

Ⅱ 部

目 次

1. 昭和 59 年度研究課題および利用報告書	1
1.1 昭和 59 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 59 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	228
2.1 ユーザ論文一覧	228
2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況	254

1. 昭和59年度研究課題および利用報告書

昭和59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)
	課題・協力研究	B
	施設利用	C～G
生理学関係	所内	I
	課題・協力研究	J
	施設利用	K～N
基礎生物学関係	所内	O
	課題・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
課	……………	課題研究
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59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60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				
BB5	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシミュレーション	東工大・理・化学	山崎 秀郎 (1)	1,819 / 1,900 ○
BD0	種々のアルカリ金属分子の構造, 反応, 衝突過程に関する研究	神戸大・理・化学	加藤 肇 (1)	3 / 2,280 ○
BE2	大次元格子上の二量体数え上げの統計力学	お茶大・理・化学	細矢 治夫 (1)	3,680 / 5,700 ○
BI4	高励起2原子分子の関与する動的過程の研究	北里大・医	高木 秀一 (1)	2,359 / 3,800 ○
BK6	金属ポルフィリンの基準振動	松蔭女子学院大	安部 雅子 (1)	156 / 2,280 ○
BK9	チオシアン酸イオンを配位したつながり異性, N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-トリアセタトコバルト酸(III)錯体のX線構造解析	東北大・理・化学	加藤 良清 (1)	1,101 / 3,420 ○
BL0	半導体の表面構造と電子状態	東大・理・物理	塚田 捷 (1)	537 / 11,400 ○
BL1	赤外線吸収スペクトルによる分子構造の研究	東海大・情報処理研究教育施設	秋山 満 (1)	2,006 / 3,800 ○
BL2	分子軌道計算高速化のアルゴリズムの研究	北大・理・化学第二	富樫 雅文 (1)	0 / 1,900 ○
BL4	低温トリックス単離法によるヘム-O伸縮振動の研究	東北大・非水溶液化学研	小塚 宗輝 (1)	0 / 1,900 ○
協力研究・後期				
BH2	三原子分子の核の波動関数の数値解	慶応大・理工・化学	岩田 末廣 (1)	77 / 1,900 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
BI4	H_2^+ + e 系における動的過程の研究	北里大・医	高木 秀一 (1)	1,927 / 3,800 ○
BL0	電子移動を伴う表面の動的過程	東大・理・物理	塚田 捷 (1)	30 / 18,620 ○
BL5	配位高分子の光物性と光化学	徳島大・工・応用化学	神田 精一	43 / 3,420 ○
BL6	局在化MOによる分子内N…C=O相互作用の解析	日大・理工・一般教育	高瀬 精一 (1)	2,712 / 4,940 ○
BL7	オキサメタラサイクルに関する分子軌道論的研究	金城大・家政・化学	山川 仁 (1)	1,320 / 1,900 ○
BL8	分子内緩和における溶媒効果	東工大・理・応用物理	北原 和夫 (1)	308 / 6,460 ○
BL9	分子軌道計算における分子積分・SCF計算・固有値問題のベクトル	東大・理・化学	小杉 信博 (1)	950 / 1,140 ○
BM0	二原子分子流体混合物の分子動力学シミュレーション	京大・工・工業化学	中西 浩一郎 (1)	1,003 / 1,900 ○
BM1	アセチルアセトン金属錯体の構造と電子状態	静大・理・化学	柴田 周三 (1)	1,609 / 9,120 ○
施設利用 (B)				
CE2	化学反応に関する理論的研究	関西大・工・応用化学	酒井 章吾 (1)	0 / 31,160 ○
CH9	分子の電子的相互作用と化学的挙動	京大・理・化学	難賀 亜幌 (5)	4 / 24,320 ○
CJ5	4～7原子系のポテンシャルエネルギー曲面の計算	東大・工・反応化学	松為 宏幸 (3)	11 / 7,220 ○
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)	3,415 / 3,420 ○
CK6	分子集合体の理論的研究	阪大・薬・製薬化学	佐々木 喜男 (5)	2,106 / 6,460 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CL8	ラジカルの電子状態のMO計算	奈良女子大・理 ・化学	山本正夫 (3)	3,737 / 14,440 ○
CM2	金属錯体の結晶構造	東大・工・合成 化学	矢野重信 (4)	0 / 6,080 ○
CO6	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	横浜国大・工・ 応用化学	広田穰 (2)	3,111 / 4,940 ○
CP2	非平衡分子動力学法による二次元, 三 次元剛体球の輸送係数	専修大・経営・ 情報管理	内藤豊昭 (1)	0 / 9,500 ○
CV4	分子の赤外強度の ab initio 計算	東京工芸大・工 ・工業化学	植村允勝 (1)	2,202 / 6,460 ○
CV9	環歪分子の構造, 振動数, 電子遷移	明星大・理工・ 化学	上田豊甫 (2)	6 / 6,080 ○
CX1	固体における分子・イオンの回転運動 と配向無秩序	名工大・工・化 学	尾崎芳昭 (1)	1,400 / 5,700 ○
CZ5	分子力場法にもとづく高分子ならびに 蛋白質のコンホメーションに関する研究	京大・工・高分 子化学	中島章夫 (4)	3,025 / 14,440 ○
CZ6	ジチオカルボン酸誘導体の立体配座解 析	岐大・工・工業 化学	加藤晋二 (5)	3,010 / 5,700 ○
CZ8	配座解析の量子化学	東大・工・合成 化学	平野恒夫 (3)	15 / 9,500 ○
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)	0 / 2,280 ○
CD3	金属錯体の経験的力場計算	名大・理・化学	山寺秀雄 (6)	2,252 / 2,660 ×
CE5	光合成初期過程の理論的研究	静大・教育・化 学	広田文彦 (1)	2,752 / 2,660 ○
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)	2,674 / 2,660 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
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 修 (2)	821 / 2,660 ○
CG1	分子内幾何構造自由度を有する分子の励起電子状態の計算	信州大・工・工業化学	鈴木 哲 (1)	11 / 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 (3)	2,502 / 2,660 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中 証 (1)	353 / 1,900 ○
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	青山学院大・理工・化学	松本 志郎 (3)	1,907 / 2,660 ○
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形 照彦 (1)	1,665 / 2,660 ○
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)	975 / 2,280 ○
CK9	分子軌道法を用いた水素結合系の励起状態の研究	早大・理工・化学	伊藤 礼吉 (5)	2,619 / 2,660 ○
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)	1,727 / 2,280 ○
CL9	モレキュラーメカニクス計算による分子構造の解析	名大・農・農芸化学	加藤 夏樹 (2)	1,482 / 1,520 ○
CM4	分子軌道法による表面反応の研究	東工大・理・化学	宮崎 栄三 (4)	2,030 / 2,660 ○
CM8	光合成における水分解並びに酸素発生反応の分子軌道法的研究	明治大・工・物理	楠 正美 (1)	0 / 2,660 ○
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)	2,547 / 2,660 ○
CN4	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシュミレーション	東工大・理・化学	山崎 秀郎 (1)	469 / 2,280 ○
CN6	無機材料の結晶構造解析	名工大・工・無機材料工学	大里 斉 (1)	0 / 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 (×印は未提出)
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)	3,535 / 3,800 ○
CP4	種々の気体中の電子スオームに関する研究	名工大・工・生産システム工学	林 真 (2)	0 / 2,660 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	2,455 / 2,660 ○
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 (2)	400 / 2,660 ○
CQ1	生理活性物質のX線結晶構造解析	慶応大・理工・化学	斎藤 喜彦 (3)	779 / 2,660 ○
CQ3	レチナール・シッフ塩基のプロトン化-脱プロトン化の断熱ポテンシャル面の計算	名大・理・物理	垣谷 俊昭 (2)	3,778 / 5,700 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教育	長谷川 勘一 (2)	465 / 2,660 ○
CQ6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・製薬	寺田 幸正 (1)	1,173 / 2,660 ○
CR2	一次元伝導体の電子状態の計算	東大・理・化学	森 健彦 (2)	1,271 / 2,280 ○
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)	881 / 2,660 ○
CR9	ハバードモデルによる表面多体効果の研究	阪府大・総合科学	寺岡 義博 (1)	0 / 2,660 ○
CS6	アンダーソンモデルの厳密解とその応用	阪大・工・応用物理	興地 斐男 (2)	1,775 / 2,660 ○
CT9	ab initio 計算による核四極子結合テンソルの研究	東大・理・化学	山内 薫 (2)	17 / 2,660 ○
CU6	データベース検索	阪大・理・化学	千原 秀昭 (1)	0 / 380 ○
CU8	遷移金属クラスターの電子構造の研究	北大・触媒研	舘脇 洋 (2)	3,699 / 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 (×印は未提出)
CV5	GeH ₄ 及び SiH ₄ の陽子親和力	弘前大・理・化学	須藤 進 (1)	34 / 2,660 ○
CV7	触媒の電子構造のモデルポテンシャル法による計算	九大・教養・物理	甲木 伸一 (3)	836 / 2,660 ○
CW6	スピ平衡を有する鉄(111)錯体のX線回折	熊本大・工・工業化学	松本 尚英 (1)	286 / 1,900 ○
CX0	Coupled 摂動論とその応用	茨城大・理・化学	浜野 英一 (3)	1,144 / 2,660 ○
CX2	像縮小装置における極小像巾の配置の探索	茨城大・理・物理	佐々木 恵 (1)	9 / 2,280 ○
CX4	生理活性有機化合物の構造解析	慶応大・医・薬化学研有機部門	稲山 誠一 (1)	0 / 2,660 ○
CX9	半導体表面上の金属超格子の電子構造	阪大・基礎工・物性物理工学	永吉 秀夫 (2)	2,270 / 2,660 ○
CY1	ニトロベンゼン類における開裂機構とその置換基効果に関する理論的研究	名女大・家政児童	佐々木 千枝 (1)	1,649 / 2,660 ○
CY7	高分解能赤外スペクトルの解析による分子の振動, 回転エネルギー準位の研究	富山大・理・物理	中川 邦明 (1)	2,384 / 2,660 ○
DA1	モンテカルロシミュレーションによる表面の臨界現象の研究	東北大・理・物理	岡部 豊 (5)	0 / 2,280 ○
DA2	化学反応における電子-振動相互作用の理論的研究	山口大・教養	堀 憲次 (1)	1,584 / 2,660 ○
DA3	DV-X α 法の磁性化合物への応用	山形大・理・物理	青柳 淳 (2)	2,617 / 2,660 ○
DA4	共鳴オーバラップの量子論的研究	京大・理・物理第一	池田 研介 (3)	2,660 / 2,660 ○
DA5	光電子分光研究のためのイオン化状態の <i>ab initio</i> 計算	阪大・理・化学	友田 真二 (1)	1,878 / 2,660 ○
DA6	含窒素ヘテロ環化合物における分子内水素結合の分子軌道計算	日大・理工・一般教育	高瀬 精一 (1)	3,534 / 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 (×印は未提出)
DA7	電子吸収スペクトルの <i>ab initio</i> MOによる研究：フェロセン誘導体	東京都立大・理・化学	内田 佳夫 (1)	2,525 / 2,660 ○
DA8	定温定圧分子動力学法による希ガスのアモルファス状態の研究	慶応大・理工・物理	能勢 修一 (1)	0 / 2,660 ○
DA9	セルロースの電子状態の分子軌道法による計算	愛教大・教育・技術	橘田 紘洋 (1)	1,991 / 2,660 ○
DB0	非線形 <i>coupled oscillator</i> におけるカオスの解析	茨城大・理・化学	寺阪 利孝 (1)	111 / 2,280 ○
DB2	テトラアルキルヒドラジン類におけるN-N結合の内部回転	東大・教養・化学	小川 桂一郎 (1)	147 / 2,660 ○
DB4	中・大員環状化合物の立体配座	広島大・理・化学	深沢 義正 (1)	1,900 / 2,660 ○
DB5	巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究	広島大・理・化学	松浦 博厚 (4)	2,277 / 2,660 ○
DB6	不斉励起相互作用の研究	東北大・非水溶液化学研	原田 宣之 (1)	337 / 2,660 ○
DB9	生体高分子と異物分子の分子間相互作用モデルの研究	東京都臨床研 医療工学研究室	神沼 二真 (3)	1,967 / 7,220 ○
DC0	赤外線吸収スペクトルによる分子構造の研究	東海大・情報処 理研究教育施設	秋山 満 (1)	0 / 2,660 ○
DC1	金属ポルフィリンの基準振動	松蔭女子学院大	安部 雅子 (1)	3 / 2,660 ○
DC2	オレフィン異性化触媒反応の機構に関する理論的研究	早大・理工・応用化学	中村 振一郎 (1)	1,050 / 2,660 ○
DC3	亜励起電子の熱平衡化過程	東工大・理・化学	箕野 嘉彦 (3)	172 / 2,660 ○
所 内				
AA4	MO法による有機化合物の物性，反応性の解明およびX線解析とDNMR法による有機分子構造の検討	関連領域	岩村 秀 (4)	2,656 / 3,040 ○

プロジェクト トコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A B 0	低温温度計の目盛付け	機器センター	木村啓作 (2)	28 / 380 ○
A B 1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算	分子集団	関一彦 (3)	1,401 / 3,800 ○
A B 7	光電子分光研究のためのイオン化状態の ab initio 計算	分子集団	木村克美 (4)	2,044 / 7,600 ○
A B 8	反応散乱過程における生成物状態分布の解析	分子集団	正畠宏祐 (2)	1,774 / 1,900 ○
A C 1	UVSOR用分光器の光線追跡(Ⅱ)	UVSOR	渡辺誠 (10)	1,168 / 7,600 ○
A F 0	鉄ポルフィリン誘導体の共鳴ラマン散乱	分子構造	北川禎三 (4)	445 / 3,800 ○
A F 3	金属錯体の構造研究	錯体化学	武居文彦 (3)	104 / 3,800 ○
A F 4	原子分子過程	理論	島村勲 (1)	0 / 3,800 ×
A F 6	異方性超微細構造を含む ESR スペクトルの計算機シミュレーション	錯体化学	手老省三 (1)	0 / 3,800 ○
A F 7	水素結合型二量体に関する理論的研究	理論	金宜洛 (1)	3,778 / 7,600 ○
〈生理学〉				
施設利用(A)				
K A 2	ペプチッドホルモンの構造解析	岐阜大・医	上田基二 (2)	873 / 3,800 ○
K A 4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医	品川泰子 (3)	2,889 / 3,040 ○
〈基礎生物学〉				
所内				
O A 1	生体内感覚情報処理の非線形解析	制御機構	中研一 (2)	303 / 2,280 ○

1.2 昭和59年度利用報告書（利用実績 3,800点以上）

利 用 報 告 書 目 次

（利用許可点数 7,600 点未満）

電導性分子結晶の構造	田 仲 二 朗・他	14
イオンの溶媒和過程の理論計算	生 田 茂	15
イオン分子反応の素過程	楠 勲	16
固体表面の原子変位—とくに Si (111) 表面の 7×7 構造	山 口 豪・他	17
効率の良い化学反応方程式数値解法の開発	吉 川 典 彦・他	18
面・分子干渉におけるエネルギー交換	加 藤 征 三・他	19
一次元電気伝導体の電子状態の理論的研究	井 口 馨・他	20
数理生態モデルの構造と種の共存可能性	竹 内 康 博	21

（利用許可点数 7,600 点以上）

新しい有機不安定分子種の分子設計および構築	岩 村 秀・他	22
環状配位子～金属錯体の構造	広 田 文 彦	24
生体分子の構造と機能についての理論的研究	渡 辺 義 孝	26
クロロベンゼン類の低位三重項状態の <i>ab initio</i> 計算	長 岡 伸 一	28
蛋白質の X 線結晶構造解析と精密化	坂 部 知 平・他	30
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 稔・他	32
表面および不純物系の電子状態	浅 田 寿 生・他	34
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	36
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	38
HNO 分子の H と NO への解離ポテンシャル曲線	野 村 興 雄	40
分子の電子状態の研究	加 藤 博 史・他	42
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	44
有機化合物の自動構造解析	佐々木 慎 一・他	46
生物機能に関する分子軌道法的研究	永 田 親 義・他	48
固体における電子状態および動的過程	権 平 健一郎・他	50

遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦	52
ab initio SCF MO 法によるアンビデントなアリル誘導体の		
反応に関する研究	野 島 正 朋・他	54
電子密度解析による酸化状態の研究	細 矢 治 夫・他	56
配置間相互作用法を使ったイオン化状態の研究	小 杉 信 博・他	58
固体表面と遷移金属の電子状態	寺 倉 清 之・他	60
有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究	志 田 忠 正・他	62
溶液中の錯体の構造解析	大 瀧 仁 志・他	64
化学反応の ab initio 計算	鷺 田 伸 明	66
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	68
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	70
芳香族分子の ZFS 定数	樋 口 治 郎	72
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	74
分子軌道法による X線スペクトルの解析	合 志 陽 一・他	76
モデルポテンシャル法による分子計算	酒 井 嘉 子・他	78
核酸塩基間の相互作用に関する分子軌道法による研究	影 本 彰 弘・他	80
アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用	藤 村 亮一郎・他	82
多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計	稲 垣 都 士・他	84
ガラス転移の分子動力学シミュレーションと解析	木 村 昌 史・他	86
表面電子状態とダイナミクス	島 信 幸	88
重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	蒲 地 幹 治	90
DV-X α 法による遷移金属錯体の電子状態	小 林 宏・他	92
Al / FeS ₂ 型溶融塩二次電池の電解液に関する研究 (イオン種		
ならびにその活量)	小 浦 延 幸・他	94
電極酸化反応の機構と反応速度因子に関する研究	渡 辺 巖・他	96
電導性高分子の電子・格子状態の研究	福 留 秀 雄・他	98
非経験的計算による NCO の電子状態	徳 江 郁 雄・他	100
分子の配向相転移のモンテカルロシミュレーション	川 村 光	102
高分子液晶ならびに大環状化合物のコンホメーション解析	安 部 明 廣・他	104
高分子鎖の電子構造と NMR 化学シフト	安 藤 勲・他	106
臨界点近傍における緩和現象の統計力学的研究	高 野 宏	108

フラストレーションがある系での相転移の計算機実験	宮下 精二	110
低配位の状態にあるリン化合物の <i>ab initio</i> 計算	吉藤 正明	112
H O S O _x 型ラジカルの分子構造に関する研究	秋元 肇	114
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	116
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	118
遷移金属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	高谷 秀正・他	120
金属錯体の構造化学	伊藤 翼・他	122
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	124
イオン-分子反応におけるポテンシャル面と反応経路の計算	小谷野 猪之助・他	126
ニッケルカーバイドの水素添加に関する分子軌道法による研究	R. A. Poirier	128
液体と非晶体の構造	宇田川 康夫・他	130
気相における化学反応素過程の研究	花崎 一郎・他	132
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	134
光化学反応および光電気化学反応の研究	吉原 経太郎・他	136
分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究	山崎 巖・他	138
分子の反応と構造に関する理論的研究	太田 勝久	140
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	142
溶液内化学反応の動力学	大峰 巖	144
分子の電子状態の理論的研究	E. R. Davidson	146
氷の構造の理論的計算	B. J. Yoon	148
核酸塩基の振動スペクトルの <i>ab initio</i> 計算：グアニン	W. B. Person	150
氷の構造の理論計算（気相およびクラスター中での CH ₃ C1 + F ⁻ Sn ²⁺ 反応の理論的研究）	K. T. No	152
直線分子の相対論的 S C F 計算	Y. S. Lee	154
遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用に関する分子軌道研究	榊 茂好	156
遷移金属化合物の分子構造と電子構造の理論的研究	小原 繁	160
生体高分子系の動的立体構造	郷 信広・他	164
固体メタンおよび水の物性の研究	岡田 謙吉・他	168
酵素反応の量子力学的及び動力学的研究	梅山 秀明・他	172
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野 高之・他	176
化学相互作用と溶媒和の理論的研究	G. G. Hall ・他	180

分子の電子状態の理論的研究	中 辻 博・他	184
非電解質水溶液の計算機実験	中 西 浩一郎・他	188
分子の電子状態に関する理論的研究	西 本 吉 助・他	192
分子の S C F - C I 計算	大 野 公 男・他	196
有機立体化学諸問題に対する計算機化学的手法の適用および経験		
的一般分子力場計算法の開発	大 沢 映 二・他	200
生体高分子の電子構造の研究	今 村 詮・他	204
E ₂ 反応の機構に関する理論的研究	山 辺 信 一・他	208
不安定分子種の電子状態及び有機反応機構の理論的研究	永 瀬 茂・他	212
分子の励起状態に関する理論的研究	岩 田 末 廣・他	216
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山 邊 時 雄・他	220
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	諸 熊 奎 治・他	224

電導性分子結晶の構造

分 CBI 施
実 3.800
許 3.800

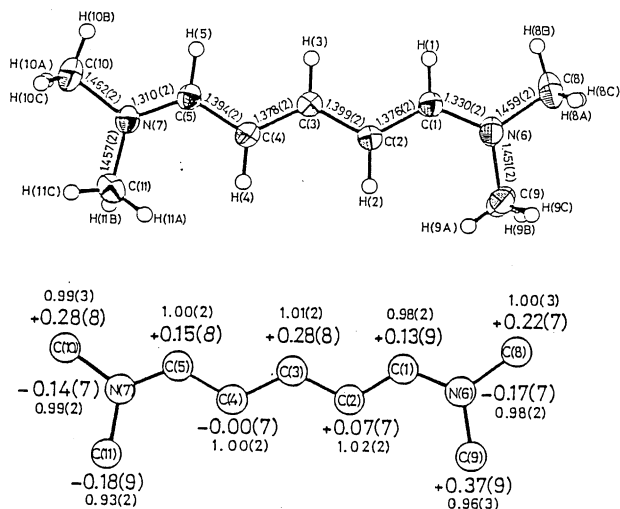
Structure of Conductive Molecular Crystals

・田 仲 二 朗 (名大理), 片 山 忠 二 (名大理), 本 田 正 子 (名大理)

1. 研究目的. 電導性を示す有機結晶は, 分子間の相互作用の上で, 或いは分子その自身の構造の異なりで, 普通の分子とは異った形をとっている. その構造を詳細に知りることが重要である. 今年度は, 有機共役系分子として, 特に興味のあるシアニン色素を例にとり, その精密な構造解析を行った.

2. 研究方法. 5-Dimethylamino-penta-2,4-dienylidene dimethyl ammonium perchlorate は, 下図に示した構造に由来する. もっとも簡単なポリメチン鎖をモノシアニン色素で, yellow form と orange form の 2 形がある. 二つの orange form の結晶は, 空間群 $P2_1/a$ での結晶の対称性と分子の互い違い一致した中心, 分子構造の精密な決定が可能である. そこで, 我々は精密な解析を行おうとした. Coppens による初められた電子密度分布の精密解析の実験を行った. その際解析には徐子の Radial プログラムを用いた. 下図に示す結果を之に.

3. 研究結果.



この結晶では, 過塩素酸付が, 二つのジメチルアミノ基の中の一方の側に多く分布し, 分子の電荷分布に偏りがある構造になっている. 竟然に二重結合の結合交替が僅かにあっていることが示された. 電子密度解析の結果, 全体の +1 の電荷は左図のように分布していることが示された.

4. 発表, 本田, 片山, 田仲, 分子構造討論会, 59年10月名古屋日本化学会年会, 60年, 4月東京, 本田, 片山, 田仲 Acta Cryst. 投稿中.

5. 謝辞. Radial プログラムの使用に際し, 御好意下さった分子科学研究所島海博士に厚く感謝する.

イオンの溶媒和過程の理論計算

分	C88 施
実	3824
許	3800

Theoretical study on the solvation of the ions

生田 茂 (都立大・教養)

1. 研究目的・内容

は、よりとした水素結合サイトと拮つ正荷電イオンの水和過程は、イオンと水分子数個とのフラスタリングで、かなりの物性を定量的に議論し得ることを明らかにしてきた。

本研究では、 OH^- , CH_3O^- と例にとり、負イオンの水和の基礎的過程について計算した。

又、 X^+-CO , $\text{X}^+=\text{N}_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 錯体の構造と結合エネルギーについて計算を行い、興味深い結果を得た。

2. 研究方法・計算方法

非経験的分子軌道法を用い、supermolecule の考え方で、イオンと分子の相互作用系を構造、結合エネルギー等を計算した。いずれの系においても電子相関が重要な役割を果たしているので MP3 や CI 法を用いて、電子相関の影響を見積った。

X^+-CO ($-\text{N}_2$) 系においては、Morokuma-Kitaura の方法を用いて相互作用エネルギーの分割を行った。

用いたプログラムは MONSTERGAUSS, GAUSSIAN 80, EMSPACK, HONDO 5, 用いた計算機は分子研 (HITAC M200-H), 東大 (HITAC M250-H), 理研 (FACOM M380) である。

3. 研究成果

a) OH^- , CH_3O^- のプロトン親和力 (H_2O , CH_3OH の酸性度) の差は、実験によれば 12 kcal/mol 前後であるが、電子相関や零点振動エネルギー等の補正を行った、計算値は 7 kcal/mol となり、十分に実験値と再現するに十分な値が、得た。それぞれの特異値は、394, 387 kcal/mol である。

又、 OH^- , CH_3O^- と一団の水分子との結合エネルギーは、[5s4p1d/3s1p] 基底関数でそれぞれ 24.6, 22.3 kcal/mol となり、^{その差(2.3)は}これらのイオンの水和エネルギーの差 (約 9 kcal/mol) の 20% 強にしかならぬことが明らかとなり、得た。

これらの計算結果は、は、よりした水素結合サイトと拮つ正荷電イオンの結果と好対照を示している。

b) X^+-CO ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 錯体において、HF 法の枠内で計算する限り、十分に振りが、基底関数を用いても CO 分子は酸素原子から配位する。電子相関を考慮することにより炭素原子から配位するようになる。これらの両配位のエネルギー差は MP3/6-31G* で 2 kcal/mol 程度である。(H⁺CO は HF 法でも H⁺OC より 30 kcal/mol 安定)

MP3/6-31G* で計算した結合エネルギーは実験値と良く一致しており、これらのフラスタ-反応においては、零点エネルギーの補正は小さい。

4. 発表

◎ 生田, J. Comput. Chem., 5, 374 (1984) ◎ 生田, (Chem. Phys. Lett., 109, 550 (1984))

◎ 齋藤, 生田, 野村, 片桐, 日北, 1625 (1994)

イオン分子反応の素過程

分	CE3 施
実	4.547
許	5.320

Elementary Processes in Ion-Molecule Reactions

楠 勲 (東北大科研)

1. 研究目的・内容

イオンビームおよび分子ビームによる衝突実験は、分子の励起過程、化学反応、エネルギー移動のプロセスに関して詳細な情報を提供する。しかし、実験結果の解析には分子に関する種々の情報が必要であり、ポテンシャル曲面や遷移確率などは *ab initio* 法による計算と比較することが望ましい。本研究では、最近の $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+(B) + H$ の反応で得られた NH^+ の性質を明らかにするために、 NH^+ の *ab initio* CI 計算を実行した。

2. 研究方法・計算方法

ポテンシャルエネルギーの計算に利用したプログラムは Davidson らによって開発され、分子研に移植された MELD である。 NH^+ の計算のために選んだ Basis Set は 藤永-Dunning によるもので、N に対しては $(9s5p1d)/[4s2p1d]$ であり、H に対しては $(5s1p)/[3s1p]$ である。スタートの Molecular Orbitals には 4 重項は $NH^+(\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^1\pi_x^1\pi_y^1)$ を使った。なぜなら、この状態は原子への解離状態に到るまで広範囲にわたり、多くの励起状態を記述するのに適するからである。CI 計算のための reference configurations を選ぶのに、N(2s, 2p) と H(1s) から出た軌道を結合軌道とし、それに 5 々の電子をつめて出来る全組合せの配置 (valence full の configurations) を使った。CI 計算には、N(1s) からの σ_1^2 は core として凍結し、reference configuration から virtual orbitals へ 1 電子と 2 電子励起をさせた。 3A_1 の対称性をもつ状態では reference configurations の数は 20 であり、CI の configurations の数は 3525 であった。 2B_1 と 2A_2 の対称性のものである、reference configurations は 12 と 7 であり、CI configurations の数は 3039 と 2663 であった。 3A_1 状態では ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Delta$ 状態があるがその 5 々の状態の解を、 2B_1 では 3 々の ${}^2\Pi$ 状態の解を、 3A_2 では ${}^2\Sigma^-$ と ${}^2\Delta$ 状態の 5 々の解を求めた。計算は核間距離 R が 1.5 a.u. から 20 a.u. の間の 13 点で行った。電子遷移モーメントは $X^2\Pi-A^2\Sigma^-$, $X^2\Pi-B^2\Delta$ の状態間について計算した。

3. 研究成果

NH^+ の 2 重項の励起状態について始めて *ab initio* CI 計算を行い、 $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^-$, $B^2\Delta$, $C^2\Sigma^+$, $D^2\Pi$ とその上の ${}^2\Pi$, ${}^2\Delta$, ${}^2\Sigma^-$ のポテンシャル曲線を求めた。それらの曲線を 4 次の多項式で表現し、各状態の分光学的定数 (T_e , r_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , d_e , D_0) を算出した。これらは $\omega_e x_e$ の値を除き、数パーセントの誤差範囲で実験結果と一致した。電子遷移モーメントは発光スペクトルから予想されるように核間距離に大きく依存する結果が得られた。

4. 発表・出版実績または予定

楠, 山下, 諸熊 分子構造総合討論会, 60 年 9 月 東京

楠, 山下, 諸熊 Chem. Phys. Lett 投稿予定

分	CN5 施
実	3,883
許	4,180

固体表面の原子変位 — とくに $Si(111)$ 表面の 7×7 構造

Atomic Displacement of Solid Surface — 7×7 Structure of $Si(111)$ Surface

山口豪, 大月卓郎(静大工)

1. 研究目的・内容

この20年来, 数十ものモデルが提唱されて, 表面科学の分野におけるホットな話題である $Si(111)$ 表面の 7×7 構造については, 今までの仮空間における実験と違って, 最近, 実空間での相異なる2つの実験(トンネル電流分光およびイオン散乱分光)がなされ, 新しい段階にきた。トンネル電流分光の実験から得られたモデルである Si 原子の「吸着原子モデル」と, 「積層欠陥」や「 π 結合」などの複合したモデルで再構成した構造が, 真のモデルである可能性が高いが, 我々は, これらのモデルの原子変位を計算し, 再構成した原子配置を求めて, 実験結果と比較する。

2. 研究方法, 計算方法

原子変位による歪みエネルギーの計算に当っては, 2原子間の結合の長さに関する2体力, 3原子間の結合の角度に関する3体力を考慮に入れ, 各原子の変位をパラメタに持って, エネルギーを最小にする原子配置を求める。このとき, 極小化のプログラムはインディアナ大学 J.P. Chandler (1965) によるものを用いた。

3. 研究成果

単なる「吸着原子モデル」はイオン散乱分光の実験を説明できないが, 我々は, それを拡張した, 原子変位を取り入れて再構成した表面の原子配置が, イオン散乱分光の実験結果を説明できることを明らかにした。

次に, 「吸着原子モデル」に基づいて, $(2n) \times (2n)$, $(2n-1) \times (2n-1)$, $2 \times (2n)$, $(n\sqrt{3}) \times (n\sqrt{3})$ ($n=1, 2, 3, \dots$) 構造の歪みエネルギーを求めた。表面を作ることによる $Si-Si$ 結合を切断するエネルギー(所謂, *dangling bond*)と歪みエネルギーの和の全エネルギーを単位面積当たりで比較して, 不対電子エネルギー, 2体力・3体力の歪みエネルギーのパラメタの適切な値に対して, 7×7 構造が最も安定になることが分った。

その後, 上記の「吸着原子モデル」よりも, 「吸着原子」と「積層欠陥」の複合モデルの方が, その後の仮空間の実験をより良く説明できることが実験から分ってきた。そこで, いろいろな複合モデルについて調べた結果, 「吸着原子」と「積層欠陥」の複合モデルで, 再構成した構造が, 上記2つの実空間の実験および数多くの仮空間の実験を説明でき,かつ, 全エネルギーを最小にする構造であることが分った。

4. 発表・出版実績または予定

山口	日本物理学会	59年4月	福岡
山口	〃	59年10月	富山
山口	〃	60年4月	京都
山口	Phys. Rev.	B30 (1984)	1992
山口	Phys. Rev.	B31 (1985)	5297
山口	Phys. Rev.	B32 (1985)	印刷中

効率の良い化学反応方程式数値解法の開発

外 CP9 施
実 5.617
許 6.080

Development of Efficient Numerical Scheme for Chemical Reactions

○吉川典彦(豊橋技科大), 一沢潤(豊橋技科大・院)

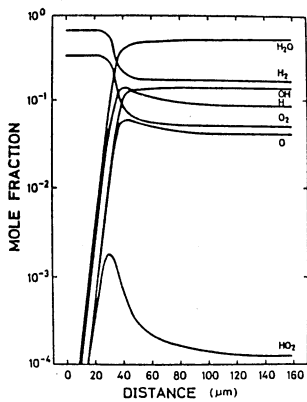
1. 研究目的・内容

一般にマクロな立場からの化学反応方程式は, $\frac{d[C_i]}{dt} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} k_j \prod_{\ell=1}^N [C_\ell]^{a_{\ell j}}$ という形で表現されるが ($[C_i]$, k_j は各々, 化学種濃度, 反応速度定数(アレニウス型)), こうした方程式系は *stiff* 型と呼ばれ, 大きく異なる特性時間を幾つももち, 通常の方法では数値解析はしばしば非常に困難となる。本研究では, 従来の計算方法と比較して格段に計算効率, 安定性の良い *predictor-corrector* 法と *asymptotic* 法を組み合わせた新しい数値解法を導入し, この計算方法の特性を十分に解明した上で数値計算法の最適条件を求め, 幾つかのプログラムを開発する。

2. 研究方法・計算方法

- (1) 酸水素系の反応モデルを考え, 化学種, 反応速度定数を従来までに得られたデータの中から選択して決定する。計算法の特徴を把握するためには基本的な反応過程を調べれば充分であるので, 定温または定容反応過程の場合についての計算を行う。
- (2) 上記の反応モデルの初期条件(初期混合組成, 初期温度)を変化させた2, 3のケースについて, ①時刻刻みのコントロールの計算効率または計算速度への影響, ②各素反応の寄与率を計算しつつ, 非常に低い寄与率の素反応は無視するような計算方法の導入が計算効率へ及ぼす影響等に関する研究を行い, 計算方法の最適条件を求める。
- (3) 他の計算方法(例えば *implicit* 法)との比較を行う。
- (4) 汎用的なプログラムの作成

3. 研究成果



上記の研究方法でプログラムを作成し, 幾つかのガス爆発の問題に適用した。左図は初期圧力1気圧初期温度298Kの化学量論混合比にある H_2-O_2 気体中を伝播する Chapman-Jouguet 爆ぜり波の構造を示す一例で, 衝撃波からの距離 x に沿って化学種の変化を表している。この場合, 素反応は12個, 化学種は7個を考えている。プログラムは CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 の燃料の爆発に関しても計算が可能なるように書かれており(26化学種, 87個の素反応を含む), この計算方法を *implicit* 法と比較すると, H_2-O_2 系の反応では10倍程度, C_2H_4 等の炭化水素系の燃料の反応では30~100倍程度, 計算速度が速いことがわかっている。

4. 発表・出版実績または予定

吉川, 篠原, 松井 'Heat Release Rate in One-Dimensional Gaseous Detonation Waves',
10th Int'l. Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems, '85 Aug. Berkeley, U.S.A.

分	CZ2	施
実	5.746	
許	6.080	

加藤征三（三重大工），宇佐美勝（三重大工），神谷真司（三重大院）
渡辺博澄（三重大院）

1. 研究目的・内容

燃焼における化学的反應を伴う面及び凝縮・蒸発などの物理的反應を伴う面などにおける素過程の機構を分子的見地から解明するためには、面-分子干渉によるエネルギー移動の詳細を知り、内部自由度への移動を明らかにする必要がある。本研究は、分子線実験装置を用いたアルゴン分子線によって行なわれた実験（セラミックス表面のエネルギー適応係数を含むエネルギー交換過程を結晶表面科学で用いられている分子線法で解析した）で得られた結果に基づいて、シミュレーション計算を行ない、各種、面・分子干渉におけるエネルギー交換過程を燃焼問題解析等の、工学的に応用することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションの手法としては、G.A.Birdによるモンテカルロ直接法を基礎とした。分子は、まず、乱数により初期座標と初期速度成分とを与えられて、対象となる物理空間に配置される。その物理空間は、セルと呼ばれる微小空間に分割されている。分子の物理空間内での移動（固定壁との干渉及び境界での流入流出を含む）の計算と、分子間衝突の計算は、それぞれ、微小時間 Δt ごとに独立して計算される。すなわち、各々の分子は、まずその速度に応じて Δt 時間だけ、他の分子の存在とは無関係に移動させられる。その後、分子間衝突の計算が、衝突の法則に基づき乱数を用いてセル単位で行なわれる。衝突分子ペアの選択あるいは衝突パラメータの決定に乱数が用いられるが、セル内の分子位置に関する考慮は行なわれない。この手法では、個々の分子間衝突に対して、それぞれ衝突時間を割り当て、各セルにおける衝突時間の和が Δt に達するまで分子間衝突の計算を行う方法を採用しており、これにより計算速度を増加させている。

3. 研究成果

貯気室から円形オリフィスを通過して放出される分子線に関し、オリフィス壁面の温度を変化させることにより、発生分子線の性質あるいは巨視的流量がどのように変化するかについてシミュレーション計算を行った。壁面温度を上昇させて得られた実験結果では、その巨視的流量は、中間流領域において $\sqrt{T_1/T_w}$ の倍率で減少する（ここで T_1 は貯気室温度、 T_w は壁面温度）結果が得られているが、シミュレーションにおいても、上流境界において流入分子に温度補正を行うことにより、実験値との良い一致を得た。一方、速度分布の調査において得られた結果では、中間流領域では、ほぼ、壁の温度におけるMaxwell分布と等しい分子線の発生が認められたが、分子流に近づくにつれ貯気室内温度と壁面温度の両温度に対するMaxwell分布の重ね合せの分布になる傾向がみられた。また、連続流領域では、両者の中間温度に対する速度分布となった。

4. 発表・出版実績及び予定

宇佐美，藤本，加藤 Research Reports of the Faculty of Eng., Mie Univ., Vol 9, 1(1984).

藤本，宇佐美，加藤 日本機械学会論文集（昭和60年6月）掲載予定

分 DB3 施
 実 5,366
 許 5,700

一次元電気伝導体の電子状態の理論的研究

Theoretical study on the electronic states of one-dimensional conductors.

井口 馨, 鈴木一成, 小林憲司, 間所祐一, 渡邊昭彦 (早大理工)

1. 研究目的・内容

一次元電気伝導体の理論的研究として, 特にポリアセチレンを取り上げ, その電子状態及び電子-格子相互作用に帰因する非線形現象について, モンテカルロ法と計算機実験の2つの方向から研究することを目的とする。モンテカルロ法による研究では, π 電子だけを扱い, それを Hubbard 及び PPP ハミルトニアンによりモデル化し, 基底状態での, エネルギー, スピン密度, 電荷密度, 及び種々の相関関数を2サイト迄の長さのポリアセチレンに対して計算した。計算機実験による研究では, SSH モデルを用い, 有限な長さの鎖において様々な初期変位を与え, そのダイナミクスを微分方程式を解くことによって追跡した。

2. 研究方法・計算方法

モンテカルロ法による研究では, 格子場理論において Blackenbeker, Sugar 達により開発されたプロジェクト・モンテカルロ法を最隣接以外の電子間相互作用がある場合に対しても適用出来るように改良した。計算機実験による研究では, 常微分方程式の数値計算法として, 広く用いられている Euler 法により計算した。乱数発生ルーチンとして, 東大大型計算機センターのライブラリー・プログラム G5/T C/UNIF (手塚, 伏見) を使用した。

3. 研究成果

モンテカルロ法による研究として, Fig. 1. に PPP, chain, 結合交替なしのサイト当りのエネルギーを Soos 等による VB 解と共に載せる。また Fig. 2. は, PPP, chain, soliton におけるスピン密度をモンテカルロ法により計算した結果である。Fig. 3. は計算機実験による計算の一例として, $kink^+ - kink^+$ の衝突のシミュレーションである。Fig. 3. では $t=10$ あたりで中央部にブリーザーと思われる波形が現れている。

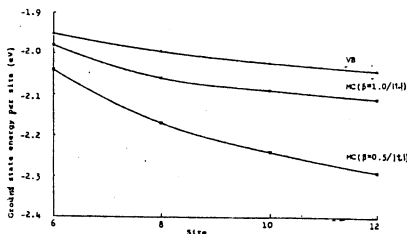


Fig. 1. Ground-state energy per site (eV) of N-site PPP chain with alternation = 0.0

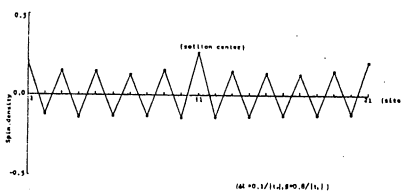


Fig. 2. Spin density of 21-site PPP soliton chain.

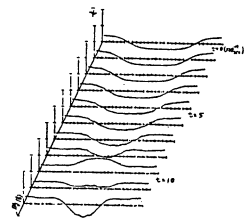


Fig. 3. The collision of K^+ and K^- .

4. 発表・出版

渡邊, 井口 物理学会分科会, 59年10月富山

数理生態モデルの構造と種の共存可能性

基 QAS 施
実 3.993
許 4.560

Structure of Mathematical Ecological Models and Species Coexistence

○竹内廉博(静大工)

1. 研究目的・内容

生態システムはシステムの要素としての生物種の種内関係と種間関係(競争、捕食、寄生、共生等)により、その構造が決定される。今までの研究により生態システムの構造はシステムの機能と密接な関係をもっており、特にその安定性に大きな影響を与えることが明らかにされてきた。数学的には、非線形現象の解析を通じて、数理生態モデルの解析が可能になってきた。本研究の目的は、システムの安定性の概念を拡張してモデルの構成要素(生物種)が共存できることとし、そのためにシステムの構造がみたすべき条件を調べることである。特に、現実のシステムにおいて最も基本的でかつ重要な競争、捕食関係について研究し、それらが生物種の共存可能性に対して有する意味を考察する。また得られた結果を現実システムに適用し、その生物学的意味を検討する。

2. 研究方法・計算方法

個体群生物学における数理生態モデルは、最も単純化しても双線形常微分方程式系で表現されるため、種々の非線形現象(Hopf分岐によるリミットサイクルやカオス)が発見されている。その現象は種の共存可能性と深い関係をもっている。しかし、解析的にその現象を調べることは困難であるため、必然的に電算機を使った数値実験が必要となる。具体的には、常微分方程式系を数値計算用プログラム、ライブラリのルンゲ・クッタ、ジル法(DRKGNI)を用いて計算し、その結果をグラフィック・ディスプレイに表示させた。

3. 研究成果

ボルテラ型の数理生態モデルにおいて、捕食者の存在が被食者を含めたシステム全体の安定性にどのように影響しているかを調べ、被食者だけの競争システムでは不安定であっても捕食者を導入することにより系が安定となることを示した。分子研計算機センターを利用して数値実験し、システムの安定平衡点パラメータの変化により不安定となり、Hopf分岐によりリミットサイクルが出現し、さらにカオスが現われることを発見した。以上の成果は4の①、②で発表された。また系に拡散条件を加えたばあいの安定性への影響についても調べられ、ある特殊な条件下では、拡散不安定現象が発生しないことを示した。これは、4の③、④に対応する。

4. 発表・出版実績

- ① 竹内、足立、Math. Biosciences, Vol.70, No.1, 65-90 (1984)
- ② 竹内、足立、第4回生態系モデリングの現状と展望に関する国際会議、1984年8月筑波。
- ③ 竹内、微分方程式の定性理論に関する国際会議、1984年6月カナダ
- ④ 竹内、日本生物物理学会第22回年会、1984年10月、横浜

分 BK7 課
実 19.334
許 19.380

Molecular Design and Construction of Novel Organic Reactive Intermediates

○岩村 考(分子研), 伊藤 公一, 工位 武治, 阪本 博一, 手木 芳男(阪市大・理)

1. 研究目的・内容

有機多重項分子が剛体溶媒中でどのような安定分子構造をとっているかは、ほとんど未解明な問題である。この点を解明することは、新しい多重項分子の分子設計や、液相における多重項分子の特異な反応性を明らかにする上で重要な情報を提供する。分子構造に関する情報は、微細構造定数等の磁気的パラメータに直接反映されるため、剛体溶媒中で測定された ESR スペクトルの線型も含めた解析方法の確立は、この研究にとって有力な手段を提供する。微細構造項と電子ゼーマン項のうちいずれか一方が他方に比べて一桁程度大きい場合、あるいは遷移金属錯体のように、分子が高い対称性 ($E=0$) を持っている場合には、ESR スペクトルの解析は比較的簡単になる。しかし、一般に有機多重項分子は対称性が低く、ESR で通常最もよく用いられる Xバンド 周波数領域 (~ 9 GHz) では、電子ゼーマン項と微細構造項が同程度の大きさとなり無秩序配向試料では極めて複雑なスペクトルを与える。昨年度は七重項状態 ($S=3$) の無秩序配向 ESR スペクトルのシミュレーションプログラムを開発した。本研究では、 $S \leq 9/2$ の任意の多重度に適用できるようにプログラムの一般化を行ない、まず九重項分子 ($S=4$) の粉末試料による ESR スペクトルに適用し、この方法の有用性を調べた。さらに磁気的パラメータが未知である剛体溶媒中での五重項分子の ESR スペクトルをシミュレーションした。

2. 研究方法・計算方法

計算方法の詳細は、昨年度のセンターレポート (P.28~29) に記載したので、今回は改良点のみを記述する。プログラムは、スピンハミルトニアンを数値的に対角化して、ESR の共鳴磁場と遷移確率を厳密に計算する単結晶用プログラム "FIELDS" (IMSセンター所蔵、QCPE #192) の New version である "FIELDS (revised)" をサブルーチンとして組み込み無秩序配向試料の ESR スペクトルのシミュレーション用に我々が開発したものである。"FIELDS" を用いる際には、共鳴磁場の近似値 H_{start} を入力する必要がある。今回、スピンハミルトニアン $H = \beta_0 H \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S$ の第 2 項を摂動項として共鳴磁場を 3 次まで計算する一般式 (任意の S , M_s に適用可能) を導出し、それを昨年開発したプログラム内に組み込むことにより、 $S \leq 9/2$ の任意の場合に適用できるように一般化した。

3. 研究成果

まず、プログラムの有用性を調べる目的で、単結晶 ESR から磁気的パラメータが既知である一次元型の九重項分子 ($S=4$), *m*-phenylenebis ((*diphenylmethyl*)-3-yl) *methylone* の粉末試料での Xバンド ESR スペクトルをシミュレーションした。図 1 には、実測スペクトル (a) とそのシミュレーションスペクトル (b) を示した。実測とシミュレーションとの対応を矢線で示したが、一致は良好である ($R.M.S. \sim 1$ mT)。この計算では、オイラー角 (θ, ϕ, ψ) で表わされた空間配向を、 θ, ϕ は 2° ステップ毎に、 ψ は 10° ステップ毎に、計 40,204 方向にわたって遷移を計算した。すなわち、ESR 許容遷移 ($\Delta M_s = \pm 1$) の寄

与のみを計算するに $40,204 \times 8 = 32,1632$ (a)
 の遷移の計算を必要とした。

次に、磁気的パラメータの未知な剛体溶媒中でのESRスペクトルのシミュレーションでは、計算時間を短縮するため遷移確率の1次以上にしが寄りがない中についてはスラップを荒くしてスペクトルの概要を再現する磁気的パラメータを求めた後、遷移確率を正しく計算したシミュレーションを行なった。剛体溶媒中で測定されたESRスペクトルへの適用は、一次元型多重項分子、*m*-phenylenebis(phenylmethylene) ($S=2$) と、積層型多重項分子 bis(phenylmethylene)-[2,2]paracyclophane の 2-methyltetrahydrofuran (2H-THF) (略) 剛体溶媒中のESRスペクトルに対して試みた。図2には bis(phenylmethylene)-[2,2]paracyclophane の実測スペクトルとそのシミュレーションを示した。実測をよく再現しており、このシミュレーションによりスピン多重度とスペクトルの明確な帰属、及び精密な磁気的パラメータの決定が初めて可能となった。その結果、この分子の特異な電子構造(分子内の弱い交差相互作用)及び分子構造の解明が可能となった。*m*-phenylenebis(phenylmethylene) の 2H-THF 中のESRスペクトルについても同様のシミュレーションを試みたが、この場合には全スペクトルを単一のパラメータで再現することは不可能であった。この原因は、一次元型多重項分子が構造的ゆがぎを受けやすい事実(単結晶を用いた実験で複数の構造異性体が見つかった)と関連していると考えられ、今後新たな課題を提供した。

4. 発表・出版定稿または予定

- 1) 八木・舟木・工位・伊藤・岩村, 第23回 ESR討論会, 昭和59年10月, 金沢.
- 2) 八木・舟木・工位・伊藤, 第50回春期年会, 昭和60年4月, 東京.
- 3) 舟木・工位・伊藤・岩村, *J. Magn. Reson.* 投稿予定

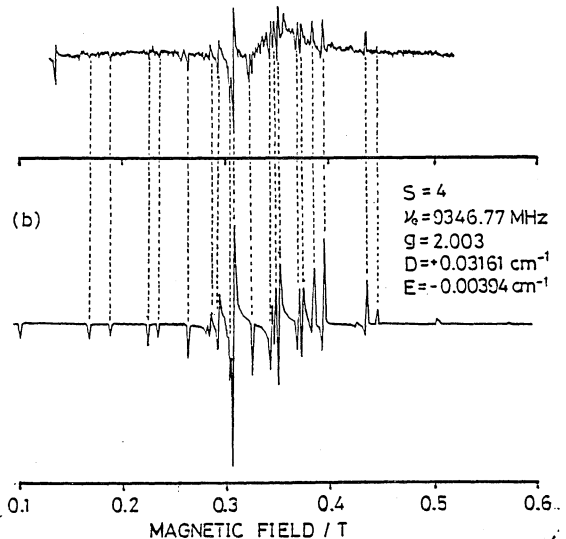


図1. *m*-phenylenebis((diphenylmethylene-3-yl)methylene) の粉末試料(ホストは benzophenone)のESR (a) 実測, (b) シミュレーション

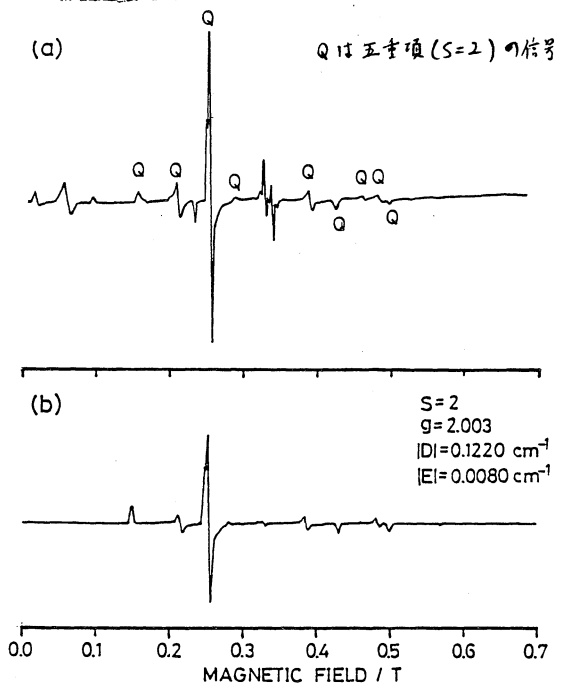


図2. 2H-THF 剛体溶媒中の bis(phenylmethylene)-[2,2]paracyclophane のESR (a) 実測, (b) シミュレーション

分 BE5 協後
完 8.507
許 8.740

環状配位子-金属錯体の構造

Structures of Macrocyclic metal complexes

広田文彦 (静岡大教育)

1. 研究目的

遷移金属 ($Zn-Mn$) の 4 配位錯体は、平面型の配位のものと同四面体型のものがあることはよく知られている。しかし、その構造と物性、電子状態との関係は明らかでないものがおおい。特に、通常四面体型となる Zn 等の錯体は平面型での物性や電子状態はほとんど研究されていなかった。近年伊藤らはこれらの平面型錯体を合成し、四面体型錯体からは予想も出来ない興味深い物性、反応性等 (例えば CO_2 の取り込み反応) を示すことをあきらかにした。本研究ではこのような現象を *ab initio* SCF MO 法を用いて研究する。

また、非ポルフィリン系のサイクリック錯体の研究は未だきわめてすくなく、その電子状態の解明も興味有るところである。本研究は分子研の伊藤助教との協力研究である。

2. 計算方法

第一段階として、四面体型錯体と平面型錯体の安定性を Zn , Cu , Ni のアセチルアセトン錯体について比較、検討した。この錯体は平面型と四面体型のどちらの構造もとれるが、 Zn では四面体型であり Cu と Ni では平面型となることが実験的に知られている。

我々はアセチルアセトンのメチル基を水素で置き換えた形とした ($M(C_3O_2H_3)_2$)。

錯体は D_{2h} (平面型) または D_{2d} (四面体型) と仮定した。また実験結果 (柴田ら) を参考として配位子の構造を各金属ごとに一定として、配位子と金属の距離をパラメータとして最適化を行った。

次に、 Zn のマクロサイクリック錯体 ($Zn(C_{12}N_4H_{24})$) のモデルとして平面型 $Zn(NH_3)_2$ (D_{2h} 対称) をとりあげ、その電子状態およびそれが作る静電ポテンシャルを計算し、とくに CO_2 との反応性を検討する予定である。

いずれの計算においても分子研計算機センターのライブラリー・プログラム、JAMOL3 (柏木ら) を利用した。また、基底関数系としては C , N , O , H には 館脇らの MINI-3 基底を、金属には館脇の (4322/42/3) 基底を (4322/411/21) の型にスプリットしたものをを用いた。

3. 研究結果

アセチルアセトン錯体についての計算結果を表 1 にしめす。安定構造は Zn では D_{2d} であり、 Cu および Ni では D_{2h} (平面型) となって実験結果と一致している。また金属-酸素原子間の距離は表に示すとおり、実験値と 0.5 Å の差で一致している。2 つの構造での最低エネルギーの差は Zn と Cu の錯体では 10 kcal/mol 以上あるが、 Ni の錯体では 5 kcal と小さく、信頼性に問題がある。 Cu および Ni 錯体で平面型構造が安定となる理由は、その電子状態に開殻があるためで、酸素原子との間の反発を最小にするように開殻軌道が決まるためと考えられる。基底状態の D_{2h} での b_{2g} 軌道は酸素原子の方向に広がった

dxz軌道である。Niの場合のもう一つの閉殻軌道はag(dz²とdx²-y²)であった。D_{2d}対照のCuについてはJahn-Teller効果が期待されたがこの計算では見いだされなかった。

Cuのアセチルアセトン錯体についてはCottonらにより電子スペクトルが測定されている。

本計算との比較を表2.に示す。Cottonらの経験的計算よりも実験値とのよい対応がみられる。広田と柴田は先にC, Oに9s5p-VDの基底関数を、金属に12s6p4dの関数を用いた計算を行ったが、これらの結果はその結果と殆ど一致している。

表 1. アセチルアセトン錯体の安定性

	caluculated			experimental		
	symmetry	M-O distance	E(D2d)-E(D2h) (kcal/mol)	symmetry (MO4)	M-O distance	C-O distance
Zn complex	A1(D2d)	1.943 Å	-10.2	Tetrahedral	1.942 Å	1.261 Å
Cu complex	B2g(D2h)	1.900	11.4	Planar	1.914	1.273
Ni complex	B2g(D2h)	1.919	5.5	Planar	1.876	1.273

表2. Cu錯体の吸収スペクトル (単位 1000 cm⁻¹)

obs.	present study		Cotton and Weiss		OBS.は Funck and Ortolano, Inorg. Chem. 7, 567 (1968)
14.1	11.9	A _g	19.2	A _g	
14.9	13.7	B _{1g}	19.5	B _{3g}	
17.4	16.2	B _{3g}	19.9	A _g	

以上の計算で ab initio MO 法の信頼性をたしかめ、同様の基底関数を用いてZnのNH₃錯体の計算を行った。この計算自体は容易であるが、現在それを使って静電ポテンシャルを求めるプログラムの開発に手固取って、こちらの計画は進展していない。予定としてはポテンシャルをつかって平面型と四面体型の違いが金属のどの軌道に由来するかを検討し、さらにCO₂--イオンとの相互作用をしらべ、CO₂取り込み反応のメカニズムをスーパー分子法との比較で検討することになっている。

4. 発表
なし

分	BE7	協前
		協後
実	8.649	
許	7.326	
	8.740	
	13.300	

生体分子の構造と機能についての理論的研究

Theoretical studies of functions and structure of biomolecules

• 渡辺義孝 (茨大理)

1. 研究目的・内容

金属錯体の高酸化状態を明らかにするために、Fe(II)イオンを持つと思われる分子の三グループ(1. $\text{trans} - [\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2] (\text{BF}_4)_2$, 2. $[\text{Fe}(\text{DTC})_3] (\text{BF}_4)$, 3. 鉄(II)ポルフィリン)のメスバウアースペクトルの測定値(Isomer shift と Quadrupole Splitting)を表1に比較のために表わした。以上、Fe(II)イオンを持つと思われる三グループの高酸化の電子状態を調べることを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

Fe(II)イオンを持つと考えられている図1中の $\text{trans} - [\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2] (\text{BF}_4)_2$ 分子について、JAMOL3プログラムで ab initio MO 計算を行った。Geometry に関しては、類似化合物 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2(\text{NCS})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ のX線結晶解析のデータを用いた。D_{2h} symmetry にするために図1中に書かれている様に、配位子については平均の結合距離と結合角を用いた。配位結合距離は明らかでないために、Fe-As と Fe-Cl の結合距離を 0.1 ~ 0.3 Å 図中のように増減した。この際、配位子の他の結合距離は変えずに、 $\angle \text{Fe}-\text{As}(1)-\text{C}(1)$ と $\angle \text{As}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ の結合角を変化させた。基底関数セットに関しては、As と Cl 原子に Model potential 法を用いた。As に関しては、原子価軌道用の (5s/5p) 基底関数を split した基底セット (41/41) を用い、Cl 原子に関しては、(4s/4p) を split した基底セット (31/31) を用いた。また、Fe 原子には、(3s/6p/3d) の CGTO を、C と H 原子には、(2s/1p) と (1s) CGTO をそれぞれ用いた。以上、五つの分子構造について ab initio MO 計算を行い、メスバウアースペクトルの Isomer shift (IS) と Quadrupole splitting (QS) を計算した。この時、IS と QS に関しては、右
$$\text{IS} = -0.166 \{ \rho(0) - 11340.51 \} \quad (1)$$
 の(1)と(2)式を用いた。
$$\text{QS} = 2.14 \left\{ \frac{1}{2} |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2)$$

3. 研究成果

$\text{trans} - [\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2] (\text{BF}_4)_2$ 分子の五つの Geometry について、表2に示す4つの state ($^3B_{1g}$, $^3B_{2g}$, $^3B_{3g}$ と 5A_g) に対して、ab initio MO 計算を行った。図2より、ポテンシャルエネルギーカーブは、 $^3B_{3g}$ state が最も低く、Fe-As = 2.495 Å でエネルギーが最小となっていることがわかった。また、表2からメスバウアースペクトルの測定値 IS = 0.17 (mm/sec), QS = 3.15 (mm/sec) と $^3B_{3g}$ state を比較すると計算値は IS と QS それぞれに対して、約 0.12 (mm/sec), 約 0.31 (mm/sec) の範囲の差いで一致する。 $^3B_{2g}$ についてもほぼ同様の結果が得られた。これまでの実験から、 $^3B_{1g}$ と考えられていたが、この計算結果により、 $^3B_{3g}$ または $^3B_{2g}$ が基底状態の最有力候補であることが明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

渡辺・柏木 分子構造総合討論会 59年10月名古屋, 渡辺・柏木 J. Chem. Phys. (投稿予定)

$$\text{Fe}-\text{Cl}(1) = 2.360 \text{ \AA}$$

$$\angle \text{C}(13)-\text{As}(1)-\text{C}(17) = 104.08^\circ$$

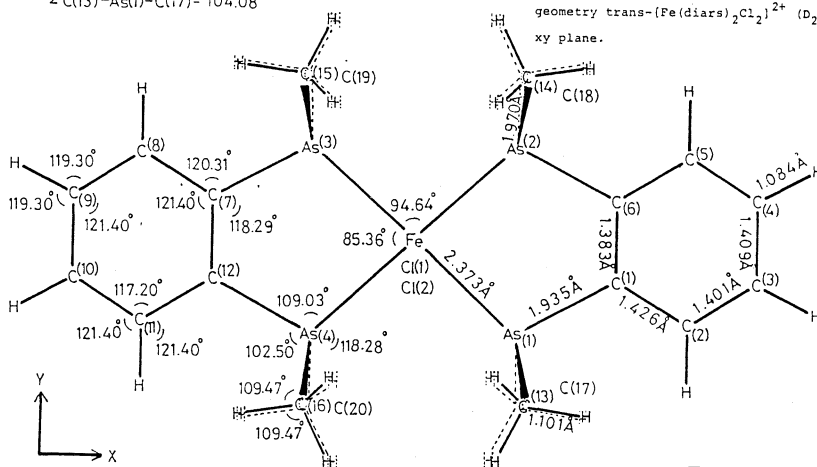


图 1. The averaged bond length and bond angle of the assumed geometry trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺ (D_{2h} symmetry) in the xy plane.

表 1. Experimental data of trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺, [Fe(DTC)₃]¹⁺, and horseradish peroxidase compound II, the H₂O₂ derivative of myoglobin (Mb. H₂O₂), [(FeTPP)₂N]²⁺ with Fe(IV) ion.

	(K)	Quadrupole splitting ΔE (mm/s)	Isomer shift δFe (mm/s)
(i) Group 1			
trans-[Fe(diars) ₂ Cl ₂] ²⁺	300	+3.15	0.17
	4.2	+3.22	----
(ii) Group 2			
[Fe(DTC) ₃] ¹⁺	4.2	-2.45	0.55
(iii) Group 3			
Horseradish peroxidase compound II	32±2.5	1.61±0.01	0.03
Mb. H ₂ O ₂	32±2.5	1.43±0.01	0.09
[(FeTPP) ₂ N] ²⁺	126	1.68	0.00

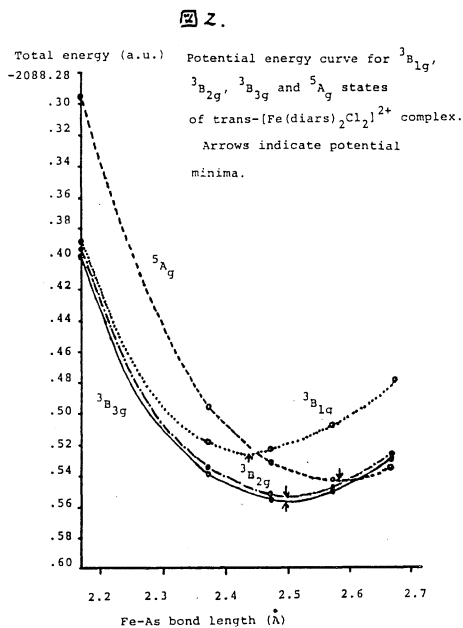


表 2. Electronic configurations, equilibrium bond lengths, total energies and Calculated at respective equilibrium points and observed Mössbauer spectra data of [Fe(diars)₂Cl₂]²⁺ complex.

Calc. and Obs.	state	3d configuration	equilibrium Fe-As bond length (Å)	Energy (a.u.)	IS (mm/sec)	QS (mm/sec)	V _{zz} sign	direction	n
	³ B _{1g}	2 1 1 0 0	2.436	-2088.5251	0.18	5.25	+	z	0.04
	³ B _{2g}	1 1 2 0 0	2.498	-2088.5532	0.29	2.83	+	z	0.85
Calc.	³ B _{3g}	1 2 1 0 0	2.495	-2088.5549	0.29	2.84	+	z	0.95
	⁵ A _g	1 1 1 0 1	2.574	-2088.5432	0.39	-0.17	-	x	0.90
Obs.						+3.22 (a)			
					0.17 (b)	+3.15 (b)			

(a) 4.2 °K (b) 300 °K

分 BK8 協前
実 13.966
許 14.440

クロロベンゼン類の低位三重項状態のab initio 計算

An ab initio calculation on the low-lying triplet states of chlorobenzenes

○長 岡 伸 一 (北大応電研)

1. 研究目的・内容

ハロゲン化ベンゼン類は、77K 剛性溶媒中で、その親化合物であるベンゼンとは著しく異なったりりん光スペクトルを示すが、その特異的性質は、未だに明かにされていない。最近、報告者の属する研究グループによって、クロロベンゼン(CB)のりん光は近接する2つの低位三重項状態、 $T(\pi, \pi^*)$ と $T(\pi, \sigma^*)$ 、より発すると報告された。[1]しかし、 $T(\pi, \sigma^*)$ 状態の同定は未だ明確ではない。そこで本研究では ab initio 分子軌道計算を用い、CBの低位三重項状態のC-Cl距離に対するポテンシャルカーブを計算し、低位三重項状態の性格を同定して、実験と比較することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN 80 プログラムを用いて3-21G 基底関数系を使用してab initio UHF 計算を行い、 C_{2v} 対称を仮定してCBの低位三重項状態のポテンシャルカーブを求めた。必要に応じてnonorthogonal CI 計算を併用した。 $T(\pi, \pi^*)$ 状態と $T(\pi, \sigma^*)$ 状態の最適化構造を求めるために、energy gradient 計算を行った。その結果を確めるためにCASSCF計算を実行した。さらに、本研究の途中で開発されたプログラム[2]を使用して、 $T(\pi, \pi^*)$ 状態から $T(\pi, \sigma^*)$ 状態への内部転換の遷移状態の構造を決定し、ポテンシャルバリアーを求めた。本研究は、北海道大学応用電気研究所の馬場宏明教授と竹村健助教授、分子科学研究所の諸熊彦治教授と古賀伸明技官との共同研究として、実行された。

3. 研究成果

CBの低位三重項状態のポテンシャルカーブの計算結果を図1に示す。点線はフェニル基の構造を固定してC-Cl距離の関数として求めたポテンシャルカーブであり、実線はnonorthogonal CIを行った結果を示す。energy gradient 法を用いて求めた基底状態1、 $T(\pi, \pi^*)$ 状態2と3、 $T(\pi, \sigma^*)$ 状態4と5の構造を図2に示す。ここでsubscript SとAは、 $\sigma_v(zx)$ 対称操作に対して対称と反対称を示す。2つの $T(\pi, \pi^*)$ 状態2と3の間の相互作用は小さく、2と3の最適化構造にほとんど影響を与えないことがCASSCF計算からわかった。 $T(\pi, \pi^*)$ 状態2と3のC-Cl平衡結合距離は基底状態1とほぼ等しいが、 $T(\pi, \sigma^*)$ 状態4と5のC-Cl平衡結合距離は、それよりも0.6Åも長い。こうした状況は実験から示唆されたポテンシャルカーブと定性的に一致する。そこで低位三重項状態 $T(\pi, \pi^*)$ と $T(\pi, \sigma^*)$ による実験結果の解釈は本研究によって支持されると考えられる。 $T(\pi, \pi^*)$ 状態から $T(\pi, \sigma^*)$ 状態への内部転換の遷移状態の構造を図3に示す。UHF レベルにおける構造最適化の結果はCBの低位三重項状態に対して次のようなエネルギーのプロファイルを与える。4は2よりも19.6 kcal/mol 高く、4のC-Cl結合の解離エネルギーは21.2 kcal/molと求められた。2から4へのポテンシャルバリアーは28.1 kcal/mol, 逆方向は8.5 kcal/molであった。構造を最適化された $T(\pi, \pi^*)$ 状態2と $T(\pi, \sigma^*)$ 状態4から基底状態への垂直遷移エネルギーは、それぞれ 2.01 eV (16200 cm^{-1})と 1.64 eV (13200 cm^{-1})と求められた。

$T(\pi, \sigma^*)$ 状態は反結合的な σ^* 軌道を含むにもかかわらず束縛状態である。この理由を明らかにするために $T(\pi, \sigma^*)$ 状態 4 の π タイプのフェニルラジカルと塩素原子に対する結合エネルギーを種々の相互作用エネルギー成分に分割した。その結果フェニルラジカルから β スピンを持つ電子が塩素原子へ電荷移動するために $T(\pi, \sigma^*)$ 状態が束縛状態になることが明らかになった。

図4に基底状態 1 と $T(\pi, \pi^*)$ 状態 2 と $T(\pi, \sigma^*)$ 状態 4 におけるそれぞれの原子の $p_x(\pi)$ 軌道の gross orbital charge (上側) とそれ以外の軌道の gross orbital charge の和 (下側) を示す。 $T(\pi, \sigma^*)$ 状態 4 の塩素原子と結合した炭素原子上の p_x 軌道の gross orbital charge は基底状態 1 よりもずっと少ないが、 $T(\pi, \pi^*)$ 状態 2 と基底状態 1 とでは、本質的には変わらない。このことは、 $T(\pi, \sigma^*)$ 状態 4 は $T(\pi, \pi^*)$ 状態 2 よりも光求核置換反応を受けやすいことを示す。この計算結果は最近の報告者らによるCBの光反応の実験結果[3]と一致している。

[1] T. Takemura, Y. Yamada, and H. Baba, Chem. Phys., **68**, 171 (1982).

[2] N. Koga and K. Morokuma, in preparation.

[3] S. Nagaoka, T. Takemura, and H. Baba, Bull. Chem. Soc. Jpn., to be published.

4. 発表・出版予定

長岡、竹村、馬場、古賀、諸熊 国際光化学会議、60年8月 東京

同上 J. Phys. Chem. 投稿予定

図1

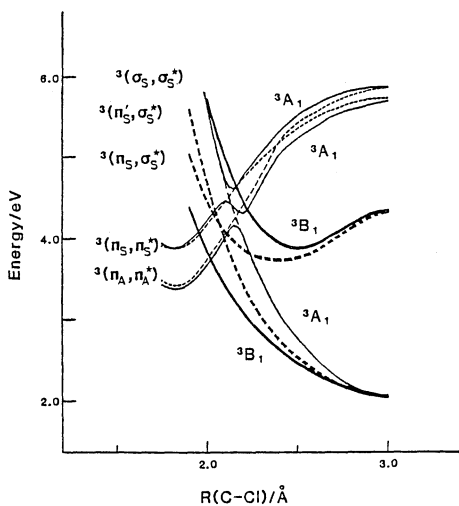


図2

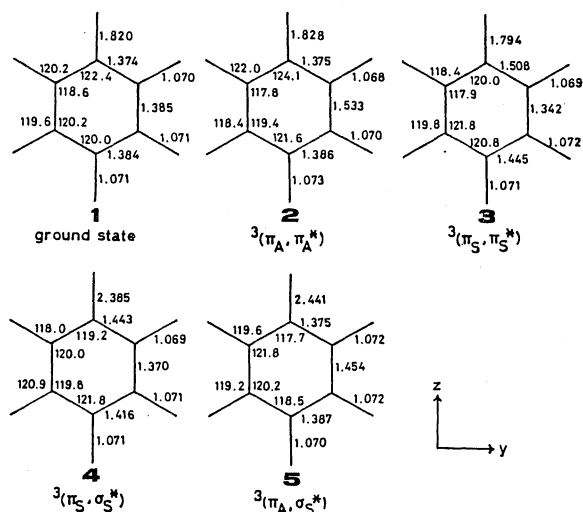


図3

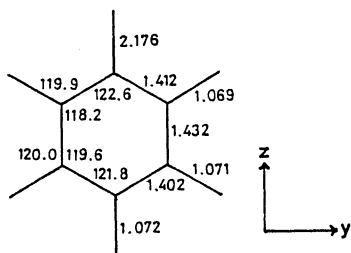
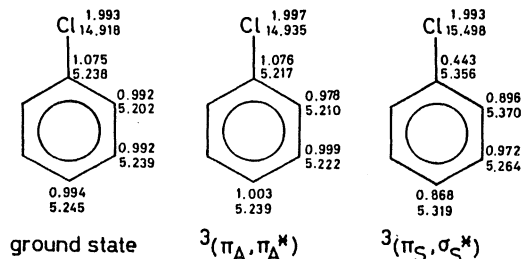


図4



蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

分	CBP 施
実	15.407
許	15.580

X-ray structure analysis of proteins and refinement

○坂部知平, 坂部豊知子, 神谷信夫(名大理), 佐々木教祐(名大・医歯), 石島正明(名大医大)

1. 研究目的・内容

X線結晶構造解析により7-バグ値と巨大分子の3次元構造を得たり, 得られた構造を精密化する場合は, 使用する強度データの量や値は得られた構造の精度と関連する。従ってより高精度な分解能を有するデータと精度よく得る方法と確立することが多くの7-バグ値構造解析を行うために必要である。

そこで巨大分子結晶からのX線回折強度データを収集するために, 多層線エグリーニ紅外線型ワイセンプルカメラを開発し, さらにこのカメラを用いて撮影した写真フィルムから強度データを抽出するための計算機のプログラムを作った。次に Photon Factory に於て撮影した写真フィルムから強度データを得てそのデータの評価を行った。

また, 一昨年比引又7-バグ2重鉛イオン3重鉛イオン構造を分解能1.1Åデータを用いて精密化し, 結晶中の水の構造を分析した。

2. 研究方法・計算方法

(1) Photon Factory に於て撮影した写真フィルムから強度データを得てそのデータの評価を行う。

蛋白質結晶を試料として撮影したワイセンプル写真からプログラム WEIS (1984年の報告書参照) を使って3次元回折データを収集した。

a) G-アプケン・DNAase I 複合体結晶を試料として用いた。試料結晶は斜方晶系に属し, 空間群 $P2_12_1$, 格子定数は $a = 42, b = 224, c = 77\text{Å}$ である。ワイセンプル写真は高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光を利用し, BL-4B ハッチで撮影された。非対称カットわん曲 Si(111) モノプロメーターを用いて単色化された, 波長 1.38Å のX線を用いた。大きさが $0.7 \times 0.5 \times 0.3\text{mm}$ の試料結晶を, a軸が回転軸と一致するようにマウントした。二つの結晶から3次元回折データを全て収集するためには, 結晶の回転範囲として 90° 必要である。これを4回分割して撮影した。フィルム半径 287mm のカセットを使用し, フィルムを4枚重ねる多層フィルム法を用いた。使用したフィルムは, サフラ宇宙線観測用フィルム (PCRE) である。

b) w-Amino Acid: Pyruvate Aminotransferase 結晶を試料として用いた。結晶系は斜方晶系に属し, 空間群は $I222$, 格子定数は $a = 124.1, b = 137.9, c = 81.2\text{Å}$ である。撮影には波長 1.488Å のX線を用いた。試料結晶はc軸を回転軸と一致するようにマウントした。フィルム半径 143.5mm のカセットを使用し, 回

転写図を6回に分割して撮影した。

(2) γ - γ 2重鉛イニスリニ構造の精密化

最終的に protein と水の disorder 構造を模索した。protein 部分についてはあまりは、よりした証拠を得られず、その disorder 構造の部分 E も E とした。disorder 構造 E とする水については、 γ - γ 1工団, removed D- γ - γ 1工団, removed γ - γ 1工団, D- γ - γ 1工団を用いて徹底的に検討し得られた座標と温度因子の精密化を行った。方法については1983年の報告書に書かれている。

3. 研究成果

(1) (a) γ - γ 4 γ -DNase I複合体の母結晶からの回折写真と処理した結果、同じフィルム上での分解能 3.5 \AA までの同強度と反射強度間の平均値の R は 0.056 とかなりよい一致を示した。その回折強度の得られた全反射 $62,569$ のうち、 $1/5$ から $1/5$ 以上のものが $26,172$ を使ったフィルム係数を計算した結果、最終的に得られた独立な反射数は $5,238$ となり、この数は 3.5 \AA の観測し得る独立な反射数の約 60% に相当する。全体の R 値は 0.6% であり、この値は振動写真より得られたデータを用いたものに報告されているものよりよい ($\sim 10\%$)。

(1) (b) ω -Amino Acid: Pyruvate Amino transferase の母結晶からの回折写真と処理した結果、観測した全反射 $131,583$ ($\sim 2.5 \text{ \AA}$ 以内) のうち、 $1/5$ から $1/5$ 以上のものが $115,361$ を使ってフィルム係数を計算した結果、最終的に得られた独立な反射数は $16,669$ となり、全体の R 値は 6.52% とかなり低い。

以上の結果より、我々の開発した Weissenberg camera による層状結晶からの強度データ収集では SR を利用した場合でも何成 高精度のデータが得られることが明らかであることがわかった。

(2) γ - γ 2重鉛イニスリニ結晶中には 280% の水分子が含まれるが、そのうち 83% が fully occupied water であり 17% の site が partially occupied water として存在することが明らかになった。そして結晶中の水分子のモデルを新たに提出した。これは、層状結晶中の水の構造について徹底的に研究した最初のものである。

4. 発表・出版実績または予定

1. 坂部知平, 佐々木教祐, 坂部重幸, 日本結晶学会1984年度年会 (東京)
2. 坂部知平, 神谷信之, 柳田正明, 坂部重幸, 坂部知平
3. 坂部重幸, 坂部知平, 神谷信之, 近藤博司, 佐々木教祐, 坂部知平, 日本生物物理学会第22回年会 (札幌)
4. N. Sakabe, T. Higashi, N. Kamiya, K. Sakabe, K. Sasaki and M. Matsushima, Acta Cryst. A40 Suppl., C9 (1984)
5. K. Sakabe, N. Sakabe and K. Sasaki, Acta Cryst. A40 Suppl., C15 (1984)
6. N. Sakabe, K. Sakabe and K. Sasaki, Abstracts of international symposium on biomolecular structure and interactions (Bangalore India).

分	CC1 施
実	25,276
許	29,260

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川 節子

1. 研究目的・内容

本課題では、有機化合物の光化学反応機構を*ab initio* MO法でそのポテンシャルエネルギー超曲面を計算・解析することにより明らかにすることを目的としている。ここで、通常の反応では、ポテンシャルエネルギー超曲面の上を代表点が動いていくという見方で、反応が理解できるが、反応系の温度が非常に低くなると、代表点がポテンシャルエネルギー超曲面をくぐりぬける量子力学的トンネル効果が無視できなくなる。本年度は、この現象を取り扱った研究について報告する。

アリルジアゾメタンをアルコールマトリックス中で光分解すると、高温ではエーテル体が主として生成するが、低温になるにつれてアルコール体が増え、77Kでその比が逆転することが報告されている。ここに生起している反応を最も単純な系であるメチレンとメタノールの系で考え、光分解により生成してくる一重項および三重項カルベンと、アルコール分子のO-HおよびC-H結合との反応について、その最小エネルギー経路(IRC)を計算し、ついで、このIRCに沿う反応速度定数の温度変化を、Eyringの古典的方法とトンネル効果を考慮する量子論的方法によって求めることにより、この系の反応生成物の種類が反応温度により変化するという、異常な温度依存性の起源を明らかにした。⁵⁾

2. 計算方法

IRC上の安定構造体及び鞍点の分子構造はエネルギー勾配法で最適化した。鞍点では基準振動解析を行ない、唯一の虚の振動を持つことを確認した。IRCは鞍点から反応座標方向への最急降下経路を計算することにより求めた。計算には、IRC経路を計算できるように修正したGAUSSIAN80プログラムを用い、基準振動計算はGAMESSプログラムで行った。basis setは、ほぼ定量的なポテンシャルエネルギー計算値を与える6-31G**を用いた。

3. 研究成果

計算した4つの反応のIRCを見ると、特徴的なことは、一重項メチレンによるO-H挿入反応(エーテル生成)ではC-H挿入(アルコール生成)の場合と大きく異なって、途中に安定中間体を形成するトラップがあることである。この、ポテンシャル面にトラップがあることが、先に述べた反応生成物の温度依存性の起源の一つとなる。つまり、低温でエーテル生成反応の進行が阻害されるので、競合するアルコール生成が相対的に大きく現われてくるのである。しかし、これだけを考慮して、古典的な反応論をあてはめたのでは、エーテルの生成が低温で全く零となり、エーテルとアルコールの生成比がほぼ半々であるという、実験値を説明できない。そこで、ここに得られたIRCを用いて、トンネル効果を考慮した一次元反応速度定数 k_{1d} を種々の温度において求めた。計算は一次元ポテンシャルエネルギー曲線として、求めたIRCをEckart Potentialであてはめることにより行った。

結果を図に示す。従来、Platz、Izawaらは、低温で三重項カルベンの寄与が重要となる

ことを主張しているが、もしそうであれば、図の結果から、反応速度は常にO-Hからの水素引抜きの方が大きいから、低温でも高温でも、トンネル過程を考慮してもしなくても、主生成物は常に、生成するラジカルの再結合によるエーテルであり、温度依存性は見られない。これに対して、一重項カルベンの寄与が低温でも大きいとすると、O-H挿入反応は中間体を生成することで超曲面の底にトラップされてしまうから、反応は起りがたくなり、温度依存性が発現する。

図にO-H挿入反応の速度定数の計算として、2本の曲線(一点鎖線)を描いたが、上の曲線が反応始原系から計った活性化エネルギーを用いて計算したものであり、高温での反応速度を表すのに有効である。下

の曲線は中間体から計った活性化エネルギーを用いて計算しており、低温での反応速度を表す。両者の入れ替わりは、おそらく溶媒の固化温度付近で徐々におこると考えられる。こうして得られた、O-H挿入反応の速度定数を、図に○を結んだ実線で示した。この曲線と、C-H挿入反応の速度定数の温度変化をくらべると、一重項カルベンとメタノールの反応は、高温ではO-H挿入反応が主として起こるが、低温ではC-H挿入の比率が増え、77KではC-H挿入の方が大きくなることを明らかに示している。反応速度の計算を古典的に行う(図の点線)と、高温ではO-H挿入が主であることは一致するが、低温77Kでは完全にC-H挿入のみが起こることになり、実験で77KでもO-H挿入物が数十%得られていることと矛盾する。また、低温で見かけの活性化エネルギーが非常に小さくなるという現象も、トンネル過程を考慮した場合に再現される。

4. 発表、出版実績

- 1) 荻川 津田 他: 分子構造総合討論会 1984年10月 名古屋、2D15、3P46
- 2) 津田 荻川 他: 第45回応用物理秋季年会 1984年10月 岡山 14p-W-11
- 3) 津田 荻川 他: 第50回日本化学会春期年会 1985年4月 東京 2Z41、特3305
- 4) 荻川 津田 他: J. Am. Chem. Soc., 106, 6751-6755 (1984)
- 5) 荻川 津田 : J. Am. Chem. Soc., 107, 1940-1946 (1984)
- 6) 津田 荻川 他: Chem. Phys. Letters, (1985) in press.
- 7) 荻川 津田 他: Acta Cryst., (1985) in press.

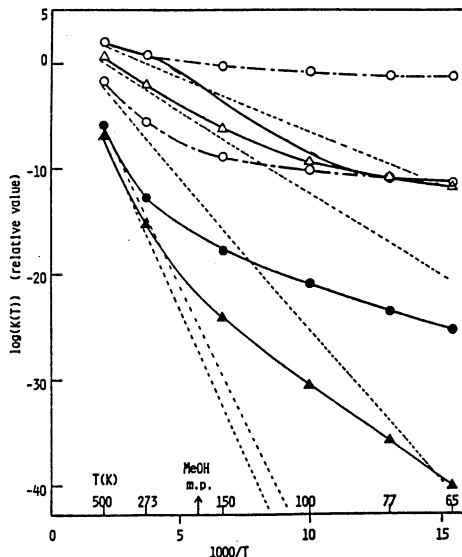


Figure 1. Rate constants of the reaction along the IRC path.
 --- classical mechanism assumed. — tunneling mechanism assumed.
 ○: insertion to O-H bond by singlet methylene. The upper is effective at high temperatures and the lower at low temperatures).
 $(\text{^1}\dot{\text{C}}\text{H}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3$
 △: insertion to C-H bond by singlet methylene.
 $(\text{^1}\dot{\text{C}}\text{H}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 ●: hydrogen abstraction from O-H bond by triplet methylene.
 $(\text{^3}\dot{\text{C}}\text{H}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \cdot\text{CH}_3$
 ▲: hydrogen abstraction from C-H bond by triplet methylene.
 $(\text{^3}\dot{\text{C}}\text{H}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_3$

分 CC7 施
実 31,476
許 43,700

表面および不純物系の電子状態

Electronic structures of surfaces and impurity systems

○ 浅田寿生, 星野敏春, 中島伸治, 長谷隆, 茅徳強 (静岡大学工業短期大学部)

A. 局在軌道法による非周期系の電子状態の計算 (星野, 茅, 浅田)

1. 研究目的, 内容

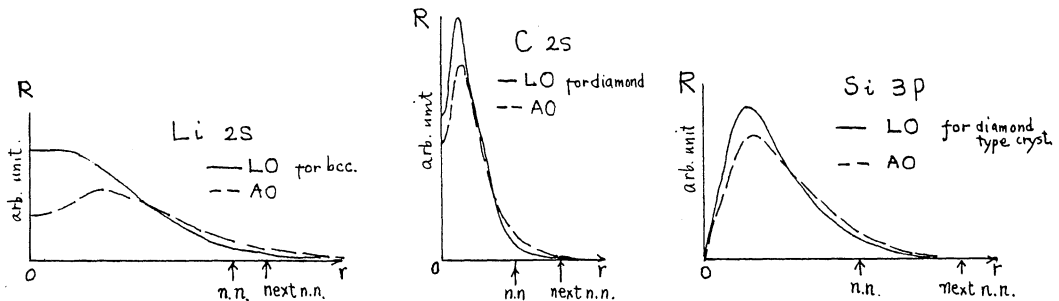
不純物, 表面, 非晶質など, 非周期系の電子構造の研究に LCAO法は有効であるが, その際用いる基底関数として, 自由原子の波動関数よりかなり収縮したものを採用すれば minimal な基底組でも十分良い基底組を形成し得る事が知られており, その収縮の度合いは, これまで経験的に得られて来た。我々は, この化学結合を言及するに適した, 収縮した軌道-局在軌道 (localized orbital - LO -) を非経験的に求める有効な方法を提案した。本研究の目的は, 実際の種々の結晶について, LO の振舞いを明らかにし, これを, 不純物系, 表面系, 非晶質系に適用し, これらの系の電子構造を出来る限り精度良く求め, その性質と説明して行く事にある。

2. 研究方法, 計算方法

原子波動関数(AO)は, カウス型解析関数を用いて展開する。クーロン積分は4中心6次元積分を解析的に実行して求め, 交換相互作用積分は Gauss-Hermite 積分で数値的に取り扱う。exchange-correlation potential の扱いは局在密度近似(LDA)による。重い原子に対しては, Norm-conserving potential (NCP) を用いる事によって, 内殻電子を扱う事による困難を除いた。まず, 種々の結晶に対し, LO の振舞いを調べる。次に, 求められた LO を用いて LCLO (linear combination of LO) パート計算を行い, 即ち発表の他の方法による結果と比較検討を行う。次に不純物系, 表面系に対しては, add-space idea による系の Green 関数を計算する。非晶質に対しては, Recursion 法に LO を適用し, 必要とするパラメータをオーナ原理から詳細し, 計算をより信頼あるものとする。

3. 研究成果

LO の決定方法の定式化と, それを実際に解く際の問題点を明らかにし, 実際の解決法を確立した。NCP-LDA potential を用いた場合の AO と LO の比較と, 動径波動関数について, Li, C, Si の場合について下に示す。同図により, 化学結合系を記述す



る基底関数としての LO は AO に比べ, かなり収縮している事が見られる。遷移金属 V に

ついでに計算も進行中である。これら LO を用いた LCLO バンド計算は進行中である。

4. 発表, 出版実績 又は 予定

- (1) 星野, 浅田, 寺倉, 日本物理学会 1984年10月
- (2) T.Hoshino, T.Asada, and K.Terakura: Phys. Rev. B31, 2005 (1985)

B 遷移金属の内部磁場に対する SIC の効果 (浅田, 星野)

1. 研究内容, 目的

Hohenberg-Kohn により基礎づけられた密度汎関数法は, 局所密度近似 (LDA) の形で種々の系の電子状態の計算に用いられ多くの成功を収めたが, 自由原子や比較的局在した電子系においては実験との大きな不一致を露呈した。遷移金属についても, 特に周期表の右側に位置する元素については, 不一致が大きい。これは, d 軌道固有の局在性の故に, LDA に含まれる spurious な self-interaction (SI) が関係してゐるのではないかとと思われる。こゝでは Fe の内部磁場における実験との不一致の SI-correction (SIC) を施すことによりこの様な影響を受けよくなる調べる。

2. 研究方法, 計算方法

電子状態の計算は, LMTO法に基づき, atomic sphere approximation の下で自己無撞着に実行。partial density of states の計算には linear-tetrahedron法を用いた。内殻電子に対しては, テトラゴンの方程式により, 伝導電子に対しては, スピン-軌道相互作用のみを無視した semi-relativistic scheme を用いた。また, 内殻電子も含めて, 各殻ごとの自己無撞着の電荷密度を計算する。この電荷密度より, 各殻電子に対する SI-補正をポテンシャルにも内殻電子に対しては Perdew の方法 (Chem. Phys. Lett. 64, 127 (1979)), 伝導電子に対しては, Zunger の方法 (Perdew-Zunger, Phys. Rev. B23 5048 (81)) または Perdew-Norman の方法 (Phys. Rev. B26 5445 (82)) を用いて作る。これらの過程を自己無撞着に逐々繰り返す。最後の4次元ポテンシャルに対して, 内部磁場を計算する。

3. 研究成果

伝導電子系に対し SIC を施す場合, 内殻電子に対する SIC の効果は, ^(↑, ↓) ↑, ↓ 両スピンの対し, (ほとんど同じ) によって内部磁場はほとんど影響を受けない。これは, ↑, ↓ スピンのそれぞれの波動関数の量的にはそれ程差異がない事から導かれる。伝導電子に対しては, Zunger の方法, Perdew-Norman の方法のどちらによっても, 自己無撞着 SIC ポテンシャルは, 石炭気-ナフを LDA の値から大きく変更を加える。(実験値は $2.13 \mu_B$, non-SIC-LDA $2.20 \mu_B$, Zunger の方法 $2.84 \mu_B$, Perdew-Norman の方法 $2.59 \mu_B$)。これに, ^(↑, ↓) 伝導電子に対する SIC 補正の仕方では, 正しく, SIC の効果を導入した事によって, 内部磁場の計算値も信頼に欠ける。伝導電子系に対する SIC の仕方について, 根本的な検討が加えられる必要はない事がわかった。

4. 発表, 出版実績 又は 予定

- (1) 浅田, 星野, 寺倉 日本物理学会 1985年3月

その他の出版実績について

- (1) N.Nakajima and T.Asakura: "A new approach to two-dimensional phase retrieval" in print for Optica Acta
- (2) T.Asada, T.Hoshino and M.Kataoka: "Electronic band structures of cubic and tetragonal VRe" in print for J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985)

分CD/施
実 20.814
許 20.900

分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象および構造の研究
Transport Phenomena and Structure of Molten Salts Studied by
Molecular Dynamics Simulation

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

1. 研究目的・内容

溶融 NaF-BeF₂ は、溶融 CaO-SiO₂ と粘性、拡散係数等の物性が類似しており興味深い
が、その構造についての研究は、梅咲らの X 線回折によるものだけであり、3 次元
的な構造はまだ十分わかっていない。本研究では、分子動力学 (MD) シミュレーシ
ョンにより、3 次元的な構造を明らかにし、X 線回折による結果と比較検討した。

2. 研究方法・計算方法

溶融 NaBeF₃, Na₂BeF₄ について MD 法でシミュレーションを行った。基本セル内イ
オン数は、計算機の能力を考慮して、それぞれ 1000 個、1050 個とし、セルの一
辺は密度の実験値より決定した。MD で用いた定数は表 1 に示す。温度は X 線回折
の実験に合わせるように設定したが、最終的にそれぞれ 783K と 948K になっ
た。(1) 式にポテンシャルの計算式を示す。

$$u_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \exp\left\{-\frac{1}{\rho}(\sigma_i + \sigma_j - r)\right\} \quad (1)$$

(1) 式からも分るようにクーロン項とボルンの反発項のみを考慮した。クーロン力
の算出には Ewald の方法を用いた。ペアポテンシャルは Busing が提出したものを
そのまま用いた。シミュレーションは 1 step 4fs で 6000 step 行った。干渉関数
s i(s), 動径分布関数 G(r) の計算には、3001~6000 step 間のデータを用い梅
咲らの X 線回折との比較のため、同様の定義を用いた。

3. 研究成果

図 1 に、X 線回折、MD における溶融 NaBeF₃, Na₂BeF₄ についての G(r) を示す。
それぞれの X 線回折と MD の結果はよく一致しており、この MD シミュレーシ
ョンは妥当なものと思われる。この MD の結果から X 線回折では求められ
ない個々のイオンペアの二体相関関数 g(r) および積算配位数 n(r) が求め
られた。

表 1

	density				
	g cm ⁻³	Na ⁺	Be ²⁺	F ⁻	total
NaBeF ₃	2.113	200	200	600	1000
Na ₂ BeF ₄	2.039	300	150	600	1050
	σ _i / Å				
Na ⁺	1.252				
Be ²⁺	0.931				
F ⁻	1.237				

図 2 に一例として NaBeF₃, Na₂BeF₄ にお

ける Be-F の $g(r)$ および $n(r)$ を示す。

NaBeF_3 と Na_2BeF_4 の $g(r)$ には、1.58Å および 1.57Å にそれぞれピークがみられ、そこでの $n(r)$ は約 4 であることから両組成とも BeF_4^{2-} の四面体が基本となっていることがわかる。図 3 に示すように F^- のまわりの最隣接 F^- の数は両組成で大きく異なっており NaBeF_3 では四面体が連結した 3 次元のネットワーク構造が認められた。

さらに $(\text{Be-F})_n$ 環の形成についても検討したところ、 NaBeF_3 ではすべての BeF_4^{2-} ユニットが環形成に関与しているのに対し、 Na_2BeF_4 ではネットワークが切れ、鎖状のものと BeF_4^{2-} の単体が多く存在している。これらの構造の違いは、 NaF の増加により四面体の連結が切れ Na^+ が F^- の周囲の安定な位置を占めることによると考えられる。これによって粘性や拡散係数の構造による大きな差異を十分に説明できる。

また、 NaBeF_3 では $n = 5$ の環が多く存在することや、両組成での Na の存在する位置などが MD により明らかになり、さらに、拡散等の動的性質についても新たな知見を得ることができた。

4. 発表・出版実績

岡田，日本金属学会会報 23, 600 (1984).

