

マイクロコンピューターを利用した分子モデリングと、双極子モーメントおよび分子回転(マイクロ波吸収スペクトル)計算への応用

矢野敬幸

1 はじめに

著者の研究室では、分子の構造やその運動の理解のために、マイコンを利用する研究を行ってきた¹⁾。学生のマイコンに対する強い関心を化学の授業にとり入れること、およびマイコンがなければ実施できないような有意義な化学教育を目指している。ここでは、化学教育用に開発したものであるが、構造化学研究にも利用できるソフトウェアの1つを、報告することにする。

2 プログラム開発の意図

このソフトウェアは、(1) 分子の空間的な形を、コンピューター・グラフィクスを通して明瞭につかむこと、および(2) 双極子モーメントやマイクロ波吸収スペクトルと、分子の構造との間にある密接な関連性を、作成した分子モデルを利用して、視覚的に示すことを目的として開発されたものである。

一般に、結合距離や結合角のデータをもとに分子内の各原子の3次元座標を決定することは最も重要なことであるが、手間のかかるステップでもある。マイコン画面上での分子モデリング(原子位置のセッティング)を通じて、原子の3次元座標が得られるなら、大変便利である。それも、原子を1個ずつセットするだけでなく、分子のもつ対称性を最大限利用することで、複数の原子を

まとめてセットしていくことができるなら、人力の手間を大幅に軽減できる。分子モデリングのプログラム（プログラム 1 とする）は、分子の対称性を高度に利用できるよう、豊富な対称操作機能を持ち、これらの操作はファンクションキーでできるようになっている。この機能は、単に入力操作を省力化するだけでなく、教育的意味がある。1つの分子をモデリングする方法は1通りとは限らないので、ユーザー自身が対称性を利用した最適の入力操作を考えることで、分子構造についてのより深い理解が得られるようになっている。

モデリング操作によって決定された、各原子の座標値、種類および結合データを、分子名を付けてファイルに登録しておけば、必要な分子データがファイル呼び出しで直ちに得られる。一度作った分子については再度モデリングを行う必要もないし、既存分子のデータを利用すれば、他の原子または原子団に置換された分子やさらに大きな分子のモデリング、およびデータ作成が容易である。ファイルには分子データが蓄積されていき、多数の分子データが、以下に述べるような、各種分子科学計算に利用できる。

分子の双極子モーメントは、分子構造と密接な関係があるが、分子が複雑になるほど、その関係は把握しにくくなっていく。双極子モーメント計算のプログラム（プログラム 2 とする）では、分子全体のモーメントを、構成原子対間の結合モーメントのベクトルの総和で表すことができるという、経験則の立場に立っている。多数の結合モーメントの値²⁾が組込まれているので、自動的に分子の双極子モーメント値が計算できる。さらに、双極子モーメントは分子と共に3次元的に表示できるので、複雑な多原子分子の場合でも、分子構造との関連性を空間的にとらえることができる。分子の構造によっては、結合同士間の相互作用によって、単純な加算則が成り立たない場合、すなわち、計算結果が実験値と一致しない場合があるから、結合モーメントの値を補正したり、あるいは結合角を変えて、実験値との差を小さくできるような機能を設けている。また、内部回転による双極子モーメントの変化をシミュレートできる機能をもたせ、ユーザーの分子構造に対する興味をさらに深められるようにしてある。

分子回転の計算プログラム（プログラム3とする）では、計算が面倒で学生演習ではつい省略されがちな慣性モーメントや主軸計算が即座に実行でき、しかも主軸が3次的に表示できる。さらに主軸まわりの回転運動をシミュレートする機能は、分子回転の様子を視覚的にとらえられるのに有効である。回転によるマイクロ波吸収があるときは、吸収振動数をはじめ、エネルギー準位や遷移確率、さらに相対吸収強度も求められ、スペクトルの形を表示できる。また温度変化によるスペクトルの変化もみられるようにした。また、同位体効果による吸収波長の差から、結合距離を求めるシミュレーションは、マイクロ波分光学の分子構造決定に果たす役割を、ユーザー自ら確めるのに役立つであろう。

3 プログラムの概要

このソフトウェアは、パーソナルコンピュータ NEC PC-9801 VM 21 で開発された。1 MB のフロッピーディスクにシステムとして、プログラム、1, 2, 3が入っており、これを起動して使用する。もう1枚別に1 MB のフロッピーディスクを用意し、これには作成した分子データのファイルが入る。よって、N 88—日本語 BASIC(86) 言語を使用できる、メモリ 640 KB 以上のパソコン本体と1 MB フロッピーディスクドライブ2基の他、高解像度カラー CRT ディスプレイ、キーボード、プリンターが必要である。

プログラム1, 2, 3の相互関係を、図1に示し、以下、各プログラムの詳細な説明を行う。

3-1. プログラム1 一分子モデリングによる分子データの作成一

まず最大原子数、すなわちモデリングする分子の原子数（概算値でよい）を入力する。画面には、 $X-Y$ 座標（ Z 軸は常に画面に垂直）が表示される。既存の分子データを出発点として、さらに複雑な分子をモデリングしていくときは、最初に出発分子のファイルを読み込んで、画面上にその分子を表示させることが必要である。ファイル登録されている分子の一覧が画面に表示されるか

