

## II 部

### 目 次

1. 平成4年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成4年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績4000点未満） .....	2
1. 2 平成4年度利用報告書（実績4000点以上） .....	15
2. ユーザ発表論文 .....	279
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	279
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	310

## 1. 平成4年度研究課題および利用報告書

平成4年度の研究課題のうち、利用実績が4,000点（CPU10時間）未満のプロジェクトに関しては1. 1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1. 2項に掲載した。

<略号の説明>

1. 利用分野
- |   |       |
|---|-------|
| 分 | 分子科学  |
| 生 | 生理学   |
| 基 | 基礎生物学 |

### 2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A
	課題・協力研究	B
	施設利用	C～E
生理学関係	所内	I
	共同研究	J
	施設利用	K～N
基礎生物学関係	所内	O
	共同研究	P
	施設利用	Q～T

### 3. 利用区分

所内	分子研，生理研あるいは基生研の所内利用
課	課題研究
協前	協力研究前期
協後	協力研究後期
施	施設利用 A， B
共	生理研あるいは基生研の共同研究

### 4. 利用点数の実績/許可

実	利用点数実績
許	利用許可点数

1. 1 平成4年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績4,000点未満）

（平成5年7月末現在）

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点 数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
<分子科学>				
課題研究				
B T 5	励起金属原子の緩和と反応	東工大・理・応 用物理学	網 島 滋 (3)	0/12000 ○
協力研究・前期				
B L 8	凝縮相における非断熱過程と散逸過程	東工大・理・応 用物理学	北 原 和 夫 (1)	0/4000 ○
B O 2	有機電導体の探索とその評価	勸超電導工学研 究所	森 初 果 (1)	575/4000 ○
B O 8	H <sub>2</sub> COとCHF <sub>2</sub> Cl分子の高振動励起状態 の理論的研究	化技研・基礎・ 分子計測	青 柳 睦 (1)	13/8400 ○
B R 6	分子内ヘテロ原子間相互作用を有する新し い酸化還元系	東北大・理・化 学	鈴 木 孝 紀 (1)	0/4000 ○
B T 1	低次元金属錯体および金属クラスター錯体 の構造科学的研究	姫工大・理・物 質科学	鳥 海 幸四郎 (1)	0/4000 ○
B T 4	導電性有機物質の伝導機構と電子状態	千葉大・工・画 像工学	日 野 照 純 (1)	291/4000 ○
B T 8	多核金属錯体の構造解析	東北大・理・化 学	山 口 正 (1)	18/4000 ×
協力研究・後期				
B L 8	スピンドYNAMIXS及び反応動力学理論	東工大・理・応 用物理学	北 原 和 夫 (2)	0/4000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
B O 2	有機電導体の探索とその評価	勸超電導工学研 究所	森 初 果 (1)	502/4000 ○
B R 6	C T結晶の光反応	東北大・理・化 学	鈴木 孝 紀 (2)	21/4000 ○
B T 8	多核金属錯体の構造解析	東北大・理・化 学	山口 正 (1)	0/4000 ×
B U 2	金属クラスター錯体の分子構造と電子構造	東大・理・化学 (2)	齋 藤 太 郎	239/4000 ○
B U 3	多核金属クラスターおよび金属錯体集合体 の構造と物性	姫工大・理・物 質科学	小 澤 芳 樹 (1)	110/4000 ○
施設利用 (B)				
C B 2	酵素反応および薬物受容体の量子化学的お よび動力学的研究	北里大・薬・製 薬学	梅 山 秀 明 (5)	359/13200 ○
C D 7	反応中間体および遷移状態の電子状態の分 子軌道法による計算	愛教大・教育・ 化学	小 西 英 之 (3)	119/5600 ○
C K 2	電子密度解析による原子の酸化状態の研究	お茶大・理・情 報科学	細 矢 治 夫 (4)	2469/15600 ○
C P 9	燃焼計測のためのレーザー励起蛍光過程の シミュレーション	豊橋技科大・エ ネルギー工学系	吉 川 典 彦 (3)	1329/7600 ×
C Q 2	長い格子ポリマーの研究	椋山女大・生活 科学・福祉学	岡 本 宏 (2)	28/7200 ○
C S 1	金属および金属酸化物クラスターの電子状 態と反応性に関する量子化学的研究	京都府大・生活 科学・応用化学	小 林 久 芳 (2)	0/10000 ○
C W 7	溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研 究 一溶液構造と動的性質	東理大・理工・ 工業化学	小 浦 延 幸 (3)	27/6000 ○
D E 3	水溶液中におけるイオンの構造	岡山大・歯・歯 学	正 村 眞佐雄 (1)	2325/17600 ○



プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DI8	分子動力学法による過冷却液体の構造解析	明大・理工・精密工学	円谷和雄 (12)	2/26000 ○
DK0	強相関電子系の電子-格子構造と物性	通産省・工業技術院・電装研	浅井美博 (4)	62/20400 ○
DM0	秩序性分子集合体の表面構造特性の研究	北大・工・合成化学工学	山崎巖 (7)	2827/11600 ○
DM8	ヘテロ原子上での $S_H 2H$ 反応に関する分子軌道法計算	阪大・工・応用精密化学	神戸宣明 (5)	379/11600 ○
DN0	液体状態の分子動力学計算	西東京科学大・理工・電子情報	伊藤澄子 (1)	478/7600 ○
DO8	不安定化学種の理論的研究	(財)基礎化学研究所	加藤博史 (1)	2338/51200 ○
DP8	界面の方法によるスピン系の相転移	東工大・理・物理	小野昱郎 (6)	296/14000 ○
DQ3	両親媒性分子を含む系の動力学の研究	九大・理・物理	川崎恭治 (2)	1595/7600 ○
DS7	有機典型化合物の構造と安定性について	岐大・工・応用化学	村井利昭 (4)	3406/5200 ○
DT1	化学反応の理論的解析	安田女子短大	大作勝 (1)	1111/13600 ○
DU3	縮合多環芳香族化合物の分子軌道計算	東邦大・理・生物分子科学	大西勲 (3)	3427/7600 ×
DV7	固体NMRの四極子パラメータのAb Initio計算	北大・理・化学	横川敏雄 (3)	1146/17200 ○
DW0	有機導体 $(TMTSF)_2X$ に於ける磁場誘起SDW転移の理論的研究	岡山大・理・物理学	町田一成 (2)	2034/18400 ○
DY0	分子動力学法による角部近傍の破壊機構の解明に関する基礎的研究	静大・工・機械工学	辻知章 (3)	21/7200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DY2	高分子液晶相の動的秩序構造のコンピューター・シミュレーション	山口大・理・物 理学	山本 隆 (2)	5/12000 ○
DY3	MgF <sub>2</sub> 単結晶の一次ラマンスペクトルの温度依存性	金大・理・化学	西館 数芽 (5)	61/25200 ○
DY4	不安定分子の電子構造と反応性	立教大・理・化学	長村 吉洋 (2)	3474/20000 ○
DY5	異常原子価を持つ反応性中間体に関する研究	三重大・工・分子 素材工学	清水 正義 (1)	3/6800 ×
DY6	遷移金属-半導体界面の電子状態	名大・工・結晶 材料工学	財満 鎮明 (3)	45/10800 ○
施設利用 (A)				
CA7	遷移金属錯体の単結晶X線回折の解析	岐阜大・工・応 用化学	川村 尚 (2)	140/3600 ○
CG1	分子錯体の励起状態の配置解析	信州大・工・物 質工学	鈴木 哲 (2)	2/3600 ○
CG9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	国立がん研・生 物物理	相田 美砂子 (3)	2111/3600 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化 学	尾中 証 (1)	45/3600 ○
CK6	分子集団系の理論的研究	阪大・薬・製薬 化学	高木 達也 (2)	1/3600 ○
CL4	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短 大	田中文夫 (1)	2088/3600 ○
CO3	分子のポテンシャル面と電子密度曲面の計算科学	中京大・情報科 学・認知科学	秦野 甯世 (1)	8/2400 ○
CO5	基準振動に沿う構造変形とフロンティア軌道の相関	奈良教育大・教 育	山辺 信一 (1)	56/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
C O 6	分子力場及びab initio計算による有機化合物の立体配座の研究	横国大・工・物質工学	広田 穰 (2)	0/3600 ○
C P 5	分子力学的法による化学反応への非平衡効果の影響の研究	名大・教養・化学	吉川 研一 (2)	0/3600 ○
C P 7	不安定化学種の構造と反応性	名工大・工・応用化学	高橋 憲助 (4)	12/3600 ○
C Q 6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・製薬学	寺田 幸正 (1)	0/3600 ○
C R 7	リン酸化合物の電子状態の計算	東洋大・工・教養	本多 満男 (1)	314/3600 ○
C V 5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道法による研究	弘前大・理・化学	須藤 進 (2)	1350/3600 ○
C Y 2	X線回折法による未知物質の構造決定	茨城大・理・化学	仲野 義晴 (1)	222/3600 ○
C Y 6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬製造薬学	宇野 文二 (1)	444/3600 ○
C Y 7	高分解能分子スペクトルの解析	常葉学園大・教育	中川 邦明 (1)	3280/3600 ○
C Z 0	光分解によって生成するラジカルのMO計算による研究	新潟大・理・化学	徳江 郁雄 (2)	199/3600 ○
C Z 4	高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	東工大・工・高分子工学	安藤 勲 (5)	2951/3600 ○
D B 1	遷移金属錯体による触媒反応の反応機構に関する研究	金城学院大・家政・一般教育学	山川 仁 (1)	0/3600 ○
D C 7	分子軌道法による希土類塩化物融体および分子性液体の構造の検討	千葉大・工・応用化学	持永 純一 (6)	19/3600 ○
D D 8	化学反応の経路に関する理論的研究	奈良大・教養・自然科学	湊 敏 (1)	1432/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DG2	色素のMO計算	阪府大・付属研 分子情報材料研究	阿部康夫 (1)	1259/3600 ○
DG7	ペルオキソヘテロポリ酸の結晶構造解析	東大・工・合成 化学	橋本正人 (2)	3322/3600 ○
DH3	多原子系と電磁界共鳴相互作用における量子カオス	久留米工大・工 電子情報工学	大野稔彦 (1)	3546/3600 ○
DI2	放射線或は光化学反応の初期過程に生成するイオン種の構造とダイナミックスの研究	通産省・I&C 放射線研究所	鳥山和美 (2)	86/3600 ○
DJ5	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦俊明 (1)	0/3600 ○
DK2	高スピン有機分子の励起状態の研究	阪市大・理・化 学	手木芳男 (1)	158/3600 ×
DK7	分子振動の旋光強度の理論計算	阪大・蛋白質研 究所	菅田宏 (1)	0/3600 ○
DK8	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校	齋藤俊和 (1)	859/3600 ○
DL4	固体中の原子衝突に関わる電荷分布の影響	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (1)	0/3600 ○
DM3	極性液体の理論的研究-RAM理論, RISM理論などによる極性液体の分布関数, 誘電率の計算	名大・工・分子 化学工学	野村浩康 (2)	0/3600 ○
DN7	制癌剤を目指した新規飽和ヘテロ縮合環の合成研究	熊大・薬・薬品 資源学	大川原正 (3)	1035/3600 ○
DP1	半導体表面構造およびその清浄化に関する研究	早大・理工・電 子通信学	星野忠次 (2)	13/3600 ○
DP9	遷移金属錯体を用いる不斉触媒反応	京大・工・工業 化学	高谷秀正 (3)	464/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DQ8	ヘリウムとH <sup>-</sup> の高い二重励起状態及び2 電子イオン化の新しい数値技術	電通大・電気通 信・野継工	渡辺 信一 (3)	0/3600 ○
DQ9	金属錯体の構造化学	奈良女大・理・ 化学	加藤 昌子 (2)	68/3600 ○
DR4	Geometry optimizationによる有機ラジカ ルのINDOスピ密度計算	茨城大・理・化 学	平山 昌甫 (1)	3041/3600 ○
DS2	分子軌道法による分子構造と反応解析	岐阜薬科大・薬 製造薬学	葛谷 昌之 (2)	2537/3600 ○
DS8	白金族元素を用いた混合金属錯体の合成法 の開発と集積化	北大・理・化学	馬越 啓介 (1)	415/3600 ○
DT3	生体関連物質と金属イオンとの相互作用に 関する構造化学的研究	豊橋技科大・工 物質工学	青木 克之 (1)	0/3600 ○
DT7	カルボン酸と金属イオンの複合体形成に関 する理論的研究	鹿大・教育・家 政	中村 泰彦 (1)	3224/3600 ○
DT9	中間子原子・分子の化学	名大・理・化学	篠原 厚 (4)	0/3600 ○
DU1	SDW状態におけるCrの電子構造	奈良県立医大・ 医・物理学	平井 國友 (1)	3561/3600 ○
DV1	常磁性不安定化学種の分子軌道計算による 研究	九大・理・化学	権藤 恭彦 (1)	11/3600 ○
DV2	一次元遷移金属錯体の結晶構造	東大・教養・化 学	松下 信之 (1)	1489/3600 ○
DV4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生 物無機化学的研究	名工大・工・応 用化学	増田 秀樹 (2)	532/3600 ○
DW4	有機金属錯体の構造と反応性	阪大・理・高分 子学	中村 晃 (2)	0/3600 ○
DW9	非晶質材料の構造解析	岡山大・工・精 密応用化学	難波 徳郎 (1)	3354/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D X 0	水素結合ネットワークの揺らぎと不安定性	名大・教養・化学	笹井理生 (1)	118/3600 ○
D Y 1	薄膜 $\text{In}_2\text{O}_3$ および $\text{PbO}$ のエネルギー帯の計算	沼津高専・工業化学	浜渦允紘 (1)	0/3600 ×
D Y 8	E X A F S による触媒構造の研究	東北大・科学計測研	宇田川康夫 (4)	0/3600 ○
D Y 9	金属シアノ錯体に於ける多次元配位構造	東大・教養・化学	弓削秀隆 (1)	2725/3600 ○
D Z 0	気相化学反応における ab initio 計算	愛媛大・理・化学	樋高義昭 (3)	173/3600 ○
D Z 1	内部回転のある分子の回転準位の解析	富山大・理・物理学	高木光司郎 (2)	162/3600 ○
D Z 2	機能性ポリペプチドの分子設計	大工大・工・一般教育学	岡勝仁 (2)	21/3600 ×
D Z 3	電荷移動錯体の関与する有機ケイ素化合物の触媒反応機構について	大女大・学芸・基礎理学	伊藤克子 (2)	2762/3600 ○
D Z 4	レチノイドタンパクの電子状態	聖徳学園女短大	別府良孝 (1)	115/3600 ○
D Z 5	光学活性金属錯体の結晶構造の研究	阪大・教養・化学	久司佳彦 (2)	301/3600 ○
D Z 7	高分子系のモンテカルロシミュレーション	豊技大・物質工学	広瀬有志 (1)	22/3600 ○
D Z 8	固体中の水素拡散の量子動力学	京大・工・数理工学	金子豊 (1)	3277/3600 ○
D Z 9	分子性結晶の分子構造と結晶構造の理論計算	岡山大・理・化学	久保園芳博 (1)	35/3600 ○
E A 0	大気中で起こっている化学反応に関する量子化学的研究	滋賀大・教育・環境情報学	水上善博 (1)	498/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E A 1	マイクロ波分光およびレーザー分光による 分子構造の研究	総研大	廣田 榮治 (1)	17/3600 ○
E A 2	低次元物質における非線型励起の構造と運 動	東大・理・物理	寺井 章 (1)	3022/3600 ○
E A 3	錯体の構造と反応の解析	愛教大・教育・ 化学	中島 清彦 (1)	1686/3600 ○
E A 4	チオフェン環を含む有機ケイ素化合物の分 子軌道計算	通産省・I&D 分子材料研	谷木 靖 (1)	52/3600 ○
E A 5	アルケン類の励起状態のMCSCF計算	国際基督教大・ 教養・理学	梅本 公子 (1)	502/3600 ○
E A 6	光分解反応に関する理論的研究	東邦大・理・生 物分子科学	川上 淳 (1)	91/3600 ○
E A 7	電子付着過程の理論的研究	京大・工・化学 工学	鈴木 哲夫 (1)	2157/3600 ○
E A 8	低速電子回折のシミュレーションによる固 体表面構造の研究	東大・工・物理 工学	坂間 弘 (4)	3743/3600 ○
E A 9	ニッケル、パラジウム、白金の3核カルコ ゲニドクラスターの構造とその酸化還元挙 動	阪市大・理・化 学	松本 圭司 (1)	0/3600 ○
E B 0	多核金属錯体の合成と電気化学	山形大・理・化 学	鶴浦 啓 (1)	738/3600 ○
E B 1	シクロプロペン類の開環中間体の構造解析	大女大・学芸・ 基礎理学	小島 秀夫 (2)	31/3600 ○
E B 3	低速電子線回折をもちいたAl/Pd(100)表面 規則合金層の構造解析	東大・理・化学	大西 洋 (4)	3686/3600 ○
E B 4	フラビン酵素の触媒反応についての理論的 研究	大芸大・芸術・ 一般教養	荒川 透 (1)	3423/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E B 5	包接化合物のホスト構造とゲスト分子運動	東大・教養・化学	錦 織 紳 一 (1)	682/3600 ○
E B 6	低速イオンと固体表面との相互作用	繊維類・量子細 粒プロジェクト	中 村 正 人 (1)	2857/3600 ○
E B 7	新しいポリオキソアニオンの構造化学	関学大・理・化学	矢ヶ崎 篤 (1)	0/3600 ○
所 内				
A A 2	マイクロ波分光およびレーザー分光による 分子構造の研究	分子構造	奥 西 みさき (1)	107/3600 ○
A A 5	金属錯体の構造化学	関連領域	磯 邊 清 (4)	151/5600 ○
A B 1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電 子構造の計算	分子集団	森 健 彦 (3)	1032/3600 ○
A C 7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花 崎 一 郎 (9)	955/5600 ○
A D 7	溶液および固体表面における電子移動反応 の研究	電子構造	吉 原 経太郎 (4)	3183/7200 ○
A F 0	生体色素の共鳴ラマンスペクトルとその振 動帰属	分子構造	北 川 禎 三 (4)	3381/6800 ○
A G 1	貯蔵リング内におけるビーム運動の解析お よび新光源シミュレーション	極端紫外光実験 施設	磯 山 悟 朗 (2)	0/3600 ○
A H 0	様々な状態での分子集合体の物理及び化学 的性質	分子集団	丸 山 有 成 (4)	1099/3600 ○
A J 2	錯体の反応と構造の解析	錯体化学実験施 設	中 島 清 彦 (1)	5/3600 ○
A K 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬 師 久 彌 (4)	1346/3600 ○



プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
AL8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下 敬 郎 (4)	3947/18000 ○
AM1	分子磁性体の構造と電子状態	極低温センター	阿波賀 邦 夫 (3)	42/3600 ○
AM3	分子動力学シミュレーション及びX線回折 法による溶液の構造化学的研究	錯体化学実験施 設	大 瀧 仁 志 (5)	2665/18000 ○
AN0	一般化量子欠損理論の応用	理論	Fred Mies (1)	0/3600 ○
AO1	炭酸ガス, 窒素固定による有機化合物合成	錯体化学実験施 設	田 中 晃 二 (6)	1649/3600 ○
AO3	シアン化合物の電子構造の計算	電子構造	鈴 木 薫 (1)	256/3600 ×
AO6	有機伝導体の磁場誘起状態の研究	分子集団	大 嶋 孝 吉 (1)	78/3600 ○
AO9	半導体薄膜の成長過程および欠陥形成に関 する研究	極端紫外光科学	吉 田 明 (1)	150/3600 ○
AP5	2電子励起超励起状態の理論的研究	理論	Sungul Lee (1)	3456/7200 ○
AP6	炭素炭素結合活性化と選択的分子骨格変換	錯体化学実験施 設	高 橋 保 (2)	20/3600 ○
AP7	シンクロトロン放射光実験データからの光 学定数の導出	極端紫外光実験 施設	鎌 田 雅 夫 (3)	59/3600 ○
AQ1	モデル化学系における非平衡効果の分子動 力学法による研究	電子構造	Jerzy Gorecki (1)	21/36000 ×
AQ3	電子遷移を伴う化学反応動力学の研究	理論	許 宗 栄 (1)	0/18000 ○
AQ9	凝縮系における振動分光, 磁気共鳴スペク トルのシミュレーション	分子構造	加 藤 立 久 (1)	1763/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
---------------	-------	----	------------------	--------------------------------------------

AR0	分子およびラジカルのスピン状態	電子構造	安積 徹 (1)	23/3600 ○
AR1	溶液内錯体形成反応の研究	錯体化学実験施設	澤田 清 (3)	196/3600 ○
AR3	金属錯体のクロモトロピズムとアロステリック現象	錯体化学実験施設	福田 豊 (2)	0/3600 ○
AS1	多次元非可積分系動力学の半古典論的研究	極端紫外光科学	K. Stefanski (1)	97/7200 ○

<生理学>

施設利用(A)

KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・生理学	品川 泰子 (1)	3600/3600 ○
KA7	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生物薬品化学	寺田 弘 (3)	18/3600 ○
KA9	グラミシジンチャンネルのエネルギー極小構造と振動状態の分子力学による解析	東北大・医・生物理学	井宏之 (1)	1989/5200 ○

<基礎生物学>

施設利用(B)

QA6	多細胞生物の形態・パターン形成の理論的研究	中部大・女子短大	関村 利朗 (6)	0/14000 ○
-----	-----------------------	----------	--------------	--------------

施設利用(A)

QA8	DNA配列のホモロジー検索の新アルゴリズム開発	愛知医大・情報処理センター	磯貝 芳徳 (1)	0/3600 ○
-----	-------------------------	---------------	--------------	-------------

所内

OA6	Homeobox蛋白と催奇形性化合物の分子構造の解析	発生生物学	上野 孝治 (3)	4/3600 ○
-----	----------------------------	-------	--------------	-------------

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
OA7	光合成反応中心内電子移動反応で働くキノ ン及びキノン類似分子の分子軌道計算	細胞生物学	伊藤 繁 (2)	0/3600 ○

1. 2 平成4年度利用報告書(利用点数実績4,000点以上)

利用報告書目次

(利用許可点数8,000点未満)

導電性有機物質の伝導機構と電子状態

—導電性フタロシアニン錯体の合成と物性—	日野照純・他	20
MC-SCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察	伊藤礼吉・他	21
カルコゲン, ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質	喜多雅一・他	22
新しい非晶質材料の構造に関する研究	赤坂洋一・他	23
イオン分子反応の理論的研究	谷口節男・他	24
酸化物高温超伝導体の電子状態の理論的研究	加賀裕之・他	25
分子のダイヤモンド表面での化学吸着構造	川原田洋・他	26
分子軌道法による食品成分間反応の解析	大塚譲・他	27
高度に歪んだシクロファン類のab initio計算	辻孝・他	28
星間分子の実験室分光及び宇宙電波分光	齋藤修二・他	29

(利用許可点数8,000点以上)

錯体触媒サイクルにおける遷移金属錯体の反応挙動に関する分子軌道

研究	榊茂好	31
光分解反応のポテンシャル曲面の理論的計算	藪下聡	35
水のエネルギーゆらぎに関する理論的研究	田中秀樹	37
化学反応動力学の三体系チャンネル結合変分法による研究	上村正康	39
アルゴンクラスターの動的過程	北尾修	41
光解離反応のダイナミクスに関する理論的研究	天辰禎晃	43
三原子分子の振動回転相互作用の量子化学計算	Bernhard Weis	45
生理活性デザインを目指した高歪み化合物の構造と立体配座解析	中村栄一	47
荷電コロイド系の分子動力学シミュレーション	伏木誠	49
有機電子論に関する理論的研究	常磐広明	51

蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信 広・他	53
固体メタンおよび水の物性	片 岡 洋 右・他	55
合成電導性物質の電子構造の研究	田 仲 二 朗・他	57
ヘモグロビンの動的立体構造	妹 尾 康 喜	59
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛 野 高 之・他	61
化学反応と電子遷移に関する理論的研究	生 田 茂・他	65
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤 本 博・他	67
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	69
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応	中 辻 博・他	71
表面および不純物系の電子状態	浅 田 寿 生・他	75
非電解質水溶液の計算機シミュレーション	中 西 浩一郎・他	77
分子動力学シミュレーションによるクーロン液体の構造と動的性質	岡 田 勲・他	81
酵素・補酵素の反応に関する分子軌道研究	榊 茂 好・他	85
分子の電子状態および分子集団の諸性質に関する理論的研究	西 本 吉 助・他	89
分子のSCF-CI計算	佐々木 不可止・他	91
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	酒 井 章 吾・他	95
分子の電子状態と化学反応に関する研究	平 尾 公 彦・他	97
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦・他	101
ポテンシャル関数を用いた分子計算	大 澤 映 二・他	105
RPA/LORG法による視物質の電子構造と化学シフトの解析	櫻 井 実・他	107
固体液相における巨大分子の電子状態の研究	今 村 詮・他	109
固体表面と遷移金属の電子状態	寺 倉 清 之・他	113
有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究	志 田 忠 正・他	115
有機ラジカルの電子状態のMO計算	山 本 正 夫・他	117
マイクロクラスターおよび半導体表面の電子状態	山 口 豪・他	119
ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法 による検討	後 藤 良 宣・他	121
分子の励起状態に関する理論的研究	岩 田 末 廣・他	123
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山 邊 時 雄・他	127
モデルポテンシャルを用いた分子計算	酒 井 嘉 子・他	129

水溶性高分子，生体高分子およびそのモデル分子の相互作用に関する

分子軌道法および分子力場法による研究	影本彰弘・他	131
電子レベルでの分子設計と反応制御	稲垣都士・他	133
表面・界面・クラスターの電場下の電子構造とダイナミクス	塚田捷・他	135
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀憲次・他	139
電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究	能勢修一・他	141
フッ化物の構造と物性	井上博之	143
非電解質溶液の分子論的研究	村上幸夫・他	145
強相関係の電子構造	酒井治・他	147
種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル	田隅三生・他	151
常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究	田地川浩人・他	153
固体及び固体表面の電子状態	柳瀬章・他	155
気相および液相における化学反応の理論的研究	森田明弘・他	157
分子，固体および表面の電子状態の理論的研究	里子允敏・他	161
高励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石田俊正	163
分子軌道計算及び時間分解共鳴ラマン分光法による光励起種の構造と		
基準振動解析	高橋博彰・他	165
部分電子被占d軌道を利用したV，VI族典型元素オニウム化合物の酸		
素酸化触媒機能	大久保捷敏・他	167
生体分子の量子化学的・情報化学的研究	柏木浩・他	169
表面吸着系によるポジトロニウム分光の計算プログラム開発	石井晃・他	171
遷移金属化合物の電子状態の理論的計算	浅野攝郎・他	173
大環状アミンで修飾した粘土電極の研究	山岸皓彦	175
化学反応のab initio計算による研究	長岡伸一・他	177
電子相関を考慮した分子の電子状態の研究	山本茂義	179
複合液体の非線形ダイナミクス	土井正男・他	181
多価重イオンによる二次電子励起の研究	大槻義彦・他	185
原子の多電子励起状態の構造とダイナミクス	松澤通生・他	189
G a A s表面-吸着分子相互作用のモデル計算	野々山信二	191
分子の構造および電子散乱断面積のab initio計算	小中重弘・他	193

希土類原子多重項のスピン軌道及び配位子場分裂	齋藤 理一郎・他	195
分子軌道計算による反応予測を基盤とする新反応開発	中村 栄一・他	197
表面・界面・クラスターの電子相関と反応過程	島 信幸	199
化学反応及び緩和過程に関する理論的研究	齋藤 昊・他	201
バナジウム酸化物および複合酸化物の構造解析	岡 與志男・他	205
分子集合体の構造化学	吉田 弘	207
非線形動力学による分光スペクトルおよび反応素過程の研究	足立 聡・他	209
アルミニウムにおける点欠陥と水素の相互作用	林 慎一郎・他	213
小数多体系における量子カオス	高橋 公也・他	215
第1原理電子構造計算にもとづく物質設計	藤原 毅夫・他	217
共有結合不安定系の理論計算	山口 兆・他	219
エチニルカルベンの電子構造と振動スペクトルの研究	岩村 秀・他	221
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	諸熊 奎治・他	223
分子集合体の構造と物性の理論的研究	北浦 和夫・他	227
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	229
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	233
溶液内化学反応の理論的研究	大峰 巖・他	235
原子・分子の高励起状態および並進運動制御に関する研究	森田 紀夫・他	239
遷移金属錯体の反応性に関する理論的研究	Feliu Maseras	241
新共役電子系の設計と新物質の構築	中筋 一弘・他	243
典型元素の化学の理論研究	Jerzy MOC	245
固体表面での吸着と反応の理論研究	J. L. Anchell	247
遷移金属錯体の反応のab initio分子軌道法による研究	Djamal Musaev	249
巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究	松浦 博厚	251
化学反応機構の理論的研究	橋本 健朗	253
金属クラスター化合物の構造と反応性	J. F. Riehl	255
基本的化学過程の理論研究	何 紹仁	257
ヘモグロビン-酸化炭素化合物のCOの光解離及びコンホメーション の動力学的研究	P. Jewsbury	259
光化学過程のポテンシャル面と動力学	加藤 重樹	261

励起分子の化学動的過程の理論的研究 .....	山下 晃 一 .....	263
水分子クラスターのダイナミックスの理論 .....	David Wales .....	265
遷移金属錯体による窒素分子の活性化 .....	Ramon Serra .....	267
光解離反応の時間依存量子ダイナミックス .....	A. Hammerich .....	269
メタロボランの理論的研究 .....	A. Mebel .....	271
溶液中の非線形分光の理論 .....	Minhaeng Cho .....	273
非直交原子価結合法の新アルゴリズムと化学反応への応用 .....	李 加 波 .....	275
Pd 錯体と過酸化水素によるヒドロキシル化理論の理論的研究 .....	A. Dedieu .....	277



導電性有機物質の伝導機構と電子状態

－導電性フタロシアニン錯体の合成と物性－

Electronic Structures of Organic Conducting Materials.

分	BT4	協後
実	4,158	
許	4,000	

日野照純（千葉大工）、大浦宏治（千葉大工）

<目的・内容> Marks らが、ニッケルフタロシアニンにヨウ素をドーピングし、比較的高導電性のフタロシアニン錯体を合成して以来、フタロシアニンの中心金属とアニオン種を交換した一連の錯体の合成と物性の測定がおこなわれつつある。フタロシアニンラジカル錯体はアニオンによる部分酸化のためホールキャリアーが生成し、著しくその電気伝導度が上昇する。これらの光学的スペクトル（XPS, UPS, UV-VIS, IR, 顕微偏光反射）には、フタロシアニンの酸化による電子状態等の変化が如実に現れることがわかっている。本研究では、これらスペクトルの変化について、半経験的分子軌道法を用いて定量的な解析を行うことを目的とした。

<研究方法・計算方法>

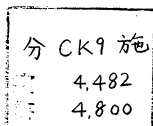
- 1) フタロシアニン類のような大環状共役平面分子に対し、分子研のプログラムライブラリの MOPAC (ver 3.0) 内の、MNDO 法、AM1 法、PM3 法による計算結果の比較を行った。計算は既報のニッケルフタロシアニンの X 線結晶構造から得られた原子座標を用いて行った。原子座標の最適化は行わず、入力構造を固定して、SCF 計算のみをおこない、イオン化エネルギー等を光学スペクトルによる実測値と比較した。
- 2) MOPAC に存在する振動解析サブルーチンによりフタロシアニン環の酸化による IR スペクトルの変化を定量的にシミュレートし、これにより酸化数決定の指標が得られるかを考察する。

<研究成果>

- 1) 3つの計算法において、 $I_p$  (イオン化ポテンシャル) を文献値 (6.41 eV) と比較したところ、MNDO 法では 6.53 eV、AM1 法および PM3 法では 6.87 eV と、MNDO 法が近い値を示す事が確認された。この MNDO 法の計算値に対して、被占準位のうち、 $\pi$  型 MO のエネルギー分布を、半値幅 0.6 ~ 1.0 eV のガウシアン分布の幅をもたせ、UPS スペクトルとの比較を行った。その結果、0.1 ~ 0.2 eV の誤差でピーク位置の良い一致を示した。
- 2) 中性のフタロシアニンについておこなったところ、IR スペクトルとの実測値とは非常に異なる振動数を与える事が明らかとなった。このため入力データの再考中である。

<発表予定>

大浦・岩崎・松本・日野・薬師、分子構造総合討論会、1993年10月 広島



M C S C F法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察

Multi-Configurational(MC) SCF Studies on Some Molecules

○伊藤礼吉, 笹金光徳, 相賀史彦 (早大理工)

## 1. 研究目的・内容

小分子における高精度ab-initio計算の必要性はポテンシャルあるいはグラジエントなどエネルギー面を中心に関心がもたれているが, 光応答などの物性面への応用も重要な課題である。本プロジェクトでは電子相関を取り入れたab-initio計算においてエネルギー精度の追求を行なうばかりでなく, 双極子モーメント, 分極率, 超分極率を高精度で理論計算することを目的としている。

平成4年度は以下の2項目について計算を行なった。

### (1) ab-initio MO法による小分子の電子状態の研究

$\text{Li}^+(\text{ClHC1})^-$ の基底状態についてgeometry optimizationを行なった。基底関数は[Cl/6s4p1d][H/3s2p], MP2法(Full)を用いて行なった。(ClHC1)<sup>-</sup>のMP4計算では水素に関するポテンシャル面は単極小であるので, おそらく $\text{Li}^+(\text{ClHC1})^-$ はplanar-kite構造であろうと推測されたが, MP2レベルの計算ではgradient法によるgeometryの収束は得られなかった。

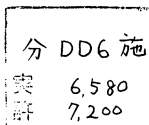
られる。このような分子系では4電子励起程度のCI計算によって正しい構造が与えられるであろう。

### (2) 周波数依存分極率のab-initio計算(平成3年度に継続)

本研究グループではpseudo-energy法を用いた周波数依存分極率および超分極率計算理論計算プログラム(TDHF法, MP2法CCSD法)の開発を続行している。HF分子についてMP2計算結果を先年度発表した。本年度はCCSD法などにも応用の範囲をひろげていく予定である。(基底関数に[F/6s5p4d2f][h/5s3p]などを使用)

## 2. 発表・出版実績または予定

- (1) 笹金, 相賀, 伊藤; 分子構造総合討論会, 1992年9月(京都) 3aP63.
- (2) 相賀, 笹金, 伊藤; 分子構造総合討論会, 1992年9月(京都) 3aP64.
- (3) F. Aiga, K. Sasagane and R. Itoh, Chem. Phys. 167 (1992) 277.
- (4) K. Sasagane, F. Aiga and R. Itoh, J. Chem. Phys. (1993). (掲載決定)
- (5) F. Aiga, K. Sasagane and R. Itoh, J. Chem. Phys. (1993). (掲載決定)



カルコゲン、ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質

Structures and Properties of Metal Complexes with Chalkogen and Phosphine Ligands

○喜多雅一（名大理）・鈴木孝義（名大理）・松井勇人（名大理）・尾関勇治（名大理）  
・渡辺雅之（名大理）・柏村晋作（名大理）・藤原克宏（名大理）

### 1. 研究目的・内容

活性炭存在下で $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ と2倍量の $\text{PMe}_3$ の反応では、高収率で $\text{cis}-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ のみが生成し、 $\text{trans}$ 異性体は、全く得られない。今回、 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ に $\text{PMe}_3$ を反応させ、 $\text{trans}$ 異性体のみを高収率で単離することに成功した。両異性体のPF<sub>6</sub>塩について、単結晶X線構造解析を行い、ホスフィンのトランス影響について明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

分子研機器センターの単結晶X線四軸回折計を用いて両錯体の回折データを測定し、分子研計算機センターのUNICS IIIプログラムを用いて解析を行った。

### 3. 研究成果

結晶学的データをつぎに示す。 $\text{trans}$ 体：単斜晶系 $\text{P}2_1/\text{C}$ ,  $a=9.781(2)$ ,  $b=10.898(4)$ ,  $c=11.807(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=103.41(2)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $R=0.039$ ;  $\text{cis}$ 体：正方晶系 $\text{P}4_1$ ,  $a=9.222(5)$ ,  $c=29.92(1)\text{\AA}$ ,  $Z=4$ ,  $R=0.067$ 。両錯体は $\text{PMe}_3$ のトランス影響について考察するのに最適の系である。Co-Pは $\text{trans}$ 体で $2.308(1)\text{\AA}$ 、 $\text{cis}$ 体で $2.238(4)\text{\AA}$ であった。また、 $\text{cis}$ 体には、Pに $\text{trans}$ と、0同志が $\text{trans}$ の二種のCo-O結合があり、前者は $1.935(10)\text{\AA}$ 、後者は $1.896(8)\text{\AA}$ であった。すなわち $\text{PMe}_3$ のトランス影響は、互いに $\text{trans}$ 位のCo-Pに対して $0.07\text{\AA}$ 、Pに $\text{trans}$ 位のCo-Oに対して $0.04\text{\AA}$ 結合を弱めていた。なお、 $\text{cis}$ 体は自然分晶していた。

$\text{trans}$ 体は、非極性の非水溶媒中では極めて安定であるが、水と過剰の $\text{PMe}_3$ 存在下、 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{PMe}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ を経て、 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ へと熱異性化する。しかし、 $\text{cis}$ 体は、水溶液中でも安定である。これはホスフィンの強いトランス影響のため、互いにホスフィンがトランスに位置する場合、結合が弱められているためと考えられ、実際、構造解析の結果も、これを支持している。

### 4. 発表・出版実績

喜多、横山、柏原、藤田 日本化学会第65春季年会 93年3月

鈴木、飯高、倉知、喜多、柏原、大場、藤田 Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1817(1992)

喜多、山本、柏原、藤田 Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2272(1992)

足立、喜多、柏原、藤田、飯高、倉知、大場、金 Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2037(1992)

喜多、奥野、柏原、藤田 Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 3042(1992)

水野、喜多、藤田、野々山 Inorg. Chim. Acta, 202, 183(1992)

新しい非晶質材料の構造に関する研究

分 DJI 施  
実 5,599  
許 6,400

Structure Study of New Amorphous Materials

○ 赤坂 洋一、松本 広重、庄司 一隆（東京大学生産技術研究所）

1. 研究目的・内容

近年、分子動力学(MD)シミュレーションはガラスの構造や物性を知る手法として研究に用いられている。しかし、MDで得られる情報の是非は使用したポテンシャルによるところが大きい。フッ化物ガラスなどのイオン結合性が強いガラスでは比較的良好的な結果が出ているが、共有結合よりなる酸化ガラスではいくつかの工夫が必要にである。本研究のフッリン酸塩ガラスは二種のアニオンが混在しているため、これらのアニオンに同一のポテンシャルを用いることは適当ではない。そこで本研究では非経験の分子軌道法によりクラスタのポテンシャル差を算出し、これをMD計算に導入することで構造解析を行った。

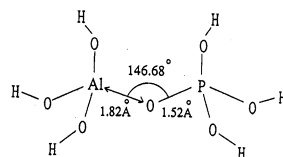


図1 AlPO<sub>7</sub>H<sub>6</sub>クラスタの最安定構造

2. 研究方法・計算方法

対象のガラス組成は30AlPO<sub>4</sub>・35BaF<sub>2</sub>・35NaFとし、熔融法で作製した。X線回折は Step Scanning法により測定し、中性子回折はTOF法（筑波高エネルギー研の HIT=高強度全散乱分光器を使用）により測定した。それぞれの回折強度に対して各種補正、規格化を行いフーリエ変換し、動径分布関数(RDF)を求めた。ガラスのネットワークをつくると考えられるAlとPに関してはGaussian82を用いて独自のポテンシャルを算出した。これをMDシミュレーションに応用することにより得られたモデルよりRDFを算出し実測のRDFと比較した。

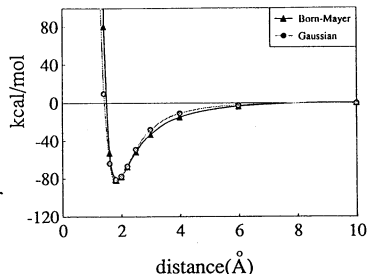


図2 Born-Mayer型のポテンシャルによるGaussianのポテンシャルの再現

3. 研究成果

ポテンシャルはガラスを構成する元素から成る十数原子のクラスタ(図1)を考え、Gaussian82によりその構造を最適化し、原子間距離を変化させたクラスタとのエネルギー差からポテンシャルカーブを導いた(図2)、その他のポテンシャルはBorn-Mayer型のポテンシャルを用いた。以上のポテンシャルを用い、フッリン酸塩ガラスのMDシミュレーションを試みた。得られたモデルのRDFは、中性子、X線ともに実測のRDFと良好な一致を示した。このモデルにおいて各カチオンの積算配位数は図3のようになり、AlとPがこのガラスのNWFであることがわかった。またそれぞれの配位数はAlが6、Pが4配位であることがわかった。

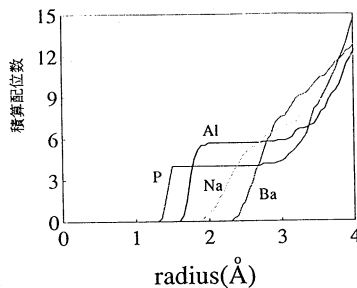


図3 積算配位数

4. 発表・出版実績または予定

庄司、赤坂、安井 セラミックス協会 年会講演 93年4月東京

松本、安井 セラミックス協会 年会講演 93年4月東京

松本、安井 Computer Aided Innovation of New Materials II, p.1553, (1992)

イオン・分子反応の理論的研究

分 DQ5 施  
 実 5,573  
 費 6,000

Theoretical Study on Ion Molecule Reaction

○谷口節男（阪府大・総合科学部）、早川滋雄（阪府大・総合科学部）、岡田 聰（阪府大・附属研）

1. 研究目的・内容

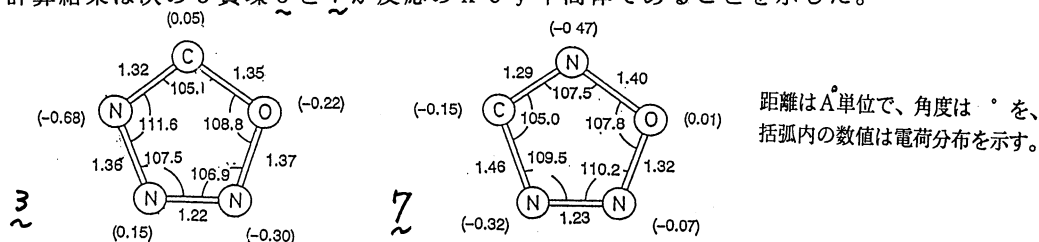
我々はこれまでにパルス化放電高圧質量分析計を用いて、 $CN^-$ と亜酸化窒素との反応で、 $m/z$  42 イオンの生成を見出し、反応速度定数  $(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 / (\text{molecule} \cdot \text{s})^{1/2}$  を得ていた。 $m/z$  42 イオンの生成反応として a)  $CN^- + N_2O \rightarrow NCO^- + N_2$ 、b)  $\rightarrow N_3^- + CO$ 、c)  $CNO^- + N_2$  が考えられる。反応 a) は非常に大きな発熱 ( $\Delta H_r = -365 \text{ kJ/mol}$ ) にもかかわらず、求められている速度定数は小さい。これらの反応経路を明らかにするため、非経験的MO法を用いた理論計算により検討している。前回<sup>2)</sup>、RHF/3-21Gで反応中間体、遷移状態の構造を最適化していた。今回、一部残されていた遷移状態の構造の最適化を行い、更に精度の良いRHF/6-31+G\*で最適化構造を求めた。全エネルギーはMP4/6-31+G\*//RHF//6-31+G\*で計算した。

2. 研究方法・計算方法

MO計算はRHF/6-31+G\*を用いて、GAUSSIAN 86、86プログラムで最適化構造を求め、振動解析はRHF/6-31+G\*で行い、全エネルギーはMP4/6-31+G\*//RHF/6-31+G\*で計算した。

3. 研究成果

計算結果は次の5員環 $\tilde{3}$ と $\tilde{7}$ が反応のkey中間体であることを示した。



反応 a) と b) は  $CN^-$  の窒素原子が  $N_2O$  の末端の窒素原子を攻撃し、中間体  $\tilde{3}$  から生成物に至り、他方、反応 c) は  $CN^-$  の炭素原子が攻撃し、中間体  $\tilde{7}$  から生成物に分解する過程であった。小さい速度定数は反応 a) と b) が反応経路中に  $\Delta G^\ddagger = 123$  と  $141 \text{ kJ/mol}$  のエネルギー障壁をそれぞれ有している事で説明される。

反応座標は振動解析の振動モードを検討することにより予測することが出来た。

<sup>1)</sup> 質量分析、Vol. 35、427 (1984)。

<sup>2)</sup> センターレポート No. 12、219。

4. 発表・出版実績または予定

岡田 等、日本化学会春季年会 1992年 3月 大阪。

岡田 等、Chem. Phys. Lett., 印刷中

分	DS5 施
室	4,288
	4,800

## 酸化物高温超伝導体の電子状態の理論的研究

Theory of the Electronic states of the High-Temperature Oxide Superconductors

○加賀裕之（新潟大・理）、西川泰一郎（新潟大・自然）

### 1. 研究目的・内容

実験的に知られているように、正孔または電子をドーピングした銅酸化物高温超伝導体の電荷移動ギャップ間にはフェルミ準位を中に持つギャップ内状態が形成される。これは、1 電子的なバンドがそこに形成されているとしては理解が困難であり、我々は、これはもともと深い所にある lower Hubbard band の一部が、多体効果でギャップ内に現れた準粒子状態を形成するものであると解釈する。そして、その性質を調べることにより、正常状態における電気抵抗の温度依存性などの通常のフェルミ液体と異なる振る舞いの原因を解明することが期待できる。2 次元  $\text{CuO}_2$  正方格子の 3 バンド d-p 模型（拡張ハバード模型）で  $U_d = \infty$  のスレーブボゾン場の方法を用い、ボゾンの揺らぎも考慮して、その準粒子状態を調べた。

### 2. 研究方法・計算方法

モデルは、2 次元  $\text{CuO}_2$  3 バンド模型で、Cu d 電子間のクーロン相互作用  $U_d$ 、Cu  $3d_x^2-y^2$  と O  $2p_x, 2p_y$  間の transfer  $t_{pd}$ 、O-O 間の transfer  $t_{pp}$  を考慮し、 $U_d = \infty$  のスレーブボゾン法を用いた。平均場近似を越えて、 $1/N$  展開の  $O(1/N)$  のオーダーまでスレーブボゾンと束縛場の揺らぎを取り入れ、 $O(1/N)$  の自己エネルギー補正を含む銅の d 電子のグリーン関数をフェルミオン（準粒子）、p 電子、スレーブボゾン、束縛場のプロパゲーターの表式を導いた。Cu d 電子と O p 電子のグリーン関数は、その自己エネルギーを Cu d と O p の各々のエネルギーに対する補正、d-p 間の transfer の繰り込み因子の補正、および、準粒子の繰り込み因子の補正として含む形に整理できる。この結果を用いて自己エネルギーとスペクトル関数のエネルギー依存性の振る舞いを数値的に調べた。実際の数値計算としては、これまで数値的に求めた平均場基底状態のパラメーターを使って、フェルミオンとボゾンの自己エネルギーおよび状態密度を 2 次元波数空間での数値積分を行って求めた。

### 3. 研究成果

ホールドーピング約 0.14 で自己エネルギーの虚数部分のエネルギー依存性は、フェルミ準位近傍ではフェルミ液体的に振る舞うが、エネルギーの増加と共に  $\sim 0.01 \text{eV}$  で非フェルミ液体的に変化することが分かった。準粒子のスペクトル関数は、フェルミ波数  $k_F$  近傍ではデルタ関数的な鋭いピークを持つ通常のフェルミ液体的な振る舞いをしているが、少し離れた波数ではマージナルフェルミ液体的な幅の広いものとなっている。 $k_F$  近くのスペクトル関数のピーク位置は同じ波数での平均場近似のバンドのエネルギーに比べフェルミ準位よりシフトしており、揺らぎの効果によって準粒子のバンドのバンド幅がより狭くなることが分かる。物理的な Cu d 電子 ( $A_d(k, \omega)$ ) と O p 電子 ( $A_p(k, \omega)$ ) のスペクトル関数を比べるとフェルミ波数  $k_F$  の上及びその近くで  $A_p > A_d$  となることがわかった。また、フェルミ準位近傍のスペクトルはグリーン関数のコヒーレントな（準粒子の）部分が作り、深いエネルギーの lower Hubbard band に対応するスペクトルはコヒーレントでない部分が作ることも分かった。

### 4. 発表実績

- 1) 西川泰一郎、加賀裕之 日本物理学会（92年3月 慶大日吉）
- 2) 西川泰一郎、加賀裕之 日本物理学会（93年3月 東北大）



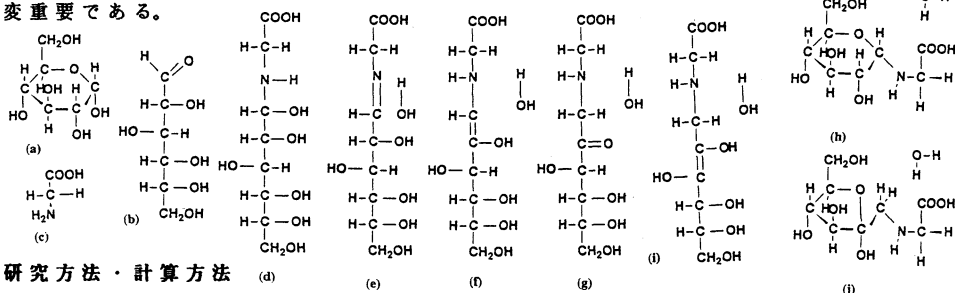
分	DU	施
実	6.682	
許	6.400	

Studies on food chemical reaction with molecular orbital method.

○大塚 謙 (鳥取大学教育学部)、 倉田忠男 (お茶の水女子大学生活環境研究センター)

## 1. 研究目的・内容

食品の成分が関与する化学反応は非常に複雑であり、反応中間体にも不安定なものが多く、反応系からの単離が可能な比較的安定な生成物から、反応経路を推定してきたのみである。本研究ではアミノ酸と糖によるメイラード反応の機構の理論的解析を試みた。この反応は食品の好ましい匂いの生成等に関与するだけではなく、糖尿病における合併症の主反応でもあることから、その反応機構を解析することは食品化学のみならず、医学の面でも大変重要である。



## 2. 研究方法・計算方法

グリシン (c) とグルコース (a) が反応した場合のメイラード反応中間体 (d) - (j) についてその生成熱や最適化された構造を MOPAC により計算し、得られた最適化された構造について、GAUSSIAN 86 により計算を行った。メイラード反応により、活性酸素種の一つであるスーパーオキシドの生成が認められているが、この反応のメカニズムを明らかにするために、メイラード反応の中間体 (f) または (i) と酸素のスーパーモレキュールについて同様な計算をおこなった。

## 3. 研究成果

メイラード反応中間体のそれぞれの生成熱を計算した結果、メイラード反応の生成物としてすでに単離されている (h) および (j) の生成熱が最も低かった。その他の反応中間体はほぼ同様の生成熱を示した。次にメイラード反応において、スーパーオキシドの生成のメカニズムを検討するために、(f) または (i) と酸素のスーパーモレキュールについて MOPAC により UHF、3 重項状態の計算を行った。得られた結果は、酸素分子が 3 重項状態であった。同様の結果が GAUSSIAN の計算でも得られた。スーパーオキシドと (f) または (i) のラジカルの状態を計算をするために、GAUSSIAN による計算をおこなった。キーワードとして GAUSSIAN には ALTER というコマンドがあるので、これを用いて、計算をおこなったが、酸素の 3 重項状態の結果しか得られなかった。その原因について、現在検討中である。

## 4. 発表・出版実績または予定

大塚、倉田 第 3 回計算化学シンポジウム 1993 年 5 月 東京

大塚、倉田 J. Agric. Food Sci. 投稿予定



分	E B 2 施
実	7.399
許	7.600

## 高度に歪んだシクロファン類の ab initio 計算

### Ab Initio Calculations of Highly Strained Cyclophanes

○辻 孝、大北 雅一 (北大理)

#### 1. 研究目的・内容

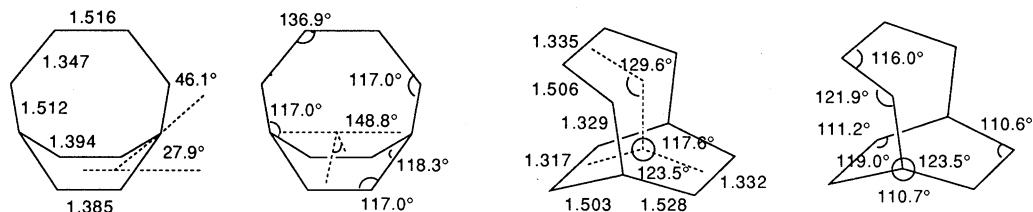
不飽和炭素のみで構成されたピシクロ[4.2.2]デカペンタエンには、 $\pi$ -bond-shift isomer の関係にある二種の構造 2、3 の可能性が考えられる。2 は高度に変形したベンゼン環を含む [4] パラシクロファンに相当し、3 は舟形と椅子形のシクロオクタテトラエン環を合わせ持つ、共に極めて興味深い構造をもつ活性種である。先に我々は、1 への照射によってピシクロデカペンタエンが生成することを見いだしたが、77 K での UV/VIS スペクトル測定および反応試剤による捕捉実験は、いずれも生成種が 2 の構造を取っていることを示した。本研究では、2 および 3 の構造と電子配置、および相対安定性に検討を加えるため、2a と 3a について理論計算による解析を行なった。

#### 2. 研究方法・計算方法

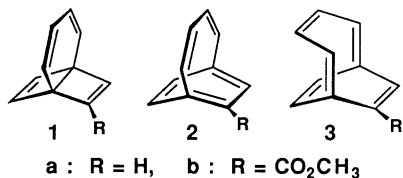
MOPAC Ver. 5.0 による半経験的方法では、MNDO、AM 1、MNDO-PM3 のいずれを用いても、2a の生成熱は 3a に比べて 5.4-9.8 kcal/mol 高くなり、実験結果とは対照的に 3a が最安定構造となる。2 のような高歪み化合物に対する半経験的計算の信頼性に鑑み、分子研電子計算機センターの Gaussian 86 プログラムによる ab initio 計算による解析を進めることにした。

#### 3. 研究成果

半経験的計算によってピシクロ[4.2.2]デカペンタエンには 2、3 に対応する二つのエネルギー極小が存在し、それぞれ  $C_{2v}$ 、 $C_s$  対称をもつことがわかっていたので、これらの対称性のもとで 2、3 の構造最適化を RHF/3-21G basis set を用いて行ない、エネルギーはさらに RHF/6-31G\*、RMP2/6-31G\* level での一点計算をおこなった。その結果、RHF/3-21G、RHF/6-31G\* // RHF/3-21G level では、半経験的計算と同様に 3 が 2 より安定となったが、MP2 level での電子相関の導入により相対安定性が逆転し、2 が 3 より 4.7 kcal/mol 安定となることがわかった。2 における大きな電子相関エネルギーは、小さな HOMO/LUMO エネルギー差 (0.356 a.u.)、3 では 0.450 a.u.) から予測されるように、その高いジラジカル性を示唆する。実験結果と考え合わせると 2 が最安定構造であって、3 は少なくとも数 kcal/mol 高エネルギーの準安定状態に対応するものと考えるのが合理的であり、半経験的方法や電子相関を考慮しない ab initio 計算は、3 に対して 2 のエネルギーを高く見積りすぎると判断される。2 および 3 に対する RHF/3-21G 最適化構造の主要パラメーターを以下に示す。



Calculated Energy Differences of 2 and 3:  $\Delta E = E(2) - E(3)$



MNDO	5.4 kcal/mol
AM 1	6.4
PM 3	9.8
RHF/3-21G	12.2
RHF/6-31G* // RHF/3-21G	8.5
RMP2/6-31G* // RHF/3-21G	-4.7

#### 4. 発表・出版実績または予定

辻、西田 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定。

## 星間分子の実験室分光および宇宙電波分光

分	AR2 所内
実	7,110
許	7,200

Laboratory Spectroscopy and Radioastronomical Spectroscopy of Interstellar Molecules

○ 齋藤修二 (分子研)、高野秀路 (分子研)、A. H. Sobolew (総研大)、後藤真宏 (名大理)。

### 1. 研究目的

これまで多種多様な分子が星間空間に存在することが電波望遠鏡により明らかにされ、これらの分子をプローブとして星間空間の諸過程が究明されてきた。その結果、これまで知らなかった分子の雲の中で星への進化過程が初めて明らかにされた。最近、分子雲の中で星の誕生への活動が注目され、対応するよりエネルギーの大きい領域の分子のスペクトル、サブミリ波スペクトルが注目されている。我々のサブミリ波天文学と相補的な実験室サブミリ波分光法を開発することで、この分光法を用いて、星間分子として特徴的なフリーラジカル・分子イオンなど簡単に軽い短寿命分子の分光をこなし、分光法、分子構造論としての新しい展開を目指す。

### 2. 研究方法、計算方法

分子のスペクトルを見る方法としてはミリ波、サブミリ波分光法を用いた。得られたスペクトルは、これに基づき計算プログラムを用いて解析し、分子定数を詳細に決定する。(1)、分子の回転、微細、超微細相互作用に対応するハミルトニアンを作り、基底関数を用いて行列要素を計算し、エネルギー行列を作り、その固有値、こゝに遷移関数、その強度を計算するプログラムを作る。(2)、(1)のプログラムを基に、分子定数を最小二乗法により測定値から求めたプログラムを作る。最後に得られた分子定数を考察し、分子の物理化学的性質を明らかにする。

### 3. 研究成果

(1)、NDラジカルのサブミリ波スペクトル、三重項ラジカル、NDの基底回転スペクトルを500GHz帯のサブミリ波領域で初めて検出し、N核及びD核の超微細構造を複雑に分裂したスペクトルを測定した。スペクトルを解析の結果、N、D核の超微細結合定数を全て詳細に分子定数を精密に決定した。この結果、星間NDラジカルの探査が可能になり、

(2)、CaNCラジカルのマイクロ波スペクトル、CaNCラジカルをCa蒸気とCCN<sub>2</sub>との反応により生成し、そのミリ波スペクトルを測定した。得られたスペクトルを実験誤差の程度まで説明するためには、高次の遠心力効果も考慮する必要があった。CaNC分子は基底状態にあり、原子程度フロッピーでありたいと考へられた。

(3)、PH、PDラジカルのサブミリ波スペクトル、PH、PDラジカルの基底回転スペクトルをサブミリ波領域で初めて検出した。超微細構造に上り複雑に分裂して多数のスペクトルを測定し、解析の結果、P核、H、D核の超微細結合定数を全て詳細に分子定数を精密に決定した。

### 4. 発表、出版実績

齋藤、後藤、分子構造総合討論会、1992、9、京都。後藤、齋藤、同。

S. Saito, H. Goto, *Astrophys. J.* **410** ... (1993). T. C. Steimle, S. Saito, S. Takano, *Astrophys. J.* **410**, ... (1993). H. Goto, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* (1993), 投稿中。



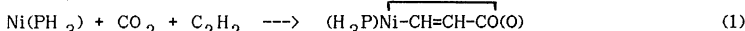
分 BA5 協前  
 実 104.339  
 許 104.000

錯体触媒サイクルにおける遷移金属錯体の反応挙動に関する分子軌道研究

Reaction Behavior of Transition Metal Complexes in Catalytic Cycles. A Molecular Orbital Study

○ 藤 茂好 (熊本大工)

研究の目的・内容： 遷移金属錯体は有機合成反応、酸化還元反応、電子移動反応などの様々な反応の触媒となり、工業反応、生体内の反応、実験室レベルでの合成反応等で欠くことのできない重要な位置を占めている。その触媒サイクルはいくつかの共通な素反応過程から構成されているのが常であり、それらの素反応過程において遷移金属錯体が果たしている役割を分子レベルで知ることは、錯体触媒の分子設計に必要不可欠である。それらの素反応過程として、基質分子の配位及び活性化、酸化付加・還元脱離、求核付加、求電子付加、挿入反応などが挙げられるが、これらの素反応過程に関する理論研究は活発に行われてきた。しかし、遷移金属錯体がWoodward-Hoffmann則禁制反応を許容にする作用についての定量的な検討は行われていない。本年度は、次に述べる二つの研究を行なった。(A)二酸化炭素とアセチレンとのカップリングによる2-ピロリ生成反応の素過程であるNi(O)錯体、二酸化炭素、アセチレンから Oxanickelacyclopentene  $\overline{\text{NiNi-CH=CH-CO(O)}}$ 生成 (1式) について ab Initio MO/SD-CI 計算を行い、反応に伴う構造、エネルギー、電荷



の変化からこの反応でNi(O)錯体がどのような役割を果たしているのか明らかにした。二酸化炭素とアセチレンのカップリングはWoodward-Hoffmann 則禁制であり、実際Ni(O) 錯体の存在が必要であることが実験的に、又、本研究でも理論的に明らかになった。(B)錯体触媒反応とは直接関係はないが、金属錯体の配位子間相互作用の一つとして最近注目されるようになった CH- $\pi$ 相互作用に関する理論的研究も行い、安定化の程度、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用との比較を行なった。

研究方法・計算方法： (A) での構造最適化にはGaussian-86プログラムを用いた。Ni、Pの内殻軌道はHay-Wadtの有効内殻ポテンシャルで置き換え、原子価軌道は各々(3s3p4d/2s2p2d)、(3s3p/2s2p)で表わした。C、OにはMIDI-3基底を、Hには(4s/2s)基底を使用した。SD-CI計算にはMELDプログラムを使用し、全ての原子にMIDI-4基底を用いた。なお、Niのd軌道はdiffuseなd基底関数( $\zeta=0.10$ )を加えたtriple-zeta型基底を用いた。(B)ではGaussian-82及び86プログラムを使用した。ベンゼン、メタンの構造は3-21G基底を用いてHartree-Fockレベルで最適化し、その構造のままベンゼン-ベンゼン、ベンゼン-メタン相互作用系の計算を行なった。相互作用系の計算には、MIDI-4、MIDI-4\*, 6-31G\*などの基底関数を用いた。

研究成果： (A) Ni(O)錯体によるCO<sub>2</sub>、HC≡CHからのOxanickelacyclopentene  $\overline{(\text{H}_3\text{P})\text{Ni-CH=CH-CO(O)}}$ 生成過程に関するab Initio MO/SD-CI研究：  $\pi$ -電子系がNi(O)錯体に配位する場合、三配位平面構造となる。例えば、Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)、Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、Ni(PR<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)などがその例である。従って、ここではNi(PH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>)を反応系のモデルとした。実際Ni(O)-PR<sub>3</sub>等モル系でこの反応は進行することが実験的に報告されている。しかし、Ni(O)-diphosphine, bipyridine, 2-4 eq of PR<sub>3</sub>系でも効果的に反応が進行することから4配位反応系Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>)の可能性もある。そこで4配位反応系についても検討し、3配位系と比較した。

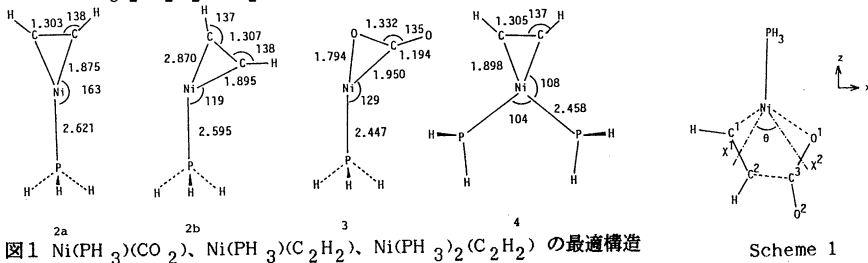


図1 Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)、Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>)の最適構造

Scheme 1

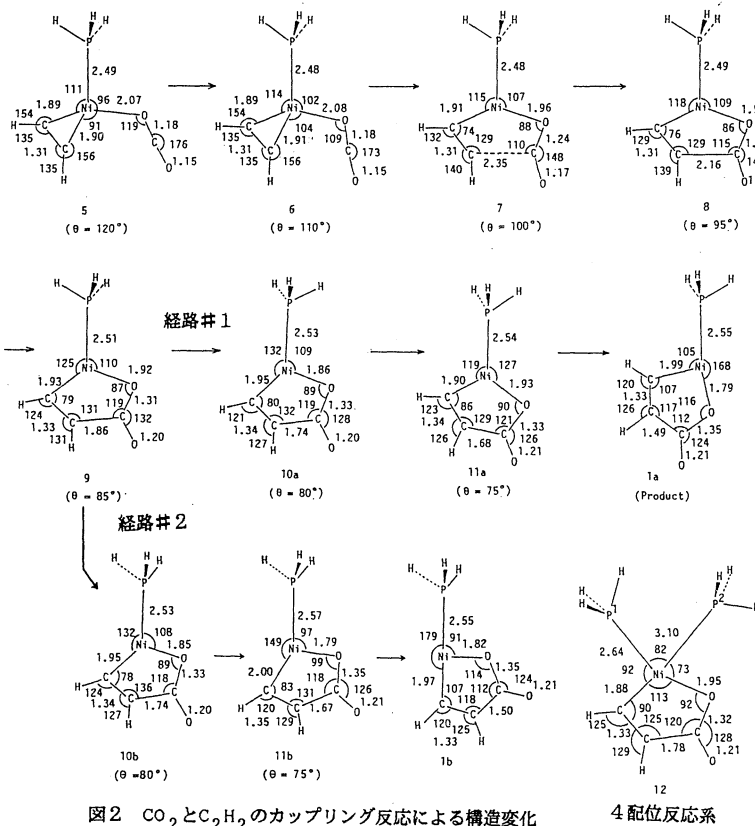


図2 CO<sub>2</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のカップリング反応による構造変化

表1 MR-SD-CI計算によるΔE<sup>b</sup>

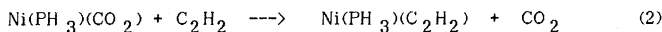
Reference <sup>a)</sup>	ΔE <sup>b</sup>
HF	20.2
+ (d+π* → π*-d) <sup>c)</sup>	20.5
+ (π → π*) <sup>c)</sup>	20.7
+ (d+π* → π*-d) <sup>d)</sup>	19.3

a) E<sub>t</sub>(θ=80°) - E<sub>a</sub>(θ=95°) (kcal/mol)

b) d+π\* = Ni d+π\* of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>  
π\*-d = π\* of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-Ni d

Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)及びNi-(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)の最適構造を図1に示した。Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)はHartree-Fockレベルではbent構造を示すが、SD-CIレベルでは直線構造が安定である。しかし、安定性の差は小さく(約3kcal/mol)、しかも殆どno-barrierで相互変換する。Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)とNi-(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)の安定性を仮想的な(2)式に基づいて比較した。HFレベルではNi(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(

CO<sub>2</sub>)がわずかに安定であるが(0.3kcal/mol)、SD-CIレベルではNi(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)が約11kcal/mol安定である。従って、先ずNi(O)にC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が配位し直線構造のNi(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を形成するが、これは容易にbent構造に変形し、CO<sub>2</sub>に配位サイトを提供することができると考えられる。このようにして3配位反応系が形成される。



Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>上でのC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>のカップリング反応: スキーム1に示すようにθを反応座標にして他の結合距離、結合角を最適化した。最適構造を図2に示したが、θ=130-110ではCO<sub>2</sub>はほとんど歪んでおらず、CO<sub>2</sub>はNi(O)に配位しているとは言えない。実際、binding energy (BE)はSD-CIレベルでわずか4kcal/molに過ぎない(basis set super position errorをcounter poise法で補正するとBEは1kcal/mol以下となる)。θが小さくなりC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>が接近してゆくとCO<sub>2</sub>の歪は大きくなってゆく。θ~80程度で反応経路は2つに分かれ、1つ(経路#1)はPH<sub>3</sub>がO原子のトランス位にある(H<sub>3</sub>P)Ni-CH=CH-CO(O)1aを与え、他の経路(#2)はPH<sub>3</sub>がC原子のトランス位にある(H<sub>3</sub>P)Ni-CH=CH-CO(O)1bを与える。いずれの経路もHFレベルではno-barrierで1a及び1bを与えるが、SD-CIレベルでは活性障壁が現れる。経路#1では約30kcal/molの活性障壁、16kcal/molの発熱反応であるが、経路#2では約40kcal/molの活性障壁を経て進行し、約13kcal/molの発熱反応である。生成物であるoxanickelacyclopentene(H<sub>3</sub>P)Ni-CH=CH-CO(O)には上で述べたように1a及び1bの二つの異性体が存在する。1bに比べ1aは3.4kcal/mol安定であるが、これはPH<sub>3</sub>のトランス影響によるものである。1aではトランス影響の強いC原子のトランス位は空配位であるが、1bではC原子のトランス位にやはりトランス影響の強いPH<sub>3</sub>が配位している。このため1bに比べ1aの方が安定となる。

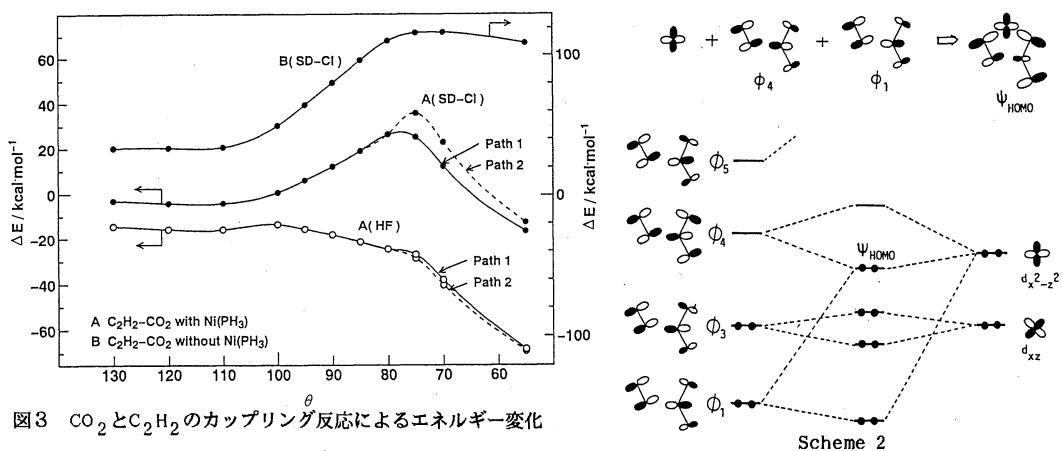


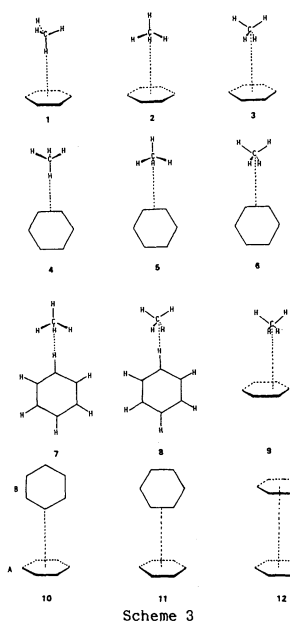
図3  $CO_2$ と $C_2H_2$ のカップリング反応によるエネルギー変化

以上のエネルギー変化は Single Reference (SR) SD-CI計算に基づくものであるが、 $C_0$ が0.91と比較的小さいことから、厳密には MC-SCF/CI計算をすべきである。しかし、反応初期と遷移状態付近、生成物で active space を consistent とすることが出来ないため、とりえず、 $\theta=95$ と $85$ で HF-orbital に基づく MR-SD-CI計算を行い、SR-SD-CI 計算の信頼性を確認した。表1に示すように、HF-reference に (Ni  $d+\pi^*$  of  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ) からその反結合性軌道への2電子励起配置、 $CO_2$ ,  $C_2H_2$  の $\pi-\pi^*$ 励起電子配置を加えても2つの構造間のエネルギー変化は殆ど差がなかった。

Ni( $PH_3$ )が存在しない場合、 $C_2H_2$ と $CO_2$ の接近はエネルギーを著しく不安定化させ、Ni( $PH_3$ )が存在しないこのカップリング反応は進行しないことは明かである。4配位反応系の構造を $\theta=75$ 付近(3配位反応系での遷移状態付近)で最適化し3配位反応系と比較した。4配位反応系ではC原子のトランス位のNi-P結合距離は $3.1\text{\AA}$ と通常の配位結合距離と比べ極端に長く、この $PH_3$ はNiに配位しているとは思えない。また、 $C_2H_2$ と $CO_2$ のC-C間距離も3配位反応系に比べ約 $0.1\text{\AA}$ 長く、 $C_2H_2$ ,  $CO_2$ 間での結合形成は3配位反応系に比べ4配位反応系の方が困難である。

電荷分布と軌道相互作用: Ni( $PH_3$ )がこのカップリング反応の促進のためにどのような役割をはたしているのかを、電荷分布、軌道相互作用から考察した。Ni( $PH_3$ )が無い場合、反応の進行に伴い $C_2H_2$ から $CO_2$ への電荷移動が起こる。この場合のHOMOは $CO_2$ の $\pi$ と $C_2H_2$ の $\pi$ との反結合性軌道( $\phi_3$ )であり、LUMOは $CO_2$ の $\pi^*$ と $C_2H_2$ の $\pi^*$ との結合性軌道( $\phi_4$ )である。Ni( $PH_3$ )がある場合、 $C_2H_2$ から $CO_2$ への電荷移動に加え、Niの被占d軌道から $\phi_4$ への電荷移動が起こり、 $CO_2$ と $C_2H_2$ 間のC-C結合形成を促進する。実際、遷移状態付近でのHOMOのmapはNi dの電子が減少していると共に、 $C_2H_2$ と $CO_2$ の $\pi^*$ 同士の結合性相互作用が含まれている。このNi d軌道からの電荷移動がNi( $PH_3$ )による反応促進のOriginと言える。従って、電子供与性のホスフィンが配位子として好ましいと言える。実験的にも電子受容性のPPh<sub>3</sub>では反応は進行せず、電子供与性のPCy<sub>3</sub>の使用により反応が進行することが報告されている。

(B) CH- $\pi$ 相互作用と $\pi-\pi$ 相互作用の理論的比較:  $\pi$ 電子系としてベンゼンを、アルキル基のモデルとしてメタンを取り上げ、可能な相互作用形態8種類(スキーム2)について検討した。いずれの相互作用構造でもHFレベルでは安定化は見られず、MP2レベルで初めて安定化が得られる。従って、分散相互作用がCH- $\pi$ 相互作用で重要であると言える。又、Basis Set Superposition Error (BSSE) の補正 (Counterpoise method) により相互作用距離は $0.1-0.2\text{\AA}$ 、安定化エネルギー (BE) は15-40%減少する事から、CH- $\pi$ 相互作用の定量的検討にはBSSEの補正が必要不可欠である。最も安定な構造は1、次に安定なものは3、最も不安定なものは8である(表2)。実験的にはベンゼン-メタン系は $C_{3v}$ 対称をとると言われており、本研究での結果は実験結果を支持している。BEに対する基底関数の効果を検討したところ、分散関数はHFレベルのBEには殆ど影響しないが、MP2レベルのBEには大きく影響する。このことは分散エネルギーの正



Scheme 3

Table 2 Effects of polarization functions on the binding energy (after BSSE correction)

str. R <sup>a</sup>	basis set		E <sub>b</sub> /kcal mol <sup>-1</sup>	
	methane	benzene	HF	MP2
1 (4.0) <sup>b</sup>	MIDI-4	MIDI-4	0.41	-0.56
1 (4.0) <sup>b</sup>	MIDI-4	MIDI-4*	0.38	-0.80
1 (4.0) <sup>b</sup>	MIDI-4*	MIDI-4	0.40	-1.30
1 (4.0) <sup>b</sup>	MIDI-4*	MIDI-4*	0.37	-1.60
1 (4.0) <sup>b</sup>	MIDI-4**	MIDI-4	0.34	-1.80
1 4.07 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.24	-1.95
2 3.93 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.54	-1.61
3 3.91 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.53	-1.78
4 5.55 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.31	-1.31
5 5.23 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.23	-1.45
6 5.23 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.20	-1.51
7 5.59 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.12	-1.34
8 5.67 <sup>c</sup>	MIDI-4**	MIDI-4*	0.18	-1.35
1 3.82	6-31G**	6-31G**	0.66	-1.09
3 3.79	6-31G**	6-31G**	0.81	-0.68
10 5.02	MIDI-4	MIDI-4	0.85	-1.78
11 5.16	MIDI-4	MIDI-4	0.46	-1.59
12 4.02	MIDI-4	MIDI-4	3.05	-0.49

<sup>a</sup> Distance between centres of mass of benzene and methane. In parentheses, unoptimized distance; other values, optimized distance. <sup>b</sup> R is rather arbitrarily taken to be 4.0 Å. <sup>c</sup> Optimized value at the MP2 level (after BSSE correction) using MIDI-4 sets.

この相違は電子相関エネルギー、即ち主に分散エネルギーによるものであり、 $\pi-\pi$ 相互作用はCH- $\pi$ 相互作用に比べ、分散相互作用が強い。一方、ベンゼン-メタン系の1、2、3の相違、及び、ベンゼン-ベンゼン系の10、12の相違は主にHFレベルで決まっている。そこで、HFレベルで相互作用を解析するのに適した北浦・諸熊のエネルギー分割法を用いて、こ

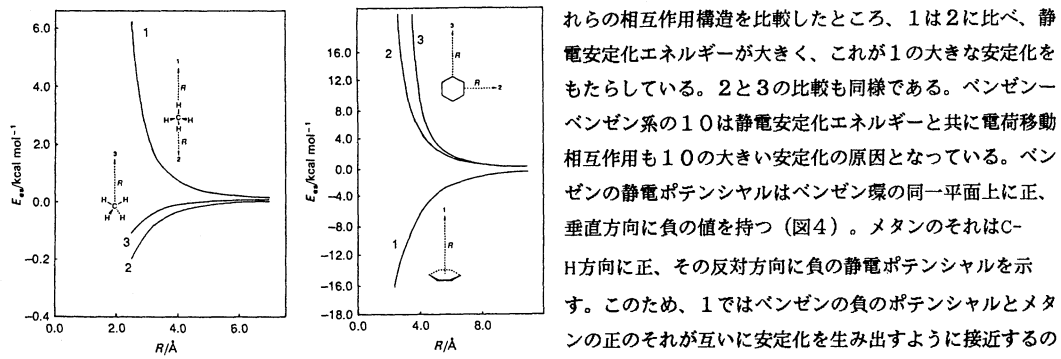


図4 ベンゼン及びメタンの静電ポテンシャル

これらの相互作用構造を比較したところ、1は2に比べ、静電安定化エネルギーが大きく、これが1の大きな安定化をもたらしている。2と3の比較も同様である。ベンゼン-ベンゼン系の10は静電安定化エネルギーと共に電荷移動相互作用も10の大きい安定化の原因となっている。ベンゼンの静電ポテンシャルはベンゼン環の同一平面上に正、垂直方向に負の値を持つ(図4)。メタンのそれはC-H方向に正、その反対方向に負の静電ポテンシャルを示す。このため、1ではベンゼンの負のポテンシャルとメタンの正のそれが互いに安定化を生み出すように接近するのに対し、2、あるいは3では静電的に不利である。ベンゼン-ベンゼン系でも10では正の静電ポテンシャルと負のそれが安定化を生み出すように接近するのに対し、12では互いに反発するように接近する。要約すると、これらの弱い相互作用系では分散力が重要であるが、静電ポテンシャルも接近形態を決定する重要な因子であることが明らかになった。

研究成果：(1) S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc., 114, 2055(1992). (2) S. Sakaki, H. Mizutani, and Y. Kase, Inorg. Chem., 31, 4575(1992). (3) S. Sakaki, 他, J. Chem. Soc. Faraday, 89, 659 (1993). (4) S. Sakaki, Y. Musashi, and K. Ohkubo, J. Am. Chem. Soc., 115, 1515(1993). (5) S. Sakaki and M. Ieki, J. Am. Chem. Soc., 115, 2373 (1993). (6) S. Sakaki, K. Mine, and D. Taguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中。榎、時松、他、日本化学会第63春季年会、東大阪(1992.4)。榎、7-the International Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 東京(1992.6)。榎、峯、分子構造総合討論会、京都(1992.9)。榎、武蔵、分子構造総合討論会、京都(1992.9)。榎他、有機金属討論会、東京(1992.10)、2件。他2件。

分 BH6 協後  
 実 32,113  
 許 46,000

光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算

Theoretical Calculations of Potential Energy Surfaces of  
 Photodissociation Reactions

○数下 聡 (広大理)

1. 研究目的・内容。 昨年までの研究により、ヨウ化メチル、ヨウ化シアン等の励起状態のポテンシャル曲面を、スピン軌道相互作用を含んだC I (S O C I) 計算により求め、これまで実験的に不明確であった多くの疑問点が明らかになった。一方その理論計算の過程で、計算の精度を十分押さえておく必要が生じた。そこで今年度は、実験的に答がある程度明確であるにもかかわらず、最近の理論計算により問題提起がなされているI C Iの励起状態についてS O C I計算を行い、実験と理論計算の比較を行った。

2. 研究方法・計算方法。 計算には、主にChristiansenらの相対論的内殻ポテンシャルを用い、またHay-WadtとSakai-Miyoshiのものも一部使用し、比較を行った。特にこれらの二原子分子の(limited)S O C I計算で、解離極限までなめらかなポテンシャル曲線を得るには、一電子軌道が、分子領域で $\pi_x = \pi_y, \delta_{xy} = \delta_{xx-yy}$ 等の、また解離極限で $p_x = p_y = p_z$ 等のequivalence restrictionを満足する必要がある。そうでなければ、S O分裂パターンが非物理的なものになってしまうためである。この制限を満足し、なめらかに変化の一電子軌道として、CAS空間を $(\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*)^{10}$ とし、<sup>2</sup>P状態の二つのハロゲン原子に相関する<sup>1,3</sup>( $X\Sigma^+, 2\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Pi, 2\Pi, 1\Delta$ )状態をすべて含む状態平均(SA)-MCSCF法によるものを用いた。S O C I計算は上記のCAS空間を参照関数として、一電子励起まで考慮したS O F O C I、及び二電子励起まで考慮したS O M R S D C I法によった。また非断熱相互作用の計算は、Avoided crossing領域における、二つの断熱ポテンシャルの差を最小自乗法で二次関数にフィットし求めた。使用プログラムはCOLUMBUSで、S O相互作用、遷移モーメント、SA-MCSCFの計算に必要なプログラムモジュールは自作のものである。

3. 研究成果。 I C I分子は2.64eVと5.16eVにほぼ同程度の強さの吸収帯をもつことが古くから知られている。その第一吸収帯の成因は主として $B^3\Pi_{0+}$ 状態( $\sigma^2\pi^4\pi^*\sigma^*$ 、以下(2431)等と略記する)と考えられていて、これに対しては実験・理論ともに問題は無いが、第二吸収帯に関しては、実験的帰属はまだなされていない。理論計算はBalasubramanianのものがあるのみで、彼は $^3\Sigma^-_{0+}$ に帰属している。この状態は(2422)または(2332)の主配置を持つことが予測されるが、何れにせよ基底状態からの二電子励起になるため、この電子配置がB状態と同程度の吸収強度を持つのは疑問である。さらに最近川崎(北大電子研)等によってこの第二吸収帯を励起する光解離実験がなされ、その生成物のハロゲン原子の各状態への分岐比が表-1の様

表-1 IClの240nm光分解生成物の生成比とその帰属  
 (北大電子研) 川崎昌博、戸野倉賢一、松見豊

生成物	$\Omega$	生成比 (実験)	理論	帰属
$I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$	$0^+$	0.2	0.10	$^3\Pi_{0+}(2341)$
$I(^2P_{1/2}) + Cl(^2P_{3/2})$	$0^+$	0.4	0.36	$^3\Pi_{0+}(2341)$
$I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{1/2})$	1	0.4	0.54	$^1\Pi_1(2341)$

められた。ここで $\Omega$ はその生成物を与え

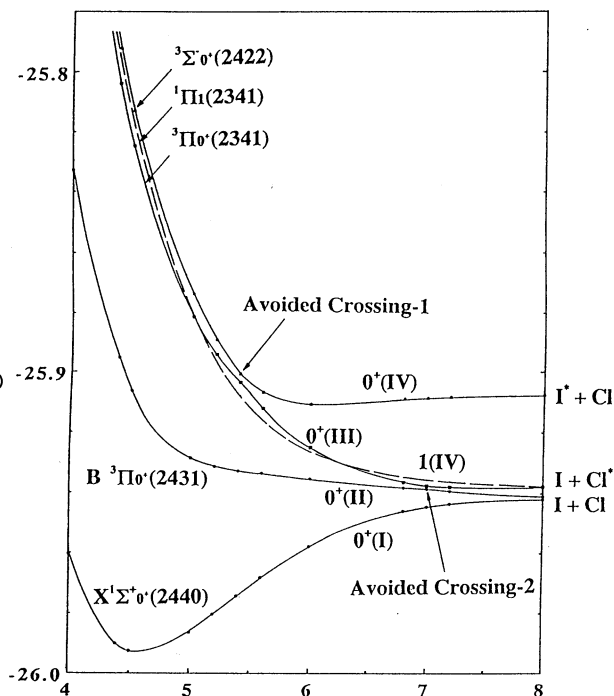


る、垂直励起状態の対称性を示す。この生成物を説明するため、状態の相関図を検討した結果、上記の $^3\Sigma^-_{0+}$ 状態から $I + Cl$ と $I + Cl^*$ が生成することは説明できるが、 $I^* + Cl$ の生成は説明出来ないことがわかった。我々のSO CI計算によると、5.16eVにピークを持つ第二吸収帯は、 $^3\Sigma^-_{0+}$  ( $\Delta E=5.41\text{eV}$ ,  $\mu_z^2=0.00696\text{au}$ )よりむしろ(2341)の電子配置を持つ $^3\Pi_{0+}$  ( $\Delta E=5.10\text{eV}$ ,  $\mu_z^2=0.0220\text{au}$ )と $^1\Pi_1$  ( $\Delta E=5.26\text{eV}$ ,  $\mu_x^2=\mu_y^2=0.0116\text{au}$ ) (括弧内 $\Delta E$ は垂直励起エネルギーと基底状態からの遷移モーメントの二乗を示す)に帰属するのが実験結果と矛盾が無い。またB状態は、 $\Delta E=2.69\text{eV}$ ,  $\mu_z^2=0.02837\text{au}$ であるから、第一と第二吸収帯が同程度の吸収強度を持つことともよく対応する。また、(2341)の $^3\Pi_{0+}$ と $^1\Pi_1$ のエネルギー差0.16eVが(2431)の0.48eV比べ非常に小さくなっているが、これはそれぞれの分子軌道の概形から容易に理解できる。次に生成物の分岐を理論的に検討するため、図-1のSOFOCIによるポテンシャル曲線を示す。ここでは簡単のため、川崎らの実験に関係する励起状態のみ示している。この図から明かな様に、垂直遷移による $^1\Pi_1(2341)$ (波線)は生成物 $I + Cl^*$ に断熱的に相関する。しかし平行遷移による $^3\Pi_{0+}(2341)$ は解離するまでに二ヶ所のAvoided crossingで非断熱遷移を引き起こす可能性がある。実際Landau-Zenerのモデルによる単純な計算により、240nmの励起光を用いた場合の、図中のAvoided Crossing-1,2での非断熱遷移確率は $P(1)=0.77$ ,  $P(2)=0.90$ であった。特にAvoided Crossing-2ではほとんど透熱的である。また $\Omega=0^+$ と1の間で分子回転によるCoriolis結合が考えられるが、通常その遷移確率は動径結合のものに比べ小さいのでここでは無視した。以上のモデルで、生成物の分岐比を理論的に求めた結果表-1の右側に示した値を得ることが出来た。かなり単純化した部分もあるが、このような計算方法でも複雑に見える実験データのある程度定量的に解析しうることが分かった。

4. 発表・出版実績及び予定。

- (1) 戸野倉、松見、川崎、Kim、藪下、藤村、斉藤、J. Chem. Phys., 投稿中
- (2) 伊藤、斉藤、木村、藪下、J. Phys. Soc. Japan, 投稿中
- (3) 天辰、諸熊、藪下、投稿予定
- (4) 藪下、第44回岡崎コンファレンス(分子研)、1992年10月

Energy (a.u.)



Bond Distance (Bohr)

分	8	協後
実	35,914	
許	38,400	

Theoretical Study on Energy Fluctuation in Water

○田中 秀樹

## 1. 研究目的・方法

液体状態の水における個々の分子のポテンシャルエネルギー揺らぎが大きいことの原因を調べ、個々の水分子と集団としての熱力学量・構造・ダイナミックスの関連を明らかにすることを目的とした。そのために、分子動力学計算機シミュレーション及び種々の解析から、分子運動と水の水素結合ネットワークの組替えとの関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究方法・計算方法

これまでに、液体状態の水についての分子動力学計算機シミュレーションを行ない、分子運動のトラジェクトリーを求めている。また、それぞれの時刻に於けるシミュレーションで得られた配置空間での座標に対応するポテンシャルエネルギー極小構造を決定する。以後、この構造（Q-構造）に関する解析を行なった。個々の水分子の運動は強い相関を持つので、まずこれらの運動を、Q-構造における振動とQ-構造間の遷移として記述することを試みた。また、これらのQ-構造の時間発展と配置空間での距離・エネルギー障壁の高さの評価を行なった。

また、水素結合を生成する可能性のある分子対が実際に結合するかどうかを調べた。また、この際の水素結合のネットワーク構造の変化を調べ、特定の分子対が新たに水素結合することによって、系全体としてどの程度の水素結合の組替えが起こり得るのかをあきらかにした。

分子間相互作用はTIPS2、TIP4PおよびMCYポテンシャルを用いた。これらをもとに、水と液体状態での振動の状態密度の変化、またそのポテンシャル関数依存性等についても検討した。

以上の計算のためのプログラムは、水の解析のために全て自作され、合計すれば数万行に及ぶ。

### 3. 研究成果

すでに液体状態の水の計算機シミュレーションやQ-構造の解析（基準振動解析や遷移状態の評価）は、前回までに終了している。Q-構造間での遷移が起きるときに水素結合のネットワーク構造がどの様に変化するかについて詳細に検討した。その結果、新たな水素結合が大きな障壁無く出来る確率は0.6以上あるが、系全体の水素結合の組替えは初期の配置に大きく依存して、数分子から数十分子まで大きな分布があった。しかし、実際の水の分子運動はこのような特定の分子対だけを中心とした水素結合の組替えではなく、多数の分子が関与した非常に複雑な現象であることが分かった。

基準振動解析をプロトンを無秩序に配置した水に対しても行い、分子間振動の状態密度を求め、液体状態における状態密度と比較した。その結果、液体状態では個々の分子においては回転と並進がミックスした振動が存在するが、水では完全に分かれている。また、調和振動近似はかなり大きい振幅（273 K程度）まで妥当である（差は自由エネルギーで $-0.5 \text{ kJ/mol}$ ）ことが示された。分子間相互作用をこれまでのTIP4PからCC（CarravettaとClementiによる）ポテンシャルに変えると、回転に相当するスペクトルはかなり大きな変化をした。水において、水の場合と同様に、各基準振動モードに沿ってエネルギーを与え、融解過程を調べた。回転と並進のモードが完全に分離しているにも拘らず、水の場合の極小構造間の遷移の場合と同様に、融解は極端に低いモードか並進の高振動数の励起によって起こることが示された。

### 4. 出版および発表実績

(1) 大峰, 田中, Chem. Rev. 投稿中

分 実 許	BSφ	前 場 後
	14,618	
	14,518	
	16,000	
	20,000	

## 化学反応動力学の三体系チャネル結合変分法による研究

Study of Chemical Reaction Dynamics based on Three-Body Coupled-channel Variational Method

○上村正康（九大理）

### 1. 研究目的・内容

化学反応  $A + B \rightarrow C + D$ 、 $A + C \rightarrow B + D$  の動力学を研究するために、与えられた三原子間ポテンシャル（LEPSなど）のもとに、三体系シュレーディンガー方程式の散乱解を求める実用的計算方法が、いくつかの研究グループで開発されている。本研究では、三体系原子核反応の理論的研究で筆者等が開発し活用した方法（ヤコビー座標を用いる三体系組替えチャネル結合法など[1-3]）を、化学反応動力学に応用すべく、方法の拡張、プログラムの作成を行っている。我々の方法は、特に、中間過程のABC系に束縛状態や共鳴状態を持つ場合に有効であるので、このような反応の解析も意識した開発を行う。また、大振幅をもつ3原子高励起高角運動量状態の研究にも適用し得るよう開発を進めている。

### 2. 研究方法・計算方法

全組替えチャネルに対してヤコビー座標系[1-3]を用いる。これにより、散乱境界条件が正しく導入できる。3体系の波動関数を、open channels と closed channelsの部分に分ける。open channelsの内部状態波動関数を  $\phi_{j\nu}(\mathbf{r}_\alpha)$ 、散乱波動関数を  $\chi_L(\mathbf{R}_\alpha)$  と表し、全波動関数を次のように記述する。

$$\Psi_{JM} = \sum_{\alpha, j, \nu, L} [\phi_{j\nu}(\mathbf{r}_\alpha) \chi_L(\mathbf{R}_\alpha)]_{JM} + \Phi_{JM}^{(closed)}$$

ここで、 $\Phi_{JM}^{(closed)}$  は3チャネルの closed channels の効果を表す部分であり、遠方で減衰し、 $L^2$ 基底関数系で展開する。（通常の組替えチャネル結合法では、これをあからさまに closed channels の和で表す。この方法もプログラム化中である）。シュレーディンガー方程式の解法はKohnの変分法によるが[1,2]、ここでは割愛する。

この方法は、原子核の反応では有効であったが、化学反応に適用するには、いくつかのネックを解決せねばならない。たとえば、

- a) 連立微積分方程式の積分核の計算時間、メモリーは実用的か、採用すべき内部（振動、回転）波動関数の形としてどんなものが、妥当か。
- b) チャネル数は実用的な範囲で十分に取れるか、Sub-channel数を実用的に減らす工夫はないか。動径基底関数の数を減らす工夫はないか。
- c) closed channelsの効果（波動関数の3体相互作用領域）を表すための基底関数が、分良いものであるか、少なくとも、3体系の束縛状態や共鳴状態がある場合、これを十分よく記述できるか。
- d) Light-Light-Lightのみでなく Light-Heavy-Light系にも耐えられるか、など。

### 3. 研究成果

a) については、本年度はGaussianや Displaced Gaussianを使った場合のHamiltonian matrix elementsの表式の作成、数値積分におけるメモリー、計算時間の予測などを行っ

た。Displaced Gaussian を使う方針を決めた。

b) については、動径基底関数の数を減らすために、channel radiusより外側を、non-reactive channels の結合を既に解いた distorted wave に接続するのが良いことが分かった。これは、移行過程が極く限られた場所で起こっていることを活用している。また、Light-Heavy-Light 系や Heavy-Light-Heavy 系の場合に備え、「チャンネル数を減らすために、角運動量 Sub-channel間で動径波動関数を同一と見なす(sub-channel間で平均する)近似を考案し、妥当性の検討を始めた。通常反応確率はstate-to-stateで議論され、sub-channel間で和が取られていることに注目したものである。

c) については、相互作用領域展開用の組替えチャンネル基底関数の有用性を見るために3体系、4体系のガウス型基底関数[2]を用いて、 $^4\text{He}$ 原子の trimer (3体系), tetramer (4体系) を解いてみた。2体間potentialとして、HFDHE2(Aziz et al., 1979)を用いた。J=0 のみに束縛状態がある。Dimer, Trimer, Tetramerのenergy, 2体間平均距離は次のものが得られた。Energyは全原子のbreakup thresholdから計る。Trimerには励起状態が一つだけある。この系は、 $^4\text{He}$ が軽いため、quantum effectは非常に大きく、

$^4\text{Hexn}$	Dimer	Trimer		tetramer
Energy (K)	-0.000830	-0.108	-0.00144	-0.416
2体間距離(Å)	87.7	9.98	90.9	(未計算)

2体間距離は potentialのサイズ(3A)に比べて極度に大きい。Dimer, Trimerについては、literature resultと同じ結果を与える。Tetramerについてはworld bestを与えている。Tetramerの励起状態が存在するかどうか、すれすれであり、詳しい計算を続行中。

また、移行反応や共鳴状態に対しても上の定式が適しているかを見るために、ミュオン原子衝突、ミュオン分子共鳴や $^4\text{He}$ 原子の2電子励起共鳴(N=2)を解いてみた。十分満足できる結果が得られたが[2]、ここでは割愛する。

今後、この、組替え3チャンネルをあからさまに重ね合わせる方法を、3原子分子の大振幅高励起高角運動量状態(floppy motion etc.)の計算に適用してみる予定。極度のlocalized motion を記述するために、同型基底関数は locally distributed Gaussianを採用する必要がある。

[1] M. Kamimura, Prog.Theor. Phys. Supplement 62 (1977) 236.

[2] M. Kamimura, Phys. Rev. A38 (1988) 621; Muon Catalyzed Fusion 3 (1988) 335.

[3] Y. Kino and M. Kamimura, Proceedings of International Symposium on Muon Catalyzed Fusion, 1992, Uppsala, in press.

#### 4. 発表実績

1) 上村正康「三体系原子核反応理論の化学反応動力学への応用」、

重点領域「化学反応理論」公開シンポジウム、岡崎、1992年11月3-4日

2) 上村正康「ヤコビー座標組替チャンネル結合法による三体系反応の記述」、

重点領域「化学反応理論」第3班研究会、箱根、1993年1月28-30日

分	BS9	協前
実	10,794	
許	22,800	

北尾修 (京大工)

### 1. 研究目的・内容

クラスターの融解はバルク系の融解とは違った観点から興味を持たれ、計算機シミュレーションによる多くの研究が進められてきている。特に、最近のベンゼン等芳香族分子を含むアルゴンクラスター系の分光学的取扱いから、従来計算機シミュレーションの結果でのみ議論されていたこれらの話題が、現実味を帯びて議論されるようになってきている。比較的小さな ( $< 20$ ) クラスターに関しては様々な事が整理されており、計算機事情の進歩とともに、大きな ( $40 \sim 147$ ) 系に関しても取扱いがなされるようになってきた。ここでこの目的は、少し大きめのクラスター (108個) における融解が何によって特徴づけられるのか、そしてどの様な機構で融解が引き起こされ推移するのかを明かにすることである。

### 2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションは分子動力学 (MD) 法により行った。分子間ポテンシャルには Lennard-Jones タイプを用いた。MD の結果に基づいて、クラスター系の融解を特徴づける因子を整理し、それらを支配している内容を考察した。凝縮系の動的過程を整理する手段として、Stillinger 等の「隠された構造 (hidden structure, inherent structure)」が有用である。この構造 (以下では quench された構造の意味で Q 構造と呼ぶ) は、MD の在る時点での粒子配置から、その配置に一番近い 3n 次元ポテンシャル超曲面上の極小点を探す事で得られる。この手法により、MD の記録は一連の不連続な局所的安定構造の記録に多対一で対応づけられる。これら Q 構造の記録を整理することで MD の結果を議論する。

### 3. 研究成果

#### (1) クラスターの融点

クラスターの融解を論じるには、まず、融解を特徴づける量を定義する必要がある。バルク系の融解を示す指標として Lindemann の提案による結合間距離の揺らぎがある。この量は  $\sim 0.1$  で急激に立ち上がるのでその辺りで融解が定義できる事、クラスター系でも魔法数の場合にはこの量が有用である事が分かっている。粒子数が多くなり魔法数の意味あいがうすれている大きなクラスターでは、この量は一見役に立たないと考えられるかもしれない。しかしクラスターで核部分と表面部分で分けてこの量を計算すると、立ち上がりには差が見られる事が確かめられた。尚、取り扱っているクラスターは半径が  $\sim 10 \text{ \AA}$  であり、表面はクラスターの重心から半径  $8 \text{ \AA}$  以上と定義する。表面融解が生じ始める温度と、核部分が揺らぎはじめるまでの温度には数 K の差がある。

次に、運動エネルギー並びにポテンシャル・エネルギーの温度依存性から考える。ここでは、クラスターを核 ( $\sim 7 \text{ \AA}$ )、中間 ( $7 \text{ \AA} \sim 9 \text{ \AA}$ )、及び表面 ( $9 \text{ \AA} \sim$ ) に分けて整理する。0.2 ns の間の運動並びにポテンシャルエネルギーの  $20 \text{ K} \sim 40 \text{ K}$  に渡る温度依存性を調べ、核・中間・表面に属する粒子に関する粒子平均エネルギーをまとめた。その結果、● 運動エネルギーは領域によらず均一に分布している。

●ポテンシャル・エネルギーでは、夫々の領域で分布の範囲が明確（核： $-2.6 \sim -3.0$  kcal/mol、中間： $-2.3 \sim -2.1$  kcal/mol、表面： $-1.6 \sim -1.5$  kcal/mol）であり、表面部分程その幅が狭まっている。

ことがわかった。温度上昇にともない、また、核部分から表面部分にいくにしたがい、エネルギーの上昇が見られるのは当然としても、核部分での温度依存性には興味深い点がある。融解前（ $20\text{K} \sim 30\text{K}$ ）と融解後（ $35\text{K} \sim 40\text{K}$ ）では前者が  $0.1$  kcal/mol/K、後者が  $0.4$  kcal/mol/Kと大きく変化している。これは他の領域が幅が狭く変化が小さいだけに特徴的である。すなわち、クラスターの融解は、核部分のポテンシャル・エネルギーの変化の大きくなる温度としてもとらえることができる。

ここではさらに、上述の観点から固相の最後の領域と液相にはいりかける二つの温度（ $30\text{K}$ と $35\text{K}$ ）の $0.2\text{ns}$ に渡るMDの結果をQ構造を計算することで調べた。

#### （2）Q構造に基づく解析

以下3点については去年までの報告でまとめた。

- 配置空間におけるQ構造間の距離の変化
- 隣合うQ構造間での粒子変移の局所性の変化
- 各温度でのQ構造に関する基準振動状態密度の変化

これらの結果より、表面融解は低温（ $30\text{K}$ ）で生じてはいるが、クラスター全体の融解を特徴づけているのは核部分の変移であることが明らかにされた。そのことは、Q構造間の配置空間における距離が離れること、モーメント比の大きい粒子変移が出現することで確かめられた。

次に、Q構造を多面体解析し、その温度依存性を調べた。上記2つの温度での結果を核、中間、及び表面に分けて整理した。尚、クラスターのQ構造は両方の温度で半径が $\sim 10$  Åであり、Voronoi多面体は半径 $5$  Åの中で探した。これらから、

- 核部分は12個が主であり、温度変化の影響は少ない。
- 表面部分は6個（tetragonal-bi-pyramid等）が主である。この部分の温度上昇に伴う変化も小さいが、より大きな構造ができつつある（coordination numberで5以下が殆ど消える）のが見てとれる。表面部分の変化は、今までの解析で明らかになった、表面融解の局所性が失われていく事と符号している。
- 一番大きな変化が見られたのは、中間領域である。分布の重心がより高い coordination numberに移動し、より大きな構造が形成されているのが見える。

ことが整理できた。表面融解の影響が核部分に伝えられ核揺動を引き起こすことが考えられるが、その機構は中間領域におけるエネルギーの伝達無しには論じられない。すでに述べた様に、運動エネルギーは十分に分配されているので、表面における高いポテンシャル・エネルギーが中間領域を通じて核部分に渡るはずである。上記の解析で温度上昇に伴いこの中間領域により大きな構造が形成されることは、そのエネルギー伝達プロセスを容易に示す。

#### 4. 発表実績

- （1）北尾、大峰、中西、京都大学大型計算機センター広報、25,180（1992）。
- （2）北尾、大峰、中西、分子構造討論会、1992年9月 京都。
- （3）北尾、大峰、中西、分子シミュレーション討論会、1992年12月 金沢。

協前  
協後  
分 BT6  
実許  
24.009  
21.378  
24.000  
21.600

光解離反応のダイナミクスに関する理論的研究  
(A Theoretical Study on Photodissociation Dynamics)

秋田大教育 ○天辰 禎晃

【序論】近年のレーザー技術の著しい進歩により光解離反応のダイナミクスに関してかなり詳細な実験データが報告されているが、実験データだけでは必ずしも解釈のつかないことも多く、理論的立場からのダイナミクスに対する検討が望まれている。そこで、本研究では非経験的分子軌道計算によりポテンシャル面等の計算をし、それを用いて以下に述べるICNの光解離反応のダイナミクスの理論的検討を行った。

【ポテンシャル面】ICNの内部自由度を種々に変えて、スピン-軌道相互作用を考慮に入れたCI計算を行い、光解離反応に寄与し得る $^3\Pi_1$ 、 $^3\Pi_{0+}$ 及び $^1\Pi_1$ のポテンシャル面を内部自由度の解析関数にフィットした。これらの励起状態は非直線型構造が安定であるということが最も特徴的なことである。

【遷移モーメント】spin-free CI計算により求めた、双極子及び遷移双極子モーメントにSOCの係数を掛け合わせるにより、基底状態から $^3\Pi_1(A', A'')$ 、 $^3\Pi_{0+}(A')$ 及び $^1\Pi_1(A', A'')$ の各励起状態に対する遷移モーメントを求めた。これより各状態の振動子強度は基底状態の平衡核配置において0.045:0.045:0.700:0.105:0.105と計算された。これはCH<sub>3</sub>Iの場合、 $^3\Pi_{0+}$ に対応する $^3Q_{0+}$ にほとんどの振動子強度を有するのとはかなり異なり、ダイナミクスの解釈をより難しくしてきた原因の1つと考えられる。

【I/I\*分岐比】多くの実験が300Kで行われ、ICNの縮重変角振動が励起された成分(約30%)が無視できない。そこで、前述の遷移モーメント、さらに $^3\Pi_{0+}$ と $^1\Pi_1$ の間の非断熱遷移の効果も考慮に入れて古典的トラジェクトリ-計算を行い、I\*の量子収率を計算したところ、0.576となり、実験値0.6に近い値を示した。

【回転励起】図1に上記の3つの要素を考慮に入れ、平均化した回転分布の図を示す。これは実験的に得られる分布に類似している。さらにこの分布は異方性パラメータの回転量子数依存性の実験に対する解釈を与えることが可能である。すなわち、I\*-channelの低回転量子数成分は基底状態から $^3\Pi_{0+}$ への遷移の後、I\*-channelに直接至るもので、中、高回転量子数成分は $^1\Pi_1$ に遷移の後、非断熱遷移により $^3\Pi_{0+}$ に移り、I\*-channelに至るものである。一方、I-channelの低回転量子数成分は $^3\Pi_1$ に遷移したものに由来し、中、高回転量子数成分は $^3\Pi_{0+}$ または $^1\Pi_1$ に遷移したものがI-channelに至るものである。

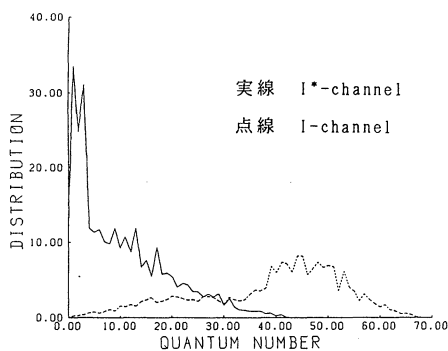


図1 回転分布

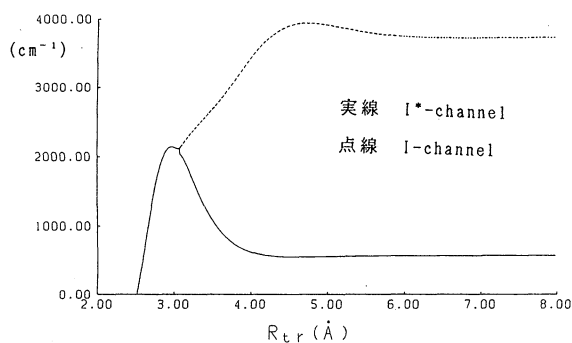


図2 回転エネルギーの変化



次に回転励起のメカニズムについて考察した。図2は ${}^3\Pi_{0+}$ に遷移後のCN断片の回転エネルギーの変化の一例をIとCNの重心との距離( $R_{tr}$ )の関数としてプロットしたものである。 $I^*$ -channelのものは遷移後、そのエネルギーを失うのに対して、I-channelに至るものは遷移後さらに回転エネルギーを得ている。この点についてさらに詳しく検討したところ遷移状態領域( $N_i$ )と終状態( $N_f$ )の回転量子数との間に $N_f=N_i+$ 定数という関係があることが分かった(図3)。これは ${}^3\Pi_{0+}$ と ${}^1\Pi_1$ の交差領域における変角運動に関する断熱ポテンシャル面の形状と密接に関連するものである。

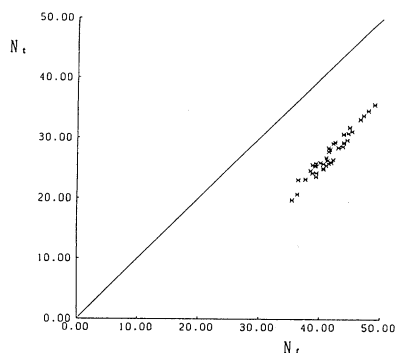


図3  $N_i$ と $N_f$ の関係

さらに、エネルギー的に $I^*$ の生成が不可能な ${}^3\Pi_1$ 上でのみのトラジェクトリー計算の結果を考察することにより、低エネルギー領域でのダイナミックスの理論的検討を行った。その回転分布はボルツマン分布を示し、実験とよい一致を示した。

【振動分布】回転励起の場合と同様、3つの効果を考慮に入れて平均化したトラジェクトリー計算の結果、 $v=1$ の振動励起されている割合は1%程度であった。また、低エネルギー領域での振動励起の割合を計算したところ、8%と、むしろ、より励起をされており、これらは、実験結果の傾向と一致している。これは、低エネルギー領域に関わる ${}^3\Pi_1$ のフランク-コンドン領域でのCN伸縮運動に関するポテンシャル面に最安定点が基底状態のそれとは異なっていることに起因する。一方、より高いエネルギー領域で振動励起が抑えられるのは ${}^3\Pi_{0+}$ 、 ${}^1\Pi_1$ の最安定点が基底状態のそれに近いためである。

【遷移状態分光】遷移状態分光の実験に対する理論的考察を行うには、厳密に言えば、probing stateのPESの情報が必要であるが、本計算結果の範囲内で議論可能なことについて、 ${}^3\Pi_1$ 上でのトラジェクトリー計算の結果に基づいて、定性的考察を行った。1つは、解離反応が完了する時間( $205 \pm 30$  fsec)であるが、計算結果ではIとCNの重心の距離が約 $10\text{\AA}$ になる時間に対応していることが分かった。また、Zewailらは「遷移状態」から抜け出て、IとCNとの相互作用がなくなるのに必要な時間は約50 fsecと見積もっているが、これはCN断片の回転エネルギーがもはや変化しなくなる領域(IとCの距離が約 $3.7\text{\AA}$ )に達する時間に対応していることが分かった(図4)。

【結論】本研究において、以上述べてきたICNの光解離反応に関わる質的に異なる多くの実験に対する理論的な解釈を与えることができた。これらについては現在投稿準備中の論文において詳しく議論している。

【研究成果の発表】

1) 天辰、藪下、諸熊、投稿準備中

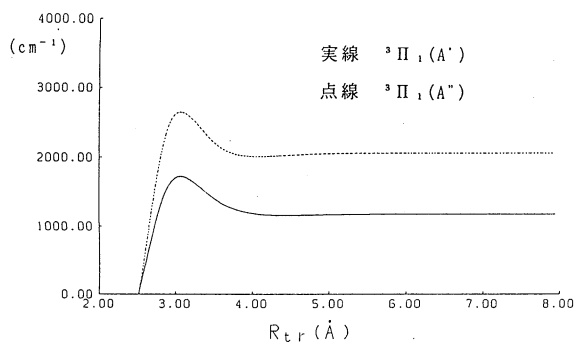


図4  ${}^3\Pi_1$ 上での回転エネルギーの変化

	協前
分	BT9
	協後
実	31.435
許	5.396
	31.600
	30.800

## 三原子分子の振動回転相互作用の量子化学計算

Ab Initio Calculations of the Vibration-Rotation Interaction in  
Triatomic Molecules

○ Bernhard Weis (Institute for Fundamental Chemistry)

### I. Theoretical potential energy functions and rovibronic spectrum of electronically excited states of HCO<sup>±</sup>

In this work the three-dimensional potential energy functions of the electronically excited singlet states of HCO<sup>+</sup> have been calculated from correlated CASSCF electronic wavefunctions. Nine molecular orbitals (3σ-7σ, 1π-2π) in the active space gave rise to 2744 (2674) configurations in A' (A'') symmetry. Four states in A' and four states in A'' symmetry were optimized in a state average procedure with equal weights. The Gaussian basis set comprised 135 primitive functions contracted to 91 groups. The calculated vertical excitation energies of a previous theoretical calculation are compared with the results of our work. The calculated electronic transition moments show that the UV absorption spectrum of this ion should be dominated by the transition C <sup>1</sup>Π - X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>. Analytical representations of the potential energy functions of the two Renner-Teller components of the C <sup>1</sup>Π state have been used in beyond Born-Oppenheimer calculations of the rovibronic energy levels of HCO<sup>+</sup> and DCO<sup>+</sup> by a variational approach accounting for anharmonicity, rotation-vibration, and electronic orbital angular momentum coupling effects. The calculated vertical and adiabatic excitation energies should provide valuable information for the future experimental characterization of these excited states. Up to now the excited states of HCO<sup>+</sup> are experimentally unknown. Our theoretical result has been submitted for publication [1].

### II. Ab initio calculation of spectroscopic properties of MgNC

Three stationary points (two minima and one saddle point) of the ground state potential energy surface of MgNC radical were located by ROHF/TZ2P level ab initio molecular orbital calculations. Energy differences of these points were calculated using the SDCI method. Molecular structure of MgNC at the global minimum of the surface is of a linear form in the <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> electronic state. A linear isomer MgCN, which is also in the <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> state, is a local minimum of the surface 500 - 1000 cm<sup>-1</sup> above the global minimum. Transition state connecting these two minima lies 2170 - 2700 cm<sup>-1</sup> above the global minimum. This low barrier height is almost the same in energy as fundamental excitation of CN stretching whose calculated band origin is 2166.7cm<sup>-1</sup>.

Three dimensional potential energy function for near equilibrium geometry of global minimum MgNC (<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) was calculated at the SDCI level. The analytic expansion

of the function has been employed in variational and perturbational calculations of low-lying vibrational levels and spectroscopic constants. Harmonic frequency of bending mode is extremely low ( $\omega_2 = 83\text{cm}^{-1}$ ). This radical is quite floppy about bending motion and hence should show a large amplitude vibrational motion.

A rotationally resolved infrared spectrum of MgNC including absolute line intensities for  $N=0,1,2,3,4,5$  were also calculated. Transitions between all states up to  $600\text{ cm}^{-1}$  are included. The calculations have been performed using the codes of Dr. Stuart Carter (University of Reading, England) [Mol. Phys. **65**, 143 (1988)]. The rovibrational wavefunctions are calculated by a variational procedure which makes use of an exact kinetic energy operator. This ensures that all kind of anharmonicity effects and rotation-vibration coupling effects are taken into account. The remaining differences between calculated energies (and line intensities) and experimental results (which are not yet available) are due to the approximate way of solving the electronic Schrödinger equation. Since we calculated highly correlated electronic wavefunctions (ACPF-method, large basis sets), we can assume that our three-dimensional potential energy function and the three-dimensional dipole moment functions are very accurate.

The calculated spectrum includes 1976 transitions. The line intensities have been calculated for room temperature (293 Kelvin). At this temperature the rotational and vibrational partition sums have been calculated to be 1047.8 and 4.9287 respectively. Since MgNC has a very flat bending potential the vibrational partition sum is significantly different from 1 at room temperature. The probability distribution of vibrational states at room temperature takes into account the  $(2\nu_2 + 1)$ -fold degeneracy of the bending mode in linear molecules. Since the Boltzmann distribution of rotational levels up to almost  $N=80$  are populated at room temperature, the calculated spectrum can only be a part of the experimental spectrum at room temperature. The calculations have been restricted to  $N=0,1,2,3,4,5$  due to a lack of CPU time. But even on the most powerful supercomputers a calculation for all  $N$  values up to 80 will not be possible.

### III. Publications

- [1] B. Weis and K. Yamashita, J. Chem. Phys., submitted.
- [2] K. Ishii, T. Hirano, U. Nagashima, B. Weis, K. Yamashita, Ap. J., in press (1993); J. Phys. Chem. submitted.