岡田，Z. Naturforsch. 39a, 880 (1984). 図 3

P. Bopp, I. Okada, H. Ohtaki and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. 40a, 116 (1985).

岡田，山口，大瀧，Euchem. Conf. on Molten Salts, (Helsingor), 1984 発表

山口，岡田，大瀧，分子構造総合討論会 (名古屋) 1984 発表

高木，野村，岡本，河村，岡田，原子力学会 昭和 59 年秋の分科会 (東海) 発表

古橋，明石，岡田，第 17 回溶融塩化学討論会 (神戸) 1984 発表

岡田，大瀧，K. Heinzinger, P. Bopp, 第 7 回溶液化学シンポジウム (和光) 1984 発表

遠藤，岡田，山口，大瀧，日本化学会第 50 春季年会 (東京) 1985 発表

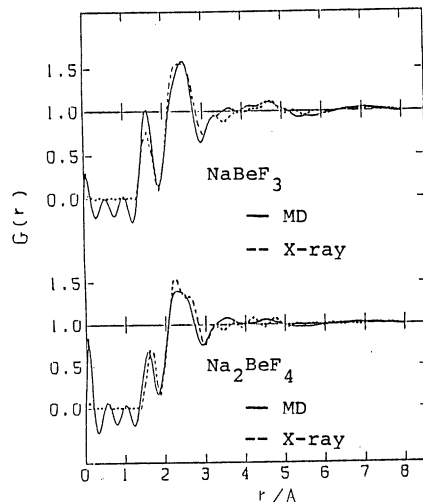


図 1

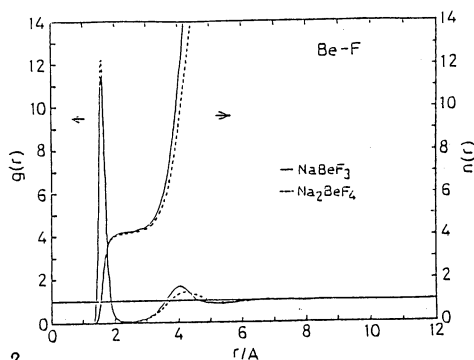
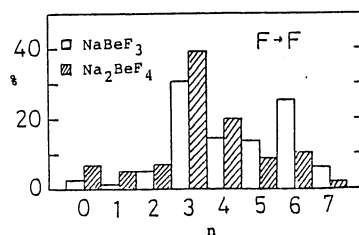


図 2



反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

分 CD7 施
実 15.669
許 16.340

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), 梅井寛, 武田直仁 (名城大薬)

1. 研究目的・内容

種々の化学反応における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、以下のテーマについて研究した。

- i) EIMSにおける転位反応の機構
- ii) CIMSにおけるフラグメンテーション則
- iii) 準安定イオンの構造推定

2. 研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態の推定構造, ポテンシャルエネルギー曲線および状態相関図等をもとに開裂機構を検討する。MINDO/3法 (IMS版の改訂版) を全般的に用い、EIMSライブラリの Gaussian 80 プログラムを用いた。

3. 研究成果

- i) 置換ニトロベンゼン類からの NO 脱離機構 (名古屋女子大佐々木氏と共同)¹⁾

ニトロベンゼン誘導体からの NO 脱離機構には 2通りの経路が存在することが知られているが、昨年度は反応系および生成系における最適化構造の電子状態から、主に置換基効果を検討した。本年度は、置換基として F と CHO を選び、*m*-, *p*-置換体の場合の中間体や遷移状態の構造推定を行なうことにより開裂機構を検討した。NO 脱離の機構には、CNO 三員環形成後 nitrite に転位して NO 脱離する経路と C-O-N 四員環を経る 2通りの経路が考えられている。電子供与基 F の *p*-置換体では、三員環を経る反応の方が遷移状態も低く、また生成系も置換体の場合に比べてかなり安定なため、NO 脱離時における運動エネルギー放出量が大きくなることが示された。電子吸引基の場合に四員環を経る反応が優勢になることや、中間体と考えられる三員環や四員環構造および遷移状態に関する種々の知見が得られた。

- ii) 化学イオン化におけるプロピルアルコールの開裂機構

H₂ を試薬ガスとして用いる化学イオン化では、開裂反応はプロトン付加体をポリカーサーとして考えられる。プロピルアルコールでの *m*- と *i*- の間のスペクトルの違いの説明にあたって、種々のプロトン付加体構造を考え、それらの開裂反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を求めた。[MH-2]⁺, [MH-16]⁺, [C₃H₇]⁺, [H₂O]⁺ 等のスペクトル強度の関係をほぼ説明できる結果を得た。特に、*ab initio* 計算による結果は、[H₂O]⁺ と [C₃H₇]⁺ 生成経路における共通の中間体構造や、生成系及び中間体のエネルギー値において実験結果とよい一致をみた。また、メチル基へのプロトン付加の経路もスペクトルに大きな影響を与えていると考えられる結果を得た。

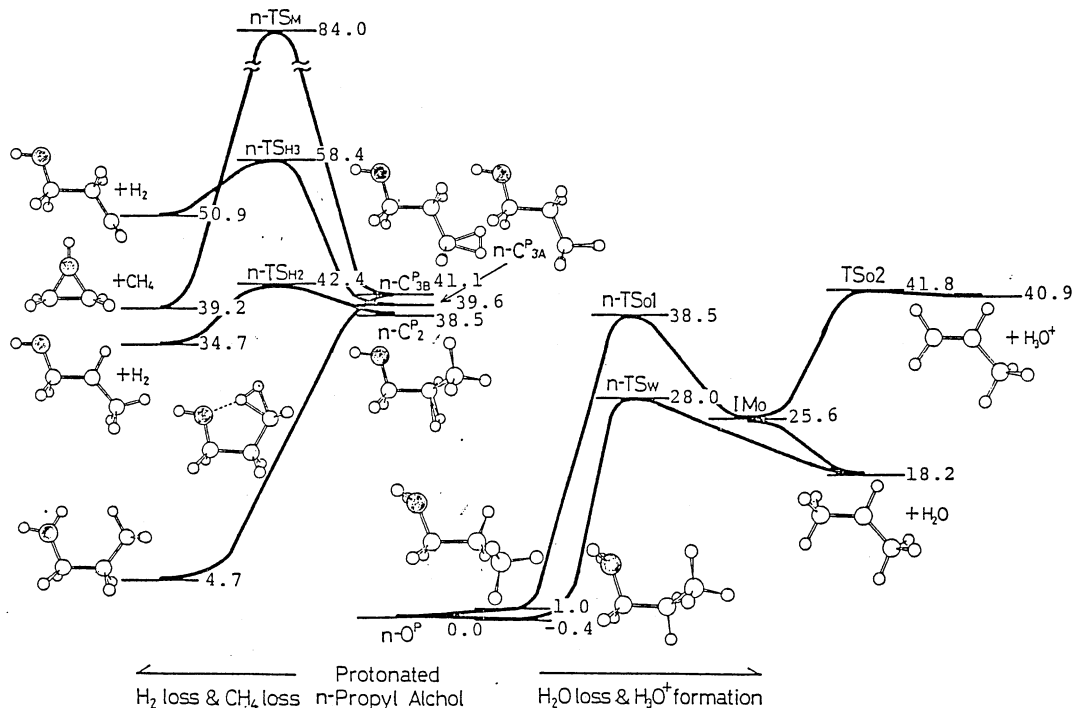
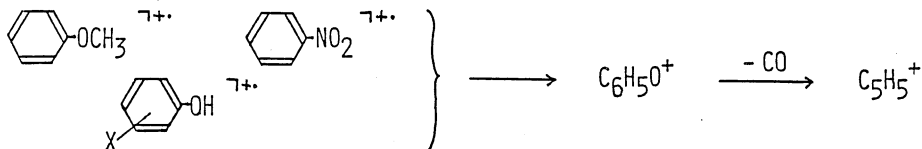


Fig. Energy Profile for n-Propyl Alcohol (in kcal/mol).

iii) 準安定イオン C₆H₅O⁺ の構造²⁾

アニソール、ニトロベンゼンおよびフェノール誘導体から生成する C₆H₅O⁺ イオンは、



脱CO反応における運動エネルギー放出 (KER) の値がほぼ2通りとなり、また、C₆H₅O⁺ イオンの衝突解離 (CAD) スペクトルからも、少くとも2種以上の異なるイオン構造をもつと考えられている。種々の C₆H₅O⁺ イオン構造を想定し、これらのイオン構造とともに、これらのイオンの開裂から生じるフラグメントについてもMO計算を行ない、各イオン構造の安定性と開裂機構の検討から、この反応において存在が考えられる C₆H₅O⁺ イオンの構造を推定した。反応分子の骨格構造をもつものは、鎖状となりアレン型共役をもつ構造のものの方が安定となった。また、水酸基よりもカルボニル基をもつ方が安定となり、2,3の安定構造が推定された。一方、CADスペクトルを説明するには、単一構造のみからでは不可能で、開裂時には互いに変換し合う複数の構造をもつたイオンが共存していると考えられる結果を得た。

4. 発表実績

- 1) 佐々木, 小西, 中田, 質量分析連合討論会 (1985年5月)
- 2) 小西, 栗川, 中田, 桜井, 立松, 質量分析連合討論会 (1985年5月)

分 CE/ 施
実 6.146
許 10.260

HNO分子のHとNOへの解離ポテンシャル曲線
The Potential Energy Curves of HNO
which Dissociates into H and NO
野村興雄 (理化学研究所・触媒研究室)

1. 研究目的



なる反応のポテンシャルエネルギー曲線を以前岩田氏と共同でCI法を使って計算した。最小基底STO-6Gで計算を行った。安定な結合領域では実験結果を確認し、実験に対して種々の示唆を与えた。しかし、 \tilde{A}' のポテンシャル曲線にもり上がり(hump)が表れる結果に対し、次の疑問が投げかけられた。

(i) 最小基底を使った計算は信頼性が低い。もり上がりは多基底関数の不備によるものだろう。

(ii) 前回のポテンシャル曲線の分子の形は決め方が不十分である。基底状態 \tilde{X}' に於けるSCF法で分子の形を決めた。すべての状態はその分子の形で計算した。

本研究では後者(ii)の反応経路に沿った分子の形の最適化に重点をおいた。特に \tilde{A} 状態に注意を払った。

2. 研究方法

多配置SCF(MCSCF)法を用いた。用いたプログラムは分子研登録のGAMESSである。 \tilde{A}' 状態を求めるSCFのルーチンが入っていないので、MCSCF法によるエネルギー勾配で分子の形をきめた。NとOの1sは常に二重被占にしてでてくる1204箇の配置関数を使ってSCF計算を行った。

3. 研究成果

図1は前回基底状態 \tilde{X}' で定めた分子の形をもとにして、多配置SCF法で求めたポテンシャルエネルギー曲線である。前回の基底がSTO-6Gで、今回がSTO-3Gというだけの違いなので、本質的に同じポテンシャルエネルギー曲線である。

図2は \tilde{A}' 状態のポテンシャルエネルギー曲線である。所与のNH間隔に対して、NOの長さ HNOの角度を最適化した。STO-3G基底でMCSCF

を行って求めたものである。 $l(\text{NH}) = 1.7 \text{ \AA}$ の所に 7 kcal/mol のもり上がりがある。極小は $l(\text{NH}) = 1.1 \text{ \AA}$ で、解離状態を基準にして -17 kcal/mol の安定化エネルギーがある。 $v = 1$ の振動単位まで入りうる。従って、スペクトルに現われる breaking-off はその振動単位にのった回転単位が解離状態のエネルギーと等しくなるためにしみ出してしまうと考えてよい。

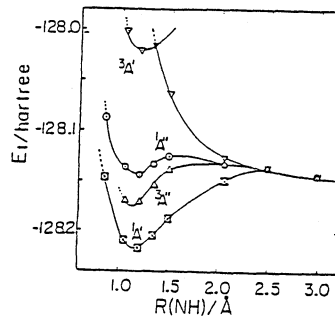


図1 HNOのポテンシャルエネルギー曲線(CASCF, STO3G, 基底状態の分子の形)

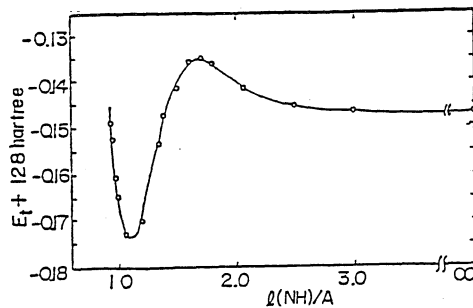


図2 HNO(\tilde{A}')のポテンシャル曲線(CASCF, STO3G, 分子の形を最適化)

図3はNHの長さが変わっていった時、NOの長さ
と HNO角がどう変化するかを示している。この図
より、HNOの結合は三つの領域に分類できる。

- (i) 結合領域 $\ell(\text{NH}) < 1.2 \text{ \AA}$
- (ii) 遷移領域 $1.4 \text{ \AA} < \ell(\text{NH}) < 1.8 \text{ \AA}$
- (iii) 解離領域 $\ell(\text{NH}) > 2 \text{ \AA}$

図4は軌道占有数のNH距離依存性を示す。解離領
域では、 H_{1s} の性格が明らかな $7a'$ と反結合性 π
軌道である $2a''$ にそれぞれ一箇所ずつ電子はいる。
 $8a'$ と $9a'$ の占有数が零にならないのは、
 $\sigma(\text{NO})$ 結合に電子相関をとりこんでいる為である。結合領域
では反対電子軌道の占有数が1より大きくずれている。それに伴
って、 $8a'$ 、 $6a'$ が大きく占有数を変化する。 $5a'$ 、 $1a'$
もかなり占有数が減少する。結合領域では軌道近似が事実上く
ずれている。これはHNOのSCF計算がうまくいかないことと
も対応している。

4. 発表実績または発表予定

1. 野村 (他 2名) 日化第49会春季年会発表 59年4月・東京
2. 野村 (他 4名) 第二回理論化学シンポジウム 59年8月・京都 (2件)
3. 野村 第54回触媒討論会 59年10月・浜松
4. 野村 (他 3名) 化学系学術協会連合会東北地方大会 59年10月・米沢
5. 野村 分子構造総合討論会 59年10月・名古屋
6. 野村 (他 4名) PAC CHEM 84 59年12月・ハワイ (2件)
7. 野村 化学研究会 (理研) 60年1月・埼玉
8. S. Kohda-Sudoh, S. Ikuta, O. Nomura, and S. Katagiri, Bull. Chem. Soc. Jpn No. 10, 1625 (1984) (2件)
9. S. Ikuta, S. Kohda-Sudoh, S. Katagiri and O. Nomura to be published in "Applied Quantum Chemistry" (ed. V. H. Smith, Reidel, 1985)
10. O. Nomura, S. Ikuta and A. Igawa, *ibid.*
11. 野村 (他 5名) TOR' 85 60年6月 Gargnano, Italy (3件)
12. 野村 (他 5名) ICQC-5 and its satellite conferences 60年8月 Montréal, Canada (4件)

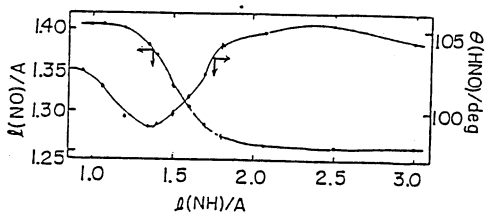


図3 HNO (\tilde{A}^{\prime}) の分子の形

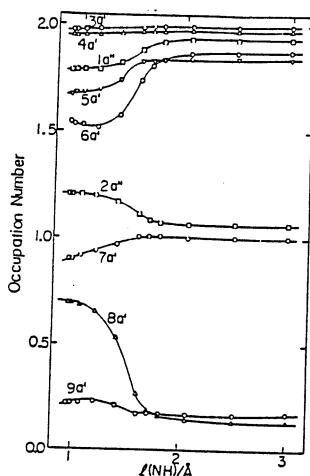


図4 軌道占有数の変化 (HNO, \tilde{A}^{\prime} , STO3G, CASSCF)

分子の電子状態の研究

分 CE6 施
実 36.470
許 36.860

Study on the Electronic Structure of Molecules

○加藤博史・平尾公彦・加藤聖樹（名大教養）

1. 研究の目的・内容

本課題では、次の3つのテーマについて理論計算を行なった。

1. H_2CO の無輻射遷移の機構と振動の mode selectivity
2. CH_3Cl の光解離反応のポテンシアル・エネルギー面
3. $\text{CS}_2 + \text{Ar}$ 系の高振動励起状態における衝突エネルギー緩和

2. 研究方法・計算方法

上記テーマに必要なポテンシアル・エネルギー面は、SCF 及び CI 計算により求めた。

・ SCF 計算には、IMSPAC の modified version を用い、CI 計算には、Buenker らにより開発された MRD-CI プログラムを工記目的のために改良して用いた。

3. 研究成果

3-1. H_2CO の無輻射遷移の機構と振動の mode selectivity

H_2CO の S_1 状態から S_0 状態への無輻射遷移は、トンネル機構で起こると考えられており、 CH_2 の面外振動による Franck-Condon 因子により説明されている。本研究では、 H_2CO の S_1, S_0 のポテンシアル・エネルギー面を MCECF-CI 法により計算し、そのポテンシアル面の特徴とトンネル機構の関係について考察した。ポテンシアル面の計算では、基底関数として DZP basis set を用い、CI 計算に必要な valence orbital は、

CHC 法により求めた。また、CI は MRDCI 法により行なった。計算は、次の3段階からなる。

1). CI 計算により得られたポテンシアル曲面を適当な解析関数で表わす。
2). 最もトンネルの起こりやすい Least-action path を S_1 状態における excess energy の関数として表わす。
3). 4個の large amplitude 座標を含むモデル・ハミルトニアンを導出し、これに基づいて結果を解析する。得られた結論は、次の通りである。

a). S_1 状態の各エネルギーに対して、2本の Least-action tunneling path を得られる。1つは、CH 距離が伸びる path であり、他方は、縮む path である。CH 距離が伸びる path では、path に沿って、HCH 角、 CH_2 面外角が大きく変化するが、CH 距離が縮む path では、他の自由度はほとんど変化しない。

b). トンネル領域では、CH 伸縮の自由度が重要な役割りを果たす。また、 S_1 への tunneling path の始点では、零角振動の振幅内にある。従って、 S_1 での CH 伸縮の振動励起は、無輻射遷移速度の増加には寄与しない。一方、 S_1 の始点では、CO 距離及び CH_2 面外角は、 S_1 の平衡核配置の値と大きくずれている。このことは、これらの自由度の振動励起が、無輻射遷移を速くすることを示している。

c). 上述の tunneling path を考えることにより、 H_2CO に始まるとするカルボニル化合物の無輻射遷移における同位体効果の異常なふるまいを理解できることとなる。

現在、無輻射遷移の動力学的記述を上述のモデルに基づいておこなっている。

3-2. CH_3Cl の光解離反応のポテンシャル・エネルギー面.

CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) の光解離反応については、多くの実験的、理論的研究が行われてきている。特に、理論的研究では、簡単なモデルポテンシャルを用いた二次元の動力学的研究が行われてきているにすぎない。本研究では、最近の川崎らの実験に対応して、 CH_3Cl の光解離反応のポテンシャル・エネルギー面及び動力学的挙動に関する研究を行った。ポテンシャル面の計算では、基底関数として、DZP basis に Rydberg 状態を記述するための diffuse 関数と Cl 原子に加えたものを使用した。また、CI 計算に必要な MO は、4 pair の GVB 法により求め、MRD-CI 法により、基底状態、解離型状態、S&U P 型の Rydberg 状態、更には、イオン対状態のポテンシャル面を求めた。先づ、計算したそれぞれの状態のポテンシャル面と解析関数に表わした。そして、Reaction Path モデルを用いて、解離生成物の振動エネルギー分布について解析を行った。得られた結果は、次のように要約できる。

a). 解離の機構は、 CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) の場合と違って、spin-orbit 相互作用が弱く、各 spin-orbit 状態に対しては同様の振動エネルギー分布を与えよ。また、CH 伸縮振動励起されることはない。

b). 解離生成物における CH_3 の反転モードの振動エネルギー分布は、励起エネルギーに極めて強く依存し、高いエネルギーの吸収に対しては、 CH_3 の振動は非常に強く励起される。

c). Rydberg 状態からの前期解離において、直接解離と同様の振動エネルギー分布が得られる。

3-3. $\text{CS}_2 + \text{Ar}$ 系の高振動励起状態における衝突エネルギー緩和

多原子分子の高振動励起状態におけるエネルギー緩和は、光反応の初期過程を初め、化学反応過程で重要な役割を果たしているが、理論的研究は非常に少ない。本研究では、 CS_2 の高振動励起状態からの衝突エネルギー緩和を、*ab initio* 分子軌道法によるポテンシャル・エネルギー面を用いて取り扱った。高振動励起状態からの緩和を扱う際、(1) large amplitude の振動モードを扱うモデルハミルトニアン、(2) target 分子の様々な核配置に対して有効な相互作用ポテンシャルを必要とあるが、(1) については個々の振動モードを large amplitude motion としたものを導き、(2) については、Ar-S, Ar-CS, Ar-CS₂ の相互作用ポテンシャルを計算し、解析的表現を得た。ポテンシャル・エネルギー面は、SCF 法を用い、基底関数として、DZP basis set を用いた。衝突の計算は、上述のモデルハミルトニアンに回転に対する IOS 近似を導入して、classical trajectory 法により行った。また、Monte Carlo sampling では、平均のエネルギー緩和を精度よく求める方法を用いた。計算結果により、振動緩和の断面積を、target 分子のエネルギーと Ar のエネルギーの関数として求めた。結果は、実験と比較して良好である。

4. 発表

J. Chem. Phys. **82**, 3020 (1985), J. Chem. Phys., in press.

他、数報の論文を執筆中。

分 CE9 施
 実 11.618
 許 13.680

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(名大) 日比直雄(同) 藤田健一(同) 水谷良信(同) 梅田佳裕(同)
 島居隆司(同) 萩原正幸(同)

1. 研究目的・内容

高分子固体に変形を加した場合の試料内部の分子配向ならびに、変形に伴って生じる力学的異方性への分子配向の影響の定量的評価ならびにその評価法の検討を目的とした。

高分子固体を延伸(変形)することにより、内部構造単位(アモルファス、結晶)が配向し、光学的及び力学的異方性を生じる。光学的異方性の評価には種々の手法が用いられており、我々がそのうちの、レーザラマン散乱、X線回折、偏光蛍光法を用いて光学的異方性の定量的評価を行い、同時にモデル的取扱によって分子配向の計算を行い、両者を対比することにより分子配向の機構をも考察する。

2. 研究方法・計算方法

2-1. ロール延伸ポリエチレンフィルムにおける結晶分子鎖軸まわりの選択性がある場合の配向分布関数

この取扱について、基本的に昨年度報告しているが、この方法をロール延伸したポリエチレンフィルムに適用した場合、X線回折測定より得られた分子配向と完全に正確に表現できなかった。この点を改良するために、ロール延伸軸が任意の角度βに回転した場合を考えた。変形前、後の配向分布関数 $w(\cos\theta, \phi, \gamma)$ と $w'(\cos\theta', \phi', \gamma')$ の関係は

$$w'(\cos\theta', \phi', \gamma') = w(\cos\theta, \phi, \gamma) \frac{\sin\theta d\theta d\phi d\gamma}{\sin\theta' d\theta' d\phi' d\gamma'} \quad (1)$$

さらに新しい角度βを導入して、オイラー角成分は

$$\begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & a_{23}^* \\ a_{31}^* & a_{32}^* & a_{33}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}\cos\beta + a_{31}\sin\beta & a_{12}\cos\beta + a_{32}\sin\beta & a_{13}\cos\beta + a_{33}\sin\beta \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ \pm a_{11}\sin\beta + a_{31}\cos\beta & \pm a_{12}\sin\beta + a_{32}\cos\beta & \pm a_{13}\sin\beta + a_{33}\cos\beta \end{bmatrix} \quad (2)$$

このオイラー角を用いた配向分布関数の関係は*をついて示すと

$$w^*(\cos\theta^*, \phi^*, \gamma^*) = w^*(\cos\theta^*, \phi^*, \gamma^*) \frac{\sin\theta^* d\theta^* d\phi^* d\gamma^*}{\sin\theta^* d\theta^* d\phi^* d\gamma^*} \quad (3)$$

$$= w^*(\cos\theta^*, \phi^*, \gamma^*) \frac{\lambda_2^* \lambda_3^{*4}}{C_3^* A_1^*} \quad (4)$$

$$A_1^* = \lambda_{2a}^{*2} a_{11}^{*/2} + \lambda_{1a}^{*2} a_{21}^{*/2} + \lambda_{1a}^{*4} \lambda_{2a}^{*4} a_{31}^{*/2} \quad (5)$$

$$C_3^* = \lambda_2^* a_{33}^{*/2} + \lambda_3^{*4} \lambda_2^{*4} a_{13}^{*/2} + \lambda_3^{*2} a_{23}^{*/2} \quad (6)$$

ここで、 $\lambda_{1a}^* \lambda_{2a}^* \lambda_{3a}^* = 1$, $\lambda_1^* \lambda_{1a}^* = \lambda_2^* \lambda_{2a}^* = \lambda_3^* \lambda_{3a}^* = 1$, 又 $\lambda_{1a}^* = \lambda_3^*$, $\lambda_{2a}^* = \lambda_2^*$, $\lambda_{3a}^* = 1/\lambda_3^*$ を用いて w^* の式を求め、さらに

$$w(\cos\theta, \phi, \gamma) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \{ A_{lmn} \cos(m\phi + n\gamma) + B_{lmn} \sin(m\phi + n\gamma) \} Z_{lmn}(\cos\theta) \quad (7)$$

$$\begin{Bmatrix} A_{lm}^j \\ B_{lm}^j \end{Bmatrix} = 2\pi \int_{-2l+1}^2 \int_{n=-l}^l \left\{ A_{lmn} \cos n\Phi_j - B_{lmn} \sin n\Phi_j \right\} \int_{-l}^l \left\{ A_{lmn} \sin n\Phi_j + B_{lmn} \cos n\Phi_j \right\} \pi_l^n(\cos\theta_j) \quad (8)$$

$$f_j^i(\cos\theta_j, \phi_j) = \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \{ A_{lm}^i \cos m\phi_j + B_{lm}^i \sin m\phi_j \} \Pi_l^m(\cos\theta_j) \quad (9)$$

(7), (8), (9) 式の条件で各面法線ベクトルの配向分布を求める。

2-2. ポリビニルアルコールの結晶分子鎖軸まわりに選択配向をもつ微結晶の配向分布
 ポリエチレンの場合に用いた構造単位の座標系とは異なり、分子鎖軸は \$b\$ 軸、又これに垂直な二本のベクトルを直交するベクトルとし、このときの試料固定座標系に対するオイラー角と新しく \$(\phi, \theta, \gamma)\$ とする。これらのオイラー角と従来ポリエチレンに用いて来たオイラー角 \$(\phi, \theta, \gamma)\$ との間には \$\theta = \theta'\$, \$\phi = \phi'\$, \$\gamma = \gamma' - 54.5\$ の関係があり、従って (1) 式を用いて \$W\$ を求め、これを (7), (8), (9) 式に用いてポリビニルアルコールフィルム中の結晶面法線ベクトルの配向分布を求める。

3. 研究成果

Fig. 1 に修正を加えた配向分布関数の記述法により求めたロール延伸ポリエチレンフィルムの、又 Fig. 2 に一軸抱束一軸延伸ポリビニルアルコールフィルムの各結晶面法線ベクトルの配向分布と実験結果と計算結果とを対比して示した。ロール延伸ポリエチレンの前の報告に比し \$(200)\$ 面の最大強度の角度位置がさらに実験結果と良く一致している。又、ポリビニルアルコールフィルムの一軸抱束一軸延伸時には水素結合面である \$(101)\$ 面の厚さ方向に配向することから実験結果のみならず、計算結果からも顕著に示された。

4. 発表・出版実績または予定

- 日比, 前田, 伊藤, 植山, 藤田, 名工大学報, 36, 167 (1984)
- 日比, 前田, 植山, 藤田, 倉田, 高分子論文集, 42, 63 (1984)
- 日比, 伊藤, 藤田, 前田, 高分子論文集, 投稿中

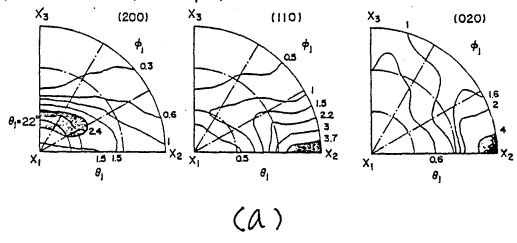


Fig. 1.
 (a). EXP.
 (b). Calculated.

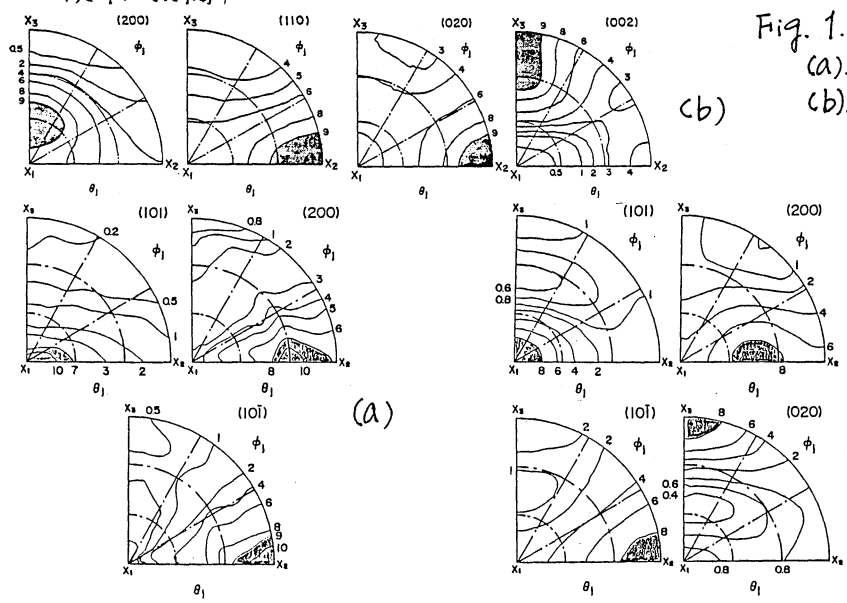


Fig. 2.
 (a) EXP.
 (b) Calcu.

有機化合物の自動構造解析

分	CF8 施
実	6,364
許	15,200

Automated Chemical Structure Analysis of Organic Compounds

佐々木慎一, 阿部英次, 宮下芳隆, 高橋由雅, 大久保雄比古, 吉富一之, 佐藤 謙, 細川和彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

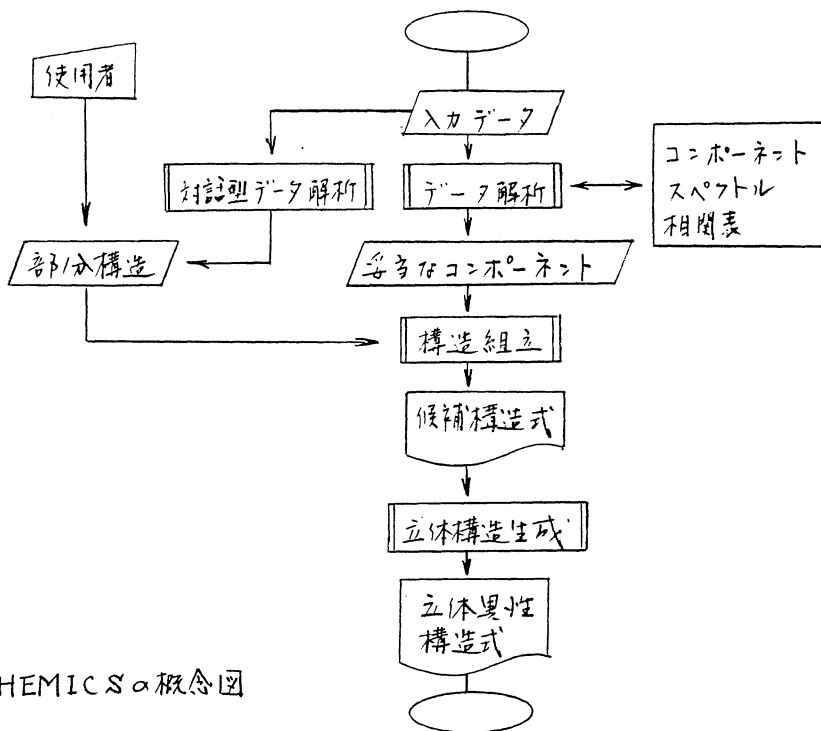
構造未知の有機化合物の各種スペクトルデータ (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) からその構造を推定するコンピュータプログラムの開発を行っている。すでに前年度までに対象とする化合物の元素種々の範囲に C, H, N, O, S, ハロゲンといたしシステム CHEMICS の基本的な部分の作成を終了しており, 今年度はそのテストランとデバッキング及び, 新たな課題として立体異性体列挙のアルゴリズムの開発を行うこととした。

2. 研究方法

有機化合物の構造推定システム CHEMICS は図に示したような構成になっている。このシステムで基本的な役割を果たしているのはコンポーネントと名付けた630種の部分構造である。これらのコンポーネントの中から適切な種類のものに適切な個数だけ選択してつなぎ合わせることによって, 対象としている範囲内のあらゆる可能な構造異性体を組み立てることが出来る。この選択を行う為のデータとして CHEMICS ではスペクトルデータを用いている。すなわち, 各々のコンポーネントに由来するシグナル(ピーク)の出現範囲があらかじめ相関表の形で収められており, 構造未知の有機化合物のスペクトルを入力されると, この相関表を使って存在可能なコンポーネントとそうでないものを篩い分ける(図のデータ解析部)。CHEMICS は次の段階として, このようにして生き残ったコンポーネントの中から分子式を満足する集合を漏れなく列挙し, その集合一つ一つの中のコンポーネントのあらゆる可能な異なったつなぎ合わせを行ってトポロジカルな異性構造式を列挙する(図の構造組立部)。

今年度はこのようにして列挙されたトポロジカルな異性構造式から可能なすべての立体異性構造式を列挙するアルゴリズムを開発した。以下にその概略を述べる。

- (1) 立体異性の原因となる3, 4級炭素及び炭素—炭素二重結合(これらと立体中心と呼ぶ)の候補を構造中から捜し出す。
- (2) それらに立体異性を生ずるかどうかの予備的な検定を行い, 生じないものを除く。この段階では明らかに立体中心ではないものを, 例えは, 容易に同一であると判定できる置換基が2個以上結合している炭素, などを除かれるだけである。
- (3) 残った立体中心について可能な立体配位を列挙する。具体的には, R, S または Z, E 1, 0 のパリティで表現する。立体中心の候補が2個ある場合は, [0, 0] から [1, 1] までの4種の立体異性構造式が列挙されることになる。
- (4) 前のステップで列挙された立体異性構造式の一つ一つに SEMA 名をつける。この SEMA 名とは Wipke らが開発した化学構造式の表現法で, 立体異性構造式の識別が可能なのである。これによって対称性由来する重複構造式を除くことができる。



CHEMICSの概念図

3. 研究成果

上記のアルゴリズムに従って作成した立体構造生成ルーチンをCHEMICSに組み込んだ。これによって、未知化合物のスペクトルデータからその構造式を推定し、更にその可能な立体構造式までを推定出来るシステムが完成した。

4. 出版実績

阿部, 興山, 藤原, 佐々木, J. Chem. Info. Comput. Sci., 24, 216 (1984)

阿部, 早坂, 宮下, 佐々木, J. Chem. Info. Comput. Sci., 24, 220 (1984)

分CG9施
実13.272
許31.920

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)

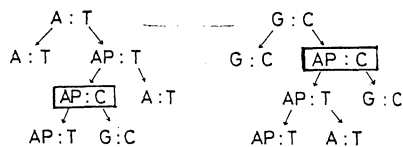
1. 研究目的・内容

A タンパク質におけるジスルフィド結合の特異性について¹⁾

ジスルフィド結合は、多くの機能性タンパク質において、安定な架橋として、タンパク質の高次構造の維持に重要な役割を果たすと共に、一方では、常温の穏やかな条件下で、いろいろな反応に関与するという二面性を備えている。とくに、SS結合とSH基の、酸化還元反応によって容易に互に変換しあうという性質は、タンパク質の三次構造の生成に大きな意味を持っている。ここでは、このSS交換反応の反応機構を明らかにする。

B 2-アミノプリン突然変異機構について²⁾

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、アデニン(A)の類似体である2-アミノプリン(AP)はアデニンの代わりにDNAに組みこまれることによって突然変異をひきおこすと考えられている。



replication error incorporation error

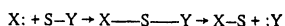
ここでは、分子軌道法を用いて、2-アミノプリンが、アデニンでは水素結合対を作らないシトシン(C)と、どのようにして水素結合対を作るのか、その機構を明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

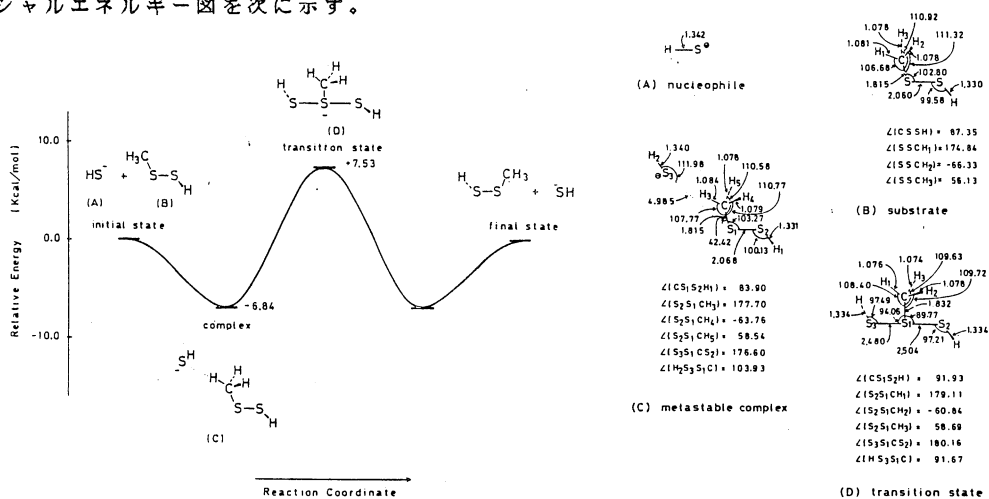
IMSPACK、GAUSS80のプログラムを用いて *ab initio* MO計算をおこなった。使用した *basis set* は、A 6-31G(*), B 4-31Gである。分子の構造は、エネルギー勾配法を用いて最適化をおこなった。

3. 研究成果

A SS交換反応は次のどちらの反応機構であるのかわかっていなかった。



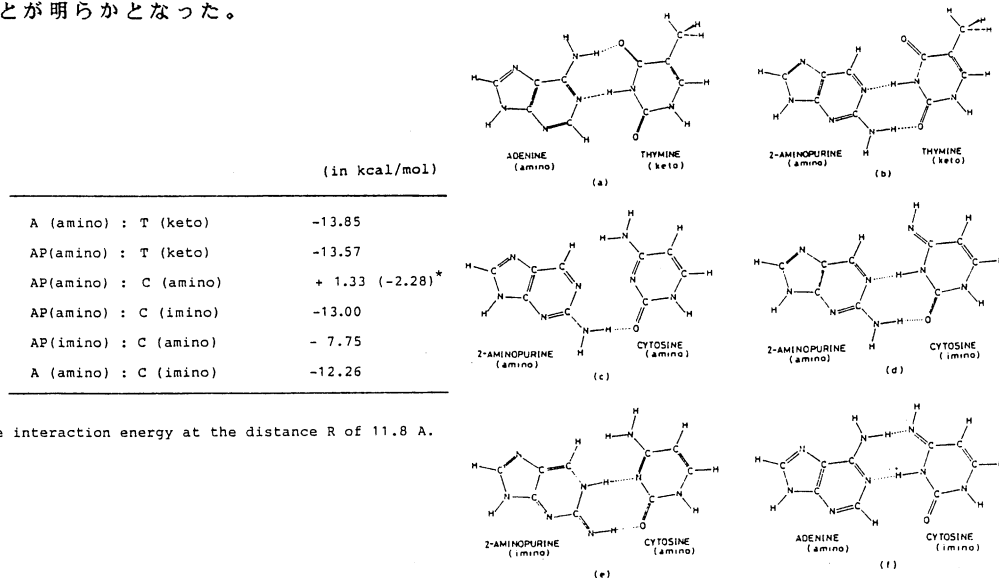
反応経路を調べた結果、前者の S_N2 タイプであることが明らかとなった。この反応のポテンシャルエネルギー図を次に示す。



Profile of the potential-energy surface of the reaction between HS^- and CH_3SSH .

Bond lengths are in ångström and bond angles in degrees.

B 下に示す各種の核酸塩基間水素結合エネルギーを求めた。二重鎖DNA中での塩基間距離 $R = 11.07 \text{ \AA}$ での水素結合エネルギーを下表に示す。この結果、2-アミノプリンはず、シトシンと一本の水素結合を作り(c)、次にシトシンがイミノ型となって安定な二本の水素結合を作り(d)、したがって、ミスペアを生じて突然変異をおこすことが明らかとなった。



4. 発表・出版予定

- 1) 相田、永田 Chem. Phys. Letters 112 (1984) 129.
- 2) 相田、山根、永田 submitted for publication.

固体における電子状態および動的過程

分 CH1 施
実 13.33/
許 16.340

Electronic States and Dynamic Processes in a Solid

○権平健一郎(電通大), 寺崎三智夫(電通大), 高橋 徹(電通大), 森田直吾(電通大)
清水光太郎(電通大)

1. 研究目的・内容

固体表面に吸着する原子や分子(吸着子)は, それぞれ特徴的な秩序配列をとる。これらの吸着子が, 温度上昇に伴って起こす秩序-無秩序転移(2次相転移)を, 吸着子間に適当な相互作用を仮定して計算でシミュレートする。一方, ここで得られる吸着子のランダム配列のデータを用い, 吸着層と母体表面の電子状態密度を適当なモデルのもとに計算し, 秩序吸着の場合の状態密度と比較することにより, 相転移に伴う系の電子状態の変化を調べる。

2. 研究方法・計算方法

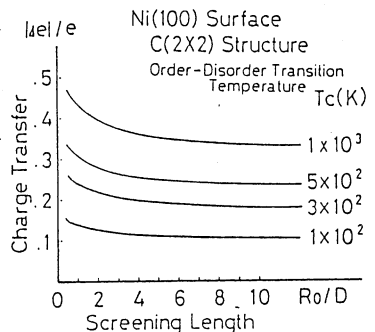
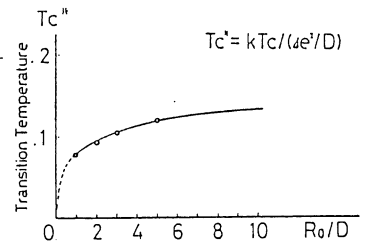
当面は原理的な問題に絞って考察することにし, モデルも計算手法もなるべく簡単で一般性をもったものを選んだ。吸着子の相転移のシミュレーションにはモンテカルロ法を, 吸着層, 母体表面層の電子状態密度(DOS)の計算には, 連分数展開法(recursion法)を用いた。モンテカルロ法は相転移のシミュレーションには不向きともされているが, 十分使用に耐えることが立証された。recursion法は, 強結合近似ハミルトニアンで記述される電子のDOSを高精度で計算でき, しかも, 清浄表面, 秩序吸着, ランダム吸着, いずれの場合にも適用可能である。

3. 研究成果

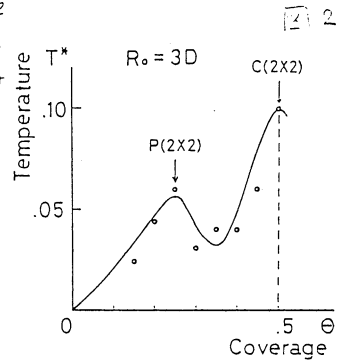
3-1 吸着子系の秩序-無秩序相転移シミュレーション
吸着サイトは正方格子(格子間隔D), 吸着子間には母体からの電荷移動 Δe により遮蔽クーロン斥力が働くとして相互作用ポテンシャルを $V(R) = (\Delta e)^2 \exp(-R/R_0)/R$ とする。これは, 遷移金属の(100)表面に解離吸着する酸素等の簡単なモデルである。吸着率 $\theta = 0.5$ ではC(2x2), 0.25ではp(2x2)が低温での秩序配列となる。

$\theta = 0.5$ とし, 遮蔽距離 R_0 の関数として求めた転移温度 T_c を図1(a)に示す。計算には, サイズ30x30の格子を用い, 吸着子の分布には周期的境界条件を課した。相転移点近傍では十分多数回モンテカルロステップを走らせ, 一方相互作用のcut-off距離や格子のサイズを変えて別途行った計算により, T_c はサイズ効果をほとんど含まないことを確認した。図1(b)は, 逆に T_c をパラメータとして与えたときの電荷移動 $|\Delta e|$ を R_0 の関数として表したもので, これから例えば $T_c \sim 500$ Kとすれば 遮蔽距離にはあまり依らずに

図1 (a), (b)



$|a|/c \sim 0.25$ であることが分かる。さらに $0.15 < \theta < 0.5$ の範囲で吸着分子が起す秩序-無秩序転移を調べて、 T_c を求めた結果を図2に示す。(なお図の T_c は $\theta = 0.5$ を境にし左右対称となる。) 吸着分子の相転移を実験的に解析した例は少なく、実験との比較は今後の課題の一つである。

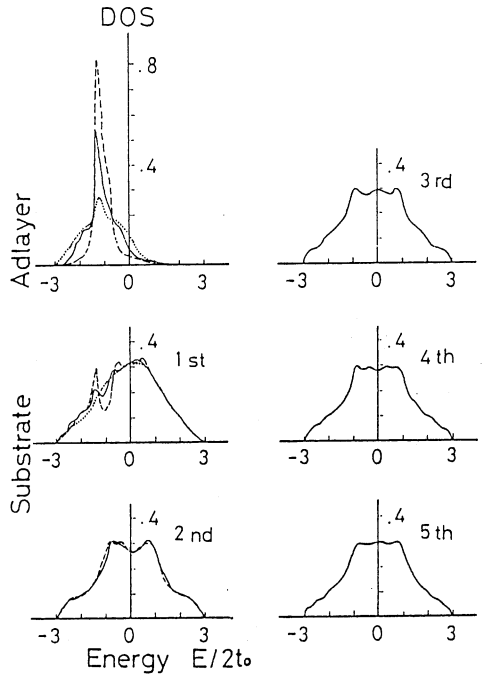


3-2 recursion法による吸着層、母体表面のDOSの計算

今回の計算は予備的なもので、電子のハミルトニアンとしては最も簡単な強結合近似sバンドモデルを二元合金の例にならって設定した。すなわち、吸着子および母体原子のエネルギーレベル(ハミルトニアン対角成分)をそれぞれ ϵ_a, ϵ_s 、吸着子間、母体原子間、吸着子-母体原子間のトランスファー積分(非対角成分)を最近隣サイト間でのみ0と異なり、それぞれ $-t_a, -t_s, -t$ とした。図3は、サイズが 20×20 の正方格子を15層重ねて母体とし、その最上層の原子の真上(on-top)に吸着子が $\theta = 0.5$ で吸着するとしてDOSを計算した結果である。

図3

面内では周期的境界条件を課した。パラメータは $t_a = t_s = t = t_0$, $\epsilon_s = 0$, $\epsilon_a/2t_0 = -1$ とした。系のサイズは、recursion法の特徴、精度を考慮して十分信頼できるだけの大きさに決めた。(計算機のメモリにはまだかなり余裕があるが。) 図の破線はC(2x2)配列、実線は T_c 直上で短距離秩序が強く残った配列、点線は高温でのまったくランダムな配列に対応する。秩序配列からランダム配列になると、吸着子間の直接トランスファーが効いて来て、吸着層のDOSが急に広がることが見られる。また、母体表面への影響は、秩序吸着において最も顕著であるが、いずれの場合も表面第3層以下への影響はほとんど無視でき、清浄表面のDOSと変わらないことも分かった。今後より現実的なハミルトニアン(たとえばd軌道を考慮)を設定し、セルフコンシステントなループをDOSの計算に導入することにより、吸着子への電荷移動や遷移金属表面の酸化過程の研究に進みたいと考えている。



4 発表, 出版実績または予定

清水, 佐藤, 日本物理学会第40回年会 60年 京都

佐藤, 清水, J. Physics, C. Solid State Physics に投稿準備中

遷移金属化合物および合金の電子構造

分 CH8 施

実 20.519

許 20.520

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Several Alloys

森永正彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

種々の合金クラスターについて、DV-X α 法による電子構造の計算を行なった結果、クラスター計算から得られる価電子レベルや結合次数などは、合金の性質を決める重要な因子であることが分かってきた。本研究では、bcc Fe中の遷移金属元素の電子状態を計算し、各元素の合金効果を表わす基礎パラメーターを導出した。それらを用い、特に合金の相安定性を検討した。また合金元素とFe原子の原子間力の特徴について調べた。

2. 研究方法・計算方法

図1の(MFe₁₄)クラスターを用い、DV-X α 法により電子構造を計算した。これは中心のM原子とそれから第1近接にある8個のFe⁽¹⁾原子と第2近接にある6個のFe⁽²⁾原子からなるクラスターである。ここでMは合金元素で、3d, 4d, 5d金属計16種について計算した。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) レベル構造 (MFe₁₄)クラスターのエネルギーレベル構造の結果を図2に示す。図中の点線のレベルは、主にM原子のd軌道からなるレベル(e_gとt_{2g})である(以下Mdレベルとよぶ)。このMdレベルは、周期表の原子の順序に従って単調に変化している。またMdはM原子の原子半径と電気陰性度に相関をもつ。後述するように、これは合金の相安定性を評価できるパラメーターである。これらのエネルギーレベル構造を基にして、電子の状態密度も計算した。例えば、Fe₁₅のクラスターの計算結果は、常磁性のbcc Feのバンド計算の結果と非常に良く似ている。

(b) 原子間結合力 合金元素Mをbcc Fe中へ入れ込るときに起こる原子間の結合力の変化は、結合次数(Bond Order)によって推定できる。図3(a)に、遷移金属で重要なd-d

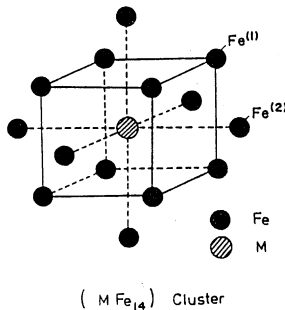


図1 計算に用いたクラスターモデル。

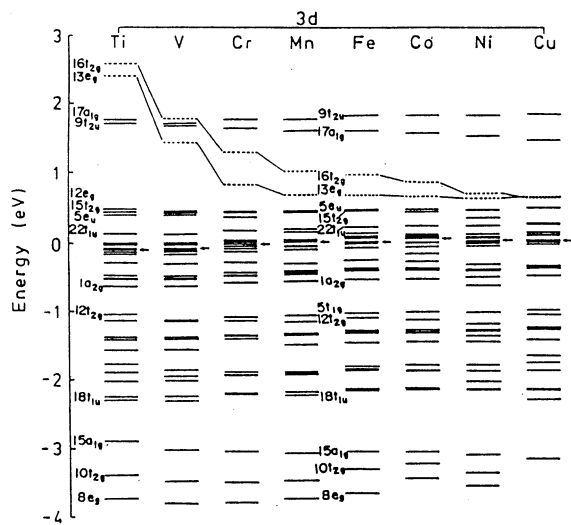


図2 (MFe₁₄)クラスターのエネルギーレベル構造。

結合の強さを示す結合次数と合金元素Mに対してプロットした。この図で例えば $M-Fe^{(1)}$ は、中心の合金元素Mと第1近接の $Fe^{(1)}$ の間の結合次数である。全体(Total)は、 $M-Fe^{(1)}$ 、 $M-Fe^{(2)}$ および $Fe^{(1)}-Fe^{(2)}$ の結合次数の和である。周期表でIVa, Va, VIa族に属する元素Ti, V, Cr (3d), Zr, Nb, Mo (4d), Hf, Ta, W (5d)において大きな結合次数を示す。これらは合金の強化に有効な合金元素といえる。図3(b)に結合次数の比、 $(M-Fe^{(2)})/(M-Fe^{(1)})$ ととり、第2近接の相互作用の大きさを評価した。3d金属では、Feでこの比が特に大きく、実に6割近い大きさである。比較のため、他のbcc金属(Ti, V, Cr)において、それぞれ Ti_{15} , V_{15} , Cr_{15} クラスターを用いて電子構造の計算を行ない、第2近接原子間力の大きさを見積った。その結果を表1に示す。興味深いことには、bcc=fcc又はhcpのように同素変態するbcc金属Fe, Tiにおいて $(M-Fe^{(2)})/(M-Fe^{(1)})$ の比が大きい。第2近接原子間力の重要性は、Pauling以来指摘されてきたが、その程度が初めて評価できた。

(c) 合金の相安定性 図4に示すように、本計算により求められた結合次数とMdを使って、 $Fe-M$ 2元系状態図の特徴がうまく整理できる。例えば、bcc合金固溶体の固溶限は、結合次数とMdの両方に依存している。

973 Kでの固溶限は、図の矢印の方向に増加している。各種金属間化合物の現われ方にも規則性がある。σ相、μ相、Laves相などは、結合次数がCrより大きい元素で現われている。結合次数-Md図は、相の現われ方を予測できるため、合金状態図を作成するときにも役立つ。

4. 発表、出版実績または予定

- (1) 森永、湯川、足立、江崎 Superalloys 1984, ed. by M. Gell et al. p.523 (英国金属学会発行)
- (2) 森永、湯川、足立 Phil. Mag. A51, 223(1985)
- (3) 森永、湯川、足立 Phil. Mag. A51, 247(1985)
- (4) 森永、湯川、足立 J. Phys. F15, 1071(1985)
- (5) 森永、湯川、足立 J. Less Common Metals 1985
- (6) 森永、湯川、足立 日本物理学会 59年10月(富山)

発表、60年4月(京都) 発表。

- (7) 森永、湯川、足立、日本金属学会 60年4月(東京)発表。

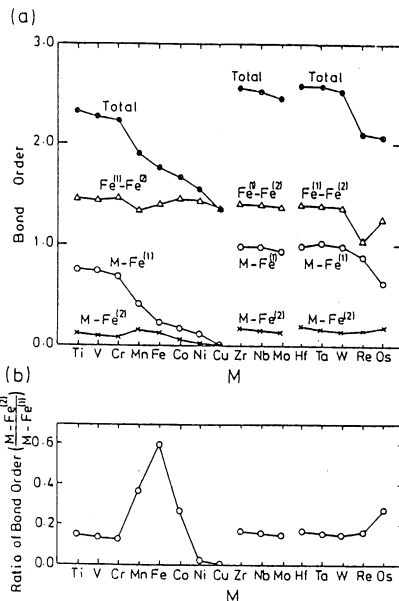


図3 結合次数の合金元素Mに対する変化。

表1 bcc金属Fe, Cr, V, Tiの結合次数の比較。

	Bond order (first neighbours)	Bond order (second neighbours)	Ratio of bond order (second neighbours/first neighbours)
[Fe-Fe] in Fe_{15}	0.230	0.136	0.591
[Cr-Cr] in Cr_{15}	0.851	0.072	0.085
[V-V] in V_{15}	0.922	0.134	0.145
[Ti-Ti] in Ti_{15}	0.556	0.160	0.287

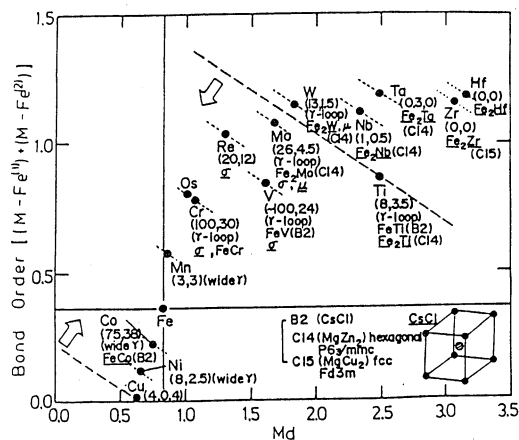


図4 Fe-M 2元系状態図の結合次数とMdによる整理。

分 C J 3 施
 実 12.787
 許 14.440

Ab Initio SCF MO 法によるアンビテントなアリル誘導体の反応に関する研究

Reaction of Ambivalent Allylic Substrates: Ab Initio SCF MO Study

○ 野島正朋 (阪大工), 村田晴豊 (阪大工)

1. 研究目的・内容

アリリックな置換の位置および立体選択的反応は、合成的にも反応機構的にも興味ある問題である。しかしながら例えばハロゲン化アリルと Grignard 試薬では、置換の反応個性 (S_v, S_{v'}, SETs) が競争的に関与し、その関与の程度は置換および Grignard 試薬の構造、置換置換基の電子効果、溶媒、添加物などに大きく依存する。我々は芳香族中間体 (1-3) において、その置換基の電子効果が生成物の位置の化乃に及ぼす反映の仕方を示すとすれば、実際に観測される生成物の位置の化乃からその反応に関与する反応個性を推測出来るのではなかつかと考えた。そこで中間体 (1-3) の電荷密度およびスピル密度を ab Initio SCF MO 法で計算し、その結果をモデル反応 (式 1-4) で得られた結果と比較検討した。

2. 研究方法・計算方法

中間体 (1-3) の計算は、HF/STO-3G レベルで行われた。分子解析用の IMSPAK (WF-10) のプログラムとして用いられた。

3. 研究成果

表 I に ab Initio 法による中間体 (1-3) の計算結果が示とめられてつゝ。芳香族カルボニウムイオン (1) およびカルバニオン (2) の反応は電荷密度を、ラジカル (3) の

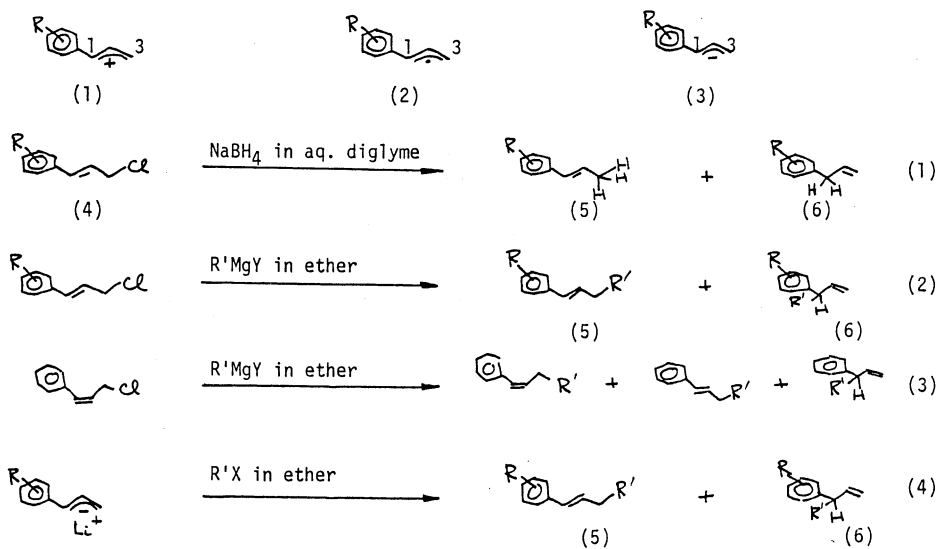


Table I. Ab Initio SCF MO Study

carbonium ion (1)					
p -OMe		H		m-Cl	
C-1	C-3	C-1	C-3	C-1	C-3
0.086	0.058	0.092	0.069	0.095	0.076
radical (2)					
p-OMe		H		m-Cl	
C-1	C-3	C-1	C-3	C-1	C-3
0.904	1.130	0.909	1.130	0.904	1.130
carbanion (3)					
C-1	C-3	C-1	C-3	C-1	C-3
0.215	0.298	0.214	0.296	0.210	0.286

ついでにスピン密度が示されている。得られた興味ある知見は、(a) カルボニウムイオン(1) およびカルバニオン(3)では置換基の電子効果は、置換基からより遠いC-3位でより大きくあらわれる。結果として、置換基の電子効果が増大するにつれて、カルボニウムイオン(1)ではC-1位での、カルバニオンではC-3位での相対的活性が高くなる。これはモデル反応(式1および4)で得られた結果(図1)とよく一致する。なお式1で示された反応はカルボニウムイオン(1)を経由して進行することが知られている。¹⁾ (b) ラジカル(2)の場合、C-1およびC-3位のスピン密度は、置換基Rによって大きく影響されない。このこととよく一致して、ラジカル(2)を経由して進行する塩化物(4)とR'HgIの反応(式2-3)では、生成物比5:6は置換基Rの影響をうけない。²⁾

このように生成物比5:6はMO計算から予測されたものとよく一致する。このことは逆に生成物比に及ぼす置換基効果から、その反応に参与する反応過程を推測出来ることを強く示唆する。

4. 参考文献. 出版度換すは付予送

- 1) 平野, 高木, 村岡, 野島, 竹村. *J. Org. Chem.* 1985
- 2) 村岡, 野島, 竹村, 永裕. *J. Org. Chem.* 投稿中

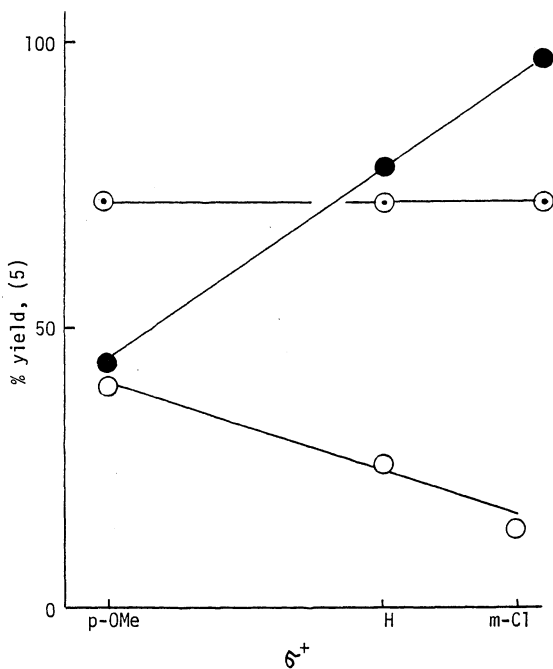


Figure 1. (●); Reaction of chloride (4) with NaBH in aqueous diglyme. (⊙); Reaction of chloride (4) with PrMgI in ether. (○); Reaction of 1-Arylpropenyllithium with MeBr.

電子密度解析による酸化状態の研究

分CK2施
実 5.225
評 11.020

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

○細矢治夫, 鷹野景子 (お茶大理)

1. 研究目的・内容

原子の電子状態の尺度として便利な使い方をしている酸化状態・酸化数という古典的な概念を、量子化学的に見直す試みは、これまで行われていなかった。我々は、岩田の方法により、電子の波動関数から電子密度の三次元的な分布を解析的に計算し、球平均電子密度の分子形成による増分、 $\Delta\rho_0(R)$ 、と酸化数との間に定量的な関係があることを見出した。種々の系に対する適用結果について既に発表したように、この方法が酸化数概念の意味づけを行うのに有効であることが明らかになったので、さらに多くの系にこの方法を適用して方法論の確立を図ること、及び酸化数、酸化状態を現代的な量子化学的観点から詳細に検討することを目的とした。

正四面体構造をもつ酸素酸イオン、 XO_4^{n-} (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-) は、等電子系で、(1) 中心原子は第3周期の第IV, V, VI, VII族に属し、(2) 負のイオン価数が1ずつ段階的に減少していく、という規則性をもつ一方、(3) イオンとしての安定性や、(4) $HnXO_4$ の酸としての性質が大きく異なる、など大きな相異点のある興味深い化合物である。今回は、この酸素酸イオン系列及び仮想的な ArO_4 分子の系について計算を行い、X及びO原子の酸化状態や、系の安定性について検討した結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

SCF計算及び電子密度解析の計算は、RKN GAUSS (岩田氏による) を一部改良して行った。用いた基底関数は Pople らの STO-6G, 藤永らの MIDI-4 及び MIDI-4** である。さらに酸素原子にイオン用の p 関数 ($\alpha=0.059$) を加えた計算も行った。前述の化合物との比較のために $HClO_4$, SO_3 分子についても計算した。原子の中心及び結合の midpoint を中心とする電子数解析を行い、酸化数や結合の性質についても検討した。geometry は ArO_4 を除いて実験値を用い、さらに X-O 距離についての最適化も行った。

ENERGIES AND STABILITY

表I

Compd.	$r_{X-O}(\text{\AA})$ exptl.	E_{SCF} [a.u.]	$r_{X-O}(\text{\AA})$ opt.	E_{SCF} [a.u.]	E_{SCF}	atom i	E_i c)
SiO_4^{4-}	1.61 ^{a)}	-586.5471	1.72	-586.5777	+	0.7375	
PO_4^{3-}	1.51	-638.9446	1.59	-638.9678	+	0.1618	
SO_4^{2-}	1.49	-695.9923	1.50	-695.9931	-	0.1341	
ClO_4^-	1.46	-757.7399	1.47	-757.7401	+	0.0336	
ArO_4	1.45 ^{b)}	-824.3422	1.85 ^{b)}	-824.4646	+	0.5787	
SO_3	1.42	-621.2955	—	—	-	0.1381 ^{d)}	
$HClO_4$	1.41	-758.2241	—	—	+	0.0489 ^{d)}	

a) Gagarin et al (1981). b) Assumed Values.
c) Huzinaga and his co-workers (1980, 1981).
d) With the Experimental Geometries.

OXIDATION NUMBERS AND BOND ORDERS

表II

Compd.	$r_{X-O}(\text{\AA})$ exptl.	$\Delta\rho_0 \langle r^2 \rangle^{1/2}$		Formal O.N.	Assigned O.N.		$N(R)/\frac{4}{3}\pi R^3$ $R = r_{X-O}/2$
		X	O		X	O	
SiO_4^{4-}	1.61 ^{a)}	-0.137	+0.0372	+4	+5	-9/4	3.50
PO_4^{3-}	1.51	-0.180	+0.0353	+5	+6	-9/4	4.30
SO_4^{2-}	1.49	-0.222	+0.0299	+6	+6.5	-17/8	4.61
ClO_4^-	1.46	-0.290	+0.232	+7	+7	-2	5.08
ArO_4	1.45 ^{b)}	-0.355	+0.145	+8	+7.5	-15/8	5.33
SO_3	1.42	-0.176	+0.0202	+6	+6	-2	5.26
$HClO_4$	1.41	-0.296	+0.196	+7	+7	-2	5.55
	1.64 ^{c)}						3.75

a) Gagarin et al. (1981). b) Assumed Value. c) Cl-OH

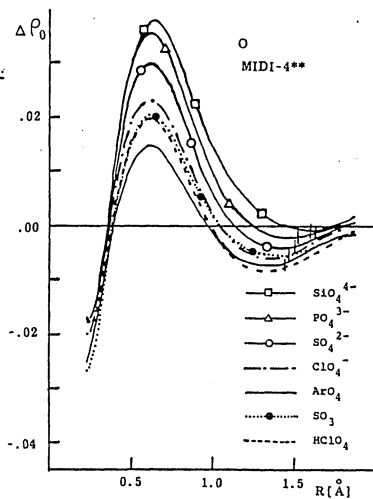
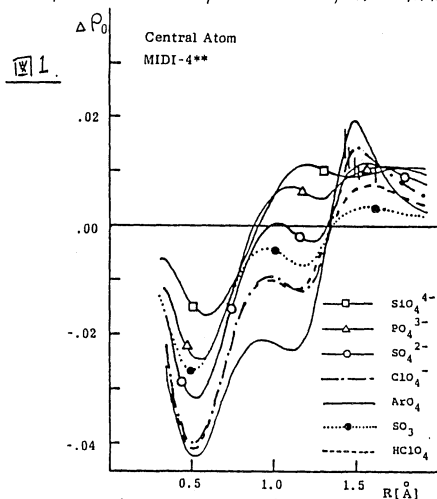
3. 研究成果

SCFの収束値に関して問題を残しているが、現時点で最良のMIDI-4**の結果を示す。表Iに、geometry及びエネルギーについての結果をまとめた。atomization energyの値は、負の値が化合物の安定性を示すことや、参照分子であるSO₃やHClO₄との比較から、PO₄³⁻、SiO₄⁴⁻、ArO₄に比べてSO₄²⁻、ClO₄⁻が安定であることが示唆される。また、X-O距離の最適値は、X=Cl、Sについては、実験値より0.01Å長くなったに過ぎないが、X=P、Siについては約0.1Å長く、イオンとしての安定性や、結晶内での対になるアニオンの効果の違いを反映しているものと思われる。ArO₄については、予想されることだが解離的であった。

原子のまわりの電子数解析の結果を図1, 2に示す。酸化数とよい相関のあることが明らかとなっている球平均電子密度, $\Delta\rho_0$, に対するプロットである。X原子のまわりだけでなくO原子のまわりにも段階的な変化が見られることと、化合物間の大小関係が同じであることが特徴である。これは、価数の異なるイオンから中性原子成分の寄与を差し引いたことによるものである。このことも考慮に入れて、 $\Delta\rho_0(\langle r^2 \rangle^{1/2})$ の値を基にして、酸化数の割り振りを行うと表IIのようになる。ここに示した値は相対的なものである。中心原子の酸化状態の差は比較的小さく、酸素原子の酸化状態も少しずつ異なるということが示唆される。

結合上の単位体積当たりの電子数の値が表IIに示されている。参照分子のSO₃のS-OとHClO₄のCl-Oは5~5.5, Cl-OHでは約4と、結合性の差が現われている。ArO₄, ClO₄⁻ではX-O結合上の電子は二重結合に近く、SO₄²⁻, PO₄³⁻, SiO₄⁴⁻の順に結合領域よりも原子のまわりに電子が集まり、結合は単結合的であることが推測される。

イオン価数の違いのために、 $\Delta\rho_0$ を用いた議論がやや定性的であるが、XO₄ⁿ⁻イオン系列の原子の酸化状態や結合の性質が明らかになってきた。他の系列との比較のためにも、定量的な解釈を可能にすることが今後の課題である。



4. 発表・出版実績または予定

鷹野・細夫・岩田 分子構造総合討論会, 1984年 10月 名古屋

鷹野・細夫・岩田 PAC CHEM '84, Hawaii, U.S.A., 1984年 12月

分 7 施
実 5.800
許 12.920

配置向相互作用法を使ったイオン化状態の研究

Application of CI method to the ionized states

○小杉信博, 朝倉清高, 横山利彦 (東大理)

1. 研究目的・内容

配置向相互作用法のプログラムを用いて遷移金属錯体のイオン化, 励起状態の理論計算を行なう。本プロジェクトは55年度から継続しているが, 57年度まではほとんどプログラム作りとテストランに終わっていた。58年度は CuCl_4^{2-} と FeCl_4^- の内殻励起の計算を行なった。その結果, 内殻励起・イオン化に伴ない中心金属上に電子が流れ込む Ligand-to-Metal Charge Transfer を記述するのに Hartree-Fock 近似は全く不十分であること, この LMCT が X 線光電子スペクトルや X 線吸収スペクトルの微細構造の原因になっていることが明らかとなった。59年度は同様のアプローチにより $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 系の内殻励起の計算を行ない, さらに, 遷移金属の内殻励起・イオン化のための基底関数作りを Hartree-Fock 法の範囲で行なった。

2. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} (D_{4h})$ の Ni K 吸収端 XANES スペクトルの解析

Ni の基底関数として Wachters の (1459p5d) に (3p1d) を加えたものを [1358p4d] の 57 関数に短縮した。一方, 配位子の方は Huzinaga-Dunning-Hay の (9S5p) / [3s2p] を用いた。total 129 関数である。用いたプログラムは IAP 用 SCF-CI 計算プログラム GSCF2 をさらにスーパーコンピュータ用に書き直したものである GSCF3 である。

一方, 対比すべき実験 X 線吸収スペクトルは高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の EXAFS ビームライン (KEK-PF BL10B) を利用して得た。試料は $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶で面内, 面外偏光性も調べた。

計算結果を表 1, 測定結果を図 1 に示した。計算結果

表 1. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ の Ni K 吸収端付近の励起スペクトルの計算

symmetry	energy(eV)*	oscillator strength	$\langle r^2 \rangle (\text{\AA}^2)$	assign	observed energy(eV)
$^1A_{2u}$ Nils-pr	3.84	0.0001533	6.45	B//	2.10
	6.93	0.0000887	9.90	C//	10.50
	13.84	0.0002575	5.61	D//	16.34
	31.05	0.0009269	4.26	E//	34.68
1E_u Nils-po	7.06	0.0000213	11.68	C \perp	6.30
	14.56	0.0000630	11.73		
	17.94	0.0000845	9.52		
	22.63	0.0009778	5.84	D \perp	17.20
	28.57	0.0001578	9.87		
	42.22	0.0018880	4.15	E \perp	36.40
$^1B_{1g}$ Nils-3d	0.0	0.0000125	—	A \perp	0.0

*) 1s → 3d 励起を基準エネルギーとした

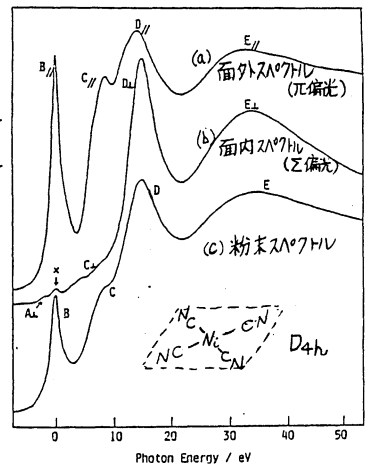


図 1. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の Ni K 吸収端付近の XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) スペクトル

は最終的なものではないが、実験のほとんどもを説明する。すなわち、粉末スペクトルの形状の“異常さ”は正に平面分子が持っている π^* 軌道に原因しており、面内偏光スペクトルの形状は通常、シアノ錯体、カルボニル錯体に観測されるものである。これをモデル的に示したのが図2である。BF₃のような平面分子ではイオン化しきいエネルギーより低いところに π^* 励起とRydberg励起があり、高いところに σ^* 励起がある。一方、BF₄⁻のように π 結合を持たず、電気陰性度の高い配位子に囲まれてしまうと空の反結合性軌道はすべてイオン化より高いところに持ち上げられてしまう。これをシアノ錯体、カルボニル錯体にあてはめると、通常はTd対称の四配位、Oh対称の六配位、D_{3h}対称の五配位等、配位子に囲まれてしまっているので、イオン化より低いところにはRydberg励起（と空の3d軌道への励起、Oh, D_{3h}では双極子禁制で非常に弱い）が存在するだけである。ところがNi(CN)₄²⁻になるとイオン化より低いところに配位子のない方向(π)への遷移が出現する。

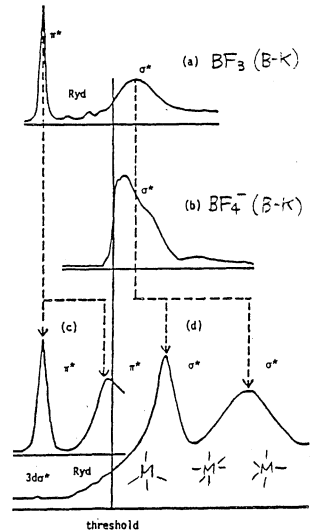


図2. Ni(CN)₄²⁻のXANESを解釈するモデル図

今回の系では、CuCl₄²⁻やFeCl₄²⁻のようにイオン結合性の配位状態下でのLMCTによるshake-up/shake-downのような顕著な多体効果の現われを見出すことはできなかったが、遷移金属錯体のXANESの特徴としてひとつの新しい側面を発見することができたと思われる。

3. 遷移金属の内殻イオン化用基底関数

内殻イオン化状態のモデル的な考え方として、等価内殻近似というものがある。これは、極電荷+5の元素の内殻から電子がひとつ飛び出したときに価電子を感じる場は+(5+1)の元素のカチオンのもので等しいとする考え方で、スピンの重要な働きをしない場合には実験内殻イオン化・励起スペクトルとよく対応するものである。我々の研究で扱っている遷移金属錯体の内殻空孔状態の計算には基底関数の問題がかなり重要であり、等価内殻近似からわかるように、Niを例にとると、NiとCu⁺の両方を記述するものが必要となる。Niの基底関数の上にNi内殻空孔状態用に最適化したprimitive setを作るのが最も便利のように思えるが、もともとのNi用基底関数が充分saturateしたものでないと最適化は困難である。一方、電子はshell構造をとっている中で、1sのイオン化に伴って2s, 3s, 4s, 2p, 3p, 3dはそれぞれtightな軌道2s*, 3s*, 4s*, 2p*, 3p*, 3d*に変化すると考えてよい。よって我々はHuzinagaらの(5333/53/5)を(51*31*3111/51*211*/3111*)なる形にして最適化した。3s*, 4s*はovercompleteになるため不要であることが最適化の途中で判明した。一応、Ti~Cuまで作成したので、今後、実験スペクトルの解析に用いる予定である。

4. 発表・出版実績

- 1) N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, H. Kuroda, *Chemical Physics* 91 (1984) 249 (1985) VII-93
- 2) H. Kuroda, N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, K. Yamazaki, *Photon Factory Activity Report 1983/84*.
- 3) N. Kosugi, T. Yokoyama, H. Kuroda, *EXAFS and Near Edge Structure III*, Springer Proc. Phys. 2 (1984) 55
- 4) N. Kosugi, *The 22nd Okazaki Conference, IMS (1985.3)*
- 5) N. Kosugi, T. Yokoyama, H. Kuroda, *3rd International EXAFS Conference, Stanford Univ. (1984.7)*

固体表面と遷移金属の電子状態

分 CL6 施
実 6.981
許 10640

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

寺倉清之 (東大物性研), 浜田典昭 (東大物性研)

1. 研究目的・内容

局所密度汎関数法を基礎として、固体のバルクの物性、表面および界面での物性を電子論的に調べる。59年度における主たる目標は、表面や界面などのように対称性の低い場合にも精度の高い計算の行えるプログラム開発であった。対称性が高く、密着物質の電子状態は muffin-tin potential モデルで、かなり高い信頼性のある結果が得られるが、我々はごく一般の形状をした現実的なポテンシャルが扱えるプログラムの開発を行った。この主な流れとは一途独立して、電子・格子相互作用の行列要素の計算を試みた。この試みのポイントは、遷移金属での電子・格子相互作用の計算によく使われる RMTA (rigid muffin-tin approximation) に、スクリーニングの効果を簡単形状で取り入れることである。RMTA では、1つの原子を変位させた時に被占有状態数が結晶全体で保存されるという不適合があることに注目し、単純化された形のスクリーニングポテンシャルを導入して、その不適合を解消させる。スクリーニングは本来、セルフコンシステントにきつくと取り扱わなければならないものであるが、それは次の課題として、単純化された取り扱いは RMTA をどこまで改良するかに興味があった。

2. 研究方法・計算方法

一般の形状のポテンシャルを精度よく扱える、固体電子状態の計算方法の一つに、Free-man 等によつて、FLAPW (full-potential linearized APW) 法と名づけられたものがあり、我々はこの方法のプログラム開発を行った。空間区、各原子の周囲の適当な半径の球の領域とその外に分ける。球内の電荷分布やポテンシャルは球面調和関数で展開し、球外は平面波で展開する。(球内での fitting には乱数を用い、平面波展開は FFT に基づいた。) ポアソン方程式を解くのは、よく使われる Ewald の手法ではなく、LAPW 法は特に不適合のない M. Weiner の手法に従った (J. Math. Phys. 22 (1981) 2433)。全エネルギーの計算速を含め、かなり汎用のプログラムがほぼ完成し、現在は具体的な応用を試みつつ、バグつぶしを行っている。ベクトル・プロセッサを意識してコーディングしたので平均的にはベクトル化率が高いが、なお、3のルーチンについては手を加える方がよいように思える。

電子・格子相互作用の計算に関しては、一つの原子を変位させた時、結晶全体における被占有状態数の変化を原子変位の二次逆数によるコンパクトな表式を求めた。この時、変位に伴う攝動ポテンシャルとして、リジッドなポテンシャルを変位させた部分に加え、簡単形状のスクリーニングポテンシャルを考慮した。後者は、被占有状態数が不変に保たれるように調節する。なお、具体的な計算は ASW 法 (Augmented spherical wave) に基づいた。

3. 研究成果

FLAPW法による計算は本格的に行っており、特に、テストとして S_i に適用した場合について簡単に触れておく。 S_i はダイアモンド構造をとり、バンドギャップが約 1 eV の半導体である。ダイアモンド構造は、原子配列が疎であるため、muffin-tin potential モデルでは S_i は半導体にならず、半金属になってしまう。(第1図参照) 一方、FLAPW法による結果は第2図に示す通りである。この場合はバンドギャップが存在し、その値は 0.65 eV となる。

実験値の 1.17 eV に較べ小さくなるのは局所密度汎関数法に起因するものであることが知られている。なお、価電子帯の極小エネルギー位置が X 点から少し Γ 点寄りになっている事も実験結果と一致している。全エネルギー計算から求めた平衡格子定数および体積弾性率の値は、それぞれの実験値と 1% 以内の誤差で一致する。

次に電子・格子相互作用の計算結果について触れておく。我々の導入したスクリーニングポテンシャルは、最終的な電子・格子相互作用の表式において、単に muffin-tin zero の調節として入るようになっている。そこでこのパラメータとした場合、行列要素の $s-p$, $p-d$, $d-f$ の寄りは Nb と Cu について図3, 4のように振舞う。 Nb の場合、total は殆んど不変であるが我々の結果では $RMTA$ に較べて、 $d-f$ の寄りが圧倒的に大きくなっている。 Cu では我々の結果は $RMTA$ のものの約 1.5 倍である。我々のこれらの結果は実験とよく一致を示す。

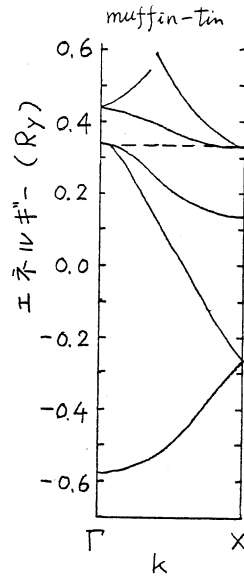


図1

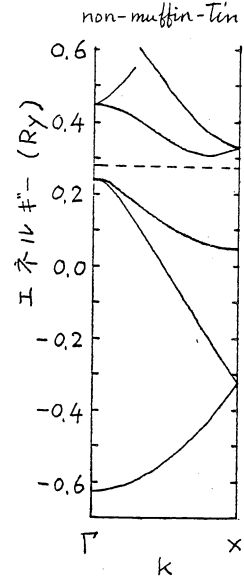


図2

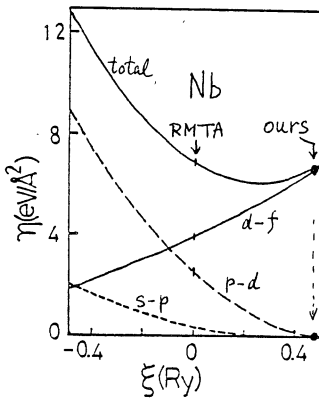


図3

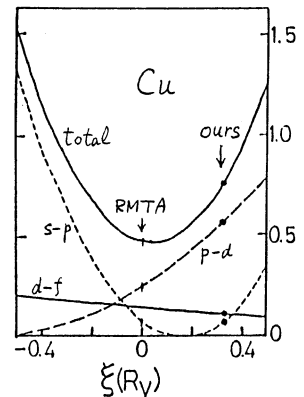


図4

4. 発表・出版予定

寺倉, Ojala J. Phys. F に出版予定

浜田, 寺倉, 高梨, 安岡 J. Phys. F 15, 835 (1985)

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

分CL7施
実 28.9/1
許 29.6/0

Studies on Radical-Cations of Organic Compounds

志田忠正(京大理), 丑田公規(京大理), 百瀬孝昌(京大理)

1. 研究目的・内容

多原子分子のラジカルイオンの分子構造・電子状態に関する研究は、分子科学の分野で比較的研究の遅れが目立っていたが、最近、気相及び低温マトリックス相で詳細な分光情報を得られはじめ、研究の急速な進展が見られつつある。本研究の目的は、これらの実験データを分子軌道計算によって解析し、実験及び理論の両面からラジカルイオンに関する新たな知見を得ることにある。今年度は特に分子のイオン化にともなう分子構造の変化について研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

ab-initio計算は、分子研公開の Gaussian 80 および、名大教養部の加藤重樹氏所有の、IMSPACKプログラムを用いた。目的としている分子の最適化構造を Gradient法によって決定し、 Δ SCF法などを用いて実験事実との比較を行った。扱っている分子が大型であるために、基底関数としては STO-3G, 4-31G 程度のものを適宜選び、Hartree-Fock 近似的範囲内で議論をした。半経験的分子軌道計算には、分子研公開の MNDO/M を用いた。実験との比較には Koopmans の定理を用いた。

3. 研究成果

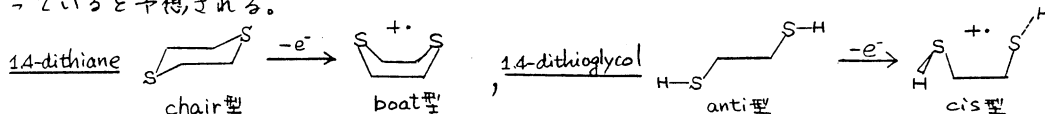
イオン化にともなう分子構造の変化に関して、以下の3つの結論が得られた。

a) 1,4-dithiane, 1,4-dithioglycol は、その σ_1 及び光電子ピーク間の差と、ラジカルカチオンの電子吸収スペクトルが表1の様に大きく違っている。1,4-dithiane の中性分子は常混付近で chair 型、1,4-dithioglycol は anti 型をとっていることが知られているが、ラジカルカチオンでは、電子スペクトルの σ_1 吸収帯が光電子ピークから予想されるよりも著しくブルーシフトしていることから、

表1 光電子スペクトルの差とラジカルカチオンの電子スペクトル

	Δ IP	電子スペクトル
1,4-dithiane	0.41 eV	1.9 eV
1,4-dithioglycol	0.3 eV	2.6 eV

それぞれ boat 型, cis 型に変形し、2つのイオン間の孤立電子対間の相互作用が大きくなっていると予想される。



ab-initio計算の結果、(基底は 4-31G+d 関数 (onS)) 予想通り、ラジカルカチオンは、1,4-dithiane では、chair 型よりも boat 型の方が 0.43eV 安定であり、また 1,4-dithioglycol では、anti 型から cis 型に変わり、しかもイオンに結合している水素が S-C-C-S 分子面にはほぼ垂直の構造が、1.15eV 安定であることがわかった。これらのラジカルカチオンの Δ SCF法による σ_1 吸収スペクトルの予想は、それぞれ 2.83eV, 3.37eV となり、実験事実のブルーシフトをよく説明している。また 1,4-dithioglycol に関しては、S-C-C-S 骨格の二面角を横軸

としたポテンシャル曲線は図1のようになり、ラジカルカチオンの anti 型がかなり不安定であるという実験事実と裏づけている。

b) ジミクロバナジエン (DCP) のラジカルカチオンの電子スハクトルは、 $1743 \text{ m}\mu$ に、 1.5×10^3 の大きなオー吸収帯をもつ。中性のままの構造とすると、オー吸収帯は2個の二重結合間の電荷移動吸収帯であると考えられるが、もしこれが事実であるとすると実験の大きな吸収強度を説明することは困難である。

MNDO法により構造を決定すると、図2(a)の様にラジカルカチオンでは C_4-C_2 結合が異常にのびており、実験で得られたラジカルカチオンは図2(b)の様にこの結合が開裂していることが予想される。この開裂した構造について同様の構造最適化を行うと、左右の五員環内の3個の炭素原子上のπ電子は

アリル型の性格をもち、その全エネルギーは開裂前よりも 0.4 eV 安定であるという結果が得られた。

このように実現のラジカルカチオン

が bis-allyl 型構造であるとすると、電子スハクトルのオー吸収帯は分子内電荷共鳴吸収帯と考えられ、大きな吸収強度をもち得る点などで、実験事実とよく説明する。

c) アセトンのアニオンラジカルの ESR は、約 36 G の3本線を示すことから、6個の水素のうち2個が大きな超微細相互作用をし、残り4個は3本線の線巾にかくれる程度の相互作用しかしてないと考えられる。2次の Jahn-Teller 効果と考えると、 C_{2v} の対称性から C_s の対称性におちた方が安定である可能性がある。Dunning の [98SP/452P] に anion 用の P 関数 ($\zeta_c = 0.034$, $\zeta_o = 0.059$) を加えた基底を用いて構造最適化を行うと、図3の様に開裂した C_s 対称構造となり、2つの水素が、不対電子軌道に対してほぼ平行に重なっているという結果が得られ、ESR の実験結果とよく説明する。

4. 発表・出版実績または予定

- 志田, 百瀬 王子セミナー (回転異性), 59年9月下田.
- 百瀬, 鈴木, 志田 分子構造討論会, 59年10月名古屋.
- 百瀬, 鈴木, 志田 Chem. Phys. Lett. 107, 568 (1984)
- 志田, 百瀬 J. Mol. Struct. 126, 159 (1985)
- 百瀬, 志田, 小林 J. Phys. Chem. 投稿予定.
- 鈴木, 百瀬, 丑田, 加藤, 志田 J. Phys. Chem. 投稿予定
- 百瀬, 志田 日本化学会春季年会, 60年4月東京
- 鈴木, 百瀬, 丑田, 志田 分子構造討論会 60年9月東京

図1. 1,4-dithioglycol の S-C-C-S 二面角と、基底は ω^1 オール起状態のポテンシャル曲線

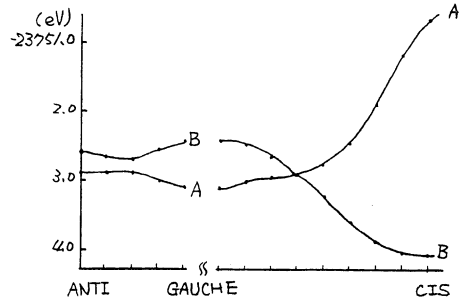


図2 MNDO法による主要な結合長 (Å)

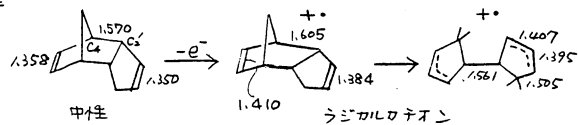
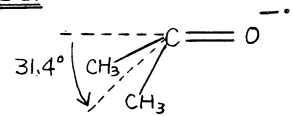


図3



分 CN3 施
 実 10.152
 許 17.480

溶液中の錯体の構造解析

Structural Analysis of Complexes in Solution

○大瀧仁志, 石黒慎一, 田村祐介, 伊藤澄子, 山本清, 田中善郎 (東工大総合理工)
 Michael Probst

1. 研究目的, 内容

X線および中性子回折法, EXAFS法により, 純溶媒や溶液中の錯体や分子の構造ならびに系全体の時間的および空間的平均構造を決定し, さらにこれらの実験値に基づいて各原子間に作用する二体ポテンシャルを改良し, これらを用いて分子動力学法により溶液の3次元静的(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た。具体的には, (1) 溶液中の金属錯体のX線・中性子構造解析, (2) 純液体のX線・中性子構造解析, (3) 電解質水溶液のX線・中性子構造解析と分子動力学シミュレーション, (4) EXAFS法による溶液中の錯体の構造解析などである。

2. 計算手法

X線構造解析の研究には, 我々が分子研に登録したKURVLRとNLPLSQのプログラムを用いた。分子動力学計算には, 中心カモデル, 剛体モデルに基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, 立体団などを計算する)我々が開発したものである。EXAFS法の研究には, 分子研の宇田川研究室のプログラムを改良したものをを用いた。

3. 研究成果

(i) 水溶液中のZn(II), Cd(II), Hg(II)テトラチオシアナト錯体の構造: 両性配位子であるSCN⁻イオンは, 水溶液中で比較的hardなZn²⁺にはN原子で, softなHg²⁺にはS原子で配位している。中間的性質を持つCd²⁺に関しては, 2個のSCN⁻はN原子で, 他の2個はS原子で配位していることが明らかになった。結合距離は, 水々々々 Zn-N: 204pm, Cd-N: 225pm, Cd-S: 265pm, Hg-S: 245pmであった。

(ii) マロン酸ナトリウム(Ⅱ)重液の構造: 高エネルギー物理学実験で使用されている液体シンチレーターの材料として注目されているマロン酸ナトリウム濃厚水溶液の構造を決定した。飽和濃度(TL ~ 8 mol/dm³)の溶液の中では, ナトリウムイオンがマロン酸イオンを通して架橋した多核錯体を生成し, TL-TL原子間距離は420pmと決定された。この多核錯体はTLイオン濃度の減少と共に壊れ, 水和ナトリウムイオンが生成する。水和TLイオンには, 3個の水分子が290pmに結合し, TLの不対電子が水溶液中で活性で水分子が近づけないことが明らかになった。

(iii) 水和物融体 CaCl₂·X H₂O (X=4, 5, 6, 8)の構造。CaCl₂·8H₂O融体の中では, Ca²⁺イオンには245pmの6個の水分子が結合している。塩化物イオンは321pmの6個の水分子と結合している。CaCl₂·6H₂O融体中では, Ca²⁺イオンのオーホ水和数中の平均1個のCl⁻イオンが侵入しており, その結合距離は274pmであった。この時, 塩化物イオンの水和数は約4.5に減少する。CaCl₂·6H₂O融体の構造は, 対応するCaCl₂·6H₂O結晶構造とは異なっており, 融解に際して構造が変化することが明らかになった。CaCl₂·4H₂O融体中では, Ca²⁺イオンには平均2個のCl⁻が結合し, 塩化物イオンの

水和数は約3個となる。Ca-O, Ca-Cl 結合距離は、CaCl₂·6H₂O 中の場合とほぼ同じ値をとる。この構造は、CaCl₂·4H₂O 結晶構造と類似している。

(IV) 液体N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) の構造。高エネルギー物理学研究所のピルス中性子分光器 (HIT) を用い、液体DMFの構造を決定した。液体DMFの分子内構造パラメータは、C-D: 108.5 pm, Cl-O: 126 pm, Cl-N: 137 pm, N-C: 145 pm, ∠DCD 107°, ∠DCN 109° である。分子間相互作用を持長づける C-O...H 水素結合に関する特長的なピークは存在せず、液体DMFでは分子間相互作用は比較的弱いことが支持された。これらの結果は、X線回折、ab initio 計算の結果とよく一致した。

(V) 塩化リチウム水溶液の構造。塩化リチウム水溶液中の中性子回折測定を行ない、Li⁺ と Cl⁻ の周りの水分子の配向相関を決定した。Li⁺-O, Li⁺-O原子間距離は、それぞれ 219, 330 pm であり、水分子の双極子は Li⁺-O 結合軸に対して約50°傾いている。Cl-D, Cl-O距離はそれぞれ 219, 330 pm であり、Cl...D-O はほぼ直線であることがわかった。

(VI) ホルムアミド中の Li⁺ と Cl⁻ イオンの溶媒和構造。5.5 mol/dm³ LiCl ホルムアミド溶液の X線回折により、Li⁺ イオンには平均5.4個のホルムアミド分子が結合しており、Li⁺-O 距離は 224 pm である。一方、塩化物イオンは 4.5個のホルムアミド分子にとり囲まれ、アミノ基の2つの水素原子は bifurcated に Cl⁻ に結合している。Cl-N 距離は 327 pm である。

(VII) 濃厚塩化リチウム水溶液の分子動力学シミュレーション。(Max-Planck 研究所の国際共同研究)。水-水ポテンシャルには、水分子内の振動を考慮した三体ポテンシャルを用いた。イオン-水ポテンシャルは、ab initio 計算により算定した。イオン-イオンポテンシャルは Lennard Jones 型を用いた。MD 計算から求められた構造関数は、X線回折から得られた実験をよく再現した。Li⁺ イオンの周りの水分子の数は約5個である。Li⁺-Cl⁻ イオン対の生成がわかるかに認められた。O-H 結合距離は、純水の場合の比へて 1.4 pm のびている。O-H 振動数は約 300 cm⁻¹ 長波長側にシフトした。

4. 発表・出版実績

田村, 山口, 岡田, 大滝, 三沢, 疫辺, 第34錯塩化学討論会, 1984年10月長岡。
小提, 山口, 大滝, 田路, 宇田川, 同上。山本, 山口, 大滝, 同上。大滝, 山口, 丸茂, 森川, 深町, 吉沢, 佐々木, 第2 PF シンポジウム, 1984年11月筑波。岡田, 大滝, Heisinger, Bopp, 第7溶液化学シンポジウム, 1984年11月, 和光。田中, 山口, 大滝, 日化第50春季年会, 1985年4月東京。杯, 山口, 大滝, 同上。小提, 山口, 大滝, 田路, 宇田川, 3rd EXAFS Int. Conf., Stanford, July (1984)。大滝, 小提, 又青米木, XXIII ICCC, Boulder, July (1984)。大滝, IX ICNAS, Pittsburgh, Aug. (1984)。

小提, 大滝, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 2605 (1984), 小提, 大滝, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 2612 (1984)。山口, 田村, 岡田, 大滝, 三沢, 疫辺, KENS Reports, V, 54 (1984)。山口, 田村, 大滝, 三沢, 疫辺, KENS Reports, V, 50 (1984)。小提, 山口, 大滝, 田路, 宇田川, EXAFS and Near Edge Structure III, Springer Verlag (1984), 大滝, 和田, J. Solution Chem. 14, 209 (1985)。Bopp, 岡田, 大滝, Heisinger, Z. Naturforsch. 40a, 116 (1985)。

分 c08 施
 表 19.447
 許 21.660

化学反応の ab-initio 計算

Ab-initio Studies of Chemical Reactions

鷲田 伸明 (国立公害研)

1. 研究目的・内容

CH₃ および SiH₃ ラジカルの励起状態を MR-CI 法により計算し、これらのラジカルの励起状態の特徴を明らかにする事を目的とした。特に SiH₃ ラジカルはその吸収スペクトルもまだ明確でない事もあって、その理論計算は重要である。

2. 研究方法・計算方法

a) CH₃ ラジカル: 用いた基底関数は 1) DZ+d+3s+2p を用いた、Huzinaga-Dunning の DZ 基底関数に d 型分極関数(exponent=0.75)と diffuse 関数 3s(0.023)と 3p(0.02D)を加えた。2) DZ d+3s+3p+4s+4p を用いて行った。即ち 1) の基底関数に更に 4s(exponent=0.0055)と 4p(0.0049)を加えた。MR-CI 法においては C-H=1.0~1.4Å において CI の係数値が 0.005 より大である電子配置を reference とし、計算は C_{2v} 対称を実行し、A₁(D_{3h} では A₁', E')対称では 13 個、B₁(D_{3h} では A₁'') では 6 個の reference 配置を用い、reference からの 1 電子と 2 電子励起の電子配置選択のための threshold 値(T_{min})として 2.5x10⁻⁵hartree を採用した。外挿法により T=0 におけるエネルギーを得、最後に Davidson の補正を用いて "full CI" 値を得た。

b) SiH₃ ラジカル: 基底関数として DZ+d+4s+4p を用いた。

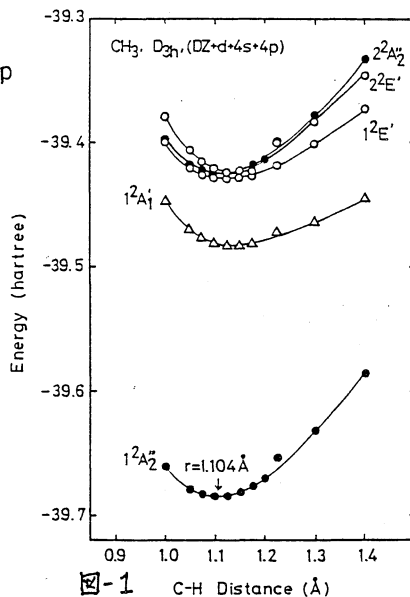


図-1 C-H Distance (Å)

Table I. CH₃(R=1.100Å) vertical excitation energies (eV)

状態	主要な電子配置	対称性	記述	DZ+d+3s+3p		DZ+d+3s+3p+4s+4p		Exp.
				T=0 ^a	full CI ^b	T=0 ^a	full CI ^b	
1	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (1a ₂)	1 ² A ₂		0	0	0	0	0
2	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (3d ₂)	1 ² A ₁	2p _π +3s(Ryd)	5.72	5.58	5.94	5.82	5.74
3	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (2e')	1 ² E'	2p _π +3p _σ (Ryd)	7.00	7.00	7.11	6.98	7.44
4	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (2a ₂)	2 ² A ₂	2p _π +3p _π (Ryd)	7.13	7.10	7.25	7.20	7.80
5	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ³ (1a ₂) ²	2 ² E'	2p _σ +2p _π (valance)	7.28	7.18	--	--	--

experimental values 1) G. Harzberg, Electronic spectra and Electronic Structure of Polyatomic molecules, Van Nostrand, Princeton, 1966.

2) T.G. DiGuiseppe, J.W. Hudgens, and M.C. Lin, JCP., 26, 3337 (1982), JCP., 86, 36 (1982), CPL., 82, 267

a) T_{min} = 2.5 uhartree 外挿法 b) Davidson 補正

これにd型の分極関数(exponent=0.06)と、diffuse関数4s(0.017)と4p(0.014)を加えた。MR-CI法においてはSi-H=1.40~1.75Åにおいて、CI係数の値 ≥ 0.005 である電子配置をreferenceとし、reference配置の数は A_1 対称で15個、 B_1 対称で4個を用いた。

3. 研究成果

a) CH_3 ラジカル: 図-1に D_{3h} 平面構造の CH_3 ラジカルの各励起状態のポテンシャルエネルギーを示す。最低励起状態は $1^2A_1'$ ($2p+3s$) のリドベルグ遷移である。 $1^2E'$ と $2^2A_2''$ は各々 ($2p\pi+3p\sigma$) と ($2p\pi+3p\pi$) の混合状態のリドベルグ遷移である。 $2^2E'$ は ($2p\sigma+2p\pi$) の valance 状態への遷移である。 CH_3 ラジカルは基底状態が D_{3h} の平面構造を有するので、基底状態からの vertical な遷移のエネルギーが求まる。結果は表-1に示してある。 $1^2A_1'$ 状態の励起エネルギーは Herzberg の実験値と極めてよい一致をみた。 $1^2E'$ と $2^2A_2''$ の実験値は M.C. Lin らの MPI の実験結果が示してある。

b) SiH_3 ラジカル: SiH_3 は基底状態で C_{3v} で安定である。図-2に $C_{3v}+D_{3h}$ に構造を変えた時のエネルギー変化、図-3に D_{3h} 構造でのポテンシャルエネルギーを示す。図で $1^2A_1'$ は ($3p\pi+4s$) の Rydberg に ($3p\pi+3s$) の valance に ($3p\pi+4s$) の Rydberg が $1^2E_1'$ は ($3p\pi+4p\sigma$) に ($3p\pi+3p\sigma$) が、 $2^2E_1'$ は ($3p\pi+3p\sigma$) の valance に ($3p\pi+4p\sigma$) が混合した励起であり、 $2^2A_2''$ は ($3p\pi+4p\pi$) の励起である。 CH_3 と異なる点は $2^2A_1'$ 状態、すなわち $3p\pi+3s$ の valance 遷移が低いエネルギーに現われている事。 $2^2E_1'$ 状態の中味が CH_3 と SiH_3 で異なる点である。

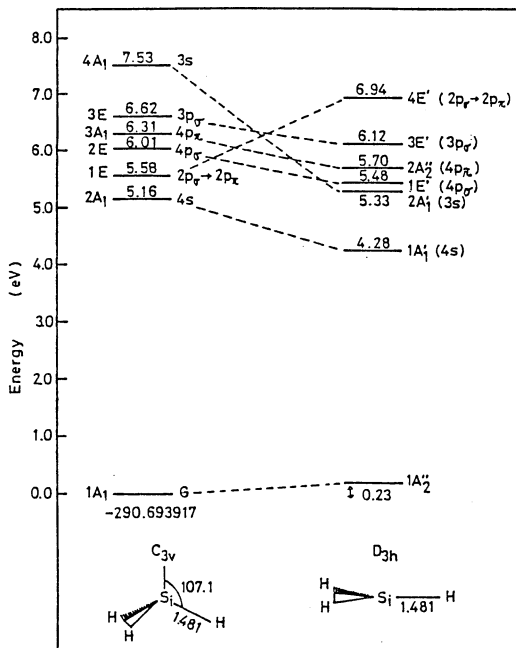


図-2.

