2545
- 81: A Thermodynamic Study on the Hydrolysis of Beryllium Ion in Dioxane-Water Mixed Solvents
Shin-ichi ISHIGURO and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 52(1979)3198
- 82: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Bis- and Tris-(Ethylenediamine)Zinc(II) Complexes in Solution
Tadao FUJITA, Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 52(1979)3539
- 83: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Bis- and Tris(Ethylenediamine)Cadmium(II) Complexes in Solution
Tadao FUJITA and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 53(1980)930
- 84: A Thermodynamic Study on the Hydrolytic Reactions of Lead(II) Ion in an Aqueous Solution and Dioxane-Water Mixtures. I. A Potentiometric Study
Takayoshi KAWAI, Shin-ichi ISHIGURO and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 53(1980)2221
- 85: A Thermodynamic Study on the Hydrolytic Reactions of Lead(II) Ions in an Aqueous Solution and Dioxane-Water Mixtures. II. A Calorimetric Study
Shin-ichi ISHIGURO and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 54(1981)335
- 86: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Bis- and Tris(Ethylenediamine)Nickel(II) Complexes in Solution
Tadao FUJITA and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 55(1982)455
- 87: X-Ray Diffraction Studies on the Structures of Hydrated Oxonium Ion, and the Chlorocobalt(II) and Tetrachlorocobaltate(II) Complexes in Aqueous Solution
Hyo-Gwang LEE, Yukiei MATSUMOTO, Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)443
- 88: Observation of Fine-Structure Transitions of the Helium Atom by Infrared Diode Laser Spectroscopy

- Keiichi NAGAI, Keiichi TANAKA and Eizi HIROTA / J.Phys.pt.B.,
15(1982)341
- 89: Microwave Resonance Lines of $^{16}\text{O}_2$ in its Electronic Ground State
 ($X \ ^3\Sigma_g^-$)
 Yasuki ENDO and Masataka MIZUSHIMA / J.Appl.Phys., 21(1982)379
- 90: Microwave Spectroscopy of the CCl Radical
 Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
94(1982)199
- 91: Difference Frequency Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of the
 CH_3 Radical
 Takayoshi AMANO, P.F.BERNATH, C.YAMADA, Y.ENDO and E.HIROTA /
 J.Chem.Phys., 77(1982)5284
- 92: The Transition Dipole Moment of the ν_2 Band of the Methyl
 Radical
 Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 78(1983)669
- 93: The Microwave Spectrum of the SF Radical
 Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
92(1982)443
- 94: The Microwave Spectrum of the CF Radical
 Shuji SAITO, Yasuki ENDO, Michio TAKAMI and Eizi HIROTA /
 J.Chem.Phys., 78(1983)116
- 95: Infrared-Optical Double Resonance Spectroscopy of the NH_2 Radical
 Takayoshi AMANO, Kentarou KAWAGUCHI, Masao KAKIMOTO, Shuji SAITO
 and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 77(1982)159
- 96: Intramolecular Motions and Molecular Structure of the CH_3 Radical
 Eizi HIROTA and Chikashi YAMADA / J.Mol.Spectrosc., 96(1982)175
- 97: Infrared Diode Laser and Microwave Spectroscopy of an Unstable
 Molecule: CIBO
 Kentarou KAWAGUCHI, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA /
 J.Mol.Spectrosc., 93(1982)381
- 98: Hyperfine Structure of the PH_2 Radical in \tilde{X}^2B_1 and \tilde{A}^2A_1 from
 Intermodulated Fluorescence Spectroscopy

- Masao KAKIMOTO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 94(1982)173
- 99: The Microwave Spectrum of the Trifluoromethyl Radical
Yasuki ENDO, Cikashi YAMADA, Shuji SAITO and Eizi HIROTA /
J.Chem.Phys., 77(1982)3376
- 100: Regression Analysis of Enzyme Reaction. O-Methylation of Catechol
Derivatives by Catechol-O-Methyltransferase
Yasuko SHINAGAWA and Yoshiya SHINAGAWA / Int.J.Quant.Chem.,
18(1980)521
- 101: INDO Studies on the Structure of Benzosemiquinone Radicals
Yoshiya SHINAGAWA, Yasuko SHINAGAWA, Nobuhiro UYESAKA and Kohji
FUKUDA / Int.J.Quant.Chem., 18(1980)357
- 102: Magnetism of Iron above the Curie Temperature
Tamio OGUCHI, Kiyoyuki TERAURA and Noriaki HAMADA / J.Phys.
pt.F., 13(1983)145
- 103: Local and Non-Local Spin Susceptibilities of Transition Metals
K.TERAURA, N.HAMADA, T.OGUCHI and T.ASADA / J.Phys.pt.F.,
12(1982)1661
- 104: Hybrid Molecular Orbitals for Interacting Systems. Elucidation of
Catalytic Activities
Hiroshi FUJIMOTO and Nobuaki KOGA / Tetrahedron Lett.,
23(1982)4357
- 105: Theoretical Study on the Jahn-Teller Distortion of π - and n-
Cations of s-Triazine
H.KATO, K.HIRAO and K.YAMASHITA / J.Mol.Struct., 88(1982)265
- 106: Theoretical Study on the Structure and Stability of (LiH)₆ by the
Energy Gradient Method
Hiroshi KATO, Kimihiko HIRAO and Kazuo AKAGI / Chem.Phys.Lett.,
77(1981)580
- 107: Cluster Expansion of the Wavefunction. Symmetry-Adapted-Cluster
(SAC) Theory for Excited States
K.HIRAO and H.NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett., 79(1981)292
- 108: Theoretical Study of the Structure and Stability of Oligomers of