Flow chart of the Programs 1, 2, 3

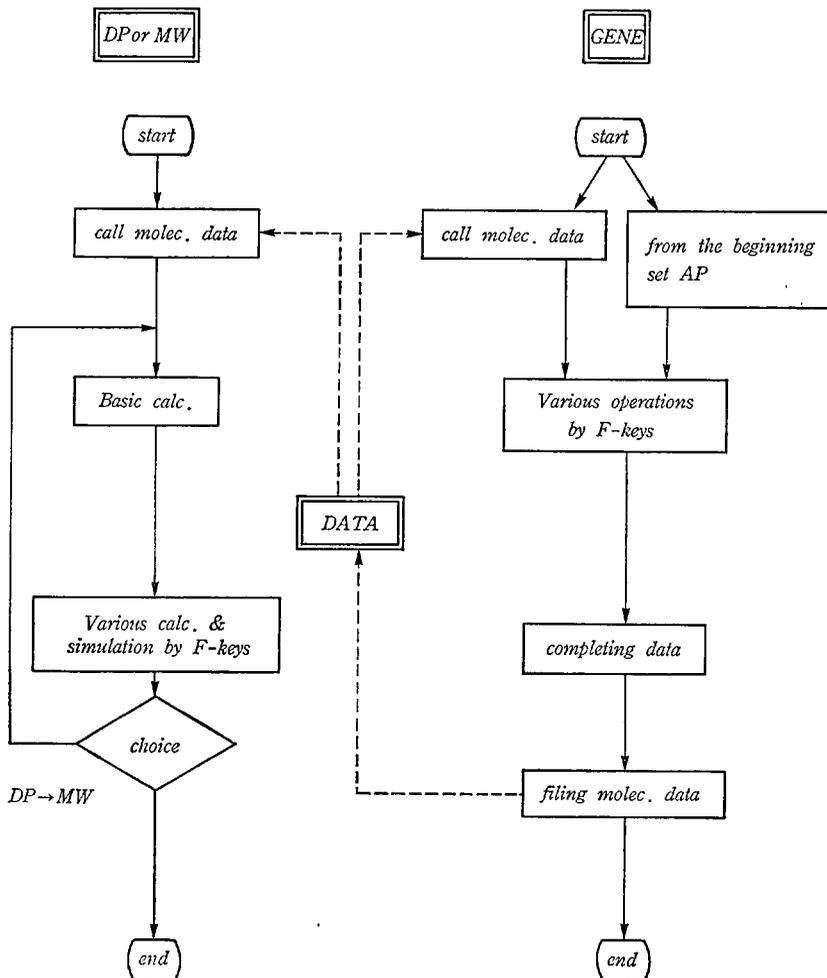


図1 3つのプログラム (1, 2, 3) の相互関係

ら、カーソルキーを動かして該当する分子を選択し、そのデータを呼び出す。画面最下段には、ファンクションキーの表示がある。モデリング操作は、『作用点』を空間 (x, y または z 軸上) あるいは既存の原子の位置にセット (画面上では赤紫色の輪で表示) することから始まる。『作用点』を指定しないと、どの点 (またはどの原子) に対して操作を行うのかわからないからである。

[ファンクションキーによる各種操作]

ファンクションキーには a 面と b 面がある。 a 面には作用点と関係した「操作」があり、 b 面には作用点と無関係な「操作」が並べてある。

a 面ファンクションキー

作用点に対する対称操作のファンクションキー

- [ROT] X, Y, Z 各軸についての回転
 [REFLEC] XY, XZ, YZ 平面に関する反射
 [EXPAND] 原点に関する作用点の反射を含めて、比率を指定することで伸縮できる。

座標系の変更を行うファンクションキー

- [AXMOVE] 作用点の位置に原点を移す。
 [AXROT] 原点と作用点を結ぶ軸を新たな X 軸として画面表示する

置換基を導入するファンクションキー

- [GP-ADD] 置換基と結合する原子を原点に置いて、原点と作用点を結ぶ直線を結合軸として、自動的に置換基を導入できる

作用点等を移動させて、原子を置くべき空間上の適正位置が決まったら、[CONFRM] を押して、この作用点を「確定」することで、その位置に原子をセットする。これで原子の座標がメモリに取りこまれ、画面上の赤紫色の輪の中は緑色に塗られる。原子は緑の球で示されることになる。新たに作用点を指定するときは、[CANCEL] を押して、今ある作用点を取り消さなくてはならない。

作用点の設定と消去、及び原子の位置を確定するファンクションキー

[ACTIVE] 作用点を X, Y, Z の各軸上の任意の点にセットする。あるいは既にある原子の位置にセットする。

[CANCEL] 作用点を消去する。

[CONFRM] 作用点の位置に原子をセットする。

b 面ファンクションキー

初期画面では a 面になっているので、 $[a(a/b)]$ を押して、 b 面に切り替える。再び a 面のファンクションキーを使用するときは、 $[b(a/b)]$ を押す。

結合データ入力用のファンクションキー

[A/BOND] 結合させたい原子の番号をそれぞれ指定すると結合が生ずる。その際原子の種類に関するデータが既に生成されている場合は原子価を計算して原子価がフルに使われた時点で原子の色が変化するようにしてある。

入力データ修正用のファンクションキー

[CHN/AL] 結合対を指定して倍率を入力すると、結合の長さを任意に変更できる。

[DEATOM] 原子の番号を指定すると、その原子は取り除かれる。

[DEBOND] 結合対を指定すると、その結合を切ることができる。

[RENUM] 原子が取り除かれて原子の空き番号ができたときなど、原子の番号を整理し、空き番号をなくすことができる。

入力補助用のファンクションキー

[SCALE] 分子の様子をモニターするとき見やすいように適当な大きさに変更できる。

[ORIENT] モニター画面上での分子の姿勢を変更 (回転) して見ることができる。

[CHECK] 原子に割り振った番号や原子の種類がわからなくなった場

合あるいは結合データを知りたい場合に、原子の番号、種類、結合の長さ、結合角を簡単に知ることができる。

り面 [END] は最終処理用のファンクションキーであり、[END] を押すと、モデリング操作を終了して、分子データのファイル登録操作に入る。ここで、マイコン本体のメモリにある分子データを、ファイルに保存するプログラムが実行される。

3-2. プログラム2 一分子の双極子モーメント計算と分子構造との関連—

まずファイルより分子データを呼び出し、画面上にその分子を表示する。この画面上分子に対して、まず双極子モーメントの実験値が与えられる。次いで、その原子および結合情報にしたがい、結合モーメントの値を与えることによって、分子全体のモーメント、すなわち双極子モーメントが計算される。このとき、結合モーメントの値は自動的に与えられるが、結合モーメント値を直接入力してもよい。計算された双極子モーメントの値は直ちに画面上に表示され、実験値と比較できるし、同時にその大きさと方向が明瞭にわかるように、原点からベクトル表示される。さらに、双極子モーメントの計算値と実測値の差が大きいときは、結合モーメント値を変更してみたり、結合角を変えて分子構造を変化させたりすることで、実測値にどのくらい近づくか、考察できる。