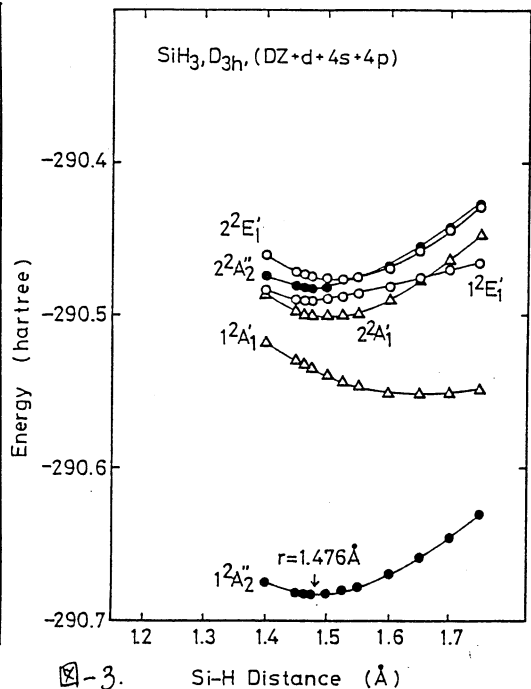


図-3. Si-H Distance (Å)

非経験的分子軌道法計算による分子内力場の研究

分CPØ施
実 39.278
許 41.420

Ab initio MO study on the molecular force field

○坪井正道, 平川悦子, 浜田嘉昭, 西村善文, 天辰禎晃 (東大薬)

1. 研究目的・内容

数年来, ab initio MO法と実験との統合を行なう研究を続けて来た。対象分子は主として中程度のアミン, アミド類である。その結果, 構造と分子内力場に関する理論的考察の視点から, 理論計算を実測の再現・予測を行なうに際する実用的経験則を得る事ができた。以上の対象分子は実験室で安定に存在する分子であったが, 理論計算と実験値の間の関係は実験室系で不安定な対象分子にもあてはまるはずである。我々はこの点を積極的に押し進め未知分子の生成と検出に ab initio MO法を役立てようと考えた。

2. 研究方法・計算方法

アミン類分子を熱分解すると比較的短寿命の中間体が生成する。これらはイミン, エナミン, あるいはニトリルで総称される分子種で, 有機合成化学においても重要な分子種であり, そのスペクトルを確立することは, この反応のプロセスを理解し反応を制御する上にも必須なデータである。我々はこれらの中間体分子を高速度高感度のフーリエ変換赤外分光器で, 振動(回転)スペクトルを測定し, 同位体置換効果を含む分光学的な性質と分解過程の化学的考察, そして ab initio MO法による構造, 振動数, 振動型, 相対的安定性などの予測値と合わせ, 未知分子の同定を行なった。計算は全てHONDOを用い, 最適化した構造における分子内力場を計算した。

3. 研究成果

3-1. プロピレンイミンの熱分解:

従来, プロピレンイミンを熱分解すると図-1に示す(V)で示される分子が生ずる事が報告されていた。我々は今回, 他の構造異性体(II)~(IV)が生ずる可能性を求めて実験を行なった所, 最終的には分子(V)に至るがその直前に全く異なる分子が一旦生じて, これが(V)に変化した事を発見した。その変化のスペクトルの一部が図-2に示してある。aのスペクトルはプロピレンイミンの熱分解直後のものであり, bは熱分解物を吸収セルの中に入れてから4分後に測定したスペクトルである。

=CH₂基, N-H基, CH₃基が存在する事などからこの中間体はN-メチルイミンであり事が推測でき, ab initio MO法による結果と実測を対応させると図-3のようになる。従来の経験の如く, 殆んどすべての振動が約1.3倍高めに計算されるという結果となり, 分子の同定を支持している。また(V)→(IV)の変換は空気に付いているH原子の=CH₂基への直接転位であり事もわかった。

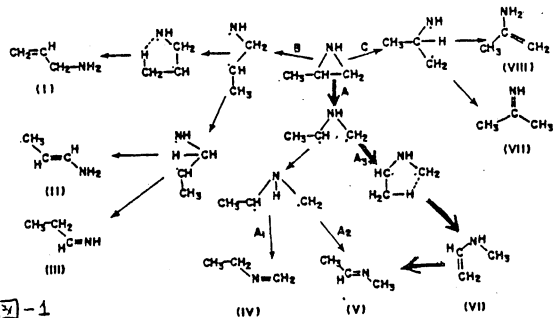


図-1

The possible ways of ring-opening in propyleneimine and the possible products of chemical formula of C₃H₇N.

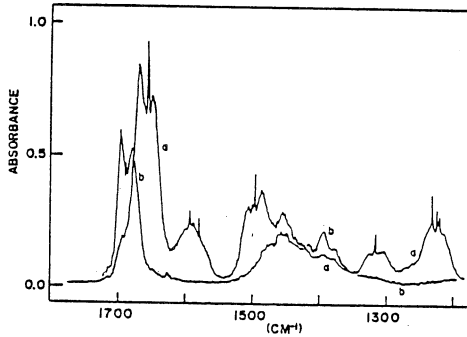


図-2. プロピレンの熱分解スペクトル
a) 反応直後 b) 反応4分後

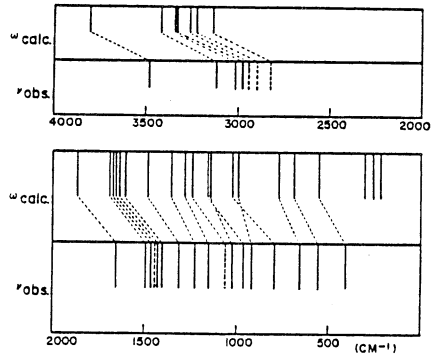


図-3 4-314(N⁺)による振動の予測値と
実測値の比較 (N-メチルピロリドン)

3-2. N-ハロゲン化したプロピレンの熱分解:

N-クロル化したプロピレンを520°C前後で熱分解すると図-4左上に示したような分子が生成した。一方、約100°C低温での熱分解では全く異なる分子が生成する事がわかった。赤外線吸収バンドの位置、形状、回転構造等からこの新分子はN-メチルケチンイミンである事が帰結できる。ab initio MO法による振動数との比較が図-5に示してある。一方、N-ブロム化したプロピレンの熱分解の場合はN-クロル化分子の場合と著しく様相が異なっており、図-4の右側に示したような様々な分子が生成している。

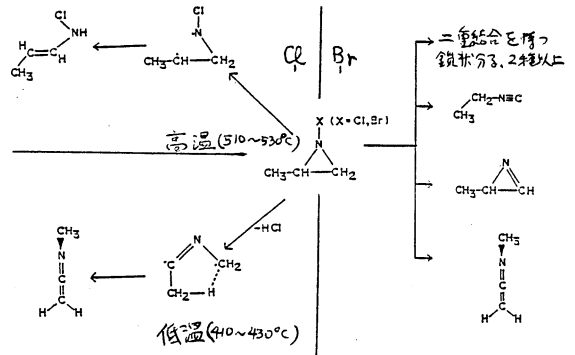


図-4 N-ハロゲン化プロピレンの熱分解過程

4. 発長・出版実績または予定

浜田, 橋口, 坪井, 吉賀, 近藤. J. Mol. Spectrosc. **105** 70 (1984). 橋口, 浜田, 坪井, 吉賀, 近藤. J. Mol. Spectrosc. **103** 51 (1984). 浜田, 橋口, 坪井, 吉賀, 近藤. J. Mol. Spectrosc. **105** 93 (1984). 浜田, 坪井, 松沢, 山内, 杉津, 吉賀, 近藤. J. Mol. Spectrosc. **105** 453 (1984). 浜田, 坪井, 竹尾, 松村. J. Mol. Spectrosc. **106** 175 (1984). 浜田, 坪井, 中野, 田嶋. J. Mol. Spectrosc. **107** 269 (1984). 浜田, 坪井. J. Mol. Struct. **126** 291 (1985). 山内, 松沢, 杉津, 浜田, 坪井. J. Mol. Struct. **126** 305 (1985). 浜田, 天辰, 坪井. 分子構造討論会 **10** 6 名古屋 (1984). 天辰, 浜田, 坪井. **2A08**. 天辰, 浜田, 坪井. 日本化学会年会 **1017** 東京 (1985).

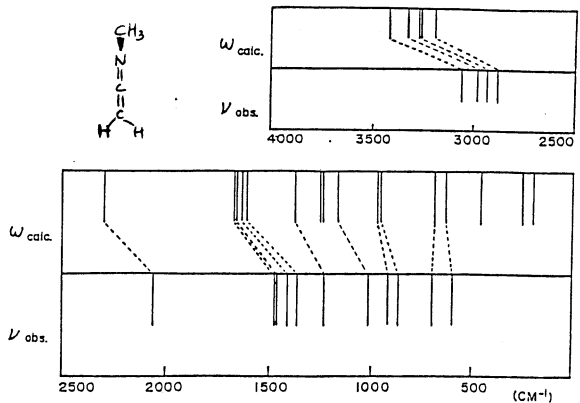


図-5. N-メチルケチンイミンの振動スペクトル

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 Q&Z 施
実 10.941
許 11.020

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

集合体

鎖状分子(岡本)や粒子状分子(杉山)の統計・熱力学的性質、相安定性と応力の関係等を、シミュレーション(岡本)や理論的(杉山)方法で追求すること。

59年度、鎖状分子集合体については、SC格子、非無熱系でのシミュレーションをくりかえし、いわゆる良溶媒領域に於ては、その熱力学的性質が、あるくりこみ交差の関係と整合して理解できることを見出した。

粒子状分子集合体については、SCEMの基礎式を、表面および内部欠陥を含む系に適用できるように拡張した。(Self Consistent Einstein Model)

2. 研究方法 計算方法

2.1 鎖状分子集合体 シミュレーションを用いた。SC格子で周期的境界条件を与える一辺の長さLのセル上に、N個のn-merをランダムに配列したものを作成する。計算機のプログラムはこのような配列(サンプル)とそのボルツマン重率に比例した出現頻度で次々に作成し、これを短期ファイル上に蓄積する。別のプログラムはこのファイルからサンプルを読み出して、密度分布、分子の広がり、自由エネルギー等と算出する。

2.2 粒子状分子集合体 数値計算の手順は次のように行われる。1) 粒子間ポテンシャルと境界条件の設定。2) SCEMによる平均ポテンシャルUの計算。3) Uの歪みによる変化率の計算。4) 変化率でつくられる行列の固有ベクトルと固有値の計算。(物理的には各固有空間が不安定現象の一つの型に対応する。5) 図形処理

3. 研究成果

3.1 鎖状分子集合体 1つの最近接n-mer要素がポテンシャルエネルギーEを持つとする。N個のn-merからなる配列(サンプル)を考えると、溶媒条件は $\eta = \exp[-E/kT]$ で定義される。ある1つのサンプル上へ更に1個のn-merを配列する。1つの配列に対して1つのボルツマン重率が対応する。すべての可能な追加n-merの配列についてそれぞれのボルツマン重率の総和を知りたい。計算機のプログラムはこの総和の作成サンプルについての平均値の期待値 $L^3 \langle \omega(m, \phi, \eta) \rangle$ を与える。($\phi = Nm/L^3$)
系の自由エネルギー-Fは、

$$(F - F_0)/NkT = (1/X) \int_0^X \ln \langle \omega(m, \phi, \eta) \rangle / \langle \omega(m, 0, \eta) \rangle dx$$

$$F_0 = -kT \cdot N \ln \{ (eL^3/2N) \cdot \langle \omega(m, 0, \eta) \rangle \}$$

$$X = \langle R_0(m, \eta)^2 \rangle^{1/2} n^{-1} \phi$$

R_0 : 孤立鎖 ($\phi=0$) の末端間距離

で与えられる。

Fig. 1 に、 $\ln \langle \omega \rangle / \langle \omega_0 \rangle \sim X$ のプロットを示した。詳細な説明は省略するがこのプロットは、各パラメータを "bare" から "renormalized" と解釈するおすことにより次のようなくりこみ変換がわれわれの扱っている格子エの N - n -mer の配列に適用可能であることを示している。

$$n \rightarrow n' (= n/g)$$

$$\eta \rightarrow \eta'$$

$$\phi \rightarrow \phi' (= \{ \langle R_0(n, \eta)^2 \rangle^{3/2} / \langle R_0(n', \eta') \rangle^{3/2} \} n^{-1} \phi)$$

このくりこみ変換の固定点は $1/n = 1/n^* = 0$, $\phi = \phi^* = 0$ である。ことが直ちにわかる。溶媒条件 $\eta = \eta^*$ については Fig. 1 がそれが $\eta^* \approx 1.1$ で与えられることを示している。Fig. 2 はこのくりこみ変換の流れ図であり、Fig. 1 がそれを示している。溶媒条件 $\eta = \eta^* \approx 1.1$ での $\ln \langle \omega \rangle / \langle \omega_0 \rangle$ の実験値と $n \rightarrow \infty$ へ外挿して誘導左 η とスケール変数 X との関係と求めた。これは $n \rightarrow \infty$ での universal な関数のはずである。Fig. 3 はそれを示す。Ohta, Oono の理論との比較も示した。理論との一致は入へんよい。 $\eta = 1.1$ での $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ の指数は 0.575 で理論値 0.588 からはや $>$ ずれている。

3. 2 粒子状分子集合体 格子振動や格子定数は、欠陥の存在する場合、空間的に一様ではなく場所によって変動する。一方欠陥は物質の力学的挙動に本質的な影響をおよぼす。SCEM の基礎式を欠陥を含む系に適用できるように拡張するためには、構成粒子の熱振動中の空間的非一様性を取り入れなければならぬ。熱振動中の空間不均配を独立変数の中に取り入れた基礎式(場の方程式, 境界条件)を導出した。現在これらの式の具体例への適用を試みている。

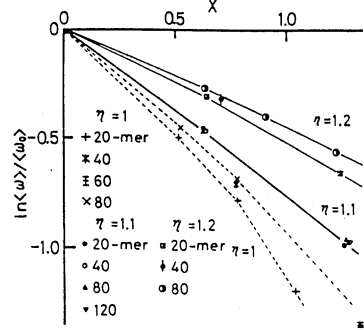


Fig. 1

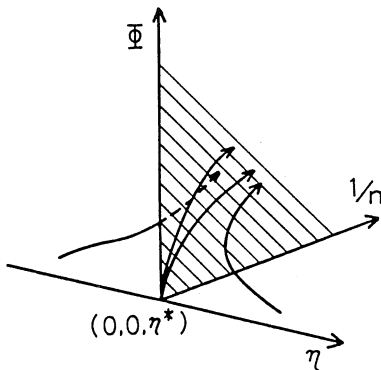


Fig. 2

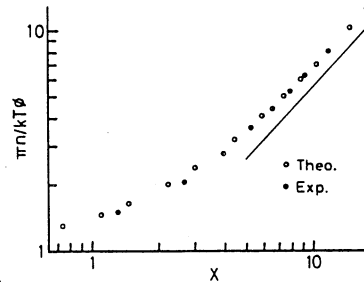


Fig. 3

1. H. Okamoto 1st. SPSJ International Conf. Aug. '84 Kyoto;

2. H. Okamoto J. Chem. Phys. 印刷中; 3. 杉山, 物理学会. 559. 4月福岡; 4. 杉山 応用力学講演会 559. 12月東京; 5. M. Sufiyama Theor. Appl. Mech. 投稿中.

分C98施
 実18.714
 許25080

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分離定数(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こと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、我々の研究室で行っている最低励起三重項状態(T₁状態)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(Z)-2,2'-ビピリジル(bpy)にMg²⁺の付加した錯体[Mg(bpy)]²⁺における基底状態(S₀状態)並びにT₁状態の最適化された分子構造についての計算結果を報告する。

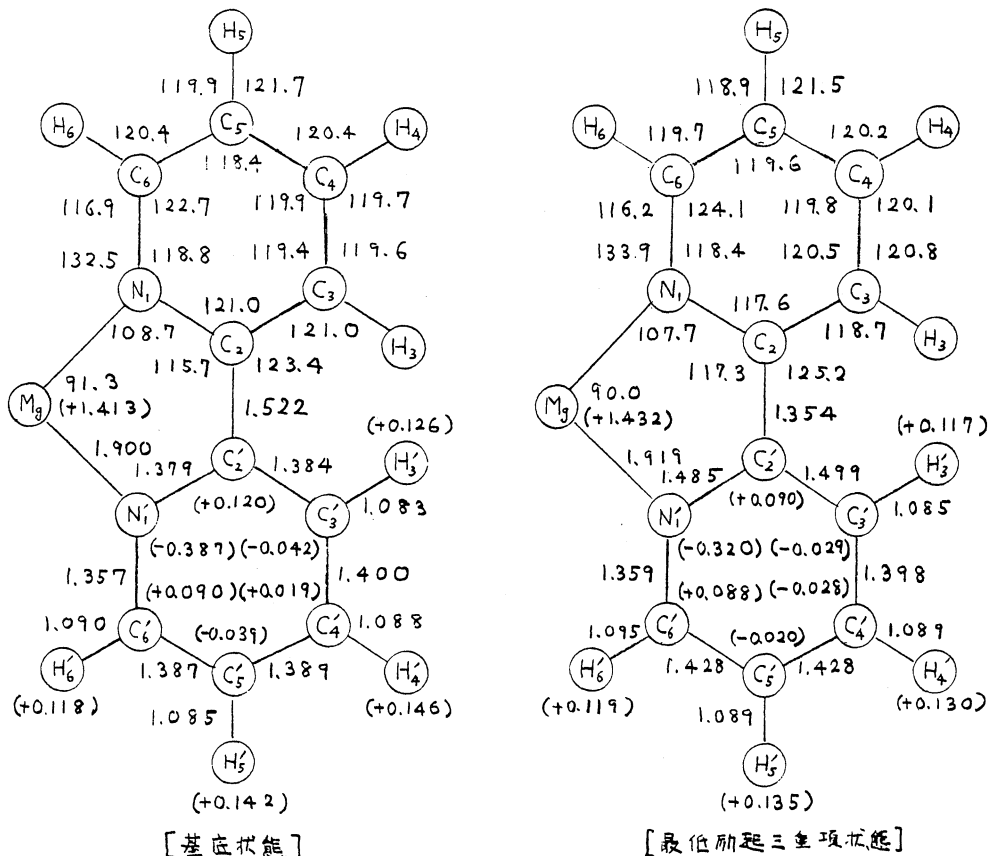


図1. [Mg(bpy)]²⁺の分子構造。[上部]-結合角(度);[下部]-結合距離(Å);(括弧内)-電荷密度。

2. 研究方法・計算方法

$[Mg(bpy)]^{2+}$ の計算においては、平面構造を仮定し、STO-3G minimal basis で IMSPAK を用い、 S_0 状態については RHF 法を、また T_1 状態については UHF 法によって分子構造の最適化を行った。

3. 研究成果

前年度報告した²、2'-ビピリジルのプロトン付加体の結果では、付加プロトンがまたかも配座のビピリジルの一方の N 原子と通常の $N-H$ 結合をしている程度の距離に位置する構造 (C_s 構造) が最も安定であった。しかし本報告の $[Mg(bpy)]^{2+}$ については、2, 2'-ビピリジルの多くの金属イオン (M^{m+}) 錯体 $[M(bpy)_n]^{m+}$ におけるように、 Mg^{2+} が両 N 原子から等距離に位置する構造 (C_{2v} 構造) が、 S_0 および T_1 のいずれの状態においても最も安定となった (図1参照)。これらの場合に得られる $N-Mg$ 間の原子核間距離 [1.900 \AA (S_0 状態) および 1.919 \AA (T_1 状態)] は、N 原子を含む多くの配位子の金属錯体において得られている、配位子の N 原子とそれに配位した金属イオン M^{m+} との間の値に近い。また、それらの配位結合の間の角度 $\angle N-Mg-N'$ として、やはりこの種の多くの錯体における角度に近い値 [91.3° (S_0 状態) および 90.0° (T_1 状態)] が得られた。構造面から考えて、これらの結果は $[Mg(bpy)]^{2+}$ が多くの遷移金属イオンの 2, 2'-ビピリジル錯体に比較的近い性質であることを示唆している。実際に T_1 状態の ESR の測定結果においては、 $[Mg(bpy)]^{2+}$ は 2, 2'-ビピリジルのプロトン付加体よりほかに $[Zn(bpy)_3]^{2+}$ に近いスペクトルが得られているが、このことは上記の推測とも対応している。なお、 $[Mg(bpy)]^{2+}$ と 2, 2'-ビピリジルのプロトン付加体の構造を比較すると、 Mg 核の位置と H 核の位置が著しく異なる (表1. 参照) が、これは Mg^{2+} とプロトンとのイオン半径の差が主たる原因と考えられる。

表1. 2, 2'-ビピリジルのプロトン付加体におけるプロトン近傍の分子構造と電荷密度

結合距離/ \AA	C_2-C_2'	C_2-N_1	$C_2'-N_1'$	N_1-H	$N_1'-H$	N_1-C_6	$N_1'-C_6'$
S_0	1.502	1.363	1.364	1.044	1.911	1.364	1.342
T_1	1.402	1.492	1.430	1.054	1.846	1.322	1.380
結合角/ $^\circ$	$\angle C_2' C_2 N_1$	$\angle C_2 C_2' N_1'$	$\angle C_2 N_1 H$	$\angle C_2' N_1' H$	$\angle N_1 H N_1'$	$\angle H N_1 C_6$	$\angle H N_1' C_6'$
S_0	112.5	111.6	111.3	90.4	114.2	124.9	153.2
T_1	111.7	112.3	108.5	91.5	116.1	127.6	152.8
電荷密度	C_2	C_2'	N_1	N_1'	H	C_6	C_6'
S_0	+0.191	+0.085	-0.255	-0.263	+0.325	+0.120	+0.058
T_1	+0.129	+0.084	-0.205	-0.229	+0.337	+0.153	+0.040

4. 発表・出版実績またおよび予定

八木, 牧口, 大貫, 鈴木, 植口, 永瀬 Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, 252 (1985).

2, 2'-ビピリジルのプロトン付加体および Mg^{2+} 錯体については現在準備中。

分 CS1 施
 完 10.809
 許 22.420

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)、吉田郷弘(京大工)、川上博史(京大工)

[1]、[2]の小テーマが、比較的独立した内容なので、2部に分けて報告する。

[1]-1. 研究目的・内容-金属触媒と酸化物担体の相互作用については理論的にも、調製等の応用上からも興味を持たれているが、原子レベルでの議論はまだ少ないように思われる。一方、分子軌道法を中心とする量子化学的手法は、原子間の相互作用の解明に有力な方法であるが、このような複雑な系への応用は、これからというのが現状である。本研究では、通常、担体効果と総称されるもののうち電子的因子により説明される部分について、非経験MO法によるアプローチを試みた。

[1]-2. 研究方法・計算方法-計算で用いたクラスターモデルを図1に示す。Model A, B, S1, S2は構造をエネルギー勾配法によって最適化して決定した。Model C, DはそれぞれModel AとS1, BとS2の構造を基に組み立てた。Model E, Fの構造については、対応する結晶構造の原子間距離の値にModel A, B, Sの計算結果による補正を加えて決定した。図1のクラスターにおいてSi-H, Si-OH結合中のH原子は隣接するSiやTi原子の代用として用いられている。一方、Ni-H結合のH原子は吸着水素原子を表わすとともに、Ni原子の電子状態のプロープとしての役割も果たしている。

計算は GAUSSIAN 80 により、すべて SPLIT VALENCE 型の基底を用いて行なった。

[1]-3. 研究成果-構造を最適化された Model

A, Bを比較するとNi-H結合長は2つのクラスター間で0.01Åしか異ならず、Ni原子が結合するOまたはSi原子による(構造に関する)影響は非常に小さい。同様のことがX-Si-H角(X=NiまたはO)についても言える。またModel S1, S2においてもX-Si-O角やそのSi-O結合長の差は小さい。一方、Model BのNi-O-Si角は171.5度と求められたが、この角はα-QUARTZのSi-O-Si(144角)よりもかなり大きい。実際にNi-O-Si角を144度から177度まで変化させたときの全エネルギーの変化は6 kcal/mol以下であり、Ni-O-Si構造はbendingに対して非常にflexibleであると言える。(この結果を踏まえてNi-O-Ti系ではこの角を180度にとった。)

また、電子構造については、H-Ni-X(X=Si, Ti)構造がH-Ni-O-X構造になることにより、H原子上の電子密度が増しH-Ni結合は活性化されること。挿入されたO原子の2p A_oから成る軌道はクラスターのHOMOとなるので、このO原子は塩基点としての機能をもつ等の知見が得られている。

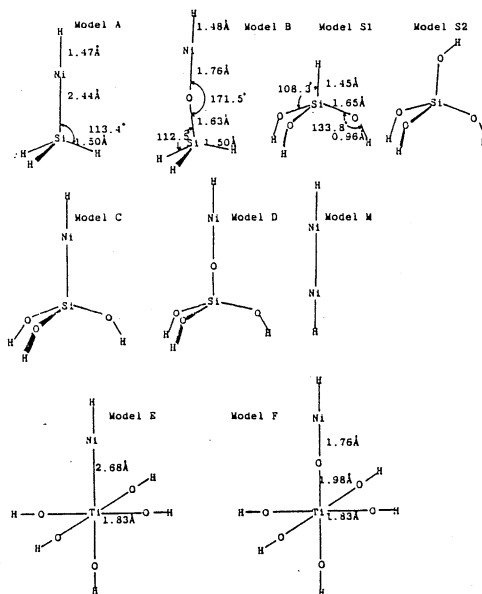


図1 計算に用いたモデルクラスターの構造

[1]-4. 発表・出版実績または予定 - 第54回触媒討論会(浜松)にて発表
(触媒V o 1. 26 No. 5 78P 1984年)

[2]-1. 研究目的・内容 - 前年度に引き続き、アルミナの局所的な表面構造が、酸塩基性に及ぼす影響を調べ、活性点の構造について考察した。

[2]-2. 研究方法・計算方法 - スピネル構造を持った活性アルミナ表面における、種々のサイトに対応したクラスターモデルについて、GAUSSIAN-80, STO-3G を用いて計算した。図2に示したモデルは、水和された表面状態に対応する。さらにまた、表面側のH、OHの組をいくつか取り除いたモデルによって脱水された表面を表す。各モデルのOH残基からのプロトン脱離、露出O原子へのプロトン付加、露出Al原子へのOHアニオン付加エネルギーを計算して、モデル間の相対値によって酸塩基性の強度を判定した。

[2]-3. 研究成果 - 一例えば図2の $\Delta E_1 \sim \Delta E_4$ は各モデルのO1~O4位のプロトン脱離(不安定化)またはプロトン付加(安定化)エネルギーである。これらの結果、および脱水の進んだモデルにおける結果より、OH基のB酸性またはO原子の塩基性の強度に影響を与える最も重要な要因が、それらに配位しているAl原子の数であり、次にそのAl原子に配位している他のO原子の数であることが明かにされた。したがって周りが脱水された表面に残された三配位OH基はつよいB酸性を示し、terminal OHの酸性は弱い。また2配位のbridging O原子の塩基性は最も強く、terminal OHは格子酸素よりも強い塩基性を示す。一方、L酸性については次の結論が得られた。即ち表面のO欠陥のように、いくつかのAlが協力して一つの酸点を作っている時、非常に強い酸性を示す。またAl原子が低配位でありその周りのO原子に対する他のAl配位が多ければ酸性は強くなる。さらに三配位Alの周りのO-O-O三角形が小さい時AlはO-O-O面より突出し同時に酸性も強くなる。

[2]-4. 発表・出版実績または予定 - 1) J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, in the press. 3) 4) J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 投稿予定。

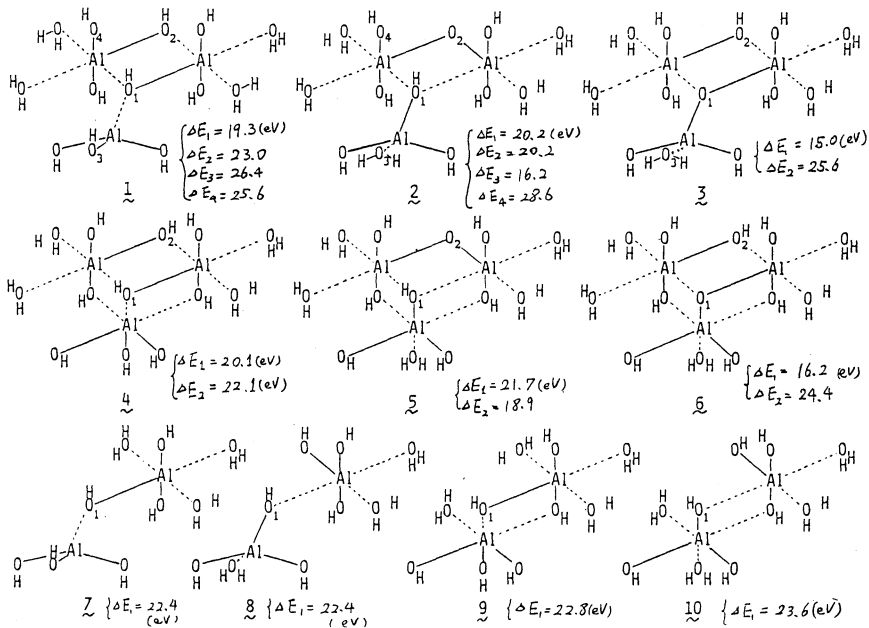


図2. γ -アルミナ (100)-面に対するクラスターモデル。

分子軌道法によるX線スペクトルの解析

分CS4 施
実 9.948
許 25.840

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線スペクトルが、X線を発している原子の状態に対応したシフトあるいは形状の変化を示すことは良く知られている。この現象に対し、分子軌道法による解析を試みた例は、価電子の直接遷移によるスペクトルに対するものがほとんどである。これに対し本研究では、内殻間の電子遷移によるスペクトルの化学状態による変化を扱い、内殻電子まで含む系内すべての電子を扱う分子軌道計算を応用して検討を行なった。

(2. 計算方法)

用いたプログラムは、IMSライブラリにあるものと本質的には同じDV (discrete variational) X_α 法である。本研究で用いたプログラムは、足立(兵庫教育大)、藤間(理研)らによる作成のものである。パラメータの値は、同じプログラムでの他の結果との比較や文献(Adachi et al. J. Phys. Soc. Jpn, (1980))などから、 $d=0.7$ とした。

(3. 結果)

内殻間遷移に影響を及ぼす化学状態として、酸化数及び配位数がある。酸化数の影響は、軽元素から遷移金属元素にいたる原子の K_α のシフトとして反映される。同様に、配位数の変化も K_α のシフトをひき起こす。これは特に第三周期元素において顕著であるが、遷移金属元素に対する影響についてはよくわかっていない。

ここでは、セラミックスなど複雑な構造を取る工業材料の主要な元素であるCaを対象とし、直接結合している元素の違い、及び配位数の変化の影響を、内殻間遷移である $K_\alpha(2p-1s)$ 及び $K_\beta(3p-1s)$ について、計算と実験との比較検討を行なった。

α 結合元素の違い) Fig.1に、 $Ca K_\alpha$ の測定結果を示す。シフトは CaF_2 の位置を基準とした。結合原子とCaとのPaulingの電気陰性度の差が横軸であり、これはCaの有効電荷に対応する。

Fig.1から K_α のCaの有効電荷の変化に対応したシフトを示す傾向を見出せるが、一方、 K_β についてはこの様な傾向は見出せなかった。

この K_α のシフトがCaの有効電荷だけで決まるのであれば、自由原子状態で正電荷を変化させた場合にもFig.1と同様なシフトを示すはずである。Fig.2に自由原子モデルでイオン状態を変化させた場合の、 K_α と K_β のエネルギー変化を示す。この場合、正電荷の変化は3d電子の増減による。Fig.2の K_α の傾向とFig.1の傾向は一致しており、 K_α のシフトはCaの有効電荷の変化を反映していると言える。

Fig.1の結果から、CaSの K_α はCaOより高エネルギー側にあり、これはFig.2の結果とも一致する。

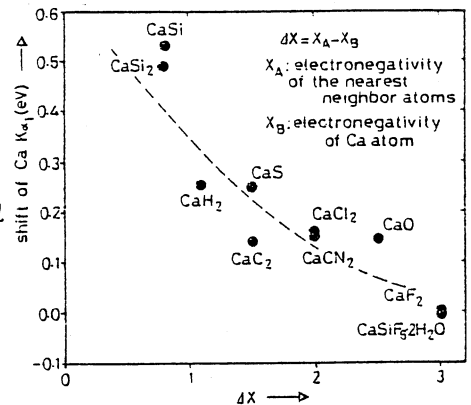


Fig.1 隣接原子との電気陰性度の差に対する $Ca K_\alpha$ のシフト

一方、Fig.2の $K\beta$ の結論からは、CaSの $K\beta$ はCaOより低エネルギー側に出現するはずであるが、実測は逆である。これは、 $K\beta$ のシフトが有効電荷だけでは決まらないことを示している。CaSとCaOはNaCl型の構造を持つ為、これらのシフトは直接結合している元素の違いによると思われる。この考えを基に、 CaO^{10+} と CaS^{10+} のモデルでクラスター計算を行ない、 $K\alpha$ と $K\beta$ のエネルギー変化を検討した。

計算結果をTable.1に示す。 $K\alpha$, $K\beta$ のシフトの傾向はいずれも計算と実測で一致している。 $K\alpha$ のシフト量は、計算のほうが大きめだが、これはマ-デルングポテンシャルを正確に取り入れていない為と考えられる。 $K\alpha$, $K\beta$ いずれも、光子放出時のCaのMulliken ChargeはCaSのほうが小さい。以上のことから、 $K\alpha$ の変化と違い、 $K\beta$ は有効電荷以外の要因、例えば結合状況の違い等で影響を受けることがわ

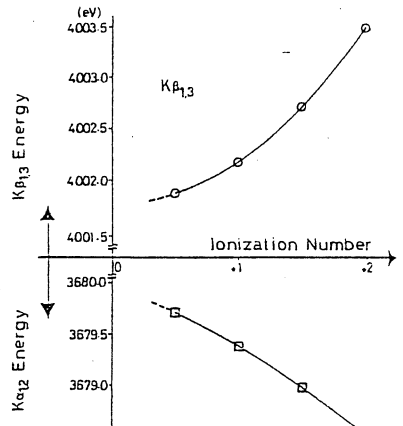


Fig.2 自由原子モデルでの価状態に対するCa $K\alpha$, $K\beta$ のシフト

かる。Ca-O結合はCa_{4p}-O_{2p}からなるが、CaS結合はCa3d-S3dが主であり、これが $K\beta$ の変化にどう影響するのか、現在検討中である。

Table 1. CaO, CaSの $K\alpha$, $K\beta$ のシフトにおける、実測とクラスター計算結果との比較

	K α		K β	
	E(CaS)-E(CaO)		E(CaS)-E(CaO)	
measured ΔE (eV)	0.11		0.27	
calculated ΔE (eV)	0.38		0.18	
Mulliken' charge	CaO	CaS	CaO	CaS
	1.58+	1.24+	1.61+	1.31+

る。配位数の違い) Caは酸化物系化合物においては、6~12配位のいずれかをとる。しかし、20余種の化合物の測定からは、第三周期元素に見られる様な配位数と $K\alpha$, $K\beta$ のシフトとの相関は見出せな

た。もし、これが他の影響、例えばOの外側の原子の影響が大きい為であるならば、同質多型化合物を扱うことで配位数以外の影響を排除できると考えられる。Table2に、二種の同質多型化合物の測定結果を示す。この結果から、 $K\alpha$, $K\beta$ いずれも配位数が増加すると高エネルギー側へシフトする傾向が見出せる。

Table 2 同質多型化合物のCa $K\alpha$, $K\beta$ の測定結果

K α

specimen	coord. No.	shift (eV)
Calcite [CaCO ₃]	6	0.08 ₆
Aragonite [CaCO ₃]	9	0.11 ₈
γ -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	6	0.11 ₀
α' -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	10 + 7	0.13 ₃
β -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	10 + 8	0.14 ₀

この傾向が主に配位数の影響かどうかを検証する為、 CaO^{10+} , CaO^{8+} のクラスター計算を行った。計算の結果、 $K\alpha$, $K\beta$ いずれも8配位のほうが高エネルギー側へシフトすることが示され、測定からの結論を支持する結果となった。計算結果によれば、6配位のCa-O結合は

K β

specimen	coord. number	shift (eV)
Calcite [CaCO ₃]	[6]	-0.27 ₀
Aragonite [CaCO ₃]	[9]	-0.11 ₅
γ -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	[6]	-0.47 ₅
α' -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	[10] + [7]	-0.34 ₀
β -C ₂ S [2CaO·SiO ₂]	[10] + [8]	-0.33 ₀

reference : CaF₂

Ca_{4p}-O_{2p}であり、8配位ではほぼイオン性になっている。これからわかる通り、Caの正電荷の変化は相支配である為、第三周期元素と同様に正電荷が増加すると $K\alpha$, $K\beta$ ともに高エネルギー側へシフトすると思われる。これは、p電子の変化を考慮した自由原子モデルの計算結果から支持される。現在、他の配位状態に対する計算を検討中である。

4) 発表、出版 白友池, 福島 塾, 藤沢 謙二, 谷田 陽一, 空協, 93 111 (1985); 白友池, 福島 塾, 藤沢 謙二, 谷田 陽一, 空協 投稿論文.

白友池, 福島 塾, 飯田 厚夫, 谷田 陽一, 第24回X線分析討論会, 大阪 (1984)

分	CS5 施
実	17,452
許	17,480

モデルポテンシャル法による分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculation

○ 酒井嘉子 (九大教養) 三好永作 (福岡歯大)

1. 研究目的

4d, 5d 遷移金属には触媒作用において重要なものが多く、古くから、その金属表面における吸着機構に関する多くの実験、および理論的研究がおこなわれている。これらの金属クラスターを分子軌道法で計算する場合には、内殻電子に対するモデルポテンシャルの使用が不可欠である。第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg に対してモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを系統的に決めることがこの研究の目的である。また、得られたモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを使用して、金属クラスターや金属錯体に適用し分子軌道計算を行う。

2. 計算方法

Sakai-Huzinaga のモデルポテンシャル法を使用し、第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg に対して、(n-1)p, (n-1)d, ns 電子を陽に考慮したときと、(n-1)d, ns 電子のみを陽に考慮したときのモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを作成する。また、これらのセットを使い、Pd₄, Pt₄, Pd₄H, Pt₄H, FeCO, NiCO などの分子軌道計算を、JAMOL3 を使用して行った。

3. 計算結果

(3-1) モデルポテンシャルの決定

第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg に対して、(n-1)p, (n-1)d, ns 電子を陽に考慮したときと (セット 1)、(n-1)d, ns 電子のみを陽に考慮したとき (セット 2) のモデルポテンシャルのパラメーターと次のような原子軌道のセットを系統的に決めた。計算は現在進行中のものもある。

	セット 1	および	セット 2
Sc~Zn	(6s/4p/5d)		(5s/5d)
Y~Cd	(8s/5p/5d)		(6s/5d)
Lu~Hg	(8s/6p/5d)		(7s/5d)

(3-2) Pd₄, Pt₄ (Td) クラスターの計算 (D_{2d} を使用)

次の電子状態について計算を行い下記の結果を得た。(4a, 6e は s 軌道)

$$\begin{aligned}
 {}^1A_1 &: (1-3)a_1^2 (1-2)a_2^2 (1-2)b_1^2 (1-3)b_2^2 (1-5)e^4 && (d^{10})_4 \\
 {}^3B_2 &: 4a_1 \ 3b_2 && d^9_s (d^{10})_3 \\
 {}^3A_1 &: 3a_1 \ 4a_1 && d^9_s (d^{10})_3 \\
 {}^7A_1 &: 3a_1 \ 4a_1^2 \ 5e^2 \ 6e^2 && (d^9_s)_3 \ d^{10} \\
 {}^7B_2 &: 3a_1 \ 4a_1^2 \ 3b_2 \ 5e^2 \ 6e^2 && (d^9_s)_4
 \end{aligned}$$

(1) Pt₄ の最低エネルギー状態は ⁷B₂ であり、最適化原子間距離は 3.12Å であった。

Pd₄の最低エネルギー状態は ¹A₁ であったが、この状態は dissociative である。電子相関を考慮すれば、Pd₄の基底状態は ³B₂ 状態である。その状態の最適化原子間距離は 3.06Å であった。(2) d 電子の状態密度は、ESCA によって得られたバルク金属のスペクトルの傾向をよく再現している。

(3-3) Pd₄H, Pt₄H クラスターの計算

	Pd		Pt	
	計算値	実験値	計算値	実験値
平衡 M-H 距離 (Å)	1.68	—	1.70	1.76
H-表面伸縮振動数 (cm ⁻¹)	790	—	727	550
吸着エネルギー (eV)	0.86	0.46	0.18	0.23, 0.37
溶解熱 (eV)	0.71	0.20	-0.03	-0.26

Pd(111) および Pt(111) 表面への水素吸着のモデルとして、Pd₄H と Pt₄H クラスターの分子軌道計算を行い、上表のような結果を得た。水素原子は threefold 軸上を動かした。吸着サイトはそれぞれ、H-表面距離 1.05, 1.09 a.u. のところであった。計算された平衡 M-H 距離は共有結合半径の和にほぼ等しい。溶解熱は水素が M クラスターの中心にきたときのエネルギーから求め、実験の傾向をよく再現している。また、水素吸着によって新たに生じたレベルは UPS, XPS からそれぞれ 6.4, 7.3 eV (Fermi level から) と実測されているが、この計算では 7.43, 9.44 eV であった。

(3-4) FeCO, NiCO の計算

鉄およびニッケル表面への CO 吸着のモデルとして、FeCO, NiCO の計算を行い、平衡結合距離 Me-C および C-O や C-O 伸縮振動数を求めた。ニッケルの場合に比べ、鉄の場合には平衡 C-O 距離が伸び、また、C-O 伸縮振動数が小さくなり、C-O 結合が弱くなった状態が計算できた。これらは実験結果とよく一致する。

(3-5) W₅CO, W₅N₂ の計算

W₅ クラスターに N₂, CO が吸着した系の基底状態、原子価電子や内殻電子のイオン化状態の計算を行い次の結果を得た。(1) CO の 5σ, 2π 軌道や N₂ の 4σ, 5σ および 2π 軌道が吸着に重要な働きをしていることが、Mulliken population analysis や MO と charge density の等高線図などから明らかになった。(2) 実測された、吸着の際の原子価電子のイオン化エネルギーの変化を再現した。(3) 計算された C, O, N の 1s 電子のイオン化状態は、いわゆる screening process をよく表している。

4. 発表実績および出版予定

- (1) 三好, 酒井, 日本物理学会, 1984年4月, 福岡
- (2) 酒井, 三好, 日本物理学会, 1984年4月, 福岡
- (3) E. Miyoshi, Y. Sakai, and S. Mori, Chem. Phys. Letters, 113(1985)457.
- (4) E. Miyoshi, Y. Sakai, and S. Mori, Surf. Sci., in press.
- (5) Y. Sakai, T. Anno, and E. Miyoshi, to be published.
- (6) Y. Sakai, S. Huzinaga, M. Klobukowski, and E. Miyoshi, to be submitted.

分 CTS 施
 実 16.543
 許 17.480

核酸塩基間の相互作用に関する分子軌道法による研究

Ab Initio MO Study on the Interbase Interaction

○ 影本 彰弘、馬場 義博、田中 英次、大田 芳久 (阪工大)

1 研究目的、内容 本プロジェクトは、ab initio MO計算により塩基間あるいは塩基-水間の相互作用エネルギーを求め、熱量計による熱測定から得られた熱力学データとあわせて、核酸塩基間の相互作用および溶媒効果について総合的な考察を行なうことを目的とする。本年度は、以下について研究を行なった。

(I) 塩基間水素結合相互作用の安定性は、その環境に大きく依存する。そこで、Adenine (Ade)-Uracil (Ura) 間の水素結合作用に対するH₂O分子の効果について考察した。
 (II) Ade, Ura, Guanine (Gua), Cytosine (Cyt) 以外の塩基がtRNAに存在することはよく知られている。そこで、Hypoxanthine (Hyp)-Cyt, Gua-Cyt水素結合系の相違について考察した。

(III) 塩基の互変異性体の安定性は、突然変異などの関点から非常に興味もたれている。ここでは、Hyp, Guaのlactam-lactim互変異性について考察した。

2 計算方法、研究方法 ab initio MO計算は、分子研ライブラリプログラム、IMPSPACK と GAUSSIAN 80 を用いて行なった。基底関数は、STO-3Gを用いた。(III)については、エネルギーを4-31Gを用いて再計算した。水素結合系の構造は、分子間の構造パラメータのみを最適化し、他は固定した。相互作用エネルギーの分割は、Kitaura-Morokumaの方法により計算した。

3 研究成果 (I) Ade-Ura水素結合形成による電子密度の変化をFig.1に示す。この図から、W-C pairではAdeのH₁₁、HG pairではAdeのH₁₉(図中、矢印で示す)の電子密度がかなり減少していることがわかる。したがって、これらのH原子の近くにあるH₂O分子は、C-H^{δ+}...O水素結合によりAdeとUraの間にbridgeを作ると予想される。そこで、Fig.2の(7)の位置のH₂O分子の配置のみをAde-Uraで構造を決め、他のH₂O分子については、Ade,Ura単独で決めた配位の構造を用いた。

水和したAde-Ura間の水素結合エネルギーをTable Iに示す。W-C pairのsite 3、HG pairのsite 4への水和によって、Ade-Ura水素結合が少し不安定化する。これは、水和による水素結合に沿った電

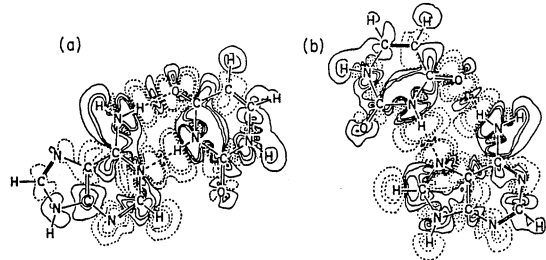


Fig. 1. The electron density changes in (a) the W-C and (b) the HG pairs. Full and dotted lines indicate the density increases and decreases, respectively. The values of these lines are ± 0.0001 , ± 0.0005 , and ± 0.001 (Bohr)⁻³, successively.

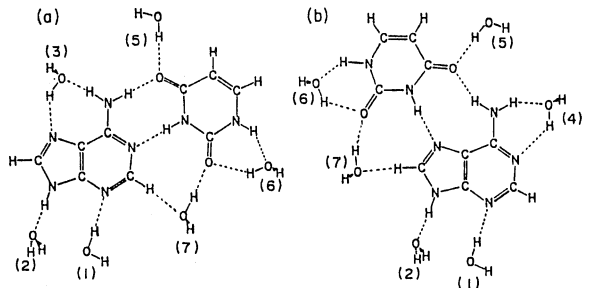


Fig. 2. The hydration schemes of (a) the W-C and (b) the HG pairs.

荷移動によって説明できる。

一方、W-C pair、HG pairともにsite7への水和によって Ade-Ura間の水素結合エネルギーは増加する。しかし、この値には C-H δ^+ ...O水素結合エネルギーが含まれており、これを分離することができないため、site 7への水和による正味の効果についてははっきり言えない。

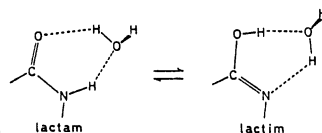
Ade単独の場合、C-H δ^+ ...O水素結合エネルギーの計算値が2~3kcal/molであるので、HG pairのsite7への水和のみが、水素結合の安定化に寄与すると考えられる。

(II) Hyp-Cyt, Gua-Cyt 系の水素結合エネルギーとその成分をTable IIに示す。Gua-Cyt系のBSSEの補正を行なった水素結合エネルギー(最後の行)は、気相中での実験値(-21kcal/mol)とよく一致する。またHyp-Cyt, Gua-Cyt系ともに、水素結合の安定性に寄与しているのは、主として静電相互作用である。

溶媒効果は、主に、溶媒-溶質間の双極子-双極子相互作用と水素結合相互作用によることはよく知られており、前者の大きさは、溶質分子の双極子モーメントの大きさから見積もることができる。Table IIIに、双極子モーメントの計算値を示す。この表から、極性溶媒中では、Gua-Cyt系は、Hyp-Cyt系に比べて、溶媒-溶質間の双極子-双極子相互作用により、大きく安定化すると予想できる。

(III) Gua, Hyp の lactam, lactim 体の相対エネルギーを、Table IVの第1、2列に示す。lactam、lactim体単独のときは、Hyp、Guaともにlactam体の方が安定であるが、後者の差は小さい。一般に

互変異性は溶媒効果を大きく受ける。そこで、右のような H₂O



分子が関与した lactam-lactim 互変異性について計算を行った。H₂O が配位したときの相対エネルギーをTable IVの第3、4列に示す。H₂O が配位することによって、Hyp の相対エネルギーは少し小さくなるが、Gua では50% も大きくなる。また、Gua の双極子モーメントはlactam体の方が約2倍大きいことから、水溶液中では、lactam体の方がより安定になると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

大田、田中、馬場、影本、西本、高分子討論会、59年9月、仙台； Repts. Progs. Polymer Phys. Japan, in press (1895)； J. Phys. Chem., to be published.

TABLE I: The Hydrogen-Bonding Energies between hydrated Ade and Ura.

site ^a No.	W-C pair	HG pair
0 ^b	-14.1 ^c	-12.3
1	-14.0	-12.3
2	-14.0	-12.6
3	-12.3	
4		-11.0
5	-13.7	-12.0
6	-14.1	-12.1
7	-15.3	-17.0
1,2,3, 5,6,7	-14.2	
1,2,4, 5,6,7		-15.1

a. See Fig. 2. b. Non-hydrated Ade-Ura hydrogen-bonded systems. c. Energies are in kcal/mol, with a minus for stabilization.

TABLE II: The Hydrogen-Bond Energies and Their Components for the Watson-Crick Pair of Hyp-Cyt and Gua-Cyt.

	Hyp-Cyt	Gua-Cyt
ΔE	-19.7 ^a	-26.6
ES	-26.8	-33.7
EX	39.8	50.8
PL	-2.2	-3.1
CT	-24.2	-33.5
CT(X+Y) ^b	-11.9	-12.3
CT(Y+X)	-12.1	-21.1
MIX	-6.3	-7.1
$\Delta E(\text{corrected})^c$	-13.7	-20.0

a. Energies are in kcal/mol, with a minus for the attraction.

b. X refers to Hyp for Hyp-Cyt and to Gua for Gua-Cyt. Y refers to Cyt.

c. ΔE with the correction of BSSE.

TABLE III: Calculated Dipole Moments (in Debye) of Hyp, Gua, Cyt, Hyp-Cyt and Gua-Cyt.

	magnitude	direction
Hyp	3.9	169° ^a
Gua	5.2	152° ^a
Cyt	5.0	10° ^b
Hyp-Cyt	4.1	93° ^a
Gua-Cyt	6.5	82° ^a

a. Direction with the angle to the axis C₄-C₅ of Hyp or Gua counted clockwise.

b. Direction with the angle to the axis C₂-N₃ of Cyt counted clockwise.

TABLE IV: Relative Energies of the Tautomers of Hyp and Gua.^a

	mono-hydrated			
	lactam	lactim	lactam	lactim
Hyp	0.0	11.7	0.0	10.7
Gua	0.0	6.1	0.0	9.1

a. Energies are in kcal/mol relative to the lactam form, with a minus for stabilization.

分 CuZ 施
実 23.590
許 23.940

アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用

Interaction of small molecules with solid surfaces of alkali and alkali-earth compounds

藤村 亮一郎 (奈良教育大), 藤岡 宏朗 (奈良教育大)

1. 研究目的・内容

金属酸化物表面と小型単分子(主に気体)の相互作用は, 触媒反応, 表面酸化等の基本的な機構を理解するための重要な要素であり, 興味深いものである。本プロジェクトにおいては, アルカリハロゲン化合物, アルカリ土類酸化物および硫化物と H_2 , CO , CO_2 等の相互作用をクラスターモデルを用いた分子軌道計算によって解明することを目標としてきている。本年度も昨年に引き続き, 酸化マグネシウム(MgO) を固体としてとりあげ, それと CO との相互作用について研究した。

2. 研究方法・計算方法

図. 1 に示すような様々なクラスターについて CO との相互作用を, CO 吸着による系の安定化エネルギー (E_{ads} とよぶ) を指標に検討した。系の電子状態は, 3-21G 基底を用いた非経験的分子軌道計算により求めた。また, 分子軌道計算には GAUSSIAN76 プログラムを改良して用いた。

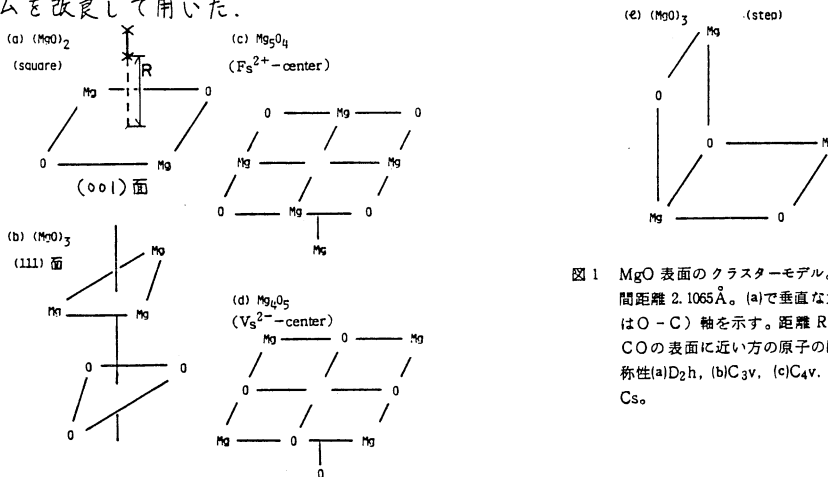


図 1 MgO 表面のクラスターモデル。すべて隣接 Mg-O 間距離 2.1065 Å。(a) で垂直な太い線は C-O (又は O-C) 軸を示す。距離 R は表面第一層と, CO の表面に近い方の原子の間。クラスターの対称性 (a) D_{2h} , (b) C_{3v} , (c) C_{4v} , (d) C_{4v} , そして (e) C_s 。

3. 研究成果

まず, CO 配位につき自由度の少ない (a), (b), (c) および (d) クラスターについての計算結果を表 1 に示す。(a) の (001) 型の最も可能性の高い表面での結果をみる。 CO 配向によらず $E_{ads} < 0$ (反脱) となった。この結果は, Mackdrodtらによっても得られている。(b) の (111) 面上の場合は, データが少ないが, ある程度の吸着活性 ($E_{ads} \sim 0.8 eV$) がみられる。また, 電荷移動がほとんどみられないことから, 物理吸着と考えられる。だが,

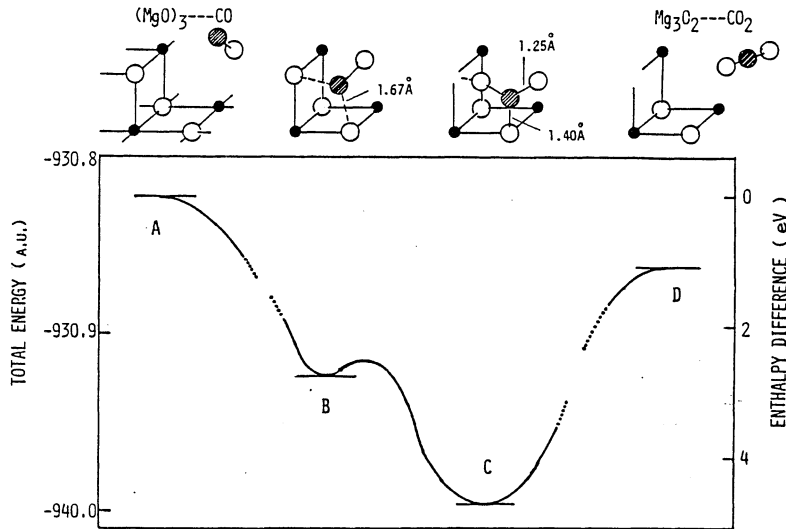
CO の酸化等の化学結合交替を起こすほどの活性はないと考えられる。また、(111)面の出現確率は一般的に小さいとされている。次に(c)の F_S^{2+} 中心型では、COの結合はさらに弱い($0.2 < E_{ads} < 0.5$)。これもやはり、物理吸着とみることができる。モデル(d)は、クラスターモデル自体が収れんしなかった。以上、

モデル(a), (b), (c)および(d)の計算結果として、COの化学吸着にはMgO表面上に何らかの不規則性が必要との示唆が得られた。そこで、今までより高不規則な(e)のステップ型のモデルでは、図2のBのようなCOの吸着構造が得られた。($E_{ads} = 3.0 \text{ eV}$) この値はさきの4つの結果に比べて大きな値である。また、さらに1個の酸素原子が炭素原子の方へ移動した、より安定な構造($E_{ads} = 4.8 \text{ eV}$)が得られた。(図2・C) そのときの酸素移動によるエネルギー障壁は1 eV以内であると考えられる。これらをまとめると、図2のような形(図中、A→B→C→D)でCOの酸化の機構のひとつになり得ることがわかった。

表1 クラスターモデル(a), (b), (c)と(d)へのCO分子吸着のMO計算。[※]“C-O軸配向”とは、図1(a)で太破線に沿い炭素、酸素のどちらの原子が表面に近いかを区別する。

クラスター	C-O軸配向	Rmin (Å)	Eads (ev)	備考	
(a) (MgO) ₂ 上(001)面	C	∞	> (反脱)		
	O	∞	> (反脱)		
(b) (MgO) ₃ 上(111)面	Mg ₃ の3角形上	C	固定 2.3	-0.8.	
		O	未	未	
	O ₃ の3角形上	C	未	未	明らかに不利なモデル。
		O	////	////	
(c) Mg ₅ O ₄ 上(F _S ²⁺ 中心)	C	固定 2.3	-0.23		
	O	" 2.3	-0.48		
(d) Mg ₄ O ₅ 上(V _S ²⁺ 中心)	C	×	×	クラスターMg ₄ O ₅ が収れんせず。	
	O	×	×		

※ (e)ステップ上の吸着は後述(図2)



4. 発表・出版実績または予定

藤岡, 山辺, 柳沢, 松村, 藤村 Surface Science 149(1985)L53

藤村, 柳沢, 藤岡, 山辺 松村 Physical Review B 投稿中

多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計

分 CUS 施
実 7,300
計 14,440

Mechanism of Electron Delocalization among Many Systems and
Design of Molecules and Reactions

○ 稻垣都士 (岐大工), 岩瀬孝司 (岐大工), 後藤なをみ (岐大工), 今井健雄 (岐大工)

1. 研究目的, 内容

多くの化学結合間で電子が非局在化する機構を系統的に解明する研究の一環として、窒化水素と呼ばれるべき $N_m H_n$ ($1 \sim 7$) の構造と反応性を明らかにすることを目的とした。なじみ深い窒化水素としては、 NH_3 、ヒドラジン(1) およびジアゼン(2) が知られる程度で、二つ以上の N-N 結合をもつ化学種で単離されているのは、窒化水素酸 HN_3 とテトラザエン(4) のみである。

2. 研究方法, 計算方法

対象とする化学種の幾何構造が未知のものが多く、IMSPACK プログラムを用いて、*ab initio* 分子軌道計算 (STO-3G) によって最適化した。化学結合間の電子非局在化機構を解明するため、多体間電子配置解析 (岐阜大学計算機使用) を行った。

3. 研究成果

窒化水素 $1 \sim 7$ の最適化構造を図 1 に示す。 1 の N-N 単結合 1.48 \AA と比較すると、 5 の単結合 1.50 \AA は化学結合の常識からすれば、共役二重結合間の単結合距離にしては異常に長く、不安定な化学種であることを示唆している。一方、 6 と 7 は、単結合が 1 より短く、二重結合が長くて、芳香族性の効果が認められた。また、 3 と 4 の構造は 1 と 2 と比較して異常ではない。 5 は単離されているので、 3 も単離しうる可能性がある。

電子構造を理解するための、分子を各化学結合の相互作用系と表えて、多体間電子配置解析を行い、以下に定義する非局在化稠度 DP と交換稠度 ExP をとめた。

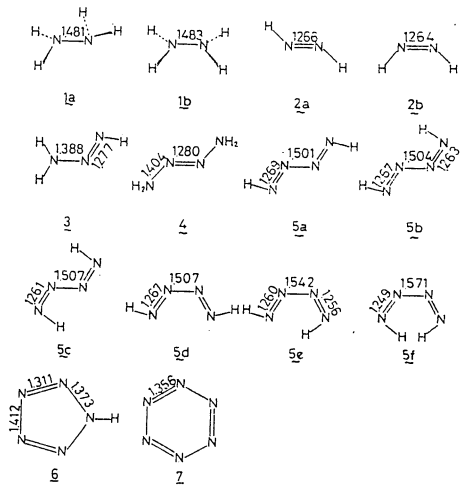


図 1. 窒化水素の幾何構造

$$DP(i,j) = 2N C_i C_j \langle i^* j^* | G | i^* j^* \rangle$$

$$ExP(i-j) = -2N C_i^2 \langle i | j \rangle^2$$

N は電子数, C は電子配置の係数, G は基底電子配置, T は電子伝達配置, i, j は化学結合の結合性軌道, i^* は反結合性軌道である。

5 の単結合の異常性の原因を解明するために、単結合の標準値 (1.45 \AA) に縮めた構造の電子構造と比較して、顕著な差違のある部分を図 2 に示した。(a) は $2, 3$ 位 N 上の孤立電子対の反発, (b) は末端 N 上の孤立電子対から単結合の空軌道への電子非局在化; (c) は末端 N-H 結合からの同様の非局在化である。ところで孤立電子対の反発が N-N 単結合を伸ばしている主因ならば、 1 においても同程度の効果があってもよいはずであるが、計算結果

には認められない。従って、孤立電子対および N-H から N_2-N_3 の反結合性軌道へ電子が異常に流れ込むことが、互の不安定化をもたらす主因であると結論した。

環状π共役窒化水素互と互の電子状態を等電子的炭化水素と比較検討した。交換稠度には、ピロール、ベンゼンとの顕著な差は認められなかった。非局在化稠度を図3を示す。ピロール、ベンゼンと比較して、孤立電子対から anti-planar 位の N-N 結合の空軌道へ電子がかなり流れ込んでいることがわかった。これは、互の N-N 単結合を異常に伸ばしている原因と同じである。そこで、原子結合稠度をσ成分とπ成分に分けて等電子的炭化水素と比較した結果、窒化水素においてはσ成分が著るしく低い値であることが明らかとなった(図4)。図中の%は炭化水素における値を100とした時の割合である。

互の HOMO は互に比べて高く、LUMO は低いので、互は求電子、求核試薬の攻撃を受けやすく、速度論的にも不安定な化学種であることが予想される。

他の二、三の共役系に関する、予定された研究(申請書参照)は現在なお継続中であるので割愛した。

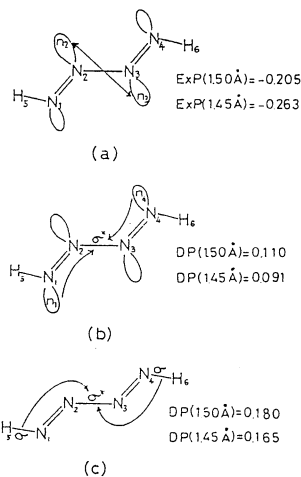


図2. 窒化水素の不安定化の因子

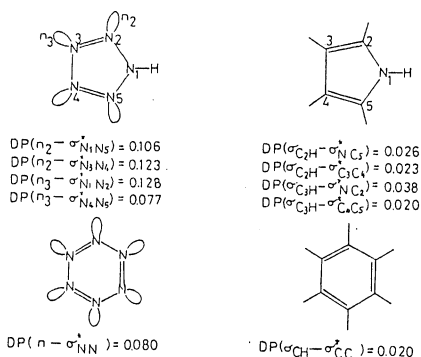


図3. 非局在化稠度

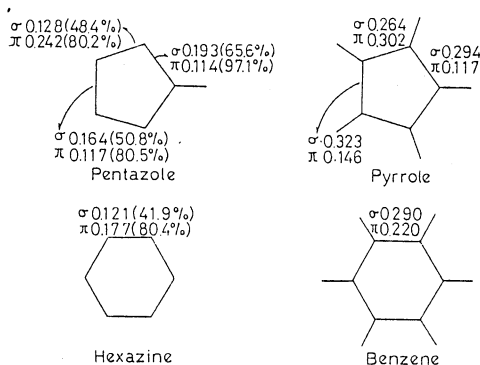


図4. 原子結合稠度のσ, π分離

4. 発表実績

S. Inagaki, K. Iwase, N. Goto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1984, 2019.

S. Inagaki, K. Iwase, H. Kawata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 601 (1985).

後藤, 箱垣, 平林, 中15回中部化学会支部連合秋季大会, 59年10月, 岐阜.
今井, 箱垣, 平林, 同上.

分 CV3 施
 実 17.440
 許 25.840

Molecular Dynamics Simulation and Analysis of Glass Transition

○木村昌史, 石田義明(東工大理), 中西秀, 小川重男(慶應大理工)

1. 研究目的・内容

単原子球対称ポテンシャル系(Lennard-Jonesポテンシャル)の液体を急冷する方法によって,このような単純系でも,ガラス転移,ガラス状態が存在することが,昨年度までの計算機実験で示されてきた。この状態が果して“アモルファス相”とみなせる熱力学的準安定な相なのか,あるいは究極的には結晶に緩和する過程に過ぎないのか,次の問題の一つである。系のゆらぎや緩和時間は,系のサイズ(粒子数)や時間スケールに直接関係している。分子動力学(MD)を用いる現在のシミュレーションで,粒子数Nを増やし,さらに実時間スケールに近づく長時間計算を続けるのは,ほとんど限界に近い。しかし,これまで継続中のN=864の系について,可能な限りの緩和(アニーリング)を続けて,緩和の熱力学的経路によっては,結晶化したり,それとは別の最近Nelsonらに示唆されている“Bond orientational order”を示す構造へ発展してゆく可能性を追求する。

2. 研究方法・計算方法

N=864の急冷過程のMDデータから,いくつかの温度のconfigurationのサンプルを分岐させ,緩和過程として体積一定の通常のミクロカノニカル・アンサンブルとして各数万ステップのMD計算を実行した。またその過程を通じて,多くの解析計算を行なった。

特に“Orientational order”を表わす order parameters として以下の量を計算した。これらの量は等方的液体の場合,ほとんど0の値をとる。

$$\begin{aligned} \bullet Q_l &\equiv \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\bar{Q}_{lm} \equiv \langle Y_{lm}(\theta(\vec{r}), \varphi(\vec{r})) \rangle) \\ \bullet W_l &\equiv \sum_{m_1+m_2+m_3=0} \binom{l \ l \ l}{m_1 \ m_2 \ m_3} \bar{Q}_{lm_1} \bar{Q}_{lm_2} \bar{Q}_{lm_3} \quad l = \text{even} \\ \bullet \hat{W}_l &\equiv W_l / \left[\sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{\frac{3}{2}} \\ \bullet G_l(r) &\equiv \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \langle Q_{lm}^*(r) Q_{lm}(0) \rangle / G_0(r) \end{aligned}$$

ここで Y_{lm} は球面調和関数, \vec{r}, θ, φ は Voronoi 多面体等で定義される隣接粒子を結ぶ“bond”の中点の位置ベクトルと極座標角であり, $\langle \dots \rangle$ は全系の bonds にわたっての平均を表わす。 $\binom{l \ l \ l}{m_1 \ m_2 \ m_3}$ は Wigner 3j 係数である。

3. 研究成果

これまでのデータは,ガラス転移点は圧力一定($P \approx 0.0$)の条件下で, $T_g \approx 0.5 (\epsilon/k_B)$ ($\epsilon/k_B = 120 \text{ K}$)を示しているが,この温度よりやや低い $T=0.35$, さらに低い $T=0.22$, $T=0.11$ のサンプルについてアニーリングして,その後の温度・圧力の変化を示したのが, Fig. 1 である。

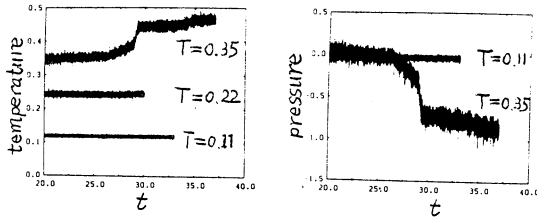


Fig.1

$T=0.35$ にはある短い時間内に、急激な温度上昇および圧力降下が起こった。いくつかの構造解析の結果、これは結晶への転移と判断された。圧力が負になるのは周期境界条件で体積固定のシミュレーションを行なっているためである。現実的には結晶化に伴う体積収縮が起こることを示している。

$T=0.22$, $T=0.11$ については計算時間がまだ十分とはいえないが、きわだった変化は見られず、平衡状態を保っている。

しかし前述の orientational order parameters を計算してみると、構造に関してきわめて sensitive な変化が起きていると考えられる。参考のため Table.1 には icosahedron (正20面体) と fcc, bcc のクラスターが示す Q_2 , \hat{W}_2 の値を示した。特に結晶とガラスを区別する key parameter は \hat{W}_2 である。各温度について代表的値をグラフにしたのが Fig.2 である。この中で特に $T=0.11$ の \hat{W}_2 が負の大きな値をとるのは "icosahedral order" が成長している可能性がある。 $T=0.22$ では逆に \hat{W}_2 が正の値をとるのは今のところ、いかなる構造の反映か断定できない。 $T=0.35$ の結晶化においては fcc の値に近づいている。この温度ではガラス転移点は通過したものの、熱力学的にまだ不安定な状態にあり、容易に結晶化が進んだものと考えられる。一方、ガラス化が進行するサンプルでは微妙な構造変化に対して、通常の解析(動径分布, 構造因子, 多面体解析等)は鈍感である。局所的な原子13個からなる正20面体的クラスターと fcc クラスターでは平均結合エネルギーを比較すると LJ系では約8.4%, 正20面体の方が低い(Fig.3)。急冷によってできたこのようなエネルギー的歪みが緩和に伴って全系の構造に結晶と異なる "order" として伝播する可能性がある。もう少し大きなクラスター単位での新しい構造記述が必要であろう。

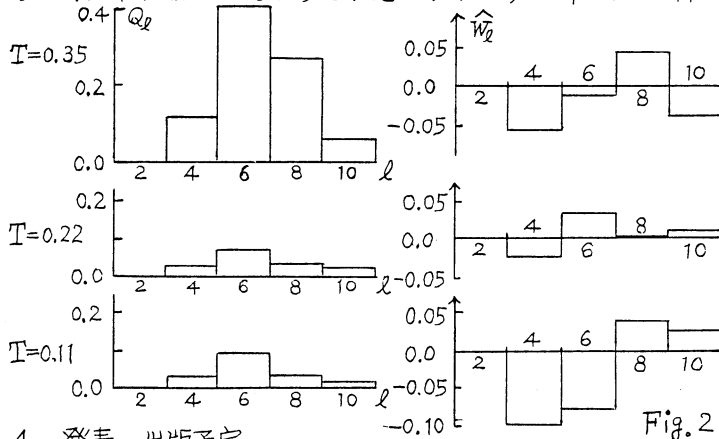


Fig.2

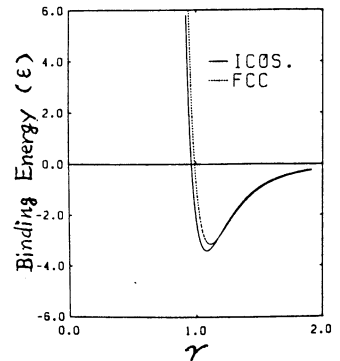


Fig.3

4. 発表・出版予定

F. Yonezawa & M. Kimura 投稿予定

分 CV6 施
 実 13.576
 許 14.440

表面電子状態とダイナミクス

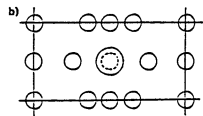
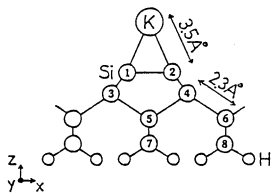
Electronic structures of surfaces and dynamics

島 信幸 (東大理)

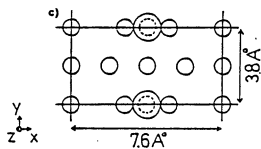
1 研究目的・内容

固体表面での反応過程に於てはエネルギー散逸の過程が一つの重要な要素である。エネルギー散逸の主要な機構の一つに、表面プラズモンの励起がある。表面プラズモンは表面の構造や電子状態に影響され易い。特にオーバーレイヤープラズモンは吸着子の種類、吸着配置、電子構造に敏感なので、エネルギー散逸機構の研究のみならず、表面構造の解析にも用いる事が出来ると思われる。此処では表面の動的応答としてのオーバーレイヤープラズモンが、表面構造にどの様に影響されるのかについて、表面の電子状態とそれに基づくオーバーレイヤープラズモンの分散のオー原理からの計算結果を用い調べる。

Symmetric dimer model

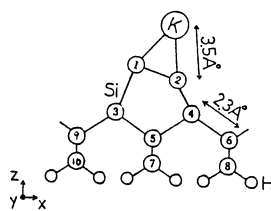


Model 1



Model 2.

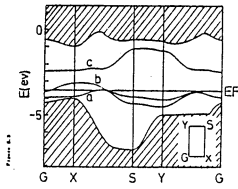
asymmetric dimer model



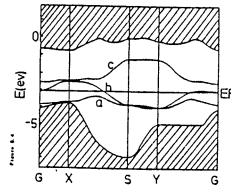
Model 3.

2 研究方法・計算手法

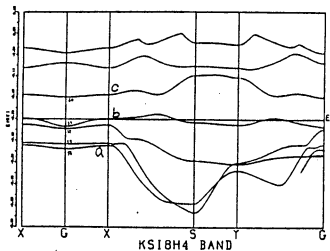
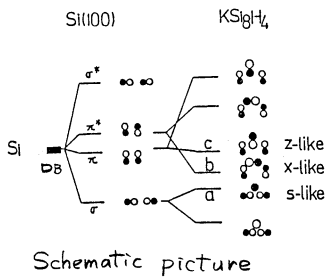
オーバーレイヤープラズモンのエネルギー分散と励起強度を決めているのは、表面電子系の電子状態、即ち電子エネルギー状態と波動関数である。これらが求められれば通常のRPA近似の範囲で、バンドのワニ関数を使ってオーバーレイヤープラズモンの分散を決定する事が出来る。此処では表面状態が比較的良く研究されているSi(100)K吸着系について、電子構造とプラズモン分散との、表面構造との関係を調べる。まずSi(100)K吸着系の電子状態を、薄層モデルによる二次元バンド計算で求める。清浄Si(100)表面は、表面Si原子がasymmetricにdimerを作って2x1構造になっているとする説が有力であるが、K吸着系では電荷移行の為symmetricなdimer構造になっている可能性が強い。またK吸着位置は、hollow site(2つのdimerに囲まれた位置)とbridge site(dimer上の位置)が考えられる。そこで、symmetric dimer-hollow site (Model 1), symmetric dimer-bridge site (Model 2), asymmetric dimer-hollow site (Model 3) の3つの構造を仮定しバンド計算を行なう。半無限系のSi表面を4層の薄膜系で近似し、Kと反対側に生じたダングリングボンドにはHをつけた、KSi₂H₄系でモデル化する。計算は、ランダムサンプリング法による、numerical basis LCAO-X α 法で行なう。baseはminimal basis setを用いた。結晶内電荷はマリケン分布の範囲でセルフコンシステントに定める。ブリルアンゾーン積分はブリルアンゾーンを160程度の格子に区切り線型近似の範囲で行なう。



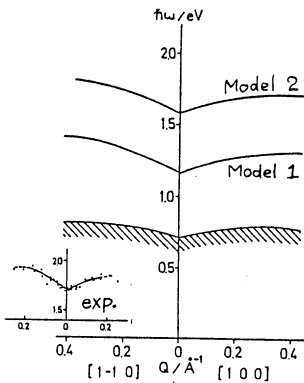
Model 1



Model 2



Asymmetric dimer



Energy dispersion of the overlayer plasmon

3 研究成果

左図に1電子バンド構造を示す。尚 Model 1 の結果は59年度の計算機施設利用によるものである。斜線部分はバルク的な部分であり、表面状態 a, b, c がギャップ中に現われる。薄層モデルを用いた為にギャップは再現出来なりが、オーバーレイヤープラズモンに関する表面状態は記述出来ていないと考えられる。各バンドの性格を見る為に X 点附近の波動関数を調べて schematic に表現した物が左図である。dimer を生ずる前に縮重していた表面の2つの Si(100) 原子のダングリングボンド4つが dimer を作る事により、 σ^* , π , π^* の4つに分裂する。清浄な Si(100) 表面では π と π^* がギャップ状態となる。K が吸着すると、K の 4s 状態との、 $4p_x$ と π^* , $4p_z$ と π がそれぞれ結合、反結合状態を作る。 $4p_x$ と π^* の方が $4p_z$ と π との相互作用より大きいので、左図の様に S like な a, $4p_x$ like な b, $4p_z$ like な c バンドがギャップ中の表面状態を構成する。Model 1 に較べ Model 2 では隣りあう dimer との相互作用が小さいので、 π , π^* と K の相互作用は少なく、結合、反結合の分離も小さくなると考えられる。その結果、バンド構造でも Model 1 に較べバンド a は下がりバンド b は上がっている。Model 3 に於ては、dimer の π , π^* の状態がくずれざる為に相互作用が更に小さくなり、a 状態はバルク状態に入り込んでしまう。K 同士の相互作用が大きいので 4s, p_x , p_z 成分はブリルアンゾーン内で Γ 点から遠ざかるにつれ高エネルギー側にずれる。その結果、S-Y line 上では a, b バンドは殆んど π , π^* 状態となっている。表面準位間の遷移によるプラズモン励起としては、 $a \rightarrow b$, $a \rightarrow c$, $b \rightarrow c$ の3つが考えられ、それぞれ $4s \rightarrow 4p_x$, $4s \rightarrow 4p_z$, $4p_x \rightarrow 4p_z$ の遷移に対応すると考えて良い。このうちオーバーレイヤープラズモンとして強度が期待できるのは前二者である。そこでバンドのワニア関数を構成し、gaussian でフィットし、RPA 方程式を自己無撞着に解いてプラズモンの分散曲線を計算した。 $a \rightarrow c$ 遷移はかなり高エネルギー側に出るので $a \rightarrow b$ 遷移による分散だけを図示したのが左図である。斜線は1電子励起部分である。絶対値も含めて実験を良く再現する。

4 発表・出版予定 石田・島・塚田 物理学会 59年10月 富山
H. Ishida・N. Shima・M. Tsukada Phys. Rev. B 投稿予定

重合反応の反応規則と立体規則に関する研究

分CWO 施
 実 10.203
 許 10.260

Study on Reaction Control and Stereocontrol in Polymerization.

蒲池 幹治 (阪大理)

1. 研究目的・内容

本研究は、重合反応における中間体や遷移状態の電子構造を分子軌道法を用いて計算し、生長末端の構造、性質の特徴をつかみ、新たな分子設計への知見を得ることを目的としている。本年度は、ラジカル重合のモデルとしてメチルラジカルと各種ビニル化合物との反応に注目し、付加反応に必要な活性化エネルギーおよび生じたラジカルの構造を検討した。

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算はすべて -21G UHF SCF法により、エネルギー勾配法を併用して反応の最適構造を求めることを基本とした。計算に使用したプログラムはIMSPAK Gaussian 80である。ビニル化合物としては、エチレンの他に電子吸引性置換基をもつアクリロニトリルおよび電子供与性基を有するメチルビニルエーテルを送った。

3. 成果

3.1 付加ラジカルの最適構造

メチルラジカルが3つのビニル化合物へ付加して生じるラジカルの最適構造を図1に示す。アクリロニトリルやエチレンから生じるラジカルでは、ラジカル中心と結合する3つの原子がほぼ 120° であり、 sp^2 構造をとっていると結論できるが、メチルビニルエーテルから生じるラジカルには、3つの角の中の1つは 110° であり、 sp^2 構造より少しづれていることが算出された。得られた結果は、ビニルエーテルから生じる生長ラ

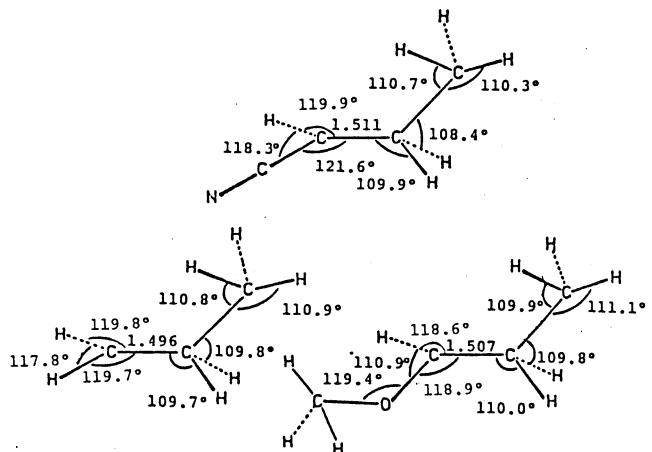


Fig. 1 Optimized geometries of radicals.

ジカルの特異な反応挙動やESRスペクトルの原因究明に新たな情報を提供するデータである。

3.2 活性化エネルギー

上記の付加反応の活性化エネルギーおよび反応熱を表1に示す。活性化エネルギーは、アクリロニトリル、エチレン、メチルビニルエーテルの順に大きくなっている。一方、反応熱は、逆に減少している。アクリロニトリルでは、シアノ基がラジカルの共鳴安定化に参与するため、遷移状態や生成ラジカルの安定化がおこり、エチレンに比べて活性化エネルギーは低く、反応熱は増大しているが、メチルビニルエーテルでは逆に、ラジカルに隣接するメトキシ基は、ラジカルの安定化に参与するよりもむしろ共鳴阻害効果をもつことが示唆された。

この計算結果

を実験値と比較するため、メチル親和力や共重合データから得られるモノマー反応性比と比較した。活性化エネルギーは、メチル親和力の大きいものほど小さく、実験結果とよい対応を示している。特に、エチレンの場合、算出された活性化エネルギーや反応熱(表1)は、実験値(活性化エネルギー 7.7 Kcal/mol, 反応熱 25 Kcal/mol)とよい一致を示している。活性化エネルギー差を用いて、エチレンに対する他のモノマーの相対反応性を見積り、実験値と比較すると、両者の間に大幅な差異がみられた(表2)。これは計算で得られた反応性比に頻度因子の差異が含まれているためと思われる。

メチルラジカルの同族体であるポリエチレンラジカルと各モノマーの相対反応性を共重合データを用いて算出した。その結果も表2に示す。得られた相対反応性は、メチル親和力と同様、活性化エネルギーからの予測と一致した。

上記の計算により、ビニルエーテルの生長ラジカルは sp^2 構造からなっていることが示唆された。メチルラジカルの付加反応の活性化エネルギーや反応熱をエチレンと比較すると、ビニルエーテルのアルコキシ基はラジカルに対し共鳴阻害効果をもつことが考えられる。これはビニルエーテルのラジカル重合の分子設計に新たな情報を提供している。

Table 1

Reactivity of vinyl compounds with methyl radical

Monomers	ΔE^\ddagger (Kcal/mol)	ΔE
CH ₂ =CH-CN	1.69	36.7
CH ₂ =CH ₂	6.73	22.7
CH ₂ =CH-OCH ₃	10.16	21.2

Table 2 Reactivity of acrylonitrile and methyl vinyl ether relative to ethylene in the addition reaction of the methyl radical and the polyethylene radical

	acrylonitrile	ethylene	methyl vinyl ether
Methyl affinity ^a	59.6	1.0	0.23
1/r ₁ ^b	33.3	1.0	0.37
Ab initio method	1865	1.0	0.02

a) Methyl affinity: acrylonitrile : ethylene : methyl vinyl ether = 1540 : 26 : 6.

b) Relative reactivity in copolymerizations

分CWI施
実 23,881
許 23,940

DV-X α 法による遷移金属錯体の電子状態.

A Study on the Electronic Structure of Transition Metal
Complexes by the Method of DV-X α Cluster Calculations
Using

小林 宏(東工大 理), 石田 雅也(東工大 理), 木村 仁史(東工大 理), 藤城 義和(東工大 理)

1. 研究目的, 内容

[Cr(CO)₆] 錯体は光励起によって配位子のCOを解離する。錯体は光励起後(d, d*)状態へすみやかに緩和して(d π)⁵(d σ)¹電子配置をとり, COの解離はCrとCOの反結合性d σ 軌道に電子が占有するためにおこると考えられてきた。しかしPFe^{II}CO(P:ポルフィリン)錯体では,(d, d*)励起状態より低エネルギーの光照射によってもCOの解離がおこること、またPRu^{II}CO錯体ではポルフィリン π -電子系より電子を取ってもCOの解離はおこらないが, 中心金属Ru^{II}の酸化によりCOの解離がおこることが最近報告された。これは金属とCOの間の逆供与が弱められるとCOの解離が容易になることを示している。

本研究は[Cr(CO)₆]錯体の光照射によるCOの解離をこの観点から再検討するため[Cr(CO)₆]の最低励起状態について分子軌道法による計算をおこなった。

2. 研究方法, 計算方法

電子の励起に伴う電荷分布の再配列を明らかにするためDV-X α 法を用いた。X α パラメータは $\alpha = 0.7$ とし, サンプル点の数は10000点(Cr:2200点, C:700点, O:600点)とした。収束条件はorbital populationで0.0001eとした。錯体の構造は[Cr(CO)₆]の中性子線解析の結果(R(Cr-C)=1.9144 Å, R(C-O)=1.1401 Å)を用いた。使用したプログラムは兵庫教育大学足立裕彦らの開発したものである。

3. 研究成果

[Cr(CO)₆]の基底状態の外殻軌道を表1に示す。これらの軌道について, 遷移状態の方
表1 The Calculated Molecular Orbitals of [Cr(CO)₆] in the Ground State.

MO	Symmetry	Occupation Number	Energy/eV	Predominant Character
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
41	5e _g	4	-11.29	.358 O2p + .234 Cr3d + .233 C2p
43	1t _{2u}	6	-11.09	.653 O2p + .347 C2p
46	1t _{1g}	6	-10.87	.696 O2p + .304 C2p
49	8t _{1u}	6	-9.920	.438 O2p + .300 C2p + .235 C2s
52	2t _{2g}	6	-6.180	.606 Cr3d + .297 O2p + .097 C2p
55	9t _{1u}	0	-1.981	.621 C2p + .350 O2p
58	2t _{2u}	0	-1.516	.653 C2p + .347 O2p
61	2t _{1g}	0	-0.502	.696 C2p + .304 O2p
64	3t _{2g}	0	-0.479	.458 C2p + .199 O2p
67	6e _g	0	0.484	.609 Cr3d + .304 C2s
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

法により求めたイオン化ポテンシャルを表2に示す。実測をよく再現している。52番目の $2t_{2g}$ 軌道は $d\pi$ 軌道であるが、 $CO\ 2\pi$ 軌道が40%寄与している。また67番目の $6e_g$ 軌道は $Cr\ d\sigma$ と $CO\ \sigma$ 軌道からなる反結合性 $d\sigma^*$ 軌道であり、この間に $9t_{1u}$, $2t_{1u}$, $2t_{1g}$, $3t_{2g}$ の $CO\ \pi^*$ 軌道が存在する。 $2t_{2g}$ 軌道から、これら π^* 軌道への電荷移動遷移と $d\sigma^*$ 軌道への(d, d^*)遷移について、遷移状態の方法により励起エネルギーを計算した。四つの電荷移動遷移はいずれも(d, d^*)遷移エネルギーよりも低く、最低励起状態は Cr から CO への電荷移動状態であることがわかる。

Johnson and Klemperer は $MS-X\alpha$ 法を用いて、 $2t_{2g}$ 軌道の電荷分布を計算し、 π 逆供与は存在しないとした。我々の電荷分布とKlempererらのものは良く似ている。しかし我々の結果は $Cr\ 3d\pi$ から $CO\ \pi^*$ への逆供与があることを示している。

電子遷移により $2t_{2g}$ 軌道の電荷分布の変化を表3に示す。 $2t_{2g}$ 軌道中の Cr の全電荷密度は、基底状態で3.639 eである。 $2t_{2g} \rightarrow 9t_{1u}$ 遷移により $2t_{2g}$ 軌道中の Cr の電荷密度は3.287 eで、基底状態と比べ0.35 eしか減少せず、 Cr から CO への電荷移動により $2t_{2g}$ 軌道の中で π 逆供与が減少したことを示している。この現象は他の $CO\ \pi^*$ 軌道への電荷移動でもみられた。しかし(d, d^*)遷移ではこのようなことはない。

表3に示したように population analysisによれば $2t_{2g}$ 軌道の $Cr-C$ の電荷密度は電荷移動により減少しており、結合が弱くなったことを示している。すなわち、 $[Cr(CO)_6]$ の最低励起状態は Cr から CO への電荷移動状態であり、この電荷移動状態では $Cr-CO$ 間の π 逆供与が減少するため光照射により CO の解離が起こることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

石田、岡田、海津、小林、足立 日本化学会春季年会、60年4月東京

表 2

Orbital	Ionization Potential/eV	
	Calc.	Exp.*
t_{2u}	13.0	15.1
t_{1g}	12.8	14.4
t_{1u}	12.1	13.4
t_{2g}	7.8	8.4

* B.R.Higginson et al.
J.C.S. Faraday II, 1659 (1973)

表 3

Transition	$2t_{2g}$ Orbital Atomic Charge Density				
	Cr(total)	Cr	Cr-C	C	O
Ground State	3.639	0.562	0.143	0.086	0.384
$2t_{2g} \rightarrow 9t_{1u}$	3.287	0.628	0.112	0.049	0.351
$\rightarrow 2t_{2u}$	3.287	0.628	0.112	0.049	0.351
$\rightarrow 2t_{1g}$	3.290	0.628	0.113	0.049	0.350
$\rightarrow 3t_{2g}$	3.163	0.594	0.131	0.068	0.366
$\rightarrow 6e_g$	3.033	0.560	0.147	0.090	0.380

分 CW7 施
実 12.545
許 13300

Studies on the molten salt electrolytes for the Al/FeS₂ secondary battery. —Ion species and the activities.

○小浦延幸、高橋節子（東京理科大学理工学部）

1. 目的 研究内容

Al/FeS₂型溶融塩二次電池の開発において、電池作動実験とともに、その改良の基礎データを得るため、電解液としての溶融塩浴の構造解析を行っている。今までの研究で、浴組成が電池性能や電極反応に大きく影響することが明らかとなっている。そのため、AlCl₃-NaCl系溶融塩を基本とする浴組成について、分子動力学法によるコンピュータシミュレーションを行い、合わせて、溶液X線回折測定、ならびにそれについてのモデル計算を行って各イオン種の立体構造を明らかにしようとした。

2. 研究方法 計算方法

溶液X線測定実験には、日本原子力研究所のRIGAKU CN4026A1を用いた。MoK α ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$)を用い、200℃で定時法により、 θ を0.25°刻みに測定した。測定後に偏光およびCompton散乱の補正を行うとともにKrogh-Moe-Norman法により規格化を行って解析し、求められた強度関数 $Q \cdot i(Q)$ からDebye方程式を用いたモデル計算を行うことにより、最近接イオン間距離、配位数も計算した。

分子動力学(Molecular Dynamics)法のプログラムは、分子研登録ライブラリMDANO₃を改良して、50mol%AlCl₃-50mol%NaClおよび60mol%AlCl₃-40mol%NaCl系についてのプログラムを作成した。また、角度分布関数などの計算も合わせて行えるようにも改良した。

計算は、50mol%AlCl₃-50mol%NaCl系については1296個(Na:Al:216, Cl:864)、60mol%AlCl₃-40mol%NaCl系については1024個(Na:128, Al:192, Cl:704)の粒子について、結晶状態の構造を参考に初期配置を決め、Verletのアルゴリズムにより行った。温度は200℃とし、Woodcockの方法により温度補正を行った。二体ポテンシャルは、Huggins-Mayer型のものを用い、そのパラメータは表1に示したようなもので、これは溶液X線の結果から得られたイオン間距離を参考にしている。

3. 研究成果

X線散乱強度から補正(バックグラウンド、偏光、コンプトン)を行って得た強度関数を、図1の実

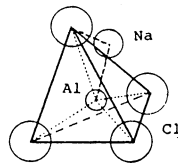


Fig.2 The model of AlCl₄⁻.

Table 1 Pair potential and parameters.

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \exp \left[\frac{1}{\rho} (\sigma_i + \sigma_j - r) \right]$$

z_{Na}	+1.0
z_{Al}	+3.0
z_{Cl}	-1.0
A_{Na-Na}	1.25
A_{Na-Al}	1.50
A_{Na-Cl}	1.00
A_{Al-Al}	1.75
A_{Al-Cl}	1.25
A_{Cl-Cl}	0.75
b	$0.19015 \times 10^{-19} \text{ J}$
σ_{Na}	1.10 \AA
σ_{Al}	0.86 \AA
σ_{Cl}	1.89 \AA
ρ^{-1}	3.4483 \AA^{-1}

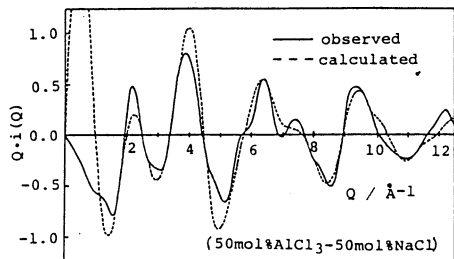


Fig.1 X-ray intensity functions $Q \cdot i(Q)$.

Table 2 Model parameters of molten 50mol%AlCl₃-50mol%NaCl at 200°C.

	i	j	ϵ_{ij}	$\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2}$	n_{ij}
short-range arrangement	Al	Cl	2.13	0.109	4
	Cl	Cl	3.45	0.217	3
	Na	Cl	2.80	0.055	1
	Na	Cl	5.00	0.103	2
long-range arrangement	Na	Cl	6.25	0.065	1
	Na	Al	4.20	0.100	1
	Cl	Cl	3.45	0.569	3
arrangement	AlCl ₄ ⁻	AlCl ₄ ⁻	6.95	0.581	4(N _K)

線で示した。

この強度関数に良い一致を示すような構造モデル(図2)を考え、Debyeの方程式により計算で求めた強度関数を破線で示し

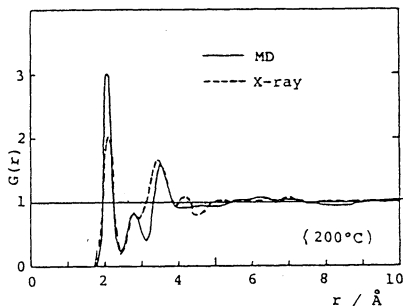
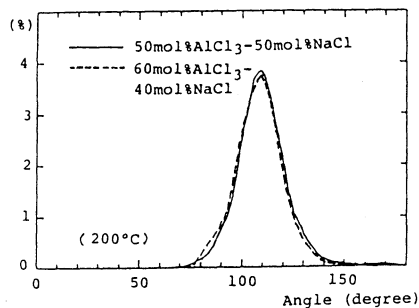


Fig.3 Pair correlation functions $G(r)$. Fig.4 Angular distribution of Cl-Al-Cl triplets.



た。このときの各パラメータは表2に示したが、これらの結果によると、50mol% AlCl_3 -50mol% NaCl 系における浴構造は、原子間距離Al-Clは2.13 Å、Cl-Clは3.50 Åの AlCl_4^- 正四面体を基本としており、しかもNa-Clの原子間距離は2.80 Åとなっていると推定された。

図3の実線はシミュレーションより得られた二体関数 $G(r)$ であり、上のX線回折の結果(破線)と良い一致を示している。図4はCl-Al-Clの三体の角度分布関数を示したものであり、109.5°を頂点とするピークが得られており、Alに対するClの配位数がほぼ4であることが分かった。

さらに本年度は、浴組成変化に対する構造の変化についても研究を行った。図5はシミュレーションから得られたAl-Al対の $g(r)$ である。

60mol% AlCl_3 -40mol% NaCl

系においては最大ピークが

4.2 Å付近に得られ、これは

Al-Cl対の約2倍で、2

つの AlCl_4^- 正四面体がClを

頂点共有した Al_2Cl_7^- のイ

オン種の存在が推定された。

一方50mol% AlCl_3 -50mol% NaCl 系においては、4.2 Å付近には同様なピークは得られず、さらに長距離側に最大ピークが得られて、主として AlCl_4^- の基本ユニットが単独で存在していることが考えられた。これらのことは、図には示さなかったが、Al-Cl-Alの三体の角度分布関数において、60mol% AlCl_3 の系でのみ180°付近にピークが得られることから推定される。

以上により、濃度の異なる AlCl_3 - NaCl 系熔融塩浴において、その浴中に存在するイオン種およびそれらの浴構造を明らかにすることができた。今後さらに詳細な浴組成変化、そして温度変化についても研究を進める予定である。

4. 発表、出版実績または予定

- | | |
|----------------|------------------------|
| 1) 小浦、大野、棟田、高橋 | 電気化学合同秋季大会 1984年10月 東京 |
| 2) 高橋、大野、棟田、小浦 | 同上 |
| 3) 棟田、高橋、小浦 | 日本化学会春期年会 1985年4月 東京 |
| 4) 高橋、小浦、棟田 | 電気化学 52, 631 (1984) |
| 5) 高橋、棟田、小浦、大野 | 投稿予定 |

電極酸化反応の機構と反応速度因子に関する研究

分 Cx5 施
 実 4.203
 許 7.980

The Study on the Mechanism and Kinetic Parameter
 for Electrooxidation Reaction

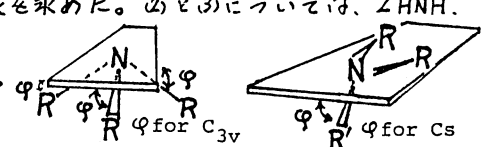
渡辺 巖 (阪大理)、高橋 昌男 (阪大理)

1. 研究目的・内容

分子Mの一電子酸化反応 $M \rightarrow M^+ + e^-$ について、標準酸化電位 E_{ox}^0 とイオン化電位 IP との間の相関については、多くの研究が行われてきている。 E_{ox}^0 と IP はそれぞれ、溶液化学種の電気化学的測定、気体分子のUPSにより測定される。我々は、この様子、電子移動の自由エネルギー変化に関する知見だけでなく、電極反応速度パラメータ β (対称因子、或いは移動係数と呼ばれ、外部から電極に加えられた電圧のうち、電子移動の活性化エネルギーの減少に寄与する割合を示す) と、UPS 第1バンドのバンド幅 δ (バンドの半値幅) との間に相関がある事を、一連のアルキルアミンについて実験的に見出した。(δ が、1級 > 2級 > 3級アミンの順に小さくなるのに対し、 β は1級 < 2級 < 3級アミンの順に大きくなる。) これら一連のアルキルアミンは、Nの孤立電子のイオン化によって傘型から平面型構造に変化する事が知られている。UPS 第1バンドはこのイオン化に伴う大きな構造変化を反映して幅広く、一オ電極における酸化反応は非可逆である。この様子系に関して、又、 β に関しては分子論的取り扱いが未だ無い。これらのアミンの中性分子Mとカチオン M^+ のポテンシャルエネルギー (PE) 曲線を求め、このPE曲線と、 δ 、 β との関係を検討した。

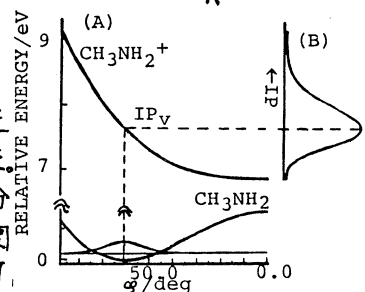
2. 研究方法

表に挙げた8種のアミンについて、*ab. initio* MO計算を行なった。計算は Gaussian 80 によって行なった (一部は、阪大・基礎工・笹野研究室によって、分子研から阪大大型計算機センターに移植された Gaussian 70 (IMSPACK) を用いた) 使用した basis set は、全て STO-3G である。エネルギー勾配法により、M と M^+ について構造最適化を行なった。M では傘型、 M^+ では平面型構造が得られた。平面型からの変角、 φ のみがMと M^+ の間で大きく変化し、又UPSにおいてこの φ による変角振動が顕著であるので、M と M^+ のPE曲線を反応座標 φ で切った断面に相当するPE曲線を求めた。(a) と (b) については、 $\angle HNH$ 、若しくは $\angle CNC$ を反応座標とした場合のPE曲線も求めた。(b) を除いて、全て C_{3v} 対称で計算した。更に (a)、(b) では G_v でも、又 (a) では C_3 対称で行なった。

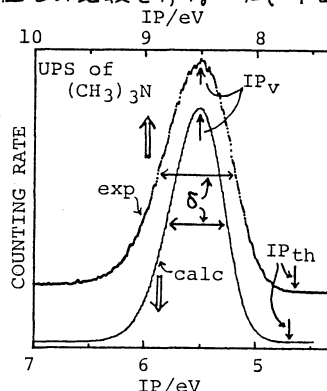


3. 研究成果

右図(a)、(b)のMと M^+ について得られたPE曲線を示す。このPE曲線の横軸を分子内座標に変換して、調和振動子近似により力の定数を求め、これから変角振動の振動数を得た。一オ Boltzmann 分布を仮定する事により、各振動準位での分布確率を決めた。そして、各振動準位での調和振動の波動関数の2乗に分布確率を乗じて、これを M^+ のPE曲線に投影す。



る事により図(B)の曲線を得た。これはUPSの光電子バンドの包絡線と見做せる。この理論光電子バンドについて、バンド幅 δ^{calc} 、 IP_{th}^{calc} を求め、実験値との比較を行なった(下図及び表)。 δ に関して、(a)と(b)以外は実験値と良い直線関係が得られた。(IP_v-IP_{th})に関しては、相関はよくないが、次の事が見い出せた。UPSで観測される(IP_v-IP_{th})は(a)~(d)では、(a) > (b) > (c) > (d)となる。これは(a)、(b)では0←0イオン化、(c)では0←1イオン化が観測される為、後者の方が前二者よりも(IP_v-IP_{th})が大となる。一方(d)では0←2イオン化も観測されるが、振動準位が狭い為には(a)ほどには(IP_v-IP_{th})は大きくならない。この様に、PE曲線から光電子バンド形状を得る事により、UPSにおけるIP_{th}の大小について説明する事ができた。



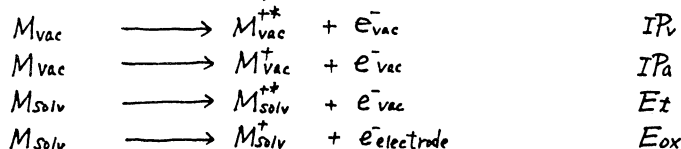
	IP _v		IP _a ^{b)}	IP _{th} ^{c)}		(IP _v -IP _{th})		δ ^{d)}	
	exp	calc ^{a)}	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc
1) NH ₃	10.89	7.73	6.76	10.00	6.81	0.89	0.92	0.95	0.79
2) CH ₃ NH ₂	9.64	6.78	5.88	8.80	6.10	0.84	0.67	0.90	0.74
3) (CH ₃) ₂ NH	8.94	6.08	5.19	8.03	5.31	0.91	0.76	0.79	0.59
4) (CH ₃) ₃ N	8.51	5.50	4.64	7.64	4.66	0.87	0.84	0.70	0.56
5) (CH ₃) ₂ NC ₂ H ₅	8.39	5.06	4.36	7.46	4.47	0.93	0.59	0.73	0.42
6) C ₂ H ₅ NH ₂	9.46	6.50	5.68	8.63	5.88	0.83	0.62	0.87	0.72
7) (C ₂ H ₅) ₂ NH	8.67	5.73	4.86	7.84	5.04	0.83	0.69	0.78	0.60
8) (C ₂ H ₅) ₃ N	8.09	4.98	4.16	7.22	4.26	0.87	0.72	0.72	0.51

All values are in eV. a) Derived by subtracting zero-point energy from IP_v(ΔSCF).
 b) The difference in total energy between most stable geometries of M and M⁺.
 c) The point where the ionization cross section is 1% of the peak. d) The half-width of the band.