LiH

- H.KATO, K.HIRAO and K.AKAGI / Inorg.Chem., 20(1981)3659
- 109: Study of the Electronic Structures of Lithium Hydrides, Li_nH_m
($m \leq n \leq 4$)
H.KATO, K.HIRAO, I.NISHIDA, K.KIMOTO and K.AKAGI / J.Phys.Chem.,
85(1981)3391
- 110: Theoretical Study on the Stability and Structure of $\text{H}^+(\text{HCN})_n$ and
 $\text{M}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ ($\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{and Na}^+$) Clusters
K.HIRAO, S.YAMABE and M.SANO / J.Phys.Chem., 86(1982)2626
- 111: Theoretical Study of the Structure and Stability of $\text{H}^+\text{X} \dots (\text{H}_2)_n$
Clusters
K.HIRAO and S.YAMABE / Chem.Phys.Lett., 79(1981)279
- 112: Electron Distribution in Water by High-Energy Electron Scattering
S.SHIBATA, F.HIROTA, N.KAKUTA and T.MURAMATSU / Int.J.Quant.
Chem., 18(1980)281
- 113: High-Energy Electron Scattering by Diborane
F.HIROTA, N.KAKUTA and S.SHIBATA / J.Phys.pt.B., 14(1981)3299
- 114: Configurational Characteristics of Poly(Oxy-1,1-Dimethylethylene).
I. Conformationl Energies Estimated from the Analysis of the Dipole
Moment Data of 1,2-Dimethoxy-2-Methylpropane, a Monomer Model
Kazuhiro KATO, Kazuo ARAKI and Akihiro ABE / Polym.J.,
13(1981)1055
- 115: Configurational Characteristics of Poly(Oxy-1,1-Dimethylethylene).
II. Conformations around the Skeletal C-C Bond as Determined by the
Vicinal ^{13}C - ^1H Coupling Constant Studies
Isao ANDO, Kazuo SATO, Kazuhiro KATO and Akihiro ABE / Polym.J.,
13(1981)1063
- 116: Configurational Characteristics of Poly(Oxy-1,1-Dimethylethylene).
III. Configuration-Dependent Properties of the Polymer Chain
Akihiro ABE, Isao ANDO, Kazuhiro KATO and Ichitaro UEMATSU /
Polym.J., 13(1981)1069
- 117: Band Structure of the Organic Superconductor: $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

- Takehiko MORI, Akiko KOBAYASHI, Yukiyoshi SASAKI and Hayao KOBAYASHI / Chem.Lett., (1982)1923
- 118: Picosecond Fluorescence Lifetime of the Coenzyme of D-Amino Acid Oxidase
Nobuaki NAKASHIMA, Keitaro YOSHIHARA, Fumio TANAKA and Kunio YAGI / J.Biol.Chem., 255(1980)5261
- 119: Photochemical Synthesis of Allene Derivatives and Microwave Spectrum of 1,1-Difluoroallene
Teruhiko OGATA / the Reports of the Faculty of Liberal Arts, Shizuoka Univ., 18(1982)29
- 120: Charge Transfer Reaction of $O^{3+}+H$ $O^{2+}+H$ in Low Energy Collision
Junichi YOSHIDA and Kiyoshi O-OHATA / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)417
- 121: Theory of the Fe(II) Fe(III) Transitions Induced by Cooperative Molecular Distortions in Molecular Crystals of Iron Compounds
Takeshi KAMBARA and Naoyuki SASAKI / J.Phys.Soc.Jpn., 51(1982)1694
- 122: Electronic Band Structure of Magnetic Semiconductors with Spinel Structure
T.KAMBARA, T.OGUCHI, G.YOKOYAMA and K.I.GONDAIRA / J.Appl.Phys., 19(1980)223
- 123: Electronic Band Structures of I-III-VI₂ Compounds
Tamio OGUCHI, Toshiki HAMAJIMA, Takeshi KAMBARA and Ken Ichiro GONDAIRA / J.Appl.Phys., 19(1980)107
- 124: The Spin Polarised Electronic Band Structure of Chromium Spinels:I. $CuCr_2S_4$
Jun Ichi HORIKAWA, Toshiki HAMAJIMA, Fumio OGATA, Takeshi KAMBARA and Ken Ichiro GONDAIRA / J.Phys.pt.C., 15(1982)2613
- 125: The Spin-Polarised Electronic Band Structure of Chromium Spinels:II. $CuCr_2Se_4$ and $CuCr_2Te_4$
Fumio OGATA, Toshiki HAMAJIMA, Takeshi KAMBARA and Ken Ichiro GONDAIRA / J.Phys.pt.C., 15(1982)3483

