



目 次

まえがき..... i

1 無機量子化学のすすめ 諸熊奎治... 1

I 無機量子化学の方法

2 *ab initio* 分子軌道法..... 北浦和夫... 4

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 分子軌道法とは 4 | set (DZP) 8 |
| 2 基底関数について 6 | 3.4 Extended basis set (EXZ) 8 |
| 3 分子の基底関数と信頼度 7 | 4 有効内殻ポテンシャル法 9 |
| 3.1 Minimal basis set (MZ) 8 | 5 電子相関 10 |
| 3.2 Double zeta basis set (DZ) 8 | 6 ポテンシャル面とエネルギー微分 11 |
| 3.3 Double zeta plus polarization basis | 文 献 12 |

3 $X\alpha$ 分子軌道法 足立裕彦... 13

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 $X\alpha$ ポテンシャル 13 | 4.1 大きな分子・クラスターの電子状態 19 |
| 2 $X\alpha$ 分子軌道法 15 | 4.2 表面電子状態, 化学吸着の研究 20 |
| 2.1 MS- $X\alpha$ 法 15 | 4.3 金属学への応用 21 |
| 2.2 DV- $X\alpha$ 法 16 | 4.4 種々の電子スペクトルの理論解析 21 |
| 3 $X\alpha$ 分子軌道法の特徴 18 | 4.5 その他の応用 22 |
| 4 $X\alpha$ 分子軌道法の応用 19 | 文 献 22 |

4 無機化学へ進展する半経験的分子軌道法..... 中村振一郎... 24

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1 近似計算に向かう三つの道 25 | 2.4 PRDDO 法 28 |
| 2 無機化学で活躍する代表的な半経験的分子軌道法 25 | 2.5 MNDO 法, AM1 および PM3 29 |
| 2.1 拡張 Hückel 法 25 | 3 半経験的近似法の理論的根拠, もしくはその正当化について 33 |
| 2.2 Fenske-Hall 法 26 | 文 献 33 |
| 2.3 CNDO 法と INDO 法 27 | |

II 無機化合物の結合と反応

5 原子価と酸化数..... 鷹野景子, 細矢治夫... 38

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1 電子密度分布と原子の酸化状態 38 | 1.1 はじめに 38 |
|---------------------|-------------|



目 次

まえがき..... i

1 無機量子化学のすすめ 諸熊奎治... 1

I 無機量子化学の方法

2 *ab initio* 分子軌道法..... 北浦和夫... 4

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 分子軌道法とは 4 | set (DZP) 8 |
| 2 基底関数について 6 | 3.4 Extended basis set (EXZ) 8 |
| 3 分子の基底関数と信頼度 7 | 4 有効内殻ポテンシャル法 9 |
| 3.1 Minimal basis set (MZ) 8 | 5 電子相関 10 |
| 3.2 Double zeta basis set (DZ) 8 | 6 ポテンシャル面とエネルギー微分 11 |
| 3.3 Double zeta plus polarization basis | 文 献 12 |

3 $X\alpha$ 分子軌道法 足立裕彦... 13

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 $X\alpha$ ポテンシャル 13 | 4.1 大きな分子・クラスターの電子状態 19 |
| 2 $X\alpha$ 分子軌道法 15 | 4.2 表面電子状態, 化学吸着の研究 20 |
| 2.1 MS- $X\alpha$ 法 15 | 4.3 金属学への応用 21 |
| 2.2 DV- $X\alpha$ 法 16 | 4.4 種々の電子スペクトルの理論解析 21 |
| 3 $X\alpha$ 分子軌道法の特徴 18 | 4.5 その他の応用 22 |
| 4 $X\alpha$ 分子軌道法の応用 19 | 文 献 22 |

4 無機化学へ進展する半経験的分子軌道法..... 中村振一郎... 24

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1 近似計算に向かう三つの道 25 | 2.4 PRDDO 法 28 |
| 2 無機化学で活躍する代表的な半経験的分子軌道法 25 | 2.5 MNDO 法, AM1 および PM3 29 |
| 2.1 拡張 Hückel 法 25 | 3 半経験的近似法の理論的根拠, もしくはその正当化について 33 |
| 2.2 Fenske-Hall 法 26 | 文 献 33 |
| 2.3 CNDO 法と INDO 法 27 | |

II 無機化合物の結合と反応

5 原子価と酸化数..... 鷹野景子, 細矢治夫... 38

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1 電子密度分布と原子の酸化状態 38 | 1.1 はじめに 38 |
|---------------------|-------------|

- 1.2 水素化物 XH の電子密度分布 38
- 1.3 電子密度分布の解析方法 39
- 2 電子数解析と酸化数 40
- 2.1 解析の原理 40
- 2.2 水素原子の酸化数 40
- 3 無機化合物の酸化状態の解析 42
- 3.1 塩素化合物と硫黄化合物 42
- 3.2 酸素原子の酸化数 43
- 3.3 リン化合物 44
- 3.4 窒素化合物 45
- 4 酸化数概念の拡張 46
- 4.1 正四面体型イオン 46
- 4.2 立体カゴ型分子——ボランおよびカルボラン 46
- 4.3 酸化数概念の有機化合物への拡張 48
- 4.4 今後の展望 48
- 文 献 49
- 6 14 族と 15 族の高周期典型元素を含む化合物の特性……………永瀬 茂…50
- 1 二重結合化合物 50
- 2 芳香族化合物 52
- 3 反芳香族化合物 54
- 4 多面体化合物と多環状化合物 55
- 5 異常な原子間距離 56
- 6 カチオンの構造と安定性 57
- 文 献 58
- 7 典型金属原子の反応……………酒井章吾…60
- 1 二重結合との金属錯体 60
- 1.1 アルミニウム原子とエチレン 60
- 1.2 アルミニウム原子とアセチレン 61
- 1.3 典型金属原子とアセチレン 62
- 2 メタンおよびシランの X-H 結合への炭素, ケイ素原子の挿入反応機構 65
- 3 特異構造をもつ錯体 68
- 3.1 AlCO 錯体 68
- 3.2 Al(CO)₂ 錯体 69
- 文 献 70
- 8 無機分子の気相イオンクラスター……………山辺信一…72
- 1 気相クラスター生成時の熱力学データ, ΔH° と ΔS° の測定法 72
- 2 分子軌道計算による ΔH° , ΔS° , ΔG° の計算 73
- 3 $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$ における実験値と計算値の比較 76
- 4 $\text{NO}_2^+(\text{N}_2)_n$ と $\text{NO}^+(\text{N}_2)_n$ クラスター 77
- 5 $\text{N}_3^+(\text{N}_2)_n$ クラスター 78
- 6 希ガスのイオンクラスター $(\text{Rg})_n^+$ 80
- 7 $\text{X}^-(\text{CO}_2)_n$ クラスター 80
- 文 献 84