溶液内電極反応のβは、E_aを活性化エネルギー、Fηを電極に加えた電位とすると、

$$\beta = -\partial E_a / \partial \Delta F \eta$$

で表わされる。上で求めた、M、M⁺のPE曲線を溶媒和を考慮せずに用いて、βを算出すると、実験値の傾向とは一致せず、溶液内の反応において溶媒和項が重要である事が確かめられた。そこで溶媒和したアミン分子のE_t(光イオン化の閾値)を実測し、溶媒分子による電子の分極エネルギーを求めて、MのPE曲線を補正し、βを再計算した所、実験値の傾向を再現できた。溶媒和安定化の見積りについては、現行、詳しく検討中である。尚IP_v、IP_a、E_t、E_{ox}を反応式の形で定義したものは以下である。



4. 発表・出版実績予定

- 高橋、渡辺、池田 分子構造総合討論会 59年10月 名古屋
 高橋、渡辺、池田 分子構造総合討論会 60年9月 東京 発表予定。
 高橋、渡辺、池田 Bull. Chem. Soc. Japan 投稿予定。

電導性高分子の電子、格子状態の研究

分C3 施
実 25,297
許 43,320

Studies on Electronic and Lattice Structures
of Conducting Polymers

○ 福留秀雄(京大理)、 笹井理生(京大理)、 Shokry M. Abdelaty (京大理)

1. 研究目的、内容

一次元的電導性高分子のうち、とくにポリアセチレンの電子、格子状態に対する π 電子間クーロン相互作用の効果を、PPPハミルトニアンを用いたモデルにより調べた。Su-Schrieffer-Heeger (SSH) のソリトンモデルはポリアセチレンの異常な物性を説明するのに大きな成功を収めたがHückel近似を用いており、電子間クーロン相互作用は無視されている。それに対し、最近のENDOR、 ^{13}C -NMR等の実験データではクーロン効果の重要性が示されている。PPPモデルによれば、ソリトン(S)、ポーラロン(P)の構造、エネルギーはクーロン相互作用の大きな影響を受ける。

さらに最近、光誘起吸収の測定によりソリトンの光生成が示唆されたが、同時にソリトン以外の別種の励起に由来する未同定の吸収帯の存在が報告された。又、光生成ソリトンがピン止めされている証拠も得られている。これらのデータの理解のために、本研究ではS-S間相互作用、及びS-S対結合状態すなわちブリーザー(B)に対するクーロン効果を調べたことを目的とした。同時にP-P間相互作用、S-P間相互作用を調べるための予備的な計算も行った。P-P間相互作用の計算は化学ドープングによるソリトン生成の理解のためにも重要である。又、高濃度にドープされた系はソリトン格子から金属に転移するが、この過程の理解のために高密度ソリトン格子、ポーラロン格子、ソリトン-ポーラロン混合格子の計算も試みた。

2. 研究方法、計算方法

周期的境界条件の下で、一次元 $(\text{CH})_n$ 鎖のPPPモデルに対し、UHF近似を適用した。長い不規則鎖($n=62\sim 210$)に対し、UHF方程式をSCF的に解くためにTransfer Matrix法を用いた。格子は断熱的に取り扱われ、その平衡構造はHellman-Feynman力のつり合い条件を満たす様に決められた。ただし、接近したS-S対、P-P対、S-P対及びブリーザーでは、格子は平衡状態になく、動的過程を調べる必要がある。そこで、適当な初期条件を選び、その後の時間変化を、Hellman-Feynman力を駆動力とする格子の運動方程式をRunge-Kutta-Gill法で数値積分することにより、追跡した。

3. 研究成果

荷電ソリトン対($S^{\pm}-S^{\mp}$ 又は $S^{\pm}-S^{\pm}$)及び中性ソリトン対($S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$, $S^{\downarrow}-S^{\uparrow}$ 又は $S^{\uparrow}-S^{\uparrow}$, $S^{\downarrow}-S^{\downarrow}$)は互いの荷電雲又はスピン雲の重なりが"できる程、接近すると相互作用し始める。異符号荷電ソリトン対($S^{\pm}-S^{\mp}$)は荷電雲の干渉がconstructiveで安定化されるのに対し、同符号対($S^{\pm}-S^{\pm}$)は干渉がdestructiveであり不安定化される。その結果、 $S^{\pm}-S^{\mp}$ 間には引力相互作用、 $S^{\pm}-S^{\pm}$ 間には斥力相互作用が働くことが解った。同様な機構で二重項対 $S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$ ($S^{\downarrow}-S^{\uparrow}$)間には引力、三重項対 $S^{\uparrow}-S^{\uparrow}$ ($S^{\downarrow}-S^{\downarrow}$)間には斥力相互作用が働く。引力相互作用をすする $S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$ 対、 $S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$ 対はそれぞれ結合状態を作り、対イオン性及びビラジカル性のブリーザー($B^{+\cdot}$ 及び $B^{\downarrow\cdot}$)になる。そこで $S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$ 対、 $S^{\uparrow}-S^{\downarrow}$ 対

を初期条件にとり、その後の時間変化を追跡した。荷電、中性ソリトンはクーロン依存性が異なるため、異なる構造を持つ。それに対応して B^{+-} , $B^{\uparrow\downarrow}$ の構造、エネルギーは異なる。 B^{+-} は荷電雲を $B^{\uparrow\downarrow}$ はスピン雲を伴い、 B^{+-} は $B^{\uparrow\downarrow}$ より大きい幅がり、エネルギーを持つ。SSHモデルでは荷電ソリトンの結合したブリーザーも中性ソリトンの結合したブリーザーも同じであり、ブリーザーは荷電、スピン雲のいずれも持たない。従って上記2種類のブリーザーの存在は顕著なクーロン効果を示している。 B^{+-} を例にとると概ね次の様な周期的運動が起こる。(1) $S^+ - S^-$ 対の状態 (2) 格子変形は緩み、荷電雲は融合 (3) 格子は規則格子に近くなり、荷電雲は消失 (4) 格子変形は overshoot を起こす (5) 再び overshoot は引き戻され (6) 格子変形が (2) に近い形に戻った時、荷電雲は再び現われ (7) $S^- - S^+$ 対の状態に戻る。以後 (1) → (7) のサイクルが荷電が入れ替わったまくり返され、上記サイクルの回数が1周期に当る。 $B^{\uparrow\downarrow}$ は B^{+-} と構造が異なるにもかかわらず荷電をスピンの置きかえた同様な振動を示す。ただし $B^{\uparrow\downarrow}$ の周期は B^{+-} よりやや短い。我々は上記振動の2周期まで追跡したが、それ以上は計算時間の制約上延長できなかった。

B^{+-} , $B^{\uparrow\downarrow}$ の振動に伴い、局在レベルのエネルギー準位がギャップの中を上下に振動する。従ってこの振動レベル間のギャップ内電子遷移が可能である。光誘起吸収の未同定の吸収帯にはイオンの性格の励起によるものと中性の励起によるものがあることが明らかにされているが、それぞれ B^{+-} , $B^{\uparrow\downarrow}$ に伴うギャップ内電子遷移に対応するかもしれない。又、 B^{+-} は大きな双極子能率を持っている。振動周期は光の波数にして数百 cm^{-1} なので、光誘起吸収の遠赤外吸収帯は B^{+-} によるものかもしれない。 B^{+-} の存在は S^+ と S^- のピン止めを自然に説明する。

ポラロンはスピン、荷電の両方を持つが、クーロン相互作用によりスピン分布と荷電分布はくい違ってくる。SSHモデルではスピンと荷電の分布は全く等しい。P-P間、S-P間相互作用の予備的計算では、動的過程の中でスピン雲と荷電雲が異なると運動させる可能性が示された。又、P-P, S-P相互作用に伴ってブリーザーが生成される可能性もある。

同符号荷電ソリトンが高密度に配列したソリトン格子では、荷電雲の destructive な干渉により、エネルギーが非常に高くなることが示された。ポラロン格子、ソリトン-ポラロン混合格子については未だ収束した計算結果を得ることに成功していないが、ソリトン格子より安定な構造になる可能性について検討中である。

上記のように、非線形励起間の相互作用、ブリーザー等の問題に関してはクーロン効果は本質的な役割を果たすと思われる。今後はより収束を確実にするプログラムの開発を含めて、残された問題の研究を行う予定である。

4. 発表、出版実績または予定

- 笹井、福留 7th Kyoto Summer Institute 59年8月、京都
- 笹井、福留 "Dynamical Problems in Soliton Systems" ed. S. Takeno pp.205, Springer Verlag
- 福留 科研費総合研究班「低次元結晶の光励起状態と緩和過程」研究会 (1985)
- 笹井 同上 60年1月、蒲郡
- 笹井、福留 Prog. Theor. Phys. 73, pp. 1 (1985)
- S. M. Abdalaty, 笹井、福留 Prog. Theor. Phys. 投稿中
- 笹井、福留 日本物理学会 60年4月、京都
- 福留 Sanibel Symposium 60年3月、St. Augustine, Florida, USA
- 福留、高橋 Workshop on Synthetic Metals III 60年4月、Los Alamos, New Mexico, USA

分 CZφ 施
実 12.916
許 12.920

An ab initio calculation of the electronic states of NCO

○徳江郁雄(新大理), 島倉紀之(新大教養), 藤原崇(新大理)

1. 研究目的, 内容

H N C O から N C O が生成する過程は光分解・電子衝突によってよく調べられている。しかし N C O の平衡構造に関しては信頼できる値がないので、N C O (A - X) バンドの発光スペクトルの振動解析が進んでいない。また H N C O の励起状態に関する情報は殆どなく解離機構が未知である。そこで H N C O と H + N C O の相関図を作ることを目的とし、まず N C O と H N C O の平衡構造と励起エネルギーを計算した。

2. 計算方法

今回対象とした状態は N C O の $X^2\Pi$ と $A^2\Sigma^+$, H N C O の X^1A' , $1^{-1}A''$, $1^{-3}A''$, $1^{-3}A'$ である。計算は G A U S S 8 0 ライブラリープログラムによった。N C O については 4-31G* 基底関数を用い U H F 法により、S C F の外に M P 2 / 3 や C I D の計算を行ない、H N C O については基底関数をいろいろ変えて S C F の計算を行なった。S C F 計算における分子構造の最適化はエネルギー勾配法によった。

3. 研究成果

(3.1) N C O の電子状態

N C O の結果を表 1 に示す。X 状態の M P 3 と C I D の計算結果から求めた回転定数は実測の B_{000} とよく一致しており、満足出来る。A 状態はまだ予備的であるが、r (N C) が明らかに X 状態よりかなり短くなっている。これは A 状態が主として N 原子の非結合性軌道の性格をもつ 7σ から主に N C 間の 2π 軌道への遷移によることによる。このため A - X バンドの発光が高い振動準位からのバンドを含むことが予想できる。また励起エネルギーは 0 点エネルギーを除いた実測値と非常によく一致している。

(3.2) H N C O の電子状態

H N C O の結果を表 2 に示す。H N C O の基底状態の平衡構

表 1 N C O の $X^2\Pi$ と $A^2\Sigma^+$ 状態の最適構造 (Å , °)

$$X^2\Pi: (4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^3$$

type/basis	r(NC)	r(CO)	<NCO	B_{eee}/MHz
UHF/4-31G	1.213	1.196	180.0	
UHF/4-31G*	1.210	1.158	180.0	
MP3/4-31G*	1.236	1.167	180(fix)	11720.9
CID/4-31G*	1.237	1.169	180(fix)	11690.6
Obsd[1]	--	--	--	11677.3341

[1] B_{000} ; K. Kawaguchi, S. Saito, and E. Hirota, to be published in Mol. Phys.

$$A^2\Sigma^+: (4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^1(2\pi)^4$$

type/basis	r(NC)	r(CO)	<NCO	$\Delta E_e/eV$
UHF/4-31G*	1.165	1.159	180.0	2.784
MP3/4-31G*	1.183	1.178	180(fix)	2.854
CID/4-31G*	1.184	1.18	180(fix)	2.83
Obsd	--	--	--	2.772

構造は *trans bent* であることが知られているが、分極関数を入れないと HNCO が全然あわない。本研究における基底状態の結果はすでに報告されている計算値 [C. Glidewell & C. Thomson, Chem. Phys. Lett., 86(1982)340] とよく一致している。

4-31G* SCF 計算の構造が実測値とよい一致を示すので励起状態についても同じレベルの計算で十分と考えた。すべての励起状態について NCO が基底状態よりずっと小さく折れ曲がっている。また $1^{-1}A''$ と $1^{-3}A''$ 状態については $2a'' \rightarrow 10a'$ 遷移によって $r(\text{NC})$ が長くなっている。一方 $1^{-3}A'$ 状態は $9a' \rightarrow 10a'$ 遷移によって $r(\text{CO})$ が長くなっている。励起エネルギーについては CNDO5 の計算値より大分低く半程度しかないので、 CI を入れた計算を行なう予定である。

(3.3) $\text{HNCO} - (\text{H} + \text{NCO})$ の相関図

まだ低いエネルギーのみであるが、4-31G SCF 計算の結果を図1に示す。 $\text{H} + \text{NCO}$ の基底状態は生成熱から求めた値では $\text{HNCO}(X)$ から 4.95 eV 上にあるが、本計算では 3.59 eV であった。

4. 発表・出版予定

徳江、島倉 日本化学会第50回春季年会、60年4月東京。

徳江、島倉、伊藤 Chem. Phys.

投稿予定。

表2 SCF 計算による HNCO の低い電子状態の最適構造 (\AA , $^\circ$)

$$X^1A': (7a')^2(8a')^2(1a'')^2(9a')^2(2a'')^2$$

basis set	r(HN)	r(NC)	r(CO)	<HNC	<NCO
4-31G	0.977	1.170	1.177	157.5	176.3
4-31G*	0.993	1.196	1.146	125.9	174.4
6-31G**	0.993	1.199	1.148	125.1	174.3
CISD+Q[2]	1.005	1.223	1.178	122.5	172.4
Obsd(r_s)[3]	0.994 ₆	1.214 ₀	1.166 ₄	123.9	172.6
Obsd(r_z)[4]	1.012 ₇	1.217 ₅	1.165 ₄	124.0	172.1

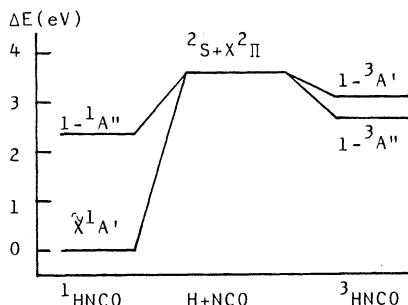
[2] D. J. De Frees, G. H. Loew and A. D. McLean, *Astrophys. J.*, 254(1982)405.

[3] K. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.*, 79(1980)323.

[4] L. Fusina and I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, 86(1981)488.

basis set	r(HN)	r(NC)	r(CO)	<HNC	<NCO	$\Delta E_e/\text{eV}$
$1^{-1}A'': (9a')^2(2a'')^1(10a')^1$						
4-31G	1.007	1.326	1.260	114.3	126.7	2.358
4-31G*	1.008	1.353	1.205	109.6	126.0	2.703
6-31G**	1.009	1.353	1.208	109.5	126.2	2.664
$1^{-3}A'': (9a')^2(2a'')^1(10a')^1$						
4-31G	1.008	1.376	1.206	113.1	127.1	2.617
4-31G*	1.010	1.422	1.162	108.5	125.9	2.742
6-31G**	1.010	1.420	1.165	108.5	126.0	2.707
$1^{-3}A': (9a')^1(2a'')^2(10a')^1$						
4-31G	0.998	1.219	1.360	136.8	120.4	3.069
4-31G*	0.99	1.22	1.31	134.	119.	

図1 $\text{HNCO} - (\text{H} + \text{NCO})$ 相関図



分	C21	施
実	10.228	
許	10.260	

分子の配向相転移のモンテカルロシミュレーション

Monte Carlo Simulation of the Phase Transition of Molecular Orientation

川村 光 (阪大・教養)

1. 研究目的・内容

多くの分子結晶や液晶は 温度・密度等の外部パラメータを変え事により、分子配向の自由度に因する相転移を起こし、高温での無秩序相から低温で分子配向に因する長距離秩序を伴った低温相に変化する事が知られてゐる。分子結晶では 各分子は格子点上に固定されており配向の自由度のみが相変化を起こす事が多い。液晶の場合には 所謂アイソトロピック-ネマチック相転移が配向の相転移に相当するが この場合各分子の重心の配列は液体的で空間的にランダムに分布してゐる。多数の分子結晶・液晶系に対してその相図が実験的に調べられてゐるが、配向相転移自体の性質は理論的に十分解明されてゐるとは言えない。本研究では 液晶・分子結晶系に因するモデル系についてモンテカルロシミュレーションを行ない 分子配向の相転移に因する知見を得る事を目的とする。具体的分子間力としては 各分子間に働く力が分子間の相対的角度のみで決まるとする所謂 Maier-Saupe 模型を採用した。このモデルは単純であると共に最も標準的なモデルとして知られており、分子間力として分散力が主要な寄与である場合には特に有効である。本年度はその第一段階として計算が比較的容易な二次元系を対象にしたが、現実にも単分子膜の相転移等の問題に関連する。この系では ウォーテックス(渦)状の欠陥が存在する事が理論的に予想されており シミュレーションでは 比熱等の熱力学量を計算する事の他にこれらの欠陥の分布や運動を実際に見る事に 特に配向相転移との関連において重点を置いた。

2. 研究方法・計算方法

Metropolis 法に基づきモンテカルロシミュレーションを行なった。各分子の向きの変更の際に acceptance ratio を所定の値に設定し低温でもなるべく速く平衡値が得られる様にした。エネルギー・比熱等の熱力学量については 温度・サイズ依存性を調べ無限系の振る舞いを外挿した。実際に計算した系のサイズは分子数にして $N=100, 400, 900$ である。同じ条件で異なる擬似乱数の sequence を用いて複数回の計算を行ないデータのエラーの目安も評価した。乱数としては乗積合同法に因するスタンダードな擬似乱数を用いた。

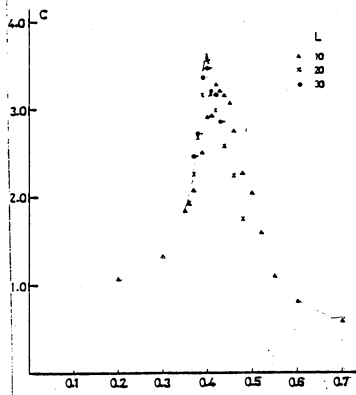
3. 研究成果

系のハミルトニアンは各分子の向きを表す director ベクトル \hat{n}_i (i は分子の二次元座標を表す。格子としては正方格子とした。) による

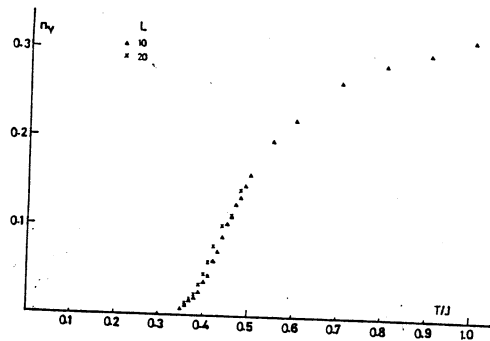
$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} P_2(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j) \quad (J > 0)$$

と書ける。 P_2 は 2 次のルジャンドル関数である。計算の結果得られた比熱を第1図に示

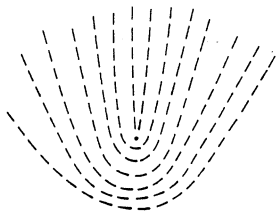
す。横軸は相互作用常数 J をスケールした温度であり L は系の一辺の格子点数 (棒分子数 N は $N=L^2$ に等しい) である。 $T/J \approx 0.4$ の相転移現象に対応するものと思われる



[比熱の温度依存性]

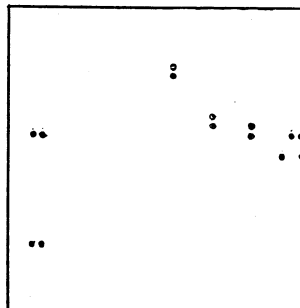


[点欠陥密度の温度依存性]

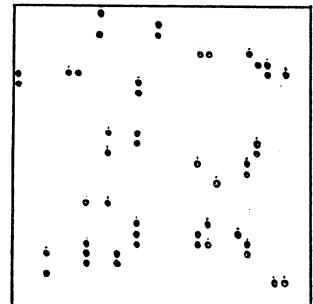


[点欠陥 (180° ディスロケーション) での棒状分子の空間配位の模式図]

$T/J=0.37$



$T/J=0.40$



[転移点直傍での点欠陥の空間分布のスタンプショット]

鋭いカスプが観測された。また上記の点欠陥がこの相転移温度より高温で急激に励起される様子も直接確かめられた。(上段右図・下段右図参照)。以上の結果から 二次元の液晶・棒状分子系のモデルである Maier-Saupe 模型が有限温度で分子配向に因する相転移を起こしその際点欠陥が本質的役割りを演ずることが判明した。

4. 発表・出版実績または予定

川村、基研研究会 “パターン形成、運動及び統計” 60年1月京都

川村、基研研究会 “ソリトン系のダイナミクス” 60年3月京都

川村、J. Phys. Soc. Jpn. 投稿予定

“Orientational Phase Transition of Two-Dimensional Maier-Saupe Model of Molecular Crystals”

分 C23 施
 実 9490
 許 23940

Conformational Analysis of Polymer Liquid Crystals and Large Membered Rings

○安部明廣(東工大工) 鳥海弥和(東工大工) 山崎俊正(東工大工) 古屋秀峰(東工大工)

A 高分子液晶

A-1 研究目的・内容

メソゲンと柔軟なメチレン鎖からなるポリエステル液晶は、異方一等方相の転移点で、転移温度、転移エントロピー変化が、メチレン基数に対して偶奇性を示す。一方、ポリカーボネート液晶の場合、異方一等方相転移点で、転移エントロピー変化は、はっきりとした偶奇性を示さないことが知られている。本研究では、ポリカーボネート液晶について、計算により、メチレン鎖に許される全コンホメーションを再現し、転移エントロピー変化の偶奇性を検討した。

A-2 研究方法・計算方法

計算は、メチレン鎖に許される全コンホメーションを再現し、各々のコンホメーションでメソゲン同士のなす角 θ を求めた。連続する2つのメソゲンのなす角 θ は図1のように定義した。そして、メソゲンの傾きが $0 \leq \theta \leq \theta_m$ の範囲に入る分率 $P(\theta_m)$ を計算した。計算に使用した結合角は、図2に示した。また、結合長、回転角、各結合回りの統計重率は、ポリエステル液晶の計算の場合¹⁾と同じ値を用いた。

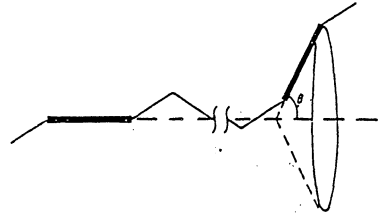


図 1

A-3 研究成果

図3に $P(\theta_m)$ の計算結果を示した。ポリエステル液晶の場合、角度 θ の分布に偶奇の差がはっきりと見られたが、ポリカーボネート液晶の場合、ほとんど変わらない。したがって、液晶相で、メソゲンの配向状態は、偶奇で差がなく、転移エントロピー変化も同程度となり、はっきりとした偶奇性を示さない。これは、メソゲンとメチレン鎖を結合する角度に依存していると考えられる。

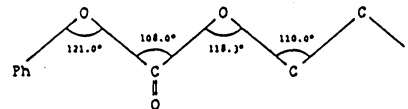


図 2

A-4 発表・出版実績

安部、Ist SPSJ Inter. Polym. Conf. 1984年8月(京都)

A-5 Reference

1) A. Abe, Macromolecules, 17, 2280 (1984)

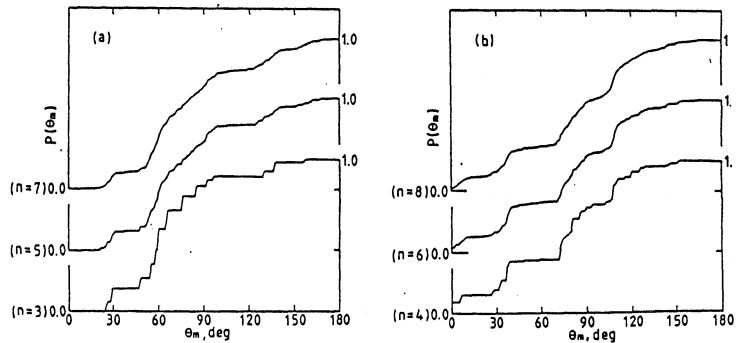


図 3

B クラウンエーテル $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ の錯体形成におけるコンホメーションエントロピーの寄与の評価

B-1 研究目的・内容

クラウンエーテル類は、金属イオンと錯体形成能を有することを利用して、広く実用にも供されている。本研究では、錯体形成に伴うエントロピー変化の中でコンホメーションからの寄与を推定することを目的としている。我々は既にクラウンエーテルの同族化合物である1,2-ジメトキシエタン(DME)のコンホメーションエネルギーをNMR法によって確立した。その結果を用いて、環状エーテルのコンホメーション解析と、NMR及び双極子モーメントの実験結果を比較した。

B-2 計算方法

NMR測定に供したクラウンエーテルの中で、18-Crown-6(18-C-6)が最も立体的な歪が小さいことを考慮して、コンホメーション解析は18-C-6の場合について行なった。回転異性状態近似を仮定して、全ての実現可能なコンホメーションを計算する過程では、18-C-6の環化条件を種々変化させてその影響を調べた。幾何学的に可能なコンホメーションの各々に、DMEについて確立した統計重率パラメータを適用し、さらに分子内で生起する長距離クーロン相互作用を考慮してコンホメーション分配関数を計算した。

B-3 研究成果

計算の結果、図1で原子O, 1, 2と18, 19, 20がそれぞれ2.1Åの範囲内に入る環化条件で得た母集団が、最も良く物性の測定値を説明することが見出された。このようにして計算したC-C, C-O結合のゴージュ分率 f_g^{cc} , f_g^{co} 及び双極子モーメントの値を表1に示す。

表1

T/°C	f_g^{cc}	f_g^{co}	$\langle \mu^2 \rangle^{1/2}/D$	μ_{obs}/D
24	0.936	0.215	2.08	2.66
100	0.917	0.247	2.26	

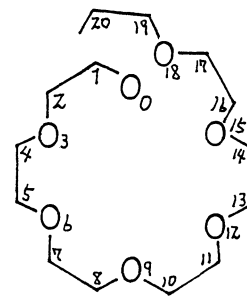


図1

また、 $^1\text{H}-^1\text{H}$ ビシナル結合定数 $^3J'_{\text{HH}}$ の実測値と、計算した f_g^{cc} の温度変化から、線形最小二乗法を用いて、トランスとゴージュの結合定数 J_T, J'_G を求め、同様に $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ビシナル結合定数 $^3J_{\text{CH}}$ の実測値と f_g^{co} から、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ の $J_G, J_T+J'_G$ を求めた。結果を同族化合物の値とともに表2に示す。諸物性がほぼ満足すべき精度で再現されていることが解る。

表2

Compound	$^1\text{H}-^1\text{H}$		$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	
	J_T/Hz	J'_G/Hz	J_G/Hz	$J_T+J'_G/\text{Hz}$
18-C-6	13.81	2.86	1.30	8.07
DME	11.97	1.96	1.30	8.50
p-Dioxane	-	2.85	-	7.86

一方、18-C-6のKCNS錯体のNMR解析結果から、この錯体は溶媒中でも D_{3d} 対称構造のみが存在すると推定される。Izattらの報告による錯体形成のエントロピー変化は、25°Cメタノール中で $\Delta H = -13.41 \text{ kcal/mol}$ 、対応するエントロピー項 $T\Delta S = -5.14 \text{ kcal/mol}$ である。上述の結果をもとに、錯体形成に伴うエントロピー変化のコンホメーションからの寄与を求めると $T\Delta S = -2.61 \text{ kcal/mol}$ となり、かなり大きな部分を占めるのがわかる。

B-4 発表、出版業績または予定

前田、一の瀬、安藤、高分子学会第33会年次大会、京都。

分 C24 施
 実 20056
 許 20900

高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

Electronic Structure and NMR
 Chemical Shift of Polymer Chains

○安藤 勲、山延 健、安藤慎治 (東工大工)

1. 研究目的、内容

電子構造は諸物性を決定する重要な因子である。このことは低分子においても高分子においても同様である。電子構造を通して高分子鎖の物理的性質を議論することは主にモデル化合物を用いておこなわれてきた。しかし、モデル化合物の電子構造が高分子鎖のそれを再現しているかどうかという点については問題がある。私共はこれまで高分子鎖の周期性を利用した Tight-binding 近似により電子構造を評価し、その電子構造から高分子鎖の NMR 化学シフトを求め、この方法が有用であるということを示してきた。本研究ではより定量的な議論を行なうために CND0/2 法に基づいたプログラムを作成し、ポリエチレン、ポリアセチレンについて適用し、実測と比較検討する。

2. 研究方法、計算方法

CND0/2 法に基づいて Tight-binding 近似で電子構造を評価し高分子鎖の NMR 化学シフトを計算するプログラムを作成する。 Tight-binding 近似において、波動関数はつぎのように表わされる。

$$\psi_n(k) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_j \exp(ikj) C_{\nu n}(k) \phi_{\nu}(r-ja)$$

この波動関数の係数を用いて NMR 化学シフトを評価する。 NMR 化学シフトの評価は Sum-over-State 法に Tight-binding 近似の波動関数を適用して私共の導出したものを用いた。

$$\sigma_A^0(k) = \frac{\mu_B}{4\pi} \frac{2e^2}{3m_e^2} \sum_{\nu\nu'} P_{\nu\nu'}(k) \langle \phi_{\nu}(r) | r^{-1} | \phi_{\nu'}(r) \rangle$$

$$\sigma_{A,\alpha\beta}^p(k) = -\frac{\mu_B}{4\pi} \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2} \sum_m \frac{\text{occ}}{n} \sum_j \frac{\text{unocc}}{j} \langle r^{-3} \rangle_{2p} (E_m - E_0)^{-1}$$

$$\times \sum_{\alpha} \left(X(j,m,n,\beta,\gamma) X(1,n,m,\gamma,\alpha) \right. \\
\left. - Y(j,m,n,\beta,\gamma) Y(1,n,m,\gamma,\alpha) \right) \\
+ X(j,m,n,\gamma,\alpha) X(1,n,m,\beta,\gamma) \\
- Y(j,m,n,\gamma,\alpha) Y(1,n,m,\beta,\gamma)$$

$$P_{\nu\nu'}(k) = \sum_m^{\text{occ}} C_{\nu n}^*(k) C_{\nu' m}(k)$$

$$X(j,m,n,\beta,\gamma) = c_{j_m^R}^R c_{j_n^L}^L \gamma + c_{j_n^R}^R c_{j_m^L}^L \gamma - c_{j_n^R}^R c_{j_m^L}^L \beta - c_{j_m^R}^R c_{j_n^L}^L \beta$$

$$Y(j,m,n,\beta,\gamma) = c_{j_m^R}^R c_{j_n^L}^L \gamma - c_{j_m^L}^R c_{j_n^R}^L \gamma + c_{j_m^L}^R c_{j_n^L}^L \beta - c_{j_m^R}^R c_{j_n^L}^L \beta$$

以上の方法を用いて高分子鎖の NMR 化学シフトを評価する。 CND0/2 法を用いて NMR 化学シフトを評価する際その bonding parameter (β) や π 電子性のパラメータ (Kπ) が重要である。そこで、ポリエチレンとポリアセチレンの等方平均 NMR 化学シフトと NMR 化学シフトテンソルについてその依存性を調べ、実測と比較することにより最適なパラメータを決定する。

3. 研究成果

1) ポリエチレン

図1にポリエチレンのNMR化学シフトテンソルの β 、 $K\pi$ 依存性を示す。実測値は図の一番下に示した。図から分かるように主軸の順序がパラメータの変化によって大きく影響されることがわかる。図の左上がP o p l eの標準値である。

P o p l eの値を用いるとその主軸の順序は低磁場側から σ 、 σ 、 σ である。

一方、図の右下は安藤らによって提出されたパラメータある。安藤らの値を用いると主軸野順序は低磁場側から σ 、 σ 、 σ となる。実測では低磁場側から σ 、 σ 、 σ である。実測と計算とを比較してみると、安藤らの値を用いることにより実測をかなり定量的に再現することができることがわかる。

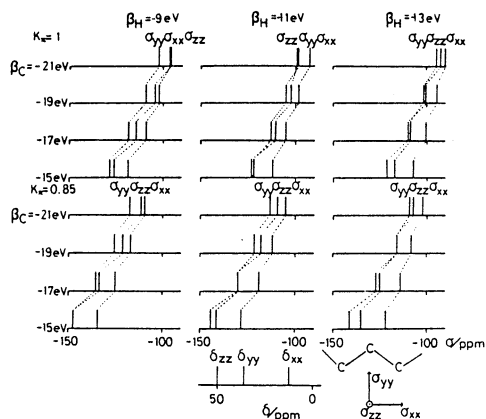


図1 ポリエチレンの化学シフトパラメータ依存性

2) ポリアセチレン

ポリアセチレンにおいてもポリエチレンと同様にパラメータ依存性があるがNMR化学シフトテンソルの異方性が大きいため主軸の順序が変わるということはない。しかし、

異方性の大きさはやはり安藤らのパラメータを用いる方が実測を良く再現していることがわかった。実測ではシスポリアセチレンがトランスポリアセチレンより高磁場にあらわれる。計算ではシスポリアセチレンがトランスポリアセチレンより約2ppm高磁場に現われ実測を再現している。図2にトランスポリアセチレンの実測と計算による主軸の方向とシスポリアセチレンの計算による主軸の方向を示した。トランスポリアセチレンの主軸の方向は計算によって定量的に再現されていることがわかる。このことからシスポリアセチレンの主軸の方向は図に示されているのもであると予測することができる。

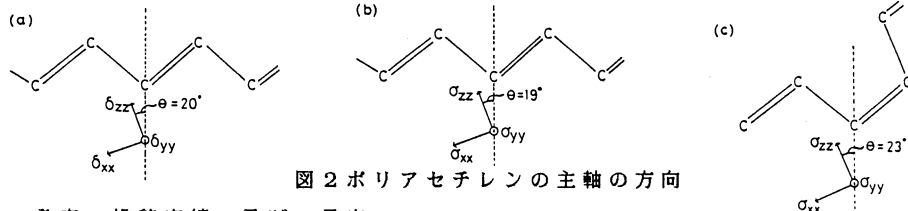


図2 ポリアセチレンの主軸の方向

4. 発表、投稿実績 及び、予定

山延、安藤、日本化学会春季年会、東京、1985

山延、安藤、高分子年次大会、京都、1985 (予定)

山延、反田、甲本、安藤、佐藤、出口、今成、高分子討論会、仙台、1984

山延、安藤、J. Chem. Phys., 投稿中

山延、反田、甲本、安藤、佐藤、J. Mol. Struct., 投稿中

山延、安藤、斎藤、多部田、荘司、尾崎、Bull. Chem. Soc. Japan, 58, 23 (1985)

分	CZ7施
実	7.34/
許	12.160

高野 宏 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は、臨界点近傍における緩和現象の性質を、統計力学的手法により、明らかにすることである。具体的には、2次元動的イジング模型の動的臨界現象の普遍性について、次のような問題を考える。

2次元動的イジング模型においては、温度 T が臨界温度 T_c に近づくにつれ、秩序変数の緩和時間 τ が $\tau \sim |T - T_c|^{-\Delta}$ のように発散することが知られている。この指数 Δ は、相関距離の発散を記述する指数 ν と動的臨界指数 z を用いて、 $\Delta = \nu z$ と表される。これらの指数 ν 、 z は普遍的なものであり、ある範囲の模型に対しては一定であると考えられている。一方、バクスター模型は、第2隣接2体相互作用 (K_2') および4体相互作用 (K_4) を持った正方格子上的イジング模型として定義される。この模型は、 K_4 の大きさによって静的臨界指数が変化するという普遍性を破った臨界現象を示す。しかし、この場合にも変化するのは温度に関する臨界指数 $\nu_T = 1/\nu$ のみであり、磁場に関する臨界指数 ν_H は変化しないという“弱い普遍性”は成り立っている。このような模型の動的臨界現象に対して普遍性が成り立っているかどうかは、興味深い問題である。本研究では、動的バクスター模型において動的臨界指数 z の普遍性が破れているかどうかをモンテ・カルロ・シミュレーションによって明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

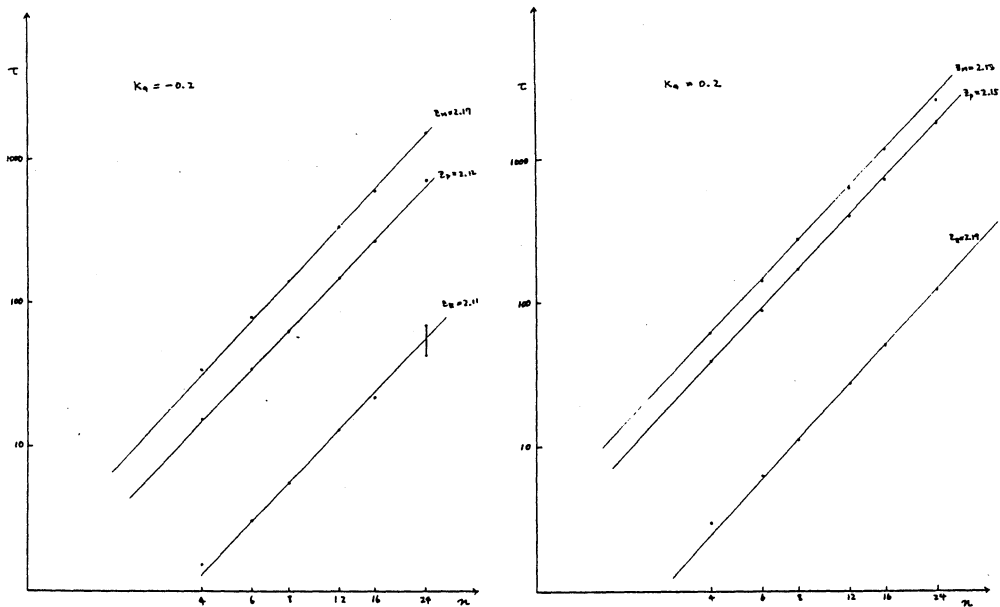
動的臨界指数 z を求める方法として、有限サイズ・スケーリングに基づいた次のような方法を用いた。有限サイズ・スケーリングによれば、一辺の長さが n の有限系における緩和時間 $\tau(n)$ は、臨界点においては n とともに n^z のように発散する。そこで、種々の大きさの系に対して臨界点上で緩和時間を求めることにより z を評価することができる。ここでは、動的バクスター模型として single-spin-flip 模型を考え、種々の K_4 の値に対して $n = 4 \sim 24$ の大きさの系においてモンテ・カルロ・シミュレーションを行った。それぞれのモンテ・カルロ・シミュレーションから、エネルギー E 、副格子磁化 M 、分極 P の臨界点上での時間相関関数を求め、その緩和時間を評価した。この緩和時間に対し有限サイズ・スケーリングを適用することにより、各々の動的臨界指数 z_E 、 z_M 、 z_P をそれぞれの K_4 に対して評価した。

モンテ・カルロ・シミュレーションのアルゴリズムとしては、ひとつのスピンの反転するかどうかを乱数をひいて決めるという従来の方法ではなく、ひとつのスピンの反転してから次のスピンの反転するまでの時間を乱数を用いて生成するという方法を用いた。この方法は、従来の方法と比べて、臨界点近傍や低温においても時系列の生成の効率が

悪くならないという特徴を持っている。プログラムの作成は自分自身で行った。

3. 研究成果

K_4 の値が -0.4 、 -0.2 、 0.0 、 0.2 、 0.4 の場合に計算を行い、種々の n の値に対して E 、 M 、 P の緩和時間を評価した。下図はその予備的結果を緩和時間対 n の両対数のグラフにプロットしたものである。系の一辺の長さ n が 24 の場合には相関関数の収束がまだ不十分なために緩和時間の評価の誤差が大きいのが、それぞれの場合に対して有限サイズ・スケーリングが成り立っていることがわかる。また、これから求めた動的臨界指数の値は K_4 の値によらずほとんど一定であり、動的臨界指数 z に対して普遍性が成り立っているようである。更に、エネルギー E 、副格子磁化 M 、分極 P に対する動的臨界指数 z はどれもほとんど等しい。これは、バクスター模型の動的臨界現象に現れる時間スケールの異常性がただひとつであることを示唆している。これらの結果は普通の 2 次元イジング模型（バクスター模型の $K_4 = 0$ の場合）に対して従来知られている結果とも一致している。



4. 発表・出版実績または予定

高野、日本物理学会第40回年会、1985年4月京都

高野、Prog. Theor. Phys. 投稿予定

フラストレーションがある系での相転移の計算機実験

分 C29 施
実 6.659
許 10.260

Monte Carlo simulation of phase transition of frustrated systems

○宮下精二(東大 理)

1. 研究目的・内容

最近、表面吸着や三角格子反強磁性体、あるいはアモルファス物質などに興味を持たれているフラストレーションのある系(相互作用が互いに競合しあっている系)での相転移現象を主にモンテカルロ法を用いて研究する。特に (i) フラストレーションがあるために生じる基底状態の縮退がその系の相転移とどのように関係しているか、(ii) 系の内部自由度(各点での内部自由度、スピン系ではイジング、XY あるいはハイゼンベルグ系などのうち)がどのように影響するか、互中心に競合する相互作用を持つ系での秩序形成の様子を明らかにし、競合のない場合に知られているものと異なる新しいタイプの相転移の可能性を調べたい。またフラストレーションの状況は系のミクロな構造に依っており(三角格子だとスピンの組み合わせの様子)、量子効果が重要な役割を持つと考えられる。そこで (iii) この効果についても量子モンテカルロ法を用いて調べたい。

2. 研究方法・計算方法

上述の諸系の中で、今回は三角格子反強磁性体、特に $CsCoCl_3 \sim VCl_3$ にいたる多くの実験がある Ising 的な異方性を持つハイゼンベルグスピン系を変分法(基底状態)及びモンテカルロ法(有限温度)を用いて研究した。基底状態は系の対称性よりスピンの個の問題に帰着するので $\{S_1, S_2, S_3\}$ の配位を逐次的にエネルギーを下げる向きに変化させるプログラムにより求めた。(利用者によって作成されたもの またモンテカルロ法はシングルスピントリップ(各スピンのかかる周囲からの分子場と自身のスピンの向きから決まるエネルギーに応じて新しいスピンの向きを決める)の通常の方法が系の大きさ、 12×12 , 15×15 , 18×18 及び 24×24 に対し 12000 ~ 36000 モンテカルロステップで行なった。(利用者として阪大教授、川村 光氏によって作成されたプログラム)

3 研究成果

本研究は 東大素粒子国際施設、名大プラズマ研究所 及び 分子科学研究所の計算機を利用していただき実行された。

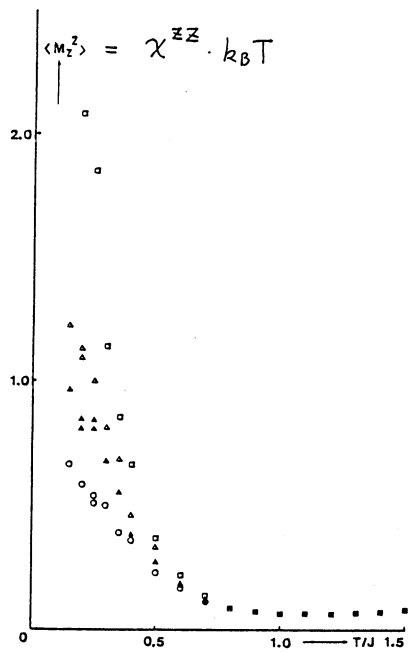
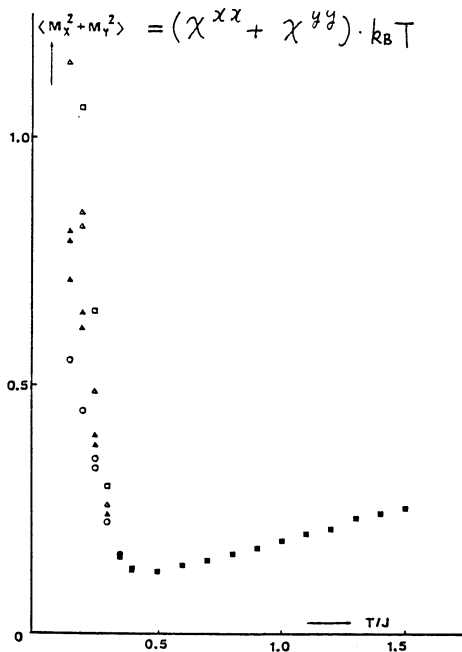
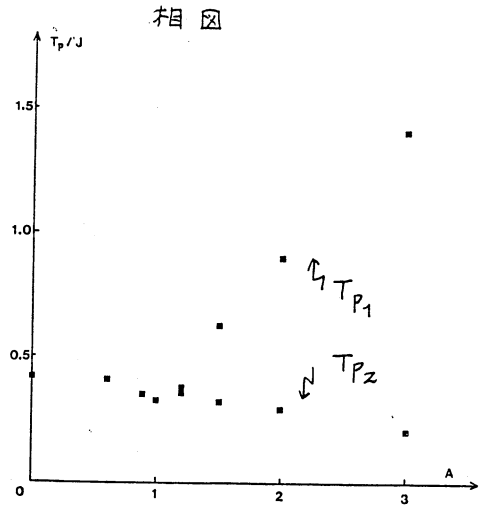
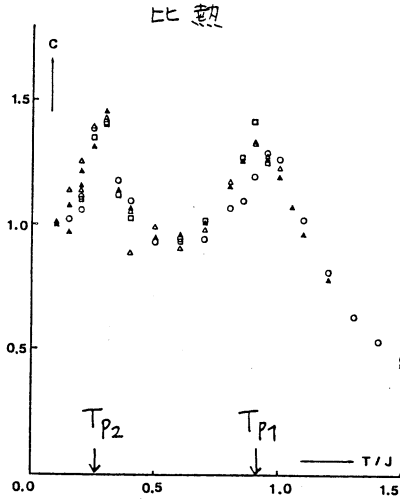
異方的ハイゼンベルグ模型

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + A S_i^z S_j^z, \quad (1)$$

ここで $\langle ij \rangle$ は三角格子の最近接対についておとし、 $A > 1$ Ising 的異方性、 $A < 1$ XY 的異方性、 $A = 1$ に合わせて一般的な相図 (T, A) T: 温度を求めた。また特に $A > 1$ の場合に基底状態に非自明な縮退があることが見つかかり、それに伴って低温での横帯磁率 χ^{xx} or χ^{yy} が発散的振舞いを見せることが見られた。また低温相が Ferri 相では

なく、この系ではスピンのxy成分もオーダーした、いわば weak-ferro 相になっていることもわかった。

以下に $A=2$ の場合の比熱、帯磁率 χ^{zz} , χ^{xx} 及び相図 (T_p/J , A), T_p は比熱のピークを与える温度, を与える。中間相ではz成分が sublatticeごとにはオーダーしている。



4 発表, 出版

宮下精二, 川村光: 日本物理学会年会, 60年3月, 京都大学。

宮下精二, 川村光: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) No. 9 掲載予定。

かぶく施
 実 12.386
 許 12.540

低配位の状態にあるリン化合物の ab initio 計算

ab initio Calculation of Phosphorus Compounds in Lower Coordination States

○ 吉藤正明・豊田耕三（東大理）

1. 研究目的・内容

低配位状態にある第3周期元素を含む多重結合の化合物は、 $p\pi-p\pi$ による安定化があまり期待できないために、その存在さえ従来は疑われていた。しかし、極めて大きな立体保護基を分子内に導入することにより、 $Ar-P=P-Ar$ なるジホスフェン ($Ar=2,4,6$ -tri-*t*-butylphenyl) が単離・同定できることを我々が初めて示して以来、この周辺の研究活動が、国際的にも最近活発になされている。そこで、我々は、ジホスフェンをはじめとして、一連の興味ある特異構造を有するリン化合物について、その結合状態、反応性などを ab initio 法により理論的に明らかにすることを目的に以下に述べるような計算を行ない、新しいいくつかの知見を得ることができた。

2. 研究方法・計算方法

X-線結晶構造解析の既に終了している $Ar-P=P-Ar$ 、 $Ar-P=C=CPh_2$ 、 $Ar-P=C(H)Ph$ を対象化合物として選び、それらの Ar 及び Ph を H に置き換えることにより、P を含む多重結合をもつ系の ab initio 計算を実行した。また、我々は、ジホスフェンの相対安定性を見積るために、 $(PH)_n$ ($n=3\sim6$) の計算も行なった。

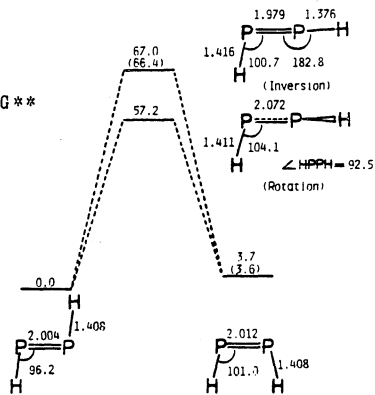
なお、計算には、分子科学研究所電子計算機センターの IMSPAC(WF10-9)、GAUSSIAN 80(WF10-25) のプログラムを使用した。

3. 研究成果

① ジホスフェンの E/Z 異性化反応過程の研究

MP3/6-31G**//6-31G** 及び CI(S+D+Q)/6-31G**//6-31G**

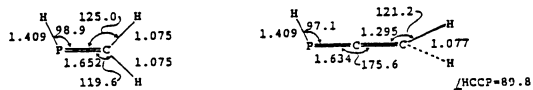
ジホスフェンには、Z 体と E 体とが存在することが考えられ、実験的にも光反応でその異性化が、進行することが確かめられた。我々は、この $P=P$ の異性化反応に興味をもち、ab initio 計算法によって反応過程を研究し、回転及び反転機構のうち、回転機構の方が、有利であることを見いだした。これは、対応するアゾ化合物と対照的な結果である。また、それぞれの鞍部の最適化構造を求めたので、右の図に示した。



② ホスファエチレン及び l-ホスファアレンに関する計算

HF/6-31G*//6-31G*

$Ar-P=C(OSiMe_2t-Bu)Ph$ 及び、 $Ar-P=C=CPh_2$ を安定化合物として単離、かつ X-線結晶構造解析をすることにも成功したので、

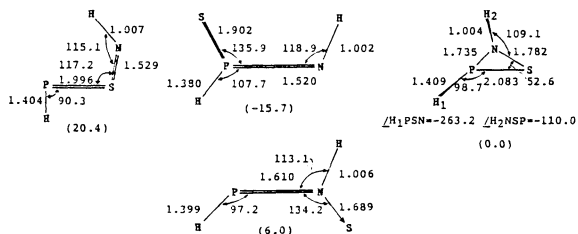


H P = C H₂ 及び H P = C = C H₂ の ab initio 計算を行ない、実際の解析された構造との比較検討を行なった。

③ ホスファアザエチレンの硫化物に関する研究

MP3/6-31G**/6-31G*

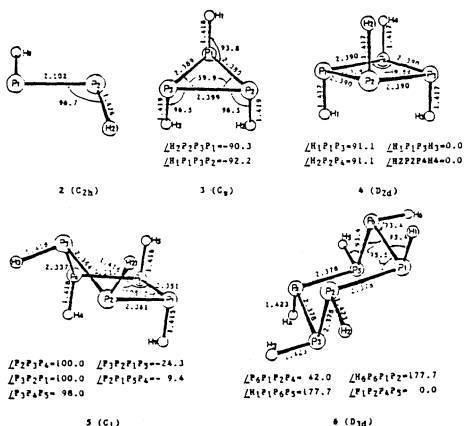
Ar-P=N-Ar' (ここで Ar' = 2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl) の硫化反応で得られる生成物に関連して、可能性をいくつか検討し、右のものを想定して計算を行ない、安定性について議論を試みた。ab initio 計算によれば、H(S)=P=NH が最安定で、HP=S=NH が最も不安定であることがわかった。()内は相対エネルギー (kcal/mol) を示す。



④ P=P 及び P-P 結合の相対安定性に関する研究

HF/3-21G//3-21G

P = P 結合をもつ化合物は、従来得られずに環状化合物が得られていた事実に注目し、(PH)_n (n = 3 ~ 6) の計算を ab initio 法で行ない、それぞれの全エネルギーからその安定化エネルギーを PH/mol について見積ったところ、5 員環形成が最も安定化エネルギーが大きく、ジホスフェンを標準にするとそれぞれ n=3, 8.2; n=4, 11.7; n=5, 14.2; n=6, 13.0 (kcal/PH) なる相対安定化エネルギーが求められた。また、最適化構造と X-線構造との比較対応もすることができた。このことから、P = P 結合をもつ化合物を安定なものとして単離するには、立体保護効果が極めて重要な役割を演じていることが推定される。



4. 発表・出版実績または予定

吉藤、橋田、稲本、広津、堀内、樋口、伊藤、永瀬：Angew. Chem.、印刷中

吉藤、稲本、伊藤、永瀬：Chem. Lett. 1985、437

吉藤、柴山、豊田、稲本、永瀬：Chem. Lett. 1985、237

吉藤、橋田、柴山、豊田、稲本、伊藤、永瀬：第17回構造有機化学討論会、59年10月、東京

吉藤、橋田、豊田、稲本、伊藤、永瀬：第13回有機硫黄・リン化合物討論会、60年1月、広島

吉藤、稲本、伊藤、永瀬：日本化学会第50春季年会、60年4月、東京

吉藤、橋田、柴山、豊田、稲本：日本化学会第50春季年会、60年4月、東京

豊田、吉藤、稲本：日本化学会第50春季年会、60年4月、東京

分 DB8 施
実 11,101
許 14,440

HOSO_x 型ラジカルの分子構造に関する研究

Spectroscopic Characterization of HOSO_x Radicals

秋元 肇 (国立公害研)

1. 研究目的・内容

大気中の SO₂ の酸化反応は光化学スモッグ中の硫酸ミストの生成や酸性雨をもたらす反応として極めて重要であるにもかかわらず現在まで均一反応過程として最も重要な OH + SO₂ → H₂SO₄ の過程の素反応ステップが解明されていない。これはこれら一連の反応過程の中間体と考えられる HOSO₂, HOSO₃, HOSO₄ 等 HOSO_x ラジカルの紫外・赤外・マイクロ波吸収スペクトルが全く測定されていないため気相での直接検出の手がかりが得られず素反応過程の追跡が困難なためである。

そこで本研究では HOSO_x 型ラジカルの分子構造解明の一環として、これらラジカルについての *ab initio* 計算を行ないその分子構造および基準振動を明らかにし低温マトリックス法を用いて測定された HOSO_x 型ラジカルの赤外吸収スペクトルの帰属を確定することを目指す。これら S 原子を含む hypervalent ラジカルについての *ab initio* 計算はまだあまり行われておらず、その理論的予測と実験との対応についても興味もたれる。本年度は特に HOSO, HSO₂ および HOSO₂ ラジカルについての計算を行ない低温マトリックス中のスペクトルとの比較を行った。なお本研究は永瀬茂氏(横浜国大教育)と共同研究で行ったものである。

2. 研究方法・計算方法

HOSO_x 型ラジカルの低温マトリックス中の赤外吸収スペクトルの測定は本理論計算に先行して、また同時に進行中であり、既に HOSO₂ ラジカルについての結果が得られ報告されている [S. Hashimoto, G. Inoue, H. Akimoto, *Chem. Phys. Lett.* 1984, 107, 198]。HOSO, HSO₂ については H₂/Ar のマイクロ波放電で生成した H 原子を SO₂/Ar と共に 11 K で deposit して得られるスペクトルとの比較を行った。

ab initio 計算は分子研の GAUSSIAN 80 プログラムにより、基底関数として STO-3G^(*) を用いて分子構造の最適化を行った後、3-21G^(*) 基底関数を行って基底状態の分子構造および基準振動を得た。3-21G^(*) 基底関数の係数については Pople らにより報告されているものを使用した (J. Am. Chem. Soc. 1982, 104 2997)。

3. 研究成果

(1) HOSO₂ ラジカル

3-21G^(*) 基底関数を用いて得られた HOSO₂ ラジカルの平衡構造を表 1 に示した。図にみられるように S 原子のまわりの HO-S-O 角は H₂SO₄ の実測値 (104°) に近くほぼ四面体角である。S-O 核間距離については SO₂ の S-O 核間距離 (実測値 1.431 Å, 3-21G^(*) による計算値 1.419 Å) に比べてかなり長くなっており二重結合性が弱くなっていることがわかる。一方 S-OH 結合距離は典型的な S-O 一重結合の実測値 (1.60-1.63 Å) より多少短いが強いつ素結合を受けていると思われる H₂SO₄ の S-OH 結合距離 (実測値 1.53 Å) に比べ純粋な一重結合に近い。又 HOSO₂ ラジカルのスピンの密度は表 1 にみるように S 原子および末端の 2 個の O

原子にほぼ均等に広がっていることがわかる。

3-21G^(*)レベルで最適化された構造で計算されたHOSO₂の基準振動と低温マトリックス中の赤外吸収スペクトルから得られた実測値の比較を表2に示した。HOSO₂内のS=O対称、非対称伸縮振動の実測値は1097.3, 1309.2 cm⁻¹とSO₂分子の対応する振動数(実測値1151, 1362 cm⁻¹, 計算値1341, 1573 cm⁻¹)に比べかなり低波数にシフトしているが、このことはHOSO₂内のS=O核間距離がSO₂分子に比べて伸びていることに対応しており実測と理論計算が良く対応している。基準振動数についての計算値は実測値に比べて平均で約8%高めであるがこれはSO₂, SO₃の場合の3-21G^(*)による計算値が平均で実測値のそれぞれ16%, 11%高く計算されている(W. Pietro et al, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104 5039)ことに対応しているものと思われる計算で1181 cm⁻¹に得られたHOS屈曲振動が実験的に観測されなかったのはSO₂による強い吸収帯(1140-1160 cm⁻¹)に重なっているためと考えられる。

(2) HSO₂ および HOSOラジカル

HSO₂およびHOSOラジカルについて3-21G^(*)基底関数を用いて得られた平衡構造を表3に示した。HSO₂ラジカルではS=O結合距離はHOSO₂の場合にほぼ等しく1.5次結合に近いがHOSOラジカルでは末端のS-O結合もかなり伸びて一重結合に近くなっている。又HSO₂ラジカルではHOSO₂同様スピンの密度はSおよびO原子にほぼ均等に分配され、HOSOラジカルでも末端のO原子の他S原子も24%程スピンの密度を有しているなどSを含むhypervalent radicalではスピンのS原子上にも広がっていることが特徴である。

4. 発表・出版実績または予定

橋本・井上・秋元: International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, Dec. 1984.

秋元・橋本・永瀬: 日本化学会春季年会 1985年4月東京.

橋本・秋元・永瀬: 7th International Symposium on Free Radicals, Granby, Colorado, Aug. 1985 発表予定.

表1. HOSO₂ラジカルの平衡構造(3-21G^(*))とスピン密度(カッコ内)

D ₃	D ₁	R ₁	1.587	A ₁	106.63	D ₁	-24.45
H	A ₃	R ₂	1.441	A ₂	107.77	D ₂	204.28
R ₄	A ₁	R ₃	1.441	A ₃	115.60	D ₃	1.26
(0.08)	R ₁	R ₃	0.973				
	A ₂						
	(0.34)						
	D ₂						

表2. HOSO₂ラジカルの基準振動

	実験値	計算(3-21G ^(*))	計算値/実験値
H-O st.	3539.9	3818	1.08
SO ₂ asym. st.	1309.2	1319	1.01
H-O-S b.	n.d.	1181	—
SO ₂ sym. st.	1097.3	1125	1.03
S-OH st.	759.5	922	1.08
		平均	1.08

表3. HSO₂およびHOSOラジカルの平衡構造(3-21G^(*))とスピン密度(カッコ内)

(0.30)	R ₁	1.447
	R ₂	1.341
(0.15)	A ₁	122.58
(0.25)	A ₂	126.85
	R ₁	1.511
	R ₂	1.623
	R ₃	0.971
	A ₁	107.42
	A ₂	115.23
(0.24)	D ₁	74.68

分	AAI 所内
	HA4 7100
実	17,529
許	88,266
	38,000
	114,000

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electric Structures of Molecules, Solids and Surfaces

○里子允敏（分子研）、三谷忠興（分子研）、堀米利夫（分子研）、榎利明（分子研）

1. 研究目的・内容

この研究は固体や表面の構造及びその動的振舞いとその電子状態に基づき研究する。具体的には以下の内容について研究を行った：1) 金属表面における酸素分子の吸着、2) 微粒子の構造とストレス、3) 半導体Si表面における金属吸着、4) LCAO-LDF α 法におけるSTO-BASIS SETS のoptimize、5) グラファイト-アルカリ金属系の水素解離吸着、6) 白金錯体の光吸収・反射スペクトル、7) 電場による吸着分子の脱離機構。固体、特に複雑な系の動的性質を明らかにするために種々のモデル化が行われる。しかし、それらは必ずしも正しい電子状態に基づかれていない。そこでできるだけ計算による電子状態を考慮し、考えられる種々の過程の妥当性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

電子状態はLCAO- $\chi\alpha$ 力解析法により計算を行った。電荷分布、周囲の効果（外部電場、結晶場等）も計算できるようにプログラムを修正した。また、微粒子の構造、インターカレーションによる水素解離、白金錯体のスペクトル構造などの計算は、各々適当なモデルにより計算を行った。

3. 研究成果

(a) 金属表面における酸素分子の吸着

金属の酸化過程は金属により種々の様相を示すことはよく知られている。しかし、そのミクロな性質については、ほとんど知られていない。ここではクラスターモデルにより各原子に働く力を計算し、その過程を調べた。Al金属表面での酸素分子は低温度、低圧では分子状の吸着をする事が実験により示唆されていたが明らかではなかった。計算によりAl(111)表面のホロウ位置に吸着した酸素分子の解離方向とそのエネルギーを見積るとベント方向に0.1eV以下と非常に小さい事が分かった。そして解離した酸素原子間の相互作用を求めると最近接のホロウ位置では反発力が働き、お互いに次最近接位置に吸着することが得られた。それに対してMg表面上の酸素分子は解離し、解離酸素は最近接のホロウ位置から表面第一層内部に吸収されることが分かった。これらの計算結果は種々の実験結果をよく説明できる。

(b) 微粒子の構造とストレス

アルカリ金属やシリコン微粒子の安定構造と電子状態について調べ、次のようなことが分かった。固体においては液体ほど表面張力の定義やそれと電子状態との関係については分かってはいない。そこで原子レベルでの応力テンソルを導入し、TIGHT-BINDING法により計算した。表面付近の原子の原子ストレスはsあるいはd電子配置の半閉殻以下の電子数では負、以上では正となる。p電子配置の半閉殻以下では正、以上では負となる。原子ストレ

スが負であることは球状に、正であることは延びるようなストレスの働くことを意味する。 $sp^{3.2}$ 電子配置では sp 混成により表面付近の原子ストレスは n_1 が2、 n_2 が0付近で減少し、 n_1 が2、 n_2 が2付近で増加する。これらの傾向は実際の3原子分子の形状の電子数依存とよく一致するが、多原子クラスターについては実験結果が少ない。

(c) 半導体Si表面における金属吸着

半導体Si(111)表面上に吸着した遷移金属Ni, Cr, Agの吸着位置による電子状態や結合状態の違いを計算した結果, hollow siteに吸着した場合には, on-top siteに比べて、金属から半導体への電荷移動は起こらず表面により近い位置に吸着すること、またシリサイト形成にSi-Si間の結合の強さの変化が重要であることが分かった

(d) LCAO-LDF α 法におけるSTO-BASIS SETSのOPTIMIZE

LCAO- α 法は従来、多くは数値基底により計算されてきたが、最適化されたSTO基底による計算はまだ出版されていない。前年度にひきつずき、今年度は3d遷移金属までのDouble-Zeta STO BASIS SETSを決めた。 α 法で得られたorbital exponentsをRoothaan-Hartree-Fock法によるClementiの結果と比べると、1%–10%程度の違いのあることが分かり、Clementiのbasis setsを用いることは必ずしも不利であることを示している。しかし、それ以上の基底を用いればClementiの基底を用いても得られた結果に大差無いことが分かった。

(e) グラファイト–アルカリ金属インターカレーションによる水素解離吸着

グラファイト中におけるアルカリ金属Na, K, Csの種類により水素分子の吸着の様子が異なる。そこで磁化率の計算値とESRスペクトルの比較などから水素解離の機構を探った。

(f) 白金族錯体の光吸収・反射

典型的な疑一次元物質であるハロゲン架橋白金錯体 $(MA_2X_2)(MA_2)(ClO_4)_4$, M=Pt, Pd, X=Cl, Br, Iを対象として、その光学的性質に関する系統的な研究を行った。反射スペクトルをクラマース・クロニツヒ関係式を用いて誘電率のエネルギー依存を計算した。この結果と観測発光スペクトルと比較することにより、励起状態の緩和エネルギーに関する知見を得た。

(g) 電場による吸着分子の脱離の機構

電場蒸発は表面研究の重要な実験方法であるが、いまだに電子状態に基づいた解析はほとんどない。そこで、表面における電場の効果を調べるためにLCAO- α 力解析で表面吸着原子に働く力の電場依存を計算した。

4. 発表、出版実績またはその予定

- 1) 里子、日本物理学会59年秋の分科会
- 2) 大西、里子、日本物理学会59年秋の分科会
- 3) C.SATOKO, Phys. Rev. 30, 1754 (1984).
- 4) M. Tsukada and C. Satoko, Surface Science to be published.
- 5) T. Enoki, M. Sano and H. Inokuchi, to be published
- 6) Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita and T. Koda, J. Phys. Soc. Japan, to be published
- 7) C. Satoko, Dynamical Process and Ordering on Solid Surfaces p 104 ed. by A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag press 1985)

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

AA2 所内
分 HB4 7116
実 7,504
許 1,0998
15,200
22,800

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○ 広田栄治(分子研), 齋藤修二(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), 金森英人(分子研), 箕輪達哉(分子研)

1. 研究目的, 内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることを目的とする。対象としてとりあげた分子は、放電、光分解、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すので、その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報をえる。短寿命分子の高分解能スペクトルを観測することによって、化学反応論、環境科学、天文学から半導体工業に至る多くの関連分野において、これらの分子種と追跡する手がかりを与え、これらの分子がどのように反応しているかを明らかにする。以上の主要テーマに加え、分子科学上重要と判断された分子の高精度分光、新しい分光学的手法の開発等を行う。

2. 研究手法・計算手法

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(CO₂, N₂O, CO), CO₂レーザー励起遠赤外レーザー、可変波長赤外半導体レーザー、高分解能連続発振色重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並つ以上用いた二重(多重)共鳴法である。短寿命分子は放電により連続的に、あるいはエキシマレーザー光分解によりパルス的に生成した。後者は反応生成物の非平衡分布を観測した。測定した高分解能スペクトルの解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細相互作用をよくめた分子のハミルトニアンを作り、適当な基底関数系を用いてエネルギー行列を求め、その固有値を計算する。このプロセスで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置いてスペクトルを予想し、これに従って実測と行い順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。充分多数の実測値がえられれば、最小二乗法(線型および非線型)によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトル変化(シエタルクおよびビーマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不十分でスペクトルが完全に分離観測できないとミキシミュレーションによる解析を行うこともある。実験データは分光器付属のミニコンピュータによって一度フロッピーディスクに蓄積された後、計算センターに転送、格納、処理される。

3. 研究成果

- (1) SiNラジカル A²Π ← X²Σ⁺ 遷移の観測 等原子価ラジカル CN には有名な B-A, A-X が SiN には見えておらず、基底状態に対する Π 状態の位置が不確定である。赤外半導体レーザー分光により A ← X (1,0) バンドを 1970 cm⁻¹ に見出し、Π-Σ 遷移として解析した。スピン軌道相互作用定数など A 状態の分子定数を精密に決定した。
- (2) CH₂CHO (ビノキシ) の超微細構造 昨年度開始した解析を完了した。

(3) マイクロ波分光によるヤーン・テラー分子 CH_3S の分子構造 CH_3SH と CF_4 マイクロ波放射生成物の反応でラジカルを生成し、マイクロ波スペクトルを観測、解析した。超微細構造のうち、核スピン・電子スピン間の1次ランクの相互作用が無視できないことを見出した。この項を考慮して CH_3O も再解析し、より妥当な結果を得た。

(4) C_2 スワン帯の解析 報告されている分子定数に不備のあることを見出し、色季レーザー励起分光法により $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u(1,0)$ バンド、とくに $\Delta\Omega \neq 0$ 遷移を観測し、従来データの矛盾を解決した。

(5) 分子イオンの回転および振動回転スペクトル 天文子上重要な $\text{H}_2\text{D}^+ 2_{20} \leftarrow 2_{21}$ 遷移とマイクロ波分光法により、 $\text{HCO}^+ \nu_2$, $\text{CO}_2^+ \nu_3$, $\text{CF}^+ \nu=1 \leftarrow 0$ バンドと赤外平等性レーザー分光法により観測、解析した。

(6) Ne^+ , Ar^+ および中性希ガス原子の赤外スペクトル Ne^+ , Ar^+ 基底状態の微細構造間の遷移を観測し、ゼーマン効果のシミュレーション解析により帰属を確認した。同時に中性 Ne , Ar の励起状態間の遷移も数本観測、帰属した。

(7) 色素レーザー励起分光法による HSiF 分子の分子構造 $\tilde{A}^1A'(000) \leftarrow \tilde{X}^1A'(000)$ バンドを観測、解析し、之れに回転定数から分子構造を決定した。

(8) CCO ラジカルの振動回転スペクトルとマイクロ波スペクトル C_3O_2 分子をエキシマーレーザー光により分解し、生成した CCO ν_1 バンドと赤外平等性レーザー分光法により測定した。また C_3O と放射により分解し、 CCO の回転スペクトルを観測した。この放射生成物中には C_3O も存在していることとマイクロ波分光法により確認した。

(9) CCN ラジカルのラジオ波・光二重共鳴分光 $\tilde{A}^2\Delta(000) \sim \tilde{X}^2\Pi(000)$ 電子遷移を用いて、 \tilde{A} , \tilde{X} 状態での超微細構造、双極子モーメントの決定を試みた。 \tilde{A} 状態の ν_2 の π -二重共鳴信号を観測した。

(10) PF_2 ラジカルの分子構造 マイクロ波分光法により研究し、超微細構造定数とよく分子定数と精密に決定した。

4. 発表および出版実績

松村, 金森, 川口, 広田, 田中, 分子構造総合討論会, 1984.10, 名古屋. 金森, Butler, 川口, 山田, 広田, 同上. 石渡, 田中, 川口, 広田, 同上. 山田, 広田, 同上. 鈴木, 斎藤, 広田, 同上. 川口, 斎藤, 広田, 同上. 広田, 同上. 中川, 林, 遠藤, 斎藤, 広田, 同上. 遠藤, 斎藤, 広田, 同上. 斎藤, 遠藤, 広田, 同上. 箕輪, 斎藤, 広田, 日本物理学会秋の分科会, 1984.10, 富山. 遠藤, 斎藤, 広田, 同上. 谷本, 斎藤, 広田, 日化中50周年年会, 1985.4, 東京. 遠藤, 斎藤, 広田, 同上. 斎藤, 川口, 広田, 同上. 大野, 松浦, 遠藤, 広田, 同上. 山田, 金森, 斎藤, 広田, 同上. 川口, 山田, 斎藤, 広田, 同上. 大橋, 斎藤, 鈴木, 広田, 同上. 鈴木, 白田, 斎藤, 広田, 同上.

Tanimoto, Saito, Endo, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 100, 205(1983). Hirota: J. Phys. Chem. 87, 3375(1983). Endo, Yamada, Saito, Hirota: J. Chem. Phys. 79, 1605(1983). Suzuki, Saito, Hirota: J. Chem. Phys. 79, 1641(1983). Endo, Saito, Hirota: Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 3410(1983). Kawaguchi, Ohashi, Saito, Butler, Hirota: Bull. Soc. Chim. Belg. 92, 504(1983). Butler, Kawaguchi, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 101, 161(1983). Yamada, Endo, Hirota: J. Chem. Phys. 79, 4159(1983). Tanaka, Hamada, Tsuboi, Saito, Endo, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 103, 87(1984). Saito, Endo, Hirota: J. Chem. Phys. 80, 1427(1984). Endo, Saito, Hirota: Astrophys. J. 278, L131(1984). Tanimoto, Saito, Endo, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 103, 330(1984). Ohashi, Kawaguchi, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 103, 337(1984). Butler, Kawaguchi, Hirota: J. Mol. Spectrosc. 104, 372(1984). Butcher, Saito, Hirota: J. Chem. Phys. 80, 4000(1984). Miller, Suzuki, Hirota: J. Chem. Phys. 80, 4671(1984). Yamada, Hirota: J. Chem. Phys. 80, 4694(1984). Nakagawa, Hayashi, Endo, Saito, Hirota: J. Chem. Phys. 80, 5922(1984). Endo, Saito, Hirota: J. Chem. Phys. 81, 122(1984).

遷移金属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

Molecular Orbital and X-Ray Crystallographic Studies on the
Transition Metal Catalyzed Reaction

分 AA3 所
実 6.102
許 11,400

○高谷秀正 真島和志 山川仁 (分子研)

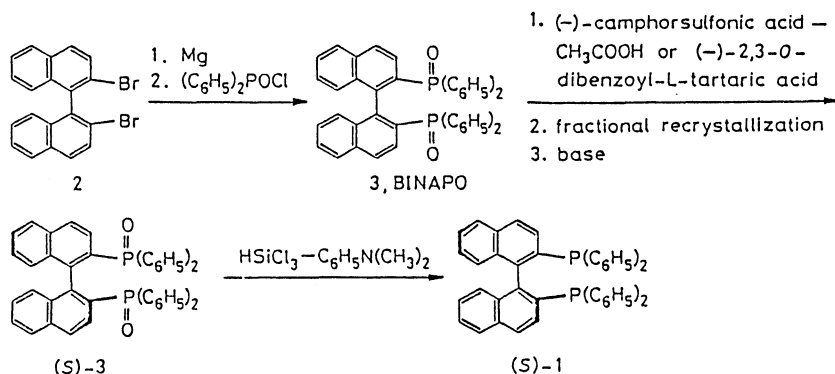
I. 光学活性 BINAP 配位子およびその誘導体の新合成法の開発

1、2。 われわれは、先に新しいキラルホスフィン配位子 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (1) (BINAP と略称) を設計、合成し、BINAP-Rh(I) 錯体が、 α -acylaminoacrylic acid の不斉水素化などの優れた触媒であることを報告した。さらに今回、新しい光学分割法を用いる光学活性 BINAP およびその誘導体の効果的合成法を確立した。その光学分割の様子を単結晶 X 線解析を用いて明らかにした。

3。 Scheme 1 に示す経路で (±)-3 (BINAPO と略称) を合成した (収率、91%) ついで、これを酢酸エチル中で当量の (-)-camphorsulfonic acid と酢酸、あるいは (-)-*O*-dibenzoyltartaric acid とかき混ぜ、得られた結晶を再結晶によって精製し、純粋なジアステレオメリックな 3 の錯体を得た後に水またはアルカリ水溶液で処理して光学的に純粋な (S)-3 を得た。収率は、いずれの方法によっても最初に分割に用いた (S)-3 を基準にして 65-80% である。(S)-3 は trichlorosilane を用い容易に (S)-1 に還元できる (収率、95%)。camphorsulfonic acid-酢酸系による光学分割はこれら有機酸が 3 の酸素とそれぞれ水素結合したジアステレオメリックな錯体を形成することによって達成されることを X 線解析によって証明した。単結晶 X 線解析 (UNICS III プログラムにより解析を行なった) の結果を図に示した。酒石酸誘導体を分割剤とする方法は、3 およびその誘導体の光学分割にも広く適用できる。たとえば、本法によって光学的に純粋な新しい BINAP 誘導体である 2,2'-bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl (*p*-TolBINAP) や 2,2'-bis[di(*p*-*t*-butylphenyl)phosphino]-1,1'-binaphtyl (*p*-*t*-BuphBINAP) が収率よく合成された。また、他の BINAP 誘導体の合成も現在行なっている。

これら新に開発した BINAP 誘導体を配位子として、Rh や Ru などの金属をもちいた不斉合成反応を検討中である。

Scheme 1



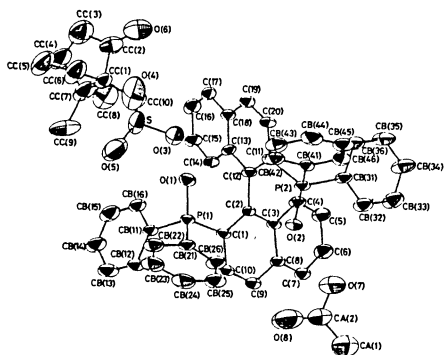


図-1。(S)-3と(1R)-(-)-camphorsulfonic acid、酢酸の1:1:1錯体の分子構造。R = 5.96%。

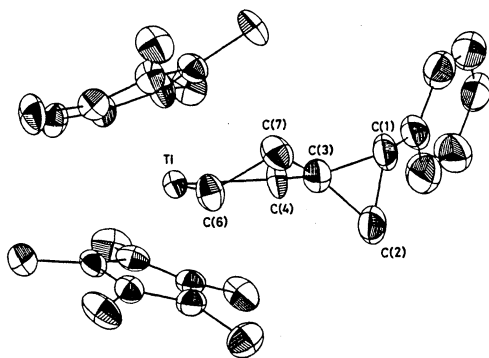
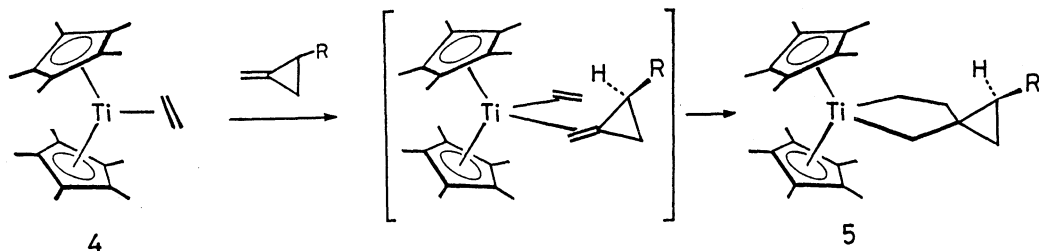


図-2。1-Phenyl-5-titanaspiro[2.4]heptaneの分子構造。

11. チタナシクロペンタン化合物の合成研究。

1、2、3。 われわれは、これまで不安定で純粋に単離することが困難であったチタンを環内に含む5員環化合物であるチタナシクロペンタンを、高ひずみ化合物を用いる事により安定に取り出すことに成功した。即ちチタンのエチレン錯体(4)とメチレンシクロプロパンを-20度で反応させることによって5-aを単離することに成功した。また、フェニルメチレンシクロプロパンと4の反応によっても同様の化合物5-bを単離した。後者のX線構造解析(UNICS III プログラム)を行なった結果を図-2に示す。

5は熱的に非常に安定であり、5-aと5-bでは熱反応の様相がかなり異なっていることが明らかとなった。フェニル誘導体の場合には、配位子の遷元的脱離により少量ではあるがシクロペンタン体が生成することが判明した。このような反応様式は、4属遷移金属ではこれまで見られなかった新しい知見である。



4。高谷秀正、真島和志、小谷野錦子、八木操、雲林秀徳、武富敬直、芥川進、野依良治、日本化学会春季年会、1985年、東京。J. Org. Chem. 投稿中。

真島和志、高谷秀正、有機金属化学討論会、1984年、筑波。Organometallics 印刷中。

分 実 計	AA5 所内
	HA7 所内
	10,337
	7831
	15,200
	22,800

金属錯体の構造化学

Structural Study on Coordination Compounds

○伊藤 翼, 鳥海幸四郎, 加藤昌子, 梅津裕司*
(分子研、相関第一, *受託大学院生・熊大工)

1. 研究目的・内容

主として、種々の金属錯体の化学特性を、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。本年度は、昨年度から継続して、非晶質試料、および、溶存状態における金属イオンまわりの構造を、EXAFS法により調べる研究を行った。また、炭酸ガスの取り込み、光化学反応性などの興味ある化学特性をもつ金属錯体を開発することを目的として、環状多座配位子類を含む種々の金属錯体を合成し、その反応性、分光学的性質を調べるとともに、単結晶X線解析により、構造的な研究を行った。

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、EXAFS解析、NMRなどにより決定した分子構造、結晶構造との関連を研究する。EXAFS法を用いた構造化学研究では、グラフィックスを用いた会話型プログラムの高機能化、解析の効率化を更におし進めた。また、下記の化学特性を持つ新化合物を合成し、その構造的な要因をさぐる目的で、X線構造解析を行った。構造解析の計算には、主として、UNICS III および MULTAN 78 を用いた。

3. 研究成果

(i) Ni(II)-Ni(IV)ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造と物性

固体物性の実験・理論双方から興味をもたれている、Ni(II)-Ni(IV)ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造について、本年度は、主として、SOR EXAFS法により研究した。前回は、塩素架橋Ni(II)-Ni(IV)錯体について、Ni吸収端でのEXAFS解析を行ったが、Ni(II)…Clの原子間距離を得ることができなかった。この為、今回は、より詳細な解析を行うため、臭素架橋Ni(II)-Ni(IV)錯体について、NiおよびBr吸収端でのEXAFS解析を行った。Ni(II)-Ni(IV)混合原子価錯体、およびNi(II)、Ni(III)錯体、約10種の試料についてEXAFS解析を行った結果、混合原子価錯体では、Ni(IV)-Brとして2.63~2.69 Å、Ni-Nの平均結合距離として、1.95 Åを得た。これらの値は、Ni(III)錯体の値(Ni(III)-Br = 2.63 Å, Ni(III)-N = 1.97 Å)にほぼ近い。混合原子価錯体におけるNi(II)…Br原子間距離は、今回の解析でも決定できなかった。これは、Ni(II)…Brに対する熱振動パラメータが大きく、EXAFSへの寄与が小さい為と考えられる。

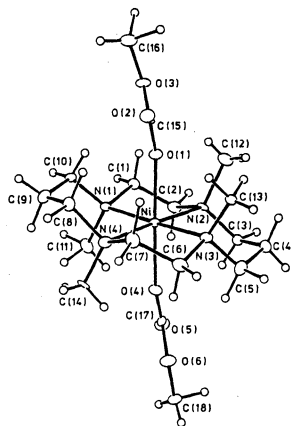
(ii) EXAFS法による溶存錯体の配位構造決定—スピンクロスオーバー鉄錯体について

EXAFS法の溶存金属錯体の構造解析への応用の可能性とその限界を検討することを目的として、配位結合距離が大きく変化するスピンクロスオーバー鉄錯体について研究した。Fe(II)錯体として、 $[\text{Fe}(\text{6-R}\beta)_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ (R = H, CH₃)のアセトン飽和溶液、Fe(III)錯

体として、 $[\text{Fe}(\text{Sal}_2-m,m,m\text{-tet})]\text{NO}_3$ ($m, n = 2, 2; 3, 2; 3, 3$) のメタノール飽和溶液を用いた。Fe(II) 錯体のスピン状態は、置換基 R の種類により、また、Fe(III) 錯体は、配位子のメチレン鎖数、 m と n を変えることにより変化する。固体試料の平均配位結合距離は、X線解析の値と良く一致した。溶液試料の EXAFS から、酸化率と良く対応する平均配位結合距離が得られた。スピン平衡系となる $[\text{Fe}(\text{Sal}_2-2,2,2\text{-tet})]\text{NO}_3$ と $[\text{Fe}(\text{Sal}_2-3,3,3\text{-tet})]\text{NO}_3$ のメタノール溶液についても、 $\text{Fe}-\text{N} = 1.99 \text{ \AA}$ と、定性的には妥当な値が得られている。

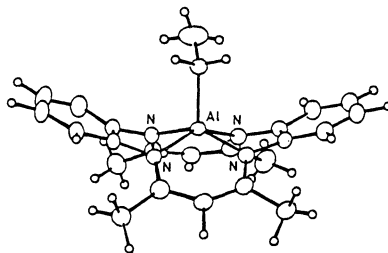
(iii) テトラアザシクロアルカン錯体による CO_2 の取り込みと生成したモノアルキルカルボナト錯体の配位化学

種々のテトラアザシクロアルカンを含む金属錯体が、アルコール中で、 CO_2 を ROCO_2^- として容易に取り込むことを見出して以来、テトラアザシクロアルカンと金属イオンとの組み合わせによって生じる反応性の差とその要因を、配位構造的見地から調べてきた。新たに合成したモノアルキルカルボナト錯体の中から、いくつかの単結晶 X線構造解析を行った。その結果、昨年度までに見出していた、架橋配位の ROCO_2^- を含む直鎖状構造型、および、単座配位の ROCO_2^- を含む三方両錐五配位型に加え、1:2 配位の単核六配位型錯体(右図)が明らかになった。また、金属イオンの特徴と CO_2 取り込みの関連を調べる為に、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等の二価金属イオンを含む一連の錯体について、性質の違いを検討した。



(iv) その他

異常に安定な Al-アルキル結合をもつ環状四座配位子錯体、 $\text{Al}(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4)\text{Et}$ (右図)、光により Al-C 結合が解離する $\text{Al}(\text{TPP})\text{Et}$ など、興味深い性質を示す新しい金属錯体が合成され、構造解析が行われた。



4. 発表・出版実績

伊藤、加藤 伊藤、Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1556 (1984). 坪村、矢野、鳥海、伊藤、吉川、Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1833 (1984). 伊藤、加藤、伊藤、Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2634 (1984), *ibid.*, 57, 2641 (1984). 山下、伊藤、Inorg. Chim. Acta, 87, L5 (1984). 岩村、伊藤、伊藤、鳥海、川田、大沢、藤吉、Jaime、J. Am. Chem. Soc., 106, 4712 (1984). Goedken, 伊藤、伊藤、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 1453. 阿藤、柏原、伊藤、伊藤、藤田、Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3139 (1984). 矢野、酒井、鳥海、伊藤、伊藤、Inorg. Chem., 24, 498 (1985). 加藤、伊藤、Inorg. Chem., 24, 504 (1985), *ibid.*, 24, 509 (1985). 御厨、鳥海、伊藤、木田、Inorg. Chem., 24, 629 (1985). 尾中、近藤、山下、立松、加藤、後藤、伊藤、Inorg. Chem., 24, 1070 (1985).

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

分	AA6 所内
	HAI 71414
実	73,058
許	105,094
	76,000
	14,000

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

○ 柏木 浩, 長嶋雲兵, 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から成立している。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, MCSCF計算のプログラムJASON, 図形処理のプログラムJAPICの改良と開発を継続して行っている。59年度の重点は次の3点であった。

- (イ) JAMOL3のFORTRAN 77への変換。プログラムの移植性をよくし、ベクトル化の準備として、最適化FORTRANおよびアセンブラ部分をFORTRAN 77へ変換した。
- (ロ) JAMOL3に>>>SCF-IMPROVED MOのステップを追加した。これは藤永等の方法によりSCF MOをユニタリ変換して、局在軌道や励起状態用のMOを作成する。CI計算やMCSCF計算の基底関数を作るのに有用である。
- (ハ) MCSCF計算のプログラムはスーパーCIの収束性の向上を行った。さらに軌道数の制限を数値にあげるためのバージョンアップが進行中である。

1 b. 鉄ポルフィン錯体, CoF_6 , $\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2$ などのab initio MO計算による研究を行った。また、鉄ポルフィン錯体のモデル化合物、マレイン酸についてMCSCF計算を行った。

鉄ポルフィン錯体については3bで述べるように、中心金属の電子配置と配位構造との相関に重点をおいた研究が行われた。 CoF_6 は主に三好永作(福岡歯科大)、 $\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2$ は主に渡辺義孝(茨大)によって計算が行われたが、金属イオンの高酸化状態の電子分布、分子軌道理論から見た酸化数の意味について分析と考察を行った。マレイン酸についてはイオン化ポテンシャルの計算に重点がおかれた。

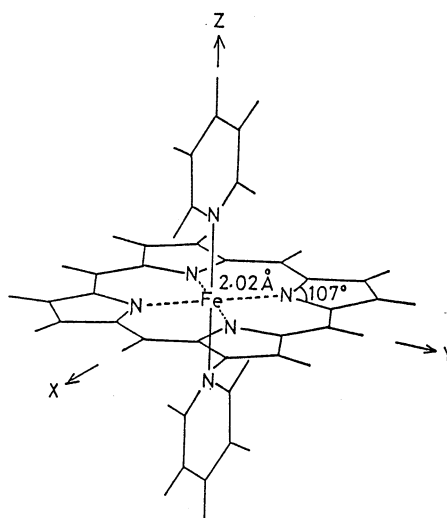


図1. $\text{FeP}(\text{Py})_2$ 錯体の分子構造

2. 研究方法・計算方法

1. および3. を参照。

3. 研究成果

3a. 1aの(イ) および(ロ)のレベルアップを行ったJAMOL3のバージョンは分子研センターのライブラリに登録済みの他、北大、東北大、東大、名大、九大で使用されている。(ハ)のJASONプログラムはバージョンアップが進行中である。

3b. ここでは代表としてFeP(py)₂の分子軌道計算²⁾から得られた成果を述べる。図1に示したFeP(py)₂の関連化合物は磁化率の測定により低温では鉄イオンは3価の低スピン($S=1/2$)、室温では低スピンと高スピン($S=5/2$)の熱平衡にあることが明らかにされている。ピリジンがクロールピリジンで置き換えられた錯体について低温および室温でX線結晶解析が行われ、低スピンおよび高スピン状態のFe-Npy結合距離が0.3Å異なることが知られている。

ab initio SCF MO法により、主要部分はdouble zetaのbasis setを用い、2個のピリジンを対称的にz軸方向に動かしてポテンシャル曲線の計算を行った。Fe(III)の低スピンの最低状態と、高スピンの最低状態のFe-Npy結合距離は誤差が0.05Åで実験データと一致した。

Fe(II)とFe(III)のポテンシャル曲線はそれぞれ、 d_{z^2} 軌道を主成分とする半結合性の分子軌道に電子が入っているかどうかで2群に分かれた。ポテンシャル曲線のエネルギー最小点におけるFe-Npy結合距離と d_{z^2} -Npy overlap populationの関係をプロットしたものが図2である。また、Fe-Npyの力の定数とoverlap populationの間には直線関係が成立している。

FeP錯体の鉄イオンの面外変位ポテンシャルは同じように酸化数と $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分とする半結合性の分子軌道の占有電子数に依存する¹⁾。CoF₆についての研究によれば、金属イオンの酸化数はd軌道を主成分とする反結合性分子軌道の占有電子数で決められる。結論として言えることは、配位結合の長さ、強度などを支配しているのはd軌道を主成分とする反結合軌道であり、特定の配位結合に関してはその方向を向いたd軌道の役割が支配的である。

4. 発表・出版

学会発表は多数。出版の中、主なものは下記の通り。

- 1) Minoru Saito and Hiroshi Kashiwagi, J. Chem. Phys. 82, 848-855(1985).
- 2) Minoru Saito and Hiroshi Kashiwagi, J. Chem. Phys. 82, 3716-3721(1985).

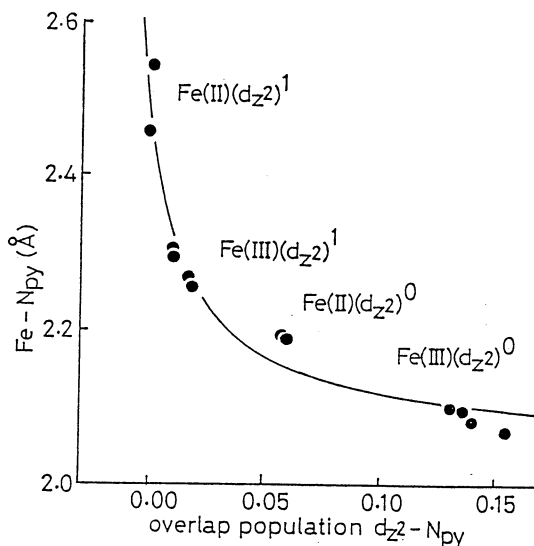


図2. FeP(py)₂錯体におけるFe-Npy結合距離と d_{z^2} -Npy overlap populationの相関グラフ。 $(d_{z^2})^1$ 、 $(d_{z^2})^0$ は d_{z^2} 軌道の占有電子数を表わす。

イオン-分子反応におけるポテンシャル面と反応経路の計算

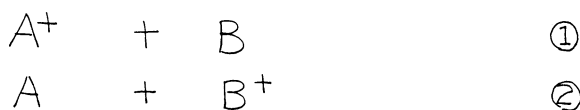
	AB2	所内
分	HAS	711V
実	21,461	
許	3,086	
	22,800	
	6,840	

Calculation of the Potential Surface and the Reaction Path for Ion-Molecular Reactions

○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(原子)の気相での衝突現象においては, 以下に示す二つの異なる電子状態



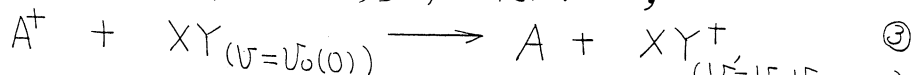
がエネルギー的に近くに存在する。このことは, イオン-分子の反応経路に①と②の異なる電子状態間の遷移が影響を与えていることを意味している。そのため, イオン-分子反応の研究は, 電子状態理論の非断熱的電子状態遷移に関する良い材料を与える。

本プロジェクトは, ①から②への状態遷移またはその逆の経路にあたる電荷移動反応をみつけた。本プロジェクトは, TEPSICO(しい電子-光子-ス次イオン-同時計測)システムを完成させ, 原子イオンの電子状態, スピン軌道状態の選別や, 分子イオンの電子状態, 振動状態の選別を行ったイオン-分子反応(電荷移動反応)断面積を測定することを可能とした。このため, イオン-分子反応に用い, 以前の研究よりもよりミクロな反応経路の決定ができ, これらの実験データを説明することはたいへん興味深い。扱った系は, 原子イオンとして Ar^+ , 分子イオンとして $H_2^+, N_2^+, O_2^+, NO^+$ である。

さて, 振動状態を選別したミクロな電荷移動または, 電子状態遷移に対して, 古来から振動状態数数の重なり大きさによる Franck-Condon 理論や, また エネルギー差則や, ランダウ-ツェナー理論などが適用されてきた。今回, 本プロジェクトは, ミクロな実験データがこれらの理論的説明で解釈できるかという検証を試み, また衝突時間内の各反応物分子, 生成物分子の核間振動の位相の相異が生成物分子の振動状態分布を支配しているか否かを調べた。

2. 研究方法・計算方法

さて、イオンAから分子XYへ電荷が移動する反応において、



全体の系を次の波動関数で表わす。またハミルトニアンを以下のようにおく。 $(v=v_1, v_2, \dots)$

$$\Psi(r, R, \rho, t) = \phi_c \sum_k B_k(t) U_k(\rho) + \phi_i \sum_l C_l(t) V_l(\rho)$$

$$H = H_{e(r, \rho, R)} + T(\rho) + T(R)$$

ここで、 r は電子の座標、 R は衝突する反応物間の距離、 ρ は二原子分子の核間距離とし、 ϕ_c, ϕ_i はそれぞれ③の反応式、生成系に対応する電子状態、 $U_k(\rho), V_l(\rho)$ は反応系分子の振動波動関数と生成系分子イオンの振動波動関数である。時間依存のシュレディンガー方程式より次の連立方程式が立てられる。

$$i\hbar \sum_k \dot{B}_k U_k = \{T(\rho) + H_{cc}^e\} \sum_k B_k U_k + H_{ci}^e \sum_l C_l V_l$$

$$i\hbar \sum_l \dot{C}_l V_l = \{T(\rho) + H_{ii}^e\} \sum_l C_l V_l + H_{ic}^e \sum_k B_k U_k$$

この連立方程式を、 R 方向と振動方向 ρ とが完全に直交しているという仮定で数値的に解いた。

3. 研究結果

さて上記の連立方程式を、 H_{ic} は exponential 型の関数、 H_{cc} はリージョンス型 H_{ic} を $1/R$ 型とにおいて、試験的に衝突径数で各振動状態の時間的変化を数値計算した結果を図1に示す。各曲線がそれぞれの振動状態への反応断面積をあらわしている。この図から、ある範囲内の衝突速度に対しては、各状態の生成する確率は時間的に変化するばかりでなく、これは衝突時間内の振動重力の位相が反映している。一方、衝突エネルギーを上げていくとその結果は、単に、振動状態に無関係に電子状態 ϕ_c から ϕ_i への遷移確率に、反応振動状態と生成振動状態間の Franck-Condon 因子を乗じた計算の値と一致した。これは当然の結果であるが、本プロジェクトの実験データはほとんどの場合、この高速衝突速度の極限の場合でおおむね解釈できている。

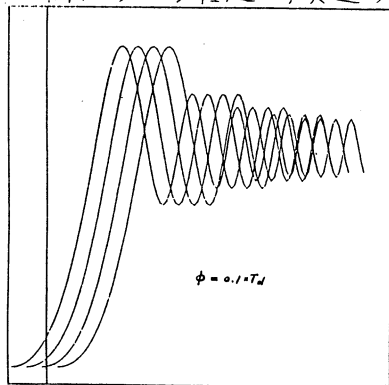


図. 1

しかし、 H_{ic} として Stueckelberg-Demkov タイプの関数を用いて、 H_{cc}, H_{ic} として Ab-initio 計算から予想されるポテンシャルを代入してより正確な検討を加えている。

4. 発表・出版実績

加藤, 田中, 林, 野村 物理学会衝突研究会, 59年 10月 (F6)

分	AC4 所内
実	11.428
許	11.400

ニッケルカーバイドの水素添加に関する分子軌道法による研究

An ab initio MO study on the Hydrogenation of Nickel Carbides

◦Raymond A. Poirier (Memorial University of Newfoundland)

1. Research Objectives

The main objective of the project is to study possible reaction intermediates in the synthesis of hydrocarbons (1). The work involves a preliminary study of the bonding and the electronic structure of isomeric nickel monocarbides, nickel dicarbides and some of the hydrogenated nickel

Monocarbides (CH_2Ni)	NiCH_2	H_2NiC
Dicarbides (C_2Ni and $\text{C}_2\text{H}_2\text{Ni}$)	CnIC	NiCC
	CNiCH_2	H_2NiCC
		NiCCH_2

Of the nickel carbides, only NiC (2) and NiCH_2 (3-6) have been studied in the past.