[ファンクションキーによる各種操作]

双極子モーメントに関する操作キー

- | | |
|----------|---|
| [vector] | 計算された双極子モーメントを、分子と共に画面上にベクトル表示する。 |
| [introt] | 分子内回転が可能な場合、0~360°の各回転角における分子全体のモーメントを計算し、グラフ化する。 |
| [scisor] | 分子中のある1つの結合角を任意の角度に変えて、その分子の双極子モーメントを計算する。 |

[xbond] 結合モーメントの1個を未知数とし、分子の双極子モーメントの観測値を与えることによって、この未知数を決定する。

分子の画面表示に関する操作キー

[scale] 見やすくするために、分子やベクトルを適当な大きさに拡大あるいは縮小する。

[orient] 分子の姿勢、同時にベクトルを、変更(回転)して見ることが出来る。

その他の補助キー

[check] 原子に割り振った番号や原子の種類がわからなくなった場合あるいは結合データを知りたい場合に、原子の番号、種類、結合の長さ、結合角を簡単に知ることが出来る。

[copy] 画面上に表示された数値、分子モデルや図などを、プリンターに出力する。

[end] を押せば、プログラム2、双極子モーメント計算部が終了する。

3-3. プログラム3 一分子回転およびマイクロ波吸収の計算と分子構造—

まずファイルより分子データを読み出し、画面上にその分子を表示する。この画面上分子に対して、分子データのもっている原子および結合情報と、これに原子の質量を与えることによって、慣性モーメント・テンソルを求め、これより主軸を求める。原子の質量は、自動的に与えられるか、あるいは質量値を直接入力する。画面上の分子は重心を原点とした表示に変わり、慣性モーメント・テンソル、固有値および固有ベクトルの計算値が順に表示されて、次いで主慣性モーメントの値 I_a, I_b, I_c の計算結果が表示される。その値を比較することで、分子の構造が線形、球コマ、対称コマ、非対称コマに分類される。

さらに、対称コマ分子については、Prolate か Oblate かの表示をする。また分子が平面分子であれば、Plainer Molecule という表示がある。線形および

対称コマ分子については、分子の回転定数の値と、マイクロ波（あるいは遠赤外）吸収の振動数 (GHz) および波数 (cm^{-1}) が計算され、画面表示できる。

[ファンクションキーによる各種操作]

主軸および慣性モーメントに関する操作キー

[P→axis] 求められた3つの主軸を、分子と共に画面上にベクトル表示する。

[PaxRot] 3つの主軸のまわりの分子回転を行う。

[activ?] 分子回転による双極子モーメントの変化があるかどうかを調べる。

マイクロ波吸収のある線形および対称コマ分子のための操作キー

[level] 分子回転のエネルギー準位を、回転の量子数 J, K に対して計算し、画面上に図示する。さらに、これより吸収が等間隔に現れることをシミュレートする。

[spectr] マックスウェル・ボルツマン分布の計算結果、および吸収スペクトルを画面上に図示する。

[isotop] 同位体効果による波長の変化を計算する。さらに、同位体効果で観測されるマイクロ波の吸収波長の差より1つの結合距離を未知数として、その結合距離を推定する。

また、上記ファンクションキーのほか、プログラム2と同様、[scale], [orient], [check], [copy] がある。最後に、終了キー [end] を押せば、プログラム3, 分子回転に関する計算の部が終了する。

4 数学的手法とアルゴリズム

プログラムの基礎となった、いくつかの数学的あるいは物理学的手法とアルゴリズムについて、説明しておく。

4-1. 分子構造データの記述に用いた基本的変数

画面上でモデリングされ決定された構成原子のデカルト座標値、および原子の種類と結合情報を、メモリに取り込み、あるいはデータファイルに書き込むのに、次の3つの変数を用いた。原子の座標値は、1次元配列 $A(3*i+j)$ に格納され、 $(i-1)$ 番目の原子の x, y, z 座標は、それぞれ $j=1, 2, 3$ に対応する。また原子の種類は原子記号をあて、例えば水素原子なら“H”が1次元文字型配列 $ATOM$(i)$ に格納される。炭素原子の場合では、例えばメタン分子中の炭素原子のように単結合しかもたない場合は“C”とするが、多重結合を含む場合例えばエチレン分子中の炭素は“C3”，アセチレン分子中の炭素は“C2”というように、結合の相手の原子の数を添えて区別できるようにした。原子が直接に結合しているかどうかは、結合表示マトリックス、2次元配列 $B(i, j)$ で表し、 i 番目と j 番目の原子の間に結合があるとき配列要素 $B_{ij}=1$ 、ないときは $B_{ij}=0$ となる。

4-2. 分子の画面表示に用いた透視法の数学的取り扱い

透視法におけるスクリーン面を、原子位置を記述する座標（デカルト座標）の xy 平面とし、視点 E を z 軸上にとる。点 E の座標は $E(0, 0, e)$ とする。原子の位置を $P(x_p, y_p, z_p)$ とするとき、スクリーン上での点 P の透視点、点 P' の座標 $P'(x_p', y_p')$ は、相似の関係から次のようになる³⁾。

$$x_p' = ex_p / (e - z_p) \quad y_p' = ey_p / (e - z_p) \quad (1)$$

画面上に表示される分子のサイズを自由に変更できるように、あらかじめ、 x_p, y_p, z_p に係数 β を乗じておくと、(1) 式は次のようになる。

$$x_p' = e\beta x_p / (e - \beta z_p) \quad y_p' = e\beta y_p / (e - \beta z_p) \quad (1')$$

