

X 線分子軌道解析 (XMO)法による周期性を持つ分子軌道の決定 Determination of periodic molecular orbitals by the XMO analysis (XMO)

田中清明^{1,*}, 坂倉輝俊², 木村宏之², 竹中康之³, 岸本俊二⁴

¹名古屋産業科学研究所, 〒464-0809 名古屋市千種区四谷通 1-13

²東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

³北海道教育大学函館校, 〒040-8567 函館市八幡町 1-2

⁴物質構造科学研究所・放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Kiyoaki Tanaka^{1*}, Terutoshi Sakakura², Hiroyuki Kimura², Yasuyuki Takenaka³ and Shunji Kishimoto⁴

¹ Nagoya Industrial Science Research Laboratory, Yotsuya-toori, 1-13, tikusa-ku, Nagoya, 464-0809, Japan

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

³ Hokkaido University of Education at Hakodate, Hachiman-chou 1-2, Hakodate, 040-8567, Japan

⁴ Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, Oho 1-1, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

X 線回折法で測定した電子密度を解析する方法は 2 種類ある。ひとつは、波動関数は observable ではないので、X 線回折実験からは再現できないと考え、測定電子密度を数学的な関数で置き換える方法（多極子解析）である。他は波動関数の位相までは測定できないのは当然であるが、波動関数の平均的な形、すなわち位相抜ききの波動関数は X 線回折法で測定される電子密度から求められるはずであると考え、X 線回折実験から原子軌道関数(AO)または分子軌道関数(MO)を求める方法である。多極子解析法では電気モーメント等の電子密度分布に関する情報は得られる。しかし、AO や MO に関する情報が得られないため、幅広く物性を論じるには限界がある。一方、X 線回折実験で測定した電子密度を最もよく再現するように MO を求めることは 1980 年代初め頃までは幾度か試みられたが、MO 間の規格直交条件を満たす最小二乗法がなかったため頓挫し、多極子解析が行われるようになった。

われわれは、原子軌道関数と各原子軌道を占有する電子数を求める方法である X 線原子軌道関数解析法(XAO 解析法)を提案した。これは軌道関数間の規格直交性を満たしながら、最小二乗計算を行う方法を発見したことにより可能になったが、^[1]さらに XAO 法をすべての結晶場の s 軌道から f 軌道に適用できるように拡張し一般化した。^{[2], [3]}ところで、規格直交条件を満たす最小二乗法は分子軌道関数を求める方法である、X 線分子軌道解析法(XMO 法)にも適用できるので、XMO 法の研究を推進してきた。その結果、X 線回折実験から MO が求められると共に、BL-14A での単結晶精密回折実験の重要性が明らかになってきた。本研究により、X 線回折実験から MO を求める方法が確立された。

平成 13 年度に BL-14A で(NHCHO)₂ 結晶(DFH)の回折強度測定を試みたが、現在までには満足出来る測定はできていない。実験の失敗の原因はほぼ明らかになっている。一方、後述するように、XMO 解析を行い、LCAO 近似で表現された MO の絶対値の小さい係数を決定するためには、高精度測定が必須である。現段階では同時反射の回避が大きな課題として浮かび上がっている。BL-14A の 4 軸回折計では、同時反射を避ける測定が可能であり、又、高精度回折強度測定に最適の APD 検出器を備えているため、統計誤差の極めて小さい回折強度測定ができるので、XMO 解析のための強度測定には最適である。今後、世界をリードする回折計として重要性が増大するであろう。

2 実験

直径 158 μ m の球に整形した(NHCHO)₂ 結晶(DFH)の 5293 個の回折斑点を、同時反射を回避して 100K で、実験室 4 軸回折計を使用して測定した。通常の球対称散乱因子で解析したところ、R-因子は 2.61% になった。N-H と C-H 結合距離は、各、0.932(8) Å, 0.979(8) Å であった。

3 (NHCHO)₂ の MO 計算

DFH は分子間 N-H...O 水素結合を有する結晶であるが、最初の XMO 解析の試みであるので、また、エネルギー的には無視できると考えられるので、水素結合を無視して、HONDO で MO を計算して出発 MO とした。MO は原子核上で鋭い山(cusp)を持つため、差フーリエ図上に鋭い山が残る。そこで種々の基底関数を試した結果、C, N, O 原子には、S. Huzinaga, H. Tatewaki 等による 14s9p tempered GTO 関数^[4]を(10, 1, 1, 1, 1/5, 1, 1, 1)に短縮したもの

を使用した。また、H原子には R. Stewart^[5]による (2, 1, 1, 1) GTO 関数を使用した。その結果、142個の基底関数が必要になったが、原子核上の山は消えた。決定すべき LCAO の係数を減らすために、分子は C_{2h} 対称を持つ平面分子である近似した。その結果、10, 9, 2, 2個、計 23個の各 a_g, a_u, b_g, b_u 軌道が得られた。基底関数も前記 4種類の対称軌道に組み替えた。計算 MO を固定して解析を行ったところ、R-因子は 1.84%であった。