2. Research Methods and Programs Used

Ab initio SCF (RHF) type calculations with full gradient geometry optimization were performed with the program MONSTERGAUSS (7). Two different electronic states were investigated, a closed shell singlet state and open shell triplet state. Geometries were optimized with two different basis sets, a small minimal (MINI-1) basis set (8) and a larger basis set (9) of double zeta quality (RV321). In all the calculations the six 3d type functions were transformed to five pure 3d type functions.

3. Research Results

The total RHF electronic energies and the geometries are tabulated in Table I.

CH_2Ni Isomers - The NiCH_2 isomer is more stable than the H_2NiC isomer on both the singlet and triplet surfaces, reflecting the relative strength of the C-H and Ni-H bonds. Therefore, overall, the thermodynamically favoured hydrogenation product is expected to be NiCH_2 , although mechanistically this may involve a two step process;



C_2Ni Isomers - The more stable C_2Ni isomer, again on both the singlet and triplet surfaces, is the NiCC isomer. This reflects again the relative strength of the Ni-C and C-C bond, where the C-C is, as seen from Table I, between a C-C triple and double bond. Both C_2Ni isomers are stable relative to dissociation to Ni and C_2 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Ni}$ Isomers - Of the three $\text{C}_2\text{H}_2\text{Ni}$ isomers studied, the most stable, for both the singlet and triplet, is the NiCCH_2 isomer. In the case of the H_2NiCC and CNiCH_2 isomers, the H_2NiCC singlet isomer is more stable than the CNiCH_2 singlet isomer, whereas the CNiCH_2 triplet isomer is more stable than the H_2NiCC triplet isomer. However, for the singlet case, only the small basis

result is available and since the relative stability of the two isomers is small (compared to the other cases), the order could change with higher level calculations.

Singlet and Triplet States - In almost every case studied the triplet state is the lowest state. The only exceptions are H_2NiC and $CNiC$, both of which are the least stable isomer.

Table I. Geometries and RHF (5d) Energies (-E in Hartrees) of Nickel Carbides.

Species	MINI-1				RV321				
	Singlet		Triplet		Singlet		Triplet		
NiC	Ni-C	---	----	---	----	1.7456	1541.25002	---	----
NiCH ₂	Ni-C	1.6324	1542.08187	1.9067	1542.15826	1.7547	1542.52370	---	----
	C-H	1.0930		1.1182		1.0885		---	----
	< HCNi	121.65		125.14		125.68		---	----
H ₂ NiC	Ni-C	1.6490	1541.86929	1.8393	1541.84672	1.8275	1542.40039	1.9226	1542.32659
	Ni-H	1.4135		1.4544		1.5439		1.6037	
	< HNiC	90.74		112.67		86.43		95.42	
NiCC	Ni-C	1.8605	1578.46517	1.8512	1578.59006	1.7716	1578.92308	1.8239	1578.99285
	C-C	1.2791		1.2869		1.2440		1.2532	
CNiC	Ni-C	1.4595	1578.14635	1.5860	1578.11333	1.5583	1578.62017	1.7005	1578.58330
NiCCH ₂	Ni-C	1.5554	1579.63303	1.7793	1579.73906	1.7574	1580.18076	2.0091	1580.28625
	C-C	1.3698		1.3709		1.3020		1.3112	
	C-H	1.1182		1.1204		1.0769		1.0825	
	< HCC	122.12		122.10		121.36		122.70	
H ₂ NiCC	Ni-C	1.6394	1579.43631	1.8594	1579.48373	---	----	1.9183	1579.99996
	C-C	1.3844		1.3542		---		1.2828	
	Ni-H	1.4056		1.5238		---		1.6218	
	< HNiC	101.52		114.56		---		99.45	
CNiCH ₂	Ni-C	1.7892	1579.41853	2.0991	1579.62062	1.8801	1579.94280	2.0343	1580.08728
	Ni-C(CH ₂)	1.9329		1.9003		1.8436		1.9438	
	C-H	1.1026		1.1107		1.0842		1.0843	
	< HCNi	126.29		126.23		125.10		124.60	

4. References

- I.G. Csizmadia, "Some Theoretical Questions Concerning the Mechanisms of Fischer-Tropsch Synthesis" in Quantum Theory of Chemical Reactions (Ed. R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, A. Veillard) D. Reidel Publishing Co., 1982, 3, 77.
- K. Kitaura, K. Morokuma and I.G. Csizmadia, J. Mol. Struct. (THEOCHEM 5), 1982, 88, 119.
- A.K. Rappe and W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3966.
- U. Wahlgren, Chem. Phys., 1978, 32, 215.
- D. Spangler, J.J. Wendoloski, M. Dupuis, M.M.L. Chen, H.F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3985.
- P. Geurts, W. Ravenek and A. Van der Avoird, Surf. Sci., 1981, 103, 431.
- MONSTERGAUSS: M.R. Peterson and R.A. Poirier, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.
- Ni: H. Tatewake, Y. Sakai and S. Huzinaga, J. Compt. Chem., 1981, 2, 278; C: H. Tatewaki and S. Huzinaga, J. Comput. Chem., 1980, 1, 205; H: W.J. Hehre, R.F. Stewart and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 1969, 51, 2657.
- Ni: B. Roos, A. Veillard and G. Vinot, Theoret. Chim. Acta, 1971, 20, 1; C, H: J.S. Binkley, J.A. Pople and W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 939.

液体と非晶体の構造

分 AC6 所内
 実 4.586
 評 19.000

The Structure of Liquid and Amorphous Solid

宇田川康夫、田路和幸(分子研)、伊田隆、加藤直

1. 研究目的、内容

液体や非晶質は結晶と異なり規則的な空間配列を有しているわけではなく、ミクロには '局所構造'、'部分構造' 等と呼ばれる構造を有しており、その局所構造の拘束は大きく反映する。本プロジェクトは EXAFS、X線散乱、ラマン散乱等の手段を利用して液体や非晶質の局所構造の研究を行おうとするものである。

金属や金属酸化物シリカ、アルミナ、チタニア等の表面積の大きい組体に高分散に担持させた金属担持触媒は工業的に広く応用されている。しかし同一の組成の触媒であってもその触媒活性、選択性は触媒調製法に大きく依存すること知られており、それは非晶質である金属担持触媒の微視的構造の違いに起因するに起因する。本研究は触媒調製法と触媒構造との関連を明らかにし、さらには触媒調製法に指針を与えることを目的の一つとしている。本報告では主として EXAFS による Co/TiO₂ 触媒調製過程と触媒構造について述べる。

2. 研究方法、計算方法

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) は各元素固有の特性吸収端の真エネルギー側数 + 数百 eV の領域に見られる振動構造であり、その吸収係数 $\mu(k)$ は

$$\mu(k) = \ln(I_0(k)/I(k))$$

として定義される。ここで I_0 、 I はそれぞれサンプル透過前後の X線強度であり、 k は X線の吸収によりとびだす光電子のもつ波数ベクトルである。光電子を球面波として扱い、周囲の原子による散乱を考慮に入れ、多重散乱を無視すると EXAFS 部分 $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / \mu_0(k)$ は次式に表わされる。

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \exp\left(-2\left(\sigma_j^2 k^2 + \frac{r_j}{\lambda}\right)\right) F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

ここで N_j は j 番目の原子の個数、 r_j は中心原子からの距離、 F_j 、 ϕ_j は散乱振幅と位相因子であり、 σ_j と λ はそれぞれ原子-原子間因子と光電子の平均自由行程である。結局 EXAFS の測定から構造情報を得るためには以下計算を要する。

$\mu(r) = \ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))$ の測定

↓
 $\mu(k) = \ln(I_0(k)/I(k))$ への変換

↓
 $\mu_0(k)$ の計算 (最小自乗法、スプライン近似等)

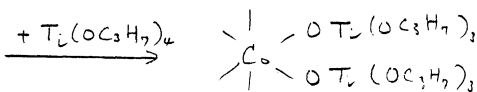
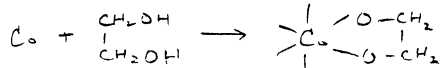
↓
 フーリエ変換による r_j , N_j 等の決定

↓

7-1 エンバイメントと最小自乗法による X-γ (N, r, σ, λ) の最適化。

3. 研究結果

二種類の Co/TiO₂ 触媒を調製した。一つは
 溶液法と呼ばれる方法で TiO₂ の微粉末を Co(NO₃)₂
 溶液に浸して担持した後、乾燥、焼成、還元し
 たものである。他方以下述の一連の化学反応で
 合成したものである (アルコキッド法)。



加水分解 → γ-ル生成 → 乾燥 → 焼成 →
 還元 → 触媒。

EXAFS はより両調製法の各段階での
 Co 原子の周囲の構造を検討した。特に興
 味深いことは焼成段階で生成する酸化物の
 粒径が違っても EXAFS の結果に明瞭に現

われることである。溶液法の場合には EXAFS の解析より得られる粒径分布と較べると
 b に示す Co₃O₄ のものと全く同じであるのに対し、アルコキッド法によるものは上図 a
 のように一見 Co₃O₄ と異なるとはピーク強度のみであり、ピーク位置は等しい。こ
 れはアルコキッド法による場合に生成する酸化物が非常に微細であるために表面効果が一現
 われたものとして解釈でき、その粒径は 6~8 Å と推測される。その焼成温度による生
 成物の変化等の興味ある結果を得たが、詳細は下記文献を参照された。

4. 口頭発表

田路、宇田川、伊田、上野、小寺、分子構造総合討論会、55 年 10 月、名古屋。

水嶋、上野、小寺、田路、宇田川、同上。

原田、他、日本化学会年会、60 年 4 月、東京。

水嶋、他、同上。

印刷

田路、宇田川、田辺、伊田、上野、J. Am. Chem. Soc. 106, 5178 (1984)。

田辺、伊田、上野、小寺、田路、宇田川、Chem. Lett., 1984, 1271。

田辺、伊田、上野、小寺、田路、宇田川、Chem. Lett., 1984, 1567。

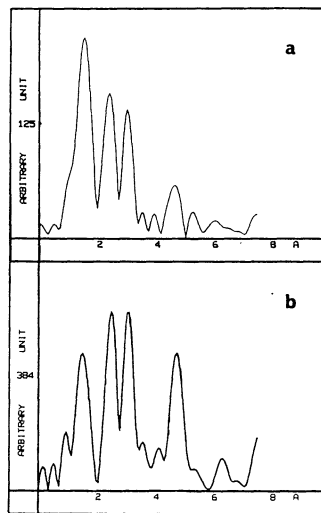


Figure 8. Radial structure function of the sample calcined at 723 K (a) and of Co₃O₄ powder (b). Notice that the peak positions are the same. Transform range: 3.6-12.5 Å⁻¹.

分 AC7 所内
 実 15.543
 許 17.860

○花崎一郎, 西 信之, 西山岩男, 篠原久典, 馬場正昭, 関 金一, 中垣良一, 渡辺 猛
 (分子研, 電子構造) 奥山 徹 .

A. カルボニル化合物の $S_1(n, \pi^*)$ 状態における $C=O$ 面外変角および CH_3 内部回転
 ポテンシャルについての *ab initio* 計算

1. 研究目的, 内容

我々は最近超音速分子線を用いた分光学によって種々のカルボニル化合物の $S_1(n, \pi^*)$ 状態における $C=O$ の面外変角および CH_3 内部回転についてそのポテンシャルを明らかにすることに成功した。その結果を分子軌道法的に解釈する目的でモデル分子について *ab initio* 計算を行い各軌道の *population* を解析することによって二つのモードのポテンシャルバリアーの起源について議論した。

2. 研究方法, 計算方法

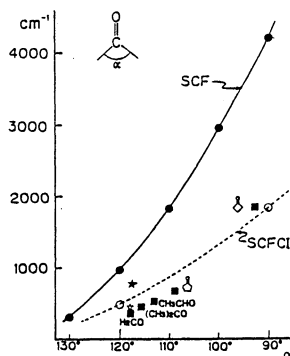
具体的には, $C=O$ 面外変角については formaldehyde, CH_3 内部回転については acetaldehyde の分子を選び, そのモードについて原子の位置を少しずつ動かしながら SCF 計算を行う。そのときのエネルギー, atomic population, Mulliken overlap population 等を求める。基底系は Dunning, Hay の double zeta の基底に polarization 関数を加えたものを用いプログラムは加藤重樹氏(名大)が作られたものを使わせて頂いた。

3. 研究成果

カルボニル分子は $S_1(n, \pi^*)$ 状態で Walsh 則にしたがいピラミッド型に変形している。そのため $C=O$ 面外変角の基準座標に対して double minimum potential をとるがそのバリアーの高さはカルボニル炭素に隣接する二つの一重結合間の角度 (α) が小さくなるにつれて増加することを実験的に見出した。これを理解するために formaldehyde で SCF 計算を行い定性的にその傾向を示す結果がえられた。これに, CI を加えると定量的にもかなり良い一致がみられた(図1)。

また, acetaldehyde に関しては CH_3 内部回転の三回対称ポテンシャルを求めた。基底状態では H eclipsing 0 構造が安定でバリアーの高さが 400cm^{-1} なのに対し, S_1 状態では 691cm^{-1} と実験から決定されているが, SCF 計算ではそれぞれ $481, 765\text{cm}^{-1}$ と良い一致がえられ, さらに S_1 状態で 'H anticlipping 0' が安定であり CH_3 の超共役相互作用が重要であることが示された。

図 1



4. 発表, 出版実績又は予定

- 馬場, 長嶋, 花崎 分子構造総合討論会, 59年10月名古屋
- 馬場, 長嶋, 花崎 日本化学会春季年会, 60年4月東京
- 馬場, 長嶋, 花崎 Chem. Phys. 93, 425 (1985)
- 馬場, 長嶋, 花崎 J. Chem. Phys. 83, (1985) in press.
- 馬場, 長嶋, 花崎 J. Chem. Phys. 83, (1985) submitted for publication.

B. H_3O^+ 及び NH_4^+ イオンを包接する H_2O クラスターのMonte Carlo計算

1. 研究目的, 内容

超音速ノズル分子線法によると比較的容易に、大きな H_2O クラスター(H_2O)_nまたは、二成分クラスター(H_2O)_n(X)_mを実験的に生成することが可能である。これらの大きなクラスターを電子衝撃又は光イオン化すると、特に安定なクラスター・イオン(“Magic Number”イオン)が存在することが質量分析より確かめられる。実際に観測されたMagic Numberイオンは(H_2O)₂₀(H_3O^+)、(H_2O)₂₇(H_3O^+)、(H_2O)₂₀(NH_4^+)及び(H_2O)₂₇(NH_4^+)であった。今回の計算は、これらのクラスター・イオンの安定性と構造についての情報を得るために行われた。

2. 研究方法, 計算方法

Monte Carlo計算は通常のMetropolis et al. (J.Chem.Phys. 21, 1087 (1953))の処方箋に従った。 H_2O-H_2O 、 $H_2O-H_3O^+$ 及び $H_2O-NH_4^+$ の相互作用ポテンシャルは既に報告されているそれぞれMatsuoka-Clementi-Yoshimine (MCY:J.Chem.Phys. 64, 1351 (1976))、Buffey-Brown (Chem.Phys.Lett. 109, 59 (1984))及びBöhm-McDonard (J.Chem.Soc.Faraday Trans. 80, 887 (1984)) ab initioポテンシャルを用いた。Monte Carlo計算は粒子数一定、体積にはfluctuationを許すアンサンブルを基に行った。更に、実験との対応を考えて、クラスターの統計力学的温度は200,150,100,50Kの各温度に於いて計算した。この場合、各温度の初期configurationは一つ前の温度でえられた、安定なconfigurationを用いた(“cooling-down”の方法)。

3. 研究成果

H_2O 分子を20数個も含むクラスターのMonte Carlo計算自身、初めての試みである。計算結果は、(H_2O)₂₀(H_3O^+)及び(H_2O)₂₀(NH_4^+)クラスターについては他のクラスター・イオンよりエネルギー的に安定であることが解った。詳細に結果を検討すると、①Magic Numberクラスターは、中心に H_3O^+ または NH_4^+ イオンを包接するion-Clathrate構造を形成する、②Clathrate構造を形成する20個の H_2O 分子はそれ自身他の19、21個などの H_2O 分子より形成されるクラスターより安定である、③Clathrate構造中にいくつかの五員環(水及び氷で重要な構造)の存在、などが確かめられた。以上の主な結果は、現時点での実験技術では、とらえることの出来ないものである。

4. 発表, 出版実績または予定

- 篠原, 長嶋, 西 14th Int'l Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Post-Symposium,
59年7月東京
- 篠原, 長嶋, 西 分子構造総合討論会, 59年10月名古屋
- 篠原, 長嶋, 西 宇宙空間原子分子過程研究会, 59年12月東京
- 篠原, 長嶋, 西 Chem.Phys.Lett. 111, 511 (1984)
- 篠原, 長嶋, 田中, 西 J.Chem.Phys. in press.
- 長嶋, 篠原, 西, 田中 J.Chem.Phys. submitted for publication.

分子の動的諸過程の理論的研究

分	AD4 所内
実	HB5 7月16日
許	10,412
	9,335
	15,200
	22,800

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹, 高塚和夫, 大崎明彦 (分子研)

1. 研究目的・内容

励起分子の関与する動的過程, 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等, 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と断面積等の諸量の評価を行うことを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 高励起分子の動的過程及び非断熱遷移の研究

超励起状態の関与する動的過程を多チャンネル量子欠損理論を用いて研究する。重要な物理量は電子相関に基づく電子結合とリードベルゲ状態の遷移を支配する断熱的量子欠損である。水素分子の高励起状態に関するこれらの情報はすでに求まっているので、それを用いて解離性再結合過程の計算を行った。プログラムはすべて我々自身で作成したものである。低い電子励起状態間の非断熱遷移の統一的理論を作り、この理論を(LiAl)系の散乱問題に適用してその有用性を示してきたが、今回はこの理論の解析接続的近似によって未解決のトンネル型非断熱遷移の問題に挑戦している。

(2) 化学反応素過程の研究

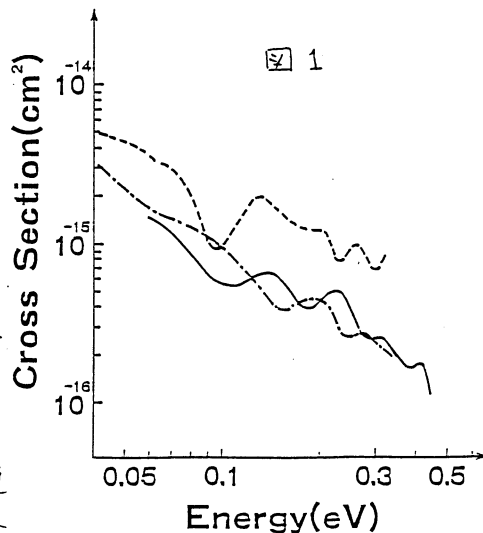
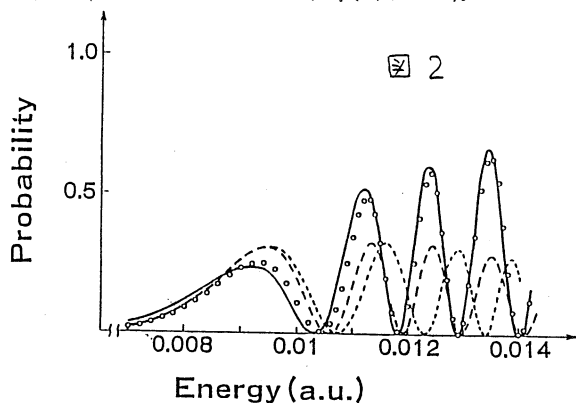
ライプナー-分布関数に類似した特性関数を導入して、量子力学を位相空間に写像し、そこで半古典論的に運動方程式を解く事によって反応動力学を調べる、いわば半古典論的位相空間理論とでも言うべき理論を完成した²⁾。この理論では、全系及び反応生成物系のハミルトニアンによって決められる2種類の古典軌道を考え、その上に中心を持つ振動型波束から作られる特性関数を半古典論的に時間発展させる事によって散乱行列が求められる。重粒子の波動関数は大きく変化する位相因子の為にばげく振動が大変扱にくいが、特性関数を用いる事によって波動関数の計算をしないで直接散乱行列を求める事ができるようになる。この特性関数を Dynamical Characteristic Function (DCF) と呼ぶ。DCFは散乱行列の一種の拡張になっており、拡張された意味での位相空間的経路積分になっている。古典軌道の計算には Barlow-Stoer の積分スキームを用いるが、他のプログラムはすべて我々自身で作成している。

反応素過程に関するシウリフの研究は、原子移行反応を超球座標系を用いて調べる事である。超球半径を固定した時の固有状態を求めるのに、半径が小さい場合と大きい場合の固有関数の積を基底として変分的計算を行う事を考えている。これによって、少ない展開項でポテンシャルリッジ近傍の固有状態が求められるものと期待している。プログラムはすべて我々自身で作成している。

3. 研究成果

(1) 水素分子イオンの解離性再結合過程の研究

Giusti-Jungovによる多チャンネル量子欠損理論のユニタリ-性の破れを改良し、昨年度作成したプログラムを修正した。我々が以前に行った水素分子イオンによる電子の弾性散乱の計算から前述の2つの物理量、断熱的量子欠損と電子結合項、の核間依存性を求め、これらを用いて解離性再結合過程の断面積のエネルギー依存性を調べた。結果を図1に示す。破線が実験値、実線が我々の計算値、一点鎖線がGiusti等の計算値である。Giusti等の計算は用いた断熱的量子欠損の値が正しくなく、為実験との一致が悪い。我々の結果も、低エネルギーでのエネルギー依存性は実験とよく一致しているが、断面積の絶対値と高エネルギー側での振舞いについては一致が悪い。これは残された問題であるが、この2点については実験にも問題があると指摘されている。



(2) 化学反応素過程の研究

新しい半古典的位相空間理論の具体的反応素過程への応用を現在進めているが、具体的数値結果を得る迄には至っていない。

超球座標と新しい積分関数の取組を用いた原子移行反応の具体的研究も行っているが、現在プログラムの作成を競走進めている段階で数値結果はまだ得られていない。ポテンシャルエネルギー超曲間のトポロジーを見易くする為に超球半径を固定した時のエネルギー曲面の3次元グラフィック表示と与えるプログラムは既に作成を終了した。また、双線形の軽原子移行反応について、Rosen-Zener形の解析公式が反応障壁のある場合でも良い精度で使える事を示した(図2)。実線が我々の結果、丸印が2準位近似の下での正確な値、破線と点線がBabamov等の公式によるものである。⁴⁾

4. 発表・出版予定

- 1) K. Takatsuka and H. Nakamura : J. Chem. Phys. 82, 2753 (1985).
- 2) K. Takatsuka and H. Nakamura : J. Chem. Phys. (発表予定)
- 3) H. Takagi and H. Nakamura : 同上
- 4) H. Nakamura and A. Ohsaki : J. Chem. Phys. (印刷中)

光化学反応および光電気化学反応の研究

分	AD7 所内
	HC3 計画
実	6,620
計	13,300
	13,300

Studies on Photochemistry and Photoelectrochemistry

- 吉原経太郎、中島信昭、橋本和仁(分子研)
- 住谷實

1. 研究目的、内容

本年度の主な研究課題は「固体表面を用いた電子移動の研究」である。この研究では、固体表面に色素を吸着させ、その色素をピコ秒パルスで励起し、その蛍光の動的挙動を解析することによって、表面でおこる諸現象を調べることが目的としている。表面でおこることをついでに単純化すると、1) 色素間のエネルギー移動と、2) 固体から色素への電子移動である。この二つは固体基板の仕事関数によって分けることができる。電子移動反応の自由エネルギーの差 (ΔG_0) が、 $\Delta G_0 > 0$ の場合(基板としてはナフタリン、フェナントレン、ガラス等)は電子移動反応が吸熱的となり、ここではむしろエネルギー移動がおこる。 $\Delta G_0 < 0$ の場合(基板としてはアントラセン、ピレン、ペリレン、フェノキアミン等)は電子移動が主な過程となる。

電子移動反応を研究する際の本システムの長所は、1) 電子移動距離を固定化でき、拡散の影響がないこと、2) 溶媒がなりので、再配向エネルギーが小さく、電子移動を効率的にできること、基板を選択することによって ΔG_0 を制御できることなどが挙げられる。

電算機利用のもう一つの大きな目的は論文作成のための「RUNOFF」プログラムの利用である。

2. 研究方法

色素の蛍光のダイナミクスはピコ秒レーザーと時間相関光子計数計を用いた。基板として用いた有機単結晶は気相生長法により作成した。試料はローダミンBの超稀薄水溶液($10^{-8}M$)から吸着させる方法をとった。この方法で吸着の被覆率(θ)が1/100程度のもので得られる。蛍光の減衰は複雑であり、精密な解析を必要とする。後に述べるように、3つの指数関数の重なりで表すことにし、フィッティングのための変数(5つ)をiterativeに求める方法をとった。

3. 研究成果

はじめに電子移動が起こらな系($\Delta G_0 > 0$)で表面吸着分子の発光特徴を調べた。その結果、1) 蛍光寿命は着しり被覆率依存性を示し、表面吸着分子でエネルギー移動が起こっていることが明らかになった。2) しかし $\theta \sim 0.01$ だけエネルギー移動は起らない(平均距離が遠いため)。3) エネルギー移動は二次元 Förster 機構で説明できる。4) 吸着色素の発光サイトはスズレ類またはそれ以上であることなどが分った。

さて、以上の知見を元に、電子移動がおこる系($\Delta G_0 < 0$)について見ると、図1のように、 $\theta \sim 0.01$ でも発光寿命の非常に短いものが主成分であり、電子移動が起こっていることは明らかである。25ヶのアントラセン結晶について測定した所、蛍光減衰は全て3つの指数関数で最もよく表現できることが分った。しかし、個々の結晶について測定した所、蛍光減衰の様子は少しずつ異っている。これは主として遅い成分(2~3ns)の成分比の変化によるものであることが、精密な解析の結果分った。これは結晶の条件

によって異なる。この遅い成分は電子移動が起りにくい結晶上のサイトからの発光に帰属した。

これらの実験の詳しい解析や種々固体基板の種類を変えた実験、温度変化の測定などから、大むね、次のような結論が得られた。

① 電子移動理論で有名な Marcus の inverted region ($\Delta G_0 < 0$) で電子移動速度の減少が見られた。② 上記の電子移動速度の ΔG_0 依存性の解析から、電子移動に分子間振動が大きく効いていることが予想される。③ 電子移動は $\Delta G_0 \sim -0.15$ eV で最も速い。④ ~ 40 K よりトンネル電子移動が観測される。

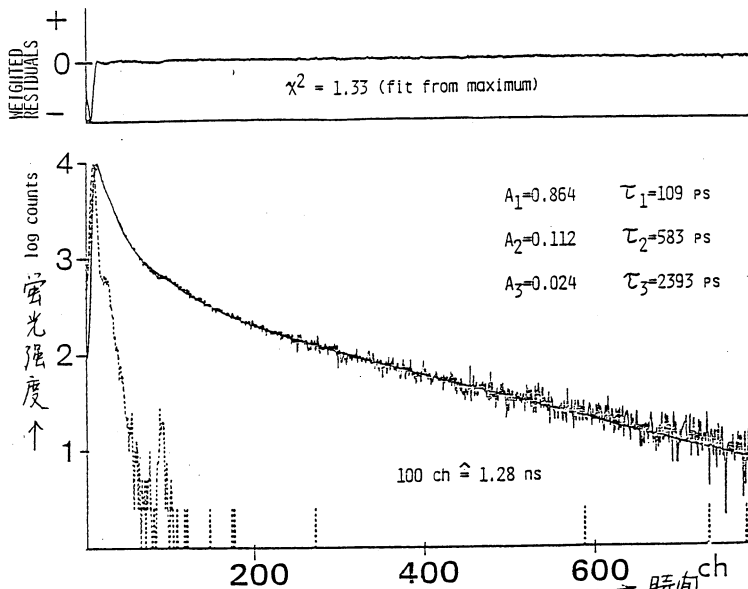


図1. アントラセン単結晶 (*ab* 面) 上の吸着色素 (被覆率 ~ 0.01) からの発光の減衰

4. 発表・出版予定など。

1. ケムニッツ、玉井、山崎、中島、吉原、分子構造総合討論会、59年、名古屋。
 2. K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara, 5th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka, 1984. 「RUNOFF」による論文作成には
 1. M. Sumitani, D.V. O'Connor, Y. Takagi, and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 11 ('84).
 2. N. Nakashima, N. Shimo, N. Ikeda, and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3738 ('84).
 3. N. Ikeda, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, *in press*.
 4. M. Sumitani, D.V. O'Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa, and K. Yoshihara, *Chem. Phys.*, **93**, 359 ('85)
 5. K. Hashimoto, T. Kawai, and T. Sakata, *Nouv. J. Chem.*, **88**, 5214 ('84)
 6. H. Harada, T. Sakata, and T. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1773 ('85)
 7. T. Sakata, and K. Hashimoto, *Nouv. J. Chem.*, *in press*.
- など約15編がある。

分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究

分	AD8 所内
実	6,743
許	7,600

Photophysics of Molecular Assemblies and Biological Systems

○ 山崎 巖 (分子研機器センター), 玉井尚登, 山中孝弥, 山崎トモ子

機能性分子集合体としての多層構造分子集合体—累積膜, 液晶あるいは超分子としての生体系など—に関する電子エネルギー緩和, 光化学反応初期過程の研究は, 新しい光物理化学の研究対象として興味もたれるが, 実験的にも理論的にも今後の研究に負うところが大きい。本研究課題ではピコ秒時間分解蛍光分光法により, 分子配向を制御した分子集合体および光合成色素系におけるエネルギー移動, 電子的諸過程をピコ秒時間スケールで実験的に追跡し, 作業仮説としてたてられたモデル機構に基づいて計算機シミュレーションを行なう。

(1) 多層構造分子集合体の物性, 反応性の指標としての光化学反応初期過程の機構

分子が規則的に配列した液晶, ラングミュア・プロジェクト多層膜における励起二量体(エキシマー), エネルギー移動について調べた。一連の時間分解スペクトルについて成分解析を行ない個々のスペクトル成分に関する生成, 消滅曲線あるいは特定の観測波長における蛍光減衰曲線について, Marquardt アルゴリズムを用いてシミュレーションを行ない最適合曲線を求める。いくつかの理論と照合し, 多層構造体の特徴付ける新しい会合体形成と励起エネルギー移動について明らかにした。

(2) 光合成色素系における光エネルギー伝達機構

ピコ秒時間スケールで進行する色素蛋白複合体間の光エネルギー捕集, 伝達の様子を時間分解蛍光スペクトルで実時間でとらえ, 一連の時間分解スペクトルについて成分解析を行ない, うえと同様な手順によって, 生体系における励起子拡散, 励起エネルギー移動の機構をいくつかの理論モデルをつくり新しい角度から調べた。

本研究課題では, 時間分解蛍光スペクトルおよび蛍光減衰曲線についての多量のデータを, 機器センターと電算機センターを結ぶオンライン回線を通してファイル転送され上記の各種の計算処理が短時間のうちに行なわれる。このような電算機センターの利用を通して, 複雑な現象に伴う膨大な情報量を高い精度で短時間で解析することが可能となり, 機能性分子集合体の開拓とともに新しい電子構造論の展開を期待している。

論文発表

- 山崎, 三室, 村尾, 山崎, 吉原, 藤田 日本化学会誌 1984, 75 (1984).
山崎, 玉井, 山崎, 三室, 藤田 Ultrafast Phenomena IV (ed. D.H. Auston and K. B. Eisenthal) 355 (1984).
玉井, 山崎, 増原, 又賀 Ultrafast Phenomena IV (ed. D.H. Auston and K. B. Eisenthal) 490 (1984).
山崎, 三室, 玉井, 山崎, 藤田 FEBS Letters 179, 65 (1985).
山崎, 久米, 玉井, 土屋, 大庭 応用物理 54, 印刷中 (1985).
三室, 山崎, 山崎, 藤田 Photochem. Photobiol. 41, 597 (1985).
玉井, 山崎, 増原, 又賀 Chem. Phys. Lett. 104, 485 (1984).

分	AEの所内
実	HB6 744V
許	34,243
	98,846
	34,200
	98,800

分子の反応と構造に関する理論的研究

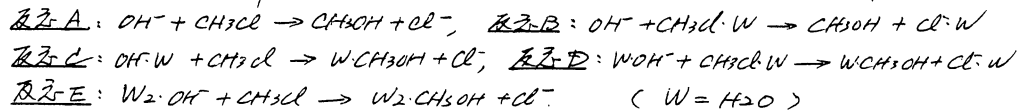
Theoretical study on the reactions and structures of molecules

太田 勝久 (分子研)

1. 研究目的・内容 (A) 従来液相で行われていた SN2 反応が最近 気相クラスターにおいても実験的に研究され、そのエネルギー障壁が Marcus 式 あるいは ab initio 計算により研究されてきている。また、¹⁹F 塩化物イオンと H₂O を気相クラスターに添加させその個数を変え反応過程の違いをみる実験も行われていた。これは化学としてそれ自体興味あるだけでなく、液相反応の一端を反映すると考えられ、溶媒効果を理解する上で重要な手がかりを与えている。このことは、OH⁻ + CH₃Cl → CH₃OH + Cl⁻ 反応について水和イオンによる反応過程の変化を ab initio 法を用いて研究した。

(B) 44L⁻ CH₂ が二量化して 44L⁻ を生成する反応経路として、分子平面内で反応が進行する Least Motion Path (LMP) と平面を保持した Non-Least Motion Path (NLMP) が、軌道対称性保存則に基づいて、Hoffmann らにより議論されている。しかし、従来計算は、RHF 単行列式波動関数に基づいており、反応過程に出現する重要な電子構造を捉えていない。また、従来は一重項 44L⁻ の Non-Least Motion について議論しているが、44L⁻ は基底状態は三重項である。これでは、三重項 44L⁻ の二量化の Path はどうなっているか、ここで、CH₂ と類似電子構造の SiH₂ (2重項基底状態は一重項) の二量化、また、両者のカップリングから 2重項 44L⁻ CH₂SiH₂ が生成する Path についても研究し、44L⁻ の二量化と、Non-Least 及び Least Motion Path について比較を行った。

又、研究手法 (A) 反応試薬である OH⁻, CH₃Cl には 6-31G* + amax p, H₂O には 6-31G 基底を用いた Cs 対称性の下に T_d の中向体、および遷移状態の構造を最適化した (RHF)。また、モデル反応の解析として以下の 5 つのモデル反応過程に分解して反応を解析した。



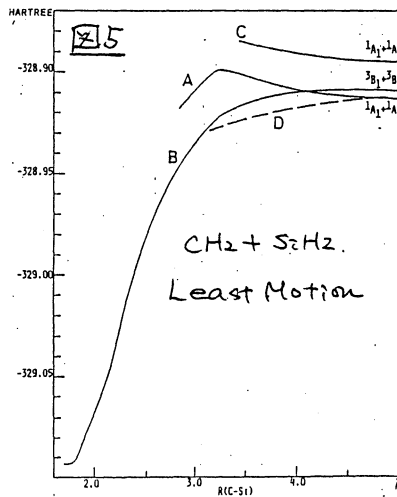
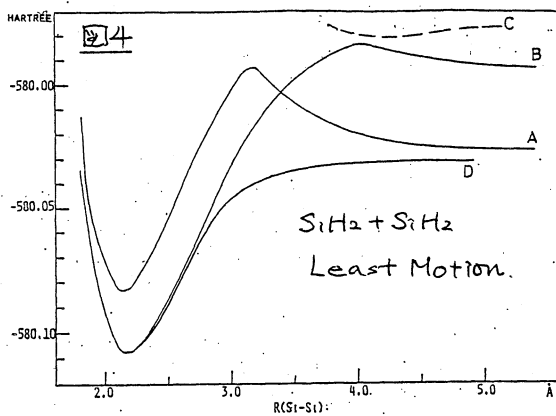
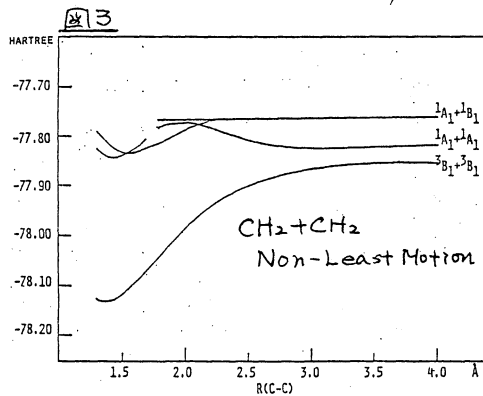
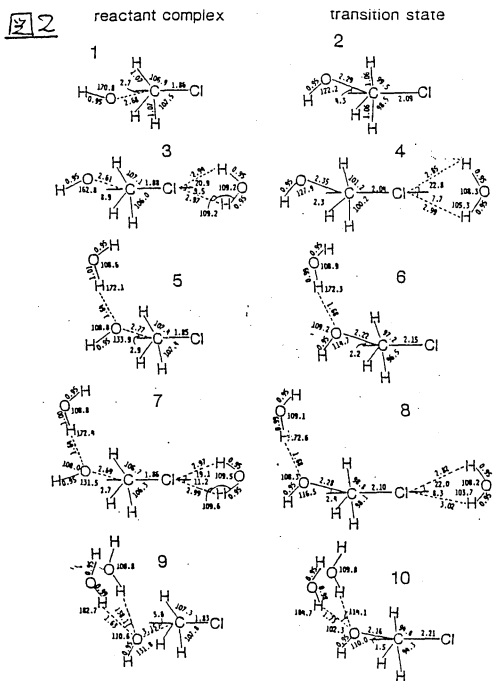
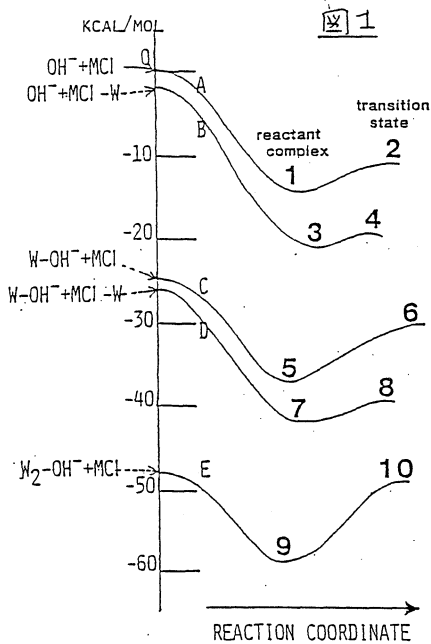
(B) 用いた基底は Durig の double ζ + pol. ζ, CH₂CH₂ については Rydberg 基底を用いた。各系について、σ, σ*, π, π* の 4 軌道 4 電子の MCSCF を行った。各二量化経路に沿ったエネルギーを計算した。また、CH₂CH₂ については、励起状態の Path も求めたため、この MCSCF 軌道を用いて MR-CI 計算を行った。

3. 研究成果 (A) 図 1 に A-E の反応の遷移状態までのポテンシャル面を示した。各反応の全合体からのエネルギー障壁は 2.8 (A), 1.0 (B), 4.7 (C), 2.3 kcal/mol (D) である。また、2 個水和した遷移状態を比較すると ② の方が ① よりも安定である。従って 2 個水和したクラスター SN2 では、44L⁻ 基底が律速段階であり H₂O が移動した ② の遷移状態は肉与している。また、反応 (E) の大きなエネルギー障壁 9.5 kcal/mol も Bohme らの実験と良く対応している。

(B) CH₂CH₂ に関しては、Non-Least motion 経路のポテンシャル面を図 2 に、SiH₂SiH₂ については Least Motion 経路の図を図 4 に、CH₂SiH₂ については Least Motion 経路のエネルギーを図 5 に示した。また、図 3 から解する様に Non-Least Motion Path においても三重項 44L⁻ を基底

状態のIVVを生成し、一重項メタンは、IVVの Rydberg 励起状態を生成して3000 K, $\text{SiH}_2\text{S}:\text{H}_2$ (図4) では、一重項 $\text{Si}:\text{H}_2$ の二重化に文意が違いますが、 $\text{CH}_2\text{S}:\text{H}_2$ では、各 HCH, $\text{HS}:\text{H}$ 結合角に引く引くがある所がある(図5) $\text{CH}_2\text{S}:\text{H}_2$, $\text{SiH}_2\text{S}:\text{H}_2$ と E, Non-least Motion Path では一重項の pair が引く引くして基底状態の IVV, IVV を生成する。

4. 発表及び出版. (A) J. Phys. Chem. 投稿中. (B) J. Am. Chem. Soc. 印刷中.



金属の相転移に関する理論的研究

AE6 所内
分 H88 7404
17.638
25.622
19.000
41.800

Theoretical Study of Phase Transition in Metal

・那須奎一郎(分子研)、林 秀光(分子研)

1. 研究目的、内容

最近、有機合成化学の進歩によって種々な一次元鎖状結晶が合成されるようになってきた。遷移金属を主体にした一次元遷移金属混合原子価錯体やフクロシアン、有機 π 電子の授受によってできる電荷移動型錯体、共役 π 電子系であるポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等々がそのよい例である。これらの鎖状物質の構成要素である原子や分子の最外殻に不対電子(または正孔)を持つ場合、合成された結果でよめる物質は金属であると予想されるが、実際は一次元金属の不安定を反映して、あるものは強磁性体や反強磁性体となり、又あるものは超伝導体やロウエル绝缘体となる。合成の結果得られたこれらの物質はこれまでにない特異な興味ある性質を示すものが多いので、多くの研究者がこの種の問題に関心をもちあせている。しかし、実際の合成に際しては、分子・原子レベルでの微視的設計が如何にして巨視的物性の発現へ結ぶつかかという、合成の指導原理が逆性的なものすら存在していない。従って、例えば「金属をつくるには分子間結合を強くすればよい」という風に、局所的な化学的性質が巨視的物性の発現に短絡して考えられている。

この研究の目的はこのような現状を打破するために、きめめ一般的立場から合成の指導原理を導き出す事である。上記の如くに一次元金属の不安定性とは、結晶、結晶中の電子と格子振動(FermionとBosonとに一般化してもよい)の四つの基本的性質(電子の遍歴性、電子相関、電子・格子相互作用、格子振動の量子性)の対立と協調の結果として起るのであるから、これらの性質の種々な組み合わせに関して、起りうる相(基底状態)とそれからの素励起の性質を解明すれば指導原理が導かれると考えられる。特に最近注目されている励起子(アラズモン)型超伝導体もその現実性ほともかく、存在するとすれば上記の理論の一つの特殊な場合として包括される。

2. 研究、方法、計算方法

非制限自己無撞着法、ランダム位相近似、変分法、等々を組み合わせて計算を行う。

3. 研究成果

電子相関と電子-格子相互作用が共存する一次元多電子系の問題は、新しい一次元物質の合成とその物性の判別の問題とも関連して多くの興味をもちあせているが、この問題に関する理論の大部分は格子振動の断熱性を仮定しており、一方超伝導を扱う際には電子-格子相互作用そのものから出発せずに、現象論的な電子間引カから出発している。我々はこの点を克服する為に、電子相関と電子-格子相互作用のみを含むHamiltonianから出発し、電子の空間的動きが、格子振動が一回やれる時間よりも速い断熱極限と、振動が電子よりも速い逆断熱極限との両方をポーラロン理論の形式で統一的に表す理論を導いた。断熱極

限に近い状況は、白金錯体等々の無機物質で実現されている状況であり、一方、ある種の分子性結晶では分子間電子移動の速さは、C-H振動等の分子内振動よりもおおい場合があり、逆断熱納状況にある。更に最近注目されている、フレンケル初起子やアラスモンと結合した電子の超伝導は“振動”をこれ等の“準ボース粒子”でおきかえれば同じ状況になる。我々が現在当然の事として受け入れている電子間斥力といえども、実は電子と光子（電磁場の“振動”）との相対作用の逆断熱性に由来しているのである。

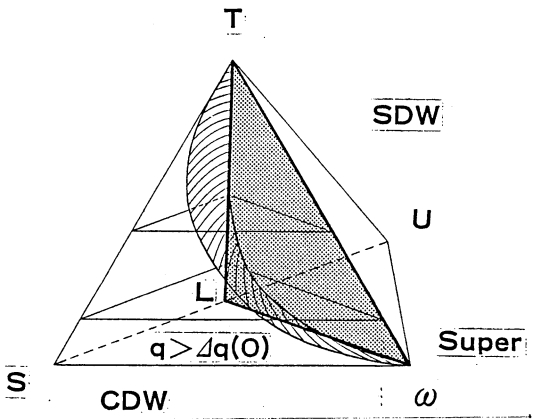
このような断熱→逆断熱クロスオーバーを説明する為次に次のような一次元N-サイト、N-電子系(N≫1)を考える。

$$H = -T \sum_{e, \sigma} (a_{e+1, \sigma}^\dagger a_{e, \sigma} + h.c.) + U \sum_e n_{e, \uparrow} n_{e, \downarrow} - \sqrt{S\omega} \sum_{e, \sigma} Q_e n_{e, \sigma} + \omega \sum_e (P_e^2 + Q_e^2)/2, \quad n_{e, \sigma} \equiv a_{e, \sigma}^\dagger a_{e, \sigma}$$
(T→電子の分子(原子)間共鳴積分, $a_{e, \sigma}^\dagger \rightarrow$ サイトe, スピン σ を持つ電子の生成演算子, Uはサイト内斥力, Sは電子-格子結合, ω は振動数, P_e, Q_e は振動の運動量と座標演算子)。これをポラロン変換(≡M)

$$M = \text{EXP} \left[i \sqrt{S\omega} \sum_e P_e \left\{ \bar{r}_e + \sum_{e', \sigma'} \Delta \beta(e, e') n_{e', \sigma'} \right\} \right],$$

で変換すると振動部分が消去され、多ポラロン系のHamiltonianが得られる。ここで、 \bar{r}_e は電子に追従しない凍結した振動(歪み)で断熱極限で支配的になる。 $\Delta \beta(e, e')$ はサイトe'にいる電子がサイトeに作る歪みで、電子に追従する遍歴的歪みであり、逆断熱極限で支配的となる。中間的状況では、ポラロン \bar{r}_e による静的ポテンシャル、 $\Delta \beta$ による引力、Uによる斥力を受けながらTで運動する事になるので、平均場の枠内で、CDW, SDW, 超伝導の各相の秩序パラメーターと連立させて $\bar{r}_e, \Delta \beta$ を定め、T, U, S, ω の関数として相図を求める。(第1図)。

これによると、U=SとSDWとCDWにわかれ超伝導とCDWはT ω 線上で縮退する。又、これによると、電子と振動との速さの差(遅延効果)を反映して \bar{r}_e と $\Delta \beta$ の比も変化し、ポラロンの半径(≡ $\sum_e \Delta \beta(e, l) |e-l|$)もラージ・ポラロン(断熱)からスモール・ポラロン(逆断熱)に変化する。



第1図. 四元相図

4. 参考文献

那須 奎一郎, J. Phys. Soc, 54 (1985), N45.

分	AE8 所内
	HB9 7114
実	49.18%
許	183.706
	494.06
	186.200

溶液内化学反応の動力学

Chemical Reaction Dynamics in Solution

大峰 巖, 田中秀樹 (分子研)

研究目的 溶液をも含めた化学反応の動力学を調べる為、我々は以下の三つの研究を行った。

- (1) 励起分子の非断熱遷移の解析。
- (2) 溶液内エタレキ一般化過程の解明。
- (3) 水溶液に関する積分方程式の開発。

研究成果 (1) 励起分子の励起状態から基底状態への無輻射遷移項に関する解析; 光を吸収して励起状態になった分子が非断熱項を通し無輻射遷移し基底状態へ戻る過程の研究で、具体的には、ホルメンの光異性化の全過程がピコ秒のオーダーで起っていることが実験的に明らかになっており、従って非断熱遷移もピコ秒程度で起っているはずであるが、理論的に何故このように速いのか理由が分かっていなかった。我々は非経験的方法に基づくCI計算を行い、今まで考えよくなかった新しいタイプの原子核の運動により励起状態と基底状態の交叉が起り、そこで非断熱項が急激に増大することを見つけた。この原子核の運動は、 90° C=Cが換わった時に、それについている水素原子Hが、Sudden Polarizationの電子状態になることにより、容易に運動する為によるもので (Hydrogen Migration, "水素転位") ある。一般に早い無輻射遷移を伴った分子過程では、このように励起分子の電子状態の特異性により、分子のある部分の大きな変形が誘起され、非断熱項を大きくしていることが期待される。図1にはエタレキのC=Cが 90° 換わった所 ($\theta=90^\circ$) の近傍での水素の1-2転位により引き起される非断熱項の様子を示してある。

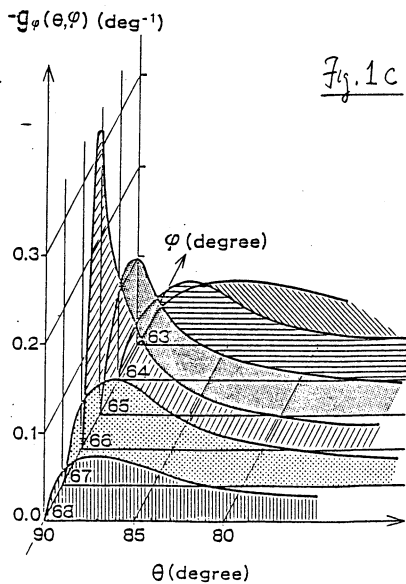
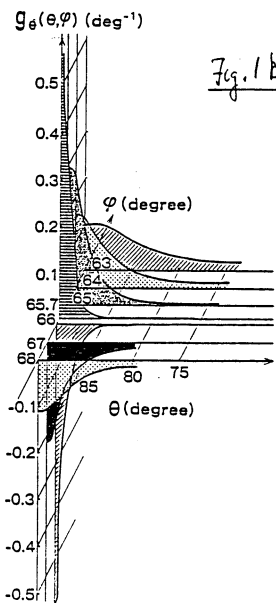
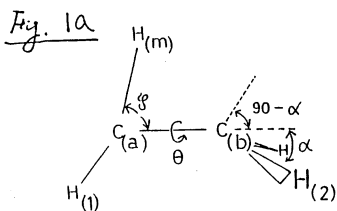
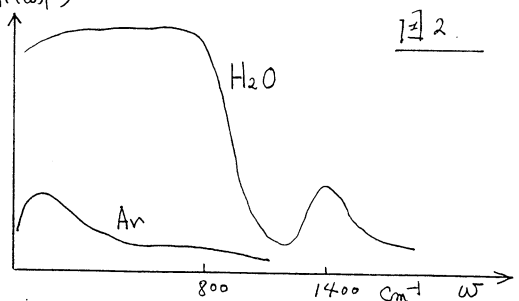


Fig. 1c 非断熱項の様子
 2b. は C=Cの換わ (θ) に関する一次微分,
 2c. は Hの migration (ϕ) に関する一次微分
 基底状態と励起状態 (Z_2) の交叉は $\theta=90^\circ, \phi=65.7^\circ$ 位で起っている。そこで g_θ は発散している。

(2) 溶液中融起分子のエネルギー失速の動的過程の研究; エチレンをアルゴンは水の溶液中に入水、融起状態にあるエチレンが如何にエネルギーを失速してゆくかについて調べられている。方法は分子動力学法 (Molecular Dynamics) と Semi-empirical 量子力学法を用いて行った。この研究はここ3年来断続的に進められており、明らかになってきたことは、エネルギーの失速は、巨大かつ高振動数の変位に対する溶媒の応答仕方に強くよることであり、それは溶媒の相互作用の形や構造により著しく異なることを見つけた。例えば水では高い振動数までその応答がありその様子は図2に示してある。ここでは、Force-Force Correlation Function のフーリエ成分を振動数に対してプロットしてあるが、高い振動数まで応答があるのは、水の異質性が高く、相互作用の強さか小さな変位に対しても急激に変化する為で、Ar の溶液中 $\langle FF(\omega) \rangle$ ではこの応答は小さく、高い ω に対してすぐ消滅してしまっている。これより特徴として水の結合構造 (percolation など) について現在解析中である。エチレンの内部振動数は 700cm^{-1} (C=C の回転) と 1400cm^{-1} (C=C 伸縮) にピークがありこれらで水の応答は強く Couple しているため水の中ではエネルギーは早く失速する。

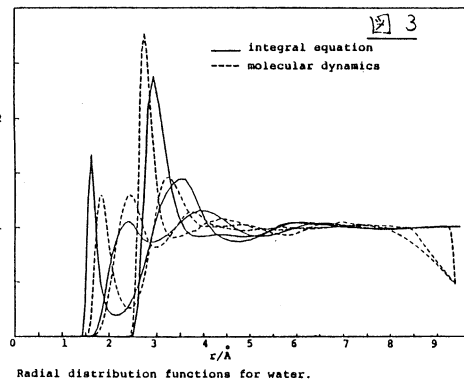


(3) 水溶液に関する積分方程式の閉解; 水及び非極性水溶液の構造を明らかにする目的で、積分方程式により各種の動径分布関数を求めた。分子性液体についてその有効性が確かめられている RISM 方程式により計算したが、closure relation として HNC 型の近似を用いた。分子間ポテンシャルは原子間の相互作用の和とし、これを short range と long range に分け、後者は renormalize した。RISM 方程式と HNC 近似は

$$C_{\alpha\beta}(r) = \exp(-\beta U_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta} + T_{\alpha\beta}) - Q_{\alpha\beta} - T_{\alpha\beta} - 1$$

$$\hat{C}(\mathbf{r}) = \hat{\Psi} \hat{C} \hat{\Psi} [\mathbb{I} - \rho \hat{C} \hat{\Psi}]^{-1} - \hat{C}, \quad \hat{\Psi} = \omega + \rho \hat{Q}$$

であり、これを iterative に解いた。 ω は分子内相関関数、 Q は renormalized potential である。水の各原子間の動径分布関数は、H-O のオーバークラップを除けば molecular dynamics simulation から得られたものと同じくらい一致している。(図3) 同様の手法で非極性水溶液の溶質の会合性 (疎水性相互作用) についてその溶質の size, attractive force の役割を調べた。溶質-溶質、溶質-水には Lennard-Jones 型のポテンシャルを、また溶質としてはメタンからネオペンタンまでの一連の炭化水素を用いた。溶質の動径分布関数は何れの場合にも、小さなオーバークラップまたは cusp とそれよりも速やかに減衰するピークが認められ、小さなメタンなどでは interstitial 型の水分子が優先していることが明らかにされた。



研究発表 大峰 J. Chem. Phys. 83 (1985) 印刷中; 大峰 J. Chem. Phys. 投稿予定

	AFZ 所内
分	HC2 7474
	28.472
	28.612
実	28.500
許	28.500

分子の電子状態の理論的研究

Theoretical study of the electronic structure of molecules

E. R. Davidson (I. M. S. and University of Washington)

(1) The experimental field gradient of ice is only 70% of the field gradient of the gas phase monomer. The calculated ratio of q for water dimer to q for water monomer is 0.9. Calculations at the ice OO distances for clusters of water molecules with OH distances appropriate to the monomer still gave a q which was 85% of the monomer value.

The OH distance in various phases of ice have been measured by neutron diffraction. These values show a value 0.04\AA longer for the average OD distance in ice Ih than in the monomer, but the data for other phases is so erratic that this number is quite uncertain. Our calculations of q as a function of OH bond length in ice show that q is very sensitive to bond length and is a more reliable indication of the OH distance than is the neutron diffraction data. A value of 0.99\AA for the equilibrium OH bond length in ice gives a calculated q which agrees well with experiment and with a recent theoretical estimate by Newton. This value is about 0.03\AA longer than the monomer value. (Figure 1 and Table 1)

(2) A more difficult question is the source of this bond lengthening as well as the short OO distance compared to the gas phase dimer. Previous calculations by Rice showed that two body potentials and undistorted monomers could not reproduce the known OO distance with any of the common potentials. Our preliminary calculations showed that three body forces were the main missing term. Compression of dimer distances below their equilibrium values are caused primarily by next nearest neighbor interactions. For ice, the three body next nearest neighbor interaction is larger than the two body interaction at that distance; so, the three body term produces most of the OO compression. Further, this three body effect is related to the monomer polarizability, so it is enhanced by stretching the OH bond. Hence the small energy gain from OH stretch is a competition between increase of the monomer energy and stronger three body interaction.

(3) Ice Ih is normally a proton disordered structure. Recent experiments have produced a proton ordered crystal. We did some preliminary calculations to predict the crystal structure of this new form of ice. The two possibilities which exist with 4 molecules per unit cell both have some hydrogen bonds with torsional angles known to be rather poor for the isolated dimer. Hence we explored some models of crystals with more than 4 molecules per unit cell, but

with the oxygen positions fixed as they are in proton random ice. One model with 8 molecules per unit cell has all the nearest neighbor interactions in their best possible arrangement. This model also gives the best dipole-dipole sum for the lattice, and the lowest energy we could find with a more realistic two body potential. Models which contained 6 molecule rings were also constructed but they led to very large unit cells when these rings were repeated periodically to form crossed-linked chains of rings. (Figure 2)

(4) In other work, the reaction of CH_2+CH_2 was compared to that of $\text{SiH}_2+\text{SiH}_2$. These differ because CH_2 is a ground state triplet while SiH_2 is a singlet. Consequently, Hoffmann's reasoning about HOMO-LUMO interactions and preferred reaction paths does not apply to CH_2 . Our calculations verified that along the Hoffmann path, CH_2+CH_2 is in fact a triplet plus triplet reaction at all distances, and the singlet plus singlet path is an excited state and cannot make ground state ethylene. Reaction of two silylenes, however, proceeds as Hoffmann expected.

(5) Finally, work on the spin density of methoxy was completed. The results are disappointing as the calculation gives only about 70% of the experimental spin density at the beta proton. These calculations however, are very similar to results obtained for a large variety of radicals with a beta proton. The results of this calculation have been included with further calculations done at Indiana University in a paper on this subject.

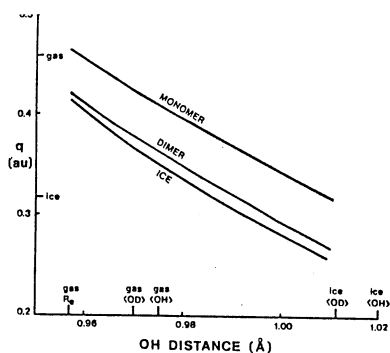


Fig. 1. Dependence of q on OH bond length. The OO distance is 2.751 Å, all angles are tetrahedral, and all OII bond lengths are equal. Large basis SCF monomer results. Scaled dimer SCF result (see text). Ice result obtained by multiplying scaled dimer SCF result by $q(\text{ice})/q(\text{dimer})$ found by point-charge model for hydrated dimer.

Table 1
Contributions to properties^{a,d}

	Energy E	Dipole moment z	Field gradient V_{zz}
monomers ^c	0	0.9595	0.5348
es	-0.0199	0	-0.0209
pl	-0.0027	0.1869	-0.0165
ex	0.0211	0.0142	-0.0064
ct + mix	-0.0047	0.1307	-0.0153
H bond	-0.0062	0.3318	-0.0591
distortion ^b	0.0165	-0.0705	-0.1651

^a) z axis along the OH...O direction. All OH = 1.011 Å, OO = 2.752 Å, all angles tetrahedral. All properties in atomic units. es is electrostatic, pl is polarization, ex is exchange, ct + mix is charge transfer plus coupling is delocalization.

^b) Two isolated distorted monomers relative to the experimental geometry of two isolated monomers.

^c) Two monomers at their equilibrium gas phase geometry, tetrahedral intermolecular angles and infinite OO distance.

^d) SCF properties with [4s, 3p, 1d/2s, 2p] basis.

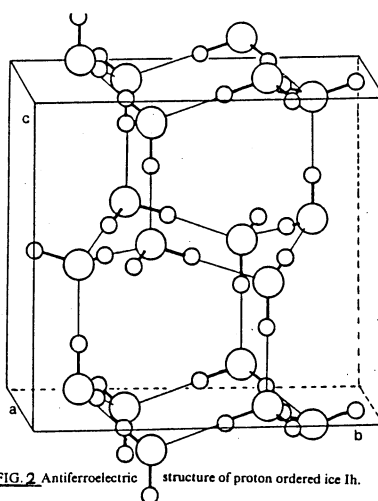


FIG. 2 Antiferroelectric structure of proton ordered ice Ih.

(1) E.R. Davidson & K. Morokuma C.P.L. 111, 7 (1984).

(3) E.R. Davidson & K. Morokuma J.C.P. 81, 3741 (1984).

(4) K.Ohta, E.R. Davidson & K. Morokuma J.A.C.S. in press.

(5) D. Feller & E.R. Davidson T.C.A. in press.

分	AF5	所内
実	26,850	
許	26600	

氷の構造の理論的計算

Theoretical Calculations on the Structure of Ice

Byoung Jip Yoon (IMS Foreign Visiting Scientist from Kangreung National University, Korea)

1. Research Objective

The water-water interaction has been a subject of wide and continuous interest for experimentalists as well as theoreticians. The OO bond distance in ice(2.76Å) is much shorter than in water dimer(2.98Å). No principle potential function has successfully reproduced the short distance. Though this dramatic shrinkage has been talked about, there appears no clear explanation based on the potentials. Most of computer simulation studies for condensed phases of water have been carried out with effective pair potentials that are parameterized to have an energy minima at small OO distances. None of the pair potentials based on *ab initio* molecular orbital calculations appear to predict properties of ices fully satisfactorily.

We have calculated water-water two-body interaction potentials with an *ab initio* MO method by varying not only the OO distance but also the OH distance. Previous calculations are performed all at the fixed monomer geometry.

With *ab initio* one, two, and nearest neighbor three-body potentials, we have optimized two proton ordered ice geometries, for the ease with which the three-body interactions are rather simple. One is the usual ferroelectric model with four water molecules per unit cell and Cmc2₁ space group and the other structure is an antiferroelectric Pna2₁ model.

2. Research Method and Program Used

Molecular orbital calculations are using GAUSSIAN 80 program. All the calculations were carried out with Hartree-Fock-Roothan SCF method with the basis set used by Dunning's et al. i.e., a (6111/311/2) set for oxygen with an effective Slater d exponent of 2.01 and with five d components, and a (31/2) set for hydrogen with an s scale factor of 1.275 and an effective Slater p exponent of 2.15. We found that the OH dependence of two- and three-body energies are quite linear. Therefore, the calculations were carried out at the values of $R_{OH}=0.9572\text{\AA}$ and 1.0072\AA and assumed that the HOH angle remains at 104.52° , the free molecule value and that the hydrogen atom is off the OO axis by 4.95° .

Two- and three-body interaction energies are calculated from the MO calculation of many types of water dimers and trimers. In the case of trimers, the only typical configurations are selected to be suitable for the proton ordered ice geometries. Although the basis set used is large enough to give a small basis set superposition error, we estimated more accurate CI values of two-body

interaction energy (ΔE^2) of stretched OH by the following way

$$\Delta E(R_{OH}) = \Delta E_{CI}^2(R_{OH}=0.9572\text{\AA}) + \Delta \Delta E_{HFR}^2(R_{OH})$$

where $\Delta E_{CI}^2(R_{OH}=0.9572\text{\AA})$ is the value of analytic potential function fitted by Matsuoka-Clementi-Yoshimine (MCY) from their CI result and $\Delta \Delta E_{HFR}^2$ is the energy difference due to OH stretching in HFR level. We have refitted the parameters of MCY model function to give better results.

3. Research Results

We have calculated the lattice binding energy for the two proton ordered ice I_h structures. The obtained potential energy surface with respect to R_{OO} and R_{OH} . The minimum is found at $R_{OO}=2.787\text{\AA}$, $R_{OH}=0.977\text{\AA}$ with binding energy (BE) per molecule is 15.8 kcal/mol for the antiferroelectric Pma 2_1 structure and $R_{OO}=2.845\text{\AA}$, $R_{OH}=0.972\text{\AA}$, and BE=14.3 kcal/mol for the ferroelectric Cmc 2_1 structure. Fig. 1 summarized the shifts of minimum point of R_{OO} and R_{OH} due to each contribution of energy terms. The new fit of two-body term gives a shrinkage of R_{OO} up to 2.98~2.90\text{\AA}. The nearest neighbor three-body term compresses R_{OO} further to 2.79\text{\AA} (antiferro) and 2.85\text{\AA} (ferro).

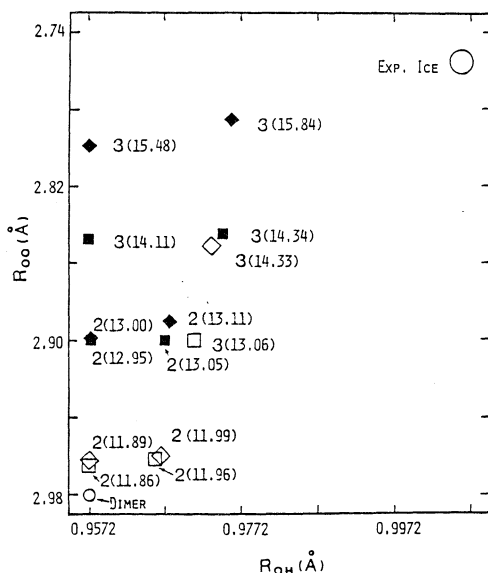


Fig.1 The shifts of minimum point due to each contribution of energy terms. Numbers in the parentheses are the binding energies and the heavy letter 2 denotes the optimization up to two-body term without three-body term and 3 denotes with three-body term.

■ : ferro with new fit
 ◆ : antiferro with new fit
 □ : ferro with MCY fit
 ◇ : antiferro with MCY fit

4. Publication

Byoung Jip Yoon, Keiji Morokuma, and Ernest R. Davidson, J. Chem. Phys. 1985, in press.

核酸塩基の振動スペクトルの ab initio 計算：ゲアニン

分	AF8 所内
	HC & 1AF14
実許	15.169
	15.164
	15.200

Ab Initio Calculation of Vibrational Spectra of Acid

Bases: Guanine

W. B. Person (IMS)

1. Research Objectives

During the past several years it has been demonstrated that it is possible by ab initio quantum mechanical calculations to predict vibrational spectra for molecules that can be expected to agree quite well with their experimental spectra. For guanine, Nishimura, Tsuboi, Kato and Morokuma used the STO-3G basis set to obtain force constants, and further scaled these to give predicted vibrational frequencies. In the present project, in order to improve calculated vibrational frequencies and obtain the infrared intensities, we have carried out HF calculations using the 3-21G basis set. Furthermore, the possible existence of various tautomers has been investigated with the geometry optimization.

2. Research Methods and Programs Used

Geometry optimization has been performed by the use of the GAUSSIAN 80 program under the constraint that the molecule is planar. It turns out that the equilibrium structure is indeed planar. The force constant matrix was obtained by numerical differentiation of the analytical gradient.

3. Research Results

A. In-Plane Modes. Our calculated frequencies, intensities, and a brief

qualitative description of the in-plane fundamental modes are summarized in Table 1. We see that there are some differences in the frequencies predicted in the present and Nishimura et al.'s simulated 4-31G calculations, but these differences are surprisingly few. The predicted spectrum is compared with the experimental infrared spectrum of guanine isolated in an Ar matrix from a preliminary study by Szczepaniak. The most remarkable

Table 1 Relative energies (in kcal mole⁻¹) calculated for the six guanine tautomers

Tautomer ^b	Calculated Energies ^a (kcal mole ⁻¹)		
	MNDO ^c	STO-3G basis	3-21G basis
7-H,enol	-2.9	— ^d	— ^d
VI,enol	-7.2	-8.2	+5.0 ^d
V,imino	+13.3	+11.7	— ^d
IV,3-H,7-H	+7.5	+12.1	— ^d
III,3-H	+14.0	+19.5	— ^d
II,7-H	+2.6	+5.1	+2.6
I,9-H	0	0	0

- a) Total energies, relative to that for the 9-H tautomer (I), at the optimized geometries from the ab initio calculation using the basis set listed.
- b) standard abbreviation
- c) MNDO results from Syguda and Buda
- d) The optimization calculation was not carried out with this basis set. The energies are expected to be higher than that for the enol form.

thing about the comparison is the wealth of structure in the experimental spectrum compared with that predicted, which suggests very strongly the possibility that there is absorption in the matrix from a second tautomer (at least one tautomer - possibly two or more). Our calculation so far has been made for the 9-H tautomeric form.

B. Tautomeric Forms. In order to investigate the above possibility, we have carried out calculations of the geometries and energies of several tautomeric forms, shown in Table 2. The 3-21G basis set predicts that the 9-H tautomer is the most stable form. The

7-H tautomer is only 2.6 kcal mole⁻¹ higher in energy and the enol form is predicted to be still higher in energy (5.0 kcal mole⁻¹). Considering that the reliability of the present level of calculations is still several kcal mole⁻¹, we may interpret the results as indicating that two lowest energy tautomers (9-H and 7-H) and possibly the enol tautomer may be present in the matrix isolated sample.

4. Publication

Z. Latajka, W.B. Person and K. Morokuma, J. Mol. Str.

(Mulliken special issue), in press (1985).

Table 2 Predicted fundamental frequencies and infrared intensities for the in-plane modes of guanine

Mode No.	Approximate Description ^a	Predicted Wavenumber(cm ⁻¹)		Predicted Intensity	
		This work unscaled ^b	This work scaled ^{c,d,e}	Nishimura scaled ^{d,e}	This work A _g (km mole ⁻¹)
1	NH ₂ asym.st.	3917	3563(-12,0)	3686(-12,0)	82
2	N ₃ st.	3853	3505(0,-9)	3554(0,-9)	127
3	N ₁ H st.	3796	3445(-8,0)	3522(-8,0)	47
4	NH ₂ sym.st.	3777	3454(-5,0)	3496(-5,0)	147
5	C ₂ H st.	3786	3164(0,0)	3132(0,0)	1
6	CO st.	1949	1773(-1,0)	1802(-2,0)	631
7	NH ₂ scissors be.	1816	1610(-10,0)	1661(-10,-1)	315
8	Fing st.	1725	1570(-6,-6)	1630(-6,-8)	458
9	NH ₂ scissors, ring st.	1770	1610(-10,0)	1601(-7,0)	480
10	ring st.	1673	1523(-5,-3)	1581(-6,-1)	166
11	ring st., C ₂ H be	1633	1486(-6,-11)	1526(-4,-10)	23
12	ring st.	1539	1401(-6,-4)	1464(-4,-6)	1
13	ring st., N ₃ H be	1487	1346(-2,-9)	1415(-2,-15)	2
14	ring st., N ₁ H be	1479	1306(-2,-7)	1350(-1,-3)	24
15	N ₁ H be., ring st.	1435	1353(-5,0)	1343(-8,-2)	148
16	ring st., C ₂ H be	1388	1263(-4,-11)	1273(-5,-14)	43
17	ring st., C ₂ H be	1246	1134(-7,-7)	1174(-3,-4)	31
18	ring st., CO be	1212	1103(-18,-1)	1146(-12,-3)	22
19	ring st., NH ₂ rock	1146	1043(-12,-2)	1102(-6,-3)	15
20	ring st., NH ₂ rock	1121	1020(-6,-2)	1079(-7,-5)	7
21	ring st., ring def.	1115	1014(-20,-6)	1026(-24,-1)	26
22	ring def.	1044	950(-1,-25)	985(0,-21)	13
23	ring def., ring st.	888	808(-17,-8)	833(-17,-7)	9
24	CO be., ring def.	716	651(-9,-1)	661(-8,0)	23
25	ring breathing	667	606(-5,-3)	619(-6,-2)	11
26	ring def.	575	523(-6,-4)	533(-5,-4)	1
27	ring def.	520	473(-7,-4)	481(-6,-3)	1
28	C ₂ NH ₂ be., CO be.	364	332(-4,0)	332(-4,0)	4
29	CO be., ring def.	335	305(-2,-2)	311(-2,-2)	3

- a) Abbreviations: asym., sym. for asymmetric and symmetric; st. for stretch; be. for bend; and def. for deformation.
 b) Values from diagonalization of the cartesian force constants calculated using the 3-21G basis set.
 c) Values scaled by multiplication of calculated frequencies by a constant factor of 0.91.
 d) Values calculated from the STO-3G basis set and given in reference 10 after empirical scaling to correct to values from a 4-31G basis, further scaled by a constant factor of 0.92.
 e) Values in parentheses give the calculated ¹⁵N isotope shifts. The first number within the parentheses is the shift predicted when the three N atoms in the six-membered pyrimidine ring (at positions 1,3, and 14) are substituted by ¹⁵N; the second member is the shift predicted when the two N atoms in the 5-membered imidazole ring (at positions 7 and 9) are substituted by ¹⁵N.

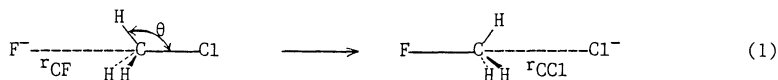
分	AF9 所内
実	22.506
許	22.800

氷の構造の理論計算 (気相およびクラスター中の $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \text{S}_\text{N}2$ 反応の理論的研究)

Theoretical Calculations on the Structure of Ice (Theoretical Study of the $\text{S}_\text{N}2$ Reaction Involving Fluoride Ion and Methyl Chloride in the Gas and Monohydrated Phase)

Kyoung Tai NO(Soong Jun Univ.)

1. Research Objectives



ab initio calculations were performed along the pseudoIRC which connect the points of reactant - reactant complex - transition state - product complex - product in parameter space. In this calculation, the reactant system $(\text{FCH}_3\text{Cl})^-$ is confined to C_{3v} symmetry.

2. Research Methods and Program Used

ab initio calculations were performed using several basis set (3-21G, 3-21G*, 3-21G*+AP, 4-31G, 4-31G*, 4-31G*+AP, 6-31G, 6-31G*, 6-31G*+AP). Single points, reactant complex, transition state, and product complex were calculated using GAUSS80 package in I.M.S..

3. Research Results

For the description of pseudoIRC, the intermediate variable, t , is introduced. The geometric parameters, r_{CF} , r_{CCl} , and θ , are written as a function of t .

$$r_{\text{CF}}(t) = -0.7125t + 0.2021t^2 - 0.0315t^3 - 0.0146t^4 + 0.0117t^5 \quad (2)$$

$$r_{\text{CCl}}(t) = 0.6399t + 0.2799t^2 - 0.1734t^3 - 0.0370t^4 + 0.0344t^5 \quad (3)$$

$$\theta(t) = -2.0301 \tanh(0.1862(t-0.7293)) - 0.0794(t-0.7293)^2 + \text{other terms} \quad (4)$$

Along above t coordinate, ab initio calculations are performed and these results were used for obtaining the net atomic charges of each atoms in eqn. (1) as a function of t and the parameters in classical potential functions suitable for the above reacting system.

$$q_{\text{F}}(t) = 0.2877 \tanh(1.247479t - 0.875832) - 0.7124 - ((2.396(t-1.80))^4 + 44.001)^{-1} \quad (5)$$

$$q_{\text{C}}(t) = 0.1995 \tanh(1.069784t - 0.043159) - 0.2702 + ((-3.671(t-0.9))^4 + 19.060)^{-1} \quad (6)$$

$$q_{\text{H}}(t) = -0.0290 \tanh(2.426627t - 2.634986) + 0.1970 + 83.22538 / (53.409 + 23.971|t|)^2 \quad (7)$$

$$q_{\text{Cl}}(t) = -(1 + q_{\text{F}} + q_{\text{C}} + 3q_{\text{H}}) \quad (8)$$

$$V(r_{ij}) = -\text{De}[\text{Exp}(-2A_1(r_{ij}-r_e)) - 2\text{Exp}(-A_2(r_{ij}-r_e))] \quad (9)$$

$$V_{\text{int}}(t) = K(\theta(t)-90)^2 + \text{D} \quad (10)$$

$$V_{\text{el}}(t) = \sum_{ij} q_i(t)q_j(t)/r_{ij} \quad (11)$$

where $\text{De}(\text{F}-\text{CH}_3)$, $\text{De}(\text{CH}_3-\text{Cl})$, $A_1(\text{F}-\text{CH}_3)$, $A_1(\text{CH}_3-\text{Cl})$, $A_2(\text{F}-\text{CH}_3)$, $A_2(\text{CH}_3-\text{Cl})$, $r_e(\text{F}-\text{CH}_3)$,

$r_e(\text{CH}_3\text{-Cl})$, K , and D are -103.45, -83.90, 5.392, 3.549, 5.938, 3.955, 1.372, 1.792, 0.0219, and -2.833, respectively. (D_e in kcal/mole, A in \AA^{-1} , r_e in \AA , K and D in kcal/mole)

The potential energy curve along t coordinate obtained from the ab initio and the classical potential calculations are shown in Fig. 1.

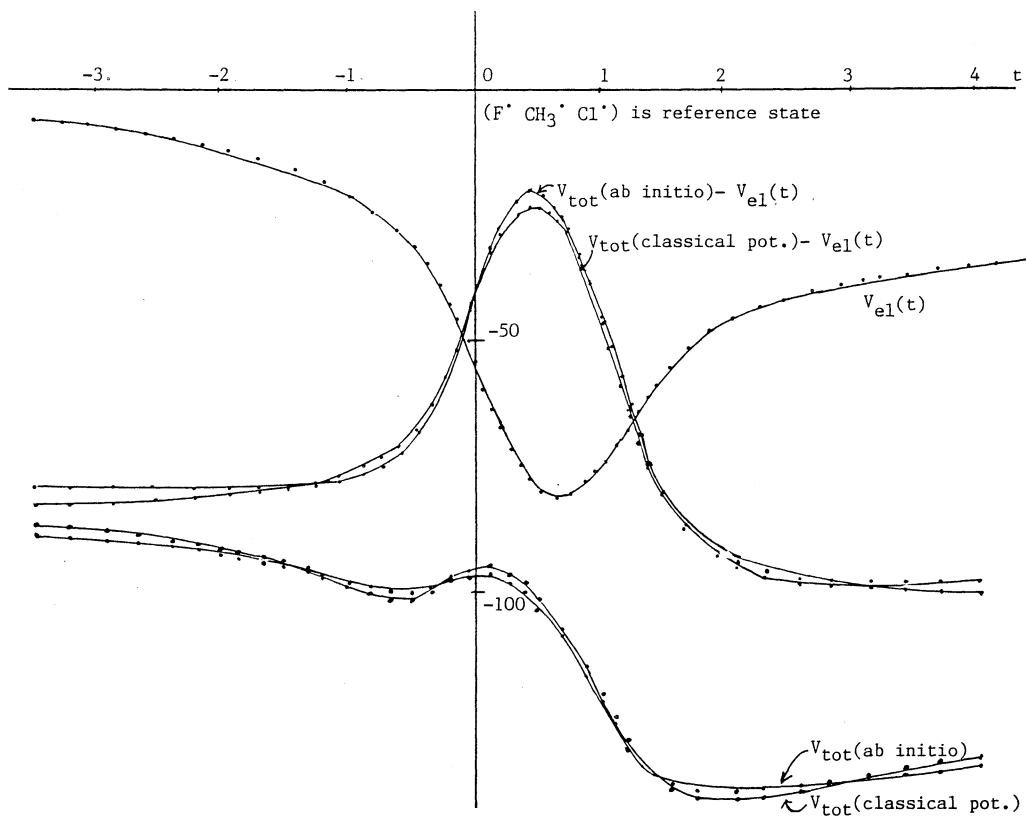


Figure 1.

直線分子の相対論的SCF計算

分 AG∅ 所内
実 19.452
許 19.380

ab initio All-electron Relativistic SCF Calculations for Linear Molecules

Yoon S. Lee (Korea Advanced Institute of Science and Technology and IMS)

1. Research Objectives

Relativistic effects are important for the full understanding of electronic structures of molecules containing heavy atoms. However, the present capability to perform ab initio relativistic calculations for molecules is quite limited. The purpose of this research is to carry out useful preliminary calculations for the future extension in the area of relativistic Dirac-Hartree-Fock(DHF) calculations and to investigate feasible routes for the extension of the present DHF program the application of which is restricted to diatomic molecules with closed shell configurations. It is noted that numerical results are available only for preliminary studies with atoms.

2. Research Methods and Programs Used

The present study of relativistic effects is based upon using Dirac operator for the one electron Hamiltonian term within Hartree-Fock formalism. Programs used in this research are DHF program package for closed shell diatomic molecules and nonrelativistic atom SCF program. The DHF program is developed in collaboration with McLean and contains modified version of many routines from ALCHEMY linear molecular package. Atomic SCF program by Clementi and coworkers is used for basis function optimizations.

3. Research Results

Basis set selection is always an important step in the ab initio electronic structure calculations and is even more important in DHF calculations since the amount of computation increases more rapidly in DHF calculations than in corresponding nonrelativistic ones with increasing size of basis sets. DHF calculations require additional small component basis functions which can effectively represent all derivatives of large component (or nonrelativistic) basis functions. Using the fact that the derivative of a Slater type function is a linear combination of another Slater type functions with different quantum numbers but with the same value of exponent, a significant reduction in the final size of the total DHF basis set can be achieved by utilizing a large component basis set which has the same value of exponent for many subshells. Since the large component basis functions are expected to be very similar to the corresponding nonrelativistic basis function for light atoms, McLean has modified an atomic SCF program in order to produce a basis function with same value of exponent for many atomic subshells during the exponent

optimization. This modified atomic SCF program is used in the generation of economical DHF basis function for atoms Li through Cl. One example is shown for C atom in Table I. When the corresponding small component basis functions are derived by taking Cartesian derivatives of the large component functions, the reduction in the size of the final DHF basis set for the constrained basis is about 30% in the linear molecular symmetry compared with the conventional double zeta(DZ) basis also shown in Table I. The SCF energy calculated with constrained basis set is 0.006 a.u. higher than that with ordinary DZ basis.

Reproduction of nonrelativistic result with DHF program is of considerable interest. When the small component basis set contains all the derivatives of large component basis functions, the exact nonrelativistic energy can be obtained from a DHF program by assigning a very large value for the velocity of the light. The result is summarized for C^{+2} ion in Table II. Energies from DHF calculations with $c=10^6$ agree with those of nonrelativistic ones within the numerical accuracy of the program. Furthermore, all the relativistic orbitals ($c=137.036$) including virtual orbitals are quite similar to corresponding nonrelativistic ones. The implications are that the Koopman's theorem is probably valid for DHF calculations and that these virtual orbitals generated with the present prescription may be useful in the correlated relativistic calculations, opening up possibilities for very accurate ab initio calculations.

Research still in progress include the extension of the DHF computer program to handle other molecules than the closed-shell diatomic molecule and the more comprehensive study of the general characteristics of DHF wave functions.

The author is very grateful to members of theoretical group and the computer center for their assistance and hospitality during his visit.

Table I. Double zeta functions for C optimized with and without constraint.

n	l	Constrained	Ordinary
1	0	6.0571	7.52232
1	0	2.5128	5.12306
2	0	2.5128	1.83068
2	0	1.2697	1.15282
2	1	2.5128	2.73045
2	1	1.2697	1.25656
$E(^3P)$		-37.68107	-37.68675

Table II. Total energy and orbital energies for C^{+2} .

	$c=137.036$	$c=10^6$	Non. Rel.
E_{tot}	-36.40855	-36.39220	-36.39220
Orb 1	-12.6409	-12.6360	-12.6360 (1s)
Orb 2	-1.6891	-1.6883	-1.6883 (2s)
Orb 3	-0.8636	-0.8635	-0.8635 (2p)
Orb 4	-0.8633	-0.8635	
Orb 5	-0.0491	-0.0486	-0.0486 (3s)
Orb 6	0.3339	0.3349	0.3349 (3p)
Orb 7	0.3350	0.3349	

* All unit are in atomic units and negative mass solutions omitted for DHF cases.

遷移金属錯体の構造, 電子状態, 触媒作用に関する分子軌道研究

分 実 許	BA5	編前
	26.783	編後
	18.365	
	26.780	
	23.560	

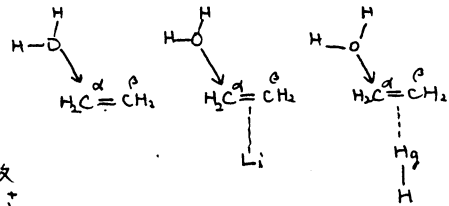
An MO Study of Electronic Structure, and Reactivity and Catalytic ability of Transition metal complexes

° 榊 茂好 (熊本大工)

1. 研究目的・内容: 遷移金属錯体, とりわけ, 有機金属錯体などの非ウエルナー型錯体には, 従来知られていない多様性に富んだ構造, 反応性を示す新しい化合物, 工業的, あるいは有機合成化学に利用される触媒作用を示すものが, 極めて数多く見出されている。これらの遷移金属錯体の構造, 反応性, 触媒作用を支配する諸因子を分子レベルで明らかにすることができれば, 新しい化合物・より有効な触媒系の開発に際し, 有益な知見となるであろう。

本研究では, 主に非ウエルナー型遷移金属錯体について非経験的分子軌道計算を行ないその構造, 結合性, 電子状態に関する知見を得ること, 又, 錯体触媒反応において重要な素反応過程について分子軌道研究を行ない, 触媒反応の中間体の構造, 電子状態, 遷移金属の触媒作用機構, 触媒活性発現機構を明らかにすることと目的としている。本年度は, 遷移金属錯体の触媒反応に関する研究として, 代表的な錯体触媒反応である Oxymetallation の素反応過程について分子軌道研究を行ない, フリーのオレフィンへの求核攻撃反応が困難であり, 又典型金属に配位したオレフィンへの求核攻撃も進行しないにもかかわらず水銀(II)に配位したオレフィンには極めて容易に求核攻撃が進行する理由, または水銀(II)の触媒作用機構を分子レベルで明らかにすることと試みた。又, 遷移金属錯体の構造に関する分子軌道研究として, Co(II)-CO₂錯体を取りあげ, Ni(0)にはCO₂がπ-side on 配位するのに対し(この点については, 既に分子軌道研究を行なっている), Co(II)には, η¹-C 配位する理由を明らかにするための予備的検討を行なった。

2. 研究方法・計算方法: 主としてIMSPAC プログラムを, 又一部には GAUSS80 プログラムを用いて, ab-initio MO 計算を行なった。水銀錯体系の分子軌道計算に際しては, 水銀の内殻軌道を Topolci の pseudo-potential で置き換え, 原子価軌道には (3s 3p 4d) primitives を [2s 2p 2d] に contract した Basis set を用いた。配位子原子並に Li には 3-21 G Basis set を用いる。なお, 求核攻撃の進行に伴い, オレフィンの炭素原子の内求核剤から離れたものに, 負電荷が蓄積するため, そのアニオン性を考慮し, 炭素原子に 3-21 G Basis set を用いた MO 計算を行ない, 結合性, 電荷分布の議論は, 主に, それに依りて行なった。



Scheme I

本研究では, 水銀(II)-オレフィン錯体への求核攻撃反応性を特徴づけるため, フリーオレフィン, Li⁺オレフィン錯体への求核攻撃に関する分子軌道研究も行なった。検討した反応系を Scheme I に示した。なお求核剤のモデルとして H₂O を用いた。フリー-C₂H₄, Li⁺(C₂H₄), HgH(C₂H₄)⁺ の最適構造は, Energy Gradient 法で求めた。求核攻撃については, C₂-O 距離と反応座標として, 主要な結合距離, 結合角を, 全エネルギーの parabolic fitting により最適化した。

Co(I)-CO₂錯体の分子軌道研究
 については、Co
 に対して、Roos-
 Veillard-Vinetの
 (1256P4d)を
 modifyした後
 得た(1258P
 5d)をcontract
 した[553P3d]
 Basis setを
 配位子の
 4-31G Basis
 setを用いて
 η-C配位CO₂
 錯体のMO計
 算を行った。
 又、類似の
 R(L(PH₃)₄(CO₂))
 についても
 同程度のBasis

setを用いてMO計算を行った。

3. 研究成果: 3.1 配位オレフィンへの求核攻撃反応に関する分子軌道研究: 図1に

求核剤H₂Oの接近による全エネルギー変化を示した。図中・印は、Scheme Iに示すようにH₂O1分子の接近による全エネルギー変化で、▲印は、Scheme II(1例としてHgH(C₂H₄)⁺反応系を示す。他にも同様)に示すように、求核剤H₂OのH原子に水素結合するようH₂O1分子を更に加えた反応系の全エネルギー変化を表わす。これは、求核剤H₂OがC₂H₄へ接近するに従い、そのH原子がプロトン性を帯びてくるため、第2のH₂O分子を水素結合するよう系に加えた4のである。なお、O₂-H₁, O₁-H₁結合距離のみを最適化し、他の結合角、結合距離は、Scheme Iで最適化したものを用いている。図1で明らかになるように、フリー-C₂H₄へのH₂Oの攻撃は全エネルギーの著しい不安定化をもたらし、フリー-C₂H₄への求核攻撃が著しく困難な事を示している。Li(C₂H₄)⁺へのH₂Oの接近は、R_{CO}O = 2.5~3.0Åで全エネルギーのわずかな安定化が見られるが、H₂OがR_{CO}O = 1.5Å、即ち、C-O共有結合距離まで接近すると全エネルギーは不安定化し、やはり求核剤は、C-O共有結合距離までC原子に接近して存在し、一方、HgH(C₂H₄)⁺へのH₂Oの接近は、第2の水分子が存在する場合、R_{CO}O = 1.5ÅまでH₂O分子はほとんどno-barrierで接近し、更に、第2の水分子が存在する場合、R_{CO}O = 1.5Å、即ちC^α-O共有結合距離付近で、大きく安定化し、HgH(C₂H₄)⁺への求核剤H₂Oの接近が容易に起こること

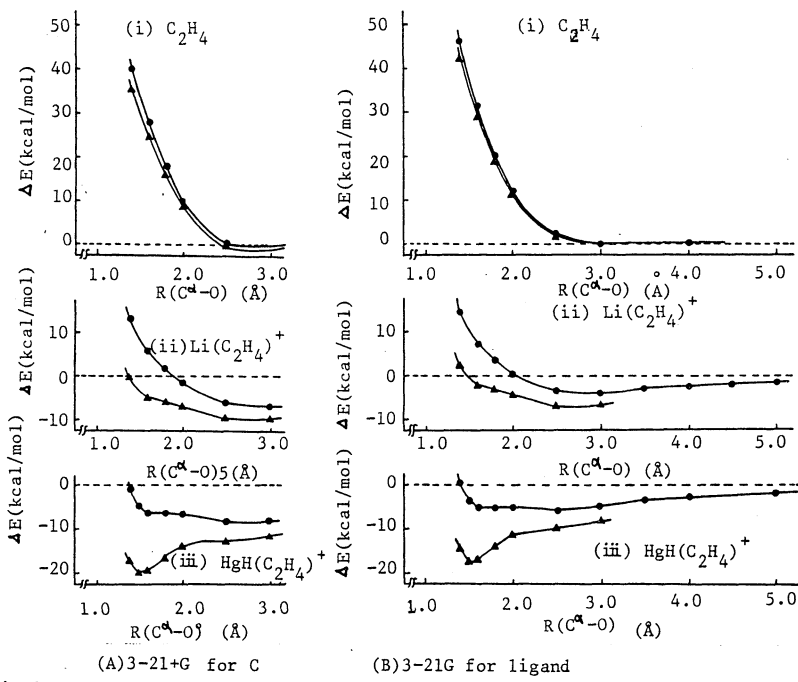
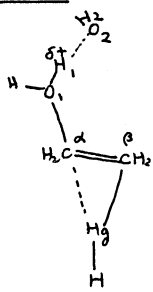


Fig.1 Total energy changes caused by approaching of nucleophile
 ●; M(C₂H₄)←OH₂ ▲; M(C₂H₄)←OH₂...OH₂



Scheme II

を示している。図2に、求核剤の接近に伴う Mulliken Population の変化を示した。フリーの C_2H_4 への H_2O の接近により、当然、 H_2O から C_2H_4 への電荷移動が起こるが、 H_2O 分子の接近する C^α 原子の Atomic Population は減少し、おしる H_2O から離れた C^β 原子の Mulliken Population

が増加して行く。これは、Scheme III に示した orbital mixing により容易に説明できる。求核剤の孤立電子対軌道 ϕ_l に C_2H_4 の π 軌道が anti-bonding 軌道が bonding に mixing する。

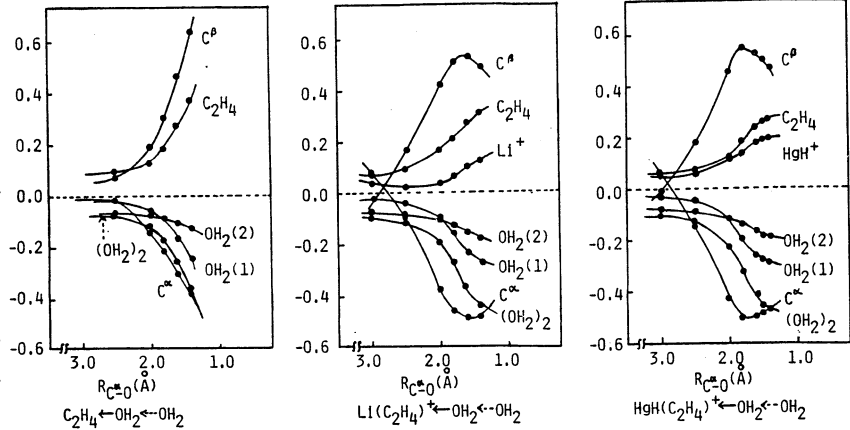
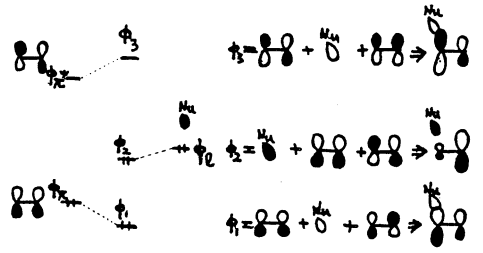


Fig.2 Mulliken population changes caused by attack of H_2O

このため、 C^α 原子は δ^+ の、 C^β 原子は δ^- の電荷を持つ。このような電荷分布は、求核剤の接近による EX-change repulsion の減少と、求核剤と C^α との静電引力の増加をともなうものと考えられる。このような電荷分布は、金属錯体の役割を示唆する。もし δ^+ 電荷を持つ。又、Lewis acidity を持つ金属錯体が存在すれば、 C^β との間に静電引力、 C^α からの電荷移動相互作用が生じ、反応系は安定化すると思われる。次に、 $Li(C_2H_4)^+$ 、 $HgH(C_2H_4)^+$ への H_2O の攻撃を検討しよう。これらの系でも、 H_2O から C_2H_4-M ($M=Li^+$ or HgH^+) への電荷移動が起こり、 C^α 原子の Atomic Population は減少し、 C^β 原子の Atomic Population は増加している。フリー C_2H_4 系との相違は、 H_2O 分子からの電荷移動が大なり。 C^β 原子の Atomic Population の増加が、フリー C_2H_4 程大でなく、途中から減少すること、 C^α 原子の Atomic Population も最初減少するが、途中で頭打ちになることである。これらの変化は、金属の存在か、 C^β からの電荷移動が可能とし、更には、 H_2O から C_2H_4 部分への電荷移動を容易にしている事を示している。



Scheme III

電荷移動と C_2H_4 の polarization) の安定化を引き起こすか、交換反接相互作用の著しい不安定化を引き起こすかの。結局、 H_2O の接近は困難となる。 $Li(C_2H_4)^+$ 系、 $HgH(C_2H_4)^+$ 系では、EX の反接が小さく、ES、FCTPLX の安定化が大なり。 Fig. 3 (D) に、ESX (静電相互作用と交換反接相互作用の和、static-interactionに相当する) 並に FCTPLX のフリー C_2H_4 系と

金属錯体の役割をばつくりさせるため、エネルギー分割 (北浦-諸経の方法を錯体用に modify した) を行ない、結果を Fig. 3 に示した。フリー C_2H_4 系では、 H_2O の接近は、静電相互作用 ES の安定化、供与相互作用 FCTPLX (H_2O から C_2H_4 への電荷

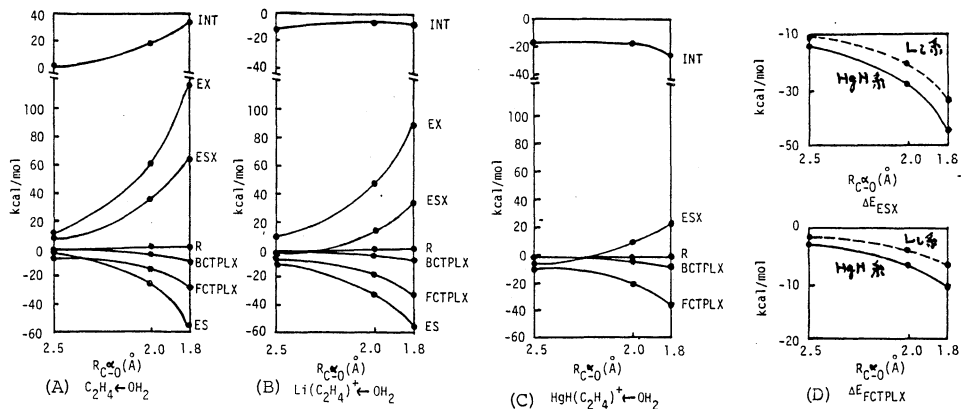


Fig.3 Energy decomposition analysis of nucleophilic attack reaction system: $[M(C_2H_4)-OH_2]$
 $-[M(C_2H_4)] - [H_2O]$

Li(C₂H₄)⁺系 (----), HgH(C₂H₄)⁺系 (—)との差を示した。HgH(C₂H₄)⁺系ではESXの安定化もFCTPLXの安定化も大きく、この互の求核攻撃が容易に進行するものと思われる。従って、金属種の役割としては、C₂H₄が電子を受け入れ、π、π*との静電相互作用により系を安定化する事、更に、C₂H₄が金属への電荷移動により、求核剤とC₂H₄との交換反応を減少させ、同時に求核剤とπ*との静電相互作用を増大させることであり、金属種としては、受容性が大きく、正電荷をもつものが望ましい。HgH⁺はLi⁺に比べ受容性が大きく、Hg(II)は2+の正電荷をもつため、Hg系で求核攻撃が容易に起こるのである。

3.2 Co(II)-CO₂錯体の構造に関する分子軌道研究

Co(II)-CO₂錯体について、Scheme IVに示す3種の配位様式のMO計算を行ない、相対的安定性を検討した。結果を表し示す。なお、η¹-O end on配位は、

Binding energy が得られなかつたので省略してある。

η¹-C配位は、Basis set Super position errorを補正すると、

Ghost orbital による補正では

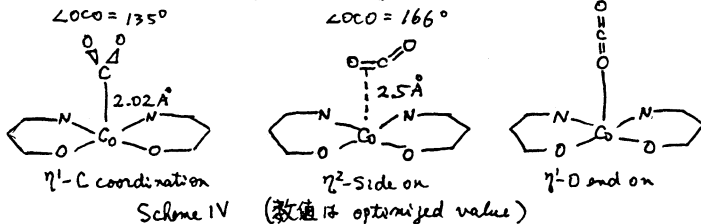
+0.9 kcal/mol, Bagus の考えに基づき補正では -9.4 kcal/mol とする。Ghost orbital による補正

Table 1 Binding energy of Co(I)-CO₂ complex(kcal/mol)

	η ¹ -C Coord.		η ² -side on	
	Ghost orbital method	Bagus method	Ghost orbital method	Bagus method
BE bc SPER ^{a)}	-13.6	-2.5		
SPER ^{b)}				
	14.5	4.2	9.3	2.4
BE ac SPER ^{c)}	+0.9	-9.4	+6.8	-0.1

a) Binding energy before correction of super position error. b) Estimation of Super position error. Ghost orbital means the way in which ghost orbitals are placed. Bagus method is described in the following ref. P. S. Bagus et al., J. Chem. Phys., 81, 1966 (1984). c) Binding energy after correction of super position error.

4. 成果: J. Am. Chem. Soc., 107, impress. Inorg. Chem., 投稿中, 日本化学会誌(有機金属特集号), 1985年3号. Inorg. Chem., 投稿準備中.