e と β の標準値を、それぞれ $e=1000, \beta=20$ とした。

4-3. 回転の取り扱い

座標回転、あるいは指定した軸まわりの回転等、全ての回転操作は、単一のサブルーチンで処理するため、直交座標系の x, y, z の各軸まわりの回転の組

合せて実行されている。例えば、プログラム1の [AXROT] 操作では、 i 番目原子を原点（その位置 $P_i(0, 0, 0)$ ）とし、任意の原子、 j 番目原子（その位置は P_j ）を x 軸上に置き換えるが、このベクトル $\overrightarrow{P_i P_j}$ を新たな x 軸に一致させるという操作は、2回の座標系回転によって行うことができる。第1段階で x 軸まわりの座標系回転をして、 $\overrightarrow{P_i P_j}$ の yz 平面上への射影と z 軸が重なるようにし、第2段階で新しい y 軸まわりの座標系回転をして、 x 軸が元の $\overrightarrow{P_i P_j}$ 自身に重なるようにしている。各軸まわりの回転は、回転の公式 $r' = A \cdot r$ の変換行列 A を、軸に応じて取りかえるだけでよいようになっている。

4-4. グループ原子の認識

i 番目と j 番目原子の間に結合があるとき、その結合距離を変えたり、結合を切ったりする、例えば、プログラム1の [CHN/AL] あるいは [DEBOND] 操作では、操作は指定された結合対 (i, j) のみに施され、 (i, j) 以外の結合情報に変更があってはならない。そのために必要なのが、 i 番目原子では j 番目原子を除いた他の原子との結合情報、一方 j 番目原子にとっては i 番目原子を除く他の原子との結合情報である。ここで結合関係のある原子を、自己に属するグループ原子として認識するのに、 $IMZ(k)$ という配列を用意した。例えば j 番目原子に属する原子のグループは、以下のように認識される。まず、結合表示マトリックス B の j 行を調べ、0でないとき、その列番号 k の $IMZ(k)$ を1とする（但し $k=i$ を除く）。次に $IMZ(k)=1$ なる原子について、番号の若い順に B の k 行を調べては、0でない列番号 k の $IMZ(k)$ に +1する（この場合 $1+1=2$ となる）。順次このように調べていき、全原子の IMZ 値を決定する。その結果 $IMZ(k) \neq 0$ を満たす k 番目原子が全て、 j 番目原子に属するグループ原子であることがわかる。

4-5. 未知の結合モーメント値を決定する方法

分子の双極子モーメント観測値から未知の結合モーメント値を求める、プロ

マイクロコンピュータを利用した分子モデリングと、双極子モーメント (95)

プログラム 2 の操作 [xbond] に用いた数学的手法について述べる。求める結合モーメント値を x とすると、 x と他の既知の結合モーメント値から計算される双極子モーメント μ_{calc} の 2 乗と、観測値 μ_{obs} の 2 乗の差の絶対値は、一般に x の関数となる。

$$F(x) = |\mu_{\text{obs}}^2 - \mu_{\text{calc}}^2| \quad (2)$$

$F(x) = 0$ を満たす x を求めるのに、Newton の逐次近似法を適用した。問題なのは、 $F(x)$ の形を解析的に表すことが非常に面倒であるため、微分係数 $F'(x)$ を容易に求められないことである。そこで、 x_i における微分係数の代わりに、 $x_i + \Delta x$ (Δx は充分小さくとる) における $F(x_i + \Delta x)$ を計算し、微分係数を近似する。

$$F'(x) = \{F(x_i + \Delta x) - F(x_i)\} / \Delta x \quad (3)$$

Δx 値は、結合モーメント値の誤差以内とするため 0.1 としておく。この Newton 法では、 $F(x)$ が下に凸の関数であれば必ず収束し⁴⁾、解が得られる。

4-6. はさみ角の変更に用いた手法

プログラム 2 の [scissor] 操作の、分子中のある 1 つの結合角を任意の角度に変える処理には、前述 4-3. 回転の取り扱いで述べた [AXROT] の結合軸ベクトルを新たな x 軸と一致させる操作を 2 回施す手法を取り入れた。いま i 番目原子を中心原子とし、原点に置き、一方で j 番目原子と、他方で k 番目原子と結合しているとき、1 回目の [AXROT] 操作で $\overrightarrow{P_i P_j}$ を x 軸と一致させ、2 回目の操作で $\overrightarrow{P_i P_k}$ を新たな x 軸と一致させると、新しい xy 平面上に P_i, P_j, P_k 点をセットできるので、あとは簡単な回転操作だけで、結合角 $\angle P_j P_i P_k$ を容易に変更できる。

4-7. 分子内回転における内部回転角の定義

プログラム 2 の [introt] 操作に用いる内部回転角 θ は、次のように定義される。いま i 番目と j 番目原子の間の結合 (i, j) を内部回転軸として指定すると、(i, j) 軸が画面と垂直 (z 軸方向) になるような Newman 投影図がで

きる。 i 番目原子と直接結合のある原子の1つ (m -原子とする) と、一方 j 番目原子と直接結合のある原子の1つ (n -原子とする) を選び、 xy 平面上への結合 (i, m) の射影と結合 (j, n) の射影がなす角を θ とした。

4-8. 慣性主軸および主慣性モーメントの計算

慣性モーメント・テンソル \mathbf{M} は、次のように表される。

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} A & F & E \\ F & B & D \\ E & D & C \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで cgs あるいは MKS 単位系を用いると、マイコンではオーバーフローになるので、a. m. u. 系 (原子量・オングストローム単位系) を用いて計算する。

\mathbf{M} を対角化する直交変換行列を \mathbf{T} とすると、 $\mathbf{M}' = {}^t\mathbf{T} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{T}$ であり、 \mathbf{M}' の対角成分を I_1, I_2, I_3 とするとき、 I_1, I_2, I_3 が主慣性モーメントである。

$$\mathbf{M}' = {}^t\mathbf{T} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{T} = \begin{pmatrix} I_1 & & 0 \\ & I_2 & \\ 0 & & I_3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