- 126: Reagent Design and Study of 1,4-Dithiins as a Promising Class of Reagents (Synthons) for Cycloaddition. Diels-Alder Reactions with Anthracene Derivatives via Charge-Transfer Complexes
Kenji HAYAKAWA, Nobuko MIBU, Eiji OSAWA and Ken KANEMATSU / J. Am. Chem. Soc., 104(1982)7136
- 127: Mechanisms of Conformational Chirality Inversion in Bicyclo[4.2.1]Nonan-9-One and Bicyclo[4.2.2]Decane as Studied in Two-Parametric Torsional Energy Surfaces
Eiji OSAWA / J. Compt. Chem., 3(1982)400
- 128: Fused and Bridged Tetracyclic C₁₃ and C₁₄ Adamantanes. Synthesis of Methyl-2,4-Ethano-, 1,2-Trimethylene-, 2,4-Trimethylene-, and 1,2-Tetramethyleneadamantane
Eiji OSAWA, Y. TAHARA, A. TOGASHI, Takeshi IIZUKA, Nobuhide TANAKA and Tadayoshi KAN / J. Org. Chem., 47(1982)1923
- 129: Photo-Induced Transformations. Part LXI.¹ Syntheses of Some Six-Membered and Eight-Membered Lactams of the B-Homo and A-Nor-B,B-Dihomocholestane Series by the Photo-Backmann Rearrangement
Hiroshi SUGINOME, Tatsuki YABE and Eiji OSAWA / J. C. S. Perkin I, (1982)931
- 130: Theoretical Study of Ion Neutralization Process Near Solid Surfaces, II -Range of the Process-
Yoshiaki MUDA / Bull. Nara Univ. Educ., 31(1982)121
- 131: Ab Initio Calculation of Geometries and HFS Constants of CH₃, SiH₃, and GeH₃ Radicals
K. OHTA, H. NAKATSUJI, I. MAEDA and T. YONEZAWA / Chem. Phys., 67(1982)49
- 132: Force in SCF Theories. Test of the New Method
H. NAKATSUJI, K. KANDA, M. HADA and T. YONEZAWA / J. Chem. Phys., 77(1982)3109
- 133: Cluster Expansion of the Wave Function. Electron Correlations in Singlet and Triplet Excited States, Ionized States, and Electron Attached States by SAC and SAC-CI Theories

- Hiroshi NAKATSUJI and Kimihiko HIRAO / Int.J.Quant.Chem.,
20(1981)1301
- 134: Force in SCF Theories. Second Derivative of Potential Energy
Hiroshi NAKATSUJI, Katsuya KANDA and Tejiro YONEZAWA /
J.Chem.Phys., 77(1982)1961
- 135: Molecules in an Electric Field. Model for Molecular Geometry^{1,2}
Hiroshi NAKATSUJI, Toshiaki HAYAKAWA and Tejiro YONEZAWA /
J.Am.Chem.Soc., 103(1981)7426
- 136: A Study of Local Structure Formation in Binary Solutions of 2-
Butoxyethanol and Water by Rayleigh Scattering and Raman Spectra
Nobuyuki ITO, (the late)Tsunetake FUJIYAMA and Yasuo UDAGAWA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)379
- 137: Theoretical Study of Nuclear Spin Lattice Relaxation in HCP Trans-
ition Metals
T.ASADA and K.TERAKURA / J.Magn.Magn.Mat., 31(1983)45
- 138: A Theoretical Study of the Nuclear Spin-Lattice Relaxations of HCP
Transition Metals
T.ASADA and K.TERAKURA / J.Phys.pt.F., 12(1982)1387
- 139: Relativistic Correction of the Contact Interaction in the Nuclear
Spin-Lattice Relaxations of HCP Transition Metals
T.ASADA and K.TERAKURA / J.Phys.pt.F., 13(1983)799
- 140: Theory of Finite-Temperature Magnetism of NiMn. II. Bathe Theory,
Susceptibility and Atomic Short Range Order
Yoshiro KAKEHASHI / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)637
- 141: Picosecond Fluorescence Lifetime of FAD in D-Amino Acid Oxidase-
Benzoate Complex
Kunio YAGI, Fumio TANAKA, Nobuaki NAKASHIMA and Keitaro YOSHIHARA
/ "Flavins and Flavoproteins", Elsevier, Chap.90, (1982)546
- 142: Temporal Pattern Sensitive and Nonsensitive Responses in the Cat's
Retinal Ganglion Cells
M.TSUKADA, M.TERASAWA and G.HAUSKE / Biol.Cybern., 44(1982)197
- 143: Theoretical Studies of Underlayer Chemisorption I: Electronic

