

$I_3Cl_2^+SbCl_6^-$ における核四極結合定数のCNDO/2計算

(四極結合定数/強い結合の近似/CNDO/2法)

三 島 満 雄*

CNDO/2 Calculation of Nuclear Quadrupole Coupling Constants in $I_3Cl_2^+SbCl_6^-$

(quadrupole coupling constant /tight-binding approximation/CNDO/2 method)

Mituo MISHIMA

(Received September 29, 1990)

The tight-binding approximation using the CNDO/2 method has been extended to inorganic polymeric chains containing 4th-row elements and the CNDO/2 parameters have been evaluated. This method is used to estimate nuclear quadrupole coupling constants at the halogen and antimony sites in $I_3Cl_2^+SbCl_6^-$. The NQR parameters obtained from orbital populations have been compared with experimental data. The calculated orientations of the principal axes of the field gradients at the halogen sites are in complete agreement with those determined by Zeeman analysis of NQR, whereas for the coupling constants the quantitative agreement is only fair.

1 緒 言

多原子分子に対する核四極結合定数の計算が種々の分子軌道法¹⁻⁸⁾によって試みられてきたが, 分子量の小さい化合物に対する計算ではかなりの成功をおさめ, 特に *ab initio*法⁵⁾による計算では, 観測値を定量的に再現することに成功した。また, 半経験的なCNDO/2法は第4周期元素にまで拡張され,^{3, 7, 9)} 化合物によってかなりよい結果を与えている。しかし, これらの方法は有限の大きさをもつ系に限られ, 鎖状構造をとる化合物 $ICl_2^+AlCl_4^-$, $ICl_2^+SbCl_6^-$, $I_3Cl_2^+SbCl_6^-$ 等への適用は不可能である。

ところで, 固体物理の分野で発展した強い結合の近似が, 有機高分子の電子状態の計算に用いられ, 近年急速に発展している。Fujita と Imamura^{10, 11)}はこの方法にCNDO/2法を適用し, ポリ-L-アラニンにおいては, 右巻き α -ヘリックスが左巻き α -ヘリックスや平面構造に比べて, エネルギー的に有利であることを示した。¹¹⁾ 実験結果との一致から, この方法がきわめて有用であることが明らかになった。

*化学教室 Department of Chemistry

本研究では、無機高分子における四極結合定数を計算するため、CNDO/2法を使う強い結合の近似を第4周期の典型元素に適用した。さらに、金属元素についても計算が可能となるように、SantryとSegalの方法¹²⁾にしたがってd軌道を含むCNDO/2法に拡張した。第4周期元素に対するパラメータはHaseとSchweigの方法¹³⁾に従って決定した。計算は実験値¹⁴⁾との比較が可能で、しかも全ての核が共鳴核である $I_3Cl_2+SbCl_6^-$ について行った。

2 計算方法

周期性を有する直鎖状高分子に対する波動関数は次式で与えられる。^{10, 11)}

$$\Psi_{k_s} = (1/N)^{1/2} \sum_{j=1}^N \sum_{t=1}^n C_{k_s, j t} \chi_{t(j)} \quad (1)$$

$$C_{k_s, j t} = \exp(ikj) C_{k_s, t} \quad (2)$$

$$k = 2\pi p/N \quad (3)$$

t は j 番目のセグメントの原子軌道、 N および n は、それぞれ全セグメント数および1セグメントあたりの原子軌道数を現わし、 $\chi_{t(j)}$ は j 番目のセグメントに属する t 番目の原子軌道の波動関数である、 k は s 番目のエネルギー帯の準位を与え、波数ベクトルに対応する。 i は虚数を表し、展開係数 $C_{k_s, j t}$ は複素数である。密度行列を式(4)で定義すると、

$$R_{t u^k} = \sum_s^{occ} C_{k_s, t} C_{k_s, u}^* \quad (4)$$

セグメント内およびセグメント間の原子軌道の電荷密度は式(5)と(6)式で与えられる。

$$P_{t u} = (2/N) \sum_{k=0}^{2\pi} R_{t u^k} \quad (5)$$

$$P_{t u^{\pm j}} = (2/N) \sum_{k=0}^{2\pi} R_{t u^k} \exp(\pm ikj) \\ = (2/\pi) \int_0^\pi \{ R_{t u^k}^R \cos(kj) \pm R_{t u^k}^I \sin(kj) \} dk \quad (6)$$