変換行列 \mathbf{T} は JACOBI 法⁵⁾によって求め、慣性主軸は \mathbf{T} の列ベクトルとして与えられる。なお、計算は二重精度で行っている。

4-9. 主慣性モーメント値による分子形の分類

図2に、分子形分類のための判定のフローチャートを示す。 I_1, I_2, I_3 の値の1つがゼロであるとき、この分子を線形分子と判定するが、このときのゼロ判定は、計算誤差を考慮して0.05より小さい場合としている。また、 $I_4 = I_j + I_k$ (I_j, I_k は I_1, I_2, I_3 と1対1の対応がある) の関係を満たすとき、平面分子と判定する。次いで $I_4 = I_j$ のときは対称コマ分子と判定するが、2量が等しいか否かの判定は以下の方法によっている。

いま2量 r と r' があるとき、 r' が r にどれ程近いかを示すパラメータとして p を用い、 $r' = pr$ とおく。 p が1に近い程 r と r' は似ており、この p

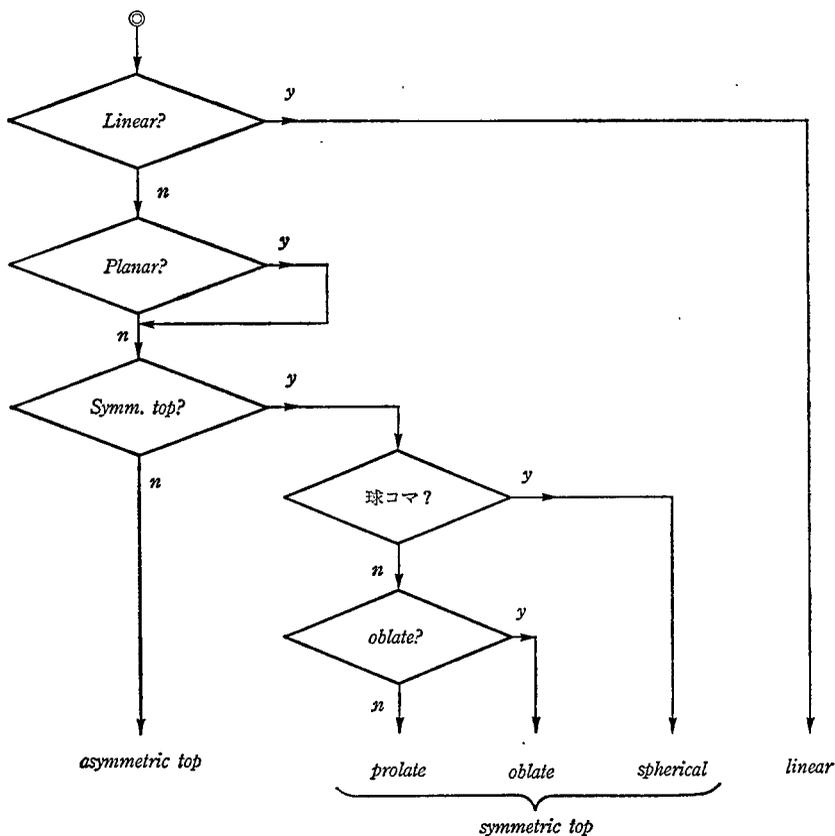


図2 慣性モーメントの値による分子形の分類

が1からどれ程離れているかを示すのに $|1-p|$ をとる。よって $|1-p|$ が0に近い値であれば、 r と r' を等しいとみなせる。ここで、 $q(q>1$ とする) なるパラメータを用いて、次式をつくり、 q に大きな値を設定することで、この関係式を満たすとき、2量を等しいと判定することにした。

$$|1-p| < 1/q \quad (6)$$

平面分子の判定では $q=100$ 、対称コマ分子の判定では $q=200$ としたが、 q 値を変えるだけで、判定条件を厳しくしたり (q を大きくする)、緩めたりで

きる。

さらに、 $I_t = I_j = I_k$ のとき球コマ分子、 $I_t > I_j = I_k$ のとき Oblate 分子、 $I_t < I_j = I_k$ のとき Prolate 分子と判定する。

4-10. マイクロ波吸収振動数と相対吸収強度の計算

回転定数 B_0 は、次式で与えられる。なお、ここでの慣性モーメント I の単位は a. m. a. である。

$$B_0 = h / (8 \cdot \pi^2 \cdot I) = 505.37902 / I \quad (7)$$

回転のエネルギー準位 E_J は、 $E_J = B_0 \cdot h \cdot J(J+1)$ で表され (J は回転量子数)、 J から J への励起によるエネルギー差 ΔE は、選択律 $J = J-1$ (吸収の場合) を用いて、次のように示される。

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = B_0 \cdot h \cdot \{J(J+1) - (J-1)J\} = B_0 \cdot h \cdot 2J \quad (8)$$

よって、 $\Delta E = h\nu$ より、振動数 $\nu = 2B_0 \cdot J (J=1, 2, 3, \dots)$ で、吸収は、 $2B_0$ の等間隔で現れる。

いま n 状態から m 状態への励起が起こるとき、その吸収強度は、一般に次式で表される。

$$I_{abs} = \rho_\nu \cdot B_{nm} \cdot N_n \cdot h\nu_{nm} \cdot \Delta x \quad (9)$$

相対吸収強度では、光子密度 ρ_ν と試料長 Δx は一定とみなせるから考えなくてよい。 $h\nu_{nm}$ は吸収光子エネルギーである。遷移確率 B_{nm} と占有数 N_n について、以下に説明する。

線形分子の場合、回転の波動関数は、表面調和関数となるから、 B_{nm} は次のように表される。

$$B_{nm} = (8\pi^3 / 3h^2) \cdot (\mu_{x_{nm}}^2 + \mu_{y_{nm}}^2 + \mu_{z_{nm}}^2) \quad (10)$$

n を J, M 状態、 m を $J+1, M'$ 状態とし、回転の波動関数と選択律 $\Delta M = 0$ を用いて、 μ_z による遷移を表すと、次式ようになる。

$$\mu_{zJM, (J+1)M}^2 = \mu_0^2 \cdot \{(J+1)^2 - M^2\} / \{(2J+1)(2J+3)\} \quad (11)$$

