



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

No.7

昭和60年4月～昭和61年3月

I 部

目 次

寄 語	京都大学工学部助手 中辻 博	1
1. 新システムの目標性能達成をめざして		
	分子研電子計算機センター 柏木 浩	2
1.1 新システムの打上から一次軌道に乗せるまで		2
1.2 達成された目標 — メモリ空間の拡大		3
1.3 達成された目標 — 入出力の高速化		3
1.4 CPU速度の目標到達後のイメージ		5
2. 新システムの特徴と利用方法		9
2.1 新システムの特徴		9
2.2 周辺機器		11
2.3 ソフトウェア		13
2.4 M-680HとS-810/10の両プロセサをともに使用するジョブの使い方		24
2.5 新しいジョブスケジュールとその下での主記憶(基本領域, 拡張領域), 拡張記憶装置(ES)およびパラレルI/Oの使い方		25
2.6 その他の運用について		30
3. 一般報告		32
3.1 スーパーコンピュータ・ワークショップ		32
3.2 分子研ライブラリプログラムの収集と開発		33
3.3 データベース開発状況		42
3.4 プログラム相談		43
3.5 研究会・学会報告		43
4. 昭和60年度稼動状況および利用状況		44
4.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数		44
4.2 システム稼動状況		44

4.3	CPU時間	45
4.4	ジョブ件数	46
5.	速報抜粋 — 速報 (No. 38 ~No. 42) —	47
6.	資料	54
6.1	センター関連組織	54
6.2	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規則	55
6.3	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運営委員会規則	56
6.4	電子計算機センター運営委員会委員	57
6.5	電子計算機センター職員 (昭和61年6月現在)	57
6.6	建物図	58
6.7	応用プログラム相談員一覧	59
6.8	端末設置状況 (昭和61年5月現在)	59
6.9	マニュアルの紹介と購入方法	60

楽 士 と 楽 想

京都大学工学部助手 中 辻 博

ベートーベンの交響曲の中でどれが一番好きかと聞かれると、「第七番」と答える人が意外と多い。ベートーベン自身もこの作品には相当自信があったようで、「今まで書いたどの曲よりも秀れた作品」と言ったという。パウル・ベッカーは「第七は高い山へ登る努力の表現」と評しているが、その旋律の調べとリズムの躍動には、聞く者の心を昇華させ、将来の歓喜を予想させるものがある。分子科学研究所のセンターレポートも第七集を迎え、我が国の計算機科学も定着した観がある。将来の展開が楽しみである。

計算機を楽器にたとえたとすれば、我々は楽士であり、ここにお届けしたレポートはさしずめ器楽曲のコンサートと言ったところであろうか。ひと頃のように、トンチンカンな音を出して聴衆の失笑を買うといった場面もなくなり、いろいろな楽士のキャラクターを楽しむことができるようになった。優美な旋律を追い求める人、荘重な響きを奏でる人、豪快な鳴らしっぷりを楽しんでいる人、いや、鳴らし続けることに意味があるのだという人、さまざまである。このコンサートを聴いてまず感じることは、正直、わが楽団もやるじゃないかという誇りであろう。これだけのレベルの研究を、これだけまとまって毎年出すことのできる力というのは、たいしたものである。分子研の計算機センターへの国の投資額は、国の研究予算の中ではごく僅かなものでしかないけれど、それをこれだけのものに育てあげている力は、まことにたいしたものである。分子研の計算センターと全国の分子科学者とのこの共同事業に、私達は拍手を惜しまない。

人間というのは欲の張った動物で、欲を言えばきりがないが、このコンサートにも一つ物足りないところがある。それは“芸術性”とでも言おうか？ 確かにそつなく一応のレベルをこなすことが出来るようになり、それなりに楽しいコンサートだが、感動に乏しい。皆んなの使っている弦や弓に国産が殆んどないせいだろうか？ そればかりではなさそうである。最も大きな原因は、曲を演奏している楽士が、そもそも自分の曲に感動していないためであるらしい。どうも既製の練習曲まがいの曲を弾きなれてしまっているためであるらしい。楽士にとって楽想はいのちである。弾くまえに、よくよく想を練りたいものである。

最近の科学の戦線の拡大とともに、理論を必要とする分野は急激にひろがっている。計算機の飛躍的な進歩は、理論の可能性を無限におし上げようとしている。心に血を流して書かれた楽想は、すぐれた楽士の手と楽器をへて、聴く者を深い感動にみちびかずにはおかない。分子科学研究所にも、大規模なパイプオルガンが入るらしい。優れた楽想がそのパイプラインを突き抜けるときの重厚にして軽快な響きを楽しみにしているのは私一人ではあるまい。その楽の音がろうろうと響きわたるであろう次のセンターレポートが、今から待たれるゆえんである。

1. 新システムの目標性能達成をめざして

分子研電子計算機センター 柏木 浩

1.1 新システムの打上から一次軌道に乗せるまで

新システムの立上は人工衛星の打上に似ている。爆発して灰燼に帰すというようなことこそないが、短期間になるべく高い軌道に正確に乗せなければならない点では同じである。一昨年の中頃から忙殺されるような日々が続いたが、新システムもようやく軌道はずれたり速度が足らなかつたりという初期不良がなくなって一息ついたところである。

ここで、日夜を忘れてシステムの構築と運用に努めてくれた日立の皆さんとセンター職員に御苦労様を言わせていただきたい。一緒に軌道の上をふらふらと迷走したユーザの皆さんも御苦労様。物事の出来不出来については色々の評価もあるが、それは別にして、多勢の人達の一人一人の誠実な仕事ぶりでここまで来たことを強調したい。センター職員は調査、機種選定、システムの構築、運用に4～5年の年月をかけた。分子研担当のS Eの諸君は、12月から5月までの間、およそ4週間分の夜間作業を含め連日のハードワークを続けた。特に年末年始の休日は1月1日だけ、5月の連休はまったくなくなってしまった。日立の各工場のエンジニア、特にソフトウェア工場のエンジニアは、分子研からの要求に対応し、期日に間に合わせ、発生する障害を排除するために、これまた過大な労力を求められたにちがいない。ユーザの皆さんもフライトをあびる舞台には出ない熱心で誠実な努力のあることを知っておいていただきたい。

新システムの目標はコンピュータメーカー各社の現実のレベルに比べかなり高いところに置いた。そのためまだかなりの部分が目標性能に達していない。スカラ性能がM-200Hの5倍以上、ベクトル性能が1.5 GFLOPS以上のスーパーコンピュータ上位機種は来年の初夏に導入される。高性能で使い易いコンパイラやアナライザは今年の秋から来春になる。所内ネットワークが充実するのは今年の秋以降になる。マンマシンインターフェースについては目標性能（定量的には定義が難しいが）に近づくのは来年の後半になりそうである。処理速度で言えば、スーパーコンピュータ上位機種の導入をもって新システムの目標到達と見なせるだろう。初期目標にはほぼ到達したのはメモリ空間の拡大である。処理速度の面で、これまでにはほぼ目標値に到達しているのは入出力速度である。まずメモリ空間の拡大について紹介し、次に入出力の性能について実測データを示しながら、来年の初夏に全体の処理速度がどの程度のものになるか予測してみよう。

1.2 達成された目標 — メモリ空間の拡大

メモリ空間は表 1.1 に見られるように飛躍的に拡大した。主記憶はハードの総容量が増えただけでなく、31 ビッドアドレス化によって 16 MB を越える領域にデータを置きプログラムを走らせることができるようになった。また、ジョブスケジュールの新方式により実記憶をジョブに効果的に分配できるようになった。この結果、一つのジョブが利用できるメモリ空間の上限が 7 MB から 66 MB (S-810) へ拡大した。

表 1.1 旧システムから新システムへのメモリ空間の拡大

	旧システム	新システム
主記憶 総量	32 MB	192 MB
	ジョブ最大	66 MB
拡張記憶 総量	0	1024 MB
	ジョブ最大	768 MB
パラレル IO ディスク 総量	0	40 GB
	ジョブ最大	~10 GB
通常 IO ディスク 総量	33 GB	45 GB
	ジョブ最大	~10 GB
光ディスク 総量	0	86 GB
	ジョブ最大	2.6 GB 以上

メモリ空間の拡大は質的にも行われ、拡張記憶、パラレル IO ディスク、光ディスクなどが新たに設けられた。前の二つは次節でふれることにして、まったく新種のメモリである光ディスクについて簡単に紹介しよう。画期的な点はプロジェクトごとに 2.6 GB 分 (1 枚) を常時システム上に置けることである。これは磁気テープ約 20 本をいつもマウントしておくのに等しい。従って電話端末と組合わせて使えば、分子研へわざわざやってくる回数をずっと減らすことができるはずである。遠隔地ユーザのコンピュータ利用の形態を変えてしまうだろう。

各種のメモリ空間の拡大は、より高速な計算、より大規模な計算を実現するためのベースであり、ユーザのプログラミングの労力やユーザ自身の移動の時間を削減するだろう。

1.3 達成された目標 — 入出力の高速化

入出力 (IO) 高速化の目玉は拡張記憶 (ES) とパラレル IO (PIO) である。スーパーコンピュータ

タのトータルな目標速度はM-200 Hのおよそ50倍である。それを実現するための4本の柱がスカラプロセッサ、ベクトルプロセッサとここに挙げる二種類のIO装置である。

拡張記憶は主記憶と同じような半導体メモリであるが、ディスク同様の使い方をする。現在1GB実装され、一つのジョブで最大768MBまで利用することができる。ハードのIO速度は500MB/secであるが、入出力制御のCPU時間がかかるので表1.2のような性能になる。

表1.2 IO SPEED OF EXTENDED STORAGE (ES)
(23472 BYTE) × 10000 TIMES WRITE AND READ
SEQUENTIAL ACCESS ON S-810

	DISK (SEC)		ES (SEC)	
	CPU	E-TIME	CPU	E-TIME
	5.10	675.72	2.53	2.55
	5.10	737.66	2.53	2.55
	5.11	711.43	2.53	2.55
	5.14	1236.63	2.53	2.54
AVERAGE RATIO	5.11	840.36	2.53 2.0	2.55 329.6

これは23KBのレコードを入力出力合わせて2万回行うIOばかりのジョブのデータである。多重ジョブの環境下で同じジョブを4回走らせた。拡張記憶ではCPU時間、実行時間ともにほとんど変動がなく、184MB/secの性能が出ている。ディスクの場合にはIOの際にCPUを他のジョブに明け渡すが、拡張記憶ではそのようなことがないので、ディスクの330倍も実行時間が短い。単一のIOで比較すると拡張記憶はディスクに比べ88倍速いというデータが得られている。

拡張記憶はこのように高速でランダムアクセスも得意であるが、作業用に限られ今のところ768MBまでしか使えない。そこで容量が大きく保存もできるパラレルIOの機構を準備した。分子研のパラレルIOディスクセットは16本のチャンネルと40GBのディスクから構成されている。1個のデータセットを16本のチャンネルを用いて並行IOを行う他に、レコードの連続IOのため3倍高速になるコマンドチェーンの機能を持っている。従って、パラレルIOは48倍高速になるはずである。表1.3に示すように、5バッファで46倍という実測値が得られた。標準値のバッファ数2の場合には表1.2から判るように28倍になる。このような高性能、多容量のパラレルIOディスクセットは世界で唯一である。

表1.8 PARALLEL IO TEST ON S-810/10
(23476 BYTE)×1200 TIMES WRITE

E-TIME (SEC) MAGNIFICATION			
1 S-2 B	39.55	1	
1 P-2 B/C	12.20	3.24	1
1 P-5 B/C	12.27	3.22	1
16 P-2 B/C	1.41	27.97	8.63
16 P-5 B/C	0.86	46.07	14.30
1 S: SEQUENTIAL		2 B: 2 BUFFER	
1 P: 1 PARALLEL		5 B: 5 BUFFER	
16 P: 16 PARALLEL		/C: COMMAND CHAIN	

1.4 CPU速度の目標到達後のイメージ

それではこのような高速IOの効果は実際のプロダクションランではどのように現われるだろうか。Ab initio SCF MO計算のプログラムJAMOL3を用いた図1.1の鉄ポルフィンと鉄フタロシアニンの結果が表1.4である。紺屋の白袴とはよく言ったもので、自分のプログラムのことはいつも後まわしになり、ようやくIO回数の削減とパラレルIOへの適合化が終ったところで、ベクトル化はまだこれからである。表1.4の計算では直接アクセスファイルに拡張記憶を、順アクセスファイルにパラレルIOを割当て、なるべくすいている時に走らせた。両方ともほとんど多重で走ったようである。特に鉄ポルフィンの場合にはCPU時間と実行時間の差がわずか一分である。このジョブのIO回数は約4万回で、普通のディスクによるIO時間は30分弱と推定されるから、新IOの効果は著しい。多重ジョブの環境下ではIOが速すぎてもったいないように思われる。CPU時間がずっと短くなった時に新IOはほんとうの効果を表わすはずである。

表1.4 分子軌道計算における拡張記憶とパラレルIOの効果。プログラムはJAMOL3, パラレルIOのバッファ数は2。鉄フタロシアニンの場合, 1個のファイルのみ通常のディスクを用いている。

<FE-PORPHINE>		184 CGTO 'S	
COMPUTER S-810	CPU (MIN) 30	E-TIME(MIN) 31	RATIO 1.0
DIRECT: ES, SEQUENTIAL: PIO			
<FE-PHTHALOCYANINE>		284 CGTO 'S	
COMPUTER S-810	CPU (MIN) 79	E-TIME(MIN) 90	RATIO 1.1
DIRECT: ES, SEQUENTIAL: PIO			

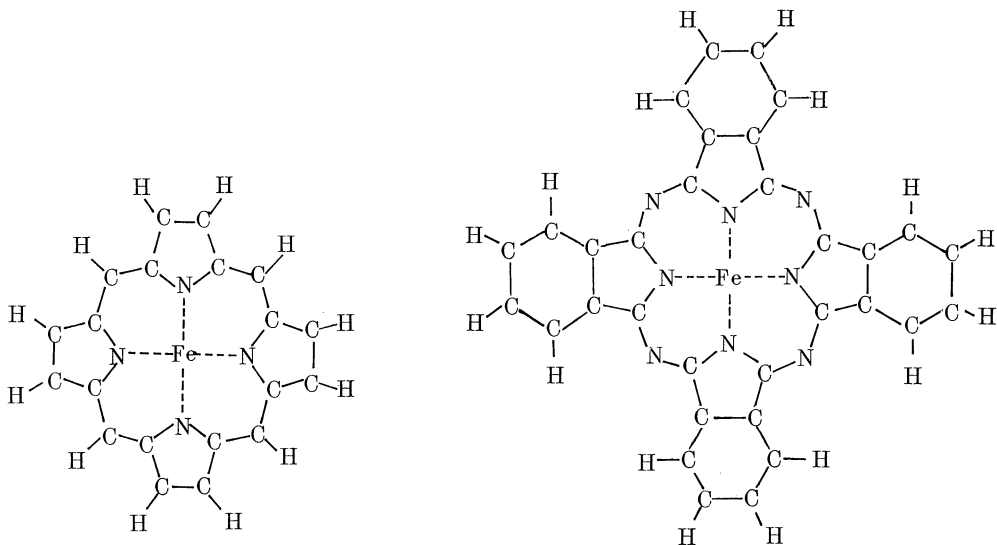


図 1.1 鉄ポルフィンと鉄タロシアニン

図 1.2 を見ていただきたい。表 1.4 の鉄ポルフィン計算の CPU 時間を過去から来年までプロットしたものである。実行時間はスケールが合わないので数値で記入してある。1987 年、すなわち来年になるとスーパーコンピュータ上位機種 S-XXX が入り、JAMOL 3 もたぶんベクトル化して JAMOL 4 になるだろう。労力のかげ方次第であるが、鉄ポルフィンの CPU 時間は 3 分位になるだろう。それに IO 時間 1 分を加えて 4 分というのが実行時間の予測である。さらに努力して CPU 時間が 1 分にでもなれば IO 時間の短かさがもっと生きてくる。鉄ポルフィンももはや小さな分子—これが新システムが目標性能に達したときのイメージである。

図 1.2 の 1975 年の北大での計算は鉄ポルフィンでなくコバルトポルフィンであるが、計算の規模はほとんど同じである。この時の実行時間すなわち計算を始めてから分子軌道を得るまでの時間が諸々の制約によりおよそ 2 年。1979 年に分子研センターを発足させた際に諸々の制約の大半を取除いた。1979 年から 1986 年までは皆さんの御存知の通りの推移である。プログラムについては、1975 年の JAMOL 2 から 1979 年の JAMOL 3 へは大幅に改善したが、その後は CPU 速度についてはプログラム上の大きな改善はない。図 1.2 に示されているように 1975 年から 1987 年は計算化学の激変の時代である。CPU 時間で 2 百分の 1、実行時間で 26 万分の 1、それでもなお計算化学はこれからもっと大きな変化に向おうとしているのである。

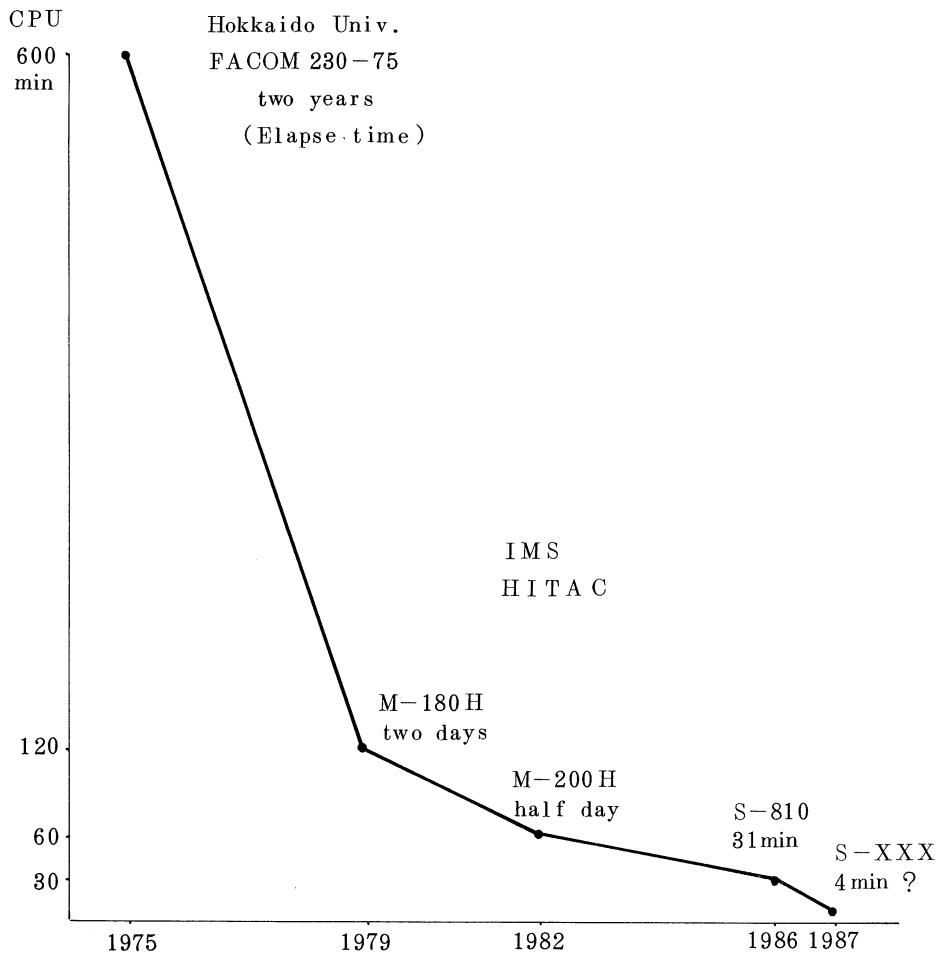


図 1.2 CPU時間と実行時間 (Elapse time) の短縮

JAMOLプログラムによる鉄ポルフィンの ab initio SCF MO 計算。但し1975年の計算はコバルトポルフィン。計算時間の短縮はハードウェアの向上とプログラムの改善による。

恒例に従い最後にセンター発足以来の利用者数とCPU時間の推移を表1.5にして示した。図1.2と見比べると興味深い。

表 1.5 利用者数とCPU時間の推移

		53 年度	54 年度	55 年度	56 年度
計 算 機 シ ス テ ム 運 転 方 式		M-180 2 台 3 ヶ月 有 人	M-180 2 台 9 月から無 人	M-200H M-180 200H無 人,180有 人	M-200H,M-180 疎 結 合 無 人
利 用 者 数					
機 構 内 a		48	70	69	91
機 構 外		107	254	325	330
合 計		155	334	394	421
稼 動 時 間		1,087	6,071	6,553	6,721
利 用 者 申 請 申 許 請 問	(200H基準) 申 請	929	4,666	11,033	10,230
	申 許	816	3,171	7,427	8,306
	使 用	485	2,253	4,583	5,929
総 使 用 C P U 時 間 c		509	2,405	5,405	6,320
ジ ョ ブ 処 理 件 数 c		41,521	155,980	183,840	214,847
ライブラリプログラム 新規登録数		0	20	43	20
データベース 新規登録数		0	2	0	0
センター使用論文数 d		0	24	93	118

		57 年度	58 年度	59 年度	60 年度
計 算 機 シ ス テ ム 運 転 方 式		M-200H 2 台 疎 結 合 無 人	同 5 7 年度	同 5 7 年度	(~11月)同57年度 (1月~M-680H S-810/10)
利 用 者 数					
機 構 内 a		94	102	110	130
機 構 外		375	426	446	464
合 計		469	528	556	594
稼 動 時 間		6,305	6,170	6,316	6,016
利 用 者 申 請 申 許 請 問	(200H基準) 申 請	11,938	13,053	14,799	15,536
	申 許	10,141	10,091	10,768	12,080
	使 用	7,742	8,050	8,360	9,886
総 使 用 C P U 時 間 c		8,205	8,489	8,508	12,770
ジ ョ ブ 処 理 件 数 c		239,771	236,519	226,727	274,431
ライブラリプログラム 新規登録数		699	10	118	160
データベース 新規登録数		3	3	0	1
センター使用論文数 d		190	185	202	206

a : 機構内利用者数にはアイドル課題のための重複を含まない。

b : 申請および使用の詳細については4.1項を参照

c : ここでの値はCPU時間、件数ともにライブラリ開発、センター業務使用分などのすべてを含む。

d : センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたもの。

2. 新システムの特徴と利用方法

新システムではハードウェア、ソフトウェア、運用面のすべてに亘って大幅な充実が行われた。

ここでは中でも特に利用者に関わりの深い項目をピックアップして紹介・説明する。

2.1 新システムの特徴

当センターのシステムは昭和61年1月より図2.1.1に示すようにHITAC M-680HとS-810/10との疎結合マルチプロセサ(LCMP)システムに置き替わっている。

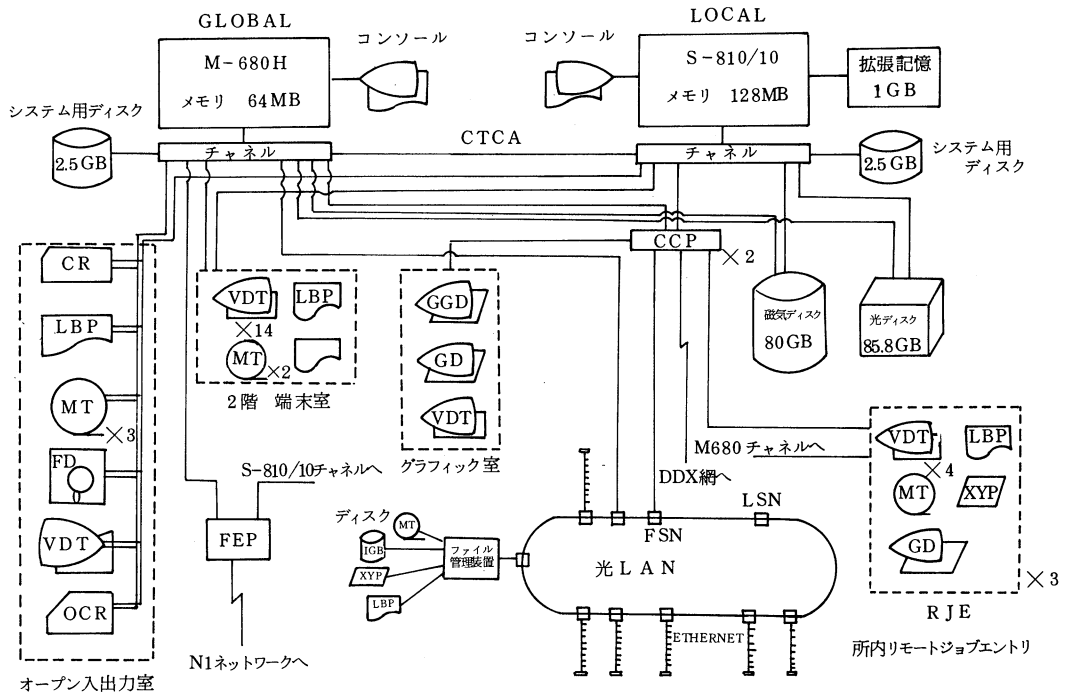


図 2.1.1 新システム 構成概念図

以下に本システムの特徴について述べる。

(1) 大きな主記憶容量

前システムM-200H×2の32MBに比べて合計192MBと6倍の主記憶容量を持っている。

M-680Hでは従来と同じ仮想記憶方式に加えて2GB(31ビットアドレッシング)の空間も扱えるよう

になる。また S-810/10はその高速性を生かすために実記憶方式で使用するようになるので 128 MBという大容量がついている。

(2) 拡張記憶 (S-810/10)

拡張記憶とはスーパーコンピュータの高速性を最大限に生かすために生み出された超高速の I/O を行うことのできる(ハード性能 500MB/S)補助記憶装置のことである。拡張記憶は作業用ファイルのために利用する。FORTRAN プログラムから READ, WRITE 文により利用できる。また、拡張記憶の確保は JCL あるいは OPEN 文にて行える。

入出力の実効性能は通常のディスク I/O に比較し約 80 倍であるが、多重ジョブの環境下でターンアラウンド時間が 300 分の 1 になったという例もある。

(3) 大きな磁気ディスク容量とパラレル I/O

磁気ディスクの合計容量は 85 GB であり前システムの 32 GB の約 2.5 倍になる。この内訳としてパラレル I/O 専用 40 GB, 一般入出力用 40 GB, システム 5 GB である。

パラレル I/O とは、CPU の高速性に比べてディスク I/O の低速性のネックを解消するために考案されたもので、1 データセットを複数のディスクに分散して並列に READ/WRITE を行う。このため入出力速度をディスクの分散台数(パラレル度)分に近い倍率まで上げることができる。さらに複数ブロックの先行入出力によって約 3 倍高速になる。新システムでは 16 のパラレル度なので、通常のディスク I/O に比べ最高 48 倍高速になる。テストプログラムの実行により 46 倍という値が実測されている。

パラレル I/O ディスクは作業用ファイル、短期保存ファイルとしての利用を考えている。

パラレル I/O の使用は JCL あるいは OPEN 文にて定義ができ、複数台のディスクに分散していても 1 個のファイルとして扱うことができる。

(4) 光ディスク

光ディスクは 1 枚に 2.6 GB もの情報を収容することのできる入出力媒体であり、現状のものは READ/WRITE はできるが、再書き込み(書き直し)はできない。当センターにはこの光ディスクを 32 枚、合計容量 83.2 GB をマウントできる光ディスクライブラリ装置が設置されている。光ディスクは 1 枚が 79,000 円で市販されている。光ディスクライブラリ装置は主に遠隔地ユーザにとって有用である。性能は平均アクセス時間 0.26 秒、最大転送速度 1.5 MB/S である。また、平均マウント時間は 9 秒である。

(5) ネットワーク

ネットワークについては大きく分けて次の 3 種類が利用できる。

① DDXパケット網 ② N1ネットワーク ③ 所内ネットワーク。特に①の DDXパケット網による TSSサービス（網間接続を含む）については遠隔地ユーザのために特に回線数、回線スピードなど今後大幅に充実していく考えである。②の N1ネットワークについては近い将来分子研の情報図書館と文献情報センターとの接続などを予定している。また、③の所内用ローカルエリアネットワーク（LAN）はループ内速度 32 MBPSの光ファイバケーブルを使った光 LANをメインとし、同軸ケーブルを使った ETHERNETをサブとして構成されている。光 LANと ETHERNETは 100KBPSのゲートウェイプロセッサ（GW）を介して接続される。

ETHERNET上には主に実験機器からのデータ収集のための端末が接続される。ホストコンピュータの M-680 Hとは 48KBPSの回線を利用してファイル転送などが行える。さらに 24時間の連続稼働のために光 LAN内に 1GBのディスク容量をもつファイル管理装置が設置されており、ここでは MT、レーザプリンタ、XYプロッタも利用できる。

ファイル管理装置とホストの M-680 Hコンピュータの間ではチャンネルインタフェースを介して高速ファイル転送が行える。

(6) TSS端末の性能向上とカット紙型レーザプリンタの分散配置

TSS端末はビットマップディスプレイとマルチウィンドを有する新端末が設置される予定である。（61年秋に導入の予定）。また新エディタとして画面エディタ ASPENが利用できる。

また小型のカット紙型レーザプリンタがセンター1・2階と RJEステーションに分散設置されているので図形を含む高品質の出力を容易に得ることができる。

2.2 周辺機器

(1) TSS 端末

- ① T560/20 タイプⅢ…………… 36台（ユーザオープン用は 14台）
- ② T560/20 MWS…………… 1台

両者とも漢字、図形、画像、カラーが扱え、フルスクリーンの新エディタ ASPEN、GKS準拠のグラフィックパッケージ KGRAF、BGRAFなどのソフトウェアが使用できる。

②の MWS（マルチワークステーション）には FAX、フロッピーディスク駆動装置（8インチ）が付いており画像データの入出力デバイスとしても用いることができる。

①の T560/20タイプⅢ端末は 61/11月にはカラービットマップディスプレイ付のニューワークステーション（2050）に置き替えられる予定である。

(2) レーザプリンタ

- いまままでのラインプリンタに替わってレーザープリンタには連続紙型（1台）とカット紙型（7台）が設置された。磁気カードによるデマンド方式をとる。
- A4連続用紙に出力する連続紙型レーザープリンタのメッセージクラスはD。比較的大量の出力を行うのに用いる。A4横のサイズの内紙を使用するので、縮小されて出力される。
- A4, B4, レターサイズなどのカット紙に出力するレーザープリンタのメッセージクラスはC。少量の出力および図形・画像（イメージ）の出力に用いる。A3横, A4縦横, B4縦横, レターなどのサイズがあり、ユーザが選択できる。
- コマンドのシスアウトクラスにD（連続紙）、またはC（カット紙）を指定するだけで出力することができる。ただし、バッチジョブから直接出力することは従来どおりできない。標準以外のサイズで出力するためには、LAM（レーザープリンタマネージャー）というソフトウェアが用意されている。

LAMでは

出力対象データセット

用紙サイズ

向き（縦, 横）

文字のサイズなど

を選択できるようになっている。

(3) 光ディスクライブラリ

利用申請が許可されている各プロジェクトは、50 MB（標準）分の光ディスクをいつでも使用することができる。これは共用光ディスクと呼ばれており、普通のディスクと同じように1つのボリュームに多数の利用者のファイルが混在している。また、希望すれば自分のプロジェクトだけで私有の1枚すべて（2.6 GB）を使用することができる。これは専用光ディスクと呼ばれており、大量のデータを扱うプロジェクトに許可される。光ディスクは1枚79,000円であり、ビットあたりのコストは磁気テープと大差がない。現在のところ光ディスクは書き直しができないが、大容量であることを考えると価値が大きい。

これらの光ディスクに対してプログラムやデータを読み書きするために光ディスク管理システム（ODM）が用意されており、操作についてはMTMとほぼ同じになっている。MTMと違うのは光ディスクのマウント/ディスクマウントが自動的に行われるために、遠隔地の端末からの使用ができることである。従来、ディスクデータセットのMTへのバックアップのため来所しておられた方もMTの代りに光ディスクを使えば、バックアップおよびリカバリのための来所の必要もなくなる。

(4) 高性能カラーグラフィックディスプレイ

高精細，多色のカラー画像を扱うことのできるタイプのグラフィックディスプレイとして，RAM TEK 9465がある。

インタフェースは高速とするためにチャンネルインタフェースとし，M-680H，S810/10の両方から接続利用できる。インタフェーススピードは約300KB/Sである。利用形態はTSS，バッチのどちらからでも使用できる。

以下にRAMTEK 9465の性能，オプションを示す。

- ・ディスプレイサイズ 20インチ
- ・分解能 1280×1024 インタレース方式
- ・色数 2^{15} 色 (R, G, B各32階調)
- ・付属機器 タブレット，トラックボール
- ・ソフトウェア FIPR (FORTRANコーラブル)

(運用) バッチジョブではGクラスでのみ利用可能とし，多重度は1である。

(5) 汎用グラフィックディスプレイ

蓄積型グラフィックディスプレイ (H-8844-19) レーザ方式ハードコピー付 4台
T560-20タイプⅢ ビデオライタ (HC) 付 3台

をそれぞれグラフィック用に設置した。

T560-20タイプⅢはカラーグラフィック機能付のTSS端末で，61/10月にはカラービットマップディスプレイ付のニューワークステーション (2050)に置き替えられる。2050は15インチCRTに，1120×750の分解能，16色(512色より)のカラー表示能力を有しているため，グラフィック端末としても十分機能する。

ソフトウェアはT560-20タイプⅢ，2050ともにGKS標準に準拠の新ソフトウェアKGRAFが利用でき，さらにグラフ作画専用のBGRAFも用意されている。H-8844-19は従来のGPSLによってそのまま利用できる。

2.3 ソフトウェア

2.3.1 FORTRAN と VECTIZER

昭和61年1月からのスーパーコンピュータ・システムの運用開始に伴い，新しいFORTRANを利用することになった。新しいFORTRANというのは従来のFORTRAN77コンパイラに31bitアドレッシングとパラレルI/Oの機能が追加されたもので，文法は従来のFORTRAN77コンパイラと

全く変わらない。昭和61年10月以降にFORTRANのレベルアップが予定されており、表のように昭和61年1月から9月までと10月以降でコンパイラが変わることになるので、別々に説明する。(ただし10月以降の変更期日については確定していない。)

VECTIZERと言うのは、ベクトル化コンパイラに種々の解析のためのツールが付加され、プログラムのベクトル化を支援するツールであるが、当初、運用される新しいFORTRANとベクトル化の機能について若干の違いがあるものが公開された。

FORTRANとVECTIZERの公開スケジュール

↔ は対応関係を示す

期 間	FORTRAN	VECTIZER
61年1～9月 (未確定)	FORT 77/HAP (02-03)	VECTIZER (01-00)
		VECTIZER (01-00) 31ビット化されたもの
61年10月以降 (未確定)	FORT77/HAP (20-00)	VECTIZER (20-00) 31ビット化されたもの

(1) 昭和61年1月から9月まで

公開される新しいFORTRANは、FORT77/HAP (02-03) というもので、S-810/10とM-680 Hの両方に共通のコンパイラである。ただしS-810/10上で走らせるプログラムのコンパイルには、パラメータとしてHAPの指定が必要である。従来のFORTRAN77コンパイラ (OFORT77) と主に異なる所は、ベクトル化の機能があり、31bit アドレッシングとパラレルI/Oがサポートされることである。さらにスカラ最適化機能やベクトル化機能が強化されている。また、新FORTRANでは、大きさが16MBを越える大きなプログラムの場合、作業領域 (COMMON文で宣言して確保した領域) がJOB実行中に動的に確保される。そのためDATA文による初期値設定のあるCOMMON BLOCKを静的なものとする必要があるが、DCOMオプションを利用すればCOMMON BLOCK名を指定するだけで簡単に特定のCOMMON BLOCKを静的なものとしてすることができる。

MSL, MATRIX/HAP, GPSLは、31bit化されたものが当初より使用できる。またパラレルファイルを従来の順編成ファイルに変換するユーティリティや、31bitモードと24bitのモード変換のためのユーティリティ (これは、アセンブラやPL/I等で書かれたプログラムとFORTRANプログラムを混在して使用する場合に必要となる。) が公開される。PL/Iの31bit化は62年4月

の予定である。アセンブラの31bit化については、24bitアドレスを意識したもの、I/Oのあるものの以外については31bitモードで走らせる事ができる。

ベクトル化を支援するツールは、VECTIZER (01-00)が利用できる。

VECTIZER (01-00)は61年6月からは31ビットモードで利用できるようになり、大きなプログラムの解析ができるようになった。

(2) 昭和61年10月以降(期日未定)

10月頃FORTRANはレベルアップされてFORT 77/HAP (20-00)になる。S-810/10とM-680Hの両方に共通のコンパイラである。S-810/10で走らせるプログラムのコンパイルには、パラメータとしてHAPの指定が必要である。FORT77/HAP (02-03)に比べ、さらに次のような項目についてスカラ最適化機能やベクトル化機能が強化される。

- ① スカラ最適化機能；最適化対象変数の個数拡大
- ② 構造化プログラミング機能；DO構造，CASE構造の出力
：ソースリスト中にDO構造，CASE構造を図示する。
- ③ 日本語メッセージ出力機能；オプションで英語，日本語の切り替え可能
- ④ 文関数，ユーザ手続のインライン展開
- ⑤ TSSコマンド起動機能
：プログラム実行中にTSSコマンドが起動できる。
- ⑥ 引数の型，個数の個別チェック
- ⑦ メンバー名のワイルドカードサポート
：コンパイルのさいに*，?，%等を用いて代表名でメンバーを指定できる。
- ⑧ ベクトル化機能；ベクトル化対象領域の拡大，演算の並列度強化，診断メッセージの改善など
また，エディタのASPENとの連携が密になりエディタ中でコンパイル，リンク，実行，エラー個所のソース上での指摘，エラーメッセージの日本語表示，ソース修正といった一連の操作がすべてできるようになり，プログラムの編集作成が楽になる。FORT 77/HAP (02-03)によって作られたOBJECT MODULEは，このレベルアップされるFORT77/HAP (20-00)によって作られた新しいOBJECT MODULEと混在することができないので，全てのプログラムをもう一度コンパイルしなおす必要がある。

VECTIZERは，VECTIZER (01-00)の31bitモードサポート版と，VECTIZER (20-00)の2種類が公開される。

VECTIZER (01-00)が6月より31bitモードをサポートし，大きなプログラムの解析ができ

るようになっている。しかし、10月頃から公開のFORTRAN (FORT77/HAP (20-00))に対応したVECTIZER (20-00)が公開されるが、31bitモードを当面サポートしない。そのため、31bitアドレッシングを意識した大きな領域を使用するプログラムは、VECTIZER (01-00)にかけることしかできない。(ただし31bitモードでもオーバーレイのあるような、極めて大きなプログラムは、まだどちらのVECTIZERにもかけることができない。)VECTIZER (01-00)は10月頃からのFORT77/HAP (20-00)コンパイラに比べ、スカラ最適化機能やベクトル化機能が十分強化されていないので、新しいコンパイラでは自動的にベクトル化されるDOループが、VECTIZERでは“ベクトル化されない”と答えてくる事があるかもしれない。しかし一応ベクトル化の指針を得る事はできるので、レベルアップされるコンパイラとあわせて使える。VECTIZER (20-00)が31bitアドレッシングをサポートし、31bitアドレッシングを意識した大きな領域を使用するプログラムやオーバーレイのある大きなプログラムを、FORT77/HAP (20-00)に対応したVECTIZERにかけることができるようになるのは62年1月以降になる予定である。

(3) 各種 FORTRAN の計算速度

FORTRAN (FORT77/HAP (02-03))を用いて、M-680Hでリバモアループの測定を行うと、平均でM-200Hの約4.0倍の性能が出ている(日立調べ)。同じく分子軌道計算プログラム(GAUS82)を用いた数十種のテスト計算の平均速度をみると200Hの約3.5倍の性能となっている。なお61/10月頃公開予定のFORT77/HAP (20-00)を用いて、M-680Hでリバモアループの測定を行うと、平均でM-200Hの約4.5倍の性能が出ることになっていますので、約4.5倍というM-680Hの速度は、10月以降に公開されるFORTRANで実現されることになる。

2.3.2 ライブラリのベクトル化について

S-810の性能を最大限に利用し、研究効率を向上させるため、ライブラリプログラムのベクトル化は重要な課題である。従来の分子軌道計算のプログラムは、アルゴリズム、コーディング共にスーパーコンピュータに適したものはなっていないものが多い。既存プログラムについては、とにかくスーパーコンピュータで動作するようにすることが先決であった。これにはCOMMONブロックの整理・統合、31ビットアドレッシング化という、ベクトル化以前の作業も付随した。以下にベクトル版として登録されたプログラムを挙げる。

GAUS82 JAMOL3 GAUS80 GAMESS MICA3
MNDOM MM2 MELD GSCF3
NUMPACベクトル版

以上の中には単にコンパイラによる自動ベクトル化の段階（即ちアルゴリズム・コーディングの変更までは行ってない）にとどまっているものもあるが、GSCF3やNUMPACベクトル版のようにコーディング段階からベクトル化されているプログラムでは、ベクトル化による効率向上は非常に高い。またMICA3では対角化、GAUS82、GAUS80では post-HF計算（積分変換、摂動計算、CI計算）の部分でベクトル化が効いている。

ベクトル化によるcpu時間の短縮の例を以下に示す。

① GAUS 82

```

----- 1986-01-14 -----
PERFORMANCE OF S-810/10 AND ITS EXTENDED STORAGE (ES)
(1) RESULT OF NH3/RHF/MP4SDTQ/6-31G* CALCULATION BY GAUS82

```

	CPU-TIME (SEC)	ELAPSED-TIME (MIN)
S-810 WITH ES FOR FTO1 *	11.83	~ 1
S-810 WITH ES FOR FTO1 **	13.73	~ 1
S-810 WITHOUT ES **	16.81	12
M-680H	10.22	12
M-200H	32.38	----

```

(2) ETHYL RADICAL/UHF/MP4SDTQ/6-31G* CALCULATION BY GAUS82

```

	CPU-TIME (SEC)	ELAPSED-TIME (MIN)
S-810 WITH ES FOR ALL FILES *	9M,48.67	11
S-810 WITH ES FOR ALL FILES **	10M,52.75	16
S-810 WITHOUT ES **	11M,17.52	56
M-680H	6M,46.68	51
M-200H	28M,19.	----

```

* : HAP OPTION FOR ALL ROUTINES
** : HAP OPTION FOR LINK802 (TRANSFORMATION) ONLY
-----

```

② GSCF3

SiF₄ : 基底状態 SCF-CI計算
 SCF基底 : S : 「5321/521/1」
 F : 「621/57/1」
 79軌道
 CI基底 : 28 軌道, 1802 次元

ステップ	S-810/10	M-680H	コメント
A O 積分	92.9	107.7	d 軌道はベクトル化が効く
閉殻 SCF (8 回)	3.4	8.6	最大 5 倍程度 (NOHAP と比べて)
積分変換	42.1	285.5	最大 10 倍程度
CSF 生成	37.0	20.9	
ハミルトニアン行列要素	10.0	7.4	
対角化 (3 根, 5 回)	1.9	7.1	最大 10 倍程度

表中の値は CPU 時間 (秒)

ライブラリ・プログラムの検索方法の実際を以下に示す。サブコマンド「IPROG」,「GUIDE」,「CATP」を投入した後は、システムがSかVか(スカラ版かベクトル版か)を尋ねてくるので、「S」又は「V」を応答する。ソースプログラムやロードモジュールが格納されているデータセットはスカラ版では、▼SYS2.#～▼,ベクトル版では、▼SYS3.#～▼となっている。また、分野コードは4文字(例えばab initio MO法の分野コードはWF10)で表わされるが、スカラ版は末尾が0であるのに対し、分子科学プログラムパッケージのベクトル版は、末尾4文字目をVに、NUM-PACベクトル版は末尾をWとして区別するようになっている。

```

READY
FLIB
ENTER SUBCOMMAND('FIELD','LPROG','IPROG','LOOK','GUIDE','CATP',
                  'USER','HELP','QUIT') OR TSS COMMAND.
F/FIELD
*-----*
          ***** LIST OF FIELDS OF IMS PROGRAM LIBRARY *****
          ***** MOLECULAR SCIENCE PROGRAM PACKAGE (SCALAR) *****
NO. FIELD          FIELD TITLE                                     QUAN.
   CODE
  1 NM10  MATRIX,ALGEBRAIC AND ARITHMETIC UTILITY.                6
  2 NM40  SYMMETRY ANALYSIS.                                       1
  ~~~~~
21 DB10  DATA BASES.                                             7
22 SL10  SPECIAL LANGUAGES.                                       8
                                           2
                                           0
          ***** MOLECULAR SCIENCE PROGRAM PACKAGE (VECTOR) *****
  1 WF1V  WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.                     7
  2 WF2V  WAVEFUNCTIONS BY CNDO,INDO,AND MNDO METHOD.              1
  3 CR3V  MOLECULAR MECHANICS AND FORCE FIELD CALCULATIONS.        1

          ***** QCPE PROGRAM *****
  1 NM1Q  MATRIX,ALGEBRAIC AND ARITHMETIC UTILITY.                33
  2 NM2Q  EXPANSION AND SPECIAL FUNCTIONS.                         4
  3 NM3Q  EIGENVALUES AND EIGENVECTORS.                           14
  4 NM4Q  SYMMETRY ANALYSIS.                                       13
  5 MI1Q  MOLECULAR INTEGRALS.                                     31
E
*-----*
ENTER FIELD-CODE OR OTHER COMMAND.
F/LPROG WF1V
*-----*
          ***** LIST OF PROGRAMS IN THE GIVEN FIELD *****
FIELD CODE : WF1V
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.
NO. PROGRAM ID      PROGRAM TITLE
001 GAUS82  GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
002 JAMOL3  AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
003 GAUS80  GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
004 GAMESS  GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
005 MICA3   A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
006 MELD   PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
007 GSCF3  PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION
*-----*
ENTER PROGRAM-ID OR OTHER COMMAND.
F/IPROG GAUS82
ENTER S (SCALAR) OR V (VECTOR)
V
*-----*
          ***** INDIVIDUAL LIBRARY PROGRAM INFORMATION *****

```

ENTRY NUMBER : 0001 PROGRAM ID : GAUS82 VERSION :
FIELD CODE : WF1V

----- PROGRAM TITLE -----
GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS

----- PURPOSE -----
(1)RHF,UHF,ROHF SCF CALCULATION WITH S,P,D ANF F-TYPE CGTO'S
(2)MP2,MP3,MP4,CID,CISD,CCD AS POST-SCF CALCULATION
(3)GRADIENT OF RHF,UHF,MP2,CID AND UCISD ENERGIES
(4)HARMONIC VIBRATIONAL ANALYSIS
(5)TESTING THE STABILITY OF THE HARTREE-FOCK WAVEFUNCTION

----- CITATION OF THIS PROGRAM -----
WHEN YOU WRITE A PAPER FOR A RESERCH BY THE USE OF THIS
LIBRARY PROGRAM, YOU MUST CITE THE PROGRAM-ID, THE AUTHORS'
NAMES, AND THAT THE PROGRAM BELONGS TO THE PROGRAM LIBRARY
OF COMPUTER CENTER OF INSTITUTE FOR MOLECULER SCIENCE.

----- AUTHORS OF THIS PROGRAM -----
J.S.BINKLEY, M.J.FRISCH, D.J.DEFREES, K.RAGHAVACHARI,
R.A.WHITESIDE, H.B.SCHLEGEL AND J.A.POPLE, "GAUSSIAN-82",
CARNEGIE-MELLON CHEMISTRY PUBLISHING UNIT, PITTSBURGH, PA.
1984)
REGISTERED AS IMS PROGRAM LIBRARY BY NOBUAKI KOGA (IMS)

DEPOSITOR : J.A.POPLE
LANGUAGE : F7HAP,ASSEMBLY PROGRAM STEPS : 140000 REGION SIZE : 05000KB

		----- PROGRAM DATASETS -----			
		DSN	DEV.	UPDATE/NO.	CONTENT
COMPLETE	:	SYS3.#PROG(GAUS82)	DA	86.03.06 004	*
DATA PO	:	SYS3.#DATA.GAUS82	DA	86.01.10 000	
CATG-PROC	:	SYS3.#CATP(GAUS82VC)	DA	86.02.07 001	EXECUTION ON S-810
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8200)	DA	86.01.10 000	USER'S GUIDE
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8201)	DA	86.03.06 002	JCL FOR COMPILATION AND LINK
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8202)	DA	86.02.07 001	CATA-PRO USAGE (H2O RHF)
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8203)	DA	86.02.07 001	NH3 MP4 DATA
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8204)	DA	86.02.07 000	ETHYL RADICAL DATA
GUIDE	:	SYS3.#GUID(GAUS8205)	DA	86.03.06 000	CU(PH3)H3BH DATA

----- HOW TO USE -----
REFER TO GUIDE WHERE MANUAL AND EXAMPLE INPUT DATA WITH JCL
ARE GIVEN. MANUAL CAN BE OBTAINED BY FOLLOWING COMMAND.
NPRINT 'SYS3.#GUID(GAUS8200)'
CATALOGUED PROCEDURE "GAUS82VC" IS AVAILABLE.
VARIOUS INPUT DATA ARE GIVEN IN 'SYS3.#DATA.GAUS82'.

----- COMMENT AND NEWS -----
THIS LOAD-MODULE WAS NEWLY CREATED (1986-01-14)
PIO, ES IS AVAILABLE
VECTORIZED VERSION.
LOAD-MODULE FOR M-680H EXISTS IN 'SYS2.#PROG'

CATALOGED PROCEDURE GAUS82VC IS AVAILABLE. WHERE ES IS
ALLOCATED 81MB FOR FT01 (DIRECT FILE), 174MB FOR FT19
(2-ELECTRON REPULSION INTEGRAL), TOTALLY 256MB. SPECIFY
ESTORAGE=256MB IN MAIN STATEMENT OF YOUR JCL.

F/QUIT
READY

2.3.3 プロジェクト管理，データセットの機密保護機能について

「データセット保護とプロジェクト管理」の方式がSAFEからTRUSTへの移行に伴ない変更になった。データセットの保護を強化するために、すでに作成済のデータセット及びこれから作成するデータセットは他の利用者から参照できないようにしてある（NONE）。ただしプロジェクト内の利用者間はお互いに参照ができるように設定してある（READ）。

アクセス権限は次のように多様になった。またアクセス権限のおよぶ範囲を4通りのレベルで指定できるようになった。

（アクセス権限の種類）

MASTER	データセットの作成ができる
EXTEND	データセットスペースの拡張ができる。
WRITE	データセットへの書込みができる
MEMBER	区分データセットのメンバーが作成できる
READ	データセットからの読み出しができる
USE	ロードモジュールの場合、実行できる
NONE	全くアクセスできない

（アクセス権限のおよぶ範囲を特定する種類）

ALLSAA	すべての利用者
GRPSAA	プロジェクト内の利用者
LOCK	利用者自身
RIGHT	個別（1つ又は複数のプロジェクト及び利用者）

また従来のSAFEではデータセットの共用や使用禁止といった操作がユーザ個人間でのみ可能でプロジェクト（グループ）単位での操作ができなかったが、TRUSTではコマンドパラメータの指定により個人単位でも、プロジェクト単位でも使えるようになっている。新たに個人又はプロジェクト間のデータセット所有者の変更（譲渡，受取）のための操作としてTRTRANS，TRRECEIVコマンドが用意されているので、プロジェクト間の円滑なデータセット運用が可能である。

2.3.4 新エディタASPENについて

ASPENは従来，用途によって別々に分かれて使用されていたEDIT，HQED，DESPといったラインエディタ，スクリーンエディタのよい所を取り入れて統合発展させた新エディタである。

(1) ASPENの特徴

① 編集機能

a 正規表現コマンドの使用

b 同時に 8 個までのファイルの表示編集ができる

画面分割によって 2 つの画面を同時に見ながら処理できる。

c UNDO (やり直し) 機能により、誤ってコマンドを投入しても、元の画面へ戻ることができる。

d スクリーンエディタとしても、ラインエディタとしても同じコマンド体系で使用できる。

② 開発作業の支援

a 編集作業を行いながら、コンパイラやユーティリティの実行ができる。

b コンパイラとの連携によって、コンパイルエラーメッセージとソースプログラムとを対応させて表示、エラー行にマークをつけるなどの機能が利用でき、ソースプログラムの修正が容易にできる。

c ASPEN の下で、TSS コマンドを使える。またスクロール機能を使って以前に入力したコマンド行やメッセージ行の再表示や再利用ができる。

③ 高操作性

a 画面分割、ページマップによるスクロール、ファイルの特定行の固定表示、一時的消去などの編集画面制御機能がある。

b 環境設定機能により利用者の用途に応じて利用者対応に操作上のオプションを決定できる。

c メニュー、コマンド HELP、メッセージ HELP などのガイダンス機能が豊富である。

d 機能別画面の切り替えが階層関係にとらわれずに柔軟にできる。

e 画面やメッセージの表示を、日本語と英文のどちらも選択できる。

f 日本語データの編集ができる。

④ パソコンなどの無手順端末のサポート

パソコンではスクリーンエディタ又はラインエディタとして ASPEN のサブセット機能が利用できる。

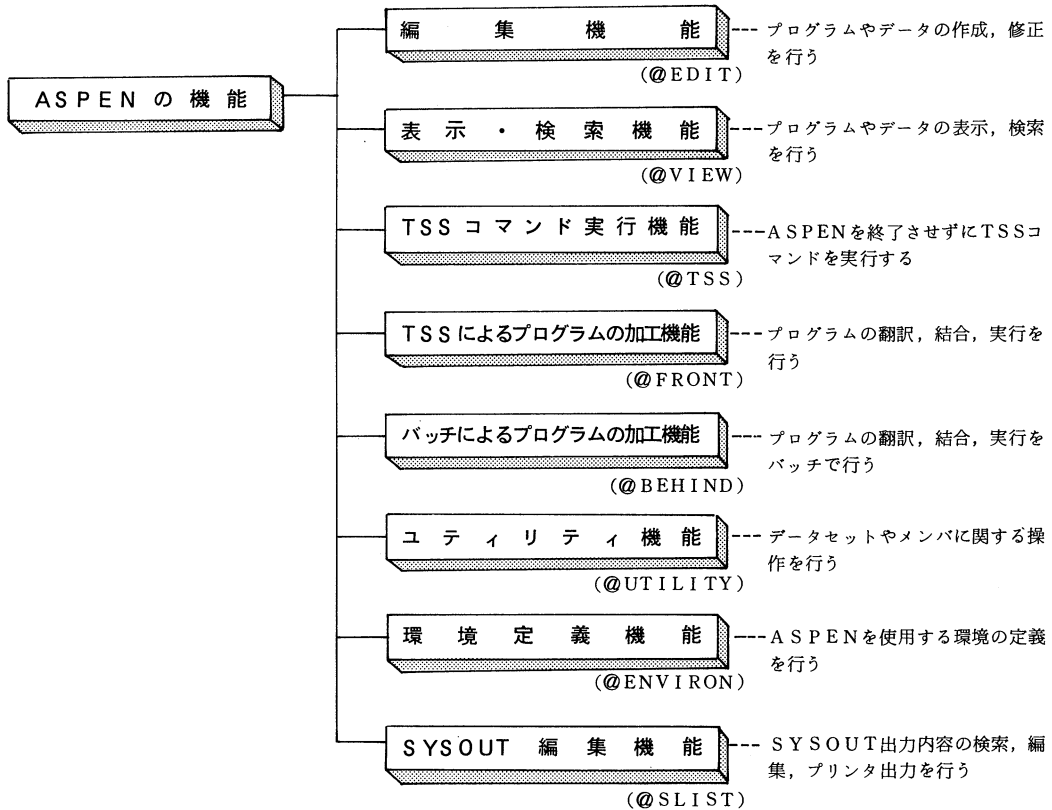
また一般無手順端末ではラインエディタとしての利用ができる。

⑤ SYSOUT 編集機能

スプール出力の内容を検索、編集してファイルへ出力したり、プリンタへ出力する SOM と同等の機能がある。

(2) ASPENの機能体系

ASPENには、次のような機能がある。



2.3.5 処理結果の取り出し、編集機能について

新エディタ ASPENに SOMの基本的な機能を持たせ順次移行する。基本的な機能は次の3点である。本機能の起動は SEDITサブコマンド又は@SLIST画面で行う。

- a. ジョブの取り出し (@SLIST)、データセットへの保存 (Wコマンド)
- b. 編集
- c. 編集結果のスプールへの出力 (WPコマンド)

これら一連の処理が ASPENエディタの中で ASPENエディタの豊富な機能と連携してできるため効率のよい作業ができる。

2.3.6 磁気テープの処理について

- ・MTMの機能に次の2点を追加した。
 - a. パラレルファイルも対象とする。
 - b. 圧縮入出力機能（転送スピードを1.2 MB/sから3 MB/sに高速化、ただし別機種や他社との互換性はなくなるが、圧縮するかしないかはユーザの選択による）。

2.3.7 メッセージヘルプについて

VOS3システム、VOS3-TSSメッセージ、システムコードの意味が分からないときはMSGHELP（メッセージヘルプ）コマンドを使ってその情報を得ることができる。

使い方は以下の通りである。

```
--FUNCTION--
MSGHELP-COMMAND DISPLAYS THE EXPLANATION OF MESSAGE AND SYSTEM-
CODE OF VOS3-SYSTEM AND VOS3-TSS IN JAPANESE.
IN MSGHELP-COMMAND, PF/PA-KEYS WILL CAUSE FOLLOWING FUNCTIONS.
--PF9 -- MOVES TO BACKWORD FRAME.
--PF10-- MOVES TO FORWARD FRAME.
--PF11-- EXITS MSGHELP COMMAND.
--PA1 -- RECOVERS THE LAST FRAME.
```

--SYNTAX--

```
-----
MSGHELP  'MESSAGE-ID'
- -      /'SYSTEM-CODE' {,COMP/,WAIT}          <<COMP>>
          {,EXPLAIN/,OPERATOR/,PROGRAMMER/,SYSTEM}
          {,ALL}
-----
```

NOTE :COMP/WAIT IS NOT ALLOWED TO BE SPECIFIED WITH 'MESSAGE-ID'.

```
--OPERAND--
'MESSAGE-ID'
: SPECIFY MESSAGE IDENTIFICATION.
'SYSTEM-CODE'
: SPECIFY SYSTEM-COMPLETION-CODE OR SYSTEM-WAIT-CODE
(MUST BE A 3-DIGIT HEXADECIMAL NUMBER).
COMP
: DISPLAYS DESCRIPTION OF SPECIFIED SYSTEM-COMPLETION-
CODE.
WAIT
: DISPLAYS DESCRIPTION OF SPECIFIED SYSTEM-WAIT-CODE.
EXPLAIN
: SETS THE FRAME AT THE TOP OF EXPLANATION.
PROGRAMMER
: SETS THE FRAME AT PROGRAMMER'S GUIDE.
OPERATOR
: SETS THE FRAME AT OPERATOR'S GUIDE.
SYSTEM
: SETS THE FRAME AT EXPLANATION OF ACTION OF SYSTEM.
ALL
: DISPLAYS ALL TEXT.
```

(使用例)

```
READY
MH
JET12012A ENTER MSGID/SYSTEM CODE-
QC4
```

***** M S G H E L P *****(O C 4)*****表示行(1-10/10)

OC4

プログラム割り込みが発生した。割り込みの種類は、S P I E マ
クロで指定したものでなかった。
プログラム割り込みの種類：記憶保護例外，セグメント交換例外
またはページ交換例外
S：プログラム割り込みを発生したタスクを異常終了させる。
P：プログラム割り込みを発生したアドレスを A B E N D ダン
プから知り，もしそれがユーザプログラムで発生したもの
でなければ，A B E N D ダンプを保存しておき，保守員に
連絡する。

***** P F 9：上方向 P F 1 0：下方向 P F 1 1：終了 P A 1：再表示 *****
***** スクロール [PAGE] *****

2.4 M-680HとS-810/10の両プロセサをともに使用するジョブの使い方

スーパーコンピュータ S-810/10の性能を十分引き出すために，S-810/10ではバッチ処理のみ，M-680HではTSS処理，ジョブの入出力処理，バッチ処理といった多面的サービスを行っている。しかしさらにS-810/10のハード性能を生かすためにはプログラムのコンパイル，リンクといった作業はS-810/10の仕事とせず，プログラムのロードモジュールの実行にもっぱら使用することが望ましい。このためひとつのジョブでコンパイラーリンクー実行といった一連の処理を行う場合でも，コンパイラーリンクはM-680Hで行い，実行はS-810/10で行うといった使い方ができるようになっている。

このような制御はジョブ制御文で行うことができMAIN文とRESOURCE文を使用する。

MAIN文 ジョブで使用する資源の量の予約値を指定する。また特定の資源の使用の有無を宣言する。

RESOURCE文 ジョブステップで使用する資源の量の予約値を指定する。また特定の資源の使用の有無を宣言する。

次に使用例を示す。

```
//AA1BB1XX JOB PASSWORD, CLASS=C
//*MAIN SYSTEM=M680, REGION=(xxxxK, xxM, xxxK, xxM)
(//*RESOURCE SYSTEM=M680, STEP=STP1)
//*RESOURCE SYSTEM=S810, STEP=STP3. GO
//*RESOURCE SYSTEM=S810, STEP=STP2
//STP1 EXEC FORT7CL, PARM. FORT='-----'
//FORT. SYSIN DD DSN=CCCCC. FORT, DISP=SHR
```

```
//STP2 EXEC PGM=AAAAA
```

```
//STP3 EXEC FORT7CLG, PARM. FORT='-----'
//FORT. SYSIN DD DSN=DDDDD. FORT, DISP=SHR
```

//

2.5 新しいジョブスケジュールとその下での主記憶（基本領域，拡張領域），拡張記憶装置（ES）およびパラレルI/Oの使い方

2.5.1 ジョブクラスの構成

昭和61年5月から拡張REGION，パラレルI/O，拡張記憶装置等の各種資源と必要CPU時間とを総合的に考慮したジョブスケジュール機能により次表のように各クラスの利用可能資源上限値が大幅に引き上げられた。これにより主にクラスを分ける基準はCPU時間のみとなり，各種資源はどのクラスからでも同様に使えるようになった。

(M-680Hのクラス構成)

クラス	CPUtime (min)	基本REGION (MB)	拡張REGION (MB)	PIO	GRAPHIC
	MAX, STAN.	MAX, STAN.	MAX, STAN.		
A	1, 1	7, 2	28, 4	○	×
B	5, 5	7, 2	28, 4	○	×
C	30, 30	7, 2	28, 4	○	×
D	120, 30	7, 2	28, 4	○	×
G	30, 30	7, 2	28, 4	○	○
S	600, 30	max. 0.5	max. 4	○	×
TSS	1	2, 2	2,	(○)	○

(S-810/10のクラス構成)

クラス	CPU time (min.)	基本REGION (MB)	拡張REGION (MB)	ES (MB)	PIO	GRAPHIC
	MAX, STAN.	MAX, STAN.	MAX, STAN.	MAX, STAN.		
A	1, 1	2.0, 0.5	64, 4	768, 0	○	×
B	5, 5	2.0, 0.5	64, 4	768, 0	○	×
C	30, 30	2.0, 0.5	64, 4	768, 0	○	×
D	120, 30	2.0, 0.5	64, 4	768, 0	○	×
G	30, 30	4.0, 2.0	64, 4	768, 0	○	○
S	600, 30	max, 0.5	max, 4	max, 0	○	×

2.5.2 ユーザ課題についてのジョブ制御

(1) 同一課題のJOBの実行制御

従来は同一課題のJOBの実行がジョブクラス、イニシエータを占有して多重に流れることがあり、利用者にそういうJOB投入をしないよう勧告していたが、レベルアップによりシステムが自動的に監視、制御を行うようになった。

先頭7文字までが同一のJOB(例 AB1CD2XX, AB1CD2XY)は投入順に一つずつ実行される。8文字目はユーザがJOBを識別するためのもので、システムのJOB制御には関係がない。

システムの混雑度が低い場合には、7文字目が異なるジョブは複数取り出され実行される。システムの混雑度が高い場合には、同一ユーザのJOBは7文字目の指定に関係なく直列にしか取り出されない。

(2) 来所ユーザのJOB優先取り出し

所外から分子研電子計算機センターへ来られた利用者には限られた期間に効率よく研究を行ってもらえるように、分子研所内端末(LAN系を除く)よりJOBを投入した場合は他利用者(分子研所内、電話回線)のJOBよりも優先して取り出す。優先JOB数の保証率は全体のジョブ本数の30%までである。これを超えた後は他の利用者と同等の取り出し比率で扱われる。

2.5.3 主記憶領域(基本領域、拡張領域)、拡張記憶装置(ES)及びパラレルI/Oの総枠制御と使い方

5月のシステムのレベルアップに伴い、JOBスケジュールが主記憶領域やパラレルI/O等の計算機資源の総枠によって制御されることになり、今までより大きな計算機資源が利用できることになった。例えば、現在1GB実装されている拡張記憶装置(ES)が、以前の総枠制御の無い運用ではS-810のJOB多重度4が仮定されていたので、1JOBあたり1/4GB(256MB)までしか使えず、また

逆に 50 MBしか使わない場合も残りの 206MBは全く使われなかった。新しい JOBスケジュール制御の目的は、この 1 JOBあたり 256MBの固定枠を無くし、最大 768 MBまで使用する JOBも実行されるようにすることである。つまり等分割されたものより大きな計算機資源を使う JOBの実行を可能にすることが、この制御の目的である。この制御のもとでは資源の要求量の小さな JOBの実行が優先され、要求量の大きな JOBの待ち時間は長くなる。

この制御は全く新しい試みであり、この制御が効果を発揮するためには主記憶領域（基本領域、拡張領域）、拡張記憶装置（ES）等の計算機資源の指定には、必要最小限を指定するなどユーザの方々の協力が必要不可欠である。

計算機の資源をより有効に無駄なく利用していただくため、主記憶領域（基本領域、拡張領域）、拡張記憶装置（ES）及びパラレル I/Oの使い方について説明する。

(1) 主記憶領域（基本領域、拡張領域）の使い方

基本領域、拡張領域の使い方として、MAIN文の REGION パラメータの書き方を M-680H の JOB、S-810 の JOB についてそれぞれ説明する。FORTRAN で書かれたプログラムを使う方を念頭に置いて説明する。

① M-680H の JOB

a) 必要な主記憶領域が 7 MB 以下のとき

b) の方式をすすめるが、基本領域のみを使う場合には次のようにする。

M-680H では、基本領域の量も JOB スケジュール制御の対象になるので、必要最小限を確保するようにすること。例のように MAIN 文の REGION パラメータを指定すればよい。

(x x x x は実際に必要な量)

例 // *MAIN SYSTEM=M680,REGION=(x x x x K)

b) 必要な主記憶領域が 7 MB 以上のとき

拡張領域を使う。基本領域も使われるがシステムのデフォルト値で十分である。拡張領域の量は JOB スケジュール制御の対象になるので、必要以上に指定すると JOB の実行が後回しにされる。例のように MAIN 文の REGION パラメータを指定すればよい。(x x は実際に必要な量)

例 // *MAIN SYSTEM=M680,REGION=(, x x M)

なお、拡張領域を使うためには昭和61年1月以前に作られたオブジェクトモジュール、ロードモジュールは使えない。リンケージエディタ、ローダへのパラメータとして“EX=EA, LD=ANY”を指定する必要がある。

② S-810のJOB

全て拡張領域を使う基本領域もOSによって使われるが、その量はシステムのデフォルト値、(0.5 MB)で十分である。S-810では、基本領域の量、拡張領域の量ともJOBスケジューリング制御の対象になるので、必要以上に指定するとJOBの実行が後回しにされる。例のようにMAIN文のREGIONパラメータを指定すればよい。(xxは実際に必要な量)

例 // *MAIN SYSTEM=S810, REGION=(, , , xx M)

(2) 拡張記憶装置 (ES) 及びパラレル I/Oの使い方

① 拡張記憶の概要

拡張記憶の容量は現在1 GBである。ハード性能は500 MB/Sで実効性能は磁気ディスクの約100倍ある。FORTRANの入出力文でディスクと同じように使用できます。JCLの指定もディスクと同じである。後続ステップにパスすることができるが、保存はできない。ディスクと拡張記憶のデータ転送ユーティリティが用意され、FORTRANプログラムからも呼び出せる。

② パラレル I/O概要

パラレル I/O専用のディスクの容量は40 GBである。64 ボリューム (630 MB/ボリューム) あり、パラレル度が16でチャンネル毎に4ボリュームずつ接続している (SHRT専用2, WORK専用1, 共用1)。

チャンネルとボリュームの関係は次のようになっている。

	(チャンネル)
	CH01~CH16
(UNIT)	(ボリューム)
SHRT	IMS101~IMS116
SHRT	IMS201~IMS216
SHRT, WORK	IMS301~IMS316
WORK	IMS401~IMS416

- 16本の専用チャンネルを用意 (16個のI/Oを同時処理) しており、さらにチャンネル毎にバッファを5面用意 (5ブロック分のI/Oをまとめて処理) することで、最大で現在と比較しておよそ

16 × 3 (48) 倍高速になる。

③ 拡張記憶装置 (ES) 及びパラレル I/O の使い方は、5 月以前と変わらない。拡張記憶装置の量は、JOB スケジュール制御の対象になるので、必要以上に指定すると JOB の実行が後回しにされる。またパラレル I/O も JOB スケジュール制御の対象になる。こちらはパラレル I/O を使う JOB の多重度に対する制御が行われる。パラレル I/O を使う JOB の多重度は、M-680H, S-810 とともに 3 から 5 である。したがって全体では 6 から 10 多重となる。M680H では、JOB の多重度がほぼ 7 から 9 なので I/O 時間と CPU 時間の比が 7 から 9 以下の JOB は実質上 I/O バウンドにはならないので、パラレル I/O を使う必要はない。S-810 の JOB は、拡張記憶装置 (ES) 及びパラレル I/O を積極的に利用することをすすめる。拡張記憶装置の利用は、例 1 のように MAIN 文の ESTORAGE パラメータで全使用量を指定し、個々の DD 文でそれぞれのデータセットの容量を指定すればよい。パラレル I/O の指定は例 2 のように MAIN 文と DD 文に PRL パラメータを指定すればよい。(MAIN 文には、PRL=YES, DD 文には、PRL=* を指定)

例 1 拡張記憶装置 (ES) の指定の方法 (x x, y y y, z z は実際に必要な量)

```
// *MAIN SYSTEM=S810,
//          REGION=( , , x x M),
//          ESTORAGE=y y y M
.....
// FT10F001 DD DSN=&&WK1,
//          UNIT=ES, SPACE=(MB, (z z))
// FT11F001 DD DSN=&&WK2,
//          UNIT=ES, SPACE=(MB, (z z))
```

例 2 パラレル I/O の指定の方法

```
// *MAIN SYSTEM=S810,
//          REGION=( , , x x M),
//          PRL=YES
.....
// FT10F001 DD DSN= . . . , . . .
//          DCB=(OPTCD=C, BUFNO=5),
//          PRL=*
```

バッファ数 (BUFNO) のデフォルト値は 2 である。

2.6 その他の運用について

2.6.1 所外端末のための通信機能について

所外遠隔地より当センターを利用するための設備として、DDXパケット網、公衆電話網、両者の網間接続を使うことができる。

1) DDXパケット網(含網間接続)	15	回線
2) 公衆電話網	300	BPS 2回線
VADIC型	1200	BPS 3回線
V-22型	1200	BPS 2回線

(1) セッション制御

DDXパケット網(含網間接続)からの接続端末の場合、その回線料は接続時間には殆んど依存せず、データの送受信量にのみ依存することになる。このため回線の独占という事態が容易に起こり得る。少数のユーザによる回数の独占を避けるためにTSSセッションの接続時間を常時監視し、制限時間を越えたものは強制打ち切りを行う。但し、全DDX網回線の利用率が低い(一定基準以下)場合には強制打ち切りは行わず、接続時間の延長を行う。

2.6.2 運用時間

(1) オープン利用時間帯

オープン利用できる時間帯は従来と異なり、次のようになる。

1階	オープン入出力室 磁気テープ室 プロ相コーナー	} 9:00~17:30 (土曜日は17:00まで)	2階	端末室 グラフィック室 共同利用室 プログラム室	} 9:00~22:00
----	-------------------------------	-------------------------------	----	-----------------------------------	--------------

1階は毎日17:30になると消灯され、入口のドアが閉じられ入室できなくなる。しかし2階の各室は22:00までオープンしているため自由に利用できる。

(1階でしか利用できない機器)

- ・連続紙型レーザープリンタ(大量出力用)
- ・オンラインXYプロッタ
- ・文字・画像入力装置

(2階で利用できる機器)

- ・ T S S 端末
- ・ 磁気テープ装置
- ・ カット紙型レーザプリンタ（従来のラインプリンタに代るもの）
- ・ グラフィックディスプレイ

2.6.3 利用点数の算出について

利用点数の算出方法について説明する。利用点数は、以下の式とパラメータの値を用いて計算される。

計算式は以下のとおり

$$\text{CPU}m * a + (\text{CPU}s - \text{VPU}s) * b + \text{VPU}s * c \\ + \text{LP} * d + \text{DISK} * e$$

CPUm：全cpu time (M-680 H)

CPUs：全cpu time (S-810 / 10)

VPUs：ベクトル演算器のcpu time (S-810/10)

LP：出力枚数

DISK：DISK使用総量 (MB)

昭和61年4月以降のパラメータの値は、以下のとおり。

a：0.10 / sec.

b：0.045 / sec.

c：0.045 / sec.

d：0.045 / ページ

e：0.00067 / MB * hr

それぞれの計算機におけるCPU時間1時間当りの点数を以下に示す。

M-680 H 360 点

S-810 / 10 120 点 (ベクトル演算装置も同じ点数)

昭和61年4月以降は、ユーザの方々には、M-680Hの時間で申請していただいているので、許可時間もM-680Hの時間で計算している。

3. 一 般 報 告

3.1 スーパーコンピュータ・ワークショップ

新システムがどうにか軌道に乗った2月の末に第6回の公開講演会を開催した。ユーザの方々が新システムを早く使いこなせるよう、講習会の性格も合わせ持った会を企画した。ベクトル化による高速計算が研究面で成果を挙げている例もいくつか紹介された。今回の会の特徴の一つはマン・マシンインターフェースにおける大型機とパソコンや小型機とのギャップが浮き彫りにされたことである。講演と質疑応答の内容は次のようなものであった。

第6回公開講演会

(昭和61年2月27日午後)

- | | | |
|------------------------------------|---------------|-------|
| ○はじめに | 分子研センター | 諸熊 奎治 |
| ○新システムについて | 分子研センター | 柏木 浩 |
| ○新システムの構成と使い方 | 分子研センター | 西本 史雄 |
| ○新エディタ・ASPENの使い方 | 日立製作所ソフトウェア工場 | 片岡 雅憲 |
| ○拡張領域, 31ビットモード, 拡張記憶, パラレルI/Oの利用法 | ファコム・ハイタック | 伊藤 洋志 |
| ○新システムについての質問と要望, その一 | | |

(2月28日午前)

- | | | |
|--|-----|-------|
| ○多原子分子液体の分子動力学プログラムのベクトル化 | | |
| - CCP5 プログラムライブラリを参考にして - | 京大理 | 片岡 洋右 |
| ○化学反応系の Reactive Molecular Dynamics Simulation | 京大工 | 川勝 年洋 |
| ○Quantum Monte Carlo 法による Schrödinger 方程式の近似解法 | 北大理 | 志田 典弘 |
| ○S-810による GAUS 82 の実行 | 分子研 | 古賀 伸明 |

(2月28日午後)

- | | | |
|-------------------|-----|------|
| ○分子積分の新しい表式とプログラム | 京大理 | 小原 繁 |
|-------------------|-----|------|

○ VAXを経由したDDXによる分子研センターの利用 慶大理工 佐藤 信行

○ FORTRAN/HAP, VECTORIZERの特徴と使い方

日立製作所ソフトウェア工場 青山 明夫

○ 新システムについての質問と要望, その二

ワークショップについての意見

3.2 分子研ライブラリプログラムの収集と開発

当センターは開設以来、ライブラリ・プログラムの収集と開発に努めてきているが、昭和60年度においては、表3.2.1にあるようにライブラリ開発計画を組んだ。ライブラリ開発の成果は新規プログラムの登録あるいは既存プログラムの改良・発展という形で実っている。

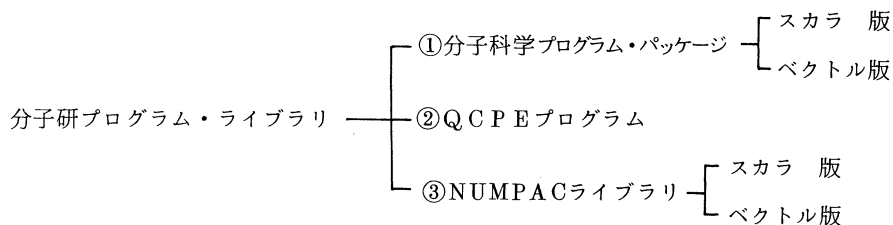
表 3.2.1 昭和60年度 分子研ライブラリプログラム開発作業一覧

1	安藤 勲 山延 健 安藤 慎治	東工大工 助教授 " 大学院生 " "	NMR スピンカップリング計算プログラムの開発整備
2	館脇 洋 友成 六美	北大触媒研 助手 " 大学院生	Gauss型関数を使用したAGTSCFの開発整備
3	小杉 信博	東大理 助手	分子軌道計算のプログラム群のベクトル化
4	片岡 洋右	京大理 助手	溶液のシミュレーションプログラムCCP5のベクトル化
5	竹田 宏 甲木 伸一 井口美佐子	九大教養 教授 " " 福岡女大・家 助手	モデルポテンシャルX α 法のプログラムMPXALPの開発
6	二宮 市三 秦野 甯世	中部大・経営情報 教授 名大大型センター 助手	汎用数学計算プログラムNUMPACのベクトル化
7	岩田 末廣 鎌田 慎一	慶大理工 教授 " 大学院生	分子軌道計算のプログラム群MOLYXの開発
8	佐藤 信行	慶大理工 大学院生	二自由度一般形のシュレディンガー方程式のプログラムFEMSE2の開発
9	今村 詮 青木百合子	広大理 教授 " 大学院生	拡張ヒュッケル法による一次元高分子の計算プログラムPOLEXHの開発
10	諫田 克哉	広大理 助手	MCS CFプログラムGAMESSのベクトル化

11	関谷 雅弘 佐々木不可止	北大理 大学院生 " 助教授	原子のC I計算のプログラムATOMCIの高速化
12	村上 明德 野呂 武司 望月 祐志	北大理 大学院生 " 助手 " 大学院生	C I計算のプログラムMICA3の開発整備
13	志田 典弘 田中 皓	北大理 大学院生 " 講師	分子振動計算プログラムVIBRの開発
14	田中 英次 荒川 透	阪工大, 一般教育 講師 阪市大理	C I計算のプログラムGSTDCIの開発
15	寺倉 清之 柳瀬 章	東大物性研 助教授 大阪府大・総合科学 教授	固体のバンド計算のプログラムFLAPWの開発
16	小浦 延幸	東京理大理工 助教授	分子動力学シミュレーションのプログラムMDANO3のベクトル化
17	堀 憲次	山口大教授 講師	Gaussian80のMP2及びMP3部分のベクトル化
18	伊藤 翼	東北大理 教授	UNICS3のレベルアップ
19	大沢 映二	北大理化2 助教授	半経験的分子軌道計算のパッケージMOPACの整備

昭和60年度1月よりスーパーコンピュータが導入されているが、スーパーコンピュータの性能を引出すにはコンパイラによる自動ベクトル化のみでは不十分であり、プログラムコードを書き直す必要がある。プログラム・ライブラリ管理システム(FLIB)もベクトル化に対応するため、スカラー版(従来のもの)とベクトル版両者を管理するよう変更した。

分子研プログラム・ライブラリは以下のような構成である。



①の分子科学プログラム・パッケージには、国内及び国外の研究者から提供されたプログラム、並びに②のQCPEプログラムを現行システムにコンバートしたものなど約100件が収まっている。①のソースはデータセットとして磁気ディスク上にカタログされている。またその大部分については実行可能ロードモジュールもカタログされているので、ユーザは即座に使うことができる。実行可能ロー

ドモジュールの使用回数は昭和60年度で総計20,194回であった。

昭和60年度に新規登録した分子科学プログラム・パッケージは以下の13件である。

```
COLMBS COLUMBUS: A PROGRAM SYSTEM FOR SCF,MCSCF AND MR-SDCI CALC.
ATOMHF AB INITIO LCAO SCF OF ATOMS. GAUSSIAN ORBITALS ARE USED.
FPTSPN NMR SPIN-SPIN COUPLIN CONSTANT CALCULATION BY FPT INDO
CRYSTA PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
VREPRF FORTRAN PROGRAM ANALYZER FOR A VECTOR PROCESSOR.
ATOMST SCF PROGRAM FOR ATOMIC CONTRACTED STO CALCULATIONS
JHH 3JHH: NMR VICINAL COUPLING CONSTANTS
GAUS82 GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
BGSTR3 BIGSTRN3: A GENERAL PURPOSE EMPIRICAL FORCE FIELD PROGRAM
EXAFS GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS
MICA3 A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
SAC85 SAC/SACCI PROGRAM FOR GROUND,EXCITED,IONIZED AND ANION STATE
GSCF3 PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION
```

プログラム MNDO MNDOM で代替可能であるという理由でライブラリより削除した。総件数は130件である。

また以下のベクトル版プログラムを登録した。これらは既存プログラムをコンパイラによりベクトル化したものである。

```
MM2 GAUS82 JAMOL3 GAUS80 GAMESS MICA3 MELD
GSCF3 MNDOM
```

②のQCPEプログラムは米国インディアナ大学に登録されているQCPE (Quantum Chemistry Program Exchange) プログラムを購入しているものであり、現在総件数415件である。量子化学の分野でよく使われる有名なプログラムのみならず、数学・物理・化学のプログラムも含まれており、非常に有益なものである。ほとんどはFORTRANで書かれたプログラムで、ユーザには磁気テープによるソースプログラムの貸出しサービスを行っている。

昭和60年度に新規登録したQCPEプログラムは以下の41件のプログラムである。

```
QC0459 RPAC: ELECTRONIC EXCITATION PROPERTIES IN RPA
QC0460 FALLOFF-CURVES FOR UNIMOLECULAR AND TERMOLECULAR REACTIONS
QC0462 PCIO3: PERTURBATION CONFIGURATION INTERACTION (VERSION 3)
QC0463 PSEUROT: PSEUDOROTATIONAL ANALYSIS OF FIVE-MEMBERED RINGS
QC0464 MOPAC: GENERAL-PURPOSE SEMI-EMPIRICAL MO (IBM VERS. OF #406)
QC0465 XASW: X-ALPHA MO PACKAGE
QC0466 DNMR4: CHEMICALLY EXCHANGING NMR SPECTRA (REVISION OF #165)
QC0467 PARST: MOLECULAR PARAMETERS FROM CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
QC0468 QATREX: RELATIVISTIC EXTENDED HUCKEL (CDC VERSION OF #387)
QC0469 FORTICON8: EXTENDED HUCKEL CALCULATION (CDC VERSION OF #344)
QC0470 DSYMPLOT: SIMULATION OF NMR SPECTRA
QC0471 ITCOOR: ITERATIVE SOLUTION FOR CARTESIAN COORDINATES
QC0472 TDPT: TIME-DEP. PERTURBATION THEORY FOR INELASTIC SCATTERING
QC0473 CLUSTR: ISOTOPE CLUSTER PREDICTION PROGRAM
QC0474 CNDO/2-U: ENHANCED CNDO CALCULATION
QC0475 DNAMAP: DNA SEQUENCE MANIPULATION AND ANALYSIS PACKAGE
QC0476 MMHELP: MOLECULAR MECHANICS INPUT ASSIST
QC0477 INTENSITY: TRANSITION PROBABILITIES OF DIATOMIC MOLECULES
QC0478 SPLINE: TENSIONED SPLINE FIT PROGRAM
QC0479 POLYBOX: PARTICLES IN ONE-DIMENSIONAL ARRAYS OF BOXES
QC0480 IONPIT: PITZER ION INTERACTION APPROACH
QC0481 PCK83: A CRYSTAL MOLECULAR PACKING ANALYSIS PROGRAM
QC0482 HONDO5/MP2: HONDO + MOLLER-PLESSET 2 (DEC VERSION)
QC0483 DENPOT/80: ELECTRON AND SPIN DENSITY, ELEC-STATIC POTENTIAL
QC0484 SOGP: A PROGRAM FOR RECOGNIZING ORBITAL SYMMETRY
QC0485 GEOMO: MOLECULAR GEOMETRY AND ORBITAL (CDC VERSION OF #290)
```

QC0486 MOPAC: GENERAL-PURPOSE SEMI-EMPIRICAL MO (CDC VERS. OF #464)
 QC0487 GEOMO/RV: GEOMO + ROT-VIB PROPERTY (CDC VERSION OF #240,350)
 QC0488 RAPID INTERACTIVE STRUCTURE INPUT FOR MM2
 QC0489 MOLDYN: MOLECULAR DYNAMICS MODELS BY NMR DATA
 QC0490 MEPHISTO: MOLECULAR ELECTRONIC POTENTIALS
 QC0491 BIGMOLLI: GAUSSIAN INTEGRALS PACKAGE (IBM VERSION OF QC0328)
 QC0492 DENSITY: DENSITY PLOTS FROM MOPAC (VAX VERSION)
 QC0493 DRAW: MOLECULAR DRAWING PROGRAM FROM MOPAC (VAX VERSION)
 QC0494 MOHELP: HELP FOR MOPAC, DRAW, DENSITY PROGRAMS
 QC0495 MOSOL: MNDO SOLID STATE PROGRAM (VAX VERSION)
 QC0496 POLYMODE: VIBRATION OF COUPLED ANHARMONIC OSCILLATORS
 QC0497 PAIRS: ANALYSIS OF INFRARED SPECTRA (VAX VERSION)
 QC0498 SCF-ORBITAL: PERTURBATION FOR NUCLEAR-SPIN COUPLING CONSTANT
 QC0499 ISHTAR: ANALYSIS OF NMR AND QUADRUPOLAR RELAXATION
 QC0500 GAUSSIAN 80: IBM VERSION II

③のNUMPACライブラリは、二宮市三教授その他の方々の製作による名古屋大学大型計算機センターの数値計算ライブラリプログラムを移植したものである。昭和60年度、新たに以下の106件のプログラムを追加登録し、総件数は808件になった。

ACCELD	ACCELS	AQIOSD	AQIOSS	AQ1DB	AQ1DC	AQ2DB
AQ2DC	AQ3DB	AQ3DC	BAND	BEIO	BEI1	BERO
BER1	BITLOG	BITRVC	BKEIO	BKEI1	BKERO	BKER1
CGKLZD	CGKLZQ	CGKLZS	CHOLFV	CHOLFW	CLANS	CUBICC
CUBICZ	DAWSN	DBEIO	DBEI1	DBERO	DBER1	DCLASN
DDAWSN	DEXI	DKEIO	DKEI1	DKERO	DKER1	DPLEGN
DRANDM	DTMFMP	DTMFRM	DZETA	EXI	FULL	GCSND
GCSNS	GLGND	GLGNS	HEQRVV	HEQRVW	HOBSVV	HOBSVW
HQQRVV	HQQRVW	HQRIIV	HQRIIW	IAND	ICOMPL	IDIF
IEOR	IEQV	IMPLY	INAND	INEQV	INOR	INOT
IOR	LEQLSB	LEQLSC	LEQLUV	LEQLUW	LEVIND	LEVINS
MCHLFV	MCHLFW	MINVV	MINVW	NOLEQD	NOLEQQ	NOLEQS
NOLLS1	PLEGN	POLEQB	POLEQC	POLEQZ	QUADRB	QUADRC
QUADRZ	QUARTB	QUARTC	QUARTZ	QUBICB	RANDOM	RTFNDD
RTFNDS	TMFMP	TMFRM	WYNNED	WYNNES	WYNNRD	WYNNRS
ZETA						

以下、表3.2.2に現在(昭和61年5月28日)登録されている分子科学プログラム・パッケージの一覧を示す。

表 3.2.2 分子科学プログラム・パッケージ一覧

==== IMS PROGRAM LIBRARY ====

***** LIST OF PROGRAMS IN THE GIVEN FIELD *****

FIELD CODE : AS10

FIELD TITLE : SOLID STATE AND SURFACE.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MDANO3	MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002	DVSCAT	NUMERICAL-BASIS-SCC-DV-XALPHA MO AND CLUSTER CALCULATION
003	HTB	EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS

FIELD CODE : AS20

FIELD TITLE : POLYMER AND LIQUID CRISTAL.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MDANO3	MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002	MDSALT	MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION FOR MOLTEN SALT
003	CLAMPS	CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
004	NLPLSQ	LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005	KURVLR	PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID

FIELD CODE : AS30

FIELD TITLE : LIQUID AND SOLUTION.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MDANO3	MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002	MDSALT	MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION FOR MOLTEN SALT
003	CLAMPS	CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
004	NLPLSQ	LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005	KURVLR	PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID

FIELD CODE : BI10

FIELD TITLE : BIOMOLECULES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	NASH	SEARCH FOR NEAR ATOMS IN A PROTEIN
002	STEREO	STEREO DRAWING OF SKELETAL MODEL OF PROTEINS.
003	CONVRT	CONVERSION OF BNL DATA FORMATS TO PSPCS FORMAT
004	DISMAP	TRIANGULAR DISTANCE MAP OF A PROTEIN
005	ASA	ACCESSIBLE SURFACE AREA OF A PROTEIN
006	BENDER	PARAMETER CALCULATION FOR BYRON'S BENDER MODEL
007	SUPPOS	SUPERPOSITION OF TWO SIMILAR CONFORMATION OF PROTEIN(S)
008	BSIP	BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
009	TASP	ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
010	PDB	THE PROTEIN DATA BANK
011	PRTXYZ	XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
012	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN

FIELD CODE : CR20

FIELD TITLE : CARTESIAN COODINATES OF ATOMS IN MOLECULES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
002	BSIP	BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
003	TASP	ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
004	PDB	THE PROTEIN DATA BANK
005	PRTXYZ	XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
006	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
007	MDP	MOLECULAR DISPLAY PROGRAM
008	STERIC	STEREOCHEMISTRY BY INPUT OF CHEMO

FIELD CODE : CR3V

FIELD TITLE : MOLECULAR MECHANICS AND FORCE FIELD CALCULATIONS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 MM2 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION BY MM2 FORCE FIELD MODEL

FIELD CODE : CR30
FIELD TITLE : MOLECULAR MECHANICS AND FORCE FIELD CALCULATIONS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 MM2 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION BY MM2 FORCE FIELD MODEL
002 MNIPI1 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 100-ATOM MOLECULES
003 MMIPI3 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 300-ATOM MOLECULES
004 MMIY3 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION FOR 6-COORDINATED COMPOUNDS
005 MDANO3 MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
006 CLANPS CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
007 BGSTR3 BIGSTRN3: A GENERAL PURPOSE EMPIRICAL FORCE FIELD PROGRAM

FIELD CODE : DB10
FIELD TITLE : DATA BASES.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 QCLDB QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE SYSTEM
002 QCHECK CHECK ROUTINE OF QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE
003 ISLINE ATOMIC AND MOLECULAR SPECTRAL LINE DATA RETRIEVAL SYSTEM
004 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
005 IR2 INFRARED SPECTRAL RETRIEVAL SYSTEM
006 CMQCA CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
007 STERIC STEREOCHEMISTRY BY INPUT OF CHEMO
008 QCBDB QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE

FIELD CODE : EG10
FIELD TITLE : EDUCATIONAL TOOLS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 OTHELO *** OHELLO GAME FOR TSS EDUCATION ***

FIELD CODE : EG20
FIELD TITLE : GENERAL UTILITIES.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 LIBE SOURCE PROGRAM MAINTENANCE UTILITY
002 FCBSD FILE ACCESS ROUTINES WHICH CAN BE USED IN FORTRAN PROGRAM
003 PSTOPO CONVERT FORTRAN SOURCE DATA FROM PS-DSN. TO PO-DSN(MEM).
004 POTOPS CONVERT FORTRAN SOURCE DATA FROM PO-DSN(MEM). TO PO-DSN.
005 REPORT DISPLAY MODULE-REFERENCE RELATION IN TABLES AND CHARTS.
006 PFORTV PFORT VERIFIER:CHECK OF FORTRAN PROGRAM FOR PORTABILITY
007 FCMP FILE COMPARE
008 FLOW FORTFLOW
009 FORDAP FORDAP (FORTRAN PROGRAM DYNAMIC ANALYSIS PACKAGE)
010 STINGY STINGY PRINTER
011 PROFIL PROFILE
012 SFORT FORMAT TRANSFORMER FOR FORTRAN COMPILE LIST
013 PSPART EXTRACT SPECIFIED ROUTINES FROM A FORTRAN PROGRAM PACKAGE
014 DRAWDG DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
015 OUTFIT UTILITY PROGRAM PACKAGE WRITTEN IN PL/I TO HANDLE DATASET
016 PKIT PROGRAMMER'S KIT : TSS COMMAND PROCEDURES FOR CODING AID
017 COUNTF FORMAT TRANSFORMER FOR FORTRAN77 EXECUTION MAP
018 TSS517 PROGRAM FOR TELECOMMUNICATION BY NEC PC-8801 COMPUTER
019 VREPT FORTRAN PROGRAM ANALYZER FOR A VECTOR PROCESSOR.

FIELD CODE : GP10
FIELD TITLE : GRAPHIC PROCESSING.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	JAPIC1	PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
002	JAPIC2	PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
003	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
004	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
005	NDP	MOLECULAR DISPLAY PROGRAM
006	CRYSTA	PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
007	EXAFS	GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS

FIELD CODE : MI10
FIELD TITLE : MOLECULAR INTEGRALS.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	CGTORL	MOLECULAR INTEGRALS FOR THE RELATIVISTIC INTERACTIONS
002	CGTOFD	FIELD AND FIELD GRADIENT INTEGRALS OF CGTO
003	PA300	EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
004	PA600	ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE

FIELD CODE : NM10
FIELD TITLE : MATRIX,ALGEBRAIC AND ARITHMETIC UTILITY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	SALS	STATISTICAL ANALYSIS WITH LEAST SQUARES FITTING
002	REDUCE	REDUCE-2 SYMBOLIC AND ALGEBRAIC PROGRAMMING SYSTEM
003	NICER	NAGOYA ITERATIVE COMPUTATION EIGEN ROUTINES
004	NLPLSQ	LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005	KURVLR	PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
006	EMOR1	EXTENDED METHOD OF OPTIMAL RELAXATION FOR EIGENPROBLEMS

FIELD CODE : NM40
FIELD TITLE : SYMMETRY ANALYSIS.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	WIGNER	MAGNITUDES OF 3-J AND 6-J SYMBOLS

FIELD CODE : SC10
FIELD TITLE : SCATTERING AND TRAJECTORY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MOLSCAT	MOLSCAT: MOLECULAR SCATTERING PROGRAM
002	CSACST	CROSS SECTIONS OF ATOMIC COLLISIONS BY SEMICLASSICAL THEORY
003	GORDON	COUPLED CHANNEL SCATTERING MATRICES

FIELD CODE : SC20
FIELD TITLE : CRYSTALLOGRAPHY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	NASH	SEARCH FOR NEAR ATOMS IN A PROTEIN
002	STEREO	STEREO DRAWING OF SKELETAL MODEL OF PROTEINS.
003	CONVRT	CONVERSION OF BNL DATA FORMATS TO PSPCS FORMAT
004	DISMAP	TRIANGULAR DISTANCE MAP OF A PROTEIN
005	ASA	ACCESSIBLE SURFACE AREA OF A PROTEIN
006	BENDER	PARAMETER CALCULATION FOR BYRON'S BENDER MODEL
007	SUPPOS	SUPERPOSITION OF TWO SIMILAR CONFORMATION OF PROTEIN(S)
008	PGCCMB	CONFORMATIONAL ANALYSIS BY BOYD'S METHOD.
009	UNICS3	UNIVERSAL CRYSTALLOGRAPHIC COMPUTATION PROGRAM SYSTEM
010	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
011	BSIP	BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
012	TASP	ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
013	MULTAN	AUTOMATIC SOLUTION OF CRYSTAL STRUCTURES BY DIRECT METHOD

014 PDB THE PROTEIN DATA BANK
015 PRTXYZ XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
016 NLPLSQ LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
017 KURVLR PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
018 CRYSTA PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
019 EXAFS GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS

FIELD CODE : SL10
FIELD TITLE : SPECIAL LANGUAGES.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 HLISP HLISP PROGRAMMING SYSTEM
002 REDUCE REDUCE-2 SYMBOLIC AND ALGEBRAIC PROGRAMMING SYSTEM

FIELD CODE : SS10
FIELD TITLE : SPECTROSCOPY AND INSTRUMENTAL ANALYSIS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 DIAVIB CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS
002 DIAINT CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES

FIELD CODE : SS30
FIELD TITLE : NMR SPECTROSCOPY.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 DNMR3 SIMULATION OF EXCHNGE BROADENED NMR SPECTRA
002 LAOCN3 ANALYSIS OF HIGH RESOLUTION NMR SPECTRA
003 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
004 JHH 3JHH: NMR VICINAL COUPLING CONSTANTS

FIELD CODE : SS50
FIELD TITLE : VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 NCTB NORMAL COORDINATE TREATMENT OF MOLECULAR VIBRATIONS
002 CVOA NORMAL COORDINATE TREATMENT OF CRYSTAL VIBRATIONS
003 LSVR3 LEAST-SQUARES ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF AN ASYM. TOP
004 LSRES3 L.S. ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYM. TOP IN RESONANCE
005 BC3 CALCULATION OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYMMETRIC TOP
006 BCRES3 CALC. OF VIB-ROT SPECTRA IN RESONANCE FOR AN ASYMM. TOP
007 ENVLOP CALCULATION OF BAND ENVELOPES OF VIB-ROT SPECTRA
008 DISPL3 DISPLAY OF THEORETICAL VIB-ROT SPECTRA
009 ASSIGN ASSIGN DIAGRAM FOR THE ASSIGNMENT OF VIB-ROT SPECTRA
010 ISLINE ATOMIC AND MOLECULAR SPECTRAL LINE DATA RETRIEVAL SYSTEM
011 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
012 IR2 INFRARED SPECTRAL RETRIEVAL SYSTEM
013 SERIES LOOMIS-WOOD DIAGRAM FOR FINDING LINE SERIES
014 DIAVIB CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS
015 DIAINT CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES

FIELD CODE : WF1V
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 GAUS82 GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
002 JAMOL3 AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
003 GAUS80 GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
004 GAMESS GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
005 MICA3 A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
006 MELD PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
007 GSCF3 PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION

FIELD CODE : WF10
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	QCLDB	QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE SYSTEM
002	JAMOL3	AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
003	ATOMHF	AB INITIO LCAO SCF OF ATOMS. GAUSSIAN ORBITALS ARE USED
004	HONDOG	AB INITIO LCAO-SCF-MO METHOD AND GRADIENT METHOD
005	SCEP	SELF-CONSISTENT ELECTRON PAIRS METHOD
006	IMSPAC	AB INITIO SCF MO CALCULATIONS
007	RKNGAU	RIKEN GAUSSIAN70
008	IMSPAK	GEOMETRY OPTIMIZATION BY AB INITIO SCF-MO CALCULATIONS
009	COMICA	A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
010	IPCREP	EFFECTIVE HAMILTONIAN MATRIX CONFIGURATION INTERACTION(EFCI).
011	PA200	LIST OF ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRAL LABELLS
012	PA300	EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
013	PA409	CLOSED-SHELL SCF AND POPULATION ANALYSIS PACKAGE
014	PA600	ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE
015	INTCPY	INTEGRAL COPY ROUTINE OF POLYATOM SYSTEM
016	GAUS76	AB INITIO MO CALCULATION. GAUSSIAN 76 M-VERSION.
017	ALIS	AB INITIO MCSCF PROGRAM FOR ATOMS AND MOLECULES
018	JAPIC1	PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
019	JAPIC2	PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
020	GUGACI	GRAPHICAL UNITARY GROUP APPROACH CI BY ISAIAH SHAVITT
021	DRAWDG	DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
022	GSCF2	PROGRAM GSCF2 WITH ONE-HAMILTONIAN AND PARTIAL SCF METHOD
023	GAMESS	GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
024	GAUS80	GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
025	ALCHEM	ALCHEMY:AB INITIO ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATION PACKAGE
026	CMQCA	CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
027	ATOMCI	CONFIGURATION INTERACTION PROGRAM FOR ATOMS
028	CASSCF	A PROGRAM FOR COMPLETE ACTIVE SPACE SCF CALCULATIONS
029	PSHOND	PSEUDOPOTENTIAL VERSION OF MO PROGRAM HONDO
030	MELD	PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
031	JANIE1	NUMERICAL INTEGRATION OF ELECTRON DENSITY
032	GRAMOL	GRADIENT METHOD PROGRAM
033	COLMBS	COLUMBUS: A PROGRAM SYSTEM FOR SCF,MCSCF AND MR-SDCI CALC.
034	ATOMST	SCF PROGRAM FOR ATOMIC CONTRACTED STO CALCULATIONS
035	GAUS82	GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
036	MICA3	A FIGURATION SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
037	SAC85	SAC/SACCI PROGRAM FOR GROUND,EXCITED,IONIZED AND ANION STATE
038	GSCF3	PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION
039	QCBDB	QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE

FIELD CODE : WF2V
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY CNDO,INDO,AND MINDO METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MNDOM	MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM

FIELD CODE : WF20
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY CNDO,INDO,AND MINDO METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MINDO3	MO CALCULATIONS BY MINDO/3 METHOD
002	CNINDO	MO CALCULATION BY CNDO AND INDO METHODS
003	MNDOM	MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM
004	FPTNMR	CALCULATION OF NMR CHEMICAL SHIFT BY FPT-INDO/CNDO
005	CNDOS	CNDO/S-CI: MODIFIED CNDO AND CI METHOD
006	MNDOC	CORRELATED SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS WITH GEOM.OPT.
007	FPTSPN	NMR SPIN-SPIN COUPLIN CONSTANT CALCULATION BY FPT INDO

FIELD CODE : WF30
 FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY HUECKEL,EXTENDED HUECKEL,PPP METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	HMO	HUECKEL MOLECULAR ORBITAL CALCULATION
002	DVSCAT	NUMERICAL-BASIS-SCC-DV-XALPHA MO AND CLUSTER CALCULATION
003	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
004	PPP	SCF-CI-PI-MO PROGRAM WITH PPP APPROXIMATION
005	EHTB	EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS
006	ICON	EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
007	HUCKEL	HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
008	MPXALP	MODEL POTENTIAL X-ALPHA METHOD

**** TOTAL NUMBER OF UNIQUE PROGRAMS ****
 132

**** SORTED UNIQUE PROGRAMS ****

ALCHEM	ALIS	ASA	ASSIGN	ATOMCI	ATOMHF	ATOMST
BCRES3	BC3	BENDER	BGSTR3	BSIP	CASSCF	CGTOFD
CGTORL	CHEMIC	CLAMPS	CMQCA	CNDOS	CNINDO	COLMBS
COMICA	CONVRT	COUNTF	CRYSTA	CSACST	CVOA	DIAINT
DIIVIB	DISMAP	DISPL3	DNMR3	DRAWDG	DVSCAT	EHTB
EMOR1	ENVLOP	EXAFS	FCBSD	FCMP	FLOW	FORDAP
FPTNMR	FPTSPN	GAMESS	GAUS76	GAUS80	GAUS82	GORDON
GPQDD	GRAMOL	GSCF2	GSCF3	GUGACI	HLISP	HMO
HONDOG	HUCKEL	ICON	IMSPAC	IMSPAK	INTCPY	IPCREF
IR2	ISLINE	JAMOL3	JANIE1	JAPIC1	JAPIC2	JHH
KURVLR	LAOCN3	L1BE	LSRES3	LSVR3	MDANO3	MDP
MDSALT	MELD	MICA3	MINDO3	MMIPI1	MMIPI3	MMIY3
NM2	MNDOC	MNDOM	MOLSCF	MPXALP	MULTAN	NASH
NCTB	NICER	NLPLSQ	ORTEP	OTHELO	OUTFIT	PA200
PA300	PA409	PA600	PDB	PFORTV	PGCCMB	PKIT
POTOPS	PPP	PROFIL	PRTXYZ	PSHOND	PSPART	PSTOPO
QCBDB	QCHECK	QCLDB	REDUCE	REPORT	RKNGAU	SAC85
SALS	SCEP	SERIES	SFORT	STEREO	STERIC	STINGY
SUPPOS	TASP	TSS517	UNICS3	VREPR	WIGNER	

IMS COMPUTER CENTER: LAST UPDATE = 86-05-28

3.3 データベース開発状況

分子研データベースとして以下の6件が登録されており、ユーザに公開している。

- (1) QCLDB (量子化学文献データベース)
- (2) CMQCA (Carnegie-Mellon 量子化学アーカイブ)
- (3) CHEMICS (有機化合物自動構造解析システム)
- (4) IR2 (赤外線スペクトルデータベース)
- (5) STERIC (立体化学計算プログラム基礎団データベース)

(6) QCBDB (量子化学基底関数データベース)

(6)のQCBDB (Quantum Chemistry Basis Set DataBase) は昭和60年度より開発が開始され、61年5月に仮公開に至っている。

3.4 プログラム相談

3.4.1 プログラム相談

プログラム相談は、一般プログラム相談と応用プログラム相談の2本立てで行っている。

(1) 一般プログラム相談

時間帯は昼休みを除いた計算機オープンサービス時間内にプログラム相談室で行っている。相談内容はFORTRAN言語 (コンパイラ), オープンバッチの利用方法, データセット, TSSコマンド及び操作, M T M, シスアウト編集, カタログドプロシジャ, 運用についての問い合わせなどである。

一般利用を行う上での相談を受けている。

(2) 応用プログラム相談

相談員は所内外の研究者 (主に理論系および電算センターの受託大学院学生) に委嘱している。相談内容は、ライブラリ・プログラム, その中でも特にGAUSSIAN 80, IMSPACK, JAMOL3といった大型ab initio計算プログラムの使い方等である。所外から共同研究者・施設利用者が多く利用している。一般プログラム相談に比べ、個々のプログラムの内容にまで立ち入った、より高度な問題を扱うことを主眼としており、研究者の便宜に供している。この意味で、応用プログラム相談員は所外からの共同利用者と施設利用者にとって、貴重な人的資源であるということができ、またセンターの円滑的・効率的運営においても欠くことのできない存在である。

3.5 研究会・学会報告

60年度は新システムの導入に全力を挙げるため研究会・学会などの活動は控え目になった。

3.5.1 情報化学討論会

昭和60年10月6～7日 石川県社会福祉会館 (金沢)

○原子軌道データベースの開発 —— 分子軌道計算の知識ベースとして ——

- ・発表者 富樫雅文 (北大理), 館脇 洋 (北大触研), 岩田末廣 (慶大理工), 小杉信博 (東大理), 北浦和夫 (阪市大理), 山本茂義, ○柏木 浩 (分子研)

4. 昭和60年度稼働状況および利用状況

4.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時間			点数	
				申請	許可	実績	許可	実績
分子科学	施設利用	149	422	8,651	6,068	5,052	2,305,840	1,919,938
	課題研究	2	6	60	51	22	19,380	8,313
	協力研究	31	31	1,331	1,011	744	384,180	282,843
	所内	一般	41	130	2,040	1,840	1,467	699,200
アイドル ^①		18	64	3,424	3,080	2,578	1,170,400	979,659
生理学	施設利用	2	4	18	18	11	6,840	4,164
基礎生物学	施設利用	1	1	12	12	12	4,560	4,572
合計		244	658	15,536	12,080	9,886	4,590,400	3,756,823

(注) ① アイドルとはコンピュータの空き時間を利用して実行されるバックグラウンドジョブ専用の利用区分であり、コンピュータの有効利用のために所内でのみ利用可能とした。ユーザ数は所内一般利用と重複している。

② ここでのCPU時間実績は点数管理の方から(点数/380)を行って逆算したものであるため、LP用紙使用量、ディスク使用量等の要素による点数も反映されている。したがって純粋のCPU使用時間とはなっていないことに注意。

4.2 システム稼働状況

表 4.2.1 システム稼働状況

年月	稼働時間		保守時間
	グローバル	ローカル	
60 / 4	573 : 00	572 : 00	18 : 00
5	496 : 00	494 : 00	18 : 00
6	502 : 00	500 : 00	19 : 00
7	573 : 00	563 : 00	24 : 00
8	511 : 00	510 : 00	22 : 00
9	474 : 00	472 : 00	21 : 00
10	539 : 00	538 : 00	22 : 00
11	540 : 00	538 : 00	16 : 00
12	—	—	—
61 / 1	447 : 00	443 : 00	14 : 00
2	498 : 30	469 : 30	39 : 30
3	628 : 00	624 : 00	21 : 00
計	5781 : 30	5723 : 30	234 : 30

注) 60/12はシステム入替のため全面停止。 60/1～11はM-200H×2 システム
61/1～3は M-680H(グローバル)+S-810/10(ローカル) システム

4.3 CPU時間

4.3.1 M-200H 2台のトータルCPU使用時間(60/4~11)

表 4.3.1 M-200H×2 月別CPU時間

(月)	<ジョブクラス>										(TOTAL)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)		(Z)
04	08:85:53	57:52:46	275:30:14	141:32:55	817:49:30	143:25:37	00:00:00	26:56:52	00:19:32	02:38:37	00:00:08	974:41:59
05	07:18:16	32:10:51	158:02:45	83:28:31	230:30:52	257:43:34	00:00:00	25:20:19	00:22:14	02:54:09	00:20:15	808:11:46
06	18:52:16	60:36:13	206:32:35	100:53:54	211:20:43	218:25:55	00:00:00	34:33:20	00:12:22	01:39:29	00:09:29	847:49:16
07	14:42:29	44:57:56	195:33:10	117:34:13	237:16:12	252:24:52	00:00:00	36:35:41	05:44:09	12:08:47	01:07:56	922:05:25
08	15:36:42	68:46:17	211:51:40	104:35:18	193:30:39	184:16:32	00:00:00	23:08:58	02:50:46	06:49:40	00:41:47	817:08:19
09	09:25:05	53:41:21	187:29:52	70:11:02	275:35:08	147:39:51	00:00:00	26:55:44	00:28:21	03:04:05	00:01:59	774:32:28
10	11:10:20	58:18:19	200:07:33	82:52:52	259:09:44	200:18:47	02:00:58	37:30:55	00:34:15	02:50:10	00:02:47	854:56:40
11	18:25:26	54:12:37	213:39:30	83:08:19	291:02:06	322:45:44	00:00:37	47:44:22	06:07:04	08:46:42	00:11:18	1046:03:40
(TOTAL)	99:06:27	430:36:20	1652:47:19	788:57:04	2016:14:54	1727:00:52	02:01:35	263:51:11	16:38:43	40:45:39	02:29:29	7040:29:33

4.3.2 M-680H, S-810/10のCPU使用時間(61/1~3)

表 4.3.2 M-680H 月別CPU時間

(月)	<ジョブクラス>										(TOTAL)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)		(Z)
01	21:26:22	31:52:33	74:57:07	31:05:54	12:34:46	42:53:31	00:00:00	32:44:28	07:00:49	05:35:41	01:39:40	261:50:51
02	14:28:18	41:38:35	70:53:33	52:27:04	33:05:31	39:10:39	00:00:00	20:18:33	03:58:30	04:08:27	03:48:31	288:57:41
03	14:26:50	59:26:39	152:55:08	110:50:07	58:41:22	31:14:01	00:00:00	32:07:33	06:36:32	05:25:08	00:16:57	472:00:17
(TOTAL)	50:21:30	132:57:47	298:45:48	194:23:05	109:21:39	113:18:11	00:00:00	85:10:34	17:35:51	15:09:16	05:45:08	1022:48:49

表 4.3.3 S-810/10 月別CPU時間

(月)	<ジョブクラス>										(TOTAL)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)		(Z)
01	07:18:40	13:54:34	32:55:36	24:43:35	38:48:24	20:02:32	00:00:00	00:00:01	03:42:37	04:13:01	03:26:08	149:05:08
02	09:17:55	21:34:20	64:58:04	41:21:59	153:29:23	38:29:16	00:00:00	00:00:00	01:33:01	00:48:07	00:39:21	332:11:26
03	03:00:23	33:54:28	107:41:41	137:08:40	209:22:50	50:12:28	00:00:00	00:00:00	00:03:43	00:44:29	00:00:10	542:08:52
(TOTAL)	19:36:58	69:23:22	205:35:21	203:14:14	401:40:37	108:44:16	00:00:00	00:00:01	05:19:21	05:45:37	04:05:39	1023:25:26

表 4.3.4 S-810/10 月別CPU時間

(月)	<ジョブクラス>										(TOTAL)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)		(Z)
01	01:33:45	03:01:57	06:14:15	07:31:58	19:43:21	03:24:21	00:00:00	00:00:00	00:55:37	00:22:02	00:01:03	42:48:19
02	02:20:22	06:53:19	14:14:57	09:13:16	122:16:47	08:51:01	00:00:00	00:00:00	00:16:27	00:16:26	00:05:25	164:28:00
03	00:33:10	10:30:27	41:07:14	33:29:08	148:31:09	03:04:25	00:00:00	00:00:00	00:00:00	00:13:27	00:00:00	292:29:00
(TOTAL)	04:27:17	20:25:43	61:36:26	100:14:22	290:31:17	20:19:47	00:00:00	00:00:00	01:12:04	00:51:55	00:06:28	499:45:19

4.4 ジョブ件数

4.4.1 M-200 H 2台のトータルジョブ件数 (60/4~11)

表 4.4.1 M-200 H×2 月別ジョブ件数

(月)	〈ジョブクラス〉											(TOTAL)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	
04	2,370	2,018	1,678	800	806	562	0	12,842	59	555	1	20,181
05	2,444	1,355	1,129	225	246	1,066	0	9,219	23	391	12	16,110
06	3,892	2,274	1,504	298	325	1,268	0	11,985	41	718	8	22,308
07	4,486	1,739	1,457	291	320	1,263	0	13,777	404	1,410	262	25,409
08	4,278	2,165	1,367	261	274	897	0	11,625	172	1,216	156	22,411
09	2,709	1,684	1,430	306	326	605	0	11,471	272	849	105	19,757
10	3,703	1,817	1,557	222	292	836	3	13,484	665	2,391	122	25,092
11	5,179	2,009	1,254	184	312	874	2	17,838	304	975	111	29,042
(TOTAL)	29,061	15,056	11,371	2,082	2,401	7,371	5	101,741	1,940	8,505	777	180,310

4.4.2 M-680 H , S-810/10のジョブ件数 (61/1~3)

表 4.4.2 M-680 H 月別ジョブ件数

(月)	〈ジョブクラス〉											(TOTAL)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	
01	5,221	1,645	861	120	65	331	0	15,272	253	727	187	24,632
02	5,047	1,828	821	252	111	396	0	16,135	744	1,095	327	26,756
03	5,501	2,340	1,341	353	129	178	0	21,819	500	898	367	33,426
(TOTAL)	15,769	5,813	3,023	725	305	905	0	53,226	1,497	2,720	881	84,864

表 4.4.3 S-810/10 月別ジョブ件数

(月)	〈ジョブクラス〉											(TOTAL)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	
01	920	513	481	101	124	232	0	3	77	320	91	2,862
02	1,074	704	532	115	136	301	0	0	126	107	84	3,179
03	694	1,016	685	235	149	177	0	0	102	114	44	3,216
(TOTAL)	2,688	2,233	1,698	451	409	710	0	3	305	541	219	9,257

5. 速報抜粋——速報 (No. 38 ~ No. 42)——

5.1 第5回大型計算成果発表会について (No. 38)

当センターでは大学計算センターでは実行できないような分子科学の大型計算を一つの特徴にしております。したがって大型計算課題の研究成果を公表し、今後のプログラム開発、センター運営、利用申請審査の参考とするため、下記のように「分子研電子計算機センター第5回大型計算成果発表会」を開催します。この研究会への出席は自由ですから奮って御参加ください。

「第5回大型計算成果発表会 - 使用プログラムの特徴と研究成果の報告 - 」

日 時 昭和60年9月12日(木) 9:30 ~ 12:30

場 所 分子研研究棟101号室

9:30 挨拶 センター長

9:35 岩田末廣, 長村吉洋, 佐藤信行, 井上敏宏, 鎌田慎一 (慶大理工)

分子の励起状態に関する理論的研究

10:05 安藤 勲, 山延 健, 安藤慎治, 黒子弘道 (東工大工)

高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

10:35 相田美砂子, 斉藤 肇, 五百城義和, 中山 勉 (国立がんセンター研究所生物物理部)

生物機能に関する分子軌道法的研究

11:05 山辺信一, 古川真一 (奈教大教育)

親電子付加の径路の研究

11:35 前田松夫, 日比貞雄, 藤田健一, 鳥居隆司, 牧原正幸, 齊藤幹康, 鈴木浩司,

隅田克彦 (名工大工)

高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに力学的解析

12:05 小林 宏, 石田雅也, 木村仁史, 藤城義和, 久保田尚樹 (東工大理)

DV-X α 法による遷移金属錯体の電子状態

5.2 電子計算機センター運営委員会議事報告 (No. 39)

第10回運営委員会が昭和60年9月12日(木)に開かれました。この席での報告、議事内容、決定事項のうち利用者に関わりのある事項を中心にお知らせします。

1. 計算機稼働状況・利用状況および電力使用状況

M-200H×2 システムの稼働状況・障害状況・ジョブ件数・CPU時間が資料に基いて報告された。4～8月の間に小さな障害が2件程度あった以外はまったく順調な稼働状況である。この他に分野区分別使用状況、電話回線によるTSS利用状況、端末設置状況の報告がなされた。これによると、従来のVADIC型1200BPSモデムに代り、V22型モデム、DDXパケット網による利用がここ2ヶ月で急速に伸びてきている。したがってV22型の現在1回線を増設することの検討も考えている旨報告された。

次に電力事情に対する当センター運用の経過が説明された上で、電力使用状況が資料に基いて報告された。ここ2年の間に空調方式の見直し、新型パッケージへの入替により大幅に節電を計ることができていることが述べられた。

2. 昭和60年度予算と使途予定

3. 昭和60年度前期計算機配当状況、追加状況

分野、区分別の計算機時間配当状況のまとめが一覧表で示された。9月1日現在で195プロジェクト565名、申請12670時間、許可9824時間である。

次に59、60年度CPU時間追加状況が一覧表によって示された。さらに60年度の個人別の追加申請については評価集計表に基いて、評価結果の適否について議論された。

4. 昭和60年度前期施設利用旅費割当て状況

前期施設利用旅費206,770円の割当て状況が資料に基いて報告された。

また、割当て方針の説明があり、今後も小規模研究室遠隔地の利用者を優先して割当てるということで了解が得られた。

5. ライブラリプログラム開発状況

分子研プログラムライブラリの開発状況が資料に基いて報告された。分子科学プログラムパッケージ、QCPEプログラム、NUMPACライブラリの新規登録プログラムの紹介および総件数が述べられた。

前々回(第8回)委員会で懸案事項となっただけのライブラリプログラム開発の結果の履歴が資料としてまとめて示された。この中にはまだ登録に至っていないものもあり、今後フォローを行っていきたい旨が述べられた。

6. ライブラリ管理システム(FLIB)登録プログラムの存続、廃棄について

前々回(第8回)の運営委員会で要検討項目となっていた、古くなったライブラリプログラムや使用頻度の少ないライブラリプログラムの存続、廃棄の扱い方についての方針と今回の処置が示さ

れた。機能性の高い新しいプログラムで代替可能な場合は、古いあるいは使用頻度の低いプログラムを処分する方針に基いて、今回は削除1件、サービス縮小4件が資料によって報告された。

7. データベースの開発状況報告

現在、登録公開されている5件のデータベース、開発を援助している4件のデータベースの追加・更新状況が報告された。

8. 分子研プログラムライブラリ開発計画およびセンター補佐謝金割当状況

分子研プログラムライブラリ開発計画（計19件）と個々の旅費・謝金の割当状況が資料に基いて報告された。また応用プログラム相談員およびセンター事務補佐に対する謝金の支払い状況が報告された。

9. 昭和61年度概算要求

61年度の概算要求の概要が資料に基いて報告された。基本は借料の平年度化と運営費の増額要求である。新システムの運転に見合うよう電気料の増額要求を行っているが、現在のところ見通しは非常に苦しい。場合によっては62年度あたりから運営費の一部をユーザに負担してもらう可能性も今後慎重に検討する必要がある旨が述べられた。

10. 昭和60年度後期利用申請審査

審査に先立ち、昭和60年度後期のCPU時間配分案が資料に基いて示された。本年度9～8月配当目標は1396時間（所内422時間、所外974時間）という厳しいものとなっているが、現実には空調機電力減少など節電の効果により電力面の余裕が見込めるため、この値よりはもう少し余分に配当できそうであるとの報告があった。具体的には1月頃に再度見直しを行って、その状況で配当を考えていくとの方針が示され了承された。

続いて予め各委員が採点した協力研究18件、施設利用B（2件）の審査が資料に基いて行われた。この中で特に問題となったのは協力研究と施設利用との重複申請に対する対応の仕方であり、類似の課題で重複申請を行わないようにユーザに知らせること、申請審査の参考とするため重複しているプロジェクトの関係を明確に申請書上に記載させるようにすること、重複プロジェクトの資料を審査資料として各委員に送付することが決定された。

11. 新システムの運用方針

本項の概要は2章にまとめてあるのでそちらを参照のこと。

5.3 新システムを使う時の注意事項について（No.41）

1) JOB文, MAIN文にエラーがある場合にエラーメッセージが表示されないことがあります。

パラメータの値に誤りがある場合ですので JCL リストをよく確認して下さい。

MAIN 文の書き方 (例)

・ M680 で実行させる

```
// *MAIN SYSTEM=M680
```

・ S810 で実行させる

```
// *MAIN SYSTEM=S810
```

・ M680 でのリージョン指定

```
// *MAIN REGION=(2000K, 2M)
```

次の指定はエラーになります (, , は不可)

```
REGION=(2000 K, 2M, , )
```

・ S810 でのリージョン指定

```
// *MAIN REGION=( , , 2000K, 2M)
```

・ S810 での拡張記憶指定

```
// *MAIN ESTORAGE=200M
```

・ パラレル I/O 指定

```
// *MAIN PRL=YES
```

2) S810 でテストのためにベクトル命令を使わないで実行させる場合には次の指定が必要です。

```
// EXEC FORT7CLG,
```

```
PARM.LKED='EX=EA,HAP'
```

3) JCL でのパラメータの書き方について

たとえば、FORTRAN コンパイラに対するパラメータの数が多くて、JCL が 1 行に収まらない場合は、コンマを使って以下のようにして複数行に継続することができます。

