

発表題目	反応シミュレータ “ ” LUMMOX”について
発表者（所属）	本木隆夫、志賀昭信（住友化学筑波研究所）
連絡先	〒300-3266 茨城県つくば市北原 6 TEL 0298-64-4189, FAX 0298-64-4746 E-mail motokit@sc.sumitomo-chem.co.jp
キーワード	orbital interactions, PIO(paired interacting orbitals), LFO(localized frontier orbitals), reaction simulator
開発意図、適用分野等	主に触媒反応のシミュレーションを意図するが、一般の反応解析も可能
環境	適用機種名：DOS/V PC OS 名：WINDOWS95 以上 ソース言語：Visual Basic5.0, Visual C++5.0 周辺機器：なし
流通形態	自社販売（住友化学筑波研究所より）

1. はじめに

我々は、軌道相互作用の概念に基づいて2つの分子間の相互作用を PIO 法、LFO 法で解析するシステム "LUMMOX"を開発した。WINDOWS PC上で動き、触媒反応を主に意図しているが、この"LUMMOX"について発表したい。

2. P I O法 (Paired Interacting Orbitals 法) について

2つの分子A, Bとその2つの分子が相互作用している合体系Cを考え、Cの分子軌道{ ϕ_k }をAの分子軌道{ ϕ_i }とBの分子軌道{ ϕ_j }で表現する。

$$\phi_k = \sum_{i=1}^s C_{i,k} \phi_i + \sum_{j=1}^t D_{j,k} \phi_j \quad (k = 1, \dots, s+t) \quad \text{但し、} s, t \text{ とする。}$$

ここで、次のように相互作用行列Pを定義する。

$$P_{ij} = \sum_{k=1}^{s+t} C_{i,k} D_{j,k} \quad (i = 1, \dots, s, j = 1, \dots, t) \quad \text{但し、} n_k \text{ は軌道 } k \text{ に存在する電子数である。}$$

そしてマトリックスPの対角化を考える。

$$V^+ P U = T$$

ここで得られたVとUを使って{ ϕ_i }と{ ϕ_j }をユニタリー変換して、さらに固有値の大きな順番に並べることにより、s個の相互作用軌道対が得られる。

3. L F O法 (Localized Frontier Orbitals 法) について

反応中心の原子軌道あるいはその線形結合で表わされる ϕ_r をその分子の分子軌道 { ϕ_i } で表現すると

$$\phi_r = \sum_{i=1}^{occ} D_{i,r} \phi_i + \sum_{i=occ+1}^{unoc} D_{i,r} \phi_i$$

ここで $occ(\phi_r)$ と $unoc(\phi_r)$ を以下のように定義する。

$$occ(\phi_r) = \sum_{i=1}^{occ} D_{i,r} \phi_i / \left(\sum_{i=1}^{occ} D_{i,r}^2 \right)^{1/2}$$

$$unoc(\phi_r) = \sum_{i=occ+1}^{unoc} D_{i,r} \phi_i / \left(\sum_{i=occ+1}^{unoc} D_{i,r}^2 \right)^{1/2}$$

これは、それぞれ ψ_a を、被占軌道に射影して、被占軌道で展開し正規化したものと ψ_b を、空軌道に射影して、空軌道で展開し正規化したものになっている。
この LFO により ϵ_a のドナーやアクセプターとしてのエネルギー準位の値などが計算できる。

4. "LUMMOX"システムについて

"LUMMOX"は、システムとして以下の4つのサブシステムからなる。

1. PIO 計算部と拡張ヒュッケル法分子軌道計算部
2. LFO 計算部
3. 軌道相互作用グラフィック表示部
4. Z-MATRIX 入力の変換部

PIO 計算と LFO 計算のもとになる分子軌道は拡張ヒュッケル法で計算している。PIO 法、LFO 法 exact な計算式であるが、分子軌道そのものは近似を含んでいることになる。"LUMMOX"は WINDOWS 9.5 以上の WINDOWS PC 上で作動し、プログラム言語としては Visual Basic 5.0 と Visual C++ 5.0 を使用している。

以下に、例としてチタネータ触媒のモデルとして、メチルチタンをとりあげ、Fig 1.に示すようにメチルチタンとエチレンとの相互作用解析につき、その挿入反応性についての結果を示す。Fig 2.において、軌道の実線部と点線部は、位相の違いを表現していて、同位相の相互作用は、attractive に働き、異位相の相互作用は repulsive に働く。

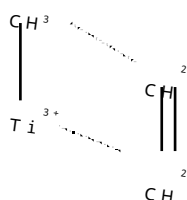


Fig.1

メチルチタンとエチレンの
相互作用の位置関係

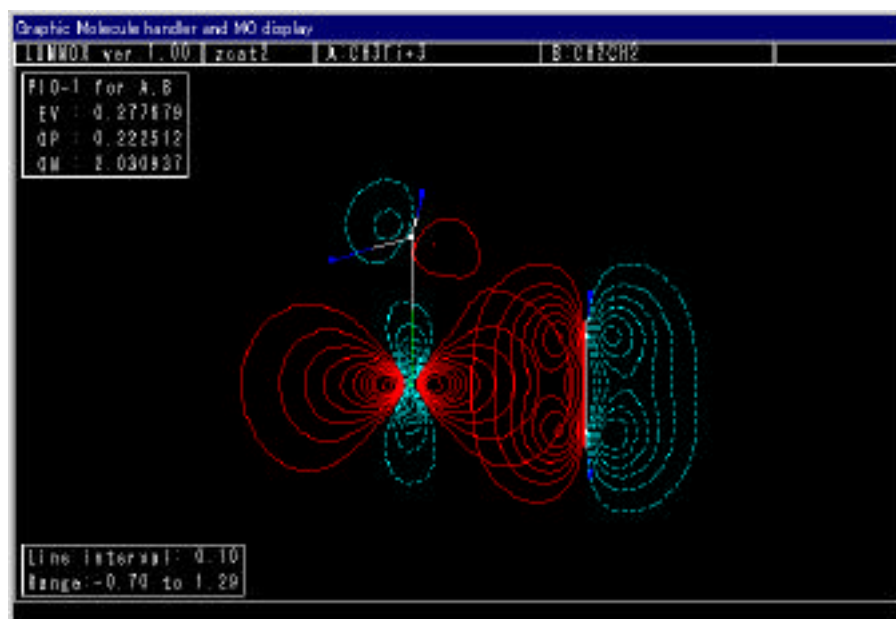


Fig.2

PIO- 1 (相互作用の一番強い軌道対の図)

5. 参考文献

- 1). A.T.Amos, and G.G.Hall Proc.Roy.Soc., A263, 483 (1961)
- 2). K. Fukui, N. Koga, and H. Fujimoto, J. Am. Chem.Soc., 103,196 (1981)
- 3). H. Fujimoto, N. Koga, and K. Fukui, J. Am. Chem.Soc., 103,7452 (1981)
- 4). H. Fujimoto, and S. Satoh, J.Phys.Chem., 98, 1436 (1994)