μ_x, μ_y についても同様の遷移確率があり⁶⁾、 $J \rightarrow J+1$ のトータルな遷移確率は、(11) 式を3倍すればよい。 M が $-J$ から $+J$ まで変わるときの遷移確

率の総和を求めると、次のようになる。

$$3 \sum_{M=-J}^{M=J} \mu_0^2 \cdot \{(J+1)^2 - M^2\} / \{(2J+1)(2J+3)\} = \mu_0^2 \cdot (J+1) \quad (12)$$

(10) 式に (12) 式の結果を代入して、 $B_{J,J+1}$ が計算される。

$$B_{J,J+1} = (8\pi^3/3\hbar^2) \cdot \mu_0^2 \cdot (J+1) \quad (13)$$

$J \rightarrow J+1$ における遷移 (吸収) は、前述のように μ_x の遷移だけで取り扱える。 μ_x による遷移では、吸収に関係する上下の準位対は下の縮重数のみである。

いま $J, J+1$ における全占有数をそれぞれ、 N_J, N_{J+1} とし、縮重度を g_J, g_{J+1} とする。このとき $g_J = 2J+1, g_{J+1} = 2J+3$ である。これら準位対の占有数は、 $N_J/g_J, N_{J+1}/g_{J+1}$ となり、 $J, J+1$ 間の平衡を仮定すると、次式が与えられる。

$$N_{J+1}/N_J = (g_{J+1}/g_J) \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad (14)$$

$$\therefore N_{J+1}/g_{J+1} = (N_J/g_J) \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad (14')$$

$N_0 (J=0)$ を基準にとると、 N_J は、

$$N_J/N_0 = g_J \cdot \exp\{-B_0 J(J+1)/kT\} \quad (15)$$

(14'), (15) 式より、

$$\begin{aligned} N_n &= (N_J/g_J) - (N_{J+1}/g_{J+1}) \\ &= (N_J/g_J) \cdot \{1 - \exp(-\Delta E/kT)\} \\ &= N_0 \cdot \exp\{-B_0 J(J+1)/kT\} \cdot \{1 - \exp(-\Delta E/kT)\} \end{aligned} \quad (16)$$

以上より、 $J \rightarrow J+1$ における吸収は、(8) 式より $h\nu_{nm} = 2B_0(J+1)$ 、さらに (13), (16) 式を用いると、次式で表される。

$$\begin{aligned} I_{abs} &\propto B_{nm} \cdot N_n \cdot h\nu_{nm} \\ &\propto (J+1)^2 \cdot \exp\{-B_0 J(J+1)/kT\} \cdot \{1 - \exp(-2B_0(J+1)/kT)\} \end{aligned} \quad (17)$$

対称コマ分子 ($I_a \neq I_b = I_c$ とする) では、回転の波動関数が表面調関数でなくなり、計算が非常に複雑になるが、Townes ら⁷⁾によると、選択律 $\Delta J = +1, \Delta K = 0$ で、エネルギー準位と遷移モーメントは、次式で与えている。

$$E_{J,K} = (\hbar^2/8\pi^2 I_b) \cdot J(J+1) + (\hbar^2/8\pi^2) \cdot (1/I_a - 1/I_b) \cdot K^2 \quad (18)$$

$$\mu_{J,J+1}^2 = \mu_0^2 \cdot \{(J+1)^2 - K^2\} / \{(J+1)(2J+1)\} \quad (19)$$

個々の K 値に対応する吸収は、 K 値によって遷移確率が少しずつ異なるのを除けば、線形分子に対するのと同様の処理で吸収強度が計算できる。 $J \rightarrow J+1$ における吸収強度は、 K 値のとりうる全ての値についての総和をとることで、次式より求めることできる。

$$I_{abs} \propto \sum_{K=-J}^{K=J} g_{J,K} \cdot \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \cdot \left(\frac{N_{J,K}}{g_{J,K}} - \frac{N_{J+1,K}}{g_{J+1,K}} \right) \cdot (J+1) \quad (20)$$

ここで、 $g_{J,K}$ は J, K における縮重度であり、 $g_{J,K} = 2J+1$ である。(20)式は、 $K=0$ とおくと、線形分子の場合の相対吸収強度(17)式に等しい。よって、プログラム3の [level], [spectr] 操作では、(20)式に基づく同一サブルーチンによって、線形分子と対称コマ分子の両方を計算処理している。

5 おわりに

いくつかの画面例を、図3~7に示し、結びにかきたい。

本稿を終わるにあたり、構造化学的立場から貴重なアドバイスをいただいた、埼玉大学理学部下沢隆教授と、本ソフトウェアの開発およびその教育的効果の測定に、多大な助力を惜しまなかった本学尾崎成子助手に、深い感謝の意を表すものである。

参 考

- 1) 矢野敬幸, 自然科学研究 22 p. 89 (1983)
矢野敬幸, 一橋論叢 96(6) p. 726 (1986)
- 2) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, p. 1404—1406, 丸善 (1975)
- 3) 透視法の詳しい解説については、矢野敬幸, 一橋論叢 96(6) p. 728—729 (1986) を参照されたい。
- 4) (2) 式の関数 $F(x)$ が下に凸であることの証明。