```
//FORT EXEC PGM=JNKFORT,  
// PARM=( 'INLINE,OPT(3),LEVEL(I),NOHAP,ANS77,FLAG(4),TERM',  
// 'NOEXPAND,NOCOMARY,DCOM,MEM')
```

5.4 スプールの保存期間の変更について (No.42)

DDX からの利用が多くなりシステムの継続的な使用が増えて計算結果を蓄えるスプールファイルがいっぱいになってきました。効率的にディスクを使用するために、4 月からスプールの保存期間を 2 週間 (最長 3 週間) から 1 週間に変更します。ただし、スプールの整理 (1 週間より前のジョブの消去) は週の初めのセンタ業務日に行いますので実際の保存期間は最長 14 日間になります。

例 4月21日(月) センター業務日の場合

整理対象は4月7日(月) から13日(日) の分

日	月	火	水	木	金	土	
		7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19	
22	㊦	22	23	24	25	26	

5.5 MSLおよびMSL 2のソースファイルについて (No.42)

数値計算副プログラムライブラリMSLおよびMSL 2のソースプログラムは次の区分ファイルに入れてあります。

SYS1.MSL.SOURCE

SYS1.MSL2.SOURCE

5.6 電子計算機センター運営委員会議事報告 (No.42)

第11回運営委員会が昭和61年3月1日(土)に開かれました。この席での報告、議事内容、決定事項のうち利用者に関わりの深い事項に重点を置いてお知らせします。

1. 所長報告

61年度電算機センター予算内示の結果、増額借料の平年度化と電気代を含む電子計算機運営費の増額が認められたが、特に後者は今後のセンターの運営にきわめて重要な意義がある。

機構および国立大学共同利用機関共通の懸案として大学院大学の進行状況が話された。61年度は準備調査のための予算がつき、教授1名の定員枠が割り当てられた。63年度に開校、64年より学生を募集する計画である。

2. センターからの報告

- (1) 60年度計算機稼動および利用状況、電力使用状況
- (2) 60年度校費の使途
- (3) 60年度計算機時間配当、追加状況

各プロジェクトのCPU時間の月別、分野別追加状況が示された。前回委員会後郵便審査の結果配当を行った追加申請の各々に対して各委員の評価結果をもとに作成された評価集計票に基いて議論が行われた。この議論は特に各委員の評点に大きな開きの出たプロジェクトを中心として進められた。

申請書の出版・発表欄の記載対象として期間はどのくらいまで許すか、分子研センター以外の利用による論文も包含させるべきかどうかについて不明確なので、申請書記入要領においてこの点を明記することになった。

利用報告書の提出状況は審査の参考になるため、未提出のものがあれば、その旨を委員の送付審査資料に明記することになった。

初期申請時間に比べて大口の追加申請が再度出されているプロジェクトがいくつかあり、問題となった。この結果一般論としては特にルールは作らず、ケースバイケースで審査していくことになった。しかし、今後は追加申請の柔軟性は残すが再度の大量追加申請の審査はより厳しく行うことになった。

(4) 60年度施設利用旅費割当状況

施設利用旅費の割り当ては例年通り、小規模プロジェクトを中心に行われた。前期は201,580円を6プロジェクトに、後期は216,170円を6プロジェクトに割り当てた。

(5) ライブラリプログラム開発状況

分子科学プログラムパッケージのベクトル化状況、新規登録状況、削除状況、QCPEプログラム、NUMPACライブラリのサービス状況が報告された。

(6) データベース開発、サービス状況

5件のデータベース(QCLDB, CMQCA, CHEMICS, IR2, STERIC)の現状および61年4月より公開予定の量子化学基底関数データベース(QCBDB)の紹介が行われた。また分子研センターが昭和60年度開発援助しているデータベースはQCLDB, IR2, STERIC, QCBDBの4件であるとの報告があった。

(7) 60年度分子研ライブラリプログラム開発計画およびセンター業務補佐謝金割当状況

分子研ライブラリプログラム開発計画(計26件)と個々の旅費、謝金の割当状況が報告された。また応用プログラム相談員およびセンター業務補佐に対する謝金の支払い状況が示された。

(8) 61年度予算内示について

61年度の予算内示額が示され説明があった。このうち特に増額されたものは電子計算機経費であり、借料は60年度1～3月の新システム借料が平年度化された。光熱水料を含む電子計算機運営費の増額が認められた。

3. 61年度計算機運用方針

(1) 利用点数について

(A) 利用課全点数について

61年度からCPUの申請基準がM-200HからM-680Hに変更となることに伴ない利用課金点数の変更案が検討され決定した。

(B) 利用許可点数

申請に先立って通知したM-680HとM-200Hの速度比4.5倍はセンターの平均的ジョブに対しては3.6倍程度の速度比となっている。したがってこの差の一部を利用に補償するためCPU1時間を360点でなく、 $360 \text{点} \times 1.11 = 400 \text{点}$ として割り当てることになった。

(2) システムレベルアップの予定

2章を参照のこと。

(3) 所内利用有償化について

- ① 光熱水料など運営費の赤字を補填する。
- ② 利用者負担の原則
- ③ 有償であることにより、利用者がより慎重に計算を行うように。

以上3点の動機に基づく所内利用有償化のための案が示された。所内の有償化は機器センター等、他附属施設とのバランスを取ることで、利用者負担の原則に基づいている旨の説明があった。この件については3月の教授会議で結論が出る予定であるとの報告があった。

4. 61年度計算機時間配分案

61年度CPU時間の配分案が説明された。

申請許可率は所内は一率に90%、所外は平均許可率80%とすることになった。許可の所内外比は43:57(40:60を目標)で了承された。

61年度の推定許可総CPU時間(5月以降申請と追加を含む)は6616~6915時間となる見込みが述べられた。

5. 61年度利用申請審査

各委員によって予じめ評価・採点された協力研究17件、施設利用B57件、課題研究3件の審査が行われた。審査は主に各委員間の評点の巾が大きいもの、評価の低いもの、前年度の4倍以上の申請をしているものや重複申請の可能性のあるものに重点を置いて議論された。

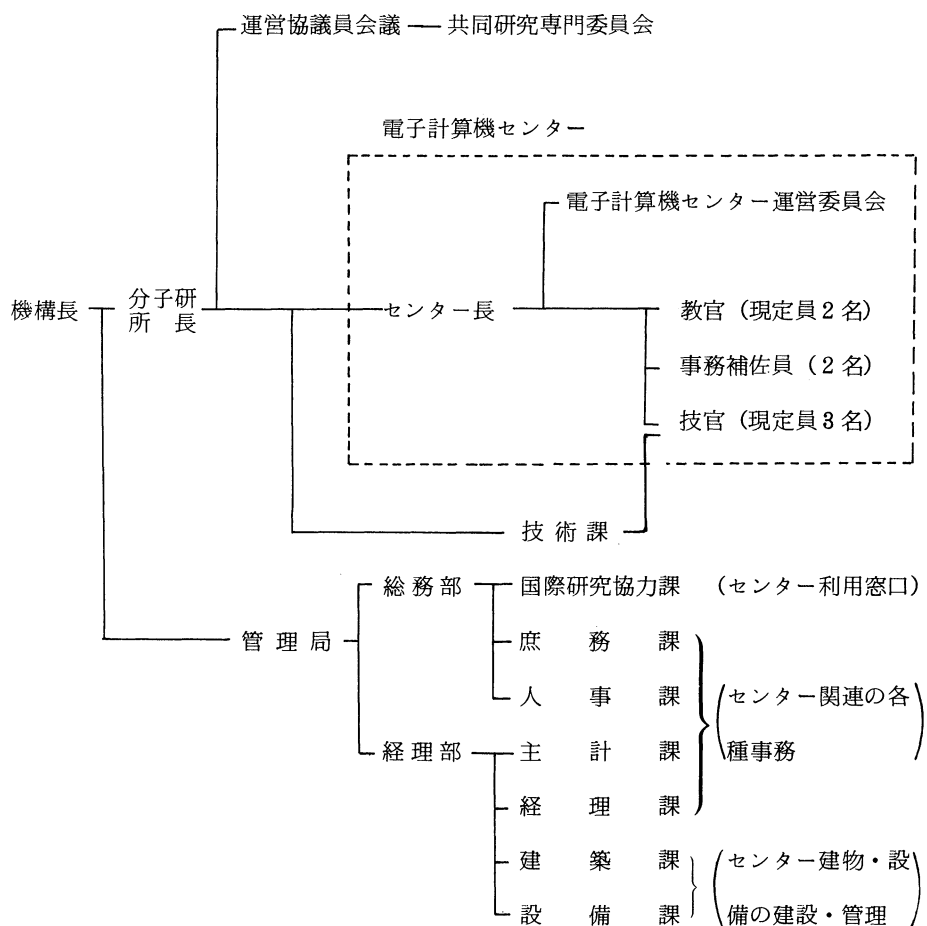
6. 資料

6.1 センター関連組織

センター関連組織は図に示す通りである。

課題・協力研究の運営は運営協議員会議及びその共同研究専門委員会で行われる。

電子計算機センター運営委員会の規則と委員については資料 6.2, 6.3, 6.4 を参照されたい。



6.2 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規則

分子研規則 第 4 号

昭和 56 年 4 月 14 月制定

(目 的)

第 1 条 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（以下「センター」という。）は、センターの大型電子計算機システムを分子科学の大型計算等のために分子科学研究所内外の研究者の利用に供するとともに、これに必要な研究開発を行い、かつ、岡崎国立共同研究機構に置かれる研究所の研究に関する計算を処理することを目的とする。

(職 員)

第 2 条 センターに、次の職員を置く。

- 一 センター長
- 二 助教授
- 三 助 手
- 四 その他必要な職員

(センター長)

第 3 条 センター長は、分子科学研究所の教授又は助教授をもって充てる。

2 センター長は、センターの業務を掌理する。

(運営委員会)

第 4 条 センターに、センターの管理運営に関する重要事項を審議し、センター長に助言するため、分子科学研究所電子計算機センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）を置く。

2 運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項は、分子科学研究所長が定める。

附 則

この規則は、昭和 56 年 4 月 14 日から施行する。

6.3 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運営委員会規則

分子研規則第9号

昭和56年4月14日制定

(目的)

第1条 この規則は、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規則(昭和56年分子研規則第4号)第4条第1項の規定に基づき、分子科学研究所電子計算機センター(以下「センター」という。)の運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項を定めることを目的とする。

(組織)

第2条 運営委員会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

1. センター長
 2. センターの助教授
 3. 分子科学研究所の教授又は助教授2名
 4. 基礎生物学研究所及び生理学研究所の教授又は助教授各1名
 5. 岡崎国立共同研究機構の職員以外の分子科学に関する学識経験者4名
- 2 前項第3号から第5号に掲げる委員は、分子科学研究所長が委嘱する。

(任期)

第3条 前条第3号から第5号に掲げる委員の任期は2年とし、再任を妨げない。ただし、補欠の委員の任期は、前任者の残任期間とする。

(委員長)

第4条 運営委員会に委員長を置き、委員の互選による。

- 2 委員長は運営委員会を招集し、その議長となる。
- 3 委員長に事故あるときは、あらかじめ委員多が指名する委員がその職務を代行する。

(議事)

第5条 運営委員会は、委員の三分の二以上の出席がなければ、議事を開き、議決することができない。

(委員以外の者の出席)

第6条 運営委員会は、必要に応じて委員以外の者に出席を求め、意見を聴取することができる。

(庶務)

第7条 運営委員会の庶務は、総務部国際研究協力課において処理する。

附 則

この規則は、昭和56年4月14日から施行する。

6.4 電子計算機センター運営委員会委員

(昭和58～59年度)

諸熊奎治	分子研理論第一部門教授, センター長	センター委員
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授	〃
大野公男	北大理教授, 分子研客員教授	分子研所内委員
正畠宏祐	分子研基礎光化学部門助教授	〃
土方克法	電通大教授	分子研所外委員
細矢治夫	お茶大理教授	〃
岩田末廣	慶大理工助教授	〃
平尾公彦	名大教養助教授	〃
亘弘	生理研教授	生理研委員
中研一	基生研教授	基生研委員

(昭和60～61年度)

諸熊奎治	分子研理論第一部門教授, センター長	センター委員
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授	〃
中村宏樹	分子研理論第二部門教授	分子研所内委員
北川禎三	分子研分子動力学部門教授	〃
大野公男	北大理教授	分子研所外委員
郷信広	九大理助教授	〃
塚田捷	東大理助教授	〃
寺倉清之	東大物性研助教授	〃
亘弘	生理研教授	生理研委員
中研一	基生研教授	基生研委員

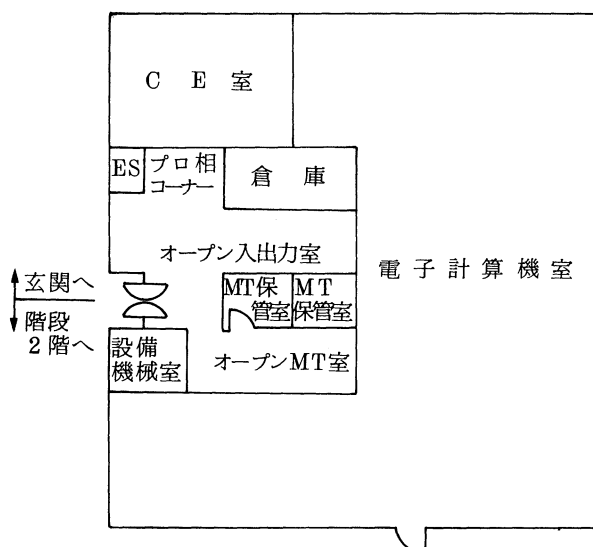
6.5 電子計算機センター職員 (昭和61年7月現在)

諸熊奎治	センター長 (併任)
柏木浩	助教授
長嶋雲兵	助手
伊奈諭	技官 (係長)
西本史雄	技官
山本茂義	技官

- 加藤 真由美 事務補佐員（昭和60年10月辞職）
 加藤 景子 事務補佐員
 泉谷 浩美 事務補佐員（昭和60年11月採用）
 泉谷 浩美 事務補佐員（昭和61年7月辞職）

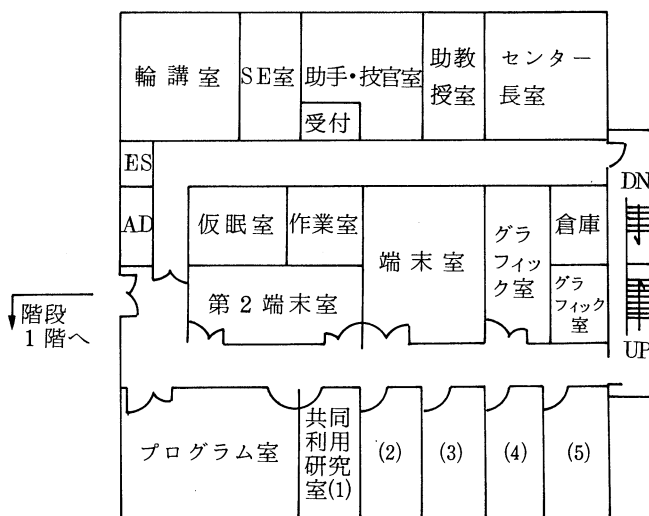
6.6 建物図

1階



- (1) プログラム相談コーナー
プログラムとシステムに関する相談指導を行う。
- (2) オープン入出力室
カードの入出力，レーザプリンタ出力，XYプロッタ出力，ジョブ状態表示のためのオープン利用室。
- (3) オープンMT室
オープンMTシステムの利用を行う。
- (4) ユーザ用MT保管室
ユーザ用MTを置くが，センターは保管の責任を負わない。

2階



1) プログラム室

ユーザの卓上作業のための室，ジョブの状態表示ディスプレイ，ロッカーなどが置かれる。

2) 共同利用研究室

遠隔地ユーザの居室。センターの許可を受けて利用する。

3) 端末室，第2 端末室

ディスプレイ型の各種TSS端末が置かれ，自由に利用できる。

4) グラフィック室

カラーグラフィックディスプレイやモノクロの蓄積型グラフィックディスプレイが置かれ自由に利用できる。

6.7 応用プログラム相談員一覧

斎藤 稔 名大理，研究生

昭和60年4月～昭和61年3月

神谷 健秀 東大工，大学院生

//

6.8 端末設置状況（昭和61年5月現在）

(1) リモートステーション

(分子研) 所内 実験棟 MT, LBP, TSS 端末

	研究棟	MT, LBP, TSS 端末
	UVSOR	MT, LBP, TSS 端末
生理学研究所		HITAC M-150
機構情報図書館		HITAC L-330

(2) 電話回線

300	BPS	2回線	設置端末数	17
1200	BPS	5回線	設置端末数	35

(3) DDX

	設置端末数	31
--	-------	----

(4) 構内回線 (専用線) ポートセレクター経由

9600	BPS	設置端末数	70
1200	BPS		

6.9 マニュアルの紹介と購入方法

よく利用されているマニュアルには以下のようなものがある。センターでは端末室などに置いてあるが、個人で購入を希望する時の申し込み先は次の通り。

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

東大構内財団法人好仁会内

アカデミービジネスサービス (株)

電話03-811-7786

FORTRAN77関係 (HAPを含む)

最適化FORTRAN77言語・・・・・・・・・・・・ 8080-3-257

最適化FORTRAN77使用の手引・・・・・・・・・・・・ 8080-3-258

TSS

TSSコマンド・・・・・・・・・・・・ 8091-3-037

TSS操作・・・・・・・・・・・・ 8091-9-034

TSSメッセージ・・・・・・・・・・・・ 8091-9-035

TSS解説・・・・・・・・・・・・ 8091-3-032

TMP4 E2・・・・・・・・・・・・ 8091-3-074

TSDUT	8090-3-313
TSL OG	8090-3-135
ASPEN, MODE	
ASPEN使用の手引	8090-3-330
MODE1解説	8090-3-333
KGRAF解説	8090-3-339
BGRAF解説	8090-3-338
データベース	
ORION利用の手引	8090-6-502
メッセージ	
システムメッセージ/コード	8091-9-010
サービスプログラムメッセージ	8091-9-063
MSL2, MATRIX/HAP	
MSL2機能編第1分冊	8080-7-120
MSL2機能編第2分冊	8080-7-121
MSL2機能編第3分冊	8080-7-141
MSL2操作編	8080-7-122
MATRIX/HAP	8090-7-035
ジョブ管理	
ジョブ制御言語	8091-3-017
ジョブ管理解説	8091-3-016
リンケージエディタ/ローダ	8080-3-301
リンケージエディタ/ローダLNK/LD2	8090-3-317
データ管理	
データ管理解説	8091-3-042
ユーティリティ	
ユーティリティ第2分冊	8080-3-303
数学関係	
数学関数	8080-3-218

TRUST

TRUST利用者エンドユーザー向け使用の手引・・・ 8080-3-257

GPSL, PREVIEW

GPSL機能編第1分冊基本・機能ルーチン・・・・・・ 8080-7-096

プレビュープログラムPREVIEW・・・・・・ 8080-7-130

文書処理

日本語文書エディタDEDIT・・・・・・ 8090-7-020

日本語清書プログラムDRUNOFF・・・・・・ 8090-7-027

RUNOFF・・・・・・ 8090-3-312

Ⅱ 部

目 次

1. 昭和60年度研究課題および利用報告書	1
1.1 昭和60年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績3800点以下）	2
1.2 昭和60年度利用報告書（実績3800点以上）	10
2. ユーザ発表論文	266
2.1 ユーザ論文一覧	266
2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況	291

1. 昭和60年度研究課題および利用報告書

昭和60年度の研究課題のうち利用実績が3,800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3,800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, H (Hはアイドル時間利用プロジェクト)
	課題・協力研究	B
	施設利用	C～G
生理学関係	所内	I
	課題・協力研究	J
	施設利用	K～N
基礎生物学関係	所内	O
	課題・協力研究	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
アイドル	……………	所内利用でのアイドル時間利用プロジェクト

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 昭和60年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績3,800点未満）

（昭和61年6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				
BM8	励起化学種の動的挙動に対する磁場効果の研究	理化学研究所	林 久 治 (2)	309 / 6080 ○
協力研究・前期				
BB5	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシュミレーション	東工大・理・化学	山 崎 秀 郎 (1)	389 / 3040 ×
BL5	配位高分子の光物性と光化学	徳島大・工・応用化学	神 田 精 一 (1)	0 / 1900 ○
BL7	環状ヘテロ有機金属化合物の反応性に関する研究	金城学院大・家政・化学	山 川 仁 (1)	685 / 3420 ○
BL8	量子力学的カオスの準古典近似	東工大・理・応用物理	北 原 和 夫 (1)	1161 / 2280 ×
BL9	簡単な二原子分子の解離性再結合の研究のためのポテンシャル曲線の計算	東大・理・化学	小 杉 信 博 (1)	2759 / 3800 ○
BM0	二原子分子流体混合物の構造と動的性質	京大・工・工業化学	中 西 浩一郎 (1)	1489 / 8360 ○
BM3	原子・分子と固体表面との衝突過程	阪大・基礎工・物性物理工学	馬 越 健 次 (1)	321 / 7600 ○
BM7	光学活性な多座ホスフィン配位子を含むCo(III)錯体の構造	名大・理・化学	阿 藤 正 道 (1)	278 / 3800 ○
協力研究・後期				
BB5	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシュミレーション	東工大・理・化学	山 崎 秀 郎 (1)	356 / 3040 ×
BM7	光学活性な多座ホスフィン配位子を含むコバルト(III)錯体の構造	名大・理・化学	阿 藤 正 道 (1)	14 / 3420 ○

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)
BN2	ケイ素を含む星間分子のマイクロ波分光	名大・理・宇宙 理学	山本 智 (1)	5 / 1900 ○
BN3	S ₂ , Se ₂ が配位した金属錯体の電子構造	名大・理・化学	喜多 雅一 (1)	983 / 3040 ○
BN6	カルバゾール類の光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性	茨城大工業短大・ 工業化学	東 美和子 (1)	3597 / 3420 ○

施設利用 (B)

CE1	HNO分子の低い励起状態のポテンシャル面	理化研・触媒研 究室	野村 興雄 (1)	2214 / 8360 ○
CJ3	メチルアリルリチウムのプロトン化およびアルキル化。Ab Initio 法による研究	阪大・工・プロ セス工学	野島 正朋 (2)	3673 / 15580 ○
CK6	分子集合体の理論的研究	阪大・薬・製薬 化学	佐々木 喜男 (4)	0 / 5700 ○
CN3	溶液中の錯体の構造解析	東工大・総合理 工・電子化学	大瀧 仁志 (5)	1413 / 17100 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	1129 / 5320 ○
CP9	燃焼計測のためのラマン散乱スペクトルシミュレーション	豊橋技科大・技 術開発センター	吉川 典彦 (3)	3002 / 6460 ○
CV9	環歪分子の構造, 振動数, 電子遷移	明星大・理工・ 化学	上田 豊甫 (2)	0 / 4560 ○
CX1	固体における分子・イオンの回転運動と配向無秩序	名工大・工・化 学	尾崎 芳昭 (2)	3192 / 5320 ○
CZ3	高分子液晶のコンホメーション解析	東工大・工・高 分子工学	安部 明廣 (4)	0 / 12920 ○
DA2	化学反応における電子-振動相互作用の理論的研究	山口大・教養	堀 憲次 (1)	3074 / 7220 ×
DC4	弗化物ガラスの構造解析	東大・生産技術 研究所	井上 博之 (1)	3392 / 6460 ○

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)
DE4	熔融塩および非晶質体の構造解析	東工大・工業材 料研究所	高木喜樹 (2)	0 / 4940 ○
施設利用 (A)				
CA0	原子分子の動力学計算	九大・教養・物 理	大旗淳 (1)	0 / 1520 ○
CE3	イオン分子反応の素過程	東北大・科学計 測研究所	楠 勲 (1)	2646 / 2660 ○
CE5	光合成初期過程の理論的研究	静大・教育・化 学	広田文彦 (2)	2508 / 2660 ○
CF2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学 校教育	足立裕彦 (1)	2639 / 2660 ○
CG1	分子内幾何構造自由度を有する分子の 励起電子状態の計算	信州大・工・工 業化学	鈴木哲 (1)	49 / 760 ×
CG4	分子による電子散乱の研究	静大・理・化学	柴田周三 (3)	2672 / 2660 ○
CH2	固体表面原子による低速原子のイオン 化機構の理論的研究	奈良教育大・教 育・技術	六田嘉明 (1)	794 / 2660 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化 学	尾中 証 (1)	756 / 1520 ○
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研 究	静大・教養・化 学	尾形照彦 (1)	1673 / 2660 ○
CK7	配置間相互作用法を使ったイオン化状 態の研究	東大・理・化学	小杉信博 (1)	2669 / 2660 ○
CK8	多原子分子の非調和分子内力場	京大・薬・薬学	町田勝之輔 (2)	130 / 1900 ○
CK9	MCSCF法を用いたいくつかの分子 に対する理論的考察	早大・理工・化 学	伊藤礼吉 (5)	3430 / 4560 ○
CL9	モレキュラーメカニクス計算による 分子構造の解析	名大・農・農芸 化学	加藤夏樹 (2)	0 / 760 ○

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)
CM4	分子軌道法による表面反応の研究	東工大・理・化学	宮崎栄三 (3)	2649 / 2660 ○
CM8	光合成における水分解並びに酸素発生反応の分子軌道法的研究	明治大・工・物理	楠正美 (1)	147 / 2660 ○
CN1	蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・天然物化学研究施設	竹中章郎 (2)	2150 / 2660 ○
CO1	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	福岡大・薬・製薬化学	後藤良宣 (3)	2464 / 2660 ○
CP4	種々の気体中の電子スオームに関する研究	名工大・工・生産システム工学	林真 (3)	767 / 1520 ○
CP7	磁気吸収スペクトル解析	名工大・工・応用化学	高橋憲助 (2)	393 / 2660 ○
CQ1	生理活性物質のX線結晶構造解析	慶大・理工・化学	斉藤喜彦 (3)	3 / 2660 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教育	長谷川勘一 (2)	2161 / 2660 ○
CQ6	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	寺田幸正 (1)	635 / 2280 ○
CR7	S-S結合をもつ分子の電子状態の計算とその化学反応の機構	東洋大・工・教養物理	本多満男 (1)	1056 / 2660 ○
CR9	遷移金属表面の磁性	大阪府立大・総合科学	寺岡義博 (1)	0 / 2660 ○
CU9	テトラシアノ(X ₂)金属錯体の分子軌道計算	名市大・薬・製薬	後藤正文 (2)	1929 / 2660 ○
CV4	分子の赤外強度の ab initio 計算	東京工芸大・工・工業化学	植村允勝 (1)	0 / 2660 ○
CW0	重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	阪大・理・高分子学	蒲池幹治 (1)	2588 / 2660 ○
CW6	スピン平衡を有する鉄(III)錯体のX線回折	熊本大・工・合成化学	松本尚英 (1)	475 / 1900 ○

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)	報告書 提出状況 (×印は未提出)
CX4	生理活性有機化合物の構造解析	慶大・医・薬化学 研究所有機部門	稲山 誠 一 (1)	0 / 2660	○
CX5	電極酸化反応の機構と反応速度因子に関する研究	阪大・理・化学	渡辺 巖 (2)	3284 / 2660	○
CX8	一次元炭素鎖カルビンの分子設計	筑波大・物質工 学系	赤木 和夫 (1)	0 / 2660	○
CY2	マイケル反応生成物の構造	茨城大・理・化 学	仲野 義晴 (1)	364 / 1900	○
CY6	電子スペクトルに対する置換基効果の置換基数による新しい取り扱い	岐阜薬科大・薬・ 製造薬学	宇野 丈二 (1)	587 / 2660	○
CY7	高分解能赤外スペクトルの解析による分子の振動・回転エネルギー準位の研究	富山大・理・物 理	中川 邦明 (1)	124 / 2660	○
DA5	分子クラスターのイオン化研究のための ab initio 計算	阪大・理・化学	友田 真二 (1)	806 / 2660	○
DA6	含窒素ヘテロ環化合物における分子内水素結合の分子軌道計算	日大・理工・一 般教育	高瀬 精一 (1)	148 / 1520	○
DB0	非線形 Coupled Oscillator におけるカオスの解析	茨城大・理・化 学	寺阪 利孝 (1)	0 / 2660	○
DB1	環状ヘテロ有機金属化合物の反応性に関する研究	金城学院大・家 政・化学	山川 仁 (1)	713 / 2660	○
DB3	一次元多電子系のモンテカルロ・シミュレーション	早大・理工・化 学	井口 馨 (5)	2479 / 2660	○
DB5	巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究	広島大・理・化 学	松浦 博厚 (4)	2664 / 2660	○
DB6	不斉励起子相互作用の研究	東北大・非水溶 液化学研究所	原田 宣之 (1)	0 / 2660	○
DC1	金属ポルフィリンの基準振動と分子内力場	松蔭女子学院大	安部 雅子 (1)	0 / 2280	○
DC5	メチルピリジンーリチウム系の ab initio 計算	三重大・工・資 源化学	河合 栄吉 (1)	2483 / 2660	○

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))
DC6	極性溶液内における分子間相互作用の研究	阪市大・理・化学	村上幸夫 (4)	2620 / 2660 ○
DC7	分子動力学法によるNaAlCl ₄ およびLi ₃ AlF ₆ 融体の構造解析	千葉大・工・合成化学	持永純一 (3)	21 / 2660 ○
DC8	大規模 Ising Model のモンテカルロ・シミュレーション	長崎大・工・電子工学	森正寿 (1)	58 / 2660 ○
DC9	d, f 軌道の関与する有機金属錯体の ab initio 分子軌道法計算	東北大・非水溶液化学研究所	田尻明男 (2)	0 / 2660 ○
DD0	銅(II)錯体のX線光電子スペクトルの解析	茨城大工業短大・工業化学	東美和子 (1)	2471 / 2660 ○
DD2	H ⁺ の He 中における Run-Away 現象のモンテカルロ・シミュレーション	豊田工業高等専門学校・電気工学	近藤芳孝 (1)	0 / 1520 ×
DD3	蛋白質分子の構造エネルギー解析	順天堂大・医・第一生理	輪湖博 (1)	0 / 2660 ○
DD4	金属錯体上におけるアミノ酸の酸化的脱水素反応および生成するイミノカルボン酸の反応	東京都立大・工・工業化学	山口素夫 (1)	558 / 2660 ○
DD6	リン配位子を含むコバルト(III)錯体の電子構造	名大・理・化学	喜多雅一 (1)	1152 / 2660 ○
DD7	生物活性を有する飽和ケトン分子の電子状態と旋光性に関する研究	静岡薬科大・薬・製薬	常盤広明 (1)	2329 / 2660 ○
DD8	脱離反応に関する理論的研究	弓削商船高等専門学校・一般科目	湊敏 (1)	3465 / 2280 ○
DD9	希土類マンガンナイトの電子構造計算	豊橋技科大・物質工学系	亀頭直樹 (1)	2445 / 2660 ○
DE1	包接体の構造及び安定化エネルギーの研究	東大・教養・化学	長谷川泰 (1)	0 / 2660 ○
DE2	1,3-環状付加反応の分子軌道論的研究	静岡薬科大・薬	阿知波一雄 (1)	3642 / 3800 ○
DE3	非経験的分子軌道法によるグリシン両性イオン型の平衡構造について	岡山大・歯・予防歯科学講座	正村眞佐雄 (1)	2651 / 2660 ○

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)	報告書 提出状況 (×印は未提出)
DE5	金属超微粒子の光分裂過程	東大・理・物理	杉野修 (5)	2365/2660	○
DE6	ウレアーゼ活性と阻害剤の研究	富山医薬大・薬・ 薬科学	篠田裕之 (1)	3693/3800	○
DE7	消化酵素－消化酵素阻害蛋白質複合体 の結晶構造解析	名大・工・応用 化学	山根隆 (5)	1306/2260	○
DE8	配位化合物の構造と化学特性	東北大・理・化 学第二	伊藤翼 (2)	408/2660	○
DE9	BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ の電子構造	東北大・理・物 理	竹ヶ原克彦 (2)	1790/2660	○
DF0	非経験的分子軌動計算による1,5-ジ チアシクロオクタンとそのモノおよびジ カチオンの安定構造と電子状態の研究	早大・理工・化 学	伊藤紘一 (1)	624/2660	○
DF1	低次元物性の数値的方法による研究	筑波大・物理学 系	久保健 (3)	396/2660	○
DF2	典型元素における超原子価化合物の反 応性	広島大・理・化 学	山本陽介 (1)	2020/2660	○
DF3	親電子試薬による核酸塩基対の水素結 合の安定化及び不安定化のメカニズム について	東京農工大・工・ 資源応用化学	加藤守松 (1)	2632/2660	○
DF4	ベンゼンフッ素換体のイオン化エネル ギーの理論計算	北大・応用電気 研究所	勝又春次 (1)	2408/2660	○
DF5	マスペクトロメトリーにおける遷移 金属錯体の開裂機構の研究	福井大・教育・ 化学	伊佐公男 (1)	0/760	○
所 内					
AB0	低温温度計の目盛付け	機器センター	木村啓作 (2)	283/380	○
AB1	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	関一彦 (4)	3319/3420	○

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)
AB7	光電子分光研究のための計算	分子集団	木村克美 (3)	1685 / 3420 ○
AB8	反応散乱過程における生成物状態分布の解析	分子集団	正島宏祐 (3)	1020 / 1900 ○
AC1	UVSOR用分光器の光線追跡(Ⅲ)	UVSOR	渡辺誠 (6)	2451 / 3420 ○
AF0	生体色素の共鳴ラマン散乱と振動解析	分子構造	北川禎三 (5)	352 / 3420 ○
AF3	金属錯体の構造研究	錯体化学実験施設	武居文彦 (3)	990 / 3420 ○
AF6	異方性超微細構造を含むESRスペクトルの計算機シミュレーション	錯体化学実験施設	手老省三 (2)	1352 / 3420 ○
AG1	貯蔵リング内におけるビーム・ダイナミックスの解析及び新光源のシミュレーション	UVSOR	米原博人 (4)	440 / 3420 ○
AH0	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 (3)	2214 / 3420 ○
AH2	気相化学発光の磁場効果	電子構造	福田芳男 (3)	12 / 3420 ○
AH4	共役ポリエン分子の振動解析	電子構造	岡本裕己 (1)	1127 / 3420 ○
〈生理学〉				
施設利用(A)				
KA2	ペプチッドホルモンの構造解析	岐阜大・医・第2生理学	上田基二 (1)	2603 / 3800 ○
KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医学	品川泰子 (3)	1561 / 3040 ○

1.2 昭和60年度利用報告書(利用点数実績3,800点以上)

利用報告書目次

(利用許可点数7,600点未満)

アセチルアセトン金属錯体の構造	柴田周三	15
電子励起状態での分子内振動の理論計算	中田宗隆	16
蛍光解析による蛋白質構造の研究	田中文夫	17
遷移金属錯体中の電子密度分布	田中清明・他	18
ab initio 計算によるピリダジンの無輻射遷移機構の解明	寺嶋正秀	19
強磁場中の2電子原子の電子状態	立花正幸	20
面・分子干渉におけるエネルギー交換	加藤征三・他	21
ジチオカルボン酸及びチオカルボン酸誘導体の立体配座解析	加藤晋二・他	22
中・大員環状化合物の立体配座	深沢義正	23
ブロンズ系化合物における新型超伝導探究	佐藤正俊・他	24
数理生態モデルにおける拡散の影響	竹内康博	25

(利用許可点数7,600点以上)

高スピン有機分子の設計構築およびその物性	伊藤公一・他	26
イオン分子反応の理論的研究	楠 勲	28
平面型亜鉛錯体の物性	広田文彦	30
ポテンシャルエネルギー面と反応動力学に関する理論的研究	神谷健秀	32
C ₄ H, C ₅ H, C ₆ H, C ₄ O, C ₅ O分子の分子構造の決定	村上明德	36
遷移金属原子の励起エネルギーとイオン化エネルギー	関谷雅弘	40
鉄ポルフィリン錯体の電子状態及び分子構造に関する理論的研究	斎藤稔	44
化学反応の理論的研究	酒井章吾	48
単分子反応のab initio MO CI計算	長村吉洋	52
液相における電子移動反応に関する理論的研究	加藤重樹	54
金属錯体の電子移動反応に関する量子化学的研究	諫田克哉	56
不斉誘導における電子的効果についての理論的研究	磯部 稔	58
励起状態におけるプロトン移動に関する理論的研究	田中英次	60

蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信 広・他	62
固体メタンおよび水の物性の研究	岡 田 謙 吉・他	64
蛋白質のX線結晶構造解析と精密化	坂 部 知 平・他	68
酵素反応及び薬物受容体の量子力学的及び動力学的研究	梅 山 秀 明・他	70
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛 野 高 之・他	74
イオンの溶媒和過程の理論計算	生 田 茂	78
化学相互作用と溶媒和の理論的研究	G. G. Hall ・他	80
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	82
分子の電子状態と化学反応の理論的研究	中 辻 博・他	84
表面および不純物系の電子状態	浅 田 寿 生・他	88
非電解質水溶液の計算機実験	中 西 浩一郎・他	90
分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および 構造の研究	岡 田 勲・他	94
遷移金属錯体の電子状態, 反応性, 触媒作用に関するMO研究	榊 茂 好・他	96
金属錯体の経験的力場計算	山 寺 秀 雄・他	100
分子の電子状態に関する理論的研究	北 浦 和 夫・他	102
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	小 西 英 之・他	104
分子のSCF-CI計算	大 野 公 男・他	106
分子の電子状態の研究	加 藤 博 史・他	110
高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに 力学的解析	前 田 松 夫・他	112
有機化合物の自動構造解析	佐々木 慎 一・他	114
生物機能に関する分子軌道法的研究	相 田 美砂子・他	116
吸着, 磁性および非線形動力学における基礎的問題の計算機 実験	権 平 健一郎・他	118
励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的 MCSCF計算	松 本 志 郎・他	120
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦	122
反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ	山 高 博	124
有機立体化学諸問題に対する計算機化学的手法の適用及び 経験的一般分子力場計算法の開発	大 沢 映 二・他	126

視物質ロドプシン及びその類似化合物のNMR化学シフトと

電子構造	桜井 実・他	130
生体高分子の電子状態の研究	今村 詮・他	132
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細矢 治夫・他	136
固体表面と遷移金属の電子状態	寺倉 清之・他	138
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	140
ラジカルの電子状態のMO計算	山本 正夫・他	142
固体表面の原子変位—とくにSi(111)表面の7×7構造	山口 豪・他	144
親電子付加の径路の研究	山辺 信一・他	146
分子力場およびab initio計算による有機化合物の立体配座		
の研究	広田 穰・他	148
不安定分子種の構造と反応性の理論的研究	永瀬 茂・他	150
アミンの熱分解による不安定分子の生成と同定	坪井 正道・他	152
鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の		
研究	岡本 宏・他	154
視物質・発色団レチナールとそのアナログの種々の分子環境		
における構造と光吸収スペクトル	垣谷 俊昭・他	156
芳香族分子のZFS定数	樋口 治郎	158
分子の励起状態に関する理論的研究	岩田 末廣・他	160
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	山口 克・他	164
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊 時雄・他	166
分子軌道法によるX線スペクトルの解析	合志 陽一・他	170
モデルポテンシャル法による分子計算	酒井 嘉子・他	172
核酸塩基間の相互作用に関する分子軌道法による研究	影本 彰弘・他	174
アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用	藤村 亮一郎・他	176
多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計	稲垣 都士・他	178
表面の電子状態と動的性質	塚田 捷・他	180
DV-X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究	小林 宏・他	182
Al/FeS ₂ 型溶融塩二次電池の電解液に関する研究	小浦 延幸・他	184
電場および磁場における分子のab initio MO計算	浜野 英一・他	186
非経験的計算によるNCOの電子状態	徳江 郁雄・他	188

分子の配向相転移のモンテカルロシミュレーション	川村 光	190
高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	安藤 勲・他	192
金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション	能勢 修一・他	194
低配位の状態にあるリン化合物の <i>ab initio</i> 計算	吉藤 正明	196
HOS O _x 型ラジカルの分子構造に関する研究	秋元 肇	198
生体高分子と異物分子の分子間相互作用モデルの研究	神沼 二真・他	200
チオキシアリル中間体の構造及び電子状態に関する理論的考察	降旗 利弥	202
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	204
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	208
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	廣田 榮治・他	210
遷移金属錯体による触媒反応に関する研究	高谷 秀正・他	212
M O法による有機化合物の物性、反応性の解明およびX線解析法 とDNMR法による有機分子構造の検討	岩村 秀・他	214
金属錯体の構造化学	鳥海 幸四郎・他	216
量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究	柏木 浩・他	218
イオン-分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリー 計算	小谷野 猪之助・他	220
液体と非晶体の構造	宇田川 康夫・他	222
気相における化学反応素過程の研究	花崎 一郎・他	224
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	226
コープ転移反応の理論的研究	W. T. Borden	228
光化学反応および光電気化学反応の研究	吉原 経太郎・他	230
分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究	山崎 巖・他	232
分子の反応と構造に関する理論的研究	太田 勝久	234
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	236
溶液内化学反応の動力学	大峰 巖・他	238
水相互間の非経験的ポテンシャル関数	B. J. Yoon	242
S _N 2反応の動力学的研究	K. T. No	244
化学反応の <i>ab initio</i> 計算	鷺田 伸明	248
電子移動反応のモデル計算	G. L. Cross	250
有機硫黄化合物の電子状態の研究	岡崎 廉治	252
化学反応性と反応経路の理論的研究	X. Y. Fu ・他	254

溶媒和による反応機構及び反応性の変化に関する理論的研究.....	B. S. Lee	256
光化学反応機構の理論的研究.....	西本吉助.....	258
ステップのある遷移金属表面における N_2 や CO 分子の活性化 および CO 分子間の相互作用.....	C. Rong	260
化学反応動力学の理論的研究.....	M. Baer.....	262
サリチルアルデヒドのプロトン移動の <i>ab initio</i> 計算.....	長岡伸一.....	264

分 BMI 前前
実 4,975
許 4,940

アセチルアセトン金属錯体の構造

Structure of Acetylacetonate-metal complexes

柴田 周三 (静大理)

1. 研究目的, 内容

アセチルアセトン (acac) の四配位遷移金属錯体 $M(acac)_2$ は M が Cu, Zn のときは D_{2h} 型の錯体であり, Mn, Fe, Co, Ni については, 相互に垂直な D_{2d} 型の錯体であること, 実験的に示した。このように, 気相状態での構造が明らかになる錯体は少ない。また, この基本的な金属錯体であること, この構造と電子状態の関係, 構造の違い (D_{2h} と D_{2d}) を支配する因子を明らかにし, 金属配位子間結合の様子を明らかにする。

2. 研究方法

$M(acac)_2$ 錯体, ab initio SCF MO 法で計算し, その安定性, 電子状態を検討する。acac のメチル基を H で置き換えた。基底関数は標準的である (4321/421/311) を 3s, 3p に開いて錯体用に修正した (43211/4211/311) である。'ガン' に関しては Huzinagar-Tatewaki の MIDI-4 基底を用いた。計算は JAMOL/3 を用いて行った。

3. 研究結果

結果の一部を右の表に示した。これらの計算で各錯体の基底状態と検討した。計算結果から得られる基底状態の構造は, 実験によるものと一致して, Zn, Co, Fe, Mn については四面体型 (D_{2d}) であり, Cu, Ni については平面型 (D_{2h}) である。ただし, 計算に用いた構造は, 実験で求めたものであり, 最適化は行っていない。錯体の形成エネルギーは Ni 錯体の 191 から Co 錯体の 236 kcal/mol を平均して 215 kcal/mol とし, これを安定な錯体である。また population 解析の結果は, これらも類似しており, 大きな差は見られない。これを用いて電荷モデルによる検討を行っている。構造支配因子として, d 軌道の (d_{xy}) orbital と錯体の配位子間の反発を考慮する。本研究は, 今野 柏木 助教授, 静大 (教諭) 志田 助教授との協同研究である。

M	state	D_{2h}				T.E. (a.u.)		D_{2d}				T.E. (a.u.)	
		X	Z	A	B			state	X	Z	A		E
Zn	1A_g	2	2	2	2	-2305.6785		1A_1	2	2	2	4	-2305.7123
Cu	2A_g	2	1	2	2	-2166.9142		2A_1	2	1	2	4	-2166.9359
	$^2B_{1g}$	2	2	1	2	-2166.9012		2B_1	1	2	2	4	-2166.9291
	$^2B_{2g}$	2	2	2	1	-2166.9620		2B_2	2	2	1	4	-2166.9353
	$^2B_{3g}$	2	2	2	1	-2166.9014		2E	2	2	2	3	-2166.9539
Ni	$^3B_{1g}$	2	2	1	2	-2034.9580		$^3E^a$	1	2	2	3	-2034.9209
	$^3B_{2g}$	2	2	2	1	-2034.9591		$^3E^b$	2	1	2	3	-2034.9451
	3A_g	2	2	2	0	-2034.9183		$^3E^c$	2	1	3	-2034.9527	
	$^3B_{1g}$	2	2	2	1	-2034.8811		3B_2	2	2	2	2	-2034.9778
Co	$^4B_{1g}$	2	2	2	1	-2034.8831		$^4E^a$	1	2	2	3	-2034.8666
	$^4B_{2g}$	1	2	2	2	-2034.8831		$^4E^b$	2	1	2	3	-2034.8676
	$^4B_{3g}$	2	2	1	2	-2034.8799		$^4E^c$	2	2	1	3	-2034.8745
	4A_g	2	2	1	1	-1909.6083		4B_2	2	2	2	2	-2034.8994
	$^4B_{1g}$	1	1	2	2	-1909.6004		4B_1	2	2	2	2	-2034.9015
Co	$^3B_{1g}^a$	1	2	2	1	-1909.6094		$^3A_2^a$	1	1	1	4	-1909.5758
	$^3B_{2g}^a$	2	1	1	2	-1909.5529		$^3E^a$	1	1	2	3	-1909.5913
	$^3B_{3g}^a$	1	2	1	2	-1909.6085		$^3E^b$	1	2	1	3	-1909.6001
	$^3B_{1g}^b$	1	1	1	2	-1909.5336		$^3E^c$	2	1	1	3	-1909.5667
	$^3B_{2g}^b$	1	1	2	1	-1909.6005		3B_2	1	2	2	2	-1909.5723
	$^3B_{3g}^b$	2	1	1	2	-1909.5307		$^3A_2^b$	2	1	2	2	-1909.6308
	3A_g	2	2	1	1	-1909.6083		3A_1	2	2	1	2	-1909.6401
	$^3B_{1g}$	2	2	1	2	-1909.5320		$^3A_1^a$	2	1	2	2	-1909.0233
								3B_1	1	2	2	2	-1909.2457
								3A_2	2	2	1	2	-1909.0780

4. 発表

山田 秀明, 志田 文彦, 柴田 周三, 柏木 浩 第35回錯体化学討論会 (1985.10, 六島)

分	BNS 協後
実	6,059
許	7,220

電子励起状態での分子内振動の理論計算

Ab Initio Calculation of Intramolecular Vibrations in
Electronically Excited States

中国宗隆 (東大理)

1. 研究目的・内容

近年の大型計算機の発展により、理論計算は分子の基底状態での分子内振動について、かなり良く実験結果を再現できるようになった。しかしながら、電子励起状態については、その重要性が指摘されるながらも、これまでのところ、充分とは言えない。そこで、本研究では、電子励起状態についても分子内振動を予測できるようなプログラムの開発の準備段階として、理論計算のための基礎的知識を修得するために、まず、基底状態での分子内振動の計算を試みた。分子としては、最も基本的な分子のひとつであるエチレンジアミン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) を選んだ。

2. 研究方法・計算方法

エチレンジアミンは、炭素-炭素単結合軸まわりに関して2種類の回転異性体 (ゴーシェ形とトランス形) の可能性がある。気相状態では、分子内水素結合によって安定化されるゴーシェ形が存在する。一方、結晶中では、分子間相互作用の強いトランス形が存在する。また、低温マトリックス単離した状態では、ほとんどがゴーシェ形であるが、光を照射すると、強度の増加する10本の赤外吸収バンドを観測することができた。これらのバンドは結晶中のトランス形のものとは著しく異なるので、分子間相互作用のない孤立状態でのトランス形のバンドの可能性が高い。そこで、理論計算によって、トランス形の振動数の予測を試みた。

プログラム HONDO G を用いて、最適化した幾何学的構造と、直交座標系での力の定数を計算した。直交座標系から分子内座標系への変換および振動数の計算は自作のプログラムを用いた。

3. 研究成果

最適化した幾何学的構造は、 $r(\text{C-H}) = 1.09 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{N-H}) = 1.00 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-N}) = 1.461 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-C}) = 1.524 \text{ \AA}$ 、 $\angle \text{HCH} = 107.3^\circ$ 、 $\angle \text{HNH} = 106.8^\circ$ 、 $\angle \text{HCC} = 109.0^\circ$ 、 $\angle \text{HNC} = 110.4^\circ$ 、 $\angle \text{HCN} = 107.5^\circ$ 、 $\angle \text{CCN} = 110.1^\circ$ である。

力の定数については、実際の値よりも大きな値が求まることが知られている。そこで、7°ロバールギアミンなどで用いたスケーリング因子を使って補正を行なった。補正した力の定数を使って計算した振動数を実測値と比較する (右表)。

計算値と実測値の一致はかなり良く、今回測定した赤外吸収スペクトルが、フリーな状態でのトランス形のものであることが確認できたと思われる。

4. 発表

中国、石橋、田隅 日本化学会年会 61年4月 (京都)

Frequencies of Trans Ethylenediamine

	Observed	Calculated
N-H a-str	inactive	3432
N-H a-str	?	3432
N-H s-str	inactive	3378
N-H s-str	?	3378
C-H a-str	inactive	2920
C-H a-str	2941.9	2915
C-H s-str	2879.2	2870
C-H s-str	inactive	2867
NH ₂ sc1	inactive	1591
NH ₂ sc1	1611.4	1587
CH ₂ sc1	inactive	1491
CH ₂ sc1	1464.2	1484
CH ₂ wag	1297.4	1337
CH ₂ wag	inactive	1319
CH ₂ twi	1249.7	1226
CH ₂ twi	inactive	1204
NH ₂ twi	inactive	1267
NH ₂ twi	?	1147
CH ₂ rock	inactive	1143
CH ₂ rock	?	962
C-N str	inactive	1074
C-N str	1061.6	1053
C-C str	inactive	905
NH ₂ wag	inactive	794
NH ₂ wag	789.7	792
CCN def	inactive	463
CCN def	283.0	284
C-N tor	inactive	234
C-N tor	230.0	210
C-C tor	?	123

蛍光解析による蛋白質構造の研究

分	CL4 施
実	5.337
許	5.320

Fluorometric Study of Protein Structure

田中丈夫 (三重県立看護短期大学)

1 研究目的・内容 最近、様々な実験手段によって生体成分のダイナミックスについての知見が得られてきた。本研究プロジェクトは、蛋白質や生体成分の構造や動的性質について蛍光法により解析しようとするものである。研究内容は、(i) トリプトファン (Trp) 残基の蛍光解析により蛋白質のダイナミックスについての知見を得る。(ii) 生体膜に標識したピレン-脂質の動的性質について研究する。

2 研究方法・計算方法 (i) 回転運動を表わす Smoluchowski 方程式を解き、Trp の蛋白質内運動と蛍光減衰関数・偏光異方性を結びつける表式を得た。方程式の解は、無限次元の固有値問題 (Hermite 型) に帰着され、これら蛍光特性が固有値と固有ベクトルによって表わされた。得られた理論式から実測の Data をシミュレーションする FORTRAN プログラムを作成し解析を行った。(ii) 脂肪細胞膜に標識したピレン-リン脂質の蛍光減衰関数の解析を Moment 法により行い、ピレン基の生体膜中での動的性質について研究した。

3 研究成果 (i) Apocytochrome C の Trp 蛍光減衰曲線の解析 ウマ心臓 cytochrome C は、単一の Trp (Trp-59) をもちエネルギー移動現象によりその蛍光が強く消光されている。その Heme を取除いた apocytochrome C では、エネルギー受容体がないため蛍光性となるが、Trp が単一であるにもかかわらず非指数関数的に減衰する。非指数関散性を回転運動と結びつけて解析した。(Figure 1)

(ii) 生体膜内ピレン基のエキシマー生成機構
ピレン基は、基座状態ダイマーを形成し、これが励起されてエキシマーを生成し、更に、モノマーが励起されて、基座状態モノマーと衝突することによってエキシマーを生成する。(Figure 2)

4 発表(予定)

田中、又賀 第12回国際光化学討論会

田中、又賀 Biophys. J. 投稿中

金田、田中、木藤、八木 Photochem. Photobiol. 4L 519-525 (1985)

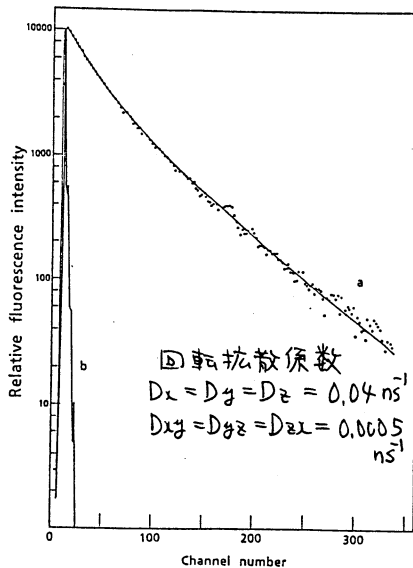


Figure 1

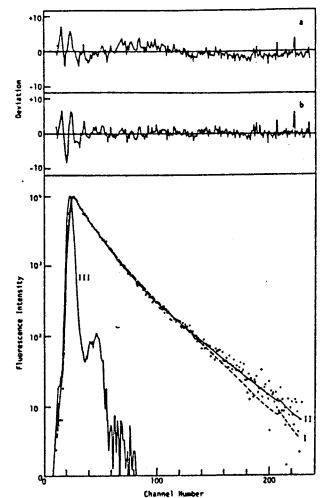


Figure 2

分	CQ5 施
実	5,172
許	5,700

遷移金属錯体中の電子密度分布

Electron-Density Distribution in Transition-Metal Complexes

○田中清明, 丸茂文幸 (東工大・工材研)

1. 研究目的・内容

X線回折法を用いた実験により, 非局在化した電子を考慮しない結晶場理論の枠組の中で, 任意の対称場中の遷移金属原子の波動関数を求める事が, 本研究の目的である。X線回折法による波動関数の決定に関する研究は, 緒についたばかりであり, 多くの方法論的な研究が必要である。本研究では, 波動関数を求める上で最も重要な, 波動関数間の規格直交条件を組み込んだ最小二乗法を, ラグランジエの未定乗数法を用いて定式化した。本方法と, 既に他の研究者により提案されている, 多中心散乱因子を用いる事により, X線回折実験から, 分子軌道を求める事も可能になるであろう。

2. 研究方法・計算方法

一般の対称場中でのd電子の波動関数 ψ_j は, 5つの基底関数 ϕ_n を用いて,

$$\psi_j = \sum_{n=1}^5 c_{jn} \phi_n \quad (j=1, 2, \dots, 5)$$

と表わされる。X線による ψ_j 軌道上の電子の散乱因子は, 電子密度のフーリエ変換,

$$f_j = \sum_n \sum_m c_{jn}^* c_{jm} f_{nm} \quad \text{但し, } f_{nm} = \int \phi_n^* \exp(ik \cdot r) \phi_m d\tau$$

である。 c_{jm} 等を, 観測および計算構造因子($F_o = \sum_j f_j \exp(ik \cdot r_j)$; T_i)との差の二乗和を最小にする様, 最小二乗法で求める。この時, 係数 c_{jm} 間の規格直交条件を考慮し, ラグランジエの未定乗数法を用いた最小二乗法により, 次に示す正規方程式が得られる。

$$(E - N) A' M^{-1} A \times = (E - N) A' F$$

但し, E は単位行列, N は c_{jm} の関数を要素とする (P, P) 行列 (P はバクワメーターの数)である。行列 A , M^{-1} , F は, 通常の方法で用いられる, 各々, 微係数行列, var-covar. 行列, $F_o - F_c$ を要素とする行列である。 \times は求める変数ベクトルである。現在, 波動関数の伸縮に対応して, $\psi(r) \rightarrow r^k \psi(r)$ とする, ヒー解析法を, 導入しつつある。

3. 研究成果

上記の方法を, N 原子により平面四配位された錯体 $\text{Cu}(\text{daco})_2(\text{NO}_3)_2$; (daco : diazacyclooctane) のCu原子周辺の電子分布解析に適用した。Cu原子は対称心上に存在するのみであり, $\angle N-Cu-N = 85.92(7)^\circ$, $Cu-N_1 = 2.034(2) \text{ \AA}$, $Cu-N_2 = 1.995(2) \text{ \AA}$ である。得られたD合成図上にはCu原子(d^9)のホールに対応する4つの谷が存在する。解析の結果, ホール軌道は, 主として, $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} 軌道を混合した二つの波動関数で, 最も良く表現出来る事が判明した。又 D合成図上の4つの谷は消失し, 解析の成功を裏付けている。

4. 発表・出版定積または予定

田中・丸茂 結晶学会, 60年11月筑波

田中・丸茂 化学会 61年3月京都

田中・丸茂 福田・曾根 Acta Cryst. C. 投稿予定

田中・丸茂 Acta Cryst. A 投稿予定

分	DDI 施
実	5,986
許	6,080

ab initio 計算によるピリダジンの無輻射遷移機構の解明

Study on the Radiationless Transition of Pyridazine by means of ab initio Calculation

○ 寺嶋 正秀 (京大・理)

1 研究目的. ピリダジンは基本的アサ芳香族分子の一つにもかかわらず、その励起状態の性質は明らかでない。我々は実験的にその最低励起三重項 ($T_1(B, n\pi^*)$) 状態の寿命が約 1 μsec と他の芳香族と比べて3桁以上短いことを見出した。また Innes らは、gas 中での吸収スペクトルから S_1 と S_2 状態が $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ 程で近接していることを報告しているが、これは現在までの半経験的 MO では理解できない。我々はピリダジンの励起状態に関するこれらの異常性を ab initio 計算によって説明することを試みる。

2 研究方法. S_0, T_1 状態における構造最適化は、GAMESS プログラムを用い、STO-3G basis set で行なつた。それぞれの構造において 4-31G basis で SAC, SAC-CI プログラムを用いてエネルギー計算を行なつた。

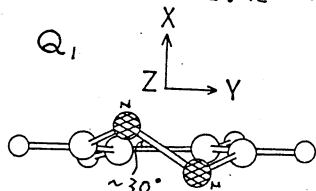
Table The energies of the ground and excited state by SAC and SAC-CI method

3 研究成果. S_0 における

最適構造 (Q_0) は平面であり、
実験により求められている構造と大きい差異はなかった。

	ENERGY / a.u.			
	S_0	S_1	S_2	T_1
Q_0	-262.4998	-262.3422	-262.3123	-262.3702
Q_1	-262.3345	-262.2518	-262.2255	-262.3263

この構造の SAC, SAC-CI 法で求めた S_0, S_1, S_2, T_1 のエネルギーを Table に示す。HF 近似のもとでの $T_1(n\pi^*)$ 状態における最適構造は、大きい面外歪みを示した (Q_1)。この構造におけるエネルギーを 4-31G basis で SCF 計算によって求めると $E(S_0, Q_1) > E(T_1, Q_1)$ となり、アザ化合物で見られる S_0 と T_1 のポテンシャル交差を予想させるものであった。しかしこの構造で電子相関をとり入れたエネルギーを計算すると $E(S_0, Q_0) < E(T_1, Q_0) < E(S_0, Q_1) < E(T_1, Q_1)$ となり (Table) ポテンシャル交差はなく、



しかも分子は平面構造をもつことが示された。一方 Q_1 における S_0 と T_1 のエネルギー差は Q_0 のそれと比べて非常に小さく、これは面外方向 (Q_1) へのポテンシャルの曲率が S_0 と T_1 で大きく異なっていることを示す。この大きい曲率の差が、 S_0-T_1 間の Frank-Condon 因子を増加させ、異常にはよい無輻射遷移をひきおこしていると考えられる。このような電子相関をとり入れることにより、分子構造が大きくかわるのは、分子が平面から歪むと $T_1(n\pi^*)$ に $\pi\pi^*$ 性が混ざってくるためであることが波動関数よりわかった。

更に Table より S_1 と S_2 のエネルギー差は $\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ であることがわかり、気相中で観測されている 3700 cm^{-1} band が S_2 の origin band とは考えられない。我々はこの band を Q_1 方向への歪みに対応する振動 band と再同定し、吸収スペクトルに現われる異常性を合理的に説明することができた。

4. 発表 寺嶋, 山内, 友田, 北尾, 中辻 分子構造総合討論会 1985年10月東京, 寺嶋, 山内, 友田, 北尾, 中辻 J. Phys. Chem. 投稿予定

強磁場中の2電子原子の電子状態

分	DEの値
実	3.837
許	4.940

The electronic states of two-electron atoms in a magnetic field

° 立花 正幸 (電通大 物工)

1. 研究目的・内容

磁場中の2電子原子の問題については、数多く報告されているが、これらの研究は主に強磁場 ($B \geq 10^9$ [G]) に対するものである。この領域では、磁場の効果が7-ロン場による効果に比べて優勢になり、電子の運動も磁場に垂直な運動と平行な運動に断熱的に分離する近似が有効になる。一方、弱磁場 ($0 \leq B \leq 10^9$ [G]) 中では、電子間の相関効果が磁場による効果に比べて優勢になり、強磁場中で用いられる断熱近似は適切でないと考えられる。そこで、我々は、Fano や Starace 等が $0 \leq B \leq 10^9$ [G] の磁場中の水素原子に対して用いた oblate-spheroidal angle functions, $\mathcal{J}_{m\nu}$ を磁場 ($0 \leq B \leq 10^9$ [G]) 中の2電子原子に適用して、 $\mathcal{J}_{m\nu}$ が磁場の効果を十分記述し得るかどうかと考察した。また、ある磁場 B_0 で系の基底状態のスピ多重度が1重項から3重項へ入れ替わり、 B_0 は原子番号の自乗に近似的に比例することが報告されている¹⁾ 故、これについても考察した。

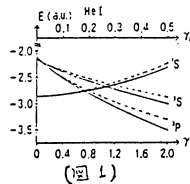
1) Thurner G, Herold H, Ruder H, Schlicht G and Wunner G; Phys. Lett. 89A (1982) 133

2. 研究方法・計算方法

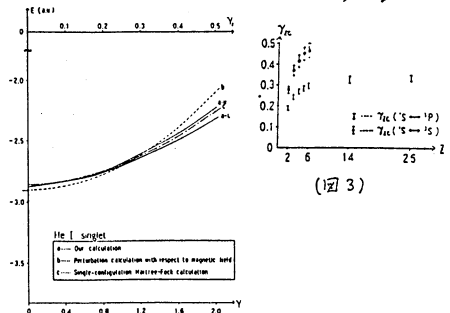
Starace 等が $0 \leq B \leq 10^9$ [G] の磁場中で水素原子に対して用いた断熱近似を $0 \leq B \leq 10^9$ [G] ($B_z = B/z^2$; z は原子番号) の磁場中の2電子原子に適用して single-configuration の変分計算 (unrestricted) を行った。すなわち、1電子の角度部分に $\mathcal{J}_{m\nu}$ を用いて、動径部分に slater 型試行関数を用い、動径部分に関する運動を断熱的に分離する近似を用いた。尚、エネルギー $E = E/z^2$ [a.u.], 長さ $r = r/z$ [a.u.] とスケールを変え、 $1 \leq z \leq 6$, $z = 14, 26$ の2電子原子、イオンに対して、ゼロ磁場で $1^1S, 2^3S, 2^3P$ ($1^3S, 3^1P$ については $M_S = -1$) に属する状態を計算した。70プログラムは利用者で作成したものを用いた。

3. 研究成果

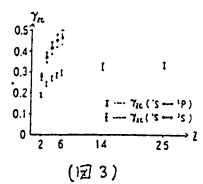
図1は He I の計算結果をグラフにしたものである。これを他の計算(摂動論, single-configuration Hartree Fock 法)と比較してグラフにしたものが図2である。図2から oblate-spheroidal angle functions, $\mathcal{J}_{m\nu}$ は磁場が摂動論的に取り扱える領域 ($0 \leq B \leq 10^9$ [G]) では、良い結果を与えることがわかった。但し、 2^3S ($M_S = -1$) の状態については、動径部分の試行関数に問題があると考えられる。また、磁場中の2電子原子の基底状態は、 1^1S から 2^1P ($M_S = -1$) へある磁場 B_0 で入れ替わりこの磁場 B_0 は原子番号 z が大きい場合は近似的に z の自乗に比例していることが結論できた。(図3参照)



(図1)



(図2)



(図3)

4. 発表・出版実績 表は予定

品田, 立花, 中村 ICAP-X (Tokyo 1986) に発表予定
立花, 中村, 品田 J. Physics B に投稿予定

分	CZ2 施
実	6,745
許	6,840

○加藤征三（三重大工）、宇佐美勝（三重大工）

1. 研究目的・内容

蒸着・蒸発など薄膜形成に伴う反応あるいは燃焼反応等における面・分子干渉の機構を解明するためには、面を取り巻く場の分子の挙動および分子と面との干渉によるエネルギー移動の詳細を知り、内部自由度間でのエネルギー移動をも明らかにする必要がある。本研究は、面-分子干渉におけるエネルギー交換過程をシミュレーション計算により明らかにし、薄膜製造過程あるいは燃焼問題等を解析して、工学的応用の検討を行うものである。

2. 研究方法・計算方法

シミュレーションの手法には、モンテカルロ直接法を用いた。モンテカルロ直接法は、分子移動の計算と分子間衝突の計算を微小時間 Δt 毎に分離して独立に計算するものである。分子移動の計算では、分子は個々に独立に移動するものであり、また、分子間衝突の計算は、空間を微細に分割しているセル毎に行われるので、演算のベクトル化が可能である。そこで、今回は、モンテカルロ直接法のプログラムをベクトル演算に適した形に作り直すことにより、計算時間の短縮が可能になるかどうかを課題の一つに考えた。まず、モンテカルロ法において使用する一様乱数発生ルーチンのベクトル化に関しては、今回は、空間を分割しているセル毎に独立の乱数列を準備した。それぞれの乱数列の初期値には、異なる5桁以上の素数を与え、乱数発生計算式は、既存のサブルーチンと同様なものを用いた。

3. 研究成果

分子間衝突に関するベクトル化の実際を以下に示す。ベクトル化はセル単位で行うが、 Δt 内での衝突数の決定には、一組の衝突ペアに対して、それに相当する衝突時間をセルタイムに加えていくという方法をとるので、各セルにおける計算においてもループ（プログラムの前方にバックするGOTO文）が生じ、そのままではベクトル化は不可能である。この問題に対しては、各セルにおいて、セルタイムが over-all タイムを越えたか否かにかかわらず、一組の衝突ペアについてのみ、すべての可能なセルについて計算を行い、その後、セルタイムが over-all タイムを越えていないセルだけを集めて、再び同様な計算を繰り返すという操作を行った。分子移動の計算においてもこれと同様な方法を行った。

分子と面との干渉においては、面に衝突する分子のエネルギーの程度および非平衡度が実際に問題となる。小さな孔を持つ高温壁面の孔から噴出した分子の速度分布が、高温壁面の温度と周囲気体の圧力によって変化することが計算された。その噴流を垂直平板に衝突させたときの衝撃波の内部構造がとくに並進エネルギーの非平衡度に着目して解析された。回転および振動の自由度に関してはまだ十分に解析されていない。

4. 発表・出版実績または予定

宇佐美・藤本・加藤 東海流体熱工学研究会 1985年 11月 名古屋
 宇佐美・藤本・加藤 流体熱工学研究 21巻 1号 (1986) 印刷中

ジチオカルボン酸及びチオカルボン酸誘導体の立体配座解析

分 C26 施
実 6.255
許 6.840

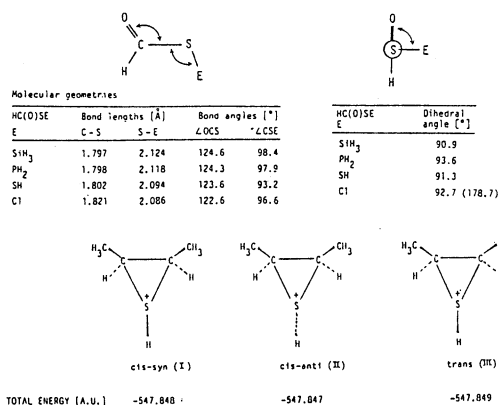
Conformational Analyses of Dithio- and Thiocarboxylic Acid Derivatives

○加藤晋二(岐阜大工), 石田勝(岐阜大工), 村井利昭(岐阜大工), 木村正弘(岐阜大工), 古田一義(岐阜大工), 横井真人(岐阜大工)

1. 研究目的・内容 ジチオカルボン酸誘導体は反応及び物性の特異性及び合成化学的有用性から非常に興味を集めて来た。刊々は前回, ジチオカルボン酸誘導体のモデル化合物としてジチオ酸誘導体 $\text{HC}(=\text{S})\text{SE}$ (E=第一周期, 第二周期元素) について分子軌道計算を行い置換基Eの変換に伴う反応性の変化等について理解を深めて来た。今回はさらにチオ酸誘導体 $\text{HC}(=\text{O})\text{SE}$ (E=第一周期, 第二周期元素) について検討を加えた。特にEがハロゲン元素であるアシルスルフェニルハロゲンイドは我々が初めて合成に成功した化合物であり強に求電子試薬である。そこで構造最適化と同時に, オレフィン類との反応中間体であるアシルエポスルホニウム誘導体についても, その安定性等について検討を加えた。

2. 研究方法・計算方法 チオ酸誘導体 $\text{HC}(=\text{O})\text{SE}$ (E=第一周期, 第二周期元素) の分子軌道計算には IMS PACK プログラムを用い STO-3G 基底関数により最適化計算を行った。計算を簡略化するためE上の置換基を水素とした。アシルエポスルホニウム誘導体の計算の場合, モデル化合物としてアシル基を水素に置き換えたエポスルホニウム塩について Gaussian 80 プログラムを用い STO-3G 基底関数で最適化計算を行った。

3. 研究成果 得られた最適化構造は, チオ酸誘導体 $\text{HC}(=\text{O})\text{SE}$ (E=SiH₃, PH₂, SH, Cl) の場合, 右表の様になった。いずれも二面角 90°より最適化させたがEがClの場合, 二面角 180°付近にも安定な構造を有することが明らかとなった。最安定化構造を定めるためには, もう少し精密な計算を要すと思われる。オレフィンへのアシルスルフェニルハロゲンイド付加中間体であるエポスルホニウムの最も安定な構造異性体を求める目的で右図(I, II, III) について最適化計算を行なった。その結果微妙な差ではあるが(III)がもっとも安定であると算出された。実験によれば明らかに(III)から(I), (II)への平衡が存在すると考えられました(II)(IV)が(III)よりも安定であることを示している。今後, 実験及び理論的計算の両面からさらに詳細な検討を必要とすると思われる。



4. 発表, 出版実績または予定

木村, 寛ヲ, 石田, 村井, 加藤, 第14回有機硫黄・リン化合物討論会 61年1月(4日) 口頭発表.
石田, 加賀, 佐藤, 横井, 加藤, Bull. Chem. Soc. Jpn., NO.6 (1986) in press.

分 DB4 苑
 実 6,793
 許 6840

中、大員環状化合物の立体配座

The Conformations of Medium and Large Ring Compounds

深沢 義正 (広島大学 理学部)

1. 研究目的、内容

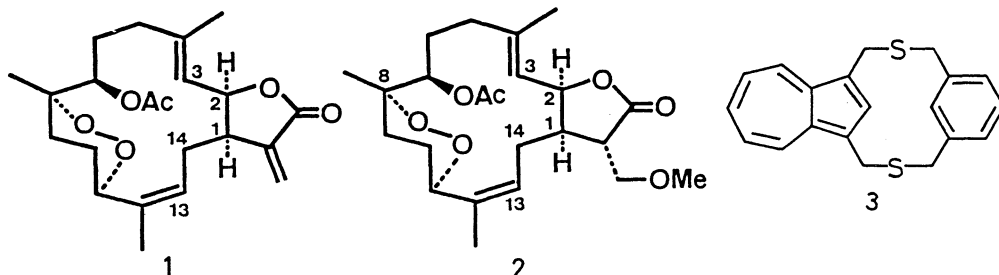
天然有機化合物の中でもゲルマクロン類やセンブラン類は10員環或いは14員環構造をもっている。これらの中、大員環化合物の立体配座に関する研究はX線結晶解析による結晶中での構造を調べる方法が現在まで唯一の確立された方法であった。しかしながら、溶液中の配座が結晶中と同一ではない場合も多く、NMRによる構造解析においても中、大員環が非常にフレキシブルであるため、隣接水素の結合定数を用いても、最安定配座を特定することが非常に困難である。そこで、これら中、大員環化合物の最安定配座を求めることを目的として経験的力場計算を利用した。

2. 研究方法、計算方法

経験的力場計算のプログラムは、各ポテンシャル函数にたいするパラメータが最も完備されていて、適用範囲のひろい、N. L. Allingerらが開発したMM2(QCPE #395)を用いた。初期入力座標に関しては、分子モデルを組んで、それから内部座標を読み取る方法は、中、大員環には適用できないので、系統的に可能なすべての初期入力座標を計算するプログラムを開発した。

3. 研究成果

上に述べた方法を、八放サンゴより得られた魚毒活性をもつセンブランノライドである、Denticulatolide (1) に適用した。まず、結晶中での立体配座が明らかにされている、1のMeOH付加体 (2) の最安定配座を計算したところ、下に示したように、得られた構造はX線構造解析で得られたものとはほぼ完全に一致した。続いて同法を1に適用した。可能な初期入力座標として69の構造が得られ、それらすべての構造を最適化したところ、そのうち7つが同一の最安定配座に収束した。この構造は¹H-NMRの解析から、溶液中でも最安定であると結論された。更に、同法を含硫黄12員環構造をもつジチア [3.3] アズレノシクロファン (3) にも適用した。



4. 発表、出版実績または予定

深沢、笛吹、内尾、塩原、児玉 Tetrahedron Letters, 27, 1825 (1986)
 深沢、笛吹、塩川、土屋、 Chemistry Letters, 641 (1986)

分	AG5 研内
実	4,811
計	6,080

ブロンズ系化合物における新型超伝導探索

Search of New Type Superconductors in Ternary Transition Metal Oxides (Bronzes)

○佐藤正俊(分子研), 小野田雅重(分子研), 松田祐司(東大物性研)

1. 研究目的・内容

導電性をもつ遷移金属酸化物、ブロンズ、及びその類似酸化物を多数作成し、主に新しい超伝導物質探索の観点から研究する。従来の超伝導体は電子-格子相互作用の小さい系に対する理論(BCS理論)によって理解されているが、本プロジェクトでは強結合物質系を念頭においている。これまでに作成した物質系では、低次元伝導性や強い電子-格子相互作用等の特徴的性質と、結晶構造、及びその相転移とが密接に関連しているため、電子的・構造的性質両面から物性を解明することを試みている。同時にこの立場から、新しい超伝導体、特に高温の超伝導探索への統一的描像を構築していくことを考えている。

2. 研究方法・計算方法

計算機の使用は、上に述べたように遷移金属酸化物、ブロンズ、及びその類似酸化物の結晶構造決定のための解析を目的として行われている。使用したプログラムは UNICS III (梶井、小林) と RADIEL (Coppens 達) である。今回、結晶構造解析に用いた反射データは、機器センターの理学電機4軸型X線回折装置により得たが、構造相転移等を詳細に理解するために、現在当研究室では極低温装置(約10 K)を備えた Huber 4軸型X線回折装置の稼働準備を行っている。

3. 研究成果

昭和60年度は、アルカリ原子の変化によって様々な興味ある物性を示す低次元導体モリブデンパーブロンズ $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ ($A = Li, Na, K$) と、低次元導体 Magnéli 相モリブデン酸化物 Mo_nO_{3n-1} を中心に研究を行った。異常な電気抵抗の振舞いを示す超伝導物質 $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ と電荷密度波転移を伴う $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ の結晶構造を、はじめて決定し、電気抵抗、比熱、磁化率の測定結果と合わせて、これらの物性を統一的に理解した。また、 Mo_nO_{3n-1} 系では $n = 9, 10$ の単結晶作成に成功し、室温においてこれらの物質の電荷密度波転移による超格子構造を発見した。特に Mo_9O_{26} では、超格子構造を含めて結晶構造を決定し、電荷密度波転移後の Mo 価数分布を評価し、さらに相転移機構を解明した。

4. 発表、出版実績または予定

佐藤、松田、小野田
 小野田、鳥海、松田、佐藤
 松田、佐藤、小野田、中尾
 小野田、鳥海、松田、佐藤
 松田、小野田、佐藤、中尾
 佐藤、小野田、松田
 松田、小野田、佐藤
 小野田、藤下、松田、佐藤
 小野田、佐藤、松田

第24回岡崎コンファレンス 60年12月 愛知
 J. Solid State Chem. 投稿中
 J. Phys. C 投稿中
 日本物理学会一年会 61年4月 東京
 日本物理学会一年会 61年4月 東京
 日本物理学会一年会 61年4月 東京
 山田コンファレンスIV 61年5月 山梨 発表予定
 ICSM '86 61年6月 京都 発表予定
 J. Solid State Chem. 投稿予定

基	QA5 施
実	4,572
許	4,560

数理生態モデルにおける拡散の影響

The Effect of Diffusion on Mathematical Ecological Models

○竹内 康博（静大工）

1. 研究目的・内容

生態システムの構造は、システムの内部構造（システムの要素としての種に関して、密度依存による種内関係と競争、寄生、捕食、共生等による種間関係）によって決定されるが、システムの機能はシステムの内部構造だけではなく、それをとりまく外部環境にも依存する。昨年度は、システムの機能をその内部構造との関係で調べ、特に捕食による圧力がシステムを安定^{させ}ることを明らかにした。今年度は、サブシステムが閉じた系として安定または不安定であるばあいに、サブシステム間の種の拡散により全体システムが安定となるか不安定となるかを考察する。一般に拡散により種の滅亡可能性は減少し、系の安定性は増加することが期待されるが、拡散不安定性がモデルに現われる条件を調べ、現実システムに適用し、条件の生物学的意味を考察する。

2. 研究方法・計算方法

生態システムの安定性と拡散の関係は、昨年までのように単に内部構造だけを考慮していたばあいに用いられた解析手段だけでは不十分であり、何らかの方向に拡張する必要がある。システムはサブシステム自体が最も単純化しても双線形であり、サブシステム間に拡散を入れるとさらに複雑な非線形モデルとなる。したがって必然的に電算機を用いた数値実験が必要となる。具体的には、常微分方程式系を数値計算副プログラム・ライブラリのルンゲ・クッタ・ジル法（DRKGN1）を用いて計算し、その結果をグラフィック・ディスプレイに表示させた。

3. 研究成果

サブシステムが大域的に安定であるばあい、サブシステム間にどのような大きさの拡散効果を入れても、系全体の安定性は影響を受けないことが示された。これは4の①②で発表された。また、ある条件の下でサブシステムが局所的に安定であるばあいにも拡散の影響がないことが分った。（4の③④）。しかしながら、サブシステムが不安定であり周期解やカオス等の非線形現象を有するばあいには拡散により系全体がさらに複雑な現象を持ちうることを示された（4の⑤～⑥に対応）。そのような複雑な現象を解析的に説明し、その発生構造を明らかにすることは今後の課題である。

4. 発表・出版実績

- ① 竹内, J. Math. Anal. Appl. in press
- ② 竹内, 日本生物物理学会第23回年会 1985年9月, 札幌
- ③ 竹内, 数理生物学国際シンポジウム 1985年11月, 京都
- ④ 竹内, モデリングとシミュレーションに関する国際会議, 1985年12月, インド
- ⑤ 竹内, 非線形システムと数値解析シンポジウム, 1986年2月, 札幌

分	BK7 課
実	8,004
許	13,300

高スピン有機分子の設計構築およびその物性

Molecular Design and Construction of High-Spin
Organic Molecules and Their Physical Property

○伊藤 公一（阪市大理）、工位 武治（阪市大理）、八木 宏文（阪市大理）、
泉岡 明（分子研）

1. 研究目的 内容

共役炭化水素のネットワークのもつトポロジー的対称性を利用して分子設計を行うと、
電子的基底状態で極めてスピン多重度の高い有機分子を生成することができる。擬一次元
のスピン配列（二価炭素が鎖状に並んだ分子構造）を持つ有機多重項分子についてはすで
に9重項の合成に成功し、実験的にスピン多重度及び磁氣的パラメーターを決定してきた。
現在この一次元鎖を拡張した11重項、及び13重項分子の存在を証明する研究を行っている。
これらの分子は何れも有機強磁性体の可能性を展望する上で鍵物質ともいえる分子である
が、新物質としてのバルクな磁性、すなわち有機強磁性及び有機フェリ磁性をうる為には、
分子間の交換相互作用に関する情報が不可欠である。そこで、有機フェリ磁性分子として
は、連結基として-CH₂-、-O- を用いたモデル化合物を構築し、その相互作用を単結晶ESR
法を用いて研究してきた。一方、空間的な軌道の重なりによる相互作用を調べる上での基
本的モデル分子として、バラシクロファン骨格をもった分子が分子研岩村教授らのグルー
プにより合成され、剛体溶媒中でESR測定がなされた。

本研究は、このバラシクロファン骨格を持つ分子bis(phenylmethylene)[2,2] para-
cyclophaneの三つの異性体pseudo-ortho, pseudo-meta, pseudo-paraの2M-THF中でのESR
スペクトルを無秩序配向ESRスペクトルシミュレーションプログラムにより解析する
事により、剛体溶媒中での安定分子構造、及び電子構造と密接に結び付いた磁氣的パラメ
ーターを正確に決定することを目的としておこなわれた。

2. 研究方法 計算方法

計算方法の詳細は、一昨年度、及び昨年度のセンターレポート（p.280p.29(58年度)、p.
22-p.23(59年度))に記述したので要点のみを記載する。用いたプログラムは、まずスピン
ハミルトニアン $\mathcal{H} = H \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S$ の数値的対角化によってESRの共鳴磁場と遷移確率
を任意の磁場の方向について計算し、それらにガウス型の線形を重ねて総和する事により、
無秩序配向試料のESRスペクトルをシミュレートするプログラムである。このプログラ
ムは、 $S \leq 9/2$ の任意の多重度に適用可能である（現在 $S > 9/2$ にも適用できるよう改良中）。
一方三重項状態に対しては、解析的に共鳴磁場が厳密に計算できるので、計算時間を節約
するために、これについては新たにプログラムを作成して別に計算した。また三重項、五
重項状態のエネルギー差をみつめるために、シミュレーションにより得られた三重項およ
び五重項のスペクトルの重ね合わせも試みた。

3. 研究成果

スペクトルシミュレーションは、pseudo-ortho異性体、pseudo-meta異性体について行っ
た。pseudo-para異性体については一部昨年度に報告したので今回は残る2つの異性体の

シミュレーションを行うことにより、パラシクロファン(E S R)スペクトルの完全解析を行った。

図1にはpseudo-ortho-bis(phenylmethylene)-[2,2] paracyclophaneの実測スペクトル(a)とそのシミュレーションスペクトルを示した。実測スペクトルには基底五重項状態のE S R信号Qと熱的に励起された三重項状態の信号Tとが混在している。Bは反応生成物による信号である。基底五重項状態のスペクトルシミュレーションは(b)に、また三重項状態のシミュレーションは(c)に与えた。両者をボルツマン分布を考慮して重ね合わせることにより、実測スペクトルを良く再現したスペクトル(d)が得られた。これらのスペクトルシミュレーションにより、五重項及び三重項状態の磁気的パラメータはそれぞれ、 $g=2.003$, $D=0.06150\text{cm}^{-1}$, $E=0.01980\text{cm}^{-1}$ ($S=2$); $g=2.003$, $D=0.1845\text{cm}^{-1}$, $E=0.05940\text{cm}^{-1}$ ($S=1$)と求まった。同時に、基底五重項状態と三重項状態との間のエネルギー差は約 100cm^{-1} と求まった。シミュレーションにより求まった五重項状態と三重項状態の微細構造定数D, Eの関係をみると、五重項状態は三重項状態の値の約1/3倍になっていることがわかる。この関係は、以前我々(伊藤、工位)がbiphenyl-3,3'-bis(phenylmethylene)のE S Rを解析した際に用いた、三重項-三重項間の弱い交換相互作用を取り入れたモデルで良く説明される($D_Q \sim (-1/3) D_T$; D_Q , D_T はそれぞれ五重項、三重項状態に対する微細構造テンソルである)ことを示している。

本シミュレーションによるスペクトル解析の結果、五重項状態及び熱的に励起された三重項状態は異なる化学種に由来するものではなく単一の化学種に帰属されること、そしてこの化学種の電子構造は分子内三重項間の弱い交換相互作用モデルでよく説明されることが証明された。

4. 発表 出版実績または予定

J. Am. Chem. Soc., 投稿予定

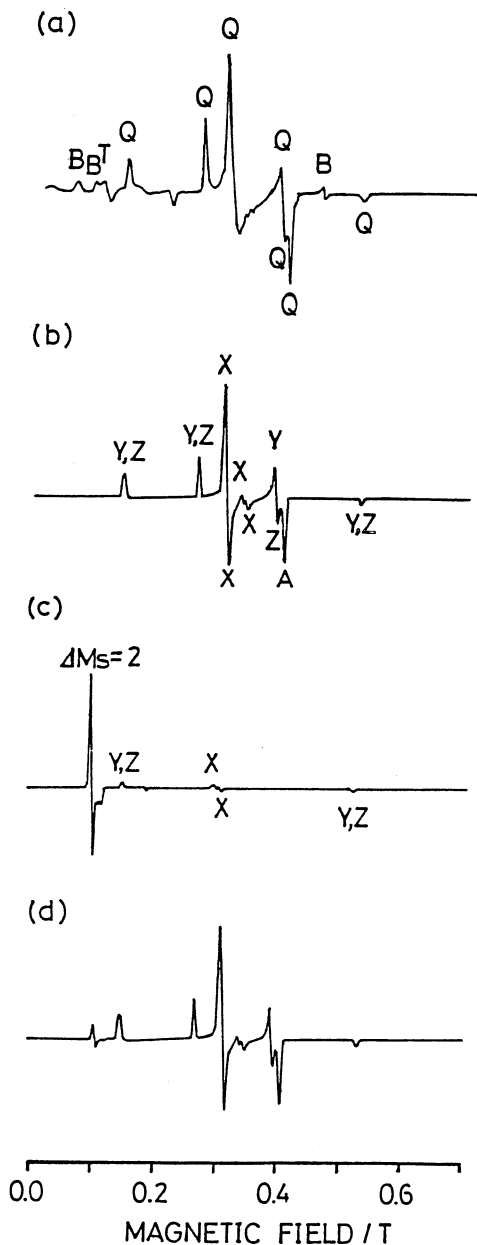


図1 pseudo-ortho-bis(phenylmethylene)-2,2 paracyclophaneの実測スペクトルとそのシミュレーションスペクトル

分	BA6	協研
実	19,264	
許	21,660	

° 楠 勲 (東北大科研)

1. 研究目的・内容

イオンビームおよび分子線による衝突実験では、分子の励起過程、化学反応、エネルギー移動などの機構に関して詳細な情報を得ることができる。例えば、衝突の素過程において、反応生成物の状態を衝突エネルギーの関数として測定して、各状態への部分反応断面積のエネルギー依存性を求めることができる。我々はイオン分子反応における生成物の化学発光からそのような研究を続けてきたが、実験結果の解析のために、しばしば分子に関する情報が必要になり、ab initio計算でポテンシャルなどの計算が必要になった。 $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ の反応における生成物 NH^+ のポテンシャル計算も、そのような必要性から行った。最近の実験で観測された $F^+ + CO \rightarrow F + CO^+$ の電荷移動反応では、生成物の CO^+ が電子励起状態Aにあり、基底状態Xに遷移するときに光を出すので、分光測定からA状態の振動および回転分布が判明した。その結果、低エネルギーの衝突では、 $v' = 5$ の振動状態が選択的に励起されることが判ったが、これは近共鳴的電荷移動反応と考えられる。しかし、その理論的な解釈は必ずしも明確でない。そこで我々は、この系のポテンシャル曲面をab initio法で計算して求め、電荷移動反応のメカニズムを解明することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

分子研のプログラムMELDを使って、 $(FCO)^+$ 系のCI計算を行った。基底関数にはF, C, OのそれぞれにFuzinaga-DunningのDZP contracted Gaussian (9s5p1d)/[4s2p1d]を採用し、27個の基底を用いた。共線配置の場合のポテンシャルの計算には、 C_{2v} の対称性を利用した。初期状態と終状態のスピン状態を考慮して、スピンは3重項状態を保ったまま反応が進むとした。したがって A_1 対称では、 $^3\Sigma^+$ と $^3\Delta$ が、 B_1 対称では $^3\Pi$ が、 A_2 対称では $^3\Sigma^-$ と $^3\Delta$ の状態が計算できる。CIの計算にはMRS D法を用いたが、参照配置は A_1 と B_1 の対称性で7個、 B_2 で10個を選んだ。各原子の1s軌道の電子は凍結し、他の16個の電子を考えて、参照配置から1電子および2電子励起をさせた。 C_2 対称性では、 A' と A'' についてそれぞれ6個の参照配置を用いた。CIの次元は、摂動法を使って極少量の寄与部分を除いているので、核配置によって変動するが、2000から8000の範囲にあった。核間配置をいろいろ変えながら、この系でのポテンシャル曲面を作成していった。

3. 研究成果

まず始状態と終状態のポテンシャル曲線を計算した結果をFig. 1に示す。一番下のポテンシャルは $F(^2P) + CO^+(X^2\Sigma^+)$ 系で、この反応には直接に関係しないが、計算上は不可欠である。二番目のポテンシャルは実験では生成系 $F(^2P) + CO^+(A^2\Pi)$ にあたり、三番目のポテンシャルは始原系 $F^+(^3P) + CO(X^1\Sigma^+)$ にあたる。これらのポ

ポテンシャル曲線の横軸はCとOの核間距離を表しているが、三番目のポテンシャル曲線でC Oの基底振動付近において、二番目のポテンシャル曲線と交わり、C O⁺の振動励起状態に遷移することが考えられる。これらのポテンシャル曲線が、FとC Oの間隔を近づけてゆくときどうなるであろうか。この点に注目して計算を行った。Fを近づけると、3つの曲線は縮退がとけて、共線配置では2、4、2個に分裂し、C_s対称では3、5、3個に分裂する。しかし、8 a.u.までの接近では、その分裂は極めて小さく、遠方で性質をそのまま保っている。6 a.u.から4 a.u.にかけて相互作用が強くなり、接近する方向によってその相互作用も異なってくる。許可された計算時間内では全方位について計算することは不可能であったので、

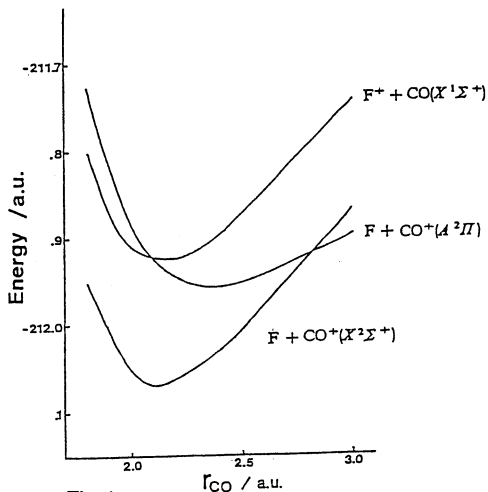


Fig.1

共線方向とC O分子軸に対して90°の方向について目安を得るための計算を行った。Fig.2は、FがCの方向から接近して離れる場合についてのポテンシャルの等高線を示している。Fig.2-aが³Π状態の3番目のポテンシャル面で始原系のポテンシャル面の1つに対応している。Fig.2-bは2番目の³Π状態で生成系のポテンシャル面の1つを表している。これらは同じ対称性であるから、ハッチをつけた部分で avoided crossingを起こしており、この核間配置に到達すると反応が進行すると考えられる。いろいろな方角からの接近について、現在も計算が進行中であり、計算時間の許される限り、詳しいポテンシャル曲面を作成してトラジェクトリー計算に役立てたい。

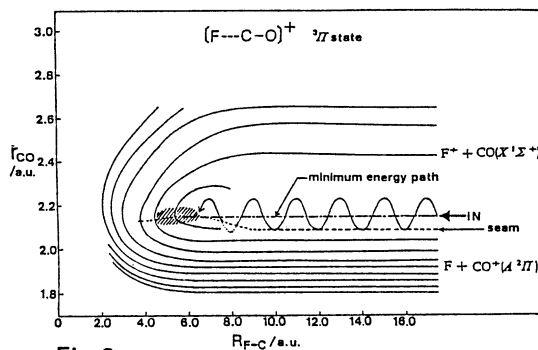


Fig.2-a

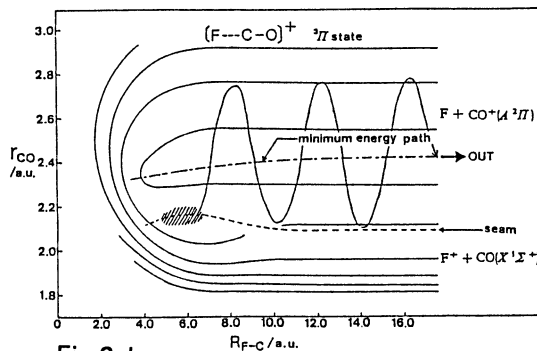


Fig.2-b

4. 発表・出版実績

楠・山下・諸熊 分子構造総合討論会
60年9月 東京

楠・山下・諸熊 Chem. Phys. Lett.
123, 533 (1986)

分	BE5	協前
実	5,643	
許	7,600	

平面型亜鉛錯体の物性

Studies on Planar-square Zn-complexes

広田文彦 (静岡大教養)

1. 研究目的

高等植物の光合成系Iの反応中心には、クロロフィルの含水ダイマーが中心的な役割をもちて存在していると考えられている。このダイマーの構造と性質を明らかにすることは、光合成系の特性を明らかにする。特にその励起状態での挙動は興味深いところであるが、分子基底状態の構造と電子状態の研究を行ってきた。その過程で、クロロフィルのような巨大分子の相互作用を扱う研究を第一歩とし、半経験的分子軌道法MNDOを使用してきた。ダイマーの扱いには不十分なものがあることが明らかとなり、今年度はこの点を克服することを目標とした。

2. 研究方法

MNDO法を分子間相互作用の研究に応用する研究は大阪大薬学部 高木田中、佐々木らによってすでに発表されているが、我々はこの高木らの方法が、平面分子と平面分子の重なる構造については不十分であることから、これを更に改良し、妥当な構造とエネルギーを得ることを目標とした。いくつかの小さな分子を対象として選んでその最適構造が実験値またはそのほかの文献値とは4-31Gの結果と一致するようパラメータを決定した。扱うパラメータは高木らの場合と同じく、分子間の核間反発エネルギー E_{ij}^{CCR} の補正項 A_i, B_i である。

$$E_{ij}^{CCR} = E_{ij}^{CCR}(MNDO) - (A_i + A_j) \{ \exp(-B_i(R_{ij} + \alpha)) + \exp(-B_j(R_{ij} + \alpha)) \}$$

これは高木らと同じ1.2という値を用いた。また電子積分項に用いても高木らに従った。

3. 研究結果

計算結果の一部を次の表に示す。我々が用いたパラメータは高木らの値と大きく変

	A	B	A(高木ら)	B(高木ら)
H	4.281	1.795	4.281	1.712
C	50.0	2.20	0.0021	2.806
O	54.0	2.0	54.0	2.808

Table 1. MNDO補正のパラメータ

っているのは炭素のA, Bだけである。これは対象とした分子種が彼らとは違うことと、非リニアなパラメータ決定法の違い (Least Square法とNewton補正法) に起因すると思われる。我々の扱った水素結合系 $(H_2O)_2, (HCOOH)_2$ などではMNDO法は水素結合を著しく小さく評価しているから、上のパラメータによる補正の結果は実験値 (又は4-31Gの結果) に構造パラメータで±5%, エネルギーで±30%以内の誤差で一致している。そのエネルギー解析の内容も、我々から従来行ってきた原子-原子ポテンシャル法による結果と±30%の範囲で一致している。

また、面-面間の距離を示す例として TCNB-ナフタレン, TCNE-ナフタレンを計算した。おおよそ一致を示している。この実験値は結晶のデータであるが、 π 電子系の距離として妥当な値と考えられる。但し、実験と計算では距離の様子が少し違っており、TCNBとナフタレンの場合は、実験値では2つの軸が20°の傾きを示し、計算では90°の傾き（面と面がほぼ平行である）を示す。但し、このエネルギーの差は0.5 kcal/mole程度であり、このレベルの近似では、さきほどは無理であろう。

但し、全体的にうまくいっていない点には注意が必要。高木らも指摘しているようにこの方法は、H₂Oのダイマーで、linear型の構造より、bifurcated型の方がより安定となり、実験結果と一致しない。また、ポテンシャル面の變化が、少しゆるやかに進む傾向がある。またMgなどのパラメータの決定が困難な原子がある。

この点をどう扱うかで全体の結果に影響がある。しかし、我々が従来扱ってきた原子-原子ポテンシャル法に比べると、おおよそ妥当な結果で、L₂モルメタラキ-アトキ少い。我々はこれを用いて、クロロフィルダイマー及びそのタンパク質との相互作用を計算する計画である。そのためのプログラムを改良している。

3. 発表

H. Kashiwagi, F. Hirata, H. Takada, U. Nagashima, I. J. Quant. Chem. 投稿中

文献

- 1) 高木隆也, 田中明人, 佐々木喜男
分子構造総合討論会(1984名古屋)要旨集, p582.

Table 2.

Structure and Energy of stabilization for some complexes.

	MNDO	Takagi	4-31G	exp.	This study
(H ₂ O) ₂					
R	4.26	3.07	2.88	2.98	2.93 A
T	34.1	30.9	31.0	-	30.6 degree
ΔE	-0.67	-4.97	-7.80	-5.2	-5.76 kcal/mol
(HCOOH) ₂					
R	4.28	3.25	2.77	2.7	2.77 A
ΔE	-1.05	-6.44	-16.8	-14.0	-10.4 kcal/mol
(CH ₃ COOH) ₂					
R	4.27	3.25	-	2.68	2.67 A
ΔE	-1.02	-6.42	-	-	-11.2 kcal/mol
(C ₂ H ₅ COOH) ₂					
R	-	3.25	-	2.71	2.78 A
ΔE	-	-5.37	-	-	-10.3 kcal/mol
NH ₂ CHO·H ₂ O					
R	-	3.18	2.82	-	2.91 A
ΔE	-	-5.87	-6.10	-	-6.50 kcal/mol
TCNB-Naphtalene					
R	-	4.69	-	3.40	3.42 A
ΔE	-	-1.09	-	-	-7.39 kcal/mol
TCNE-Naphtalene					
R	-	-	-	3.30	3.52 A
ΔE	-	-	-	-	-5.41 kcal/mol

分	BM2	協賛
実	8,711	協賛
許	32,438	
	23,510	
	37,240	

ポテンシャルエネルギー面と反応動力学に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Potential Energy Surfaces and Reaction Dynamics

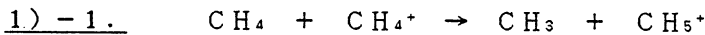
○ 神谷健秀 (東大工)

1. 研究目的・内容

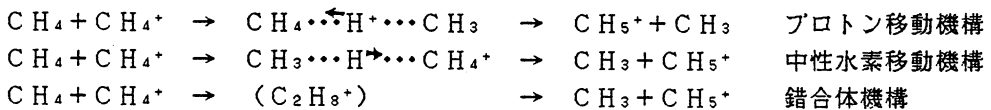
本研究は、主に比較的小さな分子の気相素反応過程に注目し、そのポテンシャルエネルギー面と波動関数の性質から、その反応系に見られる動力的特性や反応機構を理解する事を目的としている。具体的には次のようなイオン分子反応と光解離反応を研究対象とした。

- (1) プロトン・水素移動を含むイオン分子反応
- (2) SO₂の光解離反応

1) プロトン・水素移動を含むイオン分子反応



上記の反応は、最も基本的なイオン分子反応の1つとして数多くの研究がなされており、重水素置換体CD₄、CD₄⁺や近年の交差分子線を用いた実験によって、CH₅⁺を生成する3つの機構の存在が明らかとなっている。

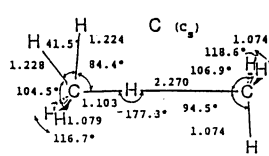
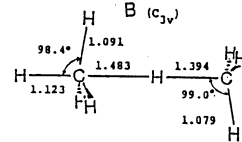
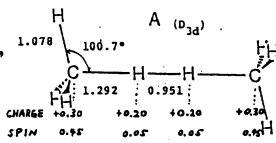


本研究では ab initio 分子軌道法を用いて、この反応に関与する中間体の構造決定、および直接反応を理解するための簡単なモデルの提出をおこない、上記の3つの機構の詳細についての議論をおこなった。

Fig. 1 optimized molecular structures of complexes (UHF/3-21G)

1) - 2. 研究方法

ポテンシャル面の計算は、主に 3-21G 基底関数を用い、UHF 法によっておこなった。重要な中間体については、6-31G^{*}、6-311G^{**}を用い、Møller-Plessetの摂動法(MP2, MP3)により電子相関の効果を検討した。励起状態の計算の一部にCI法を用い、中間体・遷移状態の構造はエネルギー勾配法によって最適化した。使用したプログラムは、Gaussian 80, Gaussian 82, MELD などである。



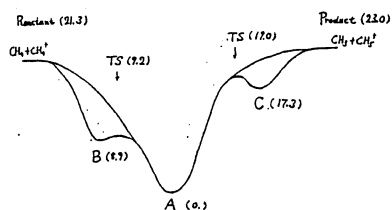
1) - 3. 研究成果

a. 反応中間体の構造

基底状態 (²A') に3つの平衡構造が得られた。(図1のA, B, C) ²A' 状態には安定な構造は見られない。図2に中間体の近傍のポテンシャル面の概形を示す。B, Cはそれぞれ始原系, 生成系に近い分子構造を持つ

Fig. 2

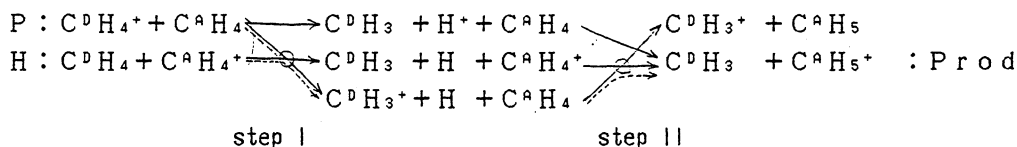
Energy Profile (kcal/mol) (UNF/3-216)



ていると考えられる。反応機構に最も重要であると考えられる中間体 (A) は; 反応系より約 18 kcal/mol (MP 3/6-311G**) 安定であり, 極めて対称性の高い特異な分子・電子構造を持っていることがわかった。これら中間体の構造や安定性は, $\text{NH}_3 + \text{NH}_3^+$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+$, $\text{HF} + \text{HF}^+$ などの系と著しく異なる特徴であり, これは, 孤立電子対の有無に起因するものと考えられる。

b. 直接反応のフラグメントモデル

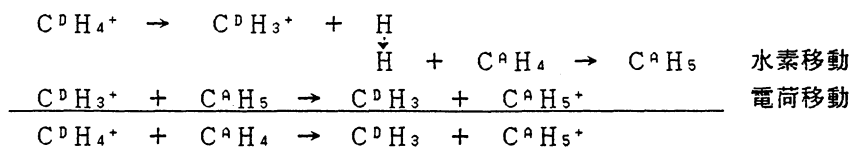
直接反応を定性的に理解するため, 無限に離れたフラグメント間を H または H^+ が移動するモデルを考える。(step I, step II) 可能な電子状態は,



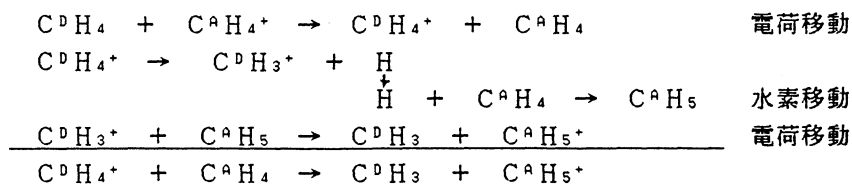
P: プロトン移動機構の始状態 H: 水素移動機構の始状態 Prod: 反応の終状態
 C^{D} : donor of H or H^+ C^{A} : acceptor of H or H^+

→は diabatic に相関可能な経路を示す。予想される様に基底状態で反応が進行すれば, 反応経路は→をたどり, ○印のところで diabatic なポテンシャル面の交差(電荷移動)が起こる。この考察により, 直接反応は以下のように2種のマイクロな過程の組み合わせと解釈できる。

プロトン移動機構



水素移動機構



このモデルに基いたポテンシャル面 (step I, step II) を示す。(図3, 4)

Fig. 3

POTENTIAL SURFACES AT THE ENTRANCE CHANNEL ($R_2 = \infty$)

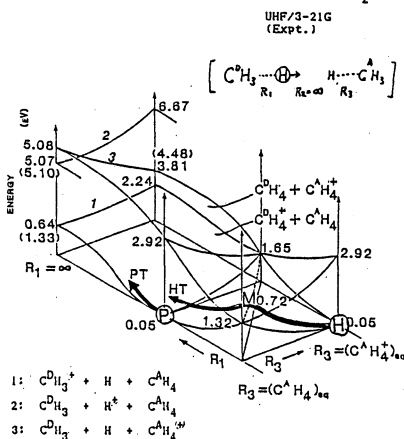
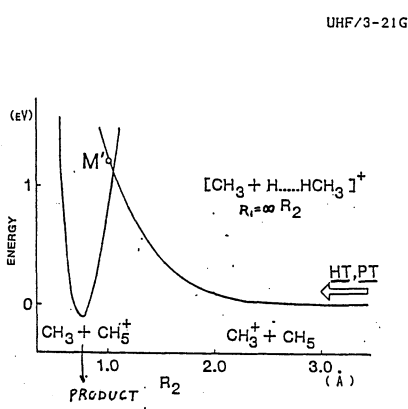


Fig. 4

POTENTIAL SURFACES AT THE EXIT CHANNEL ($R_1 = \infty$)



c. 全系のポテンシャル面

上記のモデルと異なって、現実の反応は明らかに有限の距離で起こる。図6に全系の基底状態の断熱ポテンシャル面を示す。C_{3v}の反応経路を仮定し、2次元(R₁, R₂、他の自由度は最適化した)の質量加重座標で表してある。中間体Aは(R₁, R₂) = (1.29 2A, 0.951A)に位置し、軸の skew angle は 20.1° となる。これによって、錯合体機構の寄与が小さいことなどの事実が定性的に説明される。(質量効果) また、反応の入口および出口に上述の電荷移動に起因する反応障壁が存在する。2つの直接反応の違いは反応の入口における障壁の有無によって決定されることなどが明らかとなった。

Fig. 5 3-DIMENSIONAL REPRESENTATION OF THE SYSTEM

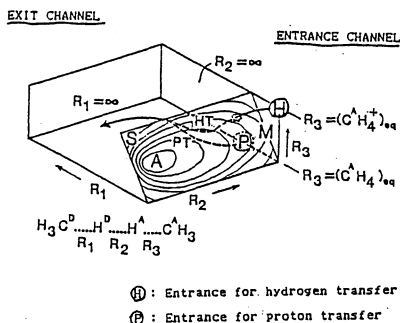
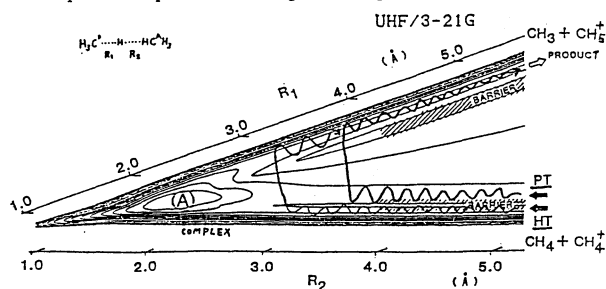


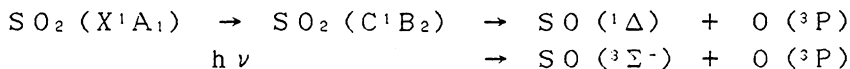
Fig. 6

ADIABATIC POTENTIAL SURFACE OF THE REACTION



2) SO₂の光解離反応のポテンシャル面

2) - 1. SO₂は、200 nm 前後に強い吸収を持ち、219 nm より短波長の光により解離を起こすことが知られており、これはC¹B₂状態が関与するものと考えられる。この解離の過程について、近年のA r Fレーザーを光源とした詳細な実験によれば、193 nmの光源で可能な反応経路は、



であるが、 SO_2 ($^1\Delta$) は観測されなかった。さらに生成物の SO は $v=2$, $N=28$ をピークとする内部エネルギー分布を持っていること、 SO ($^3\Sigma^-$) の分布が各スピン成分 (M_s) によって異なることなどが明らかにされた。実験的な根拠から、この解離反応は、 C^1B_2 状態から三重項状態を経由する前期解離であると考えられている。

本研究では、反応に関与する励起状態のポテンシャル面を求め、反応経路を議論する事を目的とした。

2) - 2. 研究方法

ポテンシャル面は CI 法によって計算した。基底関数は Huzinaga-Dunning の $\text{DZ} + \text{d}$ ($\text{S}[6\text{s}4\text{p}1\text{d}]$, $\text{O}[4\text{s}2\text{p}1\text{d}]$)、一部に STO-3G や spd の diffuse を加えたものも用いた。分子軌道は、基底状態の $\text{RHF} + \text{IVO}$ (Improved Virtual Orbital) によって定め、CI は、主に valence (SDTQ) CI, MRSDCI を使った。主に使用したプログラムは、MELD である。

2) - 3. 研究成果

垂直励起エネルギーの計算値を表 1 に示す。Rydberg 型の励起状態は、 10 eV 以下の領域には現れないため、解離の過程には関与していないと考えられる。図 7, 8 に基底状態および C^1B_2 状態平衡構造近傍におけるポテンシャルのそれぞれ結合角、結合距離に対する依存性を示す。 STO-3G による予備的な計算であるが、 C^1B_2 状態は $2^1\text{A}'$ となり、 $2^3\text{A}'$, $3^3\text{A}'$, $3^3\text{A}''$, $4^3\text{A}''$ の各状態と交差が見られる。これらの交差は、 $2^1\text{A}'$ と $3^1\text{A}'$ との avoided crossing による障壁よりエネルギーの低い所であり、エネルギー的には反応が三重項を経由する事を示唆している。

Table 1

root	vertical excitation energy (eV)		
	1	2	3
1^1A_1	0.0	9.1	9.6
1^1A_2	4.5	9.1	10.4
1^3B_1	4.3	8.8	11.2
1^3B_2	6.8	10.3	10.6
3^1A_1	7.8	10.2	11.1
3^1A_2	4.5	9.1	10.3
3^3B_1	3.7	8.4	11.4
3^3B_2	4.2	8.9	10.4

Fig. 7

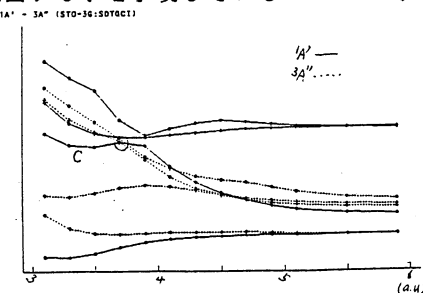
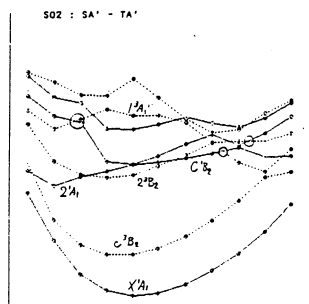
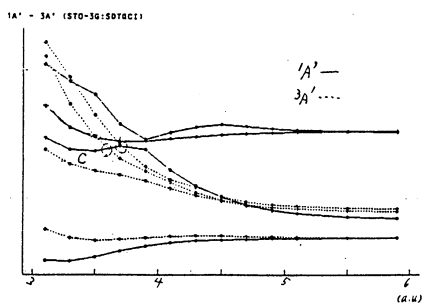
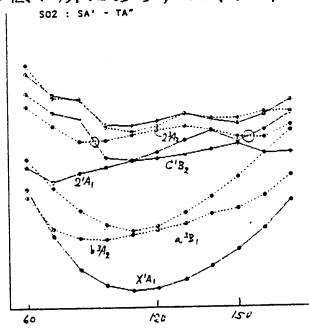


Fig. 8



4. 発表・出版実績

- 神谷, 諸熊 分子構造総合討論会, 1985年 9月, 東京
 神谷; 諸熊 化学反応討論会, 1985年 12月, 岡崎
 K.Kamiya and K.Morokuma, Chem. Phys. Lett. 123, 331 (1986)

分	BM4	協前	協後
実	16.323	11	11
許	17.100	00	00
	20.520	20	20

C_4H , C_5H , C_6H , C_4O , C_5O 分子の分子構造の決定

The molecular structure of carbon chains

村上明德(北大・理)

1. 研究目的・内容

存在が予想されている星間分子 C_5H 、 C_6H 、 C_4O 、 C_5O 分子のマイクロ波スペクトルを予想するために、上記各分子及び炭素原子の少ないもの(C_2H 、 C_3H 、 C_4H 、 C_2O 、 C_3O 分子：実験による回転定数が報告されている。)の分子構造、双極子モーメントを量子化学計算にて求め、回転定数を求めた。上記分子は、一般の分子に比べて分子構造を予測するのが難しい。実験は親分子をマイクロ波放電にて分解して行なわれているが、反応性が高いために、高分解能のスペクトルを取るのに時間がかかる。量子化学計算によって得られた分子構造が真の構造に近ければ、実験のスペクトルをとる時間を少なくできた解析が容易になるはずである。計算した分子のうち C_2O 、 C_2H 、 C_3H はすでに量子化学計算が行なわれているが、目的分子の計算の報告はない。計算レベルによる変化も調べた。なお、本研究は齊藤修二教授(分子研、名大・理)との協力研究である。

2. 研究計画

上記の各分子について、Pople等のSTO-3G (Minimal base)、6-31G (Double zeta base)、6-31G^{**} (Double zeta base+polarization)を基底関数として用い、SCF法(開殻系はUHF法)及びそのにより基底状態の平衡核配置を、直線型に限って求めた。Hがついた系列、 C_nH ($n=1, 5$)分子は振動解析も行ない、直線型が極小値であることを確認した。計算には分子研ライブラリープログラムGAUSSIAN80/82、GAMESSを用た。6-31G^{**}軌道による C_6H 、 C_5O の計算ではCGTOの数がそれぞれ95、90であり、分子研版GAUSSIAN80/82ではUHF計算でエラーが出て動かなかかったので、長島氏による拡張版を使わせていただいた。はじめは電子相関を取り入れた計算も行なう予定であったが、 C_2H 、 C_3H の計算では、入力指定が違っていたためかエネルギー勾配の変な値になり、時間もSCF計算の数倍かかり、目的分子では核配置を最適化することが出来そうに無かったのであきらめた。

3. 成果

A. 計算結果

計算で得られた回転定数、双極子モーメントを、それぞれ表1-4、分子構造、エネルギーを表6-12に載せた。

C_nH 分子では、実験の報告が C_2H は $^2\Sigma$ 、 C_3H は $^2\Pi$ 、 C_4H は $^2\Sigma^+$ の基底状態であったので、炭素原子が増えることによって、奇数の系列は $^2\Pi$ 、偶数の系列は $^2\Sigma^+$ の対称性をもつように思えたが C_6H の基底状態は $^2\Pi$ であった。 C_6H の基底状態が $^2\Sigma^+$ にならず $^2\Pi$ の対称性になったのはSCFで一つの電子配置で表わそうとしたためであろうか。電

子相関を考慮すると $2\Sigma^+$ が基底状態になるかもしれない。なお、UHF計算で二重項を計算しているがスピンの混じりが強く、 S^2 の値が0.75より大きくずれてしまった。空間対称性が、 Σ のものは双極子モーメントが小さく、 Π のものは双極子モーメントが大きい傾向がある。STO-3Gの双極子モーメントは小さく見積もられているようである。

C_nO 分子では、一重項と三重項を計算しているが、スピン対称性が違っても核配置はほとんど変化しなかった。三重項の方が一重項よりも双極子モーメントが大きい。

C_nH 分子及び C_nO 分子は直線分子で簡単な構造のためか、場所による核間距離の変化はSTO-3Gでも、6-31G、6-31G^{**}でも同じ傾向を示した。

<< 回転定数の計算値 (B_e) と実験値 (B_0) との比較 >> [MHz]

表1. C_nH 分子の回転定数

分子 電子状態	C_2H $2\Sigma^+$	C_3H 2Π	C_4H $2\Sigma^+$	C_5H 2Π	C_6H 2Π
STO-3G	43330	10710	4652	2310	1338
6-31G	42600	10930	4668	2340	1356
6-31G ^{**}	43780	11080	4657	2364	1370
exptl(B_0)	43674	11186	4758.7	?	?

表2. C_nO 分子の回転定数

分子 電子状態	C_2O $3\Sigma^-$	C_3O $1\Sigma^+$	C_3O $1\Sigma^+$	C_4O $3\Sigma^-$	C_4O $1\Sigma^+$	C_5O $1\Sigma^+$
STO-3G	11440	11460	4796	2350	2352	1374
6-31G	11620	11630	4842	2367	2365	1377
6-31G ^{**}	11847	11830	4888	2387	2386	1386
exptl(B_0)	11545.6	?	4810.9	?	?	?

<< 双極子モーメントの計算値 (μ_e) >> [debye]

表3. C_nH 分子の双極子モーメント

分子 電子状態	C_2H $2\Sigma^+$	C_3H 2Π	C_4H $2\Sigma^+$	C_5H 2Π	C_6H 2Π
STO-3G	0.20	2.27	0.17	2.41	2.90
6-31G	0.68	3.48	0.78	4.24	4.41
6-31G ^{**}	0.71	3.43	0.81	4.34	4.61

表4. C_nO 分子の双極子モーメント

分子 電子状態	C_2O $3\Sigma^-$	C_3O $1\Sigma^+$	C_3O $1\Sigma^+$	C_4O $3\Sigma^-$	C_4O $1\Sigma^+$	C_5O $1\Sigma^+$
STO-3G	1.73	0.84	1.87	3.24	1.770	3.85
6-31G	1.73	0.454	1.17	3.24	1.170	2.38
6-31G ^{**}	1.42	0.86	1.85	2.71	1.811	2.37

B. 実験値との比較

平衡核配置の回転定数 (B_e) と実験値で得られる振動基底状態の回転定数 (B_0) は違うものであるが、その違いは僅か (1%以下) であるので以下では同じものとして扱う。

計算で得られた回転定数 ($B_{\text{calc}} : B_e$ の計算値) は、報告されている実験の回転定数 ($B_{\text{exptl}} : B_0$) と比較するのに次の式を用いた。

$$\Delta = \{ (B_{\text{calc}} - B_{\text{exptl}}) / B_{\text{exptl}} \} * 100$$

表5. 実験値との比較

Δ	$C_2H(^2\Sigma^+)$	$C_3H(^2\Pi)$	$C_4H(^2\Sigma^+)$	$C_2O(^3\Sigma^-)$	$C_3O(^1\Sigma^+)$
STO-3G	-0.7	-4.2	-2.2	-0.9	-0.3
6-31G	-2.5	-2.3	-1.9	+0.6	+0.6
6-31G ^{***}	+0.2	-1.0	-2.1	+2.6	+1.6

資料の数が少ないので統計をとっても意味がないが、平均と標準偏差を求めると C_2H 、 C_3H 、 C_4H 分子では、STO-3Gで平均-2.3、偏差が1.4、6-31Gでは平均-2.2、偏差が0.2、6-31G^{***}では平均-1.0、偏差が0.9であった。 C_2O 、 C_3O 分子ではSTO-3Gで平均-0.6、偏差が0.4、6-31Gでは平均-0.6、偏差が0.0、6-31G^{***}では平均+2.1、偏差が0.5となった。 C_nH ($n=2\sim 4$) 分子では、基底関数をSTO-3Gから、6-31G、6-31G^{***}と良くするにつれて、実験値に近い値になっているが、 C_2O 、 C_3O 分子では回転定数は、基底関数に6-31Gを用いたほうが実験値に近い。他のSCF計算例でもDouble zeta基底クラスのほうがもっと豊富な基底関数よりも、実験に近い核配置を与えている例が多いようである。炭素原子が増えた分子でも、同じ傾向にあれば6-31G基底による回転定数は実験値に対して C_5H 、 C_6H 分子は約2%小さく、 C_4O 、 C_5O 分子は約1%大きいものになっているであろう。核間距離、双極子モーメントは実験の報告がないので実験値との比較はできない。