ここで、 $R_{t u^k}^R$ は $R_{t u^k}$ の実部を、 $R_{t u^k}^I$ はその虚部をとることを表す。1セグメント当りの全エネルギーは次式で与えられる。

$$E/N = \sum_A E_A + \sum_{A>B} \sum_{AB} E_{AB} + \sum_{AB} \sum_{j=1}^N (E_{AB}^{(0, j)} + E_{AB}^{(0, -j)}), \quad (7)$$

ただし、 E_A 、 E_{AB} はセグメント内の1中心項および2中心項であり、 $E_{AB}^{(0, j)}$ はセグメント間の2中心エネルギーである。これらのエネルギーは式(8)、(11)および(12)で与えられる。

$$E_A = \sum_t^A P_{t t} U_{t t}(\mathbf{v}) + \frac{1}{2} \sum_t^A \sum_u^B (P_{t t} P_{u u} - \frac{1}{2} P_{t u}^2) \gamma_{AA}^{(0,0)}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \quad (8)$$

原子軌道に d 軌道が含まれるときには, Coulomb 反発積分 $\gamma_{AB}(\mathbf{v}, \mathbf{w})$ における \mathbf{v} と \mathbf{w} は, t または u が, s または p 軌道に対応するときは S と, d 軌道のときは D とする。ただし, $\gamma_{AB}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) U_{t t}(\mathbf{v})$ は次のように定義する。表記法は Santry と Segal^{1,2)} に従った。

$$\gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{S}, \mathbf{S}) = \langle \chi_t^{(0)} A, S^2(\zeta_S) | r_{12}^{-1} | \chi_u^{(j)} B, S^2(\zeta_S) \rangle$$

$$\gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{S}, \mathbf{D}) = \langle \chi_t^{(0)} A, S^2(\zeta_S) | r_{12}^{-1} | \chi_u^{(j)} B, S^2(\zeta_D) \rangle \quad (9)$$

$$\gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{D}, \mathbf{D}) = \langle \chi_t^{(0)} A, S^2(\zeta_D) | r_{12}^{-1} | \chi_u^{(j)} B, S^2(\zeta_D) \rangle$$

$$U_{t t}(\mathbf{S}) = -\frac{1}{2} (I_t + A_t) - (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA}^{(0,0)}(\mathbf{S}, \mathbf{S})$$

$$U_{t t}(\mathbf{D}) = -\frac{1}{2} (I_t + A_t) - (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA}^{(0,0)}(\mathbf{D}, \mathbf{S}) \quad (10)$$

I_t および A_t は, それぞれイオン化ポテンシャルと電子親和力である。また, 内殻の電荷を Z_A , 核間距離を R_{AB} とすると, E_{AB} と $E_{AB}^{(0,j)}$ は次式によって与えられる。

$$E_{AB} = 2 \beta_{AB}^\circ \sum_{t=1}^A \sum_{u=1}^B P_{t u} S_{t u}^{(0,0)} - \frac{1}{2} \sum_{t=1}^A \sum_{u=1}^B P_{t u} \gamma_{AB}^{(0,0)}(\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

$$+ [P_{AA}(\mathbf{S}) P_{BB}(\mathbf{S}) - (P_{AA}(\mathbf{S}) Z_B + P_{BB}(\mathbf{S}) Z_A)] \gamma_{AA}^{(0,0)}(\mathbf{S}, \mathbf{S})$$

$$+ P_{AA}(\mathbf{D}) [P_{BB}(\mathbf{S}) - Z_A] \gamma_{AB}^{(0,0)}(\mathbf{D}, \mathbf{S}) + P_{BB}(\mathbf{S}) [P_{AA}(\mathbf{S}) - Z_A] \gamma_{AB}^{(0,0)}(\mathbf{S}, \mathbf{D})$$

$$+ P_{AA}(\mathbf{D}) P_{BB}(\mathbf{D}) \gamma_{AB}^{(0,0)}(\mathbf{D}, \mathbf{D}) + Z_A Z_B / R_{AB} \quad (11)$$