μ を双極子モーメント計算値とすると、

$$\mu_x = \dots + a_1 x + \dots$$

$$\mu_y = \dots + a_2 x + \dots \quad \mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2$$

$$\mu_z = \dots + a_3 x + \dots$$

よって、 $\mu^2 = c_1 + c_2 x + c_3 x^2$ c_1, c_2, c_3 は定数

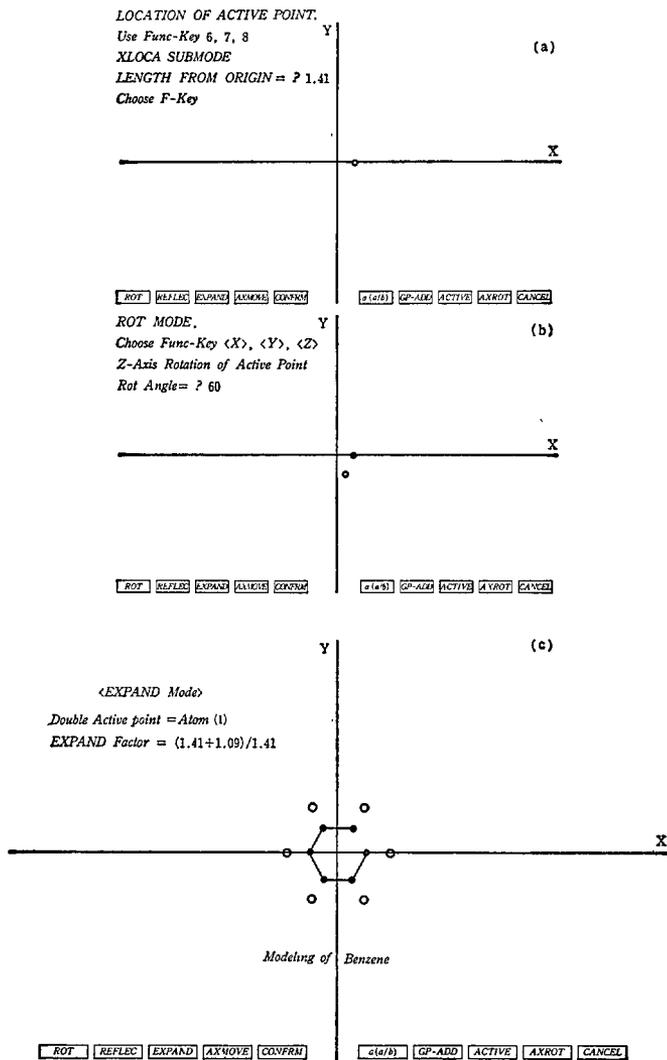


図3 画面例 —プログラム1.ベンゼン分子のモデリング例—

(a) 中心が原点、一辺が C-C 結合距離1.41Å となるような正6角形の頂点を1つ定める。(b) この点を60°回転させて次々頂点をつくり、炭素原子をセットしていく。(c) 水素原子は、炭素原子の正6角形より C-H 結合距離1.09Å 分外側にあり、今ある正6角形の拡大で、6個の水素原子を同時にセットできる。

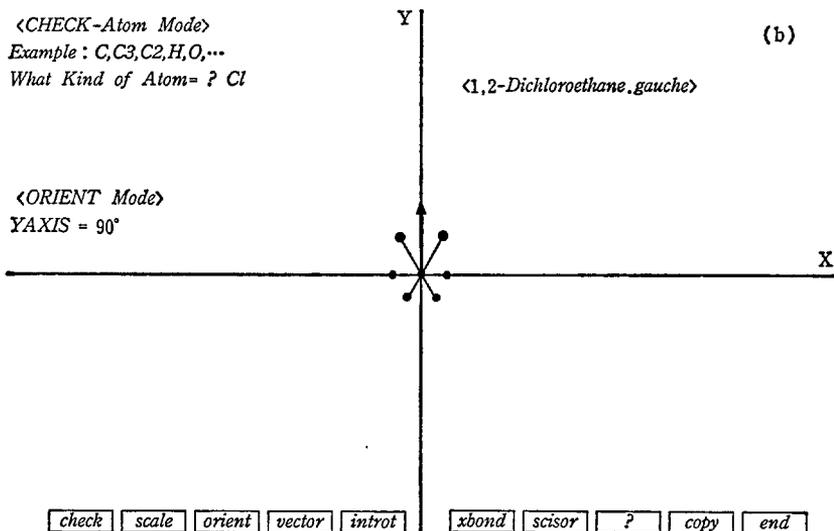
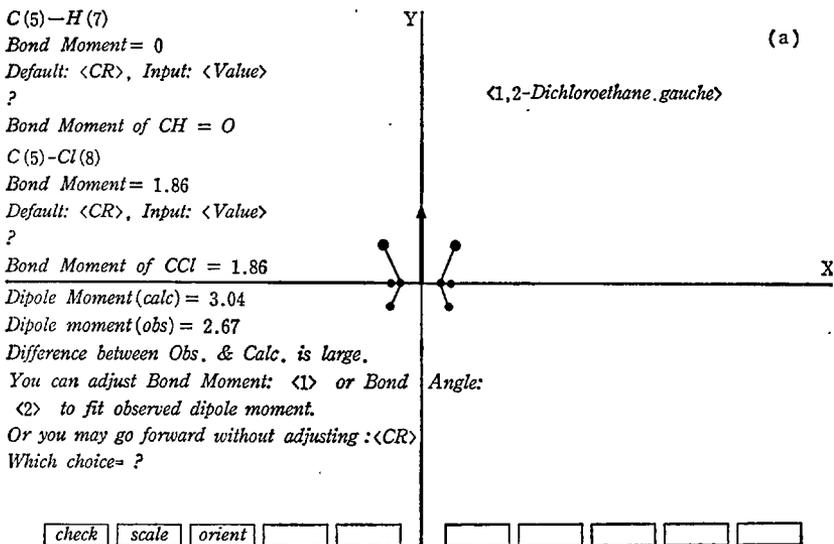
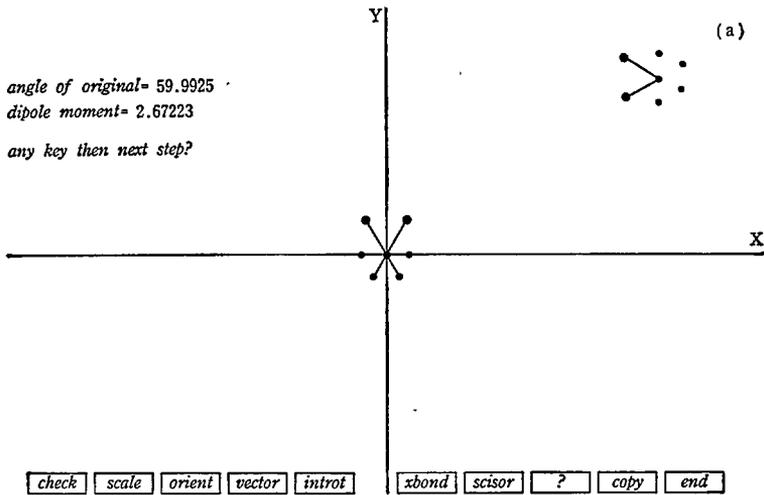