4. 発表

村上明德、川口健太郎、斉藤修二：日本化学会（京都） 1986年4月

村上明德、川口健太郎、斉藤修二：Theochem 投稿予定

5. 参考文献

C_2H : 1.

C_3H : C.A.Gottlieb, J.M.Vrtlek, E.W.Gottlieb and P.Thaddeus; Ap. J. 294 L49 (1985)
(calc.): S.Green; Ap. J. 240 962 (1980)

C_4H : M.Guelin, S.Gren and P.Thaddeus; Ap. J. 224 L27 (1978)

C_2O : C.Yamada, S.Saito, H.Kanamori and E.Hirota; Ap.J. 290 L65 (1985)

C_3O : T.B.Tang, H.Inokuchi, S.Saito, C.Yamada and E.Hirota;

Chem.Phys.Lett. 116 83 (1985)

表9. 基底関数 [STO-3G]

分子	C ₂ O		C ₃ O		C ₄ O		C ₅ O	
電子状態	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-
r (C-O)	1.198	1.200	1.169	1.193	1.197	1.174		
r (C-C)	1.336	1.335	1.292	1.276	1.273	1.281		
r (C-C)			1.256	1.275	1.273	1.247		
r (C-C)				1.299	1.304	1.289		
r (C-C)						1.263		
Energy	-148		-185	-223		-260		
S ²	.4039	.4690	.8501	.1351	.1812	.5479		

表10. 基底関数 [6-31G]

分子	C ₂ O		C ₃ O		C ₄ O		C ₅ O	
電子状態	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-
r (C-O)	1.167	1.163	1.150	1.168	1.167	1.155		
r (C-C)	1.352	1.354	1.286	1.279	1.277	1.277		
r (C-C)			1.265	1.275	1.272	1.255		
r (C-C)				1.307	1.312	1.288		
r (C-C)						1.271		
Energy	-150		-188	-225	-226	-263		
S ²	.3235	.3796	.2362	.9867	.0264	.8647		

表11. 一重項の平衡核配置 [A] 基底関数 [6-31G**]

分子	C ₂ O		C ₃ O		C ₄ O		C ₅ O	
電子状態	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-	1 Σ^+	3 Σ^-
r (C-O)	1.145	1.139	1.129	1.166	1.144	1.143	1.133	
r (C-C)	1.350	1.354	1.295	1.290	1.282	1.281	1.284	
r (C-C)			1.256	1.280	1.275	1.271	1.249	
r (C-C)					1.297	1.303	1.290	
r (C-C)						1.	1.261	
Energy	-150		-188	-225	-225	-263		
S ²	.4023	.4622	.3262	.2624	.0888	.1329	.9773	

注. 端の原子が酸素原子である。

表6. C_nH分子の分子構造: 基底関数 [STO-3G]

分子	C ₂ H	C ₃ H	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H
電子状態	2 Σ^+	2 Π	2 Σ^+	2 Π	2 Π
r (C-H)	1.067	1.071	1.067	1.068	1.068
r (C-C)	1.221	1.231	1.234	1.239	1.245
r (C-C)		1.405	1.352	1.344	1.336
r (C-C)			1.262	1.277	1.289
r (C-C)				1.373	1.310
r (C-C)					1.359
Energy	-75.	-112.	-149.	-187.	-224.
S ²	196106	541145	955290	303781	683159
S ²	1.36	1.18	2.26	2.19	2.48

表7. C_nH分子の分子構造: 基底関数 [6-31G]

分子	C ₂ H	C ₃ H	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H
電子状態	2 Σ^+	2 Π	2 Σ^+	2 Π	2 Π
r (C-H)	1.055	1.058	1.056	1.057	1.057
r (C-C)	1.235	1.248	1.246	1.251	1.252
r (C-C)		1.361	1.337	1.325	1.325
r (C-C)			1.265	1.282	1.281
r (C-C)				1.340	1.306
r (C-C)					1.327
Energy	-76.	-113.	-151.	-187.	-227.
S ²	128880	941532	800074	616630	454586

表8. C_nH分子の分子構造: 基底関数 [6-31G**]

分子	C ₂ H	C ₃ H	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H
電子状態	2 Σ^+	2 Π	2 Σ^+	2 Π	2 Π
r (C-H)	1.058	1.059	1.057	1.058	1.058
r (C-C)	1.215	1.240	1.227	1.238	1.235
r (C-C)		1.349	1.348	1.326	1.332
r (C-C)			1.245	1.278	1.266
r (C-C)				1.322	1.312
r (C-C)					1.302
Energy	-76.	-113.	-151.	-189.	-224.
S ²	152110	980853	842630	677476	683159
S ²	1.19	1.08	1.90	1.73	1.98

注. 端の原子が水素原子である。

波動関数がS**2の固有関数になっていないことに注意されたい。二重項のS**2の固有値は0.75である。

分 実 許	BM5	場前 場後
	21338	
	11330	
	21380	
	75760	

遷移金属原子の励起エネルギーとイオン化エネルギー

Transition and ionization energies for transition metal atoms

関谷雅弘 (北大理)

1. 研究目的・内容

錯体内の遷移金属原子の電子状態は基底状態よりも励起状態もしくはイオン状態に近いと言われているが原子についての精度の良い計算はあまり行われていない。本研究では Ni 原子, Cu 原子, Zn 原子の基底状態, 励起状態, イオン状態について Configuration Interaction method (CI 法) により励起エネルギー, イオン化エネルギーを求める。また状態変化, イオン化, 核電荷の変化に伴う波動関数の変化、及び電子相関の性質を解析する。さらに錯体などの遷移金属を含む分子計算を行う時に効率良く電子相関を記述できる基底関数を作る。

2. 研究方法・計算方法

計算方法は SCF - CI 法を用い、M 殻 (3s, 3p, 3d)、N 殻 (4s) 内の電子相関を考慮した。電子相関用の基底関数としては角運動量 $s \sim i$ の Slater 関数を用いた。SCF 計算は藤永茂製作の HSCF を使用し、CI 計算は佐々木不可止製作の ATOMIC I を一部改良し使用した。

3. 研究成果

Ni ($3d^8 4s^2$) 3F などの状態については CI プログラムの高速化を行わなければ計算不可能と分かり現在プログラムを改良中である。ここでは研究の完了したものについて以下に記す。

a) SCF 計算

表 I に Sc ~ Zn 原子についての励起エネルギーを示した。今回用いた基底関数は Clementi 等の結果に比べ Neumerical Hartree-Fock (NHF) との一致が良く、特に d 電子の数が増えるに連れてその差は大きくなる。このことから、この基底関数は d 電子の軌道を良く記述していると考えられる。

表 I S C F 計算による励起エネルギー (eV)

電子配置	$4s^2 3d^n$	$4s^1 3d^{n+1}$	$4s^0 3d^{n+2}$
Sc	2D	4F	4F
CR ^{a)}	0.00	1.00	
present	0.00	1.00	4.47
NHF ^{b)}	0.00	1.00	4.47
Ti	3F	5F	5D
CR	0.00	0.54	
present	0.00	0.54	4.26
NHF	0.00	0.54	4.25
V	4F	6D	6S
CR	0.00	0.13	
present	0.00	0.12	3.27
NHF	0.00	0.12	3.27
Cr	5D	7S	5D
CR	1.24	0.00	
present	1.27	0.00	7.03
NHF	1.27	0.00	7.02
Mn	6S	6D	4F
CR	0.00	3.33	
present	0.00	3.33	9.16
NHF	0.00	3.32	9.16
Fe	5D	5F	3F
CR	0.00	1.82	
present	0.00	1.80	7.46
NHF	0.00	1.80	7.46
Co	4F	4F	2D
CR	0.00	1.06	
present	0.00	1.53	7.05
NHF	0.00	1.53	7.05
Ni	3F	3D	1S
CR	0.00	1.31	
present	0.00	1.28	5.47
NHF	0.00	1.28	5.47
Cu	2D	2S	
CR	0.36	0.00	
present	0.37	0.00	
NHF	0.37	0.00	

a) E. Clementi and C. Roetti, Atomic and nuclear data tables 14, 177. (Academic Press, 1974)

b) P. J. Hay, J. Chem. Phys., 66, 4377 (1977).

b) CI 計算

Ni ($3d^{10}4s^0$) 原子の電子相関エネルギーを表 II に示した。3d 電子の電子相関エネルギーは非常に大きく M 殻全体の 45% 程度を占めている。しかしながら 3p-3d 電子間の電子相関エネルギーも 30% 程度を占めており、3p 電子の影響も無視できない。また、各軌道について比較すると d-自然軌道から 38%、f-自然軌道から 25.2% の寄与があり、そのうちの 70% 程度が 1 番目の自然軌道からの寄与である (表 III)。また電子相関用軌道として s ~ g 自然軌道を 1 ~ 3 個用いることにより全体の 90% 程度の電子相関エネルギーを取り込むことができるが、f, g 軌道は無視すると全体の 60% 程度の寄与しか取り込めず、特に f 軌道は無視できないと考えられる。次に波動関数として重要と考えられる Configuration State Function (CSF) は $3d^2$ 軌道から d^2 (20.1%)、 f^2 (12.5%) 軌道への励起と 3p3d 軌道から $p'd'$ (8.0%)、 $d'f'$ (4.1%) 軌道への励起である。Cu⁺、Zn²⁺ についても同様の傾向が見られたが、正電荷が増えるにつれてより大きな軌道角運動量を持つ基底関数の重要性が増してくる。

これらのことは遷移金属原子を含む分子の計算においても同様の傾向を示すと考えられ、電子相関を取り込むには少なくとも f 軌道を考慮する必要がある、定量的な計算を行うには g 軌道も必要と考えられる。プログラム改良後には他の状態についても計算を行ない励起エネルギー及びイオン化エネルギーを求める予定である。

表 II 遷移金属原子 ($3d^{10}4s^0$) の M 殻内電子相関エネルギーの寄与 (%)

	Ni	Cu ⁺	Zn ²⁺
3s-3s 電子間	0.7	0.7	0.6
3p-3p 電子間	8.4	8.2	8.1
3d-3d 電子間	47.2	46.3	46.5
3s-3p 電子間	4.6	4.5	4.4
3s-3d 電子間	7.8	8.2	8.4
3p-3d 電子間	31.4	31.9	31.9
電子相関			
エネルギー (a. u.)	0.8836	0.8766	0.8674

表Ⅲ 各自然軌道からの電子相関エネルギーへの寄与(Ni(3d¹⁰4s⁰)原子) (%)

自然軌道	s	p	d	f	g	h	i
1	2.6	12.0	27.8	17.1	5.4	2.3	0.9
2	2.5	4.2	5.6	5.8	2.1	0.7	0.3
3	0.3	0.8	3.6	1.5	1.0	0.3	0.1
4	0.1	0.5	0.6	0.5	0.3	0.1	0.0
合計	5.5	17.5	38.0	25.2	9.0	3.5	1.3

4. 発表・出版実績または予定

研究終了後に投稿予定

分	BM6	協前
		協後
実	29266	
計	13026	
	10020	
	23940	

鉄ポルフィリン錯体の電子状態及び分子構造に関する理論的研究

Theoretical studies on the electronic state and molecular structure of Fe-porphyrin complexes.

斎藤 稔 (名大・理)

I. 研究目的と内容

鉄ポルフィリン錯体はヘムタンパク質に共通の反応中心であり、生命を維持する上で必要不可欠な生体反応のいくつかに直接に関与している。生体内において電子を伝達するナトクロームCや高等動物において酸素を肺から組織へ効率よく運搬するヘモグロビンは、いずれもヘムタンパク質である。

ヘモグロビンは4個の鉄ポルフィリン錯体を含み、4個のどれかに酸素が結合すると他のものに酸素が結合しやすくなる。この性質は、酸素が鉄に結合した際の鉄の酸化数とスピン状態の変化、それに伴う鉄のポルフィリン面外から面内への変位に起因すると考えられている。一方、ある種のナトクロームの反応中心である鉄ポルフィリン錯体については、軸配位子の結合軸のまわりの回転角に依存して鉄の酸化還元電位が変化することが示唆されている。

鉄ポルフィリン錯体は、いわば1つの分子素子として、その電子状態と分子構造とを小さなエネルギー差で柔軟に変化させることにより、反応の過程で重要な役割を演じていると考えられる。

このような役割を理論的に明らかにするためには、鉄ポルフィリン錯体(電子数100〜300)について、様々な電子状態に対する波動関数や分子構造変化に対する断熱ポテンシャル曲線を十分定量的に計算する必要がある。筆者はこれまで、分子研の柏木浩助教授と共に、*Ab initio* 分子軌道法を鉄ポルフィリン錯体に適用し、波動関数と断熱ポテンシャル曲線を比較的良い精度で求めることにより、鉄の面外運動と鉄-軸配位子結合距離が共に鉄の特定の3d軌道の電子配置と酸化数とに強く依存することを明らかにした。(出版実績の1と2を参照)

最近、上下の軸配位子に3-アロピリジンを持つ二鉄ポルフィリン錯体 $Fe_2(OEP)(3-APy)_2$ について、3-アロピリジンの結合軸のまわりの回転角に依存して鉄のスピン状態が異なることが Scheidt 等により報告された。すなわち、回転角 $\phi = 41^\circ$ では低スピンと高スピンのスピン平衡状態に、 $\phi \approx 10^\circ$ では中間スピンと高スピンの量子混合状態にある。

我々は、この原因を理論的に明らかにするためには、*Ab initio* 分子軌道法を用いて上下の軸配位子にピリジンを持つビスピリジン鉄ポルフィリン錯体 $FeP(Py)_2$ における、ピリジンの回転角と鉄の電子状態との相関関係を調べた。

一方、ヘムタンパク質が関与する酸化還元反応の過程で、鉄ポルフィリン錯体の鉄の3d軌道から電子が容易に引き抜かれることが知られている。真空中における鉄ポルフィリン錯体の対応するイオン化ポテンシャルについては、基本的に重要であるにもかかわらずほとんど測定されていない。しかし、鉄ポルフィリン錯体の類似化合物である金7タロ

ニアニ錯体については、X線光電子分光法(XPS)とペニングイオン化電子分光法(PIES)により、鉄の3d軌道からのイオン化ポテンシャルの測定がなされている。

我々は、3d軌道からのイオン化ポテンシャルの計算値を実験値と直接比較し、計算の信頼性を確認するために、鉄フタロシアニン錯体を研究の対象に選んだ。

II. 研究方法と計算方法

Ab initio 分子軌道計算をビスピリジン鉄ポルフィリン錯体 $\text{FeP}(\text{Py})_2$ と鉄フタロシアニン錯体 FePc について行なった。

$\text{FeP}(\text{Py})_2$ の分子構造を図1に示す。上下のピリジンは同一平面内にある。この平面と鉄-(ピリジン窒素)結合との成す角を ϕ で表す。 $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 45^\circ$ で D_{2h} 対称性を持つ。ピリジンと鉄ポルフィリンの内部構造は Scheidt 等のX線構造解析による $\text{Fe}(\text{OEP})(3\text{-Opy})_2$ の構造とほとんど同じである。 $\phi = 0^\circ$ を保ちながら、鉄-(ピリジン)結合距離に対する断熱ポテンシャル曲線を鉄の様々な電子状態について計算した。

鉄フタロシアニン錯体 FePc の分子構造を図2に示す。対称性は D_{4h} である。結合距離と角度の値は、Coppens 等によるX線構造解析の結果を用いた。鉄の3d軌道、窒素の lone pair 軌道、及びフタロシアニンのπ軌道からのイオン化ポテンシャルを ΔSCF 法によって計算した。

計算に用いた基底関数系は Partial double basis set である。すなわち、鉄は Double, 窒素は Valence double, 炭素と水素は Scale した Minimal basis である。全基底関数は $\text{FeP}(\text{Py})_2$ が 262, FePc が 284 である。全電子数は $\text{FeP}(\text{Py})_2$ が 270, FePc が 290 である。

Ab initio プログラム JAMOL3 を用いた。

図1. ビスピリジン鉄ポルフィリン $\text{FeP}(\text{Py})_2$

の分子構造。

ϕ は上下のピリジンを含む平面と Fe -(ピリジン窒素)結合との成す角を表す。 $\phi = 0^\circ$ について計算し、以前の結果 ($\phi = 45^\circ$) と比較した。

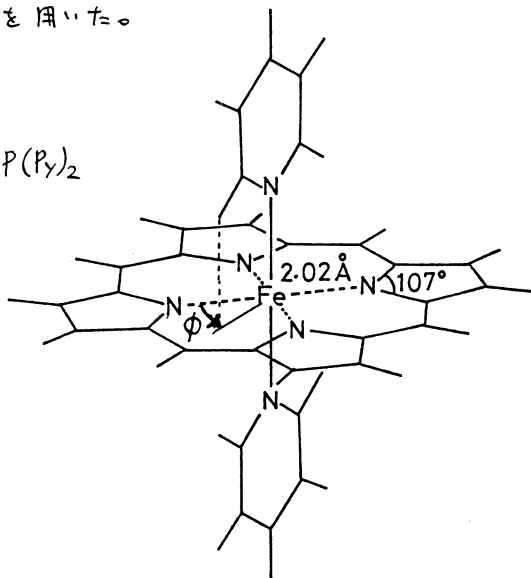
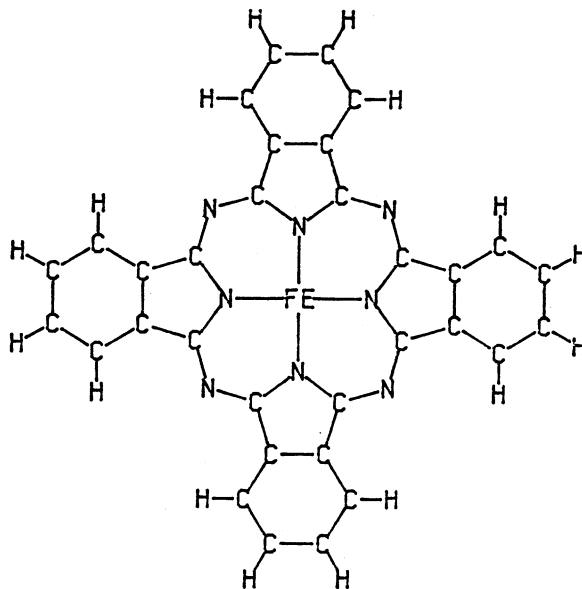


図2. 鉄フタロシアニン $FePc$ の分子構造。
 D_{4h} 対称性を持つ。



Ⅲ. 研究成果

A. ビスピリジン鉄ポルフィリン錯体 $FeP(Py)_2$ におけるピリジンの結合軸のまわりの回転角と鉄の電子状態との相関関係

上下の軸配位子にピリジンを持つ鉄ポルフィリン錯体 $FeP(Py)_2$ (図1) について、次のような *ab initio* 分子軌道計算を行った。

まず、ピリジンの回転角 ϕ を 0° に固定して、鉄-(ピリジン)結合距離の対称的变化に対する断熱ポテンシャル曲線を様々な鉄のスピン状態について計算した。次に、ポテンシャル曲線から鉄-(ピリジン)平衡結合距離を得た。更に、鉄-(ピリジン)平衡結合距離における全エネルギーとメスバウアー四重極分裂とを各スピン状態について求めた。

$\phi = 45^\circ$ の構造に対する以前の計算結果と比較し、次のような結論を得た。

- (1). 中間スピン状態と高スピン状態とにおける鉄-(ピリジン)平衡結合距離の計算値はいずれも Scheidt 等による $Fe(OEP)(3-Clpy)_2$ の X線構造解析の結果と 0.04 \AA 以内の誤差で一致した。
- (2). 中間スピンと高スピン状態の全エネルギーは、 $\phi = 45^\circ$ の分子構造と比べて、いずれもおがかに増加 ($\approx 0.6 \text{ kcal/mol}$) したが、低スピン状態の全エネルギーは比較的顕著に増加 (約 5 kcal/mol) した。

したがって、中間スピンと高スピン状態においては、ピリジンは室温で $\phi = 0^\circ$ の方向をとるが、低スピン状態では $\phi = 0^\circ$ の方向をとれないことがある。これらの結果は $Fe(OEP)(3-Clpy)_2$ についての上述の発見通り事実と一致する。

$\phi = 0^\circ$ における低スピン状態の不安定化は、鉄-（ピリジン）結合距離によらずに見られた。また、低スピン状態のメスバウアー四重極分裂は、それぞれの分子構造（ $\phi = 0^\circ$, $\phi = 45^\circ$ ）で非常に異なつた。したがって、不安定化の主な原因は、ピリジン-ポルフィリン間の立体反発ではなく、 ϕ の変化に伴う鉄近傍の電子分布の変化であると推測できる。今後、更に波動関数を詳細に分析することにより不安定化の要因を明らかにする。

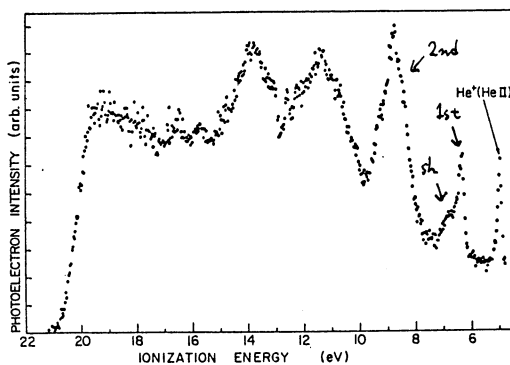
B. 鉄フタロシアニン錯体 FePc のイオン化ポテンシャル

鉄フタロシアニン錯体 FePc (図2) の基底状態の主な電子配置の1つは、 $3E_g A$ 状態 $[(d_{xy})^2 (d_{\pi})^3 (d_{z^2})^1 (d_{xz}, d_{yz})^0]$ であると考へられている。我々は、 $3E_g A$ 状態にある鉄フタロシアニン錯体について、鉄の3d軌道、窒素の lone pair 軌道、そしてフタロシアニンの π 軌道からのイオン化ポテンシャルを Δ SCF 法により計算した。計算結果を Belkowitz による気体の紫外光電子スペクトル (UPS) (図3)、Höchst 等による膜のX線光電子スペクトル (XPS)、そして尾崎等による超薄膜のペンゲイオン化電子スペクトル (PIES) と比較した。

次のような結論を得た。

- (1). 紫外光電子スペクトル (図3) の第1ピークと第2ピークは、それぞれ最高被占軌道 ($2a_{1u}$) と第2最高被占軌道 ($6a_{2u}$) からのイオン化に基づく。
- (2). 紫外光電子スペクトルの第1ピークに見られる高エネルギー側の肩は d_{π} 軌道 (または d_{xy} 軌道) からのイオン化に基づく。また、 d_{z^2} 軌道からのイオン化は、第2バンドの 9eV 近傍に位置する。これらの結論は、X線光電子スペクトルやペンゲイオン化電子スペクトルによる結論と一致する。
- (3). 架橋の窒素とピロール窒素のそれぞれの lone pair 軌道からのイオン化ポテンシャルの計算値は、約 $11 \sim 13\text{eV}$ であり、紫外光電子スペクトルの第3バンドに位置する。我々の計算から、定性的ではあるが、スペクトルの帰属を行うことができた。

図3. Belkowitz による鉄フタロシアニン FePc の紫外光電子スペクトル



IV. 発表と出版実績

1. Minoru Saito and Hiroshi Kashiwagi, J. Chem. Phys. 82 848 (1985)
2. Minoru Saito and Hiroshi Kashiwagi, J. Chem. Phys. 82 3716 (1985)
3. 斎藤 稔, 柏木 浩. 日本生物物理学会, 第23回年会, 昭和60年9月, 札幌
4. 斎藤 稔, 柏木 浩. 分子構造総合討論会, 昭和60年9月, 東京

分	CEZ 托
	BA4 前後
実	16.529
計	19.100
	20.900
	19.000

化学反応の理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Reactions

酒井章吾 (大阪学院大)

1. 研究目的

I) 典型金属原子と種々の有機分子との相互作用、および典型金属原子による触媒反応の反応機構を非経験的分子軌道法を基にして、金属有機化学という観点からこめりのメカニズムを検討する。具体的には、

A) Ziegler-Natta 型触媒反応のモデルとして、 H_2Al-H + エチレン および H_2Al-CH_3 + エチレンによる反応機構について調べた。

B) Al 原子と $(CO)_n$ の Complex の安定性について検討した。

II) 高分子の開始反応として重要である、二重結合へのラジカル付加反応機構について、非経験的分子軌道法を基にして研究を行なった。具体的には、二重結合への $\cdot OR$ ($R=H, CH_3$) および $HCOO\cdot$ の反応性の違いについて調べた。

2. 研究方法

分子軌道法の計算としては、GAUSS 80 および GAUSS 82 Program を用いた。基底関数としては、3-21G および 6-31G* を用い、電子相関の効果は、Møller-Plesset 法 (MP2, MP3) を用いた。

3. 研究成果

I) 典型金属と有機分子の相互作用および触媒反応

A) Ziegler-Natta 型触媒反応のモデル。

i) $H_2AlH + H_2C=CH_2 \longrightarrow H_2AlCH_2CH_3$ (1)

反応(1)について、四中心型反応経路の Complex, 遷移状態、および生成物について、計算を行なった。この反応経路において、まず安定な complex を作ることも明らかとなった。この complex は弱い相互作用の complex であり、complex において H_2AlH 部分の構造に deformation を見られた。

この反応におけるポテンシャル曲線を、図1に示した。Complex の安定化エネルギーは約 10 Kcal/mol であり、これは、金属の空軌道とエチレンのπ軌道との相互作用によるものであると考えられる。活性化エネルギーの 5 Kcal/mol は、生成物の安定化エネルギーが大きいため、やや小さなエネルギーを示すものと考えられる。次にこの反応における反応機構を電子論的に見るために、Complex, 遷移状態および生成物の

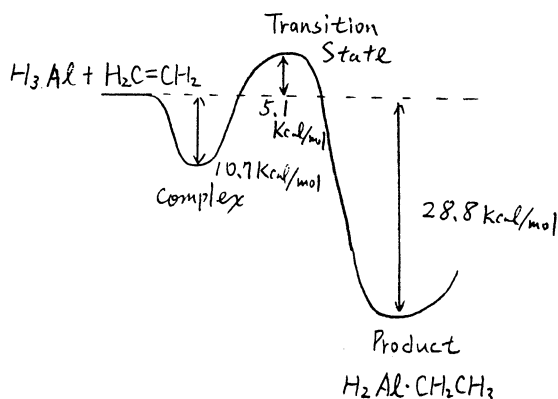
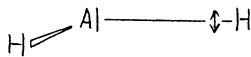
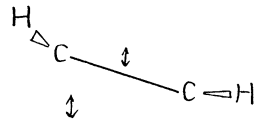
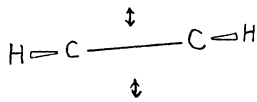


Fig. 1. Potential Energy Curve of Reaction (1)



Complex



Transition State

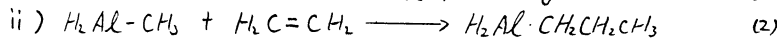
局在化MO (LMO) を求めた。
 それらのLMOにおける、次式により
 求められるCentroids を図2に示した。

$$R_i = (\phi_i | r | \phi_i)$$

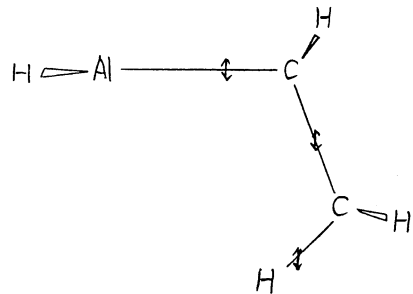
Centroids は分子軌道法より求めた。
 古典的な電子論モデルを示す1つの
 有用な方法だと考えられる。

図2よりComplexにおいて、エチレン
 部分のπ軌道がAl原子の空軌道と相
 互作用しているのかわかる。遷移状態
 においては、エチレン部分のπ軌道が
 大きく変形し、Al原子と相互作用して
 いるのに対し、Al-H (切断される)

結合は、まだわずかに変形していない。すなわち、この反応においては、エチレン部
 のπ軌道の変形が鍵、これが反応のdriving force と考えられる。



反応(2)におけるポテンシャルエネルギー曲線
 を図3に示す。図よりComplexにおける安定
 性は、反応(1)の場合とほぼ同じである。一方、
 活性化エネルギーにおいては、反応(1)と比べ非
 常に大きい。これは生成エネルギーでも見られ
 Al-HとAl-C 結合の結合エネルギーによる
 のと考えられる。図4にこの反応における
 Complex、遷移状態、および生成物のLMOに
 よるCentroidsを示した。Complexにおいて
 は、反応(1)の場合とほぼ同様のエチレン部分の



Product

Fig 2 The Centroids of LMOs

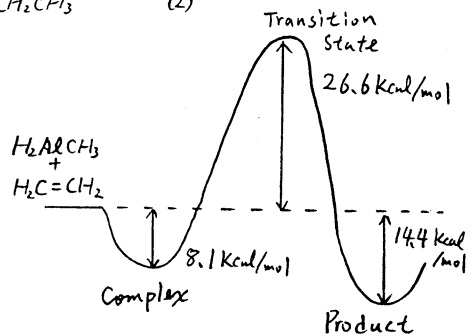
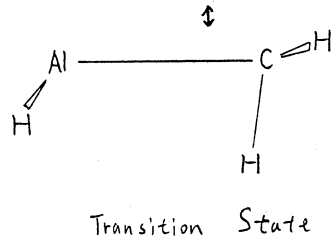
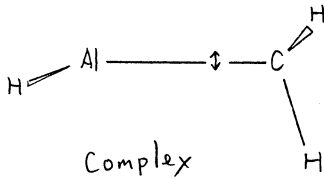
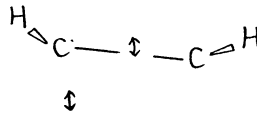
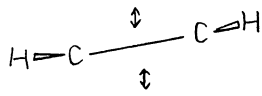


Fig 3 Potential Energy Curve of Reaction (2)



π軌道とAl原子の空軌道との相互作用を示している。一方遷移状態においては、エチレン部分のπ軌道の変形と同様にAl-C結合(切断部分)が大きく変形している。

すなわち、反応(12)においては、bondの生成と切断が同時に進行している。電子的な同時(concerted) push-pull reactionである。

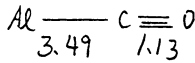
B) Alと(CO)_mのComplexの安定性。

a) Al(CO)_m (m=1 and 2)

Al-COおよびAl(CO)₂の構造を図5に示す。

Al-COにおいて、

Al...CO間は、



安定化エネルギー -3Kcal/molの非常に弱いComplexである。

Al(CO)₂においては、基底状態は²B₁状態である。

Al...CO

間はAl-Cσ結合(

約2Å: CH₂-AlH₂)

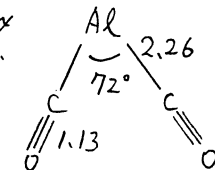


Fig 5 Geometries

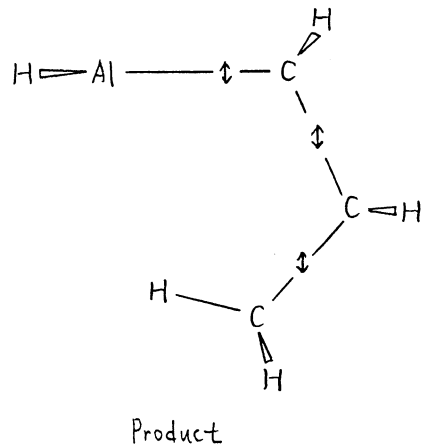


Fig 4 The Centroids of LMO's

よりやや長く、安定化エネルギー -約16 Kcal/molの強い安定化Complexに存在している。これはAl原子の空軌道とCOのπ軌道との相互作用が強くAl(CO)₂においては、Al原子の軌道がspあるいはsp²混成の要素が非常に多く存在していると思われる。

b) Al₂(CO)_m

Al₂は三重項状態(³Σ_g⁻, ³Σ_u, および³Π_u)が安定な状態として存在する。

Al₂のそれぞれの状態における結合距離を表Iに示す。

Al₂(³Σ_g⁻ and ³Π_u)とCO分子のComplexの構造を図6に示す。

³Σ_g⁻の場合、Al-C結合が非常に短かく、Al-Cσ結合に非常に近い

Table I Al-Al Bond Distance

	Bond Distance
³ Σ _g ⁻	2.16 Å
³ Σ _u	2.39 Å
³ Π _u	2.83 Å

結合距離を示している。またこの安定化エネルギー ($Al_2 \cdots CO$) は約 10 kcal/mol となり $Al-CO$ の場合にくらべて大きな安定化エネルギーが得られる。

π_u に関しては、 $Al-C$ 結合距離は大きく、非常に弱い Complex である。 Al_2CO における他の安定構造、および $Al_2(CO)_n$ ($n=2,4$) については、今後の課題である。

II) 二重結合へのラジカル付加反応

種々の置換ビニルモノマーへの $(CH_3)_3CO$ および $C_6H_5COO\cdot$ ラジカルの付加反応については、多くの実験結果がある。それらの結果が示すところによれば両ラジカル分子ともビニルモノマーの Tail 位置に付加しやすいこと、また Head 位置への付加は C_6H_5COO ラジカルにおいては一部起こるが、 $(CH_3)_3CO$ ラジカルにおいては、ほとんど起っていない。これらのラジカル種の反応性の違いについて、検討するために、本研究では、エチレンへの $RO\cdot$ および $RCOO\cdot$ ラジカルの付加反応について調べた。

a) $H_2C=CH_2 + \cdot OR$ Reaction ($R=H, CH_3$)

これらの付加反応の遷移状態の構造を図7に示した。 OH ラジカルの場合 Trans type ($CCOH$) ではなく Cis type である。一方 OCH_3 の場合 Trans type になっている。 $(CH_3)_3CO$ においても Trans type になると考えられる。またそれぞれの活性化エネルギーは、 OH から OCH_3 において、2.8 kcal/mol から 10.3 kcal/mol と大きく変わる。

b) $H_2C=CH_2 + HCOO\cdot$ Reaction

この反応における C_s 対称性での Stationary Point の構造を図8に示す。O-C 結合 (生成 bond) の距離は OR ラジカルの場合より 0.1 Å ほど長く、 OR ラジカルの反応よりも early transition state であることがわかる。図の構造は真の遷移状態ではなく、この構造での Force Constant Matrix を計算すると、 C_s 面外へ 30 cm⁻¹ ほどの負の固有値が得られる。この反応の遷移状態は C_s 対称性の構造から考えられるものと考えられる。 OR および $RCOO$ ラジカルのビニルモノマーの Head 位置への付加反応性の違いは、遷移状態での立体障害的な影響が大きいものと考えられる。

4. 発表、出版実績または予定

井本、酒井、大内 日本化学会春季年会 61年4月京都

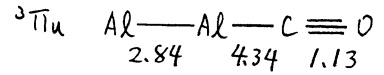
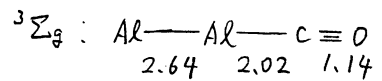


Fig 6 Geometries of Complexes

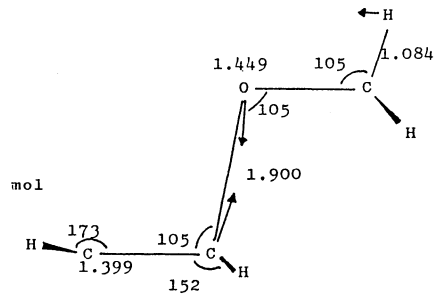
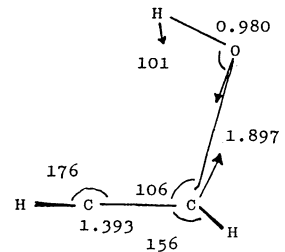


Fig 7 Geometries of Transition States

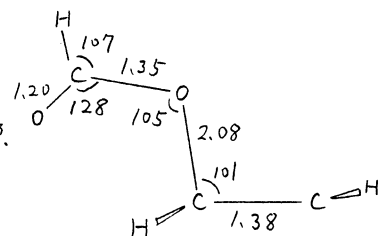


Fig 8 Geometry of Stationary Point

単分子反応の ab initio MO CI 計算

分 BC0 協後
実 10,215
計 10,260

ab initio MO CI calculation of unimolecular reaction

長村吉洋 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

マススペクトルは、分子をイオン化させて生じる分解生成種の質量より、もとの分子構造を決定するのに非常に有効な手段として用いられているが、その反応素過程の機構については、まだまだ経験的領域を出ていない。そこで、分子のラジカルカチオンが分解する反応機構を詳しく検討する目的で、ab initio MO 法を用いて、飽和炭化水素についてまず研究した。特に electron impact による n-butane のマススペクトルデータを解釈する上で、低エネルギー領域で起こっていると思われる、水素移動あるいは水素ひきぬき反応と異性化反応の可能性を探った。

2. 研究方法・計算方法

カチオンラジカル分子構造ならびに反応に関与すると思われる中間体や遷移状態の構造は STO-3G 基底関数を用いた UHF 法によって求めた。そして、振動解析により、求めた構造が安定構造であるかどうかを確かめた。用いたプログラムは "GAMESS", "GAUSS 80" および "GAUSS 82" である。

本研究は、分子科学研究所の西本吉助客員教授 ならびに、奈良女子大学理学部の竹内孝江博士との共同研究として実行された。

3. 研究成果

飽和炭化水素である n-butane の電子衝撃 および光イオン化によるマススペクトルによると、高エネルギー領域では、C-C 結合が単純に開裂したプロピルカチオンやエチルカチオンが生成してくる。しかし、低エネルギー領域では、水素の移動により異性化したと思われるイソプロピルカチオンや、水素の引き抜きが起こったとしか考えられないメタンの生成が確認されている。このように、基本的な分子であっても、カチオンラジカルになると、かなり複雑な反応過程を経ていることが予想される。そこで、さまざまな分解反応および異性化反応の可能性を探る前に、まず、可能な分解生成種のエネルギー関係を調べることにした。

n-butane がイオン化する際に、約 10 eV の第一イオン化した場合には、2位の C-C 結合がのびた n-butane のカチオンラジカルにたまる。一方、約 11 eV の第二イオン化によって生じたカチオンラジカルは、1位の C-C 結合がのびた構造をとり、これら二種の n-butane カチオンラジカルは 8~9 kcal/mole のエネルギー差を持つことが計算される。いずれのカチオンラジカルも、中性分子の場合と同様に、trans form と gauche form

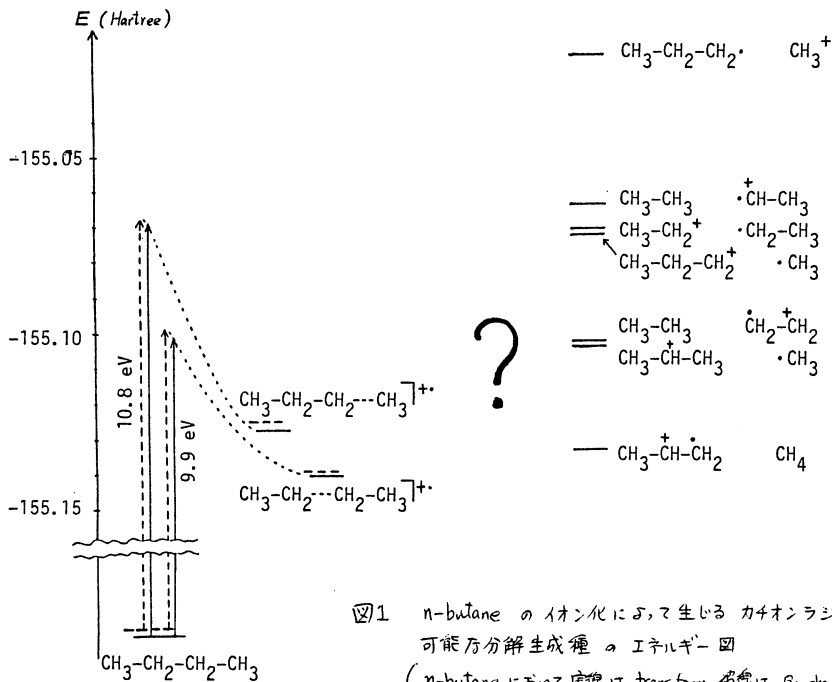


図1 n-butane のイオン化によって生じるカチオンラジカルと可能分解生成種のエネルギー図 (n-butane において実際は trans form, 実際は gauche form を表わす)

が存在し、約 1 kcal/mole trans form の方が安定である。しかも、これら 4 つのカチオンラジカルは、エネルギー的に安定な構造をとっていることが、振動解析により確認することができた。

カチオンラジカルの分子構造は、trans form についてみると、2位の C-C 結合は 1.865 Å、1位の場合には 1.830 Å となっており、カチオンに存在することによって、中性分子の場合より約 0.3 Å 長い結合距離を持つ。このことから、C-C 結合の開裂が容易に行なわれているように思われるが、生成種のエネルギーを計算してみると、直接解離による $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$ や $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ は、イソプロピルカチオン $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3^+$ よりも約 20 kcal/mole も不安定な位置にあることがわかった。(図1参照) 最も安定な生成種は、プロペンカチオンラジカル $\text{CH}_3\text{-CH}^+\text{-CH}_2$ であり、n-butane カチオンラジカルの安定な構造より、約 4 kcal/mole 不安定にしかすぎない。以上のように、メタンの脱離や、イソプロピルカチオンの生成がエネルギー的に容易であるということは、マススペクトルによる実験結果を裏付けるものであるが、これらの分解生成物がどのような経路を経て生じるのか、そしてそのエネルギー障壁が充分低いものであるかどうか、ということについて次に検討する必要がある。特に水素の移動に関しては、開裂しながら水素が移動するのか、あるいは開裂後に先に引き抜きや異性化が起こっているのかという興味ある問題が残されており、現在 n-butane とともに propane の開裂反応についても検討している。

4. 出版予定

T. Takeuchi, Y. Osamura, K. Nishimoto to be published

分	BM9 協後
実	25.768
許	38.380

液相における電子移動反応に関する理論的研究

Theoretical Study on the Electron Transfer Reaction in Liquid Phase

加藤重樹 (東大教養、*名大教養)

* 1986年2月まで

1. 研究目的、内容

電子移動反応は、溶液内における重要な素過程の一つであるが、その反応機構に関する理論的取扱いは現在のところ充分とは云えない。特に、反応を支配する重要な要因である溶媒分子に付いて、その配向緩和等を調和振動子近似を用いて記述する等、極端な簡単化を行なわれている。本研究では、溶質-溶質、溶質-溶媒、溶媒-溶媒間の相互作用ポテンシャルをあらわに考慮し、電子移動過程を具体的に論じることとを試みた。

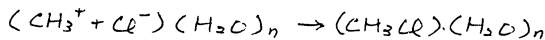
いま、分子A、Bが溶媒分子の甲に存在し、その間電子移動が起こるとする。この時、古典的な遷移状態理論を用いると、反応速度は近似的に、

$$k(T) \approx 2\pi^2 \int dR V^2(R) / |F_T(R) - F_R(R)| \cdot \Gamma(R) \exp(-\beta U(R)) / \exp(-\beta U(-k))$$

と表わすことができ。ここで、 $V^2(R) / |F_T(R) - F_R(R)|$ は、非断熱遷移の記述に用いた Landau-Zener 近似に由来する項、 $U(R)$ は、A、Bの重心間の距離に対する potential mean force である。また、 $\Gamma(R)$ は

$$\Gamma(R) = \int d\mathbf{g} \delta[f(R, \mathbf{g})] \exp(-\beta W_i^*(R, \mathbf{g})) / \int d\mathbf{g} \exp(-\beta W_i^*(R, \mathbf{g}))$$

となり、2つの Diabatic Surface 間の crossing seam の体積の thermal average に対応する。本研究では、具体的な系として、水クラスター中での CH_3^+ と Cl^- の中性化過程



を取り上げ、主として、potential mean force $U(R)$ と $\Gamma(R)$ に付いて考察を行なった。

2. 計算方法

系のポテンシャル面を、溶質-溶質、溶質-溶媒及び溶媒-溶媒の相互作用項の和と書くこととできると仮定し、各項を *ab initio* 分子軌道法を用いて評価した。先づ、溶媒間の相互作用ポテンシャルに付いては、 CH_3Cl に付いて、GVB法を基にした MRDCI 法により計算を行ない、基底状態及びイオン対状態 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ 励起状態) を2つの Diabatic Surface とした。また、 H_2O と CH_3^+ 、 CH_3 、 Cl^- 、 Cl 間の相互作用ポテンシャルに付いては、Hartree-Fock 法により求めた。更に、これらの計算により得られたエネルギーを、2体間ポテンシャルの和からなる解折関数を用いて表わした。また、 H_2O 分子間のポテンシャルは、MCTDポテンシャルを用いた。

potential mean force $U(R)$ 及び $\Gamma(R)$ は、モンテカルロ法を用いて計算した。先づ H_2O 分子を27個円筒形の cavity の中に置き、温度 300°K を設定して計算を行なった。 CH_3^+ と Cl^- の重心間の距離 R の各点において、約 50万個のサンプリングを行なった。サンプリング法としては、通常の preferred sampling 法を用いたが、結果は、その方法にほとんど依存しなかった。

3. 研究成果

図1に、 CH_3Cl のポテンシャル曲線を示した。気相では、イオン対状態が中性状態よりもエネルギー的に高く、両者の間の遷移は期待できない。しかし、水クラスター中では、 CH_3^+ 、 Cl^- が溶媒和され、イオン対状態からの遷移が可能となる。図2に、イオン対状態、中性状態の重心間距離に対するpotential mean forceを示した。図から明らかに、水分子27個のクラスター中では、イオン対状態のpotential mean forceの方が中性状態のそれよりRが大きい領域では安定となり、遷移が可能となる。また、イオン対状態のpotential mean forceが $R \sim 4\text{\AA}$ の所で曲率を変化させる。これは、この領域での水和の形態を変えるためである。即ち、 $R > 4\text{\AA}$ では、 CH_3^+ と Cl^- の間に水分子が介在していても、Rがそれより短い距離では、 CH_3^+ と Cl^- の接触イオン対を作らざる。(図3) 次に、crossing seamの仔細を調べる為、

$$F(R, \Delta E) = \int d\mathbf{q} \delta [S(\mathbf{q}, R) - \Delta E] \exp(-\beta W_I^+(\mathbf{q}, R)) / \int d\mathbf{q} \exp(-\beta W_I^+(\mathbf{q}, R))$$

$$F(R) = F(R, 0)$$

を求めた。F(R, ΔE)は $2.4\text{\AA} < R < 2.7\text{\AA}$ でのみ $F(R, 0) = F(R)$ の値を持ち、それ以外のRの領域では遷移が起らないことが分かった。またF(R)が最大値を持つRは、 $R = 2.52\text{\AA}$ であった。また、イオン対状態に対するpotential mean force E $\text{CH}_3^+-\text{Cl}^-$, $\text{CH}_3^+-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ を分けると、Rが小さくなるにつれて、 $\text{CH}_3^+-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ の項が不安定となり、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ の項が安定化することになった。これは、 CH_3^+ と Cl^- の接近により、脱水が起り、水の構造が形成されることを意味している。

図1

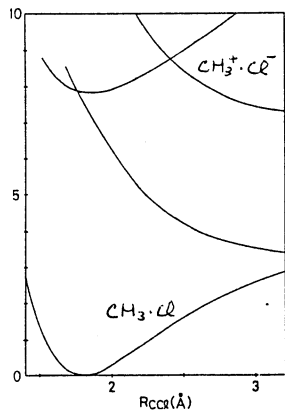


図2

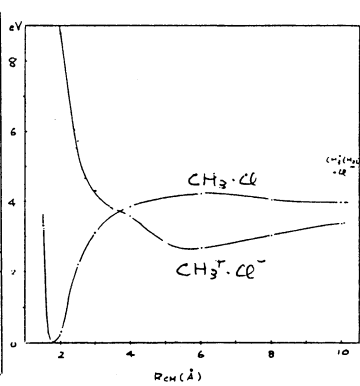
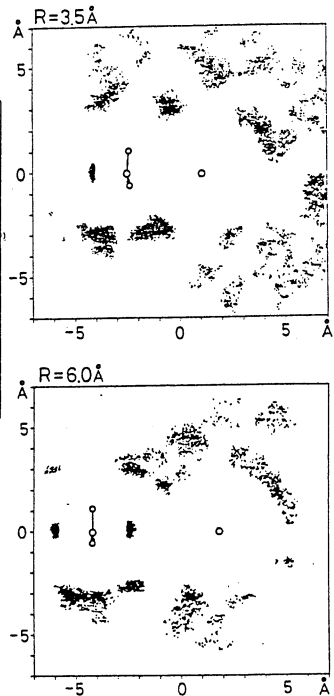


図3



4. 発表

加藤. 分子構造討論会, 60年10月 東京

加藤. 論文作製中

分 BN の 協 賛
 実 6,500
 許 12,540

Quantum Chemical Study on Electron Transfer Reaction
 of Metal Complex

○ 鎌田克哉 (広島大・理)

1. 研究目的・内容

金属錯体間で見られる電子移動反応は酸化還元反応の一種であるが、生体内での酵素的酸化還元モデル、あるいはそれ自体金属錯体に特徴的な反応として注目を集めている。近年この分野において理論的あるいは実験的研究が数多く行われてきた。理論的研究は実験と平行してかなり古くから行なわれ、1950年代から始まるMarcusらによる古典論的扱いは定性的に、あるいは半定量的に成功をおさめてきた。1970年代には量子論的扱いもなされ、数多くの問題が解明されたが、まだいくつかの問題が残され、完全に定量的な解決には至っていない。本研究では、分子軌道法の立場からその機構の解明や速度論的考察を行ない、より定量的な知見を得ることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

本研究では $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 錯体における自己電子交換反応に注目し、第一段階として $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ と $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 各錯体の電子状態を求めた。基底関数として、CoにはHay, Wadtによる有効内殻ポテンシャル(ECP)とそれに対するminimal基底([2s1p1d])、split valence基底([3s1p2d])、および藤永らによるMIDI-1基底([5s2p2d]) ($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ のみ)を用いた。OとHに対してはSTO-3G基底(ECP, minimalの場合)、MINI-1基底(ECP, split valenceとall electron)を用いた。錯体の構造は T_h の対称性を仮定し(Fig.1) H_2O の構造は $\text{O-H} = 0.957 \text{ \AA}$ 、 $\angle \text{HOH} = 104.5^\circ$ に固定した。Co-O間はPaulingによる共有結合半径の和 1.88 \AA を中心に数点計算を行なった。計算には、IMSライブラリプログラム"GAMESS"にKahnらによるECPプログラムを組み込んで使用した。 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ に対してはClosed Shell RHF法を、 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ に対しては"GAMESS"プログラムのGVB部分を利用してOpen Shell RHF法による計算を行なった。

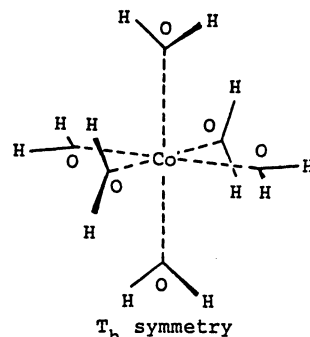


Fig. 1 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Complex of T_h Symmetry.

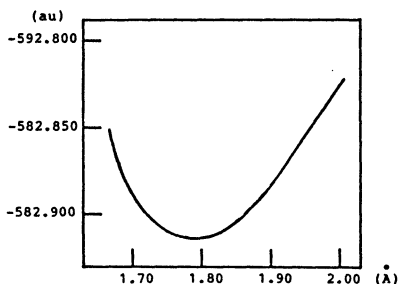


Fig. 2 Total Energy vs. Co-O Distance.

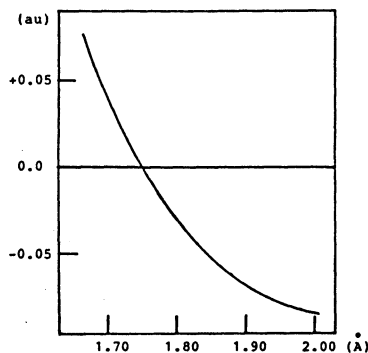


Fig. 3 Force Acting on O nucleus.

3. 研究成果

Co(H₂O)₆³⁺(minimal基底)のCo-O間距離を変化させたときのエネルギーをFig.2に示した。これによると1.79Å付近に最小値が見られる。Fig.3にはO原子上に働く力を示した。これによると、1.75ÅでO原子上の力がゼロとなっているが、Fig.2と対応しないのはH₂Oの構造を固定したためである。このグラフよりCo-(H₂O)間の全対称伸縮振動の力の定数を求めると4.82mdyn/Åが得られた。実験的には2.54mdyn/Åと推定されているのでやや大きい。これもH₂Oの構造を固定したためとHartree-Fock法では大きめの値を与えるためであると考えられる。Fig.4にGross Atomic Chargeを示した。H原子についてはあまり変化が見られないが、Co原子もO原子も距離が離れるにつれて中性に近づく傾向が見られる。その変化はCoに対し1.68Å→1.98Åで0.21とかなり大きく、一方実験的にはCo³⁺→Co²⁺でCo-O間が0.2Å程度長くなると考えられているから、H₂O分子の代りに点電荷を置くNewtonらの近似には問題があると思われる。Table 1にはsplit valence基底を用いたCo(H₂O)₆³⁺のvalence軌道のエネルギーとその成分を示した。AO populationから見るとCo(H₂O)₆³⁺では3d_{1e}軌道に6.1個の電子が、H₂Oからのback-donationにより3d_{3e}軌道には0.7個の電子が入っている。Co(H₂O)₆³⁺では3d_{1e}には5.0個、3d_{3e}には2.1個の電子が入っている。3価では1t_{2g}とかなり下の軌道に入っていた電子が2価ではほぼ完全に閉殻部分に移り閉殻部分は純粋のCobalt 3d軌道から成っている。これに伴い配位子からのback-donationは減ってきている。このように配位子の振動や電子の移動に伴ってかなりの軌道の動的な緩和過程が見られ、この種の反応では軌道の組み換えを詳細に考慮することが重要であると思われる。

4. 発表・出版実績または予定

諫田、今村 分子構造総合討論会、61年11月大阪 予定。

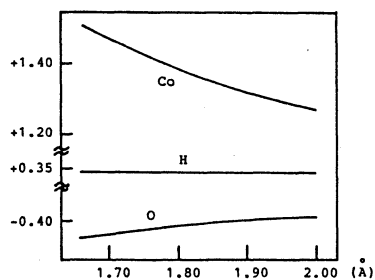


Fig. 4 Gross Atomic Charges.

Table 1 Molecular Orbital Analysis.

Co(H ₂ O) ₆ ³⁺				Co(H ₂ O) ₆ ²⁺						
MO	Energy (au)	Components of Cobalt AO			MO	Energy (au)	Components of Cobalt AO			
		3d _{1e}	3d _{3e}	4s			3d _{1e}	3d _{3e}	4s	
Virtual Orbitals				Virtual Orbitals						
5t _{2g}	0.396				5t _{2g}	0.349				
7a _{1g}	0.276				7a _{1g}	0.241				
6a _{1g}	0.094				6a _{1g}	0.175				
8t _{1u}	0.079				8t _{1u}	0.145				
4t _{2g}	0.044				4t _{2g}	0.134				
5e _g	0.034				5e _g	0.115				
7t _{1u}	0.009				7t _{1u}	0.104				
5a _{1g}	-0.317				5a _{1g}	-0.066				
4e _g	-0.455				Open-shell orbitals					
Occupied Orbitals				Occupied Orbitals						
3t _{2g}	-1.089	2.7			4e _g	-0.222			95.0	
6t _{1u}	-1.094				3t _{2g}	-0.596			98.6	
5t _{1u}	-1.088				Closed-shell orbitals					
3e _g	-1.232		17.6		6t _{1u}	-0.865				
2t _{2g}	-1.259	8.5			2t _{2g}	-0.871	1.6			
4t _{1u}	-1.274				5t _{1u}	-0.957				
4a _{1g}	-1.288			12.2	3e _g	-0.975		7.0		
1t _{2g}	-1.394	89.6			4a _{1g}	-1.042			9.6	
2e _g	-1.923		2.3		4t _{1u}	-1.048				
3t _{1u}	-1.926				1t _{2g}	-1.051	0.0			
3a _{1g}	-1.952			-1.2	2e _g	-1.697		1.2		
					3t _{1u}	-1.701				
					3a _{1g}	-1.723			-2.2	

介 BNI 協後
 実 13, 77
 許 14, 060

不斉誘導における電子的效果についての理論的研究

A Theoretical Study of Electronic Effects
 on Asymmetric Induction.

磯部 稔 (名大農)

1. (研究目的・内容) 天然物の全合成において目的物を収率よくえるためには、不斉反応を制御することが最も重要な課題のひとつである。不斉反応の中でも不斉誘導は実験的に数多くの制御例が知られており、そこでの反応の選択性は立体障害やキレーション等により説明されている。また、それらの実験結果から経験的なモデルや、それに基づく改良モデルが提唱されており、反応の説明や予想に用いられている (Cram則、Karabatsos則、Felkin則など)。しかし、これらのモデルは一概に全ての反応に対して成り立つものではないので、より広い範囲の反応を予測し制御しようとするならば、立体的な要因に加えて電子的な要因の検討が必要となる。そこで本研究では、不斉誘導の diastereoface 選択反応における電子的要因を解明することを目的とした。なお、本研究は分子科学研究所の諸熊教授グループとの共同研究として行われた。

2. (計算方法) 不斉炭素が隣接するオレフィン ($X-CH=CH-C^*(CH_3)(OH)$)、 $X=H, CH_3(1)$ への、攻撃試薬、 H^- 、 CH_3^- による求核反応をモデル反応として選んだ。(1) は不斉中心に H, CH_3, OH の置換基を持った enantiomer である。この diastereoface 選択求核反応の電子的要因を明らかにするために、電子吸引性基 OH と電子供与性基 CH_3 (Population Analysis の結果によれば、それほど電子を与えない) が選択性に与える電子的影響について調べた。攻撃試薬 CH_3^- と、置換基 X としての CH_3 は、より現実の系に近いモデルを検討するために用いた。

計算は次の 3 種類の反応について行った。すなわち、Case 1) $X=H$ 、攻撃試薬 CH_3^- 、Case 2) $X=CH_3$ 、攻撃試薬 CH_3^- 、Case 3) $X=CH_3$ 、攻撃試薬 H^- である。各々の Case で R, S 体両基質からの反応の遷移状態を仮定し、 R, S 体の活性化エネルギーの比較を行った。遷移状態は次のようにして仮定した。まず、Case 3 では、孤立不斉オレフィンが作る平面から 1.5\AA 上に H^- をおくことによって、また、Case 1 と 2 では、 $CH_2=CH_2+CH_3^-$ の遷移状態の構造で、エチレンの適当な H を置換することによって、不斉オレフィンと求核試薬からなる相互作用系を作り出した。置換基の構造については標準的な実験値を用いた。つぎに、この相互作用系の構造で $C-C$ 軸まわりの回転のポテンシャル曲線を求め、最も安定な conformation を持つものを遷移状態とした。こうして得られた R, S 体両基質からの活性化エネルギーの差 (ΔE) を基質の conformation の違いによるエネルギー差 (ΔE^{conf}) と相互作用エネルギーの差 (ΔE^{int}) に分け、解析を行った。 ΔE^{int} はさらにエネルギー分割法を用いて各項に分けた。

$$\Delta E = \Delta E^{conf} + \Delta E^{int}$$

$$\Delta E^{int} = \Delta CT + \Delta PL + \Delta ES + \Delta EX + \Delta MIX$$

計算は GAUSSIAN80 を用い ab-initio RHF 法 (3-21G 基底関数) でおこなった。

3. (研究成果) $C-C$ 軸まわりの回転のポテンシャル曲線を図 1 に示す。両基質で最も安定な conformation を持つ R_{min} 、 S_{min} が両反応の遷移状態である。これらの構造は表 1 に示してある。図 1 に示されたように、 S 体の基質からの反応が dominant であるが、これは我々の実験結果に一致している。Case 1 では、 R, S 体両基質に対して 3 こずつの minimum が得られた。この minimum はいずれも Felkin 則の遷移状態に近い conformation である。Case 2, 3 では R_{min}, S_{min} の近傍だけを計算しているが、ここで計算していないものも Felkin 型になるものと期待される。

反応の選択性の要因を表 1 に示すが、要因は Case 1 では ΔE^{conf} であり、Case 2, 3 では ΔE^{int} であった。遷移状態の構造は X の違いにより 2 種類のグループに分かれる。す

なわち、 $X=H$ であるgroup Iでは、不斉中心上の最も小さい置換基IIはinsideの位置にあり、 $X=CH_3$ であるgroup IIでは、それはoutsideの位置にある。group IではC-C軸まわりの回転を基質分子内で妨げようとする置換基がなく($X=H$)、比較的容易にconformationを変化することができる。したがって、接近してくる OH^- に対して立体的な反発を最も少なくする様な(E^{int} が有利な)conformationをとれる。そのようなconformationでは、R体とS体の E^{int} の差は少ないので、分子間に働く ΔE^{int} よりも分子内の ΔE^{conf} が選択性のoriginとなる。group IIではXが CH_3 でC-C軸まわりの回転に制約を与えている。そのため、group Iの様に攻撃試薬に対して最も良いconformationをとりえず、分子間に働く E^{int} の差により選択性が生じる。group IIでは、S体は静電相互作用の点で有利であり(CH_3^- と負の電荷を持つOH基の距離が遠い)、R体は交換相互作用の点で有利となっている(大きな CH_3 基が攻撃試薬に近い)。総合的には、静電相互作用の方が大きな効果を持ちS体からの反応がdominantになる。

現実の系では、XにはII以外の置換基が存在していることが多い。したがって、選択性の制御の点については、group Iではなくて、group IIのように相互作用エネルギーに影響を与えるような系を考えれば容易であると期待される。C^{*}上の置換基について考えると、 CH_3 基はOH基よりも大きいので、上述のように、R体、S体の選択性に対して、静電相互作用と交換相互作用は相反する傾向を生み出している。したがって、 CH_3 のような置換基よりもOH基の様な電子吸引性の置換基の方が大きい様な系の反応では、静電相互作用と交換相互作用が同じ傾向を生み出し、本モデルよりも高いenantiomer比で生成物が得られると考えられる。逆に反応させるには電子吸引性の置換基よりも十分大きい置換基を CH_3 の代わりに与えれば、交換反発が静電相互作用を越え、もう一方のenantiomerからの反応が有利となると期待される。

4. (発表予定)

水内、古賀、諸熊、磯部 投稿準備中

表1 遷移状態のニューマン投影図と選択性のorigin

case	transition state		origin group
	S_{min} (favorable)	R_{min}	
1			ΔE^{conf} I
2			ΔE^{int} (ES) II
3			ΔE^{int} (ES) II

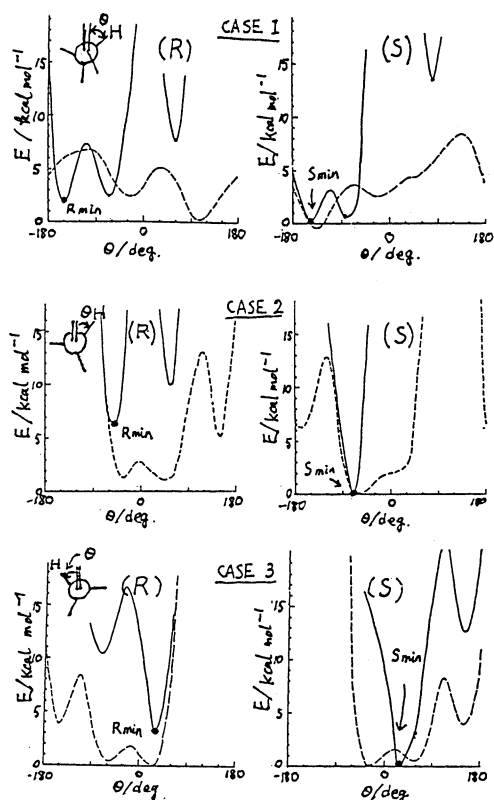


図1 C-C軸まわりの回転に関するポテンシャル曲線。実線は相互作用系、破線は不斉中心のみの系。(top) Case 1. (middle) Case 2. (bottom) Case 3.

分 BN4 前後
実 8,316
許 9,880

田中 英次 (阪工大)

1. 研究目的, 内容 分子または分子集合系における光による情報処理に関連した基礎過程として, 分子内および分子間の光電子移動や光プロトン移動が最近注目を集めている。本プロジェクトは, 分子内または分子間水素結合系におけるプロトン移動あるいは水素原子移動反応の電子励起による影響およびその反応機構について理論的に考察することを目的とする。本年度は, 分子間プロトン(水素原子)移動反応として, formaldehyde (FA) + nitroxyl (NX) → nitrosomethanol 反応系を選び, その反応機構と電子励起による影響について *ab initio* 法により考察した。

2. 研究方法, 計算方法 *ab initio* MO 計算は, 分子研計算センターライブラリプログラム, IMSPACK, GAMESS, GAUSSIAN 82 を用いて行った。基底関数は, 構造については 3-21G を使い, エネルギーは 6-31G または 6-31G** を用いて再計算した。励起状態における分子の安定構造は SECI 計算 (阪市大・北浦氏ら作成の GSDFCI), 反応経路は, 励起状態および結合の切断, 生成を記述するのに必要な *active space* 内での full CI 計算 (GAMESS) により求めた。

3. 研究成果 まず, 水素原子の移動による各状態のエネルギーおよび電子分布の変化を調べた。図1に, perpendicular form (Form I)、図2に planar form (Form II) の R (C...H 距離) に対する, (a) 各状態のエネルギー変化, (b) 基底状態での FA から NX への電荷移動量, (c) 励起状態での基底状態からの電荷移動量 (FA → NX) の変化を示した。

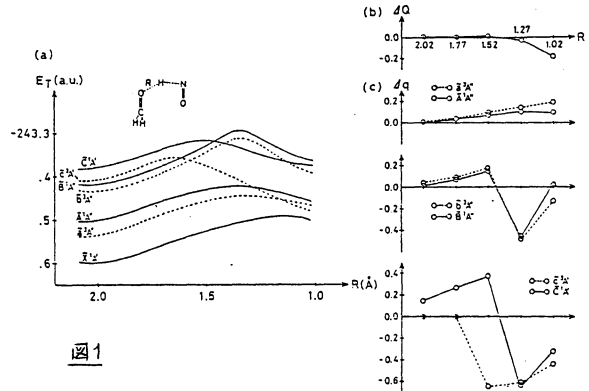


図1

NX の $\pi\pi^*$ ($2^1A'$) 状態では, Form I, II とともに R が約 0.5 Å 減少すると, 突然 FA → NX へ電子移動が起こる。このような現象は, π 電子をもち水素結合系の $\pi\pi^*$ 状態が互通してみられるようである。¹⁾

Form II の FA の ${}^1n\pi^*$ ($2^1A''$) 状態の Franck-Condon 状態では $FA^{\pi+}-NX^{\pi-}$ であるが, R が約 0.2 Å 減少すると逆に, $NX \rightarrow FA$ に電子移動が起こり, $R \sim 1.5$ Å で電荷移動状態 ($FA^{\pi-}-NX^{\pi+}$) となる。し

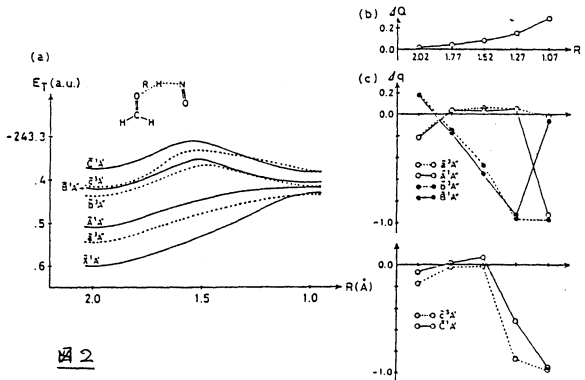


図2

しかし、他の励起状態では、このような大きな電子分布の変化はみられない。

図1からわかるように、Form I では、R の変化に対する基底状態の不安定化は、他の状態と比べて小さい。そこで、まず Form I の基底状態でのポテンシャル曲線 (PEC) を求めた。図3に、反応系 (R)、遷移状態 (TS)、生成物 (*s-cis, s-cis* P1, *s-cis, s-trans* P2) の構造と R に対する相対エネルギー (-6.714^{**}) を示した。反応のエネルギー障壁の高さは、 $33.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (零点振動の補正なし) となり、反応の励起エネルギー ($-645 \text{ nm} = 44.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) よりも低いことがわかった。したがって、この反応は、Form I の基底状態の高振動励起状態から進行すると予想される。

一方、第1励起-重項状態である NX の $n\pi^*$ 状態での PEC を Form I について求めたが、エネルギー障壁の低い有利な経路は得られなかった。したがって、プロトン (水素原子) 移動はこの状態では起こりにくい。むしろ、この反応がこの状態で行うとすれば、別の反応経路で進行することが予想される。

この反応は、 345 nm の励起波長でも生成物 P2 を与えることが知られている。そこで、第2励起-重項状態の FA の $n\pi^*$ 状態での PEC を求めた。図1から、Form I では、プロトン (水素原子) 移動のエネルギー障壁は高いと予想されるので、ここでは Form II についてのみ考慮した。図4は、R に当たった基底状態と S_2 状態の PEC である。ここで、図中の○印は、基底状態の安定構造とその Franck-Condon 状態に対応する。この反応経路では、比較的早い段階で NX から FA へ電子移動が起こり (図中の●付近)、次にプロトン移動が起こる。すなわち、この状態では、電子移動、つづいてプロトン移動が起こり、結果として水素原子が移動する。エネルギー障壁の高さを、Franck-Condon 状態からみると、約 10 kcal mol^{-1} (S_2 状態の安定構造からは約 25 kcal mol^{-1}) と低く、水素原子移動は比較的容易に起こるとは考えられる。

Reference

1) H. Tanaka and K. Nishimoto, J. Phys. Chem. **88**, 1052 (1984).

4. 発表、出版実績または予定

田中、西本 日本化学会第52春季年会, 61年4月、京都
投稿準備中

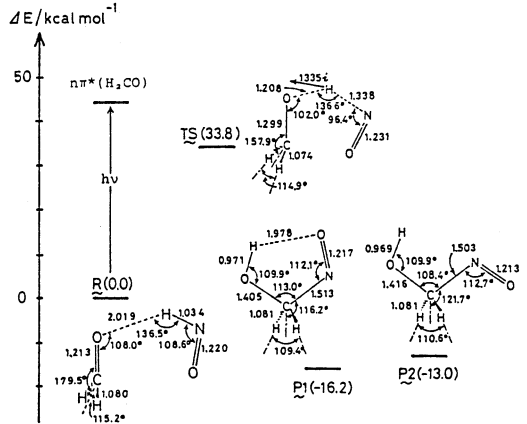


図3

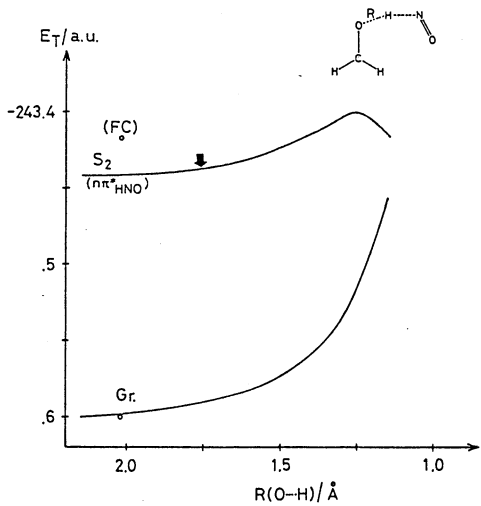


図4

分 CA4 施
 実 27,145
 許 34,580

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

郷 信広 (九大理), 武富 敬 (九大計セ), 水野裕重 (九大理), 野口俊之 (九大工), 吉冲周三 (八代工専), 勝山マリコ (九大理), 草田祐弘 (九大理), 安部晴男 (西工大)

1. 研究目的・内容

蛋白質立体構造の変化と運動の理解のためには、分子全体の整合的・協動的物性の理解が重要だが、全体を構成する”部品”である要素的構造の理解も欠かせない。今回は、後者の一環として行なった、環状ジペプチドの立体構造エネルギー解析について報告する。

蛋白質の球状構造は、幾何学的にはβ-バンドと呼ばれるポリペプチド鎖の折れ曲がりによって実現されており、構成残基の約25%がこの構造に属する。この局所構造は、結晶構造が既知の蛋白質に対し数々の理論的解析が試みられてきたが、分光学的測定の結果を特定のバンド構造に関連付けることを可能にする成果はまだ少ない。このような、実験

結果の解釈に有効な情報を得るために、バンドに多く含まれる Pro を持つ環状ジペプチド、cyclo(D- or L-Phe-Pro-ε-aminocaproyl(Aca))(分子 I、II) と、その逆配列異性体 (分子 III、IV) を合成し、実験と理論の両面から構造解析を試みた。

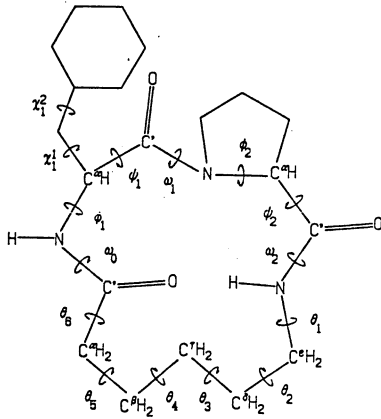


図1. 分子 I の骨格と二面角の定義

2. 研究方法・計算方法

合成および ¹H-, ¹³C-NMR, CD測定は計算に先行して行なわれた(1)。計算では、結合長および結合角を ECEPP プログラムの値に固定し、二面角のみを変数とする(図1)。この条件下では、環構造に含まれる n 個の二面角のうち、n-6 個 (ω1, φ1,

φ1ω1, φ2, φ2, ω2 にとる) だけが独立変数になる。残り6個の二面角 (θ1~θ6) の値の組は、それから一般に複数個定まる。このことは、n次元空間の(n-6)次元超平面(シート)上に分子が存在することを意味する。各シート上の安定構造、すなわち自由エネルギー極小構造を、まずコンホメーション・エネルギーを極小化し、次いで極小構造におけるコンホメーション・エントロピーを計算することによって求める。エネルギー極小化は、Phe と Ala の主鎖の低エネルギー構造がよく似ていることの利点を生かし、

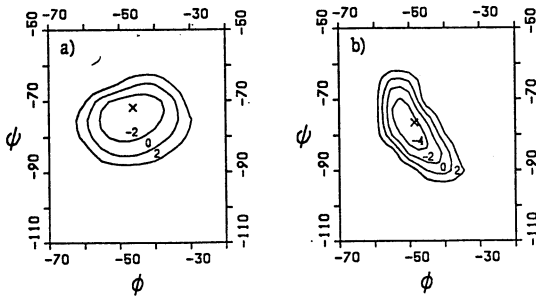


図2. 分子 I の (φ Pro, φ Ala, ψ Ala) 空間における低エネルギー等高面の断面、a), b) は異なるシート上に存在する。

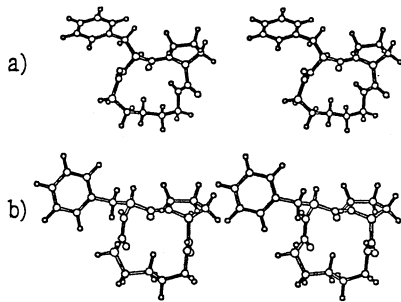


図3. 分子Iの低エネルギー構造。
a), b)は、I, II型 β -バンドをとる。

まず Phe を Ala で置換した分子に対して、次いで、求められた極小構造の Ala を Phe に再置換した分子に対して行なう。第一の極小化の初期構造は、 χ_1 を 60° に固定し、 $(\omega_0, \omega_1, \omega_2)$ に trans (180°)、cis(0°)の配向を仮定して求められる $(\psi_{Pro}, \phi_{Ala}, \psi_{Ala})$ 空間のエネルギー等高面上の極小点に取る(図2)。第2の極小化の初期構造は、Pheに再置換後 Phe 側鎖のみを動かしてエネルギーを緩和させた構造にとる。このようにして求められた極小構造におけるエネルギーの2次微分行列を計算することによってエントロピーを求める。

3. 研究成果

分子I:計算から、自由エネルギーが最低から3 Kcal/mol の間に12個の何れも trans X-Pro ペプチド結合(以下 Trans Pro)を持つ極小構造が求められた。これらはII'あるいはIII型 β -バンドを持つグループに別れ、それらの間の存在比は約4:1であった。これらの結果を 1H -、 ^{13}C -NMR測定によって得られた情報、およびCDスペクトルのグラミシジンスのそれとの類似性と比較検討することによりこの分子は、transProを持つII'型バンド構造をとることが結論された。さらに、II'型バンドのグループの二面角や、CDスペクトル値を他の分子のそれらと比較することにより、I及びII'型バンドは、CDスペクトルの形状の差異だけで実験的に判別できることがわかった。分子II:計算から cis Pro を持つ3個の極小構造が得られた。これらはほぼ同一の主鎖構造を持ち、Pheの側鎖の配向だけが異なる。Pro ペプチド結合の配向、Phe 側鎖の異なる配向の間の比、さらに PheH $^{\delta}$, AcaH $^{\delta}$ の構造や ϕ_{Phe} の値などが実験結果とよく一致することから、この分子は、ほぼ計算で求められた構造を安定にとることが結論された。さらにここで、cis Pro に対するCDスペクトルが初めて示された。分子III:計算から、I型バンドに属するtrans Pro は配位の構造と、cis Pro 配位の構造が、20:1の存在比で得られた。実験からは、この分子は3:1の存在比の2つの構造の混合状態にあることが示された。両者の結果を比較検討することにより、計算で得られた2つの構造が溶液中の2つの構造に対応することが結論された。分子IV:計算では、trans Pro をとるII、IV型バンド構造が低エネルギー領域に、少し高いところに cis Pro をとる構造が得られた。実験では2:1の存在比を持つ2つの構造があることが示された。両者の比較、理論的考察により、II, IV型は実験的には1つの構造として測定され、もう1つの構造は cis Pro を持つ構造であることが示唆された。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 水野、李、中村、加藤、郷、泉屋 Peptide Chemistry 1983, 145(1984)
- (2) 水野、李、中村、小寺、郷、泉屋 Biophysical Chemistry, 投稿中
- (3) 安部、Braun、野口、郷 Computer and Chemistry 8, 239(1984)
- (4) 肥後、妹尾、郷 J. Phys. Soc. Japan 54, 4053(1985)
- (5) Braun、郷 J. Mol. Biol. 186, 611(1985)

分	CA8 拖
実	17,636
許	54,340

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the Properties of Solid Methane and Water

°岡田謙吉 (京大理), 片岡洋右 (京大理), 上原浩史 (京大理), 古田好史 (京大理)
藤田博子 (京大理), 大志万洋人 (京大理), 松本充弘 (京大理), 岡本博文 (京大理)

1. 研究目的・内容

固体メタンおよび水の物性を, 具体的分子間相互作用から出発して, 統計力学的にまた計算機実験の方法により研究して, 巨視的物質量とミクロスコピックなレベルでの分子運動の関係を明らかにすることを目的とする.

以下に, 水の熱力学的及び輸送係数の異常性についての研究と高分子ラテックス水溶液における構造形成の研究についてそれぞれ述べる.

1 水の熱力学量及び輸送係数の異常性

1.1 研究目的

水の輸送係数の異常性の代表例は, 低温(約30°C以下)に於て圧力を加えると自己拡散係数が増大することである. これに対応してズリ粘性係数も低温に於て異常性を示す. 更に, 水では他の液体と比べ熱伝導率が大いことと, 約130°Cに極大がある点が注目される. 水の熱伝導率の温度変化の分子論的な理解は未だなされていない. 加圧下の水の自己拡散係数の分子動力学法による計算は幾つかあるが, 粘性係数と熱伝導率の計算は未だなされていない. これらの輸送係数の計算が困難な為である. ここでは, 簡単の為, 2次元の水模型を使い, 分子動力学法による計算機実験により, 上で述べたような熱力学量と輸送係数の異常性を分子論的に統一的に説明することを目標とする.

1.2 研究方法・計算方法

周期境界条件を仮定した粒子数 $N=576$ の 2次元水系について, 温度と圧力を指定したMolecular Dynamics により, 液相を Simulate した. 分子量は18とし, 慣性能率は, $3.3 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$ と仮定した. 時間刻みを $0.435 \times 10^{-15} \text{s}$ とし, Predictor-Corrector法で運動方程式を積分した. 6万 step 経過後, さらに, 6万stepのrunを少なくとも2回行い, 平均した. 高温での初期条件は, 位置については低密度氷的な構造を持ち, 配向はランダムな配置を選んだ. この配置を出発点として, 徐々に温度を下げて液体を作った.

1.3 研究成果

熱力学量

熱膨張係数が低温低圧で負であること、等温圧縮率が低温で立ち上がること、定圧熱容量が大きいことなど、実験結果とほぼ対応する。こうして、水の熱力学量の異常な性質の大部分が、少なくとも定性的に再現された。

輸送係数

自己拡散係数は、変位の2乗の平均値の時間変化及び速度の自己相関関数から計算した。拡散係数の大きさの程度と圧力依存性の異常性が定性的に再現された。

ズリ粘性係数の大きさの程度と温度依存性は定性的に再現された。ズリ粘性係数の圧力依存性の異常性が定性的に再現された。

熱伝導率は、熱の流れの相関関数から計算した。熱伝導率の大きさの程度は再現されている。低温における極大は、明瞭には見えないが、温度を下げていったとき熱伝導率の増加傾向が鈍る事が判った。また、回転運動の寄与が、温度の関数として極大を持つ事が判った。熱伝導率の温度依存性の異常性の原因として、回転運動が重要であるという見当が付いた。

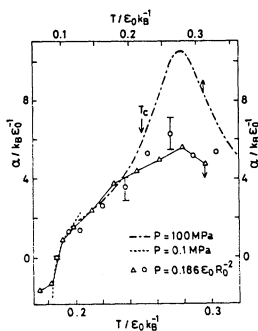


図1 熱膨張係数

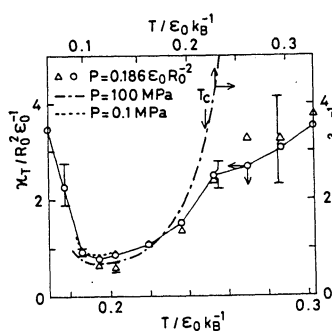


図2 等温圧縮率

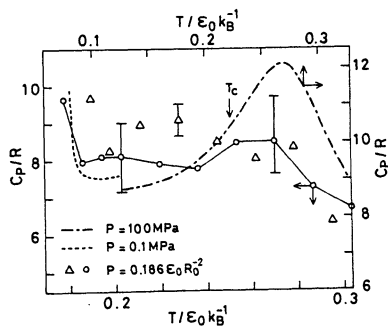


図3 定圧熱容量

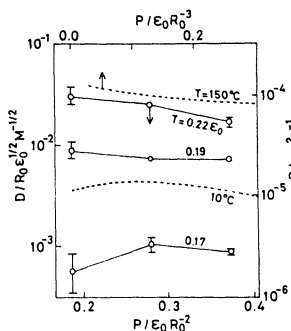


図4 自己拡散係数

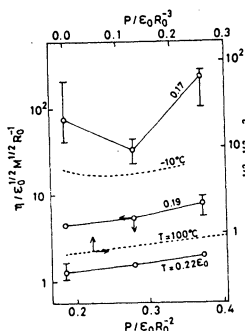


図5 ズリ粘性係数

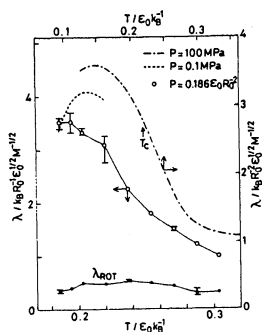


図6 熱伝導率

11 高分子ラテックス水溶液における構造形成

11.1 研究目的

従来 DLVO理論やAlder転移によって説明されてきた 水溶液中でのラテックスの3次元規則構造の形成について、近年 ラテックス粒子間の静電的引力の存在を示唆する実験が幾つか行われ、これに関連して 1983年に small ionsのGibbs自由エネルギーを計算することによって実際にこうした静電的引力が生じ得ることを示した曾我見理論が発表された。これは 同符号の電荷をもつマクロな粒子間において 対イオンによる引力が存在することを理論的に見出したものとして、ラテックス系に限らず 一般のコロイド・高分子電解質・イオン性界面活性剤などの幅広い分野と強い関連を持つことと思われる。この理論の妥当性を調べるために この理論により導かれたラテックス粒子間の相互作用ポテンシャルを用いて 単分散球形ラテックスについての計算機実験を行い 実験と比較した。

11.2 研究方法・計算方法

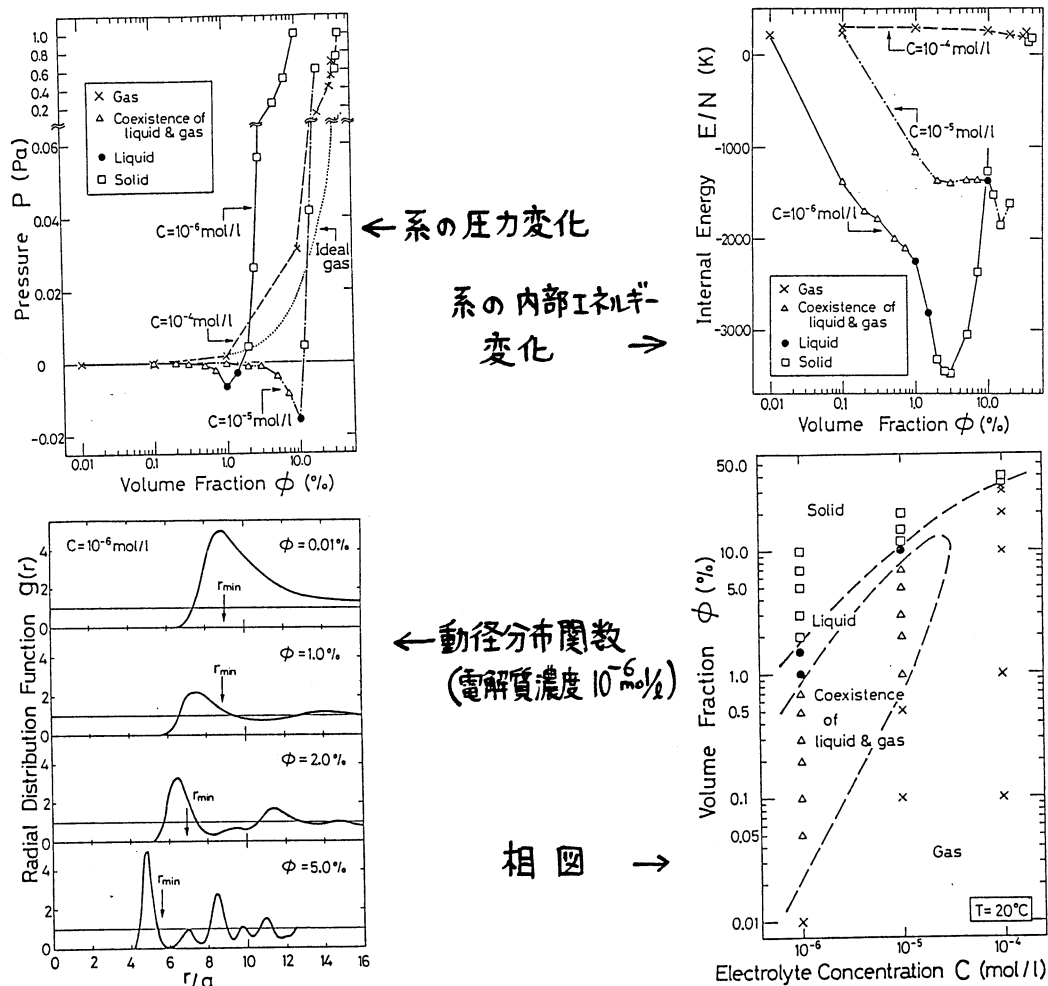
ラテックスの体積分率 ϕ （粒子密度）および電解質（ ± 1 価）濃度 C を変えた時の相変化を調べるために、シンプルなmetropolis型定積モンテカルロ法を用いて 種々の ϕ や C における圧力・内部エネルギー等の熱力学量や動径分布関数などを計算した。立方体の基本セルを用い 通常の周期境界条件を仮定して 粒子数256個の系においてそれぞれ40万configurations以上でのensemble平均を行った。現実の系と対応づけるために 温度は 20°C （ $\approx 300\text{K}$ ）、溶媒の比誘電率は80.1（純水相当）、ラテックス粒子の半径は 1705\AA 、その電荷数は1000とした。また初期配置は 格子点よりrandomにずらせたFCC結晶を用いた。

11.3 研究成果

$C=10^{-6}\text{mol/l}$ および 10^{-5}mol/l の低電解質領域では 相互作用ポテンシャルの谷（ $\approx -400\sim -600\text{K}$ ）が熱エネルギーに比べて十分深いため、 ϕ の増加に伴って気相・液相・固相（FCC結晶）の3つが存在することがわかった。実験で観測されている規則・不規則相転移はこのうちの液相・固相転移に相当すると考えられるが、それ以外に気相と液相の間に広い範囲にわたって ラテックス粒子がクラスター状に凝集した状態が見出された。これは気相と液相の共存状態と推測される。この気液共存は実験では従来ほとんど調べられていない現象であるが、引力の性質を研究するに当っては重要であり 今後の実験的アプローチが待たれる。

電解質濃度を $C=10^{-4}\text{mol/l}$ まで高めると ポテンシャルが熱エネルギーよりも浅くなる（ $\approx -100\text{K}$ ）ために液相は存在せず 気相（流動相）から固相へ直接転移することがわかった。

こうして得られた相図のうち 固相・流動相の転移線は 実験結果を定性的に再現できている。さらに ポテンシャルの深さが主として電解質濃度により決まることから この相図は一般の物質における T-V 図と対応づけて考えることができる。したがって 気-液臨界点に相当するものが この系においても $C=10^{-5}\text{mol/l}$ と 10^{-4}mol/l の間に存在すると予測される。



4. 発表, 出版実績または予定

片岡洋右, 分子構造総合討論会, 1985.9. 東京
 岡田謙吉, 日本化学会秋季年会, 1985.10. 金沢, 片岡洋右, 同, 1985.10. 金沢
 岡田, 日本化学会春季年会, 1986.4. 京都, 片岡, 同, 松本充弘, 同
 Y. Kataoka, Bull. Chem. Soc. Jpn, (投稿中), Y. Kataoka, ibid, (投稿中)
 M. Matsumoto, & Y. Kataoka, J. Chem. Phys. (投稿中)

蛋白質のX線結晶構造解析と精密化

分	CBØ 施
実	16,777
許	20,520

X-ray structure analysis of proteins and refinement

。坂部知平, 坂部貴和子(名大理), 佐々木敬祐(名大・医短), 松島正明(大阪医大)

1. 研究目的・内容

タンパク質・酵素など巨大分子の機能, 物性, 反応性と構造の関係を調べるには, 精度の良い構造に基づいて行う必要がある。X線結晶構造解析の手法により三次元構造を精度よく求めるには, (1) 精度のより回折データをできるだけ高い分解能まで収集すること (2) これを用いた効率のよい精密化の方法を確立することである。

そこで巨大分子結晶から高分解能データを効率よく収集するために, 巨大分子用ワイペンベルグ・カメラを南産し, フォトン・ファクトリーにおいてイメージング・プレート又はフィルムに記録し, WEISプログラムで強度データを求め, 構造の解析に着手した。

また昨年につぎブタ2重鉛インスリンの構造の精密化を分解能 1.1Å データを用いて最近よく使用されている Hendrickson-Konnet の方法で行い, 今まで行ってきた方法と比較検討した。

2. 研究方法・計算方法

(1) ミオグロビン結晶の異常分散写真のデータ処理と有効性について

重原子として鉄原子を含むデオキシ Mt ヘモグロビン結晶(単斜晶系, 空間群 P2₁)を試料として, オーバーベントした Si(111)三角形湾曲型モノクロメータにより鉄のK吸収端(1.7435Å)近傍の波長 1.734Å, 1.744Å, 1.754Å の3本のX線(それぞれの入射X線のなす角約0.2°)を取り出し, 巨大分子用ワイペンベルグ・カメラを用いて(結晶の回転軸はb軸), 各波長による回折斑点を同じイメージング・プレート上に記録した。データ処理には, WEISプログラムを異常分散写真用に修正, 斑点位置を正確に計算するため, 3本の入射X線の波長及び角度 μ を調節用パラメータとして扱い最小乗法により精密化し, 回折データを得た。

(2) w-Amino acid: pyruvate Amino transferase の構造解析について

昨年巨大ワイペンベルグ・カメラのデータ評価のため用いた結晶は構造解析可能という結果がでたので, その結晶(斜方晶系, 空間群 I222, 格子定数 a=124.1Å, b=137.9Å, c=61.2Å)のデータを波長 1.488 Å のX線を用いて測定した。多重同形置換法を使うためには必要な重原子誘導体も, 水銀化合物, 白金化合物が得られ, これらは新しく改良を加えた巨大分子用ワイペンベルグ・カメラ 2号機を用いてイメージング・プレート及びフィルムに記録された。

(3) ブタ2重鉛インスリン構造の精密化について

インスリン結晶構造の精密化は, 1983, 1984年の報告書に従来行ってきた方法及び結果が書かれておるが, 今回は異なった精密化のアプローチがなされた。

原子パラメータの精密化は、普通最小二乗法で行なわれるが、回折データが精密化するパラメータに比べて充分多く得られな場合タンパク質のX線結晶構造解析においてはほとんどである。これらの場合最小二乗法は無意味である。しかしタンパク質構造の中には、部分的に立体構造を予測できるところも少なくない、すなわち原子間の距離、角度、平面性などである。そこでこれらを束縛条件として最小二乗法を行えば、差分回折データとパラメータの比が改善されることになる。

この方法により精密化を行う代表的なプログラムが Hendrickson が作成した PROTIN、PROLSQ であり、今回はこのプログラムを使用してインスリン結晶の本も含めた原子パラメータの精密化を行った。

3. 研究成果

(1) ミオグロビン結晶の異常分散写真を処理した結果、 3\AA 分解能で観測された全ての回折斑点の位置に於ける実測値と計算値との平均偏差は $46\sim 74\mu\text{m}$ 程度であった。WEIS プログラムで処理された回折強度データは、タンパク質データベースから得られた結晶構造パラメータから計算したものとを比較により鉄の異常分散の大きさを調べると同時に、異常分散を用いてパターン関数を計算した。このマップにはノイズが多いものの期待される鉄原子の位置にピークが現われていた。シンクロトロン放射光はX線領域において非常に強力で、任意の波長のビームを得ることができると今後重原子を含むタンパク質の解析には有効であることが分かった。

(2) *w-Amino acid: Pyruvate Aminotransferase* の結晶からの写真は WEIS プログラムで処理された。水銀誘導体については、差パターン関数が計算され、そのマップ上に水銀の位置と予想されるピークがみつかった。さらに白金誘導体については現在検討中である。これら重原子の位置を基にして重原子同形置換法で解析を進めている。

(3) ガタ 2 亜鉛インスリン結晶中には水分子を約 280 個含み、インスリン分子表面の水分子以外はほとんど disorder している。またインスリン分子の側鎖も 14 の部分で disorder が観測されている。今回は温度因子を等方性とし、まず水素原子を除いて座標、温度因子、占有率を精密化し、収斂した所でインスリン分子についている水素原子も含めて計算を行った。R-factor は 0.16 と先回の方法の時と大きな違いは見られなかったが、構造の束縛がされていない水分子については、位置が大きく動いた分子も見られた。これらの水分子は二層目以上に存在し、まわりを水分子に囲まれていた温度因子の比較的高い分子であった。このように 1.1\AA 分解能という高分解能の解析においてさえ水分子の位置の確定は非常にむずかしいことを示している。

4. 発表・出版実績または予定

1. 相原, 東, 神谷, 森田, 坂部, 佐々木, フォトン・ファクトリー シンポジウム, 1985年11月 東京
2. N. Sakabe, K. Sakabe, K. Sasaki, Proc. Int. Symp. Biomol. Struct. Interactions Suppl. J. Biosci., 15, 45 (1985)
3. 東, 神谷, 坂部, 坂部, 日本結晶学会第60年度年会, 1985年11月 筑波

分 CB2 施
実 55459
許 55860

酵素反応及び薬物受容体の量子力学的及び動力学的研究

A Quantum Mechanical and Dynamical Study

on the Enzymatic Reaction and the Drug Receptor

○梅山秀明, 中川節子, 小松克一郎, 久保奇英夫, 赤羽健司(北里大・薬)

1. 研究目的・内容

蛋白質は、構造的に生体を支え、機能的に生命活動を司る生体高分子である。特に酵素は、生命活動を円滑に営むために不可欠な触媒作用を有する蛋白質である(数年前、酵素作用を持つRNAが発見され、注目されているが)。この酵素反応の機構に対して、分子レベルでの検討を加えることは、生命の本質を理解する一つのアプローチであるし、薬学という実学的観点からは、薬品設計(*drug design*)を通して、社会の要請に応えることにもなりうる。

酵素反応機構を理解するために、梅山らは分子軌道法を用いて理論的立場から研究を進めてきた。対象は、X線あるいは中性子解析の研究が数多くなされ、原子の座標に信頼の持てる系を採用している。

今年度は、1) *Dihydrofolate reductase (DHFR) - methotrexate (MTX) - Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH)* の系でNADPHが酵素反応の前段階、周囲の残基とどのような相互作用を行なうのかを検討した。2) 上記MTXはDHFRの阻害剤であるが、これを本来の基質 *dihydrofolate* に置きかえたときのNADPHとの間の相互作用と、またMOレベルでの相関を考察した。3) 上のような生体系では静電相互作用が重要であることが多いが、相互作用系の静電ポテンシャル(ESP)の各相互作用エネルギー成分に対する依存性と、電子密度のそれと対比検討した。4) 分子のESPは、外部静電場によっても影響を受ける。*Carboxypeptidase A (CPA) - Gly Tyr* 系でこの効果を明らかにした。5) 薬学分野では、薬物の分子的性質を通して、薬物受容体を推測し、世の薬物の開発に結びつけるという手法を取ることも多い。その際に系のESPを簡便且つ正確に表現したいという要請があり、これに答えることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

1) *DHFR-MTX-NADPH ternary complex* 中でNADPHあるいは $NADP^+$ と相互作用する部位として、①(Trp5-Ala6-Gln7)部、②(Ile13-Gly14)部、③Leu19部、④Thr45部、⑤(Ala97-Gly98-Gly99)部、⑥(Leu4-Trp5)部(Fig. 1)、また⑦MTXのpteridine ring部(Fig. 2)をとった。各部位のモデル化合物とNADPHまたは $NADP^+$ のpyridine ring部との相互作用をGaussian General(GG)によって、エネルギー分割し、検討した。酵素側各部位のモデル化に際しては、Protein Data Bank(PDB)の3DFRをもとにし、1つ1つ水素原子については適宜構造と最適化した。補酵素のpyridine ringについては、より正確なX線回折の結果(XDC)から採用し、NADPH、 $NADP^+$ それぞれに対してBOHNC、MNICACを用い、置換基等については構造最適化した。計算法と基底関数は、HF/STO-3G//HF/STO-3GとHF/4-31G//HF/STO-3Gである。なお、構造最適化にはGAUSSIAN80を利用している。

2) DHFRの基質 *dihydrofolate* の *pteridine ring* 部の5位のプロトン化したもの
 としないもののモデル両方について、長い置換基はメチル基または水素を置きかえ、MNDO
 で全構造最適化を行ない、PDBの3DFRのMTXの対応する原子 (Fig. 2 の丸印) に、Bolin
 らの報告にしたがって、最小2乗フィット (1c. NADPHは、1) を用いたのと同一のモデ
 ルを使った。相互作用の解析はHF/STO-3GとHF/4-31Gで、GGによる行った。ま
 た基質の分子表面で、それ自身のLUMOと相互作用相手のNADPHのHOMOの値をSTO-3Gで、
 修正版GGで求めた。

3) 基本的な相互作用系として、水2量体とNH₃BH₃系を取り上げ、各系の相互作用を
 エネルギー分割したとき、その各成分が分子表面におけるESPにどう影響するかを検討し
 た。4-31G基底を用い、プログラムGAUESPによる。同時に、同じ分子表面と同一基
 底に基づく全電子密度を、修正版GGによる求めた。

4) Gly TyrのCPAの静電場の中でのMOをGGで計算し、それに基づくESPをGAUESP
 によって得た。既に求めたある孤立体としてのESPとの差をとることによって、CPAの効
 果を明らかにすることができた。基底関数はSTO-3Gを用いた。

5) *ab initio* 法に基づくESPを点電荷近似で再現するプログラムDRAG-PMMを開発し、
 基本的な小型分子 (H₂O, NH₃, CH₃CH₃, CH₃NH₄⁺ 等) に適用し、それらの結果をもとに
 神経伝達物質である γ -aminobutylic acid (GABA), acetylcholine (ACH), dopamine
 に応用した。ESPはSTO-3G基底に基づく。

3. 研究成果

1) NADPHあるいはNADP⁺とDHFR
 各部位との相互作用エネルギー分割の
 結果をTable 1 (STO-3G) と2 (4-31
 G)に示す。この系の反応はNADPHから
 hydride ion⁻、基質に移動して、NADP⁺
 になる。したがって表中にはNADPHと
 周囲の部位との相
 互作用をINITIAL
 として、NADP⁺の
 場合をFINALとし
 て纏め、同時に両
 者の差をとって示
 した。この差を見
 ると、反応が
 進むことによって、
 補酵素は周囲の残
 基との相互作用エ
 ネルギーを稼ぐこ
 とが分かる。但し、
 FINALにはhydride

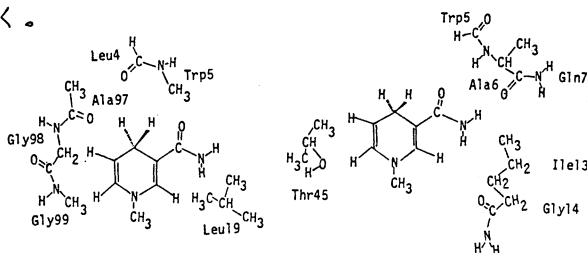


Fig. 1 NADPHとDHFR(側)相互作用部位のモデル

Table 1

DECOMPOSITION OF INTERACTION ENERGY BETWEEN NADP(H) AND DHFR

	STO-3G			
	INITIAL	FINAL	DIFF. (FIN. - INI.)	
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
MODEL 1	4E -6.5	-6.6	-0.1	
	ES -8.0	-8.7	-0.7	
	EX 16.9	16.4	-0.5	
	PL -0.7	-0.9	-0.2	
	CT -13.0	-12.2	0.8	
	MIX -0.7	-0.2	0.5	
MODEL 2	4E -4.1	-12.4	-8.3	
	ES -6.4	-10.8	-4.3	
	EX 11.7	10.3	-1.4	
	PL -0.5	-2.1	-1.6	
	CT -8.8	-8.4	-0.6	
	MIX -0.1	-0.3	-0.3	
MODEL 3	4E 0.8	0.1	-0.7	
	ES -0.1	-0.3	-0.2	
	EX 1.2	0.5	-0.6	
	PL -0.2	-0.5	-0.3	
	CT -0.3	-0.3	0.0	
	MIX 0.0	0.0	0.0	
MODEL 4	4E -1.1	-7.3	-6.2	
	ES -1.4	-8.2	-6.7	
	EX 2.4	1.8	-0.6	
	PL -0.2	-0.7	-0.5	
	CT -1.8	-2.1	-0.3	
	MIX 0.0	0.0	0.0	
MODEL 5	4E 1.7	-2.3	-4.0	
	ES 0.0	-2.8	-2.8	
	EX 2.9	3.2	0.3	
	PL -1.8	-1.1	-0.9	
	CT -1.1	-0.7	-0.5	
	MIX 0.1	0.1	0.0	
MODEL 6	4E -0.4	-2.3	-1.9	
	ES -0.4	-2.4	-2.0	
	EX 0.3	0.3	0.0	
	PL -0.1	-0.1	0.0	
	CT -0.2	-0.2	0.0	
	MIX 0.0	0.0	0.0	

MODEL 1 TO 6: See text.

Table 2

DECOMPOSITION OF INTERACTION ENERGY BETWEEN NADP(H) AND DHFR

	4-31G			
	INITIAL	FINAL	DIFF. (FIN. - INI.)	
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
MODEL 1	4E -7.8	-9.3	-1.5	
	ES -18.1	-19.4	-1.3	
	EX 19.6	18.9	-0.7	
	PL -2.8	-3.1	-0.3	
	CT -5.2	-5.0	0.2	
	MIX -1.3	-0.7	0.6	
MODEL 2	4E -7.1	-18.9	-11.8	
	ES -14.3	-21.1	-6.8	
	EX 15.6	13.6	-2.0	
	PL -2.0	-5.1	-3.1	
	CT -5.5	-5.5	0.0	
	MIX -0.9	-0.8	0.1	
MODEL 3	4E 0.4	-0.7	-1.1	
	ES -0.4	-0.5	-0.1	
	EX 1.9	1.8	-0.1	
	PL -0.2	-1.2	-1.0	
	CT -0.9	-0.9	0.0	
	MIX 0.1	0.2	0.2	
MODEL 4	4E -2.8	-12.7	-9.8	
	ES -3.9	-11.2	-7.3	
	EX 3.4	2.5	-0.9	
	PL -0.6	-1.8	-1.2	
	CT -1.5	-2.0	-0.4	
	MIX -0.2	-0.1	0.1	
MODEL 5	4E -0.4	-6.9	-6.5	
	ES -1.4	-6.0	-4.6	
	EX 4.2	4.3	0.1	
	PL -0.6	-2.4	-1.8	
	CT -2.4	-2.8	-0.4	
	MIX -0.1	0.1	0.2	
MODEL 6	4E -1.9	-4.6	-2.7	
	ES -1.4	-4.5	-3.1	
	EX 0.5	0.5	0.0	
	PL -0.4	-0.2	0.2	
	CT -0.5	-0.5	0.1	
	MIX -0.0	0.0	0.0	

MODEL 1 TO 6: See text.

Table 3 DECOMPOSITION OF INTERACTION ENERGY BETWEEN NADPH AND METHOTREXATE (R=Met)*

	STO-3G	4-31G
dE	-8.8 kcal/mol	-9.5 kcal/mol
ES	-7.4	-9.9
EX	2.5	4.0
PL	-1.1	-1.8
CT	-1.1	-2.3
MIX	0.2	0.3

* cf. Fig. 2.

Table 4 DECOMPOSITION OF INTERACTION ENERGY BETWEEN NADPH AND DIHYDROFOLATE (R'=Met)*

	STO-3G	4-31G
dE	13.7 kcal/mol	11.5 kcal/mol
ES	12.0	11.0
EX	33.3	39.6
PL	-2.5	-9.0
CT	-6.8	-8.7
MIX	1.8	6.5

* cf. Fig. 2.

Table 5 DECOMPOSITION OF INTERACTION ENERGY BETWEEN NADPH AND DIHYDROFOLATE (R'=H)*

	STO-3G
dE	6.9 kcal/mol
ES	-10.5
EX	23.1
PL	-2.5
CT	-5.2
MIX	1.4

* cf. Fig. 2.

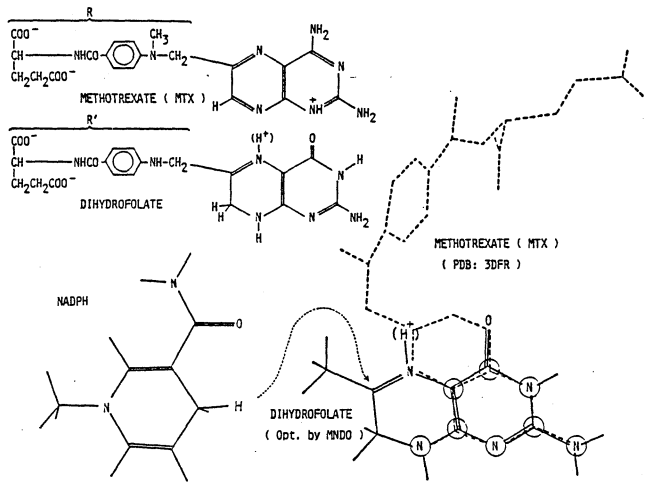
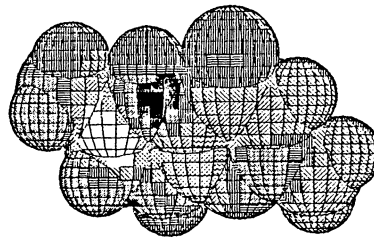


Fig.2 MTXとdihydrofolateのモデルと最小エネルギーフィット

ionが含まれていないので、その受容部を考慮に入れるべきであり、今後の課題としてある。現時点では反応の側面を押えていることになる。また阻害剤MTXとの相互作用はTable3のようになる。

2) DHFRは基質dihydrofolateの5, 6位に水素原子を付け、これを還元する。その際5位に先にプロトンが付き、のちにNADPHから、hydride ionが移動するが、プロトン化基質-補酵素間などのような相互作用がなされるのを見てみるとTable4, 5のようになった。基質がDHFRのポケットにおさまったコンプレックスのX線図はなされていないので、2.に述べたように空間配置を決めるのが、大きなEXの値はこのことによるartifactの可能性もある。しかしながら、エネルギー的安定性は系全体として問題とすべきであり、実際、蛋白質のように極度に複雑な系では、局所的な反発は他の部位の他の相互作用によって十分補償されると考えられる。ここで注目したいのはCTの値である。MOのレベルでこの値の解釈をすることができる。hydride ion受容体であるプロトン化基質のLUMOとそれ自身のvan der Waals表面とに、供与体のNADPHのHOMOを同じく基質表面上にプロットするとFig.3のようになる。

LUMO STO-3G PTC-ON-PTC 0.0A



HOMO STO-3G NAH-ON-PTC 0.0A

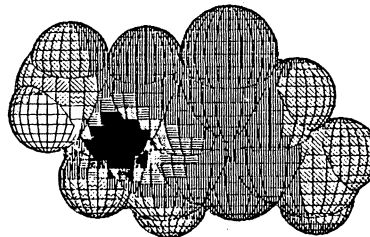


Fig.3 dihydrofolateの分子表面と自身のLUMOとNADPHのHOMO

る。ともに反応中心で絶対値の大きな値を持つことが分かる。このように、HOMOとLUMOの関係から反応中心の目星かになり、実験事実と呼んでいる。但し、ここで示したのは反応の初期状態のみであり、2個の電子と水素原子核がどの順番に、どのような道筋で移るのかが明らかにするには初期状態を考慮に入れて、反応を追う必要がある。

3) 分子間相互作用によって、系の持つESPがどのように変化するかを水2量体に対して検討したものをFig.4に示した。エネルギー分割の各エネルギーレベルに対応するESPを求め、それらの差をとって、各エネルギー成分に相当するESPを得たものである。同図右側には対応する全電子密度を示した。

4) 昨年CPAのArg145と基質GlyTyrとの相互作用を局所的にとらえ、胃酸とguanidinium ionのモデル系で議論した。今回GlyTyr全体のESPに対するCPAの静電場の影響を求めた。これとともに酵素側各部位の効果調べた。

5) ESPを簡便に再現するために、Mulliken chargeのセットに補助電荷を加えて、*ab initio* ESP (STO-3G)を再現した。反復計算によって最適化した例をFig.5に示す。再現の良さを次式

$$SD = \sqrt{\sum (E_i^a - \bar{E}^a)^2 S_i / \sum S_i}, \bar{E}^a = \sum E_i^a S_i / \sum S_i$$

(E_i^a : 差ESP, S_i : 分子表面画面積) によって評価した (Table 6), これらをセグメントとし、より大きな系へ応用した (Table 7)。

4. 発表・出版実績については予定

- (1) 久保幸, 中川, 梅山, 分子構造討論会, 60年9月, 東京, (2) 小松, 中川, 梅山, 構造活性相関シンポジウム, 60年10月, 京大, (3) 久保幸, 中川, 梅山, 同, (4) 赤羽, 小松, 梅山, 同, (5) 梅山, 日本薬学会106年春会, 61年4月, 千葉, (6) 小松, 中川, 梅山, 同, (7) 久保幸, 梅山, 同, (8) 赤羽, 梅山, 同, (9) 中川, 久保幸, 梅山, *J. Inter. Reduc. Biol.*, submitted, (10) 赤羽, 梅山, *Enzyme*, in press, (11) 赤羽, 梅山, *Chem. Pharm. Bull.*, submitted, (12) 久保幸, 梅山, *Biophys. J.*, 予定, (13) 久保幸, 梅山, *J. Comput. Chem.*, 予定, (14) 久保幸, 梅山, *J. Amer. Chem. Soc.*, 予定, (15) 小松, 中川, 梅山, 中村, *Chem. Pharm. Bull.*, 予定.

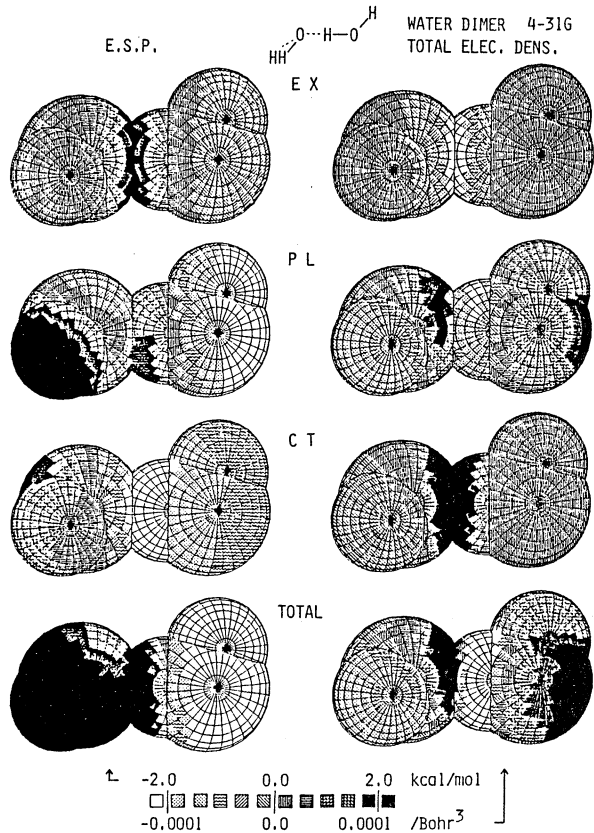


Fig. 4 各相互作用エネルギー成分に対応するESPおよび全電子密度変化

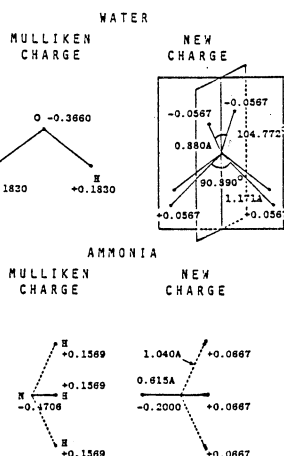


Fig. 5 *Ab initio* ESPの再現

Table 6 OPTIMIZATION OF SD

PROBE(A)	MULLIKEN CHARGE (KCAL/MOL)	NEW CHARGE (KCAL/MOL)	
WATER	0.0	11.5	1.8
AMMONIA	0.0	13.2	1.3
METHANE	0.0	3.4	0.5
ETHANE	0.0	2.5	0.9
BENZENE	0.0	3.4	1.6
FORMIC ACID	0.0	8.8	2.7
ACETIC ACID	0.0	8.0	3.2
METHYLACETATE	0.0	8.0	3.6
METHYLAMMONIUM	0.0	6.1	2.4
TRIMETHYL AMMONIUM	0.0	8.5	3.3
TETRAMETHYL AMMONIUM	0.0	8.0	2.8
NITROMETHANE	0.0	10.9	4.5
NITROBENZENE	0.0	8.2	3.7

Table 7 OPTIMIZATION OF SD

PROBE(A)	MULLIKEN CHARGE (KCAL/MOL)	NEW CHARGE (KCAL/MOL)	
DOPAMINE	0.0	8.5	5.8
GABA	1.5	2.5	1.7
	0.0	7.6	5.4
	1.5	2.5	1.3
ACETYLCHOLINE	0.0	9.5	5.4
	1.5	1.2	1.1

命 CB7 迄
実 96,889
許 96,900

1. 研究目的

過酸化物およびニトレン類は、その熱化学的不安定性に加えて、電子構造の特異性のために、化学反応の様式や経路において十分な理解がなされていない点を多く残している。電子状態理論の観点からいうと、これらはいずれも単一の電子配置によって記述することに難点のある分子種である。したがって、それらの関与する化学反応の行程 (route) や経路 (path) の検討には、いわゆる SCF 計算だけでは決定的な不備が生じ、多かれ少なかれ、電子相関を正しく考慮することが不可欠である。

本研究では、とくにアルキルニトレン類 $RN\cdot$ の関与する化学反応の実体について、一貫して配置間相互作用 (configuration interaction, CI) 計算に基いた理論的検討を行ない、相補的に実施されるべき実験的研究への指針を得ることに役立てる。

2. 計算方法

反応経路の追跡は、IMPSAK GAUSSIAN 70 および 80 を用いる SCF 計算によった。経路上の主要点において、MRD-CI 計算を行なった。CI 計算にあたっては、電子配置の選択のための最小 threshold は、CI 次数が 6000-9000 に納まるように $T_{min} = 10 \mu\text{hartree}$ とし、外挿によって、 $T \rightarrow 0$ におけるエネルギー $E_{CI, T \rightarrow 0}$ を得た。さらに、triple 以上の excitation の摂動補正 (Davidson 補正) を施した "full" CI 推定値をもって CI エネルギー E_{CI} とした。

3. 研究成果

3.1 $NH(^1\Delta)$ の CH_4 への挿入

アルキルニトレンの 2 個の π 電子軌道は、互いに擬縮重状態にある。 $NH(^1\Delta)$ では全く縮重している。そのため、 $NH(^1\Delta)$ の π 電子系の記述には、(1) 閉殻 2 配置表示 $[(\pi_x)^2 - (\pi_y)^2] / \sqrt{2}$ と、(2) 開殻 1 配置表示 $(\pi_x)(\pi_y)$ とが可能である。挿入反応に関与するのは、開殻電子構造のほうである。

$NH(^1\Delta)$ の CH_4 への挿入反応



の経路を RHF SCF 計算によって追跡すると、鞍部点を得られる。その構造は図 1 に示すごとくである。SCF 鞍部点と生成アミンに対する CI 計算結果を表 1 に示す。

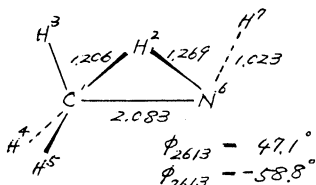


図 1. 鞍部点の最適構造

表 1. $NH(^1\Delta)$ 挿入の ΔE と ΔE (kcal/mol)

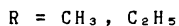
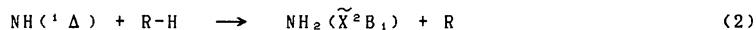
E	ΔE^*	ΔE
RHF SCF	27.3	-75.7
CI, $T \rightarrow 0$	0.6	-96.6
"Full" CI	-5.9	-101.2

反応の進行にともなって、 $\text{NH}(^1\Delta)$ の π 軌道の縮重は破れ、SCF エネルギーは上昇する。CI 計算の結果によると、SCF 鞍部点においては、最低閉殻電子配置の寄与はすでに 90.7% に達し、エネルギー障壁 ΔE^* は消失している。衝突律速反応である。反応熱 ΔE の計算値は、実測の $\Delta H^\circ = -107.8 \pm 2.3 \text{ kcal}$ とほぼ一致する。

3. 2 $\text{NH}(^1\Delta)$ による H 原子引抜き反応

$\text{NH}(^1\Delta)$ が共有結合に容易に挿入することはよく知られているが、同時に、 $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ と同様のジラジカル性を示して、挿入反応とは競争的に H 原子を直接引抜く能力を持っている。¹⁾ これは、前述のごとくに、 $\text{NH}(^1\Delta)$ の closed-shell 電子構造 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2((\pi_x)^2 - (\pi_y)^2)$ と縮重関係にある open-shell 電子構造 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(\pi_x)(\pi_y)$ のように起因するものである。

上述の事柄を理論的に検証するために、 CH_4 と C_2H_6 からの H 引抜き反応



の経路を、 $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ の場合との比較において取扱った。既報の H_2 との反応の場合²⁾ と同様に、反応経路は所定の核間距離 $r(\text{C-H})$, $r(\text{H-N})$ における最適構造を便宜的に 1 重項 UHF SCF 計算することによって追跡し、この経路上での multireference double-excitation (MRD) CI 計算³⁾ によるエネルギー極大位置をもって遷移状態 (TS) とした。

反応は、1 重項・3 重項ともに $A''(\text{C}_s)$ 対称性を維持して進行する。いずれの場合も、open-shell 電子配置の寄与 (2 乗重率) は、反応経路を通じて 0.91 以上である。 C_2H_6 との反応に対する TS 構造を図 2 に示す。反応のエネルギー障壁 E^* は、表 2 に示すごとく、 $\text{NH}(^1\Delta)$ の場合、顕著に小さい。 CH_4 よりも C_2H_6 のほうがやや高反応性であることは、事実¹⁾ ととも一致している。

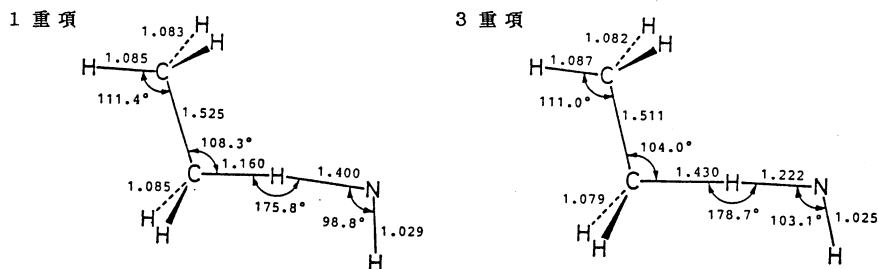


図 2. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{NH}(^1\Delta, ^3\Sigma^-) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ の TS 構造

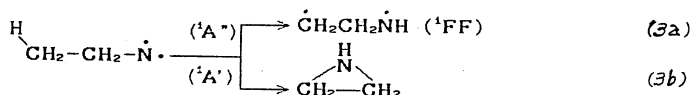
表 2. H 引抜き反応のエネルギー障壁 ΔE^* と反応熱 ΔE (kcal/mol)

E	$\text{CH}_4 + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$				$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{NH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2$			
	$\text{NH}(^1\Delta)$		$\text{NH}(^3\Sigma^-)$		$\text{NH}(^1\Delta)$		$\text{NH}(^3\Sigma^-)$	
	ΔE^*	ΔE	ΔE^*	ΔE	ΔE^*	ΔE	ΔE^*	ΔE
RHF SCF	24.7	-14.4	50.4	29.0	24.1	-17.6	48.1	25.8
CI, T→0	13.6	-17.0	37.7	28.3	8.7	-19.7	37.8	25.6
"Full" CI	9.0	-17.1	33.1	28.5	4.5	-18.9	32.9	26.6

3.3 CH₃CH₂N の分子内H原子引抜き反応と分子内挿入反応

3重項エチルニトレン (³A⁺) は分子内でH原子引抜き反応 (すなわち1,3-H移動) すると、3重項ジラジカル CH₂CH₂NH(³FE_o) になる。すでに、その TS 構造を決定し、 $\Delta E_{SCF}^* = 66.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta E_{CI}^* = 52.6 \text{ kcal/mol}$ であることを知った。⁴⁾

1重項エチルニトレンの場合にも、そのジラジカル性のために、3重項の場合と同様の1,3-H移動が可能ならずである。加えて、1重項ニトレンの特性として、挿入反応がより容易に進行し、分子内でも C-H結合への挿入反応 (すなわち1,3-H移動を伴う閉環反応) が可能であるにちがいない。



前者は1重項ニトレンの open-shell 構造に由来し、後者は closed-shell 構造に起因するものである。この可能性を理論的に確認するべく、H引抜き反応(3a)と挿入反応(3b)の経路を、それぞれ UHF SCF 法と RHF SCF 法で追跡し、TS 構造の決定と ΔE^* の評価とを試みた。

求められた遷移状態の SCF 最適構造は、図3に示すごとくである。反応(3a)のTSの骨格部分は共平面性 (¹A⁺) をもつが、反応(3b)のそれは非平面的である。

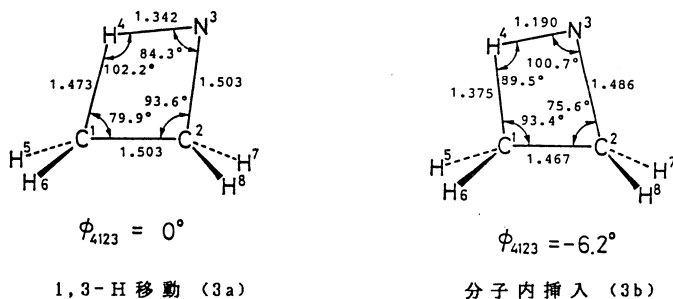


図3. 1重項エチルニトレンのH移動異性化反応のSCF TS構造

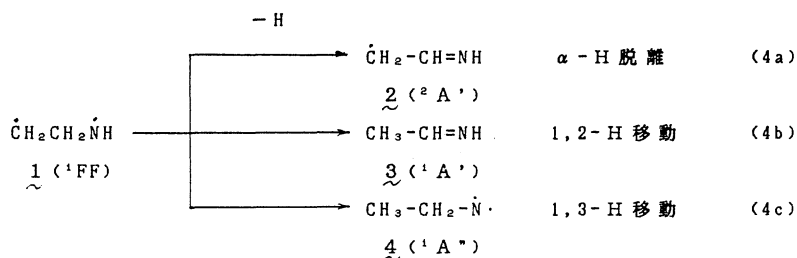
両反応のエネルギー障壁高さと反応熱のCI計算結果を表3に示す。分子内H引抜き反応(3a)は2分子反応のときほど容易ではないが、3重項のときよりも進行しやすいようである。分子内挿入反応(3b)は意外なほどに低障壁の素反応である。

表3. 1重項エチルニトレンの分子内H原子引抜き反応(1,3-H移動)および分子内挿入反応(1,3-H移動を含む閉環)の ΔE^* と ΔE (kcal/mol)

E	分子内H引抜き(3a)		分子内挿入(3b)	
	ΔE^*	ΔE	ΔE^*	ΔE
RHF SCF	55.4	-5.5	36.9	-28.9
CI, T→0	31.9	-24.8	11.1	-50.0
*Full CI	27.6	-26.3	5.2	-53.6

3.4 1重項ジラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ の異性化と分解

反応(3a)で生成する1重項ジラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ の最安定コンホメーション(${}^1\text{FF}$)は、 $\Delta E^* \sim 0$ kcal で閉環してアジリジンになる。⁵⁾ このほかにも、3重項ジラジカル(${}^3\text{FE}_o$)の場合と同様に、以下のような単分子過程が考えられる。



生成中間体 $\underline{2}$ - $\underline{4}$ は、さらにH移動あるいはH脱離して $\text{CH}_3\text{-CH}=\dot{\text{N}}$ ($\underline{5}$)となり、最終的には $\underline{5}$ が結合切断して CH_3CN または HCN に分解するものと思われる。3重項ジラジカル(${}^3\text{FE}_o$)の場合には、ニトレン(${}^3\text{A}'$)を経由する行程($\Delta E^* = 28.8$ kcal/mol)がエネルギー的に最も有利であった。⁴⁾

1重項ジラジカルの場合のポテンシャルエネルギー変化の計算結果を図4に示す。⁶⁾ 上記の三つの素過程の中では、1,2-H移動(4b)が圧倒的に有利であり、アジリジン($\underline{6}$)への閉環とも競合しうるほどである。 $\underline{5}$ にまでいたるには、 $\underline{1}$ (${}^1\text{FF}$)から $\underline{3}$ (${}^1\text{A}'$)を経由する行程が最も有利であると結論される。 ${}^3\text{FE}_o$ の場合も、まず ${}^1\text{FF}$ に失活して、 $\underline{3}$ を経て $\underline{5}$ にいたる可能性が大であると思われる。

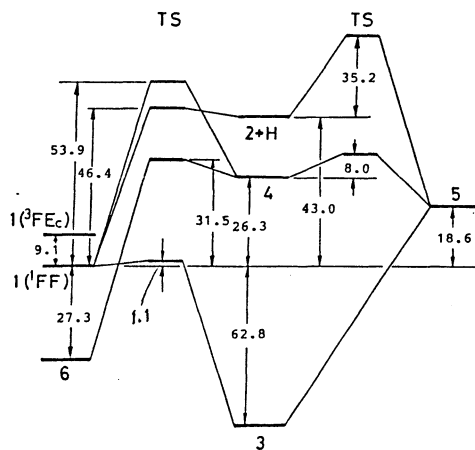


図4. $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}({}^1\text{FF})$ の単分子異性化・分解過程のポテンシャルエネルギー図(4-31G MRD-CI計算)。エネルギー差は kcal/mol 単位。

4. 発表論文および計画

- 1) O. Kajimoto and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 484 (1981); O. Kondo, J. Miyata, O. Kajimoto, and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 424 (1982).
- 2) T. Fueno, O. Kajimoto, V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4061 (1984).
- 3) T. Fueno, *Tetrahedron*, in preparation.
- 4) T. Fueno, K. Yamaguchi, and O. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