$$E_{AB}^{(0,j)} = \beta_{AB}^\circ \sum_t^A \sum_u^B P_{t u} S_{t u}^{(0,j)} - \frac{1}{4} \sum_t^A \sum_u^B P_{t u} \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

$$+ \frac{1}{2} \{ [P_{AA}(\mathbf{S}) P_{BB}(\mathbf{S}) - (P_{AA}(\mathbf{S}) Z_B + P_{BB}(\mathbf{S}) Z_A)] \gamma_{AA}^{(0,j)}(\mathbf{S}, \mathbf{S})$$

$$+ P_{AA}(\mathbf{D}) [P_{BB}(\mathbf{S}) - Z_B] \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{D}, \mathbf{S}) + P_{BB}(\mathbf{D}) [P_{AA}(\mathbf{S}) - Z_A] \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{S}, \mathbf{D})$$

$$+ P_{AA}(\mathbf{D}) P_{BB}(\mathbf{D}) \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{D}, \mathbf{D}) + Z_A Z_B / R_{AB} \} \quad (12)$$

式 (8) の係数 $C_{k s, t}$ に関する偏分から得られた Fock 行列は次式によって与えられる。

$$F_{t t}(k) = U_{t t} + [P_{AA}(\mathbf{v}) - \frac{1}{2} P_{t t}] \gamma_{AB}(\mathbf{v}, \mathbf{v})^{(0,0)} + \sum_B [P_{AB}(\mathbf{w}) - Z_B]$$

$$\times \sum_{j=M}^M \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{v}, \mathbf{w}) + P_{BB}(\mathbf{D}) \sum_{j=M}^M \gamma_{AB}^{(0,j)}(\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

$$+ 2 \beta_{AB}^\circ \sum_{j=1}^M S_{t t}^{(0,j)} \cos k_j - \sum_{j=1}^M \gamma_{AA}^{(0,j)} P_{t t}^{-j, R} \quad (13)$$

$$F_{t u}(k) = \beta_{AB}^\circ S_{t t}^{(0,0)} - \frac{1}{2} P_{t t} \gamma_{AB}^{(0,0)}(\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

$$\begin{aligned}
& + \beta^{\circ}_{AB} \sum_{j=1}^M \{ S_{tu}(0, j) e^{ikj} - S_{ut}(0, -j) e^{-ikj} \} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \{ \gamma_{AB}(0, j)(v, w) P_{ut} e^{-j} e^{ikj} + \gamma_{BA}(0, j)(v, w) P_{ut} e^{+j} e^{-ikj} \} \quad (14)
\end{aligned}$$

ただし、中心のセグメントからM+1個位以上はなれたセグメントからの寄与は小さく無視できるものとする。また、 $S_{tu}(0, \pm j)$ は中心セグメントの原子軌道 t と中心セグメントから j 番目の原子軌道 u との重なり積分であり、 $P_{AA}(S)$ および $P_{AA}(D)$ はそれぞれ、原子Aにおける s と p 軌道に関する全電荷密度と全 d 軌道の電荷密度である。 β°_{AB} は原子とAとBの間の結合パラメーターで、CNDO/2近似では、

$$\beta^{\circ}_{AB} = \frac{1}{2} K (\beta^{\circ}_A + \beta^{\circ}_B), \quad (15)$$

で与えられ、 β°_A は原子に固有なパラメータである。AまたはB原子の原子番号が1以上以上のときは $K=0.75$ 、それ以外のときは $K=1$ とする。

第4周期元素の軌道電子陰性度 $\frac{1}{2}(I_t + A_t)$ の値は既報の方法^{13, 15)}により計算した。これを表1に示す。

Table 1. CNDO/2 parameters for fifth-row elements

	In	Sn	Sb	Te	I
$\frac{1}{2} (I_s + A_s)^a$	8.855	11.035	12.750	15.205	18.030
$\frac{1}{2} (I_p + A_p)^a$	2.955	4.320	4.965	6.810	8.095
$-\beta^{\circ}$	7.678	11.037	11.896	13.912	16.650
ζ_s	1.250	1.413	1.575	1.735	1.900

a) The valence-state electronegativities were derived from the data in ref. 15.