生理活性デザインを目指した高歪み化合物の構造と  
立体配座解析

分 BT9 協後

実 64,300

許 64,800

Structural and Conformational Analysis of Strained Compounds  
Directed toward Designing of Biological Activities

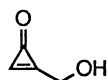
○中村栄一（東工大），徳山英利（東工大），中村正治（東工大），諸熊奎治（分子研）

1. 本研究は分子軌道計算および分子力場計算によって高歪み化合物の構造と立体配座解析を行なうことにより生理活性物質の設計を効率的に進めることを目的とした。これまで申請者はシクロプロベノン骨格を有する特異な抗生物質ペニトリシンとその誘導体をモデルに生理活性物質のデザインを行なっている。しかし、この化合物に対する有効な分子力場パラメータが存在しないことから、その構造、および立体配座に関する十分な解析が出来ないことが研究上の大きな障害となっていた。本研究では主にペニトリシンの立体配座解析及び、生理活性発現機構の検討を *ab initio* 分子軌道計算を中心に用いて行った。

2. 予備的な検討として半経験的分子軌道法（AM1, および PM3 法）を用いてペニトリシンのヒドロキシメチル部分の立体配座解析を行なった。ここで得られたいくつかの安定配座異性体について *ab initio* 分子軌道法を用いて（HF/3-21G レベル）構造最適化を行ないそれらの構造的および電子状態の特徴を比較検討した。さらに酸性条件下での生理活性発現の機構についての考察を  $H^+$  を加えたモデルを用い同様に *ab initio* 法で行った。

計算プログラムとしては半経験的分子軌道計算には MOPAC プログラムを主に用い、*ab initio* 計算は GAUSSIAN 86 および 88 プログラムを用いた。

3. 種々の類縁体の抗菌活性試験の結果からペニトリシン 1 の抗菌活性発現にはシクロプロベノンと水酸基が隣接していることが必須であることが明らかとなっており、この  $\alpha$ -ヒドロキシシクロプロベノン部分の構造化学的及び電子状態の分子軌道的な特徴に生理活性を解明する手がかりがあると考えられた。

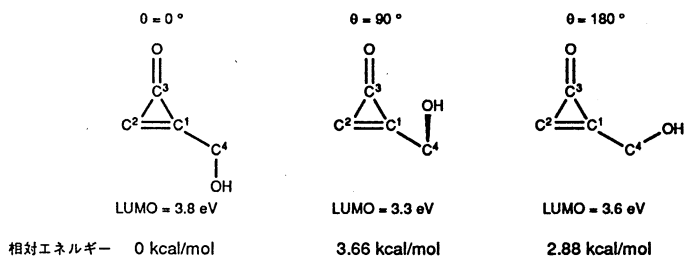


penitricin (1)

HF/3-21G レベルでの *ab initio* 計算を主に用いて 1 のいくつかの配座異性体について構造最適化を行い、相対エネルギー及び電子状態の比較を行った。この際に  $\alpha$  位の水酸基の向きが重要になってくるが先ず  $\angle C^1-C^4-O-H$  を  $180^\circ$  に固定してシクロプロベノン部分のカルボニル基との相互作用（水素結合）の可能性を排除して検討を行なった。配座異性体としては  $\theta = \angle C^2-C^1-C^4-O$ （図 1）に関して  $\theta = 0^\circ$  ( $C_s$  対称),  $\theta = 180^\circ$  ( $C_s$  対称), が局所的な安定配座異性体として最適化された。エネルギーを比較すると  $\theta = 0^\circ$  が最安定であり、次いで  $\theta = 180^\circ$  (2.88 kcal/mol) が安定であるとわかった。またここで、安定配座ではないがその C-O  $\sigma$  結合のシクロプロベノン部分の共役系への影響が興味深い点から  $\theta = 90^\circ$  で固定した配座異性体についても構造最適化を試みた。その結果

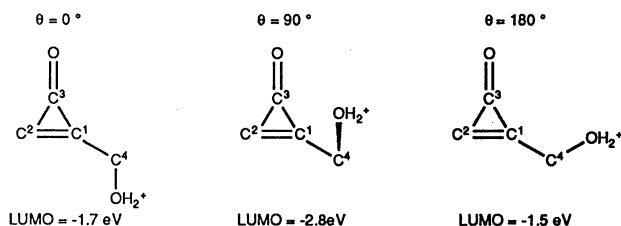
このコンフォーマーは (3.66 kcal/mol) 不安定であった。ここで各最適化構造においてその電子状態について注目すると、LUMO であるオレフィンの  $\pi^*$  軌道はさらに高順位の高軌道に含まれるカルボニル部分の  $\pi^*$  軌道よりも 2.43 eV 低く求核付加反応はオレフィン部位で起こると考えられる。この傾向は各配座異性体においても同様であり、また LUMO エネルギーレベルも各々同程度であった。これはメチル置換シクロプロペノンの場合とほぼ同じであり、水酸基が  $\alpha$  位に導入されたことによる LUMO エネルギーへの影響は、ほとんど見られなかった。

図1 ベニトリシン配座異性体とLUMOエネルギー



次に酸性条件下での活性化の可能性を考察した。ベニトリシンには酸素原子を含む官能基が二つ存在する。それぞれ一方をプロトン化したモデルを用い、同様に配座異性体の電子状態を検討した。カルボニル基をプロトン化した場合シクロプロペノン部分の  $2\pi$  芳香属性の寄与により  $\alpha$  位水酸基のプロトン化に比べて 20 kcal/mol 程 (AM1) 有利である。しかしカルボニル基のプロトン化による電子状態の変化は、メチル置換シクロプロペノンの場合と変わらないことから立体配座に関係がないことが明らかとなった。一方カルボニル酸素のプロトン化が前述の中性条件下モデルと同様の結果であったのに対し、水酸基をプロトン化した場合に配座異性体の電子状態に顕著な違いが現われた。すなわち図2に示すように  $\theta = 90^\circ$  で LUMO エネルギーの特に大きな低下が観測された。 $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 180^\circ$  の配座において LUMO は  $\sigma^*$  軌道であるが、 $\theta = 90^\circ$  の配座での LUMO は  $\pi^*$  軌道 (C=C) と  $\sigma^*$  軌道 (C-O) の混合したものである。そのエネルギーは他の二つの配座の LUMO に比べ低く ( $\theta = 0^\circ$ : +1.1 eV,  $\theta = 180^\circ$ : +1.3 eV),  $\theta = 90^\circ$  配座の高い求電子性を示唆している。

図2 プロトン化ベニトリシン配座異性体とLUMOエネルギー



以上の結果よりベニトリシン特有の  $\alpha$ -ヒドロキシシクロプロペノン構造の特異性は、水酸基が活性化された際にその分子軌道の変化として大きく現われるが、化合物そのものの構造や分子軌道の中には見いだせない。従ってベニトリシンと他のシクロプロペノンの生理活性の差がもし化学的な反応性の違いによるものだとすれば、これが水酸基の活性化された際に生じる特異な電子状態のためである可能性が示唆された。

4. Ando, R.; Morinaka, Y.; Tokuyama, H.; Isaka, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1174.

# 荷電コロイド系の分子動力学シミュレーション

分BUφ協後  
実 8.045  
許 20.000

M o l e c u l a r   D y n a m i c s   S i m u l a t i o n s  
f o r   C h a r g e d   C o l l o i d a l   D i s p e r s i o n s

伏木誠（京大理）

## 1. 研究内容

荷電コロイド系は、巨大イオン（コロイド粒子）と小イオンからなる多成分クーロン系である。この系では、系に含まれる総粒子数が非常に大きくなる為、直接のシミュレーションは、非常に困難である。このような困難を克服するために我々は小イオンを粒子から連続密度分布に置き換えた。この密度分布は、コロイド粒子の配置を固定したとき、ポアソン-ボルツマン（PB）方程式を解くことによって求まる。一方この小イオンの密度分布よりコロイドにかかる力が求めるのでそれをニュートン方程式に代入することでコロイド粒子を時間発展させることができる。以上2つのプロセスを繰り返すことによって分子動力学（MD）が実行される[1]。本研究ではコロイド粒子の動的過程を研究することを主題とした。コロイド粒子は通常、水中に分散しているため、動的過程を扱うためには水の粘性効果を取り入れなければならない。そのために上述のニュートン方程式をランジュバン方程式に置き換え、MDをブラウニアン・ダイナミックス（BD）で置き換えた。尚、上述の主題の他に、論文[1]の平衡系に対するシミュレーションを補足するために次の2点の検証を行った。1) 論文[1]のシミュレーションはシミュレーション時間が短い（200 time-steps）ため統計性に問題があった。時間を10倍に延ばし、統計性を検証した。2) 上述のPB方程式では、小イオン間の相関が無視されている。このイオン間相関は小さなコロイド（半径約10 Å）では重要だが、ここで問題にしている大きなコロイド（半径100 Å以上）では無視して良いと考えられる。今回は次節で述べる方法を用いてイオン間相関の寄与を計算し、この寄与がある場合と無い場合でMDの結果を比較し、イオン間相関の効果を調べた。

## 2. 計算方法

大電荷のコロイド粒子の周囲には多数の小イオンが集積し、その密度分布が著しく変化する。PB方程式は差分法で解かれるが、この急変する密度分布を少数の格子点で如何に精密度良く表現するかが効率よくシミュレーションを行なうことができるかどうかの鍵である。このために、我々は通常のデカルト座標の他に各コロイド粒子に付随した極座標を用い、又、コロイド周囲の小イオン分布の近似解が解っているのでPB方程式をこの近似解からのずれの方程式に書き直した。この2種の方法により一桁以上の計算の高速化がはかられた[1]。MDでは能勢の方法を用いて温度を制御した。BDではニュートン方程式の代わりにランジュバン方程式

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + D_0 / kT \mathbf{F}(t) \Delta t + \mathbf{r}_c(t)$$

を用いた。ここで、 $\mathbf{F}(t)$ は通常の力、 $D_0$ は拡散定数、 $\mathbf{r}_c(t)$ は平均ゼロで分散 $6 D_0 \Delta t$ のガウス分布を持つランダム変位である。 $D_0$ は水の粘性係数 $\eta$ 、コロイドの半径 $a$ を用いて $D_0 = kT / 6 \pi \eta a$ と表される。

イオン間相関のMDに対する効果を見積もるためにはセルモデルを用いる。セルモデル

ルとはコロイド粒子に球形のウイグナー-ザイツセルを付与し、電気的中性条件から決まる数の小イオンをその中に閉じこめ、セル内の大、小イオンと外界との相互作用を無視した近似のことである。セルモデルを用いると小イオン間の相関は積分方程式を使って計算される [ 2 ]。それを局所的な化学ポテンシャル  $\mu(\mathbf{r})$  の形であらわし、PB方程式を

$$\Delta \Phi(\mathbf{r}) = - \frac{4 \pi e n_0}{\epsilon} \exp \left[ \frac{\mu(\mathbf{r}) - e \Phi(\mathbf{r})}{k T} \right]$$

の様に書き改める ( $\Phi(\mathbf{r})$  は平均場のポテンシャル、 $n_0$  は小イオンの平均密度、 $\epsilon$  は水の誘電率)。この改良されたPB方程式を用いてMDを行い、もとの結果と比較した。

### 3. 研究成果

まず平衡系のシミュレーションの検証結果から述べる。今回我々は検証のために論文 [ 1 ] 同様、半径 160 Å、体積充填率 4% のコロイド粒子 216 個を用いてシミュレーションを行った。論文 [ 1 ] のシミュレーションではコロイドの価数を 50、150、250、400 と変化させたが、今回はこの内、価数が最小及び最大のもを用いた。今回のシミュレーションでは論文 [ 1 ] に比べシミュレーションの長さを 10 倍にした。その結果、価数の小さい場合にはシミュレーション時間の増大とともに内部エネルギーや動径分布関数などの平均自乗誤差が速やかに減少するのが観測された。価数の大きい場合には系が相転移点近傍にあり、揺らぎが大きいためシミュレーション時間の増大による熱力学量の平均自乗誤差の減少は緩やかであった。しかし、何れの場合にも平均量自身は以前のシミュレーションの結果と変わらないことが確認された。一方、小イオン間の相関についての検証は荷数最大の場合で行った。これは価数が大きくなるほどイオン間相関が強くなることを考慮してのことである。その結果、イオン間の相関を取り入れた場合と取り入れない場合で、熱力学量や動径分布関数には統計誤差以上の変化がみられないことが解り、従ってこの系ではイオン間相関が重要でないことが確認された。

次に動的過程の結果を述べる。当初は準弾性光散乱実験との比較を予定したが、実際には上と同じ系でのシミュレーションを行うにとどまった。BDは、時間刻み  $\Delta t = 0.002 a^2 / D_0$ 、シミュレーションの長さ 500 time steps で行われた。その結果から自己拡散係数

$$D(t) = \frac{1}{6 N t} \left\langle \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \right\rangle$$

並びに密度自己相関関数のセルフパート

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos[\mathbf{k} \cdot (r_i(t) - r_i(0))] \right\rangle$$

を得た。これらはスクリーンクーロンポテンシャルを使った一成分系の結果とほぼ一致した。二成分系と一成分系の結果の一致は、平衡統計量においても観測されている [ 1 ]。

動的な量においても一致が観測されたことは両者が整合していることを示している。

4. 発表(予定) なし。

文献

1. M. Fushiki, J. Chem. Phys., 97, 6700, 1992.
2. M. Fushiki, Chem. Phys. Lett., 154, 77, 1989.

# 有機電子論に関する理論的研究

— エネルギー成分および電子密度の核座標微分に関する理論的研究 —

分 BU1 協後  
実 14,598  
許 20,000

## Theoretical Studies on "Organic Electron Theory"

(静岡理工科大・物質科学) ○常盤広明

### [研究目的・内容]

従来から有機化合物の性質および反応の説明に用いられるいわゆる矢印電子論は、化合物の合成設計から反応機構の解析に至るまで広範囲で利用され多くの成功を取ってきた。しかし、矢印電子論は化学的直感に基づいたもので、その理論的な基盤は極めて希薄なものであった。本研究では有機化学におけるこの伝統的な概念および手法の定量化を目的とする。すなわち、反応に伴う電子移動の経験的概念を電子密度の反応座標に関する微分値に対応させることにより、矢印電子論の理論的確立を具現する。

さらに、我々の初期研究で、芳香族性は $\pi$ 電子の運動エネルギーが関与し、共役による分子の安定化は電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーが関与する場合とがあり、このようなエネルギー成分解析が化学現象の成因を説明するのに有効であることを示した。この手法の定量化を行うためにエネルギー成分の核座標に関する解析的微分値の計算方法を開発する。微分値を用いるエネルギー成分解析は、期待値を用いる解析法に比べて、置換基の回転あるいは化学反応経路上での解析へ適用範囲を広げることができ、さらに力の概念による説明となるため、化学的概念に近い理解が得られると期待できる。

### [研究方法・計算方法]

一般に、電子密度およびエネルギー成分の解析的微分値を計算するには、各波動関数ごとにCoupled Perturbation方程式を解くことが必要となるため、全エネルギーの微分値を求める場合と異なり、1階次数の高い微分を求めるのと同等の計算となる。さらにエネルギー成分の期待値およびその微分値は全エネルギーに比べ波動関数の精度を鋭敏に反映するため、HF limitに近い値を与える大きい基底関数、あるいはexponentが系に最適化された基底関数を用いる必要がある。このためvirial定理を分子系でもよく満足させるようにHuzinagaらのwell-tempered basis setをcontractせずに用いた。また、Populationの微分計算にはGaussianに組み込みの標準basis setを用いた。

実際の計算には分子研の登録プログラムGaussian86, Gaussian88およびGAMESSを使用した。エネルギー成分およびPopulationの解析的微分は自作のプログラムを作成し、Gaussianに新たなLinkとして組み込んで実行した。

### [研究成果]

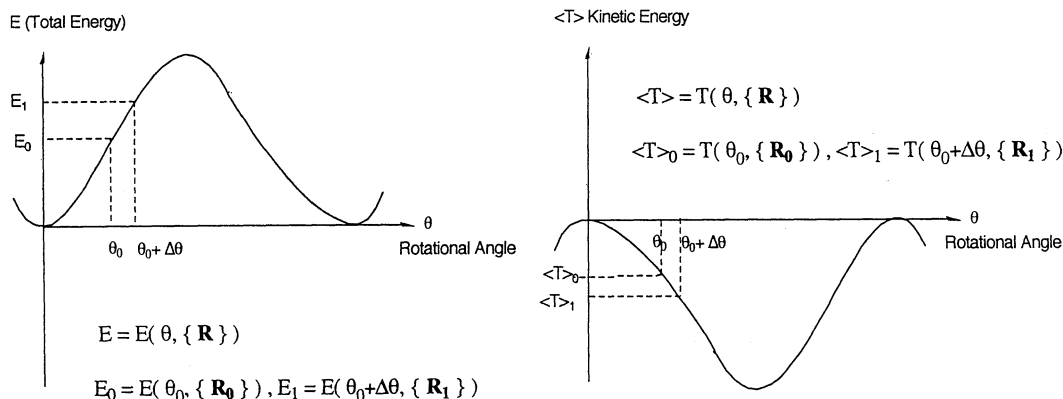
#### (1) Populationの解析的微分値

Hartree-Fock法におけるMulliken Populationの核座標微分値を解析的に計算するプログラムを作成した。この微分値は半定量的に原子ごとの電子密度の微分値に対応させることができるため、初期実験として、アニリンニトロベンゼン等の典型的な共役効果を示す有機分子における置換基の回転及び伸縮モードに適用し、矢印電子論と対比した。その結果、従来の有機電子論が示唆する置換基の共役効果を正しく再現することが判った。



## (2) 反応座標上へのエネルギー成分解析の拡張

分子系の量子力学的virial定理は分子内の角度座標すなわち内部回転には依存しないため、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの比 (virial比) は回転に対して変化しない。したがって、このような分子内回転を反応座標とした場合、従来の期待値のみを用いるエネルギー成分解析は使用できない。しかし、各々のエネルギー成分の微分値について考えると、内部回転の角度座標以外の構造因子を最適化した反応座標上でも、期待値の構造因子に対する微分が残っているため、内部回転に関する運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの微分についてはvirial比が成立しない。このことを利用して、エネルギー成分の微分値を用いれば、分子内回転などの反応座標上でもエネルギー成分解析が可能なることを明らかにした。



$$\left[ \frac{dE(\theta, \{R\})}{d\theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \sum_i \frac{\partial E}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial \theta} + \frac{\partial E}{\partial \theta}$$

$$= \frac{\partial E}{\partial \theta} \quad \left( \frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad (R_i \neq \theta) \right)$$

$$\left[ \frac{d\langle T \rangle(\theta, \{R\})}{d\theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \sum_i \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial \theta} + \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \theta}$$

$$\neq \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \theta} \quad \left( \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_i} \neq 0 \quad (R_i \neq \theta) \right)$$

## (3) 立体障害の原因の理論的解析

bulkyな置換基をもつ分子では、もとの分子と比較すると構造と反応に大きな変化がみられる。この現象は置換基の分子との非結合原子間相互作用に起因し、いわゆる立体効果とよばれる。特に結合軸廻りの内部回転を阻害する場合、あるいは反応中心への試薬の接近を阻害する場合は立体障害とよばれ、有機化学におけるもっとも基本的な概念の1つである。有機化学では立体障害の有無の判定は置換基のファンデルワールス半径の考察によるが、その原因の解明はされていない。そこで、反応座標上でのエネルギー解析法を分子内回転に適用し、立体障害の原因を求めた。EthaneのC-C結合回転を例にあげる。よく知られているように、staggerd conformationが最低、eclipsed conformationが最高のエネルギーを示し、このエネルギー差は立体障害による。このメチル基の回転は運動エネルギーによる力、すなわち電子の運動範囲の束縛が第一原因であることが判った。これは従来の予想すなわち電子間あるいは核間の静電的な反発に反するものであり、大変興味深い結果である。

### [発表・出版実績または予定]

H.Tokiwa, H.Ichikawa, J.Chem.Phys., 96, 6018 (1992)

H.Tokiwa, H.Ichikawa, Chem.Phys., to be submitted

常盤, 市川, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都

市川, 常盤 基礎有機連合討論会, 1992年11月大阪

## 蛋白質立体構造の変化と運動

分	CA4 施
実	46,216
許	44,800

### Changes and dynamics of protein conformation

○郷 信広、平田文男、Alexsandrov Nickolay Nickolaevich、Steven John Hayward、伊倉貞吉、高橋勝利、倭 剛久、北尾彰朗、天能精一郎、水口賢司、三浦伸一、川田正晃、小田晃司、砂田真志、富本昌樹、小池麻子、小林伸生（京大理）

#### 1. 研究目的・内容

蛋白質分子の機能をその分子構造、特に立体構造に基づいて理解することは、自然科学における最も中心的な課題の一つである。蛋白質分子は、単に静的な鍵と鍵穴の関係で働いているのではなく、動的な過程を通して働いていることが、最近の研究の結果明らかにされつつある。本プロジェクトにおいては、まず第一に、蛋白質分子の立体構造エネルギー関数を用いて蛋白質分子の立体構造の動的側面を理解することを目的とする。第二に、アミノ酸置換による立体構造と運動性の変化を計算的に予測し、蛋白質の設計原理の解明を目指す。第三に、蛋白質分子の立体構造とそのダイナミクスを精度よく求めるための新たな実験、解析方法の提唱、および実際の計算手順を開発することを目的とする。

本報告では以下、上記第三の目的を達成するために我々が提唱している、X線散漫散乱を用いた蛋白質の動的構造の解析法について述べる。X線散漫散乱は、通常のX線結晶解析においてはフィルム上のバックグラウンドとして観測される弱い散乱である。我々は、従来の蛋白質結晶解析ではノイズとして捨てられていた量に、立体構造の運動性に関する重要な情報、即ち運動の相関に関する情報が含まれていることに注目し、その解析を試みた。

#### 2. 研究方法・計算方法

まず、X線散漫散乱強度の一般式から出発し、蛋白質結晶による散漫散乱のモデルを組み立てる一般的な枠組みを提唱した。この枠組みにおいては、原子の運動の相関が、比較的単純な相関関数の形で表現される。次に、現在の実験データの精度に見合った現実的な解析方法として、相関関数に段階的に近似を加えていくことにより、一連のモデルを構築した。そして、これらのモデルに基づき、いろいろな相関関数の形に応じて、散漫散乱強度を計算するプログラムを開発した。このプログラムを用いて、ヒト・リゾチーム結晶からの散漫散乱フィルムパターンのシミュレーションを行った。モデルに含まれるパラメータの値をいろいろと変えることにより、蛋白質中の原子の運動が散漫散乱のパターンにどのように反映されるかを詳細に調べた。

#### 3. 研究成果

蛋白質結晶は運動の自由度が極めて大きいことと、結晶中に多くの溶媒分子を含むため、低分子で行なわれているような精密な散漫散乱の解析を行なうことは、現実的ではない。そこで我々は、原子運動および運動の相関を三次元空間で等方的なものと仮定し、複雑な相関を経験的な相関関数の形で表現できるようにした。この枠組みは十分に一般的であり、相関関数にいろいろな形を仮定することによって、1) 散漫散乱パターンに蛋白質分子の

運動のどのような要素が反映されるか、また2) 従来の解析に用いられたモデルで用いられた近似の妥当性を議論することができる。その結果をまとめると次のようになる。

具体的な相関関数の形として、初めに次のようなものを考えた。1) 相関関数は2つの原子の間の距離だけに依存する。2) その関数形は指数関数で与えられる。3) ただし指数関数中に含まれるパラメータ(相関距離)は問題の原子ペアが分子内か、分子間かで2種類の値をとることができる。これは特別な場合として、全ての相関が単一のパラメータを持つ指数関数で表されるというモデルに帰着する。ここにさらに段階的に近似を導入することにより、我々は従来Casparらによって提唱された、より単純な解析方法を全く新たな視点から導出した。

このモデルを用い、相関距離の値をいろいろに変えて、ヒトリゾチーム結晶からの散漫散乱フィルムパターンを計算した。その結果、パターンは相関距離に応じて敏感に変化し、1 Å程度の違いが目で見えてはっきり認識できることがわかった。しかしながら、パターンは分子内相関距離、分子間相関距離の詳細にはよらず、両者のほぼ平均の値によって決まる。即ち、このモデルを用いたシミュレーションと実験で得られたパターンとの比較によって蛋白質内の原子運動の相関距離を見積ることができるが、それはあくまで分子内相関と分子間相関という極めて性質の異なった2種類の運動の相関の平均的な値と見做さなければいけないことが結論される。

次に、我々はこの指数関数で表される相関関数には、常に正の値を取るという大きな仮定が含まれていることに注目した。蛋白質分子の基準振動解析から、低振動モードは分子全体が協調的に動くような運動であることが明らかになっている。このようなモードに対して相関関数を計算すれば、一般的にある距離のところで負の値を取る。このことは通常のX線結晶解析による実験データによっても示されている。上記の指数関数を用いた相関関数では蛋白質の運動のこのような側面が全く考慮されていない。そこで我々はX線結晶解析の実験データから相関関数を計算し、それを用いて散漫散乱のフィルムパターンを計算した。

その結果、散漫散乱パターンは指数関数を用いたときとかなり異なるということが明らかになった。即ちここでも、単純なモデルを用いた解析はあくまで第1近似にすぎないということが結論付けられる。より精密な解析のためには、分子内の相関は理論的な基準振動解析に基づいて計算し、分子間相関についてのみ指数関数などのより単純な相関関数を用いるモデルがよいと考える。

#### 4. 発表・出版実績または予定

木寺、伊中、松島、郷、Biopolymers, 32, 315-319 (1992)

N. N. Alexandrov、高橋、郷、J. Mol. Biol. 225, 5-9 (1992)

木寺、郷、J. Mol. Biol. 225, 457-475

木寺、伊中、松島、郷、J. Mol. Biol. 225, 477-486 (1992)

加藤、水野、李、青柳、児玉、郷、加藤、Int. J. Pept. Prot. Res. 39, 485-492 (1992)

倭、肥後、妹尾、郷、Proteins, 印刷中

伊倉、郷、Proteins, 印刷中

伊倉、郷、神田、稲垣、柳川、川畑、川畑、岩永、野口、郷、Proteins, 印刷中

分 CA8 施  
実 38,587  
許 38,400

## 固体メタンおよび水の物性

### Properties of Solid Methanes and Liquid Water

○片岡洋右（京大理）、尾崎芳昭（名工大化学）、  
安田秀雄（名市大教養）、岡田謙吉（岐阜大教養）

#### 1. 研究目的 内容

硝酸イオンの配向緩和はその対称性から低い濃度でも実験的に詳しく研究されている。われわれは硝酸イオンの水溶液における分子運動を分子動力学法シミュレーションで調べる。特にカウンターイオン依存性、濃度依存性、回転緩和の異方性のミクロなレベルでの機構を明らかにすることを目的とする。

#### 2. 研究方法 計算方法

イオン間のポテンシャルは、溶融塩で決められた経験的な関数を使う。硝酸イオンにおける部分電価は量子化学的計算による。水分子間は量子化学的計算による Carravetta-Clementi 模型。イオンと水の間は、経験的な結合則を使用した。

分子動力学シミュレーションの方法：エネルギー一定。512個の分子を含む系。プログラムはCCP5プログラムライブラリのMDMPOLを基にして作った。

#### 3. 研究成果

図1に硝酸イオンと水の配向緩和関数を示した。緩和時間はこれの時間積分で求めた。実線で示した硝酸イオンの方が緩和は早く起こる。イオンの3回対称軸（z軸）の緩和時間の方が他の主軸の緩和時間より短い。この原因は硝酸イオンにおける電荷分布のせいで、水分子との相互作用がz軸方向で弱いからである。このことはいくつかの模型で計算して示した。

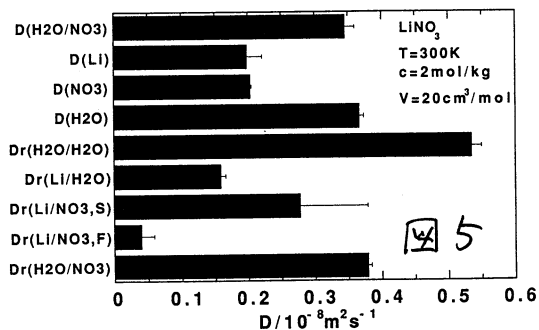
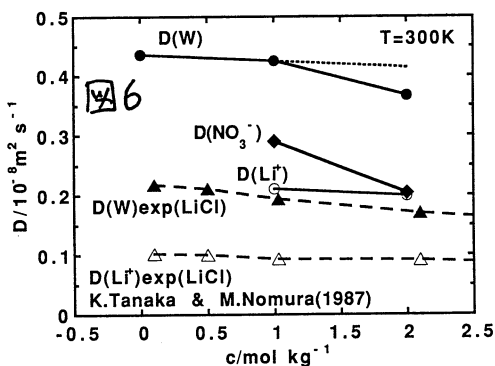
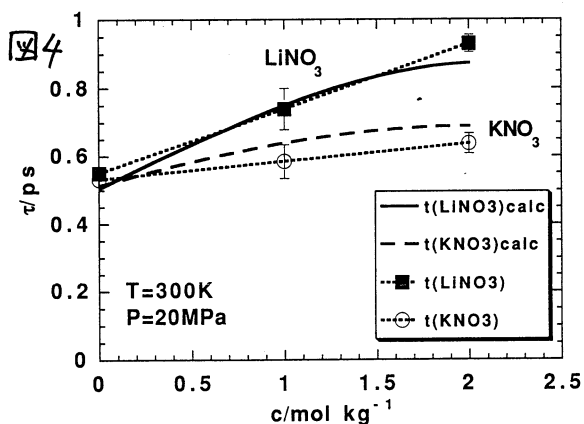
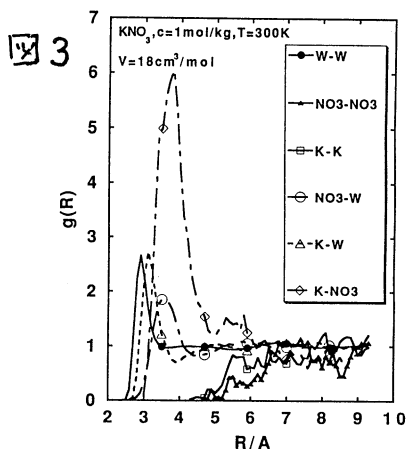
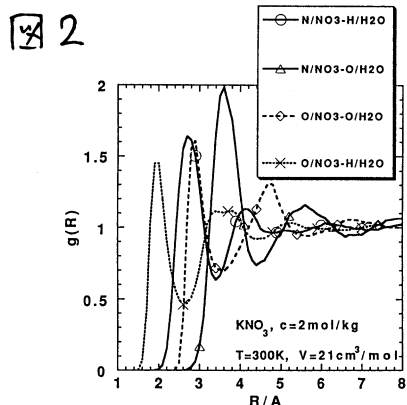
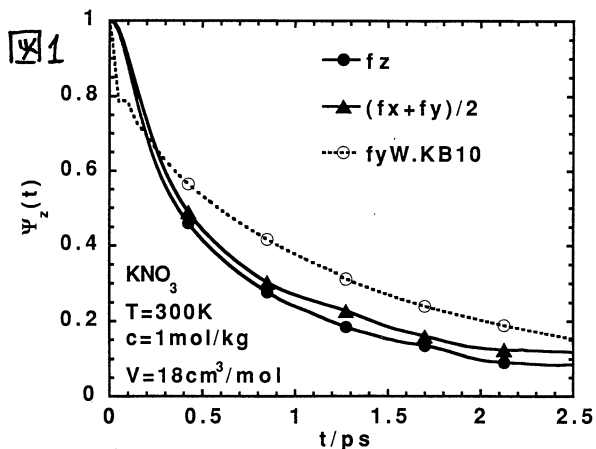
図2、3に動径分布関数を示した。これらはx線および中性子散乱の実験とほぼ対応する。実験は高濃度でのものであるが各イオン種のまわりの配位の様子は似ている。

図4に3方向で平均した硝酸イオンの緩和時間の濃度依存性をまとめた。実験的には低い濃度において緩和時間は濃度に直線的に依存する。1mol/kgではモル分率は1/55であるから硝酸イオン同士は十分離れている。（硝酸イオン-硝酸イオンの動径分布関数は図2の一番外側の曲線である。）このような低い濃度にもかかわらず、緩和時間は図4にあるように大きく変化している。図のなかに示した1と2 mol/kgでの点が分子動力学による計算結果である。0 mol/kgでの点は外挿した点である。このようにおおきな変化も直線的とみなせる変化が得られた。

この緩和時間は硝酸イオンの周囲の分子の持つポテンシャルエネルギーの和と良い相関を持つため配位数とポテンシャルエネルギーの計算結果を解析して経験的な式を得た。それが図4の中のcalcと示された曲線である。この大きな濃度変化は硝酸イオン周囲の少数個のカウンターイオンのエネルギーによる。

図5には自己拡散係数と分子間距離の時間変化を表す相対的拡散係数の値を示した。硝酸イオンの第一配位圏の水分子が硝酸イオンから離れる時の係数が比較的大きい。

図6には自己拡散定数の濃度変化を示した。実験値はLiCl水溶液のものである。水の拡散係数が低濃度で直線性からずれていることがわかる。



#### 4. 発表出版実績

- 片岡 Bull. Chem. Soc. Jpn. 65, 2093(1992). 尾崎 J. Phys. Soc. Jpn. 61, 1823 (1992).  
 松本, 片岡 Phys. Rev. Letters. 69, 3782 (1993).  
 松本, 片岡 J. Chem. Phys. 98, 1464 (1993). 松本, 片岡 J. Chem. Phys. 98, 1473 (1993).  
 松本, 片岡 Computer Aided Innovation of New Materials II (Elsevier) p.261 (1993).

分CBI施  
実 17,155  
許 17,200

合成電導性物質の電子構造の研究

Electronic Structure of Synthetic Metals

○田仲 二郎 田仲 智津子 名古屋大学 理学部

### 1・研究目的

ドーパされた trans-ポリアセチレンは、ドーパント濃度が低い場合には、半導性を示すが、ドーパント濃度が高くなると、金属的性質を示すようになることが、実験によって知られている。この変化を分子構造、電子構造に基づいて説明することが目的である。

### 2・研究方法

ドーパされたポリマー鎖は、短い trans-ポリエチン鎖にドーパントが配位して出来た電荷移動錯体の単位が一次的に連結したものと考えることができる。この考えに従って、3~16程度の短い trans-ポリエチン鎖にドーパントが1~2個配位した電荷移動錯体の最適化構造を ab initio MO 法により計算した。用いたプログラムは、GAUSS86である。

### 3・研究結果

これまでに、ドーパントとして Na, Li (電子供与体) および Cl (電子受容体) が配位した 25種のモデル化合物の最適化構造を、基底関数 3-21G を用いて計算し、次のような構造上の特徴を見いだした。

これらのドーパントの配位には連続した3個の炭素原子鎖が関与し、授受した電荷の60%以上はこの3個の炭素原子鎖上にあり、 $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  というグループが閉殻構造を作っている。

従ってポリエチン鎖上に一個のドーパント原子が配位した時には  $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  の組の左側または右側の一方が奇数個の炭素原子からなる鎖、もう一方が偶数個の炭素原子からなる鎖となる。また奇数個の炭素原子から成るポリエチンラジカル鎖に一個のドーパント原子が配位した時には  $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  の組の左側と右側は、両方もが奇数個の炭素原子からなる鎖であるか、両方が偶数個の炭素原子からなる鎖となるかのどちらかである。上記いずれの場合にも偶数個の炭素原子の鎖は結合交替をしめし、ポリエチン鎖となるが、奇数個の炭素原子からなる鎖の上には不対電子が存在しラジカル鎖となる。同じように、2組の  $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  の組の間に、偶数個の炭素原子の鎖が挟まれる場合には、その炭素原子の鎖はポリエチン鎖となり、奇数個の炭素原子の鎖が挟まれている場合には、その奇数個の炭素原子の鎖は、ラジカル鎖となる。

この結果、 $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  の組の左右が偶数個の炭素原子から成る鎖の場合には閉殻構造で、これは CHARGED SOLITON STRUCTURE と呼ばれる。一方、2個の  $(CH)_3-(\dot{\sigma}-\sigma^*)$  の組の間に奇数個の炭素原子が挟まれている場合には開殻構造で、これを我々は POLSON STRUCTURE と名付けた。前者は、ドーパント濃度の低い場合の単位構造、後者は、ドーパント濃度の高い場合の単位構造に対応する。

POLSON 構造の単位2個の相互作用を知るには  $C_{26}H_{28}Na_4$  や、 $C_{26}H_{28}Cl_4$  についての MO 計算が必要であるが、このような大きな系について計算する前に、 $C_8H_{10}Na$  または、 $C_8H_{10}Cl$  が不対電子を保持したまま連結した構造を持つ  $C_{16}H_{18}Na_2$  (TRIPLET) と  $C_{16}H_{18}Cl_2$

(TRIPLET) の MO 計算を行った。得られた最適化構造を図 1 に示す。2 個の単位の連結部には結合交替がみられる。

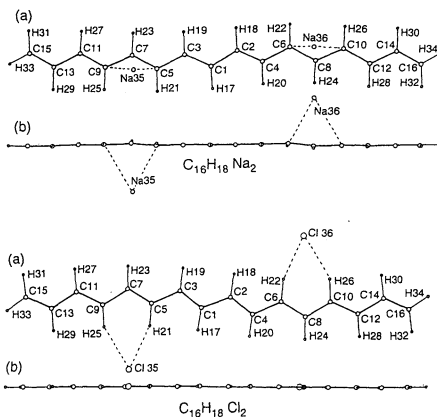
一個の不对電子を持つ単位構造の HOMO は半分満ちた軌道であって、このような単位が一次的に連結して全体として 1 重項状態になった時には各単位の半分満ちた HOMO の間の相互作用によって、半分満ちたエネルギーバンドが得られる。PPP 法による MO 計算によって、このエネルギーバンドにおいて HOMO と LUMO の間のエネルギーギャップがなくなることを示すことができた。

電導性ポリアセチレンの基本構造としての、POLSON 構造の妥当性を証明する為には、実験結果を、どれだけ説明できるかにかかっている。アルカリ金属 (K, Rb, Cs) をドープしたポリアセチレンの X 線解析の結果は、正方晶系で、c 軸に沿ってポリエチレン鎖がならんでいる。アルカリ金属イオン間の距離は K, Rb, Cs の順に c 軸方向では 3.98, 4.02, 4.07 Å、a, b 面内ではそれぞれ 5.96, 6.12, 6.36 Å であって、これらの値とイオン半径との間には直線関係があると報告されている (F. Saldi et al, Synth. Metals, 41-43, 63 (1991))。これから外挿すると Na がドープされた場合の予想値はそれぞれ 3.9 Å と、5.5 Å になる。C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>Na<sub>2</sub> (DOUBLET), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Na<sub>2</sub> (TRIPLET) の最適化構造パラメータを出発点として、GAUSSIAN92 により C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>NA<sub>4</sub> の最適化構造を求め 単位格子に当てはめた。単位格子には 2 個の鎖が含まれ、A 鎖の結晶座標を (X, Y, Z) とすると B 鎖の結晶座標は (-Y, X, Z+1/8) である。Na-Na の間隔は 5.3 Å (a, b 面) と 4.0 Å (c 軸) となり、実験結果から予想される値を説明できる。

このほか K をドープメントとしたときの CHARGED SOLITON の最適化構造を基底関数として MID11+P を用いて計算した。また C<sub>10</sub>A<sup>-</sup> をドープメントとしたときの CHARGED SOLITON の最適化構造を、基底関数 3-21G\* を用いて計算した。

図 1

	原子間距離 (Å)	
	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Na <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub>
Dopant-C7	2.474	3.283
C2-C1	1.465	1.461
C3-C1	1.342	1.345
C5-C3	1.444	1.425
C7-C5	1.411	1.382
C9-C7	1.397	1.385
C11-C9	1.414	1.402
C13-C11	1.410	1.404
C15-C13	1.374	1.374



#### 4. 発表・出版実績

田仲智津子・田仲二郎

Synth. Metals, 55-57, 4377 (1993)

田仲智津子・田仲二郎

Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 357 (1993)

田仲二郎・田仲智津子

Progress of Theoretical Physics 投稿中

田仲智津子・田仲二郎

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 1992. August.

田仲二郎・田仲智津子

分子構造討論会 1992.9月 京都

分	CB4 施
実	23,972
許	25,200

## ヘモグロビンの動的立体構造

### Dynamic Aspect of Conformation of Hemoglobin

○妹尾 康喜 (名大理)

#### 1. 研究目的・内容

ヘモグロビンは蛋白質研究を先導する役割を持つ分子であり、現在急速に発展している立体構造エネルギー計算の方法により構造と機能の研究をどこまで深められるかを知らずとも好個の対象である。経験的立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の高速ベクトル計算を主たる方法として、酸素吸着によるヘムの構造変化、1つのサブユニット内の3次構造変化、4つのサブユニット間の4次構造変化という異なるレベルの問題を統一的に解析して、協同的酸素吸着の仕組みをよりよく理解するのが本研究の目的である。本年度は4量体としてのヘモグロビンを扱うプログラムを新しく作成し、デオキシヘモグロビンのX線構造から出発するエネルギー極小化を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

ヘモグロビンは $\alpha$ 鎖、 $\beta$ 鎖各々2つから成る4量体で2回対称性を持つ。2量体 $\alpha 1$  $\beta 1$ ( $\alpha 2\beta 2$ )の構造は、グロビン内およびヘム側鎖内のすべての2面角、 $\alpha$ 鎖に対する $\beta$ 鎖の位置・配向および2つのヘムの各々のグロビンに対する位置・配向を定める計18個の外部変数で表われ、さらに固定座標系に対する2量体 $\alpha 1\beta 1$ および $\alpha 2\beta 2$ の位置配向を定める12個の外部変数を加えて4量体の構造を表わす。対称性に従って2量体 $\alpha 1\beta 1$ に関する変数とそれに対応する $\alpha 2\beta 2$ に関する変数を対称座標と反対称座標に変換する。2次微分係数行列は2つに既約分解されるので(各々1635次元)、エネルギー極小化は対称座標で表わされる部分空間内でのみ行えばよい。エネルギーを1回計算するのに要するCPU時間はS820で2.49秒、1次微分係数および2次微分係数を1回計算するのに75.20秒要する。X線構造から出発するデオキシヘモグロビンのエネルギー極小化はニュートン法の930サイクルで収束し、所要CPU時間はS820で30時間であった。

#### 3. 研究成果

初段階の解析として、エネルギー極小化による動きの分析と基準振動計算を行った。一般にX線構造から出発するエネルギー極小化により球状蛋白質は1原子当り1~1.5Å程度動く。精密なX線データが存在するヘモグロビンの機能の研究では先ずこの動きを詳しく検討する必要がある。4量体全体の動きは1原子当り1.189Åで、これをサブユニットが剛体として動く外部変位とサブユニットの内部変位に分けると、外部変位が0.539Å、内部変位が1.061Åである。X線構造でのdeoxy Hbからoxy Hbの動きが全体で2.267Å、外部変位、内部変位がそれぞれ2.267、1.376Åであるので、エネルギー極小化を行ってもdeoxy Hbの4次構造は比較的良く保たれている。3次構造の動きはdeoxy→oxyの構造変化と同じ程度である。図1に全変位と内部変位の残基毎の平均を示す。 $\beta$ 鎖では柔かいコーナー領域の動きが大きいが $\alpha$ 鎖ではその他にFヘリックスの



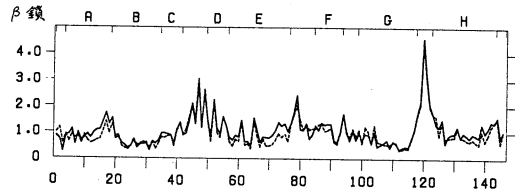
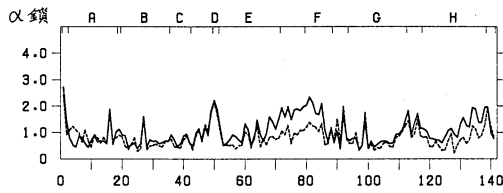


図1. 実線: エネルギー極小化による残基毎の動き (全平均  $1.189 \text{ \AA}$ ), 点線: 3次構造の動き (平均  $1.061 \text{ \AA}$ ).

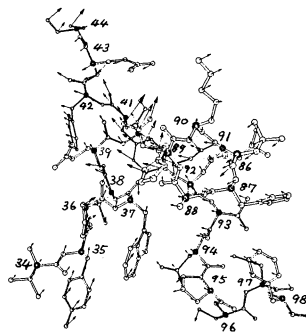
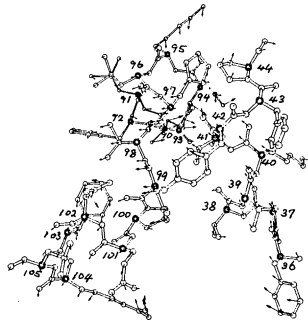


図2. エネルギー極小化による  $\alpha 1(\alpha 2) - \beta 1(\beta 2)$  界面の動き。(太い小円は  $\alpha$  炭素)

(左)  $\alpha$ : 96-44

$\beta$ : 95-105

(右)  $\alpha$ : 86-98

$\beta$ : 34-44

動きの大きいことが注目される。ヘモグロビンの機能にとって重要とされている  $\alpha 1$  と  $\beta 2$  との界面での動きを図2に示す。  $\alpha 1$  の Cヘリックスと  $\beta 2$  の FG コーナーから Gヘリックスの始めの領域との接触面の構造は比較的良く X線構造に保たれており、Tyr 42  $\alpha 1$  と Asp 99  $\beta 2$  との水素結合距離は殆んど変わらない。他方、  $\alpha 1$  の FG から Gの始めと  $\beta 2$  の Cヘリックスとの界面では、Arg 92  $\alpha 1$  と Glu 43  $\beta 2$  の水素結合が約  $2 \text{ \AA}$  短くなることから今後の機能に関する解析の上で問題になる可能性がある。

低振動数基準振動はゆらぎに大きく寄与し、ヘモグロビンの構造変化の反応経路と密接な関連を持つと考えられる。対称空間内で計算した基準振動を、剛体としてのサブユニットが動く外部運動とサブユニットの内部運動に分けると、振動数  $2.53 - 3.99 \text{ cm}^{-1}$  の3個の最低振動数モードは80%以上が外部運動である。これらのモードは4次構造モードと言える。この外部運動はヘモグロビンの deoxy  $\rightarrow$  oxy の構造変化と密接な関連を持つ。すなわち deoxy  $\rightarrow$  oxy の4次構造変化の約60%は2つの最低振動数モードで表わされる。しかし、内部運動と deoxy  $\rightarrow$  oxy の3次構造変化の間の相関は殆んど見られない。現在この点を検討中である。

#### 4. 発表・出版実績

- (1) T. Yamato, J. Higo, Y. Seno, N. Gō "Conformational Deformation by Hydrostatic Pressure" Protein 印刷中
- (2) Y. Seno, N. Gō, "Dynamics of Quaternary Structure of the Dimer  $\alpha 1\beta 1$  Isolated from Deoxyhemoglobin" 投稿中

分 CB7 施  
実 70.726  
許 88.000

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

○笛野高之・奥山 格・巽 和行・高根慎也（阪大基礎工）

1. 研究目的

過去の数年にわたり、含窒素化合物(とくに1重項ニトレン類)の関与する各種素反応の経路・動力学機構・速度について理論計算を行ってきた。本年度は、これらの研究との関連において、リン化合物の素反応の研究を開始し、(i)ジフォスフェンHP=PHの基底および励起状態におけるシス-トランス異性化と分解反応、ならびに、(ii)1重項フォスフィニデンPH(<sup>1</sup>Δ)のH<sub>2</sub>に対する挿入とH原子引抜き反応について検討した。

2. 計算方法

反応経路の追跡は、UHF(励起状態)もしくはMC(基底1重項)SCF計算によった。経路上の各点においてMRD-CI計算を行い、Langhoff-Davidson摂動補正を施したfull CI推定値をもってCIエネルギーE<sub>CI</sub>とし、これに基づいてポテンシャルエネルギー側面図を作成した。使用した基底関数は、SCF計算では一貫して6-31G\*\*関数、CI計算ではDunning型の[5s3p1d]/[2s1p]関数である。

3. 研究成果

3.1 HP=PHのシス-トランス異性化と分解反応

(a) シス-トランス異性化

二面体角 φ (HPPH)の変化に伴う非平面ねじれ異性化に対して得られたMRD-CI([5s3p1d]/[2s1p]基底)ポテンシャルエネルギー側面図を図1に示す。基底状態の熱異性化には、この非平面(<sup>1</sup>A)異性化のほか平面内反転(<sup>1</sup>A')異性化の経路が可能である。本計算結果によると、エネルギー障壁高さはそれぞれ155.6および273.6kJ/molであり、前者の方が有利である。

最低3重項(<sup>3</sup>B)ジラジカルは、シスおよびトランス体の<sup>3</sup>ππ\*(それぞれ<sup>3</sup>B<sub>2</sub>および<sup>3</sup>B<sub>u</sub>)状態と相関するが、最低励起1重項(<sup>1</sup>B)ジラジカルと状態相関する平面構造は、トランス体では最低励起1重項<sup>1</sup>nπ\*(<sup>1</sup>B<sub>g</sub>)状態であるのに対し、シス体では第2励起状態1重項<sup>1</sup>nπ\*(<sup>1</sup>B<sub>1</sub>)状態である。なお、第2励起3重項<sup>3</sup>nπ\*は平面構造のシス(<sup>3</sup>A<sub>2</sub>)およびトランス(<sup>3</sup>B<sub>g</sub>)ともにエネルギー極小に相当する。

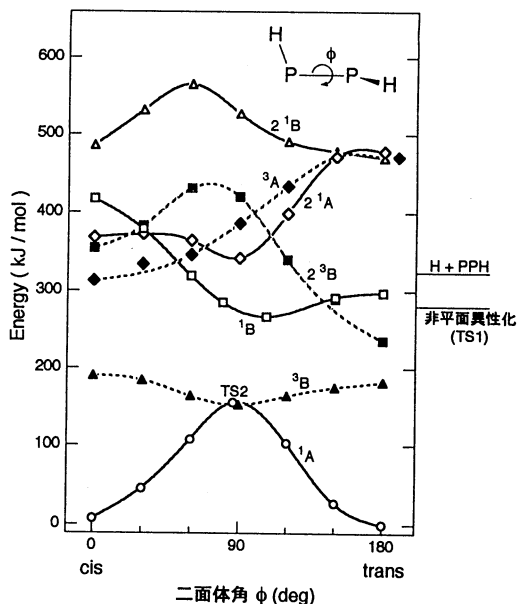
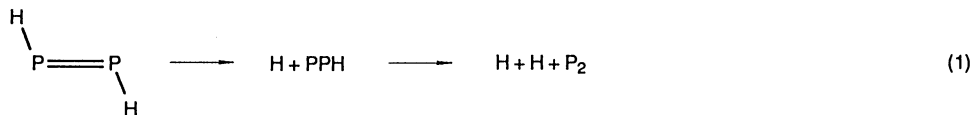


図1. HP=PHの異性化のポテンシャルエネルギー側面図

(b) 分解反応



トランス体のH-P結合切断による分解過程のポテンシャルエネルギー側面図を図2に示す。基底状態( $^1A_g$ )のH-P結合エネルギーは、321.8(振動補正後297.6)kJ/molである。

PPHラジカルの基底状態( $^2A'$ )の分解のエネルギー障壁は156.1kJ/molエネルギー変化は127.2kJ/molである。

PPHラジカルの第1励起状態は3π電子系であり、二等辺三角形状( $^2A_2$ )の特異な構造 [ $r(\text{P}-\text{P})=2.006\text{\AA}$   $r(\text{H}-\text{P})=1.599\text{\AA}$ ]をとることが判明した。この状態 $C_{2v}$ 対称を維持したままさらに分解して $\text{P}_2(^3\Delta_u) + \text{H}$ にいたることがわかった。 $\text{P}_2(^3\Delta_u)$ の励起エネルギーの計算値は298.2kJ/mol(実験では未確認)である。

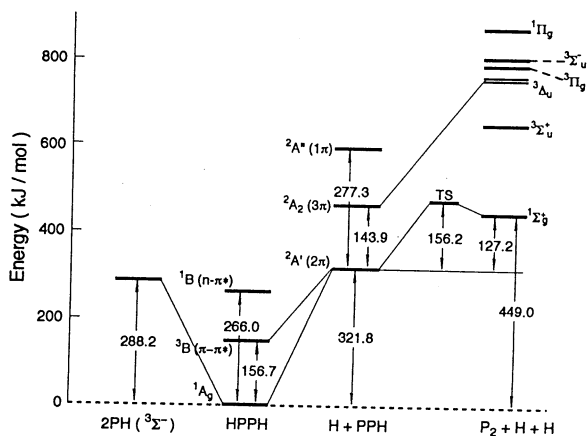


図2. HP=PHの分解過程のポテンシャルエネルギー側面図

(c)  $[\text{H}_2\text{P}_2]^{2+}$ の二橋構造

PPHの第1励起状態は3π電子系であるから、面外の $\text{P}_2$ -H結合は $\text{P}_2$ の1π( $\pi_u$ )電子雲とHの1s電子から成る2本の1電子結合(半結合)であると解釈できる。したがって面外3π電子系( $\pi_u$ )<sup>2</sup>( $\pi_g^*$ )<sup>1</sup>から2電子が除去されて $\text{P}_2^{2+}$ の( $\pi_u$ )状態になると、ここにもH原子との2本の1電子結合が可能になり、等電子体の $\text{Si}_2\text{H}_2$ の場合と同様に $C_{2v}$ 対称の二橋構造の $[\text{H}_2\text{P}_2]^{2+}$ が可能になるはずである。

SCF/6-31G\*\*計算によって、上記のジカチオンの構造最適化を行ったところ、図3に示すようなエネルギー極小構造( $^1A_1$ )が得られた。その平面構造( $^1A_1'$ )は、基底状態( $^1A_1$ )に比べてSCF計算では173.0kJ/mol、CI/[5s3p1d]では105.8kJ/molだけ不安定である。

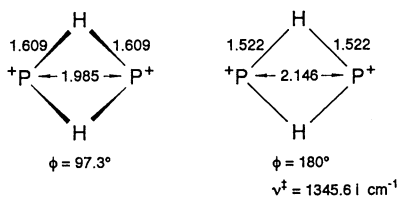
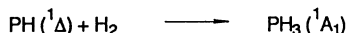


図3.  $[\text{P}_2\text{H}_2]^{2+}$ の二橋(bridged)構造

### 3.2 PH ( $^1\Delta$ ) と H<sub>2</sub> との反応

1 中心ジラジカルである PH( $^1\Delta$ )は、P $\pi$ 電子軌道(x, y)の縮重のために、NH( $^1\Delta$ )の場合と同様に (1)閉核 2 配置型波動関数... $[(x)^2-(y)^2]/\sqrt{2}$  および (2)開殻型 1 配置関数...(x)(y)のいずれによっても記述できる。いわゆる挿入(協奏)反応には前者が関与し、後者はH引抜きなどのラジカル反応性の原因となる。ここではH<sub>2</sub>との反応の経路をSCF計算によって追跡し、経路上でのCI計算によりE<sub>CI</sub>に基づくエネルギー障壁高さの評価を行った。

#### (a) 挿入反応



CI極大としての遷移状態(TS)の構造を図4に、得られたポテンシャルエネルギー側面図を図5に示す。反応によるエネルギー低下は328.4kJ/molであり、挿入のエネルギー障壁高さは8.1kJ/molである。なお、PH<sub>3</sub>の平面構造(D<sub>3h</sub>)は基底状態(C<sub>3v</sub>)よりも155.4kJ/mol不安定であり、NH<sub>3</sub>の場合(36.0kJ/mol)に比べて大巾に増大している。

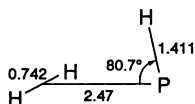


図4. 挿入反応のTS構造(C<sub>s</sub>)

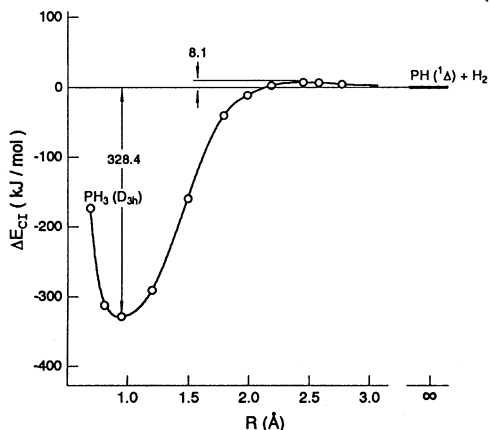
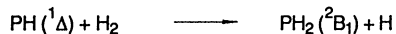


図5. 挿入反応のポテンシャルエネルギー側面図

#### (b) H原子引抜き反応



PH( $^3\Sigma^-$ )の場合との比較において検討した。両者のTS構造を図6に、ポテンシャルエネルギー側面図を図7に示す。

1重項と3重項では、TS構造がわずかに異なり、前者のほうが始原系により近い。PH( $^1\Delta$ )のエネルギー障壁は66.6kJ/molであり、NH( $^1\Delta$ )の場合(24.1kJ/mol)に比べてかなり高い。挿入反応よりもはるかに不利であることが結論できる。

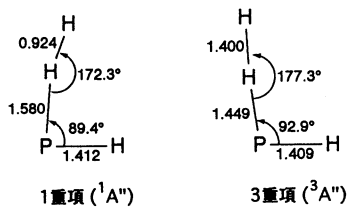


図6. H原子引抜き反応のTS構造

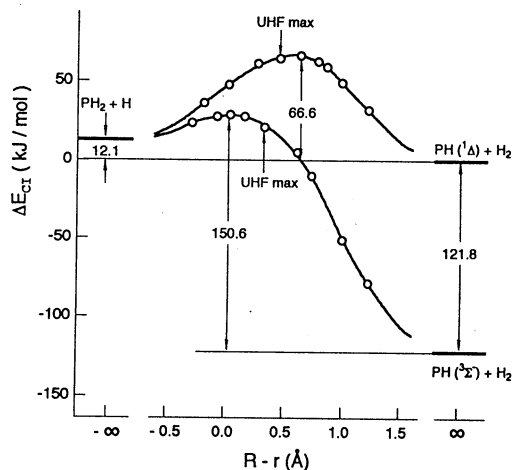


図7. H原子引抜き反応のポテンシャルエネルギー側面図

#### 4. 発表論文

- 1) 笛野高之・横山啓一・高根慎也 *Theor. Chim. Acta (Ber.)*, 82, 299 (1992)
- 2) 笛野高之・高根慎也 *Theor. Chim. Acta (Ber.)*, 印刷中
- 3) 笛野高之・高根慎也・横山啓一 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 印刷中
- 4) 高根慎也・笛野高之 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿予定
- 5) 笛野高之・高根慎也・赤木 浩 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿予定
- 6) 笛野高之・赤木 浩 *Theor. Chim. Acta (Ber.)*, 投稿予定

分	CB8	施
実	5.456	
評	12.400	

化学反応と電子遷移に関する理論的研究

Theoretical Studies on Chemical Reaction  
and Electronic Transition

○生田 茂、笛野博之 (都立大教養)

1. 研究目的

炭素クラスターは、エネルギー準位が接近している数種の構造異性体があると実験や理論計算から報告されており、その電子親和力には粒子数依存性がある。このことは炭素クラスターの化学に大きく反映すると思われる。今年度は $C_3$ の電子親和力について検討した。

2. 研究方法

ANO (4s3p2d1f)基底関数を用いてSDCI法にDavidsonの補正を加えたものにより $C_3$ と $C_3^-$ の構造を最適化し、MR-SDCI法により電子親和力と電子脱離エネルギーを求めた。ROHF計算とCASSCF計算も比較のために行った。

プログラムは、CASSCF、MR-CI計算にはMOLCAS-1を用い、その他の計算にGAUSSIAN88、92及びGAMESSを用いた。

3. 研究成果

$C_3$ の構造は理論的にも実験的にも直鎖状であるとされており、 $C_3^-$ も最近の理論計算と光電子脱離実験によれば直鎖状であると報告されている。直鎖状の $C_3$ と $C_3^-$ の結合長をTable 1に示した。 $C_3$ の結合長はSDCI+Q法では1.295Åと得られたが、実験値の1.297Åと良い一致を示している。HF法では短くなり、QCISD(T)法では長くなっている。 $C_3^-$ と $C_3$ との結合長の差は小さいと実験により報告されている。SDCI+Q法による $C_3^-$ の結合長も他の計算と同様に $C_3$ より幾分長くなっており、信頼できる値であると考えられる。 $C_3^-$ においても、HF法やQCISD(T)法により求められた結合長には $C_3$ と同じ傾向がある。

電子親和力と電子脱離エネルギーをTable 2に示した。ここでは、電子親和力は中性クラスターと負イオンクラスターのそれぞれの最適化構造間のエネルギー差に対応し、脱離エネルギーは負イオンクラスターの最適化構造でのエネルギー差に対応する。MR-SDCI+Q法で得られた1.89eVは実験値の2.00eVに近い値となっている。ROHFや $6\pi$ 軌道のCASSCF計算では小さくなり実験値を再現しない。電子親和力と脱離エネルギーの差が小さいのは中性と負イオンの構造の違いがあまり無いことを意味する。参照した他の結果とも比べると、炭素クラスターの電子親和力は大きな基底関数を使い電子相関を充分考慮した計算を行う必要があることがわかった。

Table 1 Geometrical Parameters . ( $\lambda$ )

		Method
$C_3^-$ $1\Sigma_g^+$	1.278	RHF/6-31G*
	1.286	RHF/DZP
	1.287	CASSCF/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
	1.295	SDCI+Q/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
	1.310	QCISD(T)/6-31G*
	1.297	Experiment
$C_3^-$ $2\Pi_g$	1.290	ROHF/6-31G* <sup>a</sup>
	1.301	ROHF/DZP
	1.301	UHF/6-31G*
	1.304	CASSCF/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
	1.311	SDCI+Q/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
	1.322	QCISD(T)/6-31G*

<sup>a</sup> Present calculation.Table 2 Electron Affinities (EA) and Electron Detachment Energies(EDE) of  $C_3^-$  (eV)

EA	EDE	Method
0.60	0.61	ROHF/6-31G* <sup>a</sup>
0.85		CASSCF/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
2.02	2.04	SDCI+Q/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
1.89	1.89	MR-SDCI+Q/(4s3p2d1f)//SDCI+Q/(4s3p2d1f) <sup>a</sup>
1.53	1.61	UHF-CCSD(T)/DZP+sp//ROHF/DZP
0.82		QCISD(T)/6-31G*
1.88		QCISD(T)/6-311+G(2df)//QCISD(T)/6-31G*
1.68		MR-CI/6-31+G(2d)//RHF/6-31G
2.00		Experiment
	1.95	Experiment

<sup>a</sup>Present calculation.

#### 4. 発表、出版実績

笛野、生田、松山、上方 J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 2, 1925(1992).

青木、笛野、生田 Chem. Phys. Letters, 202, 33(1993).

笛野、生田 Chem. Phys. Letters, 204, 320(1993).

笛野、生田 分子構造総合討論会 1992年9月 京都

青木、笛野、生田 分子構造総合討論会 1992年9月 京都

分	CCφ施
実	45,406
許	61,200

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博(京大工)、畑上 到(京大工)、大石泰生(京大工)、澤田義人(京大工)、  
中尾之泰(京大工)、左藤眞市(京大工)、森野寧規(京大工)、三村典夫(京大工)

1. 研究目的・内容

本研究は、分子間相互作用や化学反応にみられる選択性を制御する因子について電子論の見地から考察することを目的としてきた。二分子間の化学相互作用や反応における化学結合の入れ替えなどは軌道相互作用の簡潔な概念で整理され、化学の広い分野に明快な見通しを与えている。他方、分子軌道計算は高い信頼性を有し、実験だけでは捕捉できない化学種および現象に対して有用な情報を提供している。この両者をつなぐ簡便な方法論として相互作用軌道対の方法を導き、応用してきた。本年度は、とくに化学相互作用の局所性に基づいた新しい軌道相互作用概念を提唱し応用を検討するとともに、5配位ケイ素を經由する脱離反応の機構について非経験的分子軌道計算により解析した。また、最近注目されている炭素クラスターの遷移金属錯体における軌道相互作用についても考察した。

2. 3. 研究方法および研究成果

ある一つの分子の反応性はほゞ反応中心あるいは官能基の性質に支配される。いま、ある反応で試薬との結合生成に使われる軌道を  $\delta$  と表すと、この軌道にもっとも近い被占軌道と空軌道は、それぞれ  $\delta$  を被占軌道空間および空軌道空間に射影することによって求められる。これから、分子中で反応中心あるいは官能基が有する局所的な電子供与能と電子受容能を、 $\delta$  を被占軌道および空軌道で展開したときの係数  $d$  と軌道エネルギー  $\varepsilon$  を用いて(1)、(2)のように定義すると、結合生成に使われる軌道  $\delta$  の電子供与能あるいは電子受容能が(3)で定義され、これは反応に際して反応中心あるいは官能基が示す局所的な電気陰性度を与えると考えることができる。

$$\lambda_{oc}(\delta) = \left( \sum_i^{oc} d_{i,r}^2 \varepsilon_i \right) / \left( \sum_i^{oc} d_{i,r}^2 \right) \quad (1), \quad \lambda_{unoc}(\delta) = \left( \sum_j^{unoc} d_{j,r}^2 \varepsilon_j \right) / \left( \sum_j^{unoc} d_{j,r}^2 \right) \quad (2)$$

$$\lambda(\delta) = a^2 \lambda_{oc}(\delta) + (1 - a^2) \lambda_{unoc}(\delta) \quad 0 \leq a^2 \leq 1 \quad (a = \langle \delta | \phi_{oc}(\delta) \rangle, \phi_{oc}: \text{projected occupied orbital}) \quad (3)$$

さらに、ここで反応中心あるいは官能基が有する局所的化学ハード性を  $\eta$  と定義すれば、次の関係が得られる。

$$\lambda_{unoc}(\delta) - \lambda(\delta) = 2a^2 \eta(\delta) \quad (4)$$

$$\lambda(\delta) - \lambda_{oc}(\delta) = 2(1 - a^2) \eta(\delta) \quad (5)$$

$$\eta(\delta) = \{ \lambda_{unoc}(\delta) - \lambda_{oc}(\delta) \} / 2 \quad (6)$$

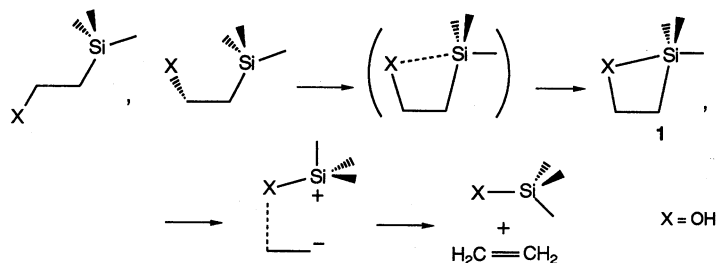
この関係を用いると、分子Aから分子Bへの電子の非局在化は(7)式で与えられる量に逆比例する。

$$\lambda_{unoc:B}(\delta_B) - \lambda_{oc:A}(\delta_A) = \{ \lambda_B(\delta_B) - \lambda_A(\delta_A) \} + 2 \{ b^2 \eta_B(\delta_B) + (1 - a^2) \eta_A(\delta_A) \} \quad (7)$$

この結果、反応中心の局所的電気陰性度、ハード性を非経験的分子軌道計算により見積り、大きな分子の反応性をフロンティア軌道と同様の簡便さで予測することができる。<sup>1)</sup>



ケイ素化合物は高配位状態をとり易く、有機合成化学上きわめて有用である。5配位のケイ素化合物はさらに6配位を経て置換反応することが実験的に示唆されており、非経験的分子軌道計算でも確かめられた。<sup>2)</sup> 遷移状態で5配位のケイ素中心をもつと考えられる反応の一つにPeterson反応がある。そこで、次に示すこの反応のスキームに沿って反応中間体の有無、遷移状態の構造と活性化エネルギーの計算を行った。その結果、リン化合物の同様の反応とは異なり、 $\alpha$ -炭素がエカトリアル位に配位した中間体1が生成した後、



ケイ素中心が擬回転して $\alpha$ -炭素がアキシアル位に配位した中間体2を生成する経路はとらず、ケイ素-酸素結合の生成と同時にケイ素中心で回転が起こり中間体に至る経路が優勢であることが明らかになった。また、反応の遷移状態ではケイ素-炭素結合はほぼ開裂して、炭素-酸素結合の開裂がこの反応の律速段階であることが示された。<sup>3)</sup>

フラーレンのような大きな分子の反応では、相互作用の局所的な特徴を捉えていくことが必須になる。そこで、フラーレンの白金錯体を例にとり、その相互作用の特徴を解析した。この錯体について非経験的分子軌道計算を行い、フラーレンの軌道と白金化合物の軌道を同時変換することによって、この錯体における相互作用が図1に示される2組の軌道対でほぼ表現できることが示された。フラーレンの軌道は白金化合物が配位した二重結合上にほぼ完全に局在化していて、エチレンの $\pi$ および $\pi^*$ 軌道によく似ている。この結果から相互作用が局所的で、対応するエチレン錯体における相互作用と同型であることが示され、二つの6員環にはさまれたフラーレンの炭素-炭素結合がオレフィンとして機能しうることが、計算結果の解析からも確認された。<sup>4)</sup>

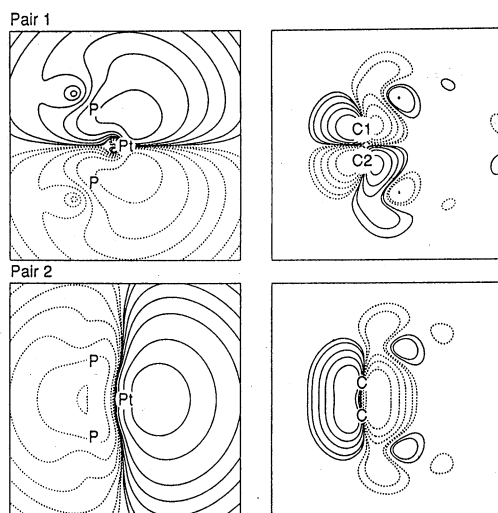
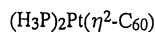


図1

#### 4. 発表

- 1) 藤本, 左藤, 笛野, 投稿準備中
- 2) 藤本, 有田, 玉尾, *Organometallics*, 11, 3035 (1992).  
藤本, 矢吹, 玉尾, 福井, *Theochem (Coulson's Memorial Issue)*, 260, 47 (1992).
- 3) 澤田, 笛野, 藤本, 投稿準備中.
- 4) 藤本, 中尾, 福井, *Theochem (The 300th Golden Issue)*, 印刷中.

分CC1施

実 108,988  
許 110,400

## 光化学反応機構に関する量子化学的研究

### Quantum Chemical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 稔、笈川節子、畑 晶之、市川理恵子、池田宏司、沖本憲明

#### 1、2、研究目的と方法

本課題では、光および高エネルギー粒子線等で生じる反応活性種（ラジカル等）によって生起する化学反応の機構を量子化学的手法で明らかにすることを目的としている。いくつかの課題について研究を進めているが、本報告書では、以下の2課題について報告する。計算方法は *ab initio* MO法を用い、分子研ライブラリプログラム GAUSSIAN88を使った。(2)の大きな反応モデルの計算にはMNDO法を用い、MOPAC6.0を拡張して使った。

#### 3、研究成果

##### (1) Si(001)表面の酸化初期過程[2,3]

酸素分子のSi表面への吸着はSi表面酸化の最も初期の過程であり、酸化のメカニズムを解明する上での重要なポイントであり、数年前より研究を行っている。今回は表面モデルをこれまでより大きく取り、自然酸化膜形成において、酸素分子(三重項状態)がSi(001)表面(一重項状態)を酸化する反応のポテンシャルエネルギー面の正確なエネルギー評価を行った。基底関数は3-21Gを用い、MP2により電子相関効果を考慮した。モデル分子はSi9H12+O2である。

以前の報告でSi(001)再表面が(2x1)対称ダイマー構造を取りスピン一重項状態であることを示した。酸素分子(基底三重項状態)は、この表面对称ダイマーとダイマー軸を互いに垂直(⊥)または平行(∥)にして吸着する。後者の場合は、系が一重項状態に移ることによってさらに安定な構造となる。これに対して前者の場合は、活性化エネルギーを与えられると、酸素分子の解離と同時に表面对称ダイマー結合間に解離した酸素が挿入されて、一重項状態のSi-O-Si構造と三重項状態の酸素原子が形成される。この反応に必要な活性化エネルギーを求めるため、O-O距離と、下のOと表面Siダイマー中心との距離を変数とし、他の構造パラメータを最適化してポテンシャルエネルギーマップを計算した。図1にその最小エネルギー経路に沿ったポテンシャルエネルギー変化を示す。遷移状態は始状態から60.4 kcal/mol高い。この活性化エネルギー値は変調分子線法を用いて測定された高温(>1000K)における実験値とほぼ一致している。Si表面には常温で自然酸化膜が生ずることが知られているので、図の2のポテンシャルエネルギー曲線を用いてトンネル確率を計算し、反応速度の温度変化を算出した。その結果、トンネル効果による寄与は小さく、常温において見かけの活性化エネルギーが低く観測されることはない、すなわち、「理想的なSi(001)-(2x1)表面上で対称ダイマーは酸化反応を受けにくい」と結論できた。AvourisらによるSTM実験では、常温でSi(001)面に酸素分子を暴露しても対称ダイマーは酸化されないという結果が得られており、本研究の結論を支持する。彼等は常温では酸化はC-type dimer defectsにより起こるとしている。

##### (2) カーボン原子によるダイヤモンド(001)面の気相結晶成長過程[1,4,5,6,7]

気相結晶成長では、反応活性分子種は気相から結晶表面に吸着した後、表面上を移動しながら成長点に到達して「成長」が起こると考えられる。この意味から、C原子のダイヤモンド(001)面テラス上のマイグレーション

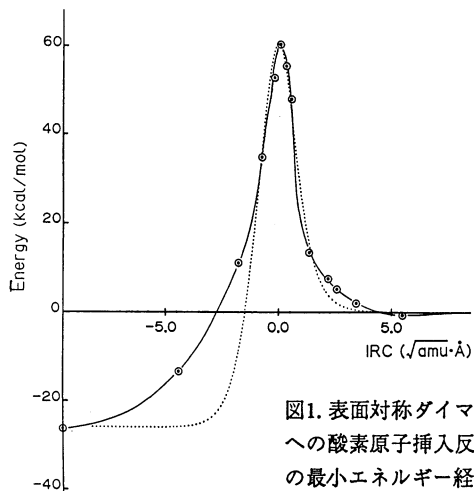


図1. 表面对称ダイマーへの酸素原子挿入反応の最小エネルギー経路

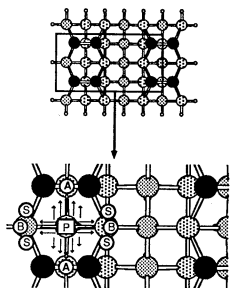


図2. ダイマー列方向のマイグレーション

ン過程を検討した。ダイヤモンド(0 0 1)面は(2X1)構造であるので、拡散方向はダイマー列に沿った方向とダイマー列を横切る方向の2通りがある。この際の相互作用エネルギーの大部分は結晶表面を移動するadatomとadatomが存在する結晶表面近傍の小さい範囲の原子との相互作用から生ずると考えられるので、図2と3に示すようなモデル分子系を考えた。計算に当たっては、結晶表面の性格を表わすために、adatomおよび最上層ダイマー以外の下層原子は全てその結晶格子位置に固定した。

はじめに、炭素原子の安定吸着サイトを調べた。C原子は図2のAにあるとき最上層ダイマーと三員環構造を形成し最安定配置を取ることがわかった。図2のBにC原子があるとき、2番目に安定な構造となる。図2のPの位置はポテンシャルエネルギー超曲面のピークである。IRC計算の結果から、C原子のダイマー列に沿う方向のマイグレーションの経路は、図2に示すように、A→S→B→S→Aと進むことがわかった。すなわち、C原子は点Aからダイマー列に沿って直進せず、大きく蛇行しながら遷移状態Sを通して準安定点Bに到達する。この系についてのab initio MO計算は、電子相関の寄与を無視できないので、MP2レベルで構造最適化を行い、安定構造および鞍点の構造とエネルギーを求めた。活性化エネルギーは29.7 kcal/molと求められた。

一方、ダイマー列を横切る方向にC原子が移動する際には、隣り合う2つのダイマーが大きく関与することがわかった。図3にマイグレーション中に現われる特徴的な構造を示す。(I)はポテンシャルエネルギーが最小となる構造であり、図2のAに対応する。(II)および(IV)はshallow minimumの構造であり、(II)の方が安定である。(III)は反応中の最大のエネルギー障壁を与える遷移状態の構造である。C原子の移動は、(I)→(V)へと進む。すなわち、はじめ、(I)の状態からC原子が右方向に移動すると、三員環構造がこわれ、(II)に示す(1x1)構造になる。さらに右方向に移動し、(III)を越すと、C原子は一旦左方向にもどり、(IV)に示す三員環構造を形成する。(III)が最大のエネルギー障壁となるのは、2番目のダイマー結合を切るために大きなエネルギーを要するからである。(IV)から再び右方向に移動すると、この三員環構造がこわれ、左側にダイマーが再生すると共に右側に三員環が生成する(V)。一連の反応に要する活性化エネルギーは、C原子がダイマー列に沿って移動するための活性化エネルギーよりも非常に大きいことがわかった。この結果、C原子のマイグレーションは、ダイマー列を横切る方向よりも、ダイマー列に沿った方向の方に起こりやすいと結論される。

#### 4. 研究発表

- [1] 笈川、津田、他：分子構造総合討論会、1992年9月京都
- [2] 津田、笈川他：応用物理学会秋期年会、1992年9月吹田
- [3] 津田、笈川、他：応用物理学会春期年会、1992年3月東京; Phys. Review B, submitted.
- [4] 畑、津田、笈川他：応用物理学会春期年会、1993年3月東京
- [5] 笈川、畑、津田他：応用物理学会春期年会、1993年3月東京
- [6] 津田、畑、笈川他：2nd International Symposium of Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-2), Finland, June 1993; Appl. Surf. Sci., submitted.
- [7] 笈川、畑、津田他：分子構造総合討論会、1993年10月広島

分 CC2 施  
 実 276,859  
 許 280,000

# 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of  
 Excited Molecules and Catalytic Systems

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、中井 浩巳、江原 正博、杉本 学、  
 福西 快文、実広 信哉、吉本 正美、杉本 豊成、森田 裕史、安田 耕二、  
 阿井 敏通

## 1. 研究目的・内容

本課題では、主に次の4つのテーマについての理論計算を行った。

- (1a) GaAs結晶成長過程に関する研究
- (1b) 高配位Ge, Sn化合物による立体選択的アリル化反応に関する研究
- (1c) CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の励起状態に関する研究
- (1d) Se錯体の金属核NMR化学シフトに関する研究

## 2. 研究方法・計算方法

(2a) GaAs表面をCluster Modelにより表現した。反応経路はHF法により最適化し、その経路に沿ってMP2法により電子相関を考慮した。ab initio計算はHONDO7プログラムを用いた。

(2b) ab initio HF計算(HONDO7プログラム)を用いた。

(2c) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。

(2d) HONDOGプログラムを基とし、有限摂動法によった。

## 3. 研究成果

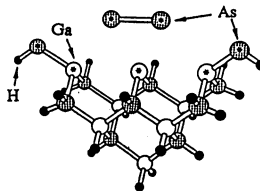
(3a) GaAs半導体は従来のSi半導体に比べ約10倍の高速動作が可能であり、またレーザー発光素子・量子波素子の材料として注目されている。GaAsは天然には存在しないため、その製造は分子線epitaxial成長という特殊な方法によらざるをえない。この方法では、標的基板上にGaの原子ビームとAsのクラスタービームが同時に照射され、いくつかの表面反応を経たのち基板上にGaとAsが一原子層ずつ成長する。AsのクラスタービームがAs<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>クラスターからなること、Ga原子の蒸着は容易に進むがAsの反応機構は複雑で容易でないことなどは分かっているが、表面反応とその中間体についてはほとんど分かっていない。そこで我々は、GaAs結晶成長過程をab-initio法を用いて研究した。

本研究では、(A)As<sub>2</sub>ビーム及び(B)As<sub>4</sub>ビームによる反応過程をそれぞれ以下のように仮定し、検討した。

- A-1) As<sub>2</sub>がGa表面上に吸着し2Asとなって、As層が成長する。
- A-2) As<sub>2</sub>が表面付近でGa原子と反応し、中間体を経て吸着され、AsとGa層が成長する。
- B-1) As<sub>4</sub>が2As<sub>2</sub>に分解してAs<sub>2</sub>ビームと同様に反応する。
- B-2) As<sub>4</sub>が表面付近でGa原子と反応し、中間体を経て吸着される。
- B-3) 吸着された2個のAs<sub>4</sub>がGa表面で会合し、1分子のAs<sub>4</sub>を真空中に放出しながらAs層が成長する。
- B-4) As<sub>4</sub>がGa表面に吸着し2As+As<sub>2</sub>となって、真空中にAs<sub>2</sub>を放出しながらAs層が成長する。

GaAs表面は図1のようなGaAs cluster modelで表現した。

まず、As<sub>2</sub>ビームによる反応に対する結果を示す。(A-1)のAs<sub>2</sub>分子の解離吸着は、flatなGa表面の場合安定化エネルギーは得られず、反応は進行しないこ



GaAs<sub>10</sub>H<sub>20</sub> cluster

図1. GaAs表面のクラスターモデル  
 (Ga<sub>8</sub>As<sub>10</sub>H<sub>20</sub>cluster + As<sub>2</sub>)

とが明かとなった。一方、step-siteでは図2のポテンシャルカーブに示すように、132kcal/molの安定化が得られた。この過程では、中間体として分子状吸着状態がとられ、分子状及び解離状吸着する際の活性化エネルギーはそれぞれ10及び17kcal/molであった。このようにflatな表面よりstep-siteの方が反応性が高いことは、結晶が島状に成長する事実と一致している。一方、(A-2)の反応中間体としてGaAs<sub>2</sub>を経る反応は、flatな表面においても進行することが分かった。そして、今回の計算から図3に示すような反応サイクルが提案される。

step 1: 照射されたAs<sub>2</sub>分子は、表面付近で遊離状態のGa原子と反応し速やかにGaAs<sub>2</sub>を形成する。反応はbarrierなく進み、安定化エネルギーは69kcal/molである。

step 2: 生成したGaAs<sub>2</sub>はAs側でGa表面に吸着し、Asは直ちに結晶格子に組み込まれる。活性化エネルギーは5kcal/molである。新たに生じたAs層上に残されたGa原子は表面を移動し、Ga表面を与える。また、GaAs<sub>2</sub>はAs表面にはGa側でバリアーなしに吸着し、Gaは直ちに結晶格子に組み込まれる。新たに生じたGa表面上にAs<sub>2</sub>が分子状吸着で残される。

step 3: 残されたAs<sub>2</sub>はstep-siteにおいては、(A-1)で示したように解離吸着し、As層を与える。これらのstepが繰り返されることにより、Ga, As原子層が一層ずつ交互に成長する。

As<sub>4</sub>ビームによる成長機構も同様にして研究された。まず、As<sub>4</sub>は真空中では2As<sub>2</sub>に分解しないことが本計算から明かとなった。そのため、(B-1)に示したようにAs<sub>4</sub>ビームとAs<sub>2</sub>ビームによる成長過程が同様でないことが示された。次に、As<sub>2</sub>ビームでは重要であったGaとAsクラスターとの反応中間体を経る反応(B-2)もみられず、Asのcluster sizeによって反応機構が異なることが示された。(B-3)については、As<sub>4</sub>はflatな表面には吸着されにくい(活性化エネルギー62kcal/mol)、step siteではそのまま吸着される(活性化エネルギー34kcal/mol)ことが示された。ここでも、step-siteの反応性の高さが示された。更に、分子状吸着したAs<sub>4</sub>は表面上で2As+As<sub>2</sub>と分解し新しいAs層と分子状吸着のAs<sub>2</sub>を与えることが示された。このAs<sub>2</sub>は活性化エネルギー18kcal/molで真空中に再び放出される。(B-4)の2個のAs<sub>4</sub>が関与する過程は、実験的に提唱された機構であるが、本計算でも有利であることが示された。この反応過程の構造は、図4に示す通りである。つまり、2個のAs<sub>4</sub>がGa表面に吸着し、これらが表面上で会合し2As<sub>4</sub>を形成する。次に、4As+As<sub>4</sub>に反応・分解し、新しいAs層とAs<sub>4</sub>を与える。この際生成したAs<sub>4</sub>は再び真空中に放出される。

As<sub>4</sub>ビームを用いる反応のうち、本研究から有利であると考えられる反応機構(B-3)及び(B-4)では、いずれも反応後に余分なAsクラスターが真空中に放出する。そのため、Asの表面への付着率は0.5を越えることが無い。また、活性化エネルギーもAs<sub>2</sub>のときより大きい。これらのことは、As<sub>4</sub>よりAs<sub>2</sub>ビームの方が結晶が成長し易いという実験事実と対応している。

(3b) 近年、5配位アリルシランが室温無触媒下で種々のアルデヒドと反応し立体選択的なアリル化物をあたえることが報告された。これについて我々は理論的研究により、この高反応性

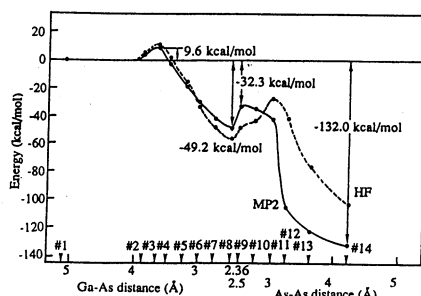


図2. GaAs表面へのAs<sub>2</sub>の解離吸着のポテンシャルカーブ

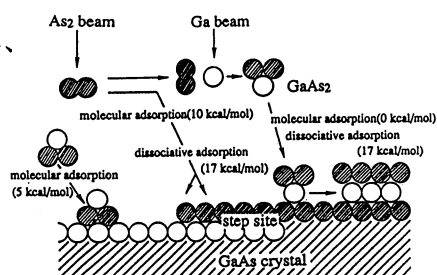


図3. As<sub>2</sub> beamによる結晶成長機構

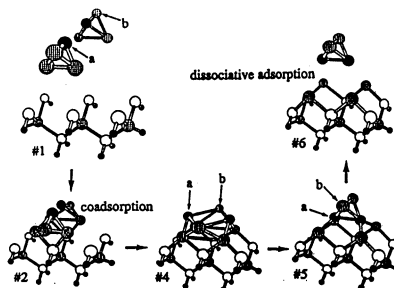
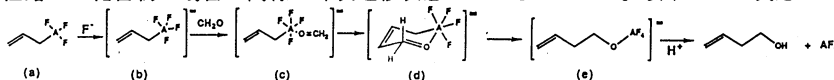


図4. 共吸着したAs<sub>4</sub>の解離吸着機構

が高配位ケイ素のルイス酸性及びアリル基のγ炭素の求核性の増加に由来することを確かめ、また環状遷移状態をとることにより立体選択性を説明した。本研究では、反応中心であるSiをGe, Snで置き換え、反応性及び立体選択性の違いを調べた。

反応経路はSi化合物の場合と同様に環状遷移状態をとるものとした。以下にその反応スキームを示す。



反応スキーム中のAは、Si, Ge, Snの何れかである。安定状態と遷移状態については、構造最適化を行った。

上記反応スキームに沿ったエネルギー変化を図5に示す。SnとGeではSiの場合には現れなかった6配位中間体が存在する。アルデヒドがアリル基のシス位とトランス位に配位した2種類の構造があるが、エネルギー的にはシス位が1kcal/mol安定である。図6に遷移状態と生成物の構造を示す。遷移状態は以前研究したSi化合物と同じ環状イス型構造を仮定して最適化した。反応の活性化エネルギーは、安定な6配位中間体が存在するにも拘らず、GeとSnの方がSiより低く、Ge, Sn化合物の反応性が高くなることを示唆している。遷移状態では、結合距離A-C, A-O, A-FはA=Si, Ge, Snの順に増加するが、アリル基やアルデヒド部分には大きな変化は見られない。

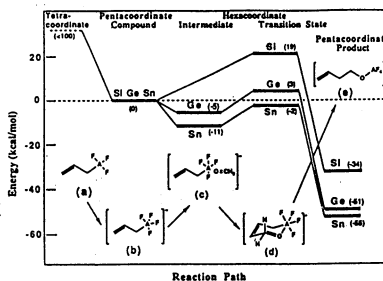


図5. 反応経路に沿ったエネルギー変化

生成物の立体選択性は、遷移状態の環状構造においてアルデヒドがアキシアル位とエクソリアル位の何れを占めるかに由来する。これらのエネルギー差はSi化合物で13.6kcal/molであり、活性化エネルギー+16.7kcal/molと比較して有意な量であった。Ge, Sn化合物ではこのエネルギー差はそれぞれ3.5, 1.2kcal/molであり、立体選択性の制御が弱くなる。これは、遷移状態での環構造が大きくなったためと考えられる。

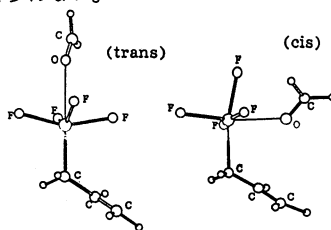


図6. 6配位中間体の構造

(3c) CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>は1926年に発見されて以来、その高い蒸気圧のため溶液中だけでなく気相中においても多数電子スペクトルが測定されてきた。特に最低励起状態については詳しい研究が行われているが、一般にスペクトルの構造が複雑なため同定が困難である。しかし、これまでの理論的研究では、計算精度の問題のため可視領域でさえ信頼できる同定はなされていなかった(図7参照)。今回、我々はSAC/SAC-CI法を用いてCrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の励起状態について可視・真空紫外領域にわたる理論計算を行い、そのスペクトルを同定した。基底関数はCrに(14s8p5d)/[6s2p2d]+2p、Clに(11s8p)/[5s3p]、Oに(9s5p)/[4s2p]を用いた。SAC/SAC-CI計算のactive spaceは[16×36]を用いた。

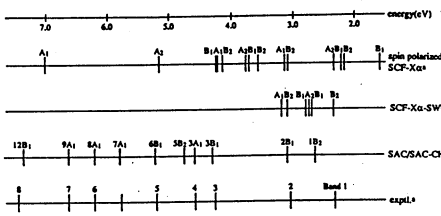


図7. CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の励起スペクトルに対するこれまでの理論的研究

図8にCrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の実験と理論のスペクトルを比較する。励起エネルギー、振動子強度とも良好な一致を示して

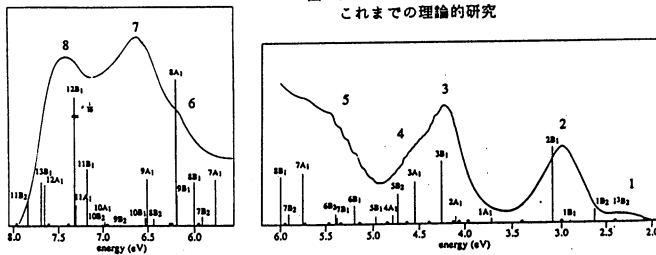


図8. 実験及び理論によるCrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の励起スペクトル

いる。回転スペクトルの研究より最低一重項励起状態は $B_2$ 対称性を持つことが知られ、また種々の固体ホスト中でのスペクトルの研究からband. 1の長波長部分は三重項励起状態を含むことが知られているが、我々の結果はこれと一致している。band. 1の短波長部分に観測されている電子状態の数は、1個或は2個とされていたが我々の結果は $1B_2$ 状態 1個を支持する。band. 2は $2B_1$ 状態に帰属された。 $CrO_2Cl_2$ の光分解のしきい値は3.0eVであるが、分解はこの $2B_1$ 状態によると思われる。band. 3は $3B_1$ に、band. 4は $3A_1$ 、 $5B_2$ に帰属された。振動構造の解析からband. 4は1個の電子状態を含むと思われていたが、我々の結果は振動構造を示さないもう1個の状態が存在することを示唆している。band. 1~4は主に配位子非結合軌道から金属-配位子反結合軌道への励起で特徴づけられる。band. 5, 6はそれぞれ $6B_1$ 、 $8A_1$ に帰属され、またband. 7, 8はそれぞれ $9A_1$ 、 $12B_1$ に帰属された。これらは主に金属-配位子結合軌道から金属-配位子反結合軌道への励起の重ねあわせで特徴づけられる。この領域には中程度の振動子強度を持つ多くの状態が計算されたが、これはこの領域に振動構造が観測されない理由の一つであると思われる。2.4~8.0eVでの計算値と実験値の平均誤差は0.08eVであり、本研究の信頼性が高いことを示している。

(3d) 金属錯体のもつ様々な性質はその電子状態を反映している。そのため、性質の発現機構を詳しく解析することによって得られる知見は、金属錯体の化学を理解する上で大変有用である。この観点から、これまでに様々な遷移金属錯体における金属核NMR化学シフトの電子的なメカニズムを理論的に研究し、周期表の位置によりそれが異なることを明らかにした。本研究では、16族元素である $SeRR'$  ( $R, R' = H, Me, Et, Ph, SiH_3, GeH_3$ )におけるSeの化学シフトを取り上げた。

図9は、計算値と実験値の相関を示している。計算値は実験値を比較的良好に再現しており、この方法が信頼性の高いことを示している。 $\sigma$ を反磁性項 $\sigma^{dia}$ と常磁性項 $\sigma^{para}$ に分けて解析した結果によると、Se化学シフトは $\sigma^{para}$ によって決定されていることがわかった。さらに、この $\sigma^{para}$ は、Seのvalence 4p軌道の電子の寄与によって支配されていることがわかった。また、Se 4p populationやnet chargeは化学シフトと相関して、Ligandが $SiH_3, GeH_3, H, Me, Et, Ph$ の順で電子求引性の増加する傾向が見られ、実験の傾向にも一致している。そこで、図10にSe 4p populationと $\sigma^{para}$ の相関を示した。Se 4p 軌道は電子を3個以上もっているが、Se原子上での電子密度の減少とともに $\sigma^{para}$ が負に増加し、化学シフトが低磁場シフトしていることがわかる。これは、Seの化学シフトがp-機構、すなわち、Seの4p軌道上に生じたholeの密度の増加とともに化学シフトが低磁場シフトすることを示しており、我々の従来の考え方も一致している。従って、SeのLigandが電子求引性基ならばSeの化学シフトが低磁場シフトして、電子供与性基ならば逆に高磁場シフトすることがいえる。

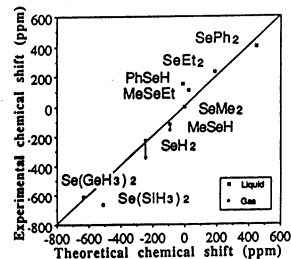


図9. Se化学シフトの計算値と実験値の相関図

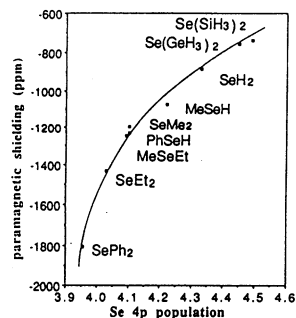


図10. Se 4p populationと $\sigma^{para}$ の相関図

4. 参考文献

1 中辻, Acta Chemica Hungarica, 128, 719 (1992)  
2 中辻, 渡田, 中井, "Metal-Ligand Interactions: from Atoms, to Clusters, to Surfaces", 251, NATO ASI Ser. (1992)  
3 中辻, "Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure", 253, NATO ASI Ser. (1992)  
4 中辻, 渡田, 川崎, Inorg. Chem., 31, 1740 (1992)  
5 中辻, 渡田, 近藤, Chem. Phys. Lett., 195, 404 (1992)  
6 杉本, 金山, 中辻, J. Phys. Chem., 96, 4375 (1992)  
7 杉本, 中辻, Organometallic News, 2, 63 (1992)  
8 中辻, 井上, 中尾, J. Phys. Chem., 96, 7953 (1992)  
9 福西, 中辻, J. Chem. Phys., 97, 8535 (1992)  
10 中辻, 福西, Int. J. Quant. Chem., 42, 1101 (1992)  
11 中辻, 江原, M. H. Palmer, M. F. Guest, J. Chem. Phys., 97, 2561 (1992)  
12 中辻, 江原, Chem. Phys. Lett., 187, 339 (1992)  
13 福西, 中辻, 森野, 渡田, 中辻, 永田, 小川, 堂免, 杉本, 金山, 中辻, 江原, 中辻, 安田, 中辻, 分子構造総合討論会, 1992年9月, 京都  
14 中辻, 森野, 渡田, 中井, 西木, 堂免, 広瀬, 中井, 松木, 中辻, 伊藤, 渡田, 中辻, 富田, 渡田, 中辻, 小田, 渡田, 中辻, 日本化学会春季年会, 1992年, 東京  
15 中辻, Int. J. Quant. Chem. Sympo., 24, 725 (1992)  
16 中辻, 伊藤, J. Chem. Phys., 97, 435 (1992)  
17 中辻, 中井, Chem. Phys. Lett., 187, 339 (1992)  
18 米本, 北浦, 横山, 江原, 中辻, J. Phys. Chem., 96, 4507 (1992)  
19 中辻, 中井, Can. J. Chem., 70, 404 (1992)  
20 中辻, 中井, J. Chem. Phys., 96, 2423 (1992)  
21 渡田, 中辻, 中井, 影瀬, 三木, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 印途中  
22 杉本, 金山, 中辻, J. Phys. Chem., 印途中  
23 福西, 中辻, Surf. Sci., 印途中  
24 福西, 中辻, Surf. Sci., 印途中  
25 安田, 中辻, J. Chem. Phys., 印途中  
26 中辻, 森野, 渡田, 中井, J. Mol. Cat., 印途中  
27 渡田, 中辻, 牛尾, 伊藤, 渡田, Organomet., 投稿中

分	CC7 施
実	67,543
許	68,400

表面および不純物系の電子状態

Electronic Structure of Surfaces and Impurity Systems

○浅田寿生, 星野敏春, 桑原 弘 (静岡大学工業短期大学部)

I. GGA 密度汎関数法による Fe, Mn, Cr の電子状態 (浅田)

(1) 研究目的・内容

局所密度近似を越える第一原理計算法の開発を目的として、Perdew-Wang が提唱した GGA (generalized gradient approximation) 密度汎関数法を 3d 遷移金属に適用し、その効果と系統的に示し、その有効性を明らかにした。

(2) 研究方法・計算方法

計算に LMTO 法を用いた。

(3) 研究成果

Fe: LDA は格子定数と格子間距離に誤差があり、磁性元素の total energy の低下の評価は不十分で、あまり正確ではない。これを原因として、Fe の場合 LDA の結果を実験的知見と比較して、その欠点や困難がある。それに反して、GGA による結果は、Fe の凝集に関する実験事実のほとんどを正確に定量的に再現する。

Mn: 実験的に、Mn は常圧下で温度の低い順に、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  の四相をとる。最初  $\alpha \Rightarrow \beta$  は単位胞当たり、それぞれ 29 個と 20 個の原子と有する複軸正交結晶型でも、 $\gamma(\delta)$  は fcc (bcc) 構造で  $\sim 1373(1407)$  K と  $1407(\sim 1518)$  K の間で存在する。計算の結果は、絶対 0 K では、(計算した三相、hcp, fcc, bcc の中) hcp-AF 相が最低状態であるが、quasi-harmonic 近似による格子振動の影響を調べると、hcp-AF 相は、300 K 近傍で fcc-AF 相を取って代わられることかわかった。又、fcc-AF 相の格子定数、磁性元素  $\alpha$  以外の値は実験結果と比べてよい一致を示すことかわかった。本計算により、高温での fcc-bcc 相転移は、格子振動の寄与による可能性が濃厚であるとかわかった。

Cr: Fe, Mn に対すると同様に、Cr も  $\alpha, \beta, \gamma$  の三相を得た。最低エネルギー状態は、bcc-AF と bcc-NM がほとんど縮退しており、incommensurate SDW の出現も、明確に正しい基底状態の予測は、成功してはいない。

以上、total energy の計算と格子間距離について、Fe, Mn, Cr に対し、GGA が、これらの凝集エネルギー精度良く記述可能なことが出来たことかわかった。GGA over-correction (特に fcc, bcc 金属に対し)、原子核近傍での交換相関ポテンシャルの振舞の悪影響は、その改善が望まれる。

(4) 発表、出版実績又は予定

- [1] 浅田, 寺倉: 日本物理学会 (1992 年秋) 26a PS50. [2] 浅田, 寺倉: 日本物理学会 (1993 年春) 31p PS A12. [3] Asada and Terakura: Phys. Rev. B **46**, 13599 (1992)
- [4] Asada, Terakura: Computer Aided Innovation of <sup>New</sup> Materials II edited by H. Dojama et al (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 169. [5] Asada: Interatomic Potential and Structural Stability edited by Terakura and Akai (Springer-Verlag, in Press) [6] Asada, Terakura: ISSP tech. rep. A, 2662 (1993)



## II. KKR-グリーン関数法による金属中の不純物の相互作用 (星野)

### (1) 研究目的, 内容

局所近似密度汎関数法の範囲内で、精度の良い第一原理計算による、金属中の不純物の拡散、合金の相図等の微視的構造の解明を目的として、Cu, Ni, Ag, Pd を母体とする不純物原子対間の相互作用の物理的基礎を明らかにし、又、母体-不純物の二元合金の相図を論じた。

### (2) 研究方法, 計算方法

計算法、KKR-グリーン関数法による。

### (3) 研究成果

最近、我々、不純物KKR-グリーン関数法で金属中の格子欠陥コネクターを高精度に求めたことに成功し、空格子の形成コネクター、空格子-空格子間空格子-不純物間相互作用コネクターなどの計算に適用し、それらの微視的構造を明らかにした。本研究では、同様の方法を用いて、Cu, Ni, Ag, Pd 中の不純物原子対の相互作用コネクターを求め、その微視的構造を明らかにした。磁性不純物については、孤立している場合と、不純物対を作っている場合のスピン密度の変化による相互作用も重要であることと、Hellmann-Feynman 定理に基づく計算で定量的に明らかにした。さらに、Cu, Ni, Ag, Pd 基合金の析出型と規則合金(又は一様固溶体)の違いが、dilute limit で求めた第一原理計算による相互作用コネクターの符号でほぼ説明出来ることを示した。

次に、不純物KKR-グリーン関数法(dilute limit)で求めた相互作用コネクターは、不純物の溶解度限(温度-濃度限界)の実験結果をほぼ完璧に再現することと図1にCu中Coの例として示す。(理論結果は、我々のオニ近接不純物原子間相互作用コネクターまでを含むIsing模型をモンテカルロ法に取り扱った結果である。相互作用コネクターとして、Co不純物対の基底状態(強磁性)と励起状態(反強磁性)を考慮してある。)

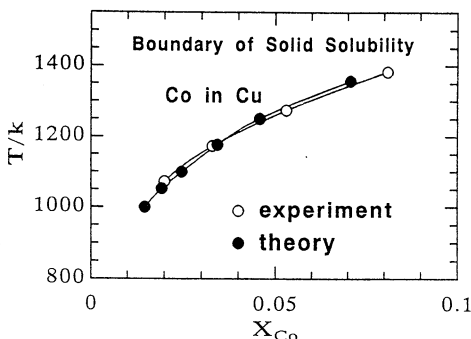


図1: Cu中のCo不純物の溶解度限

### (4) 発表, 出版予定又は予定

- [1] 星野, Schweika, Zeller, Dederichs: 日本物理学会(1992年秋) 25p PSA40
- [2] 星野, Zeller, Dederichs: 日本物理学会(1992年秋) 26a H2
- [3] Dederichs, Hoshino, Zeller: Germany Physical Meeting (Rogensburg 1992.3.20)
- [4] Hoshino, Drittler, Zeller, Dederichs: Physical Rev. B 45, 12202 (1992)
- [5] Hoshino, Zeller, Dederichs: Computer Aided Innovation of New Materials II<sup>ed</sup>, by Doyama et al (Elsevier 1993) p.947
- [6] Dederichs, Hoshino, Lang, Zeller: 同上 p.
- [7] Hoshino, Schweika, Zeller, Dederichs: Phys. Rev. B 47, 5106 (1993)
- [8] 星野, Zeller, Dederichs: 日本物理学会(1993年春) 31p S15

分CDφ施

実 100,263

許 156,800

- 中西浩一郎・田中秀樹・北尾修・玉井良則・K.B. Domanski・林治尚・山本量一  
沈君偉・甲賀研一郎・寺本康博・木戸督・吉田知史（以上京大工）  
足達義則（中部大学経営情報）

### 1. 研究目的・内容

計算機実験の手法を用い、実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することにより、水溶液系の構造とダイナミックスを調べ、疎水性相互作用等の複雑な分子間相互作用の本質を分子レベルで解明する事を目的とする。又、題名からははずれるが、これまでのプロジェクトの発展として、経験的或いは非経験的手法に基づいて構成されたポテンシャルで相互作用する系の流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成4年度には具体的には次の研究を行った。

- (1) 高分子の分子動力学シミュレーション
- (2) 二酸化炭素の分子間ポテンシャル並びに流体の状態図
- (3) ポリオール水溶液の構造と動的性質
- (4) フルオロ・プロパン流体の熱物性
- (5) 芳香族分子周囲における希ガス流体の構造
- (6) アミンおよびアルコール包接水和物の安定性
- (7) 密度汎関数法による固液界面付近の流体の分子配向
- (8) LJ(Lennard-Jones)流体系の臨界点近傍における構造
- (9) 稀ガス流体系の電子励起状態にある分子周囲における構造
- (10) ベンゼン-メタノール二成分系の溶液構造

### 2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションはMD（分子動力学法）とMC（モンテカルロ法）によって行った。水分子間の相互作用はTIP4Pポテンシャル、アルコール等はOPLSポテンシャル、希ガスや芳香族化合物にはLJポテンシャルを用いている。一部は非経験的量子化学計算に基づいてポテンシャルを構成した。以上の計算でシミュレーションの部分は自作のプログラムによった。二酸化炭素、ベンゼン-メタノール系等の相互作用関数を求める際にはGaussian86、HOND07ならびにSAC85等電子状態計算のパッケージを用いた。

### 3. 研究成果

研究目的の内、特に平成4年度に進展があった(2)、(3)、(4)、および(6)について報告する。

- (2) 二酸化炭素の分子間ポテンシャル並びに流体の状態図

臨界温度並びに臨界圧力を越えた温度・圧力条件下にある流体を超臨界流体と呼ぶ。特に臨界温度直上の状態点にある流体は圧縮率が極めて大きく、少しの圧力変化で大きな密度変化、すなわち溶解力の変化を生じさせることができる。超臨界抽出とはこの状態領域にある流体を利用した物質抽出法であり、既に工業化プロセスとしての利用が進められて

いる。具体的な流体としては無害でしかも臨界点が室温に近い二酸化炭素流体が多く用いられている。この抽出法に関する取り組みは現時点では実験によるものが先行しており、理論的研究が待たれている。本研究の目的は計算機シミュレーションの手法でその機構を分子論的立場より解明することである。

我々は、二酸化炭素の適切なモデルを設定し、その流体の状態図を作成することに取り組んだ。二酸化炭素には今までに数々の経験的モデルが提案されているが、ここでは、二酸化炭素二分子系の非経験的量子化学計算(6-31G\*/MP2)を行い、そのデータを基に、分子シミュレーションに使える二酸化炭素のモデルを作成した。この研究の過程において、二分子系の相互作用に関して次の2点が確認された。第1に、この系を特徴づけるのは静電的相互作用である。これまでの多くの研究例からslipped parallel (SP,  $C_{2h}$ )やT-shape (T,  $C_{2v}$ )配向で非常に安定な構造が得られることが知られていた。これらの配向では、分子間で炭素と酸素の間に四極子-四極子相互作用に基づく静電力がうまく働くのである。他方、我々は二分子系の他の配向についても調べ、parallel and perpendicular (PAP,  $D_{2d}$ )配向においても安定になりうることを明らかにした。分子間で同種原子が近づく場合は、静電的相互作用からは不利であるが、分散力がその不利をかなりの程度解消することが可能となる。二分子系の相当数の配置における計算データを3中心LJ + Coulomb型の解析的関数に当てはめた。なお、分子シミュレーションに用いるという観点からみれば取り扱いの不十分さ(基底関数の悪さ、多体効果、fittingの際の誤差)を補うために、関数全体に掛かるscale因子を導入した。この因子はNVT-MC計算を行い高温の1状態点を再現できる様に決定した。この新しいモデルを用いて、二酸化炭素流体を周期境界条件を用いて256個の分子で構成した。NVT-MC計算を超臨界状態を含む広い空間に渡って行い、我々のモデルが注目している領域で等温線を良好に再現することが確認できた。

### (3) ポリオール水溶液の構造と動的性質

ポリオール類には、蛋白質の変性防止作用や水の凍結防止作用があることがよく知られている。変性防止作用とは、これらの溶液中では蛋白質が安定に存在し変性しにくいというものである。通常では安定状態は容易に転移するのであるが、これらの溶液中では蛋白質の疎水基間での疎水性相互作用が純水中のものに比べ強い為に、蛋白質の高次構造を安定に保つことが出来る、ということである。凍結防止作用とは、氷点下の溶液中に「不凍水」が安定に存在、つまり凍結の過程において、その結晶構造に取り込まれることなく、溶質分子の周りに安定に留まる水分子が存在する、ということである。これについては、実験等から、水分子の回転相関関数が、不凍水の状態の値はバルクの水の場合とは大きく異なることが示されている。このような興味深い現象の機構解明の為に、種々の研究・解析が行なわれている。特に「不凍水」現象に関しては、その原因について諸説あるが、しかしながら現時点では、現象と分子の運動との関係が明らかにされていない。従ってこれらの現象解明を目的として、計算機シミュレーションを用い、分子レベルからの解析を行なうことは、非常に重要かつ有効な手段であると考えられる。flexibleな溶質分子と溶媒分子の場合の相互作用は、そのコンフォメーションに大きく左右されるので、相互作用は協同的に行われ、また、その周囲の溶媒分子の構造は、溶質分子の回転運動と直接的な関係があると考えられる。従ってこれらの分子では、その分子自体の運動、特に分子内自由度と周囲の分子の働きについて注目した。

本研究ではポリオール分子の中でも最も単純なエチレングリコール(EG)分子について、束縛分子動力学(constraint-MD)計算を行ない、EG分子と水分子の相互作用を中心に、その結果を考察した。EG分子は既存のモデルがないので、その結合距離・結合角を用いて一定とし、 $\text{H-O-CH}_2\text{-CH}_2$ 、 $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-H}$ の3つの分子内2面角を考慮した、 $\text{H-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-H}$ の6点系 flexible 鎖状分子モデルとして扱った。EG分子内での2面角のねじれに対するポテンシャルは、基底関数 6-31G\*での分子軌道(MO)計算から決定した。EG希釈水溶液系について、種々の初期条件でのNVE-MD計算を試みた。シミュレーションを行なう系は、周期境界条件を付した立方体基本セルに、EG分子が54分子、水分子は162分子の、モル比1:3の系とした。NVEアンサンブルで、密度・温度を実在のEG水溶液の実測値に合わせた、密度  $1.0766 \text{ g/cm}^3$ 、温度  $278.15 \text{ K}$ 、密度  $1.0655 \text{ g/cm}^3$ 、温度  $298.15 \text{ K}$  について、 $278.15 \text{ K}$ と $298.15 \text{ K}$ の2初期条件について、100万step(実時間で400ps)間、constraint-MDを行なった。水-水のRDFは、純水のものとは比べ大きな変化はなく、2相分離などの極端な構造変化などは起こしていないことを示している。MSDの傾きからアインシュタインの公式を用い、水分子の自己拡散係数Dを算出したところ、 $298.15 \text{ K}$ で  $1.42 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ となった。この値は純水でのものに比べ小さく、EG分子からなんらかの影響を受けて、水分子の熱運動が遅くなっていることが示された。

#### (4) フルオロ・プロパン流体の熱物性

モントリオール議定書(1987年)により特定フロン類の製造が制限されて以来、環境に与える影響の小さい代替物質の開発が精力的に行なわれている。その中でも、ハイドロ・フルオロ・カーボン類(hydro fluoro carbons、HFCs)はフロン類の一種でありながら、分子中に塩素原子を持たないためオゾン層を破壊する能力が極めて小さく、最も有力視されている。エタン系のHFC化合物は既に冷媒として使用され始めており、最近ではプロパン系の化合物に関しても代替物質としての可能性が検討されている。本研究の目的は、計算機シミュレーションによって一連のプロパン系HFC化合物の熱力学性質を予測し整理することにある。我々は、まず、HFC245cb( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、以後CB)とHFC245ca( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、以後CA)という異性体に注目した。分子構造を眺めると、CBの方はフッ素が片側にかたよっており当然双極子モーメントが大きい。従って、CBの方がCAより分子間の引力相互作用も大きいであろうと予想されるが、沸点や蒸発潜熱等の熱物性値からは、CAの方が分子間相互作用が大きいことが示唆されるのである。この矛盾を解明することを手掛かりに、一連のフルオロプロパンに関する分子間相互作用と熱物性の関係を整理することを試みた。

我々は二分子系の非経験的量子化学計算(3-21G/MP2)を行ない、二分子系の分子間相互作用の検討を行った。計算は重心間距離を変えながら、相当数の配向(29(CB)及び30(CA))で実行した。それら一連のポテンシャル曲線を比較から、両系(CB-CB、CA-CA)の相互作用の内容は分子間のHとFの静電的相互作用で特徴づけられることが明らかになった。ここでは、二分子間でのHとFの水素結合的な相互作用( $\text{C-H} \cdots \text{F-C}$ )をHF結合と呼ぶことにする。HF結合が構成できない場合は、ポテンシャル曲線は反発的となる。HF結合が上手く構成される配向では、CB-CBとCA-CAのポテンシャル曲線の最小値の間に有意な差がみられる。その大小関係は、実験による熱力学性質とは辻褃が合うが、双極子モーメントの大きさの順とは逆である。また、このHF結合の大小関係は単純な原子-原子相互作用を持つ11中心LJ+Coulomb型の解析的関数モデルで説明できることが判明した。尚、この

際に構成したモデルは、一般のフルオロ・プロパンに簡単に適応できるものであり、我々のプロジェクトの見通しを明るくするものであった。この様にして作成したモデルを用いて問題の熱物性の検討を行った。流体は周期境界条件を用いて216個の分子で構成し、シミュレーションはNVT-MC法によった。その結果より、両物質の液体構造、特にHF結合の様子には大きな違いは見られないことが確かめられた。従って、注目した異性体の熱力学的性質の違いはHF結合の大きさの違いで説明できると考えられる。

#### (6) アミンおよびアルコール包接水和物の安定性

包接水和物は、ゲスト分子と水素結合した水のネットワークから成る非化学量論的化合物であり、ゲスト分子の存在下ではじめて安定である。包接水和物は、ガスの貯蔵、天然ガス資源、海水の淡水化などに用いられている。実際の包接水和物は無極性の球形分子からかなり分極した分子まで様々である。この中で、アミンは一般に包接水和物を形成するが、アルコール類は包接水和物の阻害剤として用いられている。何れの分子も疎水基と親水基から成り、その水溶液における性質は類似している。それにも拘らず包接水和物の形成に関しては、全く正反対の挙動を示すのである。

我々は以上のことの微視的な原因を明らかにするために種々の解析を行った。まずはじめに、メタノールとメチルアミン水溶液のRISM方程式を解くことにより、溶質と水の分布関数を求めた。この結果、特に親水性基の周囲での溶液構造に大きな差が見られた。次に、メチルアミンとメタノールの包接水和物の安定性を、そのポテンシャルエネルギー極小構造を解析することにより比較考察を行った。極小構造における水分子間および水-ゲスト分子間のポテンシャルエネルギーを求め、両者の関連性を明らかにした。また、水素結合ネットワーク構造についても解析した。その結果、メタノールを包接する水和物は、ポテンシャル極小構造においてすらも水の水素結合ネットワーク構造が破壊されていて、包接水和物の生成条件を満たしていないことが分かった。一方、メチルアミン包接水和物は熱的励起の無い系では安定な構造を保持することが確かめられた。両ゲスト分子の主要な差異は、分子の幾何学的構造と親水性部位の部分電荷の分布であるが、後者の影響がより大きいことがモデル計算により示された。

#### 4. 出版及び発表実績

- (1) Kido, Kitao, and Nakanishi, Chem. Phys. Lett., 199, 403 (1992).
- (2) Domanski, Kitao, and Nakanishi, Chem. Phys. Lett., 199, 525 (1992).
- (3) 中西, 藤原, 熱測定, 20, 2 (1993).
- (4) 山本, 北尾, 中西, JCOPE Newsletter, 4, 4 (1993).
- (5) Hayashi, Tanaka, and Nakanishi, Molec. Simulation, in press.
- (6) Koga, Tanaka, and Nakanishi, Molec. Simulation, in press.
- (7) Tanaka and Nakanishi, Molec. Simulation, in press.
- (8) Yamamoto, Kitao, and Nakanishi, Molec. Simulation, in press.
- (9) 林, 田中, 中西 分子構造討論会, '92年9月, 京都; (10) Domanski, 北尾, 中西, 同上.
- (11) 木戸, 北尾, 中西, 同上; (12) 吉田, 北尾, 中西, 同上.
- (13) Domanski, 北尾, 中西, 化学工学会秋季年会, '93年10月, 東京; (14) 藤原, 中西, 同上.
- (15) Domanski, 北尾, 中西, 分子シミュレーション討論会, '93年12月.
- (16) 沈, 北尾, 中西, 同上; (17) 山本, 北尾, 中西, 同上; (18) 甲賀, 田中, 中西, 同上.

分CDI施

実 74,675  
許 84,000

# 分子動力学シミュレーションによる クーロン液体の構造と動的性質

Molecular Dynamics Simulation Study  
of Structure and Dynamics of Coulombic Liquids

○岡田 勲、岡崎 進、巾崎 潤子、石井 亮、別当 温、高岡 健二（東工大総合理工）

## 1. 研究目的・内容

生体膜は、細胞及び細胞内小器官の構造と活性を保持し、物質輸送、情報伝達など生命現象を営むうえで欠くことのできない重要な働きを担っている。したがって生体膜の研究は数多くあるが、ミクロ的に調べるに、分子動力学シミュレーション（以下MDと略称）は有効な方法である。生体膜もクーロン相互作用の働く系であり、我々は、生体膜のモデル物質として、Dipalmitoylphosphatidylcholin（DPPC）二重膜を選びそのMDを行った。今年度は水分子の共存したDPPC二重膜を選び、主として水分子の性質について調べた。図1にDPPC分子の構造を示す。

## 2. 研究方法・計算方法

DPPC（分子量：733）24分子を上下2層に結晶と同じ構造で配置し、その上下に水分子を1568個、30Åの厚さに付加した。計算時間の短縮のためにCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、CH基は1つの球形粒子として取り扱ったので、粒子数は合計7104個となった。基本セルは約38Å x 37Å x 74Åの直方体とし、3次元の周期境界条件を設けた。膜面に垂直な方向をz軸に取った。

温度は能勢の方法により、圧力はAndersenの方法を用いて、323K、0.1MPaに保つようにした。ポテンシャルには、分子間の伸縮運動、変角運動、2面角はAMBERを、van der Waals、クーロン相互作用はOLPSを使用した。クーロン相互作用の計算にはEwaldの方法を用いた。水のポテンシャルには、水分子を剛体として取り扱っているTIP3Pを用いた。このモデルでは、1つの分子当たり1個のLennard-Jones作用点と、3個の部分電荷（H：+0.417e、O：-0.834e）が存在する。1ステップの時間刻み $\Delta t = 0.5$ fsとして、Gearの方法による予測子-修正子法により計算した。現在迄、約63psまで計算を行っている。なお、プログラムは自作のものを用いた。

## 3. 研究成果

### 動径分布関数

図2にDPPCのリン酸基のP原子に対する水分子のH及びO原子の部分動径分布関数と水分子の積算配位数を示す。ただし、水の積算配位数はOの位置で計算した。Oの第1ピークは約3.9Åにあり、第1極小点は約4.5Åにある。また第1配位圏の積算配位数は5.2と計算された。図3にコリンのN原子に対する水分子のH及びO原子の部分動径分布関数を示す。図2、図3の比較から、リン酸基の周りの水

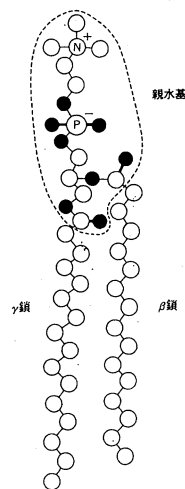


図1. DPPCの構造  
●: O原子、  
○: CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、またはCH

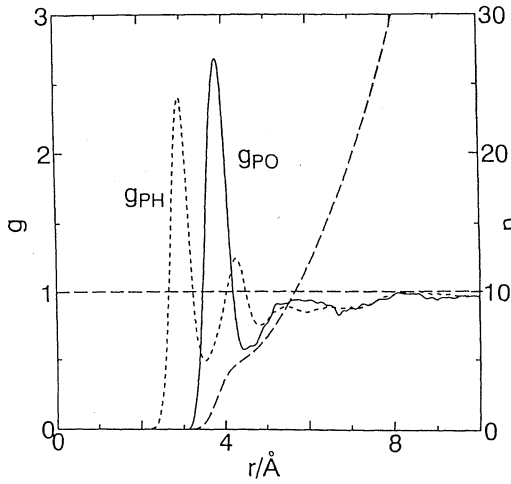


図2. リン酸基 (P原子) の周りの水の部分動径分布関数と積算配位数

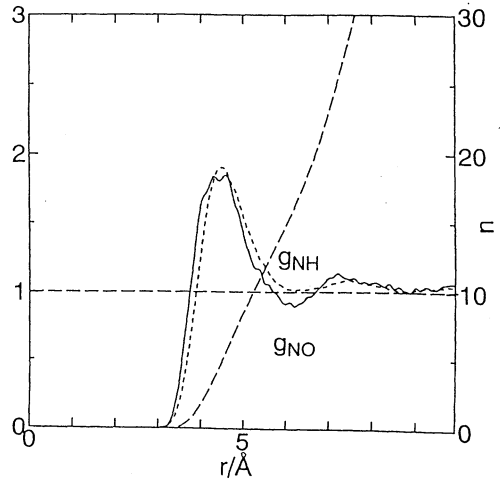


図3. コリン (N原子) の周りの水の部分動径分布関数と積算配位数

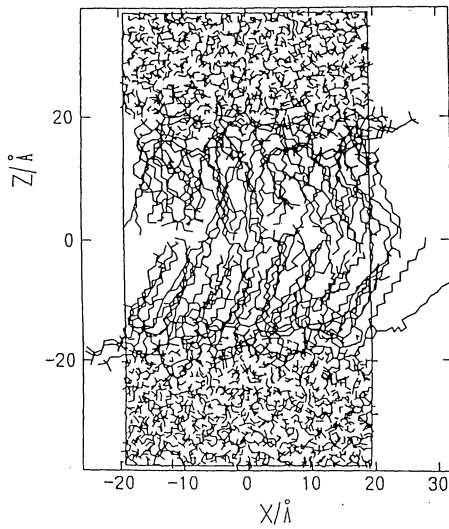


図4. DPPC二重層膜+水のx-z平面投影図 (t=62.7 ps)

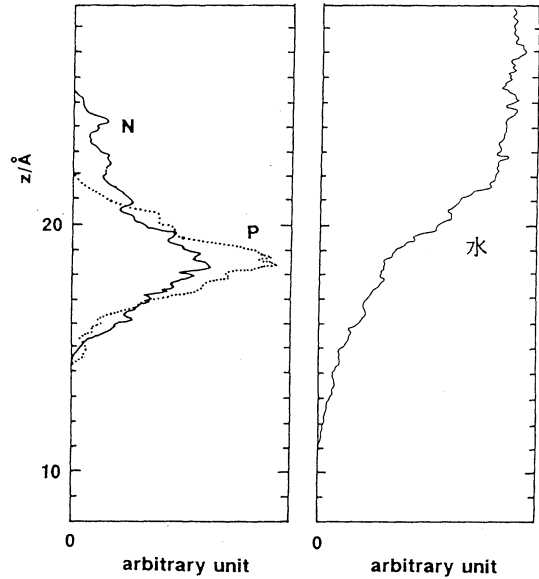


図5. 水、P原子、N原子のz方向分布

分子は1つのH原子をより近づけたある配向を取り易いが、コリンの周囲の水は特定の配向を取っていない。これは、コリンと水との相互作用が弱く、コリンの周りの水は同時にリン酸基に配位していて、リン酸基にその配向を支配されていることを示している。

### 水、リン酸基、コリンの膜面垂直方向の分布

系のある瞬間 (62.7 ps) の x-z 投影図を図 4 に示す。z 軸方向の水の分布を図 5 に示す。z 軸の原点は上下の膜のほぼ中央に相当する。図 5 にはリン酸基の P 原子、コリンの N 原子の z 軸方向の存在確率を示す。P 原子と N 原子の存在確率の最も高い z の領域はほぼ一致しており、P-N 方向が膜面にほぼ平行に分布している。これは、負の電荷を持ったリン酸基と正の電荷を持ったコリンが互いに引き合って同一面にくるのが安定であるためと思われる。

### 水分子の自己拡散係数

リン酸基及びコリンの周囲の水の自己拡散係数を平均 2 乗変位より求めた。これはこの時間内では配位圏内に留まっている水分子について求めたものである。求めた自己拡散係数を表 1 に示す。比較のためにバルクの水の実験値、TIP3P モデルの値を示す。リン酸基の周りの水の自己拡散係数はコリンの周りのそれより小さく、バルクの水のそれより更に小さいことが分かった。

表 1 水分子の自己拡散係数 ( $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ )

リン酸基の水和水	コリンの水和水	バルクの水 (実験値)		バルクの水 (TIP3P)
0.89 (323K)	1.7 (323K)	3.45 (318K)	4.12 (328K)	3.9 (285K)

### 水の自己交換速度

平衡状態においてリン酸基及びコリンの周囲の水分子は絶えず交換しているが、それを定量的に見積もるために自己交換速度 (self-exchange velocity, SEV) を計算した。SEV は次のように定義される。

$$SEV = (R - \langle R(0) \rangle) / \tau \quad (1)$$

ここで、R は部分動径分布関数の第 1 極小点であり、 $\langle R(0) \rangle$  は  $t = 0$  において R 以内にある水分子を全てマークし、そのマークした水分子までの平均の距離である。τ はマークした水分子までの距離が徐々に増加して R に達するまでの時間である。すなわち  $\langle R(\tau) \rangle = R$  という関係がある。リン酸基及びコリンの周りの水の R は上で述べたとおりそれぞれ 4.5 Å、6.5 Å で、 $\langle R(0) \rangle$  は 3.91 Å、4.99 Å であり、τ は 6.8 ps、12.6 ps で、SEV はそれぞれ 8.7 m/s、11.1 m/s と計算される。

リン酸基の水和水のなかで比較的長時間 1 つの水和圏に留まっている水分子はリン酸基の O 原子の内 で C 原子に結合していない O 原子に水素結合しているものと思われる。このような水分子は DPPC 1 個当たり約 4.2 個存在する。このうち約 13% の水分子は他の DPPC 分子と同様に水素結合していて、隣合った DPPC 分子を結び付けていて、膜の安定に寄与しているものと思われる。



#### 4. 発表・出版実績

- ( 1 ) 岡田、岡崎 工業材料 **40**, [5] 14 (1992).
- ( 2 ) 巾崎、岡田、樋渡 "Molecular Dynamics Simulations" ed. F. Yonezawa, Springer, 1992, p. 98.
- ( 3 ) 巾崎、岡田 Molec. Simulation **9**, 319 (1992).
- ( 4 ) 岡田、高萩、巾崎 Proceedings of the Sixth Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism, Awara, 20-22 January 1993 p. 41.
- ( 5 ) 岡崎、岡田 J. Chem. Phys. **98**, 607 (1993).
- ( 6 ) 深田、岡崎、岡田 Biophys. J. **64**, 1344 (1993).
- ( 7 ) 岡田、岡崎 Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, ed. M-L. Saboungi and H. Kojima, The Electrochemical Society, 1993, p. 99.