- 5) T. Fueno, V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5547 (1983).
- 6) T. Fueno and K. Yamaguchi, in preparation.

分	CB8 施
実	8,766
許	8,740

イオンの溶媒和過程の理論計算

(イオンと CO (or N₂) 分子のクラスター)

Theoretical study on the solvation of the ions

生田 茂 (都立大教養)

1. H⁺, Li⁺, Na⁺, Be²⁺, Mg²⁺ イオンと複数の CO (又は N₂) 分子とのクラスターの構造とその energetics を求めた。

6-31G** (又は 4-31G) 基底を用いた Hartree-Fock MO で構造最適化を行い、Møller-Plesset の 3 次の摂動により電子相関エネルギーを考慮すると、H⁺(CO)₂ イオンの最適化構造 (Global minimum) は C_s 構造 (O-C--H-C-O) となり、D_{oh} 対称性の OC-H-C-O 構造より 1.5 kcal/mol 安定となった。

H⁺ 以外のイオンと 2 個の CO 分子とのイオン・クラスターにおいて、このような非対称な構造はポテンシャルの極小値を示さず、Hartree-Fock のレベルでは CO-X-OC 構造、電子相関エネルギーを取り込むことにより OC-X-CO 構造が Global minimum となった。

2. イオンと複数の CO (又は N₂) 分子とのクラスターの構造は、3-21G, あるいは 4-31G (一部 6-31G*) 基底を用いた Hartree-Fock MO 法により最適化した。最終エネルギーの計算には 6-31G* (or [5s4p1d/2s1p]) 基底関数を用い、Møller-Plesset の 3 次の摂動により電子相関エネルギーを求めた。

ポテンシャル極小値の性格の判断や零点振動エネルギーを求めるために振動数解析を行った。クラスターリングエネルギーの解析のために、諸態の相互作用エネルギーの分割、Wangbo らの perturbed MO 法を用いた。

計算には MONSTERGAUSS, GAUSSIAN 80, IMSPACK プログラムを用いた。

3. (i) H⁺(CO)₂ と H⁺(CO)₃

H⁺(CO)₂ の Global minimum の構造は、mp3/6-31G* 法によると非対称な O-C--H-C-O 構造となり、対称構造 O-C-H-C-O より 1.5 kcal/mol 安定となる。(表 1) 非対称構造の結合エネルギーの (零点振動エネルギー算の補正を含む) 計算値は 13.4 kcal/mol となり、Hiraoka らの実験値 (12.8 kcal/mol) と良好一致を示す。

H⁺(CO)₃ の最適化構造は mp2/4-31G 法によると、O-C--H-C-O (C_s) に CO 分子が弱く結合した T 字型になる。Yamabe と Hirao¹⁾ が指摘した OC-H-C-O (D_{oh}) に CO 分子が弱く結合した T 字型の構造より約 2 kcal/mol 安定である。mp2/4-31G 法により求めた結合エネルギーは約 7.5 kcal/mol となり、実験値 (6.6 kcal/mol) と比較的良好一致を示した。

H⁺(CO)₂ イオンにおいて、mp3/6-31G* のレベルで依然として非対称な OC--HCO (C_s) 構造が Global minimum であることは symmetry dilemma²⁾ との関連で興味深い。

(ii) X(CO)₂ と X(CO)₃ (X = Li⁺, Na⁺, Be²⁺, Mg²⁺)

これらのイオンにおいて、H⁺ イオンの時にみられた非対称な構造はどれもポテンシャルの極小値を示さず、それぞれ対称構造が Global minimum となった。いずれのイオンにおいても Hartree-Fock レベルでは CO-X-OC 構造が Global minimum となるが、電子

相関を考慮することにより OC-x-CO構造が Global minimumとなる。両構造のエネルギー差は、Hartree-Fockレベルで約 2 kcal/mol, MP3/6-31G*法で, Li⁺イオンで 5 kcal/mol Be²⁺イオンで 16 kcal/molとなる。(表2)

X(CO)₃イオンにおいても電子相関を含んだ計算を行うことにより、C原子から配位した D_{3h} 対称構造が Global minimumとなる。

これらのイオンクラスター反応の各ステップの ΔH°, ΔS°, ΔG°の計算を行った。(表3) 1) ずれの系においても零点振動エネルギーの補正值は 2~3 kcal/mol 程度であり、他の補正項(ΔE_v, ΔE_r, ΔPV)と相殺する。従って、電子相関の補正を行った値そのものと ΔH_{calc}と近似できることが分かる。

Li⁺イオンの ΔH_{1,0}, ΔH_{2,1} の値がほとんど変わりないのに対し、Be²⁺イオンにおいては ΔH_{2,1} が大きな減少を示す。この現象は図に示すように Wangbo らの perturbed MO によつて半定量的に解釈される。

Li⁺イオンとCO分子とのクラスターリングにおいて、ΔH_{1,0}, ΔH_{2,1}の値がほぼ等しいのに対し、ΔH_{3,2}は substantial な減少を示す。この ΔH_{3,2}の減少は、H⁺(CO)₃ のような構造変化(H⁺(CO)₂が shell 構造となる)によつては説明できず、Li⁺イオンと3個のCO分子との電子間反発に伴う Li⁺-C 間のわずかな伸びによるものと考えられる。

References.

- 1) S. Yamabe and K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2176 (1981).
- 2) E.R. Davidson and W.T. Borden, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4783 (1983)

4. 生田 J. Comput. Chem. **6**, 116 (1985).

生田 J. *Molec. Struct. (Theochem)* in press.

生田 分子構造総合討論会, 60年10月東京.

Table 1. Total energies and relative energies of H⁺(CO)₂ and H⁺(N₂)₂: basis set extension and electron correlation effects.

Conformer ^a	Symmetry constraint	Total energies				Relative energies			
		(1) ^b	(2) ^c	(3) ^d	(4) ^e	(1) ^b	(2) ^c	(3) ^d	(4) ^e
H ⁺ (CO) ₂									
A	D _{∞h}	-225.3445	-225.7144	-226.2860	-226.2860	8.6	4.0	1.5	1.5
B	C _{∞v}	-225.3510	-225.7208	-226.2885	-226.2885	4.4	0.0	0.0	0.0
C	C _{∞v}	-225.3581	-225.7196	-226.2823	-226.2827	0.0	0.8	3.9	3.6
H ⁺ (N ₂) ₂									
D	D _{∞h}	-217.7295	-218.0976	-218.7090 ^f	-218.7091	0.6	0.7	0.0	0.0
E	C _{∞v}	-217.7304	-218.0986	-218.7083	-218.7083	0.0	0.0	0.5	0.5

^aEach conformation refers to the structures shown in Figure 1.

^bEnergies computed at HF/4-31G//HF/4-31G level.

^cEnergies computed at HF/6-31G**//HF/4-31G level.

^dEnergies computed at MP3/6-31G**//HF/4-31G level.

^eEnergies computed at MP3/6-31G**//HF/6-31G** level.

Table 3

Thermochemical informations of the ion-clustering reactions

Reaction	HF ^a	MP3 ^b	ΔC	ΔE _v ^d	ΔE _r ^d	ΔPV ^d	ΔH _{calc} ^e	ΔS _{calc} ^f	ΔG _{calc} ^g
Li ⁺ , CO									
H _{0,1}	-14.6	-17.1	-2.5	1.5	-0.9	0.0	-0.6	-17.1	-23.3
H _{1,2}	-13.9	-16.6	-2.7	1.7	-0.9	-0.6	-0.6	-17.0	-26.1
Li ⁺ , N ₂									
H _{0,1}	-12.2	-13.5	-1.3	1.4	-0.9	0.0	-0.6	-13.6	-23.2
H _{1,2}	-11.7	-13.6	-1.9	1.4	-0.9	-0.6	-0.6	-14.3	-25.2
Be ²⁺ , CO									
H _{0,1}	-93.3	-101.3	-8.0	2.7	-0.9	0.0	-0.6	-100.1	-26.2
H _{1,2}	-77.5	-84.9	-7.4	2.7	-0.9	-0.6	-0.6	-84.3	-30.7
Be ²⁺ , N ₂									
H _{0,1}	-85.3	-89.2	-3.9	2.4	-0.9	0.0	-0.6	-88.3	-26.4
H _{1,2}	-71.4	-75.6	-4.2	2.4	-0.9	-0.6	-0.6	-75.3	-30.3

TABLE 2

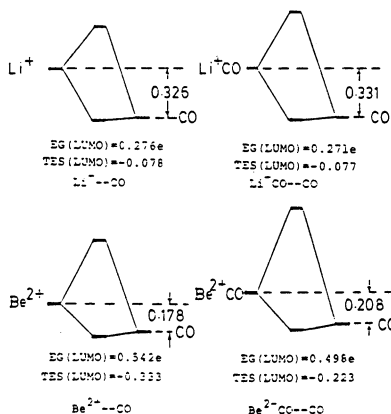
Total energies (in hartree) and relative stabilities (in kcal/mol) in the complexes of Li⁺ and Be²⁺ with two CO molecules

	Total energies (in hartree)			Relative stabilities (in kcal/mol)		
	a(OC-Li-CO)	b(CO-Li-CO)	c(CO-Li-OC)			
Li ⁺ (CO) ₂						
HF/6-31G* ^a	-232.75437(0.0) ^b	-232.75612(-1.1)	-232.75735(-1.9)			
MP3/6-31G* ^c	-233.32533(0.0)	-233.32120(2.6)	-233.31691(5.3)			
Be ²⁺ (CO) ₂						
HF/6-31G* ^a	-239.35552(0.0)	-239.35781(-1.4)	-239.35944(-2.5)			
MP3/6-31G* ^c	-239.94304(0.0)	-239.93026(8.0)	-239.91700(16.3)			

^aHartree-Fock MO with the 6-31G* basis set.

^bRelative energies in the parentheses.

^cThird-order Møller-Plesset perturbation method with the 6-31G* basis set.



分	CCØ施
実	38,376
許	38,380

○G.G.Hall(京大工), 藤本 博(京大工), 岩瀬孝司(京大工), 一石武宏(京大工), 辻永勝弘(京大工), 川村 浩(京大工), 信時英治(京大工), 水上善博(京大工), 水谷禎隆(京大工)

1. 研究目的・内容

本研究は、非経験的分子軌道計算を用いて化学相互作用系の局所的な特性の解析と、溶媒など外的環境が相互作用におよぼす影響に対して理解を深めることを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

化学相互作用系の幾何構造および電子構造の計算は非経験的分子軌道法を用いて行なった。利用したプログラムはGAUSS80S (No.0482), IMSPAC (No.0356), IMSPAK (No.0372)である。化学相互作用に対する溶媒の効果には興味深いものがあるが、その内容はかならずしも明確でない。溶媒和作用を単純化して理論的に取り扱うために点電荷近似を採用し、その応用を試みた。化学的な相互作用は一般に局所的な現象であり、通常の分子軌道計算で求まる軌道をそのまま使ったのでは、その特徴がかならずしも適切に表現できるとはかぎらない。そこで化学相互作用に関与する2個の分子の正準分子軌道に、同時に別々のユニタリー変換を施すことによって2個の分子間で軌道が対をつくり、その軌道対で相互作用を表現する手法を提案しその応用をはかってきた。本課題では、遷移金属錯体が示す触媒作用、分子の構造あるいは置換基が分子の化学反応性におよぼす効果などについて数値解析を行なった。

3. 研究成果

溶媒和に関する理論的計算 — 溶媒効果は化学反応を理解するうえできわめて大きな意味をもつ因子の一つである。溶媒和を表わす分子間相互作用エネルギーは通常の化学結合のエネルギーに比較して小さく、そのポテンシャル面を決定するには多大の計算時間が必要になる。そこで、本研究では、溶媒の効果を簡便に数値評価することを目的として点電荷近似モデルを提案した。まず、溶媒分子の電子密度を非経験的分子軌道計算により求めて、その密度分布を簡単なガウス型の解析関数で近似的に表現した。これに基づいて最小二乗法により最適化した静電ポテンシャルを用いることにより、溶液内での分子の安定性、溶媒分子あるいは溶媒和層が示す効果を簡便に取り込むことができる。

オレフィン二重結合に対する求核的付加反応におけるパラジウム錯体の触媒作用 — オレフィン二重結合に対する求核的付加は起り難い反応である。そこで、エチレンに OH^- あるいは H^- が付加するモデルを採用し、理論計算による解析を行なった。まず、 OH^- 付加について、触媒の存在しない状態でエチレンと攻撃求核剤の間の相互作用を表わす軌道対を求めると、図1(a)のように、エチレンの軌道は反応中心となる炭素上に結合性のローブの成長が遅く、隣接する炭素上から反結合性のローブが大きく張り出して、エチレン炭素と攻撃求核剤との間の結合生成を阻害している様子が示された。新しく生成する炭素-酸素結合を表わす軌道対を占める電子数は2.56(H^- 付加の場合には2.86)と計算され、2よりかなり大きい値であった。これは、エチレンの π 電子と攻撃求核剤の孤立電子対との間に強い反発が働いていることを意味する。そこで、触媒として PdCl_3^- を OH^- (ある

いは H^- が攻撃するエチレン炭素に隣接する炭素に、攻撃試薬に対してトランスの位置に配位させて同様の解析を行なった(b). この場合、反応中心上の結合性ローブが急速に拡大し、同時に隣接炭素上の反結合性ローブが収縮することが示された. 次に、 $PdCl_3^-$ の 1 個の Cl^- を水分子で置きかえると、反応中心上の結合性ローブはいっそう拡大し、隣接炭素上の反結合性ローブはほぼ消滅するという結果を得た(c). OH^- 攻撃の場合、軌道対を占める電子の総数は 2.16 まで減少し、化学結合を作る上で理想的な値である 2 に十分近くなるが、 H^- の場合には OH^- の場合に比較して電子数が顕著に減少せず、 H^- の付加が OH^- の付加に比べておこり難いという結論が得られた. このようにして複雑な計算結果の中から

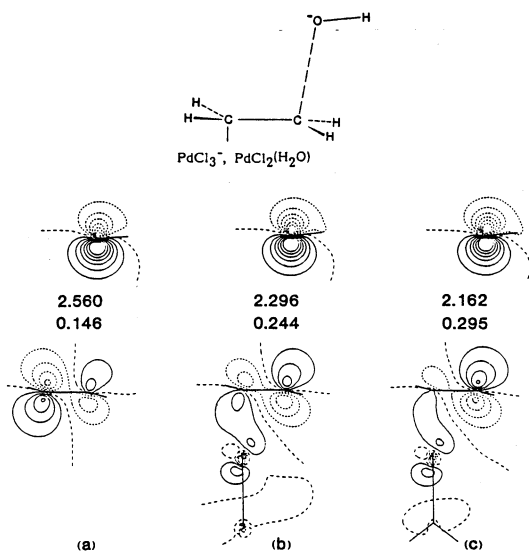


図 1.

から相互作用の局所特性が明快に把握できることを明らかにした.

分子の構造および置換基と化学反応性 — 化学相互作用が局所的な現象であるという観点にたち、分子の中であるきまった構造単位の実反応性が、周辺の構造あるいは置換基の有無、種類によってどのように変化するかを考察した. 芳香族環に対する求電子的置換を例にとると、攻撃試薬との相互作用に關与する軌道は 6 員環全体にひろがらず、反応中心と隣接炭素上に局在化した軌道である. この軌道は分子が異なってもほとんどその形を変えないが、その電子供与能は周辺構造や置換基の位置、種類によって敏感に変化する. 例えば、Hammett の σ 値に対して置換ベンゼンの電子供与能、電子受容能を無置換ベンゼンを基準にしてプロットすると、図 2 のようになる. m-, p-置換を通じて相関はきわめて良好であり、経験的なパラメーターのもつ意味を理論的に明らかにできるとともに、それらが理論計算で容易に評価、予測できることを、他の反応についても示した.

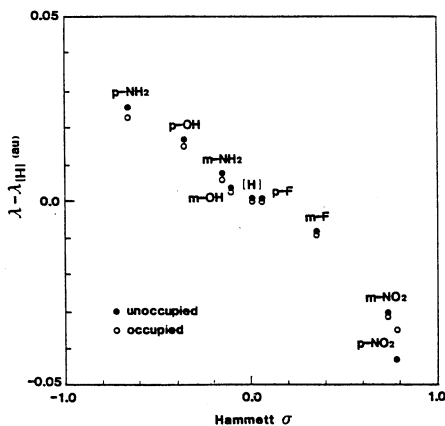


図 2.

4. 発表・出版実績または予定

Hall, 辻永, *Theor. Chim. Acta*, 印刷中

藤本, 山崎, 水谷, 古賀, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6157-6161 (1985).

藤本, 山崎, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 578-581 (1986).

藤本, 水谷, 岩瀬, *J. Phys. Chem.*, 印刷中

分	CC1	施
実	32,032	
許	34,200	

光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大業) ○津田 穰、笈川節子、中島充雄

1. 研究目的・内容

本課題では、*ab initio* MO法を用いて、光及び電子線等の照射により生起する分子の励起状態の反応性を解明することを行っているが、ここ数年、低温非平衡プラズマ中で発生する高濃度の種々の不安定化学種(ラジカル、カチオン等)の相互作用による反応の機構を研究している。これにより本年度は、a) $\text{CH}_4\text{-H}_2$ プラズマ中でのダイヤモンド薄膜生成機構、b) SiH_4 プラズマ中での一電子衝突による SiH^* 生成機構が明らかとなったので報告する。

2、3. 研究方法・研究成果

a) $\text{CH}_4\text{-H}_2$ プラズマ中でのダイヤモンドエピタキシャル成長機構¹⁾

メタンを数%しか含まない $\text{CH}_4\text{-H}_2$ プラズマ中では、メタンの分解によって生成したラジカルやイオンが気相中で H_2 以外と反応する確率は小さく、おそらくそのまま固体表面と反応すると考えられるから、研究対象となる反応種は CH_4^+ 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ 、 C^+ 、 H^+ とそのラジカル種ならびに CH_5^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ などに絞られる。しかし、これらの反応種が、単に乱雑にダイヤモンド表面上に附着しただけでは、枝わかれしたポリエチレンやアモルファス炭素を生じるだけである。ダイヤモンド構造を必然的に導く反応は、決して時間のかかる逐次的な反応ではなく、極めて短時間に事実上一段階でダイヤモンド構造を与える反応でなければならないと考えられる。

$\text{CH}_4\text{-H}_2$ プラズマ中ではダイヤモンドの結晶成長面は初め -C-H であり、そこに種々の反応種が到達する。ラジカル種により起こる反応は、ほとんど水素引抜き反応であり、引き抜かれたあとに残った *dangling bond* にはラジカルの再結合が最も起こりやすく、低温プラズマ中でメチルラジカルの生成確率が大きいことを考え合せると、結晶面は -C-CH_3 に覆われてくる可能性が大きい。このメチル基に対し、さらに、種々の反応種が反応するとき、ラジカル種からでは、無定形の架橋ポリエチレンが生成すると考えるのが自然である。カチオン種が反応した場合、ダイヤモンド構造を導く C-C 結合が実現するかを検討するため、カチオン種としてメチルカチオンを選び、表面のメチル基と反応して、 C-C 結合が生成する過程を考えた。

計算は、ダイヤモンド結晶成長が(111)面で起こるときのモデル化合物 1,3,5-トリメチルシクロヘキサノールとメチルカチオンとの最小エネルギー経路IRCを求めることにより行なった。反応分子系が大きく *minimal basis set* を用いても *ab initio* 計算は不可能であったので、エネルギー計算には半経験的MO法であるMINDO/3法を用いた。

その結果、メチルカチオンがモデル化合物の隣接する三つのメチル基のうちの一つに接近すると、1. メチル基の C-H 結合とカチオンによるプロトンブリッジができる。2. ブリッジ上の水素が転位を起こし、 C-C 結合が生成する。3. 水素分子が解離すると同時に協奏的に次のメチル基とプロトンブリッジを作る。以上の3ステップを三回繰り返すことにより、三つのメチル基をひとまとめにする反応が自発的に起こることがわかった。反応は、大きな発熱反応で、最終的に126Kcal/molも安定化し、活性化エネルギーは反応初期に6Kcal/molほど与えれば良いことがわかった。この程度のエネルギーは低温プラズマ中では容易に得られるので、ダイヤモンド結晶成長反応は低温プラズマ中で非常に実現性の高い反応である。まとめると、ダイヤモンド結晶成長機構は以下のように進行する。まず、(111)面がメチル基に覆われ、隣接する三つのメチル基が一ヶのメチルカチオンにより自発的に結合する。同様の反応が他の所でも起こる。この反応が繰返されて、(111)面がエピタキシャル成長する。

b) SiH_4 分解の反応素過程——特に SiH 発光種の生成機構について²⁾

SiH_4 プラズマの発光スペクトルを観測すると、 SiH 、 SiH^+ 、 H_2 および H からの線スペクトルがあらわれることが知られており、その同定もほぼ済んでいる。このうち3eV付近の発光は Si

図1. $\text{SiH}_4 \rightarrow {}^2\text{SiH} + 2\text{H} + \text{H}_2$ 生成の反応機構

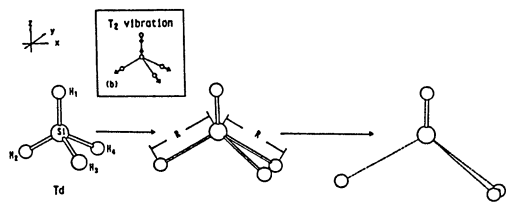
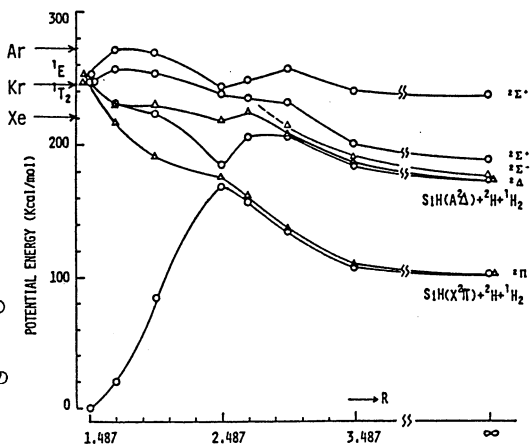


図2. $\text{SiH}_4 \rightarrow {}^2\text{SiH} + 2\text{H} + \text{H}_2$ 生成機構(図1)のポテンシャルエネルギー-超曲面



Hの $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ 遷移によるものとされており、 SiH_4 からの他のSiを含む分解生成種である SiH_3 、 SiH_2 からの発光が見られないだけに、この $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の発光は $a\text{-Si:H}$ 薄膜生成に関連して SiH_4 プラズマの性質を説明するための最も重要なプローブ(探針)となっている。このため、多くの研究が $A^2\Delta \text{SiH}^*$ に関してなされ、 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ は SiH_4 分子が電子と一回衝突した結果生成した発生種であるという結果が得られた。

$A^2\Delta \text{SiH}^*$ からの発光は、プラズマCVDの場合と同様に光CVDでも観測される。Arの共鳴線(11.83および11.62eV)あるいはKr共鳴線(10.64および10.03eV)を SiH_4 気体に照射すると、 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の発光が観測できる。しかし、Xe共鳴線(9.57および8.44eV)では $a\text{-Si:H}$ の薄膜が生成するにもかかわらず、 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の発光は観測されない。このことから、励起一重項状態の SiH_4 から発光種 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ が生成するエネルギーしきい値は10eV付近にあることがわかる。これらの $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の発光についてのプラズマCVDと光CVDの実験結果は、 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ が低い励起一重項状態から生成することを示している。

以前の理論的研究によれば、最低励起一重項状態の SiH_4^* は、基底状態の SiH_4 と同様に、 $\text{SiH}_2 + \text{H}_2$ に分解する。しかし、発光種 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ が、どの励起一重項状態からどのような素過程を経て生成するかについては、まだ何も知られていないので、*ab initio* MO-CI計算により、これらの問題を説明することを試みた。Basis setは3-21Gを用い、ポテンシャルエネルギー-超曲面の計算は原子価電子についてのすべての電子励起関数の一次結合を用いたvalence full CI法によった。プログラムはGAMESSを用いた。仮定した反応機構を図1に示す。この反応機構は基準振動 T_2 振動を修飾したものであり、図のRの値が1.487Åから3.487Åに伸長する変化に比例して、 SiH ラジカルを形成する結合は1.487Åから1.541Åへ、 H_2 を形成する2つのH原子間距離は2.4277Åから0.7349Åへと変化するものとした。これらの変化の間のいくつかの化学構造に関して、*ab initio* MO-CI計算を行って、図2にプロットした。その結果、最低励起一重項状態(T_2)と第2励起一重項状態(E)から一段階で SiH^* 発光種が生成する反応素過程が存在し、それらが二重縮重した発光種 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の形成に収れんすることを見いだした。また、最低励起一重項状態(T_2)からは非発光種 $X^2\Pi \text{SiH}$ を生成する反応素過程が別に存在することもわかった(図2)。 SiH^* を形成する反応機構としては、この他に種々考えられるが、図1のような仮想的な経路を通る反応素過程によっても $A^2\Delta \text{SiH}^*$ が形成されることがわかれば、実際にはもっと有利な反応経路が存在するはずであるから、発光種 $A^2\Delta \text{SiH}^*$ の生成はこの研究によって保証されることになる。

4. 発表、出版実績

- 1) 中島、津田、筈川：分子構造総合討論会 1985年9月 東京、3P14；第34回応用物理春期年会 1986年4月、千葉、2a C-5；J. Am. Chem. Soc., submitted.
- 2) 筈川、津田：分子構造総合討論会 1985年9月 東京、2D13；第3回プラズマプロセッシング研究会、1986年1月、桐生；J. Chem. Phys., submitted.

分 CC2 施
 実 111849
 許 112480

分子の電子状態と化学反応の理論的研究

Theoretical Studies on Molecular Electronic Structure and Chemical Reaction

(京大工) ○中辻 博, 米沢 貞次郎, 波田 雅彦, 北尾 修, 畑 譲, 松崎 洋市

1. 研究目的と内容

本課題では、主に、次の2点について研究を行った。

(1) 励起分子のスペクトロスコピーと化学反応

励起分子は基底状態の分子に比べて複雑かつ多様な挙動を示し、その化学は極めて興味深いものがある。我々は、主に、クラスター展開法の理論を発展させることによって、励起状態のポテンシャル曲面、化学反応について研究する。また、イオンのShake upスペクトルや、大きな分子の励起状態とスペクトル、無ふく射遷移などに関しても、実験家からの要請も強く、計算によって明かにしたい。クラスター展開法では、計算の精度を損なうことなく、その次元を比較的低くおさえられるので、これらの研究に適している。

(2) 有機金属化合物・無機化合物・金属クラスター錯体の電子状態とその物性、反応性に関する研究

金属を核とする分子は、主としてそのd電子の役割によって、多様な化学を発現する。本テーマのもとに、我々は金属クラスターへの分子の吸着と解離、それに引き続く化学反応を触媒作用のモデルとして研究する。さらに、これらの分子のNMRは、特にd電子の本性を説明するうえで有用な物性であり、その理論計算によって、電子状態を説明するとともに、実験化学者に有用なモデルを提供する。本報告では、これらの研究のうち、パラジウムの触媒作用における電子的過程を説明する目的で行った理論計算の結果を

のべる。昨年度のPdクラスター上でのH₂の解離吸着反応につづいて、この水素によるアセチレンの水素化反応を研究した。反応の径路としては、いわゆるEley-Ridealモードによる反応と、Langmuir-Hinshelwoodモードによる反応について研究した。このような研究の展開によって、触媒反応における分子設計に指針を与える事が目的である。

2. 研究方法・計算方法

(1) ライブラリー・プログラム

GAMESSを、主にMC-SCF部分について、当研究で改良を加え、これを用いた。

(2) 計算はCAS (complete-active space) MC-SCF法により行い、反応に関与する軌道の電子相関を考慮した。SCF空間はそれぞれの系で適宜に決定した。基底関数はPdには(3S3P3D)/[3S3P2D]を用い、Kr-COREは相対論的效果を含む有効核ポテンシャルで置換えた。Hには(4S)/[2S]を用い、Cには4-31Gを用いた。一部の計算ではHとCの基底関数にそれらの微分形の基底を加えた。これは核に働く力についてHellmann-Feynman定理が十分成立するようにするためである。

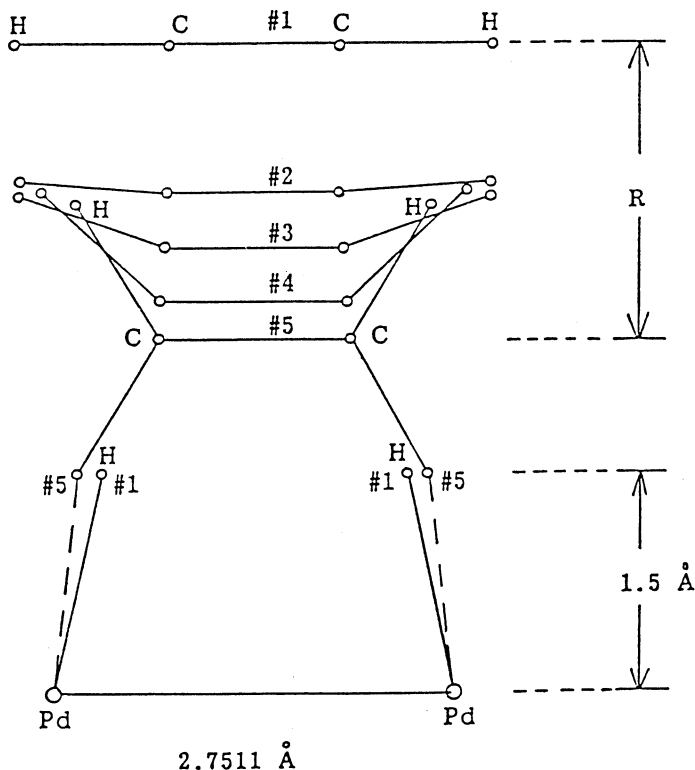


図1. Eley-Ridealモードによるアセチレンの水素化反応のために設定した反応径路

3. 研究成果

3-1. Eley-Ridealモード

図1に本研究で用いた反応径路を示す。アセチレンは図のようにside-onを保って水素分子に近づくことと仮定した。Pd₂-H₂の構造は以前にSAC法により得た値を用いた。アセチレンの構造は図中のR=0でエチレンの構造に漸次変化するようにした。変化の開数形はパラジウム上で水素分子が吸着するときのH-H距離の変化と同じ形であると仮定した。この反応径路に沿ったエネルギー図を図2に示す。Pd₂がない場合の水素化反応のポテンシャル曲線と、図1と同じ径路で単にPd₂が存在しない場合の水素化反応のポテンシャル曲線を合せて示す。Pd₂が存在する場合、反応のポテンシャル障壁は解離系(図2右端)から見て約36kcal/molである。生成したエチレンは自動的にPd₂から離れる。これはPd₂と生成したエチレンが同一平面上であり解離系より25kcal/mol不安定であることによる。それゆえPd₂は再生しこのERモードの反応サイクルを繰り返すことができる。これはPd₂がこの水素化反応に“触媒”として作用することを示している。この反応サイクルのエネルギー障壁32kcal/molはPd₂が存在しない場合の138kcal/molと比べて十分小さい。C₂H₂+H₂(2.1Å)からの反応のエネルギー障壁は46kcal/molである。これはPd存在下で、C₂H₂+H₂+Pd₂から見たエネルギー障壁44kcal/molと大差ない。しかし水素分子が2.1Åまで伸びるのに86kcal/mol必要である。Pdの触媒としての役割の第一は水素を解離させることであることがわかる。さらに水素化の段階でのポテンシャル障壁の高さはPd₂が存在する方が少し小さい。Pd-H結合が存在するにもかかわらずPd₂上の水素は気相中で本質的には解離した状態の原子状水素より高い反応性を持っている。このことはPdの触媒作用の第二の役割であろう。

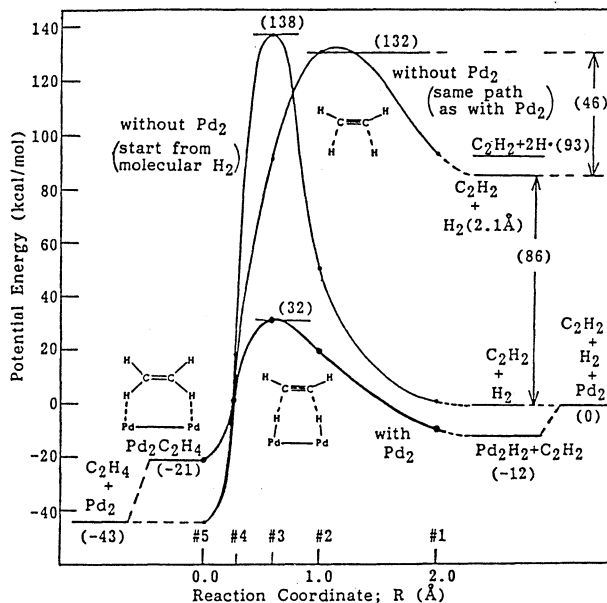


図2. Eley-RidealモードでのPd₂上で起るアセチレンの水素化反応のポテンシャル図。カッコ内の数字はエネルギー (kcal/mol)

3-2. Langmuir-Hinshelwood機構

この反応機構では、パラジウムに吸着した水素とアセチレンが反応するが、理論的に見てこのモードはERモードに比べてかなり多くの自由度を持つ。この表面反応のモデル系を作るために過去の実験結果や理論的な研究による情報を利用して、必要最低限の自由度を選択した。水素原子はパラジウム上ではhollow-siteが最安定位置である。これは実験による報告とも一致する。またbridge-siteはそれより10kcal/mol程度不安定である。アセチレンのパラジウム上での形状は表面の種類や温度に依存し複雑であるが、OzinやGoddardらの実験、理論的研究によると、Ni-エチレン系でエチレンはひとつのNi原子と相互作用しcomplexを作る。またアセチレンを水素が攻撃するモードはよく知られていないが、実験的にはオレフィンの水素化で水素は金属表面から、分子の金属表面側を攻撃すると言われている。

このような情報から我々は2つのモデル反応を設定した。図3にこのモデル反応系の初期状態を示す。

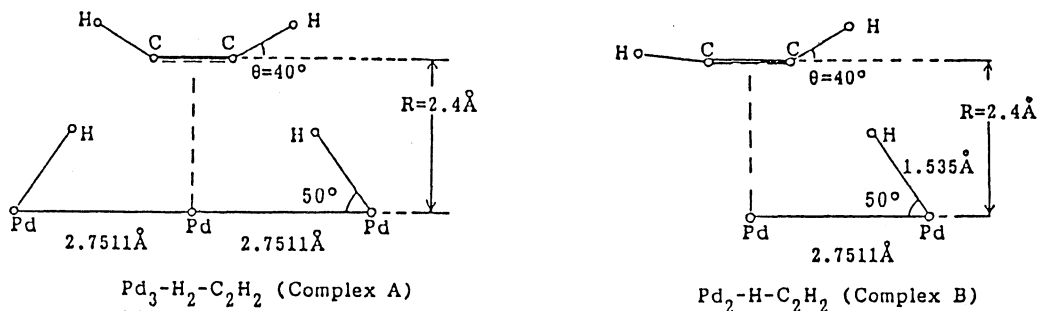


図3. Langmuir-Hinshelwood機構による表面反応のためのモデル系。

図の左側と右側をそれぞれ, complex-A, Bと呼ぶことにする。complex-B はビニルラジカルを経由する反応のモデルである。Pd-Pd距離やPd-H距離は実験値を用い, 他は適当な部分系を用いて最適化した。特にアセチレンのCCH角度は系の安定性に重要であった。パラジウム上に水素がない場合, CCH角度は6度であり, 水素が図の位置に来るとCCH角度は40度となる。この構造変化による安定化エネルギーは36kcal/molである。

図4, 5はそれぞれLH機構でA, Bが図3の構造(#1)からエチレンに, またはビニルラジカルを経由してエチレンになる場合のエネルギー図である。それぞれの図にPdが存在しない場合のエネルギーも示している。図4で反応のエネルギー障壁は28kcal/molである。ERモードと同様に生成したエチレンはPd3から自動的に脱離して, Pd3は再び反応サイクルに戻ることができる。図5のcomplex-Bで, ビニルラジカルを経由するとエネルギー障壁は更に低下し約7kcal/molとなる。この系は中間体であるビニルラジカルを安定化させるとと思われる左側のPdが存在しないにもかかわらず, 十分円滑に水素化反応が起ることが示された。

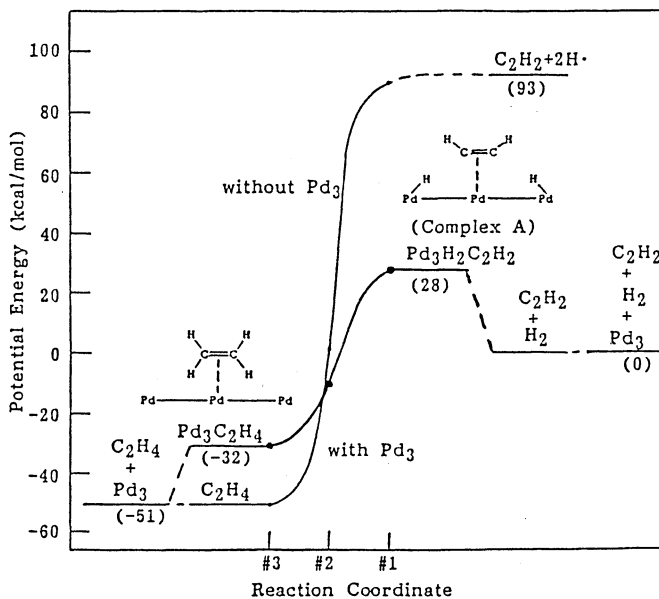


図4. モデルcomplexAによる水素化反応のエネルギー図。カッコ内の数字は相対的なエネルギーをkcal/molで示している。

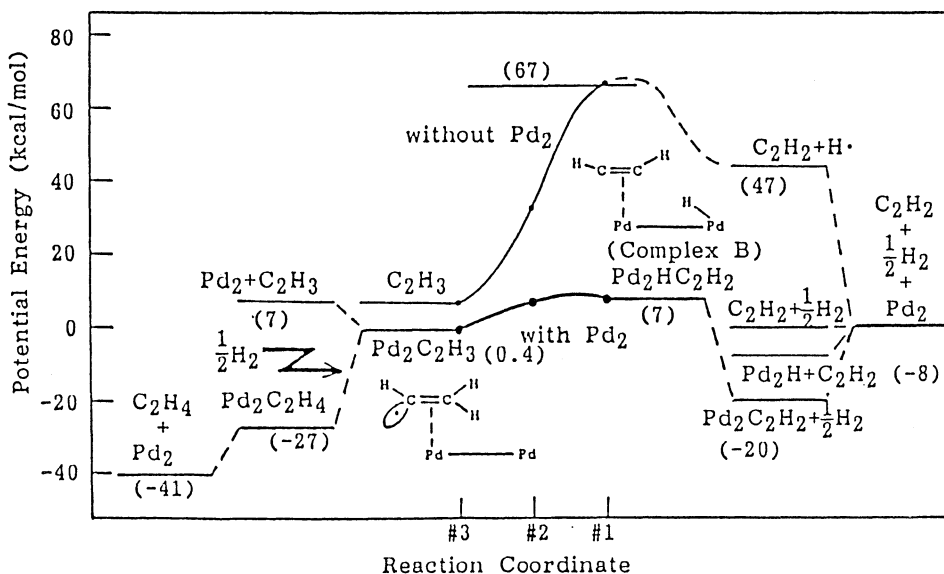


図5. モデルcomplex Bによる水素化反応のエネルギー図。カッコ内の数字は相対的なエネルギーをkcal/molで示している。

3-3. 結論

本研究によって、小さなパラジウムクラスターが水素化反応に対する触媒活性を持つことが示された。この反応は2段階である。一つは水素分子の解離吸着であり、エネルギー的にはこの段階が重要である。Pdの存在により水素分子は極めて容易に解離状態となる。もう一つはアセチレンの水素化の段階である。パラジウム上の解離水素の高い反応性は第2の水素化段階でのPdの触媒作用であると考えられ重要である。

本研究でとった方法は、表面の局所的な性質が現象の本質である場合必ず有効である。それゆえ本研究は、単に金属表面の触媒作用の研究のみでなく、半導体や電極表面における界面現象の解明にも、理論的な研究方法が有効であることを示唆し、また高い精度の理論計算がこの分野での実際的な研究の一手段となることを具体的に示したといえる。

4. 発表・出版実績

1. 中辻, 牛尾, 米沢, Can. J. Chem., **63**, 1857 (1985).
2. 中辻, 北尾, 米沢, J. Chem. Phys., **83**, 723 (1985).
3. 中辻, J. Chem. Phys., **83**, 713 (1985).
4. 北尾, 中辻, Proc. Indian Acad. Sci., **96**, 155 (1986).
5. 中辻, 波田, J. Am. Chem. Soc., **107**, 8264 (1985).
6. 中辻, 波田, "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry", Ed. by A. Veillard, NATO-ASI Series, Reidel, 1986.

分	CC7 施
実	67,056
許	68,020

表面および不純物系の電子状態

Electronic structures of surfaces and impurity systems

° 浅田寿生, 星野敏春, 茅徳強, 中島伸治, 長谷隆 (静岡大学工業短期大学部)

A. 局在軌道法による非周期系の電子状態の計算 (星野, 茅, 浅田)

1. 研究目的, 内容

不純物系, 表面, 非晶質などの非周期系や分子系の電子状態の研究においては, LCAO法がほぼ唯一の現実的な方法であるが, そので用いる基底関数としては, 自由原子の波動関数と比較して, より収縮したものを採用すれば, minimalな基底組でも良い基底組になり得る事が知られており, その収縮の度合いはこれまで経験的に探されて来た. 我々は, Adams-Gilbert-Anderson 流の局在軌道理論によって, この収縮した軌道-局在軌道 (localized orbital, LO) を非経験的に求める有効な方法を提案して来た. その際, ある site に中心をもつ LO は, その site の原子波動関数 (AO) のみで展開した. (single site-approximation, SSA) この SSA-LO minimal 基底組を, 簡単な分子 (H_2^+ , C_2 等) に適用した結果, ポイント長, 全エネルギー等において系をかなり精度よく記述する事が出来る事を示したが, 又, 同時に, この近似の限界もある (たとえば H_2^+ における virial ratio は厳密値 2.00 に対して 2.09) 事も判明した. この基底組の不完全性は (微々ではあるが), たとえば Hellmann-Feynman Force を扱う様な場合, 敏感に誤差に反映される場合もあると考えられる.

本研究の目的は, LO を用いて非周期系や分子系の電子状態を研究する事にあるが, 具体的には, 以下をその内容とする.

- (1) SSA-LO の改良: cluster-LO への発展
- (2) SSA-LO を固体に適用し, その振舞いを調べる事
- (3) 実際の系への LO の適用
 - (a) マイクロクラスタ (〜数10原子) の原子配置の安定化機構の解明
 - (b) 半導体不純物系の電子構造

2. 研究方法, 計算方法

AO はかうす型解析関数を用いて展開する. 内殻電子は, Norm-conserving pseudopotential (NCP) を用いる事によってその扱いの困難を除去した. exchange-correlation potential は局所密度近似 (LDA) で取り扱う. Cepsey-Adler のパウリ X- γ -1 に基づいた. Self-consistent を解と求めるために, 各 self-consistency iteration に total charge の atomic charge からのずれを平面波で展開した. exchange-correlation potential も同様に平面波で展開した. 具体的には, fast Fourier transformation のアルゴリズムを利用した. 原子配置は Hellmann-Feynman force により決まる. 不純物系に対しては, add-space idea により系の Green 関数を計算する.

3. 研究成果

(1) SSA-LOの改良: cluster-LO

これとは、2原子分子では、隣接原子の効果があるものの取り込んだLOは必然的に球対称からずれる。この効果は、SSAで適用に用いる基底を増やすと、隣接原子上の原子波動関数も展開の基底に動員すればより効率よく取り込めるようになる。このようにして得られた Cluster-LO は H_2^+ の場合について、

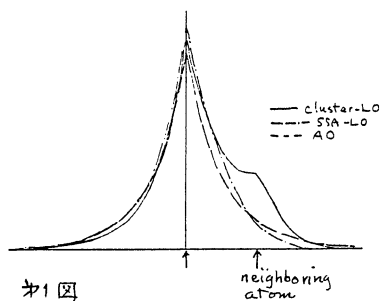


図1 H_2^+ におけるLO

図1に示す。同様にAOからのSSA-LOの変化、Cluster-LOに見られる隣接原子上での bump が混入する。Virial ratio は SSA-LOにおける2.09 から Cluster-LOでは2.01へ改善された。C₂分子については2.05が2.02に改善された。波動関数は改善する上で Cluster-LOが有効である事がわかった。

(2) SSA-LOによる固体のバンド計算: ダイヤモンド

左図は、LCLO (linear combination of localized orbitals) 法によるダイヤモンドのバンド構造の計算例である。CL₁₂は Chelikowsky and Louie によるもの (Phys. Rev. B **29** 3470 (1984)) で1原子あたりGTOを12個道び度分展開したもので、実数は1原子あたり4個のLOを用いたものである。用いた総ポテンシャルはCLのものと同じである。これにより見れば (a) LOは valence band はよく記述する。 (b) より高次の基底の必要とされる conduction band では LO の収縮性が示した短所と互る。これはAOの方がよい基底を構成する。

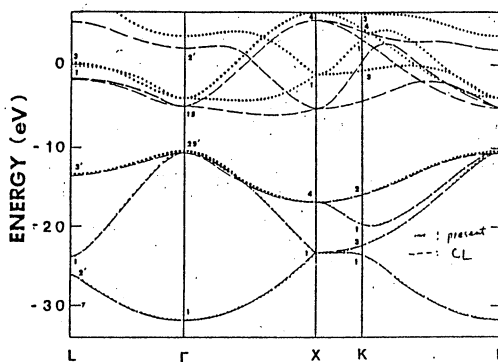


図2 ダイヤモンドのバンド構造

(3) マイクロクラスター、半導体不純物系へのLOの適用

また初期段階ではあるが、マイクロクラスターの計算では、C_nとS_nではσ-bondとπ-bondのエネルギー準位の順序が異なり、C_nクラスターでは直線状に並んだ方がπ-bondのエネルギー利得が大きいことがわかった。これから実際の系への適用は進行中である。

4. 発表, 出版実績または予定

- (1) 浅田, 星野, 寺倉: 日本物理学会 2aF11, 1985年10月 (2) 星野, 浅田, 寺倉: 日本物理学会 2aF12 1985年10月 (3) T. Asada, T. Hoshino, M. Katuoka: J. Phys. F: Met. Phys. **15** (1985) 1497
- (4) T. Asada, T. Hoshino, K. Terakura: Phys. Rev. B. 投稿予定 (5) T. Hoshino, T. Asada, K. Terakura: submitted to 18th Int. Conf. on Physics of Semiconductors

B. 光学における位相回復問題について (中島)

昨年度発表した対数ヒルベルト変換による二次元位相回復法をさらに次元の物体に適用するための改良法と E. Fienup や M. Krukowski の方法と比較し、従来方法では解が不安定な場合でも本方法では安定な解が得られることを示した。

- 出版業績 (1) N. Nakajima and T. Asakura: OPTICA ACTA **32** 647 (85)
- (2) N. Nakajima and T. Asakura: J. Phys. D: Appl. Physics in print

分	CDØ	花
実	62,496	
許	89,300	

非電解質水溶液の計算機実験

COMPUTER EXPERIMENTS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES

○中西浩一郎・東原秀和(京大工), 石川矯(東京都立大工), 飯田雅康(奈良女子大), 足達義則(名工大情報処理教育センター), 藤原一朗(大阪産業大教養)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は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って、水溶液中の疎水性水および疎水性相互作用の本質を分子レベルで解明することにある。これまでに、無極性分子の無限希釈水溶液、メタノール-t-ブチルアルコール(TBA), 尿素およびプリン希薄水溶液に関するモンテ・カルロ(MC)計算又は定温分子動力学(MD)計算を行った。60年度には、これらの成果を基礎として、TBA又は尿素のやや濃厚な水溶液およびプリン希薄水溶液にかんするMD計算とその結果の解析を行った。この他、フロロアルコール+水の分子対ポテンシャルのMO計算にもとづく決定も行った。尚、関連した計算として、Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルで相互作用する分子の混合流体についての若干の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

本研究はLJモデルを除き、複雑な異方向性の分子間相互作用を有する分子を取り扱うので計算方法は大別して次の三つとなる。

- (1) 分子のgeometryのエネルギー勾配法による決定、水素結合性二量体supermoleculeのMO計算、MOデータの非線形最小自乗法による分子対ポテンシャルの決定。
- (2) 非球対称ポテンシャル系のMC計算(Metropolis scheme)
- (3) 球対称および非球対称ポテンシャル系の定温MD法計算

これらの諸計算のうち、エネルギー勾配法、ab initio MO計算は分子研のライブラリープログラムを用いたが、それ以外のプログラムはすべて自作のものである。尚、計算時間の大半は(1)と(3)の部分の計算に使われた。

3. 研究成果

(I) TBA 17 mol% および尿素17 mol% 水溶液の動的水和構造

TBA 水溶液については、すでに0.5 (無限希釈)、3、8 mol%の各濃度で定温MD法計算又はMC計算を行ったが、本年度は新たにTBA 17mol%および尿素17mol%水溶液の計算を行った。計算の詳細はこれまでとほぼ同一である。これ迄の計算結果を総合して、これらの水溶液中の動的水和構造について検討した。KauzmannとEisenbergは水の構造を論じるのに、time scaleの異なる三つの構造、すなわち、I-structure、V-structureおよびD-structureを用いている。それらに相当する情報を計算機実験のデータより求めた。

(1) I-Structure アンサンブルデータより、ある瞬間(時間ステップ)における系内の全分子の配置状態をグラフィックの手法により視覚化しセルを6層に分割して調べた。TBAの場合、溶質はいわゆるsolvent-separated hydrophobic interactionを示し、水分子がTBAに強固に水和し、溶質分子間に割り込んでいる。更に若干離れた所でcavityを形成していることが観察された(図1参照)。一方、尿素では、溶質の自己会合もみられるものの、周囲の水の分布状態はむしろ規則的である。

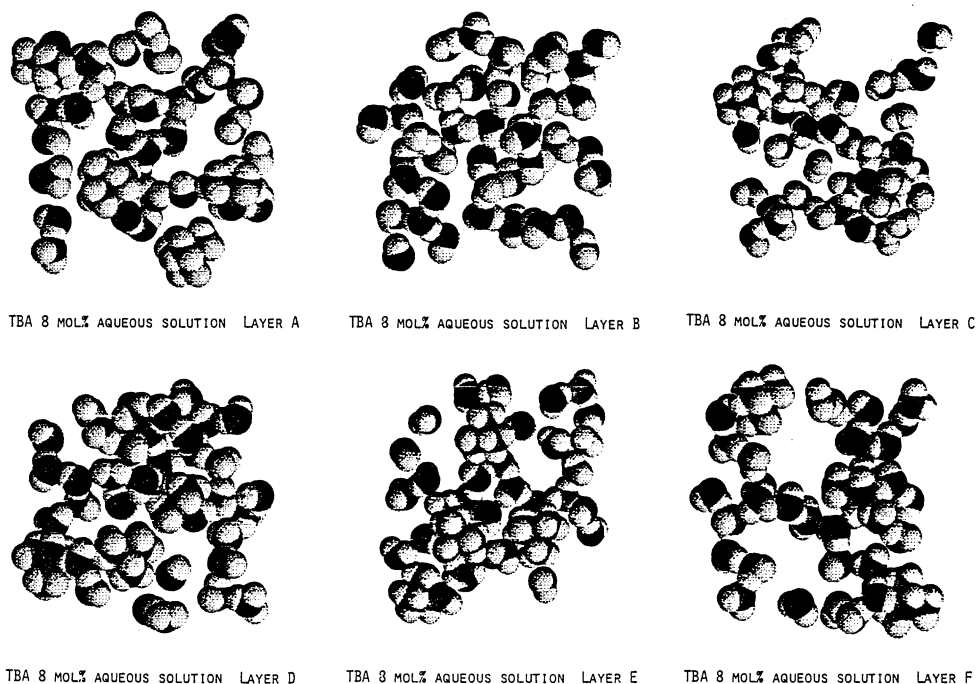


FIG. 1. AN INSTANTANEOUS STRUCTURE IN 8 MOL% AQUEOUS SOLUTION OF TBA

なお、pair interaction distribution functionより、TBA の8 mol%水溶液では水素結合による自己会合は見られず、17mol%になって始めて水素結合が若干認められるようになる。これに対して尿素では自己会合は総て水素結合によっている（図2参照）。

(2) V-Structure これは既に報告した10picoseconds の間のtrajectoryによって表わされる。ここで興味ある観察は、TBA水溶液での水分子のtrajectoryは特に溶質近傍では縮まっているのに対して、尿素水溶液中でのそれは可成拡がっていることである。これは、後者では水の運動は、前者に比べより自由であることを意味しアンサンプルデータから計算したmean square displacementの時間依存性より評価した水の自己拡散係数の差からも傍証される。

(3) D-Structure これは時間平均された平衡構造を表わすので、既に報告したdensity distribution diagramに見られる構造である。しかし、この方法は溶質分子が1個のみの無限希釈溶液の場合にのみ有効である。TBA(Monte Carlo 計算による)と尿素(分子動力学計算による)とでは、ここでも顕著な水和構造の差を示している。

以上に述べた水和構造についての知見は厳密な統計力学的処理にもとづくものではないが、典型的なstructure maker であるといわれるTBA が水溶液中で強固な水和構造を形成し、同時にcavityも増加する傾向を有することを、分子レベルで明らかにしたものと考えられる。

(II) プリン無限希釈水溶液の定温MD計算

この結果の一部は前年度の報告で述べた。その後MDデータについての若干の解析を行ったが、今年度内には完了しなかったため、ここでは報告を省略する。

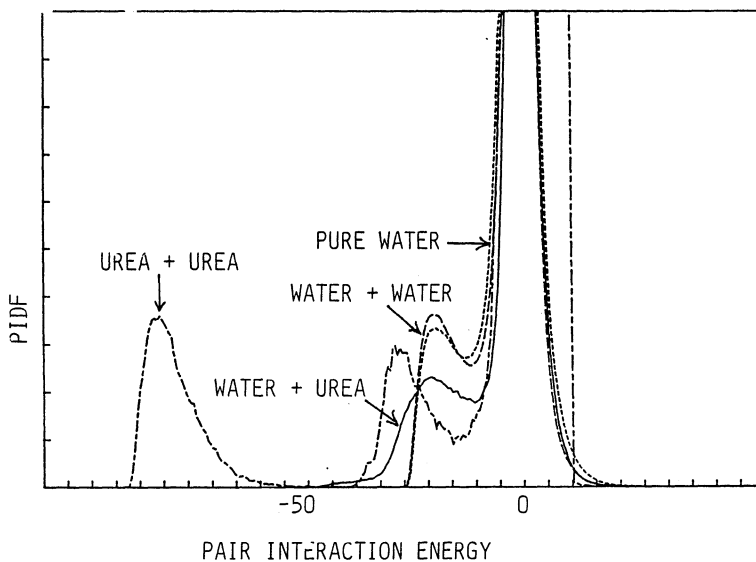


FIG. 2. PAIR INTERACTION DISTRIBUTION FUNCTIONS IN 17 MOL% AQUEOUS SOLUTIONS: (A) UREA

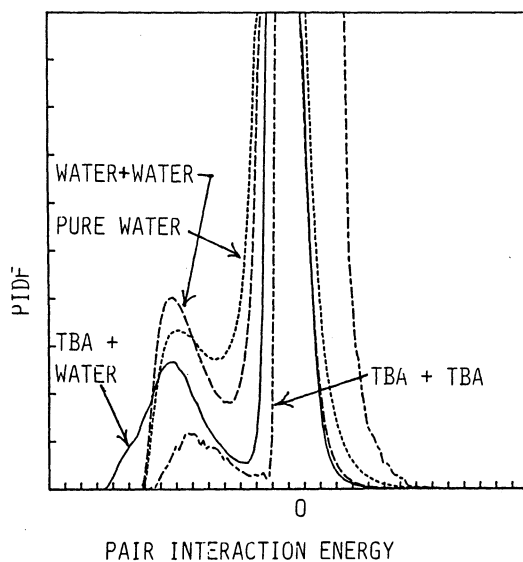


FIG. 2. PAIR INTERACTION DISTRIBUTION FUNCTIONS IN 17 MOL% AQUEOUS SOLUTIONS: (B) TBA

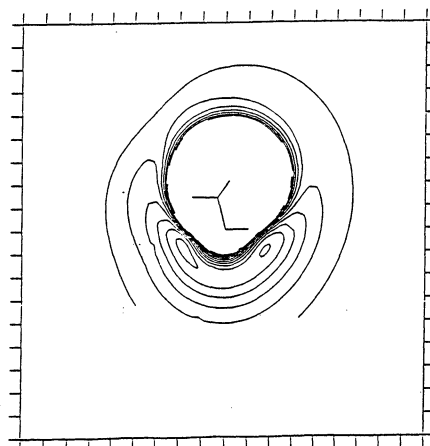


FIG. 4. ISOENERGY CONTOUR MAP FOR THE POTENTIAL ENERGY FUNCTION BETWEEN 2-PROPANOL + WATER (ON THE PLANE 2 Å APART FROM THE MOLECULAR PLANE C-O-H OF 2-PROPANOL)

(III) フルオロアルコール+水系の分子間相互作用エネルギー

1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール (TFIP), 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) は2-プロパノール (IP) のOH基の両側にあるメチル基の一方または両方が-CF₃基でおきかわったフルオロアルコールであるが, 意外にも, TFIPよりHFIPの方が水によく溶解し, 水との混合熱も前者が殆ど吸熱後者が全組成領域にわたって発熱である. このようなハロアルコール類水溶液に共通の特異性を分子レベルで解明するための一手段として計算機実験を適用するため, まず上記三つのアルコールの水との相互作用について検討した.

計算方法

TFIP, HFIPおよびIPのエネルギー最小構造をエネルギー勾配法(GAUSSIAN80, STO-3G, HF近似)を用いて決定した. また, -OH基の内部回転のエネルギーバリアーについても検討した. さらに, 三者のsupermoleculeについておのおの凡そ900個のdimer構造に対する分子間相互作用エネルギーを求め, 適当なモデルポテンシャルのパラメータの最適化計算をおこなった.

結果

1) 最適構造 エネルギー勾配法によって得られた三つのアルコールの分子構造を図3に示す.

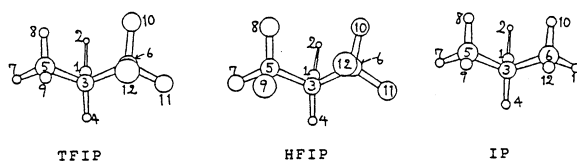


FIG. 3. MOLECULAR STRUCTURE OF FLUOROALCOHOLS AND 2-PROPANOL AS DETERMINED BY THE ENERGY GRADIENT METHOD

2) TFIPにおける分子内回転 最も大きいと予想される水酸基の回転について検討した. エネルギーの最小値は 180° (原子4-3-1-2のなす二面角)付近にあり, 60° と -60° にも極小が現れる. 回転障壁は凡そ 13kJ/mol であることがわかった. Gross atomic populationについてみると, 水酸基の水素原子は回転によって電荷は殆ど変わらないのに対して, 4の水素原子が回転の影響を強く受けて 180° 付近で, より正電荷を帯びている.

3) 分子間相互作用エネルギー 最小エネルギーを与えるTFIP+水の相対配置として, linear, cyclic, bifurcated構造が考えられるけれども, linearより振れた配置が -34.55kJ/mol という最小値を与えている.

4) ポテンシャルエネルギー面 上記の相互作用エネルギー値を用いて, ポテンシャルエネルギー面の決定を試みた. モデルとしてはアルコール中の各原子は一つの相互作用点とし(ただし, メチル基は一点とする), 水についてはMCYモデルに準じた. ポテンシャルは通常の1-3-6-12型を仮定し, パラメータの最適化はHooke-Jeeves法によって行なった. 得られたポテンシャル面の詳細な解析は61年度に持ち越したが, 等エネルギー線図の一例を図4に示す.

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 田中秀樹, 中西浩一郎, 東原秀和, J. Chem. Phys. 82, 5184(1985).
- 2) 衣川健一, 中西浩一郎, 日本化学会年会, 1986, 京都

分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および構造の研究

分	CDI 施
実	10.124
計	15.960

Transport Phenomena and Structure of Molten Salts Studied by Molecular Dynamics Simulation

○岡田 勲(東工大総合理工), 高木隆三(東工大原子炉研), 中崎潤子(東工大総合理工), 遠藤 聡(東工大総合理工), 松井宏祐(東工大総合理工), A. K. Adya(東工大原子炉研)

1. 研究目的・内容

熔融混合塩として最も代表的なLiCl-KClの共融混合塩(LiCl:KCl=58.5:41.5 mol%) においてLi⁺の内部移動度はK⁺のそれよりも小さく、いわゆるChemla効果が起こることを先に実験で見出した。その内部移動度の比 b_{Li}/b_K は温度が上昇するにつれて減少すること、また移動度の同位体効果は温度が上昇するにつれてやや上昇することなども見出してきた。我々は移動度が分子動力学シミュレーション(MD)で求められる近隣易イオンと陰イオンの離れる速さ self-exchange velocity (SEV) と密接な関係があることをすでに見出しているので、この系についてSEVを求めこれらの現象がSEVで再現できるかどうかを確認し、微視的見地から解明することを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

熔融LiCl-KCl混合塩について700K, 950K, 1100KでMDを行った。粒子の数はLi⁺ 126個, K⁺ 90個, Cl⁻ 216個とし、陽イオンの質量はLi, Kともその半数を6.941 また残りの半数を39.098とした。また比較のために純粋なLiClとKClについても950Kと1100KでMDを行った。ペアポテンシャルはBorn-Mayer-Huggins型でNaCl型の結晶に対してTosiとFumiが提出したものを利用した。またSEV, v は次のように定義される。

$$v = (R_2 - \bar{R}_2) / \tau$$

ここで R_2 は異符号イオン間のZ体相関関数(pair correlation function)がZ度目にZを切る距離で、 \bar{R}_2 は R_2 以内にある組の平均値である。 τ は \bar{R}_2 が R_2 になるまでの時間である。MDのSEV計算のプログラムは我々の作成したプログラムを用いた。

3. 研究成果

SEVを求めると表1のようになる。これから分かるように混合塩では700KではK⁺とLi⁺のSEVは同じくらいであるが、更に高温になるとK⁺の方がLi⁺より大きくなり、SEVにもChemla効果が現われることが分る。また温度が上昇するにつれて v_{Li}/v_K は小さくなる。これらは数千組の平均であるが、各組の動きを見ると多数組の平均では得られない情報が得られ微視的な解析に役立つ。1100Kにおけるある一つのCl⁻の R_2 内にあるLi⁺及びK⁺のこのCl⁻からの距離の時間変化を図2に示す。図から分かるように R_m (Z体相関関数のオ/極小点)内で移動(

Table 1. Self-exchange velocities of marked cations from their reference Cl⁻ ions. The ratios for two isotopes are given in parentheses. The ratios for Li-7 and K-39 in the mixture are given in brackets.

Salt	Isotope	SEV / m s ⁻¹		
		700 K	950 K	1100 K
LiCl	7		109.3	149.8
	Li		(1.21)	(1.36)
	39		90.3	110.2
(Li, K)Cl (58.3-41.7 mol %)	7	31.0	73.2	104.6
	Li	(1.16)	(1.16)	(1.29)
	39	26.7	63.2	81.3
	7	36.4	103.5	163.5
	K	(1.25)	(1.22)	(1.23)
	39	29.2	85.0	133.0
		[1.06]	[0.861]	[0.786]
KCl	7		92.6	122.5
	K		(1.22)	(1.25)
	39		75.8	98.0

ている Oscillating process (O-process), R_m から離れる Leaving process (L-process) また L-process 後に R_m 以内に戻ってくる Coming-back process (C-process) に分けられる。O-process の長さは Li より K の方が大きいことが分る。これは Li と Cl 間のフロンカが K と Cl 間のフロンカより強いために、Li-Cl より Cl の数密度の小さい混合塩中ではある Cl⁻ 配位している Li⁺ が他の Cl⁻ に移るのがより困難になるためである。これらのことは図 2 に示した 2 つの Cl⁻ 間にある Li⁺ 及び K⁺ の 2 体ポテンシャルの模式図で説明できる。混合塩では Li⁺ の越えるポテンシャル障壁が高いので 2 つの Cl⁻ が近づくまで時間がかかる。これが Chemla 効果が起る主な理由と考えられる。温度が上昇すると 2 つの Cl⁻ 間の平均距離は離れるが、この離れることは Li⁺ の方が K⁺ より不利となることはこの図からも明らかである。 R_2 から R_m までの離れる過程を LI-process とする。この過程における速さをイオンを理想気体として平均の速さの和に対してプロットすると図 3 が得られ、LI-process の速さは温度と質量だけにしか関係せず、2 体ポテンシャルや共存イオンの種類に全く関係しないという興味ある事実が見出された。温度上昇につれて同位体効果が大きくなるのは同位体効果の大きい LI-process の頻度が大きくなるためと考えられる。

4. 発表・出版実績

岡田, Lundén 日本化学会才 51 秋季年会
60 年 10 月 金沢

古橋, 中崎, 岡田, 同上

山口, 岡田, 大瀧, 同上

田村, 山口, 岡田, 大瀧, 同上

山口, 三上, 岡田, 大瀧, 河村,

Mol. Phys. 印刷中

古橋, 中崎, 岡田, Mol. Phys. 投稿中

遠藤, 山口, 岡田, 大瀧, 日化誌 投稿中

岡田, 高木, 日本化学会才 52 春季年会

61 年 4 月 京都

岡田, Z. Naturforsch 投稿中

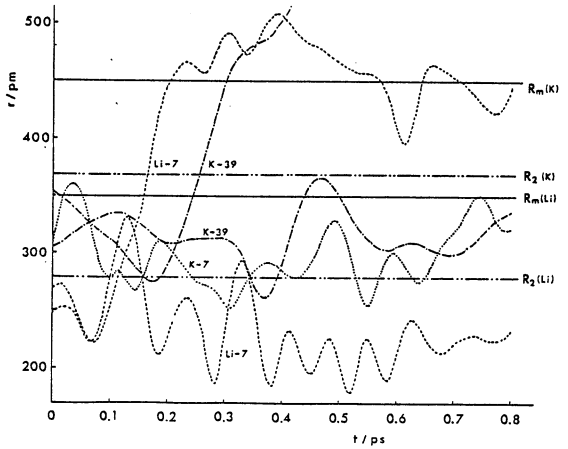


Fig. 1. Time evolution of distances of Li⁺ (two Li-7) and K⁺ (one K-7 and two K-39) ions located within the respective R₂'s at t=0 from an arbitrary Cl⁻ ion. The distances corresponding to R_m for Li-Cl and K-Cl pairs are marked by light solid lines.

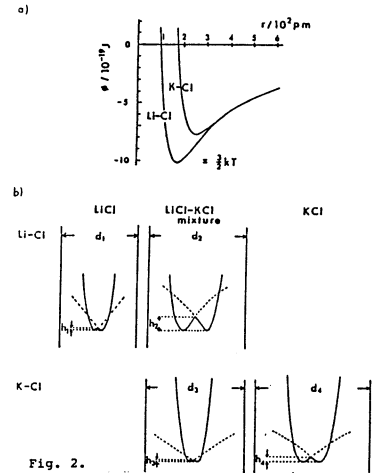


Fig. 2. Schematical representation for the pair potentials for the Li-Cl and K-Cl.

(a) The pair potentials for Li-Cl and K-Cl. The bar indicates the magnitude of the kinetic energy at 1000 K for comparison.

(b) Potential curves of the cations located between two neighbouring Cl⁻ ions in LiCl, KCl and a mixture of (Li, K)Cl.

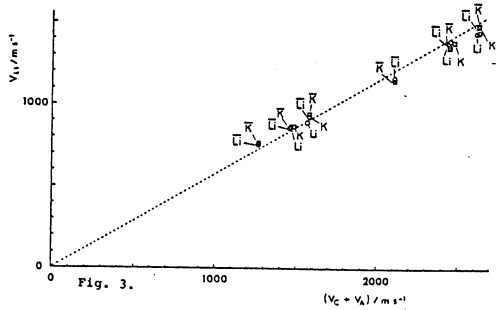


Fig. 3. The speed in the LI-process vs. $(v_c + v_a)$. Chemical symbols with and without the bar refer to the cases for the mixture and the pure salts, respectively.

遷移金属錯体の電子状態，反応性，触媒作用に関するMO研究

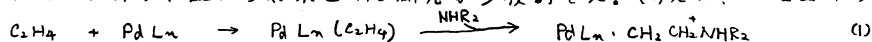
分 CD2 施
実 43,452
計 45,600

An MO Study of Electronic Structure, Reactivity, and Catalytic ability of Transition metal Complexes

○ 柳 茂好，大久保捷敏，丸田勝彦（熊本大工）

1 研究目的・内容：遷移金属錯体は、工業的触媒反応に用いられる他、多くの新しいタイプの有機合成反応の開発に関与し、更には、材料科学的応用の可能性も期待されている事から、多方面に渡り活発に研究されて来ている。触媒反応、有機合成反応における遷移金属錯体の役割りとして、配位による反応基質の活性化、不安定中間体の安定化、金属との相互作用による活性障壁の低下等があげられるが、いずれも、中心金属と反応基質、中間体との相互作用、あるいは構造、電子状態に関する分子レベルでの知見が、上述した遷移金属錯体の作用の理解に必要であると共に、触媒開発、触媒設計に当たって、我々に有力な指針となるものと考えられる。

本研究では、以上の観点から、遷移金属錯体の構造、配位結合性、電子状態、あるいは錯体触媒反応の重要な素反応過程に関する分子軌道研究を行っている。錯体の構造、結合性支配する諸因子、錯体触媒素反応過程における中心金属の役割り、錯体の触媒作用機構を明らかにする事を目的とするものである。本年度は(1)錯体触媒反応の素反応過程に関する研究として、昨年度に引き続き、遷移金属錯体の代表的触媒作用である配位オレフィンへの求核攻撃反応としてあげ、Aminopalladation (1式)における活性種の構造、中心金属パラジウムの役割り、配位子効果とMO研究から検討した。(2)次に、CO₂錯体の電子配置



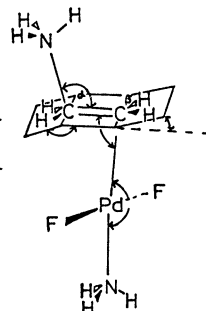
と反応性に関する研究として、RR₂Cl(AsH₃)₄(CO₂)のMO研究を行っている。

2 研究方法・計算方法：Aminopalladation に関してほとんどは EMSPAK プログラムを用いた。2種類の Basis set を用いて計算した。Basis set I では、Pd には、5p 軌道に対応する3つの primitive Gaussian を加えた Huzinaga の MIDI-1 (15s 14p 6d / 65 4p 3d) を、配位子原子には STO-3G を用い、構造の最適化に使用した。Basis set II では、Pd に diffuse な d-primitive Gaussian (exponent = 0.11, even-tempered criterion により決定) を加え、又、5p を split-valence 型にした [6s 5p 4d] set を、配位子原子には MIDI-1 set を使用した。

RR-CO₂ 錯体の MO 研究にはほとんど Gaussian-82 を使用した。RR には Hay の Effective core potential とそれに対応した [25 2p 2d] Basis set を、As, Cl には

Table 1 Energy decomposition analysis between Pd part and C₂H₄

Complexes	[PdF ₃ (C ₂ H ₄)] ⁻	PdF ₂ (NH ₃)(C ₂ H ₄)	[PdF(NH ₃) ₂ (C ₂ H ₄)] ⁺	[PdF(Ph ₃) ₂ (C ₂ H ₄)] ⁺
BE	-16.1	-18.0	-24.2	-23.5
DEF ^{a)}	1.4	1.4	1.4	1.4
INT	-17.5	-19.4	-25.6	-24.9
ES	-45.5	-46.2	-46.2	-47.9
EX	55.7	55.0	54.8	59.3
FCTPLX	-10.8	-15.4	-20.6	-22.6
BCTPLX	-11.9	-9.4	-11.7	-11.7
R	-5.0	-3.4	-1.9	-2.0



Scheme I

74. 同様に Hay の Effective Core Potential & Basis Set を, CO 2 部には M-DI-1 Basis Set を使用した。

3. 研究成果. 3.1 Aminopalladation: Pd(II)-オレフィン錯体として, $[PdF_3(C_2H_4)]^-$, $[PdF_2(NH_3)(C_2H_4)]$, $[PdF(NH_3)_2(C_2H_4)]^+$, $[PdF(PH_3)_2(C_2H_4)]^+$ を検討した. Pd-F, Pd-NH₃, Pd-C, C=C, CH₂ back-bonding angle を $[PdF_2(NH_3)(C_2H_4)]$ 錯体について最適化した. その最適値を他の錯体についても用いた. Pd-P 結合距離については実験値を用いた. 主な重要な最適結合距離は次の通りである; Pd-C = 2.38 Å, C=C = 1.34 Å, CH₂ back-bonding = 70°, Pd-F = 1.85 Å, Pd-N = 2.13 Å.

これらの錯体における C₂H₄ 配位結合性を相互作用エネルギー分割 (EDA) により検討し, 結果を表 1 に示した. 静電相互作用 ES には各錯体間で大きい差は見られず, 逆供与相互作用 BCTPLX にも大きい差はなく, 又, 供与相互作用 FCTPLX よりも, $[PdF_3(C_2H_4)]^-$ を例外として, 小さい. この事は, 多数の Anionic ligand が配位している限り, Pd(II) の Lewis basicity は小さい事を示している. FCTPLX は, $[PdF_3(C_2H_4)]^- < [PdF_2(NH_3)(C_2H_4)] < [PdF(NH_3)_2(C_2H_4)]^+ < [PdF(PH_3)_2(C_2H_4)]^+$ の順に増大しているが, この大小関係は, 後述する NH₃ の求核攻撃に対する反応性に関連している.

次に, Scheme II に示すように, C^α-N 結合距離を反応座標として, 配位エチレンへの NH₃ の求核攻撃を検討した. 主な PdF₂(NH₃)(C₂H₄) 系について, 求核攻撃反応で重要な geometrical Parameter, C^α-C^β 距離, ∠PdC^βC^α, C^αH₂ back bonding, C^βH₂ back-bonding を最適化した. 得られた値を, 他の反応系についても用いた. 全エネルギー変化を Fig. 1 に示したが, free-C₂H₄ への NH₃ の攻撃は, 全エネルギーを著しく不安定化

させている. Anionic な $[PdF_3(C_2H_4)]^-$ の場合も同様である. $[PdF_2(NH_3)(C_2H_4)]^+$ への NH₃ 攻撃では, 全エネルギーの不安定化の程度は減少するものの, 反応が進行すると思える. Cationic な $[PdF(NH_3)_2(C_2H_4)]^+$, $[PdF(PH_3)_2(C_2H_4)]^+$ の場合, 反応が進行すると考えられる. 活性種は, 実験サイトで示唆されているように Cationic Olefin 錯体と思われる.

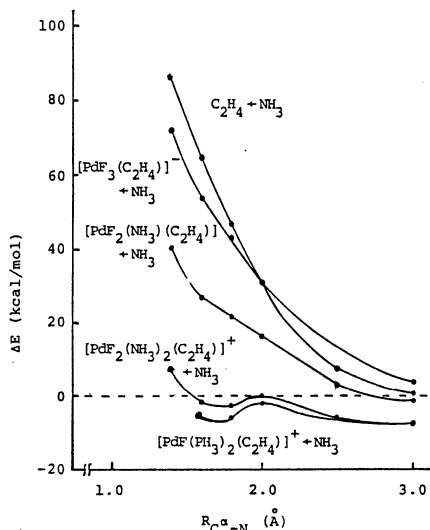


Fig. 1 Total energy change caused by NH₃ attack to coordinated C₂H₄

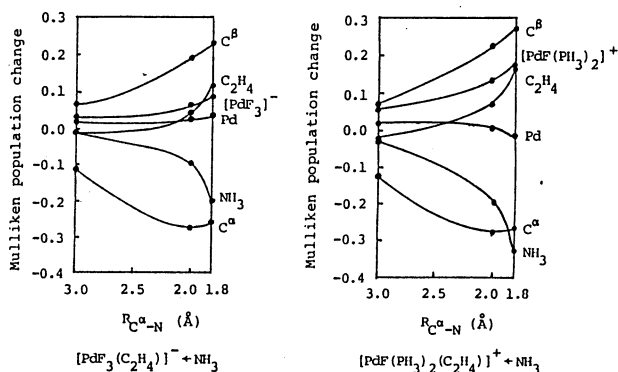


Fig. 2 Mulliken population change caused by NH₃ attack to C₂H₄ coordinated to Pd(II)

Mulliken population の変化と反応の進行が困難な $[\text{PdF}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ と最も容易な $[\text{PdF}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ について Fig. 2 に示した。顕著な変化として、 C^α atomic population の減少、 C^β atomic population の増加、 NH_3 electron population の減少が見られる。 $[\text{PdF}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ と $[\text{PdF}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ を比較すると、後者では NH_3 electron population の減少が大変い率、 $\text{PdF}(\text{PH}_3)_2$ 部分の electron population の増加は PdF_3^- のそれと比べ大変い率、しかし、Pd 自身の atomic population の増加はほとんど起こらず、後者では、わずかに減少している。これらの結果から、反応の進行には、予想通り求核剤 NH_3 から配位エタレンへの電荷移動が重要である事、又求核剤からの電荷はエタレン上に蓄積せず、 $\text{C}^\alpha \rightarrow \text{C}^\beta$ の分極を通して Pd 上に移動し、更に、配位子上にまで移行している事が示唆される。換言すれば、求核剤から配位エタレンへの電荷移動、 $\text{PdL}_n(\text{C}_2\text{H}_4)$

Table 2 Energy decomposition analysis between $[\text{PdL}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]$ and NH_3 (a)
($\text{PdL}_n = \text{none}, \text{PdF}_3, \text{PdF}(\text{NH}_3)_2, \text{or PdF}(\text{PH}_3)_2$)

systems	C_2H_4	$[\text{PdF}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$	$[\text{PdF}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$	$[\text{PdF}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$
INT	28.2	21.6(-6.3)	-6.5(-34.7)	-8.5(-36.7)
ES	-36.0	-34.4(1.6)	-45.8(-9.8)	-46.2(-10.2)
EX	87.1	81.3(-5.8)	71.6(-15.5)	71.1(-16.0)
FCTPLX	-18.8	-20.7(-1.9)	-26.6(-7.8)	-27.6(-8.8)
BCTPLX	-6.3	-6.0(0.3)	-5.1(1.2)	-5.0(1.3)
R	2.2	1.7(-0.5)	-0.6(-2.8)	-0.8(-3.0)

kcal/mol unit. The N-C distance = 2.0 Å.

反応上の差であるが、求核攻撃反応が容易になる程、ES の安定化の増加、EX の不安定化の減少、FCTPLX 安定化の増大が見られる。BCTPLX の差は小さい。FCTPLX には、 NH_3 から $\text{PdL}_n(\text{C}_2\text{H}_4)$ への電荷移動と $\text{PdL}_n(\text{C}_2\text{H}_4)$ 内での polarization が含まれている。Fig. 3 に示した $[\text{PdF}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ + \text{NH}_3$ 系の difference density map を検討すると、Total difference density map は EX 及び FCTPLX difference density map の和にほぼ等しい事から、電荷分布から、これらの相互作用の重要性が示唆される。EX では、接近する NH_3 の孤立電子対を避け、 C^α 付近の電荷が C^β 付近に移動しているが、その変化は Pd 部分まで及んでいない。FCTPLX では、 NH_3 の孤立電子対の減少と C^α -N 間に電荷の蓄積が見られる。 C^α 付近の電子密度は減少し、 C^β 付近の電子密度は増大しているが、Pd 付近は、電子密度の増加している領域と減少している領域が同程度見られ、Fig. 2 で示した Pd atomic population の小さい変化に対応している。又、電子密度の減少している領域は、 C^β 原子方向に及び、 C^β 上に蓄積した負電荷との Exchange repulsion が原因と考えられる。一方、trans-位配位子付近には電子密度の増加が見られ、結局、 PdL_n 部分では Exchange-Polarization type の電荷分布の変化が起きていると言える。

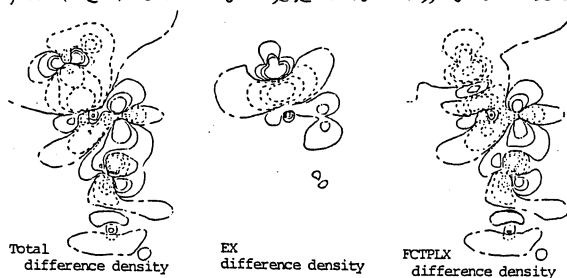
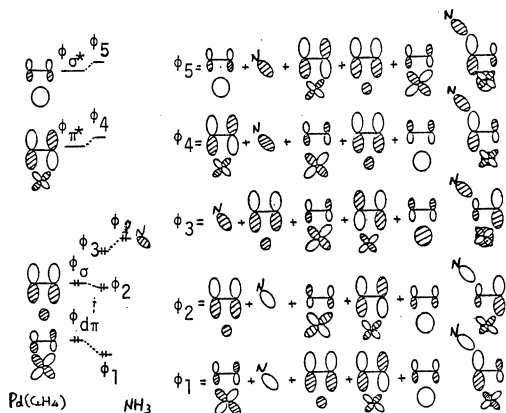


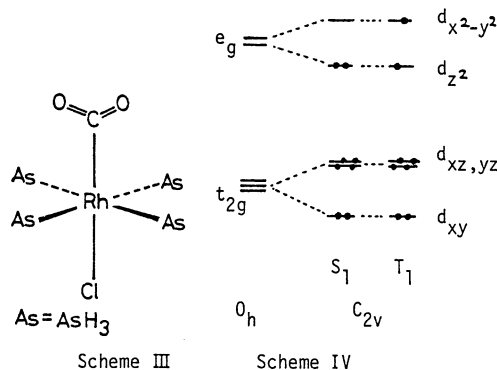
Fig.3 Difference density maps of the reaction system, $[\text{PdF}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ + \text{NH}_3$ at $\text{C}^\alpha\text{-N} = 2.0 \text{ \AA}$

以上の変化は、Scheme II に示す orbital mixing により定性的に説明できる、オキシ水銀

化反応における orbital mixing との相違は、Pdの d_{xz} 軌道がエタレンとの逆位と相互作用に関与している事である。Occupied level の ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 は、エタレン部分の電荷分布、Pd-C⁺ Pd-C⁺ の結合の変化によって互いに逆の傾向を与えるが、Virtual space の ϕ_4, ϕ_5 は必ずしも、C⁺ P_z 増加、C⁺ P_z 減少をともなっている事から、 ϕ_2, ϕ_3 の mixing が重要である。Pdの d_{xz} 軌道エネルギーが不安定になると、 π -back bonding が強くなると共に $\phi_{d\pi}, \phi_{\pi^*}$ が不安定となり、 $\phi_{d\pi}$ の ϕ_2, ϕ_3 への mixing 増大、 ϕ_{π^*} の ϕ_4, ϕ_5 への mixing 減少をまねき、求核剤への反応性を減少させる。一方、Pd 受容性軌道エネルギーの低下は、エタレンからの供



Scheme II



Scheme III

Scheme IV

与相互作用を増大させると共に $\phi_{d\pi}, \phi_{\pi^*}$ エネルギー準位の安定化を促し、主に ϕ_3 への π -anti-bonding mixing を減少させ、 $\phi_{d\pi}$ の bonding mixing を増大させるので、反応性を向上させる。

今後、Basis set superposition error と π correlation affect の検討を行なう必要はあるが、現時点では、活性種の構造、配位子効果は明らかになる事ができる。

3.2 RR(O)-CO₂錯体の電子状態と反応性: 我々は一連の CO₂ 錯体の構造、電子状態に関する MO 研究を行なってきた。Scheme III に示した RR(O)-CO₂ 錯体 (RRCl(diams)₂(CO₂), diams =

RhP(CH₃)₂PPPh₂, ϕ モデル) は、擬八面体の d^8 錯体である。Scheme IV に示す d_{z^2}, d_{xz}, d_{xy} の三重項開放電子配置をとる反応性である。配位 CO₂ への求電子攻撃が容易に促進する、等の興味深い事象が知られている。表 3 に開放状態 S₁, 三重項状態、T₁ ($d_{z^2}^1 d_{xz}, d_{xy}^2$), T₂ ($d_{z^2}^1 \pi_{//}^2$), T₃ ($d_{z^2}^1 \pi_{\perp}^2$) ($\pi_{//}$ は RR-CO₂ 面内の CO₂ π^* 軌道、 π_{\perp} は、面外の CO₂ π^* 軌道) の UHF-MO 計算結果を示した。三重項状態は、electron correlation を考慮するまでなく、S₁ に比べ不安定となっている。今後、S₁ を安定にする要因、CO₂ への求電子攻撃反応を検討する予定である。

Table 3 Total energy and Mulliken population of RhCl(AsH₃)₄(CO₂)

	S ₁	T ₁	T ₂	T ₃
$\Delta E_t^a)$	0	31.2	46.4	124.9
Rh	9.40	9.13	9.24	9.30
CO ₂	22.53	22.33	22.58	22.73
C	5.37	5.43	5.43	5.66
O	8.58	8.45	8.45	8.53

a) kcal/mol

4. 成果: 辨, 諸熊, 大久保, J. Am. Chem. Soc., 107, 2686 (1985).

辨, 佐藤, 今井, 諸熊, 大久保, Inorg. Chem., 24, 4538 (1985).

辨, 丸田, 大久保, 日化説(有機金属特集号), 598 (1985). 辨, Nato Advanced Research Workshop, 1985, 9月.

辨, 丸田, 大久保, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 投稿中.

辨, 丸田, 大久保, Inorg. Chem., 投稿準備中.

分	CD3 施
実	5,173
許	15,200

金属錯体の経験的力場計算

Empirical force field calculation of metal complexes

○山寺秀雄(名大理), 吉川雄三(名大理), 木村唯人(名大理), 大塚範和(名大理), 佐野亮(名大教養)

1. 研究目的

経験的力場計算では力の定数等の経験的パラメータを多く使用している。これらのほとんどは実験値から得られるが、最近 Ab initio MO 計算の結果から求めるケースも多くなっている。本研究では、その種の計算の手始めとして、先に精密X線構造解析により求めた、meso-[Co(hexaen)]³⁺ (hexaen = 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaazacyclooctadecane, 図1) の電子密度分布(図2)の Ab initio MO 計算による再現を試みる。

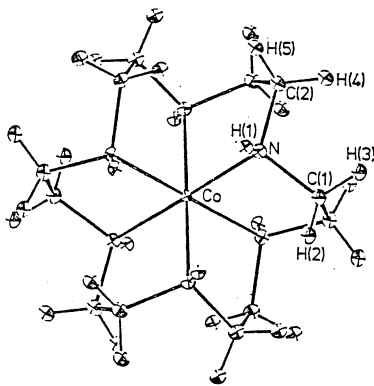


図1. meso-[Co(hexaen)]³⁺ の分子構造。錯体の3回転軸方向より見た透視図。熱振動係円体は60%の確率を示す。

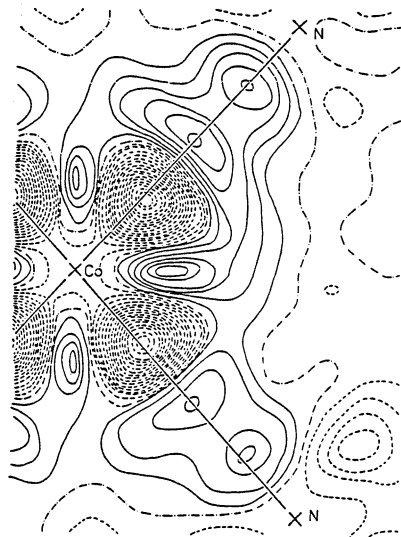


図2. 二つのCo-N結合を含む平面でのD合成図(2θ ≤ 80°)。等高線は0.05eÅ⁻³ごと。実線は正、破線は負の電子密度を示す。

2. 研究方法

meso-[Co(hexaen)]³⁺ 中のコバルト, 窒素, 炭素の各原子座標は, X線解析した塩化物(図1)における座標を用い, 水素原子のものは計算により求めた。これらを用いて meso-[Co(hexaen)]³⁺ の Ab initio MO 計算を拡張^① IMSPACK プログラムにより行った。コバルト(III)には ROOS らの基底関数と, 配位子の窒素, 炭素, 水素原子には STO-3G を基底関数として用いた。

①分子科学研究所の古賀伸明氏に大変お世話になりました。深く感謝致します。

3. 研究成果

Ab initio MO 計算から得た meso-[Co(hexaen)]³⁺ の電子密度分布を図3に示す。見ている方向は図2とほぼ同じであるが、図2のものは各原子の個々の電子密度と全体から差し引いたものであるため、現時点では両者を直接比較することはできない。今後は、錯体中の各原子の電子密度を差し引く操作を行い、実験結果（特に Co-N 結合の途中にある小さいけれど正に現われる二つの電子密度のピークに着目する）との比較をし、詳細な検討を加えるつもりである。

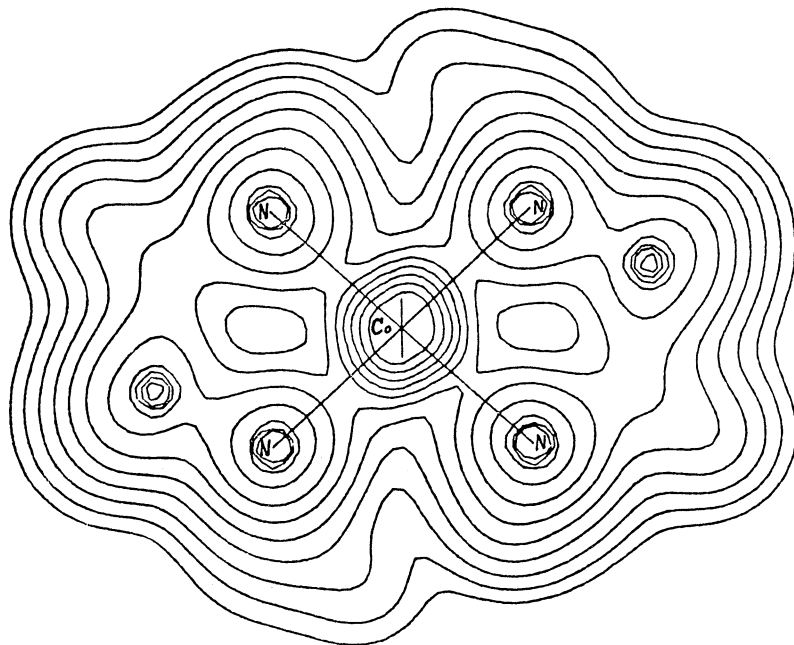


図3. Ab initio MO 計算による meso-[Co(hexaen)]³⁺ の電子密度分布図。
等高線の高さは外側から順に 0.008, 0.016, 0.032, 0.064, 0.125, 0.250, 0.500, 1.000, 2.000, 4.000, 8.000 eÅ⁻³ である。

4. 発表予定

まだ解析が完了してないのでなんとも言えないが、計算結果が実験結果と論理的に説明できるのであれば、しるべき雑誌に投稿するつもりである。

分	CD5 誌
実	74,642
許	75,620

分子の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Study on the Electronic Structures of Molecules

○北浦和夫 (阪市大履)、甲斐栄子 (同左)、櫻森与志喜 (同左)、荒川透 (同左)、
梅井克典 (同左)、植永宏雅 (同左)、錢福樺 (同左)、吉田昌弘 (同左)

1. 研究目的・内容

a) 互変異性に基づく溶媒効果: keto-enol, lactam-lactin, amino-imino 互変異性は、核酸塩基の rare tautomer の安定性、mismatching による突然変異の可能性と関連して多くの研究が行われてきている。これらの互変異性反応は溶媒効果を強く受けることが知られているが、電子励起を受けることとなるか興味を持たれる。本研究では lactam-lactin 互変異性のモデルとして formamide-C-hydroxyimine、溶媒効果として水分子との水素結合相互作用を調べ、互変異性に及ぼす電子励起と溶媒効果について調べた。

b) NAD、NADH の活性化に及ぼす静電場の効果: 生体内の酸化還元リレー回路で、NADH は最初のランナーである。回路が起動するためには、まず何らかの刺激により、スイッチが入らなければならぬ。本研究では、陽イオンや陰イオンがこれに関与しているのではないかと考え、NAD、NADH の活性化に及ぼす静電場の効果を研究した。

c) 有効フラグメントポテンシャル法: 大分子のポテンシャルエネルギー面を計算するための新しい有効ポテンシャル法を開発中である。昨年の成果で報告したように、活性電子の有効ポテンシャルの generation の手順はほぼ確立した。本年度は、非活性電子間の相互作用を表現する有効ポテンシャルの研究を行い、ab initio を非常に良く再現する関数型を見出した。

2. 研究方法・計算方法

Ab initio MO 計算はすべて、分子研ライブラリプログラム IMSPACK と GAUSSIAN 82 を用いて行った。励起状態の計算には当研究室で開発した GSDICI プログラムを使用した。

a) 構造計算は 3-21G 基底関数を用い、エネルギーは 6-31G** を用いて再計算した。励起状態は Valence 内 SECI により求めた。

b) STO-3G 基底関数を用い、静電場として point charge を置いた計算を行った。

c) 有効ポテンシャルの計算は独自に開発したプログラムで行った。reference として STO-3G 基底による ab initio MO 計算を行った。

3. 研究成果

a) C-hydroxyimine、遷移状態、formamide の構造と相対エネルギー、水分子の励起-重項状態の Franck-Condon 状態のエネルギーを図 1 に示した。図 2 には、C-hydroxyimine-water、formamide-water 系の結果を示した。図 1 から、 ${}^1n\pi^*$ 状態では反応障壁の高さは基底状態とほとんど変わらないのに対し、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態ではほとんどゼロになっていることがわかる。一方、水分子との水素結合相互作用により、基底状態、 ${}^1n\pi^*$ 状態では、予想されるように、障壁の高さは低くなるが、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態では逆に高くなる。(図 2) 不难看出、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態での互変異性は水分子との水素結合による効果と電子励起による効果とは互いに逆傾向に働くことがわかる。

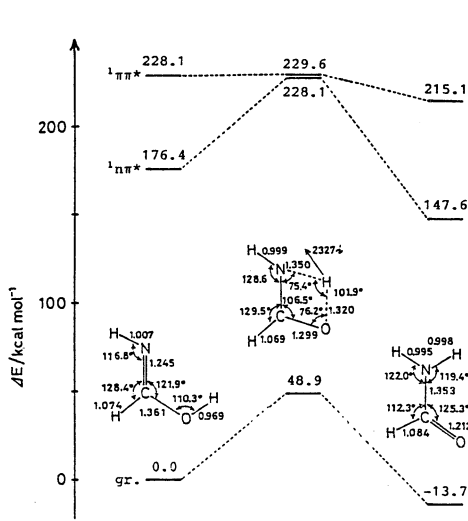


図1 C-hydroxyimine、遷移状態、formamide の構造とエネルギー。

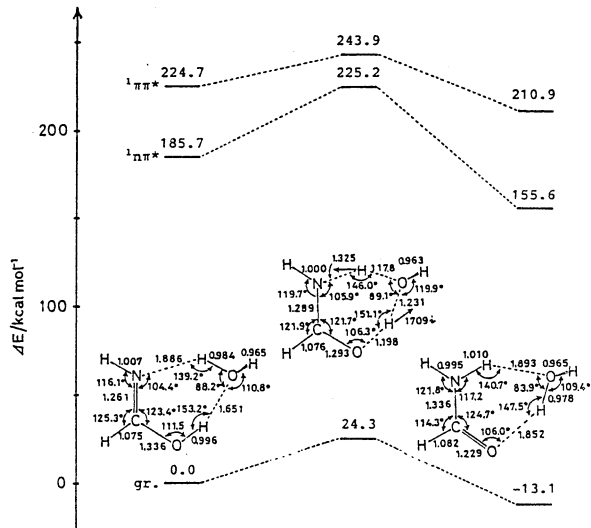


図2. C-hydroxyimine·Water、遷移状態、formamide·Water の構造とエネルギー。

b) 計算に用いた NAD のモデルと point charge の位置と、各サイトの charge による LUMO と全エネルギーの変化を図3に示す。(NADH は省略) この結果より、①位の正 charge は電子を余り不安定化することなく NAD の電子受容性を増し、又、②位の負 charge は電子を安定化させたか電子受容性を最も有利にした。ここがわかる。NADH はこのように同様計算を行い、得た結果をもとに乳酸ヒドロゲナーゼの反応モデルを構築した。

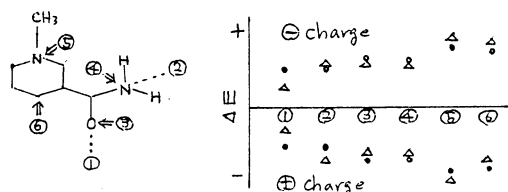


図3 ①~⑥サイトは ⊕ または ⊖ charge を帯びた場合の LUMO (○) と全エネルギー (△) の変化

c) 有効フラグメントとテンソルの非活性電子間の相互作用は、charge-charge 相互作用と frozen bond orbital 間の重なり積分を用いた式により表す。

$$V_{\text{EFP}}^{\text{eff}} = \sum_{\mu, \nu} \frac{q_{\mu}^{\text{eff}} q_{\nu}^{\text{eff}}}{r_{\mu\nu}} + A \left\{ \sum_{\mu, \nu} \langle \phi_{\mu}^{\text{eff}} | \phi_{\nu}^{\text{eff}} \rangle \right\} + B \left\{ \sum_{\mu, \nu} \langle \phi_{\mu}^{\text{eff}} | \phi_{\nu}^{\text{eff}} \rangle \right\} + \sum_{\mu, \nu} \langle \phi_{\mu}^{\text{eff}} | \phi_{\nu}^{\text{eff}} \rangle$$

水分子の O-H...O-H 相互作用に對して 1.3 x 10⁻⁹ A, B はそれぞれ 67.296 kcal/mol, -18.530 kcal/mol とした。このモデルは図4に示すように ab initio のエネルギーを非常に良く再現する。
4. 発表・出版履歴等は予定

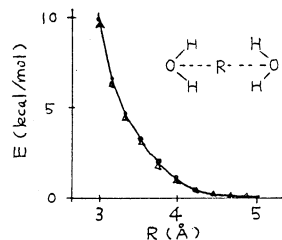


図4. EFP の非活性電子間の相互作用。○: ab initio, △: EFP (χ²=0.01)

- 田中、西本 日本化学会 61年4月号(京都)
- 柳井、西本 日本化学会 61年4月号(京都)
- 香田、西本 日本化学会 61年4月号(京都)
- 西本、福永、八木 Biophys. Biochim. Acta 投稿中
- 柳井、北浦、西本 Theoret. Chim. Acta 印刷中
- 古賀、木原、北浦、齋藤 J. Am. Chem. Soc. 107, 7109 (1985)

分 C07 施
 実 15,136
 許 15,200

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
 A Calculation on the Electronic Structures of Reaction Intermediates
 and Transition States by Molecular Orbital Methods

○小西英之, 尾嶋平次郎, 中田尚男 (愛知教育大), 桜井寛, 武田直仁 (名城大薬)

1. 研究目的・内容

種々の化学反応における中間体や遷移状態の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、
 これらの構造・性質の検討を通して、反応解折の理論的アプローチを行うことを目的として
 いる。本年度は主に、有機マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の理
 論的検討の一環として、以下のテーマについて研究した。

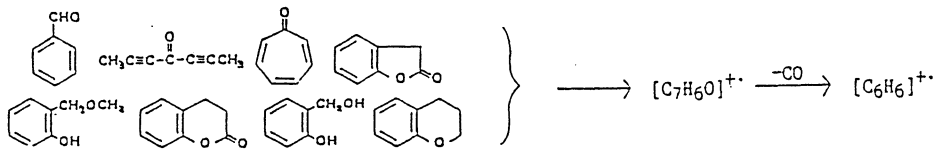
- i) メタステーブルイオンおよびフラグメントイオンの構造推定
- ii) CIMSにおけるプリカーサーイオンの構造の検討とフラグメンテーション則の確立
 前 EIMSにおける経験的フラグメンテーション則の検討

2. 研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態の推定構造、反応のポテンシャルエネルギー曲線および状態相
 関図等をもとにフラグメンテーション機構を検討する。今回の報告書の範囲内では、計算
 方法として MNDO/3法を一般的に用いた。

3. 研究成果

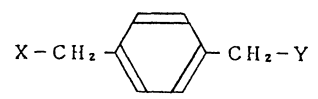
- i) $[C_7H_6O]^+$ の構造とフラグメンテーション
 ベンズアルデヒド、トロポン、クマロンニ等から生成する $[C_7H_6O]^+$ イオンは、



脱CO反応における KER (Kinetic Energy Released) 値が4種、 $[C_7H_6O]^+$ の CAD
 (Collisionally Activated Dissociation) スペクトルが4種になり、総合すると少くとも5種
 以上の異性体の存在が確認されるが、これらの構造を特定することは困難である。そこで、
 MO計算とフラグメンテーションにおける機構的考察とから、これらのイオンの構造推定を
 行った。結論として、KERを測定している準安定イオンとしては4種の構造が推定され、
 また、CADスペクトルを観測している安定イオンとしては5種の構造が推定され、合計
 では9種の構造が推定された。

- ii) 2つの反応基をもつ化合物の化学イオン化による開裂の速度論的検討

右図のような2つの反応基の間に直接の相互作用が
 ないヒ素置り化合物をモデルとして、化学イオン化
 スペクトルにおける開裂の一般的な規則性を検討した。



AD_O (Average Dipole Orientation) 理論式により両反応基
 との衝突速度定数を求め、MO計算による活性化エネルギー、反応熱等を用いて準平衡理

論によりスペクトルの再現を試みた。一方の反応基を固定したとき、他方の反応基の違いによるスペクトルの差の傾向はほぼ説明できたが、内部エネルギー分布関数を更に改良する必要がある。

(ii) 電子イオン化による酢酸エステルの開裂機構

酢酸エステルからのアセチルイオン生成の経路として、電子励起状態であるπラジカルからの単純開裂と水素転位異性体を経る経路とが考えられるため、メチルアセテートを例にとって検討した。アセチルイオン生成に伴う中性フラグメントは、 $\cdot\text{OCH}_3$ ではなく $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ が主であるという報告があること、 I' からⅡへの転位の後、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ が脱離する経路の存在が示唆された。

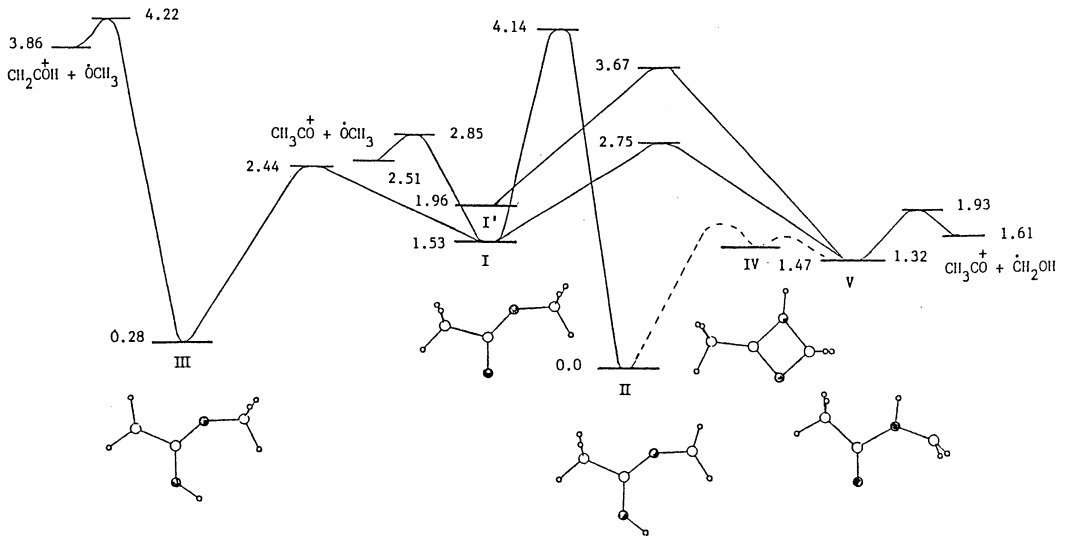
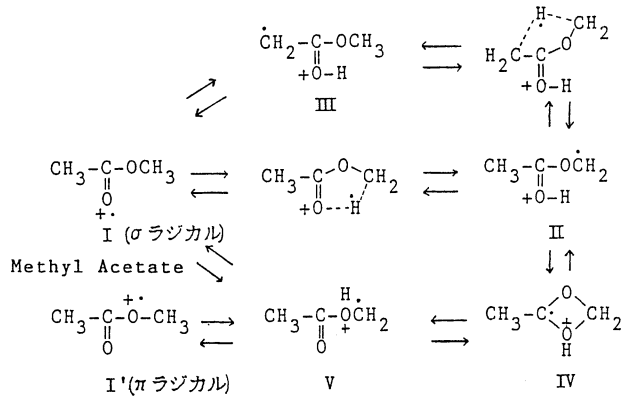


Figure Energy profile for the isomerization and fragmentation of $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$ ions.

4. 発表実績

- 山西 日本化学会秋季年会ミニボジウム質量分析の最近の進捗 1985年10月金沢
- 福村, 小西, 中田, 桜井, 立松 昭和61年度質量分析連合討論会 1986年5月東京
- 藤川, 小西, 中田 同上
- 高橋, 小西, 中田 同上
- 小西, 栗川, 中田, 桜井, 立松, 藤川 日化誌投稿中

分子のSCF-CI計算

分	CE	施
実	160,947	
許	161,500	

SCF-CI calculation of Molecule

○大野公男(北大理),佐々木不可止(同),田中皓(同),野呂武司(同),野村力(同),竹下幸一(同),志田典弘(同),村上明德(同),寺嶋秀美(同),奥谷雅弘(同),庄田孝行(同),河口貴司(同),岩城宏明(同),長内育(同),山本裕一(同),竹内浩(同),諏訪敦彦(同),阪井健男(同),望月祐志(同)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは原子分子の電子状態の研究をSCF-CI法により行っている。以下各計算の目的を列挙する。

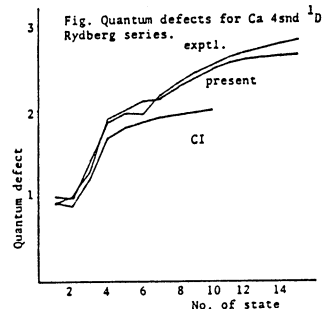
- i) Ca のリドハルク状態の計算: 複数の perturbed を含むリドハルク系列の計算をCI, R行列法によって行ない、各準位の性格を明らかにする。
- ii) シチナールモデル型及びポリエンの計算: $2,4\text{-pentadienal}$ 及び $2,4,6,8\text{-nonatetraenal}$ の基底状態及び励起状態のポテンシャル曲線をCI計算によって得た。
- iii) 遷移金属の計算: Mn, Cu 原子の d 電子の様々な配置により生じる状態を電子相関を十分に考慮したCI計算を行う。
- iv) ベンゼンの計算: ベンゼンのイオン化エネルギー及び基底, 励起状態の計算を行う。
- v) 有機分子の共鳴状態: C_2H_4 , C_6H_6 の共鳴状態をCI計算によって扱う。
- vi) C_5 , C_6 , C_7 の計算: 星間分子と考えられている C_5 , C_6 , C_7 の平衡核配置の決定及び励起状態の同定をSCF-CI法によって行う。
- vii) F_2 : 電子線分光ロスコピーにより、現在まで固定のは、きりしない $3\Pi_g$ と考えられている状態の同定、及びレーザー発振源の可非についてポテンシャルカーブの計算を詳しいCI計算によって求める。
- viii) CuCO , Cu_2 の励起状態: Cu に対するCOの吸着をSCF-CIにより扱う。
- ix) MR Cluster expansion 汎用プログラムの開発
- x) 電子-分子小角散乱因子汎用プログラムの応用をケテン, ホルムアルデヒドに対して行う。

2. 計算方法

大部分の計算は, ATOMSCF, ATOMCI, JAMOL3, COMICAL2, MICAB3 を用いて波動関数とエネルギーを求めると。散乱因子の計算では、前年度開発したELICを用いる。

3. 研究成果

- i) Ca のリドハルク状態の計算: Ca 原子の $(4snd)^1D$ 系列は非常に多数の準位が観測されている。 $n > 7$ の状態では、 $3d\ 5s$ 及び $3d^2$ によって系列が強く攪き乱されており同定が難しい。CI計算では割に低い状態は、 $4p^2$ と $3d^2$ が強く混り合うことがわかったが、 $n > 7$ の状態



では $Ca^{+}(4s^2S), (3d^2D)$ の相対位置が正しく表わされていないことが原因とな
 って、計算値が実験値と良い一致が得られなかった。今回の計算では、ハミルトン行
 列の対角項にパラメータを導入し、更に高い準位を扱うのに有利なR行列法を用いて
 計算を行った。得られた結果を図に示したが、実験と極めて良い一致を示している。
 波動関数の解析から高い準位では主に $3d^2S$ が *perturber* として働いていることが確
 められた。

ii) レチナールのモデル型及びホリエンの計算：2,4-ピタジエナールの基底状態及び B_u
 励起状態に対し、二重結合を伸ばし一重結合を短かくしていき、最安定点を捜した。
 この結果を光異性化のメカニズムの参考にする。計算はsplit valence基底関数によ
 るTam-Dancoff近似によった。 B_u 状態は基底状態とは異なり、どのC-C結合も
 一重結合と二重結合の中間の長さで安定となった。このことからレチナールが光を吸
 収して B_u 状態に励起しこの安定構造に到達すれば、11Cと12Cの二重結合は伸び回
 転しやすくなり、光異性化を容易にすると考えられる。

ホリエンのCI計算を精度良く容易に行え
 る様に、収束性の良い電子相関用軌道を求
 める手法を考えフタジエンの基底、励起状
 態に適用してみた。この方法では、フタジ
 エンの部分系エチレンの基底状態のCI計

表2 フタジエンの励起エネルギー(eV)

	SCF(37/13)	FNO(14/8)	SCF(14/8)	実験値
3B_u	3.57	3.60	2.74	3.22
3A_g	4.97	5.21	2.00	4.91
1B_u	6.72	6.74	5.75	5.92
2^1A_g	7.13	7.27	4.85	7.27

算で求めた自然軌道(FNO)を、フタジエンのCI計算において用いる。尚占有軌道
 はフタジエンのSCF計算等によって決定する。計算は基底関数としてsplit valence
 に2個のdiffuse pを加え、CIはCの1Sを固定し、 σ 軌道からは2電子を励起さ
 せないという制限のついた、MRSDCIである。基底状態及び励起状態に対し、S
 CF軌道及びFNOによるCIの収束性を調べてみた。結果は表からも分かるように、
 FNOが極めて収束性が良い。(表中の(37/13)はCIに用いた σ, π MOの個数
 を示し、37 $\sigma, 13\pi$ はすべてのMOを使用した計算を意味する。)

iii) 遷移金属の計算：ATOMCIの高速化を実現するために、フロタラムの改良を行っ
 ている。又ATOMSCFを用い高精度のSTO基底を遷移金属に対して制作した。

iv) ハンセンの計算：ハンセンのイオン化エネルギーをMICA3によりCI法で計算した。
 基底関数としては、split valence (MIDI-4)と
 拡張基底 (MAXI-5)を用いた。CI計算はC
 の1S軌道は固定したMRSDCIである。次元数は
 多いもので20万程度になり、摂動選択によ
 り次元数を数千に落とし、計算を遂行した。右の表は
 摂動選択により落ちたCSFの寄与を近似的にく
 り込み、更に多電子励起の効果をDavidsonの補正に
 よって見積った値である。結果は、どちらの基底関
 数でも実験と良い一致を示している。

ハンセンのイオン化エネルギー(eV)

状態	MIDI-4	MAXI-5	実験値
$2E_{1g}$	9.04	9.18	9.25
$2E_{2g}$	11.66	12.00	11.53
$2A_{2u}$	12.09	12.45	12.38
$2E_{1u}$	14.13	14.35	13.98
$2B_{2u}$	14.45	14.84	14.86
$2B_{1u}$	15.39	16.30	15.46
$2A_g$	16.95	17.29	16.84

v) 有機分子の共鳴状態：来年度に行う予定である。

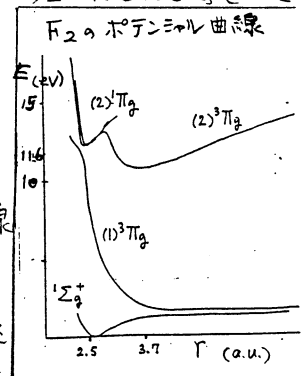
vi) 線形 C_n ($n=5, 6, 7$) の平衡構造と垂直励起エネルギー: 星間分子と考えられるこの系に対して、既に C_4 についての基底、励起状態についての計算を行い報告しているが、 C_5, C_6, C_7 について基底状態の構造を $6-31G^{**}$ UHF によって決め、 C_5 については垂直励起エネルギーを MID-4 を用いて CI 計算によって求めた。

右表に CC 核間距離を示した。*印は Ewing 他 (CPL 86, 365 (82)) による C_5 に対する DZP-SCF 計算の結果である。本計算との一致は大変良く、他に計算のない C_6, C_7 についても同程度の信頼性は期待出来る。 C_5 の ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ 及び ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ に対する垂直励起エネルギーは SDCI によって各々 3.85 eV, 2.55 eV と求められている。励起状態については C_6, C_7 の結果を得てからまとめて整理する。

基底状態の CC 核間距離 (Å)			
	内側	外側	最外側
C_5	1.28	1.28	—
	(1.28)	1.29	—
C_6	1.269	1.275	1.293
C_7	1.264	1.280	1.270

vii) Cu_nCO の励起状態: Cu 金属に吸着した CO 分子の低い励起状態に対する電子線スペクトルについての解釈にはいくつかの異なる説があり定説はない。励起状態の電子構造を明らかにするため Cu クラスタと CO 分子からなる系をモデルとして、split valance 基底関数を用い計算を行っている。現在までに $CuCO, Cu_3CO$ の計算を行った。 Cu_3CO の計算結果は解析中である。 $CuCO$ は $on-top$ 型吸着の最小モデルであるが、次の様な傾向を得ている。基底状態では Cu から CO の π^* (2π 軌道への charge transfer) が見られる。 Cu は + 傾向となり CO の 5σ (C 側 lone pair) に対応する軌道の軌道エネルギーが下る。以上は既に良く知られている事であるが、励起状態では 5σ の軌道エネルギー値 F を反映して i) $5\sigma \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーは CO 単独の時と比べて約 1-2 eV 増加し、ii) Cu から直接の影響を受けない π や O 側の lone pair 4σ から π^* へ励起して出来る。 $\pi \rightarrow \pi^*, 4\sigma \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーはほとんど変化しないと言う結果を得た。より詳しい報告は下地金属の多い系の結果がまとまってから行なう。

viii) F_2 分子の ${}^3\Pi_g$ 状態: Hoshiba 他 (J. Phys. B, 18, L875 (1985)) は電子衝撃分光により新たに励起三重項状態を発見した。この状態は既に同定が確立しているリドベリ状態 $F^1\Pi_g$ (${}^1\Pi_g \rightarrow 3S$) の約 0.09 eV 下にあり、振動エネルギー差がほとんど等しいことから、この三重項状態を Hoshiba 等は $f^3\Pi_g$ とした。 F_2 についてリドベリ状態を含めて調べた三重項状態の理論的研究はまだない。そこで基底状態及び ${}^1,3\Pi_g$ 状態に注目して $[5S 3p1d] + 2$ diffuse s の基底関数を用い、 ${}^1\Sigma_g^+$ については約 4000 次元、 ${}^1,3\Pi_g$ 状態については約 7000 次元の CI (NO iteration) によって計算を行った。得たポテンシャル曲線は左図の通りである。 $(2)^3\Pi_g$ は二つの極小を持ち、内側の極小はリドベリ型と原子価型状態の交差反発から生じている。ここへの断熱励起エネルギーは 1.26 eV で、観測による $O-C$ 遷移エネルギー 11.61 eV に比べて 0.6 eV 高いが、 ${}^1\Pi_g$ との差は実験値 0.09 eV に対して計算値 0.04 eV と良く一致しており、新たに発見された三重項状態は ${}^3\Pi_g$ 状態とする同定を支持する結論を得た。なお核間距離 3.7 a.u. 付近にある $(2)^3\Pi_g$ の極小はリドベリ状態ではなくイオン構造 (F^+F^-) を持った状態である。



ix) MR Cluster expansionに強く混合した状態, たとえば *avoided crossing* の問題に適用可能となるよう理論の改良を行い, *avoided crossing* を含む BeH の励起状態に適用した。現在, より一般的なプログラムの開発を行っている。

x) 電子-分子小角散乱因子プログラムの応用: このグループは本年度の計画を行うにいたらなかった。

4. 発表, 出版実績又は予定

i) 学会発表

- 田中皓, 寺嶋秀美; 5th ICQC, 1985年8月
- 庄田孝行, 野呂武司, 野村力, 大野公男; 同上
- 村上明德, 岩城宏明, 寺嶋秀美, 庄田孝行, 河口章司, 野呂武司; 分子構造総合討論会, 1985年9月
- 小本裕一, 野呂武司; 同上
- 村上明德; 同上
- 寺嶋秀美, 田中皓; 同上
- 村上明德, 岩城宏明, 寺嶋秀美, 庄田孝行, 河口章司, 野呂武司; 同上
- 長内有, 野呂武司, 佐々木不可止; 日本物理学会, 1986年3月
- 阪井健男, 田中皓; 同上

ii) 論文発表

- 竹下幸一, J. Mol. Structure (Theochem) 133, 161 (1985)
- 庄田孝行, 野呂武司, 野村力, 大野公男, Intern. J. Quantum Chem. in press

分 CE6 施
実 74,944
許 75,240

分子の電子状態の研究

Study of the Electronic Structure of Molecules

○加藤博史・宇尾公秀・加藤重樹・青柳 暁 (名大教養)
丹羽 淳

1. 研究目的・内容

本課題では次のソフトウェアを用いて理論計算を行った。

1. 波動関数のクラスター展開法を利用し、分子の基底状態、励起状態の電子相関効果の研究
2. 化学反応の機構、動力学に関する理論的研究

2. 研究方法と計算方法

電子相関効果については、宇尾が開発した Direct Cluster Expansion 法及びそのプログラムによって計算した。SCF MO は IMPSPAC, HONDO9, GAMESS プログラムを利用して計算した。

3. 研究成果

1. 多体摂動法の高次項の計算

多体摂動法は電子相関効果を評価する方法の一つとして、現在よく使われている。例えば Pople らの GAUSSIAN82 プログラムでは Møller-Plesset 法によりエネルギーの 4 次補正項まで求められ、ダイヤグラムを使って多体摂動論により、4 次までのエネルギー補正によって相関エネルギーを評価することも多い。しかし 4 次以上の補正項は、計算式が複雑なため、汎用性の高いプログラムは存在していない。本研究では full CI プログラムを利用して、多体摂動法の高次項を数値計算によって求め、摂動展開の収斂を調べた。

Table 1
Perturbation energies in hartree for small molecules with various basis sets

Molecule	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4
$H_2O r_c$	-58.226579	-17.661851	-0.120865	-0.003303	-0.004849
1.5 r_c	-59.833618	-15.873588	-0.166896	-0.002015	-0.016925
2.0 r_c	-60.701577	-14.789829	-0.241643	+0.006123	-0.046465
BH	-22.682854	-2.441712	-0.065009	-0.017081	-0.006113
CH_2	-31.924104	-6.952254	-0.092657	-0.017926	-0.005476
Be (i)	-14.229393	-0.343237	-0.028910	-0.008590	-0.004174
(ii)	-14.229689	-0.343241	-0.026874	-0.010015	-0.004467
	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9
$H_2O r_c$	-0.000488	-0.000435	-0.000076	-0.000048	-0.000012
1.5 r_c	-0.001352	-0.003417	-0.000339	-0.000827	-0.000032
2.0 r_c	-0.004219	-0.012369	-0.001032	-0.004065	+0.002319
BH	-0.002568	-0.001231	-0.000634	-0.000337	-0.000180
CH_2	-0.002018	-0.000973	-0.000567	-0.000373	-0.000264
Be (i)	-0.002209	-0.001144	-0.000563	-0.000255	-0.000100
(ii)	-0.002203	-0.001103	-0.000527	-0.000229	-0.000082
	E_{10}	$\sum_{i=1}^{10} E_i$	$E_v^{(2)}$		
$H_2O r_c$	-0.000006	-76.018512	-76.018515		
1.5 r_c	-0.000189	-75.899196	-75.899202		
2.0 r_c	-0.001417	-75.794175	-75.791269		
BH	-0.000095	-25.217813	-25.217904		
CH_2	-0.000195	-38.996808	-38.997538		
Be (i)	-0.000028	-14.618603	-14.618562		
(ii)	-0.000017	-14.618447	-14.618397		

$H_2O ({}^1A_1)$ 6-21G
BH (${}^1\Sigma_g^+$) (8s4p1d/4s1p)
 $CH_2 ({}^1A_1)$ DZP

¹⁾ The variational energy.

2. SO₂の電子親和力に関する理論計算

SO₂は花々の電子親和力を決める key molecules の一つである。SO₂の電子親和力は 1.1 ± 0.1 eV とされているが、最近 ICR による実験で 2.2 ± 0.1 eV であることが報告されており、論議をよんでいる。本研究では、クラスター展開法によって高精度の SO₂ の電子親和力を決定した。理論計算では 1.027 (adiabatic), 0.615 (vertical) eV となり、ICR による実験の解析には再検討の必要があることを示唆した。

TABLE I. SO₂ ground-state energies (a.u.).

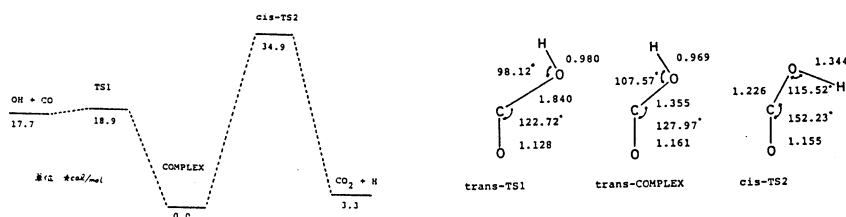
	Ground-state energy	Correlation energy
SCF	-547.208 431	0.0
SDCI	-547.656 835	-0.448 404
SAC	-547.714 762	-0.506 331

TABLE II. Electron affinity of SO₂ (eV).

	Vertical	Adiabatic
Koopmans	0.033	0.210
SAC-CI (A)	0.115	0.508
SAC-CI (B)	0.615	1.027

3. OH + CO → CO₂ + H の反応機構

燃焼反応の素反応の一つである OH + CO → CO₂ + H は、負の活性化エネルギーを持ち、高温領域でアウルクスプロットが曲線となるなど興味深い実験事実が報告されている。本研究では、*ab initio* 分子軌道法により、反応に関するポテンシャルエネルギー面の様子を調べ、その反応機構について研究を行った。



4. 凝縮相における電子移動反応の理論的研究

凝縮相における電子移動反応の機構については、これまで様々な理論的モデルに基づいて議論がなされてきた。本研究では、溶質-溶媒、溶媒-溶媒分子間の相互作用を具体的に取扱ひ、電子移動反応の反応速度を決定する要因について理論的解析を行った。又、多数の分子が関与する電子移動反応における反応座標の性質について考察した。具体的な例として、 $\text{CH}_3^+ + \text{e}^- + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + (\text{H}_2\text{O})_n$ の中性化反応を取り上げ、分子軌道法に基づいた相互作用エネルギーを用いたポテンシャル関数を使って統計的計算を行った。

平尾 J. Chem. Phys. 83, 1433 (1985)

加藤 J. Chem. Phys. 83, 3020 (1985)

加藤 J. Chem. Phys. 83, 1085 (1985)

分	CE9 施
実	7,494
許	8,740

高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに力学的解析

Optical and Mechanical Analysis of Molecular Movements caused by Macroscopic Deformation in Solid Polymers

○前田松夫(名工大) 日比貞雄(名工大) 藤田健一(名工大) 鳥居隆司(名工大)
 牧原正幸(名工大) 青藤幹康(名工大) 鈴木浩司(名工大) 隅田克彦(名工大)

1. 研究目的・内容

高分子フィルムを延伸すると主延伸軸方向へ分子鎖軸が配向し、主延伸方向の力学的性質は大きく向上され、工学的に利用されている事実である。しかし、外力に対する分子の運動に関する十分な評価が行われていないのが実情である。したがって我々は、この外力と分子配向の関係を、昨年来、微結晶ブロックの回転モデル¹⁾²⁾を用いて延伸ポリエチレン及び直交二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム内の微結晶の配向分布関数の評価、解析に応用し、実際の結晶各面法線の結果と比較して非常に近い評価が可能になっている。

しかし、ポリエチレンやポリプロピレンのようなフィルム系では、ラメラ晶が集合した球晶が形成されており、このラメラ晶を延伸して延伸する場合、ラメラ間あるいはラメラ内の滑り現象が生じ、微結晶ブロックの配向が進められる。この点に着目して、計算を進め、非常に近い結果がえられるので、ここに報告する。

一方、従来から行っている偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価³⁾は、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムについて行っている事実が認められるので、別の機会に報告する。さらに、高分子フィルム系でのラマン散乱強度と分子配向の関係は、棧岩補正系を厳密に評価する方法を確立し、反転法によって解析が可能になり、本邦では理想的に延伸した高密度ポリエチレンの各帰属系に関するラマン分散率テンソルの導出を行った。

2. ラメラ晶の回転モデルによる口-ル延伸ポリエチレン微結晶の配向分布関数

口-ル延伸ポリエチレンの微結晶は、ラメラの長軸であるb軸が、フィルムの横方向、これを直交するa、c軸が、厚さ方向及び主延伸方向に配向することによって報告されており、横方向より撮った小角X線散乱は、典型的な4葉パターンでラメラはb軸のまわりに約50°程度傾くことが知られている。これは口-ル時の純粋な断片の回転によるもので、以上の点と考慮して、口-ル延伸時の微結晶の配向分布関数を導出する。

ラメラの長軸、ラメラ面法線Lnを設定し、a、b、c軸との関係はEuler角を示すと、次式となる。

$$\begin{bmatrix} e_3 \\ e_1 \\ e_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \cos(\eta^* - \delta), & -\sin(\phi^* - \delta) \sin(\eta^* - \delta), & -\cos(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \sin(\eta^* - \delta) \\ \sin(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \cos(\eta^* - \delta) + \cos(\phi^* - \delta) \sin(\eta^* - \delta), & -\sin(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \sin(\eta^* - \delta) \\ & -\sin \theta^* \cos(\eta^* - \delta), & \sin \theta^* \sin(\eta^* - \delta) \\ & -\sin(\phi^* - \delta) \cos(\eta^* - \delta), & \sin \theta^* \cos(\phi^* - \delta) \\ & + \cos(\phi^* - \delta) \cos(\eta^* - \delta), & \sin \theta^* \sin(\phi^* - \delta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_c \\ e_a \\ e_b \end{bmatrix} \quad (1)$$