なお、 d 軌道に対する軌道電気陰性度 $\frac{1}{2}(I_d + A_d)$ の値を $0^{13, 16)}$ と仮定した。 β°_A の値は Santry と Segal の方法^{3, 12)} によって決定した。Orbital Exponent ζ_s の値は Slater の規則に従って決定した。Sb原子の d 軌道に対する ζ_d の値は Burns の規則¹⁷⁾ から決定し、Sb原子に対して、0.70を用いた。Cl原子に関するパラメータは文献¹³⁾ のものを使った。

核四極共鳴核における場勾配行列は、式(1)を Kaplansky と Whitehead の式²⁾ に適用すると、次式のように表せる。

$$q_{pq} = \sum_{k=0}^{2\pi} \frac{\text{occ}}{s} N_s \langle \psi_s^* | q_{pq} | \psi_s \rangle - \sum Z_n q_{pq} \quad (16)$$

N_s は s 番目の分子軌道 ψ_s の占有数であり、場勾配演算子 q_{pq} は一般に次式によって与えられる。

$$q_{pq} = (3 x_p x_q - \delta_{pq} r^2) r^{-5} \quad (17)$$

$x_p, x_q = X, Y, Z$

ここで、 r は核からの距離である。

CNDO近似においては、2中心および3中心積分は無視されるので、また、まわりの原子の電荷の影響を無視すると、²⁾式(15)はLCAO MO近似では次のように表せる。

$$q_{pq} = \sum_t \sum_u P_{tu} \langle \chi_t | q_{pq} | \chi_u \rangle \quad (18)$$

さらに、d軌道の場合勾配への寄与はかなり小さく無視しうるので、

$$q_{pq} = \sum_i \sum_j P_{p_i, p_j} q_{pq}^{ij}$$

$$q_{pq}^{ij} = \langle p_i | q_{pq} | p_j \rangle \quad (19)$$

ここで、 p_i はp軌道の原子軌道である。さらに、 $\langle p_z | q_{zz} | p_z \rangle = q_0$ とすると、場勾配テンソルの対角要素および非対角要素は

$$q_{i i} = \frac{1}{2} q_0 (3 P_{p_i, p_i} - N_p)$$

$$q_{i j} = \frac{3}{4} q_0 P_{p_i, p_j} \quad (i \neq j) \quad (20)$$

となる。ただし、 N_p は原子Aの全p電子密度である。非対角要素に対する式は文献²⁾のものとは係数が異なっている。

3 結果と考察

$I_3Cl_2^+SbCl_6^-$ は分子構造はX線解析によって決定され、Fig.1に示すように高分子状のジグザグな鎖状構造をとっている。^{18, 19)} CNDO/2計算における原子座標はX線解析のデータ¹⁸⁾から決定した。ハロゲン原子の結合に関与する軌道は、sおよびp軌道のみとし、金属原子にはd軌道も考慮した。

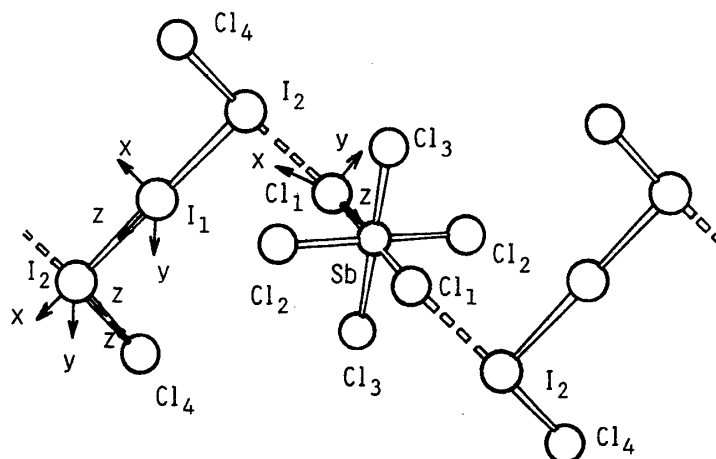


Fig.1. Molecular structure and significant efg axes for $I_3Cl_2^+SbCl_6^-$.