分CD2施  
実103,518  
許104,000

Reactions of Enzymes and Coenzymes.  
A Molecular Orbital Study

○ 榑 茂好, 武蔵泰雄, 峯 一弥, 時松英樹 (熊本大工)

### 1. 研究目的・内容

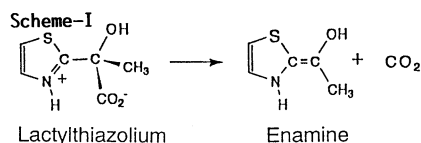
我々は、酵素・補酵素並びに遷移金属錯体の分子軌道研究を行い、それらの触媒作用機構に関する分子レベルでの基礎的知見を得ることを目的としている。今年度は(1)酵

素・補酵素に関する研究として、チアミンによるピルビン酸の脱炭酸過程に関するAM1及びab initio MO研究を行った。チアミンはチアミンリリン酸からリリン酸部を取り

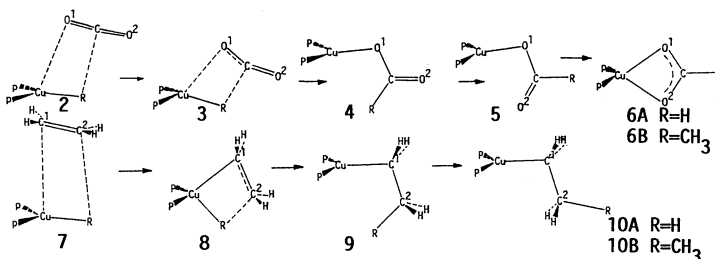
除いたもので、それ自身ピルビン酸脱炭酸反応の触媒となる。この脱炭酸過程(Scheme-I)での中間体はいくつか合成されているが、脱炭酸によって生成してくるエナミン中間体は反応性が高く単離されておらず、その生成が議論の対象になっている。このように脱炭酸過程について様々な実験的検討がおこなわれているが、分子レベルでの知見は乏しい。我々は、この反応の重要な中間体のモデル化合物である2-ラクチルチアゾリウム 1 及び類似の2-ラクチルオキサゾリウム 2, 2-ラクチルイミダゾリウム 3 の脱炭酸過程についてAM1及びab initio MO/MP2計算を行い、遷移状態の構造、活性障壁、反応熱を求め、反応の電子的過程について分子レベルでの理解を深める共に、チアゾリウムを類似のオキサゾリウム、イミダゾリウムと比較した。更に、(2)遷移金属錯体の触媒サイクルで重要な挿入反応を取り上げCu(I)-H及びCu(I)-CH<sub>3</sub>結合へのエチレン及びCO<sub>2</sub>挿入反応(Scheme-II)についてab initio MO研究を行い、Cu(I)-H, Cu(I)-CH<sub>3</sub>結合の反応性の相違、CO<sub>2</sub>挿入及びエチレン挿入反応の電子的な特徴を明かにした。なお年度途中より、榑が協力研究から施設利用の本課題に移行したため、研究内容が当初の研究題目から多少変化した。

### 2. 研究方法・計算方法

(1)チアミンによるピルビン酸脱炭酸過程の分子軌道研究: AM1計算にはMOPAC ver.3.0プログラムを使用した。ab initio MO計算による構造最適化は全原子に藤永のMINI-1基底関数系を使用し、チアゾリウム環の構造をAM1法による最適構造に固定して行った。計算にはGaussian 82, 86プログラムを使用した。活性障壁はAM1法及びMP2/MIDI-4計算で求めた。(2)CO<sub>2</sub>及びエチレン挿入反応の分子軌道研究: 構造最適化はSplit valence型基底関数を用いてHartree-Fock (HF)レベルで行い、得られた構造についてMP4(SDQ), SD-CI, 及びCoupled cluster (doubles) (CCD) 計算を行った。配位子の原子にはMIDI-4を、Cu原子にはMIDI-4と同等の基底関数を用いた。



Scheme-II



### 3. 研究成果

#### 3. 1 2-ラクチルアゾリウム化合物の脱炭酸過程関する分子軌道研究:

AM1法で得られた2-ラクチルオキサゾリウム 2a, 及び2-ラクチルイミダゾリウム, 3aの構造変化をそれぞれ Fig. 1に示した。2-ラクチルチアゾリウム 1の構造変化は昨年度報告したので省略する。何れの2-ラクチルアゾリウム化合物も同様の構造変化を示しつつ生成物としてenamine型化合物を与えた。遷移状態の構造として, 2a, 及び3aが得られたが(1aは報告済み), TSでのC<sup>2</sup>-N間距離は始原系のそれと比較して, 1a, 2a, 3aの順に38%, 30%, 58%増加し, 同時に1aのC<sup>2</sup>-C<sup>2α</sup>間距離は始原系のそれと比較して1a, 2a, 3aの順に31%, 21%, 40%減少している。これらは1aと2aが始原系に近い構造であり, 3aが生成系に近い構造であることを示している。この脱炭酸過程の活性障壁をAM1法で求めたところそれぞれチアゾリウム < オキサゾリウム < イミダゾリウムの順に高くなり, 脱炭酸反応の反応熱はチアゾリウム > オキサゾリウム > イミダゾリウムの順に小さくなった(Table 1)。又, 2-ラクチルチアゾリウムの脱炭酸の活性障壁は, HF/MIDI-4計算では8.9 kcal/molと比較的高い値であったが, 電子相関を考慮したMP2/MIDI-4計算では3.9 kcal/molとなりAM1計算と同様にその値は小さい。以上の結果から2-ラクチルチアゾリウムの脱炭酸反応は他の2つ化合物と比較して活性障壁が小さく容易に進行することが明かとなった。この活性障壁の順序は, 遷移状態構造からCO<sub>2</sub>部分を取り除いた2-ヒドロキシルエチルチアゾリウムのHOMOの準位で決められていることが明かとなった。このHOMOはアゾリウム5員環のLUMOと2-ヒドロキシルエチルアニオンの孤立電子対の結合性軌道である。アゾリウム5員環のLUMOはそのヘテロ原子, 例えば, チアゾリウムならばS, オキサゾリウムならばO, イミダゾリウムならばNHに影響されており, X=Sの時に最も軌道エネルギーが低くなり, CO<sub>2</sub>との結合が弱くなる。このためチアゾリウムで脱炭酸が最も容易に進行することが明かとなった。

2-ラクチルチアゾリウム 1の構造変化は昨年度報告したので省略する。何れの2-ラクチルアゾリウム化合物も同様の構造変化を示しつつ生成物としてenamine型化合物を与えた。遷移状態の構造として, 2a, 及び3aが得られたが(1aは報告済み), TSでのC<sup>2</sup>-N間距離は始原系のそれと比較して, 1a, 2a, 3aの順に38%, 30%, 58%増加し, 同時に1aのC<sup>2</sup>-C<sup>2α</sup>間距離は始原系のそれと比較して1a, 2a, 3aの順に31%, 21%, 40%減少している。これらは1aと2aが始原系に近い構造であり, 3aが生成系に近い構造であることを示している。この脱炭酸過程の活性障壁をAM1法で求めたところそれぞれ

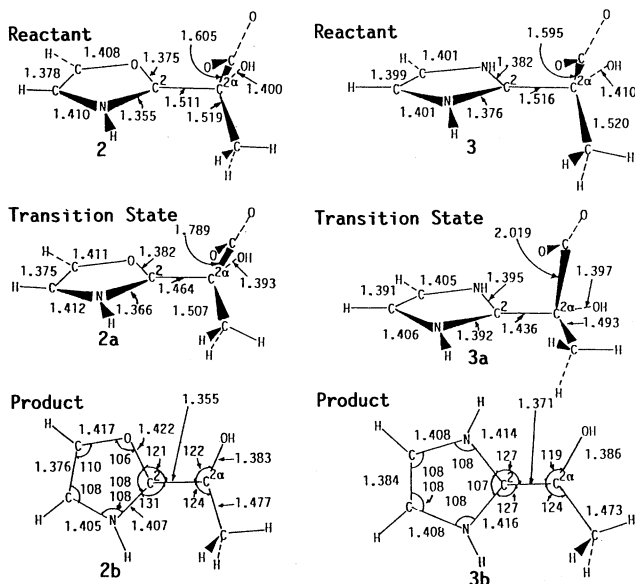


Figure 1 Geometry changes caused by decarboxylation of 2-lactyloxazolium and 2-lactylimidazolium (bond distance in Å and bond angle in degree).

Table 1 活性障壁と生成熱 (kcal/mol)

	チアゾリウム	オキサゾリウム	イミダゾリウム
活性障壁 AM1	1.5	2.8	6.4
HF	8.9		
MP2	3.9		
生成熱	23.8	18.1	3.9

チアゾリウム < オキサゾリウム < イミダゾリウムの順に高くなり, 脱炭酸反応の反応熱はチアゾリウム > オキサゾリウム > イミダゾリウムの順に小さくなった(Table 1)。又, 2-ラクチルチアゾリウムの脱炭酸の活性障壁は, HF/MIDI-4計算では8.9 kcal/molと比較的高い値であったが, 電子相関を考慮したMP2/MIDI-4計算では3.9 kcal/molとなりAM1計算と同様にその値は小さい。以上の結果から2-ラクチルチアゾリウムの脱炭酸反応は他の2つ化合物と比較して活性障壁が小さく容易に進行することが明かとなった。この活性障壁の順序は, 遷移状態構造からCO<sub>2</sub>部分を取り除いた2-ヒドロキシルエチルチアゾリウムのHOMOの準位で決められていることが明かとなった。このHOMOはアゾリウム5員環のLUMOと2-ヒドロキシルエチルアニオンの孤立電子対の結合性軌道である。アゾリウム5員環のLUMOはそのヘテロ原子, 例えば, チアゾリウムならばS, オキサゾリウムならばO, イミダゾリウムならばNHに影響されており, X=Sの時に最も軌道エネルギーが低くなり, CO<sub>2</sub>との結合が弱くなる。このためチアゾリウムで脱炭酸が最も容易に進行することが明かとなった。

#### 3. 2 Cu(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1)(R=H, 1A, CH<sub>3</sub>, 1B)へのCO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応に関するab initio MO

研究: Cu-R へのCO<sub>2</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応は, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>がCuに弱く相互作用した前駆錯体 Cu-(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>) (2), Cu(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (7), 遷移状態 (TS) [Cu(CO<sub>2</sub>)(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3), [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8)を経て生成物 Cu(η<sup>1</sup>-OCOR)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4), Cu(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CR)

(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>R)  
 (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (9, 10) を与え  
 る (Scheme-II 参照)。  
 それらの構造は HF  
 レベルで最適化した。  
 Table 2 に反応熱を示  
 したが C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿入反応の  
 exothermicity は CO<sub>2</sub> 挿  
 入反応のそれよりも小  
 さい。両反応の始原系  
 から生成物に到る過程  
 では、CO<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の  
 二重結合が単結合にな  
 ると共に、Cu-O と Cu-  
 C 結合が生成する。  
 Table 3 から C=O → C-O  
 の変化、及び C=C →  
 C-C の変化はおよそ同  
 じエネルギー変化を与  
 えるのに対し、D(Cu-  
 O)-D(Cu-C) の差は大き

Table 2 Relative Energetics for CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Insertion into Cu-R (R=H, CH<sub>3</sub>) bond.

compd	no	HF	MP2	MP3	MP4		CI/SD		CCD
					DQ	SDQ	p <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>	
CO <sub>2</sub> into Cu-H bond									
CuH(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1A)+CO <sub>2</sub>		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu(H)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )	2A	-3.6	-4.4	-5.1	-4.4	-4.5	-4.5	-4.9	-4.7
Transition State	3A	0.6	3.9	-2.9	2.1	3.4	0.0	-0.4	-0.4
		(4.2)	(8.3)	(2.2)	(6.5)	(7.9)	(4.5)	(5.3)	(4.3)
Cu(η <sup>1</sup> -OCOH)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4A	-36.2	-19.6	-32.7	-25.5	-22.3	-31.5	-30.0	-28.7
	5A	-50.9	-32.2	-46.0	-38.4	-35.2	-45.4	-43.6	-42.0
Cu(η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> CH)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6A	-52.1	-34.5	-49.0	-40.4	-37.0	-47.6	-45.9	-44.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> into Cu-H bond									
CuH(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1A)+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu(H)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	7A	1.6	-1.3	-1.4	-0.9	-1.2	-0.4	-0.9	-1.2
Transition State	8A	24.9	1.4	10.2	5.9	0.8	12.2	9.0	7.2
		(26.5)	(2.7)	(11.6)	(6.8)	(2.0)	(12.6)	(9.9)	(8.4)
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9A	-8.8	-17.6	-14.1	-14.8	-16.4	-14.2	-14.6	-14.4
	10A	-11.9	-20.7	-17.1	-16.1	-19.5	-17.3	-17.7	-17.6
CO <sub>2</sub> into Cu-CH <sub>3</sub> bond									
Cu(CH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1B)+CO <sub>2</sub>		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
Cu(CH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )	2B	-2.1	-5.4	-4.9	-5.0	-5.2	-4.3	-4.8	-5.1
Transition State	3B	7.3	9.8	0.6	7.9	10.5	5.6	4.9	4.2
		(9.4)	(15.2)	(5.5)	(12.9)	(15.7)	(9.9)	(5.3)	(9.3)
Cu(η <sup>1</sup> -OCOH)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4B	-26.3	-10.5	-25.3	-17.4	-13.2	-23.5	-22.1	-20.9
	5B	-58.4	-35.7	-52.1	-43.7	-39.0	-52.0	-49.5	-47.5
Cu(η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> CH)(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6B	-59.5	-37.5	-54.2	-45.3	-40.7	-53.7	-51.4	-49.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> into Cu-CH <sub>3</sub> bond									
Cu(CH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1B)+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
Cu(CH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	7B	1.3	-3.0	-2.1	-2.4	-2.8	-1.3	-0.4	-2.2
Transition State	8B	39.1	20.4	24.2	24.7	22.5	28.6	25.7	23.8
		(37.8)	(23.4)	(26.3)	(27.1)	(22.5)	(29.9)	(26.1)	(26.0)
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9B	-6.0	-12.7	-11.5	-11.3	-11.5	-11.0	-11.4	-11.2
	10B	-13.9	-20.3	-18.5	-18.6	-18.9	-18.4	-18.6	-18.3

a) Davidson's correction b) Pople's correction c) '( )': Activation Barrier

Table 3 Bond Energy Difference between CO<sub>2</sub> Insertion and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Insertion.

	HF	MP2	MP3	MP4 (DQ)	MP4 (SDQ)
D(Cu-O)-D(Cu-C)	44.4	21.6	30.3	23.5	21.5
D(C=O)-D(C-O)	73.0	94.1	97.0	99.8	101.5
D(C=C)-D(C-C)	78.1	101.0	98.9	99.1	99.3

いことが示された。CO<sub>2</sub> 挿入及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿入  
 反応に見られた exothermicity の差は主に  
 Cu-O 結合と Cu-C 結合の強さの違いによる  
 と言える。CO<sub>2</sub> 挿入反応及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿入反応の前  
 駆体の安定化エネルギーは非常に小さく、そ  
 れらの構造は始原系とよく似ており、あまり歪  
 んでいない。活性障壁は HF, MP2~MP4, SD-  
 CI, CC 法で計算し表 1 に示したが、定量的な議  
 論を行う為には SD-CI 又は CC 法以上の精度の  
 計算が必要である。しかし、いずれの方法で  
 も Cu-R への C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿入反応の活性障壁は CO<sub>2</sub> 挿  
 入反応のそれより大きい。これに対応し CO<sub>2</sub> 挿  
 入及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿入反応の TS の構造及び結合性  
 (Fig. 4) にも大きな相違が見られる。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 挿  
 入反応では、[Cu(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 部分の歪みが大き  
 く、又、Cu-C' 結合距離は、2.098 ~ 2.07 Å  
 であり、生成物である Cu(I)-アルキル結合距離にほとんど等しくなっている。一方、CO<sub>2</sub> 挿  
 入反応の TS では、Cu-O 結合距離は長く、又、Cu(R)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 部分の歪みは小さい。CO<sub>2</sub> 及び

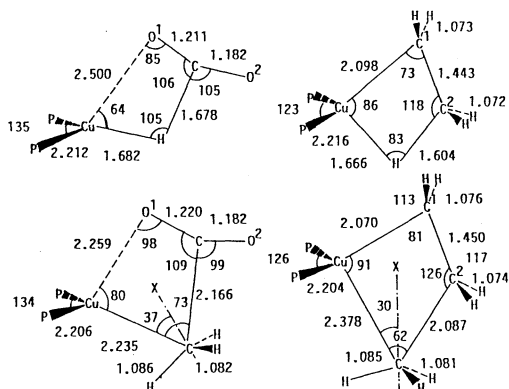


Figure 2 Optimized geometries of TS in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> insertion into Cu(I)-H and Cu(I)-CH<sub>3</sub> bonds.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応のTSでの構造の相違は、TSの構造から[Cu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>部分を取り除いたRCO<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオン部分及びRC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオン部分の電子状態を考慮すると理解できる。RC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>部分のHOMOはR<sup>-</sup>の孤立電子対軌道とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のπ<sup>\*</sup>軌道が反結合的に重なっており、そのエネルギー準位は、HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>では0.56 eV、CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>では0.07 eVである。一方RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>部分のHOMOはR<sup>-</sup>の孤立電子対軌道とCO<sub>2</sub>π<sup>\*</sup>軌道が結合性軌道を作り、そのエネルギー準位は、HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>では-2.61 eV、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>では-2.52 eVと低い。このHOMOの形はScheme 3Aのorbital mixingにより理解できる。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の挿入反応ではπ<sup>\*</sup>のエネルギー準位が高いため、このorbital mixingの結果C<sup>1</sup>に蓄積した電子をCuが受け取り系全体を安定化する必要がある。従って、TS付近でCu-C<sup>1</sup>結合距離は生成物に近くなり、又、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応のTSにおけるHOMOのmapでも示されるようにCu-C<sup>1</sup>間に結合性の相互作用が形成される。一方、CO<sub>2</sub>挿入反応では、π軌道エネルギーが安定な為、π軌道のanti-bonding orbital mixingの程度が小さく、従って、O<sup>1</sup>上の孤立電子対の広がりH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のそれに比べ小さくなり、又、この軌道のエネルギー準位は比較的安定である(H-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>では-2.61 eV、CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>では-2.52 eV)。この結果R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>部分はCuと強い相互作用を形成する必要はなく、実際CO<sub>2</sub>挿入反応におけるTS付近のHOMOのmapでもCuとO<sup>1</sup>間に結合性の相互作用は未だ形成されていない。Cu-HへのCO<sub>2</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応とCu-CH<sub>3</sub>結合へのそれとでMulliken Population変化にもいくつかの相違点が見られる。Cu-CH<sub>3</sub>への挿入反応では、Mulliken Populationの変化はごく小さい。一方Cu-HへのCO<sub>2</sub>挿入反応では、Cuのs, p, d軌道のpopulationは次第に減少して行く。これはCu-Hの結合が共有結合であるのに対し、生成してくる-OCOHはアニオン性が強いためである。Cu-HへのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応でも同様であるが、Cuのp軌道のpopulationはTSで一端増大した後に減少する。これはTS付近でC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>⋯H<sup>-</sup>からの電荷供与が強くなるためであろう。要約するとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>挿入反応に比べCO<sub>2</sub>挿入反応はπ及びπ<sup>\*</sup>軌道のエネルギー準位が低いため前者に比べ容易に進行することが明かとなった。

4. 研究成果:(1) S. Sakaki, Y. Musashi, and K. Ohkubo. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1515 (1993). (2) S. Sakaki, K. Kato, T. Miyazaki, Y. Musashi, K. Ohkubo, H. Ihara, C. Hirayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 659 (1993). (3) S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2055 (1992). (4) S. Sakaki, H. Mizutani, and Y. Kase, *Inorg. Chem.*, 31, 4575 (1992). (5) S. Sakaki and S. Ieki, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2373 (1993). (6) S. Sakaki and Y. Musashi, *Inorg. Chem.*, 投稿予定. (7) S. Sakaki, K. Mine, and D. Taguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中. 武蔵, 榊, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都. 榊, 榊, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都. 武蔵, 榊, 日本化学会九州支部・四国支部合同大会, 1992年10月佐賀. 榊, 榊, 日本化学会九州支部・四国支部合同大会, 1992年10月佐賀. 榊, 榊, 日本化学会九州支部・四国支部合同大会, 1992年10月佐賀. 榊, 榊, 日本化学会春季年会, 1992年4月東大阪. 榊, 7-th International Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 1992年6月東京. 榊, 正野, 金属化学討論会, 1992年10月東京. 榊, 榊, 田口, 有機金属化学討論会, 1992年10月東京.

Scheme-111

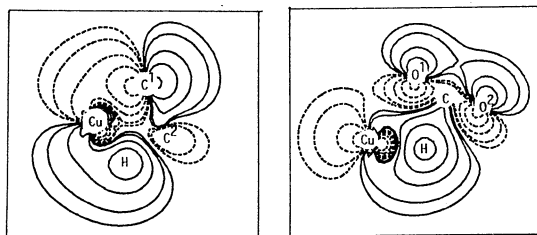
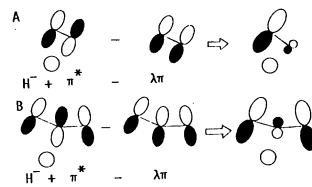


Figure 3 Contour map of HOMO at TS for CO<sub>2</sub> insertion and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> insertion into Cu(I)-H bond.

分CD5施  
実 39,345  
許 50,400

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Physico-Chemical Properties of Molecular Assemblies

○西本吉助、松下叔夫、麻田俊雄、池田徹、山村昌大、三隅和幸、浦前優子、岸本敏始、佐藤史一（阪市大・理）

1. 研究目的・内容

①CVD法によるダイヤモンド薄膜合成において重要であると考えられる  $CO(^1\Sigma^+) + CO(^3\Pi) \rightarrow CO_2(^1\Sigma_g^+) + C(^3P)$ の反応機構を解明した。②高歪化合物bicyclobutaneは熱及び光照射によりbutadieneに異性化し、biradicaloidとcarbeneを経てcis-butadieneを与える経路と、2本のside bondが切れ直接trans-butadieneを与える二つの反応機構が提案されている。本研究では理論計算による反応機構の解明を行った。③ $Cl^-(H_2O)_n$ クラスターの融解現象の可能性の検討。④ $CN^-(H_2O)_n$ クラスター構造をモンテカルロシミュレーションにより明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

ab initio計算はすべてのテーマについてGAUSS86及びHONDO7で行った。①valence doubleに分極関数を加えた基底関数(VDZP)を用いMSCSCF計算を行った。②3-21G及びVDZを用いGVP,CASSCF計算を行った。③④SCF/6-31++G\*\*で相互作用4HY7<sup>0</sup>を計算し、bond-bond型分子間ポテンシャル関数を設定しシミュレーションを行った。

3. 研究成果

①計算により反応経路は $CO(^1\Sigma^+) + CO(^3\Pi) \rightarrow C_2O_2(^3B_u) \rightarrow TS(^3A'') \rightarrow CO_2(^1\Sigma_g^+) + C(^3P)$ となった。Fig.1に相対エネルギーを示す。エネルギー障壁は22.3kcal/molで、生成熱は2.0kcal/molとなった。TSの基準振動解析を行ったところ517 $cm^{-1}$ の虚数の振動数が現れ、それは炭素原子が解離していくのに対応していることがわかった。また、適当と思われる反応座標をとり、ポテンシャル曲線を計算しなめらかにつなげることを確認した。中間体である $C_2O_2(^3B_u)$ は $C_{2h}$ の対称性を持つtrans bent構造をとるが(Table 1)、エネルギー的に接近している二つの励起状態は直線となり( $^1\Delta_u$ 、 $^1\Sigma_g^+$ 状態)、構造も非常に近い。しかし $C_2O_2(^3B_u)$ を実験的に確認したという報告は今のところない。これは $^3B_u$ 面のミニマム付近で $^1A_u$ 面(二つのCO( $^1\Sigma^+$ )に解離していく)が交差しており、このために用意に観測できないと考えられる。

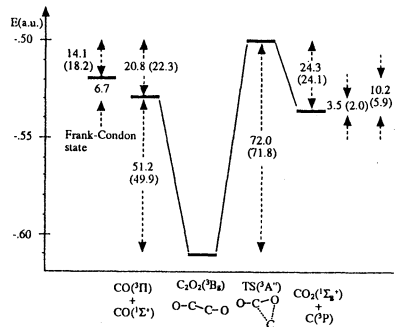


Fig. 1 Schematic Potential Energy of the Reaction  $CO(^1\Sigma^+) + CO(^3\Pi) \rightarrow CO_2(^1\Sigma_g^+) + C(^3P)$

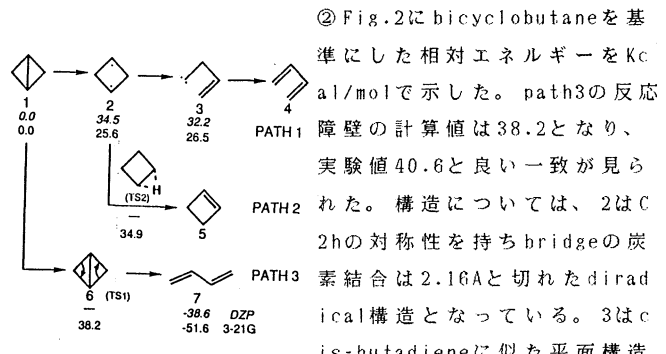


Fig. 2 Energy profile of the isomerization of bicyclobutane (kcal/mol). Italic: DZP, Plain: 3-21G

② Fig.2にbicyclobutaneを基準にした相対エネルギーをKcal/molで示した。path3の反応障壁の計算値は38.2となり、実験値40.6と良い一致が見られた。構造については、2は $C_{2h}$ の対称性を持ちbridgeの炭素結合は2.16Åと切れたdiradical構造となっている。3はcis-butadieneに似た平面構造をとっている。TS1はpath3の

遷移状態で、片側のside bondが切れ、向かい合ったside bondがのびた(約1.55Å)構造を取っている。振動解析の結果、methyleneの水素の回転成分が現れ、炭素間のπ結合生成に対応していることがわかった。またこのTSについてC-C bond空間をactive軌道としたCASSCF計算でさらに構造を求めたが、methyleneの平面性が強くなる以外は構造の大きな変化はなかった。path2の遷移状態TS2の振動解析で、水素の1,2シフトの移動モードであることを確認した。

③  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターのシミュレーションから得られた各原子間距離の揺らぎをFig.3に示す。Lindemannの定義から80Kよりも高い温度領域でクラスターは融解していることがわかる。一方  $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  では300Kまでの同様の融解現象は見られなかった。  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  には、局所安定構造が二種類存在する。エントロピー的に有利なICと水分子間に水素結合ネットワークの発達したエンタルピー的に有利なPYである。融解現象を詳しく解析するためにモデル分配関数から、クラスターの各構造の出現確率の温度依存性を計算した(Fig.4)。50K近傍からICの出現確率が増加している。すなわち水分子間の水素結合に解裂が生じこれに伴い融解現象が起きたと結論できる。

④ Fig.5に  $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-8$ ) のR.D.F.の一部を示す。  $\text{CN}^-$  のC側とN側でははっきりとした違いがみられ、N側に配位する水分子はC側に比べかなり構造化している。次にクエンチ構造1-A

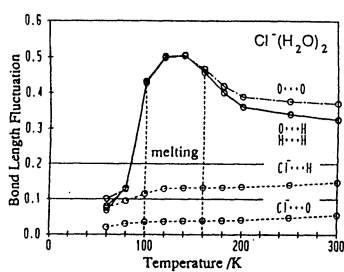


Fig.3 Bond Length Fluctuation of  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ .

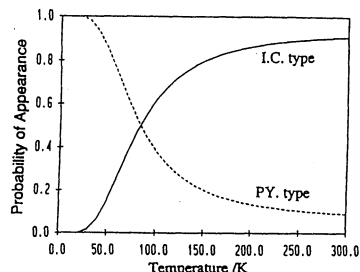


Fig.4 Probability of Appearance of  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ .

(N側配位)と1-B(C側配位)のネエネルギー差は僅かであるにも関わらず圧倒的に1-Aの出現頻度が大きい。従ってN側はエントロピー的に有利である。  $n=2$  以降にも同様の特徴が見られた。

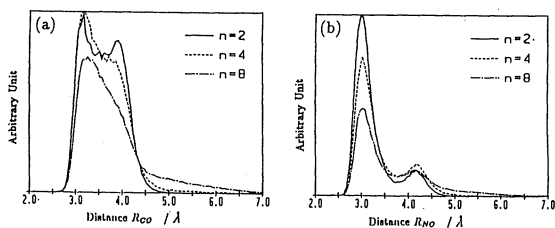


Fig.5 Radial distribution functions for  $n=2,4,8$ .  
(a)  $g_{CO}$ , (b)  $g_{NO}$

Table 1 Frequency of appearance for each quenched structures

Cluster size n	ID	Energy <sup>a)</sup>	F.O.A. <sup>b)</sup>
1	1-A	-13.91	92.0
	1-B	-13.53	8.0
2	2-A	-27.14	49.4
	2-B	-27.64	34.0
	2-C	-26.26	14.0
	2-D	-26.81	2.2
3	3-A	-40.55	61.6
	3-B	-38.96	14.2
	3-C	-38.87	5.6
	3-D	-40.32	5.4
	3-E	-40.32	3.8
	3-F	-40.77	2.8
	3-G	-39.73	1.8
	3-H	-38.73	1.8

a) Energy of quenched structure in kcal/mol.

b) Frequency of appearance for quenched structure in percent.

#### 4. 発表・出版実績または予定

山村昌大、松下叔夫、西本吉助 分子構造総合討論会、京都(92年9月12日)

麻田俊夫、西本吉助 分子構造総合討論会、京都(92年9月12日)

三隅和幸、北浦和夫、西本吉助 分子シミュレーション討論会、金沢(92年12月9日)

池田徹、麻田俊夫、西本吉助 分子シミュレーション討論会、金沢(92年12月9日)

佐藤史一、松下叔夫、西本吉助 日本化学会第65春季年会、東京(93年3月)

分CEφ施  
実 51,444  
許 68,000

# 分子の SCF-CI 計算

## SCF-CI calculation of molecules

○ 佐々木不可止・田中皓・野呂武司・長内有・阪井健男・大槻一雅・斉藤史郎・三浦信明・大鼓寛・小松敏晴・真木淳 (北大理)

### 1. 研究目的, 内容

#### a) 反陽子と He 原子との反応過程

実験によって発見された He 原子中で長い寿命 ( $3\mu\text{sec}$ ) を持つ反陽子<sup>†</sup> が, Condo<sup>‡</sup> が提唱したように, He 原子に捕獲されたもののうちオージェ遷移に対して準安定な角運動量の大きい状態にある  $\bar{p}\text{He}^+$  の輻射による脱励起遷移を起こしたもののなにかを理論的に検証することを目的とした. 一連の反応過程の中で, 1) He 原子による反陽子の捕獲過程, 2)  $\bar{p}\text{He}^+$  の輻射遷移, 3)  $\bar{p}\text{He}^+$  のオージェ遷移の 3 つの素過程だけを考慮する.

<sup>†</sup> M. Iwasaki, et. al., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1246.

<sup>‡</sup> G. T. Condo, Phys. Lett. 9 (1964) 65.

#### b) 星間分子 *Cyclic-C<sub>3</sub>H radical* の安定構造

*Cyclic-C<sub>3</sub>H radical* は星間空間や実験室において発見され, その構造は  $C_{2v}$  という結果を得ている. 一方, 当研究室の村上によって行なわれた UHF 計算 (基底関数は 6-31G\*\*) によると  $C_s$  構造が安定であるという結果を得たが, そのエネルギー差は 0.39eV と小さい. また, 下川原の SDCI 計算 (基底関数は 6-31G\*) においても, 0.14eV  $C_s$  構造が安定となる結果を得た. 本研究では, さらに高い精度の *ab-initio* 計算を行なって *Cyclic-C<sub>3</sub>H radical* の安定構造を再度検証した.

### 2. 研究方法, 計算方法

#### a) 反陽子と He 原子との反応過程

1) 捕獲過程: 反陽子と He 原子との衝突は, 反陽子が He 原子に接近すると一方の電子が連続状態へ逃げ出すことによる組替え衝突である. 計算を単純化するために  $\text{He}$ ,  $\text{He}^+$  イオンの電子状態を原子基底の 2 準位近似によって記述する半古典近似を用いて計算した.

2) 輻射遷移: 反陽子原子  $\bar{p}\text{He}^+$  には, 電子と反陽子との質量比から分子 ( $\text{HHe}^{++}$ ) としての描像が成り立つ. この系のエネルギーと波動関数は断熱近似を用いて計算した. 電子波動関数は He 核を原点とする 1 中心の STO によって展開し, 各  $L(0 \sim 5)$  につき 10 個の STO を用いた.

3) オージェ遷移: 計算は原子型 CI 波動関数を用いて (疑) 束縛状態と連続状態との遷移行列要素を直接計算した.

このうち IMS では 2) の一部と 3) の計算を行い, さらに時間スペクトルのシュミレーショ



ン計算を行った。プログラムは ATOMCI を使用し、他の計算はプログラムを新たに作成した。

#### b) 星間分子 *Cyclic - C<sub>3</sub>H radical* の安定構造

本研究では、基底関数の精度と  $C_3$  対称性における実現可能な CI の次元数を考慮して、炭素には Duijneveldt(9s5p/5s3p) と 2 個の d 関数、TZP 基底関数を、水素には (5s/2s) と 1 個の p 関数を使用し、MR-SDCI 計算を行なった。ただし、CI 計算において炭素の 1s 軌道は frozen-core とした。プログラムは ALCHEMY を使用した。

### 3. 研究成果

#### a) 反陽子と He 原子との反応過程

1) 捕獲過程: 生成された  $\bar{p}He^+$  (電子は 1s 状態) での反陽子の NL 分布を図 1 に示す。各 L に関して N が小さいほどエネルギー状態密度は小さくなり、また反陽子の入射エネルギーが小さい (捕獲された反陽子の軌道エネルギーは入射エネルギーから He 原子のイオン化エネルギーを引いたものにほぼ等しい) ほど断面積が大きくなるために分布数は多い。また、オージェ遷移に対して最も安定であることが期待される古典的円軌道 ( $N = L + 1$ ) には  $L = 36 \sim 43$  の範囲で分布可能となる。

2) 輻射遷移: 電子状態は反陽子と He 核との距離 R が無限大のときの  $He^+(1s)$  から、 $R = 0$  での水素原子まで R が小さくなるに従って変化する。電子・反陽子間の相互作用は  $R = 0.56a_0$  近傍で最も強くなり、電子は反陽子を避けようとしてその軌道が著しく歪む。反陽子と He 核とのポテンシャルがクーロン引力であるために、反陽子の振動・回転の励起状態は電子状態に関わらず無限個存在し、そのエネルギー準位の構造と波動関数の振舞いは分子よりも原子における電子のそれに類似している。反陽子との相関のために電子軌道が歪み電荷分布に偏りが生じるが、これによって電子に誘起される双極子モーメントは反陽子のモーメントの向きとは反対方向を向いているため、 $\bar{p}He^+$  における遷移モーメントは減少し輻射の遷移確率は小さくなる。また、電子励起状態 (2p) との (非断熱) 結合まで考慮すると遷移確率はより小さくなる (図 2)。この計算は実際には断熱近似計算によって得られた反陽子の振動・回転波動関数を 0 次関数とする原子モデルの CI 計算によって行った。

3) オージェ遷移: 反陽子が励起状態にある  $\bar{p}He^+$  のすべての準位は  $\bar{p}He^+ + \text{イオン}$  の準位に対して自動イオン化状態になっている。ただし、水素型  $\bar{p}\alpha$  イオンの主量子数が 39 以上ではエネルギーが  $He^+(1s)$  よりも高くなるために、オージェ遷移の終状態とは成り得ない。このことは、 $\bar{p}He^+$  の初期の角運動量が大きいほど自動イオン化するためには反陽子から電子へ移行する角運動量が大きくなければならないことを示している。したがって、より大きな角運動量の  $\bar{p}He^+$  では自動イオン化が起こり難くなる。図 3 に各 L の第 3 準位までの自動イオン化の確率を示した。遷移確率は終状態での角運動量変化の大きさに強く依存しており、ある準位での脱励起が光放出によるか電子放出によるかが明らかである。

4) 対消滅時間スペクトル: 実際の反応では、生成された  $\bar{p}He^+$  と周囲の He 原子との衝突に

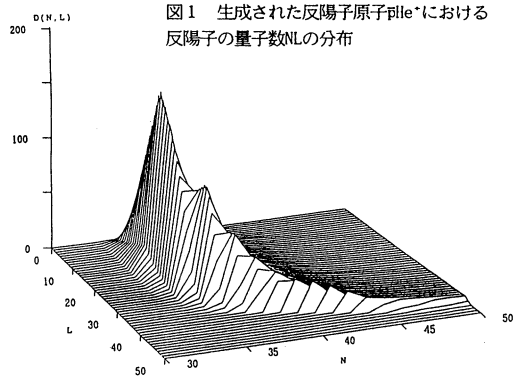


図1 生成された反陽子原子pile<sup>+</sup>における反陽子の量子数NLの分布

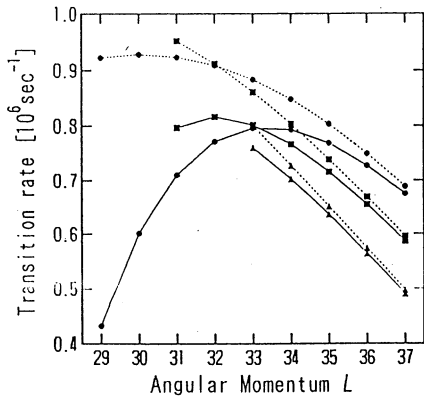


図2 (N, L) から (N-1, L-1) への遷移確率。  
●: N=L+1, ■: N=L+2, ▲: N=L+3。実線は原子型CI波動関数による結果。点線は分子型断熱近似計算による結果。

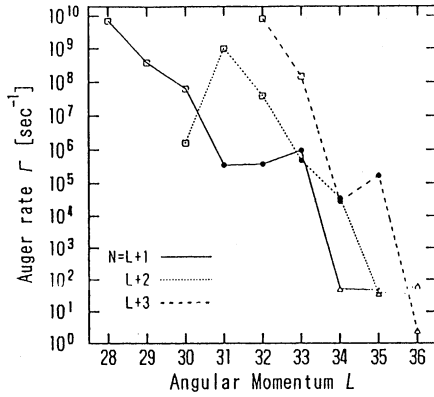


図3 オージェ遷移確率。記号は角運動量変化を表す。□:  $\Delta l=3$ , ●:  $\Delta l=4$ , △:  $\Delta l=5$ 。

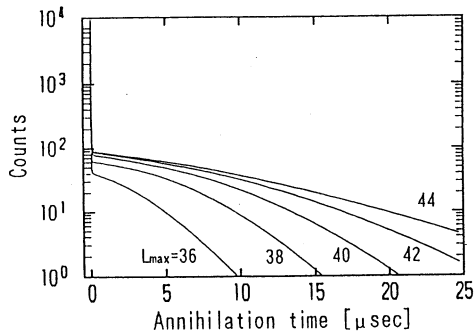


図4 対消滅時間スペクトル。Lmaxは初期分布に対する制限パラメータ。

よる振動・回転状態の変化が起こっていると思われるが、これを考慮するために  $t=0$  で分布可能な  $NL$  の最大値をパラメータとして導入し、時間スペクトルのシュミレーション計算を行った。結果は図 4 に示す通りである。得られた時間スペクトルは何れも初期の速い対消滅が起こった後の遅延成分には 2 つの傾きが現れており、観測された時間スペクトルと定性的に一致している。この傾きの変化は反陽子が捕獲されたときの角運動量の違いによって、分布数と対消滅が起こるまでの時間（輻射遷移の回数）がそれぞれ異なるために生じるものである。

#### b) 星間分子 *Cyclic* - $C_3H$ radical の安定構造

今回の CI 計算による *Cyclic* -  $C_3H$  radical のエネルギー曲面は非常に平坦ではあるが  $C_{2v}$  構造が  $C_s$  構造よりも安定という結果を得た。その  $C_{2v}$  構造 (表) は実験と極めて高い一致を示し、回転定数も実験値と良く一致した。以上のことより、*Cyclic* -  $C_3H$  radical は実験において発見されているように、 $C_{2v}$  構造をしていると考えられる。

表 1 *Cyclic* -  $C_3H$  radical ( $C_{2v}$ ) の安定構造

	SD-CI	SD-CI(Q)	Experimental
$H - C_1$	1.0742 Å	1.0765 Å	1.076(2) Å
$C_1 - C_2$	1.3613 Å	1.3720 Å	1.376(8) Å
$C_2 - C_3$	1.3621 Å	1.3711 Å	1.376(5) Å

表 2 *Cyclic* -  $C_3H$  radical の回転定数

	SD-CI	Experimental
A	44.80 GHz	44.54 GHz
B	34.32 GHz	34.02 GHz
C	19.44 GHz	19.19 GHz

#### 4. 発表・出版実績または予定

大槻, 田中 分子構造総合討論会, 92 年 9 月 京都

H. Taiko, T. Noro, K. Tanaka Joint International Seminar on Atomic and Molecular Physics.

92 年 10 月 東京

大槻 物理学会 92 年 9 月 東京

大槻, 佐々木 J.Phys.B 投稿予定

分CE2施  
実 38,767  
許 38,400

化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

Theoretical studies on the classification of chemical reactions  
and the molecular design

○酒井 章吾、中村 方哉（大阪産大工）

### 1. 研究目的、内容

典型元素を含む化合物は、有機化学と無機化学の接点のキー化学として近年、実験的にも理論的にも興味もたれている。また化学反応に対する理論的、定量的予測を目的とする場合、化学反応の正確な解析を基に反応性の予測のための方法を探る必要がある。前回の重点のための研究会において、X-H結合へのAl原子の挿入反応の解析をan initio分子軌道法を用いて行ない、活性化エネルギーは金属原子からX-H分子への電子移動が重要な因子であることを指摘した。

本研究ではこれをさらにエーテル分子について検討し、先の結果に対する一般性への拡張の可能性を調べた。また同様な方法においてシリレンのSi-H結合への挿入反応の解析を行ない、この結果を基に置換基による反応の活性化エネルギーの予測の可能性をも検討した。

### 2. 研究方法、計算方法

分子軌道計算としてはHartree-Fock(HF)法、及び電子相関を考慮したMP法、MC-SCF法を用いた。反応経路を求めするためにIRC法を用いた。電子の動的過程を調べるためにLMO-centroid解析を行なった。基底関数としては3-21G, 3-21G(d), 6-31G(d), 6-31G(d,p), 及び6-311G(d,p)を用いた。

### 3. 研究成果

#### A. エーテルへのAl原子挿入反応

1990年にHoward, Mileのグループにより基底状態のAl原子がdimethylether(DME), diethylether(DEE), ethylene oxide, tetrahydrofuran(THF), trioxane,の C-H, C-C, C-O結合に挿入反応を起こすことをEPRの解析により報告された。そこで本研究ではエーテルとして、DMEと水分子へのAl原子の挿入反応の比較検討を行なった。

水分子とAl原子の反応は先の報告と同様にComplexの生成、遷移状態への反応経路である。

またDMEのC-O結合へのAl原子挿入反応のポテンシャルエネルギーを計算した結果、挿入反応の遷移状態はHF計算ではComplex(Al:DME)からの反応ポテンシャル面と生成物を生じるポテンシャル面がクロスすることが明かとなった。これはそれぞれの電子状態がお互いに一電子励起状態の関係にあり、それぞれのラジカル軌道の重なりが反応をとうして非常に小さいためである。もちろん両者の電子状態は同じ対称性に属するので、全空間でCAS-SCF計算を行なえば求められると考えられるが、小さな空間でのCAS-SCF計算ではHF計算と同様であった。クロス点でのエネルギーは最大値であり、より正確な（遷移状態での）エネルギーはこれよりさらに小さいと考えられる。

またDMEのC-H結合へのAl原子挿入反応のポテンシャルエネルギーの計算結果から、この反応では直接のC-H結合への挿入反応はなく最初Al原子による水素原子の引き抜き反応が起こり (TS-1)、Al原子とC原子の結合が生じ三員環化合物 (Compound II)を生成する。この反応の活性化エネルギーはAl原子によるメタンへのC-H結合への挿入反応に関して40-50 kcal/molと計算されている値とよく一致している。

またもっとも安定な化合物はC-H結合への挿入生成物Me-O-CH<sub>2</sub>-Al-H(Compound IV)ではなく三員環化合物であることが明らかである。挿入生成物(Compound IV)から三員環化合物への活性化エネルギーは1 kcal/mol以下であり挿入性生物はほとんど生成しないと考えられる。

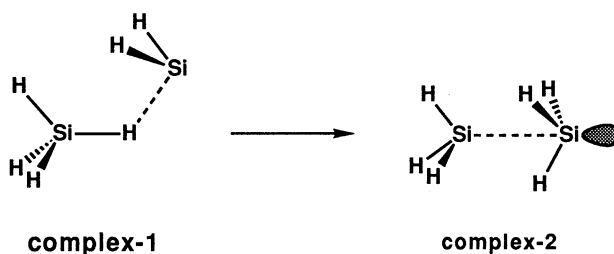
次に先のX-H結合へのAl原子挿入反応に関する結果をこの反応に適用する。水分子のO-H, DMEのO-C, C-H結合に対するAdiabatic Electron Affinity (AEA)はMP4/6-31+G(d,p)//HF/6-31G(d,p)計算によると83.0 kcal/mol, 56.1 kcal/mol, 100.6 kcal/molである。これから、挿入反応の容易さはO-C>O-H>C-Hの順となる。O-CとO-Hに関して

はAEAの値からの予測される結果と一致する可能性が十分考えられる。またC-H結合に関しては先の計算結果と一致している。

#### B. シリレン、ジメチルシリレンのシリランおよびメチルシリランのSi-H結合への挿入反応

シリランのSi-H結合へのシリレン挿入反応に関しては1984年にGordonらによりab initio計算の結果が報告されている。HF計算では反応にbarrierが生ずるが電子相関を考慮したMP計算ではbarrierがなくなり、この反応はdown hillの反応であること、またLMO解析からシリレンのローンペアーがあたらしいSi-H結合を生成する（シリランからシリレンへのプロトン移動）こと、またシリランの反応によって切れるSi-H結合の電子が新しいSi-Si結合を生成する反応メカニズムを示した。1992年、Walshらはこの反応の途中にComplexが生成することを実験的に見いだした。

本研究ではシリレンによるシリランのSi-H結合への挿入反応メカニズム及びそのメカニズムに基づいた置換基効果について検討を行なった。まず基底関数の違い、およびHF計算、MP計算による構造、反応機構の違いを調べた。その結果、HFとMP計算において求められたComplex、遷移状態の構造が大きく異なることが明らかとなった。また得られた反応座標に沿ったLMO-centroid解析の結果HF計算で得られた反応座標では先にGordonらによって報告されている反応メカニズムと一致したが、MP計算によって得られた反応メカニズムは大きく異なっていた。即ち反応はシリランから水素原子がアニオンとしてシリレンに付加し、シリルカチオン-シリルアニオン型の錯体を形成し、シリルアニオンのinversionによりジシリランが生成するというものである。



ここでシリランおよびシリレンにメチル基がついた系に対するbarrierを計算した結果、シリランにメチル基がついた場合はbarrierがほとんど変化しない。これは上記の反応メカニズムでシリランの置換基が影響を及ぼすのはシリランから水素原子がアニオンとして切れる部分であり、これはSi-Hの結合エネルギーに対応する。しかし置換基は結合エネルギーには大きく影響しないことと一致する。またシリレンにメチル基がついた系では大きなエネルギーbarrierが生ずる。これはシリルアニオンとジメチルシリルアニオンのinversionエネルギーの大きな差と一致するものである。またSchlegelらはSiF<sub>2</sub>によるシリランのSi-Hへの挿入反応のエネルギーをab initio法で計算し、非常に大きなエネルギーbarrierがあることを示した。これはSiHF<sub>2</sub>アニオンのinversionのエネルギーが非常に大きいことに対応する。このようにこの反応の置換基効果はinversionエネルギーによって決められることを明らかにした。

#### 4. 発表、出版実績または予定

- (1) 酒井 11th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry 92年8月 Montreal (Canada)
- (2) 酒井 分子構造総合討論会、92年9月 京都
- (3) 酒井 日本化学会第64秋季年会、92年10月 新潟
- (4) 酒井 J. Phys. Chem. 96、 8369 (1992)
- (5) 富山、酒井、西山、山田、Bull. Chem. Soc. Japan 66、299 (1993)
- (6) 酒井、中村、 J. Phys. Chem. 97、 4960 (1993)
- (7) 酒井 J. Phys. Chem. in press
- (8) 酒井 Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中

## 1. Multireference Moller-Plesset Perturbation Method

分子系や単一分子の動的挙動は、それらのもつ電子エネルギーの原子核配置に関する関数すなわちポテンシャルエネルギー曲面によって決まる。分子設計や化学反応制御を理論的に行うにはポテンシャルエネルギー曲面を高精度に求める必要があるが、ポテンシャルエネルギーの理論計算には現状でもなおさまざまな問題がある。1つは基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギーを全核配置についていかに精度よく求めるかという計算の信頼性であり、もう1つは多次元空間の特性点や特性曲線をどのようにして見つけるかという問題である。後者については Pulay や Pople らによって実用化されたエネルギー微分法が威力を発揮し、自由度の多い分子系の平衡構造や遷移状態を求める方法論が確立された。前者に関する電子相関理論も、ここ10年で著しい進歩を遂げ、少なくとも平衡構造近くの分子については電子状態を化学的精度で記述することが可能となり、理論化学者ばかりでなく、実験化学者にも広く利用されている。ところが現在の理論をもってしてもポテンシャル面を全核配置について高精度に記述することはきわめて困難な仕事である。もちろん大規模計算を厭わなければ、化学的精度でポテンシャルエネルギー曲面を計算することは可能である。しかしさまざまな制約のもとではポテンシャルエネルギー曲面を高精度に得ることができるのは小さな系に限られている。励起状態のポテンシャル面の計算の信頼性を高めるには、電子状態理論の中にも解決すべき課題は多い。

分子の量子力学的計算に化学が要求する数値的精度を期待するとすれば、多くの場合には Hartree-Fock 近似を越えて進む必要がある。1つの電子の座標のみを含む軌道 (orbital) の考えの出発点には、独立して運動する電子のイメージがある。独立粒子模型あるいは1粒子近似というものは自然現象を理解しようとする人間の思考形式の基本であり、同時に限界でもある。電子間の相関を取り入れることはこの基本的な描像からはずれることになる。したがって単体模型のイメージを保ちながら、粒子間相互作用を記述する有効な言葉をつくることが重要な課題となる。

電子相関エネルギーは電子対のエネルギーの和としてあらわされる。これは正確な波動関数に成り立つもので、正確な値がわからないかぎり数値的には役に立たないが、モデルを考えるヒントにはなりうる。電子相関の物理的イメージとしては、本質的に2つの電子の間の相関、つまり、 $N$ 電子系であれば、他の $(N-2)$ 電子のつく平均場の中で運動する2つの電子の相関としてとらえることができる。1960年代に Sinanoglu によって提唱されたモデルである。適当な電子対関数を使用して多電子系の波動関数をあらわすことが試みられた。それぞれの電子対関数を独立に決めることができれば都合がいい。Hartree-Fock 関数から出発すれば電子相関はクーロン相互作用によるものではなく、fluctuation potential によるものである。したがってそれぞれの電子対を独立に見積ってもよい近似になるものと期待された。ところが実際の分子系に適用してみるとこの近似は予想を裏切る惨めな結果を与えることが多く、独立電子対近似は粗すぎるとして次第に忘れ去られた。その後の電子相関理論の展開は、いかにして高次の‘電子対間の相関’を効果的に取り組むかが課題とされ、さまざまな理論が提唱されてきた。

定量的計算には3つのアプローチがある。変分法、摂動法、クラスター展開法である。いずれも有効な数学的方法であるばかりでなく、それぞれに自然哲学的要素を持っている。現在の電子相関理論はきわめて sophisticated (?) されたものとなり、計算も大規模化している。しかしなお現状は‘全核配置について基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を化学的精度で記述する’という目標からは程遠い。ときどき電子相関を表現する数学的方法論が間違っているのではないかと、間違った道に迷い込んだのではないかと疑いたくなるくらいである。理論や計算の様式は CI 計算、多体摂動法、クラスター展開法と変わるにせよ、処理しなくてはならない物理的問題は同一である。もう1度電子相関の物理的内容に立ち入ってその本質を見抜くことが求められているのではないだろうか。ただ盲目的に全エネルギーを下げる変分計算や高次摂動計算で化学的内容が豊かになるとはとも考えられない。

電子相関の本質はやはり電子対近似にある。電子対をそれぞれ独立に扱う近似は決して悪くないはずである。なぜ惨めな結果を与えたのだろうか？電子相関には大きく分けると2種類ある。1つは電子間の‘衝突’によるものであり、他の1つはエネルギーの縮退や電子やスピン結合の組み替えによるものである。独立電子対近似が適用できるのは前者のみである。質的に異なる2つの電子相関効果を同時に1つの枠組みで処理しようとしたこ

とに問題がある。質的に異なる電子相関効果には別々の処方箋を用意する必要がある。両者をまとめて同時に処理しようとするこれまでの理論はかえって問題を複雑にするだけである。縮退や電子の組み替えによる電子相関は(N-2)電子の作る平均場に大きな影響を与える。平均場さえきちんと求めることができれば、その中で運動する2つの電子の相関については独立電子対モデルが有効に働くはずである。縮退や電子の組み替えを表現するには多配置関数が有効であることがわかっている。縮退効果や電子の組み替えを取り込んだ関数(平均場)から出発すれば、残りの電子相関エネルギーの大部分は2つの電子の‘衝突’によるものである。これは数は多いが、2次の摂動法で評価しても十分よい近似になる。これが新しく開発した Multireference Moller-Plesset (MRMP)法の基本的考え方である。MRMP法は化学的精度で分子の電子状態を記述する理論である。これまでいろいろな化学現象に適用し、理論の精度と有用性を確かめてきたが、現在までのところ結果は予想以上に良好である。

例として図にはavoided crossingの例として  $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$  (HOH angle is 170)の解離曲線を示した。MRMP法は次のような優れた特徴を備えている。

- (1) 簡潔な概念で複雑な現象に高精度に切り込める理論である。電子相関は独立粒子モデルで計算された(N-2)電子のつくる平均場で運動する2個の電子の‘衝突’という描像をもっている。
- (2) 電子相関エネルギーが系の大きさに比例して増大するという size-consistency を満たしている。
- (3) 計算が簡単である。相関エネルギーを求めるのに対角化や繰り返し計算は必要なく、ただ単純に2次の摂動エネルギーの和をとるだけでよい。次世代のパラレル計算機に適したアルゴリズムであり、大きな系にも適用可能である。
- (4) 分子の解離を定量的に記述することができる。全ポテンシャルエネルギー面をバランスよく算出する理論である。
- (5) 開殻系や励起状態、イオン化状態などにも基底状態と同じように適用できる。

思い切った簡素化にもかかわらずよい結果を与えるのは、この理論の底に流れる論理が電子相関の本質をとらえている可能性が高い。特にこの方法は従来困難であったポテンシャルエネルギー面の計算や大きな系の電子相関の計算に適している。MRMP法の機動性が分子計算と理論の進歩にもたらす効果は今後ますます大きくなるものと期待される。

#### 文献

- (1) K. Hirao, Chem. Phys. Lett., 190, 374-380 (1992).
- (2) K. Hirao, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 26, 517-526 (1992).
- (3) K. Hirao, Chem. Phys. Lett., 196, 397-403 (1992).
- (4) K. Hirao, Chem. Phys. Lett., 201, 59-66 (1993).

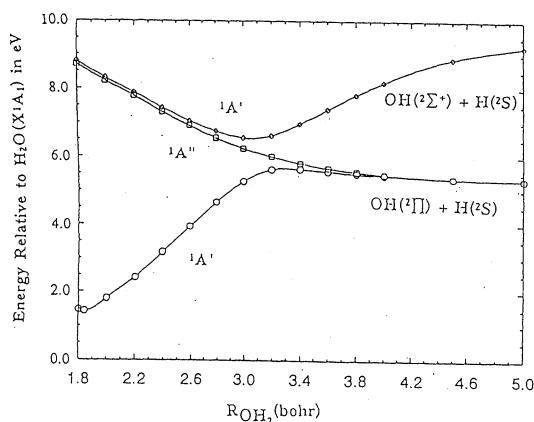


Figure. Avoided intersection of the  $1A'$ ,  $1A''$ , and  $1A'$  states at an HOH angle of 170°.  $ROH_1 = 1.84345$  bohr.

Table. Vertical excitation energies (eV) for water

State	Orbital sets a)				Experiment
	3-AVG	4-AVG	5-AVG	6-AVG	
$\pi 3s$ ${}^3B_1$	7.08	7.14	7.09	7.19	7.0, 7.2
${}^1B_1$	7.45	7.51	7.47	7.58	7.4, 7.49 A
$\pi 3p_y$ ${}^3A_2$		9.15	9.02	9.18	8.9, 9.1, 9.2
${}^1A_2$		9.32	9.14	9.32	9.1
$\pi 3p_x$ ${}^3A_1$				9.94	9.81, 9.80,
${}^1A_1$				10.16	10.17, 10.14 D
$\pi 3p_z$ ${}^3B_1$			10.13	10.23	9.98
${}^1B_1$			10.20	10.29	10.01, 9.996 C
$n 3s$ ${}^3A_1$	9.18	9.22	9.14	9.28	9.3
${}^1A_1$	9.63	9.69	9.65	9.72	9.67, 9.73 B
$n 3p_y$ ${}^3B_2$				10.94	11.1
${}^1B_2$				11.05	11.3
$\pi$ IP	12.37	12.48	12.47	12.56	12.62
$n$ IP	14.38	14.47	14.54	14.59	14.74
$E_T$ (hartree)	-76.25173	-76.25419	-76.25595	-76.26184	

a) The number of states to be averaged in the CASSCF calculation.

## 2. 六配位亜鉛二価イオンの水交換反応についての理論的研究

溶液中に存在する金属イオンは、溶媒分子を単に配位しているだけでなく常に配位している溶媒分子と配位していない溶媒分子を交換していることがNMRの測定などから分かっており、溶媒交換反応と呼ばれている。このような錯形成反応の反応機構は元の錯体に対して配位子が一つ少ない中間体を経て反応が進む解離機構、逆に配位子が一つ多い中間体を経て反応が進む会合機構、中間体をもたずに協奏的に反応が進んでいく交替機構に分類される。さらに交替機構はより解離した遷移状態を通過するか、より会合した遷移状態を通過するかによって、それぞれ解離の交替機構と会合的交替機構に分類されている。水中での六配位正八面体構造の第一遷移系列二価イオンの溶媒交換反応について、周期表の左へ行くほど会合的交替機構、右に行くほど解離的交替機構で反応が進みやすいことが各種活性化パラメーターを用いて推定されている。

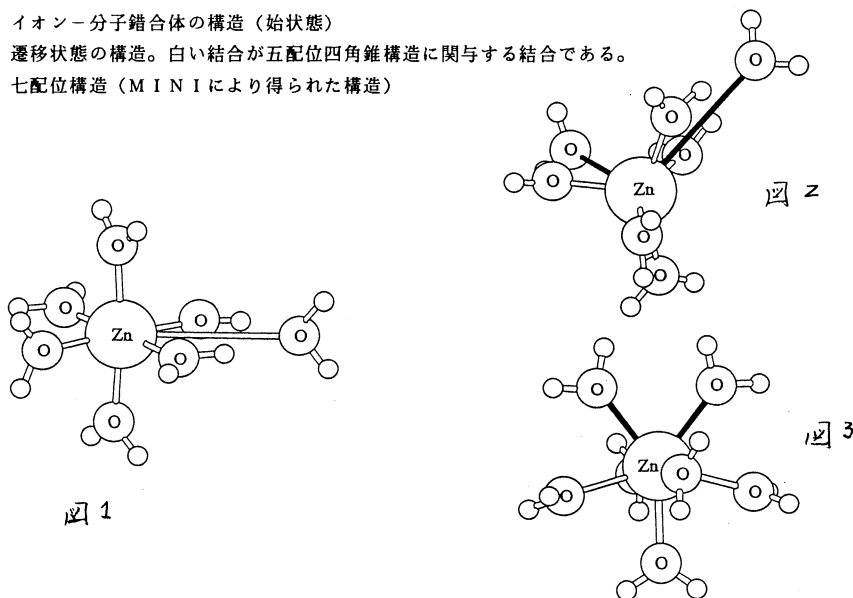
本研究では、分子軌道法を用いて遷移系列の右極限として、既知のデータから解離的交替機構であると推定される、亜鉛二価イオンの水交換反応の反応径路を決定する。配位する水の数、第一遷移系列の二価イオンの標準的な配位数である6であるとした。対イオンは反応に関与しないと考えて考慮しなかった。亜鉛6水和物の構造最適化は、 $T_h$ 対称性で行った。この亜鉛6水和物に対して第7番目の水を近づけていったときの各距離での構造最適化を行って反応のポテンシャル面を求めた。用いた基底関数はZn上にWachtersのdouble-zeta関数を置き、d関数のみをtriple-zetaにして、p関数( $\alpha_p=0.123$ )を加えて0、Hには、Dunningのdouble-zeta関数を置き、分極関数( $\alpha_o=0.85$ )を置いたものである。使用プログラムは、Gaussian90のIBM/RS6000 Version である。基準振動が、正であることから、 $T_h$ 対称性六配位状態は安定である。この六配位構造に水分子を近づけて行くと、中心金属 $Zn^{2+}$ と水の酸素の距離が約4 Åのところから緩やかなエネルギー極小点が存在する。水分子は $ZnO_6$ がなす八面体の稜の両端の水分子が第七番目の水分子の酸素部分と距離約2 Åの水素結合をつくって稜方向から接近する。このイオン-分子錯合体では、中心の $Zn^{2+}$ と水分子との距離がかなり離れていること、最小の基準振動が $22cm^{-1}$ と非常に小さいことから、侵入する水分子は非常に緩く水素結合していると考えられる。遷移状態は、亜鉛と侵入する水分子と脱離する水分子の酸素の距離が3.9 Åほど離れたところにある残りの五つの水分子が正方錐を形成している構造である。この遷移状態は、最初のイオン-分子錯合体に対して3 kcal/mol ぐらい高いエネルギー状態にある。一方、会合的交替機構の遷移状態と考えられる五角双錐七配位型構造のエネルギーは、約15 kcal/molと大きい。五角双錐構造は水分子間の反発が大きく不安定であると考えられる。第一遷移系列の右極限として亜鉛二価イオンの水交換反応が解離的機構で進行するものと考えられる。

それぞれの状態の分子軌道は $Zn^{2+}$ と水の軌道にそれぞれ分けることができ、 $Zn-O$ 結合の間に軌道の混合はほとんど見られない。また、LUMOはほとんど $Zn^{2+}$ の4s軌道からなっている。これらの結果から、反応の進行方向は静電的な相互作用によってほとんど決まっていることが予想される。

図1 イオン-分子錯合体の構造(始状態)

図2 遷移状態の構造。白い結合が五配位四角錐構造に関与する結合である。

図3 七配位構造(MINIにより得られた構造)





### 3、 非断熱遷移を起こすポテンシャル面間での交差線上の最安定点の決定法

電荷移動反応やイオン-分子反応などでは、準縮退したポテンシャル面間で状態間遷移を引き起こす非交差領域が存在する。多原子分子の場合には、Diabatic波動関数を使うことにより非交差領域はポテンシャル面間のSEAMとして表される。このSEAMの最安定点において非断熱遷移が起こり、状態間遷移反応が進行する確率が最も高い。これらのポテンシャル面間のSEAMの最安定点を効率よく決定できる解析的手法が望まれている。我々はMR-MP法の解析的微分法により、エネルギーの勾配と非断熱遷移項を同時に求め、ポテンシャル面間のSEAM上の安定点の最適化を行う理論を考案した。MR-MP法の利点は、基底状態と励起状態を同時に決定することができる上に、「大きさについての無矛盾性」を合わせもつなど、非断熱遷移過程を含む化学反応を扱う上で望ましい条件を備えていることである。

非断熱遷移を起こすポテンシャル面間での交差線上の最安定点の決定するため、ラグランジュ・ニュートン法をMR-MP法に適用した。ラグランジュ・ニュートン法の拘束条件として、MR-MP波動関数をユニタリー変換したDiabatic波動関数により得られるポテンシャルエネルギーの差が零になることを最適化の条件とした。

$$L(\mathbf{R}, \lambda) = W_I E_I + W_J E_J - \lambda [\cos 2\theta (E_I - E_J) + 2 \sin 2\theta H_{IJ}] \quad (1)$$

ここで $E_I$ 、 $E_J$ はそれぞれの状態のエネルギー、 $W_I$ 、 $W_J$ は状態の重みである。また $\theta$ はユニタリー変換の変換パラメータであり、 $\lambda$ はラグランジュの未定乗数である。SEAM上の最安定点を求める問題は、このラグランジュ・ニュートン方程式について、核座標とラグランジュの未定乗数の微分がそれぞれ零になることに言い替えられる。

$$\nabla_{\mathbf{R}} L = W_I \mathbf{g}_I + W_J \mathbf{g}_J - \lambda [\cos 2\theta \{(\mathbf{g}_I - \mathbf{g}_J) + 4 H_{IJ} \partial\theta/\partial\mathbf{R}\} - \sin 2\theta \{2 (E_I - E_J) \partial\theta/\partial\mathbf{R} - \mathbf{g}_{IJ}\}] \quad (2)$$

$$\nabla_{\lambda} L = \cos 2\theta (E_I - E_J) + 2 \sin 2\theta H_{IJ} \quad (3)$$

ここで式(2)の中の $\partial\theta/\partial\mathbf{R}$ を最適化の各サイクルで近似的に動径結合による非断熱遷移に等しいものとする。したがってラグランジュ・ニュートン方程式が収束するまで、それぞれの構造におけるFroceと動径結合による非断熱遷移を求める必要がある。まずMR-MPエネルギー勾配は、通常のCASSCFエネルギーに関する一次微分と、次式で表わされるMR-MP法の摂動エネルギーに関する一次微分の和となる。

$$\frac{\partial E_{\text{MR-MP}}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} = \sum_{\lambda}^I \sum_{\lambda'}^K \left[ 2 \frac{\partial C_{\lambda}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{C_{\lambda\lambda'}^I [V_{\lambda\lambda'}]^2}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} - \frac{\partial \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{[C_{\lambda}^I V_{\lambda\lambda'}]^2}{[\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I]^2} + 2 \frac{\partial V_{\lambda\lambda'}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{[C_{\lambda}^I]^2 V_{\lambda\lambda'}^I}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} \right] \quad (4)$$

また動径結合による非断熱遷移は、次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_J | \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_I \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\lambda=\mu}^J C_{\lambda}^J \frac{\partial C_{\lambda}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} + \sum_{\mu}^J \sum_{\lambda}^I C_{\mu}^J C_{\lambda}^I \left\langle \Psi_{\mu} \left| \frac{\partial \Psi_{\lambda}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right. \right\rangle \\ &+ \sum_{\lambda=\mu}^J \sum_{\lambda'=\mu'}^I \left[ C_{\lambda}^J \frac{\partial C_{\lambda}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{[V_{\lambda\lambda'}]^2}{[\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}]^2} + C_{\lambda}^J C_{\lambda'}^I \left\{ \frac{\partial V_{\lambda\lambda'}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{V_{\lambda\lambda'}^I}{[\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}]^2} - \frac{\partial \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \frac{[V_{\lambda\lambda'}]^2}{[\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}]^3} \right\} \right] \\ &+ \sum_{\mu}^J \sum_{\mu'(\neq\mu)}^I \sum_{\lambda'}^J \sum_{\lambda(\neq\lambda')}^I C_{\mu}^J C_{\lambda'}^I \frac{V_{\mu\mu'} V_{\lambda\lambda'}}{\Delta \varepsilon_{\mu\mu'} \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}} \left\langle \Psi_{\mu'}^{(1)} \left| \frac{\partial \Psi_{\lambda'}^{(1)}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right. \right\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

これによりポテンシャル曲面の勾配と非断熱遷移項を得るには、分子軌道の係数の微分量と配置の係数の微分量を決定するCP-SAMCSCF ( Coupled-Perturbed State-Averaged MCSCF ) 方程式が求められればよい。

現在この理論を用いたプログラムの作成を行っている。この手法が、遷移状態分光学の実験分野と連携して化学反応の本質に迫る解析手段になる、と期待している。

分 CH8 施  
 実 63,966  
 許 64,000

遷移金属化合物および合金の電子構造

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○ 森永正彦、江崎尚和、斎藤淳一、湯川 宏、京武 順、一色泰志、高橋泰夫、南部智憲  
 (豊橋技科大)

1. 研究目的・内容

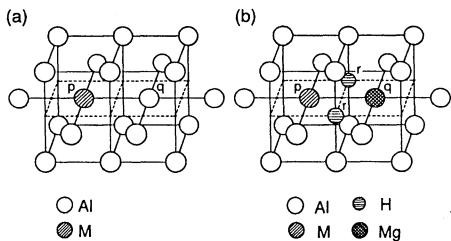
従来のバンド理論とは違う分子軌道理論の立場から材料を理解するため、これまで種々の化合物および合金の電子構造を計算してきた。そして電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探求するとともに、その成果を材料設計に適用してきた。平成4年度の研究では、(1)最近注目されている金属間化合物の結晶構造を予測するための結晶構造マップの作成、(2)マグネシウム中の合金元素の電子状態の計算、(3)アルミニウム中の合金元素ならびに水素の電子状態の計算を、主なテーマとして取り上げた。本レポートでは、これらのうち、(3)の結果を中心に報告することにする。

アルミニウムに代表される軽金属材料は、自動車をはじめとする各種輸送機関に使われている。その一層の軽量化は、燃料消費の節減を可能にし、ひいては最近の地球環境・エネルギー問題を解決するため必要なことである。材料強度の向上が軽量化を可能にするため、近年、高強度アルミニウム合金の開発競争が国内外で活発に繰り広げられている。しかしながら高強度合金には必ずと言っていいほど、応力腐食割れが起ころるので、これを防ぐ必要がある。割れ発生メカニズムの一つとして、水素が関与した水素脆性であるという考え方もあるが、多くは不明である。これらの背景のもと、本研究では2~4成分系のクラスター模型を使って、アルミニウム中の各種原子間の相互作用をシミュレートした。

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X $\alpha$ クラスター法を用いた。京都大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを使った。計算に用いたクラスター模型を図1に示す。(a)は(M·Al)Al<sub>18</sub>クラスターである、(b)は(M·Mg·H<sub>2</sub>)Al<sub>18</sub>クラスターである。ここでMは合金元素である。前者のクラスターでは、p位置にM原子が、またq位置にAl原子が置かれ、その周りは最近接Al原子で囲まれている。このクラスターを使って、アルミニウム中のAl-M原子間の結合状態を調べた。

一方、後者の(b)のクラスターでは、MとMg原子(a)がそれぞれp、q位置を占め、その近傍のr位置に水素が2個置かれている。比較のため、水素を含まない(M·Mg)Al<sub>18</sub>クラスターでも計算した。そして、Mg-H原子間の相互作用と、第3元素Mによる、その相互作用の変化を見積った。



3. 研究成果

(1) アルミニウム中の合金元素の電子状態

次の差電子密度、 $\Delta\rho_1$ を計算した。

$$\Delta\rho_1 = \rho[(M\cdot Al)Al_{18}] - \rho[(Al\cdot Al)Al_{18}]$$

ここで $\rho[\dots]$ は、対応するクラスターの電子密度である。従って、 $\Delta\rho_1$ は合金元素M

図1 計算に使用したクラスター模型、  
 (a)(M·Al)Al<sub>18</sub>クラスターと  
 (b)(M·Mg·H<sub>2</sub>)Al<sub>18</sub>クラスター。

の添加による電子密度の変化を表す。  
 (100)原子面の $\Delta\rho_1$ の計算結果を図2に示す。これらの図で、 $\Delta\rho_1 > 0$ の領域は実線で、また $\Delta\rho_1 \leq 0$ の領域は点線で示されている。従って、実線の領域は合金化によって電子密度が増えたことを、また点線の領域は減ったことを表している。各図において置換原子位置での大きな実線または点線のピークは、単にM原子とAl原子との間の全電子数の違いによって現れたものである。

合金化に伴う電子密度分布の変化は、(a~d)の非遷移金属よりも(e~h)の遷移金属の方が大きい。このことは、Al中への合金元素の固溶限と関係している。すなわち、あまり電子状態を変化させない非遷移金属は比較的固溶するが、TiやCrのようにそれを大きく変える元素は固溶しにくいといえる。

興味深いことには、(e)のTiや(f)のCrにおいて、置換元素近傍にあるAl原子間には過剰の電子が集まっている(図中、記号1)。この傾向はTi>Cr>Co>Cuの順に小さくなっている。またMullikenのpopulation analysisに従って原子のイオン性を計算すると、Ti>Cr>Co>Cuの順に正から負に変わる。これよりTi原子から周りのAl原子の方へ電荷移行が起こり、周りのAl-Al原子間の結合が強くなっていることがわかる。またTi原子の大きさも正に帯電することにより小さくなる。この結果、大きなTi原子を添加するほど、Alの結晶格子が小さくなるという珍しい現象が起こる(図3参照)。このような現象は電子状態をあまり変えない非遷移金属では起こらず、大きな原子をいれるとAlの結晶格子もそれにつれて、大きくなるという通常の変化をする。

## (2) Mg-H原子間の相互作用と合金効果

ここでも、差電子密度、 $\Delta\rho_2$ を計算した。

$$\Delta\rho_2 = \rho[(M \cdot Mg \cdot H_2)Al_{1.8}] - \rho[(Al \cdot Mg \cdot H_2)Al_{1.8}]$$

従って、この $\Delta\rho_2$ は水素原子があるときに、AlをMで置換した場合に生じる電子分布の変化を表している。さらに以下のように $\Delta\rho_3$ も計算した。

$$\Delta\rho_3 = \rho[(M \cdot Mg)Al_{1.8}] - \rho[(Al \cdot Mg)Al_{1.8}]$$

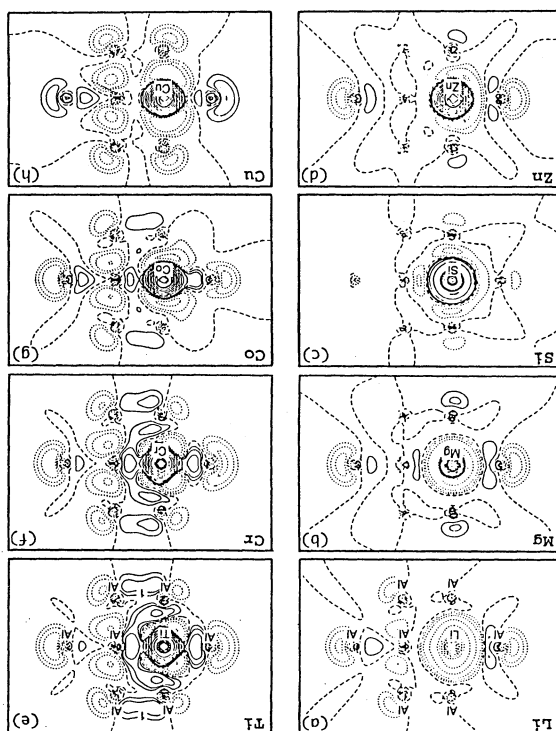


図2 (M·Al)Al<sub>1.8</sub>クラスターの(100)原子面の差電子密度分布、 $\Delta\rho_1$ 。(a)~(d)は非遷移金属、(e)~(h)は遷移金属の結果。

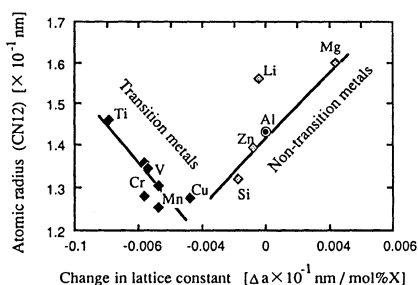


図3 合金元素の原子半径とAl中での格子定数の変化。

言うまでもなく、この $\Delta\rho_3$ は水素原子のないときに、Mg原子近傍のAlサイトをMで置換したときの電子分布の変化を表す。 $\Delta\rho_2$ 、 $\Delta\rho_3$ を比較することによって、水素原子が電子分布にどのような影響を及ぼすかがわかる。合金元素が遷移金属のときの結果を図4に、また非遷移金属の結果を図5にそれぞれ示す。いずれの図においても、(a~d)が水素がある場合の $\Delta\rho_2$ 、(a'~d')が水素がない場合の $\Delta\rho_3$ の結果である。

(i) 遷移金属合金元素の場合

図4(a)のTiの場合、水素原子(H)近傍の電子密度が非対称になっている(図中の記号2)。すなわち過剰な電子がTi原子の方へ偏って存在している。このことより、Al中でTi-Hは強い相互作用をもつことがわかる。図4(b)に示すCrでも同様な傾向が見られるが、Co, Cuではこのような傾向はない。TiやCrがHと強い相互作用をすることは、それらの水素化物の生成熱が大きいことと良く対応している。

また(a)と(a')を比較することにより、水素があるときには、Ti-Mg原子間に過剰な電子(図中の記号3)が存在していることがわかる。言い換えれば、水素原子が近傍にあることにより、Ti-Mg原子間の結合は強まるといえる。しかし水素原子位置を除けば、(a)と(a')は全体的にはよく似ている。一方、Cuの場合、図4(d)の $\Delta\rho_2$ と(d')の $\Delta\rho_3$ とは、かなり違っており、水素原子の存在が周囲の原子間の電子分布を大きく変えることが分かる。すなわち、Ti原子は水素原子と強く相互作用するが、Mg原子と水素原子の相互作用の大きさをあまり変えない。逆にCu原子は水素原子とはあまり相互作用しないが、Mg-H原子間や他の原子間の相互作用の大きさを著しく変える。

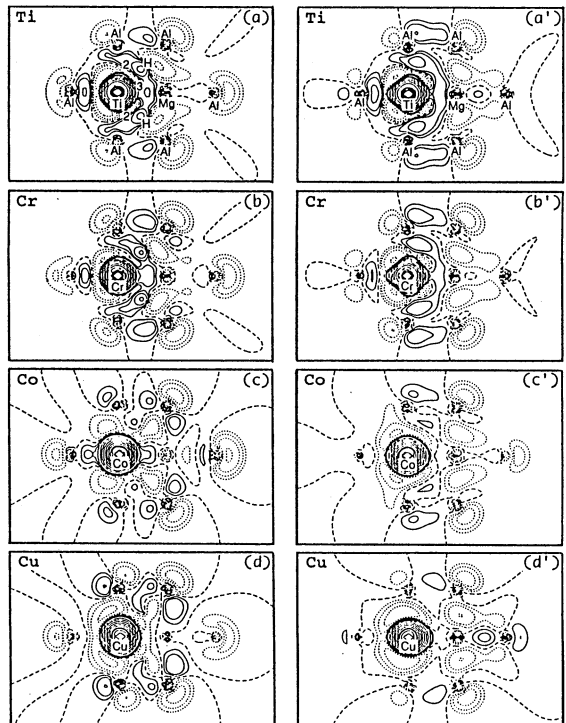


図4 合金元素が遷移金属のときの(100)原子面の差電子密度分布、(a)~(d)は $\Delta\rho_2$ 、(a')~(d')は $\Delta\rho_3$ 。

(ii) 非遷移金属合金元素の場合

図5に示すように、水素原子によって電子分布が変化する。例えば(a)のLiや(b)のMgの水素原子位置の近くの電子密度分布は非対称である(図中の記号4)。すなわちTiやCrで見られたように、LiやMg側に電子分布が偏っている。このことより、Li-H、Mg-Hの相互作用は大きいことが分かる。一方、(c)のSiにおいては、LiやMgの場合とは逆に、Siサイトから逃げるような方向に電子が分布している(図中の記号5)。すなわち、Si-H原子間には斥力が働いている。このことは、Siが含まれている場合Al中への水素の溶解度が減少するという実験結果と良く対応している。興味深いことには、図(c)の記号6で示すように、水素原子近傍のAl原子間には過剰な電子が分布している。この意味で、Siは水素脆性を抑える効

果のある原子かもしれない。これとは反対に、Znの場合は、図(d)の記号7で示すように、Al原子間には電子が不足している。その代わり、記号8で示すようにMg-Al原子間の電子密度は増加している。また水素位置にはピークが見られない。これらのことにより、Znは水素脆性を抑える効果があまり期待できない元素であると思われる。

このように、本研究によりアルミニウム中の合金元素の特徴を明瞭に浮かび上がらせることができた。また、実用上重要なAl-Mg系に合金元素を入れたとき、それが水素とどのような相互作用をするかについても、定性的ではあるが明らかになった。例えば、同じ3d遷移金属でもTiとCrは水素と強く相互作用するが、CoやCuではそれほどではない。非遷移金属のLiやMgは水素と強く相互作用するが、SiやZnはそれほどでないということがわかった。

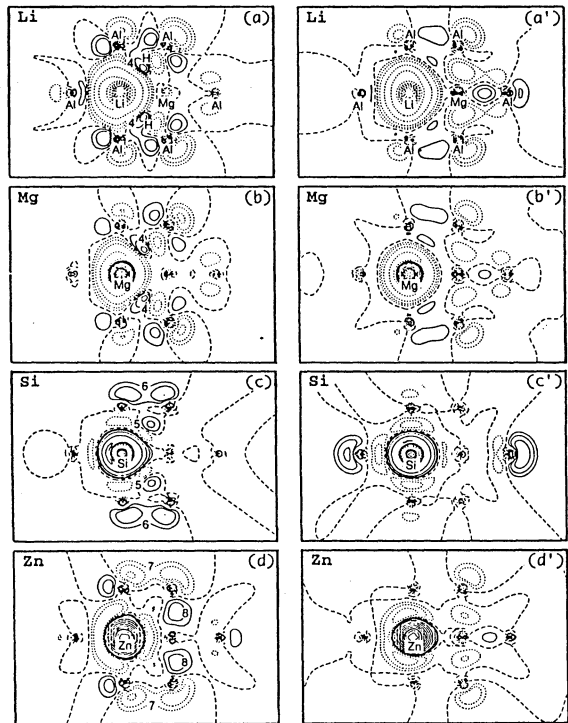


図5 合金元素が非遷移金属のときの(100)原子面の差電子密度分布、(a)~(d)は $\Delta\rho_2$ 、(a')~(d')は $\Delta\rho_3$ 。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 江崎、森永、湯川、足立: Philosophical Magazine A **65** (5) 1249 (1992)
- (2) 森永、村田、江崎: 日本金属学会会報 **31**(7), 599 (1992).
- (3) 江崎、森永、楠、土田: 鉄と鋼 **78**(8), 1377 (1992).
- (4) 森永、斎藤、森下: 軽金属 **42**(11), 614 (1992).
- (5) 森永: 工業材料 **40**(6), 39 (1992).
- (6) 斎藤、森永: 金属 **92**(10), 15 (1992).
- (7) 森永: 「機能性材料研究の最近の進歩」日本金属学会; 日本鉄鋼協会東海支部、学術討論会、1992年12月、pp.59-66.
- (8) 森永: 超高温材料シンポジウム'92 in 「たじみ」1992年12月3-4日、pp.41-49.
- (9) 加藤、加納、井上、一色、斎藤、吉田、森永: 日本金属学会誌 **57**(2), 233 (1993).
- (10) 江崎、森永、渡辺: Electrochimica Acta, **38**(4), 557 (1993).
- (11) 森永: Computer Aided Innovation of New Materials II, eds. M.Doyama et al., Elsevier Science Publishers B.V.(1993), pp.1475-1480.
- (12) 森永、鎌土: Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **1**, 151 (1993).
- (13) 湯川、森永、高橋: International conference on Computer-assisted Materials Design and Process Simulation, 1993, Tokyo, ISIJ, in press.
- (14) 斎藤、江崎、森永、村田: 同上
- (15) 京武、村田、森永: J. Appl. Cryst. 投稿中.

分	CJ6 施
実	5,448
許	23,600

## ポテンシャル関数を用いた分子計算

### Molecular Calculations using Potential Functions

○大澤映二、本多一彦、後藤仁志\*、大澤秀一、吉田満帆、秦李之、大和賢、品川正勝、Valentin Gogonea  
 斉藤信久、酒木聞多（豊橋技術科学大、\*北大理）

#### 1. 研究目的・内容

##### 1) セコ酸誘導体の立体配座解析

抗生物質として有名なエリスロマイシンの合成における前駆体であるセコ酸誘導体について、その閉環反応のメカニズムを重要な配座異性体をもれなく発生することにより解明する。

##### 2) フラーレンの分子軌道法による理論的研究

分子軌道法によりフラーレン二量体の相互作用をくわしく解析することによりフラーレンが本質的に備えてる電子構造的特徴について考察し、フラーレンの核成長機構を明かにしていく。

##### 3) 分子間ポテンシャル関数の開発と分子シミュレーションへの応用

#### 2. 研究方法・計算方法

1) 配座発生プログラム CONFLEX3 を用いてセコ酸誘導体の配座異性体を発生させ、環化を促す立体構造的な因子を考察した。

2) フラーレンはその非常に歪んだ構造から、分子表面に垂直な P 軌道同志が大きな分子間反発を受けることなしに近づくことができ、様々な結合様式が考えられる。二分子の様々な配向を考え、どのような場合実際に結合生成が可能かを調べた。フラーレン二量体の計算には、半経験分子軌道プログラム MOPAC6 を分子研計算センター用に移植し使用した。

3) ポテンシャル関数を決定するための参照エネルギーを *ab initio* 法により計算し、この相互作用エネルギーを再現するように、ポテンシャル関数のパラメータの決定を行った。*ab initio* 計算には HONDO7 を使用した。

#### 3. 研究成果

1) マクロリド抗生物質のアグリコンを合成する場合、セコ酸のマクロラクトン化により合成を行うことが多く、この大員環の構築が全体の合成の鍵段階である。セコ酸の置換基の種類、位置によって微妙な影響を受けるマクロラクトン化の様々な成功例や失敗例が報告されているが、一般に閉環しやすいセコ酸を予測することは難しい。そこでセコ酸の配座が予測できれば合理的な合成計画を立てることが可能であると考え、CONFLEX を用いて数種類のセコ酸と閉環後のマクロラクトンの配座発生を試みた。

現在、セコ酸 1 とマクロラクトン 2（図 1）について計算が終了しているだけで、具体的な考察はできない。しかしながら、その他計算中のセコ酸とマクロラクトン配座の予備解析を含めて検討すると、浜田等（北大薬）の合成結果をかなり定量的に説明できるようである。

すなわち、高収率で閉環するセコ酸の配座は反応点が接近しているか、1本の骨格結合の回転により反応点が接近するような構造をしている。一方、低収率あるいはまったく閉環しないセコ酸の配座は反応点がかなり離れているか、たとえ接近していても大きな配座変換あるいは無理な歪みを強いらなければ閉環不可能な構造をしている。さらに計算を進めて十分な配座発生と解析を試みる予定である。

2) モノ付加体の C<sub>60</sub>分子 2つが 1本の単結合によって結合した二量体には中心の単結合周りの回転に伴う配座変換があるが、もっとも回転障壁が低いと考えられる水素付加体 [H-C<sub>60</sub>]<sub>2</sub> ですら約 16 kcal mol<sup>-1</sup> と比較的大きい値を示すことがわかった。また中心の結合近くにある置換基が高高くなるとアンチ配座よりもゴーシュ配座の方

が安定化することがわかった。これは置換基同士の引力によるもので t-Bu では約 10 kcal mol<sup>-1</sup> も安定することがわかった。

また現在まで実験的に明らかにされている 6 員環に共有される結合のオレフィン性に注目すると C<sub>60</sub> 同士の光化学的 [2+2] あるいは [4+4] 付加環化反応による二量化が考えられる。これらの熱力学的安定性を半経験的分子軌道法から求めるとシクロブタンを中心を持つもの (図 2) が他のものよりも原子一個あたりの生成熱で 0.3 から 0.6 kcal mol<sup>-1</sup> ほど安定であることが示された。

3) ポテンシャル関数は分子間の重なり積分と原子核上の点電荷間の相互作用で表されるが、精度のよい ab initio 計算の相互作用エネルギーを再現するには、ab initio 計算と同じ基底関数を用いた重なり積分を計算することが理想的である。しかし大きな基底関数を用いると、シミュレーションの際の計算時間が膨大になってしまう。簡便な基底関数を用いた ab initio 計算で、精度のよい ab initio 計算の相互作用エネルギーを再現するには MINI2 基底関数を用い、counter poise 補正を行えばよいことがわかった。そこで、この MINI2 基底関数を用いた重なり積分を使ったポテンシャル関数で DZP 基底の ab initio 計算から得られた相互作用を、表現することを試みた。図 3 にメタン二量体の結果を示す。また表 1 にポテンシャルパラメータを示した。a) の SCF の相互作用エネルギーは非常によく再現していることがわかる。b) の電子相関 (MP2) を加えた相互作用エネルギーに、このポテンシャル関数を適応した場合、一致が悪くなっていることがわかる。これは今の関数形では、分散力による寄与に対応する項が不足しているためである。今後、この分散力による寄与を検討していく予定である。

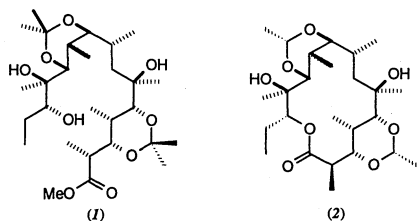


図 1 (1) セコ酸、(2) マクロラクトン

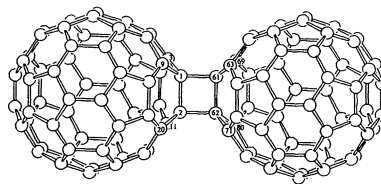


図 2 [H-C<sub>60</sub>]<sub>2</sub> の構造

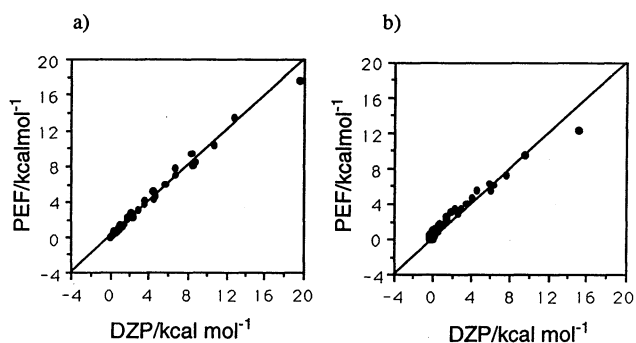


図 3 メタン二量体のエネルギー相関図。  
a) SCF b) MP

表1 ポテンシャルパラメータ<sup>a</sup>

CH <sub>4</sub>	SCF	MP
CH-CH	0.313482	0.203714
CH*-CH	0.059598	0.053000
σ <sup>b</sup>	0.34	0.57

a 計算に用いた配向は 76

b 標準偏差 kcalmol<sup>-1</sup>

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 大澤、吉田、本多、大澤、日本化学会第 64 秋季 1992 年 10 月新潟
- (2) 加藤、本多、大澤、第 6 回分子シミュレーション討論会、1992 年 12 月金沢
- (3) 本多、北浦、西本、Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 3122 (1992)
- (4) 後藤、大澤、J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 187 (1993)
- (5) 後藤、川島、櫻村、森本、大澤、品川、J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 印刷中
- (6) 浜田、彦田、米光、大澤、後藤、Tetrahedron Lett. 投稿準備中

分CKφ施  
 実 15,757  
 許 17,200

RPA/LORG法による視物質の電子構造と化学シフトの解析  
 The Analysis of Electronic Structure and NMR Chemical Shift  
 of Visual Pigments by the RPA/LORG Method

○櫻井 実・和田光人・古木隆生（東工大生命理工）

1. 研究目的

視物質ロドプシン（Rh）のモデル系としても研究されているバクテリオロドプシン（bR）の場合、その活性中心にあるレチナール発色団の構造は、6-*s*-トランス型であると言われており、そのことが吸収波長制御の主要因の一つと考えられている。本プロジェクトでは、このレチナール発色団の環状部分と鎖状部分のねじれ角を、化学シフト計算の立場から検証することを目的としている。

2. 計算方法

レチナールアナログ1（Figure 1）を用い、C5 = C6 - C7 = C8二面角（ $\phi$ ）に対する化学シフトの依存性を調べた。着目する $\phi$ の値を固定し、そのほかの幾何構造はすべてプログラムMOPACを用いPM3法により構造最適化した。この際には、化学シフト計算には、HansenとBowmanの開発したLORG（Localized Orbital / Local Origin）法に基づくプログラムRPACを、Gaussian80（一部改変）と接続して用いた。この方法では、化学シフトの常磁性項にRPA（Random Phase Approximation）の理論を適用し、各局在分子軌道に複素位相因子を作用させ、ゲージ依存性をなくしている。基底関数系は、4-31Gを用いた。この基底を用いた場合には、計算値は実験値を定量的に再現することを、全トランスレチナールの化学シフト計算により確認した（Figure 2）。

3. 研究成果

計算の結果、環状部分のC5と鎖状部分のC8の化学シフトの等方回転平均値（ $\sigma_{iso}$ ）は、 $\phi_{6-7}$ に対して周期的に変化することが見出された。化学シフトテンソルの主値を高磁場側から $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分と定義すると、不飽和炭素核の場合、 $\sigma_{11}$ 成分は共役系に

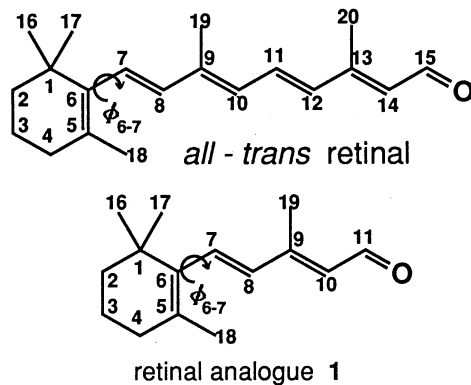


Figure 1



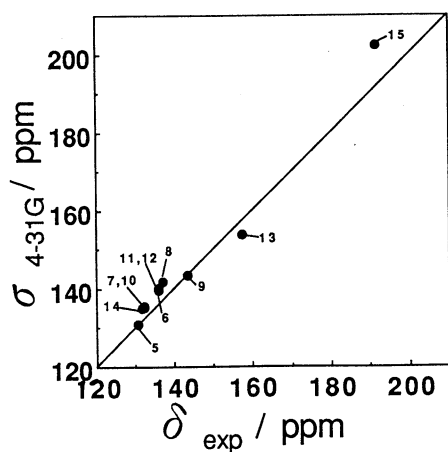


Figure 2 Comparison of the 4-31G and the experimental  $^{13}\text{C}$  shieldings for the unsaturated carbons of *all-trans* retinal (from  $\text{CH}_4$ , in ppm). Experimental data are taken from Harbison et al. (JACS, 107, 4809, 1985).

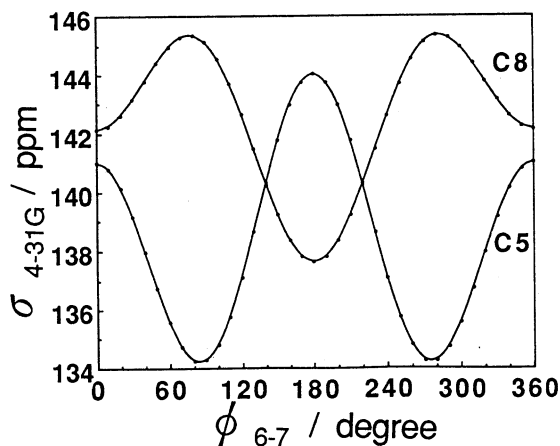


Figure 3 Correlation between the 4-31G  $^{13}\text{C}$  shieldings for the retinal analogue 1 and the  $\phi_{6-7}$  value.

対して垂直方向を指し、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分は共役系平面内にある。C5、C8共に、 $\phi_{6-7}$ に対して、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分は周期的に変化するが、 $\sigma_{11}$ 成分はほとんど変化しない。また、Mulliken Population解析により、atomic bond population及びcharge distributionを調べたところ、共役系の分断・回復が約 $180^\circ$ 周期で繰り返されることがわかった。これらのことから、C5及びC8の $\sigma_{iso}$ の周期性起源は、C16、C17あるいはC18メチル基と8位の水素との立体障害にあるというより、共役系の分断・回復にあるといえる。周期性をもつこと確認された $\sigma_{iso}$ の値は、次式で示す2次までの $\phi_{6-7}$ のフーリエ級数でかなりよく近似できる (Figure 3)。

$$\sigma_{C5} = 138.4 - 1.466\cos\phi_{6-7} + 4.238\cos 2\phi_{6-7} \quad (1)$$

$$\sigma_{C8} = 142.4 + 2.729\cos\phi_{6-7} - 2.368\cos 2\phi_{6-7} \quad (2)$$

特に、C6-C7結合まわりのコンフォメーションが捻れ型 ( $\phi_{6-7} \cong \pm 90^\circ$ ) から平面6-s-トランス型 ( $\phi_{6-7} \cong 180^\circ$ ) になった場合、 $\sigma_{C5}$ は低磁場側へ約10 ppm、 $\sigma_{C8}$ は高磁場側へ約8 ppm高磁場シフトする。また、捻れ型の場合、 $\sigma_{C8}$ は $\sigma_{C5}$ に対して約11 ppm低磁場側にあるが、平面6-s-トランス型の場合には、 $\sigma_{C8}$ は $\sigma_{C5}$ に対して約6 ppm高磁場側にある。これらのことを考せ、Rh及びbR中のレチナル発色団の構造は、それぞれ、捻れ型、平面6-s-トランス型に近いという結論に達した。

#### 4. 発表・出版実績

- |                |                                               |
|----------------|-----------------------------------------------|
| 和田、櫻井、井上、田村    | 日本化学会第65春期年会、93年3月東京                          |
| 古木、櫻井、井上、原田    | 日本化学会第65春期年会、93年3月東京                          |
| 古木、細川、櫻井、井上、中條 | J. Am. Chem. Soc., <u>115</u> , 2903 (1993)   |
| 村田、吉江、櫻井、井上    | Bull. Chem. Soc. Jpn. <u>66</u> , 957 (1993). |
| 古木、櫻井、井上、中條    | 第11回シクロデキストリンシンポジウム、92年11月松江                  |
| 櫻井、井上、中條       | C A M S E '92、92年9月横浜                         |
| 古木、櫻井、井上、原田    | J. Compt. Chem., 投稿中                          |

分CKI施

実 60.212  
許 60.000

固相液相における巨大分子の電子状態の研究

A Study on the Electronic Structures of Large Molecules  
in Solid and Liquid Phases

○今村 詮, 落合 洋, 上田 一義, 青木 百合子, 三谷 昌輝,  
久保田 寛, 栗原 庸次, 西本 一志 (広島大・理)

## 1. 研究目的

(1) 周期性高分子の電子状態は周期性境界条件を用いて計算可能である。しかし、この周期性条件に対して非周期性をもつ高分子の分子設計は現在確立した方法はない。近年我々の研究室では構造的、構成単位的にランダムな非周期性高分子の電子状態を求める一つのアプローチとして理論的重合法Elongation法を発表し、拡張ヒュッケルレベルの近似で構造的にランダムなポリエチレン、ポリプロピレンに適用し、信頼性のある結果を得た。本年はこの方法を構成単位のランダムな共重合体に適用した。共重合体は単一重合体の混合物と異なり、その二以上の成分、構造により有用な物性を示し多くの分野で使用されている。今回は同じ $\sigma$ 結合のみから成るが絶縁体であるポリエチレンと半導体であるポリシランの共重合体についてその構造と安定性を報告する。(2) 次世代の爆薬、ロケット推進薬の成分として高エネルギー物質のニトラミン化合物は注目されており、盛んに研究されているが、新規高エネルギー物質の分子設計のために必要不可欠である、化合物(結晶)の安定性(衝撃感度)の要因についての詳細は今だ明かではない。そこで *ab initio* MO法によりニトラミン分子の結晶中における電子状態と衝撃感度の関係について研究を行い、環状ニトラミン化合物である①HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetra-nitro-1,3,5,7-tetrazocine Fig.4) 類似化合物②RDX (Fig.5), HMXを直線状に伸ばした構造の化合物である③OHMX (Fig.6), およびHMXの1ユニット化合物である④DMN (Fig.7)について結晶中における分子構造に関する非経験的分子軌道計算を行い、ニトラミン分子の衝撃感度の要因を明かにするとともに新規高エネルギー物質の分子設計に役立てることを試みている。

## 2. 計算方法

(1) についてはElongation法で行った。その詳細な計算方法は参考論文<sup>4)</sup>をあげておく。また、ここでのランダムな構造、成分は乱数により作り出している。

(2) は非経験的分子軌道計算プログラムGaussian86やGaussian90等を用いて、X線、中性子線回折による構造解析の結果明らかとなっている分子の構造に基づいて、シングルポイント計算、N-N結合ポテンシャル曲線の作成及びN-N結合の部分最適化を行った。分子量の大きいHMX、OHMX及びRDXはST0-3G、3-21G、4-31G基底による計算を行った。DMNの計算には、4-31G、4-31G\*基底による計算と、Moller-Plesset摂動法(MP2, MP3, MP4)による電子相関を考慮した構造最適化計算を行った。

### 3. 研究成果

#### (3-1) Elongation法によるエチレン・シラン共重合体の構造と安定性の研究

共重合体  $H-(CH_2)_n-(SiH_2)_{50-n}-H$  に対して構造を3種類に定め、 $CH_2$ ユニットの比率によるエネルギー (Fig.1) 交互共重合体における構造の違いすなわち transの比率によるエネルギー (Fig.2) trans系でのケイ素から炭素へ置換したときの電子密度変化 (Fig.3) を示す。すなわち構造が一定 (trans系, gauche系, random系) のとき ( $CH_2$ ) の比率に比例して安定する。構造変化に伴う全エネルギーは trans, gauche系ではほぼ一定値を示すが randomな構造に対する安定性については今後の課題である。またケイ素を炭素に置換すると2セグメントの範囲で両サイドのケイ素から炭素に電子が流れ込むことが Atomic Population解析よりわかる。今後メチルポリシラン、ジメチルポリシランなどへ共重合体を拡張し、より現実の系に近づけ半導性、光伝導性などとの比較を局所状態密度の計算もまじえて進めていく予定である。

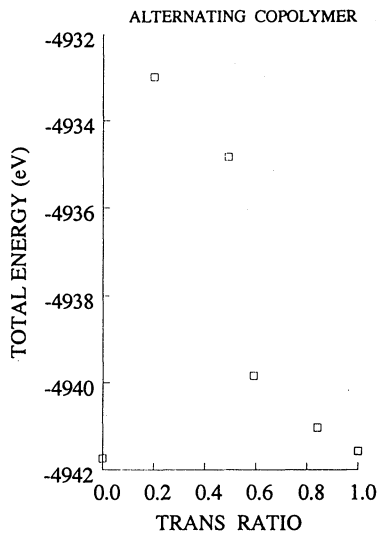
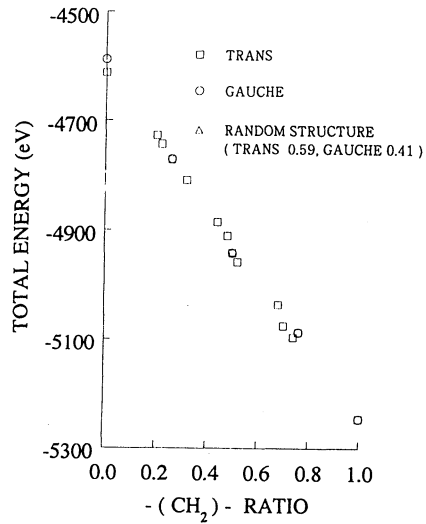
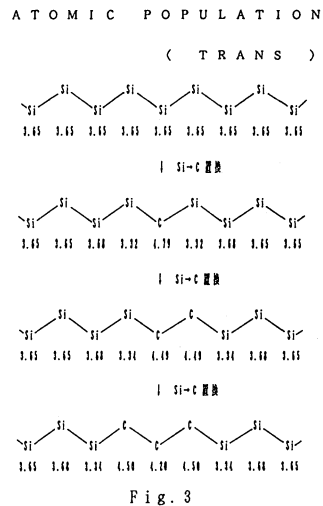


Fig. 1

Fig. 2



(3-2) 分子軌道法によるニトラミン化合物の爆薬特性の研究

実用化されている現存の最強爆薬は、環状ニトラミン化合物であるHMXで、4種の結晶形( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ )があり、それらの衝撃感度は $\beta < \alpha < \gamma < \delta$ の順に高くなることが知られている。この事実を説明するため、構造解析されている各結晶中の分子についてab initio MO法(STO-3G)による計算を行い、それぞれの分子全体の歪み度合いを反映している全エネルギーと衝撃感度に相関のあることを見いだした。また、HMXの熱分解反応の第一段階ではN-N結合がより選択的に解離するというFT-IRによる実験結果もTotal overlap populationsの値からも良く説明出来ることを明らかにした。さらに、HMX分子内のN-N結合に着目しHMX結晶多形の結晶中におけるN-N結合の量子化学的性質を解明するため、ab initio MO計算(STO-3G)によるN-N結合ポテンシャル曲線の作成を行った。その結果から、HMX結晶多形のいずれにおいても結晶中のN-N結合の長さが気相中の値(OPT値)より短くなっており結晶化の効果がN-N結合に反映していることを明らかにした。さらに、これらの計算を構成ユニットが同じである他のニトラミン化合物、RDX (Fig. 5), OHMX (Fig. 6), DMN (Fig. 7) について結晶中における分子に関する同じ計算を行った。その結果、これらの分子のN-N結合の距離はいずれも気相中より結晶中において短い結合距離となっており、これらの類似ニトラミン化合物のN-N結合が結晶中で圧縮されていることが示唆された。また、このN-N結合の特異性には電子相関の効果が重要であることが示された。さらにHMXの最小単位であるDMN分子について電子相関を考慮した、MP4, MP2/4-31G基底関数で検討を行い、その原因がN-N O<sub>2</sub>結合の分子軌道の特性であることを明らかにした。さらにDMN分子について実測された結晶構造に基づき配置させ、結晶中のN-N結合の圧縮が電子相関を考慮した分子間の相互作用にも起因していることを明らかにした。最近の研究では結晶中のニトラミン分子の中に蓄積されている歪の大きさを見積もるために結晶中の分子構造を用いてab initio MO法(4-31G\*)によるforce計算

により考察し、感度の高い化合物が結晶中でN-N結合をより強く解裂する力の大きさと方向を持っていることが示唆された。

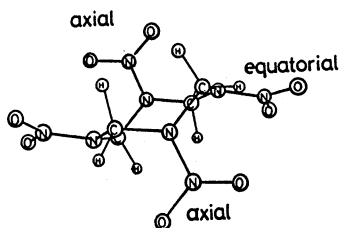


Fig. 4-a HMX- $\beta$

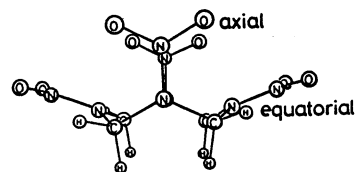


Fig. 4-b HMX- $\alpha$

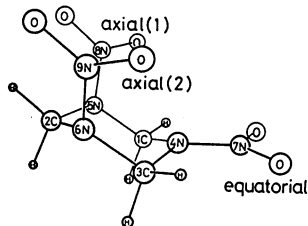


Fig. 5 RDX

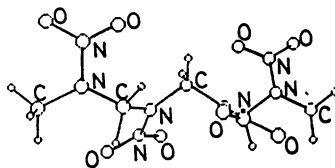


Fig. 6 OHMX

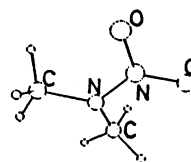
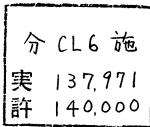


Fig. 7 DMN

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 河野, 前川, 今村, 工業火薬協会平成3年度年会, 1991年5月東京
- 2) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村, 工業火薬協会平成3年度秋季研究発表会, 1991年10月  
小倉
- 3) 河野, 前川, 今村, 工業火薬協会平成4年度年会, 1992年5月東京
- 4) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都
- 5) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村, 工業火薬協会平成4年度秋季研究発表会, 1992年10月  
小倉
- 6) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村, 工業火薬協会1993年度年会, 1993年5月東京
- 7) 今村, 青木, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都
- 8) 三谷, 青木, 今村, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都
- 9) 西本, 青木, 今村, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都
- 10) 久保田, 青木, 今村, 分子構造総合討論会, 1992年9月京都

- 1) 河野, 前川, 東, 土岡, 橋詰, 今村: 工業火薬協会誌, 53 (1992) 227-237
- 2) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村: Combust. Flame 投稿中
- 3) 河野, 前川, 土岡, 橋詰, 今村: Chem. Phys. Letters 投稿中
- 4) 今村, 青木, 前川: J. Chem. Phys., 95, 5415 (1991)
- 5) 青木, 今村: Theoret. Chim. Acta., 84, 155 (1992)
- 6) 青木, 今村: J. Chem. Phys., 97, 8432 (1992)
- 7) 前川, 今村: J. Chem. Phys., 98, 534 (1993)
- 8) 前川, 今村: J. Chem. Phys., 印刷中
- 9) 前川, 今村: Int. J. Quantum Chem., 印刷中
- 10) 三谷, 青木, 今村: 投稿準備中



- 寺倉清之（東大物性研）、石田 浩（東大物性研）、坂本好史（東大物性研）、  
 森川良忠（東大物性研）、宮崎 剛（東大物性研）、木野日織（東大物性研）、  
 上野 哲（東大物性研）、小林一昭（無機材研）、KNAB Daniele（東大物性研）、  
 井上耕一郎（九大理）

### 1. 研究目的・内容

密度汎関数法における局所密度近似を基礎とし、固体バルクの物性、表面および界面での物性を電子論的に調べる。我々が最近扱った問題は、Si表面でのアルカリ吸着、Si表面での秩序・無秩序転移、SiO<sub>2</sub>の圧力誘起構造転移、Si/Ge超格子の光学特性、局所密度近似に対する自己相互作用補正、化学擬ポテンシャル法に基づく局在軌道基底の作成などである。適切な計算方法は扱う系および問題に依存しているため、計算手法の開発はプロジェクトの中でのかなりのウェイトを占める。

### 2. 研究方法・計算手法

計算手法の基礎は殆んどの場合に密度汎関数法における局所密度近似である。現在最も力を注いでいるのは、この基礎の上での第一原理分子動力学法である。擬ポテンシャルを用い、平面波を基底関数としているために、精度よく扱える元素は限られているが、Si(001)表面でのアルカリ金属吸着の研究には適切な方法である。より広範な元素を扱う手法も開発中である。また、局所密度近似に対して自己相互作用補正を行ない、電子相関の強い系の電子状態計算を可能とする計算手法の開発も行なっている。

### 3. 研究成果

#### 3-1. Si(001)表面でのアルカリ金属吸着の構造と電子状態

平成2年度からの継続の研究テーマである。平成4年度には従来扱ってきたNa、Kに加えてLiの吸着を調べた。被覆率 $\theta$ も1/12から2.0にわたる広い範囲を扱った。新しく得られた結果の中で特に興味深いと思われるのは、 $\theta > 1.0$ の領域におけるLi吸着の特異性である。吸着エネルギー $E_{ad}$ の $\theta$ 依存性の計算から、NaとKでは $E_{ad}$ は $\theta > 1.0$ で急に0.7eV程度に減少するので、室温では $\theta = 1.0$ が飽和吸着に対応することが判る。それに対して、Liでは $\theta > 1.0$ でも $E_{ad}$ は1.5eV以上あり、 $\theta > 1.0$ でも吸着され続けることが予想される。 $\theta = 2.0$ での吸着構造を見ると、NaとKでは下地のSiのダイマー構造が残っているが、Liの場合は下地のダイマー構造は消えて(1×1)構造になる。しかも、Liは下地の2層目のSiのレベルまでもぐり込む。これは表面でLiシリサイドが形成されることを示唆している。

#### 3-2. Si(001)表面での秩序・無秩序転移

Si(001)清浄表面では、表面のSi原子は非対称ダイマーを作り、それらがc(4×2)構造に配列する。温度を上げると、約200 Kで無秩序相に転移することが実験的に知られている。興味深い点は、ダイマー列に沿う方向では、非対称ダイマーの配列の短距離秩序が約400K

まで残ること、転移が非常になだらかであることなどである。

この相転移を理論的に調べるために、非対称ダイマーの4種類の配列に対して、第一原理分子動力学法に基づいて構造を最適化して全エネルギーを計算した。その結果から、非対称ダイマー間の3種類の相互作用エネルギーを見積り、イジングスピンの問題に焼き直してモンテカルロシミュレーションを行った。

図1 aは完全な表面についてのシミュレーションで得られた、 $c(4 \times 2)$ 構造に対する秩序度の温度変化である。この結果から、秩序度は320 Kで急激にゼロになるので、理論で得られる転移温度は320 Kである。これは実験値200 Kより高いが、調節パラメタを一切含まない計算としては、かなり満足できるものと思われる。実験で観測されているように、ダイマー列方向の強い短距離秩序度もよく再現された。しかし、理論計算による相転移はシャープであり、実験でのようにゆるやかではない。この点を説明するために、表面でのダイマー欠陥の効果を現象論的に取り入れた。図1 bは1%のダイマー欠陥が存在する場合の秩序度の温度変化であり、僅かの欠陥で相転移の様子が質的に変わってしまうことが判った。この系はランダム磁場のもとでの2次元イジングスピン系と等価であり、その時は相転移が無くなって、零度でも長距離秩序は存在しないことが証明されている。我々の計算結果はこの理論とコンシステントであり、見かけ上のゼロでない長距離秩序度は、扱っている系が有限なための揺らぎによるものである。

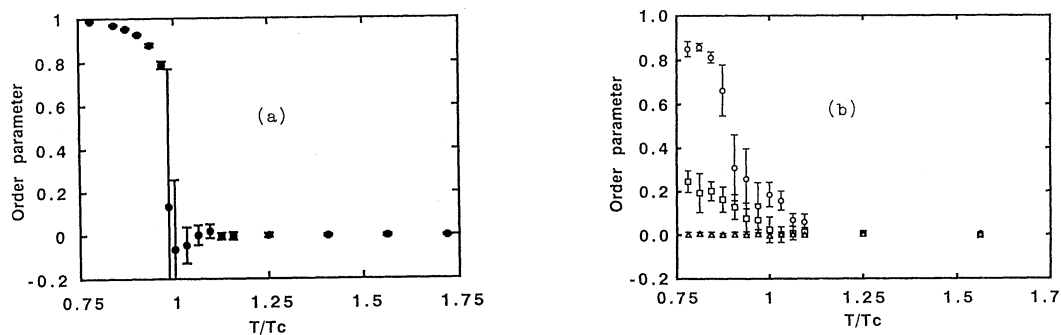


図1 Si(001)表面での $c(4 \times 2)$ 構造に対応する秩序度の温度変化。(a)は完全表面の場合、(b)は1%のダイマー欠陥のある場合。 $T_c = 320$  K。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) Y. Morikawa, K. Kobayashi and K. Terakura: Surf. Sci. **283**, 377 (1993).
- 2) M. Ikeda, K. Terakura and T. Oguchi: Phys. Rev. B に掲載予定
- 3) T. Yamasaki, M. Ikeda, Y. Morikawa and K. Terakura: "computer Aided innovation of New Materials II", ed. by M. Doyama et al. (Elsevier, 1993), p.125.
- 4) K. Kobayashi, K. Terakura and Y. Matsui: "Computer Aided Innovation of New Materials II", ed. by M. Doyama et al. (Elsevier, 1993), P.121.
- 5) K. Inoue, M. Nakayama, Y. Morikawa and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. に投稿準備中

分	CL7 施
実	19,083
許	19,200

## 有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

### Studies on the Electronic Structure of Radical-Ions of Organic Compounds

○志田忠正、百瀬孝昌、松下道雄、高橋順子、河島整 (京大・理)

#### 1. 研究目的・内容

我々の研究室では、低温凝縮相における放射線照射の手法を用いて、通常は観測不可能な有機分子のラジカル、イオンなど不安定中間体を生成し、それらの電子吸収、ESR、共鳴ラマンスペクトルなどを測定することが可能である。これらの化学種については、実験及び理論両面での情報が乏しく、限られた実験データだけでは、対象としている化学種の正しい同定や解釈をすることが困難なことが多い。本研究の目的は、適切な分子軌道法計算の結果と実測データを相補的に比較検討することによって、対象分子に対する新しい知見を得ることである。

今年度に行った主な研究内容は次の2つである。1)  $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$  及び  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$  の反応速度の計算 2) フェノキシラジカルの振電スペクトル解析

#### 2. 研究方法・計算方法

1) の反応のポテンシャル面は、非経験的分子軌道法計算により求めた。反応速度は変分的遷移状態理論によって計算した。2) については対象分子の電子状態、励起エネルギー、振動子強度などの計算を非経験的分子軌道法により行った。更に、振動解析と Franck-Condon 因子の計算も行い、吸収スペクトルやラマンスペクトルのシミュレーションを行った。

使用した公開プログラムは、Gaussian88, HONDO7, MELDFである。Franck-Condon 因子の計算や吸収・ラマンスペクトルのシミュレーションには自作のプログラムを使用した。

#### 3. 研究成果

##### 1) $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ 及び $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ の反応速度の計算 [1]

$\text{SiH}_4$  の単分子的解離及び再結合反応はCVDの初期過程として重要であり、実験的に単独の反応過程として観測することは困難であるため理論的研究が必要とされる。本研究では、非経験的分子軌道法により計算されたポテンシャル面に基づき、変分的遷移状態理論による反応速度定数を計算し、実測値に対応しうる反応速度を得た。また、実験的情報の豊富な  $\text{CH}_4$  系についても同様の手法で計算を行い、 $\text{CH}_4$  系との対比から  $\text{SiH}_4$  系についての考察を行った。



## 2) フェノキシラジカルの振電スペクトル解析 [2,3]

フェノキシラジカルの吸収スペクトルで観測される 600nm 及び400nm 付近の吸収帯は、従来ベンジルラジカルとの類推のみから解釈されており、それぞれ  $X^2B_2 \rightarrow 1^2A_2$ 、 $X^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$  の電子遷移に相当すると考えられていた。しかし、我々の行った非経験的分子軌道法による励起エネルギーと振動子強度の計算結果によると、600nmの弱い吸収帯は  $n \rightarrow \pi^*$  禁制遷移、400nmのは  $X^2B_2 \rightarrow 1^2A_2$  と  $X^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$  の重ね合わせである可能性が高くなった。

400nm の振電スペクトルについては、三上らが気相のイオントラップ法を用いて詳細なスペクトルを得ている (Chem. Phys. Lett., 180 431 (1991))。我々はこれと比較するため、さらに振動解析と Franck-Condon 因子の計算を行い、吸収スペクトルのシミュレーションを行ったところ、 $X^2B_2 \rightarrow 1^2A_2$  と  $X^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$  の振電スペクトルを重ね合わせることで、実測のスペクトルをよく再現できることがわかった。下図に、実測スペクトルとシミュレーション結果を示す。

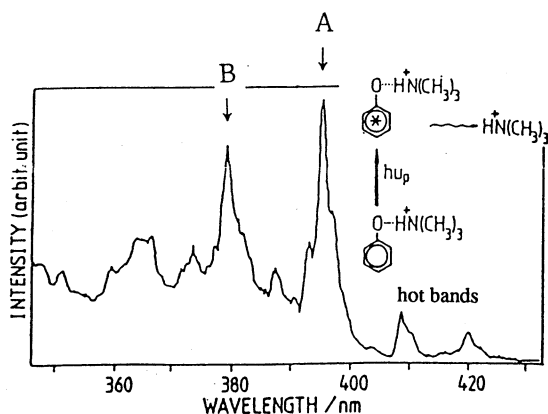


図1. T I P (Trapped Ion Photodissociation) スペクトル (三上 et al.)