ここで、試料固有座標系O-X₃X₁X₂をとし、b軸が主延伸されるようにする極角、方位角及び回転角をθ^{*}、φ^{*}、η^{*}とし、角δは、純粋な断片に伴う回転角、角δはb軸のまわりのa、

b軸の塑性滑りに伴う回転角 γ がある。この(1)式から微結晶の配向分布関数を、次式で与えられる。 $W(\cos\theta^*, \phi^*, \eta^*) = \frac{\lambda_{3b}\lambda_{3b}^3\lambda_{3c}^3\lambda_{3c}^3}{A_{3b}A_{1c}}$ (2)

$$\therefore \therefore \therefore, A_{3b} = \lambda_{3b}^2 \cos^2 \theta^* + \lambda_{2b}^2 \sin^2 \theta^* [\cos^2(\phi^* - \delta) + \lambda_{2b}^4 \lambda_{3b}^4 \sin^2(\phi^* - \delta)] \quad (3)$$

$$A_{1c} = \lambda_{2c}^4 a_{11}^2 + \lambda_{2c}^4 \lambda_{3c}^4 a_{21}^2 + \lambda_{3c}^4 a_{31}^2 \quad (4)$$

γ あり, $\lambda_{ib}, \lambda_{ic}$ は b, c 軸の各軸方向の変形率 γ あり, a_{ij} は(1)式の各成分である。
一方, 分子鎖軸Z'あるC軸を基準として Euler角を改める。

$$\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi \cos\theta \cos(\eta+\omega) - \sin\phi \sin(\eta+\omega), & -\cos\phi \cos\theta \sin(\eta+\omega) - \sin\phi \cos(\eta+\omega), & \sin\theta \cos\phi \\ \sin\phi \cos\theta \cos(\eta+\omega) + \cos\phi \sin(\eta+\omega), & -\sin\phi \cos\theta \sin(\eta+\omega) + \cos\phi \cos(\eta+\omega), & \sin\theta \sin\phi \\ -\sin\theta \cos(\eta+\omega), & \sin\theta \sin(\eta+\omega), & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{bmatrix} \quad (5)$$

となり, $\therefore \therefore \therefore$, ω は c 軸の γ の塑性滑りの角 γ である。この(5)と(1)より,

$$\theta = \cos^{-1} [\cos(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \cos(\eta^* - \delta) - \sin(\phi^* - \delta) \sin(\eta^* - \delta)] \quad (6-a)$$

$$\eta + \omega = \sin^{-1} [-\cos(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \sin(\eta^* - \delta) - \sin(\phi^* - \delta) \cos(\eta^* - \delta) \cdot (\sin \theta)^{-1}] \quad (6-b)$$

$$\phi = \cos^{-1} [\sin(\phi^* - \delta) \cos \theta^* \cos(\eta^* - \delta) + \cos(\phi^* - \delta) \sin(\eta^* - \delta) \cdot (\sin \theta)^{-1}] \quad (6-c)$$

の関係を用いると, $\therefore \therefore \therefore$ 微結晶の配向分布関数 $W(\cos\theta, \phi, \eta)$ を求めることが可能になる。

3 研究成果

Roe 及び Nomura のが, 微結晶の配向分布関数を結晶各面法線バクトルへの分布関数から求める方法を示したが, この方法を逆に用い, 昨年の発表に続き $l=4$ としていたが, 今回は $l=8$ に拡張した結果, Fig. 1 に示した実験の極図に対し, Fig. 2 に示した計算極図は, 非常に近いものになった。

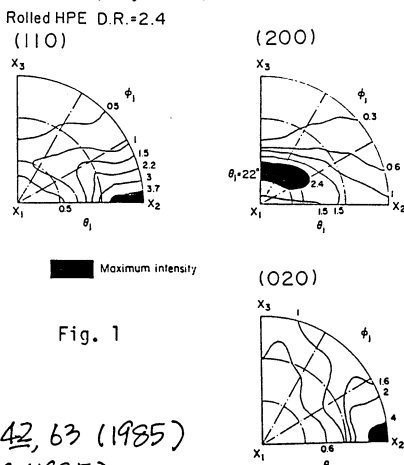


Fig. 1

文献

- 1) 日比, 前田, 横山, 藤田, 倉田, 高分子論文集, 42, 63 (1985)
- 2) 日比, 伊藤, 藤田, 前田, 高分子論文集, 42, 539 (1985)
- 3) 日比, 伊藤, 横山, 前田, 若工大学報, 37, 139 (1985)

4. 発表・出版実績に於て予定

文献(2), (3) 及び, 予定として。
日比, 鈴木, 中西, 鳥居, 前田; 高分子論文集投稿予定
日比, 鈴木, 中西, 前田; 高分子論文集投稿準備中
鳥居, 日比, 隅田, 中西, 前田; 高分子論文集投稿準備中
鳥居, 日比, 隅田, 中西, 前田; 高分子論文集投稿準備中。

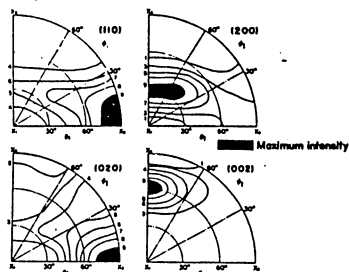
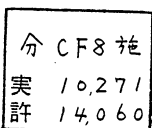


Fig. 2



有機化合物の自動構造解析

Automated Chemical Structure Analysis of Organic Compounds

○ 佐々木 慎一 阿部 英次 宮下 芳勝 高橋 山雅 船津 公人
佐藤 謙 細川 和好 遠藤 智明

1. 研究目的・内容

当研究室では、構造未知の有機化合物を、各種のスペクトルデータ（IR, C-13 NMR, H-1 NMR）にもとづいて構造の推定をおこなうコンピュータシステム（CHEMICS）の開発を進めている。昨年までの開発で、C, H, O 元素のいずれかあるいはすべてで構成される有機化合物を解析できるシステム（CHEMICS-6 : IMSライブラリ）と対象をC, H, O, N, S, ハロゲン元素まで拡張したシステム（CHEMICS-7）が作成され、その解析能力は一応の水準に達している。本年度は、更に詳細な解析を行うために、1) 構造解析を行うさいの解析知識の選択、2) スペクトル照合機能、3) システムの統合に関する三点についての検討・開発を行なった。

2. 研究方法・計算方法

1) 解析知識の選択

CHEMICS システムでは、主に、システムにあらかじめ設定された部分構造（コンポーネント）に由来するシグナルが各種のスペクトルデータにおいてどの範囲に出現するかを決めた相関表をもちいて部分構造の有無に関して解析をおこなっている。したがって、部分構造一部分スペクトル相関表は本システムにおいて重要な役割を演じている。これまでは汎用の値を固定した一種の相関表を解析に用いていたが、従来の相関表はある特定の化合物群の解析にとっては相関表の設定範囲が広く、そのため解析能力が低下してしまうことが問題とされていた。そこで、複数個の相関表を用意しておき、解析時に利用者が選択して使用できるようにするとともに相関表の値を容易に編集できる機能を持たせた。

2) スペクトル照合機能

CHEMICS ではスペクトルデータから推定された部分構造をもとに全構造を組み立てるというスペクトル解析法もとにシステムが設計されているが、過去に測定されたスペクトルとの比較によって構造を決定するといういわゆるファイル検索も構造解析にとって重要である。そこでスペクトルデータベースを構築し、CHEMICS より利用できるようにした。データベースには、テストデータとして約3000件のH-1 NMR, C-13 NMRのデータを登録した。データベース検索機能としては、a) 入力されたスペクトルから構造式を得るスペクトル検索、b) CHEMICS システムにより得られた候補構造式からスペクトル情報を得る構造式検索、の2つの機能を利用できる。

3) システムの統合

CHEMICS は時代と共に次々と新しいシステムが開発されているが過去に開発されたシステムのなかでその思想・方法が次のシステムに組み込まれてしまったものや、歴史的役割をおえて使用されなくなったものもあるが、現在でも現役として十分利用価値のあるシステムもある。例えば、C, H, O より構成される有機化合物をスペクトル解析するさいに、CHEMICS-6 は部分構造が詳細に設定されているなどのことからその解析能力は、CHEMICS-7 システムより優れている場合がある。このような利点を活用するために両システムを一

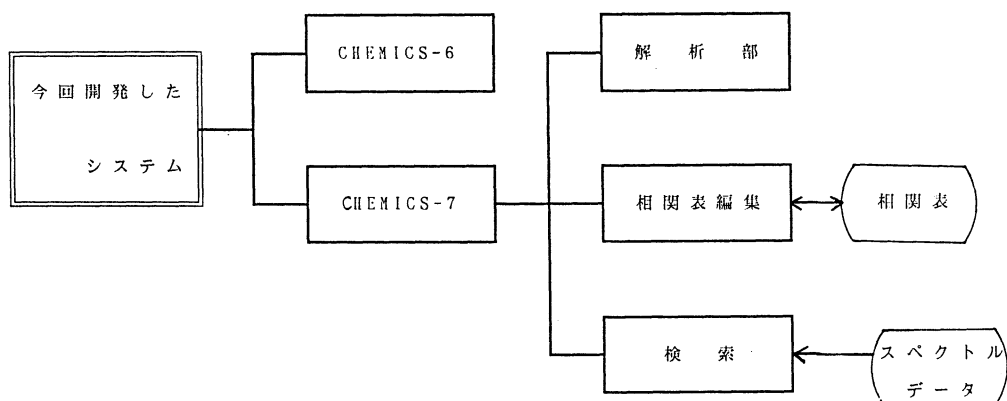
このシステムとしてまとめ、必要に応じていずれかを利用できるようにした。

使用したプログラム : 分子研ライブラリ CHEMICS

使用した言語 : FORTRAN77 (VOS - 3)

実行方法 : TSSで使用することを目的としてコマンドプロシジャで実行

次にCHEMICSシステムの概念図を示す。



3. 研究成果

上記のように拡張されたシステムが完成し、CHEMICSの解析結果にたいしてFact dataをもとに検討ができるようになった。今後の加工法あるいはそのデータベースとしての記述法などの改良により構造決定にとって有用な情報をいかにして得るかがデータベース利用の課題となるが、実用化にむけてのシステムの枠が完成したといえる。

4. 発表・出版実績予定

船津・阿部・佐々木 日本化学会春季年会 60年4月東京

佐々木・阿部・船津・Carlos A. Del Carpio・太田・江口

情報化学討論会 60年10月全沢

船津・Carlos A. Del Carpio・佐々木 Comput. Enhanced Spectrosc. 投稿中

船津・Carlos A. Del Carpio・佐々木 Comput. Enhanced Spectrosc. 投稿中

分 CG9 施
 実 22,237
 許 24,320

生物機能に関する分子軌道法的研究

MO STUDY ON THE BIOLOGICAL FUNCTIONS

○相田 美砂子・齊藤 肇・五百城 義和・中山 勉

(国立がんセンター研究所・生物物理部)

1. 研究目的・内容

A DNAにおける塩基間スタッキング相互作用エネルギーについて¹⁾

核酸の塩基間のスタッキング相互作用エネルギーの塩基種依存性、配置依存性について詳細な知見を得ることによって、構成塩基の種類による核酸の高次構造の変化について明らかにすることを目的とする。DNAの4種の塩基(グアニン、シトシン、アデニン、チミン)の塩基間スタッキングエネルギーとエネルギー成分を求め、塩基間スタッキングエネルギーの本質がどのような種類の力によるのかを明らかにし、塩基の組み合わせによる安定性の違いについての知見を得る。

B 各種イオノファーによる ²³Na 化学シフトの変化の、電子密度からの解釈²⁾

Na カチオンは各種のイオノファーと結合すると、Na の化学シフトは大きく変化する。リガンドからNa への電子移動およびコンプレックスの安定化エネルギーを求め、Na の化学シフトとの関係を明らかにすることを目的とする。Na の3p電子1コあたりの常磁性項への寄与は-270 ppm とみつまられており(Blour & Kidd, 1968)、ガス状態の Na カチオンの化学シフト値は-55.4 ppm である。この関係と、MO計算から求めたリガンドからNa の3p軌道への電子移動量から、リガンドの種類やリガンドとNa との距離とNa の化学シフトとの関係について明らかにする。

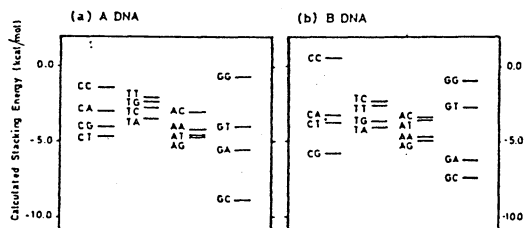
2. 研究方法・計算方法

IMPSPACK、GAUSS80のプログラムを用いて ab initio MO計算をおこなった。使用した basis set は、A 4-31G、B 6-31Gである。分子の構造は、エネルギー勾配法を用いて最適化をおこなった。

3. 研究成果

A A-DNA、B-DNAの各配置での塩基間スタッキングエネルギーを右図に示す。グアニンとシトシンを含む組み合わせのスタッキングエネルギーはその組み合わせによってかなり大きく変化することがわかる。

単結晶のX線解析が得られているオリゴヌクレオチドの構成塩基間スタッキングエネルギー



Spectra of stacking energies (in kcal/mol) according to the base sequence. A stacked pair is denoted by XY, with a base X followed by a base Y in the helix direction.

ギーの和を A-DNA, B-DNA のそれぞれの配置で計算したものを右表に示す。塩基間スタッキングエネルギーの和が安定な方の配置を、実際にそのオリゴヌクレオチドはとっていることがわかる。

塩基間スタッキングエネルギーとその成分エネルギーの関係を解析した結果、成分の中で静電エネルギーが全スタッキングエネルギーと一次の関係にあることが見出された。

$$E_{\text{total}} = 0.985 \times E_{\text{ES}} - 3.35 \quad (\text{A DNA})$$

$$E_{\text{total}} = 1.01 \times E_{\text{ES}} - 3.92 \quad (\text{B DNA})$$

(kcal/mol)

分散エネルギーと電荷移動エネルギーはスタッキング相互作用の安定化に寄与しているが、スタッキングエネルギーの大小を決定しているのは静電エネルギーである。

B 右図は、Na コンプレックスのモデル系として、Na に H₂O (エーテルのモデル) および H₂C=O (アセトン、バリノマイシン等のモデル) が 6 配位したもの (a, b)、および平面に H₂O が配位したクラウンエーテルのモデル (c) について、相互作用エネルギー (上段)、電子密度 (下段) を Na-O の距離 R に関してプロットしたものである。

相互作用エネルギーが最大になるのは、R = 2.4 Å 付近で、実験結果とよく一致する。電子移動は、R = 2.5 Å 付近で最大で、それよりも距離が大きくなるにつれて減少する。R = 2.5 Å における 3p 軌道の電子密度は、

(a), (b), (c) それぞれ、0.19, 0.16, 0.11 となり、²³Na 化学シフト値は、-4, -12, -25 ppm となる。これらの値は実験結果を良く説明し、²³Na 化学シフトは主として、リガンドから Na 3p 軌道への電子移動によって生じるという機構の妥当性を示す。

4. 発表・出版予定

- 1) 相田、永田 International Journal of Quantum Chemistry, in press.
- 2) 多部田、相田、齊藤 Bulletin of the Chemical Society of Japan, in press.

Conformational types of double-helical deoxyoligonucleotides solved by the single-crystal X-ray analysis and judged from the calculated stacking energies.

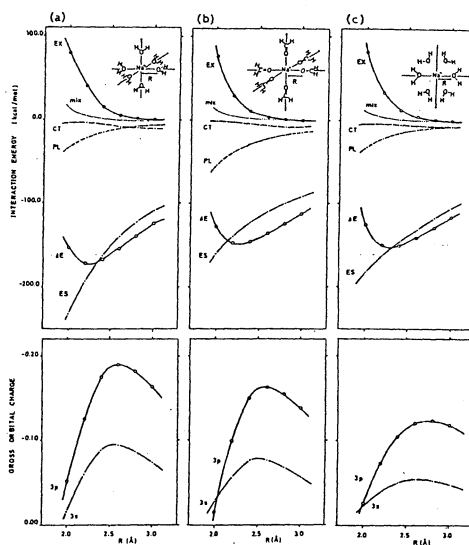
Compound	Type ^a (exp.)	E _{A type} ^b	E _{B type} ^c	Type ^d (calc.)
d(GGTATACC) ^e	A	-20.67	-18.08	A
d(GGCCGGCC) ^f	A	-26.03	-21.35	A
d(CCCCGGGG) ^f	A	-10.37	-6.93	A
d(GGGGCCCC) ^f	A	-15.18	-8.54	A
d(CGCGAATTCGCG) ^g	B	-53.13	-57.26	B
d(CGTACG) ^h	B	-18.69	-21.72	B

^aType of conformation of the double-helical deoxyoligonucleotide determined by the single-crystal X-ray analysis.

^bSum of the calculated stacking energies (from Table II) for every stacked pair in one helix as in the conformation of A type (kcal/mol).

^cSum of the calculated stacking energies (from Table III) for every stacked pair in one helix as in the conformation of B type (kcal/mol).

^dType of conformation judged from the calculated stacking energies.



分	CHI 施
実	7,634
計	15,200

吸着, 磁性および非線形動力学における基礎的問題の計算機実験

Computer Experiments on the Fundamental Problems of Adsorption, Magnetism and Nonlinear Dynamics

権平健一郎 (電通大), 佐藤和弘 (電通大), 清水光太郎 (電通大), 佐藤哲仁 (電通大)

1. 研究目的・内容

それぞれ関連はあるが一応区別できる三つのテーマについて計算機実験を試みた。

(i) 神経ネットワークの数理モデルのシミュレーション

神経細胞 (ニューロン) を素子とするネットワーク (セル・オートマトン) を考え, ここに励起される種々の解の性質を調べ, この種の非線形系に特有の数理 (秩序形成やカオス的挙動) を明らかにするとともに, 脳機能とのアナロジーを考察する。

(ii) リズム集団の同期現象のシミュレーション

自然界に見られる様々なリズムは, 周期的な外部摂動により同期や引き込みを受ける。また, 固有リズムを持つ多数の素子からなる集団が, 素子間の結合を通して自己同期を起こすことも良く見られる現象である。我々はリズム集団の簡単な数理モデルを扱って, 同期の機構を解明する。

(iii) 表面吸着原子系の秩序・無秩序転移と磁気相転移のシミュレーション

遷移金属表面に吸着した原子系の配列が, 被覆率に応じて, 温度の変化に伴って起こす特徴的な秩序・無秩序転移をシミュレートする。更に, 原子間に磁氣的相互作用が働く場合の (乱れた, または規則的な配置の下での) 磁気相転移を考究する。

2. 研究方法

(i) N ($N = 100, 1000$) 個のニューロン間に n ($n = 4, 10$) 本の結合をランダムに入れてネットワークを構成する。シナプスの伝達係数はスタティックとし, その強度は幅 W の範囲で一様分布しているとする。ニューロン間の連立・非線形・差分発展方程式を, 種々の初期条件から出発し, またニューロンの発火 (興奮) には不応期 q (一度発火したニューロンは次の q ステップの間は休止する) を導入して, ネットワークに励起される解 (周期解, 同期解, 非周期解) を調査し, 分類する。

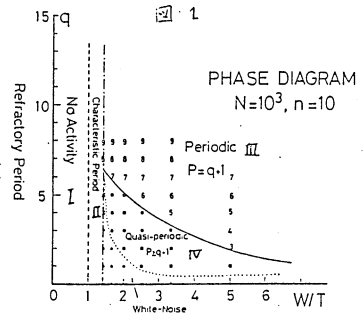
(ii) van der Poi型自励発振子 N ($N = 500 \sim 1000$) 個の集団をとる。それらの固有振動数は幅 $\Delta\omega$ の一様分布しているとし, 各発振子の間には, ランダムに, n ($n = 2 \sim 20$) 本の線形の結合 (結合強度 γ) を導入する。各発振子の複素振幅に対する連立非線形常微分方程式を動力学的手法によって数値積分する。

(iii) 吸着サイトは2次元正方格子状に配列しており, 吸着原子間には母体からの電子移動に基づく遮蔽クーロン相互作用が働くとして, モンテカルロ法を使って熱平衡状態を決定した。モンテカルロ法プログラムのベクトル化, その他の改善を行い, より汎用性の高い, 効率のよいプログラムに作り変えた。また, 吸着原子間に Isingタイプの磁氣的相互作用が働く場合の磁氣的相転移をもシミュレートできるよう, 更には遮蔽クーロン相互作用, 磁氣的相互作用が共存するとき, 吸着原子の規則配列と磁氣的秩序を同時に決められるようプログラムを拡張した。

3. 研究成果

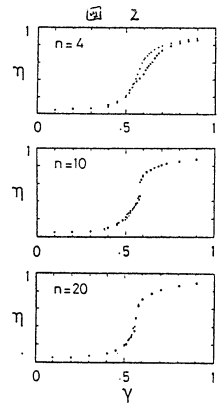
(i) 神経ネットワークの数理モデル—秩序とカオス

小サイズ, 小結合数 ($N=100, n=4$) のネットワークは, 伝達強度パラメータ W の広い範囲で, 初期発火条件に依存しない固有な, 安定な周期解を持つ。これは非線形力学におけるリミットサイクルに相当するもので, 周期 P は比較的短い場合が多い ($P < 10$ が普通)。 $n=10$ になると, $P > 1000$ も珍しくないが, このように長い周期解もネットワークに固有の解である。不応期 q を導入すると周期は $P = q + 1$ のものが圧倒的に多くなる。この不応期 q に “同期” した解は初期条件に依存して何種類も現われ, ネットワークに固有の解は現われなくなる。ネットワークのサイズを $N=1000$ に増やし, $n=10$ とすると, $q=0$ の場合は計算時間の範囲内でなお周期に入らない長大周期の解が現われる。(便宜上, これを非周期解と呼ぶ。) $q \neq 0$ でも W が小さいときは非周期的である。 W が大きくなれば $P = q + 1$ に同期されることは, N が小さい場合と同様である。ネットワークに励起される解をその特徴に従って分類し, $W-q$ 平面上に相図を描いたのが図 1 である。励起が持続しない不活性領域を I, ネットワークに固有の周期解が現われる領域を II, 不応期による同期が起こる領域を III, 非周期解が現われる領域を IV で表している。非周期領域 IV では, 発火ニューロン数の時系列解析をしてみると, 準周期的でカオティックな様相を示し, 数理的に興味深いばかりでなく, ヒトの脳波の電位変動の特徴と良く類似しており, 脳機能との関連を暗示しているように思われる。



(ii) リズム集団の同期現象

結合強度 γ が増大すると共に変調された各発振子の振動数がマクロに同期を起こす様子が観測された。空間的に近距離にある発振子の間にだけ結合を入れた場合には, 局所的な同期が徐々に進行し, サンプル依存性が大きい。一方, 結合がランダムな場合は系全体が γ の狭い範囲でシャープに同期を完了し, 相転移と類似の振舞いを示す (図 2)。すべての発振子間に同一の結合があるとした「分子場近似」は, $n > 10$ に対して良い近似を与えることが確かめられた。



(iii) 吸着原子系の秩序・無秩序転移と磁気相転移

モンテ・カルロ法が秩序・無秩序転移の転移点を決定するのに有用であることが先ず確かめられた。昨年用いたモンテ・カルロ法プログラムを, 今回はベクトル化その他の改善を行い, 汎用性の高い, 能率の良いプログラムに作り変えた。その結果, 計算精度に一層信頼が置けるようになり, この種のシミュレーションとしてはかなり完成度の高いものとなった。また, 吸着原子間に Ising タイプの磁気相互作用がある場合の磁気相転移も扱えるようにプログラムを拡張した。これによって, 2次元系の磁気相転移など種々の統計熱力学的問題に適用して, 多くの情報を引き出す見通しを得た。

4. 学会・研究会発表および出版予定
- 清水, 佐藤 日本物理学会年会, 80年10月 千葉
 - 佐藤, 小嶋 日本物理学会年会, 80年10月 千葉
 - 佐藤, 小嶋 基研研究会「カオスとその周辺」, 80年12月 京都
 - 佐藤, 佐藤 日本物理学会年会, 81年3月 東京
 - 佐藤, 小嶋 日本物理学会年会, 81年3月 東京
 - 佐藤, 小嶋 J. Physics C, Solid State Physics 投稿準備中
 - 佐藤, 佐藤 J. Labor. Physics 投稿準備中
 - 佐藤, 佐藤 投稿予定

分 CH6 施
 実 17,045
 許 17,100

励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的 M C S C F 計算

Nonempirical M C S C F calculations on the quenching process of excited metal atoms by molecules

○松本志郎（青山学院大理工）、水谷公子（青山学院大理工）、遠山昌之（青山学院大理工）、笠井徳夫（青山学院大理工）、関田修（青山学院大理工）

1. この研究は励起分子種と他分子種の衝突の際形成される複合体のポテンシャル曲面の交差領域における波動関数の挙動を具体的な系について徹底的に調べ、非断熱遷移過程そのものの詳細な動的描像をとらえると共に、遷移確率の計算と実験との対比から、非断熱遷移理論の正当性の検証をも目的とする。既に Li-H₂系について、定性的な意味では第一段階の目的を達し、現在その定量化と軌跡計算による全消光収率の評価に向けての努力を行っている。

2. 基底関数は Li に 5-2 1 G、H に 4-3 1 G+2 P 型分極関数を用いた。M C S C F 計算には coupling operator を用いた通常の H. F. R. 計算、two step unfolded Newton-Raphson 計算、又は one step N. R. 計算法を収れんの段階に応じ適時使い分けた。積分には交差領域の波動関数の微妙な核配置依存性に鑑み、計算から利用の各段階を通じ正確な倍精度を維持した。M C の規模は 1 a' M O を inactive とし、2 a' ~ 6 a' 及び 1 a'' を active space とした 4 5 C S F を含む C A S とした。更に、C S F 種の不足を補い、2 状態の近接した領域の表現に適合するように、別々に M C S C F となった基底及び励起状態関数の全 C S F 間の nonorthogonal C I を取った。即ち、 $\Psi = \sum_k A_k \{\phi_k^{(1)}\} + \sum_l A_l \{\phi_l^{(2)}\} \dots (1)$ の全自由度に関しエネルギーを停留となるようにした。但し $\{\phi_k^{(1)}\}$ 、 $\{\phi_l^{(2)}\}$ の構成 M O はもとの各 M C S C F 関数について natural orbital 化してある。この手段は inactive space からの励起 C S F をも C I にとり込む効果があり、交差領域の波動関数の特性改良に有効なことは、minimal basis 計算で full C I との対比で実証されている。これらのプログラムは通常の積分（東大センター登録 Y 4 / T C / A D O 6）、核位置に対する微分を含む積分（H O N D O G）を除き独自にコーディングした。N C I 関数を含む一般の M C S C F - C I 関数間の dynamic coupling matrix element $g = \langle \Psi_2 | \partial / \partial R | \Psi_1 \rangle$ の解析的計算の為のアルゴリズムとプログラム化も同時に開発した。

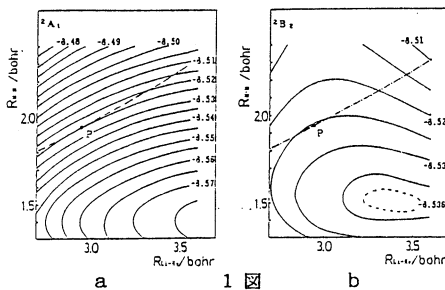
3-1. C_{2v} 対称性核配置に対するポテンシャルエネルギー曲面
 M O を C_{2v} 対称に強制した M C S C F ポテンシャル曲面について
 は既に報告したがこれはそのまま一般の C_s 核配置のポテンシャル

表1. P₀点におけるNCIによるエネルギー低下(hartree)

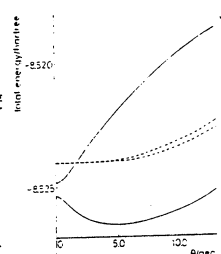
² A ₁ :	8.3 × 10 ⁻⁴
² B ₂ :	1.2 × 10 ⁻³
(NCI前の ² A ₁ , ² B ₂ の 1核配置差: 10 ⁻¹⁵)	

と連続させる事はできない。そこで M O を C_{2v} に強制しないプログラムでの C_{2v} ポテンシャル曲面を再度描いた。まず、単純 M C S C F 法で最低 ²A₁ 状態、²B₂ 状態のエネルギー交差線とその上の最低点 P を求めた。これは C_{2v} 核配置に対しては (1) 式の $\{\phi_k^{(1)}\}$ 、 $\{\phi_l^{(2)}\}$ が各々ほぼ ²A₁、²B₂ 性をもち、N C I の効果が小さいであろうという推定に基づく。この P 点（以下 P₀ 点）における N C I の効果を表 1. に示す。確かにこの N C I の効果は小さいが 0 でない。また N C I 後は ²B₂ が下で ²A₁ が上になっている。これは反応座標（P を通りエネルギー等高線に垂直な方向）上 P₀ がこの計算規模の P 点より R_{L1-H2} が短い側によっていることを示す。そこで、単純 M C S C F で求めた反応座標上で N C I による split を考慮して P 点を推定した結果 P 点として反応座標上 7.3 × 10⁻³ bohr 手前に戻った

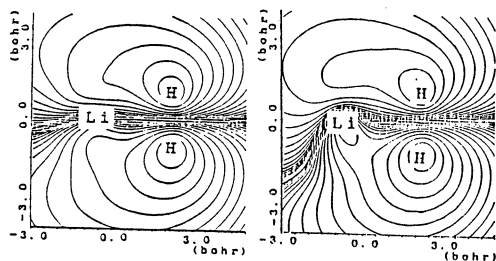
位置が推定された($R_{Li-H_2}=2.939\text{ bohr}$, $R_{H-H}=1.946\text{ bohr}$)。NCIの効果が C_{2v} 核配置に対して小さいが決して無視できないので、 C_s 核配置(ここではNCIは本質的である)を含めて一貫したポテンシャル曲面を求める目的上以後全ての状態計算にはNCIを含めた。1図a,bはこのようにして求めた交差領域の最低 2A_1 及び 2B_2 状態のポテンシャル曲面である。さきの114CSFを含む単純MCSCF計算と



比べるとP点は $3.7 \times 10^{-2}\text{ bohr}$ 程度、 2B_2 上の池の位置は $1.0 \times 10^{-1}\text{ bohr}$ 程度ずれている。その時同様質量調整座標 $\sqrt{2m_H \cdot m_{Li} / (2m_H + m_{Li})} \cdot R_{Li-H_2}$ 、 $\sqrt{m_H / 2} \cdot R_{H-H}$ を用いて1a,b図をかき直しP点における等エネルギー線の接線方向と法線方向(反応座標)から成る局所的な基準座標系を作ると、接線方向の C_{2v} 振動の振動数として 1533 cm^{-1} (114conf.計算で 1254 cm^{-1})が得られた。これは遊離系の H_2 分子の振動に相関する振動である。又反応座標方向の傾斜として 2A_1 状態で $9.76 \times 10^{-2}\text{ hartree/bohr}$ 、 2B_2 状態で $2.48 \times 10^{-2}\text{ hartree/bohr}$ が得られた。



3-2. C_s ポテンシャル曲線 2図は C_{2v} 核配置 P_0 から、 H_2 分子を回転した時の回転角 θ と全エネルギーの関係を示す。図中破線はNCI前の、実線はNCI後の結果である。3図a,bに $\theta=1.0^\circ$ に対するNCI前後の3a'natural orbital electron density mapを示す。これらの結果はminimal basis full CI計算でこれまで得られた結果を裏付けるものである。

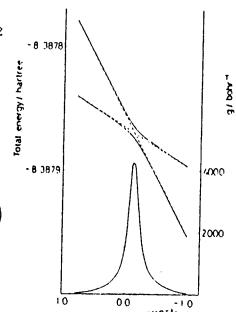


a:NCI前 3図 b:NCI後

3-3. Dynamic coupling matrix element g とtransition probability 以下minimal basis full CI関数を用いた先行的結果を述べる。4図は θ を 0.05° と一定とした反応座標に平行な核運動に対するポテンシャルエネルギー

曲線と対応する $g = \langle \Psi_2 | \partial / \partial R | \Psi_1 \rangle$ を示す。 g の曲線は $g = 7.59 \times 10^{-3} / \{(r + 1.4 \times 10^{-4})^2 + 1.15 \times 10^{-4}\}$ というローレンツ型関数で表わされ曲面下の面積は $0.99 \times \pi / 2$ で理論値に非常に近い。図中の破線は g の積分から求めたadiabatic curvesでこの範囲で殆ど完全な直線である。また2つのadiabatic state間のハミルトン行列要素 H_{12} は4.3%の偏差内で一定でLandau-Zenerのモデルの状況に非常に近い。L. Z.の式から求めたsingle passageに対する非断熱遷移確率は ~ 1.00 であった。統計的な軌跡群に対する計算やmultiple passageに対する考察について今後研究して行く予定である。

4. 水谷、遠山、田口、松本, Computers & Chemistry 9, 259-267.(1985)
 笠井、遠山、水谷、松本, 日本化学会第51秋季年会 1D06.
 松本、水谷、関口、矢野、遠山, Int.J.Quant.Chem.(1986).
 印刷中



4図

遷移金属化合物および合金の電子構造

分 CH8 施
実 16,338
許 16,340

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Several Alloys

森永正彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

これまで種々の合金クラスターについて、DV-X α クラスター法による電子構造の計算を行い、合金の性質を理解し、各種合金元素の特徴を整理してきた。今回は、最近注目されているチタン合金について、その電子構造を計算し、チタン中の各種金属元素の合金効果を表す基本パラメータを導出した。それらを用い合金の相安定性を評価した。

2. 研究方法・計算方法

チタンには同素変態があり、低温相は最密六方格子(hcp)の α -Ti、高温相は体心立方格子(bcc)の β -Tiである。そこで bcc Tiの計算には図1(a)の(MTi₁₄)クラスターと、また hcp Tiの計算には(b)の(MTi₁₈)クラスターを用いた。これらは共に、中心のM原子とそれから第1および第2近接位置にあるTi原子を含むクラスター模型である。ここでMは、合金元素であり、チタン合金で重要と思われる元素を周期表から選んだ。兵庫教育大学の足立裕彦氏開発によるDV-X α クラスター計算プログラムを用いて、電子構造を系統的に調べた。

3. 研究成果

(a) エネルギーレベル構造 (MTi₁₄)クラスターのエネルギーレベル構造の結果を図2に示す。フェルミレベル近傍に、M原子のd軌道と関係がある2つのレベル、E_gとt_{2g}が現われる。このレベル(以下 Mdレベルと略称)は、図中に線と結んで示しているように、周期表の原子の配列に従って単調に変化している。また Mdは、M原子の電気陰性度や原子半径とも相関をもつ興味あるパラメータである。

(b) 原子間結合力 合金元素Mをbcc Ti中へ入れたときに起こる原子間の結合力の変化は、結合次数(Bond Order, Boと略称)によって推定できる。図3(a)に、遷移金属で重要なd-d軌道間の結合次数を、合金元素Mに対してプロットした。この図中の、M-Ti, Ti-Tiはそ

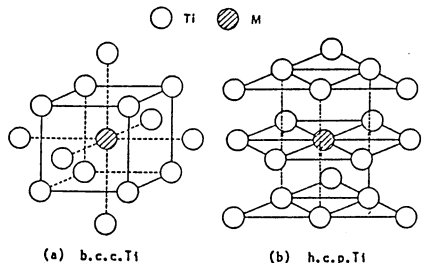


図1 クラスター模型

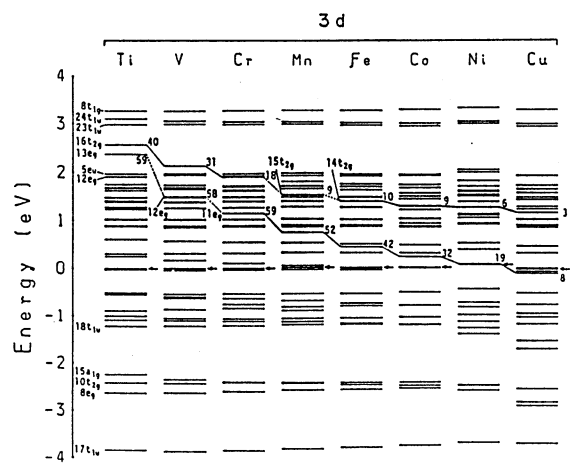


図2 MTi₁₄ クラスターのレベル構造

それぞれ (M-Ti) 間、(Ti-Ti) 間の結合次数で、Total はこれらの和である。(hcp Ti の計算結果も図3とたいへん良く似ている。) この図から、Mにより結合次数が著しく変化することがわかる。例えば3d金属においては、VはTiとほぼ同程度の結合次数をもつが、それより周期表で右へいくにつれて、原子の結合次数は単調に減少する。4d, 5d金属の結合次数は、3d金属のそれより大きい。軽さか問題となるチタン合金では、比強度(強さ/密度)が重要である。このため、結合次数と各元素Mの原子量で割った結果を図3(b)に示す。非遷移金属のAl, Siでこの比が大きく、5d金属では小さい。図3より、最も代表的なチタン合金であるTi-6Al-4Vは、優れた合金元素の選択がされていることがわかる。

(c) 合金の相安定性 図4に示すように、結合次数とMdを使ってTi-M 2元系状態図をうまく整理できる。つまり(A), (B), (C)のそれぞれのタイプの状態図を示す合金元素Mは、Md-Bo図上のある領域に集まっている。また図5に示すように、実用合金のα型、α+β型、β型への分類も、BoとMd(それぞれBo, Mdの組成平均値)により可能である。この図を用いれば、未知の合金でも、その組成から、それかどの型の合金になるか予測できる。

(d) 拡散の活性化エネルギー bcc Ti中の不純物元素Mの拡散の活性化エネルギー(Q)もBoにより整理できる(図6)。図中の式を用いれば、BoからQが推定できる。このように、Bo, Mdは、合金評価に利用できる基本的なパラメータである。

4. 発表、出版実績または予定
 (1) 森永、湯川、足立 J. Less Common Metals 108, 53 (1985)
 (2) 森永、湯川、足立 鉄と鋼 72, 555 (1986)
 (3) 江崎、森永、湯川、足立 学振中123季報告 26, 345 (1985)
 (4) 江崎、森永、湯川、足立 Phil. Mag. A 印刷中
 (5) 森永、大嶋、原田、大谷 J. Appl. Cryst. 印刷中
 (6) 湯川、森永、江崎、村田 High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986 印刷中
 (7) 森永、湯川、足立 日本物理学会 60年10月(千葉)、61年4月(東京)発表、日本金属学会 61年4月(東京)発表。

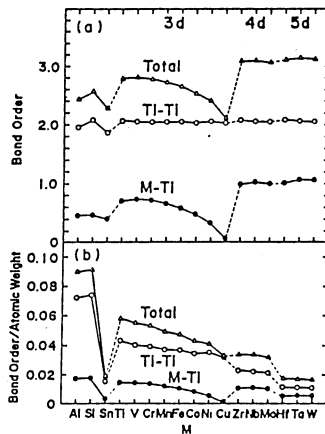


図3 合金元素Mと結合次数

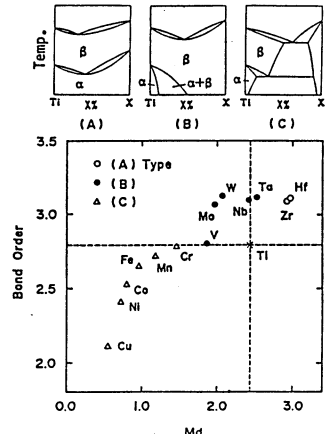


図4 2元系状態図の分類

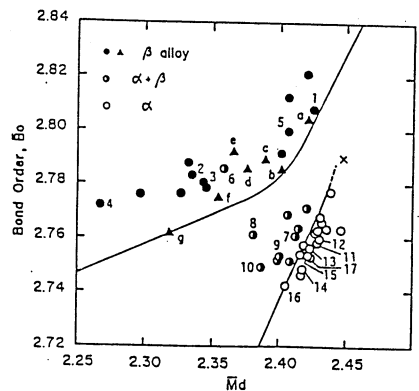


図5 実用チタン合金の分類

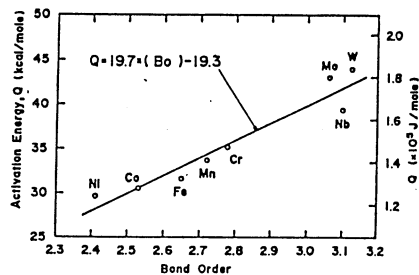


図6 結合次数と拡散の活性化エネルギー

分 CJ の 施
実 8,910
許 10,640

反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ

Ab Initio MO Approach to the Reactivity-Selectivity Principle

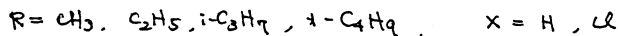
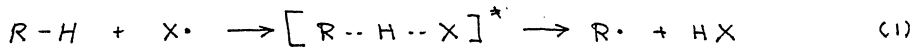
山高 博 (政大厚研)

1. 研究目的

反応性-選択性関係則 (RSP) は有機反応論の基本概念の一つであり、近年の可成り物理有機化学の論争の的となり、2113が、その問題に置換基の導入による反応性の変化と遷移状態 (TS) 構造の変化の問題に集約することが出来る。この問題に対する実験からのアプローチは数多いが、実験上の制約やデータ解釈の複雑さのために明確な結論を得ることは困難である。これに対し、理論計算による手法は単純化された系に同じく多くの情報が得られたため、RSPの様相普遍的な一般原理の正否を判定する上では有効である。本プロジェクトでは先にアミン類とカルボニル化合物の反応について、反応種の構造変化と反応熱 (ΔE)、活性化熱 (E^\ddagger) および TS の構造変化との関係について調べ、 ΔE と E^\ddagger とは良好な関係があるが、TS 構造と ΔE , E^\ddagger との関係は RSP に一致しないことがわかった。今回は前回と全く異なるタイプの反応 (3中心ラジカル反応) を取り上げ、TS 構造, ΔE および E^\ddagger の関係も調べた。また Marcus 則との対応についても考察した。

2. 計算方法, 成果

CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} と $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ の反応の原系, TS および生成系の構造も GAUSSIAN 82 プログラムを用いて 3-21G 基底関数で求めた。また一部の構造については MP2/6-31G* のエネルギーを求めた。More O'Ferrall plot を行うために必要



な種々の構造のラジカル種についても同様に計算した。

(1) 活性化熱 (E^\ddagger) と反応熱 (ΔE)

1 式の反応の E^\ddagger と ΔE とは図 1 に示したようによい直線関係を示し、Evans-Polanyi 則も満足している。直線の傾きは $\text{X} = \text{H}$, Cl の各々約 0.9, 1.8 である。 $\text{Cl}\cdot$ の値は片方よりも大さく、これは $\text{Cl}\cdot$ との反応がより吸熱的であり、TS も late である (後述) ことに対応しており、有機化学の常識と一致している。 $\text{X} = \text{H}$ の E^\ddagger

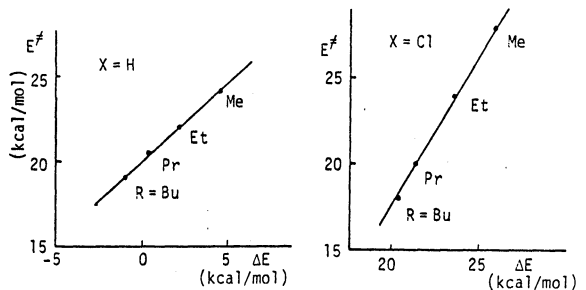


図1. 活性化熱 (E^\ddagger) と反応熱 (ΔE) との関係

と $X = Cl$ の E^\ddagger に対しプロットすると、傾き 0.5 のすぐれた直線関係が得られる。このように、この系は RSP をよく満足している。しかし、 $X = Cl$ の周りの傾きは 1.0 よりも大きく、R 変位は ΔE よりも E^\ddagger により大きき影響を及ぼしている。これは、Bridged の係数が 1.0 よりも大きい事に対応しており、TS の R 基と Cl との何らかの相互作用がある事を示唆している。

(2) TS 構造および More O'Fonnall plot

$R = H$ のシリーズの TS の r_{CH} , r_{HH} 結合距離を E^\ddagger に対しプロットすると図 2 のようになる。 r_{CH} , r_{HH} 共、 E^\ddagger に対しよい直線関係を示す。反応が吸熱的である程、TS 構造は product-like になるっており、RSP からの予測と一致している。図 3 には、TS 構造を More O'Fonnall diagram 上にプロットした。この図から以下の事がわかる。

① $X = H$ の TS は R 基変位に対し parallel 方向に変化する。 $R = Me \rightarrow Bu$ による parallel および perpendicular 方向の対角の相対エネルギー変化は、 $\Delta \Delta E[(R, HH) - (RH, H)] = -5.6 \text{ kcal/mol}$, $\Delta \Delta E[(R, H-H) - (R, H, H)] = +1.2 \text{ kcal/mol}$ と計算されるので、上の TS 構造の変化は More O'Fonnall plot による予測と一致する。② $X = H \rightarrow Cl$ の TS の変化も More O'Fonnall 予測と完全に一致する。すなわち、 $R = CH_3$ の $X = H \rightarrow Cl$ による対角の相対エネルギー変化は、parallel 方向に $+21.3 \text{ kcal/mol}$, perpendicular 方向に $+7.4 \text{ kcal/mol}$ と算出される。 $X = H \rightarrow Cl$ による生成系が相対的に不安定化し、 (R, H, X) の隔が安定化する。③ $X = Cl$ のシリーズの TS 構造は厚と人に変化しているが、これは $X-H + X \cdot$ の対称反応の intrinsic barrier が $X = H$ に対し $X = Cl$ と相当大きい (17.0 vs 20.5 kcal/mol) 事から理解できる。

(3). Marcus 理論との対応

対称反応の E^\ddagger より求めた $X = H$ シリーズの Marcus の intrinsic barrier, E_0^\ddagger , は R 変位に対し $21.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ と一定である。この E_0^\ddagger の大きさは R による ΔE の変化に対し大きく、この系は TS 構造の変化があまり大きくない事に対応している。 E_0^\ddagger と ΔE により求めた E^\ddagger_{in} は、at initial の値 E^\ddagger_{at} と $\pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ と一致している。しかし、Murdoch による提案された More O'Fonnall モデルに基づく E^\ddagger_{MOP} と E^\ddagger_{at} との一致が悪い。同じモデルに基づく E_0^\ddagger と Marcus 理論に基づく値とは一致しない。

4. 発表. 出版履歴

山高, 安藤, 永瀬, 花村, 舘熊, J. Org. Chem., 49, 631 (1984).

山高, 永瀬, 安藤, 花村, J. Am. Chem. Soc., 102, 601 (1986).

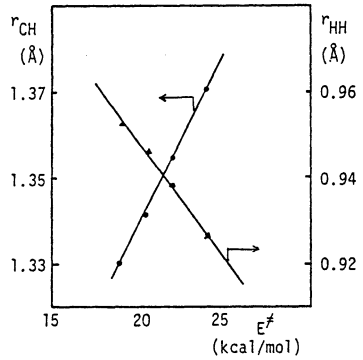


図 2. TS 構造と E^\ddagger との関係。

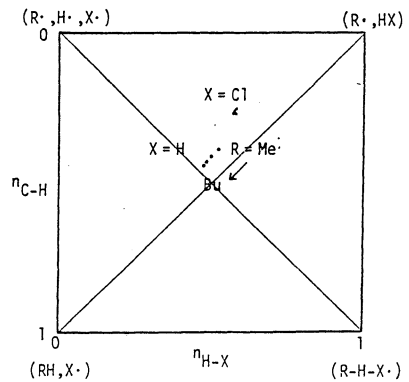


図 3. More O'Fonnall plot

分 CJ6 施
 実 39,264
 許 4,420

有機立体化学諸問題に対する計算機化学的手法の適用及び経験的一般分子力場計算法の開発

Application of Computational Chemical Techniques to Experimental Problems of Organic Stereochemistry and Development of Generally Transferable Force Field for Molecules

大沢映二、藤吉照代、望月裕志、J. M. Rudzinski, Z. Slanina (北大理)

1. 研究目的、内容

本プロジェクトは二つのサブプロジェクトから成っている。一つは主として実験有機化学、特に立体配座解析を中心とする立体化学の諸問題に対して計算機化学的手法を適用して、実験によっては得る事の出来ない情報を提供し新しい解釈を与えると共に実験の指針となるような予言的指導を行う事を目的とする。

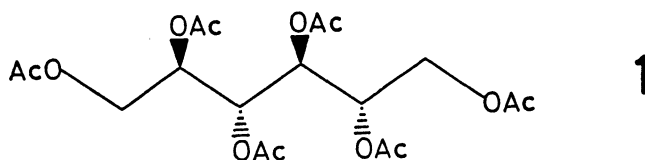
もう一つのサブプロジェクトはいわゆる Universal Molecular Mechanics Force Field (UMF) の作成に関する基礎的計算である。

2. 研究方法、計算方法

プログラムとしては MM2, QCFF, BIGSTRN3, MNDO, MOPAC および GAUSSIAN82 を主として用いた。本年度は MOPAC および GAUSSIAN82 の移植と整備に多大の労力と時間を費やした。MOPAC は既に QCPE No. 455 として公開されているが、非常に多くの虫を含む事で悪名高かった。その後 QCPE から改訂版 (3.0) がでたが、これは VAX 専用であった。そこで東京大学平野恒夫氏を介して 3.0 版直前の IBM 版を取り寄せ、HITAC-M シリーズ用への変換を行った。現在、原著者の了解をえて IMS ライブラリーに登録中である。大型分子のための特別版も作成し、一応の完成をみた。C70H70 迄の分子の MNDO, AM1 計算を行うことができる。一方、GAUSSIAN82 も平野氏の協力を得て IBM 版からの移植を行ったが、これは進行中である。

3. 研究成果

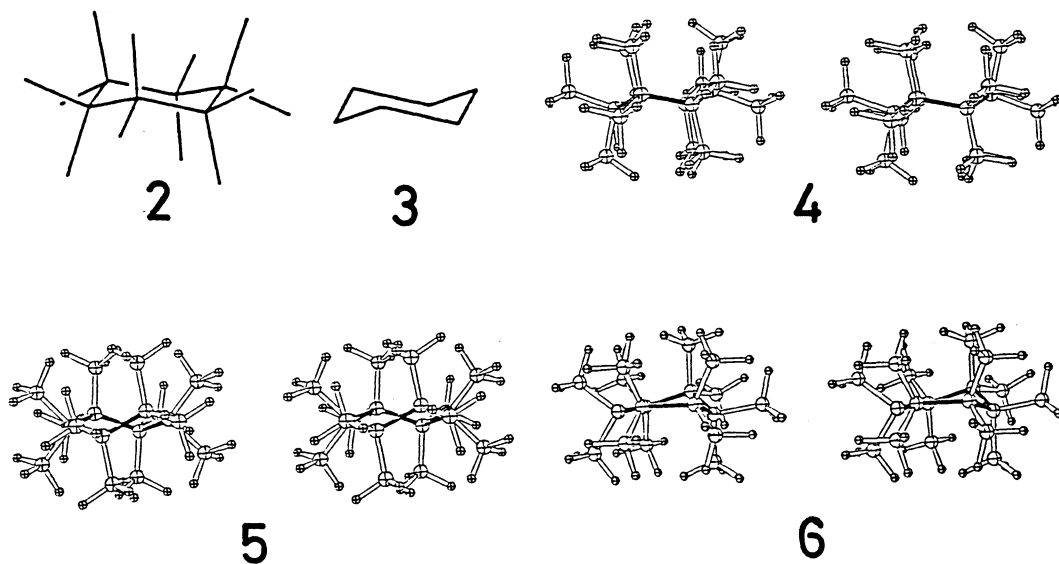
海産毒 Palytoxin の生理作用研究の第一段階として部分構造の配座解析を鋭意続行中である。昨年度の研究報告で述べたように、分子力学と改良 Karplus 式とから vicinal H/H 結合定数 (J) を計算する方法によって、Palytoxin 部分構造のモデルとしての alditol および deoxyalditol peracetate 25 種類 (例えば 1)



から 153 々の J 測定値を標準偏差 0.99 Hz の精度をもって再現する事ができていた (107)。今年度は計算精度の向上を目指してかなりの努力を払ったが残念乍ら未だ満足すべき成果をえていない。主鎖の C-C 結合だけでなくアセテート基も回転させて、側鎖に関する配座

異性体をも考慮にいれてみたが、J値計算精度は向上しなかった。又、立体エネルギーの相対値を直接に回転異性体の分布に結び付けていたので、BIGSTRN3プログラムを用いて完全行列Newton-Raphson最適化をやり直して振動解析を併せて行い、赤外振動のエンタルピーおよびエントロピーへの寄与を丁寧に計算してみたがやはりJ値計算精度は向上しなかった。結論として、力場そのものを改良する事になったので、昭和61年度はこの方向に努力したい。

最近合成された高度に歪んだPermethylocyclohexane (2) を3種類の力場MM2, MM2', CFFを用いて計算した。計算結果をCyclohexane (3) と比較しつつ検討した結果、次のような結論を得た。2の最安定配座も3と同じく椅子型(4)であるがメチル基の間に強いH...H反発が存在する為に、その6員環は3に比べて偏平である。また2の二番目に安定な配座もねじれ舟(5)である。その椅子型とのエネルギー差は3における差にほぼ等しい。2の椅子/椅子反転の活性化ポテンシャルはCFFによると15.32 kcal/molとなり、3における値に比べて僅か数kcal高いだけである。この過程の活性化自由エネルギーはCFFによると333Kにおいて16.96 kcal/molとなり、実験値16.7(2) kcal/molとよく一致した。MM2とMM2'によると活性化ポテンシャルはそれぞれ9.03, 20.29 kcal/molとなり、過小或は過大に評価する事が明らかになった。これは後二者においてねじれポテンシャルエネルギー項が不適当であることに起因すると考えられる。2と3とで配座挙動上目立った相違点は舟型配座に起因する。特に1,4-ジアキシャル旗ざお型メチル基間のH...H反発のために2の舟型はエネルギー的に非常に不利である。このために2と3の間にはflexibilityにおいて大きな差を生ずる。CFF計算によると、椅子/椅子反転の活性化エントロピーは2および3において符号を異にする(-4.82対3.41 cal/molK, 298K)。2のねじれ舟および半ねじれ舟は、3よりも遥かに硬い。これはこれらの配座を含む擬回転経路に於て2の場合に舟型遷移状態のエネルギーが非常に高いからである。二つのエナンチオメリックなねじれ舟型のエネルギー極小点を結ぶ舟型遷移状態のエネルギーは2の場合3よりも10倍以上も高い(11.14対



0.92 kcal/mol, CFF)。同様に、2の椅子/椅子反転における半椅子(6)経路の障壁は3における相当する障壁に比べて5.07 kcal/molも高い。3の場合にはこれらの *statiomers* は事実上、等エネルギーである。2のメチル基の配座は殆どの場合 *staggered* である。例外は舟型であって、この場合1,4旗竿相互作用をしているメチル基は重なり配座をとる。2の椅子型配座におけるエカトリアルメチルの回転障壁はCFF計算によると5.78 kcal/molという高い値を示す筈である。興味深いことに、2において強いH...H反発が存在することは赤外振動スペクトルの中に現れる事が予言された(C-H伸縮振動数計算値中最大値は3050 cm⁻¹) (104)。

多数の1,1,2-三置換エタンの可能な配座異性体に関してMM2計算を行った。これは置換エタンの立体配座解析に関する系統的な研究の一部である(105)。

n-ペンタンおよびn-ヘキサンにはそれぞれ四および十個のユニークな配座異性体がある。これらの全てについてMM2および4-21G *ab initio*計算を行って、エネルギー極小構造をもとめた。n-ヘキサンに関する結果を表1に示した。既にn-ブタンについて同様な計算を行ってあるので、その局部構造の特徴に基づいてペンタンおよびヘキサンの各回転異性体の構造を予測し、本計算結果と比較した。結合長に関してはこのような予測は正しい結果を与え、精度は0.001ないし0.003オングストロームであった。C-C-C結合角にかんしてはヘキサンの値をペンタンの計算値から予測してみると、誤差は歪みの少ない配座の場合0.1度、歪みの高い場合0.5度であった。このような微細構造の推定は更に大きなn-アルカン分子の歪みが小さな配座にに対して一般に有効であろう(109)。

TABLE 1

Characteristic torsional angles (deg), and total (E) and relative energies (ΔE) for ten 4-21G optimized conformations of n-hexane.

Conformation	4-3-2-1	5-4-3-2	6-5-4-3	E(kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
(AAA)	180.0	180.0	180.0	-147,394.41	0.0
(G+AA)	66.3	176.7	179.6	-147,393.55	0.86
(AG+A)	176.6	67.0	176.5	-147,393.53	0.88
(AG-G-)	-175.6	-61.8	-61.1	-147,392.74	1.67
(G-AG-)	-66.0	-172.9	-66.0	-147,392.70	1.71
(G-AG+)	-67.0	-179.8	67.3	-147,392.60	1.81
(G-G-G-)	-61.6	-59.2	-61.6	-147,391.98	2.43
(AG-G+)	-172.9	-65.4	92.2	-147,390.71	3.70
(G-G-G+)	-62.7	-66.5	91.7	-147,389.85	4.56
(G-G+G-)	-93.8	64.8	-93.0	-147,387.68	6.73

以上の説明において触れることの出来なかった報告を含めて、昭和60年度に印刷された論文及び印刷予定の論文のうちで本研究に関するものを下に示した。

References

R5. "How Strong is the Gauche^P-Gauche^M Interaction?", Ōsawa, E. in 'Mathematics and Computational Concepts in Chemistry', Trinajstić, N., Ed., Ellis Horwood: Chichester, England, Chapter 21, p. 252-261.

R4. "Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained Molecules by Through-Bond Interaction", Ōsawa, E.; Kanematsu, K. in the Series "Molecular Structures and Energetics", Greenberg, A.; Liebman, J. F. (Eds.), Verlag Chemie International, Inc.: Deerfield Beach, Fl. 1986, Vol. 3, Chapt. 7, p. 329-369.

110. "Conformational Energy Analysis of Substituted Diphenylethanes. Part XI. Molecular Mechanics of Diastereoisomeric 1,4-Disubstituted 2,3-Diphenylbutanes", Ivanov, P. M.; Ōsawa, E.; Pojarlieff, I. G. J. Mol. Struct. in press.

109. "A Simple Procedure for Quantitative Predictions of the C-C Framework Bond Distances and Angles in n-Hydrocarbons", Schäfer, L.; Siam, K.; Ewbank, J. D.; Ōsawa, E. J. Mol. Struct. in press.

108. "Hydrogenolysis of Cubane", Stober, R.; Musso, H.; Ōsawa, E. Tetrahedron in press.

107. "Computation of Vicinal Coupling Constants in Tetra- & Hexaalditol Peracetates Using Molecular Mechanics. A Rational Approach to Conformational Analysis in Solution", Masamune, S.; Moore, R. E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 261-263.

106. "Effects of Substituents on the Length of Central C(sp³)-C(sp³) Bond in Anthracene Photodimers and Related Molecules", Dougherty, D. A.; Choi, C. S.; Kaupp, G.; Buda, A. E.; Rudzinski, J.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II in press.

105. "Stereochemical Application of Potential Energy Calculations. Part V. Conformational Studies of Some 1,1,2-Trisubstituted Ethanes by Molecular Mechanics Method (MM2)", Ivanov, P. M.; Spassov, S. L.; Ōsawa, E., J. Mol. Struct. (Theochem), 1985, 124, 325-333.

104. "Conformational Properties of Permethylcyclohexane as Compared to Cyclohexane: A Force Field Study", Ermer, O.; Ivanov, P. M.; Ōsawa, E. J. Comput. Chem. 1985, 6, 401-428.

103. "Molecular Mechanics Analysis of Restricted Rotation about Pivot Bond in Substituted Bicyclohexyls and Phenylcyclohexanes. Importance of Successive Gauche and Progauche Sequences in Conformational Dynamics", Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Mol. Struct. 1985, 126, 363-380.

分	CKØ施
実	4,208
許	8,740

NMR chemical shift and electronic structure of rhodopsin and its analogues

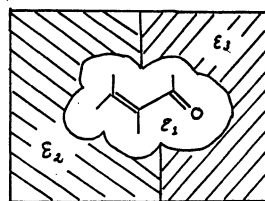
〇 梶井 実 (東工大・工), 星 肇 (東工大・工)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトの目的は、レチナールとタンパク質オプシン又はリン脂質との間に働く *long range* の相互作用が、レチナールの光異性化機構や吸収極大のシフトにどのような影響を与えているか調べることにある。溶液中では、レチナールのトランス→シス光異性化や吸収極大波長は、溶媒の極性に大きく依存する。溶媒効果と組み込んだ分子軌道計算によりこれらの実験事実を説明し、それと基礎に生体中での *long range* の相互作用の役割が理解できればよいと思っている。本年度は、昨年度開発した境界要素法を取り入れた溶媒モデルをレチナール類似物の吸収波長及びπ-NMR化学シフトの溶媒依存性の問題に適用した。さらに、この溶媒モデルを、不均一媒質中に溶質分子が取り込まれている場合も扱えるように拡張・定式化した。これにより、タンパク質セリン脂質膜など必ずしも均一媒質とはみられない環境の中に溶質分子(レチナール)が置かれている場合の電子状態を評価することが可能になった。

2. 研究方法・計算方法

溶媒効果の計算法を以下に簡単に説明する。いまず仮に溶質分子(フクロレイン)が誘電率 $\epsilon_1 (=1)$ の媒質(真空中)に存在し、誘電率 ϵ_2, ϵ_3 と二種の媒質(溶媒)と右図のように描いているとする(境界面の形は任意にとってよい)。計算の手続きは次のとおりである。① ϵ_1 中での溶質分子の電荷分布を求め、② 境界面(この場合は3種ある; $\epsilon_1/\epsilon_2, \epsilon_1/\epsilon_3, \epsilon_2/\epsilon_3$)を面積素片 $\{\Delta_i\}$ ($i=1 \sim n$) に分割する。 Δ_i 中での表面電荷密度は一定値 σ_i とする。 Δ_i 中にある代表点 S_i と延び $\{S_i\}$ 上で境界条件を満足すべく、静電場に関する境界要素方程式を解き、 $\{\sigma_i\}$ を決定する。③ $\{\sigma_i\}$ と溶質の電子及び核とのクーロン相互作用に基づく振動項をハミルトニアンに加え、新たに、エネルギー、電荷分布の計算を行う。 *self consistent* 解が得られるまで、②→③をくり返す。



比較的原子数の多い(50原子程度まで)溶質分子のπ-NMR化学シフトや遷移エネルギー計算を行うことを考慮して、MOとしては INDO 又は CNDO/5法を用いた。上記溶媒効果の計算では、溶質分子の正確な静電ポテンシャルが必要である。しかし、*semempirical* MOでは、εD0近似やそれに伴うクーロン相互作用の計算の際の近似(2P→2S)により、正確なポテンシャルは期待できない。そこで本研究では、*semempirical* MOの電荷分布から、*ab initio* 法とはほぼ同等の静電ポテンシャルを得るための近似法を開発した(説明省略)。次項に示す計算は、ことわりのない限り、各原子上に置かれたファンデルワールス球を連結した形の *cavity* 中に溶質分子を置いた。上記④の計算において境界要素方程式は n 元連立一次方程式の形になる。原子数 n 程度の分子に対して 1500×1500 次元の配列を必要とすることになるので、計算はすべて S-810 システムを用いて行った。

3. 研究成果

前述した溶媒モデルの能力を check するため、¹³C-NMR 化学シフトの溶媒効果について実測と計算の比較を行った。

¹³C-化学シフトは着目する炭素核のおかれた微視的環境を反映するので、さゆめて厳しい評価が下せる。

i) 均一溶媒系の場合 (棒)

Table 1に、アルデヒド基をもつ化合物についての結果を示す。各溶質について上段の数值は、*calc*としてファンデルワール球を連結した形を使用したときのもので、中段の値は、酸素原子のファンデルワール半径のみ0.8倍した同様の *calc*を用いたときの値である。計算値は $\epsilon=80$ のときの化学シフトと $\epsilon=1$ のときとの差を表わしており、実測値、()内の値、は DMSO中とヘキサン中の値の差である。実測値には Me 基置換による効果、π系共役による効果などいくつか特徴的な傾向がみられるが、これらはよく計算によって再現されている。特に、中段に示した値は定量的にも満足すべきものである。計算は *finite perturbation* 法により行った。より長いポリエンについての結果は省略する。

ii) 不均一溶媒系の場合 (星)

シクロデキストリン (CD) は、天然に得られる環状のオリゴ糖であり、水溶液中において内環内部の疎水性空洞内に、種々の低分子化合物を包接する。右図は p-ニトロフェノールが包接された状況を示しているが、一般に、包接された分子は水中に一部はみ出しており、疎水性環境と水による極性のさゆめて高い環境にまたがって存在している。内環環境をそれぞれ $\epsilon_C=2$ (*calc*) と $\epsilon_B=80$ (水) の二つの誘電体で近似し、前述の溶媒モデルを用いて、包接前後のゲスト分子の化学シフト変化を求めた。その結果、p-ニトロフェノールでは C₂炭素が高磁場シフト (-0.50 ppm)、C₁炭素が低磁場シフト (0.06 ppm) を示し、実測の傾向とよく一致した。

以上のとおり、われわれの溶媒モデルは、均一系、不均一系ともに有効であることが示された。吸収スペクトルの溶媒依存性の計算も行ったが、ここでは省略する。

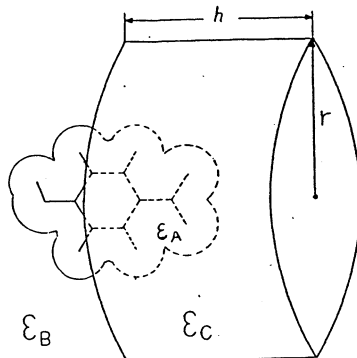
4. 発表・出版実績または予定

1) 棒井ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中, 2) 星, 棒井, 井上, 中條, 生体分子の構造と機能に関する討論会, 1986, 分子研究発表予定, 3) 棒井ら, *Chem. Phys.* 投稿予定.

Table 1

	C1	C2	C3	C4	C5	Me
formaldehyde	3.39					
	-					
	(-)					
acetaldehyde	3.21					0.64
	7.30					2.38
	(7.16)					(1.64)
acetone	2.83					0.43
	6.81					1.97
	(6.79)					(2.37)
acrolein	2.44	-0.25	2.44			
	5.26	-0.85	7.34			
	(5.70)	(0.06)	(6.86)			
crotonaldehyde	2.39	0.60	2.98			0.86
	5.54	-1.52	6.52			0.49
	(5.28)	(-0.19)	(6.85)			(2.04)
2,4-hexadienal	2.50	-0.51	2.62	-0.68	1.45	2.47
	3.90	-1.09	5.97	-0.95	3.45	1.46
	(5.22)	(0.30)	(4.79)	(0.18)	(4.49)	(1.76)

+ ... 低磁場シフト



生体高分子の電子状態の研究

分CKI施
実 57,159
許 59,660

A Study on the Electronic Structures of Biopolymers

○今村詮, 大作勝, 諫田克哉, 角本輝充, 青木百合子, 竹蔵雅浩, 谷誠治, 岡島俊哉, 是本敏宏, 森辺栄次郎 (広島大理)

I. 生体高分子モデル化合物の構造研究

I-1 研究目的・内容

硫黄原子を含む分子は, 化学反応の過程で特異な挙動をしたり, 特徴的な分子構造を持ったりして興味深い。これらの化合物のいくつかは, 今日までにMO法によって取扱っている。とりわけEtSMeについては, 非常に多くの基底関数を用いた計算がなされている。ここでは, 3-21Gの基底は使用に際して比較的経済的であること, 3-21G+d(2.8C+0.6S)の基底は, 分子構造の再現性が優れていること, この基底を用いてMøller-Plesset 振動計算を行うと分子構造およびエネルギーが, つごう良く再現されるとした。ここでは, 代表的なチオール, ジチオールのうち一種であるCH₃SCH₂SH および HSCH₂SHを取りあげ, これらの化合物の分子構造および回転異性についての情報を得ようとした。これらの分子の構造および分子構造パラメータのnotationsは図1に示した。

I-2 研究方法

計算にはIMSのGaussian 80プログラムパッケージを用い, 基底関数としては, 3-21Gおよび3-21G+dの2種を用いた。

I-3 研究成果

得られた最適化分子構造をTable 1, Table 2に示す。これを見ると3-21G基底は, Sに関する結合距離を長く再現している。一方3-21G+dの基底は, 非常に合理的な結合距離を与えているように思える。結合角を見てみると, C-S結合軸のまわりの内部回転に対し, メタンジチオールの場合にはA₁, A₂が, メチルチオメタンチオールの場合にはA₁, A₂, A₂が大きく変化する。これらの角の変化はS上に存在する孤立電子対によっている事が別の計

Fig. 1.

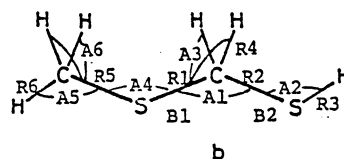
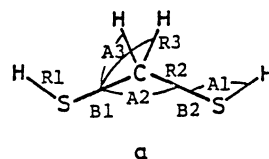


TABLE 1

Optimized structural parameters of methanedithiol^a

b	3-21G						3-21G + d(C, S)	
	TT	TG(60) ^c	TG(120) ^c	GG	TC	CC	TT	GG
R1	1.354	1.353	1.353	1.351	1.352	1.350	1.329	1.328
R2	1.883	1.879	1.883	1.879	1.885	1.893	1.819	1.812
R3	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.073	1.083	1.083
A1	96.35	97.14	96.99	97.34	98.12	99.63	96.03	96.91
A2	107.63	111.13	109.38	114.86	111.40	117.33	107.70	115.59
A3	109.06	109.70	109.46	108.06	109.16	107.18	109.61	108.27
B1	(180.0)	(180.0)	(180.0)	58.85	(180.0)	(0.0)	(180.0)	58.57
B2	(180.0)	(60.0)	(120.0)	59.42	(0.0)	(0.0)	(180.0)	60.51

^aBond lengths are in Å, angles in degrees, figures in parentheses are assumed. ^bSee Fig. 1. ^cTrans-gauche (60°) and other trans-gauche (120°) forms.

TABLE 2

Optimized structural parameters of (methylthio)methanethiol^a

b	3-21G					3-21G + d(C, S)	
	TT	TG	GG	TC	CC	TT	GG
R1	1.878	1.879	1.870	1.879	1.899	1.811	1.805
R2	1.881	1.872	1.887	1.885	1.897	1.818	1.824
R3	1.354	1.352	1.351	1.351	1.345	1.329	1.328
R4	1.076	1.076	1.076	1.076	1.073	1.084	1.083
R5	1.888	1.888	1.885	1.888	1.886	1.808	1.807
R6	1.079	1.079	1.078	1.078	1.078	1.086	1.085
A1	108.24	111.51	114.75	112.09	120.71	108.25	115.29
A2	96.66	97.09	97.00	98.80	101.04	96.23	96.58
A3	108.99	109.60	108.60	109.12	106.46	109.52	108.91
A4	97.54	98.34	99.08	98.35	107.24	98.10	99.69
A5	106.84	106.90	106.68	106.80	105.16	107.84	107.64
A6	109.22	109.27	108.94	109.11	110.04	110.56	110.30
B1	(180.0)	(180.0)	65.87	(180.0)	(0.0)	(180.0)	66.52
B2	(180.0)	65.14	59.79	(0.0)	(0.0)	(180.0)	59.43

^aBond lengths are in Å, angles in degrees, figures in parentheses are assumed. ^bSee Fig. 1.

算から判明した。メタンジチオールに対しては現在のところ、実験の分子構造に関する研究は報告されていない。しかしながら、このジチオールは、ジチオールとしては最小単位であり、分子構造的興味からも重要である。メチルチオメタンチオール

TABLE 5

Calculated energies (kcal mol⁻¹) of methanedithiol

	TT	TG (60°)	TG (120°)	GG	TC	CC
3-21G	-521512.54	-521514.49	-521512.82	-521516.26	-521512.44	-521510.21
3-21G + d(C,S)	-521570.69			-521574.04		

TABLE 6

Calculated energies (kcal mol⁻¹) of (methylthio)methaneethiol

	TT	TG	GG	TC	CC
3-21G	-545875.14	-545877.13	-545879.18	-545875.24	-545870.12
3-21G + d(C,S)	-545941.64		-545944.98		

については、振動スペクトルからの研究がある。Tables 5, 6 にこれら両分子のエネルギーをまとめた。これらの化合物には、回転異性が考えられるが、メタンジチオールの場合、最も安定な分子形はTGとなっており、この化合物の重合体と考えてよいポリチオメチレンの骨格の分子形-O-O-と非常にうまく対応している。メチルチオメタンチオールについてもメタンジチオールにおけると同様にTG形が最も安定な分子形となっている。この分子では、TC形がTT形と比較してもそれほど不安定な分子形とはならず、チオールプロトンとSとのS-H(SH)タイプの水素結合の存在が示唆される。

I-4 発表・出版業績

- 1) 大作, *J. Mol. Structure (Theochem)*, (1986) 印刷中
- 2) 大作, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 印刷中

II. 生体高分子モデル化合物の反応性の研究

II-1 研究目的・内容

近年の分子軌道法および計算機の進歩に伴い、種々の反応の遷移状態に関する情報が得られるようになり、気相反応については、速度定数を理論的に算出できる時代となった。ここではグリオキシル酸の単分子分解反応について紹介する。グリオキシル酸の単分子分解反応について、熱分解・光分解の研究が行われ、主生成物としてCH₂O, CO, その反応経路は経路(2)であると予想されている。

(R. A. Back & S. Yamamoto, *Can. J. Chem.*, **63**, 542 (1985))

しかしながら、遷移状態に関する情報が実験的に得られないため、反応経路についての考察は推定の域を出ない。それぞれの遷移状態を計算によって決定することは、今後の実験的研究に指針を与える点において有意義であると思われる。

II-2 研究方法・計算方法

構造最適化はエネルギー日記法を用いた closed shell RHF法により行い、基底関数として主に3-21Gを用いた。特に遷移状態においては、分極関数、電子相関をとり入れることによる効果が大きいと思われるので、RHF/3-21Gで最適化した構造において、RMP2/6-31G** でエネルギー計算を行った。振動数の計算はRHF/3-21Gで行った。計算に使用したプログラムはGAMESS, GAUSSIAN 80, GAUSSIAN 82である。

$\Delta H_{R300}^{\circ}/\text{kcal mol}^{-1}$

(1) OHCCOOH + HCOOH + CO	-4.2
(2) OHCCOOH + CH ₂ O + CO ₂	-7.4
(3) OHCCOOH + 2CO + H ₂ O	2.1
(4) OHCCOOH + CO ₂ + CO + H ₂	-7.8
(5a) OHCCOOH + :C(OH) ₂ + CO + HCOOH + CO	-4.2
(5b) + CO + H ₂ O + CO	2.1
(5c) + CO ₂ + H ₂ + CO	-7.8
(5d) + COOH + H + CO	88
(6a) OHCCOOH + HCOH + CO ₂ + CH ₂ O + CO ₂	-7.4
(6b) + CO + H ₂ + CO ₂	-7.8
(6c) + CHO + H + CO ₂	79.8
(7) OHCCOOH + CHO + COOH	72

II-3 研究成果

グリオキシル酸には4つの conformer が考えられる。そのうち、分子内水素結合を有する trans-form (Fig. 1 参照) が最も安定であり、MW による実験結果と一致した。Fig. 1, 2 に RMP2/6-31G**//RHF/3-21G 計算によるグリオキシル酸単分子分解の模式的な potential 図を示す。これらの図から、7つの反応経路のうち、TS4 を経由する経路(4)の barrier が 56.4 kcal/mol と最も低く、熱的にはこの経路で分解し、 CO_2 , CO , H_2 を生成すると予想される。TS6 もその barrier は 41.5 kcal/mol と低い。それに続いて起こる反応が、 72 kcal/mol 以上の barrier を持つ。

本計算と並行して、衝撃波管法により Ar 中に大希釈したグリオキシル酸の実験を行い、生成物として CO_2 , CO が確認された。ab initio 計算結果に基づいて、遷移状態理論から評価した速度定数, k_4 は実験値とよく一致しており (Fig. 3), 実験結果は本計算結果を支持している。また、Back 等の実験条件では、TS6 を経由して生成した HCOH と反応物との反応が十分に考えられ、その反応速度が非常に速く、 CH_2O を生成すると考えると、分解反応の速度定数は Fig. 3 の k_6 (破線) となり、彼らの実験結果とも矛盾しない。

グリオキシル酸の単分子反応以外にも、シュワ酸の単分子分解反応、アレンプロピンの異性化反応、酢酸及びトリフルオロ酢酸の分解反応についても ab initio 計算を行い、同時に行った衝撃波管法による実験結果と併せて興味深い知見が得られている。

II-4 発表・出版実績または予定

- 1) 角本, 斎藤, 今村, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2276 (1985).
- 2) 角本, 後河内, 斎藤, 今村, *J. Phys. Chem.*, 投稿中.
- 3) 角本, 斎藤, 今村, *J. Chem. Phys.*, 投稿予定.
- 4) 角本, 斎藤, 今村, 化学反応討論会, 岡崎 (1985, 12)

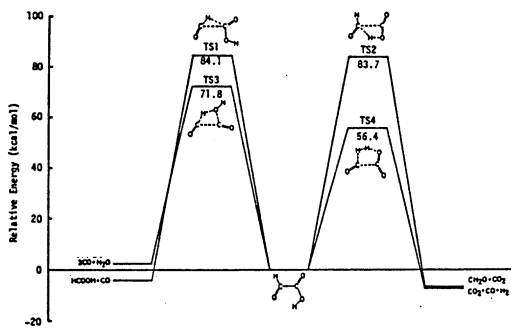


Fig. 1 Relative energies for route (1) - (4) by MP2/6-31G**//RHF/3-21G calculations with zero-point energy corrections on the basis of RHF/3-21G calculated vibrational frequencies.

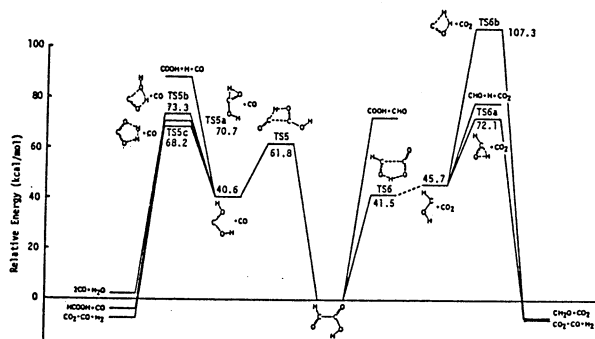


Fig. 2 Relative energies for route (5) - (7) by MP2/6-31G**//RHF/3-21G calculations with zero-point energy corrections on the basis of RHF/3-21G calculated vibrational frequencies.

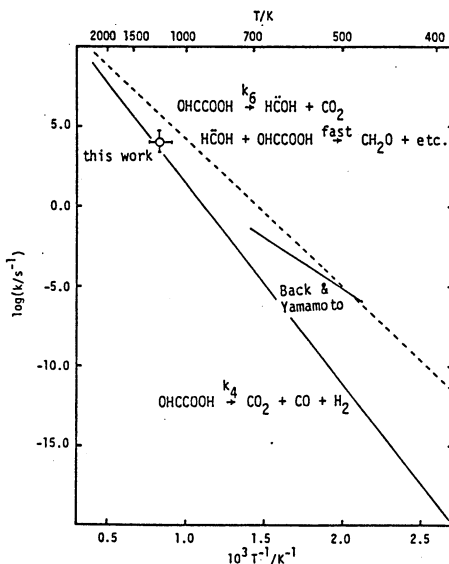


Fig. 3 Comparison of calculated rate constants for glyoxylic acid decomposition with experiments.

Ⅲ. 生体内反応のモデル計算 —ヒドロキノン酸化反応について—

Ⅲ-1 研究目的・内容

肝ミクロソームにおけるベンゼンの代謝活性化経路について、いくつかの経路が報告されている。その中の一つに、 α -酸化系添加酵素シトクロームP-450によって、フェノール、ヒドロキノンへの酵素的酸化を受ける経路がある。しかしこのヒドロキノンがさらに何らかの酸化体により、さらにP-ベンゾキノンとP-ベンゾセミキノン、あるいはそのどちらか一方に酸化され、生体内の標的分子(DNA, RNA, タンパク質など)に不可逆的共有結合する反応機構に関しては不明な点が多い。標的分子と共有結合を形成する反応性の十分高い中間体の決定は、ヒドロキノンの非酵素的酸化反応に関与する活性酸素の役割についての考察は、ベンゼンの発癌機構の研究に重要な知見を与えると思われる。

Ⅲ-2 研究方法・計算方法

計算は開殻構造をもつ分子種にはRH法、また閉殻構造をもつ分子種にはROHF法を用い、構造最適化にはエネルギー勾配法を用いた。basis setは6-21Gを使用した。使用したプログラムは、Gaussian 80, GAMESSである。各分子種に対して得られたtotal Energyより、エネルギー変化(ΔE)を計算した。

Ⅲ-3 研究成果

各種の反応に対するエネルギー変化(ΔE)をTable I.にまとめた。活性酸素によるヒドロキノンの酸化経路は、 $H_2Q \rightarrow HQ^{\cdot-} \rightarrow Q^{\cdot-}$, $H_2Q \rightarrow HQ^{\cdot+} \rightarrow Q^{\cdot+}$ のいずれであるかは決定できないが、標的分子と反応する中間体は $Q^{\cdot-}$ であると思われる。また、P-ベンゾキノン(Q)の生成も無視できないと思われるが、フラビン酵素による還元により $Q^{\cdot-}$ の生成も実験的に確かめられており、実験結果とよい一致がみられた。OHラジカルを無毒化する酵素を生物はまだ獲得していないため、生体内でわざわざ有害な活性種であるこのOHラジカルは、スーパーオキシド($O_2^{\cdot-}$)の平均化反応によって生じ、ヒドロキノンの酸化反応を加速するために、かなり重要な役割を演じていると思われる。

Table I. Energy Changes ΔE for Various Reactions

Reaction	Energy Change ΔE (kJ/mol)	
	3-21G	
1 H_2Q (1) ^{a)} + $O_2^{\cdot-}$ \rightarrow $HQ^{\cdot-}$ (2) ^{b)} + HO_2^{\cdot}		-80.4
2 1 + OH^{\cdot} \rightarrow $HQ^{\cdot+}$ (3) ^{c)} + H_2O		-35.6
3 1 + HO_2^{\cdot} \rightarrow 3 + H_2O_2		21.9
4 1 + O_2 \rightarrow 3 + HO_2^{\cdot}		21.9
5 1 + $O_2^{\cdot+}$ \rightarrow 3 + $HO_2^{\cdot-}$		70.1

6 2 + OH^{\cdot} \rightarrow $Q^{\cdot+}$ (4) ^{d)} + H_2O		-109.4
7 2 + HO_2^{\cdot} \rightarrow 4 + H_2O_2		-51.9
8 2 + O_2 \rightarrow 4 + HO_2^{\cdot}		-51.9
9 2 + $O_2^{\cdot+}$ \rightarrow 4 + $HO_2^{\cdot-}$		-3.6

10 3 + $O_2^{\cdot+}$ \rightarrow 4 + HO_2^{\cdot}		-154.1
11 3 + $O_2^{\cdot-}$ \rightarrow 2 + O_2		-102.3
12 3 + OH^{\cdot} \rightarrow Q (5) ^{e)} + H_2O		-82.0
13 3 + 3 \rightarrow 1 + 5		-26.3

a) Hydroquinone. b) Hydroquinone monoanion.
c) Protonated form of p-benzoquinone anion radical.
d) p-benzoquinone anion radical.
e) p-benzoquinone.

Ⅲ-4 発表・出版業績または予定

- 1). 谷, 諫田, 今村, 第23回生物物理学会, 札幌(1985, 10).
- 2). 今村, 第44回日本癌学会, 東京(1985, 10)
- 3). 谷, 今村, 諫田, Chem.-Biol. Interaction, 投稿予定.

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

分	CK2 施
実	8114
許	9880

Studies on the Oxidation States of Atoms
by the Electron Density Analysis

○細矢治夫, 鷹野景子, 須藤加奈子 (お茶大理)

1. 研究目的・内容

原子の電子状態の尺度として便利な使い方をしている酸化状態・酸化数という古典的な概念を, 量子化学的に見直す試みは, これまで行われていなかった。我々は, 岩田の方法により電子の波動関数から電子密度の三次元的な分布を解析的に計算し, 球平均電子密度の分子形成による増分, $\Delta\rho_0(R)$, と酸化数との間に定量的な関係があることを見出した。種々の系に対する適用結果について既に発表したように, この方法が酸化数概念の意味づけを行うのに有効であることが明らかになったので, さらに多くの系にこの方法を適用して方法論の確立を図ること, 及び酸化数, 酸化状態を現代的な量子化学的観点から詳細に検討することを目的とした。

多様な結合様式をとる点で興味深いリン化合物, 新しい芳香族化合物として注目されているオキソカーボン類, 三次元的化合物として電子状態や安定性に興味をもたれるポリヘドラン, さらに C, H, O, N などから成る化合物の環状と鎖状構造の差異, などに注目して計算を行い, それぞれ興味ある知見を得た。ここでは, リン化合物についての結果を中心に報告する。

2. 研究方法・計算方法

SCF計算及び電子密度解析の計算は, 主として RKN GAUSS (岩田氏による) を一部改良して行った。用いた基底関数は, Pople らの STO-6G, 藤永らの MIDI-4 及び MIDI-4** である。原子及び結合上での電子数解析を行い, 酸化数や結合の性質について検討した。

図 1

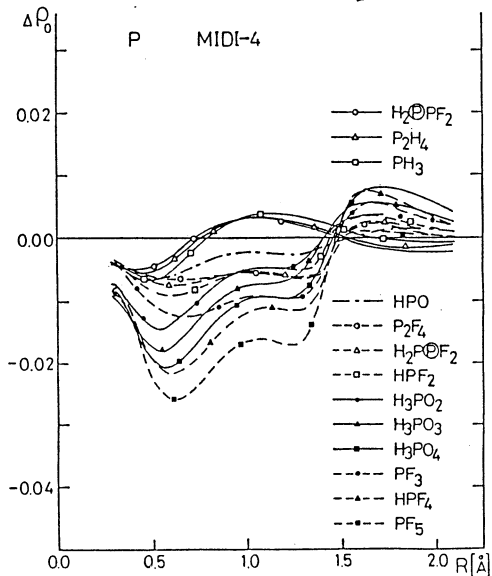
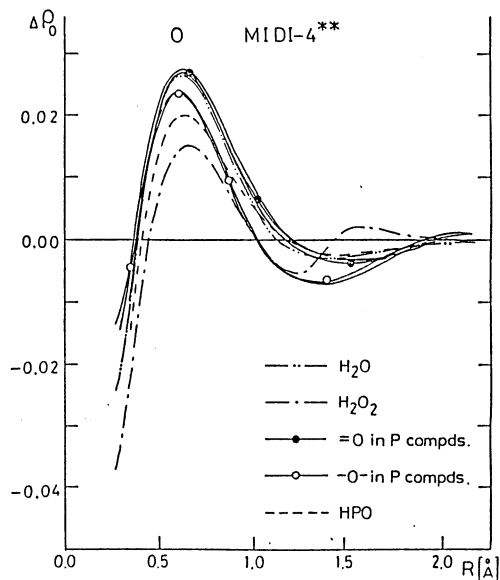


図 2



3. 研究成果

15種のリン化合物について計算を行った。図1, 2は, リン原子及び酸素原子のまわりの球の半径Rに対する $\Delta\rho_0$ の曲線である。結合領域(0.5~1Å付近)に注目すると, リン原子については種々の酸化状態が示唆されるのに対し, 酸素原子についてはHPOの場合を除いてほぼ一定の値となっていることがわかる。=Oと-OHで値が少し異なるが, H₂O, H₂O₂の結果と比較すると, 共に酸化数-2の標準的な値を割りふることが妥当と思われる。又P, O, Hから成る分子についての各原子のまわりの $\Delta\rho_0$ の値から, Pに結合しているHは+1より0とみる方がよいことがわかった。古典的な割りふりによる酸化数の値と共に, 修正値を表Iに示した。結合別に分類すると, P⁰-H⁰, P^{-II}-O^{+I}, P=O^{II}のようになる。ただし, HPOについては図2からも明らかのように, O原子としては例外的で⁰-1.5と割りふられる。P原子のまわりの $\Delta\rho_0$ も, H-P-O⁰の割りふりを支持する結果となっている。

フッ化物中のF原子のまわりの $\Delta\rho_0$ の値はほぼ一定であり, これまでに計算したS, Cl化合物中のF原子の場合とほぼ等しい値となっている。このことからP-F^{-I}という酸化数を割りふり, 前述のP-H結合についての修正を考慮に入れると表Iのようになり, $\Delta\rho_0$ と修正された酸化数とのよい相関が見られる。ただし, 酸化物(H₃PO₃, H₃PO₄)とフッ化物(HPF₄, PF₅)について酸化数と $\Delta\rho_0$ の値の順番が逆になっている。同様のことがS化合物についても見られ, O, Fが多数ある場合にはFの方が強く電子吸引性を発揮することが考えられる。これは電気陰性度の違いからも推測されることである。

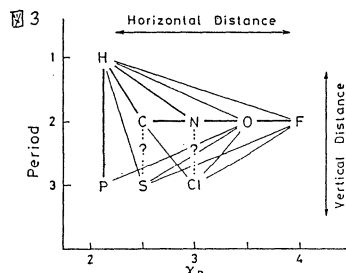
これまでの電子密度解析の結果を総合的に見ると, (1)小修正を必要とする結合の組み合わせは電気陰性度の差が1未満であること, (2)原子の酸化状態や結合の極性には, それに加えて大きさの因子(電子雲や軌道の広がり, hardやsoft等)が関与していること, が示唆された。これを模式的に表現したのが図3である。横軸に電気陰性度, 縦軸に元素の周期をとった。これまでに調べた結合原子の組み合わせを実線で結び, 古典的な酸化数から予想されるより極性が小さいと考えられる組み合わせを太線で示した。

4. 発表・出版実績または予定

- 鷹野, 細矢, 岩田 PAC CHEM '84 Proceeding 投稿中
- 細矢, 鷹野, 岩田 才8回化学教育国際会議 1985年8月東京
- 鷹野, 細矢, 岩田 分子構造総合討論会 1985年9月東京
- 須藤, 鷹野, 細矢 " "
- 鷹野, 細矢, 岩田 日化誌 投稿予定

表I. P原子の酸化数と $\Delta\rho_0(\langle r^2 \rangle^{1/2})$ (MIDI-4 basis)

Compd.	Formal Oxi.No.	$\Delta\rho_0(0.68\text{\AA})^3 \times 10^3$	Modified Oxi.No.
H ₂ O ⁰ PF ₂	?	-1	0
P ₂ H ₄	-2	-2	0
PH ₃	-3	-3	0
HPO	+1	-5	+1.5
P ₂ F ₄	+2	-7	+2
H ₂ O ⁰ PF ₂	?	-7	+2
HPF ₂	+1	-9	+2
H ₃ PO ₂	+1	-12	+3
PF ₃	+3	-12	+3
H ₃ PO ₃	+3	-15	+4
H ₃ PO ₄	+5	-19	+5
HPF ₄	+3	-21	+4
PF ₅	+5	-25	+5
HCP	?	-2	0
CH ₃ PH ₂	?	-2	0
(CH ₃) ₂ PH	?	-2	0



固体表面と遷移金属の電子状態

分 CL6 施

実 8.447
許 12,160

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

寺倉清之(東大物性研), 浜田典昭(東大物性研, 60年7月日電基礎研), 石田浩(東大物性研)

1. 研究目的・内容

密度汎関数法の局所スピン密度近似を基礎として、固体のバルクの物性、表面および界面での物性を電子論的に調べる。低次元性物質、表面、界面などのように対称性の低い系に対しても精度の高い計算の行えるプログラム (FLAPW; Full-Potential Linear-Augmented-Plane Wave の略) の開発がほぼ完了したので、60年度は種々の系に適用してテストを行うと共にいくつかの系で詳しい計算を行った。特に、61年1月よりシステムが拡張が行われたので、260Kで半金属及強磁性(低温側)から金属常磁性(高温側)に転移することに興味をもたれている NiS の電子状態の計算を集中的に行った。FLAPWによる研究と並行して、LCAOの近似的な DV-X α 近似での薄膜を用いて、Si(111) 2 \times 1 表面でのアルカリ金属吸着の電子状態の計算を行った。これは、物性研の表面物性グループの行った光電子分光の実験データを解析するためである。

2. 研究方法・計算方法

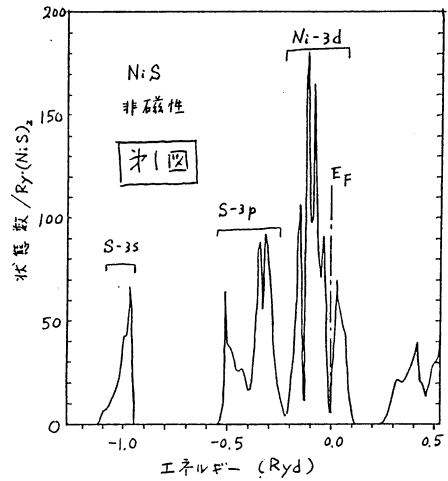
FLAPWの内容については、Supercomputer Workshop Report 4 の134頁に多少詳しく紹介してある。FLAPWでは、ハミルトニアンや重なり積分は平面波表示で扱われるため、大次元行列を処理しなければならぬ。また、ベクトル演算を効率よく行わせようとしたため、主記憶に留めておくデータ量が大きくなっている。この為、本格的な計算は61年1月以降にようやく可能となった。しかしながら、主記憶の負担が大きすぎるため複雑な系を扱うことは困難であり、パラレル I/O などを利用することを念頭に置いて、プログラムの変更を行う必要があると考えている。勿論、現状でも FLAPW を適用できる興味ある系はいくつもあり、グラフィック的な層状構造とした BN や上記の NiS について詳しい計算を行った。

固体表面でのアルカリ金属吸着に関する実験的研究は数多く行われてきたが、物性研の表面物性グループもこの数年間精力的に研究を進めている。最近の光電子分光の結果によると、Si(111) 2 \times 1 表面では Cs を飽和吸着まで吸着させても、Si 表面原子のダングリング・ボンドの作るπバンドはあまり変化せず、かつ Cs の 6s 状態に起因するピークがフェルミ端近くに現われる。既存の理論計算によれば、Si(001) 表面では、表面原子のダングリング・ボンドで作られるバンドはアルカリ金属吸着によって大きく変化する。この(111)面と(001)面の相違を明らかにするために上記のように薄膜を用いた計算を行った。

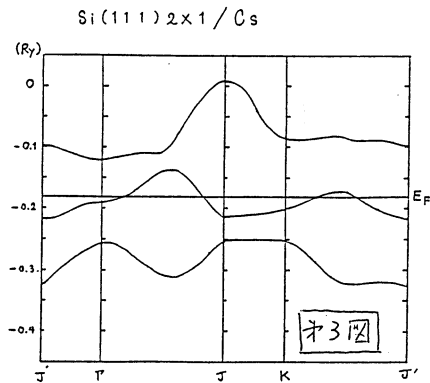
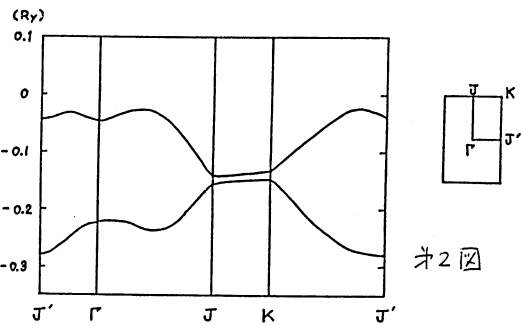
3. 研究成果

NiS については2つの側面に注目する。一つは、高温相の金属状態では光電子分光と逆光電子分光の実験データがあるので、バンド計算の結果とそれを比較することである。

第2は、低温相の反強磁性状態の電子状態を明らかにすることである。第1の側面については一応の成功を収めた。即ち、第1図には高温相のNiSに対する状態密度が示されているが、そこに見られるピーク的位置は実験結果(S. Hüfner, *Solid St. Comm.* 54, 689(1985))と定量的に良い一致を示す。このことは金属相のNiSは素直な性質の単純金属であることを示唆する。ところで、第2の側面に關しては、種々の試みにもかかわらず、今迄のところ計算では安定な反強磁性相の解が得られていない。低温相のNiSは圧力やNiの空孔濃度によってその物性が大きく変化することから、何かクリティカルな状態にあって、単純なバンド理論が働かない例なのかも知れない。こうした点については今後、より詳しく調べていく予定である。



次にSi表面のアルカリ金属吸着の電子状態について触れる。第2図は(111)面でのK. Pandeyのπボンド・チェーンモデルでの、表面ガンガリンガ・ボンドの作るπ, π*バンドの分散関係を示す。下のπバンドが占有されている。第3図はCsを飽和吸着させた時のπ, π*およびCsの6sの混成バンドの様子を示す。Csの吸着した状態でも、πバンドは第2図のものと同質的な変化はないこと、更には、E_FのところにかかっているバンドにはCsの6s状態が多く含まれていることは前述した光電子分光の結果と定量的に良い一致を示している。



4. 発表・出版実績および予定

寺倉清之, 洪田典昭 日本物理学会,
 60年10月千葉 61年3月東京。

朴琦定, 寺倉清之, 洪田典昭 日本物理学会, 61年3月東京。

寺倉清之, E. J. Ojala *J. Phys. F* 15, 2145 (1985)。

E. J. Ojala, 寺倉清之 *Phys. Rev. B* 33, 2733 (1986)。

寺倉清之, 洪田典昭 *Phys. Rev. B* に投稿予定。

石田浩, 寺倉清之 *Solid. St. Comm.* に投稿予定

今	CL7 苑
実	29802
許	30400

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 Radical-Ions of Organic Compounds

○志田忠正（京大理），加藤立久（京大理），丑田公規（京大理），百瀬孝昌（京大理）

1. 研究目的・内容

多原子分子のラジカルイオンの分子構造・電子状態に関する研究は，その実験的な困難から比較的遅れが目立っている．我々の研究室では通常不安定なラジカルイオンを低温マトリックス法を用いることにより安定に生成することができ，その分光学的及び磁気的情報を得ることができる．本研究では，実験で得られた新しい事実を正しく理解する目的で，適切と考えられる範囲で非経験的分子軌道法による解析を行った．

2. 研究方法・計算方法

対象としている分子が計算の実行上大型であるため，基底関数としてはSTO-3G,4-31G程度のもを適宜選び，Hartree-Fock近似の範囲内で意味があると考えられる議論をした．また一部CI計算も行った．

SCF計算には，分子研公開のGaussian80及び加藤重樹氏（東大）所有のIMSPACKを用い，CI計算には加藤氏所有のR.J.Buenkerらによって開発されたMRDCIプログラムを用いた．

3. 研究成果

(1) 歪みを受けたピシクロアルカン類のラジカルカチオンの構造と反応

D_{2d} 対称性を持つスピロペンタンのラジカルカチオンはJahn-Teller歪みを受けて D_2 或は C_{2v} に対称性が低下すると予想される．しかし実測のESRスペクトルからは D_2/C_{2v} の何れであるかを判断することが出来なかった．我々はUHF/4-31Gレベルで構造最適化を行い， C_{2v} 構造が D_2 構造に比べ約0.26eV安定であることを見いだしたので，計算結果が正しいかぎりラジカルカチオンはこの C_{2v} 構造をとるものと考えた．

この計算で得られた C_{2v} 構造では一方のシクロプロパン環の「底辺」に当たるC-C結合が大きく開いた構造を取っている．これはシクロプロパンそのものの縮退した最高被占軌道(3e')のうちの反対称な方の軌道がラジカルカチオンにおける半占軌道に対応していることによると考えられる．上のC-C結合間の距離は1.966Åにも達し，事実上シクロプロパン環の開裂が起こったとみなせる．その結果生成するメチレン基はほぼ純粋な sp^2 混成軌道と見て良い構造になっている．実測のESRスペクトルは4Kでは5本線を示すが，その強度比は二項比分布から外れている．これは上の2つのメチレン基の内部回転の束縛が小さいためスピン統計の効果が現れたものと推測され， C_{2v} 構造が安定であるという計算結果と矛盾しない．

77Kに昇温すると，この C_{2v} 型のラジカルカチオンはメチレンシクロプロパンのラジカルカチオンに異性化する．この反応を考察するためUHF/STO-3Gレベルで発熱的に異性化が進む経路を調べたところ，上記 C_{2v} 構造から出発して開環していない側のシクロプロパン環の「底辺」の炭素原子と中心の炭素原子の間のC-C結合の開裂が起こり，続いて最初の開裂によって既に生成していたメチレン基が割り込んで来て四員環を作るという経路の可能性が高いという結論を得た．

一方，ピシクロ-[2·1·0]-ペンタンのラジカルカチオンについては，ESRの実験からシクロペンタンのラジカルカチオンへ異性化することが見いだされたが，この系についてもUHF/STO-3Gレベルの構造最適化計算によると最初にピシクロ-[2·1·0]-ペンタンのラジカルカチオンの三員環の C_1-C_3 結合が開裂し，続いて1,2-もしくは1,3-Hydride Transferが起こって異性化が完了する可能性が高いことが示された．

(2) シクロヘキサジエンのラジカルアニオンの電子状態

シクロヘキサジエンのラジカルアニオンの吸収は、通常のジエン類のラジカルアニオンと同じ2つの π 性の吸収(2.5eV, 3.1eV)の他に、それらの中間に($\lambda_{max}=540\text{nm}$)もう一つの弱い吸収帯があることが見いだされた。これを光励起すると、近赤外から近紫外に及ぶ全吸収領域で電子脱離が観測される(量子収率 10^{-2})が上に述べた $\lambda_{max}=540\text{nm}$ の吸収帯に相当する光を照射すると、六員環の開裂によってシス-ヘキサトリエンのラジカルアニオンが生成する(量子収率 10^{-4})。この事実は、上の特定励起エネルギー領域で特異的にラジカルアニオンの異性化が起こることを意味し、これまでに余り例のないことでもあるので、上の吸収帯がどのような電子状態に対応するかを解明する目的で計算を試みた。STO-3Gを用いて決定した構造は六員環が平面から約 13° 捻れていた。その構造をもとに一電子励起CIを試みた。計算結果から $\pi-\pi$ 吸収帯は3.28eVと4.76eVに予測され、これは実測の $\sim 2.5\text{eV}$ 及び $\sim 3.1\text{eV}$ に対応するものと考えた。しかし実測の $\lambda_{max}=540\text{nm}$ の吸収帯に対応するものは計算からは得られなかった。しかしながら六員環の非平面性を人為的に大きくすると高い励起状態にあった σ^* ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)性の状態がかなり下がってくるのが明らかになった。現在、より多くの電子相関を取り込んだ計算を実行中である。

(3) シクロオクタトリエンのラジカルカチオンおよびラジカルアニオンに関する研究

1,3,5-シクロオクタトリエン(COI)は中性ではビシクロ-[4.2.0]-オクタ-2,4-ジエン(BOD)(COI, BOD共に C_8H_{10})と熱平衡にある。この系をイオン化すると両成分のラジカルカチオンが生成する。ところが上の系に電子を付与する実験では各成分のラジカルアニオンが生成する代わりにCOIのラジカルアニオンのみが生成するようである。この結果からBODのラジカルアニオンは実験条件下では不安定で、すぐ環開裂をおこしてCOIのラジカルアニオンになると予想された。そこでSTO-3Gを用いて構造決定を行いその全エネルギーを比較したが、期待に反してラジカルアニオンでもBODの方が安定であるという結果が得られた。この大きさの系ではこれ以上の計算は実際上不可能である。以上の計算結果はおそらく実験事実を反映しておらず、このレベルの計算では実験を正当に評価できないということの例証であると考えた。

(4) チオホルムアルデヒド及びホルムアルデヒドのラジカルアニオンの電子状態

チオホルムアルデヒド及びホルムアルデヒドは既に実験的にはD.A.Ramsay(Ann.Rev.Phys.Chem., 34, 31(1983))により、また理論的にはR.J.Buenkerら(Chem.Phys., 73, 83(1982))によって詳細な研究が成されている重要な一組の分子である。我々は幾つかの新しいチオケトンとみられる分子のラジカルアニオンの興味ある吸収スペクトルのデータを得ているが、これらのラジカルアニオンの親分子は不安定なため合成は困難である。そこで理論計算から実験事実を支持することが出来るか否かに関心を持った。そのため最も簡単な H_2CS 及び H_2CO のラジカルアニオンについて電子励起状態の計算を試みた。その結果、Hartree-Fock近似の範囲内では、DZP+Diffuse基底で決定された構造は H_2CO では二次のJahn-Teller効果から予想されるピラミッド型をとっている(平面からのずれは約 15°)のに対して、 H_2CS のラジカルアニオンは C_{2v} 対称性を保持していた。 H_2CS のラジカルアニオンについてその励起状態をMRD-CIによって計算すると、多くのRydberg状態がかなり低いところ($\sim 1\text{eV}$)に出現することが予測されたが、Valence性の吸収は2.93eV($n\pi^*$)及び4.17eV($\pi\pi^*$)にあり、我々の実験事実と良く一致している。現在、実験で得られている振動構造の解析を試みている。

4. 発表・出版実績及び予定

丑田, 志田, Walton; J.Am.Chem.Soc., in print

百瀬, 志田, 小林; Tetrahedron Symposium (invited paper), in print

建壁, 加藤, 百瀬, 志田; 日本化学会第52春季年会(1986年4月, 京都)

ラジカルの電子状態のMO計算

分	CL8 施
実	12.884
許	13.680

Ab initio MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○山本正夫(奈良女子大理), 竹内孝江(奈良女子大理), 岩井薫(奈良女子大理)

1. 研究目的・内容

質量分析法は、有機化合物の構造解析、生体試料の分析に幅広く用いられ、応用面では著しい発達が見られるが、一方、マスマスペクトルに現れる各種イオンの生成の機構、すなわち質量分析計内で生じたイオンがどのように分解していくかという道筋は、まだよくわかっていない。予想される化合物の構造式から生じるはずのフラグメントイオンをその相対強度も含めて一義的に決めることのできる理論あるいはモデルを見出すことができれば、質量分析法は構造式の決定に大いに役立つはずである。私達は、質量分析計内で生成するイオンの分解を支配する因子を明らかにし、マスマスペクトルを理論的に解釈することを目的として研究を進めている。通常、イオン源内で分解する分子イオンの寿命は短く、そのジオメトリーの変化の様子を実験的に追跡することは難しい。その推定に *ab initio* MO法を使うことは有力な手段である。

今までに *n*-ブタンのフラグメント化過程について、MO計算の結果から低い衝撃エネルギーを与えたときは変角を伴った協奏的な脱離が優勢であることを報告した¹⁾。さらに *n*-ブタンと等電子化合物である *n*-プロピルアルコール、*n*-プロピルアミンについて、フラグメンテーションにおけるヘテロ原子の効果を報告した²⁾。85年度は、ヘテロ原子を複数個もつアミノ酸について検討した。広田、山本らがアミノ酸エステル³⁾のフラグメンテーションについて用いてきたLCBO法の検討を行うことを目的とし、アラニンのフラグメンテーションの機構を考察した。

2. 研究方法・計算方法

フラグメンテーションの出発となる分子イオンラジカル及び、反応に関与すると予想される中間体、遷移状態や、生成フラグメントの安定構造をSTO-3G基底を用いUHF法によって求めた。エネルギーはSTO-3G基底を使って最適化したジオメトリーで4-31G基底を用いて計算した。

各フラグメンテーションの反応座標を知るために最適化した構造について振動解析をSTO-3G基底を用いておこなった。使用したプログラムは、Gaussian 80, GAMESS である。

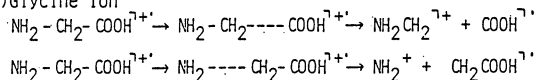
3. 研究成果

計算した最適化構造のグリシンイオンのC-N結合の距離は、中性分子の構造に比べて約0.1Åだけ長く、窒素原子は sp^2 構造である。またCとOHの距離は1.37Åで通常のC-O結合より約0.1Å短く、二重結合性をおびていることがわかった。

グリシン、アラニンについて考えられる次の各分解反応スキームについて計算した。

Possible Fragmentation Schemes

(1) Glycine ion



(2) Alanine ion

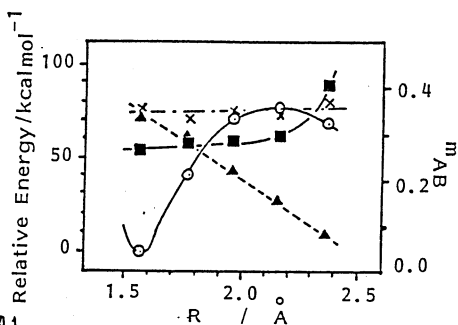
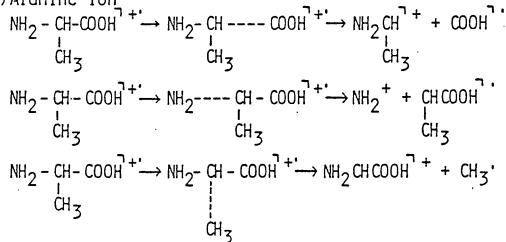
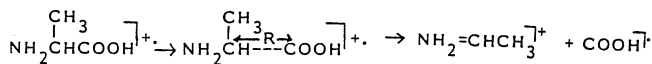


図1. Calculated potential energy curve for C-CO bond cleavage with STO-3G basis set (○) and Mulliken population analysis (▲, C-CO; ■, C-N; ×, C-Me).

計算したグリシンのポテンシャルエネルギー曲線の結果を図2に示した。この結果からグリシンについては C-C結合の開裂の方が C-N結合の開裂よりもエネルギー的に有利な過程であることがわかる。アラニンについてもカルボキシル基が脱離する過程がエネルギー的に最も有利であり、C-N結合の開裂やCH₃基の脱離する過程は、低エネルギーを与えたとき、起こらないと予想される。アミノ酸が単量体、2~3量体の電子衝撃質量スペクトルの測定結果は、C-Oの隣のC-C結合は開裂しやすく、NHの隣のC-N結合は切れ難いという特徴を示しており、計算結果より予想された結果と一致する。



について計算したポテンシャルエネルギー曲線と、各結合上にある電子の分布を示す net atomic charge を図1に示した。横軸のRは CH-CO 結合の距離である。Rが増加するとともに CH-CO 結合は弱くなり、C-N結合は、ほとんど変化しない。CH-CO 結合の距離が約 2.2 Å 付近に遷移状態があり、その後、急に C-N 結合が強くなっているのが図1からわかる。

CH₃-CH 結合、及び CH-NH 結合の開裂について、同様の考察をおこなった結果、CH-CO 結合開裂過程においてみられた特定の結合での population の増加はみられなかった。

- 1) T. Takeuchi et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 52, 137
- 2) T. Takeuchi et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes (1983)
- 3) 菅藤, 山本, 広田, 日化, 90, 663 (1969) 64, 33 (1985)

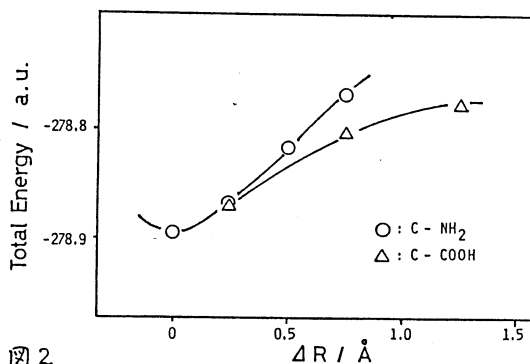


図2 Calculated Potential Energy Curves of Glycine Ion.

4. 発表・出版

竹内、河村、山本、西本、日本化学会秋季年会、1109、1985年10月金沢
竹内、山本、西本、質量分析連合討論会、1986年5月東京

固体表面の原子変位——とくに Si(111)表面の 7×7構造

分	CN5 施
実	8.698
許	9.120

Atomic Displacement of Solid Surface—7×7 Structure of Si(111) Surface

° 山口豪、森田省吾、原田和彦

1. 研究目的・内容

この25年来、数十ものモデルが提案され、表面科学の分野におけるホットな話題である Si(111) 表面の7×7構造については、今までのk空間における実験と違って、トンネル電流分光 (STM) およびイオン散乱分光 (ISS) という実空間での相異なる2つの実験が、3年前に相次いでなされ、新しい段階に突いている。すなわち、k空間の実験では、実験のスポットの強度を与える散乱中心は、空孔、不純物、吸着原子などのいずれとも決定することが出来なかったが、STMによって、それは吸着原子のようなものであることが分かった点で画期的に前進した。ところが、ISSの実験結果は、STMによるモデルを退けた。

東京工大の高柳氏は、k空間の実験ではあるが、透過電子線回折の実験結果を逆フーリエ変換することによって、実空間での原子ポテンシャルを求めた。その結果はかなり複雑であるが、双対原子 (Dimer)、吸着原子 (Adatom) および積層欠陥 (Stacking-Fault) が複合したモデル (DASモデル) として結実した。このモデルは、表面の不對結合 (Dangling-Bond) の数を最小にするものの、歪みが大きい原子配置をしている。

一方、Si(111)2×1構造については、原子間の結合を斜直してできる“π結合鎖”モデルあるいは“π結合双対原子”モデルが最も確からしい。

我々は、まず第一に、これら、吸着原子、双対原子、積層欠陥、π結合および空孔を、いろいろな組み合わせで組み合わせた7×7構造の5種のモデルについて、原子変位を計算し、再構成 (緩和) した原子配置を求めて、実験結果と比較する。

現時点では、上記のDASモデルの再構成した構造が、2つの実空間の実験、および、ラザフォード後方散乱その他のk空間の実験をかなりの程度説明することが出来るので、7×7構造のモデルとして最も確からしくなっている。しかし、その積層欠陥による原子配置の再構成は、通常の2体力および3体力を取り入れた計算では求めることが出来ない。従って、我々は、第二に、4体力までの原子間の相互作用を考慮に入れた計算を実行して、積層欠陥による歪みエネルギーを求め、これを最小にする、再構成した原子配置が、実験で観察されているSi表面の corrugation を与えるかどうかを調べる。

極く最近、この7×7構造とステップがコヒーレントに共存し、ステップとステップの間のテラス上のみならず、ステップ端においても、この共存した原子構造が安定に実現されていることが、STMによって明確に観察された。そこで、第三に、7×7構造としてはDASモデルを採用し、この7×7構造とステップの再構成した構造を計算によって求める。

2. 研究方法、計算方法

原子変位による歪みエネルギーの計算に当たっては、2原子間の結合の長さに関する2体

力、3原子間の結合の角度に関する3体力、および、第二の課題については、4原子間の相対的配置に関する4体力を考慮に入れ、各原子の変位をパラメタにとって、エネルギーを最小にする原子配置を求める。

7×7構造の単位胞内には、1層当たり49個の原子があるが、我々は、第一、第二の課題については、表面から7層までの原子、第三の課題については、10層までの原子の変位を考慮する。また、物理的議論を可能にするため、および、計算を簡単にするために、再構成した構造においても単位胞の長対角線に関して鏡映対称を仮定することにより、計算実行上の単位胞の大きさを実際の単位胞の1/6にとる。第三の課題についてはこのような対称性は無いが、ステップに平行方向には7倍周期がある。ステップに直角方向の単位胞については、単位胞内の原子の変位は指数関数的に減衰すると仮定する。

極小化のプログラムはインディアナ大学J.P.C handler (1965) によるものを用いた。

3. 研究成果

第一の課題については、以下のことがわかった^{1,6}。すなわち、上記DASモデルは、再構成していなければイオン散乱の実験を説明できないが、再構成していればかなりの程度説明できる。積層欠陥その他を組み合わせた、最も可能性があると思われる5つの吸着原子likeモデルの中では、DASモデルが最良である。また、表面ではバルクよりも”軟らかく”なっているとすれば、この5つの吸着原子likeモデル、イオン散乱の実験から提案されたモデル、及び清浄1×1表面の計7ヶのモデルの中で、エネルギー的に最も安定である。さらに、Si(111)2×1構造のモデルである π 結合鎖モデルの大きな原子変位もこのような計算から導くことができるので、我々の計算方法の妥当性が確かめられた。

第二の課題^{2,7}については、はじめに4体力の表式を導いた。つぎに、計算によって得られた再構成した構造は、定性的には実験のcorrugationを与えるが、定量的には不十分である。これはDASモデルの特殊な構造のためであって、双対原子によって積層欠陥に起因する原子変位がピン止めされているからである。

第三の課題³はかなり大掛かりな計算になったが、得られた計算結果は、次の通りである。すなわち、原子変位は吸着原子および双対原子近傍だけでなく、特にステップの端付近の原子変位が大きく、その大きさは層間距離の1.4倍にも及ぶ。変位の方向の方位角は、ステップに直角方向である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山口 日本物理学会 60年 4月 京都
- 2) 山口 同上 60年10月 千葉
- 3) 山口 同上 61年 4月 東京
- 4) 森田、山口 同上 同上
- 5) 原田、山口 同上 同上
- 6) 山口 Phys. Rev. B32, 2356 (1985)
- 7) 山口 Phys. Rev. 投稿中

分 C05 施
 実 29.684
 許 30.409

親電子付加の経路の研究

A Study on the path of Electrophilic Addition Reactions

山辺 信一, 古川 真一 (奈良教育大学・教育学部)

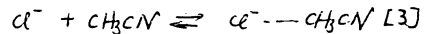
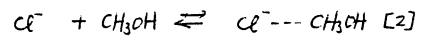
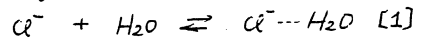
1-A 研究目的・内容

平衡定数を温度変化で求められれば, Vant Hoff 式で $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ が与えられる。この際, 切片 ΔS° , 傾き ΔH° は温度 T に依存しないという仮定がある。気相クラスター反応 [1], [2], [3] につき, 数値的にこの仮定を吟味した。 $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ が本来温度に依存するという Kirchhoff の法則の理論的考察である。

1-B 研究方法・計算方法

3-21G* 基底の構造決定と振動解析。

自由エネルギーは通常の統計的式で評価。 GAUSSIAN 80 と GAUSSIAN 82 を用いた。



1-C 研究結果

計算方法の妥当性は図1の実験理論の一致でわかる。

図2に ΔH° の T 依存性を示す。 [1], [2] の反応における依存性は小さい。対して, [3] のそれは大。 aprotic 溶媒のアセトニトリは塩素イオンと水素結合できない。静電引力である。結合様式の違いが図2に反映されている。

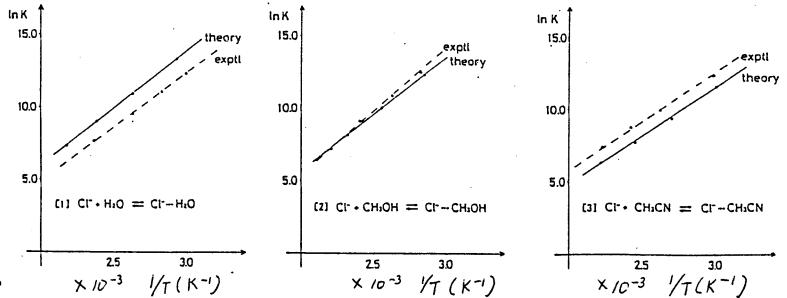
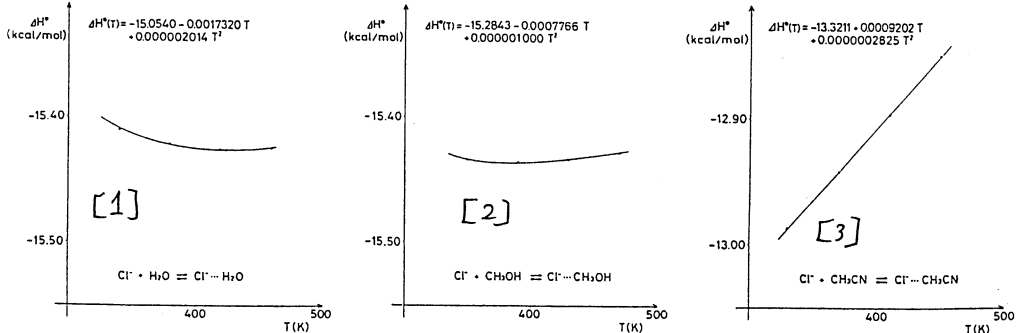
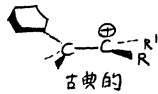


図1 理論的および実験の Vant Hoff プロット。

図2 ΔH° の温度依存性。



2-A 研究目的, 内容



β -aryl alkyl を加溶媒分解すれば, フェニウムイオン中間体が生成する。この種につき, 構造の論争があった。例の古典的か, 橋かけ非古典的かである。置換基を持たない母体分子については, W.J.Hehre の計算で後者の橋かけ型と既に決着している。図3の構造である。と23が, 下のエチレン側にメチル置換基を付けていくと, この決着は見守らせられなければならない。第2級, 第3級炭素のカルボニウムイオンの安定性かでてくるからである。本研究では, フェニル基の para 位の置換基効果および上述メチル基導入によるフェニウムイオンの構造変化を MO 計算で調べた。

2-B 研究方法, 計算方法。 STO-3G 構造最適化, GAUSSIAN8D 使用。