Scheme IV (数値は optimized value)

か。Super position error を過大評価する事を考慮すると η¹-C配位は存在すると考えられる。η²-side onでは、Bagus method で4.2 kcal/molのBinding energy が得られる。相対的安定性は、superposition errorを考慮する。1つはη¹-C coordination > η²-side on > η¹-O end on となる。今後、詳細を検討を行う予定である。

分	BL3	協働
実	28,281	
許	43,320	
	21,280	

遷移金属化合物の分子構造と電子構造の理論的研究

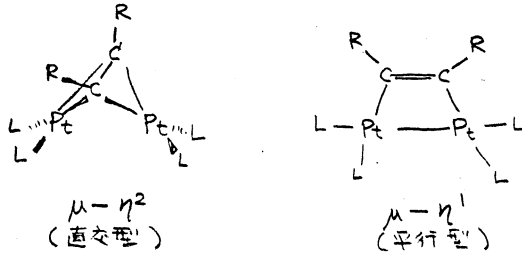
Theoretical Study on Molecular and Electronic Structure of transition metal compounds

小原 繁 (京大・理)

1. 研究目的・内容

白金などの単核や多核の遷移金属化合物が関与する化学反応の機構を解明する為に、反応基質と遷移金属化合物の相互作用や異性化反応等の基本的素反応を理論的に解析し、反応を容易かつ選択的に進行させている因子を明らかにする。

多核遷移金属化合物として、アセチレン付加2核白金化合物を研究対象とする。この化合物は、 $\mu-\eta^2$ と $\mu-\eta^1$ の異性体があり、アセチレンの水素還元反応は後者にしめ起さる。



また、 L_2 がマイクロオクタジエンのときには $\mu-\eta^2 = \mu-\eta^1$ の異性化反応が起きる。

現在のところ、2核遷移金属化合物の理論研究は直交型と平行型のどちらが安定な分子構造であるかを、遷移金属のまわりの原子価電子数が18になるか否かで判定する定性的なものだけである。上記化合物では電子数がいずれも16になり、定性的判定法を適用できない。上記化合物の分子構造や水素還元反応を理解するには、配位子Lや置換基Rの効果を解析しなければならない。

遷移金属化合物を用いた炭化水素の還元反応(および逆の酸化反応)は応用の広い重要な反応と考える。上記解析を通して反応を支配・制御する因子を明らかにすることを研究の目標とする。

2核遷移金属化合物の反応を非経験的方法で理論研究した例がない。従って、研究を遂行するにあたり、プログラムの改良・作成や実際に用いる種々の近似の精度の確かめを行なっていく。

2. 研究方法・計算手法

白金原子の内殻電子を有効ポテンシャル(ECP)におきかえる近似に基づき、非経験的 LCAO-MO-SCF法で電子の波動関数を求め、エネルギー勾配法で分子構造を最適化した。この計算には、IMSPACKを使用した。

本研究の全体の実行手順は以下のとおりである。

1. ECP近似が、反応系、生成系および遷移状態の分子構造や相対エネルギーの計算値に与える誤差を検討する。この為、既に研究を終了した $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_2$ について、本研究で用いる Topiolらが決定したECPパラメータと最近 Hayらが決定した信頼度の高いパラメータの両者で計算値の違いを調べる。
2. 上記化合物のフラグメントであるアセチレン付加単核白金化合物 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ や $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 等の平衡分子構造を理論計算から決定し、関連する化合物の実測値と比較・検討する。
3. フラグメントにおける配位子と遷移金属の電子的相互作用をエネルギー分割法等を用いて解析し、2核化合物における相互作用を基礎知識を得る。
4. 電子反発積分およびこれの原子核座標に関する微分値を計算するプログラムの開発作成をする。2核遷移金属化合物の理論計算を既存のプログラムで実行すると計算機時間が膨大になり、上記積分の計算が大半を占める。プログラムの開発作成が研究遂行の可能、不可能を左右する。
5. 2核白金化合物の直交型と平行型の平衡構造を理論計算から求める。この平衡構造において、配位子Lや置換基Rの化学的性質(電子吸引性や供与性など)により白金-アセチレン結合が受ける影響を定量的に解析する。
6. 直交型と平行型の異性化反応の遷移状態を決定し、配位子や置換基の化学的性質が遷移状態の分子構造や活性化ポテンシャルにどんな影響を与えるかを検討する。
7. 水素還元された化合物において配位子や置換基の効果を解析する。

3. 研究成果

研究は完了していない。上記手順中の終了したものについて以下に記す。

1. ECP近似のパラメータの検討

図1に、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$, *cis*- $\text{Pt}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_2$ および H_2 付加反応の遷移状態の分子構造を示す。上段は本研究で用いる TopiolのECPパラメータを使用した結果で、下段は信頼度の高い HayらのECPパラメータを使用した結果である。Pt-Hの距離は両結果において 0.01~0.06 Å の範囲で一致している。また、 $\angle \text{H-Pt-H}$ は1度の範囲で一致している。TopiolらのECPパラメータは、PtとHの結合の記述という観点からは問題ない。Pt-Pの結合距離を見ると、両結果の差は 0.2 Å ~ 0.3 Å である。この差は、ECPパラメータの違いよりも PH_3 の電子の記述の違いから来していると考えている。 PH_3 のローンペアがPtと結合を形成する時、ローンペアの電荷分布はPtのオへ伸びていくと考えられる。後者の計算では PH_3 を valence double-zeta base で記述しているのでこの変化を表現できる。しかし、前者の計算では PH_3 を minimal base で記述しているのでこの変化を表現できず、 PH_3 全体がPtに近づくことにより、つまりPt-P結合距離が短くなることによりPtの軌道との重なりを大きくしようとしている。

また、活性化エネルギーを計算すると、5 kcal/mole (Topiol) と 10 kcal/mole (Hay) になる。現在の計算レベルでは 10 kcal/mole の計算誤差は避けられない。従って 5 kcal/mole の計算誤差は、反応の理論解析をする上で大きな支障がないと考える。

以上の結果から、TopiolらのECPパラメータによる計算誤差は、反応を解析する上で問題がないと結論した。

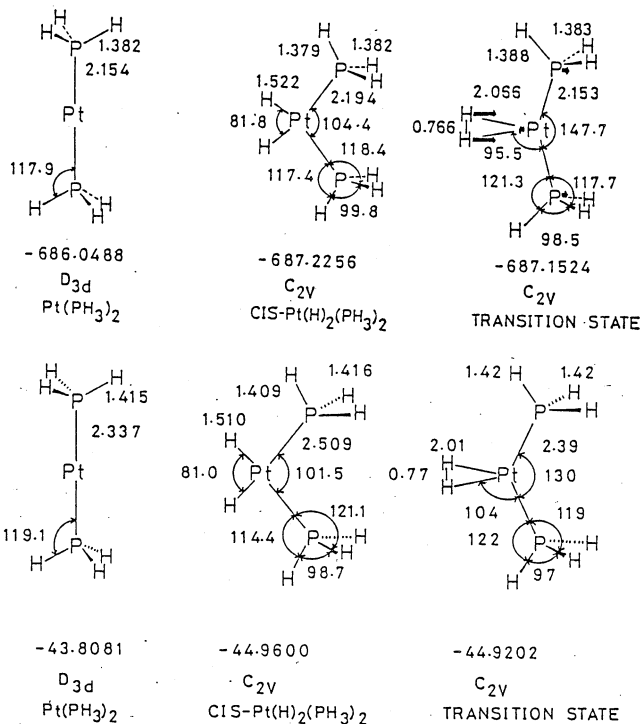


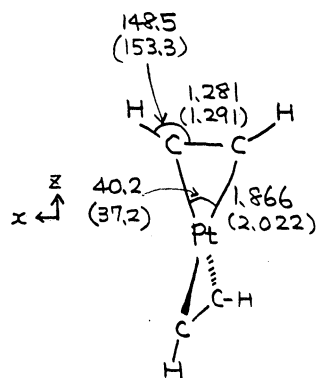
図1. $Pt(PH_3)_2$, $cis-Pt(H)_2(PH_3)_2$ および遷移状態の分子構造(Åと度). 上段は TopiolらのECPパラメータを使用、下段はHayらのものを使用。

2. $Pt(C_2H_2)_2$ の分子構造

$Pt(C_2H_2)$ の最適化した分子構造を図2に示す。カッコ内は $Pt[C_2(C_6H_5)_2]_2$ の測定値である。Pt-Cの結合距離が実測値よりも0.16 Å短かい。これに伴ってアセチレンの bent-back が少し大きくなっている。C-C結合距離は実測値と一致している。

Mulliken population は、Ptの上では d_{xz} , d_{yz} の値がそれぞれ0.6減少し、Ptの s と p_z がそれぞれ0.9と0.2増加している。これは、いわゆる Dewar-Chatt-Duncanson モデルに一致した変化である。また、PtとCの overlap population は0.27であり、 $Pt(H)(CH_3)(PH_3)_2$ でのPt-C単結合の値0.29~0.32よりも少し小さい。

Ptとアセチレンの結合エネルギーを $\frac{1}{2}[E(Pt+2C_2H_2) - E(Pt(C_2H_2)_2)]$ で計算すると56 kcal/moleになった。



これらの結果から、 R_2 とアセチレンの結合は現在使用している基底関数やFCP近似で大おおね記述できると予想する。ただし、 R_2 とCの結合距離が実験値よりも明らかに短かくなっており、関連するいくつかの分子について同様な調査をした方がよいと考える。

3. 電子反撥積分の高速計算

$R_2(C_2H_2)_2$ の分子構造最適化の計算でさえも計算時間が短かくない。2核化合物では、計算時間が膨大になる。計算時間の大半を占める電子反撥積分の計算の新しい方法を考へ出した。

表1に C_2H_4O について計測したCPU時間を掲げる。既存の計算方法の中で抜群の速さを誇っていたGAUSSIAN 80の方法よりも1.5~1.9倍新しい方法が速い。GAUSSIAN 80の方法は計算精度が低いので本研究では、GAMESS等で採用されている方法を使つて来た。この方法と比べると新しい方法は7.8~9.9倍速い。

分子構造の最適化には、電子反撥積分の原子核座標に関する

微分値が必要である。この微分値は適当な電子反撥積分の和で表記できる。従つて、新しい方法を用いると分子構造の最適化も上記の倍率で高速化できると期待できる。

新しい方法では、プログラムの内側のループの繰返し回数が大きく(21000回)なる様に工夫してある。従つて、ベクトル計算機を使用すると上記倍率のさらに5~10倍、つまり全体で50~100倍速く計算できると予想する。2核化合物の理論計算が實際上可能になると考えている。

表1 電子反撥積分の計算速度^a(秒)

分子	基底関数	GAUSSIAN 80	GAMESS	新しい方法
C_2H_4O	3-21G	3.6	18.6	2.4
C_2H_4O	MPD1-1	9.0	46.7	4.7
最大誤差 (a.u.)		$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-13}$	$\sim 10^{-14}$

^a FACOM M-382 (スカラ計算機)にて測定

4. 発表、出版

1. 小原, 北浦 および 諸熊
2. 古賀, 小原, および 諸熊
3. 小原, 古賀, および 諸熊

- J. Am. Chem. Soc. 106, 7482 (1984).
 J. Am. Chem. Soc. 106, 4625 (1984).
 J. Organomet. Chem. 270, C33 (1984).

分	CA4 施
実	9.280
許	47.120

○郷 信広（九大理）、武富 敬（九大計七）、水野 裕重（九大理）、
加納 文晶（昭和大教養）、吉沖 周三（八代高専）、勝山 マリコ（九大理）、
草田 祐弘（九大理）、安部 晴男（西日本工大）

1. 研究目的・内容

蛋白質の折れたたみ過程と生状態における立体構造のダイナミックスを大きなテーマとしている。ダイナミックスの研究のために発展させてきたアルゴリズムの応用として、核磁気共鳴法による実験データから溶液中における蛋白質の立体構造を決定するアルゴリズムの開発にも取り組んでいる。今回はこの方法について報告する。

生体高分子の立体構造を解明することは、分子生物学の研究を進める上で基本的な重要性を持っている。その最も著しい成功例は、DNAの二重らせん構造の解明であろう。それは分子生物学の爆発的展開をもたらした。生体高分子の立体構造を解明する上で今まで最も強力な実験手段として用いられてきたのは、X線結晶解析法である。しかしこの方法にも欠点がある。その第一は、結晶化の段階が難しいことであり、その第二は、得られる情報が結晶状態における平均的な量に限られる点である。最近著しい発展を遂げつつある核磁気共鳴法は、溶液状態における立体構造に関する情報が得られる点、および動的立体構造に関する情報も得られる点で、優れた実験手段である。ただし、得られる情報の量がX線結晶解析の場合ほど多くないため、純粹に実験的な手法のみで溶液中の立体構造を決定することはできない。ここで以下に記述する方法は、核磁気共鳴のNOE法によって得られる分子内の原子間の距離に関する情報に、理論的考察を加えることにより、立体構造を決定しようとする方法である。

巨大な分子内の原子間の距離の情報から、分子の立体構造を理論的に決定する方法としては、Crippenによって開発された計量行列を用いる方法がすでに広く用いられている。しかしこの方法は、計算機による計算時間および記憶容量が、分子が大きくなったときに急速に増大するため、蛋白質分子のようなきわめて大きな分子には応用できない。この問題を解決するために開発されたのが、以下に述べる方法である。

2. 研究方法・計算方法

計量行列を用いる方法の上記の制約は、計算時間および記憶容量のかなりの部分が、分子中の結合長および結合角を標準値にするために使われていることによる。これらの量は蛋白質の立体構造を考える場合自明な量であるから、むしろ初めからこれらの量には標準値を仮定し、分子中の二面角のみを独立変数とする扱いで分子の立体構造を決めていくのが自然な発想と思われる。そのために考えつく方法としては、計算機内に生成された立体構造における原子間の距離と実験的に決定された距離との差の2乗の和を目的関数として採用し、これを極小化することが考えられる。これはごく自然な発想であるが、素朴にこの方法を実行しようとしても、次の二つの理由によりうまくいかない。第一に、そのよう

な目的関数には多くの局所的な極小があり目的関数の極小化の際、容易に局所極小に捕まってしまう。第二にこの目的関数の極小化は通常の方法では大変に時間のかかる計算であり、小さい蛋白質に対してさえ実行は困難である。これらの困難を次に述べる方法で解決した。

第一の問題に関しては、目的関数の極小化の過程において目的関数自身を変えていくという方法を採用した。最終的に極小化すべき目的関数としては、計算技術的理由から、計算機内に生成された立体構造における原子間の距離と実験的に計算された距離のおおのこの2乗の差の2乗の和を採用した。これはすでに述べたものと、本質的な点では変わらない。この目的関数は、距離情報の与えられている原子の対に関する項の和で与えられている。そのような原子対に関して、ポリペプチド鎖にそって測った距離という量を、それぞれの原子の属する残基の残基番号の差の絶対値で定義する。そして、目的関数の極小化に際して初期の段階では鎖にそって近距離にある原子対に関する項のみを含む目的関数を極小化する。次の段階では目的関数に含める原子対の鎖にそった距離を少しのばし、前の段階の極小化で得られた構造から出発して再び極小化を行なう。このようにして目的関数に含まれる原子対の距離を徐々にのばしていき、最終的にはすべての距離情報が含まれるようにする。このように目的関数に含まれる情報を鎖にそって近いものから徐々に遠いものに広げていき、それを次々と極小化していくことにより、まず第一に局所的にはどこもだいたい正しい構造を作り、次にそれに微小な修正をほどこすことにより構造の正しい範囲を徐々に広げていき遂には全体の正しい構造を決定するのである。

第二の問題を解決するためには、われわれがすでに蛋白質の立体構造エネルギー関数の計算において発展させてきた方法を応用した。われわれは蛋白質の立体構造の変化や構造を理論的に研究するために、立体構造エネルギー関数の微分を迅速に計算する方法を開発してきた。一次微分および二次微分を計算するのに、従来の方法ではそれぞれ分子の大きさの3乗および4乗に比例する計算時間が必要であったのに対して、われわれが開発した方法ではともに2乗に比例する計算時間で計算することができる。この方法は、立体構造エネルギー関数のみではなく、原子対の間の距離の関数の和で与えられるすべての関数に応用し得るので、ここで取り上げている目的関数の微分を迅速に計算するのにも用いることができる。この方法を用いることにより目的関数の微分が迅速に計算できるため、目的関数の極小化が迅速かつ確実に行なえるようになった。

3. 研究成果

上記のアルゴリズムおよびそれに基づくプログラムを実行することにより、われわれは次の二つの問いに答えていきたい。(a)ここで述べたアルゴリズムおよびそれに基づくプログラムの性能。(b)いろいろな距離情報の組によって蛋白質の立体構造がどの程度決定されるか。

これらの問いに答えていくために、小さい球状蛋白質BPTIのX線結晶解析による原子座標をもとに、距離情報の組を5組準備した。X線によって決定された立体構造を図1に示す。水素原子の位置は立体化学的に正しい位置に求めた。5組の距離情報は表1にまとめてある。最初の組EX5は、実験的にNMRによって決定されるよりも高い精度の情報を含んでいる。その意味でこれは理想的な情報の組である。この組に対してわれわれのプログラムを実行することにより、十分よい距離情報が与えられた時、われわれのプログ

Table 1. Five sets of distance constraints

set ^a	upper and lower bounds	check of steric overlaps
EX5	2377 exact distances less than 5Å between protons belonging to different residues both as upper and lower bounds	no
LU5	1143 upper bounds all set to 5Å for (sequence-wise) long-range pairs of protons separated less than 5Å	yes
LU3	131 upper bounds all set to 5Å for (sequence-wise) long-range pairs of protons separated less than 3Å	yes
(SU5)	1161 upper bounds for (sequence-wise) short-range backbone protons	
(SL5)	1161 lower bounds for (sequence-wise) short-range backbone protons	
AL5	2304 upper bounds in LU5 and SU5, and 1161 lower bounds in SL5	yes
AU5	2304 upper bounds in LU5 and SU5	yes

a. Auxiliary sets are given in parentheses.

から出発して得られた最終的な構造は主鎖原子間のRMSD(平均2乗変位の平方)が0.1Åから0.15Åの間におさまった。この結果は10個の構造が距離情報を計算したもとの構造に実際に収束したことを意味する。与えられた距離情報の質が良いときには、われわれがここに提案しているアルゴリズムによって、局所構造に捕まってしまう困難を回避できることを、これは示している。距離情報の組AL5の場合には最終構造における主鎖原子のRMSDの値は $1.1\overset{\circ}{\text{Å}} - 1.8\overset{\circ}{\text{Å}}$ の範囲におさまった。そのような最終構造の例を図2に示す。図1のX線結晶解析によって得られた構造と比べてみると、反平衡β構造やαヘリックス構造はよく再現されていることはわかる。ただ一つの目立った違いが

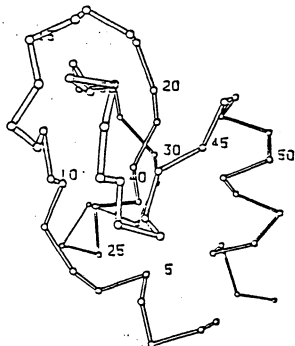


Fig.1 C^α-plot of the X-ray structure of bovine pancreatic trypsin inhibitor.

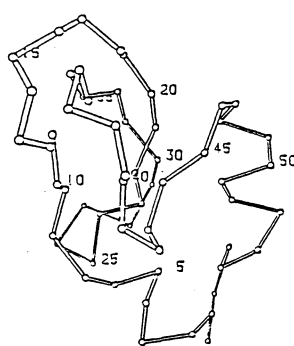


Fig.2 C^α-plot of conformation obtained for distance constraint set AL5.

ラムは正しい構造を決定し得るかどうかを調べた。他の4組は、実験的にNMRによって得られる情報をシミュレートする目的を持って準備した。

距離情報の組EX5に対しては、ランダムに生成した10個の初期構造から出発して目的関数の極小化を上述のように行なった。計算時間を短くするために、目的関数の極小化の各段階では、完全な極小点を得られるよりもかなり以前に計算を切り上げているにもかかわらず、10個のランダムに生成された初期構造

残基35-40の領域にみられる。この部分の構造が正しく再現できなかったのはおそらく次の理由によると思われる。残基36および37はグリシンであり、グリシンの2つのα・プロ

トンは、NMRによる実験的な実情を考慮して距離情報の組AL5においては区別できないものとして扱った。そのための情報の劣化が図2に見られる構造のひずみを許したものと考えられる。

われわれが採用した目的関数の極小化の過程で目的関数そのものを変えていく方法は、蛋白質の立体構造を局所的に正しいものから全体的に正しいものへ徐々に導いていこうというアイデアに基づいている。したがってこの方法がうまくいくためには、短距離情報の質が良くて局所的に正しい構造が初めに生成される必要がある。表1中の距離情報の組LU5およびLU3には短距離情報が全く含まれていない。したがってこれらの情報の組に対して決定された構造においては、局所構造に多くの誤りが生じることが予見される。計算の結果はやはりそのようになっている。これらの場合についての計算の結果を表2にま

Table 2. Restrictions by four different sets of upper and lower distance bounds.

set	starting conformation ^a	residual value of target function (Å ²)	nonbonded energy ^b (kcal/mol)	number of violations		RMSD ^c	
				2A-4A	>4A	backbone	all atoms
AL5	1	1240	0.1×10 ⁵	18	0	1.17	2.30
	2	607	0.4×10 ⁴	12	0	1.82	2.50
	5	571	0.2×10 ⁴	8	0	1.11	2.08
	5c	445	0.1×10 ⁴	7	0	1.11	2.00
AUS	1	2540	0.1×10 ¹⁰	52	3	1.82	2.96
	2	887	0.7×10 ⁴	19	0	1.46	2.41
	5	323	0.1×10 ⁴	3	0	1.06	2.09
	5c	215	0.5×10 ³	1	0	0.94	2.04
LU5	1	5110	0.3×10 ¹⁴	92	3	3.63	5.01
	2	5350	0.1×10 ⁸	155	5	3.73	4.75
	5	2150	0.3×10 ⁸	67	2	2.62	3.50
	5c	1720	0.2×10 ⁵	46	3	2.51	3.38
LU3	1	301	0.4×10 ¹⁷	1	0	7.78	8.56
	2	291	0.5×10 ¹⁰	2	0	6.23	7.24
	5	926	0.2×10 ⁵	21	2	4.68	5.87
	5c	465	0.1×10 ⁶	14	0	3.66	5.13

a. The serial number of randomly chosen starting conformation. It is a reference number to the same conformation as in Table 2. Number 5c means that this calculation starts from the result of the calculation 5. All figures in Fig.3 are made for conformations calculated in 5c.

b. The ECEPP nonbonded energy (ref. 20,21).

c. Between the calculated and the regularized conformations.

以上の計算の結果、NMR等によりAL5あるいはAU5に含まれる距離情報に匹敵する実験的な距離に関する情報が得られるならば、蛋白質の立体構造はここに述べたアルゴリズムを用いることにより図2に見られるような局所的な構造の変形を除けば正しく決定し得ることがわかった。

ここに報告された研究は、主として W. Br aun および 郷 信広によってなされたものである。

4. 発表・出版実績または予定

水野、李、中村、加藤、郷、泉屋 Peptide Chemistry 1983,145(1984)

李、水野、中村、小寺、加藤、郷、泉屋 FEBS LETTERS174,310(1984)

水野、中村、郷、上田、李、加藤、泉屋 Peptide Chemistry 1984,113(1985)

水野、御厨、水野、中村、小寺、加藤、郷、泉屋 Peptide Chemistry 1984,117(1985)

中村、郷 Int. J. Peptide Protein Res.25,232(1985)

野口、郷 Biopolymers 24,527(1985)

分CA8 施
実 32.332
許 46.740

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the Properties of Solid Methane and Water

○岡田謙吉 (京大理), 片岡洋右 (京大理), 上原浩史 (京大理), 古田好史 (京大理)
藤田博子 (京大理), 大志万洋人 (京大理), 松本充弘 (京大理), 岡本博文 (京大理)

1. 研究目的・内容

固体メタンおよび水の物性を, 具体的分子間相互作用から出発して, 統計力学的にまた計算機実験の方法により研究して, 巨視的物理量とミクロスコピックなレベルでの分子運動の関係を明らかにすることを目的とする。

以下に, 固体 CH_3D 相IIIにおけるトンネル回転, 無極性分子の稀薄水溶液、相分離の傾向を持つ水溶液の相互拡散係数についての研究についてそれぞれ述べる。

I 固体 CH_3D 相IIIにおけるトンネル回転

1.1 研究目的

部分的重水素化メタンの低温相における回転構造については, 未だ相IIIの構造の詳細が知られていないとはいえ, 一応 2site 模型によって CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 の中性子非弾性散乱や熱測定についての結果を 統一的に理解できる。

最近, Harvard Group は, 固体メタンの極低温での重水素核 NMR 測定をおこない, 特にスペクトルの温度変化が顕著な CH_3D の実測値を説明する為に, 分子の回転状態に対して 3 site 模型を導入し, 種々のパラメータを決定した。その際, 異なる核スピン種間に Conversion は起らないとする方が 実測値の再現性が良いとしている。しかし, 以下に述べる理由から, この結論を下すのは時期尚早ではないかと, 考えられる。

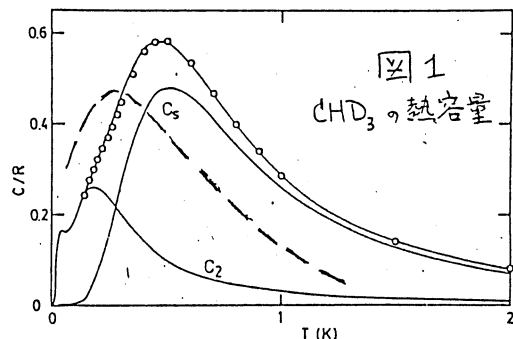
1. 非等価な3種のsite を仮定し, それぞれの トンネル準位を求めているが, それらを用いて得られる熱容量の計算値が 実測値と合わない。
2. 核磁化の温度変化の詳細等が 報告されていないので, 核スピン間の conversion rate について 言及できるためには 理論的な解析が必要であろう。
3. 分子の C_3 軸回りのトンネル回転 rate が e^2Q/\hbar より速いとしているが, その合理的な説明が与えられていない。
4. 多数のパラメータを導入し, それらを NMR 線型の 温度変化から 最小自乗法で fit させて決めているが まず 模型は少なくとも 熱力学データを良く説明できるものが望ましい。パラメータを使うのは良いとしても, 決める順序, 軽重があろう。

1.2 研究方法・計算方法

1.3 研究成果

我々は CH_3D 分子の回転状態について site symmetry を C_2 C_3 とする存在比 1:1 の 2site 模型を採用する。図1にそれから得られる熱容量の計算値(実線)と実測値(○印)との比較を示す。Pound 等の 3site 模型による計算値は破線で示されている。

重水素NMR スペクトルは 40mK 付近では線巾が40kHz の broad peak となり, 温度上昇と共に narrowing を おこして 4.2K では, 4kHz の sharp peak となる。スペクトル線形を理論的に求める為に, 高磁場下で Zeeman 準位が核四重極相互作用で shift し, 磁気双極子相互作用で巾を持つとして, 各核スピン種毎の寄与を独



立に加えることにする。E-species が central peak にのみ 寄与し、全強度の 4/9 を占めることと、A-species から central peak への寄与が 若干あることから、低温における broad 且つ flat な peak を再現するためには、少なくとも C_2 site にある E 分子が A 分子に転換して central peak の強度を satellite へ 移すと考えるのが良いように思われる。

11 無極性分子の稀薄水溶液

11.1 研究目的

既に行われた無極性分子の稀薄水溶液の計算機実験で、水和分子の水素結合が、バルクの水の水素結合より強くなるのは 溶質-水間相互作用の斥力効果によると言われていた。これらの計算は、1気圧室温の唯一の状態で行われたが、我々は、この問題を系統的に研究するために、溶質の化学ポテンシャルと直接結び付く溶解度の温度変化を、溶質-水間ポテンシャルのエネルギーパラメータを変えて計算した。さらにこれらのパラメータのうち1つの適当と思われる物を用いて、2個の溶質を含む系に付いての Hydrophobic Interaction の 計算も行った。Hydrophobic Interaction の 温度依存性の計算は前例がない。

稀ガスなどの無極性分子の水への溶解度曲線は、他の溶媒の時と比べ、低温になると温度の低下に伴い 予想よりも急速に増加し、溶質の transfer の エントロピー変化・エンタルピー変化は 共に負である点が、違う。

11.2 研究方法・計算方法

2次元モデルの系の水分子は144個で、分子同士は2体相互作用をし ポテンシャルは 2 分子の配向と距離の関数で 静電ポテンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルの和である。

$$U_{SI}(R) = 4 \epsilon_{SI} \{ (\sigma_{SI}/R_{SI})^{12} - (\sigma_{SI}/R_{SI})^6 \} \quad | = S \text{ or } W$$

$$\begin{aligned} \sigma_{SW} &= 1.71 \text{ \AA}, & \epsilon_{SW} &= 0.1, 0.3, 0.5, 0.721, 0.9 \text{ kcal/mol} \\ \sigma_{SS} &= 1.31 \text{ \AA}, & \epsilon_{SS} &= 0.088 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

溶解度 γ は、純水の系に、溶質の test particle を、仮想し、溶質の全相互作用エネルギー B_S から、 $\gamma = \langle \exp(-\beta B_S) \rangle_0$ で求まる。(Widom の方法)。 $\langle \rangle_0$ は純水のアンサンブル平均である。溶質の化学ポテンシャルと $\Delta \mu_{tr}^0 = -kT \ln \gamma$ で結び付く。2個の溶質を含む系は $\epsilon_{SW} = 0.721 \text{ kcal/mol}$ を用いてモンテカルロ法で計算した。尚、この計算では γ の ϵ_{SW} に対する傾向を見るのが目的だから一般の ϵ_{SW} の時は多少精度が落ちる計算になっているが $\epsilon_{SW} = 0.721 \text{ kcal/mol}$ では、十分に統計を採った。

11.3 研究成果

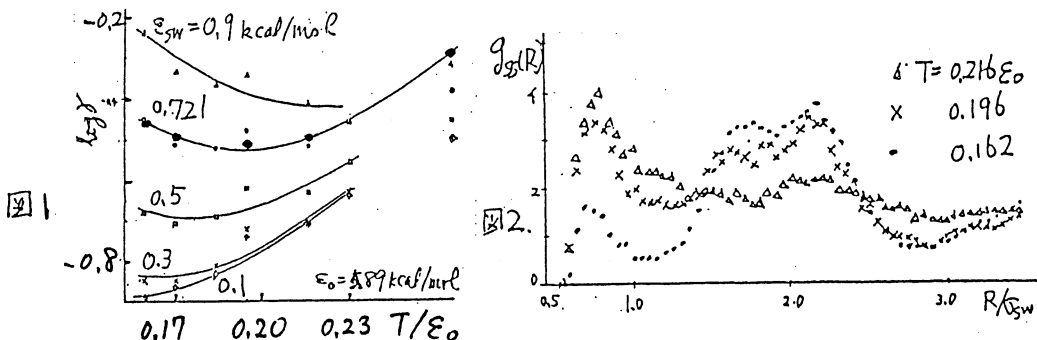
図11.1 は、異なる ϵ_{SW} での溶解度曲線 $\gamma(T)$ で、●印は $\epsilon_{SW} = 0.721 \text{ kcal/mol}$ の十分な統計を採った計算である。 $\gamma(T)$ は、小さい ϵ_{SW} では水溶液の特徴を示さないが ϵ_{SW} が大きくなると 低温では温度を下げると $\gamma(T)$ は急速に増加を示す。

これを簡単にまとめると、溶質水間相互作用エネルギーの引力の項の大きさを決めるパラメータ ϵ_{SW} の値が 大きいことが 非極性分子の水に対する溶解度曲線を再現するのに不可欠であるといえる。

これらのパラメータのうち、温度変化を調べるのに十分な精度を持ち、なるべく小さい値の $\epsilon_{SW} = 0.721 \text{ kcal/mol}$ について溶質水間動径分布関数 $g_{SW}(R)$ の温度依存性と、溶質2個が入った系を計算し、溶質溶質間動径分布関数 $g_{SS}(R)$ (図11.2)を求めた。

$g_{sw}(R)$ は低温になると溶質のまわりで水構造ができていく結果を示す。

Hydrophobic Interaction を調べるために溶質溶質間動径分布関数 $g_{SS}(R)$ (図11.2)を見る。図11.2の第1ピークは溶質同士の直接会合、第2ピークは間に水分子が挿まれている配置に対応する。これらの構造は Pangali らの計算結果と一致する。低温になると第2ピークが第1ピークより大きくなり間に水分子を含む方が良く起ることを示している。図11.2から計算した直接会合の自由エネルギー変化の温度依存性は Ben-Naim のメタンの水溶液における会合のその解析結果と定性的に一致する。



11.1. 相分離の傾向を持つ水溶液の相互拡散係数

11.1.1 研究目的

アルコール-水系のように 上部及び下部臨界溶液温度をもつ水溶液の計算機実験により、分子間相互作用と各種熱力学量・構造さらに動的性質の温度・濃度依存性との関係を明らかにすることを目的に、温度及び圧力を指定した分子動力学法(MD)により、2次元水溶液を simulate した。

11.1.2 研究方法・計算方法

使用した模型は、前年度モンテカルロ計算により中間温度で、相分離の傾向を示すことが確かめられたものと同じである。W-W の水素結合のエネルギー、 $\epsilon_0 = 6 \text{ kcal/mol}$ を、エネルギーと温度の単位とする。圧力の単位は ϵ_0/R_0^2 、 R_0 は、W-W の水素結合の長さ(2.76Å)。全分子数を、 $N = 576 = 24^2$ とし、分子量は W, S とともに簡単のため18とした。慣性質量も、W, S とともに $1 = 3.3 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ と仮定した。時間刻みを $\Delta t = 0.435 \times 10^{-15} \text{ s}$ とし、Predictor - Corrector 法で運動方程式を積分した。6万 step 経過後、さらに、6万 step の run を4回 行い、平均した。各種物理量を求めたが、今回は、相互拡散係数を中心に述べる。

11.1.3 研究成果

A-B 2成分系の相互拡散係数 D は、 $V_{Ai}(t)$ を、成分 A の i 番目の分子の時刻 t における 全系に対する相対的な速度として、次の様に書かれる。

$$D = [Q/3N\rho_A\rho_B] [(\rho_A/m_B)\rho_A + \rho_B] \int_0^\infty \langle (\sum_i V_{Ai}(t)) \cdot (\sum_i V_{Ai}(0)) \rangle dt \quad (1)$$

ここで、 ρ_A は、species A の平均数密度である。 m_A は、species A の質量、 Q は、(4)式で定義される熱力学因子である。

具体的には、成分 W の 質量中心の拡散係数 D_W^M を (2) 式で求め、(3) 式により、相互拡散係数 D を、計算した。 x_S は、溶質のモル分率である。

$$D_W^M = \langle |dR_W^M|^2 \rangle / 4\tau, \quad \tau \rightarrow \infty, \quad (2)$$

dR_W^M は、全系の重心から測った成分Wの重心の時間 τ の間での変位、

$$D = QN_w D_w^M / x_S \quad (3), \quad Q = 1/F = x_S x_w / N \langle (\Delta x)^2 \rangle \quad (4)$$

$$L = DF \quad (5), \quad L_0 = x_S D_w + x_w D_S \quad (6)$$

$$D_A + x_A D_{AA} = N_A D_A^M \quad (7), \quad L = L_0 + x_S x_w (D_{ww} + D_{SS} - 2D_{wS}) \quad (8)$$

$$D_{AB} = N \int_0^\infty \langle V_{Ai}(t) \cdot V_{Bj}(0) \rangle dt / 2 \quad i \neq j \quad (9)$$

V_{Ai} は、成分Aの*i*番目の分子の時刻*t*に於ける 全系に対する相対的な速度。

L は、kinetic diffusion coefficient と呼ばれる。

図III.1 に、 L/L_0 の計算値を、示す。 $T < 0.236 \epsilon_0$ における L/L_0 の温度変化は、TBA-水系の L, L_0 に対応する。また、 $L/L_0 > 1$ は、同種分子が同方向に拡散する傾向が強い事を示す。

図III.2に(9)式に現れる velocity cross correlation functionを示す。

$$\langle V_{wi}(0) \cdot V_{wj}(0) \rangle < 0, \quad \langle V_{Si}(0) \cdot V_{Sj}(0) \rangle < 0, \quad (10)$$

で、規格化されている。この温度では

$$D_{ww} > 0, D_{SS} > 0, D_{sw} < 0 \quad (11)$$

であり 同種分子が同方向に拡散する傾向が強い事を示す。

2D solution, $x_S = 0.5$, $P = 0.17 \epsilon_0 / R^2$

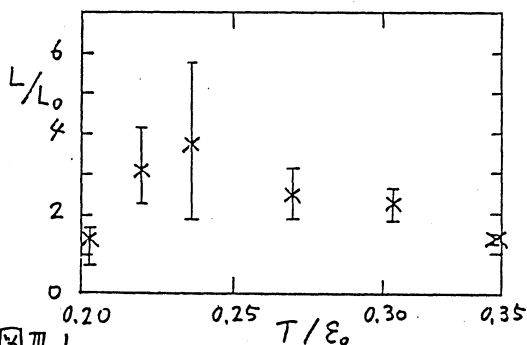


図 III.1

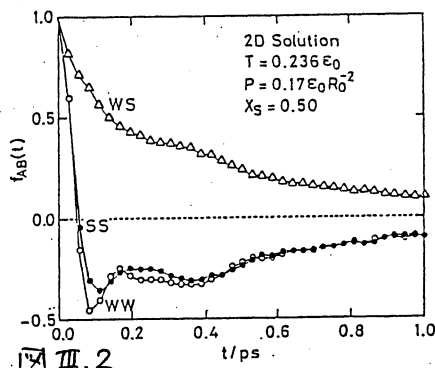


図 III.2

4. 発表, 出版実績または予定

- 岡田謙吉・楨和男, 日本化学会春季年会, 1985.4. 東京
- 藤田博子・片岡洋右・岡田謙吉・山本常信, 日本化学会春季年会, 1985.4. 東京
- 片岡洋右, 日本化学会春季年会, 1985.4. 東京
- 岡田謙吉, 分子構造総合討論会, 1984.10. 名古屋
- 片岡洋右, 分子構造総合討論会, 1984.10. 名古屋
- 岡田謙吉, 溶液化学シンポジウム, 1984.11. 和光
- 片岡洋右, 溶液化学シンポジウム, 1984.11. 和光
- Y. Kataoka, Gordon Conf. on Water and Aqueous Solution, 1984.8. New Hampton
- Y. Kataoka, J. Chem. Phys. **80**, 4470 (1984).
- Y. Kataoka, Bull. Chem. Soc. Jpn, **57**, 1522(1984).
- 片岡洋右, 日本結晶学会誌 **26**, 271 (1984)

酵素反応の量子力学的及び動力学的研究

分CB2施
実57.952
許58.520

A Quantum Mechanical and Dynamical Study
of the Enzymatic Reaction

○梅山 秀明, 中川 節子, 小松 克一郎, 久保 幸英, 赤羽 健司 (北里大・薬)

1. 研究目的・内容

蛋白質と核酸は生命体を支える最も基本的な物質であり、機能的・構造的に生命活動の中核として働いているものである。特に前者に属する酵素は、触媒として生体内反応に深く関わっており、酵素反応を解明することは生命現象の理解に不可欠であるにも拘らず、いまだその反応機構は微視的立場からは殆ど明らかにされていない。酵素といえども、その反応は行きつくところ原子核と電子の問題になるわけで、この分子論的レベルでの研究の推進が強く必要とされる(勿論、分析的ばかりでなく総合的把握も生命の全体像を捉えるうえで重要であるが)。本プロジェクトの最終目的は、量子力学・動力学的手法を酵素反応に適用し、そのメカニズムを分子レベルで明らかにすることにある。

梅山らはこれまで分子軌道法を用いて、理論的立場から酵素反応機構の解明に力を注いできた。対象とした系は、X線回折あるいは中性子回折の研究が数多くなされ、原子核の座標に信頼のおけるヒンプロテアーゼを主に採用している。これは数ある酵素の中の一類であるが、詳細に検討を加えることにより、酵素全体に普遍的な命理が得られることを期待する。今年度のプロジェクトは過去の蓄積のうえに更に発展・深化を目指して計画された。動力学的側面からのアプローチも他のグループとの共同研究を予定している。

今年度は、まず、1) トリプシンの反応において His 57 が、Ser 195 から基質へのプロトンの受け渡しのときにどのような役割をしているのか、実際に反応の遷移状態に基づいて明らかにした。更にこの系の周囲に存在する、オキシアズオンホール、Asp 102 の効果、酵素の残りの部分による静電場の影響についても検討を加えた。2) カルボキシペプチダーゼ A (CPA) の基質 Gly Tyr の分子表面における、分子軌道に基づく静電ポテンシャルを求め、この基質のC末端と酵素側 Arg 145 の相互作用については詳細に解析した。酵素反応の解明は、上記の生命現象理解の意義に加えて、薬学的立場からは薬品開発という応用的意義をも合わせ持ち、3) その恰好の対象が methotrexate (MTX) - ジヒドロ葉酸還元酵素 (DHFR) - Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH) の系である。NADPH の HOMO に対する酵素側残基の影響を検討した。

2. 研究方法・計算方法

1) トリプシンの活性中心の His 57 をイミダズールで、Ser 195 の側鎖末端を水で、基質をホルムアミドでそれぞれモデル化した。STO-3G 基底関数を用い、Gaussian 80 で遷移状態を、酵素のイメーションを保持するためのある拘束条件の下で、2種類ずつに求めた。一方は Ser 195 から基質に受け渡されるプロトンの位置に拘束を加えずに求めたものであり、他方はそのプロトンが His 57 に結合しているという条件を課して求めたものである。新たに、上記の系に隣接する部位、オキシアズオンホールと Asp 102 をそれぞれ小型分子にモデル化して更に加え、酵素全体の静電場もポイントチャージで取り込

だ。このとき用いた基底関数は 4-31G, 4-31G*, 4-31G**, 3-21G, 3-21G*, 3-21G** で、プログラムは IMSPACK 拡張版を使った。またシオメトリの参考としてプロテインデータバンク (PDB) の 3PTP を採用した。

2) 分子表面の静電ポテンシャルの計算・表示プログラム GAU.TERAS を作成した (表示部分は東大工学部の中村による TERAS を用いている)。これを CPA (PDB登録記号: 3CPA) の基質 Gly Tyr に適用した。この計算に先立つ MO 計算は、STO-3G 基底で、IMSPACK 拡張版によった。更に基質の C 末端と酵素側 Arg 145 側鎖の部分については 4-31G と同様の計算を行ない、分極関数も加えて、静電場を考慮したエネルギー分割を行なった。なお、グラフィクス表示は東大の計算機センターを利用した。

3) NADPH のニコチンアミド部分を STO-3G, Gaussian 80 で環以外の部分の構造最適化ののち、X線回折 (PDB: 3DFR) の結果に基づいて順次周囲の DHFR 部位を含め、4-31G で IMSPACK 拡張版を用いて計算を行なった。

3. 研究成果

1) 問題となる遷移状態の構造は次のようである。a. はプロトンの位置に拘束を加え

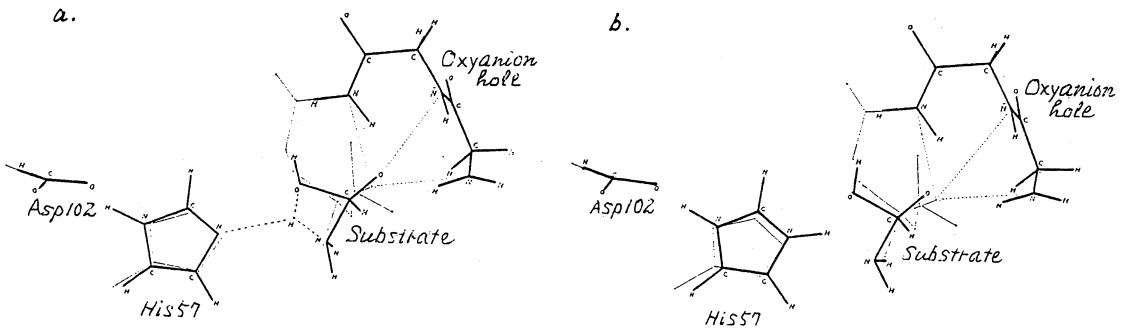


図1 トリプトシンの遷移状態

細線は3PTP(PDB)の構造を示す。

a.: proton free, b.: protonated Imidazole

ていないときの、b. はイミダゾールがプロトン化されている場合の遷移状態である。図には隣接するオキシアニオンホールと Asp102 をモデル化したものを同時に示してある。孤立した (オキシアニオンホールや Asp102 を含まない) 遷移状態のエネルギーの差は、4-31G, 3-21G でそれぞれ 18.6 kcal/mol, 10.3 kcal/mol であり、His57 がプロトン化していた方が安定であると分かる (図2)。したがって His57 はプロトンの受け渡しに役買っていることが考えられる。しかしながら、活性中心は決してそれ自身だけで存在するのではない。そこでこの部位以外の全酵素の静電場をポイントチャージで考慮してその差を見てみると、それぞれの基底関数で 25.8 kcal/mol, 17.6 kcal/mol となり、いずれも His57 がプロトン化した方が安定であり、しかもその差が大きくなっている。すなわち、この反応系では、Ser 195 から基質へのプロトンの受け渡しに His57 が大いに関与しており、この働きは酵素の静電場によって有利になることが理解される。それぞれの基底関数に分極関数を加えたときの様子も同様である。但し、全体のエネルギーは大いに安定化している。

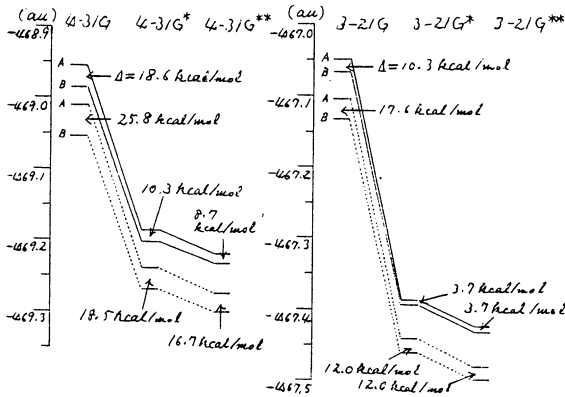


図2 トロプシン遷移状態のエネルギー
 A: 図1 a. に相当, B: 図1 b. に相当.
 実線: 孤立系, 破線: 酵素の静電場中.

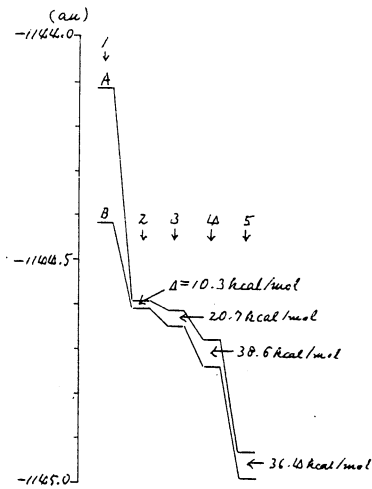


図3 遷移状態に対する
 隣接残基の影響

A: 図1 a. に相当, B: 図1 b. に相当.
 1: $I+S+O+A+PFCF$, 2: $(I,S)+O+A+PFCF$,
 3: $(I,S,O)+A+PFCF$, 4: $(I,S,O,A)+PFCF$
 5: (I,S,O,A) in $PFCF$
 (但し, I: アミジンール(アトオン含む), S: 基質,
 O: オキサゾール, A: Asp102,
 PFCF: 酵素の静電場,
 カッコは complex を示す.)

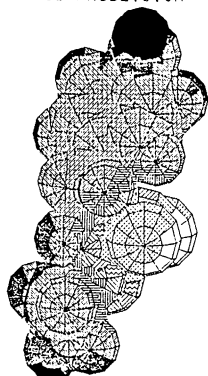
更に酵素全体のうちの残基が
 反応に重要に関与しているのを検
 討するために、酵素の活性中心の
 周囲の残基の影響を考察した。オ
 キシアゾール、Asp102、
 また酵素の残りの部分の静電場を
 順次取り込んでみるとその差は、
 20.7 kcal/mol, 38.6 kcal/mol,
 36.4 kcal/molと変化し、オキサ
 アゾールとAsp102の反応
 の進行に大きく関与していること
 が分かる。(3-2/G, 図3)。

2) GlyTyrのSTO-3G計
 算に基づく静電ポテンシャルを図4
 に示す。従来のこの種のグラフィ

クスはマリケンケマーシに基いたもので、ほ
 とんどであったが、そのような取扱いでは真
 の静電相互作用を議論するには全く不十分で
 あり、今回その欠点を明らかにし、より正確
 な酵素-基質間相互作用を明らかにできた。
 特に強く相互作用していると考えられる、基
 質C末端(ギ酸でモデル化)、Arg145(グ
 アジウムイオンでモデル化)の間の相互
 作用は酵素の静電場の影響を含めてエ
 ネルギ分割した(表1)。このモデル系の各
 モノマーに対する酵素の静電場の影響は、こ
 の場を考慮した場合としない場合の静電ポテ

表1 ギ酸-グアジウム系エネルギー分割

4-31G	ES	EX	PL	CT	MIX	(kcal/mol)		dE _{cor}
						dE _F	BSSE _G	
VACUUM	-107.9	13.3	-7.1	-7.7	-2.7	-112.0	-5.1 -4.4	-106.9
	ES ^f	EX ^f	PL ^f	CT ^f	MIX ^f	dE ^f	BSSE ^f _G	dE ^f _{cor}
WHOLE	-103.4	13.8	-6.7	-6.2	-2.2	-104.8	-4.1 -3.4	-100.6
0-10A	-102.3	13.9	-6.6	-6.1	-2.2	-103.2	-4.0 -3.3	-99.2
OVER10A	-108.9	13.2	-7.2	-7.9	-2.8	-113.5	-5.3 -4.6	-108.3
0-20A	-103.3	13.8	-6.7	-6.2	-2.2	-104.7	-4.1 -3.4	-100.6
OVER20A	-107.9	13.3	-7.1	-7.7	-2.7	-112.0	-5.1 -4.4	-106.9
4-31G**	ES ^D	EX ^D	PL ^D	CT ^D	MIX ^D	dE ^D	BSSE ^D _G	dE ^D _{cor}
VACUUM	-107.9	13.4	-8.3	-8.7	-2.1	-113.7	-5.2 -4.9	-108.5
	ES ^{Df}	EX ^{Df}	PL ^{Df}	CT ^{Df}	MIX ^{Df}	dE ^{Df}	BSSE ^{Df} _G	dE ^{Df} _{cor}
WHOLE	-102.6	13.9	-7.7	-7.2	-1.8	-105.4	-4.1 -3.7	-101.3



** E.S. POTENTIAL **

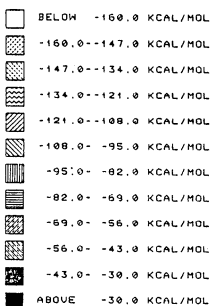
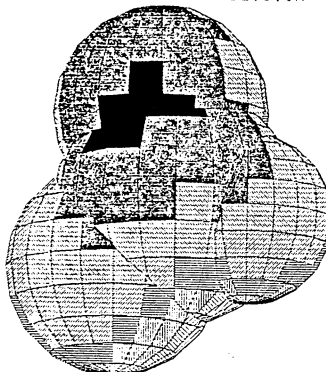


図4 GlyTyr の静電ポテンシアル



** E.S. POTENTIAL **

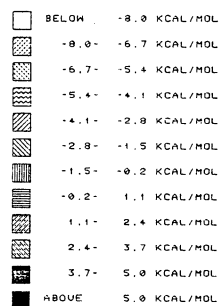


図5 GlyTyr C末端に対する酵素静電場の影響

ンシアルの差を求めることにより、明らかにすることのぞき(図5)。

3) NADPHはDHFRに結合して、ジヒドロ葉酸の還元に参与する。この分子とDHFRの特定残基とのcomplexを計算し、NADPHのhydride ionを供出するときに酵素側のどの部位が重要なを検討した。その結果Ile13-Gly14との相互作用がHOMOを著しく不安定化し、反応を容易にしていることが明らかになった(図6)。

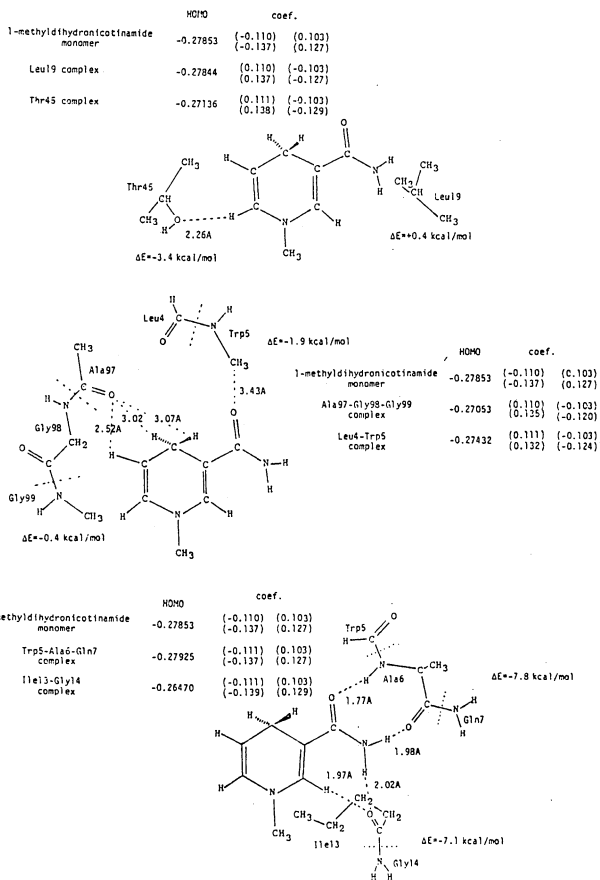


図6 NADPHとDHFRの特定残基とのcomplexのHOMO

4. 発表・出版実績未了は予定
- (1) 久保幸, 中川, 梅山, 分子構造討論会, 59年10月, 名古屋.
 - (2) 中川, 小松, 中村, 梅山, 日本薬学会, 60年4月, 金沢.
 - (3) 久保幸, 中川, 中村, 梅山, 同上.
 - (4) 小松, 中村, 中川, 梅山, 同上.
 - (5) 小松, 中村, 中川, 梅山, 生物化学学会, 59年10月, 横浜.
 - (6) 小松, 中村, 中川, 梅山, 構造活性相関シンポジウム, 59年11月, 大阪.
 - (7) 中川, 梅山, *J. Mol. Biol.*, **179**, 103 (1984).
 - (8) 中村, 小松, 中川, 梅山, *J. Mol. Graph.*, **3**, 2 (1985).
 - (9) 赤羽, 中川, 梅山, *J. Mol. Struct.*, **126**, 381 (1985).
 - (10) 久保幸, 中川, 梅山, *Chem. Pharm. Bull.*, 投稿予定.

素反応過程の経路と動力学機構の研究

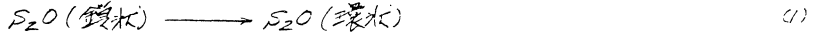
分 C87 施
実 83.988
許 83.980

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

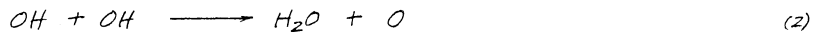
○ 富野高之, 山口兆, 福井裕明, 坂根康夫 (阪大基礎二)

1. 研究目的

含酸素化合物の電子構造と素反応過程の研究は、大気化学との関連において重要である。本研究では、もっぱら S_2O と OH とをとりあげた。 S_2O については、その各種異性体の最適構造と励起エネルギーとを計算し、 S_2O (鎖状) の環化



に伴う電子構造の変化を系統的に検討した。 OH の反応として、とくに不均性化反応



のポテンシャルエネルギー曲面の検討と反応速度定数の計算とを行った。

2. 研究方法

S_2O の取扱いににおいては、基底関数として Dunning の $S[5s3p1d], O[4s2p1d]$ を用いた。 OH の反応経路の追跡には、4-31G UHF SCF 法 (Gaussian 80) を使用した。いずれの場合も、定量的検討を目標とし、取扱いは MRD-CI 計算と主体とする方針をとった。既選定軌のための最小いき値を $T=5 \sim 40$ uhartree (CI 次数 6000 ~ 9000 に対応) の範囲内に設定し、 T の増大に伴う CI 計算結果の収化から $T \rightarrow 0$ uhartree への外挿値 $E_{CI, T \rightarrow 0}$ を求め、さらに Davidson の振動補正による full CI の推定値をもとに、2 CI エネルギー E_{CI} とした。

3. 研究成果

3.1 S_2O

(A) 構造 可能な3種の異性体 SOS (鎖状), S_2O (環状, R), SSO (鎖状) の基底状態に対して、 $E_{CI, T \rightarrow 0}$ に基づくエネルギー極小構造を求めた。結果は表1に示す。

表1. S_2O 異性体の基底状態

	SOS	$S_2O(R)$	SSO
構造			
対称性	$A_1(C_{2v})$	$A_1(C_{2v})$	$A'(C_s)$
主電子配置	$\dots(7a_1)^2(2b_1)^2(7b_2)^2(2a_2)^2$	$\dots(9a_1)^2(3b_1)^2(6b_2)^2(2a_2)^2$	$\dots(16a_1)^2(14a_1')^2$
E_{CI} (hartree)	-870.20968	-870.22145	-870.27953
ΔE_{CI} (eV) ²⁾	1.90	1.58	(0)

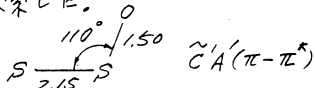
²⁾ SCF エネルギー差は 2.81 (SOS), 1.15 ($S_2O(R)$) eV.

SSO の構造は実験結果 [$R_{SS} = 1.884 \text{ \AA}, R_{OS} = 1.465 \text{ \AA}, \theta = 118.0^\circ$]¹⁾ と良く一致している。対称異性体 SOS が環状異性体 $S_2O(R)$, 非対称異性体に比べて不安定であることは、 SO_2 の場合 [SO_2 に対して $SO_2(R)$ 4.1 eV, SSO 4.3 eV]²⁾ とは対照的である。

(B) 1重項励起状態 3種の

異性体の対角対角にフワワ、1重項
重直励起エネルギーを計算した。
得られた重直励起エネルギー準位
 ΔE_{CI}^{vert} は図1に示すようにである。
ただし、エネルギー準位はすべて
SSOの基底状態 $X'A'$ を基準として
表示した。 $S_{20}(R)$ の基底状態 $A_1(6\pi)$
はSSOの励起状態 $2'A_1(6\pi)$ 、SSO
の励起状態 $3'A_1(6\pi)$ と相関する。

SSOの $2'A'$ が等価 $3'A'(\pi-\pi^*)$
に対応しては、別個にこのCI最適構
造を探索した。



断熱励起エネルギーの計算値は
 $\Delta E_{CI} = 3.51 \text{ eV}$ であり、実験値
 $3.68 \text{ eV}^{3)}$ と一致は良好であるとい
える。

(C) SSOの環化過程 SSO

(鎖状)の結合角 θ が減少して環化する
にいたる過程において、 A' 状態の
エネルギーがどのように変化していく
かをCI計算によって追跡した。結果
を図2に示す。

図2の各曲線は、図1における
 $S_{20}(R)$ -SSO間相関線の形状をより
正確に示したものである。 $S_{20}(R)$ の
基底状態 $A_1(6\pi)$ と相関するSSOの
励起状態 $3'A_1(6\pi)$ は、基底 A' から
 U に励起 $2'A_1(\pi-\pi^*)$ と交叉する[等
価 $3'A'$ 、avoided crossingは検知でき
ないほどにsharpである]。基底 A'
曲線との交叉点は $\theta = 78^\circ$ の位置に
あり、エネルギーの高さは 2.63 eV と
ある。

O_3, SO_2, S_2O, S_3 にフワワ、環化反応を比較検討した。 $A_1(6\pi), A_1(6\pi)$
の ΔE_{CI}^{vert} から判断して、 $S_3 > S_2O > O_3 > SO_2$ の順にあると思われる。 S_3 環は
比較的安定である(表2)。 S_3 (鎖状)の励起 $A_1(6\pi)$ 状態の高さは 3.01 eV 、基底 A_1
との交叉点の高さは 1.50 eV であった。

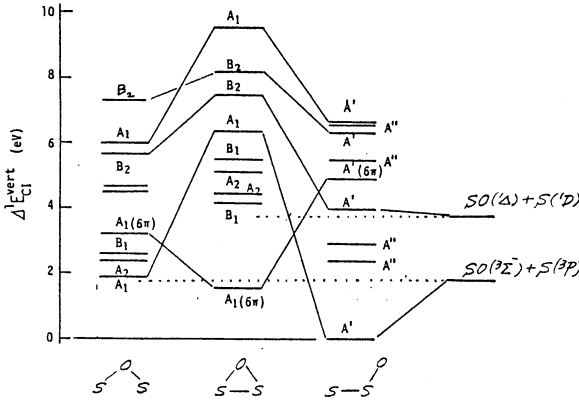


図1. S_{20} 異性体の1重項励起状態エネルギー準位。
状態相関線は $A'(A_1, B_2)$ に対応してのみ記入

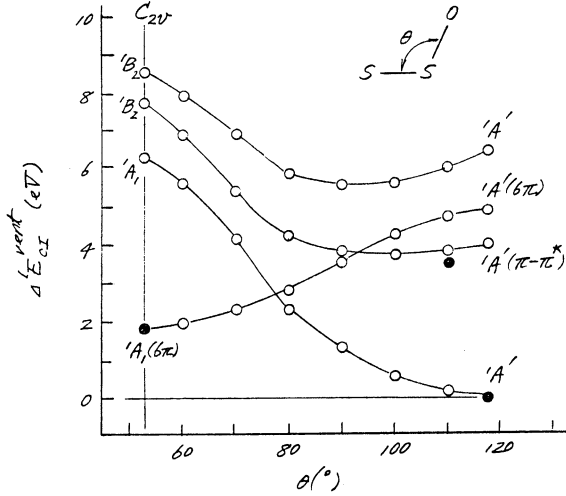


図2. $S_{20}(R)$ -SSO系の1重項励起エネルギー。
●はエネルギー極小構造に対応。

表2 環状および鎖状 S_3 分子

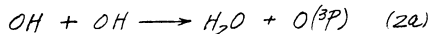
	$S_3(R)$	SSS
構造	$\begin{matrix} & S & \\ & / \backslash & \\ S & & S \end{matrix}$	$\begin{matrix} & S & \\ & / \backslash & \\ S & 119^\circ & S \end{matrix}$
E_0 (hartree)	-1192.87139	-1192.88833
ΔE_{CI} (eV)	0.32	0

3.2 OH + OH → H₂O + O

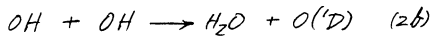
(A) ポテンシャルエネルギー曲面

所定の核間距離 $R(O-H)$, $r(H-O)$ における最適構造を UHF SCF 計算により求め、そのエネルギー極小経路をもつ 2 反応経路とする。次に、反応経路上の各点における CI 計算を行い、図 3 に示すようなポテンシャルエネルギー側面図を得た。

O(³P) を生成する反応

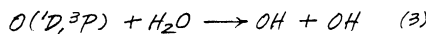


のエネルギー障壁は $\Delta E^\ddagger = 3.7 \text{ kcal/mol}$ であり、O(¹D) における素反応

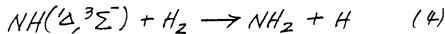


の $\Delta E^\ddagger = 34.5 \text{ kcal/mol}$ よりもはるかに低い。反応 (2a) に伴うエネルギー変化 $\Delta E = -17.4 \text{ kcal/mol}$ は、生成熱の差値から求めた反応熱 $\Delta H^\circ = -17.0 \text{ kcal/mol}$ とよく一致している。

なお、反応 (2) の逆反応



における活性化過程は、NH(¹Δ, ³Σ⁻) による H 原子引抜き反応⁽⁴⁾



のそれに類似している。O(¹D) のラジカル性は、この開放電子構造に由来する。

(B) 遷移状態: ポテンシャルエネルギー側面図(図 3)の極大位置をもつ 2 遷移状態とした。遷移状態の構造を図 4 に示す。ともに coplanar である。

遷移状態における MRD-CI 計算の結果を表 3 に示す。3 重項状態の場合、電子相関の効果が大であることがわかる。

SCF 計算(単一電子配置近似)は決定的に不備であり、CI 計算は必須である。

念のため、3 重項反応の場合、O 原子に diffuse 3s 関数 ($\xi = 0.032$) を含めず計算したが、その効果は僅小である。

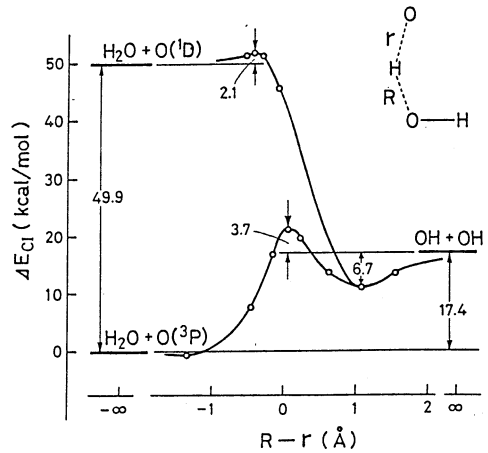


図 3. 反応 $OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$ のポテンシャルエネルギー側面図 (4-31G MRD-CI 計算)。

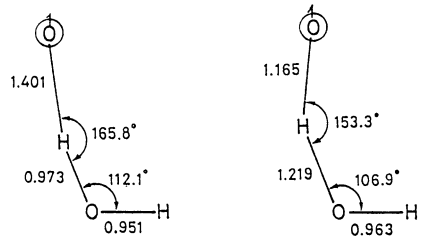


図 4. 遷移状態の構造 (CI 最適構造)。核間距離は Å 単位。

表 3 遷移状態における CI 計算結果

	Singlet(¹ A'')		Triplet(³ A'')	
	4-31G	4-31G	4-31G	4-31G + 3s(O)
Barrier height ΔE^\ddagger (kcal/mol) ^a				
RHF SCF	43.8	31.7	31.0	
CI, T→O	38.8	10.5	10.1	
"Full" CI	34.5	3.66	2.98	
Configurations $(C_i ^2)^b$				
(8a')(2a'')	0.912	0.605	0.711	
(7a')(2a'')	.021	.240	.166	
(6a')(2a'')	.007	.038	.027	
(5a')(2a'')	.001	.034	.013	

a. 2 OH ($R = 0.9698 \text{ \AA}$) を基準とする。
 b. t と z は $(6a')(2a'')$ は、... $(5a')^2(6a')(7a')(8a')^2(1a')^2(2a'')$ を略記したものである。

(C) OH 2量体 反応(2a), (2b)

ともに水素結合による2量体 OH...OH の生成を経由することが見出された。

2量体の構造は図5に示すごとくであり、ともに直線状である。CI計算によると、結合エネルギーは 6.8 (1A₂), 6.7 (3A₂) であった。

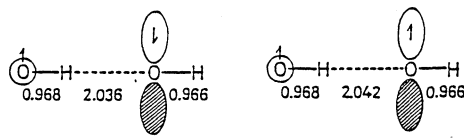


図5. 水素結合によるOH 2量体の構造。

(D) 反応速度定数

反応(2a)に対し、 $\Delta E^* = 3.0$ kcal/mol を採用し、振動のゼロ点補正を行、 $E_0 = 2.5$ kcal/mol とし、遷移状態理論(TST)によつて2次反応速度定数 $k(T)$ を計算した。E₀ に対し、Wigner によるトンネル効果補正係数 $T(T)$ を考慮した ($\nu = 2$ は $\nu^* = 3841$ i cm⁻¹)。T = 250 - 2500 K にわたつて、計算結果と実験データと比較すると、図6に示すごとく、一致は良好である。

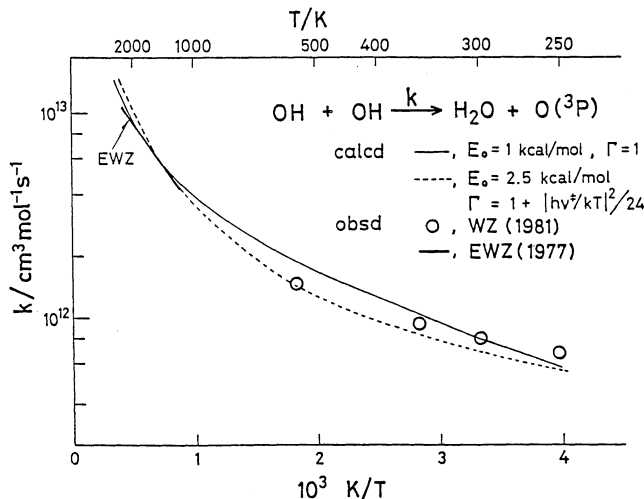


図6. OH + OH → H₂O + O(3P) の2次反応速度定数 k のアレニウスプロット。

実験によると、低温域 (T = 250 - 580 K, 光分解法)⁵⁾ と高温域 (T = 1200 - 1800 K, 衝撃波)⁶⁾ とでは、 $k(T)$ の温度依存性が一致しない。二重根号した "ab initio MO TST" によると、この "non-Arrhenius 性" は何ら異状と見るにはあたらない。ただし、300 K 以下ではやや加速する傾向があるのは、OH 間の長距離引力相互作用によるもの⁵⁾ かも知れない。OH 2量体の形成はこれに関係するものかも知れない。動力学的な検討が望まれる。

文献

- 1) G. Herzberg, "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", (1966), p. 606.
- 2) L. B. Harding and W. A. Goddard, J. Chem. Phys., **62**, 2377 (1977).
- 3) K. Tsukiyama, D. Kobayashi, K. Obi and I. Tanaka, Chem. Phys., **84**, 337 (1984).
- 4) T. Fueno, O. Kajimoto and V. Bonačić-Koutecký, J. Am. Chem. Soc., **106**, 406 (1984).
- 5) G. Wagner and R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85**, 1122 (1981).
- 6) J. Ernst, H. Gg. Wagner and R. Zellner, ibid., **81**, 1270 (1977).

4. 発表計画

- 菅野 "Proceeding Applied Quant. Chem.", Reidel 投稿中。
- 菅野 5th Internat. Congress Quant. Chem. Montréal (60年8月) 発表予定。
- 菅野, 山口, 近藤, 坂根 Chem. Phys. 投稿予定。

分	CCφ 施
実	34,772
許	41,040

A Theoretical Study of Chemical Interactions and Solvation

○ George G. Hall (京大工), 藤本博 (京大工), 山崎輝昌 (京大工),
Colin Smith (京大工), 一石武宏 (京大工), 辻永勝弘 (京大工)

I. 溶液内分子間相互作用のモデル化

1. 研究目的・研究内容

溶液のような凝縮相の取り扱いでは, 分子間の相互作用エネルギーをいかにして迅速かつ正確に計算するかが問題となる。しかし, この相互作用は化学結合のエネルギーに比して非常に弱く, また分子間の相対的な配置によって複雑な様相を示すため, 二分子間でさえ, そのポテンシャルエネルギー面を量子力学的に計算するには多大な時間と労力を必要とする。したがって, 我々の興味とする多分子相互作用系に適用するためには, この相互作用を再現する簡潔なモデルを設定しなければならない。

さて, 分子間で電子雲の重なりが小さい領域においては, 相互作用エネルギーには各分子がその周囲に作る静電ポテンシャルが主要な寄与をする。この静電ポテンシャルは分子内の電子密度分布によって決定される。現在では, 非経験的分子軌道計算の発達により, 容易に分子の波動関数を求めることが可能ではあるが, こうして決定される電子密度は非常に多くの関数で記述されるので我々の目的のために用いるには複雑すぎる。そこで, この電子密度を近似的に再現し, より簡潔かつ応用可能な関数を求めた。

2. 研究方法・計算方法

近似関数を得るために, 静電場を最小二乗的にフィットさせた。すなわち, ρ を真の電子密度, ρ^* を求めるべき近似電子密度とし, それぞれの分布によって生じる静電ポテンシャルを ϕ , ϕ^* とし,

$$U = \frac{1}{8\pi} \iint (\nabla\phi - \nabla\phi^*)^2 d\tau = U_0 - \iint \rho(1)\rho^*(2)/r_{12} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \iint \rho^*(1)\rho^*(2)/r_{12} d\tau_1 d\tau_2$$

を最小とするように ρ^* を決める。 U_0 は自己エネルギーを表わす。近似関数としてはガウス関数の線形結合をとる。

$$\rho^* = \sum_t q_t G_t \quad G_t = (a_t/\pi)^{3/2} \exp(-a_t(r-A_t)^2)$$

静電場の最小二乗近似および近似関数としてガウス関数を用いることによる利点は,

- (1) 通常の分子軌道計算において基底関数として用いられており, U の形から分かるように必要な計算は二電子積分であるので, 新たなフォーマリズムを必要とせず容易にプログラムに組込むことができる。
- (2) ガウス関数の積分は容易で, ρ^* を用いた分子間相互作用エネルギーの計算が簡単である。
- (3) 十分に分子から離れた点では, ガウス関数 $q_t G_t$ による静電場はその中心 A_t に置いた点電荷 q_t の作る静電場で近似できる。

我々の目的は分子外部の静電ポテンシャルを再現することであるから, 全電荷 $\sum_t q_t$ は全電子数 Q に等しいという条件の下で, U を最小としなければならない。したがって, 実際

の計算ではUの代わりに λ をLagrange乗数として

$$W = U + \lambda(Q - \sum q_t)$$

を用い、このWを変数 a_t に関し最小とする。一部のガウス関数に対してはその位置 A_t も変数とし、分子の有する対称性の下に最適化した。 q_t は与えられた a_t 、 A_t に対して一意に定まる。U/U₀値が近似度の尺度となる。少数の関数で電子密度を表現するのであるから、その分子に関する物理量を正確に再現する必要はないが、近似度が高ければより真の値に近い値を与えるであろう。

分子として水、アンモニア、メタノール、フッ化メチル、ホルムアルデヒド、エチレンを選んだ。真の電子密度としては、4-31G基底(水およびアンモニアではさらに4-31G*)を用いたHartree-Fock法によりそれぞれエネルギー勾配法によって決定した平衡構造における計算から得られたものを用いた。波動関数の計算には非経験的分子軌道計算用プログラムGAUSSIAN80を用いた。

3. 研究成果

ガウス関数の数、位置によって各種の近似関数が得られたが、その内で最も近似の良いものを各分子について表1に示す。H₂Oを例として関数の型を説明すると、F14はH核上に1個、O核上に4個、B1はO-H結合上に1個ずつ、L1は孤立電子対として1個ずつガウス関数を置くことを表わしている。H₂C O、C₂H₄における記号D1は二重結合を表わすために、分子平面の上下に1個ずつ置くことを示す。H核上に2個以上置いてもUの値の減少は少なく、むしろ他の核の上あるいは結合上に置いた方がより効果的である。表1におけるUは既に収束しており、これ以上関数を増やしてもUの減少はわずかである。また、同じ関数型を用いても a_t 、 A_t は一意には定まらず同程度のUを与える変数の組が数種類存在し、ここに掲げたものはその一部である。

真の電子密度は数千個のガウス関数の和で表わされており、それを表1のように十数項の和で近似するという大胆な単純化にもかかわらず、誤差U/U₀はほぼ1%以下であり、得られた近似関数は真の静電場を再現していると言える。双極子モーメントの誤差はかなり大きいですが、これは静電場に対する最小二乗近似を行なったからであって、電子密度に対しては必ずしも最適化されてはいないからである。しかし、一般にこの関数から計算される平均値は、近似度が高いほど誤差は小さくなる傾向にあり、少なくとも分子の性質に関して定性的な知見を得るためには十分であると言えよう。

H₂Oを例として具体的な関数を表2に示す。この結果は孤立電子対や結合電子に対する通常の描像と矛盾していない。O核上の関数は3個にしてもUや双極子モーメントの値はほとんど変化しない。より近似の高い結果を得るためには一般に a_t の小さい、すなわち広がり大きい関数が必要である。指数 a_t が大きければ($a_t > 1$)、十分遠方の点における静電場に対しそのガウス関数は点電荷で置き換えても良いが、 a_t の小さいものについてはそれができない。特に、表2のように電荷に対する寄与が大きい場合($q_t = 2.29$)には、点電荷近似による計算はかなりの誤差を生ずる。したがって、実際にこのモデルを適用する際には、 a_t が小さいものはガウス関数で計算すべきである。そのような関数は少数であるから計算は複雑にはならない。

このようにして得られたモデルの適用性を調べるために、正確な分子間の静電相互作用と比べる必要があるが、幸い二分子間に関してはかなり詳細に研究されているので、直ち

に比較が可能であり現在検討中である。

表 1

分子	関数		U / U ₀ (×10 ²)	双極子 誤差 Δμ / μ
	型	数		
H2O	F14B1L1	10	0.166	0.149
H2O*	F14B1L1	10	0.273	0.159
NH3	F31B1L1	10	1.061	0.029
NH3*	F31B1L1	10	0.959	0.043
CH3OH	F3131L1	12	0.929	0.164
CH3F	F313L1	12	0.929	0.158
H2CO	I33D1L1	12	0.958	-0.029
C2H4	F41D1	14	1.864	—

表 2 H2O(4-31G) F14B1L1

	a _t	q _t	構造
H	1.949	0.439	OH=0.951Å
O	172.295	0.354	OL=0.265Å
	35.234	1.395	OB=0.173Å
	3.210	0.635	
	0.375	2.290	HOH=111.2°
L	1.845	0.853	LOL=109.9°
B	1.073	1.372	

11. 分子間相互作用を表わす局在化軌道の計算

1. 研究目的・内容

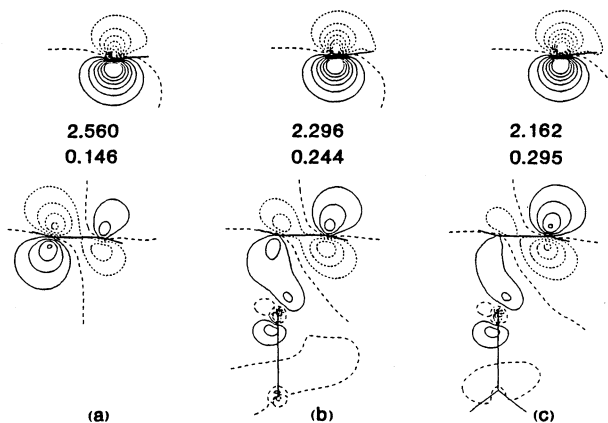
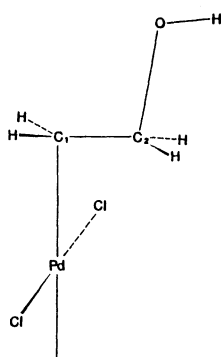
分子の間におこる化学的な相互作用をしらべることは、化学反応における種々の選択性を理解し、予測していくうえで重要である。本研究では従来からひろく用いられてきた軌道相互作用の概念、とくに、その中でももっともよく利用されるフロンティア軌道理論を出発点として、より確かな情報をあたえうる軌道概念の応用と拡張をはかった。

2. 研究方法・計算方法

2個の分子あるいは活性な化学種が相互作用する系の分子構造と電子構造は非経験的分子軌道法を用いて計算した。用いたプログラムは GAUSSIAN80 である。相互作用系について求まる分子軌道を、相互作用にあずかる2個の分子のそれぞれについて求められる分子軌道で展開することができる。そこで、孤立系の分子軌道間の相互作用を尺度として、それぞれの孤立系の中で分子軌道を組変えていくと、分子間の相互作用が、2個の分子間で対をつくる少数の軌道で表現できるようになる。この結果、実際に相互作用にあずかる軌道とそうでない軌道とを分離することができるので、化学相互作用系についての理論計算の結果が明解に理解できる。

3. 研究成果

本方法を応用するうえで実際に計算の対象としたのは、酸素や窒素を含む分子が電子受容体と相互作用する場合に、電子の非局在化に関与する孤立電子対の軌道、環式付加で重要な働きをする共役系の軌道、化学吸着のモデルとなる大型分子の局在化軌道、有機金属化合物の触媒作用を表わす軌道などである。図1は、エチレン二重結合へのOHアニオンの付加を例にとり、Pd(II)錯体の触媒効果を、相互作用にあずかる軌道の形の変化で示したものである。ここで、(a)は無触媒の場合で、アニオンの攻撃をうけるエチレン炭素の



上に現れる結合性のローブのひろがり小さく、隣接炭素上には大きく広がった反結合性のローブがあって、両軌道間の重なりポビュレーションは0.146と小さい。(b)は隣接炭素にPdCl₃⁻を配位させた場合である。エチレン軌道の結合性の領域は拡大し、反結合性の領域は衰退して、重なりポビュレーションは0.244まで増加する。(c)はエチレンに対してtrans-位にあるPdのCl配位子を水分子でおきかえた場合である。結合性の領域はさらに拡大し、軌道対を占める電子数は無触媒のばあいの2.560から2.162まで減少して、重なり反発が抑制されたことを示す。以上のように、相互作用を表わす局在化軌道をつくりだすことにより、非経験的分子軌道計算に含まれる結果を、直感に照らして把握していくことが可能である。基底関数を拡大していくと、軌道準位が入れ変わることがよくある。とくに、最低空軌道は採用した基底関数の大きさによって頻りに準位が入れ変わるので、特定の軌道をとって反応性を議論するような場合には注意が必要になる。本方法では、実際に各軌道が相互作用に関与する強さを尺度として、軌道をとりに入れていくので、基底関数に対する依存性は除かれている。

4. 発表・出版実績および予定

Hall, Smith, 辻永 投稿予定

藤本, 古賀, 畑上 J. Phys. Chem., 88, 3539 (1984).

藤本, 畑上, 古賀, 山崎 Tetrahedron Lett., 25, 5339 (1984).

藤本, 山崎, 畑上, 古賀 J. Phys. Chem., 89, 779 (1985).

藤本, 山崎 投稿予定

分子の電子状態の理論的研究

分 CC2 施
実 52.616
許 80.940

Theoretical Studies on Molecular Electronic Structure

(京大工) ○中辻 博, 米澤貞次郎, 川村 尚, 波田雅彦, 北尾 修, 菅和秀義, 畑 謙

1. 研究目的と内容

本課題は、主に、次の3つの研究テーマについて、理論計算を行った。

- 1a. 波動関数のクラスター展開法によるピロール, フラン, シクロペンタジエンの励起状態とイオン化状態に関する研究
- 1b. 波動関数のクラスター展開法による CO 分子の基底状態と励起状態のポテンシャル曲線の計算
- 1c. 水素分子とパラジウムとの相互作用、その化学吸着と触媒作用のモデルとして

2. 研究方法と計算方法

- 2a. SAC法とSAC-CI法による。
- 2b. SAC法とSAC-CI法との理論的統一性を利用して、全領域にわたるポテンシャル曲線を研究した。
- 2c. パラジウムについて μ は ECP を用い、水素分子には family basis set ($n+r$ 基底) を用いることにより force の計算を行った。基底状態は MC-SCF 法と SAC 法、励起状態は SAC-CI 法による。

3. 研究成果

①ピロール, フラン とシクロペンタジエンの励起及びイオン化スペクトルの研究を行ったが、電子相関を含んだ励起状態の ab initio 計算を行うという立場からすると、これらの分子はかなり大きい。Basis set としては Dunning の [4s,2p] set に Rydberg spd set を加え、active MO は殆ど総ての valence MO と Rydberg MO とから構成した。図1にピロールの励起スペクトルについて、Kupperman (J. Chem. Phys. 64, 1315(1976)) による electron energy-loss spectra と我々の計算結果をまとめたが、殆ど総ての励起エネルギーについて 0.3 eV の範囲内で実験値を再現できた。

ピロール分子については既にいくつかの計算例があるが、実験的にも、理論的にも問題点を残していた。例えば、6.78 eV の peak は実験的に Rydberg 励起であることが報告されていたが、計算によると valence 励起となることが知られていた。今回、以前の計算よりも、より diffuse な basis set を用いて計算を行なったこと、この peak を $2^1A_1 (\pi_3 \rightarrow \sigma_{xy})$ と同定することができ、実験家の結論を示持した。

フラン分子の valence $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起は実験値より 1 eV 程高く算出されることが MRSD-CI 法による計算から報告されていたが、我々の計算結果も同様の傾向を示した。この励起状態について、振動子強度と second moment が共に小さい計算値を持つ事、並びに問題の遷移の振動子強度と同じ方向の基底状態の dipole

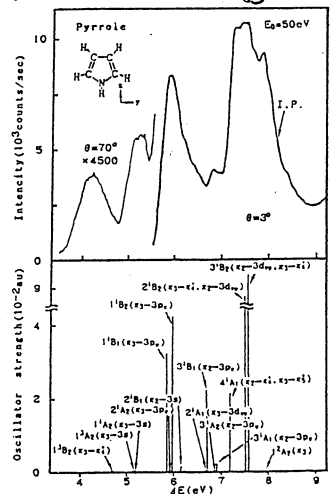


Fig. 1. Experimental and theoretical excitation spectra of pyrrole.

momentが実験値の倍程の値を持つ事から、この分子の記述には内部自由度の大きいbasis setを考慮する事が重要であると考えられる。又、励起に伴う分子構造の変形を考えることも必要である。

シクロペンタジエン分子の励起状態をnon-empiricalに取り扱った例は無く、我々の計算が初めての報告である。フラン分子と同様、valence π 軌道励起を1eV程高く算出した。

図2にはフラフ分子のイオン化ポテンシャルについて、Klasinc (J. Chem. Soc. Perkin II, 1982, 539) による photoelectron spectroscopy と我々の計算結果を並べたが0.5eVの範囲内で実験値を再現することができた。

図3多原子分子の基底、及び励起状態のポテンシャル曲線に關する正確な知識を得る事は、分子分光學における反応、動力學を設計、解析、そして理解する上で非常に重要である。我々は今回この分子を取り上げた。この分子の基底状態 $X^1\Sigma^+$ は、平衡核間距離付近ではHF解が主配置であるが、この状態のポテンシャル曲線は $3p+\pi$ へ解離する為、核間距離の長い所では二電子励起配置が主となる状態へつながる。一方解離極限でHF解が主配置となる励起状態 $4^1\Sigma^+$ は、平衡核間距離付近では一電子励起配置が主となる状態につながる。したがって、(i)基底状態の解離極限が単一のSlater行列式で表現できないので、HF解をsingle-referenceとしたクラスター展開法では取り扱いが困難である。(ii) avoided-crossing している二つの状態を正確に記述する為には非常に良い理論が必要となる。

SAC解とSAC-CI解の間には、直交性、ハミルトニアン直交性がある。そこで核間距離の長い所を計算するにあたり、HF解が主である励起状態 $4^1\Sigma^+$ をSAC法で求め、その結果をばい、SAC-CI法で二電子励起配置が主となる基底状態 $X^1\Sigma^+$ を計算した。一方平衡核間距離付近では、従来通りSAC法で基底状態 $X^1\Sigma^+$ を、SAC-CI法で励起状態 $4^1\Sigma^+$ を求めた。上述の avoided-crossing 領域では、 $X^1\Sigma^+$ 、 $4^1\Sigma^+$ 状態共にHF配置に相当の係数を持つので、SAC-CI解をHF配置を含めた空間で解き、SAC解とSAC-CI解の直交、ハミルトニアン直交性を確保なものとした。又、SAC-CI法はSAC法で計算されたcorrelationを基に、電子相関の近似的なtransferabilityを利用して励起状態の波動関数を求めているわけだが、COの問題にしている距離辺りでは電子相関が大きいので、物理的意味から、SAC-CI解を構成する際に用いるSAC解を規格化する必要がある。

Basis setとしてはDunning [452D] setにRydberg spsetを加えた。Active MOの空間は、始てのvalence MOとRydberg MOとから構成した。

図3右に我々の計算結果をまとめたが、この様

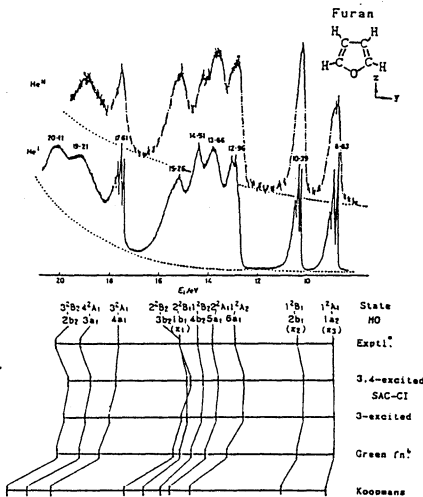


Fig.2. Experimental and Theoretical Ionization Potential of Furan.

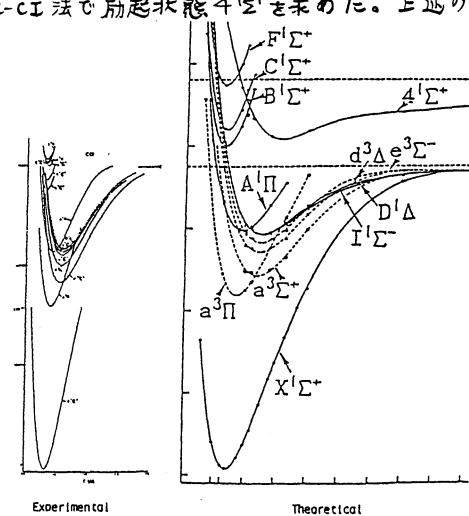


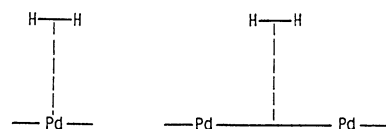
Fig.3. Experimental and Theoretical Potential Curve of CO.

にポテンシャル曲線を穏やかに表現できたのは高理論の consistency を示していると言えよう。しかしながら avoided-crossing 領域では HF 解が主配置である状態が存在しない為、適切な解を得ることができなかつた。これは single-reference theory の破綻であり、理論を multi-reference なものに拡張することにより解決される。

図3左に Tilford (J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 147 (1972)) の実験値に基づく RKR カーブをのせたが、我々の理論的曲線との一致は良好である。

③c 金属への化学吸着や触媒作用の電子過程を理論的に研究することを目的とし、我々はパラジウムへの水素分子の吸着・解離過程をとりあげた。モデル系として図4に示すような Pd, Pd₂ と水素分子の相互作用系を選んだ。

(I) Pd-H₂ 水素分子は Pd と相互作用し安定な三角形構造を作る。H-F SCF 法によると Pd-H 間は 1.229 Å、H-H 間は 0.768 Å である。Pd-H₂ 中の水素分子は free の状態から大きな変化はない。図5に Pd-H₂ 間距離に対するポテンシャル曲線を示す。これらは SAC 法、SAC-CI 法により計算した。Pd と水素分子の相互作用によって安定化するのには Pd (1s; d¹⁰) - H₂ のみである。安定化エネルギーは約 15 kcal/mol であり、平衡 Pd₂-H₂ 間距離は 1.65 Å である。H-F SCF 法(図5中の点線)からかなり変化している。他の励起状態はすべて Pd に対して反発的である。この系では基盤状態を Pd に吸着していた水素分子が Pd の電子励起により脱離する過程が示されているといえる。



(I) Pd-H₂ system (II) Pd₂-H₂ system

Figure 4. Interaction of the hydrogen molecule with the Pd and Pd₂ fragments.

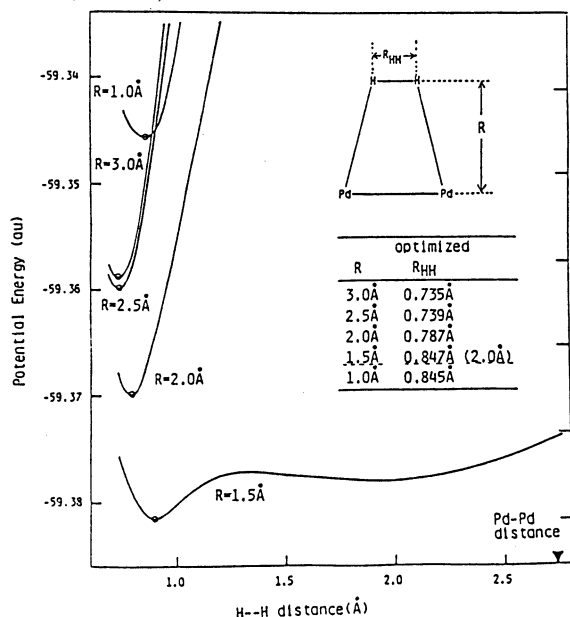


Figure 6. Potential curves for the H-H stretching of the Pd₂-H₂ system at different Pd₂-H₂ separations. (MC-SCF method)

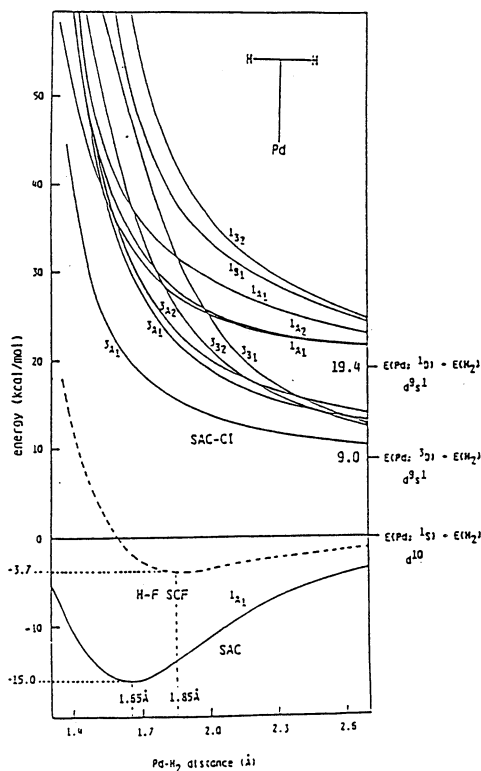
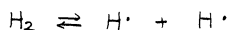


Figure 5. Potential energy curves of the ground and excited states of the Pd-H₂ system calculated by the SAC and SAC-CI methods

(II) Pd_2-H_2 Pd_2 に水素分子が近づいたとき最も安定化する状態は基底状態 A_1 である。図6にこの A_1 状態について、5種類の Pd_2-H_2 間距離での水素分子の伸縮ポテンシャル曲線を示す。 Pd_2-H_2 間が 3\AA , 2.5\AA の場合にはポテンシャル曲線は free の H_2 の場合とほとんど同じ型をしている。 Pd_2-H_2 間が 2\AA , 1.5\AA と近づくことにより系は安定化し、また平衡 $H-H$ 間距離も大きくなる。特に Pd_2-H_2 間が 1.5\AA では、曲線は水素が解離する方向に対して急に平坦となる。この結果をさらに定量的に確認し、またこの解離過程に対する励起状態の寄与を調べるため次に SAC 法 SAC-CI 法による計算を行った。図7に Pd_2-H_2 間距離が 1.5\AA での $H-H$ 間距離に対するポテンシャル曲線を示す。基底状態 A_1 では図6で平坦であった $H-H$ 間 2\AA 付近から安定化し最安定構造となる。2つの極小点は分子状の水素と解離した水素原子に対応し両者の間のエネルギー障壁は高さ 6 kcal/mol である。このことは Pd 表面上で



である平衡反応が容易に起こることに対応している。図7上方の励起状態はあらゆる構造で基底状態と 40 kcal/mol 以上隔たっており水素分子の解離過程には関与しない。このことは Melius らが Ni_2-H_2 によって示した水素分子の解離過程と異った描像をあたえている。

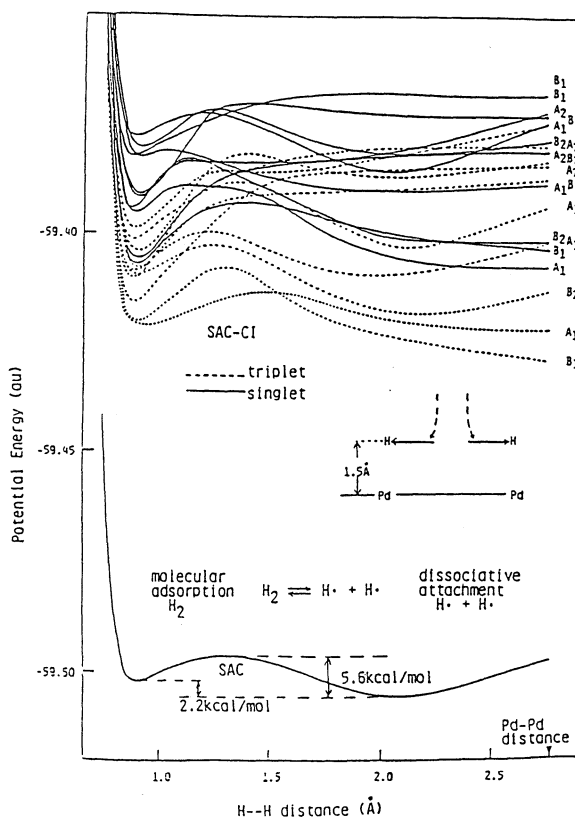


Figure 7. Potential energy curves of the ground and excited states of the Pd_2-H_2 system as a function of the $H-H$ distance of the H_2 molecule at 1.5\AA apart from the Pd_2 fragment. (SAC and SAC-CI methods)

4. 発表・出版実績

- 1) 中辻, J. Chem. Phys. 80, 3703 (1984).
- 2) 中辻, 諫田, 遠藤, 米沢, J. Am. Chem. Soc. 106, 4653 (1984).
- 3) 諫田, 中辻, 米沢, J. Am. Chem. Soc. 106, 5888 (1984).
- 4) 牛尾, 中辻, 米沢, J. Am. Chem. Soc. 106, 5892 (1984).
- 5) 中辻, 渡田, Croatica Chemica Acta, in press (1985).
- 6) 中辻, 牛尾, 米沢, Can. J. Chem. in press (1985).
- 7) 中辻, 北尾, 米沢, J. Chem. Phys. in press (1985).
- 8) 中辻, J. Chem. Phys. in press (1985).