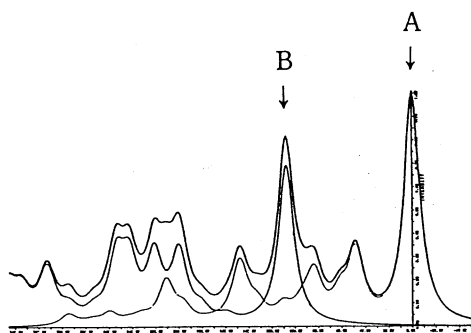


図2. シミュレーション結果

A :  $X^2B_2 \rightarrow 1^2A_2$  の 0-0 ピーク

B :  $X^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$  の 0-0 ピーク

AとBの強度比=10:7

AとBの波数差=1080  $\text{cm}^{-1}$

## 4. 発表・出版

[1] 高橋、百瀬、志田 投稿準備中

[2] 高橋、百瀬、志田 分子構造総合討論会、1992年9月 京都

[3] 高橋、百瀬、志田 投稿準備中

分 CL8 施  
実 6,102  
許 8,800

有機ラジカルの電子状態のMO計算

*Ab initio* MO Calculation of Electronic Structures  
of Organic Radicals

○山本正夫 (奈良女大理) ・竹内孝江 (奈良女大理) ・川合みほ (奈良女大理)  
村田伯子 (奈良女大理)

### 1. 研究目的・内容

私たちは、ブチルジメチルシラン<sup>1)</sup>、1,1,2,2-テトラメチルジシラン<sup>2)</sup>などのアルキルシランのEIMSに現れるフラグメンテーション機構について研究してきた。トリメチルシリル誘導体ではフラグメントイオンにm/z 73が大きく現れることはよく知られているが、これら2つの化合物に見いだされた主要イオンであるm/z 73は、前者がσ-π共役により安定化したCH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>、後者がメチル基と水素の転位反応による(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>の生成を実験的に確認しており、その生成機構はまったく違うものであった。今年度は、数種のアルキルシランのマススペクトルに観測されるフラグメンテーション機構について *ab initio* MO計算を行い、イオンの安定性や開裂位置を検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

ブチルジメチルシラン、ブチルトリメチルシラン、及び2,4-ジメチル-2,4-ジシラペンタンの中性分子、分子イオン、およびフラグメントイオンの最適化構造とエネルギーを計算した。基底関数はSTO-3G基底,3-21G基底を、プログラムは分子研のライブラリープログラム“GAUSSIAN 88”を使用した。それらの結果を参考にして気相中での分子イオンの単分子分解機構について検討した。

測定に用いた化合物は、いずれも合成により得た。EIMSの測定は日立 RMU-6M型質量分析計を用い、衝撃電子エネルギーを数段階に変えて行った。B/Eリンク走査スペクトルによるメタステーブル測定は日立M-2000で行った。

### 3. 研究成果

Fig.1にブチルジメチルシランとブチルトリメチルシランの70eV-EIMSを示した。ジメチル体ではSi-C結合開裂によるイオンm/z 59が大きく現われた。またσ-π共役が期待できたm/z 87も生成したが、モノメチル体ほどには大きくなかった。これはジメチル

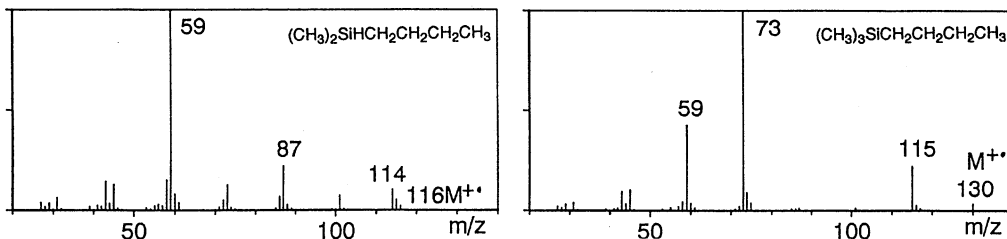


Fig.1 Mass Spectra of Butyldimethylsilane and Butyltrimethylsilane

1) 山本, 堀口, 横田, 田中, 竹内, 岩井, 竹村, 質量分析, 37(2), 117(1989)

2) 田中, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会講演要旨集, p.136, 1991, 東京

体では  $m/z$  59 の安定性が増したためと考えられる。  $m/z$  59 は、その他に  $m/z$  87 からの 2 次開裂によっても生成した。(Scheme1)

2 つのイオンの生成に要するエネルギーを比較すると、単純開裂のみを考えた計算では、  $m/z$  59 の生成の方が  $m/z$  87 よりも安定であることがわかった。トリメチル体でも同様に Si-C 結合開裂のイオン  $m/z$  73 が大きく現われた。このイオンの生成は、計算したエネルギーの中で最も安定であった。

Fig. 2 はブチルトリメチルシランの分子イオンの最適化構造である。ブチル基側の Si-C 結合は、中性分子から分子イオンになると 1.87 Å から 2.21 Å へとジメチル体の場合よりもさらに伸びた。C-Si-C 結合角もさらに小さくなり、  $\text{SiMe}_3$  部分がより平面的になった。ケイ素原子の Net Charge もカチオン性を増した。現在、ジメチル体とトリメチル体で予想される構造についての計算を実行中である。

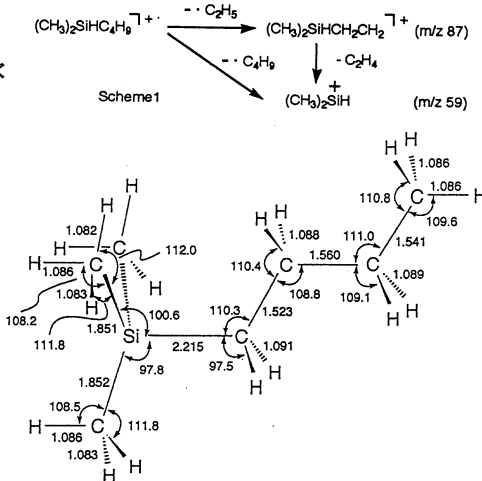


Fig.2 Optimized Geometry of Butyltrimethylsilane Molecular Cation  
Bond Length : Å Bond Angle : Degree

Fig. 3 に 2,4-ジメチル-2,4-ジシラペンタンの 70 eV-EIMS を示した。base peak はメチル基の脱離した  $m/z$  117 で、メチル基と水素原子の転位を伴った分解による  $m/z$  73 も現われた。計算結果より、最も安定な生成系は、分子イオンからメチル基の脱離した  $m/z$  117 のイオンができる過程であることが考察でき、実験結果とよい一致を示した。

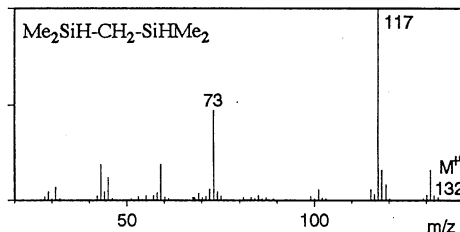


Fig. 3 Mass Spectra of  $\text{Me}_2\text{SiH-CH}_2\text{-SiHMe}_2$

Fig. 4 に中性分子と分子イオンの Net Charge を示した。分子イオンになると、2 個のケイ素原子のカチオン性が増加することがわかった。

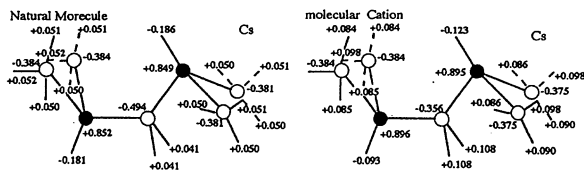


Fig. 4 Net charge of  $\text{Me}_2\text{SiH-CH}_2\text{-SiHMe}_2$

#### 4. 発表・出版業績または予定

竹内、樋口、飯田、山本、松下、西本、質量分析連合討論会、1993年5月 岡崎

米崎、竹内、山本、質量分析連合討論会、1993年5月 岡崎

川合、竹内、田中、山本、質量分析連合討論会、1993年5月 岡崎

村田、竹内、横田、山本、質量分析連合討論会、1993年5月 岡崎

T.Takeuchi, N.Higuchi, K.Iida, M.Yamamoto, T.Matsushita, K.Nishimoto,

International Conference on Biological Mass Spectrometry, September 1992, Kyoto

N.Yonezaki, T.Takeuchi, M.Yamamoto, 39th Symposium on Organometallic

Chemistry, October 1992, Tokyo

## マイクロクラスターおよび半導体表面の電子状態

分 CN5 施  
実 54,497  
許 56,000

### Electronic States of Microclusters and Semiconductor Surfaces

○山口豪(静大工)、藤間信久(静大工)

#### 1. 研究目的・内容

##### A. 遷移金属マイクロクラスターの電子状態:

Mnマイクロクラスターの電子状態を計算することにより、阪大・理の交久瀬らによる質量分析実験において観測された、アルカリ金属や貴金属クラスターとは異なる、Mnクラスターの魔法数の起源を明らかにする。

##### B. 半導体表面の電子状態:

Si(001)2×1およびSi(111)7×7表面上のC<sub>60</sub>分子の電子状態を計算することにより、2種類の共有結合系の結合状態について明らかにする。とくに、東北大・金属材料研究所の桜井グループによって得られた、走査トンネル顕微鏡STM像の特徴的な内部構造の起源についても明らかにする。

##### C. 半導体エピタクシー表面の原子構造:

Si(あるいはGaAs)表面上の島状Ge(GaP)分子線エピタクシーの結果をシミュレートする。

#### 2. 研究方法・計算方法

目的Aについては、正四面体多重双晶型Mnクラスターの電子状態を、スピン分極DV-X $\alpha$ -LCAO法によって計算する。この計算結果と質量分析の実験結果と比較し、Mnクラスターの魔法数と、殻構造を起源とする魔法数との関係を議論する。

目的Bについては、まず、Si(001)2×1およびSi(111)7×7表面から原子数50～60個のSiクラスターを切出し、切断したボンドはH原子で終端化する。表面モデルとしてのこのクラスターと、この表面に共有結合したC<sub>60</sub>分子の電子状態を、DV-X $\alpha$ -LCAO法によって計算する。この計算結果とSTM像とを比較し、この系の電子状態についての知見を得る。

目的Cについては、Si(110)表面にボンド長が異なるGeが島状に成長した系の安定な原子構造を、いわゆるKeatingモデルを使って求める。

#### 3. 研究成果

目的Aの遷移金属マイクロクラスターの電子状態については、以下のことを明らかにした。(文献4、7、11、14)

i. 中性クラスター(粒子数N=2～5): 中性Mnダイマーの平衡原子間距離はバルク結晶の130%程度でs-d混成は小さくて原子間結合は非金属的である。クラスターサイズが大きくなるにつれて、平衡原子間距離は短くなり、s-d混成は大きくなるが、全体としては非金属的な結合を示す。

ii. 陽イオンクラスター(N=2～5): 陽イオンMnダイマーの電子状態は中性ダイマーの4s準位(反結合準位)から電子を1個取り去ったものに近い。ただし、反結合状態から電子を取り去った結果、平衡原子間距離はやや短くなり、s-d混成も大きくなる。この描像はN=3、4のクラスターについても同様であるが、N=5のクラスターは例外的に平衡原子間距離がバルク結晶以下となり、s準位とd準位は完全に混ざり合い、金属的な結合を示す。

目的Bのシリコン表面のC<sub>60</sub>分子の電子状態については、以下に列挙することを明らかにし

た。(文献5、6、8、9、10、12、13、15)

i. Si(001)2×1面テラス上のC<sub>60</sub>分子：(a)価電子がSi表面からC<sub>60</sub>分子に移動し、C<sub>60</sub><sup>-2.18</sup>価になる。(b)最高被占有分子軌道(HOMO)に近い、C<sub>60</sub>分子の数本の被占有レベルは結合的で、その電荷密度は、2個のC六角形間のdouble bondの周りで高く、C正五角形とC六角形間のsingle bondの周りで低い。(c)HOMOの近くのC<sub>60</sub>分子の数本の非占有レベルは反結合的で、その電荷密度は、double bondの周りでやはり高く、single bondの周りでは低い。その結果、この電荷密度は、一見、single bondの周りで高く見える。

なお、Si(001)2×1面上のC<sub>60</sub>分子については、共にダイマー列間の谷の上にあるのだが、4個のダイマー上にあるものと、2個のダイマーの上にあるものがある。この両者の電子状態は、電子移動の大きさが異なる以外は、定性的には似た結果を得た。

ii. Si(001)7×7面テラス上のC<sub>60</sub>分子：計算結果について、論文として纏める予定である。

目的Cについては、計算は実行したが、まだ、論文として纏まるまでには至っていない。引き続き、計算を積み重ねたい。

なお、前年度に投稿中であった原稿が印刷された。文献1、2は、Co系マイクロクラスターの電子状態を計算することにより、Co系クラスターの水素分子吸着に対する活性について明らかにしたものである。また、文献3は、Si(001)2×1表面のステップ近傍の電子状態を計算することにより、ステップ近傍の原子構造および表面平行方向に電場を加えたときの原子構造の転移についての知見を得たものである。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 藤間、山口 J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)1724-1729
- 2) 藤間、山口 in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, Vol. II, ed. by P. Jena et al.(1992, Kluwer Academic Publishers, Netherland) pp. 1095-1100
- 3) 山口 J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)3658-3677
- 4) 藤間、山口 Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters 印刷中
- 5) 山口 Jpn. J. Appl. Phys. 印刷中
- 6) 山口 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中
- 7) 藤間、山口 科学研究費・重点領域「超微粒子物性」研究会 92.7.8-10 石川  
同上 92.12.24-25 兵庫  
同上 93.1.27-29 静岡
- 8) 山口 科学研究費・総合研究「個々の原子のトンネル物性」研究会 93.2.5-6 石川
- 9) 山口 応用物理学会シンポジウム 92.9.16 大阪
- 10) 山口 日本物理学会シンポジウム 93.3.31 宮城
- 11) 藤間、山口 日本物理学会 92.9.25 東京  
同上 93.3.30 宮城
- 12) 山口、藤間 日本物理学会 92.9.27 東京
- 13) 山口 応用物理学会薄膜・表面分科会研究会 92.12.3-5 静岡
- 14) 山口、藤間 科学研究費・重点領域「超微粒子物性」研究成果報告書 93.3
- 15) 山口 科学研究費・総合研究「個々の原子のトンネル物性」報告書 93.3

分 14,605  
実 14,800  
許 14,800

ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups of Pyridine and Pyrimidine Derivatives

○後藤良宜(福岡大薬), 新矢時寛(福岡大薬), 湯川美穂(福岡大薬)

### 1. 研究目的・内容

医薬品の合成原料として重要な pyridine, pyrimidine 誘導体の活性アルキル基の求電子試薬との反応(例えばニトロソ化, スチリル化等)で置換基の種類及び位置の違いによる反応性の差違を分子軌道法により検討解析し, 活性アルキル基の反応に関する一般性のある理論を確立することを目的としている。

近年, 立体選択的反応を利用しての医薬品合成において, アルドール反応(C-C結合生成)やニトロソ化反応(C-N結合生成)が広く注目されている。アルドール反応では, 反応の選択性を決定すると思われる求電子試薬が反応する第2段階で, 遷移状態がカチオンを配位した環状構造をとるのか, 配位のない開環構造を経由するのか長い間議論の対象になり, 多くの遷移状態モデルが提唱されている。この種の機構に関する研究はニトロソ化反応においても, 重要なテーマの1つであり未解決の分野である。本研究の目的の1つは, 非対称カルボニル化合物( $R^1COR^2$ )のどちらのアルキル基(R)の反応性が高いかを検討することである。本年度は活性アルキル基を有する化合物としてアセトンを用い亜硝酸メチルとの反応過程で環状中間体構造を経由する機構について検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

塩基触媒を用いた活性アルキル基のニトロソ化反応は2段階反応(段階1: deprotonation, 段階2: 生じた carbanion と求電子試薬( $RONO$ )との反応)と考えられている。methyl alkyl ketone類( $CH_3COR$ )から生じたアニオン分子の最適化構造を各種 basis set(HF/6-31G, 6-31+G, 6-31G\*, 6-31+G\*)によって求めた。MP3による電子相関を考慮した計算も行った。アルキル基が bulky になると膨大な計算時間を必要とするので,  $Na^+$  を配位したアニオン分子 $[CH_2COCH_3]^-$ と $CH_3ONO$ とのニトロソ化反応の第2段階の機構について検討した。complexの構造の最適化には HF/6-31G を用いた。計算には GAUSSIAN 82,88 を使用した。

### 3. 研究成果

第1段階の deprotonation については, 既にその詳細を報告した。<sup>1)</sup>  $CH_3COR$ から生じたアニオン分子のエネルギーを計算した結果,  $C-H_2COCH_2CH_3$  (1) と  $CH_3COC^-HCH_3$  (2) のアニオン分子の平衡構造は, 6-31G の場合は(2)の方が, 6-31+G, 6-31G\*, 6-31+G\* の場合は(1)の方が安定構造であった。一方, 電子相関を考慮すると(2)の方が安定となった。 $C-H_2COCH(CH_3)_2$  と  $CH_3COC^-(CH_3)_2$  においても, 計算結果は同様な傾向であった。

ニトロソ化反応の生成物がオキシムであることから,  $CH_3ONO$ の窒素原子が carbanion  $C^-$ へ攻撃する2種類の相互作用系(pathA, B)を考え, 各種 complexの最適化構造を求めた。pathAとBでは,  $[CH_3COCH_2]^-Na^+$ へ攻撃する $CH_3ONO$ の $CH_3O$ 基の配位が違う。その結果を図1に示した。先ず $Na^+$ に $[CH_3COCH_2]^-$ と $CH_3ONO$ の酸素原子が配位したCIが得られ, 続いて遷移状態A-TSとB-TSを経由した後, 共に大きく構造変化した

A-C IIとB-C IIが生成する。TSの構造は  $[\text{CH}_3\text{COCH}_2]^-$  と  $\text{CH}_3\text{ONO}$  の骨格原子平面が互いに平行接近し、また C=O基と N=O基の酸素原子が共に  $\text{Na}^+$ を配位した構造をとっている。C-Nのσ結合を有する比較的安定なC IIの生成は、オキシムが生成されるには、更にこのC IIからのdeprotonation過程が必要であることを示唆する。この結果は、一旦ニトロロ体が生成し続いて分子内水素転移反応を経由してオキシムが生成するという、従来の機構とは異なる。A-C IIの構造は、C-N結合に関して①が  $\text{CH}_3\text{O}$ 基とトランス配位をとっている。この配位は①が塩基触媒  $\text{CH}_3\text{O}^-$  によって引き抜かれ、オキシムが生成するのに好都合である。以上の結果からニトロロ化反応の第2段階の環状遷移状態は6員環を形成し、反応は path A で進行する可能性が示唆された。

次年度以降は、電子相関を含めた各種 complex のエネルギーを計算し優位な反応経路についてエネルギー的側面から考察する。更に、C II からオキシムが生成する段階について検討する。また、カチオンを配位しない単純2分子接近反応モデルとの比較検討を行う。bulkyな置換基を有する分子について同様な手法で反応性を検討する。

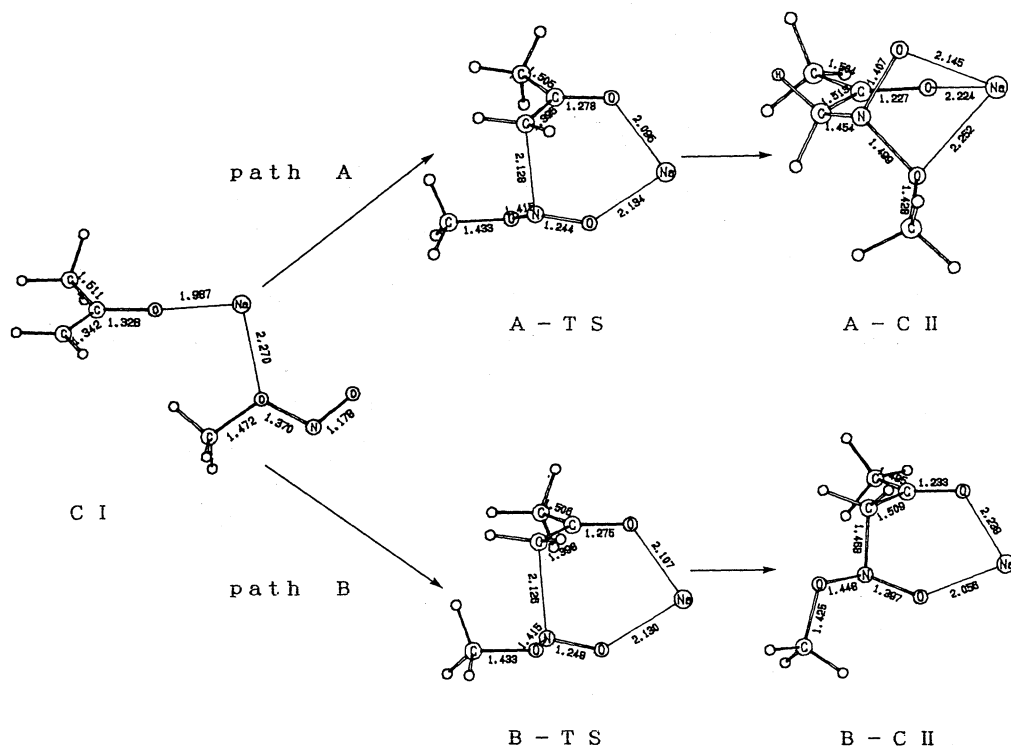


図 1

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 新矢, 湯川, 森下, 池田, 後藤 Chem. Pharm. Bull., 39, 2475 (1991)
- 2) 池田, 湯川, 新矢, 後藤 分子構造総合討論会, 1992年9月 (京都)

## 分子の励起状態に関する理論的研究

分	CR4 施
表	160,409
許	160,000

### The theoretical Studies of Excited States of Molecules

○岩田末廣，池上 努，Chang-guo Zhan，南部伸孝，樋山みやび，  
花輪智之，園田陽子，小林孝男，矢口 豊，渡邊秀和（慶應義塾大理工）

#### A. 炭素を含む星間分子形成過程に関する理論的研究

1. 研究目的・内容 星間空間に存在する化合物は，電波望遠鏡や分子分光法の発達により次々と発見・同定されているが，低温・低圧状態の星間空間に於けるそれらの化合物形成過程については，意外に僅かな知見しか得られていない。そこで，本研究ではその形成過程の候補の1つとして挙げられているイオン-分子反応のうち，図1に示す炭化水素形成に関する反応について妥当性を検討する事を目的に，反応エネルギーや反応過程等を調べ，理論的に考察した。

2. 研究方法・計算方法 計算方法としてUHF法及びMP2法，基底関数としてDunning-HuzinagaのDZ及びDZ+Pを用い，計4通りの計算を行った。

3. 研究成果 図1は，鈴木らにより提案された炭素鎖成長に関するイオン-分子反応モデルである。本研究では現在のところ，図中(1)~(10)の番号の付いている反応及び，×印で否定されている反応のうち炭素数1，2のものを扱っている。

まず，反応エネルギーの面から検討した結果であるが，(1)~(6)，即ち炭素数1~2の反応は何れも発熱反応であり，星間空間の反応として妥当である事が示された。続く(7)~(10)の反応では，環状の異性体の存在により複数の経路が考えられ，その一部には吸熱反応もあるものの，結局は直線状，環状両方の $C_3H_3^+$ が生成され得る事が分かった。尚，この $C_3H_3^+$ から生成すると考えられている $C_3H$ は直線状のものと環状のもの， $C_3H_2$ は環状のもののみが星間空間で観測されており， $C_3H_3^+$ からこれらの化合物を生成する過程の研究は，今後の興味深い課題である。

次に反応過程の検討であるが，この結果，(1)~(8)の直線状の反応について，単なる水素の引き抜きではなく，エネルギーの低いhotな複合体を経る反応であるとの知見が得られた。例としてこれらの反応過程の一部を図2に示す。星間空間の密度は極端に低く，他の分子との衝突によって余分なエネルギーを取り去る事が出来ない。従って反応は更に進み，生成した水素原子の運動エネルギー等としてエネルギーを放出する，と考えている。又，この様に多くの反応が複合体を経なければ進まないという事から，実験によりこれらの反応の反応速度を求める為には複合体の時点で第三体との衝突により剰余エネルギーを放出して安定化し，反応が止まってしまう様な事の無い様な超高真空を実現しなければならないという事が推測される。つまり，理論的にも実験的にもこれらの反応速度を求める事は非常に難しいという事が示唆された。



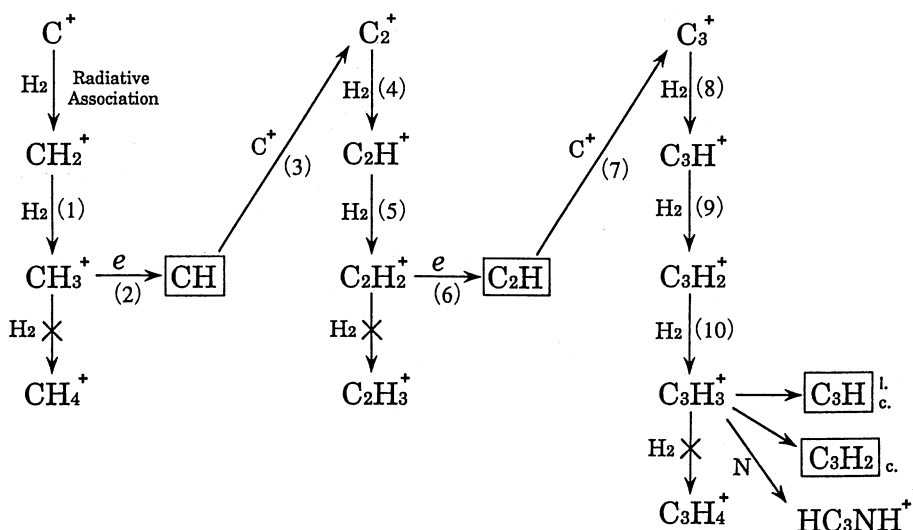
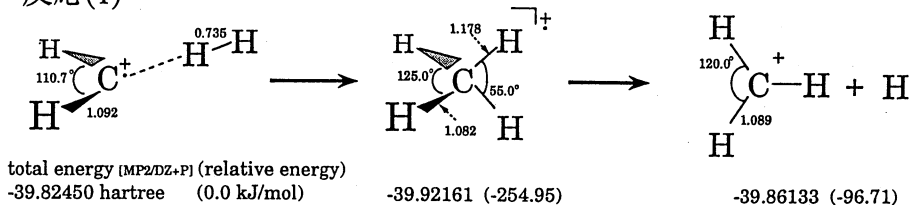


図1 星間空間における炭化水素化合物形成のイオン-分子反応モデル

反応(1)



反応(3)

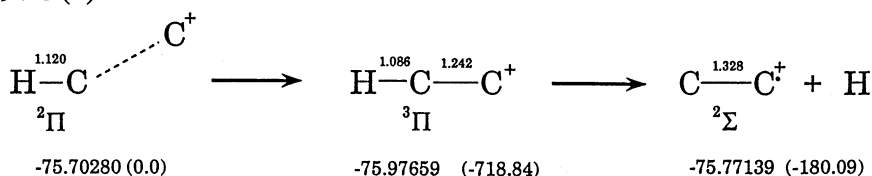


図2 反応(1), (3)の反応過程

## B. アルミニウム-水クラスター $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n$ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ についての理論研究

[序] 近年, 美齋津, 富宅らは, 金属原子と水のクラスター  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  について系統的に研究し、安定性やイオン化エネルギーの  $n$  依存性を調べた。本研究では Al 原子と  $\text{Al}^+$  イオンの水和クラスターの構造とイオン化エネルギーを分子軌道法によって研究した。

[方法] GAUSSIAN88 を用いて, 6-31G 基底関数を使い,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-4$ ),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1-5$ ) についての構造を *ab initio* 分子軌道法で決定し, 水和エネルギーを求めた。さらにすべての構造について, 調和振動数を計算し, 正であることを確認した。

[結果] カチオンでは,  $n = 1$  から  $n = 3$  まで, すべての水分子は等価に直接アルミニウムに結合する。第一層は水分子三つで飽和し,  $n = 4$  以降は第二層を持つ。  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  で

は、四つ目の水は第一層のふたつの水に等価に結合し、6員環構造を作る。この環構造のため、カチオンの4量体は安定と考えられる。クラスターの対称は $C_3$ である。 $[Al(H_2O)_5]^+$ は4量体に類した6員環と、より大きい8員環の二種類がある(図1)。5量体の6員環は、8員環形成のためひずみがかかり、やや不安定になると考えられる。中性は、 $n=1$ はカチオンとほぼ同じ構造であるが、 $n=2$ では、図2のようにふたつの水が直接アルミニウムに付いた $Al(H_2O)_2(H_2O)_{n-2}$ 型のもと、第二の水が第一の水に付いて鎖になった $Al(H_2O)(H_2O)_{n-1}$ 型のものの2種類の安定構造がある。このうちより安定な構造は鎖型であり、これは平面である。 $n \geq 3$ についても、 $Al(H_2O)_2(H_2O)_{n-2}$ 型と $Al(H_2O)(H_2O)_{n-1}$ 型のふたつの構造があるが、いずれの場合も $Al(H_2O)(H_2O)_{n-1}$ 型のほうが安定である。増分水和エネルギーは中性、カチオンともに加成性は成立しない。中性では、 $Al(H_2O)(H_2O)_{n-1}$ 型、 $Al(H_2O)_2(H_2O)_{n-2}$ 型ともに、第2層の水和の始まるころから、増分水和エネルギーが大きくなる。したがって、第一層と第二層の水どうしの結合は、金属と水の結合より強いことがわかる。イオン化エネルギーもまた $n$ による依存性を示している。 $Al(H_2O)(H_2O)_{n-1}$ 型の垂直イオン化エネルギーの計算結果は、富宅らの実験結果と定量的に一致している。

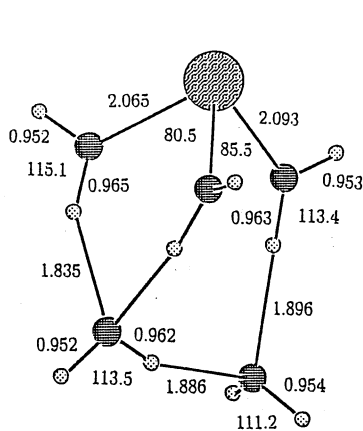


Figure 1 The structure of  $[Al(H_2O)_5]^+$ .

The parameters are determined with the SCF.

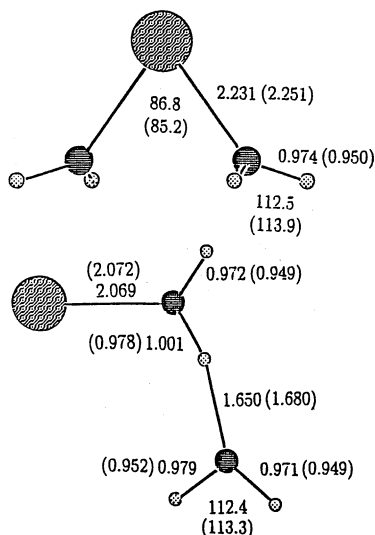


Figure 2 The two isomers of  $Al(H_2O)_2$ .

The parameters are determined with the MP2(SCF).

### C. $NH_3ClF$ 電荷移動錯体の励起状態

[1. 研究目的]  $NH_3$  とそのメチル置換体を電子供与体とし、ハロゲンを電子受容体とする電荷移動 (CT) 錯体の研究は、Mulliken の理論上の古い歴史を持つが、電子励起状態に関する理論研究は少ない。本研究では、 $NH_3$  と  $ClF$  の系を選び、ab initio CI 計算によって分子間距離及びハロゲン原子間距離に関するポテンシャルエネルギー曲面を得、 $n-\sigma$  型 CT 錯体の励起状態の挙動を調べた。

[2. 研究方法・計算方法]  $NH_3-ClF$  の最適構造は、GAUSSIAN 88 により基底関数 RHF/6-31+G\* で計算した。ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の計算には、我々の研究室の MOLYX-QDCI を用いた。基底関数は N に対して拡がった関数 (D) を含む MIDI4D\*、Cl 及び F に対して MIDI4D、H に対して MIDI4 を用いた。 $NH_3Cl$  ラジカ

ルの構造については、UHF/DZP で最適化及び振動解析を計算した。

[3. 研究成果] (1) Fig.1 は N-Cl 間距離を 2.504 Å としたときの Cl-F 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線である。低い方の解離極限は  $\text{NH}_3\text{Cl} + \text{F}$ 、高い方の解離極限は  $\text{NH}_3 + \text{Cl} + \text{F}$  である。CT 励起状態は、ClF の局在励起 (一電子励起) よりも高い位置に現われる。Fig.2、Fig.3 はそれぞれ基底状態  $1A_1$ 、励起状態  $1E$  ( $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ ) の N-Cl 間距離及び Cl-F 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲面を示す。 $3E$  ( $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ ) は、Fig.3 に同様である。Cl の結果から、ClF の  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  遷移の垂直遷移エネルギーは、ClF に対して 2.1 eV から  $\text{NH}_3\text{ClF}$  に対して 3.8 eV ヘシフトすると見積られる。

(2) 次に、低い励起状態に励起した錯体から生成した  $\text{NH}_3\text{Cl}$  ( $C_{3v}$  対称性) の安定性について調べた。 $\text{NH}_3\text{Cl}$  は安定なラジカルであり、 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}$  は UHF/DZP のレベルで  $65 \text{ kcal mol}^{-1}$  吸熱的である。また、 $\text{NH}_2 + \text{HCl}$  も  $12 \text{ kcal mol}^{-1}$  吸熱的であるのみならず、H の Cl への移動にも高い障壁がある。以上の結果と振動解析の結果は、錯体  $\text{NH}_3\text{ClF}$  の光解離によって  $\text{NH}_3\text{Cl}$  が形成され、レーザー分光法等によって観測できることを示唆している。

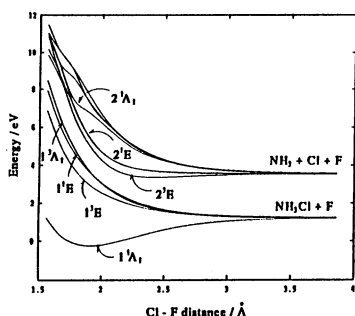


Fig.1  
Calculated Potential Energy Curves for  $\text{NH}_3\text{ClF}$

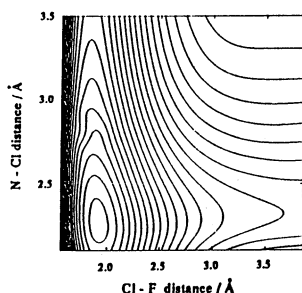


Fig.2 Calculated Potential Energy Surface  
for  $\text{NH}_3\text{ClF}$  ( $1'A_1$ )

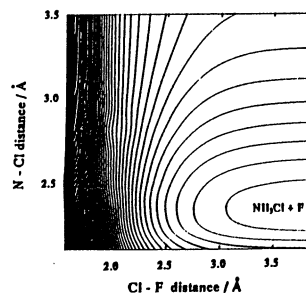


Fig.3 Calculated Potential Energy Surface  
for  $\text{NH}_3\text{ClF}$  ( $1'E$ )

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1]池上, 近藤, 岩田 J.Chem.Phys. 98,3038 (1993)
- [2]南部, 後明, 岩田 Chem.Phys. submitted (1993)
- [3]樋山, 岩田 Chem.Phys.Lett. in press (1993)
- [4]池上, 近藤, 岩田 J.Chem.Phys. in press (1993)
- [5]富宅, 美斎津, 實方, 塚本, 岩田 Z.Phys.D in press (1993)
- [6]樋山, 岩田 Chem.Phys.Lett. submitted
- [7]渡邊, 青木, 岩田 Bull.Chem.Soc.Japan submitted
- [8]園田, 岩田, 長村 Bull.Chem.Soc.Japan submitted

11th Canadian Symposium on theoretical Chemistry(1992年8月)5件, 分子構造総合討論会(1992年9月)5件, 日本化学会秋季年会(1992年10月)2件, その他の学会で数件

分CS3施  
実 38,171  
許 38,000

化学反応の動的過程に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄、立花明知、田中一義、御崎洋二、石川滋、山口耕一郎、佐原渉、佐藤徹（京大工）

1. 研究目的

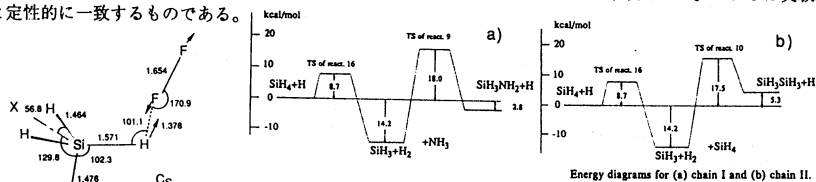
本研究グループは主に主にab initio分子軌道法を用い、化学反応の動的過程及び種々の分子種の電子状態に関する理論的研究を行うことを主目的としている。具体的テーマとしては以下のものを取り上げた。(1) 化学反応素過程に関する極限的反応座標(IRC)を用いる反応路解析(2) 分子集合体のダイナミックス(3) 振電相互作用に基づく超伝導機構。

2. 研究方法、計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算にはGAUSSIAN86及びGAUSSIAN88プログラムを用いた。IRCの追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他にGAMESSプログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析にはGAUSSIAN80及び82に必要なサブルーチンを付け加えることにより行った。

3. 研究成果

(1) レーザーCVDによる窒化硅素生成におけるSi-N結合生成過程についてAb initio分子軌道計算によって検討を加えた。その結果この反応系においてSiH<sub>3</sub>ラジカルはシリレン等よりも安定な反応体として存在しえることが分かった。2段階連鎖反応H+SiH<sub>4</sub>->H<sub>2</sub>+SiH<sub>3</sub>、SiH<sub>3</sub>+NH<sub>3</sub>->SiH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>+HがSi-N結合生成機構として最も有望であることが見いだされた。またSi-N結合を効率よく生成せしめるためにはSiH<sub>3</sub>ラジカルを適度に低濃度にたもって再結合を妨げる必要があることも示唆された。これらは実験結果と定性的に一致するものである。

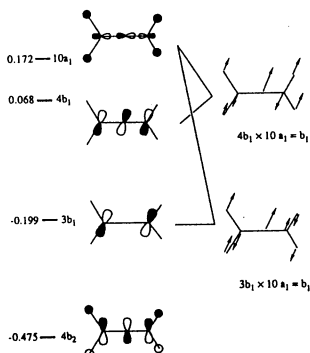


Energy diagrams for (a) chain I and (b) chain II.

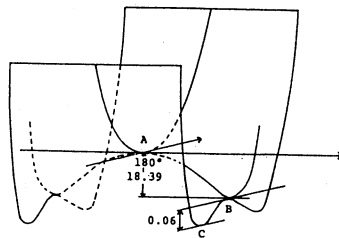
(2) シランとフッ素からシリコンエピタキシャル成長を起こさせる特異な反応である自発的の化学蒸着法における素反応機構について電子相関を考慮したAb initio分子軌道計算によって検討を加えた。その結果SiH<sub>4</sub>+F<sub>2</sub>->SiH<sub>3</sub>+HF+Fという新規な反応を発見した。この反応はフッ素の解裂よりも容易に起こりえる14.7kcal/molの低い活性化エネルギーを有しており、これによって生成したシリルラジカルが基盤表面上でのシリコン成長に寄与していると考えられる。

(3) シラカルボニルイリドの一重項状態における安定構造をAb initio分子軌道計算によって算出した。これは最近のオキサシリランの光分解によるシラカルボニルイリドの観測と一致する結果をあたえるものである。シラカルボニルイリドの動的安定性をTCSCF法により検討した。シラカルボニルイリドの動的安定性について二次のヤーンテラー効果をフロンティア軌道の果たす役割と関連づけて見積った。シリレンとカルボニルの相互作用による特徴的な電子構造を明確にするために配置解析法を適用した。

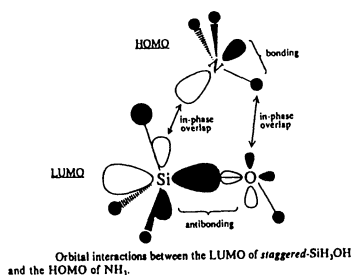
Energy diagram at the MP4SDTQ/6-31G\*\*//MP2//6-31G\*\* level for reaction (9) in kcal/mol.



The combinations of the frontier orbitals corresponding to the imaginary vibrational modes. The orbital energy is given in Hartree by  $sr/3.21c^2$ .



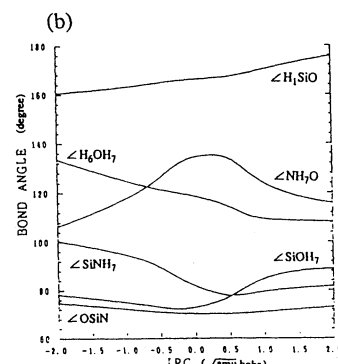
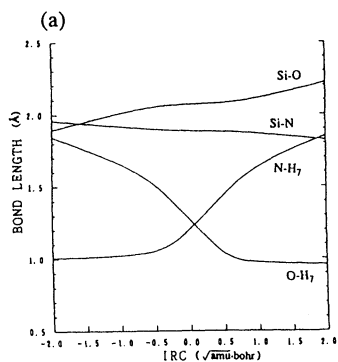
(4) 二酸化硅素の窒素化による窒化硅素の生成機構について Ab initio分子軌道計算によって検討を加えた。モデル反応として  $\text{SiH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  を採用した。この反応の活性化エネルギー及び反応エンタルピーは各々 33.3 kcal/mol 及び 10.7 kcal/mol であった。軌道相互作用及び静電相互作用を見積ったところ両者とも反応を促進する効果があることが分かった。この反応の反応路を特定するために極限的反應座標計算を行なった。その結果反応初期における H-Si-O の屈曲運動が特に大きいことが分かった。これは実際の反応において二酸化硅素の O-Si-O の変角振動モードの選択的励起によって反応性が高められることを示唆するものである。



(5) 酸素を含む有機ポリマーモデルにおける超伝導性振動相互作用の強度を extended local vibronic constant (ELVC) により計算した。この ELVC constants は原子核の振動に対する電子密度の応答により生じ、静電部分と 2 電子部分の寄与に分けられる。2 電子部分の符号は静電部分の符号とは反対で大きさは、ほぼ同程度である。電子-フォノン coupling constant として用いられる Huckel parameter の微分に関連して、ELVC と FOCK matrix derivative の違いを議論した。また、2 次元伝導体での相互作用に特有の in-plane orbitals における振電相互作用も議論した。

#### 引用文献

- 1) 立花、山口、川内、黒崎、山邊, J. Am. Chem. Soc., 114, 7504, (1992)
- 2) 立花、黒崎、笛野、世良、山邊, J. Phys. Chem., 96, 3029 (1992)
- 3) 立花、鈴木、山邊, J. Chem. Phys., 97, 4921 (1992)
- 4) 立花、石川、佐原、山邊, Can. J. Chem., 70, 427 (1992)
- 5) 立花、石川、浅井、片桐、山邊, Int. J. Quant. Chem., 41, 461 (1992)
- 6) 立花, Int. J. Quant. Chem., 41, 273 (1992)
- 7) 立花、川内、山邊, Rev. Heteroatom. Chem., 6, 76 (1992)
- 8) 立花、Robert G. Parr, Int. J. Quant. Chem., 41, 527 (1992)
- 9) 立花、川内、倭, Trends. Phys. Chem., 3 (1992)
- 10) 立花、笛野、岡崎、山邊, Int. J. Quant. Chem., 42, 929 (1992)
- 11) 立花、山口、川内、山邊, Chem. Phys. Letters, 199, 281 (1992)



Geometrical changes along the IRC of reaction 1: (a) bond lengths and (b) bond angles.

分CS5施  
実 5,706  
許 16,000

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculations

○酒井嘉子、三好永作、甲木伸一（九大・教養）

### 1. 研究目的・内容

分子軌道計算により吸着現象の理論的研究を行う場合、重要な点の一つは、モデルをより現実的にするために下地としてのクラスターをある程度大きくしなければならないということである。そのためには化学的に不活性な内殻電子の影響を有効ポテンシャルやモデルポテンシャルで近似することが不可欠になる。水野らは<sup>1</sup> Cu(100)表面で Li の吸着率が低いときには Li と H<sub>2</sub>O が反応すると直線状の LiOH が Li を下向きにして表面上に生成されると報告している。本研究では我々の開発したモデルポテンシャルを用いて Cu 表面への Li の吸着と LiOH 生成に関する理論的研究を行った。モデルクラスターとして Cu<sub>4</sub>Li と Cu<sub>4</sub>LiOH を考え、前者については SCF と SDCI 計算を、後者については SCF 計算を行った。

### 2. 計算方法

計算では Cu には 3d、4s 電子のみを考慮した sd-MP<sup>2</sup> を用い、その他の原子には全電子を考慮した。用いた基底関数は Cu: (41/1\*1\*/41)、O: (521/311\*), Li: (421/1\*1\*), H: (411) である。ここで 1\* および 1\* は polarization および diffuse function である。Cu<sub>4</sub>Li については 2つの電子状態 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>: (42 electrons)(5a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(6a<sub>1</sub>)<sup>1</sup>(6e)<sup>2</sup>, と <sup>2</sup>E: (42 electrons)(5a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(6e)<sup>3</sup> について SCF および SDCI 計算を行った。前者は non-charge-transfer(NCT) 状態であり後者は CT 状態である。計算中 Cu-Cu の距離はバルクについての実験値 (2.56Å) に固定し、Cu 表面からの高さ h に対するポテンシャル曲線を計算した。Cu<sub>4</sub>LiOH については Cu<sub>4</sub>Li で考慮した NCT および CT 状態に OH の 9 電子を加えて得られる 3つの電子状態、<sup>3</sup>A<sub>2</sub>: (52 electrons)(8a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(7e)<sup>2</sup>, <sup>3</sup>E: (52 electrons)(8a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(9a<sub>1</sub>)<sup>1</sup>(7e)<sup>1</sup> 及び <sup>3</sup>E: (52 electrons)(8a<sub>1</sub>)<sup>1</sup>(7e)<sup>3</sup> について SCF 計算を行った。Li-O、O-H の距離は CuLiOH について最適化した値、それぞれ 1.639Å、0.968Å、に固定して表面からの Li の高さ h に関するポテンシャル曲線を求めた。

### 3. 研究成果

Cu<sub>4</sub>Li については、SCF 計算では NCT 状態の方が CT 状態よりエネルギー的に僅かに (0.036eV) 低い。SDCI 計算では TC 状態が NCT 状態より 0.34eV 安定となった。SDCI 計算の結果は CT 状態に対して h<sub>0</sub> = 2.17Å, ω<sub>0</sub> = 299cm<sup>-1</sup>, μ<sub>0</sub> = 2.0 Debye (Cu<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>)、NCT 状態に対しては h<sub>0</sub> = 3.05 Å, ω<sub>0</sub> = 147cm<sup>-1</sup>, μ<sub>0</sub> = -1.770 Debye (Cu<sup>+</sup>Li<sup>-</sup>) である。CT 状態の ω<sub>0</sub> は水野らの実験値 300cm<sup>-1</sup> とよく一致している。図 1 には CT 状態に対する Cu<sub>4</sub>Li と (Cu<sub>4</sub> + Li) との全電子密度の差を示している。実線は Li が吸着したことによる電子密度の増加を、点線は減少をあらわしている。この状態では Li の 2s 軌道から Cu

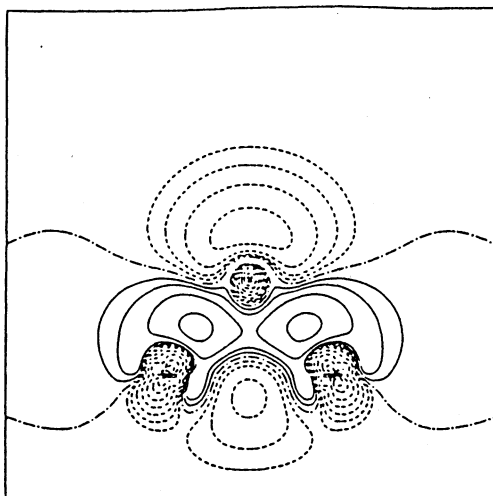


図 1. 全電子密度の差  
 $\rho(\text{Cu}_2\text{Li}) - \rho(\text{Cu}_2 + \text{Li}), ^2E$  状態

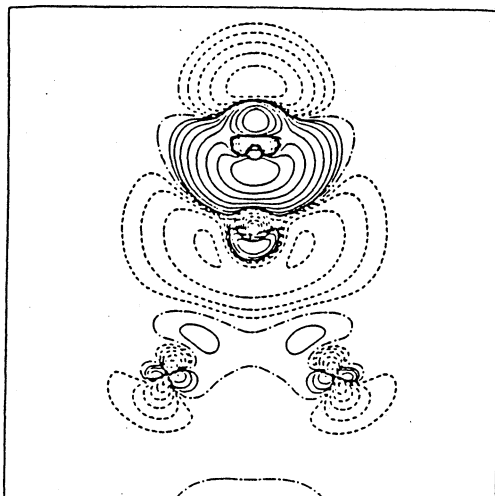


図 2. 全電子密度の差  
 $\rho(\text{Cu}_2\text{LiOH}) - \rho(\text{Cu}_2 + \text{Li} + \text{O} + \text{H}), ^3A_2$  状態

に電荷の移動が起こるが、2p 軌道への逆移動があり、結果として電荷は Cu 表面と Li の中間領域で増加している。

$\text{Cu}_2\text{LiOH}$  については  $^3A_2$  状態がエネルギー的に最も安定で、他の 2 つの状態はこれより 2eV 以上高い。いずれの状態でも Li から表面への CT は起こらず、電荷は O 側に移動して Li-OH の結合が強められる。図 2 には  $^3A_2$  状態に対する  $\text{Cu}_2\text{LiOH}$  と  $(\text{Cu}_2 + \text{Li} + \text{O} + \text{H})$  との全電子密度の差を示している。 $^3A_2$  状態にたいする表面からの高さ  $h$  は  $31.5\text{\AA}$  であり  $\text{Cu}_2\text{Li}$  のそれに比べて約  $1\text{\AA}$  伸びている。 $\omega_e(\text{Cu-Li})$  は  $64\text{cm}^{-1}$  となり Cu-Li 間の結合が弱められていることが解る。水野らの実験によれば Li/Cu(001) でみられる  $300\text{cm}^{-1}$  の loss-peak が  $\text{H}_2\text{O}$  と反応することによって消え、Li-OH に対する  $600\text{cm}^{-1}$  loss-peak が成長すると報告されており、計算結果はこれを支持している。

文献 1) S. Mizuno, H. Tochiyama, T. Kadowaki, H. Hayakawa, I. Toyoshima, and C. Oshima, *Sur. Sci.* (1992)、 2) Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* 8, 226 (1987)

#### 4. 発表・出版実績、

酒井、三好、阿武 *Can. J. Chem.*, 70, 309 (1992)

藤永、甲木、松岡 *J. Math. Chem.*, 10, 285 (1992)

甲木 *Can. J. Chem.*, 70, 285 (1992)

甲木 *J. Chem. Phys.*, (1992)

酒井、三好、甲木 分子構造総合討論会、92年9月京都

酒井、三好、甲木、International Symposium on Advanced Computing for Life-Science

飯塚、甲木 (同 symposium)

酒井、三好、甲木、*Surface Sci.* 投稿予定

分 CT5 施  
 実 15.334  
 許 16.800

水溶性高分子、生体高分子およびそのモデル分子の相互作用に関する分子軌道法による研究

Studies on the Interactions between Water-Soluble polymers, and/or its Model Molecule by MO Methods

○影本 彰弘・馬場 義博・川根 正寛・木村 聡・國弘 明・角 辰人・粉原 啓通  
 下江 成明・藤田 望・吉井 淳 (大阪工大・工)

### 1. 研究目的、内容

本プロジェクトは、核酸塩基の自己認識性による塩基間水素結合による塩基対形成機構を検討するため、特に今回は非相補的塩基間での塩基対形成機構について計算機実験を行った。さらに熱測定での結果と比較検討し、非相補的塩基間での形成機構を明らかにする。

### 2. 計算方法

計算は、MOPACをもちいて構造最適化を行い、GAUSSAN86を基底関数STO-3Gを用いて計算した。まず、各塩基のNet Chargeより結合可能な部位について検討を行い、各非相補的、および相補的塩基対形成の際のエネルギー変化を計算により評価した。

### 3. 研究成果

非相補的塩基間での塩基対形成の結合部位についての知見を得るため、各塩基の電子密度を算出し、net chargeの観点から検討した。さらに水溶液中での相互作用を考慮するため、各塩基に水分子を三分子配位させた構造について計算した。その結果アデニン塩基

(Ade)は、1,3,7位のNのNet Chargeが負、および12,13位のHのNet Chargeが正に大きいことから、この部位での水素結合が可能であると考えられる。また他の塩基についても同様に考えると、ヒポキサンチン塩基(Hyp)は、1,3,7位のN、および12位のO、シトシン塩基(Cyt)は、8位のO、および10,11位のH、ウラシル塩基(Ura)は、9位のH、および8,10位のOでの水素結合が可能であると考えられる。以上得られた知見をもとに各塩基間での塩基対形成についての考察を行った。その結果、図1に見られるようにAdeとCysは、AdeのH<sub>13</sub>とCytのN<sub>3</sub>、およびAdeのH<sub>12</sub>とCytのO<sub>8</sub>の部位での2本の水素結合を有する塩基対形成の可能性が考えられる。次にAdeとHypは、AdeのN<sub>1</sub>とHypのH<sub>10</sub>、およびAdeのH<sub>12</sub>とHypのO<sub>12</sub>の部位での2本の水素結合を有する塩基対と、AdeのN<sub>7</sub>とHypのH<sub>10</sub>、およびAdeのH<sub>13</sub>とHypのO<sub>12</sub>の部位での2本の水素結合を有する塩基対の二通りの塩基対形成の可能性が考えられた。またCytとUraは、CytのN<sub>3</sub>とUraのH<sub>9</sub>およびCytのH<sub>10</sub>とUraのO<sub>10</sub>の部位での2本の水素結合を有する塩基対形成の可能性が考えられる。最後に、HypとUraの場合は、HypのH<sub>10</sub>とUraのO<sub>8</sub>、およびHypのO<sub>12</sub>とUraのO<sub>10</sub>の部位での2本の水素

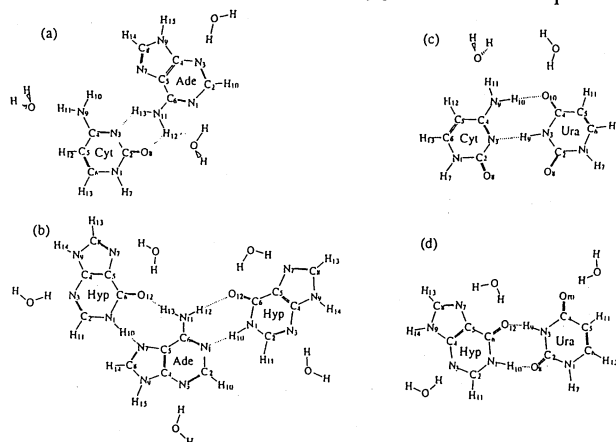


図1 net chargeより考えられる形成可能な塩基対 (a)Ade-Cyt (b)Ade-Hyp(W-C型)および(HG型) (c)Cyt-Ura (d)Hyp-Ura



結合により塩基対を形成する可能性が考えられる。以上計算機実験から各塩基間での塩基対形成の可能性が示唆できた。しかし、熱測定から、poly(A)・poly(I)複合体、およびpoly(I)・poly(U)複合体間でのみ塩基対を形成する結果が得られ、net chargeから得た結果と異なる。そこで、これら各塩基間で塩基対を形成したときのエネルギー変化について計算機実験を行った。表1に示したようにAde-Cyt、およびCyt-Ura塩基間での塩基対形成エネルギー変化は、それぞれ100および32kJと不安定化する結果が得られ、これらの塩基間での塩基対形成の可能性はないと考えられる。一方Ade-Hyp、およびHyp-Ura塩基間では塩基対を形成し、それぞれ-13、および-5.0kJと安定化する結果が得られ、熱測定の結果とよい一致を示した。以上の結果より、非相補的塩基対間においても複合体を形成する可能性があることが示唆された。次に相補的塩基対における反応過程のエネルギーについても計算を行った。今回はAde-Hyp複合体のAdeがCytに置き換えられたときのエネルギー変化、およびAde-Hyp複合体のHypがUraに置き換えられた時のエネルギー変化について計算を行ったが、Ade-Hyp+Ura系は、[poly(A)・poly(U) duplex] または [poly(A)・2poly(U) triplex] を形成する可能性があるのでAde-Ura塩基対は、Watson-Crick Type(W-C)とHoogsteen Type(HG)の二つの結合様式について計算した。得られた結果を表2に示した。表2に示すように、両系とも $\Delta E$ は負の値を示しており、上記の組み換え反応が起こる可能性があるものと思われる。熱測定によりエンタルピーサイクルから求めた $\Delta H$ と比較すると、その値の大きさは多少異なっているがすべて安定化する結果が得られており、計算結果と一致した。以上の熱測定、計算機実験の結果、非相補的塩基間で安定な複合体を作り、核酸複製の際の塩基の誤認識によりミスマッチが起こる可能性が示唆された。

表1 ab initio MO計算から求めた塩基対形成エネルギー変化

塩基対複合体形成可能な系	$\Delta E$	$\Delta H^{1)}$
	kJ/nucleotide mole	
Ade-Cyt	100	
Ade-Hyp	-13	-10
Cyt-Ura	32	
Hyp-Ura	-5.0	-5.0

1) 表中の $\Delta H$ は熱測定から評価した塩基対形成エネルギー変化を参考に示した

表2 塩基の組み換え反応過程のエネルギー変化

	$\Delta E$	$\Delta H^{3)}$
	kJ/nucleotide mole	
(A-I)+Cyt系	-15	-7
(A-I)+Ura系(W-C) <sup>1)</sup>	-10	-5 <sup>4)</sup>
(HG) <sup>2)</sup>	-6.4	-4 <sup>5)</sup>

1) Watson-Crick型結合様式

2) Hoogsteen型結合様式

3) エンタルピーサイクルから評価したエネルギー変化

4) 2本鎖複合体形成エネルギー変化

5) 3本鎖複合体形成エネルギー変化

なお、下記の投稿論文(3)について、熱測定の結果が主であるが、熱測定の結果と対比させるため、計算機実験では、各塩基の構造の最適化を行い、非相補的な塩基間での可能な水素結合部位を指摘したのみにとどめた。

#### 4. 発表・出版実績または予定

(1) 角、馬場、影本 高分子年次大会 1992年5月 横浜

(2) 角、星山、馬場、影本 高分子討論会 1992年9月 盛岡

(3) Thermochemica Acta, 1993年 投稿中

分CU5施  
 実 11,133  
 許 14,400

電子レベルでの分子設計と反応制御

Molecular Design and Reaction Control at Electronic Levels

○ 稲垣都士、石田勝、成瀬有二、石谷嘉史、垣田鎮子、桜井克彦 (岐阜大工)

1. 研究目的・内容

○ 電子の非局在化の研究より、ジェミナル結合間の非局在化 (図1) が小員環化合物のひずみに大きな影響を与えていることと、

以下の3点に関して以前明らかにした。

(a) シクロプロパンのひずみ (27.5 kcal/mol) は、シクロブタン (26.5 kcal/mol) とほぼ同じであること。(b) シクロトリシラン (36~41 kcal/mol) は、4員環 (-17 kcal/mol) に比べてひずみが高いこと。(c) シクロトリフォスファン (11 kcal/mol) のひずみは、シクロトリケイサン (9 kcal/mol) と似ていること。

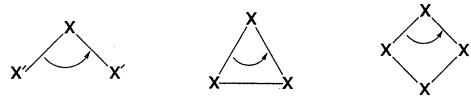
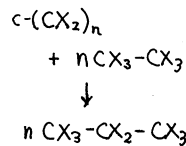


Figure 1. Geminal delocalization of  $\sigma$ -electrons.

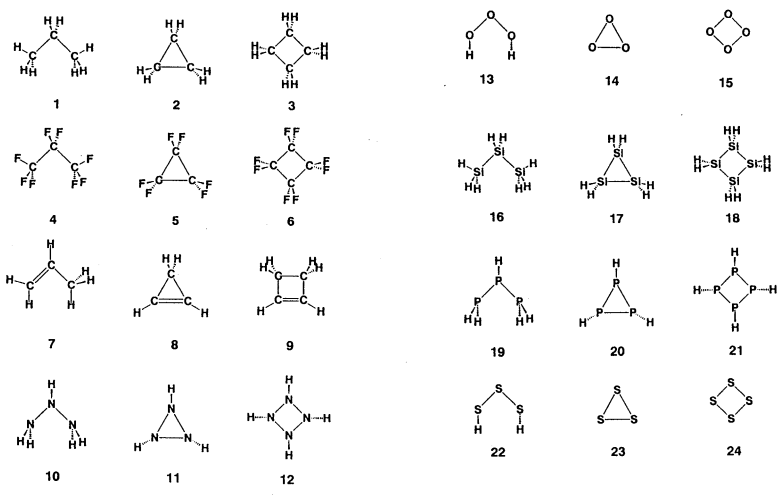
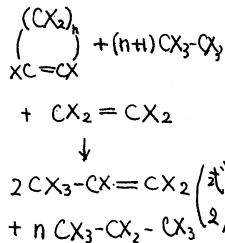
本研究では、小員環ひずみに関するジェミナル非局在化理論の一般性を検証するもの。F置換基の効果 (4~6)、二重結合導入の効果 (7~9)、および他のヘテロ原子小員環 (10~12) (13~15) (22~24) のひずみエネルギーを計算し、結合間の電子非局在化を解析した。

2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN 86 プログラムを用いて、分子の幾何構造を 6-31G\* 基底関数で最適化した。ひずみエネルギーは、ホモデスメティック反応 (式1、2) の反応熱として算出した。



(式1)



電子非局在化が結合から結合へ起る割合の詳細は、電子配置解析法によつた。

### 3. 研究成果

F置換三員環のひずみエネルギー (SE:表I) が無置換に比べて異常に高くなるのは、ジェミナル電子非局在化の反結合性 (IBP<sub>σσ\*</sub>) が高いことによる。また、二重結合を導入することによって三員環 (8) のひずみが飽和炭化水素 (2) に比べて高くなるのは、不飽和結合部分の結合が弱くなるジェミナル非局在化の反結合性が、飽和の場合と異なって減少しているためと考えられる。

X=O, NH, Sの場合、驚くことなひずみエネルギーは3員環の方が4員環に比べて、低いことが明らかにされた。この異常も、X=O, Sの場合、3員環 (14, 23) ではジェミナル非局在化が結合してあることから理解できる。

以上より、小員環ひずみとジェミナル電子非局在化の結合性、反結合性の割合は非常に高い相関関係にあり、これを前提として小員環ひずみに因するジェミナル電子非局在化理論は、一般性の高いものであることが明らかとなった。

Table I.

SE <sup>a</sup>	HO <sup>b</sup>	IBP <sub>σσ*</sub> <sup>c</sup>	SE <sup>a</sup>	HO <sup>b</sup>	IBP <sub>σσ*</sub> <sup>c</sup>	SE <sup>a</sup>	HO <sup>b</sup>	IBP <sub>σσ*</sub> <sup>c</sup>
1		sp <sup>2.9</sup>	10		sp <sup>3.3</sup>	13		sp <sup>6.7</sup>
2	28.7(26.5±0.9)	sp <sup>4.0</sup>	11	31.8	sp <sup>7.2</sup>	14	38.7	sp <sup>11.9</sup>
3	26.6(25.1±1.2)	sp <sup>3.2</sup>	12	33.4	sp <sup>4.8</sup>	15	57.0	sp <sup>8.6</sup>
4		sp <sup>2.7</sup>						
5	53.7(83.3±6.3 <sup>d</sup> )	sp <sup>3.5</sup>						
6	24.8(53.3±11.0)	sp <sup>3.0</sup>						
7		sp <sup>1.7(d)</sup>						
		sp <sup>2.1(s)</sup>						
8	55.1(53.2±1.4)	sp <sup>2.1(d)</sup>						
		sp <sup>2.9(s)</sup>						
9	28.9(29.1±1.4)	sp <sup>2.0(d)</sup>						
		sp <sup>2.3(s)</sup>						
16 <sup>e</sup>		sp <sup>2.8</sup>	19 <sup>e</sup>		sp <sup>7.2</sup>	22		sp <sup>9.6</sup>
17 <sup>e</sup> 38.8		sp <sup>3.6</sup>	20 <sup>e</sup> 11.2		sp <sup>14.3</sup>	23	28.9	sp <sup>16.3</sup>
18 <sup>e</sup> 16.6		sp <sup>3.2</sup>	21 <sup>e</sup> 9.5		sp <sup>9.6</sup>	24	39.6	sp <sup>12.6</sup>

### 4. 発表・出版実績及び予定

楢垣都士 『有機軌道論』 応用書店 平成4年4月

楢垣都士、吉川賢一、早野善晴 J. Am. Chem. Soc. 115, 3706 (1993)

石田勝、青山隆光、紅谷康文、山辺信一、加藤晋二、楢垣都士 Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中

楢垣都士、石谷嘉史、掛布邦雄 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

若瀬孝司、楢垣都士 Chem. Lett. 投稿中

石谷嘉史、楢垣都士 日本化学会第64回秋季年会 平成4年10月 新潟

掛井克彦、水上修、楢垣都士 日本化学会第64回秋季年会 平成4年10月 新潟

楢垣都士 日本化学会第65回春季年会 平成5年3月 東京

垣田鎮子、石田勝 日本化学会第65回春季年会 平成5年3月 東京

石田勝、山辺信一、楢垣都士 日本化学会第65回春季年会 平成5年3月 東京

分CV6施

実 71,681  
許 71,600Electronic Structure and Dynamics of Surface, Interface  
and Cluster

○塚田 捷、小林 功佳、清水 達雄、山内 淳、惣津 寧、常行 真司（東大理）

## 1. 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡（STM）の発展で、様々な表面およびその吸着系の様子が詳細に分かるようになったが、最近では、探針を使っての表面の原子レベルでの加工も可能になってきている。我々のプロジェクトでは、表面・探針の電子状態を第一原理的に計算し、それにもとづいてSTMのシミュレーションを行う方法を開発し、様々な表面に応用してきた。本年度はこの方法を新たな表面に適用するとともに、強電界・強電流下での表面およびトンネル接合系の電子状態を扱える理論の開発を行った。具体的には以下の様である。

## (1) Si(001)表面の水素吸着（初期吸着過程）

Si(001)面における水素原子の初期吸着過程のSTM像には、表面ダイマーの片側に局在する明るいスポットが、バイアス電圧の極性に依らずに観察される。このスポットが吸着した水素原子を表すのか、dangling bondを残すSi原子を表すのか、議論が分かれている。そこで、水素吸着表面に対して適当な薄膜模型を仮定し、その電子状態を計算した。またSTM像とSTSスペクトルの第一原理計算を行った。

## (2) Si(001)表面の水素吸着（水素終端化面）

Si(001)面を水素原子で終端すると、その暴露量と表面温度に依って、三つの異なる再構成構造 $2\times 1$ 、 $3\times 1$ 、 $1\times 1$ 構造 $-$ が現れることが知られている。しかし、このような絶縁体表面で、なぜSTM像が観察されるのか、その像が何を見ているのかは、自明ではない。そこで、Si(001) $2\times 1$ -H、 $3\times 1$ -H表面に対して適当な薄膜模型を仮定し、その電子状態を計算した。併せて、STM像とSTSスペクトルの第一原理計算を行った。

## (3) 負電位表面からの電界蒸発

最近のSTM探針を用いた原子尺度の表面加工の研究から、探針によって印加される電界による電界蒸発現象が重要な素過程として認識されるようになった。最近の実験報告によると、シリコン表面において表面が負電位の場合にも正電位の時と同じように電界蒸発が認められた。そこで、断熱的なプロセスに基づくクラスター模型を提案し、正負両電位の場合についてシリコン表面からの脱離現象に応用し、表面に吸着した水素およびシリコン原子のポテンシャル面および活性化エネルギーを第一原理的に算出した。

(4) Ag(110) $n\times 1$ -0 吸着表面の構造決定

室温においてAg(110)表面に酸素を吸着させると、 $7\times 1$ 、 $6\times 1$ 、 $\dots$ 、 $2\times 1$ などの構造が形成されることが、LEEDパタンから知られていたが、その原子尺度の構造は確定されていなかった。最近、この表面の走査トンネル顕微鏡像が観察されその極めて特徴的な列状の像が報告されるに及んで、表面研究者の大きな関心を集めている。STM像の直観的な

解釈からいわゆる added row 模型が提案されたが、これが果たして安定な構造であるかどうかは明かでない。そこで、局所密度汎関数法による第一原理的全エネルギー・力場計算をおこない安定構造の非経験理論的な決定を行った。

#### (5) 強電流・強電界下における非経験的電子状態理論

強い電流や電界が加わったときに表面で起こる現象に関しては、電界蒸発や FEM、FIM、STM など物理的に興味深いのみならず応用的にも重要な現象が数多く知られている。更に最近盛んになっている原子レベルでの表面加工においても強電流、強電界下での表面状態は大切な役割を果たしている。このような系の電子状態を局所密度汎関数の範囲内で非経験的に求めることを目標にして研究を行っている。

### 2. 研究方法・計算方法

#### (1), (2) Si(001)表面の水素吸着（初期吸着過程）

Si(100)水素吸着の構造を仮定して slab モデルを用い、その電子状態を密度汎関数法に基づく DV-X $\alpha$ -LCAO法を用いて第一原理的に求めた。また、STM像を求める際、トンネル電流の計算には Bardeen の式を用いた。

#### (3) 負電位表面からの電界蒸発

シリコン表面からの水素およびシリコン原子の脱離を記述するために、クラスターモデルを仮定し、そのポテンシャル面および活性化エネルギーを Gaussian80 を用いて Hartree-Fock 法により第一原理的に計算した。

#### (4) Ag(110) $\times$ 1-0 吸着表面の構造決定

Ag(110) $\times$ 1-0 表面の安定構造を決定するために、5 原子層の基板と吸着層よりなる slab 模型を用い、BHS のノルム保存擬ポテンシャルに対してガウス型原子軌道の線型結合で波動関数を展開した。各原子に働く力を Hellmann-Feynman Force および Pulay 補正を計算する事により求め原子位置を動かすことにより最適化を行った。

#### (5) 強電流・強電界下における非経験的電子状態理論

電極間を電流が流れる非平衡系を記述する波動関数として散乱波解を用いることで二つの電極で異なる化学ポテンシャルをもつ系の電子状態の計算を行った。また、正確な波動関数を求めるために、連分数展開法を行列形へ拡張した方法の開発を行った。

### 3. 研究成果

#### (1) Si(001)表面の水素吸着（初期吸着過程）

計算で得られた STM 像と実験結果を比較した結果、水素原子が非対称ダイマーの上側原子に吸着した原子構造は、エネルギー的に不安定であり、実験で得られた STM 像からも支持されない事がわかった。また、STM 像で見られた明るいスポットは、水素吸着により残された dangling bond に起因するものであり、さらに、観察されている STS スペクトルを説明するためには、上記の dangling bond 状態に電子相関を考慮する必要がある。

#### (2) Si(001)表面の水素吸着（水素終端化面）

Si(100) $\times$ 1-H,  $3\times 1$ -H 表面の電子状態を計算し、STM/STS のシミュレーションを行った結果、バンドギャップ幅の半分を越えるバイアス電圧を印加すれば、STM 像で水素原子が見える事がわかった。しかし、Si(001) $\times$ 1-H 面で観察されている STS スペクトル

に見られるバイアス電圧+1.2eV付近のピークは再現できず、その起源は未だ明かではない。

### (3) 負電位表面からの電界蒸発

表面に吸着した水素およびシリコン原子の強電界中でのポテンシャル面および活性化エネルギーをクラスターモデルを用いて第一原理的に計算した結果、吸着シリコン原子は正負それぞれの電位表面において滑らかな脱離曲線を描き、強電界中で脱離現象が起こることがわかった。この時、正電位表面における活性化エネルギーは負電位の時に比べて低い。一方、吸着水素原子は正電位表面においては滑らかな脱離曲線を描くが、負電位の時には準位交差が見られ、低い活性化エネルギーで断熱的な解離が起こる可能性がある事がわかった。

### (4) Ag(110) $\times$ 1-0 吸着表面の構造決定

最適化によって求められたAg(110) $2\times$ 1-0の構造は、基本的にはAdded row 模型に近いが-Ag-0-Ag-0-の吸着原子列は酸素が真空側に出っ張るようなバックリングを起こしている。バックリングの大きさは約0.6Åであり、また、基板Ag(110)表面のAdded row に直行するAg原子の列は、約0.1ÅだけAdded row 側に引き寄せられる。この歪みは列間の斥力を説明する。

### (5) 強電流・強電界下における非経験的電子状態理論

現在は行列形へ拡張した連分数展開法によって正確な波動関数を求める方法を開発し、Na, Al等の表面への適用を試みているところである。

## 4. 発表・出版実績または予定

- 1) M. Tsukada and M. Sawamura: Theory of Desorption from Negatively Biased Surface, Surface Sci. 283 (1993) 182-188.
- 2) M. Tsukada, K. Kobayashi, H. Kageshima, N. Isshiki and S. Watanabe: Computational Physics Approach to Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, in "Computational Approaches in Condensed-Matter Physics" eds. S. Miyashita, M. Imada, and H. Takayama (Springer, 1992) pp16-21.
- 3) M. Tsukada, K. Kobayashi and S. Watanabe: Novel Features of Scanning Tunneling Microscopy Revealed by the Local Density Functional Approach, in "Computer Aided Innovation of New Materials II" eds. M. Doyama et al. (Elsevier, 1993) pp.181-185.
- 4) M. Tsukada, T. Shimizu, S. Watanabe, N. Isshiki and K. Kobayashi: Theory of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy for Adsorbed Surfaces and Layer Crystal Surfaces, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1352-1359.
- 5) 塚田 捷:「STM/STSの電子論」, 超精密 2 (1992) 65-71.
- 6) 塚田 捷:「走査トンネル顕微鏡と半導体表面の理論」, "表面新物質とエピタキシー" (日本物理学会編, 日本物理学会編) pp76-91.
- 7) T. Shimizu and M. Tsukada: Structure and STM Images of Ag (110)/O Surfaces based on a Local Density Functional Approach, Intern. Meeting Comp. Phys. for Condens. Matter Phenomena, Tokyo, 1992.9.19-21.
- 8) M. Sawamura, M. Tsukada and M. Aono: Molecular Orbital Theory of Field

- Evaporation, First Intern. workshop on Nanoscale Science-Present and its Future, Sendai, 1992.9.23-26.
- 9) M. Tsukada: Quantum Theory of the Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Its Application to Surface Electronic Processes, IV Intern. Symp. on Theoretical Approach to Catalysis at Interfaces, Crakow, 1992.7.27-31.
  - 10) M. Tsukada: Theory of Microscopic Mechanism and Related Exotic Phenomena of Scanning Tunneling Microscopy, The 4th International Symposium on Foundations of Quantum Mechanics, Tokyo, 1992.8.24-27.
  - 11) M. Tsukada: Novel features of Scanning Tunneling Microscopy revealed by the Local Density Functional Calculations, The 2nd Intern. Conf. on Computer Appl. Mater. and Mol. Sci. and Eng., Yokohama, 1992.9.22-25.
  - 12) M. Tsukada: Novel Features of Surface Electronic Structure Revealed by the Theoretical Simulation of Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, 8th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Den Haag, 1992.10.12-16.
  - 13) M. Tsukada: Mechanism of STM and Atom Manipulation based on First-Principles Electronic State Theory, NAIR Intern. Workshop, 1993.3.8-12.
  - 14) 清水達雄、塚田捷：銀(110)表面の酸素吸着（理論的研究）、日本物理学会秋の分科会（東大教養）1993.9.26.
  - 15) 塚田捷、広瀬賢二：STM探針と表面間の原子移動機構、日本物理学会秋の分科会（東大教養）1993.9.28.
  - 16) 内山登志弘、塚田捷：水素終端化Si(001)面の電子状態とSTM像 日本物理学会1992年秋の分科会（東京大学教養学部）.
  - 17) 清水達雄、塚田捷：Ag(110)-0, Cu(110)-0 表面 added row modelの構造と電子状態、重点領域研究「計算物性物理」第1班 平成4年度研究会 三田出版会、1992.11.18-20.
  - 18) 広瀬賢二、塚田捷：強電流・強電界下での非経験的電子状態理論、同上
  - 19) 内山登志弘、塚田捷：Si(001)面の水素吸着系とSTM像 日本物理学会第48回年会（東北大）.
  - 20) 広瀬賢二、塚田捷：強電流・強電界下での表面電子状態 日本物理学会第48回年会（東北大）1993.3.29.

分	DA2 施
実	14,469
許	14,800

○堀憲次、上村明男（山口大教養）、谷誠治（山口大理）

1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道計算を用いて分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の行っている実験結果と計算結果を対比させることにより、複雑な有機反応機構の解析を行うと共に新たな有機分子の合成法の開発もその目的としている。本年は、アミドの気相中におけるアルカリ加水分解の機構について検討した。

2. 計算方法 非経験分子軌道計算はGAUSSIAN90プログラムにより行い、分子の安定構造及び遷移状態はエネルギーグラジエント法を用いて最適化した。得られた構造は振動解析を行い、安定構造、遷移状態であることを確認した。また、極限的反應座標(IRC)計算を行い、四面体型(TD)中間体が得られた遷移状態を経て水素結合中間体に至ることを確認した。本研究でとりあげた分子は全てアニオンであるため、広がったsp軌道を計算に含めることが必要である。しかしながら、比較的大きいN-アセチルイミダゾールやアセトアニリドでは、この基底を用いた構造最適化が現実的でない。従って、安定状態や遷移状態の構造の最適化は6-31G基底を用い、エネルギーの評価は、その構造と6-31+G基底を用いたMP2計算により評価した。

3. 研究成果 アミドはカルボン酸誘導体の中でも最も反応性が低く、容易に加水分解されない。その活性化エネルギー(20kcal/mol以上)はエステルの加水分解(~10kcal/mol)に比べかなり大きい。アミド(X=N)の場合、 $R^1R^2NH$ から $R^1R^2N$ を生成するpKaはエステルの場合に比べて非常に大きく、エステルの場合と類似の機構(機構I)で進行するとは考えにくい。TD中間体の分解機構として、機構Iのように $R^1R^2N$ を生成するのではなく、遷移状態(TS)を経て $R^1R^2N$ がOH部分の水素を引き抜き、最終的に水素結合(HB)中間体を生成する機構(機構II)が考えられる。HB中間体は更に最終生成物である $R^1R^2NH$ と $R^3COO^-$ に分解して行く。この機構で反応が進む場合、非常に不安定な $R^1R^2N$ の生成を考える必要がなく、機構Iに比べてエネルギー的に有利であると考えられる。

この機構は、最近我々によりエステルのTD中間体分解機構に適用された(J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1992, 871-877)。図1は、二つの機構のエネルギーの関係を示した。

本研究では、機構IIをアミド(N-メチルアセアミド<sup>1</sup>、アセトアニリド<sup>2</sup>、N-アセチルイミダゾール<sup>3</sup>)に適用した非経験分子軌道計算を行い、I、IIの機構を比較し、アミドのアルカリ加水分解の詳細について理論的に検討した。

N-メチルアセアミドのTD中間体から $CH_3NH$ を生成する機構Iでは、生成物( $CH_3COOH$ と $CH_3NH$ )は、TD中間体に比べ50.1kcal/mol( $\Delta E_2$ )不安定となる。これに対し、機構IIの生成物であるHB中間体は28.0kcal/mol安定化する。この反応経路の活性化エネルギー $\Delta E_3^{TS}$ は他のアミドに比べて大きい(22.3kcal/mol)ものの、 $\Delta E_2$ に比べてかなり小さい。気相反応ではエ

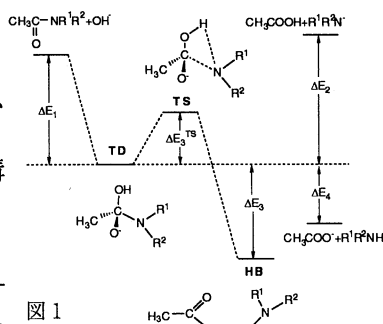


図1



エネルギー的に機構IIが機構Iに比べて非常に有利であることがわかる。2の $\Delta E_2$ は、22.3kcal/molと1に比べると半分以下の不安定化となっている。同様に、2の $\Delta E_3^{TS}$ も12.8kcal/molと1の約半分程度と計算された。この値は、 $\Delta E_2$ に比べ9.5kcal/mol小さく、やはり気相反応では機構IIが有利であることを示している。N-アセチルイミダゾール3の $\Delta E_2$ は13.1kcal/molと他の2つに比べて小さく、この値は機構IIの活性化エネルギーの計算値5.6kcal/molとその差は7.5kcal/molと1と2における差と比べれば小さい。3の場合も、気相反応で機構Iがエネルギー的には遊離であるが、溶液中の反応での優位性は断定できない。これに対し1と2では $\Delta E_2$ と $\Delta E_3^{TS}$ の差は大きく、溶液中の反応でも機構IIの方が有利であると予想される。

図2には、機構IIの反応座標に沿ったエネルギー変化( $s=0$ の所が遷移状態)を示した。これらポテンシャルカーブは、遊離するアミンの種類により大きく形が異なっている。1は遷移状態に到るまでエネルギーが上昇し、その後すぐにエネルギーが低下している。このエネルギーの急速な変化は、O-Hプロトンの引き抜きと関係がある。反応初期のエネルギーの上昇は、主にC-N結合の解裂に由来する。2は、始めは1と同じようにエネルギーは上昇するが、TSを過ぎた後エネルギーはゆるやかに低下し、 $s=8.0$ 以後急にエネルギーの下降が認められる。3は図に示した範囲内ではそのような傾向は認められない。TD中間体においてC-N距離がほぼ等しい1と2(1.496と1.499Å)は似たような傾斜を示すが、この距離の長い3(1.527Å)はこの傾斜がゆるやかである。TS後、1は急速にエネルギーの低下がおり、2は $s=8.0$ 以降にエネルギーの低下するのたいし、3ではそれが現れていない。この違いは、生成するアニオンの安定化に寄与する共鳴が関与すると考えられる。2から生ずるアニオンは次の様な共鳴が考えられる。従って、2と3のC-N結合解裂により生成するアニオンの電荷は、共鳴によりベンゼンとイミダゾール環中に広がる。1ではこの効果は全く考えられない。この共鳴は、 $\Delta E_5$ と同じ順序、即ち $3 > 2 > 1$ の順に大きいと考えられる。共鳴は、図3に示したようにC-N結合解裂に伴う不安定化を緩和する。遷移状態の位置は共鳴がある系では、ない系に比べて反応物に近くなり、同時に活性化エネルギーも低下すると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 堀、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1992, 1629.
- 2) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 9343
- 3) 上村、吉原、丸毛、山本、西口、笈、堀、J. Org. Chem., 1992, 112, 5403.
- 4) 堀、小林、北村、谷口、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1992, 871.
- 5) 田村、渡部、上村、堀、横森、J. Org. Chem. 1992, 57, 4903.

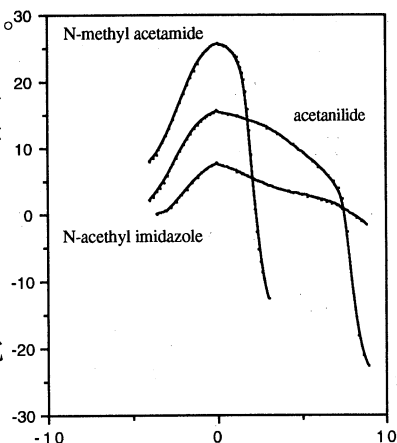


図2

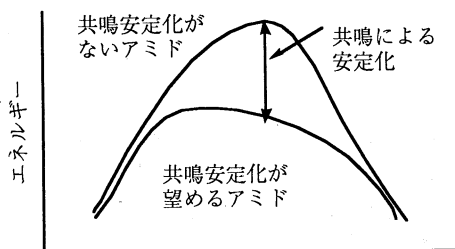
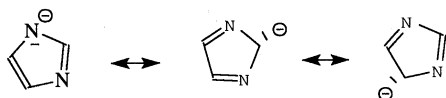


図3 反応座標

分 DA8 施

実 27,243  
許 32,800

電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究

Study of solid state properties by ab-initio molecular dynamics simulations

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、山口俊夫、五味壮平、青木圭子、藤原進、小松川浩、土井茂生、八木容子、寺尾豊 (慶大理工)

### 1. 研究目的・内容

ある形に仮定した相互作用を用いて行っていた従来のシミュレーションでは、構造の変化にともない電子状態が変わる共有結合をもつ体系や金属を取り扱うことが難しかった。Car と Parrinello が提案した密度汎関数法を基礎とするシミュレーション法を用いると、電子状態をあらわに考慮して固体物性を調べることができる。

これを用い、共有結合を持つランダムな系のミクロな構造を調べることを目的とする。今年度は、特に、カルコゲン系の構造と電子状態を調べた。

### 2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算は、従来、結晶のバンド計算に用いられてきた密度汎関数法を用いる。Car-Parrinello 法では、この波動関数の対角化、結晶構造の最適化を行なうために、電子の波動関数を古典的な運動法則により動かすように定式化されている。これにより、従来の方法に比べて大幅な計算の高速化が可能となった。

### 3. 研究成果

カルコゲン元素のセレンとテルルの三方晶結晶、螺旋鎖、トリマー、トリマー凝集体について、原子配置と電子状態を第一原理分子動力学計算 (Car-Parrinello の方法) によって求めた。このように 0 次元から 3 次元にわたって同じ手法で系統的に調べたのはこの研究が初めてである。

セレン (Se) とテルル (Te) は常温常圧では 2 配位の 3 回螺旋鎖によって構成された三方晶が安定である。孤立螺旋鎖の構造や光学的性質の測定により鎖間相互作用の有無による影響が調べられている。また、液体状態において鎖の端の振る舞いが重要であることが指摘されている。本研究では、Car-Parrinello の方法を各構造モデルに適用し、原子配置と電子状態を同時に変化させ安定な構造を求めた。得られた結果は次の通りである。

(1) 三方晶と孤立螺旋鎖を比較して鎖間の相互作用の影響を調べた。孤立鎖では鎖間相互作用がないために、その電子分布は三方晶に比べて鎖内のボンドで増加し、鎖間の孤立電子対で減少する。その結果、鎖内結合が強くなり、ボンド長は短い。

(2) 螺旋鎖とトリマーの結果を比較して螺旋鎖を切断することによる影響を調べた。トリマーでは螺旋鎖にはなかった  $\pi$  結合軌道が鎖端に現れた。このため、鎖内相互作用が強められて、ボンド長は螺旋鎖よりも短くなった。

(3) 孤立トリマーとトリマー凝集体の結果を比較して端のある分子系で鎖間相互作用を大きくしたときの影響を調べた。

(4) Se 孤立螺旋鎖について、圧縮により鎖内相互作用を増大させたことによる影響を調べた。その結果、圧縮によりボンド角が著しく減少することを見いだした。(図 1) また、価電子バンドである孤立電子対バンドの幅は増加した。(図 2)

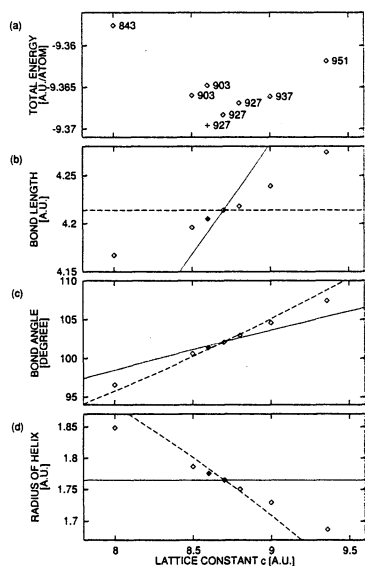


図 1: Se の 1 次元 3 回螺旋鎖の構造の格子定数  $c$  依存性。(a) 全エネルギー  $E_{tot}$ 、(b) 原子間距離  $r$ 、(c) ボンド角  $\theta$ 、(d) 螺旋半径。カットオフエネルギーが  $E_{cutoff} = 10 \text{ Ry}$  の計算 (○) と、 $c = 8.7 \text{ a.u.}$  の平面波数の多い計算 (+)。3 回螺旋鎖では、 $c$  の値が与えられているとき、 $r$ 、 $\theta$ 、 $v$  の中で独立な変数はひとつだけなので、どれかひとつのパラメータを指定すると、ほかのふたつの値は定まってしまう。そこで、 $r = 4.214 \text{ a.u.}$  で一定の場合 (破線) と  $v = 1.765 \text{ a.u.}$  で一定の場合 (点線) について、パラメータの変化を曲線で示す。

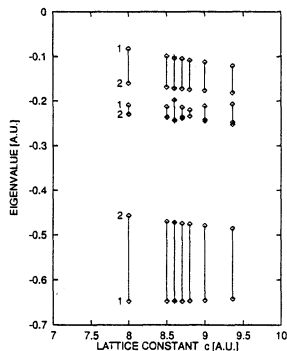


図 2: 9 個の占有された電子状態の固有値  $\epsilon_i$  の格子定数  $c$  依存性。  $c = 8.0 \text{ a.u.}$  の ○ の印の左に添えた数字は縮退の数であり、ほかの  $c$  についても同様な縮退が起きている。  $c = 8.6 \text{ a.u.}$  については、平面波数を 903 (○印) から 927 (+印) に増やした結果についても示してある。また、低いほうから三つずつの組にして直線で結び、バンド幅の変化がわかるようにした。

(5) 内殻電子と価電子の反発の大きさが異なる Te と Se の原子配置および電子状態を比較してこれらの元素の鎖内相互作用と鎖間相互作用の異方性を調べた。

以上のように、カルコゲン系について原子配置と電子状態の計算をおこない、各構造モデルや元素による違いを系統的に解析して、鎖状分子における鎖間相互作用と鎖内相互作用の変化や鎖の切断による影響を明らかにした。

#### 4. 発表

小松川・能勢 分子シミュレーション討論会 1992 年 12 月 (金沢)

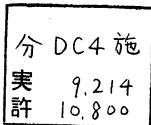
小松川・能勢 日本物理学会 1992 年 9 月 (東京)

山口・米沢 第 8 回液体アモルファス金属国際会議 1992 年 8 月 (ウィーン)

山口・米沢 J. Non-Crystalline Solids (1993) 印刷中

山口・米沢 日本物理学会 1992 年 9 月 (東京)

山口・米沢 日本物理学会 1993 年 3 月 (仙台)



## フッ化物ガラスの構造と物性

Structure and Properties of Fluoride Glasses

井上博之(東大)

1. 研究目的  $ZrF_4$ 系フッ化物ガラスは、希土類イオンを活性イオンとした光増幅素子やアップコンバージョン波長変換素子の母ガラスとして有用である。このガラスは、シリカ系を始めとする酸化ガラスと諸性質の上でも、また、ガラス構造の面からも大きく異なることから注目されているガラス系である。このフッ化物ガラスに他のハロゲンを添加することにより、このガラス中の希土類の発光特性が変化することが報告されている。これらの系での希土類イオンの発光特性を制御するためには、のガラスの構造を把握することは極めて重要であると考えられる。しかし、この種の混合アニオン系のガラスの構造に関して、研究例は少なく、また、有力な手段に乏しいのが現状である。本稿では、この $ZrF_4$ 系フッ化物ガラスに塩素を添加した系の構造の特徴を把握することを目的とし、その研究を紹介する。

2. 研究方法 分子動力学法は、粒子数297個の立方体の基本セルを用い、周期境界条件を適用した。各粒子の初期座標は乱数で与え、実測のガラスの密度より求めた基本セル中で5000K~273Kまで冷却し、273Kで所定ステップ計算した後の座標をガラスの構造モデルとした。粒子間の相互作用は、Born-Mayer型の2体ポテンシャルで与え、クーロンポテンシャルはEwald法により算出した。Born-Mayer型のポテンシャルパラメータは、これまでの経験値と新たな原子種には今回の実測の動径分布関数との一致から求めた値を用いた。動径分布の算出には、273Kで $2.5 \times 10^{-12}$ 秒間のシミュレーションの中から $1 \times 10^{-14}$ 秒間隔で座標を抽出して原子対距離を積算して得た。さらに、ここで得られた計算動径分布関数の最適化を行った。

3. 研究結果 塩素以外はこれまでに経験的に求めたポテンシャルパラメータを用い、Clとの原子対のパラメータのみ変化させて、このガラスの構造モデルと動径分布関数を算出した。図1に実測と計算の動径分布関数を示した。算出には、Pair Function法を用い、各々の原子対に対応する分布関数はすべて同じ人工温度因子を用いて算出した。動径分布関数のピークの広がり、の要因を3種に分類すると、(1) 中断効果やX線回折などの測定系による因子、(2) 原子間距離の格子振動による広がり、(3) 配位多面体の歪や配位数分布が挙げられる。動径分布算出方法のPair Function法により、因子(1)は無視でき、さらに計算動径分布関数は $2.5 \times 10^{-12}$ 秒間の座標から算出していることから因子(2)は、考慮されていると考えて、用いる全てのPair Functionの人工温度因子を一定とすることができる。この人工温度因子一定の動径分布関数の算出をStep 1とする。Step 1での計算と実測の動径分布関数の差異は、因子(3)によるものと考えられる。ここで得られた構造モデルを基本として、実測を再現できるモデル構築を検討する。この段階をStep 2とする。方法としては、Step 1で用いる人工温度因子を非線形最小2乗法で修正する。Step 2で得られた動径分布関数は、ほぼ実測と一致することが図1からも確認できる。さらに、Step 1とStep 2で得られた部分動径分布関数の差異は、与えられた構造モデルから実測動径分布関数を再現できるモデルへの最小の修正を示唆している。図2に本研究で最も修正が少なく、Step 1の段階で比較的一致の良い結果を示す。Step 1の段階でZr-Fのピーク高さが不足している以外は、大きな修正を必要としていないことがわかる。Clイオンの半径が0.1Å小さいポテンシャルパラメータを用いた結果を図3に示した。Zr-F以外にもZr-ClとBa-Fのピークが高く、Ba-Clのピークの高さが不足していることが明確にわかる。さらに、Ba-FとBa-Clのピーク位置が長距離側へシフトしている。これらのことを総合すると、(1) 図3の場

合、Clイオンの半径は、より大きい必要があること。(2) 陰イオン1個に配位するZrとBaイオンの数が陰イオン半径に依存して変化すること。以上の2点がこの方法によりわかる。最後に、図2のパラメータを用いた場合の、陰イオン1個当りの各陽イオンが配位している数を図4に示した。この図からも先の(2)に示した様にFイオンとClイオンでは、その配位する陽イオンの数で異なる。特に、Zr原子とその他の電荷の小さな陽イオンとでその傾向が逆であることがわかる。

ここで報告した方法は、X線動径分布関数を対象としている限り、その解の唯一性には問題は残るが、これまでほとんど動径分布解析法の研究対象として考えられなかった多成分系ガラスにおいてもその可能性を示すことができた。さらに、中性子回折などと組み合わせることにより、その可能性はさらに広がるものと考えられる。

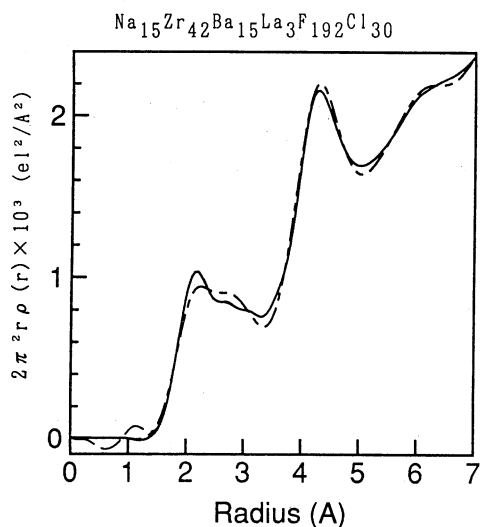


図1 実測(---)と計算動径分布関数(Step1:---, Step2:—)

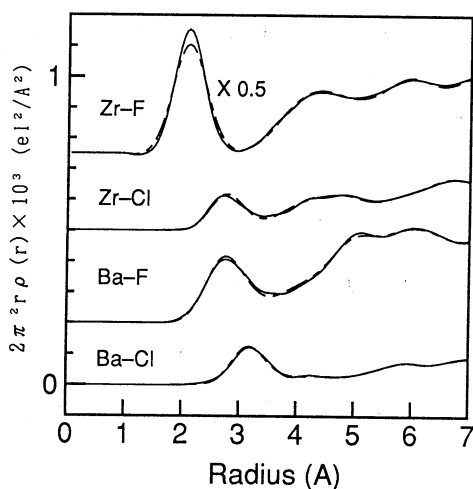


図2 Step1(---)とStep2(—)の部分動径分布関数

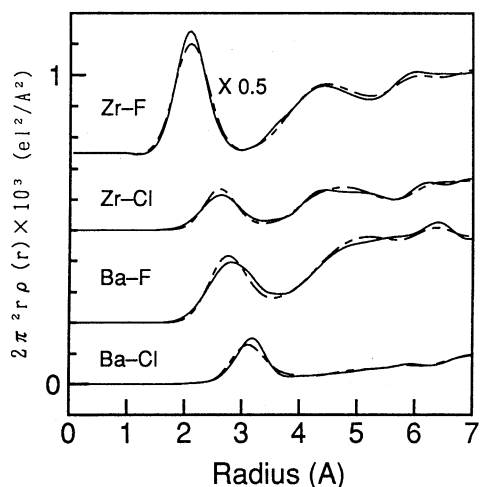


図3 Step1(---)とStep2(—)の部分動径分布関数

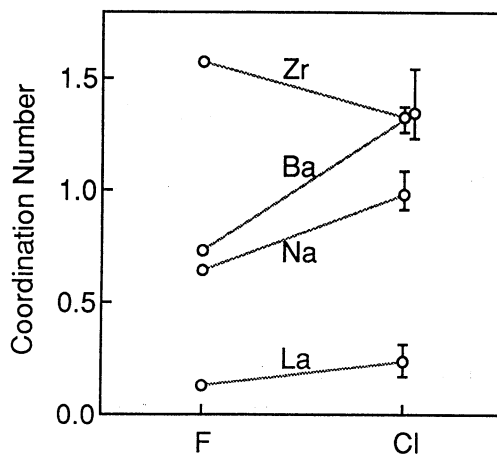


図4 ZrF<sub>4</sub>系ガラス中のFとClイオンに配位する陽イオン数

分 DC6 施  
 実 27,992  
 許 28,000

# 非電解質溶液の分子論的研究

Molecular Interaction of Nonelectrolyte Solutions

○ 村上幸夫 (大市大)、 田村勝利 (大市大)、 大路浩之 (東海大)  
 藤原一朗 (大産大)

## 1. 研究目的・内容

当課題の研究目的は、計算機シミュレーションによりモデル液体及びその溶液の微視的構造と巨視的熱力学量の関係を調べることである。

今回はモデル3原子分子系(相互作用は分散力のみで3原子分子+単原子分子溶液系)を取り上げ、分子の形・大きさの変化(特に分子の結合角を変化させた場合)により、液体・溶液構造、及び液体・溶液の巨視的熱力学量にどのような影響を与えるか調べた。

## 2. 研究方法・計算方法

使用したMCプログラムはFORTRANで書いた自作のもので、NVTアンサンブル、メトロポリスサンプリング法、周期境界条件を用い、ポテンシャルカットの距離は基本セルの半分の長さとした。MC計算は、分子数108個、温度400Kで行い、はじめの1万ステップ(1ステップは108ムーブ)を棄却し、続く1万ステップで熱力学量を計算した。3原子分子は仮想アルゴン3量体、単原子分子の $\epsilon/k$ はアルゴンの3倍、分子間相互作用は他分子との原子間相互作用の和とし、LJポテンシャルで表した。LJパラメーターは以下のとおりである。

Table 1

	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)	結合長 ( $\sigma$ )
3原子分子	3.405	119.8	0.4
単原子分子	3.405	359.4	—

3原子分子の結合角は $90^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $150^\circ$ 、 $180^\circ$ の4種類を用いた。また熱力学量と共に動径分布関数、エネルギー分布関数、1-3サイト軸分布(2分子が $1.5\sigma$ の範囲内にある時、3原子分子の両端の原子を結ぶ軸(1-3サイト軸)同士の配向に関する分布)等も計算した。

### 3. 研究成果

図1より圧縮係数は結合角 $150^\circ$ 、 $180^\circ$ で増大し、系の圧力が高くなることを示す。3原子分子のうち両端の原子が圧力の増大に寄与し、中心原子は逆に引き下げる傾向がある。単原子分子+3原子分子のビリアルは圧力を引き下げてがこれは単原子分子は丸くパッキングしやすい為、3原子分子の隙間に入り込み、結合角の違いによる差異を緩和しているといえる。これらの結果より、結合角の変化で熱力学量に影響がでることはわかったものの、結合角を変化させた場合は分子の形、大きさ、共に変化しているので、どちらの寄与がどの程度でているのかはつきりしない。図2は分子の形の影響が強くと予想される溶液構造について、1-3サイト軸分布を調べたものである。 $150^\circ$ 、 $180^\circ$ の結合角をもつ分子では1-3サイト軸が平行な配置をとることが多いことを示している。直線形の効果が溶液構造に及ぼす影響の程度の指針としてこの分布を用いるならば、結合角 $150^\circ$ 以上で直線形の効果がでてくるといえる。また熱力学量との関係も非常に興味のあるところであるが、さらに計算精度を上げ、熱力学過剰量も含めて計算したうえで、比較の必要がある。

Fig. 1 Dependence of virial on bond angle

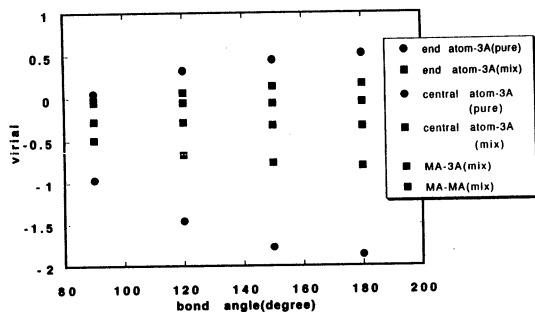
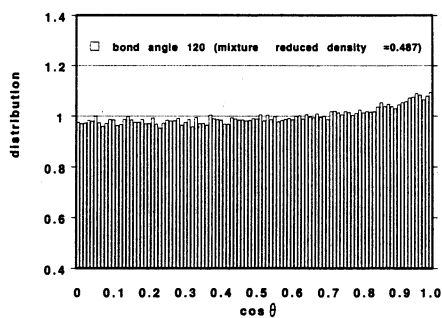
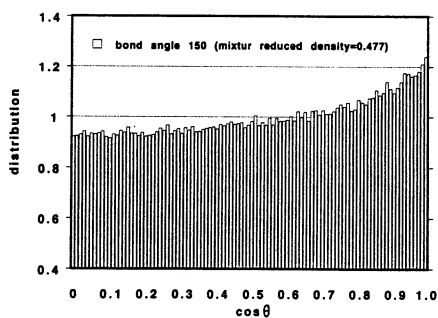
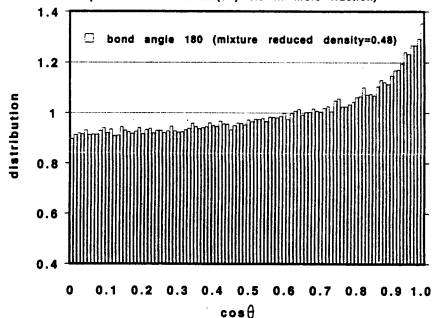


Fig.2 Angle of pairs of 1-3 sites (at p=100 bar)  
(Tri-atomic molecule(3A) 0.6 in mole fraction)



### 4. 発表、出版実績または予定。

大路、藤原、村上 溶液化学シンポジウム 1992年11月 松山

## 強相関係の電子構造

分	DEI 施
実	37,180
許	60,000

### Electronic Structure of Highly Correlated System

○酒井治、金田安則、清水幸弘、高山立（東北大理）竹ヶ原克彦（東北大情報処理教育センター）

強相関係の電子状態の解明には、遍歴模型からの立場と局在模型からの立場があり、両者の中間が最も重要である。本プロジェクトでは、第一の立場からはA)電子相関の強い系であるf-電子系（希土類、アクチナイド）化合物の電子構造をバンド計算で求め、第二の立場からB)不純物アンダーソン模型を用いて強相関係の電子状態を数値繰り込み群と量子モンテカルロ法で調べた。

#### A) バンド理論（竹ヶ原、金田、酒井）<sup>1-7)</sup>

##### 1) 研究目的・内容

##### i) ギャップのあるf-電子三元化合物の電子構造<sup>1-3)</sup>

最近、CeやU等のf-電子系元素を含み、近藤効果的振る舞いを示すが、低温に於て半導体的である三元化合物が注目されている。a)一つのグループはfccMgAgAs型構造を持つMTXのタイプのもので、UNiSn,UPtSn,URhSb等である。UNiSnはネール温度 $T_N(=47K)$ 以上では半導体、以下では半金属の通常とは逆の金属非金属転移をする。他はbccY<sub>3</sub>Au<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>型を持ち、b)f-電子が局在的性質を示すU<sub>3</sub>T<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>(T=Ni,Pd,Pt),Ce<sub>3</sub>Au<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>と、c)価数揺動的振る舞いを示すCe<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>とCe<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>等である。f-電子系のフェルミ面構造は局所密度近似によるバンド計算が実験結果と良く対応することが近年明らかになってきたが、これらのギャップ系にたいして局所密度近似によるバンド計算がどのような結果を与えるか興味を持たれている。

a,bではf-電子が局在的振る舞いをすることから、f-電子を除いた参照系であるThやLa化合物にたいするバンド計算がギャップ形成の起源を知るうえで参考になる。また、これらの三元系には、Tの位置が空隙となった二元化合物が存在することから、対応する二元系のバンド計算との比較も重要であり、一連の物質群にたいする系統的計算が必要とされた。cのグループにたいしてはf-電子をバンド電子として直接取り扱うことが必要とされる。

##### ii) バンド計算による逆光電子効果、圧力効果の解析<sup>5-7)</sup>

LuPd<sub>3</sub>,LuAl<sub>3</sub>,LuAl<sub>2</sub>等の一連の金属間化合物、及び、LuAs,Lu<sub>4</sub>As<sub>3</sub>等のプニクトゲン化合物にたいして、逆光電子分光(BIS)により、フェルミエネルギーから上の20eV程度までの非占有電子状態の状態密度が調べられている。このような高エネルギー領域にたいして局所密度近似のバンド計算がどのような結果を与えるか興味を持たれている。前年の報告でYb化合物のBISの解析を示したが、f-バンドの取り扱いに問題が残った。今回はf-電子が全て占有されていて、あいまいさの少ないLu化合物にたいして系統的な計算を行なった。

Laプニクタイトは半金属であり、フェルミ面は電子によるものが一種類、正孔によるものが二種類ある。このフェルミ面構造の圧力依存性が調べられているが、フェルミ面の種類毎の変化率に大きな差があること、小さいフェルミ面であるにもかかわらず変化の異方性が極めて大きいこと等から、変形ポテンシャルのk-依存性が非常に大きいことが予想される。このような現象を局所密度近似によるバンド計算でどのように理解するか調べるため、格子定数を変化させて計算を行なった。

#### B) 複雑な内部構造を持つ系の近藤効果にたいする数値繰り込み群及び、量子モンテカルロ法による研究（酒井、清水、高山、竹ヶ原）<sup>8-16)</sup>

この課題のもとに二不純物アンダーソンモデルにおけるサイト間トランスファーの効果<sup>8,9)</sup>、多重項や結晶場により磁性イオンが複雑な内部構造を持つ場合<sup>10-12,16)</sup>、また、バンド構造によりc-f混成要素がギャップや急激なエネルギー依存性を持つ場合<sup>13-15)</sup>等の近藤効果を調べた。本報告では二不純物問題の結果のみを示す。

金属中の二磁性不純物問題は、磁性イオン間の相互作用と一サイト効果である近藤効果の競合を調べる最も単純な系として興味を持たれた。Jones等はスピン対間の反強磁性相互作用を徐々に大きくした場合に、交換相互作用が小さい場合には二つのイオンが各々近藤一重項的となった基底状態、大きい場合にはイオン対の一



重項的となった基底状態になることを示した。また、交換相互作用の大きさにはある臨界値、 $J_c$ があり、この二種類の状態はそこで種々の異常を伴う臨界転移を示すことを指摘した。二不純物モデルでは、軌道間のトランスファーがあるのが一般的である。我々はこの臨界転移はトランスファー効果に伴うパリティ分裂により抑制され、二種の状態は滑らかに繋がることを以前に示した。この研究に続いて、本研究では二不純物アンダーソンモデルの動的励起スペクトルや比熱、帯磁率、その他の物理量を数値繰り込み群の方法で計算し、サイト間トランスファーが種々の物理量にどのような効果として現われるかを調べた。

## 2) 研究方法・計算方法

バンド計算には、1)従来から用いている自己無撞着APW法プログラム、2)分子研ライブラリー、分子科学プログラムパッケージFLAPW、3)独自に開発したLMTO法プログラムを用いた。又、数値繰り込み群と量子モンテカルロ法のプログラムも独自に開発した。

## 3) 研究成果

A-i) 図1a及び図1bに、 $a^{\text{I}}$ のタイプであるUNiSnに対応するThNiSn、及び、Niの抜けた結晶に対応するThSbのバンド計算の結果を示す。ThSbでは価電子帯は主にSbの5pからなり、伝導帯はThの6dからなる。Thから4個の電子が放出され、そのうち3個が価電子帯を埋め、残り1個が伝導帯に詰まる。伝導帯の底と価電子帯の頂上は重なっている。ThNiSnにおいては、Niの3d-バンドとSnの5p-バンドがほぼ同じエネルギー位置で、価電子帯的に働き、Niからの10個の電子とThからの4個の電子を収容する。Thの6dよりなる伝導帯の底はNiの3dとの混成により押し上げられギャップが生じる。f-電子が局在的であるUNiSnの常磁性相の半導体性はThの場合と同じ起源と考えられる。 $T_N$ 以下で半金属的になる理由はウランの占有f-電子の磁気モーメントの整列にともない、価電子帯頂上がp-f混成により押し上げられ、伝導帯の底と重なるからと考えられる。Th<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>に於てもThNiSnと同様な事情によりギャップが生じ、 $b^{\text{I}}$ のタイプであるU<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>の半導体性の起源が理解できる。 $c^{2,3}$ のタイプのCe<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>にたいしてはf-電子をバンド電子とした計算を行なった。bと同様にして生じたd-pバンドのギャップ内にfの空のバンドが位置し、Ceは形式的には4価となって、ギャップが生じている。これはCeの価数揺動的振る舞いとつじつまがあう。

以上のように、これら一連の三元化合物の半導体的振る舞いは、局所密度近似に基づくバンド計算の描像で統一的に理解できることが明らかになった。この際、Tのd-バンドとの混成により、Uの6d又はCeの5d状態が押し上げられ、ギャップが生じることが重要であった。

A-ii) BISについて<sup>9)</sup>、金属間化合物、例えばLuPd<sub>3</sub>では3eVのPd-dとLu-dの混成ピーク、7eVのLu-dピーク等、実験と良い対応を示し、局所密度近似が有効であることが解かった。プニクトゲン化合物では実験との一致に問題があった。これらは高エネルギー領域にたいしても精度があるようにAPWの基底関数を十分と注意深く計算した結果である。

LaSbに対しては局所密度近似のバンドは伝導帯と価電子帯の重なりが大きすぎ、圧力のない場合でも定量的にはフェルミ面構造を再現しないが、d-バンドのエネルギーを相対的に0.3eV上げると実験を再現する。加圧時にも同じだけd-バンドをシフトすればフェルミ面の圧力依存性も良く再現することが解かった。変形ポテンシャルのk-依存性の起源はNaCl構造の特徴により、 $\Delta$ -軸上でd-p混成がなく、そこから離れると急激に強いd-p混成が効くことによる。d-バンド、p-バンドの夫々の格子定数依存性は局所密度近似によるもので大体良いことが解かった。但し、フェルミ面形状とその圧力依存性にはd-pバンドの重なり程度とd-p混成の大きさの微妙なバランスが効いている。d-バンドのシフトを格子定数によらず一定とする粗い計算で実験を再現したことは、局所密度近似にSIC等のような簡単な補正を取り入れた計算により、この問題に対する第一原理的アプローチが可能であることを示唆している<sup>6,7)</sup>。

B) 図2aにトランスファーの無い場合の不純物アンダーソンモデルの動的励起スペクトルの計算例を示す。A→Fと局在スピン間の反強磁性結合が強くなる。EとFの間に臨界値 $J_c$ がある。Jが $J_c$ に近い場合、一粒子励起スペクトルのフェルミエネルギー付近に幅の小さいピークが現われる。J> $J_c$ ではこのピークはデップに突然変化する。又、 $J_c$ 近傍では反強磁性揺らぎの低エネルギーエッジが非常に小さくなっている。一方、図2bは小さいトランスファー、t、を含めた場合の励起スペクトルである。一粒子スペクトルがパリティ分裂を示し、tが一

定であるにも係らずJが大きくなるとパリティ分裂が大きくなるというかたちで、AからFへ移り変わる。図2aの場合のようなスペクトル形状の突然の変化は生じない。反強磁性揺らぎのソフトニングも生じない。これらのスペクトルの変化、及び、他の物理量の計算の解析より、トランスファーのある場合の系の低エネルギーを特徴づけるスケール、 $\omega_l$ は $\omega_l/T_K \approx ((J-J_c)/6T_K)^2 + (t/23T_K)^2$ となることが求められた。電子比熱係数は $\omega_l^{-1}$ 、反強磁性帯磁率は $\ln\omega_l^{-1}$ に比例する<sup>8,9)</sup>。

#### 4. 出版実績及び予定

- 1) 竹ヶ原、金田 Prog. Theor. Phys. Suppl. 108 55-71 (1992)
- 2) 竹ヶ原、播磨、金田、柳瀬 in Transport and Thermal Properties of f-electron Systems (Plenum) (in press)
- 3) 竹ヶ原、播磨、金田、柳瀬 J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) (in press)
- 4) 竹ヶ原 in Journal of Electron Spectroscopy-Special Issue on high Temperature Superconductors (in press)
- 5) 竹ヶ原 Physica B (1993) (in press)
- 6) 金田、酒井、糟谷 Physica B (1993) (in press)
- 7) 酒井、金田 Physica B (1993) (in press)
- 8) 酒井、清水 J. Phys. Soc. Jpn. 61 2333-2347 (1992)
- 9) 酒井、清水 J. Phys. Soc. Jpn. 61 2348-2358 (1992)
- 10) 酒井、清水、糟谷 Prog. Theor. Phys. Suppl. 108 73-88 (1992)
- 11) 酒井、清水、金子 Physica B (1993) (in press)
- 12) 清水、酒井 Physica B (1993) (in press)
- 13) 高山、酒井 Physica B (1993) (in press)
- 14) 竹ヶ原、清水、酒井 J. Phys. Soc. Jpn. 61 3443-3446 (1992)
- 15) 竹ヶ原、清水、後藤、酒井 Physica B (1993) (in press)
- 16) 竹ヶ原 J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) (in press)

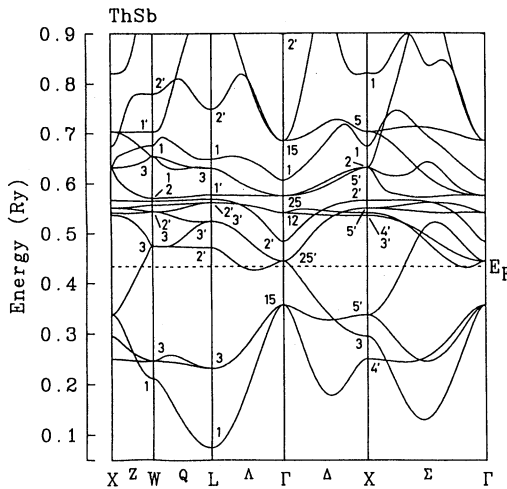


図1a ThSbのバンド構造

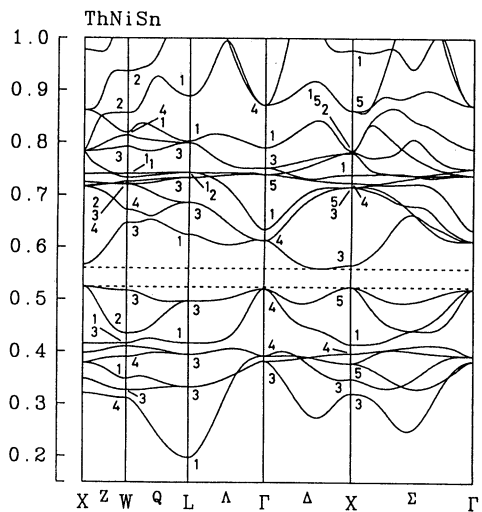


図1b ThNiSnのバンド構造

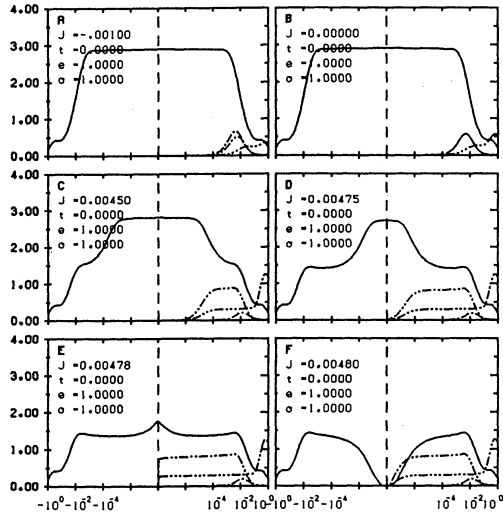


図2a 二純物アンダーソンモデルの動的励起スペクトル。  
 パリティ分裂を無視した場合。  
 横軸はエネルギーの対数である。実線は一粒子励起で負のエネルギー側は正孔励起である。パリティの偶及び奇の成分が一致している。一点鎖線は強磁性的励起、二点鎖線は反強磁性的励起スペクトルである。

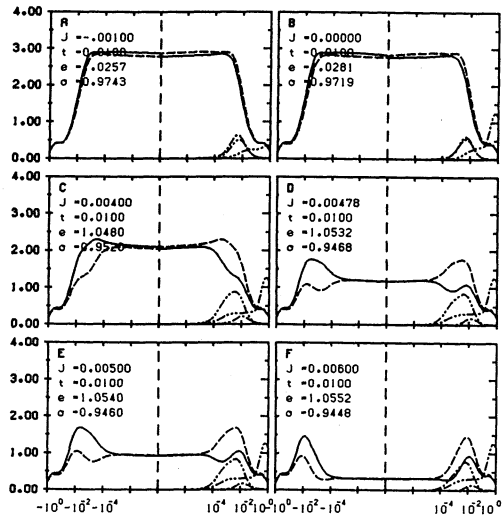


図2b トランスファー、 $t$ 、によりパリティ分裂が生じた場合の励起スペクトル。  
 実線はパリティ偶の成分、破線は奇の成分の一粒子励起スペクトルである。

種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル

分 DF6 施  
実 48,466  
許 47,200

Structures and Vibrational Spectra of Various Macromolecules  
and Their Model Compounds

(東大理) ○田隅三生・古川行夫・岡本裕巳・鳥居 肇・  
坂本 章・山北佳宏・大塚浩文・増田 聡

1. 研究目的・内容

ロドプシン・バクテリオロドプシンなどのレチナール蛋白質は多くの生物に分布している光受容体で、可視光を吸収すると発色団がシス-トランス異性化を起こし、それが蛋白質部分の構造変化を誘発して視情報伝達やプロトン輸送などの生理活性を示すことが知られている。発色団であるレチナールは蛋白質中のリシン残基にプロトン付加シッフ塩基(C=NH<sup>+</sup>)の形で結合しており、結合部位は光反応において重要な役割を果たしているといわれている。振動スペクトルのC=N伸縮振動バンドはシッフ塩基周辺の構造に関するマーカーになることが期待され、振動数やHD交換による波数シフト(表1)とシッフ塩基・カウンターイオン間の水素結合との相関について多くの議論がなされている。しかし、過去の研究では経験的・半経験的な力場計算を基にしており、特に半経験的分子軌道法による力場計算ではプロトン付加による挙動が実測と逆になるなど、問題点が多い。そこで我々は、シッフ塩基を持つモデル化合物CH<sub>3</sub>CH=NC H<sub>3</sub>(SB)とそのプロトン付加体CH<sub>3</sub>CH=NH<sup>+</sup>C H<sub>3</sub>(SBH)について非経験的分子軌道法を併用して力場計算を行い、C=N伸縮振動の力の定数には電子相関の影響が大きいことを明らかにした。さらにカウンターイオンとして塩化物イオンがついた化合物CH<sub>3</sub>CH=NHCH<sub>3</sub>·Cl(SBHCl)についても力場計算を行い、SBHの結果との比較からカウンターイオンとの水素結合でHD交換による波数シフトが大きくなることを明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は分子研ライブラリーのGAUSSIAN-88を用いた。各分子についてHF, MP2レベルで構造最適化を行い、(HF/3-21G), (HF/6-31G\*), (MP2/3-21G)についてはF行列算出も行った。SB, SBHについてはC=N伸縮振動の力の定数への電子相関の影響を見積もるため、MP3, MP4レベルでの計算も行った。この場合、構造最適化は不可能なので、HF又はMP2レベルでの最適構造を基に、C=N結合長のみを変化させてエネルギーを算出し、それを数値的に二次微分することでC=N伸縮振動の力の定数を得た。

3. 研究成果

表2にHFレベルで計算したSBとSBHのC=N伸縮振動数を示す。一般にC=N伸

表1. ロドプシン・バクテリオロドプシンの各光反応中間体におけるC=N伸縮振動数(単位: cm<sup>-1</sup>)

中間体	$\nu(\text{C}=\text{NH}^{\dagger})$	$\nu(\text{C}=\text{ND}^{\dagger})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\Delta_{\text{HD}}$
タコロドプシン <sup>1)</sup>				
Rhodopsin	1660	1635		25
Lumirhodopsin	1643	1620		23
ウシロドプシン <sup>2)</sup>				
Rhodopsin	1659	1623		36
Bathorhodopsin	1659	1623		36
Isorhodopsin	1659	1631		28
Lumirhodopsin	1635	1631		4
Metarhodopsin-I	1652	1630		32
バクテリオロドプシン <sup>3)</sup>				
BR568	1640	1624		16
BR548	1634	1618		16
K590	1624	1610		14
L550	1644	1622		22
M412			1622	
N550	1642	1618		24
O640	1628	1589		39

1) Masuda et al., *J. Mol. Struct.* in press.

2) Ganter et al., *Biochemistry* 27, 7480 (1988).

3) Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3108 (1987).