式(13)と(14)における $P_{AA}(V)$ と $P_{t u}^{ij}$ を0とおいたものを計算の初期値とし、全ての原子軌道のエネルギーの変化が0.0001 eV以下となるのを収束の条件とした。spdおよびspd'基底関数¹²⁾の計算においては、この条件では計算は発散した。計算の発散を避ける

巧妙な方法¹¹⁾があるが、この場合にはかなりの計算機のメモリーが必要とされる。これを避けるため、対角要素の初期値として、計算値の1/100をとることにより、収束させることが出来た。試みた他の計算においても全て収束した。分子軌道のエネルギーはkに関してなだらかな関数であるので、式(9)の積分は0から π までを8分割りして、Simpsonの公式によって計算した。セグメントの数に関しては、 $M=4$ とし、中心原子から最大50 Åまでの相互作用を考慮した。

3. 1 核四極結合定数と非対称定数

Table 2 に結合定数 ($e^2 Qq\hbar^{-1}$) と非対称定数 (η) の計算値と実測値を示した。計算は³⁵Cl, ¹²⁷I および¹²¹Sb について行ったが、原子に対する結合数は³⁵Cl と¹²⁷I に対してはそれぞれ実験値 109.746 MHz²⁰⁾ および 2292.71 MHz²¹⁾ を、¹²¹Sb に対しては計算値 954 MHz²²⁾ を使った。正に帯電したI原子に対しては、式(20)に係数(1 + ϵ) $^{\rho}$ を掛けて場勾配の計算を行った。 ρ と ϵ はそれぞれ原子の正電荷とI原子に対するパラメータであり、 $\epsilon=0.12$ ²²⁾ の値を用いた。ハロゲン原子に対する結合定数は実験値¹⁴⁾ と計算値の間に sp, spd, spd' 基底系¹²⁾ のいずれにおいても定性的にはよい一致がみられる。定量的には、Sb原子に関するパラメータの計算値が実験値と極端に異なり、Sb原子に対する計算値の信頼度はあまりない。ハロゲンに関しては、I₂とCl₄原子に対する値を除けば、sp基底系の計算値は実験値をかなりよく再現している。sp基底系の場合、I₂原子に対する結合定数の値は実験値より 12.5%小さく、Cl₄原子に対するものは 24%大きい。しかし、重水素化されたアセチレンのような簡単な化合物のD原子に対する値⁶⁾でも、計算値と実験値の間に 12%程度の差があることを考えれば、かなりよい値が得られていると言える。Sb 原子の b 軌道が考慮された場合、SbCl₆⁻イオンのCl 原子の結合定数は小さくなる傾向がみられ、d 軌道を導入するとCl-Sb結合の原子のイオン性が過大評価されることになる。しかし、これはSb原子のd 軌道が結合に関与しないことを意味するものではない。1セグメント当りの全エネルギーはsp基底系では 4351 eVであるが、d 軌道が考慮された場合には、27 eV (spd' 基底系) から 31 eV (spd基底系) 低下するので、d 軌道の寄与は重要である。しかし、その寄与がやや過大評価されているように思われる。これは計算に用いられたCNDO/2パラメータが十分適正化されていないためかもしれない。

Table 2. Calculated and experimental NQR parameters for I₃Cl₂⁺SbCl₆⁻

Atom	$e^2 Qq\hbar^{-1}/\text{MHz}$				η			
	Exptl. a)	sp	spd	spd'	Exptl. a)	sp	spd	spd'
I ₁	2837	3050	3047	3037	0.088	0.006	0.006	0.014
I ₂	2373	2075	1873	1814	0.734	0.618	0.614	0.627
Cl ₁	40.36	41.61	40.13	35.30	0.426	0.141	0.147	0.110
Cl ₂	49.36	47.76	42.08	39.65	0.019	0.010	0.020	0.016
Cl ₃	51.40	50.45	43.91	41.47	0.032	0.010	0.02	0.024
Cl ₄	79.55	98.95	98.75	101.51	0.049	0.008	0.004	0.005
Sb	122.49	24.48	23.88	17.39	0.380	0.769	0.622	0.954

a) Ref. 14.