III 遷移金属錯体の結合と反応

- 9 遷移金属錯体の化学結合と構造……………榊 茂好…86
- 1 構造と結合性を検討する理論的方法 86
- 1.1 Walsh ダイアグラム 86
- 1.2 エネルギー分割法 87
- 1.3 電子相関と遷移金属錯体の構造・結合性 88
- 2 遷移金属錯体の全体構造と配位結合 89
- 2.1 三配位錯体 89
- 2.2 四配位錯体の構造 90

- 2.3 六配位錯体 91
- 3 有機金属および類縁錯体の配位結合と構造 93
- 3.1 カルボニル錯体 93
- 3.2 オレフィン, アセチレン錯体 93
- 3.3 窒素錯体 94
- 3.4 二酸化炭素および類似分子の遷移金属錯体 96
- 文献 98
- 10 遷移金属錯体反応の量子化学——H-H, C-H σ 結合と遷移金属錯体の相互作用古賀伸明 ...102
- 1 η^2 -H₂ 錯体 102
- 2 CH 結合活性化 104
- 3 σ 結合メタセシス反応 109
- 文献 111
- 11 金属クラスター錯体巽 和行 ...113
- 1 多面体骨格電子対説(PSEP 理論) 113
- 1.1 3本連結多面体 113
- 1.2 デルタヘドロンと4本連結多面体 115
- 1.3 縮合多面体とキャッピング則 116
- 2 巨大金属クラスター錯体 117
- 3 電子欠損型クラスター錯体 119
- 4 白金三角クラスターの積層化 121
- 文献 123
- 12 f 軌道をもつ金属錯体巽 和行... 125
- 1 f 遷移金属とは 125
- 2 相対論効果 126
- 3 ウラニル 127
- 4 有機アクチニド錯体 129
- 4.1 ウラノセン 129
- 4.2 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{AnL}$ 型錯体 130
- 4.3 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{AnL}_x$ 型錯体 132
- 文献 135
- 13 混合原子価錯体山口 兆, 田中 皓, 川村恭範 ...138
- 1 混合原子価遷移金属錯体 140
- 1.1 CuO₂ 平面モデル計算 140
- 1.2 CuO₂ 平面におけるスピン相関 144
- 2 鉄-硫黄錯体 145
- 2.1 鉄-硫黄錯体における反強磁性相互作用 145
- 2.2 複合鉄-硫黄錯体の電子状態 146
- 3 混合原子価高分子錯体 147
- 文献 148

IV 固体表面と触媒反応

- 14 固体および表面の電子状態島 信幸 ...150
- 1 固体・表面電子状態計算の現状の概観 150
- 1.1 原子: 静的状態 151
- 電子: 基底状態 151 / 電子: 励起状態 154
- 1.2 原子: 動的状態 155
- 2 電子状態計算の問題点および展望 156
- 文献 156

15 金属表面における化学吸着と触媒作用 …中井浩巳, 福西快文, 中辻 博 …158

- 1 金属表面のモデル 158
 - 1.1 クラスターモデル 158
 - 1.2 Embedded Cluster Model 161
 - 1.3 Dipped Adcluster Model 162
- 2 水素分子の吸着 164
 - 2.1 Pt 表面への水素分子の解離吸着 164
 - 2.2 Pd 表面への水素分子の解離吸着とアセチレンの水素化反応 165
 - 2.3 Ni, Cu 表面への水素分子の解離吸着 167
- 3 酸素分子の化学吸着 168
 - 3.1 Pd 表面への酸素分子の吸着 168
 - 3.2 Ni 表面上での酸素分子の解離 169
 - 3.3 Ag 表面上での酸素分子の活性化 170
- 4 CO の吸着 173
 - 4.1 吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性 173
 - 4.2 アルカリ金属による助触媒効果 174
 - 4.3 吸着子間相互作用 174

文 献 175

16 金属酸化物表面における吸着と反応 …小林久芳 …179

- 1 固体酸・固体塩基の量子化学的研究 179
 - 1.1 シリカ・アルミナの酸性発現機構 179
 - 1.2 酸化マグネシウムの塩基性発現機構 180
 - 1.3 アルミナの酸性・塩基性発現機構 181
- 2 金属酸化物表面への分子の吸着 183
 - 2.1 酸化バナジウムへのエチレンと酸素の吸着 183
 - 2.2 酸化バナジウム触媒の担持構造 184
 - 2.3 酸化チタン表面への一酸化炭素の吸着 185
 - 2.4 酸化マグネシウム表面への水素とメタンの解離吸着 186

文 献 189

INORGANIC QUANTUM CHEMISTRY : ABSTRACTS …191

索 引 …196

著者紹介 178, 190