Lohmann and Stockburger, *J. Raman Spectrosc.* 23, 575 (1992). 他

縮振動の振動数はプロトン付加によって20–30  $\text{cm}^{-1}$  高波数シフトすることが知られているが、HFレベルの計算では、基底関数によらず約25  $\text{cm}^{-1}$  低波数シフトしてしまう。これはプロトン付加によって力の定数が減少するためであり、C=N伸縮振動の力の定数を議論するには分子軌道計算の近似が不十分であると考えられる。表3に高次摂動項を導入して計算したC=N伸縮振動の力の定数を示す。HFレベルで計算した場合には、基底関数によらずプロトン付加によって力の定数が小さく計算されるのに対し、高次摂動項を導入すると、プロトン付加によって力の定数はほとんど変わらないことがわかる〔MP2/3-21G〕レベルの場合を除く〕。従って、C=N伸縮振動の力の定数には電子相関の影響が大きく、SBとSBHでは電子相関の寄与が異なっているために、HFレベルは実測振動数を満足し得る力場を求めることはできない。

表2. SBとSBHのC=N伸縮振動数

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{NH}')$	$\nu(\text{C}=\text{ND}')$
(HF/6-31G*)	1962.11	1937.77	1916.09
(HF/3-21G)	1905.93	1883.19	1862.31

表3. SBとSBHのC=N伸縮振動の力の定数

	$K(\text{C}=\text{N})$	$K(\text{C}=\text{N}')$	$K(\text{C}=\text{N}')/K(\text{C}=\text{N})$
HF/3-21G	13.37	12.37	0.926
HF/6-31G*	14.05	12.81	0.912
HF/6-311G(2d)	13.75	12.53	0.913
MP2/3-21G	9.76	10.38	1.063
MP2/6-31G*	11.11	11.22	1.010
MP3/3-21G	10.98	11.01	1.004
MP3/6-31G*	12.05	11.77	0.976
MP4/3-21G	9.92	9.97	1.004

次に、SBHとSBHClを比較することで、カウンターイオンとの水素結合がC=N伸縮の振動数やHD交換による波数シフトに与える影響について調べた。前段で述べたように、C=N伸縮振動の振動数を比較するためには、電子相関を十分に考慮した計算を行わなくてはならない。しかし、(MP2/6-31G\*)レベルでF行列を求めるには多くの計算資源を必要とし、MP3、MP4法では事実上不可能である。そこで、(HF/6-31G\*)レベルで得られたF行列をもとに、C=N伸縮振動の力の定数のみに電子相関の効果を実効的にとり入れるように力の定数のスケールングを行った。表4に、その結果を示す。HD交換による波数シフトはSBH (11.6  $\text{cm}^{-1}$ )よりもSBHCl (20.6  $\text{cm}^{-1}$ )の方が大きく、水素結合によって波数シフトが大きくなることが示された。C=N伸縮振動バンドへのNH面内変角振動の寄与はSBHClの方が大きく、従来考えられてきたことと一致する。しかし、D置換したときにはSBDC1のみにND伸縮振動の寄与があり、波数シフトの差はND伸縮振動とのカップリングの差異にも由来していることが分かった。

表4. SBHとSBHClのC=N伸縮振動数 (計算値)

振動数	ポテンシャルエネルギー分布(PED)			
	C=N str.	CH bend	NH(ND) bend	NH(ND) str.
SBHCl				
H <sup>+</sup> 1726.83	74	12	13	0
D <sup>+</sup> 1706.21	70	16	5	4
$\Delta_{\text{HD}}$ 20.62				
SBH				
H <sup>+</sup> 1723.54	76	12	9	0
D <sup>+</sup> 1711.93	78	13	4	0
$\Delta_{\text{HD}}$ 11.61				

#### 4. 発表・出版予定

- [1] 増田, 鳥居, 田隅, 分子構造総合討論会, 1992年9月, 京都
- [2] 増田, 鳥居, 田隅, 第3回計算化学シンポジウム, 1993年5月, 東京
- [3] 鳥居, 田隅, 分子構造総合討論会, 1992年9月, 京都
- [4] 鳥居, 田隅, 第3回計算化学シンポジウム, 1993年5月, 東京
- [5] 鳥居, 田隅, J. Mol. Struct., in press.
- [6] 大塚, 古川, 田隅, Spectrochim. Acta A., 49A, 731 (1993).
- [7] 増田, 森田, 田隅, 岩佐, 津田, J. Mol. Struct., in press.
- [8] 増田, 鳥居, 田隅, 投稿準備中

分	DF8 施
実	18,646
許	23,200

常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Studies on Electronic States and Chemical Reactions  
of Paramagnetic Molecules

○田地川浩人(北大工)・市川恒樹(北大工)・小笠原正明(北大工)・大嶽敦(北大工)

[研究目的・内容]

当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A]電荷移動反応： $N^*(^3P)+CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow N(^4S)+CO(X^2\Sigma^+)$ に関する理論的研究、[B]状態選択したアンモニアカチオンのイオン分子反応に関する理論的研究、[C]イオン対の生成反応ダイナミクスの理論的研究、である。

[研究方法] 使用したプログラムは、SCF-MO計算では、JAMOL4、GAMESS、およびGaussian86を、MR-SD-CI計算はMICA3を用いた。また、反応速度定数の計算は、Millerのトンネル効果を考慮したRRKM理論、および、LeRoyの方法を用いて計算を行った。反応速度計算用のプログラムおよびトラジェクトリー計算のプログラムは自作したものを使用した。MR-SD-CI計算[B]において、レファレンスは、6個とり、ウエイトが、0.95以上になるようにした。また、CSFs(Configuration state functions)は、摂動選択により、10  $\mu$  Hartree以上のエネルギー低下に寄与する配置を選択した。CIの次元数は、摂動選択後およそ2000-3500である。

[研究成果]

[A]電荷移動反応： $N^*(^3P)+CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow N(^4S)+CO(X^2\Sigma^+)$ に関する理論的研究

最近、反応物や生成物の振動状態を制御・観測することが実験的に可能になり、化学反応の状態選択性や生成物の振動状態分布についての知見が得られつつある。特に、電荷移動は化学反応において最も基本的な反応過程の一つであり、そのメカニズムの解明は、反応における基本過程の理解を深める上で重要である。本研究では、電荷移動反応  $N^*(^3P)+CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow N(^4S)+CO(X^2\Sigma^+)$  の反応生成物振動状態分布についてそのメカニズムを理論的方法によって明らかにした。この反応について実験的に、1)生成物CO\*が振動励起した $v^*=1$ が多くでき、かつ $v^*=1$ のCOは回転も励起されている、2)一方、 $v^*=0$ の生成物は、回転状態がボルツマン分布している、という特徴を持つことが明らかにされている。

D-CI/4-31Gレベルでの反応のポテンシャルエネルギー面(PES)の計算結果より次の事を明らかにした。PESは、衝突のエネルギーが0.16eV以下であるので、反応に関与する2つのPESを計算した。励起状態PES上を遠方からやってきた $N^*$ は励起状態PESの極少部付近で遷移し、基底状態PESに移る。このとき、 $N^*$ が励起状態PESでCOに衝突してから遷移を起こすか、COの衝突前に遷移を起こすかで反応後の振動状態に違いが生じると考えられる。COに衝突前に遷移を起こすと、基底状態PESで衝突が起こることになる。基底状態PESには、衝突の起こる領域で3.5eVの深い谷があり、極少部のrca方向のポテンシャル勾配が緩やかになっているため、並進運動エネルギーがCOの振動エネルギーに容易に変換される。Fig.1にトラジェクトリー計算により求めた反応の代表点の軌跡の様子を示した。一方、励起状態PESは、弱くバウンドしたcomplex領域があるが、この領域ではCOの振動励起が起きない。Fig.2に基底状態で衝突するチャン

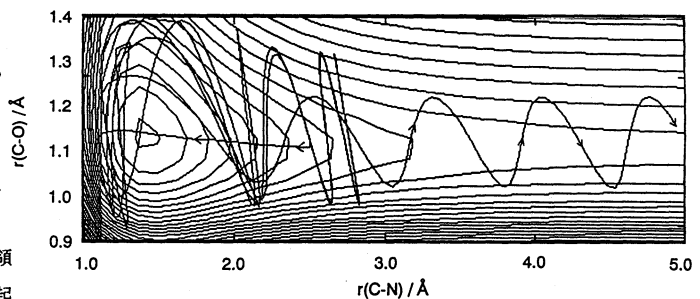


Fig.1

ネルでのトラジェクトリーを示す。この図は、生成したCO<sup>+</sup>が振動励起される様子を示している。また、形成される錯体NCO<sup>+</sup>の寿命が0.2ps程度であることを示している。この値は、RRK理論によって求めた値と一致する。

[A]状態選択したアンモニアカチオンのイオン分子反応に関する理論的研究  
光イオン化によって生じたアンモニアカチオンNH<sub>3</sub><sup>+</sup>は、中性アンモニア分子と、次の反応を起こすことが知られている。



NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の反応チャンネルは、3つあり、Channel-Iは、アンモニアカチオンから中性アンモニアへのプロトン移動反応、Channel-IIは、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(V)による中性分子からの水素原子引き抜き反応、Channel-IIIは、NH<sub>3</sub>からNH<sub>3</sub><sup>+</sup>への電子移動反応である。これらの反応は、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>のν<sub>2</sub>モード特異的の反応であり、ν<sub>2</sub>モード励起に伴い、反応断面積は、Channel-Iでは減少するが、Channel-IIでは逆にenhanceすることが実験的に確かめられている。

本研究では、反応Channel-IIに注目し、反応のポテンシャル面、電子状態および電子のジャンプ確率よりChannel-IIの反応メカニズムを考察およびモデル化し、さらにトラジェクトリー計算によりそのモデルの妥当性を議論する。これまで我々は、ν<sub>2</sub>振動量子数vの増加にともない電子のジャンプ確率が増加し、これにより反応断面積が増加することが明らかにした。本年度は、トラジェクトリー計算を行い、反応動力学の立場からのアプローチを行った。

アンモニアカチオンによるアンモニア分子からの水素原子引き抜き反応のポテンシャルエネルギー面をMR-SD-CI法により計算し、PESの特徴として次の事を明らかにした。1)励起状態PES上に、励起状態の錯合体が生成すること、2)基底状態PES上に(NH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>の深い谷が存在する。Frozen geometry approximationにより、アンモニアカチオンのbending angleを固定したPESを求め振動励起の効果を検討した。その結果、振動励起にともない、1)Avoided crossing regionが、entrance側に移動する、2)transition probabilityが増加する、等を明らかにした。これらの結果より、反応のモデル化を行ない、トラジェクトリー計算を行った。その結果、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(v)の振動量子数増加にともないチャンネルIIの反応断面積が増加した。これは、振動励起により、avoided crossingのseamが反応の入口側による為である。

[発表・出版実績または予定]

- 1) 田地川, A. Lund, 小笠原 Can. J. Chem. 1993, 71, 118.
  - 2) 田地川, S. Lunell Int. J. Quant. Chem. 1992, 43, 449.
  - 3) 田地川, 塩谷, 太田 J. Phys. Chem. 1992, 96, 164.
  - 4) 田地川, 村井, 吉田 J. Chem. Soc. Faraday trans. (印刷中)
  - 5) 田地川, S. Lunell J. Mol. Struct.(THEOCHEM). (印刷中)
  - 6) 田地川, 穂刈, 吉田 J. Phys. Chem. (投稿中)
  - 7) 田地川, 大嶽, 吉田 J. Phys. Chem. (投稿中)
  - 8) 田地川 Chem. Phys. Lett. (投稿中)
- 
- 1) 田地川, 友田 分子構造総合討論会 1992年9月京都
  - 2) 大嶽, 田地川, 吉田 分子構造総合討論会 1992年9月京都
  - 3) 高取, 田地川, 吉田 分子構造総合討論会 1992年9月京都
  - 4) 田地川, 吉田 第42回錯体化学討論会 1992年10月奈良
  - 5) 田地川, 吉田 日本化学会第65回春季年会1993年3月東京
  - 6) 田地川, 大嶽, 吉田 日本化学会第65回春季年会1993年3月東京
  - 7) 土田, 田地川 日本化学会第65回春季年会1993年3月東京

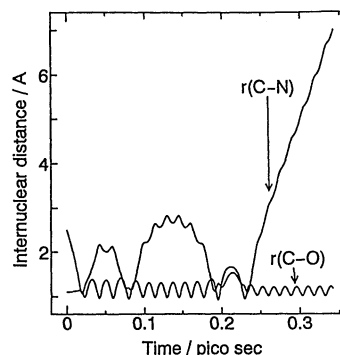


Fig. 2

分	DG5	施
実	9,502	
許	27,600	

# 固体及び固体表面の電子状態

Electronic States in Solids and Surfaces

○柳瀬 章、播磨 尚朝、新開 竜一郎、藤崎 隆、松永 朋弘（大阪府大 総合科学）





分 DI9 施  
実 120,060  
許 120,000

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○森田明弘、安藤耕司、中野晴之、鶴澤武士、中島徹、佐藤啓文、臼井孝、林重彦、内山泰（京大理）

### 1、研究目的・内容

本研究グループでは、気相・液相中での化学反応を *ab initio* 分子軌道計算に基づいて理解することを目的としている。本年度では（１）気相反応として、衝突誘起の系間交差をグリオキサールとアルゴンの系について扱い、外部重原子効果の機構を詳細に説明することを試みた。（２）また液相反応では、メタノール中での  $\text{DMABN}$  分子の  $\text{TICT}$  生成の動力学を分子軌道法及び分子動力学シミュレーションを用いて研究した。（３）さらに本年度は、*ab initio* 分子軌道法の手法自体の開発にとりくみ、従来の摂動論を発展させた  $\text{MCSCF}$  波動関数を参照とする多状態の摂動論を開発した。

### 2、研究方法・計算方法

本年度における主な計算方法は、*ab initio* 分子軌道法及び分子動力学法である。前二つの課題における反応系の電子状態計算には、 $\text{HONDO7}$  および  $\text{Buenker}$  の  $\text{MRDCI}$  のプログラムを用いた。ただしスピン軌道相互作用の計算は、 $\text{HONDO7}$  に追加している。分子動力学シミュレーションのプログラムは自作である。多配置多体摂動論の計算プログラムは新たに開発したものである。

### 3、研究成果

#### （１）グリオキサールアルゴンの衝突誘起系間交差

孤立状態のグリオキサール分子では一重項の第一励起状態 ( $S_1$ ) から三重項の第一励起状態 ( $T_1$ ) への系間交差はほとんど起こらないが、アルゴン原子の存在下では外部重原子効果によってかなり強い遷移が起こることが実験によって確かめられている。また、グリオキサール分子に対するアルゴン原子の配向の違いによって一重項の第一励起状態 ( $S_1$ ) と三重項の第一励起状態 ( $T_1$ ) 間の遷移モーメントがどのように変化するかについての実験なども行われている。

本研究では、これらの実験によって得られた結果を理論的に説明することを試みた。まず、 $\text{MCSCF}$  法によってグリオキサール分子の基底状態 ( $S_0$ )、一重項の第一励起状態 ( $S_1$ ) 及び三重項の第一励起状態 ( $T_1$ ) の最適化構造とそのエネルギー（表 1 の A）を求め、また  $\text{MRSDCI}$  法によりそれぞれのエネルギー（表 1 の B）を求めた。その結果、最適構造に関してはすべての状態について実験的に示唆されている  $C_{2v}$  の対称性を有する構造にほぼ等しく（厳密には両第一励起状態 ( $S_1$ 、 $T_1$ ) に対しては  $C_{2v}$  の対称性となる構造を中心としたダブルウェル型をなしていたがこれは  $\text{MCSCF}$  法を用いたことに起因していると考えられる）、エネルギーに関しては実験値に近い値を得た（特に A では実験値をほぼ再現している）。また、 $C_{2v}$  の対称性を保持しながら  $\text{MCSCF}$  法で構造最適化を行った際の一重項の第一励起状態 ( $S_1$ ) の最適構造での分子軌道を用いた  $\text{MRSDCI}$  計算においても実験値に近いエネルギー値が得られた（表 1 の C）ので、以後の計算ではグ

リオキサール分子の構造をこの最適構造 ( $C_{2v}$ ) に固定して計算をおこなった。次に、グリオキサール分子 (構造を固定) に対してさまざまな方向と距離の所にアルゴン原子をおき、MCSCF法によりエネルギーを求めた。約100点の核配置における計算によって得られたエネルギー値を解析した結果、グリオキサール分子とアルゴン原子との間の距離 ( $r$ ) に対するポテンシャルエネルギーは、

$$A \exp(-Br) + C/r^6 \quad (A, B, C \text{ は角度の関数})$$

といった関数により小さな誤差で再現できることがわかった。現在このポテンシャル関数を基にして、この系間交差反応がグリオキサール分子とアルゴン原子の衝突によって引き起こされると考え、与えられた初期並進エネルギーに対して様々な方向からアルゴン原子をグリオキサール分子に近づけたときの最近接点を求め、その点におけるスピン-軌道相互作用項の計算を行うことを計画している

表 1

エネルギー差	A	B	C	実験値
$E(S_1 - S_0)$	63.09	52.87	52.87	62.8
$E(T_1 - S_0)$	58.55	44.80	47.58	54.8
$E(S_1 - T_1)$	4.54	8.07	5.29	8.0

単位は kcal/mol

## (2) メタノール中におけるDMABN分子のTICT状態生成の動力学

4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile(DMABN)分子は、 $S_2$ 励起状態において、ジメチルアミノ基のねじれが分子内電荷移動と結びついており、ジメチルアミノ基のベンゼン環平面に対するねじれ角  $\tau$  が  $90^\circ$  のとき、いわゆるTICT(twisted intramolecular charge transfer)状態をとる。従って、極性溶媒中ではジメチルアミノ基の回転が溶媒緩和の影響を非常に受けやすいと考えられる。本研究では、溶媒にメタノールをとり分子動力学計算を行なうことにより、TICT状態生成の動力学を議論した。溶質のポテンシャルおよび溶質-溶媒の相互作用エネルギーの決定は、ab initio 計算 (S.Kato, Y. Amatatsu, J.Chem.Phys. 92, 7241(1990).) に基づいた方法を用いた。この方法では、溶媒中の溶質の電子状態が3つの非断熱状態の線形結合で書かれ、溶媒分子のゆらぎに対する溶質の電子状態の変化が考慮できる。

図1に系の自由エネルギー面を示す。ここで、反応座標として横軸に  $S_1$  状態と  $S_2$  状態のエネルギー差  $s$ 、縦軸に  $\tau$  をとっている。  $\tau$  方向に関しては、  $\tau = 45^\circ$  のとき極大となるおおよそ 2 kcal/mol の障壁がある。また、ある  $\tau$  のときの  $s$  の自由エネルギー曲線は、  $\tau$  が  $0^\circ$  から増大するにつれて曲率が小さくなっている。また極小値の位置  $s_{min}$  が大きくなっているため、  $\tau$  の障壁を越える際反応経路が  $s_{min}$  からずれ、  $s$  方向の動き、すなわち溶媒緩和の動力学が関係してくることが予想される。

そこで、反応の動力学を議論するにあたって次のようなモデルを考える。まず、ある  $\tau$  のときの  $s_n$  ( $n = 1, 2$ ) 状態の自由エネルギーの極小値付近では線型応答が成り立つ仮定し、溶媒のゆらぎをharmonic bathとして扱うハミルトニアンを考える。すなわち、

$$H_n = \frac{p_\tau^2}{2I} + \frac{1}{2} p^t p + \frac{1}{2} \tilde{x}^t \omega^2 \tilde{x} + \bar{g}_n^t(\tau) \tilde{x} + W^t(\tau) \quad (1)$$

ここで、 $p_\tau$ ;  $\tau$ の運動量、 $I$ ; ジメチルアミノ基の慣性モーメント、 $\{p_i\}$ ; bathの運動量、 $\{\tilde{x}_i\}$ ;  $s=0$ を原点にとったbathの座標、 $W^t(\tau)$ ;  $s=0$ のときのポテンシャルエネルギーである。そして、bathの座標を $s$ の方向ベクトル $\tilde{s}$ を用いて $s$ 方向とその他の方向に分割する。 $\tilde{s}$ が $\tau$ に依存しないという近似をすると、得られたハミルトニアンから次のような運動方程式が得られる。

$$I \ddot{c} = -\frac{\partial \bar{g}}{\partial \tau} S - \frac{\partial W^t}{\partial \tau} \quad (2)$$

$$\ddot{S} + \Omega^2 S + \int_0^t \eta(t') \dot{S}(t-t') dt' + \bar{g} = -F(t) \quad (3)$$

ここで $S = \mu^{-1/2} s$ 、 $\mu^{-1} = \sum_i (\bar{g}_{1i} - \bar{g}_{2i})^2$ 、 $\bar{g} = \sum_i \bar{g}_{2i} s_{1i}$ 、 $\Omega$ ;  $S$ 方向の振動数である。(3)式は、いわゆるGeneralized Langevin方程式(GLE)であり、 $\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = \eta(t_1 - t_2)kT$ を満たす。

(2)、(3)式にあらわれるパラメータは分子動力学計算から得ることができる。図2に $\tau = 45 \sim 60^\circ$ のときの摩擦核 $\eta(t)$ のグラフを示す。非常に速い減衰がみられ、 $S$ 方向にはLangevin的な振舞いをすると考えられる。また、 $\tau$ 依存性はあまりみられない。今後は、これらの量に基づきstochastic trajectory計算などを行い、反応の動力学を議論する予定である。

### (3) MCSCF波動関数を参照とする多状態の摂動論

摂動法は、変分法と並んで、分子の電子状態理論で、広く用いられている。しかしながら、CI法・MCSCF法などが確立されている変分法に対し、摂動法には、未解決の部分も多い。本研究では、精度の良い解を効率よく求めることのできる、状態間遷移等にも適用可能な多状態の摂動法の開発を行った。

MCSCFを参照関数とする摂動論は、これまでも提案されているが、それらは、一つの状態についての解を求める理論である。縮退・擬縮退している系、あるいは、遷移双極子モーメントのような状態間行列要素の計算に適用するためには、多状態の理論(MCSCF reference quasidegenerate perturbation theory; 以下、MR-QDPT)に拡張する必要がある。MR-QDPTでは、波動関数を展開するゼロ次関数として、①(状態平均)MCSCF方程式の解、②MCSCF CIハミルトニアンを対角化して得る①以外の解、③MCSCF空間の配置関数から $1-N$ 電子を励起させてできる配置関数、を用い、求める状態(①)のみに対する有効ハミルトニアンを導く。①-③を基底とするハミルトニアンに対するブロッホ方程式

$$\begin{pmatrix} H_{PP} & H_{PQ} \\ H_{QP} & H_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_{PP} & W_{PQ} \\ W_{QP} & W_{QQ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{PP} & W_{PQ} \\ W_{QP} & W_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & K_{QQ} \end{pmatrix},$$

$P$ :参照状態空間(①),  $Q$ :その補空間(②+③)。

及び、規格化条件(ここでは、 $U^*U = 1$ )を摂動展開すると、MR-QDPTの表式が得られる。この摂動法は、従来のMCSCF摂動論を特別な場合として含むと同時に、MCSCF波動関数だけを参照にする、という条件を緩めると従来の擬縮退系の摂動論も特別な場合として含んでいる。また、従来の擬縮退系の摂動論と異なり、侵入状態の問題は起こらない。

2次までの有効ハミルトニアンは、

$$\langle \alpha | K_{\text{eff}}^{(0-2)} | \beta \rangle = \langle \alpha | H | \beta \rangle + \frac{1}{2} \{ \langle \alpha | VS(E_{\beta}^{(0)} - H^0)^{-1} V | \beta \rangle + (\alpha \leftrightarrow \beta) \}$$

である。ここで、 $\alpha$ ,  $\beta$  は P 空間の参照状態 (MCSCF 解①)、 $S$  は、MCSCF 空間の補空間 (③) への射影子である。上の表式を Moller-Plesset ハミルトニアン分割を用いた、sum-over orbitals 法 (MP 法と略) で、また、上の 2 次までの表式と 3 次の表式を Epstein-Nesbet ハミルトニアン分割を用いた、sum-over states 法 (EN 法と略) で、それぞれ計算した。H<sub>2</sub>, BeH<sub>2</sub>, CO, NO, BN, LiF に適用した結果はどれも良好である。LiF、及び、BeH<sub>2</sub> の結果を以下に示す。

・ LiF の交差回避領域でのポテンシャル曲線の計算では、状態平均 MCSCF 軌道を用いた従来の MCSCF 摂動法による計算では、9.5, 10.5 a.u. で準位が逆転し、ポテンシャル曲線が正しく与えられなかった。また、状態平均をしない MCSCF 軌道を用いた従来の MCSCF 摂動法による計算では、基底状態に対しては良い結果が得られたが、励起状態に対しては、MCSCF 法自体が収束しないためにポテンシャル曲線が求められなかった。一方、MR-QDPT では、その両方を求めることができ、full CI 法との最大誤差は、わずか 4 mhartree であった。

(図 3) (MP 法)

・ BeH<sub>2</sub> に対する計算では、2 次エネルギーについては EN 法は MP 法よりも良い結果を与えた。EN 法 3 次はそれをさらに改善し、エネルギーの誤差の平均は基底状態に対して、0.45 mhartree、励起状態に対して、0.96 mhartree であった。また各分子構造に対して、垂直励起エネルギーを求めた結果、ほとんどすべての構造で CASSCF の結果が改善され、MR-QDPT はエネルギーの絶対値のみならず、相対値も信頼できる結果を与えることがわかった。

(図 4) (EN 法)

発表等: 中野 J. Chem. Phys. 投稿中, Chem. Phys. Lett. 印刷中, '92 分子構造総合討論会 (京都)

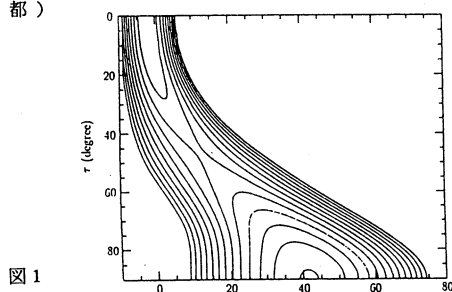


図 1

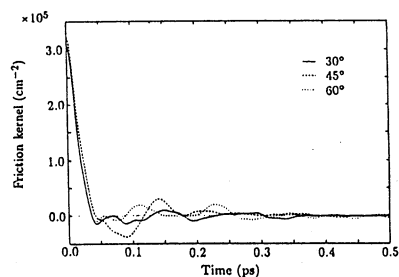


図 2

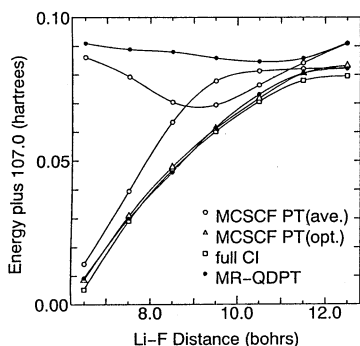


図 3

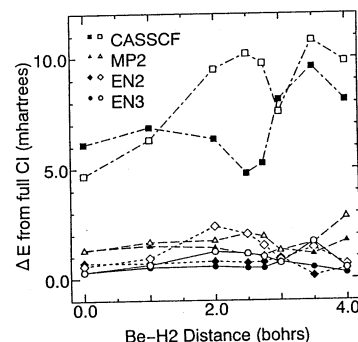


図 4

分 DJ2 施  
実 12,696  
許 24,400

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Structure of  
Molecules, Solids and Surfaces.

○ 里子允敏 (日大文理)、久保康則 (日大文理)

## 1. 研究目的・内容

固体表面・微粒子において、ミクロな動的過程の理論的研究が盛んに行われているが、基底的な考え方や機構すらあいまいな点の多い。また固体内の相関の強い電子系 (d 又は f 電子系) は、一電子近似の適用限界がはっきりしない領域であり、いろいろの角度から研究されてきた。最近の実験技術の向上により、定量的に固体表面・微粒子の構造、電子状態などを直接観測できるようになった。またコンプトン散乱、ドブラスファン・アルフェン (d 波) 効果の測定実験により、d 電子系、重い f 電子系の強相関電子系のフェルミ面相関効果を定量的に評価出来るようになった。そこで本研究では密度汎関数法に基づき電子状態計算を行い、その結果を実験と比べることにより各種機構の検討するとともに、動的手法の開発並びにバンド理論による一電子近似の有効性を調べることを目的とする。

## 2. 研究方法と研究成果

### 2. 1 分子・微粒子の動的過程

#### (1) 研究方法・計算方法

Kohn-Sham 局所密度汎関数法により、固体・表面・分子などの安定構造、電子状態その他の物理量が計算されている。我々は基底に原子軌道を用いた LCAO-LDF 電子状態計算法を開発してきたが、数値積分に多くの計算時間を要するなどの欠点があった。そこで、より簡単に精度よく結合エネルギーを計算する手法として、エネルギー勾配法を応用した一電子エネルギー和による新しい計算法、そして LDF 法の一近似である Thomas・Fermi・Dirac・von Weizsacker 近似 (TFDW 近似) による計算法を開発し、応用を試みた。

#### (2) 研究成果

##### (A) エネルギー勾配法による結合エネルギー計算法

全エネルギーは運動エネルギー、電子間相互作用エネルギー、電子-核間相互作用エネルギーの和で与えられる。これを直接求めると、お互いに消し合うため、精度よく数値積分をしなければならない。そこで、全エネルギー勾配を占有数で積分すると、結合エネルギーが、一電子エネルギーの一次元積分で与えられることが分かる。これを利用すると、例えばクラスター  $M_n$  の結合エネルギーが以下のように計算する:

$$E(M_n) - nE(M) = (E(M_n) - E(M_n^*)) + (E(M_n^*) - nE(M^*)) + n(E(M^*) - E(M))$$

ここに  $M^*$  は結合エネルギーの分かっている基準クラスターとすると右辺第 2 項は既知なので、右辺第 1 項を一電子軌道エネルギーの一次元積分で求めればよい。現在簡単な分子  $Na_2, Mg_2, Si_2, C_2$  等の分子構造、結合エネルギーなど簡単に計算できることが得られた。

##### (B) 原子電荷基底法による超微粒子の構造最適化

TFDW 近似による分子の電子状態計算は古くから行われてきたが、2 原子分子への応用が殆どであった。多原子分子に利用するため、電荷基底の線形結合で近似し、その結合係数に

ついて最適化をおこなう。電荷基底は、構成原子の各軌道の自乗をとる。相互作用ポテンシャルとして簡単な場合は固定した電荷分布で行う。TFDW近似により、どの程度定量的に、構造・電子状態が求められるか、種々の物質Na,Mgクラスターや、 $(Al_{12}Si)_{13}$ クラスター等の計算<sup>2)</sup>を行い、問題点を探るとともにより簡単に計算する方法を試みている。

## 2. 2

### (1) 研究方法・計算方法

放射光技術の急速な発展により、磁気コンプトン散乱の測定精度が著しく改良され、Fe金属のスピンの運動量分布(SP-MD)が0.1a.u.の分解能で得られるようになった。この測定量から、d電子とsp電子の混成効果に起因した運動量分布の構造を評価出来る。そこで、強磁性Feの電子状態、運動量分布をFLAPW法で求め、実験と比較を行い、d-電子系における一電子近似の有効性を検討する。一方、f電子系は環境に依存して、遍歴性と局在性の強さが変わるが、局在性の強い強磁性RNi(R=Pr, Nd, Sm)、と反強磁性NdIn<sub>3</sub>のフェルミ面をKKR法により求める。RNiにおいては強磁性状態での局在したf電子にたいして、伝導電子が一電子近似でどの程度表せるかをそのフェルミ面を計算して評価する。NdNiにたいしてはf-電子の局在性と共に反強磁性に起因したプリルアンゾーンの変化が一電子近似で定量的に評価可能かどうかをフェルミ面の計算により探る。

### (2) 研究成果

(A)Feのスピンの運動量分布(MD)を三つの結晶軸方向<100>,<110>,<111>のup-spin,down-spinについてFLAPW法で計算した。その結果は実験で得られたMDを非常に良く再現した。遷移金属のMDはd-電子間の相関効果により一電子近似で求めたMDは実験値と比べて低運動量付近で大きく、高運動量付近で小さくなると考えられ、実際そのような傾向が見られた。今回、一電子近似による定量計算によりFeにおいて見られる実験値が再現されたので、今後の他の物質(例えばV, Cr, Cu)について検討していく状況にある。

(B)NdIn<sub>3</sub>は5.9K以下で反強磁性状態になる。そこで、プリルアンゾーンは常磁性状態での立方晶から正方晶に移行するものと推測される。この仮定の下に、反強磁性状態でのフェルミ面を詳細に調べた。dHvA振動の角度依存がフェルミ面のホールディング効果によりa, b方向でカットされることによる、また10°0e領域に見られる多数のdHvA振動がホール面から説明できることが分かった。一方、強磁性RNi(R=Pr, Nd, Sm)においては、斜方晶の結晶構造に起因して異方性エネルギーが大きく、そのようなきめ細かい比較ができなかった。しかし、実験と計算との比較は参照系LaNiとの比較に見られる程度の対応は見られた。

## 3. 発表・出版実績又は予定

久保：日本物理学会 1992年(秋)東京、1993年(春)仙台

KUBO: J.Mag.Mag.Mater.105,1182(1192), 115,177(1192)

KUBO: Material Science Forum 105-110,663(1992), 105-110,707(1992)

KUBO: J.Phys.Soc.Jpn. 62,205(1993)

里子：日本物理学会 1992年(秋)東京、1993年(春)仙台

SATOH: 1,2) to be submitted

分 DJ7 施  
実 54,247  
許 56,000

# 高励起状態の関与する化学反応の理論的研究

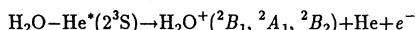
Theoretical Study on Chemical Reactions of Highly Excited States

○石田俊正 (静岡大教養)

## 1. 研究目的・内容

高励起状態の関与する反応についての理論的研究は少ない。本研究では、高励起状態における化学反応を理論的に解明することを目的とする。より具体的には、高励起共鳴状態からイオン化連続状態への遷移に対応するペニングイオン化を取り上げている。

本年度は、



の系について計算を行った。このイオン化反応に関する幅(遷移確率)を初めて求め、幅の異方性が著しいこと、その異方性はイオン化に関与する  $\text{H}_2\text{O}$  の軌道の電子分布を反映することを明らかにした。得られたポテンシャル面、幅から、Penning イオン化スペクトルの相対バンド比とその速度依存性を説明した。

## 2. 研究方法・計算方法

Feshbach の射影演算子法を用いて、共鳴状態のポテンシャル  $V^*$ 、イオン化状態のポテンシャル  $V_i^+$ 、各イオン化に対応する幅  $\Gamma_i$  を計算した。基底関数系は、 $\text{H}_2\text{O}$  に TZP 基底を、 $\text{He}$  には [4s] に diffuse な  $s, p$  関数を 2 組ずつ加えた基底を用いている。CI に用いた分子軌道は、イオン化状態  $\text{H}_2\text{O}^+(^2\text{B}_1, ^2\text{A}_1, ^2\text{B}_2) + \text{He}$  の平均状態に対する MCSCF 計算で決定した。 $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(1s2s)$  に対応する電子配置からの一二電子置換配置を生成した。 $\text{H}_2\text{O}$  の系では 18930 配置であり、その際用いた空軌道は 17 軌道である。このように生成した配置を(イオン化状態+放出電子)を記述する配置と共鳴状態を記述する配置とに分けた。その際、イオン化状態は 1 配置で近似し、また、放出電子の軌道は Coulomb 関数で近似し、空軌道に射影した。このように分割した状態間の行列要素から、各イオン化状態への遷移に対応する  $\Gamma_i$  を求めた。

プログラムは HONDO7 に、幅の計算の部分をつけ加えて用いた。

## 3. 研究成果

$\text{H}_2\text{O}$  分子上に極座標をとり、その極角、方位角の  $45^\circ$  ごとに  $\text{He}^*$  と  $\text{O}$  原子の距離を変えて計算を行い、 $V^*$ ,  $V_i^+$ ,  $\Gamma_i$  の等高線を得た。ここでは、 $V^*$  と  $\Gamma_i$  を示す。図 1 はポテンシャル曲面、図 2-4 はそれぞれ  $B_1, A_1, B_2$  状態を生じるイオン化に対する幅  $\Gamma(B_1), \Gamma(A_1), \Gamma(B_2)$  を示す。(各図で上半面は分子面、下半面は分子面に垂直な  $\sigma_v$  面に対応する。) 図 1 から、 $3a_1$  軌道の広がりの大きい、 $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{O}$  の非共有電子対側の  $\text{C}_2$  軸方向から  $\text{He}^*$  が近づくときにはポテンシャルはかなり引力的であり、ポテンシャル井戸の深さはほぼ 410 meV であった。ポテンシャルの極小は  $\text{C}_2$  軸から少しずれた位置にあった。また、 $1b_1$  軌道の広がりの大きい、分子平面と垂直な方向から  $\text{O}$  に近づくときも引力的ではあるが、井戸の深さは浅かった。一方、 $1b_2$  軌道の広がりの大きい OH 結合側から  $\text{O}$  に近づくときには斥力的な相互作用となった。以上の結果は以前の Haug らの計算結果と定性的に一致するものであるが、本計算のほうにポテンシャルの井戸が浅くなっている。

図 2-4 から、 $\text{He}^*$  が  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{C}_2$  軸方向から近づくとき、 $\Gamma(A_1) > \Gamma(B_1) \sim \Gamma(B_2)$  であり、 $\text{He}^*$  が分子面に対して垂直に  $\text{O}$  原子に近づくとき  $\Gamma(B_1) > \Gamma(A_1) > \Gamma(B_2)$  であり、 $\text{He}^*$  が OH 結合方向から近づくとき、 $\Gamma(B_2) > \Gamma(A_1) > \Gamma(B_1)$  である。3 方向のいずれでも、広がりの大きい軌道に対応するイオン化状態への遷移の幅  $\Gamma$  が大きいことがわかった。この結果は  $\text{He}^*$  と標的分子の分子軌道の重なりが、 $\Gamma$  の大きさを支配していることを示している。部分波展開した放出電子の解析から、放出電子は標的分子と  $\text{He}^*$  を結ぶ軸方向に放出されやすいことがわかった。以上の結果は  $\text{N}_2-\text{He}^*$  の系での結果と一致している。

$V^*$  と  $\Gamma$  の結果とを合わせると、ペニングイオン化電子スペクトルの実験で得られるイオン化バンド強度と対応づけることができる。 $\text{He}^*$  が低速の場合、 $\text{He}^*$  が  $\text{H}_2\text{O}$  との相互作用ポテンシャルの引力部分に引き込まれ、主にそこでイオン化が起こると考えられる。その場合には、 $V^*$  が引力的な部分での  $\Gamma$  の大きさで部分断面積  $\sigma$  が決まり、



$\sigma(^2A_1) > \sigma(^2B_1) > \sigma(^2B_2)$  となると予想される。また、 $\text{He}^*$  の速度が速い場合には、 $\text{H}_2\text{O}$  の回転が無視でき、 $\Gamma$  の大きい領域に対する  $\text{He}^*$  の近づきやすさに部分断面積が左右されると考えられる。近づきやすさは  $C_2$  軸方向、分子面に垂直な方向、OH 結合軸方向の順となり、それぞれの方向で  $\Gamma(A_1), \Gamma(B_1), \Gamma(B_2)$  が大きいことから、 $\sigma(^2A_1) > \sigma(^2B_1) > \sigma(^2B_2)$  となると予測される。以上の予測は、ベニングイオン化電子スペクトルの実験で得られるイオン化バント強度比と一致するものであり、また、 $\text{He}^*$  の衝突速度により断面積比がほぼ変化しないという実験事実も説明する。

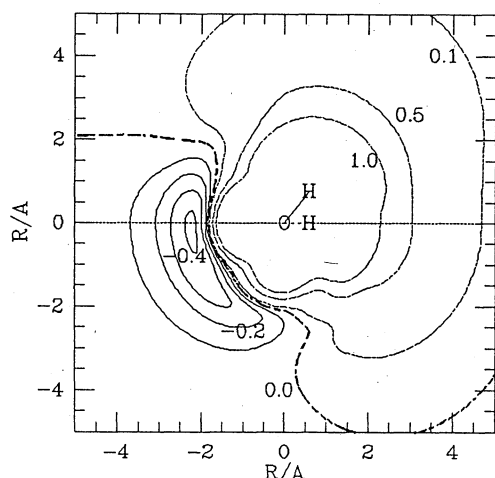


図1 共鳴状態のポテンシャル曲面  $V^*$ 。等高線の数値は eV。

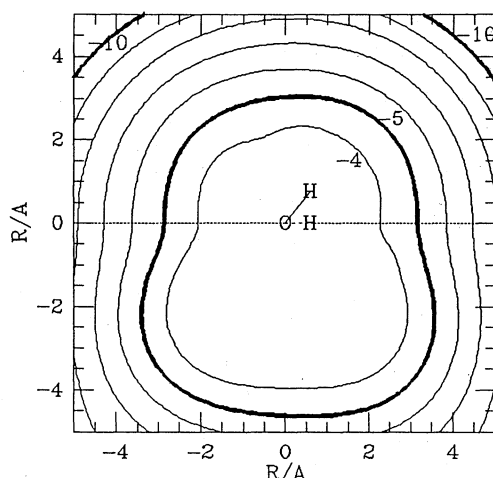


図2  $^2B_1$  イオン化に対応する幅  $\Gamma(B_1)$ 。等高線の数値は  $\log_{10}(\Gamma/\text{eV})$ 。

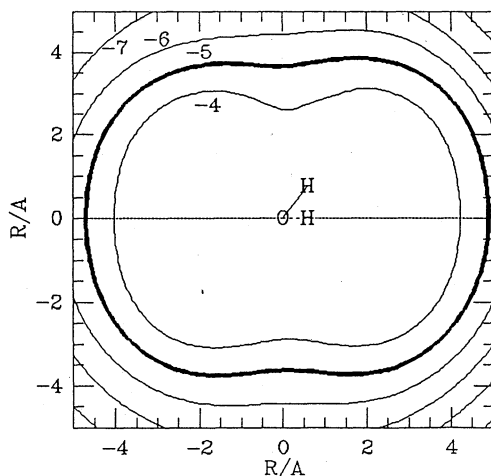


図3  $^2A_1$  イオン化に対応する幅  $\Gamma(A_1)$ 。等高線の数値は  $\log_{10}(\Gamma/\text{eV})$ 。

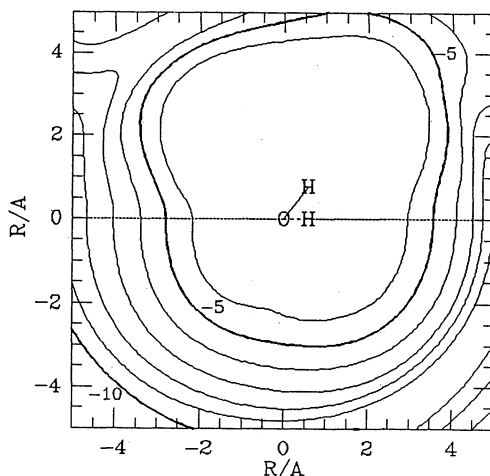


図4  $^2B_2$  イオン化に対応する幅  $\Gamma(B_2)$ 。等高線の数値は  $\log_{10}(\Gamma/\text{eV})$ 。

#### 4. 発表・出版実績または予定

石田 分子構造総合討論会 3aP68 1992年9月京都

石田 Chem. Phys. Lett. 投稿中

青山、青山、石田 Hiroshima J. Anesthesia, 27, 373 (1991).

分DK4施  
実 20,286  
許 21,200

分子軌道法及び時間分解共鳴ラマン分光法による光励起種の構造と基準振動解析

Studies on the structure and vibrational analysis of photoexcited species by molecular orbital calculation and time-resolved resonance Raman spectroscopy.

○高橋 博彰、下島 淳彦、光本 知由（早大理工）

1. 研究目的・内容

本研究では、励起状態分子の基準振動解析を行うことにより、励起状態における分子の構造や力の定数についての知見を得ることを目的としている。今年度はジフェニルアセチレン（DPA）、トランス-スチルベン（TS）の基底状態（S<sub>0</sub>）、カチオンラジカル（CR）、アニオンラジカル（AR）、最低励起三重項状態（T<sub>1</sub>）について計算を行い、スケール因子の転用性、ポテンシャル曲面などについて検討した。

2. 研究方法

各分子・状態について、まず非経験的分子軌道計算を行い、構造最適化及び力の定数を計算した。プログラムには Gaussian86, 88, 90 を用い、基底関数は 4-31G、基底状態は RHF 法で、開殻状態は ROHF 法と UHF 法で計算を行った。次に、この力の定数をスケール因子で補正し、基準振動計算を行った。スケール因子には小さな分子の基底状態での値を転用し、さらに実験値に合うように最小自乗法で決定した。

3. 研究成果

(1) ROHF 法による DPA の振動計算

DPA の基底状態に関しては、ベンゼン、アセチレン、フェニルアセチレンなどの同じ骨格を持ったより小さな分子で決めたスケール因子（表1、RHF）が転用できることが、これまでの研究で明らかになっていく。そこでこのスケール因子の CR、AR、T<sub>1</sub> といった開殻状態に対する転用性を調べた。構造最適化計算の結果、各状態において図1のような D<sub>2h</sub> の対称性を持った安定構造が見つかった。さらに力の定数を計算し、スケール因子を用い基準振動計算を行った。表2にはノーマル種を含めた結果を示したが、CR と AR に関しては、同位体置換体も含め観測された値をすべて満足する結果が得られ、スケール因子に転用性があることが確認された。

T<sub>1</sub> についても同様の計算を行ったが力の定数行列の非対角項に異常に大きな値が計算され、スケール因子による補正では実験値を再現することはできなかった。T<sub>1</sub> のポテンシャル面について更に細かく探索したところ、より安定な構造として不對電子が片側のベンゼン環に局在化した非対称な構造が見つかった。DPA の T<sub>1</sub> はその振動スペクトルの類似性から S<sub>0</sub>、CR、AR と同じ平面 D<sub>2h</sub> 構造であると考えられることから、ROHF 法で用いている分子軌道に対する制限が T<sub>1</sub> のポテンシャル面の計算に影響を及ぼし、偽の安定状態や異常な力の定数が計算されたものと考えられる。

(2) UHF 法による DPA の振動計算

表3はUHF法を用いてDPAの各状態に対して同様の計算を行った結果である。最適化構造としてはROHF法の時とほとんど変わらない構造が得られた。スケール因子として基底状態（RHF法）の値が転用できなかったため、CR、ARに対し改めて最小自乗法を用いて実測値を再現するように決定した（表1、UHF）。このスケール因子でT<sub>1</sub>に対しても実験値とほぼ一致する値が得られた。UHF法ではRHF法に比べほとんどのスケール因子の値が大きく（1.0より近い値）になっているが、これはUHF法では分子軌道に対する制限を緩和しているため、電子相関が一部取り入れられていることによるのではないかと考えられる。

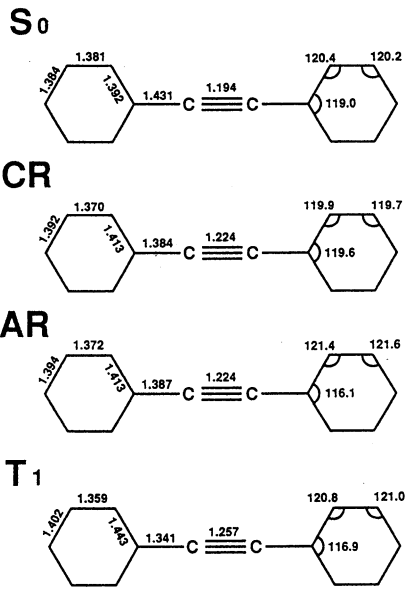


図1：DPAの最適化構造

表1：スケール因子の値

Internal Coordinates	RHF-ROHF	URF
Ring str. (1)	0.8255	0.9326
(8a, 8b)	0.8044	0.9198
(14)	0.9581	0.9581
(19a, 19b)	0.8268	0.8999
Ring def. (6a, 6b)	0.7591	0.8224
(12)	0.7751	0.8187
C-Ph str.	0.8916	0.8000
C≡C str.	0.7854	0.7577
C-H str.	0.8300	0.8300
C-H ip bend.	0.7708	0.7842
C-H op bend.	0.7085	0.7085
Torsion	0.7477	0.7477

表2：ROHF法によるDPA各状態の全対称振動の振動数

Cation Radical			Anion Radical		
obs.	calc.	P. E. D.	obs.	calc.	P. E. D.
---	259	6a(34), Ph-C(28)	---	257	6a(34), Ph-C(28)
703	696	6a(55)	689	684	6a(56)
988	992	1(53), 12(44)	981	975	12(58), 1(38)
---	1011	18a(48), 12(20)	---	1003	18a(47), 1(21)
1144	1131	12(26), Ph-C(24)	1134	1146	12(28), Ph-C(24)
1188	1185	9a(62)	1173	1170	9a(65)
1464	1466	19a(74), 18a(33)	1453	1461	19a(71), 18a(34)
1590	1581	8a(77), 9a(28)	1582	1598	8a(73), 9a(25)
2142	2167	C≡C(71), Ph-C(30)	2091	2129	C≡C(74), Ph-C(32)

(3) TSの振動計算

TSについても同様の計算を試みた。基底状態のみRHF法で、他はUHFを用いた。最適化構造を図2に示す。CRとARの構造はどちらも平面C<sub>2h</sub>型構造となり、原子間の結合の長さは二つの状態でほとんど同じ値であった。前述のDPAのCR、ARに対して決めたスケール因子を転用したところ、ほぼ実験値を満足に再現することができた(表4)。CRとARでは構造にそれほど大きな差が見られないのに、1600~1000cm<sup>-1</sup>領域の振動数や振動型(特にベンゼン環の骨格振動)がかなり異なっている。電子状態の違いが構造の変化に反映せず、力の定数に直接影響していることが示唆される。

T<sub>1</sub>については、シストランス異性化反応のポテンシャル面に沿って探索を行った結果、最安定構造として中心のC=C結合が90°ねじれたC<sub>s</sub>型構造が得られた。T<sub>1</sub>に対してもスケール因子を転用して基準振動計算を行ったが、面外振動のスケール因子が定まっていないこと、同位体置換体によるT<sub>1</sub>のスペクトルが測定されていないこと、などの理由により、実験値と計算値の対応にはつけられなかった。(表5)

表3: UHF法によるDPA各状態の全対称振動の振動数

Cation Radical			Anion Radical			Triplet State		
obs.	calc.	P. E. D.	obs.	calc.	P. E. D.	obs.	calc.	P. E. D.
---	257	6a(32), Ph-C(30)	---	256	6a(30), Ph-C(30)	---	239	6a(32), Ph-C(26)
703	705	6a(58)	689	687	6a(58)	655	660	6a(60)
988	977	1(66), 12(24)	981	989	1(66), 12(18)	975	960	1(36), 12(30)
---	1020	18a(46), 12(34)	---	1003	18a(44), 12(38)	---	994	1(44), 18a(34)
1144	1144	12(34), Ph-C(24)	1134	1139	12(32), Ph-C(24)	1120	1066	12(62)
1188	1187	9a(68)	1173	1172	9a(72)	1174	1178	9a(68)
1464	1467	19a(76), 18a(32)	1453	1464	19a(72), 18a(34)	1436	1431	19a(82), 18a(24)
1590	1586	8a(78), 9a(28)	1582	1601	8a(76), 9a(24)	1565	1550	8a(78), 9a(28)
2142	2131	C=C(72), Ph-C(28)	2091	2102	C=C(74), Ph-C(30)	1974	1990	C=C(55), Ph-C(32)

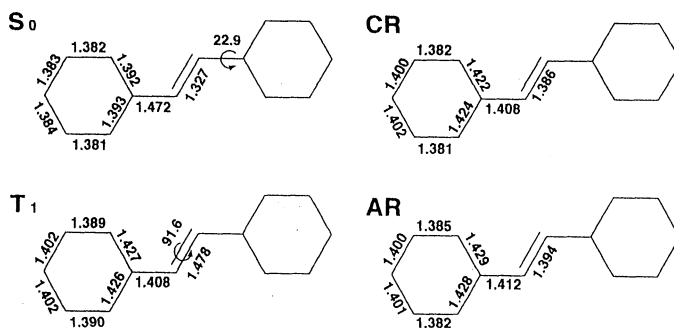


図2: TSの最適化構造

表4: UHF法によるTS各状態の基準振動計算

Cation Radical			Anion Radical		
obs.	calc.	P. E. D.	obs.	calc.	P. E. D.
---	205	C-Ph ib(29), C=C-C(24)	---	194	C-Ph ib(34), C=C-C(26)
---	284	C-Ph ib(48)	---	280	C-Ph ib(42)
---	614	6b(82)	614	624	6b(72)
628	642	6a(66), C=C-C(22)	624	636	6a(60), C=C-C(19)
858	856	1(33), C=C-C(31)	848	860	C=C-C(32), 1(28)
989	982	1(49), 12(34)	978	998	1(48), 12(39)
---	1028	18a(43), 12(37)	1013	1018	18a(48), 12(26)
---	1094	18b(49), 19b(30)	1067	1075	18b(46), 19b(30)
---	1170	15(59)	1143	1142	15(47)
---	1192	9a(60), 8a(18)	1168	1164	15(28), C=C(22)
---	1197	C=C(23), Ph-C(15)	1180	1176	9a(66)
1285	1292	C=C-H(38), C=C(18)	1251	1266	C=C-H(34)
1345	1351	3(56)	1326	1328	3(44)
---	1406	14(88)	---	1371	14(67)
1439	1444	19b(38), 18b(25)	1432	1441	14(26), 19b(24), 18b(18)
1477	1480	19a(62), 19a(28)	---	1479	19a(59), 18a(28)
---	1544	8b(60)	1531	1536	8b(60), 19b(22)
1562	1564	8a(54), 9a(20)	1553	1559	C=C-H(33), C=C(25)
1605	1616	Ph-C(33), C=C-H(29)	1577	1609	8a(55), Ph-C(21)

表5: UHF法によるTS T<sub>1</sub>の基準振動計算

Approximate description.	Frequencies		P. E. D. (%)
	obs. *1	calc.	
8a	1568	1543	8a(76)
8b	1535	1526	8b(66)
19a	1491	1468	19a(63)
19b	---	1445	19b(60)
14	1426	1400	14(64) C=C-H(16)
C-Ph str.	---	1377	14(34) 3(19) C-Ph(14)
3	---	1336	3(47) C-Ph(16)
C=C-H bend.	1239	1205	C=C-H(43) C-Ph(14)
9a	---	1165	9a(63)
9b	---	1157	9b(68)
18b	1112	1075	18b(61)
C=C str.	1067	1042	12(36) C=C(30)
18a	---	1004	18a(72)
12	---	971	1(62) 12(20)
5	---	916	5(148)
17b	---	848	17b(138)
10a	---	812	10a(71)
1	---	797	1(22) C=C-C(14)
10b	---	746	10b(96)
11	---	686	11(41)
=C-H ob bend.	651	657	C=C-H(41)
6b	---	615	6b(85)
4	---	601	4(94)
6a	---	572	6a(51) C=C-C(18)
C-Ph ob bend.	458	447	16a(57) C-Ph ob(50)
16b	---	367	16b(153)
C=C-C bend.	---	302	16a(21) C=C-C(17)
C-Ph ip bend.	287	261	C-Ph ib(56) 16a(18)
16a	---	145	16a(41) C=C-C(15)
C-Ph tor.	---	54	C-Ph tor(59)
C=C tor.	---	34	C=C tor(55)

4. 発表・出版実績

- 下島、高橋 分子構造総合討論会、92年9月京都
- 下島、高橋 日本化学会春季年会、93年4月東京
- 下島、光本、高橋 分子構造総合討論会、93年10月広島(発表予定)
- 下島、高橋 J. Phys. Chem 投稿中
- 下島、高橋 J. Phys. Chem 投稿予定

分 DM5 施

実 6,837  
許 11,600

部分電子被占 d 軌道を利用した V VI 族典型元素オニウム化合物の酸素酸化触媒機能

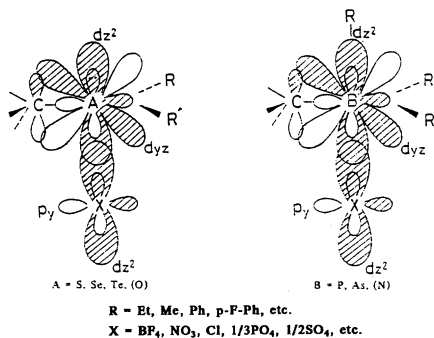
Correlation between catalytic activity and electronic structures of hypervalent onium compounds

○大久保捷敏、石田 斉、斉藤由里、藤下雄一 (熊大工)

### 1. 研究目的・内容

遷移金属が典型元素と異なり触媒機能を持つのは、原子価殻に一部充填された d 軌道が存在するためである。しかし、典型元素でも第 3 周期以下の 15、16 族の元素はエネルギーの低い空 d 軌道を持つため、超原子価結合の形成によってこの空 d 軌道が一部被占され、遷移金属類似の触媒機能を発揮する可能性がある。我々はこれまでに、V、VI 族典型元素オニウム化合物 ( $RnA^+X^-$ ;  $A=P, As (n=4), A=S, Se, Te (n=3)$ ) が分子状酸素を活性化し、クメン、テトラリンなどの炭化水素を触媒的に酸化することを見出し、典型元素の種類、触媒構造の及ぼす触媒活性変化を系統的に検討してきた。

本研究では、典型元素オニウム化合物による分子状酸素活性化の機構について知見を得るため、これらの化合物の分子軌道計算を行ない、その構造、電子状態、及び分子状酸素との相互作用状態について検討を行なった。



### 2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、GAUSSIAN 86 プログラムを用いて行なった。オニウム化合物の構造最適化では、全ての原子に 3-21G\* 基底を、オニウム化合物と、分子状酸素モデル BH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との相互作用状態の構造最適化では、S には 3-21G\* を、他は 3-21G 基底を用いた。MP4 計算は、オニウム化合物のみの場合は 6-31G\* を、分子状酸素モデルと相互作用エネルギー計算では S に 6-31G\* を、他の原子に 6-31G を使い、各々 core-orbital を active space から除外して行なった。

### 3. 研究成果

まず、典型元素オニウム化合物の中から、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> を例にとり、その構造最適化を行なった。(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> の考えられる構造のうち、安定と思われる C<sub>3v</sub> 対称の構造とメチル基の 1 つと、Cl<sup>-</sup> が apical 位にある構造についてそれぞれ構造最適化を行なったところ、Fig.1 に示す様な構造が得られた。1 の構造では、3 つのメチル基は planar ではなく、∠C1-S-C=63.9° の傘の様な形をしており、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> の X 線結晶構造とよく一致した。一方、2 の構造では、S-Cl の距離が、1 の 3.78 Å に比べ 3.02 Å とかなり接近していたが、両者の (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup> 部分の構造はかなり類似しており、エネルギーの比較では 1 の方が 2 よりも HF レベルで 3.7 kcal mol<sup>-1</sup>、MP4(SDQ) レベルで 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> 安定であった。また、1→2 の互変異性化の障壁は約 14 kcal mol<sup>-1</sup>(3-21G\*) と見積もられた。

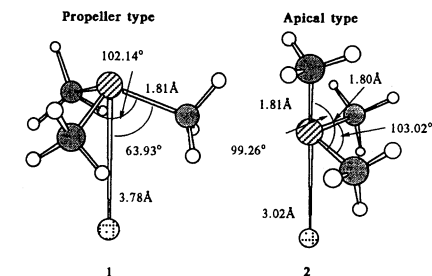


Figure 1. Optimized structure of trimethylsulfonium chlorides.

次にオニウム化合物の超原子価結合形成における、d 軌道の関与について検討した。構造の点では、d 軌道を加味した場合に S-C 結合が実験値をよく再現することから d 軌道が重要な役割を果たしていることが示唆された。そこで Net charge 及び d 軌道の電子密度について構造と計算のレベル (ab initio, ASMO-SCF) ごとに検討した。

どちらの計算でも d 軌道は電子被占されているが、ab initio 計算については、d 軌道の寄与を過少評価していることが示唆された。このことは、Fig.2.3 の LU+1 (LUMO の次にエネルギーの低い軌道) の等高線図からわかる。ASMO-SCF 計算では、d 軌道が加味された場合、塩素原子から中心原子への電子の流入がみられ、d 軌道の電子密度も増加していることから典型元素オニウム化合物では中心元素の d 軌道、または s, p, d の混成軌道が置換基やカウンターイオンとの相互作用を通じて電子を受け取っていることが示唆された。

酸素原子と典型オニウム化合物との相互作用の可能性について  $\pi$  型相互作用モデル (エチレン)、 $\sigma$  型相互作用モデル (トリヒドロホウ素 ( $BH_3$ )) を用いて検討した。 $\pi$  型については相互作用は見られなかったが、 $\sigma$  型においては Fig.4 に示すようなエネルギーの安定化がみられ、さらに最適化を行なったところ Fig.5 に示した構造を得た。また、 $BH_3$  および  $Me_3SCl$  の電子の Mulliken population を比較すると約 0.2 電子分の電荷移動が見られることから (Table 1)、 $Me_3SCl$  は電子吸引性の強い分子に対しては  $\sigma$  型の相互作用により電子を供与する可能性があり、置換基やカウンターイオンの寄与も大きいことが示唆された。

以上のことからスルホニウム化合物については、分子状酸素との相互作用状態としては  $\sigma$  型相互作用が安定であることが示唆された。

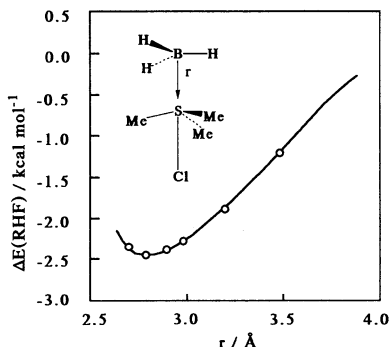


Figure 4 Stabilization energy of interaction between trimethylsulfonium chloride and trihydro borate.

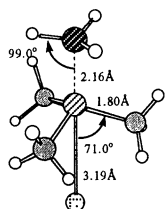


Figure 5. Interaction between  $BH_3$  and  $Me_3SCl$ .

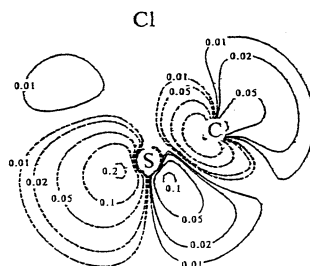


Figure 2. Orbital contour map of LU+1 MO on  $Me_3SCl$  calculated with ab initio MO Method.

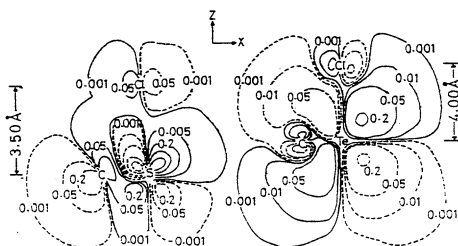


Figure 3. Orbital contour map of LU+1 MO on  $Me_3SCl$  calculated with ASMO-SCF Method.

Table 1. Mulliken population analysis of  $BH_3$ ,  $Me_3Si$ , and  $(BH_3 \cdots Me_3SCl)$ .

Atom	$BH_3$	$Me_3SCl$	$(BH_3 \cdots Me_3SCl)$
S			0.56
Cl			-0.89
C x 3			-1.81
H x 9		0.56	2.32
$Me_3SCl$ tot.		-0.92	0.18
B	0.24	-1.84	-0.08
H x 3	-0.24	2.20	-0.26
$BH_3$ tot.	0.00	0.00	-0.18

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 大久保 第6回有機典型元素化合物の異常原子価公開シンポジウム、  
93年2月広島
- (2) 大久保、石田、斉藤、藤下 投稿準備中

分 DM9 施

実 45,947  
許 56,000

## 生体分子の量子化学的・情報化学的研究

### Investigations on Biomolecules by Quantum Chemistry and Information Chemistry

○ 柏木浩、岡本正宏、佐藤文俊、八尋秀一、重光保博、岡崎 功、千葉貢治、牧 幸浩  
(九工大情報工)

#### 1. 研究目的・内容

当グループは生体分子およびタンパク質の量子化学的・情報化学的研究を行っている。平成4年度の分子研の計算機利用は主に次の3テーマについて行った。

##### 1) チトクロムc<sub>3</sub>中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

図1のように、チトクロムc<sub>3</sub>は4個のヘムを持つタンパク質で4個の電子の受渡し能力を持っている。このタンパク質には32種のイオン化ポテンシャルがあるが、最近NMRの実験により全ての値が導かれた。4個のヘムすべての鉄イオンには上下からヒスチジンのイミダゾールが配位しているが、ローカルな構造は互いの間でかなり異なっている。またタンパク質内の環境も異なっている。タンパク質内の金属錯体のFe<sup>2+</sup>からFe<sup>3+</sup>イオン化ポテンシャルの定量的計算法についての研究を行った。

##### 2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

これは八尋秀一らによる研究開発である。ab initio MO法に必要な2電子積分とスーパーマトリックスの計算は、公式では軌道の数Nの4乗に比例するが、ベクトル化などを利用して2乗に比例するところまで高速化することを目標としている。これにより大型分子の短時間計算が実現することになる。

##### 3) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算の解析

この研究は中京大学の山本茂義助教授との協同研究である。ヘモグロビン、ミオグロビンの反応中心であるヘム酸素錯体の電子構造を明らかにするために、Hartree-Fockの極限に近いbasis setを用いたSCF-CASSCF計算の実行については昨年この欄で報告した。この計算はスーパーコンピュータのベクトルプロセッサの演算性能、拡張記憶とパラレルIOの高速性を利用したものであった。平成4年度においては、さらに高速なアルゴリズムの開発のために、それらの効果の解析を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

##### 1) チトクロムc<sub>3</sub>中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

ab initio RHF法を用いるが、対象となる分子は遷移金属原子を持ち、開殻状態でかつ対象性がないので収束解を求めるのが大変困難である。分子軌道法プログラムJAMOLで対象性の高い構造の解を求めてから、日電基礎研で開発されたDIRECT SCFプログラムAMOSSで対象性の低い解を求めた。

##### 2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

小原らの漸化式法を用いたベクトル化高速ロジックを小杉のスーパーマトリックス計算法と結合し、新たなアルゴリズムを加えて高速化を達成した。

##### 3) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算の解析

CASSCFプログラムJASON2で用いられている拡張記憶を用いた大量データのソーティン

グアルゴリズムの解析を行った。  
ここで検討された新しいアルゴリズムはMulticycle 1-bin sortと呼んでいるものである。

### 3. 研究成果

#### 1) チトクロム $c_3$ 中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

タンパク質の中の構造と環境の異なる4個のヘムのイオン化ポテンシャルをab initio RHF法で計算した。これまではタンパク質による静電場の計算による見積りしか行われていなかったが、われわれの結果では、最も支配的な要因は錯体の分子構造の差異そのものであり、環境からの静電場は緩和的に働いていることが推定された。

#### 2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

新たに開発したVINT3プログラムでは、2電子積分およびスーパーマトリックスの計算速度が軌道の数 $N$ の2乗に比例している。これは半経験的計算と同程度の依存率である。

#### 3) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算の解析

Multicycle 1-bin sortのアルゴリズムは高速で、拡張記憶のような有限高速な媒体のソーティングアルゴリズムとしては汎用性の高いものであることが明らかにされた。

### 4. 発表・出版実績

- 1) S.Yamamoto and H.Kashiwagi, Chem. Phys. Lett. 205, 306-312 (1993).
- 2) S.Ina, Y.Hatano and H.Kashiwagi, Bioimages, 1, 37-40 (1993).
- 3) K.Chiba, F.Sato and H.Kashiwagi, Proc. of International Symposium on Advanced Computing for Life-Science, pp73-75 (1992).
- 4) I.Okazaki, F.Sato and H.Kashiwagi, Proc. of International Symposium on Advanced Computing for Life-Science, pp76-78 (1992).
- 5) T.Sakuma, T.Takada, H.Kashiwagi and H.Nakamura, Computer Aided Innovation of New Materials II, 1303-1306 (Ed. M.Doyama et al., Elsevier Science Publishers B.V., 1993).

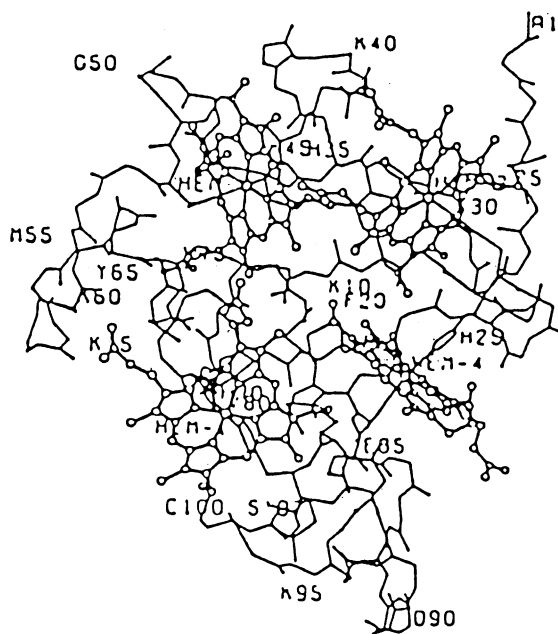


図1 チトクロム $c_3$ の分子構造

分DN5施  
 実 45,709  
 許 47,600

表面吸着原子・分子によるポジトロニウム分光の計算プログラム開発

Development of computational programs of positronium formation spectroscopy from atomic and molecular adsorption on solid surfaces

○石井晃（鳥取大教養）、逢坂豪（鳥取大教養）、新藤茂（東京学芸大）、新田英雄（東京学芸大）

1. 研究目的・内容

金属および半導体では表面のみで起こる現象として知られる陽電子の中性化、すなわちポジトロニウム生成を利用して固体表面およびそこに吸着した原子・分子の電子状態を調べる分光法（ポジトロニウム分光）のスペクトル計算用プログラムの開発を目的とする。角度分解ポジトロニウム分光の計算は理論的内容が行列要素の中身を除いては極めて角度分解光電子分光に近い。現在我々の使用している角度分解光電子分光スペクトル計算のためのプログラムを適時拡張しつつポジトロニウム分光のプログラムを開発していく。

2. 計算方法

角度分解光電子分光スペクトルの計算は、

$$I(E + \omega) = \iint \psi^*(\vec{r}, E + \omega) \Delta(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}', E) \Delta(\vec{r}') \psi(\vec{r}', E + \omega) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1)$$

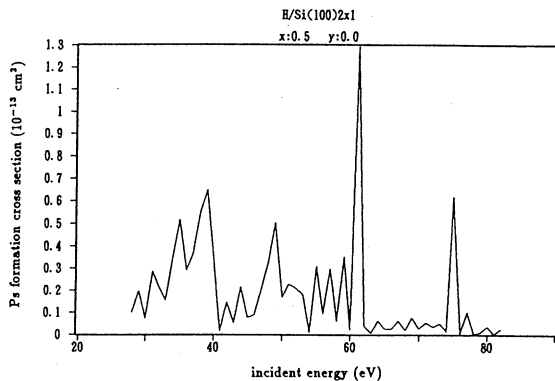
なる式で計算され、ここで $\psi(\vec{r}, E + \omega)$ は光電子の波動関数、 $\Delta(\vec{r})$ は光電子励起の相互作用、 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ はその固体の電子のグリーン関数である。具体的計算にはlayer-KKR法を用いている。ポジトロニウム分光の場合は光電子の代わりに陽電子の波動関数、 $\Delta(\vec{r})$ としては電子・陽電子間のクーロン相互作用とポジトロニウムの波動関数を用い、 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ は光電子の場合と共通のものを使う。

3. 研究成果

前年度までに固体表面上でのポジトロニウム生成によるポジトロニウム分光の理論およびその計算プログラムの基本的なところは角度分解光電子分光の理論計算とのアナロジーで出来上がった。更に前年度の成果として表面に乱雑に吸着した原子の位置を陽電子の入射エネルギー別に見たポジトロニウム生成率の変化曲線を追うことによってEXAFS的に求められる可能性があることが判明した。これは表面でのポジトロニウムの生成確率が、陽電子の波動関数の吸着原子と下地表面との多重散乱による干渉に影響されることによるものである。

平成4年度は以上の成果を踏まえて引き続き次のような方針で研究を進めた。

1. ポジトロニウム生成確率から吸着原子の位置を割り出す研究を具体的例で詳しく計算すること。
2. その具体例として強く求められているシリコン表面について引き続き入力データセットを整備し、角度分解光電子分光の計算でよく比較する。
3. 計算の基礎となっているマフィンティンポテンシャルが、表面付近でバルクのものと同程度くらい変わっているか、評価すること。



第一図 シリコン表面上で吸着した水素原子の電子によるポジトロニウム形成断面積の入射エネルギー依存性。



1の吸着原子からのポジトロニウム生成の計算では、前年に引き続きシリコンおよび銅の表面、およびアルミニウムの表面上での水素原子の場合について計算を進めた。今回は新たに表面系での電子のグリーン関数をマフィンティンポテンシャルによるLayer KKR法で計算することが可能になったので、それを使って水素原子が固体表面上でどのように明確な局所状態密度のピークを作るかを計算した。アルミニウム表面での計算によれば水素原子は確かに2s軌道によるとみられる状態密度のピークをバンドの中程に作る事が確認され、これをターゲットとして選べば十分にポジトロニウム生成確率の陽電子入射エネルギー変化による変化を追跡することが可能であろうことが確認された。また、前年に引き続きシリコン表面での水素原子吸着の例では、水素原子の吸着位置別のポジトロニウムの生成率の変化を出し、水素原子からと見られるポジトロニウムスペクトルの山が見つけられれば構造決定が十分可能であることを確かめた(第1図)。

更にパラジウム表面での水素原子について、実験例の豊富な角度分解光電子分光で計算した実験と比較した。実験では1x1で水素原子が入っていると推定されているので、水素原子の位置をパラジウムの下地原子層上に1x1でfcc-siteとhcp-siteに選び、更にパラジウム表面の最上層の上だけ、第一原子層の下だけにunder layerとして、その両方、いろいろな場合で計算を進め、最上層だけとした場合が一番実験のスペクトルと一致した。

シリコン表面上における水素原子についての上の計算で用いたシリコン100表面の入力データは非対称2x1ダイマーのモデルに基づいている。しかし、この構造でちゃんとシリコン表面の電子状態が再現されているかどうか評価されていなければ、吸着原子の位置決定どころでは無い。そこで、シリコン100(2x1)表面について角度分解光電子分光のスペクトル計算を行い、スウェーデンのグループによる実験と比べた。また、表面グリーン関数の計算も行って局所状態密度の計算も行い、光電子分光のスペクトルとの比較もおこなった。この計算は10月にオランダのハーグで行われた真空・表面国際会議でも口頭発表し、マフィンティンポテンシャルを用いたlayer-KKR法でも十分にシリコン表面での角度分解光電子分光のスペクトルの理論的再現が可能であることを示した。この事は同時にシリコン表面上でのポジトロニウム分光の計算にも信頼がおけることを証明した事になった。

第3の点については強磁性ニッケルを例にとり、ドイツ・ベルリンのFritz-Haber研究所のM.Schefflerのグループの協力の下にFull-Potential LMTO法による9~11層のスラブ計算を行い、その中心層の部分をバルクのポテンシャルと考えて表面から第4原子層までをバルクと違うポテンシャルとした光電子分光の計算を行い、実験と比較した。表面までバルクと同じポテンシャルを用いる場合と比べて著しく実験に近づくことが明らかになり、これと同じことはポジトロニウムの場合にも取り入れる必要があることが明らかになった。

#### 4. 研究発表実績又は予定

- 1) A.Ishii and Y.Murata, Surface Science, 273 (1992) 442-450
- 2) A.Ishii, Nuclear Instrumentals and Methods in Physical Research B67 (1992) 509-513
- 3) A.Ishii and Y.Murata, Surface Science 283 (1993) 462-467
- 4) T.Aisaka, A.Ishii and K.Yamada, *Physics of Transition Metals* pp.538-541 (ed.by P.M.Oppeneer and Kubler, World Scientific, Singapore, 1993)
- 5) A.Ishii, Proceedings of the international workshop of the slow-positron, in press
- 6) A.Ishii, Surface Science, in press
- 7) A.Ishii and T.Aisaka, Surface Science, in press

分	DN9 施
実	10,890
許	12,000

## 遷移金属化合物の電子状態の理論的計算

### Theoretical calculation of the electronic structure of transition metal compounds

○浅野 攝郎、山口 正剛、竹内 真人、高橋 浩

#### 1. 研究目的・内容

最近、ネオマックス ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) の発見に刺激されて、希土類 (R) を含む鉄の金属間化合物  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (2-17系)、 $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  (1-12系) などに、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) などを格子間に侵入させて新しい永久磁石材料を作る試みがなされている。もとの  $\text{R}_x\text{Fe}_y$  化合物は、キュリー温度が 300~400 K と低く、一軸磁気異方性を示す化合物が見い出せず、強磁性材料には適さない。しかし、これらの物質に、N、C を添加すると、磁気モーメントの増加、キュリー温度の上昇 ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  では、 $T_c = 389 \text{ K}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  では、 $T_c = 752 \text{ K}$  とほぼ2倍になる。)、適当な R イオンと組み合わせによる強い一軸磁気異方性を実現させることができる ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を上回る異方性磁界が得られる)。侵入型の N や C がどのような機構で、磁化を強めたり、キュリー温度を2倍も上昇させるのか、また、どのような機構で、一軸磁気異方性を発現するのかを明らかにするため、これらの物質について系統的なバンド計算をワークステーション上で LMT O (linearized muffin-tin orbital) 法を用いて行ってきたが、強い一軸磁気異方性の説明のためには、多くのメモリと計算時間が必要な FLAPW (full-potential augmented plane wave) 法による計算が不可欠であることが今までの計算からわかったので、これを今回行った。

これらの物質の一軸磁気異方性は、Fe の副格子の 3d 電子のスピン軌道相互作用による異方性も含まれるが、多くの部分は希土類の 4f 電子が関与する磁気異方性であることが知られている。希土類の 4f 電子の磁気モーメントの向きは、4f 軌道電子雲の形と強いスピン軌道相互作用によって結び付いており、希土類原子サイトの異方的な結晶場ポテンシャルと異方的な 4f 軌道電子雲との相互作用によって、磁気モーメントの向きが決まる。4f 電子はバンド計算で取り扱うのが難しく、扱いやすい半閉殻の Gd の 4f 電子で希土類の 4f 電子を代表させることにすれば、4f 電子の磁気異方性を決める要因は、希土類原子サイトの異方的な結晶場のパラメーター  $A_l^m$  ( $l=2, m=0$ ) となり、これを第一原理的な計算で求めることが目的である。その正確な計算のために、FLAPW 法が必要となった。

具体的に計算したのは、侵入型の物質ではないが強い一軸磁気異方性で知られる  $\text{SmCo}_5$  の参照系としての  $\text{GdCo}_5$ 、次に  $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$  の参照系としての  $\text{RFe}_{12}$ 、 $\text{RFe}_{12}\text{N}$ 、さらに  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の参照系としての  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  である。

#### 2. 研究方法・計算方法

$\text{RFe}_{11}\text{TiZ}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_3$  ともに、Z 原子は R イオンの周囲に位置し、Z 原子の 2p 状態と R イオンの d(p) 状態との混成により、R イオンでは、Z 原子の方向に結合状態が生じ、その方向に電子密度が高くなり、R イオンの f 電子雲はなるべくこれを避けようとするために、ある R イオンの場合に (2-17系では Sm、1-12系では Nd など) 一軸磁気異方性が出現すると考えられる。そこで、 $A_l^m$  を以下のようにして求めた。

R イオンの muffin-tin 球内のクーロンポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を tesseral harmonics  $t_l^m(\vartheta, \varphi)$  で展開し、その動径成分  $w_l^m(\mathbf{r})$  を Gd の 4f 軌道の電荷密度  $R_{4f}(\mathbf{r})^2$  (球内で規格化) で重みをつけて平均化したものを  $A_l^m$  とした。

$$A_l^m \langle r^\ell \rangle = \int_{r \leq r_{\text{MT}}} R_{4f}^2(\mathbf{r}) w_l^m(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r}$$

$$\left\{ V(\mathbf{r}) = \sum_{lm} w_l^m(\mathbf{r}) t_l^m(\vartheta, \varphi), \langle r^\ell \rangle = \int_{r \leq r_{\text{MT}}} R_{4f}(\mathbf{r})^2 r^{\ell+2} d\mathbf{r}, \int_{r \leq r_{\text{MT}}} R_{4f}(\mathbf{r})^2 r^2 d\mathbf{r} = 1 \right\}$$

なお、1. で述べたように希土類原子としては 4f 軌道が半閉殻の Gd のみを用いた。

次に、電荷密度分布を求めるための FLAPW 法によるバンド計算の詳細について、少し述べる。

GdCo<sub>5</sub>は比較的小さな系（ユニットセル中に原子6個）であるため、平面波数約500、既約なブリルアンゾーンでのk点数45と、ほぼ充分な計算をおこなうことができる。1-12系、2-17系については、大きな系であるため充分な計算を行うことは難しく、1-12系で平面波数約700、k点11個、2-17系で平面波数約1400、k点4個とした。大雑把な計算であるが窒素の侵入によるA<sub>l</sub><sup>m</sup>の増大の様子は、よく理解できると思われる。

### 3. 研究成果

下のTableにA<sub>l</sub><sup>m</sup> (l=2,m=0)の計算結果、Daalderopらの計算結果と実験結果をまとめる。A<sub>l</sub><sup>m</sup> (l=2,m=0)はマフィンティン球内の価電子からの寄与(val)とそれ以外からの寄与(lat)とに分けてある。これらから明らかのようにマフィンティン球内の価電子からの寄与(val)とともに、(lat)の寄与も無視できないことがわかる。ASA (Atomic Sphere Approximation) 球の中だけで議論した例もあるが、曖昧さが残る。また、結果は実験値の2倍から4倍の値となった。この差についてはいまのところはっきりした説明はできていない。しかし、1-12系、2-17系のA<sub>l</sub><sup>m</sup> (l=2,m=0)の増大は、窒化による格子の伸びではなく、窒素の電荷の影響であることは理解することができる。

Table 1: Calculated crystal field parameters A<sub>2</sub><sup>0</sup> for GdCo<sub>5</sub> (units: K a<sub>0</sub><sup>-2</sup>)

	present calc.	Daalderop <i>et al.</i>	experiments
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (val)	-1788	-1878	
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (lat)	1008	1054	
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (total)	-780	-824	-180~-420
⟨r <sup>2</sup> ⟩	0.99a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	0.93a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	

Table 2: Calculated crystal field parameters A<sub>2</sub><sup>0</sup> (units: K a<sub>0</sub><sup>-2</sup>) for GdFe<sub>12</sub> at the experimental volume (1), at its nitride volume (2) and for the nitride GdFe<sub>12</sub>N.

	GdFe <sub>12</sub> (1)	GdFe <sub>12</sub> (2)	GdFe <sub>12</sub> N
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (val)	64	59	1454
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (lat)	-89	-105	-439
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (total)	-25	-46	1015
⟨r <sup>2</sup> ⟩	0.914a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	0.916a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	0.929a <sub>0</sub> <sup>2</sup>
exp.	-30,-32,-143		85,185

Table 3: Calculated crystal field parameters A<sub>2</sub><sup>0</sup> (units: K a<sub>0</sub><sup>-2</sup>) for Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> at the experimental volume (1), at its nitride volume (2) and for the nitride Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>.

	Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (1)	Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (2)	Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (val)	-421	-440	-1174
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (lat)	135	60	226
A <sub>2</sub> <sup>0</sup> (total)	-286	-380	-948
⟨r <sup>2</sup> ⟩	0.914a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	0.918a <sub>0</sub> <sup>2</sup>	0.929a <sub>0</sub> <sup>2</sup>
exp.	-60		-140,-245

### 4. 発表・出版実績または予定

浅野、山口 日本応用磁気学会 1993年1月 「電子状態から見たナイトロマグネテイクス」  
 山口、浅野 日本物理学会、1992年9月 「侵入型希土類化合物の電子構造の計算1」  
 山口、浅野 日本物理学会、1993年3月 「侵入型希土類化合物の電子構造の計算2」

分D04 施  
実 14,132  
許 14,400

# 大環状アミンで修飾した粘土電極の研究

Studies on Clay-Modified Electrode with Macrocydic Amines

○山岸皓彦 (北大理)

## 1. 研究目的・内容

粘土鉱物はシリケートとアルミネートの4面体と8面体が2次網目状に連結した層構造を持つ層状無機化合物の一種である。粘土鉱物には格子内の金属イオンの同形置換により種々のタイプが存在する。イオン交換容量(CEC)を持つタイプのモンモリロナイトやサボナイトは負に帯電しているために陽イオンを静電的に吸着する。一方、タルクやパイロフェライトのようなCECを持たない粘土も存在する。これらのタイプは電荷を持たないにもかかわらず、堅固な積層構造を形成している。

最近、実験により平面的で大きな配位子を持つ金属錯体が粘土面上に立体規則的な吸着をすることが見だされてきた。特に、光学異性体を持つ $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ や $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ の金属キレートが粘土に吸着するときには、その最大吸着量がラセミ混合物と一方の型の光学異性体(エナンチオマー)のみの場合とでは約2倍量の違いがあることがわかってきた。このような顕著な吸着量の相違は他のイオン交換材料では現れず、粘土に特有の現象であり、粘土鉱物を吸着担体とした光学分割や不斉合成法への道を開くものと考えられる。上に述べた立体選択的吸着の起こる原因としては、粘土面上で金属錯体同士が立体選択的な相互作用をしているためとみなされる。しかし、実験から錯体間の相互作用の詳細を明らかにするのは困難である。

本研究の目的は、粘土への金属錯体の吸着を理論的に研究することにより、吸着した分子間に働く立体選択的な相互作用を明確にし、さらに、粘土面上における不斉識別のメカニズムを理解することである。

## 2. 研究方法・計算方法

次のような順序で研究をおこなった。

### (1) 粘土の電子状態の計算

粘土のモデルとしてシリケート層( $[\text{SiO}_2]^{2-}$ )および、アルミネート層( $[\text{AlO}_2]^{3-}$ )が2次元網目状に連結したクラスタとした。クラスタの電子状態をHartree-Fock法(基底関数STO-3G)によって計算をした。クラスタの有効電荷はクラスタの周囲の静電ポテンシャルエネルギーを再現するように最小二乗法によって決定した。

### (2) 粘土と金属錯体との吸着エネルギーの計算

金属作体は配位子間の相互作用を無視して、分子軌道法(ab initio法)により各原子のマリケン電荷を算出し有効電化とした。金属作体と粘土の吸着エネルギーは遠距離静電エネルギー、および近距離エネルギー(ファンデアワールスカと電子反発力の和)で算出した。

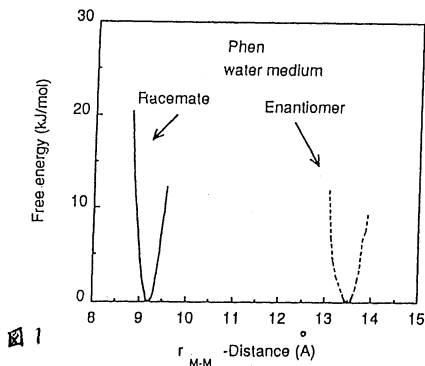


図 1

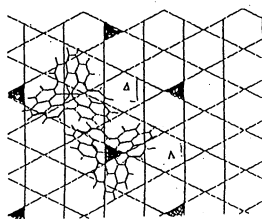


図 2

a) ラセミ混合物

### (3) モンテカルロシミュレーション

粘土への金属錯体の吸着熱平衡分布はモンテカルロ-メトロポリス法を用いて算出した。粘土の平面には周期境界条件を適用した。粘土のクラスタモデルとして40個の $[SiO_4]^{4-}$ 、 $[AlO_4]^{5-}$ をユニットセルに選んだ。この系が温度300Kで熱平衡に達した後、10万回モンテカルロシミュレーションを試行して系の平均吸着エネルギーを算出した。また、この系の自由エネルギーから安定な配置を求めた。さらに水溶液における吸着のシミュレーションには、水を距離に依存する誘電力をもつ連続体として扱った。

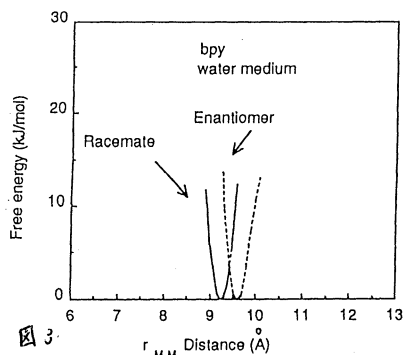


図3

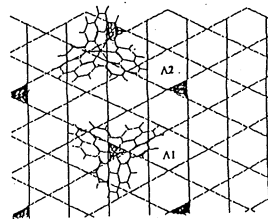


図4

b) エナントオマー

### 3. 研究成果

(1) 4面体層に吸着した単体の金属キレート $[M(phen)_3]^{2+}$ 1個の金属キレートを粘土の4面体層間にインターカレートさせた場合を理論的に解析した。粘土の層間距離を10Å-20Å変化させて金属キレートの吸着エネルギーを算出した。温度300Kにおける熱平衡分布の解析の結果、粘土の層間距離11Åの時が最も安定な吸着エネルギーを持つことがわかった。この結果はX線解析の実験から得られた11.3Åと一致している。また、金属キレートは層間距離や水分子の存在に依らず、C<sub>3</sub>軸を4面体層の面に垂直にして配向していることがわかった。このことも、電気二色性の実験結果と一致する。金属キレートの吸着安定位置は配位子の上下端の3つの水素原子が4面体層の上下層の六角形の穴の中心に位置していることがモンテカルロシミュレーションにより推定された。

(2) 金属キレートのラセミ混合物、およびエナントオマーの粘土への吸着相互作用のモンテカルロシミュレーションによる比較

$[M(phen)_3]^{2+}$ 金属キレートの粘土への吸着を水溶液を含む系で調べた結果を以下に示す。図1に水溶液中の2つの金属キレート間距離に対する自由エネルギーを示す。ラセミ混合物ではエナントオマーの場合より約4Åの距離だけ両錯体が近づいた位置で安定な自由エネルギーを持つ。また、相互作用エネルギーはラセミ混合物の方が約2KJ/mol安定である。 $[M(phen)_3]^{2+}$ の粘土への吸着ではラセミ混合物の方がエナントオマーよりも安定な吸着をすることが理論的にも明らかになった。この系の安定吸着位置のxy平面図を図2に示す。この図より、ラセミ混合物ではエナントオマーよりもコンパクトな会合体を作って吸着していることがわかる。配位子間のファンデアワールズ力が安定な錯体の会合体の形成に寄与している。

$[M(bpy)_3]^{2+}$ 金属キレートに対しても同様なシミュレーションをおこなった。図3に自由エネルギーを示す。このキレートの場合は、ラセミ混合物、エナントオマー共に錯体間距離が約9.3Åの位置で自由エネルギーが最小となり、両者の吸着の差異は見出せなかった。2個の錯体間の平均相互作用エネルギーは $[M(phen)_3]^{2+}$ の方が $[M(bpy)_3]^{2+}$ よりも約50KJ/mol安定である。このように配位子の形状に依存した錯体間の相互作用の相違を明らかにした。

### 4. 発表

- 佐藤、山岸、加藤 J. Phy. Chem. 96 9377 (1992)  
 佐藤、山岸、加藤 J. Phy. Chem. 96 9382 (1992)  
 佐藤、山岸、加藤 J. Am. Chem.Soc. 114 10933 (1992)

分 DP6 施  
実 19,977  
許 20,000

化学反応の ab initio 計算による研究

Ab Initio Study on Chemical Reactions

○長岡伸一、伊藤慎吾、森本仁士、山本修太郎（愛媛大理）

### 1. 研究目的・内容

本年度我々は、(1)励起状態におけるプロトン移動反応、(2)ビタミン E の抗酸化反応、(3)ピリジン類の低位三重項状態の研究を行った。本稿においては(1)の研究のなかの、「2,2'-ビピリジルジオールの励起状態におけるプロトン移動と波動関数の節」について述べる。この研究は、長岡伸一とお茶の水女子大学の長鳴雲兵の共同研究である。

最近、励起状態におけるプロトン移動に興味を持たれ、種々の研究が行われている。我々は、サリチルアルデヒド(OHBA)のプロトン移動の電子状態依存性は波動関数の節のでき方による状態の安定化を考慮すると容易に説明できることを示した<sup>1)</sup>。ππ'型最低励起一重項状態(S<sub>1</sub>(π)状態)では波動関数に節が1個できるが、そのでき方は図1に示すとおりであるためエノル型の構造が安定となり、プロトン移動が起こる。ππ'型最低励起三重項状態(T<sub>1</sub>(π)状態)のプロトン移動についても同様に説明できる。

最近、2,2'-ビピリジルジオール(BP(OH)<sub>2</sub>)のT<sub>1</sub>(π)状態の安定構造は、1個のプロトンが移動した構造(SPT)ではなく、2個のプロトンが移動した構造(DPT)であるという報告がなされた<sup>2)</sup>。先に述べた節の考えによるとT<sub>1</sub>(π)状態の安定構造はSPTであり(図2)、この報告と一致しない。この不一致の理由を明らかにするためにBP(OH)<sub>2</sub>のT<sub>1</sub>(π)状態の ab initio 計算を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

ab initio SCF計算は、基底関数にSTO-3Gを用い、GAUSSIAN 82と86を使って行った。最適化構造はUHF-SCF法で求め、その構造に対するエネルギーをMP4DQ法で求めた。基底状態の最適化構造に対するsecond-order CI計算は、GAMESSを使って行った。考慮した配置の数は、25320個であった。

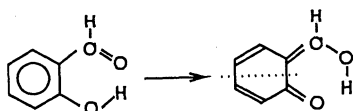
### 3. 研究成果

UHF-SCF法の結果では、SPTのエネルギーはDPTより5.3kcal/mol低く、節の考えと一致する。ところが、状態間混合の寄与を考慮するMP4DQ法では逆にDPTの方が6.6kcal/molだけ安定になる。こうした計算結果は次のように解釈される。OHBAのS<sub>1</sub>(π)状態やT<sub>1</sub>(π)状態はHOMOからLUMOへの一電子励起で表される<sup>1)</sup>。そこで、節の考えは、一電子励起に基づいて導かれた。しかし、BP(OH)<sub>2</sub>のT<sub>1</sub>(π)状態は、実際には一電子励起では充分表すことができず、状態間混合の寄与が多い。そこで、一電子励起に基づく節の考えで予想したり、状態間混合をあらわに取り込まないUHF-SCF法で計算したりすると、SPTの方がDPTよりも安定になってしまうが、実際にはDPTの方が安定であると考えられる。

CI計算を行うと、HOMOからLUMOへの一電子励起の電子配置の係数は、0.65と求められ、1よりかなり小さい。又、係数の絶対値が0.1を越える配置が6個も有ることが判った。このように、BP(OH)<sub>2</sub>のT<sub>1</sub>(π)状態は、実際にHOMOからLUMOへの一電子励起では充分表すことができず、状態間混合の寄与が多いことがCI計算によって確かめられた。

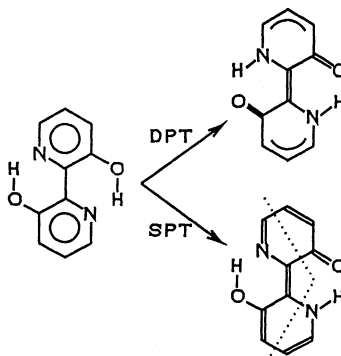
図1 OHBAのプロトン移動

点線は波動関数の節を示す。



- 1) S. Nagaoka et al., J. Phys. Chem., 92, 166 (1988).
- 2) F. W. Langkilde et al., Chem. Phys. Lett., 190, 305 (1992).

図2 BP(OH)<sub>2</sub>のプロトン移動



#### 4. 出版実績 (一部を示す)

##### (1) 励起状態におけるプロトン移動反応

- 1) S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, E. Hoshimoto, and N. Hirota, Investigation of the Lowest Excited Triplet States of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole by Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Molecular Orbital Calculations, Chem. Phys. Lett., 192, 532 (1992).
- 2) 長岡、プロトンが移動しない「プロトン移動反応」、化学、印刷中。
- 3) S. Nagaoka and U. Nagashima, Ab Initio Study of Intramolecular Proton Transfer in the Triplet State of 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol, Chem. Phys. Lett., submitted.

##### (2) ビタミンEの抗酸化反応

- 1) S. Nagaoka, K. Sawada, Y. Fukumoto, U. Nagashima, S. Katsumata, and K. Mukai, Mechanism of Prooxidant Reaction of Vitamin E. Kinetic, Spectroscopic, and ab Initio Study of Proton-Transfer Reaction, J. Phys. Chem., 96, 6663 (1992).
- 2) K. Mukai, Y. Uemoto, M. Fukuhara, S. Nagaoka, and K. Ishizu, ENDOR Study of the Cation Radicals of Vitamin E Derivatives. Relation between Antioxidant Activity and Molecular Structure, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2016 (1992).
- 3) S. Nagaoka, K. Mukai, T. Itoh, and S. Katsumata, Mechanism of Antioxidant Reaction of Vitamin E. 2. Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Calculation, J. Phys. Chem., 96, 8184 (1992).

##### (3) ピリジン類の低位三重項状態の研究

- 1) S. Akiyama, S. Yamauchi, N. Hirota, and S. Nagaoka, Lowest Triplet State of 4-Cyanopyridine Studied by Time-Resolved EPR, Phosphorescence, and ab Initio Calculation, J. Phys. Chem., 97, 40 (1993).

##### (4) その他

- 1) 長岡、大学院教育におけるパーソナルコンピュータを用いた分子軌道法の実習、化学と教育、40, 600 (1992).

分	DQφ施
実	10,604
許	11,600

電子相関を考慮した分子の電子状態の研究

Study on the electronic states of molecules with consideration of electron correlation effects

○山本茂義 (中京大学教養部)

### 1. 研究目的・内容

電子相関効果を考慮し、分子の電子状態を高精度で計算する理論的方法・ソフトウェアを開発する。化学反応過程の追跡、遷移金属錯体などへの応用をねらっているため、基底状態のみならず開殻系・励起状態も扱えることが必須の条件である。本研究は名古屋大学平尾公彦教授と共同で進めている。また、大型分子を対象としたCASSCF計算、大規模基底関数を用いたCASSCF計算のためのプログラムJASON2の保守・開発も行っているが、メタルポルフィリンを対象とした応用計算は九州工業大学柏木浩教授の課題で行っている。

### 2. 研究方法・計算方法

Hirao により提唱されたgeneralized SAC法 (GSAC 法) のパイロットプログラムを作成し、H<sub>2</sub>O分子でその有効性を検証する。GSAC法の詳細は紙面の関係上省略する。K. Hirao, J. Chem. Phys., 95, 3589 (1991) を参照されたい。

H<sub>2</sub>Oの平衡核間距離をReとし、1.0 Re, 1.5 Re, 2 Re の3点でDZ基底関数を用いてエネルギーを求める。こ

の系の計算は多くの研究者により、SAC, full-CI, MRCISD, MRLCCM, MEGなどの方法で計算されており、それらとGSAC法を比較することができる。

### 3. 研究成果

CASSCF 解を0次の波動関数とするが、CASSCFのactiv 軌道は、O-H結合の乖離を表現しうる最小の4軌道とした。即ち、酸素のローンペア軌道1b<sub>1</sub>を除いた、3a<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>, 2b<sub>2</sub>である。エネルギー値をTable 1に示す。この表中でGSAC/RHF, GSAC/CASSCF-4の行が本結果である。GSAC/RHFは4個のactive軌道を用いるが、RHFで得られたMOを使用するものであり、GSAC/CASSCF-4はCASSCF-4で得られたMOを用いるものである。結果は意外にも、GSAC/RHFの方がGSAC/CASSCF-4より良い。GSAC/RHFはこの表で最もfull-CIに近い値を与える。full-CIとの差はReで0.04 mHartreeと小さく、2 Reでも0.7 mHartreeである。これはGSAC法の有効性を証するものである。一方、GSAC/CASSCF-4ではfull-CIとの差は2-3 mHartreeである。GSAC/CASSCF-4が良い結果を与えない原因は、酸素のローンペア軌道をactive軌道から除いたために、0次関数であるCASSCF-4解自身が良くないためであると考えている。実際、CASSCF-4 MOを用いたGSAC計算では nondynamical correlation effects を記述するT演算子に、(1b<sub>1</sub>)(1b<sub>2</sub>) → (2b<sub>2</sub>)(2b<sub>1</sub>) および (1b<sub>1</sub>)(3a<sub>1</sub>) → (4a<sub>1</sub>)(2b<sub>1</sub>) という励起が比較的大きいweightで混じっている。これらは全て1b<sub>1</sub>軌道を巻き込んだCA → AV型の励起であり、1b<sub>1</sub>軌道のreorganizationのために混じってきていると考えられる。従って、逆に1b<sub>1</sub>軌道active軌道に含めて計算をすれば良好な結果が得られであろう。今回はパイロットプログラムという性格上、active軌道を5個に上げた計算は



できなかつた。今後の課題としたい。

以上は基底状態のエネルギーであったが、Nakatsujiらにより励起エネルギーが full-CI で計算されており、比較に用いることができる。GSACで求めた励起エネルギーをTable 2 に示す。RHF MOを用いたGSAC/RHFの結果は第1励起エネルギーで、full-CIとの差が0.024 eV、第2励起エネルギーでも差は0.056 eVであり、非常に良好である。励起状態の全エネルギーもfull-CIとの差は非常に小さい。GSAC法が、基底状態のみならず励起状態の計算にも有効であることを示している。ところが、CASSCF-4 MOを用いたGSAC/CASSCF-4の結果はGSAC/RHFより劣る。これは、基底状態のところでも述べたのと同様であるが、CASSCF-4 MOが良くないためである。このことは、CASSCF-4 MOを用いたT空間のCIで得られる第1励起エネルギーが27.2980 eVと過大評価されることから窺える。ちなみに、RHF-MOを用いたT空間でのCIでは、励起エネルギーは11.3541 eVであり、full-CIの値10.8399 eVにより近い値になっている。active軌道に1b1軌道も加えた計算が求められる。

**Table 1**  
Energies of the  ${}^1A_1$  ground state of  $H_2O$  at the various geometries (in hartree).

Method / MO	Dimension	Bond length		
		Re	1.5 Re	2.0 Re
RHF	1	-76.00984	-75.80353	-75.59518
CASSCF-4	12	-76.06288	-75.92434	-75.82722
SAC-A/RHF	361	-76.15626	-76.00864	-75.89042
SAC-B/RHF	361	-76.15618	-76.00933	-75.90146
CCSD/RHF	361	-76.15608	-76.00893	-75.89591
MRCISD/CASSCF-4	3277	-76.15581	-76.01227	-75.90325
MRLCCM/CASSCF-4	-	-76.15790	-76.01373	-75.90415
MEG4/CASSCF-6	736 ~ 1140	-76.15696	-76.01345	-75.90419
GSAC/RHF	1803 ⊗ 89	-76.15791	-76.01397	-75.90450
GSAC/CASSCF-4	1803 ⊗ 89	-76.16004	-76.01769	-75.90691
full-CI	256473	-76.15787	-76.01452	-75.90525

**Table 2**  
Total energies and the excitation energies (EEs) for the  ${}^1A_1$  ground and excited states of  $H_2O$  calculated at the equilibrium geometry by the SAC/SAC-CI, GSAC, and full-CI methods.

State	Method / MO	Total energy (hartree)	EE (eV)	EE - EE(full-CI) (eV)
$3a_1(n) \rightarrow 4a_1$	SAC-CI/RHF	-75.76116	10.7511	-0.0888
	GSAC/RHF	-75.76045	10.8156	-0.0243
	GSAC/CASSCF-4	-75.73725	11.5046	0.6647
	full-CI	-75.75951	10.8399	0.0
$1b_2(\sigma) \rightarrow 2b_2$	SAC-CI/RHF	-75.45442	19.0981	0.0423
	GSAC/RHF	-75.45557	19.1117	0.0560
	GSAC/CASSCF-4	-75.45602	19.1573	0.1015
	full-CI	-75.45758	19.0558	0.0

#### 4. 発表・出版実績または予定

山本, 柏木, ISKIT'92, 92年7月九州工業大(飯塚).

山本, 柏木, 分子構造討論会, 92年9月同志社大(京都).

P. J. Jewsbury, M. Saito, S. Yamamoto, T. Kitagawa, 分子構造総合討論会, 92年9月同志社大(京都).

山本, 柏木, 生物物理学会, 92年11月大阪大(大阪).

山本, 柏木, 情報化学討論会, 92年11月京都大(京都).

山本, 平尾, Chemical Physics Letters, **204**, 315 (1993).

山本, 柏木, Chemical Physics Letters, **205**, 306 (1993).

山本, 柏木, Journal of Computational Chemistry, 投稿中.

分 DQ2 施  
 実 57,829  
 許 58,000

## 複合液体の非線形ダイナミクス

### Nonlinear Dynamics of Complex Fluids

○土井 正男、金田 行雄、関本 謙、福本 康秀、松本 充弘、白田 成男、シー ハワード（名大工）、  
 榎本美久（名大理、現在は名工大教養）

#### 【はじめに】

複合液体 (complex fluids) とは高分子・コロイド・ミセル・液晶など内部にメソスコピックなスケールの構造を持つ液体であり、弱い外場により大きな構造変化を起こして顕著な非線形性を示すことから、基礎科学の立場からも応用面からも極めて重要な系である。我々は、このような液体の非線形動的挙動—構造形成・揺らぎ・流動など—を解明することを目的として研究を進めている。一方、水やアルコールに代表される会合性液体も、液体中で水素結合のネットワークを形成して特有のメソスコピックな構造性を示し、種々の特異な物性の原因となっている。そうした会合性液体のつくる自由表面（気液界面）の分子レベルでのダイナミクスの解明を、新たなサブプロジェクトとしてスタートさせた。本年度は、

- 1) 平行平板間での電気粘性流体の挙動
- 2) ゲル電気泳動法における DNA の挙動
- 3) 液体表面での蒸発・凝縮の分子動力学

を課題として、主として分子動力学 (MD) 法を用いた大規模な計算機実験を行い、以下に述べるような成果を挙げている。

#### 【電気粘性流体の kinetics】

電気粘性効果 (ER 効果) とは、電場を加えると流体の粘性が著しく増加する現象で、機能性流体素子として自動車のブレーキ・防振材・油送管のバルブ等、様々な応用が考えられている。直径数  $\mu\text{m}$  の微粒子を絶縁性の溶媒に分散させた系に電場を加えると、誘起された双極子間の相互作用により微粒子が鎖状の凝集体を形成し、ER 効果が発生すると考えられている。こうした凝集体の形成過程のダイナミクス、ならびに凝集体の構造と ER 効果の関連を解明するため、我々は計算機を用いて微粒子の従う運動方程式を解き、ER 効果の微視的な機構を研究してきた。今年度は、このような流体を非一様な流れの場に置いたときの問題、ならびに粒子間相互作用の起源を取り扱った。

#### 1. 平行平板間を流れる ER 流体の速度分布 [1]

平行平板電極の間におかれた微粒子分散系が、両端の圧力差によって流れている場合を考える (図1)。電場が加えられると粒子に電気双極子が誘起され、その相互作用により電場方向にのびた鎖状のクラスターができる。クラスターがなければ流体の流れは Poiseuille 流になるはずであるが、鎖状クラスターができることで速度分布は変化し、また全体の流量も電場に依存して変わる。こうした現象を解明するために、我々は次のようなセルフコンシステントな取扱いを提案した。

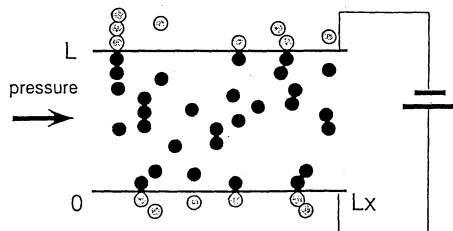


図1: 平行平板間を流れる ER 流体。

粒子は直径  $a$ 、誘電率  $\epsilon$  の絶縁体の球であるとし、溶媒は粘性率  $\mu$ 、誘電率 1 の絶縁体であると仮定する。粒子に働く力は、次のようなものである: 1) 他の粒子からの力: 各々の粒子に  $\mathbf{p} \equiv (\pi/2)\epsilon_0(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)a^3 \mathbf{E}$  の双極子が誘起され、

双極子-双極子相互作用が生じる。また、剛体斥力も考慮しなければならない。2) 電極からの力: 電極と粒子の相互作用は、電極に関する鏡映位置のイメージ粒子との相互作用として扱うことができる。3) 流体からの力: 粒子が流体から受ける抵抗力は Stokes の法則によって考慮した  $[F_i^{hydro} = \zeta(V(R_i) - R_i)]$ 、ここで  $V(r)$  は場所  $r$  における流体の平均速度である]。

通常の実験条件では、Reynolds 数が非常に小さいので慣性の効果を無視することができ、粒子の運動方程式は

$$\zeta(V(R_i) - R_i) + F_i^{particle} + F_i^{wall} = 0$$

となる。流れ  $V_x$  は、粒子分布の平均から次式のように計算できる。

$$\mu \frac{d^2 V_x}{dy^2} = \frac{dp}{dx} - \frac{1}{L_x} \sum_i \delta(y - R_{iy})(F_{iy}^{particle} + F_{iy}^{wall})$$

圧力勾配  $dp/dx$  を与えて、この両式を連立して解くことで、粒子の速度と流体の流れを同時に計算しながら MD シミュレーションを行うことができる。圧力が小さいときには電極間をつなぐ大きなクラスターが見られるが、圧力を高くするとこうしたクラスターは壊され流動が起こる。この時、電極付近の流動層と中心部の固体層の 2 層に分かれて流動するように見える (図 2)。

実際のシミュレーションは FORTRAN による MD プログラムを自作の上、分子研電子計算機センター (S820) および研究室所有のワークステーションで実行した。流体の速度場と粒子の速度をセルフコンシステントに解く必要があるため、数百個の粒子系が限度であったが、この範囲では、特に強い粒子数依存性は認められなかった。

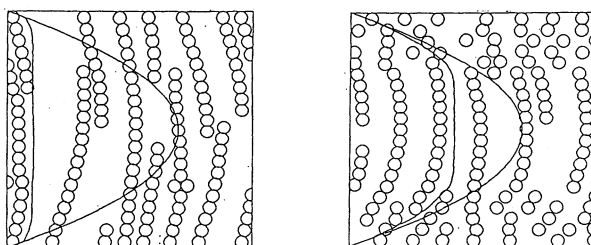


図 2: ER 流体シミュレーションのスナップショット。(左) ずり速度が小さい場合、(右) ずり速度が大きい場合。

## 2. ER 粒子間相互作用の解明 [2, 3]

従来、ER 効果は粒子の誘起双極子相互作用による鎖状凝集体の形成で説明されてきた。しかしながら、1) シリカ粒子系の ER 効果は粒子の含水率に大きく依存する、2) シリカ粒子 ER 流体は顕著な非線形電流-電圧特性を示し、かつ電流の大きさと応力には強い相関がある、3) 希薄な分散系を直流電場の下で顕微鏡観察すると、粒子が電極間を激しく往復運動しているのが見られる、など従来のモデルでは説明できないような現象があり、我々は、ER 効果には粒子内に吸着された水が積極的な役割を果たしているのではないかと考えるに至った。すなわち、電場によりシリカ粒子内部の水が電場の集中する粒子間隙にしみだし、これが応力の原因になっているという新しいモデルを考えた。現在、こうした水の効果をいれた計算機シミュレーションを行っており、結果の一部は既に発表しているが、更に研究を進める予定である。

## 【ゲル電気泳動法における DNA のダイナミクス】

ゲル電気泳動法は DNA の分離解析に欠かせない技術であるが、定常電場の下では鎖長の大きい分子が分離できないという困難がある。このため、種々の非定常電場を用いる方法が開発されているが、制御パラメタの最適化のためには、非定常電場下における荷電高分子のダイナミクスを解明する必要がある。この目的のため、我々はゲル中の DNA 分子をモデル化し、溶媒からの熱的揺らぎも含めた計算機実験 (Brownian dynamics, BD 法) を行うことにより、その動的挙動を明らかにしようとしている。

### 1. モデルの構築 [4]

ランダムに障害物 (ゲル繊維) が配置された 2 次元平面上を、多数連結されたセグメントが外場に従って移動していくという DNA モデルを開発した。連結部には弾性エネルギーに対応したポテンシャルを用いることで、重要な実験パラメタである DNA の持続長を表現できるようになっている。

分子研の S820 を用いたベクトルマシン対応の BD プログラムを作成し、高速化を図った。種々の条件（鎖長・電場強度・ゲル密度）におけるシミュレーションの結果、このモデルが顕微鏡での直接観察に対応した形態変化を示すことが確認され、定常電場での速度も実験とほぼ対応した結果が得られ、このモデルの有効性を示すことができた。

また、電場方向を切り替えると、新しい電場方向に分子形態が追従するための時間遅れが存在することも見え、パルス電場法で用いられる経験的なパルス周期との関連が示唆された。

## 2. 定常電場での周期的運動の観測 [5]

このモデルを用いて、定常電場における DNA 鎖の動的挙動を解析した。図3はその一例である。電場強度が一定であるにも関わらず、分子の挙動には明らかに周期性がみられる。これは、分子が障害物に引っかかって遅くなったり、障害物からはずれてすばやく移動したりをかなり周期的に繰り返していることを示している。この周期性は、速度や慣性半径の自己相関関数を計算することで定量的に見積もることができ、予想通り、その周期は鎖長・電場強度・ゲル密度に強く依存することが見いだされた。その物理的な原因については現在さらに検討を進めているところだが、最近、こうした定常電場中の周期運動が我々の行った実験でも観察されており [6]、定量的にもよく一致している。

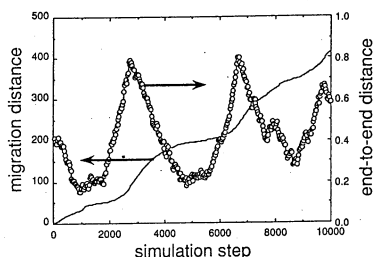


図3：定常電場中を泳動するモデル DNA の時間変化。(左軸) 泳動距離、(右軸) 末端間距離。

我々は、こうした周期性が、非定常電場電気泳動法での分離を可能にしている要因であると考えており、さらに研究を進めていく予定である。

## 【液体表面の分子動力学】

液体の蒸発・凝縮は化学・化学工学における基本プロセスの1つであるが、その分子論的な描像はほとんど分かっていない。特に、近年の分子線や衝撃波管を用いた実験など実験技術の進歩によって、会合性液体における蒸発凝縮がいわゆる単純液体とはかなり異なっているらしいことが示唆されている。我々は、こうした会合性液体の表面現象の特徴を、MD法を用いた分子シミュレーションで明らかにする計画をたてた。

### 1. メタノールの多量体蒸発 [7]

室温におけるメタノールの液体表面を、864個のメタノール分子を用いたマイクロカノニカルMD法で調べた。基本セル中に10分子程度の厚さを持つ液体膜を作り、その両面を気液界面と考えて解析を行った。

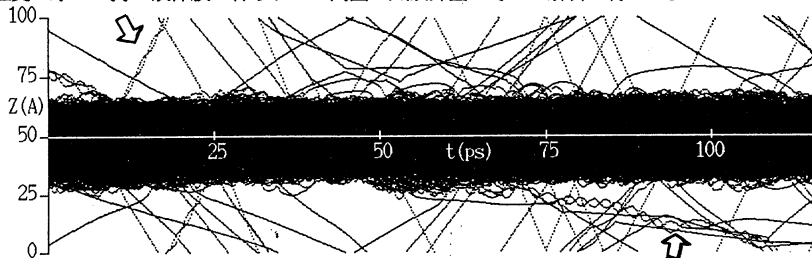


図4：メタノール液膜のMDシミュレーションでの分子の軌跡。螺旋状の軌跡(矢印)は、2量体での蒸発を示す。

図4は、各分子の軌跡の界面法線方向への射影の時間変化である。中央液体部分の上下に、蒸発凝縮する気体分子の軌跡が何本も見える。矢印で示されているように、2量体を形成したままの蒸発も何例か観測され、最近の分子線実験の報告を裏付けている。

図5は、1つの分子が液相中から蒸発し（周期境界条件のため）再び凝縮するまでの軌跡と、エネルギー変化である。凝縮過程においては、解放される余剰なポテンシャルエネルギーが周りの分子に受け渡されて緩和するのであるが、平均の緩和時間は5-10 ps程度である。興味深いのは、気相から飛び込んできた分子が必ずしも常に凝縮するとは限らないことで、図5の通り、時として液面で反射される場合も観測された。メタノールのような会合性液体では、分子が強く表面配向することが我々の以前の研究で分かっており、凝縮モードとの関連を今後追求する計画である。

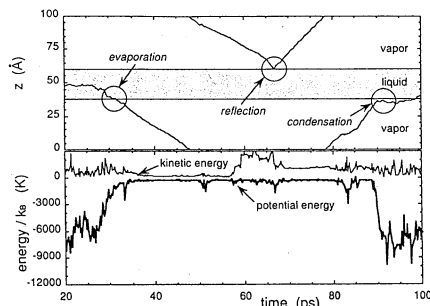


図5: メタノール液膜シミュレーションでの1つの分子の軌跡（上図）とエネルギー変化（下図）。

## 2. 蒸発・凝縮速度 [8]

会合性液体の凝縮速度が単純液体よりも小さいという実験報告があり、主として、先に挙げた界面での入射分子の反射によるものと説明されてきた。こうした現象を確かめるため、Lennard-Jones 流体の液体表面の MD シミュレーションを併せて行い、メタノールとの比較を行っている。界面付近での多彩な現象のために、こうした分子レベルでの凝縮速度の見積りは困難であったが、我々は、自己相関関数を用いて凝縮速度と界面での反射の割合を見積もる方法を考案した。LJ 流体とメタノールの場合に適用した結果、両者には特に大きな相違がみられないことが分かった。

従って、実験的に示唆されている会合性液体の蒸発凝縮の特異性は、従来とは別の角度から再考察する必要がある。現在、化学反応論などの援用を検討しているところである。

## 3. 混合系の液体表面 [9 - 11]

混合系の場合には、さらに、溶質の界面吸着の現象が重要となる。我々は、室温において、水-メタノール混合系の MD シミュレーションからこうした表面吸着等を種々の組成において研究した。

水、メタノールいずれもそれ自身が強い表面配向性を持っているのであるが、混合することによりその配向が強まること、その結果、表面電位が特異な組成依存性を示すことを見いだした。これは、最近の表面電位測定でも支持されている。この特異性は、メタノールの割合が 20-30% の付近に強く見られるが、ちょうどこの組成で、液体表面がメタノール分子で覆われてしまうことが分かった。

こうした会合性液体混合系の挙動は、簡単な格子気体模型によって定性的に説明できることを報告した。

## 【出版実績】

- [1] H. Tamura and M. Doi, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **61** 3984 (1992).
- [2] H. See, H. Tamura, and M. Doi, submitted to *J.Phys.D.*
- [3] H. Tamura, H. See, and M. Doi, submitted to *Int.J.Mod.Phys.*
- [4] M. Yagi, M. Matsumoto, and M. Doi, in *Computer Aided Innovation of New Materials II* (ed. by M. Doyama et al.) 311 (Elsevier, 1993).
- [5] M. Matsumoto and M. Doi, *Mol.Simulation*, in press.
- [6] Y. Masubuchi, H. Oana, K. Ono, M. Matsumoto, M. Doi, K. Minagawa, Y. Matsuzawa, and K. Yoshikawa, submitted to *Macromolecules*.
- [7] M. Matsumoto and Y. Kataoka, *Phys.Rev.Lett.*, **69**, 3782 (1992).
- [8] M. Matsumoto and Y. Kataoka, *Mol.Simulation*, in press.
- [9] M. Matsumoto, Y. Takaoka, and Y. Kataoka, *J.Chem.Phys.*, **98**, 1464 (1993).
- [10] M. Matsumoto, H. Mizukuchi, and Y. Kataoka, *J.Chem.Phys.*, **98**, 1473 (1993).
- [11] M. Matsumoto and Y. Kataoka, in *Computer Aided Innovation of New Materials II* (ed. by M. Doyama et al.) 261 (Elsevier, 1993).