2-C 研究結果 中間体の安定性は図4の軌道相互作用で説明される。para 位の置換基 X は右側の π の back CT を加速するもので, 中間体がよく安定と認められた。Diels-Alder 反応と同様, 反材料型 MO 重なり的重要性がわかる。エチレン側のメチル基導入で構造がゆがんでくる。それでも, 4つメチル基が付いても橋かけ非古典型の性格が保持されている。

④ 発表, 出版実績 手元は 予定

保持されている。

- 1 藤岡, 山辺, 柳沢, 松村, 藤村, *Surface, Science Lett.*, L53 (1985).
- 2 阿部, 堀井, 谷口, 山辺, 湊, *Canad. J. Chem.*, 64, 366 (1986).
- 3 湊, 山辺, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 4621 (1985). (E2 反応).
- 4 平岡, 正田, 森瀬, 山辺, 河合, 平尾, *J. Chem. Phys.*, 84, 2091 (1986).
- 5 平岡, 滝本, 山辺, *J. Phys. Chem.*, 印刷中。(材料形異相2量体)
- 6 山辺, 古宮, 平岡, 森瀬, *Chem. Phys. Letters*, 投稿中。(Kirchhoff 法則)
- 7 阿部, 岡田, 堀井, 谷口, 山辺, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 投稿中。(E2 反応の酸化)

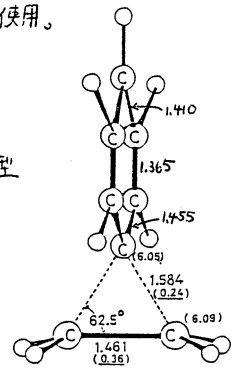


図3 フェニウムイオン $C_8H_9^+$ (置換基なし) の安定構造。長さÅ, かつ内電荷分布, アニオン付数値は原子間の値。

TETRA-METHYL

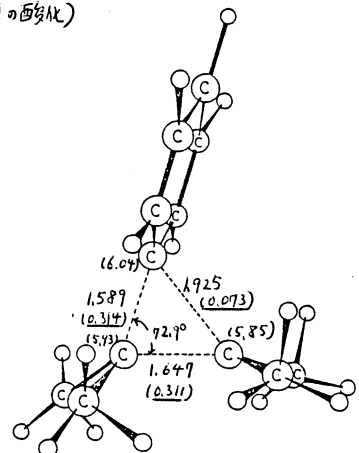


図5 エチレン側に4つのメチル基が付いたフェニウムイオンの構造。

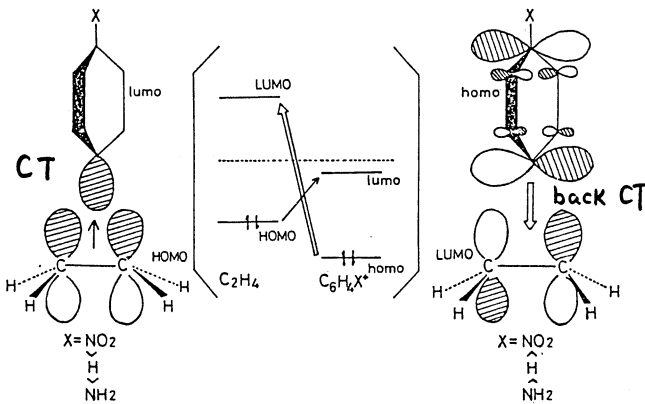


図4 フェニウムイオン中間体の安定性をエチレンと $C_6H_5^+$ の電荷移動相互作用で説明する。

分子カ場および ab initio 計算による有機化合物の立体配座の研究

分	C06 施
実	5,923
許	8,740

Studies on the conformations of organic molecules by empirical molecular force field approach and ab initio calculation.

○ 広田 穰, 安部和久 (横浜国立大学 工学部)

1. 研究目的 炭化水素化合物の立体構造の研究に広く利用されている Allinger の分子カ場 (MM2) を拡張し、ヘテロ原子や極性官能基を含む分子の構造化学的研究に応用できるようにする事を目的とする。今回の報告では、簡単な脂肪族アミドについて分子カ場パラメーターを整備し、アミド化合物の立体構造や配座エネルギー差、回転障壁を、かなり正確に計算できるようにした。その結果について記す。

2. 研究方法・計算方法 カ場のパラメーターのうち、伸縮・変角などの力の定数は、該当するアミド分子の赤外スペクトル振動解析によって決定された値を、基にしてセットした。torsion のパラメーターは、アミド分子の回転障壁についての実験データや、ab initio 計算値を再現するように設定した。アミド分子の平衡原子間距離や結合角の値は、該当するアミド分子の電子線回折の結果を使用した。使用した計算機のプログラムは、ab initio 計算では Gaussian 80 を、カ場計算は Allinger の MM2 である。

3. 研究成果 アミド分子の MM2 カ場作製にあたり、とりあげた脂肪族アミド分子は、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミドである。Table 1 に、これらアミド分子のカ場計算のために新たにセットしたカ場のパラメーターを示す。Table 1 で、C' は、アミドのカルボニル炭素であり、C は SP³ 混成の炭素である。また、N は、SP² 混成にあるものとしてカ場計算を行った。

Table 1. アミド分子の計算のための分子カ場パラメーター

Stretching Parameters			Torsional Parameter			
Bond	K _s	L ₀	Dihedral Angle	V ₁	V ₂	V ₃
H-N	6.58	1.027	H-C'-N-H	0.0	3.986	0.0
			O-C'-N-H	0.0	4.214	0.0
			H-C'-N-C	0.670	5.105	0.0
			O-C'-N-C	-0.710	5.395	0.0
			H-C-N-C'	0.0	0.0	0.0
			H-C-N-H	0.0	0.0	0.167
Bending Parameters						
Angle	K	θ ₀				
H-C'-N	0.12	112.7				
O-C'-N	0.07	125.0				
C'-N-H	0.09	118.7				
H-N-H	0.23	121.6				
H-C-N	0.09	110.3				
C-N-C'	0.18	121.4				
C-N-H	0.15	117.3				
C-N-C	0.25	117.3				
N-H	0.05	0.0				

力の定数のセットの際の参考文献

- 1). I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **35**, 540 (1962)
- 2). M. Kitano et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 67 (1974)

カ場のパラメーターで最も不足するものは、Torsion 項であり、V₁ は、配座異性体間の存在比、V₂ は、C'-N 部の回転障壁、V₃ はメチル基部分の回転障壁の値に大きく寄与する項である。以下に、これらのパラメーター

のセットを使用して行ったカ場計算の結果を示す。カ場計算で算出したものは、アミ

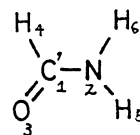
ド分子のジオメトリー，回転障壁，安定配座異性体の存在割合である。

3-A. アミド分子のジオメトリー

Table 2 には，ホルムアルデヒドと*N*-メチルホルムアルデヒドについて，MM2の構造最適化計算をした場合のジオメトリーを，Z-マトリックスの形式で示してある。()の中の値は，電子線回折によって決定された文献値である。

Table 2 ホルムアミドのジオメトリー

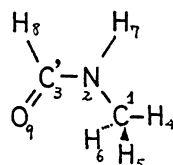
	bond length	bond angle	dihedral angle
1 C			
2 N 1	1.346 (1.368)		
3 O 1	1.208 (1.212)	2 126.1 (125.0)	
4 H 1	1.114 (1.125)	2 114.3 (112.7)	5 180.0 (180.0)
5 H 2	1.028 (1.027)	1 119.1 (118.7)	3 0.0 (0.0)
6 H 2	1.027 (1.027)	1 120.4 (119.7)	3 180.0 (180.0)



参考文献 M. Kitano et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 67 (1974)

N-メチルホルムアミドのジオメトリー

	bond length	bond angle	dihedral angle
1 C			
2 N 1	1.421 (1.459)		
3 C' 2	1.350 (1.366)	1 125.7 (121.4)	
4 H 1	1.114 (1.114)	2 110.7 (110.3)	3 180.0 (180.0)
5 H 1	1.114 (1.114)	2 111.2 (110.3)	3 60.4 (60.0)
6 H 1	1.114 (1.114)	2 111.2 (110.3)	3 -60.5 (-60.0)
7 H 2	1.030 (1.027)	1 116.6 (119.9)	4 -0.1 (0.0)
8 H 3	1.114 (1.125)	2 113.5 (112.7)	1 180.0 (180.0)
9 O 3	1.208 (1.219)	2 127.6 (124.6)	1 0.0 (0.0)



参考文献 M. Kitano et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 631 (1974)

これらのアミドにおいて，ジオメトリーは，おおむね電子線回折の結果をよく再現しており，MM2は，短時間で効率よくアミド分子の立体構造を計算できる事がわかる。しかし，結合角など一部で，実験値とのずれがまだ大きいところもあり，変角パラメーターについては，改善の必要がある。

3-B. アミド分子の回転障壁

(1)ホルムアミド：ホルムアミドの回転障壁は，D. H. Christensen らによって，NMR法で決定されており(J. Chem. Phys., 53, 3912 (1970))，ジオキサン中で 16.8 ± 1.0 kcal/mol である。MM2で求めた回転障壁の値は，16.1 kcal/mol であり，実験結果をよく再現している。

(2)*N*-メチルホルムアミド：T. Drakenberg によつて報告(J. Chem. Soc., 1404 (1971))された回転障壁の値は，19.0 kcal/mol であり，MM2計算では 18.8 kcal/mol と予測された。

3-C. 配座異性体の存在比

N-メチルホルムアルデヒドには，*cis*体と*trans*体の，安定配座異性体の存在が考えられる。当研究室でのNMR分析により，25°Cにおける*cis*:*trans*の存在比は1:9.6であり，ボルツマン則を仮定すると，異性体間のエネルギー差は1.35 kcal/mol と推定した。MM2計算より求めた*cis*体と*trans*体のエネルギー差は，1.33 kcal/mol であり，実験結果をよく再現している。

4. 発表・出版実績

安部，諸熊，広田，Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2713 (1985)

安部，伊藤，末沢，広田，第18回構造有機化学討論会，80年10月 富山

不安定分子種の構造と反応性の理論的研究

分 C07 種
 実 54.096
 許 67.640

Theoretical Studies of Structures and Reactivities of Unstable Species

○ 永頼茂, 工藤貴子, 伊藤佳彦, 田代浩二 (横浜国大教育)

1. 研究目的

ケイ素やリンを含む化合物の構造, 安定性, 及び反応性を支配する基礎的因子を分子軌道法の立場より統一的に明らかにし, 従来の炭素化合物にみられない新奇な性質を持つ分子や反応の開拓のための理論的指針を与えることを目的とした。

2. 計算方法

HF-SCF法, Møller-Plesset 摂動法, multireference CI法, エネルギー勾配法などの *ab initio* 計算方法と経験的分子力場計算方法を用いた。使用したプログラムは, IMSPAK, GAUSSIAN80, MELD, MM2 等である。

3. 研究成果

(a) 新奇な芳香族ケイ素化合物と芳香族リン化合物

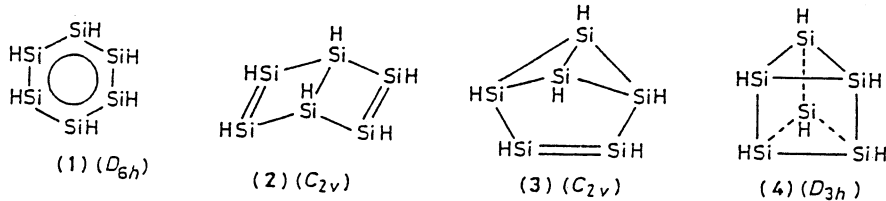


図1 ヘキサシリベンゼン (Si_6H_6) とその原子価異性体

ベンゼン (C_6H_6) の炭素をすべてケイ素で置換したヘキサシリベンゼン (1) の芳香族安定化エネルギーは, ベンゼンの約半分であるが, 6π系の Si_6H_6 は確かに存在する分子であることを見出した。(1) とその原子価異性体である (2), (3) 及び (4) とのエネルギー差は数 kcal/mol と異常に小さく, 炭素化合物では極めて不安定なプリズマン型が最も安定になるという興味深い結果を得た。これに加えて, ケイ素を交互に置換したトリシリベンゼンにはベンゼンよりも又さう芳香族性を持つことを指摘した。

ベンゼンの CH 基をすべてリンで置換したヘキサフォスフェン (P_6) についても同様の研究を行なった (図2)。 P_6 分子種は N_6 分子種よりも分解反応に際して安定な芳香族分子種であることを見出した。

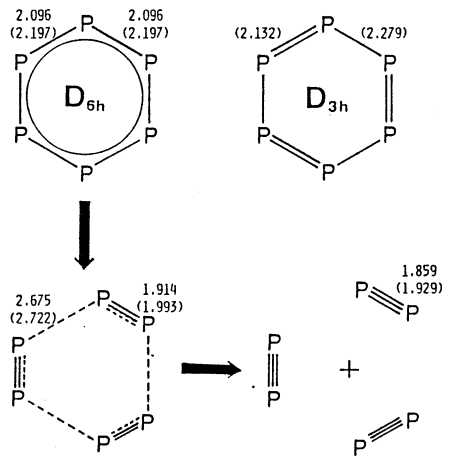
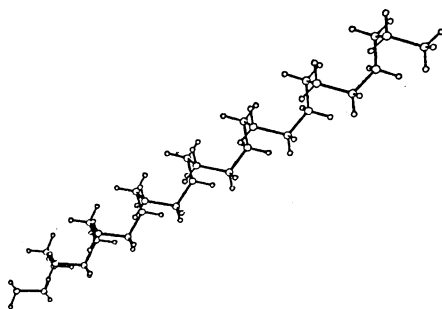


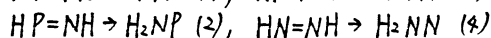
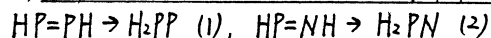
図2 P_6 分子種の HF/6-31G* (HF/3-21G) 構造と分解反応経路

(b) ポリシリラン ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) と ス-パラフィン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) の立体配座解析

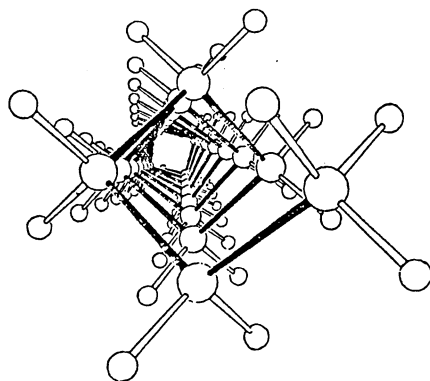
ス-パラフィンでは骨格が長くならつたため炭素鎖がよりくねり直鎖構造がより安定になるのに対し、ポリシリランでは $n > 7$ 以上になると、ケイ素鎖からせん構造(図3)の方が直鎖構造より安定になり、 $n > 7$ のことを見出した。これは、主に $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が $\text{C}-\text{C}$ 結合よりも約 0.8 \AA も長いことによるものと思われる。



(c) 含リン二重結合化合物の1,2-シフト転位



1重項と3重項の両状態において、反応(1)-(4)は *non-least-motion path* をとり進行する。3重項状態の方が1重項状態よりも反応障壁は小さいが、室温で起こり得ない反応であることも見出した。



(d) $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ と $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ の励起エネルギー

$\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ と $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ は同じ価電子構造を持つが、原子価励起及び Rydberg 励起の大きさとその順序は著しく異なることも見出した。

(e) ラジカル付加反応の遷移状態構造

エチレン、プロペン、及びス-メチルプロペンへの H , CH_3 , CH_2CH_2 , HO , CH_3O ラジカルの付加反応の遷移状態構造、反応速度への置換基効果及び配向性を支配する因子を明らかにした。

図3 ポリシリラン Si_nH_{2n} のらせん構造

4. 発表・出版実績

工藤, 永頼 第5回国際量子化学会議, 60年8月モントリオール

工藤, 永頼 分子構造総合討論会, 60年9月東京

伊藤, 永頼 分子構造総合討論会, 60年9月東京

永頼, 工藤, 青木, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 112 (1985)

工藤, 永頼, J. Am. Chem. Soc., 107, 2589 (1985)

山高, 永頼, 安藤, 花房, J. Am. Chem. Soc., 108, 601 (1986)

工藤, 永頼, Organometallics, 印刷中

永頼, 伊藤, Chem. Phys. Letters, 126, 43 (1986)

伊藤, 永頼, Chem. Phys. Letters, 印刷中

工藤, 永頼, Chem. Phys. Letters, 投稿中

田代, 海野, 永頼, 寺前, 日化誌, 投稿中

Houk, Raddon-Flow, Spellmeyer, Ransom, 永頼, J. Am. Chem. Soc., 投稿中

永頼, 伊藤, Organometallics, 投稿予定

分 CP 〇 施
実 30650
許 34960

アミンの熱分解による不安定分子の生成と同定

Productions and Identifications of unstable molecules
by Pyrolysis of Amines

〇 坪井正道, 平川既子, 浜田嘉昭, 西村善文, 天辰復晃 (東大薬)

1. 研究目的・内容

アミン分子を熱分解すると、 $C=N$ 基を持つイミン、 $C=C-NH_2$ 骨格を持つエナミン、あるいは $C\equiv N$ 基を持つニトリルが生ずる。これらは有機合成化学に登場する活性な反応中間体であり、これらの構造を確立しておくことは反応の制御・監視にも役立つと思われる。また、これらの骨格を持つ比較的小さな分子は星間分子として存在する可能性も高く、興味がある。この研究は比較的簡単な構造を持つイミン・エナミン類を生成することと合わせ、次の三点を目的としている。

- 1) ガス状態の赤外スペクトルを同定する。
- 2) 構造・回転異性体・力の定数などの情報を得る。
- 3) 反応のプロセスについて考察する。

アミンは窒素についている水素を容易に重水素置換できるので、これを出発物質にして、重水素が、どの様に脱離したのか、分子内どの位置に転位したのか、などをスペクトルの解析を通じて知ることができる。また $C=N$ 軸まわりの回転異性の様相など、反応生成物の情報から、之に至る遷移状態を議論できる。

2. 研究方法・計算方法

アミン分子を $600 \sim 1000^\circ C$ に加熱して石英管を通すことにより分解する。分解物は、即座に吸収セルに封じ数秒から数分の寿命を持つ分子の振動・回転スペクトルをフーリエ変換型分光器で測定する。生成可能な分子について構造最適化を行ない、相対的エネルギーを比較したり、回転定数の見積りを行なう。関連した分子の構造などから分子の性質などを推定する。平衡構造をreference geometryとして、二次の力の定数を計算し、それをもとに分子内振動数と振動型の計算を行なう。4-31G(N^d) basis setを統一的に使用した。計算プログラムはGaussian 80, HONDO及び振動型の計算と、力の定数を実験値と再現するように調整するための自前のプログラムを自作して使用した。

3. 研究成果

3-1: ジメチルエチアミドの熱分解

以前のマイクロ波分光の実験によって、ジメチルエチアミドの熱分解生成物として、 N -エチルメタニイミン($CH_2=N-C\equiv N$)が検出されていた。これはエタン化水素の二量体であるが、その他には $H-C-N \cdots H-C-N$ のVan der Waals 直線二量体が知られているのみであった。二量体としては、化学連心の観点から C -エチルメタニイミン($NH=CH-C\equiv N$)が興味を持つていた。ab initio MO計算で、この分子が一番安定な構造異性体であると予測されていた。我々はジメチルエチアミドの熱分解生成物の中に従来知られていなかった新しい分子種が生成していることを見出し、振動形、振動数、回転定数、双極子モーメント等の解析により、これが C -エチルメタニイミンであると確定した。表1に実験振動数と理論計算値の比較を示した。理論値はいずれも過大評価されているが、実験との間に

は、ほぼ一定の比率で相関があることが他の多くの分子での経験と同様に成立している。

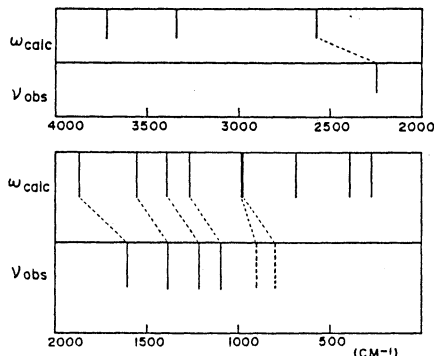


表1
Comparison of the observed and calculated vibrational wavenumbers of *trans*-C-cyanomethanimine.

3-2: N-クロロアセチンと脱塩化水素と熱分解

アセノ基の水素原子は、N-クロロスクレインイミド粉末の上から取り出すことが容易に塩素原子に置換することができる。表2にあるように、アセチンの水素を塩素で置換したものを親分子とし、アルカリ試薬 ($(\text{CH}_3)_3\text{COK}$) で脱塩化水素し、1-アセチンを生成した。引き続き加熱管を通すことにより、2-アザブタジエンを得た。これら2分子は充分可動なため初めて観測された分子であり、ab initio MO計算による、分子構造と振動数の予測は大いに役立った。

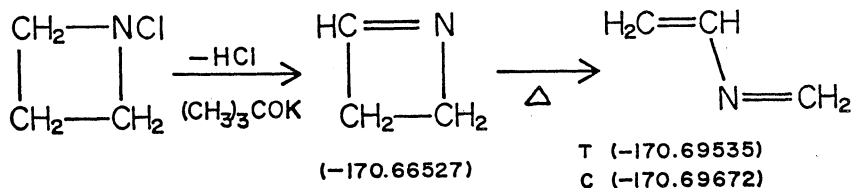


表2. N-クロロアセチンを出発分子として、新分子の生成。

4. 発表・出版実績並びに予定

- 編森・淡田・坪井・佐藤・近藤 J. Mol. Spectrosc. 109 256 (1985), 淡田・天辰・坪井
 J. Mol. Spectrosc. 110 369 (1985), 天辰・淡田・坪井・杉江 J. Mol. Spectrosc. 111 29 (1985),
 菅原・平川・坪井・加藤・諸熊 J. Mol. Spectrosc. 115 21 (1986), 西村・坪井・加藤・
 諸熊 Bull. Chem. Soc. Japan 58 638 (1985), 西村・坪井 Chem. Phys. 95 71 (1985),
 田中・淡田・坪井 Chem. Phys. 94 65 (1985), 淡田・西村・坪井 Chem. Phys. 100 365 (1985),
 竹尾・杉江・松村・淡田・坪井 Chem. Phys. Lett. 123 229 (1986)
 淡田・坪井・中永・竹尾・松村 分子構造討論会 (P55 東京 (1985)).
 天辰・淡田・坪井 " 2A10 東京 (1985),
 佐藤・淡田・坪井 日本化学会春季年会 1036 京都 (1986)

鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究

分	CQ2 施
実	17,474
許	17,480

Study of density correlations and phase stability of the assemblies of chain and/or particle like molecules.

○ 岡本 宏 (名工大), 杉山 勝 (名工大)

1. 研究目的, 内容

鎖状分子(岡本)や粒子状分子(杉山)集合体の統計熱力学的性質, 相安定性と応力の関係等と, シミュレーション(岡本)や理論的方法(杉山)で追求すること。

昭和60年度, 鎖状分子集合体については, δC 格子において溶媒条件を④以下から無熱にいたるまでの範囲にとり, その間の統計力学的性質がくりこみ群と整合するかがを検証した。粒子状分子集合体については, 外力場によって生じる固体内の熱力学的不安定相がその後にはたどる不可逆な非線型過程を, 分子論的に, (シミュレーションを含む)研究している。この年度は非線型波動の伝播に注目して研究した。

2. 研究方法, 計算方法

2.1 鎖状分子集合体 シミュレーションを用いる。 δC 格子で周期的境界条件をみたす一辺の長さ L なるセル上に, N 本の n -mer をランダムに配列したもの(サンプル)多数を作成する。分子要素対間には最近接相互作用を仮定する。計算機はサンプルとその配列のもつボルツマン重率に比例した確率で次々に作成し, 短期ファイルに蓄積する。別のプログラムはこのファイルからサンプルを読み出して, 密度分布, 鎖状分子慣性半径, 自由エネルギー等と算出する。

2.2 粒子状分子集合体 固体の不安定点近傍における非線型波動とあつかう方法として, 準音響学の方法および特異曲面の方法を採用した。モデルには δCEM を用いている。理論解析, 計算機による数値解析を行なった。

3. 研究成果

3.1 鎖状分子集合体. 最近接相互作用を ϵ とすれば, 溶媒条件を $\eta = \exp[-\epsilon/kT]$ で定義できる。ある1つのサンプル上に更に l 本の n -mer を配列する。1つの配列に1つのボルツマン重率が対応する。すべての可能な追加 n -mer の配列に対するボルツマン重率の総和を知りたい。プログラムは総和の作成サンプルについての平均値に対する期待値 $L^3 \langle \omega(N, n, \eta, L) \rangle$ と与える。ここで次のようなくりこみ変換を考える。

格子間隔 b なる空間上の N 本の n -mer の配列を格子間隔 b' なる空間上の N' の n' -mer の配列へくりこみ変換ができるとする。 $\rho = N/L^3$ として,

$$(\rho, p, \eta) \rightarrow (\rho', p', \eta') \quad (1)$$

簡単な解析により, n -mer の慣性半径を S とするとき,

$$b'/b = \langle S^2(n', p', \eta') \rangle^{1/2} / \langle S^2(n, p, \eta) \rangle^{1/2} \quad (2)$$

と書いてよいことがわかる。更にこの変換において次の式で定義される X_p と Y が不変であることが証明される。

$$X_p = \langle S(n, p, \eta)^2 \rangle^{1.5} \cdot p \quad ; \quad \text{invariant} \quad (3)$$

$$Y = P \frac{\partial}{\partial P} \ln \langle \omega(m, p, \eta) \rangle : \text{invariant} \quad (4)$$

従って $(1/m, p, \eta)$ および $(1/m', p', \eta')$ が与えられたとき (3), (4) を解くことにより p', η' が求まる。われわれは数多くの場合について $\langle S \rangle, \langle \omega \rangle$ を求め、これらからくりこみ演算で $(1/m, p, \eta) \rightarrow (1/m', p', \eta')$ を具体的に求めた。これは

「くりこみ群が鎖状分子集合体の統計力学的性質を記述できる」と主張できる上のようにして求めた $(1/m, p, \eta) \rightarrow (1/m', p', \eta')$ がくりこみ群の context と整合するものでなければならぬ。これを検討するため、分子重心のまわりの他の分子に属する要素の分布 $P_0(r, 1/m, p, \eta)$ が次のスケール則を満足するかが調べられた。

$$P_0(r, 1/m, p, \eta) = (b'/b)^3 P_0(r', 1/m', p', \eta') \quad (5)$$

$$r = (b'/b) r'$$

整合性は良溶媒系では良好 (Fig. 1) であったが^(A) 溶媒、或はそれ以下の貧溶媒系では悪い (Fig. 2)。良溶媒域でのくりこみ群の固定点は $1/m^* = 0, p^* = 0, \eta_g^* = 1.13$ であり、貧溶媒系では $1/m^* = 0, p^* = 0, \eta_g^* = 1.32$ であった。しかし後者はみかけ上のものであり、固定点に対するくりこみ群の別の要請も満たしていない。

良溶媒系に対し、上記のくりこみ変換はよく機能するが、貧溶媒系では機能しない。もう一つのパラメータを導入すればよいかもしれぬ。

3.2 粒子状分子集合体. (A) 波動伝播速度は、不安定点近傍で急速に減少する。一方、非線型効果による分散性は増大する。

(B) 上の分散性は、適当にスケールすることにより、^粒粒子間力に依存しない普遍関数で表現できる。このことは波の分散性と実測することにより粒子間力を評価できる可能性を示唆している。

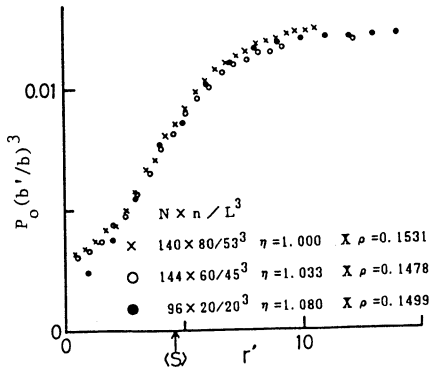


Fig.1 Comparison of the scaled distributions of the systems on an RG trajectory which is prescribed by the invariance rules (3) and (4). In the very good solvent regime.

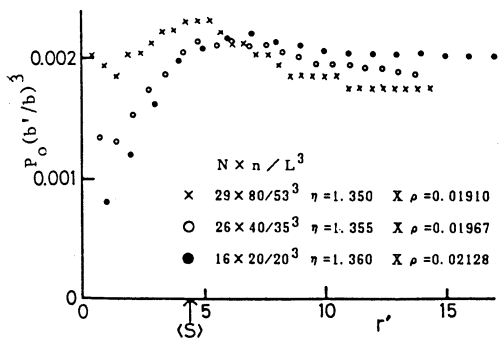


Fig.2 Comparison of the scaled distributions of the systems on an RG trajectory which is prescribed by the invariance rules (3) and (4). In the poor solvent regime.

H. Okamoto J. Chem. Phys. 83 2587 1985, H. Okamoto, Y. Ohde J. Chem. Phys. 印刷中
M. Sugiyama Int. J. Eng. Sci. 印刷中, M. Sugiyama J. Acoust. Soc. Am. 印刷中.
M. Sugiyama Theor. Appl. Mech. 投稿中

分CQ3施
 実 9.223
 許 9.500

視物質・発色団レチナールとそのアナログの種々の分子環境における構造と光吸収スペクトル

Conformation and Optical Absorption Spectra of Visual Pigment Retinal and Its Analogue in Various Molecular Environments

〇 垣谷俊昭、別府良孝(名大・理)

1. 研究目的・内容

視覚の初期過程は、視物質ロドプシンの光異性化反応であると考られているが、その分子機構を説明するためには、発色団レチナールとそのアナログの種々の分子環境における構造と光学的性質を調べる必要がある。Prof. M. Itoらは、

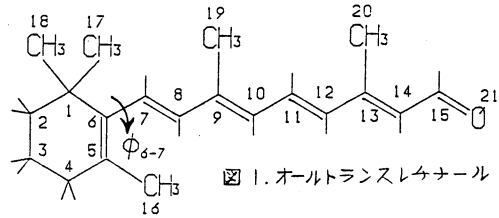


図1. オールトランスレチナール

二環性のレチナールアナログを用いて、環構造に近いC-C結合軸のまわりのねじれが、吸収スペクトルやCDスペクトルに鋭敏に影響を与えることを見出したが、発色団のねじれた構造と光学的性質との関係を明らかにするためには、C-C結合軸のまわりの回転断熱ポテンシャル面に関する知見が必要である。我々はまず、図1に示すオールトランスレチナールを取り上げ、ねじれ角 ϕ_{6-7} に関するポテンシャル曲線を全価電子MO法を用いて計算し、Prof. A. Warshelらが *Consistent Force Fields* 法(以下CFF法と略す)を用いて得た曲線と比較して、量子論的計算と準古典的計算の相違の有無を検討する。

2. 研究方法・計算方法

共役系のポテンシャル面を計算する際には、断熱座標 ϕ_{6-7} の各値ごとに構造最適化を行うのが望ましいが、全価電子MO法はCFF法に比べて8倍(半経験的MO法使用時)~2000倍(非経験的MO法使用時)の計算時間を要するので、本研究では、CNDO/2法で構造最適化しつつ断熱ポテンシャル曲線を計算した後、主たる構造に対応するエネルギー値を *ab initio* 法(STO-3G)で再計算してCNDO法の信頼性を検証する。計算時間を短縮するために、フォック行列の対角化には固有値ルーチンVICERを、エネルギー最小化には最適化ルーチンFLN EPOを、*ab initio* 計算にはMOプログラムSCF3を、分子構造の表示にはVAMODを使用した。

3. 研究成果

図2のポテンシャル曲線は、オールトランスレチナールの主要な内部座標 ϕ_{6-7} の値をCNDO法で最適化して得られたもので、 $\phi_{6-7} = +90^\circ$ と -60° に極小値をもつ。図3のポテンシャル曲線は、図2に対応する構造のエネルギーを *ab initio* 法で単一SCF計算して得られたものである。両図を比べると、CNDO法は、*ab initio*法とよく似たポテンシャル面を示すか、エネルギー最小値を定数平衡角 $\phi_{6-7} = -55^\circ$ (Prof. T. HamanakaによるX線解析による値)の近くに与えないこと、および、 $\phi_{6-7} = \pm 90^\circ$ 付近のエネルギー値が低く見られることが分かる。こうした欠陥を取り除くために、水素原子間の *van der Waals*

エネルギーをCND0/2とすエネルギーに加え、最適化する内部座標の値 N_{Op} は26のまま計算したところ、実験値の近く $\phi_{6-7} = -50^\circ$ に最小値をもつポテンシャル曲線が図4のごとく得られた。構造緩和の効果を知るために、 N_{Op} を1/2に増やして同様な計算をしたところ、最大一回転障壁が0.47 eV(図4)から0.29 eV(図5)に減少した。

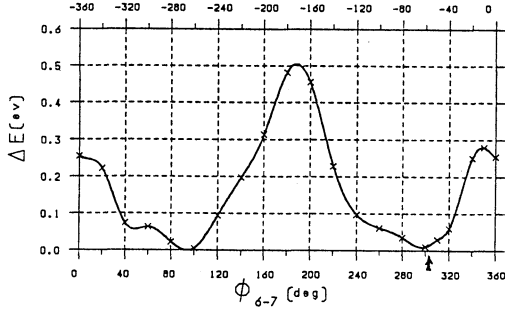


図2. CND0法で $N_{Op} = 26$ の条件で計算したポテンシャル曲線。↑印は実験値を示す。

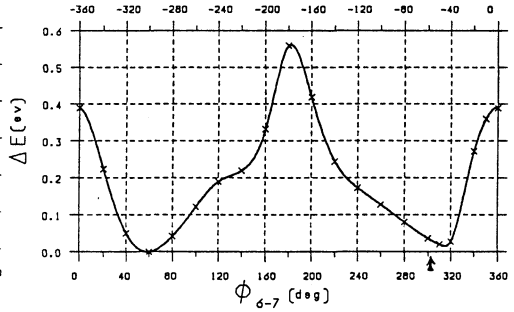


図3. *ab initio*法で計算したポテンシャル曲線。

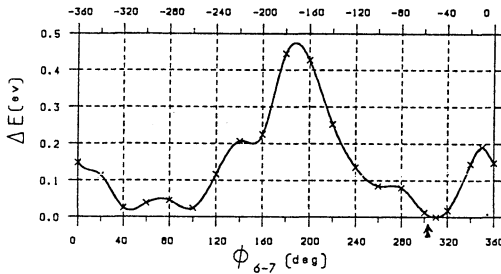


図4. CND0法のエネルギーに分散力エネルギーも加えて、 $N_{Op} = 26$ の条件で計算したポテンシャル曲線。

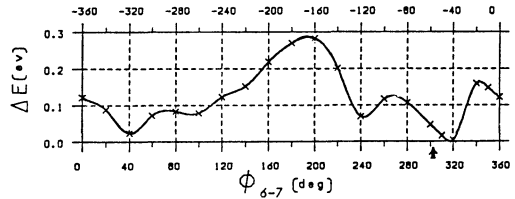


図5. CND0法のエネルギーに分散力エネルギーも加えて、 $N_{Op} = 1/2$ の条件で計算したポテンシャル曲線。

図6のポテンシャル曲線は、独立な内部座標のすべて $1/4$ 個をCFF法で最適化して得られたものである。図5と図6の曲線は、実験値との対応のよい $\phi_{6-7} = -40^\circ$ と -50° に最小値をもつが、最大値をそれぞれ $\phi_{6-7} = -170^\circ$ と $+150^\circ$ にもつ。この不一致の原因がどこにあるのか、検討中である。

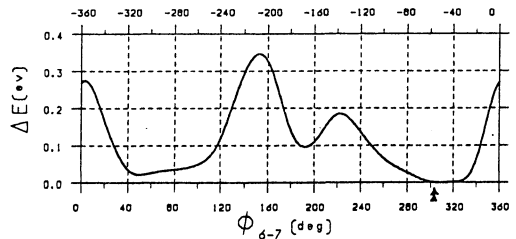


図6. CFF法で $N_{Op} = 1/4$ の条件で計算したポテンシャル曲線。

4. 発表実績と予定

羽府、垣谷、伊藤、月田、吉次: *Chem. Phys. Lett.* **116** (1985) 231.

羽府、垣谷: 生物物理学会 1985年9月、札幌。

羽府、垣谷: *J. Phys. Chem.* 投稿予定

分 CQ8 施
 実 13,632
 許 13,680

芳香族分子の ZFS 定数
 (分子構造)
 ZFS Parameters of Aromatic Compounds
 (Molecular Structure)

樋口治郎 (横浜国大工)

1. 研究目的・内容

芳香族分子の最低励起三重項状態のゼロ磁場分離定数 (ZFS 定数) に関係ある問題を現在比較的容易に使用可能なプログラムを用いた計算により検討し、実験のみからでは求めることが困難な知見を得ることを本来の目的としている。

本報告では、我々の研究室で行っている最低励起三重項状態 (T_1 状態) の ESR 並びにラマン光スペクトルの実験との関連において、平面構造を仮定した (E)-および (Z)-2, 2'-ビピリジルに 2 個のプロトンの付加したジカチオン基底状態 (S_0 状態) 並びに最低励起三重項状態の最適化された分子構造について行った計算結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

(E)-および (Z)-ビピリジルに 2 個のプロトンの付加したジカチオンについて、平面

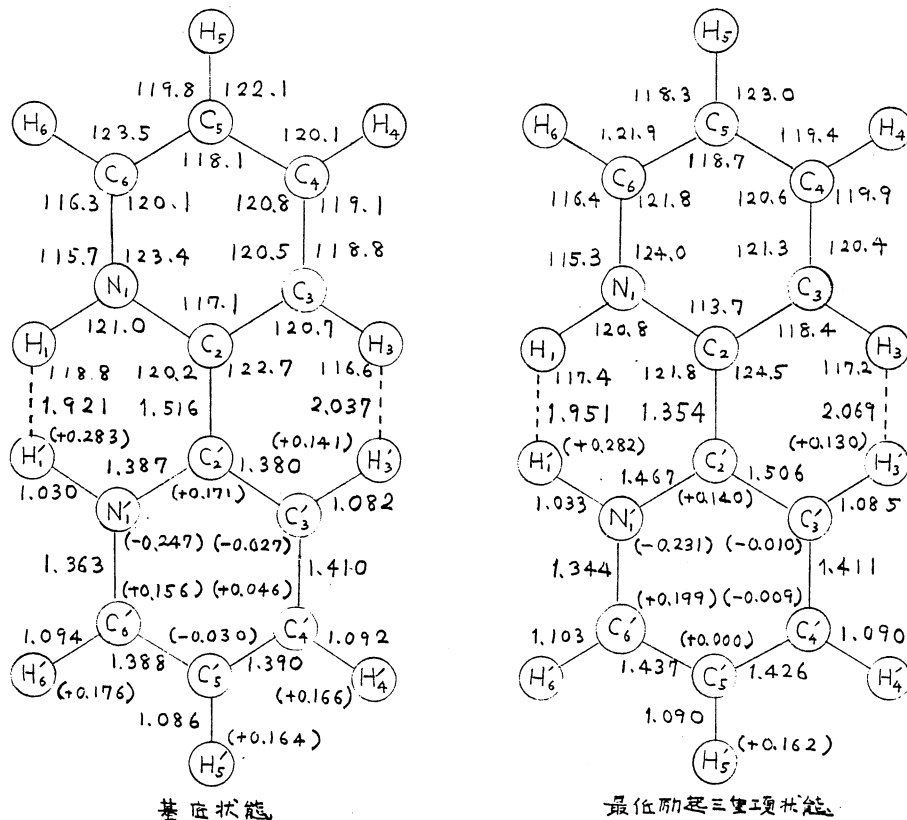


図 1. (Z)-2, 2'-ビピリジルの 2 個プロトン付加ジカチオンの分子構造：
 [上部]-結合角 (度)；[下部]-結合距離 (Å) と電荷密度 (括弧内)。

構造を仮定し, STO-3G minimal basis で IMSPAK を用い, RHF 法により S_0 状態に対し, また UHF 法により T_1 状態に対し, それぞれの分子構造の最適化の計算を行った。なお, ピフェニルの場合からきえて非平面構造が予想される S_0 状態においても, 平面構造について計算した理由は T_1 状態との比較のためである。

3. 研究成果

(Z)-および (E)-2, 2'-ビピリジルに 2 個プロトンの付加したジカチオンについて, 本計算によって最適化された平面構造をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。図中の各配座において, 上部には結合角(度), 下部には結合距離(Å), また下部の括弧内には電荷密度(gross charge)を示した。平面構造における S_0 状態と T_1 状態を比較すると, E 配座が Z 配座よりそれぞれ 0.168 eV および 0.240 eV 安定となり, プロトンの付加しなりの中性分子の場合より両配座間のエネルギー差は減少している。これらに対しプロトン付加 1 個カチオンでは, 両状態とも Z 配座の方が安定であるが, これは Z 配座において付加プロトンがそのプロトンの付加しなりの N 原子の影響も受けて系全体として安定になるためと考えられる。

4. 発表予定

現在投稿準備中。

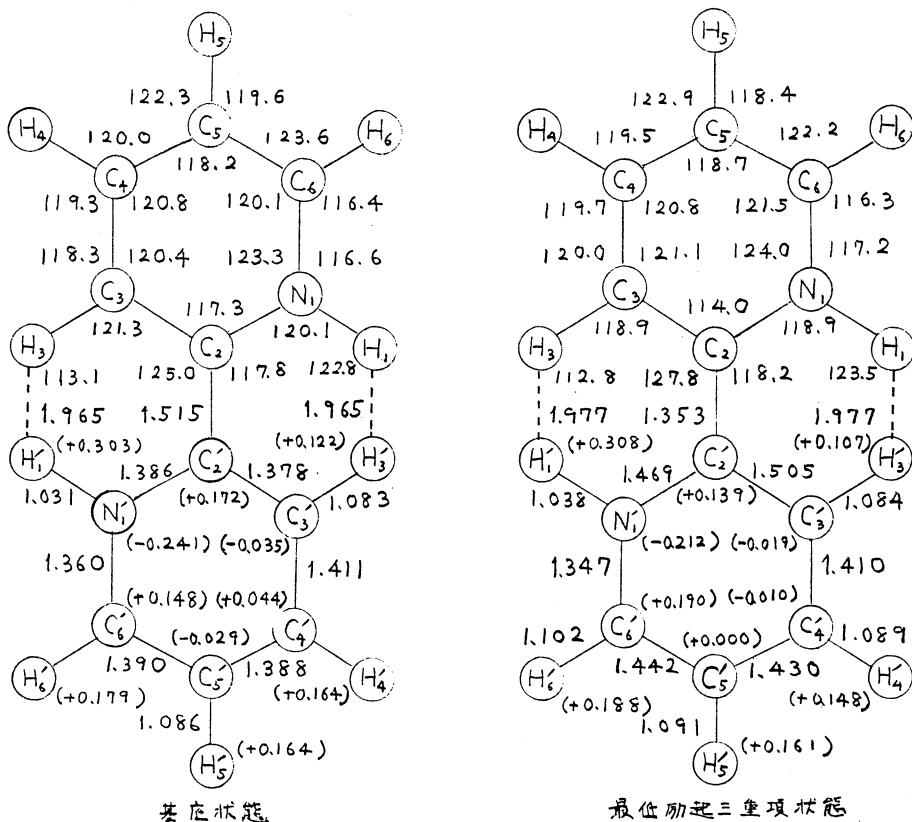


図 2. (E)-2, 2'-ビピリジルの 2 個プロトン付加ジカチオンの分子構造:
[上部]-結合角(度); [下部]-結合距離(Å)と電荷密度(括弧内)。

分子の励起状態に関する理論的研究

分 CR4 施
実 118,474
許 118,560

Theoretical Studies of Excited States of Molecules

○岩田末廣, 長村吉洋, 佐藤信行, 井上敏宏, 鎌田慎一, 橋本健朗, 武藤良弘
 密宅春代 (慶大 理工)
 本課題では, 多くのプログラム開発を行なってきたが, この報告では, 応用計算の結果の一部を示す。

1. 第一, 三周期元素の水素化二原子分子イオンのポテンシャルエネルギー曲面

1.1 目的

AH^+ ($A = \text{第一, 第二, 第三周期元素}$) の基底および励起状態のポテンシャルエネルギー曲面をほぼ同精度で計算し, 分光学による検出の基礎データを提供する。各準位について, 分子構造定数を求め, いくつかの状態については光電子分光スペクトルのシミュレーションも行う。

1.2 計算方法

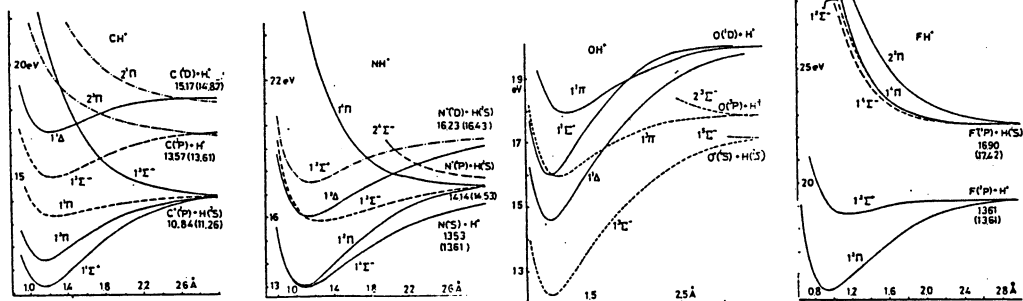
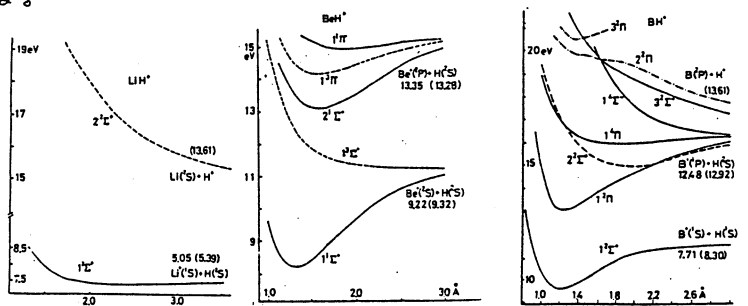
基底関数: H (MIDI4*); Li, Be, Na, Mg (MAXI4*); $B-F, Al-Cl$ (MIDI4*).

分子軌道: 各中性分子の基底状態について RHF 法を行い, 次に Iwata's VALENCE VACANT MO 決定法によって, 原子価軌道を決める。

配置間相互作用法: 参照CSFは原子価軌道を active orbitals とした時の全CSFとし, LiH, BeH, NaH, MgH については, $c \rightarrow a, c \rightarrow e, a \rightarrow e, a^2 \rightarrow e^2$ 型励起を, 他の分子については, $a \rightarrow e, a^2 \rightarrow e^2$ 型励起のすべてを含めた。ここで c は core 軌道, e は 励起軌道を意味する。

1.3 研究成果

第二周期の結果を右図に示す。第三周期分子イオンについても同様の結果が得られている。 LiH^+ は分極効果によってわずかに束縛形になっている。



2. MCSCF法によるベンゼンの最低励起一重項状態の構造と分子振動

2.1 研究目的・内容

ベンゼンの振動スペクトルについては古くから多くの分光学的実験が行われ、基底状態とともに励起状態についての多くの知見が得られている。ベンゼンの S_1 (${}^1B_{2u}$) 状態および S_2 (${}^1B_{1u}$) 状態の構造は、基底状態と同じく D_{6h} 対称性を持つてゐることが実験的に支持されているが、ベンゼンの励起状態に関する理論計算は充分行われてゐるとは言えない。ここでは MCSCF 法によって基底状態と励起状態を同程度に電子相関を考慮し、構造をらびに力の定数を求め比較した。

2.2 研究方法・計算方法

ベンゼンの $\pi\pi^*$ 励起状態を扱うため、MCSCFにおいて用いた電子配置は6個の π 軌道における full CI による。基底関数は STO-3G である。用いたプログラムは "GAMESS" である。

2.3 研究成果

STO-3G 基底関数を用いた MCSCF 計算によるベンゼンの構造は RHF 法による結合距離よりもやや長くなり、基底状態では $Y(C-C) = 1.405 \text{ \AA}$, $Y(C-H) = 1.082 \text{ \AA}$, S_1 状態については $Y(C-C) = 1.450 \text{ \AA}$, $Y(C-H) = 1.082 \text{ \AA}$ と存した。表にはベンゼンの S_0 および S_1 状態における振動数を実験値とともに示してある。MCSCF 法による結果は、全体的に過大評価をしてゐるがその順序が非常によく一致してゐる。また興味あることは励起状態において高い振動数を示す ν_{14} は図に示すように Kekulé 構造型の規準振動モードをもち、 ν_{14} と ν_{15} はほとんどカップルしてゐるのという事実は実験を非常によく裏付けるものである。ところが基底状態においてはこれまで経験的力場計算により帰属されてゐたモードとは異なり、 ν_{14} と ν_{15} は逆に存してゐることがわかつた。 ν_{14} と ν_{15} においても帰属の逆転がみられる。

Table Vibrational frequencies (cm^{-1}) of benzene in the ground and lowest excited states

symmetry	mode	${}^1A_{1g}$			${}^1B_{2u}$	
		exp. ^{a)}	RHF	MCSCF	exp. ^{b)}	MCSCF
${}^1A_{1g}$	ν_1	993	1172	1093	923	1015
	ν_2	3073	3747	3746	3130	3744
${}^1B_{2g}$	ν_3	1350	1596	1582	(1246)	1549
	ν_4	707	841	734	365	424
${}^1B_{2u}$	ν_5	990	1215	1071	749	678
	ν_6	608	700	677	522	616
	ν_7	3056	3723	3724	3077	3716
${}^1E_{2g}$	ν_8	1599	1932	1828	(1454)	1775
	ν_9	1178	1372	1343	-1148	1313
	ν_{10}	846	1029	916	585	585
${}^1E_{2u}$	ν_{11}	674	813	731	515	515
	ν_{12}	1010	1156	1155	(936)	1093
${}^1B_{1u}$	ν_{13}	3057	3705	3706	(3159)	3716
	ν_{14}	1309	1377	1366	1570	2172
${}^1A_{1g}$	ν_{15}	1146	1154	1111	1148	1227
	ν_{16}	399	479	433	237	283
	ν_{17}	967	1191	1040	713	654
${}^1E_{1u}$	ν_{18}	1037	1226	1179	919	985
	ν_{19}	1462	1772	1736	(1407)	1632
	ν_{20}	3064	3737	3737	(3081)	3729

a) L. D. Ziegler, B. S. Hudson "Excited State" vol 5, p. 41 (1982)

b) The values in parentheses is the calculated frequencies by Robey and Schleg.

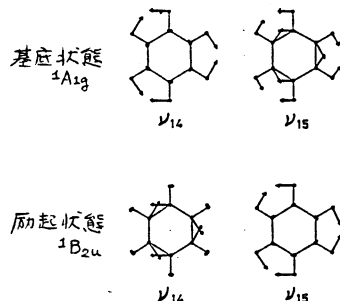


図 MCSCF法による計算された基底状態および ${}^1B_{2u}$ 状態におけるベンゼンの b_{2u} 規準振動 (ν_{14} , ν_{15}) モード

3. ビフェニル誘導体の電子スペクトルと分子構造

ビフェニルは基底状態においては、オルト位にある水素間の反発とベンゼン環の共鳴による安定化とのバランスによって 45° 前後ねじれており、励起状態においては平面構造をとつてゐると言われている。本研究では超音速分子流分光法による励起スペクトルから、ビフェニルのねじれ振動に関して得られた結果を解析するとともに、置換基によるねじれ振動におよぼす影響を考察した。プログラムは "GAMESS" を用い、, F -, F , Cl -, Cl について、ねじれ角が 0° , 90° および安定構造を基底状態について決定し、分子内回転障壁を評価した。無置換ビフェニルの振動解析よりねじれ振動は 70 cm^{-1} が得られ実験値とよく一致を示してゐる。1,4位における置換基の効果は C-C のねじれにはあまり影響してゐない。

4 架橋ベリリウム化合物の構造と安定性

4.1 研究目的・内容

アルカリ土類金属の中で、きわめて特徴的な性質を持つベリリウムを含む化合物は、実験的には取り扱われることが非常に少ない。ベリリウム化合物の構造上の特徴として、共有結合性が強く、また両性元素のように電子不足型架橋構造を多くの場合とってのるということである。本研究では、実験的にわかっていないベリリウム原子との結合について、さまざまな基本的ベリリウム化合物の構造と安定性を *ab initio* 計算によって求め、その特徴ある性質を探り出そうというものである。

4.2 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、プログラムパッケージ "GAUSS"、"GAUSSIAN 80" および "GAUSSIAN 82" を用いて行なわれた。分子構造は開放系 SCF gradient 法によって最適化した。基底関数は STO-3G および 3-21G を用いた。BeH₂ およびその二量体については分極関数の効果と電子相関の大きさを調べ、少くとも split valence 型の基底関数を用いる必要があることを確認した。

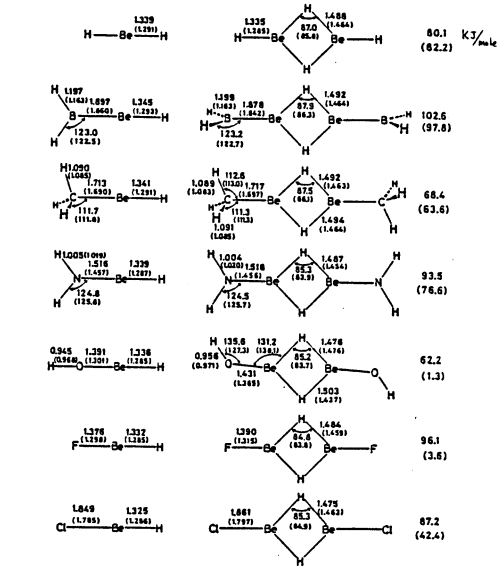


図 4 置換された水素化ベリリウムとその水素架橋二量体の構造および二量化エネルギー。基底関数は 3-21G (カッコ内は STO-3G) を用いた。

4.3 研究成果

図 4 に HBeX (X = H, OH, CH₃, NH₂, OH, F, Cl) およびその H-bridged dimer の構造を示してある。Be 原子と他の原子との結合は、電気陰性度の大きい順に強い結合を形成していることがわかる。このことは結合距離とともに、HBeX における Be-X 間の伸縮振動数にもよく反映しており、Be-B では 877 cm⁻¹、Be-C では 966 cm⁻¹、Be-N は 1303 cm⁻¹、Be-O は 1644 cm⁻¹、Be-F は 1474 cm⁻¹、Be-Cl は 942 cm⁻¹ となっている。特に Be と O 原子との結合はかなり強いことがわかる。次に、これら BeX₂ 化合物が水素架橋によって二量化した場合についてみると、架橋部分の構造はほとんど Be₂H₄ と同じ形をとり、安定化エネルギーも酸素が結合した分子についてはやや小さいが、約 15~20 kcal/mole とほぼ一定している。架橋構造をとった場合には、Be 原子上には空の π 軌道があるため、BH₂ は架橋面外に垂直に立ち、NH₂ は架橋面内に存在するため、置換基からの電子の流入が大きくなるように各構造が決まっている。構造上特徴的であるのは、単量体の時に直線状であった HBeOH が水素架橋をつくと、Be-O-H 角が曲がり、Be-O の結合距離が他より大きく伸びていることである。この場合には、酸素の混成状態も sp 混成から sp² 混成に変化しているわけであるが、HBeOH の二量体は水素架橋するよりは、酸素原子によって架橋する方が、と安定である。Be 原子のとの化学結合は、Mulliken population からわかるように、いくぶんイオン性を帯びた共有結合であり、非共有電子対を有する原子、特に酸素との結合性が強いことがわかった。

5. SiO の電子構造

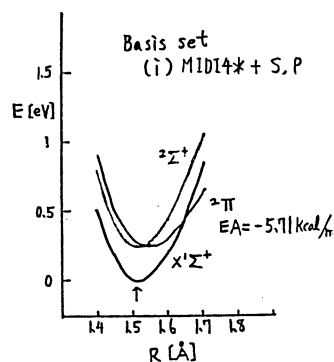
5.1 研究目的・内容

星間分子として知られている一酸化珪素 SiO の基底状態 $X^1\Sigma^+$ とその陰イオン SiO^- の $^2\Pi$ と $^2\Sigma^+$ 状態について平衡核間距離近傍のポテンシャルエネルギー曲線を得て、SiO 分子の電子親和力を求めた。また、各状態について、電気双極子モーメントおよび電気四重極モーメントの結合距離依存性を求めた。

5.2 研究方法・計算方法

SiO の基底状態と SiO^- の $^2\Pi$ と $^2\Sigma^+$ 状態について閉殻および開殻 SCF 法によって、ポテンシャルエネルギー曲線を描き、また双極子モーメントおよび四重極モーメントの期待値を求めた。また、有限場近似法に基づいて、静的分極率も求め、さらに、3 次の多体摂動法により、有限場近似による双極子モーメント、静的分極率への電子相関も調べた。

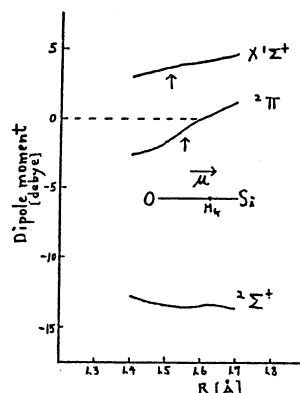
SCF 計算の基底関数系としては、MIDI4* に diffuse な p -type ($O; \alpha' = 0.060, \alpha'' = 0.020, \text{Si}; \alpha' = 0.027, \alpha'' = 0.009$)、と p -type ($O; \alpha' = 0.060, \alpha'' = 0.020, \text{Si}; \alpha' = 0.027, \alpha'' = 0.009$) を各原子上加えたものを用いた。



5.3 研究成果

SCF 計算で得られた SiO の基底状態および SiO^- の $^2\Pi$ と $^2\Sigma^+$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線を 右上図に示す。エネルギーの値は、SiO 分子の基底状態の最低エネルギー値を基準にとった。矢印で示してあるのは、基底状態の平衡核間距離 1.51 Å で、実験値と一致している。

$^2\Pi$ の平衡核間距離は 1.55 Å となり、SiO 分子よりも伸びている。ところが $^2\Sigma^+$ の平衡核間距離は 1.515 Å となり、中性分子とほとんど変化がない。SiO の電子親和力は、-0.25 eV となった。右下図には、双極子モーメントの期待値の結合距離による変化の様子をしめす。モーメントは質量中心を原点にとり、O から Si へ向かう方向を正にとった。 $X^1\Sigma^+$ は酸素側が δ^- に珪素側が δ^+ に荷電しており、核間距離の増大とともにモーメントの絶対値が増大している。 $^2\Pi$ では、モーメントが核間距離の増大とともに符号が負から正へと転じている。 $^2\Sigma^+$ のモーメントの符号は負で、絶対値が非常に大きくなった。この状態は、反結合性軌道 σ^* に電子が占めているというより、SiO の強い双極子場に電子が捕捉されている状態である。



6. 出版・発表

- (1) 青柳, 長村, 岩田 J. Chem. Phys. 83 1140 (1985); (2) 井上, 松島, 岩田, Mol. Phys. 56 1097 (1985); (3) 橋本, 長村, 岩田 分子構造討論会 '85 東京, (4) 岩田, 佐藤, 鎌田 分子構造討論会 '85 東京, (5) 井上, 依田, 岩田, 86 物理学会年会 東京, (6) 武蔵, 岩田 86 春季化学会年会 京都, (7) 岩田, 他 86 春季化学会年会 京都

分 CSI 施
実 22,587
許 22,800

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

A Quantum Chemical Study on the Electronic States and Reactivity
of Metal and Metal Oxide Clusters

○山口 克(京府大)、小林久芳(京府大)、吉田郷弘(京大工)、川上博史(京大工)

2部に分けて報告する

[1]-1, 研究内容・目的…バナジウム酸をシリカやアルミナ上で脱水させて得られる、高分散、担持酸化バナジウムの触媒作用は、用いる担体に大きく影響される。以前報告した酸化バナジウムの光触媒作用に関する研究成果を踏まえて、 SiO_2 、 Al_2O_3 上に担持された酸化バナジウム、特に活性点 $\text{V}=\text{O}$ 付近の電子状態を比較検討し、触媒-担体相互作用による活性の違いを明らかにする。

[1]-2, 研究方法・計算方法…図[1]-1に示したようなクラスターモデルを用いた。 \underline{S} はシリカ担持触媒に対するモデルである。 $\underline{A1}$ は γ -アルミナの4配位Alの欠陥にVが取込まれたモデルであり、 $\underline{A2}$ 、 $\underline{A3}$ はアルミナ表面の残存terminal OH基とバナジウム酸が脱水縮合したサイトのモデルである。計算はGAUSSIAN-80により、split valence型のcontracted GTOを用いて行った。

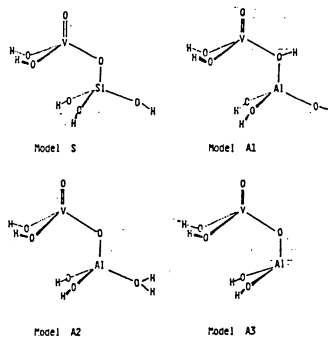
[1]-3, 研究成果… $\text{V}=\text{O}$ 間の距離については、各モデルとも 1.54\AA 付近で全エネルギー極小となり、五酸化バナジウム結晶中の $\text{V}=\text{O}$ の距離に近い。表[1]-1に V 、 O 上の電荷 $Q(\text{O})$ 、 $Q(\text{V})$ 、 $\text{V}=\text{O}$ のbond population、 $B(\text{V}=\text{O})$ を示す。 O 上の負電荷は何れのアルミナ担持モデルも \underline{S} のそれよりも大きく $\text{V}=\text{O}$ の分極が大きくなっているが、 $\text{V}=\text{O}$ 上の正電荷は、 $\underline{A1} > \underline{S} \sim \underline{A3} > \underline{A2}$ で、アルミナ担持のされ方で異なる。また、表よりシリカ担体に比べアルミナ担体上の方が $\text{V}=\text{O}$ 結合が弱く、より反応性に富むことが示唆される。この結果は、 $\text{V}=\text{O}$ 結合の赤外吸収帯のシフトを説明する。なおこの研究は、継続中であり、更に励起三重項状態についても計算を遂行中である。

[1]-4, 発表・出版実績または予定

田中, 川上, 吉田, 小林, 第57回触媒討論会(B),
1986年3月 京都

表[1]-1. バナジウム上の電荷、bond population

モデル	$Q(\text{O})$	$Q(\text{V})$	$Q(\text{V}=\text{O})$	$B(\text{V}=\text{O})$
\underline{S}	-0.30	+1.20	+0.90	0.439
$\underline{A1}$	-0.33	+1.35	+1.02	0.427
$\underline{A2}$	-0.33	+1.22	+0.88	0.433
$\underline{A3}$	-0.34	+1.24	+0.90	0.418



図[1]-1. 担持酸化バナジウムのモデル

[2]-1, 研究内容・目的…複合酸化物の酸性発現機構モデルの一つとしてよく知られたAl-Si系に対するTameleの機構において、Al原子の電子がより電気陰性度の大きいSi原子の方に引きつけられた結果AlのL酸性が強められる、と主張されている。このような成分金属の電気陰性度の差に基づく誘起効果がAl-Si系に特有の極めて強い酸性発現に対して支配的であるかどうかをAl-Si系、Al-Al系、Al-Mg系について比較検討した。

[2]-2, 研究方法・計算方法…図[2]-1に示したクラスターモデルおよびそれらの中心Alに塩基として OH^- 、 H_2O 、 NH_3 を配位させたモデルを計算した。原子間の距離、角度(表[2]-1、および θ

=109.47°, ϕ = 142°, Al-OH₁ = 1.77Å, Al-OH₂ = 1.89Å, Al-NH₃ = 2.00Å) については、Al(OH)₃, Si(OH)₄等の簡単なモデルによって最適化するか、または実際のγアルミナ、スピネル (MgAl₂O₄) 結晶の構造を参考に決めた。ただし 2、3 では 1 に等しくした。なお計算には GAUSSIAN-80 および GSCF2 と、3-21G 基底関数系を用いた。

[2] - 3, 研究成果…表[2]-2に計算結果を示す。 δ_{Al} は中心Alの荷電、E_{LUMO}はLUMOの軌道エネルギー、 ΔE_{OH^-} 、 ΔE_{H_2O} 、 ΔE_{NH_3} は、各塩基を配位させた時の安定化エネルギーで、これらの値はL酸強度の目安となる。また ΔE_d は配位させたH₂Oからプロトンを脱離させるのに必要なエネルギーで、この値が小さいほどB酸性が強い。1~3を比べると、 δ_{Al} 、 ΔE_{H_2O} 、 ΔE_{NH_3} は1 > 2 > 3であり上記の誘起効果が認められるが、E_{LUMO}、 ΔE_{OH^-} 、 ΔE_d の値は異なった傾向を示し2の酸性が最も強いことに対応している。また原子間距離を変えた4、5を1と比べても同様の傾向を示している。外側のAlの配位数を多くした6は4よりも少し弱い酸性を示すが、その ΔE_d の値は1よりも低い。7の結果は5とほとんど変わらない。これらの結果より、誘起効果は確かに存在するかSi-Al系の強酸性を支配するほどでなく、Tameleの主張は必ずしも正しくないことが結論される。なお1~7において、中心Al原子の位置を最適化したモデルについても同様の計算を行った結果、吸着エネルギー等の絶対値は大きく(1~3eV)修正されたが、各モデルに対する相対的な大小関係は上記と異ならず、従って結論も変わらない。

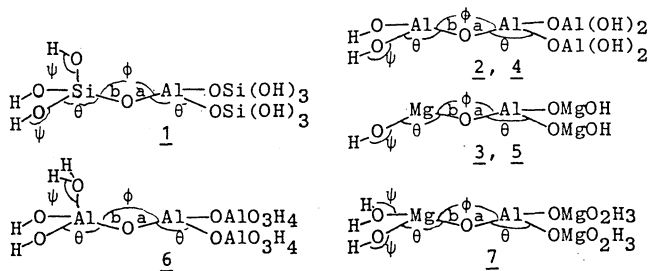
[2] - 4, 発表・出版実績または予定

川上, 吉田, 日本化学会第52春季年会, 2B44 (1986)

H.Kawakami and S.Yoshida, *J. Phys. Chem.*, in revision.

表[2]-1. 構造パラメーター

モデル	a/Å	b/Å	ψ /deg
1	1.69	1.64	142.0
2	1.69	1.64	142.0
3	1.69	1.64	142.0
4	1.69	1.69	142.0
5	1.75	1.75	142.0
6	1.69	1.69	125.26
7	1.75	1.75	125.26



図[2]-1. 誘起効果の検討に用いたモデル

表[2]-2. 酸強度の指標

モデル	δ_{Al}	E _{LUMO} /eV	ΔE_{OH^-} /eV	ΔE_{H_2O} /eV	ΔE_{NH_3} /eV	ΔE_d /eV
1	1.65	0.94	7.48	3.01	3.15	15.05
2	1.44	-0.32	8.66	2.12	2.20	12.98
3	1.26	0.17	6.95	1.61	1.66	14.18
4	1.43	-0.29	8.61	2.09	2.17	13.00
5	1.18	0.05	5.58	1.30	1.35	15.24
6	1.37	1.60	6.91	1.56	1.64	14.14
7	1.17	1.62	5.78	1.39	1.47	15.12

分 CS3 施
実 71,044
許 89,300

化学反応の動的過程に関する理論的研究

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

山邊時雄, 立花明知, 川村尚, 田中一義, 小泉雅彦, 浅井美博, 長岡正隆,
井上貴之, 笛野博之, 小池恒明 (京大工)

1. 研究目的

本研究グループは主に *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なうことを主目的としている。具体的テーマとして以下のものを取り上げた。

- (1) 有機化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いた反応路解析
- (2) 分子集合体のダイナミクス
- (3) 有機導電性分子素子における振電相互作用

2. 研究方法, 計算内容

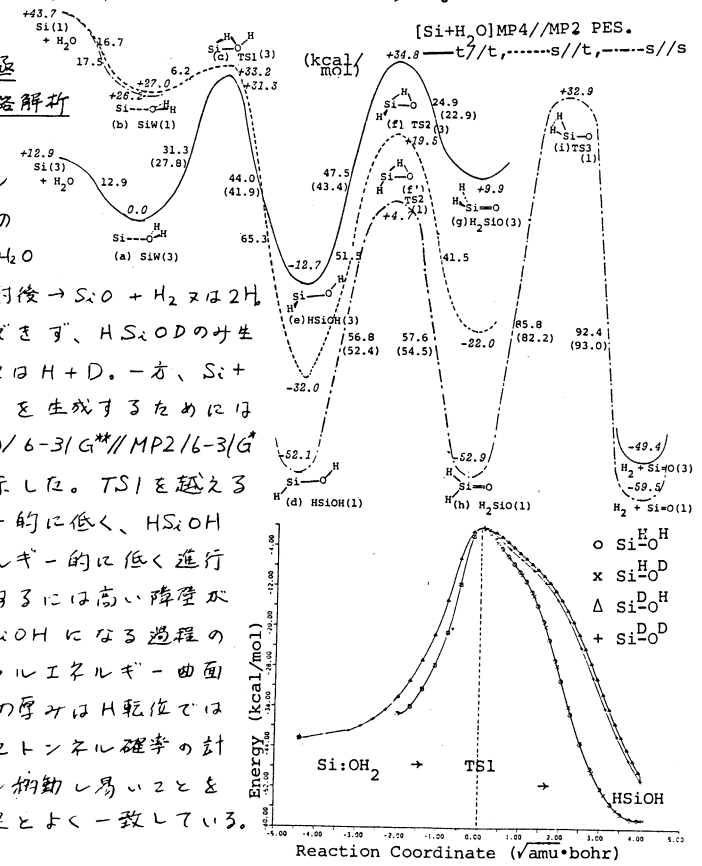
分子軌道及びポテンシャル面の計算には Gaussian 80 及び Gaussian 82 プログラムを用いた。分子構造の最適化や IRC の追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これら二つの他に分子研公開プログラムの HON DOG を用いた。非断熱的な電子状態の解析は、Gaussian 80 及び Gaussian 82 に必要なサブルーチンを付け加えたことにより行なった。

3. 研究成果

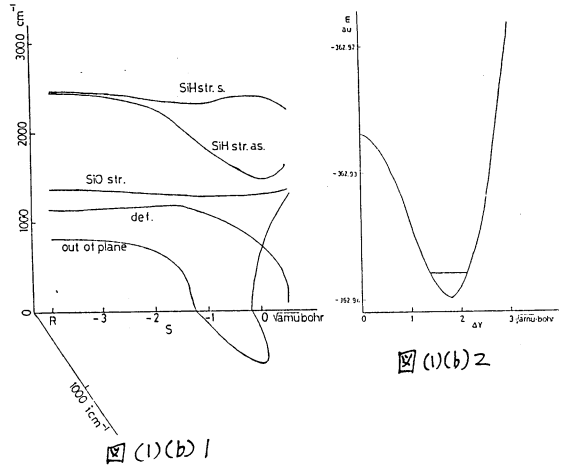
(1) 有機化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いた反応路解析

(a) 原子ケイ素 + 水の反応路

最近、Ismaïlらにより、アルゴン matrix 中で原子状ケイ素と水との付加反応の実験がなされた。Si + H₂O → Si:OH₂ → HSi:OH さらに光照射後 → Si₂O + H₂ 又は 2H₂ Si + H₂O → Si:OHD → DSiOH はできず、HSi:ODのみ生成。さらに光照射後 → Si₂O + HD 又は H + D。一方、Si + D₂O → Si:OD₂ で止まる。DSiOD を生成するためには光照射が必要である。MP4 (SDTQ) / 6-31G** // MP2 / 6-31G* によるエネルギー曲面を上図に示した。TS1 を越えるまでは三重項状態の方がエネルギー的に低く、HSiOH 付近からは一重項状態の方がエネルギー的に低く進行している。その後 Si₂O + H₂ に分解するには高い障壁がある。三重項状態の水付加物が HSi:OH になる過程の HF / 6-31G* による IRC ポテンシャルエネルギー曲面を右図に示した。エネルギー障壁の厚さは H 軌位では D 軌位より薄く、この曲面を用いたトンネル確率の計算から、前者が後者よりプロトン移動し易いことを示し、D が軌位しない先の実験結果とよく一致している。



(b) シラノン解離反応のダイナミクス
 シラノン (H_2SiO) は HSiOH の異性体であり、最近実測された。解離反応 $\text{H}_2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$ において、 H_2SiO は C_{2v} 対称、TS は C_s 対称であり、IRC は C_s 対称を保つ。図(1)(b)1にIRC(S)に直交する振動モードの振動数の変化を示した。0はTS、負領域は反応物側に対応する。この図で極めて特徴的なことに、 $S = -0.5$ 付近で面外振動モードが虚の振動数を持つ。このことはIRCに直交する方向にポテンシャルエネルギーが減少することを示している。IRCに直交する振動モードのうち面外振動だけを考え、IRCに沿う



ポテンシャルエネルギー面は、 S (IRC) $\Delta\gamma$ (面外振動) と2次の様に表された。

$$U(S, \Delta\gamma) = U(S) + \frac{1}{2} k_2(S) \Delta\gamma^2 + \frac{1}{24} k_4(S) \Delta\gamma^4 \quad ; \quad k_4 \geq 0$$

 $S = -0.5$ の面外振動 (661.4 cm^{-1}) より得られたIRCに直交した面外のポテンシャルを図(1)(b)2に示した。横軸はこのポテンシャル上で起こる面外分子振動の電点エネルギー準位であり、IRC上 ($\Delta\gamma = 0$) との差は 6.9 kcal/mol である。つまり、 $S = -0.5$ 付近では反応路に直交した電点振動エネルギーを加えた方が元の断熱ポテンシャルエネルギーより下がり、反応に有利な領域を拡大し、バリアーを透過するトンネル確率を増大させる効果を生みだすものと考えられる。なお、ここでの構造、エネルギーは RHF/3-21G^(*) によるものである。

(2) 分子集合体のダイナミクス

非剛性分子の新しい理論的取り扱いの一つとして、我々は全角運動量を保存する三体系の内部運動を記述するHamiltonianを導入し、零次のHamiltonianからの差を分子運動に伴う動的な摂動と解釈して摂動論を展開して来た。三体系の内部運動を記述するHamiltonianは、内部座標を図1の様にとり、全角運動量を0とおくと次の様に書き表わせる。

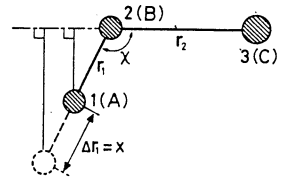


FIG. 1. The coordinate system of the internal motion of the van der Waals molecule AB...C.

$$H = \sum_i H_i + H',$$

$$H_i = -(1/2\mu_i) \partial^2 / \partial r_i^2 + (1/2\mu_i) L^2 / r_i^2 + V_i(r_i), \quad (i=1, 2),$$

$$H' = T' + V',$$

$$T' = -(1/m_2) \cos X (\partial / \partial r_1 - 1/r_1) (\partial / \partial r_2 - 1/r_2) + (1/m_2) \sin X \partial / \partial X \{ (1/r_2) \partial / \partial r_1 + (1/r_1) \partial / \partial r_2 \} - (1/m_2) (1/r_1 r_2) (\cos X L^2 + \sin X \partial / \partial X),$$

$$V' = \partial V_2 / \partial r_2 \cdot \alpha (r_1 - r_1^{e*}) \cos X, \quad \alpha = m_1 / (m_1 + m_2).$$

始状態、終状態を表わす零次の波動関数は次の様に設定した。

$$\text{始状態: } |i\rangle \equiv |n_1, n_2, \ell\rangle = R_{n_1, \ell}(r_1) \cdot R_{n_2, \ell}(r_2) \cdot \Theta_\ell(X),$$

$$\text{終状態: } |f\rangle \equiv |m_1, \ell_2, k\rangle = R_{m_1, k}(r_1) \cdot R_{\ell_2, k}(r_2) \cdot \Theta_k(X).$$

ここで、 $R(r_i)$ は H_i の固有関数、 $\Theta_\ell(X)$ は全角運動量が0に対する角度基底関数として球面調和関数 $Y_{\ell, 0}(X)$ を表わす。以上の取り扱いを van der Waals 分子の振動性前期解離過程に適用すると、その部分線巾は、次式で与えられる。

$$\Gamma_{n_2}^H = (4/\nu_{\beta_2}) |\langle f | H' | i \rangle|^2 = (4/\nu_{\beta_2}) |\langle f | T' | i \rangle + \langle f | V' | i \rangle|^2 = \Gamma_{n_2}^T + \Gamma_{n_2}^V + \Gamma_{n_2}^H,$$

$$d\Gamma_{n_2}^H = (8/2\sqrt{2}) \langle \psi | T | i \rangle \langle \psi | V | i \rangle.$$

(2-1) $V_1(r_1)$ is harmonic potential, $V_2(r_2)$ is Morse potential と仮定し、さらに $(1/2\mu_1)L^2/r_1^2 \approx 0$ と近似したモデルでの線中と緩和時間を表Iに示した。Tによる線中 Γ_{n_2} が、従来の取り扱いによる Γ_{n_2} と同オーダーの寄与を占める

ことがわかった。(2-2) $V_1(r_1)$ is Morse potential にし、零次の波動関数に内部回転状態を正統に反映させた取り扱い(1/2 μ_1) L^2/r_1^2 を考慮すること(に相当)を用いて、van der Waals分子I₂Heの振動前期解離過程に伴う内部回転状態変化を考察した(図2)。I₂部分をharmonic近似

した場合(表II)には $l \sim 0$ 以外では回転励起過程が優先的におこすというpropensity ruleが得られたのに対し、I₂部分をMorse振動子で近似した取り扱いでは、図2の斜線部以外では、脱励起過程が優先的になる事が判った。亦、この場合には $n_2 \approx 5/7$

に線中の最大が現われ、従来知られていた実験結果との良好一致が見られた。従ってこれは、分子内相互作用の非調和性からのずれを表わす顕著な例と言える。回転励起過程が優先的になる斜線部は、動的振動特有の効果のためであるが、この様な動的振動に特徴的な性質がもたらすメカニズムの解明が今後の課題と言えよう。

(3)有機導電性分子素子における振電相互作用

序: 近年、有機分子素子における超伝導機構の解明に大きな関心が寄せられている。この点に関して、先に我々は核振動と結合した電子状態を解析し、動的Fock演算子が次式で与えられることを示した:

$$f = \langle \Psi_{nuc} | F + \Delta | \Psi_{nuc} \rangle$$

ここでFは通常のFock演算子、 Δ は非断熱結合演算子、 Ψ_{nuc} は核振動の波動関数である。ここに現われた演算子 Δ は、超伝導性発現の原因となるクーバー電子対向に働らく引力的相互作用と密接に関係している。本研究では、この取り扱いをいくつかの有機導電性分子素子のモデル系に適用し、引力的相互作用の分子論的解明を試みた。計算は3-21G基底を用いてab initio分子軌道法による。

結果と考察: 図1に示す擬一次元ポリマーのモデル系を選び、HOMO→LUMO電子散乱過程に関する電子間の引力的相互作用を計算し、その結果を表Iに示した。(SM₂)のオリゴマーモデル系であるH(SM₂)Hにおいては、Hの寄与は本質的ではない。しかし、trans-(CH₂)_nオリゴマーのモデル系であるtrans-C₆H₆においてはHの振動は引力的相互作用を大きく増大させるという結果が得られた。また、ドーピングを受けた系のモデルであるC₆H₆⁺においては、trans-C₆H₆よりもさらに大きな引力的相互作用が存在するが、Hの振動の寄与

TABLE I. The linewidths and the lifetimes of AB⁺-C⁻ via the weak molecules (the time angular momentum J = 0).

AB ⁺ -C ⁻	n ₁	Lifetimes (ps)			Lifetimes (fs)		
		$\Gamma_{n_1}^A$	$\Gamma_{n_1}^B$	$\Gamma_{n_1}^C$	$\tau_{n_1}^A$	$\tau_{n_1}^B$	$\tau_{n_1}^C$
HF-H ₂	0	2.34e-10	4.42e-10	2.29e-10	4.30e-10	1.64e-10	1.99e-10
HF-H ₂	1	2.32e-10	4.37e-10	2.27e-10	4.28e-10	1.63e-10	1.98e-10
HF-H ₂	2	2.30e-10	4.32e-10	2.25e-10	4.26e-10	1.62e-10	1.97e-10
HF-H ₂	3	2.28e-10	4.27e-10	2.23e-10	4.24e-10	1.61e-10	1.96e-10
HF-H ₂	4	2.26e-10	4.22e-10	2.21e-10	4.22e-10	1.60e-10	1.95e-10
HF-H ₂	5	2.24e-10	4.17e-10	2.19e-10	4.20e-10	1.59e-10	1.94e-10
HF-H ₂	6	2.22e-10	4.12e-10	2.17e-10	4.18e-10	1.58e-10	1.93e-10
HF-H ₂	7	2.20e-10	4.07e-10	2.15e-10	4.16e-10	1.57e-10	1.92e-10
HF-H ₂	8	2.18e-10	4.02e-10	2.13e-10	4.14e-10	1.56e-10	1.91e-10
HF-H ₂	9	2.16e-10	3.97e-10	2.11e-10	4.12e-10	1.55e-10	1.90e-10
HF-H ₂	10	2.14e-10	3.92e-10	2.09e-10	4.10e-10	1.54e-10	1.89e-10
HF-H ₂	11	2.12e-10	3.87e-10	2.07e-10	4.08e-10	1.53e-10	1.88e-10
HF-H ₂	12	2.10e-10	3.82e-10	2.05e-10	4.06e-10	1.52e-10	1.87e-10
HF-H ₂	13	2.08e-10	3.77e-10	2.03e-10	4.04e-10	1.51e-10	1.86e-10

表II. I₂Heの前期解離過程(n₁=m₁, n₂=5, l=0, k=2, 1)の線中の内部回転量子数依存性。(単位: 10¹⁰ps)

n ₁	EXCITATION			DEEXCITATION		
	$\Gamma_{n_1}^A$	$\Gamma_{n_1}^B$	$\Gamma_{n_1}^C$	$\Gamma_{n_1}^A$	$\Gamma_{n_1}^B$	$\Gamma_{n_1}^C$
0	9.97	9.92	39.8			
1	7.96	7.87	31.7	9.78	9.84	39.2
4	7.12	6.93	28.1	6.81	6.97	27.4
7	6.20	5.92	24.2	5.69	5.92	23.2
10	4.96	4.64	19.2	4.39	4.66	18.1
13	3.58	3.20	13.8	3.05	3.20	12.7
16	2.25	2.01	8.57	1.84	2.03	7.73
0	7.74	7.69	10.9			
1	6.15	6.08	24.5	7.56	7.60	10.3
4	5.32	5.17	21.0	5.08	5.20	10.6

curve 1: rotational deexcitation (l = 2) 2) curve 2: 2 quantum process 3) curve 3: harmonic oscillator approximation for l=1

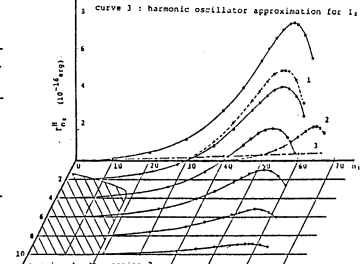


FIG. 2. The linewidths of the vibrational predissociation process with rotational excitation in I₂He molecule (n₁ = 0, k = 1, l = 1, quantum process). Rotational excitation processes are dominant in the hatched region.

は小さいという結果が得られた。

次に、側鎖の置換基効果を考察するために、 C_2H_4 とそのフッ素置換体について同様の計算を行ない、その結果を表IIに示した。フッ素置換することにより、引力的相互作用は大きくなり、trans置換体は無置換体の約4倍もの大きな値を示している。

以上のことから、鎖状共役系 trans-(CCH) $_x$ における電子間の引力的相互作用には、ドーピング効果と側鎖の影響が大きいということがわかった。また、ここでは HOMO→LUMO 電子散乱過程のみに注目しているが、virtual 軌道間、あるいは occupied 軌道間の電子的過程に働らく振電相互作用にも、モード特異的な大きな値が得られている。これらの引力的相互作用は、鎖長が長くなるにつれて増大していくので、望みの強土の引力的相互作用を有する分子素子を設計するうえでの指針を得る可能性がある。

表I. HOMO→LUMO過程に伴う引力的相互作用

単位: au	$C_3H_5^+$	trans- C_4H_6	H(SN) $_2$ H ^a
引力 ^b ($\times 10^{-7}$)	148 (144)	3.38 (1.60)	47.1 (37.3)
$ E_{LUMO} - E_{HOMO} $	0.441	0.457	0.406

a ST0-3G+d基底 b ()内は骨格振動のみによる寄与

表II. 引力的相互作用の置換基効果

単位: au	C_2H_4	C_2H_3F	trans- $C_2H_2F_2$
引力 ($\times 10^{-7}$)	6.45	15.7	23.9
$ E_{LUMO} - E_{HOMO} $	0.566	0.572	0.573

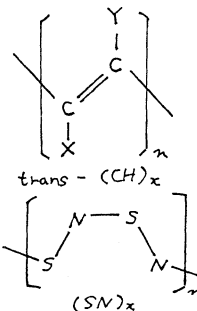


図1. 鎖状ポリマー

4. 発表・出版実績手は予定

- (1) 小泉・立花・寺前・山邊, 分子構造総合討論会, 60年9月 東京
- (2) 立花・笛野・山邊, 分子構造総合討論会, 60年9月 東京
- (3) 長岡・立花・山邊, 分子構造総合討論会, 60年9月 東京
- (4) 立花・井上・山邊, 分子構造総合討論会, 60年9月 東京
- (5) 浅井・立花・池内・山邊, 分子構造総合討論会, 60年9月 東京
- (6) 小泉・立花・山邊, 日本化学会第52春季年会 61年4月 京都
- (7) 立花・笛野・山邊, 日本化学会第52春季年会 61年4月 京都
- (8) 長岡・立花・鈴木・山邊, 日本化学会第52春季年会 61年4月 京都
- (9) 立花・井上・堀・山邊, 日本化学会第52春季年会 61年4月 京都
- (10) 浅井・立花・池内・山邊, 日本化学会第52春季年会 61年4月 京都
- (11) 立花・長岡・山邊, J. Chem. Phys., 84, 2247 (1986)
- (12) 立花・長岡・山邊, Int. J. Quantum Chem., 印刷中
- (13) 立花・小泉・岡崎・寺前・山邊, J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- (14) 立花・笛野・山邊, J. Am. Chem. Soc., 印刷中
- (15) 立花・井上・堀・山邊, Int. J. Quantum Chem., 印刷中
- (16) 立花・浅井・河野・堀・山邊, J. Chem. Phys., 83, 6334 (1985)
- (17) 立花・堀・浅井・山邊・福井, THEOCHEM, 123, 267 (1985)
- (18) 堀・立花, Theor. Chim. Acta., 投稿中

分	CS4 施
実	8,518
許	12,920

分子軌道法によるX線スペクトルの解析

Analysis of X-ray Spectra by Molecular Orbital Method

合志 陽一、飯田 厚夫、福島 整 (東大・工)

(1. 目的)

蛍光X線スペクトルがX線を発している原子の状態に対応したシフト或いは形状の変化を示すことは、良く知られている。この現象に対し、分子軌道法による解析を試みた例は価電子の直接遷移によるスペクトルに対するものがほとんどである。本研究では、内殻間の電子遷移によるスペクトルに対する化学状態の変化の影響を扱い、内殻電子まで含めた系内総ての電子を考慮した分子軌道計算により解析を行った。

(2. 計算方法)

用いた手法は、IMSライブラリにあるものと本質的には同じDV(discrete variational)-X α 法である。本研究で用いたプログラムは、足立(兵庫教育大)・藤間(理研)らによる作成のものを基本とし、Slater's transition state method 応用のために電子数の増減を指定出来る準位数を元の三倍に増やし、出力様式も必要に応じた形に改造したものである。パラメータ α の値は、同じプログラムでの他の結果との比較や文献(Adachi et al. J.Phys.Soc.Jpn, (1980))等から、 $\alpha=0.7$ とした。

(3. 結果)

今回は、これまでの本プロジェクトにおける一連の検討のしめくくりの意味を含めて、価電子帯から充分深い内殻間での電子遷移による発光線のエネルギーに対する価電子帯の影響、すなわち内殻間遷移線の化学状態によるシフトの起因を、自由原子モデルの計算を中心にして検討した。

また、今後の課題としてあげられるX線サテライトスペクトルへの化学状態の影響の解析手段としての、クラスター計算へのDV-X α 法の応用についても若干の検討を行った。

a. 内殻間遷移線のエネルギーシフト

Fig.1に代表的な内殻間遷移線のシフト例を示す。これらはいずれもK α (2p-1s間遷移)の変化であり、2pは価電子帯から少なくとも100eV以上深いところにある。この図で判るように、典型元素であるPでは正電荷の増加と共に高エネルギー側へシフトし、遷移金属元素であるMnでは低エネルギー側へシフトしている。これらはそれぞれ典型元素・遷移元素の一般的な特徴である。

この現象に対する自由原子モデルによる過去の検討例は、いずれも電子配置を指定した計算によるものであった。ここでは、系の全電子数のみを指定し電子配置はHund則に従って計算中で自動的に決定出来るようにした。計算結果のうちFig.1に対応するものをFig.2に示す。この図に示すように、計算結

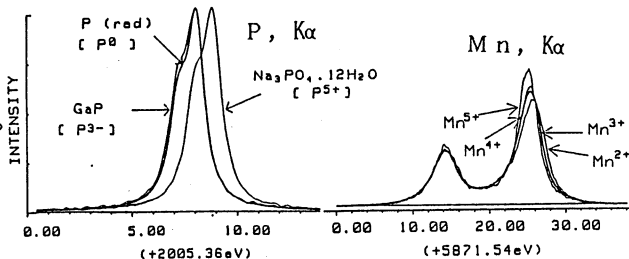
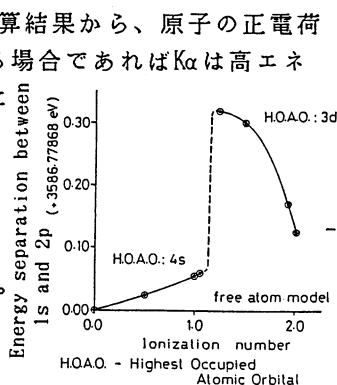


Fig.1 酸化数変化によるP及びMn, K α のシフト

果は実測と良く対応している。計算結果から、原子の正電荷の増加がs,p軌道電子の減少による場合であれば $K\alpha$ は高エネルギー側へシフトし、d軌道電子による場合であれば $K\alpha$ は低エネルギー側へシフトすることが判る。すなわち、 $K\alpha$ のシフトの方向は、結合に中心的な役割をはたしている軌道の方位量子数を反映している。これは、光子を放出しない場合の1sと2pの準位間隔の変化でも同じ結論が得られる。Fig.3にCaの例を示す。



Caの自由原子モデルにおいて、

二つの準位k,l間の空孔遷移により放出される光子のエネルギーEは、Slater's transition state method

応用時には、準位の固有値 ϵ_k, ϵ_l の差で与えられる。したがって価電子のある準位iの占有数 n_i が変化した場合の光子のエネルギー変化の向きは $\partial \epsilon_k / \partial n_i$ と $\partial \epsilon_l / \partial n_i$ の大小で決まる。この二つの項は、いずれも内殻軌道と価電子軌道との間の静電反発を主とした関係を表す。したがって、これらの項の定量的検討を行うことで内殻間遷移線のシフトの一般則を導出出来ることが判る。

b. 系内に複数の空孔が存在する場合のクラスター計算

発光X線スペクトルでは、強度の強い線(主線)の近傍に微弱な線が観測される場合がありこれらをサテライトと呼ぶ。サテライトも化学状態に対応した変化を示し、主線に極めて近いものは主線の形状変化に大きく寄与していることが知られている。

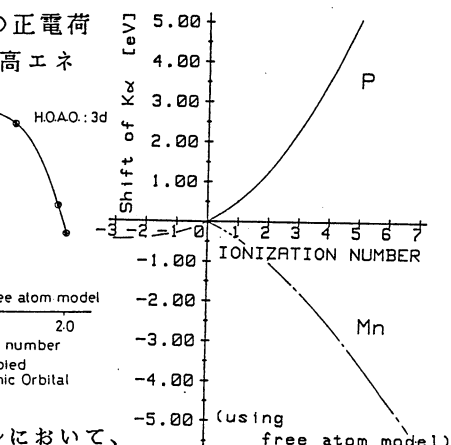


Fig.2

自由原子モデルにおいて、原子の電荷が変化した場合の $K\alpha$ のシフト

このサテライトの起因の一つが、Fig.4に示す様に空孔遷移時に系内にさらに別の空孔が存在する場合である。この場合の放出光子のエネルギーを扱うには通常CIを考慮した複雑な計算が要求され、クラスターモデルでの扱いには色々問題がある。一方、Slater's transition state methodからはFig.4右の様な簡単なモデルでエネルギーを扱えることが示される。

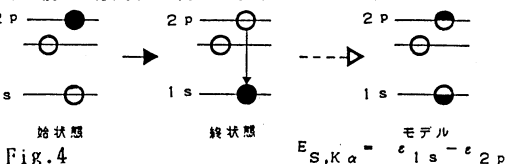


Fig.4

$K\alpha$ サテライトに対する、Slater's transition state methodによる reported position

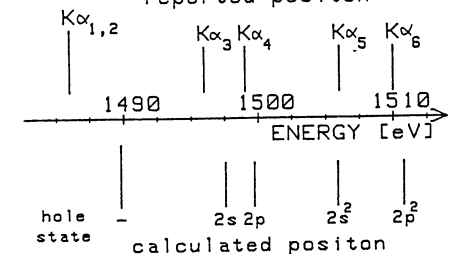


Fig.5 AlO_4^{5-} によるクラスター計算で求めた Al $K\alpha$ サテライトシリーズのエネルギー

Fig.5はFig.4に基づいて、 $AlK\alpha$ のサテライトシリーズを AlO_4^{5-} (Td)のクラスターモデルで計算した結果と、文献値との比較である。図に示すとおり、充分対応のとれた良い結果が得られた。この他、Augerスペクトル線に対しても良い値を得ることが出来、カスケード過程でもクラスター計算による手軽な解析が充分可能であることが判った。

令	CS5 施
実	15.971
許	15.960

モデルポテンシャル法による分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculation

○酒井嘉子（九大教養）

三好永作（福岡歯大）

1. 研究目的

4d, 5d 遷移金属には触媒作用において重要なものが多く、古くから、その金属表面における吸着機構に関する多くの実験、および理論的研究がおこなわれている。これらの金属クラスターを分子軌道法で計算する場合には、内殻電子に対するモデルポテンシャルなどの有効内殻ポテンシャルの使用が不可欠である。このモデルポテンシャル法は、最近、*ab initio* の Hartree-Fock 計算と比較しうる信頼度を持ってきた。本研究では、第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg, に対してモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを系統的に決め、得られたモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを使用して、金属クラスターや金属錯体に適用し分子軌道計算を行う。

2. 計算方法

モデルポテンシャル法における原子のハミルトニアンは次のように表される。

$$H = \sum_i^{n_v} [(-1/2)\Delta_i + V_m(r_i)] + \sum_k^{n_b} B_k |\psi_k(r_i)\rangle \langle \psi_k(r_i)| + \sum_{i,j}^{n_v} (1/r_{ij})$$

n_v は原子価電子数、 n_b は内殻の数、 ψ_k は内殻軌道を示す。第2項はシフト演算子であり、第1項中の V_m は次式で表されるモデルポテンシャルである。

$$V_m(r) = [(Z - n_c)/r] \left(1 + \sum_{l=1}^3 A_l \exp(-\alpha_l r) + \sum_{l=4}^6 A_l r \exp(-\alpha_l r) \right)$$

n_c は内殻電子数である。 A_l , α_l , および B_k は決めるべきモデルポテンシャルのパラメーターである。第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg に対して、 $(n-1)p$, $(n-1)d$, ns 電子を陽に考慮したとき、 $(n-1)d$, ns 電子のみを陽に考慮したときのモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを作成する。これらのパラメーターは、numerical Hartree-Fock で与えられる原子価軌道の軌道エネルギーと軌道の形をよく再現するように決定した。また、これらのセットを使い、いくつかの遷移金属を含む分子の分子軌道計算を、JAMOL3 を使用して行った。

3. 計算結果

(3-1) モデルポテンシャルの決定

第一、第二、第三遷移金属の Sc~Zn, Y~Cd, Lu~Hg に対して、 $(n-1)d$, ns 電子のみを陽に考慮したとき (SD-MP セット) と、 $(n-1)p$, $(n-1)d$, ns 電子を陽に考慮したとき (SPD-MP セット) のモデルポテンシャルのパラメーターと次のような原子軌道のセットを系統的に決めた。第二および第三遷移金属については相対論の効果を取り入れたモデルポテンシャルを求めた。

	SD-MP セット		SPD-MP セット	
Sc~ Zn	(5s/5d)	および	(6s/4p/5d)	
Y~ Cd	(6s/5d)	および	(8s/5p/5d)	
Lu~ Hg	(7s/5d)	および	(8s/6p/6d)	

(5s/5d)はs- および d-type のGTO をそれぞれ5項使うという意味である。

(3-2) 遷移金属を含む分子の計算

表1にモデルポテンシャル(MP)を使って得られた遷移金属を含む分子の結合距離(Å)を全電子のHartree-Fock計算(AE)による値および実測値と比較した。

表1. 遷移金属を含む分子の結合距離(Å)

Molecule	SD-MP	SPD-MP	AE	実測値
ScO	1.52	1.63	1.62	1.720
CrO	1.74		1.77	
ZrO	1.37	1.74		1.773
TiCl ₄	2.221		2.219	2.172
ZrCl ₄	2.416		2.394	2.32(3)
RuO ₄	1.646		1.671	1.705
OsO ₄	1.663			
CoF ₆ ²⁻	1.814		1.791	1.73
CuF	1.874		1.829	1.745
CuCl	2.241		2.176	2.051
AgH	1.713	1.714	1.70	1.618
AuH	1.580	1.588	1.64	

SD-MP セットは, ScO, ZrO では, かなり短い値を与えるが, それ以外の分子では全電子 Hartree-Fock (AE) 値をよく再現している。SPD-MP を使うことで, ScO の結合距離はAE値に近くなる。このことはScの3p軌道がScOの中では, 直接または間接に結合に関与していることの結果であると考えられる。

(3-3) SF₆ 分子の計算

典型元素のモデルポテンシャルを決めるための一つのreferenceとして, Huzinaga等のwell-tempered basis setを使いSF₆分子の計算を行い, 電子親和力を求めた。SF₆分子およびSF₆⁻イオンの平衡S-F距離は, それぞれ, 1.560.1.704Åであり, 電子親和力は0.47eVであった。

4. 発表・出版実績または予定

酒井, 三好: 分子構造総合討論会, 60年10月 東京

Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, and S.Huzinaga; submitted to J. Comput. Chem.

Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, and S.Huzinaga; submitted to J. Comput. Chem.

Y.Sakai and E.Miyoshi; in preparation

核酸塩基間の相互作用に関する分子軌道法による研究

分 CT5 抽
実 15.862
計 23.940

Ab Initio MO Study on the Interbase Interaction

○影本 彰弘, 馬場 義博, 田中 英次, 大田 芳久, 吉川 米治 (阪工大 エ)

1. 研究目的, 内容 本プロジェクトは *ab initio* MO 計算により, 塩基対-水分子あるいは, -タンパク質間の相互作用エネルギーを求め熱量計による熱測定から得られた熱力学データとあわせて, 核酸塩基間の水素結合に及ぼす溶媒効果およびタンパク質との相互作用について総合的考察を行なうことを目的とする。本年度は以下について研究を行なった。

i) 塩基間水素結合相互作用の安定性は, その環境に大きく依存することも, 前回において, adenine-uracil系について報告した。そこで, 今回は *guanine* (Gua)-*cytosine* (Cyt), *hypoxanthine* (Hyp)-Cyt 系の水素結合相互作用に対する水分子の効果について考察した。

ii) DNA とタンパク質 (histone) 間の相互作用は遺伝情報の認識, 複製, 転写などに重要な役割を果している。そこで, histone との相互作用による塩基間水素結合の安定性に対する影響を見よため, アミノ酸残基 (リシン残基) のモデル分子と水素結合した塩基対との相互作用による, 塩基間水素結合の安定性の違いについて考察した。

2. 計算方法, 研究方法 *Ab initio* MO 計算は, 分子研ライブラリプログラム, IMS PACK と GAUSSIAN 80 を用いて行なった。基底関数は, STO-3G を用いた。水素結合系の構造は, 分子間の構造パラメータのみを最適化し, 他は固定した。ii) に係りて, リシン残基のモデル分子としてメチルアミンに H^+ が結合した $CH_3-NH_3^+$ (以下 MA^+ と省略) を用い

その構造はトランス形 C_{3v} 対称性を保持して最適化計算を行なった。また, 水分子の配置は i) による結果をそのまま用いた。

3. 研究成果 i) 塩基に及ぼす塩基対の第一水和圏における水分子の可能な配置を計算した。その結果, Gua には 5 つ, Cyt には 4 つ, Hyp には 4 つの水分子が配位する可能性があると思われる。次に, 塩基対の水和の配置を決定するため, 塩基間の水素結合形成による電子密度の変化を計算した。その結果を Fig. 1 に示す。

この図から, Hyp-Cyt 系では Hyp の H_u (図中矢印で示

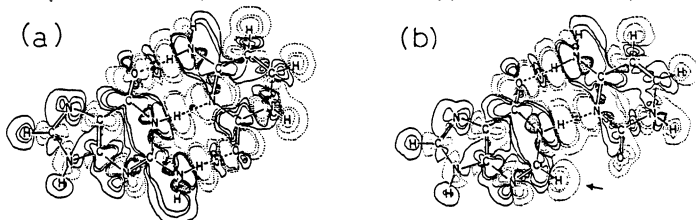


Fig. 1 The electron density changes based on the hydrogen-bond formations of (a) Gua-Cyt and (b) Hyp-Cyt systems. Full and dotted lines indicate the density increases and decreases, respectively. The values of these lines are ± 0.0001 , ± 0.0005 , and ± 0.001 (Bohr)⁻³, successively.

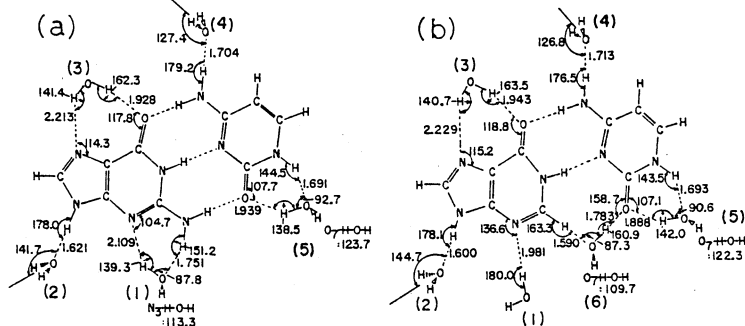
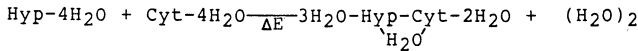
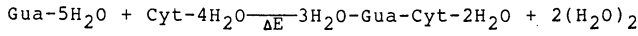


Fig. 2 The hydration schemes and reoptimized intermolecular geometric parameters between base pair and water molecule. Units are angstroms and degrees.

す)の電子密度がかなり減少しているため、Cytのカルボニル基の酸素原子のみに配位している水分子は、 $C-H^{\delta+} \cdots O$ の水素結合により、HypとCytの間にbridgeを形成すると予想される。一方、Gua-Cyt系では、このような水分子の配位は見られない。以上の結果からGua-Cyt系およびHyp-Cyt系の水和配置を再度決定した。その結果をFig.2に示す。これらの水配置をもとに、それらの水合エネルギーを求め、次に示す相互作用プロセスにより、水合状態における塩基と塩基対間のエネルギー変化(ΔE)を算出した。



上記の相互作用プロセスは、熱測定による等モル混合の過程に相当し、得られた計算結果と実験結果をTable Iに示す。Table Iをみてわかるように、計算結果と実験結果はほぼ一致を示している。

次に水合状態におけるGua-Cyt間およびHyp-Cyt間の水素結合エネルギーをTable IIに示す。Gua-Cyt系の水素結合は、Guaのアミノ基(site 1)に配位した水分子によって不安定化する。しかし、Cytのアミノ基(site 4)に配位した水分子は、Gua-Cyt間の水素結合にあまり影響を及ぼさない。このことから、プリン塩基のアミノ基に配位する水分子は、塩基間の水素結合を不安定化させると考えられる。一方、Hyp-Cyt系の水素結合エネルギーはsite 6への水和によって増加する。しかしながら、この値は $C-H^{\delta+} \cdots O$ 水素結合エネルギーが含まれており、これを分離することによって、site 6への水和による塩基間の水素結合に対する正味の効果については、はっきり言えない。

ii) MA^+ のGua-Cyt系への配位については、major groove からの配位を考慮した。その結果をFig.3に示す。 MA^+ がGua-Cyt系に配位したときの塩基間の水素結合エネルギーは、それぞれN7への配位では $-125.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、O10への配位では $-108.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、塩基間の水素結合はN7への配位により大きく安定化し($-13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)、一方、O10への配位により少し不安定化する($+4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)。N7への MA^+ の配位は、O10への配位に比べて、塩基間の水素結合の部位から空間的に遠距離であるにもかかわらず、塩基間の水素結合に強く影響を及ぼすことは、非常に興味のあることであり、さらに研究を継続する必要がある。

4. 発表, 出版実績または予定

大田、田中、馬場、影木、西本;

分子構造総会討論会 60年9月 東京
高分子討論会 60年9月 札幌

J. Phys. Chem., (1986) in press.

Repts. Progs. Polymer Phys. Japan, (1986) in press

Table I The calculated energy changes between the hydrated base and base pair for Gua-Cyt and Hyp-Cyt systems, and the enthalpy changes in aqueous solution determined by calorimetry.

	Gua-Cyt	Hyp-Cyt
	kJ mol ⁻¹	
ΔE	-7.8	-13.9
ΔH	-10	-14

Table II The hydrogen-bonding energies of hydrated Gua-Cyt and Hyp-Cyt systems.

Site ^a No.	Gua-Cyt	Hyp-Cyt
	kJ mol ⁻¹	
0 ^b	-111.3	-82.4
1	-103.5	-84.1
2	-107.9	-79.7
3	-114.3	-84.6
4	-112.7	-82.7
5	-110.3	-81.8
6		-88.1
total	-105.4	-91.0

a. See Fig. 2 (a) and (b).
b. Non-hydrated Gua-Cyt and Hyp-Cyt systems.

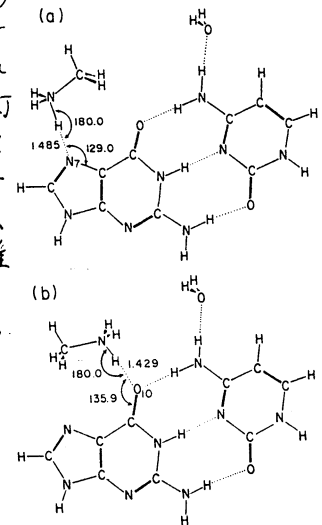


Fig. 3 The intermolecular geometric parameters of (a) methylamine-N7(Gua-Cyt) and (b) -O10(Gua-Cyt) systems.

分 CU2 施
実 11,862
許 12,920

アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用

Interaction of small molecules with solid surfaces of
alkali and alkali-earth compounds

○藤村 亮一郎(奈良教育大), 藤岡 宏朗(奈良教育大)

1. 研究目的・内容

金属酸化物表面と小型単分子との相互作用は、触媒反応、表面素励気等の基本的な機構を解明するための重要な要素であり、興味深いものである。本プロジェクトでは、アルカリハロゲン化物、アルカリ土類酸化物及び硫化物と H_2 , CO , CO_2 等の相互作用をクラスターモデルを用いた分子軌道計算によって解明することを目的としてきた。昨年度は、酸化マグネシウム (MgO) と CO との相互作用を研究したが、今年度は、この研究をさらに継続し、まとめを行なうことを目的とした。とくに結晶の作る電場が、相互作用(吸着エネルギー)やクラスターの電子状態(状態密度)等ほどのような影響を与えるかについてを中心として、研究を続けた。また、これとは別に、アルカリハロゲン化物のクラスターモデルの分子軌道計算によって、アルカリハロゲン化物の超微粒子の物性を調べることを目的とする研究の試験計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

1) $MgO - CO$ 系

図. 1 に示すようなモデルについて CO との相互作用を、 CO 吸着による系の安定化エネルギー (E_{ads}) を指標として調べた。反応系路は、昨年度の研究により得られたものを流用した。系の電子状態は、3-21G+G 基底を用いた非経験的分子軌道計算により求めた。プログラムは GAUSSIAN 76 E 改訂 1 を用いた。

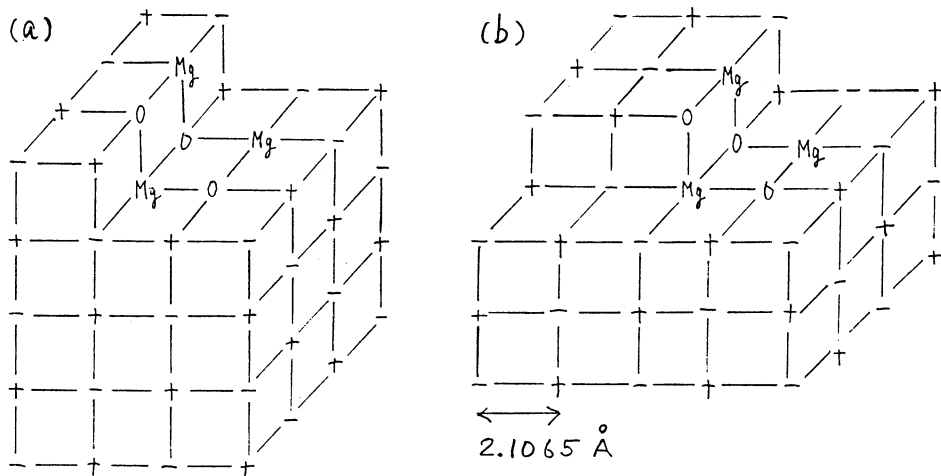


図. 1 計算に用いたモデル +, - は, 正, 負の電荷 ($2e$) を示す。(a) では 66 個, (b) では 78 個を配置。

2) アルカリハロゲン化物の超微粒子の系

LiF, LiCl, NaF, NaClの4種のアルカリハロゲン化物について、それぞれ、4分子、9分子からなる箱型のクラスターを作り、その構造を非経験的分子軌道法により最適化した。アルカリ金属には藤永の[4s2p], ハロゲン原子には4-31G基底を用いた。

3. 研究成果

1) MgO-CO 系

CO分子は単純なMgO(001)面や欠格子欠陥には吸着しにくいことが求められた。配位不能な結晶中の site で CO分子が強く抱束される。すなわち、飛来したCO分子

は2つの酸素イオンと橋かけ結合を作り(State B), 次に1つの酸素イオンを格子欠陥に取り込み(State C)安定化する。図2の構造とエネルギー変化は図1 (a), (b)の負電荷の用い方

にほとんど左右されなかった。CO₂脱着に必要な結晶中のイオンとの共有結合生成により、図1のような特異な site が必要であることが指摘された。3-21G基底は吸着エネルギーを過大評価したが、3-21G+G基底で実際脱離活性化エネルギーと比較する値が求められた。さらに負電荷の数の吸着エネルギーへの効果

を調った。約500個の負電荷で一定値に漸近するが

Madelung ポテンシャルのE_{ads}への寄与は

0.5 eV以下の小さな値であった。中性クラスターにおいては負電荷の影響は site によらず小さいことが確かめられた。

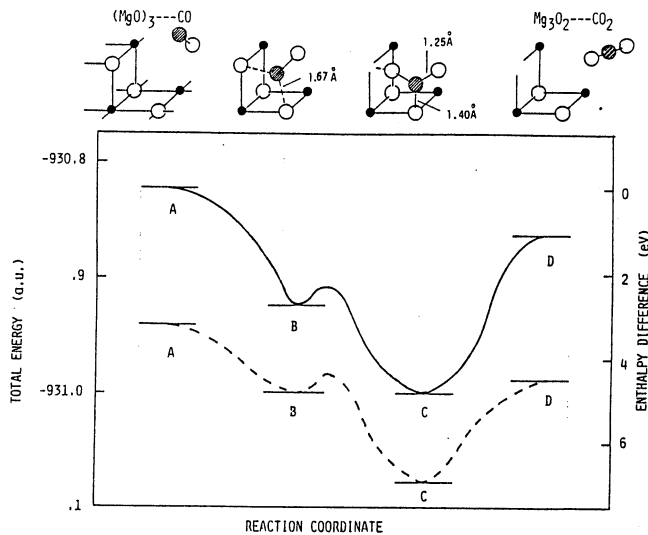


図2 (MgO)₃クラスターとCO分子相互作用のポテンシャルエネルギー。負電荷を施した計算結果。実線は3-21G基底、破線は3-21G+G基底で求めた。

2) アルカリハロゲン化物の超微粒子の系

4つのマイクロクラスターのいくつかの物性を理論的に求めた。格子間距離, バンドギャップ, 価電子帯幅, 有効イオン価等が double-zeta 以上の Hartree-Fock 計算が有効に適用されたことが判明した。

4. 発表(予定)

- 1) 藤永, 柳沢, 藤岡, 山田, 不二子: Phys. Rev. B 投稿中
- 2) 藤岡, 山田, 藤永: J. Phys. Soc. Jpn 56 (1986) 印刷中.

多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計

分 CU5 施
実 14046
許 14440

Mechanism of Electron Delocalization among Many Systems and Design of Molecules and Reactions

・ 稀垣都士 (阪大), 後藤なをみ (阪大), 今井 健雄 (阪大)

1. 研究目的・内容

化学結合の電子の授受という観点から電子の非局在化機構を研究し、新しい分子の設計および反応機構を解明するため、(1) 昨年度の共役窒化水素 ($NmHn$) にひきまついで共役フッ化窒素 ($NmFn$) の構造と性質、(2) 共役ビスカルベンおよび置換ビニルカルベンモデルに、非炭素共役系の熱力学的安定性と電子数の関係、(3) カルベン中心への 1,2-H 移動の立体化学、および (4) ア) マー効果, ゴーシ効果に関するの電子の非局在化機構について研究した。

2. 研究方法・計算方法.

本研究は (a) 定性的理論の構築とそれにもとづく予測、(b) GAUSS80 プログラムもちうでの *ab initio* 計算による検証、および (c) 多体間相互作用系としての電子配置解析法にもとづく電子構造の解析、から成る。

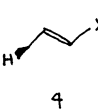
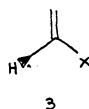
3. 研究成果

われわれは以前、共役系が環状でなくとも、分子内の電子非局在化に環状の軌道相互相互作用が関与しており、その度合が軌道位相の連続性に支配していることを明らかにした。この考えを4つの p 軌道から成る交差共役と直鎖共役に適用すると、表1に示すように電子数によってこれらの相対的安定性が、ちょうど Hückel 共役と Möbius 共役の場合のように交互している。すなわち、 $4n+2$ π 電子系は交差共役が安定で $4n$ 電子系は直鎖共役の方が安定である。2 および 6 電子系に就しては、トリメチレンメタンとブタジエンの 2 価カチオンおよび 2 価アニオンをモデルに就いて検証済であるので、今回は主として 4 電子系の相対的安定性に着目して、モデルとして、置換カルベンとビスカルベンを選んで検討をした。

平面型置換ビニルカルベン (1, 2) は、カルベン中心の孤立電子対が π 共役に参加しないから、置換基 X が $\ominus CH_2$, NH_2 , OH , SH のように π 型孤立電子対をもつような場合には 4 電子系となる。 *ab initio* 法 (STO-3G) による構造最適化の結果、上記いずれの置換基でも、軌道位相の連続性にもとづく予想どおり、直鎖共役の方が安定であることが明らかにされた。エネルギー差は、65.5 kcal/mol

表1. 軌道位相の性質

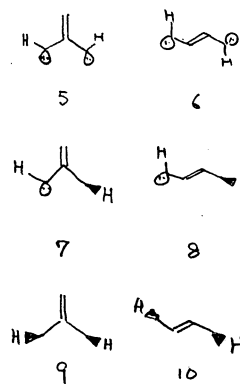
	交差共役	直鎖共役
2 電子系	連続	不連続
4 電子系	不連続	連続
6 電子系	連続	不連続



(CH_2^\ominus), 9.8 kcal/mol (NH_2), 7.7 kcal/mol (OH), 6.2 kcal/mol (SH)² がある。また、結合の長さも直鎖共役の方が電子が非局在化しやすいことを見ている。つまり、一重結合に相当する部分は直鎖共役で短かく、二重結合に相当する部分は長い; C-C 結合 (直鎖/交差)
 1.35 / 1.51 (CH_2^\ominus), 1.45 / 1.51 (NH_2), 1.47 / 1.52 (OH), 1.48 / 1.52 (SH); C-X 結合:
 1.33 / 1.38 (CH_2^\ominus), 1.38 / 1.41 (NH_2), 1.37 / 1.40 (OH), 1.74 / 1.77 (SH); C=C 結合:
 1.47 / 1.38 (CH_2^\ominus), 1.35 / 1.33 (NH_2), 1.34 / 1.33 (OH), 1.34 / 1.33 (SH).

垂直型ビニルカルベン誘導体 (3,4) は 6 電子系となり、直鎖共役系では軌道位相が不連続となる。平面型より不安定である。この予測は、計算された全エネルギーの比較によって完全に裏付けられた。エネルギー差: 50.1 kcal/mol (CH_2^\ominus), 17.1 kcal/mol (NH_2), 13.3 kcal/mol (OH), 9.7 kcal/mol (SH)。交差共役系では、6 電子系は軌道位相が連続であるので、垂直型の方が平面型より安定すると予測されたが、この傾向は X が電子供与性の高い場合には認められるが、すべてに対しては認められなかった。

次に、ビスカルベン (5~10) はコンフォメーションによって 2, 4, 6 電子系ととりうる。2 電子系である 5 と 6 の FC 較では、予想どおり交差共役系 5 が安定で、そのエネルギー差は 83.5 kcal/mol に及ぶ。この異常な値は、直鎖共役系 6 が構造最適化の過程で 4 電子系になったことである。これも軌道位相の成せるわざと解釈することができる。4 電子系では、予想どおり直鎖共役系 8 が安定で、エネルギー差は 5.1 kcal/mol である。ビスカルベンのコンフォマーの中でも、5 が最も安定である。次に安定な 2 電子系 9 より、2.5 kcal/mol 安定である。6 電子系 (9, 10) に関しては、交差共役系 9 は構造最適化の過程で、2 電子系の 5 になった。直鎖共役系 10 は 2 つのアセチレン分子に分裂してしまった。しかしながら、これらの結果もすべて軌道位相の連続-不連続性にもとづく予測からじょうぶに理解できるものである。



他に、フッ化窒素の研究結果に關しては窒化水素 (センターレポート 6) とほぼ同様の結果が得られたので割愛した。カルベンの 1,2-H 移動はコンフォメーションのちがいによるポランシヤルエネルギー曲線の計算によるものである。α 電子の非局在化とアノマー効果; ゴーレ効果との問題は、次年度以降も継続予定であるので、将来まとめて報告する予定である。

4. 発表実績および予定

- S. Inagaki, K. Iwase, N. Goto, J. Org. Chem., 51, 362 (1986)
- S. Inagaki, K. Iwase, Y. Mori, Chem. Lett., 417 (1986)
- H. Tomioka, T. Sugiura, Y. Masumoto, Y. Izawa, S. Inagaki, K. Iwase, JCS, Chem. Commun. 印刷中
- 稲垣, 日本化学会秋季年会, 1985年10月, 金沢
- 富岡, 榎本, 杉浦, 伊沢, 稲垣, 岩淵, 日本化学会春季年会, 1985年4月東京.
- S. Inagaki, N. Goto, 投稿中.

分 CV6 施
 実 14,831
 許 15,200

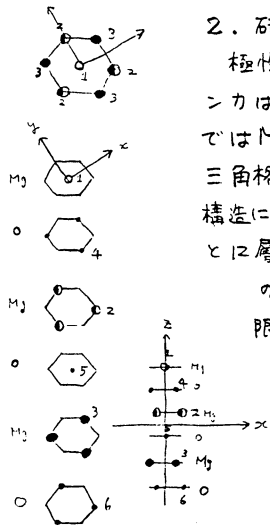
表面の電子状態と動的性質

Electronic structures and dynamical properties of surfaces

○塚田 捷, 島 信幸 (東大理)

1. 研究目的・内容

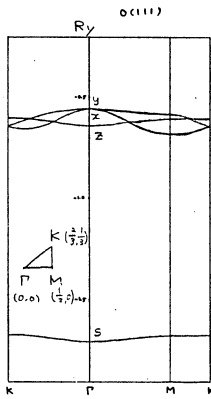
固体表面における諸反応過程では、表面に局在した電子状態、表面状態が重要な役割をはたす。酸化物では酸素の電気陰性度が大きいので、イオン結合的な状態になっている。そのため酸化物表面では、広リギャップ中に様々な表面状態が出現し、それらを制御する事により反応への触媒としての機能を色々変える事が出来ると予想される。ところでイオン結合的な物質は、面内のイオンの電荷の符号が揃った面を持つ。このような極性表面は、その安定性と共にどのような表面状態を持っているのか等様々な興味が持たれている。MgOの(111)面はその様な極性表面である。実験的には、非常に安定ではないが(111)面は存在し、マクロには中性の様に見える、表面層は(OとMgの core level intensity の比較から) Mgが多く存在するらしい事等が分かっている。そこで、MgO(111)面では電荷分布はどのようなになっているのか、マクロに中性になる様な構造(例えば domain 構造)はあるのか、Mgが表面に多く存在する様に見えるのは何故か(例えば表面が step 構造になっている)等の興味が湧く。また後述する様に、極性表面の様な交互に正負の charged layer が並ぶ構造では、表面の電荷は内部の電荷の半分になっている事が予想されるので、表面にはフェルミ面が生じている筈である。即ち carrier が表面に生じていると思われる。このような事が実際に起り得るかも含め、MgOの電子状態の計算を通して、極性表面の表面状態を研究する。



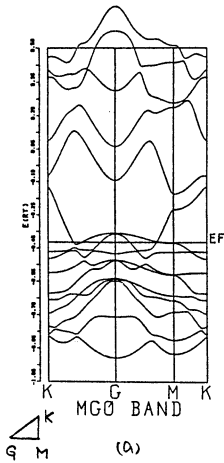
MgO(111)面の6層薄膜モデル

2. 研究方法・計算方法

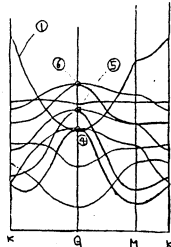
極性表面は、charged layer を積み重ねた構造になっている。クーロン力は長距離力なので、面内は無限系にする必要がある。そこでここではMgO(111)面の系を、薄膜モデルで置き換える。MgO(111)系は、三角格子を組んだMg層とO層を回転しずらせば交互に積み重ねた構造になっており、6層で1周期である。(左図参照)ここでは6層と12層の薄膜モデルで、MgO(111)系を近似する。(charged layer 構造のため、端の存在が potential に重要な影響を及ぼすので、半無限構造より薄膜構造の方が realistic であると思われる) 単位胞内の原子数はそれぞれ6, 12個である。計算はLCAO-Xα法による2Dバンド計算で行なった。baseはnumerical なものを用いた。長距離静電ポテンシャルは、2D Ewald summation 法で求めた。結晶内の電荷分布はマリケン分布の範囲でセルフコンシステントに定める。ブリルアンゾーン積分は単位胞を200程の三角形に分割して行なった。極性表面では面間間隔がバルクに比べて relax している可能性があるが、此处では原子間隔はバルクの値を用いた。



O (三角格子, 1層) バンド



MgO BAND (a)



(b)

MgO (111) 6層バンド (a) とその模式図 (b)

Mg ₁	+0.24
O ₁	-0.57
Mg ₂	+0.70
O ₂	-0.68
Mg ₃	+0.66
O ₃	-0.44

(a)

マリケン電荷分布
(a) 6層
(b) 2層

Mg	+0.31
O	-0.59
Mg	+0.65
O	-0.63
Mg	+0.67
O	-0.67
Mg	+0.70
O	-0.65
Mg	+0.62
O	-0.62
Mg	+0.65
O	-0.41

(b)

3. 研究成果

MgOではOに電荷が移ってバレンスバンドはOの2p軌道が満ちた状態になっている。そこでまず比較の為にOの三角格子1層のバンド計算を行なった。Oの2sは深い所に狭いバンドを作る。Oの2pは三角格子に特徴的なバンドを巾1.8 eVぐらいの範囲に作っている。P, K点でスリバンドは縮重している。MgO (111) 6層薄膜モデルの2層バンド計算の結果が左中図である。layerに対応して深山のバンドが生ずるが、波動関数の成分で分けて見ると同(b)図の様に各バンドをlayer毎に分類する事が出来る。図中の数字はバンドに対応する原子の通し番号である。(前頁図参照) (a)図は、Oの2pバンドをO layer ④から①の順に高エネルギー側へずらせたものと、Mgの3s, 3pバンドをlayer ①から⑥の順に高エネルギー側へずらせたものを、重ね合わせた構造になっている事が分かる。layer毎にずれるのはcharged layerの作るlayer siteでのポテンシャルのずれの結果であると解釈出来る。Oの2pバンドは、Mgの存在のために、Oが1層だけの時よりも広いバンド中を持つ様になっている。この傾向は、Oが中側になる程大きくなる。バルクのMgOはOの2pバンドとMgの3sバンドの間に7.7 eV程のギャップを持つ絶縁体であるが、MgO (111)系では表面の酸素layerから反対側の表面のMg layerへ電荷が移動してフェルミ面が生じ、3sバンドにelectron, 2pバンドにholeが存在する伝導体になっている。即ち、表面のMg, O層にそれぞれ局在するcarrierが存在する事になる。極性表面を、面電荷密度± σ_s の表面電荷層と、面電荷密度± σ_B の内側の電荷層とし、内側ではバルク状態でポテンシャルの平均はconstとする

と $\sigma_s = \frac{1}{2}\sigma_B$ となり、必ず表面のlayer間では電荷のやりとりが生ずる筈なので、この計算で生じたフェルミ面は、厚い薄層でも残ると思われる。layer毎の電荷分布をマリケン解析で表わしたものが左図である。12層の計算を見ると、 $\sigma_s = \frac{1}{2}\sigma_B$ の関係はほぼ成立している。隣り合うMg, O層の3sバンド, 2pバンドの端の間隔がバルクのギャップ巾に対応すると思われる。その値は6層では5.3 eV程度でおよそ一致していると思われる。

4. 発表予定 M. Tsukada and N. Shima Surf. Sci. (準備中)

DV-X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究

分	CW1施
実	2,2920
許	2,3940

A Study on Electronic Structures of Transition Metal Complexes by Use of the DV-X α Cluster Calculation Method.

○小林 宏(東工大理)、石田雅也(東工大理)、木村仁史(東工大理)、
藤城義和(東工大理)、久保田尚樹(東工大理)

1. 研究目的・内容

[Cr(CO)₆]は紫外部に光吸収を示す。この吸収帯は、金属 $d\pi \rightarrow CO \pi^*$ 軌道への電荷移動である。我々はDV-X α 法の遷移状態の波動関数を用いて、電荷移動吸収の遷移モーメントを求める方法を開発した。また、これまで[Cr(CO)₆]錯体の紫外線照射によるCOの解離は、最低励起状態が(d, d^*)状態であるためとされてきたが、我々のDV-X α 法による計算結果では金属 $d\pi \rightarrow CO \pi^*$ 軌道の電荷移動状態が最低励起状態である。金属 $d\pi \rightarrow CO \pi^*$ 遷移状態でCO解離がなぜ起こるかを明らかにするため、金属と1個のCO分子の距離を伸ばした場合についてDV-X α 分子軌道計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

[Cr(CO)₆]のCrにはextra orbitalとして4s、4pをとった。遷移モーメントの計算は、電子の励起に伴う電荷分布の再配列を組みこむことのできるDV-X α 法の遷移状態法を用いて得られた。励起波動関数を用い、電子双極子 eir の期待値を各sample点で重み付きの和としてもとめた。使用したプログラムは、兵庫教育大学足立裕彦らの開発したものである。

3. 研究成果

励起状態の遷移エネルギーを表1に示す。最低の励起状態は中心金属 $2t_{2g}$ 軌道から配位子 $CO \pi^*$ 軌道 $9t_{1u}$ 、 $2t_{2u}$ への電荷移動状態である。これらの二つの状態について遷移モーメントを求めた。

電荷移動遷移の遷移モーメントは次の項で書き表わすことができる。