非対称定数に関しては、予想されることであるが、特にSb原子と架橋のCl原子に関して一致がよくない。Sb原子については、p軌道の占有電子数がわずかに数パーセント変化することによって、 η の値が大きく変動するので、^{14, 23, 24)}特に5価のSb原子の場合には他の計算方法によっても実験値を再現するのは困難と思われる。また、四極結合定数の大きさから判断すると、 I_2-Cl_4 結合の共有結合性が実験値の方が幾分強くなりすぎているように見える。

これらを検討するため、 I_3-Cl_2 イオンのp軌道の電荷密度の実験値と計算値を比較した。(Table 4)。比較のために孤立したイオンに対するCNDO/2計算も行った。ここで、 N_x, N_y, N_z はそれぞれp_x p_y p_z軌道の電荷密度で、 x, y, z は電場勾配の主軸方向に一致させてある。Cl₁原子の軌道電子密度は計算によって、よく再現されており、結合定数はspおよびspd基底系共に計算値と実験値の一致は良い。しかし、非対称定数の値に関しては、p_x p_y軌道の占有電子数の差が計算値では0.04程度と小さくなっているため、その値が大きく変化している。 I_1 原子に関しては、CNDO/2計算は実験値をよく再現している。さらに高分子鎖中における $I_3Cl_2^+$ イオンと孤立系のものとは相違がわずかで、鎖状構造をとっても I_1 原の電荷分布はあまり変化しないことを示している。他方、 I_2 原子に関してはMO計算は、孤立系より高分子鎖のイオンが、より正に帯電することを示唆している。しかし、軌道の占有電子数の実験値は、計算されたものより電荷不布の不均衡さがより極端になっていることを示している。p_z軌道の占有電子数が計算値と実験値の間ではかなり異なり、実験値ではp_z電子の減少が顕著である。Cl₄原子では、そのp_z軌道の密度が計算値ではより1に近く、上で推定したように、CNDO/2計算では I_2-Cl_4 結合の共有性が幾分強調され過ぎている。

Table 3. Orbital populations of significant halogen atoms

Atom	$I_3Cl_2^+ SbCl_6^-$				Isolated	
	Exptl. a)	sp	spd	spd'	sp	
I_1	N_x	1.93	1.995	1.995	1.982	1.995
	N_y	2.00	2.000	2.000	1.988	2.000
	N_z	0.77	0.710	0.712	0.707	0.727
	Net charge	+0.30	+0.295	+0.293	+0.322	+0.278
I_2	N_x	1.53	1.677	1.676	1.669	1.668
	N_y	2.00	2.000	2.000	1.988	2.000
	N_z	0.81	1.054	1.052	1.067	1.124
	Net charge	+0.66	+0.341	+0.343	+0.374	+0.294
Cl ₁	N_x	1.90	1.948	1.901	1.900	
	N_y	2.00	1.987	1.940	1.924	
	N_z	1.58	1.588	1.555	1.590	
	Net charge	-0.48	-0.295	-0.293	-0.322	
Cl ₂	N_x	2.00	1.998	1.998	1.997	1.998
	N_y	2.00	2.000	2.000	2.000	2.000
	N_z	1.20	1.098	1.099	1.074	0.997
	Net charge	-0.20	-0.295	-0.293	-0.322	+0.067

a) Ref.14

Table 4. Angles($^{\circ}$) between the significant efg axes

Atom	axis	I_1			I_2		
		x	y	z	x	y	z
I_2	x	93.1 (91.4) ^{a)}	90.0 (90.0)	176.8 (178.6)			
	y	89.6 (88.6)	0.4 (1.7)	90.0 (88.9)			
	z	176.8 (177.8)	90.4 (91.7)	86.8 (88.6)			
Cl_4	z	1.3 (1.7)	89.5 (88.9)	91.2 (90.1)	92.0 (90.2)	90.0 (90.6)	178.0 (179.4)
Cl_1	x	156.9 (154.8)	113.1 (115.1)	90.5 (91.6)	86.6 (87.1)	67.3 (63.2)	22.9 (27.1)
	y	91.5 (92.9)	87.6 (87.5)	2.9 (3.9)	174.7 (175.0)	92.4 (92.3)	85.3 (85.6)
	z	113.0 (115.0)	23.2 (25.3)	92.8 (93.5)	86.0 (85.9)	157.2 (153.2)	67.6 (63.4)
Cl_2	z	45.0 (44.7)	72.3 (72.9)	50.4 (50.4)	132.5 (131.0)	107.4 (108.3)	132.4 (133.4)
Cl_3	z	52.8 (52.5)	78.5 (79.7)	140.5 (140.5)	42.6 (40.8)	101.3 (101.4)	130.4 (128.5)
Sb	x	46.2 (53.5)	69.4 (79.6)	51.0 (141.6)	131.8 (39.8)	110.3 (101.5)	131.2 (127.4)
	y	53.3 (43.5)	77.9 (72.5)	140.7 (51.7)	42.3 (129.6)	101.9 (108.8)	129.8 (134.5)
	z	113.8 (110.4)	24.2 (26.6)	93.8 (92.8)	85.0 (86.8)	156.2 (156.2)	66.8 (68.0)

a) The values in the parentheses are based on Zeeman analysis of NQR on a single crystal (Ref. 14).