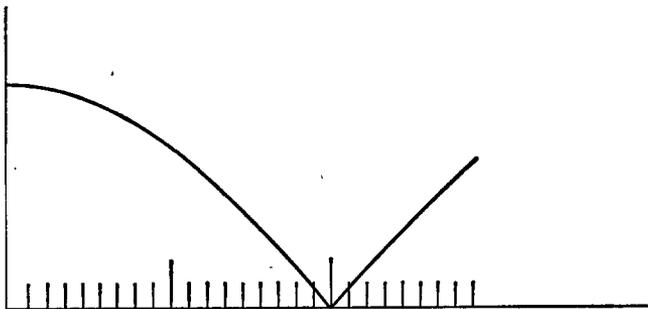
図4 画面例—プログラム2. 1, 2—ジクロロエタン (ゴーシュ形) の計算例—
 (a) C-Cl結合モーメント値1.86 Dから自動的に計算された双極子モーメントとそのベクトル表示, 観測値との差が認められる。(b) 【check】操作によるCl原子の位置確認と、【orient】操作によりC-C軸をZ軸に一致させたときの双極子モーメントベクトル表示



Dipole Moment vs. Internal Angle

(b)

Internal Angle= 270.00
 Dipole Moment= 2.18



check scale orient vector introt xbond scissor ? copy end

図5 画面例—プログラム2. 1, 2-ジクロロエタンの【introt】操作例—

(a) C-C結合軸を内部回転軸、2つのC-Cl結合のxy平面への射影が一致するとき内部回転角 $\theta=0^\circ$ と指定する。(ゴーシュ形は $\theta=60^\circ$) (b) θ を $0 \sim 360^\circ$ 変化させたときの双極子モーメントの変化、 $\theta=0^\circ$ (および 360°)のとき最大、 $\theta=180^\circ$ のトランス形では最小の0となることがわかる。

```

<Chloromethane>
Tensor of moment of inertia for this molecule (a,m,u. & A unit).
  3.18643  0.00159  0.00000
  0.00159  37.26550  0.00000
  0.00000  0.00000  37.26600
After diagonalization, it becomes to the following matrix
Principal Moment of Inertia are in diagonal array(a,m,u. & A unit).
  3.18643  0.00000  0.00000
  0.00000  37.26550  0.00000
  0.00000  0.00000  37.26600
-----
Calculated Eigen Vector Matrix
  1.00000  -0.00005  0.00000
  0.00005  1.00000  0.00000
  0.00000  0.00000  1.00000
The above values can be converted into
  5.28881  61.8529  61.8537
Therefore this molecule can be classified into
Shape of the molecule : Prolate
  level  spectr  isotop  copy  end

```

```

<Choloromethane>
The above values can be converted into
  5.28881  61.8529  61.8537
Therefore this molecule can be classified into
Shape of the molecule : Prolate

Rotational const= 24.9866 GHz
Spacing(in GHz)= 49.9733
Spacing(in Wave Number)= 1.67 cm^-1
-----
  level  spectr  isotop  copy  end

```

図6 画面例—プログラム3.塩化メチルの分子回転計算例—

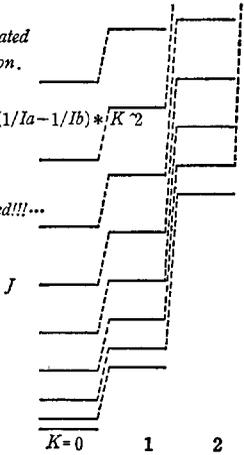
<Chloromethane>

Energy levels are calculated
by the following Equation.

$$E_{jk} = B/Ib * J(J+1) + B(1/Ia - 1/Ib) * K^2$$

$$B = h^2 / (8 \pi^2)$$

...Job Completed!!!...

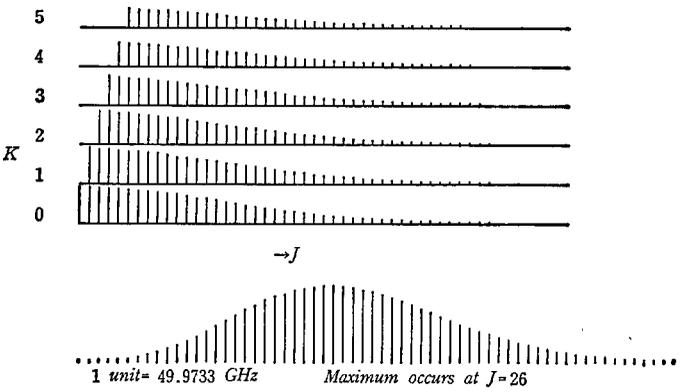


(a)

P-axis scale orient PaxRot activ? level spectr isotop copy end

Maxwell-Boltzmann Distribution at T=300

(b)



P-axis scale orient PaxRot activ? level spectr isotop copy end

図7 画面例—プログラム3. 塩化メチルの (a) 【level】, (b) 【spectr】操作例—

$$a_3 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 \text{ より, } a_3 > 0$$

$$\therefore F(x) = |c_1 - c_2x - a_3x^2|$$

- 5) 永坂秀子, 計算機と数値解析 (理工学基礎講座 6), 朝倉書店 (1982)
- 6) L. Pauling and E. B. Wilson, "Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1935
- 7) C. H. Townes and A. L. Schawlow, "Microwave spectroscopy", Dover Book Company, Inc., New York, 1955

(一橋大学教授)