- Structure of Ti_6 and Ti_6N Clusters
 K.SHINJO, S.OHNISHI, M.TSUKADA and S.SUGANO / J.Phys.pt.C.,
14(1981)5575
- 144: Theoretical Studies of Underlayer Chemisorption II. Electronic
 Structure of Ti_6X ($X=C,O,F$), Ti_9 and Ti_9N Clusters
 Kazumasa SHINJO and Satoru SUGANO / Surf.Sci., 124(1983)387
- 145: Reactions of Metal Complexes with Carbohydrates. 3.^{1,2} The Crystal
 Structure of (Ethylenediamine) (2-[(2-Aminoethyl)Amino]-2-Deoxy-L-
 Sorbose) Nickel(II) Dichloride Hemi Methanol - $[Ni(En)(L-Sor-En)$
 $Cl_2 \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$
 Taro TSUBOMURA, Shigenobu YANO, Sadao YOSHIKAWA, Koshiro TORIUMI
 and Tasuku ITO / Polyhedron, 2(1983)123
- 146: Molecular Mechanics Calculations in Organic Chemistry^[1]: Examples
 of the Usefulness of this Simple Non-Quantum Mechanical Model
 Eiji OSAWA and Hans MUSSO / Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 22(1983)1
- 147: Protein Folding as a Stochastic Process
 Nobuhiro GO / J.Stat.Phys., 30(1983)413
- 148: Ab Initio Study of M-Benzoquinodimethane
 Shigeki KATO, Keiji MOROKUMA, David FELLER, Ernest R.DAVIDSON and
 Weston Thatcher BORDEN / J.Am.Chem.Soc., 105(1983)1791
- 149: Constant Temperature Molecular Dynamics Calculation on Lennard-
 Jones Fluid and its Application to Water
 Hideki TANAKA, Koichiro NAKANISHI and Nobuatsu WATANABE /
 J.Chem.Phys., 78(1983)2626
- 150: Molecular Orientation and Laser Raman Scattering Intensity of
 Uniaxially Stretched Polyethylene Films
 Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Toshiyasu KATSUNO, Hiroyuki KATAYAMA
 and Jun NISHIYAMA / Nagoya Kougyou Daigaku Gakuhou, 34(1982)185
- 151: Structures of Metal Complexes in Solutions Studied by the X-Ray
 Diffraction Method
 Hitoshi OHTAKI / Denki Kagaku No.3, (1982)214
- 152: Ab Initio MO Study of Nickel(0) Complexes: Stereochemistry of

- Ni(PH₃)₂L (L=H₂CO or (CO)₂) and Comparison of Coordinate Bonds of Various Ligands
- Shigeyoshi SAKAKI, Kazuo KITAURA, Keiji MOROKUMA and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 22(1983)104
- 153: Ab Initio MO Study on Hydrogen Bonding in Lumiflavin-Water Complex
Yoshitaka WATANABE, Kichisuke NISHIMOTO, Hiroshi KASHIWAGI and Kunio YAGI / "Flavins and Flavoproteins", Elsevier, Chap.89, (1982)541
- 154: Electronic Structure of TiC(III) Polar Surface
T.HOSHINO and M.TSUKADA / J.Magn.Magn.Mat., 31(1983)901
- 155: Topological Distribution Functions of Ring Polymers II. Theory and Computer Simulation
Kazuyoshi IWATA / J.Chem.Phys., 78(1983)2778
- 156: Topological Rubber Elasticity Theory. I. Basic Theory
Kazuyoshi IWATA / J.Chem.Phys., 76(1982)6363
- 157: Calculation of Magnetic Moment Distributions in Multilayered Films
N.HAMADA, K.TERAKURA and A.YANASE / J.Magn.Magn.Mat., 35(1983)7
- 158: Crystal Transformation and Crystal Orientation in Rolled Films of High-Density Polyethylene
Sadao HIBI, Kenichi FUJITA, Matsuo MAEDA, Tomonori KAKIZAWA, Kazuo IMADA and Koen Takino / Sen-i Gakkaishi, 36(1980)43
- 159: Evaluation of Polymer Noncrystalline Chain Orientation with a Polarized Fluorescence Method
Sadao HIBI, Kenichi FUJITA, Matsuo MAEDA, Akeshi NODA, Motohiro SUZUKI and Mikio OZAKI / Sen-i Gakkaishi, 37(1981)31
- 160: Molecular Orientation and Conformational Change in Uniaxially Stretched Syndiotactic 1,2 Poly-Butadiene Films
Yoshiharu KATO, Sadao HIBI, Ken-ichi FUJITA, Matsuo MAEDA and Tadashi MIYAWAKI / Sen-i Gakkaishi, 36(1980)53
- 161: Continuum Approximation of the Self-Consistent Einstein Model under an External Force -Basic Equations for Thermo-Elasticity and Lattice Vibration-