3. 2 場勾配の配向

重要と思われる場勾配の配向の実測値¹⁴⁾と計算値を比較した。計算値は他の基底系と大差はなかったのでsp基底系を採用した。これを Table 5 に示す。ハロゲンに関しては、これらの間の定量的一致は、 I_2 原子の y , z 軸と Cl_1 原子の z 軸間の角度に最大 4° ずれがあるだけで、きわめてよい。これは場勾配の方向はほとんど一中心項によって決定されていることを意味している。また、NQRのゼーマン効果による解析¹⁴⁾では、 I_1 と I_2 原子の帰属は一義的に決定できず、軌道の電子の占有数を考慮してなされたが、CNDO/2計算はこの帰属が正しいことを示している。逆に言えば、帰属が困難な場合にこの方法による計算が、NQRの吸収線の帰属にかなり有効であると言える。Sb原子の場勾配の z 軸にも実測値と計算値の間によい一致がみられるが、 x , y 軸に関しては、実測値と計算値の対応が逆になっている。これは結合定数の場合と同じ理由で、p電子数の不均衡さ

が余りにも小さい場合には、計算結果の信頼性が乏しいことを示している。

4 結 語

第4周期元素を含む無機高分子に対するCNDO/2法を使用した強い結合の近似による分子軌道計算から、核四極共鳴に対する四極結合定数と場勾配の方向に関して、次のような結論が得られた。

1. 核四極結合定数における実測値と計算値の間には、定量的にはやや不十分であるが、定性的にはよい一致がみられた。
2. 場勾配の方向に関しては、観測値と計算値はほぼ完全に一致した。

引 用 文 献

- 1) C. T. O'Konski and T-K. Ha, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5354 (1968).
- 2) R. M. Kaplansky and M. A. Whitehead, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 641 (1969)
- 3) B. M. Deb and C.A. Coulson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 958
- 4) M. J. S. Dewar, H. W. Kollmar, and S. H. Suck, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5590 (1975).
- 5) C. T. O'Konski and J. W. Jost, *J. Mol. Struct.*, **58**, 475 (1980).
- 6) P. P. Thankachan P. T. Narasimhan, *J. Mol. Struct.*, **83**, 289 (1982).
- 7) R. Valli, S. Ramaprabhu, and K. V. S. Rama Rao, *J. Mol. Struct.*, **111**, 317 (1983).
- 8) U. Umasasidhar, S. Ramaprabhu and K.V.S. Rama Rao, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 169 (1986).
- 9) S. Ramaprabhu, K. V. S. Rama Rao, and A. Weiss, *J. Mol. Struct.*, **111**, 295 (1983).
- 10) H. Fujita and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4555 (1970).
- 11) A. Imamura and H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, **61**, 115 (1974).
- 12) D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
- 13) H. L. Hase and A. Schweig, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **31**, 215 (1973).
- 14) M. Mishima and T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1463 (1988).
- 15) J. Hinze and H. H. Jaffe, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963).
- 16) D. P. Sangtry, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3309 (1968).
- 17) G. Burns, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1521 (1964).
- 18) S. Pohl and W. Saak, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 283 (1981).
- 19) T. Birchall and R. D. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 213 (1982).
- 20) V. Jaccarino and J. G. King, *Phys. Rev.*, **63**, 471 (1951).
- 21) V. Jaccarion, J. G. King, R. H. Satten, and H. H. Stroke, *Phys. Rev.*, **94**, 1798 (1954).
- 22) E. A. C. Lucken, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants," Academic Press London and New York (1969).
- 23) R. F. Schneider and J. V. DiLorenzo, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2343 (1967).
- 24) M. Mishima, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **46A**, 41 (1972).