分	CDO 施
実	73.818
許	86.640

非電解質水溶液の計算機実験

COMPUTER EXPERIMENTS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES

中面若一郎・石橋達男・東原秀和(京大工), 石川橋(都立大工), 飯田雅康(奈良女子大理), 山村哲也(京大工), 足達義則(名工大情報処理教育センター), 藤原一朗(大阪産大・教養)

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。これまでに無極性分子の無限希釈水溶液、メタノール、セーブチルアルコール(TBA)および尿素の希薄水溶液に関するモンテ・カルロ計算又は定温MO法計算を行なった。本年度はこれらの成果を基礎としてアミン-水の分子対ポテンシャルのMO計算による決定、TBA、又は尿素のや、濃厚な水溶液およびアミンの無限希釈水溶液に関する定温分子動力学法計算を行った他、関連した計算として Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルで相互作用する分子の混合液体についての若干の計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

この研究はLJモデルを除き、複雑な異方性の分子間相互作用を有する分子を取り扱うので、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、abinitio MO計算は分子研 GAUSSIAN80、IMSPAK などのプログラムを用い、それ以外の計算はすべて自作のものである。

なお、計算時間の大半は(3)の部分の計算に使われ、(2)の計算は今年度は行わなかった。

3. 研究成果

[I] TBA 8 mol% 水溶液における動的水和構造

TBA 水溶液についてはすでに無限希釈(～0.5 mol%)におけるMC計算と3 mol% 水溶液におけるMD計算²⁾を行って、疎水性基近傍を含め顕著な水和構造を見出している。そこで本年度は8 mol% 水溶液についてのMD計算を試みた。実在の溶液のこの組成ではTBAの部分モル体積が極小をへて増大しつつあり、一方、光散乱により濃度ゆらぎがピークに近づく、すなわちTBA水溶液の特異性が集中している領域である。

計算の詳細は3 mol% の場合とほぼ同一であるので省略する。結果の解析は年度内に終了できなかったが、水和構造に興味ある知見が得られた。図1は計算に用いた全分子216個の10ps間の並進運動(分子重心)の軌跡をセルを6個に分割し、それぞれの層内において示す。TBAは17個含まれていて、ハッチと番号で示されている。

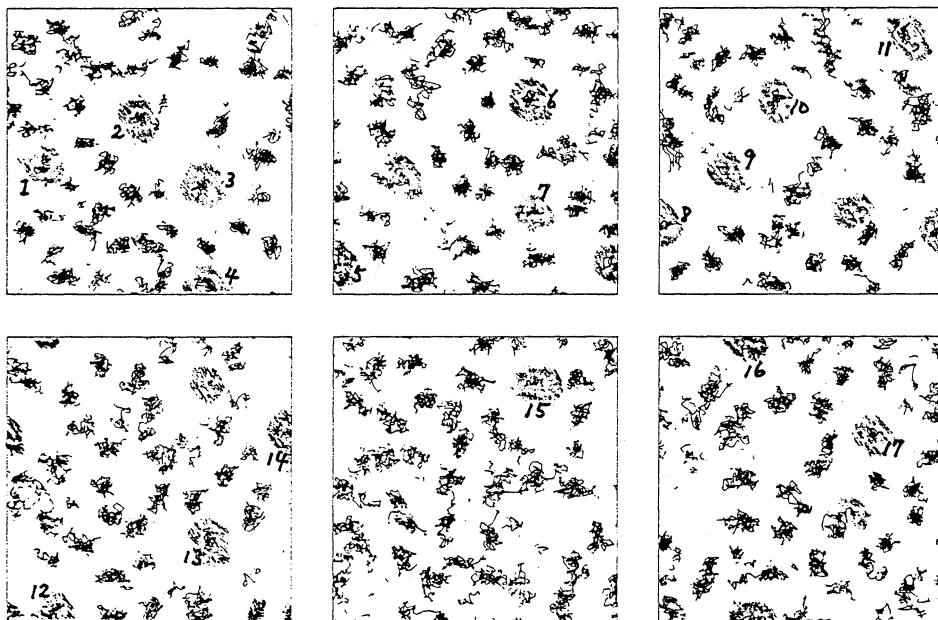


図1 TBA 8 mol% 水溶液中の全分子の10psの間の軌跡

この図より(1)TBA分子はやはり自己会合しているが、その多くは solvent-separated に近い、(2)水分子のうちTBA近傍にあるものの割合が多く、そこで水の分子運動はやはり拘束されている、(3)それ以外の、TBAから比較的遠い水分子の軌跡は荒がり、水の運動は自由になっている(左下や中央下の層)、といった事実が指摘できる。

次にTBAの自己会合の詳細を知る一方法として pair interaction 分布関数を求めた結果を図2に示す。ここに注目すべき結果はTBA-TBA相互作用が8 mol% 水溶液の場合と同じ水素結合性相互作用をほぼ完全に欠いていることである。しかも全体として不安定化の方へシフトしている。このことはTBAの強い疎水性相互作用を立証しているものといえる。

またここには示されていないが系内の水のRDFが純水にくらべて著しく高くなっていて、TBAの周囲に氷状に分布していることを予想させる。この組成比ではTBA周囲の水和数から考えて水分子がむしろ不足になるはずで水和水和圏は全溶液をカバーしてしかるべきであるが、比較的フリーな水が残っていることはTBAの疎水性相互作用による自己会合のためであ

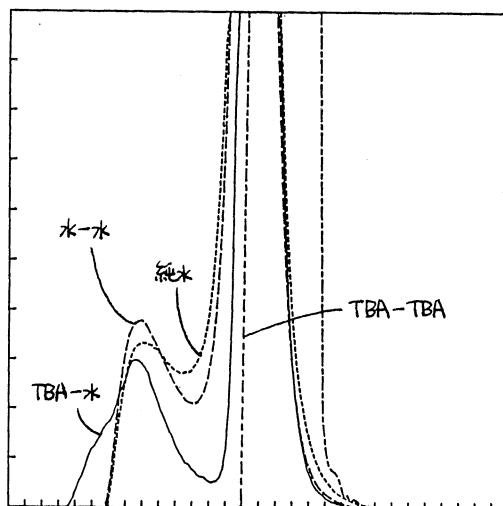


図2 TBA 8 mol% 水溶液における pair interaction 分布関数

らう。これらの結果と、同一組成の尿素水溶液²⁾(昨年報告した)や、3 mol% 水溶液でのそれとの詳細な比較は興味深い。これについては別の機会に報告する。なお、この計算については分子研・田中秀樹氏に多大の助けを頂いた。

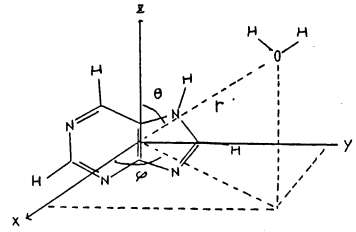


図3 ポリイミド-水相互作用モデル

[2] ポリイミド-水分子対ポテンシャルのMO計算による決定³⁾

ポリイミド-水の分子対ポテンシャルのMO計算にもとづく決定については昨年予備的に報告した。MO計算はSTO-3G basis setを用いて、GAUSSIAN80によるabinitio計算で最終的に826個の異なるポリイミド-水配置について計算し、適当なモデル(図3)と束縛条件を仮定して、結果を12-6-3-1型の33定数を有するポテンシャルエネルギー関数に最適化し、式による計算値とMD値の間の標準偏差は約2.2 kJ mol⁻¹であった。このポテンシャル関数によりエネルギー等高線を描くと、その特異な性質がよくうかがわれる。スペースの都合上、ポリイミド分子平面より3 Å へだてた平面での図を示す(図4)。ポリイミド平面上と異なり、N原子2個による水素結合の影響がより遠くに及んでいることがわかる。

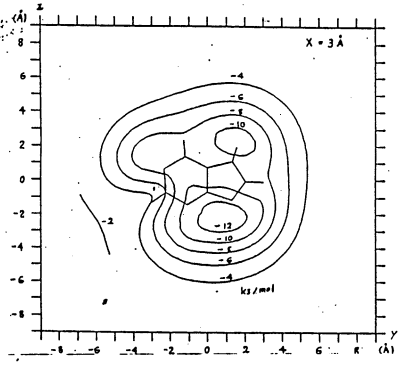


図4 ポリイミド-水の分子対ポテンシャルのエネルギー等高線図

[3] ポリイミドの無限希釈水溶液の定温MD計算

上で得たポリイミド-水ポテンシャルと、水-水へのMCYポテンシャルを用い、従来と同様のMD計算を表題の系(水216+ポリイミド)について行った。その概要は次の如くである。初期配置はIce I-c結晶で、温度は298.15K、密度1.0063 g cm⁻³、運動方程式の積分はpredictor-corrector法でΔt=4x10⁻¹⁶sのtime stepで64,000 steps行い、最後の36,000 stepsについて解析した。熱浴との衝突確率は0.005で、平均温度は設定値と同一となった。この計算結果の詳細な解析は60年度に継続して行うのでここでは省略するが、ポリイミド平面上の水分子の協同運動など興味ある結果が得られている。

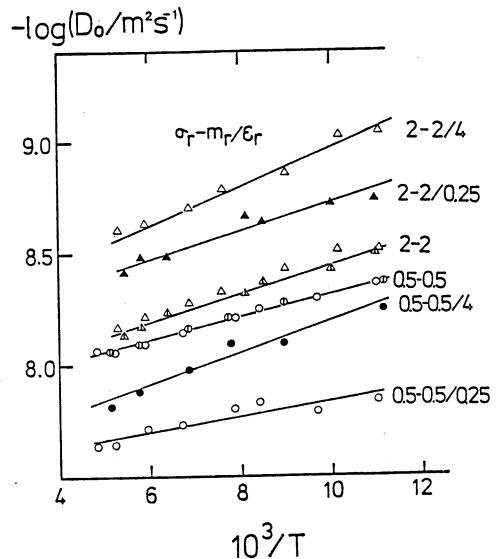


図5 拡散係数の温度依存性

[4] LJ流体中の希薄溶液の拡散係数とその温度依存性⁴⁾

表題の問題は液相中の拡散を論じるのに液体自体の自己拡散係数とともに基本となる量

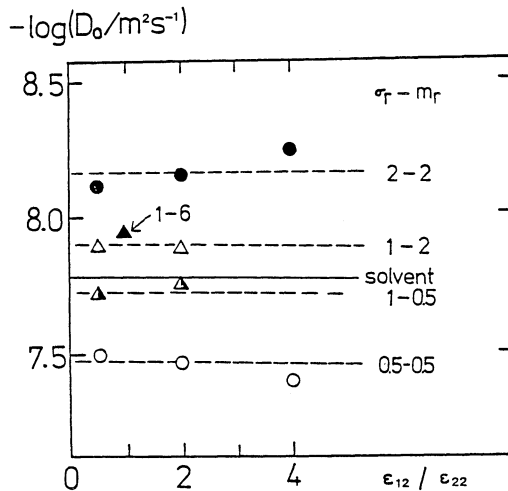
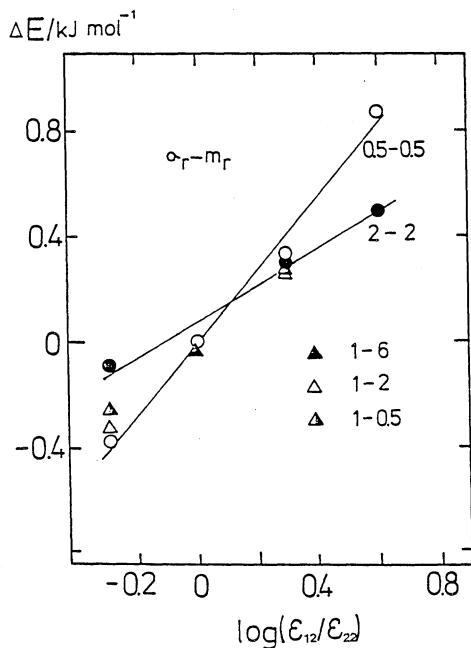


図7 拡散の活性化エントロピー項 D_0 の σ, m 依存性

図6 拡散の活性化エネルギー差 ΔE の σ, m 依存性

である。これに対するLTモデルによる標準的データの確立のため、まず定容条件での検討を行った。無限希釈に近い系をシミュレートし、かつ、統計量をまとめるため、溶質4 + 溶媒252の系について、アルブレン溶媒中に ϵ, σ, m を異にするLT溶質を入れ、自己拡散係数 D の ϵ, σ, m 依存性を定容で温度の関数として90~190K(20°間隔)の間で求めた。 Δt は 10^{-14} Sで10,000~25,000 stepsまで計算して平均自乗移動距離の時間依存性より D を計算した。

得られた D の温度依存性について検討したが、今回のデータでは図5に示すように伝統的なEyring流のプロット $\ln D$ vs. $1/T$ の直線性が最も良好であった。ただし図中の数字は分子径(σ)質量 m およびエネルギーパラメータ(ϵ)の溶媒のそれとの相対値である。これより明らかのように、この直線の勾配、いわゆる活性化エネルギー E は一定ではなく、溶媒との差 ΔE はポテンシャル・パラメータに依存する。そして図6に示すように ΔE は ϵ の影響を最も受け易く、 $\Delta E = \{k_1 + k_2 \log(\sigma_{12}^2/\sigma_{22}^2)\} \log(\epsilon_{12}/\epsilon_{22})$ (但し添字1が溶媒)の形で整理できることがわかった。一方 $\ln D \sim 1/T$ プロットの温度に依存しない項の ϵ, σ, m 依存性をみると、 ϵ の影響はほとんどなく、 m と σ については $1/(m_{12})^{1/2} \sigma_{12}^2$ および $m_{12} = (m_{11} + m_{22})/2$ の形の依存性を示すことがわかった。これはEnskog理論からの類推とは一致しない。

このデータは通常の定圧条件で得られたものではないが、 D の温度依存性の特徴を一応よくあらわしているものと考えられ、60年度は引き続き定圧データを求める予定である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 田中・中西・東原, J. Chem. Phys., **81**, 4065 (1984).
- 2) 田中・中西・東原, *ibid.* **82** (1985). 印刷中.
- 3) 石橋ら, 第7回溶媒化学シンポジウム講演要旨集 P.72, 1984年11月
- 4) 飯田・中西, 同上 P.68, 1984年11月.

分子の電子状態に関する理論的研究

分	CDS 施
実	67.079
許	72.200

Theoretical Study on the Electronic Structure of Molecules

○ 西本吉助 (阪市大理)、甲斐栄子 (同左)、北浦和夫 (同左)、樫森与志喜 (同左)、
梶井克典 (同左)、福永宏雄 (同左)、銭福椿 (同左)、荒川透 (同左)

1. 研究目的・内容 本プロジェクトは、a) 励起分子の構造と反応、b) 生体関連分子の電子状態と反応性、c) 遷移金属錯体の構造と反応、d) 新しい分子軌道法の開発、の各テーマで、電子状態理論に基づいた理論的研究を行っている。本年度は、各テーマについて、以下に述べる研究を行った。

a) methyl nitrite を Ar マトリクス中で光照射すると、 $H_2CO + HNO$ 、さらに二次反応により nitrosomethanol を生成する。この反応の素過程には励起状態におけるプロトンまたは水素原子移動が含まれており、その反応機構は非常に興味深い。また、二次反応では、励起エネルギーによって生成物が異なる。本研究では、 $H_2CO + HNO \rightarrow nitrosomethanol$ の低エネルギー ($\lambda = 645 nm$) 励起による反応の反応機構を研究した。

b) フラビンの電子スペクトルはフラビン酵素の生体内における反応機構を知る上での重要な知見を与えるが、共役系の電子スペクトルの計算に広く使われている PPP 法では満足いく計算値は得られない。この原因の一つとしてフラビンのように多くのヘテロ原子を含む分子の場合には電子の分極が、顕著に起こることが考えられる。本研究では、 π 電子近似の範囲内での分極効果をとり入れた方法を提案した。

c) 遷移金属錯体の中心金属に局在した非結合電子 (非結合 d 電子) は、構造の変形に伴って、活性化エネルギーと同じオーダのエネルギー変化をもたらしことを示唆する計算データがいくつかある。本研究では、構造変形に伴う非結合 d 電子のエネルギー変化を評価する試みを行った。

d) 大きな分子や分子集団のポテンシャルエネルギー面を計算する方法として、数年来、有効フラグメントポテンシャル法を提案し、実用化に向けて改良を行っている。昨年度、初期の提案より、より良い有効ポテンシャルを導入し、いくつかの分子間相互作用系で満足いく結果を示した。本年度は、分子、或はフラグメントの有効ポテンシャルを generate する方法を確立した。

2. 研究方法・計算方法 ab initio MO 計算はすべて、分子研ライブラリプログラム、IMSPACK と Gaussian 80 を用いて行った。

a) 基底関数は、構造計算には 3-21G を使い、エネルギーは 6-31G または 6-31G^{**} を用いて再計算した。励起状態は当研究室で開発した GSDTCI プログラムを用いて計算した。CI 計算は、反応に伴う結合の切断と生成を記述するのに必要な配置を含めて行った。

b) フラビンとその水素結合系、その他のいくつかの系について、基底状態を ab initio MO 法 (STO-3G 基底) で計算し、その gross atomic population を用いて、VSIIP (valence state ionization potential) を評価した。この VSIIP を用いて PPP 法により電子スペクトルの計算を行った。

d) 有効ポテンシャルを generate するプログラムを開発した。パラメータを決める手順は

以下のとおりである

i) 分子又はフラグメントの *ab initio* MO を計算する。ii) *localized* MO に変換する (大分子分子でも容易に計算できるように Boys の方法を用いた)。iii) 化学的知見にもとづいて、活性電子の LMO と凍結する電子の LMO を決める。iv) 凍結電子の LMO のみを使って、凍結電子から活性電子への Hartree-Fock 平均場 $V_{HF} = \sum (2J - K)$ の行列要素を計算する。v) 有効ポテンシャル $V^{ECP} = \sum 2J_{\nu}(f_{\nu}) - K_{\nu}(f_{\nu})$ 、ただし $f_{\nu} = A_{\nu} N_{\nu} e^{-\alpha_{\nu} r^2}$ (N_{ν} : Gaussian の規格化因子)、の行列要素を計算する。vi) $\sum_i |V_{ij}^{HF} - V_{ij}^{ECP}|^2$ が最小になるようにポテンシャルパラメータ、 A_{ν} と α_{ν} を決める。

B. 研究成果

a) まず、 $H_2CO \rightarrow HNO$ 系で、H 原子の移動に伴って電子状態がどのように変化するかを調べた。

図1と2は perpendicular form (Form I) と planar form (Form II) における R (C-H 距離) の変化に対する状態エネルギー、 H_2CO から HNO への電荷移動量の変化を示している。ただし、図1, 2

で (b) は基底状態の電荷移動量 (c) は励起状態での基底状態に対する電荷移動量である。Form I の基底状態、 $\sigma 1^3 1 A''$ 状態、Form II の $\sigma 2^3 1 A''$ 状態では、 R に対する状態エネルギーの変化は他の状態に比べて小さい。

また、Form I の $\sigma 1^3 1 A''$ 状態では電荷移動量の変化は小さいのに対し、Form II の $\sigma 2^3 1 A''$ 状態では、 R が 0.2 ~ 0.3 Å 小さくなると HNO から H_2CO への大きな電荷移動が起こることがわかる。

これらの結果から、低エネルギー ($\lambda = 645 \text{ nm}$) 励起では、Form I の基底状態、または、 $\sigma 1^3 1 A''$ 状態から、高エネルギー ($\lambda = 345 \text{ nm}$) 励起では Form II の $\sigma 2^3 1 A''$ 状態から反応が進行すると予想できる。

また、前者の場合にはプロトン移動が、後者の場合には H 原子移動が起こることと予想される。

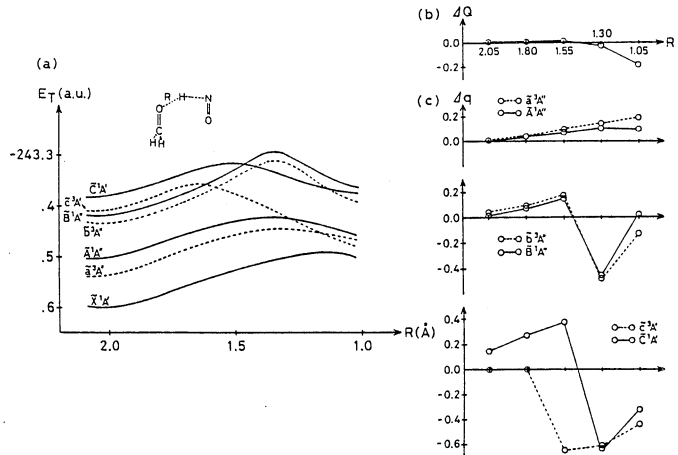


図1. Form I の R の変化に対する (a) 状態エネルギー、(b), (c) $H_2CO \rightarrow HNO$ の電荷移動量の変化

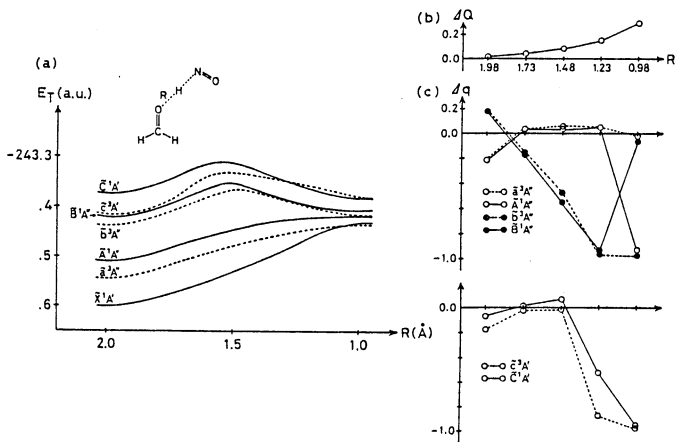


図2. Form II の R の変化に対する (a) 状態エネルギー、(b), (c) $H_2CO \rightarrow HNO$ の電荷移動量の変化

想できる。

図1(a)からわかるように、基底状態におけるエネルギー障壁が比較的低い(0.1au)ので、まず、基底状態のPECを求めた。図3に 反応物(R, Form I)、遷移状態(TS)、生成物(P1, P2)の構造を示した。()内の数値は、Rに対する相対エネルギー (kcal/mol; 6-31G**基底)である。エネルギー障壁の高さ(33.9kcal/mol)は、励起エネルギー(645nm=44.3kcal/mol)より小さい。これから反応は基底状態の高振動励起状態から進行することがわかる。

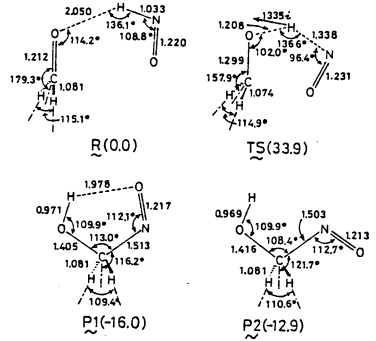


図3. 反応物(R)、遷移状態(TS)、生成物(P1, P2)の構造。()内の数値はRに対する相対エネルギー(kcal/mol)

b) 参照系として、Aniline と phenol の計算を行った。表1には比較のために、PPP法の結果と本方法の結果とともに示してある。明らかに、この電子の分極を考慮した計算の方が実験との一致が良いことがわかる。

フラビン (図4に水素結合したフラビンのモデルを示す) の場合は、18π電子系であるので、この型のπ系での電子相関を考慮した、modified MN-Vを用いた計算を行った。第一吸収帯は437nm、第二吸収帯は345nmとなり、この電子の分極効果を加味すると第一、第二吸収帯はそれぞれ439nm、345nmとなった。実験値は444nm、342nmであるから、両者の一致は非常に良い。又、S₂の双極子モーメントは異常に大きな値になったが、これも実験事実を反映している。freeのフラビンと水素結合モデルでのスペクトルの変化の傾向も実験結果と一致した。

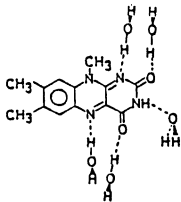


図4. フラビンと水素結合モデル

Table1. Transition energies(ev.) and intensities(f)

Molecule	no σ-polarization effect	σ-polarization effect	expt.
Aniline	4.52(0.05)	4.32(0.06)	4.34(0.026)
	5.54(0.33)	5.26(0.45)	5.29(0.17)
	6.55(0.68)	6.28(0.47)	6.30
	6.70(0.97)	6.66(0.85)	
Phenol	4.74(0.02)	4.54(0.03)	4.55(0.021)
	5.94(0.10)	5.61(0.29)	5.83(0.10)
	6.85(1.06)	6.55(0.80)	6.53
	6.85(1.20)	6.75(1.06)	

c) Goddardらによって報告された Pt(PH₃)₂へのH₂の酸化付加反応の反応経路上で、非結合の電子のエネルギー変化を計算した。図5に product、Pt(H)₂(PH₃)₂の結果を示す。この図で、mは非結合電子の数で、エネルギーはm個の電子が配位上にdelocalizeできないという制限の下で求めたものである。m=0~8まではエネルギー変化は小さいが、m=10では急激に約100kcal/molも不安定になる。この結果はPt(H)₂(PH₃)₂で、8個の電子はPt上にほぼ局在化していることを示している。図6は反応経路にそって、同様の計算を行った結果である。図中、エネルギー変化と反応途上の電子状態変化についての分類はGoddardらによってなされたものである。図中上の棒グラフは本方法で計算した結果で、部分は反応を通じてほとんど変化していない。すなわち、6個の電子は反応を通じて非結合電子のまま止まっていると見させる。又、の部分は大変大きく変化しており、これから4電子のうち、2電子は特にPt-H結合に大きく関与していることを示している。形式的には、この反応は2電子酸化反応であるが、本計算からは、さらに2電子がかなり大

より Pt-H 結合に結合して2個の電子を示している。

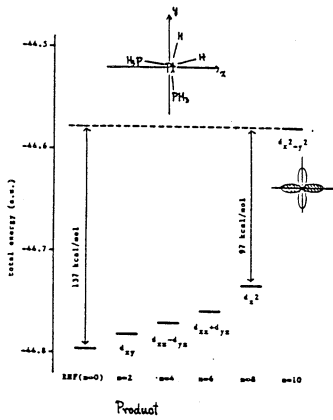


図5. Pt(H₂(PtH₂) の d 電子エネルギーの解析

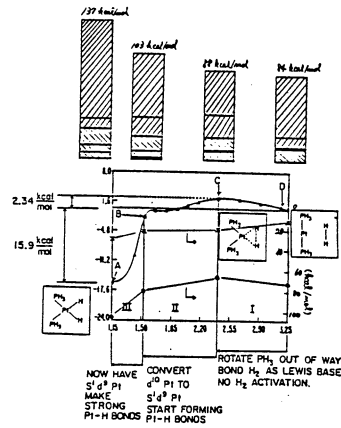


図6. Pt(H₂)₂ + H₂ の反応経路上のいくつかの点の d 電子エネルギーの解析

d) PtH₂ の lone pair 電子に対する V^σcep や CH₃ フラグメントのラジカル電子の V^σcep は、前年度報告書で述べた NH₃ の場合と同じ程度に精度で、H⁺-PtH₂, H⁺-CH₃ の ab initio ポテンシャルエネルギー曲線と再現するように決めたことかである。

図7は、proton acceptor の H₂O に V^σcep を用いた計算結果であるが、222は、2個の lone pair 電子を active とした。NH₃ の場合ほど ab initio にあてはまらないが、2水は2個の lone pair 電子の分離が良くない、改良の余地を残している。

4. 発表・出版典種または予定

田中, Chem. Phys. 91 (3) 399-410 (1984)
 田中, 影本, 西本 光化学討論会 59年10月(岡山)
 銭, 櫻森, 西本 日本化学会 59年4月(東京)
 櫻森, 銭, 西本 日本生物物理学会 59年10月(横浜)
 梅井, 北浦, 西本 分子構造総合討論会 59年10月(名古屋)
 梅井, 福永, 西本 日本化学会 59年4月(東京)
 福永, 西本 分子構造総合討論会 59年10月(名古屋)
 福永, 西本 光化学討論会 59年10月(岡山)
 荒川, 北浦, 西本 分子構造総合討論会 59年10月(名古屋)
 小原, 北浦, 若森 J. Am. Chem. Soc. 126, 7482 (1984)

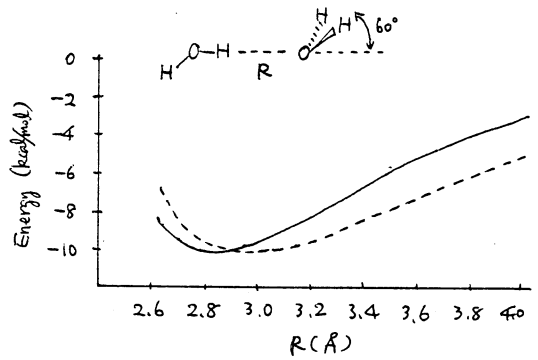


図7. (H₂O)₂ のポテンシャルエネルギー曲線
 実線は ab initio (3-21G)、虚線は proton acceptor の H₂O に V^σcep を用いた結果。

分子のSCF-CI計算

分	CE	施
実	53,101	
許	57,000	

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), 志田典弘(同), 木村明德(同), 寺嶋秀美(同), 庄田孝行(同), 河口貴司(同), 山本和典(同), 竹内宗孝(同), 竹内浩(同), 野谷雅弘(同)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは小分子から比較的大きな分子の電子状態の研究を主に行っている。以下各計算の目的を列挙する。

- i) H_2O^- のポテンシャル面: 電子衝突による水分子の解離性付着における共鳴状態の同定と解離過程の研究。
- ii) C_5 , C_6 の励起エネルギー: 星間分子として発見される可能性の高いこれらの分子の励起エネルギーを計算して、分子構造、電子的遷移エネルギーを予測する。
- iii) レチナールモデル分子のCI計算: レチナールのモデル分子として2,4ペンタジエナールや2,4,6,8,10ヘキサエナールを取り上げ、低い励起状態への遷移エネルギーについてシッフ塩基化の効果を調べ、更に光異性化の理解の為にポテンシャル面の計算を行う。
- iv) ハロメチルラジカルの安定構造: メチルラジカルの水素をハロゲンで置換したハロメチルラジカルの安定構造を調べる。
- v) 1,1-ジシクロプロピルエチレンのコンフォーメーション: 電子微回折による構造決定と平行して計算による安定構造、準安定構造を求め両者を比較する。
- vi) 多参照関数による線形クラスター展開: 小分子による方法のテストと汎用プログラムの開発。
- vii) 電子-分子小角散乱因子汎用プログラム開発: JAMDLの改造により高速電子小角散乱因子計算プログラムの開発。
- viii) H_2O^+ 分子の低い振動準位の計算: 従来の全対称伸縮、偏角振動モードに加え、非対称伸縮振動モードも同時に考慮に入れて振動準位の計算を行う。
- ix) 遷移金属原子のイオン化と励起のエネルギーの計算: 一連の遷移金属原子のイオン化及び励起エネルギーを正確に求めて、遷移金属を含む分子の計算における良い計算法を検討する。

2. 計算方法

原子の計算においてはATOM SCF, ATOM CIのプログラム群、分子の計算においてはJAMDL3, COMICAL 2を用いる。振動準位については別に専用のプログラムを開発した。ハロメチルラジカルの計算においてはgradient法に基いたGRAMOLを使用した。

3. 研究成果

- i) H_2O^- のポテンシャル面: H_2O の解離性付着で観測される3つのピークの内、今迄、

- 理論計算では良い一致が得られなかった。12 eVのピークに対し、従来考えられていた $(1b_2)^2(3s)^2$ と云う電子配置の他に $(3a_1)^1(3p)^2$ と云う新たな電子配置が上記尖鳴状態のエネルギーを良く説明することを示したが、この状態については解離を説明するポテンシャル面が単純ではなくポテンシャル面の交差(コニカル交差等)を通しての非断熱的遷移によって解離が説明出来ると結論を得た。
- ii) C_5 、 C_6 の励起エネルギー: 前年度 C_3 、 C_4 の研究を行、たのに続き、 C_5 の基底状態の構造、垂直励起エネルギーの計算を行、た。基底関数は従来どうり MIDI-4 である。SCF-MO によって得た基底状態の平衡構造は4個の C-C 結合距離は共にほとんど等しく、1.28 Å とな、た。 C_5 の基底状態から ${}^1\Pi_u$ への許容遷移に対する励起エネルギーは 2.47 eV が得られた。このエネルギーに対応する実験値はまだないが、 C_n が吸収源と見られる $4400\text{Å} - 6850\text{Å}$ の領域に垂直励起エネルギーが含まれる。更に詳しい計算を遂行する。
- iii) レナールのモデル分子として 2,4 ペンタジエナール: 2,4,6,8 ノナテトラエナールを取り上げ低い励起状態に対して CI 計算を行、た。その結果、 $\pi - \pi^*$ 励起状態を扱う際には $\sigma - \pi$ 電子相関を考慮する必要があること、官能基のアルゴヒドをプロトン化したシャフ塩基に置換することにより $\pi \rightarrow \pi^*$ 状態が大きなエネルギー低下を起すことが分、た。
- iv) ハロメチルラジカルの安定構造: CH_3 は平面構造をしているが、水素をハロゲンで置換した分子の構造は非平面構造を取るものが多いことが知られている。本研究では9種類のハロメチルラジカルの平衡構造を MIDI4 + polarization function basis を用いて SCF によって決めた。置換原子の電気陰性度が強いほど非平面構造の安定化エネルギーが大きくなることを示した。
- v) 1,1-ジシクロプロピルエチレンのコンフォーマーション: 二個のシクロプロピル基の内部分回転角についてコンフォーマーションの解析を行、た。三個の互いにエネルギーが接近した安定、準安定コンフォーマーを見出した。論文を印刷中である。
- vi) 多価照関数による線形クラスター展開: 現在までに LiH 、 H_2O に対して応用し実験との大変良い一致を得たが、引き続きリドベリ状態と原子価型の状態間の avoided crossing がある BeH に対して応用方法の問題点、改良点を見出し、解決策を得た。現在利用のプログラム開発を行、ている。
- vii) 電子-分子小角散乱因子汎用プログラム開発: 旅費の都合により、開発は分子研計算機上で行、う事が出来ず、このプロジェクト内の開発としては中止した。しかしプログラムは北大大型計算機上で、SCF 及び CI 波動関数による散乱因子の計算プログラムを JAMOL3、COMICAL2 を改造することにより完成した。
- viii) H_2O^+ 分子の低い振動準位の計算: 全対称伸縮及び偏角振動モードを同時に考慮に入れた低い振動状態のエネルギーの論文を発表したが、更に非対称伸縮振動に対する自由度を加えてポテンシャル面を求め、三振動モードを同時に考慮する計算を行、た。二振動モードのみの取り扱いでは $1^+ \leftarrow 0^+$ 遷移エネルギーは 985 cm^{-1} であるが、三振動モードの取り扱いによ、て 959 cm^{-1} が得られ実験値 954.4 cm^{-1} と大変よい一致を見た。
- x) 遷移金属原子のイオン化と励起エネルギーの計算: 前年度後半から開始したもので、

現在 Ni の準備計算、基底関数の準備を行、ている。

4. 発表、出版または予定

i) 学会発表

- 佐々木不可止、富樫雅文、田中皓、分子構造討論会、S59年10月、名古屋
- 野呂武司、野村力、五ノ井敏行、関谷雅弘
- 富樫雅文、佐々木不可止、野村力、田中皓、同上、同上
- 野呂武司
- 野呂武司、野村力、関谷雅弘、田中皓、同上、同上
- 佐々木不可止、富樫雅文
- 田中皓、佐々木不可止、野呂武司、野村力、同上、同上
- 富樫雅文
- 竹下幸一、山本和典 同上、同上
- 寺嶋秀美、田中皓 同上、同上
- 岩城宏明、野呂武司、大野公男 日本物理学会、S59年10月、富山
- 志田典弘、田中皓、大野公男 The 1984 ICCPBS、S59年12月、*合衆国
- 田中皓、寺嶋秀美 The 5th ACTC、S59年6月、*合衆国

ii) 論文

- 田中皓、寺嶋秀美、Chem. Phys. Letters 106, 558 (1984)
- 竹下幸一 Theo. Chem. (in press)
- 庄田孝行、野呂武司、野村力、大野公男 投稿中

分CJ6施
実 25.5/1
計 38.380

有機立体化学諸問題にたいする計算機化学的手法の適用および経験的一
般分子力場計算法の開発

Application of Computational Chemical Techniques to Experimental
Problems of Organic Stereochemistry and Development of Generally
Transferable Force Field for Molecules

○大沢映二，藤吉照代（北大理）

1. 研究目的. 内容

本プロジェクトはおよそ二つのサブプロジェクトから成っている。一つは主として実験有機化学とくに立体配座解析を中心とする立体化学の諸問題にたいして計算機化学の手法を適用して実験によっては得ることのできない情報を提供し、新しい解釈を与えるとともに実験の指針となるような予言的指導を行うことを目的とする。このようなComputer Aided Chemistryの手法が非常に有用であることが最近急速に認識されつつあるために実験化学者側からの協力要請が多く対応に多忙を極めていて大半の要請に応え切れないのが実情である。

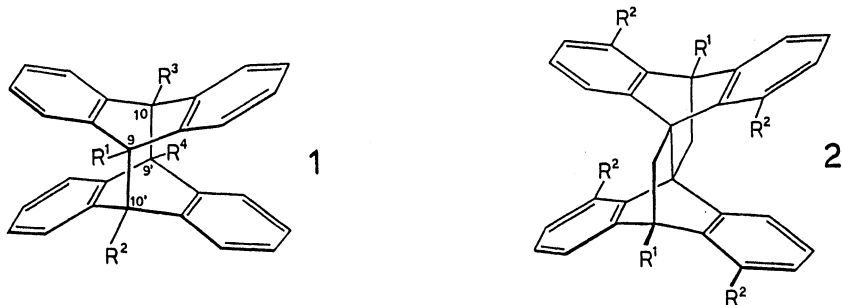
一方もう一つのサブプロジェクトは所謂Universal Molecular Mechanics Force Field (UMF)の作製に関する基礎計算である。これは本来かなり大規模のプロジェクトであるが現時点においては準備段階の枠を出ないので本報告においては触れない(102)。

2. 研究方法. 計算方法

プログラムとしてはMM2, QCFF, BIGSTRN3, MNDOM, MOPACおよびGAUSSIAN80を主として用いた。本年度もMM2にたいしてかなり大幅な改良を加えた。主な改良点はTreeオプションの拡張である。

3. 研究成果

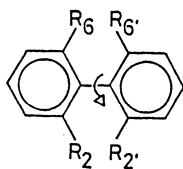
予てから研究を続けているThrough-bond軌道相互作用と結合長との関係について研究室内外の結果をまとめた(R4)。この総説のなかではC-C結合長に影響をおよぼす主な因子を詳細に論評した。結合の伸長は嵩高い置換基間の反発、有る種の高環式化合物における歪の局在化、シクロプロパン環への陽性置換基の導入およびthrough-bond相互作用によって起る。一方結合の圧縮は一般にs-性の増大によることが多い。このうちthrough-bond相互作用が歪の大きな結合を介して起るばあいには特に顕著な伸長効果が認められる。所謂Butterfly化合物と言われるAnthraceneの光二量体(1)やLepidopterene(2)に於ては中央



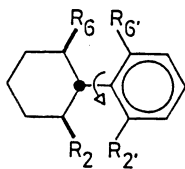
のC-C結合が必ず1.6Å以上に伸びているが、これは歪の影響ではなく理想的に配置したbenzo基間のthrough-bond相互作用の結果である(106)。Butterfly化合物においてはこのような結合伸長にたいして置換基効果が明確に観測されている。興味深い事に4乃至5員環を縮合するかあるいはbenzo基上に塩素を置換すると最も大きな効果が現われてC-C結合長は1.67Åに達する。前者は環内シグマ電子の非局在化、後者は塩素のパイ供与性によって何れの場合にもthrough-bond相互作用が助長されることをMNDOおよびAb Initio計算によって確かめた。

地球上で最も強い海産毒として知られているPalytoxinの構造決定が最近発表されたが、64ヶの不整炭素の内既に60ヶについては酸化分解物のNMRおよびCDに基づき絶対配置が推定されていた。然し部分構造の合成によって推定配置のうち12ヶが誤りであったことが明らかとなった。即ち分光学的方法による構造決定の精度は約7割という事になる。Palytoxinの主要な部分構造は一般にalditolと呼ばれる鎖状糖であるが、このような鎖状分子は極めて多数の配座の混合物である為に従来H-C-C-H部分のビシナルカップリング定数Jを炭素の配置決定に際して利用出来なかったのがこのように低い精度の一因であった。そこでMolecular mechanicsによって出来るだけ多くのalditolの配座を計算しその際に得られたH-C-C-H二面角と相対エネルギーからKarplus式を利用して配座混合物の成分比を重み付けしたJ値を求めた。立体構造既知のalditolおよびdeoxyalditol peracetate 25種類をモデル化合物として153ヶのJ測定値をこの方法によって計算したところ計算値の誤差の標準偏差は0.99Hzであった。Root mean square法を適用することによって或るalditol peracetateの総ての可能なdiastereomerの中から正しい構造異性体を83%の確率で当てる事ができた(107)。この研究はPalytoxinの問題のみならず一般に溶液中の配座混合物の解析に関する新しい方法を提供するものとして意義が深いと考えられる。

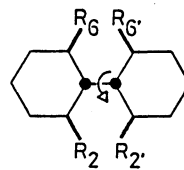
昨年度に引き続いてBicyclohexyl及びPhenylcyclohexane誘導体(3-5)におけるpivot結合の束縛回転に関する研究を行った(103,95,94)。特に論文103に於ては振動数の計算を取り入れてねじれエネルギー表面探索の効率を上げつつ多数の置換体に関して検討を行いAtropisomerの存在を予言した。例えば4においてR₂=R₂'=R₆=R₆'=メチルの場合MM2によって求めた回転障壁の計算値は29.9kcal/molであった(次頁図1)。ここで用いたStatiomerのcharacterizationは一般に分子の動的挙動の計算にとって極めて有用な方法であるので広い範囲の問題に対して適用を試みて成功を取めた(104,99,96)。



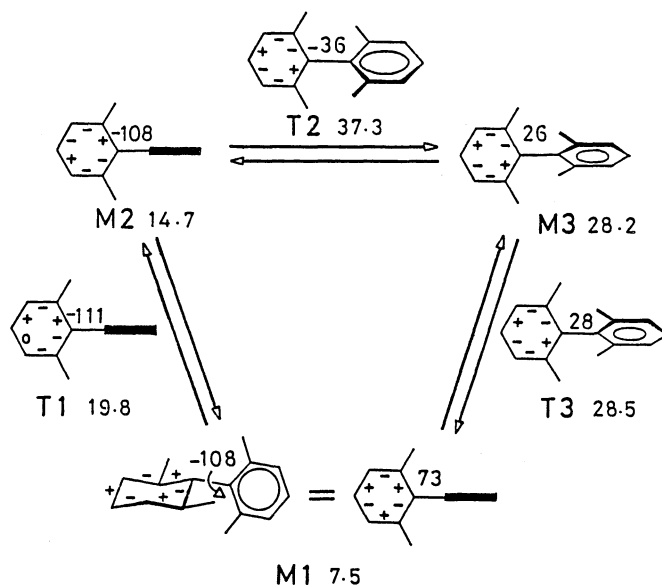
3



4



5



1-(2',b'-Dimethylphenyl)-(2S,bR)-2,b-dimethylcyclohexane

図 1

これらの他に1,1,2-トリ置換エタン(105),2-クロロ-1,2-ジヒドロサントニンのA環(100), dilophol(91), および2-置換ボルネオール(90)に関する安定構造の計算, ビス(9-トリプテシル)エーテルのギア回転(97)の問題を扱った。また反応性にたいする配座および微細構造の影響を計算によって評価する試みを継続した。対象としてキュバンの水素加分解(108), 置換1,3ビスホモキュバンの求核的脱離を伴う開環反応(101), 1,3-ビスホモキュバン誘導体へのRh触媒によるカルボニル化反応(98), コレスタン誘導体への光反応(93), 特異な骨格を持つトリシクロウンデカジエンの反応性(92)を扱った。

References

R4. "Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained Molecules by Through-Bond Interaction", Ōsawa, E.; Kanematsu, K. in "Molecular Structures and Energetics", Greenberg, A.; Liebman, J. F. (Eds.), a Volume in the Series, "Methods in Stereochemical Analysis", Marchand, A. P. (Ed.), Verlag Chemie International, Inc.: Deerfield Beach, Fl. in press.

108. "Hydrogenolysis of Cubane", Stober, R.; Musso, H.; Ōsawa, E. submitted for publication to Tetrahedron.

107. "Acyclic Polyhydroxylated Compounds. Computation of Vicinal Coupling Constants Using Molecular Mechanics", Masamune, S.; Moore, R. E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C.; Ōsawa, E. submitted for publication to J. Org. Chem.

106. "Effects of Substituents on the Length of C(sp³)-C(sp³) Bond in Anthracene Photodimers and Lepidopterenes", Dougherty, D. A.; Choi, C. S.; Kaupp, G.; Buda, A. B.; Rudzinski, J.; Ōsawa, E. submitted for publication in J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.

105. "Stereochemical Application of Potential Energy Calculations. Part V. Conformational Studies of Some 1,1,2-Trisubstituted Ethanes by Molecular Mechanics Method (MM2)", Ivanov, P. M.; Ōsawa, E.; Spassov, S. L. submitted for publication to J. Mol. Struct.

104. "Conformational Properties of Permethylcyclohexane as Compared to Cyclohexane: A Force Field Study", Ermer, O.; Ivanov, P. M.; Ōsawa, E. submitted for publication in J. Am. Chem. Soc.

103. "Molecular Mechanics Analysis of Restricted Rotation about Pivot Bond in Substituted Bicyclohexyls and Phenylcyclohexanes. Importance of Successive Gauche and Progauche Sequences in Conformational Dynamics", Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Mol. Struct. 1985, 126, 363-380.

102. "On the Correspondence between Molecular Orbital Energies and Empirical Force Field Potential Terms", Hirano, T.; Ōsawa, E. Croatica Chem. Acta 1985, 58, 1573-1582.

101. "Computational Analysis of the Nucleophilic Eliminative Ring Fission of Bridgehead Substituted 1,3-Bishomocubyl Acetates", Ivanov, P. M.; Ōsawa, E.; Klunder, A. J. H.; Zwanenburg, B. Tetrahedron 1985, 41, 975-977.

100. "A Note on the A-Ring Conformation in 2-Chloro-1,2-dihydrosantonins", Ohta, Y.; Jaime, C.; Ōsawa, E.; Iitaka, Y.; Shimizu, N.; Nishihara, S.; Ohsaka, T.; Hori, H.; Shibata, T.; Inayama, S. Chem. Pharm. Bull. 1985, 33, 400-403.

99. "Does the Boat-like Conformer Exist for 1,8,8-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-one?", Jaime, C.; Buda, A. B.; Ōsawa, E. Tetrahedron Lett. 1984, 25, 3883-3886.

98. "Carbonylation and Valence Isomerization of 1,3-Dihomocubane Derivatives by Chlorodicarbonylrhodium Dimer", Zlotogorski, C.; Blum, J.; Ōsawa, E.; Schwarz, H.; Hönne, G. J. Org. Chem. 1984, 49, 971-976.

97. "Crystal and Molecular Structure of Bis(9-triptycyl) Ether", Iwamura, H.; Ito, T.; Ito, H.; Toriumi, K.; Kawada, Y.; Ōsawa, E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4712-4717.

96. "Remarks on Analysis of Torsional Energy Surfaces of Cycloheptane and Cyclooctane by Molecular Mechanics", Ivanov, P. M.; Ōsawa, E. J. Comput. Chem. 1984, 5, 307-313.

95. "Application of Empirical Potential Energy Calculations to Organic Chemistry. Part 22. Restricted Internal Rotation in Substituted 1,1'-Bipiperidines, 1-Cyclohexylpiperidines and Related Molecules due to 1,5-Interactions across the Pivot Bond", Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1984, 995-999.

94. "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance and Empirical Force Field Studies of Cannabidiol", Kane, V. V.; Martin, A. R.; Jaime, C.; Ōsawa, E. Tetrahedron 1984, 40, 2919-2927.

93. "Photo-induced Transformations. Part 69. The Formation of Bridged Oxabicyclic Compounds by Intramolecular Radical Addition of Oxy Radicals Generated from B-Homocholest-5-en-7 α -ol Hypoiodites", Suginome, H.; Ohtsuka, T.; Orito, K.; Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1984, 575-581.

92. "Tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undeca-2,5-diene: a Molecule with Unusually Strong Through-Space Interaction in a 1,4-Cyclooctadiene System", Yamaguchi, R.; Ban, M.; Kawanisi, M.; Ōsawa, E.; Jaime, C.; Buda, A.; Katsumata, S. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 1512-1514.

91. "Absolute Configuration and Conformational Mobility of Dilophol and 3-Acetoxyacetyldilophol", Enoki, N.; Shirahama, H.; Furusaki, A.; Suehiro, K.; Ōsawa, E.; Ishida, R.; Matsumoto, T. Chem. Lett. 1984, 459-462.

90. "Stereochemistry of Some Diastereoisomeric 2-Substituted Borneols", Blagoev, B.; Berova, N.; Ivanov, P.; Vassilev, V.; Ōsawa, E. J. Mol. Struct. 1984, 116, 189-197.

生体高分子の電子構造の研究

分CKI施
実 42.120
許 42.940

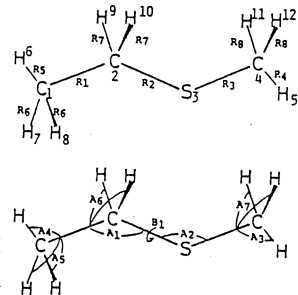
A study on the electronic structures of biopolymers

・今村 詮, 大作 勝, 諫田克哉, 角本輝充, 青木百合子, 竹歳雅浩, 谷 誠治
(広島大理)

I. 生体高分子モデル化合物の構造研究

I-1 研究目的・内容 (Fig. 1)

エチルメチルスルフィドはC-S軸のまわりで回転異性を示す最も簡単なアルキルスルフィドのうちの1つである。この分子に対しては今日までに理論的および実験的立場から、非常に多くの研究がなされている。これらのうち、実験からはGauche形がTrans形に比してごくわずかに安定であり、一方理論計算によると、Trans形がGauche形に比してかなりより安定であるという結論が出ていて、両者の結果は一致していない。ここでは、理論的立場に立って表記化合物について再計算を行い、興味ある結果が得られた。



I-2 研究方法

計算には、Gaussian 80 プログラムを用い、基底としてはSTO-3G, 3-21G, 4-31G, 3-21G*, STO-3G*, S上に分極関数を考えたもの3-21G+d(S), およびC, S上に分極関数を考えたもの3-21G+d(C, S)を用いた。構造の最適化にはエネルギー勾配法を用いた。

Table 1(a).
Optimized structural parameters of ethyl methyl sulfide
Bond lengths are in Å, angles in degrees
(Trans form)

a	Obs ^b	STO-3G	3-21G	4-31G	3-21G*	STO-3G*	3-21G+d(S)	3-21G+d(C,S)
R1	1.530	1.541	1.533	1.522	1.523	1.546	1.541	1.527
R2	1.804	1.809	1.886	1.883	1.857	1.792	1.824	1.815
R3	1.804	1.796	1.886	1.877	1.852	1.781	1.819	1.808
R4	1.089	1.085	1.078	1.077	1.083	1.088	1.081	1.085
R5	1.087	1.086	1.084	1.083	1.088	1.086	1.084	1.088
R6	1.092	1.086	1.083	1.082	1.087	1.086	1.083	1.088
R7	1.097	1.089	1.081	1.080	1.086	1.091	1.082	1.087
R8	1.090	1.087	1.079	1.079	1.085	1.089	1.082	1.087
A1	109.48	109.86	109.67	109.83	109.83	109.26	109.55	109.72
A2	99.00	98.03	99.46	99.58	99.69	98.26	99.54	99.63
A3	106.72	109.19	107.12	107.33	107.39	108.97	108.15	108.13
A4	110.63	110.56	109.97	110.30	109.99	110.55	110.13	110.17
A5	110.57	110.75	110.66	110.01	110.74	110.76	110.56	110.70
A6	110.67	109.67	110.87	111.08	110.82	109.56	110.17	110.31
A7	110.82	111.86	109.30	109.75	109.82	112.11	110.46	110.62
B1	(180.)	(180.)	(180.)	(180.)	(180.)	(180.)	(180.)	(180.)

Figures in parentheses are assumed.
a See Figure 1.

I-3 研究成果

最適化構造のうちTrans形のもを実測のデータとともにTable 1(a)に示す。r(C-S)に関して言えば、たとえば、3-21G, および4-31GはSTO-3Gに比べて長く出すぎるよ

うである。この長さを正しく再現するためには、分極関数を考慮しなければならぬ。C上にd-関数を考えると、この長さr(C-S)は0.02~0.03 Å短くなる。さらにS原子上にd-関数を置くとこの長さは非常に良く再現される事が判明した。またGauche形に關してもTrans形の場合と同様の結果が得られた。

つぎに得られたエネルギーについて述べる。Table 2に計算値と実測値を示す。実測値を見てみると、両者のエネルギー差は非常に小さく、かつGauche形がTrans形よりも安定である事を示している。計算値を見てみると、一般には大きな基底の方がより良い工

エネルギー差を再現している様ではあるが、ここでは、3-21Gの場合が最も良く、3-21G+d(S), 3-21G+d(C,S) になってエネルギー差は改善された

Table 2. Calculated and observed energies (kcal/mol) of ethyl methyl sulfide

Calc	STO-3G	3-21G	4-31G	3-21G*	STO-3G*	3-21G+d(S)	3-21G+d(C,S)	Exp ^h
Trans	-320073.94	-322023.83	-323262.81	-322057.07	-320095.98	-322043.70	-322075.62	
Gauche ^a	-320073.49	-322023.75	-323262.67	-322056.81	--	--	--	
		(-322023.76)	(-323262.69)		(-320095.44)	(-322043.43)	(-322075.23)	
Δ^a, b	0.45	0.08	0.14	0.26	--	--	--	0.01 -0.09
		(0.07)	(0.12)		(0.54)	(0.27)	(0.39)	
Obs Δ	1.0 ^c	-0.14 ^d	-0.03 ^e	-0.046 ^f	-0.18 ^g			

a Figures in parentheses show the case with fully optimized geometry.

Table 4.3

Möller-Plessett perturbation and total energies (kcal/mol) of ethyl methyl sulfide

	(3-21G + d(C,S))	
	Correlation	Total
Trans	-328.67	-322404.29
Gauche	-329.07	-322404.30
Δ^a	-0.40	-0.01

い事がわかる。この事を解決するために、つぎに3-21G+d(C,S)の基底でMöller-Plessett摂動計算を行い、その結果をTable 3に示す。この方法により実験結果が都合良く再現された。

I-4 発表・出版業績または予定

- 1). 大作, 竹蔵, 今村, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, 119, 307 (1985).
- 2). 大作, 今村, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, 119, 319 (1985).
- 3). 大作, 今村, *Mol. Phys.* 印刷中 (1985).

II. 生体高分子モデル化合物の反応性の研究

II-1 研究目的・内容

シュウ酸の単分子分解反応について、熱分解, (1) $(\text{COOH})_2 + \text{HCOOH} + \text{CO}_2$ $\Delta H_r^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$ -9.6
光分解による報告があるが、反応経路について不 (2) $+ \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ -3.3
明な点が多い。その反応経路として、つぎの4 (3) $+ 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ -13.1
つの経路が重要と考えられる。経路(1)-(3)のよ (4) $+ 2\text{COOH}$ 75
うにtightなTSを経由する経路がいくつか考えられる場合、そのthreshold energy(E_0)が明らかでないため、いずれの経路が支配的であるかを予想することは困難である。それぞれのTSを計算によって決定し、反応経路について考察することは、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。

II-2 研究方法・計算方法

計算はclosed shell RHF法により行い、構造最適化にはエネルギー勾配法を用い、basis setとして主に、3-21G, 4-31Gを使用した。振動数の計算には3-21Gを用いた。計算に使用したプログラムはGaussian 80, IMSPAK, CAMESSである。

Table I. Total energies (in hartrees) and relative energies (in parentheses in kcal mol⁻¹ relative to the "hydrogen bonded" conformer) for three conformers of oxalic acid and several transition states.

Method	Oxalic Acid		Transition State				
	I	II	III	4-center	5-center	6-center	
RHF/3-21G	-374.2507 (0.0)	-374.2498 (0.6)	-374.2487 (1.3)	-374.0947 (97.9)	-374.0766 (109.2)	-374.1845 (41.6)	-374.0000 (157.4)
MP2/3-21G ^a	-374.9090 (0.0)	-374.9076 (0.9)	-374.9068 (1.3)	-374.7813 (80.1)	-374.7686 (88.1)	-374.8639 (28.3)	-374.7483 (100.9)
RHF/4-31G	-375.7920 (0.0)	-374.7927 (-0.4)	-375.7921 (-0.1)	-	-	-375.7169 (47.2)	-
MP2/4-31G ^b	-376.4657 (0.0)	-376.4669 (-0.8)	-376.4669 (-0.7)	-	-	-376.4135 (32.8)	-

a) at 3-21G SCF optimized geometries.

b) at 4-31G SCF optimized geometries.

II-3 研究成果

a). 構造 シュウ酸の6つの可能なConformationのうち、重要なものは3

つの対称構造である。(Table I) (I)について最適化した構造は、比較的良く、実験値と一致した。Fig 1に経路(2)に対応する5-center TSについて最適化した結果を示す。また、経路(1)に対応する4-center TSおよび経路(3)に対応する6-center TSの最適構造をFig. 2に示す。4-center TSには2種の構造が考えられ、それぞれTransおよびCis-HCOOHを生成するTSに対応する。

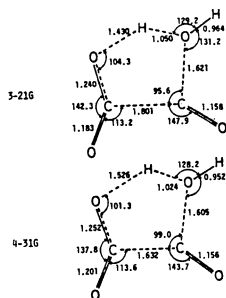


FIG. 1. Optimized geometries for the 5-center transition state. Bond distances are in Å and angles in degrees. All structures are planar.

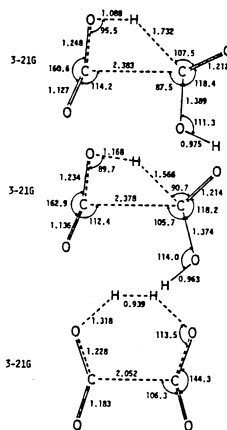


FIG. 2. Optimized geometries for the 4-center and the 6-center transition states. Bond distances are in Å and angles in degrees. All structures are planar.

(b) Energetics 最適化した構造におけるエネルギーをTable Iにまとめる。シュウ酸の3つのConformerのうち、いずれが安定であるかは、今回の計算結果からは明らかでないが、そのエネルギー差は小さく、分解反応の反応経路について議論するには問題はないと思われる。経路(2)のbarrierとして、この種の反応としてはかなり低い、約30 kcal mol⁻¹が得られた。経路(1)は、(2)より約50 kcal mol⁻¹高く、経路(3)はさらに約20 kcal mol⁻¹高い。一方、経路(4)のE₀は、その反応熱が kcal mol⁻¹にほぼ等しいと見出すことができる。以上の結果より、シュウ酸の分解反応は経路(2)が支配的であると結論される。

(c) 振動数 平衡構造およびTSについて計算した結果をTable II, IIIに示す。Conformer(I)について実験と比較すると、計算値は0-14%過大評価している。TSについては、4-center TS (to Trans-HCOOH)を除いて十分な結果が得られた。零点エネルギーの変化を考慮すると、経路(2)のE₀として28.6 kcal mol⁻¹ (at MP2/4-31G)が、また、構造および振動数から遷移状態理論を用いて、速度定数の前指数因子が10^{12.8} s⁻¹ (at 300K)と評価される。

シュウ酸の単分子反応以外にも、ホルムアミド、フロピンニアレンの反応についても、*ab initio*計算を行い、同時に行った衝撃波法による実験結果と併せて興味深い知見が得られている。

II-4. 発表・出版実績または予定

- 1) 角本, 斎藤, 今村, *J. Phys. Chem., in press 1985.*
- 2) 角本, 斎藤, 今村, 第1回化学反応討論会, ZB11, 筑波(1984.11).
- 3) 斎藤, 角本, 後河内, 今村, 第2回化学反応討論会, ZB12, 筑波(1984.11).
- 4) 角本, 斎藤, 今村, PAC CHEM '84, 5B69, Honolulu (1984.12).

Table II. Observed and 3-21G SCF calculated vibrational frequencies (in cm⁻¹) for three conformers of oxalic acid.

No.	v _{obs} ^{a)}	I		II		III	
		ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}		
1	a _g	1800	3827	a _g	3852	a ₁	3843
2		2006	2006		2007		1995
3		1423	1474		1522		1564
4		1195	1310		1263		1246
5		815	846		829		831
6		(538)	607		568		466
7		(405)	443		458		293
8	a _u	666	667	a _u	683	a ₂	933
9		460	524		468		613
10		-	160		87		77
11	b _g	(512)	904	b _g	927	b ₁	3841
12		(590)	660		612		1968
13	b _u	3484	3828	b _u	3852		1441
14		1826	2016		1986		1223
15		1330	1359		1462		690
16		1278	1294		1193		542
17		651	722		681	b ₂	697
18		264	278		284		469

a) Observed frequencies in gaseous state (4).

Table III. 3-21G SCF calculated vibrational frequencies (in cm⁻¹) for several transition states.

No.	4-center		5-center		6-center		
	ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}	ω _{calc}	
1	a ¹	3573	3927	a ¹	3927	a ₁	2140
2		2521	2437		2685		1898
3		2234	1945		2126		1341
4		1856	1829		2119		850
5		1372	1308		1412		555
6		1208	1229		1231		290
7		1070	1131		1029		39341
8		897	719		799	a ₂	1054
9		678	711		640		721
10		383	419		552		124
11		254	233		477	b ₁	2028
12		164	52		231		1436
13		17061	22521		6831		1275
14	a ¹¹	1039	1023	a ¹¹	1073		1216
15		727	554		791		665
16		575	502		419		403
17		345	347		182	b ₂	576
18		461	17		72		505

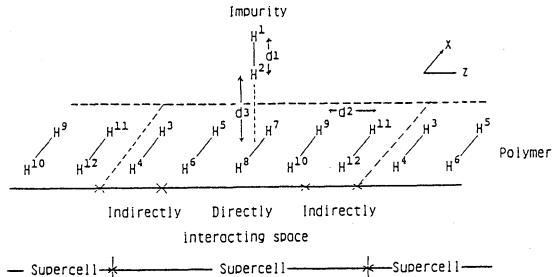
II. 高分子の電子状態の振動論による研究

II-1 研究目的・内容

高分子，特に生体高分子は，周期性和非周期性の混合した系⁶考えることができる。本研究では，以前に今村らによって発展させられた異なる周期を有する2本の高分子間の相互作用エネルギーをスーパーセルを考へて計算する振動法を，この高分子の非周期性に用いて，不純物の影響による高分子の電子状態の変化を求めめる方法の確立を試みた。

II-2. 研究方法・計算方法

まず，孤立した高分子の振動関数を通常の強い結合の近似を用いて求める。つぎに，高分子のいくつかのセルをまとめたスーパーセルを考へ，このスーパーセルを1つの単位とする並進ベクトルを考へ，この並進ベクトルに対応する振動関数を孤立した高分子の振動関数から変換して求め，これを振動における零次の振動関数とする。つぎに，不純物を高分子間の相互作用を振動と考へて，O'shea & Sastry⁷によって提唱されているSCF振動法を用いて，相互作用エネルギーおよび電子密度の変化を，2次の項まで求める式を導いた。



この方法を，水素分子が平行に配置されている一次元高分子モデル系に，水素分子が近づいたときのエネルギー変化と電子密度変化を求めた。この計算に用いたプログラムは，西ドイツのエアランゲンで開発されたPG74を用い，孤立系の高分子の電子状態を計算し

TABLE I. Total electronic energies per supercell obtained by the perturbation and the tight-binding SCF method for the interacting hydrogen polymer-hydrogen molecule impurity system.^a

プログラムには，われわれの研究室で開発したものをを用いた。なお，用いたbasis setはSTO-3Gである。

Distance(A)	Total electronic energy(perturbation)				Total electronic energy(SCF)	Difference ^c	Interaction energy ^b
	zeroth order	first order	second order	sum ^b			
2.0	-16.1522	-2.2744	0.0163	-18.4103	-18.4133	0.0030	0.0073
2.5	-16.1522	-1.9549	0.0025	-18.1045	-18.1049	0.0004	0.0010
3.0	-16.1522	-1.2153	0.0003	-17.3672	-17.3672	0.0000	0.0007

^aAll energies are in a.u.

II-3. 研究成果

得られた結果をTable I, IIに示す。全エネルギーおよび電子密度はSCF計算と振動論で非常によく一致しており，この振動法が十分に信頼し得るものであることを示している。今後は，この方法を実際の高分子，たとえばドープメントと相互作用しているポリアセチレンなどに応用していく予定である。

TABLE II. Total electron density by Mulliken's population analysis for the interacting hydrogen molecule polymer-hydrogen molecule.

Distance(A)	AO ^a	H _{1s} (1)	H _{1s} (2)	H _{1s} (3)	H _{1s} (5)	H _{1s} (7)	sum ^b	
		Is	Is	Is	Is	Is		
Isolated system		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	10.0000	
Interacting SCF ^c system	Pert. ^c	2.0	1.0135	0.9907	1.0000	1.0000	0.9979	9.9958
	SCF	2.0	1.0178	0.9865	1.0000	1.0000	0.9979	9.9957
	Pert.	2.5	1.0059	0.9950	1.0000	1.0000	0.9996	9.9992
	SCF	2.5	1.0065	0.9943	1.0000	1.0000	0.9996	9.9992
	Pert.	3.0	1.0020	0.9982	1.0000	1.0000	0.9999	9.9998
	SCF	3.0	1.0021	0.9981	1.0000	1.0000	0.9999	9.9998

^aThe numbering of the atoms is shown in Fig. 4.

II-4. 発表・出版業績または予定

- 1) 青木, 今村, Suhr, Ladik, 分子構造総合討論会, 名古屋(1984.10).
- 2) 今村, 青木, 分子構造総合討論会, 名古屋(1984.10).
- 3) 今村, 青木, Suhr, Ladik, 投稿中

分 c05 施
実 31.065
許 38.760

E2 反応の機構に関する理論的研究 A Theoretical Study on the Mechanism of E2 Reactions

○山 辺 信一, 古川 真一 (奈良教育大学・教育学部)

1-A 研究目的, 内容

プロトン化硫化水素を中心とした硫化水素クラスターについて。2通りの熱力学データ $\Delta H_{n-1,n}^{MF}$ と $\Delta H_{n-1,n}^{HK}$ が報告されている。それらの値の間に少し差がある。どちらの値が信頼できるかを理論計算で判定する。かつ、類似のヒドロウムイオン中心の水クラスター $H_3O^+(H_2O)_n$ のデータとも比較する。

1-B 研究方法, 計算法

4-31G と 4-31G(*)
基底による MD 計算。
GAUSSIAN 80 プログラム
を用いた。

表 1 $H_3O^+(H_2O)_n$ と $H_3S^+(H_2S)_n$ の気相熱力学データ $\Delta H_{n-1,n}^{MF}$ と計算値 $\Delta E_{n-1,n}$ (Kcal/mole)。4-31G と 4-31G(*) 基底

(n, n-1)	$H_3O^+(H_2O)_n$ $-\Delta H_{n-1,n}^{MF}$	$H_3O^+(H_2O)_n$ $-\Delta E_{n-1,n}$ (2PE 補正値)	$H_3S^+(H_2S)_n$ $-\Delta H_{n-1,n}^{MF}$	$H_3S^+(H_2S)_n$ $-\Delta E_{n-1,n}$ (HK)	$-\Delta E_{n-1,n}$
(0, 1)	31.6	37	12.8	15.4 ± 0.5	16.8 (13.1)
(1, 2)	19.5	26	7.2	9.1 ± 0.5	12.7 (10.9)
(2, 3)	17.9	22	5.4	8.4 ± 0.5	10.6 (9.3)
(3, 4)	12.7	16	3.3	6.7 ± 0.3	5.4
(4, 5)	11.6	15		~6.1	4.6

1-C 研究結果

表 1 に実測値 $\Delta H_{n-1,n}^{MF}$ と今回の計算値 $\Delta E_{n-1,n}$ を示す。 $H_3O^+(H_2O)_n$ の値に比べて、 $H_3S^+(H_2S)_n$ のエネルギーは約半分と小さい。 n 大とともに結合エネルギーが減少する。 $H_3O^+(H_2O)_n$ では (2,3) と (3,4) の間で減少程度が大きく異なる。 $H_3O^+(H_2O)_3$ が固い殻 (shell) であり、これへ H_2O がさらに配位する時は弱い分子間力でつながる。 $H_3S^+(H_2S)$ クラスターでも、表 1 のエネルギー変化は同様傾向を示している。左に MF, HK 以外の実測値も (2,3) と (3,4) の間のギャップが小さ過ぎる。計算値 $\Delta E_{n-1,n}$ と比較しての話である。計算値はも 4-31G での BSSSE 等、少し問題点はあるが、実測値 $\Delta H_{n-1,n}^{MF}$ よりも $\Delta H_{n-1,n}^{HK}$ を支持する結果が出た。

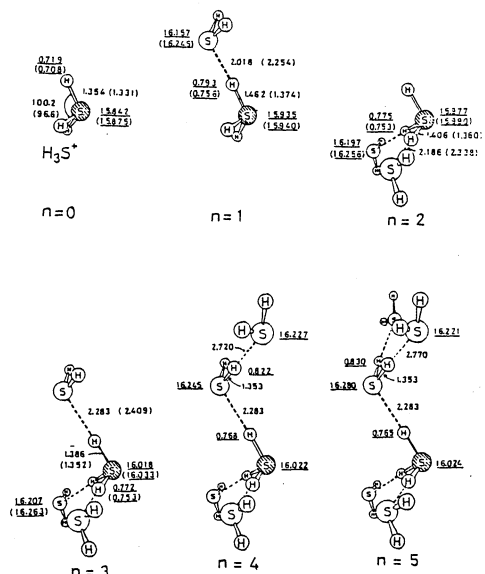
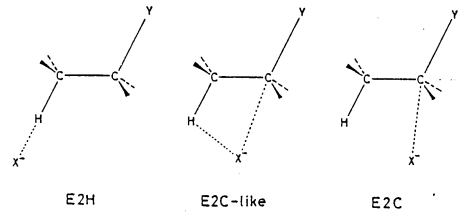
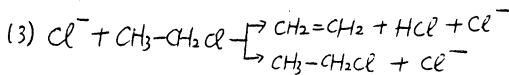
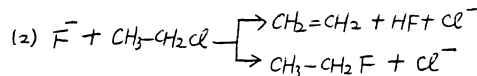
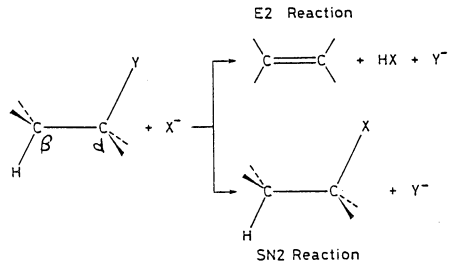


図 1 4-31G, 4-31G(*) (内) 基底による $H_3S^+(H_2S)_n$ クラスターの最適化構造。アンダーライン付きは電荷分布。

2-A 研究目的, 内容

置換基 Y を持つ炭化水素が未核試薬 X⁻ と反応する場合。X⁻ が C-Y 結合の背面を攻撃すれば S_N2, β-水素を攻撃すれば E2 反応が起る。S_N2 と E2 は競争的に起るので、それらの遷移状態は共通ではないかと考えられた。脱離基 Y と試薬 X の組み合わせにより, E2C, E2C-like, E2H のように遷移状態の構造が変るといっているのである。3つの反応について, S_N2 と E2 の遷移状態を求め、このスキームの可否を検討した。(1) F⁻ + CH₃-CH₂F



Winstern-Parker E2C-E2H スキーム (軟かい塩基 X⁻ は、右側の E2C) の遷移状態を持つ。

2-B 研究方法, 計算法

3-21G 基底の MO 計算。左に L, F 原子上には diffuse P 型 GTO を加えた。GAUSSIAN 80 プログラムを用いた。

2-C 研究結果

S_N2 反応の遷移状態(省略)は明らかに X⁻...C^{δ+}...Y^{δ-} 型結合交替を示した。左に β 位のメチル基を避けるように、少し非直線型になった。E2 の遷移状態を図 2 に示す。いずれも協奏的だが、結合の弱体化、生成の程度が異なる。X⁻ と Y のイオンサイズ、塩基性の大小によるこの差は実験結果と対応している。いずれの構造も S_N2 のそれとは明確に異なる。F⁻ に比べてイオン半径の大きい Cl⁻ は遷移状態を共用するどころか、かえって反撥して "S_N2 用" 背面領域から逃げていく。Winstern-Parker スキームは不適當であると言える。

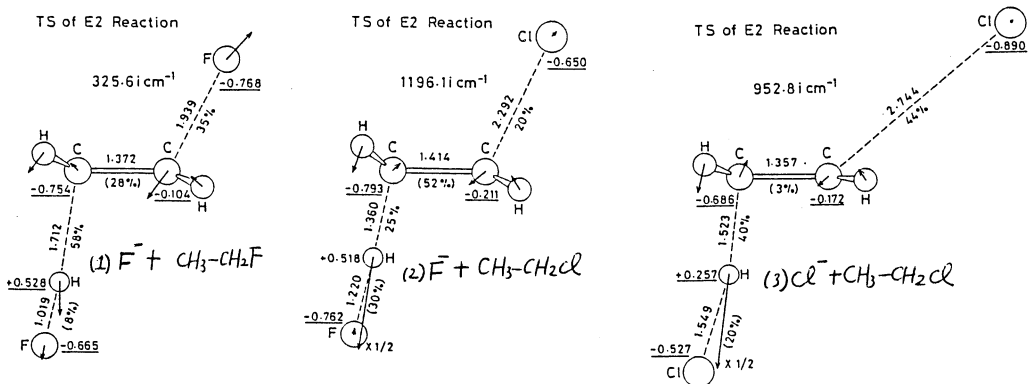


図 2 3つの E2 反応の遷移状態。長さ Å, アンダーライン電荷分布, % は平衡距離からの延伸具合, (%) は生成物での結合距離からどれをケ長いかを示す原子に付いた番号, 振動モード。

3-A 研究目的, 内容

オレフィンへの親電子試薬の付加反応。試薬として、ハロゲン化水素HClとハロゲン分子Cl₂を用いる。これらの単量体と2量体の気相付加の反応性を調べた。また、トランス付加の経路の区別を見たい。

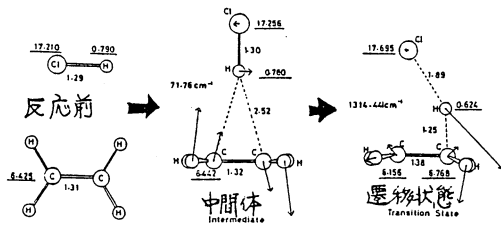


図3 H-Cl + H₂C=CH₂の気相付加反応。長さ、アンダーライン電荷分布。中間体では最も低波数(70)に対処する振動モード、遷移状態では虚の振動数に対処する反応座標が17111cm⁻¹で示されている。

3-B 研究方法, 計算方法

3-21 G基底 MO計算で構造最適化, GAUSS-INTAN80プログラムを用いた。

3-C 研究結果

エチレンへの塩化水素単量体付加の経路を図3に示す。永頼, 工藤によっても遷移状態が求められた。協奏的にHClが付加しているが, プロトン親電子攻撃の性格が示されている。HCl 2量体付加の遷移状態を図4に描く。1つのHClはπテロ開裂して親電子剤となり, 他のHClは触媒のように働いている。実際, 付加活性化エネルギーは単量体HClの時, 39.5 kcal/mole に対し, 2量体の時 23.7 kcal/mole.

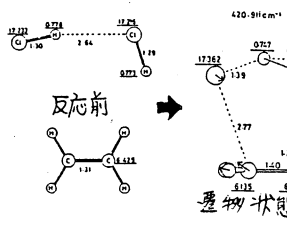


図4 (H-Cl)₂ + H₂C=CH₂の反応。

ただし, 自由エネルギー変化時では 33.4 kcal/mole vs. 37.6 kcal/mole でむしろ単量体付加の方が有利となる。2量体付加が大きなΔS[‡]<0で不利となった。図5にはエチレンへの塩素分子付加経路を示した。遷移状態では塩素分子がイオン対に分離し, Cl⁺のオレフィンへの橋かけ構造から塩素陰イオンとなっている。気相反応として計算したにもかかわらず, 明確にCl₂がπテロ開裂。この結果は塩素, 臭素分子は液相気相によらずトランス付加を起すことを示している。オレフィンの分子面の上側にハロゲン原子(electrom rich)が遷移状態で共存できるためである。図6では塩素分子2量体付加を調べた。エチレンの分子面にCl₂の分子軸が垂直になってしまっている。親電子付加の性格も奪い, 手元活性化エネルギーも約60 kcal/moleと明らかに不利。Cl₂も単量体で付加弱ということである。

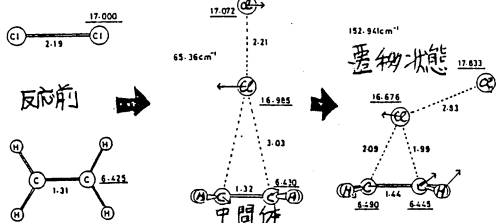


図5 Cl₂ + H₂C=CH₂の付加反応。

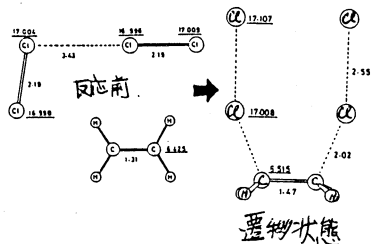


図6 (Cl₂)₂ + H₂C=CH₂付加反応。

不安定分子種の電子状態及び有機反応機構の理論的研究

分 C07 施
実 57.371
許 71.440

Theoretical Studies on Unstable Species and Organic Reaction Mechanisms

○永頼茂(横国大教育)、工藤貴子(横国大教育)、伊藤佳慈(横国大教育)

1. 研究目的・内容

ケイ素やリンを含む二重結合化合物の可能な存在は、最近の有機ケイ素化学及び有機リン化学における興味ある大きな課題である。本研究ではこれらの化合物の構造、安定性及び反応性を支配する基礎的因子を、非経験的分子軌道理論を用いて明らかにする。そして、かかる置換基を導入することにより、安定性及び反応性を電子論的あるいは立体的に制御可能かを明らかにし、室温でも容易に取り扱えるための反応と合成設計の理論的指針を与えることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道法計算は、HF法、CI法、MP法を用いて実行した。使用した基底関数は、3-21G、6-31G^{*}、6-31G^{**}等である。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ネルギー勾配法により計算した。使用したプログラムは、EMSP、AK、GAUSSIAN 90等である。

3. 研究成果

(a) $H_2Si=O$ の二量化反応経路と多量化生成物 $(H_2SiO)_n$ ($n=2-4$)

$H_2Si=O$ の二量化は、図1に示すような *non-least-motion path* ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$) をとり、二つの新しい結合を段階的に形成し、エネルギー障壁は、"head to tail" の環状二量体を形成する。 $\Delta H_{298}^\circ = -68.5 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S_{298}^\circ = -42.7 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ の発熱反応である。これは、例えば $H_2C=O$ の二量化には大きなエネルギー障壁が存在し、 $\Delta H_{298}^\circ = 4.2 \text{ kcal/mol}$ であるのと極めて対照的である。図2に示すように、 $(H_2SiO)_2$ は $(H_2CO)_2$ や $(H_2S)_2$ と同様に D_{2h} 対称の

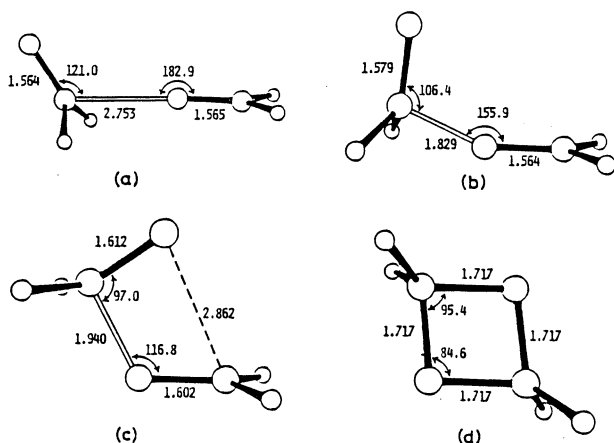


図1 $H_2Si=O$ の二量化反応経路(HF/3-21G)

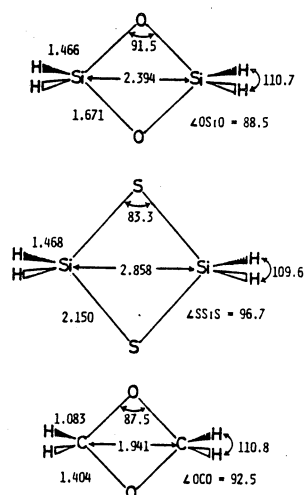


図2 HF/6-31G^{*}平衡構造

平面4員環構造をとる。非常に興味あることとして、 $(\text{H}_2\text{SiO})_2$ のSi-Si結合距離(2.394Å)は通常のケイ素-ケイ素単結合距離とはほぼ同じで、異常に短いことである。また、 $(\text{H}_2\text{SiO})_2$ のSi-Si伸縮振動数(608 cm^{-1})は、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ のSi=Si伸縮振動数(621 cm^{-1})にほぼ匹敵している。このため、図3に示すように、ケイ素-ケイ素間に局在化した結合が存在するよう考えられるが、我々は異常なシクロシロキサン環は、ケイ素-酸素間の大さなイオン結合性によることを見出した。H₂Si=Oは図4に示すような量体々量体をエネルギー障壁として形成するが、多量化するにつれて、ケイ素-酸素結合のイオン性により増大する。

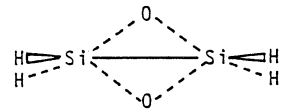


図3 局在化構造

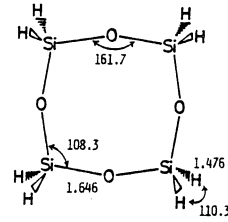
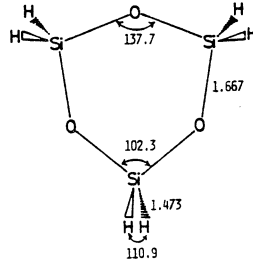


図4 $(\text{H}_2\text{SiO})_3$ と $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ の HF/6-31G* 構造

(b) $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ の存在と性質

ケイ素-イオウ二重結合の存在は最近の興味ある話題である。本研究で、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ を取りあげ、安定性及び反応性を $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ と $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ と比較することになり、理論的に説明した。得られた結論は、(i) 図5の単分子分解反応のポテンシャルエネルギー図より明らかになるように $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ は自身は速度論的に安定な分子種である。(ii) $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ の Si=S 伸縮振動数は 682 cm^{-1} であり、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ の Si=O 伸縮振動数より約 520 cm^{-1} 程小さく、π結合力は Si=S の方が大である。(iii) 二価構造との相対エネルギー及び水素化熱の計算より明らかになるように、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ は $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ より熱力学的に安定であり、その安定性は $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ の値に近い。(iv) $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ の最低励起状態は屈曲型の $A''(\pi \rightarrow \pi^*)$ 状態であり、基底状態とのエネルギー差(1.8 eV)は、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ (2.3 eV) と $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (3.1 eV) の値と比較すると相当に小さい。(v) プロトン化した状態では、平面型の $\text{H}_2\text{SiSH}^+(A')$ がもっとも安定で、異性化したとしても大きなエネルギー障壁を持つ。(vi) 図6の次の付加反応のポテンシャルエネルギー面が示すように、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ は $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ より

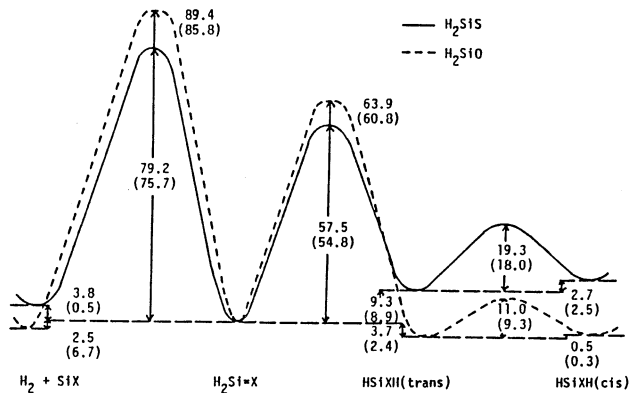


図5 零点補正した CI(SDQC)/6-31G**/116-31G値 (kcal/mol)

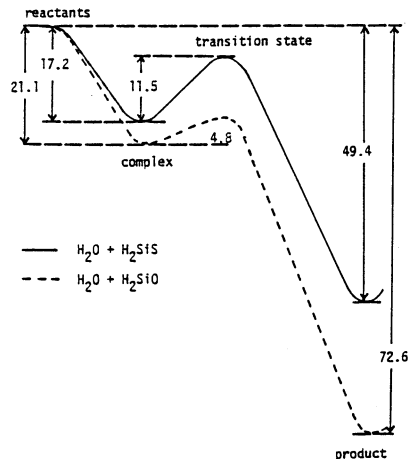
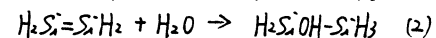
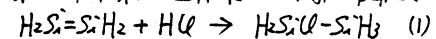


図6 MP3/6-31G**/116-31G値 (kcal/mol)

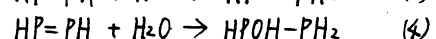
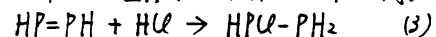
も極性試薬として反応性が低い。以上より、ケイ素-イオウの重結合は熱力学的にも速度論的にもケイ素-酸素の重結合より安定であることを見出した。しかし、室温で安定な分子種として単離するために、ケイ素-イオウの重結合の極性をさらに減少させる置換基の導入が必要である。

(c) $H_2Si=SiH_2$ と $HP=PH$ の反応性

最近、ケイ素-ケイ素及びリン-リンの重結合を持つ化合物の合成方法が確立され始められてくる。しかし、反応論的研究は始まったばかりで、反応機構の解明が待た急がれてくる。実験から、 HCl や H_2O のケイ素-ケイ素の重結合への付加反応、



は、2段階的に進行することが提唱された。図7に示すように反応(1)と(2)はそれぞれ4中心型の遷移状態を経由して協奏的に起こることを見出した。図8に示すように、リン-リンの重結合への HCl と H_2O の付加、



も、4中心型の遷移状態を経由して進行する。リン-リンの重結合化合物の合成と単離には、大きな置換基による立体保護が非常に重要であるとわかってきたが、反応(3)と(4)のエネルギー障壁はそれぞれ 40.1 kcal/mol と 30.7 kcal/mol ($MP3/6-31G^*/6-31G^*$) と非常に大きく、立体保護はそれほど重要ではないかもしれない。しかし、反応(1)と(2)のエネルギー障壁は、それぞれ 16.2 kcal/mol と 0.2 kcal/mol で、ケイ素-ケイ素の重結合は極性試薬に対して高反応性である。

(d) 置換基によるケイ素の重結合の高反応性の制御

我々は先に、各ケイ素の重結合化合物の高反応性には、フロンティア因子と電荷因子の一つが重要な働きをしていることを指摘した。今回は、どういった置換基を導入することで、反応性を制御できるかを検討した。表1には、置換基を変えた時の HCl と H_2O のケイ素-炭素の重結合化合物への付加反応のエネルギー障壁の計算値を示す。図9には、フロンティア軌道エネルギー準位と電荷分布の変化を示す。

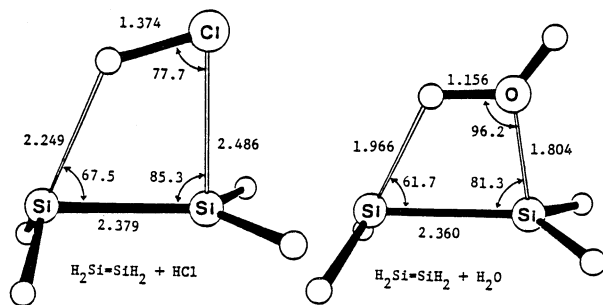


図7 $H_2Si=SiH_2$ への付加反応の遷移状態 (HF/6-31G*)

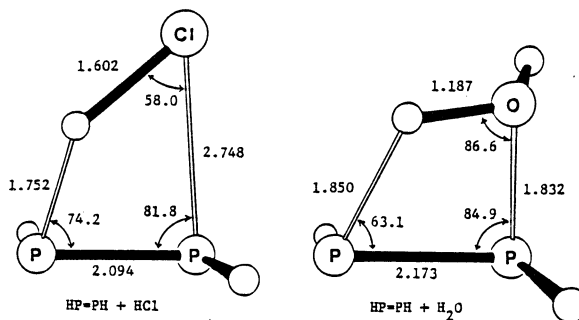


図8 $HP=PH$ への付加反応の遷移状態 (HF/6-31G*)

表1 付加反応障壁 (kcal/mol) に対する置換基効果 (HF/6-31G**/6-31G)

	$H_2Si=CH_2$	$Me_2Si=CH_2$	$F_2Si=CH_2$	$H_2Si=CH(OH)$
HCl	19.2	5.2	10.1	
H_2O	12.0 ^a		no barrier	17.6

^a HF/6-31G**/6-31G level.