- Masaru SUGIYAMA / Prog.Theor.Phys., 68(1982)349
- 162: Fundamental Properties of Electron Swarms in Model Gases
Nobuaki IKUTA and Hidenori ITOH / Bull.Fac.Eng.Tokushima Univ.,
19(1982)73
- 163: Boltzmann Equation Analysis of Electron Swarms for Model Cases
with Power-Law Elastic Scattering
H.ITOH, N.IKUTA and K.TOYOTA / J.Phys.pt.D., 16(1983)293
- 164: Hydrogenlike Orbitals of Bound States Referred to Another
Coordinate
Tsuyoshi YAMAGUCHI / Phys.Rev., 27(1983)646
- 165: Dynamical-State Representation and Nonadiabatic Electronic Trans-
itions in Atomic Collisions
Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev., 26(1982)3125
- 166: Picosecond Laser Fluorometry of FAD of D-Amino Acid Oxidase-
Benzoate Complex
Kunio YAGI, Fumio TANAKA, Nobuaki NAKASHIMA and Keitaro YOSHIHARA
/ J.Biol.Chem., 258(1983)3799
- 167: An Ab Initio Calculation on Proton Transfer in the Benzoic Acid
Dimer
Shin-ichi NAGAOKA, Noboru HIROTA, Toshio MATSUSHITA and Kichisuke
NISHIMOTO / Chem.Phys.Lett., 92(1982)498
- 168: A Study of Low Energy Electron Impact Mass Spectra Using Molecular
Orbital Theory
M.YAMAMOTO, T.TAKEUCHI and K.NISHIMOTO / Int.J.Mass Spectrom.Ion
Phys., 46(1983)239
- 169: Crystallographic Studies of the Chicken Gizzard G-Actin-DNase I
Complex at 5Å Resolution
Noriyoshi SAKABE, Kiwako SAKABE, Kyoyu SASAKI, Hiroshi KONDO,
Takehiro EMA, Nobuo KAMIYA and Masaaki MATSUSHIMA / J.Biochem.,
93(1983)299
- 170: Theory of Non-Adiabatic Processes of Adsorbates
Masaru TSUKADA / J.Phys.Soc.Jpn., 51(1982)2927

- 171: Band Structure of NbSe₃
Nobuyuki SHIMA / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)578
- 172: A Visual Education of Electronic Distribution in Molecules
Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / Denshi Tsuushin Gakkai,
ET82-6(1982)31
- 173: An Information Theoretic Approach to Analyze the Receptive-Field
of Ganglion Cells
Takeshi AIHARA and Minoru TSUKADA / Denshi Tsuushin Gakkai,
MBE82-81(1983)27
- 174: Spatio-Temporal Receptive Field Measurement of the Cat's Retinal
Ganglion Cells
S.IMAI, M.MIZUNO, M.TSUKADA, E.HIDA and K-I.NAKA / Denshi
Tsuushin Gakkai, MBE82-82(1983)31
- 175: Electronic Spectra of Biphenylene and Diazabiphenylenes
Hiroyuki YAMAGUCHI, Masafumi ATA, John F.W.MCOMIE, John W.BARTON
and Harold BAUMANN / J.Chem.Soc., Faraday Trans., 79(1983)599
- 176: Molecular Structures and Reaction Mechanisms as Studied by the Ab
Initio Energy Gradient Method
Keiji MOROKUMA / "IUPAC Frontiers of Chemistry", Pergamon Pr.,
(1982)143
- 177: The Electronic Structure of Nickel Carbide
Kazuo KITAURA, Keiji MOROKUMA and I.G.CSIZMADIA / J.Mol.Struct.,
88(1982)119
- 178: Potential-Energy Surface of the S_N2 Reaction in Hydrated Clusters
Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 104(1982)3732
- 179: Ab Initio Study on Cyanamide and Isocyanamide
Kazuo ICHIKAWA, Yoshiaki HAMADA, Yoko SUGAWARA, Masamichi TSUBOI,
Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys., 72(1982)301
- 180: Force Field in the Methylamine Molecule from Ab Initio MO Calcula-
tion
Yoshiaki HAMADA, Naoki TANAKA, Yoko SUGAWARA, Akiko Y.HIRAKAWA,
Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA /

- J.Mol.Spectrosc., 96(1982)313
- 181: Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions
K.MOROKUMA, S.KATO, K.KITaura, S.OBARA, K.OHTA and M.HANAMURA /
"New Horizons of Quantum Chemistry", D.Reidel, (1983)221
- 182: Emission Spectra of CF₃ Radicals. IV. Excitation Spectra, Quantum
Yields, and Potential Energy Surfaces of the CF₃ Fluorescences
Nobuaki WASHIDA, Masako SUTO, Shigeru NAGASE, Umpei NAGASHIMA and
Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys., 78(1983)1025
- 183: A Theoretical Study on the Mechanism of Electronic to Vibrational
Energy Transfer in Hg(³P) + CO Collisions
Shigeki KATO, Richard JAFFE, Andrew KOMORNICKI and Keiji MOROKUMA
/ J.Chem.Phys., 78(1983)4567
- 184: Two-Electron Excited States and Adiabatic Quantum Defects of
H₂: Analysis of Elastic Scattering of Electrons from H₂⁺
Hidekazu TAKAGI and Hiroki NAKAMURA / Physical Review A,
27(1983)691
- 185: Cobalt Metallacycles. 11 On the Transformation of Bis(Acet-
ylene)Cobalt to Cobaltacyclopentadiene
Yasuo WAKATSUKI, Okio NOMURA, Kazuo KITaura, Keiji MOROKUMA and
Hiroshi YAMAZAKI / J.Am.Chem.Soc., 105(1983)1907
- 186: 遷移金属酸化物NbOの結晶構造解析とその電子構造について
青木 晃, 佐藤 一幸, 森永 正彦, 原田 仁平, 足達 裕彦
X線回析研究の歩み 4 (1982) 10
- 187: γ' (Ni₃Al) 相の電子構造に及ぼす合金元素の影響
森永 正彦, 湯川 夏夫, 足達 裕彦
耐熱金属材料第123委員会研究報告 24 (1982) 91
- 188: SF₆中の電子スオームパラメータの計算
二村 哲雄, 林 真, 後藤 真, 後田 澄夫
昭和58年電気学会全国大会 (1983) 175
- 189: H₂O中の電子スオームパラメータの計算
林 真, 安藤 洋治, 神崎 徹, 後田 澄夫
昭和58年電気学会全国大会 (1983) 176
- 190: 表面電子状態と表面構造
里子 允敏
フィジクス 4 (1983) 179

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況 (昭和58年6月30日現在)

<CODE>	<NAME>	<MEMBERS>	<NO. OF PAPERS>	<PAPER NO.>
AA0(HA0)	モロクマ ケイシ	(5)	11	27 148 152 176 177 178 179 180 181 182 183
AA1(HA4)	サトコ チカトシ	(6)	2	171 190
AA2(HB4)	ヒロタ エイチ	(10)	12	88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99
AA4	イワムラ ヒイス	(4)	0	
AA5(HA7)	イトウ タスク	(4)	15	38 55 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70
AA6(HA1)	カシワキ ヒロシ	(3)	4	18 19 24 153
AB0	キムラ ケイサク	(1)	0	
AB1	セキ カスヒコ	(2)	0	
AB2	コヤノ イノスケ	(3)	0	
AB7(HA6)	キムラ カツミ	(4)	1	14
AB8	シヨウハ タケ	(2)	0	
AC1(HB3)	ワタナヘ マコト	(8)	0	
AC4	I. CSIZMADI	(1)	1	177
AC6(HB0)	ウタ カワ	(7)	1	136
AC7	ハナサキ イチロウ	(7)	0	
AD0	カトウ ハシメ	(1)	0	
AD1(HB1)	フェノ タカユキ	(1)	0	
AD4	ナカムラ ヒロキ	(2)	2	165 184
AD7	ヨシハラ ケイタロウ	(7)	2	118 166
AD8	ヤマサキ イワオ	(3)	0	
AD9	ツカタ マサル	(1)	4	20 21 154 170
AE0(HB6)	オオタ カツヒサ	(1)	1	181
AE1	ヒロタ ノホル	(1)	0	
AE2	R. WYATT	(1)	0	
AE4(HB7)	ミ入 シマ	(1)	0	
AE5	J. DEMUYNCK	(1)	0	
AE6(HB8)	ナ入 ケイイチロウ	(1)	0	
AE7	K. SEN	(1)	0	
AE8	オオミネ イワオ	(1)	0	
BA4	サカイ ショウコ	(1)	0	
BA5	サカキ シケヨシ	(1)	1	152
BA6	ク入ノキ イサオ	(1)	0	
BB3	ミヨシ エイサク	(1)	0	
BB5	ヤマサキ ヒチオ	(1)	0	
BB9	ミ入 タニ	(1)	0	
BE5	ヒロタ フミヒコ	(1)	0	
BG1	ナカセ シケル	(1)	0	
BG5	ヤマクチ キサシ	(1)	0	
BG7	カワサキ マサヒロ	(1)	0	
BH2	イワタ 入ヒロ	(1)	1	14
BH6	ヤフシタ サトシ	(1)	0	
BI0	タケシタ コウイチ	(1)	0	
BI1	オオミネ イワオ	(1)	0	
BI2	ナミキ マサトシ	(1)	0	
BI3	ナカヤマ ヒロアキ	(1)	1	70
BI4	タカキ ヒチカス	(1)	1	184
BI5	ウエムラ マサカツ	(1)	0	
BI6	ハラタ ノフユキ	(1)	0	
BI7	ヨシオカ ヤスノリ	(1)	0	
BI8	キタカワ テイソウ	(1)	0	
BI9	ヒロカワ レイコ	(1)	0	
BJ0	タツミ カスユキ	(1)	0	
BJ1	フシモト テツオ	(1)	0	
BJ2	クチツ コウソウ	(1)	0	
BJ3	コシマ カスミツ	(1)	0	
BJ4	ハナムラ ミツヤス	(1)	0	