令 DQ7 施  
 実 9.791  
 計 15.600

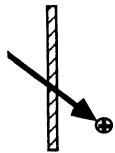
## 多価重イオンによる二次電子励起の研究

Study of Secondary Electrons from Heavy Ions

○大槻義彦, 氷沢和也, 酒井秀樹, 田中治雄 (早大理工), 小山昭雄 (理化研)

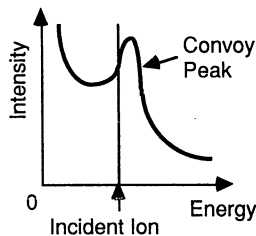
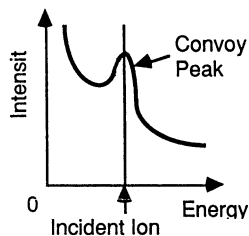
### 1. 研究目的・内容

イオンビームを固体薄に貫通させて二次電子を測定する実験では、その速度分布が、入射イオンとほぼ同速度のところにピークを持つことが観測されている。この二次電子をコンボイ電子という。



コンボイ電子とは、入射粒子とほぼ同方向、同速度で出てくる二次電子のことである。以前行われた実験では、荷電粒子を固体表面すれすれに入射させ、二次電子の速度分布を測定している。

その結果、コンボイ電子のピークが入射粒子の速度よりも大きな値をとることが観測された。これをコンボイ電子の加速という。



固体との相互作用における荷電粒子の動的効果は、荷電粒子がフェルミ速度以上で走る時、表面に励起される分極が、荷電粒子の動きについていけず、後方にシフトすることにより見いだされる。そこで、ウェイクポテンシャルと鏡映ポテンシャルを考慮し、これらを鏡映電荷の遅れとして取り入れた。この鏡映電荷の遅れが、コンボイ電子の加速の原因となることが理論的に示されている。

このモデルにもとづくシミュレーションでは、多価重イオンを用いている。多価重イオンは、電荷が大きいため、コンボイ電子による鏡映電荷は無視している。しかし、入射イオンが軽イオンの場合には、イオンの電荷が小さいので、コンボイ電子の電荷は無視できない。そこで、このモデルにおいてはコンボイ電子による鏡映電荷も取り入れて、シミュレーションを実行した。

### 2. 研究方法・計算方法

荷電粒子が、固体表面を固体表面と平行に走る場合に励起される動的ポテンシャルは、Kawaiによって求められている。

Kawaiによると、ポアソン方程式

$$\Delta\phi(\mathbf{r},\omega) = -4\pi\rho(\mathbf{r},\omega)$$

$$\rho(\mathbf{r},\omega) = \frac{1}{\epsilon_p(\omega)}\rho_0(\mathbf{r},\omega)$$

誘電関数

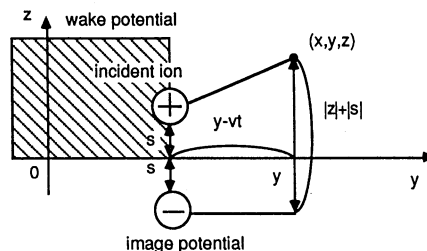
$$\epsilon_p(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

荷電粒子が表面に平行に走るとして、

$$\rho_0(\mathbf{r},t) = Ze\delta(x)\delta(y-vt)\delta(z-s)$$

以上の式から次のポテンシャルが求められている。

$$\phi = V - U - W$$

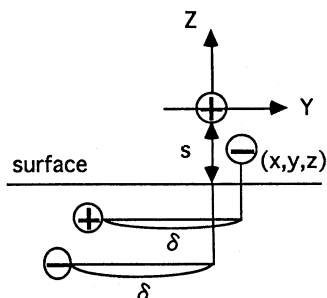


$$U = Ze \int_0^{\infty} J_0[(k|z| + |s|)] \exp[-k|y| - vt] \frac{(\frac{\omega_s}{v})^2}{k^2 + (\frac{\omega_s}{v})^2} dk$$

$$W = 2Ze \frac{\omega_s}{v} \sin[\frac{\omega_s}{v}(vt - y)] K_0[\frac{\omega_s}{v}(|z| + |s|)] \theta(vt - y)$$

ここで、 $V$ は入射イオン自身のクーロンポテンシャル、 $U$ は鏡映ポテンシャル、 $W$ はウェイクポテンシャルである(図1, 2)。

コンボイ電子の速度分布を計算するにあたり、入射粒子に対する鏡映電荷の遅れと、コンボイ電子の鏡映電荷の遅れを考慮したモデルが考えられている。実験ではすれすれ角で入射させているが、ここでは、計算を簡単にするために、イオンは表面と平行に走ると仮定する。コンボイ電子の感じるポテンシャルは、イオンに原点が固定された座標系から見て、



$$V(r) = -\frac{Ze}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{Ze}{\{x^2+(y+\delta)^2+(z+2s)^2\}^{\frac{1}{2}}} + \frac{e}{2[\delta^2 + \{2(z+s)\}^2]^{\frac{1}{2}}}$$

となる(図3, 4)。ただし、 $s$ は表面から入射粒子までの距離、 $\delta$ は鏡映電荷の遅れである。第一項は入射粒子のポテンシャル、第二項は鏡映ポテンシャル、第三項はコンボイ電子の鏡映ポテンシャルである。このポテンシャルからルンゲクッタ法を用い、電子の速度分布を計算した。ここで、入射イオンに束縛された電子と、固体中に入って行った電子は抜いてある。シュミレーション結果(図5, 6)は実験結果(M.Hasegawa, K.Kimura and M.Mannami, J.Phys.Soc.Jpn, 57, 1988)とよく一致している。

### 3. 研究成果

我々の理論は、ウェイクポテンシャルの効果を取り入れた、鏡映電荷に基づくものである。我々の理論に基づくシュミレーション結果は、実験結果とよく一致している。

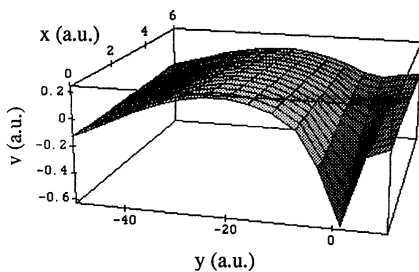


図1. Hの場合

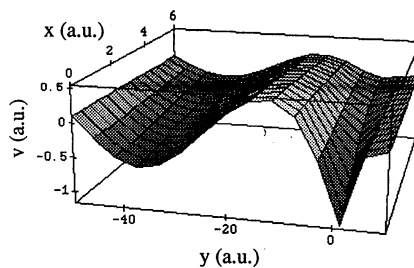


図2. Heの場合

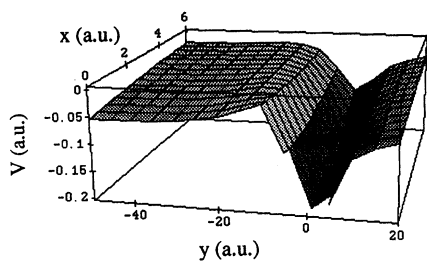


図.3 Hの場合

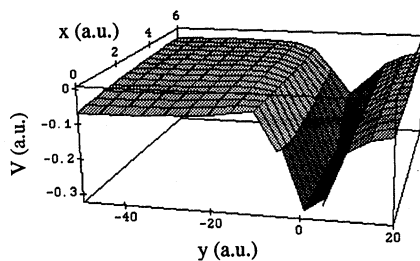


図.4 Heの場合

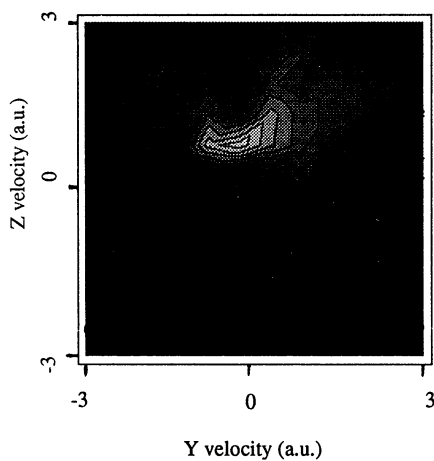


図.5 入射粒子Hの時の速度分布

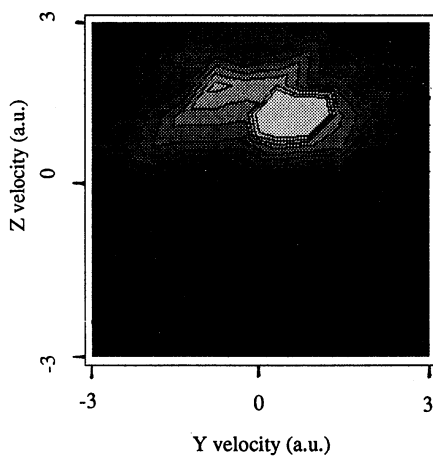


図.6 入射粒子Heの時の速度分布

#### 4. 発表・出版実績

飯高, 大槻, 小山他 日本物理学会 1990年3月(鹿児島)  
 飯高, 大槻, 小山他 第4回日本ソビエト固体内原子衝突国際会議 1990年9月(筑波)  
 飯高, 大槻, 氷沢, 小山他 Werner Brandt Workshop, November, 1990(Nara)  
 飯高, 小山 日本原子力研究所タンデム加速器研究会 1991年1月(茨城)  
 氷沢, 飯高, 大槻 日本物理学会 1991年3月(東京)  
 氷沢, 飯高, 大槻 14th International Conference on Atomic Collisions in Solids, July, 1991(uk)  
 飯高他 日本物理学会 1991年9月(札幌)  
 氷沢, 飯高, 大槻 日本物理学会 1992年3月(東京)





分 DRD 施  
実 23,775  
許 24,000

原子の多電子励起状態の構造とダイナミックス

Structures and Dynamics of Multiply Excited States of Atoms

○松澤通生、日野健一、唐建志（電気通信大学）

1. 研究目的・内容

二電子励起状態は多電子励起状態の最も簡単な場合であり、理論的観点からすれば、原子の二電子励起状態の構造とダイナミックスは線形三原子分子の構造や三体の化学反応における組替反応と深い関係をはくろ。その主たる違いは相互作用にある。二電子励起状態の問題はクーロン力により相互作用する三体問題であり、これは電子相関の問題に他ならない。ここでの理解と手法は反応理論に通じ、また、逆の場合も存在する。

電子相関の強い二電子励起状態を記述する方法として超球座標を用い H e 原子、H 負イオンの波動関数を生成し、その特に高い二電子励起状態の構造を調べ、また種々の二電子励起状態の関与する、衝突過程における電子相関の役割について理解を進める。さらに三電子励起状態の構造とダイナミックスの進展をはかりたい。

2. 研究方法・計算方法

二電子励起状態の波動関数を生成するために、超球座標を用いる。二電子の動径を変換により超動径と超角に変換する。前者は系のサイズを表し、後者は動径における相関を表すの便利である。相関の強い場合は、二個の電子はある意味で集団的な挙動を示すと云ってもよい。さらに以下のいずれかの方法、すなわち

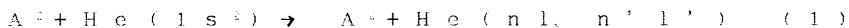
- i) 超動径を断熱パラメーターとする、断熱近似を行う、
- ii) 超動径について各チャンネルについての連立微分方程式を解く（超球緊密結合法）

の何れかにより波動関数を生成する。これらを用いて、H e 原子の光イオン化、H 負イオンの光電子脱離断面積の評価を行う。また陽子（反陽子）標の多価イオン衝突による二電子励起断面積の評価を行う。

衝突過程を記述する方法としては、半古典的方法を採用する。すなわち重粒子間の相対運動は古典的に扱い、十分速い衝突であるので、直線近似を採用する。その上で、Born 近似、歪曲波近似、緊密結合法等により、断面積の評価を行い、その機構を調べる。

3. 研究成果

- i) まず波動関数を超球座標の超半径を断熱パラメーターとし断熱近似により求めた H e 原子の波動関数により、以下の多価イオン衝突による数 MeV/u の入射エネルギー領域での二電子励起過程

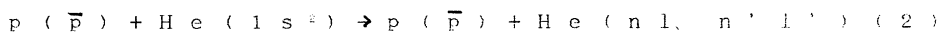


について、衝突径数法を用いて半古典近似により取り扱った。更に緊密結合法に基づき、断面積の計算を行った。上記過程で生成する二電子励起状態は自働電離状態であるが、その電離に対する寿命は衝突時間に比べて十分短いので、離散的束縛状態として扱った。特に電荷 Z が 6-9 の領域について、二電子励起過程の傾向則を調べ

た。電子相関の強い二電子励起状態では、原子内電子の集団的運動のモードが存在し、 $e-Ho-e$ のごとき線形原子分子と似た挙動をすること(分子モデル)が知られている。このモデルに基づくと、He原子は(1)の過程では、分子としての内部状態を不変に保つ傾向があることが分かった。 / 1、 2 /

i i ) 上記の断熱近似による取扱では、Heの二電子励起状態とそのバックグラウンドをなす連続状態との結合を考慮出来なかった。これに対し、二電子系の波動関数を離散的な二電子励起状態と連続状態を同一の基礎の上に取り扱う超球緊密結合法(Hyperspherical Spherical Close Coupling Method: H S C C法)を開発した。 / 3 / これは波動関数の透熱基底による展開、*diabatic-by-sector*法によるもので、すべての超球半径の領域にわたって良い精度で波動関数を生成できる。これを用いて、He原子の二電子励起状態に対応する励起エネルギー数十eV領域の光イオン化の断面積を評価した。放射光による実験とは良い一致が得られており、また新しい角相関励起モードが同定された / 4 /。さらにHe原子の非常に狭い共鳴についても実験とよい一致が得られている。

i i i ) H S C C法の応用として陽子(反陽子)衝突による数MeV/uのエネルギー領域での二電子励起過程



の放出電子スペクトルの計算を行った。衝突系の記述には衝突径数法を用い、波動関数はH S C C法により生成し、二電子励起状態と結合し連続状態も取入れた。なお連続状態は、エネルギーを離散化して考慮し、緊密結合法、Born近似等を用いてその機構を解析した。またHe原子の陽子衝突における放出電子スペクトルの実験との比較を行い良い一致が得られた。 / 5 /

v i ) He二重イオン化過程を研究するために、H S C C法を発展させてのHeの二重イオン状態を記述する強二次元マッキング法を開発しつつある。これにより漸近領域をよくあらわす外部波動関数とH S C C法により生成される内部領域の波動関数を矛盾なく接合して二重イオン化状態を精度良く表現できる。水素原子のs波散乱についてのテストが行われよい結果が得られている。s波以外の部分波も含めた取扱いが進行中である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) K. Moribayashi, K. Hino, M. Matsuzawa and M. Kimura  
Phys. Rev. A 46 1684 (1992)
- 2) K. Moribayashi, K. Hino, M. matsuzawa and M. Kimura  
Phys. Rev. A in press
- 3) J. -Z. Tang, S. Watanabe, and M. Matsuzawa  
Phys. Rev. A 46 2437 (1992)
- 4) J. -Z. Tang, S. Watanabe, M. Matsuzawa, and C. D. Lin  
Phys. Rev. Lett. 69 1633 (1992)
- 5) T. Morishita, K. Hino, S. Watanabe and M. Matsuzawa  
accepted for Int. Nat' i Conf. Phys. Electron. Atom. Coll.  
Aarhus Denmark (July 1993)

分	DR3 施
実	41,573
許	50,000

## GaAs表面-吸着子相互作用のモデル計算

Study of the Interaction of a Molecule with the GaAs(100) Surface

野々山信二（理研）

### 1. 研究目的、内容

本プロジェクトの目的は、局所近似密度汎関数法（LDF）により、固体表面の物性を電子論的に調べることにある。具体的内容は以下に示すようなものである。

- 1) GaAs(100)面-水素相互作用機構を吸着系の電子状態を計算することにより明らかにする。
- 2) GaAsの様々な面方位の表面における原子構造および、組成比を説明する簡単なモデルとしてelectron counting model が知られているが、表面に吸着子（水素）があった場合の原子配置をこのモデルによる説明が可能か、第一原理バンド計算により調べる。

### 2. 研究方法、計算方法

電子状態は、ノルム保存擬ポテンシャル、ガウス型基底関数系を用いて、局所密度近似による第一原理的バンド計算により求めた。最適構造はエネルギー勾配法により求めた。スラブの厚さは5層（または7層）、真空層は4層とし、単位胞を $(2 \times 2)$ とした。 $C_2$ 対称性により、スラブの両端面を等価な表面とした。計算はすべてAs 終端面に関して行った。

### 3. 研究成果

水素の表面被覆率が0.5 ML、1.0 ML の場合の電子状態計算を行なった。被覆率が0.5 ML の場合、3種の原子配置が考えられるが、これらはすべてダイマーを保持しており、電子数からelectron counting modelにしたがって、半導体となることが予想される。バンド計算の結果もelectron counting model からの予想どおりギャップのある電子構造となった。3構造の生成熟の順位、また、それぞれの原子位置は、すべて、このモデルを基に定性的な説明が可能である。また、これらの中の最も安定な構造のエネルギーを、 $(2 \times 2)$  As 欠損ダイマー構造のエネルギー及び、tight binding 模型による計算結果を参考にして、 $(2 \times 4)$  As 欠損表面のエネルギーと比較すると、ほぼ同程度であることがわかった。

水素の表面被覆率が1.0ML の場合、原子配置は、ダイマーを保持するもの及び、ダイマーが壊れるものの2種類が考えられ(Fig.1)、電子数から、前者は金属、後者は半導体となることが予想される。最適構造をFig. 2に示す。バンド計算の結果は後者の方がはるかに安定であることを示し、吸着率が0.5 ML の最安定構造に比べ、さらに0.45 eV/単位胞安定であった。電子状態は電子数からの予想どおり、前者が金属、後者が半導体となった。Fig. 3に状態密度を示す。金属となる構造が不安定であることはフェルミ準位近傍の電子密度(Fig. 4)により説明が可能である。フェルミ準位近傍の電子密度はAs-As anti-bondingの存在を示しており、過剰の電子がAs-As anti-bonding軌道

を部分的に占め、全エネルギーを高くするものと考えられる。

以上のようにGaAs(100)面は、吸着により大きな構造変化を伴う場合でも、electron counting modelにより吸着構造の安定性、電子状態を予想することが可能であることがわかった。electron counting modelは半導体清浄表面を説明するだけでなく、吸着系にも適用可能である。

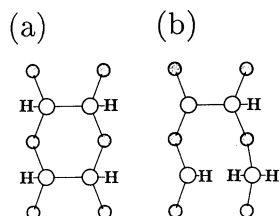


FIG. 1. The top views of the  $2 \times 2$  unit cell of the As-terminated GaAs(100) surfaces with the H coverage of 1 ML. Open and dotted circles indicate the As and Ga atoms, respectively, and the letters "H" denote the H atoms. Both structures have the same number of atoms per unit cell. All As dimers are retained in structure (a), while one of the dimers is broken in structure (b).

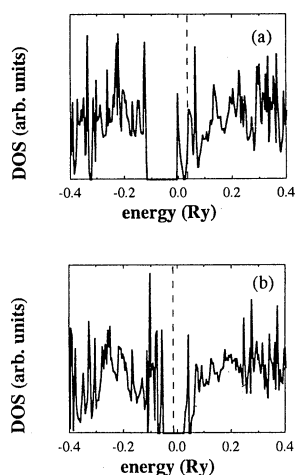


FIG. 3. The DOS of the structures of Fig. 2. Curves (a) and (b) correspond to the DOS of the structures of Figs. 2(a) and 2(b), respectively. The dotted lines indicate the positions of the Fermi level. The unit in the vertical axis, which is common in both (a) and (b), is arbitrary.

#### 4. 発表、出版実績または予定

Y. Miyamoto and S. Nonoyama, Phys. Rev. B46, 6915 (1992)

S. Nonoyama, Y. Miyamoto, Y. Aoyagi, and T. Sugano, Phys. Rev. B47, 7622 (1993)

野々山、宮本、青柳、菅野、レーザー科学研究、14, 156 (1992)

宮本、野々山、日本物理学会年会、92年9月 (東京)

野々山、宮本、青柳、菅野、第53回応用物理学会講演会、92年9月 (大阪)

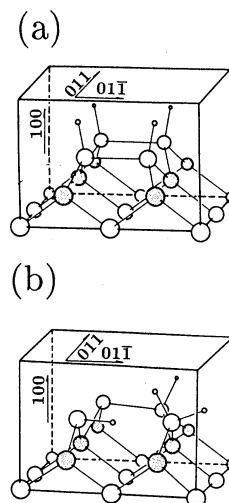


FIG. 2. The total-energy minimized atomic configurations. Structures (a) and (b) correspond to the structures with starting geometries of Figs. 1(a) and 1(b), respectively. Open and dotted circles indicate As and Ga atoms, respectively, and the small circles indicate the H atoms.

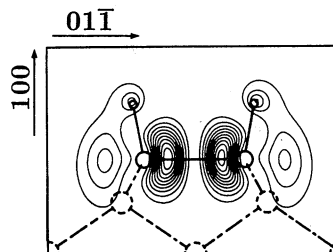


FIG. 4. The side view of the H-terminated As dimer in Fig. 2(a). The contour lines denote the partial charge density over the energy region from  $E_F - 0.1$  eV to  $E_F$  with maximum value of  $5.5 \times 10^{-3} e / (\text{a.u.})^3$ .

分子の構造および電子散乱断面積のab initio計算

分DS3施

実 31,904  
許 32,000

Ab initio calculations of the structures and electron scattering cross sections of molecules

○小中重弘、江川 徹、竹内 浩、藤原英夫、久世信彦、田辺政之、井川駿一、神田光代  
園見純一郎、奥山昌文、紙谷 希(北大理)

1. 研究目的・内容

有機分子の安定なコンホマーのエネルギーと構造をab initio計算で求める。計算結果を参考にして、気相または液晶溶媒中の分子構造とコンホメーションを気体電子回折及びNMR法により決定する。今回はジエチルメチルアミン(DEMA)、2-メチルチオフェン(2MT)、2,5-ジメチルチオフェン(DMT)、N-メチルピロール(NMP)、ピコリン酸メチル(PM)、MBBA(CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)について調べた。これらの分子には複数のコンホメーションが考えられるが、その存在比や構造は決定されていない。なおSCF、CI法により得られる分子波動関数を用いた電子散乱断面積の計算は今回は、行わなかった。

2. 研究方法・計算方法

プログラムGAUSSIAN86を用い、構造最適化、内部回転ポテンシャルの計算を実行した。DEMA、PM、MBBAの計算には4-21G基底、2MT、DMTについては3-21G\*基底を用いて、RHFレベルの計算を行った。さらにDEMA、PMについては、基準振動解析のため2次の力の定数を計算した。力の定数は実測振動数を再現するようにスケーリングを行った。またNMPについては6-31G\*\*基底で、MP2レベルの計算を行った。

3. 研究成果

**DEMA** エチル基に関する2面角の値が異なる6つのコンホメーションについて構造最適化を行った(図1)。エネルギー差から、存在比はTG':GG:TT:TG:G'G:GG'=40:26:11:17:6:0となった。スケール後の基準振動計算の結果と実測の気相の赤外スペクトルの比較から、TG'、GG、TT、TGの4つのコンホマーの存在が確認された。類似の構造パラメーター間の差を4-21G基底の計算値をもとに推定し、我々の測定した電子回折強度に対する最小二乗解析により構造パラメーターとコンホマーの存在比を決定した。気体電子回折法により決定された存在比はGG:TT:TG=46(39):35(27):19(30)となり、TG'の存在比は決定できなかった。

**2MT、DMT** 両分子共にメチル基の内部回転角を変えて、計算を実行した。2MTのメチル基のコンホメーション(図2)と内部回転障壁の計算値はマイクロ波分光および気体電子回折による実験結果をほぼ再現した。DMTの安定なコンホメーションは計算では図2に示したものとなった。しかし気体電子回折の結果では、DMTの平衡状態でのメチル基の内部回転角は理論計算結果と180°異なることがわかった。

**NMP** 以前に我々が行ったRHF/6-31G\*計算では、メチル基内の1つのC-H結合が環に垂直な配座(図3)が環と同一平面内にある配座より0.11 kcal/mol安定であった。得られた構造でさらにMP2/6-31G\*\*レベルでエネルギーを計算した。エネルギー差は0.15 kcal/molであり、両計算はマイクロ波分光法の結果(0.13 kcal/mol)をほぼ再現した。

**PM**  $\phi_1$ (N1C2C7O13)に関する内部回転障壁を計算した(図4)。その結果、骨格構造が平面である2つのコンホメーションが安定であった。 $\phi_1=0^\circ$ のコンホマーが $\phi_1=180^\circ$

のコンホマーより0.18 kcal/molエネルギーが低かった。計算結果を参考に気相での分子構造を決定した。液晶溶媒 (EBBA:MBBA=4:1)を用いた<sup>1</sup>H-NMRより直接結合定数を求め、骨格部分に気相中の $r_{\alpha}$ 構造を用いて $\phi_1$ の内部回転ポテンシャルを決定した。

**MBBA** この分子については構造最適化を直接実行するのは困難であるので、図5に示した4つのモデル化合物について計算を実行した。化合物1では $\phi_2=34^\circ$ 、化合物2では $\phi_1=180^\circ$ 、 $\phi_3=0^\circ$ 、化合物4では $\phi_1=-179^\circ$ 、 $\phi_2=41^\circ$ となった。化合物3については図6に示した5つのコンホマーについて計算を行った。これらの結果をもとに気体電子回折のデータを解析した。

4. 発表・出版実績または予定

佐々木、竹内、小中、木村 Int. J. Quantum Chem., 43, 701(1992)

竹内、小島、江川、小中 J. Phys. Chem., 96, 4389(1992)

竹内、杉野、江川、小中 J. Phys. Chem., 印刷中

田辺、竹内、小中 J. Mol. Struct., 投稿中

神田、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会 92年9月京都

久世、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会 92年9月京都

竹内、神田、今、小中 分子構造総合討論会 92年9月京都

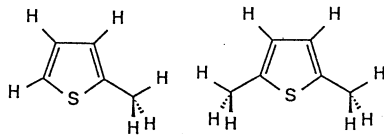


図2 2MT, DMT

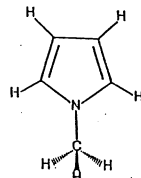


図3 NMP

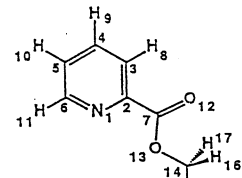


図4 PM

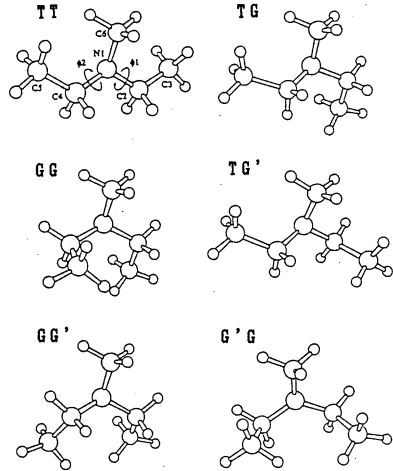


図1 DEMA

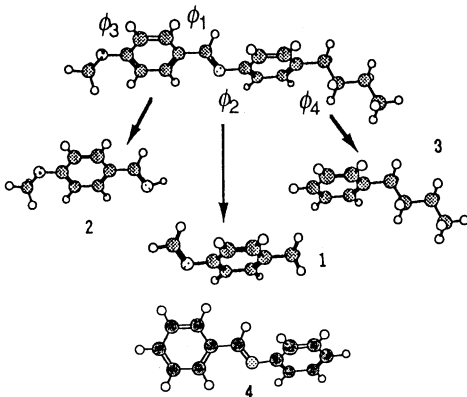


図5 MBBA

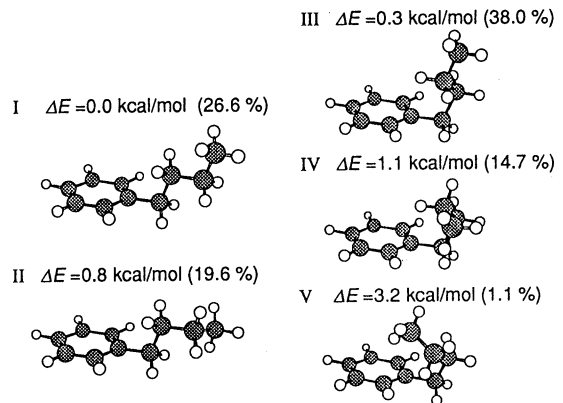


図6 n-ブチルベンゼン

# 希土類原子多重項のスピンの軌道及び配位子場分裂

分 DT0 施

実 13,555  
許 14,000

Spin-Orbit and Ligand Field Splitting of the multiplets of Rare Earth Atom

○ 斎藤 理一郎、伊藤 伸一 (電通大. 電子)

## 1 研究目的

希土類原子の  $4f$  に関連した発光スペクトルは、外殻の  $5s, 5p$  軌道により遮蔽され外界からの影響が少ないため非常に狭い幅を持つ。この性質は、固体中に希土類原子がおかれた場合でも保たれ、 $\text{LaCl}_3$  のようなイオン結晶中や、III-V 属半導体中においてもシャープなスペクトルが観測されている。このスペクトルは、 $4f$  電子の作る多重項間の発光であることが、さまざまなスペクトルの解析により解っている。しかし発光のメカニズムは、微弱ではあるが結晶場の影響が重要である。本研究の目的は、スピンの軌道相互作用と結晶場の影響を同時に含めた系が、どのように多重項を作り、それが内殻遷移にどの様に関係しているかを調べることにある。

本研究では、 $\text{Tm}^{3+}$  イオンを含む系で、ab initio 法による CI 計算を行い、多重項を求めた。この目的の為に最も適した分子研ライブラリーの COLMBS を用いた。分子研ライブラリーの COLMBS は、広島大・敷下氏 (現千葉大) によって、スピンの軌道相互作用を取り入れることが可能になっている。またこのライブラリーはロードモジュールだけが公開されているので、分子研でしか使用できない。

$4f$  電子の多重項計算は、結晶場の影響をパラメーター化した Judd と Ofelt による摂動計算があるが、第一原理的な計算は多くない。(例えば、O. Visser et al., J. Chem. Phys. 96, 2910, (1992))。  $4f$  電子系は、重い原子であるため spin-orbit (SO) 相互作用が大きく、また相対論的效果も大きいと考えられているが、この効果の評価も、総合的にできる本研究によってはじめてできるものである。

## 2 計算方法

分子研のライブラリーである、COLMBS を用いてイオン化した希土類原子の一つである  $\text{Tm}^{3+}$  に対して SO を入れた SCF-CI 計算を行なった。クラスターとして、P を正四面体配位に配位させた  $(\text{TmP}_4)^{3+}$  について多重項の計算を行なった。なお、それぞれの原子に対する基底関数として次の文献のものを使用した。(Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, edited by S. Huzinaga, Elsevier, 1984.) また、COLMBS の入力に必要な値は、以下の方法によって、求めた。

- a Spin Orbit 相互作用における Effective Core の値  
解くべき Hamiltonian は、次に示す。

$$H = H_0 + H_1 = \sum_a \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_a e^2}{|R_a - r_i|} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{eff,a}}{|R_a - r_i|^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \right\} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1)$$

右辺の括弧の中の第三項が、スピンの軌道相互作用を与える項である。 $\alpha$  は微細構造定数で、 $Z_{eff,a}$  は  $a$  番目の原子の有効ポテンシャル中の有効原子価である。今の場合、 $a$  は  $\text{Tm}^{3+}$  を表し、 $4f$  が感じる原子核のポテンシャルは、裸の原子価 ( $Z=69$ ) より小さくなる。 $Z_{eff,a}$  の値は、numerical な spin dependent X $\alpha$  Schrödinger 方程式を解いて得られた  $4f$  波動関数  $R_{4f}(r)$ 、またポテンシャル  $u(r)$  を用いて次式により求めた。

$$Z_{eff,a} = \frac{\int_0^\infty \xi(r) R_{4f}(r)^2 r^2 dr}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} R_{4f}(r)^2 dr}. \quad \xi(r) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \frac{du(r)}{dr} \quad (2)$$

得られた  $Z_{eff}$  の値は  $Z_{eff} = 41.2196(\text{up spin}), 41.2068(\text{down spin})$  を得た。ここから我々は、 $Z_{eff}$  の値として 41 を採用した。 $Z_{eff}$  を別の値に換えて行なった計算では、 $4f$  多重項の値はこの  $Z_{eff}$  の値に、非常に敏感であることが分った [1]。

- b Open-Shell Energy Coefficient

$4f$  は、開放であり結晶場の対称性は、 $T_d$  である。COLMBS は、群論の取り扱いは、2 次元表現を含むものではないので、この高い対称性を表すため、 $4f$  電子を 2 電子積分において等価に扱う必要がある。そのために電子-電子相互作用の部分に open-shell energy coefficient (分子軌道法、藤永茂、岩波、1990、p.153) と呼ばれる係数を使用する。 $f$  電子系に対し Open-shell Energy Coefficient の文献値がないので、 $\text{Tm}^{3+}$  の場合の 12 個の  $4f$  電子に対して等価平均の状態を求め、 $\alpha = \beta = \frac{1}{18}$  を得た [1]。その他、Configuration Interaction の計算で基底状態として得られる、 ${}^3H$  について、Open-shell Energy Coefficient を定めることができ、その場合は  $\alpha = \frac{7}{864}$ 、 $\beta = -\frac{23}{432}$  が得られた。 $\text{Tm}^{3+}$  に対する、2 組の係数に対する結果の違いはほとんど得られなかったが、クラスター計算においては、average state によって求めた方のみ、収束する解が得られた。

- c CI

$4f^{12}$  の full CI を二電子励起まで考慮しておこなった。 $4f$  を active、その周辺を frozen core、external orbital に指定し、CI 基底 (Configurational State Function, CSF) の数は、約 200,000 個である。

## 3 結果

$\text{Tm}^{3+}$  イオンと  $(\text{TmP}_4)^{3+}$  クラスターに対して求めた多重項レベルを図 1 に示す。CI の計算精度の関係から、エネルギーの低い方から、数個の固有値のみ示した。SO 分裂による結果、及び別な計算結果、実験結果との比較をを表 1 示す。また「 ${}^3H$ 」多重項における、intermediate coupling による  $S=0$  の交わり具合を表 2 に示した。以下に  $\text{Tm}^{3+}$  イオンと  $(\text{TmP}_4)^{3+}$  クラスターの主な結論を述べる。

- a  $\text{Tm}^{3+}$  イオン

Coulomb 相互作用による分裂は、Fig. 1(a) に示す通り  ${}^3H$  と  ${}^3F$  のあいだは  $\sim 8300 \text{ cm}^{-1}$  でこれは SO による分裂 (Fig. 1 (b)) に示す  ${}^3H_6$  と  ${}^3H_5$  の間に同程度である。従って  ${}^3H$  と  ${}^3F$  の 2 つの多重項間の spin-orbit coupling は強く、それが  ${}^3F_4$  との intermediate coupling により



表1: Multiplet terms of  $Tm^{3+}$  ion (in  $cm^{-1}$  unit).

multiplet terms	energy		
	present SO CI result	experiment [2]	HF [3]
${}^3H_5$	9373.	8100.	9308.
${}^3H_4$	7153.	none	7085.
${}^3H_6$	0.0	0.0	0.0

表2. The ratio of the coefficients of the CSF's with  $S=1$  and  $S=0$ .

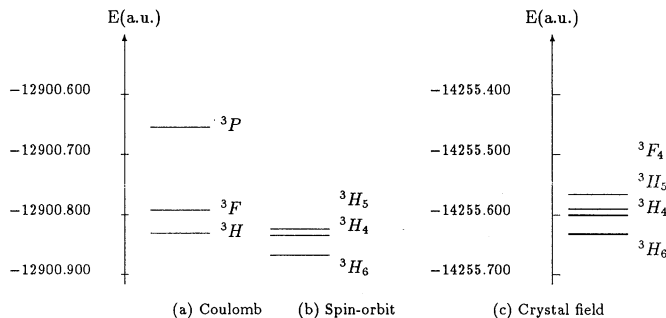
	$S=1$	$S=0$	IC
${}^3H_5$	100 %	0	
${}^3H_4$	50 %	50 %	${}^1G_4$
${}^3H_6$	90 %	10 %	${}^1I_6$

${}^3H_4$  が第一励起状態となる原因である。coupling がない場合は、 ${}^3H_5$  が第一励起状態になると考えられる。 ${}^3H_4$  はまた  ${}^1G_4$  との intermediate coupling により  $S=0$  の成分を含む。Table. 2 で示したように CSF 係数の大きさでいうとほぼ同程度に混ざっている。この他、 ${}^3H_6$  は  ${}^1I_6$  との弱い coupling があり、 $S=0$  が 10% 程度混ざり、又  ${}^3H_5$  は、 $S=0$  で  $J=5$  の状態が存在しないため  $S=1$  成分のみになっている (Table. 2 参照)。Table.1 の文献 [3] の Hartree-Fock 計算は、相対論的な補正が含まれている。しかし、我々の非相対論的計算と比べて、多重項における差は、数十  $cm^{-1}$  の程度である。CI の効果と、相対論的な効果はほぼ同程度であることが分かる。

#### b) $(TmP_4)^{3+}$ クラスタ

P 原子による配位子場の効果は、Coulomb  $\geq 1(eV)$ 、SO  $\approx 1\sim 2(eV)$  に比べて十分小さく  $\sim 0.05(eV)$  の程度である。各分裂した level は、SCF において P の 3p 軌道が  $T_d$  対称性を持っていないため  $T_d$  分裂を示していない。SCF において、 $T_d$  対称を持った SCF vector の収束が、うまく得られなかった。この点は今後の課題である。スピン多重度の混ざり具合は、原子の場合と同様であった。クラスタは、反転対称性を持たないため  ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$  の electric dipole radiation の可能性を示唆している。これは、実験による強い発光と良い一致をしている。[2]

図1: Splitted multiplet energy levels of  $Tm^{3+}$  by (a) Coulomb, (b) SO and (c) crystal field effect.



## 4 結論

本研究によって、はじめて COLUMBS が 4f 電子系に適用され、スピン軌道相互作用と結晶場を同時に考慮した第一原理からの計算結果を得るに至った。本研究の計算を進行する過程で、スピン軌道相互作用による分裂を計算するプログラムの一部で、f 電子を想定していなかった部分があり、荻下氏の修正によって分子研の COLMBS は 4f 電子系にも応用できるようになった。

今後の計画としては、他の希土類イオン特に奇数電子系のプログラムの開発をまっけて、計算を行う予定である。本研究は、荻下 聡 助教授 (千葉大)、木村忠正 教授 (電通大)、との共同研究である。

## 発表、報告

1. S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, submitted to *J. Phys. Soc. Japan*.
2. R. Saito and T. Kimura, *Phys.Rev.*,B46,1423(July.1992)
3. 伊藤 伸一, 斎藤理一郎, 木村忠正, 荻下 聡 分子軌道法による  $Tm^{3+}$  の多重項の計算, 日本物理学会 (1993年3月) 東北大学
4. 斎藤理一郎, 木村忠正 III-V 化合物半導体中の希土類原子の一電子状態, 日本物理学会 (1991年9月) 北海道大学
5. 伊藤 伸一, 斎藤理一郎, 木村忠正 Gauss 型軌道をもちいた Er の多重項の計算, 日本物理学会 (1991年9月) 北海道大学

## 参考文献

- [1] S. Itoh and R. Saito et. al. 上記文献 1.
- [2] Gerno S. Pomrenke, E.Silkowski, J.E. Colon, D.J. Topp, Y.K. Yeo, and R.L. Hengehold. *J. Appl. Phys.*, 71:1919, Feb. 1992.
- [3] In Serafin Fraga, Jacek Harrowski, and K.M.S. Saxena, editors, *Handbook of Atomic Data*. Elsevier, 1976.

# 分子軌道計算による反応予測を基盤とする新反応開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○中村栄一（東工大理），中村正治（東工大理），山子茂（東工大理）

## 1. Research Objectives

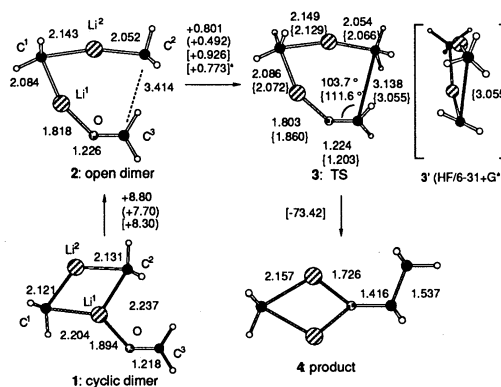
The important role of oligomeric species (particularly dimers) in organolithium chemistry has been widely recognized. Characterization of open dimers (cf. 2) and recent suggestions of their crucial roles in some reactions are especially significant, since it is possible that open dimers may always exist as an intermediate of deaggregation of cyclic dimers while remaining experimentally indistinguishable from the latter. With the aim of probing the reactivity of elusive open dimers, we have carried out *ab initio* theoretical studies of the reaction of an open dimer of MeLi with formaldehyde. As reported below, our results have important chemical implications with regard to the energetics and stereochemistry of carbonyl addition reactions.

## 2. Research Methods and Programs Used

Throughout the present studies, structures were optimized generally at the HF/3-21 level without any symmetry assumption and were characterized by frequency analysis; energies were evaluated at the MP2/6-31+G\*/HF/3-21G level. The adequacy of the 3-21G basis set for the present purpose was confirmed for some structures, which were further optimized with the 6-31+G\* basis set and the energy evaluated at the MP2/6-31G\* level. GAUSSIAN 86 and 88 programs were used.

## 3. Research Results

Coordination of a formaldehyde molecule to a cyclic MeLi dimer<sup>5a</sup> through an oxygen lone pair makes a C<sub>s</sub> planar complex 1, wherein the C<sup>2</sup>—Li bond is longer than other C—Li bonds. Further stretching of the C<sup>2</sup>—Li<sup>1</sup> bond led smoothly to a C<sub>s</sub> planar open dimer 2, which is 8.8 kcal/mol less stable than 1.



**Figure 1.** The addition of dimeric MeLi to formaldehyde (the forming bond is highlighted). Geometries are based on HF/3-21G (HF/6-31+G\*) optimized without symmetry assumption, and energies in kcal/mol are for MP2/6-31+G\*/HF/3-21G, (HF/6-31+G\*/HF-3-21G), [HF/3-21G/HF/3-21G], and [HF/3-21G/HF/3-21G with zero point energy correction]\*. Geometry of 4 is based on reference 5.

The carbonyl carbon (C<sup>3</sup>) is only 3.414 Å away from the nucleophilic C<sup>2</sup>, and slight rotation of the carbonyl group along the C=O axis led smoothly to the C<sub>1</sub> transition structure (TS) 3. The motion in the normal mode of the imaginary frequency of 3 includes the rotation of the C=O group and the motion along the forming C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup> bond. The TS was further optimized at the

HF/6-31+G\* level to obtain a structure 3' which only slightly differs from 3 for the forming C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup> bond length (3.055 Å) and the location of C<sup>2</sup> and Li<sup>1</sup> with respect to the carbonyl plane (3' vs. 3 in Figure 2). The ~0.80 kcal/mol activation energy calculated at the MP2/6-31+G\*/HF/3-21G level is exceedingly small (Figure 1). TS 3 is extremely early as characterized by the very long C<sup>3</sup>—C<sup>2</sup> bond, and the virtually unchanged lengths of *all* other bonds.

An intrinsic reaction coordinate (IRC) analysis was carried out, and the representative structures along the IRC are shown in Figure 2. The initial motion from 2 to 3 involves "disrotational" movement of the C<sup>2</sup> methyl group and formaldehyde. In the C<sub>1</sub> TS, Li<sup>1</sup> still remains coordinated to the oxygen lone pair, while C<sup>2</sup> is yet to have perfect overlap with the carbonyl π\* orbital. As electrons flow from the C<sup>2</sup> methyl group to the carbonyl group, the potential energy drops and the oxygen lone pairs lose their directionality to make the whole structure more symmetrical (cf. 5) leading smoothly to a C<sub>s</sub> product 4.

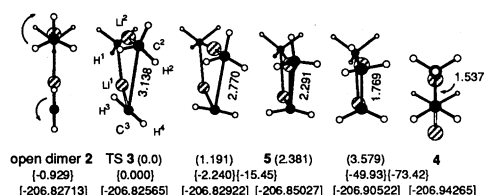


Figure 2. The structural change along the HF/3-21G IRC from 2 to the product 4 as viewed from the C<sup>2</sup>-O axis (the forming EtOH moiety is highlighted). Reaction coordinates from 3 to 4 are in parentheses (Bohr amu<sup>1/2</sup>). The numbers in braces are [energies relative to 3 in kcal/mol] and those in brackets are [potential energies in hartree].

These gas phase calculations have several chemical implications. First, with its nucleophilic and electrophilic sites spatially separated, the open dimer is extremely reactive due to a "push-pull" mechanism. This mechanism does not operate so effectively for the monomer addition to formaldehyde, as seen by its higher activation energy of 2.75 kcal/mol (MP2/6-31+G\*/HF/3-21G).

Second, it is notable that, despite the absence of chirality in the starting complexes, the TS 3 is chiral, because the spatial directions of the oxygen lone pair and the π\* orbital are perpendicular to each other. Recognition of this fact provides important insight into diastereo- and enantioface-selective carbonyl additions. (i) Conventionally, nucleophilic addition to an aldehyde or ketone is considered to take place in such a manner that the nucleophile moves along a Bürgi-Dunitz trajectory in the plane perpendicular to the plane of the carbonyl and containing the C-O bond axis, and deviation from this "norm" occurs when the carbonyl group bears a bulky substituent: the present studies suggest that this "deviation" may be the norm for an organometallic nucleophile (cf. Figure 2). The trajectory will thus be influenced heavily by the site-selectivity of the initial metal/oxygen coordination. (ii) The "face-selection" may be, in principle, a composite result of the rotation of the carbonyl group and the twisting of the entire TS (cf. Figure 2). The very low activation energy of this twisting process suggests that ligand-induced "enantioface-selectivity" may be readily achieved in such a system.

In the light of the high reactivities of open dimers, it can now be speculated that "open oligomers" may also play important roles in the mysterious reactivities of bimetallic reactive species.

#### 4. Publications

- (1) Theoretical Studies of Heteroatom-Directed Carbometalation. Addition of MeCu, Me<sub>2</sub>Cu<sup>-</sup> and MeLi to Substituted Acetylenes, E. Nakamura, Y. Miyachi, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6686-6692 (1992).
- (2) Theoretical Studies on Carbometalation of Cyclopropene. Transition Structures of Addition of Me<sup>-</sup>, MeLi, MeCu, and Me<sub>2</sub>Cu<sup>-</sup>, and Origin of High Reactivity of Strained Double Bond, E. Nakamura, M. Nakamura, Y. Miyachi, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 99-106 (1993).

分 DUG 施

実 23,740  
許 24,000

Electronic correlation and reaction process of surface, interface and cluster

○島 信幸(姫工大理), 本間健二(姫工大理), 小泉裕康(姫工大理)

1. 研究目的・内容

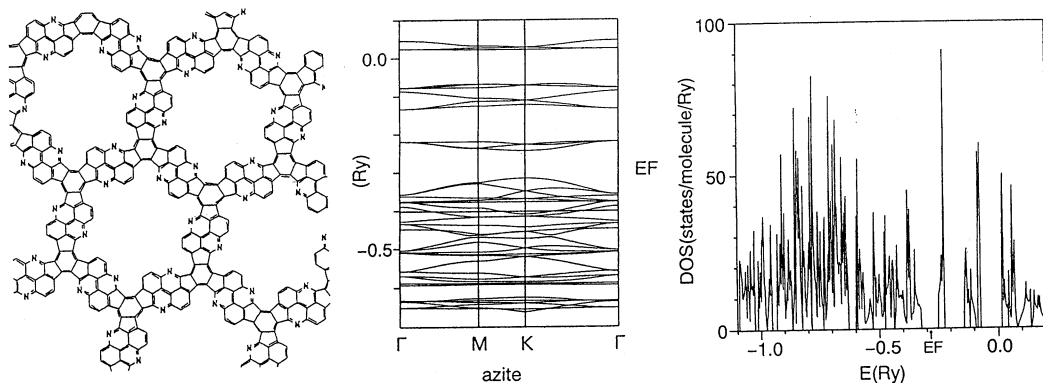
微細加工技術の進歩に伴い、超格子やメソスコピック系、マイクロクラスター等の超構造物質の研究が近年盛んに行われ、新しい構造及び機能を持つ物質が得られつつある。超構造物質に於いては、原子配列の局所構造と超構造のそれぞれがどの様に物性に影響しているのかに興味を持たれる。この観点は触媒や生体中の蛋白質等の巨大分子の特性を考える上でも重要と思われる。ここでは超構造物質として2次元超格子としてのazite及び炭素原子からなる薄膜系を取り上げ、その電子状態と構造との関係を調べる。

2. 研究方法・計算方法

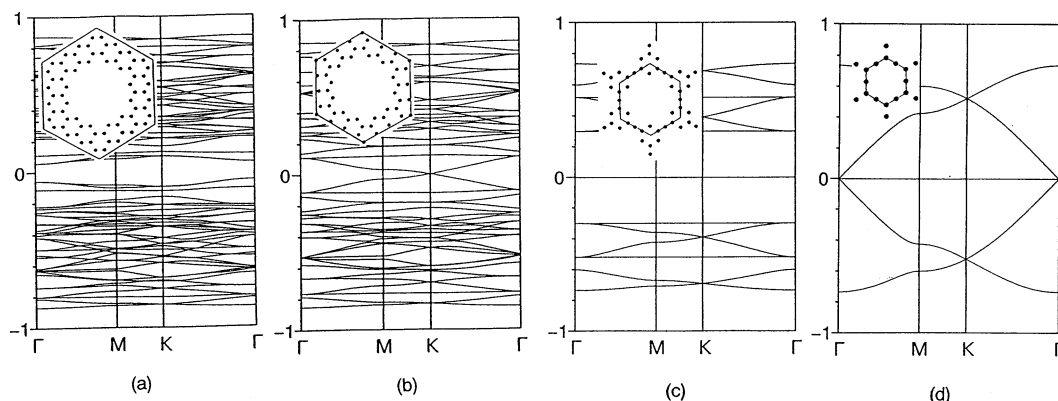
azite(下図)はC<sub>60</sub>合成過程の副産物として得られた膜状物質で、グラファイト膜に穴を蜂の巣状にあけたような網目構造を持っている。組成は(C<sub>27</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>である。網目の穴の直径は10Å程度で、局所構造は主にCとN原子からなる6員環構造であり、一部に5員環が混ざっている。原子間距離としてC-C、C-N間を1.39Å、C-H間を1.09Åに仮定してDV-X $\alpha$ -LCAOバンド計算法で電子状態を計算する。aziteの電子状態を理解するために、炭素原子から成る蜂の巣対称性を持った2次元超格子系を考える。この系は局所的には主に6員環構造を持ち、かつ蜂の巣格子超構造を持つ $\pi$ 電子系と捉えられる。この様な系の組成は一般的にnを整数として(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>あるいは(C<sub>n+3/2</sub>)<sub>2</sub>である。前者(単位胞内の原子を2つのスーパーa、bサイトに分けられる物)をAタイプ、後者(スーパーa、bサイトの境界に原子が共有される物)をBタイプとする。これらはそれぞれ単位胞の角に原子が無いA<sub>0</sub>, B<sub>0</sub>タイプ(n=3m m:整数)と原子が有るA<sub>c</sub>, B<sub>c</sub>タイプ(n=3m+1)の2種類に分類される。これらのタイプの系の $\pi$ 電子に着目して最近接原子間相互作用のみを考えたタイトバインディング計算法でバンド分散を求める。( $\pi$ 軌道からなるバンドの形に関してはDV-X $\alpha$ -LCAO法による結果と殆ど同じである。)

3. 研究成果

下図はaziteの最高被占有バンド(HOB)付近の2次元バンド分散とエネルギー状態密度である。HOB付近の電子状態は主にC, Nの $\pi$ 軌道成分からなる。aziteはK点付近に0.7Ry程度の直接ギャップを持つ絶縁体で、バンド分散はCの $\pi$ 軌道エネルギー値に対し上下非対称である。エネルギー状態密度にはグラファイトの $\pi$ バンドの状態密度の形の痕跡が見られる。蜂の巣超構造を持った $\pi$ 電子系として(a)A<sub>0</sub>(m=12), (b)A<sub>c</sub>(m=8), (c)B<sub>0</sub>(m=2), (d)B<sub>c</sub>(m=0)の系についての単位胞と計算されたバンド分散を次頁図に示す。A<sub>0</sub>の系は $\Gamma$ 点付近に直接ギ



aziteの構造, バンド分散, エネルギー状態密度



蜂の巣超格子のバンド分散

(a)  $(C_{36})_2$ , (b)  $(C_{25})_2$ , (c)  $C_{15}$ , (d)  $C_5$

ギャップを持つ半導体で、ギャップエネルギーの大きさは穴の大きさに応じて変化する。Acの系はK点でのギャップエネルギーが0の半金属で、有効質量の値が穴の大きさに応じて変化している。Boでは半導体的なバンドと3重に縮退した完全に平らなバンドを合わせた電子構造、Bcでは半金属的なバンドと1つの完全に平らなバンドが合わさった電子構造を示す。何れのタイプでもバンド分散は $\pi$ 軌道エネルギー( $E=0$ に取る)の上下で対称である。これらの系の局所構造とタイトバインディングによる電子エネルギー状態との関係は以下の事実を考慮する事により理解できる。(格子当りの電子数は1個とする。)

I. 互いに他方の格子点に囲まれた2つの副格子に分けられる格子上の電子系のエネルギー単位は $E=0$ の上下で対称である。(異なる副格子間の相互作用のみを考え、格子点上での軌道エネルギーを0とする。)

II. 蜂の巣格子の対称性を持つ2次元結晶の電子状態を考えると、K及び $\Gamma$ 点での1次元表現Aと2次元表現Eの数及び電子数について次の関係がある。(nは整数)

	単位胞角の原子	$\Gamma$	K	電子数/単位胞
(a) Ao	無	$2nA + 2nE$	$2nA + 2nE$	$3n \times 2$
(b) Ac	有	$2(n+1)A + 2nE$	$2nA + (2n+1)E$	$(3n+1) \times 2$
(c) Bo	無	$(2n+1)A + (2n+1)E$	$(2n+1)A + (2n+1)E$	$3n \times 2 + 3$
(d) Bc	有	$(2n+3)A + (2n+1)E$	$(2n+1)A + 2(n+1)E$	$(3n+1) \times 2 + 3$

III. 2つの副格子に分けられる格子では単位胞内にある各副格子数の差の数だけの分散の無いバンドが $E=0$ に現われる。(Lieb)

I. より局所構造に奇数員環が含まれるとエネルギー単位は $E=0$ の上下で非対称になる。II. よりK点でのE表現の数は(a):偶、(b):奇である。Acのタイプの系はI.とII.(2)を満たすので、K点では奇数個のE表現が上下対称に位置していなければならない。即ち $E=0$ のE表現が存在し、 $E=0$ がフェルミエネルギーになる様な半金属である。Aoのタイプの系はI.とII.(a)に相当し、一般には半導体的と期待される。 $(C_n)_2$ の形の超構造グラファイトはAoAc2つのタイプに分けられる。それらは共に、 $\pi$ 軌道エネルギーの上下に対称的な $\pi$ バンド構造を持ち、一般にはそれぞれ半導体的、半金属的性質を示す。aziteはAタイプに於て一部の6員環を5員環に置き換えた物と考えると非対称で半導体的なバンド構造を持つ事が理解できる。Acタイプの系でも5員環が混ざることにより非対称なバンド構造を持った半金属状態に変わる事が予想される。またAcタイプの系では穴の大きさを変えることにより $\pi$ 電子の有効質量を変化させる事が出来る。III.よりBo,Bcでは平らなバンドがそれぞれ3,1本現われる。これらが伝導に効かないとするとBo,Bcはそれぞれ半導体的、半金属的となる。また分散の無いバンドは強磁性状態を出現させることが考えられる。

4. 発表・出版実績または予定  
 島、青木 日本物理学会分科会、 92年10月東京  
 加地、島 日本物理学会年会、 93年3月仙台

分DU7施  
実 48,403  
許 48,000

化学反応及び緩和過程に関する理論的研究

Theoretical Studies on Chemical Reaction and Relaxation Processes

○ 齊藤 昊、 藪下 聡、 高橋 修、 岡田 和正、 佐々木 郷紀、 時永 和明、 永岡 栄吾  
南川 圭吾、 西山 和秀、 淡 大尚 (広島大理)

本プロジェクトの目的は気相熱分解反応の経路を詳細に研究するために、分子軌道法を用いて反応の遷移状態、反応中間体、および反応物の構造およびエネルギーを求めること、また重原子系に置ける光反応に関する量子化学計算を行い、実験との比較を試みることである。

### A1. 研究目的・内容

当研究グループではこれまで、比較的大きな分子の熱分解において生成したフラグメント分子が更に反応する際に、その中間生成物を親分子として反応した場合と異なる結果(生成物エネルギー分布、分岐比等)を観測している。この現象は、フラグメント分子が過剰なエネルギーを保持しているとともに、構造や運動の仕方に制約をうけているため起こるものと解釈でき、理論計算によってその裏付けを行っている。今回はシアノ酢酸エチル及びクロロギ酸エチルの単分子熱分解についてこれまでの成果を述べる。

### A2. 研究方法

まず、反応物、遷移状態、中間体の最適化構造を求め、振動解析を行った。用いた基底関数は比較的大きな分子であるシアノ酢酸エチルに関しては3-21G、クロロギ酸エチルに関しては3-21G(\*), 6-31G(\*)を使用し、ともにHartree-Fock法により最適化を行った。更にエネルギーについては電子相関の効果を考慮するためMP計算を行った。使用したプログラムはGAUSSIAN86, 88である。得られた結果を遷移状態理論に適用させ速度式を得た。

### A3. 研究成果

まず、Fig.1にシアノ酢酸エチルの各分解経路における反応物、遷移状態及び、生成物の相対エネルギー図を示す。これには各経路の考えられる遷移状態構造も同時に示してある。構造はHF/3-21Gで最適化を行ったもの、エネルギーはMP2/3-21Gにより一点計算を行ったものである。これには零点補正を加えてある。また、同様にクロロギ酸エチルの相対エネルギー図をFig.2に示す。この場合、構造をHF/3-21G(\*)で最適化した。こ

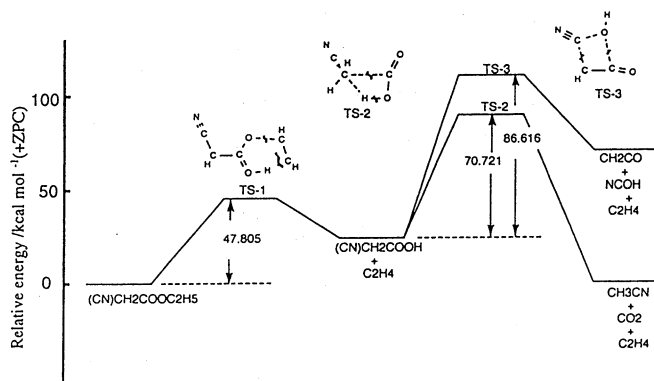


Fig.1 Relative energies for the reaction of ethyl cyanoacetate by MP2/3-21G//HF/3-21G calculations.



### B1. 研究目的・内容

励起された三重項カドミウムや水銀原子は、アミン、アルコールのようなN,O原子を含むいくつかの化合物と反応しexciplexesをつくり、それが発光することは古くから知られている。最近我々はN原子を2つ含むさまざまなジアミンにたいして、2つの発光バンドを観測した。(1) 温度、圧力依存性からこれらは励起カドミウムとジアミンの2種の1:1のexciplexesであると帰属し、さらに速度論的、熱力学的考察により図1に示す環状構造、非環状構造であり、それぞれを長波長側、短波長側のもとした。また、 $\text{NH}_2\text{CH}_3$ のようなモノアミンに対しても上と同様な2種の発光バンドを観測しており、その圧力依存性から1:1exciplexesが長波長側、1:2 exciplexesが短波長側のもので帰属している。一方、数年来我々は、重原子系の量子化学計算を行ってきた。また上のような大きな系の重原子系に対する量子化学計算の報告はあまりない。そこで今回我々は、上の実験結果より推測された、ポテンシャル曲線を理論的に求めることを試みた。環状構造、非環状構造との比較についてはCd(ethylenediamine) (以後ED) を用い、また1:1, 1:2exciplexesの比較についてはアンモニア錯体に対してAb initio MO計算を行い、実験結果との比較を試みた。

### B2. 研究方法

Cd原子については、Christiansenらの相対論的有効内殻ポテンシャルを用い、原子価殻はCd:(4d 5s 5p)とした。基底関数はかれらのものをprimitiveのまま用い、(s関数3個、p関数3個、d関数4個) さらにdiffuseのp関数を1つ( $\alpha_p=0.01274$ )つけ加えたものを使用した。また他の原子に対しては6-31G\*\*のものを使用した。今回計算を行ったCd(trans-ED), Cd(cis-ED), Cd( $\text{NH}_3$ ), Cd( $\text{NH}_3$ )<sub>2</sub>分子の構造を図1に示す。我々はR(Cd-N)を反応座標にとり、これを変化させ、他の構造パラメータを構造最適化した。これをそれぞれ一重項状態(基底状態)と三重項状態(第一励起状態)について行った。さらに求めた構造パラメータを用いて、2次の摂動計算(MP2)を行った。また用いたプログラムはGaussian88である。

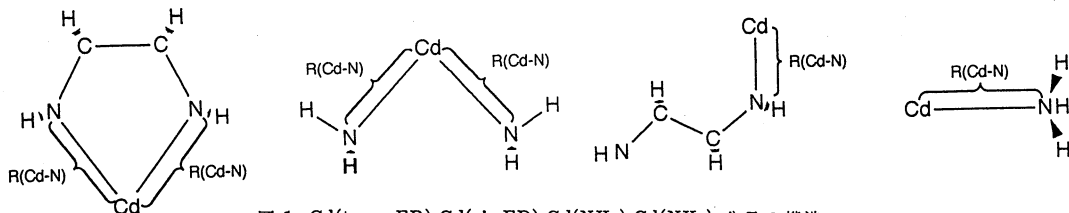


図1: Cd(trans-ED), Cd(cis-ED), Cd( $\text{NH}_3$ ), Cd( $\text{NH}_3$ )<sub>2</sub>分子の構造

表1:  $R_e(\text{Cd-N})$  と  $\Delta$

compound	$R_e(\text{Cd-N})/\text{\AA}$	$\Delta(\text{SCF})/\text{nm}$	$\Delta(\text{MP2})/\text{nm}$	exp./nm
Cd(trans-ED)	2.450	844	533	450
Cd(cis-ED)	2.448	1452	750	550
Cd( $\text{NH}_3$ )	2.433	1667	525	450
Cd( $\text{NH}_3$ ) <sub>2</sub>	2.485	1667	793	

### B3. 研究成果

図2にCd-ED錯体のポテンシャル曲線を示す。我々の計算によって得られたポテンシャル曲線では、三重項状態においてCd(cis-ED)の方がCd(trans-ED)よりもより強く結合し、また



一重項状態においてはCd(trans-ED)の方がエネルギーが低くなった。つまり、一重項-三重項状態間のエネルギー差 $\Delta$ はCd(cis-ED)の方がCd(trans-ED)よりも小さくなり、これは1配位するよりも2配位する方が吸収波長が長波長側へシフトするという実験事実と一致する。表1に $R_e(\text{Cd-N})$ と $\Delta$ を示す。計算値の方が吸収波長が長く見積もられているのは、三重項状態の計算にUHF計算を用いていることなどによる。また同じ基底関数を用いたCd原子のみの計算では既に実験値と計算値の誤差が約9.5kcal/molあり $\Delta$ にはCd原子そのものによる計算誤差がかなり反映されている。また1配位するものと比べて2配位するものの $R_e(\text{Cd-N})$ は長くなる、と予想していたが、我々の計算結果では両者ともほぼ等しくなった。Cd-NH<sub>3</sub>錯体も全体的な傾向はCd-EDの場合と同様である。つまり1配位の場合より2配位の方が $\Delta$ が大きく、つまり吸収波長は長波長側にシフトする。また、 $R_e(\text{Cd-N})$ は1配位の場合と2配位の場合とは余り変化しない。

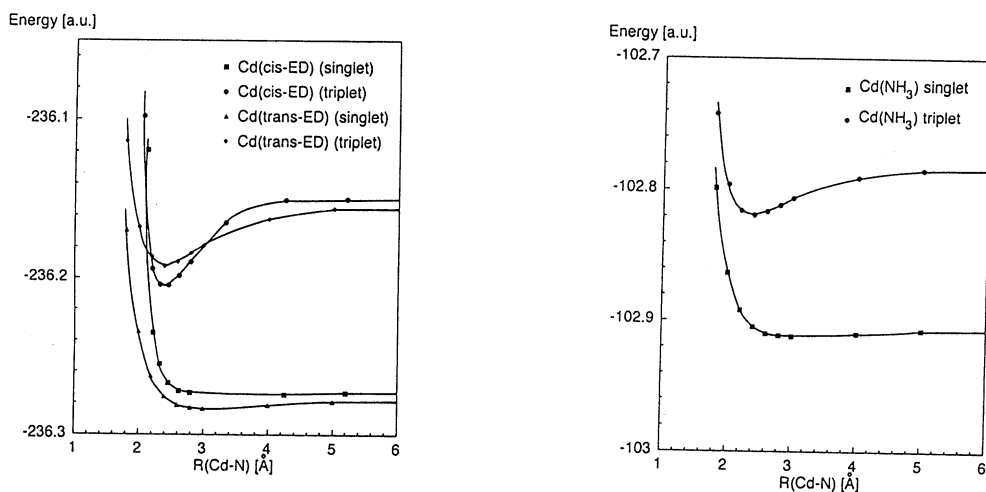


図 2: Cd(trans-ED), Cd(cis-ED), Cd-NH<sub>3</sub> のポテンシャル曲線

(1) S. Yamamoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 3335 (1991).

B4. 発表・出版実績または予定

岡田、 薮下、 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月	津
南川、 薮下、 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月	津
薮下、 永岡、 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月	津
齊藤、 湊、 小田	反応衝撃波ワークショップ	1992年8月 福岡
薮下、 齊藤	分子構造総合討論会	1992年10月 京都
齊藤、 時永、 小田、 薮下	日本化学会中国四国支部大会	1992年10月 高松
西山、 田淵、 薮下、 齊藤	日本化学会九州・中国四国支部合同大会	1992年10月 佐賀
湊、 薮下、 齊藤	日本化学会九州・中国四国支部合同大会	1992年10月 佐賀
齊藤、 湊、 小田	衝撃波シンポジウム	1993年1月 仙台
高橋、 齊藤、 山本、 西村	Chem. Phys. Lett	in press.
齊藤、 佐々木	J. Phys. Chem	submitted for publication.
齊藤、 岡田、 杉本、 今村	J. Phys. Chem	submitted for publication.

## バナジウム酸化物及び複合酸化物の構造解析

分 DV3 施  
実 14,920  
許 16,000

Structural Analysis of Vanadium  
Oxides and Complex Oxides

○岡与志男(京大総合人間)、八尾 健(京大工)

### 1. 研究目的

バナジウム酸化物系の中で、5価と4価からなる混合原子価酸化物には層状構造をとるものが多く見られる。それらの構造は主として $V_2O_5$ の組成をもつ層( $V_2O_5$ 層)の積み重ねからなり、層間に金属カチオンや水分子等が配位する。電荷を補償するために、 $V_2O_5$ 層に4価のVが導入されバナジウムは混合原子価となる。本研究では、新物質の開発の一環として、これら層状構造をもつ水和バナジウム酸化物を水熱法を用いて合成し、X線リートベルト法によって一次元の構造解析を行ってきた。これまでに、水和層状バナジウム酸化物の $V_2O_5$ 層は二枚の $V_2O_5$ シートが0.27nm離れて向いあった二重シート構造をとることを明かにし、さらに三次元構造が一連の層状バナジウムブロンズの層構造と類似であることを報告した。今回は、 $V_2O_5$ 層がアルミニウムを含んだ複合酸化物からなり、層間分子をもたない新化合物を水熱合成し、前回と同様の手法を用いて構造解析を行った結果について述べる。

### 2. 研究内容

試料のX線回折測定は京都大学超強力X線実験室の理学電機RAD-B X線回折システムを使用して行った。X線源は単色化 $MoK\alpha$ 線を用い、 $2\theta$ が $2\sim 50^\circ$ の範囲で、ステップ幅 $0.01^\circ$ 、計測時間16sでデータを取り込んだ。試料の配向性が非常に高く、この反射法での測定では殆ど00 $l$ 反射のみが得られる。データ解析は京都大学大型計算機センターのコンピューターネットワークを介して行った。X線リートベルト解析に用いたプログラムとその特長は以下のとおりである。

・RIEVEC (RIEtveld for VECtor processor) : 開発者 八尾 健。リートベルト法による構造解析に適用。あらゆる組成、空間群に対応し、混合相の同時解析が可能。

### 3. 研究成果

上記の新化合物の組成は化学分析の結果、アルミニウムを含む複合バナジウム酸化物( $Al_{1-x}V_x$ ) $_2O_5 \cdot 4x(OH)$  ( $x=0.18$ )と表される。すなわち、基本的には $V_2O_5$ 層からなるが、一部のVがAlに置き変わっており、それに伴ってOの相当する部分がOHとなっていることを示している。従来、本研究で水熱合成された層状バナジウム酸化物は一般に $A_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ の組成をもち、 $V_2O_5$ 層の層間にAカチオンと水分子が配位した構造を持っている。これに比較して今回の新化合物は層間分子を持たない特異な例である。従って、層間距離も0.83nmと、一連の水和層状バナジウム酸化物の層間距離(1.0~1.7nm)よりも小さい値を示している。電子線回折や透過法X線回折の結果から、積層方向のc軸は層間距離の二倍を示すが、層内のab面の構造は水和層状酸化物と同じあることが分かった。また、一次元パターン図も水和層状酸化物と類似のピークをもつ。これらに基づいて、 $V_2O_5$ 層の構造を水和層状酸化物と同様に $MO_{1.5}$ シート( $M=V, Al$ )とOシートの積層構造モデルで近似してX線リートベルト解析を行った。しかし、このモデルでは高次のピーク強度をうまく合わせることができず、フィッティングの程度は細部において満足できるものではなかった。そこで、構造の近似を高めるために、図1に示す

ように  $MO_{1.5}$  シートを M シートと  $O_{1.5}$  シートに分割した構造モデルを用いてリートベルト解析を行ったところ、強度の小さい高次ピークに対しても良好な結果が得られた。このような層間分子をもたない化合物の層構造解析にはより近似を上げたモデルが必要である。得られた層構造は水和層状酸化物と同様に二重シート構造をとる。さらに、三次元構造として、層構造が水和層状酸化物の層構造と類似であることと c 軸が層間距離の二倍であることから、図 2 に示す構造が提唱される。すなわち、 $V_2O_5$  層の  $VO_5$  八面体の配置のモードが異なった二種類の層が交互に積層して c 軸が層間周期の二倍となり、 $V_2O_5$  層は層間分子ではなく水素結合で保持されている。この化合物の特徴は、V は 4 価との混合原子価ではなく 5 価のみであり、3 価の Al が 5 価の V に置換して導入され、これによって生じた OH が図 2 に示すように  $O-H-O$  の水素結合で  $V_2O_5$  層間を強く結びつけていることである。

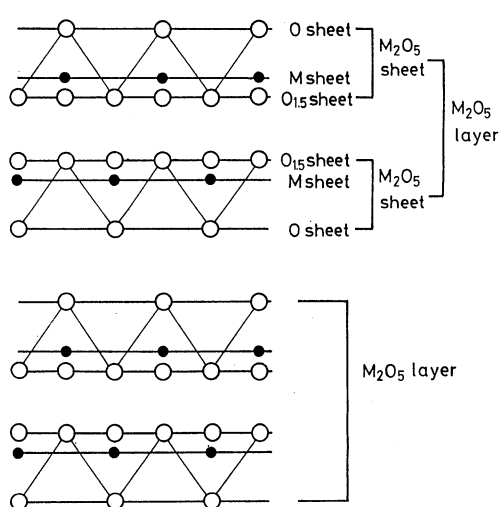


図 1 原子シートによる構造モデル。

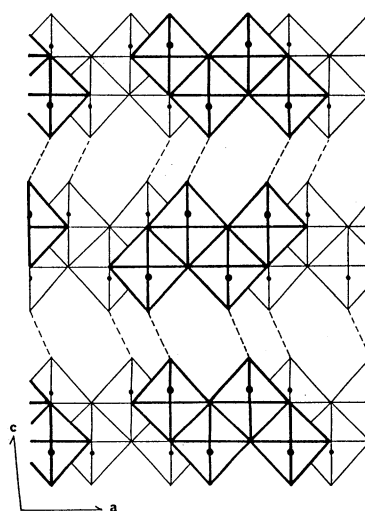


図 2 層状複酸化物の予想される三次元構造。破線が水素結合を示す。

#### 4. 発表・出版実績

- 岡、八尾、山本 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 92年10月 岡山  
 岡、八尾、山本 日本化学会春季年会 93年4月 東京  
 岡、八尾、山本、上田、林 J. Solid State Chem. 印刷中  
 岡、八尾、山本 J. Mater. Chem. 投稿中

分 DV5 施  
実 13,215  
許 13,600

# 分子集合体の構造化学

Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘（広島大理）、瀧川和徳（広島大理）、金子一郎（広島大理）

## 1. 研究目的・内容

近年、コンピュータの急速な発達に伴い比較的大きな有機化合物の非経験的分子軌道計算や巨大な分子集団の古典近似に基づく分子動力学シミュレーションが可能となってきた。特に生体系をはじめとする両親媒性物質の水溶液中における自己組織化された超分子構造とその動的過程を知ることは、機能発現のメカニズムを解明する上で重要である。我々は、水溶液中でミセルなどの興味深い分子集合体を形成する両親媒性物質としてオキシエチレン系非イオン界面活性剤を選び、そのモデル化合物について振動分光法と非経験的分子軌道計算を併用したコンホメーション解析を行ってきた。平成3年度のプロジェクトでは親水基部分のモデル化合物について研究を行ったが、平成4年度では、さらに疎水基-親水基接合部でのモデル化合物のコンホメーション解析も行ったので報告する。

## 2. 研究方法・計算方法

今回、計算の対象としたモデル化合物は、2-プロポキシエタノール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) である。また計算化学的手法は、*ab initio* MO計算による構造最適化と Force Field の決定に基づく。具体的には、GAUSSIAN86（分子研ライブラリ）を用い、HF/6-31Gレベルで計算を行った。そして、得られた最適化構造と Force Fieldを用いて各モデル化合物の基準振動解析を行い、実測の赤外スペクトルを帰属することにより、液体状態および四塩化炭素溶液中での分子構造に関する知見を得た。基準振動解析はGAUSSIAN86により計算された直交座標表現の Force Fieldを以前我々が開発したプログラムを用いてグループ座標表現の Force Fieldに変換した後、スケールを行い計算した。

## 3. 研究成果

オキシエチレン系両親媒性分子は疎水部にアルキル鎖をもち親水部にオキシエチレン鎖をもつ。そして結晶状態では、アルキル鎖はトランス形をとりやすくオキシエチレン鎖はゴーシュ形をとりやすいことが実験的に知られている。しかし、疎水基-親水基接合部である  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  の部分のコンホメーションは、それぞれの鎖長や分子が置かれている状況により敏感に変化する。本研究では、オキシエチレン系両親媒性物質の疎水基-親水基接合部のコンホメーション挙動を明らかにするために2-プロポキシエタノール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) を選び、非経験的分子軌道法と振動分光法を併用したコンホメーション解析を行った。図1に、赤外スペクトルと振動計算の結果を示す。振動解析の結果、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  部分は分子内水素結合を生じる  $\text{TGg}'$  が最安定であり、アルキル鎖部分は  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$

がゴーシュ形もトランス形も同程度の安定性をもち $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2$ はトランス形が安定であることが明らかとなった。我々は平成3年度のプロジェク開始以来、オキシエチレン系化合物について振動分光法と計算化学的手法を組み合わせた方法により研究を行ってきたが、その結果、多くの新しい事実が見いだされはじめた。まず、液体状態や水溶液中に見られるオキシエチレン鎖のOC-CO軸回りのゴーシュ形の安定性は、分子間相互作用、特に水溶液中におけるゴーシュ形の安定化は水の構造と密接な関係がある可能性が見いだされた。水溶液中では、オキシエチレン鎖のOC-CO結合がゴーシュ形をとることにより、エーテル酸素-エーテル酸素間の距離が水の酸素-酸素間の距離に近くなり水の構造に取り込まれやすくなって親水性をもつようになるのではないかと考えている。また、今回2-プロポキシエタノールに見られた親水基に隣接するCC-CO結合軸まわりでトランス形もゴーシュ形もエネルギー差がほとんどないという事実から、この親水基-疎水基接合部もまた、水の構造を破壊することなく、自らのコンホメーションを変えることにより水の構造に取り込まれるだけの柔軟性をもち、いくらかの親水性を有することが期待できる。このことは、親水基に隣接する最初の1個のメチレン基は疎水性効果をわずかしめ示さないとする経験則を説明するものである。

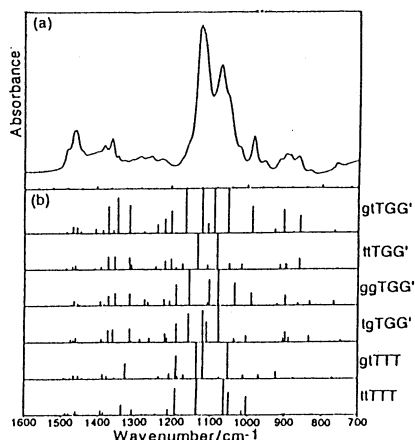


図1. 2-プロポキシエタノールの赤外スペクトル  
(a) 液体状態での実測値  
(b) 各コンホマーの計算値

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 田隅、鳥居、吉田、松浦 J. Mol. Struct., 266, 1(1992)  
 吉田、金子、松浦、小川、田隅 Chem. Phys. Lett., 196, 601(1992)  
 吉田、瀧川、大野、松浦 J. Mol. Struct. 投稿中  
 吉田、松浦 第2回計算化学シンポジウム、92年5月東京  
 瀧川、金子、吉田、松浦 第2回計算化学シンポジウム、92年5月東京  
 吉田、瀧川、金子、松浦 第13回国際ラマン分光学会議、92年9月ヴェルツブルク  
 吉田、金子、松浦、小川、田隅 分子構造総合討論会、92年9月京都  
 瀧川、吉田、松浦 分子構造総合討論会、92年9月京都  
 大野、吉田、永原、荒巻、松浦 分子構造総合討論会、92年9月京都  
 吉田、松浦 日本化学会第64秋季年会、92年10月新潟  
 吉田 化学ソフトウェア'92研究討論会、92年11月大阪  
 大野、吉田、渡辺、藤田 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
 金子、吉田、松浦 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
 吉田、瀧川、大野、松浦 日本化学会第65春季年会、93年3月東京

分	DV6	施
実	30.699	
許	40.000	

# 非線形動力学による分光スペクトルおよび反応素過程の研究 (副題 -カオス系における量子古典対応 2 -)

## Study of Spectroscopy and Elementary Reaction Process from the view point of nonlinear dynamics

○足立 聡 (東工大理) 清水寧 (東工大理) 佐野光貞 (東工大理) 田中篤司 (東工大理)

### 1. 研究目的・内容

#### 目的について

近年蓄積された非線形動力学に関する知見は様々なかたちで天体力学、流体力学をはじめとする諸分野にフィードバックされつつある。化学反応論や分光学においても、現象のダイナミクスの理解においても、系のもつ非線形性に起因する複雑な振る舞いを考慮することは重要である。例えば磁場中水素原子のスペクトルは対応する古典系の周期軌道の周期と密接に関連することは、非可積分系での半古典理論である Gutzwiller の周期軌道量子化 [1] に照らしてはじめて理解できることである。[2] その他ヘリウムを具体例とする多電子系のリドベルグ状態や  $NO_2$  のような比較的小さい多原子分子の量子準位への振動量子数の帰属の問題 [3]、統計的反応理論の前提である分子内振動エネルギー再分配の達成の検証といった文脈においても古典カオスの量子系への影響という視点は重要と思われる。この例に限らず非線形系の動力学の文脈から、原子分子の振る舞いを眺めることによって新たな視点を得ることが本研究の目的である。本プロジェクトは実質的に昨年度提案したプロジェクト課題「カオス系における量子古典対応」(代表者 足立聡) の継続である。

#### 内容について

今回報告する内容は現実の系と直接には結び付かないモデル系を対象としているが、現実の系で起こっている現象の様々な局面についての強調した情報を我々に提供してくれると考えている。このような戯画化されたモデルについてカオス系における量子古典対応の詳細を理解することはカオスが支配的であるような現実的な系の理解への第一歩であろう。

今回報告する内容は次のような部分からなる。

(A-1) エネルギー固有値及び固有関数と対応する古典系のカオス

(A-2) 周期軌道量子化と古典カオス (周期軌道の枚举と構成)

(B) 3次元ビリヤード系における散乱カオス

それぞれについて以下に記す。

(A-1) 系の量子スペクトルの性質が何によって決まっているのだろうかという素朴なレベルから考える。対応する古典系がカオスに支配されている場合、個々の準位の位置といった個別の問題と準位全体で決まる統計的性質が何によって決まるのかという2つの問題について、半古典論のレベルからまた量子系と古典系の比較による現象論的レベルから調べた。このことを特に対応する古典系がカオス的な振る舞いすることと関係づけて研究した。数々のモデル系でシミュレーションの結果、古典カオスが量子系のエネルギー準位の統計的性質に深く関与していることは現象論的に確かめられているが、現時点では理論的裏付けがないので、数多くの数値結果による状況証拠をもとに、量子古典対応を現象論的にも直接的 (半古典的) にも調べる必要がある。前年度のプロジェクトでは、古典系のリアプノフ指数が正であることの効果が対応する量子系のエネルギー準位の統計的性質に普遍則を付与しているかという点を詳細に調べた。その結果、古典系が指数関数的不安定性を持たずにエルゴード性のみもつ場合は、カオス系とは異なる量子準位の統計性を有することを検証した。今回でもこのことを検証するために、他のタイプの系で同様のチェックを試みた。また固有関数の性質についても、背後の古典カオスの有無に応じて、異なる振る舞いをするであろうとの予想のもとに、その特徴をとらえることを試みた。固有関数のパターンの (特に複雑さについての) 統計的特徴づけの試みはい

くつかあるが、明確な指標はない。ここでは、典型的な強いカオスの系と指数関数的な不安定性はもたないが、古典的にはエルゴード性をもつ多角形のビリヤード系の固有関数を比較しながら、固有関数のパターンの複雑さと古典カオスの関わりを数値的に調べた。

(A-2) Gutzwiller が明らかにしたように量子系のエネルギースペクトルを決める上で古典系の周期軌道は重要な役割を果たす。可積分系の場合は Einstein-Keller- Broullouin の量子化からわかるようにトーラスと量子準位の間には 1 対 1 対応が成り立つ。しかしそれに対して、Gutzwiller 公式が教えてくれるのは、カオス系ではその種の単純な対応関係はなく、すべての周期軌道にすべてのエネルギー準位が対応するということである。短周期軌道は相対的に大きな寄与をすることはこの公式から見て取れるが、それ以上の情報を与えてはくれない。周期軌道がそれぞれなんらかの相互依存関係を見つめることができれば、量子古典対応を半古典近似の範囲で理解する上で、より詳細な物理的描象を得ることになる。このような観点から古典系の周期軌道がどのように構成されているかを簡単な 2 自由度カオス系（3 ディスクビリヤード系）において調べた。この系は周期軌道をシンボル列で符合化するのに容易であるので用いた。

(B) さらに反応素過程のダイナミクスにおけるより高次元のカオスの役割を理解するという観点から、3 次元（4 sphere billiard）においてのカオス的な散乱が量子力学的性質にどのような形で現れるかを問題にした。4 sphere billiard の典型例は非束縛系としては正四面体の各頂点に球面をおき、外から自由粒子を入射するモデルを想像して頂きたい。各頂点の球面の半径を変えることで束縛系にすることも可能である。古典系の散乱カオスは、repellor と呼ばれる不変集合によって生み出される。系の次元を高くすると、repellor の位相空間に占める比率は相対的に小さくなる。この割合は位相空間と repellor の次元解析から見積もることができる。scattering function については、2 次元と 3 次元との間に臨界次元 ( $D_c$ ) があって、 $D_c$  の上下で scattering function のフラクタル的性質が大きく異なる。この次元を高くすることで現れる効果が、量子系の中でどのような意味をもつか分かっていない。反応素過程のダイナミクスを考える際、こうした高次元であることの影響を探るという観点から、3 次元（4 sphere billiard）におけるカオス散乱とその量子力学的性質への影響を問題とした。

## 2. 研究方法・計算方法

研究方法についてここでは 2 つのアプローチを用いている。

(イ) 古典力学的性質が数学的に良くわかっているような系で量子系の性質を古典系を変えながら調べ結果を量子系、古典系それぞれ個別に比較する。（現象論的なアプローチ）

(ロ) 古典力学の情報から実際に量子準位を半古典公式にのっとって計算し、古典系を変化させたときに量子力学に移行する段階でなにが起こるかを逐一調べる。（直接的なアプローチ）

計算方法について

(イ) については、エネルギー準位を求めるにシュレディンガー方程式を積分方程式に直した上で、境界要素法を用いた。この際エネルギー準位を高励起状態まで求める必要があるため、そのドブロイ波長に応じて離散化を行なうため大メモリーを要した。また高速で巨大密行列に関して特異値分解を行なうコード (MATRIX HAP) を用いた。

(ロ) については、半古典解析に不可欠な古典系の周期軌道を探るためにニュートン法（1 次元及び 2 次元）を用いた。

4 0 0 0 点分の計算時間を頂いたが、プログラム開発が遅れたため 4 分の 1 近く残す結果となったことを付け加えます。

## 3. 研究成果

(A-1) 前回のプロジェクトでは、固有エネルギーの統計的性質のもとになる古典力学の性質についての検証を多角形ビリヤードをもとにおこなった。前プロジェクトで得た結論が他の多角形ビリヤード系でも成り立つことを検証するために、さらに平行四辺形ビリヤードや扇形をした四辺形でも固有エネルギーの統計解析を行なった。現時点では、いずれの場合もランダム行列理論での Gaussian Orthogonal Ensemble から導かれる固有値の振舞いと食い違うこと

がわかり、前回のプロジェクトで得た結論を裏付けることができた。固有関数パターンの解析は主に固有関数の値分布を中心におこなった。典型的カオス系の固有関数の値分布はガウスの乱数で近似されるという Berry の仮説 [4] に基づき、多角形ビリヤード系とハードカオス系とを峻別する指標となるかを検証した。有理多角形ビリヤード系は質点の速度ベクトルの向きが必ず有限個となるので、固有関数は有限個の方向からの平面波の重ね合わせで表現されると思われる。したがってハードカオス系の固有関数の値分布とは質的に異なると予想されたが、結果は双方ともほとんどの準位の固有関数の値分布がガウスの乱数でよく記述されること、そしてその中にいくつかのタイプの局在固有関数が埋め込まれことがわかった。

(A-2) 束縛系ビリヤード (dispersing billiard) を用いて周期軌道の情報から量子準位を半古典近似の範囲で計算する際、Gutzwiller 公式は非常に強力な道具となる。無限個の周期軌道に関する和で表現される Gutzwiller 公式はカオス系において絶対収束性しないという原理的困難を抱えている。これは周期軌道の数が軌道の長さに対して指数関数的に増えるというカオス系の特徴に起因する。この収束性の困難を回避するため Gutzwiller 公式から導かれるゼータ関数 (Gutzwiller ゼータ関数) に対して絶対収束が保証される近似公式 (Riemann-Siegel lookalike formula) を用いる方法が提唱されている。[5] このような処方により一応の技術的解決がなされたものの、この数学的操作が意味する物理的な根拠は明らかとはいえない。我々は周期軌道の枚挙が可能な実際の系で、半古典的に量子準位を程度よく再現するかを確かめた。全体的には元の Gutzwiller 公式 (を無理に収束させたもの) よりも高励起エネルギーまで解像することが確認できる。しかし個別にみると十分収束性が保証されるエネルギー領域でも再現できない量子準位が存在することがみられた。が、まだ理由はわからない。また、近似公式にとりこむべき素な周期軌道の数を減らしても、個々の準位に対する解像度はかわらないことをみた。

(B) 3次元カオティックビリヤード系の解析の reference frame として、2次元ビリヤード系について古典力学系の理解する必要があるので、まず2次元の束縛カオス系と非束縛カオス系の場合について解析を行なった。いずれも3つのディスクによって構成される領域のなかの1質点の運動である。システムパラメータとして、ディスクの位置あるいはディスクの曲率をとり、その変化に対して周期軌道がどのように変化するかを調べた。トポロジカルエントロピーをシステムパラメータに対し、プロットしたところ、devil's staircase 状になることが判明した。このことはあるシンボル列でコードされる周期軌道がシステムパラメータの変化に応じてなくなる (pruning される) ということから容易に理解できる。この pruning のメカニズムは Birkhoff 座標でみた位相空間内での周期軌道および flow の様子を調べることによって少なくとも非束縛系の場合については理解することが可能となった。束縛系の場合は、系が infinite Markov 分割をもつということから、非束縛系よりそのメカニズムが複雑であることもわかった。周期軌道の変化の直接的結果として、量子系にいかなる変化がおきるかをチェックすることが今後の課題である。

一方、3次元の 4sphere billiard の周期軌道を枚挙するプログラムの開発はほぼ終わったが、解析はまだおこなっていない。

#### 4. 発表・出版実績または予定

足立、清水 京大基研短期研究会 (保存力学系カオスにおける古典論と量子論) 92年10月

清水、原山 京大基研短期研究会 (同上) 92年10月

清水、原山、首藤 日本物理学会 93年3月仙台

佐野 日本物理学会 93年3月仙台

首藤、清水 Physical Review E 47(1993)54-62

首藤、清水、Zyczkowski, Seba, Stoeckmann J.Phys.A 投稿予定

清水、首藤 準備中

清水、原山 物性研究 3月号

佐野 準備中



本研究プロジェクトの(A)の部分は首藤啓氏(分子研) Karol Zyczkowski 氏 (Jagiellonski 大)、原山卓久氏(早大理工)と共同で行なっている部分を含む。

1)M.C.Gutzwiller:Chaos in Classical and Quantum Mechanics (Springer Verlag) 1990

2)A.Holle,J.Main,G.Wiebush,H.Rottke and K.H.Welge Phy.Rev.Lett.61(1988)161

3)K.Yamanouchi,N.Ikeda,S.Tsuchiya,J.Chem.Phys.95 6330(1991)

4)M.V.Berry J.Phys.A10 2083(1977)

5)M.V.Berry and J.P.Keating J.Phys.A23 4389(1990)

分	DW3	施
実	14,919	
許	16,000	

## アルミニウムにおける点欠陥と水素の相互作用

The interaction of hydrogen with point defects in aluminum.

○林 慎一郎、岩見 正之、橋本 英二（広島大理）

<研究目的・内容> 一般に、高純度試料中に含まれる微量の空孔や不純物のような点欠陥、及び転位等はその物性を大きく左右することが知られているが、それに関連して、我々はこれまで超高純度金属アルミニウム（純度99.99999%）試料の作製、及びその電気的力学的物性の実験的研究を行ってきた。これらに対してより詳細な情報を得るためにはその欠陥付近での微視的な電子状態や相互作用を知る必要があるがそれらは未だ明らかにはされていない。そこで我々はこれらに分子軌道法を応用し、その局所的状態を調べることにより、より詳細な情報を得ることを目的としている。特に金属と水素の相互作用に関して、これまでに多くの水素吸蔵金属に対しては実験的理論的に詳しく調べられている。一方、アルミニウムは通常、水素をごく僅かしか固溶しないがその微量の水素がアルミニウムの諸物性に敏感に影響する事が知られている。しかしながらアルミニウム中の水素の化学的状態や侵入、拡散挙動はまだ充分解明されているとは言えない。そこで今年度も昨年度に引き続き、アルミニウム-水素間相互作用についての計算を行った。その初期段階として、アルミニウム表面から内部へ水素が侵入するときの表面への吸着エネルギーと水素がぐるぐるゲートのポテンシャルの計算をab initio法により行った。

<研究・計算方法> 水素原子の清浄アルミニウム表面からの侵入過程に対しては、アルミニウム原子数個（3～17個）からなるクラスターモデルを用いて(111)、(100)面上のゲートを作り、そのゲートからの侵入ポテンシャルおよび化学吸着エネルギーを求めた。尚、これらの計算は、分子研の Gaussian88 プログラムを用いて、UHF/6-31G\*\*のレベルで行い、電子相関を考慮するためMP2計算も行った。

<結果> 各ゲートに対して得られた表面への吸着エネルギーを表1に示す。ここでOntopは比較のため直線状Al<sub>3</sub>を用いて求められたものである。これを見るとゲート上のHollowサイトにおける値はHFでは各ゲートについて大きな違いは見られない。一方、MP2の結果では(100)のゲート上が大きな値となっている。しかしながらHF、MP2の両方において、Ontopサイトでの吸着エネルギーが最も大きいことからアルミニウム表面での水素原子はOntopサイトに化学吸着されると推測される。

次に、水素が表面に垂直な経路に沿って各ゲートを通過するときのポテンシャルを図に示す。また、内部での結合エネルギーを表2に示す。

○ (100)ゲート： MP2計算においてポテンシャルはHFより深く、ゲートの近傍で平坦になっているものの、HF、MP2の両者ともほぼ同様の傾向を示しており、どちらも内部に安定な点はみられない。この形はモデルをひとまわり大きくした場合（Al<sub>17</sub>）でも変わらなかった。

○ (111)Tdゲート： 表面の吸着点から内部にかけてポテンシャル障壁があり、内部に準安定点が存在することが分かる。HFではこの時の障壁の高さは1.0eVである。また内部の準安定点は非常に浅く(0.03eV)、Tdサイトからいくぶんずれていることが分かる。一方、MP2においても同様にポテンシャル障壁と内部の準安定点が存在するが、障壁はより低く(0.58eV)、準安定点はより深く(0.16eV)になっている。また、電子相関を含めた場合には準安定点の位置がTd位置にシフトしていることは興味深い。

○ (111)Ohゲート： この場合もTdゲートと同様に表面の吸着点から内部にかけてポテンシャル障壁があり、内部に準安定点が2カ所存在する。これらの安定点は内部のOh、Tdサイトに相当する。このゲートでも電子相関を取り入れることによりゲートのポテンシャル障壁が大幅に低くなり(0.20eV)、内部の準安定点のポテンシヤ

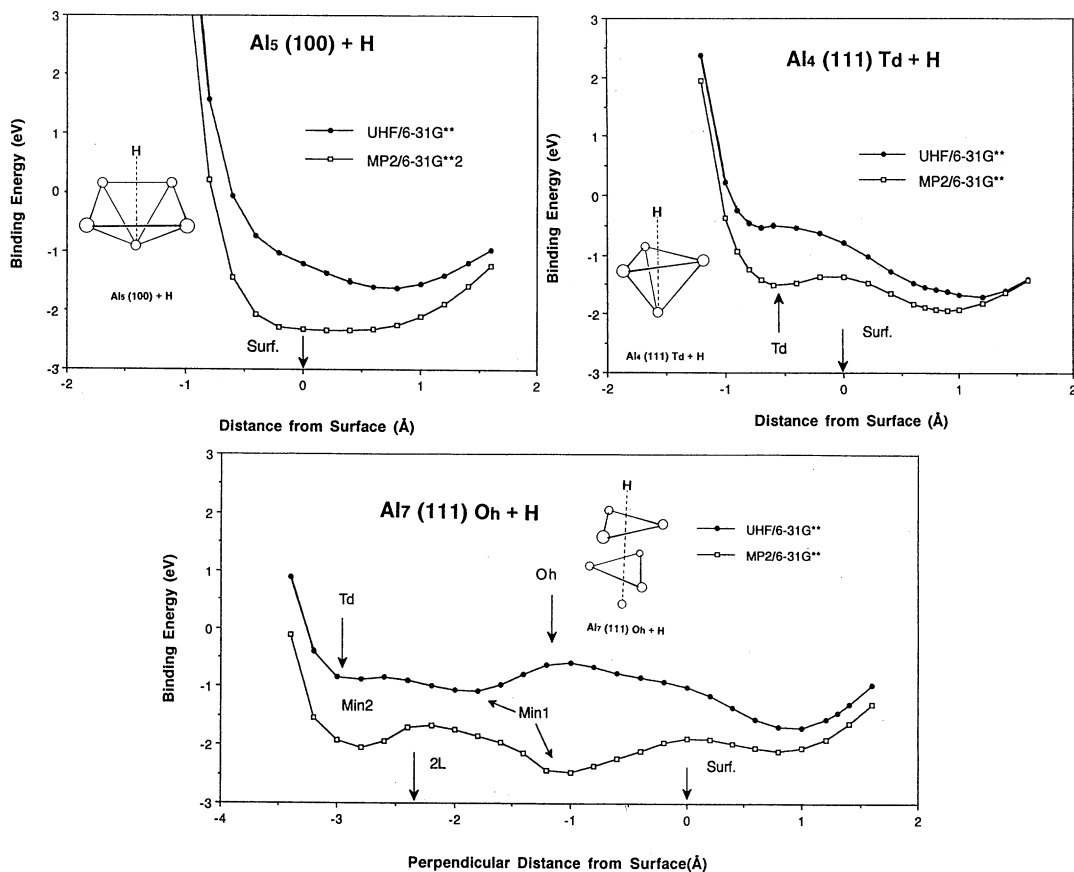
ルもHFより深くなっていることがわかる。この時、内部の安定位置は電子相関を考慮するとそれぞれOh、Td位置へシフトしている。また、表面ゲートと第2層の間にあるOhサイトの結合エネルギーが2.47eVと表面吸着位置での結合エネルギーよりも大きい。この結果は(111)面において表面層と第2層の間に表面での化学吸着より安定な状態が存在することを示唆している。

Table 1 : The binding energies on the surface (eV)

	Al <sub>5</sub> (100)	Al <sub>4</sub> (111)Td	Al <sub>7</sub> (111)Oh	Ontop
UHF/6-31G**	1.60	1.71	1.70	2.16
UHF/MP2/6-31G**	2.36	1.95	2.10	2.43

Table 2 : The binding energies at the inside minimums (eV)

	Al <sub>5</sub> (100)	Al <sub>4</sub> (111)Td	Al <sub>7</sub> (111)Oh
UHF/6-31G**	.....	0.54	1.08 (Min1) 0.89 (Min2)
UHF/MP2/6-31G**	.....	1.50	2.47 (Min1) 2.06 (Min2)



<発表・出版実績または予定>

- |              |                                |             |
|--------------|--------------------------------|-------------|
| 林、橋本、紀       | 日本物理学会春季年会                     | 1992年 3月 横浜 |
| 山崎、林、大園、紀    | 日本物理学会春季年会                     | 1993年 3月 仙台 |
| 林、橋本、紀       | Surface Science (投稿中)          |             |
| 林、大園、山崎、橋本、紀 | Trans. Jpn. Inst. Met. (投稿準備中) |             |

分DX2施
実 13,653
許 14,400

○高橋公也（九工大情報工），平石大助（九工大情報工），池田研介（京大基研），

## 1. 研究目的・内容

原子核，原子分子，あるいは微粒子は，数個から数十個の粒子からなる量子系であり，それらは少数多体系という見方で統一的に特徴付けられる．少数多体系は，一般に非可積分であり，そのダイナミクスを理解するためには量子カオスの研究を欠くことはできない．ここでは，少数多体系の時間発展をシュミレーションの為に必要な，プログラム開発を行う．

### 1) 2自由度量子系におけるシンプレクティック積分法の開発

少数多体系の時間発展を研究には，シュレディンガー方程式を数値的に解くことが必要であり，そのための数値計算法の開発は重要な課題である．我々は，近年古典力学系の数値計算法として注目を集めているシンプレクティック積分法の量子系への適用を考えた．低次のシンプレクティック積分法は，これまで分子科学の分野で使われてきたSplit Operator Methodと本質的に同じ物であるが，シンプレクティック積分法では，より高次の積分スキームがシステマティックに構成できる．我々は，すでに1自由度の積分スキームの開発に成功している．ここではより実用的な2自由度系のスキームの開発を行った．

### 2) 量子散乱問題におけるプログラムの開発

課題1で開発したシンプレクティック積分法を用い2自由度の散乱問題のプログラムの開発を行う．これまでの散乱問題のシュミレーションでは波束をポテンシャルにぶつける実験が主であった．波束の散乱は確かに現実の化学反応に対応するものであるが，ポテンシャルの共鳴状態等を調べる為にはエネルギー空間での分解能が不十分である場合が多い．そこで，我々は平面波を発生するソースを開発しこの問題を解決することに成功した．

## 2. 研究方法・計算方法

1) 課題においては，カオスを発生する2自由度モデルを用いプログラムの開発を行った．シンプレクティック積分では，ハミルトニアンが与える時間発展を直接計算する代わりに，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの時間発展に対する寄与を各々独立に交互に分けて計算する．従って，各々の演算子が対角化される運動量表示と座標表示を交互に用いることが必要となり，座標表示と運動量表示を結び付けるフーリエ変換がシンプレクティック積分の効率を決める鍵となる．1自由度系ではセンターに用意されているサブルーチンをそのまま用いる事が可能であるが2自由度系では1次元のサブルーチンを組合せ効率的な2次元のFFTをつくる工夫が必要である．

2) の課題では，1次元の散乱ポテンシャルを用い，平面波を発生するソースの開発を行った．我々の開発した平面波発生器は，基本的にはガウス波束を次々に発生させそれをつなぎ合わせて平面波を作る方法である．このプログラムの開発における最も困難な点はシンプレクティック積分法と平面波発生器をうまく同期させ位相のずれをなくしコヒーレントな平面波を作り出す点にある．

### 3. 研究成果

#### 1) 2自由度量子系におけるシンプレクティック積分法の開発

シンプレクティック積分法の特徴は、積分法の構成の簡単さと取扱の容易さにある。特に、高次の積分法の構成が容易である点は注目に値する。量子系のシンプレクティック積分法は、真のハミルトニアン  $H$  にわずかに摂動の入った近似的なハミルトニアン  $H_{ap}$  の時間発展を厳密に与える。  $H_{ap}$  の摂動項の大きさが積分法の精度を決め、その大きさのオーダーが積分法の次数を決める。これらのシンプレクティック積分法の利点は一自由度系では具体的なシュミレーションを通して確認されている。我々は2自由度の積分スキームを開発し、一自由度系を基準に2自由度系の精度について評価を行い、2自由度系においても1自由度系に匹敵する精度を持つことを確認した。特に、カオスを発生する非可積分系においても十分に満足できる精度が得られたことは注目に値する。高次のシンプレクティック積分法の精度はプランク定数に対し比較的鈍感なので、半古典領域（プランク定数が相対的に小さいと考える事ができる領域）での非可積分系のシュミレーションには最適は積分法と考えられる。

#### 2) 量子散乱問題におけるプログラムの開発

我々はガウス波束を連続的に発生させる平面波発生器を開発しこれをシンプレクティック積分法と組み合わせることにより、散乱問題やトンネル効果等を調べる為の強力なスキームの開発に成功した。具体的な数値計算による評価は、我々の開発した平面波発生器がほぼ理想的な単色性を持つことを示している。さらに、トンネル効果のシュミレーションに我々が開発したスキームを適用した結果からは、単に波束を散乱させた時のデータからの解析に比べ、エネルギー空間で高い分解能を持つためにエネルギーレゾナンス等をより正確に捉える事が可能である事が示された。また、我々はさらに入射波、反射波を理想的に分離するフィルターの開発も行った。これにより、入射波、反射波の振幅及び位相の変化等を数値計算から具体的に求める事が可能になり散乱問題のより詳細な解析が可能になった。

### 4. 発表・出版実績または予定

高橋, 池田 日本物理学会秋の分科会 92年9月東京大学教養学部

高橋 基研研究会「保存力学系カオスの量子論と古典論」92年10月京大基研

高橋, 首藤 Dynamical fluctuation of observable and ensemble of classical trajectories J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中

高橋, 池田 Applicability of Symplectic Integrator to Classically Unstable Quantum Dynamics J. Chem. Phys. 投稿中

分 DX6 施

実 20,041  
許 25,600

## 第一原理電子構造計算にもとづく物質設計

Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工・物理工学) ○藤原毅夫, 新井正男, 三上昌義, 山元進

### 1. 研究目的, 内容

新しい物質の理解や、またその発現の場である新物質・材料の設計には、物質の原子的スケールの構造や電子状態に関する第一原理にもとづく理解が不可欠である。しかしそのためには多くの克服すべき問題が山積している。我々はそれらのうち、2つの主要な課題をとり上げた。第1は、固体電子論的取り扱いが立脚している密度汎関数理論の拡張である。第2は、物質設計の新しい手法として注目を集めている Car-Parrinello 法（第一原理分子動力学法）において重要な役割をはたしている擬ポテンシャル法の有効性（汎用性）テストと一般化についてである。

### 2. 研究方法・計算方法

#### (1) 密度汎関数理論の拡張—自己相互作用補正—

近年の凝縮系における電子構造に関する理論的取り扱いの多くは、密度汎関数理論によっている。密度汎関数理論に対する局所密度近似は、パラメーターなしで凝縮系の電子構造を定量的に取り扱う方法として広く用いられてきた。しかしこの方法では半導体、絶縁体のバンド・ギャップを過少に評価し、また反強磁性絶縁体の磁気モーメントを過少評価、或いは時には実際とは全く異なる基底状態を与えることがある。これらの原因の1つとして考えられるのは、局所密度近似のために本来ゼロになるべき自己相互作用が有限に残っているということである。我々は Perdew & Zunger の手法に従って自己相互作用補正を導入し、従来から我々が発展させてきた局在化基底を用いた LMTO 法 (Linear Muffin-Tin Orbital Method) で定式化し、そのプログラムを開発した。このプログラムを固体水素および酸化マンガんに適用し手法の有効性をテストし、また問題点をさぐった。

#### (2) 種々の第一原理擬ポテンシャルの汎用性のテストと一般化

第一原理分子動力学法 (Car-Parrinello 法) が開発されこれによって今後の第一原理による物質設計が大いに期待されている。現在のところ擬ポテンシャル法による電子構造計算が第一原理分子動力学法の本質的部分をになっている。しかし遷移金属を含む系や第一周期の系では擬ポテンシャルが深くなりすぎる。そのため電子波動関数の基底として平面波を選ぶことの効率が悪くなるなど問題点も多い。そのための対応としていわゆる「やわらかい擬ポテンシャル法」等も開発されている。ところで第一原理による擬ポテンシャルは、汎用性があると一般に信じられているが、実際のところは種々の方向からテストされているわけではない。従来のテストは孤立原子のエネルギーなどの程度再現するかということに限られてきたが、このような側面からは擬ポテンシャルの構成から当然に十分な再現性が期待できる。我々はこれら第一原理擬ポテンシャルの汎用性をテストする新しい方法を提案し、それを実行することにより、それぞれの方法の限界を明らかにする努力を行ってきた。すなわち、電子ガスに原子、および擬原子をうめ込んで、その散乱能、状態密度、電子密度などを比較することを提案する。これにより結晶構造や合金効果に依存しない環境効果を見ることになり、擬ポテンシャルの汎用性を理解できることを示す。

### 3. 研究成果

(1) 密度汎関数理論の拡張—自己相互作用補正—

固体水素および酸化マンガン (MnO) に対して適用した。局所近似ポテンシャルの部分は Barth & Hedin と Vosko の表示の 2 通りを使用した。その結果、Vosko の表示の方がより現実に近い結果を与えていることが判った。自己相互作用補正により、バンド・ギャップ、磁気モーメントの大きさ等が改善される。また MnO では電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体の中間になっていることが計算においても示された。しかし自己相互作用補正の非球対称成分により結果の評価が変わり、全エネルギーの値がこの非球対称ポテンシャルを記述するほど精度よく求まっているかどうかさらに詳細に検討する必要がある。

(2) 種々の第一原理擬ポテンシャルの汎用性のテスト

本研究では Hamann による擬ポテンシャル (HPP)、HPP に対しコア補正を行ったもの (HPPC)、HPP に分離型の取り扱いをした Kleinman-Bylander 型 (KB) の 3 種のポテンシャルをテストした。その結果、(i) このモデルにおいて原子の大きさの目安となる「中性球半径」が擬ポテンシャルのカット・オフ半径より小さくなると実際の振舞いを再現しないこと、すなわち「中性球半径」が重要なパラメーターとなること、(ii) アルカリ金属では HPPC を用いなくては汎用性が期待できないこと、(iii) KB については局所ポテンシャルをどうとるかというのが結果に大きく反映する、などのことが明らかになった。

(4) 発表・論文

学会発表

- (1) 藤原 : 第 4 回準結晶国際会議 (セントルイス 1992 年 6 月)
- (2) 藤原 : 第 8 回液体及びアモルファス国際会議 (ウイーン 1992 年 8 月)
- (3) 新井・藤原: CAMSE '92 (横浜 1992 年 9 月)
- (4) 藤原 : 科研費重点領域「計算物理」主催国際シンポジウム CPCMP II (東京 1992 年 9 月)
- (5) 藤原 : NEC シンポジウム (軽井沢 1992 年 10 月)
- (6) 藤原 : 第 15 回谷口シンポジウム (志摩 1992 年 10 月)
- (7) 三上・藤原: 日本物理学会 年会 (仙台 1993 年 3 月)
- (8) 山元・藤原: 日本物理学会 年会 (仙台 1993 年 3 月)

論文

- (1) S.Itoh and T.Fujiwara ; Phys. Rev. **B45** no.7, 3685 (1992)
- (2) T.Fujiwara ; Physics and Chemistry of Finite Systems (Kluwer Academic, 1992)
- (3) H.Tanaka, S.Takayama, and T.Fujiwara ; Phys. Rev. **B46** no.12, 7390 (1992)
- (4) Y.Yamamoto and T.Fujiwara ; Phys. Rev. **B46** no.20, 13596 (1992)
- (5) T.Fujiwara ; Encyclopedia of Applied Physics, vol.5, 571 (VCH-publishers, 1992)
- (6) T.Fujiwara ; J. Non-Cryst. Solids **153** & **154**, 390 (1993)
- (7) M.Arai and T.Fujiwara ; Computer Aided Innovation of New Materials II, 173

分DY7施

 売 22,483  
 許 160,000

○山口 兆（阪大理）・中野雅由（阪大理）・奥村光隆（北大理）・高田一広（北大理）  
 山中秀介（阪大理）

## 1. 研究目的・内容

本研究は共有結合不安定系あるいは強電子相関系の電子構造の理論的解明と電子・光機能発現のメカニズム解析を目的としている。本年度も昨年と同様、計算法の原理的問題を検討した後、比較的大きい分子集合系の計算を実行することを目標とした。しかし、種々の事情のため阪大の学内ネットワーク網（ODINS）の完成が平成5年度秋にずれ込んでしまい、後者の目標が殆ど達成できなかった。

## 2. 研究方法・計算法

（1）サイズコンシステント条件を満足するようにスピン射影したUHF-MP(APUMP), UHF-CSD(T)(APUCC)法をスピン間有効交換相互作用(Jab)の計算に使用した。

（2）多配置参照MP計算はRoosの手法(CASSCF-PT2)によった(MOL-CAS使用)。

（3）非線形光学効果(NLO)の計算は自前のプログラムとHOND08を使用した。

## 3. 研究成果

（1）図1に示した3重項メチレン2量体におけるスピン間有効交換積分(Jab)を1,5;3,5;1,3重項間のエネルギー差により計算し、それぞれJab(i)(i=1-3)とした。まず、電子占有数で配置を制御するsecond-order(SO)CI法ではいずれのJab値も負であり、その絶対値も分子間距離(R)が3.4Å以上であれば殆ど等しくなる。このことは図1に示した軌道間のJijを平均して分子間のJabにすることが可能であることを示す。CASSCFやスピン射影UMP(APUMP)法によるJabの符号も常に負でありSOCIと同様の傾向を示す。一方、MRSDCI法によるJab(1)値はR≤4.4ÅまではSOCI同様負であるが、R>4.4ÅではJab(1)>0となる。この原因はMRSDCI法

Table 1. Effective exchange integrals (Jab) [ $\text{cm}^{-1}$ ] calculated for dimer of triplet methylene by several computational methods<sup>a)</sup>

R(Å)	SO-CI			APUMP4	CASSCF	MRSDCI	MRSDCI <sup>b)</sup>
	Jab(1)	Jab(2)	Jab(3)	Jab(1)	Jab(1)	Jab(1)	Jab(1)
3.0	-466.6	-511.0	-377.7	-468.8	-411.7	-460.1	-465.8
3.2	-266.3	-281.1	-236.7	-267.5	-233.1	-260.8	-263.6
3.4	-150.0	-154.7	-140.6	-150.8	-130.5	-145.0	-146.0
3.6	-82.9	-84.3	-80.2	-83.5	-71.9	-78.2	-78.1
3.8	-44.7	-45.1	-44.0	-45.1	-38.7	-40.2	-39.5
4.0	-23.4	-23.3	-23.0	-23.0	-20.2	-19.0	-17.8
4.4	-5.65	-5.65	-5.60	-5.71	-4.9	-1.4	0.12
4.8	-1.13	-1.15	-1.10	-1.12	-0.96	3.2	4.7
5.5	-0.037	0.000	-0.110	-0.09	-0.03	3.2	4.5
6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.001	4.0	5.5
10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	5.8

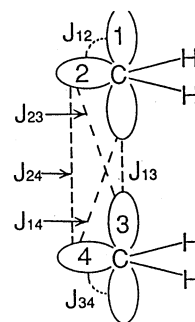


図1.  
3重項メチレン  
2量体

a) 4-31G basis set, b) Davidson's correction.



に固有な size-inconsistent 誤差が1重項状態で著しく大きくなることによる。以上のように、Jabのように弱い分子間相互作用を計算するためにはサイズコンシステントな手法が必要であり、UMPやUCC波動関数のスピン射影も同条件を保存するように行う必要性(即ちAPUMP, APUCC法)があると言える。実際、Löwdin型スピン射影は本目的には不適であった。

(2) APUMP法と強電子相関領域でのMRMP法との関係を数値的に検討するため、線形H<sub>4</sub>系を考察し、原子間距離(R)に対するポテンシャルエネルギーの変化を求めた。結果を図2に示す。図2Aより、RMP2法は結合解離領域で破綻するが、UMP2法は解離極限(4H·)に正しく漸近する。しかし、UMP2法は中間領域(R=1.5Å)での振る舞いが悪い。一方、APUMP2法は4軌道4電子系のCASSCFにMP2電子相関補正をしたCASSCF[4,4]+PT2法と良く似たポテンシャル面を与える。但し、APUMP2法は安定領域ではRMP2に一致するので、平衡核間距離R=0.8ÅでCASPT2よりも少しエネルギーが高くなる。図2Bに示した様にこの欠点は4電子励起までも考慮したAPUMP4では2電子励起からの2電子励起が考慮されるため解消し、CASPT2との一致は大変良くなる。以上の結果より、APUMPn法は比較的大きいラジカル集合系の計算などにCASPT2のかわりに使用できることがわかった。実際の計算は上記事情のため延期された。

(3) 電子相関の強い系の非線形光学特性の研究では本年度は3次超分極率 $\gamma$ に寄与する仮想遷移過程に基づいて基底及び励起状態の分極率などを用いたN状態考慮の近似式を提案し、 $\gamma$ 値が負になる系の条件を明らかにした。またこれらのモデルとして実際にフルバレンやフラーレン系の化合物を取り上げ、MP2レベルでは妥当な結果を得ている。

#### 4. 発表・その他

恒川, 山口, J. Phys. Chem. 96, 10268-10275 (1992).

山口, 高田, 大辻, 水野, in "Organic Peroxide" p1-100 (1992).

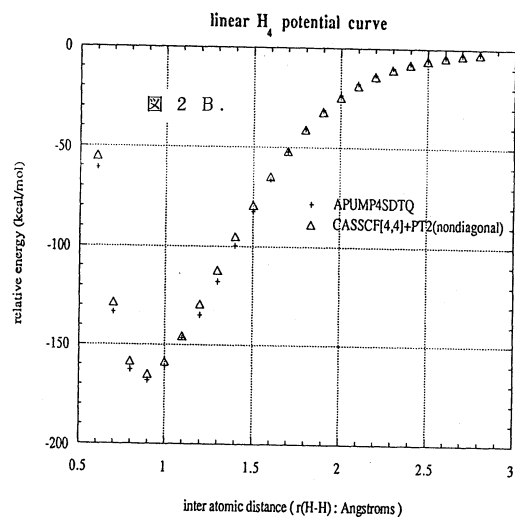
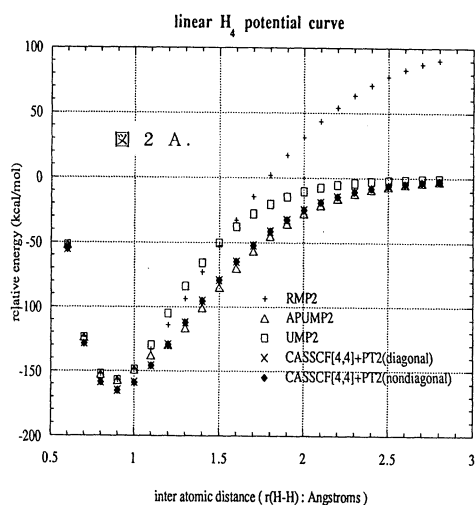
山口, 田中, 吉田, 化学総説 No.15 (1992) p43-55 (1992).

中野, 山口, Chem. Phys. Lett. 206, 285-292 (1993).

奥村, 山口, 中野, 森, Chem. Phys. Lett. 207, 1-8 (1993).

山口, 奥村, 真木, 野呂, Chem. Phys. Lett. 207, 9-14 (1993).

奥村, 森, 山口, CAMSEII, p1785-1788 (1993).



分	DZ6 施
実	14,629
許	18,000

Electronic Structure and Vibrational Frequencies  
of Triplet Ethynylcarbenes

イチムラ アンドリュー、山本 学、岩村 秀、(東大理)

### 1. 研究目的・内容

三重項エチニルカルベンは、A,Bで表される2種の異性体間の相互変換を容易に起こしている。我々は最近それぞれの先駆体であるジアゾ化合物を合成しEPRキャビティ中極低温で光分解することによりこれらのカルベンを発生させ検出することに成功した。しかしながらアルゴンマトリックス中のデータ、特にIRスペクトルは必ずしもこれに対応せず解釈が困難であった。本研究は理論計算により三重項エチニルカルベン異性体の構造とエネルギーを求め、さらに振動スペクトルの帰属を明確にすることを目的とする。



### 2. 研究方法・計算方法

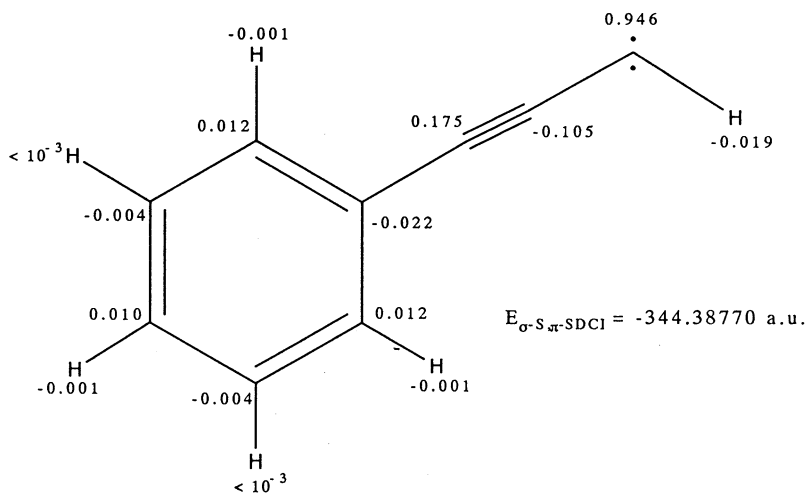
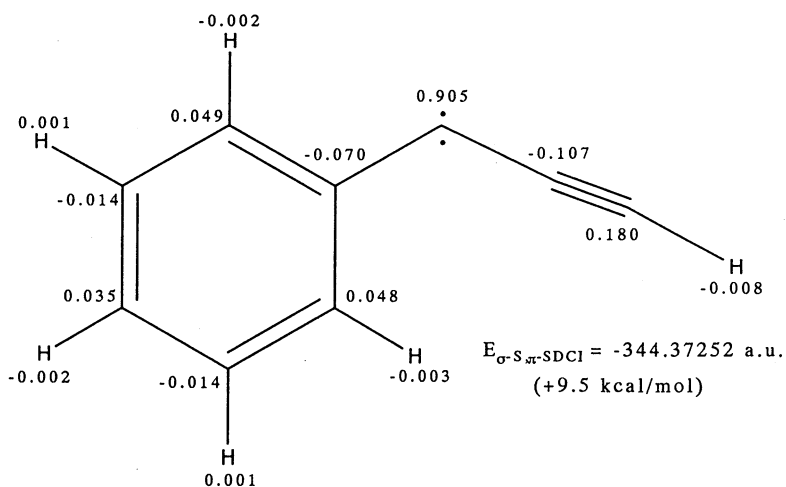
対象としてフェニルエチニルカルベン ( $R=C_6H_5$ ) を選び、Gaussian 88 プログラムを用いROHFおよびUHFレベルでのダブルゼータ基底セットを用いるab initio法により両異性体の構造を計算した。

### 3. 研究成果

UHFレベルでの計算では流動関数に多重項の高い状態が混ざってくるため、得られる構造の信頼度が低いことがわかった。さらに分子がかなり大きいため大規模なMCSCF計算による構造最適化が不可能であった。したがっていくつかの点でUHFより精度は落ちるがROHFレベルでの計算を行い、得られた構造を用いて振動解析を行った。C≡C伸縮やC-H伸縮等の調和振動についてはAとBで明確な差が見られたが、低振動数の振動についてはこのレベルの計算では十分な予測が困難であった。プロピニデン部分がかかなり異常なbendingを示し、これを計算で再現するのが難しく、上述の結果は不可避であると思われる。AとBの相対的安定性を見積もる目的でCI計算を行った。まだ進行中であるが予備的計算の結果ではBの方が低エネルギーと計算され、これはEPR実験の結果と一致している。さらにCI流動関数に基づくspin population analysisからBの方がAより非局在化が大きいと予測され、これもEPRのデータと一致している。

## Phenylpropargylene Mulliken Spin Population Analysis

Restricted Open-shell (ROHF) Double- $\zeta$  [9s5p/4s//4s2p/2s] geometries.  
 $\sigma$ -S;  $\pi$ -SDCI/Double- $\zeta$  calculation.\*



\*with perturbation theory selection of configurations.