表1と図9が示すように、高反応性も低下させるには、フロンティア因子よりも電荷因子の方が重要であることを見出した。特に効果的なのは、Si=C結合の炭素側に電子供与基を導入して、二重結合の極性を低下させることである。強い電子供与基を導入していくにつれてエネルギー障壁は増大していくが、次第に二重結合が破壊されていく。このシシメは今後の課題である。

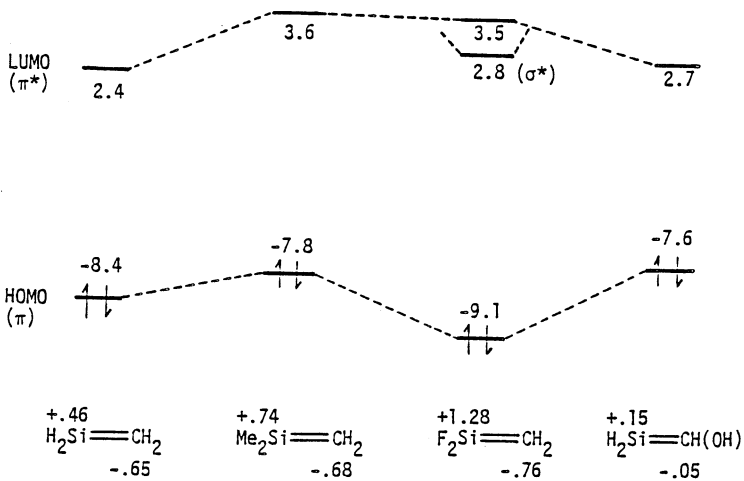


図9 フロンティア軌道と電荷分布の置換基効果(HF/6-31G//3-21G)

(c) ケイ素-ケイ素二重結合構造の平面化実現のための置換基選択

ケイ素-ケイ素二重結合化合物に *trans-bent* 構造をとる。炭素-炭素二重結合化合物と同じ平面構造をとるのに効果的な置換基のいくつかを理論的に解明した。

4. 発表・出版実績

- 永瀬・工藤 オフ国際ケイ素化学会議、59年9月京都
- 工藤・永瀬 分殊構造総合討論会、59年10月名古屋
- 伊藤・工藤・永瀬 オフ基礎有機化学連合討論会、59年10月東京
- 永瀬・工藤 オフ化学反応討論会、59年11月茨城
- 伊藤・工藤・永瀬 オフ化学反応討論会、59年11月茨城
- 工藤・永瀬 オフ化学反応討論会、59年11月茨城
- 永瀬 1984 環太平洋国際化学会議、59年12月ホノルル
- 工藤・永瀬 J. Phys. Chem., **88**, 2833 (1984)
- 永瀬・工藤 Organometallics, **3**, 1320 (1984)
- 永瀬・工藤 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1392 (1984)
- 工藤・永瀬 J. Am. Chem. Soc., **107**, 2589 (1985)
- 工藤・永瀬 J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- 永瀬・工藤 青木 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 投稿中
- 山高・永瀬 安藤・花房 J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- 吉藤・橋田・箱本・広津・堀口・樋口・伊藤・永瀬 Angew. Chem., **97**, 230 (1985)
- 吉藤・柴山・富田・箱本・永瀬 Chem. Lett., 237 (1985)
- 吉藤・箱本・伊藤・永瀬 Chem. Lett., 437 (1985)
- 永瀬・工藤・伊藤 in "The Proceedings of the Applied Quantum Chemistry", V.H. Smith et al., Eds, P. Reidel, Dordrecht, Holland, 1985

分 CR4 施
 実 90,007
 許 90060

分子の励起状態に関する理論的研究

A Theoretical Study of Excited States of Molecules

(慶大理工) 岩田末廣, 長村吉洋, 富宅喜代一, 井上敏宏, 佐藤信行, 青柳睦,
 島田俊之, 鎌田慎一

I MCSCF法を用いた 1,3-trans-butadiene の励起状態の研究

I-1. 研究目的・内容


励起状態の分子の構造と反応についての研究は、実験的に困難なだけでなく、理論的にも多電子効果の統一的处理のむづかしさや計算上の困難さによって充分に行われておらず、最近の計算機の向上とともに、比較的小さな系では反応中間体や遷移状態、ビラジカル状態などについて、MCSCF法の有用性が示されてきている。我々はMCSCF gradient法を用いて、ポリエンの励起状態や光異性化反応を調べる上で最も基本となる分子 trans-butadiene ととりあげ、いくつかの励起状態における分子構造や結合様式、さらにポテンシャルエネルギー曲面について調べた。

I-2. 研究方法・計算方法

用いたプログラムはNRCCにおいて、M. Dupuisらにより開発された"GAMESS"をIMSでmodifyし登録したものである。基底関数はSTO-3GおよびMIDI4を用いた。特にRydberg軌道と必要とする状態についてはMIDI4+diffuseを用いた。MCSCFの電子配置は4つのπ軌道に4つの電子をつめるすべての可能なconfigurationを用いた。S₂状態についてはdiffuse軌道も含めて6個の軌道を用いたCAS型MCSCF法によりエネルギーを決定した。MCSCF gradient法により最適化したgeometryが安定構造か遷移状態かどうかを決定するためにanalytical gradientの数値的微分によりvibrational analysisを行った。

I-3. 研究成果

trans-butadieneは基底状態S₀(1¹A_g)ではC_{2h}対称を持つ平面構造をとっている。可能な低い励起状態として、π₂からπ₃*へ電子励起したT₁(³Bu)とS₂(¹Bu)があり、さらに二電子励起状態S₁(2¹A_g)が非常に近くに存在すると言われている。基底状態および励起状態間の相対エネルギーを比較するためには、考慮している状態すべてに対し、等しく電子相関の効果をとる必要がある。ここでは、butadieneのπ→π*状態を考えているので、4つのπ軌道をactive orbitalとしてMCSCFを行おうと都合がよい。MIDI4+diffuse basisを用いたvertical excitation energyはT₁について3.36 eV, S₁では6.77 eV, S₂では6.88 eVであった。この計算では¹Buのわずかに2¹A_g状態が存在することがわかった。

3つの励起状態について、平面構造を保ったままgeometry optimizeすると、T₁状態では末端二重結合の部分が長くなる。一方¹Bu状態では3つのC-C結合距離は1.4 Å前後の等しい値をとり、π電子が非常にdelocalizeした構造を持つことが示される。2¹A_gの平面構造での波動関数は

$$\Psi_{2^1A_g}(\text{II}) = 0.513 | \dots 1a_u^2 2a_u^2 | - 0.444 | \dots 1b_g^2 2a_u^2 | + 0.401 | \dots 1a_u^1 1b_g^1 2a_u^1 2b_u^1 | - 0.368 | \dots 1a_u^2 2b_g^1 | + \dots$$

のように多電子配置でしか記述できないことがわかる。この二電子励起状態は geometry relaxation により、大きく安定化するが、平面構造は安定でなく、4つの臭の力の定数を持つ。このことは、 S_1 状態がより低い対称性を持つ4つの局所安定構造をとることを示しており、実際、構造を最適化することによって図1に示すように4つの安定構造が得られた。

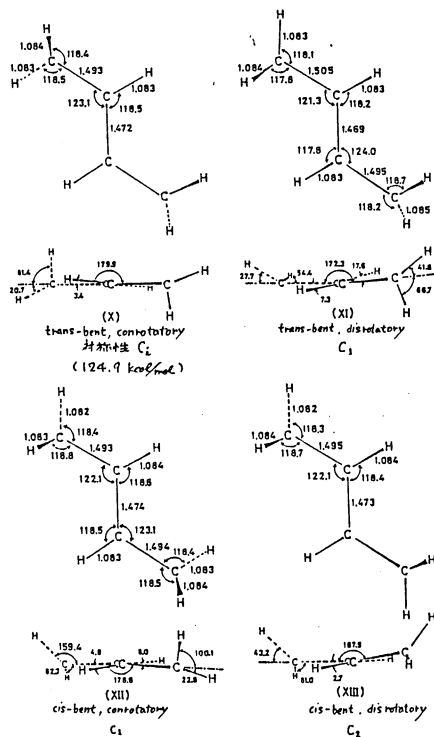


図1. S_1 状態の4つの安定構造
末端 CH_2 基の flap とおおいと併せている。

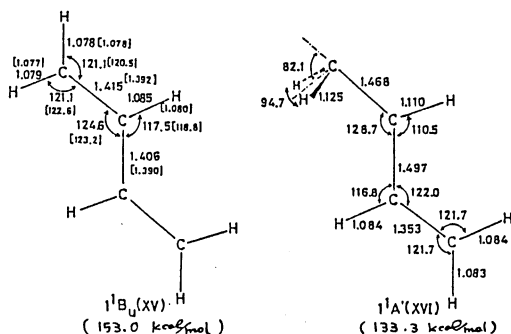


図2. S_2 (1^1B_u) 状態の2つの安定構造
平面構造における [] 内の数値は
MIDI4 + diffuse basis で最適化したもの。

二重結合を持つ分子は、光により、 $C=C$ 結合のまわりに回転した異性体を生成することがよく知られており、励起状態においては 90° $C-C$ 結合がねじれた構造が安定であると言われている。butadiene の一つの二重結合を 90° ねじった構造についても MCSCF gradient 法を用いて求めてみると、基底状態においては回転に関する遷移状態となっており、非常に不安定なラジカル状態であるが、 T_1 および S_2 については安定構造として存在することがわかった。 S_2 の構造は図2に示すように、 CH_2 基が非常に bent してつてのようにイオンのようにしている。

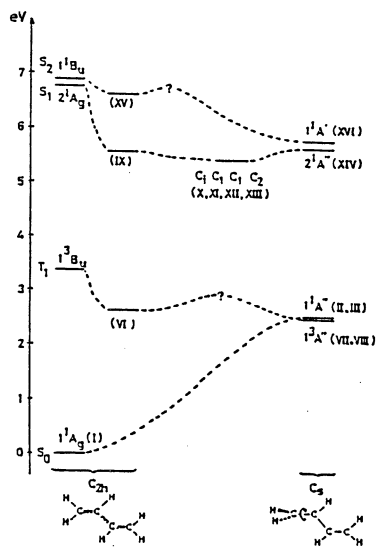


図3

ブタジエンの他の励起状態についてのエネルギーダイアグラム。左側のエネルギーレベルは vertical excitation energy を示す。次の行は、平面で最適化した構造でのエネルギーレベルで、右側は端の $C-C$ 結合がねじれた C_s 対称性をもつ構造でのエネルギーを示す。

図3は trans-butadiene の平面構造およびねじれ構造におけるエネルギーと、力の定数から推定したポテンシャルエネルギー面を示したものである。ここでのくっかの特徴的なことは、まず T_1 および S_2 状態が平面においても局所的安定構造を持つことであり、特に 1^2B_u についてはスペクトルデータを裏付けるものである。C=C 二重結合がねじれた構造では、 S_2 , T_1 とともに安定点であるが、 T_1 状態は基底状態の遷移状態と非常に近接したエネルギーを持ち、Intersystem Crossing の可能性が示唆される。さらに注目すべきことは、二電子励起状態である S_2 は、平面でもねじれ構造でも安定でなく、2つのC=C結合のねじれと CH_2 基の flap とが混在した構造が安定であり、2つのC-C結合がほぼ自由に回転していることが示唆され、光異性化反応に重要な寄与をしていると考えられる。

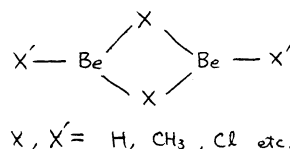
I-4. 発表・出版実績または予定

- 青柳, 長村, 岩田 The 5th American Conference on Theoretical Chemistry, 59年6月 ワイオミング, USA
 青柳, 長村, 岩田 分子構造総合討論会, 59年10月 名古屋
 青柳, 長村, 岩田 J. Chem. Phys. 印刷中

II ベリリウム化合物の二量化エネルギーについて

II-1. 研究目的・内容

アルカリ土類金属の中で最も軽い Be を含む化合物は、共有結合性を持ち、両性元素としての性質も有している。divalent な Be 化合物は、水素, メチル基, 塩素原子などで架橋した右図のような二量体を作ることが知られている。



Be 化合物の二量化エネルギーについては、理論的に様々な議論がされているが、ここでは、Be の作る結合、特に架橋するものの性質と二量化エネルギーの関係に注目し、それらの構造と安定性について理論的に考察した。

II-2. 研究方法・計算方法

分子構造は ab initio Program "GAMESS" を用い、閉殻系 SCF gradient 法により最適化した。Be 原子の基底関数については様々な議論がされているが、 H_2Be の二量化について、6-31G, 6-31G*, DZ などのくっかの基底関数で試験的計算を行い、STO-3G で定性的、半定量的議論が可能であることを確かめた。

II-3. 研究成果

H_2Be , $HBeCH_3$, $Be(CH_3)_2$, $HBeCl$, $BeCl_2$ のモノマー及びダイマーについて安定構造を求めエネルギー関係を示したのが表 I である。H 及び CH_3 が架橋基として使われた場合、電子不足型三中心二電子結合となるが、特にメチル基の場合の安定化は非常に小さい。Cl の場合、電子不足型とはならず十分な安定化が得られることがわかった。

II-4. 発表

- 橋本, 長村, 岩田 日本化学会第50春季年会 60年4月東京

表 I. Be 化合物の二量化エネルギー (STO-3G 基底)

対称性	全エネルギー (a.u.)	安定化エネルギー (kcal)
H_2Be	$D_{\infty h}$ -15.56134	(0.0)
$HBe(H)_2BeH$	D_{2h} -31.54793	19.7
$HBeCH_3$	C_{3v} -54.15321	(0.0)
$CH_3Be(H)_2BeCH_3$	C_{2h} -108.33063	15.2
$HBe(CH_3)_2BeH$	C_2 -108.30758	0.7
$HBeCl$	$C_{\infty v}$ -469.67042	(0.0)
$ClBe(H)_2BeCl$	C_{2h} -939.35700	10.1
$HBe(Cl)_2BeH$	C_{2h} -939.40616	41.0
$BeCl_2$	$D_{\infty h}$ -923.77077	(0.0)
$ClBe(Cl)_2BeCl$	D_{2h} -1847.60925	42.5

III、1 研究目的・内容

大気分子のうち、 N_2 と O_2 の光学的性質を、ab initio CI計算から求めた。電磁波(周波数 ω)と気体分子との相互作用を表わす基本的な物理量である周波数依存分極率 $\alpha(\omega)$ とその結合距離 R 依存性を知る事により、屈折率、Rayleigh散乱およびRaman散乱断面積を見積った。

III、2 研究方法・計算方法

周波数依存分極率テンソル $\alpha^{xx}(\omega)$ は、

$$\alpha^{xx}(\omega) = \sum_{k \neq 0}^{all} | \langle 0 | x | k \rangle |^2 \{ (E_k - E_0 - \hbar\omega)^{-1} + (E_k - E_0 + \hbar\omega)^{-1} \} \quad (1)$$

となる。和(1)の精密な計算を行なうには、 $|k\rangle$ と E_k の知識を多くの状態について知る必要がある。励起状態に関する知識を得るにはCI法が用いられるが、CI行列 H の次元が $10^3 \sim 10^5$ の大次元になると、固有値問題を正直に解いて E_k と $|k\rangle$ を得る事が事実上不可能である。そこで、固有値問題を解かずに、行列 H から直接分極率テンソルを求める方法を考案した。この方法では、各 ω について一度だけ連立方程式を解けば良い。連立方程式を解くのに用いたプログラムは、岩田と松島の手によるDRMOMTである。この方法の一つの特徴は、 $E_k - E_0$ を ω 付近まで和(1)を計算できる事である。連立方程式は、2500次元の H 行列に対し、M200 IAPによって24秒で解けた。SCF計算およびCI計算にはそれぞれ、RKNQAUSSとEFCIプログラムを使用した。基底関数系はMIDI4*に2つのpと2つのd関数を各原子に加えたものを用い、CGTOの総数は66となった。CI計算では、和(1)に対する寄与の大きい2, 3の低い励起状態についてのみ $|k\rangle$ と E_k を求めた。

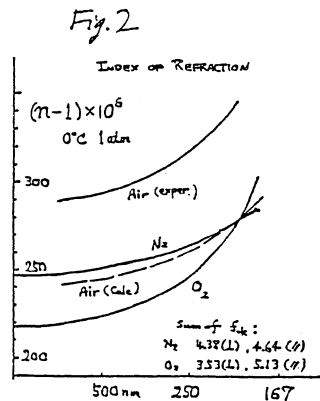
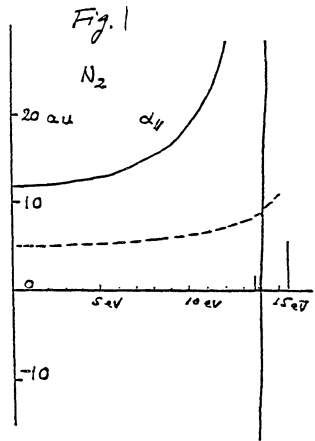
III、3 研究成果

分子研計算機センターを利用して、 N_2 および O_2 の低い励起状態のPotential energy curveと周波数依存分極率テンソル $\alpha_{||}(\omega)$ (分子軸成分)、 $\alpha_{\perp}(\omega)$ (垂直方向成分)の計算値を得た。Fig-1は、 N_2 の結合距離 $R=1.1\text{\AA}$ における $\alpha_{||}(\omega)$ を13.8 eVと15.4 eVにある $E_1 - E_0$, $E_2 - E_0$ 近傍まで計算した例である。 $\alpha_{||}(\omega)$ と $\alpha_{\perp}(\omega)$ を計算すれば、その平均値 $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$ から屈折率が計算できる。Fig-2は、 N_2 と O_2 および乾燥空気の屈折率の分散曲線である。計算値は実験値に対して過少評価している。この原因は、現計算では振動子強度 f_{ko} についての和則($\sum_k f_{ko} = \text{電子数}$)が成立していないためである。しかし、この補正を加えると、 ω 依存性までかなり良い精度で計算できる。RayleighおよびRaman散乱断面積もorder of magnitudeを与える事ができた。

Fig-1は、 N_2 の結合距離 $R=1.1\text{\AA}$ における $\alpha_{||}(\omega)$ を13.8 eVと15.4 eVにある $E_1 - E_0$, $E_2 - E_0$ 近傍まで計算した例である。 $\alpha_{||}(\omega)$ と $\alpha_{\perp}(\omega)$ を計算すれば、その平均値 $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$ から屈折率が計算できる。Fig-2は、 N_2 と O_2 および乾燥空気の屈折率の分散曲線である。計算値は実験値に対して過少評価している。この原因は、現計算では振動子強度 f_{ko} についての和則($\sum_k f_{ko} = \text{電子数}$)が成立していないためである。しかし、この補正を加えると、 ω 依存性までかなり良い精度で計算できる。RayleighおよびRaman散乱断面積もorder of magnitudeを与える事ができた。

III、4 発表・出版実績または予定

1) 井上, 松島, 岩田 分子構造総合討論会, 59年10月名古屋 2) 井上, 松島, 岩田 宇宙空間原子分子過程研究会, 59年12月東京 3) 井上, 松島, 岩田 Molec. Phys 投稿予定



化学反応の動的過程に関する理論的研究

分CS3施
実 69.291
許 70.680

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○ 山邊時雄, 立花明知, 田中一毅, 寺前裕久, 小泉雅彦, 茂井美博, 長岡正隆, 岡崎巖, 酒井隆志, Đanko Antdović, 小池恒明(京大・工)

1. 研究目的

本研究グループは主に *ab initio* 分子軌道法を用いて, 化学反応の動的過程及び種々の分子種の電子状態に関する理論的研究を行う事を主目的としている。具体的テーマとして以下のものを取り上げた。

- (1) 有機化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いる反応路解析
- (2) 化学反応に伴う電子分布の動的再配列機構の解析
- (3) 一次元ポリマーにおける振動相互作用の解析

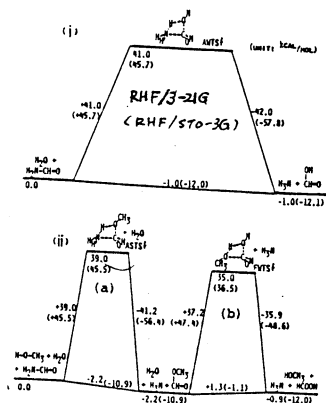
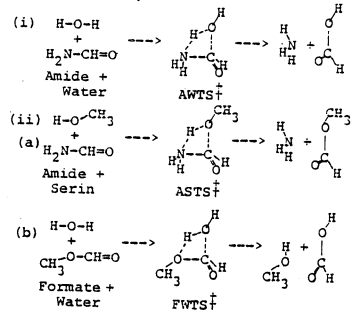
2. 研究方法, 計算内容

分子軌道及びポテンシャル面の計算には Gaussian 80 プログラムを用いた。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 90 の他に, 分子研公開プログラムの HONDO 9 を用いた。化学反応に伴う電子分布の動的再配列機構の解析は Gaussian 90 に必要なサブルーチンを付け加える事に行なった。

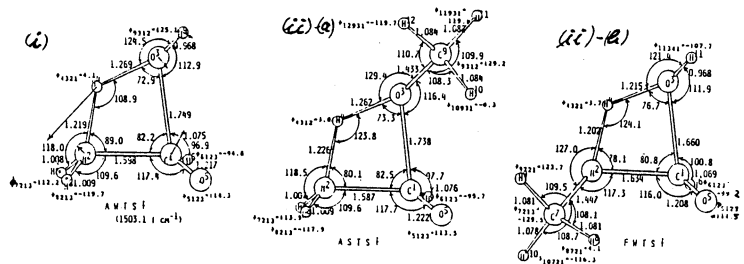
3. 研究成果

(1) 有機化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いる反応路解析

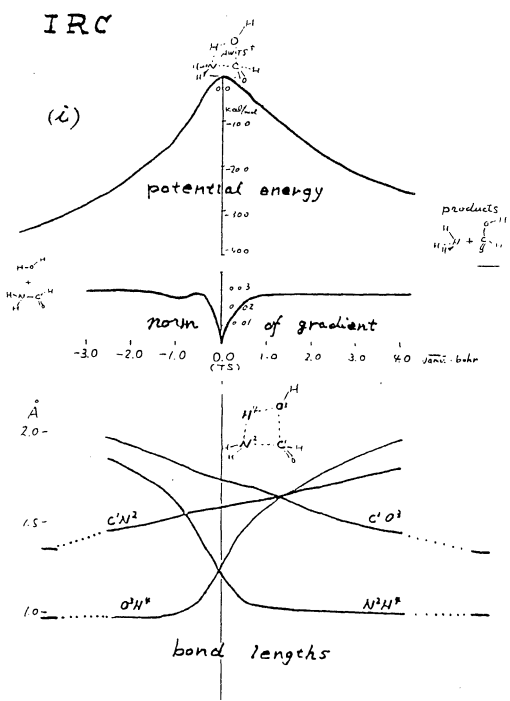
溶媒反応, 酵素反応, 触媒反応などにおける反応基質とその周辺媒質との相互作用を記述するには, 反応基質に初めてから溶媒や触媒分子を組み入れた分子系の反応経路を解析する方法と, 反応基質単独の反応経路をまず求めておいて, その後溶媒分子, 酵素残基, 触媒分子の反響影響を評価する方法とがある。本プロジェクトでは, タンパク質の加水分解反応の酵素であるセリンプロテアーゼのモデル系について, まず前者の方法を検討してみた。上の Scheme 1 を示すように, ペプチド単独の加水分解過程 (i) と, セリン残基が中間体アシルを作り (ii) (a) それに加水分解する過程 (ii) (b) の 2 種の反応経路を比較した。



その加水分解する過程 (ii) (a) の 2 種の反応経路を比較した。MO 計算は RHF/3-21G を用いた。最適化した各遷移状態の核配置を下図に示した。つととも同一平面に近い四員環骨格を持つ。AWTS‡ の水の H を X 原子に変えた ASTS‡ では AWTS‡ と比べると



と結合長で N^2H^+ , $C'O^+$ が長くなっているものの O^3H^+ , $C'O^+$, $C'N^2$, $C'H^+$ が短くなっている。反応熱は $\sim 1 \text{ kcal/mol}$ と発熱であり、塩性化降陸は $\sim 40 \text{ kcal/mol}$ の値が得られた。ASTS \ddagger は AWTS \ddagger より塩性化降陸で 2 kcal/mol しか小さくなく、エネルギー的な有利さはごくわずかである。故に反応加速の因子としては他の残基、例えば H_{in} などの方が重要であることを示唆している。右図に IRC を用いた (i) のポテンシャルエネルギー曲線、エネルギー勾配のノルム及び結合長の変化を示した。これによると、AWTS \ddagger に到るまでのエネルギー変化、結合長の变化の方が激しく、TS 後は前半の傾向を維持する継続的動きを示している。反応後期でも勾配が一定の値を保ち続けエネルギーがずと下がり続けていることからそのことが読み取れる。結合長では O^3H^+ の切断伸長が TS 直前に顕著に現われ始め TS 後にもかなり急激な変化を残して、TS での値の振動数が 1503 i/cm^+ とかなり大きいことが、この結合切断に由来する所が主であることを物語っている。



本プロジェクトでは、この他にシリルイリドの反応路、原子ケイ素と水との反応曲面、シラミンの反応路など有機ケイ素化合物の反応についても検討し、それぞれ興味深い結果を得た。

(2) 化学反応に伴う電子分布の動的再配列機構の解析

近年分子構造の動的変化に伴う電子の挙動を取り扱う振電相互作用の研究は注目を集めている。この研究においては、非断熱性及び核の運動の量子性が重要である事が示されている。しかし分子構造の動的挙動に伴う電子の再配列を取り扱うためには、核の軌道と反映した軌道占有数の変化を考慮する必要がある。そこで我々極限的反応座標(IRC)上の点 S_0 とこれに近接する $S_1 = S_0 + \delta S$ に於ける自然軌道 $\{\psi_m(0)\}, \{\psi_i(1)\}$ の重なり積分 $S_{mi} = \langle \psi_m(0) | \psi_i(1) \rangle$ を用いて次の再配列演算子を導入する;

$$R_{ij} = \sum_m S_{mi}^* S_{mj} \quad (1)$$

この演算子は、エルミートであり、その固有ベクトル $\{L_j^R\}$ と固有値 $\{r_j^R\}$ を用いて次のように新しい電子の軌道 $\{\tilde{\psi}_i^R(0)\}, \{\tilde{\psi}_i^R(1)\}$ を定義する;

$$\tilde{\psi}_i^R(1) = \sum_j L_{ij}^R \psi_j(1) \quad (2)$$

$$\tilde{\psi}_i^R(0) = \frac{1}{\sqrt{r_i^R}} \sum_m S_{mi} L_{im}^R \psi_m(0) \quad (3)$$

すると次の関係式が成り立つ;

$$\sum_m S_{mi} = \langle \tilde{\psi}_i^R(0) | \tilde{\psi}_i^R(1) \rangle = \sqrt{r_i^R} \delta_{ii} \quad (4)$$

$$F \tilde{\psi}_i^R = \langle \tilde{\psi}_i^R(0) | \psi_i^R(0) \rangle = \langle \tilde{\psi}_i^R(1) | \psi_i^R(1) \rangle = \delta_{ee'} \quad (5)$$

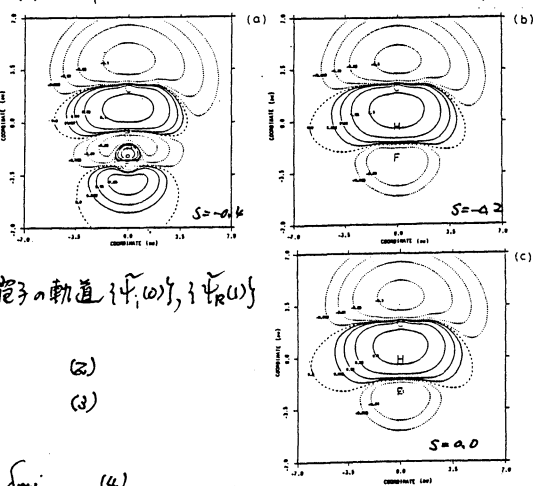


図1. IRC上の $\tilde{\psi}_i^R$

新しい電子の軌道 $\{\psi_i\}$ $\{\psi_j\}$ を用いれば
 電子密度行列の対角項は次のように書ける;

$$\rho_{ii}(0) = \sum_m \psi_m(0) \sum_j \sum_k \sum_n \frac{1}{V_R} S_{mi} U_{jk} \frac{1}{V_R} S_{mj}^* U_{kn}^* \psi_m(0) \psi_n(0)$$

$$\rho_{ii}(1) = \sum_m \psi_m(1) \sum_j \sum_k \sum_n \frac{1}{V_R} S_{mi} U_{jk} \frac{1}{V_R} S_{mj}^* U_{kn}^* \psi_m(1) \psi_n(1) \quad (7)$$

但し $\psi_m(0), \psi_m(1)$ は $\psi_m(0), \psi_m(1)$ の軌道占有数である
 ここで $\psi_m(0), \psi_m(1)$ の軌道占有数として次のものを定義する;

$$\tilde{\psi}_m(0) = \frac{1}{V_m} \sum_n \psi_n(0) \sum_j \sum_k S_{mj} S_{jn}^* U_{kn}^* \quad (8)$$

$$\tilde{\psi}_m(1) = \sum_n \psi_n(1) U_{mn} U_{mn}^* \quad (9)$$

$\Delta S \rightarrow 0$ の極限を取ると $\psi_m(1) \rightarrow \psi_m(0)$, 更に $\tilde{\psi}_m(1) \rightarrow \tilde{\psi}_m(0)$ となる。及不層繰 $S = S_0$ で unique に定まる電子の軌道 $\{\psi_m(0)\}$ とその軌道占有数 $\{\tilde{\psi}_m(0)\}$ が得られる。
 この様に $\tilde{\psi}_m(0)$ $\{\tilde{\psi}_m(0)\}$ と $\text{CH}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{F}$ の及不層繰上で
 直列した結果を Fig. 1, Fig. 2, 表 1 に示した。 (CHF/4-31G) ψ_1, ψ_2 は $S = -0.4,$
 $-0.2, 0.0$ 上で主に C_{sp2} と F_{sp2} に定まれば局在しており、構造の変化に
 かわらず、 ψ_1, ψ_2 の空間的分布はあまり変化しない。この結果が得られた。一
 表 1 からわかる様に、 $\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2$ の占有数 $\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2$ は構造の変化と共に増減する。
 特に $\tilde{\psi}_1$ は及不進行 (S が増大する方向) に伴い、著しく増加し、 $\tilde{\psi}_2$ は減少する
 という結果が得られた。この事は、この及不において及不初期段階から
 back donation や donation の優勢であるという事象を暗示する。このように
 新しい電子の軌道 $\{\psi_i\}$ を用いる事により、分子構造の変化に伴う電子再配列機構
 と、空間的に固定された電子軌道面での電子占有数の遷移過程として表わす
 事が可能になった。今後核の運動状態と反映した軌道占有数の変化とを検討していく予定である。

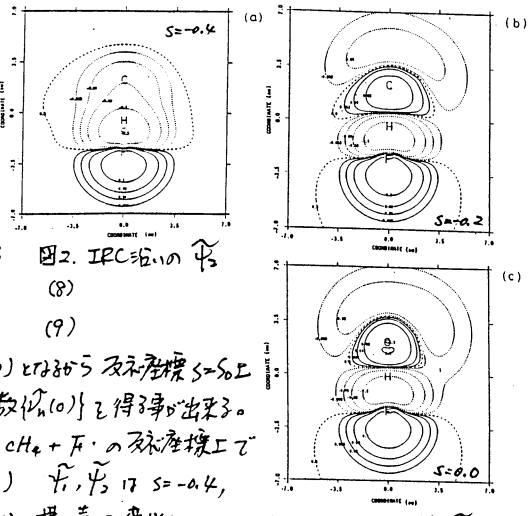


表 1. IRC 上の $\tilde{\psi}_1$ と $\tilde{\psi}_2$

S^*	-0.4	-0.2	0.0
$\tilde{\psi}_1^a$	0.677	0.766	0.629
$\tilde{\psi}_2^a$	0.054	0.258	0.402
$\tilde{\psi}_1^b$	0.782	0.699	0.771
$\tilde{\psi}_2^b$	0.805	0.578	0.454

a Intrinsic Reaction Coordinate, the unit and the location are the same with Fig. 2(a)
 b a electron occupation number
 c b electron occupation number

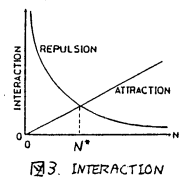
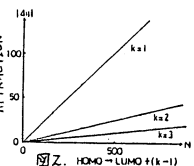
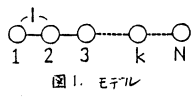
(3) 次元ポリマーにおける振電相互作用の解析

近年、ポリアセチレンを始めとする合成金属に関する理論的研究が、
 に向けて大きな関心を集めている。この点に関して、先に我々は超電
 導性の原因となる引力的振電相互作用を解析し、 i 番目の被占軌道か
 ら j 番目の空軌道への virtual excitation に伴う電子間相互作用が

$$v_{eff}^{ij} = v_{Coul}^{ij} - |d_{ij}| \quad (1)$$

の形に表現できることを示した。ここに v_{Coul}^{ij} は通常の電子間反発力を、
 d_{ij} は非断熱相互作用をそれぞれ表わし、後者は前者に対して引力的
 相互作用を与えている。そこで、図 1 の次元直鎖 (鎖長 N は偶数、
 電子数は N と仮定) をモデルとして選ぶ。これに関して単純 Hückel 法
 により引力的相互作用と電子間反発力とを求め、その結果を図 2, 3 に
 示した。図 2 により、引力的相互作用は鎖長 N に比例して増加するこ
 とがわかる。なかでも HOMO \rightarrow LUMO virtual excitation に伴う寄与が最
 も大きいものであり、遷移エネルギー差が大きくなるにつれてその寄
 与は減少することがわかる。図 3 により、引力的相互作用は N に比例
 して増加するが、電子間反発力は N に反比例して減少することがわか
 る。したがって $N > N^*$ となれば引力的相互作用が電子間反発力よりも大きくなり、電子間
 相互作用がまさに引力となる。このことは、超電導性の BCS 理論における Cooper 対向に働

高温超電導体実現



く引力の発現と密接に関連していると考えられる。次に、現実の一次元ポリマーを対象に選り、そのオリゴマーにおける振電相互作用を解析した。Cs対称性をもつ $H(SN)_2H$ の最適化構造を図4に示した。

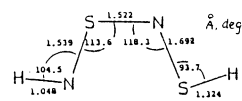


図4. 最適化構造 (STO3G+6D)

この構造において電子間相互作用を計算し、その結果を $trans-C_4H_6$ の結果とともに表1に示した。注目すべきことに、ともに4原子から成る主鎖をもち、遷移エネルギーもほぼ等しい値であるにもかかわらず、 $H(SN)_2H$

表1. 電子間相互作用

	C_4H_6	$H(SN)_2H$
electron repulsion ($\times 10^{-2}$)	7.59	7.55
attraction ($\times 10^{-7}$)	1.60	37.3
$ ^{\epsilon}LUMO - ^{\epsilon}HOMO $	0.457	0.406
N^*	16000	700

のほうが約23倍もの大きな引力的相互作用をもつ。これは $(SN)_x$ がよく知られた超電導物質であるということに対応していると考えられる。なお計算結果を一次元モデルに適用すると、 N^* は $trans-(CH)_2$ で約16000、 $(SN)_x$ で約700 という結果が得られた。引力的相互作用に占める基準振動モードを、その寄与の大きいものから図5に示した。最も寄与の大きな2つのモードには中央のS-N間の伸縮がみられる。このことは図6に示す位相からも理解できる。P軌道のHOMO, LUMOの位相を掛け合わせると図6の下に示すような符号になるが、

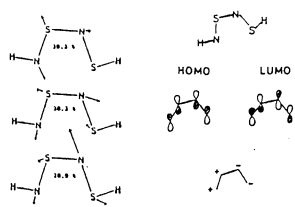


図5. 振動モード

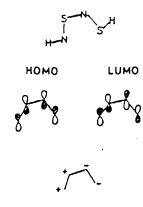


図6. HOMO, LUMO の位相

$$\Delta \epsilon_j = | \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle |^2 / (\epsilon_i - \epsilon_j)^2 \quad (2)$$

を計算する際、積分値が0とならないためには中央のS-N間の伸縮を含まなければならないからである。以上のように、一次元ポリマーにおける振電相互作用が、超電導性と深く関連していることが明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 小泉・立花・山田, 第2回理論化学ツボツウム 59年8月京都
- (2) 岡崎・立花・寺前・小泉・山田, 第7回国際有機・5イ素化学会議, 59年9月京都
- (3) 小泉・立花・山田, 分子構造統合討論会, 59年10月名古屋
- (4) 立花・岡崎・小泉・堀・山田, J. Am. Chem. Soc., 107, 1190 (1984)
- (5) 山田・趙・小泉・立花・福井, Can. J. Chem., 印刷中
- (6) 立花・浅井・河野・堀・山田, J. Chem. Phys. 投稿中
- (7) 立花・堀・浅井・山田・福井, Theochem, 印刷中
- (8) 堀・浅井・山田, Theoret. chim. Acta, 66, 77 (1984)
- (9) 立花・長岡・山田, J. Chem. Phys. 投稿中
- (10) 長岡・立花・山田, 分子構造統合討論会, 59年10月名古屋
- (11) 立花・井上・堀・山田, 日本化学会 第50巻春季年会, 60年4月 東京
- (12) 立花・井上・堀・山田, Int. J. Quantum Chem. Similar Symposia 投稿中
- (13) 岡崎・立花・笛野・山田, 日本化学会 第50巻春季年会 60年4月 東京
- (14) 山田・山下・上田・小泉・立花・福井, J. Phys. Chem., 88, 1459 (1984)
- (15) 立花・堀・山田, Chem. Phys. Lett., 112, 279 (1984)
- (16) 田中・上田・小池・山田, Solid State Commun., 51, 943 (1984)
- (17) 田中・上田・小池・山田, 高分子討論会, 59年 仙台

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

分 実 許	AAØ 所内
	HAØ 7474
	88,741
	359,184
	88,920
360,240	

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

- 諸熊奎治、古賀伸明、神谷健秀、Zdzisław Latajka、
水内 晋、山下晃一、中村振一郎
(分子研理論研究系分子基礎理論第一部門)

1. 研究目的・内容

本研究グループは、従前より主に ab initio 分子軌道法を用い、分子の電子状態や化学反応機構について理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、

- 1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応
- 2) 電子相関を考慮したエネルギー分割法の開発
- 3) 遷移金属錯体の分子構造と反応機構
- 4) 有機化学反応の機構

などである。

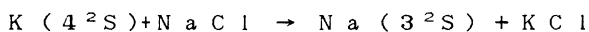
2. 計算方法

ab initio SCF法, エネルギー勾配法, CI法, Møller-Plesset 摂動法などの計算方法を用いた。使用したプログラムは、主に IMSPACK, GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, MELD, GAMESS である。また、Hückel, 拡張Hückel, CNDO, MINDO, MNDO法などの半経験的分子軌道法プログラムの整備、計算機センタープログラムライブラリへの登録をおこなった。

3. 研究成果

A. レーザー光子場での化学反応 (山下)

最近、レーザー光子場での化学反応や衝突過程に注目した実験が行われるようになった。特に、衝突中間体にレーザー照射し、生成した電子励起状態にある反応中間体のダイナミクスについての知見を得ようとする試みが興味を持たれている。そこで、本研究では、Maguireらの実験による



の基底、及び励起状態のポテンシャルエネルギー面を非経験的に求め、面上のダイナミクスを理論的に調べることを目的とした。まず、K, Na, ClについてEffective Core Potentialを用いた SE-CI、及び MRSD-CI計算により、K原子の NaCl分子への Approachの方向と、基底状態($1^2A'$)から各励起状態($2^2A'$, $3^2A'$, $1^2A''$)への Transition dipole momentとの関連を調べた。その結果、K原子がNaCl分子に共線的に配向した [KClNa] 衝突中間体の近傍において、 $1^2A'(1^2\Sigma) \rightarrow 2^2A'(2^2\Sigma)$ への遷移が最もレーザー誘起されやすいことが明らかとなった。今後、反応中でのダイナミクスを調べる予定である。

B. SO_2 の光解離反応のポテンシャルエネルギー面 (神谷)

最近の ArF レーザーを用いた研究によれば、 SO_2 の C^1B_2 状態からの光解離反応は、三重項状態を経由する前期解離過程であると考えられているが、詳細な機構については不明な点が多い。本研究では SO_2 分子の励起状態のポテンシャル面を調べ、その形状、反応座標の検討、スピン軌道相互作用の評価を通じて反応の詳細な機構、その動力学を明らかにすることを目的とした。ポテンシャル面の計算は前年度の Preliminary な計算の精度を上げる為、MRSDCI法によった。MRSDCI法には UHF-Natural Orbitalを用い、 $1^1A'$, $3^1A'$, $3^1A''$ の各状態について 20~30 個の参照配置から 1万~2 万程

度の配置関数を摂動法により選択した。その結果、 C^1B_2 状態のポテンシャル面は $2^3A'$, $3^3A'$, $3^3A'$ など複数のポテンシャル面と交差することが明らかとなり、実験事実を照して、反応は $3^3A'$ への項間交差の過程を通じて起る可能性が強いと考えられる。

C. エネルギー勾配法によるシーム上のエネルギー最小点の決定(古賀)

二つのポテンシャル面の交差面(シーム)のエネルギーの最小点は、ポテンシャル面の乗り移りの関与する化学反応にとって通常の化学反応の遷移状態と同様に重要な点である。エネルギー勾配法を用いて、この点を最適化する方法を考案した。即ち、ラグランジェ未定係数法を用いて、次の関数の極値問題を解く。

$$F(R) = E_1(R) + \lambda (E_1(R) - E_2(R))$$

ここで、 $E_1(R)$, $E_2(R)$ は、二つのポテンシャル面のエネルギーである。実際に、UHF(3-21G基底)でクロロベンゼンの二つの三重項励起状態間のシーム上のエネルギー最小点の決定を行った。

D. アミン-HCl complexにおける気相イオン対(Latajka)

アミン類(NH_3 , CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$)とHClのcomplexを、6-31基底(メチル基は6-31G)を用いてSCFレベルで構造を最適化した。その結果、プロトン移動に関してdouble-minimumであったが、これはMP法で電子相関を考慮するとsingle-minimumとなり、電子相関が重要であった。 NH_3 , CH_3NH_2 の場合、single-minimumは通常の水素結合に対応している。 $(CH_3)_2NH$ では、potential curveは非常に滑らかであった。しかしながら $(CH_3)_3N$ では、single-minimumはプロトン移動に対応しており、気相ではこのイオン対が存在していると考えられる。

E. $CH_4 + CH_4^+$ のポテンシャルエネルギー面(神谷)

$CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + CH_5^+$ は最も基本的なイオン・分子反応の一つであり、多くの実験が行われてきた。特徴的なことは、 CH_5^+ が三つの競合する機構(H移動、プロトン移動をともなう二つの直接反応ならびに、中間体を経由する機構)によって生成されることである。本研究は、反応系のポテンシャル面を求め、中間体、遷移状態、曲面交差などの知見から反応の詳細な経路の検討を行い、競合する機構を明らかにすることを目的とした。また関連する反応系 $FH + FH^+$, $NH_3 + NH_3^+$ についても検討した。中間体・遷移状態の構造は最適化し、励起状態の計算にはSECI, MRSDCIを用いた。その結果、基底状態において、 $[H_3C \cdots H \cdots H \cdots CH_3]^+$ なる構造の中間体が見つかった。これは他の二つの中間体よりも安定で、反応系より約18 kcal/mol⁻¹発熱である。また、他の二つの中間体を経由する過程はプロトン移動に対応し、H移動は励起状態で可能であるが、実験条件から考えて、直接反応の経路はこれらの中間体からかなり離れた領域を通ると予想された。 CH_4 の系においては、他の関連する FH , H_2O , NH_3 , などの系に較べて中間体の構造、励起状態ともかなり異なっていることがわかった。これは、lone pairの有無によるものと考えられる。

F. 電子相関を考慮した相互作用エネルギーのエネルギー分割(Latajka)

電子相関を含めた計算レベルでの相互作用エネルギーのエネルギー分割法を考案し、MP2法を用いていくつかの相互作用系について計算を行った。相互作用エネルギーに対する電子相関の寄与(CINT)はつぎのように分けることができる。

$$CINT = CES + CEX + CPL + CCT + CMIX$$

ここで、CES, CEX, CPL, CCTはそれぞれ静電、交換、分極、電荷移動に対する電子相関からの寄与である。GAUSSIAN80に従来のエネルギー分割法とこの新しい方法を組み込み、 $(H_2O)_2$, $(HF)_2$, $H_2O - HF$, $H_2S - HF$ の系について計算を行った。その結果、CESの一部である分散力が重要であることがわかった。また、Basis Set Superposition Error (BSSE)の新しい計算方法を試みた。すなわち、従来のCounterpoise法とは異なって、相手の分子の空軌道のみを加えて、一方の分子の計算を

行い、BSSEを評価した。(H₂O)₂の計算では、(DZ+P)基底においてもなおかつ、BSSEは大きい。

G. β-水素脱離反応におけるagostic相互作用の役割(古賀)

最近、遷移金属錯体において配位子のC-H結合と中心金属が相互作用(agostic相互作用)している例がいくつか見出されている。しかし、このagostic相互作用が化学反応に果たす役割は実験的には知られていない。そこで、3配位d⁸錯体Pd(C₂H₅)(H)(PH₃), Pd(CH₂CHF₂)(H)(PH₃), Ni(C₂H₅)(H)(PH₃)におけるagostic相互作用とそのβ水素脱離反応における役割を調べた。Pd(C₂H₅)(H)(PH₃)には強いagostic相互作用が存在するが、Pd(CH₂CHF₂)(H)(PH₃), Ni(C₂H₅)(H)(PH₃)ではagostic相互作用は存在しないか、弱かった。β水素脱離反応の活性化エネルギーはPd(C₂H₅)(H)(PH₃)では、11 Kcal/mol(SCF), 3 Kcal/mol(MP2), Pd(CH₂CHF₂)(H)(PH₃)では、17 Kcal/mol(SCF), Ni錯体では33 Kcal/mol(SCF)であった。これらの違いから、反応の初期におけるagostic相互作用によるC-H結合の活性化が重要であることが示唆された。

H. カルボニル挿入反応(古賀)

カルボニル挿入反応は重要な有機金属化学反応の一つである。ここではPd(CH₃)(CO)(H)(PH₃), Pt(CH₃)(CO)(H)(PH₃)のカルボニル挿入反応の反応物、生成物、遷移状態の構造を最適化し、反応の活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは、MP2計算によるとPd錯体の場合は、13.5kcal/mol、Pt錯体の場合は、21.8kcal/molであった。このPd錯体のより大きい活性化エネルギーは、実験事実と一致し、金属-CO結合の強さの違いとメチル基の電子状態の違いによるものと考えられる。また、最近agostic相互作用が反応中間において寄与しているという提案がなされているが、遷移状態の構造や電子状態には、そのような傾向はみられなかった。

I. ケテンの配位した遷移金属錯体の反応(中村)

従来Fischer-Tropsch過程の選択性にとって吸着したケテンの制御が重要であると指摘されてきた。近年、宮下らにより均一系錯体(M=Ni, Pd, Pt及びW)でのケテン錯体M(PR₃)₂(CH₂C=O)が報告された。その中でケテンのC-C結合が分子内で開裂するカルベン、カルボニル中間体の存在が仮定された。このC-C結合開裂過程を中心として、関連したケテン錯体の構造と反応性を明らかにすべく分子軌道法計算を行った。Pt(PH₃)₂(CH₂CO) 1及びPt(PH₃)₂(CO)(CH₂) 2の構造をRHFで最適化した結果、RHFで42kcal/mol、MP2を用いて電子相関を考慮した結果28kcal/molだけ 1が 2に比べて安定化している。M-CO, M=CH₂結合の記述には電子相関の考慮が不可欠だと思われる。構造の特徴としては、1に於てケテンのC-C距離1.450Å(単独では1.296Å)が既に二重結合に近いと見なされる点が第一に挙げられよう。1から2への経路とそれを有利にする要素は現在追跡中である。

J. 非対称誘導を支配する電子的要因(水内)

二重結合を有し、隣接する炭素原子が不斉炭素である化合物への求核・求電子反応による不斉誘導を支配する電子的要因について検討した。分子軌道法(3-21G基底関数)を用い、モデル化合物, C¹H₂=C²HC³HRR'(R, R')=(CH₃, OH), (SiH₃, CH₃), (SiH₃, OH)について計算を行った。モデルのC²-C³軸に対する回転障壁を求め、エネルギーの低いconformationについて、求核反応の場合、攻撃試薬H⁻をC²上、二重結合から1.5Åの距離に置き、一方求電子反応の場合、攻撃試薬H⁺をC¹上、二重結合から1.5Åの距離に置いて、antiとsyn(C³位の置換基OH又はSiH₃に対して)のエネルギーの差を比較した。エネルギー差の解析にはエネルギー分割法を用いた。その結果、求核・求電子反応とも選択性はOH又はSiH₃に対してantiであり、実験結果と一致したが、これはESによるものであることが明らかになった。すなわち、求核試薬のH⁻と置換基中のO原子、求電子試薬のH⁺と置換基中のSi原子との静電的な反発によりantiの選択性が生じる。

K. Si-Siシグマ結合とC≡Cバイ結合の共役と分子構造 (諸熊)

3,4,7,8-テトラシラシクロオクタ-1,5-ジイン 3および3,6,7-トリシラシクロヘプタ-1,4-ジイン 4ではUVスペクトルのシフトから、Si-Siシグマ結合とC≡Cバイ結合との間に強い共役が起っているらしいことが示唆されていた。まず、これらの化合物の構造を最適化し、3では実験との一致の良いことを見出し、4の構造を予測した。4の構造上の歪みはアセチレン部と単独のSiH₂部に集中している。3、4ともHOMOはSi-Siシグマ軌道とC≡Cバイ軌道がほぼ1:1に反結合的に混ざったものである。これらが結合的に混ざった軌道のエネルギーとの比較から、有効シグマ-バイ共役積分は-0.8eVにも達することが示された。

L. シラエチレンの二重化障壁の制御 (諸熊)

シラエチレンは反応性に富み、単離が困難である。実験的に単離されたシラエチレンはいずれも大きな置換基をもち、立体的に二重化を防いでいると考えられる。立体的でなく、電子的に二重化のポテンシャル障壁を高くする方法を見出すため、SiHX=CHY形シラエチレンの二重化の障壁をXおよびYをH, CH₃, NH₂, OH, F, SH, CN, CHO, SiH₃, NO₂と変えて計算した。その結果、シリコン原子上に1個、できれば2個のバイ電子供与性置換基(OR、ハロゲンなど)をつけることが最も有効で、炭素原子上にシグマ供与性置換基(SiH₃など)をつけることも効果がある。これらの効果の要因について、エネルギー準位、電子密度などの立場から考察した。

4. 共同研究

本研究グループは、所内外の研究者と以下のような共同研究を行っている。

- A. 氷1h中のプロトン電場勾配について(Davidson)
- B. プロトン配向氷1hの反強電性構造の提案(Davidson)
- C. P-C間多重結合を含む分子の気相プロトン親和性(Lohr, Schlegel)
- D. グアニンの面内振動の計算(西村、坪井)
- E. グアニンの基準振動数、強度と異性体(Latajka, Person)
- F. 水-水二体および三体相互作用ポテンシャルと氷1h構造の最適化(Yoon, Davidson)
- G. 1-フェニル-2-プロパノールの配座(安部、広田)
- H. クロロベンゼンの低エネルギー三重項状態の計算(長岡、竹村、馬場)

5. 論文

1. Y.Osamura, S.Kato, K.Morokuma, D.Feller, E.R.Davidson, and W.T.Borden, J.Am.Chem.Soc. 106, 3362 (1984).
2. N.Koga, S.Obara, and K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc. 106, 4625 (1984).
3. S.Obara, N.Koga, and K.Morokuma, J.Organometallic Chem. 270, C33 (1984).
4. K.D.Sen, K.Ohta, and K.Morokuma, Theochem. 18, 287 (1984).
5. K.Morokuma, M. Hanamura, and K. Akiba, Chem.Lett., 1577 (1984).
6. Y.Osamura, W.T.Borden, and K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc. 106, 5112 (1984).
7. Z.Latajka, S.Sakai, K.Morokuma, and H.Ratajczak, Chem.Phys.Lett. 110, 464 (1984).
8. E.R.Davidson and K.Morokuma, Chem.Phys.Lett. 111, 7 (1984).
9. E.R.Davidson and K.Morokuma, J.Chem.Phys. 81, 3741 (1984).
10. S.Obara, K.Kitaura, and K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc. 106, 7482 (1984).
11. L.L.Lohr, H.B.Schlegel, and K.Morokuma, J.Phys.Chem. 88, 1981 (1984).

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1984年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の方として載せてある。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添付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202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: Ab Initio Molecular Orbital Study on the Electronic Structure of Some Excited Hydrogen-Bonding Systems
Hidetsugu TANAKA and Kichisuke NISHIMOTO / J.Phys.Chem.,
88(1984)1052
- 2: A Monte Carlo Study of Concentration Fluctuations in a 2D Aqueous Solution
Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 80(1984)4470
- 3: Conformational Change from Chair to Boat upon Ionization of 1,4-Dithiane as Evidenced by Optical Spectra and MO Calculations
Takamasa MOMOSE, Tomonari SUZUKI and Tadamasu SHIDA / Chem.Phys.Lett., 15(1984)568
- 4: Equilibration of 2-Chloro-1,2-Dihydrosantonin Conformers; A Theoretical Approach Using X-Ray Diffraction and MO Calculations
Seiichi INAYAMA, Nobuko SHIMIZU, Shoko NISHIHARA, Tetsushi OHSAKA, Hitoshi HORI, Tetsuichi SHIBATA, Yoichi IITAKA, Andrzej B.BUDA and Eiji OSAWA / Chem.Pharm.Bull., 31(1983)4582
- 5: Remarkably Fast [2+2]Cycloreversion in Methoxy Substituted Coxon's Cage Ketones Assisted by the Capto-Dative Substituent

Effect and by the Through-Bond Interaction

Yasushi OKAMOTO, Ken KANEMATSU, Teruyo FUJIYOSHI and Eiji OSAWA /
Tetrahedron Lett., 24(1983)5645

- 6: Does the Boat-Like Conformer Exist for 1,8,8-
Trimethylbicyclo[3.2.1]Octan-3-One?

Carlos JAIME, Andrzej B.BUDA and Eiji OSAWA / Tetrahedron Lett.,
25(1984)3883

- 7: Application of Empirical Potential Energy Calculations to Organic
Chemistry. Part 22. Restricted Internal Rotation in Substituted
1,1'-Bipiperidines, 1-Cyclohexylpiperidines, and Related Molecules
due to 1,5-Interactions across the Pivot Bond

Carlos JAIME and Eiji OSAWA / J.C.S.Perkin Trans.II, (1984)995

- 8: Homo-Diels-Alder Reaction of Tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undeca-2,5-
diene: A Molecule with Unusually Strong Through-Space Interaction
in a 1,4-Cyclooctadiene System

Ryohei YAMAGUCHI, Masakazu BAN, Mituyosi KAWANISI, Eiji OSAWA,
Carlos JAIME and Andrzej B.BUDA and Shunji KATSUMATA /
J.Am.Chem.Soc., 106(1984)1512

- 9: Quantum Chemical Interpretation of Oxidation Number as Applied to
Carbon and Oxygen Compounds. Numerical Analysis of the Electron
Distribution with Ab Initio Molecular Orbital Wave Functions

Keiko TAKANO, Haruo HOSOYA and Suehiro IWATA / J.Am.Chem.Soc.,
106(1984)2787

- 10: Theoretical Studies on Octalene: The Planar and Nonplanar
Structures and the Isomerization Reactions among the Nonplanar
Structures

S.KOSEKI, M.KATAOKA, M.HANAMURA, T.NAKAJIMA and A.TOYOTA /
J.Org.Chem., 49(1984)2988

- 11: Computer Experiment on Aqueous Solution. IV. Molecular Dynamics
Calculation on the Hydration of Urea in an Infinitely Dilute Aque-
ous Solution with a New Urea-Water Pair Potential

- Hideki TANAKA, Hidekazu TOUHARA, Koichiro NAKANISHI and Nobuatsu WATANABE / J.Chem.Phys., 80(1984)5170
- 12: Computer Experiments of Aqueous Solutions. V. Monte Carlo Calculation on the Hydrophobic Interaction in 5 Mol % Methanol Solution
Susumu OKAZAKI, Hidekazu TOUHARA and Koichiro NAKANISHI /
J.Chem.Phys., 81(1984)890
- 13: Molecular-Dynamics Studies of Binary Mixtures of Lennard-Jones Fluids with Differing Component Sizes
Pawel GIERYCZ, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria, 16(1984)241
- 14: Local Composition in Binary Mixtures of Lennard-Jones Fluids with Differing sizes of Components
Pawel GIERYCZ and Koichiro NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria, 16(1984)255
- 15: New Phacomp and its Applications to Alloy Design
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.ADACHI and H.EZAKI / Superalloys 1984, (1984)523
- 16: Interaction Energy between Adenine and Uracil
Yoshihisa OHTA, Hidetsugu TANAKA, Yoshihiro BABA, Akihiro KAGEMOTO and Kichisuke NISHIMOTO / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn., 27(1984)779
- 17: Ab Initio MO Calculations on the Stable Structures and Binding Energies of X^+-CO and X^+-N_2 Ions ($X = H, Li, Na$ and K)
Shigeru IKUTA / Chem.Phys.Lett., 109(1984)550
- 18: Ab Initio MO Calculations on the Acidities of Water and Methanol, and Hydrogen Bond Energies of the Conjugate Ions with a Water Molecule
Shigeru IKUTA / J.Comput.Chem., 5(1984)374
- 19: Monte Carlo Simulation of the Dynamics of Thin Rodlike Polymers in Concentrated Solution
Masao DOI, Izumi YAMAMOTO and Fumiaki KANO / J.Phys.Soc.Jpn.,

53(1984)3000

- 20: An Accurate Computational Determination of the Relative Stabilities and Structures of Small Carbonium Ions
K.HIRAO and S.YAMABE / Chem.Phys., 89(1984)237
- 21: Crystallographic Refinement of the Structure of 2Zn Insulin
Noriyoshi SAKABE, Kyoyu SASAKI and Kiwako SAKABE / "Methods and Applications in Crystallographic Computing", S.R.HALL and T.ASHIDA eds., Clarendon Press, (1984)273
- 22: The Three-Dimensional Structure of Plasminostreptin, a Bacterial Protein Protease Inhibitor, at 2.8Å Resolution
Nobuo KAMIYA, Masaaki MATSUSHIMA and Hiromu SUGINO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)2075
- 23: Effect of Electronic On-Site Interaction in SSH Model
Kenji KOBAYASHI, Hisatoshi YOKOYAMA and Kaoru IGUCHI / Waseda Daigaku Rikougaku Kenkyu-sho Houkoku, 109(1984)
- 24: An Ab Initio MO Study on the Thiol-Disulphide Exchange Reaction
Misako AIDA and Chikayoshi NAGATA / Chem.Phys.Lett., 112(1984)129
- 25: State Selected Charge Transfer Reactions in the $BC^+ + Ar \rightleftharpoons BC + Ar^+$ Systems: Comparison among $BC = H_2, O_2,$ and NO
Tatsuhisa KATO / J.Chem.Phys., 80(1984)6105
- 26: Interactions of Excited Lithium Atom with Molecular Hydrogen. II. Properties of Wave Functions in the Potential Crossing Region
Kimiko MIZUTANI, Takakazu YANO, Atsushi SEKIGUCHI, Kazuko HAYASHI and Shiro MATSUMOTO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)3368
- 27: The Shape and the Proton Affinity of GeH_5^+ , and the Theory of Its Existence and Breaking up
Susumu SUDOH, Shigeru IKUTA, Okio NOMURA and Shigeyoshi KATAGIRI / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Industrial Chem., (1984)1625
- 28: Note on the Catalysis of Cyclopentadienylcobalt (C_5H_5Co) in Olygomerization of Acetylene to Form Cyclopentadienylcobaltacyclopentadiene ($\eta^5-C_5H_5CoC_4H_4$) and

- Bis(acetylene)cobalt ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_2$) as an Intermediate
 Okio NOMURU, Yasuo WAKATSUKI, Kazuo KITaura and Hiroshi YAMAZAKI
 / Sci.Papers I.P.C.R., 75(1981)118
- 29: Theoretical Consideration on the Catalytic Activity of MgO in the
 Hydrogenation of Butadiene
 Okio NOMURA, Hideo KOIKE and Koshiro MIYAHARA / Hyomen Shori
 Kenkyu, 1(1983)103
- 30: Instability Phenomenon in a Crystal under an External Force and a
 New Criterion for Its Occurrence
 Masaru SUGIYAMA / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)2054
- 31: Studies of Liquid Water by Computer Simulations. III. Dynamical
 Properties of a 2-D Model
 Yosuke KATAOKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)1522
- 32: Theoretical Study on the Hydrogen Bonding and Solvation of Ammo-
 nium and Pyridinium Ions
 Shigeru IKUTA and Masashi IMAMURA / Chem.Phys., 90(1984)37
- 33: MD-Simulation of Molten LiCl; Self-Exchange Velocities of Li-
 Isotopes near Cl^- -Ions
 Isao OKADA / Z.Naturforsch., 39a(1984)880
- 34: Molecular Basis of the Protonophoric and Uncoupling Activities of
 the Potent Uncoupler SF-6847 ((3,5-Di-tert-Butyl-4-
 Hydroxybenzylidene)Malononitrile) and Derivatives: Regulation of
 their Electronic Structures by Restricted Intramolecular Rotation
 Hiroshi TERADA, Noriyuki KUMAZAWA, Motoharu JU-ICHI and Ken-ichi
 YOSHIKAWA / Biochim.Biophys.Acta, 767(1984)192
- 35: Mechanism of the Mg^{2+} -Facilitated Specific Cleavage of the Termin-
 al Phosphoryl Group of Adenosine 5'-Triphosphate
 Hiroshi TERADA, Masumi IKUNO, Yasuo SHINOHARA and Ken-ichi
 YOSHIKAWA / Biochim.Biophys.Acta, 767(1984)648
- 36: Computer Experiments on Aqueous Solutions. VI. Potential Energy
 Function for Tert-Butyl Alcohol Dimer and Molecular Dynamics Cal-

- culation of 3 Mol % Aqueous Solution of Tert-Butyl Alcohol
 Hideki TANAKA, Koichiro NAKANISHI and Hidekazu TOUHARA /
 J.Chem.Phys., 81(1984)4065
- 37: Ab Initio Molecular Orbital Study of the Interaction of Li⁺, Na⁺
 and K⁺ with the Pore Components of Ion Channels: Consideration of
 the Size, Structure and Selectivity of the Pore of the Channels
 Chikayoshi NAGATA and Misako AIDA / J.Theor.Biol., 110(1984)569
- 38: Theoretical Analysis of Effects of Hydrogen Adsorption on the
 W(001) Reconstructed Surface
 T.INAOKA and A.YOSHIMORI / Surf.Sci., 149(1985)241
- 39: Theoretical Approach to the Basicity of Alkaline-Earth-Metal Oxide
 Catalysts: Relationship between Basicity and Surface Structure of
 Magnesium Oxide
 Hiroshi KAWAKAMI and Satohiro YOSHIDA / J.Chem.Soc., Faraday
 Trans.2, 80(1984)921
- 40: Prefulvene as a Stable Intermediate at the Potential Energy Sur-
 face Minimum of the Benzene \rightleftharpoons Benzvalene Isomerization Process
 Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Yoriko OKAMURA and Tadashi URABE /
 J.Am.Chem.Soc., 106(1984)6751
- 41: Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes with Un-
 symmetrical Quadridentate Schiff Bases derived from β -Diketone,
 Diamine, and o-Hydroxybenzaldehyde Ligands
 Naohide MATSUMOTO, Miaki ASAKAWA, Hidenori NOGAMI, Masahiro
 HIGUCHI and Akira OHYOSHI / J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1985)101
- 42: Ab Initio Molecular Orbital Study on the Mechanism of the Haber-
 Weiss Reaction
 Chikayoshi NAGATA and Misako AIDA / J.Biol.Phys., 12(1984)39
- 43: Structure of Ptaquiloside Tetraacetate, C₂₈H₃₈O₁₂
 S.OHBA, Y.SAITO, I.HIRONO, H.NIWA, M.OJIKA, K.WAKAMATSU and
 K.YAMADA / Acta Cryst., C40(1984)1877
- 44: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of Methyleneimine

- Yoshiaki HAMADA, Kazuko HASHIGUCHI, Masamichi TSUBOI, Yoshinori KOGA and Shigeo KONDO / J.Mol.Spectrosc., 105(1984)70
- 45: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of Ethylideneimine
Kazuko HASHIGUCHI, Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Yoshinori KOGA and Shigeo KONDO / J.Mol.Spectrosc., 105(1984)81
- 46: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of Vinylamine
Yoshiaki HAMADA, Kazuko HASHIGUCHI, Masamichi TSUBOI, Yoshinori KOGA and Shigeo KONDO / J.Mol.Spectrosc., 105(1984)93
- 47: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of Allylimine
Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Takahiro MATSUZAWA, Kaoru YAMANOUCI, Kozo KUCHITSU, Yoshinori KOGA and Shigeo KONDO / J.Mol.Spectrosc., 105(1984)453
- 48: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of Propargylimine
Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Harutoshi TAKEO and Chi MATSUMURA / J.Mol.Spectrosc., 106(1984)175
- 49: Infrared Spectrum of Propargylamine
Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Munetaka NAKATA and Mitsuo TASUMI / J.Mol.Spectrosc., 107(1984)269
- 50: Rotational Isomerism in Amines and Related Molecules. Combination of Ab Initio MO Method with Experiment in Vibrational Spectroscopy
Y.HAMADA and M.TSUBOI / J.Mol.Struct., 126(1985)291
- 51: Force Fields of Allylamine Conformers as Studied by an Ab Initio Calculation and Infrared Spectroscopy
Kaoru YAMANOUCI, Takahiro MATSUZAWA, Kozo KUCHITSU, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI / J.Mol.Struct., 126(1985)305
- 52: Ab Initio MO Study on Relationships between the Electronic State and Out-of-Plane Displacement of the Iron Atom in Four-Coordinate Fe-Porphine
Minoru SAITO and Hiroshi KASHIWAGI / J.Chem.Phys., 82(1985)848
- 53: Analysis of Raman Scattering and Fluorescent Intensity of Polymeric Film including the Absorbing Materials

- Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Keiko ITOH, Akihiro YOKOYAMA and Kenichi FUJITA / Bull.Nagoya Institute of Technol., 36(1984)167
- 54: Orientation Distribution Function in Crystallites Having Preferred Orientation around Molecular Chain Axis
Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Akihiro YOKOYAMA, Kenichi FUJITA and Nobuo KURATA / Kobunshi Ronbunshu, 42(1985)63
- 55: Polarized Cu K-Edge Xanes of Square Planar CuCl_4^{2-} Ion. Experimental and Theoretical Evidence for Shake-Down Phenomena
Nobuhiro KOSUGI, Toshihiko YOKOYAMA, Kiyotaka ASAKURA and Haruo KURODA / Chem.Phys., 91(1984)249
- 56: Temperature Dependence of Structure and Magnetic Interaction in a Dialkoxo-Bridged Binuclear Copper(II) Complex, Dichlorobis[μ -2-[[2-(dipropylamino)ethyl]thio]ethanolato- N,S, μ -O]dicopper(II)
Masahiro MIKURIYA, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO and Sigeo KIDA / Inorg.Chem., 24(1985)629
- 57: An Unusually Stable Aluminium-Alkyl Bond: Synthesis and Reactivity Studies of the Macrocyclic $\text{Al}(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4)\text{Et}$ Complex
Virgil L.GOEDKEN, Haruko ITO and Tasuku ITO / J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1984)1453
- 58: Correlation between Axial and In-Plane Coordination Bond Lengths in Tetragonal Six-Coordinate Complexes of the Trans- MX_2N_4 Type ($\text{M}=\text{Co}^{3+}$, Ni^{2+} , and Zn^{2+}). X-Ray Structural and Ab Initio Molecular Orbital Studies
Tasuku ITO, Masako KATO and Haruko ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)1556
- 59: X-Ray Structural Study on Molecular Stereochemistries of Six-Coordinate Zn(II) Complexes of Trans- ZnX_2N_4 Type. Out-of-Plane Displacement of Zn(II) from a Plane Formed by In-Plane Four Nitrogens
Tasuku ITO, Masako KATO and Haruko ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)2634

- 60: The Structures of Trans-Dichloro- and Trans-Bis(isothiocyanato)nickel(II) Complexes with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecane, and 1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecane. The Negative Correlation between the Axial and In-Plane Coordination Bond Lengths in Tetragonal Ni(II) Complexes of the Trans-NiX₂N₄ Type
 Tasuku ITO, Masako KATO and Haruko ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)2641
- 61: Preparation and Characterization of
 [CoX₂(edpp)₂]⁺(edpp=NH₂CH₂CH₂P(C₆H₅)₂, X=Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCO⁻, NCS⁻, N₃⁻, NO₂⁻) and [CoX₂(en)(dppe)]⁺(en=NH₂CH₂CH₂NH₂, dppe=(C₆H₅)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂, X=Cl⁻, Br⁻, NCS⁻). Crystal Structures of Trans(NCS,NCS),Cis(P,P)- [Co(NCS)₂(edpp)₂]Br·3H₂O·(CH₃)₂CO and Cis-(NCS,NCS),Trans(P,P)-[Co(NCS)₂(edpp)₂]-Br·CH₃OH
 Masamichi ATOH, Kazuo KASHIWABARA, Haruko ITO, Tasuku ITO and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)3139
- 62: Facile CO₂ Uptake by Zinc(II)-Tetraazacycloalkane Complexes. 1. Syntheses, Characterizations, and Chemical Properties of (Monoalkyl carbonato)(tetraazacycloalkane)zinc(II) Complexes
 Masako KATO and Tasuku ITO / Inorg.Chem., 24(1985)504
- 63: Facile CO₂ Uptake by Zinc(II)-Tetraazacycloalkane Complexes. 2. X-Ray Structural Studies of (μ-Monomethyl carbonato)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)zinc(II) Perchlorate, Zn(O₂COCH₃)([14]aneN₄)(ClO₄), Bis(μ-monomethyl carbonato)tris[(1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane)zinc(II)] Perchlorate, [[Zn([15]aneN₄)]₃(O₂COCH₃)₂](ClO₄)₄, and (Monomethyl carbonato)(1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)zinc(II) Perchlorate,
 [Zn(O₂COCH₃)(Me₄[14]aneN₄)](ClO₄)
 Masako KATO and Tasuku ITO / Inorg.Chem., 24(1985)509
- 64: Crystal and Molecular Structure of Bis(9-Triptycyl) Ether

- Hiizu IWAMURA, Tasuku ITO, Haruko ITO, Koshiro TORIUMI, Yuzo KAWADA, Eiji OSAWA, Teruyo FUJIIYOSHI and Carlos JAIME / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)4712
- 65: The Effects of Solvent Dielectrics on Some NMR Spin-Spin Couplings. A Study of Acetaldehyde in the Gaseous Phase and in Various Solvents
I.ANDO, Y.INOUE, S.WATANABE, Y.SAKAMOTO and G.A.WEBB / J.Mol.Liquids., 27(1984)179
- 66: Conformation-Dependent ^{13}C NMR Chemical Shifts of Poly(L-Alanine) in the Solid State: FPT INDO Calculation of N-Acetyl-N'-Methyl-L-Alanine Amide as a Model Compound of Poly(L-Alanine)
Isao ANDO, Hazime SAITO, Ryoko TABETA, Akira SHOJI and Takuo OZAKI / Macromol., 17(1984)457
- 67: Carbon-13 NMR Chemical Shift and Electronic Structure of Solid Polypeptides as Studied by Tight-Binding MO Theory. Polyglycine and Poly(L-Alanine)
Takeshi YAMANOBE, Isao ANDO, Hazime SAITO, Ryoko TABETA, Akira SHOJI and Takuo OZAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)23
- 68: Thermodynamics of the Highly Correlated Degenerate Anderson Model in a Crystal Field
Norio KAWAKAMI and Ayao OKIJI / J.Phys.Soc.Jpn., 54(1985)685
- 69: Coordination State Analysis of Aluminium by Al $K\alpha$: Measurement of 5-Coordination Al
You-Zhao BAI, Sei FUKUSHIMA and Yohichi GOHSHI / Yogyo-Kyokai-Shi, 92(1984)475
- 70: Molecular Orbital Calculation of X-Ray Fluorescence Spectra-S $K\beta$
Sei SUKUSHIMA, Atsuo IIDA and Yohichi GOHSHI / X-Sen Bunseki no Sinpo, 15(1984)189
- 71: An Unusual Photoproduct of o-Azidobiphenyl with Tetracyanoethylene; Trapped 2-Azacycloheptatrienyliidene
Shigeru MURATA, Tadashi SUGAWARA and Hiizu IWAMURA / J.Chem.Soc.,

- Chem. Commun., (1984)1198
- 72: π -Electron Distribution in Benz[a]indeno[1,2,3-cd]azulene and the Corresponding Azepinium Ion
Shigeru MURATA and Hiizu IWAMURA / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
57(1984)1697
- 73: 7-Diazo-7H-benz[de]anthracene and 7H-Benz[de]anthracen-7-ylidene
Akira IZUOKA, Shigeru MURATA and Hiizu IWAMURA / Bull.Chem.Soc.J-
pn., 57(1984)3526
- 74: Distribution of Magnetic Moments near the Fe-V Interface: Band-
Structure Calculation and Local-Environment Effect
N.HAMADA, K.TERAKURA and A.YANASE / J.Phys.F: Met.Phys.,
14(1984)2371
- 75: Analysis of Atomic Configuration near the Interface in the Vacuum-
Deposited Fe-V System
N.HAMADA, K.TERAKURA, K.TAKANASHI and H.YASUOKA / J.Ph-
ys.F: Met.Phys., 15(1985)835
- 76: Alloying Effect on the Electronic Structure of BCC Fe
M.MORINAGA, N.YUKAWA and H.ADACHI / J.Phys.F: Met.Phys.,
15(1985)1071
- 77: Solid Solubilities in Transition-Metal-Based f.c.c. Alloys
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.EZAKI and H.ADACHI / Phil.Mag.A,
51(1985)223
- 78: Solid Solubilities in Nickel-Based f.c.c. Alloys
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.EZAKI and H.ADACHI / Phil.Mag.A,
51(1985)247
- 79: Do We Observe the "Adiabatic" Ionizations of the Water Dimer? An
Interpretation of the Threshold Ionization Energy and the Nature of
the Ionic States
Shinji TOMODA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys.Lett., 111(1984)434
- 80: High Resolution Spectroscopy of a Few Phosphorus-Containing
Molecules

- Kentarou KAWAGUCHI, Nobukimi OHASHI, Shuji SAITO, James E. BUTLER and Eizi HIROTA / Bull.Soc.Chim.Belg., 92(1983)504
- 81: Laboratory Millimeter-Wave Spectrum of Iron Monoxide, FeO
Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / Astrophys.J.,
278(1984)L131
- 82: Free Radicals. High-Resolution Spectroscopy and Molecular Structure
Eizi HIROTA / J.Phys.Chem., 87(1983)3375
- 83: Microwave Spectroscopy of Boron Chloride (BCl). The Chlorine Nuclear Quadrupole Coupling Constant
Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
56(1983)3410
- 84: Microwave Spectroscopic Study of the SiF Radical
Mitsutoshi TANIMOTO, Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 100(1983)205
- 85: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the PO Radical
James E.BUTLER, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 101(1983)161
- 86: Microwave Spectrum of $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ in the Ground State
Naoki TANAKA, Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Shuji SAITO,
Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 103(1984)87
- 87: The Microwave Spectrum of the SiCl Radical
Mitsutoshi TANIMOTO, Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 103(1984)330
- 88: Far-Infrared Laser Magnetic Resonance Spectra of the PH and PD Radicals in $X^3\Sigma^-$
Nobukimi OHASHI, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 103(1984)337
- 89: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the BrO Radical
James E.BUTLER, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 104(1984)372

- 90: The Microwave Spectrum of the Fluoromethyl Radical, CH_2F
 Yasuki ENDO, Chikashi YAMADA, Shuji SAITO and Eizi HIROTA /
 J.Chem.Phys., 79(1983)1605
- 91: Laser Excitation Spectrum and Microwave Optical Double Resonance
 Spectrum of the 3_0^1 Band in the $\tilde{a}^3\text{A}_2-\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ System of H_2CS : The Hyper-
 fine Structure of the $\tilde{a}^3\text{A}_2$ State
 Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
79(1983)1641
- 92: The Microwave Spectrum of the N^{35}Cl Radical in the $\text{X}^3\Sigma^-$ State
 Chikashi YAMADA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
79(1983)4159
- 93: The Microwave Spectrum of a Triplet Carbene: HCCN in the $\text{X}^3\Sigma^-$
 State
 Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
80(1984)1427
- 94: Magnetic Properties of the $\tilde{\text{A}}^1\text{A}^+$ State of HCF
 R.J.BUTCHER, S.SAITO and E.HIROTA / J.Chem.Phys., 80(1984)4000
- 95: High Resolution, Cw Laser Induced Fluorescence Study of the $\text{A}^2\Pi_u-$
 $\text{X}^2\Sigma_g^+$ System of N_2^+
 Terry A.MILLER, Tetsuo SUZUKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
80(1984)4671
- 96: The Infrared Diode Laser Spectrum of the ν_2 Band of the FO_2 Radic-
 al
 Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 80(1984)4694
- 97: Microwave Spectrum and Internal Rotation of 2-Butyne-1, 1, 1- d_3
 (Dimethylacetylene), $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCD}_3$
 Jun NAKAGAWA, Michiro HAYASHI, Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi
 HIROTA / J.Chem.Phys., 80(1984)5922
- 98: The Microwave Spectrum of the Methoxy Radical CH_3O
 Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
81(1984)122

- 99: Barriers to Rotation and Inversion in Acyclic Alkylhydrazines
Keiichiro OGAWA, Yoshito TAKEUCHI, Hiroshi SUZUKI and Hiroshi
YOSHIDA / J.Mol.Struct., 126(1985)445
- 100: Attempted Isolation of Monomeric Iminophosphines. Formation of a
Sterically Protected Iminophosphine P-Sulfide and Detection of
Iminophosphines
Masaaki YOSHIFUJI, Katsuhiko SHIBAYAMA, Kozo TOYOTA, Naoki IN-
AMOTO and Shigeru NAGASE / Chem.Lett., (1985)237
- 101: Ab Initio Calculation of Diphosphene and Cyclopolyphosphanes
Masaaki YOSHIFUJI, Naoki INAMOTO, Keiji ITO and Shigeru NAGASE /
Chem.Lett., (1985)437
- 102: Fluorescence of RbH and RbD Formed by Irradiating the Mixed Gases
Rb+H₂ and Rb+D₂ with Laser Light
Hajime KATO, Yukiko TOYOSAKA and Tomonari SUZUKI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)562
- 103: Monte Carlo Study of the Surface Critical Phenomena of the Ising
Model
Makoto KIKUCHI and Yutaka OKABE / Prog.Theor.Phys., 73(1985)32
- 104: Theoretical Prediction and Experimental Confirmation of Relative
Stabilities of Isomeric Allyl Anions from Enamines and Vinyl Ethers
Satoshi INAGAKI, Koji IWASE and Naomi GOTO / J.C.S.Perkin Trans-
.II, (1984)2019
- 105: Orbital Phase Design of Acyclic Electron Localizing and Delocaliz-
ing π -Conjugated Polyions and Related Systems
Satoshi INAGAKI, Koji IWASE and Hirofumi KAWATA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)601
- 106: Preferred Conformations of 1-Alkyl-2-Arylethane and 1,2-Diaryl-
Ethane Derivatives in Relation to the Attractive Interaction betwe-
en Hydrocarbon Groups
M.HIROTA, K.ABE, H.SUEZAWA and M.NISHIO / J.Mol.Struct.,
126(1985)455

- 107: Preferred Conformations of *cis*-4-Hydroxy-2-chromancarboxylates and Related Compounds. Molecular Force Field Interpretation
Minoru HIROTA, Kazuhisa ABE, Masamichi SHIBATA, Hiroko SUEZAWA, Kaoru HANAYA, Takashi MURAMATSU and Yusaku IKEGAMI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)2445
- 108: A Theoretical Study on the Photochemical Reactions of 2,3-Diazabicyclo[2.1.1]hex-2-ene
Hidetsugu TANAKA / Chem.Phys., 91(1984)399
- 109: Influence of Predation on Species Coexistence in Volterra Models
Yasuhiro TAKEUCHI and Norihiko ADACHI / Math.Biosci., 70(1984)65
- 110: A Molecular Dynamics Study of the Structure of an LiCl·4H₂O Solution
Philippe BOPP, Isao OKADA, Hitoshi OHTAKI and Karl HEINZINGER /
Z.Naturforsch., 40a(1985)116
- 111: Structure of Solvated Lithium and Chloride Ions in Formamide
Hitoshi OHTAKI and Hideo WADA / J.Solution Chem., 14(1985)209
- 112: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Mono(glycinato)copper(II) and Tris(glycinato)-cuprate(II) Complexes in Aqueous Solution
Kazuhiko OZUTSUMI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
57(1984)2605
- 113: Structure and Properties of Thallium(I) Formate Solutions
Kazuhiko OZUTSUMI, Hitoshi OHTAKI and Asao KUSUMEGI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)2612
- 114: Electronic Properties of Disulfide Bond V
Mitsuo HONDA and Masahiro TAJIMA / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn.,
27(1984)689
- 115: The Conformers of 2,2'-Bipyridine in the Phosphorescent Triplet State as Studied by Electron Spin Resonance and Phosphorescence
Mikio YAGI, Kazuhiro MAKIGUCHI, Atsushi OHNUKI, Kazuhiro SUZUKI, Jiro HIGUCHI and Shigeru NAGASE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)252

- 116: Dynamic Analysis of Electron Density in the Course of the Internal Motion of Molecular System
Akitomo TACHIBANA, Kenzi HORI, Yoshihiro ASAI and Tokio YAMABE / J.Chem.Phys., 80(1984)6170
- 117: Ab Initio Studies on the Geometrical and Vibrational Structures of Polymers
Hiroyuki TERAMAE, Tokio YAMABE and Akira IMAMURA / J.Chem.Phys., 81(1984)3564
- 118: Ab Initio MO Study of Acetylene Adsorbed on Ni(111) Surface
Hisayoshi KOBAYASHI, Hiroyuki TERAMAE, Tokio YAMABE and Masaru YAMAGUCHI / Surf.Sci., 141(1984)580
- 119: A New Method for Partition of Interaction Energy. Relation between Stabilization Energy and Orbital Mixing
Kenzi HORI, Yoshihiro ASAI and Tokio YAMABE / Theoret.Chim.Acta(Berl.), 66(1984)77
- 120: Dynamics of Double Proton Exchange in the Formamidine-Water System
Tokio YAMABE, Koichi YAMASHITA, Meguru KAMINOYAMA, Masahiko KOIZUMI, Akitomo TACHIBANA and Kenichi FUKUI / J.Phys.Chem., 88(1984)1459
- 121: Reaction Ergodography for Unimolecular Decomposition of Ethanol
Tokio YAMABE, Masahiko KOIZUMI, Koichi YAMASHITA and Akitomo TCHIBANA / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)2255
- 122: Theoretical Study on Dinitrogen Complexes. Relation between Facility of Protonation and Difference of Electronic Structures of d^6 and d^8 Complexes
Kenzi HORI and Tokio YAMABE / Can.J.Chem., 62(1984)1329
- 123: A New Spin-Specific Mechanism of Attractive Vibronic Interaction
Akitomo TACHIBANA, Kenzi HORI and Tokio YAMABE / Chem.Phys.Lett., 112(1984)279
- 124: Electronic Structures of Vinylazide, Vinylnitrene and 2H-Azirine. Mechanism of the Reaction from Vinylazide to 2H-Azirine

- Tokio YAMABE, Meguru KAMINOYAMA, Tsutomu MINATO, Kenzi HORI,
Kazuaki ISOMURA and Hiroshi TANIGUCHI / Tetrahedron, 40(1984)2095
- 125: Electronic Structure of Polyperylene
K.TANAKA, K.UEDA, T.KOIKE and T.YAMABE / Solid State Commun.,
51(1984)943
- 126: Synthesis and Physical Properties of Azapolycyclic Hydrocarbons. Part 1. Preparation of 1-Azabenzanthrone and its Condensation Products and their Structural Determination
Satoshi IWASHIMA, Toyotoshi UEDA, Hitoshi HONDA, Toshitsugu TSUJIOKA, Mitsuru OHNO, Junji AOKI and Teruo KAN / J.C.S.Perkin Trans.I, (1984)2177
- 127: Si(111) 7x7 Reconstruction: Strain in the Adatom Model
Tsuyoshi YAMAGUCHI / Phys.Rev.B, 30(1984)1992
- 128: Accurate Hellmann-Feynman Force Method for the Study of the First and Second Derivatives of Potential Energy Hypersurface
H.NAKATSUJI and K.KANDA / "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics", J.P.DAHL and J.AVERY eds., Plenum, (1984)771
- 129: Cluster Expansion of the Wave Function. Valance and Rydberg Excitations and Ionizations of Ethylene
Hiroshi NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 80(1984)3703
- 130: Theoretical Study of the Metal Chemical Shift in Nuclear Magnetic Resonance. Ag, Cd, Cu, and Zn Complexes
H.NAKATSUJI, K.KANDA, K.ENDO and T.YONEZAWA / J.Am.Chem.Soc.,
106(1984)4653
- 131: Theoretical Study of the Metal Chemical Shift in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Mn Complexes
K.KANDA, H.NAKATSUJI and T.YONEZAWA / J.Am.Chem.Soc.,
106(1984)5888
- 132: Electronic Structures and Reactivities of Metal-Carbon Multiple Bonds; Schrock-Type Metal Carbene and Metal Carbyne Complexes

- Jiro USHIO, Hiroshi NAKATSUJI and Teijiro YONEZAWA /
 J.Am.Chem.Soc., 106(1984)5892
- 133: Theoretical Study of Silanone. Thermodynamic and Kinetic Stability
 Takako KUDO and Shigeru NAGASE / J.Phys.Chem., 88(1984)2833
- 134: Silylene-Disilene Isomerizations. A Theoretical Study
 Shigeru NAGASE and Takako KUDO / Organometallics, 3(1984)1320
- 135: Barrier Heights and Transition States for the Interconversions of
 Sila-Olefins (Silenes) and Silanediyls. A Theoretical Study
 Shigeru NAGASE and Takako KUDO / J.Chem.Soc., Chem.Commun.,
 (1984)1392
- 136: The C-13 NMR Spectra of Thiophenes. II. 2-Substituted Thiophenes
 Kunimi FIJIEDA, Kensuke TAKAHASHI and Tyo SONE / Bull.Chem.Soc.J-
 pn., 58(1985)1587
- 137: Direct Monte-Carlo Simulation on Rarefied Gas Flow
 Masaru USAMI, Tetsuo FUJIMOTO and Seizo KATO / Re-
 s.Rep.Fac.Eng.Mie Univ., 9(1984)1
- 138: Studies of Structures and Properties of Liquid Water by Computer
 Simulations
 Yosuke KATAOKA / J.Cryst.Soc.Jpn., 26(1984)271
- 139: Metal-Metal Bonds Extended over a Porphyrin Ring. 1. Syntheses of
 (TPP)Sn-M(CO)_{n-1}-Hg-M(CO)_n and (TPP)In-M(CO)_n (M(CO)_n = Mn(CO)₅,
 Co(CO)₄) and X-Ray Molecular Structure Analysis of (TPP)Sn-Mn(CO)₄-
 Hg-Mn(CO)₅ · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂
 Satoru ONAKA, Yoshinori KONDO, Masahiro YAMASHITA, Yukinobu
 TATEMATSU, Yoshio KATO, Masafumi GOTO and Tasuku ITO / In-
 org.Chem., 24(1985)1070
- 140: Ring-Opening of Oxirane by Nucleophilic Attack. Transition States
 and Paired Interacting Orbitals.
 Hiroshi FUJIMOTO, Itaru HATAUE, Nobuaki KOGA and Terumasa
 YAMASAKI / Tetrahedron Lett., 25(1984)5339
- 141: Orbital Transformations in Configuration Analysis. A Simplifica-

- tion in the Description of Charge Transfer
Hiroshi FUJIMOTO, Nobuaki KOGA and Itaru HATAUE / J.Phys.Chem.,
88(1984)3539
- 142: A Theoretical Study of Lone-Pair Orbitals in Chemical Interactions
Hiroshi FUJIMOTO, Terumasa YAMASAKI, Itaru HATAUE and Nobuaki
KOGA / J.Phys.Chem., 89(1985)779
- 143: Theoretical Studies on the Conformation of Angiotensin II by Means
of Empirical Potential Energy Minimization Method
Teruaki FUJIWARA, Takeshi IWAI, Motoji UYEDA and Osamu TANIMOTO /
Mem.Fac.Eng.Osaka City Univ., 25(1984)187
- 144: Reactions of Metal Complexes with Carbohydrates. Synthesis and
Structure of (2-[(2-Aminoethyl)amino]-2-deoxy-L-
sorbose)(ethylenediamine)-nickel(II) Dichloride Hemi Methanol
Solvate: $[\text{Ni}(\text{en})(\text{L-sor-en})]\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$ (en=ethylene-diamine and
sor=sorbose)
Taro TSUBOMURA, Shigenobu YANO, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO and
Sadao YOSHIKAWA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)1833
- 145: Reactions of Metal Complexes with Carbohydrates: Isolation and
Characterization of Novel Nickel(II) Complexes Containing N-
Glycoside Ligands Derived from Amino Sugars
Shigenobu YANO, Yuichi SAKAI, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO, Haruko
ITO and Sadao YOSHIKAWA / Inorg.Chem., 24(1985)498
- 146: Chemisorption of Molecular Nitrogen on Palladium Surfaces at and
above Room Temperature
Eizo MIYAZAKI, Isao KOJIMA and Sumio KOJIMA / Langmuir,
1(1985)264
- 147: Rotamers of Some Radical-Ions as Evidenced by Optical and ESR
Spectroscopy
Tadamasa SHIDA and Takamasa MOMOSE / J.Mol.Struct., 126(1985)159
- 148: Catalyst Preparation Procedure Probed by EXAFS Spectroscopy.
2. Cobalt on Titania

- Kazuyuki TOHJI, Yasuo UDAGAWA, Shuji TANABE, Takashi IDA and Akifumi UENO / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)5172
- 149: Ionization Collisions between Two Excited Atoms: Application of the Glauber Amplitude in the Framework of the Impulse Approximation
Toshizo SHIRAI, Yohta NAKAI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 30(1984)1672
- 150: Electronic Transitions in Atomic and Molecular Dynamic Processes
Hiroki NAKAMURA / J.Phys.Chem., 88(1984)4812
- 151: A Semiclassical Theory in Phase Space for Molecular Processes: Formalism Based on Dynamical Characteristic Function
Kazuo TAKATSUKA and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 82(1985)2573
- 152: Possibility of Hydrogen-Deuterium Exchange at Surface Irregularities of MgO: An Ab Initio MO Study
Hiroaki FUJIOKA, Shinichi YAMABE, Yasunori YANAGISAWA, Keiko MATSUMURA and Ryoitiro HUZIMURA / Surf.Sci., 149(1985)L53
- 153: Electronic Structure of Small Palladium and Platinum Clusters
E.MIYOSHI, Y.SAKAI and S.MORI / Chem.Phys.Lett., 113(1985)457
- 154: The Electronic State of Chlorophyll and the Reaction Center of Photosynthesis
Fumihiko HIROTA and Sachiyo ISOBE / Bull.Fac.Edu.Shizuoka Univ., Natural Sciences Series, (1984)33
- 155: A Cluster Expansion Theory with Multireference Functions Using the Unitary Ansatz
Kiyoshi TANAKA and Hidemi TERASHIMA / Chem.Phys.Lett., 106(1984)558
- 156: Studies on the Structure of Molten AlCl₃-NaCl Mixtures by the MD Simulation
Setsuko TAKAHASHI, Nobuyuki KOURA and Takayuki MUNETA / Denki Kagaku, 52(1984)631
- 157: Absolute Stereochemistry of (+)-1,8a-Dihydro-3,8-Dimethylazulene, a Labile Biosynthetic Intermediate for 1,4-Dimethylazulene. De-

- termination by Theoretical Calculation of CD Spectra and Verification by Synthesis of Model Compounds
- Nobuyuki HARADA, Jun KOHORI, Hisashi UDA, Koji NAKANISHI and Reiji TAKEDA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)423
- 158: Theoretical Study of Electron Impact Mass Spectrometry. II. Ab Initio MO Study of the Fragmentation of Ionized 1-Propanol
- Takae TAKEUCHI, Shoko UENO, Masao YAMAMOTO, Toshio MATSUSHITA and Kichisuke NISHIMOTO / Int.J.Mass Spectrom.Ion Processes, 64(1985)33
- 159: Stoichiometry, Electrical Properties, and Electronic Structure of $\text{Cr}_{1.70}\text{Nb}_{2.30}\text{Se}_{10}$
- T.MORI, Y.YOKOGAWA, A.KOBAYASHI, Y.SASAKI and H.KOBAYASHI / Solid State Commun., 52(1984)653
- 160: Ab Initio Calculation of the Transition State for the Cope Rearrangement
- Yoshihiro OSAMURA, Shigeki KATO, Keiji MOROKUMA, David FELLER, Ernest R.DAVIDSON and Weston T.BORDEN / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)3362
- 161: Intramolecular CH...M Interaction: Theoretical Study of the Structure of Six-Coordinate $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2(\text{X})_2(\text{Y})$
- Nobuaki KOGA, Shigeru OBARA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)4625
- 162: Structure and Stability of Oxyallyl. An MCSCF Study
- Yoshihiro OSAMURA, Weston T.BORDEN and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)5112
- 163: Reaction Mechanisms of Oxidative Addition $[\text{H}_2 + \text{Pt}^0(\text{PH}_3)_2 \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_2]$ and Reductive Elimination $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{H})(\text{CH}_3)(\text{PH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Pt}^0(\text{PH}_3)_2]$. Ab Initio MO Study
- Shigeru OBARA, Kazuo KITAURA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)7482
- 164: Intramolecular CH...M Interaction: Ab Initio MO Study of the

- Structure of $Ti(CH_3)(PH_3)_2(X)_2Y$
Shigeru OBARA, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
J.Organomet.Chem., 270(1984)C33
- 165: Relative Conformer Stability of Diphosphine and
Phosphinodifluorophosphine: An Ab Initio Study
K.D.SEN, K.OHTA and K.MOROKUMA / J.Mol.Struct., Theochem.,
109(1984)287
- 166: Role of Sulfur d Orbitals in the S...N Bond Stability of Am-
monioalkylsulfuranes
Keiji MOROKUMA, Mitsuyasu HANAMURA and Kinya AKIBA / Chem.Lett.,
(1984)1557
- 167: Possible Gas-Phase Ion Pairs in Amine-HCl Complexes. An Ab Initio
Theoretical Study
Zdzislaw LATAJKA, Shogo SAKAI, Keiji MOROKUMA and Henryk RATAJ-
CZAK / Chem.Phys.Lett., 110(1984)464
- 168: Theoretical Studies of the Gas-Phase Proton Affinities of
Molecules Containing Phosphorus-Carbon Multiple Bonds
L.L.LOHR, H.B.SCHLEGEL and K.MOROKUMA / J.Phys.Chem.,
88(1984)1981
- 169: On the Proton Field Gradient of Ice Ih
Ernest R.DAVIDSON and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett.,
111(1984)7
- 170: A Proposed Antiferroelectric Structure for Proton Ordered Ice Ih
Ernest R.DAVIDSON and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys., 81(1984)3741
- 171: A Theoretical Study on the Inter-Chain Interactions in Poly(amino
acid)s
Masaru OHSAKU, Masahiro TAKETOSHI and Akira IMAMURA /
J.Mol.Struct., Theochem., 119(1985)307
- 172: Ab Initio SCF MO Conformational Analysis of 2,3-Butadien-1-ol
Masaru OHSAKU and Akira IMAMURA / J.Mol.Struct., Theochem.,
119(1985)319

- 173: Role of Catalytic Residues in the Formation of a Tetrahedral Adduct in the Acylation Reaction of Bovine β -Trypsin: A Molecular Orbital Study
Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA / J.Mol.Biol., 179(1984)103
- 174: Energy Decomposition Analysis of Borane Monoammoniate: Origin of the Rotational Barrier to Nonrigid Rotation
K.AKAHANE, S.NAKAGAWA and H.UMEYAMA / J.Mol.Struct., 126(1985)381
- 175: Visualization of Electrostatic Recognition by Enzymes for their Ligands and Cofactors
Haruki NAKAMURA, Katsuichiro KOMATSU, Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA / J.Mol.Graphics, 3(1985)2
- 176: Ab Initio CI Study of the Hydrogen Abstraction by $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$
Takayuki FUENO, Okitsugu KAJIMOTO and Vlasta Bonacic-KOUTECKY / J.Am.Chem.Soc., 106(1984)4061
- 177: Phase Transitions of Anisotropic Heisenberg Antiferromagnets on the Triangular Lattice
S.MIYASHITA and H.KAWAMURA / J.Phys.Soc Jpn., 54(1985)
- 178: New Approach to Minimal Basis Set with Localized Orbitals: Basic Aspects and Simple Examples
T.HOSHINO, T.ASADA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B., 31(1985)2005
- 179: An Effective Algorithm for Obtaining Polynomials for Dimer Statistics. Application of Operator Technique on the Topological Index to Two- and Three- Dimensional Rectangular and Torus Lattices
Haruo HOSOYA and Akiko MOTOYAMA / J.Math.Phys., 26(1985)157
- 180: Ab Initio MO Study on Equilibrium Bond Distance between Fe and Pyridine in Bis(Pyridine)(Porphinato) Iron for Various Electronic States
Minoru SAITO and Hiroshi KASHIWAGI / J.Chem.Phys., 82(1985)3716
- 181: Conformational and Energy Analyses of Proline-Containing Model Peptides for β -Turn
Hiroshige MIZUNO, Sannamu LEE, Hideaki NAKAMURA, Tetsuo KATO,

- Nobuhiro GO and Nobuo IZUMIYA / Pept.Chem.1983, (1983)145
- 182: Conformational and Energy Analyses of Cyclo(-L-Pro-L or D-Val-)₂
Hiroshige MIZUNO, Hideaki NAKAMURA, Nobuhiro GO, Toshihisa UEDA,
Sannamu LEE, Tetsuo KATO and Nobuo IZUMIYA / Pept.Chem.1984,
(1984)113
- 183: β -Turn Model Peptide Cyclo(-D-Phe-L-Pro-Aca-): Energy Calculation,
Crystalline Structure and Solution Conformation
Sannamu LEE, Masahiro MIKURIYA, Hiroshige MIZUNO, Hideaki
NAKAMURA, Yasushi KODERA, Tetsuo KATO, Nobuhiro GO and Nobuo
IZUMIYA / Pept.Chem.1984, (1984)117
- 184: Conformations and CD Curves of Cyclo(L- or D-Phe-L-Pro-
Aca): Cyclized Models for Specific Types of β -Bends
Sannamu LEE, Hiroshige MIZUNO, Hideaki NAKAMURA, Yasushi KODERA,
Tetsuo KATO, Nobuhiro GO and Nobuo IZUMIYA / FEBS Lett.,
174(1984)310
- 185: Conformational Energy Analysis and Mechanical Properties of Poly-
glycine II
Hideaki NAKAMURA and Nobuhiro GO / Int.J.Peptide Protein Res.,
25(1985)232
- 186: Collisional Ionization of a Highly Excited Neon Atom by Vibration-
al Deexcitation of Tetramethylsilane and Neopentane Molecules
Kaoru YAMANOUCHI, Masashi UEMATSU, Tamotsu KONDO and Kozo KUCHIT-
SU / Int.J.Quant.Chem., Quant.Chem.Symp., 18(1984)497
- 187: Rotational Isomerism as Studied by Nuclear Quadrupole Coupling.
Theoretical and Experimental ¹⁴N χ Tensors for Hydrazine, Methylh-
ydrazine, and 1,2-Dimethylhydrazine
Kaoru YAMANOUCHI, Masaaki SUGIE, Harutoshi TAKEO, Chi MATSUMURA
and Kozo KUCHITSU / J.Mol.Struct., 126(1985)321
- 188: Ab Initio Studies on the Vacuum Ultraviolet (VUV) Excimer Emission
Spectra of NeB⁺ and ArB⁺
Suehiro IWATA and Nobuyuki SATO / J.Chem.Phys., 82(1985)2346

- 189: Many-Polaron Theory for CDW, SDW and Superconducting Phases in One-Dimensional N-Sites N-Electrons System — Quantum-Classic Crossover —
Keiichiro NASU / J.Phys.Soc.Jpn., 54(1985)1933
- 190: Force and Virial Formula in the Linear Combination of Atomic Orbitals X_α Method and its Application to Oxygen Chemisorption on the Al(111) and Mg(0001) Surfaces
Chikatoshi SATOKO / Phys.Rev.B., 30(1984)1754
- 191: Applications of Force Analysis to Interactions between Oxygen Atoms and Surface Atoms on the Al(111) and Mg(0001) Surfaces
Chikatoshi SATOKO / "Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces", A.YOSHIMORI and M.TSUKADA eds., Springer-Verlag, (1985)104
- 192: Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectra of Photosystem I and II in Chlorella Pyrenoidosa
I.YAMAZAKI, M.MIMURO, N.TAMAI, T.YAMAZAKI and Y.FUJITA / FEBS Lett., 179(1985)65
- 193: Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy of Excitation Energy Transfer — Photoexcitation Transport in Light-Harvesting Antenna System in Algae —
Iwao YAMAZAKI, Mamoru MIMURO, Toshiro MURAO, Tomoko YAMAZAKI, Keitaro YOSHIHARA and Yoshihiko FUJITA / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Industrial Chem., (1984)75
- 194: Importance of Attachment Cross-Sections of F^- Formation for the Effective Ionisation Coefficients in SF_6
Makoto HAYASHI and Tetsuo NIMURA / J.Phys.D: Appl.Phys., 17(1984)2215
- 195: Heptalene
M.KATAOKA, S.KOSEKI, T.NAKAJIMA and K.IIDA / Nouveau Journal de Chimie, 9(1985)135
- 196: Generation of Stereoisomeric Structures Using Topological Informa-

tion Alone

Hidetsugu ABE, Hiroshi HAYASAKA, Yoshikatsu MIYASHITA and
Shinichi SASAKI / J.Chem.Inf.Comput.Sci., 24(1984)216

197: A Computer Program for Generation of Constitutionally Isomeric
Structural Formulas

Hidetsugu ABE, Tohru OKUYAMA, Iwao FUJIWARA and Shinichi SASAKI /
J.Chem.Inf.Comput.Sci., 24(1984)220

198: ^1H and ^{13}C NMR Study on Rotation of Congested Methyl Groups in
Methyl Substituted Phenanthrenes, Fluorenes, and Fluorenones

K.TAKEGOSHI, F.IMASHIRO, T.TERA0 and A.SAIKA / J.Chem.Phys.,
80(1984)1089

199: A Note on the Convergence of Multiconfigurational Many-Body Per-
turbation Theory

Naoto IJIMA and A.SAIKA / Int.J.Quant.Chem., 27(1985)481

200: Molecular Structure of 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene and In-Plane
Molecular Rotation of Some Methyl-Substituted Naphthalenes in
Solids

Fumio IMASHIRO, Kiyonori TAKEGOSHI, A.SAIKA, Zenei TAIRA and
Yutaka ASAHI / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)2341

201: Cd-He 混合気体中の電子スオームパラメータ

林 真, 吉田靖久

電気学会放電研究会 ED-84-27 (1984)

202: C_2H_6 と Si_2H_6 の電子衝突断面積と電子スオームパラメータ

林 真, 大塚 裕

電気学会放電研究会 ED-84-25 (1984)

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（昭和60年6月30日現在）

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0(HA0)	諸熊奎治	(9)	11	160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170
AA1(HA4)	里子允敏	(4)	2	190 191
AA2(HB4)	広田栄治	(9)	19	80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98
AA3	高谷秀正	(3)	0	
AA4	岩村秀	(4)	3	71 72 73
AA5(HA7)	伊藤翼	(4)	9	56 57 58 59 60 61 62 63 64
AA6(HA1)	柏木浩	(4)	2	52 180
AB0	木村啓作	(2)	0	
AB1	関一彦	(3)	0	
AB2(HA8)	小谷野猪之助	(3)	1	25
AB7	木村克美	(4)	0	
AB8	正嶋宏祐	(2)	0	
AC1	渡辺誠	(10)	0	
AC4	R.POIRIER	(1)	0	
AC6(HB0)	宇田川康夫	(4)	1	148
AC7	花崎一郎	(10)	0	
AD4(HB5)	中村宏樹	(3)	3	149 150 151
AD7(HC3)	吉原経太郎	(5)	0	
AD8	山崎巖	(4)	2	192 193
AE0(HB6)	太田勝久	(1)	1	165
AE6(HB8)	那須奎一郎	(2)	1	189
AE8(HB9)	大峰巖	(2)	1	36
AF0	北川禎三	(4)	0	
AF2(HC2)	E.DAVIDSON	(1)	3	160 169 170
AF3	武居文彦	(3)	0	
AF4	島村勲	(1)	0	
AF5	B.YOON	(1)	0	
AF6	手老省三	(1)	0	
AF7	金宜洛	(1)	0	
AF8(HC4)	W.PERSON	(1)	0	
AF9	K.NO	(1)	0	
AG0	Y.LEE	(1)	0	
BA5	榊茂好	(1)	0	
BB5	山崎秀郎	(1)	0	
BD0	加藤肇	(1)	1	102
BE2	細矢治夫	(1)	2	9 179
BE5	広田文彦	(1)	1	154
BE7	渡辺義孝	(1)	0	
BH2	岩田末広	(1)	0	
BI4	高木秀一	(1)	0	
BK6	安部雅子	(1)	0	
BK7	岩村秀	(5)	3	71 72 73

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
BK8	長岡伸一	(1)	0	
BK9	加藤良清	(1)	0	
BL0	塚田捷	(1)	0	
BL1	秋山満	(1)	0	
BL2	富樫雅文	(1)	0	
BL3	小原繁	(1)	3	161 163 164
BL4	小塚宗輝	(1)	0	
BL5	神田精一	(1)	0	
BL6	高瀬精一	(1)	0	
BL7	山川仁	(1)	0	
BL8	北原和夫	(1)	0	
BL9	小杉信博	(1)	1	55
BM0	中西浩一郎	(1)	4	11 12 13 14
BM1	柴田周三	(1)	0	
CA0	大旗淳	(2)	0	
CA4	郷信広	(8)	5	181 182 183 184 185
CA8	岡田謙吉	(9)	3	2 31 138
CB0	坂部知平	(5)	2	21 22
CB1	田中二郎	(3)	0	
CB2	梅山秀明	(5)	3	173 174 175
CB7	笛野高之	(4)	1	176
CB8	生田茂	(1)	4	17 18 27 32
CC0	G.HALL	(6)	3	140 141 142
CC1	津田穰	(2)	1	40
CC2	中辻博	(7)	5	128 129 130 131 132
CC7	浅田寿生	(5)	1	178
CD0	中西浩一郎	(8)	4	11 12 13 14
CD1	岡田勲	(4)	2	33 110
CD3	山寺秀雄	(6)	0	
CD5	西本吉助	(8)	4	1 16 108 163
CD7	小西英之	(5)	0	
CE0	大野公男	(15)	1	155
CE1	野村興雄	(1)	3	27 28 29
CE2	酒井章吾	(1)	0	
CE3	楠勲	(1)	0	
CE5	広田文彦	(1)	1	154
CE6	加藤博史	(3)	0	
CE9	前田松夫	(7)	2	53 54
CF2	足立裕彦	(1)	4	15 76 77 78
CF7	谷本修	(2)	1	143
CF8	佐々木慎一	(8)	2	196 197
CG1	鈴木哲	(1)	0	
CG4	柴田周三	(3)	0	
CG9	永田親義	(4)	3	24 37 42
CH1	権平健一郎	(5)	0	
CH5	尾中証	(1)	1	139
CH6	松本志郎	(3)	1	26

<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
CH8	森永正彦	(1)	4	15 76 77 78
CH9	雑賀亜幌	(5)	6	161 163 164 198 199 200
CJ1	尾形照彦	(1)	0	
CJ3	野島正朋	(2)	0	
CJ5	松為宏幸	(3)	0	
CJ6	大沢映二	(2)	5	4 5 6 7 8
CK0	桜井実	(2)	0	
CK1	今村詮	(7)	2	171 172
CK2	細矢治夫	(2)	2	9 179
CK6	佐々木喜男	(5)	0	
CK7	小杉信博	(3)	1	55
CK8	町田勝之輔	(2)	0	
CK9	伊藤礼吉	(5)	0	
CL4	田中文夫	(1)	0	
CL6	寺倉清之	(2)	2	74 75
CL7	志田忠正	(3)	2	3 147
CL8	山本正夫	(3)	1	158
CL9	加藤夏樹	(2)	0	
CM2	矢野重信	(4)	2	144 145
CM4	宮崎栄三	(4)	1	146
CM8	楠正美	(1)	0	
CN1	竹中章郎	(2)	0	
CN3	大滝仁志	(7)	4	110 111 112 113
CN4	山崎秀郎	(1)	0	
CN5	山口豪	(2)	1	127
CN6	大里斉	(1)	0	
C01	後藤良宣	(2)	0	
C05	山辺信一	(2)	2	20 152
C06	広田穰	(2)	2	106 107
C07	永瀬茂	(3)	6	100 101 115 133 134 135
C08	鷺田伸明	(1)	0	
CP0	坪井正道	(5)	8	44 45 46 47 48 49 50 51
CP2	内藤豊昭	(1)	0	
CP4	林真	(2)	3	194 201 202
CP5	吉川研一	(1)	2	34 35
CP7	高橋憲助	(2)	1	136
CP9	吉川典彦	(2)	0	
CQ1	斎藤喜彦	(3)	1	43
CQ2	岡本宏	(2)	1	30
CQ3	垣谷俊昭	(2)	0	
CQ4	長谷川勘一	(2)	0	
CQ6	寺田幸正	(1)	0	
CQ8	樋口治郎	(1)	1	115
CR2	森健彦	(2)	1	159
CR4	岩田末広	(8)	1	188
CR7	本田満男	(1)	1	114
CR9	寺岡義博	(1)	0	

<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
CS1	山口克	(4)	2	39 118
CS3	山辺時雄	(11)	10	116 117 118 119 120 121 122 123 124 125
CS4	合志陽一	(3)	2	69 70
CS5	酒井嘉子	(2)	1	153
CS6	興地斐男	(2)	1	68
CT5	影本彰弘	(4)	1	16
CT9	山内薫	(2)	3	51 186 187
CU2	藤村亮一郎	(2)	1	152
CU5	稲垣都士	(4)	2	104 105
CU6	千原秀昭	(1)	0	
CU8	館脇洋	(2)	0	
CV3	木村昌史	(5)	0	
CV4	植村允勝	(1)	0	
CV5	須藤進	(1)	0	
CV6	島信幸	(1)	0	
CV7	甲木伸一	(3)	0	
CV9	上田豊甫	(2)	1	126
CW0	蒲池幹治	(1)	0	
CW1	小林宏	(4)	0	
CW6	松本尚英	(1)	1	41
CW7	小浦延幸	(2)	1	156
CX0	浜野英一	(3)	0	
CX1	尾崎芳昭	(1)	0	
CX2	佐々木とく	(1)	0	
CX4	稲山誠一	(1)	0	
CX5	渡辺巖	(2)	0	
CX9	永吉秀夫	(2)	1	38
CY1	佐々木千枝	(1)	0	
CY3	福留秀雄	(3)	0	
CY7	中川邦明	(1)	0	
CZ0	徳江郁雄	(3)	0	
CZ1	川村光	(1)	0	
CZ2	加藤征三	(4)	1	137
CZ3	安部明広	(4)	0	
CZ4	安藤勲	(3)	3	65 66 67
CZ5	中島章夫	(4)	0	
CZ6	加藤晋二	(5)	0	
CZ7	高野宏	(1)	0	
CZ8	平野恒夫	(3)	0	
CZ9	宮下精二	(1)	1	177
DA1	岡野豊	(5)	1	103
DA2	堀憲次	(1)	2	116 123
DA3	青柳淳	(2)	0	
DA4	池田研介	(3)	0	
DA5	友田真二	(1)	1	79
DA6	高瀬精一	(1)	0	
DA7	内田佳夫	(1)	0	

<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
DA8	能勢修一	(1)	0	
DA9	橘田紘洋	(1)	0	
DB0	寺阪利孝	(1)	0	
DB2	小川桂一郎	(1)	1	99
DB3	井口馨	(5)	1	23
DB4	深沢義正	(1)	0	
DB5	松浦博厚	(4)	0	
DB6	原田宣之	(1)	1	157
DB7	吉藤正明	(2)	2	100 101
DB8	秋元肇	(1)	0	
DB9	神沼二真	(3)	0	
DC0	秋山満	(1)	0	
DC1	安部雅子	(1)	0	
DC2	中村振一郎	(1)	0	
DC3	篠野嘉彦	(3)	0	
KA2	上田基二	(2)	0	
KA4	品川泰子	(3)	0	
OA1	中研一	(2)	0	
QA5	竹内康博	(1)	1	109

編 集 後 記

梅雨が明けたかなと思っていたらいつのまにかニィニィゼミが鳴き、アブラゼミが鳴き、クマゼミまでも鳴くようになってしまっただけで夏真盛りである。子供の頃はセミ取りを得意とし、どんな分りにくいところに止まっているセミも一目で見つけるとか、地面をざっと見て幼虫の穴を見つけ出して捕えることができた。こんなことでも熟練と勘が要るらしく、いまでも時たま試みて見るときがあるが40路も近い今日この頃ではさっぱり駄目で能力の衰えをイタク感ずることがある。

さてスーパーコンピュータを含む新システムの導入準備も今が真盛りとなって、検討・打合せに明け暮れる毎日が続いている。新システムはハードウェアとしての規模もさることながら、ハード、ソフト面に数々の新機軸を盛り込んでいるため、当初予想されなかったいろいろな難問が顔を出すこともしばしばでありセンター職員、メーカー職員ともに頭を悩ませている。これらを一つ一つ乗り越えながら完成を目指しているところである。ツクツクハウシが鳴き終る頃には一段落つくことができるかどうか。ものによっては段階的なサービスになるものもあるが来年1月には、利用者に使ってもらえるシステムが出現する訳で、乞う御期待。

(7月下旬 記) 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 1985年8月発行

No.6 (1984年4月～1985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