$$\begin{aligned} (3d_{zx} | e\hat{x} | 2p_z(C_1)) &= m_C(1) \\ (3d_{zx} | e\hat{x} | 2p_z(O_1)) &= m_O(1) \\ (3d_{zx} | e\hat{x} | 2p_z(C_2)) &= m_C(2) \\ (3d_{zx} | e\hat{x} | 2p_z(O_2)) &= m_O(2) \\ (4p_z | e\hat{x} | 2p_z(C_1)) &= (4p_z | e\hat{x} | 2p_z(C_2)) = m_C' \\ (4p_z | e\hat{x} | 2p_z(O_1)) &= (4p_z | e\hat{x} | 2p_z(O_2)) = m_O' \\ (2p_z(C) | e\hat{x} | 2p_z(O)) &= m_{CO} \end{aligned}$$

と中心金属原子内の遷移モーメント

$$(4p_z | e\hat{x} | 3d_{zx}) = m,$$

表 1

Transition energies	
Transition	Energy/eV
$9t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$	3.89
$2t_{2u} \rightarrow$	4.51
$3t_{2g} \rightarrow$	5.30
$2t_{1g} \rightarrow$	5.54
$6e_g \rightarrow$	5.87

と配位子の位置のモーメント

$$(2p_x(C_1)|e\hat{x}|2p_x(C_1)) = ex_C$$

$$(2p_x(O_1)|e\hat{x}|2p_x(O_1)) = ex_O$$

ここでモーメントはx成分のみを記した。カルボニルグループ1と2はx、y軸上の正の方向に置かれたものである。これらの値は次のように計算された。

$$m_C(1) = 0.366; m_O(1) = 0.066; m = 0.517; m_{CO} = 1.565;$$

$$m_C(2) = 0.100; m_O(2) = 0.008; ex_C = 3.6177;$$

$$m_C' = 0.664; m_O' = 0.196; ex_O = 5.7722 \text{ ea}_0$$

これらの値を用いて $|^1T_{1u}(9t_{1u} + 2t_{2g})\rangle \leftarrow |^1A_{1g}\rangle$ 、 $|^1T_{1u}(2t_{2u} + 2t_{2g})\rangle \leftarrow |^1A_{1g}\rangle$ について遷移モーメントを計算した。結果を表2に示す。遷移モーメントには、金属から配位子への電荷移動によるものがほぼ1/10で大部分は配位子の位置のモーメントが寄与していることがわかった。

z軸上にあるCO分子と金属原子の距離をかえて $[Cr(CO)_6]$ 錯体の計算を行った。距離が大きくなると金属d軌道が大きく安定化することがわかった。このことは、光照射後、一つのCO分子の結合が弱くなり金属-CO距離が伸びると加速度的にCOの解離が起こることを示している。

表 2 $|^1T_{1u}(9t_{1u} + 2t_{2g})\rangle + |^1A_{1g}\rangle$

components		value
intrametallic	0.104m	0.05
metal-to-ligand	$0.302[2(m_C(1)+m_C(2))] - 0.274[2(m_O(1)+m_O(2))]$	0.24
ligand-to-metal	$0.020[4m_C'] - 0.043[4m_O']$	0.02
intra-ligand	$0.059[2(ex_C)] - 0.119[2(ex_O)] + 0.206[2m_{CO}]$	1.18
		1.49 ea ₀

$|^1T_{1u}(2t_{2u} + 2t_{2g})\rangle + |^1A_{1g}\rangle$

components		value
intrametallic	—	—
metal-to-ligand	$0.362[2(m_C(1)-m_C(2))] - 0.286[2(m_O(1)-m_O(2))]$	0.16
ligand-to-metal	—	—
intra-ligand	$0.071[2(ex_C)] - 0.119[2(ex_O)] - 0.206[2m_{CO}]$	1.24
		1.40 ea ₀

4. 発表・出版実績または予定

岡田、海津、小林、田中、丸茂 Mol. Phys., 54, 1293 (1985)

岡田、海津、足立、小林 Mol. Phys. 投稿中

石田、海津、足立、小林 Inorg. Chem. 投稿中

小林、海津、木村 分子構造総合討論会、1985年9月東京

介 CW7 施
 実 13572
 許 17860

Al/FeS₂型溶融塩二次電池の電解液に関する研究

(イオン種ならびにその溶液構造と熱力学的諸定数)

Studies on the molten salt electrolytes for the Al/FeS₂ secondary battery. - Ion species, structure and thermodynamical constants.

○小浦延幸, 高見則雄(東理大理工)

1. 研究目的・内容

Al/FeS₂型溶融塩二次電池の開発の一環として、その電解液であるAlCl₃-NaCl系溶融塩に着目した研究を続けているが、今までに、浴組成の電池性能に与える影響の大きいことが明らかになって来た。そこで、溶液X線回折およびコンピュータシミュレーションから浴構造の解析を行い、浴組成変化により浴中に存在するイオン種の活量ならびに構造が変化すること、また、浴はAlCl₄⁻を基本浴構造としていることなどの知見を得て来たが、今回は、それをより深く検討するとともに、各イオン種の動的性質をも検討した。

2. 研究方法・計算方法

コンピュータシミュレーションの方法は、分子動力学法によって行ったが、基本的には分子研登録ライブラリーMD AN03を用い、それをこの系で扱えるように大幅に改良を加えた。また、スーパーコンピュータ用にベクトル化等の改良も行った。扱った系は、50mol%AlCl₃-50mol%NaCl系および60mol%AlCl₃-40mol%NaCl系であり、それぞれの系においては、Na, Alが216個、Clが864個の合計1296個、ならびにNaが128個、Alが192個、Clが704個の合計1024個の粒子を基本セルに配置した。なお二体ポテンシャルは、Hugginns-

Table 1 Parameters in the pair potentials.

Z Na	+1.0
Z Al	+3.0
Z Cl	-1.0
A Na-Na	1.25
A Na-Al	1.50
A Na-Cl	1.00
A Al-Al	1.75
A Al-Cl	1.25
A Cl-Cl	0.75
b	0.19015 × 10 ⁻¹⁹ J
σ Na	1.10 Å
σ Al	0.86 Å
σ Cl	1.89 Å
p ⁻¹	3.4483 Å ⁻¹

Mayer型のものを用い、そのパラメーターはTable 1のようなもので、浴温は200°Cで計算を行なった。動的性質としては、その1つとして、自己拡散係数をアインシュタインの式から計算した。

3. 研究成果

(1) 50mol%AlCl₃-50mol%NaCl系の構造

Verletのアルゴリズムによりイオンを動かし、十分に平衡に達したものについての二体相関関数g(r)および配位数N(r)を求め、Al-Clの最近接距離は2.15Å、Cl-Clのそれは3.45Åと求った。そこでこれらを溶液X線の結果と合わせたところ、非常に良い一致が見られ、この計算機シミュレーションが、実際の溶融塩の系を良く表していると考えられた。そこで、あとで示すように、コンピュータシミュレーションにより、イオンの動的な性質を解明することも試みた。

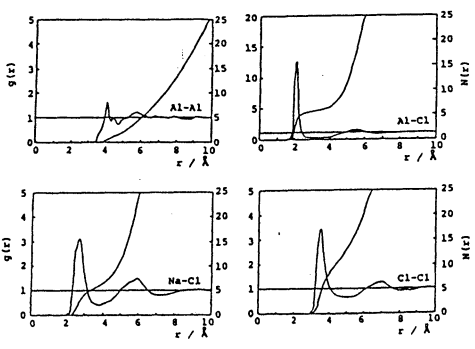


Fig. 1 Pair correlation functions g(r) and radius dependence of average coordination number of molten 60mol%AlCl₃-40mol%NaCl at 200°C.

(2) 60mol%AlCl₃-40mol%NaCl系の構造

この系においては、Fig. 1のような二体相関関数が得られ、各イオン対の最近接距離は、Al-Clが2.15Å、Cl-Clが3.45Åであり、また

Na-Clは2.60Åと、上に示す50mol%AlCl₃系より若干短くなっていた。Al-Al対の第1ピーク位置は4.25Åで、これはAl-Clの距離の約2倍になっていることから、Al-Cl-Alの三体が直線状に配置しているものと考えられた。すなわち、基本浴構造としては、後出のFig. 3に示すようなAlCl₄⁻の正四面体をとりながら、酸性浴では、それが2つくっついたAl₂Cl₇⁻の錯体をとるようになってくることが考えられた。このように、浴組成変化は、浴中に存在するイオン種の形態にも大きく影響を与えていることが明らかとなった。

(3) 50mol%AlCl₃-50mol%NaCl系での自己拡散係数

浴中に存在するイオンの動的性質については、まず自己拡散係数について求めてみた。Fig. 2は、時間に対して平均自乗変位をプロットしたものである。分子研のM200H IAPで計算した結果をマイコンにファイル転送し、プリンターに出力したものである。きれいな曲線にはならないが再現性はあるため、補間法で曲線を描き、そのグラフの傾きから自己拡散係数を計算した。結果をTable 2に示す。いずれも、大体妥当な値が得られた。これらの値そのものを論ずるのは困難であるが、Alの値の小さいのは、Fig. 3に示すように、AlはClに四方から囲まれていて、自由に動けないためとも考えられた。

Fig. 2 Mean square displacements of molten 50mol%AlCl₃-50mol%NaCl at 200°C.

Table 2 Calculated self-diffusion coefficients in molten AlCl₃-NaCl at 200°C. (cm²/sec)

System	Na	Al	Cl
50mol%AlCl ₃ -50mol%NaCl	2.9x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵
60mol%AlCl ₃ -40mol%NaCl	9.1x10 ⁻⁵	4.4x10 ⁻⁵	6.3x10 ⁻⁵

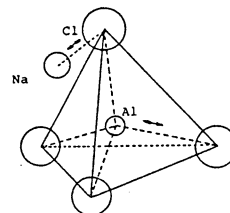


Fig. 3 Model structure NaAlCl₄

(4) 60mol%AlCl₃-40mol%NaCl系での自己拡散係数 この系についても平均自乗変位の変化を求めてみた。この場合 (Fig. 4) はかなり安定した曲線が求まり、各イオンの自己拡散係数の値はTable 2のように求まった。値の大きさの順序そのものは、上記の50mol%の場合と同じであるが、値そのものは約3倍大きくなっていた。AlCl₄⁻イオンと、ダイマーのAl₂Cl₇⁻イオンとの関係については、現在のところ説明づけは不可能である。

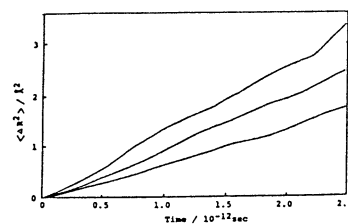


Fig. 4 Mean square displacements of molten 60mol%AlCl₃-40mol%NaCl at 200°C.

4. 発表・出版実績または予定

高橋,小浦 電化第52回大会, 60年4月

棟田,小浦 日化第50回春季年会, 60年4月

棟田,小浦 電化秋季大会, 60年10月

棟田,小浦 電化誌, 投稿中

棟田,小浦 J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 投稿予定

分	CXの施
実	3,961
許	12,160

電場および磁場における分子の *ab initio* MO 計算

ab initio MO calculations of molecules in electric and magnetic fields

○ 浜野 英一 (茨城大理) 渡辺 義孝 (同左)

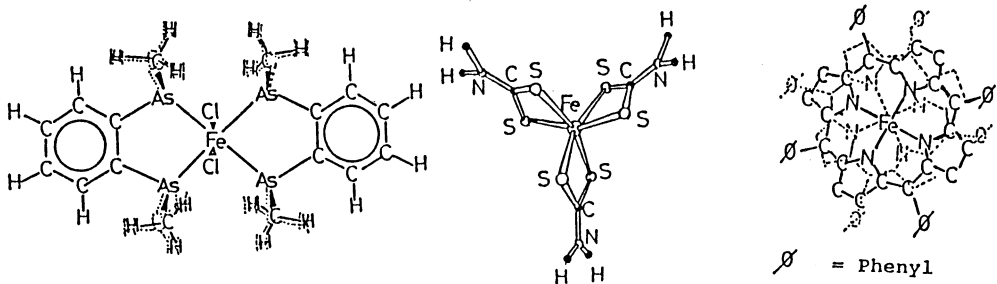
1. 研究目的・内容

我々は電磁気的な量である分極率や磁化率の計算に有用な Coupled Perturbation theory を開発してきた。この方法は一般的であるので Coupled CI および Coupled Hartree-Fock を含む。特に Coupled CI の方法は多体問題に匹敵する精度を持ち、これらの量について最も高い精度の計算手段を与える。このことは水素分子の分極率や磁化率の計算によって裏付けられた。なお、Coupled Perturbation theory と変分法または縮重した場合への拡張を検討するため Löwdin の Partitioning Technique を導入し、我々の方法との融合をはかる。また磁化率におけるゲージ依存性についても検討し実際に計算を試みる。

また、金属錯体の高酸化状態を明らかにするために、鉄(IV)イオンを持つと思われる分子の電子状態に興味を持った。鉄(IV)イオンを持つと思われる分子は、次の分子などである。(trans-[Fe(diars)₂Cl₂](BF₄)₂, [Fe(DTC)₃](BF₄), 鉄(IV)ホルファイリンの[(FeTPP)₂N]²⁺)。(図1を見よ。) これらは、それぞれメスバウエースペクトルの測定値 (isomer shift と Quadrupole Splitting) が観測されており、その値の違いによって、それらは、三グループに分類できる。これらの分子について、在リエネルギーの電子状態の計算結果と実験値を比較することによって、この違いを電子レベルで説明することを目的としている。

図 1. The geometries of trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺, [Fe(DTC)₃]⁺, and horseradish peroxidase compound II, the H₂O₂ derivative of myoglobin (Mb. H₂O₂), [(FeTPP)₂N]²⁺ with Fe(IV) ion.

(a) trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺ (b) [Fe(DTC)₃]⁺ (c) [(FeTPP)₂N]²⁺



2. 研究方法・計算方法

水素分子の磁化率について Coupled CI 法により計算を行った。ab initio SCF MO 計算には JAMOL3 プログラムを用い CI 計算には COMICAL プログラムを用いた。基底関数は、1s, 2p, 3p (δ=1.197) の Slater AO を用いた。原点依存性を調べるため、分子の中心から平行および垂直方向にゲージ原点を移動して常磁性項を計算し、その変化を調べた。

また、鉄(IV)イオンを持つと考えられている図1中の [Fe(DTC)₃]⁺ 分子について JAMOL3 プログラムで ab initio MO 計算を行った。Geometry に関しては、類似化合物 [Fe(pyrrdtc)₃]ClO₄ と [Fe(Et₂dtc)₃] のX線結晶解析のデータを用いた。計算の Geometry は、Cs symmetry として Fe(III)イオンと Fe(IV)イオンを持つ基底状態と考えられる二つの Geometry について計算を行った。基底関数セットに関しては、CとN原子には (2s/1p)CGTO を用い、H原子には (1s)CGTO を用いた。またFe原子には (8s/6p/2d) と (3s/2p/1d)CGTO のスツを用い、S原子には (4s/3p) と (3s/2p) CGTO のスツを用いて計算を行った。この分子構造に対し ab initio MO 計算によって、Fe(III)イオンと Fe(IV)イオン状態についての低いエネルギーの基底状態を求める。そして、メスバウアースペクトルの isomer shift (IS) と Quadrupole Splitting (QS) についても計算する。この時の IS と QS に関しては、下の(1)と(2)式を用いた。

$$IS = -0.166 \{ \rho(0) - 11340.51 \} \quad (1) \quad QS = 2.14 \left\{ \frac{1}{2} |V_{zz}| (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2)$$

3. 研究成果

水素分子の磁化率については Coupled CI も多体摂動論も似たような原点依存性を示す。そこで我々は水素分子の中心から垂直および水平方向にゲージ原点を移動して磁化率の計算を行った。結果は分子の中心すなわち電荷の重心で常磁性項が最低となる。すなわち水平および垂直方向への移動に伴って同じように常磁性項は単調に増大し発散することが分かった。この結果電荷の重心にゲージ原点をとることが最も好ましいことが明らかとなった。

また、trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺ 分子の ab initio MO 計算については、これまでの実験から ³B_{1g}と考えられていたが、計算により ³B_{3g}または ³B_{2g} が基底状態であることが明らかになった。[Fe(DTC)₃]⁺ 分子に関しては、二つの Geometry についてのエネルギーの低い基底状態に対し ab initio MO 計算を行った。現在はまだ single zeta の計算が終了した所である。その収束したMOを initial guess として partial double zeta の計算を現在進行中である。以上 trans-[Fe(diars)₂Cl₂]²⁺ と [Fe(DTC)₃]⁺ の Fe(IV)イオンを持つと考えられる二つの分子の電子状態と構造についての知見が計算により得られると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

須野	分子構造討論会	60年10月	東京
須野, 渡辺	Int.J.Quantum Chem.	投稿予定	
渡辺, 酒井, 柏木	Chem. Phys. Letters	120,363	(1985).
渡辺, 柏木	J. Chem. Phys.	投稿中	
渡辺, 柏木	錯塩化学討論会	60年10月	広島

分 C Z O 施
 実 8.5/4
 許 11,780

非経験的計算による NCO の電子状態

(光分解によって生成するラジカルの MO 計算による研究)

An ab initio calculation of the electronic states of NCO

(MO studies of radicals produced by photodissociation)

○徳江 郁雄 (新大理), 島倉 紀之 (新大教養), 北見 裕之 (新大理)

1. 研究目的・内容

気体分子の光吸収過程および光分解・電子衝突によるラジカルの生成過程を調べるために ab initio MO 計算を行なった。親分子と生成したラジカルについて平衡構造と振動数を計算し、実測値と比較できるものはその信頼性を検討した。今回は、(1) 電子衝突により HNCO, CH3NCO から生成する NCO(A²Σ⁺) と NCO(X²Π), および HNCS, CH3NCS, CH3SCN から生成する NCS(B²Σ⁺) と NCS(X²Π) について、(2) UVSOR による CH3NCO, CH3NCS, CH3SCN の光吸収スペクトルに関係する振動数、および光分解によって生成する NCO, NCS について、(3) UVSOR による CH3SH の光吸収スペクトルに関係する振動数、および光分解によって生成する CH3S(X²E) について計算した。UVSOR による光吸収スペクトルにおいては Rydberg 遷移の振動構造の解析を目的とした。

2. 研究方法・計算方法

計算には、分子科学研究所電子計算機センターの GAUSSIAN 82(WF1V) ライブラリープログラムを使用した。NCO, NCS については 4-31G* 基底関数を用いた UHF 法により、SCF の外に MP2 や CID の計算を行なった。CH3NCO, CH3NCS, CH3SCN, CH3SH, CH3S については基底関数をいろいろ変えて SCF の計算を行なった。SCF や MP2 の計算における分子構造の最適化はエネルギー勾配法によった。また振動数計算はすべて HF/4-31G* で行ない scale factor 0.92 を掛けた値を使った。

Table 1 Vibrational Frequencies of the NCO and NCS Radicals (cm⁻¹)

state		ν ₁	ν ₂	ν ₃
NCO(X ² Π)	HF/4-31G*	1300	552	1809
	obsd[1]	1270	540	1921
NCO(A ² Σ ⁺)	HF/4-31G*	1394	728	2401
	obsd[1]	1337	690	2385
NCS(X ² Π)	HF/4-31G*	1882	704	383
	obsd[2]	--	715	387
NCS(B ² Σ ⁺)	HF/4-31G*	2081	808	532
	obsd[2]	--	--	343

[1] R.N.Dixon, Phil.Trans.A252(1960)165, and K.N.Wong et al., J.Chem.Phys.81(1984)2970.

[2] R.N.Dixon and D.A.Ramsay, Can.J.Phys. 46(1968)2619.

Table 2 Optimized Geometries and Rotational Constants of the NCS Radical

type/basis	r _{NC} /Å	r _{CS} /Å	B _{eee} /cm ⁻¹	ΔE _e /eV
X ² Π state				
UHF/4-31G*	1.1575	1.6415	0.2050	
MP2/4-31G*	1.1504	1.6622	0.2026	
CID/4-31G*	1.154	1.650	0.2041	
Obsd[2]	--	--	0.2036*	
B ² Σ ⁺ state				
UHF/4-31G*	1.1662	1.5839	0.2135	3.469
MP2/4-31G*	1.1870	1.5755	0.2122	3.455
CID/4-31G*	1.178	1.578	0.2130	3.570
Obsd[2]	--	--	0.1969*	3.291

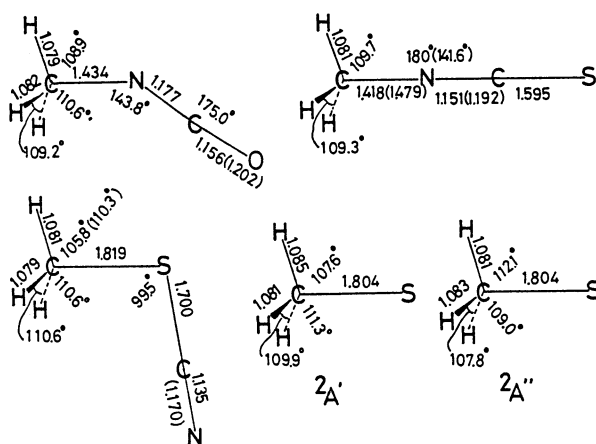
* B₀₀₀

3. 研究成果

(3.1) NCO, NCS の電子状態

これらのラジカルの平衡構造は直線なので基底状態 X²Π の振動数の計算は UHF 法では正しくないため、変角振動(ν₂)については 2 つの成分を平均した値を用いた。Table 1 に示したように NCO(X), NCO(A) の振動数の計算値と測定値はよく一致している。また、NCS(X) の結果も満足で

きるが、NCS(B)の ν_3 はかなり異なっている。次に、NCS(X), NCS(B)の平衡構造と回転定数をTable 2に示す。回転定数の比較に基づいて、NCS(X)の平衡構造については信頼できる。NCS(B)については回転定数の計算値が8%ほど大きくまた励起エネルギーもやや大きい。振動数の結果と共にこれらを用いた基底関数に問題があると考えている。計算結果よりCH₃NCOから生成するNCO(A)は ν_1 が強く励起されていること、また CH₃NCS,



CH₃SCNからのNCS(B)ではすべての振動が励起されていることが予想される。

(3.2) CH₃NCO, CH₃NCS, CH₃SCNの平衡構造 平衡構造と振動数の計算はHF/4-31G*を基本とした(図に示す)。平衡構造についてはHF/6-31G**も行ったが、殆ど違いがなかった。一部を除いて、計算値は実測値と $\pm 0.02 \text{ \AA}$, ± 2 度で一致した。かなり大きな差があるパラメーターについて、実測値をカッコ付きで図に示した。CH₃NCSにおいてはN原子付近の一致が悪く、特にCNCが直線になってしまっている。この原因は今検討中である。

これらの結果から、CH₃NCO, CH₃SCNの光吸収スペクトルに現われる強いリドベルグ遷移の振動解析を行なった。一方、CH₃NCSからはリドベルグ遷移は観測されず、これらの3分子の間の吸収スペクトルの違いは、HOMOの性格に原因すると解釈される。

(3.3) CH₃SH, CH₃Sの平衡構造 HF/4-31G*によるCH₃SHの平衡構造は実測値とよい一致を示す。この結果から、CH₃Hの光吸収スペクトルに現われる強いリドベルグ遷移の振動解析を行なった。CH₃S(X^2E)の平衡構造は、Jahn-Teller効果のためC_{3v}からずれて対称性が悪くなる。ここではC_sを仮定して $2A'$, $2A''$ 状態について得た値を図に示す。HF/4-31G*の結果では、C_sでは $2A'$ の方が僅かにエネルギーが低い。振動解析によれば、 $2A''$ 状態はC_sからさらに面外にずれており、 $2A''$ が基底状態である。

Rydberg遷移の振動数解析においては、親分子イオンについての計算を行なう必要がある。来年度予定している。

4. 発表・出版予定

徳江、伊藤 分子構造総合討論会、60年9月東京。

徳江、伊藤 Bull. Chem. Soc. Japan, 59(1986)839.

徳江、平谷、正島 日本化学会第52春季年会、61年4月京都。

徳江、島倉、平谷、正島、Chem. Phys. 投稿予定。

分	CZ1 施
実	10.166
許	10.260

分子の配向相転移のモンテカルロシミュレーション

Monte Carlo Simulation of the Phase Transition of Molecular Orientation

〇川村 光 (阪大・教養)

1. 研究目的・内容

液晶・分子結晶の多くの物質は温度・圧力等を変化させる事により分子配向の自由度に拘る相転移を起し 高温の無秩序相から低温で配向秩序を保った相に変化する事が知られている。配向秩序の型は系の詳細により様々なタイプの物が実現される。通常のネマチック相では各棒状分子が平行に整列する状態が安定になるが、他にも互いに直角方向に整列する場合や長周期のスパイラルを形成する場合もある。

前年度迄の研究では最も単純な平行配列の場合を対象とし *uniaxial nematics* の標準的モデルとして知られている *Maier-Saupe* 模型に対するモンテカルロシミュレーションを行ない、その熱力学的性質を調べた。その結果 ウォーテックス(渦)状の欠陥が存在しその解離によつて配向相転移が起きる事を明らかにした。本年度の計算では直角配列の場合を対象とし *Maier-Saupe* 模型に基づくモンテカルロシミュレーションを行った。直角配列の場合には平行配列とは逆の極限になつており両者の相違・類似点に興味を持たれる他、*biaxial nematics* や ERQ 相互作用が主要な寄与をする系の配向相転移を理解する際の典型例を提供するものと予想される。

2. 研究方法・計算方法

メトロポリス法に基づく大規模モンテカルロシミュレーションを行った。演算方法・乱数発生法については各種の改良を加え計算の効率化を行った。エネルギー、比熱、分子の分極・分極率等の熱力学量については種々の大きさの系についてそのサイズ依存性を系統的に調べ有限サイズスケールリング理論に基づいて無限系への外挿を行った。用いた系のサイズは分子数 100, 400, 900 でありモンテカルロステップは分子当り $10^6 \sim 4 \times 10^6$ 発生させた。シミュレーションの利点の一つに各分子の様子を追える事があるが、今回の計算では相転移で重要な役割りを担う欠陥の挙動に特に注目しその数、存在様式、運動の様子等を直接観測した。

3. 研究成果

系のハミルトニアンは各分子の向きを表わす *director* ベクトル \vec{n}_i (i は分子の位置座標、 \vec{r}_i は二次元の系を考えると正方形格子上の点とする) によつて

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} P_2(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j)$$

と書ける (*Maier-Saupe* 模型)。 P_2 は二次ケルジャンドール関数である。分子間相互作用 J の符号が正な互直角配列 (*biaxial nematics*)、負な互平行配列 (*uniaxial nematics*) に対応するが今は $J > 0$ とする。

シミュレーションの結果のいくつかをグラフにして以下に示した。図1はこの系の比熱の温度依存性である。ブロードな山があるが $T < 0$ の場合に観測された鋭いピークは全く見られず平行配列の場合の比熱とは著しい相違をなす。図2に点欠陥の数密度の温度依存性を示す。比熱の山を与える温度より高温で急激に欠陥が励起されている事が判る。この場合平行配列の場合と異なり欠陥には4種類 (180° dislocation が3種と 360° dislocation が1種) 存在する事が判明した。代表的例を図3に示す。欠陥が多種類存在する事が平行配列の場合との性質の差を引き起こしていると考えられる。

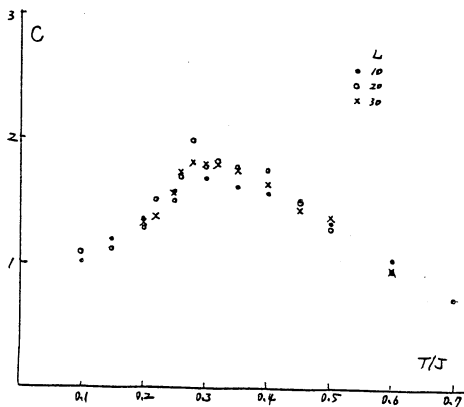


図1 比熱の温度依存性

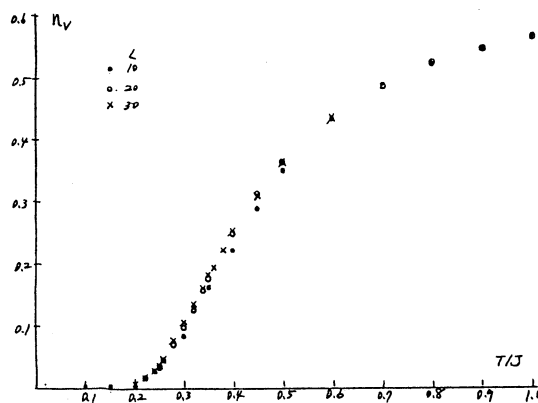


図2 点欠陥の数密度の温度依存性

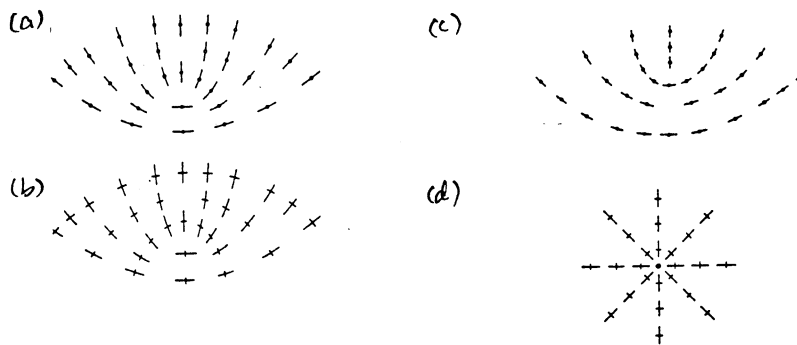


図3 点欠陥の分子配位。(a)-(c)は3種の 180° dislocation (d)は 360° dislocation に対応する。

4. 発表・出版実績または予定

川村、日本物理学会分科会 昭和60年10月 千葉大

川村、J. Phys. Soc. Japan に投稿予定

= "Orientational Phase Transition of the Two-Dimensional Maier-Saupe Model of Liquid Crystals"

高分子鎖の電子構造と NMR化学シフト

分	C24 施
実	10,648
計	15,960

Electronic Structure and NMR Chemical Shift of Polymer Chains

○安藤 勲, 山延 健, 安藤 慎治, 黒子 弘道 (東工大)

1. 研究目的, 内容

NMR化学シフトは固体状態における立体構造, 結晶構造の情報を与えらる。これらの情報をNMR化学シフトを通してより深く理解するにはどうしてモ理論面からのアプローチが必要となってくる。我々は無限高分子鎖の電子構造を評価できる tight-binding 理論を用いて NMR化学シフトを評価する理論を構築し, いくつかの高分子鎖の NMR化学シフトと立体構造, 結晶構造の関係を研究してきた。本研究ではこのようなアプローチにより固体ポリエチレンの結晶構造と¹³C NMR化学シフトの関係を議論する。

2. 研究方法, 計算方法

高分子鎖の電子構造を直接評価する方法として固体物理でよく用いられているバンド理論を応用した tight-binding (TB) 理論がある。この方法は高分子鎖の規則性を利用することによって直接高分子の電子構造を求めらる方法である。高分子鎖中の電子の波動関数は Bloch の定理により原子軌道の線形結合でつらるるようにならるることになる。

$$\psi_n(k) = N^{1/2} \sum_{\nu} \sum_j^N \exp(ikj) C_{\nu n}(k) \phi_{\nu}(\nu - ja) \quad (1)$$

ここで k は電子の波数, j はモノマー単位内の原子軌道の数, N はモノマー単位の数, $C_{\nu n}$ は n 番目のバンドの ν 番目の原子軌道の係数である。(1)式を用いて得らるる電子構造, すなわち, 波動関数の係数を用いて¹³C NMR化学シフトを評価する。¹³C NMR化学シフトを評価は Sum-over-State法に TB 近似の波動関数を適用して導出したものを用いた。MOとして CNDO/2法を用いた。

3. 研究成果

ポリエチレンは結晶状態においてトランス・ジグザグコンホメーションをとる。また結晶構造として三斜晶系と斜方晶系をとる。三斜晶系ではポリエチレンのトランス・ジグザグ面が互いに平行に並んでいるが, 斜方晶系ではそれらの面が互いに垂直になっている。これらの結晶格子の簡単なモデルを図1に示した。図1に示したモデルに1たか¹³C NMR化学シフトをトランス・ジグザグ面の面間距離 R の関数として上記の理論的アプローチより計算した結果を図2に示した。図2からわかるように R, R' の増加と共に三斜晶系および斜方晶系の¹³C NMR化学シフトはそれぞれ約 $4.0 \text{ \AA}, 4.5 \text{ \AA}$ 付近で高磁場にシフトする。 R, R' が更に増加すると¹³C NMR化学シフトは低磁場にシフトする。X線回折により決定された格子定数を用いて R, R' を算出すると $R = 4.08 \text{ \AA}, R' = 4.00 \text{ \AA}$ となる。これらの距離値に対応する化学シ

フト値は 図2 からつぎのように求まる。

$$\delta(\text{三斜晶系}) = -58.6 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{斜方晶系}) = -56.7 \text{ ppm}$$

これらの値は斜方晶系のポリエチレンの ^{13}C NMR化学シフトは三斜晶系のポリエチレンより 1.9 ppm 高磁場にシフト下りすることを示している。一方、固体高分解能NMRの実験から、斜方晶系の ^{13}C 化学シフトは三斜晶系より約 1 ppm 高磁場にシフト下りることが見出された。実験結果と計算結果はよく一致していることがわかった。このことから実験で得られた 1 ppm のシフト差が結晶構造の違いから生ずる電子構造の違いに起因していることが明らかになった。

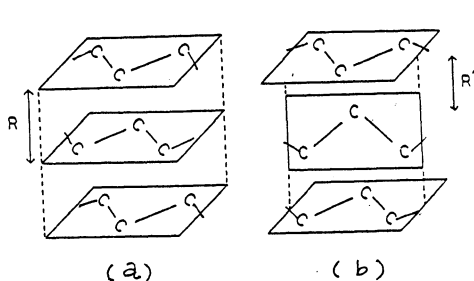


図1 三斜晶系 (a) および斜方晶系 (b) の簡単なモデル

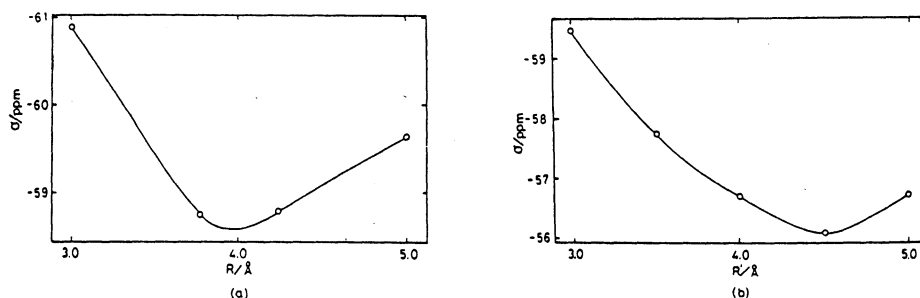


図2 三斜晶系 (a) および斜方晶系 (b) のポリエチレンの ^{13}C NMR化学シフトの R 依存性の計算結果

4. 発表, 投稿実績及び予定

山延健, 安藤勲, J. Chem. Phys., 83, 3154 (1985)
 山延健, 安藤勲, J. Mol. Structure, 131, 267 (1985)

分	DA8 施
実	13,795
許	14,440

金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション

Computer simulation of vitreous states of metal and its mixture.

°能勢修一, 米沢富美子, 中西秀, 坂本昇一, 佐藤文俊, 森弘之 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

多くの物質で液体を急冷するとガラス状態を得ることができる。ガラス状態では粒子の拡散、巨視的な変形がほとんど起こらない点で固体的であるが、その構造は、結晶のようなはっきりとした規則性を持たず、むしろ多くの点で、液体と共通した性質を示す。

このような不規則系を理論的に取り扱うのは、規則性がないために困難ことが多い。このプロジェクトでは、シミュレーションによりガラス状態をつくり出し、そのデータを用いて、ガラス状態の特徴を見い出して行くことを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

シミュレーションには、温度一定・圧力一定の条件で行う分子動力学法を用いる。この条件により、実験とシミュレーションの結果の比較が容易になる。ガラス状態の性質には、密度の変化が大きな影響をおよぼすことが知られており、従来の体積一定の条件でのシミュレーションでは、これをうまく取り入れて計算することが難しかった。又、ガラス状態は冷却する速さにも依存するから、冷却速度を調節したり、等温に保つのに便利な、温度一定の方法を用いた。

今年度は、前年度までの希ガス粒子系の発展として金属について調べる予定にしていたが、希ガス系において、ガラス状態を長時間等温に保った場合、結晶化する例が見つかったため、予定を変更して、冷却速度と、ガラス状態の安定性との関連を調べた。

計算には、Arに相当するパラメーターの値を用いたレナード・ジョーンズポテンシャルで相互作用する864個の粒子を用いた。100Kより10Kごとに階段状に温度を下げて行き、途中の各温度に保った時間と、温度刻みの比より冷却速度をきめた。ここでは、 2×10^{13} K/s、および 4×10^{11} K/sの2つの冷却速度によりつくられた40Kのガラス状態の安定性を吟味した。

3. 研究成果

以前に行ったシミュレーションの結果より、次のことがわかっている。液体を融点(Arでは84K)以下に冷却しても過冷却液体として、液体状態を保っている。50K付近を境にして、低温側は、粒子の拡散が、ほとんどなくなり、種々の構造パラメーターが飽和を示すことより、乱れた構造のまま凍りついたガラス状態であると考えられる。このガラス転移点付近(液体状態およびガラス状態)で長時間等温に保った場合、結晶化する例が多く見つかった。

以上の結果をふまえて、冷却速度の違いと、ガラス状態の安定性の関係を調べた。図1

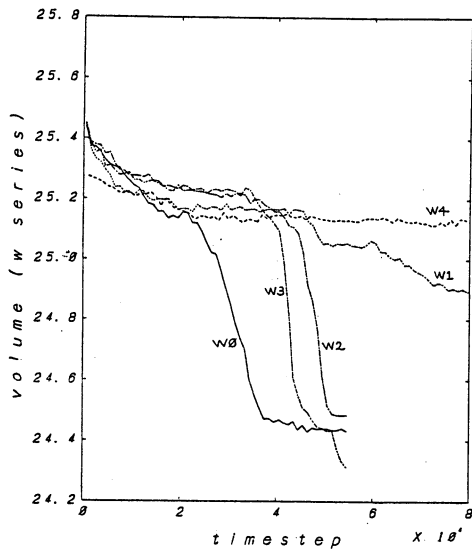


図1 体積の変化 (徐冷の場合)

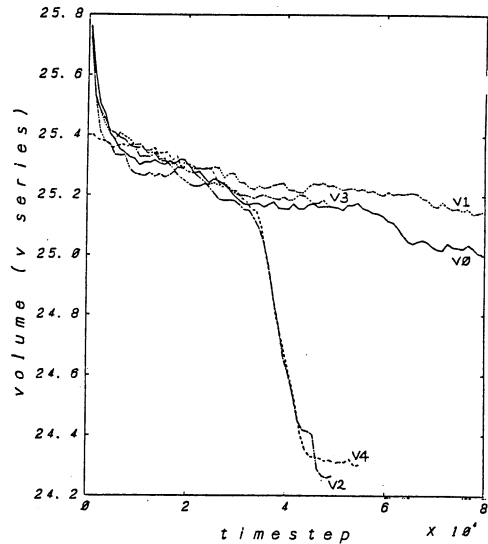


図2 体積の変化 (急冷の場合)

は、比較的遅い冷却速度 ($q=4 \times 10^{11}$ K/s、これを徐冷と呼ぶ) により液体より冷やしてつくられたガラス状態を 40K に保った時の体積の変化を示している。図2は、速い冷却速度 $q=2 \times 10^{13}$ K/s (急冷) の場合である。40K に保ってから 3 - 5 万ステップ (0.15 - 0.25 ns) で起こっている体積の急激な減少は、結晶化を示している。

急冷、徐冷、それぞれ5回づつ行ったが、徐冷した場合の方が結晶化しやすい。これは、速く冷却する程、ガラス状態になりやすいという実験事実に対応する結果である。特に、結晶化しやすいのは、ガラス転移点付近である。徐冷の場合、この結晶化の起きやすい領域に長い時間いたわけであり、結晶の核ができやすいと思われる。

その一方で、徐冷した一つの例 (W4) では、長時間計算をつづけても結晶化せず安定なガラス状態が得られた。それに対し、急冷の場合、結晶化していないものも、緩和が止まらず、もう少し続けると結晶化しそうな傾向を示している。これも実験による徐冷した方が、より安定なガラス状態になるという結果と一致している。

4. 発表・出版実績

米沢	日本物理学会	60年 10月	千葉
能勢・坂本・米沢	日本物理学会	61年 3月	東京
坂本・能勢・米沢	日本物理学会	61年 3月	東京
能勢・米沢	日本物理学会誌	40, 856 (1985)	
能勢・米沢	Solid State Commun.	52, 1005 (1985)	
能勢・米沢	Solid State Commun.	52, 1009 (1985)	
能勢・米沢	J. Chem. Phys.	84, 1803 (1986)	

分	DB7 施
実	10,667
許	12,920

低配位の状態にあるリン化合物の ab initio 計算

ab initio Calculation of Phosphorus Compounds in Lower Coordination States

○ 吉藤 正明 (東大理)

1. 研究目的・内容

低配位状態にある第3周期以降の元素を含む多重結合の化合物は、(p-p) π による安定化があまり期待できないため、本来不安定化合物である。しかし、分子を動力学的に安定化するために、立体保護基を分子内に導入することによりその分子を安定化できることが分かってきた。我々は、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基なる極めて立体的に大きな基を利用して、特異構造を持つリン化合物の単離同定を試みてきた。この研究の一環として、立体保護により安定化の出来た化合物についての結合様式や反応性などをab initio法などの計算によって理論的に明らかにすることを本研究の目的とした。

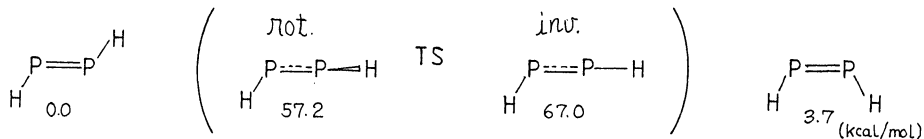
2. 研究方法・計算方法

X線結晶構造解析の既に終了している特異な構造を有する化合物、また、特異な反応性が明らかになっている系について、例えば、実際の化合物の置換基をHに代えて計算を行った。ジホスフェンの安定性について議論するために、オリゴマー(PH) $_n$ の計算も行った。プログラムは、分子科学研究所・計算機センターの IMSPAC, Gaussian 80, EHTBなどを利用した。

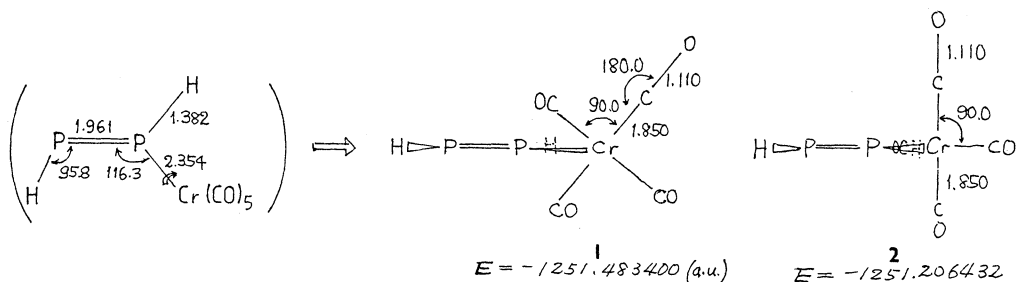
3. 研究成果

a) ジホスフェン H-P=P-H の E/Z 異性化反応について

ジホスフェンには、P=Pの回りの幾何異性体(E体およびZ体)が存在することが考えられる。実験的にも、6族金属(0)カルボニル錯体になるとE体とZ体のジホスフェンが配位子としても二種の錯体がそれぞれ安定化合物として単離でき、X線構造も明らかにした。また、ごく最近、低温での光反応で、遊離の配位子のみでも異性化平衡が進行することがNMRにより明らかになった($\Delta G^\ddagger=20.3$ kcal/mol)。我々は、ジホスフェンのE/Z異性化反応に興味を持ち、ab initio計算を行ったところ、アゾ化合物とは異なって、P=P結合の回転を伴う異性化の方が平面内での反転機構より約10 kcal/molだけ有利であることを先に示した(Angew. Chem.)。



金属錯体上での配位子の異性化についても、EHTB法で計算を予備的に試みた。まず、(E-HP=PH)Cr(CO) $_5$ の構造についてタイプ1とタイプ2を考えた。全エネルギーは1の方が6.4 kcal/mol安定であった。しかし、差が僅かであるので、タイプ1とタイプ2のそれぞれについて、回転機構と反転機構のエネルギー障壁を見積る計算を行った。回転障壁については、二面体角D=45°、D=90°でタイプ1では13.7、34.3、タイプ2では7.3、27.2 kcal/molとなり、反転機構においては、24.3、17.2 kcal/molとなり、いずれについても8



転機構の方が有利であり、先に遊離のリガンドについてab initio計算6-31G**//6-31G**で求めた57.2(回転)、68.7(反転) kcal/molとは、逆の計算結果となった。なお、遊離のジホスフェンの異性化の過程をEHTBで計算すると、回転が37.2、反転が17.4 kcal/molとなることなどから、あまり精度が良好とはいえないので、今後も錯体を含む系でab initio計算を行って、機構についての検討を続けていきたい。

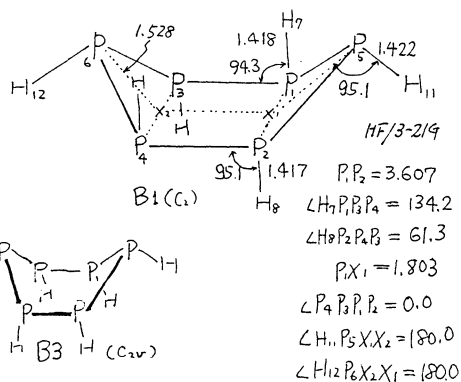
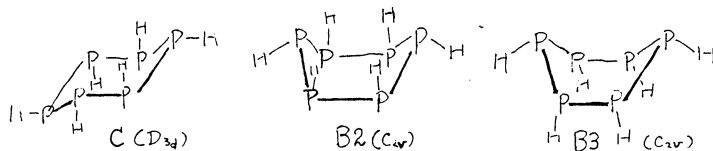
b) ホスファエチレンおよび1-ホスファレンに関する計算

我々は、EとZのホスファエチレン及び1-ホスファレンをそれぞれ合成・単離したので、HP=CH₂、HP=C=CH₂の系についてHF/6-31G*//6-31G*の計算を実行し、その結果を論文とした(Phosphorus & Sulfur)。

c) シクロポリホスファンに関する計算

ジホスフェンはホスフィニデン(R-P:)の二量体であると考えられる。(HP)_n (n=2-6)の最安定構造の研究の一環として、我々は、先に n=6 のシクロヘキサホスファンのイス型の構造(C)についてD_{3d}としてHF/3-21Gで計算し、全エネルギー-2037.433299を得た。6員環には舟型(B)も考えられ、B1-3など何種類かある。それぞれHF/3-21GとHF/6-31G**//3-21Gとで計算し、最適化を行ったところ、舟形構造B1が僅かではあるがイス型よりも安定であると計算された。

異性体	HF/3-21G	HF/6-31G**//3-21G
C	0.0	0.0 (kcal/mol)
B1	-1.3	-4.8
B2	6.2	7.9
B3	5.4	2.1



4. 発表・出版実績または予定

吉藤、橋田、稲本、広津、堀内、樋口、永瀬、Angew.Chem.Int.Ed.Engl., **24**, 211(1985)

吉藤、豊田、稲本、広津、樋口、永瀬、Phosphorus & Sulfur, **25**, 237 (1985)

吉藤、日本化学会第51回秋季年会、60年10月、金沢

吉藤、稲本、広津、樋口、第18回構造有機化学討論会、60年、10月、富山

新津、豊田、鳥越、吉藤、稲本、第14回有機硫黄リン化合物討論会、61年、1月、浦和

分	DB8 拖
実	8,884
許	12,920

HOSO_x 型ラジカルの分子構造に関する研究

Molecular Structures of HOSO_x Radicals

秋元 肇 (国立公害研)

1. 研究目的・内容

大気中の SO₂, H₂S 等の光酸化反応は光化学スモッグ中の硫酸ミストの生成や酸性雨, また成層圏でのエアロソルの生成等に廣連して大気化学において極めて重要であるにもかかわらず, その素反応ステップが解明されていない。その理由としては OH + SO₂ ---→ H₂SO₄, OH + H₂S ---→ H₂O + SH, SH + O₂ ---→ H₂SO₄ などの一連の反応過程の中固体と考えられる HSO₂, HSOO, HOSO, HOSO₂, HOSO₄ 等 HOSO_x 型ラジカルの気相での直接検出がなされておらず, その反応経路, 反応速度についての推定が困難なためである。

そこで本研究では HOSO_x 型ラジカルの分子構造解明の一環として, これらラジカルについての *ab initio* 計算を行ないその分子構造, エネルギー基準振動などを明らかにした。これら S 原子を含む *hypervalent* ラジカルについての *ab initio* 計算はまだあまり行われておらずその理論的予測と実験との対応についても興味をもたれる。本年度は昨年度明らかにされた HOSO₂ ラジカルに引き続き HOSO₄, HSO₂, HSOO, HOSO ラジカルについて計算を行った。なお本研究は永瀬茂哉(横浜国大教育)と共同で行ったものである。

2. 研究方法・計算方法

ab initio 計算は分子研の GAUSSIAN 80 プログラムにより HOSO₄ については基底関数として 3-21G(*) を用いて基底状態の分子構造および基準振動を得た。又, HSO₂, HSOO, HOSO については HF/6-31G* で *geometry* を決定した後 HF/6-31G**, MP2/6-31G**, MP3/6-31G** の三つの方法でエネルギーを計算した。

3. 研究成果

(1) HOSO₂, HOSO₄ ラジカル

3-21G(*) 基底関数を用いて得られた HOSO₄ ラジカルの平衡構造を以前に計算された HOSO₂ ラジカルの平衡構造と比較して図 1, 2 に示した。

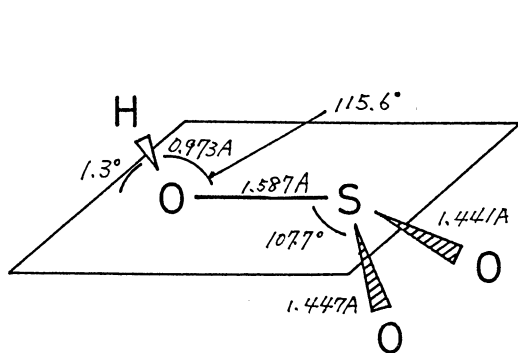


図 1. HOSO₂ ラジカルの平衡構造。

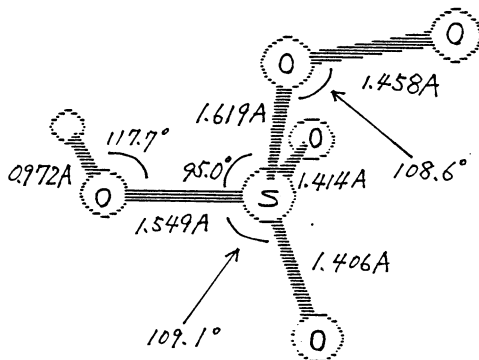


図 2. HOSO₄ ラジカルの平衡構造

図にみられるように S-O 核間距離については HOSO₂ では SO₂ の核間距離 (実測値 1.431 Å, 3-21G^(*) による計算値 1.419 Å) に比べてかなり長くなっており二重結合性が弱くなっているのに比べ HOSO₄ では逆に SO₂ よりやや短かめであり二重結合性が強まっていることがわかる。他方 S-OH 結合距離は HOSO₄ では HOSO₂ より短かいが S-OO の結合距離はこれより長く純粋な S-O 一重結合距離 (実測値 1.60-1.63 Å) に近い。又スピ密度は HOSO₄ では末端の O 原子にほぼ局在しておりこのラジカルは典型的なペルオキシラジカルとみなせることがわかった。

HOSO₄ について基準振動の計算を行った。一方 O₂ マトリックス中での HO + SO₂ の反応で HOSO₄ ラジカルの赤外吸収を得ることを試みたが HOSO₄ に帰属されるバンドは測定できず、理論計算と実験の比較は行えなかった。

(2) HSO₂, HSOO, HOSO ラジカル

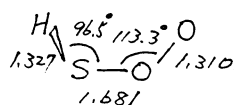
HSO₂, HSOO, HOSO ラジカルについて HF/6-31G^{*} 基底関数を用いて得られた平衡構造を図 3 に示した。またこの平衡構造に対していくつかの方法で得られた全エネルギーおよび相対エネルギーをそれぞれ表 1, 2 に示した。表 2 から明らかのように 3 つの異性体ラジカルの内では HOSO が最もエネルギー的に安定で HSO₂ はこれより 36.5 kcal, HSOO は 75.0 kcal 高くなる。

上の計算値を用いてこれらのラジカルの生成熱の見積りを行った。まず HOSO の生成熱を H₂SO₃ の生成熱 (-27 kcal) および HO-SO₂H の結合エネルギー (76 kcal) より見積ると ΔH_f(HOSO) = -60 kcal が得られ、これから ΔH_f(HSO₂) = -23 kcal, ΔH_f(HSOO) = 15 kcal が推定される。これらの値から HOSO + O₂ → HO₂ + SO₂ の過程は *thermonutral* に近いのに対し HSO₂ + O₂ → HO₂ + SO₂ は 40 kcal 程度の発熱反応であることがわかった。

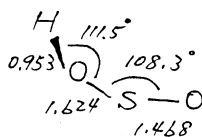
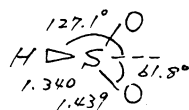
4. 発表・出版実績または予定

橋本・秋元・永頼, 7th International Symposium of Free Radicals Granby, Colorado, Aug. 1985

橋本・秋元・永頼, J. Phys. Chem. 投稿予定



$$\phi_0 = -86.1^\circ$$



$$\phi_0 = 59.7^\circ$$

図 3

表 1 Total Energy (a.u.)

	HOSO	HSO ₂	HSOO
HF/6-31G [*] //6-31G [*]	-547.749302	-547.689563	-547.647459
HF/6-31G ^{**} //6-31G [*]	-547.755937	-547.692968	-547.651413
MP2/6-31G ^{**} //6-31G [*]	-548.236333	-548.187961	-548.104808
MP3/6-31G ^{**} //6-31G [*]	-548.241698	-548.183536	-548.122169

表 2 Relative Energy (kcal/mol)

	HOSO	HSO ₂	HSOO
HF/6-31G [*] //6-31G [*]	0.0	37.5	63.9
HF/6-31G ^{**} //6-31G [*]	0.0	39.5	65.6
MP2/6-31G ^{**} //6-31G [*]	0.0	30.4	82.5
MP3/6-31G ^{**} //6-31G [*]	0.0	36.5	75.0

分 DB9 施
実 8,101
許 8,360

生体高分子と異物分子の分子間相互作用モデルの研究

Study of Molecular Interaction Model between
Bio-macro Molecules and Xenobiotic Molecules

○神沼二真(東京都臨床研), 鈴木 勇(東京都臨床研)
大上徳子(東京都臨床研), 熊崎ひとみ(お茶の水女子大)

1. 研究目的. 内容

核酸の2本鎖と縮合多環芳香族炭化水素やその活性体はインターカレーションコンプレックスを形成することが実験的に確かめられており, これは生物の発ガンや突然変異過程に関係していると考えられている。本研究はDNA 2本鎖をDNA ジヌクレオチド2量体で近似することによりシミュレーション計算でインターカレーションの過程及びインターカレーションコンプレックスの安定なコンフォメーションをMM法を用いて解析することを目的とした。これは, 長期的な研究であるが今回はインターカレートする化合物をアドリアマイシン・ダウノマイシンとその誘導体の4種のアントラサイクリン系の化合物とd(CpG)2量体との相互作用を中心に, シミュレーションにおける初期配置の検討, 最安定な最終配置, 最終配向における側鎖の影響およびそれらのコンフォメーションについての解析を行なった。

2. 研究方法. 計算方法

本研究では, 計算力を必要とする分子力学プログラム(DRUGOP, PLACE) は, 分子研で稼働させ, その計算結果を東京都臨床研における計算システム(VAX11/750, AED512)に入力し, 分子グラフィックスを用いて, 分子の相互作用過程を視覚的に表現する方法を採用している。また分子研計算センターは現地に出向く場合と, VAXをインテリジェント端末とする通信プログラムにより遠隔利用する方式を併用した。計算はひとつのジヌクレオチド2量体にひとつの化合物が20Å離れた位置からインターカレートする過程をシミュレートする。それぞれの分子の構造は, X線構造解析などのデータを参考として, CHEMLAB MOSAICなどのプログラムを用いて多少官能基等を変化させたものを用いた。

3. 研究成果

初期配置は初期位置とその位置における初期配向からなるが, 幾つかの初期位置からの挿入を比較検討した結果, 初期位置についてはこれまでの値を用いて良いことが分かった。一方初期配向は最終配向とのあいだに強い相関が見られたのでこれまで用いていた16種の配向全てについて計算する必要はなく挿入分子の構造を考慮することにより数個の配向を選択すればよいことがわかった。このことにより今後の計算時間の大幅な短縮が見込まれる。4種のアントラサイクリン系化合物とd(CpG)2量体のインターカレーションコンプレックスでは次のような傾向が見られた。まず2塩基対の中央に化合物平面が塩基対平面に平行になるように挿入がおり, 化合物長軸が垂直挿入して安定化した。これはX線構造解析の結果と一致する。興味深い知見としてC4位メトキシ基の存在の有無が挿入型におおきく影響することが分かった。またこれまで使用していたプログラムの不動小数点計算等に若干の問題点が発見されたので併せてその改善作業を行なった。

今後は最安定配置の決定方法に焦点をあて, 計算精度の向上を計る予定である。

4. 発表. 出版実績または予定

1) 鈴木, 熊崎, 伊藤, 栗原, 神沼, 日化第51春季年会, 61年4月, 京都

分 DD5 施
実 9.597
許 11.400

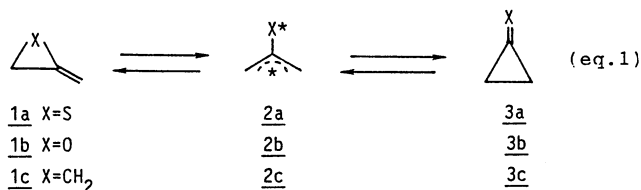
チオキシアリル中間体の構造及び電子状態に関する理論的考察

Theoretical Studies on Structure of Thioxyallyl.

降旗 利弥 (筑波大・化)

1. 研究目的・内容

近年、小員環化合物の構造・電子状態、またその反応性に興味を持たれている。特に、エキソメチレンを有する三員環化合物であるメチレンシクロプロパンとα-βテロ類似体は、異性化の過程とその中間体に興味を持たれてきた。(式1) における異性化の過程には、開環したトリメチレンメタン(2c)およびα-βテロ類似体(2a, 2b)が考えられており、その構造、電子状態等に興味がある。2cおよびその酸素類似体、チオキシアリル(2b)に関しては、以前より実験的・理論的に研究がなされてきた。これに対し、硫黄類似体に関しては研究例が少なく明らかになっていないものが多い。最近、我々はこの系に関する熱反応により、反応系中にチオキシアリル(2a)の存在を示す結果を得た。しかし、必ずしもチオキシアリル体と同様の反応性を示すか、チオキシアリル中間体の状態に関して興味がある。本研究では、チオキシアリルの状態・反応性に関する知見を得る事を目的とする。



2. 研究方法・計算方法

まず、STO-3G, GAUSSIAN 80 を用いて、閉殻系のアレニエポスルフィド(1a), シクロプロパンチオン(2a)に関して *ab initio* 計算により、その構造と安定性を検討した。続いて、チオキシアリル体を C_{2v} 対称として構造最適化した。その際、STO-3G, GAUSSIAN 80 により、RHF法・UHF法をそれぞれ用いた。得られた構造を用い、split-valence 3-21G, GAMESS によりチオキシアリル体に関する MCSCF 計算をおこなった。実際計算した state は、Singlet States $'A_1, 'B_1, 'B_2$ についておこなった。1b₁, 1b₂, 2b₁, 1a₂, 3b₁ の5軌道に分布する6電子に関して検討した。

3. 研究成果

閉殻系に関する計算結果は、1aが2aより安定(約6.6 kcal/mol)である事を示している。これは、Block (J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2636) が結合エネルギーより求めた結果(1aが2aより7 kcal/mol 安定)と一致している。酸素類似体について同様の計算をおこなうと、逆に3bの方が2bより安定(約9.5 kcal/mol)となる。これは、他の *ab initio* 計算の結果とも一致している。それぞれの系において、異性体間の安定性が逆転している事は注目値する。

RHF法・UHF法により得られたチオキシアリル体の構造を Fig. 1 に示す。さらに、それぞれの構造を用いた MCSCF 計算 (3-21G basis set) の結果を Fig. 2 に示す。この場合、

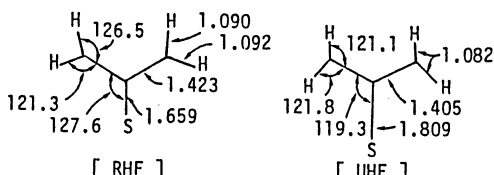


Fig.1 Optimized geometries of thioxyallyl. Values are determined with the STO-3G basis set. (angstroms, degrees)

Fig.2

Shapes and Electron Occupation Numbers of Active MO's in MCSCF Wave Functions with the 3-21G Basis Set.

		$1b_1(\pi_1)$	$5b_2(n)$	$2b_1(\pi_2)$	$1a_2(\pi_3)$	$3b_1(\pi_4)$
$1A_1$	a	1.816	1.999	1.659	0.433	0.092
	b	1.867	1.999	1.484	0.480	0.170
$1B_1$	a	1.921	1.000	1.921	1.000	0.159
	b	1.917	1.000	1.903	1.000	0.180
$1B_2$	a	1.836	2.000	0.985	1.000	0.179
	b	1.837	2.000	0.977	1.000	0.186

a: The result was obtained by using optimized RHF geometry.
b: The result was obtained by using optimized UHF geometry.

Table 1

MCSCF Relative Energies (in Kcal/mol) for States of Thioxyallyl at Respecting Optimized Geometry.

State	RHF geometry	UHF geometry
$1A_1$	3.8	24.8
$1B_1$	0.0 ^a	0.0 ^b
$1B_2$	8.5	3.7

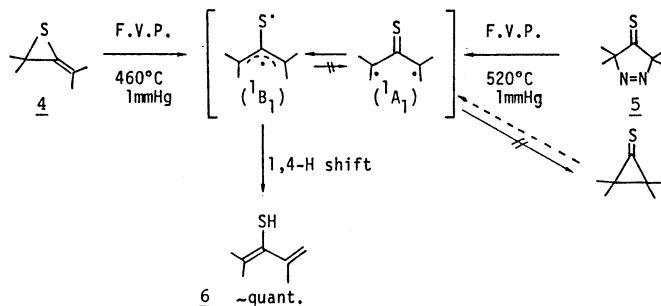
a: Absolute energy is -510.77296 hartree.

b: Absolute energy is -510.80612 hartree.

基底関数として3-21G*を用いると、計算が複雑となり、計算機の能力を越えてしまう。また、 d 軌道の効果も明白ではないので、今回は3-21Gを用いた計算のみになった。チオキシアリル体の各state間の相対エネルギー差をTable 1に示す。state間のエネルギー差はそれぞれの構造により異なるが、傾向として $1B_1$ stateの方が $1A_1$ stateより安定である。これは、チオキシアリル中間体が $1A_1$ stateであるという計算結果(J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 5112)と逆転している。これはC-SとC-Oのそれぞれπ結合の結合力、安定性の差によるものと考えられる。

この計算結果は、気相中のアレニエポスルフィド(4), ピラゾリン-4-チオン(5) (シクロプロピル)ピナチオンが未知化合物の端、前駆体として用いた。熱分解反応の結果と一致する。すなわち、 $1B_1$ stateに対応するチオキシアリル体の1,4-水素転位により生成するが、5, 5'の熱分解から定量的に生成する。(Scheme 1)

Scheme 1



4. 発表および予定

降旗、安藤 日本化学会 第52春期年会 61年、京都

降旗、安藤 Tetrahedron Lett., 投稿予定

分	AA0 所内
	HA0 タイドレ
実	82.744
計	37.793
	85.120
	342.380

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, 山下晃一, 古賀伸明, 中村振一郎, 水内晋, 小澤忠弘, 山下暉夫

(分子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ab initio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,

- 1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応・
- 2) 遷移金属錯体の分子構造と反応機構
- 3) 選択的有機化学反応の理論的解析

などである。

2. 計算方法

ab initio SCF 法, エネルギー勾配法, CI法, Møller-Plesset摂動法などの計算方法を用いた。使用したプログラムは, 主にIMSPACK, GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, MELD, GAMESSである。GAUSSIAN82については, 新たにコンパイルし, 計算機センタープログラムライブラリへ登録した。

3. 研究成果

A. 電荷移動反応のポテンシャルエネルギー面 (山下晃)

代表的な電荷移動反応, $Ar^+ + CO(1^2\Sigma^+) \rightarrow Ar + CO^+(2^2\Sigma^+)$ についてポテンシャル面の様相を調べ, 電荷移動に伴う動力学的特徴を検討した。[ArCO]⁺系の基底状態($1^2A'$), 各励起状態($2^2A', 3^2A', 4^2A', 1^2A'', 2^2A''$)のポテンシャル面の計算にはD Z P基底関数によるMRSO-CI法を用いた。電荷移動の経路として, ポテンシャル面の交差を伴う次の様な2種の機構が見つかった。両方の機構に共通して, $Ar^+ + CO(1^2\Sigma^+)$ 面は, 両者の接近に伴いCO結合距離が伸び, $Ar + CO^+(2^2\Pi)$ 面と交差する, つまりCO分子の Π 電子が Ar^+ へ移動する。次に $Ar + CO^+(2^2\Pi)$ 面から生じた $2^2A'$ 面は生成系の $1^2A'$ 面($Ar + CO^+(2^2\Sigma^+)$)とavoided crossingし反応が完結する。また, $Ar + CO^+(2^2\Pi)$ から生じる $1^2A''$ 面は $1^2A'$ 面と交差し電荷移動反応が終了する。前者の場合, 動径運動, 後者の場合, 回転運動に関する非断熱結合がポテンシャル面間の遷移を引き起こす。また, ポテンシャル面間の乗り移りは, いずれの場合もCO結合距離が $CO^+(2^2\Sigma^+)$ イオンの平衡距離からかなり伸びた核配置で起こる事から, 生成する CO^+ イオンの振動励起が示唆され, このことは最近の低エネルギー領域での実験結果と一致する。今後, 動径, 回転運動による非断熱結合の計算を予定している。

B. レーザー光子場での化学反応 (山下晃)

最近, 素反応過程の遷移状態を分光学的に検証し, 衝突動力学についての詳細な情報を得ることが可能となりつつある。本研究では, $K(4^2S) + NaCl(1^2\Sigma^+) \rightarrow Na(3^2S) + KCl(1^2\Sigma^+)$ をモデルとしてレーザー誘起反応の機構と衝突過程でのレーザー吸収スペクトルの構造を解析することを目的とした。[KNaCl]系の基底状態($1^2A'$), 各励起状態($2^2A', 3^2A', 4^2A', 1^2A''$)のポテンシャル面はECPを用いたMRSO-CI法により計算した。基底状態から各励起状態へ

のレーザー吸収の強度が、基底状態のポテンシャル面上の古典的軌跡の存在確率密度と、各核配置における状態間の遷移双極子モーメントの2乗との積に比例すると考え、衝突中間体近傍のポテンシャル面上の動力学を反映した吸収スペクトルを得た。現在、以上の計算結果と、Maguire らの実験結果との比較検討を行っている。

C. 強い水素結合を有する分子の振動構造 (山下晃)

FHFアニオンはその強い水素結合のために反対称伸縮運動の方向に非常に大きな非調和性を有する。最近、川口らにより、気相中でのFHFアニオンの特異な振動構造が実験的に検討された。そこで、本研究では、 $[FHF]^-$ 系のポテンシャル面の非調和性について基底関数、電子相関の効果を調べ、量子力学的変分法を用いてFHFアニオンのfundamental, overtone, combination bandの各振動数を求めた。現在、各振動様式の強度をポテンシャル面上の古典的トラジェクトリーと各核配置での双極子モーメントに基づいて求めることを計画している。

D. ラジカル分子の電子励起状態における分光学的特徴 (山下晃)

CCNラジカルについて、基底状態 $^2\Pi$ 、各励起状態 $^2\Delta$, $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$ における分子構造及び振動構造をDZP基底関数を用いたMRSO-CI法により決定した。さらに、 $^2\Pi$ 状態の双極子モーメント、 $^2\Delta$ 状態の超微細構造について、基底関数、電子相関の効果を調べ、最近の鈴木らによるラジオ波分光の結果と比較した。

E. Vibrational Circular Dichroismの理論計算 (諸熊)

最近分子の振動スペクトルに対する円二色性が見出され興味をひいており、半経験的なモデル計算が行われている。本研究は最近Stephensが提案した磁場の下での波動関数を用いる方法にもとづいて、ab initio法で振動の双極子強度と回転強度を解析的に計算することを目的としている。このため、力の定数、MO係数とその微分、双極子能率積分とその微分はいずれも解析的に求め、MO係数の磁場の強さに関する変化率のみはとらず数値的に求めているが、これも近く解析的に得られるようにする。本年度末でGAUSSIAN82の改造と強度計算プログラムが完成したので、来年度はこれを用いて水素結合系などに応用する予定である。

F. Pd錯体のカルボニル挿入反応 (古賀)

昨年度Pd, Pt錯体のカルボニル挿入反応をとり上げ、PdとPtの違いによる反応性の差異の比較検討を行ったが、今年度は、カルボニル挿入反応に及ぼす置換基効果とトランス効果について検討を加えた。置換基効果に関しては、 $Pd(R)(H)(CO)(PH_3) \rightarrow Pd(COR)(H)(PH_3)$ の反応でRとして CH_3, CH_2F (電子求引基による置換基効果)と CH_2CH_3 (電子供与基による置換基効果)の場合の活性化エネルギーと反応熱をRHF法で求めた。分子構造は $R=CH_3$ の場合の最適化構造を用い、そのHをFと CH_3 で置き換えた。電子求引基の置換によって、活性化エネルギーは増加し、かつ、反応はより吸熱的になる。電子供与性の置換基は、逆の傾向を示す。これらの違いは、主にPd-R結合の強さの違いによる。トランス効果については、反応物のメチル基のトランス位の配位子がHと PH_3 である反応においてenergeticsと分子構造の違いを比較した。その結果、Hの方が、 PH_3 よりもトランス効果が強く、Pd- CH_3 結合をより弱化した。したがって、活性化エネルギーを下げる事が明らかとなった。また、反応物と生成物の構造の比較から、 $CH_3CO > CH_2 > CO$ というトランス効果の序列が見出された。

G. ケテンの配位した遷移金属錯体の反応 (中村)

ケテン錯体の熱分解反応を追跡した。昨年に続いてケテンのC=C結合開裂過程が分子内で可能である事情を調べた。すなわちケテン錯体とC=C結合開裂による生成物であるカルベン錯体との間を結ぶ遷移状態を決定した。遷移状態では、C-C結合はほとんど切れており(2.15Å)、 CH_2 は分子面外から分子面内配向に向かって回転の途上にあるというlateな遷移状態が求った。活性化エネルギーの値として36.9kcal/mol(MP2)が得られ、実験値34kcal/molと良い一致を示した。また比較のためにPd系についても計算を続行中である。

次にケテンの配位様式には $\eta^2(C-C)$ と $\eta^2(C-O)$ があるが、これが種々の金属により選択的である事情を調べた。酸素上のローンペアを金属が受容できる程度に応じて $\eta^2(C-O)$ が実現されてゆくことがわかった。

H. M-H結合へのCH₂O挿入反応(中村)

C₁ケミストリーにおいてエチレングリコールの生成にはL_nM(H)(CH₂O)からメトキシ錯体L_nM-OCH₃とヒドロキシメチル錯体L_nM-CH₂OHに分かれる分岐点で後者へ向かう比率を向上させることが重要である。H₂Ru(CO)₃(CH₂O)を出発物質として両生成物に至る反応を対象として、メトキシ錯体とヒドロキシメチル錯体の最適化構造を求めた。反応物に比べてメトキシ化合物は9kcal/mol程度の発熱、ヒドロキシメチル化合物については14kcal/mol程度の吸熱という結果を得た。活性化エネルギーを現在追跡中であり、これにより比率向上の指標を提出したい。なおRhの類似化合物についても検討中である。

I. CSiσ結合とTi d空軌道間の相互作用(古賀)

最近、Ziegler触媒系に置ける挿入反応の第1ステップの生成物(Ti(C(SiMe₃)=C(Ph)(Me))-(Cp)₂⁺AlCl₄⁻)が単離され、構造解析がなされたが、興味ある構造的特徴-小さなTiCSi角(89°)、短いTiC間の距離(2.52Å)、長いC^γSi結合(2.01Å)-が見出された。この錯体のモデルとして、Ti(C-(SiH₂CH₃)=CH₂)(Cl)₂⁺を選び、このモデル錯体の2つのconformationについて構造を最適化したところ、上記の構造的特徴が再現された。2つの最適化構造では、TiCSiはともに93°、TiC^γの距離は2.47Åと2.33Å、C^γSiは2.01Åと2.00Åであった。分子軌道の解析から、このアルケニル基の歪みの要因はCSiσ結合からTiのd空軌道への電子供与的相互作用であることが明らかとなった。また、Ti...CH相互作用(Agostic相互作用)も寄与している。

J. CoCH₂⁺の電子状態(古賀)

近年、気相における遷移金属錯体の化学反応の実験が行われるようになった。CoCH₂⁺は、オレフィンと反応してメタセシスやシクロプロパネーションを起こす興味ある化学種であるが、CoCH₂⁺の電子状態は明らかにされていない。RHF法、UHF法、CoとCH₂間の結合電子をactiveにしたCASSCF法は、電子状態が正しく記述されない、Coの4s軌道の寄与が大きくなりすぎる。このことは実験ではCo⁺の³Fが基底状態であるのに対し、Hartree-Fockレベルの計算では⁵Dが基底状態になってしまうことによる。³Fを基底状態とするには、dの基底関数をtriple-zetaにし、d電子対間の電子相関を考慮する必要がある。さらに、³F-⁵D間のエネルギー差を実験値に近づけるためには、3s、3pの電子相関も含めなければならない。

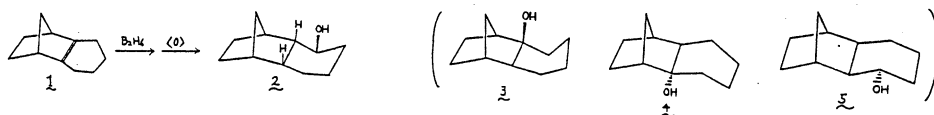
K. 不斉誘導を支配する要因(水内)

不斉中心が二重結合へ隣接した化合物の不斉誘導を支配する因子を、分子軌道法(3-21G基底関数)を用い、モデル化合物X¹-C²YC³HZ¹Z²(X=CH₂, O, Y=H, Me, (Z¹, Z²)=(Me, OH), (SiH₃, Me), (SiH₃, OH))について検討した。H₂O+C₂H₄, H₂O+CH₂O, BH₃+C₂H₄という反応の遷移状態を求め、1つのH原子を不斉中心(C³HZ¹Z²)に置き換え、R,S-反応物からの反応の遷移状態の相対エネルギーの差を比較した。相対エネルギーの差はdeformしたときのconformationの違いによるエネルギー差(ΔE^{o.n.t.})と相互作用エネルギーの差(ΔE^{i.n.t.})にわけ、更にΔE^{i.n.t.}はエネルギー分割法を用いて各項に分け解析を行った。その結果、olefin系での選択性のoriginはΔE^{cont.}とΔE^{int.}の中にあられる交換斥力の立体的要因であり、carbonyl化合物系では、ほとんど選択性がない事がわかった。また、一部の系において、電子的要因が立体的要因と同程度の寄与をしており、置換基等、条件を選択すればoriginの違う系も考えられる事が示唆された。

L. ノルボルネン誘導体へのHydroborationにおける立体選択性の要因(小澤)

ノルボルネン誘導体1へのHydroborationを行うと2のみが得られ、他の異性体3~5は検出されなかった。このような立体選択性および位置選択性の要因をab initio計算により解明することを試みた。

今年度は、基本骨格であるノルボルネンへのHydroborationのexo選択性(exo/endo=100/1)の要因が何であるかを検討した。生成物および遷移状態の構造最適化(RHF, 3-21G基底関数)を行った結果、exoの活性化



エネルギーはendoよりも8.8kcal/mol低いことがわかった。エネルギー分割法により、このエネルギー差は分子間相互作用で約3kcal/mol, Deformation Energyで約6kcal/molとなり、exo 選択性の要因は主に立体反発の差によるものであることが示唆されている。位置選択性等については、今後検討を行う予定である。

4. 共同研究

本研究グループは、所内外の研究者と以下のような共同研究を行った。

- A. Rh^I-N_2 錯体の配位様式と結合の性質(熊大工 榊, 大久保)
- B. CH_2 と SiH_2 の二重化によるエチレン, ジシレン, シラエチレン生成経路(分子研 太田, Davidson)
- C. 水和クラスター中の S_N2 反応の理論(分子研 太田)
- D. $Ni(0)-SO_2$ 錯体と非金属 SO_2 錯体間の電子状態, 立体化学, 配位結合の比較(熊大工 榊, 佐藤, 今井, 大久保)
- E. NH^+ の二重項状態の理論計算(東北大科研 楠)
- F. ラジカルイオン中の分子内長距離電子移動に対する立体電子的効果(分子研 太田, Closs, シカゴ大 Green)
- G. アミドの基準振動(理研 菅原, 東大薬 平川, 坪井)
- H. $[HCOO]^+$ と $[COOH]^+$ の安定性, 構造と異性化反応に関する理論(北京師範大学 Yu, Fu, Liu)
- I. $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + CH_5^+$ 反応のポテンシャルエネルギー面と反応機構(東大工 神谷)

5. 論文

1. Y. Nishimura, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, In-Plane Vibrational Modes of Guanine from an ab Initio MO Calculation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 638 (1985).
2. K. Morokuma, Molecular Orbital Studies of Structure and Reactivity of Organosilicon Compounds, in H. Sakurai Ed., "Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry", Ellis Harwood Ltd., Chichester (1985), p.33.
3. S. Sakaki, K. Morokuma, and K. Ohkubo, Ab Initio MO Study of the Coordination Modes and Bonding Nature in Rh^I-N_2 Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2686(1985).
4. K. Ohta, E.R. Davidson, and K. Morokuma, Dimerization Paths of CH_2 and SiH_2 Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MR-CI Study of Least and Non-Least Motion Paths, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3466 (1985).
5. B.J. Yoon, K. Morokuma, and E.R. Davidson, Structure of Ice Ih. Ab Initio Two- and Three-body Water-water Potentials and Geometry Optimization, *J. Chem. Phys.* **83**, 1223 (1985).
6. K. Morokuma, K. Ohta, N. Koga, S. Obara, and E.R. Davidson, Potential-energy Surfaces for Chemical Reactions. Dimerization of CH_2 and SiH_2 , the S_N2 Reaction in Gas-phase Clusters and CH Activation in Transition-metal N_2 Complexes, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **19**, 49 (1985).
7. N. Koga and K. Morokuma, Determination of the Lowest Energy Point on the Crossing Seam between Two Potential Surfaces Using the Energy Gradient, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 371 (1985).
8. K. Abe, M. Hirota, and K. Morokuma, Preferred Conformation of 1-Phenyl-2-propanol. Ab initio and Molecular Mechanics Calculations with Geometry Optimization, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2713 (1985).
9. N. Koga, S. Obara, K. Kitaura, and K. Morokuma, Role of Agostic Interaction in β -Elimination of Pd and Ni Complexes. An Ab Initio MO Study, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7109 (1985).
10. N. Koga and K. Morokuma, Alkyl Migration or Carbonyl Migration? Ab Initio MO Study of Reaction Mechanism for Carbonyl Insertion of Pd Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7230 (1985).

分	AAI	研内
	HA4	716L
実	11,373	
許	57,032	
	32,300	
	104,500	

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electric Structures of Molecules, Solids and Surfaces

○里子允敏（分子研）、三谷忠興（分子研）、堀米利夫（分子研）、榎利明（分子研）、河合潤（分子研）

1. 研究目的・内容

固体や表面の構造及びその動的振舞いをその電子状態に基づき研究することを、目的とし、具体的には以下の内容について研究を行った：1) 半導体クラスターの形と電子構造、2) 電場による吸着分子の脱離機構、3) 半導体Si表面における金属の吸着、4) X線放射スペクトルにおける多体効果、5) グラファイト-アルカリ金属系の水素解離吸着、6) ハロゲン架橋白金族錯体の光物性。固体、特に複雑な系の動的性質を明らかにするために種々のモデル化が行われるが、それらは必ずしも正しい電子状態に基づかれていない。そこでできるだけ正しい電子状態を考慮し、考えられる種々の過程の妥当性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

電子状態はLCAO-X α 力解析法により計算を行った。電荷分布、周囲の効果（外部電場、結晶場等）も計算できるようにプログラムを修正した。また、微粒子の構造、インターカレーションによる水素解離、白金錯体のスペクトル構造などの計算は、各々適当なモデルにより計算を行った。

3. 研究成果

(a) 半導体クラスターの形と電子構造

微粒子安定性は半導体の結晶成長・分解、或は、半導体表面構造との関係において興味あることである。少数の原子においてもsp³混成による結合が有利と仮定し、全結合エネルギーの出来るだけ小さな安定構造を求め、原子数変化として並べると、特徴のある二つの系列、結晶系列とアモルファス系列とがある。sp³混成結合モデルを改良するためにモデルハミルトニアンとLCAO-X α -force法のより構造安定性を調べ、CとSi原子のdangling bond間の結合による構造変化を調べた。

クラスターの安定構造を求めるために動力学的手法を行った。それは全エネルギーの最小値を波動関数と原子位置を同時に変化させて求める方法で、運動方程式は

$$\mu \Psi_i = -\delta E / \delta \Psi_i + \sum \epsilon_{ij} \Psi_j, \quad MR_n = -3E / 3R_n$$

に抵抗項を付加したものである。この方法によると、C₆₀のような大きな原子数まで比較的容易に安定位置が求められる。全エネルギーから分解のためのエネルギーを計算すると、Siクラスターでは n = 4、6、12、14、16 Cクラスターでは n = 3、5、7、10のときに他の原子数よりもより安定であることが得られた。この値は実験との一致はよく、クラスター生成は基底状態のエネルギーの大小により説明出来そうである。

各クラスターの安定形状はsp³混成結合による配置とは大きく異なる。しかし以上のように、修正tight-bindingモデルは簡単だけでなくある程度の正しい安定配置を反映することが求められた。

(b) 電場による吸着分子の脱離の機構

電場蒸発の機構について幾つかの理論が提案されてきた。しかし、強電場下での電荷分極・電荷移動効果については簡単な計算があるのみで解っていないと言えよう。最近強電場下での表面電子状態をLCAO-X α -力解析法により計算し、表面原子の変位や分子の脱離の機構を調べた。

強電場下では原子から原子へ大きな電荷移動が生ずる。その結果、各原子の電子数に変化がおこり結合の性質が変わる。簡単なS電子TIGHT-BINDING MODELの計算のよると、表面から外側の向きの高電場に対して表面第一層と第二層の結合はLESS-THAN HALFの金属では弱く成り切れ易くなるが、MORE-THAN HALFの金属では逆に強くなる。この傾向は表面から固体内に電場の減衰が弱い程強くなる。しかし実際の系では、PとD軌道や電子相関が関係し複雑となるため、具体的な幾つかの計算も行った。一例として、Ni表面にCO分子が吸着した場合、電場の増加とともに各結合間の電荷は固体内の方向に移動し、その結果としてNi-CO間の結合が一番弱くなる。Cu表面における水素分子の吸着も同様であった。

(c) 半導体Si表面における金属吸着

半導体表面Si(111)において、Ni金属は安定な構造を作るが、Cr金属は作らないなどのシリサイト形成の機構を明らかにした。

(d) X線放射スペクトルにおける多体効果

蛍光X線スペクトル(2p \rightarrow 1s)のサテライトは化合物により変化する。特にKやCl化合物の二重イオン化によるサテライトにおいては大である。この原因を電子状態計算により調べた。サテライト強度、言い替えると二重イオン化の起き易さは外殻電子軌道が1s内殻正孔位置に局在しているかどうかによる。DV-X α の計算によるとKFではK3p軌道は他の化合物に比べて局在しておらず、KF<K₂SO₄<KNCSの順にサテライト強度の強くなる事が説明できた。その原因はK3p軌道とF2s軌道のエネルギーが近いことによることを指摘した。

(e) グラファイト-アルカリ金属インターカレーションによる水素解離吸着

グラファイト・アルカリ金属層間化合物に水素を吸収させ、水素吸収による電子比熱、格子比熱の変化を実験した。その解析を行うことにより、水素吸蔵の機構を調べた。

(f) 白金族錯体の光吸収・反射

一次元鎖における電荷移動励起子遷移の異常に大きな振動子強度を説明するために、電子相関、電子格子相互作用を考慮したトリマーモデルを用いて計算した。その結果、実験事実を定性的に説明できた。

4. 発表, 出版実績またはその予定

- 1) 里子, 齊藤 日本物理学会61年春の分科会
- 2) 齊藤, 大西, 里子, 菅野 日本物理学会60年秋の分科会
- 3) 河合, 里子, 合志, 日本物理学会61年春の分科会
- 4) C. SATOKO, Surface Science to be published.
- 5) SAITOU, OHNISHI, SATOKO, SUGANO: J. Phy. Soc. JAPAN. in press.
- 6) M. Tsukada and C. Satoko, Surface Science 161, 289(1985).
- 7) Kawai, Satoko, Gohshi: to be published.
- 8) T. Enoki, M. Sano and H. Inokuchi, Phys. Rev. B32, 2497(1985).
- 9) Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita and T. Koda, J. Phys. Soc. Japan 54, 3143(1985).

分 実 許	AA2 所内
	H84 タイム
	3.955
	10.737
	14.060
20.140	

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

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○ 広田栄治 (分子研), 青藤修二 (分子研), 山田千穂 (分子研), 遠藤泰樹 (分子研), 川口建太郎 (分子研), 鈴木哲雄 (分子研), 金森英人 (分子研), 箕輪達哉 (分子研), M.C.Chan (分子研)

1. 研究目的, 内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることを目的とする。対象としてとりあげる分子は、放電, 光分解, 化学反応等によって生成する短寿命のもので、とくに不対電子をもつフリーラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子の高分解能スペクトルは一般に微細および超微細構造を示すので、その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報をえる。短寿命分子の高分解能スペクトルを観測することによって、化学反応論, 環境科学, 天文学から半導体工業に至る多くの関連分野において、これらの分子種を追跡する手がかりを与え、これらの分子がどのような役割を演じているかを明らかにする。以上の主要テーマの他に、分子科学上重要と判断される分子についての精密分光, 新しい分光学的手法の開発等を行う。

2. 研究手法・計算方法

実験手段は、マイクロ波およびラジオ波, 固定波長赤外ガスレーザー (CO_2 , N_2O , CO), CO_2 レーザー励起遠赤外レーザー, 可変波長赤外半導体レーザー, 高分解能連続発振色素レーザーを光源とした分子分光法, あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重(多重)共鳴法である。短寿命分子は放電により連続的に、あるいはエキシマーレーザー光, 水銀光分解によりパルス的に生成した。後者では反応生成物の非平衡分布を観測した。測定した高分解能スペクトルの解析は次のように行う。電子, 振動, 回転, 微細および超微細相互作用をふくめた分子のハミルトニアンを作り, 適当な基底関数系を用いてエネルギー行列をもとめ, その固有値を計算する。このプロセスを遷移の始状態と終状態について個別に行い, 遷移周波数をもとめる。実験を開始する前に分子定数を用いてスペクトルを予想し, これに従って実測を行い順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。十分な数の実測値がえられれば, 最小二乗法(線型および非線型)によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトル変化(シュタルクおよびゼーマン効果)の解析も全く同様である。分解能が不十分でスペクトルが完全に分離解析できないときはシミュレーションによる解析を行うこともある。実験データは分光器付属のミニコンピュータによって一度フロッピーディスクに蓄積された後, 計算センターに転送, 格納, 処理される。

3. 研究成果

(1) FHF^- の検出と分子構造 有機フッ素化合物と水素の混合物を放電し, FHF^- イオンの ν_3 バンドを赤外半導体レーザー分光により観測, $\nu_1 + \nu_2$ とのゴリオリ相互作用を考慮して解析した。 FDF^- についても同様の測定を行った。(2) $\tilde{A}^2\Delta(000)$ 状態の CCN ラジカルの超微細構造 マイクロ波・色素レーザー二重共鳴法(MODR)により超微細構造遷移, 回転遷移を観測, 解析し, 超微細構造定数を精密に決定した。

(3) $CS_2 \rightarrow CS + S$ 光分解過程 生成するCSの振動回転スペクトルを時間分解観測し、シミュレーションによるドップラー波形の解析を通してS(3P), S(1D)に導く2個のチャンネルの寄与の比を決定した。(4) $ClSO$ のマイクロ波スペクトル 観測スペクトルを解析し、分子定数を決定した。(5) SiH_3 ラジカルの検出と分子構造 赤外半導体レーザーによって ν_2 バンドを観測、解析し、このバンドが反転によって2つの成分に分かれていることを確めた。各成分のバンドオリジンから反転ポテンシャルを、また回転定数を併用して平衡位置での分子構造を推定した。(6) HCF , $HSiF$ のサブドップラー分光 $\tilde{A}^1A''(000) - \tilde{X}^1A'(000)$ バンドを inter-modulated fluorescence (IMF) の方法で測定し、 HCF に対して超微細構造分裂を観測した。さらにゼーマン効果を測定し、これらの分子の電子構造について知見をえた。(7) HBF^+ の検出と分子構造 BF_3 と H_2 の混合物の放電により生成し、赤外半導体レーザー分光により ν_3 バンドを観測し、解析した。(8) $HCCO$, $DCCO$ ラジカルの検出と分子構造 O原子とアセチレンの反応により生成し、回転スペクトルを測定し分子構造を決定した。スピン回転相互作用分裂に異常を見出し、低い電子励起状態の存在によって説明した。(9) $5\mu m$ 帯に現われる SiN $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ バンドの振動帰属 昨年度 $v=1-0$ に帰属したバンドが実際には $0-0$ であることを ^{29}SiN , ^{30}SiN のスペクトルから確めた。観測された Λ 型二重項定数 ($A^2\Pi$)、スピン回転相互作用定数 ($X^2\Sigma^+$) を説明した。(10) NO_3 ラジカル ν_3 バンド 前に測定解析したスペクトルの帰属を一部修正し、より満足すべき結果をえた。(11) C_2H_2 光分解で生成する CCH ラジカル ν_2 バンドを観測、解析した。(12) $\tilde{A}^2\Sigma^+(000)$ 状態の NCO の超微細構造 MODR, IMF によって精密な分子定数をえた。(13) ClH_2^+ イオンの検出と分子構造 H_2 と HCl の混合物を放電し、赤外半導体レーザー分光により ν_2 バンドを観測、解析した。

4. 発表および出版実績

谷本, 斎藤, 広田, 分子構造総合討論会, 1985.9, 東京. 広田, 遠藤, 大野, 松浦, 同上. 山田, 金森, 広田, 同上. 川口, 広田, 同上. 鈴木, 斎藤, 広田, 同上. 大野, 松浦, 遠藤, 広田, 同上. 松村, 金森, 川口, 広田, 田中, 同上. 金森, 広田, 同上. 遠藤, 山田, 広田, 幸田, 土屋, 同上. 遠藤, 広田. 日化第52春季年会, 1986.4, 京都. 広田, 遠藤, Della, Pigou, 同上. 谷本, 斎藤, 広田, 同上. 川口, 広田, 同上. 金森, 遠藤, 広田, 同上. 鈴木, 広田, 同上. 山田, 広田, 同上.

Kawaguchi, Suzuki, Saito, Hirota, Kasuya, J. Mol. Spectrosc. 106, 320 (1984). Kawaguchi, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 106, 423 (1984). 斎藤, 川口, 広田, p1542 (1984). Lubic, Amano, Uehara, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 81, 4826 (1984). Suzuki, Saito, Hirota, Can. J. Phys. 62, 1328 (1984). Endo, Saito, Hirota, Can. J. Phys. 62, 1347 (1984). Hirota, J. Mol. Struct. 126, 25 (1985). Saito, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 45 (1985). Yamada, Saito, Kanamori, Hirota, Astrophys. J. 290, L65 (1985). Kawaguchi, Yamada, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 1174 (1985). Kawaguchi, Yamada, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 1750 (1985). Tang, Inokuchi, Saito, Yamada, Hirota, Chem. Phys. Lett. 116, 83 (1985). Ishiwata, Tanaka, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 2196 (1985). Yamada, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 2547 (1985). Saito, Endo, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 2947 (1985). Suzuki, Hakuta, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 82, 3580 (1985). Suzuki, Saito, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 111, 54 (1985). Ohno, Matsuura, Endo, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 111, 73 (1985). Kawaguchi, Saito, Hirota, Ohashi, J. Chem. Phys. 82, 4893 (1985). Takaqi, Suzuki, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 535 (1985). Yamada, Kanamori, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 552 (1985). Kanamori, Butler, Kawaguchi, Yamada, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 611 (1985). Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 1437 (1985). Kawaguchi, Saito, Hirota, Mol. Phys. 55, 341 (1985). Endo, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 2026 (1985). Kanamori, Butler, Kawaguchi, Yamada, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 113, 262 (1985). Suzuki, Saito, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 113, 399 (1985). Minowa, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 4939 (1985). Kanamori, Yamada, Butler, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 4945 (1985). Uehara, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 5479 (1985). Suzuki, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 83, 6154 (1985).

遷移金属錯体による触媒反応に関する研究

分 AA3 所内
実 4903
許 10260

Study on the Transition Metal Catalyzed Reaction

○高谷秀正 真島和志 太田哲男 (分子研)

1. 新規 BINAP-Ru 錯体の合成とそれを用いる不斉水素化反応

1, 2. 効果的な均一系不斉触媒の開発は、有機合成において最も重要な課題である。我々は、これまでに BINAP-Rh(I) 錯体が、優れた不斉触媒であることを示してきた。今回、BINAP-Ru(II) 錯体を合成し、不斉水素化反応に対する触媒活性を検討するとともに、その構造を単結晶 X 線解析を用いて明らかにした。

3. 新規な Ru(binap)(OCOR)₂ 錯体 (R = CH₃, C(CH₃)₃, CF₃, etc.) を合成した。錯体の X 線結晶解析 (R = C(CH₃)₃) の結果を図 1 に示した。錯体は、ゆがんだ八面体構造をしており、また、 Λ 構造をしている。カルボキシラートの配位様式には、 Δ と Λ の両構造があり得るが、BINAP 配位子のリン原子上の 4 つのフェニル置換基により、キラルな環境が生み出され、それにより S 体の BINAP を用いると選択的に Λ 構造を持つものが生成したと思われる。本錯体は各種オレフィン類の不斉水素化の極めて優れた触媒である。例えば、N-アシル-1-アルキリデンテトラヒドロイソキノリンの不斉水素化では、ほぼ 100% e.e. で生理活性物質として重要なイソキノリンアルカロイドが得られた。なお、本反応の基質の E, Z 立体構造に関しては、通常分光手段では決定できなかったため X 線結晶解析によって決定した。

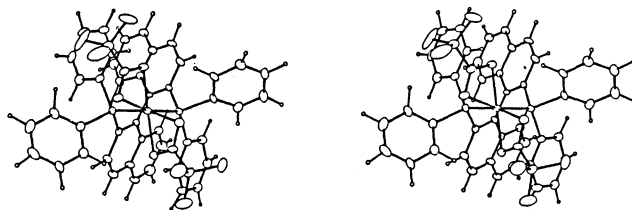


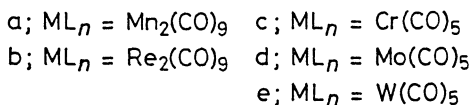
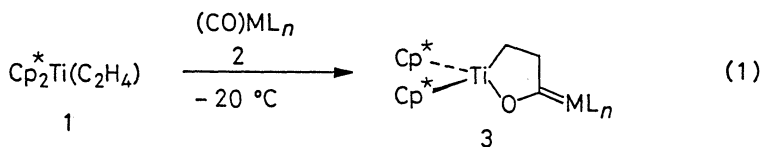
図 1. 錯体 Ru((S)-binap)(OCOC(CH₃)₃)₂ の立体図。回折データは、-60 °C で得た。
 $R = 0.038$, $\bar{R} = 0.044$.

4. 太田哲男、高谷秀正、野依良治、5th International Symposium on Homogeneous Catalysis、1986、発表予定。

野依良治、太田雅子、肖毅、北村雅人、太田哲男、高谷秀正、5th International Symposium on Homogeneous Catalysis、1986、発表予定。

I I . 新しい Fischer 型カルベン錯体の合成と一酸化炭素およびイソシアニドとの反応

1, 2, 3. 式 1 に示すようにチタノセーエチレン錯体 1 と金属カルボニル 2 の反応により Fischer 型のカルベン錯体 3 が合成できることを見いだした。単離した錯体は、スペクトルデータよりチタン-酸素結合を環内に含むメタラサイクル構造であると決定し、さらに 3b に関して X 線解析を行うことによって確認した(図 2)。



これらの錯体は、熱的に不安定であり、分解して C(3)-C(4) 結合が選択的に切断され、エチレンが生成する。このようにカルベン炭素とそのアルキル置換基との間の炭素-炭素結合が切れる反応は、通常の Fischer 型カルベン錯体では見られない。このような特異な性質は、チタナシクロペンタン化合物としての性質を有していることによる。さらに錯体 3 と一酸化炭素の反応を行うと一酸化炭素がチタン-炭素結合に挿入したアシル錯体となる。この反応は可逆的であり、一酸化炭素雰囲気アルゴン雰囲気にするともとの錯体にもどる。*tert*-ブチルイソシアニドと 3 の反応は、チタン-炭素結合にイソシアニドが一分子挿入しさらにもう一分子がチタンに配位することによりチタン-酸素結合が切断され、錯体 4 となる。錯体 4 の構造は、X 線解析により決定した(図 3)。

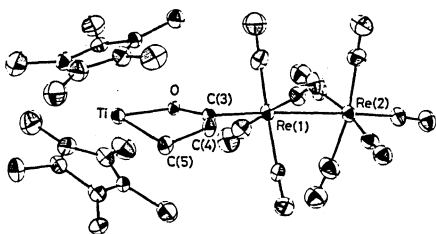


図 2. 錯体 3b の分子構造図。

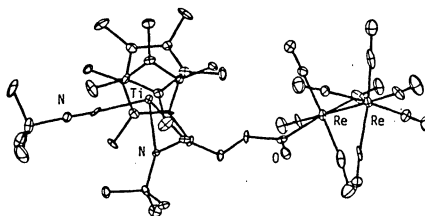


図 3. 錯体 4 の分子構造図。

4. 真島和志, 上土井幸喜, 大吉昭, 高谷秀正, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 投稿中。

真島和志, 上土井幸喜, 大吉昭, 高谷秀正, 5th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 1986, 発表予定。

分	AA4 所内
実	7.127
許	9.880

MO法による有機化合物の物性, 反応性の解明, およびX線解析とDNMR法による有機分子構造の検討

Approach for characters and reactivities of organic compounds by MO method, and study of molecular structures by X-ray analysis and DNMR method

○岩村 秀, 菅原 正,

村田 滋 (分子研顧問)

1. 研究目的, 内容

物性的に興味ある有機化合物の物性発現の要因を適当に単純化したモデル化合物を用いて, 経験的および半経験的分子軌道法を用いた計算により検討する。即ち, 我々が既に合成した興味ある物性および反応性が期待される π 電子非局在化の大きい平面型カルベン, ニトレン回転異性体, 基底多重項カルベン等について分子軌道計算を適用して, 電子構造, 分子内相互作用およびスピ密度分布等を理解し, 実験的に得られた分光学的諸性質や反応性を理解する手掛りとする。

さらに我々は種々のジフェニルジアゾメタン誘導体結晶の光照射により発生する三重項ジフェニルカルベンに関して, 興味ある分子間磁氣的相互作用を見出した。この現象を理解する目的で, 我を単純化したモデルとして二個の三重項メチレン分子を用い, 分子間の磁氣的相互作用を分子軌道計算を用いて明らかにする。即ち, 二個の三重項分子が形成する五重項状態, および一重項状態のエネルギーを非経験的分子軌道法により計算し, 両者の相対的安定性, および三重項メチレンの相対配置とエネルギー準位との関係を明らかにする。この計算を行なうにあたり年度中途でCPU時間を18時間追加した。

また, 構造的に興味ある有機化合物の構造解析と動的過程の解析を, それぞれX線結晶構造解析法とDNMR法によって行なう。

2. 研究方法, 計算方法

合成した有機化合物についてESR, NMR等の分光学的手法から得た物性的性質, および反応速度論や反応生成物解析等の実験を通じて明らかにされた有機化合物の反応性を, 分子軌道の性質に基づいて理解するため, 適切に単純化したモデルについて分子軌道計算を行なう。我々が比較的原子数の大きい分子 (炭素数20~30原子) を扱う関係上, 個人プログラムのMMO, INDOを用いた。後者は, 許容原子数50, 許容軌道数150に拡張した。

二個のジフェニルカルベンの相互作用のモデルとして二個のメチレン($H_2C:$)が形成する一重項状態と五重項状態のエネルギーをMC-SCF法を用いて計算した。プログラムの分子研ライブラリのGAMESSを用いた。なおこの計算は分子科学研究所理論研究系太田満久助手 (現室蘭工業大学助教授) の協力のもとに行われた。

X線結晶構造解析には分子研ライブラリプログラムのMULTAN78; UNICS II, ORTEPを用いた。

さらに磁化率の温度依存性, ESRシグナル強度の温度依存性および光強度の時間変化等の実験結果を理論的に誘導した数式により解析し, 各種の実験的パラメータを得た。この解析の際に必要不可欠な非線形最小自乗法を分子研ライブラリプログラムのSALSを用いて行なった。

3. 研究成果

ii 三重項 3, 5-ジメチル-2-(9-フルオレニル)フェニルニトレン回転異性体 *op* 体、*sp* 体をそれぞれ別途に発生させ ESR によってゼロ磁場分裂パラメータ値を得た。回転異性体間での ρ 値の有意な差を理解する為、モデル系として 2-(9-フルオレニル)フェニルニトレン回転異性体について INDO-UHF 法を適用しスピン分布を求めた。計算の結果は実験の傾向をよく再現しているものの異性体間の置素上スピン密度の差は実験から予想されるよりも小さいものであった。分子軌道をフェニルニトレンとフルオレンの相互作用の立場から把握し、フェニルニトレンの σ および π 対電子の非局在化の様子を理解した。

iii 有機強磁性体を設計するための手掛りとして、二個のジフェニルカルベンを二重結合で連結したビスカルベンを発生させた。二重結合に対するカルベンの相対的位相位置が異なる三種の位置異性体 *mm*, *mp*, *pp* 異性体の π 電子系について Hückel 分子軌道法を適用し基底多重度の予想を試みた。*mm*, *mp* 異性体とも π 系に二個の非結合性分子軌道の存在が示されたが、実験の結果前者ビスカルベンは基底一重項、後者は基底五重項であった。

iiii 二個のジフェニルカルベン単位からなる積層型ビスカルベンを設計し合成した。ESR から得た五重項ビスカルベンのゼロ磁場分裂パラメータ (zfs) を二個の三重項モノカルベンの相互作用のモデルから算出する為、モノカルベンの相対配置をパラメータとする五重項の zfs 計算プログラムを作成した。この結果、積層型ジフェニルカルベンの立体配座に関する重要な知見を得た。

v 二個の三重項メチレンから形成される一重項状態および五重項状態の計算の結果、両者の相互作用は基本的には反強磁性的であるがエネルギー間隔は炭素間距離と配向によって大きく変化することが判明した。炭素間距離 4.0 \AA で 90° 配向の場合のエネルギー間隔は 0.453 kcal/mol であるが距離を 4.8 \AA にすると 10% に減少し、配向角を 40° にすると 75% に減少した。

vi ジー(7-ナフチル)メチレンの π 系スピン分布を HMO-McLachlan 法で計算し、ESR ゼロ磁場分裂パラメータを求めた。実験値と比較して、分子の立体配座を解析する手掛りとした。

vii 二種のジアゾ化合物、1-ナフチルジアゾメタン、ビス-(α -ジアゾ- β -ヒドロキシベンジル)-*m*-フェニレンの X 線結晶構造解析を行った。特に、五重項ビスカルベンの前物質である後者は予想に反して、両端のベンゼン環が接近(ジアゾ基が外側を向いた構造であると判明した。

viii 基底五重項テトラカルベンの磁化の磁場依存性を Brillouin 関数に基づき解析した。

4. 発表, 出版実績

菅原, 塚田, 村田, 岩村 第18回構造有機化学討論会, 60年10月 富山

泉岡, 村田, 菅原, 岩村 同上

村田, 菅原, 岩村 *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6317 (1985).

菅原, 阪東, 木村, 岩村, 伊藤 *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 367 (1986).

塚田, 菅原, 村田, 岩村 *Tetrahedron Lett.*, **27**, 235 (1986).

分	AAS 所内
	HA7 71FL
実	8.710
計	1.618
	4.060
	2.140

金属錯体の構造化学

Structural Study on Coordination Compounds

○鳥海幸四郎, *伊藤 翼, 加藤昌子, 大塩寛紀
(分子研, *60年10月まで代表利用者)

1. 研究目的・内容

主として、種々の金属錯体の化学特性や固体物性を、分子構造、結晶構造との関連において研究することを目的とする。前年度よりの継続として、固体物性の見地から興味深い性質を示すハロゲン架橋-次元混合原子価錯体についての単結晶X線解析などを用いた構造化学的研究と、興味ある物性や反応性を示す金属錯体の開発を目的とした研究、の一環として行った。その他、興味深い光化学反応を示すアルミニウム-アルキル錯体、スピン遷移速度と構造との相関に興味があるスピロクロソオーバー鉄(III)錯体などについて構造化学的研究を行った。また、新しい構造解析手段としてのEXAFS法の開発・整備、X線構造解析法精度の向上をも図られた。

2. 研究方法・計算方法

目的とする金属錯体などの試料(新化合物を含む)を合成し、諸物性や反応性などを調べ、単結晶X線構造解析、EXAFS解析、NMR等の構造解析法により決定した分子構造、結晶構造との関連を研究する。X線構造解析では主として分子研ライブラリに登録済みのUNICS III, MULTAN等を用いて解析し、ORTEPを用いて図形処理した。その他、高精度の構造解析を行うためには、RADELF等の精密X線解析プログラムも使用している。EXAFS解析では、グラフィクスを用いた会話型プログラムを整備・利用し、分子研ライブラリへの登録も行った。

3. 研究成果

(i) ハロゲン架橋-次元混合原子価錯体の構造と物性

固体物性の実験・理論の双方から基本的な化合物として興味を持たれているハロゲン架橋-次元混合原子価錯体の構造化学的研究の一環として、今年度は主として、Pt(II)-Pt(II)混合原子価錯体などで観測された一次元鎖状方向での熱膨脹係数の異常に着目して研究を行った。Pt(II)-Pt(II)錯体の一つ、 $[Pt^M(NH_3)_4][Pt^M X_2(NH_3)_4](H_2SO_4)_4$ ($X=Cl, Br$), によって一次元鎖状方向の格子定数のみか負の熱膨脹係数を示すことが格子定数の温度変化の測定から見いだされた。この現象を説明するため、Br架橋錯体において134Kで結晶解析を行い、報告済みの室温の構造との比較を行った。この結果、Pt(II)-Br距離は2.477(1)Åでほとんど変化が無く、Pt(II)⋯Br距離が3.060(1)Åで室温に比べて0.031(2)Å長くなること明らかとなった。同様の現象は、 $[M^M(en)_2][M^M X_2(en)_2](ClO_4)_4$ ($M=Pt, Pd; X=Cl, Br$) についても見いだされた。これらの結晶では、 $-10^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ の温度領域で一次相転移(単斜晶系 \rightarrow 斜方晶系)を示すことが、DSC測定、格子定数の温度変化の測定、単結晶X線解析から明らかとなった。これらの相転移の前後において、一次元鎖状方向の格子定数約0.03~0.04 Å程度の負の熱膨脹を示すことを見いだされた(図1)。 $[Pt(en)_2][PtBr_2(en)_2](ClO_4)_4$

について、相転移前後で結晶解析を行い、Pt(II)-Br および Pt(II)---Br 距離が高温相において $0.013(2)$ Å, $0.010(2)$ Å 短くなったことを明らかにした。これらの現象は、原子の熱振動に伴う Pt または Br 原子の酸化状態の変化として解釈されるが、詳細は検討中である。一次元鎖方向の相互作用及び二次元鎖間の構造の乱れを明らかにする目的で、異種金属を含む混合原子価錯体を合成し、構造解析を行った。
 (ii) EXAFS 法による溶存錯体の配位構造決定

前年度に引き続き、スピントロスオーバー鉄錯体を用いて、EXAFS 法による溶存金属錯体の平均配位結合距離の決定について検討を行った。 $[\text{Fe}\{(\text{6-}\text{Nep})_3\text{tren}\}]^{2+}(\text{PF}_6)_2$ の固体試料について、 $80 \sim 300$ K で EXAFS スペクトルを測定し、最小二乗カーブフィッティング法により平均の Fe-L 距離を決定した。解析において、吸収端エネルギーを一定にすることにより、磁化率の変化、結晶解析と良く対応する平均配位結合距離が得られた。 $[\text{Fe}(\text{Sal}_2, 2,2,2\text{-tet})]\text{NO}_3$ のメタリ-ル溶液についても、磁化率に対応する平均配位結合距離が得られた。

(iii) スピントロスオーバー鉄(II)錯体の構造変化とスピントロ速度

スピントロ平衡鉄(II)錯体のスピントロ遷移は、それに伴う電子的緩和速度が 10^7 sec から 10^{-3} sec 程度まで、構造の違いにより大きな差を生じ、動的見地から大変に興味深い。スピントロ遷移速度と分子構造、結晶構造との関係を明らかにするため、スピントロ速度が 10^7 sec と速い $[\text{Fe}(\text{acpa})_2](\text{PF}_6)_2$ について、 290 K (高スピントロ) と 120 K (低スピントロ) で構造解析を行った。

(iv) その他

前年度に引き続き、光化学的に活性な新しい型のアンミン-アルキル錯体を不飽和結合を含まない環状四座配位子を用いて合成し、その構造を決定した。

その他、分子研所内外と共同で分子科学的に興味ある化合物の構造解析を行った。

4. 発表・出版実績

山下, 鳥海, 伊藤, Acta Crystallogr., **C41**, 876 (1985). 伊藤, 伊藤, Acta Crystallogr., **C41**, 1598 (1985). 山下, 鳥海, 伊藤, Acta Crystallogr., **C41**, 1607 (1985). 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 1755 (1985). 伊藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2133 (1985). 田中, 柏原, 伊藤, 伊藤, 藤田, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2247 (1985). 加藤, 砂金, 荻野, 鳥海, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 3506 (1985). 加藤, 伊藤, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 285 (1986). 伊藤, 伊藤, Chem. Lett., **1985**, 1251 (1985). 森田, 鳥海, 伊藤, 斎藤, 中川, J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 2184 (1985). 後藤, 森, 黒田, 酒井, 伊藤, Chem. Pharm. Bull., **33**, 1878 (1985).

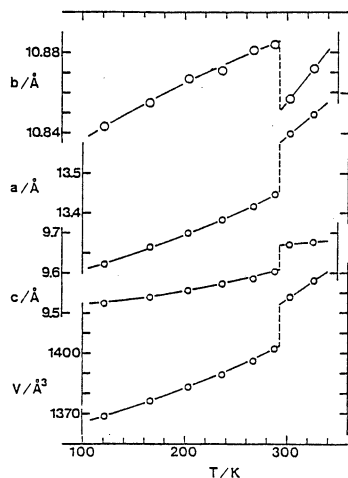


図1. $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ の格子定数の温度変化。一次元鎖/1b.

量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究

分	AA6 所内
	HA1 特別
実	58.463
許	79.524
	68.400
	1026.00

Development of Programs for Quantum Chemistry and Investigations of Electronic Structures of Metal Complexes

° 柏木 浩, 長嶋 雲兵, 山本 茂義, (分子研)

このプロジェクトは a. 量子化学プログラムの開発と b. 金属錯体の電子構造の理論的研究から成り立っているが, 61年度はセンター職員として新システムの導入と運用に主力をそそいだため, 研究面ではプログラムのレベルアップに重点をおいた。

1. 研究目的・内容

1 a. 改良または開発の対象となったプログラムは次の4個である。

(イ) 分子軌道計算のプログラム JAMOL

ディスクのトラック長の変更, パラレル I/O, 拡張記憶に適合させるために, I/O 部分を単純な FORTRAN の I/O に変更し, ブロックサイズの拡大などにより I/O 回数を減らし, 実行時間の短縮をはかった。

(ロ) CASSCF 計算のプログラム JASON

数百軌道ベースの計算を実現するためのプログラムの拡大とベクトル化を行った。

(ハ) 原子の CI 計算のプログラム ATOMCI

遷移金属原子の大規模計算を実現するために, 協力研究員関谷雅弘(北大理)を中心に, 二電子励起 CI 計算の高速化をはかった。

(ニ) 分子の図形処理プログラム JAPIC

秦野 甯世(名大大型計算機センター)を中心に, 鳥瞰図, 流線図の表示機能を追加した。

1 b. 鉄ポルフィン錯体, 鉄フタロシアニン錯体の理論研究を協力研究員斎藤 稔などを行った。