### 4. 発表実績または予定

Masaki Noro, Takeshi Masuda, Andrew S. Ichimura, Noboru Koga, and Hiizu Iwamura, "Carbene-Carbene Interconversion Between 1- and 3-Phenyl-2-propynylidenes", *J. Am. chem. Soc.* 投稿中

分AAφ所内  
 実 446,937  
 許 468,000

## 分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and  
 the Mechanism of Chemical Reactions

○諸熊奎治、古賀伸明、藤井俊明、六車千鶴、吉田統、橋本ふじ子（分子研理論研究系分子基礎理論第一部門）

### 1. 研究目的、内容

本研究グループは、以前より主に非経験的分子軌道法を用い、分子の電子状態や、化学反応機構について、理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、昨年に引きつづき、1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応、2) 遷移金属錯体の構造と反応性、3) 有機反応機構、4) 溶液中の化学反応の溶媒効果、5) C60と関連化合物の構造と電子状態、などである。

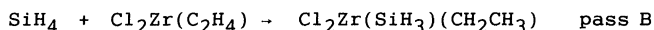
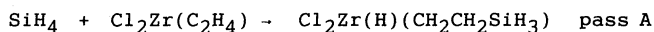
### 2. 計算方法

電子状態の計算、ポテンシャル面の計算にはab initio SCF法、MCSCF法、CI法、Møller-Plesset摂動法を用い、構造の決定にはエネルギー勾配法を可能な限り用いた。使用したプログラムはGAUSSIAN86/90、MELD、GAMESS、HONDO、COLUMBUS、MOLPRO、IMSPACK、CADPACなどである。分子動力学計算、モンテカルロ計算には目的に応じたプログラムを作成した。

### 3. 研究成果

#### A. $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ と $\text{SiH}_4$ の反応のポテンシャル面 (古賀)

$\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ではZrに2個のd電子があるが、Zrの小さな電気陰性度のために、エチレン $\pi^*$ 軌道への強い逆供与相互作用が起こればCC結合が伸び、 $\pi$ 結合性がほとんど無くなっている。また、局在化軌道を求めてみると明らかにZrC $\sigma$ 結合の存在が示され、エチレン錯体ではなくメタラシクロプロパンになっている。MC $\sigma$ 結合を持つ前周期遷移金属のメタラシクロプロパン錯体では $\sigma$ メタセシスと呼ばれる反応が可能である。いまの反応の場合、二つの反応経路、pass Aとpass Bを考慮することができる。 $\text{SiH}_4$ のSiH結合が切れると、pass AではZr-H結合とSi-C結合が、pass BではZr-Si結合とC-H結合ができる。MP2法を用いて、反応中間体である $\text{SiH}_4$ 錯体および遷移状態と生成物の構造とenergeticsを計算した。



二つの反応経路の遷移状態(それぞれ、TSAとTSB)では、1)新たに生成するTSAのZrH結合とTSBのZrSi結合は、ともに生成物での結合距離に近い。2)pass AでC $\beta$ に転移するSiH<sub>3</sub>とpass BでC $\beta$ に移動するHは、Zrからの距離が近い。3)ZrC $\beta$ 結合は反応中に切れるが、遷移状態ではまだ伸びておらず、反応物のZrC結合距離に近い。4)切れるSiH結合はTSA、TSBでそれぞれ23%、17%伸びる一方、新たにできるpass AでのSiC $\beta$ 結合、pass BでのHC $\beta$ 結合はまだ23%、65%生成物よりも長い。最初の三点は、遷移状態がtightであり反応に関わるH、SiH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>がすべてZrと結合性の相互作用をしていることを示している。Zrは形式的には4価でd電子を持たない。そこで、空のd軌道がこれらの配位子と結合性相互作用ができる。pass Bの方が活性化エネルギーが2kcal/mol低い。等方的なs軌道を持つHの転移よりも、方向性を持つアルキル基やシリル基の転移が困難であるのは良く知られている。しかし、pass Aの活性化エネルギーはそれほど高くない。TSAのSi回りの構造はSiが超原子価を取っていることを示唆しており、これがTSAをそれほど不安定にしていまいと考えられる。また、活性化エネルギーだけでなく、反応熱においてもpass Bは11kcal/molより発熱的であり、pass Bの方が有利といえる。

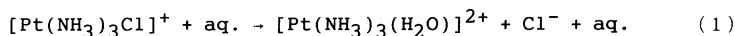
### B. ( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の構造と電子状態 (古賀)

フラーレンの遷移金属錯体はこれまでにいくつか後周期遷移金属が知られ、その構造がX線によって調べられている。これらの遷移金属錯体では、フラーレンは二つの6員環の間にある短いCC結合で遷移金属錯体に配位している。そこで、我々は、実験的にX線によって構造の決定された( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のPR<sub>3</sub>をPH<sub>3</sub>でモデル化した錯体を取りあげ、**ab initio** RHF MO計算(C<sub>60</sub>とPH<sub>3</sub>は3-21G、Ptは18電子をあらわに考慮したECPとDZ)によってその構造と電子状態を解析した。この錯体ではC<sub>60</sub>フラグメントは-0.926の負電荷を持ち、大きな電子逆供与がPt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>からC<sub>60</sub>へ起きている。比較として計算した(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の場合にはエチレンは-0.347の負電荷しか持たない。C<sub>60</sub>の空軌道は、Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>錯体と相互作用している短いCC結合では反結合性であるために、Ptのd軌道と位相が合う。従って、Ptのd軌道からC<sub>60</sub>へ逆供与が起きやすい。しかも、C<sub>60</sub>の電子親和力は正で電子を受け取りやすいためこの逆供与は強く起きるのである。相互作用領域から離れた炭素上の電荷は中性に近く、逆供与によるC<sub>60</sub>上の負電荷は相互作用領域に局在している。この逆供与の結果、( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のC<sub>60</sub>-Pt結合エネルギーはエチレン錯体でのエチレン-Pt結合エネルギーよりも14.5kcal/mol大きくなるとともに、Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と相互作用しているCC結合のπ結合は切れ、Pt(δ<sup>+</sup>)-C(δ<sup>-</sup>)に分極したσ結合ができる。( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のPtCC部分はメタラシクロプロパンに近い。

C<sub>60</sub>の電子親和力は正であり、通常の分子の場合と異なりC<sub>60</sub>の三重宿退したLUMO(t<sub>1u</sub>対称)は負の軌道エネルギー(-0.023au)を持ち電子を受け取りやすい。Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>へ配位した場合、C<sub>60</sub>への逆供与のためC<sub>60</sub>フラグメントの空軌道のエネルギーは押し上げられるが、それでもなお、LUMOは低いエネルギー(ε(a<sub>1</sub>)=-0.005au、ε(b<sub>1</sub>)=0.001au、ε(b<sub>2</sub>)=0.008au)を持ち、依然、電子を受け取りやすいことがわかる。実際、( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の電子親和力は、11.4kcal/molだけC<sub>60</sub>よりも小さいが、正と計算された。したがって、2番目のPt錯体も強い逆供与によって( $\eta^2$ -C<sub>60</sub>)Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と結合すると考えられる。M(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[M=Pt, Pd, Ni]は一つのC<sub>60</sub>に同時に6つまで配位するが、これは、Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>からC<sub>60</sub>へほぼ1個の電子が流れ込んでいるという上の結果とC<sub>60</sub>のLUMOは三重宿退で6個まで電子を受け取れることを考えると電子的にも妥当である。

### C. 遷移金属錯体の溶液中の反応 (六車)

本研究の目的は、**ab initio**相互作用エネルギーを再現するようなポテンシャル関数を用いて分子動力学シミュレーションを行い、溶液中の反応およびその溶媒の効果を統計力学的見地から明らかにすることである。対象とした反応は以下のものである。

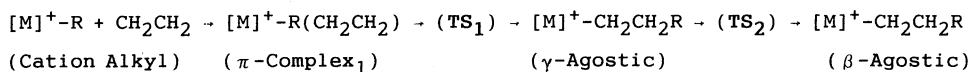


ポテンシャル関数は、**ab initio**計算により求めた二体相互作用エネルギーを北浦ポテンシャル関数に最小自乗フィットすることにより得た。フィットの際に分子を[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O、Cl<sup>-</sup>の3つのフラグメントに分割し、各フラグメントの組に対する関数形を求めた。[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>...Cl<sup>-</sup>、[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>...H<sub>2</sub>Oのフィットについては昨年報告したが、H<sub>2</sub>O...H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O...Cl<sup>-</sup>について同様のフィットを試みた結果、特定の配向でBSSEが大きくなり、**ab initio**相互作用エネルギーが過大評価されていることがわかった。そこで、これらの分子ではCounter Poise法により求めた相互作用エネルギーをフィットに用いた。構造最適化を行って**ab initio**計算値と比較することにより、現在得られている関数形が、**ab initio**二体相互作用エネルギーを充分精度良く再現できていることを確認した。しかし、反応(1)の遷移状態近傍では、三体の効果が大きく、二体相互作用の和だけでは遷移状態の構造が再現できないことがわかった。現在、三体効果を表わすためのポテンシャル関数について考慮中である。分子動力学計算については、既にプログラムを自作し、数回、改良およびテスト計算を試みたが、1ステップにかかるCPU時間が長いこと、ベクトル化率が低いことなどから、まだ改良を試みる必要がある。

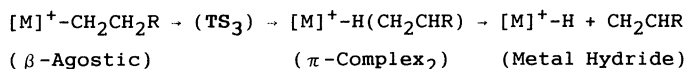
#### D. 4族ケイ素架橋メタロセンカチオン錯体を用いるエチレン重合反応 (吉田)

Ziegler-Natta系等に代表される不均一系オレフィン重合反応のメカニズムの解明および新規触媒を設計する目的で、モデル系として均一系カチオン触媒用いた多くの検討例が報告されている。本研究では、実験的アプローチだけでは明らかにしづらい重合反応に含まれる各反応状態を理論的手法を用いて解析することを目的としている。対象としたカチオン触媒種は、ケイ素架橋型4族メタロセン錯体 (山崎錯体 [ $\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{M}^+-\text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ]) であり、エチレン重合の成長反応にかかわりを持つ挿入反応および $\beta$ -脱離反応を、*ab initio*分子軌道を用いて検討した。

##### *Insertion Reaction*



##### *$\beta$ -Elimination Reaction*



各素反応に含まれる平衡構造や遷移状態の構造は、RHF/3-21Gレベル (Ti, Zr, Hf: ECP;  $\text{H}_2\text{SiCp}_2$ : STO-3G) で最適化計算を行なった。反応座標は、得られたRHFレベルでの構造をもとに電子相関を考慮したRMP2レベルで行なった。挿入反応は、いずれの金属種でも大きな発熱を伴い、Tiで43.0kcal/mol、Zrで40.9kcal/mol、Hfで39.2kcal/molであり、活性化エネルギーは各々、Tiで1.3kcal/mol、Zrで6.0kcal/mol、Hfで7.1kcal/molであった。 $\beta$ -脱離反応は吸熱反応でありTS2での活性化障壁は、Tiで19.8kcal/mol、Zrで16.3kcal/mol、Hfで16.9kcal/molであった。1段目の挿入終了時から2段目のエチレンの配位過程には遷移状態はなく、速やかな発熱反応 (Tiで28.6kcal/mol、Zrで33.4kcal/mol、Hfで31.7kcal/mol) である。したがって、ポリマー成長過程のエチレン挿入反応と比べて、重合終了反応である $\beta$ -脱離反応は起こりにくい反応であることがわかる。

#### 4. 共同研究

本研究グループは、国内外の研究者と以下のような共同研究を行った。

- A. 遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用の理論 (熊大 榊)
- B. 遷移金属カルベン錯体の構造と反応性の理論的研究 (分子研 Musaev)
- C. 遷移金属多核錯体の構造と反応性の理論的研究 (分子研 Riehl)
- D. 遷移金属ポリヒドリド錯体の電子状態の反応の理論的研究 (分子研 Maseras)
- E. 超原子価化合物の理論 (分子研 Moc)
- F. Zr 複核窒素錯体の構造と電子状態 (Barcelona大 Serra)
- G. 遷移金属ボロンヒドリド錯体の構造と電子状態 (分子研 Mebel)
- H. 遷移状態分光の理論的研究 (分子研 橋本)
- I. 典型金属陽イオンの水和に関する理論的研究 (分子研 He)
- J. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$ への $\text{H}^-$ 付加反応生成物の構造と安定性 (Dublin大 Groarke, Fitzpatrick)
- K. 遷移金属錯体触媒反応の理論的研究 (東大工 板垣)
- L. ヘテロ原子化合物と有機リチウム化合物からのアート錯体生成反応に関する

理論的研究 (阪大工 神戸)

M. 光分解反応のダイナミクス (秋田大教育 天辰)

N. 不飽和炭化水素化合物のカルボメタル化の理論的研究 (東工大 中村)

O. 遷移金属アルキン錯体からアルキリデン錯体への異性化 (理研 若槻)

P. 遷移金属オキソ錯体による酸化反応の理論的研究 (Strasbourg Dedieu)

## 5. 発表・出版実績

諸熊、分子構造総合討論会、4年9月京都：古賀、橋本、諸熊 同；六車、古賀、北浦、諸熊 同；

天辰、諸熊 同；Riehl、古賀、諸熊 同；藤井、諸熊 同；Moc、諸熊 同；橋本、諸熊 同；Maseras、諸熊 同；

古賀、諸熊 有機金属討論会、4年10月東京：吉田、古賀、諸熊 同；中村、中村、宮地、伊坂、古賀、諸熊 同；若槻、山崎、古賀、諸熊 同；Maseras、Li、古賀、諸熊 同；Riehl、古賀、諸熊 同

1. H.Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2359 (1992).
2. E.Nakamura, Y.Miyachi, N.Koga, and K.Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6686 (1992).
3. N.Koga and K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 191 (1992).
4. H.Kawamura-Kuribayashi, N.Koga, and K.Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8687 (1992).
5. H.Kato, K.Yamashita, and K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 361 (1992).
6. U.Nagashima, H.Tanaka, and K.Morokuma, *J. Phys. Chem.* **96**, 4294 (1992).
7. K.Yamashita and K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 515 (1992).
8. F.Maseras and K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 500 (1992).
9. K.Sawabe, N.Koga, K.Morokuma, and Y.Iwasawa, *J. Chem. Phys.* **97**, 6871 (1992).
10. H.Itagaki, Y.Nakaoki, T.Ogata, N.Koga, K.Morokuma, and Y.Saito, in *Computer Aided Innovation of New Materials II*; Doyama, M.; Kihara, J.; Tanaka, M.; Yamamoto, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; pp 785-788.
11. M.Ohsaku, N.Koga, and K.Morokuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **71** (1993).
12. E.Nakamura, M.Nakamura, Y.Miyachi, N.Koga, and K.Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 99 (1993).
13. N.Koga and K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 330 (1993).
14. D.G.Musaev, N.Koga, and K.Morokuma, *J. Phys. Chem.* **97**, 4064 (1993).
15. N.Koga and K.Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
16. D.A.Brown, N.J.Fitzpatrick, P.J.Groarke, N.Koga, and K.Morokuma, *Organometallics* in press.
17. J.Endo, N.Koga, and K.Morokuma, *Organometallics* in press.
18. H.Itagaki, N.Koga, K.Morokuma, and Y.Saito, *Organometallics* in press.
19. A.M.Mebel, D.G.Musaev, and K.Morokuma, submitted to *Chem. Phys. Lett.*
20. N.Koga and K.Morokuma, submitted to *THEOCHEM*
21. F.Maseras, N.Koga, and K.Morokuma, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
22. A.M.Mebel, D.G.Musaev, N.Koga, and K.Morokuma, submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

分 AA6 所内  
 実 14,248  
 許 108,000

分子集合体の構造と物性の理論的研究

Theoretical Studies of Structures and Properties  
 of Molecular Assemblies

○北浦和夫, 南野 智 (分子研)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは、分子及び分子集合体について理論計算を行い、温度、圧(密度)などの物質の状態変化に伴う物性の変化等について検討を行ってきた。本年度はキンヒドロロン錯体の結晶中におけるプロトン-電子移動(PET)機構の検討というテーマで研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

ベンゾキノン-ヒドロキノン(1:1)錯体であるキンヒドロロンは、一次元の水素結合ネットワークを持つ交互積層型のCT錯体であるが、~50 kbarという高圧下において、振動スペクトルの顕著な変化が観測されることから、プロトンと電子が連動移動し、セミキノラジカルに相転移する事が示唆された。そこで我々は、このプロトンと電子の連動移動(Preton-Electron Transfer; PET)の機構(図1)の、理論計算による検討を行った。

分子及び分子集合体の、電子状態の計算にMNDO法、*ab initio* SCF法、CI法を用い、収束構造の決定にはエネルギー勾配法を用いた。使用したプログラムは、MNDO法でMOPAC、*ab initio* SCF法でGAUSSIAN88/90を活用した。

3. 研究成果

PET機構では、プロトンの移動は結晶の平面内で、電子の移動は層間で起こるため、PET機構の検討には最低4分子での計算が必須の条件であるが、まずその前段階としてベンゾキノン-ヒドロキノン、及びセミキノン2分子での検討を行った。その収束構造を図2, 3に示す。

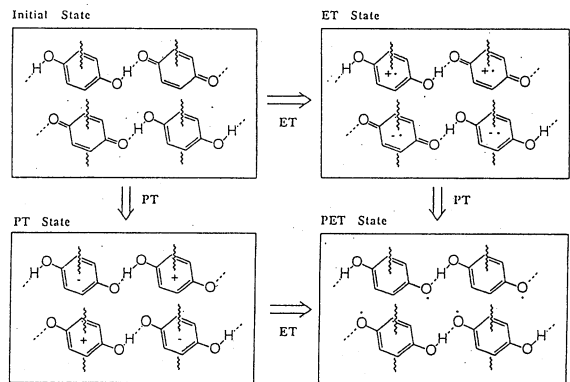
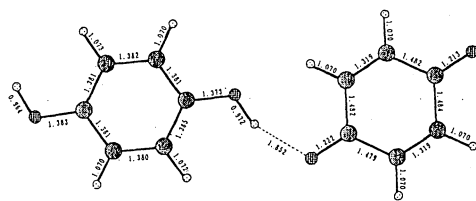


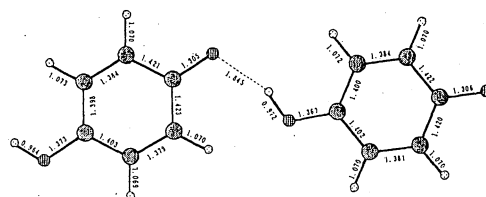
図1 Proton-electron Transfer (PET) of Quinone-Hydroquinone (1:1) crystal.





Hydroquinone-Benzoquinone

図 2



Semiquinone-Semiquinone

図 3

これら 2 分子の系において、Proton Transfer (PT) の起こりやすさを検討するため、O...H 距離を指標とし、ベンゾキノン-ヒドロキノンからセミキノラジカル 2 分子へと変化する時の遷移状態を求める事を試みた (図 4)。

O...H 距離を長くするに従い、セミキノラジカル 2 分子になるのではなく、セミキノンのイオン対が生成される方へと向かってしまうため、現在の所、遷移状態のエネルギーレベルを求めるには至っていない。

また、2 分子系における Electron Transfer (ET) の起こりやすさを検討す

るため、ベンゾキノン、ヒドロキノン、セミキノンのそれぞれの HOMO、LUMO、SOMO 軌道の位相を調べた (図 5)。いずれも  $\pi$  型の軌道である。ベンゾキノンの LUMO とヒドロキノンの HOMO は非常に位相が揃っており、また軌道のエネルギーレベルも比較的近い事からも、キノヒドロ結晶における層間の ET は起こりやすいといえるだろう。

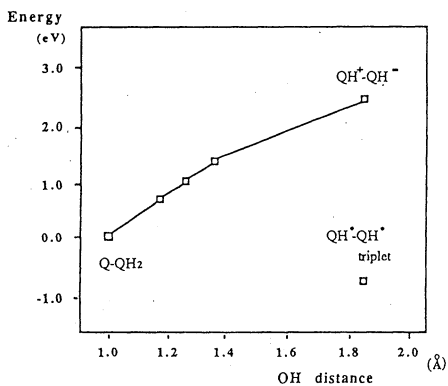


図 4

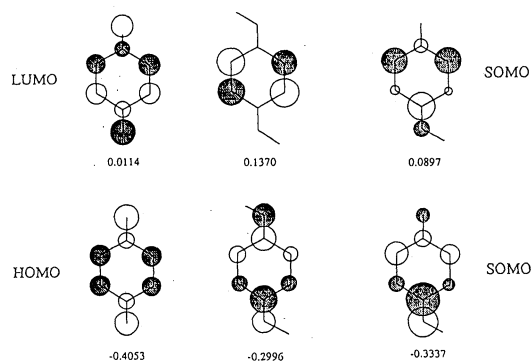


図 5 HOMO and LUMO of Benzoquinone, Hydroquinone and Semiquinone neutral molecules.

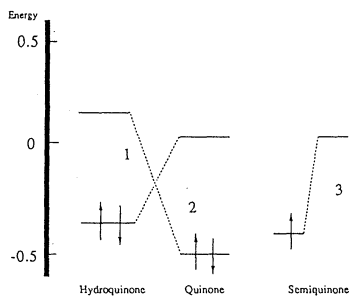


図 6 Energy levels for HOMO and LUMO of H2Q, Q and HQ.

分子の動的諸過程の理論的研究

分 AD4 所内  
実 285,277  
許 288,000

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○ 中村宏樹      染田清彦      高田彰二      朱 超原  
                 森林健悟      坂野   斉      津田健一郎

1. 研究の目的・内容

化学反応素過程の動力学、超励起分子の特異な性質とその動的諸過程及び原子分子過程における非断熱遷移等の理論的研究を行う。遷移確率、反応断面積、反応速度等の諸量の評価方法の開発及び具体的評価を行い、各種過程のメカニズムを解明する事を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 化学反応素過程の動力学

(i) 超球座標の利用による原子移行反応の研究

3原子系の3次元反応を厳密に解く研究を進めている。全角運動量Jが0でない場合の量子力学的厳密解も得られる様になった。全断面積等は遠心力ポテンシャルを一定に置く近似(CCPA - Constant Centrifugal Potential Approximation)を用いて評価される。超球半径を固定した所で2次元固有値問題をDVR (Discrete Variable Representation)法で解き、次に散乱問題をR-行列伝播法で解く。この厳密解を基準にして、回転自由度に関する近似理論(断熱近似と瞬間近似)の妥当性を調べる研究、ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィの効果を調べる研究等を行っている。以上、いずれの場合にも計算プログラムは我々自身で開発した。

(ii) 多次元トンネルのWKB理論の開発と応用

化学動力学で重要な多次元トンネルのWKB理論を構築した。Maslovの理論に基づく古典的許容域での波動関数を用い、ホイヘンス原理に基づいて古典的禁止域での波動関数への接続を行った。多次元性に関する新しい概念を確立し、トンネルによるエネルギー分裂に対する公式を求めた。プログラムは全て独自に開発している。

(iii) 多自由度系反応の理論

多自由度系の反応を取扱う為には反応にとって大事な自由度とそうでない自由度を知り、それらを分離して取扱う事が必要になる。分離曲面解析法を提唱し、共線系のH + H<sub>2</sub>反応に適用して、反応動力学の定性的解析を行いうる事を示したが、その後、Arクラスター内でのCl + Cl<sub>2</sub>反応の解析を行い、クラスターのどの様な振動モードが反応に大きく影響するかを明らかにしている。又、古典的不規則散乱の解析に同手法が使える事を示し、フラクタル構造の解析も行った。

一方、現象が統計的に起る場合の例として、RRKM理論を重なり共鳴の立場から解析し同理論の成立条件を明確にした。プログラムは全て独自に開発している。

(2) 超励起分子の特性と動力学

第一種及び第二種超励起状態の特異な性質を究明し、これらが関与する動的諸過程の解明を行う。平成4年度は、H<sub>2</sub>の2電子励起状態における電子運動の特徴を解明した。

電子相関がどの様に電子運動を特徴づけているのかが理解される。これは、強く相互作用した量子力学的粒子からなる有限少数多体系における新しい集団運動の理解という一般的な興味ある課題に導く。プログラムはすべて独自に開発している。

### (3) 非断熱遷移の理論

様々な物理・化学現象の基本的メカニズムの一つに非断熱遷移がある。半古典論(複素WKB理論)を用いて基本理論の拡充を行うと同時に、その応用研究を進めている。2準位の線形ポテンシャル交差問題に対する量子力学的厳密解の導出に成功し、しかも、Landau-Zener型及び非断熱トンネル型の両者について新しい簡便な解析公式を導く事に成功した。

## 3. 研究成果

### (1) 化学反応素過程の動力学

#### (i) 超球座標による原子移行反応の研究<sup>1)</sup>

量子力学的厳密解を全角運動量 $J \neq 0$ の場合にも求められる様にプログラムを一般化する事に成功した。これによって、初期回転状態 $j_i$ が0でない場合についてもCCPA(遠心力ポテンシャル一定の近似)を拡張・適用して全断面積や反応速度定数が有効に計算出来る事を示した。図1は $D + H_2 (j_i=1, v_i=0) \rightarrow DH + H$ の反応確率の $J$ 依存性を示したものである。実線が厳密な計算で、白抜き四角が $J=0$ の結果を基にしたCCPA近似、破線が $J=1$ の結果を基にしたCCPA近似である。後者の近似が良い近似である事が判る。図2は同じ反応の全断面積のエネルギー依存性である。実線が厳密解で、破線が $J=1$ に基づくCCPA近似である。この新しいCCPA近似を用いると初期回転状態が励起していても大変有効に全断面積、従って反応速度定数が評価されうる事が判る。

図 1

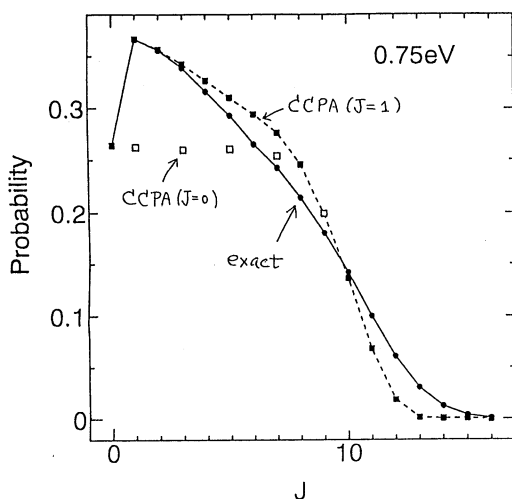
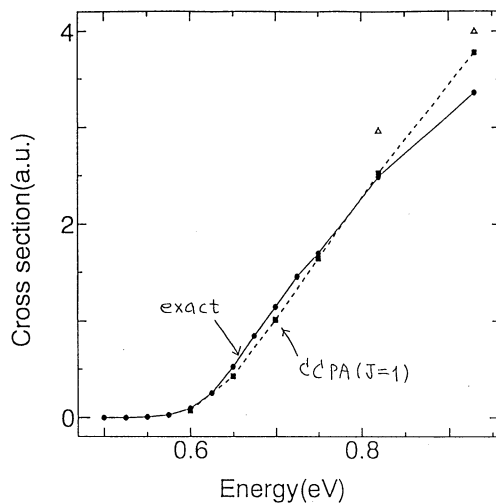


図 2



#### (ii) 多次元トンネルのWKB理論<sup>2,3)</sup>

古典的に許されない領域に2種類あり(図4のI-領域とC-領域)、I-領域では上下逆にしたポテンシャル上の古典軌道(トンネル軌道)が定義され、実際トンネルがこ

の軌道によってうまく表現されるが、C-領域ではそうはいかない事を示した。多次元性の重要な効果の1つである。コースティックで半古典的波動関数を正しく接続し、しかも古典的に許されない領域での波の伝播をちゃんと取扱う事によって多次元トンネルのWKB理論を構築した。トンネルによるエネルギー準位の分裂に対して簡便な公式を導出する事に成功した。本理論は従来のインスタントン理論を拡張・改良している。

図3に2次元ポテンシャル等高線の例を示す。図4は左側のポテンシャル井戸から右に向かって出ているトンネル軌道を示している。I-領域とC-領域の境界が古典的禁止領域のコースティックである。この場合、トンネルは最初上側のC-領域に入ってコースティック上の点 $x_0$ からトンネル軌道の形で右側の井戸に向っている。左下の古典的許容領域の角の点HUからコースティック上をたどって $x_0$ に行き、そこからトンネル軌道上を走る。この経路上での作用を計算する事によって所望の量が計算される。

図3

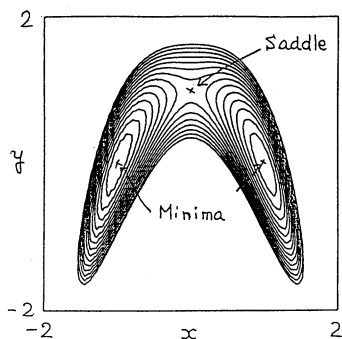


図4

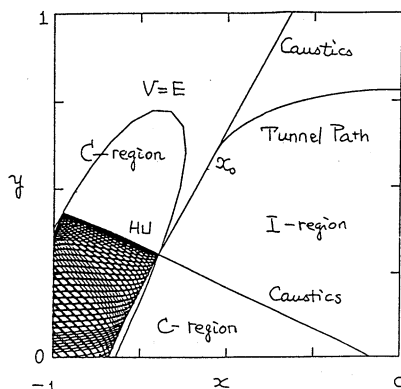


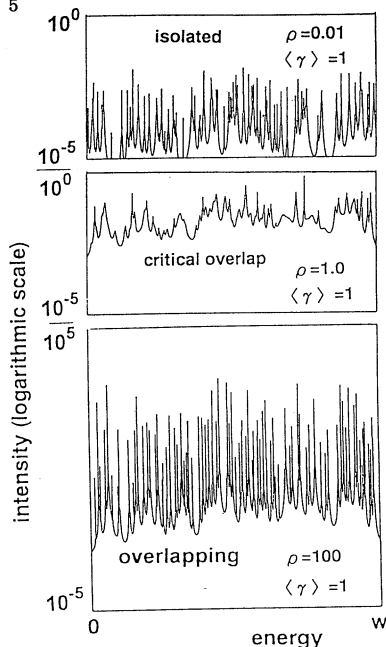
図5

(iii) 多自由度系反応の理論

分離曲面解析によって、古典的不規則散乱の解析を行いうる事を示した。不規則性が生じる条件をある程度予測する事が出来る。<sup>4)</sup> 又、重なり共鳴を解析する事によって、多自由度系における崩壊幅の統計的振舞いを解明し、RRKM理論の成立条件を明確にする事に成功した。<sup>5)</sup> ここでは紙面の都合上後者の説明のみに留める。状態密度 $\rho$ が小さい時に鋭い孤立共鳴になるのは明らかであるが、 $\rho \rightarrow \infty$ のときには一体どうなるのだろうか。関単に考えると、強い重なり共鳴になりそうに思われるが実はそうではない。この様子を示したのが図5である。準位間隔と準位幅とが同程度になる中間の $\rho$ でむしろ重なり共鳴になっている。この状況がRRKM理論成立の条件である。

(2) 水素電子の2電子励起超励起状態の特性<sup>6,7)</sup>

電子相関の効果がこの電子状態及び自動イオン化の幅にどの様に現われているのか核間距離の関数

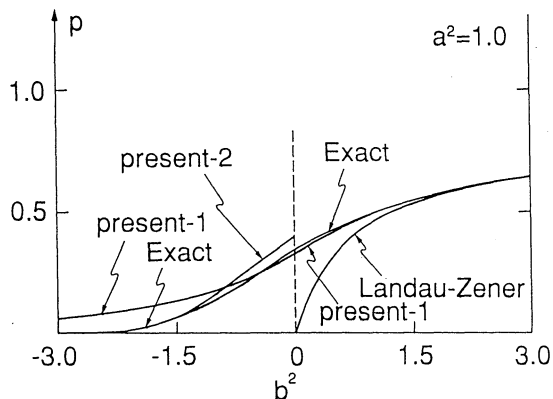


として解明した。分子軸まわりの相関効果が生残るなど興味ある結果を得たが紙面の都合上省略する。

(3) 非断熱遷移の理論<sup>8-12)</sup>

2 準位の線形ポテンシャル交差モデルに対する量子力学的厳密解の導出及び新しい簡便な解析公式の導出に成功した。ポテンシャルの勾配が同符号の Landau-Zener型と異符号の非断熱トンネル型の2種類があるがこの両者について公式を求めた。衝突エネルギー ( $b^2$ ) と結合の強さ ( $a^2$ ) を有効に表わす2つのパラメータで表現されるが、この2次元平面を5つの領域に分割しそれぞれの領域でS-行列に対する最良の近似公式を提唱した。特に、Landau-Zener型では有名なLandau-Zenerの公式と同程度に簡単でありながら、はるかに精度の良い公式を導出した(図6参照)。非断熱トンネル型では有用なS-行列の表式を始めて提唱した。

図6



4. 発表・出版実績

- 1). 森林健悟、高田彰二、中村宏樹、物理学会(仙台、1993.3)
- 2). 高田彰二、中村宏樹、物理学会(仙台、1993.3)
- 3). 高田彰二、中村宏樹、化学反応討論会(京都、1993.6)
- 4). K. Someda, R. Ramaswamy and H. Nakamura, J. Chem. Phys., 98, 1156(1993).
- 5). 染田清彦、中村宏樹、F. H. Mies、化学反応討論会(京都、1993.6)
- 6). M. Iwai, S. Lee and H. Nakamura, Phys. Rev., A47, 2686(1993).
- 7). S. Lee, M. Iwai and H. Nakamura, "Molecules in Laser Fields" edited by A. D. Bandrauk (M. Dekker, 1993).
- 8). C. Zhu and H. Nakamura, J. Math Phys., 33, 2697(1992).
- 9). C. Zhu, H. Nakamura, N. Re and V. Aquilanti, J. Chem. Phys. 97, 1892(1992)
- 10). C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys., 97, 8497(1992).
- 11). C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys., 98, 6208(1993).
- 12). C. Zhu and H. Nakamura, Comp. Phys. Comm., 74, 9(1993).

分 AE6 所内  
 実 78,617  
 許 356,400

金属の相転移に関する理論的研究

— 擬 1 次元ハロゲン架橋金属錯体の非線形光学応答

Theoretical Study of Phase Transition in Metals

— Nonlinear Optical Responses in MX Compounds

○那須奎一郎（分子研）、岩野薫（分子研）、稲田安治（分子研）、坪富幸（分子研）

## 1. 研究目的・内容

近年、擬 1 次元ハロゲン架橋金属錯体は、そのチューニング可能な物性の多様性と「1 次元性」故の素励起（ソリトン、ポーラロンなど）の多様性により、実験的にも理論的にも多くの関心を集めている。特に、理論的には、1 次元系特有の非線形励起の構造、光生成のメカニズム、輸送現象などの興味深い問題の格好の舞台になっているが、反面、金属原子上の電子相関の問題やハロゲン格子の量子性など、解決すべき問題も多い。そこで、本研究では、前者の電子相関の問題に関連して、その電子構造についての知見を深めるために非線形光学応答を扱った。非線形光学応答は、従来、ポリアセチレンなどの有機分子性結晶において特に顕著であるとされてきたが、このような  $\pi$  軌道が関与しない  $d$  軌道が中心の系においても、様々な非線形光学応答が発生するという測定結果が最近報告され、そのような観点からも興味深いといえる。

## 2. 研究方法・計算方法

まず、モデルハミルトニアンは次のような拡張パイエルス・ハバード模型を用いる。

$$H = -t_0 \sum_{l\sigma} (C_{l\sigma}^\dagger C_{l+1\sigma} + C_{l+1\sigma}^\dagger C_{l\sigma}) + U \sum_l n_{l\sigma} n_{l\bar{\sigma}} + V \sum_{l\sigma\sigma'} n_{l\sigma} n_{l+1\sigma'} - S \sum_{l\sigma} (Q_{l+1} - Q_l) n_{l\sigma} + \frac{S}{2} \sum_l Q_l^2.$$

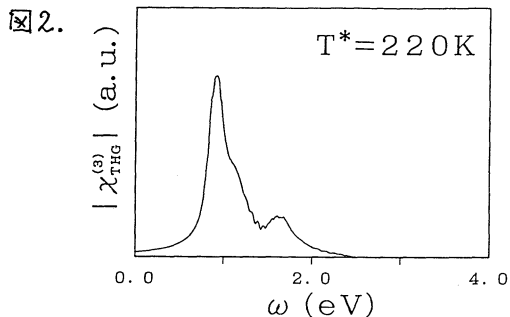
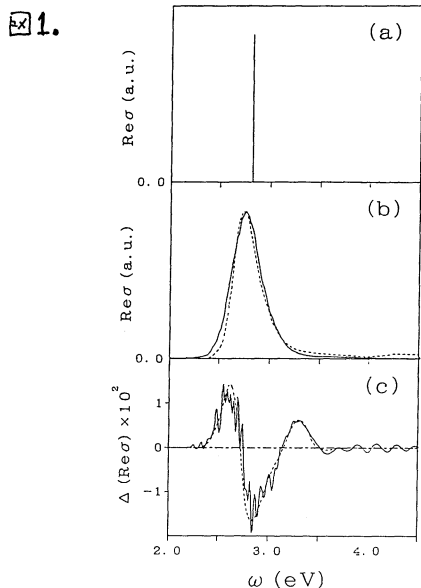
ここで、 $C_{l+1\sigma}$  及び  $C_{l\sigma}$  は、それぞれ  $l$  番目の金属上の  $d$  電子の生成及び消滅演算子、 $Q_l$  は  $l$  番目のハロゲン原子の変位を表す。また、 $S$ ,  $U$ ,  $V$  及び  $t_0$  は、それぞれ電子格子相互作用常数、同一金属原子上のクーロンエネルギー、最近接原子間のクーロンエネルギー及び重なり積分を意味するパラメータである。このようなハミルトニアンを使って、電荷移動型励起子によりこの物質の基礎吸収スペクトルを説明する事が筆者らのグループによって既に行われ、実験との比較の見地からも満足のいく結果を得た。本研究でも、この方法を踏襲して計算を行う。すなわち、電子相関の効果としては、ハートリー・フォック計算を行って得られた基底状態からの一電子励起までを考慮し、その部分空間の中で、揺らぎの項を対角化して、電子・正孔の 2 体相関の効果を取り込む。一方、ハロゲン副格子に対しては、その古典揺らぎの効果をモンテカルロ計算により取り込む事にする。

今回は、以上のような方法に基づいて、電場変調スペクトルと第 3 項高調波発生 of のスペクトルを計算する。前者の場合には、弱い電場の効果を直接つけ加えて計算し、電場の無い場合との差スペクトルを求める。一方、後者の場合には、摂動論を応用して 3 次の非線形感受率の特別な場合として求める。

### 3. 研究成果

まず、図1に基礎吸収スペクトル (a, b) と電場変調スペクトル (c) を示した。ここで、aは格子揺らぎの無い場合のスペクトルであり、b及びcは、 $T = 220\text{ K}$ の場合である。aに示されるとおり、このような1次元系の特徴として振動子強度のほとんどが、最低励起子状態に集中し、自由電子・正孔状態は非常に弱い吸収しか与えない。それ故に、格子揺らぎを考慮して得られたbは、励起子に特徴的なスペクトル形状、すなわち、ピークの高エネルギー側がローレンツ曲線に近い形となる。この最低励起子状態より上にパリティ偶の第2励起子状態が存在するが、これは、もともと光学禁制であるために、bではほとんど確認できない。ところが、電場を印加する事により、左右の対称性が崩れるために活性化され、検出が可能になる。実際、cの3.3eV付近の新たに現れたピークがそれに対応している。また、最低励起子もシュタルクシフトにより、低エネルギー側にずれるため、基礎吸収スペクトルの微分構造が最低励起子のエネルギーを中心とした位置に現れている。なお、点線は測定結果であり、良く一致している。

次に、図2に第3高調波発生強度のスペクトルの計算結果を示した。まず、1.7eV付近の弱い構造は、前述の第2励起子状態への2光子共鳴の結果生じたものである。一方、1.0eV付近の強い構造は、最低励起子への3光子共鳴によるが、高エネルギー側の肩に弱い構造を伴っており、これは、自由電子・正孔状態への3光子共鳴構造である。このように、非線形光学応答を利用する事により、通常の線形吸収では検出できない状態についても詳しい知見を得る事が出来る事を具体的に示す事が出来た。



### 4. 発表・出版実績

岩野、那須 J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1778 (1993).

分 AE8 所内  
実 319,126  
許 356,400

## 溶液内化学反応の理論; A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、首藤啓、志田典弘、斉藤真司、小松崎民樹、伊藤正勝、松本正和 (分子研)

我々は溶液、溶液内化学反応ダイナミクス、ポリエンの光異性化のダイナミクスに関して次のような研究を行なった。

- 1) 溶液の水の水素結合ネットワークの変化について
- 2) 水クラスターの構造、運動と相転移、緩和過程について
- 3) 水の中でのプロトン移動のダイナミクスについて、
- 4) ポリエンの光異性化のポテンシャルエネルギー面、の研究を行なった。

### 水の中の水素結合ネットワーク (松本)

水分子の集団運動を計る目安として、水素結合ネットワークの切断と結合 (結合のrearrangement) に注目した。分子動力学法で生成した10fsごとの分子配置を急冷して得られた局所的安定構造を元に、水素結合のrearrangementと水分子の重心運動との関係等を調べた。またそれらの結果から状態遷移モデルを用いて水素結合の可逆および不可逆rearrangementの確率を計算した。水の水素結合ネットワークの乱れを定量化し、時間経過によるネットワーク構造の組み替えを追跡するために、微分幾何学的手法が有用だと思われる。水中で水素結合を構成している水分子の「乱れた」局所座標系を図1に示す。氷の中での水分子の配列と同様に、液体状態でも局所的には立方体の頂点を接続するような構造がある。隣接する水分子の配向が、氷の構造からどれほど乱れているかを秩序パラメータとして、乱れによる自由エネルギー、ネットワークの構造の経時変化、フラストレーションなどを計算する予定。

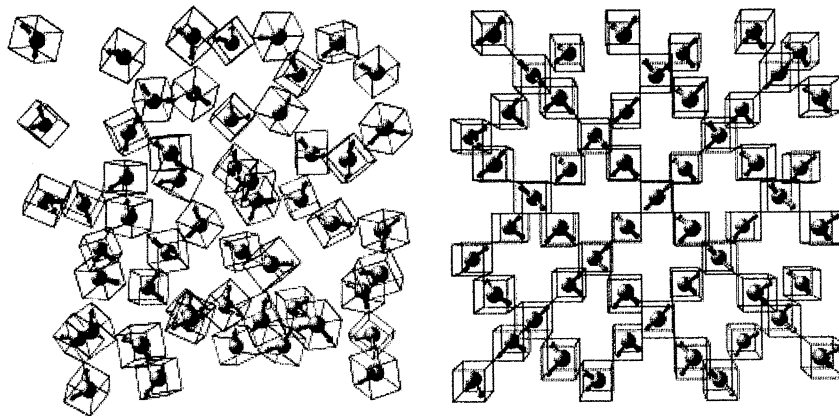


図 1

### 水クラスターのダイナミクスと緩和現象 (斉藤)

SPCポテンシャルを用いて(H<sub>2</sub>O)<sub>108</sub>の分子動力学計算を行い、融点、ポテンシャル面の解析を行った。また、溶媒とダイナミクス、クラスター内化学反応に重要な配向緩和についても解析を行っている。Single molecule orientation relaxation ( $\phi(t)$ ), collective orientation relaxation ( $\Phi(t)$ )は個々の分子のdipole momentを $\mu_i$ , 全体のdipole momentをMの時間相関関数で定義される。(H<sub>2</sub>O)<sub>108</sub>の様々な温度での $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ の緩和時間をbulkの値と共にTable Iに、また、liquid-like状態にある245Kでの $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ を図2に示す。 $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ を精度良く求めるには、1ns以上の計算を必要とし、特に、 $\phi(t)$ の計算には非常に大容量な短期データが必要となる。Tableからbulkでは $\phi(t)$ の方が $\Phi(t)$ よりも速いが、クラスターでは逆に $\Phi(t)$ の方が速い事が解かる。時間相関関数 $\Phi(t)$ を解析すると、ク



クラスターでは異分子間のdipole momentの相関が同一分子の相関を打ち消す形となり、 $\Phi(t)$ の方が速くなっている事が、逆に、bulkでは異分子間のdipole momentの相関がenhanceしている事が解かった。また、dipole momentの配列の乱雑さを表すKirkwoodのg-factor,  $g_K$ , ( $\langle M^2 \rangle / N\mu^2$ )を調べると、bulkでは約4であるのに対し、クラスターでは0.1-0.2となっており、dipole momentの配列がbulkとはかなり異なっている事が解かる。更に、連続体モデルを用いて、このdipole momentのcancelが水クラスターに特有なものかどうかを調べた。中心のdipole momentと誘電体との相互作用の距離依存性を図3にMDの結果と合わせて示す。MDと連続体モデルとの差は水素結合による短距離相互作用秩序から来る。クラスターの様な有限系では"常に"dipole momentのcancelが起こる事が解かった。一方、長距離相互作用しかを考慮していない連続体モデルにおいて、bulkの $g_K$ は1でenhancementは見られない。この連続体モデルに線形応答理論を用い、短距離相互作用を静的に取り込んで $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ の緩和を調べると、 $g_K$ を用いて

$$L_{i\omega} \left( -\frac{d\Phi}{dt} \right) = \frac{1}{g_K} L_{i\omega} \left( -\frac{d\phi}{dt} \right) \quad (1)$$

となり、クラスターでは $\Phi(t)$ の方が速く、bulkでは $\phi(t)$ の方が $\Phi(t)$ よりも速い緩和になる事が解かる。ここで、 $L_{i\omega}$ はFourier-Laplace変換である。短、長距離相互作用共に矛盾なく取り込んだ $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ の緩和は、多変数の一般化されたLangevin方程式を解くことにより求められ、

$$L_{i\omega}(\Phi) = \frac{1}{i\omega \left( 1 - \frac{g_K^D(i\omega)}{g_K} \right) + \frac{g_K^D(i\omega)}{g_K} L_{i\omega}(\phi)} \quad (2)$$

$$g_K^D(i\omega) = 1 + \sum_{i,j}^N \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \mu_i \mu_j(t) \rangle_Q / \sum_i^N \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \mu_i \mu_i(t) \rangle_Q$$

となる。ここで、添え字Qは時間発展が射影された空間で行われることを示す。 $g_K^D(i\omega)$ を求めると、1のオーダーではあるが周波数依存が見られ、(1)が示すような定数ではない。図4に中心分子のdipole momentと中心から3.5Å毎の領域にあるdipole momentとの時間相関関数を示す。この図から、近い分子間のdipoleの相関が

$g_K^D(i\omega)$ の周波数依存に影響が大きいことが解かる。更に、trajectoryに沿ったQuenched structureにおける基準振動により近似した $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ を図5に示す。ここで、"長時間の緩和"は、"Q構造間での遷移"と考え $\exp(-t/\tau)$ を掛けてある。基準振動展開近似した $\Phi(t)$ ,  $\phi(t)$ が非常に良い近似になっており、ダイナミクスにQ構造の反映していること、anharmonicityが大きい事が解かる。クラスターの理論遠赤外スペクトルを図6に示す。200 $cm^{-1}$ 付近はO-H...Oの伸縮振動、750 $cm^{-1}$ のブロードなバンドはlibrationによる。温度上昇に伴い、750 $cm^{-1}$ のバンドがred shiftしていることが解かる。

Table I The correlation times of the collective and single molecule orientation relaxations, and Kirkwood g-factor

	$\tau\Phi$ (ps)	$\tau\phi$ (ps)	$g_K$
185 K	5.68	42.19	0.148
195 K	2.85	25.54	0.151
245 K	0.71	5.99	0.200
282 K	0.49	3.12	0.246
bulk 293K	6.32	3.25	2.11

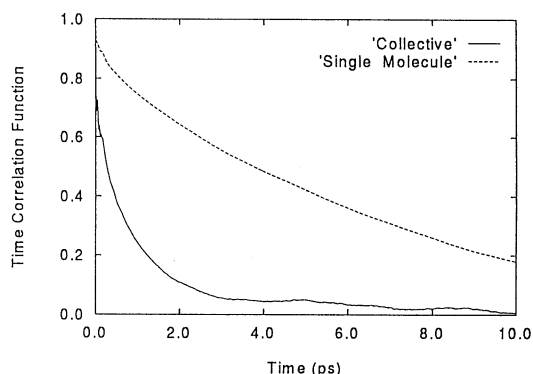


図2

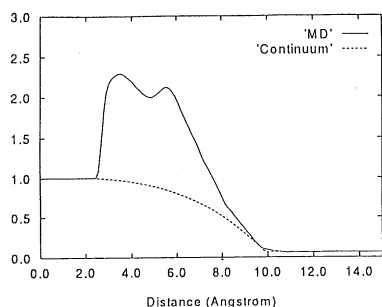


図3

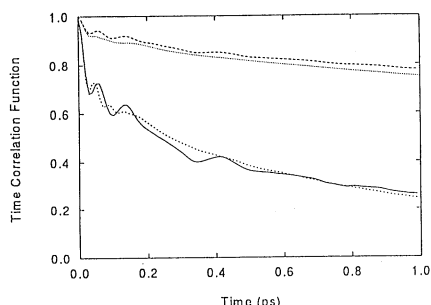


図5

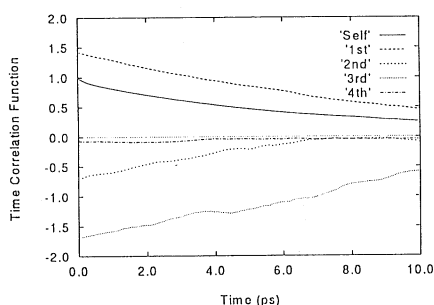


図4

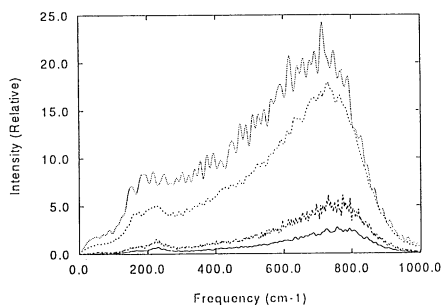


図6

### 水内のプロトン移動のダイナミクスに関する研究 (小松崎)

水中のプロトン輸送における非平衡溶媒効果はある種の摩擦として溶媒をとらえる従来の取り扱いと異なり、溶媒分子の水分子が反応の主役にもなる、いわば、ポテンシャル表面の多次元性が反応の動力学に直接関与することが期待される反応である。この動力学的機構を信頼できるモデルポテンシャルに立脚して解明することは、それゆえ、基本的な溶液内化学反応のひとつの機構を理解するだけでなく、多次元自由度の位相空間でおこる力学的問題に関する基礎となるものである。我々は、前年度、媒質（水）中でプロトンが移動する場合の分子間多体相互作用を解析し、 $-5 \sim 5$  kcal/molと極めて大きい、水2分子及びヒドロニウムイオン間の3体効果はconfiguration依存性が顕著であり、分極的な寄与（ $\sim 20\%$ ）よりも電荷移動型の相互作用（ $\sim 70\%$ ）が支配的であることなどを明かにした。今年度は、これらの知見に基づき、プロトン移動に伴う電子の流れ、および分子の内部自由度を考慮に入れた新しいポテンシャル関数を新規に開発した（現在継続中）。電子の断熱ポテンシャル曲面におけるelectronegativity equalization（電気陰性度の等価性）を利用したParrおよびNalewajskiらによる分子内原子の方法を多原子分子系に拡張し、周囲のイオン場の影響による原子及び分子の化学ポテンシャルならびにソフトネスの変化を取り込み、電荷移動3体相互作用を考慮した。酸素原子に対しては、Sprick & Kleinの正四面対4サイトを適用し、分極可能な粒子として取り扱い、（分極不可能な）水素原子に対しては1サイトを設定した。また、O-H共有結合ならびに水素結合に対しては、結合サイトを1つ定義し、Ghosh&Parrの結合化学ポテンシャルならびに結合ソフトネスを導入した。この方法の最大の利点は、一回の行列の対角化操作によって、電子系の分布を見積もることができ、電子系の計算に要する計算割合が少なく分子動力学シミュレーションが容易に行なえる点である。行列の次元数は設定する電子サイトの数に依存し、例えば、64個の水分子の場合、最大で512（ $= 64 * 8$ ）次元である。H3O+, H2OおよびOH-の各々の平衡構造近傍の50~100の構造に対し、全エネルギー、核にかかる力、電子密度分布、電子双極子モーメントを良く再現することが分かった。参考までに、この方法による、OH-における核間距離を変化させた場合の双極子モーメントの変化をAb initioのデータとともに図7に示す。かなり良好な相関がみられ、0.95 Å付近で双極子モーメントの方向が変化していることも再現されている。現在、分子集合体及びプロトン移動ポテンシャル表面における非線形相関解析を進めている。

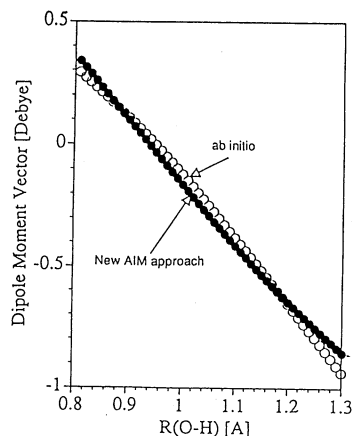


図7 Ab initio and New AIM of DFT approach of OH<sup>-</sup> Molecule

### ポリエンの光異性化反応 (伊藤)

光異性化に伴い $2^1A_g$ ,  $1Bu$ ,  $1^1A_g^+$ が混じりあって"Sudden Polarization"などの興味深い性質を示す。 $2A_g$ 状態は最低励起状態であり、 $1Bu$ 状態に近接したエネルギーを持っており、特に溶液内の反応ではこの2つの電子状態の理解が不可欠である。すべての $\pi\pi^*$ 励起を考慮したCASSCF法を用いてOctatetraneの $2A_g$ 状態のポテンシャル曲面を解析した。基底関数はSTO-3G、構造最適化はMCSCFエネルギー勾配法を用いた。このレベルの計算ではbutadiene、ethyleneで報告されているようなポテンシャル曲面のローカルミニマムが見い出されなかったため、MRSDCI法による詳細なポテンシャル曲面の計算、 $2A_g$ 、 $1A_g$ 状態間のvibronic couplingによる非断熱遷移の速度、transition dipoleの計算を行っている。プログラムはGAMESS、MELDを用いた。

### 出版,発表

Structure, dynamics and thermodynamics of model  $(H_2O)_8$  and  $(H_2O)_{20}$  clusters

D. Wales and I. Ohmine, J. Chem. Phys, 98, 7245-7256 (1993).

Rearrangement model of  $(H_2O)_8$  and  $(H_2O)_{20}$  clusters,

D. Wales and I. Ohmine, J. Chem. Phys, 98, 7257-7268 (1993).

Inherent Structure Analysis of Collective Motion and Fluctuation in Liquid Water

I. Ohmine, Italian Physical Society (1993) in press.

Fluctuation, Relaxation and Hydration in Liquid Water; Hydrogen Bond Rearrangement Dynamics

I. Ohmine and H. Tanaka, Chemical Review (1993), Invited.

Energetic of proton transfer in liquid water I; ab-initio study for origin of manybody interaction and potential energy surface.

T. Komatsuzaki and I. Ohmine, Chem. Phys. (1993), Invited.

Gordon Research Conference, New Hampshire, USA, Aug. 1992, Invited, I. Ohmine

European Biophysical Societies Association (E.B.S.A) Workshop, Palermo, Italy, May, 1992, Invited, I. Ohmine

その他

分	AKØ 所内
実	18,949
許	36,000

## 原子・分子の高励起状態および並進運動制御に関する研究

Studies on highly excited states of atoms and molecules  
and on the controll of translational motion of atoms

○森田紀夫（分子研）、藤井朱鳥（分子研）、熊倉光孝（分子研）

### 1. 研究目的・内容

#### [I] Ca 原子の二電子高励起状態の自動電離スペクトルの非経験的理論計算

原子の二電子励起状態では強い電子相関があることが知られているが、原子核と二つの電子のみで構成されるヘリウム型原子以外の原子については、ごく低い励起状態を除いてほとんど調べられていない。ヘリウム型原子では、一電子状態が純粋なクーロン力で支配されており、その高い対称性から分子と同様の断熱近似が成り立つことが知られ、二電子励起状態の挙動は分子模型によって良く説明される。それに対し、ヘリウム型以外の原子では中心に原子核ではなくイオンが存在するため、一電子状態が純粋なクーロン場ではない。このような原子における電子相関の様子がどのようになるかを調べるためCa原子を例にとり、これまでレーザー分光によって二電子励起状態の光電離スペクトルを観測してきたが、その解析の助けとして対応するエネルギー領域のスペクトルの非経験的理論計算を行った。

#### [II] pHe<sup>+</sup> 原子のレーザー励起効率のシミュレーション

最近東京大学の原子核実験グループによって、反陽子が気相・液相・固相のヘリウム中で長時間（数マイクロ秒）トラップされることが発見され、その原因としてヘリウム原子の一個の電子が反陽子と入れ替わった「反陽子原子（pHe<sup>+</sup>）」が形成されているためであると推論されている。本利用者らはこれを確かめることを第一の目的として、このエキゾチック原子のレーザー分光を目指しているが、実際の実験の準備のために、この原子におけるレーザー励起の効率やスペクトル幅などをシミュレートした。

### 2. 研究方法・計算方法

[I]では、本利用者らが自作し前年度までの計算にも用いてきたR行列法と多チャンネル量子欠損理論(MQDT)に基づくプログラムコードを用いた。なお、これらのコードでは名古屋大学数値演算パッケージ(NUMPAC)の中から14個のプログラムをサブルーチンとして用いている。また、それらはさらに合計10個のプログラムを孫サブルーチンとして参照している。

[II]のシミュレーションでは、コヒーレント光によってドライブされる二準位系の動的振舞を記述するいわゆる光プロット方程式を用いて、共鳴する上下準位の分布数の過渡的振舞を計算し、さらに、レーザー周波数の共鳴からのずれや位相緩和レートの大きさをパラメーターとして、最終的に現れる信号の大きさを数多くの場合について計算した。このシミュレーションでは、大槻と島村がそれぞれ独立に計算したpHe<sup>+</sup>の各準位間の遷移周波数、それらの遷移の遷移双極子行列要素およびオーグジュ遷移レートを用いた。なお、計算には名古屋大学数値演算パッケージ(NUMPAC)の中から'ODEBSD'を4倍精度に修正して用いた。

### 3. 研究成果

[I]では、前年度までに行った6sイオン化限界までのスペクトルの計算をさらに拡張し、本年度は9sイオン化限界にまでエネルギー領域を広げることが出来た。実験データの大部分はこの領域にあるため、今回の領域の拡張は非常に意味のあるものである。ただし、時間の関係上、計算は<sup>1</sup>S<sup>o</sup>状態のみに限られた。計算は、まず広い範囲のスペクトルを概観するために、実験で行われた励起方法とは異なるが、4s4p<sup>1</sup>P<sup>o</sup>状態を始状態とする一光子光イオン化断面積を求めることから始めた。断面積はdipole-length form と dipole-velocity form の両方の双極子表現を用いて行ったが、両者の絶対値や共鳴波形の構造は非常に良い一致を示した。これは、得られた波動関数の正しさを示しているものと考えられる。次に、この結果を踏まえて実際の実験の励起方法に法った光イオン化スペクトルを求めた。実験ではCa原子をあらかじめ一電子リドベルグ状態に励起し、そこを始状態として二電子励起状態へ二光子励起するという、いわゆる「孤立コア励起法」といわれる方法

を用いている。二光子遷移を完全に非経験的に計算することは極めて困難であるが、この励起法の下で有効となる「孤立コア近似」を用いると計算は非常に容易になる。即ち、あからさまに光イオン化断面積を求め代わりに、MQDTにおけるチャンネルの中のある特定のチャンネルの散乱振幅の絶対値の自乗を求めれば良い。この方法では、光イオン化断面積の絶対値は得られないが、本研究では支障はない。このようにして、 $7\text{ns}^{-1}\text{S}^{\circ}$ から $9\text{ns}^{-1}\text{S}^{\circ}$ までのチャンネルの「孤立コア励起スペクトル」を計算することが出来た。それらは、二つの電子が比較的離れた軌道にある場合（主量子数の差が2程度以上）のスペクトルに関しては実験データと非常に良い一致を示した。このように高い二電子励起状態までR行列法によって計算された例はこれまでにない。二つの電子の主量子数の差が2程度以下の状態については、「孤立コア近似」が成り立たなくなるため、当然予想された通りスペクトルは実験とはかなり異なったものになった。しかし、その食い違いは各エネルギーにおける断面積の相対値が異なっている程度であり、共鳴のピークの場合は実験と良く一致している。このことは、非常に示唆的であり、二つの電子がほとんどおなじ軌道にいるような電子相関の強い場合でも、この計算方法がかなり有効であることを示している。その理由は今のところわかっておらず、今後の研究課題である。また、本年度は、電子電荷密度の計算まで行うことが出来なかったため、電子相関については解析することが出来なかった。これも今後の課題である。

[11]の研究では、エキシマーレーザー励起の色素レーザーを用いて、寿命がマイクロ秒程度の準安定な状態から $10^6\text{s}^{-1}$ 程度の速さでオージェ崩壊する準位に励起または脱励起する方法によってレーザー励起スペクトルを観測する予定にしている。即ち、その励起（脱励起）の後すぐにこの原子はオージェ崩壊によって電子が離れて $\text{pHe}^{+}$ イオンとなるが、これは水素原子状であるため僅かな摂動によって $\text{p}$ が $\text{He}^{+}$ 原子核に吸収され、 $\pi$ 中間子などの高エネルギー粒子を発生して崩壊すると考えられる。その粒子を検出してレーザー励起スペクトルを観測する。したがってこの実験のキーポイントはいかに効率良く準安定の状態からオージェ崩壊する準位にレーザー励起（脱励起）できるかに在る。このシミュレーションでは、パルス幅10 ns、エネルギー10 mJ、スポットサイズ10 mmのレーザー光を仮定して計算を行った。これらは、エキシマーレーザー励起の色素レーザーの出力として妥当なものである。大槻や島村の計算結果によれば、始状態が準安定で終状態のオージェ崩壊速度が速く、しかもそれらの間の遷移がレーザー励起（脱励起）可能で、さらに始状態の初期分布が十分であると予想される準位の組み合わせは4組ある。それらは、 $(n=40, L=35) \rightarrow (39, 34)$ 、 $(39, 35) \rightarrow (38, 34)$ 、 $(38, 35) \rightarrow (39, 34)$ 、 $(37, 35) \rightarrow (38, 34)$ であり、はじめの二つは遷移双極子行列要素が0.2 debye程度であるが、あとの二つはそれより一桁小さく0.02 debye程度である。いずれにしても遷移双極子行列要素は小さく、通常の赤外遷移の程度あるいはそれ以下である。一方、光励起の効率において常に問題となるのがスペクトル幅であるが、このエキゾチック原子は高濃度のヘリウム原子中に生成されるので、弾性衝突によるスペクトル幅は相当に大きいことが予想される。しかし、これについては計算結果が全くないので、通常の原子・分子がヘリウム原子との衝突時に示す値、即ち、数MHz/torrを仮定した。実験では、温度約5 Kで1気圧のヘリウムガス中での観測を予定しているので、その時の密度からスペクトル幅は数百GHz程度と考えられる。なお低温のため速度は遅くなるが、同時に断面積が大きくなると考えられるので、それらの分はネットではあまり影響しないと思われる。このシミュレーションではこれらを考慮のうえ、いくつかのスペクトル幅に対して計算を行った。結果は、上の四つの遷移のうちはじめの二つでは、スペクトル幅が800 GHz余りあるときでも完全共鳴の時には始状態の初期分布の約半分の原子が信号に寄与することがわかった。それより小さな幅のときには当然もっと大きくなり、200 GHzの時には90%以上の原子が信号に寄与する。一方、上の残りの二つの遷移では、条件は非常に厳しく、スペクトル幅が10 GHz以下でないと50%以上の原子が信号に寄与しないことがわかった。この計算の結果、少なくとも二つの遷移については、十分信号が観測できることが予測できたのでこれを基に実験の計画を進めてゆく予定である。

#### 4.発表・出版実績または予定

森田 国際研究集会「二電子原子・イオンにおける新しい発展と挑戦」 92年7月 コロラド大学。  
森田、大槻、山崎

Nucl. Instru. Method Phys. Res. A 印刷中。

分	AL7 所内
実	97.109
許	97.200

## 遷移金属錯体の反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on the Reactivity of Some Transition Metal Complexes

○Feliu Maseras

### 1. Research Objectives

As a continuation of the work started in the previous year, the research reported here is focused in problems related to "polyhydride" transition metal complexes. These are systems where hydrogen atoms are directly coordinated to a metal atom, whether as real hydrides or as dihydrogen units. Two different experimental systems are considered:  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_4]$  and  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_5]^+$ .  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_4]$  is known experimentally to be a hepta-coordinate pentagonal bipyramidal tetrahydride. The goal of its study is a better understanding of the general features of the relatively unexplored seven-coordination.  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_5]^+$  is a complex of experimentally unknown structure, though its existence in solution is demonstrated. Application of the theoretical methodology aims precisely to the characterization of its structure.

### 2. Research Methods and Programs Used

The quality of different methodological descriptions for this particular problems is evaluated in test calculations, the most convenient ones being used afterwards. The test calculations involve the application of RHF, MP2, MP3, MP4(SDTQ) and QCISD(T) methods. The RHF scheme happens to be satisfactory for the analysis of the problem of seven-coordination, and it is therefore used in this part of the work, complemented with an extensive use of the Electron Decomposition Analysis (EDA) method. The characterization of the  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_5]^+$  requires instead the performance of geometry optimizations at the correlated MP2 level, which is therefore used in this case. Calculations are performed with different versions of the GAUSSIAN program implemented in the supercomputer HITAC S-820/80.

### 3. Research Results

As for the problem of seven-coordination, the calculations performed provide a new view of binding in pentagonal bipyramidal geometries. The study of the ligand-complex interaction in the  $[\text{Os}(\text{PH}_3)_3\text{H}_4]$  system, and its extension to encompass other ligands shows an apparently complex picture, which fortunately can be explained with a few qualitative arguments. The most remarkable result is that an unexpected relationship is found between the formal charge of a pure sigma donor ligand in its site preference. Certainly, formally negative ligands, like hydride, prefer equatorial positions; while formally neutral ligands, like phosphine, prefer axial

positions.

The origin of this relationship can be traced down to electrostatic effects. The four non-bonding d electrons of this complex are not in a spherical distribution around the metal, but rather define a prolate ellipsoid shape. This allows for a stronger attractive electrostatic interaction in the equatorial positions, an interaction which is magnified when the ligands are charged.

With respect to the problem of the characterization of the  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_5]^+$  system, it happens to be an eight-coordinate pentahydride complex  $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_5]^+$ , the associated coordination polyhedron being a dodecahedron. Several stable isomers with this general coordination shape are found to be stable, local minima in the potential hypersurface. The most stable of them, which we identify as the most stable form for this complex, is presented in Figure 1. It has the three phosphine ligands in B coordination sites, with four hydride ligands in A positions and another one in the remaining B site. The existence of other higher energy pentahydride isomers, especially with a dodecahedral geometry, cannot be ruled out. Nevertheless, the results obtained do make quite unlikely the existence as stable species in this system of isomers containing molecular hydrogen units  $\text{H}_2$  as ligands.

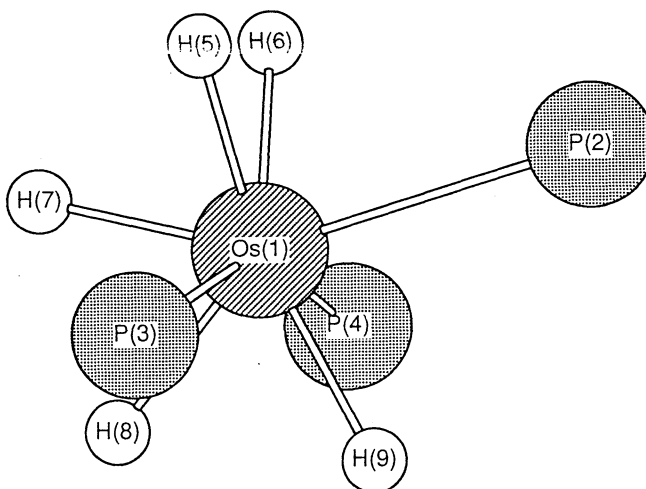


Figure 1. Optimized geometry for the most stable geometry of the  $[\text{Os}(\text{PH}_3)_3\text{H}_5]^+$  complex. Hydrogen atoms of phosphine ligands have been suppressed for the sake of clarity.

分 AM2 所内  
 実 14,011  
 許 72,000

# 新共役電子系の設計と新物質の構築

Design of Conjugated Electronic Systems and  
 Exploration of New Materials.

○中筋 一弘・森田 靖・豊田 二郎・杉浦 健一・田所 誠・伊藤 哲二・島中 邦夫

## 1. 研究目的・内容

分子の設計・合成を基盤として新共役電子系の開拓を行い、特異集合体場および新物質の構築を目指す。さらに、実験的観点から、分子集合体設計手法の開拓を行うことを研究目的とする。本研究は有機分子性金属、超伝導体、強磁性体、およびその他の電子物性に関連する新物質開発の基礎研究となる。当面、以下の五課題を中心とした研究を展開する。

1) 多段階レドックス型ドナー、およびアクセプター、ならびに多段階両性レドックス系の開拓、2) スピン分極型安定中性ラジカルの開拓、3) 水素-電子運動型分子集合体の開拓、4) 特異な共役形を有する有機金属錯体の開拓、5) 分子集合体場の設計と制御の基礎研究。

## 2. 研究方法・計算方法

研究計画達成のため、基本的には、(i) 新しい分子の設計・合成、(ii) 物性の評価、(iii) 分子および集合体設計の改良、の三つのサイクルを繰り返す。このようなサイクルの中で、現在までにキンヒドロロン錯体のプロトン-電子運動移動過程における水素移動と電子状態との相関関係について、半経験的分子軌道計算 (PM3) を用いて検討を行ってきたが、今回は、より定量的な知見を得るため、*ab-initio* 分子軌道法 (UHF/3-21G\*) を用い、ベンゾキノーン-ヒドロキノーン系錯体の計算を行った。

ベンゾキノーン-ヒドロキノーン錯体であるキンヒドロロンは、一次元の水素結合ネットワークを持つ交互積層型の CT 錯体である。この結晶に圧力を加えると、振動スペクトルの解析よりプロトンと電子が連動移動し、セミキノンラジカルに相転移することが示唆される (図-1)。我々の研究室では、より常圧に近い条件で、この P E T 状態を実現する分子の開発をめざしており、新しい電子系の分子設計指針として、キンヒドロロン錯体における圧力依存性と分子構造・電子状態との相関関係について、分子レベルでの電子状態、基準振動など、基礎データの収集を行うことにした。

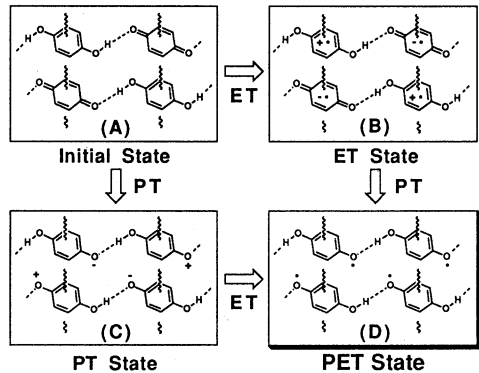


図-1

このような基礎的、かつ、分光学的には評価しにくい、水素移動と電子状態との相関関係についての半定量的な知見を得るため、GAUSSIAN-90 ならびに GAUSSIAN-92 プログラムを用いた *ab-initio* 分子軌道法 (UHF/3-21G\*) を用い、ベンゾキノーン-ヒドロキノーン系錯体の計算を行った。なお、これらの計算は、大型計算機だけではなく、WS を用いてもおこなった。また、これらの研究は、分子研計算機センターの北浦和夫助教授、南野智技官との共同研究である。

## 3. 研究成果

まず、プロトン電子運動系の構成要素としてのヒドロキノーン、キノーン、ヒドロキノーンカチオンラジカル、キノンアニオンラジカル、セミキノンアニオン、セミキノンカチオン、セミキノンラジカルの単分子を、UHF/3-21G\* で最適化し、次に X 線結晶解析における、キンヒドロロン錯体の分子間の配列を初期値にとり、平面



を仮定して構造を最適化した。同様にセミキノンドイマーも平面を仮定し、Singlet のダイラジカルとして構造を最適化した (図-3、図-4)。

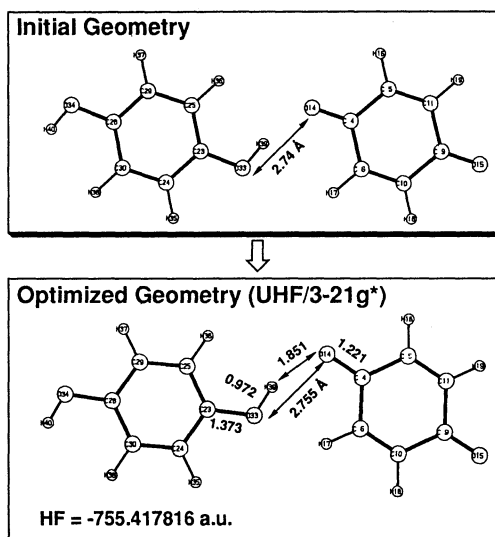


図-3

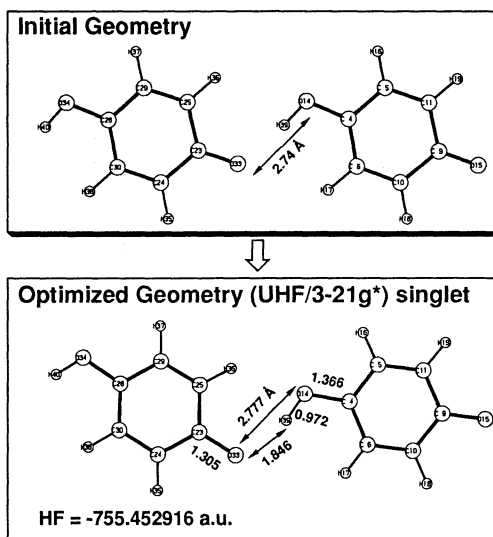


図-4

プロトン電子連動移動過程の組み合わせに応じて最適化した構造の生成熱を単純にたし合わせ、キノン-ハイドロキノンを基準にエネルギーをプロットした (図-5)。静電的相互作用、 $\pi-\pi$  相互作用における安定化が組み込まれていないため、(B)、(C) は大変不安定になっている。

また、キノン-ハイドロキノンをとセミキノンドイマーのエネルギーは、それぞれ約 12.06, 11.57 kcal/mol だけ安定化していることがわかった。キノンドイマーにおけるキノン-ハイドロキノンの水素結合の強さはその O-H 伸縮振動のシフトから約 7.5 kcal/mol と見積もられており、この安定化のメインの寄与は水素結合によるものであると考えられる。

以上、今回のモデル錯体の *ab-initio* 計算により、新しい電子系である PET 課程の挙動を理解し、水素-電子連動移動型作体の設計を行なう上での基礎データの一部とすることができた。なお、今後は、キノン-ハイドロキノンドイマーから、セミキノンドイマーへの遷移状態の構造とエネルギーを計算する予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

豊田二郎, 中筋一弘, 南野智, 北浦和夫, 日本化学会第 65 春季年会 1993 年 4 月 東京

Energy Diagram ( UHF / 3-21g\* )

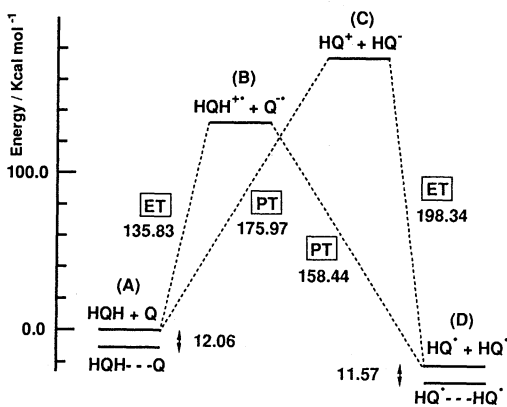


図-5

# 典型元素の化学の理論研究

分 A02 所内  
実 49,569  
許 54,000

Theoretical Studies of Main Group Chemistry  
○Jerzy Moc (分子科学研究所分子基礎理論第一)

遷移金属化合物と典型元素化合物を比較すると、差異の一つは原子価軌道の違いによる配位数の違いである。通常、d軌道が使える遷移金属化合物ほど典型元素化合物の配位数は多くない。一昨年、昨年にひきつづき、典型元素化合物における配位数と化合物の安定性、配位数と結合などの関係について非経験的分子軌道計算を用いて理論的検討を進めた。

本年は新しく、超原子価化合物 $XH_4$ ( $X=S, Se, Te$ )からの $H_2$ 脱離反応についての理論的研究を行った。 $SH_4$ ( $C_{4v}$ )からの $H_2$ 脱離については、Yamaguchiらによって $C_{2v}$ 型の遷移状態が見出されているが、活性化エネルギーは43kcal/molと高い。我々はHF法と電子相関を取り入れたMP2法によって、 $X=S, Se, Te$ に対しこの $C_{2v}$ 型遷移状態を確認したが、極めて興味あることにこれよりエネルギーで10-25kcal/mol低エネルギーに、これと型や性質の全く異なる $C_1$ 対称の遷移状態(TS)を新たに見出した(図1)。後者は電子相関に敏感で、MP2法により最適化されたTSでは $S-H^*$ 距離がHF法から0.28Åも短くなるなど大きな変化がある。 $C_1$ 遷移状態の特徴は $C_{2v}$ 遷移状態に比べ、 $X-H^*$ 距離が極めて長いことのほか、生成する $H-H$ 距離も1.55Åと長いこと、反応で切れない $X-H$ 結合が遷移状態でかなりのびていることなどである。図2に示すように $C_1$ 遷移状態は、 $C_{2v}$ 遷移状態と比べ $X=S, Se, Te$ で27.5, 18.3, 9.3kcal/mol低く、いずれの場合も $C_1$ 遷移状態を通して反応が起こるべきことがわかる。 $SH_4$ の $H_2$ 脱離の活性化エネルギーは、最高レベルのMP4(+零点補正)計算で16kcal/mol程度なので、従来考えられていたより生成が困難である。

$C_{2v}$ 遷移状態は、三方両錐形(trigonal bipyramidal, TBP)化合物のequatorial水素2個が脱離する遷移状態と考えられる一方、 $C_1$ 遷移状態はequatorial水素とaxial水素が脱離する遷移状態と考えられる。後者のような遷移状態は大餐ら、奥山らによって有機イオウ化合物のリガンドカップリング反応に対して提唱されているものに似ており、このような提案に根拠を与えるものとして興味深い。 $C_{2v}$ 遷移状態は、concerted synchronousな過程によく見られるように、分極が比較的少ない。一方、 $C_1$ 遷移状態では大きな電荷分離が起こっており、 $XH_3 \cdots H^-$ 錯体から $XH_2 \cdots H^+ \cdots H^-$ のようにイオンの脱離が起こっているようにも見える。さらに、このような脱離反応に対する置換基効果をしらべるため、 $XH_3Y$ ( $X=S, Se, Te$ )において、 $Y=F$ および $Y=BeH_2$ とした場合の脱離のポテンシャル面についても検討を進めているが、いずれの場合も、遷移状態の構造やその性質も $XH_4$ の場合と非常に異なっており、今後さらに研究を進めて行く必要がある。

昨年より重点的に推進している $YX_4^-$ ,  $YX_5$ ,  $YX_6^-$ ,  $YX_7^{2-}$  ( $Y=P, As, Sb, Bi, X=H, F$ )の電子状態、異性化のポテンシャル面の理論計算を続けた。 $YX_4^-$ の場合、長い $YX$ 結合と短い $YX$ 結合を二つずつ持つ $C_{2v}$ 構造が平衡構造である。他方、四つの $YX$ 結合がどれも同じ距離の $C_{4v}$ 構造は擬回転異性化の遷移状態であり、平面の $D_{4h}$ 対称を持つ構造は反転による異性化の遷移状態であった。擬回転異性化の活性化エネルギーは10kcal/molかそれ以下である。 $X=H$ の時の反転による異性化は、 $Y=As, Sb, Bi$ では擬回転よりも大きな活性化エネルギーを必要とする。しかし、 $Y=P$ の場合には擬回転と反転の活性化エネルギーに大きな差はない。また、 $X=F$ の場合、反転は非常に大きな活性化エネルギー(>47kcal/mol)を要する。 $YX_5$ の場合、擬回転異性化は5kcal/mol以下の活性化エネルギーで容易に進む。これは、以前に理論的に調べた $d^8Rh$ 五配位錯体の擬回転異性化と良く似ている。 $YX_6^-$ の場合、 $O_h$ 対称な構造が平衡構造である。 $D_{3h}$ のprisman構造を通るtrigonal twist異性化は $H, F$ 両方の場合に50kcal/mol以上の活性化エネルギーを必要とする。これらの異性化の活性化エネルギーは、特に $YX_4^-$ の反転異性化(周期が下がれば増える)と $YX_6^-$ (周期が下がれば減る)の異性化で典型元素の種類に依存する。また、電子吸引性の $F$ はこれらの活性化エネルギーを増やす。

発表

J. Moc and K. Morokuma, Inorg. Chem. submitted.

J. Moc and K. Morokuma、分子構造総合討論会 1992年 京都

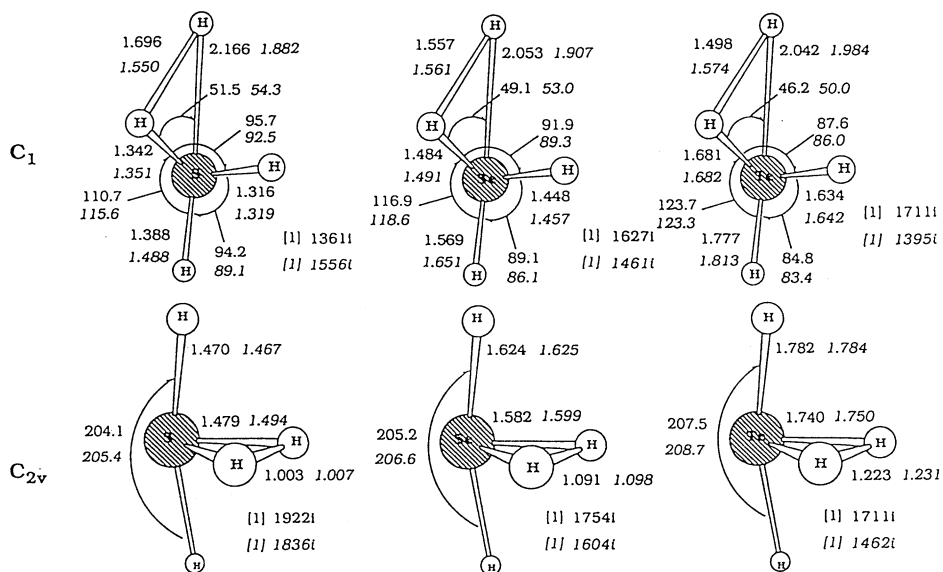


Figure 1. Optimized Structures (in Å and deg) of Transition States for  $H_2$  Dissociation from  $XH_4$  ( $X=S, Se,$  and  $Te$ ) at the RHF level. Italics are at the MP2 level.

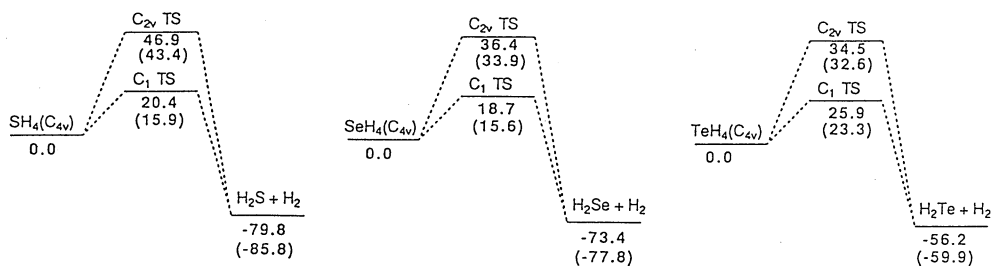


Figure 2. Potential Energy Profiles in kcal/mol for  $H_2$  Dissociation from  $XH_4$  ( $X=S, Se,$  and  $Te$ ) Calculated at the MP4/MP2 level.

分	A07 所内
実	32,031
許	54,000

## 固体表面での吸着と反応の理論研究

Theoretical Studies of Chemisorption and Reactions on Solids Surfaces

○James L. Anchell (IMS)

### 1. Research Objectives

Ab initio methods were employed to study the interactions of hydrogen and the surface of solids. Such studies may be applied to a better understanding of hydrogen loading into metals, which causes metal embrittlement, and chemisorption and dissociation of  $H_2$  on solid surfaces - a ubiquitous step in many heterogeneous catalysis reaction mechanisms. Specifically, we have studied the adsorption, transition state and absorption of  $H_2$  onto the (100) surface of lithium-doped magnesium oxide.

### 2. Research Methods and Programs Used

The primary tools of these investigations were Gaussian 90 and 92 program packages. Single-point MP2 energies were obtained at the SCF optimized geometries. A 3-21G basis set was used for all the atoms, and the oxygen and hydrogen atoms were augmented with diffuse s and p functions.

### 3. Research Results

The chemisorption of hydrogen on a model of the (100) surface of MgO and Li-doped MgO. The local surface environment was modeled by employing cubic and tetragonal clusters composed of eight and twelve atoms, respectively. The lattice constant for the clusters was fixed at the experimentally determined value for bulk MgO, and the geometry of the adsorbate was optimized at the UHF level of theory. Correlation energy was treated at the UMP2 level at the UHF optimized geometry. It was found that  $H_2$  undergoes heterolytic dissociation at neighboring three-coordinated Mg and O sites (denoted  $Mg_{3C}$  and  $O_{3C}$ ) in MgO with an activation energy of 4.2 kcal/mol and 2.4 kcal/mol at the UHF and UMP2 levels, respectively. Li-doped MgO did not support heterolytic dissociation at neighboring MgO and O sites. Instead  $H_2$  was found to homolytically dissociate without barrier at two  $O_{3C}$  sites, and to undergo hydrogen atom

abstraction at  $O_{3C}$  and  $O_{4C}$  sites. At the UHF/UMP2 level it was found that  $O_{3C}$  sites that abstraction occurs with a 17.9/3.0 kcal/mol barrier, and at  $O_{4C}$  sites abstraction occurs with a 15.7/0.6 kcal/mol activation energy.

Publication

J. Anchell, K. Morokuma, and A. Hess, *J. Chem. Phys.* in press.

分	APφ	所内
実	53,711	
許	54,000	

## Ab initio MO Study of Reactions of Transition Metal Complexes

Odiamal G. Musaev (IMS)

Electronic Structure of  $\text{CoCH}_2^+$  and Reaction Mechanism of  $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$ 

Both CASSCF and MR-SDCI-CASSCF methods have been used with two different effective core potentials to investigate the molecular and electronic structures of  $\text{CoCH}_2^+$ , as well as the mechanism for the reaction  $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$ . Four electronic states of  $\text{CoCH}_2^+$  are very low-lying: the ground state is a nearly degenerate pair ( $^3A_2$  and  $^3A_1$ ), with the  $^3B_1$  and  $^3B_2$  states only 4-8 kcal/mol higher in energy. The binding energy of  $\text{CoCH}_2^+$  ( $^3A_2$ ), relative to  $\text{Co}^+$  ( $^3F$ ,  $s^1d^7$ ) +  $\text{CH}_2$  ( $^3B_1$ ) is estimated to be 70-80 kcal/mol. A similar hydrogenolysis reaction mechanism holds for the  $^3A_2$  and  $^3A_1$  states of the  $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$  reactants as shown in Fig.1: In the first step, the reactants yield an ion-molecule complex,  $(\text{H}_2)\text{CoCH}_2^+$ , stabilized by 8-9 kcal/mol. Subsequently, the H-H bond is activated, leading to a four-center transition state with an energy barrier of about 31-34 kcal/mol. An intermediate complex,  $\text{HCoCH}_3^+$ , is predicted to be a minimum at the CASSCF level, but MR-SDCI-CASSCF single point calculations suggest that this minimum disappears at higher level of theory. Following H-H bond cleavage, a  $\text{CoCH}_4^+$  ion-molecule complex is formed, with a stabilization energy of 19-22 kcal/mol. The hydrogenolysis reaction is predicted to be exothermic by 20-30 kcal/mol. The channels leading to formation  $\text{CoH}^+ + \text{CH}_3$  and  $\text{CoCH}_3^+ + \text{H}$  are endothermic by about 5-12 kcal/mol. The reverse reaction  $\text{Co}^+ + \text{CH}_4$  may give only one product, the ion-molecule complex  $\text{CoCH}_4^+$  at moderate temperatures. An increase in the available kinetic energy would make it possible to form dissociation products:  $\text{CoH}^+ + \text{CH}_3$  and  $\text{CoCH}_3^+ + \text{H}$ . Though the channel leading to  $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$  is thermodynamically more favorable, a large barrier prevents it from taking place. Hay-Wadt and Stevens-Krauss-Basch-Jaisen pseudopotentials give qualitatively same results.

Electronic and Geometrical Structures of  $\text{MCH}_2^+$  and  $\text{MSiH}_2^+$  Complexes (M=Co, Rh, and Ir).

CASSCF and internally contracted MR-SD-CI-CASSCF methods have been used to calculate electronic and geometrical structures of low-lying  $^3A_1$ ,  $^3A_2$ ,  $^3B_1$ ,  $^3B_2$  and  $1A_1$  states of methylene,  $\text{MCH}_2^+$ , and silylene,  $\text{MSiH}_2^+$ , complexes for  $\text{M}=\text{Co}^+$ ,  $\text{Rh}^+$  and  $\text{Ir}^+$ . The ground state of  $\text{CoCH}_2^+$ ,  $\text{IrCH}_2^+$  and  $\text{MSiH}_2^+$  (M=Co, Rh, and Ir) complexes are the nearly degenerate  $^3A_1$  and  $^3A_2$  states. But for  $\text{RhCH}_2^+$  the ground state is found to be  $1A_1$ . The best calculated binding energies are 80.3 ( $\text{CoCH}_2^+$ ), 78.3 ( $\text{RhCH}_2^+$ ), 113.1 ( $\text{IrCH}_2^+$ ), 61.5 ( $\text{CoSiH}_2^+$ ), 69.3 ( $\text{RhSiH}_2^+$ ) and 98.7 ( $\text{IrSiH}_2^+$ ) kcal/mol, which are in a good agreement with available experimental values for  $\text{MCH}_2^+$  and  $\text{CoSiH}_2^+$ . Unfortunately, experimental data for  $\text{RhSiH}_2^+$  and  $\text{IrSiH}_2^+$  are not available. In general, the covalent  $\text{M}^+=\text{CH}_2$  double bond is a few kcal/mol stronger than donor-acceptor  $\text{M}^+=\text{SiH}_2$  bond for all metal cations due to the  $\pi$  bond of  $\text{M}^+$  with  $\text{CH}_2$  which is more stronger than with  $\text{SiH}_2$ .

Shown in Table 1 is ration (in %) of Schrock to Fischer contributions calculated with MC/LMO/CI method. The major contributing state of  $\text{SiH}_2$  complexes is  $^1A_1$  and thus all the  $\text{SiH}_2$  complexes are more or less Fischer-type with the donor-acceptor bond. Since the  $^3B_1$  state of  $\text{SiH}_2$  is about 20 kcal/mol less stable, the contribution is small as expected, although it depends on the nature of the transition metal. In most  $\text{CH}_2$  complexes the ground  $^3B_1$  state of  $\text{CH}_2$  is more important than  $^1A_1$  state and gives in general Schrock-type complexes with covalent sigma and pi bond. Exception is the triplet states of  $\text{RhCH}_2^+$ . In the  $^3A_1$  and the  $^3B_2$  states Fischer-type is slightly more important and the  $^3B_1$  state is a dominantly Fischer-type complex.

These general trends can be justified as follows. In the  $\text{Co}^+$  and  $\text{Ir}^+$ , low-lying  $^3\text{F}$  and  $^5\text{F}$  states are close in energy. Therefore, the proper states can be chosen so as to give Schrock-type  $\text{CH}_2$  complexes and the Fischer-type  $\text{SiH}_2$  complexes. However, in  $\text{Rh}^+$  the  $^5\text{F}$  state is very unstable. Therefore, both in  $\text{RhCH}_2^+$  and  $\text{RhSiH}_2^+$  complexes the Fischer-type is preferred.

#### Publications

Musaev, Koga, and Morokuma, *J.Phys.Chem.* 97, 4064 (1993).

Musaev, Koga, and Morokuma, *J.Chem.Phys.* in press.

Musaev, Morokuma, Koga, Nguyen, Gordon, and Cundari, submitted.

Mebel, Musaev, Koga, and Morokuma, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, in press.

Table 1. Ratio (in %) of Schrock to Fischer contributions for  $\text{MXH}_2$ .

X	M	$^1\text{A}_1$	$^3\text{A}_1$	$^3\text{B}_1$	$^3\text{B}_2$
C	Co	83:17	58:42	71:29	56:44
	Rh	72:28	41:59	24:76	44:56
	Ir	74:26	64:36	74:26	73:27
Si	Co	0:100	0:100	25:75	0:100
	Rh	44:56	15:85	0:100	0:100
	Ir	33:67	41:59	36:64	35:65

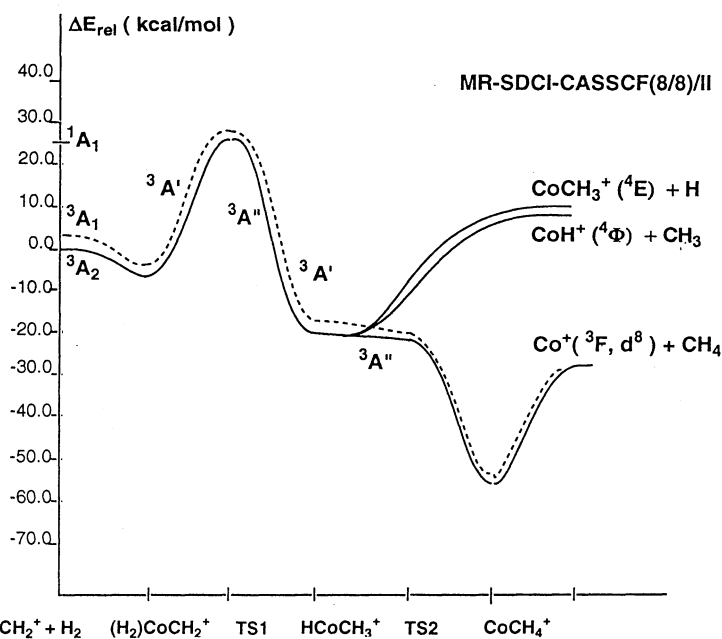


Fig.1 The final potential energy profiles of reaction  $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$  calculated at MR-SDCI-CASSCF (8/8) level.

分 AP2 所内  
 実 10.572  
 許 10.800

巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究

Studies on Normal Vibrations and Conformations of Large Molecules

○松浦博厚（広島大理）

1. 研究目的・内容

本研究プロジェクトは、基準振動解析を用いて分子集合体およびそれを構成する分子の構造とダイナミックスを解明することを目的としている。特に重点的に取り扱っている物質は、親水基としてオキシエチレン鎖 $(-OCH_2CH_2-)_m$ をもつ非イオン界面活性剤であり、疎水性アルキル鎖とオキシエチレン鎖の長さを変えることにより様々な機能が得られる。平成3年度のプロジェクトでは疎水基のモデル化合物であるアルカンについて非経験的分子軌道計算を併用した基準振動計算に基づくコンホメーション解析を行った。平成4年度のプロジェクトでは水溶性有機化合物であり、オキシエチレン系両親媒性物質の疎水基のモデル化合物でもあるアルコールを研究対象とした。

2. 研究方法・計算方法

対象としたアルコールは1-プロパノール並びに1-ブタノールである。非経験的分子軌道計算はGAUSSIAN86を用いて行った。計算は、制限Hartree-Fock法により6-31Gを基底関数系として用い構造最適化並びに直交座標空間でのエネルギーの2次微分値を得た。基準振動解析は直交座標空間で得られたエネルギーの2次微分値をグループ座標空間での力の定数に変換した後、実測値を再現するための補正因子を用いて振動数を計算しスペクトルの帰属を行った。

3. 研究成果

図1に1-ブタノールのラマンスペクトルを示す。液体(c) - ガラス(b) - 結晶状態(a)でスペクトルに大きな変化がみられる。これは液体状態では、多くのコンホマーが存在するが、ガラス状態では数種の

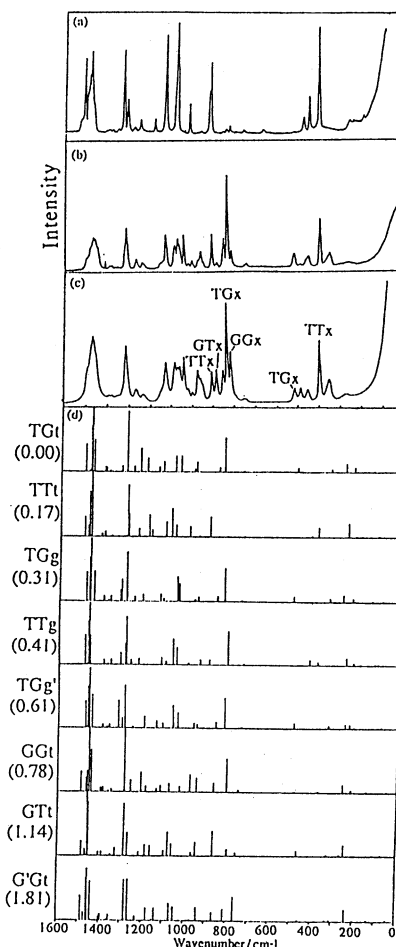


図1 1-ブタノールのラマンスペクトル  
 (a) Solid (crystal) (80K)  
 (b) Solid (glass) (80K)  
 (c) Liquid (295K)  
 (d) 各コンホマーの計算値



安定なコンホマーが主となり、さらに結晶状態ではある特定のコンホマーのみになったためと考えられる。この分子には14種のコンホマーの可能性がある。アルコール類は水素結合のため経験的手法による分子内力場の決定が困難であった。そこで、今回、分子軌道計算により安定なコンホマーの分子内力場（スケール因子は2-メトキシエタノールで決定したものを転用）を求めた。図の下に、計算により求めた8種の代表的なコンホマーのエネルギー（TGtを0.00kcal/molとした値）を示す。また、基準振動の計算により得られた波数値と強度を模式的に示す。CC-C-C-OHがTGt、TGg、TGg'のコンホマーでは、 $1000\text{cm}^{-1}$ 以下の振動はほとんど重なり合い、コンホマー間のエンタルピー差も小さいので、t、g、g'のコンホマーシオンは全て存在すると考えた。一方、TGt、TTt、GGt、GTt、G'Gtでは計算波数値に大きな差がある。実測スペクトルとの比較より、結晶状態ではTTx(x=t, g, g')、液体状態ではTTx、TGx、GTx、GGxの存在が確認できた。スペクトルの温度変化より、液体での安定性はTGx~TTx > GGx > GTxと求まった。この安定性は分子軌道計算の結果と一致しており、計算と実験の両面から、コンホマーシオン挙動に関する統一的な知見が得られた。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 田隅、鳥居、吉田、松浦 J. Mol. Struct., 266, 1(1992)  
大野、万代、松浦 J. Mol. Struct., 268, 41(1992)  
吉田、金子、松浦、小川、田隅 Chem. Phys. Lett., 196, 601(1992)  
大野、万代、松浦 J. Mol. Struct. 印刷中  
大野、高木、松浦 J. Phys. Chem. 印刷中  
正時、福原、松浦 J. Phys. Chem. 投稿中  
吉田、瀧川、大野、松浦 J. Mol. Struct. 投稿中  
吉田、松浦 第2回計算化学シンポジウム、92年5月東京  
瀧川、金子、吉田、松浦 第2回計算化学シンポジウム、92年5月東京  
吉田、瀧川、金子、松浦 第13回国際ラマン分光学会議、92年9月ヴェルツブルク  
吉田、金子、松浦、小川、田隅 分子構造総合討論会、92年9月京都  
瀧川、吉田、松浦 分子構造総合討論会、92年9月京都  
大野、吉田、永原、荒巻、松浦 分子構造総合討論会、92年9月京都  
更岡、加藤、中条、小林、篠原、佐藤、福原、松浦 分子構造総合討論会、92年9月京都  
吉田、松浦 日本化学会第64秋季年会、92年10月新潟  
木原、巽、福原、松浦 第45回コロイドおよび界面化学討論会、92年10月福岡  
正時、長友、福原、松浦 第45回コロイドおよび界面化学討論会、92年10月福岡  
松浦 The Fifth CODATA Task Group Meeting on the Survey of Data Sources in Asian-Oceanic Countries、92年10月北京  
大野、吉田、渡辺、藤田 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
金子、吉田、松浦 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
吉田、瀧川、大野、松浦 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
更岡、加藤、中条、小林、篠原、佐藤、福原、松浦 日本化学会第65春季年会、93年3月東京  
松浦、高村 日本化学会第65春季年会、93年3月東京

分 AP8 施

実 99,533  
許 108,000

Theoretical study on the mechanism of  
chemical reactions

(分子研) ○橋本健朗

I. HgI<sub>2</sub>の光解離反応に関する遷移状態分光の理論解析

1. 研究目的、内容

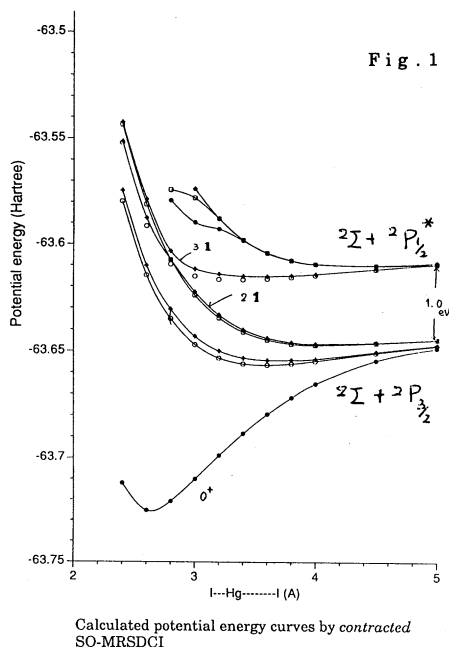
フェムト秒レーザーを用いHgI<sub>2</sub>分子を波長310nmの光でHgI分子の基底状態 ( $X^2\Sigma$ ) とI原子の基底状態 ( $^2P_{3/2}$ ) に解離する状態に励起し、その解離過程にある分子をさらに第二のレーザーを用いてHgI分子の  $B^2\Sigma$  状態とI原子の基底状態 ( $^2P_{3/2}$ ) に解離する状態に励起してHgI分子の発光強度を二つのレーザー光を入射する時間間隔の関数として観測した遷移状態分光を、電子状態とポテンシャル曲面から解析することをを目的とした。

2. 研究方法、計算方法

HgI分子の基底状態及びB状態とI原子に解離する状態の両方の状態を記述するのに適した分子軌道を得て、さらに無限遠まで解離したときのヨウ素の三つのP軌道を等価に記述するために、バレンス10軌道に12電子を詰める組み合わせで表される全ての状態に対して同じ重みの平均SCF (Average State SCF) を行い分子軌道を決めた。Average State SCFで決めた分子軌道を用い、バレンス軌道内の一電子励起配置を参照配置にした一電子及び2電子励起CI計算をスピン軌道相互作用をあらわに取り込んで行った (SOMRSDCI)。基底関数はChristiansenらのECPとバレンスDZを用い、プログラムはColumbusを用いた。

3. 研究成果

Fig. 1はHgI<sub>2</sub>の構造を直線形に固定し、一方のHgI距離をHgI<sub>2</sub>での平衡距離2.59Åに保って他方のHgI距離を変化させたときのポテンシャル曲線を、エネルギーの低い状態について描いたものである。解離極限での  $^2\Sigma_{1/2}(\text{HgI}) + ^2P_{1/2}^*(\text{I})$  と  $^2\Sigma_{1/2}(\text{HgI}) + ^2P_{3/2}(\text{I})$  のエネルギー差は1.0 eVと計算され、Iの  $^2P_{1/2}^* < ^2P_{3/2}$  の励起エネルギーの実験値0.94 eVと良く一致する。一方平衡核配置では、基底  $0^+$  状態から励起レーザー光のエネルギー4.0 eVに近い遷移許容な状態として、第2及び第31状態が存在することを突き止め、それらへの励起エネルギーは3.75, 3.99 eVと計算された。これらの状態の波動関数は、SPIN-FREEの言葉でいうと主に  $2^3\Pi$  と  $2^1\Pi$  及び  $1^3\Sigma^+$  と  $2^1\Pi$  状態で記述されており、 $2^1\Pi$  成分が基底状態との間の遷移モーメントに寄与していると考えられる。また、第21状態は  $^2P_{3/2}(\text{I})$  を生成し、第31状態は  $^2P_{1/2}^*(\text{I})$  を生成する。



# I I. $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ( $n=1-6$ ) の構造、安定性とイオン化ポテンシャル

## 1. 研究目的、内容

$\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  のイオン化ポテンシャル (IP) は、分子数の増加とともに単調に減少するのに対し、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  のそれは  $n=4$  でほぼ一定になることが最近報告され、本研究ではその原因を分子軌道計算により理論的に解明することを目的とした。

## 2. 研究方法、計算方法

UHF/3-21G法に基づくエネルギー勾配法で構造を最適化し振動解析を行った。

Koopmansの定理によりIPを計算した。計算にはGAUSSIANプログラムを用いた。

## 3. 研究成果

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  は主に水同士の水素結合で安定化しており、いくつかの異性体が見つかるが、いずれもできるだけ多くのNa-O結合を生成する形で $(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターの上にNa原子がのった"Surface"型の構造をとる。その結果、4つめの水分子から第2層を形成し始める。一方、 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  は主にNa-N結合で安定化しており $\text{NH}_3$ によってNa原子が取り囲まれた"Interior"型の構造をとる。そして6つめの $\text{NH}_3$ が水素結合により $\text{Na}(\text{NH}_3)_5$ と結合を始める (Fig.2)。Fig.3はこれらのクラスターのIPのn依存性を示したものである。 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  は  $n=3$  まで減少して  $n=4$  以降で変化が小さくなり、 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  は単調に減少するという実験で観測された傾向を定性的に良く再現している。両クラスターの違いは、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  が"Surface"型構造をとるとNa原子周りの電子状態はそれ以上に結合する水分子にあまり影響されなくなるのに対し、 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  では $\text{NH}_3$ が直接Naに結合するため $\text{NH}_3$ 分子数の増加により大きく影響されていることが原因と考えられる。

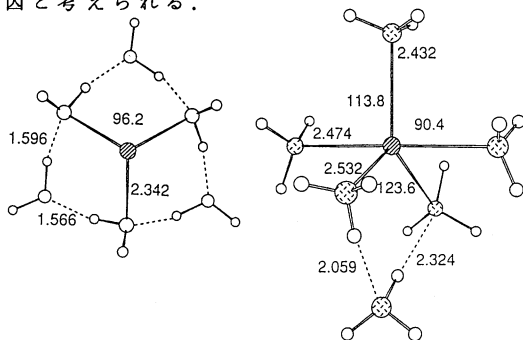


Fig.2 Optimized structure of  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$  and  $\text{Na}(\text{NH}_3)_6$  at HF/3-21G level. The values are given in Å and degree.

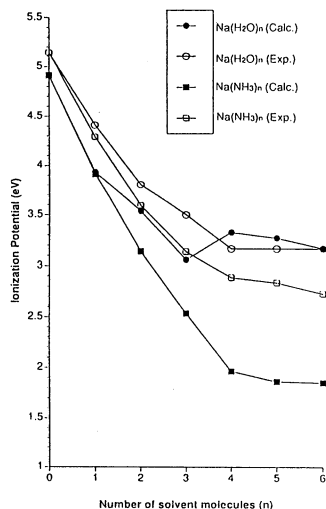


Fig.3 Experimental and calculated ionization potentials (eV) of  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  as functions of the number of solvent molecules.

## 4. 発表、出版実績

橋本、諸熊

分子構造総合討論会 92年9月 京都

橋本、何、諸熊

Chem. Phys. Lett., 206, 297(1993)

分	AQ4所内
実	216,846
許	216,000

# 金属クラスター化合物の構造と反応性

Structure and Reactivity of Metallic Cluster Compounds

○ Jean-Frederic RIEHL (Institute for Molecular Science, OKAZAKI).

## 1. Research Objectives.

*Ab initio* methods are employed to investigate the electronic structure and the reactivity of organometallic clusters. The complexes we have chosen for study are trimetallic carbonyl complexes, derived from the starting material  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ . These compounds are involved in many reactions such as the activation of double and triple bonds, the hydrogenation of olefins and carbonyl insertion. The purpose of this study is two-fold to investigate a) the electronic structure and the rotational barrier of benzene in the "helicopter" complex  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)$  (**1**) and b) the H exchange process in  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$  (**2**). Recently, we also have started a theoretical study of the recently synthesized triruthenium cyclopentadienyl complexes.

## 2. Research methods and programs used.

In order to obtain quantitative informations, e.g., geometrical parameters, energies, we used extensively *ab initio* optimization calculations, with an improvement on the energetics by MP2 single point calculations. Preliminary results showed that the HF level gives enough accuracy on the geometry determination to allow a discussion of the energetics based on more sophisticated evaluation methods. From a technical point of view, we used a 16-electrons effective core potential with a double-zeta quality basis set on metal centers, a minimal basis set (STO-3G) for the inactive carbonyl or Cp ligands and a double-zeta basis set for the bridging H centers and the ligands directly involved in the chemical process.

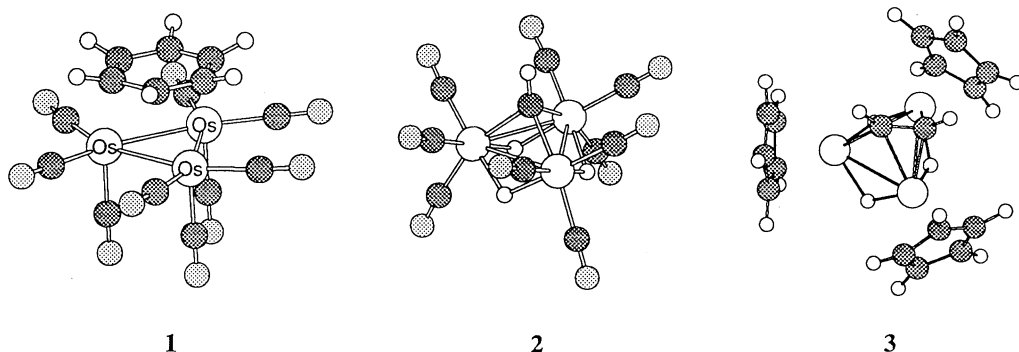
## 3. Results.

Calculations on the helicopter complex  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)$  have been recently completed. To briefly summarize, we have estimated the interaction energy between the  $\text{Os}_3(\text{CO})_9$  fragment and the benzene molecule (159.2kcal/mol at the MP2 level), as well as the benzene rotational barrier with respect to the  $\text{Os}_3$  triangle (15.9kcal/mol at the MP2 level). An analysis leads to an interpretation of the interaction between  $\text{Os}_3(\text{CO})_9$  and benzene in terms of donation and backdonation which is enhanced by CH bending and Kekule distortion of the benzene molecule. The origin of the rotational barrier is an exchange repulsion between the  $\pi$  electrons of benzene and the  $t_{2g}$ -like electrons of metal centers. A comparison has been made among the interaction of this polymetallic

compound with benzene and ethylene as well as that of a model monometallic fragment with ethylene and benzene; a monometallic fragment is also capable of forming a strong bond with benzene.

For the H exchange study in  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$ , the calculated reaction pathway is consistent with the mechanism proposed by the experimentalist and the measured  $\Delta G$  of the reaction. We have shown that the reaction takes place through an intermediate obtained by insertion of a bridging hydrogen into the Os-( $\mu$ )C bond followed by a twist-rotation of the so formed  $\text{CH}_2$  fragment. The transition state of the reaction is then a  $C_s$  structure with the general formula  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-CH}_2)$ . Comparisons with the Ru analog are consistent with the experimental trend, namely a pathway globally lower in energy (3-4 kcal/mol).

For ruthenium cyclopentadienyl clusters; we determined the cohesion energy of the triruthenium polyhydrides  $\text{Ru}_3\text{Cp}_3\text{H}_3$  and  $\text{Ru}_3\text{Cp}_3\text{H}_6^+$ . Because of a poor agreement of the RHF structure with the experimental data, we simulated a MP2 optimization by RHF optimization for various Ru-Ru distances, followed by MP2 single point calculations. Such calculations improve the results by shortening the metal-metal separation, found to large at the RHF level. We also optimized the acetylene complex  $\text{Ru}_3\text{Cp}_3\text{H}_3(\text{HCCH})$ , a model for the experimental compounds synthesized with  $\text{Cp}^*$  and substituted alkyne ligands. These calculations led to an evaluation of the interaction energy between acetylene and the trimetallic fragment. In order to measure the steric effects in these compounds, expected to be large between the  $\text{Cp}^*$  ligands and the experimentally used alkyl substituents (phenyl, *ter*-butyl, methyl, ethyl, ...), the optimization of  $\text{Ru}_3\text{Cp}_3\text{H}_3(\text{HCCR})$ , R=Me, Ph, <sup>t</sup>Bu has also been carried out.



分 AQ5 所内  
実 30,007  
許 32,400

## 基本的化学過程の理論研究

### Theoretical Study on the Fundamental Chemical Processes

○Shaoren HE (Institute for Molecular Science; Department of Chemistry, Beijing Normal University, China)

#### 1. Research Objectives

One of sub-projects of this research is ab initio calculation of metal-ion hydrates. The study of metal-ion hydration is an active area of research. We study the structures of hydrates of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  in order to support experimental research.

#### 2. Research Methods and Programs Used

RHF, Berny gradient optimization and vibrational analysis methods of ab initio are used. The basis sets of all calculation are 6-31G\*. Gaussian 90 and GAMESS programs are used.

#### 3. Research Results

For  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ , the structure in which six water molecules arranged in same distance around metal ion form a hydration shell is called single-shell structure. We had determined that the stablest single-shell structure of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  is  $D_3$  symmetry, while those of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $T_h$  symmetry.

We were encouraged by the calculation results of single-shell structures to think whether a double-shell structure, the first shell is formed by four water and the second shell is formed by other two water, is stabler than the corresponding single-shell structure, if the configuration changes further to give stronger interaction between water ligands.

Optimization and vibrational analysis show the double-shell structure of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  is  $D_2$  symmetry, in which two water molecules of second shell connect to the water molecules of first shell with hydrogen-bond to form two bend 'hydrogen bond bridge' and lower total energy of the hydrates.

In order to determine the structures of hydrates, we calculate the single- and double-shell structures of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ . And  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  and  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  are also investigated systematically. The results are summarized in table 1 and 2.

From the results mentioned above we get the following conclusion:

(1) The double-shell structures of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  and  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  with two and one bend 'hydrogen-bond bridge' are stabler than the corresponding single-shell structure of them. According to our calculation of the hydrates of four, five and six water molecules, we know it is more possible that the first shell of  $\text{Na}^+$  hydrate is formed by four water molecules.

(2) For the Hydrate system of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  with six or five water, energy of all single-shell structures are lower than that of corresponding double-shell structure. Therefore, it can be known that the first shell of the hydrates of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  are formed by six water molecules.

(3) From the systematical study of the hydrates of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , we have got the more accurate data of their structures. And we have got the understanding of the structure of such compounds: the kinds of interaction (here they are electrostatic interaction between metal ion and water ligand, and the hydrogen-bond interaction among water ligands) and relative strength affect the structure of metal hydrates. The more positive charge metal ion has and the stronger the electrostatic interaction between metal ion and water molecule is, the higher symmetry the structure of hydrate tends to, since water ligands tend to be arranged well-distributed around metal ion. If metal ion has less positive charge and the interaction between ion and water ligands is weaker, hydrogen-bond interaction could contribute more to lower the total energy of hydrates.

In such a situation, the structure will not keep the possible higher symmetry and change the structure to form more effective hydrogen-bond and to lower the total energy of the system.

Tab. 1 Comparison between single- and double-shell structure of  $[M(H_2O)_6]^{n+}$

	Symmetry	Total energy (hartree)	Relative energy (kcal/mol)	Bond length of M-O (Å)
$[Na(H_2O)_6]^+$	D <sub>3</sub> (single-shell)	-617.916253332	0	2.4086
	D <sub>2</sub> (double-shell)	-617.919762232	-2.830	2.2844 (first shell) 4.1369 (second shell)
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	Th (single-shell)	-655.423833401	0	2.1052
	D <sub>2</sub> (double-shell)	-655.407059427	10.529	1.9952 (first shell) 3.7374 (second shell)
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	Th (single-shell)	-697.180895156	0	1.9340
	D <sub>2</sub> (double-shell)	-697.142651741	24.006	1.8108 (first shell) 3.4847 (second shell)

\* Vibrational analysis results show that all structures in the table are real minimum energy points.

Tab. 2 Comparison between single- and double-shell structure of  $[M(H_2O)_6]^{n+}$

	Symmetry	Total energy (hartree)	Relative energy (kcal/mol)	Bond length of M-O (Å)
$[Na(H_2O)_6]^+$	C <sub>2</sub> (single-shell)	-541.883124583	0	2.3301 2.4083 2.3090
	C <sub>2</sub> (double-shell)	-541.886503396	-2.121	2.2828 (first shell) 2.2973 (first shell) 4.0959 (second shell)
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	C <sub>2v</sub> (single-shell)	-579.361584013	0	2.0549 2.0963 2.0421
	C <sub>2</sub> (double-shell)	-579.351508356	6.325	1.9918 (first shell) 2.0137 (first shell) 3.7000 (second shell)
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	C <sub>2v</sub> (single-shell)	-621.076855807	0	1.8730 1.9223 1.8657
	C <sub>2</sub> (double-shell)	-621.055864899	13.176	1.8066 (first shell) 1.8317 (first shell) 3.4489 (second shell)

\* Vibrational analysis results show that all structures in the table are real minimum energy points.

分 AQ6 所内
実 56,001
許 56,000

ヘモグロビン-酸化炭素化合物のCOの光解離及びコンホメーションの動力学的研究

## The conformation, and photodissociation dynamics, of the CO ligand in globin proteins

○Philip Jewsbury (Institute for Molecular Science)

### 1. Research Objectives

As part of an ongoing study of the biophysical interactions of functional importance in the haem pocket of globin proteins, *ab initio* calculations have been performed to model the interaction between the distal histidine and a CO ligand bound at the haem iron. The distal-sixth ligand interaction is thought to be an important factor in controlling the binding of the sixth ligand, therefore having a significant role in discouraging the CO poisoning of the oxygen storage and transport proteins, myoglobin and haemoglobin. To date it has been considered that the distal histidine forces the CO binding geometry away from the preferred position perpendicular to the haem plane and into a less strongly bound, bent and/or tilted conformation. Furthermore experimental studies have suggested a wide range of possible Fe-C-O geometries and potential surfaces for the CO ligand, however, while no clear consensus has emerged, a feature of most models is some form of repulsion between the distal and CO groups. This study is the first *ab initio* calculation of this system to consider the nature of this interaction explicitly.

### 2. Research Methodology

In these calculations, both the haem and distal groups are included explicitly in a supermolecule GAUSSIAN90 calculation at Hartree-Fock and MP2 levels of theory. The haem group is represented by an amidinato structure, ie only the CN framework of the inner ring is included; the proximal histidine ligand is simplified to a N-C-N structure and the full side chain ring of the distal histidine is included, all with coordinates slightly altered from the X-ray structure to give a  $C_s$  symmetry. The Fe centre is described using a Hay and Wadt 16 electron pseudo-potential, and the haem axial groups by Dunning and Hay's D95 basis augmented with a diffuse  $p$  function and polarisation  $d$  function. The spectator and distal centres are described by minimal bases, making a total of 211 contracted functions. The minimum geometry has been investigated as a



function of the bend,  $B$ , and tilt,  $T$ , angles ( $B = T = 90^\circ$  is the perpendicular geometry, and  $B, T > 90^\circ$  motion away from the distal histidine).

### **3. Results**

As might be expected from the range of conformations that have already been proposed, the potential surface was found to be nearly flat around the minimum geometry, which however has the CO group pointing *towards* the distal group ( $B = 68.35^\circ$  and  $T = 76.22^\circ$ ) at the Hartree-Fock level. There is little mixing of the distal and haem orbitals although there is some N lone pair to CO  $\pi^*$  donation from the E2 nitrogen. The investigation at MP2 level is in progress, however the MP2 optimisation is also for a structure with the sixth ligand towards the distal group. The size and direction of these results are contrary to both the highest resolution X-ray crystal data, which occupies what this model suggests is a high energy conformation ( $B = 130^\circ$ ,  $T = 90^\circ$ ), and the geometries proposed from three atom normal coordinate analyses of vibrational frequencies, though using this method it is often assumed that the bend and tilt coordinates are at most weakly coupled and the tilt coordinate cannot be represented. These *ab initio* calculations suggest that the bend and tilt conformations are strongly coupled. The preliminary conclusions of this work are that the observed orientational preference of the CO ligand is *not* due to the interaction with the distal ligand but rather to that with a different residue in the haem pocket that has not been included in this study. A molecular mechanics study of the interactions of CO with the haem pocket is in progress.

分 AQ7 所内
実 71,053
許 72,000

○ 加藤 重樹 (京大理、分子研)

## 1. 研究の目的

本研究の目的は、光化学過程のポテンシャル面と動力学の研究を行うことであったが、それらについては同じ研究グループ(DI9)の報告書で報告されているので、ここでは(1) Grignard反応の機構についての研究と、(2) フェニルシランの励起1重項状態の研究について報告する。

Grignard反応は、代表的な有機金属化合物の反応であり、古くから多くの実験的研究が行われてきた。しかし、この反応についての理論的取扱いは極めて限られており、微視的なレベルでの反応機構が明らかになっているとは言い難い。本研究では、*ab initio* MO法を用いて、従来実験的に示唆されている反応機構、即ち(1)協奏的機構、(2)ラジカル機構に対してポテンシャル面を計算した。特に、丸山らにより示唆されているGrignard試薬の2量体の役割に注目した。

フェニルシランについて、最近、石川らによりLIFスペクトルが測定された。ここでは、石川らの実験結果を説明するためにフェニルシランの $S_0$ および $S_1$ 状態の平衡構造とエネルギーをCASSCF法で計算し、更に、Si上のd軌道の役割について考察した。

## 2. 研究方法

Grignard試薬としては $CH_3MgCl$ を取り上げ、アセトンとの反応について計算を行った。計算は、大部分Hartree-Fock法により行ったが、Grignard試薬の2価カチオンに対してはGVB法を用いた。基底関数は、主として3-21G基底を用いたが、アセトンのアニオン状態を表すためCとOの上にdiffuseなSP軌道を加えた計算も行った。

フェニルシランについては、6軌道6電子のCASSCF法で計算を行った。基底関数は、CとHに対して、Dunning-Hay-Raffenettiの(9s5p)/[3s2p]および(3s)/[2s]関数を用い、Siに対しては、McLeanとChandlerによる(12s9p)/[5s3p]関数にd関数を加えたものを用いた。

## 3. 研究成果

## (1) Grignard反応の反応機構

協奏的機構：先づ協奏的反応機構について検討をおこなったが、この場合、Grignard試薬のMgとメチル基C原子の距離 $r_1$ とこのC原子とアセトンのカルボニルC原子の距離 $r_2$ の差( $S=r_1-r_2$ )を反応座標にとり、他の全ての自由度と最適化することにより、ポテンシャル曲線を求めた。結果は、 $S = -2.48 \text{ \AA}$ でGrignard試薬とアセトンの付加中間体が先づ生成され、その後、メチル基が移動するという反応経路が見付かった。遷移状態は、 $S = -0.07 \text{ \AA}$ にあり、活性化障壁は約30 kcal/molとなった。また、メチル基が移動した後の生成物は、始源系と殆ど同じエネルギーを持っている。この結果は、Grignard反応が比較的低温で起こることを考えると、30 kcal/molという障壁をもつ協奏的機構機構では反応が起こっていないということを示唆している。

ラジカル機構: ラジカル機構では、先づ Grignard 試薬からアセトンに電子移動が起こり、その後、Grignard 試薬のメチル基が外れる機構が考えられている。ここでは、この電子移動状態に対して ROHF 法により構造を最適化し、そのエネルギーを求めた。結果、電子移動状態は上で示した付加物より 20 kcal/mol 高いエネルギーを持っていることが分かった。これは、電子移動反応が起こるためには、溶媒によるイオン対状態の安定化が不可欠であることを示している。現在、溶媒和の効果を入れた計算を行っている。

最近、丸山らは Grignard 反応において Grignard 試薬の 2 量体が存在し、それらが 2 価のカチオン状態であるということを ESR スペクトルより示唆している。ここでは、 $\text{CH}_3\text{MgCl}$  の 2 量体について、中性、1 価カチオン、2 価カチオンの構造及びエネルギーの計算を行い、実験結果と一致するかどうかを調べた。図 1 に中性及び 2 価カチオンの最適化構造を示した。図から明かな様に、2 価カチオンでは Mg とメチル基炭素の距離が 2.44 Å と中性に比べて長くなり、odd electron が  $\text{CH}_3$  上にあり、ラジカル性が極めて大きいということが分かった。また、2 量体生成による安定化エネルギーは、中性、1 価カチオン、2 価カチオンに対して 40.7, 56.0, 61.3 kcal/mol となり、2 価カチオンが極めて安定なことが分かった。

次に、UHF 法を用いて  $(\text{CH}_3\text{MgCl})_2^{2+}(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$  の構造及びエネルギーを計算したが、Grignard 試薬のメチル基がラジカル的に切れた構造が最も安定となった。この結果は、ラジカル機構によるメチルラジカルの発生は Grignard 試薬の 2 量体を介して起こっていることを示唆している。現在、アセトンが 2 個付いた  $(\text{CH}_3\text{MgCl})_2^{2+}((\text{CH}_3)_2\text{CO}^-)_2$  の系について計算を行っている。

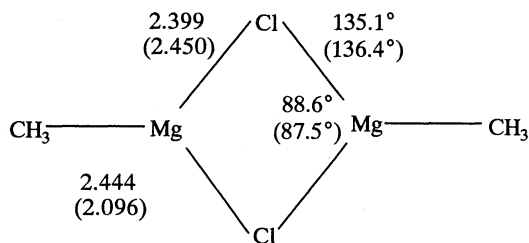
#### (2) フェニルシランの励起状態

$S_0$  および  $S_1$  状態の平衡構造を比較すると、 $S_1$  状態では  $\text{CC}$  結合距離が約 0.05 Å 長くなり、 $\text{SiC}$  結合距離は 0.01 Å 短くなっている。計算により得られた構造より回転定数を求めると実験値と良い一致を示すことが分かった。また、励起エネルギーの計算値は 4.59 eV であり実測値 4.61 eV と極めて良く一致している。

次に、d 軌道の寄与について調べたが  $S_1$  状態においても d 軌道は分極関数としての寄与をしているのみで、これまで議論されてきたような 3d 価電子軌道としての役割は果たしていないことが分かった。フェニルシランの  $S_1$  状態の特徴は  $\text{SiH}$  反結合性軌道との超協約により b1 対称性を持つ  $\pi^*$  軌道のエネルギーが安定化されていることにあり、これはトルエンの場合と逆になっている。

#### 4. 研究発表

菱川、佐藤、加藤、丸山 分子構造総合討論会(京都); 石川、梶本、加藤 J. Chem. Phys. 印刷中



Grignard 試薬 2 量体の構造

距離は Å 単位.