4 XMO 解析

主として N, C, O の 6個の 1s 軌道からなる内殻軌道は精密化しなかった。その結果、788個の MO 係数が変数となった。XMO 解析を行ったところ、(1) MO は多くの基底関数の重ね合わせで作られているので、規格直交関係の他に、類似の物理的意味を持つ係数間の相関が無視できないことが分かった。相関のある変数の一方を止めて解析する必要がある。また、(2) 最小二乗法では、構造因子への寄与の高い変数から順次決定していく必要がある。さらに(3) 構造因子の測定精度は約 1%と見積られるので、絶対値 0.1以下の係数の決定は難しいと考えられる。

一方、788個の変数間の相関と、各変数の構造因子への寄与の大きさを予め知ることは不可能である。そこで相関係数 0.6以上の係数の組の一方を止め、相関のない変数について、精密化回数を均等にしながら解析を行うプログラムを開発した。さらに、絶対値が 0.14以上の 84個の係数に限定して解析の対象にした。R-因子が改善すれば、結果を受け入れ、次の解析の出発変数とした。その結果 R-因子は 1.52%に低下し、差フーリエ図も改善した。N-H と C-H 結合距離は、各、0.965(11) Å, 1.046(10) Å になった。最小二乗計算における変数の変化量は、標準偏差を下回ったのは、75個の変数であった。現在、0.10以上の係数について同じ計算を試みている。

5 まとめ

本研究により、X線分子軌道法(XMO)により、X線回折実験から MO を求めることが、初めて安定して可能になった。XMO 解析では、MO 間の規格直交条件を満たす最小二乗法が必要であるが、現実的には、その他に物理的な意味が近い LCAO の係数が多いため、いわば、物理相関により最小二乗計算は容易に発散する。また、C, N, O 原子の座標等の原子変数は、各、6, 7, 8 個の電子の振る舞いに影響するが、MO の係数は 2 個の電子の挙動を他の数十個の変数と共に表現するものであるため、不安定な変数であり、解析の順番が変わる等の少しの条件の変化で容易に間違った方向に変化する。従って、XMO 解析を行うためには、これらの条件を上手に制御することが必要である。これが文献 1 で発表した規格直交条件を満たす最小二乗法が有効に機能せず、X

線回折実験から MO を求めることが、これまでできなかった大きな原因である。

以上のことから、XMO 解析で決定できる MO の係数は、測定精度に依存することが明らかになった。X線回折法で測定する電子密度は、MO の絶対値の 2 乗であるので、1%以下の測定精度を持つ回折計は、今後、絶対に必要である。同時反射による測定強度の変動は、原子番号の大きい元素を含む結晶ほど高くなるが、1%以下の測定精度が問題になる時には、有機化合物でも同時反射は無視できない。今後、同時反射は、消衰効果と同様に、十分注意しなければならない系統誤差と言っていると考えられる。BL-14A の 4 軸回折計は、世界の放射光関連施設の中で、同時反射を避けて測定できる唯一の回折計である。今年の Activity Report で報告したように、BL-14A では、非常に高い測定精度が達成されているので、今秋から 100K で DFH の強度測定を行う予定であるが、今後の結果が楽しみである。

最後に、変数間相互作用の交通整理をして、相互作用のない最小二乗解析を行うという、本研究で開発した方法は、多くの変数間相互作用があるため、通常最小二乗解析ができないタンパク結晶解析に適用することも可能であり、タンパク結晶の精密解析への道を開くものでもあると考えられる。

謝辞 (オプション)

XMO 解析の初期の段階で、慶応大学 (当時) ・岩田末廣教授から分子軌道法全般について懇切丁寧なご指導を頂いた。また、名古屋市立大・舘脇博教授には tempered 基底 GTO をご紹介いただき、cusp 問題が解消できた。分子科学研究所 (当時) ・柏木浩教授には Löwdin の再規格直交法について御教示いただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Tanaka *et al.*, *Acta Cryst.* A44, 1002 (1988).
- [2] K. Tanaka *et al.*, *Acta Cryst.* A64, 437 (2008).
- [3] K. Tanaka & Y. Takenaka: Recent advances in Crystallography, ISBN 978-953-51-0754-5, edited by Jason B. Benedict, (Intech, 2012). Chapter 11. (<http://www.intechopen.com/articles/show/title/xao-analysis-ao-s-and-their-populations-in-crystal-fields>)
- [4] S. Huzinaga, *et al.*, *Can. J. Chem.* 63, 1812 (1985).
- [5] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 50, 2485 (1969)