```

/*-----
/* < FE-PORPHINE >
/*-----
/*
/* EXECUTION OF JAMOL3 ON M-680H
/*
/*      VERSION      CPU(SEC)  E-TIME(SEC)   RATIO   DISK-IO
/*      J3K6         970.46    8723.         8.99    126610
/*      J4N2         927.65    9060.         9.77    43865
/*
/* EXECUTION OF JAMOL3 ON S-810
/*
/*      VERSION      CPU(SEC)  E-TIME(SEC)   RATIO   DISK-IO
/*      J4N2 ES      1780.76    4260.         2.39     0
/*      J4N2 PIO    1790.24    1848.         1.03    24343

```

表1 鉄ポルフィン(D4h)の184軌道SCF計算のタイミングデータ。
RATIOはE-TIMEのCPUに対する比。J3K6は旧版である。

2. 研究方法・計算方法

1. および3. を参照。

3. 研究成果

3 a. プログラムの改良の成果

(イ) J A M O L

表1に示すように今回の改良はI Oに重点が置かれているため、J 3 K 6 (旧)からJ 4 N 2 (新)へのCPUの改善は約5%であるが、I O回数は3分の1に減少した。M-6 8 0 Hではジョブの多重度が8~9であるため実行時間の短縮という形で陽には表われていない。S-8

10でパラレルI O (P I O)を利用した場合、たまたまジョブ多重度が1であったため、E-TIME/CPUの比が1.03というデータが得られた。CPU時間30分に対して実行時間31分というすばらしい結果である。パラレルI O, 拡張記憶は極めて強力で、ベクトル化ハードウェアの高速化によってCPU時間が30倍短縮してもI Oは問題にならない。

(ロ) J A S O N

鉄ボルフィン錯体の2 3 2 C G T OのC A S S C F計算が約20回で収束した。active orbital 10, CSF 5 2 2 0である。繰り返し計算1回のCPU時間はS-8 10で約9分である。ベクトル化による加速は現時点で2.44倍である。

(ハ) A T O M C I

継続中。詳細は協力研究の報告を参照。

(ニ) J A P I C

J A P I C 3として完成した。分子軌道と電子密度について等高線図の他、図1のような鳥瞰図と等高線に直交する流線図を会話的に表示することができる。

3 b. 理論的研究に関する成果は協力研究の報告にゆずる。

4. 発表・出版

- 1) H. Kashiwagi, "Biomolecules-Electronic Aspects-", pp31-50 (Chikayoshi Nagata et al. eds. Japan Sci. Soc. Press, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, 1985)
- 2) Y. Watanabe, Y. Sakai and H. Kashiwagi, Chem. Phys. Letters, 120, 363 (1985)
- 3) U. Nagashima, H. Shinohara, N. Nishi and H. Tanaka, J.Chem.Phys., 84, 209 (1986)
- 4) 柏木 浩, 「スーパーコンピュータ」, pp 160-170 (有馬朗人他, 培風館, 1985)

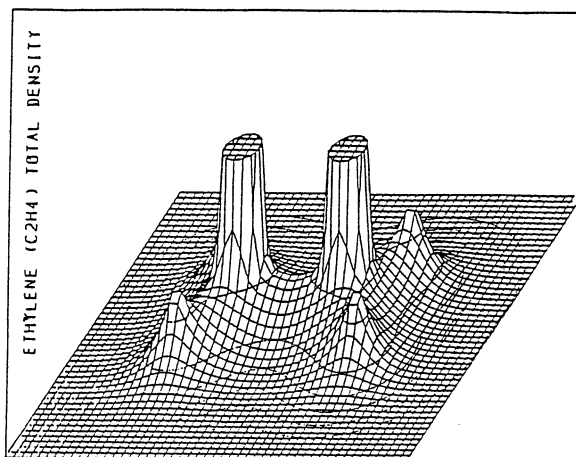


図1 J A P I C 3によるエチレンの全電子密度の鳥瞰図。

分	AB2 所内
実	8.8/0
許	17.100

イオン-分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリ-計算

Calculation of the Potential Surface and the Trajectory for Ion-Molecule Reaction

〇小谷野猪え助(分子研), 田中健一郎(分子研), 鈴木信三(分子研)

1. 研究目的・内容

ここ数年にあたり、2, 4原子系における電荷移行反応, 化学反応の振動状態依存性を、TEPSICO (しまい電子-光子-2次イオン-同時計測) 法を用いて調べている。その中で、 $(D_2 + N_2)^+$ の系に対し、 D_2^+ から N_2^+ への電荷移行反応断面積が、 D_2 の振動量子数の関数として、振動することが実験的に見出された。今回、 $H_2^+ + N_2$, $HD^+ + N_2$ の系についても同様の依存性があるかどうかを調べる目的で実験を行い、Franck-Condon 因子と Rapp & Francis 理論によって求められた計算値との比較検討を行った。

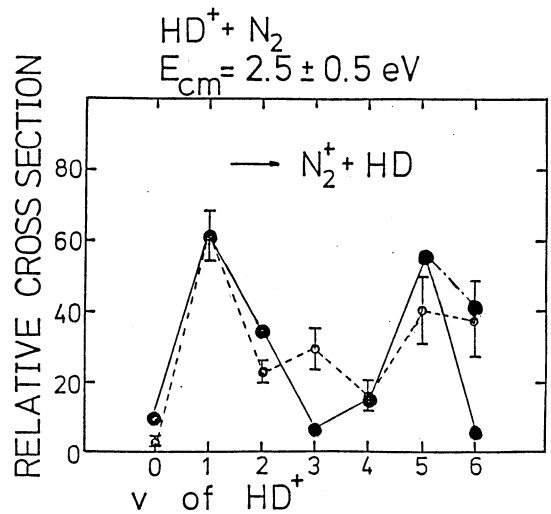
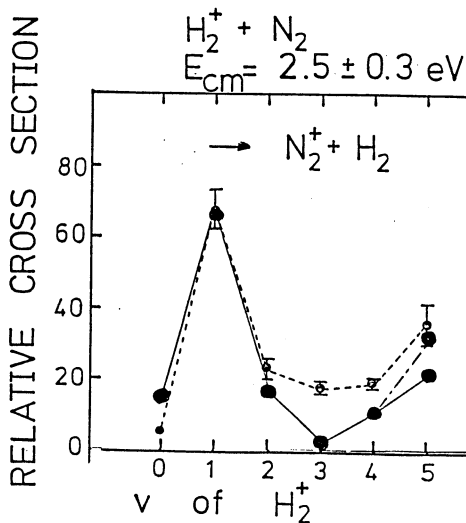
2. 研究方法・計算方法

(実験方法)

既報のイオンビーム・衝突室法による TEPSICO 法を用いて行った。 $H_2^+ + N_2$ については、衝突エネルギーが重心系で 2.5 eV, 6.0 eV, 9.0 eV の各々について、振動準位を 0 から 5 まで選別した。 $HD^+ + N_2$ についても、同じ衝突エネルギーの値を用い、振動準位を 0 から 6 まで選別した。

(計算方法)

Franck-Condon 因子と Rapp & Francis 理論の組み合わせによる電荷移行反応断面積の計算は、以前に開発されたプログラムをそのまま用いて行っている。但し今回は、電荷移行の結果でまた N_2^+ の電子状態として、X 状態だけでなく、A 状態についても考慮し、電荷移行反応断面積がどう変化するのかについても検討した。



3. 研究成果

図1に $H_2^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + H_2$, $HD^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + HD$ の衝突エネルギー-質量中心系で 2.5×10^4 の場合の結果を示す。点線で結ばれているのが実測定、実線で結ばれているのが、 $N_2^+(A)$ のみ考えた場合の計算値、一点鎖線で結ばれているのが、 $N_2^+(A)$ まで考えた場合の計算値である。図からわかるように、それぞれの電荷移行反応断面積の振動準位依存性は、 $D_2^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + D_2$ の場合に見られたような、振動量子数についての振動は示さなかった。しかし、計算結果との一致は、 $H_2^+ + N_2$, $HD^+ + N_2$ の場合にも、 $v=3$ の所を除いて、ほぼ良い。特に高い振動量子数において、(例えは $HD^+ + N_2$ の場合、 $v=6$) 計算結果はかなり改善されている。

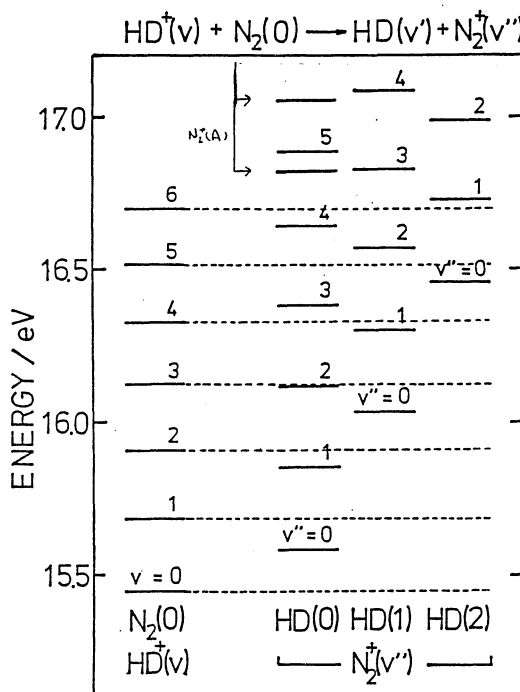
図2に、 $HD^+(v) + N_2 \rightarrow N_2^+ + HD$ の場合のエネルギー準位図を示す。図も

見ると、 $N_2^+(A)$ 状態は、始原系 $HD^+(v=6) + N_2$ の状態に近い。このため、反応断面積に対する影響が大きくなっていると思われる。

以上の事から、 $HD^+ + N_2$, $H_2^+ + N_2$ の電荷移行反応断面積は、Franck-Condon因子と Rapp & Francis 理論で説明のつく系、すなわち、遠方での電荷の移動が支配的であると考えられる。

4. 発表・出版

鈴木、小谷野 日本化学会春季年会、61年4月(京都)



分 実 許	AC6	所内
	HB0	71FIL
	4/63	
	6/7	
	17/00	
	380	

液体と非晶体の構造

The Structure of Liquid and Amorphous Solid

宇田川康夫，田路和幸（分子研），伊田隆，水嶋生智（分子研，豊橋技科大）

1. 研究目的，内容

液体や非晶質は結晶と異なり規則的な空間配列をとっているわけではないが，ミクロには“局所構造”，“部分構造”等と呼ばれる構造をとっており，その局所構造が物性に大きく反映する。本プロジェクトは EXAFS，X線散乱，ラマン散乱などの手段を利用して，液体や非晶質の局所構造の研究を行おうとするものである。

ここでは特に担持金属触媒の EXAFS による構造研究をとりあげる。金属や金属酸化物をシリカやアルミナ，チタニアのような表面積の大きな担体に高分散に担持させた金属担持触媒は工業的に広く利用されている。しかし同一の組成の触媒であってもその触媒活性，選択性は触媒調製法に大きく依存することは良く知られており，それは非晶質である金属担持触媒の微視的構造の違いに起因する。本研究は触媒調製法と触媒構造との関連を明らかにし，ひいては触媒調製法に指針を与えることを目的としている。

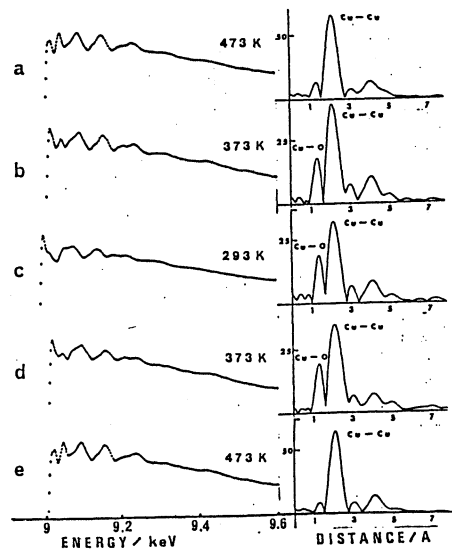
2. 研究方法，計算方法

EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE) は各元素の特性吸収端の高エネルギー側数十 - 数百 eV の領域に見られる振動構造であり，その解析により周期構造を持たない非晶質の構造を決定することができる。そのスペクトルの解析には右に示すようなプロセスにより平均化操作，フーリエ変換，フーリエ逆変換，最小自乗法によるカーブフィッティング等が必要であり，そのために大型計算機を必要とする。

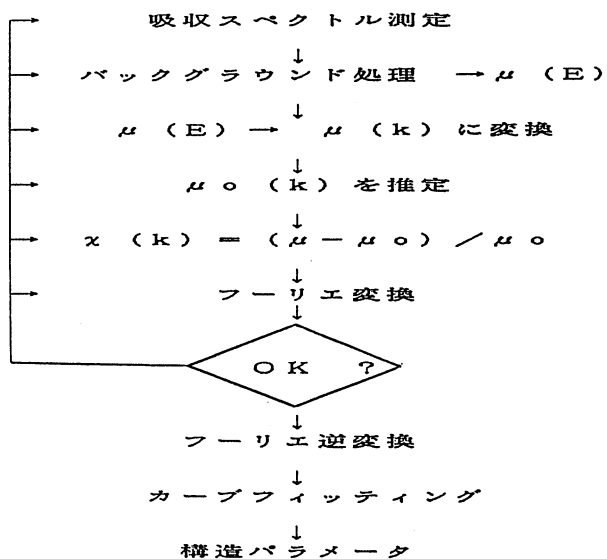
3. 研究成果

一例として Cu/Zn 触媒をあげる。この Cu/ZnO 触媒は水素と CO からのアルコール合成に実用されているが，その構造，特に Cu と Zn との関係にはいろいろな仮説はあるものの，不明である。

この触媒の EXAFS スペクトルは右図に示すようにリバーシブルな温度変化



をする。このスペクトルの解析から常温ではこの触媒中で Cu 原子は金属粒子として存在するが、触媒として使用される温度では構造変化を起し、酸素原子とも結合していることが結論された。詳細は文献 1) を参照されたい。



EXAFS スペクトル の解析手順

4. 発表文献

1. K. Tohji, Y. Udagawa, T. Mizushima, and A. Ueno, J. Phys. Chem. 89, 5671 (1985).
2. K. Ozutsumi, T. Yamaguchi, H. Ohtaki, K. Tohji, and Y. Udagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn, 58, 2786 (1985)
3. Y. Udagawa and K. Tohji, J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 205 (1985).

分 AC7 所内
 実 11.7.07
 許 20.5.20

気相における化学反応素過程の研究
 Study of Elementary Chemical Reaction
 in Gas Phase.

・花崎 一郎, 西 信之, 西山岩男, 篠原 久典, 馬場 正昭
 関 金一, 中垣 良一, 渡辺 猛 (分子研)

A. アセトン・アセトアルデヒドのメチル C-H 伸縮高次倍音における分裂.

1. 研究目的・内容

我々は、気相においてアセトン及びアセトアルデヒドのメチル C-H 伸縮高次倍音の吸収スペクトルを FT-IR を用いて $\Delta\nu = 1/\lambda$ の領域において観測した。Birge-Sponer 相関による解析から高次倍音の低波数成分が面外 C-H 結合に対応することがわかった。そこでこの面外 C-H 結合の同定の確認及び面内・面外への分裂を与える原因となる分子間相互作用について調べるために、ab initio 計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

アセトアルデヒドとアセトンについて、ab initio, SCF 計算を 6-31G 基底を用いて行った。面内及び面外の C-H 結合の伸縮振動に対するポテンシャル曲線を計算により求めた。geometry optimization (結合距離と結合角は、平衡構造についてメチル基が C_{2v} 対称性を持つことを仮定して行った。他の geometry を固定して C-H 結合のうち一つだけを伸縮することによりポテンシャル曲線を計算した。

3. 研究成果

実験的にメチル C-H 伸縮振動に対する Morse 型ポテンシャルを決定することができた。これは SCF 計算により得られたポテンシャル曲線とよく一致している(図1)。解析の結果、高次倍音の低波数成分が面外 C-H 結合によるものであることが確実になり、また C-H 間の相互作用をとりわけ高次倍音から、基音に至るまで local mode モデルがよく成立していることがわかった。

さらにメチル基と分子の残りの部分との間の group overlap population (ρ) を求め、この ρ の変化がポテンシャルエネルギー変化に対応することが示された。詳しい解析を行なうと、C-C 結合に対して axial 型相互作用は γ_{CH} の増加に伴って面内がより大きく不安定化し、また π 型(超共役)相互作用は、面外 C-H のみを安定化していることがわかり、これらが分裂の原因となつていることが明らかにされた。

4. 発表・出版実績又は予定

- ・花崎・馬場・長嶋 J. Phys. Chem. 1985, vol. 89, 5637
- ・花崎・馬場・長嶋 分子構造総合討論会, 60年9月東京
 カルボニル化合物の δ_s ($\pi\pi^*$) 状態についても計算を行った。
- ・馬場・長嶋・花崎 J. Chem. Phys. 1985, vol. 83, 221P & 2514

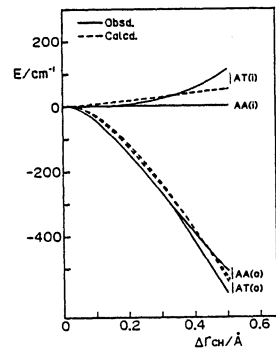


Figure 1. Experimental and calculated potential energies for methyl C-H stretching. Relative energies are shown by taking the in-plane stretching potential of acetaldehyde as a reference. Solid and broken curves denote experimental and calculated energies, respectively. AT, AA, i, and o denote acetone, acetaldehyde, in-plane, and out-of-plane, respectively.

B. H_2O^+ 及び NH_4^+ イオンを包接する H_2O クラスタの安定性に関する

Monte Carlo 計算

1. 研究目的・内容

超音速) スル分子線-質量分析法によれば、 H_2O クラスタは特有の "Magic Number" と呼ばれる安定なクラスターを生産することが知られている。これらのクラスターは $(\text{H}_2\text{O})_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ 及び $(\text{H}_2\text{O})_{20} \cdot \text{NH}_4^+$ である。今回の計算は、これらのクラスターイオンの安定性と構造についての情報を得るために行われた。

2. 研究方法・計算方法

Monte Carlo 計算は通常の Metropolis *et. al.* (J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953)) の方法に従った。 $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ の相互作用ポテンシャルは、それぞれ Matsuoka - Clementi - Yoshimine (MCY: J. Chem. Phys. 64, 1351 (1976)), Buffey - Brown (Chem. Phys. Lett. 109, 59 (1984)) 及び Böhm - McDonald [J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80, 887 (1984)] *ab initio* ポテンシャルを用いた。

3. 研究成果

H_2O 分子を 20 数個も含むクラスターの Monte Carlo 計算自身、初めての試みである。主な結果は、① Magic Number クラスタは、中心に H_2O^+ または NH_4^+ イオンを包接する clathrate 構造を形成する。② 20 個の H_2O 分子からなる clathrate 構造は他のクラスターと比較して安定である。③ clathrate 構造中いくつかの五員環 (水及び氷で重要な構造) の存在が確かめられた。

4. 発表または出版実績又は予定

- ・篠原・西 第 52 春青年会 60 年 4 月 京都
- ・篠原・長嶋・田中・西 J. Chem. Phys. 1985, vol. 83, 4183
- ・長嶋・篠原・西・田中 J. Chem. Phys. 1986, vol. 84, 209

C. CH_3CN と H_2O の混合クラスターの安定性に関する *ab initio* 計算

1. 研究目的・内容

液体流分子線化-質量分析法から、アセトニトリル-水混合系 (モル比 15:1) では水分子が鎖状の会合体をつくり、そのまわりにアセトニトリル分子が配位した構造が存在している可能性が示された。今回の計算は、いくつかの水-アセトニトリル混合クラスターの安定化エネルギーの情報を得るために行われた。

2. 研究方法・計算方法

SCF-MO 計算は、STO-3G 基底関数系を用いて行ない、構造最適化の後の全エネルギー差から、それぞれのクラスターの安定化エネルギーを算出した。

3. 研究成果

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HOH}$ の安定化エネルギーは 3 kcal/mol と $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$ の $-5 \sim 6 \text{ kcal/mol}$ に比べて小さいことがわかった。またアセトニトリル分子を 2 個配位した水分子 $(\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H})_2\text{O}$ の孤立電子対に水分子が水素結合した場合、 $-8 \sim 9 \text{ kcal/mol}$ の安定化が起こるが、アセトニトリルのメチル基の H が配位した場合は、安定化は -5 kcal/mol にとどまることが確認された。

4. 発表または出版実績又は予定

- ・山本・篠原・西 分子構造総合討論会 60 年 9 月 東京
- ・西・山本・篠原・長嶋・興山 Chem. Phys. Lett. 1985, vol. 122, 599

分	AD4所内
	HB571FIL
実	23,204
許	63,219
	24,700
	24,600

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹, 高塚和夫, 大嶋明彦, 中島慶祐* (分子研, *受託大学院生, 九大)

1. 研究目的・内容

励起分子の関与する動的過程, 原子分子過程における非断熱遷移, 化学反応素過程の衝突論的研究等, 分子の動的諸過程の理論的研究と行い各種過程のメカニズムの解明と遷移確率や断面積等の諸量の評価を行うことを目的とする。

2. 研究方法・計算手法

(1) 高励起分子の動的過程

超励起状態の関与する動的過程を多チャンネル量子干渉理論を用いて研究する。重要な物理量は電子相関に基づく電子結合とリードベルグ状態の遷移を支配する断熱的電子干渉である。水素分子の最低のπ電子励起状態に関する電子結合とリードベルグ状態の量子干渉は既に求まっている。昨年、これらを用いてH₂⁺の解離性再結合過程の計算を行った。今回はHD⁺, D₂⁺に関する同過程の計算を行い、同位体効果を調べた。プログラムはすべて我々自身で作成したものである。

(2) 化学反応素過程の研究

Dynamical Characteristic Function (DCF) と名付けた一種の量子力学的分布関数を用いて反応動力学を調べる。振動型波束からDCFを作り、それを古典軌道を用いて位相空間の中で半古典的に伝播させ、直接反応確率を求める理論的方法を開発した。この理論では全反応素及び反応生成素のハミルトニアンによって決まる各種の古典軌道と考えるの中心を持つ波束を取扱う。古典軌道の計算にはBartusch-Stoerの積分スキームを用いる。他のプログラムはすべて我々自身で作成したものである。

反応素過程のモラフの研究は原子移行反応を超球座標を用いて調べる事である。IOS近似の枠内で共線系反応に対する超球座標をうまく用いる事により、反応素と生成素を接合する方法を一義的に定義できると同時に反応機構をよりよく理解する事が出来る様になる事を示した。これにより、3次元反応の近似的取扱いが容易になり、そのメカニズムの理解が進む。プログラムはすべて我々自身で作成している。

3. 研究成果

(1) HD⁺, D₂⁺の解離性再結合過程の研究

HD⁺(v_i) + e → HD⁺(v_f) + e, H+D及びD₂⁺(v_i) + e → D₂⁺(v_f) + e, D+D の過程を多チャンネル量子干渉理論を用いて評価した。1例として、v_i = 3の場合の解離性再結合過程の断面積のエネルギー依存性を図1に示す。顕著な同位体効果が見られる。現在、これらについての解析を進めている。

(2) 化学反応素過程の研究
半古典的位相空間論を

$O(^3P) + H_2(v=0) \rightarrow OH + H$ の
共線系反応に手始めとして
応用した。全反応確率に対
する予備的結果を図2に示
す。実線が量子力学的に厳
密な結果、破線は通常の古
典軌道法の結果、×印が我
々の結果である。

超球座標法とIOS近似の合併による3次元反応の
近似的取扱いをもちきめている。 $He + H_2^+ \rightarrow HeH^+ + H$,
 $F + H_2 \rightarrow FH + H$, $F + HCl \rightarrow FH + Cl$ の解析を行
い、反応機構の定性的解釈を行った。前二者につ
いては通常のIOS近似による定量的結果をうまく説明す
る事がわかった。特に、原子と2原子分子の相対的
配向角度を固定して超球半径の関数としてのポテ
ンシャルエネルギー曲線を描く事により、反応機構
がよりよく理解できる事がわかった。 HeH_2^+ 系の
 $\gamma = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ の場合のポテンシャル図を図3
に示す。共鳴が起りうる事、反応物の振動励起が重
重な事、 $\gamma = 90^\circ$ では
初期振動状態が

$v_i \leq 5$ の反応はほと
んど起らない事など
がよくわかる。*)

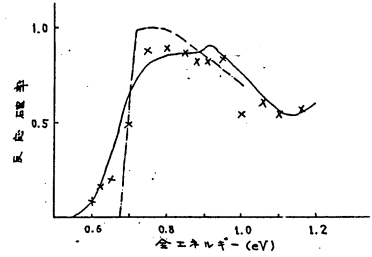
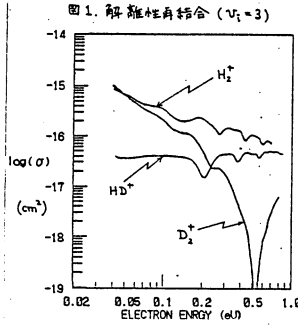
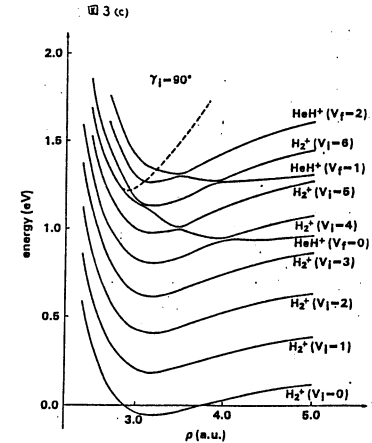
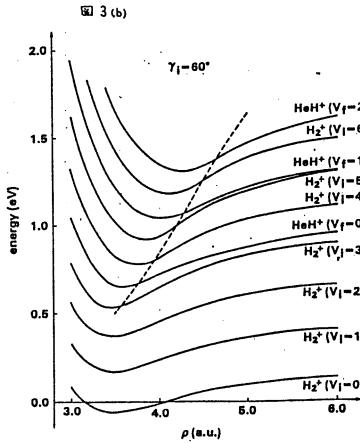
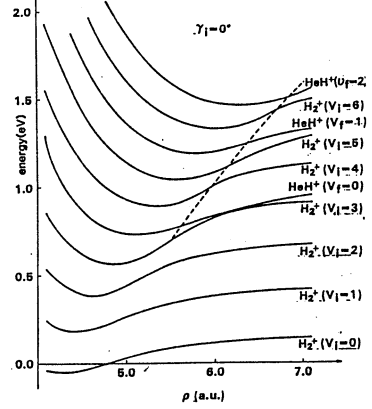


図2 $O(^3P) + H_2(v_1=0) \rightarrow OH + H$

図3 (a) $He + H_2^+ \rightarrow HeH^+ + H$



4. 発表・出版予定

- 1) H. Takagi and H. Nakamura : J. Chem. Phys. 84, 2431 (1986).
- 2) K. Takatsuoka and H. Nakamura : J. Chem. Phys. 82, 2573 (1985), 83, 3491 (1985).
- 3) H. Nakamura, A. Ohsaki and H. Baer, J. Phys. Chem. に投稿予定

	AD6	PT4
分	HC5	71414
実	15	83
許	25	957
	15	200
	25	840

コープ転移反応の理論的研究

Theoretical Study of the Cope Rearrangement

Weston Thatcher Borden (Department of Chemistry, University of Washington)

1. This research had as its goals the location of the transition state for the boat Cope rearrangement, comparison of the enthalpy and entropy of this transition state with that of the chair transition state, and exploration of the potential surface connecting bicyclo[2.2.0]hexane with the boat transition state.
2. The calculations were performed using the SCF, TCSCF, and CI programs contained in IMSPAC and MELD.
3. Previous research had shown that SCF calculations led to a geometry for the chair transition state that was quite similar to the geometry obtained when electron correlation was included. Therefore, the boat transition state was located at the SCF level, and vibrational analyses were performed on both transition states. In agreement with experiment, the entropy of the boat was found to be larger than that of the chair; but the calculated difference was considerably smaller than that measured experimentally. Both transition states were partially reoptimized at the CI level, but the computed entropy difference was still too small. Nevertheless, the calculated energy difference between the two transition states was in good agreement with the experimental difference between their free energies.

Calculations were also begun to locate the transition state for the orbital symmetry forbidden cleavage of bicyclo[2.2.0]hexane to 1,5-hexadiene via a boat geometry. These calculations are being continued at the University of Washington; and, when complete, the results will be submitted for publication along with the results on the boat Cope rearrangement.

分	AD7 研内
実	HC3 アイドル
計	8.44 /
	11.4000
	9.120

光化学反応および光電気化学反応の研究

Studies on Photochemistry and Photoelectrochemistry

○吉原経太郎 (分子研)、中島信昭 (分子研)、住谷 寛 (分子研)

橋本和仁 (分子研)、Hrvoje Petek (分子研)

I. 光化学反応の研究

1. 研究目的・内容

励起分子の無輻射遷移過程は、分子の動的挙動を研究する上で重要であり、これまで実験的・理論的な数多くの研究がなされてきた。しかしながら、いまだ不明な点が多々ある。

ベンゼンは最も基本的な分子の一つであり、特にその最低励起一重項状態において、ある特定の過剰振動エネルギーより高エネルギーにある振動帯を励起すると図1にみりように無輻射遷移速度が著しく速くなる(第三チャンネル)。この現象は光化学反応との関連で非常に興味深い現象であり、我々はピコ秒波長可変レーザーを開発して、この原因の追求をしてきた。その結果、図2のような反応中間体Xを含むモデルを提案している。このような実験結果の解釈およびモデルの正当性の評価のために、ベンゼンの ${}^1B_{2u}$ の平衡位置周辺でのポテンシャル面の様子、特にSurface crossingの有無について大規模計算を行なっている。また中間体Xの最も可能な構造であるプレフルベン(図3参照)についての構造最適化および、ベンゼンの ${}^1B_{2u}$ との相関を調べた。

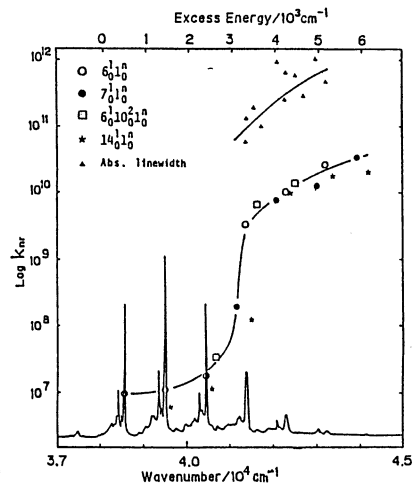


図1. 過剰振動エネルギー対 k_{nr}

2. 研究方法・計算方法

STO-3Gを基底関数として用いたCASSCF法により計算を行なった。170次元のCIを実施した。

3. 結果

図3にベンゼンの基底状態、 ${}^1B_{2u}$ 、 ${}^1B_{1u}$ およびプレフルベンの最適化された構造とそのエネルギーを示す。特徴的なことは、ベンゼンの最低励起一重項状態 ${}^1B_{2u}$ とプレフルベンのエネルギー位置がほぼ等しいところ

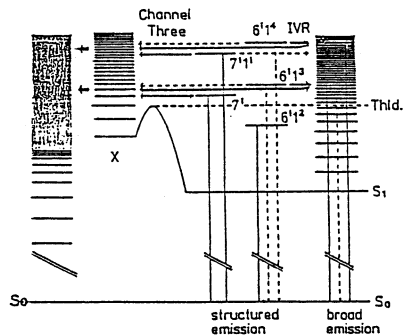


図2. 第三チャンネルのモデル

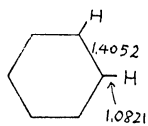
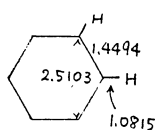
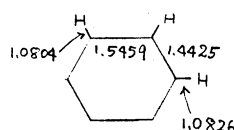


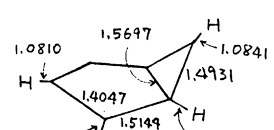
図3. A_{1g}



B_{2u} (4.89 eV)



B_{1u} (7.49 eV)



プレフルベン (4.90 eV)

にあることである。

次にベンゼンの第一励起状態の decay path を考える。
 考えられる経路として① $B_{2u} \rightarrow B_{1u}$, ② $B_{2u} \rightarrow$ プレフルベン,
 ③ $B_{2u} \rightarrow A_{1g} \rightarrow$ プレフルベンがある。まず①については、
 ベンゼンの C-C 結合距離方向のポテンシャル面で見ると図4に
 みるように、第二励起状態である B_{1u} の極小点が非常に下
 がって来てあり、 $B_{2u} \rightarrow B_{1u}$ の経路で減衰すること
 も考えられる。②の場合は、ベンゼンの第一励起状態である
 B_{2u} は分子軸に垂直な面に対し、 A'' の対称性をもち、
 これはプレフルベンの対称性 A'' と同一である。したがって、
 ベンゼン環の Disrotatory を変形に対して約 $0.8 eV$ の活性化
 エネルギーをもってスムーズにプレフルベンに移行できること
 が分かった(図5)。この活性化エネルギーの山は、さらに
 多くの CI を加えることにより、低下することが期待される。

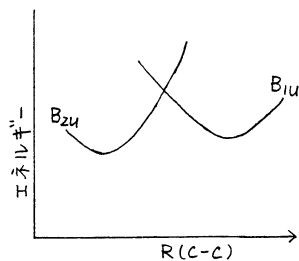


図4.

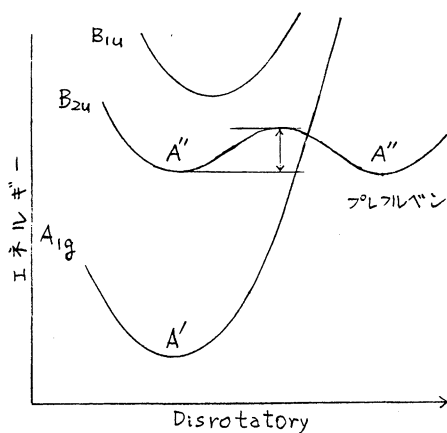


図5.

今後、さらに詳細な実験的・理論的検討を加え、
 第一励起状態のベンゼンの decay path を明らかに
 する予定である。

II. 光電気化学の研究

III. 表面分子の動力学的研究

以上 II, III は主に Run-off による論文作成を
 行なった。

4. 報告

1. M. Sumitani, D. V. O'Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa and K. Yoshihara, Chem. Phys., 93, 359 (1985).
2. D. V. O'Connor, M. Sumitani, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa and K. Yoshihara, Chem. Phys., 93, 373 (1985).
3. T. Sakata and K. Hashimoto, Nouv. J. Chim., in press.

分	ADP	所	為
	HCP	ア	イ
実	6.254		
許	1.130		
	6.240		
	6.240		

分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究

Photophysics of Molecular Assemblies and Biological Systems

○ 山崎 巖, 玉井尚登, 山中孝弥, 山崎トモ子 (分子研機器センター)

1. 研究目的・内容

機能性分子集合体としての層状組織体—液晶, 二分子膜, Langmuir-Blodgett膜, あるいは超分子としての生体系など—に関する電子エネルギー移動, 電子移動などの光化学初期過程を集合体の構造との関連において明らかにし, 新しい機能性分子集合体の設計指針を与える事を目的とする。本年度はまず, 蛍光寿命を数psまで精確に求めるための新しいデコンボリューションの方法としてDFC(Delta-Function Convolution)法を開発した。さらに, 二分子膜上における色素間の励起エネルギー移動において, フラクトル構造が重要な役割を果たしていること, また芳香族分子を含むLangmuir-Blodgett多層膜ではこの構造特有の電子移動消光や新しい集合体が形成されることを明らかにした。また光合成系IおよびIIにおけるエネルギー移動をピコ秒時間スケールで実験的に追跡し, モデル機構との比較検討を行なった。

2. 研究方法・計算方法

蛍光寿命は, シンクロナス励起モード同期色素レーザーを光源とする時間相関単一光子計数法を用いて測定した。試料の蛍光減衰曲線 D_s は, システムの応答関数 $E(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ と減衰関数 f_s のコンボリューション積分 $D_s = E(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) * f_s$ によって与えられる(ここで*はコンボリューションを示す)。しかしながら $E(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ は一般に正確に求めることができない。ここで参考試料の蛍光減衰曲線 $D_r = E(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) * f_r$ を用いると, D_s は次式で与えられる。

$$D_s = D_r * \tilde{f}_s \quad (1)$$

f_r を単一指数関数, f_s を多指数関数とすれば, フーリエ変換により \tilde{f}_s は次式となる。

$$\tilde{f}_s = \sum_{j=1}^k a_j / \text{ar} [s(0) + (1/\tau_r - 1/\tau_j) \exp(-t/\tau_j)] \quad (2)$$

(1), (2)式により, $E(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ を求めなくても, 参考試料の寿命 τ_r および, 試料の寿命 τ_j を求めることができる(DFC法)。この計算は, Marquardtアルゴリズムを用いた非線形最小二乗法により行なった。またピコ秒時間スケールで得られた時間分解スペクトルのスペクトル分解には, 非線形最小二乗法標準プログラムSAALSを使用した。

3. 研究成果

(1) DFC法による蛍光寿命の解析 図1にxanthioneのS₂蛍光およびpinacyanolの蛍光寿命をDFC法によって解析した例を示す。この図からわかる様に重みつき残差は一樣なばらつきを示し, カイ二乗, Durbin-Watsonテストによる検定も非常によい値を与える。従来の励起波長における応答関数 $E(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ とチャネルシフト法を組合せた方法では重みつき残差はW型ないしM型となり, DFC法により蛍光寿命の解析が非常に改善されることがわかる。この方法により, stiff-stilbeneのアセトニトリル溶液に

おいて4 psの寿命が検定の許容範囲内であった。

(2) ベシクル表面における色素分子間のエネルギー移動のフラクタル解析
 アニオン性のDHPベシクルにカチオン性のドナーおよびアクセプターを吸着させ、ドナー分子の蛍光減衰曲線を調べたところ、その振舞いはフラクタル的である事がわかった。解析により色素分子の吸着状態は、フラクタル次元が1.31である様なフラクタル構造をとっている事が明らかとなった。

(3) Langmuir-Blodgett膜における励起エネルギー移動と電子移動
 ビレニ系LB膜の時間分解スペクトルおよび寿命解析を行なったところ、通常のカンドイック型エキシマだけでなく、LB膜特有の部分会合型エキシマが存在している事がわかった。また基底状態ダイマーを時間分解スペクトルのうえではじめて明らかにした。またビレニ環の分布をコンピュータシミュレーションし、実験データとの比較検討を行なった。カルバゾール系のLB膜では、ステアリニ酸のカルボキシル基による電子移動消光が重要であることがわかった。

(4) 光合成色素系における光エネルギー伝達機構
 光合成系IおよびIIにおける光エネルギー捕集、伝達の様子を時間分解スペクトルにより実時間ごとく、成分解析を行ない、励起エネルギー移動の機構をいくつかの理論モデルをとり新しい角度から調べた。

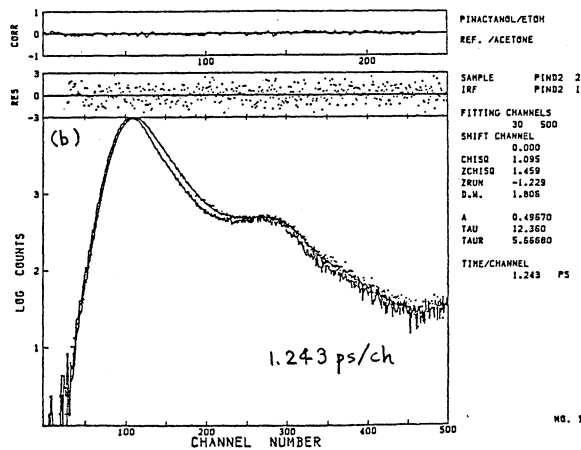
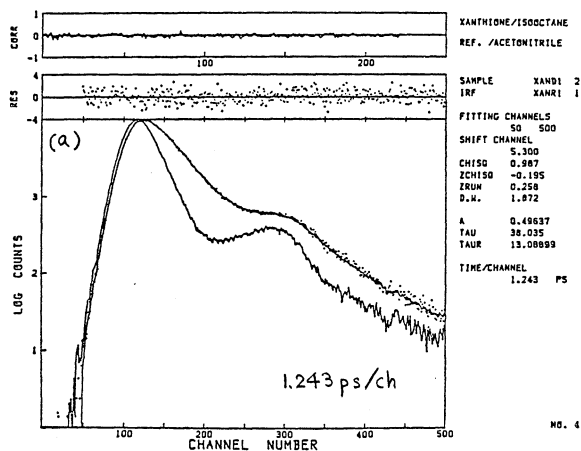


図1. DFC法による蛍光寿命の解析

(a) xanthione (i-octane溶液)の寿命を参考試料としてacetoneitrile溶液を使って解析したもの。 $\tau_s = 38 \text{ ps}$, $\tau_r = 13 \text{ ps}$. (b) pinacyanol (ethanol溶液)の寿命を参考試料としてアセトン溶液を使って解析したもの。 $\tau_s = 12 \text{ ps}$, $\tau_r = 6 \text{ ps}$

4. 発表・出版実績または予定

I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya and K. Oba, Rev. Sci. Instrum., **56**, 1187 (1985). N. Tamai, T. Yamazaki, I. Yamazaki and N. Mataga, Chem. Phys. Lett., **120**, 24 (1985). Pill-Soon Song, N. Tamai, and I. Yamazaki, Biophys. J., **49**, 645 (1986). T. Yamazaki, N. Tamai and I. Yamazaki, Chem. Phys. Lett., **124**, 326 (1986). N. Tamai, T. Yamazaki and I. Yamazaki, J. Phys. Chem. in press (1986)

分	AE	0	所内
	HB	6	7414
実 許	2	5.8	47
	7	5.8	52
	7	6.2	50
	7	6.3	80

分子の反応と構造に関する理論的研究

Theoretical study on the reactions and structures of molecules

太田 勝久 (分子研)

1. 研究目的・内容

水和気相クラスターでの電荷移動の理論的研究は、溶液中での Marcus, Jortner 等の理論と関連して興味ある対象である。特に溶液中での溶媒和層の歪みや緩和過程は、気相クラスターでは水分子の遷移に対応すると考えられ、クラスター中での反応や電子移動に対しても重要な役割を果たすと考えられる。ここでは、Ferguson等による酸素分子の負イオンから酸素分子への電子移動を水和気相クラスターで測定した実験的研究について、分子軌道法による計算を行い、主としてポテンシャルエネルギー面及び電子移動の遷移状態に対する溶媒分子の影響を電子論に主眼を置いて検討した。

2. 研究方法・計算方法

溶媒と溶質分子全体を super molecule として取り扱い、各状態と分子構造を MO法で計算する。用いた波動関数は UHF法で、3-21G + anion sp を基底関数としている。(但し水分子は、3-21G) 電子移動速度は、Fermi Golden則に基づいてその電子的部分 V_{ab} を次式で計算する。

$$V_{ab} = (1 - S_{ab}^2)^{-1} \{ \langle a | H | b \rangle - S_{ab}(\langle a | H | a \rangle + \langle b | H | b \rangle) / 2 \}.$$

ここで、 $|a\rangle$, $|b\rangle$ は電子移動の始状態及び終状態の電子波動関数であり、UHFの空間対称性が破れた解を用いている。 S_{ab} はそれらの間の重なり積分である。電子移動の速さは、 V_{ab} の二乗に比例する。また、電子移動の遷移状態は、 $|a\rangle$, $|b\rangle$ で表された diabatic state のポテンシャル面間の交差点とし、その上で V_{ab} を計算する。

3. 研究成果

今、基底状態の電子移動を考えているので、electron donorの酸素分子アニオンは二重項状態であり electron acceptorの酸素分子は三重項状態である。従って super molecule のスピン対称性としては二重項状態と四重項状態が考えられる。表1には、それぞれの状態について幾つかの開殻系波動関数でのテスト計算結果を示した。系は $(O_2 \dots H_2O \dots O_2)^-$ で C_{2v} モデル遷移状態である。表から解るようにUHFによる二重項状態のスピン対称性は悪い。また、 A' 状態が A'' 状態より若干安定である。従って以下では四重項 A' 状態について研究する。また、UHF法での V_{ab} の絶対値は大き過ぎるので溶媒分子の存在する場合、或は存在しない場合での相対変化についてのみ着目する。

図1には mono-solvated の構造を示した。括弧の中は、Mulliken population である。酸素分子は C_{2v} 対称の構造が安定となった。酸素分子アニオンについては、水素結合が二本ある構造と一本の構造とが local minimum として求まっている。両者のエネルギーは、ほぼ等しいが水分子が遷移する始状態としては水素結合一本の構造が妥当と考えられる。図2には di-solvated 構造を示した。最も安定なのは二本の水素結合を持った二つの水が存在する C_{2v} 構造である。また水分子が遷移する始状態として妥当な構造も、やはり local minimum な C_s 構造として求まっている。

図3、4、5には水分子が0、1、2個存在する場合について、酸素分子とそのアニオンの encounter complex と、電子移動の遷移状態の最適化された構造を示した。但し遷移状態については、対称な分子構造の中だけで最適化されている。図中に示したVabの値をみると、溶媒水分子の影響は、非常に小さい事が解る。図6には反応のエネルギー単位図を示した。Vab値の場合とは異なり、水分子のポテンシャル面に対する影響は極めて大きいことが解る。

4. 出版予定

未定。

Table.1

	$2A'$	$2A''$	$4A'$	$4A''$
Vab(cm^{-1})				
UHF			2062	444.4
PUHF	981.3	449.8		
ROHF			581.4	
GF	286.3			
$\langle S^2 \rangle$				
UHF	1.81	1.80	3.81	3.81
exact	0.75	0.75	3.75	3.75
$\Delta E(\text{kcal/mol})$				
UHF	0.0	0.2	0.0	0.2

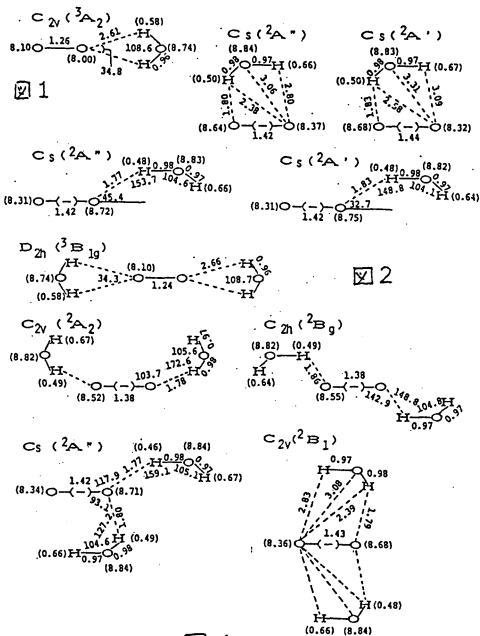


図3

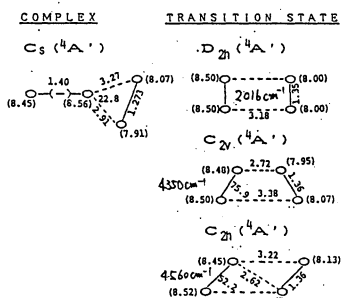


図5

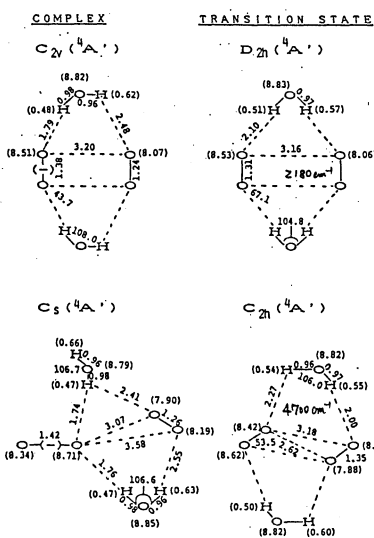


図4

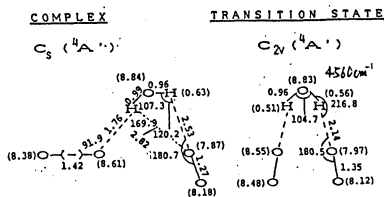
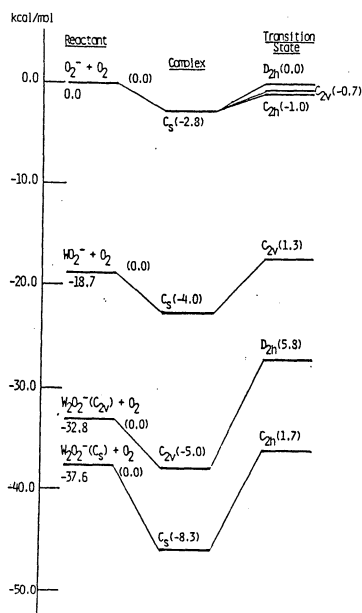


図6



命	AE6 所内
	HB8 1F1H
実	1 6 1 8 1
許	2 7 2 7 6
	4 7 3 8 0

金属の相転移に関する理論的研究

Theoretical Study of Phase Transitions in Metal

○ 那須彦一郎, 林秀光, 滝本淳一 (分子研)

1. 研究目的・内容

最近、種々な機能を有する新しい物質が次々と合成されてきており、有機超伝導、有機反強磁性、電荷密度波状態、スピン・パイエルス状態等などを示す物質が既に存在している。しかし、強磁性を示す有機物質の研究については現在あまり進展していない。本研究の目的は、遷移金属元素を含まず、炭素と水素のみからなる有機強磁性体の可能性について理論的に考察する事である。周知の如く、鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属の強磁性体は、強磁性を表現させている機構は、これ等の遷移金属原子のd電子とs電子の性質に起因する。d電子は局在性が強、為に電子間斥力が大きく、不対電子状態つまりスピンの発生しやすい。一方s電子はこのd電子と電荷移動型交換相互作用を通じて反強磁性的なスピン偏極を度け、局在d電子間の強磁性的なスピン秩序を形成する事に寄与する。

さて、有機物性のπ電子に注目すると、最近の研究によれば、このπ電子も何等かの磁氣的秩序を形成しうる程に強、電子相関を持つている事が次第に明らかになってきている。現実のπ電子系の多くが磁氣的秩序を形成していないのは、電子相関が弱、からではなく、電子格子結合等のようにπ電子の対を形成しようとするより強、いかに弱、いかに他、ならぬ。これはポリアセチレンの物性に明瞭に現れている。ポリアセチレンの励起状態には、2-マグノン束縛状態が存在し、これは電子相関が極めて強、事を示しているが、基底状態は全く反強磁性的である。更に周知の如く、炭素間の二量体化を強制的に抑制するような励起状態(ポーラロン、ソリトン)等では磁氣的秩序が形成されている。従って、不対電子があるπ電子系で結晶全体にわたる炭素の二量体化が起こり得ないような物質は何等かの磁氣的秩序を形成すると予想される。この観点からすると、最近、岩村等が合成し始めているポリディフェニルカルベン(PDPC)は極めて興味深く、本研究の目的はこの物質の磁氣的性質を理論的に解明する事である。

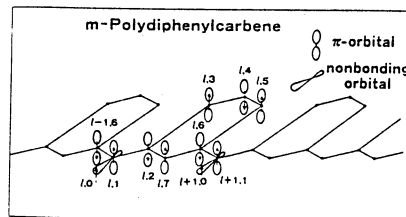
2. 研究方法・計算方法

自己無撞着法による電子状態の計算時にはRPAや変分法を用いる。

3. 研究成果

この物質は第1図にある如く、ベンゼン環が炭素により連結されて一次元鎖を作っているものである。ベンゼン環は6個のπ電子を持ち、一方、橋わたりにある炭素は1個のπ電子と1個の非結合電子を持っている。(第1図で、*l*は単位胞の番号で、*m*=0~7は

第1図



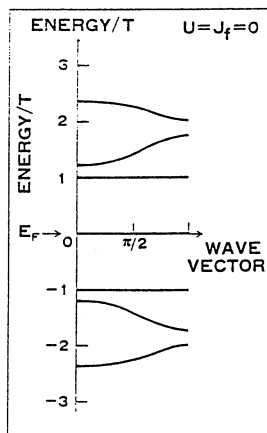
単位胞の中の電子の軌道の番号、 $m=0$ は非結合軌道、 $m=1$ は π 軌道、全ての π 電子は炭素のネットワーク上を通り、一方非結合電子は局在している。 π 電子間には電子相関による反強磁性的な相互作用が働いており、一方、非結合電子と π 電子とは橋かけをしていて炭素原子の所で、軌道交換相互作用による強磁性的な相互作用が働く。従って橋かけをしていて炭素上にスピンの生まれる傾向にあり、これが周期的に配列すれば全体は強磁性的な性質を示す。

以上の事を理論的に解明する為に我々は次のような周期的近接・ハバード・モデルを用いる。

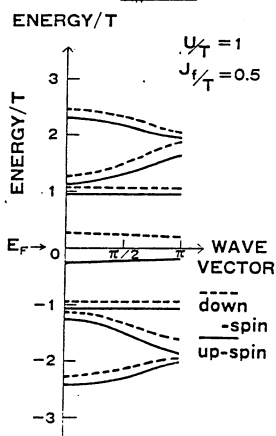
$$H = -T \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \left[\sum_{m=1}^6 a_{\alpha, m+1, \sigma}^{\dagger} a_{\alpha, m, \sigma} + a_{\alpha, 2\sigma}^{\dagger} a_{\alpha, 2\sigma} + a_{\alpha, 1, 1, \sigma}^{\dagger} a_{\alpha, 6, \sigma} \right] + h.c. \\ + U \sum_{\alpha} \sum_{m=1}^7 n_{2\sigma\alpha} n_{0\sigma\alpha} - J_T \sum_{\alpha} \left[\sum_{\sigma} s_{2\sigma}^z s_{0\sigma}^z + (s_{\sigma 0}^+ s_{2\sigma}^+ + s_{\sigma 0}^- s_{2\sigma}^-) / 2 \right].$$

T は π 軌道間の共鳴積分、 $a_{\alpha, m, \sigma}^{\dagger}$ は α 番目の単位胞中の m 番目の軌道で、スピン $\sigma=(\alpha, \beta)$ をもつ電子の生成演算子。 U は π 軌道内斥力、 J_T は軌道交換積分、 $n_{2\sigma\alpha} \equiv a_{\alpha, 2\sigma}^{\dagger} a_{\alpha, 2\sigma}$ 、 $s_{2\sigma}^{\pm}$ はパウリのスピン演算子である。まず、 $U=J_T=0$ として、一電子帯を計算すると第2図のように7本のバンドが求まるが下から4番目は局在状態となっている。従って、この状態が全て上向きスピンの占有される強磁性状態と、上向きと下向きが半分ずつとなる反磁性状態とは縮退する結果となる。

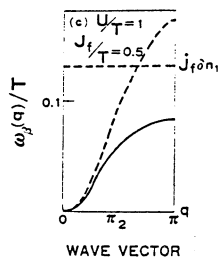
第2図



第3図



第4図



次に、 U と J_T が有限の場合を平均場近似で考えると(第3図)、Fermi面上の縮退は上向き強磁性状態が安定化する事がわかる。一方、この状態のマグノンのエネルギー($\omega_s(q)$)もRPAで求める事ができる(第4図)、これによると遷移金属の場合よりもかなり大きな実効的交換エネルギーを有する事がわかり、この強磁性はこれまでにない特異な性質を示す事が期待される。

4. 発表・出版実績

K. Nasu; Periodic Kondo-Hubbard model for a quasi-one-dimensional organic ferromagnet *m*-polydiplhenylcarbene, *Phys. Rev. B* **33**, 330 (1986).

企	A E 8 4 4	研 研
	H B 9 7 4	研 研
実	2 6 0 7 4	
許	2 8 9 0 1	
	2 2 8 3 8	
		0

溶液内化学反応の動力学

Chemical Reaction Dynamics in Solution

○大峰 巖, 笹井理生, 田中秀樹 (分子研)

このプロジェクトでは次の様な各項目について研究が行なわれた。

- (1) 溶液内光異性化過程の理論
- (2) 非電解質水溶液に関する理論
- (3) 水の振動に関する理論

以下に各々の内容について述べる。

(1) 溶液内光異性化過程の理論

目的 光化学反応に及ぼす溶液の影響を調べた。本研究では特にπ共役分子の光異性化過程を扱う。この過程では次の様な幾つかのKey Pointがある。

(1) 光吸収スペクトルの様相, (2) 電子的励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー面とその面上でのトラジェクトリー (分子の動的挙動), (3) 励起状態から基底状態への非断熱的遷移の過程。これらの全てに溶液の電子的及び動力学的効果があるがここでは(2)の分子の動的挙動の部分に関する溶液効果, 即ち溶液内励起分子のエネルギー散逸の過程を調べた。光によって電子的励起状態に上ったエタレンがエネルギーポテンシャル面上を運動することにより、分子内振動エネルギーを得るが、それが溶液分子に散逸する過程を調べた。ここでは溶液分子としてエタレンの極端な例、アルゴンと水を取り上げた。アルゴンはAr-Arの相互作用が小さく(〜0.2 kcal/mole)、一方水では大きい(〜6 kcal/mole・bond)。水は3原子分子であり、内部振動自由度及び全体回転の自由度をもつ。さらに後に見るような非常に大きな「水の振動」をもつ。これはアルゴンよりスケールが大きい。これらの違いによってこのエタレンの溶液中ではエネルギーの散逸の仕方が全く異なる。

手法 半経験的量子力学法と分子動力学法(MD)を組合せる。励起分子(エタレン)の動的挙動はMINDO3法により量子力学計算により、各時刻のエネルギーとエネルギー勾配を求めることによって記述した。この励起分子と溶液分子との相互作用は $E = 0.2 \text{ kcal/mole}$ としたレナード・ジョーンズ型、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ はラマン達によるCentral Force Modelを多少変更したものをを用いた。 H_2O の内部自由度もこのモデルによって記述する。

結果 (a) エネルギー散逸 エタレンのエネルギーが図1に示してある。アルゴン中ではエネルギーがゆっくり失われており、水中では最初の0.1 psecで急激な減衰があり、その後緩やかに下がっていく。1 psecの間にアルゴン中では7 kcal/mole、水中では23 kcal/mole程度のエネルギー散逸がある。エタレンの励起状態ではC=Cが90°捻じた型がエネルギーが最も低く、C=Cの強い運動が異性化の主モードであり、これはアルゴン中では、ゆっくり減衰するが、水中ではOverdamped motionとなり0°→90°で完全に失われている。一方、光励起(Franck-Condon Transition)によってC=Cの伸縮運動も強く励起されるが、この方はゆっくりと失われている。

(b) 衝突回数 このアルゴンと水との違いは如何に生ずるのであるらうか。その1つの原

図1)でエケレンと溶媒の衝突回数に於ける違いがあげられる。表1には衝突した時のエケレン-溶媒間のポテンシャルエネルギー $V_{\text{eth-solv}}$ がある値 V_{eim} を超える衝突の回数(最初の1psの間)を示してある。全体として水中での衝突回数はアルゴン中よりも約3倍多い。ある時間 T に決われるエケレンのエネルギーは $W(t) = \int_0^t f(t) v(t) dt$ である。ここで f はエケレンと溶媒分子の間に働く力、 v はエケレンの各原子の速度である。従って衝突エネルギーが大きいほど(即ち f が大きいほど)エネルギーの失却は大きい。表1の衝突回数の違いは溶媒分子同士の相互作用の大きさが水で 6 kcal/mole であるのにアルゴンでは 0.5 kcal/mole 程度)がないことに起因している。即ち、衝突される一つの溶媒分子を他の溶媒分子がささえる力 (restoring force) が水で大きいためであり、例えば Ar-Ar 同士の相互作用の大きさを 10 kcal/mole とすると V_{eim} の大きい衝突回数が急激に増加し、1ps で決われるエケレンのエネルギーは 2 kcal/mole となりこれは水と同程度である。

(c) フーリエ成分 エケレンに働く力 $f(t)$ のフーリエ成分の絶対値の二乗 $\frac{1}{2} \langle |f(w)|^2 \rangle$ が図2Aに示してある。またエケレンの各原子の運動速度のそれ $v_2(w) = \sum |v(w)|^2$ を2bに、エネルギーの失却分 $W(w) = \int f(w) \hat{v}(-w)$ を2Cに示してある。ここで $\hat{v}(w) = \int_0^T f(t) dt$ ($T=1 \text{ ps}$) であり、 $v(w)$ も同様である。また $W(w=1 \text{ ps}) = \int dw W(w)$ となる。図2Aに於いて力の成分は k に対しては低い w で大きく、高い周波数に対してはアルゴンの10倍程度の大きさをもち、図2bの scram 付近のピークは水で消えており、これは $C-C$ の揺れ運動と関係しており水の中では overdamp している為である。水ではエネルギー散逸はこの周りで大きく、また $w=0$ でも非常に大きくなっている。

(d) 多重散乱について ある特定の1つのArがエケレンに強くぶつかる時の例を図3に示してある。このArはあまり大きなエネルギーをエケレンから受けとらないが、エケレンの方では全体の回転(と並進運動)が強く励起されている。即ちこの衝突によってエケレンの内部振動エネルギー (6.5 kcal/mole) が 1 kcal 程度 Ar に流れただけで残りはエケレンの全体運動に変換されたのである。この全体運動は $0.1 \sim 0.2 \text{ ps}$ の速さで失却される (cf. 回転と並進の diffusion)。この様に溶媒内でのエネルギー散逸には同時に多くの溶媒分子との衝突が係わっており、この過程を今までよく用いられていたガス相的(但し衝突頻度が溶媒では多い)なIBC (Isolated Binary Collision) モデルなどでは記述はできない。

(e) 分子間相互作用の様相 基底状態のエケレンが溶媒から受ける力の成分 $F(w)$ を図4に示してある。水中の方がアルゴン中よりも $10 \sim 100$ 倍も大きい。また一つの水が他の全ての H_2O から受ける力の $F(w)$ は Ar-Ar に比べて異常に大きい。実際、水のみをMDを行ってその力の振動をみると非常に大きい。これは $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ の相互作用が強くかつ短距離力であり、水の四面体構造とも強く関係している。

結論 溶媒内での励起分子の失却は、今までのモデルによって予想されていたものよりもずっと速い。これには(1)溶媒分子同士の相互作用、(2)多重散乱、(3)初期 (0.1 ps 以下) の早い失却はここでは述べなかったがエケレンの周りに溶媒分子がすぐにいる為でありこれはガス相には異なる。

Table 1. Collision Number for ethylene in the solvent
in 1 psec^{a,b}

Solvent	H ₂ O	Ar	Ar($\epsilon_{Ar-Ar}=10$ kcal/mole)
V_{11m} (kcal/mole)			
0.0	192.8	63.9	221.9
1.0	57.6	15.9	178.8
2.0	16.4	5.0	59.3
3.0	4.7	2.2	41.6
4.0	1.6	0.5	13.0
5.0	0.45	0.47	6.1

^a Collision number for $V_{ethy-solv} > V_{11m}$
^b Averaged over about 30 trajectories

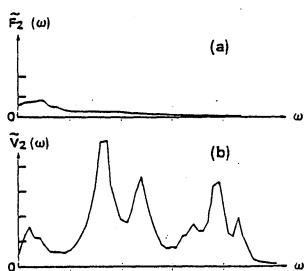


Fig 2-1
In Ar

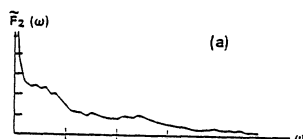
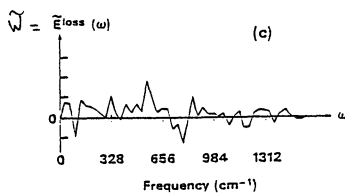


Fig 2-2
In Water

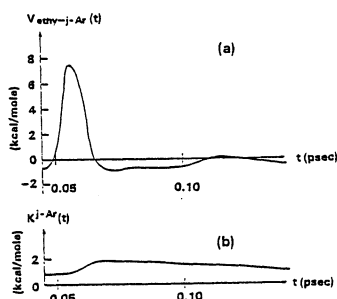
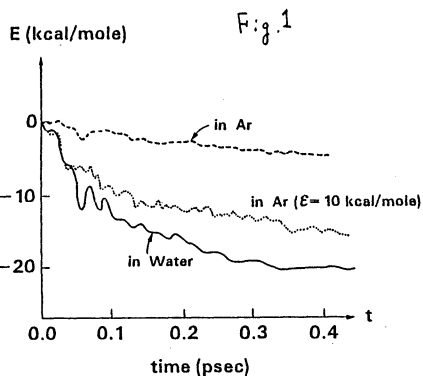
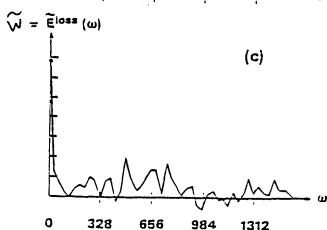
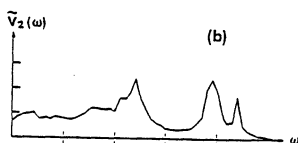
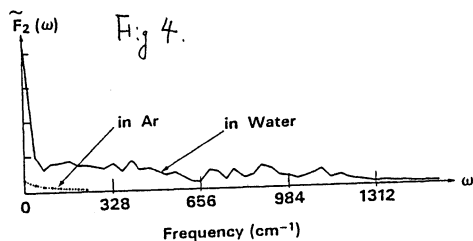
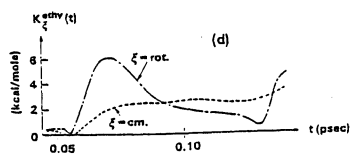
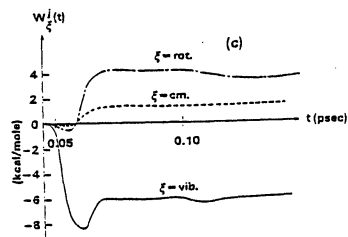


Fig 3



2. 非電解質水溶液，特に無極性分子の水溶液については，これまで疎水性水和とか疎水性相互作用といった比較的単純な概念で説明がされてきたが，必ずしもそれが一般的ではないことは，少数の簡単な実験事実からでも明らかである．例えば，カースの水に対する溶解度は溶質の大きさと共に増加するが，この事実は通常の疎水性水和の概念と矛盾する．より一般的な疎水性効果の概念を確立する事ために，無極性溶質の大きさを変化させて，溶質の会合の程度や水の構造の変化を調べた．積分方程式では，水の全ての相互作用点を考慮したRISM方程式により，溶質-溶質の動径分布関数から溶質の会合状態を，水-水のそれから水構造の変化を求めた．とくに溶質の平均力ポテンシャルを正確に得ることは困難であるから，積分方程式のよる方法は有効である．計算機シミュレーションからは詳細な構造とエネルギーに関する情報が得られ，疎水性効果を議論する上で積分方程式とは相補的な関係にあると考えられる．積分方程式から，水分子間の水素結合によって溶質の会合性は高められるが，その程度はこれまでに推定されたよりも小さく，水溶液中でも無極性溶質の分布は斥力により大部分決定されていることが分かった．溶質間の相互作用の大きさに平均力ポテンシャルは敏感であるが，そのほかの分布関数は殆ど影響されなかった．無限希釈溶液では溶媒の構造が変化しないものとして取り扱われているが，溶質の近傍で水構造の何らかの変化がありしかもそれが溶質の分布に影響を及ぼす時には積分方程式は不正確な動径分布関数しか与えない．高濃度の溶液と比較することにより，この事はある程度明らかになる．事実，水と同程度の大きさの溶質に対しては，溶質-溶質動径分布関数は殆ど変化していないが，メタンやアルゴン程度の大きさの溶質の場合には無限希釈からの変化は非常に大きかった．また，水-水の動径分布関数は，大きな溶質の場合にのみかなりの変化を示した．この事は，溶質の大きさが水程度から増大するに従って，溶質の周囲の水の構造に変化をもたらしている事を意味していると考えられる．水溶液の水からの変化は水素結合に関しては，大きな溶質の場合程その増加が顕著であった．しかし，非常に強い水素結合は希であり，逆に小さな溶質では一部の水素結合は強くなっているが数は変化していない．水素結合の空間的なパターンからも同様な事実が確認され，大きな溶質の導入に伴って多員環を構成する水分子の割合は増加している．小さな無極性分子の水和では溶質は水素結合網を形成している水分子を置換することにより溶解する．溶質近傍の水分子は自由運動な回転を束縛され，エンタルピー-減少をもたらす，溶解度が小さいことの原因になっている．溶質は大きくなるに従って水構造に変化を引き起こし，水素結合数の増加，エンタルピー-の減少によって溶解度は多少増加する．従来から言われてきた水の中でもcavityが存在し疎水性溶質の水和の際にはこれが重要な役割を果たしているという見解は誤っていることも示された．

水、水-水分子クラスターは、その大きさに幾つかのヒックが有ることが実験的に知られている．これをモンテカルロシミュレーションで再現することにより，その安定性がエネルギー的なものである共に，安定性を決定するのは水-水間の相互作用である事が分かった．

研究発表 (1)大峰巖 J.Chem.Phys. 83, 2348(1985).

(2)大峰巖 J.Chem.phys. 投稿中

(3)篠原久典，長島雲兵，田中秀樹，西信之 J.Chem.Phys. 83 4183(1985)

(4)長島雲兵，篠原久典，西信之，田中秀樹 J.Chem.Phys. 84 209(1985)

(5)田中秀樹，J.Chem.Phys. 投稿予定

(6)田中秀樹，大峰巖 J.Chem.Phys. 投稿予定

分	AF5 所内
実	16,949
許	17,100

Ab initio Potential Function of Water-Water Interaction

Byoung Jip Yoon

(Kangreung National University, Kangwondo 210, Korea)

1. Research Objectives

The water-water interaction has been a subject of wide and continued interest for experimentalist as well as theoreticians. There have been many studies to understand and explain the structure and properties of water upon the basis of molecular interactions with the development of high speed computers. However most of computer simulation studies of water have been carried out with effective pair potentials, so far, in which the monomer geometry has been fixed with the value known in gaseous phase. The experimental data of the average OH bond length of ice are stretched to be about 0.05\AA longer than the equilibrium OH distance in water monomer. In condensed phases, the interactions enhanced by OH bond has been discussed⁽¹⁾ but the OH bonds of water monomers are asymmetric in small water clusters. Therefore, it requires a potential function which is able to describe the water-water interactions according to the asymmetric changes of OH bonds of water molecules. In this research, we present a form of potential function which provides this interactions and optimize some small water clusters.

2. Research Methods and Program Used

Ab initio molecular orbital calculations of water-water interaction have been performed with the Hartree-Fock-Roothaan SCF method using the GAUSSIAN80 program with the basis set used by Dunning et al.⁽²⁾ In the calculations the monomer geometry of water was varied. We also used the SALS(IMS Computer Center Program No.313) for the least square fit to make an analytic potential functions with the ab initio results(Table 1).

3. Research Results

1) Two-body Potential Function

Among the most popular water-water pair potential is the MCY⁽³⁾ potential, which was obtained by fitting interaction energies from ab initio CI calculations.

(1) B.J. Yoon, K. Morokuma, and E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 83, 1223 (1985).

(2) T.H. Dunning, R.M. Pitzer, and S. Aung, J. Chem. Phys. 57, 5044 (1972).

(3) O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, J. Chem. Phys. 64, 1351 (1976).

However, it shows some systematic deviations from the data point, and we gave a new fit⁽¹⁾ (see Table 2).

$\Delta\Delta E^2$ is the difference of the two-body interaction (ΔE^2) upon changing all OH bond lengths from their monomer values, as is given by

$$\Delta\Delta E^2(R_{OH',S}) = \Delta E^2(R_{OH',S}) - \Delta E^2_{O}(R_{OH}=0.9572\text{\AA}) \quad (1)$$

The $\Delta\Delta E^2$ fit is not so easy because of too many orientational variables. However we have found it is effective considering the following formulation

$$\begin{aligned} \Delta\Delta E^2(f_O(x,y,z):R_{OH',S}) &= \Delta\Delta E^2(f_O(x,y,z), f(x',y',z')) \\ &= \Delta E^2(f(x',y',z')) - \Delta E^2_{O}(f_O(x,y,z)) \end{aligned} \quad (2)$$

So, we have only fitted the two-body interaction $\Delta E^2(f(x',y',z'):R_{OH',S})$ instead of $\Delta\Delta E^2$ directly, using the 30 data points in Table 1 and 40 data points in Table 1 of ref. (1). The parameters are given in Table 2. The standard deviation is 1.62×10^{-2} mhartree while the values of $\Delta\Delta E^2$ are order of 10^{-1} mhartree.

Table 1. ab initio calculation of water dimer of extended OH bond length.

	$\phi=180^\circ$	$\phi=120^\circ$
R_{OH}^a		
1	-7.184 ^b	-4.553 ^b
2	-7.111	-4.463
3	-7.675	-4.932
4	-7.302	-4.717
R_{OH}		
1,2	-7.593	-4.828
1,3	-7.228	-4.626
1,4	-7.228	-4.625
2,3	-7.810	-5.121
2,4	-7.810	-5.112
3,4	-7.423	-4.873
R_{OH}		
1,2,3	-7.726	-5.061
1,2,4	-7.726	-5.015
1,3,4	-7.339	-4.781
2,3,4	-7.937	-5.300
R_{OH}		
1,2,3,4	-7.853	-5.195

^a Extended OH bond to 1.0072 \AA and the other OH bonds are fixed as 0.9572 \AA .

^b Energy in 10^{-3} hartree.

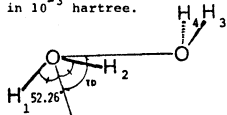


Table 2. Parameters of MCY type potential function.

	$\Delta E^2(R_{OH}=0.9572\text{\AA})$	$\Delta\Delta E^2$
R_{OH}	0.561121	0.561121
q^2	0.53987	0.153593
a_1	661.394	661.394
a_2	0.406258	0.0886741
a_3	1.73699	1.11380
a_4	0.162992	0.199379
b_1	2.46895	2.46895
b_2	1.14620	1.14620
b_3	1.46522	11.46522
b_4	0.832648	0.832648

2) Optimization of Water Clusters

The OH bond lengths of optimized water dimers with the potential function obtained show excellent behaviors comparing with the values optimized with ab initio method, i.e., $\Delta R_{OH1} = -0.0008$, $\Delta R_{OH2} = +0.0051$, and $\Delta R_{OH3} = R_{OH4} = +0.0012\text{\AA}$ with the potential function while those are, respectively, -0.0005 , $+0.0056$, and $+0.0011\text{\AA}$ with ab initio optimization.

We optimized the other small clusters and quite large clusters consisted of 17 water molecules. In general, the results show the trend that the OH bonds on the hydrogen bond axes are stretched and those off the axes are shrunked.

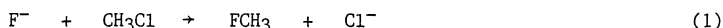
分	A F 9	所内
実	17,068	
許	17,100	

Sn2 反応の動力学的研究

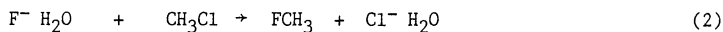
Dynamic Study on Sn2 Reaction
(Potential Parts)

Kyoung Tai No (Department of Chemistry, Soong Univ., Seoul, Korea)

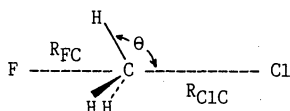
The potential energy function for the following reacting system was investigated using 4-31G*+AP ab initio molecular orbital calculation.



and



All the calculation for (F-CH₃-Cl) system was performed with C_{3v} Symmetry constraint.



The three geometrical parameters (R_{FC} , R_{ClC} , θ) can be expressed as a function of intermediate variable t along IRC.

$$Q_i = Q_i(t) \quad (3)$$

The normal mode on IRC can be expressed as

$$q(t) = \sum_i \partial Q_i(t) / \partial t dt \quad (4)$$

The geometrical parameters and first derivatives of them were obtained at 5 points on IRC (reactant, reactant complex, transition complex, product complex, and product) and $Q_i(t)$ s are expressed as a function of t using least square fitting method.

$$R_{FC} = -0.7152t + 0.2021t^2 - 0.0315t^3 - 0.0617t^4 + 0.0117t^5 + 2.1684 \quad (5)$$

$$R_{ClC} = 0.6399t + 0.2799t^2 - 0.1734t^3 - 0.0370t^4 + 0.0344t^5 + 2.1198 \quad (6)$$

$$\theta = 97.9543 + (-2.0301 \text{Tanh}(0.1862(t-0.7293)) - 0.0794(t-0.7293)^2 + 0.0661(t-0.7293)^3 + 0.0273(t-0.7293)^4 - 0.1342) \quad (7)$$

Along the t coordinate (Pseudo-IRC), M.O. calculation were performed at 30 different geometries. Since the net atomic charges are very important for this reacting system, the net atomic charges were also expressed as a function of t using the M.O. calculation results along Pseudo-IRC.

$$\delta_F = 0.2877 \text{Tanh}(1.247478t - 0.785832) - 0.7124 - 1 / ((2.396152(t-1.8))^4 + 44.001) \quad (8)$$

$$\delta_C = 0.1995 \text{Tanh}(1.069784t - 0.043159) - 0.2702 + 1 / ((-3.67125(t-0.9))^4 + 19.059) \quad (9)$$

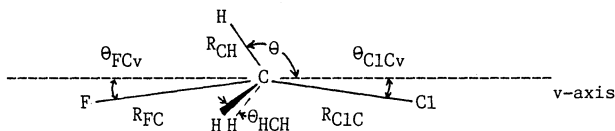
$$\delta_H = -0.029 \text{Tanh}(2.4266t - 2.6350) + 0.1970 + 83.225 / (53.410 - 23.792 |t|)^2 \quad (10)$$

$$\delta_{Cl} = -(1 + \delta_F + \delta_C + 3 \delta_H) \quad (11)$$

In order to describe this Sn2 reacting system with classical potential energy function, many M.O. calculations were performed using the geometries on Pseudo-IRC(30) and near Pseudo-IRC(165). And using least square fitting, the following potential energy functions were proposed. Total energy of this system may divided into two classes.

$$V_{\text{tot}}(R,r) \approx V_{\text{tot}}(R) + V_{\text{tot}}(r) \quad (12)$$

where R represents the geometrical parameters significantly contribute to the IRC(R_{FC} , R_{ClC} , θ) and r represents the other geometrical parameters perpendicular to IRC(R_{CH} , θ_{HCH} , θ_{FCv} , θ_{ClCv}).



1. Potential Energy Function with R

$$V_{\text{tot}}(R) = V_{\text{eel}}(R) + V_{\text{ct}}(R) + V_{\text{inv}}(\theta_{\text{HCH}}) + V_{\text{m}}(R) \quad (13)$$

where V_{eel} , V_{ct} , V_{inv} , and V_{m} represent electric, charge transfer, methyl inversion, and morse type potential function, respectively.

1) Electrostatic energy(V_{eel})

$$V_{\text{eel}} = \sum_i \sum_{j>i} \delta_i \delta_j / r_{ij} \quad (14)$$

where δ_i and δ_j are expressed above as a function of t.

2) Charge transfer energy(V_{ct})

$$V_{\text{ct}} \approx \delta_{\text{F}} (E(\text{F}^-) - E(\text{F}^*)) + \delta_{\text{Cl}} (E(\text{Cl}^-) - E(\text{Cl}^*)) \quad (15)$$

here $\delta_{\text{CH}_3}(\Delta E)$ is neglected because E is small. ($E(\text{F}^-) - E(\text{F}^*)$) and ($E(\text{Cl}^-) - E(\text{Cl}^*)$) are obtained as 29.828 and 59.558Kcal/mole, respectively, using 4-31G+AP basis sets.

3) Inversion energy(V_{inv})

$$V_{\text{inv}} = \frac{1}{2} k_{\theta_{\text{HCCl}}} (\theta_{\text{HCCl}} - 90) ^2 \quad (16)$$

where $k_{\theta_{\text{HCCl}}}$ was obtained as 0.160Kcal/mole.

4) Morse type potential energy(V_{m})

$$V_{\text{m}} = V_{\text{m},\text{F-CH}_3}(R_{\text{FC}}) + V_{\text{m},\text{Cl-CH}_3}(R_{\text{ClC}}) + E_{\text{ground}} \quad (17)$$

$$V_{\text{m},\text{X-CH}_3} = D_{\text{eX-CH}_3} (\text{Exp}(-2\alpha_{\text{XC}}(R_{\text{XC}} - R_{\text{XC}}(t, \theta_{\text{HCCl}}))) - 2\text{Exp}(-\alpha_{\text{XC}}(R_{\text{XC}} - R_{\text{XC}}(\infty, \theta_{\text{HCCl}})))) \quad (18)$$

where $R_{\text{XC}}^0(t, \theta_{\text{HCCl}}) = (1 + c_{\text{X}} \text{Exp}(-\beta_{\text{XC}} t^2)) R_{\text{XC}}^0(90) (1 + a_{\text{XC}}(\theta_{\text{HCCl}} - 90) + b_{\text{XC}}(\theta_{\text{HCCl}} - 90)^2) \quad (19)$

where D_{eFC} , D_{eClC} , α_{FC} , α_{ClC} , $R_{\text{FC}}^0(90)$, $R_{\text{ClC}}^0(90)$, c_{F} , c_{Cl} , β_{FC} , β_{ClC} , a_{FC} , a_{ClC} , b_{FC} , b_{ClC} , and E_{ground} are obtained as 139.012, 81.762Kcal/mole, 1.1785, 1.5292A⁻¹, 1.5046, 1.9749A, 0.265416, 0.079228, 0.628119, 0.451024, 0.00545925, -0.0033109deg⁻¹, 0.000051244, -0.000002426deg⁻², and -171.500Kcal/mole, respectively.

2. Potential Energy Function with r

$$V_{\text{tot}}(r) = \sum_{i=1}^3 V_{\text{CH}}(R_{\text{CH}_i}) + \sum_{j=2}^3 V_{\text{H}_1\text{CH}_j}(\theta_{\text{H}_1\text{CH}_j}) + V_{\text{FCv}}(\theta_{\text{FCv}}) + V_{\text{ClCv}}(\theta_{\text{ClCv}}) \quad (20)$$

$$V_{\text{CH}}(t, R_{\text{CH}}) = \frac{1}{2} k_{\text{CH}}(t) (R_{\text{CH}} - R_{\text{CH}}^0)^2 \quad (21)$$

$$V_{\text{HCH}}(t, \theta_{\text{HCH}}) = \frac{1}{2} k_{\text{HCH}}(t) (\theta_{\text{HCH}} - 120)^2 \quad (22)$$

$$V_{\text{FCv}}(t, \theta_{\text{FCv}}) \approx V_{\text{FCv}}(R_{\text{FC}}, \theta_{\text{FCv}}) = \frac{1}{2} k_{\text{FCv}}(R_{\text{FC}}) (\theta_{\text{FCv}})^2 \quad (23)$$

$$V_{\text{ClCv}}(t, \theta_{\text{ClCv}}) \approx V_{\text{ClCv}}(R_{\text{ClC}}, \theta_{\text{ClCv}}) = \frac{1}{2} k_{\text{ClCv}}(R_{\text{ClC}}) (\theta_{\text{ClCv}})^2 \quad (24)$$

where

$$k_{\text{FCv}}(R_{\text{FC}}) = 0.0384(-\text{Tanh}(2.434(R_{\text{FC}} - 1.95)) + 1) \quad (25)$$

$$k_{\text{ClCv}}(R_{\text{ClC}}) = 0.0304(-\text{Tanh}(1.52(R_{\text{ClC}} - 2.35)) + 1) \quad (26)$$

where $k_{CH}(t)$, R_{CH}^0 , and $k_{HCH}(t)$ are $600Kc/A^2, 1.07A$, and $0.0203Kcal/mole/deg^2$.

3. Potential Energy Function for the Interaction between $(F-CH_3-Cl)^-$ and Water Molecule

In order to describe the S_N2 reaction of $(F-CH_3-Cl)^- H_2O$ system, M.O. calculation of this system were done with 96 different hydrated geometries along Pseudo-IRC; 3-21G and 31G basis sets are used for oxygen and hydrogen atoms in water molecule, respectively. For water molecule, ST2 type potential function was introduced. The interaction energy between water molecule and $(F-CH_3-Cl)^-$ is described as

$$V_{S-W} = \sum_{\substack{j=1,6 \\ i=1,4 \\ i < j}} \delta_i \delta_j / r_{ij} + \sum_{l=1}^3 V_{D-R}(r_{W-l}) \quad (27)$$

where $i=H_1, H_2$, lone pair 1, lone pair 2 in water molecule and $j=F, C, H_1, H_2, H_3, Cl$, and $l=F, CH_3, Cl$. For V_{D-R} , L-J type potential function was used and the potential parameters $\epsilon_{W-F}, \epsilon_{WCH_3}, \epsilon_{W-Cl}, \sigma_{W-F}, \sigma_{WCH_3}$, and σ_{W-Cl} were obtained as $-0.674, -1.260, -0.821Kcal/mole, 2.48, 3.02, \text{ and } 2.57A$, respectively.

4. Description of intermediate variable t as a function of R_{FC} and R_{ClC}

Since the intermediate variable t (Pseudo-IRC) was fitted to IRC, t is valid only along IRC. Therefore it is necessary to express t outside of IRC as a function of geometric parameters, because the path of reaction depends on the initial condition of reactants. Especially, in this study the net atomic charges are described as a function of t , they can be calculated from the geometric parameters of $(F-CH_3-Cl)^-$. Here t is expressed as a function of R_{FC} and R_{ClC} .

$$t = A_{FC}(R'_{FC} - R^0_{FC}) + B_{FC}(R'_{FC} - R^0_{FC})^2 + A_{ClC}(R'_{ClC} - R^0_{ClC}) + B_{ClC}(R'_{ClC} - R^0_{ClC})^2 \quad (28)$$

where R^0_{FC} and R^0_{ClC} are 2.1684 and $2.1198A$, respectively, and A_{FC}, A_{ClC}, B_{FC} , and B_{ClC} are $-0.7970007, -0.1820407A^{-1}, 0.6637373$, and $0.1749191A^{-2}$, respectively. R_{FC} and R_{ClC} are described as

$$\begin{aligned} R_{FC} > R_{ClC} & \quad R'_{FC} = R_{FC} / \cos^2(\theta_{FCv}) \quad \text{and} \quad R'_{ClC} = R_{ClC} \\ R_{FC} < R_{ClC} & \quad R'_{FC} = R_{FC} \quad \text{and} \quad R'_{ClC} = R_{ClC} / \cos^2(\theta_{ClCv}) \end{aligned} \quad (29)$$

分	A G 2	所内
	H C 6	7151
実	7.19	0
計	14.06	0
	20.40	0

化学反応の *ab-initio* 計算

Ab-initio Studies of Chemical Reactions

鷲田 伸明 (国立公害研)

1. 研究目的・内容

我々は国立公害研において SiCl_2 ラジカルの ${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$ 遷移に基づく新しい発光を見出し(図-1)。さらにこの遷移のレーザーケイ光スペクトルの測定に成功した。²⁾ しかしレーザーケイ光スペクトルの正確な解析には 1B_1 および 1A_1 状態の構造が必要となり、本研究において SiCl_2 の 1A_1 , 1B_1 , 3B_1 の三つの状態の構造とその励起エネルギーを計算する事を試みた。

2. 研究方法・計算方法

使用した基底関数は Huzinaga-Dunning の double-zeta 関数に d 型分極関数 (Si に exponent = 0.4, Cl に exponent = 0.68) を加えたものである。計算は MR-SDCI 法を用い、使用したプログラムは Davidson らによって開発された MELD プログラムである。計算において、空軌道は IVO 法により改良した。reference 配置から 1 電子と 2 電子励起の電子配置の選択の energy threshold として 5×10^{-5} hartree を採用した。また 0.01 hartree 以上のエネルギー寄与をする配置は reference 配置の中に入れた。エネルギーの最終値は外挿法により求めた。

計算は SiCl_2 の 1A_1 (基底状態) および 1B_1 と 3B_1 の二つの励起状態について行った。

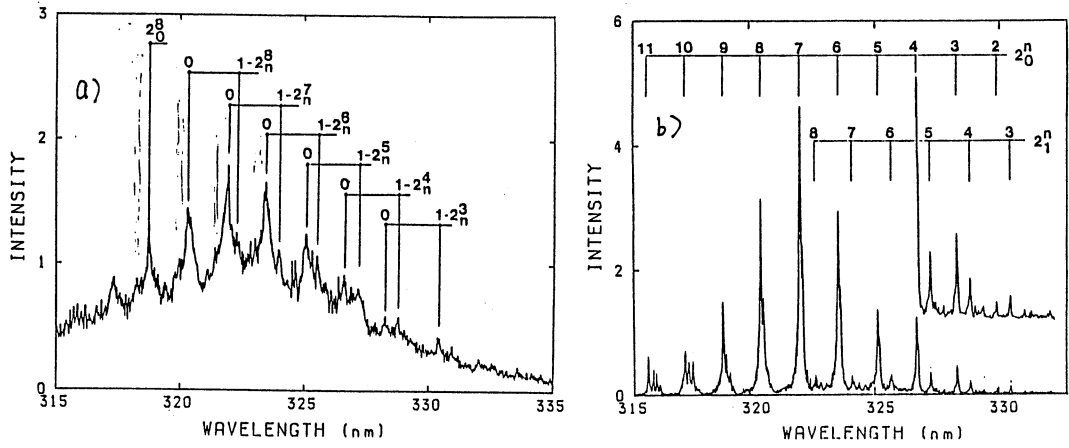
3. 研究成果

MR-SDCI 法により full に optimize した SiCl_2 の 1A_1 , 1B_1 , 3B_1 の三つの電子状態での構造を図-2 に示す。かつこの中に我々の実験より推定された値を示す。実験値はスペクトルのプロフィールから simulate して求めた値であるが、計算値はそれと非常に良い一致をみた。またスペクトルに解析に用いた手法や計算方法が使用できるものである事が判明した。

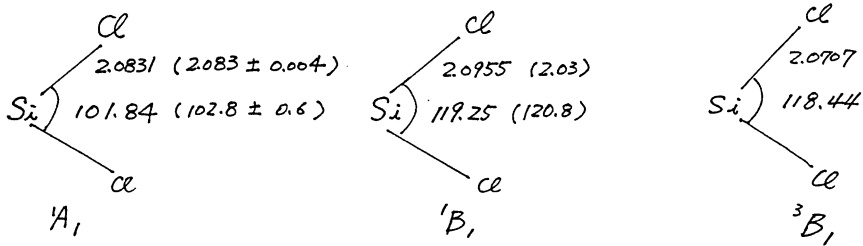
図-3 に上記の三つの電子状態について計算されたエネルギーを示す。 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 間の vertical エネルギー 3.77 eV はレーザーケイ光スペクトルから得られた実験値、3.72 eV とよく一致し、 1B_1 の構造で計算された adiabatic エネルギー 3.59 eV は発光スペクトルより得られたエネルギー 3.1-4.1 eV やレーザーケイ光スペクトルから得られたエネルギー 3.68 eV とよい一致をみた。また、まだ実験的には見つかっていない 3B_1 状態のエネルギーが推定できた。

4.

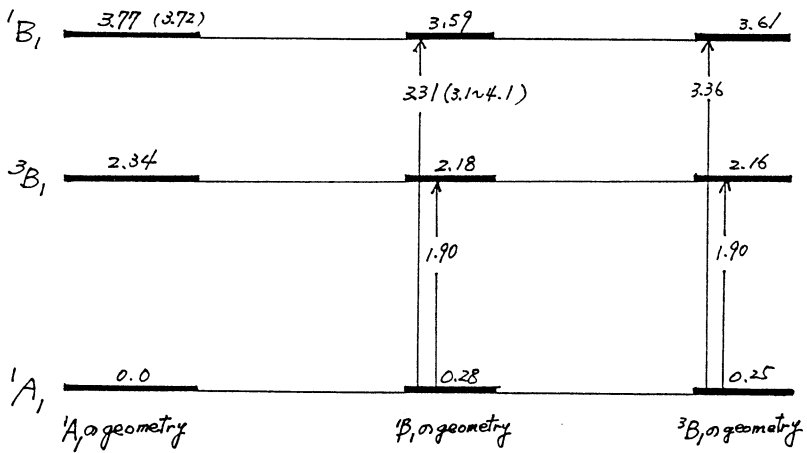
- 1) 鷲田、松見、林、伊吹、平谷、正島、J. Chem. Phys. 83, 2769 (1985).
- 2) 鈴木、井上、鷲田、J. Chem. Phys. 印刷中。



(図-1) SiCl_2 ラジカルのレーザー励起(a)および発光(b)スペクトル。



(図-2) SiCl_2 の $A_1, B_1, {}^3B_1$ 状態の構造。()内は実験値。



(図-3) SiCl_2 の $A_1, B_1, {}^3B_1$ 状態のIエネルギー, □内は adiabatic excitation, ()内は実験値。

電子移動反応のモデル計算

分	AGJ 所内
実	18,806
許	17,100

Model Calculations for Electron Transfer

Gerhard L. Closs

(The University of Chicago and IMS)

Research Objectives.

Experimental work on intramolecular electron transfer (ET) suggested that the electronic coupling matrix element between donor and acceptor portions of the molecule is strongly dependent on the nature of the spacer separating donor and acceptor, as well as upon the geometrical attachment of the donor and acceptor to the spacer framework. It was desirable to study the theoretical basis of this finding by ab initio MO calculations carried out with "state of the art" methodology.

Research Methods.

Since the molecules studied experimentally were too large for ab initio calculations, a simpler model system, 1,4-bismethylenecyclohexane radical anion, was used for the calculations. The variables were the rotational angles of the methylene groups around their attachment bonds to the cyclohexane ring. Ab initio calculations of the diabatic localized states, as function of the torsional angles, were carried out. At the crossover of the diabatic states the coupling matrix elements were evaluated. The calculations were carried out with several basis sets to test the reliability of the results. Basis sets used were STO-3G, 4-31G and 6-31G^{**}.

Research Results.

It was found that the maximum coupling occurred when both of the methylene groups are perpendicular to the average plane of the cyclohexane chair conformation. This is true for both equatorial-equatorial and axial-axial attachments. The former conformation, however, corresponds to an energy minimum while the latter has a maximum. The coupling is much smaller for torsional angles corresponding to a methylene conformation which is coplanar with the cyclohexane ring. It is the smallest when the mutual orientation of the methylene groups is perpendicular. It was also found that, in the absence of the cyclohexane ring, the coupling is reduced by several orders of magnitude.

These results offer a consistent explanation of the experimental results.

Publication.

Ohta, K.; Closs, G.L.; Morokuma, K.; Green, N.J.; J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 1319.

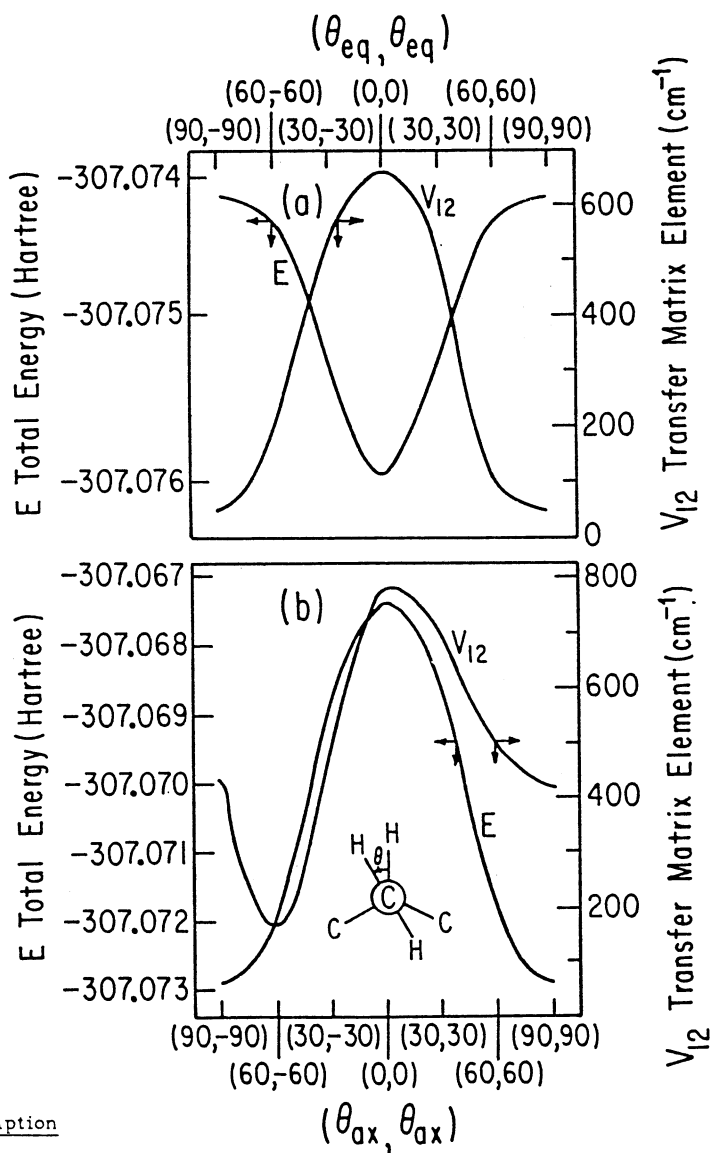


Figure Caption

Figure 1. Total energy E (hartree) and transfer matrix element V_{12} (cm^{-1}) along the seam of crossing between diabatic energy surfaces for $\text{tr}-(e,e)-1$ (a) and $\text{tr}-(a,a)-1$ (b) as function of dihedral angle θ (degree). The insert defines θ with Newman projections along the methylene-cyclohexane C-C bond.

分	A	G	4	所	四
HD	0	7	1	F	四
実	1	5	4	1	2
許	2	7	2	1	0
	1	7	1	0	0
	1	3	6	8	0

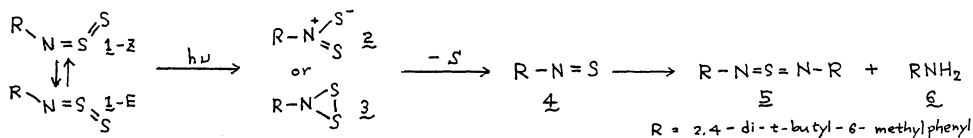
有機硫黄化合物の電子状態の研究

Studies on the Electronic State of Organosulfur Compounds

岡崎康治 (分子研・東大理)

1. 研究目的・内容

ニトロ化合物の硫黄アナログとしては、ジチオニトロ化合物 ($R-N^+ \begin{smallmatrix} S^- \\ \backslash \\ S^- \end{smallmatrix}$) は報告されており、N-チオスルフィルアミン ($R-N=S=S$) が知られている。N-チオスルフィルアミンは、X線結晶解析の結果、Z体として存在することが知られている。我々は、N-チオス



ルフィルアミン(2)が光反応によりサルファー・ジイミド(5)とアニリン(6)を生成すること既に報告し、この光反応の詳細の検討の結果、原料の1-Zが、低温光反応により1-Eに異性化し、1-Eは、光又は熱反応により1-Zに戻ることを実験的に見出した。1はさらに、2に異性化し、チオニトロ化合物(4)を生成し、5,6を与えると考えられる。

本研究では、これらの実験事実をかまえ、N-チオスルフィルアミンのモデルとして HNS_2 を選び、その各種異性体の最適化構造、相対安定性、基準振動数を *ab initio* 計算により求め、 HNO_2 についても同様な計算を行い、比較検討した。また、実験的にも、本研究でも E-Z 異性体間では E 体よりも Z 体が安定であることが明らかになったが、その点についても考察した。さらに、実験的には Z-E 異性化が観測されが、その動的過程の理論的な検討を行った。

2. 研究方法・計算方法

1). HNS_2 , HNO_2 の各種異性体の構造、相対安定性の計算

HNS_2 , HNO_2 の各種異性体について、Gaussian 80, Gaussian 82 を使い、RHF/4-31G* により基底状態を、UHF/4-31G* により三重項 $n\pi^*$ および $\pi\pi^*$ 励起状態の最適化構造を求め、相対安定性を計算した。この最適化構造を用い、電子相関を加味した MP2/6-31G**, MP3/6-31G** での相対安定性を計算した。また、 HNS_2 と HNO_2 の相対安定性の差異は、d 軌道の関与によるものと考え、d 関数を除いた RHF/4-31G でも計算を行った。

2) Z-E 異性体間の相対安定性の差異

計算の結果、 HNS_2 は Z-E 異性のあるものに関しては、Z 型が E 型に比べ安定であると判明したため、この理由について考察してみた。方法は、分子軌道、各原子上の電荷の計算結果の考察の他、エネルギー分割法、局在化軌道法を用いて検討した。

3. 研究成果

RHF/4-31G* で求めた HNS_2 , HNO_2 の最適化構造は、実在する置換化合物の実験的に決定された構造とよく一致していた。 HNS_2 では、E-Z 異性のあるものについては、E-Z 軸の結合長が E 型が Z 型に比べ長く、結合角は E 型に比べ Z 型が大きい傾向がみられた。

異性体間の相対安定性の差は、 HNO_2 に比べ HNS_2 は小さく、d 軌道電子密度の算出に

よって S の系は O の系に比べ安定化されているからであることが判明した。各種異性体の

Geometry and Relative Stability of Isomers of HNS₂

		A	B	C	D	E	F	G	H
Geometry									
X=S	4-31G*	0	4.8	9.2	31.9	7.0	7.8	14.0	15.0
	MP3/6-31G**	0	3.9	1.0	39.2	9.9	9.9	21.4	22.5
X=O	4-31G*	94.1	99.5	14.4	146.4	0	1.6	78.7	78.8
	MP3/6-31G**	86.6	89.4	11.6	139.2	0	1.0	73.3	67.6

/kcal·mol⁻¹

中で、HNO₂ では亜硝酸型が最も安定で、次いでニトロ型が安定であること、HNS₂ では Z 型の N-チオスルフィニルアミン型 (H-N^{δ+}=S^{δ-}) が最も安定であるという結果が得られたが、これらは既知の実験事実と一致している。また、HNS₂ では実験的には知られていないジチオニトロ型 (H-N^{δ+}=S^{δ-}) も比較的安定であるという結果が得られた。さらに、E-Z 異性体の存在するものでは、HNO₂, HNS₂ 共に Z 型が E 型よりも安定であるという興味ある傾向がみられた。現在のところ、この結果の統一的な説明を我々はまだ見出してはならないが、各原子の電荷分布の結果から、分極による静電的相互作用が末端原子間に働き、Z 型の安定化に寄与していると考えられる。

また、我々は HNS₂ の各種異性体の調和振動数を求めた。その中で、Z 型の N-チオスルフィニルアミン型の計算結果を、実在の N-チオスルフィニルアミン(L) の赤外線吸収スペクトルと比較したところ、かなりよい一致がみられた。

さらに我々は、N-チオスルフィニルアミンの光反応への比較のため、H-N=S=S の、Z-E 異性化についても検討を加えた。その結果、Z-E 異性化の基底状態での活性化エネルギーは、回転・反転共に 20 kcal·mol⁻¹ 程度であり、光反応では異性化しても、熱反応では異性化しにくいという結果が得られた。

現在、我々はこれら未解決の問題、および光反応の異性化の後の段階についても検討中である。

4. 発表・出版実績または予定

高橋, 岡崎, 稲本, 中村, 諸熊, 菅原 有機反応化学討論会, 60年10月福岡
中村, 高橋, 岡崎, 諸熊 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

分	AG6	研内
	HC7	71104
実 許	16.794	
	41.428	
	41.420	

化学反応性と反応経路の理論的研究

Theoretical Studies of Chemical Reactions and reaction Paths

X.Y.Fu, Z.Han and J.G.Yu (Beijing Normal Univ., Beijing, China)

1. Research Objectives

To find the reaction mechanism and transition states of some organic reactions.

To study the stabilization energy of a hydrogen bonded system.

2. Research Methods and Programs Used

Methods: SCF ab initio, MCSCF, MP2.

Programs: Gaussian 80, Gaussian 82, IMSPAK.

3. Research Results

Part I:

The structures of $[\text{HCOO}]^+$, $[\text{COOH}]^+$ and the transition state on the rearrangement path are obtained by the MCSCF gradient method with the 6-31G* basis set. The energy barrier of the singlet rearrangement reaction 8.47 kcal/mol calculated by the MCSCF MRSDQ-CI method with the 6-31G** basis set suggests that $[\text{HCOO}]^+$ is a stable biradical and is an experimentally observable species.

Part II:

Hydrogen bonded system — Complex of cyclopropane with hydrogen fluoride

The geometry of the complex $\text{C}-\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{HF}$ has been optimized by energy gradient method with 3-21G basis set. In this complex, the HF molecule is perpendicular to one edge of the 3-membered ring and lies in the same plane with the ring. The calculated stabilization energy (including counterpoise correction) is 2.83 kcal/mol. For comparison, the complex $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{HF}$ was also studied using the same method. The stabilization energy of this complex was found to be 3.30 kcal/mol. The H-bond strength of the two systems is similar.

Part III:

The reaction mechanism of hydrogenation of ethylene catalyzed by

chlorotris(trimethyl phosphine) rhodium(I) complex

Ab initio effective core method was used to study the migratory insertion step of the hydrogenation of ethylene by RhClL_3 ($\text{L}=\text{PH}_3$). The geometries of the reaction intermediate $\text{RhCl}(\text{H}_2)(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ and $\text{RhCl}(\text{H})(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ are optimized. Another unstable intermediate with a distorted ethylene group has also been found between $\text{RhCl}(\text{H}_2)(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ (1) and $\text{RhCl}(\text{H})(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ (2). The geometries of transition states of both reaction step (TS₁ from (1) to the intermediate

and TS_2 from the intermediate to (2)) are optimized. The energy barrier are 18.35 and 2.97 kcal/mol respectively. In TS_1 , an agostic interaction, a direct C — H — Rh interaction was found. Substituent effect was studied by introducing electron donating group CH_3 or electron withdrawing group F to (α or β carbon of) ethylene.

4. Publication

To be published

分	AG7 所 有
	HCG 7110
実 評	15, 110
	21, 129
	15, 200
	23, 840

溶媒和による反応機構及び反応性の変化に関する理論的研究

Change of Reaction Mechanism and Reactivity upon Solvation

Bon-Su Lee (IMS)

分 AG8 所内
 実 8,294
 許 10,260

光化学反応機構の理論的研究

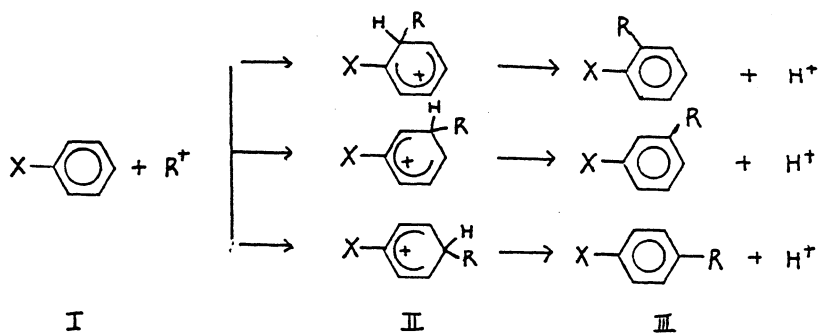
Theoretical studies of photochemical reaction mechanisms

西本吾助 (阪大大理)

1. 電子供与性置換基をもつベンゼン誘導体は、基底状態で求電子試薬に対して *o*-, *p*- 配向性を示し、電子受容性置換基をもつものは *m*-配向性を示す。分子が光を吸収して励起状態になると反応機構はがらりと変わり、前者は *o*-, *m*-配向性を示し、後者は *p*-配向性になることが実験的に知られている。本研究では、CI法で計算し、その機構を考察した。

2. 計算 — Hartree-Fock 計算は、STO-3G 基底を用いておこなひ、STO-3G optimized geometry について CI 計算をおこなった。CI 計算では、内殻電子の励起を除いたすべての 1 電子励起配置と active MO の関係した 2 電子励起および 3 電子励起配置を考慮した。

求電子試薬 R^+ との反応は、次の様式で進むと仮定できる。



本研究では、 $R^+ \equiv H^+$ において、モデル計算をおこなった。

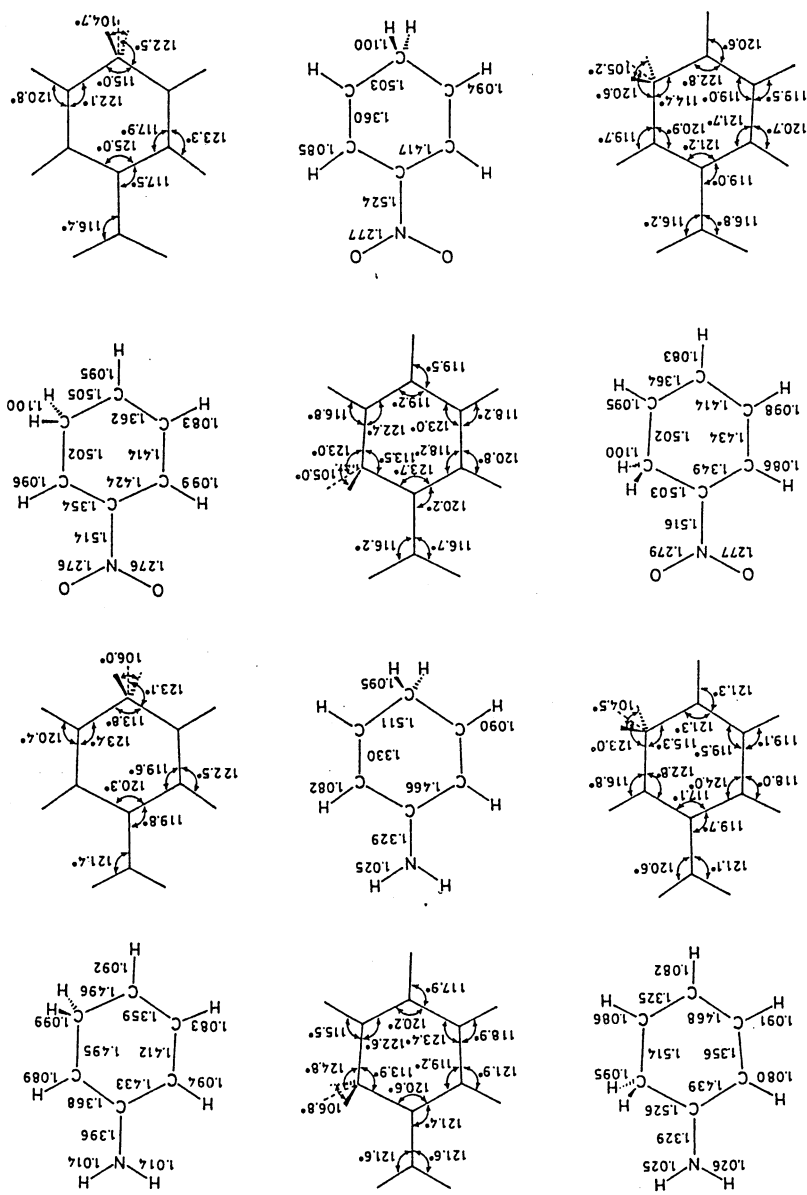
3. 結果と考察

Optimized geometry (遷移状態) のエネルギーは次のようになる (単位は a. u.)

$X = NH_2$	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
S_0	-282.6321	-282.5778	-282.6293
S_1	-282.4242	-282.4262	-282.3889
$X = NO_2$			
S_0	-428.9415	-428.9444	-428.9404
S_1	-428.8316	-428.8175	-428.8351

この結果から、次に次に次のことがわかる。熱化学反応は S_0 状態で起るの、求電

子試薬との反応速度は、 $X = NH_2$ の場合、 $O - \text{ニ}P - \rightarrow m -$ 、 $X = NO_2$ の場合、 $m - \rightarrow O - \text{ニ}P -$ とする。光化学反応は S_1 状態で進行するから、反応速度は $X = NH_2$ の場合、 $m - \text{ニ}O - \rightarrow P -$ 、 $X = NO_2$ の場合は、 $P - \text{ニ}O - \rightarrow m -$ とする。この結果は、実験とよく一致している。遷移状態の構造は、次のようになる。



西原・田中：分子構造総合討論会（1985），東京

分 AG9 所内
実 20,9/13
許 20,900

ステップのある遷移金属表面における N_2 や CO 分子の活性化および
 CO 分子間相互作用

Activation of N_2 and CO on $Fe(111)$ and Stepped $Fe(111)$ Surfaces and
The Interaction of Adsorbed CO

Chen Rong (Dalian Institute of Chemical Physics)

1. Research Objectives: The physical process of adsorption and activation of N_2, CO is important to catalytical research. Iron is an important catalyst in NH_3 synthesis as well as in Fisher-Tropsch synthesis. $Fe(111)$ surface exhibits much higher activity for the NH_3 synthesis but shows no special behavior for the Fisher-Tropsch synthesis. So we study the adsorption of N_2, CO by model calculation in order to get some information about the activation process and the interaction of adsorbed CO molecules.

2. Research Methods and Programs Used: The method used for calculation is the DV-X α SCC method. The corresponding programs are revised by M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi.

3. Research Results: 1) For the adsorption system if we consider the derived $N_2(CO)$ molecular orbitals as linear combination of the molecular orbitals of free $N_2(CO)$, then the differences in energy level spacing for the various models may be explained. For example, for the bridged lying flat model of N_2 , one of the $1\tilde{\pi}(a')$ is principally derived from 1π , the other (a') is derived from $1\pi, 5\sigma$ and other σ orbitals, therefore they splits with energy difference larger than 1ev., but for the $1\tilde{\pi}(a')$ and $5\tilde{\sigma}$, they are derived from same orbitals with almost same coefficients, their energy difference is only .66ev.. On the contrary, for the bridged standing perpendicular model of N_2 , the $5\tilde{\sigma}$ orbital is principally derived from 5σ , although one of the $1\tilde{\pi}(a')$ contains small coefficient of 5σ , it is mainly derived from 1π , therefore energy level spacing between the two $1\tilde{\pi}$ is small(.57ev.) and that between $1\tilde{\pi}$ and $5\tilde{\sigma}$ is large(1.57ev.).

2) The π overlap population is generally accepted as an indication of the strength of the bonding, therefore the percentage decrease of the π overlap population may be used as a measure of the extent of activation. From the data it can be seen that the order of the antibonding $2\pi^*$ population for the various models parallels that of the percentage decrease of π overlap population, therefore it may also be used as a measure of the extent of activation.

3) From the data of π overlap population and $2\pi^*$ population, it can be seen that for both the adsorbed N_2 and CO , the bridged lying flat model is the most activated. Since electrons may be backdonated to the $2\pi^*$ from both ends of the adsorbed

molecule, enhanced backdonation occurs and the extent of activation is increased. On the other hand, the metal atoms which are bonding to C are antibonding to O, and vice versa for the other metal atom. It seems that the atoms of the adsorbed molecule are forced to be separated.

Table 1 Collective data for the various models

Adsorbate Model	Carbon monoxide molecule					Nitrogen molecule					
	Bridged					On Top Bridged					On Top
	1 [§]	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
Derived	3 $\bar{6}$	-25.54	-26.21	-26.03	-25.31	-25.67	-26.02	-26.63	-26.47	-26.06	-25.58
Adsorbate	4 $\bar{8}$	-10.81	-11.61	-11.71	-10.74	-25.66	-11.47	-11.71	-11.87	-11.88	-11.75
Orbital						-11.43	-10.29	-10.62	-10.48	-10.29	-12.73
Energy	1 $\bar{\pi}$	-9.65	-9.93	-9.83	-9.46	-9.28	-9.14	-9.14	-9.14	-9.14	-9.95
Levels	1 $\bar{\pi}$	-8.72	-8.44	-8.23	-8.59	-8.96	-9.71	-9.43	-9.20	-9.76	-9.64
(ev.)	5 $\bar{8}$	-7.37	-7.43	-7.70	-7.33	-8.90	-8.56	-8.15	-8.77	-9.00	-8.27
						-8.53					-8.44
π Overlap Population		.505	.466	.460	.512	.655	.693	.617	.607	.687	.830
%decrease in O. P.		38	42	43	37	19	30	38	39	31	16
Electrons on 2 π^* orbital		.889	.911	1.029	.874	.611	.656	.779	.907	.621	.486

[§]1,5:standing perpendicular model;2,lying flat model;3,inclined in stepped surface model;4,standing perpendicular to step bottom surface model.

4) Due to the open structure of the Fe(111) surface, the distance between two Fe atoms may allow the C atom situated in between them, therefore for the bridged adsorbed molecule there is sp^2 like hybridization for the bonding atom. Thus the adsorbed molecule is activated to a considerable extent as can be seen from the percentage decrease of π overlap population. Also for the open structure the distance between the step atom and the terrace atom is large, the molecule adsorbed on the terrace plane near the step edge is not obviously interacted by the step atom. This can be seen from energy levels, π overlap population and $2\pi^*$ population of N_2 or CO adsorbed on Fe(111) and that on stepped Fe(111).

5) A large model calculation in which one CO is adsorbed on top of a central Fe atom and three CO adsorbed on bridged positions between this central atom and the three atoms of the second layer indicates that bonding occurs between C atoms of adsorbed CO molecules. The on top CO is positively charged and the other three CO are negatively charged. It seems that backdonating to the bridge adsorbed CO, the central Fe atom is easy to accept an on top CO, since the repulsive force of the electron cloud of the central Fe atom to the approaching CO is reduced. Then the on top CO gives out its electron and become positively charged. Thus on top CO and bridged CO are attractive each other, bond is formed between them, and the system is stabilized after this bond formation.

分 実 許	AH1	研内
	HD1	71ML
	26,411	
	16,645	
	31,160	
	20,140	

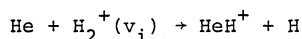
化学反応動力学の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Reaction Processes

Michael Baer (IMS)

1. Research Objects

The main objective of this research is to calculate quantum mechanical cross sections for the ion molecule exchange process:



in order to compare them with experimental results. It is of major importance to study this system quantum mechanically because of two reasons:

- (a) This system (together with the $\text{H}+\text{H}_2^+$ and its isotopic analogs) constitute the most fundamental ion molecule reaction (it is a two electronic system) for which a detailed comparison with experiment is feasible.
- (b) From collinear studies it is known that this system is vulnerable to strong resonances which can profoundly affect the dynamics but are not detectable by any treatment other than a full quantum mechanical one.

2. Research Methods and Program Used

The calculation are carried out within the reactive infinite order sudden approximation (RIOSAs), as developed by us in order to treat atom-diatom reactive collisions. The method consists of reduction the three dimensional process to several planar processes for which the solution of the corresponding Schrödinger equation is feasible. The planes are characterized by assuming the angle γ_i in the entrance channel and the angle γ_f in the exit channel to be constant. These angles are defined as:

$$\gamma_\lambda = \cos^{-1}(\hat{R}_\lambda \cdot \hat{r}_\lambda); \quad \lambda = i, f$$

where R_λ and r_λ are the translational and vibrational coordinates respectively in the $\lambda (=i, f)$ arrangement.

A state-to-state integral reactive cross section within the RIOSA is written as:

$$\sigma(v_f|v_i) = \frac{\pi \hbar^2}{2k_{v_i}^2} \sum_{\ell_i} (2\ell_i + 1) \int_{-1}^{+1} d(\cos\gamma_i) |S_{\ell_i v_i}^{v_f}(\gamma_i)|^2$$

where v_λ ; $\lambda=i,f$ are the initial and final vibrational states, k_{v_i} is the initial wave number, ℓ_i is the initial orbital angular quantum number and $S_{\ell_i v_i}^{v_f}(\gamma_i)$ are the reactive state-to-state S matrix elements calculated for fixed values of γ_i and ℓ_i .

3. Research Results

The calculations were carried out for three values of the total energy i.e. $E_{\text{tot}}=1.3, 1.5$ and 1.8eV . The comparison with experiment is done via cross sections calculated for different initial vibrational states ($v_i=0,1,2,3,4$) and as a function of total energy.

The main findings are:

- (a) Both, theory experiment indicate the strong effect of the initial vibrational energy on the promotion of the exchange process.
- (b) Both theory and experiment yield cross sections which depend only weakly on the translational energy.

4. Publications

- (a) M. Baer, S. Suzuki, K. Tanaka, I. Koyano, H. Nakamura, Z. Herman, and D.J. Kouri, Phys. Rev. A (in press)
- (b) M. Baer, H. Nakamura and D.J. Kouri, Int. J. of Quant. Chem. (in press)

分	AH3 所内
実	17,097
許	17,100

サリチルアルデヒドのプロトン移動の ab initio 計算

An ab initio calculation on the proton transfer of salicylaldehyde

○長岡伸一 (分子研)

1. 研究目的・内容

分子内水素結合を含む分子の励起状態におけるプロトン移動に関連した動的過程は、多くの研究者に興味をもち、種々の研究が行われている。それによると、励起状態でプロトン移動する原因は、励起状態で電子分布が変化し、プロトン供与基はより酸性を帯び、プロトン受容基はより塩基性となるためであると考えられてきた。又プロトン移動後の分子構造は双性イオン(zwitterion)とされてきた。

一方、報告者らは、サリチルアルデヒドの励起状態における水素結合に関連した動的過程を研究してきた。^{1,3} サリチルアルデヒドは分子内水素結合を含む芳香族分子の中で最も簡単な構造を有しており、詳細な実験と理論的解析に適している。サリチルアルデヒドの $\pi\pi^*$ 励起状態 ($S_1^{(m)}$) では水素結合に関連した動的過程が起こるが、こうした過程後の分子構造は双性イオンの性格では説明できず、むしろエノル型の互変異性体の性格が強い。^{1,2} $\pi\pi^*$ 励起状態 ($S_1^{(m)}$) ではこうした動的過程は起こりにくく、安定な分子構造は基底状態 (S_0) に近い。³ 本研究では以上を述べたサリチルアルデヒドの動的過程の状態依存性を理論的に解釈することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

ab initio MO 計算の基底関数系としては、STO-3G を用いた。サリチルアルデヒドの基底状態の最適化構造を求めるために、Gaussian 80 プログラムを用いて energy gradient 計算を行った。又 $S_1^{(m)}$ 状態の構造最適化を行うために、IMPACT プログラムの改訂版を用いて開殻一重項状態のための SCF 計算を行った。本研究は、分子科学研究所電子計算機センター助手の長嶋雲兵博士との共同研究として実行された。

3. 研究成果

まず π 電子のみを考慮して、水素結合に関連した励起状態における動的過程の理論的スキームを組み立てる。図 1(a) に示した 2 つのアルデヒドのエンル型 (A, B) の平衡定数は NMR を用いて求められている。この 2 つの分子のポテンシャルは図 1(a) のようになっていると考えられる。この 2 つの分子にベンゼン環をつけるとサリチルアルデヒドとそのエンル型となる。

(図 1 b) A の分子の C=C 二重結合はベンゼン環の共鳴によって安定化され、ポテンシャルは大きく下がる。しかし、B の分子の C-C 単結合はあまり安定化されず、

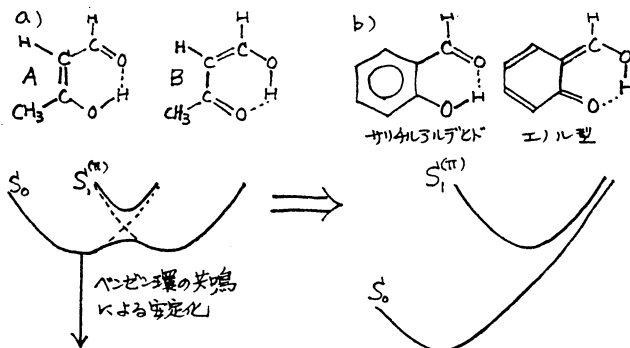


図 1 サリチルアルデヒドの S_0 と $S_1^{(m)}$ のポテンシャル

炭素の六員環がベンゼンの構造をとりえないので、Bの分子のポテンシャルはあまりかわらない。このようにしてできあがるサリチルアルデヒドとそのエノル型のポテンシャルは、実験結果からの類推とよく一致している。このことから、サリチルアルデヒドの励起状態における分子内水素結合に関連した動的過程には、OH...Oだけではなくベンゼン環の肩格の変化が大きな役割を果すと考えられる。

次にサリチルアルデヒドの波動関数の節について考える。節は S_0 状態においては存在しないので、アルデヒド基と水酸基がベンゼン環に結合した構造が安定となる。(図2) $S_1^{(\pi)}$ 状態では節が1つ存在するが、分子構造から考えてアルデヒド基と水酸基の間を裂くように節ができるのが最も安定と予想される。そこで $S_1^{(\pi)}$ 状態ではボリエン型の二重結合構造となり、エノル型の構造が安定となる。(図2) $S_2^{(\pi)}$ 状態では $S_1^{(\pi)}$ 状態の節と垂直方向に節ができると予想されるが、こうした節のでき方ではアルデヒド基と水酸基がベンゼン環に結合した構造が安定である。(図2) 以上に述べたスキームは、実験結果からの類推と一致する。このように、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サリチルアルデヒドの分子内水素結合に関連した励起状態における動的過程を説明することができる。実際にはさらに種々の相互作用が寄与していると考えられる。

以上のようなスキームを確かめるために S_0 と $S_1^{(\pi)}$ 状態の分子構造の最適化を行った。得られた最適化構造の結合距離を図3に示す。 S_0 状態のポテンシャルはシングルミニマムであり、 S_0 状態のエネルギーが極小になるエノル型の分子構造は存在しない。得られた構造はおおむね先に述べたスキームと一致している。特に、OH...Oだけではなく、ベンゼン環の肩格の変化が大きな役割を果すことを $S_1^{(\pi)}$ 状態の最適化構造が顕著に示している。

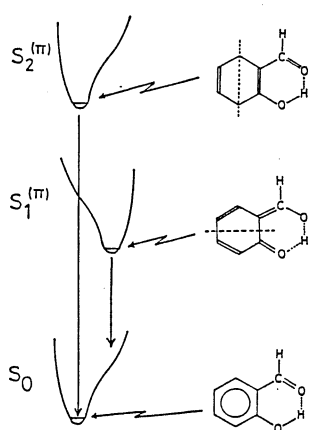
さらに詳細を検討するために、高度な基底関数系を用いた大規模CI計算などを計画している。

4. 発表実績

長嶋, 長岡 日本化学会第52春季年会, 61年4月京都

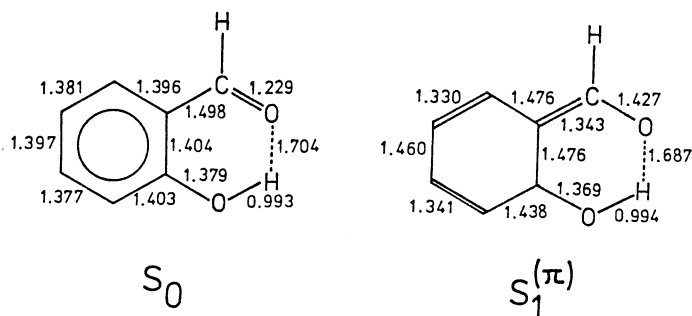
参考文献

1. S. Nagaoka et al., J. Am. Chem. Soc., **105**, 4220 (1983).
2. S. Nagaoka et al., J. Am. Chem. Soc., **106**, 6913 (1984).
3. S. Nagaoka et al., Chem. Phys. Letters, **123**, 489 (1986).



(左)図2 サリチルアルデヒドのポテンシャル

(下)図3 サリチルアルデヒドの最適化分子構造



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1985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206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: Efficient Monte Carlo Method for Simulation of Fluctuating Conformations of Native Proteins

Tosiyuki NOGUTI and Nobuhiro GO / *Biopolymers*, 24(1985)527

2: Rotational States of NH_4^+ in Dilute Solution in Alkali Halide Lattices. III. Calculated Energy Levels of NH_4^+ in KBr

Yoshiaki OZAKI, Kazuo MAKI, Kenkichi OKADA and James A.MORRISON / *J.Phys.Soc.Jpn.*, 54(1985)2595

3: Molecular Structure and Puckering Potential of Gas-Phase 1-Pyrroline as Determined by Microwave and Infrared Spectroscopy

Geoffrey B.EDWARDS, Kaoru YAMANOUCHI, Kozo KUCHITSU, Masaaki SUGIE, Harutoshi TAKEO, Chi MATSUMURA, Keiichiro OGAWA and Yoshito TAKEUCHI / *J.Mol.Spectrosc.*, 111(1985)301

4: Preparation and Characterization of Bis(thioacyl) Tri- and Tetrasulfides

Shinzi KATO, Masataka NISHIWAKI, Satoshi INAGAKI, Shigeru OHSHIMA, Yoshitaka OHNO, Masateru MIZUTA and Toshiaki MURAI / *Chem.Ber.*, 118(1985)1684

5: On the Primary Process in Plasma-Chemical and Photochemical Vapor Deposition from Silane: An Ab Initio Study of Unimolecular De-

- composition of SiH_4 in the Lowest Triplet State
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA and Kiyoshi NAGAYAMA / Chem.Phys.Lett., 118(1985)498
- 6: Origin of the Temperature-Dependent Product Variation in Carbene Reaction with Alcohol
Setsuko OIKAWA and Minoru TSUDA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)1940
- 7: An MCSCF Study of the Low-Lying States of Trans-Butadiene
Mutsumi AOYAGI, Yoshihiro OSAMURA and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys., 83(1985)1140
- 8: Ab Initio MO Study of the Coordination Modes and Bonding Nature of $\text{Rh}^{\text{I}}-\text{N}_2$ Complexes
Shigeyoshi SAKAKI, Keiji MOROKUMA and Katsutoshi OHKUBO / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)2686
- 9: Ab Initio MO Studies on the Coordination Bond in Mercury(II)-Ethylene Complexes and Nucleophilic Reaction at the Coordinated Ethylene Moiety
Shigeyoshi SAKAKI, Katsuhiko MARUTA and Katsutoshi OHKUBO / J.Chem.Soc.Jpn., (1985)598
- 10: The Solvent Effect on an Interaction between Adenine and Uracil
Yoshihisa OHTA, Hidetsugu TANAKA, Yoshihiro BABA, Akihiro KAGEMOTO and Kichisuke NISHIMOTO / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn., 28(1985)665.
- 11: Model Potential Method in As_2 and As_4 Molecular Calculations
Yoshitaka WATANABE, Yoshiko SAKAI and Hiroshi KASHIWAGI / Chem.Phys.Lett., 120(1985)363
- 12: A Theoretical Study on the Structures and Stabilities of Protonated Hydrogen Sulfide - Hydrogen Sulfide Clusters
Shinichi YAMABE, Tsutomu MINATO, Makino SAKAMOTO and Kimihiko HIRAO / Can.J.Chem., 63(1985)2571
- 13: Theoretical Studies on Gas-Phase Reactions of F^- with Fluoroethane: E_2 and $\text{S}_{\text{N}}2$ Reactions
Tsutomu MINATO and Shinichi YAMABE / J.Am.Chem.Soc.,

107(1985)4621

- 14: The Effects of Intermolecular Interactions on NMR Spin-Spin Couplings I. Methyl Alcohol
I.ANDO, T.SANEFUJI, T.YAMANOBE, S.WATANABE and G.A.WEBB /
J.Mol.Liquids., 31(1985)31
- 15: ^{13}C NMR Chemical Shift and Crystal Structure of Paraffins and Polyethylene as Studied by Solid State NMR
Takeshi YAMANOBE, Tetsushi SORITA, Tadashi KOMOTO and Isao ANDO /
J.Mol.Struct., 131(1985)267
- 16: Carbon-13 NMR Chemical Shift and Electronic Structure of Polypeptide as Studied by Tight-Binding MO Theory: Poly(β -Benzyl L-Aspartate) with the Right-Handed α -Helix and Left-Handed α -Helix Forms
Takeshi YAMANOBE, Isao ANDO, Hazime SAITO, Ryoko TABETA, Akira SHOJI and Takuo OZAKI / Chem.Phys., 99(1985)259
- 17: ^{13}C NMR Chemical Shift and Electronic Structure of an Infinite Polymer Chain as Studied by Tight-Binding Theory within the CNDO/2 Framework: Polyethylene, and Cis and Trans Polyacetylenes
Takeshi YAMANOBE and Isao ANDO / J.Chem.Phys., 83(1985)3154
- 18: An Application of Computer Animation in the Study of Dynamical Aspects of Nonadiabatic Transitions in the Li-H₂ System
Kimiko MIZUTANI, Masayuki TOYAMA, Katsuhiko TAGUCHI and Shiro MATSUMOTO / Comput.Chem., 9(1985)259
- 19: Effect of Electron Correlation on the Ground State, the Singlet-Exciton States, and the Triplet-Exciton States of Trans-Polyacetylene
H.HAYASHI and K.NASU / Phys.Rev.B, 32(1985)5295
- 20: Germanium $K\alpha_{1,2}$ Shifts Due to Coordination
Sei FUKUSHIMA, You-Zhao BAI, Yohichi GOHSHI, Cheng-Dong YIN, Hideki MORIKAWA and Fumiyuki MARUMO / J.Am.Ceramic Soc.,
68(1985)490
- 21: Molecular Orbital Study of Dissociative Trend of CO Adsorbed on Ni

and Fe Surfaces

- Yoshiko SAKAI, Tosinobu ANNO and Eisaku MIYOSHI / Mem.Fac.Sci.K-yushu Univ., Ser.C, 15(1985)37
- 22: Molecular Orbital Study of the Interaction of Hydrogen with Pd(111) Surface
E.MIYOSHI, Y.SAKAI and S.MORI / Surf.Sci., 158(1985)667
- 23: Theoretical Calculations of Singlet Oxygen Reactions
Kizashi YAMAGUCHI / "Singlet Oxygen", A.A.FRIMER ed., CRC Press, 3(1985)119
- 24: Growth Mechanism of Benzene Clusters and Crystalline Benzene
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Hiromi KATO and Tadashi URABE / Acta Cryst., B41(1985)437
- 25: Electronic Structure and Collective Excitations of Alkali Metal Chain on Si(100)2x1 Surface
H.ISHIDA, N.SHIMA and M.TSUKADA / Surf.Sci., 158(1985)438
- 26: Theory of the Overlayer Plasmon on the Si(001)2x1-K Surface
Hiroshi ISHIDA, Nobuyuki SHIMA and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.B, 32(1985)6246
- 27: An Explanation of the Induction of Mutations by 2-Aminopurine from an Ab Initio Molecular Orbital Study
Misako AIDA, Kazumasa YAMANE and Chikayoshi NAGATA / Mutation Res., 173(1986)49
- 28: Orientation Distribution Function in Crystallites Having Preferred Orientation around Poly(vinyl alcohol) Molecular Chain Axis
Sadao HIBI, Keiko ITOH, Kenichi FUJITA and Matsuo MAEDA / Kobunshi Runbunshu, 42(1985)539
- 29: The Conformation of 2-Cyclopropylpropene and 1,1-Dicyclopropyl Ethylene by Means of Ab Initio SCF Calculations
Kouichi TAKESHITA / J.Mol.Struct., Theochem, 133(1985)161
- 30: The Carbon-13 NMR Spectra and Electronic Structure of 3H-Phenoxazin-3-ones
Kan-ichi HASEGAWA and Yoshio UENO / Bull.Chem.Soc.Jpn.,

- 58(1985)2832
- 31: Structure of 1-(2-Hydroxyethyl)cytosine
Masayuki SHIBATA, Akio TAKENAKA, Yoshio SASADA and Minoru OHKI /
Acta Cryst., C41(1985)1354
- 32: Structure of 1-(2-Hydroxyethyl)thymine Monohydrate
Masayuki SHIBATA, Akio TAKENAKA, Yoshio SASADA and Minoru OHKI /
Acta Cryst., C41(1985)1356
- 33: Structure of 1-(2-Hydroxyethyl)uracil
Masayuki SHIBATA, Akio TAKENAKA and Yoshio SASADA / Acta Cryst.,
C41(1985)1499
- 34: Structure of 9-(2-Hydroxyethyl)guanine
Masayuki SHIBATA, Akio TAKENAKA and Yoshio SASADA / Acta Cryst.,
C41(1985)1501
- 35: Studies on Protein-Nucleic Acid Interactions by Model Crystals
Akio TAKENAKA and Yoshio SASADA / J.Cryst.Soc.Jpn., 27(1985)324
- 36: Rotational Isomeric State Analysis of Poly(oxyethylene). Con-
formational Energies and the Random-Coil Configuration
Akihiro ABE, Kenzabu TASAKI and James E.MARK / Polymer J.,
17(1985)883
- 37: Persistence of Directional Correlation between the Terminal Bond
Vectors of α, ω -Dihalo-n-alkanes and α, ω -Dihydroperfluoro-n-alkanes
Akihiro ABE, Hidemine FURUYA and Hirokazu TORIUMI /
Macromolecules, 17(1984)684
- 38: Electron-Phonon Matrix Element: Friedel Sum Rule and Modified
Rigid-Muffin-Tin Approximation
K.TERAKURA and E.J.OJALA / J.Phys.F: Met.Phys., 15(1985)2145
- 39: d-d Transfer in Transition-Metal Monoxides and Dihalides
E.J.OJALA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 33(1986)2733
- 40: Periodic Kondo-Hubbard Model for a Quasi-One-Dimensional Organic
Ferromagnet m-Polydiphenylcarbene: Cooperation between Electron
Correlation and Topological Structure
K.NASU / Phys.Rev.B, 33(1986)330

- 41: Structure and Absolute Configuration of Euphoscopin A p-Bromobenzoate, $C_{38}H_{43}BrO_9$, and Euphornin Acetal p-Bromobenzoate, $C_{37}H_{45}BrO_7$
S.OHBA, M.ITO, Y.SAITO, Y.SHIZURI, S.KOSEMURA, J.OHTSUKA and S.YAMAMURA / Acta Cryst., C41(1985)487
- 42: Structure of 1,3-(1,1'-Ruthenocenediyl)-1-propanone, $[Ru(C_{13}H_{12}O)]$, and 1,3-[1,1'-(3,4-Trimethylenerruthenocenediyl)]propane, $[Ru(C_{16}H_{18})]$
S.OHBA, Y.SAITO, T.ISHII, S.KAMIYAMA and A.KASAHARA / Acta Cryst., C41(1985)709
- 43: Cobalt(III)-Peroxo Complexes Containing 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethane (dmpe) or 1,3-Bis(dimethylphosphino)propane (dmpp). Molecular Structures of $[Co(O_2)(dmpe)_2]B(C_6H_5)_4$ and $[Co(O_2)(dmpp)_2]BF_4 \cdot H_2O$
Tomoji OHISHI, Kazuo KASHIWABARA, Junnosuke FUJITA, Shigeru OHBA, Toshio ISHII and Yoshihiko SAITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)385
- 44: Origin of the Negative Shift of Half-Wave Reduction Potentials of Aromatic Polynuclear p-Quinones with Increasing Conjugation
Bunji UNO, Kenji KANO, Tomonori KONSE, Tanekazu KUBOTA, Sanae MATSUZAKI and Akira KUBOYAMA / Chem.Pharm.Bull., 33(1985)5155
- 45: Ab Initio MO Calculations on the Stable Conformations and Their Binding Energies of the Ion-Molecule Complexes: Ion= H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} ; Molecule= CO and N_2
Shigeru IKUTA / Chem.Phys., 95(1985)235
- 46: Ab Initio MO Calculations on Binding Energies and Stabilities of Na^+ with Ethylene Diamine
Shigeru IKUTA / Chem.Phys.Lett., 116(1985)482
- 47: Theoretical Study of the Relative Stabilities of $H^+(X)_2$ and $H^+(X)_3$ Conformers and Their Clustering Energies: $X=CO$ and N_2
Shigeru IKUTA / J.Comput.Chem., 6(1985)116

- 48: Rotational Perturbations and the Zeeman Effect in the $\tilde{A}^1A''(010) - \tilde{X}^1A'(000)$ Band of HCF
 T.SUZUKI, S.SAITO and E.HIROTA / Can.J.Phys., 62(1984)1328
- 49: The Microwave Spectrum of the Chloromethyl Radical, CH_2Cl
 Y.ENDO, S.SAITO and E.HIROTA / Can.J.Phys., 62(1984)1347
- 50: Rotational Isomerism as a Dynamical Molecular Process
 Eizi HIROTA / J.Mol.Struct., 126(1985)25
- 51: Microwave Spectroscopy of the NCO Radical in the $v_2=0^2\Pi$, $v_2=1^2\Delta$, and $v_2=2^2\Phi$ Vibronic States
 Kentarou KAWAGUCHI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / Mol.Phys., 55(1985)341
- 52: CCCO: Generation by dc Glow Discharge in Carbon Suboxide, and Microwave Spectrum
 Tong B.TANG, Hiroo INOKUCHI, Shuji SAITO, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Chem.Phys.Lett., 116(1985)83
- 53: Millimeter-Wave Spectrum of the CCO Radical
 Chikashi YAMADA, Shuji SAITO, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / Astrophys.J., 290(1985)L65
- 54: Generation, Reaction, and High-Resolution Spectroscopy of Short-Lived Molecules and Free Radicals
 Shuji SAITO, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Soc.Jpn., (1984)1542
- 55: Dye Laser Excitation Spectroscopy of the CCN Radical: The $\tilde{A}^2\Delta_1 - \tilde{X}^2\Pi_r(0,1,0)-(0,1,0)$ and $(0,2,0)-(0,2,0)$ Bands
 Kentarou KAWAGUCHI, Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 106(1984)320
- 56: Far-Infrared Laser Magnetic Resonance Spectrum of the AsH Radical in $X^3\Sigma^-$
 Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 106(1984)423
- 57: Dipole Moments of H_2CS in the \tilde{A}^1A_2 ($v=0$) and \tilde{a}^3A_2 ($v_3=1$) States

by MODR Spectroscopy

- Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
111(1985)54
- 58: The Microwave Spectra of Deuterated Silanes: SiH_3D , SiH_2D_2 , and SiHD_3
Keiichi OHNO, Hiroatsu MATSUURA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 111(1985)73
- 59: Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy of Transient Molecules
Produced by Excimer Laser Photolysis: Application to the SO Radical
Hideto KANAMORI, James E.BUTLER, Kentarou KAWAGUCHI, Chikashi
YAMADA and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 113(1985)262
- 60: Doppler-Limited Dye Laser Excitation Spectrum of the C_2 Swan Band
($v'-v''=1-0$)
Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
113(1985)399
- 61: The ν_1 Band of the DO_2 Radical by Difference Frequency Laser and
Diode Laser Spectroscopy: The Equilibrium Structure of the Hy-
droperoxyl Radical
Karen G.LUBIC, Takayoshi AMANO, Hiromichi UEHARA, Kentarou
KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 81(1984)4826
- 62: The Microwave Spectrum of the H_2D^+ Ion: The $2_{20} \leftarrow 2_{21}$ Transition
Shuji SAITO, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
82(1985)45
- 63: Diode Laser Spectroscopy of the CO_2^+ ν_3 Band Using Magnetic Field
Modulation of the Discharge Plasma
Kentarou KAWAGUCHI, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Ph-
ys., 82(1985)1174
- 64: Magnetic Field Modulated Infrared Laser Spectroscopy of Molecular
Ions: The ν_2 Band of HCO^+
Kentarou KAWAGUCHI, Chikashi YAMADA, Shuji SAITO and Eizi HIROTA
/ J.Chem.Phys., 82(1985)1750
- 65: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the NO_3 ν_3 Band

- Takashi ISHIWATA, Ikuzo TANAKA, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 82(1985)2196
- 66: The $A(^2\Pi_i)-X(^2\Sigma^+)$ Transition of the SiN Radical by Infrared Diode Laser Spectroscopy
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 82(1985)2547
- 67: The Microwave Spectrum of the PF Radical in the Ground $X^3\Sigma^-$ Electronic State
Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 82(1985)2947
- 68: Doppler-Limited Dye Laser Excitation Spectroscopy of the $\tilde{A}^1A''(000)-\tilde{X}^1A'(000)$ Band of HSiF
Tetsuo SUZUKI, Kohzo HAKUTA, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 82(1985)3580
- 69: Far-Infrared Laser Magnetic Resonance Detection and Microwave Spectroscopy of the PO_2 Radical
Kentarou KAWAGUCHI, Shuji SAITO, Eizi HIROTA and Nobukimi OHASHI / J.Chem.Phys., 82(1985)4893
- 70: Microwave Optical Double Resonance of HNO: Dipole Moment of HNO in $\tilde{A}^1A''(100)$
Kojiro TAKAGI, Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 83(1985)535
- 71: Direct Observation of the Fine Structure Transitions in the Ne^+ and Ar^+ Ions with Diode Lasers
Chikashi YAMADA, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 83(1985)552
- 72: Spin Polarization in SO Photochemically Generated from SO_2
Hideto KANAMORI, James E.BUTLER, Kentarou KAWAGUCHI, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 83(1985)611
- 73: Diode Laser Spectroscopy of CF^+
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 83(1985)1437
- 74: The Microwave Spectrum of the Vinoxyl Radical

- Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
83(1985)2026
- 75: The Microwave Spectrum of the PCl Radical in the $X^3\Sigma^-$ State
 Tatsuya MINOWA, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
83(1985)4939
- 76: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the PCl Radical
 Hideto KANAMORI, Chikashi YAMADA, James E.BUTLER, Kentarou
 KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 83(1985)4945
- 77: Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 and ν_2 Fundamental Bands of DO_2
 Hiromichi UEHARA, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Ph-
 ys., 83(1985)5479
- 78: Hyperfine Coupling Constants of the CCN Radical in the $\tilde{A}^2\Delta(000)$
 State by Microwave-Optical Double Resonance Spectroscopy
 Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
83(1985)6154
- 79: Role of Strain Energy in the Stabilization of the 7×7 Structure in
 the Adatom Model of the Si(111) Surface
 Tsuyoshi YAMAGUCHI / Phys.Rev.B, 31(1985)5297
- 80: Restricted Role of Experiments in Real Space in Determination of
 the Si(111) 7×7 Reconstructed Structure
 Tsuyoshi YAMAGUCHI / Phys.Rev.B, 32(1985)2356
- 81: The Crystal and Molecular Structure of Δ -(8-Methyl-
 1,3,6,10,13,16,19- heptaazabicyclo[6.6.6]icosane)cobalt(III) Per-
 chlorate Monohydrate
 Ushio SAKAGUCHI and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)635
- 82: Novel Oxidative Dehydrogenation Reaction of α -Amino Acids Chelated
 to Cobalt(III) Ion: Synthesis of (2-Iminocarboxylato)cobalt(III)
 Complexes
 Motowo YAMAGUCHI, Masahiko SABURI and Sadao YOSHIKAWA /
 J.Am.Chem.Soc., 106(1984)8293
- 83: Isobaric-Isothermal Molecular Dynamics Study on the Glass Transi-

- tion of a Lennard-Jones System
S.NOSE and F.YONEZAWA / Solid State Commun., 56(1985)1005
- 84: Isothermal-Isobaric Computer Simulations of Melting and
Crystallization of a Lennard-Jones System
S.NOSE and F.YONEZAWA / Solid State Commun., 56(1985)1009
- 85: Isothermal-Isobaric Computer Simulations of Melting and
Crystallization of a Lennard-Jones System
Shuichi NOSE and Fumiko YONEZAWA / J.Chem.Phys., 84(1986)1803
- 86: Critical Properties of S=1 XXZ Chain
Kenn KUBO and Satoshi TAKADA / J.Phys.Soc.Jpn., 55(1986)438
- 87: Polarized Xanes Spectra of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Further Evidence for
Shake-Down Phenomena
Toshihiko YOKOYAMA, Nobuhiro KOSUGI and Haruo KURODA / Chem.Phys., 103(1986)101
- 88: Equilibrium Structure and Two Kinds of Dissociation Energy of the
Ammonia Dimer Cation $\text{H}_3\text{NH}^+ \dots \text{NH}_2$
Shinji TOMODA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys.Lett.,
121(1985)159
- 89: Dynamic Electron Current Induced by Molecular Vibration
Akitomo TACHIBANA, Kenzi HORI, Yoshihiro ASAI, Tokio YAMABE and
Kenichi FUKUI / J.Mol.Struct., Theochem, 123(1985)267
- 90: Morphology of Dynamic Electron Transfer Characteristic of Chemical
Reaction Dynamics
Akitomo TACHIBANA, Yoshihiro ASAI, Masaru KOHNO, Kenzi HORI and
Tokio YAMABE / J.Chem.Phys., 83(1985)6334
- 91: Electronic Structures of Poly(Vinylene Sulphide) and Its
Fluorinated and Methylated Derivatives
Kazuyoshi TANAKA, Tsuneaki KOIKE and Tokio YAMABE / Synthetic
Metals, 11(1985)221
- 92: Quantum Chemical Assessment of the Possibility of Soliton Switch-
ing

- Kazuyoshi TANAKA, Shozo YAMANAKA, Tsuneaki KOIKE and Tokio YAMABE
/ Phys.Rev.B, 32(1985)2731
- 93: Dynamic Perturbation Theory of Vibrational Energy Transfer in a
Nonrigid Molecular System
Akitomo TACHIBANA, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / J.Chem.Ph-
ys., 84(1986)2247
- 94: Tetratelluradicyclopenta[b,g]naphthalene (TTeDCN)
Naoko OKADA, Gunzi SAITO and Takehiko MORI / Chem.Lett.,
(1986)311
- 95: Crystal Structure and Physical Properties of (TTM-TTF)I₂.47
Peiji WU, Takehiko MORI, Toshiaki ENOKI, Kenichi IMAEDA, Gunzi
SAITO and Hiroo INOKUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)127
- 96: Preferred Conformation of 1-Phenyl-2-propanol. Ab Initio and
Molecular Mechanics Calculations with Geometry Optimization
Kazuhisa ABE, Minoru HIROTA and Keiji MOROKUMA / Bull.Chem.Soc.J-
pn., 58(1985)2713
- 97: Electronic Structure of Non-Stoichiometric NiAl
M.MORINAGA, N.YUKAWA and H.ADACHI / J.Less-Common Metals,
108(1985)53
- 98: Electronic Structure and Phase Stability of Titanium Alloys
Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Hirohiko ADACHI / Tetsu to
Hagane, 72(1986)555
- 99: Theoretical Studies of Substituent Effects on the Additions of
Amines to Carbonyl Compounds: A Relation among Energetics,
Structures, and Isotope Effects
Hiroshi YAMATAKA, Shigeru NAGASE, Takashi ANDO and Terukiyo
HANAFUSA / J.Am.Chem.Soc., 108(1986)601
- 100: Effect of Overcrowding on Mass Spectra of Aromatic Hydrocarbons
Toyotoshi UEDA, Reiko YANO, Mitsuru OHNO, Satoshi IWASHIMA,
Minoru TAKEKAWA, Junji AOKI and Teruo KAN / J.C.S.Perkin Trans.
II, (1985)1195

- 101: Ab Initio Study of Disulfide Bond: Part I. Contribution of d Polarization Functions
Mitsuo HONDA and Masahiro TAJIMA / J.Mol.Struct., Theochem, 136(1986)93
- 102: Stability and Structure of Cluster Ions in the Gas Phase: Carbon Dioxide with Cl^- , H_3O^+ , HCO_2^+ , and HCO^+
K.HIRAOKA, T.SHODA, K.MORISE, S.YAMABE, E.KAWAI and K.HIRAO / J.Chem.Phys., 84(1986)2091
- 103: The Changes of $K\alpha$ due to Coordination State
Sei FUKUSHIMA, You-Zhao BAI and Yohichi GOHSHI / Adv.X-ray Chem.Anal.Jpn., 17(1986)1
- 104: A Suppressivę Effect of Rarefied Gas Flow through a Circular Orifice Caused by Temperature Increase of the Orifice Plate: The Unsteady Approach and the Direct Monte-Carlo Simulation
Tetsuo FUJIMOTO, Masaru USAMI and Seizo KATO / Kikai Gakkai Ronbunshu, 51-466B(1985)1957
- 105: Cross vs. Linear Conjugation of Four p-Orbitals. Substituted Vinylcarbenes and Biscarbenes as Four π Electron Systems
Satoshi INAGAKI, Koji IWASE and Naomi GOTO / J.Org.Chem., 51(1986)362
- 106: A New Theory for the Anti-Periplanar Effect
Satoshi INAGAKI, Koji IWASE and Yoshio MORI / Chem.Lett., (1986)417
- 107: Universal Curves of the Thermodynamic Properties of Multichain Lattice Systems Via Extrapolation of Computer Experiment Data to the Scaling Limit
Hiroshi OKAMOTO / J.Chem.Phys., 83(1985)2587
- 108: Formation of $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$ by Electron-Impact Dissociation of Isothiocyanic Acid
Ikuro TOKUE and Yoshio ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)839
- 109: Cluster Expansion of the Wave Function. Potential Energy Curves

- of the Ground and Excited States of CO
 O.KITAO and H.NAKATSUJI / Proc.Indian Acad.Sci., Chem.Sci.,
96(1986)155
- 110: Interaction of the Hydrogen Molecule with the Palladium Atom. A
 Force Theoretic Study
 Hiroshi NAKATSUJI and Masahiko HADA / Croatica Chemica Acta,
57(1984)1371
- 111: Interaction of a Hydrogen Molecule with Palladium
 H.NAKATSUJI and M.HADA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)8264
- 112: Multireference Cluster Expansion Theory: MR-SAC Theory
 Hiroshi NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 83(1985)713
- 113: Cluster Expansion of the Wave Function. Valence and Rydberg
 Excitations and Ionizations of Pyrrole, Furan, and Cyclopentadiene
 H.NAKATSUJI, O.KITAO and T.YONEZAWA / J.Chem.Phys., 83(1985)723
- 114: Cluster Expansion of the Wavefunction. Potential Energy Curves of
 the Ground, Excited, and Ionized States of Li₂
 H.NAKATSUJI, J.USHIO and T.YONEZAWA / Can.J.Chem., 63(1985)1857
- 115: A Theoretical Study of Olefin Insertions into Ti-C and Ti-H Bonds.
 An Analysis by Paired Interacting Orbitals
 Hiroshi FUJIMOTO, Terumasa YAMASAKI, Hirotaka MIZUTANI and
 Nobuaki KOGA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)6157
- 116: A Theoretical Analysis of Catalytic Roles by Paired Interacting
 Orbitals. Pd(II)-Catalyzed Nucleophilic Additions to C=C Bonds
 Hiroshi FUJIMOTO and Terumasa YAMASAKI / J.Am.Chem.Soc.,
108(1986)578
- 117: The 5d ← 4f Excited States of [Ce(OH₂)₉]³⁺
 Keiko OKADA, Youkoh KAIZU, Hiroshi KOBAYASHI, Kiyooki TANAKA and
 Fumiuyuki MARUMO / Mol.Phys., 54(1985)1293
- 118: An Irreversible Structural Change Observed for Di-(1-Naphthyl)-
 Methylene in Organic Rigid Glasses
 Hideyuki TUKADA, Tadashi SUGAWARA, Shigeru MURATA and Hiizu
 IWAMURA / Tetrahedron Lett., 27(1986)235

- 119: Reactivities of Rotameric ap- and sp-3,5-Dimethyl-2-(9-fluorenyl)phenylnitrenes
Shigeru MURATA, Tadashi SUGAWARA and Hiizu IWAMURA /
J.Am.Chem.Soc., 107(1985)6317
- 120: Magnetic Behavior of Nonet Tetracarbene as a Model for One-Dimensional Organic Ferromagnets
Tadashi SUGAWARA, Shunji BANDOW, Keisaku KIMURA, Hiizu IWAMURA and Koichi ITOH / J.Am.Chem.Soc., 108(1986)368
- 121: The Structure of the Cu/ZnO Catalyst by an in-Situ EXAFS Study
Kazuyuki TOHJI, Yasuo UDAGAWA, Takanori MIZUSHIMA and Akifumi UENO / J.Phys.Chem., 89(1985)5671
- 122: Structure of Ni(II)- and Zn(II)-Glycinato Complexes in Aqueous Solution Determined by EXAFS Spectroscopy
Kazuhiko OZUTSUMI, Toshio YAMAGUCHI, Hitoshi OHTAKI, Kazuyuki TOHJI and Yasuo UDAGAWA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)2786
- 123: Infrared Pumping for HC₅N in the Circumstellar Envelope of IRC +10216
Shuji DEGUCHI and Masakatsu UYEMURA / Astrophys.J., 285(1984)153
- 124: Excimer Formation of N-(1-Pyrenesulfonyl)-Dipalmitoyl-L- α -Phosphatidylethanolamine at the Lipid-Water Interface of Fat Cell Plasma Membranes
Norio KANEDA, Fumio TANAKA, Nobuo KIDO and Kunio YAGI / Photochem.Photobiol., 41(1985)519
- 125: Thermal Decomposition of Formamide: Shock Tube Experiments and Ab Initio Calculations
Terumitsu KAKUMOTO, Ko SAITO and Akira IMAMURA / J.Phys.Chem., 89(1985)2286
- 126: Perturbational Approach to the Interaction between a Polymer and a Small Molecule
Akira IMAMURA, Yuriko AOKI, Sandor SUHAI and Janos LADIK / J.Chem.Phys., 83(1985)5727

- 127: A Through Space/Bond Interaction Analysis on the Shape of Band Structure of Polynitrilomethylidyne
Yuriko AOKI, Akira IMAMURA and Hiroyuki TERAMAE /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)2737
- 128: An Ab Initio SCF MO Study of Conformational Stability in Ethyl Methyl Sulphide
Masaru OHSAKU and Akira IMAMURA / Mol.Phys., 55(1985)331
- 129: Theoretical Study on the Stability of Hexafluoro Dewar Benzene
K.KANDA and A.IMAMURA / J.Mol.Struct., Theochem, 136(1986)111
- 130: Ab Initio Study on the Hydrogen Bonding Complex between Hydrogen Sulfide and Ammonia by Means of Configuration Analysis
Kazuo AKAGI / J.Mol.Struct., Theochem, 133(1985)67
- 131: Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation, Structure, and Dipole Moment of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane
Teruhiko OGATA and Yasuhiro MIKI / J.Mol.Struct., 140(1986)49
- 132: Microwave Spectrum and Dipole Moment of Fluoroallene
Teruhiko OGATA, Mitsugu YOSHIKAWA and Kazuhito FUJII / Chem.Lett., (1985)1797
- 133: Calculation of the Potential Energy Curves for the Low-Lying Doublet and Quartet States of the CN Radical
Haruhiko ITO, Yasushi OZAKI, Takashi NAGATA, Tamotsu KONDOW, Kozo KUCHITSU, Kazuo TAKATSUKA, Hiroki NAKAMURA and Yoshihiro OSAMURA / Chem.Phys., 98(1985)81
- 134: Dynamics of Collinear Asymmetric Light Atom Transfer Reactions
Hiroki NAKAMURA and Akihiko OHSAKI / J.Chem.Phys., 83(1985)1599
- 135: Semiclassical Theory in Phase Space for Molecular Processes: Scattering Matrix as a Special Case of Phase Space Distribution Function
Kazuo TAKATSUKA and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 83(1985)3491
- 136: Dissociative Recombination of H_2^+ by Collisions with Slow Electrons
Hidekazu TAKAGI and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 84(1986)2431

- 137: Oxidation State and Electron Distribution in Fe-Porphyrin Complexes
 Hiroshi KASHIWAGI / "Biomolecules", C.NAGATA et al. eds., Japan Sci.Soc.Press, Elsevier, (1985)31
- 138: Magic Numbers for Water-Ammonia Binary Clusters: Enhanced Stability of Ion Clathrate Structures
 Hisanori SHINOHARA, Umpei NAGASHIMA, Hideki TANAKA and Nobuyuki NISHI / J.Chem.Phys., 83(1985)4183
- 139: Enhanced Stability of Ion-Clathrate Structures for Magic Number Water Clusters
 Umpei NAGASHIMA, Hisanori SHINOHARA, Nobuyuki NISHI and Hideki TANAKA / J.Chem.Phys., 84(1986)209
- 140: Hexasilabenzene (Si_6H_6). An Ab Initio Theoretical Study of its Aromaticity and Relative Stability
 Shigeru NAGASE, Takako KUDO and Mizuho AOKI / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1985)1121
- 141: Theoretical Study on the Dimerization of Silanone and the Properties of the Polymeric Products $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ ($n=2,3$, and 4). Comparison with Dimers $(\text{H}_2\text{SiS})_2$ and $(\text{H}_2\text{CO})_2$
 Takako KUDO and Shigeru NAGASE / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)2589
- 142: Crystal Structures of the Room- and Low-Temperature Phases of Monoclinic Potassium Ferricyanide
 Yoshiyuki MORIOKA, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO, Akira SAITO and Ichiro NAKAGAWA / J.Phys.Soc.Jpn., 54(1985)2184
- 143: Isolation of a Novel Oxygenated Dimer of 3-Methylindole, $5\alpha\beta(\text{H}), 11\alpha\alpha(\text{H})-12\beta$ -Hydroxy- $10\beta\beta, 12\alpha$ -dimethyl- $5\alpha, 10\beta, 11\alpha, 12$ -tetrahydro-6H-oxazolo-[3,2-a:4,5-b']diindole, and Structure Determination of Its Acetylated Derivative
 Masafumi GOTO, Kouji MORI, Yoshitaka KURODA, Tomoya SAKAI and Tasuku ITO / Chem.Pharm.Bull., 33(1985)1878
- 144: Syntheses, Characterization, and Molecular Structures of Nitroalkanoato Nickel(II), Zinc(II), and Cadmium(II) Complexes with

Tetraazacycloalkanes

- Haruko ITO and Tasuku ITO / Chem.Lett., (1985)1251
- 145: Structure of a Bromo-Bridged One-Dimensional Pd^{II}-Pd^{IV} Mixed-Valence Complex, catena- μ -Bromo-bis(ethylenediamine)palladium(II,IV) Diperchlorate, [Pd(C₂H₈N₂)₂][PdBr₂(C₂H₈N₂)₂](ClO₄)₄
Masahiro YAMASHITA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Acta Cryst., C41(1985)876
- 146: Structures of Monomethylcarbonato- and Hydrogencarbonato(1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cadmium(II) Perchlorate, [Cd(O₂COCH₃)(Me₄[14]aneN₄)](ClO₄) (I) and [Cd(O₂COH)(Me₄[14]aneN₄)](ClO₄) (II)
Haruko ITO and Tasuku ITO / Acta Cryst., C41(1985)1598
- 147: Structure of of Bis(isothiocyanato)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)nickel(III) Perchlorate
Masahiro YAMASHITA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Acta Cryst., C41(1985)1607
- 148: Dialkylcarbamato Complexes of Ni(II), Zn(II), and Cd(II)-Tetraazacycloalkanes Obtained from CO₂-Uptake, and X-Ray Structure of (Diethylcarbamato)((7RS,14RS)-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane)nickel(II) Perchlorate
Haruko ITO and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)1755
- 149: Synthesis and Structure of (Nitroacetato)((7RS,14RS)-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)nickel(II), [Ni(na)(Me₆[14]aneN₄)]
Haruko ITO and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)2133
- 150: Preparation and Characterization of [Co(acetylacetonato)(diamine or 2,2'-bipyridyl)-(aminoalkylphosphine)]²⁺. Crystal Structure of (+)₅₃₁^{CD}- Λ -fac(N)-(Acetyl-acetonato) {(1R,2R)-1,2-cyclohexanediamine} {(2-aminoethyl)-diphenylphosphine} cobalt(III) Perchlorate, [Co(C₅H₇O₂)-(C₆H₁₄N₂)(C₁₄H₁₆NP)](ClO₄)₂
Masakazu TAKATA, Kazuo KASHIWABARA, Haruko ITO, Tasuku ITO and

- Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)2247
- 151: Structural Studies of Thiocyanato and Isothiocyanato Cobalt(III) Complexes Ligating Diamine-N,N'-polycarboxylates
Yoshikiyo KATO, Hiroaki ISAGO, Hiroshi OGINO, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)3506
- 152: Syntheses, Characterization, and Structures of (Monomethyl Carbonato)- Nickel(II), -Copper(II), and -Cobalt(II) Complexes with Tetraazacycloalkanes Obtained from CO₂ Uptake
Masako KATO and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)285
- 153: Preparation and Stereochemistry of Cobalt(III) Complexes Containing (3S,8S)-3,8-Dimethyl-1,1,10,10-tetraphenyl-4,7-diaza-1,10-diphosphadecane or (4S,9S)-2,4,9,11-Tetramethyl-5,8-diaza-2,11-diphosphadodecane (SS-Me₂-mm-PNNP). Molecular Structure of (+)₅₈₉-Λ-cisβ-[Co(acac)(SS-Me₂-mm-PNNP)](ClO₄)₂·H₂O (acac=C₅H₇O₂⁻)
Masamichi ATOH, Kazuo KASHIWABARA and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)3492
- 154: Conformational Analysis of Poly(oxyethylene) Chain in Aqueous Solution as a Hydrophilic Moiety of Nonionic Surfactants
Hiroatsu MATSUURA and Koichi FUKUHARA / J.Mol.Struct., 126(1985)251
- 155: Vibrational Spectroscopic Studies of Conformation of Poly(oxyethylene). I. Force Field of Poly(oxyethylene) Chain
Hiroatsu MATSUURA, Koichi FUKUHARA and Haruhiko TAMAOKI / J.Sci.Hiroshima Univ., Ser.A, 49(1985)89
- 156: Structures of Phosphaethylenes and a 1-Phosphaallene Containing Phosphorus in Lower Coordination State
Masaaki YOSHIFUJI, Kozo TOYOTA, Naoki INAMOTO, Ken HIROTSU, Taiichi HIGUCHI and Shigeru NAGASE / Phosphorus and Sulfur, 25(1985)237
- 157: E→Z-Photoisomerization of a Diphosphene on Carbonylmetal Complexes (M=Cr,Mo,W)
Masaaki YOSHIFUJI, Takashi HASHIDA, Naoki INAMOTO, Ken HIROTSU,

- Teruhisa HORIUCHI, Taiichi HIGUCHI, Keiji ITO and Shigeru NAGASE
/ *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 24(1985)211
- 158: Mechanisms of Nonadiabatic Transitions in Photoisomerization
Processes of Conjugated Molecules: Role of Hydrogen Migrations
Iwao OHMINE / *J.Chem.Phys.*, 83(1985)2348
- 159: A Mass Spectroscopic Study of Water Association in Acetonitrile by
a New Liquid Expansion Method
Nobuyuki NISHI, Kazunori YAMAMOTO, Hisanori SHINOHARA, Umpei
NAGASHIMA and Tohru OKUYAMA / *Chem.Phys.Lett.*, 122(1985)599
- 160: Orientational Site Splitting of Methyl C-H Overtones in Acetone
and Acetaldehyde
Ichiro HANAZAKI, Masaaki BABA and Umpei NAGASHIMA / *J.Phys.Chem.*,
89(1985)5637
- 161: Spectroscopic Study of 2-Indanone: The $T_1^3(n, \pi^*)$ and $S_1^1(n, \pi^*)$
States
Masaaki BABA / *J.Chem.Phys.*, 83(1985)3318
- 162: Ab Initio Study of the Methyl Internal Rotation of Acetaldehyde in
the $S_1(n, \pi^*)$ State
Masaaki BABA, Umpei NAGASHIMA and Ichiro HANAZAKI / *J.Chem.Phys.*,
83(1985)3514
- 163: Ab Initio Calculations of Doublet States of NH^+
Isao KUSUNOKI, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / *Chem.Ph-*
ys.Lett., 123(1986)533
- 164: Microwave Spectrum of C-Cyanomethanimine: HCN Dimer
Harutoshi TAKEO, Masaaki SUGIE, Chi MATSUMURA, Yoshiaki HAMADA
and Masamichi TSUBOI / *Chem.Phys.Lett.*, 123(1986)229
- 165: In-Plane Vibrational Modes of Guanine from an Ab Initio MO Cal-
culation
Yoshifumi NISHIMURA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji
MOROKUMA / *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 58(1985)638
- 166: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of 2-Propaneimine
Takeshi INAMORI, Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Yoshinori

- KOGA and Shigeo KONDO / J.Mol.Spectrosc., 109(1985)256
- 167: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of 1-Aminopropene
Yoshiaki HAMADA, Yoshiaki AMATATSU and Masamichi TSUBOI /
J.Mol.Spectrosc., 110(1985)369
- 168: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of N-Methylvinylamine
Yoshiaki AMATATSU, Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI and Masaaki
SUGIE / J.Mol.Spectrosc., 111(1985)29
- 169: Ab Initio SCF MO Study on the Force Field of Amides
Yoko SUGAWARA, Akiko Y.HIRAKAWA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO
and Keiji MOROKUMA / J.Mol.Spectrosc., 115(1986)21
- 170: Force Field in the Hydroxylamine Molecule from Ab Initio MO Cal-
culation
Naoki TANAKA, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI / Chem.Phys.,
94(1985)65
- 171: In-Plane Vibrational Modes of Cytosine from an Ab Initio MO Cal-
culation
Yoshifumi NISHIMURA and Masamichi TSUBOI / Chem.Phys.,
98(1985)71
- 172: Infrared Spectrum of Trans-Acrolein
Yoshiaki HAMADA, Yoshifumi NISHIMURA and Masamichi TSUBOI /
Chem.Phys., 100(1985)365
- 173: Comparison of Electronic Structure, Stereochemistry, and Coordin-
ate Bonds between Ni(0)-SO₂ Complexes and Nonmetal SO₂ Complexes.
An MO Study
Shigeyoshi SAKAKI, Hiroyuki SATO, Yukari IMAI, Keiji MOROKUMA and
Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 24(1985)4538
- 174: Molecular Orbital (MO) Theory for Magnetically Interacting Organic
Compounds. Ab-Initio MO Calculations of the Effective Exchange
Integrals for Cyclophane-Type Carbene Dimers
Kizashi YAMAGUCHI, Hiroaki FUKUI and Takayuki FUENO / Chem.Lett.,
(1986)625

- 175: Semiempirical Molecular Orbital (MO) Calculations of the Effective Exchange Integrals for Sandwich Dimers of Free Radical Species. Anti- and Ferromagnetic Spin Couplings of Organic Free Radicals
Kizashi YAMAGUCHI, Takayuki FUENO, Kazuhiro NAKASUJI and Ichiro MURATA / Chem.Lett., (1986)629
- 176: Electronic Structure of the Pyramidal Cluster Model of the Si(111)7x7 Surface
Masaru TSUKADA and Chikatoshi SATOKO / Surf.Sci., 161(1985)289
- 177: Charge Transfer Exciton in Halogen-Bridged Mixed-Valent Pt and Pd Complexes: Analysis Based on the Peierls-Hubbard Model
Yoshiki WADA, Tadaaki MITANI, Masahiro YAMASHITA and Takao KODA / J.Phys.Soc.Jpn., 54(1985)3143
- 178: Rapid Calculation of First and Second Derivatives of Conformational Energy with Respect to Dihedral Angles for Proteins. General Recurrent Equations
H.ABE, W.BRAUN, T.NOGUTI and N.GO / Comput.Chem., 8(1984)239
- 179: Formulation of Static and Dynamic Conformational Energy Analysis of Biopolymer Systems Consisting of Two or More Molecules - Avoiding a Singularity in the Previous Method
Junichi HIGO, Yasunobu SENO and Nobuhiro GO / J.Phys.Soc.Jpn., 54(1985)4053
- 180: Calculation of Protein Conformations by Proton-Proton Distance Constraints: A New Efficient Algorithm
W.BRAUN and N.GO / J.Mol.Biol., 186(1985)611
- 181: Conformational Study of the Cembranolide Diterpene Denticulatolide by Molecular Mechanics Method
Yoshimasa FUKAZAWA, Shuji USUI, Yasuto UCHIO, Yoshinori SHIOBARA and Mitsuaki KODAMA / Tetrahedron Lett., 27(1986)1825
- 182: The Molecular Structure of Dithia[3.3]azulenometacyclophane and Its Pyridine Analogues
Yoshimasa FUKAZAWA, Shuji USUI, Toshihiro SHIOKAWA and Jun TSUCHIYA / Chem.Lett., (1986)641

- 183: X-Ray Studies of Water Structure in 2 Zn Insulin Crystal
Noriyoshi SAKABE, Kiwako SAKABE and Kyoyu SASAKI /
Proc.Int.Symp.Biomol.Struct.Interactions, Suppl.J.Biosci.,
9(1985)45
- 184: Ab Initio Study on the Low-Lying Triplet States of Chlorobenzene
Shin-ichi NAGAOKA, Takeshi TAKEMURA, Hiroaki BABA, Nobuaki KOGA
and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem., 90(1986)759
- 185: Discrete Variational $X\alpha$ Studies of Core Excitation, Photo-
emission, and Inverse Photoemission for CO and NiCO Clusters
Isao KOJIMA, A.K.SRIVASTAVA, Eizo MIYAZAKI and Hirohiko ADACHI /
J.Chem.Phys., 84(1986)4455
- 186: Stable Titanacyclopentanes: Isolation, Characterization, and
Reactions of 5,5-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-5-titanaspiro-
[2.4]heptanes Derived from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ and Methylene-
clopropanes
Kazushi MASHIMA and Hidemasa TAKAYA / Organometallics,
4(1985)1464
- 187: Practical Synthesis of (R)- or (S)-2,2'-Bis(diarylphosphino)-1,1'-
binaphthyls (BINAPs)
Hidemasa TAKAYA, Kazushi MASHIMA, Kinko KOYANO, Misao YAGI,
Hidenori KUMOBAYASHI, Takanao TAKETOMI, Susumu AKUTAGAWA and
Ryoji NOYORI / J.Org.Chem., 51(1986)629
- 188: Potential Energy Surface and Reaction Mechanism for the Ion-
Molecule Reaction: $\text{CH}_4 + \text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_5^+$
Kenshu KAMIYA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett.,
123(1986)331
- 189: Structure of Ice Ih. Ab Initio Two- and Three-Body Water-Water
Potentials and Geometry Optimization
Byoung Jip YOON, Keiji MOROKUMA and Ernest R.DAVIDSON /
J.Chem.Phys., 83(1985)1223
- 190: Potential-Energy Surfaces for Chemical Reactions: Dimerization of
 CH_2 and SiH_2 , the $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaction in Gas-Phase Clusters and CH Activa-

tion in Transition-Metal Complexes

- Keiji MOROKUMA, Katsuhisa OHTA, Nobuaki KOGA, Shigeru OBARA and Ernest R.DAVIDSON / Faraday Symp.Chem.Soc., 19(1984)1
- 191: An MO Study of S_N2 Reactions in Hydrated Gas Clusters: $(H_2O)_n OH^- CH_3Cl(H_2O)_m \rightarrow HOCH_3 + Cl^- + (n + m)H_2O$
Katsuhisa OHTA and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem., 89(1985)5845
- 192: Dimerization Paths of CH_2 and SiH_2 Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths
Katsuhisa OHTA, Ernest R.DAVIDSON and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)3466
- 193: Role of Agostic Interaction in β -Elimination of Pd and Ni Complexes. An Ab Initio MO Study
Nobuaki KOGA, Shigeru OBARA, Kazuo KITAURA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)7109
- 194: Alkyl Migration or Carbonyl Migration? Ab Initio MO Study of Reaction Mechanism for Carbonyl Insertion of Pd Complex
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 107(1985)7230
- 195: Molecular Orbital Studies of Structure and Reactivity of Organosilicon Compounds
Keiji MOROKUMA / "Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry", Chapter 4, (1985)33
- 196: Determination of the Lowest Energy Point on the Crossing Seam between Two Potential Surfaces Using the Energy Gradient
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 119(1985)371
- 197: Collision Energy Dependence of the Cross Sections for the Dissociative Excitation Reactions: $Rg(^3P_{0,2}) + NH_3 \rightarrow Rg + NH(A^3\Pi, c^1\Pi) + H_2$ (Rg = Ar, Kr)
Kiyohiko TABAYASHI and Kosuke SHOBATAKE / J.Chem.Phys., 84(1986)4930
- 198: A Novel Development for the Simulator of Intermolecular Potentials
Tatsuya TAKAGI, Akito TANAKA, Shigeo MAEDA, Sanshiro MATSUO,

- Hideaki FUJIWARA and Yoshio SASAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
59(1986)1317
- 199: Theoretical Study of Hexaphosphabenzene and Its Valence Isomers.
Is Cyclic P₆ Stable?
Shigeru NAGASE and Keiji ITO / Chem.Phys.Lett., 126(1986)43
- 200: Studies of Liquid Water by Computer Simulations. IV. Transport
Properties of a 2-D Model
Yosuke KATAOKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)1425
- 201: Stereoelectronic Effects in Intramolecular Long-Distance Electron
Transfer in Radical Anions as Predicted by Ab Initio MO Cal-
culations
K.OHTA, G.L.CLOSS, K.MOROKUMA and N.J.GREEN / J.Am.Chem.Soc.,
108(1986)1319
- 202: 分子動力学法による融解・結晶化・ガラス転移の実験
能勢修一, 米沢富美子
日本物理学会誌 40 (1985) 856
- 203: Xeの電子衝突断面積とスオームパラメータ
林 真, 家岡昇一, 丹羽敦彦
昭和61年電気学会全国大会 (1986) 123
- 204: N₂Oの電子衝突断面積とスオームパラメータ
丹羽敦彦, 奥野禎之, 木原一馬, 林 真
昭和61年電気学会全国大会 (1986) 125
- 205: C₂F₆の電子衝突断面積とスオームパラメータ
家岡昇一, 大岡正人, 林 真
昭和61年電気学会全国大会 (1986) 126
- 206: Fe-Cr-Ni 耐熱合金の相安定性の予測
江崎尚和, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦
耐熱金属材料第123委員会研究報告 26 (1985) 345

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（昭和61年6月30日現在）

〈コード〉	〈名前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0(HA0)	諸熊奎治	(9)	17	8 96 163 165 169 173 184 188 189 190 191 192 193 194 195 196 201
AA1(HA4)	里子允敏	(5)	2	176 177
AA2(HB4)	広田榮治	(10)	31	48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78
AA3	高谷秀正	(3)	2	186 187
AA4	岩村秀	(3)	3	118 119 120
AA5(HA7)	鳥海幸四郎	(4)	11	142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152
AA6(HA1)	柏木浩	(3)	4	11 137 138 139
AB0	木村啓作	(2)	0	
AB1	関一彦	(4)	2	94 95
AB2	小谷野猪之助	(3)	0	
AB7	木村克美	(3)	1	88
AB8	正畠宏祐	(3)	1	197
AC1	渡辺誠	(6)	0	
AC6(HB0)	宇田川康夫	(4)	2	121 122
AC7	花崎一郎	(9)	6	138 139 159 160 161 162
AD4(HB5)	中村宏樹	(4)	4	133 134 135 136
AD6(HC5)	W.BORDEN	(1)	0	
AD7(HC3)	吉原経太郎	(6)	0	
AD8(HC8)	山崎巖	(4)	0	
AE0(HB6)	太田勝久	(1)	3	190 191 192
AE6(HB8)	那須奎一郎	(3)	3	19 40 201
AE8(HB9)	大峰巖	(3)	3	138 139 158
AF0	北川禎三	(5)	0	
AF3	武居文彦	(3)	0	
AF5	B.YOON	(1)	1	189
AF6	手老省三	(2)	0	
AF9	K.NO	(1)	0	
AG1	米原博人	(4)	0	
AG2(HC6)	鷺田伸明	(1)	0	
AG3	G.L.CLOSS	(1)	1	201
AG4(HD0)	岡崎廉治	(1)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AG5	佐藤正俊	(3)	0	
AG6(HC7)	X.Y.FU	(3)	0	
AG7(HC9)	B.LEE	(1)	0	
AG8	西本吉助	(1)	1	10
AG9	C.RONG	(1)	0	
AH0	丸山有成	(3)	0	
AH1(HD1)	M.BAER	(1)	0	
AH2	福田芳男	(3)	0	
AH3	長岡伸一	(1)	1	184
AH4	岡本裕己	(1)	0	
BA4	酒井章吾	(1)	0	
BA6	楠勲	(1)	1	163
BB5	山崎秀郎	(1)	0	
BC0	長村吉洋	(1)	1	133
BE5	広田文彦	(1)	0	
BK7	伊藤公一	(4)	0	
BL5	神田精一	(1)	0	
BL7	山川仁	(1)	0	
BL8	北原和夫	(1)	0	
BL9	小杉信博	(1)	1	87
BM0	中西浩一郎	(1)	0	
BM1	柴田周三	(1)	0	
BM2	神谷健秀	(1)	1	188
BM3	馬越健次	(1)	0	
BM4	村上明德	(1)	0	
BM5	関谷雅弘	(1)	0	
BM6	斉藤稔	(1)	0	
BM7	阿藤正道	(1)	1	153
BM8	林久治	(2)	0	
BM9	加藤重樹	(1)	0	
BN0	諫田克哉	(1)	0	
BN1	磯部稔	(1)	0	
BN2	山本智	(1)	0	
BN3	喜多雅一	(1)	0	
BN4	田中英次	(1)	1	10
BN5	中田宗隆	(1)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
BN6	東美和子	(1)	0	
CA0	大旗淳	(1)	0	
CA4	郷信広	(8)	4	1 178 179 180
CA8	岡田謙吉	(8)	1	200
CB0	坂部知平	(4)	1	183
CB2	梅山秀明	(5)	0	
CB7	笛野高之	(5)	3	23 174 175
CB8	生田茂	(1)	3	45 46 47
CC0	G.HALL	(9)	2	115 116
CC1	津田穰	(3)	3	5 6 24
CC2	中辻博	(6)	6	109 110 111 112 113 114
CC7	浅田寿生	(5)	0	
CD0	中西浩一郎	(6)	0	
CD1	岡田勲	(6)	0	
CD2	榑茂好	(3)	3	8 9 173
CD3	山寺秀雄	(5)	0	
CD5	北浦和夫	(8)	1	193
CD7	小西英之	(5)	0	
CE0	大野公男	(19)	1	29
CE1	野村興雄	(1)	0	
CE2	酒井章吾	(1)	0	
CE3	楠勲	(1)	1	163
CE5	広田文彦	(2)	0	
CE6	加藤博史	(5)	0	
CE9	前田松夫	(8)	1	28
CF2	足立裕彦	(1)	3	97 98 206
CF8	佐々木慎一	(8)	0	
CG1	鈴木哲	(1)	0	
CG4	柴田周三	(3)	0	
CG9	相田美砂子	(4)	1	27
CH1	権平健一郎	(4)	0	
CH2	六田嘉明	(1)	0	
CH5	尾中証	(1)	0	
CH6	松本志郎	(5)	1	18
CH8	森永正彦	(1)	3	97 98 206
CJ0	山高博	(1)	1	99

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CJ1	尾形照彦	(1)	2	131 132
CJ3	野島正朋	(2)	0	
CJ6	大沢映二	(5)	0	
CK0	桜井実	(2)	0	
CK1	今村詮	(10)	5	125 126 127 128 129
CK2	細矢治夫	(3)	0	
CK6	佐々木喜男	(4)	1	198
CK7	小杉信博	(1)	1	87
CK8	町田勝之輔	(2)	0	
CK9	伊藤礼吉	(5)	0	
CL4	田中文夫	(1)	1	124
CL6	寺倉清之	(3)	2	38 39
CL7	志田忠正	(4)	0	
CL8	山本正夫	(3)	0	
CL9	加藤夏樹	(2)	0	
CM4	宮崎栄三	(3)	1	185
CM8	楠正美	(1)	0	
CN1	竹中章郎	(2)	5	31 32 33 34 35
CN3	大滝仁志	(5)	0	
CN5	山口豪	(3)	2	79 80
C01	後藤良直	(3)	0	
C05	山辺信一	(2)	3	12 13 102
C06	広田穰	(2)	1	96
C07	永瀬茂	(4)	6	99 140 141 156 157 199
CP0	坪井正道	(5)	9	164 165 166 167 168 169 170 171 172
CP4	林真	(3)	3	203 204 205
CP5	吉川研一	(1)	0	
CP7	高橋憲助	(2)	0	
CP9	吉川典彦	(3)	0	
CQ1	斎藤喜彦	(3)	3	41 42 43
CQ2	岡本宏	(2)	1	107
CQ3	垣谷俊昭	(2)	0	
CQ4	長谷川勘一	(2)	1	30
CQ5	田中清明	(2)	0	
CQ6	寺田幸正	(1)	0	
CQ8	樋口治郎	(1)	0	

〈コード〉	〈名前〉	〈メンバー数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CR4	岩田末広	(8)	1	7
CR7	本田満男	(1)	1	101
CR9	寺岡義博	(1)	0	
CS1	山口克	(4)	0	
CS3	山辺時雄	(10)	5	89 90 91 92 93
CS4	合志陽一	(3)	2	20 103
CS5	酒井嘉子	(2)	3	11 21 22
CT5	影本彰弘	(5)	1	10
CU2	藤村亮一郎	(2)	0	
CU5	稲垣都士	(3)	2	105 106
CU9	後藤正文	(2)	0	
CV4	植村允勝	(1)	1	123
CV6	塚田捷	(2)	3	25 26 176
CV9	上田豊甫	(2)	1	100
CW0	蒲池幹治	(1)	0	
CW1	小林宏	(5)	1	117
CW6	松本尚英	(1)	0	
CW7	小浦延幸	(2)	0	
CX0	浜野英一	(2)	1	11
CX1	尾崎芳昭	(2)	1	2
CX4	稲山誠一	(1)	0	
CX5	渡辺巖	(2)	0	
CX8	赤木和夫	(1)	1	130
CY2	仲野義晴	(1)	0	
CY6	宇野文二	(1)	1	44
CY7	中川邦明	(1)	0	
CZ0	徳江郁雄	(3)	1	108
CZ1	川村光	(1)	0	
CZ2	加藤征三	(2)	1	104
CZ3	安部明広	(4)	2	36 37
CZ4	安藤勲	(4)	4	14 15 16 17
CZ6	加藤晋二	(6)	1	4
DA2	堀憲次	(1)	2	89 90
DA5	友田真二	(1)	1	88
DA6	高瀬精一	(1)	0	
DA8	能勢修一	(6)	4	83 84 85 202

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
DB0	寺阪利孝	(1)	0	
DB1	山川仁	(1)	0	
DB3	井口馨	(5)	0	
DB4	深沢義正	(1)	2	181 182
DB5	松浦博厚	(4)	2	154 155
DB6	原田宣之	(1)	0	
DB7	吉藤正明	(1)	2	156 157
DB8	秋元肇	(2)	0	
DB9	神沼二真	(4)	0	
DC1	安部雅子	(1)	0	
DC4	井上博之	(1)	0	
DC5	河合栄吉	(1)	0	
DC6	村上幸夫	(4)	0	
DC7	持永純一	(3)	0	
DC8	森正寿	(1)	0	
DC9	田尻明男	(2)	0	
DD0	東美和子	(1)	0	
DD1	寺嶋正秀	(1)	0	
DD2	近藤芳孝	(1)	0	
DD3	輪湖博	(1)	0	
DD4	山口素夫	(1)	1	82
DD5	降旗利弥	(1)	0	
DD6	喜多雅一	(1)	0	
DD7	常盤広明	(1)	0	
DD8	湊敏	(1)	2	12 13
DD9	亀頭直樹	(1)	0	
DE0	立花正幸	(1)	0	
DE1	長谷川泰	(1)	0	
DE2	阿知波一雄	(1)	0	
DE3	正村真佐雄	(1)	0	
DE4	高木喜樹	(2)	0	
DE5	杉野修	(5)	0	
DE6	篠田裕之	(1)	0	
DE7	山根隆	(5)	0	
DE8	伊藤翼	(2)	1	81
DE9	竹ヶ原克彦	(2)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
DF0	伊藤紘一	(1)	0	
DF1	久保健	(3)	1	86
DF2	山本陽介	(1)	0	
DF3	加藤守松	(1)	0	
DF4	勝又春次	(1)	0	
DF5	伊佐公男	(1)	0	
KA2	上田基二	(1)	0	
KA4	品川泰子	(3)	0	
QA5	竹内康博	(1)	0	

編 集 後 記

I部ではスーパーコンピュータを中心とした新システムのダイジェスト版の趣きをもって構成いたしました。

ここに紹介されている能力、機能はまだごく一部であり、実際の新システムには、まだまだ新しい能力が秘められているはずです。したがって、従来のM-200Hシステムとは異った新しい使い方をいろいろな面で発見、応用できる可能性がたくさんあると思います。また新システムはこれでフィックスしたわけではなく、CPUはじめ周辺もさらにレベルアップの予定がありますので、期待がふくらむことと思います。

(伊奈 諭)

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 1986年7月発行

No.7 (1985年4月～1986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町字西郷中38番地

電話 <0564> 54-1111 (代表)