<CODE>	<NAME>	<MEMBERS>	<NO. OF PAPERS>	<PAPER NO.>
BJ5	キタウラ	カ入`オ	(1)	0
BJ6	カマチ	ミキハル	(1)	0
CA0	オオハタ	キヨシ	(2)	1 120
CA2	イシク`ロ	エイイチ	(3)	0
CA4	コ`ウ	ノフ`ヒロ	(6)	1 147
CA8	トマモト	ツネノフ`	(12)	1 33
CB0	サカハ`	ノリヨシ	(5)	1 169
CB1	タナカ	シ`ロウ	(2)	0
CB2	ウメトマ	ヒチ`アキ	(3)	4 28 29 30 31
CB3	イマムラ	アキラ	(1)	1 6
CB7	トマク`チ	キザ`シ	(4)	0
CC0	フシ`モト	ヒロシ	(4)	3 7 8 104
CC1	ツタ`	ミノル	(3)	0
CC2	ナカツシ`	ヒロシ	(9)	5 131 132 133 134 135
CC7	アサタ`	トシオ	(1)	4 103 137 138 139
CD0	ナカニシ	コウイチロウ	(6)	5 34 35 36 37 149
CD1	オカダ`	イザオ	(3)	1 15
CD3	ヤマテ`ラ	ヒチ`オ	(4)	1 24
CD5	ニシモト	キチ入ク	(8)	0
CD7	コニシ	ヒチ`ユキ	(5)	0
CE0	オオノ	キミオ	(9)	1 182
CE1	ノムラ	オキオ	(1)	0
CE5	ヒロタ	フミヒコ	(1)	0
CE6	カトウ	ヒロシ	(2)	8 74 105 106 107 108 109 110 111
CE9	マエタ`	マツオ	(9)	5 1 150 158 159 160
CF2	アタ`チ	ヒロヒコ	(1)	3 45 46 187
CF5	イシタ`	カ入`ヒロ	(1)	0
CF7	タニモト	オサム	(2)	0
CF8	サザキ	シンイチ	(9)	0
CG1	入入`キ	サトシ	(1)	0
CG4	シハ`タ	シユクソ`ウ	(2)	2 112 113
CG9	ナカ`タ	チカヨシ	(4)	3 16 17 27
CH1	コ`ンタ`イラ	ケンイチロウ	(8)	5 121 122 123 124 125
CH2	ムタ`	ヨシアキ	(1)	1 130
CH5	オナカ	サトル	(1)	1 38
CH6	マツモト	シロウ	(3)	0
CH8	モリナカ`	マサヒコ	(1)	5 45 46 47 186 187
CH9	イマシロ	フミオ	(4)	4 39 40 41 42
CI1	マエタ`	ユタカ	(3)	0
CI4	ナカシ`マ	タケシ	(4)	0
CI7	コタケ	入入ム	(3)	0
CJ0	トマタカ	ヒロシ	(1)	0
CJ1	オカ`タ	テルヒコ	(1)	1 119
CJ5	マツイ	ヒロユキ	(3)	0
CJ6	オオザワ	エイシ`	(2)	5 126 127 128 129 146
CK0	ザクライ	ミノル	(2)	0
CK1	オオザク	マサル	(1)	1 6
CK2	ホソヤ	ハルオ	(2)	1 13
CK3	イワタ	カ入`ヨシ	(1)	3 9 155 156
CK5	ワタナハ`	ツトム	(3)	0
CK6	サザキ	ヨシオ	(3)	0
CK7	コ入キ`	ノフ`ヒロ	(1)	0
CK8	マチタ`	カツノスケ	(2)	0
CK9	イトウ	レイキチ	(5)	0
CL3	イクタ	ノフ`アキ	(3)	3 43 162 163
CL4	タナカ	フミオ	(1)	3 118 141 166
CL6	チラクラ	キヨユキ	(3)	5 103 137 138 139 157
CL7	シタ`	タタ`マサ	(1)	0
CL8	トマモト	マサオ	(3)	1 168
CL9	カトウ	ナツキ	(2)	1 23
CM2	トノ	シク`ノフ`	(3)	3 54 55 145
CM5	アハ`	アキヒロ	(2)	3 114 115 116
CN1	タケナカ	アキオ	(2)	0