2 価カチオン (カッコ内は中性)

励起分子の化学動的過程の理論的研究

分 AQ8 所内

実 13,163  
許 72,000

Theoretical Studies on the Chemical Dynamic Processes of  
Excited Molecules

山下晃一（基礎化学研究所）

1. 研究目的・内容

分子は電子的、振動的に励起された場合、特異な機能、反応性を発現しうる。本プロジェクトでは、これら分子の励起状態におけるダイナミックスを *ab initio* 電子状態計算と量子力学的動力学計算を用いて理論的に研究する。具体的には、状態選択反応、化学遷移状態分光、準安定振動共鳴状態、振動カオス、分子内振動エネルギー移動などを研究対象とする。本年度は特に次のテーマについて研究を行った。(a) 励起状態における分子ダイナミックスを量子力学的に取り扱うための、3次元時間依存シュレジンガー方程式の数値計算法の開発。(b) 低温域でのイオン分子反応の速度定数の理論計算、(c)  $C_{60}$  生成初期過程における準安定  $C_{60}$  クラスターの電子状態と構造。

2. 研究方法・計算方法

*ab initio* 電子状態計算には MOLPRO, GAMESS, GAUSSIAN90 等、量子力学的動力学計算には本プロジェクトで開発したプログラム・コードを用いた。

3. 研究成果

(a) 量子波束のダイナミックス： $H_3^+$  系への応用

時間に依存したシュレジンガー方程式の数値解法は、(1) ヒルベルト空間の表示、(2) 波動関数の時間発展の2つのステップに分けられる。特に今回、新しい時間発展法を開発し、FFT法の適用可能な3原子分子系の動力学を記述する2種の座標系を導入し、具体的に  $H_3^+$  系の種々の量子動力学過程へ応用した。時間に依存したシュレジンガー方程式の解は、 $\phi(t) = \exp(-iHt)\phi(0)$  と与えられる。したがって、時間発展は形式的にはオペレーター  $H$  の関数  $f$  による写像に対応する、 $\phi_t = f(H)\phi_0$ 。

今回、チェビシェフ多項式のゼロ点を用いたニュートン内挿法により、 $H$  の任意の関数  $f(H)$  を作用する方法を新たに開発した。具体的には次の4種の  $f(H)$  についてアルゴリズムを完成させた。

(a)  $f(H) = \exp(-H\tau)$  : 虚時間  $\tau$  を用い分子系の基底振動状態を求める。

(b)  $f(H) = \exp[-(H-\alpha)^2\tau]$  : エネルギー  $\alpha$  に近接した振動励起状態を直接に求める。

(c)  $f(H) = \exp(-iHt)$  : 実時間  $t$  で波束の時間発展を求める。

(d)  $f(H) = 1/(H-E+i\epsilon)$  : 発光、吸収スペクトルを得るためのグリーン関数を求める。

さらに、FFT法の適用を容易にするため、3原子分子系を記述するデカルト座標様の座標系、(1) 核間距離 ( $R_1, R_2, R_3$ ) から導かれる perimetric 座標系 ( $u=R_1-R_2+R_3$ ,  $v=R_1+R_2-R_3$ ,  $w=R_2+R_3-R_1$ ) と、(2) 質量加重ヤコビ座標 ( $S_r, s_r, \Theta$ ) ( $r$  は反応チャネル) から導かれる Conformally Euclidean 内部座標系 ( $x=S_r^2+s_r^2$ ,  $y=2S_r s_r \cos\Theta$ ,  $z=2S_r s_r \sin\Theta$ ) を導入した。2種のそれぞれの座標系について、(a)の方法を用いた  $H_3^+$  の基底振動状態と低い振動

励起状態、また(b)の方法により目的とした高励起振動状態を直接求めることができた。

#### (b)イオン-分子反応 $C_2H_2^+ + H_2$ の速度常数の理論的研究(2)

イオン-分子反応  $C_2H_2^+ + H_2$  については低温域で  $C_2H_3^+$  と H を生成する水素引き抜き反応と、 $C_2H_4^+$  を生成する輻射会合反応の2種の反応チャンネルが考えられる。本研究では、これまでの水素引き抜き反応の研究に引き続き、輻射会合反応の機構と速度常数を、ポテンシャル面の量子化学計算と位相空間理論を用いた動力学計算により検討した。会合反応の経路上の各平衡点をHF/6-31G\*法及び電子相関を考慮したMP2/6-31G\*法により最適化した。

反応物側の遠距離相互作用による浅い衝突錯合体と、深い中間体  $CH_3CH^+$ 、 $C_2H_4^+$  の入口側に遷移状態(TS1)が存在し、低温では反応物はトンネルにより中間体に至ると考えられる。中間体  $C_2H_4^+$  は古典型(橋かけ型より不安定)の  $C_2H_3^+$  と H に遷移状態を伴わず解離する。従って低温では、この吸熱の反応チャンネルは起こらず、 $C_2H_4^+$  中間体は第三体との衝突、もしくは光を放出して安定化すると考えられる。トンネル効果を考慮した位相空間理論を用い、非弾性衝突( $k_{\text{in}}$ )と輻射会合( $k_{\text{ra}}$ )による  $C_2H_4^+$  生成の有効速度常数( $k_{\text{eff}} = k_{\text{in}} + k_{\text{ra}}$ )を求めた。入り口側の遷移状態を考慮した場合より、むしろ遷移状態は存在しないと仮定した計算結果が実験値と良い一致を示した。一方、 $k_{\text{in}}$  の p-H<sub>2</sub> と n-H<sub>2</sub> の比は遷移状態を考慮した場合の方が実験値を再現し、 $k_{\text{ra}}$  については遷移状態の影響は小さかった。

#### (c)ナフタレン型 $C_{10}$ クラスターの電子状態と構造に関する理論的研究

$C_{10}$  クラスタは単環状構造をもつことは実験的、理論的にも良く知られている。一方、阿知波らは  $C_{10}$  クラスタ生成の初期過程との関連において、単環状構造の高振動励起状態から異性化したと考えられるナフタレン型  $C_{10}$  クラスタに注目した。そこでナフタレン型  $C_{10}$  クラスタの電子状態と構造を ab initio 計算により研究した。HF/6-31G\*法を用いてナフタレン型  $D_{2h}$  対称性のもとで構造最適化した。一重項についてはRHF解、三重項、五重項については高スピン状態の混ざりの少ないUHF解での最適化構造がそれぞれ得られた。しかし振動解析の結果、虚の振動数が複数存在し、 $D_{2h}$  ナフタレン型が安定構造でないことを示した。一方、8個の面内  $\pi$  軌道に8個の対電子の存在する九重項状態は安定構造であり、最安定な  $D_{2h}$  キュムレン型単環状構造から約5eV不安定であることが判った。

#### 4. 発表・出版実績

山下、Kosloff、分子構造総合討論会、92年9月京都；水上、山下、化学反応討論会、92年6月津；山下、Herbst、日本化学会秋季年会、92年10月新潟；山下、日本化学会春季年会、93年3月東京。

Herbst、山下 J. Chem. Soc. Faraday Trans. 印刷中(1993)；Gabriel、Rosmus、山下、諸熊、Chem. Phys. 印刷中(1993)；石井、平野、長島、Weis、山下、Ap. J. 印刷中(1993)、J. Phys. Chem. 投稿中；Maluendas、McLean、山下、Herbst、J. Chem. Phys. 投稿中；Weis、山下 J. Chem. Phys. 投稿中；山下、諸熊、Leforestier J. Chem. Phys. 投稿中；加藤、山下、諸熊 Bull. Chem. Soc. Japan、投稿中。

分 AR4 所内
実 4,2250
許 57,600

水分子クラスターのダイナミックスの理論

A theoretical study of water cluster dynamics

○David J. Wales (Institute for Molecular Science and Cambridge University)

We have studied

- (1) Structure, dynamics and thermodynamics of model  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$
- (2) Rearrangements dynamics of those water clusters.

### (1) Structure, dynamics and thermodynamics of model $(\text{H}_2\text{O})_8$ and $(\text{H}_2\text{O})_{20}$

We present Molecular Dynamics simulations of  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , paying particular attention to the possibility of solid-like/liquid-like coexistence. Four differently parameterised rigid molecule potentials are examined for  $(\text{H}_2\text{O})_8$ ; only the most promising is applied to  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . In every case we find evidence for time-scale coexistence in the statistics of the short-time averaged temperature. In several cases we also observe loops in the microcanonical caloric curve  $(T(E))$ , indicating the formal existence of two stable states over a finite range of energy. Further evidence is provided by systematic quenching, both by comparison with the dynamics and in terms of model density of states calculations of the microcanonical  $T(E)$ , energy distribution function,  $f(E)$ , Helmholtz free energy,  $A(T)$ , and heat capacity,  $C_v(T)$ . We discuss two possible approaches to these thermodynamic functions from the distribution of local energy minima, and compare the results with those for atomic clusters bound by the Lennard-Jones potential.

We have attempted to correlated the dynamics of  $(\text{H}_2\text{O})_8$  clusters bound by four differently parameterised rigid water potentials with the underlying potential-energy surfaces. In all cases we find evidence for time-scale coexistence in the statistics of the short-time-averaged temperature, and this can readily be related to the distribution of minima observed from systematic quenching along a relatively high energy trajectory. In some cases the microcanonical  $T(E)$  also shows a loop, indicating formal thermodynamic stability of two states of the system over a finite range of temperature of energy. Model density of states calculations of several thermodynamic functions have been produced using the harmonic superposition approximation, and these are in qualitative agreement with the simulation results, although only the modified formulae that use the quench energy statistics are reasonable for large systems such as LJ55 and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . We note that the marginal cost of calculating these quantities, having performed the quenches, is small. Results have also been obtained for  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  using one of the four-site potentials, and in this case, in contrast to LJ55, it seems that the lowest energy minima of the system are sampled very rarely indeed at energies around the melting region. However, coexistence between distinct sets of higher energy minima may still occur. In future work we will consider in more detail certain other aspects of the dynamics, such as energy fluctuations, power spectra, hydrogen-bond strength distributions and structural correlations, as well as comparisons with analytic rate theories.

We note that, in agreement with some early comments of Kistenmacher et al., one should probably pay attention to the distribution of the local energy minima in large water clusters, rather than focus on the global minimum. This is certainly possible, at least for clusters bound by relatively simple analytic potentials, and the same comment must apply to any system for which there are numerous reasonable low energy minima, especially if we are concerned with dynamical processes such as melting. The present work also supports Stillinger and Weber's suggestions that 'inherent structures' (local minima) might be used to understand certain aspects of global dynamics, perhaps even of liquids.

The results here are limited to clusters, rather than a simulated bulk system, but the thermodynamic functions calculated from the distributions of local minima certainly seem to exhibit features appropriate to the melting of finite systems.

**(2) Rearrangements dynamics of those water clusters .**

We have calculated rearrangement mechanisms for  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  clusters by eigenvector-following. For  $(\text{H}_2\text{O})_8$  two different parameterisations of a four-site, rigid water effective pair potential were considered, and found to give very similar results. Hence, only one of the potentials is applied to  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ .  $6N-6$  internal coordinates are required to describe a  $(\text{H}_2\text{O})_N$  cluster in these calculations, of which  $3N-6$  were chosen as centre-of-mass distance, angles and dihedral angles, the other  $3N$  being Euler angles. A wide variety of different rearrangements for both  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  are illustrated, with barrier heights ranging over three orders of magnitude. The mechanisms range from almost imperceptible changes of geometry to folding processes that result in dramatic structural transformations.

Publication;

Structure, dynamics and thermodynamics of model  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  clusters  
D. Wales and I. Ohmine, J. Chem. Phys, 98, 7245-7256 (1993).

Rearrangement model of  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  clustersÅÅ  
D. Wales and I. Ohmine, J. Chem. Phys, 98, 7257-7268 (1993).

分	AR5 所内
実	36,855
許	39,600

## 遷移金属錯体による窒素分子の活性化

Activation of Molecular Nitrogen by Metal Complexes

○Ramon Serra (IMS)

Dinitrogen coordination to transition metal complexes is among the most challenging of the several transformations promoted by organometallic complexes that lead to the activation of small molecules. The nitrogen molecule can bind to transition-metal complexes in two ways, the  $\eta^1$ -end-on coordination mode and the  $\eta^2$ -side-on coordination mode. In the present work ab initio MO study of mono and dinuclear  $N_2$  complexes of zirconium  $\{H_2N(PH_3)_2ZrX\}_n(L)$  ( $X=Cl$  or  $Cp$ ,  $L=\eta^1$ -end-on  $N_2$  or  $\eta^2$ -side-on  $N_2$ ,  $n=1,2$ ) were carried out. These complexes have been chosen as models for the experimental systems. Mono and dinuclear complexes have been considered in order to study the effect of the ancillary ligand arrangement ( $Cl$  or  $Cp$ ) and as a way to gauge the different degree of  $N_2$  activation that can be achieved in mono and dinuclear complexes of zirconium.

**Method.** Standard ab initio MO calculations were carried out for the model structures. Full geometry optimizations at the RHF level were performed on all the structures considered. MP2 single point calculations at the RHF optimized structures were carried out and for the mononuclear chloride structures geometry optimizations at the MP2 level were done using gradient techniques.

**Results.** The RHF optimized structures of the dinuclear complexes are shown in Figure. Our calculations confirm that a larger activation of the  $N_2$  fragment can be obtained when the dinitrogen coordinates in a side-on fashion, especially in the dinuclear complexes. In this case, a remarkably lengthening of the N-N distance takes place, being this distance over 1.50 Å. In the mono and dinuclear structures with  $Cl$  there is a marked difference in the stabilities of the  $\eta^1$ - $N_2$  and  $\eta^2$ - $N_2$  complexes. In the mononuclear complexes the  $\eta^1$ - $N_2$  structure lies 23 kcal/mol above the  $\eta^2$ - $N_2$ , and in the dinuclear structures, 35 kcal/mol. These results are in good agreement with the experimental result that the characterized  $Cl$  containing structure presents the nitrogen side-on coordinated. When  $Cl$  is replaced by  $Cp$ , the situation changes. Although the comparison of the equivalent  $Cp$  and  $Cl$  structures indicates that the N-N distances are similar, the relative energies of the different structures differ, coming energetically closer  $\eta^1$  and  $\eta^2$ -structures. This is specially true in the  $Cp$  containing dinuclear complexes, where at our best level of calculation the  $\eta^1$ - $N_2$  structure lies only 2 Kcal/mol over the  $\eta^2$ - $N_2$  structure.

The analysis of the molecular orbital and the decomposition of the metal- $N_2$  binding energy point to the  $\pi$ -back-donation as the term that makes the difference between the end-on and side-on structures. This term is larger in the structures where the nitrogen presents side-on coordination. The  $\pi$ -back-donation, as populates a N-N antibonding orbital notably weakens the N-N bond. Thus, quite large N-N



distances are found in the  $\eta^2\text{-N}_2$  structures, especially in the dinuclear ones. When Cp is present instead of Cl, the EDA analysis has shown that the  $\pi$ -back-donation term is comparatively smaller, leading the Cp structures to lie closer energetically.

This study on the  $\text{N}_2$  coordination to mono and dinuclear zirconium complexes indicates that in order to achieve an important activation of the dinitrogen molecule is necessary a large  $\pi$ -back donation. The presence of species where the  $d\pi \rightarrow \pi^*\text{N}_2$  back-donation can be maximized is very important. This study indicates that a larger  $\pi$ -back-donation can be achieved in the dinuclear side-on  $\text{N}_2$  zirconium complexes, pointing that a larger  $\pi$ -back-donation is likely to take place in dinuclear complexes capable of coordinating the dinitrogen molecule in a side-on fashion and probably with the participation of early transition metals (i.e with few valence electrons) in order to minimize the destabilizing interactions with the electrons of the occupied orbitals of the dinitrogen fragment.

Publication. Ramon, Koga, and Morokuma, to be submitted.

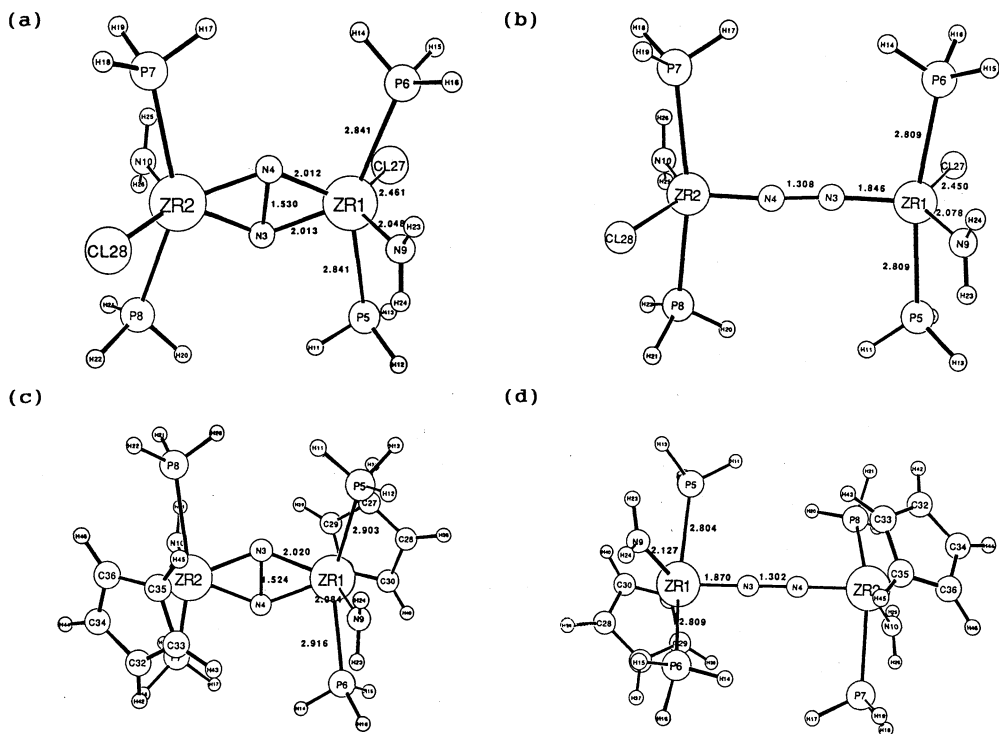


Figure. RHF Optimized structures of (a)  $\{\text{H}_2\text{N}(\text{PH}_3)_2\text{ZrCl}\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ , (b)  $\{\text{H}_2\text{N}(\text{PH}_3)_2\text{ZrCl}\}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)$ , (c)  $\{\text{H}_2\text{N}(\text{PH}_3)_2\text{ZrCp}\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ , and (d)  $\{\text{H}_2\text{N}(\text{PH}_3)_2\text{-ZrCl}\}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)$ .

分 AR6 所内  
突 4,921  
許 10,800

# 光解離反応の時間依存量子ダイナミクス

(Time-Dependent Quantum Simulation on Photodissociation Dynamics)

ヘブライ大 Audrey D. Hammerich

【序論】近年の実験技術および理論計算の著しい進歩により光解離反応に対する詳細な情報を知ることが可能になり、光解離反応に対するより精緻なモデルが構築されつつある。ヨウ化メチルの光解離反応もその一つであり、スピン-軌道相互作用を考慮にいたした非経験的分子軌道計算によるポテンシャル面 (PES) およびそれを用いたトラジェクトリー計算は最近報告された質的に異なる多くの実験結果をかなり定量的に再現し、それらに対する理論的解釈を与えた (1)。本研究ではこれをさらに進め、核の運動もまた第一原理から取り扱う時間依存量子ダイナミクスを行なうことにより、より詳細な理論的検討を行なう。

【計算方法】ヨウ化メチルを疑似直線 3 原子分子として扱い、以下の手順で計算を行なった。

(i) relaxation法による基底状態PESの改良

非経験的分子軌道計算による基底状態のPESを用いて、虚数時間で波束を時間発展させることにより、振動準位を求め、実験で報告されている値と比較した (2)。オリジナルのPESでは高振動領域の一致が良くないため、実験値をできるだけ再現するようにPESの修正を行なった。その結果を表 1 に示す。実験では振動準位の帰属はなされていないが、計算値としては存在する準位がいくつかある。そこで、逆に表 1 をもとに文献のスペクトルをながめてみると、これらのうちいくつかは必ずしもノイズとは言いがたいものもあり、再帰属のための実験が必要であると思われる。

(ii) 全吸収スペクトルの計算

(i) で求めた振動の波動関数を励起PES上で時間発展させた後、吸収スペクトルを計算した。オリジナルのPESを用いた場合、吸収ピークが実験に比べ、0.3 eVブルーシフトし、また、半値幅も1.2倍位幅広く計算された。そこで、実験の吸収スペクトルを再現すべく、励起PESの修正を行なった。修正をしたもののうち、もっとも実験をよく再現しているものを図 1 に示す。オリジナルPESからの修正点は主に次の 2 つである。1 つは解離極限に対するFrank-Condon領域のエネルギーが0.3 eV程度実際よりも高く計算されているため、オリジナルのPESからこれを差し引いた。もう 1 つはFranck-Condon領域での解離反応座標に関する勾配を20%程度緩やかにしたことである。しかしながら、この修正により ${}^3Q_{0+}$ に特徴的な交差面の外側にあるshallow well (約2000  $\text{cm}^{-1}$ ) がほとんど消失している。現在、PESのパラメーターの数を多くし自由度を高めて、実験の吸収スペクトルを再現し、同時に、shallow wellも有するPESを得るべく、計算中である。

【今後の展望】非経験的分子軌道計算によるPESをオリジナルとし、(i), (ii)で指摘した実験を再現するように修正されたPESを用いて時間依存量子ダイナミクスを行なうことにより、ヨウ化メチルの光解離生成物のI/I<sup>+</sup>比、振動や回転の分布の励起波長依存性などについての検討を行

なう。さらに、現在では、まだ実験報告のない高輻射場での光解離がどのような様相を示すかといった問題の理論的検討も行なう予定である。

表1 振動準位の計算値と実験値の比較

振動準位 ( $n_2, n_3$ ) <sup>*1</sup>	計算値 <sup>*2</sup>	実験値 <sup>*2</sup>	
		(文献2a)	(文献2b)
(0, 0)	0	0	0
(0, 1)	533	528	535
(0, 2)	1058	1050	1065
(1, 0)	1244	1245	1254
(0, 3)	1579	1567	1587
(1, 1)	1779	(1780) <sup>*3</sup>	
(0, 4)	2089	2082	2099
(1, 2)	2297	(2297) <sup>*3</sup>	
(2, 0)	2504		
(0, 5)	2591	2587	2606
(1, 3)	2804	2797	
(2, 1)	3028		
(0, 6)	3084	3092	3111
(1, 4)	3312	3307	
(2, 2)	3544		
(0, 7)	3572	3588	3604
(3, 0)	3580		
(1, 5)	3807	3799	
(0, 8)	4049	4073	4078
(2, 3)	4060		
(1, 6)	4304	(4304) <sup>*3</sup>	
(3, 1)	4306		
(0, 9)	4520	4562	4576
(2, 4)	4560		
(1, 7)	4785		
(3, 2)	4819		
(0, 10)	4984		5053
(2, 5)	5054		
(4, 0)	5078		
(1, 8)	5260		
(0, 11)	5435		5517

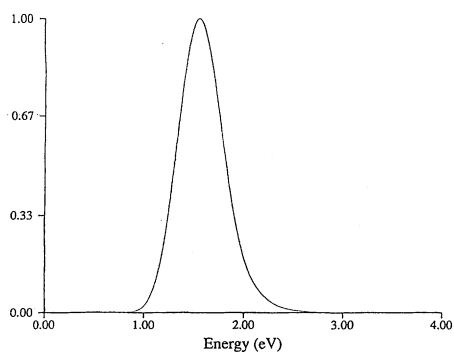


図1 修正PESを用いた場合の全吸収スペクトル

\*1  $n_2, n_3$ はそれぞれ $\text{CH}_3$ アンブレラ振動、C-I伸縮振動

\*2  $\text{cm}^{-1}$ 単位

\*3 ノイズではない可能性のあるもの

[参考文献]

- (1) Y. Amatatsu, K. Morokuma and S. Yabushita, J. Chem. Phys. 94 4858 (1991).  
 (2)(a) M. O. Hall, G. E. Galcia, S. G. Glogver and J. L. Kinsey, J. Phys. Chem. 90 4997 (1986).  
 (b) K. Q. Lao, M. D. Person, P. Xayariboun and L. J. Butler, J. Chem. Phys. 92 823 (1990).

分 AR7 所内  
実 107,700  
許 108,000

## メタロボランの理論的研究

Theoretical Study on the Structure, Stability and Reactivity of Some Boranes and Metalloboranes

○Alexander M. Mebel

### 1. Research Objectives

Novel boranes and metalloboranes are being described with increasing frequency. Borane and carborane ligands are shown to be of value as ligands in organometallic synthesis allowing creation of new kinds of stable metalloboranes and, potentially, new materials having novel electronic, magnetic or optical properties. Analogy between boranes and metal clusters allows information on the former to be used to provide a first order picture of the behavior of the latter. Metalloboranes, lying in the middle, have been assigned a key role in relating structure of borane clusters to those of metal clusters and to metal-hydrocarbon  $\pi$ -complexes. Recent ab initio calculations on polyhedral boranes and heteroboranes appeared to be very useful in elucidation of their stability, geometric and electronic structure, NMR  $^{11}\text{B}$  chemical shifts and other properties. Reactivity and rearrangements of boranes and metalloboranes remain to be challenging objects for ab initio study.

### 2. Research Methods and Programs Used

It has been shown for a large series of boranes that correlational MP2/6-31G\* method usually reproduces geometric parameters with reliability of 0.01-0.02 Å. We have demonstrated that this method provides a similar accuracy in calculation of geometry of Lewis base adducts of small boranes. Hence, the potential energy surface for the reaction of diborane,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , with sulfur dihydride,  $\text{SH}_2$ , has been calculated by using MP2/6-31G\* approximation with single point energy calculations at MP4 level and with zero-point energy corrections. Ab initio MO study of nido-metalloboranes with Ir, Co and Fe transition metals has been performed at HF and correlational MP2 levels. Reasonable agreement with experiment has been found for HF optimized geometry of  $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]$  iridaborane, and the MP2 optimization improves the agreement to the maximum error of 0.035 Å. NMR  $^{11}\text{B}$  and  $^1\text{H}$  chemical shifts calculated by the IGLO method qualitatively reproduce experimental spectra. Methods more sophisticated than MP2 would be necessary for accurate calculations of metalloboranes with first row transition metals. Calculations are performed with different versions of the GAUSSIAN program implemented in the supercomputer HITAC S-820/80.

### 3. Research Results

The proposed mechanism of formation of mercaptoborane,  $\text{BH}_2\text{SH}$ , from the reaction of diborane with sulfur dihydride includes as initial step the bimolecular addition of  $\text{SH}_2$  to  $\text{B}_2\text{H}_6$  to form the  $\text{B}_2\text{H}_7^-$  like complex,  $\text{H}_2\text{S}^-\text{B}_2\text{H}_6$ . Then this complex can either eliminate  $\text{BH}_3$  or rearrange into hypervalent isomer,  $\text{SH}_2(\text{BH}_3)_2$ . The latter can be also transformed by two different ways, elimination  $\text{BH}_3$  or  $\text{H}_2$ . The second pathway with formation of  $\text{B}_2\text{H}_5\text{SH}$  complex is more favorable thermodynamically but is forbidden by a high barrier of  $\text{H}_2$  elimination. Removal of  $\text{BH}_3$  gives  $\text{BH}_3\text{SH}_2$  species. Since  $\text{H}_2$  elimination from  $\text{BH}_3\text{SH}_2$  also has a high activation barrier, it is suggested to occur at higher temperatures in the observed reaction. Calculated vibrational frequencies are compared with experimental values for  $\text{BH}_2\text{SH}$  and  $\text{HBS}$  and are predicted for  $\text{SH}_2\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SH}_2(\text{BH}_3)_2$ , and  $\text{B}_2\text{H}_5\text{SH}$ . Comparison of mechanisms of the reactions of diborane with  $\text{SH}_2$  and  $\text{NH}_3$  is performed.

Two geometric isomers, one with Ir in basal position (2) and another in apical position (1), are found for  $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]$ . While (2) isomer has been observed experimentally, (1) is predicted to be thermodynamically more stable and further synthetic attempts are encouraged. Ir atom in the iridaborane has octahedral stereochemistry and a large negative charge, with borane  $\text{B}_5\text{H}_8$  serving as electron donor. For cobaltaborane cluster,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{B}_4\text{H}_8$ , the calculated energy difference between (1)- and (2)-isomers is not very large in accord with experimental evidence of (2)  $\rightarrow$  (1) transformation upon heating.

### 4. Publication

- 1) Ab Initio MO Study of the Reaction of  $\text{B}_2\text{H}_6$  with  $\text{SH}_2$ .

Alexander M. Mebel, Djamaladdin G. Musaev, and Keiji Morokuma.

J. Phys. Chem., in press.

- 2) Metalloboranes with VIIIB Subgroup Transition Metals. Is Accurate Ab Initio Molecular Orbital Calculation of Structure, Stability and NMR Chemical Shifts Possible?

Alexander M. Mebel, Djamaladdin G. Musaev, Nobuaki Koga, and Keiji Morokuma.

Bull. Chem. Soc. Jpn., submitted.

- 3) Ab Initio Molecular Orbital Study of Structure and NMR  $^{11}\text{B}$  Chemical Shifts of Lewis Base Adducts of  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PF}_3$  and  $\text{PH}_3$  with Small Nido-Boranes,  $\text{B}_3\text{H}_7$  and  $\text{B}_4\text{H}_8$ .

Alexander M. Mebel, Djamaladdin G. Musaev, and Keiji Morokuma.

Chem. Phys. Lett., to be submitted.

分 AR8 所内  
完 25,127  
許 32,400

溶液中の非線形分光の理論

A Theoretical Study of Nonlinear Spectroscopy in Liquid

o Minhaeng Cho (University of Chicago)

### 研究目的、内容

最近のサブピコ秒レーザーの発展により、溶液内化学反応や電子移動反応に伴う溶媒和ダイナミクスが Dynamic Stokes Shiftにより観測されるようになった。そこでは、溶質-溶媒のどのような相互作用が、どのような緩和になるか、どのような運動がその緩和に影響しているかということが問題となる。しかし、実験から、microscopicな溶媒の運動を直接観測することは非常に困難である。本研究の目的は、溶質の光励起(イオン化)に伴う溶媒和ダイナミクスにおけるどのような溶媒運動がどの程度緩和に影響を及ぼしているかという事を調べることにある。

### 研究方法

モデルとしては、水溶液中にある分子の溶媒和を考えた。水に対しては、TIP2S potentialを用いた。溶質-水の相互作用として、溶質の中性状態では溶媒とLennard-Jones potentialで、イオン化状態ではLennard-JonesとCoulomb potentialにより相互作用するとし、model parameterを決定した( $M = 10$  mH<sub>2</sub>O,  $\epsilon = 0.6$  kcal/mol,  $\sigma = 5.4$  Å)。以上のpotential parameterを用い、周期境界条件を課して、溶質分子1個と265個の水からなる系の298 Kにおける分子動力学計算(MD)を行なった。プログラムは分子研の斉藤、大峰と協同して作成した。

### 研究成果

線形応答理論によると、摂動があまり大きくない系では、非平衡過程のダイナミクスは摂動のない平衡系での揺らぎにより表すことができる。この理論を用いると、光イオン化に伴う溶媒和ダイナミクスは、イオン化前の溶質分子上の水分子からの静電ポテンシャル( $A(t)$ とする)の平衡状態での揺らぎの時間相関関数( $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ )により表現できる。MD計算により得られた $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ を図1に示す。図1から、非常に大きなinitial decayをがあり、約100 fsで約50%の緩和が既に起きていることが解る。緩和時間は約300 fsである。また、全体としてoverdampの緩和の上に振動がのった構造となっている事が解る。次に、trajectoryに沿ったポテンシャルエネルギーの最安定構造(Quenched Structure or Inherent structure)を調べた。これまでの研究から、Q-構造の情報が実際のダイナミクスがかなり反映していることが知られている。更に、Q-構造は熱運動を取り除いているので、溶液の本質的な構造を知るにも大変に便利である。Q-構造を求め、溶媒運動をそこでの基準振動により展開し、どのような溶媒分子の運動がどのタイムスケールで $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ の緩和現象と関係しているかについて調べた。まず、このモデル溶液の基準振動スペクトルは純粹のものとはほとんど同じであった(図2)。 $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ を並進運動と回転運動の寄与に分けたものを図3に示す。(斉藤と大峰により、水クラスターのcollective orientation relaxation (COR), single molecule orientation relaxation について同様の解析が行われ、基準振動展開による解析が有効である事が解っている。また、CORの場合の長時間の緩和はQ-構造間の遷移として説明されている。)  $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ の振動構造は予想通り、回転運動によるものであることが解る。一方、並進運動は、大きくゆっくりとしたunderdamp構造(速度自己相関関数と同じ形の緩和)となっており、 $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ の全体としてoverdampの緩和とはかなり異なっている。これらのことから、 $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ の緩和における並進運動の寄与の割合はかなり小さいことがわかる。現在は、instantaneous normal mode analysisを用いて解析を行なっている。

### 発表

1. M. Cho, S. Saito, I. Ohmine, R. M. Stratt, and G.R. Fleming, in preparation,
2. M. Cho, S. Saito, I. Ohmine, R. M. Stratt, and G.R. Fleming, in preparation

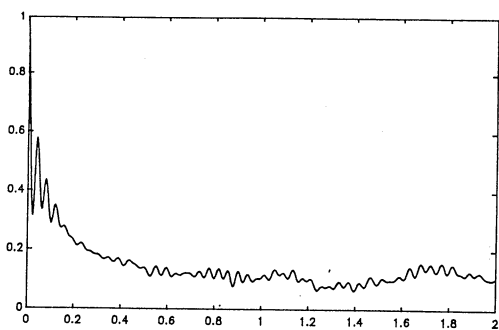


図1. MD計算による $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$

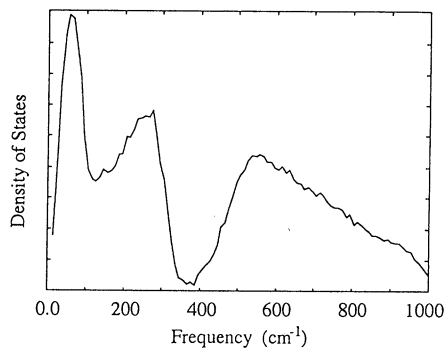


図2. 基準振動スペクトル

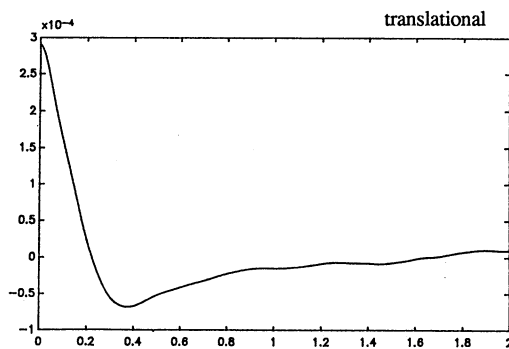
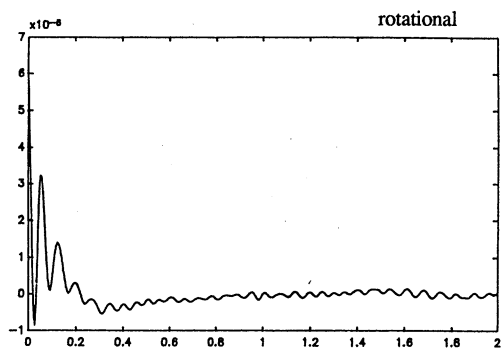


図3.  $\langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle / \langle \delta A^2 \rangle$ の基準振動展開によるrotational componentとtranslational component

分 AR9 所内
実 17,501
許 36,000

非直交原子価結合法の新アルゴリズムと化学反応への応用  
New Algorithm for Nonorthogonal Valence Bond Calculation

○ Jiabo Li (Department of Chemistry, Xiamen (Amoy) University, P. R. China)

The so-called "positive determinant" method for nonorthogonal VB calculation has been developed to a advanced form, and a new version of the program AMOY-VB has been extensively developed. It is much more powerful and universal. In addition, a code for automatic optimization of valence bond orbitals has also been written. Some pure technical aspects have been carefully considered so as to make the program running more efficiently on supercomputer. The practice shows that the cpu-time of VB calculation scales in a very acceptable way with the number of electrons. It seems that it is possible to find the most efficient algorithm in the framework of group theory.

**Method:**

The development of the new method was stimulated about two years ago at Xiamen University on the application of spin-free theory of VB function as proposed and developed by a number of authors (Matesen, McWeeny, Zhang et al). However, it is less efficient than the Slater-determinant method as developed by Gerrate, van Lenthe, McWeeny et al. The strategy used in present new group theoretical approach is that, instead of acculating contribution of Slater determinants, it acculates contributions of "positive determinants", which are related to the left-coset generators of symmetry group  $S_n$ . This procedure is much more efficient than the "permutation driving" method. Our investigation shows that the primitive algorithm of VB calculation based on this method is far from perfect. There are a number of ways to improve it. The key idea to improve the efficiency of computation is to avoid repeating computation in a most effective way. However, without extensive knowledge of symmetry group, especially the properties of the left-coset generators, it is not possible to find the best way to do this. With the assistance of computer, some important properties about left-coset generators of  $S_n$  group have been clarified. With the new theoretical knowledge, a much more efficient version of VB program AMOY-VB is developed. A new feature of this program is that a logical file, which is only related to symmetry group  $S_n$ , is used. This file only depends on the number of electrons. This file contains the important information about the structure of  $S_n$  group. It tells what kind of unique intermediate quantities are to be computed, and how they are processed, thus the repeating computation can be avoid in a very efficient way. Some testing calculations up to 20 electrons are



performed. The cpu-time for a system of 20 active electrons can be finished in about 4 minutes, and the cpu-time increase with the number of electrons N in a quite reasonable way, see table I:

Table I CPU-time of a single VB calculation of HITAC/S820-80 and the approximate estimation of number of multiplying operations.

number of electron	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
cpu-time (second)	<0.1				0.1	0.5	2.0	7.5	35	227
number of operations						$1.2 \times 10^6$	$4.6 \times 10^6$	$2.5 \times 10^7$	$1.4 \times 10^8$	$10^9$

#### General description of AMOY-VB:

The current version of AMOY-VB is developed on HITAC/S-820. It is designed to deal with up to 24 active electrons. This restriction is not essential. If the computer ability is large enough, only minor modification is needed for more electrons. All the major working arrays are set dynamically. This program is workable even with relative small core memory. But there is a problem-related size of core memory that the program has good performance. The limitation is shown as following:

Basis function: 127                      VB functions: 10000  
 Active electrons: 24                      Multiplicity: 1, 2

A primitive code for orbital optimization is developed based on Super-CI method and DIIS (direct inverse iteration space) technique. To run the program one needs integral files created by Gaussian 90. However, there is no essential difficulty to run the program with integral files from other ab initio programs. Moreover, the program is designed to be easily interfaced with some other supporting codes.

All the integrals are single precision without declaration on HITAC/S-820. If the program will run on other machines, this should be carefully considered.

#### The files are described as following:

File 10, 20, two logical files related to Sn group. For  $N < 10$ , these two files are not necessary, because the date is created each time of computation. For larger N, it is better to create these files once, and they can be used forever. In this case, it is required to activate the subroutine "create", and keep these files as permanent members for further use. File 11, 12 are overlap and core Hamiltonian integrals of atomic basis set. File 19 is 2E integrals from Gaussian 90. The integrals are stored in the regular format, thus to create this file by G90, key word "NORAF" should be specified.

分	ASØ 所内
実	16,712
許	18,000

Pd 錯体と過酸化水素によるヒドロキシル化理論の理論的研究

Theoretical study of hydroxylation reactions using Pd complexes and hydroperoxides

○ Alain DEDIEU ( Université Louis Pasteur, Strasbourg, France)

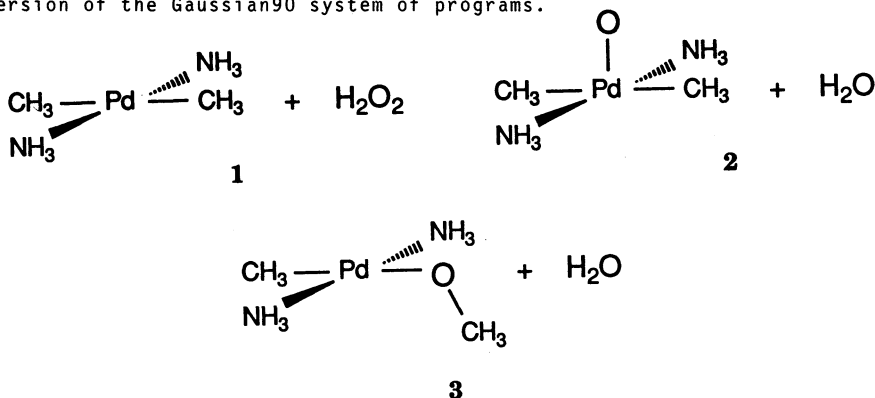
1. Research Objectives

Hydroxylation of aromatics by hydroperoxides ROOH catalyzed or mediated by Pt or Pd complexes has been recently the subject of intense experimental research, but in many instances the intimate mechanism of the process is unclear. One of the proposals, for some palladium mediated reactions, is that a five coordinate palladium oxoaryl complex might be a key intermediate. This oxo complex would be obtained through the transfer of an oxygen atom from an alcohol oxide RHOO, which would itself result from a 1,2 hydrogen shift in the hydroperoxide ROOH. The palladium oxo complex would subsequently undergo an insertion of the ligand into the Pd-C bond to yield the aryloxy complex.

The purpose of our theoretical study has been therefore to assess this proposal, in particular to check whether the palladium oxo system was not very much destabilized. An additional interest to this study stems from the fact that there was, to our knowledge, no accurate theoretical study of oxo complexes of late transition metals (we are only aware of studies of the bare PdO system)

2. Research method and program used

We have carried out ab-initio SCF and MP2 calculations on the following model systems: Pd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1, Pd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O 2, Pd(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 3. The geometries (and the corresponding energies) have been obtained at both levels through a gradient optimization technique. The possibility for a loose association complex between Pd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and either H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>OO has also been investigated at the SCF level. The calculations have been carried out with the IMS version of the Gaussian90 system of programs.



### 3. Research Results

We have shown that SCF calculations using a split valence basis set with polarization functions on the oxygen atoms yield reasonable estimates of the geometry of the palladium complexes  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2\text{O}$  and  $\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{NH}_3)_2$ . On the other hand the relative energetics of 1 and 2 (and the geometry of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{OO}$ , as known from the literature) is very much dependant on the introduction of electron correlation: the destabilization of 2 with respect to 1 goes from 33.6 kcal/mol at the SCF level to 2.1 kcal/mol only at the MP2 level. The insertion step leading to 3 is highly exothermic at both levels: 3 is more stable than 1 by 75.2 kcal/mol at the SCF level and by 76.1 kcal/mol at the MP2 level. Thus the palladium oxo complex is not very much destabilized. It may be difficult to be reached however, since the  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{OO}$  process is very endothermic (as known from the literature). Preliminary calculations (at the SCF level) carried out on the  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2 \dots \text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2 \dots \text{H}_2\text{OO}$  systems seem to exclude a mediation of the palladium complex for the 1,2 hydrogen shift. We are presently exploring other pathways for the hydroxylation mechanism.

## 2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載した。発表年度は必ずしも1993年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の分として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2.2項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも、明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

### 2.1 ユーザ論文一覧

今年度提出された論文別刷数は計282件である。以下にその標題、著者名、発表誌名を掲載する。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってある。

- 1: Brownian Dynamics Simulations of an Order-Disorder Transition in Sheared Sterically Stabilized Colloidal Suspensions  
Angeliki Artemis RIGOS and Gerald WILEMSKI /  
J.Phys.Chem., 96(1992)3981
- 2: Kinetic and Molecular Orbital Studies on the Rate of Oxidation of Monosubstituted Phenols and Anilines by Lactoperoxidase Compound II in Comparison with the Case of Horseradish Peroxidase  
Koichi SATO and Toichiro HOSOYA / Journal.Biological Physics., 18(1992)175
- 3: Cluster Calculations of Rare-Earth Ions in Semiconductors  
Riichiro SAITO and Tadamasa KIMURA / Phys.Rev.B, 46(1992)1423
- 4: Theoretical Studies of the New Radicals SiNNH and SiCOH  
Kangnian FAN and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 195(1992)475
- 5: Ab Initio Study of the Infrared Absorption Bands and Their Intensities for Ethylene-Halogen and Amine-Halogen Complexes  
Hidenori MATSUZAWA and Suehiro IWATA /  
Chem.Phys., 163(1992)297
- 6: The Excimer Emission Spectra and the Interaction Potential Energy of the Ground and Excited States of He and Alkali-Metal Ion Systems  
Miyabi HIYAMA, Shinkoh NANBU and Suehiro IWATA /  
Chem.Phys.Lett., 192(1992)443
- 7: Layered Structures of Vanadium Pentoxide Gels

- Takeshi YAO, Yoshio OKA and Naoichi YAMAMOTO /  
 Mat.Res.Bull., 27(1992)669
- 8: Hyperspherical approach to Double-Electron Excitation of He by  
 Fast-Ion Impact. III.Excitation to the (21,21') Manifold by  
 Multiply-Charged-Ion Impact  
 Kengo MORIBAYASHI, Ken-ichi HINO and Michio MATSUZAWA /  
 Phys.Rev.A, 46(1992)1684
- 9: General Computational Method for Two-Electron Systems  
 Jian-zhi TANG, Shinichi WATANABE and Michio MATSUZAWA /  
 Phys.Rev.A, 46(1992)2437
- 10: Evidence of an Excited Angular Correlation Mode in High-Lying  
 He  
 Jian-Zhi TANG, Shinichi WATANABE and Michio MATSUZAWA /  
 Phys.Rev.Lett., 69(1992)1633
- 11: A Model for Cellular Pattern Formation in *Dictyostelium* Slug  
 Toshio SEKIMURA and Masayasu MIMURA / Forma, 7(1992)27
- 12: Energy Band Structure for Metallic Polyacetylene  
 Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA /  
 Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 247(1992)577
- 13: Molecular Orbital Studies on the Model Compounds of Doped  
 Polyacetylene  
 C.TANAKA and J.TANAKA / Synth.Metals., (1992)
- 14: First-Principles Calculations of Molecular- and Atomic-  
 Hydrogen Reactions on As-Terminated GaAs(100) Surfaces  
 Yoshiyuki MIYAMOTO and Shinji NONOYAMA /  
 Phys.Rev.B, 46(1992)6915
- 15: Theory of Absorption Coefficient of LEPD Beam Due to  
 Positronium Formation at Surfaces  
 A.ISHII / Materials Science Forum., 105-110(1992)1395
- 16: Theory of Ion Desorption Due to Positronium Formation at Solid  
 Surface  
 A.ISHII and Y.MURATA / Materials Science Forum., 105-  
110(1992)297
- 17: Theory of Ion Desorption Due to Positronium Formation at a  
 Solid Surface  
 Akira ISHII and Yoshitada MURATA / Surf.Sci., 273(1992)442
- 18: Theory of Ion Desorption Spectroscopy Stimulated by  
 Positronium formation at a Solid Surface

- Akira ISHII / Nucl.Inst.and Meth.in Phys.Res.B,67(1992)509
- 19: Molecular-Dynamics Simulation of Polymethylene Chain Confined in Cylindrical Potentials.I.Nature of the Conformational Defects  
Takashi YAMAMOTO and Yuichi KIMIKAWA / J.Chem.Phys.,97(1992)5163
- 20: Theory of STM Images of Monolayer Graphite on Transition-Metal Surface  
Katsuyoshi KOBAYASHI, Yasushi SOUZU, Nobuyuki ISSHIKI and Masaru TSUKADA / Appl.Surf.Sci.,60/61(1992)443
- 21: Microscopic Theory of Light Emission from the Scanning Tunneling Microscope  
Masaru TSUKADA, Tatsuo SCHIMIZU and Katsuyoshi KOBAYASHI / Ultramicroscopy,42-44(1992)360
- 22: First-Principles Simulation of STM/STS of Si(100) Reconstructed Surfaces  
Nobuyuki ISSHIKI, Hiroyuki Kageshima, Katsuyoshi KOBAYASHI and Masaru TSUKADA / Ultramicroscopy,42-44(1992)109
- 23: Theory of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy on Si(100) Reconstructed Surfaces  
H.KAGESHIMA and M.TSUKADA / Phys.Rev.B,46(1992)6928
- 24: Ab Initio Study of the <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts for Some Polyene Compounds as Models for the Chromophore of Rhodopsin  
M.WADA, M.SAKURAI, Y.INOUE and R.CHŪJŌ / Magn.Reson.Chem.,30(1992)831
- 25: A Molecular Mechanics Study on Conformations of Bacterial Polyester Poly-(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)  
Kazuhiro NAKAMURA, Naoko KAMIYA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichirō CHŪJŌ / Polymer,33(1992)817
- 26: NMR Spectroscopic and Computational Characterization of 1-(p-Anisyl)Vinyl Cations. Methoxy Group Rotation as a Probe of C $\beta$ -Si, C $\beta$ -C, and C $\beta$ -H Hyperconjugation  
Hans-Ullrich SIEHL, Frank-Peter KAUFMANN and Kenzi HORI / J.Am.Chem.Soc.,114(1992)9343
- 27: Lewis Acid Promoted Stereoselective Carbon-Carbon Bond Formation of 3-Formyl- $\Delta^2$ -Isoxazolines

- AKIO KAMIMURA, Kosei YOSHIHARA, Shinji MARUMO, Akinori YAMAMOTO, Takeshi NISHIGUCHI, Akikazu KAKEHI and Kenzi HORI / *J.Org.Chem.*, 57(1992)5403
- 28: Theoretical Study of a Reaction Path Via a Hydrogen-Bonded Intermediate for the Alkaline Hydrolysis of Esters in the Gas Phase  
Kenzi HORI / *J.Chem.Soc.Perkin Trans*, 2(1992)1629
- 29: Stereoselective Synthesis of Cis 2,3-Disubstituted Cycloheptanones by Kinetic Protonation  
Rui TAMURA, Ken-ichiro WATABE, Akio KAMIMURA, Kenzi HORI and Yoshinobu YOKOMORI / *J.Org.Chem.*, 57(1992)4903
- 30: Theoretical and Experimental Study on the Reaction Mechanism of Photolysis and Solvolysis of Arylvinyl Halides  
Kenzi HORI, Hideki KAMADA, Tsugio KITAMURA Shinjiro KOBAYASHI and Hiroshi TANIGUCHI / *J.Chem.Soc.,Perkin Trans*, 2(1992)871
- 31: Mechanism of Prooxidant Reaction of Vitamin E. Kinetic , Spectroscopic, and ab Initio Study of Proton-Transfer Reaction  
Shin-ichi NAGAOKA, Kouhei SAWADA, Youji FUKUMOTO, Umpei NAGASHIMA, Shunji KATSUMATA and Kazuo MUKAI / *J.Phys.Chem.*, 96(1992)6663
- 32: Mechanism of Antioxidant Reaction of Vitamin E.  
2.Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Calculation  
Shin-ichi NAGAOKA, Kazuo MUKAI, Tomoyuki ITOH and Shunji KATSUMATA / *J.Phys.Chem.*, 96(1992)8184
- 33: Lowest Triplet State of 4-Cyanopyridine Studied by Time-Resolved EPR, Phosphorescence, and ab Initio Calculation  
Seiji AKIYAMA, Seigo YAMAUCHI, Noboru HIROTA and Shin-ichi NAGAOKA / *J.Phys.Chem.*, 97(1993)40
- 34: Direct Analysis of Diatomic Rotation-Vibration Spectra Based on Simons-Parr-Finlan Potential  
Kuniaki NAKAGAWA and Mitsuru AKIYAMA / *Chem.Phys.Lett.*, 190(1992)91
- 35: Helical Bis[2-(Ferrocenylmethyleneamino)Benzenethiolato] Metal(II) Complexes (M=Ni, Zn or Pd) and a Related Mercury(II) Complex  
Tatsuya KAWAMOTO and Yoshihiko KUSHI / *J.Chem.Soc.Dalton Trans*, (1992)3137
- 36: Characterization of AI Atom Insertion Mechanisms into F-H,

- O-H,N-H,CI-H,S-H,and P-H Bonds by ab Initio MO Methods  
Shogo SAKAI / J.Phys.Chem.,96(1992)8369
- 37: Protein Structure Predictions with Monte Carlo Simulated Annealing: Case for the  $\beta$ -Sheet  
Y.Okamoto, M.FUKUGITA, H.KAWAI and T.NAKAGAWA / Nucl.Phys.B(Proc.Suppl.),26(1992)659
- 38:  $\beta$ -Sheet Folding of Fragment (16-36) of Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor as Predicted by Monte Carlo Simulated Annealing  
Takashi NAKAZAWA, Hikaru KAWAI, Yuko OKAMOTO and Masataka FUKUGITA / Protein Engineering.,5(1992)495
- 39: Prediction of Low-Energy Structures of Met-Enkephalin by Monte Carlo Simulated Annealing  
Yuko OKAMOTO, Takeshi KIKUCHI and Hikaru KAWAI / Chem.Lett., (1992)1275
- 40: A First-Order Phase Transition in the Three-Dimensional Four-State Antiferromagnetic Potts Model  
Atsushi YAMAGATA / J.Phys.A:Math.Gen.,26(1993)519
- 41: Interfacial Adsorption Phenomena at a Weakly First-Order Phase Transition  
Atsushi YAMAGATA and Katsumi KASONO / Z.Phys.B-Condensed Matter.,87(1992)219
- 42: A Phase Diagram for the S=1 BEG Model  
Katsumi KASONO and Ikuo ONO / J.Magn.Magn.Mat.,104-107(1992)282
- 43: Re-Entrant Phase Transitions of the Blume-Emery-Griffiths Model  
I. Monte Carlo Simulations on the Simple Cubic Lattice  
Katsumi KASONO and Ikuo ONO / Z.Phys.B-Condensed Matter,  
88(1992)205
- 44: Re-Entrant Phase Transitions of the Blume-Emery-Griffiths Model  
II.Staggered Quadrupole Phase Boundaries for  $J_1=0$  in the Two and Three Dimensions  
Katsumi KASONO and Ikuo ONO / Z.Phys.B-Condensed Matter,  
88(1992)213
- 45: Numerical Modeling of Convective Motion in Granular Materials  
Y-h.TAGUCHI / Pattern Formation in Complex Dissipative Systems, (ed.by S.KAI)World Scientific, (1991)341



- 46: A Numerical Modeling of Convective Motions in Granular Materials  
Y-h.TAGUCHI / Slow Dynamics in Condensed Matter.Eds  
K.KAWASAKI, T.KAWAKATSU and M.TOKUYAMA, (1992)557
- 47: New Origin of a Convective Motion: Elastically Induced Convection in Granular Materials  
Y-h. TAGUCHI / Phys.Rev.Lett., 69(1992)1367
- 48: Powder Turbulence: Direct Onset of Turbulent Flow  
Y-h.TAGUCHI / J.Phys.II France, 2(1992)2103
- 49: Non-Gaussian Distribution in Random Advection Dynamics  
Hideki TAKAYASU and Y-h.TAGUCHI /  
Phys.Rev.Lett., 70(1993)782
- 50: Quantitative Structure-Activity Relationships of Benzamide Derivatives for Anti-Leukotriene Activities  
Satoru GOTO, Zongru GUO, Yukako FUTATSUISHI, Hitoshi HORI,  
Zenei TAIRA and Hiroshi TERADA / J.Medicinal Chem.,  
35(1992)2440
- 51: Cyclopalladated *N,N*-Dimethylthiophene-2- and -3-  
Carboselenoamide Derivatives  
Hiroyuki MIZUNO, Masakazu KITA, Junnosuke FUJITA and Matsuo  
Nonoyama / Inorg.Chim.Acta., 202(1992)183
- 52: Molecular Structures of *HT*-[MM'Cl<sub>2</sub>(μ-Me<sub>2</sub>Ppy)<sub>2</sub>] (MN'=Pd<sub>2</sub>, PdPt,  
and Pt<sub>2</sub>; Me<sub>2</sub>Ppy=2-(Dimethylphosphino)Pyridine) and *HT*-  
[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-Ph<sub>2</sub>Ppy)<sub>2</sub>] (Ph<sub>2</sub>Ppy=2-(Diphenylphosphino)Pyridine)  
Takayoshi SUZUKI, Naoyuki IITAKA, Saeko KURACHI, Masakazu  
KITA, Kazuo KASHIWABARA, Shigeru OHBA and Junnosuke FUJITA /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)1817
- 53: Preparation and Characterization of Cobalt(III) Complexes  
Containing 1,1'-Bis(Diphenylphosphino) Ferrocene (Dppf) or  
1,1'-Bis(Dimethylphosphino) Ferrocene (Dmpf) as a Bidentate  
Ligand, and Molecular Structures of [Co(acac)<sub>2</sub>(dmpf)] B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>  
and [Co(dtc)<sub>2</sub>(dmpf)]B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (acac=2,4-Pentanedionate Ion,  
Dtc=Dimethyldithiocarbamate Ion)  
Masahiro ADACHI, Masakazu KITA, Kazuo KASHIWABARA, Junnosuke  
FUJITA, Naoyuki IITAKA, Saeko KURACHI and Shigeru OHBA and  
Dou-Man JIN / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)2037
- 54: Bis(2-(Dimethylphosphino)Ethane-1-Thiolato)-Nickel(II),

- Palladium(II), and -Platinum(II) Complexes, and Molecular Structure of the Nickel(II) Complex  
Masakazu KITA, Takashi YAMAMOTO, Kazuo KASHIWABARA and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)2272
- 55: Preparation and Characterization of Co(III)-Dimethyldithiocarbamate Complexes Containing 1,2-Bis(Dimethoxyphosphino)Ethane. Molecular Structures of  $[\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\}_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$  and  $\text{CH}_3$ )  
Masakazu KITA, Masaaki OKUNO, Kazuo KASHIWABARA and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)3042
- 56: Measurements of the CF Radical in DC Pulsed  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  Discharge Plasma Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy  
Mitsuo MAGANE, Naoshi ITABASHI, Nobuki NISHIWAKI, Toshio GOTO, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Jpn.J.Appl.Phys., 29(1990)L829
- 57: A Reinvestigation of the  $\text{NO}_3$  1492  $\text{cm}^{-1}$  Band  
Kentarou KAWAGUCHI, EIZI HIROTA, Takashi ISHIWATA and Ikuzo TANAKA / J.Chem.Phys., 93(1990)951
- 58: Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_3$  (CN Stretch) Band of  $\text{HC}_3\text{NH}^+$   
Kentarou KAWAGUCHI, Masatoshi KAJITA, Keiichi TANAKA and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectros., 144(1990)451
- 59: Infrared Diode Laser Study of the 248 nm Photodissociation of  $\text{CH}_3\text{I}$   
Toshinori SUZUKI, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 94(1991)6607
- 60: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy of the  $\text{NO}_3$  Radical  
Kentarou KAWAGUCHI, Takashi ISHIWATA, Ikuzo TANAKA and Eizi HIROTA / Chem.Phys.Lett., 180(1991)436
- 61: Microwave Spectrum of Alkali Metal Tetrahydroborate. I. Rotational Transitions and Molecular Structure of  $\text{NaBH}_4$  in the Ground Vibrational State  
Yoshiyuki KAWASHIMA, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 94(1991)7707
- 62: Vibronic Interactions in the  $\text{NO}_3$  Radical  
Eizi HIROTA, Kentarou KAWAGUCHI, Takashi ISHIWATA and IKUZO TANAKA / J.Chem.Phys., 95(1991)771

- 63: Microwave and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy of the  $\nu_4=1$  and  $\nu_2=2s$  States of  $\text{NH}_3$   
 Hiroyuki SASADA, Yasuki ENDO, Eizi HIROTA, R.L.POYNTER and J.S.MARGOLIS / J.Mol.Spectrosc., 151(1992)33
- 64: Microwave Spectrum of Alkali Metal Tetrahydroborate. II. Rotational Transitions in the Ground and Excited Vibrational States and Molecular Structure of  $\text{LiBH}_4$   
 Yoshiyuki KAWASHIMA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 96(1992)2460
- 65: Microwave Spectra of Alkali Metal Tetrahydroborates in Excited Vibrational States  
 Yoshiyuki KAWASHIMA and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 153(1992)466
- 66: High-Resolution Infrared Spectroscopy of  $\text{NO}_3$  in the  $2500\text{-cm}^{-1}$  Region  
 Takashi ISHIWATA, Ikuzo TANAKA, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 153(1992)167
- 67: Internal Motion in  $\text{MBH}_4$   
 Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 153(1992)447
- 68: Microwave Spectroscopy of  $\text{NaK}$   
 Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 153(1992)91
- 69: Infrared Diode Laser Spectroscopy of Aluminum Monohydride. The Determination of Mass Scaling Coefficients  
 Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Chem.Phys.Lett., 197(1992)461
- 70: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the Allyl Radical. The  $\nu_{11}$  Band  
 Eizi HIROTA, Chikashi YAMADA and Misaki OKUNISHI / J.Chem.Phys., 97(1992)2963
- 71: Partition Coefficients in a Liposome/Water System. Methods for Determination and Error Analysis.  
 Tatsuya TAKAGI, Atsuomi KIMURA, Yong-Zhong Da, Hironori NAKAI and Hideaki FUJIWARA / Analytical Sciences, 8(1992)761
- 72: Factors Influencing the Antioxidant Activities of Phenols by an Ab Initio Study  
 Shogo TOMIYAMA, Shogo SAKAI, Tomihiro NISHIYAMA and Fukiko YAMADA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)299

- 73: Ab Initio Study of Silylene and Dimethylsilylene Insertion Mechanisms Into the Si-H Bonds of Silane and Methylsilane  
Shogo SAKAI and Masaya NAKAMURA / J.Phys.Chem.,97(1993)4960
- 74: A Molecular Orbital Study on the Reactivity of L-Ascorbic Acid Towards OH Radical  
Yasuo ABE, Satoshi OKADA, Ren NAKAO, Toyokazu HORII, Hiroo INOUE, Setsuo TANIGUCHI and Shinichi YAMABE / J.Chem.Soc.Perkin Trans,2(1992)2221
- 75: Benzidine Type Electron Donors Fused with 1,2,5-Chalcogenadiazole Units  
Takanori SUZUKI, Tsuneyuki OKUBO, Akihisa OKADA, Yoshiro YAMASHITA and Tsutomu MIYASHI / Heterocycles.,35(1993)395
- 76: Equilibrium Shape of Two-Component Unilamellar Membranes and Vesicles.  
D.Andelman, T.KAWAKATSU and K.KAWASAKI / Europhys.Lett.,19(1992)57
- 77: Phase Transitions in Binary Systems in the Presence of Amphiphilic Molecules  
Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI / From Phase Transitions to Chaos,(ed.by Geza Györgyi et al)World Scientific,(1992)25
- 78: Computer Experiments on Systems Containing Surfactants  
T.KAWAKATSU and K.KAWASAKI / Molecular Dynamics Simulations,(ed.by F.YONEZAWA)Springer-Verlag,(1992)235
- 79: Phase Separation in Binary Mixtures with Surfactants  
Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI / Aip Conference Proceedings 256,(ed.by Kyozi KAWASAKI et al)American Institute of Physics,(1992)331
- 80: Dynamics of Pattern Formation in Binary Fluids with Amphiphilic Molecules  
Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI / Pattern Formation in Complex Dissipative Systems,(ed.by S.KAI)World Scientific,(1991)551
- 81: Phase Separation Kinetics of Binary Systems: Effects of Hydrodynamic Interaction and Surfactants  
Kyozi KAWASAKI, Tsuyoshi KOGA and Toshihiro KAWAKATSU / Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,237(1992)87

- 82: Solid State Effect on the Phosphorescence Spectrum of a Tris(3,3'-Biisoquinoline)Ruthenium(II) Salt  
Masako KATO, Kumiko SASANO, Masaru KIMURA and Seigo YAMAUCHI / Chem.Lett., (1992)1887
- 83: Structural and Conducting Properties of (TTF) (DMeT-DCNQI)  
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)1460
- 84: Crystal and Electronic Structures of the Organic Superconductors,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] and  $\kappa'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>  
Hideki YAMOCHI, Toshikazu NAKAMURA, Tokutaro KOMATSU, Nozomu MATSUKAWA, Takeharu INOUE and Gunzi SAITO / Solid State Commun., 82(1992)101
- 85: Electronic Structure of the Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy  
Masamichi YOSHIMURA, Hidemi SHIGEKAWA, Takehiko MORI, Masami KAGESHIMA, Hiroo KATO, Yasuo SAKISAKA, Gunzi SAITO and Akira KAWAZU / Jpn.J.Appl.Phys., 31(1992)1341
- 86: Crystal Structures and Molecular Packing of Tetrakis(alkylthio)-Tetrathiafulvalene (TTC<sub>n</sub>-TTF); Part I (n=3, 4, 6)  
Chikako NAKANO, Takehiko MORI, Kenichi IMAEDA, Noritake YASUOKA, Yusei MARUYAMA, Hiroo INOKUCHI, Naoko IWASAWA and Gunzi SAITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)1878
- 87: Crystal Structures and Molecular Packing of Tetrakis(Alkylthio)Tetrathiafulvalene (TTC<sub>n</sub>-TTF); (PartII) (n=7, 9, 11)  
Chikako NAKANO, Takehiko MORI, Kenichi IMAEDA, Noritake YASUOKA, Yusei MARUYAMA, Hiroo INOKUCHI, Naoko IWASAWA and Gunzi SAITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)2086
- 88: Band Structure and Physical Properties of an Organic Conductor (BEDT-TTF)<sub>4</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
Ping WANG, Takehiko MORI, Shunji BANDOW, Yusei MARUYAMA, Xiaohong WANG, Benming Chen, Daoben ZHU, Kyozo TSUJIKAWA, Kazuya SUZUKI and Toshiaki ENOKI / Synth.Metals., 49-50(1992)253

- 89: Structure and Conducting Properties of TMET-TTP Radical-Cation Salts  
Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI, Yohji MISAKI, Hiroyuki NISHIKAWA, Tokio YAMABE, Hatsumi MORI and Shoji TANAKA / Chem.Lett., (1993)733
- 90: Complexes of Silver(I) with Bis(Dialkyldithiocarbamate) Platinum(II) as Ligand: Synthesis and Structures of  $[Pt_3(S_2CNPr^i_2)_6Ag_2](BF_4)_2$  and  $[Pt_3(S_2CNBu^n_2)_6Ag_2](ClO_4)_2$   
Masahiro EBIHARA, Keiji TOKORO, Kaori IMAEDA, Kenji SAKURAI, Hideki MASUDA and Takashi KAWAMURA / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1992)1591
- 91: Preparations and Crystal Structures of New Organic Superconductors,  $(BEDT-TTF)_4Pt(CN)_4H_2O(Tc=2K, 6.5kbar)$ ,  $(BEDT-TTF)_4Pd(CN)_4H_2O(Tc=1.2K, 7kbar)$ , and Related Materials  
H.MORI, I.HIRABAYASHI, S.TANAKA, T.MORI, Y.MARUYAMA and H.INOKUCHI / Synth.Metals., 55-57(1993)2044
- 92: Critical Temperature(Tc) and Crystal Structures of  $K-(BEDT-TTF)_2Ag(CN)_2H_2O(Tc=5K)$  and  $K-(BEDT-TTF-d_8)_2Ag(CN)_2H_2O(Tc=6K)$   
H.MORI, I.HIRABAYASHI, S.TANAKA, T.MORI, Y.MARUYAMA and H.INOKUCHI / Synth.Metals., 55-57(1993)2437
- 93: Magnetic Susceptibility and Electrical Resistivity of  $(BEDT-TTF)_2MHg(SCN)_4$ , (M=K, NH<sub>4</sub>, and Rb)  
H.MORI, I.HIRABAYASHI, S.TANAKA, T.MORI, H.INOKUCHI, K.OSHIMA and G.SAITO / Synth.Metals., 55-57(1993)2443
- 94: Ab Initio Study of the Structure of HCOO<sup>-</sup> in a Water Cluster  
Masao MASAMURA / J.Phys.Chem., 97(1993)3157
- 95: The Peculiar Potential Surface of the Carbon Dioxide Dimer  
Kizystof B.DOMANSKI, Osamu KITAO and Koichiro NAKANISHI / Chem.Phys.Lett., 199(1992)525
- 96: Can the "Van Der Waals Loop" Vanish?  
Atsushi KIDO, Osamu KITAO and Koichiro NAKANISHI / Chem.Phys.Lett., 199(1992)403
- 97: Numerical Derivation of an Effective String Potential  
S.T.NAKAGAWA / Phys.Lett.A, 171(1992)380
- 98: Solid Effect on Channeling Implantation  
(Interatomic Potential for Channeled Ions)  
S.T.NAKAGAWA / Proc.1st Meeting on IESJ'92 Tokyo, (1992)141
- 99: Structure of Liquid-Vapor Interface of Water-Methanol Mixture

- M.MATSUMOTO and Y.KATAOKA / Computer Aided Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA et al)Elsevier, (1993)261
- 100: Equation of State of the Fluid Defined by the Modified Buckingham (Exp-6) Potential Derived by Molecular Dynamics Simulations  
Yosuke KATAOKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)2093
- 101: Q-Dependence in Neutron Scattering of the Methyl Group within 3-Fold and 6-Fold Potentials  
Yoshiaki OZAKI / J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992)1823
- 102: Dynamic Processes at a Liquid Surface of Methanol  
Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA / Phys.Rev.Lett., 69(1992)3782
- 103: Liquid-Vapor Interface of Water-Methanol Mixture.I.Computer Simulation  
Mitsuhiro MATSUMOTO, Yuji TAKAOKA and Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 98(1993)1464
- 104: Liquid-Vapor Interface of Water-Methanol Mixture.II.A Simple Lattice-Gas Model  
Mitsuhiro MATSUMOTO, Hiroshi MIZUKUCHI and Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 98(1993)1473
- 105: Theoretical Approach to the Microscopic Mechanism of Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope  
Tatsuo SCHIMIZU, Katsuyoshi KOBAYASHI and Masaru TSUKADA / Appl.Surf.Sci., 60/61(1992)454
- 106: Connected Vacuum Tail Method and its Application to Scanning Tunneling Microscopy  
Masaru TSUKADA, Hiroyuki KAGESHIMA, Nobuyuki ISSHIKI and Katsuyoshi KOBAYASHI / Surf.Sci., 266(1992)253
- 108: First-Principles Calculation of STM Images of the Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface  
S.WATANABE, M.AONO and M.TSUKADA / Ultramicroscopy, 42-44(1992)105
- 110: Nobel Features of Scanning Tunneling Microscopy Revealed by the Local Density Functional Approach  
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI and Satoshi WATANABE / Computer Aided Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA et al)Elsevier, (1993)181

- 111: Theoretical Calculations of the Scanning Tunneling Microscopy Images of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface: Effects of the Tip Shape  
Satoshi WATANABE, Masakazu AONO and Masaru TSUKADA / Appl.Surf.Sci., 60/61(1992)437
- 112: Step-Induced State of a Si(001) Reconstructed Surface  
Toshihiro UCHIYAMA and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 282(1993)152
- 113: Interaction of Low-Velocity Rare-Gas Ions with a Solid Surface  
Masato NAKAMURA, Masaru TSUKADA and Masakazu AONO / Surf.Sci., 283(1993)46
- 114: Theory of Desorption from a Negatively Biased Surface  
Masaru TSUKADA and Makoto SAWAMURA / Surf.Sci., 283(1993)182
- 115: Small-Angle Electron Scattering by Formaldehyde and Ketene: Effects of Electron Correlation and Chemical Binding  
Yorihiko SASAKI, Hiroshi TAKEUCHI, Shigehiro KONAKA and Masao KIMURA / Int.J.Quantum Chem., 43(1992)701
- 116: Molecular Structures and Conformations of Diethylamine and Triethylamine as Determined by Gas Electron Diffraction, Ab Initio Calculations, and Vibrational Spectroscopy  
Hiroshi TAKEUCHI, Toru KOJIMA, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J.Phys.Chem., 96(1992)4389
- 117: Electronic Band Structures of *f*-Electron Ternary Compounds with an Energy Gap  
Katsuhiko TAKEGAHARA and Yasunori KANETA / Prog.Theor. Phys.Suppl., (1992)55
- 118: Excitation Spectra of the Two Impurity Anderson Model.I. Critical Transition in the Two Magnetic Impurity Problem and the Roles of the Parity Splitting  
Osamu SAKAI and Yukihiro SHIMIZU / J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992)2333
- 119: Excitation Spectra of the Two Impurity Anderson Model.II. Interplay between the Kondo Effect and the Inter Site Interactions  
Osamu SAKAI and Yukihiro SHIMIZU / J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992)2348
- 120: Excitation Spectra of the Impurity Anderson Model Calculated by the Numerical Renormalization Group Method



- Osamu SAKAI, Yukihiro SHIMIZU and Tadao KASUYA /  
Prog.Theor.Phys.Suppl., (1992)73
- 121: Quantum Monte Carlo and Numerical Renormalization Group  
Studies of Magnetic Impurities in Nonmetallic Systems  
Katsuhiko TAKEGAHARA, Yukihiro SHIMIZU and Osamu SAKAI /  
J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992)3443
- 122: Importance of an intramolecular 1,5-CH...O Interaction and  
Intermolecular Interactions as Factors Determining  
Conformational Equilibria in 1,2-Dimethoxyethane: a Matrix-  
Isolation Infrared Spectroscopic Study  
Hiroshi YOSHIDA, Ichiro KANEKO, Hiroatsu MATSUURA, Yoshiki  
OGAWA and Mitsuo TASUMI / Chem.Phys.Lett., 196(1992)601
- 123: Dissolution and Nucleation Phenomena of Salts in Water.  
Molecular Dynamic Approaches and Supporting Solution X-Ray  
Diffraction Measurements  
Hitoshi OHTAKI / Pure & Appl.Chem., 65(1993)203
- 124: Molecular Aspects on the Dissolution and Nucleation of Ionic  
Crystals in Water  
Hitoshi OHTAKI / Adv.Inorg.Chem., 39(1992)401
- 125: X-Ray Structural Studies of  $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
and  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Cis/Trans* Selectivity in Transition Metal(II)  
Dihalide Tetrahydrate  
Kenji WAIZUMI, Hideki MASUDA and Hitoshi OHTAKI / Inorg.  
Chim.Acta, 192(1992)173
- 126: Intramolecular and Liquid Structures of Tetramethylurea  
Studied by Means of X-Ray Diffraction  
T.Radnai and H.OHTAKI / Z.Naturforsch., 47a(1992)1003
- 127: X-Ray Diffraction Studies on the Structure of the Tri- and  
Tetrathiocyanatomanganate(II) Complexes and Solvated Lithium  
Ion in *N,N*-Dimethylformamide  
Tamas RADNAI, Shin-ichi ISHIGURO and Hitoshi OHTAKI /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992)1445
- 128: Triplet-Singlet Intersystem Crossing as the Second Step of the  
Cycloaddition of Triplet Penta-1,4-Diene. An *Ab Initio* MO Study  
Masaru OHSAKU, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /  
J.Chem.Soc.Perkin Trans, 2(1993)71
- 129: Vector Processing Algorithm for Electron Repulsion Integrals  
in *Ab Initio* HF Calculation Based Upon the PK Supermatrix

- Shuichi YAHIRO and Yasuhiko GONDO / J.Comp.Chem.,  
13(1992)1246
- 130: Selectively Weakened C-C  $\sigma$ -Bond in Cation Radicals of Linear  
and Branched Pentanes as Studied by Electron Spin Resonance  
Kazumi TORIYAMA and Masaharu OKAZAKI /  
J.Phys.Chem.,96(1992)6986
- 131: Electronic States of H-Adsorbed Co Microclusters  
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI /  
J.Phys.Soc.Jpn.,61(1992)1724
- 132: Electronic States and H-Adsorption of Co and Co-V  
Microclusters  
F.FUJIMA and T.YAMAGUCHI / Physics and Chemistry of Finite  
Systems, (ed. by P.Jena et al) From Clusters to  
Crystals,2(1992)1095
- 133: Electronic States of Si(001) Stepped Surface Under Electric  
Field Parallel to Surface  
Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn.,61(1992)3658
- 134: Electronic Structures of Dative Metal-Metal Bonds: *Ab Initio*  
Molecular Orbital Calculations of  $(OC)_5Os-M(CO)_5$  (M=W, Cr) in  
Comparison with  $(OC)_5M-M(CO)_5$  (M=Re, Mn)  
H.NAKATSUJI, M.HADA and A.KAWASHIMA /  
Inorg.Chem.,31(1992)1740
- 135: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Niobium  
Complexes  
Manabu SUGIMOTO, Mamoru KANAYAMA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J.Phys.Chem.,96(1992)4375
- 136: Does the Schrock-Type Metal-Silylene Complex Exist?  
H.NAKATSUJI, M.HADA and K.KONDO /  
Chem.Phys.Lett.,196(1992)404
- 137: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Electronic  
Mechanism of the Sn Chemical Shift  
H.NAKATSUJI, T.INOUE and T.NAKAO / J.Phys.Chem.,96(1992)7953
- 138: Modifications for *Ab Initio* Calculations of the Moderately  
Large-Embedded-Cluster Model. Hydrogen Adsorption on a Lithium  
Surface  
Yoshifumi FUKUNISHI and Hiroshi NAKATSUJI / J.Chem.Phys.,  
97(1992)6535

- 139: Dipped Adcluster Model Study for Molecular and Dissociative Chemisorptions of O<sub>2</sub> on Ag Surface  
Hiroshi NAKATSUJI and Hiromi NAKAI /  
J.Chem.Phys., 98(1993)2423
- 140: Electronic Structures of Ground, Excited, Ionized and Anion States Studied by the SAC/SAC-CI Theory  
H.NAKATSUJI / Models in Chemistry, 129(1992)719
- 141: Theoretical Study on the Excited and Ionized States of Titanium Tetrachloride  
Hiroshi NAKATSUJI, Masahiro EHARA, Michael H.Palmer and Martyn F.Guest / J.Chem.Phys., 97(1992)2561
- 142: Potential Energy Curves of Dioxygen Anion Species, O<sub>2</sub><sup>-</sup> and O<sub>2</sub><sup>2-</sup>  
Hiroshi NAKATSUJI and Hiromi NAKAI /  
Chem.Phys.Lett., 197(1992)339
- 143: Multiphoton Ionization of Rb<sub>2</sub> in the Wavelength Range 620-670 nm  
Hidetoshi SUEMITSU, Hideki KITAURA, Ryoichiro YOKOYAMA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys., 25(1992)4507
- 144: Calculation of the Hyperfine Splitting Constants for the Ground and Excited States of NH<sub>2</sub> Radical  
H.NAKATSUJI and M.IZAWA / J.Chem.Phys., 97(1992)435
- 145: Catalytic Reactions of Transition Metal Clusters and Surfaces from Ab-Initio Theory  
-Cluster and Dipped Adcluster Model Studies Combined with the SAC/SAC-CI Method-  
H.NAKATSUJI, H.NAKAI and M.HADA / D.R.Salahub and N.Russo(eds.), Metal-Ligand Interactions: from Atoms, to Clusters, to Surfaces, (1992)251
- 146: Electronic Mechanisms of Metal Chemical Shifts from Ab Initio Theory  
Hiroshi NAKATSUJI / J.A.Tossell(ed.), Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure, (1993)263
- 147: Theoretical Model Studies for Surface-Molecule Interacting Systems  
Hiroshi NAKATSUJI / Int.J.Quant.Chem., Quantum Chemistry Symposium, 26(1992)725

- 148: Dipped Adcluster Model Study for the End-on Chemisorption of O<sub>2</sub> on an Ag Surface  
Hiroshi NAKATSUJI and Hiromi NAKAI / *Can.J.Chem.*, 70(1991)404
- 149: Theoretical Study of the Hydrogen Chemisorption on a ZnO Surface  
H.NAKATSUJI and Y.FUKUNISHI / *Int.J.Quant.Chem.*, 42(1992)1101
- 150: Molecular Dynamics Study on the Ionic Diffusion Phenomena in SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O Glasses.  
H.MATSUMOTO and I.YASUI / *Computer Aided of New Materials II*, (ed.by M.DOYAMA et al)Elsevier, (1993)1553
- 151: ESR Study on the Nature of Oxygen Plasma-Induced Surface Radicals of Teflon and Corresponding Peroxy Radical Reactivity  
Masayuki KUZUYA, Shin-ichi KONDO, Hideki ITO and Akihiro NOGUCHI / *Appl.Surf.Sci.*, 60/61(1991)416
- 152: Spectroscopic Analysis and Geometry Assignment of the Minimum Energy Conformations of 2-PhenoxyPyridines and Diphenyl Ethers  
Bunji UNO, Toshio KAWAKITA, Kenji KANO, Kiyoshi EZUMI and Tanekazu KUBOTA / *Bull.Chem. Soc.Jpn.*, 65(1992)2697
- 153: Unified Theory of Collapse, Folding, and Glass Transitions in Associative-Memory Hamiltonian Models of Proteins  
M.SASAI and P.G.WOLYNES / *Phys.Rev.A*, 46(1992)7979
- 154: Long Time Fluctuation of Liquid Water: 1/f Spectrum of Energy Fluctuation in Hydrogen Bond Network Rearrangement Dynamics  
Masaki SASAI, Iwao OHMINE and Ramakrishna RAMASWAMY / *J.Chem.Phys.*, 96(1992)3045
- 155: An Ab Initio MO Study on Ethylene and Propylene Insertion into the Ti-CH<sub>3</sub> Bond in CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> as a Model of Homogeneous Olefin Polymerization  
Hiroshi KAWAMURA-KURIBAYASHI, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *J.Am.Chem.Soc.*, 114(1992)2359
- 156: Theoretical Studies of Heteroatom-Directed Carbometalation. Addition of MeCu, Me<sub>2</sub>Cu<sup>-</sup>, and MeLi to Substituted Acetylenes  
Eiichi NAKAMURA, Yoshimitsu MIYACHI, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *J.Am.Chem.Soc.*, 114(1992)6686
- 157: Ab Initio MO Study of the C<sub>60</sub> Anion Radical: the Jahn-Teller Distortion and Electronic Structure  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *Chem.Phys.Lett.*, 196(1992)191

- 158: An Ab Initio MO and MM Study of Homogeneous Olefin Polymerization with Silylene-Bridged Zirconocene Catalyst and Its Regio- and Stereoselectivity  
Hiroshi KAWAMURA-KURIBAYASHI, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 114(1992)8687
- 159: Ab Initio and Monte Carlo Study of the Structure and Stability of  $H_3^+(H_2)_n$  ( $n=3-16$ )  
Umpei NAGASHIMA, Keiji MOROKUMA and Hideki TANAKA / J.Phys.Chem., 96(1992)4294
- 160: Application of the Natural Population Analysis to Transition-Metal Complexes.  
Should the Empty Metal p Orbitals be Included in the Valence Space?  
Feliu Maseras and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 195(1992)500
- 161: An Ab Initio Molecular Orbital Study on Adsorption at the MgO Surface. I.  $H_2$  Chemisorption on the  $(MgO)_4$  Cluster  
Kyoichi SAWABE, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Yasuhiro IWASAWA / J.Chem.Phys., 97(1992)6871
- 162: Quantum-Chemical and Experimental Analyses on  $H_2$  Elimination from  $IrCl(H)_2(CO)(PR_3)_2$   
Hiroaki ITAGAKI, Yuuichiro NAKAOKI, Tsuyoshi OGATA, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Yasukazu SAITO / Computer Aided Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA et al) Elsevier, (1993)785
- 163: Statistics of Voronoi Polyhedra in a Model Silicon Glass  
K.TAUMURAYA, K.ISHIBASHI and K.KUSUNOKI / Phys.Rev.B, 47(1993)8552
- 164: Theoretical Studies on Carbometalation of Cyclopropene. Transition Structures of Addition of  $Me^-$ ,  $MeLi$ ,  $MeCu$ , and  $Me_2Cu^-$  and Origin of the High Reactivity of the Strained Double Bond  
Eiichi NAKAMURA, Masaharu NAKAMURA, Yoshimitsu Miyachi, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 115(1993)99
- 165: Ab Initio MO Calculation of  $(\eta^2-C_{60})Pt(PH_3)_2$ . Electronic Structure and Interaction between  $C_{60}$  and Pt  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 202(1993)330

- 166: Ab Initio Molecular Orbital Study of the Electronic and Geometric Structure of  $\text{RhCH}_2^+$  and the Reaction Mechanism:  $\text{RhCH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Rh}^+ + \text{CH}_4$   
 Djamaladdin G. Musaev, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4064
- 167: Extensive Numerical Study of Spectral Statistics for Rational and Irrational Polygonal Billiards  
 Akira SHUDO and Yasushi SHIMIZU / *Phys. Rev E*, 47 (1993) 54
- 168: Elementary Processes of Surface Reaction in Amorphous Silicon Film Growth  
 Setsuko OIKAWA, Satomi OHTSUKA and Minoru TSUDA / *Appl. Surf. Sci.*, 60/61 (1992) 29
- 169: Mechanism of the Step Growth of Diamond Crystals with Carbon Atoms  
 I. Epitaxial Growth of (001) Surfaces into the Lowest Singlet State with Carbon Atoms  
 M. TSUDA, S. OIKAWA, S. FURUKAWA, C. SEKINE and M. HATA / *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1482
- 170: CASSCF Calculation on Dioxygen Heme Complex with Extended Basis Set  
 Shigeyoshi YAMAMOTO and Hiroshi KASHIWAGI / *Chem. Phys. Lett.*, 205 (1993) 306
- 171: Molecular Application of the Generalized Symmetry Adapted Cluster Theory  
 Shigeyoshi YAMAMOTO and Kimihiko HIRAO / *Chem. Phys. Lett.*, 204 (1993) 315
- 172: The Reaction of Nitrogen Dioxide with N-Benzylidene-t-Butylamine N-Oxide. Formation of a White Solid Adduct and Its Properties.  
 Koji SONOKAWA, Hidenori MACHIDA, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / *Chem. Lett.*, (1992) 207
- 173: A New Steric Substituent Constant  $\Omega_s$ . Characteristic Feature and Comparison with Some Other Steric Constants.  
 Tamiki KOMATSUZAKI, Ikuo AKAI, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / *Tetrahedron*, 48 (1992) 1539
- 174: Substituent Effect Study on  $^{15}\text{N}$ -NMR Chemical Shifts of Aromatic Amides and Anilines.

- Tomoaki YUZURI, Tomoaki MASUBUCHI, Hiroko SUEZAWA and Minoru HIROTA / Chem.Lett., (1992) 871
- 175: Combined Molecular Mechanics (MM2) and Molecular Orbital (AM1) Study of Periplanone-B and Analogues. Evaluation of Biological Activity from Electronic Properties and Geometries.  
Kazuko SHIMAZAKI, Masataka MORI, Kentaro OKADA, Tatsuji CHUMAN, Hitoshi GOTÔ, Eiji ÔSAWA, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.2, (1992) 811
- 176: The  $\Omega$ s Constant for Polar Substituents. Reinvestigation on the Separation of the Steric and the Polar Effects.  
Ikuo AKAI, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / Chem.Lett., (1992) 1317
- 177: Substituent Effect on the Enthalpies of Formation of CH/ $\pi$  Complexes of Aromatic  $\pi$ -Bases.  
Ritsuko EHAMA, Masaki TSUSHIMA, Tomoaki YUZURI, Hiroko SUEZAWA, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993) 814
- 178: Effect of CH/ $\pi$  Interaction on the Chiroptical Properties of Olefins and Dienes.  
Shin-ichi ARAKI, Taizo SEKI, Kazuhisa SAKAKIBARA, Minoru HIROTA, Yoshio KODAMA and Motohiro NISHIO / Tetrahedron Asymmetry, 4(1993) 555
- 179: The Metabolism of Inhalation Anesthetics (II)  
-Quantum Chemical Analysis of Isoflurane-  
Masahide AOYAMA, Yukio AOYAMA and Toshimasa ISHIDA / Hiroshima Journal of Anesthesia, 27(1991) 373
- 180: Theoretical Study of Structure and Thermodynamic Properties of Liquid Hydrogen Fluoride  
Kazuhiko HONDA, Kazuo KITaura and Kichisuke NISHIMOTO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992) 3122
- 181: Theory of Field-Induced Spin-Density Wave States in Bechgaard Salts: (TMTSF)<sub>2</sub> X  
Yoshiki HORI, Kazushige MACHIDA and Masahiro NAKANO / Physica B, 184(1993) 503
- 182: Ultrametricity, Incommensurability, and Field-Induced Transitions  
Kazushige MACHIDA, Yoshiki HORI and Masahiro NAKANO / Phys.Rev.Lett., 70(1993) 61

- 183: Molecular and Electronic Structures of Model Compounds of Doped Polyacetylene  
Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)357
- 184: Molecular Dynamics Study on the Glass Transition of LiI about Dynamical Singularities  
Sumiko ITOH, Hiroh MIYAGAWA and Yasuaki HIWATARI / Slow Dynamics in Condensed Matter, (ed.by K.KAWASAKI et al) American Institute of Physics, (1992)189
- 185: Molecular Dynamics Simulation of Molten Lithium Bromide (2)  
Sumiko ITOH / Computer-Aided Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA et al) Elsevier, (1993)247
- 186: Precise Analysis of the Pair Distribution Function of Molten Lithium Bromide by the MD Simulation Method  
Sumiko ITOH, Isao OKADA and Kiyoshi TAKAHASHI / Proceedings of the 9th International Conference on Molten Salts Chemistry
- 187: Synthesis of an Equilateral Triangular Molybdenum Cluster Complex  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{S})_3(\text{PMe}_3)_6]$  with Eight Cluster Valence Electrons  
Kiyoshi TSUGE, Setsuko YAJIMA, Hideo IMOTO and Taro SAITO / J.Am.Chem.Soc., 114(1992)7910
- 188: Electronic Structure and the Unimolecular Reactions of Imine Peroxide  $\text{HNOO}$   
Takayuki FUENO, Keiichi YOKOYAMA and Shin-ya TAKANE / Theor. Chem.Acta., 82(1992)299
- 189: Reinvestigation of Infrared-Induced Conformational Isomerizations of 1,2-Ethandiol in Low-Temperature Ar Matrices and Reverse Reaction in the Dark  
Chum Geun PARK and Mitsuo TASUMI / J.Phys.Chem., 95(1991)2757
- 190: An Efficient Algorithm for Searching Low-Energy Conformers of Cyclic and Acyclic Molecules  
Hitoshi GOTÔ and Eiji ÔSAWA / J.Chem.Soc.Perkin Trans, 2(1993)187
- 191: Bromination of  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Diamine})_2\text{Br}_2]$  Complexes. Crystal Structure of trans-Dibromobis(Ethylenediamine)-Nickel(III) Bromide,  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$   
Masahiro YAMASHITA, Emiko TSURUTA, Kazuo INOUE, Munetaka OYAMA and Koshiro TORIUMI / Inorg.Chem., 32(1993)363



- 192: Crystal Structures of Cation-Radical Salts of a Bis(1,3-Dithiole) Donor Containing a 1,2,5-Thiadiazole Unit.  
Yoshiro YAMASHITA and Shoji TANAKA / Chem.Lett., (1993) 73
- 193: Preparation and Properties of Bis[1,2,5]Thiadiazolotetrathiafulvalene.  
Masaaki TOMURA, Shoji TANAKA, Yoshiro YAMASHITA / Heterocycles., 35(1993) 69
- 194: Preparation and Properties of 7-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-7H-Cyclopenta[1,2-b;4,3-b']Dithiophenes and Their Polymers  
Masatoshi KOZAKI, Shoji TANAKA and Yoshiro YAMASHITA / Chem.Lett., (1993) 533
- 195: Preparation and Properties of Bis[1,2,5]Thiadiazolo-p-Quinobis(1,3-Dithiole) and its Derivatives. Novel Organic Semiconductors.  
Yoshiro YAMASHITA, Shoji TANAKA, Kenichi IMAEDA, Hiroo INOKUCHI and Mizuka SANO / J.Org.Chem., 57(1992) 5517
- 196: Preparation and Properties of Poly-4-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-4H-Cyclopenta[2,1-b;3,4-b'] Dithiophene and its Derivatives  
Masatoshi KOZAKI, Shoji TANAKA and Yoshiro YAMASHITA / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1992) 1137
- 197: Transport and Dynamical Correlations in Glassy States and the Liquid-Glass Transition of Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>  
J.HABASAKI, I.OKADA and Y.HIWATARI / Molecular Dynamics Simulations, (ed.by F.Yonezawa) Springer, (1992) 98
- 198: Molecular Dynamics Simulation of Alkali Silicates Based on the Quantum Mechanical Potential Surfaces  
Junko HABASAKI and ISAO OKADA / Mol.Simul., 9(1992) 319
- 199: Molecular Dynamics Simulation of Crystal-Melt Interface of Sodium Chloride  
Isao OKADA, Yukio TAKAHAGI and Junko HABASAKI / Proceedings of the Sixth Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism, (1993) 41
- 200: A Simulation Approach to Vibrational Dynamics of the OH<sup>-</sup> Ion in Molten LiOH  
Susumu OKAZAKI and Isao OKADA / J.Chem.Phys., 98(1993) 607
- 201: Molecular Dynamics Study of the Lauryl Alcohol-Laurate Model Bilayer  
T.FUKADA, S.OKAZAKI and I.OKADA / Biophys.J., 64(1993) 1344

- 202: Structure and Some Dynamic Properties of Molten Alkali Hydroxides  
Isao OKADA and Susumu OKAZAKI / Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, (ed.by M-L.SABOUNGI et al)Electrochemical Society, (1993) 99
- 203: [8+2] Cycloadditions of 2,4,6-Cycloheptatriene-1-imines with Chloroketenes: Facile and High-Yield One-Pot Synthesis of 1-Azaazulen-2(1H)-Ones  
Kazuaki ITO, Katsuhiko SAITO and Kensuke TAKAHASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 65(1992) 812
- 204: Regioselective Cycloadditions of 1H-Azepine and 1H-1,2-Diazepine Derivatives with N, $\alpha$ -Diphenylnitron and Nitrosobenzene  
Katsuhiko SAITO, Akihiro YOSHINO, Hiroyuki WATANABE and Kensuke TAKAHASHI / Heterocycles, 34(1992) 497
- 205: Formations of 1,1'-Biazaazulanones through [8+2]-Type Cyclo-Addition Reactions of Tropone Azine with Heterocumulenes  
Kazuaki ITO, Kazuhiko SAITO and Kensuke TAKAHASHI / Heterocycles., 34(1992) 2339
- 206: Electro-Rheological Effects in a Flow through a Narrow Slit  
Hajime TAMURA and Masao DOI / J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992) 3984
- 207: The Role of Water Capillary Forces in Electro-Rheological Fluids  
H.SEE, H.TAMURA and M.DOI / J.PHys.D:Appl.Phys., 26(1993) 746
- 208: Simulation of Electro-Rheological Fluids with Water Capillary Forces  
H.TAMURA, H.SEE and M.DOI / International Journal of Modern Physics B, 7(1993) 2057
- 209: Dynamics of DNA in Gel Electrophoresis  
M.YAGI, M.MATSUMOTO and M.DOI / Computer Aided Innovation of New MATERIALS II, (ed.by M.DOYAMA et al.)Elsevier, (1993) 311
- 210: An Ab Initio MO/SD-CI Study of Model Complexes of Intermediates in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by NiCl<sub>2</sub>(Cyclam)  
Shigeyoshi SAKAKI / J.Am.Chem.Soc., 114(1992) 2055
- 211: Geometry, Electronic Structure, and Coordination Ability of [Cu(diN)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(diN=HN=CHCH=NH) at the Lowest Energy Triplet

- Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited State. A Theoretical Study  
 Shigeyoshi SAKAKI, Hiroki MIZUTANI and Yu-ichi KASE /  
 Inorg.Chem., 31(1992)4575
- 212: Decarboxylation of 2-Lactylthiazolium Cation. AM1 and Ab  
 Initio MO/MP2 Studies  
 Shigeyoshi SAKAKI, Yasuo MUSASHI and Katsutoshi OHKUBO /  
 J.Am.Chem.Soc., 115(1993)1515
- 213: Structures and Binding Energies of Benzene-Methane and  
 Benzene-Benzene Complexes  
 Shigeyoshi SAKAKI, Kenji KATO, Tomonori MIYAZAKI, Yasuo  
 MUSASHI, Katsutoshi OHKUBO, Hirotaka IHARA and Chuichi  
 HIRAYAMA / J.Chem.Soc.Faraday Trans., 89(1993)659
- 214: Non-Exponential Decay of Fluorescence of Tryptophan and its  
 Motion in Proteins  
 Fumio TANAKA and Noboru MATAGA / Dynamics and Mechanisms of  
 Photoinduced Transfer and Related Phenomena, (ed.by Noboru  
 MATAGA et al)Elsevier, (1992)501
- 215: Electronic Structure of Sinusoidal Spin Density Wave State in  
 Chromium  
 Kunitomo HIRAI / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)690
- 216: Recent Progress in Alloy Design Based on a Molecular Orbital  
 Method  
 M.MORINAGA / Computer Aided Innovation of New Materials  
 II, (ed.by M.DOYAMA)Elsevier, (1993)1475
- 217: An Electronic Approach to the Prediction of the Mechanical  
 Properties of Aluminium Alloys  
 M.MORINAGA and S.KAMADO / Modelling Simul.Mater.Sci.Eng.,  
1(1993)151
- 218: Hydrogen Overpotential for Transition Metals and Alloys, and  
 its Interpretation Using an Electronic Model  
 H.EZAKI, M.MORINAGA and S.WATANABE / Electrochimica  
 Acta, 38(1993)557
- 219: Solid Solubilities of Molybdenum and Tungsten in F.C.C.  
 Transition Metal Alloys  
 H.EZAKI, M.MORINAGA, N.YUKAWA and H.ADACHI / Philosophical  
 Magazine A, 65(1992)1249
- 220: Hydrogenation-Induced Energy Gap of the As-Terminated

- GaAs(100) Surfaces  
 Shinji NONOYAMA, Yoshiyuki MIYAMOTO, Yoshinobu AOYAGI and  
 Takuo SUGANO / Phys.Rev.B, 47(1993)7622
- 221: Cohesive Properties of Iron Obtained by Use of the Generalized  
 Gradient Approximation  
 T.ASADA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 46(1992)13 599
- 222: GGA Study of the Cohesive Properties of 3d Transition Metals  
 T.ASADA and K.TERAKURA / Computer Aided Innovation of New  
 Materials II, (ed.by M.DOYAMA)Elsevier, (1993)169
- 223: Interaction Energies of Perturbed-Angular-Correlation Probes  
 with Impurities in Ag and Pd  
 T.Hoshino, B.Drittler, R.Zeller and P.H.Dederichs /  
 Phys.Rev.B, 45(1992)12 202
- 224: Vacancy-Impurity and Impurity-Impurity Interactions in Noble  
 Metals  
 T.HOSHINO, R.ZELLER and P.H.DEDERICHS / Computer Aided  
 Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA) Elsevier,  
 (1993)447
- 225: Green's Function Methods for Impurities in Metals and for  
 Metallic Interfaces  
 P.H.DEDERICHS, T.HOSHINO, P.LANG and R.ZELLER / Computer  
 Aided Innovation of New Materials II, (ed.by M.DOYAMA)Elsevier
- 226: Impurity-Impurity Interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd  
 T.HOSHINO, W.SCHWEIKA, R.ZELLER and P.H.DEDERICHS /  
 Phys.Rev.B, 47(1993)5106
- 227: Energetics of Protonation-Deprotonation of the Chromophore in  
 Retinal Proteins  
 Yoshitaka BEPPU, Toshiaki KAKITANI and Fumio TOKUNAGA /  
 Photochemistry and Photobiology, 56(1992)1113
- 228: Computer Graphics Visualization of Electrostatic Potential  
 Around a Biomolecule  
 Satoshi INA, Yasuyo HATANO and Hiroshi KASHIWAGI /  
 Bioimages, 1(1993)37
- 229: Ab Initio Molecular Orbital Study of Electronic Structures of  
*closo*-Borane Anions  $B_nH_n^{2-}$  and *closo*-Carboranes  $C_2B_{n-2}H_n$   
 Keiko TAKANO, Michiyo IZUHO and Haruo HOSOYA /  
 J.Phys.Chem., 96(1992)6962

- 230: Photosynthesis and Pyllostactic Patterns of Herbaceous Plants-  
A Model Simulation  
Toshio SEKIMURA / Journal of Research Institute for Science  
and Technology, 5(1993)13
- 231: Theoretical Study on Solvation Effects in Chemical Reactions:  
A Vibrational Coupling Model  
Hiroto TACHIKAWA, Sten LUNELL, Christer TORNKVIST and Anders  
LUND / Int.J.Quant.Chem., 43(1992)449
- 232: A Model Calculation on Structures and Excitation Energies of  
the Hydrated Electron  
Hiroto TACHIKAWA, Anders LUND and Masaaki OGASAWARA /  
Can.J.Chem., 71(1993)118
- 233: Characterization of Lanthanum(III) Chromium(V) Tetraoxide by  
X-Ray Photoelectron Spectroscopy  
Hidetaka KONNO, Hiroto TACHIKAWA, Atsushi FURUSAKI and  
Ryusaburo FURUICHI / Analytical Sciences, 8(1992)641
- 234: A Configuration Interaction Study of the Ground and First  
Excited  $1\Sigma^+$  States of the NaI Molecule  
Yoshiko SAKAI, Eisaku MIYOSHI and Toshinobu ANNO /  
Can.J.Chem., 70(1992)309
- 235: Molecular Orbital Calculation Using Spectral Representation  
Technique  
Shinichi KATSUKI / Can.J.Chem., 70(1992)285
- 236: The Spectral Representation Technique for an Active-Electron-  
Only Molecular Orbital Calculation Applied to the Case of  
Nonspherical Frozen Charge  
Shinichi KATSUKI / J.Chem.Phys., 98(1993)496
- 237: Effective Hamiltonian Method for Environmental Effects  
S.HUZINAGA, S.KATSUKI and O.MATSUOKA / Journal of  
Mathematical Chemistry, 10(1992)25
- 238: New Ab Initio Potential Surfaces and Three-Dimensional Quantum  
Dynamics for Transition State Spectroscopy in Ozone  
Photodissociation  
Koichi YAMASHITA, Keiji MOROKUMA, Frederic Le QUERE and  
Claude LEFORESTIER / Chem.Phys.Lett., 191(1992)515
- 239: Calculations on the Rate of the Ion-Molecule Reaction  
 $C_2H_2^+ + H_2 \rightarrow C_2H_3^+ + H$   
Koichi YAMASHITA and Eric HERBST / J.Chem.Phys., 96(1992)5801

- 240: Detection of HNCCC in TMC-1  
Kentarou KAWAGUCHI, Shuro TAKANO, Masatoshi OHISHI, Shin-ichi ISHIKAWA, Keisuke MIYAZAWA, Norio KAIFU, Koichi YAMASHITA, Satoshi YAMAMOTO, Shuji SAITO, Yasuhiro OHSHIMA and Yasuki ENDO / The Astrophysical Journal, 396(1992)L49
- 241: Microscopic Medium Effects on a Chemical Reaction. A Theoretical Study of Decarboxylation Catalyzed by Cyclodextrins as an Enzyme Model  
Takao FURUKI, Fumio HOSOKAWA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichirô CHÛJÔ / J. Am. Chem. Soc., 115(1993)2903
- 242: A Revised MM2 Force Field for the Normal Mode Vibrational Analysis of Glucopyranose  
Masashi MURATA, Naoko YOSHIE, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE / Bull. Chem. Soc. Jpn., 66(1993)957
- 243: SiH<sub>3</sub> Radical Mechanisms for Si-N Bond Formation  
Akitomo TACHIBANA, Koichiro YAMAGUCHI, Susumu KAWAUCHI, Yuzuru KUROSAKI and Tokio YAMABE / J. Am. Chem. Soc., 114(1992)7504
- 244: Reaction Ergodography for Silicon Nitride Bond Formation by the Nitridation of Silicon Dioxide  
Akitomo TACHIBANA, Yuzuru KUROSAKI, Hiroyuki FUENO, Toshiaki SERA and Tokio YAMABE / J. Phys. Chem., 96(1992)3029
- 245: Effect of Ion Vibration for the Proton-Transfer Reaction of the Ammonia Cation. II. Classical Trajectory Calculation of an Orientational Effect  
Akitomo TACHIBANA, Tetsuo SUZUKI and Tokio YAMABE / J. Chem. Phys., 97(1992)4921
- 246: Atomic Orbital-Wise Characterization of the Vibronic Attractive Interaction in a Model of an Oxygen-Containing Organic Polymer  
Akitomo TACHIBANA, Shigeru ISHIKAWA, Wataru SAHARA and Tokio YAMABE / Can. J. Chem., 70(1992)427
- 247: A Quantum Chemical Study of Interchain Hopping Model of Negatively Charged Solitons in Polyacetylene  
Akitomo TACHIBANA, Shigeru ISHIKAWA, Yoshihiro ASAI, Hideki KATAGIRI and Tokio YAMABE / Int. J. Quant. Chem., 41(1992)461
- 248: Finite-Size Dimensional Analysis of the Superconducting Vibronic Interaction

- Akitomo TACHIBANA / Int.J.Quant.Chem., 41(1992)273
- 249: The Bond Nature and Reactivity of Silicon Compounds  
Akitomo TACHIBANA, Susumu KAWAUCHI and Tokio YAMABE /  
Rev.Heteroatom.Chem., 6(1992)76
- 250: On the Redistribution of Electrons for Chemical Reaction  
Systems  
Akitomo TACHIBANA and Robert G.PARR /  
Int.J.Quant.Chem., 41(1992)527
- 251: External Field Effects for Chemical Reaction  
Akitomo TACHIBANA, Susumu KAWAUCHI and Masaya YAMATO /  
Trends.Phys.Chem., 3(1992)7
- 252: Dynamic Stability of Silacarbony Ylide  
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Iwao OKAZAKI and Tokio  
YAMABE / Int.J.Quant.Chem., 42(1992)929
- 253: Spontaneous Pair-Bond Scission Reaction between SiH<sub>4</sub> and F<sub>2</sub>  
Akitomo TACHIBANA, Koichiro YAMAGUCHI, Susumu KAWAUCHI and  
Tokio YAMABE / Chem.Phys.Lett., 199(1992)281
- 254: XANES and EXAFS Study in (R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>-DCNQ1)<sub>2</sub>Cu  
Kokichi OSHIMA, Takashi DOI, Hiroshi MARUYAMA, Hironobu MAEDA,  
Hitoshi YAMAZAKI, Reizo KATO, Akiko KOBAYASHI, Toshio NAITO  
and Hayao KOBAYASHI / Jpn.J.Appl.Phys., 32(1993)824
- 255: Rotamers of the 1-Phenylethylamine Ligand in *trans*-  
Bis(Imidato)Bis(1-Phenylethylamine)Copper(II) Complexes, Where  
Imidato=3,3-Dimethylglutarimidato, Hydantoinato and  
Succinimidato Ligands  
Hiroshi SHIMOMURA, Seiko KOMORITA, Hiro KUMA and Yoshihiko  
KUSHI / Inorg.Chem.Acta., 206(1993)201
- 256: Rotamers of 1-Phenylethylamine Ligands in (R,S)- and (S,S)-  
*trans*-Bis(Succinimidato)- Bis(1-Phenylethylamine)Palladium(II)  
Complexes  
Hiroshi SHIMOMURA, Seiko KOMORITA, Hiro KUMA and Yoshihiko  
KUSHI / Chem.Lett., (1992)913
- 257: Synthesis and Characterization of Trinuclear Metal Complex  
Showing Helical Chirality  
Tatsuya KAWAMOTO and Yoshihiko KUSHI / Chem.Lett., (1992)297
- 258: Helical Bis[2-(Ferrocenylmethyleneamino)Benzenethiolato]  
Metal(II) Complexes (M=Ni, Zn or Pd) and a Related Mercury(II)  
Complex

- Tatsuya KAWAMOTO and Yoshihiko KUSHI / J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1992) 3137
- 259: Ab Initio Molecular Orbital Study of Nitrogen-Containing Polyenes with Donor-Acceptor Substituents: Dipole Moment and Static First Hyperpolarizability  
Tetsuya TSUNEKAWA and Kizashi YAMAGUCHI / J.Phys.Chem., 96(1992)10268
- 260: Theoretical Studies of CT Ferromagnets and Ferrimagnets: Metallocenium-TCNE Complexes  
K.YAMAGUCHI, M.OKUMURA, T.KAWAMURA, T.NORO and K.NAKASUJI / Mol.Cryst.Lig.Cryst., 218(1992)229
- 261: A Proposal of New Organic Third-Order Nonlinear Optical Compounds. Centrosymmetric Systems with Large Negative Third-Order Hyperpolarizabilities  
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem.Phys.Lett., 206(1993)285
- 262: A Theoretical Explanation of the Organic Ferromagnetism in the  $\beta$ -Phase of Para-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide  
M.OKUMURA, K.YAMAGUCHI, M.NAKANO and W.MORI / Chem.Phys.Lett., 207(1993)1
- 263: High-Spin Ion Radicals of Polyenes and Polyamines. A MO Theoretical Study  
K.YAMAGUCHI, M.OKUMURA, J.MAKI and T.NORO / Chem.Phys.Lett., 207(1993)9
- 264: Theoretical Study of Organic Magnetisms: Nitronyl Nitroxide and Related Species  
Mitsitaka OKUMURA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Computer Aided Innovation of New Materials II, (Ed.by M.DOYAMA et al)Elsevier, (1993)1785
- 265: Ab Initio Calculations of Nonlinear Optical Properties of Silicon Germanium Compounds  
M.NAKANO, T.YOSHIDA, M.OKUMURA, T.TSUNEKAWA and K.YAMAGUCHI / Computer Aided Innovation of New Materials II, (Ed.by M.DOYAMA et al)Elsevier, (1993)221
- 266: Theoretical and General Aspects of Organic Peroxides  
Kizashi YAMAGUCHI, Kazuhiro TAKADA, Yoshio OTSUJI and Kazuhiko MIZUNO / Organic Peroxides, (Ed.by W.ANDO) John Wiley & Sons, (1992)1



- 267: 生体膜のパターン形成  
関村利朗  
数理科学 (1992)54
- 268: 大学院教育におけるパーソナルコンピュータを用いた分子軌道法の実習  
長岡伸一  
化学と教育 40(1992)600
- 269: 表面の第一原理的シミュレーション  
塚田 捷  
シミュレーション 11(1992)114
- 270: STM/STSの電子論  
塚田 捷
- 271: 計算物性物理のひらくシミュレーションの世界  
塚田 捷  
電学誌 112(1992)29
- 272: 走査トンネル顕微鏡と単一電子トンネル過程  
塚田 捷、渡辺 聡  
数理科学 (1992)10
- 273: ライブラリ・プログラムの紹介(9.4)  
—アルゴン・クラスターの動的過程  
北尾 修、大峰 巖、中西浩一郎  
京都大学大型計算機センター広報 25(1992)180
- 274: 高エネルギーイオンインプランテーションに於ける電子的阻止能  
中川幸子  
Beams (1992)309
- 275: 遷移金属錯体の電子状態と金属核NMR化学シフトの電子メカニズム  
杉本 学、中辻 博  
Organo Mtallic News (1992)63
- 276: 分子動力学およびモンテカルロシミュレーション  
岡田 勲、岡崎 進  
工業材料 40(1992)14
- 277: 2つのイーデン表面の衝突により生じた境界面の自己—アフィン性  
太田康仁、宮島佐介、西原 宏  
総合工学 5(1993)21
- 278: 原子力システム用超耐熱モリブデン基合金の設計  
加藤真人、加納茂樹、井上聡、一色泰志、斉藤淳一、吉田英一、森永正彦  
日本金属学会誌 57(1993)233
- 279: 電子論によるCr—Moフェライト鋼の相安定性予測  
江崎尚和、森永正彦、楠 和憲、土田 豊

- 鉄と鋼 78(1992)1377
- 280: C100とOC10の構造と解離に関する理論的研究  
水上善博、川嶋宗継、山下晃一  
滋賀大学教育学部紀要 自然科学・教育科学 (1992)7
- 281: 分子軌道理論による合金設計  
森永正彦、村田純教、江崎尚和  
日本金属学会会報 31(1992)599
- 282: 計算はどこまでできるか  
山口 兆、田中 皓、吉田 健  
化学総説 非線形光学のための有機材料 (1992)43

2. 2プロジェクト別論文別刷提出状況（平成5年6月末現在）

<コード>	<名前>	<メソ数>	<論文数>	<論文番号>
AA0	諸熊 奎治	8	13	128, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 164, 165, 166, 238
AA2	奥西 みさき	1	16	56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 240
AA5	磯邊 清	4	0	
AA6	北浦 和夫	2	3	31, 159, 180
AB1	森 健彦	3	11	83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 195
AC7	花崎 一郎	9	0	
AD4	中村 宏樹	7	0	
AD7	吉原 經太郎	4	1	161
AE6	那須 奎一郎	4	0	
AE8	大峰 巖	7	3	154, 173, 273
AF0	北川 禎三	4	0	
AG1	磯山 悟朗	2	0	
AH0	丸山 有成	4	5	86, 87, 88, 91, 92
AK0	森田 紀夫	3	0	
AK7	薬師 久弥	4	0	
AL7	Feliu Maseras	1	1	160
AL8	山下 敬郎	4	7	75, 89, 192, 193, 194, 195, 196
AM1	阿波賀 邦夫	3	0	
AM2	中筋 一弘	7	1	260
AM3	大瀧 仁志	5	5	123, 124, 125, 126, 127
ANO	Fred Mies	1	0	
A01	田中 晃二	6	0	
A02	Jerzy MOC	1	0	
A03	鈴木 薫	1	0	
A06	大嶋 孝吉	1	0	
A07	James L. Anchell	1	0	
A09	吉田 明	1	0	
AP0	Djamal Musaeu	1	0	
AP2	松浦 博厚	1	1	122
AP5	Sunggul Lee	1	0	
AP6	高橋 保	2	0	
AP7	鎌田 雅夫	3	0	
AP8	橋本 健朗	1	0	
AQ1	Jerzy Gorecki	1	0	
AQ3	許 宗栄	1	0	
AQ4	Riehl Jean-Frederic	1	0	
AQ5	何 紹仁	1	0	
AQ6	Philip Jewsbury	1	0	
AQ7	加藤 重樹	1	0	
AQ8	山下 晃一	1	4	238, 239, 240, 280
AQ9	加藤 立久	1	0	
AR0	安積 徹	1	0	
AR1	澤田 清	3	0	
AR2	齋藤 修二	4	1	240
AR3	福田 豊	2	0	
AR4	David Wales	1	0	
AR5	Serra Ramon	1	0	
AR6	A. Hammerich	1	0	
AR7	A. Mebel	1	0	
AR8	M. Cho	1	0	
AR9	李 加波	1	0	
AS0	A. Dedieu	1	0	
AS1	K. Stefanski	1	0	

<コード>	<名前>	<ノリ数>	<論文数>	<論文番号>
BA5	榊 茂好	1	1	210
BH6	藪下 聡	1	0	
BJ8	田中 秀樹	1	1	159
BL8	北原 和夫	2	0	
BO2	森 初果	1	3	89, 91, 92
BO8	青柳 睦	1	0	
BR6	鈴木 孝紀	2	1	75
BS0	上村 正康	1	0	
BS9	北尾 修	1	0	
BT1	鳥海 幸四郎	1	1	191
BT4	日野 照純	2	0	
BT5	綱島 滋	3	0	
BT6	天辰 禎晃	1	0	
BT7	Bernhard Weis	1	0	
BT8	山口 正	1	0	
BT9	中村 栄一	1	0	
BU0	伏木 誠	1	0	
BU1	常盤 広明	1	0	
BU2	齋藤 太郎	2	1	187
BU3	小澤 芳樹	1	0	
CA4	郷 信広	17	0	
CA7	川村 尚	2	1	90
CA8	片岡 洋右	4	6	99, 100, 101, 102, 103, 104
CB1	田仲 二朗	2	3	12, 13, 183
CB2	梅山 秀明	5	0	
CB4	妹尾 康喜	1	0	
CB7	笛野 高之	4	1	188
CB8	生田 茂	2	1	252
CC0	藤本 博	8	0	
CC1	津田 穰	6	2	168, 169
CC2	中辻 博	13	17	134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 275
CC7	浅田 寿生	3	6	221, 222, 223, 224, 225, 226
CD0	中西 浩一郎	13	3	95, 96, 273
CD1	岡田 勲	6	8	186, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 276
CD2	榊 茂好	4	3	211, 212, 213
CD5	西本 吉助	9	0	
CD7	小西 英之	3	0	
CE0	佐々木 不可止	11	3	260, 263, 282
CE2	酒井 章吾	2	3	36, 72, 73
CE6	平尾 公彦	4	1	171
CG1	鈴木 哲	2	0	
CG9	相田 美砂子	3	0	
CH5	尾中 証	1	0	
CH8	森永 正彦	8	7	216, 217, 218, 219, 278, 279, 281
CJ6	大澤 映二	11	2	175, 190
CK0	櫻井 実	3	4	24, 25, 241, 242
CK1	今村 詮	7	0	
CK2	細矢 治夫	4	1	229
CK6	高木 達也	2	1	71
CK9	伊藤 礼吉	3	0	
CL4	田中 文夫	1	1	214
CL6	寺倉 清之	10	2	221, 222
CL7	志田 忠正	5	0	
CL8	山本 正夫	5	0	
CN5	山口 豪	2	3	131, 132, 133
CO1	後藤 良宣	3	0	

<コード>	<名 前>	<引数>	<論文数>	<論文番号>
CO3	秦野 甯世	1	1	228
CO5	山辺 信一	1	1	74
CO6	広田 穰	2	7	172, 173, 174, 175, 176, 177, 178
CP5	吉川 研一	2	0	
CP7	高橋 憲助	4	3	203, 204, 205
CP9	吉川 典彦	3	0	
CQ2	岡本 宏	2	0	
CQ6	寺田 幸正	1	0	
CR4	岩田 末廣	12	3	4, 5, 6
CR7	本多 満男	1	0	
CS1	小林 久芳	2	0	
CS3	山邊 時雄	8	12	89, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253
CS5	酒井 嘉子	3	4	234, 235, 236, 237
CT5	影本 彰弘	11	0	
CU5	稲垣 都士	6	0	
CV5	須藤 進	2	0	
CV6	塚田 捷	6	16	20, 21, 22, 23, 105, 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 269, 270, 271, 272
CW7	小浦 延幸	3	0	
CY2	仲野 義晴	1	0	
CY6	宇野 文二	1	1	152
CY7	中川 邦明	1	1	34
CZ0	徳江 行雄	2	0	
CZ4	安藤 勲	5	0	
DA2	堀 憲次	3	5	26, 27, 28, 29, 30
DA8	能勢 修一	11	0	
DB1	山川 仁	2	0	
DC4	井上 博之	1	0	
DC6	村上 幸夫	4	0	
DC7	持永 純一	6	0	
DD6	喜多 雅一	6	5	51, 52, 53, 54, 55
DD8	湊 敏	1	0	
DE3	正村 眞佐雄	1	1	94
DE9	酒井 治	5	5	117, 118, 119, 120, 121
DF6	田隅 三生	8	2	122, 189
DF8	田地川 浩人	4	3	231, 232, 233
DG2	阿部 康夫	1	0	
DG5	柳瀬 章	5	0	
DG7	橋本 正人	2	0	
DH3	大野 稔彦	1	0	
DI2	鳥山 和美	2	1	130
DI8	円谷 和雄	12	1	163
DI9	森田 明弘	9	1	247
DJ1	赤坂 洋一	3	1	150
DJ2	里子 允敏	2	0	
DJ5	田浦 俊明	1	0	
DJ7	石田 俊正	1	1	179
DK0	浅井 美博	4	0	
DK2	手木 芳男	1	0	
DK3	和田 靖	5	0	
DK4	高橋 博彰	3	0	
DK7	菅田 宏	1	0	
DK8	斎藤 俊和	1	0	
DL4	中川 幸子	1	3	97, 98, 274
DM0	山崎 巖	7	0	
DM3	野村 浩康	2	0	
DM5	大久保 捷敏	4	2	212, 213

<コード>	<名前>	<ノル数>	<論文数>	<論文番号>
DM8	神戸 宣明	5	0	
DM9	柏木 浩	8	2	170, 228
DNO	伊藤 澄子	1	3	184, 185, 186
DN5	石井 晃	4	4	15, 16, 17, 18
DN7	大川原 正	3	0	
DN9	浅野 攝郎	4	0	
DO4	山岸 皓彦	1	0	
DO8	加藤 博史	1	0	
DP1	星野 忠次	2	0	
DP6	長岡 伸一	4	4	31, 32, 33, 268
DP8	小野 昱郎	6	10	40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49
DP9	高谷 秀正	3	0	
DQ0	山本 茂義	1	2	170, 171
DQ2	土井 正男	8	8	99, 102, 103, 104, 206, 207, 208, 209
DQ3	川崎 恭治	2	6	76, 77, 78, 79, 80, 81
DQ5	谷口 節男	3	1	74
DQ7	大槻 義彦	5	0	
DQ8	渡辺 信一	3	0	
DQ9	加藤 昌子	2	1	82
DRO	松澤 通生	3	3	8, 9, 10
DR3	野々山 信二	1	2	14, 220
DS2	葛谷 昌之	2	1	151
DS3	小中 重弘	11	2	115, 116
DR4	平山 昌甫	1	0	
DS5	加賀 裕之	2	0	
DS7	村井 利昭	4	0	
DS8	馬越 啓介	1	0	
DT0	斉藤 理一郎	2	1	3
DT1	大作 勝	1	1	128
DT3	青木 克之	1	0	
DT5	川原田 洋	2	0	
DT7	中村 泰彦	1	0	
DT9	篠原 厚	4	0	
DU0	大塚 讓	2	0	
DU1	平井 國友	1	1	215
DU3	大西 勲	3	0	
DU5	中村 栄一	3	2	156, 164
DU6	島 信幸	3	0	
DU7	斉藤 晃	10	0	
DV1	権藤 恭彦	1	1	129
DV2	松下 信之	1	0	
DV3	岡 與志男	2	1	7
DV4	増田 秀樹	2	2	90, 125
DV5	吉田 弘	3	1	122
DV6	足立 聡	4	1	167
DV7	横川 敏雄	3	0	
DWO	町田 一成	2	2	181, 182
DW3	林 慎一郎	3	0	
DW4	中村 晃	2	0	
DW9	難波 徳郎	1	0	
DX0	笹井 理生	1	2	153, 154
DX2	高橋 公也	3	0	
DX6	藤原 毅夫	4	0	
DY0	辻 知章	3	0	
DY1	浜渦 允紘	1	0	
DY2	山本 隆	2	1	19
DY3	西館 数芽	5	0	

<コード>	— <名 前>	<メカ数>	<論文数>	<論文番号>
DY4	長村 吉洋	2	0	
DY5	清水 正義	1	0	
DY6	財満 鎮明	3	0	
DY7	山口 兆	5	9	259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 282
DY8	宇田川 康夫	4	0	
DY9	弓削 秀隆	1	0	
DZ0	樋高 義昭	3	0	
DZ1	高木 光司郎	2	0	
DZ2	岡 勝仁	2	0	
DZ3	伊藤 克子	2	0	
DZ4	別府 良孝	1	1	227
DZ5	久司 佳彦	2	1	35
DZ6	岩村 秀	3	0	
DZ7	広瀬 有志	1	0	
DZ8	金子 豊	1	0	
DZ9	久保園 芳博	1	0	
EA0	水上 善博	1	1	280
EA1	廣田 榮治	1	0	
EA2	寺井 章	1	0	
EA3	中島 清彦	1	0	
EA4	谷木 靖	1	0	
EA5	梅本 公子	1	0	
EA6	川上 淳	1	0	
EA7	鈴木 哲夫	1	1	245
EA8	坂間 弘	4	0	
EA9	松本 圭司	1	0	
EB0	鶴浦 啓	1	0	
EB1	小島 秀夫	2	0	
EB2	辻 孝	2	0	
EB3	大西 洋	4	1	161
EB4	荒川 透	1	0	
EB5	錦織 紳一	1	0	
EB6	中村 正人	1	1	113
EB7	矢ヶ崎 篤	1	0	
KA4	品川 泰子	1	0	
KA7	寺田 弘	3	1	50
KA9	物井 宏之	1	0	
OA6	上野 孝治	3	0	
OA7	伊藤 繁	2	0	
QA6	関村 利朗	6	4	11, 230, 267, 277
QA8	磯貝 芳徳	1	0	

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート 1993年12月発行

No. 14 (1992年4月～1993年3月)

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター

〒444 愛知県岡崎市明大寺字西郷中38番地

電話 <0564> 55-7462 (ダイヤルイン)