<CODE>	<NAME>	<MEMBERS>	<NO. OF PAPERS>	<PAPER NO.>														
CN3	オオタキ	ヒトシ	(6)	13	76	77	78	79	80	81	82	83						
					84	85	86	87	151									
CN5	ヤマクヰチ	ツヨシ	(1)	3	56	57	164											
CN6	オオサト	ヒトシ	(1)	0														
C00	ヤマサキ	アキラ	(1)	1	4													
C01	コトウ	ヨシノブ	(2)	0														
C05	ヤマハ	シンイチ	(1)	8	71	72	73	74	75	110	111	172						
C06	ヒロタ	ミノル	(1)	0														
C07	ナカセ	シケル	(3)	2	3	182												
C08	ワシタ	ノブアキ	(1)	1	182													
C09	イナカキ	サトシ	(2)	1	32													
CP0	ツホイ	マサミチ	(5)	2	179	180												
CP2	ナイトウ	トヨアキ	(1)	0														
CP4	ハヤシ	マコト	(2)	2	188	189												
CP5	ヨシカワ	ケンイチ	(1)	0														
CP7	タカハシ	ケン入ケ	(1)	0														
CP9	ヨシカワ	ノリヒコ	(3)	0														
CQ0	ノサワ	ツネノリ	(1)	0														
CQ1	サイトウ	ヨシヒコ	(3)	0														
CQ2	オカモト	ヒロシ	(2)	2	44	161												
CQ3	ヨモザ	シケオ	(4)	0														
CQ4	ハセカワ	カンイチ	(2)	0														
CQ5	タナカ	キヨアキ	(2)	0														
CQ6	テラタ	ユキマサ	(1)	0														
CQ8	ヒクチ	シロウ	(1)	0														
CQ9	ナシ	サフロウ	(1)	0														
CR1	オカタ	ケイコ	(2)	0														
CR2	モリ	タケヒコ	(2)	1	117													
CR4	イワタ	入エヒロ	(3)	5	10	11	12	13	14									
CR6	オノミチ	キヨウコ	(1)	0														
CR7	ホンタ	ミツオ	(1)	1	5													
CR9	チラオカ	ヨシヒロ	(1)	0														
CS1	ヤマクヰチ	マサル	(4)	0														
CS2	ミカミ	ナオヒコ	(1)	0														
CS3	ヤマハ	トキオ	(8)	8	7	8	48	49	50	51	52	53						
CS4	コウシ	ヨウイチ	(3)	0														
CS5	ザカイ	ヨシコ	(1)	0														
CS6	ヨシモリ	アキオ	(3)	0														
CS7	ナカシマ	ヒロユキ	(1)	0														
CS8	モリクチ	イクオ	(1)	0														
CS9	オカモト	マコト	(2)	0														
CT0	ハリマ	ヒロシ	(1)	0														
CT1	コタマ	ケンシ	(1)	0														
CT2	タキ	トシヒコ	(2)	0														
CT3	ヤマクヰチ	ヒロユキ	(2)	1	175													
CT4	ヨシタ	ヒロシ	(1)	2	25	26												
CT5	カケモト	アキヒロ	(3)	0														
CT6	コシマ	イサオ	(2)	0														
CT7	ヤマタ	ヒロシ	(1)	0														
CT8	ミカミ	ハヤシ	(1)	0														
CT9	ヤマノウチ	カオル	(1)	0														
CU0	フシウラ	トシタカ	(3)	0														
CU1	ホシノ	トシハル	(3)	4	20	21	22	154										
CU2	フシムラ	リヨウイチロウ	(2)	0														
CU4	イカラシ	シンイチ	(2)	0														
CU5	カトウ	シンシ	(5)	0														
CU6	チハラ	ヒツアキ	(1)	0														
CU7	タフシ	イワオ	(2)	0														
CU8	タチワキ	ヒロシ	(2)	0														
CU9	コトウ	マサフミ	(2)	0														
CV0	ヤマシタ	ユキヒツ	(1)	0														
CV1	セキ	カツヒコ	(1)	0														
KA2	ウエタ	モトシ	(2)	0														

<CODE>	<NAME>	<MEMBERS>	<NO. OF PAPERS>	<PAPER NO.>
KA4	シナカ`ワ	ヨシヤ	(4)	2 100 101
KA6	ホソヤ	トウイチロウ	(2)	0
OA3	ヤスイ	シヨウソ`ウ	(1)	0
OA4	トクナカ`	カツオ	(1)	0
PA0	ツカタ`	ミノル	(1)	3 142 173 174
QA2	タイナカ	ケイチ	(3)	0
QA3	サイトウ	ノフ`ヒコ	(3)	0
QA4	イシイ	ナオヒロ	(4)	3 142 173 174

編 集 後 記

センターレポートの発刊もNo.4を数えることができた。始めは何号まで続けることができるかという不安をいだきながらの発刊だったことを思うとやっと軌道に乗り始めた感があり、内容、構成も固まりつつある。そうした中で今回の目新しい点は全体を二部構成として、第Ⅱ部にユーザの利用報告書、発表論文などの研究成果をまとめたことである。特にユーザ発表論文はセンター利用の成果が眼に見える形で表われたものと考え、発表論文の数とその伸びに驚かされる。成果は必ずしも発表した論文の数には依存しないことを十分認識した上で、敢えてプロジェクト別論文別刷提出状況なるものを掲載した。

編集の中でもっとも手間と時間のかかるのが論文別刷の整理と清書出力および利用報告書の整理とまとめである。この部分は中根、中島両事務補佐員の努力によるたまものであり、本誌面を借りて感謝する。

(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 1983年8月発行

No.4 (1982年4月～1983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 株式会社 刈谷高速印刷
☎ 466 愛知県刈谷市幸町2丁目2番地
電 話 <0566> 21-3278